

(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
2021年11月25日(25.11.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/234913 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/020134

(22) 国際出願日: 2020年5月21日(21.05.2020)

(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: 日本電信電話株式会社 (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008116 東京都千代田区大手町一丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 鴻野 晃洋(KONO Akihiro); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 NTT知的財産センタ内 Tokyo (JP). 蓑輪 浩伸(MINOWA Hironobu); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 NTT知的財産センタ内 Tokyo (JP). 小野 陽子(ONO Yoko); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 NTT知的財産センタ内 Tokyo (JP).

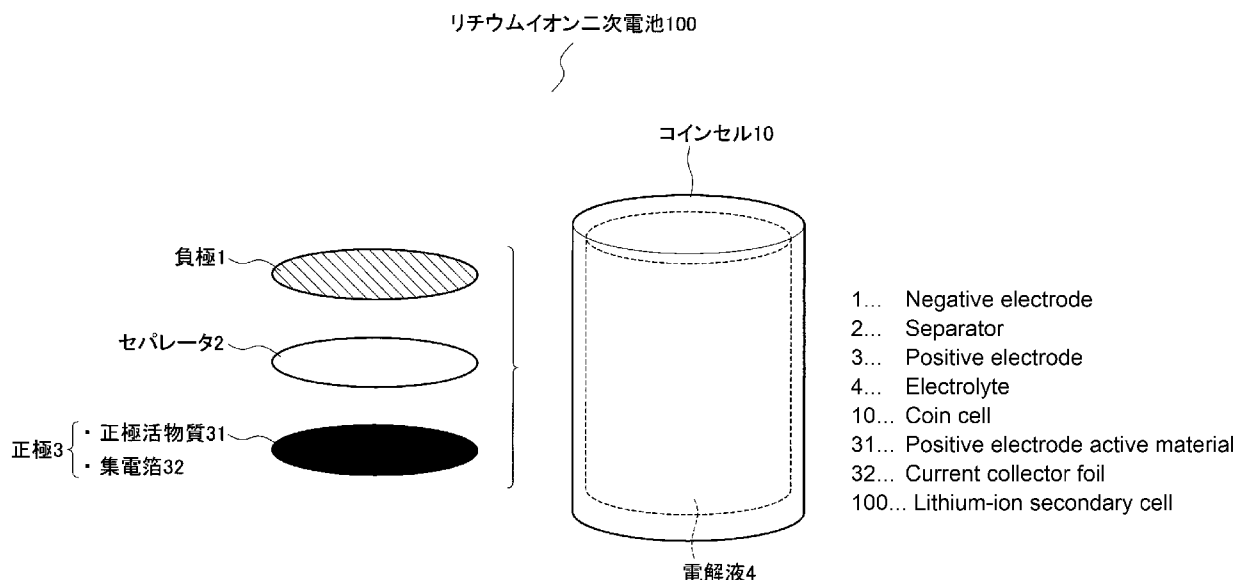
産センタ内 Tokyo (JP). 小松 武志(KOMATSU Takeshi); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 NTT知的財産センタ内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 三好 秀和, 外(MIYOSHI Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門1丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: LITHIUM-ION SECONDARY CELL AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池とその製造方法



(57) Abstract: A lithium-ion secondary cell containing a lithium oxide represented by general formula $\text{Li}(1+y)\text{CoPO}_4\text{X}(y)$ (in the formula, X is selected from the group consisting of F, Cl, Br and I, and y is in the range of $1 < y \leq 2$) as a positive electrode active material which makes lithium ion insertion and desorption possible.

(57) 要約: リチウムイオン二次電池であって、リチウムイオンの挿入および脱離が可能な正極活物質として、一般式 $\text{Li}(1+y)\text{CoPO}_4\text{X}(y)$ (式中、XはF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれ、yは $1 < y \leq 2$ の範囲) で表されるリチウム酸化物を含む。

[続葉有]

(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, ST, 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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： リチウムイオン二次電池とその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池とその製造方法に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオンの挿入および脱離反応を用いるリチウムイオン二次電池は、エネルギー密度の高い二次電池として様々な電子機器、自動車用電源、及び電力貯蔵等の用途で広く使用されている。その性能向上及び低コスト化を目的に、電極材料及び電解質材料の研究開発が進められている。

[0003] 近頃では、スマートフォン等のＩＴ機器及びＩｏＴ機器の発展により、モバイル電源用としてリチウムイオン二次電池が注目されている。様々な商品の差別化を目的として、それらの機器用の電池に、新しい特性が求められる場合がある。新しい特性としては、例えば柔軟性等が顕在化している。

[0004] 柔軟性を持つ電池は、例えば非特許文献１で報告されている。その電池は、薄型で曲げることができ、電流密度 0.1 mA/cm^2 の放電電流で、約 $250\text{ }\mu\text{Ah/g}$ の放電容量を示すことが報告されている。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献１：Masahiko Hayashi, et al., "Preparation and electrochemical properties of pure lithium cobalt oxide films by electron cyclotron resonance sputtering", Journal of Power Sources 189 (2009) 416~422.

非特許文献２：馬原 隆徳ら、「 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ の合成方法ならびにその炭素コーティング手法の改善による充放電サイクル特性および放電容量の向上」、GS Yuasa Technical Report、Vol.14 No.1、June 28, 2017

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 可視光を透過する電池材料についても研究されているが、このような電池材料はエネルギー密度が低いため大量に使用しなければならず、電池全体としての透過性が落ちてしまい、実用化に至っていないといった課題がある。

[0007] 非特許文献2では、電圧が高くエネルギー密度の高い電池の例としてポリアニオン系正極活物質である $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ に着目している。 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ は、組成式あたり Li を2原子含むことから、 LiCoPO_4 と比較して、より大きな理論容量 (287mAh/g) を有する。しかしながら、実容量は 172mAh/g にとどまっている。

[0008] つまり、可視光に対する透過性を持ち、電圧が高くエネルギー密度が高い電池が実現できれば、IoT機器のデザイン性や用途の幅を大きく広げ、更なる小型化を実現することが可能であるが、そのような電池が存在しないという課題がある。

[0009] 本発明は、この課題に鑑みてなされたものであり、可視光に対する透過性が高く、エネルギー密度が高い、高電圧なリチウムイオン二次電池とその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の一態様は、リチウムイオン二次電池であって、リチウムイオンの挿入および脱離が可能な正極活物質として、一般式 $\text{Li}(1+y)\text{CoPO}_4\text{X}(y)$ (式中、 X は F 、 Cl 、 Br および I からなる群より選ばれ、 y は $1 < y \leq 2$ の範囲) で表されるリチウム酸化物を含む。

[0011] 本発明の一態様は、リチウムイオン二次電池の製造方法であって、不活性ガスを封入した容器内で、一般式 LiCoPO_4 と、一般式 $y\text{LiX}$ (式中、 X は F 、 Cl 、 Br および I からなる群より選ばれ、 y は $1 < y \leq 2$ の範囲) とを含む出発材料を混合粉碎し、前駆体を得る混合粉碎工程と、前記前駆体を不活性ガス中で熱処理し、一般式 $\text{Li}(1+y)\text{CoPO}_4\text{X}(y)$ (式中、 X は F 、 Cl 、 Br および I からなる群より選ばれ、 y は $1 < y \leq 2$ の範囲) で表される正極活物質を得る熱処理工程と、を含む。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、可視光に対する透過性が高く、エネルギー密度が高い、高電圧なりチウムイオン二次電池とその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の実施形態に係るリチウムイオン二次電池の基本構成を示す模式図である。

[図2]実験例1のリチウムイオン二次電池の充放電特性の一例を示す図である。

[図3]比較例のリチウムイオン二次電池の充放電特性の一例を示す図である。

[図4]実験例1のリチウムイオン二次電池の充放電サイクル特性の一例を示す図である。

[図5]実験例1、2の正極活物質の光透過特性の一例を示す図である。

[図6]実験例3、6の正極活物質の光透過特性の一例を示す図である。

[図7]実験例4、7の正極活物質の光透過特性の一例を示す図である。

[図8]実験例5、8の正極活物質の光透過特性の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下に、本発明のリチウムイオン二次電池の実施形態について説明する。

[0015] [リチウムイオン二次電池の構成]

図1は、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の基本的な構成を示す模式図である。本実施形態のリチウムイオン二次電池100は、負極1と、セパレータ2と、正極3と、電解液4とを備える。図示するリチウムイオン二次電池100は、コイン型の電池であって、コインセル10の中に負極1と、セパレータ2と、正極3と、電解液4とが収容される。

[0016] 負極1は、金属リチウム、リチウム含有物質、またはリチウムイオンの挿入および脱離が可能な物質を含む。本実施形態では、負極1にリチウム(Li)を用い、セパレータ2にポリフッ化ビニリデン(PVDF)を用いる。

