

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年3月26日(26.03.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/040684 A1

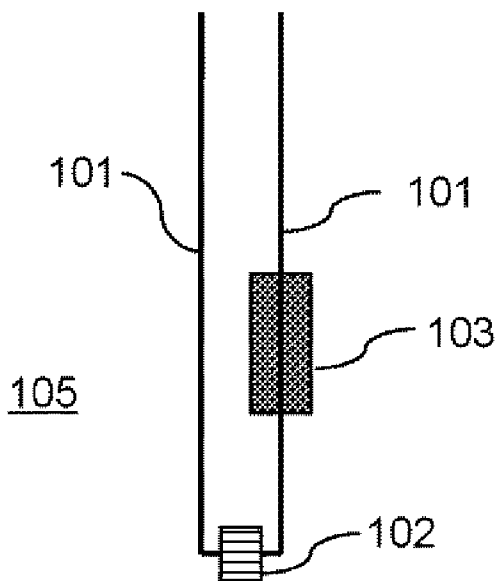
- (51) 国際特許分類:
H01M 10/48 (2006.01) H01M 10/058 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/075066
- (22) 国際出願日: 2013年9月18日(18.09.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社日立製作所 (HITACHI, LTD.)
[JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目
6番6号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大沼 篤彦 (ONUMA Atsuhiko); 〒1008280
東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会
社日立製作所内 Tokyo (JP). 安藤 慎輔 (ANDO
Shinsuke); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁
目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP).
上城 貴嗣 (KAMIJOH Takashi); 〒1008280 東京都
千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立
製作所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 井上 学, 外 (INOUE Manabu et al.); 〒
1008220 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
株式会社日立製作所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: REFERENCE ELECTRODE WITH THERMOMETER FUNCTION, LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY INCLUDING REFER-
ENCE ELECTRODE WITH THERMOMETER FUNCTION, LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY SYSTEM INCLUDING REFERENCE
ELECTRODE WITH THERMOMETER FUNCTION, AND LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY CONTROL METHOD

(54) 発明の名称: 温度計機能付き参照極、温度計機能付き参照極入りリチウムイオン二次電池、温度計機能付き参照極入
りリチウムイオン二次電池システム、および、リチウムイオン二次電池の制御方法

図1



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to prevent a solution, such as an electrolyte, present inside a secondary battery from leaking when a sensor is introduced into the secondary battery. A reference electrode with a thermometer function has a temperature measurement unit and a reference electrode function unit. The temperature measurement unit measures the temperature of a lithium-ion secondary battery having a positive electrode and a negative electrode. The reference electrode function unit detects the voltage levels at the positive and negative electrodes and has any one or more of lithium manganese spinel, a lithium alloy, lithium titanate, phosphoric acid transition metal lithium, and metal lithium.

(57) 要約: 二次電池にセンサを導入した場合に二次電池内部にある電解液などの溶液が漏れることを防止する。温度計測部および参照極機能部を有する温度計機能付き参照極であって、温度計測部において、正極および負極を有するリチウムイオン二次電池の温度が計測され、参照極機能部において、正極および負極の電位が検出され、参照極機能部は、リチウムマンガンスピネル、リチウム合金、チタン酸リチウム、リン酸遷移金属リチウム、および金属リチウムのいずれか1つ以上を有する温度計機能付き参照極。

WO 2015/040684 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

明 細 書

発明の名称：

温度計機能付き参照極、温度計機能付き参照極入りリチウムイオン二次電池、温度計機能付き参照極入りリチウムイオン二次電池システム、および、リチウムイオン二次電池の制御方法

技術分野

[0001] 本発明は、温度計機能付き参照極、温度計機能付き参照極入りリチウムイオン二次電池、温度計機能付き参照極入りリチウムイオン二次電池システム、および、リチウムイオン二次電池の制御方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、リチウムイオン二次電池に対する開発が盛んに進められている。リチウムイオン二次電池などの二次電池は、充放電を繰り返すことで性能が劣化し寿命が縮まるが、適切に運転条件を制御することによって長寿命化が可能である。適切に運転条件を制御する際の状態検知の手段としては、特許文献1に電池内部に参照極を設置することで各電極の状態を検知し、各電極の劣化速度が低い条件に制御した状態でリチウムイオン二次電池を運転する方法が、開示されている。また、特許文献2にはバッテリーパック内部に温度計を配置し、温度を制御した状態でリチウムイオン二次電池を運転する方法が、開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：WO 11 / 033781 公報
特許文献2：特表2010-539657 公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記のようにリチウムイオン二次電池などの二次電池は、適切に運転条件

を制御することによって長寿命化が可能である。そのため、二次電池に特許文献1、2に記載のように参照極と温度計の両センサを導入することが有効である。しかし、特許文献1、2では、温度計が参照極と機能として分離しており、二次電池の外部に温度計が設置されているため、二次電池の内部で温度が上昇しやすい実際に反応が起こる点と温度計との距離ができ、温度計で計測された温度に従い二次電池を適切に制御することが難しい。一方、リチウムイオン二次電池に、参照極と温度計などの2つ以上のセンサを別々に入れると、センサの接合部の接着が難しく、配線部分の封止が難しくなり、その結果、二次電池内部にある電解液などの溶液が漏れるという問題があった。

[0005] 本発明は、二次電池にセンサを導入した場合に二次電池内部にある電解液などの溶液が漏れることを防止することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の特徴は、例えば以下の通りである。

[0007] 温度計測部および参照極機能部を有する温度計機能付き参照極であって、温度計測部において、正極および負極を有するリチウムイオン二次電池の温度が計測され、参照極機能部において、正極および負極の電位が検出される温度計機能付き参照極。

発明の効果

[0008] 本発明により、二次電池にセンサを導入した場合に二次電池が液漏れすることを防止できる。上記した以外の課題、構成及び効果は以下の実施形態の説明により明らかにされる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の一実施形態における温度計機能付き参照極の概略図である。
[図2]本発明の一実施形態における温度計機能付き参照極の概略図である。
[図3]本発明の一実施形態における温度計機能付き参照極の概略図である。
[図4]本発明の一実施形態における温度計機能付き参照極の概略図である。
[図5]本発明の一実施形態における温度計機能付き参照極の概略図である。

- [図6]本発明の一実施形態における温度計機能付き参照極の概略図である。
- [図7]本発明の一実施形態における温度計機能付き参照極入りリチウムイオン二次電池の構成の概略図である。
- [図8]本発明の一実施形態における温度計機能付き参照極入りリチウムイオン二次電池の構成の概略図である。
- [図9]本発明の一実施形態における温度計機能付き参照極が参照極として正極電位を測定する際の構成図である。
- [図10]本発明の一実施形態における温度計機能付き参照極が参照極として負極電位を測定する際の構成図である。
- [図11]本発明の一実施形態における温度計機能付き参照極が温度計として温度を測定する際の構成図である。
- [図12]本発明の一実施形態によるリチウムイオン二次電池システムのシステムブロック図である。
- [図13]本発明の一実施形態における温度計機能付き参照極を用いて測定した正極電位、負極電位を基に二次電池の運転について制御する方法である。

発明を実施するための形態

- [0010] 以下、図面等を用いて、本発明の実施形態について説明する。以下の説明は本発明の内容の具体例を示すものであり、本発明がこれらの説明に限定されるものではなく、本明細書に開示される技術的思想の範囲内において当業者による様々な変更および修正が可能である。また、本発明を説明するための全図において、同一の機能を有するものは、同一の符号を付け、その繰り返しの説明は省略する場合がある。
- [0011] 本発明の一実施形態では、温度センサとしての機能と、正極および負極を有する二次電池内に配置した際に参照極としての機能と、を有することを特徴とする温度計機能付き参照極を提供する。これにより、二次電池の正極と負極が対面している部分に参照極や温度計を個別に配置する必要がなくなり、実質的に充放電できる正極および負極の面積を確保でき、二次電池の容量を大きくできる。

