(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
2014 年 3 月 20 日(20.03.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/041622 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/058 (2010.01) *H01M 10/44* (2006.01)
H01M 4/136 (2010.01) *H01M 10/48* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/073276

(22) 国際出願日: 2012 年 9 月 12 日(12.09.2012)

(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 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社日立製作所 **(HITACHI, LTD.)** [JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目６番６号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋　宏文 **(TAKAHASHI Hirofumi)** [JP/JP]; 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目１番１号　株式会社日立製作所　日立研究所内 Ibaraki (JP). 北川　寛 **(KITAGAWA Kan)** [JP/JP]; 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目１番１号　株式会社日立製作所日立研究所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 平木　祐輔, 外 **(HIRAKI Yusuke** et al.); 〒1056232 東京都港区愛宕２丁目５番１号　愛宕グリーンヒルズＭＯＲＩタワー３２階 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

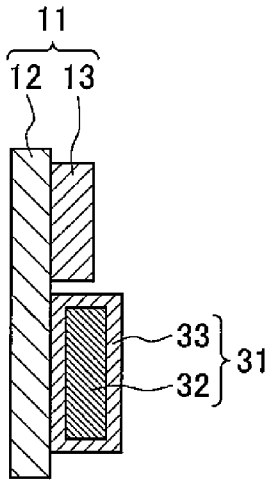
— 補正された請求の範囲（条約第 19 条(1)）

(54) Title: NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY AND BATTERY CONTROL SYSTEM

(54) 発明の名称 : 非水系二次電池及び電池制御システム

［図2］

図 2



(57) Abstract: The problem addressed by the present invention is providing a nonaqueous secondary battery in which recovery from capacity degradation caused by side reactions accompanying storage and use under prescribed conditions is possible and a control system for the same. This nonaqueous secondary battery (C1) has an ion supply unit (31) that supplies ions of the same species as ions in an electrolyte at a reaction potential higher than an uncharged potential for a positive electrode (11). The ion supply unit (31) has an ion supply source (32) that elutes ions in the electrolyte by being in contact with the electrolyte in a state of electrical contact with the positive electrode (11), and a first coating part (33) that coats at least part of the ion supply source (32). Furthermore, the first coating part (33) is configured so as to be interposed between the positive electrode (11) and the ion supply source and maintain a state of electrical noncontact between the positive electrode (11) and the ion supply source while dissolving or disappearing at the reaction potential.

(57) 要約:　本発明の課題は、所定条件下での保存や使用に伴う副反応に起因した容量劣化を回復可能な非水系二次電池及びその電池制御システムを提供することである。　本発明の非水系二次電池（Ｃ１）は、正極（１１）の未充電電位よりも高い反応電位で電解質中にイオンと同種のイオンを供給するイオン供給部（３１）を有する。イオン供給部（３１）は、正極（１１）に電気的に接続された状態で電解質に接触することにより電解質中にイオンを溶出するイオン供給源（３２）と、イオン供給源（３２）の少なくとも一部を被覆する第１の被覆部（３３）とを有している。そして、第１の被覆部（３３）は、正極（１１）との間に介在されて正極（１１）との間を電気的に非接続な状態に保持する一方、反応電位で溶解もしくは消失する構成を有している。

WO 2014/041622 A1

明　細　書

発明の名称 ： 非水系二次電池及び電池制御システム

技術分野

[0001] 本発明は、非水系二次電池に係り、例えば、ポータブル機器、電気自動車、電力貯蔵等に用いるのに好適な、高エネルギー密度のリチウムイオン二次電池等の非水系二次電池及び電池制御システムに関する。

背景技術

[0002] 炭素材料を負極活物質として用いるリチウムイオン二次電池は、電池を製造した後の初回充電時に、負極充電反応に伴う副反応により負極表面に皮膜ができることが知られている。また、近年、高容量な負極活物質として盛んに研究されているシリコン、スズを含む合金負極活物質などは、前記炭素材料と比較して、より副反応の量が多いことが知られている。

[0003] これらの副反応によって、一旦充電されたリチウムイオンが負極中に固定され、全て放電できなくなる、すなわち、負極に充電されたリチウムイオンのうちの一部が放電できなくなるという不可逆な容量が発生し、電池全体の容量を低下させる原因となることが知られている。

[0004] この課題を解決する従来技術として、特許文献１に、正極、負極、及びセパレータのうちの「少なくとも一つは表面に存在するアルカリ金属粉末層が形成されて」おり、前記アルカリ金属粉末層が、「アルカリ金属組成物を高分子フィルムまたは活物質層が形成された電流集電体にコーティングする工程及び前記コーティングされた高分子フィルムまたは電流集電体を乾燥する工程により形成される」ことを特徴とするリチウム二次電池が開示されている。

[0005] 特許文献１に開示されている技術は、「電池の充放電時の初期非可逆容量が減少して優れたエネルギー密度を示すリチウム二次電池を提供する」ことを目的としている。また、特許文献２には、「セパレータ表面にリチウム粉末を存在させた」技術が開示されており、「初期効率及びサイクル保持率の

高い非水電解質二次電池を得る」ことを目的としている。

[0006] さらに、リチウム粉末に関して、「表面が環境安定の良い物質、例えばＮＢＲ（ニトリルブタジエンゴム）、ＳＢＲ（スチレンブタジエンゴム）等の有機ゴム、ＥＶＡ（エチレンビニルアルコール共重合樹脂）等の有機樹脂やLi_2CO_3などの金属炭酸塩等の無機化合物等でコーティングされた」「安定化したリチウム粉末」を用いる技術が開示されている。さらに、リチウムの添加量を「負極の初期効率を求めてから後に定めること」により、「露点－４０℃程度のドライルームにおいてもリチウム粉末の変質が進行」せず、リチウムの添加量が多すぎて「負極にリチウムが析出してしまい、逆に電池の容量が減少する」ことがない非水電解質二次電池の提供を目的としている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２００５－３１７５５１号公報

特許文献2：特開２００８－０８４８４２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 従来技術のようなリチウム供給の取り組みは、正極および／または負極活物質の初期の不可逆容量を解消することを目的としている。

[0009] しかしながら、前記副反応は、初期だけでなく、その後の保存状態や使用状態によっても進行し、例えば比較的高温環境下での保存時や、多数の回数の充放電サイクルに伴い進行することが知られており、それによりリチウムイオンが負極中に固定される現象が新たに発生してしまう。その結果、正極や負極の電位が高電位側にシフトして充放電範囲が減少することによる電池の容量劣化が発生することが課題となっている。

[0010] また、従来技術を用いて正極に対して直にリチウムを供給すると、初充電前に正極と金属リチウムが反応してしまい、正極が過放電状態に陥り、電池特性が低下することが懸念される。

[0011] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、初充電前に正極を過放電に至らしめることなく、かつ、比較的高温環境下での保存時や、多数の回数の充放電サイクルといった電池の使用に伴い進行した副反応による容量劣化を解消することが可能な非水系二次電池及び電池制御システムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本願は、上記課題を解決する手段を複数含んでいるが、その一例を挙げるならば、正極と負極と電解質とを含み、前記正極または前記負極から前記電解質中へイオンを放出する、あるいは、吸蔵する反応を繰り返して充放電する非水系二次電池であって、前記正極の未充電電位よりも高い反応電位で前記電解質中に前記イオンと同種のイオンを供給するイオン供給部を有することを特徴とする。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、イオン供給源と正極との反応の時期をコントロールし、初期の不可逆容量を解消することのみならず、比較的高温環境下での保存時や、多数の回数の充放電サイクルといった電池の使用に伴い進行した副反応による容量劣化を解消することが可能な非水系二次電池を提供できる。なお、上記した以外の課題、構成及び効果は、以下の実施形態の説明により明らかにされる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例１におけるリチウムイオン二次電池を一部断面により示した分解斜視図。

