

(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
2010 年 8 月 19 日(19.08.2010)

(10) 国際公開番号
WO 2010/092829 A1

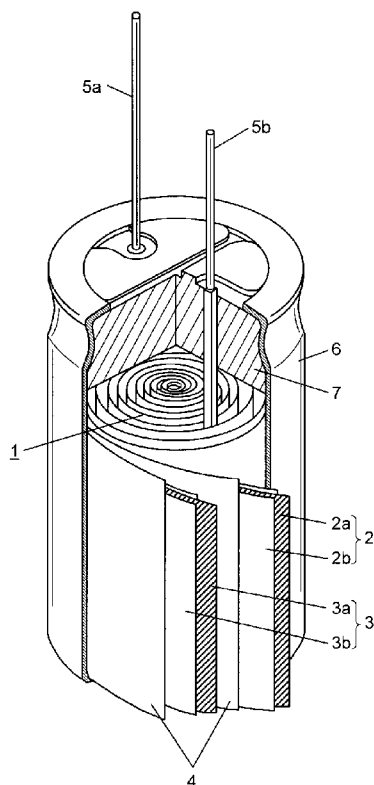
- (51) 国際特許分類:
H01G 9/038 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/000892
- (22) 国際出願日: 2010 年 2 月 15 日(15.02.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-032182 2009 年 2 月 16 日(16.02.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): パナソニック株式会社(PANASONIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 土井将太郎 (DOI, Shotaro). 白髪充朗(SHIRAKAMI, Atsuro). 石井聖啓 (ISIL, Kiyohiro). 野本進 (NOMOTO, Susumu). 島本秀樹(SHIMAMOTO, Hideki).
- (74) 代理人: 内藤浩樹, 外 (NAITO, Hiroki et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内 Osaka (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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

[続葉有]

(54) Title: ELECTROLYTE SOLUTION AND ELECTROCHEMICAL CAPACITOR USING SAME

(54) 発明の名称: 電解液およびそれを用いた電気化学キャパシタ

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is an electrolyte solution which is highly reliable in charging/discharging under high voltage conditions. Also disclosed is an electrochemical capacitor using the electrolyte solution. The electrolyte solution is characterized by containing a solvent, an electrolyte which is represented by the composition formula below and contains anions having a perfluoroalkyl group, and an acid-inducing substance that contains fluorine atoms for anions. The electrolyte solution is also characterized in that the weight ratio of the acid-inducing substance is within the range of 0.0001-2.0 wt%. $M^{x+}[Q(R_f)_yF_z]^x$ (In the formula, Q represents a group 13 or 15 element of the periodic table; R_f represents a perfluoroalkyl group (C_nF_{2n+1}); n represents a natural number; $1 \leq y < 6$; $1 \leq z < 6$; M^{x+} represents a monovalent to trivalent cation; and X represents a natural number of 1-3.) Consequently, both an excessive potential decrease due to the electrolyte and breakage of the protective film of the negative electrode by HF can be suppressed, and thus deterioration of cycle characteristics can be suppressed even when charging/discharging is performed under high temperature or high voltage conditions.

(57) 要約: 本発明では高電圧条件での充放電において信頼性の高い電解液およびそれを用いた電気化学キャパシタを提供する。本発明の電解液は、溶媒と、パーフルオロアルキル基を有するアニオンを備えた下記の組成式で示される電解質と、アニオンにフッ素原子を有する酸誘発物質を含み、酸誘発物質の重量比率が 0.0001~2.0 wt % の範囲であることを特徴としている。 $M^{x+}[Q(R_f)_yF_z]^x$ (式中、Qは周期表の13または15族元素、 R_f はパーフルオロアルキル基(C_nF_{2n+1})、nは自然数、 $1 \leq y < 6$ 、 $1 \leq z < 6$ 、 M^{x+} は1~3価のカチオン、Xは1~3の自然数) これにより、上記電解質による負極の過度の電位降下およびHFによる負極の保護皮膜破壊を両立して抑制するため、高温や高電圧条件の充放電を行ってもサイクル特性の劣化を抑制することができる。



CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, — 補正された請求の範囲（条約第 19 条(1)）
TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明 細 書

発明の名称： 電解液およびそれを用いた電気化学キャパシタ

技術分野

[0001] 本発明は、各種電子機器、ハイブリッド自動車や燃料電池車のバックアップ電源用や回生用、或いは電力貯蔵用の装置等に使用される電解液およびそれを用いた電気化学キャパシタに関する。

背景技術

[0002] 従来から、高耐電圧で大容量、しかも急速充放電の信頼性が高いということから電気二重層コンデンサが注目されている。

[0003] さらに、電気二重層コンデンサの次世代版として、負極を構成する炭素材料がリチウムイオン (Li^+) を吸蔵したことにより、上限電圧 4 V という高いエネルギー密度を有した電気化学キャパシタが提案されている。

[0004] 従来より、この電気化学キャパシタを含めた、充放電にリチウムイオンを用いる二次電源において、電解液から生成されるフッ化水素 (HF) の生成量を低減させることで急速充放電時のサイクル特性を向上させることが行われている。その方法として具体的には、電解質として、フルオロアルキルフォスフェート ($\text{fluoro alkyl phosphate}$) 単体 [$\text{LiPF}_{6-n}(\text{R})_n$ (ただし、 n は 1～3 の整数であり、 R は CF_3 または C_2F_5)]、あるいはフルオロアルキルフォスフェートと LiPF_6 または LiBF_4 とを 1 : 1 の比で混合したものを含む電解液を用いている (例えば、特許文献 1)。

[0005] しかしながら、上記比により混合した電解質を用いた二次電源では、混合した LiPF_6 や LiBF_4 がセル内に含まれる微量の水分と反応し、 HF を発生させ易いため、未だサイクル特性を劣化させる程の HF を発生してしまう。

[0006] そして、この生成した HF が、負極の炭素材料の表面に形成されたりリチウムを含む保護皮膜を破壊する。 HF により破壊された保護皮膜を修繕しよう

と負極内に吸蔵されているリチウムイオンが消費されるため、負極へ吸蔵されるリチウムイオンが減り、負極の電位が上昇してしまい電気化学キャパシタの耐電圧低下をひきおこす。

[0007] さらに、上記保護皮膜において、HFによる破壊影響を受けていない箇所については、破壊された箇所を修繕しようとする際にさらに膜が厚くなり、電気化学キャパシタの内部抵抗が増加してしまう。

[0008] つまり、上記混合比の電解液では、フルオロアルキルフォスフェートによるHF生成抑制の効果が不十分である。

[0009] また逆に、電解質にフルオロアルキルフォスフェートのみを用いた電解液を電気化学キャパシタに使用したとする。

[0010] この場合、フルオロアルキルフォスフェートは電解液中で分解されてもHFを発生しにくい特性を有するため、HFの発生は抑制される。

[0011] しかし、その電気化学キャパシタを80℃などの高温で4.5Vなどの過剰な電圧を印加して充放電を行った場合、正極で電解液の酸化反応が起ると同時に、負極では正極反応の電荷量に応じた分だけ負極内部へリチウムイオンがより多く吸蔵されてしまう。

[0012] これにより、負極の電位が過剰に下がり、この状態で充放電を繰り返すと、過剰に吸蔵されていたリチウムイオンがリチウム金属として負極表面に析出する恐れがある。

[0013] そして、析出したリチウムが負極近傍にあるセパレータを破損させ、短絡させる恐れがある。

先行技術文献

特許文献

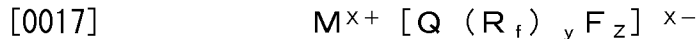
[0014] 特許文献1：特開2003-17118号公報

発明の概要

[0015] 本発明は、高電圧条件での充放電において信頼性の高い電解液およびそれを用いた電気化学キャパシタを提供する。

[0016] 本発明の電解液は、溶媒と、パーフルオロアルキル基を有するアニオンを

備えた下記の組成式で示される電解質と、アニオンにフッ素原子を有する酸誘発物質とを含む。上記電解質と上記酸誘発物質との重量の和に対して、上記酸誘発物質の重量比率が0.0001～2.0wt%の範囲であることを特徴としている。

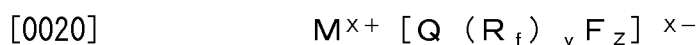


(式中、Qは周期表の13または15族元素、 R_f はパーフルオロアルキル基($C_n F_{2n+1}$)、 n は自然数、 $1 \leq y < 6$ 、 $1 \leq z < 6$ 、 M^{X+} はX価のカチオン、 X は1～3の自然数)

