

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年6月7日(07.06.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/100635 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 10/08 (2006.01) **H01M 4/62** (2006.01)
H01M 4/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/085403

(22) 国際出願日: 2016年11月29日(29.11.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 島田 康平(SHIMADA Kohei); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 柴原 敏夫(SHIBAHARA Toshio); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 木村 隆之(KIMURA Takayuki); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 小林 真輔(KOBAYASHI Shinsuke); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: LEAD STORAGE BATTERY AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 鉛蓄電池及びその製造方法

(57) Abstract: A production method for lead storage batteries comprising a positive electrode, a negative electrode, a separator arranged between the positive electrode and the negative electrode, and an electrolyte solution. The production method for lead storage batteries comprises a step in which a mixture containing a raw material for a negative electrode active substance and barium-containing particles is subjected to a chemical conversion treatment and a negative electrode having a negative electrode material containing the negative electrode active substance and the particles is obtained. The average primary particle diameter of the particles prior to the chemical conversion is no more than 0.10 μ m and the electrolyte solution contains aluminum ions.

(57) 要約: 正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されたセパレータと、電解液と、を備える鉛蓄電池の製造方法であって、負極活物質の原料と、バリウムを含む粒子と、を含有する混合物を化成処理して、前記負極活物質と前記粒子とを含有する負極材を有する負極を得る工程を備え、前記粒子の化成処理前における平均一次粒径が0.10 μ m以下であり、前記電解液がアルミニウムイオンを含有する、鉛蓄電池の製造方法。



WO 2018/100635 A1

明 細 書

発明の名称：鉛蓄電池及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、鉛蓄電池及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、自動車においては、大気汚染防止又は地球温暖化防止のため様々な燃費向上対策が検討されている。燃費向上対策を施した自動車としては、例えば、エンジンの動作時間を少なくするアイドリングストップシステム車（以下、「ＩＳＳ車」という）、エンジンの回転を無駄なく動力に使用する発電制御車等のマイクロハイブリッド車が検討されており、マイクロハイブリッド車において鉛蓄電池を用いることが検討されている。

[0003] ＩＳＳ車では、エンジンの始動回数が多くなるため、鉛蓄電池の大電流放電が繰り返される。また、ＩＳＳ車及び発電制御車では、オルタネータによる発電量が少なくなり、鉛蓄電池の充電が間欠的に行われるため充電が不十分となる。

[0004] 前記のような使われ方をする鉛蓄電池は、ＰＳＯＣ（Partial State Of Charge）と呼ばれる部分充電状態で使用される。鉛蓄電池は、ＰＳＯＣ下で使用されると、満充電状態で使用される場合よりも寿命が短くなる。

[0005] また、近年、欧州では、マイクロハイブリッド車の制御に則した、充放電サイクル中における鉛蓄電池の充電性が重要視されており、このような形態のＤＣＡ（Dynamic Charge Acceptance）評価が規格化されつつある。つまり、ＰＳＯＣと呼ばれる部分充電状態で使用される鉛蓄電池においては、充電受け入れ性の向上が求められている。ＰＳＯＣ下における充電受け入れ性に関する技術として、例えば、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 以上の硫酸バリウムを含む負極板を用いる技術が知られている（例えば、下記特許文献１参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2003-36882号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ところで、鉛蓄電池に対しては、充電受け入れ性を更に向上させることが求められている。例えば、鉛蓄電池に対しては、前記特許文献1の技術と比較して優れた充電受け入れ性が求められている。

[0008] 本発明は、優れた充電受け入れ性を得ることが可能な鉛蓄電池及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明に係る鉛蓄電池の製造方法は、正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されたセパレータと、電解液と、を備える鉛蓄電池の製造方法であって、負極活物質の原料と、バリウムを含む粒子と、を含有する混合物を化成処理して、前記負極活物質と前記粒子とを含有する負極材を有する負極を得る工程を備え、前記粒子の化成処理前における平均一次粒径が0.10 μm 以下であり、前記電解液がアルミニウムイオンを含有する。

[0010] 本発明に係る鉛蓄電池は、正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されたセパレータと、電解液と、を備える鉛蓄電池であって、前記負極が、前記負極活物質の原料と、バリウムを含む粒子と、を含有する混合物の化成処理物を含む負極材を有し、前記粒子の化成処理前における平均一次粒径が0.10 μm 以下であり、前記電解液がアルミニウムイオンを含有する。

[0011] 本発明によれば、優れた充電受け入れ性を得ることができる。

[0012] 充電受け入れ性が向上するメカニズムの詳細については明らかではないが、以下のように推測される。

すなわち、負極材に含まれる添加剤として、バリウムを含む粒子は、放電

反応の生成物である硫酸鉛の結晶核となる役割を有する。そして、バリウムを含む粒子の化成処理前における平均一次粒径が $0.10\mu\text{m}$ 以下であると、化成処理後の放電時に生成する硫酸鉛のサイズが小さくなり、負極材の比表面積が大きくなる。そのため、充電反応時の反応サイトが多くなり、充電受け入れ性が向上しやすい。

また、電解液がアルミニウムイオンを含有していると、任意の低SOC下において、放電生成物である結晶性の硫酸鉛同士が結合して大きな結晶に成長することが抑制される、硫酸鉛の電解液中への溶解度が上がる、又は、アルミニウムイオンの高いイオン伝導性によって電極活物質内部への電解液の拡散性が向上することにより、充電受け入れ性が向上しやすい。

これらの作用により、充電受け入れ性が向上すると推測される。

[0013] 前記電解液のアルミニウムイオン濃度は、 $0.001\sim 0.24\text{mol/L}$ であることが好ましい。

[0014] 前記粒子は、バリウム塩を含むことが好ましい。前記バリウム塩は、硫酸バリウムを含むことが好ましい。

[0015] 前記粒子の化成処理前における配合量は、前記負極活物質の原料の全質量を基準として $0.01\sim 2.0\%$ であることが好ましい。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、優れた充電受け入れ性を得ることが可能な鉛蓄電池及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、セパレータを示す図面である。

[図2]図2は、セパレータ及び電極の断面図である。

[図3]図3は、袋状のセパレータと、袋状のセパレータに収容される電極とを示す図面である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0019] なお、比重は、温度によって変化するため、本明細書においては 20°C で

換算した比重と定義する。本明細書において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。本明細書に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。本明細書に例示する材料は、特に断らない限り、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。本明細書において、組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

[0020] <鉛蓄電池>

本実施形態に係る鉛蓄電池は、例えば、電極（電極板等）、セパレータ、電解液（硫酸溶液等）及び電槽を備えている。電極、セパレータ及び電解液は、電槽内に收容されている。電極は、セパレータを介して対向する正極（正極板等）及び負極（負極板等）を有している。セパレータは、正極及び負極の間に配置されている。本実施形態に係る鉛蓄電池としては、液式鉛蓄電池、制御弁式鉛蓄電池、密閉式鉛蓄電池等が挙げられ、液式鉛蓄電池が好ましい。

