

(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, 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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: 正極 10、負極 20 及び電解液 40 を備え、正極 10 が活物質保持用のチューブ 10a
を有し、負極 20 が、界面活性剤を含有する負極材を有し、電解液 40 における負極材の界面活性剤
とは異なる界面活性剤の合計の含有量が 0.1 質量%以下である、鉛蓄電池 100。

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] 鉛蓄電池は、産業用又は民生用の二次電池として広く用いられており、特に、電気車用鉛蓄電池（例えば自動車用鉛蓄電池。いわゆるバッテリー）、又は、UPS（Uninterruptible Power Supply）、防災（非常）無線用電源、電話用電源等のバックアップ用鉛蓄電池の需要が多い。

[0003] 鉛蓄電池では、活物質保持用のチューブが用いられることがある。例えば、鉛蓄電池は、活物質保持用のチューブと、チューブ内に挿入された芯金（集電体）と、チューブ及び芯金の間に充填された電極材とを有する電極を備えている（例えば、下記特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平8－203506号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、活物質保持用のチューブを備える鉛蓄電池に対しては、優れた放電性能を得ることが求められている。

[0006] 本発明は、当該事情に鑑みてなされたものであり、優れた放電性能を有する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

[0007] 本発明の一側面に係る鉛蓄電池の第1実施形態は、正極、負極及び電解液を備え、前記正極が活物質保持用のチューブを有し、前記負極が、界面活性剤を含有する負極材を有し、前記電解液における前記負極材の前記界面活性

剤とは異なる界面活性剤の合計の含有量Xが0.1質量%以下である。

[0008] 本発明の一側面に係る鉛蓄電池の第2実施形態は、正極、負極及び電解液を備え、前記正極が活物質保持用のチューブを有し、前記負極が、ジアルキルスルホコハク酸とは異なる界面活性剤を含有する負極材を有し、前記電解液におけるジアルキルスルホコハク酸の含有量Xが0.1質量%以下である。

[0009] 本発明の他の一側面に係る鉛蓄電池の製造方法の第1実施形態は、正極、負極及び電解液を備える鉛蓄電池の製造方法であって、前記正極及び前記負極の化成処理を行う化成処理工程を備え、前記正極が活物質保持用のチューブを有し、前記負極が、界面活性剤を含有する負極材を有し、前記化成処理工程の後において、前記電解液における前記負極材の前記界面活性剤とは異なる界面活性剤の合計の含有量Xが0.1質量%以下である状態で前記正極及び前記負極が前記電解液に接触している。

[0010] 本発明の他の一側面に係る鉛蓄電池の製造方法の第2実施形態は、正極、負極及び電解液を備える鉛蓄電池の製造方法であって、前記正極及び前記負極の化成処理を行う化成処理工程を備え、前記正極が活物質保持用のチューブを有し、前記負極が、ジアルキルスルホコハク酸とは異なる界面活性剤を含有する負極材を有し、前記化成処理工程の後において、前記電解液におけるジアルキルスルホコハク酸の含有量Xが0.1質量%以下である状態で前記正極及び前記負極が前記電解液に接触している。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、優れた放電性能を有する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

[0012] [図1]本発明の一実施形態に係る鉛蓄電池を示す模式断面図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る鉛蓄電池を示す模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。但し、本発

明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0014] 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℃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と任意に組み合わせることができる。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。「A又はB」とは、A及びBのどちらか一方を含んでいればよく、両方とも含んでいてもよい。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。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。「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。

[0015] 本明細書において重量平均分子量は、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：254nm）

カラムオープン：CO-2065

カラム：TSKgel SuperAW（4000）、TSKgel SuperAW（3000）、TSKgel SuperAW（2500）（

東ソー株式会社製)

カラム温度：40℃

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

流速：0.6mL/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)

[0016] <鉛蓄電池>

本実施形態 (後述の第1実施形態及び第2実施形態を含む。以下同様) に係る鉛蓄電池は、正極、負極及び電解液を備え、正極が活物質保持用のチューブを有し、負極が、界面活性剤を含有する負極材を有する。第1実施形態に係る鉛蓄電池では、電解液における負極材の界面活性剤とは異なる界面活性剤の合計の含有量Xが0.1質量%以下である。第2実施形態に係る鉛蓄電池では、負極が、ジアルキルスルホコハク酸とは異なる界面活性剤を含有する負極材を有し、電解液におけるジアルキルスルホコハク酸の含有量Xが0.1質量%以下である。本実施形態に係る鉛蓄電池によれば、優れた放電性能を得ることができる。

[0017] ところで、活物質保持用のチューブを作製する際に、チューブの構成材料間の親和性を向上させる目的、化成時の電解液とチューブとの親和性を向上させる目的等のために、負極材に用いられる界面活性剤とは異なる界面活性剤が用いられることがある。例えば、チューブを構成する基材にフェノール樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂材料を保持させる際に界面活性剤を用いると、樹脂材料が基材に保持されやすい。このようなチューブの界面活性剤に関して、本発明者は、チューブを電解液に浸漬して得られた鉛蓄

電池において、チューブに残存する界面活性剤が電解液に溶出すること、及び、溶出した界面活性剤の影響により放電性能が低下する場合があることを見出した。このような放電性能の低下の理由は必ずしも明らかではないが、本発明者は、チューブの作製に用いられる界面活性剤が負極材の界面活性剤よりも電解液に溶出しやすく、電解液に溶出した界面活性剤が放電反応を阻害することにより放電性能が低下すると推測している。但し、放電性能の低下の理由は当該理由に限定されない。一方、第1実施形態に係る鉛蓄電池では、電解液における負極材の界面活性剤とは異なる界面活性剤の合計の含有量Xが0.1質量%以下であることにより、優れた放電性能を得ることができる。また、第2実施形態に係る鉛蓄電池では、負極が、ジアルキルスルホコハク酸とは異なる界面活性剤を含有する負極材を有し、電解液におけるジアルキルスルホコハク酸の含有量Xが0.1質量%以下であることにより、優れた放電性能を得ることができる。