[図2]実施例１における正極とイオン供給部の構成例を模式的に示す断面図。

[図3]リチウムイオン二次電池の容量劣化発生前の充放電カーブを示すグラフ。

[図4]リチウムイオン二次電池の容量劣化発生後の充放電カーブを示すグラフ。

[図5]実施例２における正極とイオン供給部の構成例を模式的に示す断面図。

[図6]実施例２における正極とイオン供給部の他の構成例を模式的に示す断面図。

[図7]実施例２における正極とイオン供給部の他の構成例を模式的に示す断面図。

[図8]実施例３における正極とイオン供給部の構成例を模式的に示す断面図。

[図9]実施例３における正極とイオン供給部の他の構成例を模式的に示す断面図。

[図10]本実施形態の充放電制御方法を実施する電池制御システムの構成図。

[図11]本実施形態の充放電制御方法を示すフローチャート。

[図12]1個のイオン供給部を設置した円筒型捲回式リチウムイオン二次電池の断面図。

[図13]多数のイオン供給部を設置した円筒型捲回式リチウムイオン二次電池の断面図。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施例について図面を用いて説明する。なお、以下の実施例では、本発明の非水系二次電池の適用例として、リチウムイオン二次電池の場合について説明する。

実施例 1

[0016] 図１は、本実施例におけるリチウムイオン二次電池の構成を一部断面により示した分解斜視図である。

[0017] リチウムイオン二次電池Ｃ１は、例えばハイブリッド自動車や電気自動車等に搭載される円筒型捲回式のものであり、図１に示すように、導電性を有する有底円筒状の電池缶１内に、捲回式の電極群８を収容した構成を有している。

[0018] 電極群８は、帯状の正極１１と負極２１を、間に多孔質で絶縁性を有するセパレータ１０を介在させて層状に重ね合わせて、樹脂製の軸芯７の周囲に捲回し、最外周のセパレータ１０をテープで固定することによって構成される。

[0019] 正極１１は、アルミニウム箔からなる正極箔１２と、その正極箔１２の両面に塗工される正極合剤層１３とを有している。正極箔１２の、図の上方の長辺部には正極タブ１２ａが複数設けられている。負極２１は、銅箔からなる負極箔２２と、その銅箔２２の両面に塗工される負極合剤層２３とを有している。負極箔２２の、図の下方の長辺部には負極タブ２２ａが複数設けられている。

[0020] 管状の軸芯７の両端には、正極集電板５及び負極集電板６が嵌め合いによって固定されている。正極集電板５には正極タブ１２ａが、例えば、超音波溶接法により溶接されている。同様に負極集電板６には負極タブ２２ａが、例えば、超音波溶接法により溶接されている。

[0021] 負極２１の端子を兼ねる電池缶１の内部には、樹脂製の軸芯７を軸として捲回された電極群８に、正極集電板５及び負極集電板６が取り付けられて収納されている。この際、電解質である電解液も電池缶１内に注入される。電解液は、リチウムを含む塩を溶解させた有機電解液である。また、電池缶１と上蓋ケースとの間にはガスケット２が設けられ、このガスケット２により電池缶１の開口部を封口するとともに電気的に絶縁する。

[0022] 正極集電板５の上には、電池缶１の開口部を封口するように設けられた電導性を有する上蓋部３がある。上蓋部３は、上蓋と上蓋ケースからなる。上蓋ケースに正極リード９の一方が溶接され、他方が正極集電板５に溶接されることによって上蓋部３と電極群８の正極とが電気的に接続される。

[0023] 正極合剤層１３は、正極活物質と、導電剤と、結着剤とを含有する正極合剤からなり、負極合剤層２３は、負極活物質と、負極バインダ樹脂と、増粘剤とを含有する負極合剤からなる。正極合剤層１３および負極合剤層２３は、合剤を構成する物質の分散溶液を調製してスラリー状とし、その合剤スラリーを金属箔上に塗工して乾燥させ、乾燥後にプレスすることによって形成される。

[0024] 塗工方法の例としては、スリットダイ塗工法、ロール塗工法等を挙げることができる。また、分散溶液の溶媒としては、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭ

Ｐ）や水等を用いることができる。さらに、乾燥方法としては、熱風循環、赤外加熱、それらの混合方法等を挙げることができる。プレスの方法としては、円柱状の金属ローラにて電極両面から加圧圧縮することが挙げられる。

[0025] 図２は、本実施例における正極とイオン供給部の構成を模式的に示す断面図である。

[0026] 正極１１には、イオン供給部３１が設けられている。イオン供給部３１は、正極１１の未充電電位よりも高い反応電位で電解液中にイオンと同種のイオンを供給する構成を有する。イオン供給部３１は、例えば金属イオンなどのイオン供給源３２と、イオン供給源３２を被覆しかつ所定の酸化反応電位で溶解する溶解性の被覆部（第１の被覆部）３３とを有している。

[0027] 本実施例では、正極１１は、正極活物質として$LiCoO_2$を使用している。そして、正極活物質に、導電剤としてアセチレンブラックを７wt%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）を５wt%添加して、これにＮ－メチル－２－ピロリドンを加え混合して正極合剤のスラリーを調製した。この正極合剤スラリーを厚み２５μｍのアルミニウム箔である正極箔１２の両面に塗布し（図２では片面のみを示す）、乾燥した後にプレスして裁断することで、正極箔１２の両面に正極合剤を結着させて正極合剤層１３を形成し、正極１１とした。

[0028] 同様に、負極２１は、負極活物質として難黒鉛化炭素を使用している。そして、負極活物質に、結着剤としてＰＶＤＦを８wt%添加して、これにＮ－メチル－２－ピロリドンを加え混合して負極合剤のスラリーを調製した。この負極合剤スラリーを厚み１０μｍの銅箔である負極箔２２の両面に塗布し、乾燥した後にプレスして裁断することで、負極箔２２の両面に負極合剤を結着させて負極合剤層２３を形成し、負極２１とした。

[0029] 図３は、リチウムイオン二次電池の容量劣化発生前の正極および負極の充放電カーブを示すグラフ、図４は、保管状態や使用状態に応じて容量劣化が発生した後の正極及び負極の充放電カーブを示すグラフである。

[0030] 本実施例における正極１１は、金属リチウム基準で、未充電状態で３．０

～３．１Ｖを示す。また、容量劣化発生前の通常使用範囲において、充電時には約４．１～４．３Ｖまで電位を上昇させて用いる。

[0031] イオン供給源３２には、約1㎜角の金属リチウムを用いた。被覆部３３には、電極群８の負極箔２２として用いた銅箔を使用した。被覆部３３は、銅箔を予め袋状に加工して形成し、不活性ガス雰囲気下でイオン供給源３２を収容して密封した。被覆部３３を構成する銅は、金属リチウム基準で３．３～３．５Ｖの酸化反応電位で溶解することが知られている。被覆部３３は、イオン供給源３２の全面を被覆してイオン供給源３２と正極１１との間を電気的に接続し、かつ、イオン供給源３２と電解液との間を非接触な状態に保持する。

[0032] イオン供給部３１は、正極箔１２の露出部に、図示していない耐電解液性のテープ等で固定した。イオン供給源３２は、未充電状態では被覆部３３によって密封されているので、正極１１と反応せず、イオン供給部３１から正極１１にリチウムイオンが供給されることはない。したがって、被覆部３３が耐電位性のバリア膜として機能し、未充電の状態では金属リチウムと正極との反応が起こるのを防ぎ、単に正極に金属リチウムを添加した場合と異なり、初充電前に正極１１が過放電に至ることはない。

[0033] そして、初充電中に、銅の酸化反応電位（３．３～３．５Ｖ）よりも電位を上昇させて、イオン供給部３１の被覆部３３を溶解させ、イオン供給源３２を正極１１に電気的に接続した状態で電解液に接触させて、正極１１とイオン供給源３２（金属リチウム）との反応を開始させ、イオン供給源３２から正極１１にリチウムイオンを供給し、負極２１の初期の副反応による不可逆容量を解消することができた。

[0034] また、被覆部３３の他の構成例として、銅箔に替えて、イオン供給源３２の外表面に銀を蒸着することで被覆層を形成し、同様に正極１１に添加した場合を示す。ここでは、初充電時に被覆層が溶解しないように、銀の酸化反応電位（３．８Ｖ）よりも低い３．６Ｖまでの初充電を行い、高温環境下での保存として６０℃、２日間の貯蔵を行った。

[0035] その後、酸化反応電位である４．１Ｖまでの充電を行うことにより、被覆層を溶解させて、イオン供給源３２を正極１１に電気的に接続した状態で電解液に接触させて、イオン供給部３１を作動させた。その結果、図４に示す容量劣化有りの状態に至ることはなく、図３に示す容量劣化なしの状態とすることができ、比較的高温環境下での保存により進行する副反応による容量劣化を解消することができた。

