

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7574501号

(P7574501)

(45)発行日 令和6年10月28日(2024.10.28)

(24)登録日 令和6年10月18日(2024.10.18)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 10/42 (2006.01)

H 0 1 M 10/42 Z

H 0 1 M 10/54 (2006.01)

H 0 1 M 10/54

H 0 1 M 10/052 (2010.01)

H 0 1 M 10/052

H 0 1 M 10/058 (2010.01)

H 0 1 M 10/058

H 0 1 M 4/525(2010.01)

H 0 1 M 4/525

請求項の数 18 (全28頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2024-503854(P2024-503854)

(86)(22)出願日 令和4年10月9日(2022.10.9)

(65)公表番号 特表2024-526941(P2024-526941 A)

(43)公表日 令和6年7月19日(2024.7.19)

(86)国際出願番号 PCT/CN2022/124022

(87)国際公開番号 WO2023/071736

(87)国際公開日 令和5年5月4日(2023.5.4)

審査請求日 令和6年1月22日(2024.1.22)

(31)優先権主張番号 202111285147.6

(32)優先日 令和3年11月1日(2021.11.1)

(33)優先権主張国・地域又は機関  
中国(CN)

早期審査対象出願

(73)特許権者 524304976

香港時代新能源科技有限公司

CONTEMPORARY AMPER  
EX TECHNOLOGY (HONG  
KONG) LIMITED中華人民共和国香港中西区中環皇后大道  
中29号華人行19楼LEVEL 19, CHINA BUI  
LDING, 29 QUEEN'S RO  
AD CENTRAL, CENTRAL  
, CENTRAL AND WESTE  
RN DISTRICT, HONG K  
ONG, CHINA

(74)代理人 110003177

弁理士法人旺知国際特許事務所

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムイオン二次電池の容量回復方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムイオン二次電池の容量回復の方法であって、

(1)容量が減衰したリチウムイオン二次電池を提供するステップと、

(2) p - フェニレンジアミン系化合物と、リチウム塩と、有機溶媒とを含む容量回復剤を提供するステップであって、前記有機溶媒が前記 p - フェニレンジアミン系化合物と前記リチウム塩を溶解するために用いられるステップと、

(3)前記容量回復剤を前記リチウムイオン二次電池に注入するステップと、

(4)容量回復剤をリチウムイオン二次電池内部で反応させるステップと、

(5)反応後のリチウムイオン二次電池内部の液体混合物を注出し、リチウムイオン二次電池内に電解液を注入するステップとを含む、ことを特徴とするリチウムイオン二次電池の容量回復の方法。

【請求項2】

前記ステップ(1)において、前記容量が減衰したリチウムイオン二次電池は、活性リチウム減衰電池であり、前記容量が減衰したリチウムイオン二次電池の回復する必要がある容量は、Cであり、前記Cの計算方法は、

 $C = C2 + C3 - C1$ であり、ここで、 $C2 = C1 / (1 - P1)$ であり、

ここで、

P1は、前記容量が減衰したリチウムイオン二次電池の活性リチウム損失率であり、

10

20

C 1 は、前記容量が減衰したリチウムイオン二次電池の現在状態の放電容量であり、  
 C 2 は、前記リチウムイオン二次電池の正極材料が活性リチウムを最大限に収容する時に対応する放電容量であり、  
 C 3 は、前記容量が減衰したリチウムイオン二次電池の容量回復の前に充電によって充電する必要がある容量であり、  
 上記各容量は、いずれも A h に基づいて計算される、ことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記容量が減衰したリチウムイオン二次電池の活性リチウム損失率 P 1 は、5 % 以上である、ことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 4】

前記ステップ ( 2 ) において、前記容量回復剤における p - フェニレンジアミン系化合物の添加質量  $m_1$  と前記容量が減衰したリチウムイオン二次電池の回復する必要がある容量 C は、

$$m_1 = C * M_1 * 1000 / ( M_{Li} * 3860 )$$

を満たし、ここで、  
 $M_1$  は、p - フェニレンジアミン系化合物の相対分子質量、g / mol を代表し、

$M_{Li}$  は、リチウム原子の相対原子質量、g / mol を代表し、

3860 は、リチウム金属のグラム容量、mAh / g を代表する、ことを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

20

前記ステップ ( 2 ) において、前記容量回復剤におけるリチウム塩の添加質量  $m_2$  と前記容量が減衰したリチウムイオン二次電池の回復する必要がある容量 C は、

$$m_2 = C * M_2 * 1000 / ( n * M_{Li} * 3860 )$$

を満たし、ここで、  
 $M_2$  は、リチウム塩の相対分子質量、g / mol を代表し、

n は、リチウム塩におけるリチウム原子の個数を代表し、

$M_{Li}$  は、Li 原子の相対原子質量、g / mol を代表し、

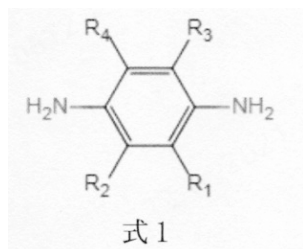
3860 は、リチウム金属のグラム容量、mAh / g を代表する、ことを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 6】

前記 p - フェニレンジアミン系化合物は、式 1 及び / 又は式 2 から選択される化合物であり、

30

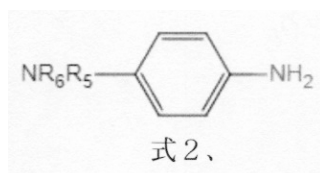
【化 1】



40

及び / 又は

【化 2】



ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  と  $R_4$  は、それぞれ独立して炭素原子数が 1 - 3 である直鎖又は分岐鎖アルキル基又は水素であり、 $R_5$  と  $R_6$  は、それぞれ独立して水素、炭素原子数

50

が 1 - 3 である直鎖又は分岐鎖アルキル基である、ことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記リチウム塩は、過塩素酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、ヘキサフルオロヒ酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ビス(オキサラト)ホウ酸リチウム、ジフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウム、リチウムビスジフルオロスルホニルイミド、LiCl、LiBr のうちの一つ又は複数から選択される、ことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

容量回復剤において、p-フェニレンジアミン系化合物の含有量は、0.5 - 15 重量%であり、リチウム塩の含有量は、0.5 - 15 重量%であり、上記含有量は、いずれも容量回復剤の総質量に基づいて計算される、ことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 9】

ステップ(2)において、前記有機溶媒は、環状カーボネートと低粘度溶媒とを含む、ことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記環状カーボネートは、エチレンカーボネート(EC)又はプロピレンカーボネート(PC)又はその組み合わせであり、前記環状カーボネートの含有量は、10 - 30 重量%であり、前記有機溶媒の総質量に基づいて計算される、ことを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

20

【請求項 11】

前記低粘度溶媒は、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸プロピル、酪酸エチル、プロピオン酸エチル、酪酸プロピル、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソランのうちの一つ又は複数であり、前記低粘度溶媒の含有量は、70 - 90 重量%であり、前記有機溶媒の質量に基づいて計算される、ことを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】

ステップ(4)において、20 - 60 で静置することによって容量回復剤をリチウムイオン二次電池内部で反応させる、ことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 13】

ステップ(4)において、超音波又は加熱によって容量回復剤をリチウムイオン二次電池内部で反応させることができる、ことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

ステップ(5)において、反応後のリチウムイオン二次電池内部の液体混合物を注出した後に、有機洗浄剤を注入して洗浄し、そして真空乾燥し、最後にリチウムイオン二次電池内に電解液を注入する、ことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

リチウムイオン二次電池であって、請求項 1 に記載の方法によって得られたリチウムイオン二次電池であり、前記リチウムイオン二次電池の正極活物質は、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物、リチウムニッケルコバルト酸化物、リチウムマンガンコバルト酸化物、リチウムニッケルマンガン酸化物、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物、オリピン構造のリチウム含有リン酸塩のうちの少なくとも一つであり、

40

前記オリピン構造のリチウム含有リン酸塩は、リン酸鉄リチウム、リン酸鉄リチウムと炭素との複合材料、リン酸マンガンリチウム、リン酸マンガンリチウムと炭素との複合材料、リン酸マンガン鉄リチウム、リン酸マンガン鉄リチウムと炭素との複合材料のうちの少なくとも一つである、ことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 16】

電池モジュールであって、請求項 15 に記載の二次電池を含む、ことを特徴とする電池

50

モジュール。

【請求項 17】

電池パックであって、請求項 16 に記載の電池モジュールを含む、ことを特徴とする電池パック。

【請求項 18】

電力消費装置であって、請求項 15 に記載のリチウムイオン二次電池、請求項 16 に記載の電池モジュール又は請求項 17 に記載の電池パックから選択される少なくとも一つを含む、ことを特徴とする電力消費装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池分野に関し、具体的にリチウムイオン二次電池の容量回復方法、及びこの方法によって得られたリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、リチウムイオン二次電池の応用範囲がますます幅広くなるにつれて、リチウムイオン電池は、水力、火力、風力と太陽光発電所などのエネルギー貯蔵電源システム、及び電動工具、電動自転車、電動バイク、電気自動車、軍事装備、航空宇宙などの複数の分野に幅広く用いられる。しかしながら、リチウムイオン二次電池は、繰り返し使用されるため、その容量が徐々に減少し、その耐用年数と安全性に影響を与える。現在、容量が減衰したリチウムイオン二次電池の容量回復に対する深い研究がまだ欠けている。

