

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-522830
(P2013-522830A)

(43) 公表日 平成25年6月13日(2013.6.13)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16	L 5 H O 1 1
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 2/16	P 5 H O 1 7
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 2/16	M 5 H O 2 1
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5 H O 2 9
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/131	5 H O 5 0
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求		(全 35 頁) 最終頁に続く
(21) 出願番号	特願2012-557428 (P2012-557428)	(71) 出願人 511173550 リーテック・バッテリー・ゲーエムベーハ 一 ドイツ・O 1 9 1 7 · カーメンツ・アム · ヴィーゼングルント · 7
(86) (22) 出願日	平成23年2月24日 (2011.2.24)	(74) 代理人 100089037 弁理士 渡邊 隆
(85) 翻訳文提出日	平成24年11月13日 (2012.11.13)	(74) 代理人 100110364 弁理士 実広 信哉
(86) 國際出願番号	PCT/EP2011/000908	(72) 発明者 ティム・シェーファー ドイツ・9 9 7 6 8 · ハルツトール・アム ・シュポルトプラツツ · 1 5
(87) 國際公開番号	W02011/113520	F ターム (参考) 5H011 AA13 CC02 CC06 CC10 KK01 KK02
(87) 國際公開日	平成23年9月22日 (2011.9.22)	
(31) 優先権主張番号	102010011414.6	
(32) 優先日	平成22年3月15日 (2010.3.15)	
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	
最終頁に続く		

(54) 【発明の名称】熱暴走に対する内在的保護を備えたリチウムイオンセル

(57) 【要約】

本発明は、リチウムイオンバッテリのための電気化学セルであって、(i)少なくとも1つの電解質と、(ii)少なくとも1つのカソード電極と、(iii)少なくとも1つのアノード電極と、(iv)カソード電極とアノード電極との間に配置された少なくとも1つのセパレータであって、前記セパレータは、少なくとも1つの多孔性セラミック材料を含んでいる電気化学セルに関する。このとき、電気化学セルは、圧力抵抗性ハウジング内で気密に閉じ込められており、前記ハウジング及び前記電気化学セルは、前記ハウジング内の圧力を減少させる手段、特にバースト装置、圧力調整弁、一方向弁、センターピン、マンドレル等を備えていない。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオンバッテリのための電気化学セルにおいて、少なくとも 1 つの電解質と、少なくとも 1 つのカソード電極と、少なくとも 1 つのアノード電極と、前記 1 つ若しくは複数のカソード電極及び / 若しくは前記 1 つ若しくは複数のアノード電極の間、又は前記 1 つ若しくは複数のカソード電極及び / 若しくは前記 1 つ若しくは複数のアノード電極の上に配置された少なくとも 1 つのセパレータであって、前記セパレータは、好ましくは有機基板材料に塗布された層内に存在する、少なくとも 1 つの多孔性セラミック材料を含んでおり、前記有機基板材料は、好ましくは不織ポリマーを含んでいるか、又は不織ポリマーであるセパレータと、

を有しており、

電解質と電極と 1 つ又は複数のセパレータとが、圧力抵抗性ハウジング内で気密に閉じ込められており、前記ハウジング及び前記電気化学セルは、前記ハウジング内の圧力を減少させる手段、特にバースト装置、圧力調整弁、一方向弁、センターピン、マンドレル等を備えていないことを特徴とする電気化学セル。

【請求項 2】

前記ハウジングは、合わせホイル、特にラミネートホイルの形態で、特に「パウチセル」又は「ティーバッグ」として、又はフレーム及びカバープレートを有するフレームセルとして、又は、鉢状部品を密に組み合わせたものとして、又は、これらのあらゆる任意の組合せ若しくは変形として構成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 3】

前記カソード電極は少なくとも 1 つの基板を有しており、前記基板上に少なくとも 1 つの活物質が塗布又は堆積しており、前記活物質は、

(1) 少なくとも 1 つのリチウム ポリアニオン化合物か、又は、
(2) 少なくとも 1 つのリチウム ニッケル マンガン コバルト混合酸化物 (NMC) であって、スピネル構造では存在していない混合酸化物、好ましくは $\text{Li}[\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}]_{2}$ であり、Li、Co、Mn、Ni、O の割合はそれぞれ + / - 5 % の範囲で変化しても良い混合酸化物か、又は、

(3) スピネル構造では存在していないリチウム ニッケル マンガン コバルト混合酸化物 (NMC) と、スピネル構造のリチウム マンガン酸化物 (LMO) との混合物か、又は、

(4) (1) 及び (2) の混合物、若しくは (1) 及び (3) の混合物、を含有していることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の電気化学セル。

【請求項 4】

前記カソード電極のための前記基板が金属材料、特にアルミニウムを含んでおり、前記基板は、5 μm から 100 μm 、好ましくは 10 μm から 75 μm 、さらに好ましくは 15 μm から 45 μm の厚さを有しており、及び / 又は、前記アノード電極のための前記基板が金属材料、特に銅を含んでおり、前記基板は、5 μm から 100 μm 、好ましくは 10 μm から 75 μm 、さらに好ましくは 15 μm から 45 μm の厚さを有していることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 5】

前記カソード電極 (基板及び活物質) の厚さと、前記アノード電極 (基板及び活物質) の厚さとがそれぞれ、300 μm よりも小さく、好ましくは 200 μm より小さく、さらに好ましくは 150 μm よりも小さく、さらに好ましくは 100 μm よりも小さいことを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 6】

前記 1 つのセパレータ / 前記複数のセパレータの厚さが、2 μm から 50 μm 、好まし

10

20

30

40

50

くは 5 μm から 25 μm であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 7】

前記電極及び前記セパレータが、好ましくはそれらの内それぞれ少なくとも 20 個ずつが、ばらばらのシートとして請求項 5 及び 6 に記載の層厚で存在し、[...] カソード電極

セパレータ アノード電極 セパレータ カソード電極 [...] の順番で交互に堆積し、及び / 又は、ラミネート加工されていることを特徴とする請求項 5 及び 6 に記載の電気化学セル。

【請求項 8】

前記電解質と接触するカソード及び / 又はアノードの活物質が、前記セパレータの多孔性セラミック材料を、前記活物質に添加された粒子の形態で含んでいることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 9】

前記電気化学セル内に存在する前記電解質の少なくとも 50 %、好ましくは少なくとも 70 %、さらに好ましくは少なくとも 90 % は、前記セパレータの多孔性セラミック材料によって受容されていることを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 10】

前記カソード電極及び / 又は前記アノード電極の前記活物質が、前記セパレータの前記多孔性セラミック材料を、それぞれ前記カソード電極又は前記アノード電極の前記基板上に塗布される材料の総重量に関連して、1 重量 % から 5 重量 % まで、さらに好ましくは 1 重量 % から 2.5 重量 % までの重量比で含んでいることを特徴とする請求項 8 又は 9 に記載の電気化学セル。

【請求項 11】

各電極は基板を有しており、各基板は前記電気化学セルの内部から熱を排出するため用いられることを特徴とする請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 12】

前記セパレータには、片面又は両面に、ポリエーテルイミドがコーティングされていることを特徴とする請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 13】

前記セラミック材料は、少なくとも 1 つの金属イオンの酸化物、リン酸塩、硫酸塩、チタン酸塩、ケイ酸塩、アルミニオケイ酸塩、又はホウ酸塩の群から選択されていることを特徴とする請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 14】

請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の電気化学セルの、リチウムイオンバッテリ内における、電動工具を運転するための使用、及び、車両を駆動するための使用、特に完全若しくは専ら電気によって駆動される車両、又はいわゆる「ハイブリッド」駆動の車両、すなわち内燃機関若しくは燃料セルと共に駆動される車両を駆動するための使用、並びに、バッテリの定置利用における使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオンバッテリのための電気化学セルに関する。当該電気化学セルは、

少なくとも 1 つの電解質と、

少なくとも 1 つのカソード電極と、

少なくとも 1 つのアノード電極と、

前記 1 つ若しくは複数のカソード電極及び / 若しくは前記 1 つ若しくは複数のアノード電極の間、又は前記 1 つ若しくは複数のカソード電極及び / 若しくは前記 1 つ若しくは複数のアノード電極の上に配置された少なくとも 1 つのセパレータであって、当該セパレ

10

20

30

40

50

タは、好ましくは有機基板材料に塗布された層内に存在する、少なくとも1つの多孔性セラミック材料を含んでおり、当該有機基板材料は、好ましくは不織ポリマーを含んでいるか、又は不織ポリマーであるセパレータと、

を有している。

【背景技術】

【0002】

このとき、電解質と電極とセパレータとが、圧力抵抗性ハウジング内で気密に閉じ込められている。当該ハウジング及び当該電気化学セルは、当該ハウジング内の圧力を減少させる手段、特にバースト装置、圧力調整弁、一方向弁、センターピン、マンドレル等を備えていない。

10

【0003】

先行技術からは、典型的には円筒状又は角柱形のカバー／ハウジングを有するリチウムイオンバッテリのためのセルが知られている。例えば、円筒状のバッテリ型18650（18は直径を、650は長さをmmで表している）を参照のこと。

【0004】

非特許文献1の187ページから188ページには、このような円筒状のセルが記載されている。セルの屈曲の他に、決定的に重要なのは、マンドレル（"center pin"）を備えた空洞と、バースト保護装置（"rupture vent"）とである。186ページの第3段落に記載されているように、セル内部に生じ得る過剰圧力は、換気（"vent"）及び内部空洞によって減圧される。このような機械的装置は一般的に、セル／バッテリの誤用において、特に過充電及び／又は重放電において、しかしながら、セル／バッテリの不適切な機械的負荷において、熱及び／又はガスを発生しながら（電気）化学プロセスが進行し、セル内のガス圧が上昇し得る場合に、リチウムイオンセル及びリチウムイオンバッテリにとって必要であると見なされる。同様に構成された角柱形セルは、非特許文献1の189ページに記載されている。

20

【0005】

カバー内の安全弁は、例えば特許文献1又は特許文献2に記載されている。バースト装置、圧力調整弁、所定破壊点等は、先行技術によれば、カバー内の側方及び／又はセルの蓋に取り付けられている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許第5853912号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第2006/0263676号明細書

【特許文献3】国際公開第2005/056480号パンフレット

【特許文献4】国際公開第2009/011157号パンフレット

【特許文献5】米国特許第6558844号明細書

【特許文献6】米国特許第6183718号明細書

【特許文献7】欧州特許出願公開第816292号明細書

【特許文献8】国際公開第99/62620号パンフレット

【特許文献9】欧州特許出願公開第1783852号明細書

【特許文献10】独国特許出願公開第19501271号明細書

【特許文献11】欧州特許出願公開第0926201号明細書

【特許文献12】欧州特許出願公開第1852926号明細書

【特許文献13】国際公開第01/82403号パンフレット

40

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】芳尾真幸（M. Yoshio）他編、「リチウムイオンバッテリ（Lithium Ion Batteries）」、第1版、シュプリンガー（Springer）、2009年