[0036] したがって、イオン供給源３２と正極１１との反応の時期をコントロールし、初期の不可逆容量を解消することのみならず、比較的高温環境下での保存時や、多数の回数の充放電サイクルといった電池の使用に伴い進行した副反応による容量劣化をも解消することができた。

[0037] ここで、被覆部３３の材料としては、所望の酸化反応電位を有するものであれば良く、公知の材料から電池設計に応じて選択することができる。純金属では、例えば銀(３．８Ｖ)、パラジウム(４．０Ｖ)、金(４．５Ｖ)などが知られている。また、被覆部３３として、ステンレスや所望の酸化反応電位を有する合金を用いても良い。ステンレスは、高い耐酸化性を有するため、例えば充電開始時の瞬間的な正極電位の上昇などにより、意図せぬイオン供給源の作動を防ぐことができ、より好ましい。

[0038] 被覆部３３の形成方法も、箔の袋状加工、真空蒸着、電解メッキまたは無電解メッキなどを使用することができる。また、イオン供給源３２には、リチウムを含む負極材料を用いることができ、高容量であることが望ましいため、金属リチウムや、シリコンまたはスズとリチウムを含む合金系負極などを用いることが好ましい。

実施例 2

[0039] 次に、実施例２について図５を用いて説明する。

[0040] 図５は、本実施例における正極とイオン供給部の構成を模式的に示す断面図である。なお、実施例１と同様の構成要素には、同一の符号を付することでその詳細な説明を省略する。

[0041] 本実施例において特徴的なことは、イオン供給部３１が、正極箔１２との

間に介在される部分に非溶解の導通部３４を設けて、正極箔１２との間の電気的な接続を安定的に確保する構成としたことである。被覆部３３は、イオン供給源３２を部分的に被覆して、イオン供給源３２と電解液との間を非接触な状態に保持し、反応電位で溶解する構成を有する。被覆部３３は、イオン供給源３２の外表面のうち、導通部３４によって被覆されずに露出している残りの露出部分を被覆している。

[0042] 導通部３４は、イオン供給源３２と正極箔１２との間に介在されてイオン供給源３２と正極箔１２との間を電気的に接続し、被覆部３３の反応電位よりも高い反応電位を有する。導通部３４は、電位を上昇させて被覆部３３の反応電位に到達しても溶解することなく、イオン供給源３２と正極箔１２との間の電気的な接続状態を安定的に確保することができる。導通部３４は、本実施例では、正極箔１２を構成しているアルミニウム箔を用いている。

[0043] イオン供給部３１は、導通部３４に、イオン供給源３２を圧迫して接着させ、その後、イオン供給源３２の露出部分に銀を真空蒸着させて被覆部３３である被覆層を形成することによって得られる。

[0044] イオン供給部３１は、導通部３４を正極箔１２に密着させて電気的に接触させて固定した。そして、初充電時に被覆層が溶解しないように、銀の酸化反応電位（３．８Ｖ）よりも低い３．６Ｖ程度までの初充電を行い、高温環境下での保存として６０℃、２日間の貯蔵を行った。

[0045] その後、銀の酸化反応電位より高い４．１Ｖまでの充電を行うことにより、被覆層を溶解させてイオン供給源３２を露出させ、イオン供給部３１を作動させた。その結果、図４に示す容量劣化有りの状態に至ることはなく、図３に示す容量劣化なしの状態とすることができ、比較的高温環境下での保存により進行する副反応による容量劣化を解消することができた。

[0046] 本構成によれば、正極１１が位置する環境において安定であるアルミニウム箔が導通部３４として正極１１と接触する部分に形成されており、正極１１との通電が良好に行われる。また、電池Ｃ１内における被覆部３３の量を実施例１と比較して少なくすることができる。

[0047] 図６は、本実施例における正極とイオン供給部の他の構成例を模式的に示す断面図である。

[0048] イオン供給部３１は、導通部３４と被覆部３３を用いた２段階の電解メッキまたは無電解メッキを行うことでも作成することができる。例えば、図６に示すように、イオン供給源３２の外表面に予め導通部３４であるアルミニウム層を１段階目の電解または無電解メッキで形成し、その際、イオン供給源３２に連通するピットまたはピンホールをアルミニウム層に形成する。そして、そのアルミニウム層に形成されたピットまたはピンホールを被覆部３３で塞ぐように、被覆層３３を２段階目の電解または無電解メッキで形成することによって、イオン供給部３１を作成することができる。これによれば、電池Ｃ１内における被覆部３３の量をさらに少なくすることができ、より好ましい。

[0049] 図７は、本実施例におけるさらに他の具体例を示す図である。

[0050] イオン供給部３１は、図７に示すように、イオン供給源３２の表面の一部が、溶解性の被覆部３３で被覆され、正極箔１２側の面がアルミニウムなどの導電性を有する導通部３４で覆われている。そして、それ以外の露出部分が樹脂シートや粘着性の樹脂テープなどの非溶解性の被覆部（第２の被覆部）３５で覆われた構成を有している。

[0051] イオン供給源３２は、表面の一部が溶解性の被覆部３３に被覆され、残りの部分は導通部３４および非溶解性の被覆部３５で被覆される。被覆部３５は、イオン供給源３２を部分的に被覆して、イオン供給源３２と電解液との間を非接触な状態に保持し、溶解性の被覆部（第１の被覆部）３３の反応電位よりも高い反応電位を有する。被覆部３５は、樹脂からなる。

[0052] この構成によれば、図６に示す具体例と同様に、電池Ｃ１内における被覆部３３の量を減らすことができ、より好ましい。また、図７に示す具体例と比較して、メッキ装置等の大きな設備を不要とし、簡単に製造することができる。

[0053] 上記した実施例１または２に示す構成は、金属リチウム等のイオン供給源

３２の表面が、被覆部３３や導通部３４等によって覆われており、外部から保護されている。したがって、金属リチウム等のイオン供給源３２の表面が露出している状態よりも、例えば酸素や水分との反応性が低下しており、取り扱いがしやすく好ましい。

実施例 3

[0054] 次に、実施例３について図８を用いて説明する

本実施例は、イオン供給部の構成を除いて、実施例１と同様である。

[0055] 図８は、本実施例における正極とイオン供給部の構成を模式的に示す断面図である。なお、実施例１と同様の構成要素には、同一の符号を付することでその詳細な説明を省略する。

[0056] 本実施例において特徴的なことは、イオン供給源３２と正極箔１２との間に介在されてイオン供給源３２と正極箔１２との間を電気的に非接続な状態とし、過充電時に電気分解して消失する電気分解性の被覆部（第１の被覆部）３６を設けたことである。被覆部３６には、炭酸リチウムを正極結着剤のポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）と混合したものを用いて構成した。

[0057] 炭酸リチウムは、リチウムイオン二次電池において、過充電時に電気分解して炭酸ガスを発生させる電池内圧上昇剤として一般的に用いられている。本構成によれば、通常時はイオン供給源３２と正極箔１２との間が、高抵抗な炭酸リチウムの被覆層３６により隔てられており、負極２１の副反応が進行して正極電位が反応電位まで上昇した際に、被覆層３６が電気分解されて消失することで、正極箔１２とイオン供給源３２とを接触させてイオン供給部３１を作動させることができる。したがって、負極２１の副反応による容量劣化を解消することができる。

[0058] ここで、イオン供給源３２の全表面でなく、一部のみを被覆層３６で被覆することによって、電気分解される炭酸リチウムの量を過剰にすることなく、電池Ｃ１の不必要な内圧上昇を防ぐことができる。

[0059] また、被覆層３６は、正極箔１２とイオン供給源３２との間の全面に亘って設けられている構成に限定されるものではなく、正極箔１２とイオン供給

源３２との間の接着が確保されていればよく、例えば図９に示すように、予め設定された間隔を空けて島状に設けてもよい。このように、被覆層３６を島状に設ける構成とすることにより、電池Ｃ１内における炭酸リチウムの量を少なくすることができ、より好ましい。

[0060] 前記のように、高抵抗かつ正極１１が未充電状態で示す電位より高い酸化反応電位を有する被覆層３６は、正極１１とイオン供給源３２を電気的に隔てるため、イオン供給源３２の作動を発生させることが無く、イオン供給源３２の表面を緻密に被覆する必要が無いため、好ましい。