[0017] 電解液4は、リチウムイオン導電性を有する電解質を含む。本実施形態の電解液4には、ヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF₆)であるリチウムイオンを含む金属塩を、エチレンカーボネートおよびジアルキルカーボネ

ート（体積比 1 : 1）の混合溶媒に溶解した有機電解液を用いる。

[0018] 負極 1 の材料、セパレータ 2 の材料、電解液 4 に関わる金属塩および有機電解液の材料は、上記に限定されず、上記以外のものを用いてもよい。

[0019] 正極 3 は、リチウムイオンの挿入および脱離が可能な正極活物質 3 1 と、集電箔 3 2 とを備える。本実施形態の正極活物質 3 1 は、一般式 $\text{Li} (1 + y) \text{CoPO}_4 \text{X} (y)$ （式中、X は F、Cl、Br および I からなる群より選ばれ、y は $1 < y \leq 2$ の範囲）で表されるリチウム酸化物を含む。具体的には、正極活物質 3 1 は、ポリアニオン系正極活物質である LiCoPO_4 に、ハロゲン（X）でリチウムをドーピング（挿入）したリチウム酸化物を含む。本実施形態の集電箔 3 2 の材料には、Al を用いるが、Al 以外を用いてもよい。

[0020] 以上により、本実施形態では、可視光に対する透過性が高く、エネルギー密度が高い、高電圧なリチウムイオン二次電池を提供することができる。

[0021] [リチウムイオン二次電池の製造方法]

正極活物質 3 1 は、一般式 $\text{Li} (1 + y) \text{CoPO}_4 \text{X} (y)$ （式中、X は F、Cl、Br および I からなる群より選ばれ、y は $1 < y \leq 2$ の範囲）で表されるリチウム酸化物と、導電助剤であるカーボンと、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）とを任意の割合で混合および粉砕した後、集電箔 3 2 上にバーコーターで塗布した後、24 時間以上乾燥させることで得られる。

[0022] 本実施形態では、カーボンに繊維状カーボンを用いたがこれに限定されず、電子伝導性を付与するカーボンであればよい。カーボンに、カーボンナノチューブ、フラーレン、グラフェン、グラファイト、非晶質カーボンなどを用いてもよい。

[0023] 粉砕法には、例えば、ミキサー、ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、高速回転せん断型攪拌機、コロイドミル、ロールミル、高圧噴射式分散機、回転ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、アトライターなどを使用することができる。遊星ボールミルを用いると、カーボンをより微粒化することができ、電池容量を増大することができるため、本実施形態では遊

星ボールミルを用いて粉砕した。

[0024] リチウムイオン二次電池の組み立てについては、コインセル 10 に、負極 1、セパレータ 2、正極 3 の順番で組み立てた後、電解液 4 を封入し、プレスすることで、コインセル 10 内に、全ての材料を封入する。

[0025] 上記の工程によって、リチウムイオン二次電池 100 を製造することができる。

[0026] 〔実施例〕

(I) 正極活物質の作製

正極活物質の作製について説明する。下記の各調整例では、次式の化学反応式に基づき、正極活物質（リチウム酸化物）を作製した。

[0027]
$$\text{LiCoPO}_4 + y\text{LiX} \rightarrow \text{Li}(1+y)\text{CoPO}_4\text{X}(y)$$

y の値は任意であり、 $1 < y \leq 2$ の範囲であれば、 LiX の仕込み量を調整することで所望の化学構造の正極活物質を得ることができる。調整例では、 $y = 1.5$ および 2 を用いた。 X は F、Cl、Br および I からなる群より選ばれるハロゲンである。

[0028] 具体的には、正極活物質の製造方法は、混合粉砕工程と、熱処理工程とを含む。混合粉砕工程は、不活性ガスを封入した容器内で、一般式 LiCoPO_4 と、一般式 $y\text{LiX}$ とを含む出発材料を混合粉砕し、前駆体を得る。熱処理工程は、前駆体を不活性ガス中で熱処理し、一般式 $\text{Li}(1+y)\text{CoPO}_4\text{X}(y)$ で表される正極活物質を得る。式中の X は F、Cl、Br および I からなる群より選ばれ、 y は $1 < y \leq 2$ の範囲である。

[0029] (i) $(\text{Li}_{2.5}\text{CoPO}_4\text{F}_{1.5})$ の調製

本調整例は、ハロゲンにフッ素 (F) を用い、 $y = 1.5$ の場合の調整例である。

[0030] 原料（出発物質）である市販試薬のリン酸コバルトリチウム (LiCoPO_4 : 高純度化学株式会社製) と、フッ化リチウム (LiF : 富士フィルム和光純薬株式会社製) とを、 $\text{Co} : \text{F}$ のモル比が 1 : 1.5 となるように秤量し、ジルコニアビーズを混合し、遊星ボールミルを用いて粉砕した。

- [0031] 遊星ボールミルは、R e t s c h社製PM100を用い、遊星ボールミルの容器に不活性ガスを封入し、不活性雰囲気にて粉砕した。ジルコニアビーズの径は1.5 mm径のものと0.9 mm径のものを混合して用いた。大気中でも粉砕は可能であるが、酸素と反応して副生成物を生じさせないために、不活性雰囲気の方が好ましい。
- [0032] 遊星ボールミルの公転回転数は400 rpmとした。公自転比は1 : -2であり、固定とした。ジルコニアビーズは直径1.5 mmより大きいものを用いた場合、粉砕が行われず、後述する熱処理工程において所望の物質を得られなかった。また、遊星ボールミルの公転回転数は300 rpm以上が好ましい。300 rpm未満の公転回転数では、粉砕が行われず、後述する熱処理工程において所望の物質を得られなかった。
- [0033] 粉砕した LiCoPO_4 および LiF を乳鉢にて混合し、混合物（前駆体）を得た。得られた混合物をるつばに充填し、電気炉を用いてアルゴン雰囲気下において780℃で24時間加熱することにより、 $\text{Li}_{2.5}\text{CoPO}_4\text{F}_{1.5}$ を得た。なお、雰囲気は不活性ガスであればアルゴン以外のものを用いることができ、例えば、ヘリウム、ネオン、窒素などを用いることができる。加熱時間は12時間以上必要で、これより加熱時間が短いと所望の物質は得られなかった。
- [0034] (i i) ($\text{Li}_{2.5}\text{CoPO}_4\text{Cl}_{1.5}$) の調製
本調整例は、ハロゲンに塩素(Cl)を用い、 $y = 1.5$ の場合の調整例である。
- [0035] 原料（出発物質）である市販試薬のリン酸コバルトリチウム(LiCoPO_4 ：高純度化学株式会社製)と、塩化リチウム(LiCl ：富士フィルム和光純薬株式会社製)と、をCo : Clのモル比が1 : 1.5となるように秤量し、ジルコニアビーズを混合し、遊星ボールミルを用いて粉砕した。
- [0036] 遊星ボールミルは、R e t s c h社製PM100を用い、遊星ボールミルの容器に不活性ガスを封入し、不活性雰囲気にて粉砕した。ジルコニアビーズの径は1.5 mm径のものと0.9 mm径のものを混合して用いた。大気

中でも粉砕は可能であるが、酸素と反応して副生成物を生じさせないために、不活性雰囲気の方が好ましい。

[0037] 遊星ボールミルの公転回転数は400rpmとした。公自転比は1:−2であり、固定とした。ジルコニアビーズは直径1.5mmより大きいものを用いた場合、粉砕が行われず、後述する熱処理工程において所望の物質を得られなかった。また、遊星ボールミルの公転回転数は300rpm以上が好ましい。300rpm未満の公転回転数では、粉砕が行われず、後述する熱処理工程において所望の物質を得られなかった。

[0038] 粉砕した LiCoPO_4 および LiCl を乳鉢にて混合し、混合物（前駆体）を得た。得られた混合物をるつばに充填し、電気炉を用いてアルゴン雰囲気下において550℃で24時間加熱することにより、 $\text{Li}_{2.5}\text{CoPO}_4\text{Cl}_{1.5}$ を得た。なお、雰囲気は不活性ガスであればアルゴン以外のものを用いることができ、例えば、ヘリウム、ネオン、窒素などを用いることができる。加熱時間は12時間以上必要で、これより加熱時間が短いと所望の物質は得られなかった。

[0039] (iii) ($\text{Li}_{2.5}\text{CoPO}_4\text{Br}_{1.5}$) の調製

本調整例は、ハロゲンに臭素(Br)を用い、 $y = 1.5$ の場合の調整例である。

[0040] 原料（出発物質）である市販試薬のリン酸コバルトリチウム(LiCoPO_4 : 高純度化学株式会社製)と、臭化リチウム(LiBr : 富士フィルム和光純薬株式会社製)とを、Co:Brのモル比が1:1.5となるように秤量し、ジルコニアビーズを混合し、遊星ボールミルを用いて粉砕した。

