(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
2023年11月16日(16.11.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/218638 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/137 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/40 (2006.01)
H01M 4/46 (2006.01)
H01M 4/60 (2006.01)
H01M 4/80 (2006.01)
H01M 10/054 (2010.01)
H01M 10/0566 (2010.01)
H01M 10/0585 (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/020214

(22) 国際出願日： 2022年5月13日(13.05.2022)

(25) 国際出願の言語： 日本語

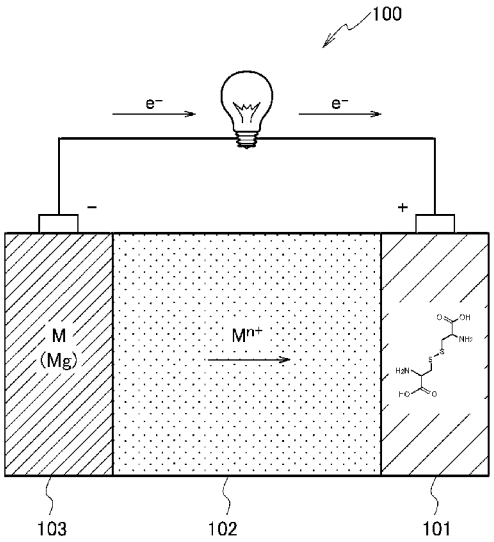
(26) 国際公開の言語： 日本語

(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: 大久保 匠(**OKUBO Sho**); 〒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). 田口 博章(**TAGUCHI Hiroaki**); 〒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). 野原 正也(**NOHARA Masaya**); 〒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). 阪本 周平(**SAKAMOTO Shuhei**); 〒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).

(54) **Title:** SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称： 二次電池



(57) **Abstract:** This secondary battery 100 comprises: a positive electrode 101 containing cystine; a negative electrode 103 containing magnesium, sodium, or calcium; and an electrolyte 102 disposed between the positive electrode 101 and the negative electrode 103.

(57) 要約：二次電池１００は、シスチンを含む正極１０１と、マグネシウム、ナトリウムまたはカルシウムを含む負極１０３と、正極１０１と負極１０３との間に配置された電解質１０２と、を備える。

［続葉有］

WO 2023/218638 A1

(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, IQ, IR, IS, IT, JM, 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.

(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, SC, 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：

— 国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 二次電池

技術分野

[0001]　本発明は、二次電池に関する。

背景技術

[0002]　従来、小型デバイス、センサまたはモバイル機器等に、二次電池として、鉛畜電池、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンポリマー二次電池、ニッケル・水素蓄電池またはニッケル・カドミウム蓄電池等の二次電池が広く使用されている。また、近年のＩｏＴ（Ｉｎｔｅｒｎｅｔ　ｏｆ　Ｔｈｉｎｇｓ）の発展において、土壌や森の中等自然界の至る所に設置して用いるばらまき型センサの開発も進んでいる。

[0003]　また、低環境負荷な空気電池の検討がされている（特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第６７１１９１５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]　従来の電池は、鉛化合物、カドミウム化合物、マンガン化合物、ニッケル化合物またはフッ素化合物のような環境負荷が高い材料が用いられており、廃棄の際には特定の処理が必要である。そのため従来の電池は、一般ゴミとしての廃棄、またはばらまき型センサへの搭載に、適していない。したがって、低環境負荷な材料のみで構成した電池が求められている。

[0006]　特許文献１の電池原理は空気電池であり、空気中の酸素を正極活物質として利用するため、電池に空気取り込み口が必須となる。そのため、空気電池には、上記空気取り込み口から電解液が揮発するので、長期利用には不向きという欠点が存在する。したがって、正極活物質に酸素を必要としない新しい低環境負荷な電池が求められている。

[0007] 二次電池は、充放電が可能で繰り返し使用することができる。そのため、同じ容量及び電圧の一次電池に比べ、廃棄量を削減することができ、低環境負荷である。

[0008] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、低環境負荷で、長期利用が可能な二次電池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

[0009] 本発明の一態様の二次電池は、シスチンを含む正極と、マグネシウム、ナトリウムまたはカルシウムを含む負極と、前記正極と前記負極との間に配置された電解質と、を備える。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、低環境負荷で、長期利用が可能な二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図１は、本実施形態の二次電池の概略図である。

[図2]図２は、コイン型二次電池の構造を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

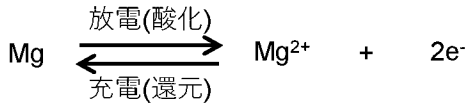
[0012] 以下、本発明の実施の形態について図を参照して説明する。

[0013] ［二次電池の構成］

図１は、本発明の実施の形態における二次電池１００の構成を示す構成図である。この二次電池１００は、シスチンを含む正極１０１と、マグネシウム、ナトリウムまたはカルシウムを含む負極１０３と、正極１０１と負極１０３との間に配置された電解質１０２と、を備える。電解質１０２は、非水系電解液を用いることが好ましい。以下に説明する本実施形態では、負極１０３にマグネシウム、電解質１０２に非水系電解液を用いた場合を一例として説明するが、これに限定されない。

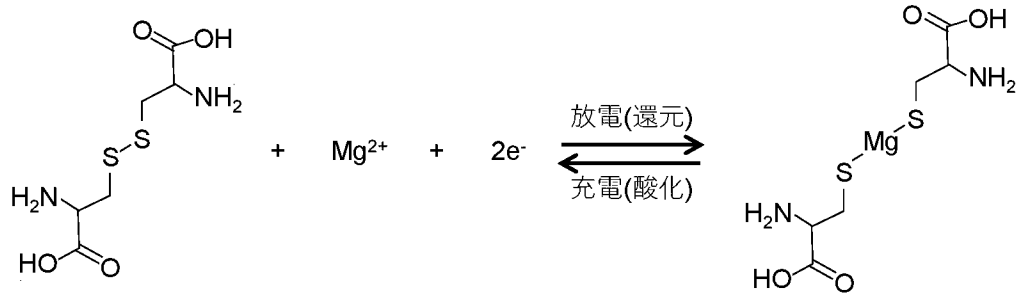
[0014] 負極１０３における充放電反応を式（１）に示す。正極１０１における充放電反応を式（２）に示す。

[0015] [化1]



・・・式（1）

[0016] [化2]