[0018] 含有量Xは、優れた放電性能を得る観点から、電解液の全質量を基準として0.1質量%以下である。含有量Xは、化成後の鉛蓄電池の電解液における含有量であり、例えば、充放電が行われる際の電解液における含有量である。そのため、化成処理後に電解液が入れ替えられる場合には、充放電が行われる際の電解液として、新たに供給された電解液が含有量Xの対象である。含有量Xを低減する方法としては、界面活性剤（ジアルキルスルホコハク酸等）を用いてチューブを作製した後にチューブを洗浄（例えば水洗）する方法；化成処理後に電解液を入れ替える方法；チューブの作製時に使用する界面活性剤（ジアルキルスルホコハク酸等）の使用量を低減する方法；電解液を循環させつつ化成処理を行う方法などが挙げられる。

[0019] 第1実施形態の電解液における含有量Xは、負極材の界面活性剤とは異なる全ての界面活性剤の総量を対象とする。すなわち、第1実施形態の電解液では、負極材に含まれる界面活性剤以外の界面活性剤として、含有量が0.1質量%を超える界面活性剤が存在しない。含有量Xは、電解液中に含まれる界面活性剤の種類を特定した後に、各界面活性剤の含有量を特定すること

で確認できる。第2実施形態の電解液では、ジアルキルスルホコハク酸の含有量Xが0.1質量%以下であり、ジアルキルスルホコハク酸以外の界面活性剤の含有量は任意である。

[0020] 含有量Xは、電解液の全質量を基準として下記の範囲が好ましい。含有量Xは、優れた放電性能を得やすい観点から、0.1質量%未満が好ましく、0.09質量%以下がより好ましく、0.08質量%以下が更に好ましく、0.07質量%以下が特に好ましく、0.06質量%以下が極めて好ましく、0.05質量%以下が非常に好ましく、0.02質量%以下がより一層好ましい。含有量Xは、0質量%であってよく、0質量%を超えてもよい。含有量Xは、0質量%を超え0.1質量%以下であってよく、0質量%であってもよい。含有量Xは、高速液体クロマトグラフ（HPLC）により測定できる。

[0021] 負極材は、充放電サイクル中において電極材の反応面積を高く維持しやすいことから優れた放電性能が得られやすい観点から、界面活性剤を含有する。負極材の界面活性剤は、優れた放電性能が得られやすい観点から、アニオン性界面活性剤を含むことが好ましい。負極材の界面活性剤としては、スルホン基及びスルホン酸塩基からなる群より選択さ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）を用いることができる。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、リグニンスルホン酸、リグニンスルホン酸塩、フェノール類とアミノアリールスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合物等が挙げられる。リグニンスルホン酸塩としては、リグニンスルホン酸のアルカリ金属塩等が挙げられる。フェノール類としては、ビスフェノール等のビスフェノール系化合物などが挙げられる。アミノアリールスルホン酸としては、アミノベンゼンスルホン酸、アミノナフタレンスルホン酸等が挙げられる。

[0022] 負極材の界面活性剤は、優れた放電性能が得られやすい観点から、リグニンスルホン酸塩を含むことが好ましい。リグニンスルホン酸塩は、優れた放電性能が得られやすい観点から、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からなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。リグニンスルホン酸塩は、キノイド型構造のリグニンスルホン酸塩、及び、スチルベン型構造のリグニンスルホン酸塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでよい。

[0023] 負極材の界面活性剤の分子量（例えば重量平均分子量）は、下記の範囲が好ましい。負極材の界面活性剤の分子量は、充放電サイクル中において電極材の反応面積を高く維持しやすい観点から、3000以上が好ましく、5000以上がより好ましく、7000以上が更に好ましい。負極材の界面活性剤の分子量は、水に溶解しやすく、活物質の凝集抑制効果を発揮しやすい観点から、100000以下が好ましく、50000以下がより好ましく、30000以下が更に好ましい。これらの観点から、負極材の界面活性剤の分子量は、3000～100000が好ましい。

[0024] 負極材（化成後の負極材）における界面活性剤の含有量は、負極活物質100質量部に対して下記の範囲が好ましい。界面活性剤の含有量は、優れた放電性能を得やすい観点から、0.4質量部以下が好ましく、0.3質量部以下がより好ましく、0.25質量部以下が更に好ましい。界面活性剤の含有量は、優れた放電性能を得やすい観点から、0.1質量部以上が好ましく、0.15質量部以上がより好ましく、0.175質量部以上が更に好ましく、0.2質量部以上が特に好ましい。これらの観点から、界面活性剤の含有量は、0.1～0.4質量部が好ましい。界面活性剤の含有量は、高速液体クロマトグラフ（HPLC）により測定できる。例えば、キノイド型構造のリグニンスルホン酸塩は350nmに固有ピークを有し、スチルベン型構造のリグニンスルホン酸塩は370nmに固有ピークを有する。検量線、及び、固有ピークの強度に基づき界面活性剤の含有量を定量することができる。

[0025] チューブは、負極材の界面活性剤とは異なる界面活性剤を含有してよく、例えば、ジアルキルスルホコハク酸を含有してよい。チューブが界面活性剤を含有することは、例えば高速液体クロマトグラフ（HPLC）により確認

できる。チューブの界面活性剤としては、リグニンスルホン酸塩とは異なる界面活性剤を用いることができる。チューブ及び電解液は、互いに同一の界面活性剤を含有してよく、互いに異なる界面活性剤を含有してよい。

[0026] チューブの界面活性剤は、チューブの作製時に基材に樹脂材料が保持されやすい観点から、アニオン性界面活性剤、及び、ノニオン性界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましく、アニオン性界面活性剤を含むことがより好ましい。アニオン性界面活性剤としては、アルキルスルホコハク酸塩、脂肪酸石鹼、ロジン石鹼、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ジアルキルアリールスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリール硫酸塩等が挙げられる。ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンコポリマー等が挙げられる。チューブの界面活性剤は、チューブの作製時に基材に樹脂材料が保持されやすい観点から、アルキルスルホコハク酸塩を含むことが好ましく、モノアルキルスルホコハク酸塩及びジアルキルスルホコハク酸塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことがより好ましく、ジアルキルスルホコハク酸塩を含むことが更に好ましい。ジアルキルスルホコハク酸塩としては、ジヘプチルスルホコハク酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジノニルスルホコハク酸ナトリウム等が挙げられ、チューブの作製時に基材に樹脂材料が保持されやすい観点から、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムが好ましい。