[0041] 遊星ボールミルは、RetSCH社製PM100を用い、遊星ボールミルの容器に不活性ガスを封入し、不活性雰囲気にて粉砕した。ジルコニアビーズの径は1.5mm径のものと0.9mm径のものを混合して用いた。大気中でも粉砕は可能であるが、酸素と反応して副生成物を生じさせないために、不活性雰囲気の方が好ましい。

[0042] 遊星ボールミルの公転回転数は400rpmとした。公自転比は1:−2

であり、固定とした。ジルコニアビーズは直径1.5 mmより大きいものを用いた場合、粉碎が行われず、後述する熱処理工程において所望の物質を得られなかった。また、遊星ボールミルの公転回転数は300 rpm以上が好ましい。300 rpm未満の公転回転数では、粉碎が行われず、後述する熱処理工程において所望の物質を得られなかった。

[0043] 粉碎した LiCoPO_4 および LiBr を乳鉢にて混合し、混合物（前駆体）を得た。得られた混合物をるつぽに充填し、電気炉を用いてアルゴン雰囲気下において480℃で24時間加熱することにより、 $\text{Li}_{2.5}\text{CoPO}_4\text{Br}_{1.5}$ を得た。なお、雰囲気は不活性ガスであればアルゴン以外のものを用いることができ、例えば、ヘリウム、ネオン、窒素などを用いることができる。加熱時間は12時間以上必要で、これより加熱時間が短いと所望の物質は得られなかった。

[0044] (iv) ($\text{Li}_{2.5}\text{CoPO}_4\text{I}_{1.5}$) の調製

本調整例は、ハロゲンにヨウ素(I)を用い、 $y = 1.5$ の場合の調整例である。

[0045] 原料（出発物質）である市販試薬のリン酸コバルトリチウム(LiCoPO_4 ：高純度化学株式会社製)と、ヨウ化リチウム(LiI ：富士フィルム和光純薬株式会社製)とを、 $\text{Co} : \text{I}$ のモル比が1 : 1.5となるように秤量し、ジルコニアビーズを混合し、遊星ボールミルを用いて粉碎した。

[0046] 遊星ボールミルは、Retsch社製PM100を用い、遊星ボールミルの容器に不活性ガスを封入し、不活性雰囲気にて粉碎した。ジルコニアビーズの径は1.5 mm径のものと0.9 mm径のものを混合して用いた。大気中でも粉碎は可能であるが、酸素と反応して副生成物を生じさせないために、不活性雰囲気の方が好ましい。

[0047] 遊星ボールミルの公転回転数は400 rpmとした。公自転比は1 : -2であり、固定とした。ジルコニアビーズは直径1.5 mmより大きいものを用いた場合、粉碎が行われず、後述する熱処理工程において所望の物質を得られなかった。また、遊星ボールミルの公転回転数は300 rpm以上が好

ましい。300rpm未満の公転回転数では、粉碎が行われず、後述する熱処理工程において所望の物質を得られなかった。

[0048] 粉碎した LiCoPO_4 および LiI を乳鉢にて混合し、混合物（前駆体）を得た。得られた混合物をるつぽに充填し、電気炉を用いてアルゴン雰囲気下において400℃で24時間加熱することにより、 $\text{Li}_{2.5}\text{CoPO}_4\text{I}_{1.5}$ を得た。なお、雰囲気は不活性ガスであればアルゴン以外のものを用いることができ、例えば、ヘリウム、ネオン、窒素などを用いることができる。加熱時間は12時間以上必要で、これより加熱時間が短いと所望の物質は得られなかった。

[0049] (v) ($\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{F}_2$) の調製

本調整例は、ハロゲンにフッ素（F）を用い、 $y = 2$ の場合の調整例である。

[0050] 原料（出発物質）である市販試薬のリン酸コバルトリチウム（ LiCoPO_4 ：高純度化学株式会社製）と、フッ化リチウム（ LiF ：富士フィルム和光純薬株式会社製）とを、 $\text{Co} : \text{F}$ のモル比が1 : 2となるように秤量し、ジルコニアビーズを混合し、遊星ボールミルを用いて粉碎した。

[0051] 遊星ボールミルは、Retech社製PM100を用い、遊星ボールミルの容器に不活性ガスを封入し、不活性雰囲気にて粉碎した。ジルコニアビーズの径は1.5mm径のものと0.9mm径のものを混合して用いた。大気中でも粉碎は可能であるが、酸素と反応して副生成物を生じさせないために、不活性雰囲気の方が好ましい。

[0052] 遊星ボールミルの公転回転数は400rpmとした。公自転比は1 : -2であり、固定とした。ジルコニアビーズは直径1.5mmより大きいものを用いた場合、粉碎が行われず、後述する熱処理工程において所望の物質を得られなかった。また、遊星ボールミルの公転回転数は300rpm以上が好ましい。300rpm未満の公転回転数では、粉碎が行われず、後述する熱処理工程において所望の物質を得られなかった。

[0053] 粉碎した LiCoPO_4 および LiF を乳鉢にて混合し、混合物（前駆体）

を得た。得られた混合物をるつぽに充填し、電気炉を用いてアルゴン雰囲気下において780℃で24時間加熱することにより、 $\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{F}_2$ を得た。なお、雰囲気は不活性ガスであればアルゴン以外のものを用いることができ、例えば、ヘリウムやネオン、窒素などを用いることができる。加熱時間は12時間以上必要で、これより加熱時間が短いと所望の物質は得られなかった。

[0054] (v i) ($\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{Cl}_2$) の調製

本調整例は、ハロゲンに塩素(Cl)を用い、 $y = 2$ の場合の調整例である。

[0055] 原料(出発物質)である市販試薬のリン酸コバルトリチウム(LiCoPO_4 : 高純度化学株式会社製)と、塩化リチウム(LiCl : 富士フィルム和光純薬株式会社製)とを、 $\text{Co}:\text{Cl}$ のモル比が1:2となるように秤量し、ジルコニアビーズを混合し、遊星ボールミルを用いて粉砕した。

[0056] 遊星ボールミルは、Ret sch社製PM100を用い、遊星ボールミルの容器に不活性ガスを封入し、不活性雰囲気にて粉砕した。ジルコニアビーズの径は1.5mm径のものと0.9mm径のものを混合して用いた。大気中でも粉砕は可能であるが、酸素と反応して副生成物を生じさせないために、不活性雰囲気の方が好ましい。

[0057] 遊星ボールミルの公転回転数は400rpmとした。公自転比は1:-2であり、固定とした。ジルコニアビーズは直径1.5mmより大きいものを用いた場合、粉砕が行われず、後述する熱処理工程において所望の物質を得られなかった。また、遊星ボールミルの公転回転数は300rpm以上が好ましい。300rpm未満の公転回転数では、粉砕が行われず、後述する熱処理工程において所望の物質を得られなかった。

[0058] 粉砕した LiCoPO_4 および LiCl を乳鉢にて混合し、混合物(前駆体)を得た。得られた混合物をるつぽに充填し、電気炉を用いてアルゴン雰囲気下において550℃で24時間加熱することにより、 $\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{Cl}_2$ を得た。なお、雰囲気は不活性ガスであればアルゴン以外のものを用いるこ

とができ、例えば、ヘリウムやネオン、窒素などを用いることができる。加熱時間は12時間以上必要で、これより加熱時間が短いと所望の物質は得られなかった。

[0059] (v i i) ($\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{Br}_2$) の調製

本調整例は、ハロゲンに臭素 (Br) を用い、 $y = 2$ の場合の調整例である。

[0060] 原料 (出発物質) である市販試薬のリン酸コバルトリチウム (LiCoPO_4 : 高純度化学株式会社製) と、臭化リチウム (LiBr : 富士フィルム和光純薬株式会社製) とを、 $\text{Co} : \text{Br}$ のモル比が1:2となるように秤量し、ジルコニアビーズを混合し、遊星ボールミルを用いて粉碎した。

[0061] 遊星ボールミルは、Ret sch社製PM100を用い、遊星ボールミルの容器に不活性ガスを封入し、不活性雰囲気にて粉碎した。ジルコニアビーズの径は1.5 mm径のものと0.9 mm径のものを混合して用いた。大気中でも粉碎は可能であるが、酸素と反応して副生成物を生じさせないために、不活性雰囲気の方が好ましい。