・・・式（2）

[0017] 正極１０１に含むシスチンのジスルフィド結合が、放電時に電気化学的還元によって開裂され、また、充電時に電気化学的酸化によって再生される。

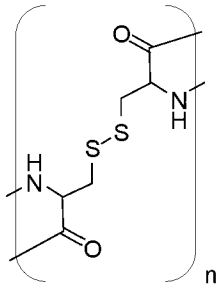
[0018] 放電時、式（１）に示すように、負極１０３において電気的化学的酸化が起こる。マグネシウムは、マグネシウムイオン（Ｍｇ$^{+}$）および電子を放出する。一方で、正極１０１において電気化学的還元が起こる。シスチンのジスルフィド結合が開裂され、負極１０３で放出されたマグネシウムイオンおよび電子と反応し、マグネシウム塩が生成される。

[0019] 充電時、逆方向に反応が進行する。具体的には、正極１０１において電気化学的酸化が起こりマグネシウム塩はシスチンに戻る。負極１０３において電気化学的還元が起こり、マグネシウムイオンはマグネシウムに戻る。

[0020] 正極１０１に含まれるシスチンは、高分子化した状態でもよい。高分子化したシスチンとして、例えば、式（３）に示す高分子を挙げることができる。

[0021]

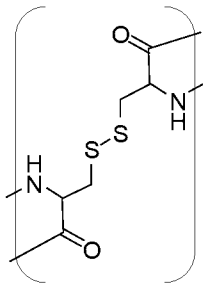
[化3]



・・・式（３）

[0022] 正極１０１は、式（３）に示す高分子化したシスチンとして、式（４）で表される繰り返し単位を含むポリマーを含む。

[0023] [化4]



・・・式（４）

[0024] 正極１０１に含まれる活物質に、高分子化合物が用いられる場合、活物質は、電気化学反応で電解質１０２に溶解され難い。正極１０１は、長期にわたって劣化が少ない優れた安定性が期待できる。尚、シスチンの高分子化合物の分子量は、１００００以上が好ましく、１０００００以上がより好適である。

[0025] また、理論起電力は、正極活物質にシスチンを使用し、負極活物質にＭｇを使用する場合、約２．５Ｖとなる。理論起電力は、正極活物質にシスチンを使用し、負極活物質にＮａまたは Ｃａを使用する場合、約３．０Ｖとなる。

[0026] 本実施形態の二次電池１００は、正極活物質にシスチンを使用し、負極活物質にマグネシウム、ナトリウムまたはカルシウムを使用し、電解質にフッ素化合物はない非水系電解液を用いることで、低環境負荷な電池として期待できる。正極１０１は、正極活物質及び導電助剤を構成要素に含むことがで

き、負極１０３は、負極活物質及び導電助剤を構成要素に含むことができる。

[0027] 以下に上記の各構成要素について説明する。

[0028] （１）正極

正極１０１は、正極活物質であるシスチンを少なくとも含み、必要に応じて集電体を含むことができる。また、正極１０１は、アルミニウム、銅および鉄からなる群より選択される少なくとも１つを含む多孔質体またはカーボンを含む不織布状の集電体に形成されることが好ましい。あるいは正極１０１は、一体とされた複数のナノ構造体が分岐を有することで三次元ネットワーク構造とされた共連続体に形成されても良い。

[0029] 本実施形態において正極１０１は、結着剤を含まずに形成されることが好ましい。従来の正極作製方法において、正極構造の安定化（放電の安定性担保）のために結着剤が用いられるが、結着剤により内部抵抗の増加を引き起こすデメリットがあった。これに対し実施の形態の正極１０１において、不織布状集電体または共連続体等のネットワーク構造に、シスチンが直接担持するため、結着剤を用いなくても正極構造の安定化が可能になり、従来の結着剤を用いる作製方法に比べ、電池の内部抵抗の減少が期待できる。

[0030] 以上のように、正極活物質であるシスチンを含む正極１０１は、充電反応及び放電反応に対して高活性を実現することができる。更に、上記のような構成の二次電池の正極１０１は、正極活物質であるシスチンのポテンシャルを十分引き出すことが可能である。

[0031] （１－１）正極活物質

本実施形態の正極活物質は、少なくともシスチンを含む。シスチンは生物由来であるため低環境負荷であり、さらに、安価である。

[0032] また、正極活物質は高分子の状態が好ましい。これは、正極活物質の分子量が小さいと、電解液に容易に溶解するためである。正極活物質の分子量は、１００００以上が好ましく、１０００００以上がより好適である。

[0033] シスチンは、例えば、市販品として、または公知の合成により入手するこ

とが可能であり、また、シスチンの高分子化合物は公知の合成により入手することが可能である。

[0034] （１－２）導電助剤を用いた正極の調製

別の実施の形態において、シスチンを含む正極１０１に、導電助剤と結着剤を含んでもよい。導電助剤には、例えばカーボンなどを用いることができる。具体的に導電助剤は、ケッチェンブラック、アセチレンブラックなどのカーボンブラック類、活性炭類、グラファイト類またはカーボン繊維類などを挙げることができる。正極１０１中で反応部位を十分確保するために、カーボンは粒子が小さいものが適している。具体的には、粒子径が１μｍ以下のものが望ましい。これらのカーボンは、例えば市販品として、または公知の合成により入手することが可能である。結着剤は、具体的には、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンジエンゴムまたは天然ゴムなどを例として挙げることができる。

[0035] このように、別の実施例において、正極活物質であるシスチン粉末、のほか、従来の正極生成方法と同様に、導電助剤と結着剤を混合し、この混合物を導電材と接合することで、正極１０１を調製しても良い。

[0036] （１－３）集電体を用いた正極の調製

本実施形態において、アルミニウム、銅および鉄からなる群より選択される少なくとも１つを含む多孔質体、またはカーボンを含む不織布状の集電体は、正極活物質を直接担持してもよい。上記の多孔質体または不織布状の集電体は、例えば市販品として入手することが可能である。

[0037] 複数のナノ構造体が非共有結合によって一体化されている三次元ネットワーク構造の共連続体は、結着剤を用いることなく、正極活物質を直接担持してもよい。ここで、共連続体は、ナノ構造体同士の結合部が変形可能とされており、伸縮性を有した一体構造とされている。共連続体は、例えば、平均孔径が０．１から５０μｍであることが好ましい。ナノ構造体は、ナノシートあるいはナノファイバーであり、導電性を有する。このナノシートは、例

えば、グラフェンである。ナノファイバーは、例えば、鉄酸化物、マンガン酸化物、シリコンまたは炭化セルロースがある。ナノファイバーは、直径が１ｎｍから１μｍであり、長さが直径の１００倍以上の繊維状物質である。ここで、炭化セルロースは、セルロースによるナノファイバーが分散したゲルを、不活性ガスの雰囲気で加熱して炭化することで製造することが可能である。