【非特許文献2】小槻勉（T.Ohzuku）他編、「ケミストリーレターズ（Chem.Letters）」

50

」、2001年、p.642 643

【非特許文献3】Nazri / Pistoia編、「リチウムバッテリ（Lithium Batteries）」、ISBN：978-1-4020-7628-2、第12章

【非特許文献4】D.Linden、T.B.Reddy編、「バッテリハンドブック（Handbook of Batteries）」、第3版、McGraw-Hill、35.7.1

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

先行技術に照らして、本発明の課題は、リチウムイオンバッテリのためのリチウムイオンセルを提供することにある。当該リチウムイオンセルは、安全弁、バーストディスク、所定破壊点等を必要とせず、それにもかかわらず、誤用（過充電、重放電、機械的負荷、熱暴走等）の場合にもセル／バッテリの安全性を保証するものである。10

【課題を解決するための手段】

【0009】

本課題（及び他の課題）は、以下の電気化学セルを調達することによって解決される。

【発明を実施するための形態】

【0010】

リチウムイオンバッテリのための電気化学セルであり、当該セルは、

少なくとも1つの電解質と、20

少なくとも1つのカソード電極と、

少なくとも1つのアノード電極と、

前記1つ若しくは複数のカソード電極及び／若しくは前記1つ若しくは複数のアノード電極の間、又は前記1つ若しくは複数のカソード電極及び／若しくは前記1つ若しくは複数のアノード電極の上に配置された少なくとも1つのセパレータであって、当該セパレータは、好ましくは有機基板材料に塗布された層内に存在する、少なくとも1つの多孔性セラミック材料を含んでおり、当該有機基板材料は、好ましくは不織ポリマーを含んでいるか、又は不織ポリマーであるセパレータと、

を有している。

【0011】

このとき、電解質と電極と1つ又は複数のセパレータとが、圧力抵抗性ハウジング内で気密に閉じ込められている。当該ハウジング及び当該電気化学セルは、当該ハウジング内の圧力を減少させる手段、特にバースト装置、圧力調整弁、一方向弁、センターピン、マンドレル等を備えていない。30

【0012】

本発明において、「圧力抵抗性」ハウジングとは、あらゆる考えられるカバー、フレームを有するカバープレート、フレーム構造、深絞りした鉢状部分を有する密閉構造等であり、セル内部において（したがってハウジングの内部に存在する）アクティブなリチウムイオンセルの構成要素、すなわち特にカソード、アノード、セパレータ、及び電解質を、物質の、特に化学的作用及び相互作用から、セルの所定の寿命全体に亘って持続的に、周囲圧力の1.5倍、特に2倍、好ましくは4倍に減少させた、又は、増大させた圧力下で保護する。これらの圧力は、ハウジングの内部で優勢でも外部で優勢でも良い。40

【0013】

対応して、「気密」とは、ハウジングが、前の段落で挙げた負圧又は過剰圧力においても、リチウムイオンセルのアクティブな構成要素、特にカソード、アノード、セパレータ、及び電解質を、物質の、特に化学的作用及び相互作用から守るという機能を、セルの所定の寿命全体に亘って持続的に失わないことを意味する。

【0014】

すでに上述したように、このようなハウジングは、有利には合わせホイル（ラミネートホイル）の形態で構成されるか（「パウチセル」、「コーヒーバッグ」）、フレーム及びカバープレートを有するフレームセルとして、又は、鉢状部品を密に組み合わせたものと

10

20

30

40

50

して、又は、これらのあらゆる任意の組合せ若しくは変化形として構成されている。

【0015】

好ましい一実施形態において、カソード電極は少なくとも1つの基板を有しており、当該基板上に少なくとも1つの活物質が塗布されているか、又は堆積している。ここで、活物質は、

(1) 少なくとも1つのリチウム ポリアニオン化合物か、又は、

(2) 少なくとも1つのリチウム ニッケル マンガン コバルト混合酸化物 (NMC) であって、スピネル構造では存在していない混合酸化物、好ましくは $\text{Li}[\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}]_{0.2}$ であり、Li、Co、Mn、Ni、Oの割合はそれぞれ + / - 5 % の範囲で変化しても良い混合酸化物か、又は、

(3) スピネル構造では存在していないリチウム ニッケル マンガン コバルト混合酸化物 (NMC) と、スピネル構造のリチウム マンガン酸化物 (LMO) との混合物か、又は、

(4) (1) 及び (2) の混合物、若しくは (1) 及び (3) の混合物、を含有している。

【0016】

リチウム ニッケル マンガン コバルト混合酸化物 (NMC) に関しては、多少「過度にリチウム化した」ストイキオメトリ $\text{Li}_{1+x}[\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}]_{0.2}$ であって、xが0.01から0.10の範囲であるストイキオメトリが特に好ましい。なぜなら、1:1のストイキオメトリに対して、このように「過度にリチウム化する」ことによって、より良いサイクル特性が得られるからである。

【0017】

このとき特に好ましいのは、カソード電極のための基板が金属材料、特にアルミニウムを含んでおり、当該基板は、5 μm から 100 μm 、好ましくは 10 μm から 75 μm 、さらに好ましくは 15 μm から 45 μm の厚さを有している。好ましくは、当該基板は集電ホイル (Kollektorfolie) として構成されている。

【0018】

好ましい一実施形態において、アノード電極は少なくとも1つの基板を有しており、当該基板上には、少なくとも1つの炭素含有活物質が塗布されるか、又は堆積している。

【0019】

このとき特に好ましいのは、アノード電極のための基板が金属材料、特に銅を含んでおり、当該基板は、5 μm から 100 μm 、好ましくは 10 μm から 75 μm 、さらに好ましくは 15 μm から 45 μm の厚さを有している。好ましくは、当該基板は集電ホイルとして構成されている。

【0020】

さらなる一実施形態によると、アノードは純金属リチウムを含んでいる。ここでは、アノードのための前記基板材料は不要である。金属リチウムは、好ましくは薄肉ストリップ、ホイル、エキスパンドメタル、又はスポンジとして使用される。

【0021】

本発明においては、基板の厚みが小さいだけではなく、その上に塗布された活材料の厚さが小さいことが特に好ましい。このとき、カソード電極 (基板及び活物質) の厚さと、アノード電極 (基板及び活物質) の厚さとがそれぞれ、300 μm よりも小さく、好ましくは 200 μm よりも小さく、さらに好ましくは 150 μm よりも小さく、さらに好ましくは 100 μm よりも小さく、最終的には 50 μm よりも小さいと好ましい。

【0022】

基板及び電極の厚さが全体として小さいことによって、活物質を特に効果的に冷却することが可能になる。これは、セルを誤用した場合 (熱的、機械的、又は電気的 / 充電技術的に) にでも、熱の発生を管理下に置くために役立つ。なぜなら、全体として、活物質を有する膨張した領域は存在せず、基板を通じて熱を排出することが常に可能であり続けるからである。これは特に、多孔性セラミック材料を有する本発明に係るセパレータに関連

10

20

30

40

50

しても有効である。なぜなら、当該材料は、セルの誤用時に進行し得る化学反応には関与しないか、又は、当該反応のための反応物質を供給するからである。当該ジオメトリのさらなる利点は、セルのインピーダンス（内部抵抗）が総じて減少し、それによって、セル内部における熱の発生も同じく制限されることである。

【0023】

このとき、さらに好ましくは、電極及びセパレータが、好ましくはそれらの内それぞれ少なくとも20個ずつが、ばらばらのシート、ホイルストリップ、又は層厚の小さいウェブとして存在し、[...] カソード電極 セパレータ アノード電極 セパレータ カソード電極 [...]の順番で交互に堆積し、及び/又は、ラミネート加工されている。

【0024】

本発明によると、Z巻きの場合はラミネート加工すべきではない。

【0025】

このようにウェブ又は層を交互に配置することによって、互いに離間して存在する複数の電極の基板を通じて、特に効果的な排熱が与えられている。このような排熱は、円筒状に巻かれた電極の「ウェブ」において、同じ程度で行うことはできない。

【0026】

本発明に係る多孔性セラミック材料を有するセパレータは、電気化学セルの機能にとつて十分な多孔性を有しているが、セラミック材料を有さない従来のセパレータと比較すると、はるかに耐熱性に優れており、比較的高い温度においても収縮が少ない。セラミック製セパレータは、さらに、有利には高い機械的安定性を有している。両者とも、セルを熱「暴走」から「内在的に」保護するという本発明の課題にとっては有利である。

【0027】

このような、本発明に係るハウジング/カバー内での「密封閉じ込め」と、特に薄肉の電極及び当該電極間に取り付けられたセラミック製セパレータとの組合せによって、誤用の場合（過充電、重放電、機械的負荷、熱暴走等）にでも、ハウジング/カバー内には全くガス圧が発生しないか、又は、わずかなガス圧が発生するのみである。それによって、いずれにしても、圧力安全弁又はバースト保護装置等が不要になる。したがって、本発明に係るセルは、先行技術のセルよりも動作上安全であるだけではなく、構造的にも単純である。

【0028】

好ましい一実施形態によると、電解質と接触するカソード及び/又はアノードの活物質（また、場合によっては電解質自体も）は、セパレータの多孔性セラミック材料を、活物質（若しくは場合によっては電解質自体に）に添加された粒子（これについては、活物質の基板上への塗布に関する以下の詳細な説明も参照のこと）の形態において含んでいる。

【0029】

これに関して、好ましい一実施形態では、電解質と接触するアノード及び/又はカソードの活物質は、セパレータの多孔性セラミック材料に略相当する粒子状多孔性セラミック材料において、0.01重量%～5重量%（活物質の総重量に関連して）、好ましくは0.05重量%～3重量%、さらに好ましくは0.1重量%～2重量%の割合を占めている。

【0030】

好ましい一実施形態においては、電気化学セル内に自由に存在する電解質の少なくとも50%、好ましくは少なくとも70%、さらに好ましくは少なくとも90%、さらに好ましくは少なくとも95%が、セパレータの多孔性セラミック材料によって受容されている。

【0031】

電解質に、又は、好ましくは電解質と接触する活物質に、多孔性セラミック材料を添加することは、特に、それによって電解質が、セルの誤用の場合に進行し得る望ましくない反応に関与しない（若しくは、少なくともセル全体の「暴走」若しくは「オーバーヒート」が可能な程度までには関与しない）ように結合するので好ましい。

10

20

30

40

50

【0032】

上述の技術的特徴から認識できるように、セル内の過剰圧力に対する保護は、すなわち破損が生じた後の抵抗反応を通じた過剰圧力の減少によって得られるのではなく、むしろ、意図的な材料選択及びセル内でのジオメトリ配置によって、セルの全体設計の内に内在的にすでに与えられている。