[0062] 遊星ボールミルの公転回転数は400 rpmとした。公自転比は1:−2であり、固定とした。ジルコニアビーズは直径1.5 mmより大きいものを用いた場合、粉碎が行われず、後述する熱処理工程において所望の物質を得られなかった。また、遊星ボールミルの公転回転数は300 rpm以上が好ましい。300 rpm未満の公転回転数では、粉碎が行われず、後述する熱処理工程において所望の物質を得られなかった。

[0063] 粉碎した LiCoPO_4 および LiBr を乳鉢にて混合し、混合物 (前駆体) を得た。得られた混合物をるつぽに充填し、電気炉を用いてアルゴン雰囲気下において480℃で24時間加熱することにより、 $\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{Br}_2$ を得た。なお、雰囲気は不活性ガスであればアルゴン以外のものを用いることができ、例えば、ヘリウムやネオン、窒素などを用いることができる。加熱時間は12時間以上必要で、これより加熱時間が短いと所望の物質は得られなかった。

[0064] (v i i i) ($\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{I}_2$) の調製

本調整例は、ハロゲンにヨウ素 (I) を用い、 $y = 2$ の場合の調整例である。

[0065] 原料 (出発物質) である市販試薬のリン酸コバルトリチウム (LiCoPO_4 : 高純度化学株式会社製) と、ヨウ化リチウム (LiI : 富士フィルム和光純薬株式会社製) とを、 $\text{Co} : \text{I}$ のモル比が $1 : 2$ となるように秤量し、ジルコニアビーズを混合し、遊星ボールミルを用いて粉砕した。

[0066] 遊星ボールミルは、Ret sch社製PM100を用い、遊星ボールミルの容器に不活性ガスを封入し、不活性雰囲気にて粉砕した。ジルコニアビーズの径は 1.5 mm 径のものと 0.9 mm 径のものを混合して用いた。大気中でも粉砕は可能であるが、酸素と反応して副生成物を生じさせないために、不活性雰囲気の方が好ましい。

[0067] 遊星ボールミルの公転回転数は 400 rpm とした。公自転比は $1 : -2$ であり、固定とした。ジルコニアビーズは直径 1.5 mm より大きいものを用いた場合、粉砕が行われず、後述する熱処理工程において所望の物質を得られなかった。また、遊星ボールミルの公転回転数は 300 rpm 以上が好ましい。 300 rpm 未満の公転回転数では、粉砕が行われず、後述する熱処理工程において所望の物質を得られなかった。

[0068] 粉砕した LiCoPO_4 および LiI を乳鉢にて混合し、混合物 (前駆体) を得た。得られた混合物をるつぽに充填し、電気炉を用いてアルゴン雰囲気下において 400°C で 24 時間加熱することにより、 $\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{I}_2$ を得た。なお、雰囲気は不活性ガスであればアルゴン以外のものを用いることができ、例えば、ヘリウムやネオン、窒素などを用いることができる。加熱時間は 12 時間以上必要で、これより加熱時間が短いと所望の物質は得られなかった。

[0069] なお、上述の調整例 (i) ~ (v i i i) では、遊星ボールミルを用いて粉砕した原料を混合した後、るつぽに充填し、電気炉で加熱する固相合成法を用いたが、反応を促進するため、粉砕した原料を加圧することでペレット

を作製してから加熱してもよい。また、固相合成法に限らず、水熱法などの液相合成法、気相合成法などを用いてもよい。

[0070] (11) 充放電試験

(実施例1)

実施例1のリチウムイオン二次電池の充放電特性を測定した。本実施例のリチウムイオン二次電池は、正極活物質として調整例(v)の $\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{F}_2$ （リチウム酸化物）を用いた。

[0071] 本実施例では、調整例(v)で作製した $\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{F}_2$ をカーボンコートする混合工程を行った。具体的には、調整例(v)の $\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{F}_2$ と、導電助剤であるカーボンと、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)とを、90:9:1の割合で混合（カーボンコート）し、その後、混合物を集電箔上にバーコーターで塗布した後、24時間以上乾燥させることで本実施例の正極活物質を得た。集電箔にはアルミを用い、カーボンには繊維状カーボンを用いた。本実施例では遊星ボールミルを用いてカーボンを粉碎混合した。

[0072] リチウムイオン二次電池の組み立てについては、コインセルに、負極、セパレータ、正極の順番で組み立てた後、電解液を封入し、プレスすることでコインセル内にすべての材料を封入する。負極にはステンレス、電解液には、リチウム塩としてリチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド(LiTFSI)を1mol/L溶解させた有機電解液を用いた。上記の工程によって、本実施例のリチウムイオン二次電池を製造した。

[0073] 充放電試験は、一般的な充放電システム（北斗電工社製、SD8充放電システム）を用いて行った。充電条件は、正極膜の有効面積当たりの電流密度 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で通電し、充電終止電圧を5.0Vとした。

[0074] また、放電条件は、電流密度 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で放電し、放電終止電圧2.0Vとした。充放電試験は25℃の恒温槽内（雰囲気は通常の大気環境下）で行った。

[0075] 図2に、本実施例のリチウムイオン二次電池の充放電特性を示す。図2の横軸は容量 $[\text{mAh}/\text{g}]$ 、縦軸は電池電圧[V]である。図2において、

破線は充電特性、実線は放電特性を示す。本実施例によるリチウムイオン二次電池は、可逆的な充放電が可能であり、放電特性より、実容量は 320 mAh/g であることが分かる。

[0076] 図3に、比較例として、正極活物質に $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ を用いて作製したリチウムイオン二次電池の充放電特性を示す。図3において、破線は充電特性、実線は放電特性を示す。放電特性より、比較例の実容量は 148 mAh/g であることが分かる。

[0077] 図2に示す本実施例の実容量は 320 mAh/g であり、比較例の実容量 (148 mAh/g と比較して大幅に増加している。なお、本実施例の $\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{F}_2$ の理論容量は 378 mAh/g であり、原料である比較例の $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ の理論容量 (287 mAh/g) と比較して、エネルギー密度を高めることができる。

[0078] 図4は、本実施例のリチウムイオン二次電池の充放電サイクル特性を示す図である。図4の横軸は充放電サイクルのサイクル数 [回]、縦軸は放電容量 [mAh/g] である。表1は、初回サイクルにおける平均放電電圧および放電容量と、20サイクル目の放電容量維持率を示す。

[0079] 図4および表1に示すように、本実施例の放電容量の低下は、約 6 mAh/g 程度であり、安定した充放電サイクル特性を有していることが分かる。すなわち、本実施例のリチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高い。また、表1に示すように、本実施例の平均放電電圧は 4.9 V であり、高電圧である。

[0080]

[表1]

調整例	実施例	初回サイクル		20サイクル目の 放電容量維持率
		平均放電電圧 (V)	放電容量 (mAh)	
i	2	4.9	284	98%
ii	3	4.8	252	98%
iii	4	4.7	194	97%
iv	5	4.6	156	96%
v	1	4.9	320	98%
vi	6	4.8	303	98%
vii	7	4.7	233	97%
viii	8	4.6	188	96%

[0081] 図5は、ガラス基板上に、調整例（v）および（i）で調整した $\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{F}_2$ および $\text{Li}_{2.5}\text{CoPO}_4\text{F}_{1.5}$ をそれぞれ塗布した際の光透過特性を示す図である。図5の横軸は光の波長[nm]、縦軸は光の透過率[%]である。図5において、実線は $\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{F}_2$ を塗布したガラス基板の光の透過特性を示し、破線は $\text{Li}_{2.5}\text{CoPO}_4\text{F}_{1.5}$ を塗布したガラス基板の光の透過特性を示し、一点鎖線は比較例として $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ を塗布したガラス基板の光の透過特性を示す。図5に示すように、 $\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{F}_2$ は、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ と比較して可視光の波長範囲（約400nmから780nm）において光の透過特性が向上している。

[0082] 以上のように本実施例のリチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高い安定した充電サイクル特性を有し、高電圧である。また、本実施例の正極活物質である $\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{F}_2$ は、高い光の透過特性を有する。

[0083] （実施例2）

調整例（i）で調製した $\text{Li}_{2.5}\text{CoPO}_4\text{F}_{1.5}$ を用いて、実施例1と同様の条件で本実施例のリチウムイオン二次電池を作製し、当該リチウムイオン二次電池の充放電試験を実施した。

[0084] 表1に示すように、本実施例の20サイクル後の放電容量の低下は、約6mAh程度であり、安定した充放電サイクル特性を有していることが分かる

。すなわち、本実施例のリチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高い。また、表1に示すように、本実施例の平均放電電圧は4.9Vであり、高電圧である。

[0085] また、図5に示すように、 $\text{Li}_{2.5}\text{CoPO}_4\text{F}_{1.5}$ は、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ と比較して可視光の波長範囲（約400nmから780nm）において光の透過特性が向上している。