[0027] チューブの界面活性剤の分子量（例えば重量平均分子量）は、下記の範囲が好ましい。界面活性剤の分子量は、チューブの作製時に基材に樹脂材料が保持されやすい観点から、100以上が好ましく、200以上がより好ましく、300以上が更に好ましく、400以上が特に好ましい。界面活性剤の分子量は、チューブの作製時に基材に樹脂材料が保持されやすい観点から、2000以下が好ましく、1000以下がより好ましく、800以下が更に好ましく、500以下が特に好ましい。これらの観点から、界面活性剤の分

子量は、100～2000が好ましい。

[0028] 化成後（後述する化成処理工程の後）においてチューブは、界面活性剤を含有してよく、界面活性剤を含有していなくてもよい。チューブ（化成後の鉛蓄電池のチューブ）における界面活性剤の含有量は、チューブの全質量を基準として下記の範囲が好ましい。界面活性剤の含有量は、優れた放電性能を得やすい観点から、2.00質量%以下が好ましく、1.50質量%以下がより好ましく、1.00質量%以下が更に好ましく、0.5質量%以下が特に好ましく、0.3質量%以下が極めて好ましく、0.1質量%以下が非常に好ましく、0.08質量%以下がより一層好ましく、0.06質量%以下が更に好ましい。界面活性剤の含有量は、優れた放電性能を得やすい観点、及び、化成時の電解液の浸透性に優れる観点から、0質量%以上が好ましく、0質量%を超えることがより好ましく、0.01質量%以上が更に好ましく、0.02質量%以上が特に好ましく、0.03質量%以上が極めて好ましく、0.04質量%以上が非常に好ましく、0.05質量%以上がより一層好ましい。これらの観点から、界面活性剤の含有量は、0～2.0質量%が好ましい。チューブにおける界面活性剤の含有量は、高速液体クロマトグラフ（HPLC）により測定できる。

[0029] 本実施形態に係る鉛蓄電池は、例えば、電極（正極及び負極）を収容する電槽を備える。電槽内は、電解液で満たされている。電極は、電極群を構成していてよい。例えば、電極群では、正極及び負極がセパレータを介して交互に配置されている。

[0030] 化成後の電極（正極又は負極）は、活物質を含有する電極材（正極材又は負極材）を有している。また、電極（正極又は負極）は、集電体を有してよい。電極材は、集電体、活物質保持用のチューブ等により保持することができる。本実施形態において正極材は、例えば、活物質保持用のチューブに保持されている。負極材は、集電体、活物質保持用のチューブ等のいずれにより保持されてもよい。

[0031] 活物質保持用のチューブは、例えば、芯金（集電体）及び電極材を収容可

能な筒状体である。芯金は、チューブ内に挿入される棒状部材であり、例えば、チューブの中心部においてチューブの軸方向に伸びている。活物質を含む電極材（例えば正極材）は、チューブ及び芯金の間に充填されている。

[0032] 活物質保持用のチューブは、複数（例えば、2～19本）のチューブを備える活物質保持部材（活物質保持用チューブ群）を構成してもよい。活物質保持部材において複数のチューブは互いに並設されている。複数のチューブが互いに並設した構造は、互いに別体であるチューブを並設することにより得られてもよく、互いに対向する基材間に複数の貫通孔を形成することにより得られてもよい。隣接するチューブ間には、縫目（縫合部）等の接続部が配置されていてもよい。

[0033] チューブの軸方向に垂直な断面形状は、円形、楕円形、角丸四角形等であってよい。チューブの長さは、例えば160～650mmである。チューブの外径は、例えば5～12mmである。チューブの内径は、例えば5～10mmである。チューブの厚さは、例えば0.1～2mmである。

[0034] チューブは、多孔質体で形成されており、細孔を有している。チューブは、例えば、織布、不織布等の基材で形成されていてよい。基材の材料としては、耐酸性を有する材料を用いることができる。基材の材料としては、ガラス（例えばガラス繊維）、炭化ケイ素、アルミナ等の無機材料；ポリオレフィン（例えば、ポリプロピレン、又は、ポリエチレン）、ポリエステル（例えばポリエチレンテレフタレート（PET））、ポリスチレン（PS）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリカーボネート（PC）等の樹脂などが挙げられる。基材は、ガラスを含有してよく、ポリオレフィンを含有してよい。基材がガラスを含有するガラス製のチューブである場合、ガラスの含有量は、チューブの全質量を基準として、50質量%以上、60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、又は、90質量%以上であってよい。

[0035] チューブでは、基材上に樹脂材料が保持されていてよい。樹脂材料としては、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、スチレ

ン樹脂等が挙げられる。樹脂材料は、基材の内表面上若しくは外表面上、又は、基材における細孔内の表面上に保持されていてよく、基材上に付着していてよい。樹脂材料は、基材上の一部に保持されていてよく、基材上の全部に保持されていてよい。

[0036] 芯金は、例えば、加圧鑄造法により鑄造して得ることができる。芯金の構成材料としては、導電性材料であればよく、例えば、鉛－カルシウム－錫系合金、鉛－アンチモン－ヒ素系合金等の鉛合金が挙げられる。鉛合金は、セレン、銀、ビスマス等を含んでいてよい。芯金の軸方向（長手方向）に垂直な断面形状は、円形、楕円形等であってよい。芯金の長さは、例えば170～650mmである。芯金の直径は、例えば2.0～4.0mmである。

[0037] 正極材は、化成後において正極活物質を含有している。化成後の正極材は、例えば、正極活物質の原料を含む未化成の正極材を化成することで得ることができる。化成後の正極材を得る方法としては、正極活物質の原料を活物質保持用のチューブに直接投入した後に化成する方法、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材を得た後に未化成の正極材を化成する方法等が挙げられる。正極活物質の原料としては、鉛粉、鉛丹等が挙げられる。化成後の正極材における正極活物質としては、二酸化鉛等が挙げられる。

[0038] 正極材は、必要に応じて添加剤を更に含有することができる。正極材の添加剤としては、補強用短繊維等が挙げられる。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（PET繊維）等が挙げられる。

[0039] 負極材は、化成後において負極活物質及び上述の界面活性剤を含有している。化成後の負極材は、例えば、負極活物質の原料を含む未化成の負極材を化成することで得ることができる。化成後の負極材は、例えば、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材を得た後に未化成の負極材を化成することで得ることができる。負極活物質の原料としては、鉛粉等が挙げられる。化成後の負極材における負極活物質

