

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02015/092959

発行日 平成29年3月16日 (2017.3.16)

(43) 国際公開日 平成27年6月25日 (2015.6.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 10/058 (2010.01)	HO 1M 10/058	5HO17
HO 1M 4/66 (2006.01)	HO 1M 4/66 A	5HO21
HO 1M 4/70 (2006.01)	HO 1M 4/70 A	5HO29
HO 1M 2/16 (2006.01)	HO 1M 2/16 P	5HO50
HO 1M 10/052 (2010.01)	HO 1M 10/052	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 12 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2015-553345 (P2015-553345)
 (21) 国際出願番号 PCT/JP2014/005237
 (22) 国際出願日 平成26年10月15日 (2014.10.15)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-261070 (P2013-261070)
 (32) 優先日 平成25年12月18日 (2013.12.18)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000231464
 株式会社アルバック
 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地
 (74) 代理人 110000305
 特許業務法人青莪
 (72) 発明者 福田 義朗
 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500 株式会社
 アルバック内
 (72) 発明者 野末 竜弘
 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500 株式会社
 アルバック内
 (72) 発明者 塚原 尚希
 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500 株式会社
 アルバック内

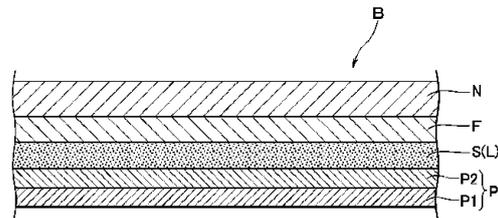
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム硫黄二次電池

(57) 【要約】

電解液に溶出したポリサルファイドの負極への拡散を抑制でき、充放電容量の低下を抑制できるリチウム硫黄二次電池を提供する。

硫黄を含む正極活物質を有する正極Pと、リチウムを含む負極活物質を有する負極Nと、正極と負極との間に配置されて電解液Lを保持するセパレータSとを備える本発明のリチウム硫黄二次電池は、セパレータと正極との間、及びセパレータと負極との間の少なくとも一方に、スルホン基を有する高分子不織布Fを配置した。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫黄を含む正極活物質を有する正極と、リチウムを含む負極活物質を有する負極と、正極と負極との間に配置されて電解液を保持するセパレータとを備えるリチウム硫黄二次電池において、

セパレータと正極との間、及びセパレータと負極との間の少なくとも一方に、スルホン基を有する高分子不織布を配置したことを特徴とするリチウム硫黄二次電池。

【請求項 2】

前記正極は、集電体と、集電体の表面に、当該表面に直交する方向に配向させた複数本のカーボンナノチューブとを備え、隣接するカーボンナノチューブ相互間に所定の間隙が存するように、カーボンナノチューブの各々の表面を硫黄で覆ってなることを特徴とする請求項 1 記載のリチウム硫黄二次電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム硫黄二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池は高エネルギー密度を有することから、携帯電話やパーソナルコンピュータ等の携帯機器等だけでなく、ハイブリッド自動車、電気自動車、電力貯蔵蓄電システム等にも適用が広がっている。このようなリチウム二次電池の 1 つとして、近年、リチウムと硫黄の反応により充放電するリチウム硫黄二次電池が注目されている。リチウム硫黄二次電池は、硫黄を含む正極活物質を有する正極と、リチウムを含む負極活物質を有する負極と、正極と負極との間に配置されて電解液を保持するセパレータとを備えるものが例えば特許文献 1 で知られている。

20

【0003】

他方、電池反応に寄与する硫黄の量を増大させるために、正極の集電体表面に、当該表面に直交する方向に複数本のカーボンナノチューブを配向させ、カーボンナノチューブの各々の表面を硫黄で覆ってなるものが例えば特許文献 2 で知られている。