[0021] 正極及び負極は、例えば、セパレータを介して積層されることにより電極群（極板群等）を構成している。正極は、集電体（正極集電体）と、当該集電体に保持された正極材と、を有している。負極は、集電体（負極集電体）と、当該集電体に保持された負極材と、を有している。本実施形態において正極材及び負極材は、例えば、化成処理後の電極材である。電極材が未化成である場合、電極材（未化成の正極材及び未化成の負極材）は、電極活物質（正極活物質及び負極活物質）の原料等を含む。集電体は、電極材からの電流の導電路を構成する。鉛蓄電池の基本構成としては、従来の鉛蓄電池と同様の構成を用いることができる。

[0022] (正極材)

[正極活物質]

正極材は、正極活物質を含有している。正極活物質は、正極活物質の原料を含む正極材ペーストを熟成及び乾燥することにより未化成の正極活物質を得た後に未化成の正極活物質を化成処理することで得ることができる。化成処理後の正極活物質は、 β -二酸化鉛 (β -PbO₂) を含むことが好ましく、 α -二酸化鉛 (α -PbO₂) を更に含んでもよい。正極活物質の原料としては、特に制限はなく、例えば鉛粉が挙げられる。鉛粉としては、例えば、ボールミル式鉛粉製造機又はバートンポット式鉛粉製造機によって製造される鉛粉 (ボールミル式鉛粉製造機においては、主成分PbOの粉体と鱗片状金属鉛との混合物) が挙げられる。正極活物質の原料として鉛丹 (Pb₃O₄) を用いてもよい。未化成の正極材は、主成分として、三塩基性硫酸鉛を含む未化成の正極活物質を含有することが好ましい。

[0023] 正極活物質の含有量は、電池特性 (容量、放電特性、充電受け入れ性、サイクル特性等) に更に優れる観点から、正極材の全質量を基準として、95質量%以上が好ましく、97質量%以上がより好ましく、99質量%以上が更に好ましい。正極活物質の含有量の上限は、100質量%以下であってもよい。正極活物質の前記含有量は、化成処理後の正極材における正極活物質の含有量である。

[0024] [正極添加剤]

正極材は、添加剤を更に含有していてもよい。添加剤としては、炭素材料 (炭素質導電材。炭素繊維を除く)、補強用短繊維等が挙げられる。炭素材料としては、カーボンブラック、黒鉛等が挙げられる。カーボンブラックとしては、ファーネスブラック (ケッチェンブラック等)、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラックなどが挙げられる。補強用短繊維としては、アクリル繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、炭素繊維等が挙げられる。

[0025] (負極材)

本実施形態において負極材は、負極活物質と、バリウムを含む粒子と、を含有している。負極材は、負極活物質の原料と、バリウムを含む粒子と、を含有する混合物の化成処理物を含み、前記混合物を化成処理してなる。負極材は、バリウムを含む粒子以外の負極添加剤を含有していてもよい。

[0026] [負極活物質]

負極活物質は、負極活物質の原料を含む負極材ペーストを熟成及び乾燥することにより未化成の負極活物質を得た後に未化成の負極活物質を化成処理することで得ることができる。化成処理後の負極活物質としては、海綿状鉛 (Spongy lead) 等が挙げられる。前記海綿状鉛は、電解液中の硫酸と反応して、次第に硫酸鉛 ($PbSO_4$) に変わる傾向がある。負極活物質の原料としては、鉛粉等が挙げられる。鉛粉としては、例えば、ボールミル式鉛粉製造機又はバートンポット式鉛粉製造機によって製造される鉛粉 (ボールミル式鉛粉製造機においては、主成分 PbO の粉体と鱗片状金属鉛との混合物) が挙げられる。未化成の負極活物質の構成材料としては、例えば、塩基性硫酸鉛、金属鉛、及び、低級酸化物が挙げられる。

[0027] 負極活物質の含有量は、電池特性 (容量、放電特性、充電受け入れ性、サイクル特性等) に更に優れる観点から、負極材の全質量を基準として、93質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましく、98質量%以上が更に好ましい。負極活物質の含有量の上限は、100質量%以下であってもよい。負極活物質の前記含有量は、化成処理後の負極材における負極活物質の含有量である。

[0028] [負極添加剤]

{バリウムを含む粒子}

バリウムを含む粒子は、更に優れた充電受け入れ性を得る観点から、バリウム塩を含むことができる。バリウム塩としては、更に優れた充電受け入れ性を得る観点から、硫酸バリウムが好ましい。

[0029] {その他の添加剤}

負極材は、バリウムを含む粒子以外の添加剤を更に含有していてもよい。

添加剤としては、スルホン基（スルホン酸基、スルホ基）及びスルホン酸塩基（スルホン基の水素がアルカリ金属で置換された基等）からなる群より選ばれる少なくとも一種を有する樹脂（スルホン基及び／又はスルホン酸塩基を有する樹脂）；炭素材料（炭素質導電材。炭素繊維を除く）；補強用短繊維などが挙げられる。スルホン基及びスルホン酸塩基からなる群より選ばれる少なくとも一種を有する樹脂を負極材が含むことにより、充電受け入れ性を更に向上させることができる。

[0030] スルホン基及び／又はスルホン酸塩基を有する樹脂としては、スルホン基及び／又はスルホン酸塩基を有するビスフェノール系樹脂（以下、単に「ビスフェノール系樹脂」という）、リグニンスルホン酸、リグニンスルホン酸塩等が挙げられる。リグニンスルホン酸は、リグニンの分解物の一部がスルホン化された化合物である。リグニンスルホン酸塩としては、例えば、リグニンスルホン酸カリウム及びリグニンスルホン酸ナトリウムが挙げられる。これらの中でも、充電受け入れ性が更に向上する観点から、ビスフェノール系樹脂が好ましい。

[0031] ビスフェノール系樹脂は、ビスフェノール系化合物（ビスフェノールA、ビスフェノールS等）と、アミノアルキルスルホン酸、アミノアルキルスルホン酸誘導体、アミノアリールスルホン酸（4-アミノベンゼンスルホン酸等）及びアミノアリールスルホン酸誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種と、ホルムアルデヒド及びホルムアルデヒド誘導体（パラホルムアルデヒド等）からなる群より選ばれる少なくとも一種と、を反応させて得られる樹脂であることが好ましい。

[0032] スルホン基及び／又はスルホン酸塩基を有する樹脂（ビスフェノール系樹脂等）の重量平均分子量は、スルホン基及び／又はスルホン酸塩基を有する樹脂が鉛蓄電池において電極から電解液に溶出することを抑制することによりサイクル特性が向上しやすくなる観点から、3000以上が好ましく、10000以上がより好ましく、20000以上が更に好ましく、30000以上が特に好ましい。スルホン基及び／又はスルホン酸塩基を有する樹脂の

