

(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
2018年11月8日(08.11.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/203168 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/0566 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/IB2018/052700

(22) 国際出願日: 2018年4月19日(19.04.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2017-092039 2017年5月3日(03.05.2017) JP

(71) 出願人: 株式会社半導体エネルギー研究所
(SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2430036 神奈川県厚木
市長谷 3 9 8 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 門馬洋平(MOMMA, Yohei); 〒2430036
神奈川県厚木市長谷 3 9 8 株式会社半導体
エネルギー研究所内 Kanagawa (JP). 三上真弓
(MIKAMI, Mayumi); 〒2430036 神奈川県厚木
市長谷 3 9 8 株式会社半導体エネルギー研

究所内 Kanagawa (JP). 内田彩(UCHIDA, Aya).
町川一仁(MACHIKAWA, Kazuhito); 〒2430036
神奈川県厚木市長谷 3 9 8 株式会社半導体
エネルギー研究所内 Kanagawa (JP).

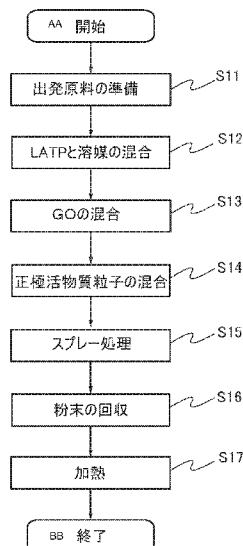
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
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,
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, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

(54) Title: MANUFACTURING METHOD FOR POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL PARTICLES, AND
SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 正極活物質粒子の作製方法、および二次電池

[図 1]



S11 Prepare starting material
S12 Mix LATP and solvent
S13 Mix in GO
S14 Mix in positive electrode active material particles
S15 Spraying treatment
S16 Recover powder
S17 Heat
AA Start
BB End

(57) Abstract: Provided are a positive electrode active material that can improve the cycle characteristics of a secondary battery, and a manufacturing method. By using, as a positive electrode, a positive electrode active material on which a spray drying treatment has been used to adhere a solid electrolyte to a lithium compound, by using a graphene compound, and then heat treatment has been used to vaporise carbon from the graphene compound, when a secondary battery is manufactured the decomposition of the electrolyte solution contacting the positive electrode active material is suppressed and the cycle characteristics of the secondary battery can be improved.

(57) 要約: 要約書 二次電池のサイクル特性を向上できる正極活物質及び作製方法を提供する。スプレードライ処理により、グラフェン化合物を用いてリチウム化合物に固体電解質を付着させ、加熱処理によりグラフェン化合物から炭素を揮散させた正極活物質を正極として用いることで、二次電池を作製した場合、正極活物質に接する電解液の分解を抑制し、二次電池のサイクル特性を向上できる。

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

正極活物質粒子の作製方法、および二次電池

技術分野

[0001]

本発明の一様態は、物、方法、又は、製造方法に関する。または、本発明の一様態は、プロセス、マシン、マニュファクチャ、又は、組成物（コンポジション・オブ・マター）に関する。本発明の一様態は、半導体装置、表示装置、発光装置、蓄電装置、照明装置、電子機器、またはそれらの製造方法に関する。特に、二次電池に用いることのできる正極活物質、二次電池、および二次電池を有する電子機器に関する。

[0002]

なお、本明細書中において、蓄電装置とは、蓄電機能を有する素子及び装置全般を指すものである。例えば、リチウムイオン二次電池などの蓄電池（二次電池ともいう）、リチウムイオンキャパシタ、及び電気二重層キャパシタなどを含む。

背景技術

[0003]

高出力、高容量であるリチウムイオン二次電池は、携帯電話、スマートフォン、もしくはノート型コンピュータ等の携帯情報端末、携帯音楽プレーヤ、デジタルカメラ、医療機器、又は、ハイブリッド車（HEV）、電気自動車（EV）、もしくはプラグインハイブリッド車（PHEV）等の次世代クリーンエネルギー自動車など、半導体産業の発展と併せて急速にその需要が拡大し、充電可能なエネルギーの供給源として現代の情報化社会に不可欠なものとなっている。

[0004]

また、リチウムイオン二次電池は、高容量で高エネルギー密度を有し、小型であり、軽量であることが求められている。

[0005]

特に、4V級の高い電圧が得られるため、二次電池の正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物（ LiCoO_2 ）が広く普及している。また、特許文献1には、正極活物質の板状粒子が開示されている。

[先行技術文献]

[特許文献]

[0006]

[特許文献1] WO2010/074303号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007]

二次電池に印加される充電電圧を上昇できれば、高い電圧で充電できる時間が延びて単位時間あたりの充電量が大きくなり、充電時間が短縮される。リチウムイオン二次電池で代表される電気化学セルの分野において、電圧が4.5Vを超えるような高電圧になると、電池の劣化が生じる。

[0008]

二次電池に印加される充電電圧を上昇させると、副反応が生じ電池性能が大幅に低下することがある。

副反応とは、活物質または電解液が化学反応を起こすことで生じる反応物の形成を指す。他の副反応としては、酸化や電解液の分解が促進されることなどを指す。また、電解液の分解によりガスの発生、及び体積膨張が生じることもある。

[0009]

本発明の一態様は、電解液との副反応を抑制し、耐高電圧性とレート特性を向上させることを課題の一つとする。

[0010]

また、本発明の一態様は、リチウムイオン二次電池に用いることで、充放電サイクルにおける容量の低下を抑制する正極活物質を提供することを課題の一とする。または、本発明の一態様は、高容量の二次電池を提供することを課題の一とする。本発明の一態様は、充放電特性の優れた二次電池を提供することを課題の一とする。または、本発明の一態様は、安全性又は信頼性の高い二次電池を提供することを課題の一とする。

[0011]

または、本発明の一態様は、新規な物質、活物質粒子、二次電池、又はそれらの作製方法を提供することを課題の一とする。

[0012]

なお、これらの課題の記載は、他の課題の存在を妨げるものではない。なお、本発明の一態様は、これらの課題の全てを解決する必要はないものとする。なお、明細書、図面、請求項の記載から、これら以外の課題を抽出することが可能である。

課題を解決するための手段

[0013]

理想的には、正極活物質粒子を改質処理することにより、改質された正極活物質粒子が電解液に接した状態で充放電を行っても副反応が生じないようにすることが好ましい。また、正極活物質粒子は小さく、数も多いため、一つ一つを改質させることが望まれる。

[0014]

二次電池の劣化は副反応などの化学反応により発生する。劣化を防止するためには、充放電を繰り返しても、意図しない化学反応をさせず、正極の状態、電解液の状態、または負極の状態を維持する。