【0004】

30

ここで、リチウム硫黄二次電池の正極では、硫黄 (S_8) とリチウムとが多段階で反応し、最終的に Li_2S まで反応する過程と、 Li_2S から S_8 まで戻る過程とを繰り返すことで充放電反応が進行する。充放電反応の途中でポリサルファイド (Li_2S_x : $x = 2 \sim 8$) と呼ばれる反応物が生成するが、 Li_2S_6 や Li_2S_4 は非常に電解液に溶出し易い。上記特許文献 1 では、セパレータを高分子不織布や樹脂製微多孔フィルムで構成しているが、これでは電解液に溶出したポリサルファイドがセパレータを透過して負極へ拡散する。負極側に拡散したポリサルファイドは充放電反応に寄与せず、正極の硫黄量が減少するため、充放電容量の低下を招来する。さらにポリサルファイドが負極のリチウムと反応すると、充電反応が促進されず (所謂レドックスシャトル現象が起こり)、充放電効率も低下する。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2013 - 114920 号公報

【特許文献 2】国際公開第 2012 / 070184 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、以上の点に鑑み、電解液に溶出したポリサルファイドの負極への拡散を抑制でき、充放電容量の低下を抑制できるリチウム硫黄二次電池を提供することをその課題と

50

するものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するために、硫黄を含む正極活物質を有する正極と、リチウムを含む負極活物質を有する負極と、正極と負極との間に配置されて電解質を保持するセパレータとを備える本発明のリチウム硫黄二次電池は、セパレータと正極との間、及びセパレータと負極との間の少なくとも一方に、スルホン基を有する高分子不織布を配置したことを特徴とする。尚、セパレータとスルホン基を有する高分子不織布とは接していてもよく、所定の距離だけ離間していてもよい。また、高分子不織布は、ポリプロピレン製またはポリエチレン製である。

10

【0008】

ここで、セパレータはポリサルファイドの通過を許容するため、正極で生成したポリサルファイドが電解液に溶出すると、ポリサルファイドがセパレータを介して負極側に拡散し、正極の硫黄量の減少により充放電容量の低下を引き起こす。そこで、本発明らは鋭意研究し、スルホン基を有する高分子不織布がリチウムイオンの通過を許容しつつポリサルファイドの通過を抑制することを知見するに至った。本発明では、このスルホン基を有する高分子不織布をセパレータの正極側及び負極側の少なくとも一方に配置するため、電解液に溶出したポリサルファイドが負極に拡散することを抑制でき、充放電容量の低下を抑制できる。

20

【0009】

本発明は、正極が、集電体と、集電体の表面に、当該表面に直交する方向に配向させた複数本のカーボンナノチューブとを備え、カーボンナノチューブの各々の表面を硫黄で覆ってなる場合に適用することが好ましい。この場合、集電体表面に硫黄を塗布するもの比べて硫黄量が多くなり、電解液にポリサルファイドがより一層溶出し易くなるが、本発明を適用すれば、負極側へのポリサルファイドの拡散を効果的に抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の実施形態のリチウム硫黄二次電池の構成を示す模式的断面図。

【図2】図1に示す正極を拡大して示す模式的断面図。

【図3】本発明の効果を確認するための実験結果（放電容量維持率のサイクル特性）を示すグラフ。

30

【発明を実施するための形態】

【0011】

図1において、Bはリチウム硫黄二次電池であり、リチウム硫黄二次電池Bは、硫黄を含む正極活物質を有する正極Pと、リチウムを含む負極活物質を有する負極Nと、これら正極Pと負極Nの間に配置されて電解液Lを保持するセパレータSとを備える。

【0012】

図2も参照して、正極Pは、正極集電体P1と、正極集電体P1の表面に形成された正極活物質層P2とを備える。正極集電体P1は、例えば、基体1と、基体1の表面に5～50nmの膜厚で形成された下地膜（「バリア膜」ともいう）2と、下地膜2の上に0.5～5nmの膜厚で形成された触媒層3とを有する。基体1としては、例えば、Ni、CuまたはPtからなる金属箔や金属メッシュを用いることができる。下地膜2は、基体1と後述するカーボンナノチューブ4との密着性を向上させるためのものであり、例えば、Al、Ti、V、Ta、Mo及びWから選択される少なくとも1種の金属またはその金属の窒化物から構成される。触媒層3は、例えば、Ni、FeまたはCoから選択される少なくとも1種の金属から構成される。正極活物質層P2は、正極集電体P1の表面、当該表面に直交する方向に配向させて成長させた多数本のカーボンナノチューブ4と、カーボンナノチューブ4の各々の表面全体を覆う硫黄5とから構成される。硫黄5で覆われたカーボンナノチューブ4相互間に間隙を有しており、この間隙に後述の電解液Lを流入させるようになっている。