【0033】

特に、クレームされたジオメトリにおいてセラミック製セパレータを用いることによって、並びに、多孔性セラミック粒子もセパレータ材料に対応して電解質内で用いられるか、若しくは電解質を受容する好ましい実施形態によって、セルが誤用時に「暴走する」と、すなわち制御できない程度の化学反応の進行及び／若しくは熱の発生が防止されるか、又は大幅に回避される。なぜなら、セラミック製多孔性セパレータ並びに特にその内に受容された電解質（電解質の略全体が、セパレータ自体に、並びに／又は、電極及び／若しくは電解質に（好ましくは粒子状で）添加される／添加されたセパレータ材料に受容されている）は、有害な化学反応に関与することができず、したがって、重大な程度の過剰圧力は発生し得ないからである。セルも全体としては、この特別なセパレータの機械的安定性が効果を発揮し、セパレータによっては「保護され」ていない活性領域が最小化されるように設計される（電極、基板、セパレータの厚さが小さい）。

10

【0034】

本発明に係る電気化学リチウムイオンセルは、バッテリにおいて、特にエネルギー密度が大きい、及び／又は出力密度が大きいバッテリ（いわゆる「高出力バッテリ」又は「高エネルギーバッテリ」）において使用されることが好ましい。

20

【0035】

さらに好ましくは、前記リチウムイオンセル及びリチウムイオンバッテリは、電動工具において、及び、車両を駆動するために用いられるべきである。つまり、完全又は専ら電気によって駆動される車両の、又はいわゆる「ハイブリッド」駆動、すなわち内燃機関と共に駆動される車両の駆動のためである。このようなバッテリを燃料セルと共に使用すること、及び、定置運転において使用することも含まれている。

【0036】

好ましい実施形態の詳細な説明

「カソード電極」という概念は、使用側に接続（「放電」）したとき、すなわち例えば電気モータを運転する際に、電子を受け取る電極を意味している。したがってこの場合、カソード電極は「正極」であり、放電に際してイオンが当該電極に貯蔵される。

30

【0037】

本発明において、カソード電極又はアノード電極の「活物質」とは、リチウムをイオン、金属、又はあらゆる中間体の形態で貯蔵できる、特に格子構造内に貯蔵できる（「インターラーション」）材料である。したがって、活物質は「アクティブに」充放電の際に生じる電気化学反応に関与する（例えば結合剤、安定剤、基板等の、電極のその他のあり得る構成要素とは対照的に）。

【0038】

ここでは、それ考えられた使用のためにカソード電極の材料を選択することが重要である。例えば、携帯可能な電気機器（通信用電気機器）において使用するための活物質、特にリチウム コバルト酸化物（例えば LiCoO_2 ）又はリチウム（ニッケル）コバルト アルミニウム 酸化物（NCA）が知られている。しかしながら、この商品としてすでに成功している活物質は、費用面の理由から（コバルトは比較的高価な遷移金属である）、電気自動車又はハイブリッド駆動の車両において使用するのに、必ずしも同程度に適しているわけではない。なぜなら、ここでは、はるかに大量の活材料が必要であり、したがって、当該活物質の価格／入手可能性が大きな役割を演じるからである。また、高出力という点でも、これらの従来の材料の多くは限界を有している。

40

【0039】

カソードの、本発明の意味において有利な電極のための活物質であって、電気化学セル

50

及びバッテリに使用可能な活物質は、ニッケル、マンガン、及びコバルトとリチウムとの混合酸化物（リチウム ニッケル マンガン コバルト混合酸化物、「NMC」）である。リチウム ニッケル マンガン コバルト混合酸化物は、安全面及び費用面の理由から、リチウム コバルト酸化物よりも好ましく、本発明の意味において好ましい。

【0040】

コバルト、マンガン、及びニッケルを含む混合酸化物（「NMC」）、特に単相のリチウム ニッケル マンガン コバルト混合酸化物は、電気化学セルの可能な活物質として、従来技術では根本的に知られている（例えば、特許文献3及び2001年の小槻による基本的な論文である非特許文献2を参照のこと）。

【0041】

ここでは原則的に、リチウム ニッケル マンガン コバルト混合酸化物の組成（ストイキオメトリ）に関しては、当該酸化物がリチウムの他に、それぞれリチウム ニッケル マンガン コバルト混合酸化物における遷移金属分の総モル数に関して、少なくともそれぞれ5モル%、好ましくはそれぞれ少なくとも15モル%、さらに好ましくはそれぞれ少なくとも30モル%のニッケル、マンガン、及びコバルトを含有しなければならないということ以外には何ら制限はない。

【0042】

上述した、ニッケル、マンガン及びコバルトの最小のモル量が確保される限りにおいて、リチウム ニッケル マンガン コバルト混合酸化物には、その他の任意の金属、特に遷移金属を添加しても良い。

【0043】

このとき、以下のストイキオメトリのリチウム ニッケル マンガン コバルト混合酸化物が特に好まれている： $Li[Co_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}]O_2$ で、Li、Co、Mn、Ni、及びOの割合はそれぞれ±5%程度変化し得る。多少「過度にリチウム化した」ストイキオメトリ $Li_{1+x}[Co_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}]O_2$ であって、xが0.01から0.10の範囲であるものが特に好ましい。なぜなら、1:1のストイキオメトリに対して、このように「過度にリチウム化する」ことによって、より良いセルのサイクル特性および安定性（本発明の課題を参照のこと）が得られるからである。

【0044】

本発明に係るリチウム ニッケル マンガン コバルト混合酸化物は、スピネル構造ではない。むしろ、層状構造、例えば「O3構造」で存在することが好ましい。さらに好ましくは、このリチウム ニッケル マンガン コバルト混合酸化物は、充放電動作中にも、その他の構造、特にスピネル構造への重大な相転移を生じない（すなわち、5%より大きい程度ではない）。

【0045】

電動工具、電気で駆動される自動車、又はハイブリッド駆動の車両において使用可能である電気化学セル及びバッテリに使用可能な、別の選択肢である、特に安価な、カソード電極のための活物質は、リチウムのポリアニオン化合物である。

【0046】

ここで、リチウム ポリアニオン化合物は、好ましくは以下のグループから選択されている。

【0047】

10

20

30

40

【表1】

グループ	サブグループ	例
Na - 超イオン伝導体	$M^{3+}(X^{6+}O_4)_3$	单斜晶 $Fe_2(SO_4)_3$, 菱面体晶 $Fe_2(SO_4)_3$, $Fe_2(MoO_4)_3$
	$LiM^{3+}2(X^{6+}O_4)_2(X^{5+}O_4)$	$LiFe_2(SO_4)_2(PO_4)$
	$LiM^{3+}2(X^{5+}O_4)_3$	单斜晶 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$, 菱面体晶 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$, 单斜晶 $Li_3V_2(PO_4)_3$, 菱面体晶 $Li_3V_2(PO_4)_3$, $Li_3Fe_2(AsO_4)_3$
	$LiM^{4+}2(X^{5+}O_4)_3$	$Li_3Ti_2(PO_4)_3$
	$Li_2M^{4+}M^{3+}(X^{5+}O_4)_3$	$Li_2TiFe(PO_4)_3$, $Li_2TiCr(PO_4)_3$
	$Li_2M^{5+}M^{3+}(X^{5+}O_4)_3$	$LiNbFe(PO_4)_3$
	$M^{5+}M^{4+}(X^{5+}O_4)_3$	$NbTi(PO_4)_3$
ピロリン酸塩		$Fe_4(P_2O_7)_3$, $LiFeP_2O_7$, TiP_2O_7 , $LiVP_2O_7$, MoP_2O_7 , $Mo_2P_2O_7$
オリビン		$LiFePO_4$, Li_2FeSiO_4
非晶質 $FePO_4$		$FePO_4 \cdot nH_2O$, $FePO_4$
MOXO ₄	$M^{5+}OX^{5+}O_4$	α -MoOPO ₄ , β -VOPO ₄ , γ -VOPO ₄ , 30 δ -VOPO ₄ , ϵ -VOPO ₄ , β VOAsO ₄
	$LiM^{4+}OX^{5+}O_4$	α -LiVOPO ₄
	$M^{4+}OX^{6+}O_4$	β -VOSO ₄ 30
	$Li_2M^{4+}OX^{4+}O_4$	Li_2VOSiO_4
ブラネライト		$LiVMoO_6$
ホウ酸塩		Fe_3BO_6 , $FeBO_3$, VBO_3 , $TiBO_3$

【0048】

このとき、「X」はP、N、S、B、C、又はSi等のヘテロ原子であり、「XO」は(ヘテロ)ポリアニオンであり、「M」は遷移金属イオンである。隣り合う「XO」ユニットは、好ましくは頂点で接続されている。

【0049】

ここで特に好ましいのは、式 $LiMPO_4$ を有する化合物であり、「M」は、少なくとも1つの元素周期表第1列の遷移金属カチオンである。遷移金属カチオンは好ましくは、Mn、Fe、Ni若しくはTi、又はこれらの元素の組合せから成る群から選択されている。当該化合物は、好ましくはオリビン構造を有している。

【0050】

上述のポリアニオン化合物は特に好ましい。なぜなら、当該化合物は、特にコバルトを

10

20

30

40

50

含有する活物質に比べて、費用及び入手可能性の面で優れているからである。これらの基準（費用／入手可能性）は、娯楽用電気機器又は通信用電気機器（携帯電話、ラップトップ）内のバッテリとして使用する場合には該当しないかもしれないが、比較できないほど活物質を多く必要とする電気駆動車両には該当する。

【0051】

本発明の一実施形態においては、少なくとも1つのポリアニオンがカソード電極の基本的な活物質として使用される。すなわち、カソードの活物質の少なくとも50%、好ましくは少なくとも80%、さらに好ましくは少なくとも90%が、少なくとも1つのポリアニオン材料を含んでいる（それぞれモル%）。

【0052】

好ましい一実施形態では、カソード電極の活物質は、少なくとも1つのリチウムポリアニオン化合物を、スピネル構造ではない少なくとも1つの（i）リチウムニッケルマンガンコバルト混合酸化物（NMC）、及び／又は、（ii）スピネル構造のリチウムマンガン酸化物（LMO）と共に含んでいる。

【0053】

（i）を（ii）と混合させると、付属する電気化学セルの安定性が改善する一方で、同時に、基板上への活物質の塗布をより薄くすることができる。層厚が小さくなると、セルのインピーダンス（「内部抵抗」）が減少し、セルのあらゆる使用において、特に「ハイパワー」（高出力の）使用においてポジティブに反映される。このとき、このような混合物において、好ましくは少なくとも20モル%、好ましくは少なくとも40モル%、さらに好ましくは少なくとも60モル%の活物質が、少なくとも1つのポリアニオンの形態で存在している。