[0015]

充放電における副反応を防ぐため、電解液と正極活粒子の間に保護層を設け、その保護層は、リチウムイオンなどのキャリアイオンを通過することが望ましい。リチウムイオンなどのキャリアイオンの移動を阻害しないためには保護層を薄くする、または正極活物質粒子の表面の一部のみに保護層を設ける。また、電解液と反応しにくい粒子に改質できるのであれば、保護層はなくともよい。

[0016]

また、一つ一つの正極活物質粒子を改質させる、または保護層を設けるためには、単に混合するだけでは、改質されない正極活物質粒子が残存する、或いは一つ一つの正極活物質粒子に設ける保護層がバラツキ、保護層がついている正極活物質粒子と、保護層がついていない正極活物質粒子とが混在することとなる。混在した状態で充放電を行うと、改質されない正極活物質粒子の存在や、保護層がついていない正極活物質粒子の存在により、それらが優先的にリチウムイオンなどのキャリアイオンが出し入れされるため、それら粒子の劣化が他の粒子に比べ加速されてしまい、二次電池の寿命が短くなってしまう。

[0017]

本発明者らは、一つ一つの正極活物質粒子を改質させる、または保護層を設けるため、グラフェン化合物を用い、リチウムと遷移金属元素と酸素を有するリチウム化合物粒子と、グラフェン化合物と、固体電解質と、溶媒とを含む懸濁液をスプレードライ装置のノズルから噴霧させることで、ノズルから放出される液滴に含まれる正極活物質粒子にグラフェン化合物をまわりつかせた状態で乾燥させることができることを見出した。懸濁液とは、液体の中に固体の粒子の分散されている液体であり、ノズルから噴霧された中には、固体単体の粒子、固体の複数個凝集された粒子、液体だけの粒子、液体と固体粒子との混合した粒子などが存在する。なお、固体の粒子は懸濁液中で沈降し、濃度勾配を有する場合がある。

[0018]

本明細書で開示する作製方法に関する構成は、リチウムと遷移金属元素と酸素を有するリチウム化合物粒子と、グラフェン化合物と、固体電解質と、溶媒とを含む懸濁液を噴霧し、加熱により表面に含まれる炭素を炭酸ガスに変えて揮散させて正極活物質粒子を作製する方法である。

[0019]

上記構成において、噴霧はスプレーノズルを用い、ノズル径は、リチウム化合物粒子のサイズよりも大きいものを用いればよい。懸濁液に含まれる粒子よりも大きいノズル径のものを用いる。

[0020]

上記構成において、固体電解質はNASICON型のリン酸化合物を用いる。また、溶媒は、水およびエタノールである。また、加熱は大気雰囲気下で固体電解質の融点以上の温度で行う。また、固体電解質は、イオン伝導性を有し、常温下、例えば15℃以上25℃以下で固体であるものを指すものとする。固体電解質は結晶質であっても非晶質であってもよい。固体電解質の定義として、溶液を含むゲル状の高分子固体電解質を含めることもある。上記構成において、遷移金属はコバルトである。上記構成において、リチウム化合物粒子の作製には固相法を用いる。なお、固相法に特に限定されず、ゾルゲル法を用いてもよい。

[0021]

また、上記作製方法で得られる正極活物質粒子を用いた二次電池も本明細書で開示する発明の一つであり、その構成は、リチウムと遷移金属元素と酸素を有するリチウム化合物粒子と、該リチウム化合物粒子に接するリン酸化合物とを有する正極と、リチウム化合物粒子及びリン酸化合物と接する電解液と、負極とを有する二次電池である。

[0022]

また、他の構成としては、リチウムと遷移金属元素と酸素を有するリチウム化合物粒子と、該リチウム化合物粒子に接する保護層とを有する正極と、保護層と接する電解液と、負極とを有し、保護層は炭素を含む二次電池である。

[0023]

保護層としてはリチウムイオンなどのキャリアイオンが通過できる固体電解質材料などを用いる。即ち、1つの液滴に限られた複数の材料、具体的には固体電解質粒子と、正極活物質粒子と、グラフェン化合物とを含ませてスプレーノズルから噴霧させることで、効率よく正極活物質粒子と固体電解質粒子とを付着させた状態を得ることができる。

[0024]

また、スプレードライ装置で得た粉末を800℃以上で加熱することでほとんどのグラフェン化合物

を炭酸ガスに変え、正極活物質粒子と固体電解質粒子とを強く結合させるとともに正極活物質粒子内部の元素分布も勾配を持たせることで、リチウムイオンの吸蔵または放出の繰り返しに耐える結晶構造を実現できる。

[0025]

具体的には、リチウム化合物粒子は、マグネシウムとフッ素を有し、マグネシウムまたはフッ素がリチウム化合物粒子の内部と比べてリチウム化合物粒子の表面に高濃度に含まれる勾配を有する。また、加熱後に固体電解質粒子に含まれるチタンを拡散させて正極活物質粒子にチタンを含ませる。また、加熱後にグラフェン化合物が残っていてもよく、正極活物質粒子の表面に炭素を含む保護層を有していてもよい。この炭素はXRD分析或いはラマン分光分析などによって検出することができる。

[0026]

保護層として用いることができる固体電解質としては、リン酸化合物が好ましい。リン酸化合物は、硫化化合物に比べて扱いやすく、作製工程において硫化ガスなどの有害ガスが発生しない。また、リン酸化合物は、大気雰囲気でも安定な化合物であり、大掛かりな雰囲気制御などを必要としない長所を有している。リチウム、アルミニウム、およびチタンを含むリン酸化合物（以下、LATPと呼ぶ）はセラミック電解質とも呼ばれ、耐水性が高い材料であり、ガラスセラミック電解質である。LATPの一般式は、 $Li_{1-x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ である。LATPは、NASICON型の結晶構造を有する固体電解質の材料の一つである。

[0027]

LATPは化学的に安定であり、充放電を繰り返してもLATPに含まれている酸素が抜けにくいいため、電解液の酸化などを防ぐことができる。

[0028]

また、保護層は一種類の材料に限定されず表面に複数種類の保護層が接していてもよく、例えば、正極活物質粒子表面の一部にリン酸化合物を含む層と、それ以外の表面に薄い炭素を含む層との両方を有していてもよい。

発明の効果

[0029]

本発明により得られる正極活物質粒子は、充放電を繰り返しても電解液と反応しにくい表面を有し、充放電サイクルにおける容量の低下が抑制できる。また、本発明により得られる正極活物質粒子を用いた二次電池は高容量を実現できる。また、本発明により得られる正極活物質粒子を用いた二次電池は、優れた充放電特性を示す。また、本発明により得られる正極活物質粒子を用いた二次電池は、安全性が高い、又は信頼性が高い。