40

50

【0013】

ここで、電池特性を考慮して、カーボンナノチューブ4の各々は、例えば、長さが100~1000 μm の範囲内で、直径が5~50nmの範囲内である高アスペクト比のものが有利であり、また、単位面積当たりの密度が、 $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{12}$ 本/ cm^2 の範囲内となるように成長させることが好ましい。そして、各カーボンナノチューブ4表面全体を覆う硫黄5の厚さは、例えば、1~3nmの範囲とすることが好ましい。

【0014】

上記正極Pは、以下の方法により形成することができる。即ち、基体1たるNi箔の表面に、下地膜2としてのAl膜と触媒層3としてのNi膜を順次形成して正極集電体P1を得る。下地膜2と触媒層3の形成方法としては、例えば、公知の電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、触媒金属を含む化合物の溶液を用いたディッピングを用いることができるため、ここでは詳細な説明を省略する。得られた正極集電体P1を公知のCVD装置の処理室内に設置し、処理室内に原料ガス及び希釈ガスを含む混合ガスを100Pa~大気圧の作動圧力下で供給し、600~800の温度に正極集電体P1を加熱することにより、集電体P1の表面に、当該表面に直交する配向させてカーボンナノチューブ4を成長させる。カーボンナノチューブ4を成長させるためのCVD法としては、熱CVD法、プラズマCVD法、ホットフィラメントCVD法を用いることができる。原料ガスとしては、例えば、メタン、エチレン、アセチレン等の炭化水素や、メタノール、エタノール等のアルコールを用いることができ、また、希釈ガスとしては、窒素、アルゴン又は水素を用いることができる。また、原料ガス及び希釈ガスの流量は、処理室の容積に応じて適宜設定でき、例えば、原料ガスの流量は10~500sccmの範囲内で設定でき、希釈ガスの流量は100~5000sccmの範囲内で設定できる。カーボンナノチューブ4が成長した領域の全体に亘って、その上方から、1~100 μm の範囲の粒径を有する顆粒状の硫黄を撒布して、正極集電体P1を管状炉内に設置し、硫黄の融点(113)以上の120~180の温度に加熱して硫黄を溶融させる。空気中で加熱すると、溶解した硫黄が空気中の水分と反応して二酸化硫黄が生成するため、ArやHe等の不活性ガス雰囲気中、または真空中で加熱することが好ましい。溶融した硫黄はカーボンナノチューブ4相互間の隙間に流れ込み、カーボンナノチューブ4の各々の表面全体が硫黄5で覆われ、隣接するカーボンナノチューブ4相互間に隙間が存する(図2参照)。このとき、カーボンナノチューブ4の密度に応じて、上記配置する硫黄の重量を設定することができる。例えば、カーボンナノチューブ4の成長密度が $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{12}$ 本/ cm^2 である場合、硫黄の重量をカーボンナノチューブ4の重量の0.7倍~3倍に設定することが好ましい。このようにして形成された正極Pは、カーボンナノチューブ4の単位面積当たりの硫黄5の重量(含浸量)が2.0mg/ cm^2 以上のものとなる。

【0015】

上記負極Nとしては、例えば、Li単体のほか、LiとAlもしくはInとの合金、または、リチウムイオンをドーブしたSi、SiO、Sn、SnO₂もしくはハードカーボンを用いることができる。

【0016】

上記セパレータSは、ポリエチレンやポリプロピレン等の樹脂製の多孔質膜や不織布で構成され、電解液Lを介して正極Pと負極Nとの間でリチウムイオン(Li⁺)を伝導できるようにになっている。

【0017】

ここで、上記正極Pでは、硫黄とリチウムとが多段階で反応する途中でポリサルファイドが生成する。ポリサルファイド(特に、Li₂S₄やLi₂S₆)は電解液Lに溶出し易く、上記セパレータSはポリサルファイドの通過を許容する。このため、電解液Lに溶出したポリサルファイドはセパレータSを通過して負極側に拡散し、正極の硫黄量の減少により容量低下を引き起こす。このため、ポリサルファイドの負極側への拡散を如何にして抑制するかが重要である。

