

(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  
2019年5月9日(09.05.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/087678 A1

(51) 国際特許分類:  
H01M 10/06 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)  
H01M 2/18 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)  
H01M 4/14 (2006.01) H01M 10/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/037297

(22) 国際出願日: 2018年10月5日(05.10.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2017-211357 2017年10月31日(31.10.2017) JP

(71) 出願人: 株式会社GSユアサ (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) [JP/JP]; 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 京 真観 (KYO, Masaaki); 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社GSユアサ内 Kyoto (JP). 稲垣 賢 (INAGAKI, Satoshi); 〒6018520 京都府京

都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社GSユアサ内 Kyoto (JP). 和田 秀俊 (WADA, Hidetoshi); 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社GSユアサ内 Kyoto (JP).

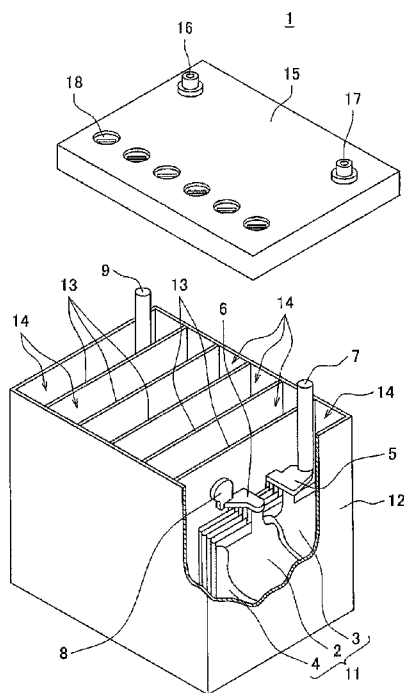
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, 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,

(54) Title: LEAD STORAGE BATTERY

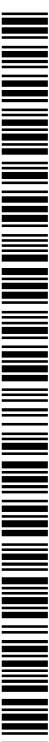
(54) 発明の名称: 鉛蓄電池

[図1]



(57) Abstract: This lead storage battery is provided with: positive electrode plates in which a positive electrode material is provided; negative electrode plates; separators interposed between the positive electrode plates and the negative electrode plates; and an electrolyte. The separators have ribs provided to the positive electrode plate side and the negative electrode plate side. The positive electrode material includes at least 0.02 mass% of Sb.

(57) 要約: 鉛蓄電池は、正極電極材料が設けられた正極板と、負極板と、正極板および負極板の間に介在するセパレータと、電解液とを備える。セパレータは、正極板側および負極板側にリブを備える。正極電極材料は、Sbを0.02質量%以上含む。



WO 2019/087678 A1

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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

**発明の名称**：鉛蓄電池

**技術分野**

[0001] 本発明は、鉛蓄電池に関する。

**背景技術**

[0002] 鉛蓄電池は、車載用、産業用の他、様々な用途で使用されている。鉛蓄電池は、負極板と、正極板と、負極板および正極板の間に介在するセパレータと、電解液とを含む。

[0003] 電解液には、一般に、硫酸水溶液が利用される。一方、セパレータとしては、リブを有するものが使用されることがある。特許文献1では、主リブと、主リブの反対側の面に形成されたミニリブとを備える液式鉛蓄電池用セパレータが提案されている。

**先行技術文献**

**特許文献**

[0004] 特許文献1：特開2015-216125号公報

**発明の概要**

**発明が解決しようとする課題**

[0005] 鉛蓄電池は、部分充電状態（PSOC）と呼ばれる充電不足状態で使用されることがある。例えば、充電制御やアイドルリングストップ・スタート（ISS）の際には、鉛蓄電池がPSOCで使用されることになる。そのため、鉛蓄電池には、PSOC条件下でのサイクル試験において寿命性能（以下、PSOC寿命性能という）に優れることが求められる。

[0006] PSOC状態で使用され続けると、電解液の成層化が進行し、正極活物質の軟化および正負極活物質への硫酸鉛の蓄積が促進され、短寿命になる。加えて、成層化した状態で長期間使用されることで、電解液中に溶解した鉛イオンが負極側で還元され、析出した鉛結晶がセパレータを貫通し、浸透短絡が発生する虞がある。

## 課題を解決するための手段

[0007] 本発明の一側面は、正極電極材料が設けられた正極板と、負極板と、正極板および負極板の間に介在するセパレータと、電解液とを備え、  
前記セパレータは、前記正極板側および前記負極板側にリブを備え、  
前記正極電極材料は、Sbを0.02質量%以上含む、鉛蓄電池に関する。

## 発明の効果

[0008] 鉛蓄電池において、浸透短絡を抑制でき、優れたPSOC寿命性能を確保できる。

## 図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の一側面に係る鉛蓄電池の外観と内部構造を示す、一部を切り欠いた分解斜視図である。

## 発明を実施するための形態

[0010] 本発明の一側面に係る鉛蓄電池は、正極電極材料が設けられた正極板と、負極板と、正極板および負極板の間に介在するセパレータと、電解液とを備える。セパレータは、正極板側および負極板側にリブを備える。正極電極材料は、Sbを0.02質量%以上含む。

[0011] 鉛蓄電池では、放電時には、正極および負極の双方で硫酸鉛が生成するとともに正極では水が生成する。一方、充電時には、硫酸鉛と水から、金属鉛、二酸化鉛、および硫酸が生成する。正極電極材料へのアンチモン(Sb)含有により、正極の軟化が抑制され、また、正極への硫酸鉛の蓄積が抑制される。これにより、PSOC寿命性能が向上する。

[0012] しかしながら、一方で、PSOC寿命が長くなると、硫酸鉛の蓄積量が必然的に多くなるため、電解液の比重が小さくなる。この電解液の比重の低下は特に過放電時に顕著である。また、充電中に十分に電解液が攪拌されない場合、電解液の上部と下部で硫酸の濃度差が発生(成層化)する。このような環境下で使用を続けると、電解液の比重の低い上部で浸透短絡が発生し易