【0054】

リチウムニッケルマンガンコバルト混合酸化物とリチウムマンガン酸化物との比については、以下に記載する好ましい範囲が有効である。

【0055】

その他の一実施形態によると、カソード電極のための活物質は、スピネル構造ではないリチウムニッケルマンガンコバルト混合酸化物（NMC）と、スピネル構造のリチウムマンガン酸化物（LMO）との少なくとも1つの混合物を含んでいる。このとき、当該混合物は、好ましくは、カソード電極のための基本的な活物質である。すなわち、カソードの活物質の少なくとも80%、好ましくは少なくとも90%は、スピネル構造ではないリチウムニッケルマンガンコバルト混合酸化物（NMC）と、スピネル構造のリチウムマンガン酸化物（LMO）との少なくとも1つの混合物を含んでいる。

【0056】

このようなリチウムニッケルマンガンコバルト混合酸化物／リチウムマンガン酸化物の混合物が存在する（すなわち、単独又はポリアニオン化合物と共に）全ての実施形態にとって好ましくは、当該活物質は、それぞれカソード電極の活物質の総モル数に関連して（すなわち、活物質に加えて、導電性添加剤、結合剤、安定剤等を有し得るカソード電極全体に関連してではない）、少なくとも30モル%、好ましくは少なくとも50モル%のNMCを含有すると共に、少なくとも10モル%、好ましくは少なくとも30モル%のLMOを有している。

【0057】

特に好ましくは、活物質におけるリチウムマンガン酸化物の割合は、5モル%から25モル%である。

【0058】

好ましくは、NMCとLMOとは共に、それぞれカソード電極の活物質の総モル数に関連して（すなわち、活物質に加えて、導電性添加剤、結合剤、安定剤等を有し得るカソード電極全体に関連してではない）、少なくとも活物質の60モル%を構成しており、さらに好ましくは少なくとも70モル%、さらに好ましくは少なくとも80モル%、さらに好ましくは少なくとも90モル%を構成している。

10

20

30

40

50

【0059】

活物質（すなわちNMC、ポリアニオン／ポリアニオン+リチウム マンガン酸化物を有するNMC／リチウム マンガン酸化物を有するNMC単独）に関する上述した全ての実施形態にとって、好ましくは、基板上に塗布された材料は主に活物質である。すなわち、それぞれ材料の総重量に関連して（すなわち、活物質に加えて、導電性添加剤、結合剤、安定剤等を有し得るカソード電極の、基板を除いた全体に関連して）、カソード電極の基板上に塗布された材料の80重量%から95重量%が、さらに好ましくは86重量%から93重量%が前記活物質である。

【0060】

活物質としてのNMCと活物質としてのLMOとの重量パーセントにおける比に関して好ましいのは、この比が9(NMC) : 1(LMO)から3(NMC) : 7(LMO)までであり、このとき、7(NMC) : 3(LMO)から3(NMC) : 7(LMO)までが好ましく、6(NMC) : 4(LMO)から4(NMC) : 6(LMO)までがさらに好ましい。

10

【0061】

リチウム ニッケル マンガン コバルト混合酸化物(NMC)と、少なくとも1つのリチウム マンガン酸化物(LMO)との混合物は、カソード電極の安定性を向上させ、特にその寿命を改善する。これに関して、理論に結び付けられることなく、これらの改善が、純粋なNMCに対してマンガンの割合が大きいことに起因すると推測される。このとき、混合物において、リチウム ニッケル マンガン コバルト混合酸化物(NMC)の、リチウム マンガン酸化物(LMO)に対する高いエネルギー密度及びさらなる利点が大幅に維持される。つまり、実験で示されたことには、上述のリチウム ニッケル マンガン コバルト混合酸化物とリチウム マンガン酸化物との混合物（少なくとも1つのリチウム ポリアニオン化合物の好ましいさらなる成分を添加するか、又は添加しない）は、250の充放電サイクルの後も、又は、温度エージングテストにおいても、容量を全く損失しないも同然である。最初の容量に関連する80%容量限度には、25000フルサイクルを経た後によく到達する。

20

【0062】

温度エージングテストにおいて、及び、フル充電においては、本発明に係る好ましい混合物について、「純粋な」NMCに対して平均以上の大きな耐久性が得られた。この耐久性は、12年を超える寿命を示している。このとき、セルの温度安定性も総じて改善された。

30

【0063】

これらの材料と、上述した割合のポリアニオン活物質との組合せは特に好ましい。なぜなら、それによって、バッテリのパフォーマンスに重大な制限を行う必要なく、費用も最小限に抑えられるからである。

【0064】

リチウム マンガン酸化物（「LMO」）は、一般的にはスピネル構造で存在している。本発明におけるスピネル構造のリチウム マンガン酸化物は、遷移金属として、それぞれ酸化物内に存在する遷移金属全体の総モル数に関連して、少なくとも50モル%、好ましくは少なくとも70モル%、さらに好ましくは少なくとも90モル%のマンガンを含んでいる。リチウム マンガン酸化物の好ましいストイキオメトリは $Li_{1+x}Mn_{2-y}M_yO_4$ であり、Mは少なくとも1つの金属、特に少なくとも1つの遷移金属であり、-0.5（好ましくは-0.1） \times 0.5（好ましくは0.2）、0 y 0.5である。

40

【0065】

本発明で求められている「スピネル構造」は、広く普及した、その主な代表である鉱物「スピネル」（アルミニン酸マグネシウム、 $MgAl_2O_4$ ）の名をとて命名された AB_2X_4 タイプの化合物の結晶構造として、当業者には良く知られている。当該構造は、カルコゲニド（ここでは酸素）イオンの立方最密充填から成っており、その4面体空孔及び8面体空孔（部分的に）は、金属イオンによって占められている。リチウムイオンセルの

50

カソード材料としてのスピネルは、例えば非特許文献3に記載されている。

【0066】

純粋なりチウム マンガン酸化物は、例えばストイキオメトリ LiMn_2O_4 を有している。しかしながら、本発明の枠内で使用されるリチウム マンガン酸化物は、好ましくは改質及び/又は安定化されている。なぜなら、純粋な LiMn_2O_4 は、 Mn イオンが特定の状況下でスピネル構造から分離するという欠点を有しているからである。リチウム マンガン酸化物が、リチウムイオンセルの動作条件下で、所望の寿命に亘って安定に維持され得る限りにおいて、原則的に、このリチウム マンガン酸化物の安定化をどのように生じさせるかについて何ら制限はない。従来の安定化手法に関しては、例えば特許文献4、特許文献5、特許文献6又は特許文献7が参照される。これらの特許文献には、リチウムイオンバッテリにおけるカソード電極のための唯一の活物質として、スピネル構造の安定化されたリチウム マンガン酸化物を使用することが記載されている。特に好ましい安定化手法には、ドーピング及びコーティングが含まれる。

10

【0067】

本発明において、活物質（例えばリチウム ポリアニオン化合物、NMC及びLMO）を混合するやり方については何ら制約がない。好ましいのは、物理的な混合（例えば、粉末又は粒子を、特にエネルギーを利用して混ぜ合わせることによって）又は化学的な混合（例えば、気相又は水相からの共沈、例えば分散によって）であり、好ましくは、活物質は均質な混合物において混合プロセスの結果として存在している。すなわち、成分は、物理的な補助手段なしには、もはや別々の相として認識できない。

20

【0068】

基板上への活物質の貼付/塗布

本発明では、活物質は基板上に「塗布」される。活物質の基板上への「塗布」については、なんら制約がない。活物質をペーストとして、若しくは、粉末として塗布しても良いし、又は、気相若しくは液相から、例えば分散として堆積させても良い。

【0069】

このとき好ましいのは押し出し法である。好ましくは、活物質はペースト又は分散として、カソード電極に直接塗布される。電気化学セルのその他の構成要素、特にアノード電極及びセパレータとの共押し出しによって、堆積複合材料又はラミネート複合材料が形成される（押し出し物とラミネート材に関する下記の議論を参照のこと）。「ペースト」及び「分散」という概念は、ここでは同義語として用いられている。

30

【0070】

このとき、「堆積した」電極スタックは、持続的に貼付はされず、層（カソード セパレータ アノード等）は、単に積み重ねられて、場合によっては押圧される。「ラミネート」では、さらに接着及び/又は熱処理が行われるので、スタックは持続的にラミネート（「貼付」）され、可能な押圧（例えば、電極スタックの周りの真空気密カバーが真空に曝露されることによって得られる）とは無関係に一体化される。

【0071】

本発明では、電極とセパレータとを巻くことも可能であり、平型巻線に巻くことが好ましい。

40

【0072】

好ましくは、活物質はそれ自体が基板に塗布されるのではなく、その他の非活性な（すなわち、リチウムを貯蔵していない）さらなる成分と共に塗布される。

【0073】

このとき、活物質の他に、少なくとも1つの結合剤又は結合系が存在すること、すなわち、カソード電極（基板を除く）の構成要素であることが好ましい。この結合剤は、SBR、PVDF、PVDF ホモポリマー若しくはコポリマー（例えばKynar 2801若しくはKynar 761のように）であるか、又はそれらを含んでも良い。

【0074】

カソード電極は任意に、Aerosil又はSipernat等の安定剤を含んでいる

50

。これらの安定剤が、それぞれカソード電極の基板上に塗布される材料の総重量に関連して、5重量%まで、好ましくは3重量%までの重量比で存在すると好ましい。

【0075】

特に、カソード電極及び／又はアノード電極の活物質が、以下に記載するセパレータ、すなわち、少なくとも1つの多孔性セラミック材料、特に以下に記載する「Separation」を有するセパレータを、粉末状の添加剤として、それぞれカソード電極の基板上に塗布される材料の総重量に関連して、好ましくは1重量%から5重量%まで、さらに好ましくは1重量%から2.5重量%までの重量比で含んでいると好ましい。特に、以下に記載するように、少なくとも1つの多孔性セラミック材料を含むセパレータ層を有する電気化学セルに関しては、これは特に安定かつ安全なセルにつながる。

10

【0076】

さらに好ましくは、少なくとも1つの活物質の他に（並びに、場合によっては、少なくとも1つの結合剤若しくは結合系、及び／又は、少なくとも1つの安定剤に加えて）、少なくとも1つの導電性添加剤が存在する、すなわち、カソード電極（基板を除く）の構成要素である。このような導電性添加剤は、例えば導電性カーボンブラック（Enasco）又はグラファイト（KS6）を、それぞれカソード電極の基板上に塗布される材料の総重量に関連して、好ましくは1重量%から6重量%まで、さらに好ましくは1重量%から3重量%までの重量比で含んでいる。このとき、構成材料、特にナノメートル領域における構成材料、又は、例えばバイエル社の「Baytubes（登録商標）」等の導電性炭素「ナノチューブ」も導入可能である。