【0018】

そこで、本発明者は鋭意研究を重ね、スルホン基を有する高分子不織布がリチウムイオンの通過を許容しつつポリサルファイドの通過を抑制することを知見するに至った。そして、図1に示す如く、セパレータSと負極Nとの間に、スルホン基を有する高分子不織布Fを配置した。高分子不織布Fとしては、ポリプロピレン製やポリエチレン製のものをを用いることができる。このような構成を採用すれば、電解液Lに溶出したポリサルファイドが高分子不織布Fを通過し難いため、ポリサルファイドの負極側への拡散を抑制でき、充放電容量の低下を抑制することができる。

【0019】

電解液Lは、電解質と電解質を溶解する溶媒とを含み、電解質としては、公知のリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(以下「LiTFSI」という)、LiPF₆、LiBF₄等を用いることができる。また、溶媒としては、公知のものを用いることができ、例えば、テトラヒドロフラン、グライム、ジグライム、トリグライム、テトラグライム、ジエトキシエタン(DEE)、ジメトキシエタン(DME)などのエーテル類のうちから選択された少なくとも1種を用いることができる。また、放電カーブを安定させるために、この選択された少なくとも1種にジオキソラン(DOL)を混合することが好ましい。例えば、溶媒としてジエトキシエタンとジオキソランの混合液を用いる場合、ジエトキシエタンとジオキソランとの混合比を9:1に設定することができる。また、負極表面に、リチウムイオンの通過を許容しつつポリサルファイドの通過を抑制する被膜を形成すべく、電解液Lに硝酸リチウムを添加してもよい。

【0020】

次に、本発明の効果を確認するために実験を行った。本実験では、先ず、以下のように正極Pを作成した。即ち、基体1を直径14mm、厚さ0.020mmのNi箔とし、Ni箔1上に下地膜2たるAl膜を15nmの膜厚で電子ビーム蒸着法により形成し、Al膜2の上に触媒層3たるFe膜を5nmの膜厚で電子ビーム蒸着法により形成して正極集電体P1を得た。得られた正極集電体P1を熱CVD装置の処理室内に載置し、処理室内にアセチレン200sccmと窒素1000sccmを供給し、作動圧力:1気圧、温度:750、成長時間:10分の条件で、正極集電体P1表面に垂直配向させてカーボンナノチューブ4を800μmの長さで成長させた。カーボンナノチューブ4上に顆粒状の硫黄を配置し、これを管状炉内に配置し、Ar雰囲気下で120、5分加熱してカーボンナノチューブ4を硫黄5で覆うことにより、正極Pを作製した。この正極Pでは、カーボンナノチューブ4の単位面積当たりの硫黄5の重量(含浸量)が4mg/cm²であった。負極Nを直径15mm、厚さ0.6mmの金属リチウムとし、セパレータSをポリプロピレン製の多孔質膜とした。これら正極P及び負極NをセパレータSを介して対向させ、セパレータSと負極Nとの間にスルホン基を有するポリプロピレン製不織布Fを配置し、セパレータSに電解液Lを保持させてリチウム硫黄二次電池のコインセルを作製した。ここで、電解液Lは、電解質たるLiTFSIを、ジエトキシエタン(DEE)とジオキソラン(DOL)との混合液(混合比9:1)に溶解させて濃度を1mol/lに調整し、1%の硝酸リチウムを加えたものを用いた。このように作製したコインセルを発明品とした。また、スルホン基を有するポリプロピレン製不織布Fに代えてスルホン基を有していないポリプロピレン製不織布を配置した点を除き、上記発明品と同様に作製したコインセルを比較品1とした。さらに、不織布Fを配置しない点を除き、上記発明品と同様に作製したコインセルを比較品2とした。これら発明品及び比較品1,2について放電電流密度を0.5mA/cm²として充放電測定したときの放電容量維持率(2サイクル目の放電容量を100%とした)を夫々図3に示す。これによれば、発明品は、比較品1,2よりも充放電容量の低下を抑制できることが確認された。これは、スルホン基を有するポリプロピレン製不織布Fによりポリサルファイドの負極側への拡散を抑制できたことによるものと考えられる。他方、比較品1は、比較品2よりも充放電容量の低下が大きいことが確認された。これは、スルホン基を有しないポリプロピレン製不織布を配置することにより、リチウムイオンの伝導度が低下したことによるものと考えられる。