重量平均分子量は、電極活物質に対する吸着性が低下して分散性が低下することを抑制することによりサイクル特性が向上しやすくなる観点から、200000以下が好ましく、150000以下がより好ましく、100000以下が更に好ましい。

[0033] スルホン基及び／又はスルホン酸塩基を有する樹脂の重量平均分子量は、例えば、下記条件のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、「GPC」という）により測定することができる。

（GPC条件）

装置：高速液体クロマトグラフ LC-2200 Plus（日本分光株式会社製）

ポンプ：PU-2080

示差屈折率計：RI-2031

検出器：紫外可視吸光光度計UV-2075（ λ ：254 nm）

カラムオープン：CO-2065

カラム：TSK gel SuperAW（4000）、TSK gel SuperAW（3000）、TSK gel SuperAW（2500）（東ソー株式会社製）

カラム温度：40℃

溶離液：LiBr（10 mM）及びトリエチルアミン（200 mM）を含有するメタノール溶液

流速：0.6 mL／分

分子量標準試料：ポリエチレングリコール（分子量：1.10×10⁶、5.80×10⁵、2.55×10⁵、1.46×10⁵、1.01×10⁵、4.49×10⁴、2.70×10⁴、2.10×10⁴；東ソー株式会社製）、ジエチレングリコール（分子量：1.06×10²；キシダ化学株式会社製）、ジブチルヒドロキシトルエン（分子量：2.20×10²；キシダ化学株式会社製）

[0034] スルホン基及び／又はスルホン酸塩基を有する樹脂を用いる場合、スルホ

ン基及び／又はスルホン酸塩基を有する樹脂の含有量は、更に優れた充電受け入れ性を得る観点から、負極材の全質量を基準として、固形分換算で0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上が更に好ましい。スルホン基及び／又はスルホン酸塩基を有する樹脂の含有量は、更に優れた放電特性を得る観点から、負極材の全質量を基準として、固形分換算で2質量%以下が好ましく、1質量%以下がより好ましく、0.3質量%以下が更に好ましい。

[0035] 炭素材料としては、カーボンブラック、黒鉛等が挙げられる。カーボンブラックとしては、ファーネスブラック（ケッチェンブラック等）、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラックなどが挙げられる。補強用短繊維としては、アクリル繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、炭素繊維等が挙げられる。

[0036] （集電体）

集電体の製法としては、鋳造方式、エキスパンド方式、打ち抜き方式等が挙げられる。集電体の材料としては、例えば、鉛－カルシウム－錫系合金及び鉛－アンチモン系合金等の鉛合金が挙げられる。これらにセレン、銀、ビスマス等を微量添加することができる。例えば、これらの材料を前述の製法で格子状又はメッシュ状に形成することにより集電体を得ることができる。正極及び負極の集電体の材料及び／又は製法は、互いに同一であってもよく、互いに異なってもよい。

[0037] （セパレータ）

鉛蓄電池に用いるセパレータとしては、正極と負極との電気的な接続を阻止し、且つ、電解液の硫酸イオンを透過させるものであれば特に限定されるものではなく、具体的には、微多孔性合成樹脂シート、ガラス繊維と耐酸紙とを貼りあわせたもの等が挙げられる。微多孔性合成樹脂シート製のセパレータは、ポリオレフィン（ポリエチレン等）を含むことが好ましく、ポリオレフィン及びシリカを含むことがより好ましい。

[0038] 図1（a）は、セパレータを示す正面図であり、図1（b）は、セパレー

タの断面図である。図2は、セパレータ及び電極の断面図である。図1に示すように、セパレータ10は、平板状のベース部11と、凸状（例えば線状）の複数のリブ12と、ミニリブ13とを備えている。ベース部11は、リブ12及びミニリブ13を支持している。リブ12は、セパレータ10の幅方向における中央において、セパレータ10の長手方向に延びるように複数（多数本）形成されている。複数のリブ12は、セパレータ10の一方面10aにおいて互いに略平行に配置されている。リブ12の間隔は、例えば3～15mmである。リブ12の高さ方向の一端はベース部11に一体化して接続されており、リブ12の高さ方向の他端は、正極及び負極のうちの一方の電極14aに接している（図2参照）。ベース部11は、リブ12の高さ方向において電極14aと対向している。セパレータ10の他方面10bにはリブは配置されておらず、セパレータ10の他方面10bは、正極及び負極のうちの他方の電極14b（図2参照）と対向又は接している。

[0039] ミニリブ13は、セパレータ10の幅方向における両側において、セパレータ10の長手方向に延びるように複数（多数本）形成されている。ミニリブ13は、鉛蓄電池が横方向に振動した際に、電極の角がセパレータを突き破って短絡することを防止するためにセパレータ強度を向上させる機能を有する。なお、ミニリブ13の高さ、幅及び間隔は、何れもリブ12よりも小さいことが好ましい。また、ミニリブ13の断面形状は、リブ12と同一であってもよく、異なってもよい。ミニリブ13の断面形状は、半円型であることが好ましい。また、セパレータ10においてミニリブ13は形成されていなくてもよい。

[0040] ベース部11の厚みTの上限は、更に優れた充電受け入れ性及び放電特性を得る観点から、0.25mm以下が好ましく、0.22mm以下がより好ましい。ベース部11の厚みTの下限は、特に制限はないが、短絡を抑制しやすい観点から、0.1mm以上が好ましく、0.15mm以上がより好ましい。

[0041] リブ12の高さ（ベース部11及び電極14の対向方向の高さ）Hの上限

は、更に優れた充電受け入れ性を得る観点から、1 mm以下が好ましく、0.8 mm以下がより好ましく、0.6 mm以下が更に好ましい。リブ12の高さHの下限は、正極での酸化劣化を抑制する観点から、0.3 mm以上が好ましく、0.4 mm以上がより好ましく、0.5 mm以上が更に好ましい。

[0042] ベース部11の厚みTに対するリブ12の高さHの比率 H/T の下限は、セパレータの耐酸化性に優れる観点から、2以上が好ましく、2.2以上がより好ましく、2.5以上が更に好ましい。比率 H/T が2以上であると、電極（例えば正極）と接触しない部分を十分に確保できるため、セパレータの耐酸化性が向上すると推測される。

[0043] 比率 H/T の上限は、リブの形状保持性に優れる観点、及び、短絡の抑制効果に更に優れる観点から、6以下が好ましい。比率 H/T が6以下であると、正極と負極との間の距離が充分であることから短絡が更に抑制されると推測される。また、比率 H/T が6以下であると、鉛蓄電池を組み立てた際にリブが破損することなく、充電受け入れ性等の電池特性が良好に維持されると推測される。比率 H/T の上限は、リブの形状保持性に更に優れる観点、及び、短絡の抑制効果に更に優れる観点から、5以下がより好ましく、4以下が更に好ましく、3以下が特に好ましい。