[0061] このような被覆層３６には、炭酸リチウム、酸化リチウム、過酸化リチウム、二酸化マンガンなどの酸化物、炭酸化物を使用することができる。特に、炭酸リチウムは、電流遮断手段と組み合わせて、内圧上昇に応じた電流遮断を確実にする添加材として知られており、また、酸化リチウムまたは過酸化リチウムはリチウム空気電池における生成物であり、電池中で安定して存在可能なため、好ましい。

実施例 4

[0062] 本実施例は、正極合剤層１３の構成を除いて、実施例１と同様である。

[0063] 電池Ｃ１の正極活物質としてＬｉＦｅＰＯ$_4$を使用し、導電剤としてアセチレンブラックを１０wt%、結着剤として変性ポリアクリロニトリルを７．５wt%添加して、これにＮ－メチル－２－ピロリドンを加え混合して正極合剤のスラリーを調製した。

[0064] 本実施例における正極１１は、金属リチウム基準で、未充電状態で３．０～３．１Ｖを示す。また、容量劣化発生前の通常使用範囲において、充電時には約４．１～４．３Ｖまで電位を上昇させて用いる。

[0065] 図２に示した構成のイオン供給源を、正極箔１２の露出部に耐電解液性のテープで密着させた。それにより、単に正極に金属リチウムを添加した場合と異なり、初充電前に正極が過放電に至ることなく、また初充電中に正極と金属リチウムの反応をおこすことにより負極の初期の不可逆容量を解消することができた。

[0066] ＬｉＦｅＰＯ$_4$は一般式ＬｉＭＰＯ$_4$（ＭはＦｅ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｎｉの内少なくとも1種を含む）で表され、オリビン型リン酸リチウムと呼ばれる正極活物質であり、高い過充電耐性を有することが知られている。正極合剤の活物質に、高い過充電耐性を有する活物質を用いることで、正極の電位を利用してイオン供給部３１を作動させる本発明において、電池Ｃ１を意図的に過充電状態にさせてイオン供給部３１を作動させた場合の電池Ｃ１の劣化や異常発熱などを抑制することができるため、なお好ましい。

実施例 5

[0067] 本実施例では、実施例１から４に示すリチウムイオン二次電池の制御システムについて説明する。

[0068] 図１０は、リチウムイオン二次電池の制御システムのシステム構成図、図１１は、制御アルゴリズムを示すフローチャートである。

[0069] リチウムイオン二次電池Ｃ１の制御システムは、図１１に示すように、コントローラ１０６と、充放電制御装置１００とを有している。充放電制御装置１００は、電池情報取得部１０２、劣化状態判定部１０３、過充電制御部１０４、制御信号送信部１０５、表示部１０７を有している。

[0070] 電池情報取得部１０２は、リチウムイオン二次電池Ｃ１の充放電情報を取得し、劣化状態判定部１０３は、リチウムイオン二次電池Ｃ１の容量劣化の状態に基づいてイオン供給部３１の作動の要否を判定する。過充電制御部１０４は、過充電の上限電圧および過充電保持時間を決定する。制御信号送信部１０５は、過充電制御部１０４の制御情報をコントローラ１０６に送信し、表示部は、過充電制御に関する情報を表示する。コントローラ１０６は、過充電制御部１０４の制御情報に基づいて、リチウムイオン二次電池を過充電状態に制御する。

[0071] 次に、上記した構成を有する制御システムの動作について説明する。

[0072] まず、電池情報取得部３０２によりリチウムイオン二次電池Ｃ１の充放電情報を取得する（ステップＳ１１１）。そして、劣化状態判定部１０３によりリチウムイオン二次電池Ｃ１の容量劣化の状態を判定し（ステップＳ１１

２）、正極１１にリチウムイオンの供給が必要か否かの判定が行われる（ステップＳ１１３）。

[0073] そして、リチウムイオンの供給が必要と判定された場合は（ステップＳ１１３でＹＥＳ）、リチウムイオン二次電池Ｃ１を過充電状態に制御すべく、過充電制御部１０４によって過充電の上限電圧および過充電保持時間が決定される（ステップＳ１１４）。そして、制御信号送信部１０５による上位システムへの通信によってコントローラ１０６に制御情報が送信される（ステップＳ１１５）。そして、コントローラ１０６によって、電池Ｃ１を過充電状態に制御することで正極１１へのイオン供給を行わせる。過充電制御部１０４は、表示部３０７へ過充電制御に関する情報を送信し、表示させることで上位システムまたはユーザーへと情報を伝達する。

[0074] 本実施例に示した制御方法により、イオン供給部３１の作動をより精密に制御することが可能になる。イオン供給部３１の作動の要否の判定基準は、電池容量が予め設定した値を下回った場合や、充放電カーブの解析から正負極の充放電範囲を推定し正極の作動電位の上限値が予め設定した値を超えた場合などとすると良い。

[0075] 実施例４にて正極に用いたオリビン材料は、過充電時の安定性に優れた材料であることが知られており、本実施例に示した制御方法を用いやすい材料である。例えば、酸化反応電位が異なる被覆材料を用いた複数の種類のイオン供給部３１を備えたリチウムイオン二次電池Ｃ１を用いて、過充電制御部１０４が出力する過充電の上限電圧を段階的に上昇させることで、複数回に分割してイオン供給部３１を作動させることができる。

[0076] 本実施例に示す充放電制御を行わない場合には、図４から図５へと充放電カーブが変化する際に、正極の充電上限電圧が上昇する電位領域に酸化反応電位を有する溶解被覆部を用いることで電池単体での自律的なイオン供給部３１の作動が可能になる。

[0077] 以上の実施例においては、1㎜程度の金属リチウムを正極箔１２の露出部に接触させて用いた場合について説明した。上記構成を、円筒型捲回式のリチ

ウムイオン電池Ｃ１に適用した具体的な構成例を図１２と図１３に示す。

[0078] 図１２に示す構成例では、１個のイオン供給部３１を正極箔１２の正極タブ１２ａに設けている。図１３に示す構成例では、複数個のイオン供給部３１を正極箔１２の表面に捲回軸方向に所定間隔をおいて設けている。

[0079] イオン供給部３１は、図１３に示すように、複数個を正極中または正極表面に分散させて用いると、イオン供給効果が正極全体で均一に得られて好ましい。この時、イオン供給部３１のサイズは、それぞれ正極合剤層１３またはセパレータ１０の厚みを考慮して、同程度の直径とするとなお好ましい。図１３では煩雑さを避けるため正極１００の表面の一部分にのみイオン供給部を分散させて配置した図を示したが、正極中または表面全体に配置させても良い。

[0080] 本発明によれば、イオン供給源の表面を被覆した被覆部が耐電位性のバリア膜として機能し、未充電の状態では金属リチウムと正極との反応が起こるのを防ぎ、正極を過放電状態に至らせることは無い。また、充電により材料固有の反応電位に達した際に被覆部が溶解もしくは消失し、イオン供給源を正極に電気的に接続しかつ電解質中に露出させて接触させることでイオン供給源と正極との反応を開始させることが可能になる。

符号の説明

[0081] １ 電池缶

２ ガスケット

３ 上蓋部

５ 正極集電板

６ 負極集電板

７ 軸芯

８ 電極群

１１ 正極

１２ 正極箔

１３ 正極合剤層

２１　負極

２２　負極箔

２３　負極合剤層

３１　イオン供給部

３２　イオン供給源

３３　溶解性の被覆部

３４　導通部

３５　非溶解性の被覆部

３６　電気分解性の被覆部

１００　充放電制御装置

１０２　電池情報取得部

１０３　劣化状態判定部

１０４　過充電制御部

１０５　制御信号送信部

１０６　コントローラ

１０７　表示部

Ｃ１　リチウムイオン二次電池

請求の範囲

[請求項1] 正極と負極と電解質とを含み、前記正極または前記負極から前記電解質中へイオンを放出する、あるいは、吸蔵する反応を繰り返して充放電する非水系二次電池であって、

前記正極の未充電電位よりも高い反応電位で前記電解質中に前記イオンと同種のイオンを供給するイオン供給部を有することを特徴とする非水系二次電池。

[請求項2] 前記イオン供給部は、

前記正極に電気的に接続された状態で前記電解質に接触することにより前記電解質中に前記イオンと同種のイオンを溶出するイオン供給源と、

該イオン供給源の少なくとも一部を被覆し、前記イオン供給源と前記正極との間に介在されて前記イオン供給源と前記正極との間を電気的に非接続な状態と、前記イオン供給源と前記電解質との間に介在されて前記イオン供給源と前記電解質との間を非接触な状態の少なくとも一方の状態に保持し、前記反応電位で溶解もしくは消失する第１の被覆部と、