- [0012] 本発明の一実施形態における温度計機能付き参照極は、参照極としての機能を持たせるために、参照極機能部としてリチウムマンガンスピネル、リチウム合金、チタン酸リチウム、リン酸遷移金属リチウム、および金属リチウムのいずれか1つ以上を有する。これらのリチウム化合物またはリチウム合金の組成については特に限定しない。例えば、チタン酸リチウムは、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ にLiを充填させて $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ になる。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が基準（0%）、リチウムを充填して組成が $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ となった状態を100%と定義する。この際に充填率が10～90%では電位が1.5～1.6V（vs Li/Li⁺）の間で安定となり、参照極として機能させることが可能である。また、リン酸遷移金属リチウムは、充填率が10～90%では3.5～4.0V（vs Li/Li⁺）の間で安定となり、参照極として機能させることが可能である。リチウム金属は、水と反応するため大気中での使用は難しい。それに対して、チタン酸リチウム、リン酸遷移金属リチウムは水との反応速度が遅いため、大気中でも使用可能である。
- [0013] また、金属線などの温度計測部と参照極機能部の接合方法については特に限定されないが、高分子をバインダーとして温度計測部と参照極機能部を接着する方法がある。
- [0014] 本発明の一実施形態では、温度計測部で、温度によって影響される抵抗を測定する抵抗測定法と温度によって影響される電位差を測定する電位差測定法のいずれかを用いて温度を評価できる。
- [0015] 抵抗測定法を用いて温度を評価する場合、抵抗体（抵抗部）としては金属やサーミスタを使用することができるが、使用する電位で金属リチウムと反応をしないものであれば特に限定されない。例えば、参照極機能部としてチタン酸リチウムを用いる場合、使用する電位は1.5～1.6V（vs Li/Li⁺）となる。その場合、金属としては白金、ニッケル、銅などを使用することが可能である。サーミスタも特に限定されないが、NTCサーミスタ、PTCサーミスタ、CTRサーミスタを用いることができる。詳しくは、ゲルマニウム、炭素、シリコン（PN接合ダイオード）や RuO_2 を用いるこ

とができる。

[0016] また、本発明の一実施形態では、サーミスタや金属抵抗体としては、参照極機能部に用いた材料、例えばリチウムマンガンスピネル、リチウム合金、チタン酸リチウム、リン酸遷移金属リチウム、および金属リチウムを使用することも可能である。抵抗測定法にて温度を測定する場合、抵抗値を測定できれば良く、電圧を印加して電流値から抵抗を測定してもよいし、電流を負荷して、電圧値から抵抗を測定してもよい。

[0017] 電位差測定法で温度を測定する場合、金属または金属合金線と金属合金線間の電位差を測定することで温度を評価する。この場合、金属または金属合金線と金属合金線を含む熱電対が用いられる。この金属と金属合金線については、接続した場合に電位差が生じて、そのデータを基に温度を測定できれば特に限定はないが、一般的にはクロメル線とアルメル線の組み合わせ、クロメル線とコンスタンタン線の組み合わせ、鉄線とコンスタンタン線の組み合わせ、銅線とコンスタンタン線の組み合わせ、ニクロシルとナイシル線の組み合わせ、白金線と線の組み合わせ、ロジウム合金線と白金線の組み合わせ、白金ロジウム合金線と白金線の組み合わせ、白金線とロジウム合金線の組み合わせ、白金ロジウム合金と白金ロジウム合金の組み合わせ、タングステンレニウム合金とタングステンレニウム合金の組み合わせ、イリジウムとイリジウムロジウム合金の組み合わせ、ニクロムと金鉄合金の組み合わせ、銅と金コバルト合金の組み合わせなどがあげられる。

[0018] 本発明の一実施形態におけるリチウムイオン二次電池は、正極、セパレータ、負極が順に積層された電極群と、電極群または電池ケース内に設置された温度計機能付き参照極と、を有する。正極端子、負極端子はそれぞれ正極タブ、負極タブにより正極、負極と通電しており、リチウムイオン二次電池は正極端子、負極端子を介して外部回路により充放電される。

[0019] 電極群部分は正極、セパレータ、負極、セパレータを順に重ね合わせた構成となっているが、これらが何度も積層されていてもよい。また、正極、セパレータ、負極、セパレータのいずれかの間に温度計機能付き参照極が挿入

されていてもよい。電池の形状は、捲回円筒型、偏平長円形型、捲回角型、積層型などがあり、いずれの形状を選択してもよい。温度計機能付き参照極は、正極、負極のいずれとも電気導電性は持たないことが求められるため、セパレータに使用されるポリオレフィン系樹脂シートなどで覆われることにより絶縁処理をしてもよい。

[0020] 正極は、リチウムイオンを可逆的に挿入脱離可能なリチウム含有酸化物からなる正極活物質を含んでいる。正極活物質の種類は特に制限されないが、例えば、ニッケル酸リチウム LiNiO_2 や、コバルト酸リチウム LiCoO_2 、マンガン酸リチウム LiMn_2O_4 、オリビン鉄 FeLiPO_4 などのリン酸遷移金属リチウムが挙げられる。正極活物質として上記の材料が一種単独または二種以上含まれていてもよい。正極中の正極活物質は、充電過程においてリチウムイオンが脱離し、放電過程において、負極中の負極活物質から脱離したリチウムイオンが挿入される。

[0021] 負極は、リチウムイオンを可逆的に挿入脱離可能な負極活物質を含んでいる。負極活物質として、天然黒鉛や、天然黒鉛に乾式のCVD法もしくは湿式のスプレー法によって被膜を形成した複合炭素質材料、エポキシやフェノール等の樹脂材料もしくは石油や石炭から得られるピッチ系材料を原料として焼成により製造される人造黒鉛、シリコン (Si)、シリコンを混合した黒鉛、難黒鉛化炭素材チタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などを用いることができる。負極活物質として上記の材料が一種単独または二種以上含まれていてもよい。負極中の負極活物質は、充電過程において、正極中の正極活物質から脱離したリチウムイオンが挿入され、放電過程においてリチウムイオンが脱離する。

[0022] 正極と負極との間には、例えばポリプロピレン製のセパレータを用いる。セパレータとしてポリプロピレン以外にも、ポリエチレンなどのポリオレフィン製の微孔性フィルムや不織布などを用いることができる。

[0023] 一つ以上の温度計機能付き参照極が電池ケース内に設置されていれば、温度計機能付き参照極の数、設置場所の指定は特にはない。例えば、電池ケー

スにおいて、正極とセパレータの間に設置することが可能である。また、負極とセパレータの間に設置することも可能である。正極と負極の間のセパレータを二枚とし、セパレータとセパレータ間に設置することも可能である。さらには、電池ケース内部にて、正極と負極が対面する外側部に設置することも可能である。なお、温度計機能付き参照極において、参照極機能部は電解液と接触し、正極および負極とは非接触に配設される。この温度計機能付き参照極は、金属リチウムが有する基準電位に対する正極および負極の電位を検出するための参照電極として用いられる。

[0024] 電解質である電解液には特に制限はないが、例えば体積比が1 : 1のエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムを1 mol/l溶解させた非水溶液が、電池ケースに注入されている。

[0025] リチウム塩としては、特に限定はないが、無機リチウム塩では、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiI 、 LiCl 、 LiBr 等、また、有機リチウム塩では、 $\text{LiB}[\text{OCOCF}_3]_4$ 、 $\text{LiB}[\text{OCOCF}_2\text{CF}_3]_4$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 等を用いることができる。

[0026] 溶媒としては、エチレンカーボネート (EC)、ジメチルカーボネート (DMC)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート (BC)、ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、メチルプロピルカーボネート (MPC)、エチルプロピルカーボネート (EPC)等の有機系溶媒、あるいはこれらの2種以上の混合有機化合物の溶媒が用いられているがそれらの種類は制限されない。

[0027] 電解質として電解液以外に固体高分子電解質 (ポリマー電解質) を用いる場合には、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリメタクリル酸メチル、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド等のイオン伝導性ポリマーを電解質に用いることができるがそれらの種類は制限されない。これらの固体高分子電解質を用いた場合、