[0038] 共連続体は、ナノシートやナノファイバーなどのナノ構造体が分散したゾルまたはゲルを凍結させることで得られる凍結体を、真空中で乾燥させることで製造されることができる。ゾルの分散媒は、具体的には、水などの水系または、カルボン酸、メタノール、エタノール、プロパノール、ｎ－ブタノール、イソブタノール、ｎ－ブチルアミン、ドデカン、不飽和脂肪酸、エチレングリコール、ヘプタン、ヘキサデカン、イソアミルアルコール、オクタノール、イソプロパノール、アセトンまたはグリセリンなどの有機系である。ゾルの分散媒は、これらの有機系から選択される２種類以上を混合してもよい。ゲルの分散媒は、具体的には、水（H_2O）などの水系または、カルボン酸、メタノール（CH_3OH）、エタノール（C_2H_5OH）、プロパノール（C_3H_7OH）、ｎ－ブタノール、イソブタノール、ｎ－ブチルアミン、ドデカン、不飽和脂肪酸、エチレングリコール、ヘプタン、ヘキサデカン、イソアミルアルコール、オクタノール、イソプロパノール、アセトンまたはグリセリンなどの有機系である。ゲルの分散媒は、これらの水系または有機系から選択される２種類以上を混合してもよい。

[0039] 乾燥工程における真空度は、使用する分散媒によって異なるが、分散媒が昇華する真空度であれば特に制限されない。例えば、分散媒に水を使用した場合、圧力を０．０６ＭＰａ以下とした真空度にする必要があるが、昇華潜熱として熱が奪われるため、乾燥に時間を有する。このため、真空度は１．０×１０$^{-6}$から１．０×１０$^{-2}$Ｐａが好適である。更に乾燥時にヒーターなどを用いて熱が加えられても良い。この共連続体は、市販の導電性多孔質体または不織布状の集電体に比べて、比表面積が大きくすることが可能である

。この共連続体の比表面積は２００ｍ^2／ｇ以上であることが好ましい。

[0040] 上記の多孔質体または不織布状の集電体、または共連続体に、正極活物質を担持する手法は、蒸着、スパッタリング、遊星ボールミルといった物理的手法、上記の多孔質体または不織布状の集電体、または共連続体を正極活物質が溶解した液体に浸漬し、乾燥する方法、ゾルゲル法といった化学的手法、または公知の手法がある。簡便で品質が良い正極１０１の形成のため、上記の多孔質体または不織布状の集電体、または共連続体を、正極活物質が溶解した液体に浸漬した後、正極活物質が溶解した液体に浸漬した共連続対を乾燥することで、正極活物質を担持する方法が好ましい。ここで、乾燥後の電極に冷間プレスまたはホットプレスを適用することによって、電極の強度を高め、より安定性に優れた正極１０１を作製することができる。正極活物質を溶解させる溶媒は、具体的には、水などの水系、または、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、テトラヒドロプラン（ＴＨＰ）、ジオキサン、ジエチルエーテル、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、ヘキサメチルリン酸アミド（ＨＭＰＡ）、テトラメチル尿素（ＴＭＵ）、ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）、ジメチルホルムアルデヒド（ＤＭＦ）、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）、ｍ－クレゾールまたはクロロホルムなどの有機系である。溶媒は、これらの水系または有機系から選択される２種類以上を混合してもよい。

[0041] 本実施形態の二次電池１００は、正極１０１の表面において式（２）で示す反応が進行するため、正極１０１の内部に反応サイトを多量に生成することが好ましい。前述の導電助剤及び結着剤を用いて成形した従来の正極の場合、高比表面積化した際に導電助剤同士の結着強度が低下し、構造が劣化することで、安定して放電することが困難であり、放電容量が低下する。これに対し、前述の多孔質体または不織布状の集電体、または共連続体を用いて成形した正極１０１は、多量の反応サイトを担保し、且つ、前述した従来の問題が解消できるため、放電容量を高くできるようになる。特に、上記共連続体は嵩密度が高く、正極活物質をより多く担持することができるため、電

池の効率を上げることができる。

[0042] 以上のように、正極活物質であるシスチンを含む正極を作製することで、充電反応及び放電反応に対して高活性な正極１０１を得ることができる。更に、上記のような構成の二次電池１００の正極１０１を作製することにより、正極活物質であるシスチンのポテンシャルを十分引き出すことが可能である。

[0043] （２）負極

本実施形態の二次電池１００は、負極活物質として、少なくともマグネシウム（Ｍｇ）、ナトリウム（Ｎａ）またはカルシウム（Ｃａ）を含む。この負極活物質は、主成分としてマグネシウム（Ｍｇ）、ナトリウム（Ｎａ）またはカルシウム（Ｃａ）を含めばよい。負極活物質は、マグネシウム（Ｍｇ）、ナトリウム（Ｎａ）またはカルシウム（Ｃａ）のほか、リチウム（Ｌｉ）、亜鉛（Ｚｎ）、アルミニウム（Ａｌ）、鉄（Ｆｅ）、錫（Ｓｎ）およびカーボン（Ｃ）からなら群から選ばれる少なくとも１つの成分を含む合金であっても良い。

[0044] （３）電解質

本実施形態の二次電池１００は、電解質１０２として非水系電解液を含む。この非水系電解液は、マグネシウムイオン（Mg^{2+}）、ナトリウムイオン（Na^{+}）またはカルシウムイオン（Ca^{2+}）の移動が可能な電解質を含む溶液である。非水系電解液は、主溶媒として有機溶媒を用い、有機溶媒以外に、例えば、水を含んでもよい。非水系電解液は、有機溶媒にマグネシウム塩またはナトリウム塩またはカルシウム塩を溶解させた電解液を用いることができる。有機溶媒は、例えば、炭酸ジメチル（ＤＭＣ）、炭酸メチルエチル（ＭＥＣ）、炭酸メチルプロピル（ＭＰＣ）、炭酸メチルイソプロピル（ＭＩＰＣ）、炭酸メチルブチル（ＭＢＣ）、炭酸ジエチル（ＤＥＣ）、炭酸エチルプロピル（ＥＰＣ）、炭酸エチルイソプロピル（ＥＩＰＣ）、炭酸エチルブチル（ＥＢＣ）、炭酸ジプロピル（ＤＰＣ）、炭酸ジイソプロピル（ＤＩＰＣ）、炭酸ジブチル（ＤＢＣ）、炭酸エチレン（ＥＣ）、炭酸プロピレ

