

(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
2020年7月30日(30.07.2020)



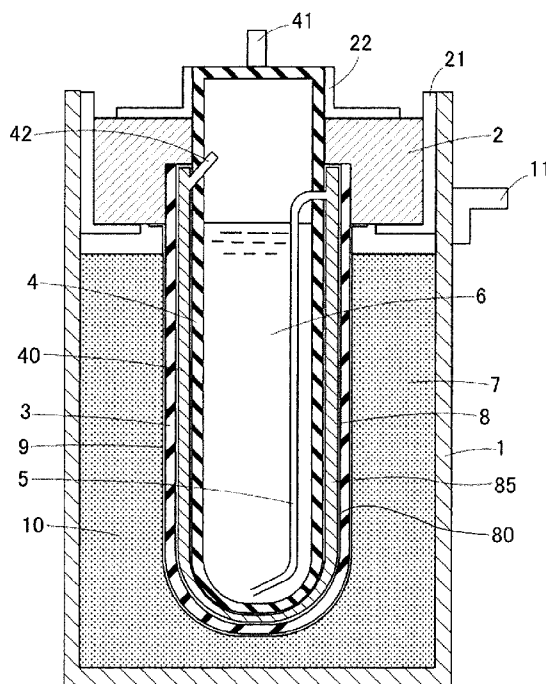
(10) 国際公開番号

WO 2020/153125 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/39 (2006.01) *H01M 4/38* (2006.01) **KENKYUSHO** [JP/JP]; 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅三丁目2番5号 Aichi (JP).
H01M 2/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/000311
- (22) 国際出願日: 2020年1月8日(08.01.2020)
- (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 2019-011599 2019年1月25日(25.01.2019) JP
- (71) 出願人: 株式会社人工資源研究所 (**KABUSHIKI KAISHA JINKOSHIGEN**)
- (72) 発明者: 大川 宏(**OHKAWA, Hiroshi**); 〒4700114 愛知県日進市南ヶ丘三丁目13番地8 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 大川 宏(**OHKAWA, Hiroshi**); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目2番5号 Aichi (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,

(54) Title: SODIUM-SULFUR BATTERY

(54) 発明の名称: ナトリウム-硫黄電池



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a safe sodium-sulfur battery, wherein the contact between molten sodium and molten sulfur is reduced, thereby reducing the amount of heat generated by a reaction and suppressing igniting even if a partition wall is broken. The sodium-sulfur battery has: a bag-shaped first sheet member 8 which is disposed in a negative electrode chamber 40, is formed of a carbon fiber sheet, and has a bottomed upper end opening; and an aggregate 85 composed of alumina particles and disposed in a space surrounded by the first sheet member



WO 2020/153125 A1

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))

8 and the outer circumferential surface of a sodium container 4. Molten sulfur flowing into the negative electrode chamber 40 from a breaking point of a partition wall 3 is blocked by the first sheet member 8 contacting the inner circumferential surface of the partition wall 3 in the negative electrode chamber 40, and reacts only with a slight amount of molten sodium present in the gap between the inner circumferential surface of the partition wall 3 and the first sheet member 8, with a large amount of the reaction being suppressed, so that igniting does not occur.

(57) 要約 : 隔壁が破壊されても、熔融ナトリウムと熔融硫黄との接触を少なくすることにより反応による発熱量を少なくして発火を抑制する安全なナトリウム-硫黄電池を提供する事を課題とする。このナトリウム-硫黄電池は、陰極室40内に配置された炭素繊維シートで形成された上端開口有底の袋状の第一シート部材8とこの第一シート部材8とナトリウム容器4の外周面で囲まれる空間に配置されたアルミナ粒子からなる集積体85を有する。隔壁3の破壊箇所より陰極室40に流入する熔融硫黄は陰極室40内の隔壁3の内周面に当接する第一シート部材8に阻止され、隔壁3の内周面と第一シート部材8の間隙に存在するわずかな量の熔融ナトリウムと反応するのみで、多量の反応が抑制されるため発火に至らない。

明 細 書

発明の名称： ナトリウム－硫黄電池

技術分野

[0001] 本発明は、ナトリウム－硫黄電池に関する。

背景技術

[0002] 大容量の二次電池として、ナトリウム－硫黄電池が知られている。ナトリウム－硫黄電池は、熔融硫黄を陽極活物質とし、熔融ナトリウムを陰極活物質とし、ナトリウムイオン Na^+ を透過する β アルミナ等の固体電解質で熔融硫黄と熔融ナトリウムとを隔離する隔壁を構成している。また、陽極活物質の熔融硫黄は陽極室に収納されており、陰極活物質の熔融ナトリウムは陰極室に収納されている。陽極室および陰極室は、それぞれナトリウム－硫黄電池の陽極端子および陰極端子に導通している。

[0003] 電池の放電時には、陰極室のナトリウム Na が電子とナトリウムイオン Na^+ に分かれ、電子は陰極端子から外部に流れ外部回路を介して陽極端子におくられる。ナトリウムイオン Na^+ は隔壁を透過し、陽極室に移動する。陽極室では、陽極端子から電子が供与され、供与された電子とナトリウムイオン Na^+ と熔融硫黄 S が化学反応し、多硫化ナトリウム Na_2S_x が生成される。充電時にはこれら放電時の反応と逆の反応が起こる。充電時には多硫化ナトリウム Na_2S_x からナトリウム Na および硫黄 S が生成し、その過程でナトリウムイオン Na^+ は隔壁を透過して陽極室から陰極室へ移動する。すなわち、ナトリウムイオン Na^+ は隔壁を透過して、放電時に陰極室から陽極室へ移動し、充電時に陽極室から陰極室へ移動する。ナトリウム－硫黄電池の活物質の熔融硫黄および熔融ナトリウムはいずれも熔融状態、つまり液体である必要があり、 β アルミナを個体電解質とするナトリウム－硫黄電池は290～350度の高温で作動する。

[0004] 何らかの原因でナトリウム－硫黄電池の隔壁が破壊されると、多量の熔融ナトリウムと熔融硫黄とが接触して反応し多量の反応熱が発生する。かかる

問題に対して、特許文献1には、多量の溶融ナトリウムの流出を防止しうるナトリウム-硫黄電池が記載されている。このナトリウム-硫黄電池は、陰極室とは別に、大部分のナトリウムを収納する破断しにくい金属製のナトリウム容器を設け、さらに、ナトリウム容器と陰極室とはナトリウム通路として機能する長くて細い連通管で結ばれている。

[0005] 充放電反応の過程で、ナトリウムイオン Na^+ の移動による陰極室中のナトリウム量の増加及び減少はナトリウム容器内のナトリウムの増加及び減少となる。すなわち、陰極室は常にナトリウムで満たされるよう、ナトリウム容器から陰極質にナトリウムが移動する。陰極室には少量のナトリウムが収納されている。つまり、大部分のナトリウムは破断しにくい柔軟な金属で形成されたナトリウム容器に収納され、少量のナトリウムが陰極室に収納されている。さらにナトリウム容器と陰極室とは長くて細い連通管で結ばれている。