[0044] リブ12の上底幅B（図1（b）参照）は、リブの形状保持性及び耐酸化性に優れる観点から、0.1～2 mmが好ましく、0.2～1 mmがより好ましく、0.2～0.8 mmが更に好ましい。リブの下底幅Aは、リブの形状保持性に優れる観点から、0.2～4 mmが好ましく、0.3～2 mmがより好ましく、0.4～1 mmが更に好ましい。上底幅Bと下底幅Aの比率（ B/A ）は、リブの形状保持性に優れる観点から、0.1～1が好ましく、0.2～0.8がより好ましく、0.3～0.6が更に好ましい。

[0045] セパレータは、正極及び負極の少なくとも一方の電極を包む袋状であることが好ましい。例えば、正極及び負極のうちの一方が袋状のセパレータに収容され、且つ、正極及び負極のうちの他方と交互に積層されている態様が好

ましい。例えば、袋状のセパレータを正極に適用した場合、正極集電体の伸びにより正極がセパレータを貫通する可能性があることから、負極が袋状のセパレータに收容されていることが好ましい。セパレータは、電極（極板等）を積層する工程の際に負極（負極板等）の長さに応じて、切断、2つに折られ、セパレータの両サイドを圧着することで、負極を包み込む形を有していることが好ましい。

[0046] 図3は、袋状のセパレータ20と、セパレータ20に收容される電極（例えば負極）14とを示す図面である。図1（a）に示すように、セパレータ20の作製に用いるセパレータ10は、例えば、長尺のシート状に形成されている。図3に示すセパレータ20は、セパレータ10を適切な長さに切断し、セパレータ10の長手方向に二つ折りにしてその内側に電極14を配置して重ね合せ、両側部をメカニカルシール、圧着又は熱溶着することにより得ることができる（例えば、図3の符号22はメカニカルシール部を示す）。

[0047] （電解液）

電解液は、優れた充電受け入れ性を得る観点から、アルミニウムイオンを含有する。電解液は、例えば、硫酸及びアルミニウムイオンを含有しており、硫酸及び硫酸アルミニウム粉末を混合することにより得ることができる。電解液中に溶解させる硫酸アルミニウムは、無水物又は水和物として添加することができる。

[0048] アルミニウムイオン濃度（例えば、電解液が硫酸アルミニウムを含む場合のアルミニウムイオン濃度）は、更に優れた充電受け入れ性を得る観点から、電解液の全量を基準として、 0.001 mol/L 以上が好ましく、 0.003 mol/L 以上がより好ましく、 0.01 mol/L 以上が更に好ましく、 0.03 mol/L 以上が特に好ましく、 0.05 mol/L 以上が極めて好ましく、 0.10 mol/L 以上が非常に好ましく、 0.15 mol/L 以上がより一層好ましい。アルミニウムイオン濃度は、更に優れた充電受け入れ性を得る観点から、電解液の全量を基準として、 0.50 mol/L

／L以下が好ましく、0.40mol／L以下がより好ましく、0.30mol／L以下が更に好ましく、0.24mol／L以下が特に好ましい。これらの観点から、アルミニウムイオン濃度は、0.001～0.50mol／Lが好ましく、0.003～0.40mol／Lがより好ましく、0.01～0.30mol／Lが更に好ましく、0.03～0.24mol／Lが特に好ましく、0.05～0.24mol／Lが極めて好ましく、0.10～0.24mol／Lが非常に好ましく、0.15～0.24mol／Lがより一層好ましい。アルミニウムイオン濃度は、放電特性を向上させる観点から、電解液の全量を基準として、0.24mol／L以下であってもよく、0.12mol／L以下であってもよく、0.06mol／L以下であってもよく、0.03mol／L以下であってもよい。アルミニウムイオン濃度は、更に優れた充電受け入れ性及び放電特性を得る観点から、電解液の全量を基準として、0.001～0.24mol／Lであってもよい。電解液のアルミニウムイオン濃度は、例えば、ICP発光分光分析法（高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法）により測定することができる。

[0049] 電解液のアルミニウムイオン濃度が前記所定範囲であることにより充電受け入れ性が向上するメカニズムの詳細については明らかではないが、以下のように推測される。すなわち、アルミニウムイオン濃度が前記所定範囲であると、任意の低SOC下において、放電生成物である結晶性の硫酸鉛同士が結合して大きな結晶に成長することが更に抑制される、硫酸鉛の電解液中への溶解度が更に上がる、又は、アルミニウムイオンの高いイオン伝導性によって電極活物質内部への電解液の拡散性が更に向上することにより、充電受け入れ性が向上すると推測される。

[0050] 化成処理後の電解液の比重は、下記の範囲であることが好ましい。電解液の比重は、浸透短絡又は凍結が抑制されやすいと共に放電特性に更に優れる観点から、1.25以上が好ましく、1.26以上がより好ましく、1.27以上が更に好ましく、1.275以上が特に好ましい。電解液の比重は、充電受け入れ性及びサイクル特性が更に向上する観点から、1.33以下が

好ましく、1.32以下がより好ましく、1.31以下が更に好ましく、1.30以下が特に好ましい。電解液の比重の値は、例えば、浮式比重計、又は、京都電子工業株式会社製のデジタル比重計によって測定することができる。

[0051] (電槽)

電槽は、内部に電極（極板等）を収納可能なものである。電槽は、電極を収納しやすい観点から、上面が開放された箱体と、箱体の上面を覆う蓋体とを有することが好ましい。なお、箱体と蓋体との接着には、接着剤、熱溶着、レーザ溶着、超音波溶着等を適宜用いることができる。電槽の形状としては、特に限定されるものではないが、電極（板状体である極板等）の収納時に無駄空間が少なくなるように方形が好ましい。

[0052] 電槽の材料は、特に制限されるものではないが、電解液（硫酸溶液等）に対し耐性を有することが必要である。電槽の材料の具体例としては、PP（ポリプロピレン）、PE（ポリエチレン）、ABS樹脂等が挙げられる。材料がPPであると、耐酸性、加工性及び経済性の面で有利である。PPは、電槽と蓋の熱溶着が困難であるABS樹脂と比較して加工性の面で有利である。

[0053] 電槽が箱体及び蓋体により構成される場合、箱体及び蓋体の材料は、互いに同一の材料であってもよく、互いに異なる材料であってもよい。箱体及び蓋体の材料としては、無理な応力が発生しない観点から、熱膨張係数の等しい材料が好ましい。

[0054] <鉛蓄電池の製造方法>

本実施形態に係る鉛蓄電池の製造方法は、負極活物質の原料と、バリウムを含む粒子と、を含有する混合物を化成処理して、負極活物質と、バリウムを含む粒子とを含有する負極材を有する負極を得る負極作製工程を備える。負極作製工程では、例えば、集電体上に配置された負極材を化成処理して負極を得ることができる。