ン（ＰＣ）、炭酸１，２－ブチレン（１，２－ＢＣ）などの炭酸エステル系溶媒、１，２－ジメトキシエタン（ＤＭＥ）、テトラエチレングリコールジメチルエーテル（ＴＥＧＤＭＥ）などのエーテル系溶媒、γ－ブチロタクトン（ＧＢＬ）などのラクトン系溶媒、および、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）などのスルホキシド系溶媒からなる群より少なくとも１つが選ばれる。マグネシウム塩、ナトリウム塩及びカルシウム塩は、それぞれ$Mg-X_2$、Ｎａ－Ｘ及び$Ca-X_2$で表される。ここで、Ｘは例えば、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、BF_4、PF_6、CF_3SO_3、ClO_4、CF_3CO_2、AsF_6、SbF_6、$AlCl_4$、$N(CF_3SO_2)_2$、$N(CF_3CF_2SO_2)_2$、$PF_3(C_2F_5)_3$、$N(FSO_2)_2$、$N(FSO_2)(CF_3SO_2)$、$N(CF_3CF_2SO_2)_2$、$N(C_2F_4S_2O_4)$、$N(C_3F_6S_2O_4)$、$N(CN)_2$、$N(CF_3SO_2)(CF_3CO)$またはR^1FBF_3（但し、$R^1F=n-C_mF_{2m+1}$、ｍ＝１～４の自然数）およびR^2BF_3（但し、$R^2=n-C_pH_{2p+1}$、ｐ＝１～５の自然数）を挙げることができる。Ｘは、環境負荷の観点からフッ素化合物ではない、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、ClO_4、ＡｌＣｌ、$N(CN)_2$が好ましいましい。更にＸは、これらの中から二種類以上を混合した金属塩を使用することができる。

[0045] 本実施形態では、電解質１０２に、非水系電解液を用いる場合を説明するが、ゲル状、固体状などの固体電解質を用いてもよい。即ち、電解質１０２は、液状、クリーム状、ゲル状、固体状などのいずれの形態であってもよい。

[0046] （４）他の要素

本実施形態の二次電池１００は、上記構成要素に加え、セパレータ、電池ケースなどの構造部材、その他二次電池に要求される要素を含むことができる。これらの他の要素は、従来公知のものが使用できるが、環境負荷及び廃棄処理の観点から、有害物質、貴金属等を含まないことが好ましい。更に、これらの他の要素は、生物由来、生分解性材料であることがより好適である。

[0047] （５）二次電池の製造方法

本実施形態の二次電池１００は、上述した通り、少なくとも正極１０１、負極１０３及び電解質１０２を含む。図１に例示されるように、正極１０１と負極１０３との間に、正極１０１および負極１０３に接するように電解質１０２が配置される。このような構成の二次電池１００は、従来型の二次電池と同様に調製することができる。

[0048] 例えば、二次電池１００は、上述したようなシスチンを含む正極活物質を含む正極１０１と、マグネシウム（Ｍｇ）、ナトリウム（Ｎａ）またはカルシウム（Ｃａ）を含む負極１０３と、正極１０１と負極１０３とに接すように配置される電解質１０２の各要素を、従来技術に従って組み立てればよい。正極１０１は、導電助剤および結着剤を含んでも良い。

[0049] 二次電池１００の製造方法の一実施形態として、例えばコイン型二次電池を製造することができる。

[0050] 図２は、コイン型二次電池１００ａの構造を示す概略断面図である。具体的には、まず、円形の正極ケース２０１に、上記正極１０１を設置する。正極１０１の上に図示しないセパレータを載置し、載置したセパレータに非水系電解液を電解質１０２として注入する。円形の負極ケース２０２の外周縁にプロピレンガスケット２０３をはめこむ。次に、電解質１０２の上に負極１０３を設置し、プロピレンガスケット２０３をはめた負極ケース２０２を、正極ケース２０１に被せる。このとき、正極ケース２０１の内縁にプロピレンガスケット２０３が当接し、正極１０１と負極１０３が接触しないように、正極ケース２０１に負極ケース２０２を被せる。次に、コインセルカシメ機で正極ケース２０１及び負極ケース２０２の周縁部をかしめることにより、プロピレンガスケット２０３を含むコイン型二次電池１００ａを作製することが可能である。

[0051] 図示するコイン型二次電池１００ａは、正極活物質としてシスチンを利用する。そのため、正極活物質に空気中の酸素を用いる空気電池とは異なり、本実施形態の正極ケース２０１は、空気取り込み口を設ける必要がない。即

ち、本実施形態では、密閉型の電池を作製することができる。したがって、本実施形態のコイン型二次電池１００ａは、空気取り込み口から電解液が揮発することなく、長期保存することができる。

[0052] ［実施例］

以下に本実施形態に係る二次電池１００の実施例を詳細に説明する。各実施例で用いる二次電池１００は、負極１０３に、マグネシウム（Ｍｇ）、ナトリウム（Ｎａ）およびカルシウム（Ｃａ）のそれぞれを用いる。負極１０３にマグネシウム（Ｍｇ）、ナトリウム（Ｎａ）およびカルシウム（Ｃａ）のそれぞれを用いる二次電池１００は、電解質１０２に、$Mg(ClO_4)_2$、$NaClO_4$および$Ca(ClO_4)_2$のそれぞれを含む炭酸プロピレン溶液を用いる。なお、本発明は下記の実施例に示したものに限定されるものではなく、適宜変更して実施できるものである。

[0053] ＜第１の実施例＞

第１の実施例では、図２に示すコイン型二次電池１００ａを以下の手順で作製した。また、正極活物質としてシスチンを使用した。負極活物資として、マグネシウム（Ｍｇ）箔、ナトリウム（Ｎａ）箔およびカルシウム（Ｃａ）箔のそれぞれを使用した。マグネシウム（Ｍｇ）箔、ナトリウム（Ｎａ）箔およびカルシウム（Ｃａ）箔のそれぞれを使用したコイン型二次電池１００ａに、電解質１０２として、０．５ｍｏｌ／Ｌの$Mg(ClO_4)_2$、$NaClO_4$および$Ca(ClO_4)_2$をそれぞれ含む炭酸プロピレン溶液を使用した。

[0054] （正極１０１の調製）

シスチン粉末（東京化成工業株式会社）、ケッチェンブラック粉末（ＥＣ６００ＪＤ、ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ社）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）粉末を、８０：１０：１０の重量比で擂潰機を用いて十分に粉砕混合し、ロール成形して、シート状電極（厚さ：０．５ｍｍ）を作製した。このシート状電極を直径１６ｍｍの円形に切り抜き、銅メッシュ上にプレスすることにより、正極１０１を得た。

[0055] （負極１０３の調製）

マグネシウム（Ｍｇ）箔（厚さ１５０μｍ、株式会社ニラコ）、ナトリウム（Ｎａ）箔（厚さ１５０μｍ、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ Ｃｏ．ＬＬＣ）およびカルシウム（Ｃａ）箔（厚さ１５０μｍ、株式会社ニラコ）のそれぞれを、直径１６ｍｍの円形に切り抜き、これらのそれぞれを、超音波溶接機を使用して銅箔（株式会社ニラコ）に接合させることにより、負極１０３を得た。