[0006] このため、陰極室を区画する隔壁が破壊されても、陰極室から流出する溶融ナトリウムは少量で済む。そして、大部分の溶融ナトリウムは破断しにくい金属製のナトリウム容器に収納され、且つ、長くて細い連通管により外部への流出が制限され、外部に流出しにくい。このため大部分の溶融ナトリウムは溶融硫黄と接触せず溶融硫黄と反応しない。このため、隔壁が破壊されても多量の反応熱が発生しにくく、火災に至る可能性は低い。

[0007] しかしながら、大きな隔壁を採用する場合には必然的に陰極室も大きくなりその大きな陰極室には多くのナトリウムが収納されることになる。この大きな隔壁が破壊すると大きな陰極室に収納されている多量のナトリウムが陽極室に収納されている硫黄と反応し多量の熱が発生する。これにより、その熱で硫黄が気化して単電池が破裂して発火に至ることも考えられる。

[0008] 陰極室に収納されているナトリウムによる発熱を少なくする手段として特許文献2には陰極室内に安全管を組み込む手段が開示されている。

[0009] なお、破壊により機能を停止したナトリウム-硫黄電池は、温度低下により液体の溶融ナトリウム及び液体の多硫化ナトリウムは共に安定な固体にな

り、ナトリウムと硫黄の反応の可能性は確実に無くなる。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2017-73250

特許文献2：特開平5-283101

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] ナトリウム-硫黄電池は、隔壁が損傷を受けた場合でも火災に至らない、さらなる高い安全性が求められている。本発明は、隔壁が破壊されても、陰極室内の熔融ナトリウムの流動を抑制して熔融ナトリウムと熔融硫黄との接触を少なくすることにより反応による発熱量を少なくして発火を抑制することを第一の目的とする。さらには、隔壁が破壊されても破壊された隔壁の破片の移動を抑制し、破壊された隔壁で熔融ナトリウムと熔融硫黄の隔離を維持し、これにより熔融ナトリウムと熔融硫黄との接触を少なくすることにより発熱量を少なくして発火を抑制することを第二の目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] (第一発明のナトリウム-硫黄電池)

上記目的を達成するための本願の第一発明は通液性の第一シート部材を用い、熔融硫黄と熔融ナトリウムの隔離を図るものである。すなわち本第一発明のナトリウム-硫黄電池は、固体電解質で形成された隔壁と、該隔壁の一方の側に形成された陽極室と、該隔壁の他方の側に形成された陰極室と、該陽極室に収納された硫黄と、該陰極室に収納された一部のナトリウムと、該陰極室と連通し残りの大部分のナトリウムを収納するナトリウム容器と、を有するナトリウム-硫黄電池であって、前記陰極室は前記隔壁の表面を覆う通液性の第一シート部材と該第一シート部材の該隔壁側と反対側に位置して該第一シート部材を該隔壁の表面に押し付ける無機粒子の集積体とを有することを特徴とする。

[0013] 本第一発明のナトリウム-硫黄電池では陰極室を区画する隔壁表面に通液性の第一シート部材が無機粒子の集積体で押し付けられている。そして、陰極室内の熔融ナトリウムの大部分は無機粒子の集積体の無機粒子の間隙に保持され、ごく少量の熔融ナトリウムは通液性の第一シート部材と隔壁の間隙に保持されていることになる。この状態で隔壁が破壊されると破壊された部分から熔融硫黄が陰極室に浸入する。そこで熔融硫黄は隔壁の内周面と第一シート部材の間隙に保持されているわずかな熔融ナトリウムが反応して発熱する。しかし無機粒子の集積体の間隙に保持されている大部分の熔融ナトリウムは第一シート部材で隔てられているため熔融硫黄との反応は避けられる。これにより隔壁の破壊に伴う発熱を少なくでき発火を抑制できる。

[0014] 本第一発明のナトリウム電池は、硫黄容器と固体電解質で形成された隔壁とナトリウム容器と硫黄とナトリウムと第一シート部材と無機粒子の集積体とを有する。硫黄容器は熔融硫黄を収納する部品で通常ステンレススチールとかアルミニウム合金等の金属で形成されている。なお、陽極室は硫黄容器内に形成される。固体電解質はナトリウムイオンを通す物質で、 β アルミナを挙げることができる。なお、固体電解質としては β アルミナに限るものではない。隔壁は熔融硫黄と熔融ナトリウムを隔離する壁状の部品で、通常上端開口で下端が閉じた管状のもの及び厚さ方向の中ほどに空間を持つ中空の板状のものが知られている。硫黄とナトリウムはナトリウム電池の陽極活物質及び陰極活物質である。これらの部品は通常のナトリウム-硫黄電池の構成部品であり、本発明のナトリウム-硫黄電池の構成部品として使用できる。

[0015] 第一シート部材は通液性を有するシート状で、隔壁の陰極室を区画する壁面に当接、付勢されている。この第一シート部材は無機粒子の通過を阻止し、熔融ナトリウムの通過を許す。充放電時に隔壁を通過する熔融ナトリウムは隔壁表面の1平方cm当たり1時間に数百mg程度と極めて少ない。このため、第一シート部材の通液機能はわずかなもので良い。なお、隔壁が破壊された時に融けた多硫化ナトリウム或いは熔融硫黄がこの第一シート部材を

透過して陰極室内の熔融ナトリウムと反応する。このため、第一シート部材はこれら融けた多硫化ナトリウム及び熔融硫黄の透過が少ないものが好ましい。このため、第一シート部材は電池の充放電に必要な量の熔融ナトリウムを透過できる程度の最小の透過可能なものが好ましい。

[0016] この第一シート部材は無機繊維の織物、編み物あるいは不織物で形成できる。具体的な第一シート部材としては炭素繊維製の編み物、織物、不織布を挙げることができる。熔融ナトリウムの透過量は第一シート部材の編み目及び通孔の大きさ及び数を調節することにより管理できる。第一シート部材は縦横に延びるシートでも、このシートを袋状に加工したもので良い。

[0017] 無機粒子はアルミナ、シリカ等のセラミックあるいはステンレススチール等の金属粒子とすることができ、熔融ナトリウムと反応せず400℃以上の耐熱性を持つものである必要がある。粒子は数百 μm 程度以下の粒径を持つものとする事ができる。粒子の形状としては球状で表面の平滑なものが好ましい。これは無機粒子で構成する集積体の流動性を持たせるためのものである。

[0018] 無機粒子の集積体は陰極室の第一シート部材と当接する隔壁の反対側の空間に集積している。集積体を構成する各無機粒子は重力で下方に付勢され互いに当接して下方及び水平方向に動く。この各無機粒子の動きによりこの無機粒子で構成される集積体は流動性を有し第一シート部材はこの集積体の流動性により隔壁に押し付けられ、第一シート部材は隔壁の一方の壁面に密着する。

[0019] なお、無機粒子の集積体は互いに近接する粒子の間隙に熔融ナトリウムを保持するとともに充放電に伴う熔融ナトリウムの移送を可能にする。すなわち、放電時にナトリウム容器内のナトリウムは陰極室に移動し陰極室内で集積体を構成する無機粒子の間隙を通過して第一シート部材に至る。その後、ナトリウムは第一シート部材を通過して隔壁に至り隔壁を通過して陽極室に至る。陽極室では硫黄と反応し多硫化ナトリウムとなる。充電時には多硫化ナトリウムからナトリウムが分離し、隔壁を通過し、放電と逆方向にナトリ