[0086] （実施例3）

調製例（ii）で調製した $\text{Li}_{2.5}\text{CoPO}_4\text{Cl}_{1.5}$ を用いて、実施例1と同様の条件で本実施例のリチウムイオン二次電池を作製し、当該リチウムイオン二次電池の充放電試験を実施した。

[0087] 表1に示すように、本実施例の20サイクル後の放電容量の低下は、約5mAh程度であり、安定した充放電サイクル特性を有していることが分かる。すなわち、本実施例のリチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高い。また、表1に示すように、本実施例の平均放電電圧は4.8Vであり、高電圧である。

[0088] 図6は、ガラス基板上に、調整例（ii）および（vi）で調整した $\text{Li}_{2.5}\text{CoPO}_4\text{Cl}_{1.5}$ および $\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{Cl}_2$ をそれぞれ塗布した際の光透過特性を示す図である。図6の横軸は光の波長[nm]、縦軸は光の透過率[%]である。図6において、実線は $\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{Cl}_2$ を塗布したガラス基板の光の透過特性を示し、破線は $\text{Li}_{2.5}\text{CoPO}_4\text{Cl}_{1.5}$ を塗布したガラス基板の光の透過特性を示し、一点鎖線は比較例として $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{Cl}$ を塗布したガラス基板の光の透過特性を示す。図6に示すように、 $\text{Li}_{2.5}\text{CoPO}_4\text{Cl}_{1.5}$ は、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{Cl}$ と比較して可視光の波長範囲（約400nmから780nm）において光の透過特性が向上している。

[0089] （実施例4）

調整例（iii）で調製した $\text{Li}_{2.5}\text{CoPO}_4\text{Br}_{1.5}$ を用いて、実施例1と同様の条件でリチウムイオン二次電池を作製し、当該リチウムイオン二次電池の充放電試験を実施した。

[0090] 表1に示すように、本実施例の20サイクル後の放電容量の低下は、約6 mA h程度であり、安定した充放電サイクル特性を有していることが分かる。すなわち、本実施例のリチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高い。また、表1に示すように、本実施例の平均放電電圧は4.7 Vであり、高電圧である。

[0091] 図7は、ガラス基板上に、調整例(iii)および(vii)で調整した $\text{Li}_{2.5}\text{CoPO}_4\text{Br}_{1.5}$ および $\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{Br}_2$ をそれぞれ塗布した際の光透過特性を示す図である。図7の横軸は光の波長[nm]、縦軸は光の透過率[%]である。図7において、実線は $\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{Br}_2$ を塗布したガラス基板の光の透過特性を示し、破線は $\text{Li}_{2.5}\text{CoPO}_4\text{Br}_{1.5}$ を塗布したガラス基板の光の透過特性を示し、一点鎖線は比較例として $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{Br}$ を塗布したガラス基板の光の透過特性を示す。図7に示すように、 $\text{Li}_{2.5}\text{CoPO}_4\text{Br}_{1.5}$ は、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{Br}$ と比較して可視光の波長範囲(約400 nmから780 nm)において光の透過特性が向上している。

[0092] (実施例5)

調整例(iv)で調製した $\text{Li}_{2.5}\text{CoPO}_4\text{I}_{1.5}$ を用いて、実施例1と同様の条件でリチウムイオン二次電池を作製し、当該リチウムイオン二次電池の充放電試験を実施した。

[0093] 表1に示すように、本実施例の20サイクル後の放電容量の低下は、約6 mA h程度であり、安定した充放電サイクル特性を有していることが分かる。すなわち、本実施例のリチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高い。また、表1に示すように、本実施例の平均放電電圧は4.6 Vであり、高電圧である。

[0094] 図8は、ガラス基板上に、調整例(iv)および(viii)で調整した $\text{Li}_{2.5}\text{CoPO}_4\text{I}_{1.5}$ および $\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{I}_2$ をそれぞれ塗布した際の光透過特性を示す図である。図8の横軸は光の波長[nm]、縦軸は光の透過率[%]である。図8において、実線は $\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{I}_2$ を塗布したガラス基板の光の透過特性を示し、破線は $\text{Li}_{2.5}\text{CoPO}_4\text{I}_{1.5}$ を塗布したガラ

ス基板の光の透過特性を示し、一点鎖線は比較例として $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{I}$ を塗布したガラス基板の光の透過特性を示す。図8に示すように、 $\text{Li}_{2.5}\text{CoPO}_4\text{I}_{1.5}$ は、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{I}$ と比較して可視光の波長範囲（約400nmから780nm）において光の透過特性が向上している。

[0095] （実施例6）

調整例（vi）で調製した $\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{Cl}_2$ を用いて、実施例1と同様の条件でリチウムイオン二次電池を作製し、当該リチウムイオン二次電池の充放電試験を実施した。

[0096] 表1に示すように、本実施例の20サイクル後の放電容量の低下は、約6mAh程度であり、安定した充放電サイクル特性を有していることが分かる。すなわち、本実施例のリチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高い。また、表1に示すように、本実施例の平均放電電圧は4.8Vであり、高電圧である。

[0097] また、図6に示すように、 $\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{Cl}_2$ は、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{Cl}$ と比較して可視光の波長範囲（約400nmから780nm）において光の透過特性が向上している。

[0098] （実施例7）

調整例（vii）で調製した $\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{Br}_2$ を用いて、実施例1と同様の条件でリチウムイオン二次電池を作製し、当該リチウムイオン二次電池の充放電試験を実施した。

[0099] 表1に示すように、20サイクル後の放電容量の低下は、約7mAh程度であり、安定した充放電サイクル特性を有していることが分かる。すなわち、本実施例のリチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高い。また、表1に示すように、本実施例の平均放電電圧は4.7Vであり、高電圧である。

[0100] また、図7に示すように、 $\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{Br}_2$ は、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{Br}$ と比較して可視光の波長範囲（約400nmから780nm）において光の透過特性が向上している。

[0101] (実施例8)

調整例(v i i i)の調製例で調製した $\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{I}_2$ を用いて、実施例1と同様の条件でリチウムイオン二次電池を作製し、当該リチウムイオン二次電池の充放電試験を実施した。

[0102] 表1に示すように、20サイクル後の放電容量の低下は、約8mAh程度であり、安定した充放電サイクル特性を有していることが分かる。すなわち、本実施例のリチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高い。また、表1に示すように、本実施例の平均放電電圧は4.6Vであり、高電圧である。

[0103] また、図8に示すように、 $\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{I}_2$ は、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{I}$ と比較して可視光の波長範囲(約400nmから780nm)において光の透過特性が向上している。

[0104] 以上説明した本実施形態によれば、可視光に対する透過性が高く、エネルギー密度が高い、高電圧なリチウムイオン二次電池と、リチウムイオン二次電池の製造方法を提供することができる。また、本実施形態のリチウムイオン二次電池は、様々な電子機器の駆動源等として使用することができる。

[0105] なお、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の技術的思想内で、様々な変形および組み合わせが可能である。