20

【発明の概要】

【0003】

本発明の目的は、二次電池内部に大量に残らず、二次電池の後続の使用のサイクル安定性を保証する容量回復剤を使用してリチウムイオン二次電池の容量を高効率で正確に回復する方法を提供することである。

【0004】

上記目的を達成するために、本出願の第一の態様は、リチウムイオン二次電池の容量回復の方法を提供し、それは、

(1) 容量が減衰したリチウムイオン二次電池を提供するステップと、

30

(2) p - フェニレンジアミン系化合物と、リチウム塩と、有機溶媒とを含む容量回復剤を提供するステップであって、前記有機溶媒が前記 p - フェニレンジアミン系化合物と前記リチウム塩を溶解するために用いられるステップと、

(3) 前記容量回復剤を前記リチウムイオン二次電池に注入するステップと、

(4) 容量回復剤をリチウムイオン二次電池内部で反応させるステップと、

(5) 反応後のリチウムイオン二次電池内部の液体混合物を注出し、リチウムイオン二次電池内に電解液を注入するステップとを含む。

【0005】

それによって、本出願は、特定の種類の容量回復剤を使用し且つ容量回復剤が反応した後新たな電解液に交換することによってリチウムイオン二次電池の容量を効果的に回復するとともに、二次電池の後続の使用のサイクル安定性を保証する。

40

【0006】

いずれの実施の形態では、前記ステップ(1)において、前記容量が減衰したリチウムイオン二次電池は、活性リチウム減衰電池であり、前記容量が減衰したリチウムイオン二次電池の回復する必要がある容量は、Cであり、前記Cの計算方法は、

$C = C_2 + C_3 - C_1$ であり、

ここで、 $C_2 = C_1 / (1 - P_1)$ であり、

ここで、

P<sub>1</sub>は、前記容量が減衰したリチウムイオン二次電池の活性リチウム損失率であり、

C<sub>1</sub>は、前記容量が減衰したリチウムイオン二次電池の現在状態の放電容量であり、

50

C 2 は、前記リチウムイオン二次電池の正極材料が活性リチウムを最大限に収容する時に対応する放電容量であり、

C 3 は、前記容量が減衰したリチウムイオン二次電池の容量回復の前に充電によって充電する必要がある容量であり、

上記各容量は、いずれも A h に基づいて計算される。

【0007】

それによって、リチウムイオン二次電池の回復する必要がある容量を正確に計算することができ、それによってリチウムイオン二次電池の容量回復に対して狙いがはっきりしている正確な調整とコントロールを行う。

【0008】

いずれの実施の形態では、前記容量が減衰したリチウムイオン二次電池の活性リチウム損失率 P 1 は、5 % 以上である。それによって、本発明の方法を使用してリチウムイオン二次電池に対して容量回復を行うことができる。

【0009】

いずれの実施の形態では、前記ステップ ( 2 ) において、前記容量回復剤における p - フェニレンジアミン系化合物の添加質量  $m_1$  と前記容量が減衰したリチウムイオン二次電池の回復する必要がある容量 C は、

$m_1 = C * M_1 * 1000 / ( M_{Li} * 3860 )$  を満たし、ここで、

$M_1$  は、p - フェニレンジアミン系化合物の相対分子質量、g / mol を代表し、

$M_{Li}$  は、リチウム原子の相対原子質量、g / mol を代表し、

3860 は、リチウム金属のグラム容量、mAh / g を代表する。

【0010】

いずれの実施の形態では、前記ステップ ( 2 ) において、前記容量回復剤におけるリチウム塩の添加質量  $m_2$  と前記容量が減衰したリチウムイオン二次電池の回復する必要がある容量 C は、

$m_2 = C * M_2 * 1000 / ( n * M_{Li} * 3860 )$  を満たし、ここで、

$M_2$  は、リチウム塩の相対分子質量、g / mol を代表し、

n は、リチウム塩におけるリチウム原子の個数を代表し、

$M_{Li}$  は、Li 原子の相対原子質量、g / mol を代表し、

3860 は、リチウム金属のグラム容量、mAh / g を代表する。

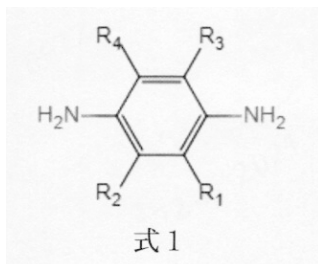
【0011】

それによって、必要な p - フェニレンジアミン系化合物とリチウム塩の質量を正確に計算することができ、それによってリチウムイオン二次電池の回復容量を正確に制御する。

【0012】

いずれの実施の形態では、前記 p - フェニレンジアミン系化合物は、式 1 及び / 又は式 2 から選択される化合物であり、

【化 1】



及び / 又は

10

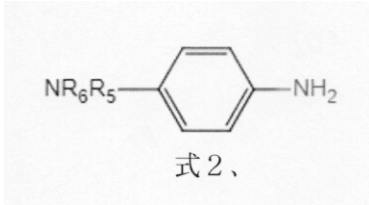
20

30

40

50

## 【化 2】



ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ と $R_4$ は、それぞれ独立して炭素原子数が1 - 3である直鎖又は分岐鎖アルキル基又は水素であり、 $R_5$ と $R_6$ は、それぞれ独立して水素、炭素原子数が1 - 3である直鎖又は分岐鎖アルキル基である。それによって、前記p - フェニレンジアミン系化合物は、リチウム塩と共に脱リチウム状態正極と反応し、正極リチウム補充反応を発生させ、リチウムイオン二次電池の容量が回復できるようにする。

10

## 【0013】

いずれの実施の形態では、前記リチウム塩は、過塩素酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、ヘキサフルオロヒ酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ビス(オキサラト)ホウ酸リチウム、ジフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウム、リチウムビスジフルオロスルホニルイミド、LiCl、LiBrのうちの一つ又は複数から選択される。それによって、前記リチウム塩は、p - フェニレンジアミン系化合物と共に脱リチウム状態正極と反応し、正極リチウム補充反応を発生させ、リチウムイオン二次電池の容量が回復できるようにする。

20

## 【0014】

いずれの実施の形態では、容量回復剤において、p - フェニレンジアミン系化合物の含有量は、0.5 - 15重量%であり、リチウム塩の含有量は、0.5 - 15重量%であり、好ましくは0.5 - 6重量%であり、上記含有量は、いずれも容量回復剤の総質量に基づいて計算される。それによって、容量回復剤における特定の含有量のリチウム塩とp - フェニレンジアミン系化合物により、容量回復剤の粘度が適当になり、電池内部極板とより良く反応し、それによってリチウムイオン二次電池の容量を回復させる。

## 【0015】

いずれの実施の形態では、ステップ(2)において、前記有機溶媒は、環状カーボネートと低粘度溶媒とを含む。それによって、特定の組み合わせられた前記有機溶媒は、リチウム塩とp - フェニレンジアミン系化合物をより良く溶解し、それによってリチウムイオン二次電池の容量を回復させる。

30

## 【0016】

いずれの実施の形態では、前記環状カーボネートは、エチレンカーボネート(EC)又はプロピレンカーボネート(PC)又はその組み合わせであり、前記環状カーボネートの含有量は、10 - 30重量%であり、前記有機溶媒の総質量に基づいて計算される。それによって、環状カーボネートは、高い誘電率を有し、リチウム塩とp - フェニレンジアミン系化合物が有機溶媒において比較的大きい溶解度を有することを保証することができる。

## 【0017】

いずれの実施の形態では、前記低粘度溶媒は、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸プロピル、酪酸エチル、プロピオン酸エチル、酪酸プロピル、テトラヒドロフラン、1,3 - ジオキサランのうちの一つ又は複数であり、前記低粘度溶媒の含有量は、70 - 90重量%であり、前記有機溶媒の質量に基づいて計算される。それによって、特定の種類と含有量の低粘度溶媒は、環状カーボネートの粘度が高過ぎることを緩和することができ、電池内部を十分に浸潤させ、それによってリチウムイオン二次電池の容量回復を保証する。

40

## 【0018】

いずれの実施の形態では、ステップ(4)において、20 - 60 で静置することによって容量回復剤をリチウムイオン二次電池内部で反応させる。前記反応条件で、容量回復

50

剤は、リチウムイオン二次電池内部を十分に浸潤させ、リチウムイオン二次電池の容量回復を保証する。

【0019】

いずれの実施の形態では、ステップ(4)において、超音波又は加熱によって容量回復剤をリチウムイオン二次電池内部で反応させることができる。それによって、容量回復剤のリチウムイオン二次電池内部極板に対する浸潤を加速することができ、反応速度を加速し、二次電池の容量回復の効率を向上させる。