としては、多孔質の海绵状鉛（S p o n g y L e a d）等が挙げられる。

[0040] 負極材は、必要に応じて添加剤（上述の界面活性剤を除く）を更に含有することができる。負極材の添加剤としては、硫酸バリウム、補強用短繊維、炭素材料（炭素質導電材）等が挙げられる。補強用短繊維としては、正極材と同様の補強用短繊維を用いることができる。

[0041] 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（登録商標）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。

[0042] セパレータの材料としては、正極と負極との電気的な接続を阻止し、電解液を透過させる材料であれば特に限定されない。セパレータの材料としては、微多孔性ポリエチレン；ガラス繊維及び合成樹脂の混合物等が挙げられる。

[0043] 電解液としては、硫酸（例えば希硫酸）を用いることができる。電解液は、アルミニウムイオン、ナトリウムイオン等を含んでいてよい。本実施形態によれば、正極及び負極を備える鉛蓄電池に用いられる電解液であって、正極が活物質保持用のチューブを有し、負極が、界面活性剤を含有する負極材を有し、電解液における負極材の界面活性剤とは異なる界面活性剤の合計の含有量Xが0.1質量%以下である、電解液を提供することができる。本実施形態によれば、正極及び負極を備える鉛蓄電池に用いられる電解液であって、正極が活物質保持用のチューブを有し、負極が、ジアルキルスルホコハク酸とは異なる界面活性剤を含有する負極材を有し、電解液におけるジアルキルスルホコハク酸の含有量Xが0.1質量%以下である、電解液を提供することができる。本実施形態によれば、電気車用又は電源装置用の鉛蓄電池への電解液の応用を提供することができる。

[0044] 図1及び図2を用いて、本実施形態に係る鉛蓄電池の一例を説明する。図1及び図2は、鉛蓄電池の一例を示す模式断面図である。図1では、図面の手前側から奥側にかけて、セパレータを介して正極及び負極が交互に配置さ

れている。図 1 (b) は、図 1 (a) の領域 P を示す拡大図である。図 1 (a) では、チューブ内の詳細の図示を省略している。図 1 及び図 2 に示される鉛蓄電池は、鉛直方向に伸びる電槽を備えており、図 2 は、鉛直方向の上方（電槽の高さ方向の上方）から鉛蓄電池を見た際の正極、負極及びセパレータの積層構造を示している。

[0045] 図 1 及び図 2 に示される鉛蓄電池 100 は、電極群 110 と、電極群 110 を収容する電槽 120 と、電極群 110 に接続された連結部材 130a, 130b と、連結部材 130a, 130b に接続された極柱 140a, 140b と、電槽 120 の注液口を閉塞する液口栓 150 と、電槽 120 に接続された支持部材 160 と、を備えている。

[0046] 電極群 110 は、複数の正極 10 と、複数の負極 20 と、複数のセパレータ 30 とを備えている。正極 10 及び負極 20 は、セパレータ 30 を介して交互に配置されている。セパレータ 30 間における正極 10 の周囲の空間には、電解液 40 が充填されている。電解液 40 における含有量 X は 0.1 質量% 以下である。

[0047] 正極 10 は、例えば、板状の電極（正極板）であり、活物質保持用の複数のチューブ 10a と、芯金（集電体） 10b と、正極材 10c と、下部連座 10d と、上部連座 10e と、耳部 10f と、を有している。

[0048] 複数のチューブ 10a は、互いに並設されており、活物質保持用チューブ群を構成している。各チューブ 10a は、電槽 120 の高さ方向（鉛直方向）に伸びている。芯金 10b は、チューブ 10a の中心部においてチューブ 10a の軸方向に伸びている。正極材 10c は、チューブ 10a 及び芯金 10b の間に充填されている。

[0049] 下部連座 10d は、チューブ 10a の一端（図中、下側の端部）に接続されており、上部連座 10e は、チューブ 10a の他端（図中、上側の端部）に接続されている。下部連座 10d 及び上部連座 10e は、チューブ 10a と、チューブ 10a 内に配置された芯金 10b 及び正極材 10c とに接しており、チューブ 10a と芯金 10b と正極材 10c とを保持している。下部

連座 10d は、チューブ 10a における電槽 120 の底部側の端部（チューブ 10a の一端側の末端）に取り付けられている。下部連座 10d は、チューブ 10a の端部に嵌合しており、チューブ 10a の軸方向に直交する方向に伸びる基部と、当該基部に接続されると共にチューブ 10a の端部に嵌合する複数の嵌合部とを有している。嵌合部には、芯金 10b の端部が差し込まれる凹部が形成されている。上部連座 10e は、チューブ 10a における電槽 120 の上部側の端部（チューブ 10a の他端側の末端）に取り付けられている。

[0050] 耳部 10f の一端（図中、下側の端部）は上部連座 10e に接続され、耳部 10f の他端（図中、上側の端部）は連結部材 130a に接続されている。チューブ 10a 内に收容された芯金 10b は、上部連座 10e、耳部 10f 及び連結部材 130a を介して極柱 140a に電氣的に接続されている。

[0051] 支持部材 160 はチューブ 10a の軸方向（長手方向。例えば電槽 120 の高さ方向）に伸びる複数の突起部 160a を有しており、下部連座 10d は複数の突起部 160a に当接して固定されている（図 1（a）参照）。すなわち、支持部材 160 は、下部連座 10d における電槽 120 の底面側の部分を各突起部 160a によって支持している。

[0052] 負極 20 は、例えば板状であり、例えばペースト式負極板である。負極 20 は、負極集電体と、当該負極集電体に保持された負極材と、を有する。負極集電体としては、板状の集電体を用いることができる。負極集電体、及び、正極 10 の芯金 10b の組成は、互いに同一であってよく、互いに異なっていてよい。負極 20 は、連結部材 130b を介して極柱 140b に電氣的に接続されている。

[0053] <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、正極、負極及び電解液を備える鉛蓄電池の製造方法であり、正極及び負極の化成処理を行う化成処理工程を備える。第 1 実施形態では、化成処理工程の後において、電解液における負極材の界面活性剤とは異なる界面活性剤の合計の含有量 X が 0.1 質量%以

下である状態で正極及び負極が電解液に接触している。第2実施形態では、化成処理工程の後において、電解液におけるジアルキルスルホコハク酸の含有量Xが0.1質量%以下である状態で正極及び負極が電解液に接触している。本実施形態に係る鉛蓄電池の製造方法によれば、本実施形態に係る鉛蓄電池を得ることができる。本実施形態では、化成処理工程の後において、正極のチューブ及び負極の負極材が電解液に接触している。