符号の説明

[0106] 100: リチウムイオン2次電池

1 : 負極

2 : セパレータ

3 : 正極

31: 正極活物質

32: 集電箔

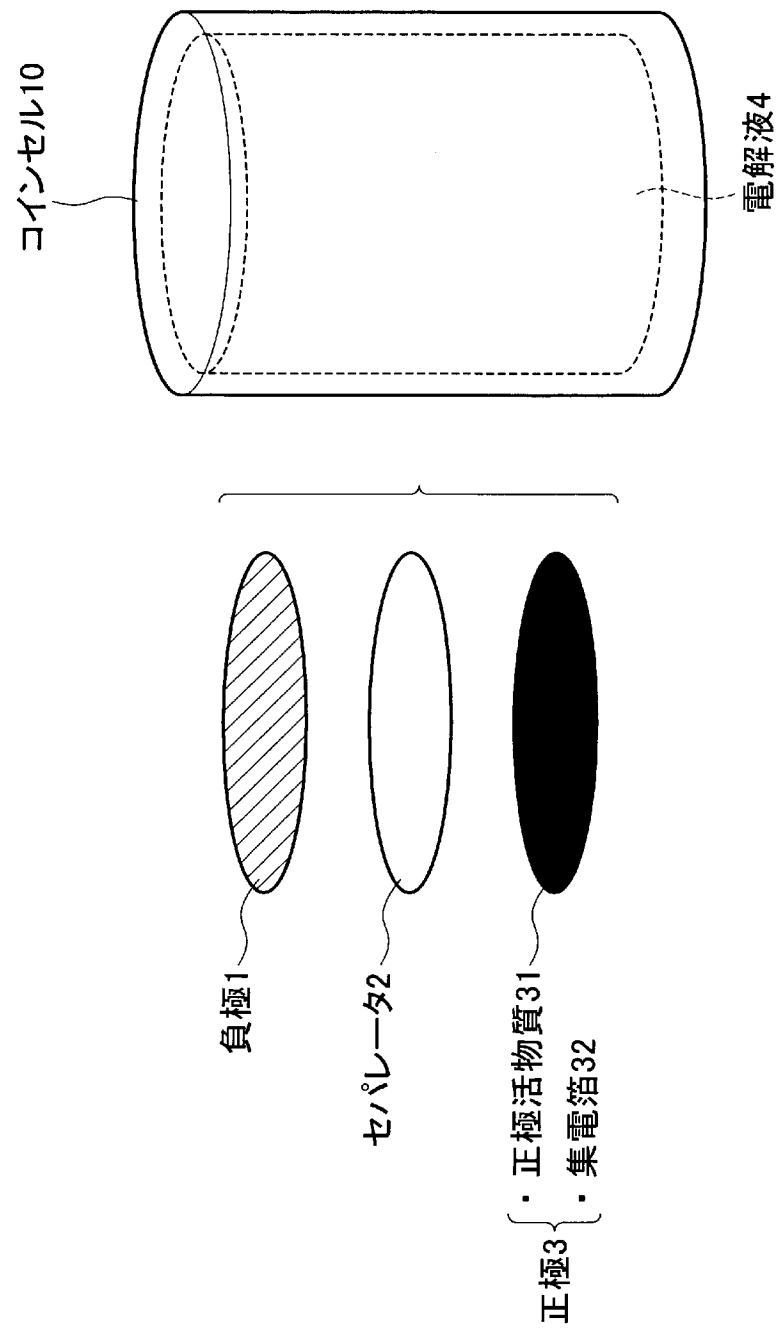
4 : 電解液

請求の範囲

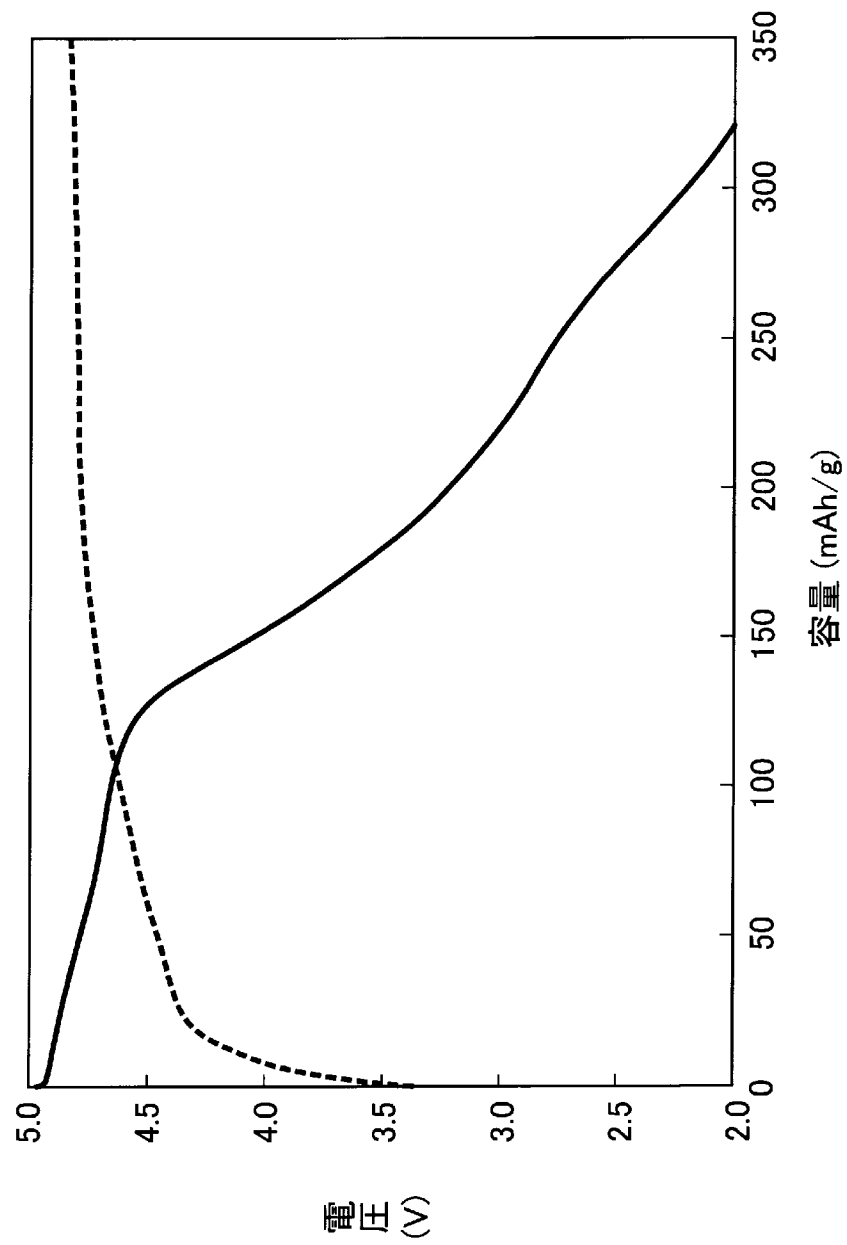
- [請求項1] リチウムイオンの挿入および脱離が可能な正極活物質として、一般式 $\text{Li} (1 + y) \text{CoPO}_4 \text{X} (y)$ (式中、XはF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれ、yは $1 < y \leq 2$ の範囲) で表されるリチウム酸化物を含む
- リチウムイオン二次電池。
- [請求項2] 不活性ガスを封入した容器内で、一般式 LiCoPO_4 と、一般式 $y \text{LiX}$ (式中、XはF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれ、yは $1 < y \leq 2$ の範囲) とを含む出発材料を混合粉砕し、前駆体を得る混合粉砕工程と、
- 前記前駆体を不活性ガス中で熱処理し、一般式 $\text{Li} (1 + y) \text{CoPO}_4 \text{X} (y)$ (式中、XはF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれ、yは $1 < y \leq 2$ の範囲) で表される正極活物質を得る熱処理工程と、を含む
- リチウムイオン二次電池の製造方法。
- [請求項3] 前記正極活物質をカーボンコートする混合工程を含む
- 請求項2記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。

[図1]