[0055] バリウムを含む粒子の化成処理前における平均一次粒径は、優れた充電受

け入れ性及び放電特性を得る観点から、 $0.10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。前記平均一次粒径が $0.10\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、充電受け入れ性が低下する傾向がある。ところで、前記特許文献1では、硫酸鉛の結晶同士が結合して大きな結晶に成長して不具合が生じることを抑制する観点から硫酸バリウムの平均粒径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが望ましいことが記載されており、平均粒径が $0.4\text{ }\mu\text{m}$ である場合に充電受け入れ性が低下することが示されている（特許文献1の比較例4）。一方、本実施形態では、バリウムを含む粒子の平均一次粒径が $0.10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるものの、電解液がアルミニウムイオンを含有することにより、優れた充電受け入れ性を得ることができる。バリウムを含む粒子の化成処理前における平均一次粒径は、更に優れた充電受け入れ性及び放電特性を得る観点から、 $0.08\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.03\text{ }\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。バリウムを含む粒子の化成処理前における平均一次粒径の下限は、特に制限はないが、例えば $0.01\text{ }\mu\text{m}$ である。バリウムを含む粒子の平均一次粒径は、例えば、電子顕微鏡写真によって定方向径を求めることにより得ることが可能であり、株式会社島津製作所製の粒度測定器を用いて測定することができる。

[0056] 本実施形態に係る鉛蓄電池の製造方法は、例えば、電極（正極及び負極）を得る電極製造工程と、前記電極を含む構成部材を組み立てて鉛蓄電池を得る組み立て工程とを備えており、電極製造工程は前記負極作製工程を有している。

[0057] 電極製造工程では、例えば、電極材ペースト（正極材ペースト及び負極材ペースト）を集電体（例えば、鑄造格子体、エキスパンド格子体等の集電体）に充填した後に、熟成及び乾燥を行うことにより未化成の電極を得る。正極材ペーストは、例えば、正極活物質の原料（鉛粉等）を含有しており、他の添加剤を更に含有していてもよい。負極材ペーストは、負極活物質の原料（鉛粉等）と、バリウムを含む粒子とを含有しており、分散剤として、スルホン基及び／又はスルホン酸塩基を有する樹脂（ビスフェノール系樹脂等）を含有していることが好ましく、他の添加剤を更に含有していてもよい。

- [0058] 正極材を得るための正極材ペーストは、例えば、下記の方法により得ることができる。正極材ペーストを作製するに際しては、化成時間を短縮できる観点から、正極活物質の原料として鉛丹 (Pb_3O_4) を用いてもよい。
- [0059] まず、正極活物質の原料に添加剤（補強用短繊維等）を添加して乾式混合することにより混合物を得る。そして、この混合物に硫酸（希硫酸等）及び溶媒（イオン交換水等の水、有機溶媒など）を加えて混練することにより正極材ペーストが得られる。正極材ペーストを集電体（例えば、鑄造格子体、エキスパンド格子体等の集電体）に充填した後に熟成及び乾燥を行うことにより未化成の正極を得ることができる。
- [0060] 正極材ペーストにおいて補強用短繊維を用いる場合、補強用短繊維の配合量は、正極活物質の原料（鉛粉等）の全質量を基準として、0.005～0.3質量%が好ましく、0.05～0.3質量%がより好ましい。
- [0061] 未化成の正極を得るための熟成条件としては、温度35～85℃、湿度50～98RH%の雰囲気中で15～60時間が好ましい。乾燥条件としては、温度45～80℃で15～30時間が好ましい。
- [0062] 負極材ペーストは、例えば、下記の方法により得ることができる。まず、負極活物質の原料に、バリウムを含む粒子（硫酸バリウム等）と、他の添加剤（スルホン基及び／又はスルホン酸塩基を有する樹脂、炭素材料、補強用短繊維等）とを添加して乾式混合することにより混合物を得る。そして、この混合物に硫酸（希硫酸等）及び溶媒（イオン交換水等の水、有機溶媒など）を加えて混練することにより負極材ペーストが得られる。負極材ペーストを集電体に充填した後に熟成及び乾燥を行うことにより未化成の負極を得ることができる。
- [0063] 負極材ペーストにおいて、バリウムを含む粒子の化成処理前における配合量は、負極活物質の原料（鉛粉等）の全質量を基準として、下記の範囲であることが好ましい。バリウムを含む粒子の配合量は、更に優れた充電受け入れ性を得る観点から、0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、0.5質量%以上が更に好ましい。バリウムを含む粒子の配

合量は、更に優れた充電受け入れ性を得る観点から、2.0質量%以下が好ましく、1.5質量%以下がより好ましく、1.0質量%以下が更に好ましい。これらの観点から、バリウムを含む粒子の配合量は、0.01～2.0質量%が好ましく、0.1～1.5質量%がより好ましく、0.5～1.0質量%が更に好ましい。

[0064] 負極材ペーストにおいて、スルホン基及び／又はスルホン酸塩基を有する樹脂（ビスフェノール系樹脂等）、炭素材料又は補強用短繊維を用いる場合、各成分の配合量は、下記の範囲であることが好ましい。スルホン基及び／又はスルホン酸塩基を有する樹脂の配合量は、負極活物質の原料（鉛粉等）の全質量を基準として、樹脂固形分換算で、0.01～2.0質量%が好ましく、0.05～1.0質量%がより好ましく、0.1～0.5質量%が更に好ましく、0.1～0.3質量%が特に好ましい。炭素材料の配合量は、負極活物質の原料（鉛粉等）の全質量を基準として、0.1～3質量%が好ましく、0.2～1.4質量%がより好ましい。補強用短繊維の配合量は、負極活物質の原料（鉛粉等）の全質量を基準として0.05～0.3質量%が好ましい。

[0065] 未化成の負極を得るための熟成条件としては、温度45～65℃、相対湿度70～98RH%の雰囲気中で15～30時間が好ましい。乾燥条件としては、温度45～60℃で15～30時間が好ましい。

[0066] 組み立て工程では、例えば、前記のように作製した未化成の負極及び未化成の正極を、セパレータを介して交互に積層し、同極性の電極の集電部をストラップで連結（溶接等）させて電極群を得る。この電極群を電槽内に配置して未化成の電池を作製する。次に、未化成の電池に電解液を注入した後、直流電流を通電して化成処理（電槽化成）する。化成処理後の電解液の比重を適切な比重に調整して鉛蓄電池が得られる。

[0067] 化成条件及び電解液の比重は、電極活物質の性状に応じて調整することができる。また、化成処理は、組み立て工程後に実施されることに限られず、電極製造工程における熟成及び乾燥後に実施されてもよい（タンク化成）。