[0054] 化成処理工程では、例えば、正極及び負極が電解液に接触した状態で直流電流を通電することにより化成処理を行う。化成後の電解液の比重を適切な比重に調整することにより鉛蓄電池を得ることができる。電解液の比重（化成前）は、例えば1.100～1.260である。電解液の比重（化成後）は、例えば1.265～1.310である。化成処理は、電解液を循環させつつ行ってよく、電解液を循環させることなく行ってもよい。

[0055] 本実施形態に係る鉛蓄電池の製造方法は、チューブを作製するチューブ作製工程を備えてよい。ガラス製のチューブを作製する場合、チューブ作製工程では、例えば、ガラスを含む管状の基材に樹脂成分（フェノール樹脂等）を含浸させた後に乾燥することにより、貫通孔を有するチューブを得ることができる。樹脂製のチューブを作製する場合、チューブ作製工程では、例えば、シート状の少なくとも2枚の基材を互いに対向配置させた後に基材間を筒状に形成することにより、貫通孔を有するチューブを得ることができる。基材間を筒状に形成する方法としては、基材間に棒状体を挿入して成形する方法；樹脂成分を含有する液を基材に含浸させた後の乾燥時に基材間を膨張させる方法等が挙げられる。

[0056] チューブ作製工程では、界面活性剤を用いてチューブを作製してよく、界面活性剤を用いることなくチューブを作製してもよい。界面活性剤を用いてチューブを作製する場合、例えば、樹脂材料（フェノール樹脂等）、界面活性剤及び溶媒を含む液に基材を浸漬させることにより、基材上に樹脂材料を保持させつつチューブを作製することができる。

[0057] チューブ作製工程において界面活性剤を用いる場合、界面活性剤の使用量

は、溶媒 100 質量部に対して下記の範囲が好ましい。界面活性剤の使用量は、優れた放電性能を得やすい観点から、8 質量部以下が好ましく、6 質量部以下がより好ましく、5 質量部以下が更に好ましく、3 質量部以下が特に好ましく、2 質量部以下が極めて好ましく、1.8 質量部以下が非常に好ましく、1.5 質量部以下がより一層好ましい。界面活性剤の使用量は、1.5 質量部未満、1.2 質量部以下、又は、1.0 質量部以下であってもよい。界面活性剤の使用量は、界面活性剤がチューブに十分に含浸しやすいことにより圧縮強度に優れたチューブが得られやすい観点、樹脂材料が付きやすい観点、及び、化成時に電解液が浸透しやすい観点から、0 質量部以上が好ましく、0 質量部を超えることがより好ましく、0.1 質量部以上が更に好ましく、0.2 質量部以上が特に好ましく、0.3 質量部以上が極めて好ましく、0.5 質量部以上が非常に好ましく、0.8 質量部以上がより一層好ましく、1 質量部以上が更に好ましい。界面活性剤の使用量は、1 質量部を超える、1.2 質量部以上、1.5 質量部以上、2 質量部以上、3 質量部以上、又は、5 質量部以上であってもよい。これらの観点から、界面活性剤の含有量は、0～8 質量部が好ましい。チューブにおける界面活性剤の含有量は、高速液体クロマトグラフ（HPLC）により測定できる。

[0058] 本実施形態に係る鉛蓄電池の製造方法は、チューブ作製工程の後、且つ、化成処理工程の前に、チューブを洗浄するチューブ洗浄工程を備えてよい。チューブ洗浄工程は、例えば、界面活性剤を含むチューブを洗浄して界面活性剤の少なくとも一部をチューブから除去する工程である。チューブ洗浄工程では、チューブを流水で水洗してよく、チューブを水、硫酸等に浸漬してもよい。チューブ洗浄工程は、電極作製工程における活物質（鉛粉）のチューブへの充填工程の前及び後のいずれに行われてもよい。

[0059] 本実施形態に係る鉛蓄電池の製造方法は、電極（正極及び負極）を作製する電極作製工程を備えてよい。電極作製工程は、正極作製工程及び負極作製工程を有している。

[0060] 正極作製工程では、チューブ内に挿入された芯金と、チューブ及び芯金の

間に充填された正極材と、を有する正極を得る。正極作製工程では、例えば、チューブで芯金を包んだ後、芯金及びチューブの間に正極活物質の原料を充填し、さらに、チューブの下部末端を下部連座で塞ぐことにより、未化成の正極材を有する正極を得ることができる。正極作製工程では、チューブの上部末端を上部連座で塞いでもよい。

[0061] 負極作製工程では、例えば、負極活物質の原料を含む負極材ペーストを負極集電体（例えば集電体格子（鑄造格子体、エキスパンド格子体等））に充填した後に熟成及び乾燥を行うことにより、未化成の負極材を有する負極を得ることができる。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、負極活物質の原料に加えて、上述の添加剤を更に含んでもよい。負極材ペーストは、溶媒及び硫酸を更に含んでもよい。溶媒としては、例えば、水及び有機溶媒が挙げられる。

[0063] 負極材ペーストにおいて硫酸バリウム、炭素材料、補強用短繊維等の添加剤を用いる場合、添加剤の配合量は、負極活物質の原料100質量部に対して下記の範囲であることが好ましい。硫酸バリウムの配合量は、例えば0.01～2質量部である。炭素材料の配合量は、例えば0.1～3質量部である。補強用短繊維の配合量は、例えば0.01～0.3質量部である。

[0064] 本実施形態に係る鉛蓄電池の製造方法は、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を備えてよい。組み立て工程では、例えば、セパレータを介して未化成の正極及び未化成の負極を積層すると共に、同極性の電極の集電部をストラップで溶接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。化成処理工程は、組み立て工程の後に実施されてよく、組み立て工程前の電極作製工程において実施されてもよい（タンク化成）。

[0065] 本実施形態に係る鉛蓄電池の製造方法は、化成処理工程の後に、化成処理工程で用いた第1の電解液を除去すると共に、第2の電解液を正極及び負極

に接触させる電解液入れ替え工程を備えてよい。電解液入れ替え工程では、第1の電解液を除去した後に第2の電解液を供給することにより第2の電解液を正極及び負極に接触させることができる。第2の電解液における含有量Xは、上述のとおり0.1質量%以下であり、上述の各範囲を有することができる。