くなる。

- [0013] アンチモンを正極電極材料に添加した鉛蓄電池は、P S O C寿命が長くなり、その結果、成層化状態での長期使用により寿命末期には浸透短絡が起こり易くなる。しかしながら、本発明の上記側面によれば、セパレータが、正極板側および負極板側の両側にリブを備えることで、セパレータと極板の密着が防がれ、浸透短絡が生じにくくなる。加えて、電解液の拡散性が向上し、成層化が抑制される。
- [0014] 本願発明者らは、鉛蓄電池において、正極電極材料にアンチモンを0.02質量%以上含有させ、且つ、正極板側と負極板側の両側にリブを設けたセパレータを用いることによって、浸透短絡の発生を抑制できることに加えて、正極板側のみにリブを設けた場合より一層のP S O C寿命改善効果があることを見出し、本発明に至った。
- [0015] P S O Cを想定した鉛蓄電池では、充電不足状態で使用されることが多く、正負極電極材料への硫酸鉛蓄積に加えて、正極電極材料の軟化劣化による活物質の脱落が主な劣化モードとなる。そこで、正極電極材料にアンチモンを含有させて軟化劣化を抑制して、P S O C寿命を向上させることが試みられた。しかしながら、アンチモンの添加によりP S O C寿命は向上したものの、浸透短絡が起き易くなる、すなわち劣化モードが軟化脱落から浸透短絡に変化するという現象が発現した。この浸透短絡の原因を探ると、充電不足状態で継続的に使用された場合に、セパレータと負極板との間の距離が狭いため、局部的に過放電状態になり、当該領域で浸透短絡が発生することを今回初めて知見した。そこで、負極板側にリブを設け、セパレータと負極板との間に空間を設けたところ、浸透短絡が抑制されたのに加えて、アンチモンによる軟化抑制効果がより持続し、P S O C寿命を更に高めることができることが分かった。
- [0016] セパレータは、負極板側に設けられた第1リブと、正極板側に設けられた第2リブとを備える。セパレータの第1リブは、セパレータが負極板と密着するのを抑制する。セパレータの第2リブは、セパレータが正極板と密着す

るのを抑制する。さらに、セパレータの第1リブにより、負極板近傍における電解液の拡散性が向上するため、負極板近傍における電解液の放電時の比重の低下が抑制される。また、充電時は負極板近傍の電解液比重の増加が抑制される。これにより、充電効率が向上し、硫酸鉛の蓄積が抑制され、アンチモンの添加による効果と併せて、P S O C寿命性能が向上する。また、セパレータの第2リブにより、正極板近傍における電解液の拡散性が向上するとともに、セパレータの酸化劣化を抑制することができるため、P S O C寿命性能をさらに向上することができる。

[0017] 正極電極材料に添加したアンチモンの一部が溶出し、微量のアンチモンが、電解液中に、あるいは負極側に拡散していることが考えられる。負極に析出したアンチモンは、充電時にガス発生を促進させる。しかしながら、第1リブを設けることにより、充電効率が向上することから、ガスの発生量を低減することができる。さらに、第1リブおよび第2リブを有する本実施形態の鉛蓄電池は、片側リブの鉛蓄電池あるいはリブが設けられていない鉛電池と比較して、ガスの発生量は少ないが、電解液の拡散性が高いことから、ガス発生時に電解液をより効率的に攪拌させ、成層化を抑制していると考えられる。これらが相乗した結果として、P S O C寿命性能のより一層の向上効果を発現させていることが考えられる。

[0018] 正極電極材料中のアンチモン (S b) の含有量 (添加量) は、0.02質量%以上0.2質量%以下であることが好ましい。S b含有量を0.02質量%以上であることで、十分なP S O C寿命性能の向上効果が得られる。一方で、S b含有量の増加に伴って、充電時のガス発生が多くなり、減液量が増大する。P S O C寿命性能の向上効果を得つつ、不必要な減液を抑制する観点から、S b含有量は0.2質量%以下であることがより好ましい。さらに好ましくは、S b含有量は0.1質量%以下であるとよい。P S O C寿命性能の向上効果を得ながら、減液量を低減することができるからである。

[0019] ここで、正極電極材料の質量は、満充電状態の鉛蓄電池から取り出した正極電極材料に、水洗と乾燥を施した際の質量であり、S b含有量は正極電極

材料中のSbの金属換算での質量の割合を指す。Sbが化合物（例えば、酸化物または硫酸化合物）の形で存在していることも考えられるが、その場合も、化合物中のSbの質量のみを考慮して、Sb金属換算での含有量を算出するものとする。

- [0020] また、アンチモン（Sb）は、電解液中にも、電解液全体に対して0.001質量%以上0.01質量%以下含まれ、負極電極材料中にも、0.001質量%以上0.01質量%以下含まれていることが好ましい。
- [0021] なお、正負極電極材料に含まれるアンチモン（Sb）の含有量については、既化成の満充電状態の鉛蓄電池を分解し、取り出した極板を水洗、乾燥後に電極材料を採取し、粉碎した試料を濃硝酸中に溶解させICP（Inductively Coupled Plasma）発光分析を行うことにより求められる。電解液に含まれるアンチモンの含有量についても同様に、電解液のICP発光分析を行うことにより求められる。
- [0022] 本明細書中、鉛蓄電池の満充電状態とは、液式の電池の場合、25℃の水槽中で、0.2CAの電流で2.5V／セルに達するまで定電流充電を行った後、さらに0.2CAで2時間、定電流充電を行った状態である。また、制御弁式の電池の場合、満充電状態とは、25℃の気槽中で、0.2CAで、2.23V／セルの定電流定電圧充電を行い、定電圧充電時の充電電流が1mA以下になった時点で充電を終了した状態である。
- なお、本明細書中、1CAとは電池の公称容量（Ah）と同じ数値の電流値（A）である。例えば、公称容量が30Ahの電池であれば、1CAは30Aであり、1mAは30mAである。
- [0023] セパレータは、袋状であってもよい。袋状のセパレータを用いる場合、電解液が滞留し易くなるが、第1リブや第2リブを設けることで、セパレータ内の電解液の拡散性が高まり、PSOC寿命性能をさらに向上できる。正極では放電時に水が生成するため、負極板近傍より電解液比重の変化が大きい。しかしながら、袋状のセパレータが正極板を収容していることで、電解液の成層化を抑制し易くなる。一方、袋状のセパレータが、負極板を収容して