ウムが移動しナトリウム容器に至る。

なお、本発明のナトリウム-硫黄電池ではナトリウム容器内のガス圧力は硫黄容器内のガス圧力より低く維持されている。

[0020] (第一発明の作用効果)

本第一発明のナトリウム-硫黄電池ではナトリウム容器内の圧力は硫黄容器内の圧力より低く維持されている。このナトリウム-硫黄電池の隔壁が壊れると、圧力の高い硫黄容器内の熔融硫黄が隔壁の破壊されたところから圧力の低い陰極室に流入する。そして隔壁とこの隔壁に当接している第一シート部材の間隙に保持されている熔融硫黄と反応し反応熱を放出しつつ熔融ナトリウムと反応して多硫化ナトリウムとなる。

[0021] 隔壁と第一シート部材との間隙に保持されている熔融ナトリウムが極めて少ないため、反応熱が少なく、反応熱は隔壁、第一シート部材及び無機粒子の集積体の温度上昇に使われ生成する多硫化ナトリウムは気化することなく液体状態にとどまると推測される。液体状態にとどまれば反応前の反応物質と反応後の多硫化ナトリウムの体積変化はほとんどない。このため、生成した多硫化ナトリウムは周囲に飛び散ることなく反応したところにそのまま留まる、すなわち隔壁と第一シート部材の間隙にとどまると思われる。従って、生成した多硫化ナトリウムが隔壁の破壊部分から陽極室内に噴出して反応していない熔融硫黄が隔壁と第一シート部材の間隙に入り込むことは無いと思われる。一方、生成した多硫化ナトリウムは第一シート部材に阻まれ第一シート部材の反対側にある無機粒子の集積体に噴出することも無いと思われる。

[0022] 陽極室側の圧力は陰極室側の圧力より高いため、圧力差のより生成した多硫化ナトリウムは少しずつ第一シート部材を通過して無機粒子の集積体に至り、無機粒子の間隙に保持されているナトリウムと反応しナトリウムの割合が高い多硫化ナトリウムとなる。第一シート部材の通液性は極めて少ないため、第一シート部材を通過する多硫化ナトリウムは少ない。また多硫化ナトリウムとナトリウムの反応は少量の発熱であるため熱の放散が早く生成した

高ナトリウムの多硫化ナトリウムが気化することは無いと考えられる。

[0023] 時間の経過とともに生成する多硫化ナトリウムは無機粒子の集積体内のナトリウムと反応しつつナトリウム容器に近づく方向に進む。最前線の多硫化ナトリウムは新しいナトリウムと反応して益々ナトリウム成分の多い多硫化ナトリウムとなる。また、最前線の多硫化ナトリウムの反応熱の生成はますます少なくなる。このため、時間の経過とともに発生する生成熱は少なくなる。時が経過すると、最前線の多硫化ナトリウムは融点の高い熔融ナトリウムとなり凝固して固化する。これにより硫化反応は終わり鎮静化する。

[0024] (第二発明のナトリウム-硫黄電池)

上記目的を達成するための本願の第二発明は通液性の第二シート部材を用いる。すなわち本第二発明のナトリウム-硫黄電池は、固体電解質で形成された隔壁と、該隔壁の一方の側に形成された陽極室と、該隔壁の他方の側に形成された陰極室と、該陽極室に収納された硫黄と、該陰極室に収納された一部のナトリウムと、該陰極室と連通し残りの大部分のナトリウムを収納するナトリウム容器と、を有するナトリウム-硫黄電池であって、前記陽極室は前記隔壁の外周面と当接して覆う通液性の第二シート部材を有することを特徴とする。

[0025] 本願第二発明のナトリウム-硫黄電池では陽極室を区画する隔壁表面は通液性の第二シート部材が当接して覆われている。このため、隔壁が破壊されても破壊された隔壁の破片は第二シート部材で保持され、破片の飛散が抑制され熔融硫黄と熔融ナトリウムとを隔離する隔壁の役割をある程度果たし、熔融硫黄と熔融ナトリウムとの多量の反応を回避でき、火災の発生を阻止できる。

[0026] 本第二発明のナトリウム-硫黄電池を構成する硫黄容器、固体電解質で形成された隔壁、ナトリウム容器、硫黄、ナトリウム及び第一シート部材、無機粒子の集積体は本願第一発明のものと同一ものである。

[0027] 本第二発明のナトリウム電池の特色付ける通液性の第二シート部材は破壊された隔壁の飛散を抑制するものである。固体電解質で形成されている隔壁

の破断片は比較的大きい数ミリメートル程度以上のものと思われる。この大きい破断片の飛散を抑制する第二シート部材は網目の荒いものでよいと思われる。なお、陽極室では放電により生成した多硫化ナトリウムの拡散の妨げになるものは好ましくない。第二シート部材は多硫化ナトリウムの拡散を抑制することが少なくなるように網目の大きいものが好ましい。第二シート部材としては金属、セラミック、炭素等の耐熱性及び耐食性の優れた材料の線材でできた網状のものとするのが好ましい。第二シート部材の形状としては隔壁の壁面に沿ったシート形状、容器状隔壁の場合にはその外周面を覆う袋（ソックス）状で、外周面側から内側に抑え力が作用するものが好ましい。

具体的には金網等の所定の形状を維持できるもの、或いは、伸縮性のある袋状で伸ばした状態で容器状隔壁を覆い、その縮む力で容器状隔壁を押さえるものとする事が出来る。なお、第二シート部材を溶融硫黄を含浸する炭素繊維フェルトの集電体で隔壁の外周面を覆う部分として構成することもできる。

[0028] 具体的な第二シート部材としては炭素繊維で筒状に編み、下端を閉じた上端開口で下端が閉じた筒状のものとする事ができる。この第二シート部材は、上端開口で下端が閉じた試験管状の隔壁の外周面を覆うように固定する。

板状の隔壁に対しては、この隔壁の外周面に当接するようにこの隔壁を内側に保持する網目状のステンレススチール製の籠を第二シート部材とすることが出来る。金属製の第二シート部材は剛性が高いために変形せずに破壊された隔壁の破片の移動を阻止し、隔壁の形状を破壊前の形状に維持する。特に隔壁の破断により破断した隔壁の下方部分が上方部分より落下するのを効果的に阻止できる。

[0029] 本第二発明のナトリウム-硫黄電池ではその陰極室内を無機粒子の集積体で満たし、その集積体で隔壁を陽極室側に付勢するものとするのがこのましい。これにより隔壁は第二シート部材と無機粒子の集積体で挟持されることになり、隔壁が破壊されてもその破片が飛び散ることなく破壊前の位置に保

持され、隔壁としての機能が維持され、大きな熔融硫黄と熔融ナトリウムの反応が阻止できる。

[0030] さらに、この隔壁の陰極室側の表面に当接する第一シート部材を設けることもできる。この場合には隔壁は第二シート部材と第一シート部材で挟持されることになる。第一シート部材は少量の通液性しかないため、陰極室内の大部分の熔融ナトリウムを熔融硫黄から隔離できる。これにより熔融硫黄と熔融ナトリウムの反応を抑制でき、反応に伴う発火を効果的に阻止できる。