20

【0077】

電極、特にカソード電極のための前記活物質は、基板上に存在している。本発明では、基板又は基板材料に関して、少なくとも1つの活物質、特にカソード電極の少なくとも1つの活物質を受容するのに適していなければならないということ、及び、基板が5μmから100μmまで、好ましくは10μmから75μmまで、さらに好ましくは15μmから45μmまでの厚さを有する、すなわち比較的薄くなければならないこと以外には何ら制約はない。このとき、基板は好ましくは集電ホイルとして形成されている。

30

【0078】

さらに、前記基板は、セル又はバッテリの動作中、すなわち特に放電及び充電動作中、活物質に対して、ほぼ又は可能な限り不活性であるべきである。前記基板は均質であっても良いし、又は、層状構造（複合層）を有していても良いし、又は、複合材料であっても良いし、若しくは複合材料を有していても良い。

【0079】

基板は、好ましくは、電子の放出又は供給にも用いられる。したがって、基板材料は、好ましくは少なくとも部分的に導電性であり、好ましくは導電性である。この実施形態においては、基板材料は好ましくはアルミニウム若しくは銅を含んでいるか、又は、アルミニウム若しくは銅から構成されている。このとき、基板は好ましくは少なくとも1つの導体と接続されている。

【0080】

本発明において、基板は、好ましくは、セルの内部から熱を排出するためにも用いられる。

40

【0081】

基板は、コーティングされていても、又はされていなくても良く、複合材料であっても良い。

【0082】

「アノード電極」という概念は、使用側、つまり例えば電気モータに接続した場合（「放電」）に電子を放出する電極を意味している。したがって、アノード電極は、この場合「負極」であり、充電に際してイオンが当該電極に貯蔵される。

【0083】

本発明において、アノード電極に関しては原則的に、当該電極がリチウムイオンの貯蔵

50

及び放出を原則的に可能にしなければならないということ以外に何ら制約はない。アノード電極は、好ましくは、炭素及び／若しくはチタン酸リチウムを、さらに好ましくはコーティングされたグラファイトを有しているか、又は、リチウム金属から構成されている。

【0084】

特に好ましい実施形態においては、電気化学セルにおいて、コーティングされたグラファイトを含むアノード電極が使用される。このとき特に好ましくは、アノード電極が従来のグラファイト、又は、いわゆる「軟質の」炭素（「ソフトカーボン」）を有しており、当該炭素は、比較的硬質の炭素、特に「ハードカーボン」でコーティングされている。このとき、比較的硬質な炭素／ハードカーボンは、1000 N / mm²、好ましくは5000 N / mm²の硬度を有している。

10

【0085】

「従来の」グラファイトは、クロブフミュール社のUFG8のような天然グラファイトであっても良いし、又は、カーボンファイバーを部分的に、若しくは38%までのカーボンナノチューブ（CNT）、若しくはCNTを比例して含んでいても良い。

【0086】

好ましくは、「ハードカーボン」の「ハードカーボン」+「ソフトカーボン」に対する割合は、最大で15%である。

【0087】

「ハードカーボン」によってコーティングされている、従来のグラファイト（「ソフトカーボン」、天然グラファイト）を含むアノード電極は、本発明にかかるカソード電極と協働して、電気化学セルの安定性を特段に向上させる。

20

【0088】

好ましくは、電極及びセパレータは、層内においてホイル又はレイヤーとして存在する。これは、電極もセパレータも、対応する材料又は物質から、1つの層又は複数の層の形態において構成されていることを意味する。電気化学セル内では、これらの層又はレイヤーを、重ね合わせて堆積させても良いし、ラミネート加工を行っても良いし、又は、巻いても良い。

【0089】

本発明においては、これらの層又はレイヤーを、ラミネート加工せずに重ね合わせて堆積させることが好ましい。

30

【0090】

本発明に係る電気化学セル又はバッテリ内では、そこで用いられる、カソード電極をアノード電極から分離するセパレータは、電荷担体が容易に流れることができるように構成されるべきである。

【0091】

当該セパレータはイオン伝導性であり、好ましくは多孔性構造を有している。リチウムイオンで機能する本発明に係る電気化学セルの場合、セパレータは、リチウムイオンがセパレータを通って流れることを許容する。

【0092】

セパレータが、少なくとも1つの無機材料、好ましくは少なくとも1つのセラミック材料を有していると好ましい。このとき、セパレータが、少なくとも1つの多孔性セラミック材料を、好ましくは有機基板材料に塗布された層において有していることが好ましい。

40

【0093】

このタイプのセパレータは、原則的に、特許文献8から知られているか、又は、特許文献8に記載されている方法で製造することができる。このようなセパレータは、Evonik社のSeparion（登録商標）という商品名で、製品として入手できる。

【0094】

好ましくは、セパレータのためのセラミック材料は、少なくとも1つの金属イオンの酸化物、リン酸塩、硫酸塩、チタン酸塩、ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、ホウ酸塩の群から選択されている。

50

【0095】

ここで、さらに好ましくは、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、及びチタンの酸化物、ケイ酸塩（特にゼオライト）、ホウ酸塩、及びリン酸塩が用いられる。セパレータのためのこののような物質及びセパレータを製造するための方法は、特許文献9に開示されている。

【0096】

当該セラミック材料は、電気化学セルの機能にとって十分な多孔性を有しているが、セラミック材料を含まない従来のセパレータと比較して、はるかに耐熱性に優れしており、比較的高温においても収縮が少ない。さらに、セラミック製セパレータは、有利には、高い機械的安定性を有している。

10

【0097】

熱的安定性と耐老化性の向上をもたらす、カソード電極のための本発明に係る活物質と特に相互作用することによって、セラミック製セパレータは、層厚を減少させることができるので、優れた安全性と機械的安定性において、セルの大きさを減少させ、エネルギー密度を向上させることができる。これによって、特に、セルの安全性を損なうことなく、本発明によって努められている基板／電極の薄さを達成することができる。

【0098】

本発明に係る電気化学セルにおいて、セパレータの厚さは、好ましくは2μmから50μmまで、特に5μmから25μmまで、さらに好ましくは10μmから20μmまでである。上述したように、本発明においては、カソード電極の熱的安定性及び耐老化性が向上することによって、固有抵抗を有するセパレータ層を、先行技術のセパレータと比較して、より薄く、したがって、セルのインピーダンスをより小さく構成することが可能になる。

20

【0099】

さらに、無機物質又はセラミック材料が、最大直径100nm未満の粒子の形態で存在していると好ましい。

【0100】

このとき、無機物質、好ましくはセラミック粒子は、好ましくは有機基板材料上に存在している。

30

【0101】

セパレータには、好ましくはポリエーテルイミド（PEI）がコーティングされている。

【0102】

好ましくは、セパレータのための基板材料として、好ましくは織られていないフリースとして構成された有機材料が用いられる。当該有機材料は、好ましくはポリエチレングリコールテレフタレート（PET）、ポリオレフィン（PO）、若しくはポリエーテルイミド（PEI）、又はそれらの混合物を含んでいる。基板材料は、有利には、ホイル又は薄層として構成されている。特に好ましい実施形態においては、前記有機材料は、ポリエチレングリコールテレフタレート（PET）であるか、又は、ポリエチレングリコールテレフタレート（PET）を含んでいる。

40

【0103】

好ましい一実施形態において、好ましくは少なくとも1つの有機基板材料と、少なくとも1つの無機（セラミック）物質との複合材料として存在する当該セパレータは、ホイルの形態において、層状の複合材料として構成されており、当該複合材料は、好ましくは片面又は両面にポリエーテルイミドがコーティングされている。

【0104】

セパレータの好ましい一実施形態において、セパレータは酸化マグネシウムの層から構成されており、当該層はさらに、好ましくは片面又は両面にポリエーテルイミドがコーティングされている。

【0105】

50

さらなる一実施形態において、酸化マグネシウムの50重量%から80重量%が、酸化カルシウム、酸化バリウム、炭酸バリウム、リン酸リチウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、リン酸バリウム、ホウ酸リチウム、ホウ酸ナトリウム、若しくはホウ酸カリウム、又はこれら化合物の混合物によって代替可能である。

【0106】

好みの一実施形態において、無機物質の片面又は両面にコーティングされているポリエーテルイミドは、好みくは、上述の（織られていない）纖維フリースの形態でセパレータ内に存在する。ここで、「纖維フリース」との概念は、当該纖維が織られていない形態で存在しているということを意味する（不織布）。このようなフリースは、先行技術から知られており、及び／又は、従来の方法によって製造され得る。例えば、特許文献10に記載されているようなスパンボンド法又はメルトプロー法によってである。

10

【0107】

ポリエーテルイミドは知られているポリマーであり、及び／又は、従来の方法で製造可能である。このような方法は、例えば特許文献11に開示されている。ポリエーテルイミドは、例えばUltiem（登録商標）という商品名で、製品として入手可能である。本発明では、前記ポリエーテルイミドは、セパレータ内で、単層又は複層において、それぞれ無機材料の層の片面及び／又は両面に存在することができる。

20

【0108】

好みの一実施形態では、ポリエーテルイミドは、さらなるポリマーを含んでいる。この少なくとも1つのさらなるポリマーは、好みくは、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフッ化ビニリデン、ポリスチロールから成る群から選択される。

30

【0109】

好みくは、このさらなるポリマーはポリオレフィンである。好みのポリオレフィンは、ポリエチレン及びポリプロピレンである。

【0110】

好みくは纖維フリースの形態であるポリエーテルイミドは、このとき、好みくは同様に纖維フリースとして存在しているさらなるポリマー、好みくはポリオレフィンの単層又は複層でコーティングされていることが好み。

30

【0111】

ポリエーテルイミドの、さらなるポリマー、好みくはポリオレフィンでのコーティングは、貼付、ラミネート、化学反応、溶接、又は機械的接続によって行われ得る。このようなポリマー複合材料及びその製造方法は、特許文献12から知られている。

【0112】

好みくは、当該フリースは、使用されたポリマーのナノ纖維又はテクニカルガラス（technische Glaeser）から製造される。それによって、孔径が小さく、高い多孔性を有するフリースが形成される。

【0113】

好みくは、ポリエーテルイミド フリースの纖維直径は、さらなるポリマー フリー

40

ス、好みくはポリオレフィン フリースの纖維直径よりも大きい。

【0114】

好みくは、ポリエーテルイミドから形成された纖維フリースは、さらなるポリマーから形成されている纖維フリースよりも孔径が大きい。

【0115】

ポリエーテルイミドに加えてポリオレフィンを使用することによって、電気化学セルの安全性が確実に向上する。なぜなら、セルの望ましくない加熱、又は過度の加熱が起こった場合に、ポリオレフィンの孔は収縮し、セパレータを通る電荷移動は減少又は終了するからである。電気化学セルの温度が、ポリオレフィンが融解を開始する程度に上昇する場合、温度の作用に対して非常に安定しているポリエーテルイミドは、セパレータが溶けて