いる場合には、正極格子の伸びによる短絡を抑制し易くなる。また、袋内に第1リブが形成されることで、負極板近傍の電解液の拡散性を高め、成層化を抑制し易くなる。

[0024] 鉛蓄電池は、正極板と負極板との間に介在する繊維マットを備えていてもよい。繊維マットを設ける場合、電極板が繊維マットで圧迫されて、電極板の周囲の電解液が少なくなるとともに拡散性も低下する。しかしながら、少なくともセパレータの負極板側に第1リブを設けることで、繊維マットを設ける場合でも、負極板近傍に電解液を保持することができるとともに、電解液の拡散性を向上できる。

[0025] 以下、本発明の実施形態に係る鉛蓄電池について、主要な構成要件ごとに説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0026] (セパレータ)

セパレータは、微多孔膜で構成されたベース部と、ベース部の一方の主面から突出するリブと、ベース部の他方の主面から突出するリブとを備える。ベース部の一方の主面から突出するリブは、負極板側に位置するように配置される。この負極板側に位置するリブを第1リブと呼ぶ。ベース部の他方の主面から突出するリブは、正極板側（つまり、正極板に対向するよう）に配置される。この正極板側に位置するリブを第2リブと呼ぶ。第1リブにより負極板近傍における電解液の拡散性を高めることができるため、P S O C寿命性能をさらに向上することができるとともに、浸透短絡を抑制できる。

[0027] セパレータは、ポリマー材料（ただし、繊維とは異なる）で形成される。少なくともベース部は、多孔性のシートであり、多孔性のフィルムと呼ぶこともできる。セパレータは、ポリマー材料で形成されたマトリックス中に分散した充填剤（例えば、シリカなどの粒子状充填剤、および／または繊維状充填剤）を含んでもよい。セパレータは、耐酸性を有するポリマー材料で構成することが好ましい。このようなポリマー材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンが好ましい。

[0028] ベース部の平均厚みは、例えば、100  $\mu$ m以上300  $\mu$ m以下であり、

150  $\mu\text{m}$ 以上250  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。ベース部の平均厚みがこのような範囲である場合、高容量を確保しながら、第1リブおよび必要に応じて第2リブの高さを確保し易くなる。

ベース部の平均厚みは、セパレータの断面写真において、任意に選択した5箇所についてベース部の厚みを計測し、平均化することにより求められる。

[0029] 第1リブは、セパレータの負極板と対向する側の面に形成されている。第1リブの平均高さは、例えば、0.05 mm以上であり、0.07 mm以上であることが好ましい。第1リブの平均高さがこのような範囲である場合、電解液をより拡散し易くなる。高容量を確保する観点から、第1リブの平均高さは、例えば、0.40 mm以下であり、0.20 mm以下であることが好ましい。これらの下限値と上限値とは任意に組み合わせることができる。セパレータは、少なくとも負極板と対向する領域（好ましくは負極電極材料が存在する領域）にこのような平均高さで第1リブが形成されていることが好ましい。例えば、負極板と対向する領域の面積の70%以上にこのような平均高さの第1リブが形成されていることが好ましい。

[0030] なお、第1リブの高さとは、第1リブの所定の位置におけるベース部の一方の主面から第1リブの頂部までの距離を言う。ベース部の主面が平面でない場合には、セパレータを、第1リブ側を上にして平置きしたときに、ベース部の一方の主面の最も高い位置から、第1リブの所定の位置における第1リブの頂部までの距離を第1リブの高さとする。第1リブの平均高さは、ベース部の一方の主面において、第1リブの任意に選択される10箇所において計測した第1リブの高さを平均化することにより求められる。

[0031] ベース部の一方の主面において第1リブのパターンは特に制限されず、第1リブは、ランダムに形成されていてもよく、ストライプ状、曲線状、格子状などに形成されていてもよい。電解液をより拡散し易くする観点からは、ベース部の一方の主面において、複数の第1リブがストライプ状に並ぶように形成することが好ましい。ストライプ状の第1リブの向きは特に制限され

ず、例えば、複数の第1リブは、負極板の高さ方向や幅方向に沿って形成してもよい。電解液の比重は、電極板の上下で差が生じ易いため、電解液の拡散性をより高める観点からは、複数の第1リブを、負極板の高さ方向に沿ってストライプ状に形成することが好ましい。

[0032] なお、負極板および正極板の一端部には、通常、極板群から電流を取り出すための耳部が形成されている。この耳部を上にした状態における負極板や正極板の鉛直方向を、負極板や正極板の高さ方向と言うものとする。負極板や正極板の幅方向とは、高さ方向と直交し、負極板や正極板の主面を横切る方向である。

[0033] ストライプ状や格子状の第1リブのピッチは、例えば、0.3 mm以上10 mm以下であり、0.5 mm以上5 mm以下であることが好ましい。セパレータが、このような範囲のピッチで第1リブが形成されている領域を含む場合、負極板近傍の電解液の拡散性を向上する効果が得られ易い。セパレータにおいて、負極板と対向する領域にこのようなピッチで第1リブが形成されていることが好ましい。例えば、負極板と対向する領域の面積の70%以上にこのようなピッチの第1リブが形成されていることが好ましい。セパレータの端部など、負極板と対向しない領域には、第1リブを形成しても形成しなくてもよく、複数の第1リブを密に（例えば、0.5 mm以上5 mm以下の平均ピッチで）形成してもよい。

[0034] なお、第1リブのピッチとは、隣接する第1リブの頂部間距離（より具体的には、第1リブを横切る方向における隣接する第1リブの中心間距離）である。

第1リブの平均ピッチは、任意に選択される10箇所において計測した第1リブのピッチを平均化することにより求められる。なお、負極板と対向しない領域に第1リブが密に形成されている場合には、この領域を除いて平均ピッチを算出すればよい。負極板と対向しない領域の第1リブの平均ピッチは、この領域について上記と同様に算出できる。

[0035] 第2リブは、セパレータの正極板と対向する側の面に形成されている。第

2リブの平均高さは、例えば、0.3 mm以上であり、0.4 mm以上であることが好ましい。第2リブの平均高さがこのような範囲である場合、セパレータの酸化劣化を抑制し易くなる。高容量を確保する観点から、第2リブの平均高さは、例えば、1.0 mm以下であり、0.7 mm以下であってもよい。これらの下限値と上限値とは任意に組み合わせることができる。

なお、第2リブの平均高さは、第1リブの場合に準じて求められる。第2リブの高さは、第1リブの場合に準じて、第2リブの所定の位置におけるベース部の他方の主面から第2リブの頂部までの距離を言う。