本発明における電解液は、上記構成により、負極電位の設計初期値からのずれる量を調整することが可能になる。

[0018] そのため、充放電サイクル時にリチウムイオンの吸蔵度合いを表すドープ深度が変化することを抑制し、容量減少や抵抗増加しにくくなるだけでなく、負極の過剰な電位降下によるリチウム金属の析出を防止することができるという効果が得られる。

[0019] また、本発明における電気化学キャパシタは、金属箔から成る集電体の表面に炭素材料を主とした電極部が形成された正極と金属箔から成る集電体の表面にリチウムイオンを吸蔵した炭素材料を主体とする電極部が形成された負極を一对の電極として、対向する前記正極および負極の間にセパレータが介在した状態で巻回または積層された素子と、電解液と、素子と電解液とを収容する外装体とを含む。上記電解液は、溶媒と、パーフルオロアルキル基を有するアニオンを備えた下記の組成式で示される電解質と、アニオンにフッ素原子を有する酸誘発物質とを含む。上記電解質と上記酸誘発物質との重量の和に対して、上記酸誘発物質の重量比率が0.0001～2.0wt%であることを特徴とする。



(式中、Qは周期表の13または15族元素、 R_f はパーフルオロアルキル基($C_n F_{2n+1}$)、 n は自然数、 $1 \leq y < 6$ 、 $1 \leq z < 6$ 、 M^{X+} はX価のカチオン、 X は1～3の自然数)

図面の簡単な説明

[0021] [図1] 図 1 は本実施の形態における電解液を用いた電気化学キャパシタの構成を示した一部切り欠き斜視図である。

[図2A] 図 2 A は本実施の形態における電解液を用いた電気化学キャパシタの放電状態の様子を示した概念図である。

[図2B] 図 2 B は本実施の形態における電解液を用いた電気化学キャパシタの充電状態の様子を示した概念図である。

[図3] 図 3 は本実施の形態における電解液の電解質と酸誘発物質の混合比率に対する負極の電位変化を示した特性図である。

[図4A] 図 4 A は本発明において添加剤に LiPF_6 を用いた電解液を用いた電気化学キャパシタおよび従来の電解液を用いた電気化学キャパシタの充放電サイクル回数における容量の変化を示した特性図である。

[図4B] 図 4 B は本発明において添加剤に LiPF_6 を用いた電解液を用いた電気化学キャパシタおよび従来の電解液を用いた電気化学キャパシタの充放電サイクル回数における内部抵抗の変化を示した特性図である。

[図4C] 図 4 C は本発明において添加剤に LiBF_4 を用いた電解液を用いた電気化学キャパシタおよび従来の電解液を用いた電気化学キャパシタの充放電サイクル回数における容量の変化を示した特性図である。

[図4D] 図 4 D は本発明において添加剤に LiBF_4 を用いた電解液を用いた電気化学キャパシタおよび従来の電解液を用いた電気化学キャパシタの充放電サイクル回数における内部抵抗の変化を示した特性図である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下に図面および表を用いて、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は下記の構成に限定されることはない。

[0023] 図 1 は本実施の形態における電気化学キャパシタの構成を示した部分切り欠き斜視図である。

[0024] 図 1 において、素子 1 は、正極 2 と負極 3 とを一对の電極とし、対向した正極 2 と負極 3 との間にセパレータ 4 を介在させた状態で、巻回、又は積層

されたものである。正極 2 は、金属から成る集電体 2 a の表面に活性炭などから成る分極性電極層 2 b を形成している。負極 3（電気化学キャパシタ用負極）は、銅から成る集電体 3 a の表面に電極部として層間を有した多層状の結晶構造を含む炭素材料を主とした炭素電極層 3 b を形成している。正極 2 および負極 3 の表面に引出端子としてリード線 5 a、5 b がそれぞれ接続された状態で、素子 1 と電解液 8（図示なし）とが外装体である有底筒状の外装ケース 6 に收容されている。外装ケース 6 の開口端部はリード線 5 a、5 b が表出するように封口部材 7 によって封止されている。

[0025] ここで、本発明における電気化学キャパシタの組み立て方法について説明する。

[0026] まず、正極 2 の製造方法を示す。厚さが $22\ \mu\text{m}$ の高純度アルミニウム箔（AL：99.30%以上）を集電体 2 a として用い、塩酸系のエッチング液中で電解エッチングして表面を粗面化する。

[0027] 続いて、平均粒径約 $5\ \mu\text{m}$ のフェノール樹脂系活性炭粉末と、導電性付与剤として平均粒径 $0.05\ \mu\text{m}$ のアセチレンブラックと、カルボキシメチルセルロース（CMC）とポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を溶解した水溶性バインダ溶液とを 10：2：1 の重量比に混合して混練機で十分に混練する。混練されたこの混合物に、水を少しずつ加え、更に混練して所定の粘度のペーストを作製する。このペーストを集電体 2 a の表裏面に塗布し、 85°C の大気中で乾燥することにより分極性電極層 2 b を形成する。その後、所定の寸法に切断して正極 2 を得る。

[0028] なお、集電体 2 a の材料としては、上記以外にも Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Si、Fe、Ag、Pd、Ni、Cu、Pt、Au やこれらの合金を用いても良い。また分極性電極層 2 b の材料としては、上記以外にも石油コークス系、石炭コークス系、ヤシガラ系、人造黒鉛、天然黒鉛、難黒鉛化材料を用い、これら材料の賦活処理方法としては水蒸気賦活、アルカリ賦活、電解賦活処理などを用いても良い。

[0029] 次に、負極 3 の製造方法を示す。 $15\ \mu\text{m}$ の銅箔を集電体 3 a として用い

、この集電体 3 a の表裏面に、1500℃～2000℃の温度領域で焼成された易黒鉛化性炭素材料と称される炭素材料を用いて炭素電極層 3 b を形成する。

[0030] この炭素電極層 3 b は、易黒鉛化性炭素：アセチレンブラック：バインダ＝95：3：2の比率で配合する。また、バインダは、スチレンブタジエンラテックス（SBR）とCMCとを1：4の比率で配合したものを含む。

[0031] また、製造方法としては、水にCMC、アセチレンブラック、易黒鉛化性炭素、SBRの順に添加し、攪拌して混練することによりペーストを作製する。このペーストを、コンマコータやダイコータ等を用いて集電体 3 a の表裏面へ塗工する。その後、これを85℃の温度で乾燥した後、プレス加工することにより、電極密度が0.7～1.3 g/cm³、かつ、易黒鉛化性炭素の含有率が95%の炭素電極層 3 b を形成する。最後に、所定の寸法に切断して負極 3 を得る。

[0032] なお、集電体 3 a の材料としては、上記以外にも、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Si、Fe、Ag、Pd、Ni、Cu、Pt、Auやこれらの合金を用いても良い。また、炭素電極層 3 b の材料としては、上記以外にも黒鉛、低温焼成炭素、難黒鉛化炭素などを用いても良い。

[0033] なお、負極 3 は作製後に、負極 3 にリチウムイオンを予め吸蔵するプレドープを行う。

[0034] 本実施の形態では、負極 3 の表面に箔状のリチウム金属を配設し、素子 1 形成後に電解液 8 に含浸することによりプレドープを行う。

[0035] セパレータ 4 は例えば厚み約35 μm、密度0.45 g/cm³であるセルロース系の紙を使用する。セパレータ 4 としては、他にも、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタラート、ポリエチレン、テフロン（登録商標）やその他樹脂材料を用いても良い。

[0036] このセパレータ 4 を正極 2 と負極 3 との間に介在するように配設して、共に巻回して素子 1 を形成する。

[0037] 正極２および負極３が外部回路と接続するための、正極のリード線５aおよび負極のリード線５bは、それぞれ集電体２a、３aに形成された分極性電極層２bあるいは炭素電極層３bの未形成部分、つまり、予め設けた集電体２a、３aが露出した部分と接続し、外部回路と接続する。そのため、リード線５a、５bの部材は正極集電体２aおよび負極集電体３aとの接続抵抗をできる限り低減させるために、例えば正極リード線５aはアルミニウム、負極リード線５bは銅やニッケルまたはニッケルめっきを施した銅を用いる。但し、外部回路への接続手段は上記のリード線５a、５bに限定されない。