50

しまうこと、及び、したがって、電気化学セルが制御不能に破損することに対して、有効に対処する。

【0116】

有利には、セラミック製セパレータは、可撓性を有するセラミック複合材料から形成されている。複合材料は、様々な、互いに固く結合している材料から形成されている。このような材料は、合成物とも呼ばれる。特に、この複合材料は、セラミック材料及びポリマー材料から形成されている。P E Tから成るフリースに、セラミックの含浸又はめっきを行うことが知られている。このような複合材料は、200℃を超える温度（部分的には700℃まで）にも耐え得る。

【0117】

有利には、セパレータ層又はセパレータは、少なくとも部分的に、少なくとも1つの特に隣接する電極の境界縁を越えて延在している。特に好ましくは、セパレータ層又はセパレータは、特に隣接する電極の境界縁全体を越えて延在している。したがって、電極スタックの電極の縁部間での電流は減少又は防止される。

【0118】

本発明に係る電気化学セルの製造には、例えば非特許文献4に記載されているような、根本的に知られている方法を用いることができる。

【0119】

一実施形態において、セパレータ層は、負極若しくは正極に、又は、負極及び正極に直接形成されている。

【0120】

好ましくは、セパレータの無機物質は、ペースト又は分散として、負極及び/又は正極に直接塗布される。共押し出しによって、ラミネート複合材料が生成される。このとき、本発明では、ペースト押し出しが特に好まれる。

【0121】

このラミネート複合材料は、1つの電極と1つのセパレータとを、又は、両電極とその間の1つのセパレータとを含む。

【0122】

押し出しの後、生成された複合材料は、必要な場合には一般的な方法によって乾燥又は焼結される。

【0123】

アノード電極及びカソード電極、並びに無機物質の層、すなわちセパレータを、互いに別々に形成することも可能である。当該無機物質又はセラミック材料は、好ましくはホイルの形態で存在している。これらの互いに別々に形成された電極及びセパレータは、連続してかつ別々に、処理装置に供給され、セパレータ及び正極と結び付けられた負極は、堆積され（好ましくは）、ラミネート加工され、又は巻かれて、セル複合体が形成される。処理装置は、好ましくはラミネートローラを含んでいるか、又はラミネートローラから構成されている。このような方法は、特許文献13から知られている。

【0124】

例

好ましい一実施形態において、基板に塗布されるべき活物質は、均質な粉末、ペースト、又は分散として存在している。好ましい一実施形態において、この混合物は、ペースト押し出しの間に、任意で先行する混合段階及び乾燥段階を行わずに、連続的に形成され、貼付され、電極で濃縮される。

【0125】

押し出しの際、流れの補助材料として、電解質の成分の内1つを用いても良いが、例えば炭酸エチル（E C）/炭酸エチルメチル（E M C）を約3:1（±20%）の比で混合したものを用いることもできる。このとき、不活性かつ好ましくは無水に管理又は処理される混練機内での作業が好ましい。

【0126】

10

20

30

40

50

本発明によると、コーティングされた電極又はセルラミネットをペースト押し出しによって製造することが有利である。好ましくはピストン押し出し機の原理で作業するペースト押し出し機（例えば「コモンテック（Common Tec）」）内には、活物質が装入、導入され、その後ノズルを通じて搾り出される。まだ潤滑剤を含有している押し出し物は、乾燥領域において潤滑剤から分離され、引き続いて焼結及び／又はカレンダー仕上げされる。これによって、摩耗が最小限に抑えられ、アセンブリ及びセルの寿命の延長につながる。押し出しは雰囲気温度で実施可能であり、費用のかかる、制御された均質な暖房が不要になるので、エネルギーが節減される。押し出し機での軟化剤の蒸気による臭いの負荷も最小限に抑えられる。

【0127】

10

好ましくは、マイクロインジェクションによるペースト押し出しのステップにおいて、セルの寿命の延長をもたらす遊離基捕捉剤又はイオン液体等のさらなる物質が共押し出される。それは例えば、押し出された構成要素の面／塊の上への、記載された添加剤又は安定剤、又はビニレンカーボネット等の添加剤、又は「firesorb」等の難燃剤、又は、特に過度に高い温度でのみ拡散し、電極を浸し、イオン的に密閉するポリマー物質からそのカプセル化が構成され得るマイクロカプセル内のナノメートル構成材料の高さにおけるインジェクションによって行われる。これによって、セル内部でのマイクロショート及び／又は局所的な「ホットスポット」が防止され、セルの安全性は総じてさらに向上する。

【0128】

20

「10C」充電及び「20C」放電動作のためのセルを創出するという目標を有する本発明のさらなるアプローチにおいて、30 μm又は20 μmの銅又はアルミニウムから成る基板材料のためのストリップが選択された。当該ストリップは、同時にセルと電極材料とをより良く冷却し、それによって、それらは対応して導電性を有する。担体／基板上には、好ましくは、カレンダー仕上げ後の厚さの範囲がカソードは50 μmから125 μm、アノードは10 μmから80 μmである電極が形成される。前記厚さの範囲の上側にある電極は「高エネルギー（high energy）」セルとして使用され、反対に、薄い電極は「高出力（high power）」セルとして使用される。

【0129】

30

上述の安定剤及び導電性添加剤は、好ましくはそれぞれ組成割合に従って最大3%で注入される。

【0130】

混合に関して、特に好ましくは、活物質、及び、このとき特にリチウム ニッケル マンガン コバルト混合酸化物とリチウム マンガン酸化物とが、それぞれ粒子の形態で、好ましくは平均直径1 μmから50 μm、好ましくは2 μmから40 μm、さらに好ましくは4 μmから20 μmの粒子として存在している。このとき、当該粒子は、一次粒子から構成される二次粒子であっても良い。その場合、前記平均直径は、二次粒子に関するものである。

【0131】

40

相、特に粒子形態における相の均質な完全混和によって、当該混合物におけるリチウム ニッケル マンガン コバルト混合酸化物の耐老化性は、特に有利な影響を受ける。

【0132】

他の種類の「混合」、例えば基板上への層の交互の塗布、又は、粒子のコーティングも可能である。

【0133】

以下に、本発明に係る、両電極、特にここではカソード電極と、セパレータとを気密性ハウジングを有する電解質内に含む電気化学セルの製造について記載する。

【0134】

a) ジメチルホルムアミドから、平均纖維直径約2 μmのポリエーテルイミド纖維を静電紡糸し、これを、約15 μmの厚さの纖維フリースに加工する。

50

b) 25重量部のLiPF₆、20重量部のエチレンカーボネット、10重量部のプロピレンカーボネット又はEMC、25重量部の酸化マグネシウム、及び5gのKynar 2801(登録商標)結合剤を互いに混合し、均質な分散が生じるまで分散機で分散させる。

c) b)で形成された分散を、a)で形成されたフリースに塗布する。塗布された層は、略20μmの厚さを有する(セパレータ)。

d) 厚さ18μmのアルミニウムホイルに、押し出し機を用いて、75重量部のMCM B25/28(登録商標)(メソカーボンマイクロビーズ)(大阪ガスケミカル)、10重量部のリチウムオキサレートボレート、8重量部のKynar 2801(登録商標)、及び7重量部のプロピレンカーボネットから成る混合物の塊を塗布する。塗布された層の厚さは、約20μmから40μmになる(アノード電極)。

e) 厚さ18μmのアルミニウムホイルに、50重量部の層状構造のリチウムニッケルマンガンコバルト混合酸化物(NMC)、30重量部のスピネル構造のリチウムマンガン酸化物(LMO)、10重量部のKynar 2801(登録商標)、及び10重量部のプロピレンカーボネットから成る混合物のペーストを塗布する(カソード電極)。

f) c)、d)、e)で形成されたレイヤーを、巻取り機で巻取り、c)の形成物が、d)及びe)の形成物のコーティング間に配置されるようにする。このとき、ポリエーテルイミドフリースは、例e)の形成物のコーティングと接触する。金属ホイル(集電ホイル)は結合され、導体が設けられる。当該系は収縮性ホイル内に収納される。

【0135】

このハウジングは、ハウジング内の(仮想)過剰圧力を減少させるための装置を備えていない。

【0136】

アノードは、本発明の枠内では、有利には「ハードカーボン」がコーティングされた「ソフトカーボン」から成るグラファイト系であり、「ハードカーボン」は15%までしか存在しない。

【0137】

カソードは、大判のスタッカセルのために設計されている。すなわち特にパターン形状として、又はパターン形状においてコーティングされている。これから形成されるセルは、「高エネルギー」な実施においても、10Cまで持続的に高い容量を示し、耐老化性を有し、傑出したサイクル特性>5000フルサイクル(80%)を有する。操作して挿入された銅の糸くず又は切れ端は、注入されたポリマーによって包まれ、「ホットスポット」を部分的にでも形成することはできなかった。「高出力」な実施は、極めてサイクル的に安定しており、20Cを超えて回復力を有する。

【0138】

電解質に関して示すことができたのは、EC/EMCが1:3というような単純な混合と、若干の重量%の粒子状多孔性セラミックセパレータ材料(さらなる、一部は環境に有害に作用する危険な添加剤を除く)とを用いると有利であるということである。

【手続補正書】

【提出日】平成24年11月15日(2012.11.15)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0134

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0134】

a) ジメチルホルムアミドから、平均纖維直径約2μmのポリエーテルイミド纖維を静電紡糸し、これを、約15μmの厚さの纖維フリースに加工する。

b) 25重量部のLiPF₆、20重量部のエチレンカーボネット、10重量部のプロピレンカーボネット又はEMC、25重量部の酸化マグネシウム、及び5gのKynar

10

20

30

2801 (登録商標) 結合剤を互いに混合し、均質な分散が生じるまで分散機で分散させる。

c) b) で形成された分散を、a) で形成されたフリースに塗布する。塗布された層は、略 $20 \mu m$ の厚さを有する (セパレータ)。

d) 厚さ $18 \mu m$ の 銅 ホイルに、押し出し機を用いて、75重量部の M C M B 25/28 (登録商標) (メソカーボンマイクロビーズ) (大阪ガスケミカル)、10重量部のリチウムオキサレートボレート、8重量部の Kynar 2801 (登録商標)、及び7重量部のプロピレンカーボネートから成る混合物の塊を塗布する。塗布された層の厚さは、約 $20 \mu m$ から $40 \mu m$ になる (アノード電極)。

e) 厚さ $18 \mu m$ のアルミニウムホイルに、50重量部の層状構造のリチウムニッケルマンガンコバルト混合酸化物 (NMC)、30重量部のスピネル構造のリチウムマンガン酸化物 (LMO)、10重量部の Kynar 2801 (登録商標)、及び10重量部のプロピレンカーボネートから成る混合物のペーストを塗布する (カソード電極)。

f) c)、d)、e) で形成されたレイヤーを、巻取り機で巻取り、c) の形成物が、d) 及び e) の形成物のコーティング間に配置されるようとする。このとき、ポリエーテルイミドフリースは、例 e) の形成物のコーティングと接触する。金属ホイル (集電ホイル) は結合され、導体が設けられる。当該系は収縮性ホイル内に収納される。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2011/000908

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

SEE SUPPLEMENTAL SHEET

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

2, 4, 13, 14 (FULL) ; 1, 6 (PARTIALLY)

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/000908

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01M2/16 H01M10/42 H01M10/0525
ADD.