セパレータを省略できる。

[0028] 本発明の一実施形態におけるリチウムイオン二次電池において、電池ケースは特に制限はされない。例えばSUSやラミネートパックを用いることができる。

[0029] 本発明の一実施形態におけるリチウムイオン二次電池において、正極と1つ以上の参照極の電位差 $\Delta V P_1$ 、 $\Delta V P_2$ 、 $\Delta V P_3$ 、 \dots 、 $\Delta V P_N$ (Nは1以上の整数) および負極と1つ以上の参照極の参照極の電位差 $\Delta V N_1$ 、 $\Delta V N_2$ 、 $\Delta V N_3$ 、 \dots 、 $\Delta V N_M$ (Mは1以上の整数) を外部モニタで測定可能であればよい。参照極の金属線と外部モニタの接続方法などに制限はない。本発明の一実施形態におけるリチウムイオン二次電池において、1つ以上の温度計機能付き参照極により測定した温度 T_1 、 T_2 、 T_3 、 \dots 、 T_0 (0は1以上の整数) を外部モニタで測定可能であればよい。温度計機能付き参照極の金属線と外部モニタの接続方法などに制限はない。

[0030] 図1は、本発明の一実施形態における温度計機能付き参照極の概略図である。図1において、温度計機能付き参照極105は、金属または金属合金線101、抵抗部102、参照極機能部103を有する。金属または金属合金線101に抵抗部102が接続されている。金属または金属合金線101に参照極機能部103が接着されている。図1では、抵抗部102が温度計測部となる。温度は、抵抗部102の抵抗を基に計算され、参照極としての電位は、参照極機能部103を基に計算される。図1における温度計機能付き参照極を採用することにより、温度計機能付き参照極の寿命を長く保てる。

[0031] 図2は、本発明の一実施形態における温度計機能付き参照極の概略図である。図2において、温度計機能付き参照極205は、金属または金属合金線201、金属合金線204、接続部202、参照極機能部203を有する。金属または金属合金線201と金属合金線204とは、接続部202で接続されている。接続部202は、金属または金属合金線201に金属合金線204が溶着された構造となっている。金属合金線204に参照極機能部203が接着されている。図2では、接続部202が温度計測部となる。温度は

、接続部202で生じる電位差を基に計算され、参照極としての電位は、参照極機能部203を基に計算される。図2における温度計機能付き参照極205を採用することにより、精度よく温度や電位を計測できる。

[0032] 図3は、本発明の一実施形態における温度計機能付き参照極の概略図である。図3において、温度計機能付き参照極305は、金属または金属合金線301、抵抗部302、参照極機能部303を有する。金属または金属合金線301に抵抗部302が接続されている。抵抗部302に参照極機能部303が接着されている。図3では、抵抗部302が温度計測部となる。温度は、抵抗部302の抵抗を基に計算され、参照極としての電位は、参照極機能部303を基に計算される。図3では、抵抗部302に参照極機能部303が接着されており、温度計としての機能と参照極としての機能とが同じ位置があるので、電位と温度との関係を把握しやすい。

[0033] 図4は、本発明の一実施形態における温度計機能付き参照極の概略図である。図4において、温度計機能付き参照極405は、金属または金属合金線401、金属合金線404、接続部402、参照極機能部403を有する。金属または金属合金線401と金属合金線404とは、接続部402で接続されている。接続部402に参照極機能部403が接着されている。図4では、接続部402が温度計測部となる。温度は、接続部402で生じる電位差を基に計算され、参照極としての電位は、参照極機能部403を基に計算される。

[0034] 図5は、本発明の一実施形態における温度計機能付き参照極の概略図である。図5において、温度計機能付き参照極505は、金属または金属合金線501、抵抗部502を有する。抵抗部502が温度計測部、参照極機能部となる。温度は、抵抗部502の抵抗を基に計算され、参照極としての電位は、抵抗部502を基に計算される。図5では、参照極機能部と温度計測部が抵抗部502という同じ材料で構成されているため、構造を単純にできる。

[0035] 図6は、本発明の一実施形態における温度計機能付き参照極の概略図であ

る。図6において、温度計機能付き参照極805は、金属または金属合金線801、金属合金線804、サーミスタ802、参照極機能部803を有する。金属または金属合金線801と金属合金線804とは、サーミスタ802で接続されている。サーミスタ802に参照極機能部803が接着されている。図6では、サーミスタ802が温度計測部となる。温度は、サーミスタ702で生じる電位差を基に計算され、参照極としての電位は、参照極機能部803を基に計算される。

[0036] 図7は、本発明の一実施形態における温度計機能付き参照極入りリチウムイオン二次電池の構成の概略図である。図7において、リチウムイオン二次電池の600は、正極箔603と正極活物質層601を有する正極606、負極箔604と負極活物質層602を有する負極607、正極606および負極607の間に配置された2つのセパレータ605、2つのセパレータ605に挟まれた温度計機能付き参照極105を有する。温度計機能付き参照極105を正極606および負極607の間に配置した場合、正極606と負極607とが対面する部分の電位および温度を測定できる。

[0037] 図8は、本発明の一実施形態における温度計機能付き参照極入りリチウムイオン二次電池の構成の概略図である。図8において、リチウムイオン二次電池の700は、正極606、負極607、セパレータ605、温度計機能付き参照極105を有する。また、温度計機能付き参照極105は、正極606と負極607が相対する外側に配置される。温度計機能付き参照極105を正極606と負極607とが相対する外側に配置した場合、正極606および負極607の間で対面する面積の減少を抑制できる。また、温度計機能付き参照極105を配置したことによる電解液の濃度変化もあまりないため、電解液の濃度などに影響を受けにくく、正極606および負極607の電位を正確に測定できる。

[0038] 図9は、本発明の一実施形態における温度計機能付き参照極が参照極として正極電位を測定する際の構成図を示す。温度計機能付き参照極105と正極606間の電位差は電位差評価装置1101により評価される。この際、

温度計機能付き参照極 105 から出た金属線 101 のうち片側は、電位差評価装置 1101 から出た配線とは接触しない。

[0039] 図 10 は、本発明の一実施形態における温度計機能付き参照極が参照極として負極電位を測定する際の構成図を示す。温度計機能付き参照極 105 と負極 607 間の電位差は電位差評価装置 1101 により評価される。この際、温度計機能付き参照極 105 から出た金属線 101 のうち片側は、電位差評価装置 1101 から出た配線とは接触しない。

[0040] 図 11 は、本発明の一実施形態における温度計機能付き参照極が温度計として温度を測定する際の構成図を示す。温度計機能付き参照極 105 から出た 2 本の金属線 101 が温度評価装置 1001 に接続され、その抵抗値から温度が測定される。

[0041] 図 12 は、本発明の一実施形態によるリチウムイオン二次電池システムのシステムブロック図である。図 12 において、制御回路 1602 は、温度評価装置 1001 および電位差評価装置 1101 からの測定結果を受け取り、電流検出および電流負荷回路 1603 を介して温度、電圧を基にリチウムイオン二次電池 700 の充放電量を制御する。リチウムイオン二次電池システムにおいて、参照極機能部により、正極 606 と温度計機能付き参照極との電位差 ΔV_P 、および、負極 607 と温度計機能付き参照極との電位差 ΔV_N が測定され、温度計測部により、リチウムイオン二次電池の温度が測定される

図 13 は、本発明の一実施形態における温度計機能付き参照極を用いて測定した正極電位、負極電位を基に二次電池の運転について制御する方法を示す。図 13 の制御フローチャートを説明する。

<ステップ S1>

初めに、リチウムイオン二次電池が充電中であるか否かを判定する。非充電中と判定すると（ステップ S1 において NO）、ステップ S6 へ処理を移行する。ステップ S1 においてリチウムイオン二次電池 1 が充電中であると判定されると（ステップ S1 において YES）、ステップ S2 へ処理を移行

する。

<ステップS2>

判定部は、正極と参照極との電位差 ΔV_P および負極と参照極との電位差 ΔV_N を検出する。

<ステップS3>

その次に、まず、制御回路1602は、電位差 ΔV_N が0、もしくは、規定値Bよりも大きいか否かを判定する。すなわち、温度計機能付き参照極中の参照極が有する基準電位よりも負極の電位の方が高いか否かが判定される。そして、電位差 ΔV_N が0以下、もしくは、規定値B（規定値が0の場合は0）以下であると判定されると（ステップS3においてNO）、ステップS5へ処理を移行する。ステップS3において、電位差 ΔV_N が0よりも大きいと判定されると、もしくは、規定値Bよりも大きいと判定されると（ステップS3においてYES）、ステップS4へ処理を移行する。