【0020】

いずれの実施の形態では、ステップ(5)において、反応後のリチウムイオン二次電池内部の液体混合物を注出した後に、有機洗浄剤を注入して洗浄し、そして真空乾燥し、最後にリチウムイオン二次電池内に電解液を注入する。それによって、容量回復剤が電池内部に残らないようにし、リチウムイオン二次電池の容量回復後のサイクル安定性と安全性を保証する。

10

【0021】

本出願の第二の態様は、リチウムイオン二次電池を提供し、それは、本出願の第一の態様に記載の方法によって得られたリチウムイオン二次電池であり、前記リチウムイオン二次電池の正極活物質は、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物、リチウムニッケルコバルト酸化物、リチウムマンガンコバルト酸化物、リチウムニッケルマンガン酸化物、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物、オリビン構造のリチウム含有リン酸塩のうちの少なくとも一つであり、選択的に、

20

前記オリビン構造のリチウム含有リン酸塩は、リン酸鉄リチウム、リン酸鉄リチウムと炭素との複合材料、リン酸マンガンリチウム、リン酸マンガンリチウムと炭素との複合材料、リン酸マンガン鉄リチウム、リン酸マンガン鉄リチウムと炭素との複合材料のうちの少なくとも一つであることを特徴とする。

【0022】

本出願の第三の態様は、電池モジュールを提供し、それは、本出願の第二の態様の二次電池を含む。

【0023】

本出願の第四の態様は、電池パックを提供し、それは、本出願の第三の態様の電池モジュールを含む。

30

【0024】

本出願の第五の態様は、電力消費装置を提供し、それは、本出願の第二の態様の二次電池、本出願の第三の態様の電池モジュール又は本出願の第四の態様の電池パックから選択される少なくとも一つを含む。

【0025】

本出願は、容量が減衰したリチウムイオン二次電池に特定の種類と含有量のp-フェニレンジアミン系化合物とリチウム塩とを含む容量回復剤を添加することによって、リチウムイオン二次電池内部の正極極板に対して活性リチウムを補充し、リチウムイオン二次電池の容量回復を高効率で正確に制御することを保証し、且つ容量回復剤が反応した後に新たな電解液に交換し、容量回復剤のリチウムイオン二次電池の後続の運行の安全性とサイクル安定性に対する影響を取り除く。

40

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】本出願の一つの好ましい実施の形態の方法のフローチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0027】

以下、図面を適当に参照しながら、本出願のリチウムイオン二次電池の容量回復方法、該当する二次電池、電池モジュール、電池パックと電気装置を具体的に開示した実施の形態を詳細に説明する。しかし、必要のない詳細な説明を省略する場合がある。例えば、周

50

知の事項に対する詳細な説明、実際に同じである構造に対する重複説明を省略する場合がある。これは、以下の説明が不必要に長くなることを回避し、当業者に容易に理解させるためである。なお、図面及び以下の説明は、当業者に本出願を十分に理解させるために提供するものであり、特許請求の範囲に記載されたテーマを限定するものではない。

**【0028】**

本出願に開示された「範囲」は、下限と上限の形式で限定され、与えられた範囲は、一つの下限と一つの上限を選定することで限定されるものであり、選定された下限と上限は、特定の範囲の境界を限定した。このように限定される範囲は、端値を含むか又は含まないものであってもよく、且つ任意の組み合わせが可能であり、即ち任意の下限は、任意の上限と組み合わせ、一つの範囲を形成することができる。例えば、特定のパラメータに対して60 - 120と80 - 110の範囲がリストアップされている場合、60 - 110と80 - 120の範囲も想定できると理解される。なお、最小範囲値として1と2がリストアップされており、最大範囲値として3、4及び5がリストアップされている場合、1 - 3、1 - 4、1 - 5、2 - 3、2 - 4と2 - 5という範囲がすべて想定できる。本出願では、特に断りのない限り、「a - b」という数値範囲は、a ~ bの任意の実数の組み合わせの短縮表現を表し、ここで、aとbはいずれも実数である。例えば、数値範囲「0 - 5」は、本明細書においてすでに「0 - 5」の間のすべての実数をリストアップしたことを表し、「0 - 5」は、これらの数値の組み合わせの短縮表現だけである。また、あるパラメータが2の整数であると表現すると、このパラメータが例えば整数2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12などであることを開示していることに相当する。

10

20

**【0029】**

特に説明しない場合、本出願のすべての実施の形態及び選択的な実施の形態は、互いに組み合わせて新たな技術案を形成することができる。

**【0030】**

特に説明しない場合、本出願のすべての技術的特徴及び選択的な技術的特徴は、互いに組み合わせて新たな技術案を形成することができる。

**【0031】**

特に説明しない場合、本出願のすべてのステップは、順番に行われてもよく、ランダムに行われてもよく、好ましくは、順番に行われる。例えば、前記方法がステップ(a)と(b)とを含むことは、前記方法が、順番に行われるステップ(a)と(b)とを含んでもよく、順番に行われるステップ(b)と(a)とを含んでもよいことを表す。例えば、以上に言及された前記方法がステップ(c)をさらに含んでもよいことは、ステップ(c)が任意の順序で前記方法に追加されてもよいことを表し、例えば前記方法は、ステップ(a)、(b)及び(c)を含んでもよく、ステップ(a)、(c)及び(b)を含んでもよく、ステップ(c)、(a)及び(b)などを含んでもよい。

30

**【0032】**

特に説明しない場合、本出願に言及された「含む」と「包含」は、開放型を表し、閉鎖型であってもよい。例えば、前記「含む」と「包含」は、リストアップされていない他の成分をさらに含むか又は包含してもよく、リストアップされている成分のみを含むか又は包含してもよいことを表してもよい。

40

**【0033】**

特に説明しない場合、本出願では、用語である「又は」は包括的である。例を挙げると、「A又はB」というフレーズは、「A、B、又はAとBとの両方」を表す。より具体的には、Aが真であり(又は存在し)且つBが偽である(又は存在しない)条件と、Aが偽である(又は存在しない)が、Bが真である(又は存在する)条件と、AとBがいずれも真である(又は存在する)条件とのいずれも「A又はB」を満たしている。

**【0034】**

現在、リチウムイオン二次電池は、各分野に幅広く用いられ、使用量が巨大であり、それは、使用中において繰り返す充放電のため容量が徐々に減衰することを引き起こされる。従来の大部分の技術案は、いずれも新鮮な電池の電池コアにリチウム補充添加剤を加え

50

、電池コアの初期活性リチウム含有量を比較的高くするが、電池容量が減衰した後の回復に言及しない。容量が減衰した二次電池の容量回復に対して、当業者は、非常に少なく研究し、容量が減衰した二次電池に容量回復剤を添加することができることのみ言及したが、容量回復程度に限られ且つ正確な容量回復の調整とコントロールを実現することができず、そして容量回復剤は、容量が回復した後にまだ電解液系内に存在し、それは、電池コア後期のサイクル安定性に影響を与える。発明者は、大量の研究によって、本発明の第一の態様の方法が特定の種類と含有量の容量回復剤の添加を正確に制御し且つ電解液を交換することによって、リチウムイオン二次電池の容量を高効率で正確に回復できるとともに、容量回復剤が二次電池内部に残らず、二次電池の後続の使用のサイクル安定性を保証することを発見した。

10

## 【 0 0 3 5 】

リチウムイオン二次電池の容量回復の方法

本出願の一つの実施の形態では、図 1 を参照すると、本出願は、リチウムイオン二次電池の容量回復の方法を提案し、それは、

- ( 1 ) 容量が減衰したリチウムイオン二次電池を提供するステップと、
- ( 2 ) p - フェニレンジアミン系化合物と、リチウム塩と、有機溶媒とを含む容量回復剤を提供するステップであって、前記有機溶媒が前記 p - フェニレンジアミン系化合物と前記リチウム塩を溶解するために用いられるステップと、
- ( 3 ) 前記容量回復剤を前記リチウムイオン二次電池に注入するステップと、
- ( 4 ) 容量回復剤をリチウムイオン二次電池内部で反応させるステップと、
- ( 5 ) 反応後のリチウムイオン二次電池内部の液体混合物を注出し、リチウムイオン二次電池内に電解液を注入するステップとを含む。

20

## 【 0 0 3 6 】

メカニズムがまだ明確ではないが、本出願人は、意外に以下のことを発見した。本出願人は、p - フェニレンジアミン系化合物とリチウム塩とを含む容量回復剤を使用し、且つ容量回復剤が反応した後に新たな電解液に交換することによって、リチウムイオン二次電池の容量を効果的に回復するとともに、二次電池の後続の使用のサイクル安定性を保証する。具体的には、リン酸鉄リチウム系リチウムイオン二次電池を例にし、p - フェニレンジアミン系化合物、リチウム塩におけるリチウムイオンは、脱リチウム状態正極のリン酸鉄と反応してリン酸鉄リチウムを生成し、この反応中において、リチウム塩におけるリチウムは、追加リチウム源として酸化還元反応によって正極に入り、二次電池内部の使用可能な活性リチウムの総量を増加させ、それによって二次電池の容量回復を実現する。