[0038] 外装ケース 6 は有底筒状であり、リード線 5 a、5 b と接続した素子 1 と、素子 1 に含浸した電解液 8 とを収容している。外装ケース 6 の基材は加工性等の点から例えばアルミニウムまたはステンレスを用いる。

[0039] なお、この外装ケース 6 の形状については、角筒状やラミネートタイプであってもよく、特に上記有底円筒状に限定されない。

[0040] 電解液 8 には、電解質としてアニオンにフルオロアルキルフォスフェートを有した例えば $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ と、酸誘発物質として例えば、アニオンにヘキサフルオロリン酸イオンを有した LiPF_6 とを用いる。そして、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ および LiPF_6 の重量の和に対して LiPF_6 を 0.0001 ~ 2.0 wt % の割合に混合したものを用いる。

[0041] 電解質としては、上記以外にも、以下の組成式に該当する化合物であれば良い。

$$[0042] \quad M^{x+} [Q (R_f) _v F_z] ^{x-}$$

(式中、Qは周期表の13または15族元素、R_fはパーフルオロアルキル基(C_nF_{2n+1})、1≦y<6、1≦z<6、M^{x+}はX価のカチオン、Xは1~3の自然数)

上記組成式に当てはまる電解質の具体例としてはMがLi（リチウム）であり、QがP（リン原子）の場合には、 $\text{LiPF}(\text{C}_2\text{F}_5)_5$ 、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiPF(CF}_3)_5$ 等がある。

$\text{LiPF}_2(\text{CF}_3)_4$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{CF}_3)$ などを用いても良い。QがB（ホウ素）の場合には、 $\text{LiBF}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiBF}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ などを用いても良い。また、酸誘発物質としては、上記以外にも LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlF_4 など、そして、これらの混合物を用いても良い。

[0043] また、電解液8の溶媒としては、高誘電率のエチレンカーボネートと低粘度のジメチルカーボネートとを体積比で1：1に混合した混合溶媒を用いる。

[0044] 溶媒としては、上記以外にも、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、これらの混合溶媒を用いても良い。

[0045] 最後に、このようにして電解液8と共に外装ケース6内に挿入された素子1から引き出された正負一對のリード線5a、5bを封口部材7に設けられた孔を貫通させ、この封口部材7を外装ケース6の開口部に嵌め込んだ後、外装ケース6の開口部近傍の外周を内側に円環状に絞り加工すると共に、外装ケース6の開口端をカーリング加工することにより封止を行う。以上のように、本実施の形態による電気化学キャパシタを組み立てる。

[0046] 次に、本実施の形態における電気化学キャパシタの充放電の原理を説明する。図2Aは本実施の形態における電気化学キャパシタ内部の放電状態の様子を示した概念図である。図2Bは本実施の形態における電気化学キャパシタ内部の充電状態の様子を示した概念図である。

[0047] 図2Aおよび図2Bのように、電気化学キャパシタにおいては、電解液8に含まれる電解質のカチオン8aと、アニオン8bとが移動することによって充放電を行う。しかし、大きな容量を得るためには電解液8中のカチオン8aの量のみでは絶対量が足りず、図2Aの放電状態に示すように、予め負極3の炭素電極層3bにカチオン8aを吸蔵させておくことが必要となる。

[0048] このカチオン8aを予め負極3の内部へ吸蔵する処理をプレドープと呼ぶ

。

[0049] 吸蔵とはこの場合、負極 3 近傍のリチウムイオンが炭素電極層 3 b を構成する炭素材料の、炭素から成る多層状の結晶構造の層間へ入り込み、層間化合物を作る現象である。その現象が起こる際にリチウムイオンの電気化学反応により負極 3 の電極電位が下がり、正極 2 との電位差から高い耐電圧を得ることができる。そして、耐電圧の 2 乗に比例する電気化学キャパシタのエネルギー密度を高めることが可能となる。

[0050] 因みに、負極へのプレドープを行う発明はリチウムイオン二次電池の分野においても開示されているが、リチウムイオン二次電池でのプレドープの目的は充放電サイクルにおける負極の不可逆容量を低減して、充放電容量を向上させることにある。

[0051] それに対して、本実施の形態における電気化学キャパシタのプレドープの目的は負極 3 の電位降下による耐電圧の向上にある。この目的によりそれぞれのプレドープの際のリチウムイオン吸蔵量も異なり、リチウムイオン二次電池のリチウムイオン吸蔵量は負極 3 の不可逆容量分のみでよいため、電気化学キャパシタよりリチウムイオン吸蔵量が明らかに少ない。

[0052] リチウムイオンのプレドープ方法については、本実施の形態のように、リチウム金属箔を用いる方法の他に、シート状の基材に蒸着により形成したリチウム金属膜を負極 3 表面へ貼り付け、基材を剥離させる転写方法や、リチウムイオンをカチオン 8 a とした電解液に素子 1 を含浸し、素子 1 の正極 2 および負極 3 へ電圧を印加することによって電解液中のリチウムイオンを炭素材料内部へ吸蔵する方法など様々な方法がある。

[0053] 従って、プレドープ方法は本実施の形態の方法に限らず、特に限定されない。

[0054] ここで本実施の形態では、電解液 8 に含まれる電解質として下記の組成式で示される電解質を用いる。

[0055]
$$M^{x+} [Q (R_f)_y F_z]^{x-}$$

(式中、Q は周期表の 13 または 15 族元素、 R_f はパーフルオロアルキル

基 ($C_n F_{2n+1}$)、 n は自然数、 $1 \leq y < 6$ 、 $1 \leq z < 6$ 、 M^{X+} は X 価のカチオン、 X は $1 \sim 3$ の自然数)

さらに、本実施の形態では、上記電解質に対して添加剤として上記電解質より加水分解において反応性が高く、アニオンにフッ素原子を含む酸誘発物質を、上記電解質と酸誘発物質の重量の和に対して酸誘発物質を $0.0001 \sim 2.0 \text{ wt} \%$ の範囲となるように電解液 8 中に含ませる。

[0056] 上記構成の電解液 8 を用いることにより、負極 3 に生じる過剰の電位降下を抑える効果を奏する。

[0057] この効果を奏するために重要な条件として、上記酸誘発物質の添加量がある。

[0058] 本実施の形態では、電解質と酸誘発物質の重量の和に対して酸誘発物質の重量比が $0.0001 \sim 2.0 \text{ wt} \%$ の範囲となるように電解液 8 中に酸誘発物質を含ませている。

[0059] 上記構成の電解液 8 を本実施の形態の電気化学キャパシタに用いることにより、添加剤として電解液 8 中に微量だけ含まれている上記酸誘発物質のアニオンが、充放電中に正極 2 で加水分解されて HF を発生する。

[0060] そして、この HF に負極 3 の保護皮膜を意図的に破壊させることにより、負極 3 へ吸蔵されたりリチウムイオンを保護皮膜修繕のために消費させ、上記電解質によって負極 3 に生じる、過剰の電位降下を抑制する効果を奏する。酸誘発物質を $2.0 \text{ wt} \%$ より多く電解液中に含ませた場合、発生する HF による保護皮膜の破壊の影響の方が強く、保護皮膜生成のために負極 3 内部からリチウムイオンが大量に消費されて負極 3 の電位が上がってしまい好ましくない。また、酸誘発物質が $0.0001 \text{ wt} \%$ より少ない場合、保護皮膜を破壊するために必要な量の HF の生成が起こらなくなり、負極 3 に過剰のリチウムが吸蔵され、充放電を繰り返す間に金属リチウムとして析出する恐れがあるため、好ましくない。

[0061] この酸誘発物質には、特に $LiPF_6$ や $LiBF_4$ が好ましい。これは、 $LiPF_6$ や $LiBF_4$ であれば酸誘発物質の役割を果たすと同時に、カチオン

に Li^+ を含むため、電解質の役割も担うことが可能となるためである。

[0062] また、酸誘発物質として、 LiAsF_6 や LiSbF_6 などを用いてもよい。

[0063] さらに、本実施の形態における酸誘発物質は、 Li^+ をカチオンとする物質に限定されず、第四級アンモニウム塩、イミダゾリウム塩、第四級ホスホニウム塩等でもよい。

[0064] なお、本実施の形態の酸誘発物質としては、加水分解における反応性が電解質よりも高いものが好ましい。そのためには酸誘発物質を構成するアニオンが PF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- のように加水分解において反応性が電解質より高いアニオンであることが好ましい。酸誘発物質を構成するのカチオンについては、特に限定されない。