図面の簡単な説明

[0030]

[図1] 本発明の一態様を示す作製フローを示す図である。

[図2] 本発明の一態様を示す正極活物質粒子の加熱前のSEM写真である。

[図3] 本発明の一態様を示す正極活物質粒子の加熱後のSEM写真及び断面写真である。

[図4] スプレードライ装置を示す図である。

[図5] コイン型二次電池を説明する図。

[図6] サイクル特性を示す図である。

[図7] サイクル特性を示す図である。

[図 8] 二次電池の充電方法を説明する図。

[図 9] 二次電池の充電方法を説明する図。

[図 10] 二次電池の放電方法を説明する図。

[図 11] 応用例を説明する図。

[図 12] 応用例を説明する図。

発明を実施するための形態

[0031]

以下では、本発明の実施の形態について図面を用いて詳細に説明する。ただし、本発明は以下の説明に限定されず、その形態および詳細を様々に変更し得ることは、当業者であれば容易に理解される。また、本発明は以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。

[0032]

(実施の形態1)

図1に工程フロー図を示す。

[0033]

まず、出発材料を準備する(S11)。本実施の形態では、正極活物質としてコバルト酸リチウム(LCO)と、酸化グラフェン(GOとも表記する)と、固体電解質としてLATP($\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$)をそれぞれ秤量して用いる例を示す。固相法を用いてLATPを合成した後、適切な粒径に制御するため、ボールミル解砕および乾燥を行ってLATP粒子を得た。このLATP粒子はX線回折分析(XRD)の結果からその組成などが確認できる。粒度分布測定により、LATP粒子の粒子径は、約100nm以上5 μm 以下であり、平均は700nmである。

[0034]

LATP粒子を収納した容器に水とエタノールを入れて、混合及び攪拌を行う(S12)。エタノールと純水の割合を4:6とする。攪拌のためスターラーを用い、回転数は750rpmとし、超音波を1分照射する。なお、(S12)において純水及びエタノールを分散媒として用いているが特に限定されずエタノールのみ、或いはアセトン、2-プロパノールなどの有機溶媒を用いてもよい。

[0035]

次いで容器に酸化グラフェンを入れて、混合及び攪拌を行う(S13)。攪拌のためスターラーを用い、回転数は750rpmとし、超音波を1分照射する。増粘剤などではなく、酸化グラフェンを用いることでLATPが分離沈殿することなく混合液とすることができる。

[0036]

次いで容器に正極活物質粒子を入れて、混合及び攪拌を行う(S14)。攪拌のためスターラーを用い、回転数は750rpmとし、超音波を1分照射する。正極活物質粒子として日本化学工業株式会社製の、コバルト酸リチウム粒子(商品名:C-20F)を用い、懸濁液を完成させる。上記の日本化学工業株式会社製コバルト酸リチウム粒子(商品名:C-20F)は、少なくともフッ素、マグネシウム、カルシウム、ナトリウム、シリコン、硫黄、リンを含むコバルト酸リチウム粒子であり、粒径が約20 μm である。

[0037]

次いで、スプレードライ装置を用いた懸濁液のスプレー処理を行う(S15)。

[0038]

スプレードライ装置280の模式図を図4に示す。スプレードライ装置280はチャンバー281と、

ノズル 282 を有する。ノズル 282 には、チューブ 283 を介して懸濁液 284 が供給される。懸濁液 284 はノズル 282 からチャンバー 281 内へ噴霧状に供給され、チャンバー 281 内で乾燥される。ノズル 282 は、ヒーター 285 により加熱されてもよい。ここで、ヒーター 285 により、チャンバー 281 のうちノズル 282 に近い領域、例えば図 4 に示す二点鎖線で囲む領域も加熱される。

[0039]

ここで懸濁液 284 として正極活物質と LATP と酸化グラフェンを含む懸濁液を用いた場合、LATP と酸化グラフェンが付着した正極活物質の粉末としてチャンバー 281 を介して回収容器 286、287 へ回収される。

[0040]

ここで矢印 288 に示す経路により、チャンバー 281 内の雰囲気ガスがアスピレーター等により吸引されてもよい。

[0041]

スプレードライ装置を用いて、懸濁液をスプレーノズル（ノズル径 $20\ \mu\text{m}$ ）で均一に噴霧して粉末を得た。スプレードライ装置の温風温度においては、入口の温度 160°C 、出口の温度 40°C 、窒素ガス流量 $10\ \text{L}/\text{min}$ とした。なお、ここでは窒素ガスを用いたが、アルゴンガスを用いてもよい。

[0042]

そして、回収容器 287 への粉末の回収（S16）を行う。

[0043]

回収容器 287 内に得られた粉末の SEM 写真を図 2 に示す。図 2 では正極活物質の一つの粒子に小さな LATP 粒子が付着し、さらにその上に酸化グラフェンが付着している部分が観察できる。複数の材料から構成されているため、図 2 に示す粒子は、複合構造体とも呼べる。

[0044]

回収容器 287 内に得られた粉末を大気雰囲気下、LATP の合成温度以上の加熱温度、ここでは 900°C 、2 時間の加熱処理を行う（S17）。なお、昇温速度は $200^\circ\text{C}/\text{時間}$ とする。この加熱処理後の粉末の SEM 写真を図 3（A）に示す。加熱処理後の粉末の写真では、加熱前に見られた酸化グラフェンが付着している様子は確認できず、大部分が炭酸ガスとなったと思われる。

[0045]

また、図 3（A）中の直線で切断した断面図を図 3（B）に示す。

[0046]

また、XPS 分析により加熱処理の有無での組成の変化を確認した。その結果が表 1 である。

[0047]

[表 1]

サンプル条件	Li	Co	O	Mg	F	Ti	C	P	Al	Ca	Na	S	Zr
熱処理なし	6.7	15.0	55.0	0.5	2.2	0.9	14.6	3.2	0.0	1.2	0.0	0.7	0.0
熱処理あり	12.6	12.5	47.3	7.3	6.5	1.7	6.0	0.6	0.0	1.1	1.9	2.4	0.0

定量値(atomic%)

[0048]

なお、同じ分量の材料（酸化グラフェン $0.5\ \text{wt}\%$ 、LATP $2\ \text{wt}\%$ ）を用いた正極活物質粒子

を用いており、スプレー後に900℃の加熱をする条件と、加熱しない条件とでそれぞれ測定している。表1の結果から、加熱しない条件の粒子に比べて、加熱する条件の粒子のリチウム、マグネシウム、フッ素、及びチタンが増加していることが特徴である。