30

## 【 0 0 3 7 】

用語である「活性リチウム」は、電池における充放電中の酸化還元反応に関与できるリチウムイオンを表す。

## 【 0 0 3 8 】

いくつかの実施の形態では、前記ステップ ( 1 ) において、前記容量が減衰したリチウムイオン二次電池は、活性リチウム減衰電池であり、前記容量が減衰したリチウムイオン二次電池の回復する必要がある容量は、C であり、前記 C の計算方法は、

$C = C_2 + C_3 - C_1$  であり、

ここで、 $C_2 = C_1 / ( 1 - P_1 )$  であり、

ここで、

P 1 は、前記容量が減衰したリチウムイオン二次電池の活性リチウム損失率であり、

C 1 は、前記容量が減衰したリチウムイオン二次電池の現在状態の放電容量であり、

C 2 は、前記リチウムイオン二次電池の正極材料が活性リチウムを最大限に収容する時に対応する放電容量であり、

C 3 は、前記容量が減衰したリチウムイオン二次電池の容量回復の前に充電によって充電する必要がある容量であり、

上記各容量は、いずれも Ah に基づいて計算される。

## 【 0 0 3 9 】

40

50

それによって、リチウムイオン二次電池の回復する必要がある容量を正確に計算することができ、それによってリチウムイオン二次電池の容量回復に対して狙いがはっきりしている正確な調整とコントロールを行う。

【0040】

前記「活性リチウム減衰電池」は、初回化成の後及び/又は使用中において、正極の活性リチウムが徐々に減少する二次電池である。

【0041】

前記容量が減衰したリチウムイオン二次電池の活性リチウム損失率P1の計算方法は、活性リチウム損失率 $P1 = (C20 - C10) / C20$ であり、ここで、C10は、 $154.025\text{ mm}^2$ 電池陰極の現在状態の活性リチウムに対応する容量であり、C20は、 $154.025\text{ mm}^2$ 電池陰極の収容可能な活性リチウムに対応する容量である。

10

【0042】

C10とC20の試験方法は、以下のとおりである。

【0043】

完全放電電池の陰極極板を取り、シートパンチング機を利用して陰極極板を面積が $154.025\text{ mm}^2$ の大きさである円形シートにパンチングし、この陰極とリチウムのボタン電池を製造する。ボタン電池を充電し、充電フローは、表1に示すように、その充電容量をC10として記録する。以上のボタン電池を放電してから充電し、フローは、表2に示すように、その再充電容量をC20として記録する(ここで陰極活物質の損失による活性リチウム損失を考慮しない)。ここで、異なるリチウムイオン二次電池のU1とU2値は、表3を参照する。

20

【0044】

【表1】

ボタン電池の充電フロー

ステップ	作業ステップ	備考
1	2 h 静置する	
2	0.04 Cの定電流でU1まで充電し、続いて定電圧で電流が10 uAよりも小さくなるまで充電する。	C10を取得する
3	3 min 静置する	

30

注：「0.04 C」は、容量の大きさが0.04倍である電流を表す。

【0045】

40

50

【表 2】

ボタン電池の放電してから充電するフロー

ステップ	作業ステップ	備考
1	0.04Cの定電流で $U_2$ まで放電する	
2	3min静置する	
3	50 $\mu$ Aの定電流で $U_2$ まで放電する	
4	3min静置する	
5	10 $\mu$ Aの定電流で $U_2$ まで放電する	
6	3min静置する	
7	0.04Cの定電流で $U_1$ まで充電し、続いて定電圧で電流が10 $\mu$ Aよりも小さくなるまで充電する。	C20を取得する
8	3min静置する	

10

20

【0046】

【表 3】

異なるリチウムイオン二次電池の $U_1$ と $U_2$

正極活物質	$U_1$ (V)	$U_2$ (V)
リン酸鉄リチウム	3.75	2
NCM532	4.25	2.8
コバルト酸リチウム	4.25	2.8
マンガン酸リチウム	4.3	2.5

30

【0047】

二次電池が完全放電状態で容量回復を行う場合に、C3は、0Ahであり、 $C = C_2 - C_1$ である。

【0048】

いくつかの実施の形態では、前記容量が減衰したリチウムイオン二次電池の活性リチウム損失率P1は、5%以上である。それによって、本発明の方法を使用してリチウムイオン二次電池に対して容量回復を行うことができる。

【0049】

いくつかの実施の形態では、前記ステップ(2)において、前記容量回復剤におけるp-フェニレンジアミン系化合物の添加質量 $m_1$ と前記容量が減衰したリチウムイオン二次電池の回復する必要がある容量Cは、

40

50

$m_1 = C * M_1 * 1000 / (M_{Li} * 3860)$  を満たし、  
ここで、

$M_1$  は、p - フェニレンジアミン系化合物の相対分子質量、g / mol を代表し、

$M_{Li}$  は、リチウム原子の相対原子質量、g / mol を代表し、

3860 は、リチウム金属のグラム容量、mAh / g を代表する。

【0050】

いくつかの実施の形態では、前記ステップ(2)において、前記容量回復剤におけるリチウム塩の添加質量  $m_2$  と前記容量が減衰したリチウムイオン二次電池の回復する必要がある容量  $C$  は、

$m_2 = C * M_2 * 1000 / (n * M_{Li} * 3860)$  を満たし、  
ここで、

$M_2$  は、リチウム塩の相対分子質量、g / mol を代表し、

$n$  は、リチウム塩におけるリチウム原子の個数を代表し、

$M_{Li}$  は、Li 原子の相対原子質量、g / mol を代表し、

3860 は、リチウム金属のグラム容量、mAh / g を代表する。

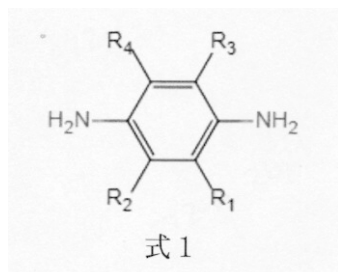
【0051】

それによって、必要な p - フェニレンジアミン系化合物とリチウム塩の質量を正確に計算することができ、それによってリチウムイオン二次電池の回復容量を正確に制御する。

【0052】

いくつかの実施の形態では、前記 p - フェニレンジアミン系化合物は、式 1 及び / 又は式 2 から選択される化合物であり、

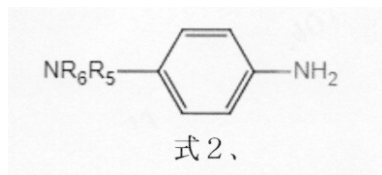
【化 3】



30

及び / 又は

【化 4】



ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  と  $R_4$  は、それぞれ独立して炭素原子数が 1 - 3 である直鎖又は分岐鎖アルキル基又は水素であり、好ましくはメチル基、エチル基又は水素であり、 $R_5$  と  $R_6$  は、それぞれ独立して水素、炭素原子数が 1 - 3 である直鎖又は分岐鎖アルキル基である、好ましくは水素、メチル基又はエチル基である。好ましくは、前記 p - フェニレンジアミン系化合物は、テトラメチル - p - フェニレンジアミン (TMPD)、N, N - ジメチル - p - フェニレンジアミンと N, N - ジエチル - p - フェニレンジアミンである。

40

【0053】

いくつかの実施の形態では、前記リチウム塩は、過塩素酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、ヘキサフルオロヒ酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ビス(オキサラト)ホウ酸リチウム、ジフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウム、リチウムビスジフルオロスルホニルイミド、LiCl、LiBr のうちの一つ又は複数から選択され、好

50

ましくはヘキサフルオロリン酸リチウム、過塩素酸リチウム、 $\text{LiBr}$ である。

【0054】

リチウムイオン二次電池の充電中において、正極は、

$\text{LiMO}_2 - - \text{Li}_{1-x}\text{MO}_2 + x\text{Li}^+ + x\text{e}^-$  という反応が発生する。

【0055】

活性リチウムが損失した後に正極において脱リチウム状態正極  $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$  が存在し、容量回復剤を電池に注入した後に、前記リチウム塩と p - フェニレンジアミン系化合物 (TMPD を例にする) は、脱リチウム状態正極と反応し、正極リチウム補充反応を発生させ、

$\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2 + x\text{Li}^+ + \text{TMPD} - - - - - \text{LiMO}_2 + \text{TMPD} \cdot^+$  であり、

これは、電池系の活性リチウムの総量を向上させ、リチウムイオン二次電池の容量が回復できるようにし、それによって電池の耐用年数を効果的に延長させる。

【0056】

いくつかの実施の形態では、容量回復剤において、p - フェニレンジアミン系化合物の含有量は、0.5 - 15 重量%であり、好ましくは 0.5 - 5 重量%であり、リチウム塩の含有量は、0.5 - 15 重量%であり、好ましくは 0.5 - 6 重量%であり、上記含有量は、いずれも容量回復剤の総質量に基づいて計算される。それによって、容量回復剤における特定の含有量のリチウム塩と p - フェニレンジアミン系化合物により、容量回復剤の粘度が適当になり、電池内部極板とより良く反応し、それによってリチウムイオン二次電池の容量を回復させる。リチウムイオン二次電池の回復する必要がある容量が一定である場合に、容量回復剤におけるリチウム塩の濃度が低いほど、必要な容量回復剤の総量は、多くなる。そのため、リチウム塩の濃度が 0.5 重量%よりも低くなり難い。同時に、リチウム塩の濃度が高いほど、溶媒回復剤の粘度は、大きくなり、これにより、容量回復剤は、極板上で拡散しにくく、陰極極板の容量回復効果は、不均一に分布し、ひいては極板中部が容量回復剤と反応できず、容量回復を得ることができない。そのため、リチウム塩の濃度が 15 重量%よりも高くなり難い。