を有することを特徴とする請求項１に記載の非水系二次電池。

[請求項3] 前記第１の被覆部は、前記イオン供給源の全面を被覆して、前記イオン供給源と前記正極との間を電気的に接続し、かつ、前記イオン供給源と前記電解質との間を非接触な状態に保持し、前記反応電位で溶解することを特徴とする請求項２に記載の非水系二次電池。

[請求項4] 前記イオン供給部は、前記イオン供給源と前記正極との間に介在されて前記イオン供給源と前記正極との間を電気的に接続し、前記被覆部の反応電位よりも高い反応電位を有する導通部を有し、

前記第１の被覆部は、前記イオン供給源を部分的に被覆して、前記イオン供給源と前記電解質との間を非接触な状態に保持し、前記反応電位で溶解することを特徴とする請求項２に記載の非水系二次電池。

[請求項5] 前記イオン供給部は、前記イオン供給源と前記電解質との間に介在されて前記イオン供給源と前記正極との間を電気的に接続し、前記第１の被覆部の反応電位よりも高い反応電位を有する導通部と、

前記イオン供給源を部分的に被覆して、前記イオン供給源と前記電解質との間を非接触な状態に保持し、前記第１の被覆部の反応電位よりも高い反応電位を有する第２の被覆部を有し、

前記第１の被覆部は、前記イオン供給源を部分的に被覆して、前記イオン供給源と前記電解質との間を非接触な状態に保持し、前記反応電位で溶解することを特徴とする請求項２に記載の非水系二次電池。

[請求項6] 前記イオン供給源は、表面の一部が前記第１被覆部に被覆され、残りの部分は前記導通部および前記第２の被覆部で被覆されることを特徴とする請求項５に記載の非水系二次電池。

[請求項7] 前記第１の被覆部は、金属からなることを特徴とする請求項２から請求項６のいずれか一項に記載の非水系二次電池。

[請求項8] 前記イオン供給源が金属リチウムであることを特徴とする請求項２から請求項６のいずれか一項に記載の非水系二次電池。

[請求項9] 前記イオン供給源がシリコンまたはスズとリチウムを含むことを特徴とする請求項２から請求項６のいずれか一項に記載の非水系二次電池。

[請求項10] 前記導通部が、アルミニウムを含むことを特徴とする請求項４から請求項６のいずれか一項に記載の非水系二次電池。

[請求項11] 前記第２の被覆部が、樹脂からなることを特徴とする請求項５または６に記載の非水系二次電池。

[請求項12] 前記第１の被覆部は、前記イオン供給源と前記正極との間に介在されて前記イオン供給源と前記正極との間を電気的に非接続な状態とし、前記反応電位で電気分解して消失することを特徴とする請求項２に記載の非水系二次電池。

[請求項13] 前記正極は、リチウムを含む酸化物を正極活物質とし、集電体であ

る正極箔の両面に塗布されたものであり、

前記負極は、炭素系材料を負極活物質とし、集電体である負極箔の両面に塗布されたものであり、

前記電解質は、リチウムを含む塩を溶解させた有機電解液であり、

前記イオン供給源は、リチウムを含む材料であることを特徴とする請求項１から請求項１２のいずれか一項に記載の非水系二次電池。

[請求項14] 前記正極は、化学式$LiMPO_4$（Mは少なくともFe,Mn,Co,Niを含む）で表される正極活物質を有することを特徴とする請求項１から請求項１３のいずれか一項に記載の非水系二次電池。

[請求項15] 前記非水系二次電池の電池容量の劣化をトリガーとして前記非水系二次電池を過充電状態に制御し、前記イオン供給部を作動させることを特徴とする請求項１から請求項１４のいずれか一項に記載の非水系二次電池を用いた電池制御システム。

補正された請求の範囲
[2013年10月17日(17.10.2013)国際事務局受理]

［請求項１］（補正後）
正極と負極と電解質とを含み、前記正極または前記負極から前記電解質中へイオンを放出する、あるいは、吸蔵する反応を繰り返して充放電する非水系二次電池であって、
前記正極の未充電電位よりも高い反応電位で前記電解質中に前記イオンと同種のイオンを供給するイオン供給部を有し、
前記イオン供給部は、
前記正極に電気的に接続された状態で前記電解質に接触することにより前記電解質中に前記イオンと同種のイオンを溶出するイオン供給源と、
該イオン供給源の少なくとも一部を被覆し、前記イオン供給源と前記正極との間に介在されて前記イオン供給源と前記正極との間を電気的に非接続な状態と、前記イオン供給源と前記電解質との間に介在されて前記イオン供給源と前記電解質との間を非接触な状態の少なくとも一方の状態に保持し、前記反応電位で溶解もしくは消失する第１の被覆部と、
を有することを特徴とする非水系二次電池。
［請求項２］（削除）
［請求項３］（補正後）
前記第１の被覆部は、前記イオン供給源の全面を被覆して、前記イオン供給源と前記正極との間を電気的に接続し、かつ、前記イオン供給源と前記電解質との間を非接触な状態に保持し、前記反応電位で溶解することを特徴とする請求項１に記載の非水系二次電池。
［請求項４］（補正後）
前記イオン供給部は、前記イオン供給源と前記正極との間に介在されて前記イオン供給源と前記正極との間を電気的に接続し、前記被覆部の反応電位よりも高い反応電位を有する導通部を有し、
前記第１の被覆部は、前記イオン供給源を部分的に被覆して、前記イオン供給源と前記電解質との間を非接触な状態に保持し、前記反応電位で溶解することを特徴とする請求項１に記載の非水系二次電池。
［請求項５］（補正後）
前記イオン供給部は、前記イオン供給源と前記電解質との間に介在されて前記イオン供給源と前記正極との間を電気的に接続し、前記第１の被覆部の反応電位よりも高い反応電位を有する導通部と、
前記イオン供給源を部分的に被覆して、前記イオン供給源と前記電解質との間を非接触な状態に保持し、前記第１の被覆部の反応電位よりも高い反応電位を有

する第２の被覆部を有し、

前記第１の被覆部は、前記イオン供給源を部分的に被覆して、前記イオン供給源と前記電解質との間を非接触な状態に保持し、前記反応電位で溶解することを特徴とする請求項１に記載の非水系二次電池。

［請求項６］

前記イオン供給源は、表面の一部が前記第１被覆部に被覆され、残りの部分は前記導通部および前記第２の被覆部で被覆されることを特徴とする請求項５に記載の非水系二次電池。

［請求項７］（補正後）

前記第１の被覆部は、金属からなることを特徴とする請求項１及び請求項３から請求項６のいずれか一項に記載の非水系二次電池。

［請求項８］（補正後）

前記イオン供給源が金属リチウムであることを特徴とする請求項１及び請求項３から請求項６のいずれか一項に記載の非水系二次電池。

［請求項９］（補正後）

前記イオン供給源がシリコンまたはスズとリチウムを含むことを特徴とする請求項１及び請求項３から請求項６のいずれか一項に記載の非水系二次電池。

［請求項１０］

前記導通部が、アルミニウムを含むことを特徴とする請求項４から請求項６のいずれか一項に記載の非水系二次電池。

［請求項１１］

前記第２の被覆部が、樹脂からなることを特徴とする請求項５または６に記載の非水系二次電池。

［請求項１２］（補正後）

前記第１の被覆部は、前記イオン供給源と前記正極との間に介在されて前記イオン供給源と前記正極との間を電気的に非接続な状態とし、前記反応電位で電気分解して消失することを特徴とする請求項１に記載の非水系二次電池。