[0049]

加熱処理により固体拡散反応が生じ、正極活物質粒子の内部から表面近傍や粒界、クラック箇所などへの欠陥箇所へマグネシウム及びフッ素が拡散され、表面付近のマグネシウムの濃度及びフッ素の濃度が高くなったと考えられる。また、コバルト酸リチウム粒子に比べ小さなLATP粒子が付着し、LATPからチタンが拡散し、表面付近に検出されたと考えられる。このように、正極活物質粒子が表面改質され、正極活物質粒子の表面に新規の層が形成されているとも言える。この新規の層を保護層として機能させた正極活物質粒子を用いて二次電池の正極を構成した場合に充放電を繰り返しても電解液と反応しにくい表面を有し、充放電サイクルにおける容量の低下が抑制できる。本実施の形態では、正極活物質粒子として、層状岩塩型のコバルト酸リチウムを用いる例を示したが特に限定されず、充電電圧(4.5V以上)の高い材料、具体的には層状岩塩型のニッケルマンガンコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムや、スピネル型のニッケルマンガン酸リチウム($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)等を用いることができる。

[0050]

また、上記新規の層を形成するためには、LATP粒子を微量な量に制御することが好ましく、0.2wt%より多く8wt%未満、好ましくは1wt%以上3wt%以下とする。

[0051]

また、材料を混合し、スプレー処理するためには、酸化グラフェンは、好ましくは0.2wt%以上とすることが好ましく、酸化グラフェンのコストを考慮すると0.6wt%以下とすることが好ましい。

[0052]

(実施の形態2)

本実施の形態では、車両に本発明の一態様である二次電池を搭載する例を示す。

[0053]

二次電池を車両に搭載すると、ハイブリッド車(HEV)、電気自動車(EV)、又はプラグインハイブリッド車(PHEV)等の次世代クリーンエネルギー自動車を実現できる。

[0054]

図11において、本発明の一態様である二次電池を用いた車両を例示する。図11(A)に示す自動車8400は、走行のための動力源として電気モーターを用いる電気自動車である。または、走行のための動力源として電気モーターとエンジンを適宜選択して用いることが可能なハイブリッド自動車である。本発明の一態様を用いることで、航続距離の長い車両を実現することができる。また、自動車8400は二次電池を有する。二次電池は、車内の床部分に対して、ラミネート型の二次電池のモジュールを並べて使用すればよい。また、二次電池を複数組み合わせた電池パックを車内の床部分に対して設置してもよい。二次電池は電気モーター8406を駆動するだけでなく、ヘッドライト8401やルームライト(図示せず)などの発光装置に電力を供給することができる。

[0055]

また、二次電池は、自動車8400が有するスピードメーター、タコメーターなどの表示装置に電力を供給することができる。また、二次電池は、自動車8400が有するナビゲーションシステムなど

の半導体装置に電力を供給することができる。

[0056]

図11(B)に示す自動車8500は、自動車8500が有する二次電池にプラグイン方式や非接触給電方式等により外部の充電設備から電力供給を受けて、充電することができる。図11(B)に、地上設置型の充電装置8021から自動車8500に搭載された二次電池8024に、ケーブル8022を介して充電を行っている状態を示す。充電に際しては、充電方法やコネクタの規格等はCHAdemo(登録商標)やコンボ等の所定の方法で適宜行えばよい。充電装置8021は、商用施設に設けられた充電ステーションでもよく、また家庭の電源であつてもよい。例えば、プラグイン技術によって、外部からの電力供給により自動車8500に搭載された二次電池8024を充電することができる。充電は、ACDCコンバータ等の変換装置を介して、交流電力を直流電力に変換して行うことができる。

[0057]

また、図示しないが、受電装置を車両に搭載し、地上の送電装置から電力を非接触で供給して充電することもできる。この非接触給電方式の場合には、道路や外壁に送電装置を組み込むことで、停車中に限らず走行中に充電を行うこともできる。また、この非接触給電の方式を利用して、車両どうしで電力の送受信を行ってもよい。さらに、車両の外装部に太陽電池を設け、停車時や走行時に二次電池の充電を行ってもよい。このような非接触での電力の供給には、電磁誘導方式や磁界共鳴方式を用いることができる。

[0058]

また、図11(C)は、本発明の一態様の二次電池を用いた二輪車の一例である。図11(C)に示すスクータ8600は、二次電池8602、サイドミラー8601、方向指示燈8603を備える。二次電池8602は、方向指示燈8603に電気を供給することができる。

[0059]

また、図11(C)に示すスクータ8600は、座席下収納8604に、二次電池8602を収納することができる。二次電池8602は、座席下収納8604が小型であっても、座席下収納8604に収納することができる。二次電池8602は、取り外し可能となっており、充電時には二次電池8602を屋内に持って運び、充電し、走行する前に収納すればよい。

[0060]

本発明の一態様によれば、二次電池のサイクル特性が良好となり、二次電池の容量を大きくすることができる。よって、二次電池自体を小型軽量化することができる。二次電池自体を小型軽量化できれば、車両の軽量化に寄与するため、航続距離を向上させることができる。また、車両に搭載した二次電池を車両以外の電力供給源として用いることもできる。この場合、例えば電力需要のピーク時に商用電源を用いることを回避することができる。電力需要のピーク時に商用電源を用いることを回避できれば、省エネルギー、および二酸化炭素の排出の削減に寄与することができる。また、サイクル特性が良好であれば二次電池を長期に渡って使用できるため、コバルトをはじめとする希少金属の使用量を減らすことができる。

[0061]

また、図12(A)は、本発明の一態様の複数の二次電池を電池パックに用いた電動自転車の一例である。図12(A)に示す電動自転車8700は、電池パック8702を備える。電池パック8702は、運転者をアシストするモーターに電気を供給することができる。また、電池パック8702は、

持ち運びができ、図 1 2 (B) に自転車から取り外した状態を示している。また、電池パック 8 7 0 2 は、ラミネート型の二次電池 8 7 0 1 が複数内蔵されており、そのバッテリー残量などを表示部 8 7 0 3 で表示できるようにしている。なお、二次電池を複数内蔵する場合、電池パック 8 7 0 2 には充電制御回路や保護回路を有している。

[0062]

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせる実施することが可能である。

[実施例 1]

[0063]

本実施例では、コイン型のハーフセルを作製し、サイクル特性を比較する。図 5 (A) はコイン型 (単層偏平型) の二次電池の外観図であり、図 5 (B) は、その断面図である。

[0064]