[0056] （二次電池１００の調製）

コイン電池用ケース（宝泉社）を使用して、図２に示すコイン型二次電池１００ａを作製した。

[0057] 上記の方法で調整した正極１０１を設置した正極ケース２０１に、直径１８ｍｍに切り抜いたセルロース系セパレータ（ニッポン高度紙工業社）を載置し、載置したセパレータに$Mg(ClO_4)_2$、$NaClO_4$および$Ca(ClO_4)_2$のそれぞれを含む炭酸プロピレン溶液(キシダ化学株式会社)を、電解質１０２として注入する。電解質１０２の上に上記負極１０３を設置し、負極ケース２０２を正極ケース２０１に被せ、コインセルカシメ機で正極ケース２０１及び負極ケース２０２の周縁部をかしめることにより、プロピレンガスケット２０３を含むコイン型二次電池１００ａを得た。

[0058] （電池性能）

以上の手順で調整した二次電池１００の電池性能を測定した。電池のサイクル試験は、充放電測定システム（Ｂｉｏ　Ｌｏｇｉｃ社製）を用いて、正極１０１の有効面積当たりの電流密度で１．０ｍＡ／ｃｍ^{2}を通電し、開回路電圧から電池電圧が、０．１０Ｖに低下するまで放電電圧の測定を行った。電池の放電試験は、通常の生活環境下で行った。放電容量は、正極活物質（シスチン）の単位重量当たりの値（ｍＡｈ／ｇ）で表した。

[0059] 第１の実施例の二次電池の放電容量及び放電電圧を、表１に示す。表１に示すように、負極１０３にマグネシウム（Ｍｇ）、ナトリウム（Ｎａ）およびカルシウム（Ｃａ）のそれぞれを用いた電池における第１の実施例の放電

電圧はそれぞれ０．５Ｖ、１．０Ｖ、１．１Ｖで、放電容量はそれぞれ８２ｍＡｈ／ｇ、１４２ｍＡｈ／ｇ、１０１ｍＡｈ／ｇであった。ここで、放電電圧は、全放電容量の１／２の放電容量の時の放電電圧と定義する。このように第１の実施例の二次電池は、優れた電池性能を有していることが分かった。

[0060] [表1]

実施例	負極活物質	Mg	Na	Ca
第1の実施例	放電電圧(V)	0.5	1.0	1.1
	放電容量(mAh/g)	82	142	101
第2の実施例	放電電圧(V)	1.1	1.5	1.7
	放電容量(mAh/g)	124	172	154
第3の実施例	放電電圧(V)	1.4	1.8	2.0
	放電容量(mAh/g)	162	226	215
第4の実施例	放電電圧(V)	1.8	2.0	2.2
	放電容量(mAh/g)	212	288	278

[0061] ＜第２の実施例＞

第２の実施例では、図２に示すコイン型二次電池１００ａを以下の手順で作製した。また、正極活物質としてシスチンを使用し、正極活物質を、カーボンを含む不織布状の集電体（カーボンフェルト）に担持して調製した。負極活物資として、マグネシウム（Ｍｇ）箔、ナトリウム（Ｎａ）箔およびカルシウム（Ｃａ）箔のそれぞれを使用した。マグネシウム（Ｍｇ）箔、ナトリウム（Ｎａ）箔およびカルシウム（Ｃａ）箔のそれぞれを使用したコイン型二次電池１００ａに、電解質１０２として、０．５ｍｏｌ／ＬのＭｇ（ＣｌＯ$_4$）$_2$、ＮａＣｌＯ$_4$およびＣａ（ＣｌＯ$_4$）$_2$のそれぞれを含む炭酸プロピレン溶液を使用した。

[0062] 電池の評価法は、第１の実施例と同様である。

[0063] （正極１０１の調製）

シスチン粉末（東京化成工業株式会社）を１．０Ｍの塩酸（東京化成工業株式会社）で溶解した液体に、カーボンフェルト（東洋紡株式会社）を浸漬させた。このカーボンフェルトを８０℃の真空乾燥機で３０分乾燥させることで、シスチンをカーボンフェルトに析出させた後に、純水で洗浄した。そして、このシスチン含有カーボンフェルトを直径１６ｍｍの円形に切り抜き、正極１０１を得た。

[0064] （負極１０３の調製）

マグネシウム（Ｍｇ）箔（厚さ１５０μｍ、株式会社ニラコ）、ナトリウム（Ｎａ）箔（厚さ１５０μｍ、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ Ｃｏ．ＬＬＣ）、およびカルシウム（Ｃａ）箔（厚さ１５０μｍ、株式会社ニラコ）のそれぞれを、直径１６ｍｍの円形に切り抜き、これらのそれぞれを、超音波溶接機を使用して銅箔（株式会社ニラコ）に接合させることにより、負極１０３を得た。

[0065] （二次電池１００の調製）

コイン電池用ケース（宝泉社）を使用して、図２に示すコイン型二次電池１００ａを作製した。

[0066] 上記の方法で調整した正極１０１を設置した正極ケース２０１に、直径１８ｍｍに切り抜いたセルロース系セパレータ（ニッポン高度紙工業社）を載置し、載置したセパレータに$Mg(ClO_4)_2$、$NaClO_4$および$Ca(ClO_4)_2$のそれぞれを含む炭酸プロピレン溶液(キシダ化学株式会社)を、電解質１０２として注入する。電解質１０２の上に上記負極１０３を設置し、負極ケース２０２を正極ケース２０１に被せ、コインセルカシメ機で正極ケース２０１及び負極ケース２０２の周縁部をかしめることにより、プロピレンガスケット２０３を含むコイン型二次電池１００ａを得た。

[0067] （電池性能）

第２の実施例の二次電池の放電容量及び放電電圧を、表１に示す。表１に

示すように、負極１０３にマグネシウム（Ｍｇ）を用いた電池における第２の実施例の放電容量は１２４ｍＡｈ／ｇを示し、第１の実施例よりも大きい値であった。負極にナトリウム（Ｎａ）およびカルシウム（Ｃａ）をそれぞれ用いた電池においても、第１の実施例の放電容量よりも大きい値であった。

[0068] また、表１に示すように、第２の実施例の放電電圧は、第１の実施例の放電電圧よりも大きい。即ち、第２の実施例では、第１の実施例よりも過電圧の減少が見られ、放電のエネルギー効率の改善を達成することができた。