［請求項１３］（補正後）

前記正極は、リチウムを含む酸化物を正極活物質とし、集電体である正極箔の両面に塗布されたものであり、

前記負極は、炭素系材料を負極活物質とし、集電体である負極箔の両面に塗布されたものであり、

前記電解質は、リチウムを含む塩を溶解させた有機電解液であり、

前記イオン供給源は、リチウムを含む材料であることを特徴とする請求項１及び請求項３から請求項１２のいずれか一項に記載の非水系二次電池。

［請求項１４］（補正後）

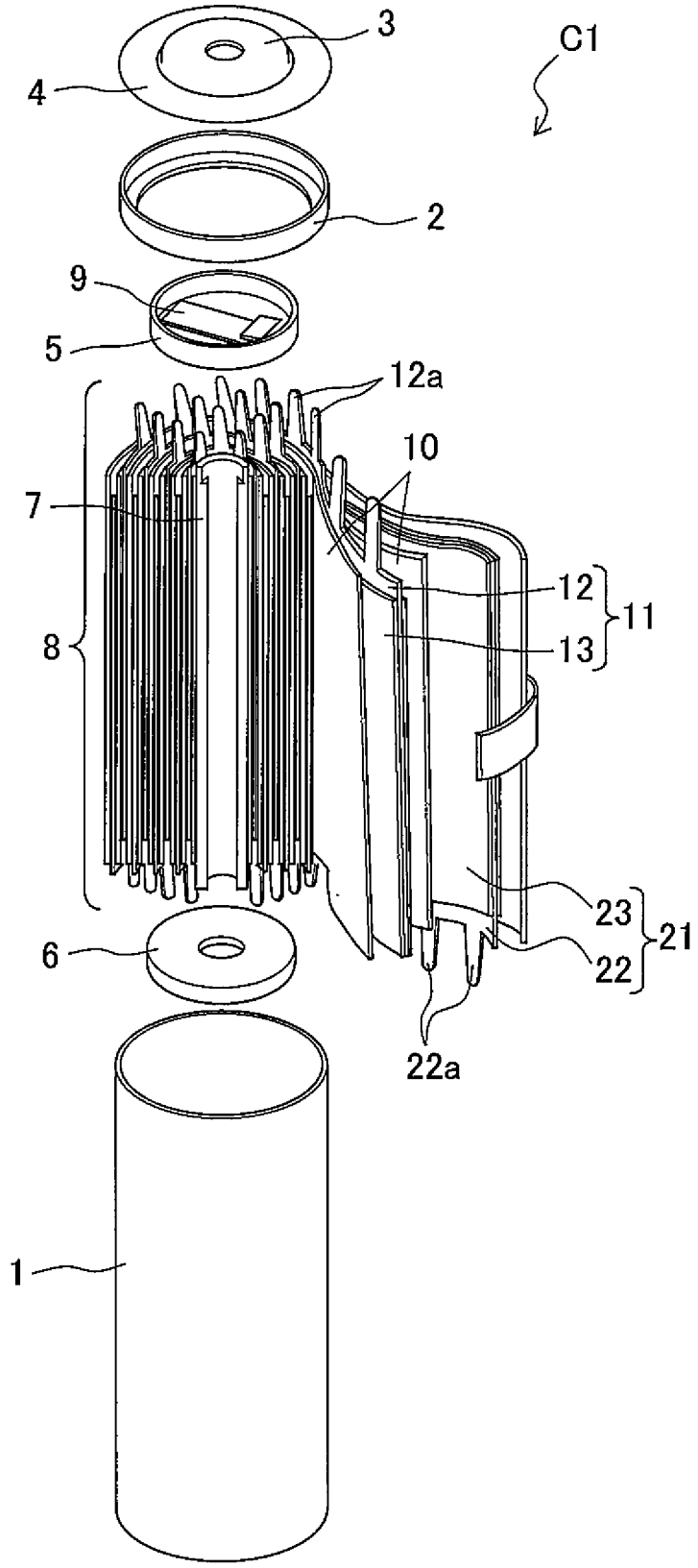
前記正極は、化学式 $LiMPO_4$（M は少なくとも Fe,Mn,Co,Ni を含む）で表される正極活物質を有することを特徴とする請求項１及び請求項３から請求項１３のいずれか一項に記載の非水系二次電池。

［請求項１５］（補正後）

前記非水系二次電池の電池容量の劣化をトリガーとして前記非水系二次電池を過充電状態に制御し、前記イオン供給部を作動させることを特徴とする請求項１及び請求項３から請求項１４のいずれか一項に記載の非水系二次電池を用いた電池制御システム。

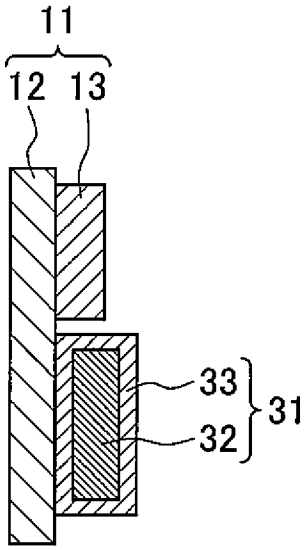
[図1]

図 1



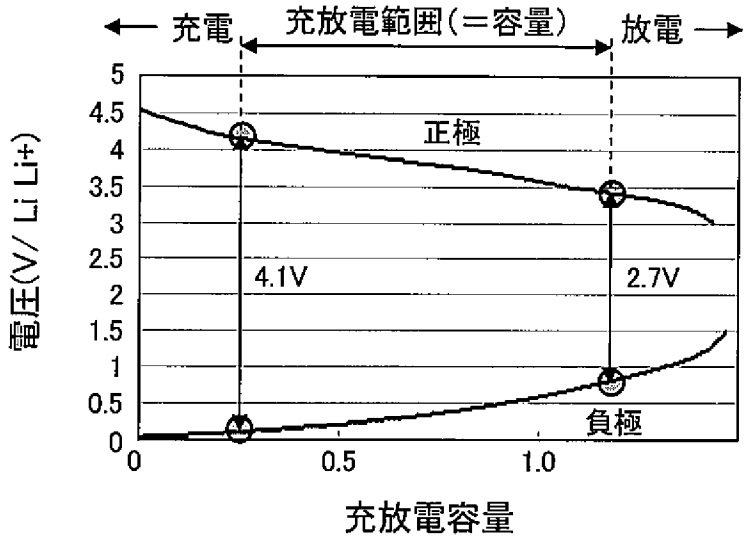
[図2]

図 2



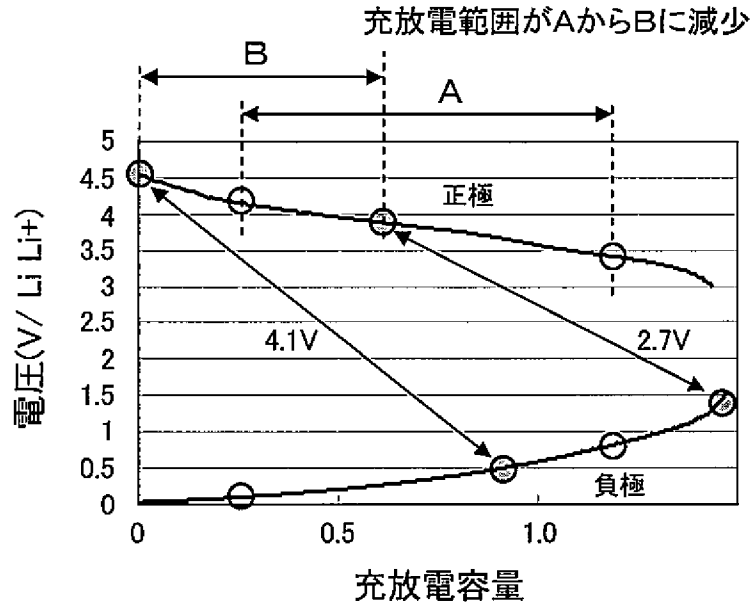
[図3]

図 3


充電
充放電範囲(=容量)
放電
正極
負極
4.1V
2.7V
電圧(V/ Li Li+)
充放電容量

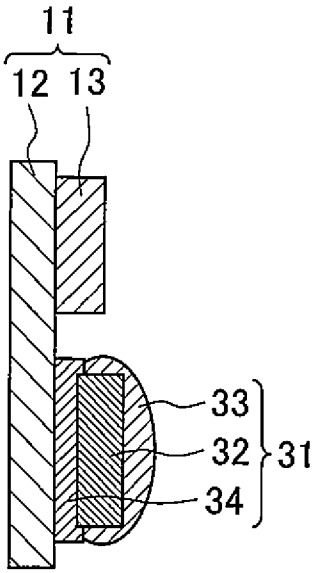
[図4]

図 4


充放電範囲がAからBに減少
B
A
正極
負極
4.1V
2.7V
電圧(V/ Li Li+)
充放電容量

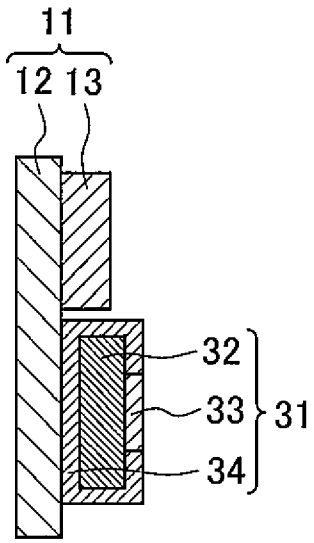
[図5]