コイン型の二次電池 3 0 0 は、正極端子を兼ねた正極缶 3 0 1 と負極端子を兼ねた負極缶 3 0 2 とが、ポリプロピレン等で形成されたガスケット 3 0 3 で絶縁シールされている。正極 3 0 4 は、正極集電体 3 0 5 と、これと接するように設けられた正極活物質層 3 0 6 により形成される。また、負極 3 0 7 は、負極集電体 3 0 8 と、これに接するように設けられた負極活物質層 3 0 9 により形成される。

[0065]

なお、コイン型の二次電池 3 0 0 に用いる正極 3 0 4 および負極 3 0 7 は、それぞれ活物質層は片面のみに形成すればよい。

[0066]

正極缶 3 0 1、負極缶 3 0 2 には、電解液に対して耐食性のあるニッケル、アルミニウム、チタン等の金属、又はこれらの合金やこれらと他の金属との合金 (例えばステンレス鋼等) を用いることができる。また、電解液による腐食を防ぐため、ニッケルやアルミニウム等を被覆することが好ましい。正極缶 3 0 1 は正極 3 0 4 と、負極缶 3 0 2 は負極 3 0 7 とそれぞれ電氣的に接続する。

[0067]

これら負極 3 0 7、正極 3 0 4 およびセパレータ 3 1 0 を電解質に含浸させ、図 5 (B) に示すように、正極缶 3 0 1 を下にして正極 3 0 4、セパレータ 3 1 0、負極 3 0 7、負極缶 3 0 2 をこの順で積層し、正極缶 3 0 1 と負極缶 3 0 2 とをガスケット 3 0 3 を介して圧着して CR 2 0 3 2 タイプ (直径 2 0 mm 高さ 3. 2 mm) のコイン形の二次電池 3 0 0 を製造する。

[0068]

ここで図 5 (C) を用いて二次電池の充電時の電流の流れを説明する。リチウムを用いた二次電池を一つの閉回路とみなした時、リチウムイオンの動きと電流の流れは同じ向きになる。なお、リチウムを用いた二次電池では、充電と放電でアノード (陽極) とカソード (陰極) が入れ替わり、酸化反応と還元反応とが入れ替わることになるため、反応電位が高い電極を正極と呼び、反応電位が低い電極を負極と呼ぶ。したがって、本明細書においては、充電中であっても、放電中であっても、逆パルス電流を流す場合であっても、充電電流を流す場合であっても、正極は「正極」または「+極 (プラス極)」と呼び、負極は「負極」または「-極 (マイナス極)」と呼ぶこととする。酸化反応や還元反応に関連したアノード (陽極) やカソード (陰極) という用語を用いると、充電時と放電時とでは、逆になってしまい、混乱を招く可能性がある。したがって、アノード (陽極) やカソード (陰極) という用語は、本明細書においては用いないこととする。仮にアノード (陽極) やカソード (陰極) という用語を用いる場合には、充電時か放電時かを明記し、正極 (プラス極) と負極 (マイナス極) のど

ちらに対応するものかも併記することとする。

[0069]

図5(C)に示す2つの端子には充電器が接続され、二次電池300が充電される。二次電池300の充電が進めば、電極間の電位差は大きくなる。図5(C)では、二次電池300の外部の端子から、正極304の方へ流れ、二次電池300の中において、正極304から負極307の方へ流れ、負極307から二次電池300の外部の端子の方へ流れる電流の向きを正の向きとしている。つまり、充電電流の流れる向きを電流の向きとしている。

[0070]

本実施の形態において、正極304に、先の実施の形態で説明した正極活物質として機能する正極活物質粒子を用いることで、サイクル特性に優れたコイン型の二次電池300とすることができる。本実施例では、集電体としてカーボンコートされたアルミニウム箔を用い、負極としてリチウム箔を用いる。また、セパレータとしてポリプロピレンを用い、電解液の一成分として1mol/Lの六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を用い、他の電解液の成分には、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)がEC:DEC=3:7(体積比)、ビニレンカーボネート(VC)が2wt%で混合されたものを用いた。

[0071]

また、先の実施の形態で説明した正極活物質と、アセチレンブラック(AB)と、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)をLCO:AB:PVDF=95:3:2(重量比)で混合したスラリーを集電体に塗工したものを用いた。乾燥は80℃で行い、210kN/mの圧力でプレス処理を行った。

[0072]

[サンプルの種類]

サンプル1:GOは0.5wt%(LATPを5wt%)

サンプル2:GOは0.2wt%(LATPを5wt%)

サンプル3:LATPを2wt%(GOは0.5wt%)

サンプル4:LATPを4wt%(GOは0.5wt%)

サンプル5:LATPを8wt%(GOは0.5wt%)

サンプル6:GOなし、LATPなし

サンプル7:GO0.5wt%、LATPなし

サンプル8:LATPを0.2wt%(GOは0.5wt%)

サンプル9:LATPを0.5wt%(GOは0.5wt%)

[0073]

[サイクル特性の評価]

次に、上記で作製したサンプル1、2の二次電池のサイクル特性の評価を行った。結果を図6に示す。

図6の結果から、GOは、0.2wt%よりも0.5wt%としたサンプル1のサイクル特性が良好であった。

[0074]

次に、GOの濃度を0.5wt%に固定し、上記で作製したサンプル3、4、5、7、8、9の二次電池のサイクル特性の評価を行った。サンプル5、6は比較例である。サイクル特性では、充電をCC/CV、1.0C、4.55V、0.05Cカットオフ、放電をCC、1.0C、3.0Vカットオフで行った。サイクル特性の測定温度は45℃とし、100サイクル測定した。結果を図7に示す。

図7の結果から、他のサンプルと比較してLATPを2wt%としたサンプル3のサイクル特性が良好であった。サンプル3は初期放電容量が約210mAh/gであり、100サイクル後であっても約177mAh/gであり、放電容量の維持率は83.8%であった。

[0075]

[充放電方法]

なお、二次電池の充放電は、たとえば下記のように行うことができる。

[0076]

《CC充電》まず、充電方法の1つとしてCC充電について説明する。CC充電は、充電期間のすべてで一定の電流を二次電池に流し、所定の電圧になったときに充電を停止する充電方法である。二次電池を、図8(A)に示すように内部抵抗 R と二次電池容量 C の等価回路と仮定する。この場合、二次電池電圧 V_B は、内部抵抗 R にかかる電圧 V_R と二次電池容量 C にかかる電圧 V_C の和である。

[0077]

CC充電を行っている間は、図8(A)に示すように、スイッチがオンになり、一定の電流 I が二次電池に流れる。この間、電流 I が一定であるため、 $V_R = R \times I$ のオームの法則により、内部抵抗 R にかかる電圧 V_R も一定である。一方、二次電池容量 C にかかる電圧 V_C は、時間の経過とともに上昇する。そのため、二次電池電圧 V_B は、時間の経過とともに上昇する。