[0036] 第2リブのパターンや向きは、特に制限されず、例えば、第1リブについて記載したのから選択すればよい。ストライプ状や格子状の第2リブのピッチは、例えば、1 mm以上15 mm以下であり、5 mm以上10 mm以下であることが好ましい。セパレータが、ピッチがこのような範囲のピッチで第2リブが形成されている領域を含む場合、セパレータの酸化劣化を抑制する効果がさらに高まる。セパレータにおいて、正極板と対向する領域にこのようなピッチで第2リブが形成されていることが好ましい。例えば、正極板と対向する領域の面積の70%以上にこのようなピッチの第2リブが形成されていることが好ましい。セパレータの端部など、正極板と対向しない領域には、第2リブを形成しても形成しなくてもよく、複数の第2リブを密に（例えば、0.5 mm以上5 mm以下の平均ピッチで）形成してもよい。

なお、第2リブのピッチとは、隣接する第2リブの頂部間距離（より具体的には、第2リブを横切る方向における隣接する第2リブの中心間距離）である。第2リブの平均ピッチは、第1リブの平均ピッチに準じて算出できる。

[0037] シート状のセパレータを、負極板と正極板との間に挟んでもよく、袋状のセパレータで負極板または正極板を收容することで、負極板と正極板との間にセパレータを介在させてもよい。袋状のセパレータを用いる場合には電解液が拡散しにくくなるが、第1リブや第2リブを設けることで拡散性が向上する。袋状のセパレータで負極板を收容する場合には、第1リブにより、負

極板近傍の電解液の拡散性を高め易くなるとともに、正極集電体が伸びてもセパレータ破れによる短絡を抑制できる。袋状のセパレータで正極板を収容する場合には、電解液の成層化を抑制し易くなる。

[0038] セパレータは、例えば、造孔剤（ポリマー粉末などの固形造孔剤、および／またはオイルなどの液状造孔剤など）とポリマー材料などを含む樹脂組成物を、シート状に押し出し成形した後、造孔剤を除去して、ポリマー材料のマトリックス中に細孔を形成することにより得られる。リブは、例えば、押出成形する際に形成してもよく、シート状に成形した後または造孔剤を除去した後に、リブに対応する溝を有するローラで押圧することにより形成してもよい。充填剤を用いる場合には、樹脂組成物に添加することが好ましい。

[0039] （電解液）

電解液は、水溶液に硫酸を含む。電解液は、必要に応じてゲル化させてもよい。電解液は、必要に応じて、鉛蓄電池に利用される添加剤を含むことができる。

化成後で満充電状態の鉛蓄電池における電解液の20℃における比重は、例えば、 $1.10\text{ g/cm}^3$ 以上 $1.35\text{ g/cm}^3$ 以下である。

[0040] （正極板）

鉛蓄電池の正極板には、ペースト式とクラッド式がある。

ペースト式正極板は、正極集電体と、正極電極材料とを具備する。正極電極材料は、正極集電体に保持されている。ペースト式正極板では、正極電極材料は、正極板から正極集電体を除いたものである。正極集電体は、負極集電体と同様に形成すればよく、鉛または鉛合金の鑄造や、鉛または鉛合金シートの加工により形成することができる。

[0041] クラッド式正極板は、複数の多孔質のチューブと、各チューブ内に挿入される芯金と、芯金が挿入されたチューブ内に充填される正極電極材料と、複数のチューブを連結する連座とを具備する。クラッド式正極板では、正極電極材料は、正極板から、チューブ、芯金、および連座を除いたものである。

[0042] 正極集電体に用いる鉛合金としては、耐食性および機械的強度の点で、Pb-Ca系合金、Pb-Ca-Sn系合金が好ましい。正極集電体は、組成の異なる鉛合金層を有してもよく、合金層は複数でもよい。芯金には、Pb-Ca系合金やPb-Sb系合金を用いることが好ましい。

[0043] 正極電極材料は、酸化還元反応により容量を発現する正極活物質（二酸化鉛もしくは硫酸鉛）を含む。正極電極材料は、必要に応じて、他の添加剤を含んでもよい。

[0044] 未化成のペースト式正極板は、負極板の場合に準じて、正極集電体に、正極ペーストを充填し、熟成、乾燥することにより得られる。その後、未化成の正極板を化成する。正極ペーストは、鉛粉、添加剤、水、硫酸を練合することで調製される。

未化成のクラッド式正極板は、芯金が挿入されたチューブに、添加剤と鉛粉またはスラリー状の鉛粉とを混合し、混合物を充填し、複数のチューブを連座で結合することにより形成される。

[0045] 添加剤として、正極電極材料は、アンチモン（Sb）を含む。アンチモン（Sb）の含有量は、化成後の正極電極材料におけるSb含有量が0.02質量%以上である。アンチモンを含む添加剤としては、金属アンチモン（Sb）、三酸化アンチモン（Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、四酸化アンチモン、五酸化アンチモンなどのアンチモン酸化物、硫酸アンチモン（Sb<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>）などが挙げられる。鉛粉原料の金属Pbに、PbとSbとの合金を混合してもよい。

[0046] （負極板）

鉛蓄電池の負極板は、負極集電体と、負極電極材料とで構成されている。負極電極材料は、負極板から負極集電体を除いたものである。負極集電体は、鉛（Pb）または鉛合金の鑄造により形成してもよく、鉛または鉛合金シートを加工して形成してもよい。加工方法としては、例えば、エキスパンド加工や打ち抜き（パンチング）加工が挙げられる。負極集電体として負極格子を用いると、負極電極材料を担持させ易いため好ましい。

[0047] 負極集電体に用いる鉛合金は、Pb-Sb系合金、Pb-Ca系合金、P

b-Ca-Sn系合金のいずれであってもよい。これらの鉛もしくは鉛合金は、更に、添加元素として、Ba、Ag、Al、Bi、As、Se、Cuなどからなる群より選択された少なくとも1種を含んでもよい。

[0048] 負極電極材料は、酸化還元反応により容量を発現する負極活物質（鉛もしくは硫酸鉛）を含んでおり、防縮剤、カーボンブラックのような炭素質材料、硫酸バリウムなどを含んでもよく、必要に応じて、他の添加剤を含んでもよい。