図 5



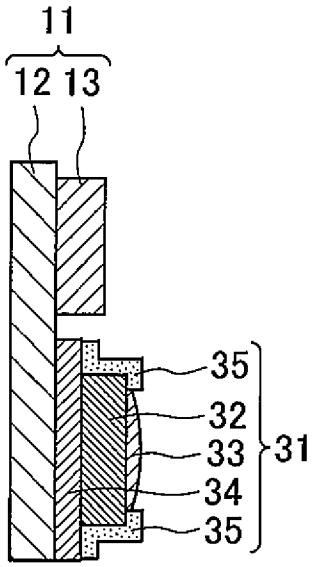
[図6]

図 6



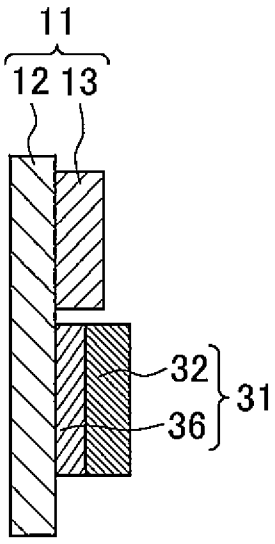
[図7]

図 7



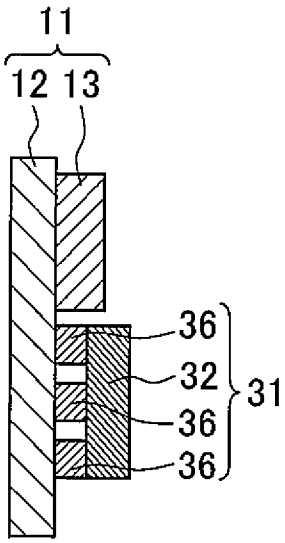
[図8]

図 8



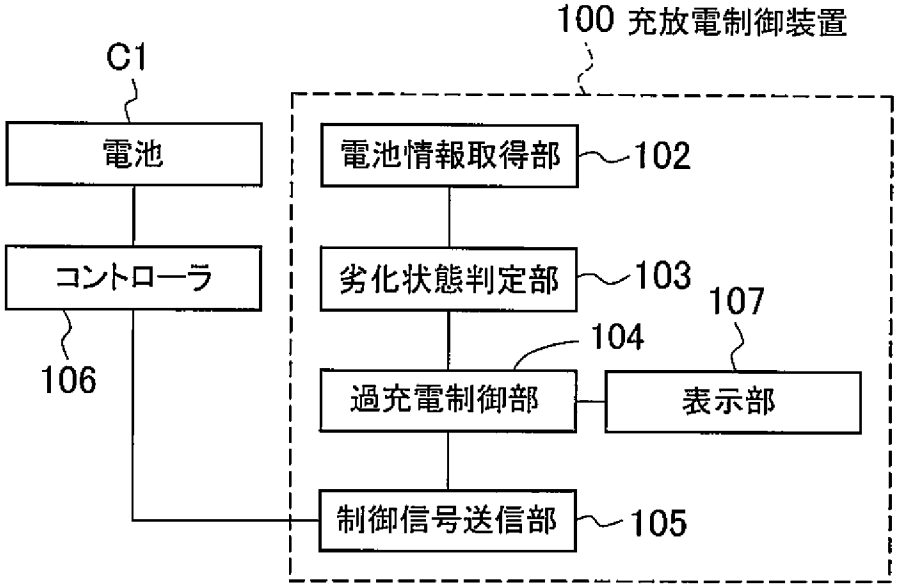
[図9]

図 9



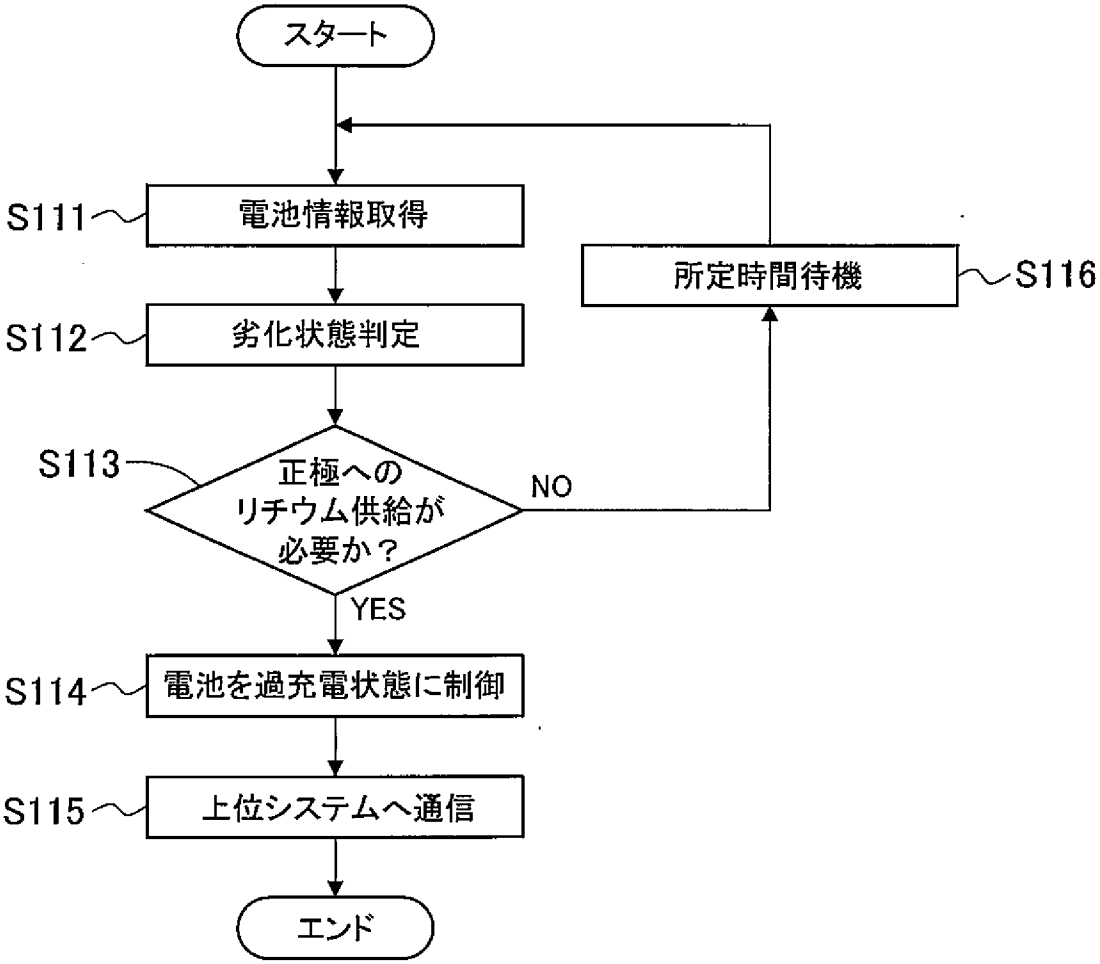
[図10]