<ステップS4>

制御回路1602は、電位差 ΔV_P が規定値Aよりも小さいか否かを判定する（ステップS4）。そして、電位差 ΔV_P が規定値A以上であると判定されると（ステップS4においてNO）、ステップS5へ処理を移行する。一方、ステップS4において電位差 ΔV_P が規定値Aよりも小さいと判定されると（ステップS4においてYES）、ステップS6へ処理を移行する。

<ステップS5>

負極において金属リチウムが析出するのを防止することを目的として、制御回路1602は電流検出および電流負荷回路1603に指令を出し、リチウムイオン二次電池への充電量を制御させる。また、正極が結晶崩壊するのを防止することを目的として、制御回路1602は制御回路1602に指令を出し、リチウムイオン二次電池への充電量を抑制する。

[0042] 以上のように、この実施の形態においては、金属リチウムからなる参照極が設けられ、正極と参照との電位差 ΔV_P および負極と参照極との電位差 ΔV_N が検出される。そして、電位差 ΔV_N が負のとき、または電位差 ΔV_P

が規定値 A 以上のとき、リチウムイオン二次電池への充電量が抑制される。

[0043] 図 13 のフローチャート以外の構成として、電位差 ΔV_N のみを考慮する構成や、電位差 ΔV_P のみを考慮する構成も挙げられる。温度 T を検出して、そのデータを基にリチウムイオン二次電池への充放電量を抑制することも可能である。温度 T を利用する場合、例えば、ステップ S3 またはステップ S4 において、T が規定値 C 以上である場合、リチウムイオン二次電池への充電量が制御され、T が規定値 C より小さい場合、ステップ S6 へ処理を移行する。 ΔV_P 、 ΔV_N 、T のいずれか一つ以上に基づいて、リチウムイオン二次電池への電流量を制御することが望ましい。

[0044] 上記のようなリチウムイオン二次電池、そのリチウムイオン二次電池を有するリチウムイオン二次電池システムは、プラグインハイブリッド自動車や電気自動車に用いられる車載用蓄電システム、また、発電により生み出された電力を一時的に保管するための定置用蓄電システムに応用することが可能である。

実施例 1

[0045] (1) 温度計機能付き参照極の作製

(1-1) 温度計機能付き参照極 A の作製

チタン酸リチウム 90 wt. % とポリフッ化ビニリデン (PVDF) 10 wt. % の混合物に N-メチル-2-ピロリドンを加えて混合し、参照極機能部スラリー A を作製した。市販の白金抵抗温度計の金属線のうち抵抗部でない部分にこの参照極機能部スラリー A を塗布し、120°C で 2 時間真空乾燥することで、図 1 のような温度計機能付き参照極 A を得た。

[0046] 温度計機能付き参照極 A に Li を充填するために、グローブボックス中で温度計機能付き参照極 A の参照極機能部スラリーを塗布した部分、セパレータ、Li 金属の順に積層し、これらを 1 : 1 のエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムを 1 mol/l 溶解させた電解液 A に浸漬させた状態で温度計機能付き参照極 A と Li 金属の間に電流を流した。Li を 50% 充填させた。温度計機能付き参照極 A の電位

は $1.55\text{ V (vs Li/Li+)}$ となった。Li 充填量が $20-80\%$ では電位は変化しなかった。また、図 10 のように温度評価装置 1001 から引き出された二つの金属または金属合金線 101 から温度計としての機能を調べたところ、 25 、 50 、 75°C で誤差が 2% 以下でありこの温度計が有効であることが分かった。

(1-2) 温度計機能付き参照極 B の作製

白金ロジウム合金線と白金線からなる熱電対の白金ロジウム合金と白金の接合部でない部分に上記参照極機能部スラリー A を塗布し、 120°C で 2 時間真空乾燥することで、図 2 のような温度計機能付き参照極 B を得た。

[0047] 温度計機能付き参照極 B に Li を充填するために、上記実施例 1 (1) と同様の作業をして 50% 充填した結果、温度計機能付き参照極 B の電位は $1.55\text{ V (vs Li/Li+)}$ となった。Li 充填量が $20-80\%$ では電位は変化しなかった。また、金属または金属合金線 201 および金属合金線 204 から温度計としての機能を調べたところ、 25 、 50 、 75°C で誤差が 2% 以下でありこの温度計が有効であることが分かった。

(1-3) 温度計機能付き参照極 C の作製

市販の白金温度計の金属線のうち抵抗部に上記参照極機能部スラリー A を塗布し、 120°C で 2 時間真空乾燥することで、図 3 のような温度計機能付き参照極 C を得た。

[0048] 温度計機能付き参照極 C に Li を充填するために、上記実施例 1 (1) と同様の作業をして 50% 充填した結果、温度計機能付き参照極 C の電位は $1.55\text{ V (vs Li/Li+)}$ となった。Li 充填量が $20-80\%$ では電位は変化しなかった。また、二つの金属または金属合金線 301 から温度計としての機能を調べたところ、 25 、 50 、 75°C で誤差が 2% 以下でありこの温度計が有効であることが分かった。

(1-4) 温度計機能付き参照極 D の作製

白金ロジウム合金線と白金線からなる熱電対の白金ロジウム合金と白金の接合部に上記参照極機能部スラリー A を塗布し、 120°C で 2 時間真空乾燥

することで、図4のような温度計機能付き参照極Dを得た。

- [0049] 温度計機能付き参照極DにLiを充填するために、上記実施例1(1)と同様の作業をして50%充填した結果、温度計機能付き参照極Dの電位は1.55V (vs Li/Li⁺)となった。Li充填量が20-80%では電位は変化しなかった。また金属または金属合金線401および金属合金線404から温度計としての機能を調べたところ、25、50、75℃で誤差が2%以下であった。(1-5) 温度計機能付き参照極Eの作製

市販のシリコンダイオード温度センサのダイオード部位でない部分に上記参照極機能部スラリーAを塗布し、120℃で2時間真空乾燥することで、図6のような温度計機能付き参照極Eを得た。

- [0050] 温度計機能付き参照極EにLiを充填するために、上記実施例1(1)と同様の作業をして50%充填した結果、温度計機能付き参照極Eの電位は1.55V (vs Li/Li⁺)となった。Li充填量が20-80%では電位は変化しなかった。また、金属または金属合金線801および金属合金線804から温度計としての機能を調べたところ、25、50、75℃で誤差が2%以下でありこの温度計が有効であることが分かった。

(1-6) 温度計機能付き参照極Fの作製

2本の白金線を接着剤で接続し、その接続部分に上記参照極機能部スラリーAを塗布し、120℃で2時間真空乾燥することで、図5のような温度計機能付き参照極Fを得た。

- [0051] 温度計機能付き参照極FにLiを充填するために、上記実施例1(1)と同様の作業をして50%充填した結果、温度計機能付き参照極Fの電位は1.55V (vs Li/Li⁺)となった。Li充填量が20-80%では電位は変化しなかった。また、二つの金属または金属合金線501から温度計としての機能を調べたところ、25、50、75℃で誤差が2%以下でありこの温度計が有効であることが分かった。

(2) 温度計機能付き参照極入りリチウムイオン二次電池Aの作製

(2-1) 正極の作製

正極活物質として LiC_6O_2 、導電剤としてアセチレンブラック5wt.%、N-メチル-2-ピロリドン、PVDFを7wt.%を添加して正極スラリーAを作製した。この正極スラリーAを厚み $25\mu\text{m}$ のアルミニウム箔である正極箔に塗布乾燥後、プレス、裁断し、正極Aを得た。

(2-2) 負極の作製

負極活物質として、難黒鉛化炭素、N-メチル-2-ピロリドン、PVDFを10wt.%を添加して負極スラリーAを作製した。この負極スラリーAを厚み $10\mu\text{m}$ の銅箔である負極箔に塗布乾燥後、プレス、裁断し、負極Aを得た。