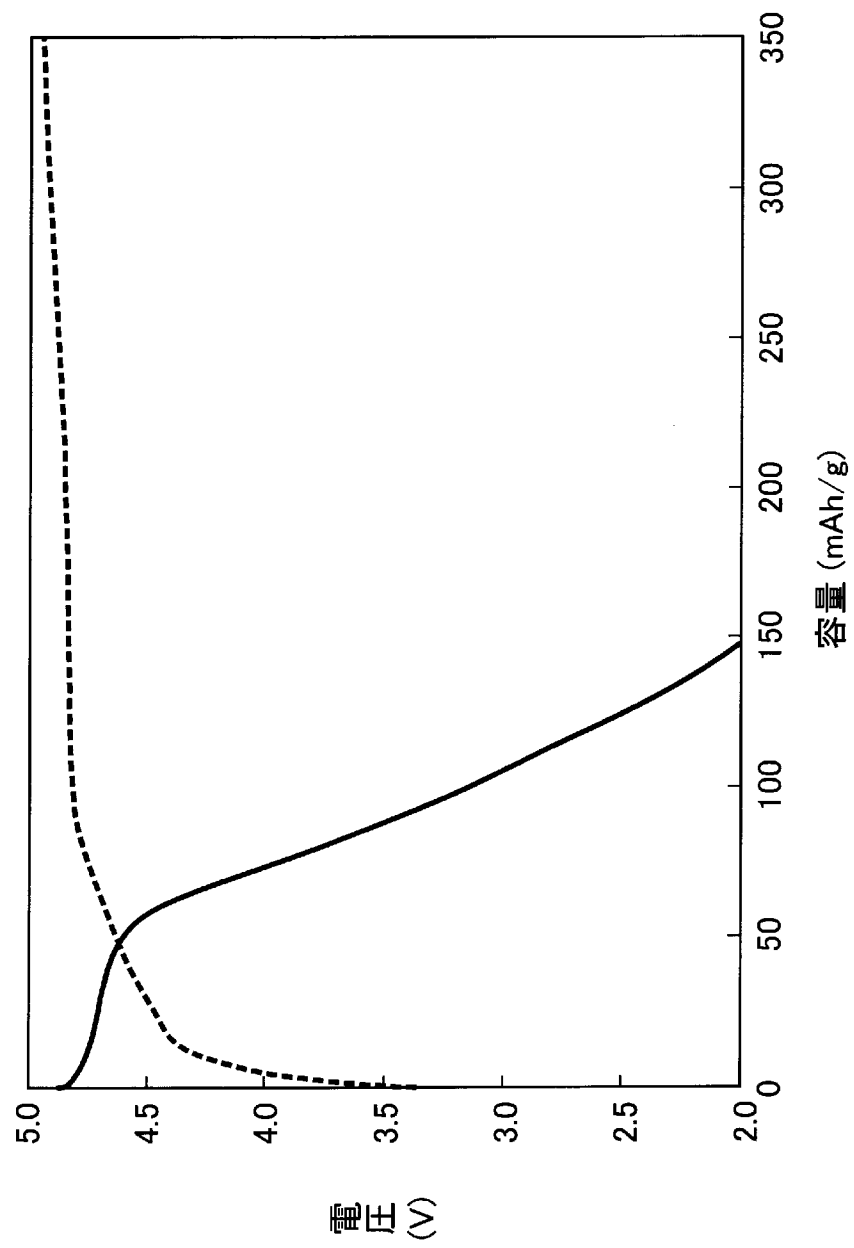
リチウムイオン二次電池100



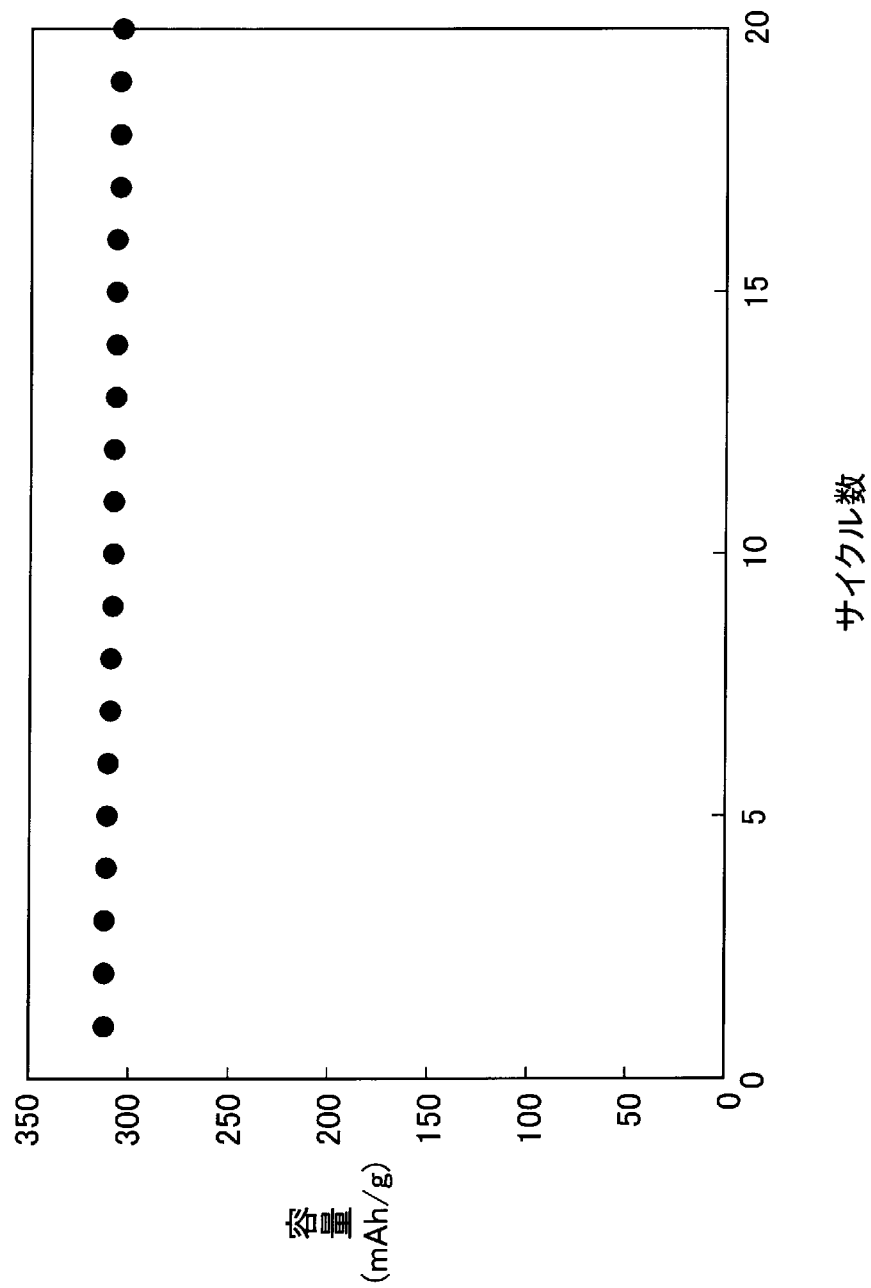
[図2]



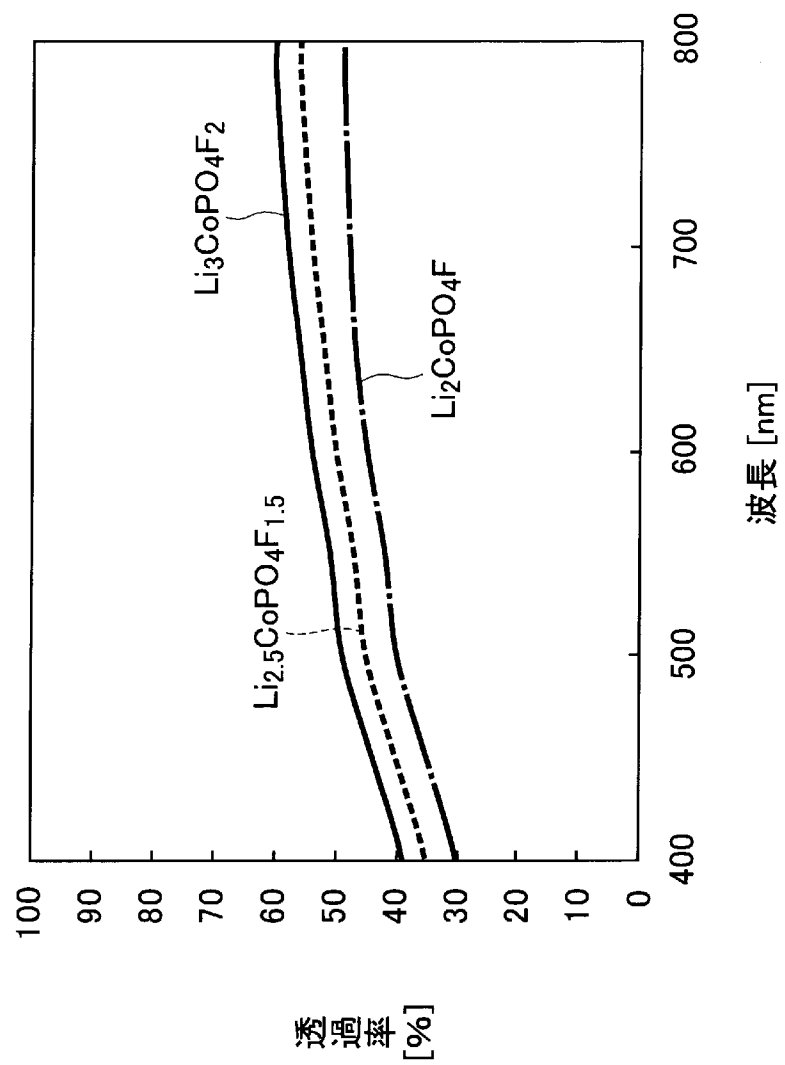
[図3]