[0049] 充電状態の負極活物質は、海綿状鉛であるが、未化成の負極板は、通常、鉛粉を用いて作製される。

[0050] 負極板は、負極集電体に、負極ペーストを充填し、熟成および乾燥することにより未化成の負極板を作製し、その後、未化成の負極板を化成することにより形成できる。負極ペーストは、鉛粉と有機防縮剤および必要に応じて各種添加剤に、水と硫酸を加えて混練することで作製する。熟成工程では、室温より高温かつ高湿度で、未化成の負極板を熟成させることが好ましい。

[0051] 化成は、鉛蓄電池の電槽内の硫酸を含む電解液中に、未化成の負極板を含む極板群を浸漬させた状態で、極板群を充電することにより行うことができる。ただし、化成は、鉛蓄電池または極板群の組み立て前に行ってもよい。化成により、海綿状鉛が生成する。

[0052] (繊維マット)

鉛蓄電池は、さらに、正極板と負極板との間に介在する繊維マットを備えていてもよい。繊維マットを配置する場合には、電極板が繊維マットで圧迫されて、電極板の周囲に電解液を保持し難くなる。本発明の上記側面では、セパレータに第1リブを設けるため、負極板近傍に電解液を確保し易くなり、電解液の高い拡散性を確保することができる。

[0053] 繊維マットは、セパレータとは異なり、シート状の繊維集合体で構成される。このような繊維集合体としては、電解液に不溶な繊維が絡み合ったシートが使用される。このようなシートには、例えば、不織布、織布、編み物などがある。

[0054] 繊維としては、ガラス繊維、ポリマー繊維（ポリオレフィン繊維、アクリル繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維などのポリエステル繊維など）、パルプ繊維などを用いることができる。ポリマー繊維の中では、ポリオレフィン繊維が好ましい。

[0055] 繊維マットは、繊維以外の成分、例えば、耐酸性の無機粉体、結着剤としてのポリマーなどを含んでもよい。無機粉体としては、シリカ粉末、ガラス粉末、珪藻土などを用いることができる。ただし、繊維マットは、繊維を主体とする。例えば、繊維マットの60質量%以上が繊維で形成されている。

[0056] 繊維マットは、負極板と正極板との間に配置すればよい。負極板と正極板との間には、セパレータも配置されるため、繊維マットは、負極板と正極板との間において、例えば、負極板とセパレータとの間、および／またはセパレータと正極板との間に配置してもよい。電解液の成層化を抑制する観点からは、繊維マットは負極板と接するように配置することが好ましい。また、正極電極材料の軟化および脱落を抑制する観点からは、繊維マットは正極板と接するように配置することが好ましい。軟化および脱落の抑制効果が高まる観点からは、繊維マットは、正極板に圧迫した状態で配置することが好ましいが、この場合、負極板近傍の電解液が不足し易くなる。本実施形態では、セパレータの負極板と対向する側の面に第1リブを設けるため、繊維マットを正極板側に配置する場合でも、負極板近傍に電解液を確保することができる。

[0057] 図1に、本発明の実施形態に係る鉛蓄電池の一例の外観を示す。

鉛蓄電池1は、極板群11と電解液（図示せず）とを収容する電槽12を具備する。電槽12内は、隔壁13により、複数のセル室14に仕切られている。各セル室14には、極板群11が1つずつ収納されている。電槽12の開口部は、負極端子16および正極端子17を具備する蓋15で閉じられる。蓋15には、セル室毎に液口栓18が設けられている。補水の際には、液口栓18を外して補水液が補給される。液口栓18は、セル室14内で発生したガスを電池外に排出する機能を有してもよい。

[0058] 極板群 1 1 は、それぞれ複数枚の負極板 2 および正極板 3 を、セパレータ 4 を介して積層することにより構成されている。ここでは、負極板 2 を収容する袋状のセパレータ 4 を示すが、セパレータの形態は特に限定されない。電槽 1 2 の一方の端部に位置するセル室 1 4 では、複数の負極板 2 を並列接続する負極棚部 6 が貫通接続体 8 に接続され、複数の正極板 3 を並列接続する正極棚部 5 が正極柱 7 に接続されている。正極柱 7 は蓋 1 5 の外部の正極端子 1 7 に接続されている。電槽 1 2 の他方の端部に位置するセル室 1 4 では、負極棚部 6 に負極柱 9 が接続され、正極棚部 5 に貫通接続体 8 が接続される。負極柱 9 は蓋 1 5 の外部の負極端子 1 6 と接続されている。各々の貫通接続体 8 は、隔壁 1 3 に設けられた貫通孔を通過して、隣接するセル室 1 4 の極板群 1 1 同士を直列に接続している。

[0059] [実施例]

以下、本発明を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0060] 《鉛蓄電池 A 1》

(1) 負極板の作製

鉛粉、水、希硫酸、カーボンブラック、有機防縮剤を混合して、負極ペーストを得た。負極ペーストを、負極集電体としての Pb-Ca-Sn 系合金製のエキスパンド格子の網目部に充填し、熟成、乾燥し、未化成の負極板を得た。有機防縮剤には、リグニンスルホン酸ナトリウムを用いた。カーボンブラックおよび有機防縮剤は、それぞれ、負極電極材料 100 質量%に含まれる含有量が 0.3 質量%および 0.2 質量%となるように、添加量を調整して、負極ペーストに配合した。

[0061] (2) 正極板の作製

鉛粉と、水と、硫酸とを混練させて、正極ペーストを作製した。正極ペーストを、正極集電体としての Pb-Ca-Sn 系合金製のエキスパンド格子の網目部に充填し、熟成、乾燥し、未化成の正極板を得た。

[0062] (3) 鉛蓄電池の作製

未化成の各負極板を、ポリエチレン製の微多孔膜で形成された袋状セパレータに收容し、セル当たり未化成の負極板7枚と未化成の正極板6枚とで極板群を形成した。セパレータは、袋の外側に、ストライプ状の第2リブを複数有していた。セパレータは、袋の内側に第1リブが設けられていないものを用いた。複数の第2リブは、それぞれ、正極板の高さ方向に沿って形成され、第2リブの平均高さは、0.4mmであり、正極板に対向する領域において第2リブのピッチは、10mmであった。また、セパレータのベース部の平均厚みは、200 $\mu$ mであった。