【0057】

いくつかの実施の形態では、ステップ (2) において、前記有機溶媒は、環状カーボネートと低粘度溶媒とを含む。環状カーボネートは、高い誘電率を有し、p - フェニレンジアミン系化合物とリチウム塩が有機溶媒において比較的大きい溶解度を有することを保証することができ、それによって少量の容量回復剤を添加しても期待する容量回復効果を果たすこともできる。しかしながら、環状カーボネートは、比較的高い粘度を有し、容量回復剤の極板の間の拡散に影響を与え、極板が非常に良く浸潤することができないようにし、反応に関与できず、又は中部位置と溶媒回復剤との反応時間を減少させ、極板中部が非常に良く活性化できないようにする。この時に、低粘度溶媒を加えて系の粘度を低減させ、極板が十分に浸潤するようにし、それによって極板が十分に活性化されることを保証する。

【0058】

いくつかの実施の形態では、前記環状カーボネートは、エチレンカーボネート (EC) 又はプロピレンカーボネート (PC) 又はその組み合わせであり、好ましくはエチレンカーボネートであり、前記環状カーボネートの含有量は、10 - 30 重量%であり、好ましくは 20 - 30 重量%であり、前記有機溶媒の総質量に基づいて計算される。それによって、特定の種類の環状カーボネートは、リチウム塩と p - フェニレンジアミン系化合物が有機溶媒において比較的大きい溶解度を有することをさらに保証し、それによって少量の容量回復剤を添加しても期待する容量回復効果を果たすこともできる。

【0059】

いくつかの実施の形態では、前記低粘度溶媒は、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸プロピル、酪酸エチル、プロピオン酸エチル、酪酸プロピル、テトラヒドロフラン、1,3 -ジオキソランにおける一

10

20

30

40

50

つ又は複数であり、好ましくはジメチルカーボネートであり、前記低粘度溶媒の含有量は、70 - 90重量%であり、好ましくは70 - 80重量%であり、前記有機溶媒の質量に基づいて計算される。それによって、特定の種類と含有量の低粘度溶媒は、環状カーボネートの粘度が高過ぎることを緩和することができ、電池内部を十分に浸潤させ、それによってリチウムイオン二次電池の容量回復を保証する。

【0060】

いくつかの実施の形態では、ステップ(3)において、前記容量回復剤を前記容量が減衰したリチウムイオン電池に注入する。容量回復剤を注入する前に電池における電解液を注出してもよく、電解液を注出せずに容量回復剤を直接に注入してもよい。好ましくは容量回復剤を注入する前に電池における電解液を注出する。当業者にとって、承知すべきこととして、リチウムイオン電池の容量減衰が深刻である場合に、電池内に残った遊離電解液は、非常に少なく、この時に、電池内に容量回復剤を直接に注入することができる。容量回復剤の注入方式は、当業者の既知の任意の方式であってもよく、例えば注射器で注入する。

10

【0061】

いくつかの実施の形態では、ステップ(4)において、20 - 60、好ましくは20 - 45の温度で静置することによって容量回復剤をリチウムイオン二次電池内部で反応させる。一般的には、静置時間は、24 - 72時間であり、好ましくは45 - 55時間である。前記反応条件で、容量回復剤は、リチウムイオン二次電池内部を十分に浸潤させ、リチウムイオン二次電池の容量回復を保証する。

20

【0062】

いくつかの実施の形態では、ステップ(4)において、超音波又は加熱によって容量回復剤をリチウムイオン二次電池内部で反応させることができる。いくつかの実施の形態では、25 KHz - 80 KHzの周波数、好ましくは40 KHzで2 - 4 h超音波処理することができ、好ましくは2 hであり、それによって容量回復剤のリチウムイオン二次電池内部の反応を加速する。いくつかの実施の形態では、20 - 45でオープンにおいて2 h加熱することができ、それによって容量回復剤のリチウムイオン二次電池内部の反応を加速する。それによって、容量回復剤のリチウムイオン二次電池内部極板に対する浸潤を加速することができ、反応速度を加速し、二次電池の容量回復の効率を向上させる。

【0063】

いくつかの実施の形態では、ステップ(5)において、反応後のリチウムイオン二次電池内部の液体混合物を注出した後に、有機洗浄剤を注入して洗浄し、そして真空乾燥し、最後にリチウムイオン二次電池内に電解液を注入する。それによって、容量回復剤が電池内部に残らないようにし、リチウムイオン二次電池の容量回復後のサイクル安定性と安全性を保証する。

30

【0064】

いくつかの実施の形態では、前記有機洗浄剤は、上記低粘度溶媒と同じであり、好ましくはDMCである。有機洗浄剤を使用して洗浄した後に、一般的には20 - 45で、好ましくは室温で真空度が-0.08から-0.1 MPaで二次電池に対して真空乾燥を行う。一般的には0.2 - 1時間真空乾燥し、好ましくは0.5時間である。

40

【0065】

いくつかの実施の形態では、本出願の方法を実施することによって、リチウムイオン二次電池の容量回復率は、0.5% - 25%である。

【0066】

二次電池の容量回復率Pは、式

$$P = (C_a - C_b) / C_b * 100\% \text{ によって計算され、}$$

ここで、

C<sub>b</sub>は、容量回復前の電池の放電容量であり、Ahに基づいて計算され、

C<sub>a</sub>は、容量回復後の電池の放電容量であり、Ahに基づいて計算される。

【0067】

50

C aとC bの試験方法は、以下のとおりである。

【0068】

25 で、リチウムイオン二次電池を0.04Cの定電流で $U_{10}$ まで充電し、5min置き、続いて0.04Cで $U_{20}$ まで放電し、得られた放電容量を初期放電容量C0として記し、ここで、 $U_{10}$ と $U_{20}$ の値は、表4を参照する。

【0069】

【表4】

異なるリチウムイオン二次電池の $U_{10}$ と $U_{20}$

正極活物質	$U_{10}$ (V)	$U_{20}$ (V)
リン酸鉄リチウム	3.65	2.5
NCM532	4.25	2.8
コバルト酸リチウム	4.25	2.8
マンガン酸リチウム	4.25	2.5

10

【0070】

上記同一の電池に対して以上のステップを3回繰り返し、且つn回目後の電池の放電容量Cnを同時に記録する。3回の放電容量の平均値を容量回復前の電池の放電容量Cbとして取る。電池に対して容量回復を行った後に、以上の充放電フローを3回繰り返し、3回の放電容量の平均値を容量回復後の電池の放電容量Caとして取る。

【0071】

前記容量が減衰したリチウムイオン二次電池の現在状態の容量C1の試験方法は、Cbの試験方法と同じである。

【0072】

本出願の第二の態様は、リチウムイオン二次電池を提供し、それは、本出願の第一の態様に記載の方法によって得られたリチウムイオン二次電池であり、前記リチウムイオン二次電池の正極活物質は、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物、リチウムニッケルコバルト酸化物、リチウムマンガンコバルト酸化物、リチウムニッケルマンガン酸化物、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物、オリビン構造のリチウム含有リン酸塩のうち少なくとも一つであり、選択的に、

30

前記オリビン構造のリチウム含有リン酸塩は、リン酸鉄リチウム、リン酸鉄リチウムと炭素との複合材料、リン酸マンガンリチウム、リン酸マンガンリチウムと炭素との複合材料、リン酸マンガン鉄リチウム、リン酸マンガン鉄リチウムと炭素との複合材料のうち少なくとも一つであることを特徴とする。

40

【0073】

一般的には、二次電池は、正極極板と、負極極板と、電解質と、セパレータとを含む。電池の充放電中では、活性イオンは、正極極板と負極極板との間で往復して吸蔵と離脱をする。電解質は、正極極板と負極極板との間でイオンを伝導する作用を果たす。セパレータは、正極極板と負極極板との間に設置され、主に正負極短絡を防止する作用を果たすとともに、イオンを通過させることができる。

【0074】

[正極極板]

正極極板は、正極集電体及び正極集電体の少なくとも一つの表面に設置される正極膜層を含み、前記正極膜層は、本出願の第一の態様の正極活物質を含む。

50

## 【0075】

例として、正極集電体は、その自体の厚さ方向において対向する二つの表面を有し、正極膜層は、正極集電体の対向する二つの表面のうちいずれか一方又は両方上に設置される。

## 【0076】

いくつかの実施の形態では、前記正極集電体は、金属箔シート又は複合集電体を採用してもよい。例えば、金属箔シートとして、アルミニウム箔を採用してもよい。複合集電体は、高分子材料ベース層と高分子材料ベース層の少なくとも一つの表面上に形成される金属層とを含んでもよい。複合集電体は、金属材料（アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ニッケル合金、チタン、チタン合金、銀及び銀合金など）を高分子材料基材（例えばポリプロピレン（PP）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリスチレン（PS）、ポリエチレン（PE）などの基材）に形成することで形成されてもよい。