【0021】

10

20

30

40

50

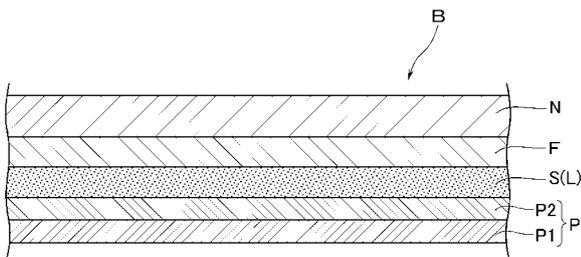
以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明は上記のものに限定されない。リチウム硫黄二次電池の形状は特に限定されず、上記コインセル以外に、ボタン型、シート型、積層型、円筒型等であってもよい。また、上記実施形態では、セパレータSと負極Nとの間に不織布Fを配置する場合を例に説明したが、セパレータSと正極Pとの間に不織布を配置してもよい。さらに、例えば、電解液への硫黄溶出量が多い場合には、セパレータSと正極Pとの間、及び、セパレータSと負極Nとの間の両方に不織布を配置することもできる。

【符号の説明】

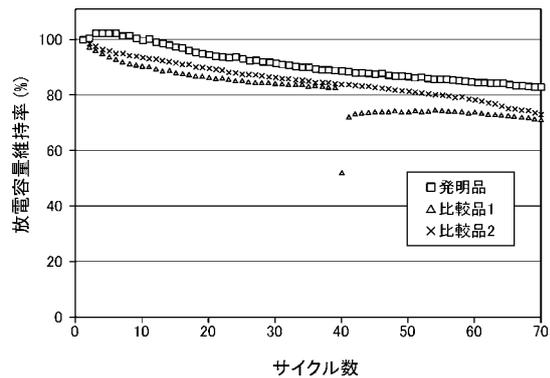
【0022】

B ... リチウム硫黄二次電池、 P ... 正極、 N ... 負極、 L ... 電解液、 P1 ... 集電体、 1 ... 基体、 4 ... カーボンナノチューブ、 5 ... 硫黄。

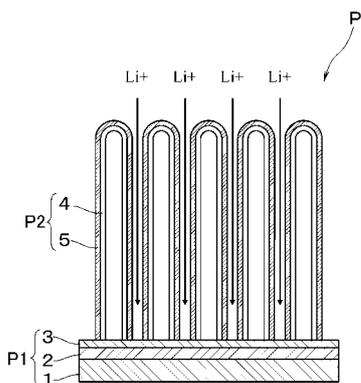
【図1】



【図3】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成28年5月16日(2016.5.16)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

硫黄を含む正極活物質を有する正極と、リチウムを含む負極活物質を有する負極と、正極と負極との間に配置されて電解液を保持するセパレータとを備えるリチウム硫黄二次電池において、

セパレータと正極との間、及びセパレータと負極との間の少なくとも一方に、スルホン基を有する高分子不織布を配置したことを特徴とするリチウム硫黄二次電池。

【請求項2】

前記正極は、集電体と、集電体の表面に、当該表面に直交する方向に配向させた複数本のカーボンナノチューブとを備え、隣接するカーボンナノチューブ相互間に所定の間隙が存するように、カーボンナノチューブの各々の表面を硫黄で覆ってなることを特徴とする請求項1記載のリチウム硫黄二次電池。

【請求項3】

前記複数本のカーボンナノチューブの各々は、長さが10～1000μmの範囲内であり、且つ、直径が5～50nmの範囲内であることを特徴とする請求項2記載のリチウム硫黄二次電池。

【請求項4】

前記カーボンナノチューブの表面を覆う前記硫黄の重量を前記カーボンナノチューブの重量の0.7～3倍に設定することを特徴とする請求項2または3記載のリチウム硫黄二次電池。