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)
H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

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 322517 A (TOSHIBA CORP) 17 November 2005 (2005-11-17) paragraphs [0024] - [0040], [0060] - [0073], [0077] - [0097]; figures 1-3, 5 -----	1,2,4,6, 13,14
X	CZ 301 387 B6 (HE3DA S R O [CZ]) 10 February 2010 (2010-02-10) the whole document	1,2,4, 13,14
X, P	-& WO 2010/031363 A1 (HE3DA S R O [CZ]; PROCHAZKA JAN JR [CZ]; PROCHAZKA JAN [CZ]) 25 March 2010 (2010-03-25) pages 3-6,17; figures 1,10,13,17; examples 1-7 ----- -/-	1,2,13, 14

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 document 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
---	--

11 May 2011

19/08/2011

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer
--	--------------------

Schwake, Andree

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/000908

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2008/138702 A1 (NAKAMURA TOMOYUKI [JP] ET AL) 12 June 2008 (2008-06-12) paragraphs [0039] - [0057], [0089], [0165], [0200], [0209], [0249]; figures 1,3,4,6 ----- US 2006/228629 A1 (CHRISTIAN PAUL A [US] ET AL) 12 October 2006 (2006-10-12) paragraphs [0036] - [0037]; figure 1 ----- US 7 267 904 B2 (KOMATSU SHIGEO [JP] ET AL) 11 September 2007 (2007-09-11) column 12, line 25 - column 14, line 52; figures 4-6 ----- WO 2007/028662 A1 (DEGUSSA [DE]; HYING CHRISTIAN [DE]; HENNIGE VOLKER [DE]; HOERPEL GERHA) 15 March 2007 (2007-03-15) the whole document -----	1,2,4, 13,14 1,2,14 1 1,2,4,6, 13,14
1		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2011/000908

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 2005322517	A	17-11-2005	NONE		
CZ 301387	B6	10-02-2010	AU 2009295014 A1 CA 2736144 A1 WO 2010031363 A1 US 2011165457 A1		25-03-2010 25-03-2010 25-03-2010 07-07-2011
WO 2010031363	A1	25-03-2010	AU 2009295014 A1 CA 2736144 A1 CZ 301387 B6 US 2011165457 A1		25-03-2010 25-03-2010 10-02-2010 07-07-2011
US 2008138702	A1	12-06-2008	KR 20080015373 A		19-02-2008
US 2006228629	A1	12-10-2006	BR P10608991 A2 CN 101156262 A EP 1872423 A1 JP 2008538444 A WO 2006110354 A1		12-01-2010 02-04-2008 02-01-2008 23-10-2008 19-10-2006
US 7267904	B2	11-09-2007	CN 1288594 A CN 1645647 A EP 1049180 A1 WO 0028607 A1 US 6797429 B1 US 2004096735 A1		21-03-2001 27-07-2005 02-11-2000 18-05-2000 28-09-2004 20-05-2004
WO 2007028662	A1	15-03-2007	CN 1929164 A DE 102005042215 A1 EP 1925047 A1 JP 2009507353 A KR 20080049029 A US 2010279173 A1		14-03-2007 08-03-2007 28-05-2008 19-02-2009 03-06-2008 04-11-2010

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2011/000908

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 2, 4, 13, 14 (in full); 1, 6 (in part)

Electrochemical cell for a lithium ion battery, comprising at least one electrolyte and at least one cathodic electrode and at least one anodic electrode, as well as at least one separator arranged between - or on - the cathodic electrode(s) and/or anodic electrode(s), the separator comprising at least one porous ceramic material which is preferably present in a layer that is applied to an organic backing material, said organic backing material preferably comprising or being a non-woven polymer, the electrolyte, electrodes and separator(s) being incorporated into a pressure-proof, gas-tight enclosure and said enclosure and said electrochemical cell not comprising any means for reducing pressure in the enclosure, in particular not comprising any rupturing device, pressure valve, one-way valve, central pin, mandrel or the like, characterised in that the enclosure is in the form of a multi-layered film, in particular a laminated film, in particular in the form of a "pouch cell" or "tea bag", or in the form of a frame cell with frame and enveloping sheet or in the form of a sealed composite of shell pieces, or any combination thereof or variation thereon.

2. Claims 3 (in full); 1 (in part)

Electrochemical cell for a lithium ion battery, comprising at least one electrolyte and at least one cathodic electrode and at least one anodic electrode, as well as at least one separator arranged between - or on - the cathodic electrode(s) and/or anodic electrode(s), the separator comprising at least one porous ceramic material which is preferably present in a layer that is applied to an organic backing material, said organic backing material preferably comprising or being a non-woven polymer, the electrolyte, electrodes and separator(s) being incorporated into a pressure-proof, gas-tight enclosure and said enclosure and said electrochemical cell not comprising any means for reducing pressure in the enclosure, in particular not comprising any rupturing device, pressure valve, one-way valve, central pin, mandrel or the like, characterised in that the cathodic electrode comprises at least one substrate, to which or on which an active material is applied or deposited, the active material comprising either:

- (1) at least one lithium-polyanion compound, or
- (2) at least one lithium-nickel-manganese-cobalt mixed oxide (NMC) which is not present in a spinel structure, preferably $\text{Li}[\text{Co1/3Mn1/3Ni1/3}]_{\text{O2}}$, in which the proportion of Li, Co, Mn, Ni and O may each vary by +/- 5 %, or
- (3) a mixture of a lithium-nickel-manganese-cobalt mixed oxide (NMC) which is not present in a spinel structure, with a lithium-manganese-oxide (LMO) in a spinel structure, or
- (4) a mixture of (1) and (2) or a mixture of (1) and (3).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2011/000908

3. Claims 5, 7, 11 (in full); 1, 6 (in part)

Electrochemical cell for a lithium ion battery, comprising at least one electrolyte and at least one cathodic electrode and at least one anodic electrode, as well as at least one separator arranged between - or on - the cathodic electrode(s) and/or anodic electrode(s), the separator comprising at least one porous ceramic material which is preferably present in a layer that is applied to an organic backing material, said organic backing material preferably comprising or being a non-woven polymer, the electrolyte, electrodes and separator(s) being incorporated into a pressure-proof, gas-tight enclosure and said enclosure and said electrochemical cell not comprising any means for reducing pressure in the enclosure, in particular not comprising any rupturing device, pressure valve, one-way valve, central pin, mandrel or the like, characterised in that the thickness of the cathodic electrode (substrate and active material) and the thickness of the anodic electrode (substrate and active material) are each less than 300 [micro]m, preferably less than 200 [micro]m, more preferably less than 150 [micro]m and even more preferably less than 100 [micro]m.

4. Claims 8-10 (in full); 1 (in part)

Electrochemical cell for a lithium ion battery, comprising at least one electrolyte and at least one cathodic electrode and at least one anodic electrode, as well as at least one separator arranged between - or on - the cathodic electrode(s) and/or anodic electrode(s), the separator comprising at least one porous ceramic material which is preferably present in a layer that is applied to an organic backing material, said organic backing material preferably comprising or being a non-woven polymer, the electrolyte, electrodes and separator(s) being incorporated into a pressure-proof, gas-tight enclosure and said enclosure and said electrochemical cell not comprising any means for reducing pressure in the enclosure, in particular not comprising any rupturing device, pressure valve, one-way valve, central pin, mandrel or the like, characterised in that the active material of the cathode and/or anode that is in contact with the electrolytes contains the porous ceramic material of the separator in the form of particles added to the active material.

5. Claims 12 (in full); 1 (in part)

Electrochemical cell for a lithium ion battery, comprising at least one electrolyte and at least one cathodic electrode and at least one anodic electrode, as well as at least one separator arranged between - or on - the cathodic electrode(s) and/or anodic electrode(s), the separator comprising at least one porous ceramic material which is preferably present in a layer that is applied to an organic backing material, said organic backing material preferably comprising or being a non-woven polymer, the electrolyte, electrodes and separator(s) being incorporated into a pressure-proof, gas-tight enclosure and said enclosure and said electrochemical cell not comprising any means for reducing pressure in the enclosure, in particular not comprising any rupturing device, pressure valve, one-way valve, central pin, mandrel or the like, characterised in that one side or both sides of the separator is/are coated with a polyetherimide.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2011/000908

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr. weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. Ansprüche Nr. weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. Ansprüche Nr. weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.
3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:
2, 4, 13, 14(vollständig); 1, 6(teilweise)

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchengebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- Die zusätzlichen Recherchengebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- Die Zahlung der zusätzlichen Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2011/000908

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. H01M2/16 H01M10/42 H01M10/0525 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
H01M

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 2005 322517 A (TOSHIBA CORP) 17. November 2005 (2005-11-17) Absätze [0024] - [0040], [0060] - [0073], [0077] - [0097]; Abbildungen 1-3,5 -----	1,2,4,6, 13,14
X	CZ 301 387 B6 (HE3DA S R O [CZ]) 10. Februar 2010 (2010-02-10) das ganze Dokument	1,2,4, 13,14
X, P	-& WO 2010/031363 A1 (HE3DA S R O [CZ]; PROCHAZKA JAN JR [CZ]; PROCHAZKA JAN [CZ]) 25. März 2010 (2010-03-25) Seiten 3-6,17; Abbildungen 1,10,13,17; Beispiele 1-7 ----- -/-	1,2,13, 14

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	* T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsreicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist	*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsreicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist	

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abeendeatum des internationalen Recherchenberichts
11. Mai 2011	19/08/2011
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentamt 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Schwake, Andree

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2011/000908

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2008/138702 A1 (NAKAMURA TOMOYUKI [JP] ET AL) 12. Juni 2008 (2008-06-12) Absätze [0039] - [0057], [0089], [0165], [0200], [0209], [0249]; Abbildungen 1,3,4,6 ----- US 2006/228629 A1 (CHRISTIAN PAUL A [US] ET AL) 12. Oktober 2006 (2006-10-12) Absätze [0036] - [0037]; Abbildung 1 ----- US 7 267 904 B2 (KOMATSU SHIGEO [JP] ET AL) 11. September 2007 (2007-09-11) Spalte 12, Zeile 25 - Spalte 14, Zeile 52; Abbildungen 4-6 ----- WO 2007/028662 A1 (DEGUSSA [DE]; HYING CHRISTIAN [DE]; HENNIGE VOLKER [DE]; HOERPEL GERHA) 15. März 2007 (2007-03-15) das ganze Dokument -----	1,2,4, 13,14 1,2,14 1 1,2,4,6, 13,14
1		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/000908