[0069] これらの特性の向上は、正極活物質をカーボンフェルトに接合して形成した正極１０１を用いたため、電池の内部抵抗が減少し、電池反応が効率よく行われたことによると考えられる。

[0070] ＜第３の実施例＞

第３の実施例では、図２に示すコイン型二次電池１００ａを以下の手順で作製した。また、正極活物質としてシスチンを使用し、共連続体に担持して調製した。負極活物資として、マグネシウム（Ｍｇ）箔、ナトリウム（Ｎａ）箔およびカルシウム（Ｃａ）箔のそれぞれを使用した。マグネシウム（Ｍｇ）箔、ナトリウム（Ｎａ）箔およびカルシウム（Ｃａ）箔のそれぞれを使用したコイン型二次電池１００ａに、電解質１０２として、０．５ｍｏｌ／ＬのＭｇ（ＣｌＯ$_4$）$_2$、ＮａＣｌＯ$_4$およびＣａ（ＣｌＯ$_4$）$_2$のそれぞれを含む炭酸プロピレン溶液を使用した。

[0071] 電池の評価法は、第１の実施例及び第２の実施例と同様である。

[0072] （正極１０１の調製）

シスチン粉末（東京化成工業株式会社）を１．０Ｍの塩酸（東京化成工業株式会社）で溶解した液体に、共連続体を浸漬させた。この共連続体を８０℃の真空乾燥機で３０分乾燥させることで、シスチンを共連続体に析出させた後に、純水で洗浄した。そして、このシスチン含有共連続体を、直径１６ｍｍの円形に切り抜き、正極１０１を得た。

[0073] 上記共連続体の製造は、まず、酢酸菌であるアセトバクター・キシリナム

（Ａｃｅｔｏｂａｃｔｅｒ ｘｙｌｉｎｕｍ）産生のバクテリアセルロースゲルを試験管に入れ、この試験管を液体窒素中に３０分間浸すことで、このバクテリアセルロースゲルを完全に凍結させた。次に、凍結させたバクテリアセルロースゲルをナスフラスコに取り出し、これを凍結乾燥機（東京理科器械株式会社）により１０Ｐａ以下の真空中で乾燥させた。その後に、窒素雰囲気下で１２００℃かつ２時間の焼成により炭化させることで、共連続体を製造した。

[0074] （負極１０３の調製）

マグネシウム（Ｍｇ）箔（厚さ１５０μｍ、株式会社ニラコ）、ナトリウム（Ｎａ）箔（厚さ１５０μｍ、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ Ｃｏ．ＬＬＣ）およびカルシウム（Ｃａ）箔（厚さ１５０μｍ、株式会社ニラコ）のそれぞれを、直径１６ｍｍの円形に切り抜き、これらのそれぞれを、超音波溶接機を使用して銅箔（株式会社ニラコ）に接合させることにより、負極１０３を得た。

[0075] （二次電池１００の調製）

コイン電池用ケース（宝泉社）を使用して、図２に示すコイン型二次電池１００ａを作製した。

[0076] 上記の方法で調整した正極１０１を設置した正極ケース２０１に直径１８ｍｍに切り抜いたセルロース系セパレータ（ニッポン高度紙工業社）を載置し、載置したセパレータに$Mg(ClO_4)_2$、$NaClO_4$および$Ca(ClO_4)_2$のそれぞれを含む炭酸プロピレン溶液(キシダ化学株式会社)を、電解質１０２として注入する。電解質１０２の上に上記負極１０３を設置し、負極ケース２０２を正極ケース２０１に被せ、コインセルカシメ機で正極ケース２０１及び負極ケース２０２の周縁部をかしめることにより、プロピレンガスケット２０３を含むコイン型二次電池１００ａを得た。

[0077] （電池性能）

第３の実施例の二次電池の放電容量及び放電電圧を、表１に示す。表１に示すように、負極１０３にマグネシウム（Ｍｇ）を用いた電池における第３

の実施例の放電容量は１６２ｍＡｈ／ｇを示し、第１の実施例及び第２の実施例よりも大きい値であった。負極１０３にナトリウム（Ｎａ）およびカルシウム（Ｃａ）をそれぞれ用いた電池においても、第１の実施例及び第２の実施例の放電容量よりも大きい値であった。

[0078] また、表１に示すように、第３の実施例の放電電圧は、第１の実施例及び第２の実施例の放電電圧よりも大きい。即ち、第３の実施例では、第１の実施例及び第２の実施例よりも過電圧の減少が見られ、放電のエネルギー効率の改善を達成することができた。

[0079] これらの特性の向上は、正極活物質を共連続体に接合して形成した正極１０１を用いたため、正極活物質の担持量が増加したことによると考えられる。

[0080] ＜第４の実施例＞

第４の実施例では、図２に示すコイン型二次電池１００ａを以下の手順で作製した。また、正極活物質としてシスチンを高分子化した化合物を使用し、共連続体に担持して調製した。負極活物資として、マグネシウム（Ｍｇ）箔、ナトリウム（Ｎａ）箔およびカルシウム（Ｃａ）箔のそれぞれを使用した。マグネシウム（Ｍｇ）箔、ナトリウム（Ｎａ）箔およびカルシウム（Ｃａ）箔のそれぞれを使用したコイン型二次電池１００ａに、電解質１０２として、０．５ｍｏｌ／ＬのＭｇ（ＣｌＯ$_4$）$_2$、ＮａＣｌＯ$_4$およびＣａ（ＣｌＯ$_4$）$_2$のそれぞれを含む炭酸プロピレン溶液を使用した。

[0081] 電池の評価法は、第１の実施例、第２の実施例及び第３の実施例と同様である。但し、充放電試験の測定は、放電電圧が０．１０Ｖまで低下するまで行った。

[0082] （正極１０１の調製）

シスチンを高分子化した化合物をテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）（東京化成工業株式会社）で溶解した液体に、共連続体を浸漬させた。この共連続体を８０℃の真空乾燥機で３０分乾燥させることで、シスチンを高分子化した化合物を共連続体に析出させた。その後、このシスチンを高分子化した化合