(2-3) リチウムイオン二次電池Aの作製

リチウムイオン二次電池Aとして、セパレータ、正極A、セパレータ、温度計機能付き参照極A、セパレータ、負極A、セパレータの順に積層し、これらを外装部材に収納後、電解液Aを充填し、外装部材を熱融着させて封止した。ここで、セパレータには $30\mu\text{m}$ のポリプロピレンとポリエチレン積層多孔質材を用い、外装部材にはラミネートフィルムを用いた。その結果、図7のようなリチウムイオン二次電池Aを得た。

(3) リチウムイオン二次電池Aの充放電試験

リチウムイオン二次電池Aを 25°C 、1Cで容量25-75%まで充放電試験を3時間実施した。充放電試験後は50%の容量を充電した状態で保存した。2時間たってから正極と負極の電位を測定した。

[0052] 正極電位測定時には図9の回路を組み、正極電位を評価した。その際に参照極の電位は1.55Vで計算した。負極電位測定時には図10の回路を組み、負極電位を評価した。その際に参照極の電位は1.55Vで計算した。

[0053] また、温度測定時には図11の回路を組み、抵抗値を測定することで温度を測定した。表1に得られた正極負極電位と温度の結果および試験後10日間でリチウムイオン二次電池から電解液漏れの有無を示す。

実施例 2

[0054] 実施例1(3)で用いたリチウムイオン二次電池Aにおいて、温度計機能

付き参照極 A を温度計機能付き参照極 B に変えた以外は実施例 1 と同様の試験を実施した。

[0055] 表 1 に得られた正極負極電位と温度の結果および試験後 10 日間でリチウムイオン二次電池から電解液漏れの有無を示す。

実施例 3

[0056] 実施例 1 (3) で用いたリチウムイオン二次電池 A において、温度計機能付き参照極 A を温度計機能付き参照極 C に変えた以外は実施例 1 と同様の試験を実施した。

[0057] 表 1 に得られた正極負極電位と温度の結果および試験後 10 日間でリチウムイオン二次電池から電解液漏れの有無を示す。

実施例 4

[0058] 実施例 1 (3) で用いたリチウムイオン二次電池 A において、温度計機能付き参照極 A を温度計機能付き参照極 D に変えた以外は実施例 1 と同様の試験を実施した。

[0059] 表 1 に得られた正極負極電位と温度の結果および試験後 10 日間でリチウムイオン二次電池から電解液漏れの有無を示す。

実施例 5

[0060] 実施例 1 (3) で用いたリチウムイオン二次電池 A において、温度計機能付き参照極 A を温度計機能付き参照極 E に変えた以外は実施例 1 と同様の試験を実施した。

[0061] 表 1 に得られた正極負極電位と温度の結果および試験後 10 日間でリチウムイオン二次電池から電解液漏れの有無を示す。

実施例 6

[0062] 実施例 1 (3) で用いたリチウムイオン二次電池 A において、温度計機能付き参照極 A を温度計機能付き参照極 F に変えた以外は実施例 1 と同様の試験を実施した。

[0063] 表 1 に得られた正極負極電位と温度の結果および試験後 10 日間でリチウ

ムイオン二次電池から電解液漏れの有無を示す。

実施例 7

[0064] 実施例 1 (2-3) のリチウムイオン二次電池の作製方法を変えた以外は実施例 1 と同様の試験を実施した。

[0065] 本実施例では、リチウムイオン二次電池 G として、セパレータ、正極 A、セパレータ、負極 A、セパレータの順に積層し外装部材に収納させた。その後、温度計機能付き参照極 A を正極と負極の外側に配置し、その部分まで電解液 A を充填し、外装部材を熱融着させて封止した。温度計機能付き参照極 A を配置する際は、正極・負極と触れないようにセパレータを間に入れた。それ以外は実施例 1 と同様の試験を実施した。その結果、図 8 のようなリチウムイオン二次電池 G を得た。

[0066] 表 1 に得られた正極負極電位と温度の結果および試験後 10 日間でリチウムイオン二次電池から電解液漏れの有無を示す。

比較例 1

[0067] 実施例 (1) で参照極として温度計機能付き参照極 A を Li 金属に変えた以外は実施例 1 と同様の試験を実施した。

[0068] 表 1 に得られた正極負極電位と温度の結果および試験後 10 日間でリチウムイオン二次電池から電解液漏れの有無を示す。

比較例 2

[0069] 実施例 (1) で温度計として温度計機能付き参照極 A を白金抵抗温度計に変えた以外は実施例 1 と同様の試験を実施した。

[0070] 表 1 に得られた正極負極電位と温度の結果および試験後 10 日間でリチウムイオン二次電池から電解液漏れの有無を示す。

比較例 3

[0071] 実施例 (1) で参照極・温度計として温度計機能付き参照極 A を用いたのに対し、白金抵抗温度計と Li 金属をそれぞれ入れて電池を作製した。それ以外は実施例 1 と同様の試験を実施した。

[0072] 表1に得られた正極負極電位と温度の結果および試験後10日間でリチウムイオン二次電池から電解液漏れの有無を示す。

[0073] [表1]

	正極電位(V)	負極電位(V)	温度(°C)	液漏れの有無
実施例1	3.9	0.3	25	なし
実施例2	3.9	0.3	26	なし
実施例3	3.9	0.3	25	なし
実施例4	3.8	0.4	26	なし
実施例5	3.9	0.3	25	なし
実施例6	3.8	0.4	26	なし
実施例7	3.8	0.3	26	なし
比較例1	3.9	0.3	—	なし
比較例2	—	—	26	なし
比較例3	3.8	0.3	26	あり

[0074] 表1より、すべての実施例において、正極と負極の電位はLi金属を参照極とした比較例1とほぼ同等な電位を得られた。このことから温度計機能付き参照極が有効に機能していることが確認された。また、温度計としても比較例2の白金抵抗温度計と同様の値を示しており、温度計機能付き参照極が有効に機能していることが確認された。さらに、温度計機能付き参照極では、電池からの配線取り出し部が少ないために液漏れが起こらなかったが、比較例3では配線取り出し部から液漏れが確認された。以上により本発明における温度計機能付き参照極が有効であることが確認された。

実施例 8

[0075] (1) 温度計機能付き参照極入り積層リチウムイオン二次電池Hの作製

実施例1(2-3)で作製する際に、正極、セパレータ、負極の順に積層された電極群を10層積層させて積層電池を作製した。その際に5層目の正極・セパレータ・負極間を、正極・セパレータ・温度計機能付き参照極・セパレータ・負極に変えた。それ以外は実施例(1)と同様の方法でリチウムイオン二次電池Hを作製した。

(2) リチウムイオン二次電池Hの充放電試験

30°C、2Cで容量25-75%まで充放電試験を連続で実施した。充放電時には、一定時間ごとに充放電を止めて正極および負極の電位を測定した

。その際、負極の電位が0.2 V以下と正極3 V以下になった場合、温度は40℃以上になった場合に充放電を休止するように制御して評価した。2000サイクル後の容量維持率は95%であった。

[0076] 上記に対してリチウムイオン二次電池Hを用いて、温度や正極および負極の電位により運転状態を制御しないでサイクル試験を実施した。2000サイクル後の容量維持率は90%であった。

[0077] 以上より、温度計機能付き参照極により、正極および負極の電位や温度を測定し、それらの値を基にリチウムイオン二次電池の運転方法を制御することで劣化速度を低減できることが確認された。

符号の説明

- [0078] 101 金属または金属合金線
102 抵抗部
103 参照極機能部
105 温度計機能付き参照極
201 金属または金属合金線
202 接続部
203 参照極機能部
204 金属合金線
205 温度計機能付き参照極
301 金属または金属合金線
302 抵抗部
303 参照極機能部
305 温度計機能付き参照極
401 金属または金属合金線
402 接続部
403 参照極機能部
404 金属合金線
405 温度計機能付き参照極