[0065] また、本実施の形態では電解質として、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ を用いたが、これに限定されず、炭素およびフッ素原子で構成されるパーフルオロアルキル基を少なくとも一つ備えたアニオンで構成される電解質であれば、加水分解において反応性が低い本実施の形態の電解質として用いることが可能である。

[0066] そして、上記電解質のカチオンは Li^+ に限定されず、 Na 、 K 、 Mg 、 Rb 、 Cs 、あるいは芳香族複素環カチオンなどであってもよい。因みに芳香族複素環カチオンとは、ベンゼンのような環状構造に対して、その環構造の中に炭素とは異なる原子を含んで環構造を構成しているカチオンを指す。

[0067] 以上の理由から、本実施の形態における電解質は上記組成式で示されるものであればよい。

[0068] なお、上記組成式で表される電解質は用いるカチオンおよびアニオンによって、単一のイオンではそれぞれイオンの価数が同一でない構成も考えられる、その場合は、適宜、カチオンおよびアニオンのイオンの数を調整し、電解質として用いる。

[0069] 例えば、カチオンが α 価であり、アニオンが β 価であるならば、塩としてその電解質は、 β 個のカチオン原子（または、分子）を含み、 α 個のアニオ

ン原子（または、分子）を含む。

[0070] 因みに、本実施の形態における電解質と酸誘発物質の加水分解に対する反応性の高さについては電解液 8 から液体クロマトグラフィを用いて、夫々抽出した後に、抽出された電解質および酸誘発物質に対して、一定量の水を添加することにより、一定時間後に添加した水の減少の度合いを比較することによって、判定することができる。

[0071] 因みに、減少する水が多いほど、加水分解に対して反応性が高いと判定することができる。

[0072] また、電解質と酸誘発物質の混合比率については、上記液体クロマトグラフィや F T - I R（フーリエ変換型赤外分光装置）を用いることにより、確認することができる。

[0073] なお、酸誘発物質の添加量の範囲規定については下記の性能評価試験において、再度説明を行う。

[0074] 上記のように、本実施の形態における電解液はパーフルオロアルキル基を有する電解質により、負極 3 の過剰な電位降下を抑え、且つ、 PF_6^- や BF_4^- が加水分解によって生じる HF による保護皮膜の破壊を抑えることができる。

[0075] 従って、高温下で高い電圧を印加して電気化学キャパシタを使用しても特性変化が少なく安定して使用することができる。

[0076] 本発明はパーフルオロアルキル基をアニオンに備えた電解質を用いた場合に負極 3 で生じる過剰な電位降下によるリチウム析出という課題を認識し、かつ、上記電解質および上記酸誘発物質について互いの効果の影響力の違いを考慮して混合し、電解液 8 を設けることにより初めて効果を奏するものである。

[0077] （性能評価試験）

ここで、本実施の形態における電気化学キャパシタを用いて性能評価試験を行う。

[0078] 実施例 1 として、電解液 8 において、電解質として $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$

、酸誘発物質として LiPF_6 を用い、 LiPF_6 を電解質と LiPF_6 の重量の和に対して重量比率 $0.0001 \sim 2.0 \text{ wt} \%$ の範囲になるように混合した電気化学キャパシタを用いる。

[0079] また、実施例2として、電解液8において、電解質として $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、酸誘発物質として LiBF_4 を用い、 LiBF_4 を電解質と LiBF_4 の和に対して重量比率 $0.0001 \sim 2.0 \text{ wt} \%$ の範囲となるように混合した電気化学キャパシタを用いる。

[0080] これら実施例1、2について、本試験では2000サイクル充放電を行い、2000サイクル後の各電気化学キャパシタの容量、内部抵抗、負極の電位についてどのような変化があるか測定を行う。その結果を、実施例1、2についてそれぞれ表1に、表2にそれぞれ示す。

[0081] なお、サイクル時の負荷条件としては、セルの最大印加電圧 4.5 V 、下限電圧 3 V 、セル表面温度 80°C で行い、サイクル時の充放電電流は 0.2 A で行う。

[0082] 容量および抵抗は、 80°C の恒温槽中において、電気化学キャパシタを一定電流 I にて第1の所定電圧 V_1 まで充電した後、30分間第1の所定電圧 V_1 で定電圧充電を行い、その後、第2の所定電圧 V_2 まで一定電流 I で放電し測定する。ここで $V_1 > V_2 > 0$ の関係にある。

[0083] 容量 C は、放電時の電荷量 Q 、放電開始直後に降下した電圧 ΔV 、また、第1の所定電圧 V_1 と第2の所定電圧 V_2 より下記の〔式1〕を用いて求める。

[0084] $C = Q / (V_1 - V_2 - \Delta V) \cdots$ 〔式1〕

抵抗 R は放電開始直後に降下した電圧 ΔV と放電電流 I より下記の〔式2〕を用いて算出する。

[0085] $R = \Delta V / I \cdots$ 〔式2〕

[0086]

[表1]

LiPF ₆ (C ₂ F ₅) ₃ に対する LiPF ₆ の混合割合 (wt%)	抵抗(Ω)		容量(F)		セル電圧4V時負極電位E _n (V vs. Li/Li+)		
	初期	2000サイクル	初期	2000サイクル	初期	2000サイクル	電位変化ΔE _n (V)
0	0.863	0.926	0.524	0.481	0.201	0.077	-0.124
0.00001	0.856	0.896	0.489	0.445	0.149	0.055	-0.094
0.0001	0.816	0.889	0.499	0.438	0.178	0.160	-0.018
0.001	0.821	0.855	0.552	0.506	0.169	0.172	0.003
0.01	0.855	0.902	0.561	0.508	0.177	0.182	0.005
0.1	0.802	0.880	0.544	0.489	0.178	0.186	0.008
1	0.701	0.799	0.538	0.502	0.168	0.185	0.017
2	0.762	0.825	0.499	0.469	0.160	0.200	0.040
5	0.702	0.954	0.544	0.400	0.125	0.240	0.116
20	0.659	1.180	0.485	0.412	0.196	0.382	0.186
50	0.770	2.698	0.665	0.351	0.153	0.446	0.293
100	0.758	1.649	0.642	0.442	0.138	0.420	0.282

[0087] [表2]

LiPF ₆ (C ₂ F ₅) ₃ に対する LiPF ₆ の混合割合 (wt%)	抵抗(Ω)		容量(F)		セル電圧4V時負極電位E _n (V vs. Li/Li+)		
	初期	2000サイクル	初期	2000サイクル	初期	2000サイクル	電位変化ΔE _n (V)
0	0.863	0.926	0.524	0.481	0.201	0.077	-0.124
0.00001	0.828	0.910	0.556	0.502	0.112	0.079	-0.033
0.0001	0.698	0.820	0.589	0.512	0.125	0.120	-0.005
0.001	0.886	0.905	0.528	0.499	0.112	0.102	-0.010
0.01	0.726	0.786	0.568	0.523	0.122	0.138	0.016
0.1	0.625	0.708	0.529	0.485	0.117	0.142	0.025
1	0.656	0.728	0.536	0.500	0.110	0.134	0.024
2	0.705	0.758	0.623	0.548	0.111	0.154	0.043
5	0.778	0.923	0.586	0.456	0.120	0.203	0.083
20	0.639	0.901	0.503	0.373	0.113	0.276	0.163
50	0.811	1.088	0.571	0.421	0.116	0.339	0.223
100	1.220	2.100	0.612	0.381	0.128	0.423	0.295

[0088] また、図3は実施例1、2における酸誘発物質の混合比率と負極の電位変化の関係を示す図である。

[0089] 表1および図3から、実施例1、2どちらにおいても酸誘発物質の混合比率が0.00001～2.0wt%では負極での電位変化が著しく抑えられており、それ以外の混合比率のものは負極の電位が上昇あるいは降下している。

[0090] また、酸誘発物質の量を2.0wt%より増やしていくと、負極の電位が上昇するだけでなく、2000サイクル後の容量が低下し、内部抵抗が増加する。

[0091] さらに、上記負極の電位上昇と2000サイクル後の容量低下、内部抵抗増加を考慮して酸誘発物質を添加する量を0.0001wt%以下に抑えて、充放電サイクルを繰り返すと、負極の電位降下の効果が強まり、負極の電位が下がってしまうことも確認できる。