物含有共連続体を直径１６ｍｍの円形に切り抜き、正極１０１を得た。

[0083] 上記シスチンを高分子化した化合物の製造は、まず、Ａｒ雰囲気下で、シスチン粉末（東京化成工業株式会社）に酢酸エチル（東京化成工業株式会社）、（１Ｓ）－（－）－α－ピネン（東京化成工業株式会社）及び炭酸ビス（トリクロロメチル）（東京化成工業株式会社）を添加し、９０℃で３時間攪拌後、溶液中の不溶物は濾別した。その溶液に、ヘキサンを添加し、３０分間攪拌した後、析出した固体を吸引濾過によって回収した。そして、得られた残渣に再度、酢酸エチル及びヘキサンを添加後５０分間攪拌し、析出した固体を吸引濾過によって回収し、１２時間減圧乾燥させることで、シスチンのＮ－カルボキシ無水物（ＮＣＡ）を得た。次に、Ａｒ雰囲気下で、このシスチンのＮ－カルボキシ無水物にジクロロメタン（東京化成工業株式会社）、ブチルアミン（東京化成工業株式会社）およびジクロロメタン（東京化成工業株式会社）を添加し、３０℃で１２時間攪拌した。その後に、ジエチルエーテル（東京化成工業株式会社）を添加し、析出した固体を吸引濾過によって回収し、１２時間減圧乾燥させることで、シスチンを高分子化した化合物を製造した。

[0084] 上記共連続体の製造は、まず、酢酸菌であるアセトバクター・キシリナム（Ａｃｅｔｏｂａｃｔｅｒ ｘｙｌｉｎｕｍ）産生のバクテリアセルロースゲルを試験管に入れ、この試験管を液体窒素中に３０分間浸すことで、このバクテリアセルロースゲルを完全に凍結させた。次に、凍結させたバクテリアセルロースゲルをナスフラスコに取り出し、これを凍結乾燥機（東京理科器械株式会社）により１０Ｐａ以下の真空中で乾燥させた。その後に、窒素雰囲気下で１２００℃かつ２時間の焼成により炭化させることで、共連続体を製造した。

[0085] （負極１０３の調製）

マグネシウム（Ｍｇ）箔（厚さ１５０μｍ、株式会社ニラコ）、ナトリウム（Ｎａ）箔（厚さ１５０μｍ、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ Ｃｏ．ＬＬＣ）およびカルシウム（Ｃａ）箔（厚さ１５０μｍ、株式会社ニラコ）のそれ

ぞれを、直径１６ｍｍの円形に切り抜き、これらのそれぞれを、超音波溶接機を使用して銅箔（株式会社ニラコ）に接合させることにより、負極１０３を得た。

[0086] （二次電池１００の調製）

コイン電池用ケース（宝泉社）を使用して、図２に示すコイン型二次電池１００ａを作製した。

[0087] 上記の方法で調整した正極１０１を設置した正極ケース２０１に直径１８ｍｍに切り抜いたセルロース系セパレータ（ニッポン高度紙工業社）を載置し、載置したセパレータに$Mg(ClO_4)_2$、$NaClO_4$および$Ca(ClO_4)_2$のそれぞれを含む炭酸プロピレン溶液(キシダ化学株式会社)を電解質１０２として注入する。電解質１０２の上に上記負極１０３を設置し、負極ケース２０２を正極ケース２０１に被せ、コインセルカシメ機で正極ケース２０１及び負極ケース２０２の周縁部をかしめることにより、プロピレンガスケット２０３を含むコイン型二次電池１００ａを得た。

[0088] （電池性能）

第４の実施例の二次電池の放電容量及び放電電圧を、表１に示す。表１に示すように、負極にマグネシウム（Ｍｇ）を用いた電池における第４の実施例の放電容量は、２１２ｍＡｈ／ｇを示し、第１の実施例、第２の実施例及び第３の実施例よりも大きい値であった。負極にナトリウム（Ｎａ）およびカルシウム（Ｃａ）をそれぞれ用いた電池においても、第１の実施例、第２の実施例及び第３の実施例の放電容量よりも大きい値であった。

[0089] また、表１に示すように、第４の実施例の放電電圧は、第１の実施例、第２の実施例及び第３の実施例の放電電圧よりも大きい。即ち、第４の実施例では、第１の実施例、第２の実施例及び第３の実施例よりも過電圧の減少が見られ、放電のエネルギー効率の改善を達成することができた。

[0090] さらに、表２に示すように、第４の実施例の２０サイクル後の放電容量は１６２ｍＡｈ／ｇを示し、第１の実施例、第２の実施例及び第３の実施例よりも大きい値であった。

[0091] [表2]

実施例	負極活物質	Mg	Na	Ca
第1の実施例	20サイクル後の放電容量(mAh/g)	4	6	5
第2の実施例	20サイクル後の放電容量(mAh/g)	12	16	14
第3の実施例	20サイクル後の放電容量(mAh/g)	18	24	20
第4の実施例	20サイクル後の放電容量(mAh/g)	162	220	216

[0092] これらの特性の向上は、高分子化した正極活物質を前述の共連続体に接合して形成した正極１０１を用いたため、正極活物質の担持量が増加し、さらに、電気化学反応で正極活物質が電解質１０２に溶解され難くなったことによると考えられる。

[0093] また、本実施形態の二次電池１００は、空気電池とは異なり空気取り込み口が不要な、密閉型の電池である。そのため、本実施形態の二次電池１００は、空気取り込み口から電解液が揮発することなく、長期保存することができる。

[0094] したがって、本実施形態の二次電池１００は、小型デバイス、センサ、モバイル機器などの様々な電子機器の新しい駆動源として有効利用することができる。

[0095] なお、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で数々の変形が可能である。

符号の説明

[0096] １００：二次電池

１０１：正極

１０２：電解質

１０３：負極

２０１：正極ケース

２０２：負極ケース

２０３：プロピレンガスケット

請求の範囲

[請求項1] シスチンを含む正極と、

マグネシウム、ナトリウムまたはカルシウムを含む負極と、

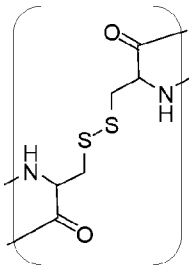
前記正極と前記負極との間に配置された電解質と、を備える

二次電池。

[請求項2] 前記正極は、式（１）で表される繰り返し単位を含むポリマーを含む

請求項１に記載の二次電池。

[化1]