[0031] 第二シート部材は第一シート部材と共に容器状隔壁をその外周面側及び内周面側から挟持し、容器状隔壁が破壊されたとしてもその破片の分散を抑え容器状に保持するものである。

[0032] 破壊された容器状隔壁の容器形状が維持されることは容器状隔壁の熔融硫黄と熔融ナトリウムの隔離作用がある程度維持されていることを意味する。このため熔融硫黄は破断面に沿った線状の隙間から陰極室に浸入することになる。隙間からの侵入のため多量の熔融硫黄の侵入が無く、それだけ陰極室に浸入する熔融硫黄の量を少なくでき熔融硫黄と熔融ナトリウムの反応を少なくでき、結果として発熱量を少なくできて発火を抑制できる。

図面の簡単な説明

[0033] [図1]実施形態1に係るナトリウム-硫黄電池1の縦断面図である。

[図2]実施形態2に係るナトリウム-硫黄電池2の縦断面図である。

発明を実施するための形態

[0034] (実施形態1のナトリウム-硫黄電池)

実施形態1のナトリウム-硫黄電池の縦断面図を図1に示す。本実施形態のナトリウム-硫黄電池の基本構成要素は、上端開口有底筒状の硫黄容器1と、硫黄容器1の上部の内周面に取り付けられたリング状の絶縁体リング2と、絶縁体リング2の内周面に保持される上端開口有底筒状の β アルミナで形成された隔壁3と、隔壁3の内周面側に保持され上下両端が閉じた筒状の金属製のナトリウム容器4と、ナトリウム容器4の底部とナトリウム容器4上部の外周壁に開口する連通路5と、陰極活物質である熔融ナトリウム6と

陽極活物質である溶融硫黄7とからなる。

[0035] 硫黄容器1は、金属製の有底筒状の形状で、その側面上部には陽極端子11が取り付けられている。

[0036] 隔壁3は、硫黄容器1内に保持されている。隔壁3は、ナトリウムイオン Na^+ を透過する固体電解質の β アルミナで形成された上端開口の有底筒状のものである。隔壁3の内周面とナトリウム容器4の外周面で囲まれた空間が陰極室40となり、隔壁3の外周面側と硫黄容器1の内周面で囲まれた空間が陽極室10となる。

[0037] ナトリウム容器4は、隔壁3内に保持されており、金属製で上下に閉じた筒状のものである。

[0038] 連通路5は、ナトリウム容器4内に設けられた金属製の細管で構成されている。連通路5の一端はナトリウム容器4の上部壁面を貫通して陰極室40に開口し、その一端からナトリウム容器4内を下方に延び、その他端はナトリウム容器4の底部に開口する。

[0039] ナトリウム容器4の上部空間に不活性ガスが封入されており、ガス圧により、溶融ナトリウム6の液面が押し下げられる力が働き、連通路5により溶融ナトリウム6は陰極室40へ押し出されるように付勢されている。

[0040] 絶縁体リング2は第一保持金具21によって硫黄容器1の上部にとりつけられている。また、絶縁体リング2の径方向内側の内周側面に隔壁3の上部が取り付けられ、絶縁体リング2の上面には第二保持金具22が取り付けられている。この第二保持金具22にはナトリウム容器4を保持している。ナトリウム容器4の上端面には棒状の陰極端子41が設けられている。

[0041] 溶融硫黄7は図示しない炭素繊維フェルトに含侵された状態で陽極室10内に保持されている。

[0042] これら基本構成要素は従来から知られた構成要素である。

[0043] 本実施形態のナトリウム-硫黄電池を特色づける構成要素の第一は、陰極室40内に配置された炭素繊維シートで形成された上端開口有底の袋状の第一シート部材8とこの第一シート部材8とナトリウム容器4の外周面で囲ま

れる空間に配置されたアルミナ粒子からなる集積体 85 である。袋状の第一シート部材 8 のリング状の上端は陰極室 40 を区画するナトリウム容器 4 の外周面の上方に固定されている。これにより袋状の第一シート部材 8 とナトリウム容器 4 の外周面で区画される空間 80 が陰極室 40 内に形成される。この空間 80 にアルミナ粒子が詰め込まれて集積体 85 が形成される。なお、集積体 85 を構成するアルミナ粒子は重力で下方に付勢されるため集積体 85 は下方及び横(水平)方向に押される。この押す力で袋状の第一シート部材 8 は隔壁 3 の内周面に押し付けられて当接する。

[0044] 集積体 85 を構成するアルミナ粒子はナトリウム容器 4 の内周面の上方に設けられた導入管 42 を介して導入されたものである。この導入管 42 の下端開口は陰極室 40 の上方に開口している。また導入管 42 の上端はアルミナ粒子の導入後に密閉される。

[0045] 本実施形態のナトリウム-硫黄電池を特色づける構成要素の第二は陽極室 10 を区画する隔壁 3 の外周面を覆う第二シート部材 9 である。第二シート部材 9 は炭素繊維フィラメントを束ねた紐で編まれたネットで形成された上端開口の袋状のものである。この袋状の第二シート部材 9 は、開口を上にして底を水平面上に置いた状態にすると、ネットを構成する結線端間の線状部分は水平方向に延び、これが周方向につながり大きな輪を形成し、この輪が上下方向に積み重なる状態となる。すなわちこの袋状第二シート部材 9 は開口広く開いた状態で、開口から底方向には積み重なるように編み込まれている。このため、その開口と底を引き離すとともに戻る弾性力が出るとともに開口が小さくなる。この状態では結線端間の線状部分は水平方向から斜め方向に変わる。

[0046] 本実施形態のナトリウム-硫黄電池の第二シート部材 9 はその開口に隔壁の底が挿入され、開口の上端を隔壁の外周面に沿って上に引き上げ、最後に第二シート部材 9 の円形上端部を絶縁体リング 2 の下端面に当接させ、そこでその円形上端部を絶縁体リング 2 の下端面に機械的に固定している。この状態では、袋状第二シート部材 9 は袋状の底が上に上がる反発力すなわち隔

壁を上下方向に収縮させる力及び広い開口を小さくする力が生じる。すなわち第二シート部材9は隔壁の外周面を軸心方向に押し付ける。これにより上端開口有底の隔壁3は第二シート部材9で外周面からその軸心方向に押し付けられた状態となっている。

[0047] 本実施形態のナトリウム-硫黄電池の陰極室40は第一シート部材8、集積体85及びこれらの間隙を埋める溶融ナトリウムで満たされている。陰極室40内の溶融ナトリウムはナトリウム容器4内から連通管5を通して供給されたものである。ナトリウム容器4内には内部に保持されている溶融ナトリウムを連通管5を介して陰極室40の上部に押し上げるに必要な少量の窒素ガスが入れられ低い圧力に保たれている。