- [0092] このことから、酸誘発物質の組成に関係なく、電解質と酸誘発物質の混合比率を、電解質と酸誘発物質の重量の和に対して酸誘発物質の重量が0.0001～2.0wt%となるように混合する必要があることが確認できる。
- [0093] 一般に、HFによって負極の保護皮膜が破壊されることが知られており、図3のように保護皮膜破壊と負極の電位過剰降下のバランスが保たれる範囲が酸誘発物質の組成に関係なく一定である。
- [0094] これは、一般的に電解液中に含まれる微量水分量は例えば20ppm以下に十分脱水管理されているため酸誘発物質の濃度が2.0wt%以下の微量であればHFの生成量の支配因子は電解液に含まれる微量水分量になると考えられ、酸誘発物質の濃度が0.0001wt%以下の少ない量になると、保護皮膜を破壊するのに十分なHFの生成が起こらなくなるためと考えられる。
- [0095] そのため、本実施の形態のように、電位変動やサイクル特性が安定するための電解質と酸誘発物質の混合比率が実施例1、2において類似したものと考えられる。
- [0096] 従って、0.0001～2.0wt%という数値範囲はHFの発生を調整するために、必要な数値範囲と言える。
- [0097] このことから、本性能評価試験の実施例には用いられていない、 AsF_6^- 、 SbF_6^- であっても同様の効果を得る混合比率は同じ範囲にあると考えられる。
- [0098] 図4Aは実施例1と比較例1、3、4における充放電サイクルに対する電気化学キャパシタの容量の変化を示した特性図である。図4Bは実施例1と比較例1、3、4における充放電サイクルに対する電気化学キャパシタの内部抵抗(DCR)の変化を示した特性図である。図4Cは実施例2と比較例2、3、5における充放電サイクルに対する電気化学キャパシタの容量の変化を示した特性図である。図4Dは実施例2と比較例2、3、5における充放電サイクルに対する電気化学キャパシタの内部抵抗(DCR)の変化を示した特性図である。図4A及び図4Cにおいては、縦軸が容量変化(%)、

横軸が充放電サイクル数 (cycle number) を示す。また、図 4 B 及び図 4 D においては、縦軸が DCR 変化 (倍)、横軸が充放電サイクル数 (cycle number) を示す。

- [0099] なお、図 4 A ~ 4 D において示される実施例は、実施例 1 では電解質に $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ に対して LiPF_6 を 0.1 wt % 添加した電気化学キャパシタを使用した。また、実施例 2 では、電解質に $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ に対して LiBF_4 を 0.1 wt % 添加した電気化学キャパシタを使用した。
- [0100] 上記実施例 1、2 に対して比較例 1 として、電解質に LiPF_6 のみを用い、酸誘発物質は添加しないこと以外は実施例 1、2 と同様の構成である電気化学キャパシタを用いる。
- [0101] 次に、比較例 2 として、電解質に LiBF_4 のみを用い、酸誘発物質は添加しないこと以外は実施例 1、2 と同様の構成である電気化学キャパシタを用いる。
- [0102] 比較例 3 として、電解質に $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ のみを用い、酸誘発物質は添加しないこと以外は実施例 1、2 と同様の構成である電気化学キャパシタを用いる。
- [0103] 比較例 4 として $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ に LiPF_6 を重量比 50 wt % で混合した電解液を用いること以外は実施例 1、2 と同様の構成である電気化学キャパシタを用いる。
- [0104] 比較例 5 として $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ に LiBF_4 を重量比 50 wt % で混合した電解液を用いること以外は実施例 1、2 と同様の構成である電気化学キャパシタを用いる。
- [0105] 図 4 A、B から実施例 1 は比較例 1、3、4 と比較して充放電開始から 2000 サイクル後まで、容量および内部抵抗 (DCR) の変化が小さいことを示している。
- [0106] また同様に、図 4 C、D から実施例 2 は比較例 2、3、5 と比較して充放電開始から 2000 サイクル後まで、容量および内部抵抗 (DCR) の変化が小さいことを示している。

- [0107] このことから、実施例 1、2 は酸誘発物質が加えられているにも関わらず、比較例 3 のようなパーフルオロアルキル基を備えたアニオンの電解質が有する特性安定性の効果を損なうことなく負極の電位変化を抑制できていることが確認できる。
- [0108] 以上より、本発明における電解液およびそれを用いた電気化学キャパシタは電解液中にパーフルオロアルキル基を備えたアニオンを有する電解質とアニオンにフッ素原子を有する酸誘発物質とを備え、この電解質と酸誘発物質を互いの重量の和に対して、酸誘発物質の重量比率が 0.0001 ~ 2.0 wt % となるよう混合したことを特徴とする。
- [0109] それにより、高電圧印加条件における充放電を繰り返す際に生じる負極電位の変化を抑えながら、電気化学キャパシタの容量や内部抵抗などの特性変化を抑えることができる。

産業上の利用可能性

- [0110] 本発明による電解液およびそれを用いた電気化学キャパシタは、特にハイブリッド自動車や燃料電池車のバックアップ電源や回生用等として有用である。

符号の説明

- [0111]
- 1 素子
 - 2 正極
 - 2 a, 3 a 集電体
 - 2 b 分極性電極層
 - 3 負極
 - 3 b 炭素電極層
 - 4 セパレータ
 - 5 a, 5 b リード線
 - 6 外装ケース
 - 7 封口部材
 - 8 電解液

8 a カチオン

8 b アニオン

請求の範囲

- [請求項1] 溶媒と、
 パーフルオロアルキル基を有するアニオンを備えた下記の組成式で示される電解質と、
 アニオンにフッ素原子を有する酸誘発物質と、を含み、
 前記電解質と前記酸誘発物質との重量の和に対する前記酸誘発物質の重量比率が0.0001～2.0wt%の範囲であることを特徴とした電解液。



(式中、Qは周期表の13または15族の元素、R_fはパーフルオロアルキル基(C_nF_{2n+1})、nは自然数、1 ≤ y < 6、1 ≤ z < 6、M^{X+}はX価のカチオン、Xは1～3の自然数)

- [請求項2] 前記酸誘発物質は前記電解質より加水分解における反応性が高いことを特徴とする請求項1に記載の電解液。
- [請求項3] 前記酸誘発物質のアニオンはPF₆⁻、BF₄⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻のうち少なくとも一つを含むことを特徴とした請求項1に記載の電解液。
- [請求項4] 前記酸誘発物質はLiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆および、LiSbF₆のうち少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項3に記載の電解液。
- [請求項5] 前記酸誘発物質は第四級アンモニウム塩、イミダゾリウム塩、第四級ホスホニウム塩のうち少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項3に記載の電解液。
- [請求項6] 金属箔から成る集電体の表面に炭素材料を主とした電極部が形成された正極と
 金属箔から成る集電体の表面にリチウムイオンを吸蔵した炭素材料を主体とする電極部が形成された負極とを一对の電極として、対向する前記正極および前記負極の間にセパレータが介在した状態で巻回また

は積層された素子と、
 電解液と、
 前記素子と前記電解液とを収容する外装体とを備え、
 前記電解液が、溶媒と、
 パーフルオロアルキル基を有するアニオンを備えた下記の組成式で示される電解質と、
 アニオンにフッ素原子を有する酸誘発物質と、を含み、前記電解質と前記酸誘発物質との重量の和に対して、前記酸誘発物質の重量比率が 0.0001～2.0wt%であることを特徴とした電気化学キャパシタ。



(式中、Xは周期表の13または15族の元素、R_fはパーフルオロアルキル基(C_nF_{2n+1})、nは自然数、1≦y<6、1≦z<6、M^{X+}はX価のカチオン、Xは1～3の自然数)

[請求項7] 前記酸誘発物質は前記電解質より加水分解における反応性が高いことを特徴とする請求項6に記載の電気化学キャパシタ。

補正された請求の範囲
[2010年6月16日(16.06.2010)国際事務局受理]

[請求項 1] (削除)

[請求項 2] (削除)

[請求項 3] (削除)

[請求項 4] (削除)

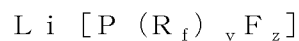
[請求項 5] (削除)

[請求項 6] (補正後) 金属箔から成る集電体の表面に分極性電極を主とした電極部が形成された正極と金属箔から成る集電体の表面にリチウムイオンを吸蔵した炭素材料を主とした電極部が形成された負極とを一对の電極として、対向する前記正極および前記負極の間にセパレータが介在した状態で巻回または積層された素子と、
 電解液と、