[0078]

そして二次電池電圧 V_B が所定の電圧、例えば4.3Vになったときに、充電を停止する。CC充電を停止すると、図8(B)に示すように、スイッチがオフになり、電流 $I = 0$ となる。そのため、内部抵抗 R にかかる電圧 V_R が0Vとなる。そのため、内部抵抗 R での電圧降下がなくなった分、二次電池電圧 V_B が下降する。

[0079]

CC充電を行っている間と、CC充電を停止してからの、二次電池電圧 V_B と充電電流の例を図8(C)に示す。CC充電を行っている間は上昇していた二次電池電圧 V_B が、CC充電を停止してから若干低下する様子が示されている。

[0080]

《CCCV充電》次に、上記と異なる充電方法であるCCCV充電について説明する。CCCV充電は、まずCC充電にて所定の電圧まで充電を行い、その後CV(定電圧)充電にて流れる電流が少なくなるまで、具体的には終止電流値になるまで充電を行う充電方法である。

[0081]

CC充電を行っている間は、図9(A)に示すように、定電流電源のスイッチがオン、定電圧電源のスイッチがオフになり、一定の電流 I が二次電池に流れる。この間、電流 I が一定であるため、 $V_R = R \times I$ のオームの法則により、内部抵抗 R にかかる電圧 V_R も一定である。一方、二次電池容量 C にかかる電圧 V_C は、時間の経過とともに上昇する。そのため、二次電池電圧 V_B は、時間の経過とともに上昇する。

[0082]

そして二次電池電圧 V_B が所定の電圧、例えば4.3Vになったときに、CC充電からCV充電に切り替える。CV充電を行っている間は、図9(B)に示すように、定電圧電源のスイッチがオン、定電流電源のスイッチがオフになり、二次電池電圧 V_B が一定となる。一方、二次電池容量 C にかかる電圧 V_C は、時間の経過とともに上昇する。 $V_B = V_R + V_C$ であるため、内部抵抗 R にかかる電圧 V

R は、時間の経過とともに小さくなる。内部抵抗 R にかかる電圧 V_R が小さくなるに従い、 $V_R = R \times I$ のオームの法則により、二次電池に流れる電流 I も小さくなる。

[0083]

そして二次電池に流れる電流 I が所定の電流、例えば0.01C相当の電流となったとき、充電を停止する。CCCV充電を停止すると、図9(C)に示すように、全てのスイッチがオフになり、電流 $I = 0$ となる。そのため、内部抵抗 R にかかる電圧 V_R が0Vとなる。しかし、CV充電により内部抵抗 R にかかる電圧 V_R が十分に小さくなっているため、内部抵抗 R での電圧降下がなくなっても、二次電池電圧 V_B はほとんど降下しない。

[0084]

CCCV充電を行っている間と、CCCV充電を停止してからの、二次電池電圧 V_B と充電電流の例を図9(D)に示す。CCCV充電を停止しても、二次電池電圧 V_B がほとんど降下しない様子が示されている。

[0085]

《CC放電》次に、放電方法の1つであるCC放電について説明する。CC放電は、放電期間のすべてで一定の電流を二次電池から流し、二次電池電圧 V_B が所定の電圧、例えば2.5Vになったときに放電を停止する放電方法である。

[0086]

CC放電を行っている間の二次電池電圧 V_B と放電電流の例を図10に示す。放電が進むに従い、二次電池電圧 V_B が降下していく様子が示されている。

[0087]

次に、放電レート及び充電レートについて説明する。放電レートとは、電池容量に対する放電時の電流の相対的な比率であり、単位Cで表される。定格容量 X (Ah)の電池において、1C相当の電流は、 X (A)である。2X(A)の電流で放電させた場合は、2Cで放電させたといい、 $X/5$ (A)の電流で放電させた場合は、0.2Cで放電させたという。また、充電レートも同様であり、2X(A)の電流で充電させた場合は、2Cで充電させたといい、 $X/5$ (A)の電流で充電させた場合は、0.2Cで充電させたという。

[符号の説明]

[0088]

280:スプレードライ装置、281:チャンバー、282:ノズル、283:チューブ、284:懸濁液、285:ヒーター、286:回収容器、287:回収容器、288:矢印、300:二次電池、301:正極缶、302:負極缶、303:ガasket、304:正極、305:正極集電体、306:正極活物質層、307:負極、308:負極集電体、309:負極活物質層、310:セパレータ、8021:充電装置、8022:ケーブル、8024:二次電池、8400:自動車、8401:ヘッドライト、8406:電気モーター、8500:自動車、8600:スクータ、8601:サイドミラー、8602:二次電池、8603:方向指示燈、8604:座席下収納、8700:電動自転車、8701:二次電池、8702:電池パック、8703:表示部

請求の範囲

[請求項 1]

リチウムと遷移金属元素と酸素を有するリチウム化合物粒子と、グラフェン化合物と、固体電解質と、溶媒とを含む懸濁液を噴霧し、

加熱により表面に含まれる炭素を炭酸ガスに変えて揮散させて正極活物質粒子を作製する方法。

[請求項 2]

請求項 1 において、前記噴霧はスプレーノズルを用いることを特徴とする正極活物質粒子を作製する方法。

[請求項 3]

請求項 1 において、前記固体電解質はNASICON型のリン酸化合物である正極活物質粒子を作製する方法。

[請求項 4]

請求項 1 において、前記溶媒は、水およびエタノールである正極活物質粒子を作製する方法。

[請求項 5]

請求項 1 において、前記加熱は大気雰囲気下で前記固体電解質の融点以上の温度で行う正極活物質粒子を作製する方法。

[請求項 6]

請求項 1 において、前記遷移金属はコバルトである正極活物質粒子を作製する方法。

[請求項 7]

リチウムと遷移金属元素と酸素を有するリチウム化合物粒子と、該リチウム化合物粒子に接するリン酸化合物とを有する正極と、

前記リチウム化合物粒子及び前記リン酸化合物と接する電解液と、

負極とを有する二次電池。

[請求項 8]

リチウムと遷移金属元素と酸素を有するリチウム化合物粒子と、該リチウム化合物粒子に接する保護層とを有する正極と、

前記保護層と接する電解液と、

負極とを有し、

前記保護層は炭素を含む二次電池。

[請求項 9]