[0048] 陽極室10内にも窒素が入れられナトリウム容器4内より高い圧力に維持されている。

[0049] 本実施形態のナトリウム-硫黄電池は300℃～350℃に保持されている。

[0050] この実施形態のナトリウム-硫黄電池では、陽極端子11と陰極端子41を外部回路につなぎ放電させると、陰極室40内の隔壁3の内周面と第一シート部材8の間隙にあるナトリウムがナトリウムイオンと電子に別れ、ナトリウムイオンは隔壁3を通過して陽極室10に入る。ここで隔壁3の外周面を覆う第二シート部材9を通過してこの第二シート部材9の反対側に保持されている硫黄に到達する。

[0051] 一方、電子は陰極室40からナトリウム容器4及び外部回路を通過して硫黄容器1に至り、溶融硫黄に流れる。この電子とナトリウムイオン及び硫黄が反応して多硫化ナトリウムとなる。

[0052] 放電により減少した陰極室40内の隔壁3の内周面と第一シート部材8の間隙にあるナトリウムはナトリウム容器4内のナトリウムが連通管5を介して陰極室40に入り陰極室40内のアルミナ粒子の集積体85のアルミナ粒子の間隙を通り、さらに第一シート部材8の細孔を通り、隔壁3の内周面と第一シート部材8の間隙に至って補充される。

[0053] 充電時には多硫化ナトリウムが硫黄とナトリウムイオンと電子に分かれる。ナトリウムイオン及び電子は放電時と逆のルートをたどり、陰極室40内にナトリウムとして生成する。

[0054] (第一シート部材8及び集積体85の作用効果)

この実施形態のナトリウム-硫黄電池の隔壁3が壊れると破損個所で陽極室10内の溶融硫黄と陰極室49内のナトリウムが直接接触する。陽極室10内のガス圧は陰極室40内のガスあるより高いので、その圧力差により陽極室10内の溶融ナトリウムが隔壁3の破壊箇所より陰極室40に流入する。陰極室40内では隔壁3の内周面に当接する第一シート部材8が存在するため流入した溶融ナトリウム第一シート部材8に阻まれて隔壁3の内周面と第一シート部材8の間に留まり、隔壁3の内周面と第一シート部材8の間隙に存在するわずかな量の溶融ナトリウムと反応して多硫化ナトリウムを生成する。

[0055] 生成する多硫化ナトリウムの量が少ないため生成する熱量も少なくかつ生成した熱は周囲の隔壁3及び集積体85に奪われ多硫化ナトリウムは気化できず液体となっていると判断される。多硫化ナトリウムが液体状態であり気化していないことは多硫化ナトリウムの生成に伴う体積膨張が少ないことを意味する。体積膨張が少ないと生成した多硫化ナトリウムは生成したところに留まる。すなわち溶融硫黄と溶融ナトリウムの中に多硫化ナトリウムが留まり溶融硫黄と溶融ナトリウムは多硫化ナトリウムにより隔てられているため直接反応できなくなる。これにより多量の溶融硫黄と溶融ナトリウムの反応が回避され隔壁破壊に伴う発火を抑制できる。

[0056] 隔壁3の破壊が大きいとか、あるいは、何らかの理由で隔壁3の内周面と第一シート部材8との間に存在する溶融ナトリウムの存在が多く、隔壁3の破壊により多量の溶融ナトリウムと溶融硫黄が反応する場合を仮定する。この場合、放出される多量の反応熱により生成した多硫化ナトリウムが気化し、気化による体積膨張により多硫化ナトリウムは全方向に噴出すると思われる。

- [0057] 気化した多硫化ナトリウムは第一シート部材8に突き当たり第一シート部材8を加熱押圧する。第一シート部材8は炭素繊維で形成されているため加熱されても溶融するとか破断することなくシート形状を維持し続けると、判断される。さらに、集積体85はアルミナ粒子群の塊でありその形状が第一シート部材8で保持されているため、噴出する多硫化ナトリウムの押圧に耐え、大きく変形することなく形状を維持すると思われる。
- [0058] 噴出した多硫化ナトリウムは陽極室10の溶融硫黄に向かい、そして混ざり合い、溶融硫黄を加熱して熱を奪われ液体に戻り、容積も減少して反応前の体積に戻り沈静化すると思われる。この状態で第一シート部材8の近くは多硫化ナトリウムが溶融硫黄に置き換わっていると思われる。
- [0059] この置き換わった溶融硫黄が陰極室40側の低い圧力に引かれ、第一シート部材8を通り抜け集積体85に至り、集積体85を構成するアルミナ粒子の間隙に存在する溶融ナトリウムと反応して新に多硫化ナトリウムとなり発熱する。
- [0060] 集積体85を構成するアルミナ粒子の間隙に存在する溶融ナトリウムの反応は粒子間隙に溶融硫黄が浸入し溶融硫黄の最前線でのみ溶融ナトリウムと反応する表面反応である。そして、反応により生成した多硫化ナトリウムは前方の溶融ナトリウムと後方の溶融硫黄に挟まれ、その状態が維持される。これにより陰極室40に進入する溶融硫黄の前線には多硫化ナトリウムが存在することとなり、溶融ナトリウムと溶融硫黄は直接接触できない。最前線の多硫化ナトリウムは溶融ナトリウムと接触してナトリウム成分の多い多硫化ナトリウムとなり、その融点も高くなる。そしてナトリウムとの反応が進み液状を維持できなくなり、固化し、アルミナ粒子と一体の塊に変わると思われる。これにより溶融硫黄の陰極室40内での進入が終わり沈静化すると思われる。
- [0061] このように隔壁3の大きな破壊により多量の溶融ナトリウムが溶融硫黄と反応しても火災の発生を阻止できると思われる。
- [0062] (第二シート部材9の作用効果)

第二シート部材 9 は、隔壁 3 が破壊されたときその破片の陽極室 10 側への移動を阻止する機能を持つ。第二シート部材 9 は炭素繊維の紐で編まれた袋状で隔壁 3 を覆い、隔壁 3 の外周面を炭素繊維の紐の弾性力で押さえ、破片が第二シート部材 9 を突き破って陽極室側に移動するのを阻止する。これにより破片が破壊前の隔壁 3 の元の位置に留まる。すなわち破壊された隔壁 3 は破壊された破片で元の形状を維持する。これにより破壊された隔壁 3 は陽極室 10 の熔融硫黄と陰極室 40 の熔融ナトリウムを分離して隔てる機能のある程度維持する。これにより熔融硫黄と熔融ナトリウムの急激な混合を抑制し熔融硫黄と熔融ナトリウムの反応を少なくできる。

[0063] この第二シート部材 9 の作用は陰極室 40 側の破片移動抑制機能により異なる。陰極室 40 が熔融ナトリウムのみで満たされている場合、破片は陰極室 40 側に倒れ、破片は元の位置から離れる。これにより多量の熔融硫黄と熔融ナトリウムの反応が起こり、反応抑制作用は少ない。

[0064] 陰極室 40 が集積体 85 満たされている場合は、この集積体 85 が破片が陰極室 40 側に移動するのを抑える。これにより隔壁形状が維持され、反応抑制作用はある程度期待できる。