【請求項5】

前記カーボンナノチューブの表面を覆う前記硫黄の厚さを1～3nmの範囲に設定することを特徴とする請求項4記載のリチウム硫黄二次電池。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2014/005237
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M10/058(2010.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/66 (2006.01)i, H01M4/70(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566 (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) H01M10/058, H01M2/16, H01M4/13, H01M4/66, H01M4/70, H01M10/052, H01M10/0566 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 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014 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.
Y	JP 2002-532852 A (Moltech Corp.), 02 October 2002 (02.10.2002), paragraphs [0060] to [0159] & US 6194098 B1 & US 6183901 B1 & WO 2000/036671 A1 & DE 69908189 T & CN 1334970 A	1-2
Y	JP 2013-539193 A (Battelle Memorial Institute), 17 October 2013 (17.10.2013), paragraphs [0013] to [0022] & US 2012/0088154 A1 & WO 2012/047329 A2 & CN 103155243 A & KR 10-2013-0119432 A	1-2
Y	JP 2000-268799 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 29 September 2000 (29.09.2000), paragraphs [0006] to [0012] (Family: none)	1-2
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 December 2014 (15.12.14)		Date of mailing of the international search report 22 December 2014 (22.12.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/005237

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-25527 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 25 January 2002 (25.01.2002), paragraphs [0009] to [0042] (Family: none)	1-2
Y	WO 2012/070184 A1 (Ulvac, Inc.), 31 May 2012 (31.05.2012), paragraphs [0018] to [0021]; fig. 1 to 2 & JP 5558586 B2 & US 2013/0209880 A1 & DE 112011103917 T & CN 103210525 A & KR 10-2013-0087570 A & TW 201246666 A	2
A	WO 2013/087348 A2 (ROBERT BOSCH GMBH), 20 June 2013 (20.06.2013), entire text & DE 102011088910 A & CN 103988337 A	1-2

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 0 5 2 3 7	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M10/058(2010.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M4/70(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(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. H01M10/058, H01M2/16, H01M4/13, H01M4/66, H01M4/70, H01M10/052, H01M10/0566			
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 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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	
Y	JP 2002-532852 A (モルテック コーポレーション) 2002.10.02, 段落[0060]-[0159] & US 6194098 B1 & US 6183901 B1 & WO 2000/036671 A1 & DE 69908189 T & CN 1334970 A	1-2	
Y	JP 2013-539193 A (バッテル メモリアル インスティテュート) 2013.10.17, 段落[0013]-[0022] & US 2012/0088154 A1 & WO 2012/047329 A2 & CN 103155243 A & KR 10-2013-0119432 A	1-2	
<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		の日の後に公表された文献	
「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		「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	
「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		「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	
「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)		「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	
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献	
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 15.12.2014		国際調査報告の発送日 22.12.2014	
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) 竹口 泰裕	4 X 4 0 5 4
		電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 0 5 2 3 7
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
Y	JP 2000-268799 A (三菱化学株式会社) 2000.09.29, 段落[0006]-[0012] (ファミリーなし)	1-2
Y	JP 2002-25527 A (日本電池株式会社) 2002.01.25, 段落[0009]-[0042] (ファミリーなし)	1-2
Y	WO 2012/070184 A1 (株式会社アルバック) 2012.05.31, 段落[0018]-[0021], 図 1-2 & JP 5558586 B2 & US 2013/0209880 A1 & DE 112011103917 T & CN 103210525 A & KR 10-2013-0087570 A & TW 201246666 A	2
A	WO 2013/087348 A2 (ROBERT BOSCH GMBH) 2013.06.20, 全文 & DE 102011088910 A & CN 103988337 A	1-2

フロントページの続き

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/38 (2006.01)	H 0 1 M 4/38	Z
H 0 1 M 10/0566 (2010.01)	H 0 1 M 10/0566	
H 0 1 M 4/13 (2010.01)	H 0 1 M 4/13	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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

(72) 発明者 村上 裕彦

神奈川県茅ヶ崎市萩園 2 5 0 0 株式会社アルバック内

F ターム (参考) 5H017 AA03 AS10 BB08 CC01 DD01 DD05 EE06
 5H021 BB09 CC02 EE02
 5H029 AJ05 AK05 AL02 AL06 AL11 AL12 AM03 AM04 AM05 AM07
 BJ12 CJ22 DJ04 DJ07 DJ15 HJ01 HJ04 HJ05
 5H050 AA07 BA15 CA11 CB02 CB07 CB11 CB12 DA02 DA04 DA09
 DA19 EA08 FA02 GA22 HA01 HA04 HA05

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項 (実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。