実施例

[0068] 以下、実施例により本発明を具体的に説明する。但し、本発明は下記の実施例のみに限定されるものではない。

[0069] <ビスフェノール系樹脂の合成>

ジムロート、メカニカルスターラー及び温度計を装着した500mLセパラブルフラスコに水酸化ナトリウム4.2質量部(0.105mol)及びイオン交換水79.26質量部(4.4mol)を加えた後、150rpm(=min⁻¹)で5分間攪拌して水酸化ナトリウム水溶液を調製した。この水酸化ナトリウム水溶液に4-アミノベンゼンスルホン酸17.32質量部(0.1mol)を加えた後、25℃にて30分間攪拌して均一な溶液Aを得た。溶液Aにパラホルムアルデヒド9.09質量部(ホルムアルデヒド換算、0.3mol、三井化学株式会社製)を加えた後に5分間攪拌してパラホルムアルデヒドを溶解し、均一な溶液Bを得た。次いで、溶液BにビスフェノールA21.92質量部(0.096mol)及びビスフェノールS1.04質量部(0.004mol)を加えた後、90℃に設定したオイルバスを用いて加熱しながら10時間攪拌して溶液Cを得た。

[0070] ビスフェノールA及びビスフェノールSを加えた直後(反応開始時)における溶液のpHを下記の測定条件で測定した結果、pHは8.6であった。

(pH測定条件)

試験機：Twin pH (アズワン株式会社製)

校正液：pH6.86(25℃)、pH4.01(25℃)

測定温度：25℃

測定手順：校正液を用いて2点校正を行った。試験機のセンサ部の洗浄を行った後、測定溶液をスポイトで吸い取り、センサ部に0.1~0.3mL滴下した。画面上に測定終了の表示が現れたときのpHを測定値とした。

[0071] 上記で作製した溶液Cを耐熱容器に移した。溶液Cが入った耐熱容器を、60℃に設定した真空乾燥機に投入した後、1kPa以下の減圧状態で10時間乾燥することによりビスフェノール系樹脂粉末(ビスフェノール・アミ

ノベンゼンスルホン酸・ホルムアルデヒド縮合物)を得た。ビスフェノール系樹脂の重量平均分子量を下記条件のGPCにより測定した結果、重量平均分子量は53900であった。

[0072] (GPC条件)

装置：高速液体クロマトグラフ LC-2200 Plus (日本分光株式会社製)

ポンプ：PU-2080

示差屈折率計：RI-2031

検出器：紫外可視吸光光度計UV-2075 (λ : 254 nm)

カラムオープン：CO-2065

カラム：TSK gel SuperAW (4000)、TSK gel SuperAW (3000)、TSK gel SuperAW (2500) (東ソー株式会社製)

カラム温度：40℃

溶離液：LiBr (10 mM) 及びトリエチルアミン (200 mM) を含有するメタノール溶液

流速：0.6 mL/分

分子量標準試料：ポリエチレングリコール (分子量：1.10×10⁶、5.80×10⁵、2.55×10⁵、1.46×10⁵、1.01×10⁵、4.49×10⁴、2.70×10⁴、2.10×10⁴；東ソー株式会社製)、ジエチレングリコール (分子量：1.06×10²；キシダ化学株式会社製)、ジブチルヒドロキシルエン (分子量：2.20×10²；キシダ化学株式会社製)

[0073] <鉛蓄電池の作製>

(実施例1)

[正極板の作製]

正極活物質の原料として、鉛粉及び鉛丹 (Pb₃O₄) を用いた (鉛粉：鉛丹=96：4 (質量比))。正極活物質の原料と、正極活物質の原料の全質

量を基準として0.07質量%の補強用短繊維（アクリル繊維）と、水とを混合して混練した。続いて、希硫酸（比重1.280）を少量ずつ添加しながら混練して、正極材ペーストを作製した。鉛合金からなる圧延シートにエキスパンド加工を施すことにより作製されたエキスパンド格子体にこの正極材ペーストを充填した。次いで、正極材ペーストが充填された格子体（集電体）を温度50℃、湿度98%の雰囲気中で24時間熟成した。その後、乾燥して未化成の正極板を作製した。

[0074] [負極板の作製]

負極活物質の原料として鉛粉を用いた。表1に示す平均一次粒径を有する硫酸バリウム粒子を1.0質量%、ビスフェノール系樹脂を0.2質量%（固形分換算）、補強用短繊維（アクリル繊維）を0.1質量%、炭素材料（ファーネスブラック）を0.2質量%含む混合物を前記鉛粉に添加した後に乾式混合した（前記配合量は、負極活物質の原料の全質量を基準とした配合量である）。次に、水を加えた後に混練した。続いて、希硫酸（比重1.280）を少量ずつ添加しながら混練して、負極材ペーストを作製した。鉛合金からなる圧延シートにエキスパンド加工を施すことにより作製されたエキスパンド格子体にこの負極材ペーストを充填した。次いで、負極材ペーストが充填された格子体（集電体）を温度50℃、湿度98%の雰囲気中で24時間熟成した。その後、乾燥して未化成の負極板を作製した。

[0075] [セパレータの準備]

ポリエチレン及びシリカ粒子を含み且つ一方面に複数の線状のリブが形成されているシート状物を、リブが形成されている面が外側になるように袋状に加工してなるセパレータを用意した（図1及び図3参照）。セパレータの詳細を以下に示す。

総厚み：0.75mm（ベース部の厚みT：0.2mm、リブの高さH：0.55mm、 $H/T=2.75$ ）

リブの間隔：7.35mm、リブの上底幅B：0.4mm、リブの下底幅A：0.8mm

[0076] [電池の組み立て]

得られた袋状のセパレータに未化成の負極板を収容した。次に、未化成の正極板5枚と、前記袋状のセパレータに収容された未化成の負極板6枚とを、セパレータのリブが正極板に接するようにして交互に積層した。続いて、キャストオンストラップ（COS）方式で同極性の極板の耳部同士を溶接して極板群を作製した。極板群を電槽に挿入して2V単セル電池（JIS D 5301規定のB19サイズの単セルに相当）を組み立てた。その後、表1に示す金属イオン（アルミニウムイオン）を含有する硫酸溶液（比重：1.23）をこの電池に注入し、9.6Aの定電流で16時間、40℃の条件で化成処理を行って鉛蓄電池を得た。なお、化成処理後の電解液（硫酸溶液）の比重は1.28であった。硫酸溶液がアルミニウムイオンを含有する場合、アルミニウム源として硫酸アルミニウム無水物を用いてアルミニウムイオン濃度を調整した。

[0077] <電池特性の評価>

（充電受け入れ性）

作製した鉛蓄電池を、雰囲気温度25℃において、6Aで30分間定電流放電した後、6時間放置した。その後、鉛蓄電池を、100Aの制限電流の下、2.33Vで60秒間の定電圧充電し、充電開始から5秒目の電流値を測定した。充電受け入れ性は、比較例1の測定結果を100として相対評価し、100を超える場合を良好であると評価した。結果を表1に示す。

[0078] [表1]

	硫酸バリウム粒子	電解液中の金属イオン	充電受け入れ性
	平均一次粒径(μm)	Al濃度(mol/L)	
実施例1	0.03	0.12	115
実施例2	0.10	0.03	102
実施例3	0.10	0.06	107
実施例4	0.10	0.12	110
実施例5	0.10	0.24	120
比較例1	0.20	0.12	100
比較例2	0.03	-	97