[0063] 極板群をポリプロピレン製の電槽に挿入し、電解液を注液して、電槽内で化成を施して、公称電圧12Vおよび公称容量が30Ah（5時間率）の液式の鉛蓄電池A1を組み立てた。電解液としては、20℃における比重が1.28である、硫酸を含む水溶液を用いた。

[0064] 《鉛蓄電池A2～A7》

正極板の作製において、鉛粉と、水と、アンチモン（Sb）を含む添加剤と、硫酸とを混練させて、正極ペーストを作製した。アンチモン（Sb）を含む添加剤は、三酸化アンチモン（Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）を用いた。添加剤は、化成後の正極電極材料100質量%に含まれる含有量が、表1で示される質量%となるように、Sb添加量を調整したものを用いた。これ以外については、鉛蓄電池A1と同様にして鉛蓄電池A2～A7を組み立てた。

[0065] 《鉛蓄電池B1》

セパレータとして、袋の内側に第1リブを有するものを用いた。セパレータは、袋の内側に、ストライプ状の第1リブを複数有し、複数の第1リブは、それぞれ、負極板の高さ方向に沿って形成され、第1リブの平均高さは、0.1mmであり、負極板に対向する領域において第1リブのピッチは、1mmであった。第2リブの平均高さおよびピッチ、ならびに、セパレータのベース部の平均厚みについては、鉛蓄電池A1と同様である。

[0066] 正極板側および負極板側の両側にリブが設けられたセパレータを用いた他は、鉛蓄電池A1と同様にして鉛蓄電池B1を組み立てた。

## [0067] 《鉛蓄電池 B 2 ～ B 7 》

正極板の作製において、鉛粉と、水と、アンチモン（S b）を含む添加剤と、硫酸とを混練させて、正極ペーストを作製した。添加剤は、化成後の正極電極材料 100 質量%に含まれる含有量が、表 1 で示される質量%となるように、S b 添加量を調整したものをを用いた。これ以外については、鉛蓄電池 B 1 と同様にして鉛蓄電池 B 2 ～ B 7 を組み立てた。

## [0068] [評価 1 : P S O C 寿命性能]

S B A S 0 1 0 1 : 2 0 1 4 に準拠して、アイドリングストップ条件で、鉛蓄電池の充放電を行った。具体的には、25℃において、下記の（a）～（c）を 1 サイクルとして、放電末電圧が 7. 2 V 以下になるまで繰り返し、このときのサイクル数を求めた。鉛蓄電池 A 1 におけるサイクル数を 100 としたときの比率で P S O C 寿命性能を評価した。なお、充放電時には、3600 サイクル毎に 40 時間～48 時間休止した。

（a）放電 1 : 32 A の電流値で 59 秒放電する。

（b）放電 2 : 300 A の電流値で 1 秒間放電する。

（c）充電 : 制限電流 100 A および 14. 0 V の電圧で 60 秒間充電する。

## [0069] [評価 2 : 電解液の比重差測定]

評価 1 において、18000 サイクル経過後の電解液の上部（液面から 30 mm 下方）と下部（電槽の底から 10 mm 上方）の比重を求め、比重差を求めた。求めた比重差を、鉛蓄電池 A 1 における比重差を 100 としたときの比率で表した。比重差が小さいほど、成層化が抑制されていることを意味する。

## [0070] [評価 3 : 浸透短絡]

評価 1 で評価した後の鉛蓄電池を分解し、セパレータを取り出して、鉛の浸透痕の有無を確認した。セパレータの負極と対向する面を目視し、1 mm 以上の明確な浸透痕を確認できた場合に浸透痕有とした。

鉛蓄電池 A 1 ～ A 7 および B 1 ～ B 7 の評価 1 ～ 3 の結果を表 1 に示す。

## [0071] [評価4：減液量の測定]

評価1で寿命となった電池質量と評価1を行う前の電池質量との差を求め、当該差をPSOC寿命のサイクル数で除算し、1サイクル当りの減液量を求めた。求めた1サイクル当りの減液量を、鉛蓄電池A1における1サイクル当りの減液量を100としたときの比率で表した。1サイクル当りの減液量が小さいほど、減液が抑制されていることを意味する。

## [0072] [表1]

電池	リブ	正極Sb含有量 [質量%]	寿命試験後の 上下比重差	PSOC寿命 (サイクル数)	減液量	浸透痕
A1	正極板側 第2リブのみ	0	100	100	100	無
A2		0.02	93	120	101	有
A3		0.05	88	127	103	有
A4		0.1	83	138	114	有
A5		0.15	75	149	129	有
A6		0.2	75	160	145	有
A7		0.25	68	158	178	有
B1	正負極板両側 第1リブ、 第2リブ有	0	93	105	81	無
B2		0.02	75	132	82	無
B3		0.05	60	140	83	無
B4		0.1	45	152	85	無
B5		0.15	38	164	105	無
B6		0.2	38	175	115	無
B7		0.25	40	177	144	無

[0073] 表1に示すように、正極板側および負極板側の両側にリブを備え、正極電極材料にSbを0.02質量%以上含む鉛蓄電池B2～B7では、鉛蓄電池A1と比較して、セパレータへの鉛の析出が発生せず、且つ、PSOC寿命性能が大きく向上している。

[0074] 表1より、正極板側にのみ第2リブを設けた鉛蓄電池A2～A7、および、負極板側と正極板側の両側に第1リブおよび第2リブを設けた鉛蓄電池B2～B7のどちらも、Sb添加量の増加に伴って、成層化が抑制され、PSOC寿命性能が向上していることが分かる。しかしながら、鉛蓄電池A2～A7では、負極板とセパレータが張り付いており、セパレータへの鉛の浸透

、析出を確認した。これは、負極板とセパレータベース部との間の電解液量が不十分なため電解液比重が低下し易く、鉛イオンが溶解し易い環境であるためと考えられる。

[0075] S b含有量が同じ鉛蓄電池A 1とB 1、A 2とB 2、A 3とB 3、A 4とB 4、A 5とB 5、A 6とB 6、および、A 7とB 7をそれぞれ比較する。異なる鉛蓄電池X、Yに対して、鉛蓄電池Xを基準とした、鉛蓄電池Yの成層化の抑制割合を、 $1 - (\text{鉛蓄電池Yの上下比重差}) / (\text{鉛蓄電池Xの上下比重差})$ で表す。同様に、鉛蓄電池Xを基準とした、鉛蓄電池YのPSOC寿命性能の改善割合を、 $(\text{鉛蓄電池Yの寿命サイクル数}) / (\text{鉛蓄電池Xの寿命サイクル数}) - 1$ で表す。