10

## 【0077】

いくつかの実施の形態では、正極活物質は、当分野において公知の電池に用いられる正極活物質を採用することができる。例として、正極活物質は、リチウムコバルト酸化物（例えば $\text{LiCoO}_2$ ）、リチウムニッケル酸化物（例えば $\text{LiNiO}_2$ ）、リチウムマンガン酸化物（例えば $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）、リチウムニッケルコバルト酸化物、リチウムマンガンコバルト酸化物、リチウムニッケルマンガン酸化物、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物（例えば $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （NCM333と略称されてもよい）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ （NCM523と略称されてもよい）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ （NCM211と略称されてもよい）、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ （NCM622と略称されてもよい）、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ （NCM811と略称されてもよい）、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物（例えば $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）、オリビン構造のリチウム含有リン酸塩のうちの一つであり、選択的に、前記オリビン構造のリチウム含有リン酸塩は、リン酸鉄リチウム（例えば $\text{LiFePO}_4$ （LFPと略称されてもよい）、リン酸鉄リチウムと炭素との複合材料、リン酸マンガンリチウム（例えば $\text{LiMnPO}_4$ ）、リン酸マンガンリチウムと炭素との複合材料、リン酸マンガン鉄リチウム、リン酸マンガン鉄リチウムと炭素との複合材料のうちの一つを含んでもよいが、それらに限らない。しかし、本出願は、これらの材料に限らず、他の電池正極活物質として使用できる従来材料を使用してもよい。これらの正極活物質は、単独で一つのみを使用してもよく、二つ以上を組み合わせ使用してもよい。

20

30

## 【0078】

いくつかの実施の形態では、正極膜層は、さらに選択的に接着剤を含む。例として、前記接着剤は、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、フッ化ビニリデン - テトラフルオロエチレン - プロピレン三元共重合体、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン - テトラフルオロエチレン三元共重合体、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体及びフッ素含有アクリレート樹脂のうちの一つを含んでもよい。

40

## 【0079】

いくつかの実施の形態では、正極膜層は、さらに選択的に導電剤を含む。例として、前記導電剤は、超伝導カーボン、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンドット、カーボンナノチューブ、グラフェン及びカーボンナノファイバーのうちの一つを含んでもよい。

## 【0080】

いくつかの実施の形態では、以下の方式で正極極板を製造することができる。上記正極極板を製造するための成分、例えば正極活物質、導電剤、接着剤といずれの他の成分を溶媒（例えばN-メチルピロリドン）に分散させて、正極スラリーを形成し、正極スラリーを正極集電体上に塗覆し、乾燥、冷間プレスなどの工程を経た後、正極極板が得られる。

50

## 【 0 0 8 1 】

## 〔 負極極板 〕

負極極板は、負極集電体及び負極集電体の少なくとも一つの表面上に設置される負極膜層を含み、前記負極膜層は、負極活物質を含む。

## 【 0 0 8 2 】

例として、負極集電体は、その自体の厚さ方向において対向する二つの表面を有し、負極膜層は、負極集電体の対向する二つの表面のうちのいずれか一方又は両方上に設置される。

## 【 0 0 8 3 】

いくつかの実施の形態では、前記負極集電体は、金属箔シート又は複合集電体を採用してもよい。例えば、金属箔シートとして、銅箔を採用してもよい。複合集電体は、高分子材料ベース層と高分子材料ベース層の少なくとも一つの表面上に形成される金属層を含んでもよい。複合集電体は、金属材料（銅、銅合金、ニッケル、ニッケル合金、チタン、チタン合金、銀及び銀合金など）を高分子材料基材（例えばポリプロピレン（PP）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリスチレン（PS）、ポリエチレン（PE）などの基材）に形成することで形成されてもよい。

10

## 【 0 0 8 4 】

いくつかの実施の形態では、負極活物質は、当分野において公知の電池に用いられる負極活物質を採用してもよい。例として、負極活物質は、人造黒鉛、天然黒鉛、ソフトカーボン、ハードカーボン、シリコン系材料、スズ系材料とチタン酸リチウムなどのうちの少なくとも一つの材料を含んでもよい。前記シリコン系材料は、シリコン単体、シリコン酸化物、シリコン炭素複合体、シリコン窒素複合体及びシリコン合金のうちの少なくとも一つから選ばれてもよい。前記スズ系材料は、スズ単体、スズ酸化物及びスズ合金のうちの少なくとも一つから選ばれてもよい。しかし、本出願は、これらの材料に限らず、他の電池負極活物質として使用できる従来材料を使用してもよい。これらの負極活物質は、単独で一つのみを使用してもよく、二つ以上を組み合わせ使用してもよい。

20

## 【 0 0 8 5 】

いくつかの実施の形態では、負極膜層は、さらに選択的に接着剤を含む。前記接着剤は、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ポリアクリル酸（PAA）、ポリアクリル酸ナトリウム（PAAS）、ポリアクリルアミド（PAM）、ポリビニルアルコール（PVA）、アルギン酸ナトリウム（SA）、ポリメタクリル酸（PMAA）及びカルボキシメチルキトサン（CMCS）のうちの少なくとも一つから選ばれてもよい。

30

## 【 0 0 8 6 】

いくつかの実施の形態では、負極膜層は、さらに選択的に導電剤を含む。導電剤は、超伝導カーボン、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンドット、カーボンナノチューブ、グラフェン及びカーボンナノファイバーのうちの少なくとも一つから選ばれてもよい。

## 【 0 0 8 7 】

いくつかの実施の形態では、負極膜層は、さらに選択的に他の助剤、例えば増粘剤（例えばカルボキシメチルセルロースナトリウム（CMC-Na））などを含む。

40

## 【 0 0 8 8 】

いくつかの実施の形態では、以下の方式で負極極板を製造することができる。上記負極極板を製造するための成分、例えば負極活物質、導電剤、接着剤といずれの他の成分を溶媒（例えば脱イオン水）に分散させて、負極スラリーを形成し、負極スラリーを負極集電体上に塗覆し、乾燥、冷間プレスなどの工程を経た後、負極極板が得られる。

## 【 0 0 8 9 】

## 〔 電解質 〕

電解質は、正極極板と負極極板との間でイオンを伝導する作用を果たす。本出願は、電解質の種類に対して具体的に限定せず、需要に応じて選択することができる。例えば、電解質は、液体、ゲル状又は全固体であってもよい。

50

## 【 0 0 9 0 】

いくつかの実施の形態では、前記電解質として、電解液を採用する。前記電解液は、電解質塩と溶媒とを含む。

## 【 0 0 9 1 】

いくつかの実施の形態では、電解質塩は、ヘキサフルオロリン酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、過塩素酸リチウム、ヘキサフルオロヒ酸リチウム、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ジフルオロリン酸リチウム、ジフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウム、ビス(オキサラト)ホウ酸リチウム、ジフルオロビス(オキサラト)リン酸リチウム及びテトラフルオロ(オキサラト)リン酸リチウムのうちの少なくとも一つから選ばれてもよい。

10

## 【 0 0 9 2 】

いくつかの実施の形態では、溶媒は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、酪酸メチル、酪酸エチル、1,4-ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン及びジエチルスルホンのうちの少なくとも一つから選ばれてもよい。

## 【 0 0 9 3 】

いくつかの実施の形態では、前記電解液は、さらに選択的に添加剤を含む。例えば、添加剤は、負極膜形成添加剤、正極膜形成添加剤を含んでもよく、さらに、電池のいくつかの性能を改善できる添加剤、例えば電池の過充電性能を改善する添加剤、電池高温又は低温性能を改善する添加剤などを含んでもよい。

20

## 【 0 0 9 4 】

## 〔セパレータ〕

いくつかの実施の形態では、二次電池には、セパレータがさらに含まれる。本出願は、セパレータの種類に対して特に限定せず、任意の公知の良好な化学安定性と機械安定性を持つ多孔質構造セパレータを選択してもよい。

## 【 0 0 9 5 】

いくつかの実施の形態では、セパレータの材質は、ガラス繊維、不織布、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリビニリデンフルオライドのうちの少なくとも一つから選ばれてもよい。セパレータは、単層フィルムであってもよく、多層複合フィルムであってもよく、特に制限がない。セパレータが多層複合フィルムである時、各層の材料は、同じであってもよく又は異なってもよく、特に制限がない。

30

## 【 0 0 9 6 】

いくつかの実施の形態では、正極極板、負極極板とセパレータは、捲回プロセス又は積層プロセスによって電極アセンブリに製造されることができる。

## 【 0 0 9 7 】

いくつかの実施の形態では、二次電池は、外装体を含んでもよい。この外装体は、上記電極アセンブリ及び電解質をパッケージングするために用いられてもよい。

40

## 【 0 0 9 8 】

いくつかの実施の形態では、二次電池の外装体は、硬質ケース、例えば硬質プラスチックケース、アルミニウムケース、鋼製ケースなどであってもよい。二次電池の外装体は、パウチ、例えば袋状パウチであってもよい。パウチの材質は、プラスチックであってもよく、プラスチックとして、ポリプロピレン、ポリブチレンテレフタレート及びポリブチレンサクシネートなどが挙げられる。好ましくは、二次電池の外装体は、パウチである。