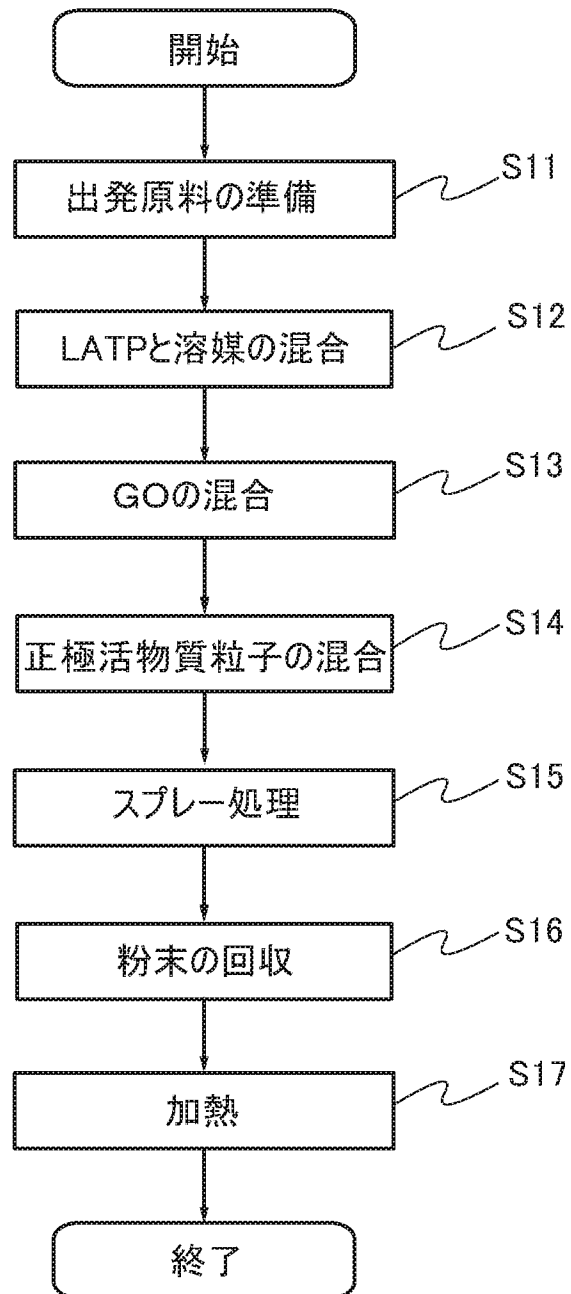
請求項 7 または請求項 8 において、前記リチウム化合物粒子は、マグネシウムとフッ素を有し、前記マグネシウムまたは前記フッ素が前記リチウム化合物粒子の内部と比べて前記リチウム化合物粒子の表面に高濃度に含まれる勾配を有することを特徴とする二次電池。

[請求項 10]

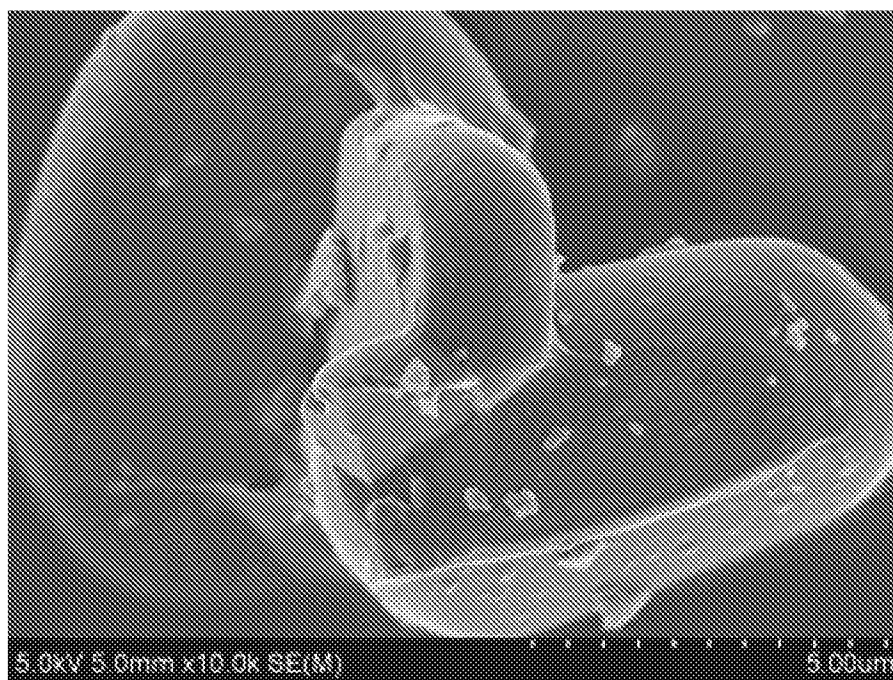
請求項 7 または請求項 8 において、前記リチウム化合物粒子は、チタンを含む二次電池。

1/12

[図 1]



[ 2]



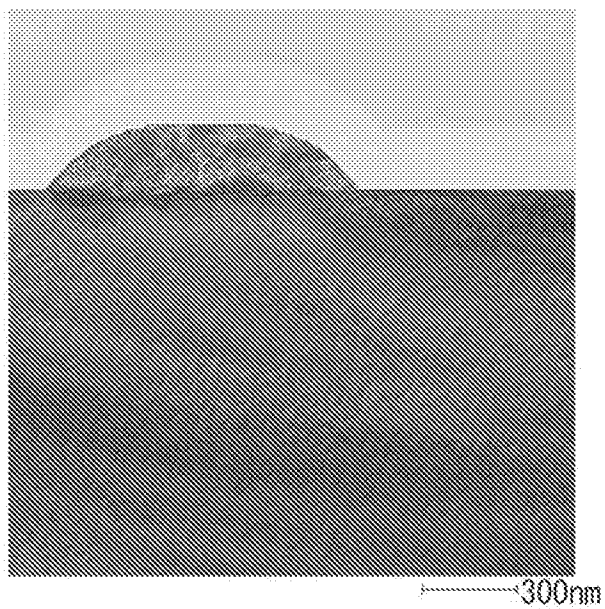
3/12

[図 3]