[0065] 本実施態様のように、第一シート部材 8 が設けられている場合には破片の移動はさらに抑制され、反応抑制作用はさらに高くなる。

[0066] 本実施態様のナトリウム-硫黄電池では、陰極室 40 に設けられた第一シート部材 8 と集積体 85 及び陽極室 10 に設けられた第二シート部材 9 によりより効率よく熔融硫黄と熔融ナトリウムの反応を抑制でき、隔壁 3 の破壊に起因する発火を抑制できる。

[0067] 本実施態様 1 の第一シート部材 8 に代えて炭素繊維ファイバー（短繊維）を用いた方形状の不織布を用いることができる。不織布の場合は炭素繊維ファイバーの単位面積当たりの量（目付量）を増減することにより形成される開口（目）の大きさを容易に調整できる利点がある。シート状の不織布を上端開口、下端閉止の筒状に成形するのが困難であるが方形の不織布を丸めて両端部が重なる筒状とし、これを筒状の隔壁内に入れると、シートが平らに

なろうとする復元力により、不織布は筒状の隔壁の内周面に張り付く。不織布の重なり程度は目的に応じて2重巻きとする等任意に調整できる。

[0068] (実施形態2のナトリウム-硫黄電池)

本発明の実施形態2のナトリウム-硫黄電池100を図2に基づいて説明する。

この電池100は、隔壁110と、硫黄容器120と、ナトリウム容器130と、隔壁110の内部空間として形成された陰極室111と、硫黄容器120の内部空間で隔壁110を囲む陽極室121と、陰極室111内及びナトリウム容器130内に收容された陰極活物質である熔融ナトリウム140と、陽極室121に収納された陽極活物質である熔融硫黄150と、陰極室111とナトリウム容器130の内部空間を連通する細管金具160と、硫黄容器120とナトリウム容器130の間に介在し両者を電氣的に絶縁する絶縁体170と隔壁110の全面を覆うステンレススチール製の網からなる第二シート部材180を主な構成要素としている。

[0069] 隔壁110は、板状の隔壁本体115と軸孔を持つ筒状体からなるニップル状頭部116とからなり、両者は一体的に β アルミナで形成されている。隔壁本体115は縦横それぞれ100mm程度、厚さ6mm程度の正方形の板状で、縦横それぞれ100mm、厚さ2mmの表側部及び裏側部と、縦横それぞれ100mm、幅2mm、厚さ2mmの正形状で、表側部及び裏側部の間に位置する枠部と、外径2mm、厚さ2mmの柱状で表側部及び裏側部の間に等間隔で位置する81個の支柱部とからなる。

[0070] 第二シート部材180はステンレススチール製の金網で中空の六面体状に形成され隔壁本体115の全面に当接するように隔壁本体115を包み込んでいる。

[0071] ニップル状頭部116外周径10mm程度、高さ8mmの柱状の上方部と外周径13mm程度、高さ12mm程度の柱状の下方部とからなる、2段の柱状突部形状である。なお、この下方部は隔壁本体115と一体的に形成されているため一部の外周面は隔壁本体115覆われたものとなっている。そ

してニップル状頭部 116 の通孔は内周径 4 mm 程度、長さ 5 mm 程度の上方軸孔部と内周径 3 mm 程度、長さ 7 mm 程度の下方軸孔部で構成されている。下方軸孔部は陰極室 111 に開口している。

[0072] ニップル状頭部 116 の下方部は隔壁本体 115 の側端面とこれに繋がる表側部及び裏側部の表面とで隔壁本体 115 と一体化し、下方部は隔壁本体 115 の一部とみなせるもので、ニップル状頭部 116 と隔壁本体 115 との一体化は高度のものとなっている。

[0073] 硫黄容器 120 は縦横それぞれ 105 mm 程度厚さ 50 mm 程度の直方体状の容器本体とその上面に一体的に形成された外周径 12 mm 程度、内径 10 mm 程度、高さ 10 mm 程度の筒状部とからなり厚さ 1 mm 程度のステンレススチール板で形成されている。

[0074] ナトリウム容器 130 は、縦、厚さがそれぞれ 50 mm 程度、横 105 mm 程度の直方体の下方側の一端部に高さ 20 mm 程度、横 25 mm 程度、厚さ 50 mm 程度の切り込みを形成したものである。このナトリウム容器 130 は厚さ 1 mm 程度のステンレススチール板で形成されている。

[0075] 細管金具 160 は口径が 3 mm 程度厚さ 1 mm 程度のステンレススチール製の細管である。細管金具 160 は、図 2 に示されているように、ナトリウム容器 130 の切り込みが形成された上側の面を貫通するように気密的に溶接され、その一端はナトリウム容器 130 の内部の下面近くに位置するように逆 U 字形に曲げられている。細管金具 160 他端部分は、図 2 に示すように、ニップル状頭部 116 の通孔に挿入されて気密的に接合されている。

[0076] 絶縁体 170 は厚さ 3 mm 程度の無機繊維のシートで、硫黄容器 120 とナトリウム容器 130 の間に介在し両者を電氣的に絶縁している。

[0077] 硫黄容器 120 とナトリウム容器 130 にはそれぞれ熔融硫黄及び熔融ナトリウムが注入され、真空に近い状態で密封されている。なお、ナトリウム容器 130 の真空度は硫黄容器 120 の真空度より高くされている。このため隔壁 110 が破壊されると硫黄容器 120 内の熔融硫黄はナトリウム容器 130 側に流れる。

[0078] 本実施態様のナトリウム-硫黄電池は以上の構成よりなる。この電池を300℃程度に加熱し、硫黄容器120を陽極端子とし、ナトリウム容器130を陰極端子として外部負荷につなげば通常のナトリウム-硫黄電池のように機能する。

[0079] 本実施態様のナトリウム-硫黄電池100の第二シート部材180はステンレススチール製の金網で形成されている。このためこの第二シート部材180は剛性が高く変形することなくその形状が維持される。しかもこの第二シート部材180は中空の六面体状に形成され隔壁本体115の全面に当接するように隔壁本体115を包み込んでいる。このため隔壁本体115が破壊されてもその破片は飛散することなく元の位置にとどまる。このため隔壁本体115が破壊されても隔壁本体115の陰極室111に保持されている熔融ナトリウムは破壊された隔壁本体115に保持されることとなり隔壁本体115の外側に存在する熔融硫黄との反応が抑制される。

符号の説明

[0080] 1・・・硫黄容器 2・・・絶縁体リング 2・・・隔壁
4・・・ナトリウム容器 5・・・連通路 6・・・熔融ナトリウム
7・・・熔融硫黄 8・・・第一シート部材 85・・・集積体
9・・・第二シート部材