## 【 0 0 9 9 】

本出願は、二次電池の形状に対して特に限定せず、それは、円筒型、四角形又は他の任意の形状であってもよい。

50

## 【0100】

いくつかの実施の形態では、異なる形状の二次電池製品は、筐体と筐体内にパッケージングされる本発明の二次電池とを含む。前記筐体は、ケースとカバープレートとを含んでもよい。ここで、ケースは、底板と底板に接続される側板を含んでもよく、底板と側板は、囲んで収容キャビティを形成する。ケースは、収容キャビティと連通する開口を有し、カバープレートは、前記収容キャビティを密閉するように、前記開口を覆うことができる。正極極板、負極極板とセパレータは、捲回プロセス又は積層プロセスにより電極アセンブリを形成することができる。電解液は、電極アセンブリに浸潤されて本発明の二次電池セルを形成する。二次電池セルは、前記収容キャビティ内にパッケージングされる。二次電池に含まれる二次電池セルの数は、一つ又は複数であってもよく、当業者は、具体的に実際の需要に応じて選択することができる。

10

## 【0101】

いくつかの実施の形態では、二次電池は、電池モジュールに組み立てられてもよく、電池モジュールに含まれる二次電池の数は、一つ又は複数であってもよく、具体的な数は、当業者が電池モジュールの応用と容量に応じて選択することができる。

## 【0102】

電池モジュールでは、複数の二次電池は、電池モジュールの長手方向に沿って順に並べて設置されてもよい。無論、他の任意の方式で配列されてもよい。さらに、締結具によりこれらの複数の二次電池を固定してもよい。

## 【0103】

選択的に、電池モジュールは、収容空間を有するハウジングをさらに含んでもよく、複数の二次電池は、この収容空間に収容される。

20

## 【0104】

いくつかの実施の形態では、上記電池モジュールは、さらに電池パックに組み立てられてもよく、電池パックに含まれる電池モジュールの数は、一つ又は複数であってもよく、具体的な数は、当業者が電池パックの応用と容量に応じて選択することができる。

## 【0105】

電池パックでは、電池ボックスと電池ボックスに設置される複数の電池モジュールとを含んでもよい。電池ボックスは、上部筐体と下部筐体とを含み、上部筐体は、下部筐体を覆い、電池モジュールを収容するための密閉空間を形成することができる。複数の電池モジュールは、任意の方式で電池ボックスに配列されてもよい。

30

## 【0106】

また、本出願は、電力消費装置をさらに提供し、前記電力消費装置は、本出願による二次電池、電池モジュール、又は電池パックのうちの少なくとも一つを含む。前記二次電池、電池モジュール、又は電池パックは、前記電力消費装置の電源として使用されてもよく、前記電力消費装置のエネルギー貯蔵ユニットとして使用されてもよい。前記電力消費装置は、移動体機器（例えば携帯電話、ノートパソコンなど）、電動車両（例えば純電気自動車、ハイブリッド電気自動車、プラグインハイブリッド電気自動車、電動自転車、電動スクータ、電動ゴルフカート、電動トラックなど）、電気列車、船舶及び衛星、エネルギー貯蔵システムなどを含んでもよいが、これらに限らない。

40

## 【0107】

前記電力消費装置として、その使用需要に応じて二次電池、電池モジュール又は電池パックを選択することができる。

## 【0108】

この電力消費装置は、純電気自動車、ハイブリッド電気自動車、又はプラグインハイブリッド電気自動車などである。この電力消費装置の二次電池の高出力と高エネルギー密度に対する需要を満たすために、電池パック又は電池モジュールを採用することができる。

## 【0109】

別の例としての装置は、携帯電話、タブレットパソコン、ノートパソコンなどであってもよい。この装置は、一般的には薄型化を要求し、二次電池を電源として採用することが

50

できる。

【0110】

実施例

以下で、本出願の実施例を説明する。以下で記述された実施例は、例示的なものであり、本出願を解釈するためのものに過ぎず、本出願に対する制限と理解されるべきではない。実施例では具体的な技術又は条件が明記されていない場合に、当分野における文献に記述された技術又は条件又は製品の明細書のとおりに行う。使用される試薬又は計器は、メーカーが明記されない場合に、いずれも市購によって取得できる通常の製品である。

【0111】

実施例1

(1) 一つの容量が減衰したリチウムイオン二次電池を取り、明細書に記載の方法のとおり前記二次電池の活性リチウム損失率  $P_1$  が 20%であることを測定し、且つ二次電池の現在状態の放電容量  $C_1$  が 116 mAhであることを測定した。試験された電池コアは、完全放電状態であり、即ち二次電池の容量回復の前に充電によって充電する必要がある容量  $C_3$  は、0である。そして以下の式によって容量が減衰したリチウムイオン二次電池の回復する必要がある容量  $C$  を 29 mAhとして計算し、

$$C = C_2 + C_3 - C_1 \text{ であり、}$$

$$\text{ここで、 } C_2 = C_1 / (1 - P_1) \text{ であり、}$$

ここで、

$P_1$  は、前記容量が減衰したリチウムイオン二次電池の活性リチウム損失率であり、

$C_1$  は、前記容量が減衰したリチウムイオン二次電池の現在状態の放電容量であり、

$C_2$  は、前記リチウムイオン二次電池の正極材料が活性リチウムを最大限に収容する時に対応する放電容量であり、

$C_3$  は、前記容量が減衰したリチウムイオン二次電池の容量回復の前に充電によって充電する必要がある容量であり、

上記各容量は、いずれも Ahに基づいて計算され、

(2) ステップ(1)において得られた二次電池の回復する必要がある容量  $C$  に基づいてテトラメチル-p-フェニレンジアミンの添加質量  $m_1$  を 0.178 gとして計算し、

$$m_1 = C * M_1 * 1000 / (M_{Li} * 3860) \text{ であり、ここで、}$$

$M_1$  は、p-フェニレンジアミン系化合物の相対分子質量、g/molを代表し、

$M_{Li}$  は、リチウム原子の相対原子質量、g/molを代表し、

3860は、リチウム金属のグラム容量、mAh/gを代表した。

【0112】

ヘキサフルオロリン酸リチウムの添加質量  $m_2$  を 0.164 gとして計算し、

$$m_2 = C * M_2 * 1000 / (n * M_{Li} * 3860) \text{ であり、ここで、}$$

$M_2$  は、リチウム塩の相対分子質量、g/molを代表し、

$n$  は、リチウム塩におけるリチウム原子の個数を代表し、

$M_{Li}$  は、Li原子の相対原子質量、g/molを代表し、

3860は、リチウム金属のグラム容量、mAh/gを代表した。

【0113】

上記量のテトラメチル-p-フェニレンジアミンとヘキサフルオロリン酸リチウムを 16.058 gの質量比が 3:7であるエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒に溶解して、容量回復剤を提供した。

【0114】

(3) 工具を利用してパウチ二次電池の電池コアの一角をせん断し、電解液を注出した。続いて注射器を利用して 10 g ステップ(2)において得られた容量回復剤を前記リチウムイオン二次電池の電池コア内に注入した。そしてヒートシーラーを利用して電池コアをシールし、パッケージング条件は、140、10sである。

【0115】

(4) 上記電池コアを 25 で 48 h 静置し、容量回復剤をリチウムイオン二次電池内

10

20

30

40

50

部で反応させ、

(5)ステップ(4)における電池コアの一角をせん断し、反応後のリチウムイオン二次電池内部の液体混合物を注出した。続いて電池コア内部に10gのDMCを注入して30min浸し、そして注出し、以上の操作を6回繰り返した。そして電池コアを25℃、-0.1MPaの真空で30min乾燥した。続いて電池コア内部に電解液を注入した。そしてヒートシーラーを利用して電池コアをシールし、パッケージング条件は、140℃、10sである。

【0116】

実施例2-18

溶媒回復剤における混合溶媒の種類、質量及び混合溶媒における異なる溶媒の比、回復前の電池充電状態及び反応条件を変える以外に、実施例1と同じステップによって行った。詳細は、表5・表6に示す。