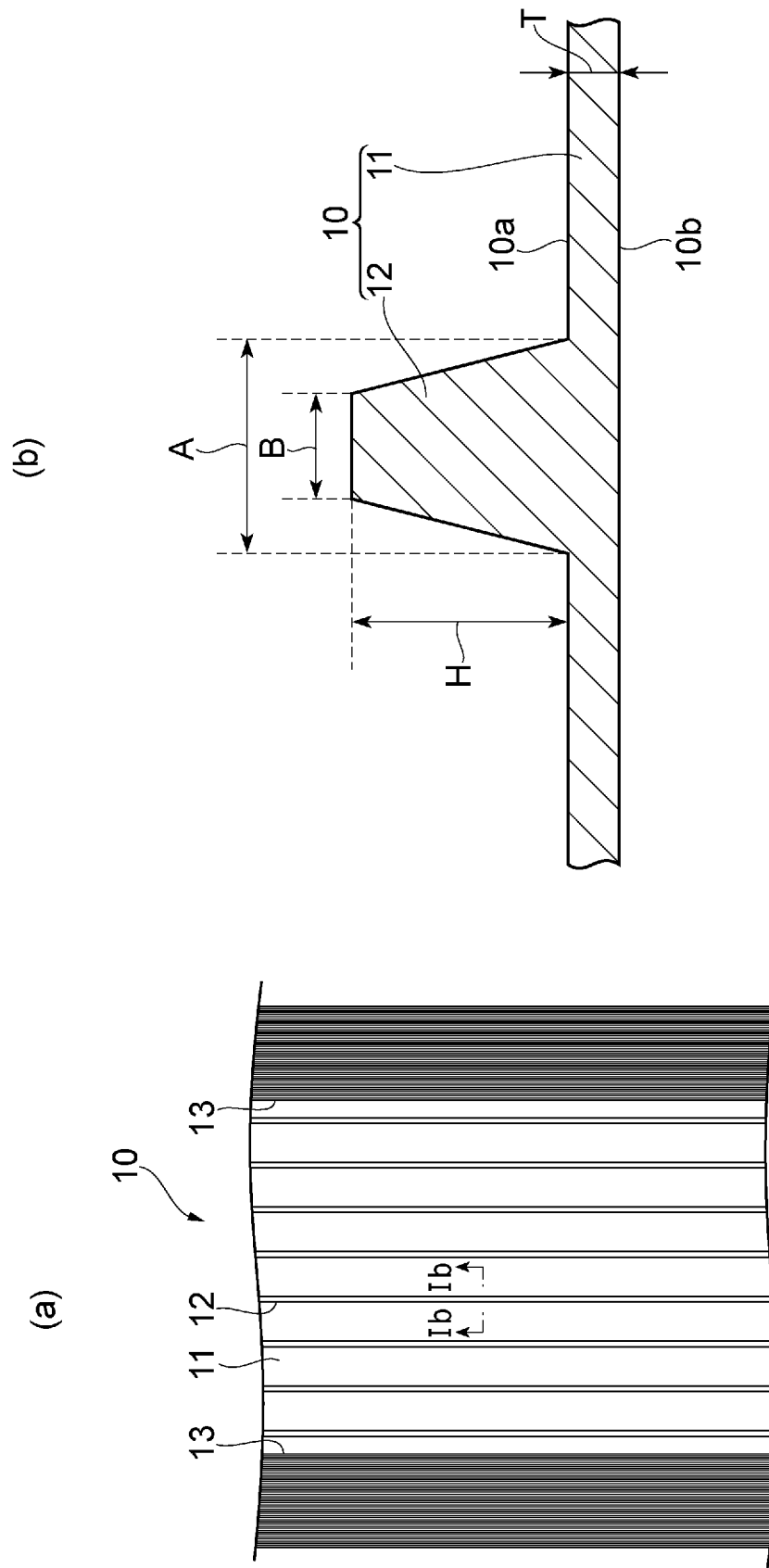
符号の説明

[0079] 10, 20…セパレータ、10a…一方面、10b…他方面、11…ベース部、12…リブ、13…ミニリブ、14, 14a, 14b…電極、22…メカニカルシール部、A…リブの下底幅、B…リブの上底幅、H…リブの高さ、T…ベース部の厚み。

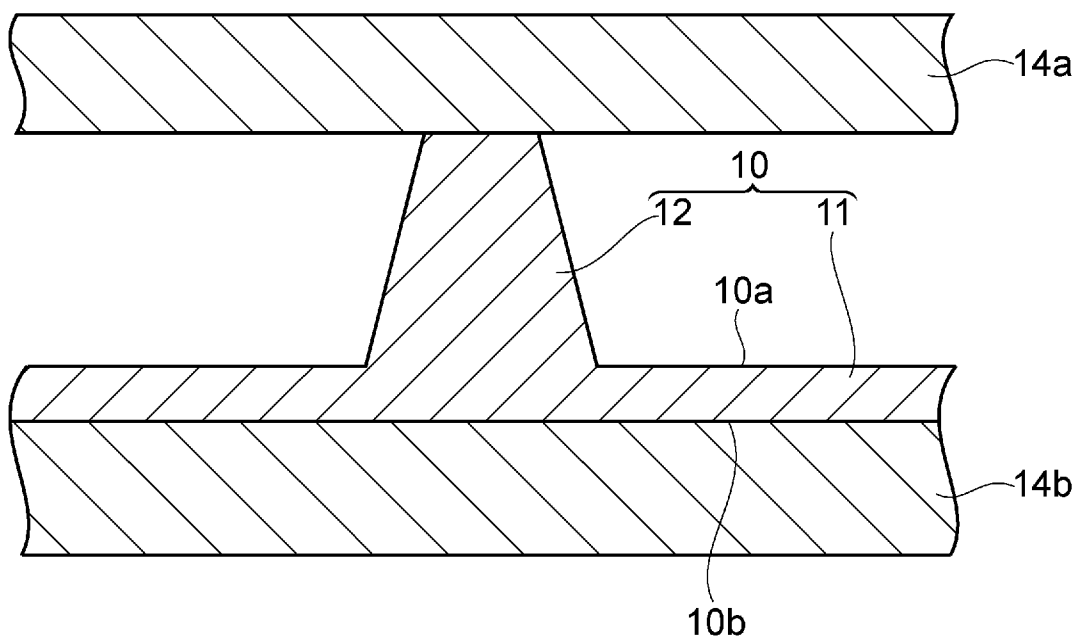
請求の範囲

- [請求項1] 正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されたセパレータと、電解液と、を備える鉛蓄電池の製造方法であって、
負極活物質の原料と、バリウムを含む粒子と、を含有する混合物を化成処理して、前記負極活物質と前記粒子とを含有する負極材を有する負極を得る工程を備え、
前記粒子の化成処理前における平均一次粒径が $0.10\mu\text{m}$ 以下であり、
前記電解液がアルミニウムイオンを含有する、鉛蓄電池の製造方法。
- [請求項2] 前記電解液のアルミニウムイオン濃度が $0.001\sim 0.24\text{mol/L}$ である、請求項1に記載の鉛蓄電池の製造方法。
- [請求項3] 前記粒子がバリウム塩を含む、請求項1又は2に記載の鉛蓄電池の製造方法。
- [請求項4] 前記バリウム塩が硫酸バリウムを含む、請求項3に記載の鉛蓄電池の製造方法。
- [請求項5] 前記粒子の化成処理前における配合量が、前記負極活物質の原料の全質量を基準として $0.01\sim 2.0\%$ である、請求項1～4のいずれか一項に記載の鉛蓄電池の製造方法。
- [請求項6] 正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されたセパレータと、電解液と、を備える鉛蓄電池であって、
前記負極が、負極活物質の原料と、バリウムを含む粒子と、を含有する混合物の化成処理物を含む負極材を有し、
前記粒子の化成処理前における平均一次粒径が $0.10\mu\text{m}$ 以下であり、
前記電解液がアルミニウムイオンを含有する、鉛蓄電池。