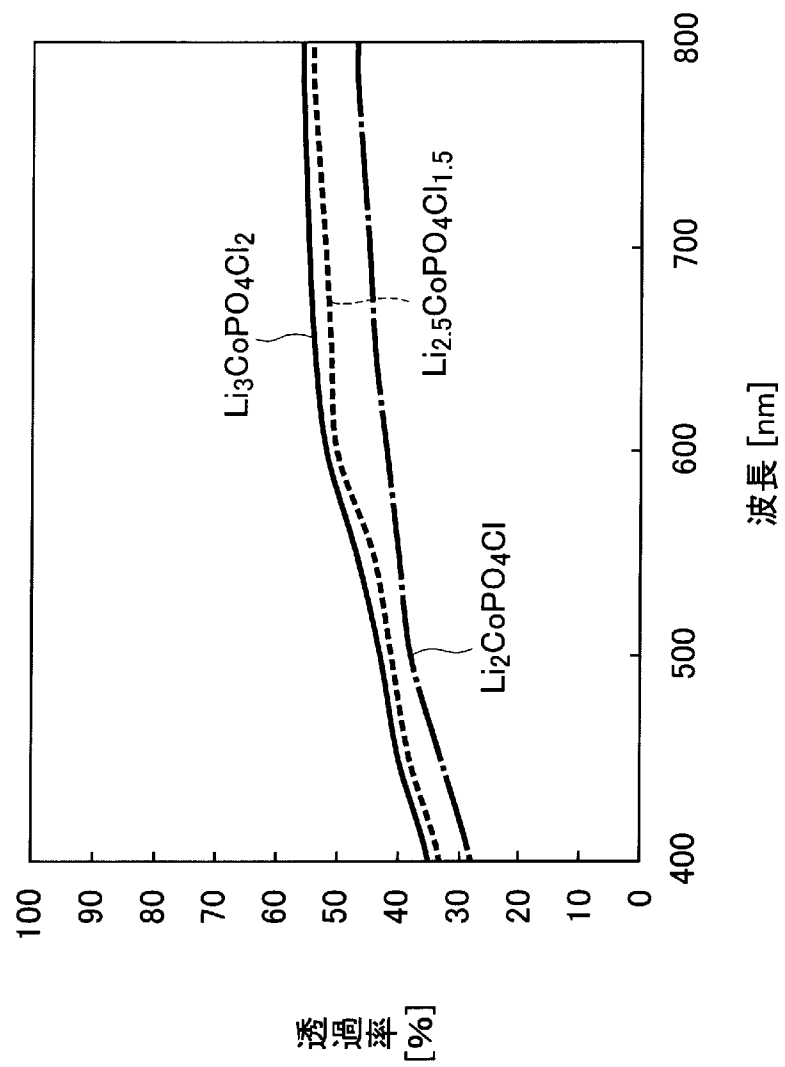
[図4]



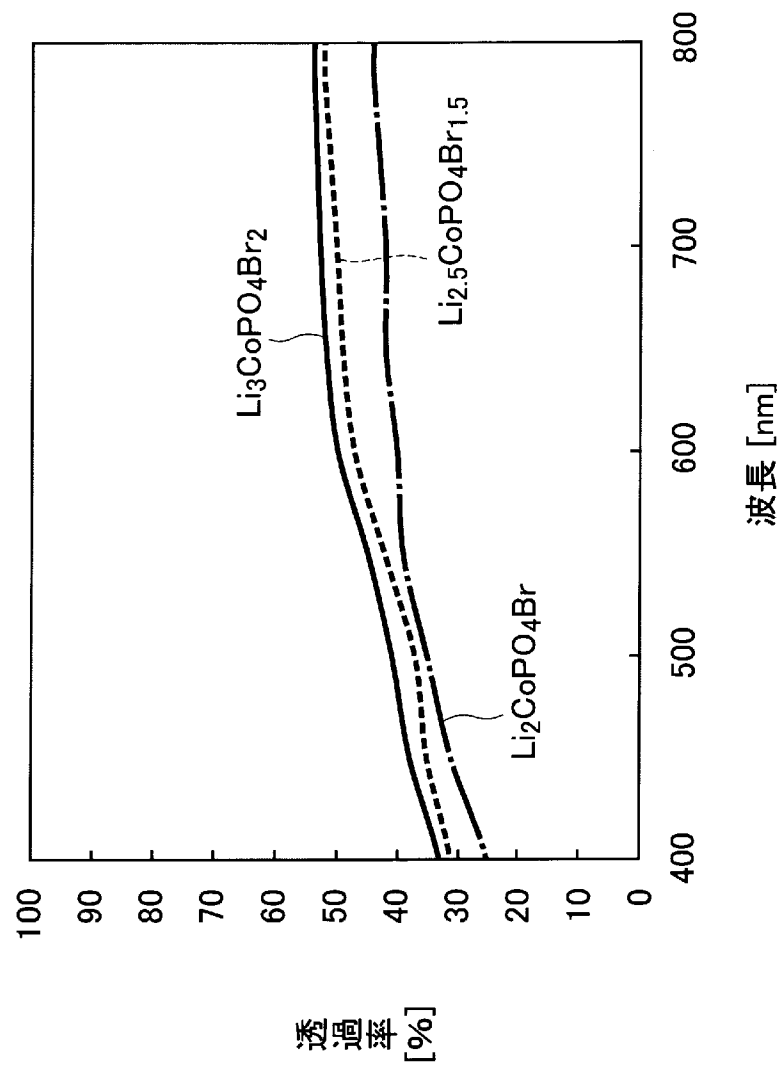
[図5]



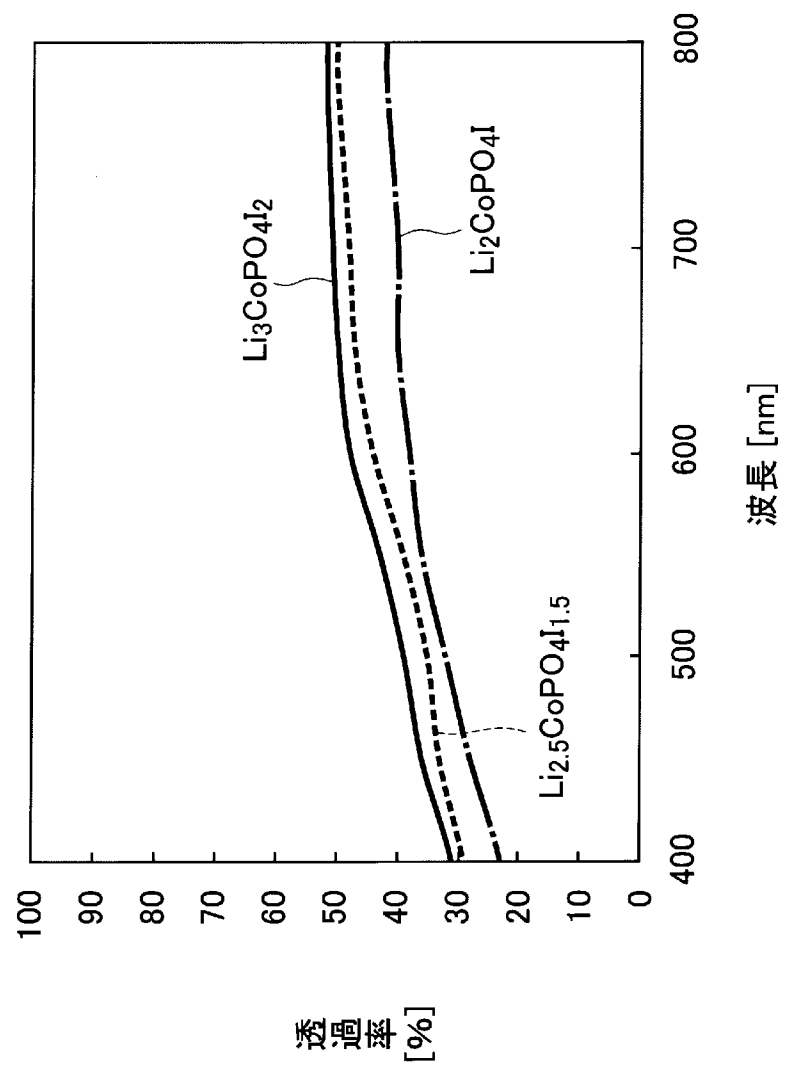
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/020134

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01M4/58 (2010.01) i

FI: H01M4/58

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)

Int. Cl. H01M4/58

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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.
A	JP 2015-146307 A (UNIVERSITY OF HYOGO) 13 August 2015	1-3
A	JP 2011-71084 A (EQUOS RESEARCH CO., LTD.) 07 April 2011	1-3
A	JP 2010-97934 A (EQUOS RESEARCH CO., LTD.) 30 April 2010	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03.08.2020

Date of mailing of the international search report
11.08.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/020134

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2015-146307 A	13.08.2015	(Family: none)	
JP 2011-71084 A	07.04.2011	WO 2010/053200 A1	
		CN 102171869 A	
JP 2010-97934 A	30.04.2010	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/58(2010.01)i FI: H01M4/58														
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）） H01M4/58 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年													
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												
A	JP 2015-146307 A（公立大学法人兵庫県立大学）13.08.2015（2015 - 08 - 13）	1-3												
A	JP 2011-71084 A（株式会社エクオス・リサーチ）07.04.2011（2011 - 04 - 07）	1-3												
A	JP 2010-97934 A（株式会社エクオス・リサーチ）30.04.2010（2010 - 04 - 30）	1-3												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 03.08.2020	国際調査報告の発送日 11.08.2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 結城 佐織 4X 3132 電話番号 03-3581-1101 内線 3477													

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/020134

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2015-146307	A	13.08.2015	(ファミリーなし)			
JP	2011-71084	A	07.04.2011	WO	2010/053200	A1	
				CN	102171869	A	
JP	2010-97934	A	30.04.2010	(ファミリーなし)			