[0066] <電気車、電源装置及びその製造方法>

本実施形態に係る電気車又は電源装置は、本実施形態に係る鉛蓄電池を備える。本実施形態に係る電気車又は電源装置の製造方法は、本実施形態に係る鉛蓄電池の製造方法により鉛蓄電池を得る工程を備える。本実施形態に係る電気車又は電源装置の製造方法は、例えば、本実施形態に係る鉛蓄電池の製造方法により鉛蓄電池を得る工程と、前記鉛蓄電池を含む構成部材を組み立てて電気車又は電源装置を得る工程とを備えている。電気車としては、フォークリフト、ゴルフカート等が挙げられる。電源装置としては、UPS、防災（非常）無線用電源、電話用電源等が挙げられる。本実施形態によれば、電気車用の鉛蓄電池が提供され、例えば、フォークリフト用の鉛蓄電池が提供される。本実施形態によれば、電源装置用の鉛蓄電池が提供される。

実施例

[0067] 以下、実施例及び比較例を用いて本発明の内容を更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0068] <電池の作製>

（実施例1）

アルカリガラス繊維を束ねたガラス糸を織り密度25目/25mmで編組した。編組後の管状の生スリーブでは、縦糸が24本であり、綾糸が48本であり、内径が9mmであった。次に、水（溶媒）100質量部と、フェノール樹脂（DIC株式会社製、商品名：フェノライトIG-1002）17質量部と、界面活性剤A（第一工業製薬株式会社製、商品名：ネオコールSW-C、ジ（2-エチルヘキシル）スルホコハク酸ナトリウム（別名：ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム））1質量部と、を混合して混合溶液を得

た。続いて、混合溶液に生スリーブを含浸させた（混合溶液：生スリーブ＝1：0.032（質量比））。その後、生スリーブを内部温度250℃の通過型加熱炉に120秒間かけて通過させ、水分を蒸発させると共に樹脂成分を硬化させることによりガラス製のチューブを得た。

[0069] 次に、15本のチューブを並べた後、上部連座をチューブに取り付けた。そして、鉛－アンチモン（4.0質量％）－ヒ素（0.2質量％）－スズ（0.015質量％）系合金製の芯金（直径2.7mmφ×長さ342mmの円柱状）をチューブ内に挿入すると共に、一酸化鉛を主成分とする鉛粉をチューブ内に充填した。そして、チューブの下端に下部連座を打ち込むことで封止することにより、15本のチューブを有する未化成の正極板を得た。

[0070] 鉛－アンチモン合金（アンチモン含有量：3質量％）を溶融し、鑄造方式によって格子体（寸法：縦283.0mm、横141.0mm、厚さ4.0mm）を作製した。次に、一酸化鉛を主成分とする鉛粉100質量部に対して、硫酸バリウム0.3質量部、PET繊維0.03質量部、界面活性剤B（スチルベン型構造のリグニンスルホン酸ナトリウム、Ingevity社製、商品名：インジュリンC）0.2質量部、水8質量部、及び、希硫酸（比重：1.260）10質量部を加えた後に混練して負極材ペーストを調製した。そして、負極材ペーストを前記格子体に充填した後、下記条件で熟成及び乾燥を行うことにより未化成の負極板を作製した。

（熟成条件）温度：40℃、湿度：98RH%、時間：40時間

（乾燥条件）温度：60℃、時間：24時間

[0071] 前記未化成の正極板7枚及び前記未化成の負極板8枚を、ポリエチレン製のセパレータを介して交互に積層して極板群を作製した後、正極端子及び負極端子を極板群に溶接した。次に、極板群を電槽へ挿入した後、電槽を密閉した。そして、希硫酸（比重：1.240）を液口部から注入した後、電槽化成（電解液は循環させず）を行うことにより鉛蓄電池を作製した。電槽化成条件は、水槽中、水温40℃、荷電量（基準：正極活物質の理論化成電気量）250%、36時間とした。

[0072] (実施例 2)

界面活性剤 A の使用量を溶媒 100 質量部に対して 1.5 質量部へ変更すると共に、電槽化成を行った後に電池内の電解液をすべて排出し、新たに希硫酸（比重：1.280）を液口部から注液したことを除き実施例 1 と同様にして鉛蓄電池を作製した。

[0073] (実施例 3)

界面活性剤 A の使用量を溶媒 100 質量部に対して 1.5 質量部へ変更したことを除き実施例 1 と同様にして鉛蓄電池を作製した。

[0074] (実施例 4)

界面活性剤 A の使用量を溶媒 100 質量部に対して 5.9 質量部へ変更したことを除き実施例 2 と同様にして鉛蓄電池を作製した。

[0075] (比較例 1)

界面活性剤 A の使用量を溶媒 100 質量部に対して 5.9 質量部へ変更したことを除き実施例 1 と同様にして鉛蓄電池を作製した。

[0076] <界面活性剤の定量>

鉛蓄電池を解体して電解液及び活物質保持用のチューブを取り出し、高速液体クロマトグラフ（HPLC）により、チューブ及び電解液中の界面活性剤 A の含有量を測定した。測定結果を表 1 に示す。

[0077] <放電性能の評価>

定格容量確認試験を 0.2 C A にて行った。すなわち、雰囲気温度 30℃ 中で、放電容量に対して 120% を 0.1 C A の電流値で定電流充電して満充電状態に調整した。次に、満充電後の鉛蓄電池を水槽（温度：30℃）中に 24 時間放置した後、0.2 C A で終止電圧 1.7 V まで放電し、このときの放電容量（5 時間率容量、0.2 C A 放電容量、定格容量。単位：A h）を測定した。比較例 1 の放電容量の値を 100 として、放電容量を相対比較した。結果を表 1 に示す。

[0078] <圧縮強度の評価>

下記の手順で測定される圧縮率に基づきチューブの圧縮強度を評価した。

株式会社安田精機製のY S S式ショッパ型厚さ測定器を用いて、上述の手順で作製されたガラス製のチューブの中央部の外径（ t_0 ）を0.01 mm単位で測定した。次に、面積4 cm²の加圧板（円板）を試料に当てた。そして、チューブの長手方向に対して垂直な方向から9.8 Nの荷重をチューブに1分間加え、この時の中央部の外径（ t_1 ）を測定した。下記式より圧縮率 [%] を測定した。結果を表1に示す。

$$\text{圧縮率} = (t_0 - t_1) / t_0 \times 100$$

[0079] [表1]