前記素子と前記電解液とを収容する外装体とを備え、

前記電解液が、溶媒と、下記の組成式で示される電解質と、

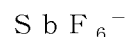
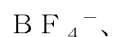
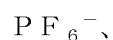
アニオンにフッ素原子を有する酸誘発物質と、を含み、前記電解質と前記酸誘発物質との重量の和に対して、前記酸誘発物質の重量比率が 0.0001～2.0wt%であることを特徴とした電気化学キャパシタ。



(式中、 R_f はパーフルオロアルキル基 ($C_n F_{2n+1}$)、 n は自然数、 $1 \leq y < 6$ 、 $1 \leq z < 6$)

[請求項 7] 前記酸誘発物質は前記電解質より加水分解における反応性が高いことを特徴とする請求項 6 に記載の電気化学キャパシタ。

[請求項 8] (追加) 前記酸誘発物質のアニオンは

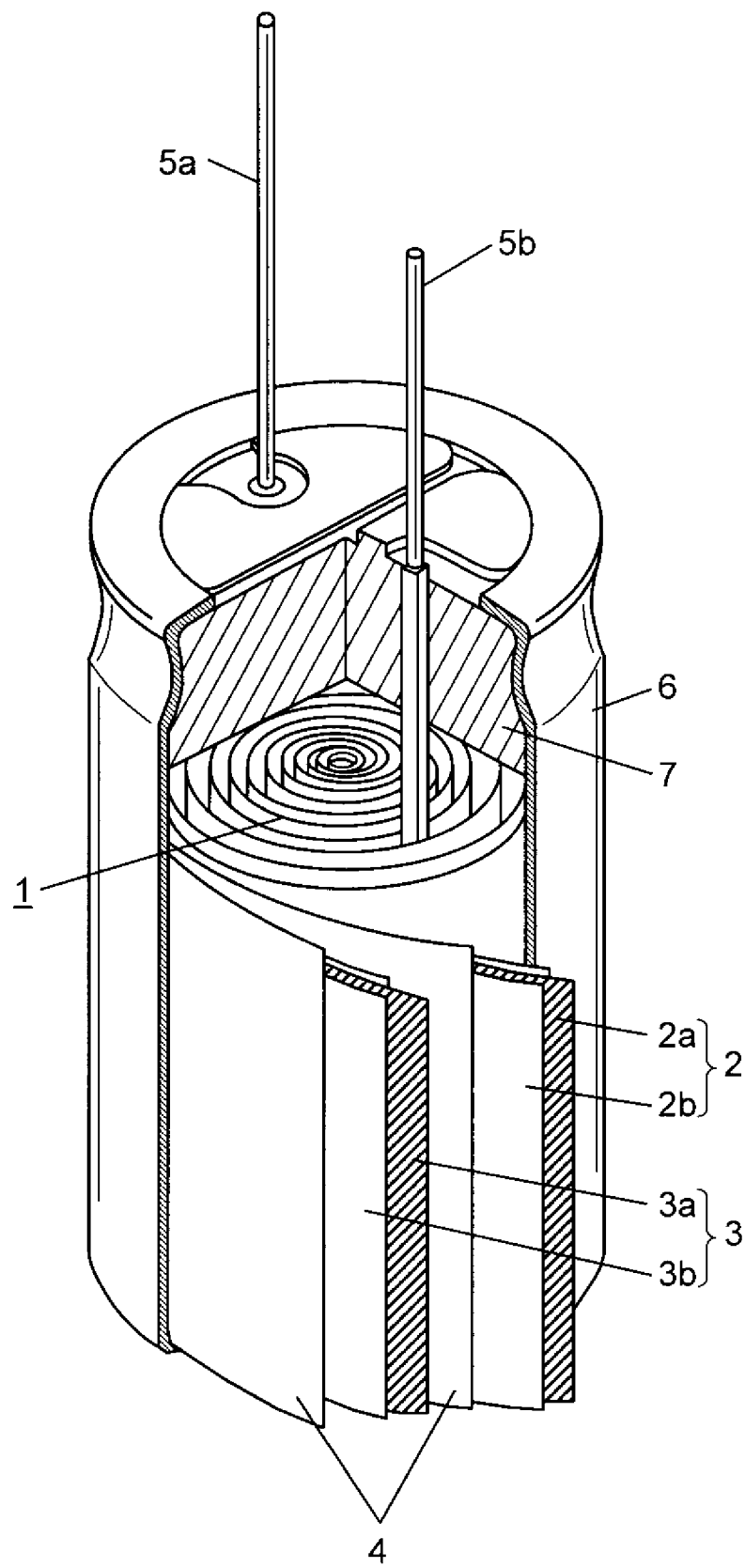


のうち少なくとも一つを含むことを特徴とした請求項 7 に記載の電気化学キャパシタ。

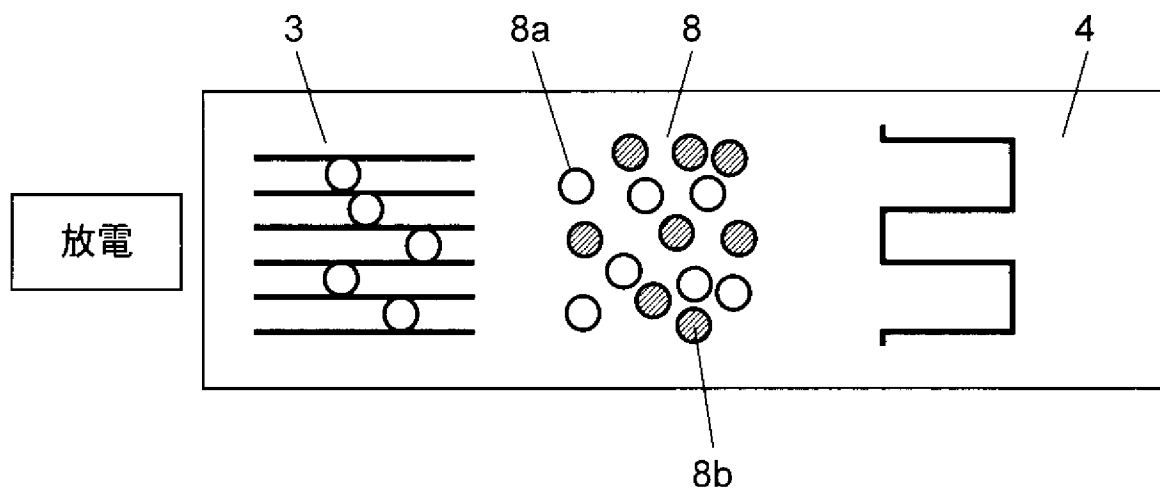
[請求項 9] (追加) 前記酸誘発物質は $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ および、 $LiSbF_6$ のうち少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項 8 に記載の電気化学キャパシタ。

[請求項 10] (追加) 前記酸誘発物質は第四級アンモニウム塩、イミダゾリウム塩、第四級ホスホニウム塩のうち少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項 8 に記載の電気化学キャパシタ。

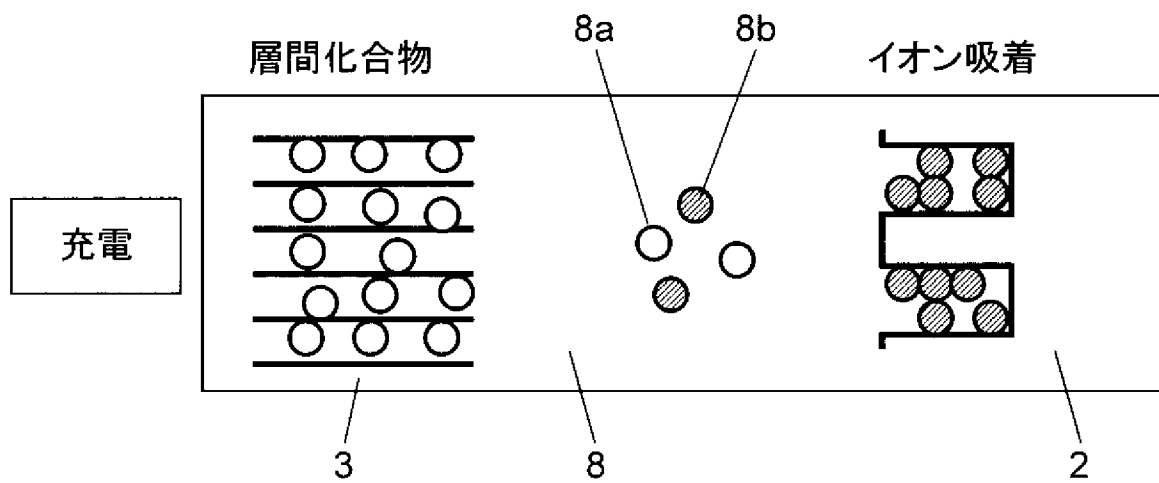
[図1]