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 2005322517	A	17-11-2005		KEINE		
CZ 301387	B6	10-02-2010		AU 2009295014 A1 CA 2736144 A1 WO 2010031363 A1 US 2011165457 A1		25-03-2010 25-03-2010 25-03-2010 07-07-2011
WO 2010031363	A1	25-03-2010		AU 2009295014 A1 CA 2736144 A1 CZ 301387 B6 US 2011165457 A1		25-03-2010 25-03-2010 10-02-2010 07-07-2011
US 2008138702	A1	12-06-2008		KR 20080015373 A		19-02-2008
US 2006228629	A1	12-10-2006		BR P10608991 A2 CN 101156262 A EP 1872423 A1 JP 2008538444 A WO 2006110354 A1		12-01-2010 02-04-2008 02-01-2008 23-10-2008 19-10-2006
US 7267904	B2	11-09-2007		CN 1288594 A CN 1645647 A EP 1049180 A1 WO 0028607 A1 US 6797429 B1 US 2004096735 A1		21-03-2001 27-07-2005 02-11-2000 18-05-2000 28-09-2004 20-05-2004
WO 2007028662	A1	15-03-2007		CN 1929164 A DE 102005042215 A1 EP 1925047 A1 JP 2009507353 A KR 20080049029 A US 2010279173 A1		14-03-2007 08-03-2007 28-05-2008 19-02-2009 03-06-2008 04-11-2010

Internationales Aktenzeichen PCT/ EP2011/ 000908

WEITERE ANGABEN	PCT/ISA/ 210
Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:	
1. Ansprüche: 2, 4, 13, 14(vollständig); 1, 6(teilweise)	
<p>Elektrochemische Zelle für eine Lithiumionenbatterie umfassend zumindest einen Elektrolyten und zumindest eine kathodischen Elektrode und zumindest eine anodischen Elektrode sowie zumindest einen zwischen - oder auf der - kathodischer (n) Elektrode und/oder anodischer (n) Elektrode angeordneten Separator, wobei der besagte Separator zumindest einen porösen keramischen Werkstoff umfasst, welcher vorzugsweise in einer auf einem organischen Trägermaterial aufgebrachten Schicht vorliegt, wobei dieses organische Trägermaterial vorzugsweise ein nicht-verwebtes Polymer umfasst oder ist, wobei Elektrolyt, Elektroden und Separator(en) in einer druckfesten Umhausung gasdicht eingeschlossen sind, und wobei besagte Umhausung sowie besagte elektrochemische Zelle keine Mittel zum Druckabbau in der Umhausung umfassen, insbesondere keine Bersteinrichtung, Druckventil, Einwegventil, Zentralpin, Dorn oder dergleichen, dadurch gekennzeichnet, dass die Umhausung in Form einer Verbundfolie, insbesondere einer Laminatfolie, ausgebildet ist, insbesondere als "pouch cell" oder "tea bag", oder als Rahmenzelle mit Rahmen und Hüllblechen oder als abgedichteter Verbund von Schalenstücken, oder als jede beliebige Kombination oder Abwandlung hiervon.</p> <p>---</p>	
2. Ansprüche: 3(vollständig); 1(teilweise)	
<p>Elektrochemische Zelle für eine Lithiumionenbatterie umfassend zumindest einen Elektrolyten und zumindest eine kathodischen Elektrode und zumindest eine anodischen Elektrode sowie zumindest einen zwischen - oder auf der - kathodischer (n) Elektrode und/oder anodischer (n) Elektrode angeordneten Separator, wobei der besagte Separator zumindest einen porösen keramischen Werkstoff umfasst, welcher vorzugsweise in einer auf einem organischen Trägermaterial aufgebrachten Schicht vorliegt, wobei dieses organische Trägermaterial vorzugsweise ein nicht-verwebtes Polymer umfasst oder ist, wobei Elektrolyt, Elektroden und Separator(en) in einer druckfesten Umhausung gasdicht eingeschlossen sind, und wobei besagte Umhausung sowie besagte elektrochemische Zelle keine Mittel zum Druckabbau in der Umhausung umfassen, insbesondere keine Bersteinrichtung, Druckventil, Einwegventil, Zentralpin, Dorn oder dergleichen, dadurch gekennzeichnet, dass die kathodische Elektrode zumindest einen Träger umfasst, auf welchem zumindest ein Aktivmaterial aufgebracht oder abgeschieden ist, wobei das Aktivmaterial entweder:</p> <p>(1) zumindest eine Lithium-Polyanion-Verbindung oder</p> <p>(2) zumindest eine Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Mischoxid</p>	

Internationales Aktenzeichen PCT/ EP2011/ 000908

WEITERE ANGABEN	PCT/ISA/ 210
	<p>(NMC), welches nicht in einer Spinellstruktur vorliegt, vorzugsweise $\text{Li}[\text{Co1/3Mn1/3Ni1/3}]02$, wobei der Anteil an Li, Co, Mn, Ni und O jeweils um +/- 5 % variieren kann, oder (3) eine Mischung aus einem Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Mischoxid (NMC), welches nicht in einer Spinellstruktur vorliegt, mit einem Lithium-Mangan-Oxid (LMO) in Spinellstruktur, oder (4) eine Mischung aus (1) und (2) oder eine Mischung aus (1) und (3) umfasst.</p> <p>---</p>
3. Ansprüche:	5, 7, 11(vollständig); 1, 6(teilweise)
	<p>Elektrochemische Zelle für eine Lithiumionenbatterie umfassend zumindest einen Elektrolyten und zumindest eine kathodischen Elektrode und zumindest eine anodischen Elektrode sowie zumindest einen zwischen - oder auf der - kathodischer (n) Elektrode und/oder anodischer (n) Elektrode angeordneten Separator, wobei der besagte Separator zumindest einen porösen keramischen Werkstoff umfasst, welcher vorzugsweise in einer auf einem organischen Trägermaterial aufgebrachten Schicht vorliegt, wobei dieses organische Trägermaterial vorzugsweise ein nicht-verwebtes Polymer umfasst oder ist, wobei Elektrolyt, Elektroden und Separator(en) in einer druckfesten Umhautung gasdicht eingeschlossen sind, und wobei besagte Umhautung sowie besagte elektrochemische Zelle keine Mittel zum Druckabbau in der Umhautung umfassen, insbesondere keine Bersteinrichtung, Druckventil, Einwegventil, Zentralpin, Dorn oder dergleichen, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der kathodischen Elektrode (Träger und Aktivmaterial) sowie die Dicke der anodischen Elektrode (Träger und Aktivmaterial) jeweils geringer ist als 300 [micro]m, vorzugsweise geringer als 200 [micro]m, weiter vorzugsweise geringer als 150 [micro]m, sowie weiter vorzugsweise geringer als 100 [micro]m.</p> <p>---</p>
4. Ansprüche:	8-10(vollständig); 1(teilweise)
	<p>Elektrochemische Zelle für eine Lithiumionenbatterie umfassend zumindest einen Elektrolyten und zumindest eine kathodischen Elektrode und zumindest eine anodischen Elektrode sowie zumindest einen zwischen - oder auf der - kathodischer (n) Elektrode und/oder anodischer (n) Elektrode angeordneten Separator, wobei der besagte Separator zumindest einen porösen keramischen Werkstoff umfasst, welcher vorzugsweise in einer auf einem organischen Trägermaterial aufgebrachten Schicht vorliegt, wobei dieses organische Trägermaterial vorzugsweise ein nicht-verwebtes Polymer umfasst oder ist, wobei Elektrolyt, Elektroden und Separator(en) in einer druckfesten Umhautung gasdicht eingeschlossen sind, und wobei besagte Umhautung sowie besagte elektrochemische Zelle keine Mittel zum Druckabbau in der Umhautung umfassen, insbesondere keine</p>

Internationales Aktenzeichen PCT/ EP2011/ 000908

WEITERE ANGABEN	PCT/ISA/ 210
	<p>Bersteinrichtung, Druckventil, Einwegventil, Zentralpin, Dorn oder dergleichen, dadurch gekennzeichnet, dass das mit dem Elektrolyten in Kontakt tretende Aktivmaterial von Kathode und/oder Anode das poröse keramische Material des Separators enthält, und zwar in Form von dem Aktivmaterial zugesetzten Partikeln.</p> <p>---</p>
5. Ansprüche: 12(vollständig); 1(teilweise)	<p>Elektrochemische Zelle für eine Lithiumionenbatterie umfassend zumindest einen Elektrolyten und zumindest eine kathodischen Elektrode und zumindest eine anodischen Elektrode sowie zumindest einen zwischen - oder auf der - kathodischer (n) Elektrode und/oder anodischer (n) Elektrode angeordneten Separator, wobei der besagte Separator zumindest einen porösen keramischen Werkstoff umfasst, welcher vorzugsweise in einer auf einem organischen Trägermaterial aufgebrachten Schicht vorliegt, wobei dieses organische Trägermaterial vorzugsweise ein nicht-verwebtes Polymer umfasst oder ist, wobei Elektrolyt, Elektroden und Separator(en) in einer druckfesten Umhausung gasdicht eingeschlossen sind, und wobei besagte Umhausung sowie besagte elektrochemische Zelle keine Mittel zum Druckabbau in der Umhausung umfassen, insbesondere keine Bersteinrichtung, Druckventil, Einwegventil, Zentralpin, Dorn oder dergleichen, dadurch gekennzeichnet, dass der Separator einseitig oder beidseitig mit einem Polyetherimid beschichtet ist.</p> <p>---</p>

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<i>H 01M 4/66 (2006.01)</i>	H 01M 4/505	
<i>H 01M 2/02 (2006.01)</i>	H 01M 4/525	
<i>H 01M 10/058 (2010.01)</i>	H 01M 4/66	A
	H 01M 2/02	K
	H 01M 10/058	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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

F ターム(参考) 5H017 AA03 AS02 CC01 EE01 EE05 HH01 HH03
 5H021 BB02 BB12 BB17 CC02 CC04 EE02 EE21 EE22 HH01 HH03
 5H029 AJ12 AK01 AK03 AL06 AL07 AL12 AM03 AM05 BJ04 BJ12
 CJ03 CJ22 DJ02 DJ04 DJ07 EJ03 EJ05 EJ08 EJ12 HJ01
 HJ04
 5H050 AA15 CA01 CA07 CA08 CA09 CB07 CB08 CB12 DA13 DA19
 EA01 EA12 EA14 EA23 FA02 GA03 GA22 HA01 HA04