請求の範囲

- [請求項1] 固体電解質で形成された隔壁と、該隔壁の一方の側に形成された陽極室と、該隔壁の他方の側に形成された陰極室と、該陽極室に収納された硫黄と、該陰極室に収納された一部のナトリウムと、該陰極室と連通し残りの大部分のナトリウムを収納するナトリウム容器と、を有するナトリウム-硫黄電池であって、
- 前記陰極室は前記隔壁の表面を覆う通液性の第一シート部材と該第一シート部材の該隔壁側と反対側に位置して該第一シート部材を該隔壁の表面に押し付ける無機粒子の集積体とを有することを特徴とするナトリウム-硫黄電池。
- [請求項2] 前記第一シート部材は無機繊維の織物、編み物あるいは不織物であり、前記無機粒子は球状である請求項1に記載のナトリウム-硫黄電池。
- [請求項3] 前記隔壁は上端が開口し下端が閉じた容器状あり、前記ナトリウム容器の少なくとも一部は該隔壁内に収納され、前記陰極室は該隔壁の内周面と該ナトリウム容器の外周面で区画され、前記第一シート部材は上端開口の袋状である請求項2に記載のナトリウム-硫黄電池。
- [請求項4] 前記隔壁は上端が開口し下端が閉じた容器状あり、前記ナトリウム容器の少なくとも一部は該隔壁内に収納され、前記陰極室は該隔壁の内周面と該ナトリウム容器の外周面で区画され、前記第一シート部材は無機繊維の不織布で形成され、該不織布が該陰極室を区画する該隔壁の内周面に当接した状態で筒状に巻かれている請求項2に記載のナトリウム-硫黄電池。
- [請求項5] 前記陽極室は前記容器状隔壁の外周面と当接して覆う通液性の第二シート部材を有する請求項2に記載のナトリウム-硫黄電池。
- [請求項6] 固体電解質で形成された隔壁と、該隔壁の一方の側に形成された陽極室と、該隔壁の他方の側に形成された陰極室と、該陽極室に収納された硫黄と、該陰極室に収納された一部のナトリウムと、該陰極室と

連通し残りの大部分のナトリウムを収納するナトリウム容器と、を有するナトリウム-硫黄電池であって、

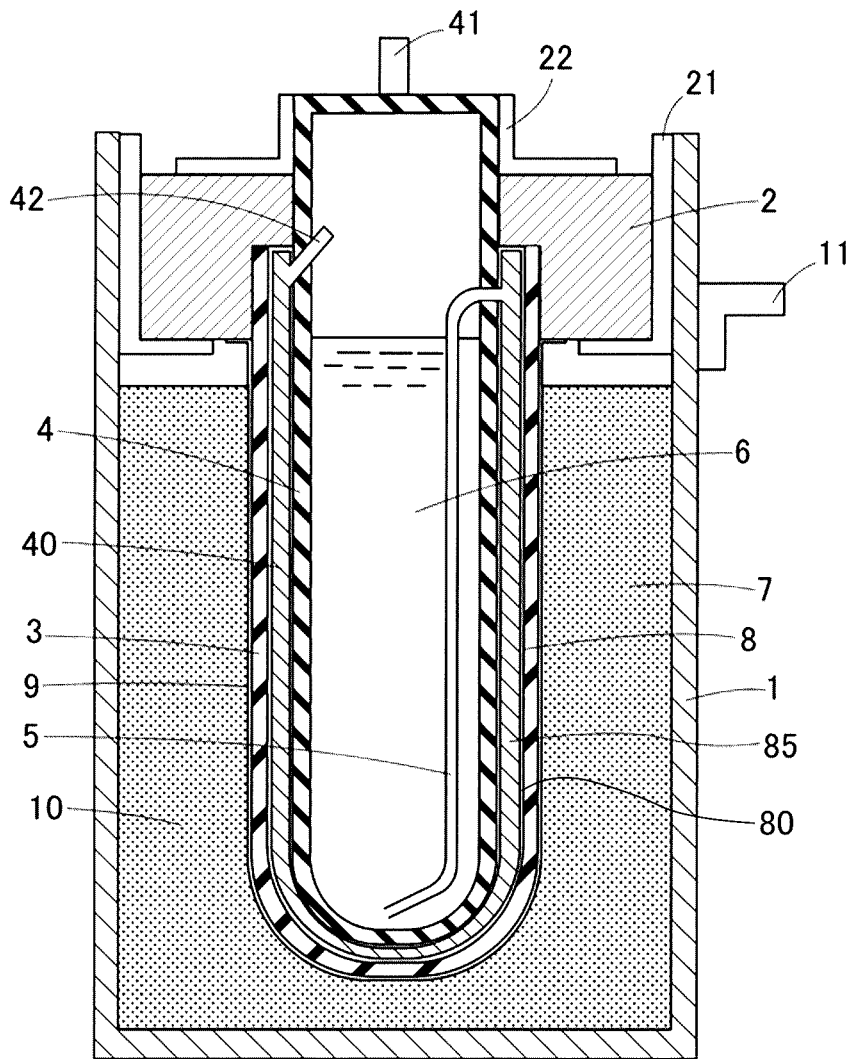
前記陽極室は前記容器状隔壁の外周面と当接して覆う通液性の第二シート部材を有することを特徴とするナトリウム-硫黄電池。

[請求項7] 前記陰極室は前記隔壁の表面を押し無機粒子の集積体を有する請求項6に記載のナトリウム-硫黄電池。

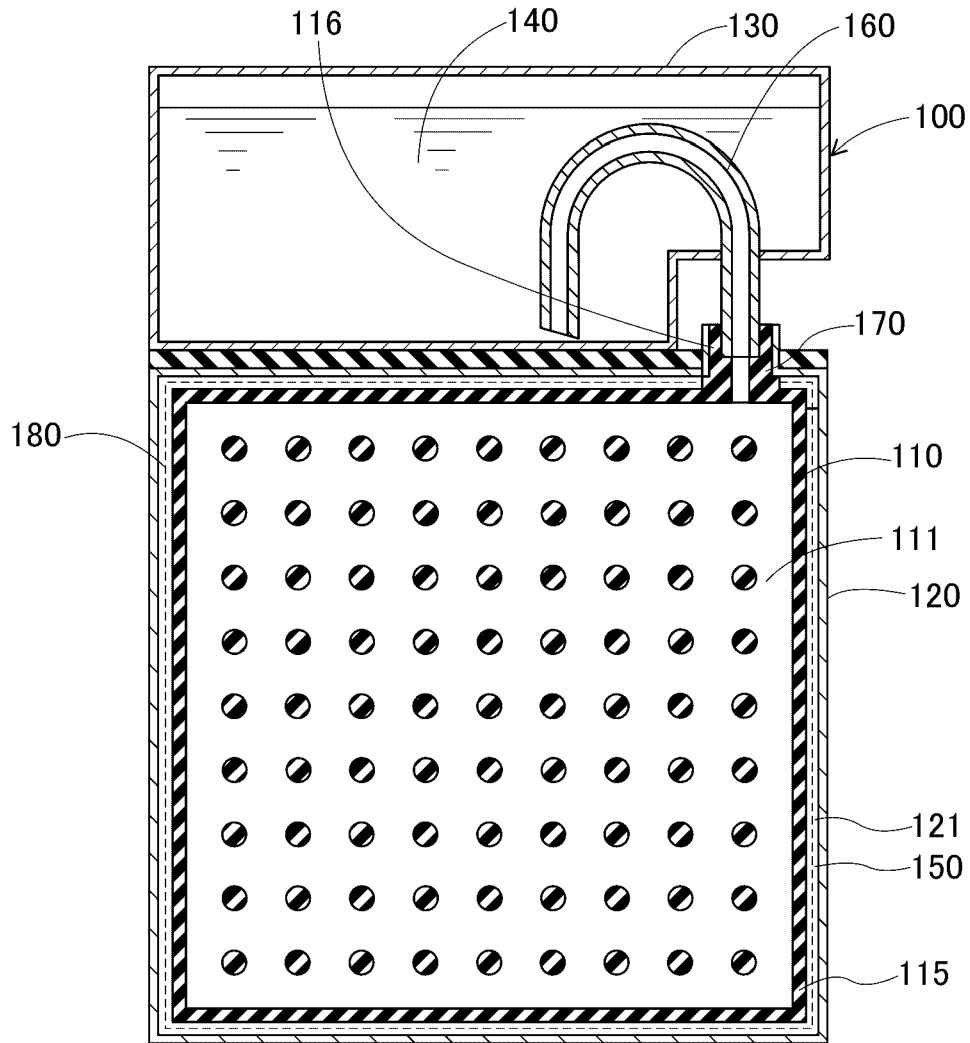
[請求項8] 前記陰極室は前記隔壁の表面を覆い前記集積体で該隔壁の表面に押しつけられる通液性の第一シート部材を有し、前記集積体は該第一シート部材と該第一シート部材の該隔壁側と反対側に位置して該第一シート部材を該隔壁の表面に押し付けている請求項7に記載のナトリウム-硫黄電池。