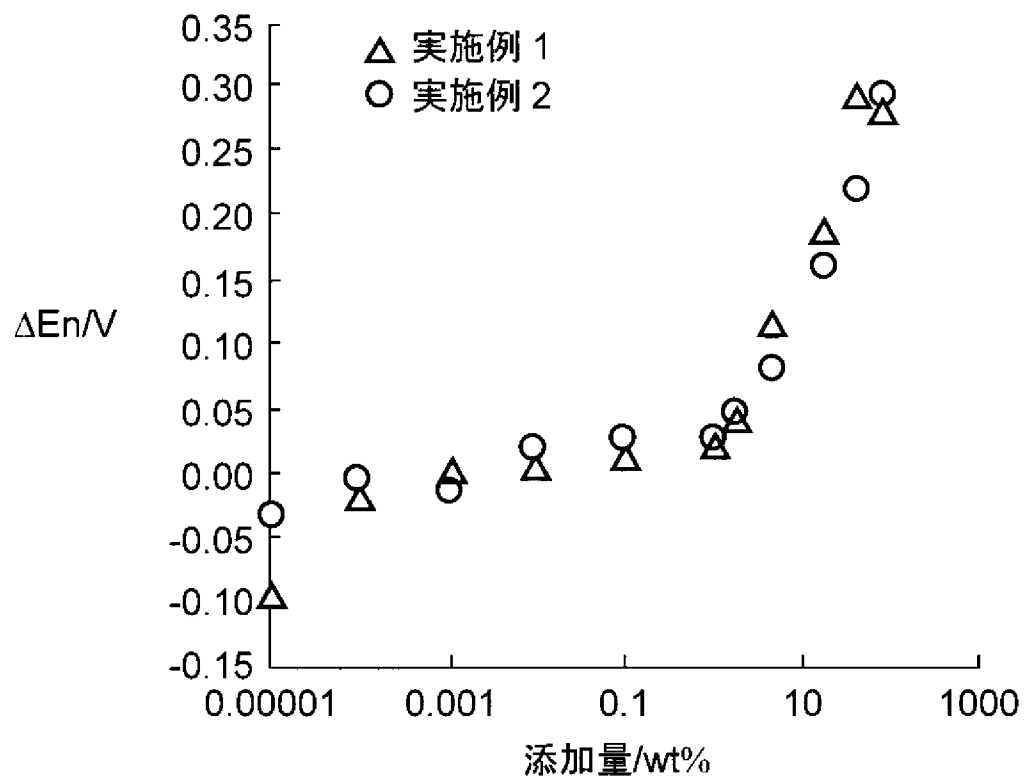
[図2A]



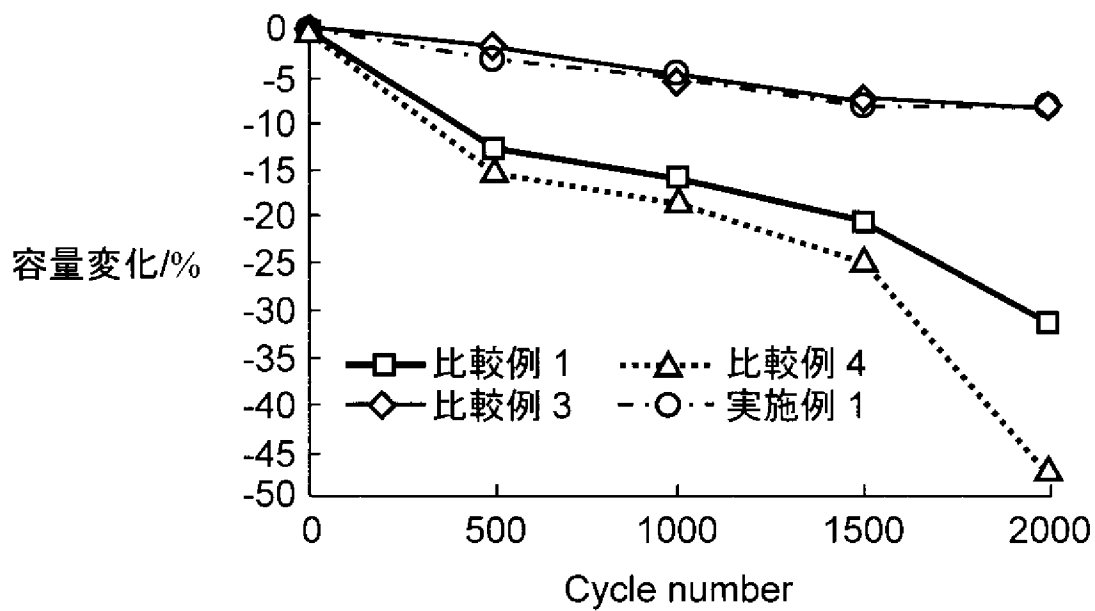
[図2B]



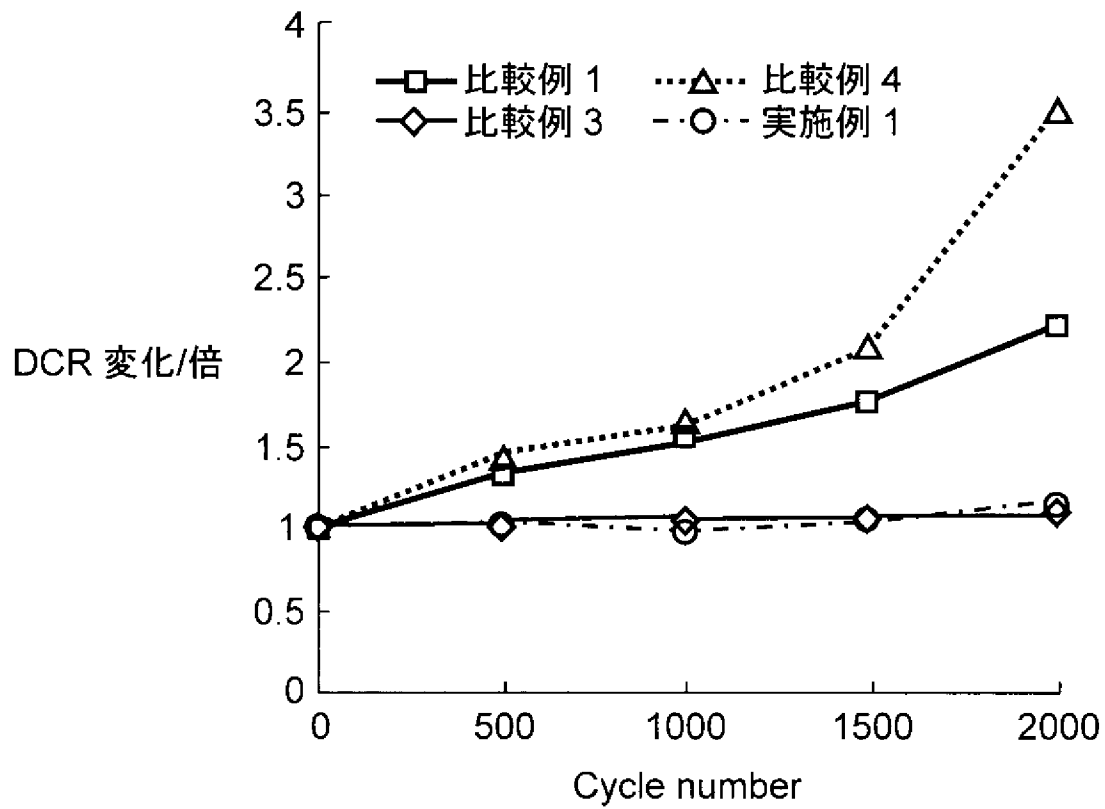
[図3]