- 5 0 1 金属または金属合金線
- 5 0 2 抵抗部
- 5 0 5 温度計機能付き参照極
- 6 0 0 リチウムイオン二次電池の
 - 6 0 1 正極活物質層
 - 6 0 2 負極活物質層
 - 6 0 3 正極箔
 - 6 0 4 負極箔
 - 6 0 5 セパレータ
 - 6 0 6 正極
 - 6 0 7 負極
- 7 0 0 リチウムイオン二次電池
- 8 0 1 金属または金属合金線
- 8 0 2 サーミスタ
- 8 0 3 参照極機能部
- 8 0 4 金属合金線
- 8 0 5 温度計機能付き参照極
- 1 1 0 1 電位差評価装置
- 1 0 0 1 温度評価装置
- 1 6 0 2 制御回路
- 1 6 0 3 電流検出および電流負荷回路

請求の範囲

- [請求項1] 温度計測部および参照極機能部を有する温度計機能付き参照極であって、
前記温度計測部において、正極および負極を有するリチウムイオン二次電池の温度が計測され、
前記参照極機能部において、前記正極および前記負極の電位が検出される温度計機能付き参照極。
- [請求項2] 請求項1において、
前記参照極機能部は、リチウムマンガンスピネル、リチウム合金、チタン酸リチウム、リン酸遷移金属リチウム、および金属リチウムのいずれか1つ以上を有する温度計機能付き参照極。
- [請求項3] 請求項1乃至2のいずれかにおいて、
前記温度計測部は抵抗体である温度計機能付き参照極。
- [請求項4] 請求項1乃至2のいずれかにおいて、
前記温度計測部は熱電対である温度計機能付き参照極。
- [請求項5] 請求項3乃至4のいずれかにおいて、
前記温度計測部に前記参照極機能部が接着されている温度計機能付き参照極。
- [請求項6] 請求項3または5のいずれかにおいて、
前記温度計測部はサーミスタである温度計機能付き参照極。
- [請求項7] 請求項1乃至2のいずれかにおいて、
前記温度計測部および前記参照極機能部は抵抗体である温度計機能付き参照極。
- [請求項8] 請求項1乃至7のいずれかの温度計機能付き参照極、前記正極、および、前記負極を有するリチウムイオン二次電池。
- [請求項9] 請求項8のリチウムイオン二次電池を有するリチウムイオン二次電池システムであって、
前記参照極機能部により、前記正極と前記温度計機能付き参照極と

の電位差 ΔV_P 、および、前記負極と前記温度計機能付き参照極との電位差 ΔV_N が測定されるリチウムイオン二次電池システム。

[請求項10] 請求項8のリチウムイオン二次電池を有するリチウムイオン二次電池システムであって、

前記温度計測部により、前記リチウムイオン二次電池の温度 T が測定されるリチウムイオン二次電池システム。

[請求項11] 請求項10において、

ΔV_P 、 ΔV_N 、 T のいずれか一つ以上に基づいて、前記リチウムイオン二次電池への充放電量を制御するリチウムイオン二次電池システム。

[請求項12] 請求項11において、

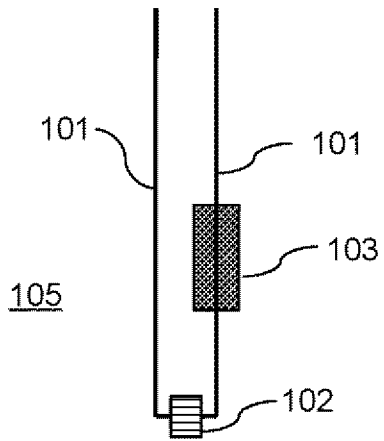
ΔV_P が規定値以上である場合、 ΔV_N が規定値以下である場合、または、 T が規定値以上である場合、前記リチウムイオン二次電池への充放電量を制御する二次電池システム。

[請求項13] 請求項8のリチウムイオン二次電池を制御するリチウムイオン二次電池の制御方法であって、

前記参照極機能部により、前記正極と前記温度計機能付き参照極との電位差 ΔV_P 、および、前記負極と前記温度計機能付き参照極との電位差 ΔV_N が測定されるリチウムイオン二次電池の制御方法。

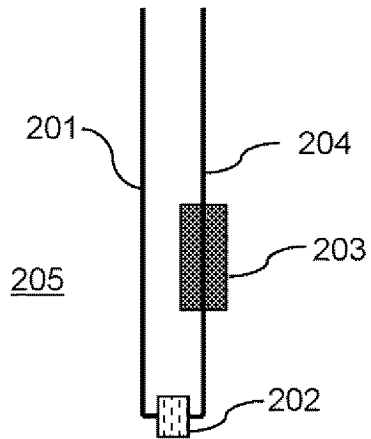
[図1]

図1



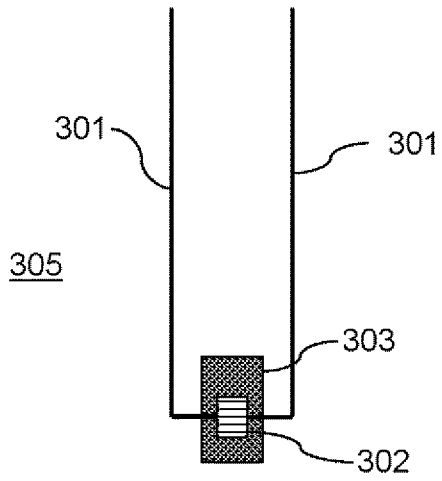
[図2]

図2



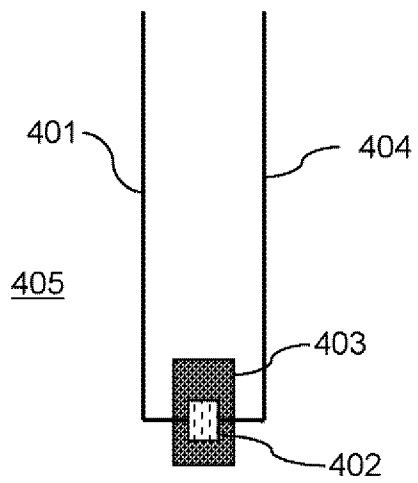
[図3]

図3



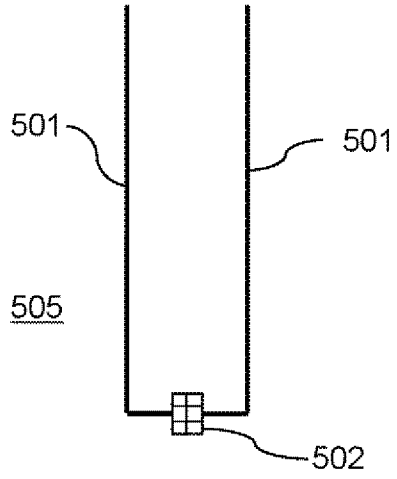
[図4]

図4



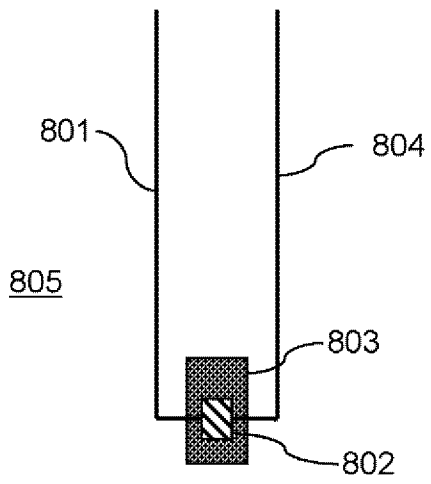
[図5]

図5



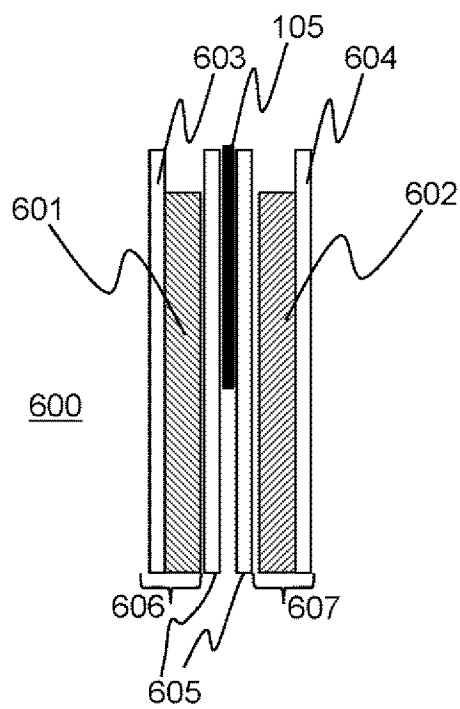
[図6]