[請求項9] 前記第二シート部材はセラミック或いは金属製の網で形成されている請求項6に記載のナトリウム-硫黄電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/000311

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl. H01M10/39(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i
 FI: H01M10/39Z, H01M2/16L, H01M2/16M, H01M4/38Z
 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. H01M10/39, H01M2/16, H01M4/38

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 Y A	JP 2017-73250 A (OKAWA, Hiroshi) 13.04.2017 (2017-04-13), paragraphs [0018]-[0047], fig. 1-3	6 6-7, 9 1-5, 8
X Y A	JP 2017-103197 A (OKAWA, Hiroshi) 08.06.2017 (2017-06-08), paragraphs [0042]-[0061], fig. 1	6 6-7, 9 1-5, 8
Y	JP 50-37371 B1 (JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.) 02.12.1975 (1975-12-02), column 2, lines 21-23, fig. 2	6, 9
Y	JP 6-80593 B2 (GS YUASA CORPORATION) 12.10.1994 (1994-10-12), claims, column 4, lines 4-9	6, 9
Y	JP 57-145278 A (CHLORIDE SILENT POWER LIMITED) 08.09.1982 (1982-09-08), claims, page 2, upper right column, line 16 to page 3, upper left column, line 5	7

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 13.03.2020	Date of mailing of the international search report 24.03.2020
---	--

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/JP2020/000311

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 1-211869 A (LILLIWYTE SOCIETE ANONYME) 25.08.1989 (1989-08-25)	1-9
A	JP 54-102524 A (YUASA BATTERY CO., LTD.) 13.08.1979 (1979-08-13)	1-9
A	JP 54-78435 A (YUASA BATTERY CO., LTD.) 22.06.1979 (1979-06-22)	1-9
A	JP 2005-197138 A (HITACHI, LTD.) 21.07.2005 (2005- 07-21)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/000311

JP 2017-73250 A	13.04.2017	US 2018/0287216 A1 paragraphs [0036]-[0065], fig. 1-3 WO 2017/061378 A1 EP 3361549 A1 KR 10-2018-0048999 A CN 108140905 A BR 112018006949 A RU 2680516 C
JP 2017-103197 A	08.06.2017	US 2018/0375163 A1 paragraphs [0048]-[0067], fig. 1 WO 2017/090636 A1 EP 3382786 A1 KR 10-2018-0063276 A CN 108292784 A RU 2686089 C BR 112018009244 A
JP 50-37371 B1	02.12.1975	(Family: none)
JP 6-80593 B2	12.10.1994	(Family: none)
JP 57-145278 A	08.09.1982	US 4396688 A claims, column 1, lines 11-68, GB 2089559 A EP 56520 A2
JP 1-211869 A	25.08.1989	US 4925749 A GB 2214344 A DE 3842773 A FR 2625371 A CA 1310689 A
JP 54-102524 A	13.08.1979	(Family: none)
JP 54-78435 A	22.06.1979	(Family: none)
JP 2005-197138 A	21.07.2005	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 10/39(2006.01)i; H01M 2/16(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i FI: H01M10/39 Z; H01M2/16 L; H01M2/16 M; H01M4/38 Z		
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）） H01M10/39; H01M2/16; H01M4/38 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	JP 2017-73250 A (大川宏) 13.04.2017 (2017-04-13) 段落0018-0047, 図1-3	6 6-7,9 1-5,8
X Y A	JP 2017-103197 A (大川宏) 08.06.2017 (2017-06-08) 段落0042-0061, 図1	6 6-7,9 1-5,8
Y	JP 50-37371 B1 (日本電池株式会社) 02.12.1975 (1975-12-02) 第2欄第21行~23行、第2図	6,9
Y	JP 6-80593 B2 (株式会社ユアサコーポレーション) 12.10.1994 (1994-10-12) 特許請求の範囲、第4欄第4行~第9行	6,9
Y	JP 57-145278 A (クローライド・サイレント・パワー・リミテッド) 08.09.1982 (1982-09-08) 特許請求の範囲、第2頁右上欄第16行~第3頁左上欄第5行	7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 13.03.2020	国際調査報告の発送日 24.03.2020	
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） ▲辻▼ 弘輔 4X 3239 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	

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
A	JP 1-211869 A (リリホワイト・ソシエテ・アノニム) 25.08.1989 (1989 - 08 - 25)	1-9
A	JP 54-102524 A (湯浅電池株式会社) 13.08.1979 (1979 - 08 - 13)	1-9
A	JP 54-78435 A (湯浅電池株式会社) 22.06.1979 (1979 - 06 - 22)	1-9
A	JP 2005-197138 A (株式会社日立製作所) 21.07.2005 (2005 - 07 - 21)	1-9

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/JP2020/000311

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-73250 A	13.04.2017	US 2018/0287216 A1 段落0036-0065, 図1-3 WO 2017/061378 A1 EP 3361549 A1 KR 10-2018-0048999 A CN 108140905 A BR 112018006949 A RU 2680516 C	
JP 2017-103197 A	08.06.2017	US 2018/0375163 A1 段落0048-0067, 図1 WO 2017/090636 A1 EP 3382786 A1 KR 10-2018-0063276 A CN 108292784 A RU 2686089 C BR 112018009244 A	
JP 50-37371 B1	02.12.1975	(ファミリーなし)	
JP 6-80593 B2	12.10.1994	(ファミリーなし)	
JP 57-145278 A	08.09.1982	US 4396688 A 請求の範囲、第1欄第11行～第68行 GB 2089559 A EP 56520 A2	
JP 1-211869 A	25.08.1989	US 4925749 A GB 2214344 A DE 3842773 A FR 2625371 A CA 1310689 A	
JP 54-102524 A	13.08.1979	(ファミリーなし)	
JP 54-78435 A	22.06.1979	(ファミリーなし)	
JP 2005-197138 A	21.07.2005	(ファミリーなし)	