10

【0117】

比較例1

ステップ(5)を行わない以外に、実施例1と同じステップによって行った。

【0118】

比較例2

p-フェニレンジアミン系化合物を添加しない以外に、実施例1と同じステップによって行った。

【0119】

リチウム塩を添加しない以外に、実施例1と同じステップによって行った。

20

【0120】

比較例4

p-フェニレンジアミン系化合物とリチウム塩を添加しない以外に、実施例1と同じステップによって行った。

【0121】

30

40

50

【表 5】

番号	電池の種類	p-フェニレンジアミン系化合物/g			リチウム塩/g		溶媒		容量回復前の電池の充電状態C3/mAh	容量回復剤の反応条件
		テトラメチル-p-フェニレンジアミン	N,N-ジメチル-p-フェニレンジアミン	N,N-ジエチル-p-フェニレンジアミン	ヘキサフルオロリン酸リチウム	過塩素酸リチウム	質量/g	種類と比		
1	リン酸鉄リチウム	0.178			0.164		16.058	EC:DMC=30:70	0	25℃で48h静置する
2	リン酸鉄リチウム	0.178			0.164		32.458	EC:DMC=30:70	0	25℃で48h静置する
3	リン酸鉄リチウム	0.178			0.164		7.858	EC:DMC=30:70	0	25℃で48h静置する
4	リン酸鉄リチウム	0.178			0.164		3.758	EC:DMC=30:70	0	25℃で48h静置する
5	リン酸鉄リチウム		0.147		0.164		16.089	EC:DMC=30:70	0	25℃で48h静置する
6	リン酸鉄リチウム			0.178	0.164		16.058	EC:DMC=30:70	0	25℃で48h静置する
7	リン酸鉄リチウム	0.178				0.115	11.207	EC:DMC=30:70	0	25℃で48h静置する
8	NCM532	0.178			0.164		16.058	EC:DMC=30:70	0	25℃で48h静置する
9	コバルト酸リチウム	0.178			0.164		16.058	EC:DMC=30:70	0	25℃で48h静置する
10	マンガン酸リチウム	0.178			0.164		16.058	EC:DMC=30:70	0	25℃で48h静置する
11	リン酸鉄リチウム	0.178			0.164		16.058	EC:DMC=25:75	0	25℃で48h静置する

10

20

30

40

50

【表 6】

番号	電池の種類	p-フェニレンジアミン系化合物/g			リチウム塩/g		溶媒		容量回復前の電池の充電状態C3/mAh	容量回復剤の反応条件
		テトラメチル-p-フェニレンジアミン	N,N-ジメチル-p-フェニレンジアミン	N,N-ジエチル-p-フェニレンジアミン	ヘキサフルオロリン酸リチウム	過塩素酸リチウム	質量/g	種類と比		
12	リン酸鉄リチウム	0.178			0.164		16.058	EC:DMC=20:80	0	25℃で48h静置する
13	リン酸鉄リチウム	0.178			0.164		16.058	EC:DMC=15:85	0	25℃で48h静置する
14	リン酸鉄リチウム	0.178			0.164		16.058	EC:DMC=10:90	0	25℃で48h静置する
15	リン酸鉄リチウム	0.178			0.164		16.058	EC:DMC=30:70	8mAh	25℃で48h静置する
16	リン酸鉄リチウム	0.178			0.164		16.058	EC:DMC=30:70	15 mAh	25℃で48h静置する
17	リン酸鉄リチウム	0.178			0.164		16.058	EC:DMC=30:70	0	25℃で2h超音波処理し、そして46h静置する
18	リン酸鉄リチウム	0.178			0.164		16.058	EC:DMC=30:70	0	25℃で4h超音波処理し、そして44h静置する
19	リン酸鉄リチウム	0.178			0.164		16.058	EC:DMC=30:70	0	40℃で2h加熱し、そして46h静置する
20	リン酸鉄リチウム	0.178			0.164		16.058	EC:DMC=30:70	0	60℃で2h加熱し、そして46h静置する

## 【0122】

## 電池性能試験

上記実施例と比較例における容量回復後の電池に対して明細書に記載の方法のとおり、その容量回復前後の放電容量を試験し、且つ該当する容量回復率Pを計算し、結果を表7・表8に記載した。

## 【0123】

10

20

30

40

50

【表 7】

番号	容量回復剤に おけるパーフ エニレンジア ミン系の濃度 /重量%	容量回復剤に おけるリチウ ム塩の濃度/ 重量%	電池容量回復 前の活性リチ ウム損失率P 1	電池の回復す る必要がある 容量C (mA h)	電池容量回復 前の放電容量 C b (mA h)	電池容量回復 後の放電容量 C a (mA h)	容量回復率P	25℃で50 サイクルの サイクル維持 率
実施例 1	1.1%	1.0%	20%	29	116	136	17%	89%
実施例 2	0.5%	0.5%	20%	29	115	123	7%	88%
実施例 3	2.2%	2.0%	20%	29	116	130	12%	87%
実施例 4	4.3%	4.0%	20%	29	115	119	5%	88%
実施例 5	0.9%	1.0%	20%	29	116	133	15%	89%
実施例 6	1.1%	1.0%	20%	29	115	129	12%	90%
実施例 7	1.5%	1.0%	20%	29	116	132	14%	88%
実施例 8	1.1%	1.0%	20%	29	116	134	16%	88%
実施例 9	1.1%	1.0%	20%	29	115	133	16%	89%
実施例 10	1.1%	1.0%	20%	29	116	132	15%	87%
実施例 11	1.1%	1.0%	20%	29	116	135	19%	88%
実施例 12	1.1%	1.0%	20%	29	116	137	18%	89%
実施例 13	1.1%	1.0%	20%	29	116	139	16%	88%
実施例 14	1.1%	1.0%	20%	29	116	139	15%	86%
実施例 15	1.1%	1.0%	20%	29	116	140	21%	88%

10

20

30

40

50

【表 8】

番号	容量回復剤に おける p-フェ ニレンジア ミン系の濃度 /重量%	容量回復剤に おけるリチウ ム塩の濃度/ 重量%	電池容量回復 前の活性リチ ウム損失率 P 1	電池の回復す る必要がある 容量 C (mA h)	電池容量回復 前の放電容量 C b (mA h)	電池容量回復 後の放電容量 C a (mA h)	容量回復率 P	25℃で50 0サイクルの サイクル維持 率
実施例16	1.1%	1.0%	20%	29	116	143	23%	86%
実施例17	1.1%	1.0%	20%	29	116	139	20%	85%
実施例18	1.1%	1.0%	20%	29	116	142	22%	83%
実施例19	1.1%	1.0%	20%	29	116	138	19%	90%
実施例20	1.1%	1.0%	20%	29	116	140	21%	91%
比較例1	1.1%	1.0%	20%	29	116	130	12%	79%
比較例2	0%	1.0%	20%	29	116	115	-1%	66%
比較例3	1.1%	0%	20%	29	116	116	0%	64%
比較例4	0%	0%	20%	29	116	116	0%	67%

## 【0124】

以上の結果から、分かるように、本発明の実施例1 - 20のリチウムイオン二次電池は、本発明の方法によって容量回復を行った後に、その容量回復率がいずれも理想的な範囲に達するとともに、容量回復後の電池が25で500サイクルをした後のサイクル維持率は、依然として比較的高いレベル(80%以上)を維持する。

## 【0125】

それと比べ、比較例1は、容量回復剤が反応した後に反応後の混合物を注出せずにそれを直接に使用して容量サイクル維持率がいずれも実施例よりも低い。比較例2 - 4は、容量回復剤にリチウム塩又はp-フェニレンジアミン系化合物が含まず、本発明と同じ方法

10

20

30

40

50

を使用して電池を処理した後に、電池の容量は、殆ど変化せず、電池の容量回復の効果を實現することができない。

【 0 1 2 6 】

説明すべきこととして、本出願は、上記実施の形態に限らない。上記実施の形態は、例示であり、本出願の技術案の範囲内に技術的思想と実質的に同じ構成を有し、同じ作用効果を奏する実施の形態は、いずれも本出願の技術範囲内に含まれる。なお、本出願の趣旨を逸脱しない範囲内で、実施の形態に対して当業者が想到できる様々な変形を加え、実施の形態における一部の構成要素を組み合わせる構成された他の方式も、本出願の範囲内に含まれる。

10

20

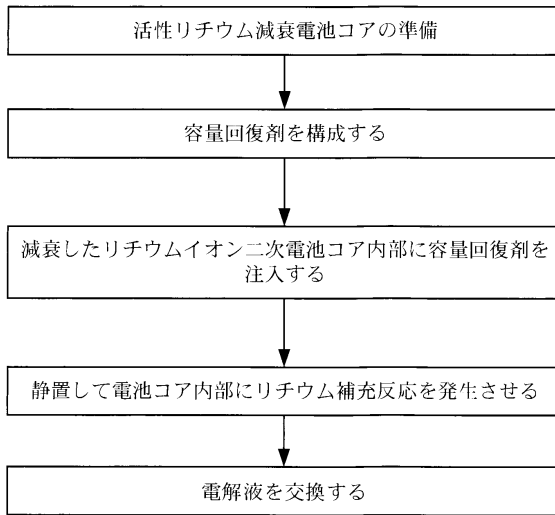
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 4/505(2010.01) H 0 1 M 4/505  
H 0 1 M 4/58 (2010.01) H 0 1 M 4/58

(72)発明者 楊 龍 飛

中国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮新港路2号

(72)発明者 楊 麗 美

中国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮新港路2号

審査官 三橋 竜太郎

## (56)参考文献

特開2013-187120(JP,A)  
特開2011-076930(JP,A)  
国際公開第2021/049648(WO,A1)  
特開2008-282805(JP,A)  
中国特許出願公開第111834585(CN,A)

## (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 10/42 - 10/48  
H 0 1 M 10/52 - 10/667  
H 0 1 M 10/05 - 10/0587  
H 0 1 M 10/36 - 10/39  
H 0 1 M 4/00 - 4/62  
H 0 1 M 4/64 - 4/84