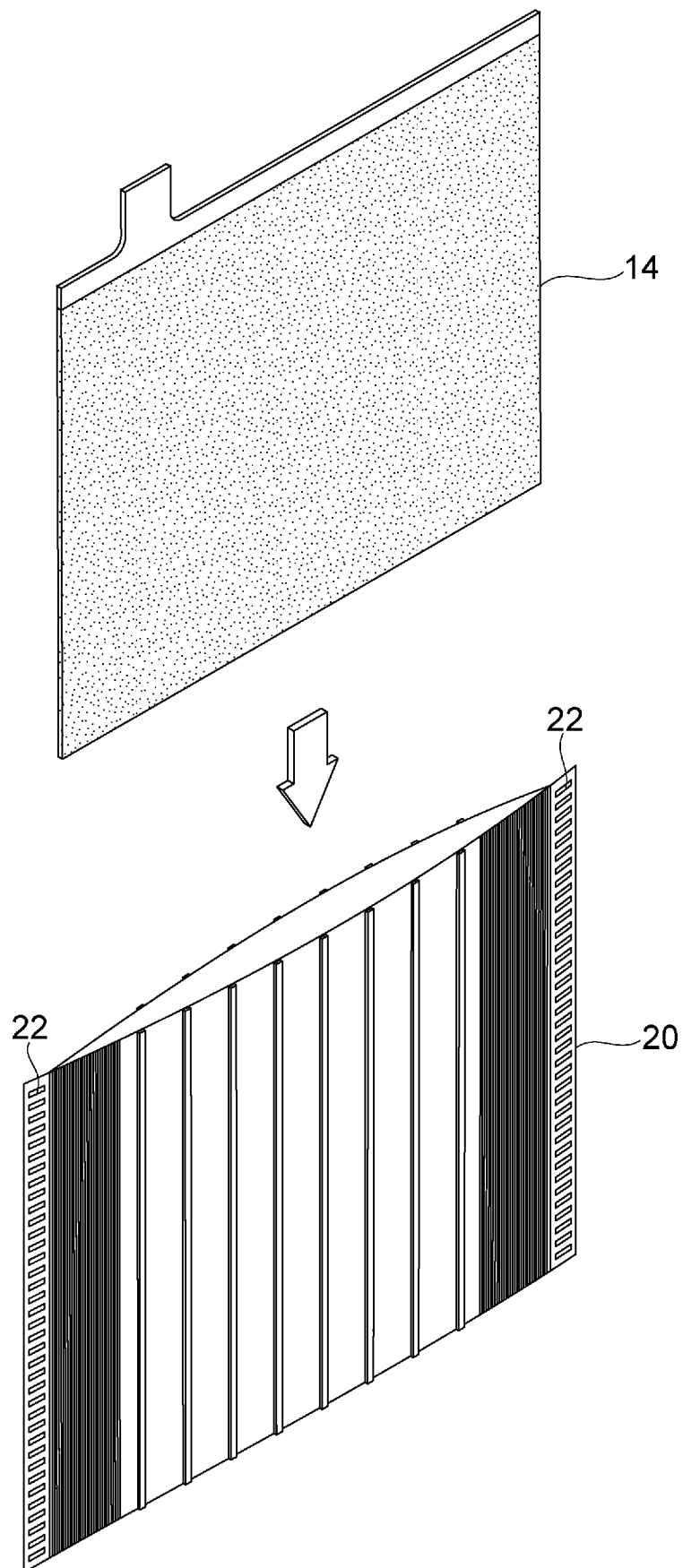
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/085403

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/08(2006.01)i, H01M4/14(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/08, H01M4/14, H01M4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2016/114316 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 21 July 2016 (21.07.2016), example 1 (Family: none)	1-6
Y	JP 2004-355942 A (Hitachi, Ltd.), 16 December 2004 (16.12.2004), claim 1; paragraph [0006]; table 2 (Family: none)	1-6
Y	JP 2005-322503 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 17 November 2005 (17.11.2005), paragraphs [0005], [0009] (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 December 2016 (16.12.16)

Date of mailing of the international search report
27 December 2016 (27.12.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/085403

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-154132 A (GS Yuasa International Ltd.), 25 August 2016 (25.08.2016), & US 2016/0240857 A1 & EP 3059789 A1 & AU 2016200589 A & CN 105895920 A	1-6
A	JP 2016-154131 A (GS Yuasa International Ltd.), 25 August 2016 (25.08.2016), & US 2016/0240852 A1 & EP 3059796 A1 & AU 2016200591 A & CN 105895911 A	1-6
A	JP 2016-152131 A (GS Yuasa International Ltd.), 22 August 2016 (22.08.2016), (Family: none)	1-6
A	JP 2013-134957 A (GS Yuasa International Ltd.), 08 July 2013 (08.07.2013), (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M10/08(2006.01)i, H01M4/14(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M10/08, H01M4/14, H01M4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2016/114316 A1（日立化成株式会社）2016.07.21, [実施例1]（ファミリーなし）	1-6
Y	JP 2004-355942 A（株式会社日立製作所）2004.12.16, [請求項1], [0006], [表2]（ファミリーなし）	1-6
Y	JP 2005-322503 A（新神戸電機株式会社）2005.11.17, [0005], [0009]（ファミリーなし）	1-6

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.12.2016

国際調査報告の発送日

27.12.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

富士 美香

4 X

9271

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2016-154132 A (株式会社G S ユアサ) 2016. 08. 25, & US 2016/0240857 A1 & EP 3059789 A1 & AU 2016200589 A & CN 105895920 A	1-6
A	JP 2016-154131 A (株式会社G S ユアサ) 2016. 08. 25, & US 2016/0240852 A1 & EP 3059796 A1 & AU 2016200591 A & CN 105895911 A	1-6
A	JP 2016-152131 A (株式会社G S ユアサ) 2016. 08. 22, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2013-134957 A (株式会社G S ユアサ) 2013. 07. 08, (ファミリーなし)	1-6