図 10



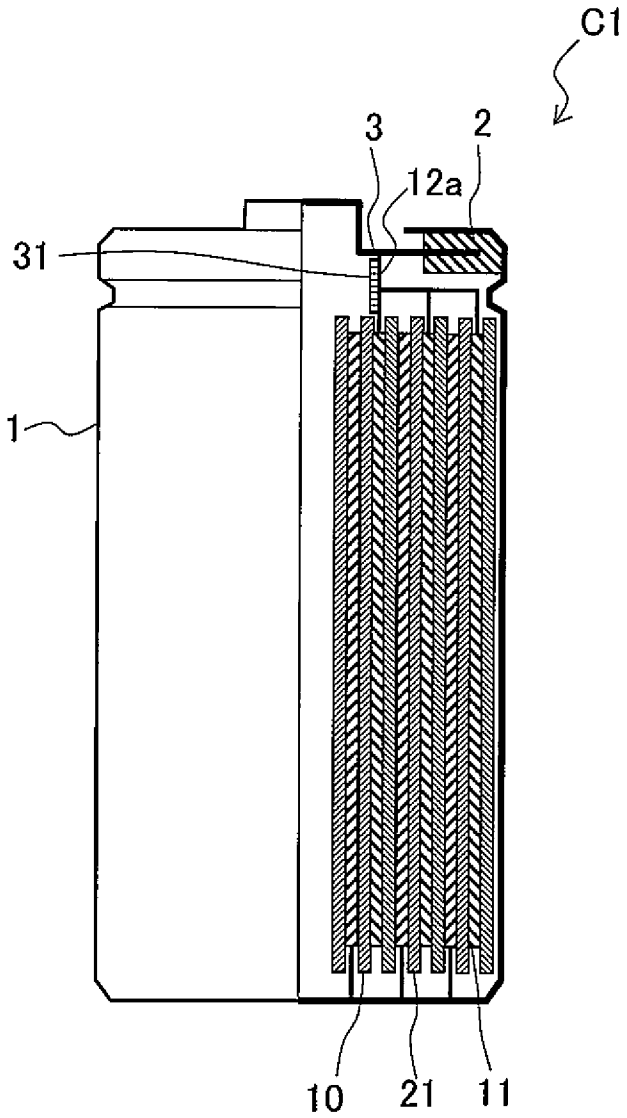
[図11]

図 11



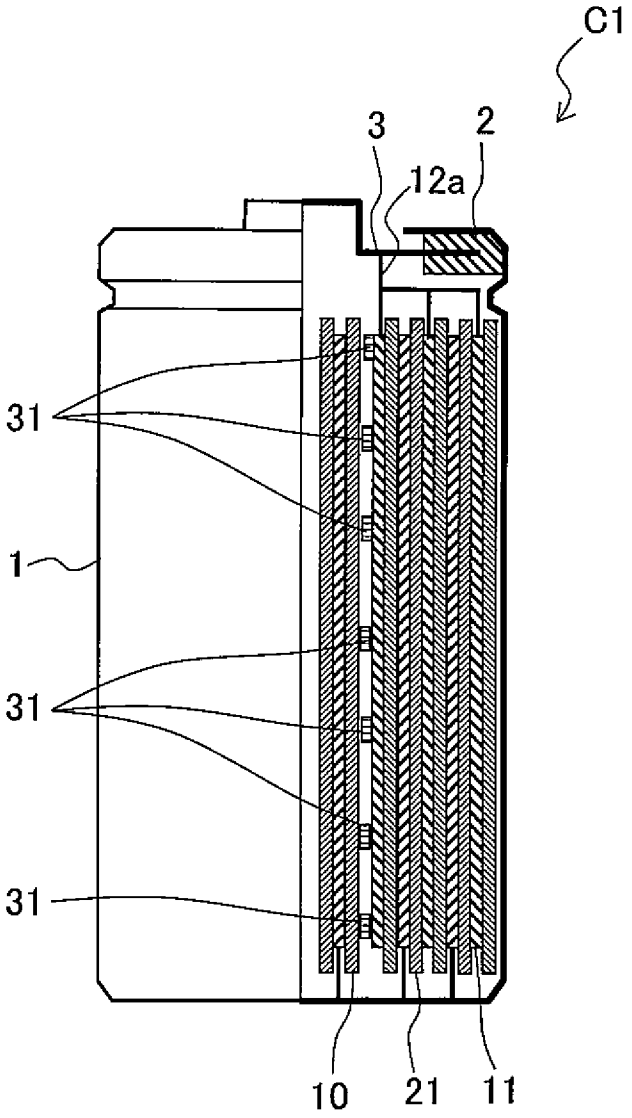
[図12]

図 12



[図13]

図 13



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/073276

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/058(2010.01)i, *H01M4/136*(2010.01)i, *H01M10/44*(2006.01)i, *H01M10/48*(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)
H01M10/058, H01M4/136, H01M10/44, H01M10/48

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 A	JP 2001-273899 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 05 October 2001 (05.10.2001), paragraphs [0006] to [0008], [0047] to [0050], [0094] to [0096] & WO 2001/017046 A1	1,13 2-12,14,15
X A	JP 2008-192540 A (Toyota Motor Corp.), 21 August 2008 (21.08.2008), claims; paragraphs [0012], [0025], [0041] to [0042] & US 2010/0086843 A1 & WO 2008/096834 A1 & KR 10-2009-0089915 A & CN 101606268 A	1,13,14 2-12,15

☒ 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	Date of mailing of the international search report
27 November, 2012 (27.11.12)	11 December, 2012 (11.12.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/073276

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 2008-97991 A (Fuji Heavy Industries Ltd.), 24 April 2008 (24.04.2008), paragraphs [0007] to [0008], [0047], [0066] to [0068] (Family: none)	1-15
A	JP 2009-543294 A (Robert Bosch GmbH), 03 December 2009 (03.12.2009), claim 1; paragraph [0014]; fig. 7 to 8 & US 2008/0003490 A1 & US 2008/0050644 A1 & US 2011/0081563 A1 & EP 2041828 A2 & WO 2008/002626 A2 & KR 10-2009-0029739 A & CN 101517792 A & KR 10-2012-0034733 A	1-15
A	JP 2008-532224 A (LG Chem, Ltd.), 14 August 2008 (14.08.2008), paragraphs [0023] to [0026] & US 2006/0251967 A1 & EP 1864344 A1 & WO 2006/109947 A1 & KR 10-0889453 B1 & CN 101147281 A & CN 101894949 A & KR 10-2006-0106772 A	1-15
A	JP 2008-300178 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 11 December 2008 (11.12.2008), paragraph [0027] (Family: none)	1-15
A	JP 2011-103178 A (Hitachi, Ltd.), 26 May 2011 (26.05.2011), paragraphs [0066] to [0097]; fig. 10 to 14 (Family: none)	1-15
A	JP 2009-38036 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 19 February 2009 (19.02.2009), claim 9 & JP 2008-305775 A & US 2010/0233543 A1 & WO 2008/038798 A1 & DE 112007002296 T & KR 10-2009-0029301 A & CN 101501920 A	1-15

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０７３２７６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/058(2010.01)i, H01M4/136(2010.01)i, H01M10/44(2006.01)i, H01M10/48(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.　H01M10/058, H01M4/136, H01M10/44, H01M10/48

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	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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 A	JP 2001-273899 A (三菱化学株式会社) 2001.10.05, 【0006】－【0008】, 【0047】-【0050】, 【0094】-【0096】 & WO 2001/017046 A1	1,13 2-12,14,15
X A	JP 2008-192540 A (トヨタ自動車株式会社) 2008.08.21, 特許請求の範囲, 【0012】, 【0025】, 【0041】-【0042】 & US 2010/0086843 A1 & WO 2008/096834 A1 & KR 10-2009-0089915 A & CN 101606268 A	1,13,14 2-12,15
A	JP 2008-97991 A (富士重工業株式会社) 2008.04.24, 【0007】-【0008】, 【0047】, 【0066】-【0068】 (ファミリーなし)	1-15

☑　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	国際調査報告の発送日
２７．１１．２０１２	１１．１２．２０１２

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｘ　９８３６
松嶋　秀忠
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 2009-543294 A（ロベルト・ボッシュ・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュレンクテル・ハフツング）2009.12.03, 請求項1,【0014】, 図7-8 & US 2008/0003490 A1 & US 2008/0050644 A1 & US 2011/0081563 A1 & EP 2041828 A2 & WO 2008/002626 A2 & KR 10-2009-0029739 A & CN 101517792 A & KR 10-2012-0034733 A	1-15
A	JP 2008-532224 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2008.08.14, 【0023】-【0026】 & US 2006/0251967 A1 & EP 1864344 A1 & WO 2006/109947 A1 & KR 10-0889453 B1 & CN 101147281 A & CN 101894949 A & KR 10-2006-0106772 A	1-15
A	JP 2008-300178 A (三星エスディアイ株式会社) 2008.12.11, 【0027】(ファミリーなし)	1-15
A	JP 2011-103178 A（株式会社日立製作所）2011.05.26, 【0066】-【0097】, 図10-14（ファミリーなし）	1-15
A	JP 2009-38036 A (三井金属鉱業株式会社) 2009.02.19, 請求項9 & JP 2008-305775 A & US 2010/0233543 A1 & WO 2008/038798 A1 & DE 112007002296 T & KR 10-2009-0029301 A & CN 101501920 A	1-15