[0076] 正極電極材料にS bを含まない場合、鉛蓄電池A 1とB 1の比較から、第1リブを設けたことによる成層化の抑制割合は $(100 - 93) / 100 = 0.07$  (7%)程度であり、PSOC寿命性能の改善割合は $(105 - 100) / 100 = 0.05$  (5%程度)である。

[0077] これに対し、鉛蓄電池A 2とB 2を比較すると、正極電極材料にS bを0.02質量%含有させた場合に、さらに第1リブを設けたことによる成層化の抑制割合は、 $(93 - 75) / 93 = 0.193$  (19%)であり、大幅に改善している。同様に、第1リブを設けたことによるPSOC寿命性能の改善割合は、 $(132 - 120) / 120 = 0.1$  (10%)であり、大幅に改善している。

[0078] 同様の評価をA 3とB 3、A 4とB 4、A 5とB 5、A 6とB 6、および、A 7とB 7をそれぞれ比較することにより行くと、表2に示す結果が得られる。特に、鉛蓄電池A 5とB 5を比較すると、正極電極材料にS bを0.15質量%含有させた場合に、さらに第1リブを設けたことによる成層化の抑制割合は49%程度であり、顕著な改善効果が見られる。また、PSOC寿命性能についても、10%程度の大幅な改善効果がみられる。

[0079]

[表2]

	正極 Sb 量 [質量%]	成層化 抑制割合 [%]	P S O C 寿命性能 改善割合 [%]
A 1 - B 1	0	7	5
A 2 - B 2	0.02	19	10
A 3 - B 3	0.05	32	10
A 4 - B 4	0.1	46	10
A 5 - B 5	0.15	49	10
A 6 - B 6	0.2	49	9
A 7 - B 7	0.25	41	12

[0080] したがって、負極板側にリブを追加したことによる成層化の抑制効果、および、P S O C 寿命性能の改善効果は、正極電極材料に S b を含有させることで予想以上に向上し、顕著に大きくなっていることが分かる。

[0081] 表 1 より、電解液の上下比重差、および、P S O C 寿命性能は S b 含有量が 0.2 質量%のときにそれぞれ最小、最大となっている。S b 含有量の増加に伴い、ガス発生による減液量も増加する。S b 含有量を 0.2 質量%以下に抑えることで、減液量を抑えつつ、寿命性能改善効果を最大限に享受することができる。

[0082] また、表 1 から分かるように、電池 B 2 ~ B 4 では、正極電極材料に S b を含有させたにも拘らず、正極電極材料に S b を含有しない電池 A 1 よりも減液が抑制されている。これは、負極板側に第 1 リブを設けることによって、充電時に極板から放出された硫酸は負極板とセパレータの間の空間内の硫酸と混ざることができることから、極板表面の液比重が低下し、充電効率が向上するためと考えられる。

[0083] S b 含有量が 0.02 ~ 0.1 質量%の範囲では、負極板側に第 1 リブを設けることによって、正極電極材料に S b を含有させることで生じる課題である減液量の増加も大幅に抑制されている。これにより、減液量が低減され、P S O C 寿命性能が大幅に改善された鉛蓄電池を実現し得る。