図6



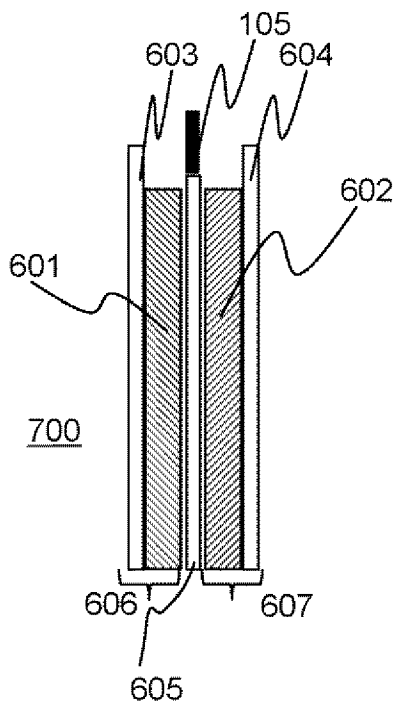
[図7]

図7



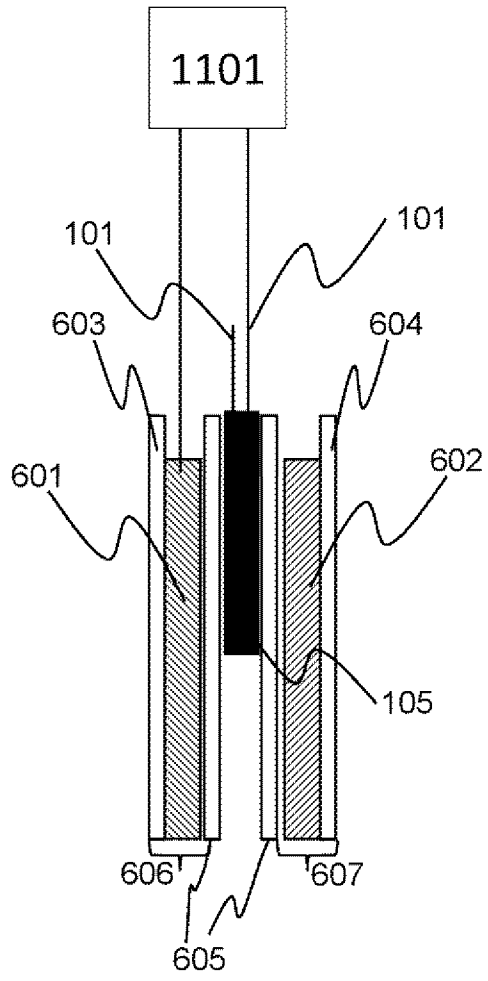
[図8]

図8



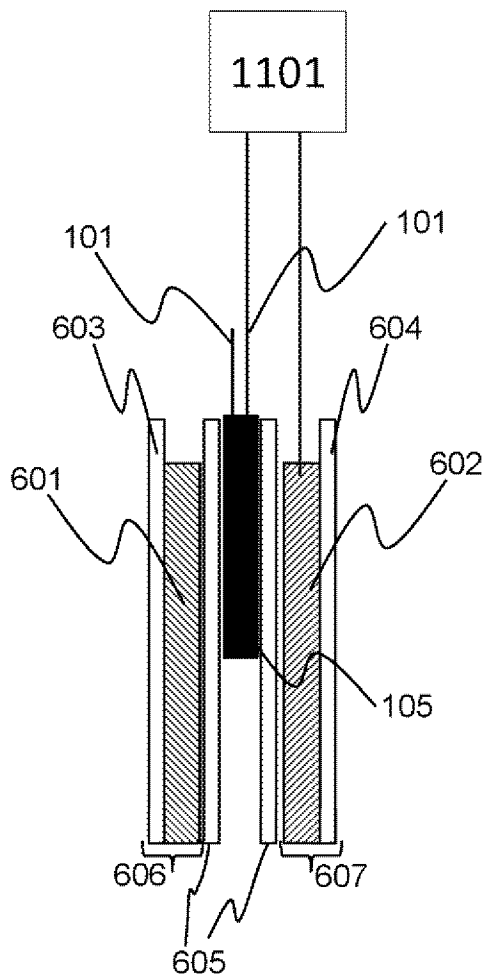
[図9]

図9



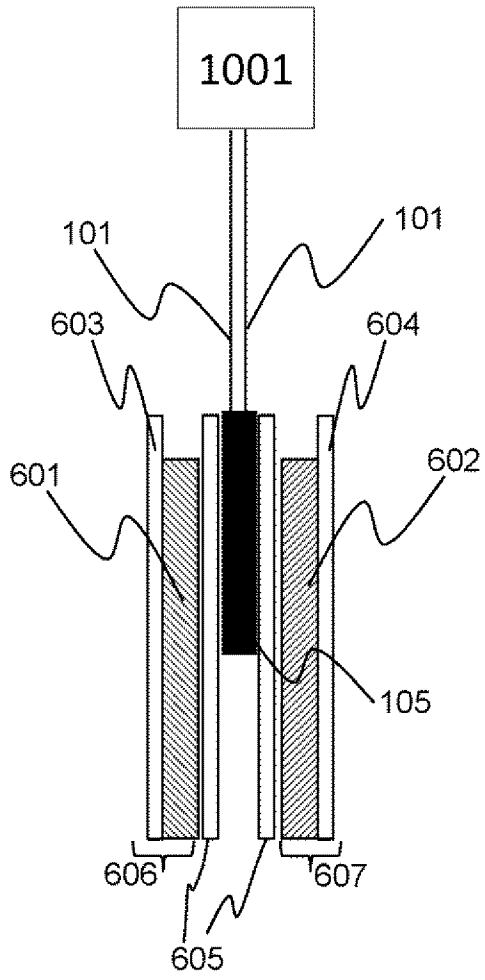
[図10]

図10



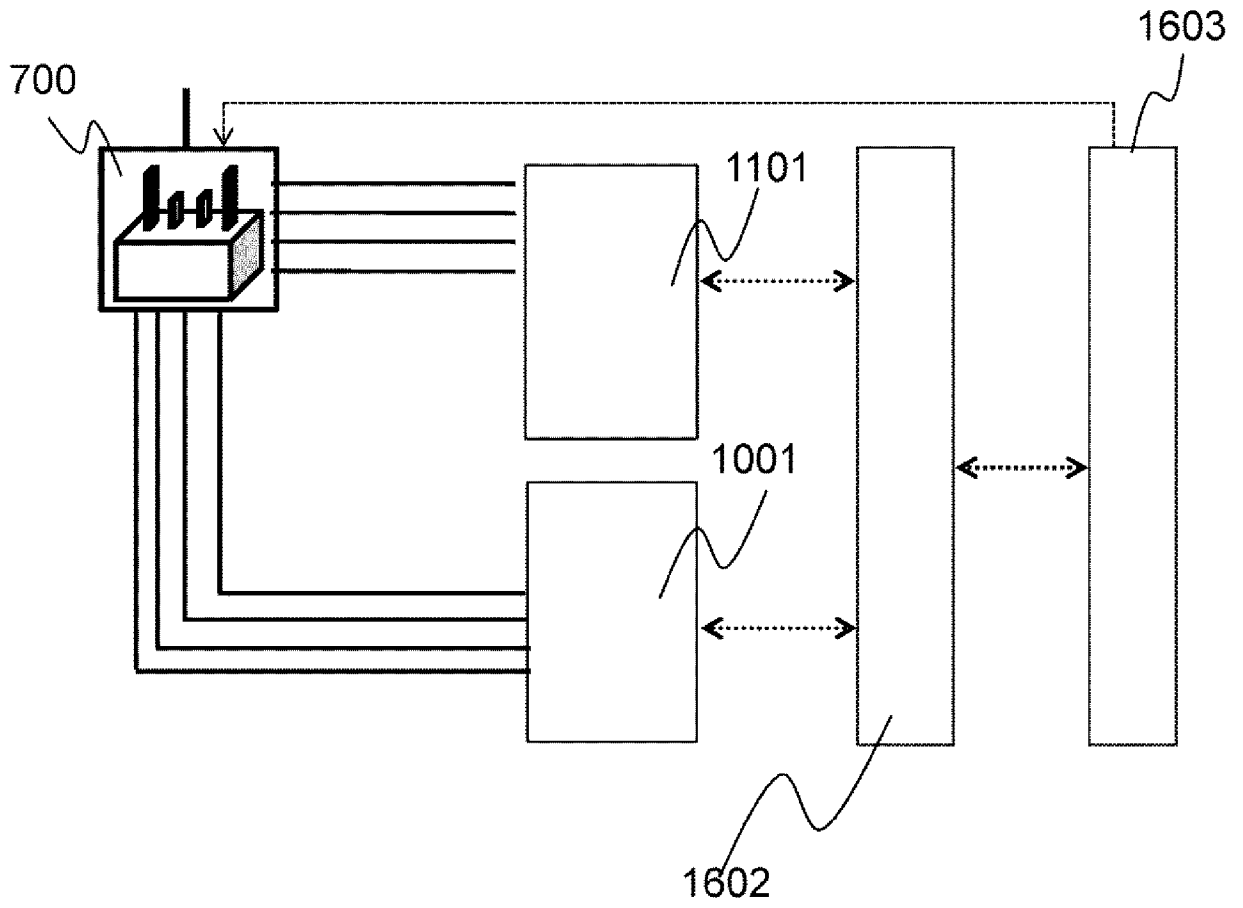
[図11]