	チューブ作製時の 界面活性剤Aの 使用量 [質量部] (vs溶媒100質量部)	電解液の 入れ替え	界面活性剤Aの残存量		放電性能	圧縮率 [%]
			チューブ	電解液		
			含有量 [質量%]	含有量 [質量%]		
実施例1	1	なし	0.04	0<X<0.1	107	8.0
実施例2	1.5	あり	0.06	0	109	3.9
実施例3	1.5	なし	0.06	0<X<0.1	106	3.9
実施例4	5.9	あり	1.00	0	104	3.2
比較例1	5.9	なし	1.00	0.1<	100	3.2

符号の説明

[0080] 10…正極、10a…チューブ、20…負極、40…電解液、100…鉛蓄電池。

請求の範囲

- [請求項1] 正極、負極及び電解液を備え、
前記正極が活物質保持用のチューブを有し、
前記負極が、界面活性剤を含有する負極材を有し、
前記電解液における前記負極材の前記界面活性剤とは異なる界面活性剤の合計の含有量Xが0.1質量%以下である、鉛蓄電池。
- [請求項2] 前記チューブが、前記負極材の前記界面活性剤とは異なる界面活性剤を含有する、請求項1に記載の鉛蓄電池。
- [請求項3] 正極、負極及び電解液を備え、
前記正極が活物質保持用のチューブを有し、
前記負極が、ジアルキルスルホコハク酸とは異なる界面活性剤を含有する負極材を有し、
前記電解液におけるジアルキルスルホコハク酸の含有量Xが0.1質量%以下である、鉛蓄電池。
- [請求項4] 前記チューブがジアルキルスルホコハク酸を含有する、請求項3に記載の鉛蓄電池。
- [請求項5] 前記含有量Xが0質量%を超え0.1質量%以下である、請求項1～4のいずれか一項に記載の鉛蓄電池。
- [請求項6] 前記含有量Xが0質量%である、請求項1～4のいずれか一項に記載の鉛蓄電池。
- [請求項7] 前記負極材の前記界面活性剤がリグニンスルホン酸塩を含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の鉛蓄電池。
- [請求項8] 前記チューブがガラスを含有する、請求項1～7のいずれか一項に記載の鉛蓄電池。
- [請求項9] 正極、負極及び電解液を備える鉛蓄電池の製造方法であって、
前記正極及び前記負極の化成処理を行う化成処理工程を備え、
前記正極が活物質保持用のチューブを有し、
前記負極が、界面活性剤を含有する負極材を有し、

前記化成処理工程の後において、前記電解液における前記負極材の前記界面活性剤とは異なる界面活性剤の合計の含有量 X が 0.1 質量％以下である状態で前記正極及び前記負極が前記電解液に接触している、鉛蓄電池の製造方法。

[請求項10] 前記化成処理工程の後において、前記チューブが、前記負極材の前記界面活性剤とは異なる界面活性剤を含有する、請求項9に記載の鉛蓄電池の製造方法。

[請求項11] 正極、負極及び電解液を備える鉛蓄電池の製造方法であって、
前記正極及び前記負極の化成処理を行う化成処理工程を備え、
前記正極が活物質保持用のチューブを有し、
前記負極が、ジアルキルスルホコハク酸とは異なる界面活性剤を含有する負極材を有し、

前記化成処理工程の後において、前記電解液におけるジアルキルスルホコハク酸の含有量 X が 0.1 質量％以下である状態で前記正極及び前記負極が前記電解液に接触している、鉛蓄電池の製造方法。

[請求項12] 前記化成処理工程の後において、前記チューブがジアルキルスルホコハク酸を含有する、請求項11に記載の鉛蓄電池の製造方法。

[請求項13] 前記含有量 X が 0 質量％を超え 0.1 質量％以下である、請求項9～12のいずれか一項に記載の鉛蓄電池の製造方法。

[請求項14] 前記含有量 X が 0 質量％である、請求項9～12のいずれか一項に記載の鉛蓄電池の製造方法。

[請求項15] 前記化成処理工程の前に、前記チューブを水洗する工程を更に備える、請求項9～14のいずれか一項に記載の鉛蓄電池の製造方法。

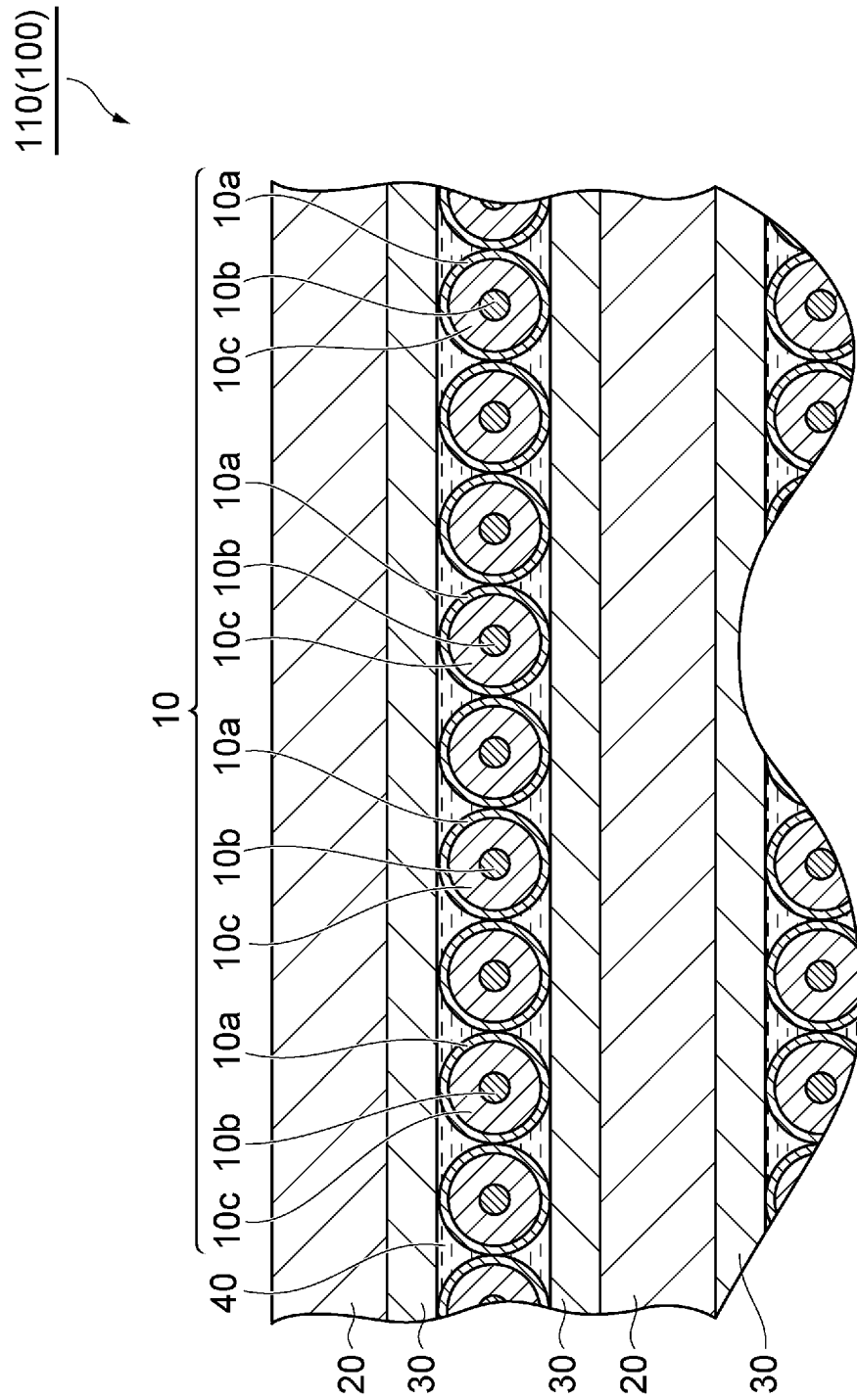
[請求項16] 前記化成処理工程の後に、前記化成処理工程で用いた第1の電解液を除去すると共に、第2の電解液を前記正極及び前記負極に接触させる工程を更に備える、請求項9～15のいずれか一項に記載の鉛蓄電池の製造方法。