## 産業上の利用可能性

[0084] 本発明の一側面に係る鉛蓄電池は、制御弁式および液式の鉛蓄電池に適用可能であり、自動車もしくはバイクなどの始動用の電源として好適に利用できる。

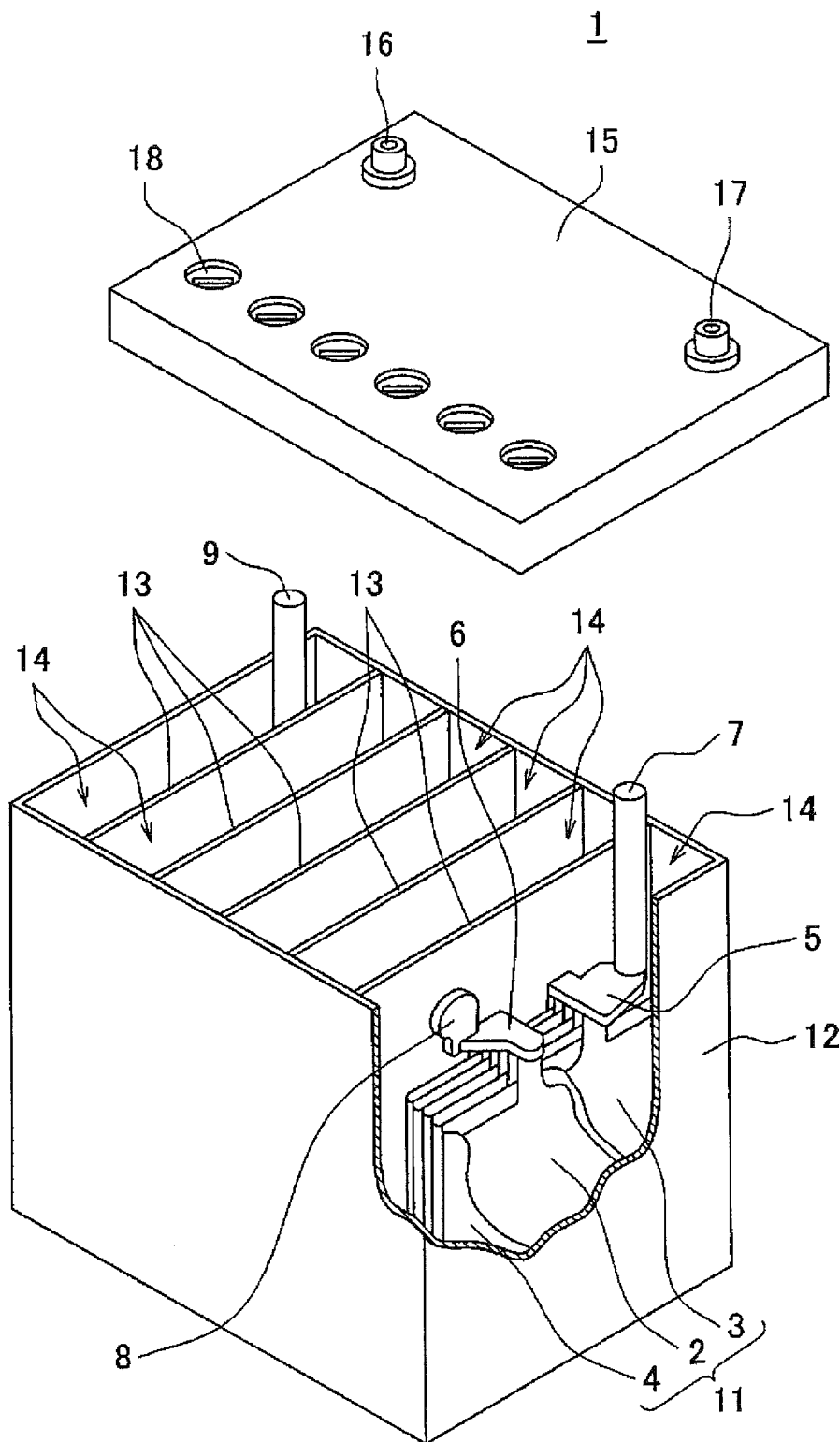
## 符号の説明

- [0085]
- 1 : 鉛蓄電池
  - 2 : 負極板
  - 3 : 正極板
  - 4 : セパレータ
  - 5 : 正極棚部
  - 6 : 負極棚部
  - 7 : 正極柱
  - 8 : 貫通接続体
  - 9 : 負極柱
  - 11 : 極板群
  - 12 : 電槽
  - 13 : 隔壁
  - 14 : セル室
  - 15 : 蓋
  - 16 : 負極端子
  - 17 : 正極端子
  - 18 : 液口栓

## 請求の範囲

- [請求項1] 正極電極材料が設けられた正極板と、負極板と、正極板および負極板の間に介在するセパレータと、電解液とを備え、  
前記セパレータは、前記正極板側および前記負極板側にリブを備え、  
、  
前記正極電極材料は、Sbを0.02質量%以上含む、鉛蓄電池。
- [請求項2] 前記正極電極材料は、Sbを0.02質量%以上0.2質量%以下の範囲で含む、請求項1に記載の鉛蓄電池。
- [請求項3] 前記正極電極材料は、Sbを0.02質量%以上0.1質量%以下の範囲で含む、請求項2に記載の鉛蓄電池。
- [請求項4] 前記セパレータは、袋状である、請求項1～3のいずれか1項に記載の鉛蓄電池。
- [請求項5] 前記セパレータは、前記負極板を収容している、請求項4に記載の鉛蓄電池。
- [請求項6] 前記セパレータは、前記正極板を収容している、請求項4に記載の鉛蓄電池。

[図1]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/037297

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int. Cl. H01M10/06 (2006.01) i, H01M2/18 (2006.01) i, H01M4/14 (2006.01) i, H01M4/38 (2006.01) i, H01M4/62 (2006.01) i, H01M10/12 (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)

Int. Cl. H01M10/06, H01M2/18, H01M4/14, H01M4/38, H01M4/62, H01M10/12

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996  
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018  
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2018  
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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	JP 2017-195100 A (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) 26 October 2017, claims, paragraphs [0019], [0020], [0036], [0037], examples, all drawings & US 2017/0309897 A1, claims, paragraphs [0028], [0029], [0045], [0046], examples, figures & EP 3236514 A1 & CN 107305948 A	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 06.11.2018	Date of mailing of the international search report 20.11.2018
---	--

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/JP2018/037297

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-541162 A (DARAMIC LLC) 07 November 2013, claims, paragraphs [0029]-[0032], [0045], [0048]-[0050], [0056], [0068]-[0071], [0092]-[0094], all drawings & US 2012/0070713 A1, claims, paragraphs [0120], [0125]-[0127], [0152]-[0154], [0228], [0231]-[0238], figures & WO 2012/040436 A1 & CN 103229328 A & KR 10-2013-0058753 A	1-6
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 93181/1980 (Laid-open No. 17062/1982) (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 28 January 1982, claims, pages 4, 5 (Family: none)	1-6
Y	JP 7-105929 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 21 April 1995, claims, paragraph [0018], examples (Family: none)	1-6
Y	JP 2017-63001 A (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) 30 March 2017, claims, paragraphs [0028], [0037], examples (Family: none)	1-6
A	JP 3-274668 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.) 05 December 1991 (Family: none)	1-6
A	JP 2016-189296 A (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) 04 November 2016 (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. H01M10/06(2006.01)i, H01M2/18(2006.01)i, H01M4/14(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/12(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. H01M10/06, H01M2/18, H01M4/14, H01M4/38, H01M4/62, H01M10/12

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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	JP 2017-195100 A (株式会社GSユアサ) 2017.10.26, 特許請求の範囲、[0019][0020][0036][0037]、 実施例、図面 & US 2017/0309897 A1:Claims, [0028][0029][0045][0046], Examples, Figures & EP 3236514 A1 & CN 107305948 A	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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 06.11.2018	国際調査報告の発送日 20.11.2018
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) 小川 知宏 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
Y	JP 2013-541162 A (ダラミック エルエルシー) 2013. 11. 07, 特許請求の範囲、[0029] - [0032] [0045] [0048] - [0050] [0056] [0068] - [0071] [0092] - [0094]、図面 & US 2012/0070713 A1:Claims, [0120][0125]-[0127][0152]-[0154] [0228][0231]-[0238], Figures & WO 2012/040436 A1 & CN 103229328 A & KR 10-2013-0058753 A	1-6
Y	日本国実用新案登録出願 55-93181 号(日本国実用新案登録出願公開 57-17062 号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマ イクロフィルム (松下電器産業株式会社) 1982. 01. 28, 実用新案登 録請求の範囲、4～5頁 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 7-105929 A (松下電器産業株式会社) 1995. 04. 21, 特許請求の範囲、[0018]、実施例 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2017-63001 A (株式会社GSユアサ) 2017. 03. 30, 特許請求の範囲、[0028][0037]、実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 3-274668 A (日本電池株式会社) 1991. 12. 05 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2016-189296 A (株式会社GSユアサ) 2016. 11. 04 (ファミリーなし)	1-6