図11



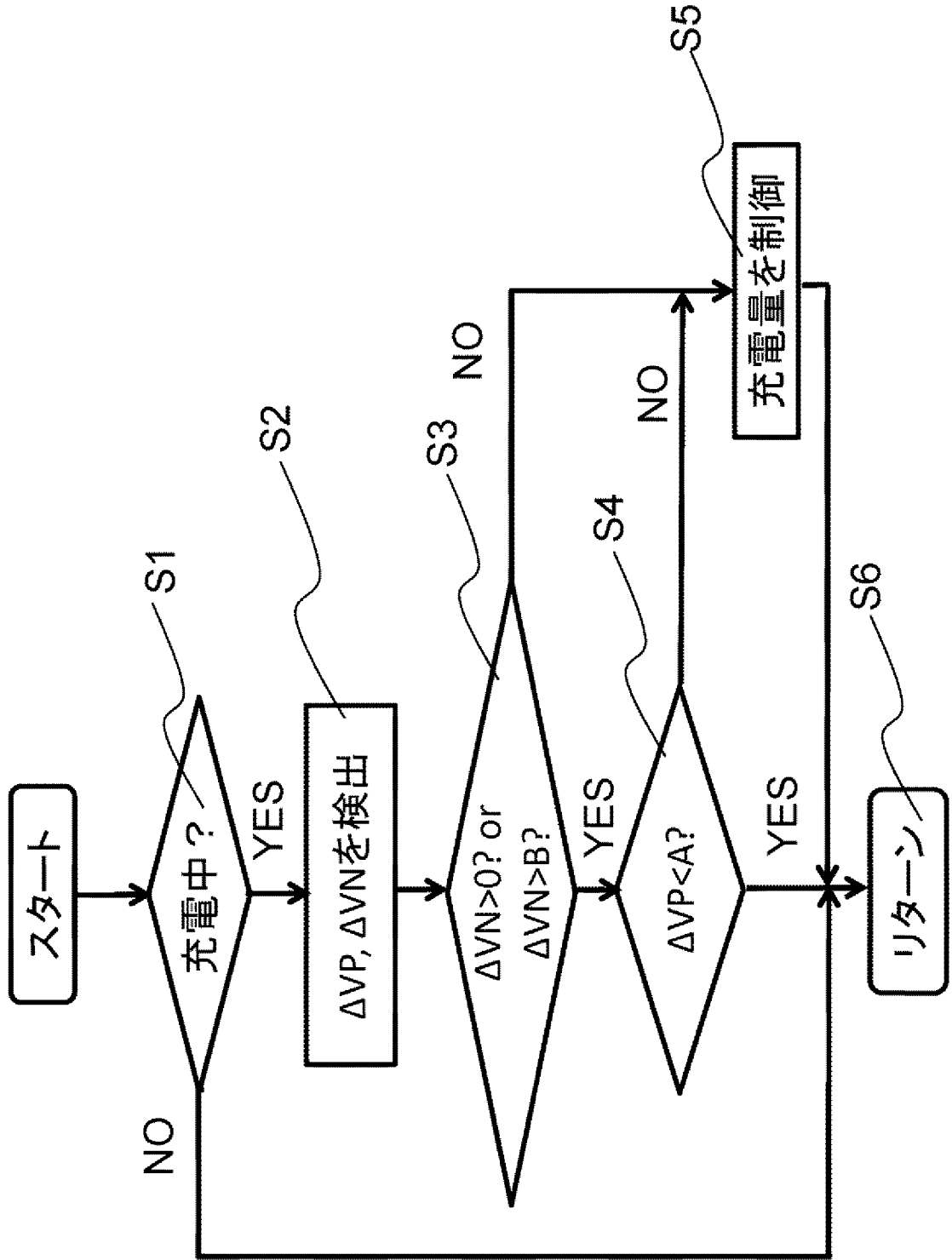
[図12]

図12



[図13]

図13



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/075066

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/48(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/058(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M10/48, H01M10/052, H01M10/058

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/33781 A1 (Panasonic Corp.), 24 March 2011 (24.03.2011), paragraphs [0004], [0197] to [0260]; claims 8 to 13; fig. 3, 11 to 19 & US 2012/0176097 A1 & EP 2477270 A1 & CN 102498609 A	1-13
X	JP 2010-539657 A (A123 Systems, Inc.), 16 December 2010 (16.12.2010), paragraphs [0013], [0082], [0092] to [0101]; fig. 9 & US 2009/0104510 A1 & EP 2206190 A & WO 2009/036444 A2 & KR 10-2010-0075913 A & CN 101855773 A	1-13

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 14 November, 2013 (14.11.13)	Date of mailing of the international search report 26 November, 2013 (26.11.13)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075066

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-145380 A (DKK-Toa Corp.), 01 July 2010 (01.07.2010), paragraphs [0002], [0057], [0058] (Family: none)	1-13
A	JP 2001-242134 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 07 September 2001 (07.09.2001), paragraphs [0026], [0028], [0115]; fig. 3 (Family: none)	1-13
A	JP 6-58931 A (Toto Ltd.), 04 March 1994 (04.03.1994), paragraph [0012]; fig. 4 (Family: none)	5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M10/48(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/058(2010.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M10/48, H01M10/052, H01M10/058		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2011/33781 A1（パナソニック株式会社）2011.03.24, 段落【0004】、【0197】－【0260】、請求項8－13, 図3, 11－19 & US 2012/0176097 A1 & EP 2477270 A1 & CN 102498609 A	1-13
X	JP 2010-539657 A（エイ 123 システムズ, インク.）2010.12.16, 段落【0013】、【0082】、【0092】－【0101】、図9 & US 2009/0104510 A1 & EP 2206190 A & WO 2009/036444 A2 & KR 10-2010-0075913 A & CN 101855773 A	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 14.11.2013	国際調査報告の発送日 26.11.2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 関口 明紀 電話番号 03-3581-1101 内線 3568	5 T 3 4 5 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-145380 A (東亜ディーケーケー株式会社) 2010.07.01, 【0002】, 【0057】, 【0058】 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2001-242134 A (松下電器産業株式会社) 2001.09.07, 段落【0026】, 【0028】, 【0115】, 図3 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 6-58931 A (東陶機器株式会社) 1994.03.04, 段落【0012】, 図4 (ファミリーなし)	5