・・・式（1）

[請求項3] 前記正極が、アルミニウム、銅および鉄からなる群より選択される少なくとも１つを含む多孔質体またはカーボンを含む不織布状の集電体に形成され、

結着剤を含まない

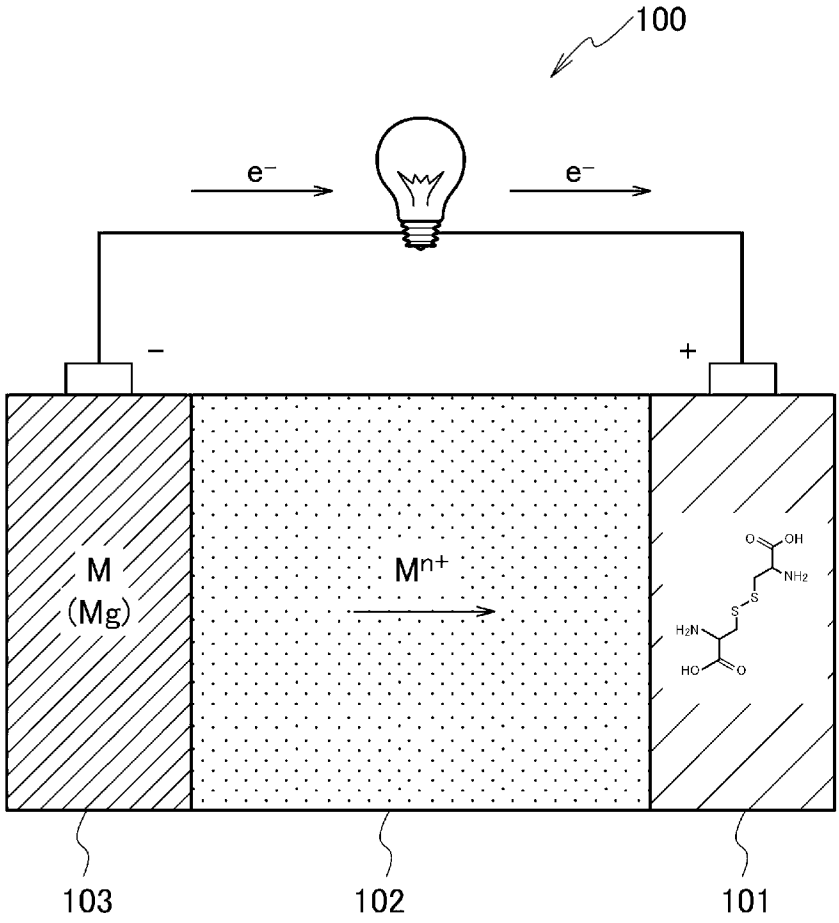
請求項１に記載の二次電池。

[請求項4] 前記正極は、一体とされた複数のナノ構造体が分岐を有することで三次元ネットワーク構造とされた共連続体に形成され、

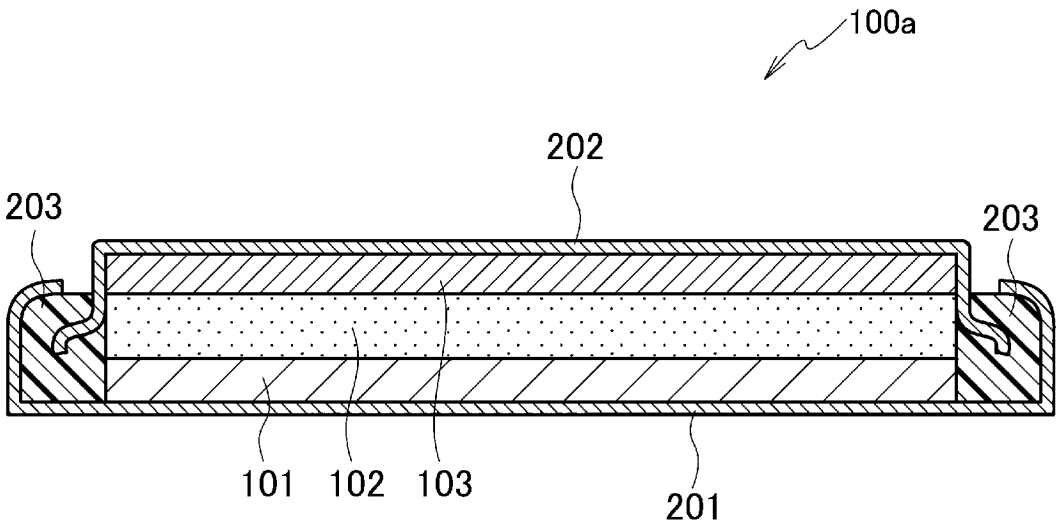
結着剤を含まない

請求項１に記載の二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/020214

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/13(2010.01)i; ***H01M 4/134***(2010.01)i; ***H01M 4/137***(2010.01)i; ***H01M 4/38***(2006.01)i; ***H01M 4/40***(2006.01)i; ***H01M 4/46***(2006.01)i; ***H01M 4/60***(2006.01)i; ***H01M 4/80***(2006.01)i; ***H01M 10/054***(2010.01)i; *H01M 10/0566*(2010.01)n; *H01M 10/0585*(2010.01)n

FI: H01M10/054; H01M4/13; H01M4/134; H01M4/137; H01M4/38 Z; H01M4/40; H01M4/46; H01M4/60; H01M4/80 C; H01M10/0566; H01M10/0585

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)

H01M4/13; H01M4/134; H01M4/137; H01M4/38; H01M4/40; H01M4/46; H01M4/60; H01M4/80; H01M10/054; H01M10/0566; H01M10/0585

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102208599 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 05 October 2011 (2011-10-05) claims, paragraphs [0006], [0007], [0015]	1-4
A	JP 55-86074 A (HITACHI MAXELL, LIMITED) 28 June 1980 (1980-06-28) column 1, lines 15-19, column 2, line 9 to column 4, line 15, fig. 1-3	1-4

☐ 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	Date of mailing of the international search report
07 July 2022	**26 July 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **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/JP2022/020214

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 102208599 A	05 October 2011	(Family: none)	
JP 55-86074 A	28 June 1980	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/020214

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/137(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/40(2006.01)i; H01M 4/46(2006.01)i; H01M 4/60(2006.01)i; H01M 4/80(2006.01)i; H01M 10/054(2010.01)i; H01M 10/0566(2010.01)n; H01M 10/0585(2010.01)n
FI: H01M10/054; H01M4/13; H01M4/134; H01M4/137; H01M4/38 Z; H01M4/40; H01M4/46; H01M4/60; H01M4/80 C; H01M10/0566; H01M10/0585

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））

H01M4/13; H01M4/134; H01M4/137; H01M4/38; H01M4/40; H01M4/46; H01M4/60; H01M4/80; H01M10/054; H01M10/0566; H01M10/0585

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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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	CN 102208599 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 05.10.2011 (2011-10-05) 特許請求の範囲，段落[0006]-[0007],[0015]	1-4
A	JP 55-86074 A (日立マクセル株式会社) 28.06.1980 (1980-06-28) 第1欄第15-19行,第2欄第9行-第4欄第15行，第1-3図	1-4

☐ 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。

* 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の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
“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	国際調査報告の発送日
07.07.2022	26.07.2022

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）
井原　純 4X 2562

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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/JP2022/020214

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 102208599 A	05.10.2011	（ファミリーなし）	
JP 55-86074 A	28.06.1980	（ファミリーなし）	