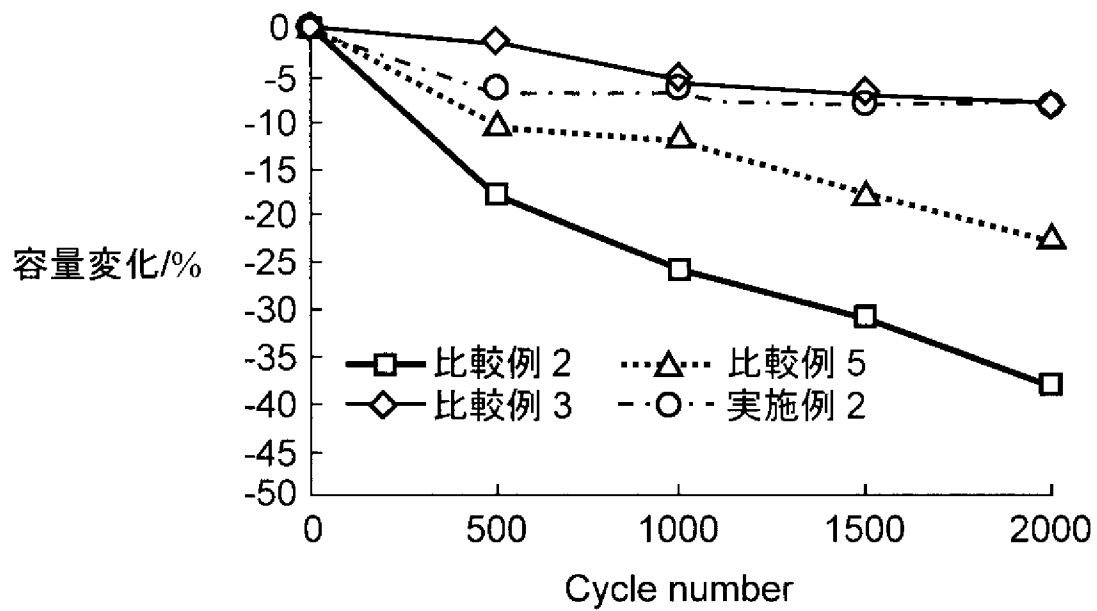
[図4A]



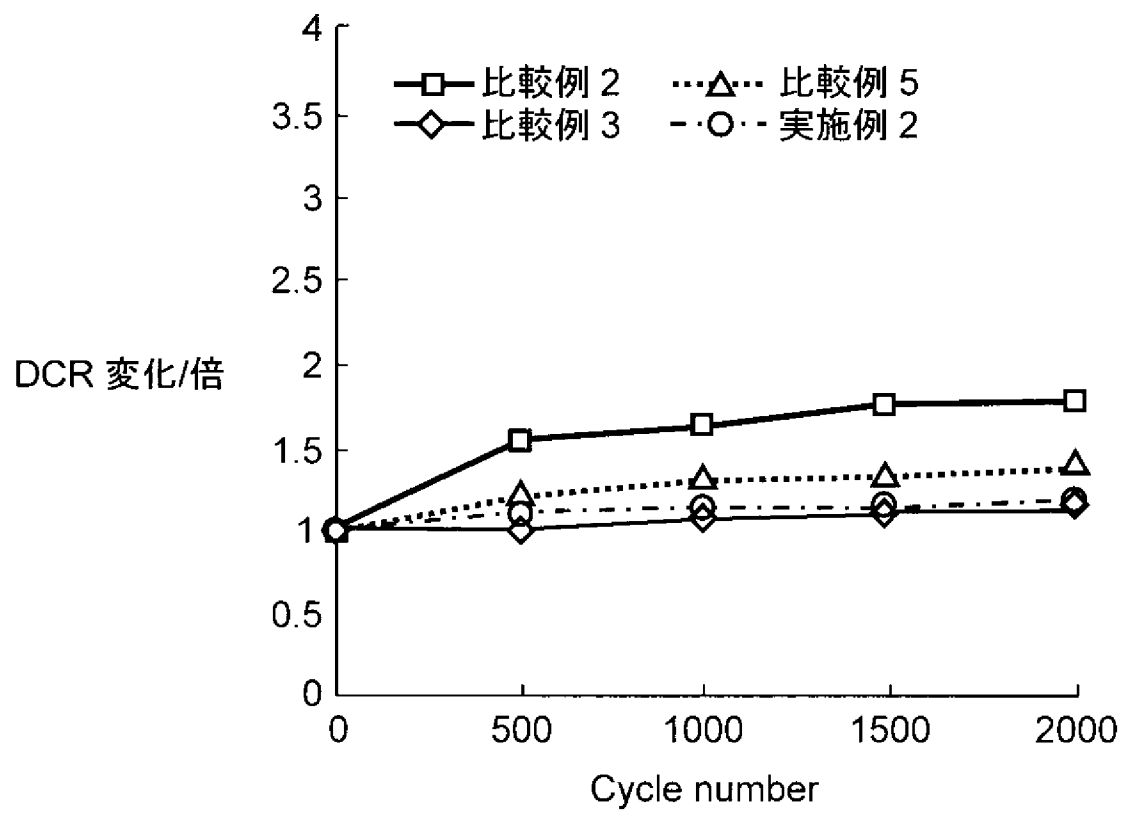
[図4B]



[図4C]



[図4D]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/000892

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G9/038 (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)

H01G9/038, H01M10/052, H01M10/0567, H01M10/0568

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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	JP 2005-166459 A (Yuasa Corp.), 23 June 2005 (23.06.2005), paragraphs [0034] to [0037] (Family: none)	1-7
X	JP 2002-100403 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 05 April 2002 (05.04.2002), paragraphs [0014] to [0022] & US 2002/0028389 A1 & EP 1174941 A2 & KR 10-2002-0007996 A & CN 1334615 A	1-7

☒ 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
08 April, 2010 (08.04.10)

Date of mailing of the international search report
20 April, 2010 (20.04.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/000892

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-229103 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 25 August 2005 (25.08.2005), paragraphs [0024] to [0026], [0040], [0065] to [0068] & US 2005/0158623 A1 & EP 1557899 A2 & EP 2133895 A & DE 602005017837 D & CA 2492344 A & KR 10-2005-0075300 A & CN 1641922 A & CA 2492344 A1	1-7
Y	JP 11-307123 A (Hitachi, Ltd.), 05 November 1999 (05.11.1999), claim 17; paragraphs [0067] to [0069], [0081], [0084]; fig. 11 & US 6210835 B1 & EP 938151 A2 & TW 434923 B	1-7
Y	JP 2002-033121 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 31 January 2002 (31.01.2002), claims & US 2002/0028389 A1 & US 2004/0013945 A1 & EP 1174941 A2 & EP 1304759 A1 & WO 2002/007248 A1 & KR 10-2002-0007996 A & CN 1334615 A & CN 1443382 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01G9/038 (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 (I P C))

Int.Cl. H01G9/038, H01M10/052, H01M10/0567, H01M10/0568

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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	JP 2005-166459 A (株式会社ユアサコーポレーション) 2005.06.23, 段落【0034】 - 【0037】 (ファミリーなし)	1 - 7
X	JP 2002-100403 A (松下電器株式会社) 2002.04.05, 段落【0014】 - 【0022】 & US 2002/0028389 A1 & EP 1174941 A2 & KR 10-2002-0007996 A & CN 1334615 A	1 - 7

☒ 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

0 8 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

桑原 清

5 R

9 3 7 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 6 5

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
X	JP 2005-229103 A (松下電器株式会社) 2005.08.25, 段落【0024】 - 【0026】, 【0040】, 【0065】 - 【0068】 & US 2005/0158623 A1 & EP 1557899 A2 & EP 2133895 A & DE 602005017837 D & CA 2492344 A & KR 10-2005-0075300 A & CN 1641922 A & CA 2492344 A1	1 - 7
Y	JP 11-307123 A (株式会社日立製作所) 1999.11.05, 請求項 1 7, 段落【0067】 - 【0069】, 【0081】, 【0084】, 図 11 & US 6210835 B1 & EP 938151 A2 & TW 434923 B	1 - 7
Y	JP 2002-033121 A (松下電器株式会社) 2002.01.31, 特許請求の範囲 & US 2002/0028389 A1 & US 2004/0013945 A1 & EP 1174941 A2 & EP 1304759 A1 & WO 2002/007248 A1 & KR 10-2002-0007996 A & CN 1334615 A & CN 1443382 A	1 - 7