[請求項17] 前記負極材の前記界面活性剤がリグニンスルホン酸塩を含む、請求

項 9 ～ 1 6 のいずれか一項に記載の鉛蓄電池の製造方法。

[請求項18] 前記チューブがガラスを含有する、請求項 9 ～ 1 7 のいずれか一項
に記載の鉛蓄電池の製造方法。

[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/006607

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M4/14(2006.01)i, H01M4/22(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i,
H01M10/06(2006.01)i, H01M10/08(2006.01)i, H01M10/12(2006.01)i
FI: H01M10/06L, H01M10/08, H01M10/12M, H01M4/14R, H01M4/22, H01M4/62B
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. H01M4/14, H01M4/22, H01M4/62, H01M10/06, H01M10/08, 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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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.
X	WO 2019/004301 A1 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 03.01.2019 (2019-01-03), claims, paragraphs [0071]-[0075]	1, 3, 6-9, 11, 14, 17-18
Y		1-14, 16-18
A		15
Y	JP 48-5177 B1 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 14.02.1973 (1973-02-14), page 1, left column, lines 23-30	1-14, 16-18
Y	JP 2005-243585 A (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) 08.09.2005 (2005-09-08), paragraph [0003]	1-14, 16-18
Y	JP 9-92268 A (SHIN KOBE ELECTRIC MACHINERY CO., LTD.) 04.04.1997 (1997-04-04), claims	2, 4, 10, 12, 16



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
17.04.2020

Date of mailing of the international search report
28.04.2020

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/JP2020/006607

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 45-29538 B1 (NIPPON GLASS FIBER INCORPORATED COMPANY) 26.09.1970 (1970-09-26), claims	2, 4, 10, 12, 16
Y	JP 53-39439 A (YUASA BATTERY CO., LTD.) 11.04.1978 (1978-04-11), claims	16
Y	JP 2000-30756 A (AIWA CO., LTD.) 28.01.2000 (2000-01-28), claims, paragraph [0001]	16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/006607

WO 2019/004301 A1 03.01.2019 WO 2019/003476 A1

JP 48-5177 B1 14.02.1973 (Family: none)

JP 2005-243585 A 08.09.2005 (Family: none)

JP 9-92268 A 04.04.1997 (Family: none)

JP 45-29538 B1 26.09.1970 (Family: none)

JP 53-39439 A 11.04.1978 (Family: none)

JP 2000-30756 A 28.01.2000 (Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/14(2006.01)i; H01M 4/22(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/06(2006.01)i; H01M 10/08(2006.01)i; H01M 10/12(2006.01)i FI: H01M10/06 L; H01M10/08; H01M10/12 M; H01M4/14 R; H01M4/22; H01M4/62 B		
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）） H01M4/14; H01M4/22; H01M4/62; H01M10/06; H01M10/08; 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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
X Y A	W0 2019/004301 A1（日立化成株式会社）03.01.2019（2019-01-03） 請求の範囲、段落0071-0075	1,3,6-9,11,14,17-18 1-14,16-18 15
Y	JP 48-5177 B1（松下電器産業株式会社）14.02.1973（1973-02-14） 1頁左欄23-30行	1-14,16-18
Y	JP 2005-243585 A（日本板硝子株式会社）08.09.2005（2005-09-08） 段落0003	1-14,16-18
Y	JP 9-92268 A（新神戸電機株式会社）04.04.1997（1997-04-04） 特許請求の範囲	2,4,10,12,16
Y	JP 45-29538 B1（日本硝子繊維株式会社）26.09.1970（1970-09-26） 特許請求の範囲	2,4,10,12,16
Y	JP 53-39439 A（湯浅電池株式会社）11.04.1978（1978-04-11） 特許請求の範囲	16
☒ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 17.04.2020		国際調査報告の発送日 28.04.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 前田 寛之 4X 2930 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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 2000-30756 A (アイワ株式会社) 28.01.2000 (2000 - 01 - 28) 特許請求の範囲、段落0001	16

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/006607

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2019/004301	A1	03.01.2019	WO	2019/003476	A1	
JP	48-5177	B1	14.02.1973	(ファミリーなし)			
JP	2005-243585	A	08.09.2005	(ファミリーなし)			
JP	9-92268	A	04.04.1997	(ファミリーなし)			
JP	45-29538	B1	26.09.1970	(ファミリーなし)			
JP	53-39439	A	11.04.1978	(ファミリーなし)			
JP	2000-30756	A	28.01.2000	(ファミリーなし)			