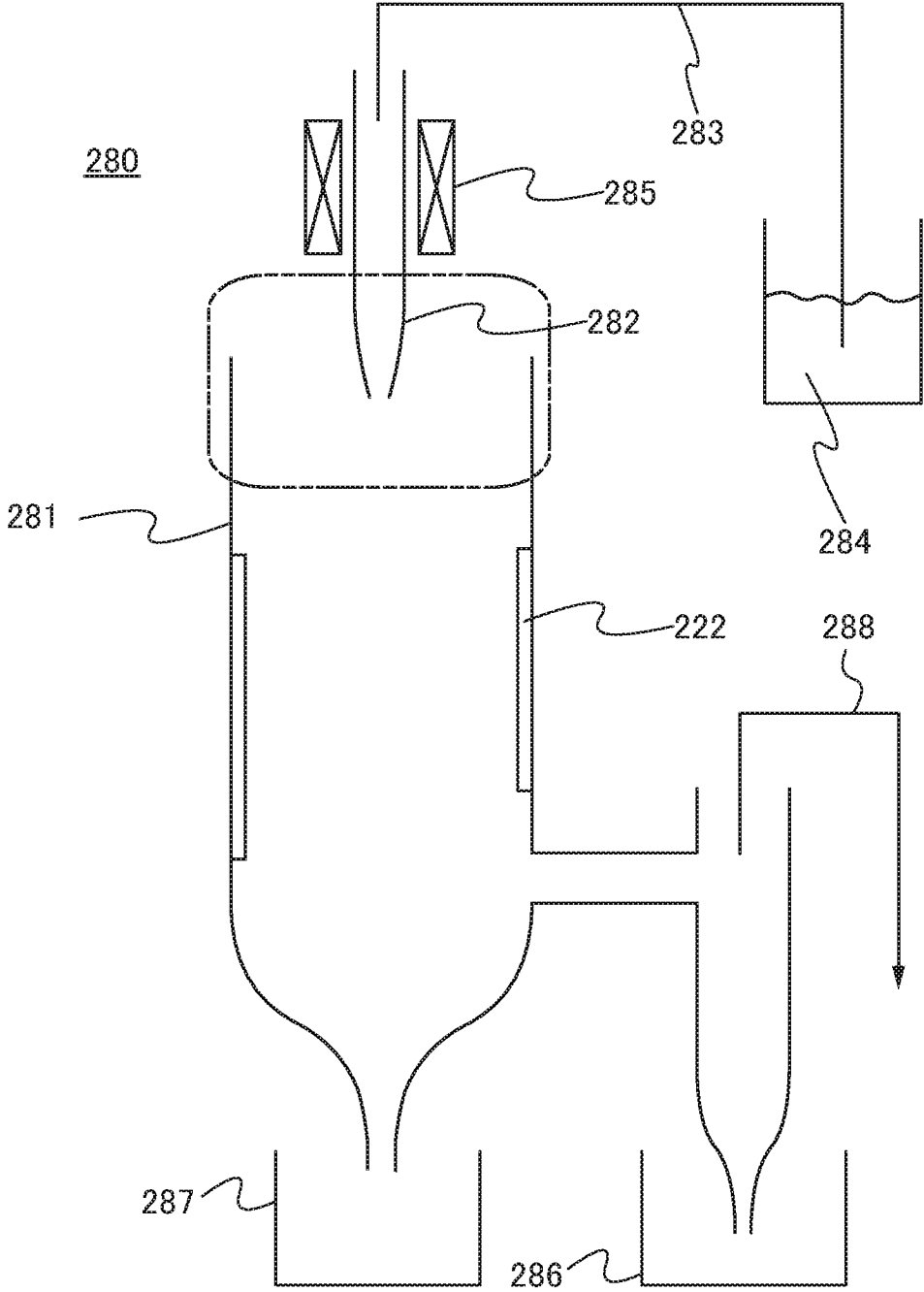
(A)



(B)



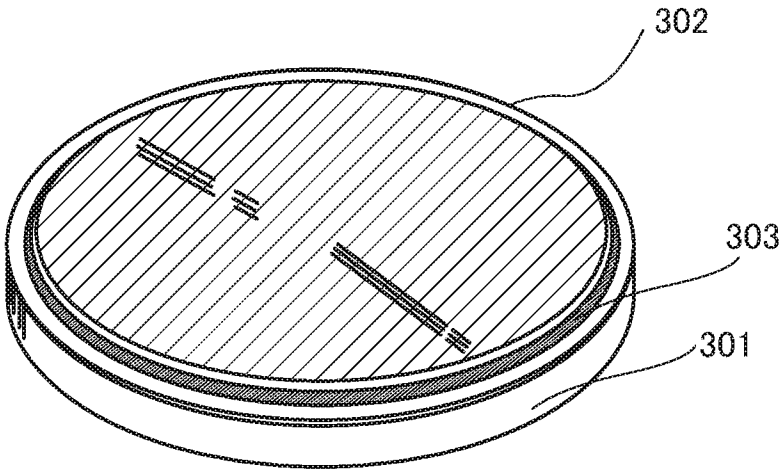
[図 4]



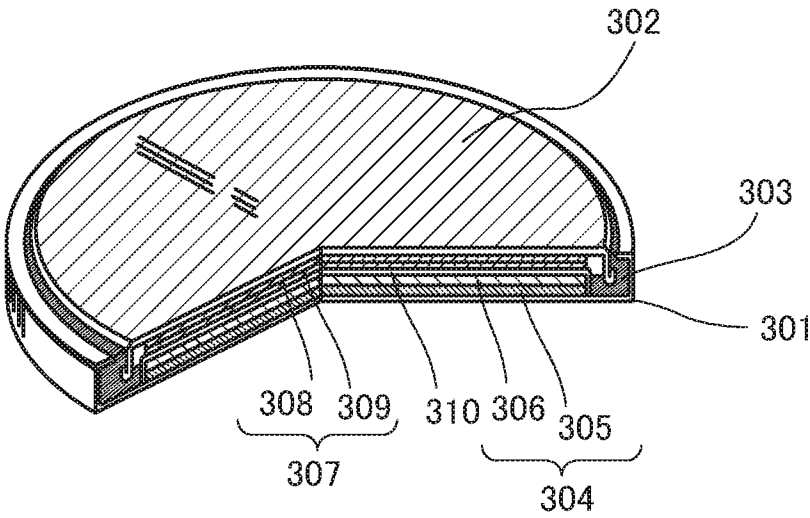
[図 5]

(A)

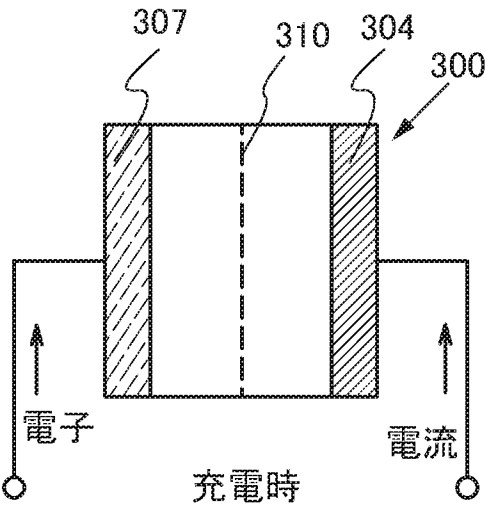
300



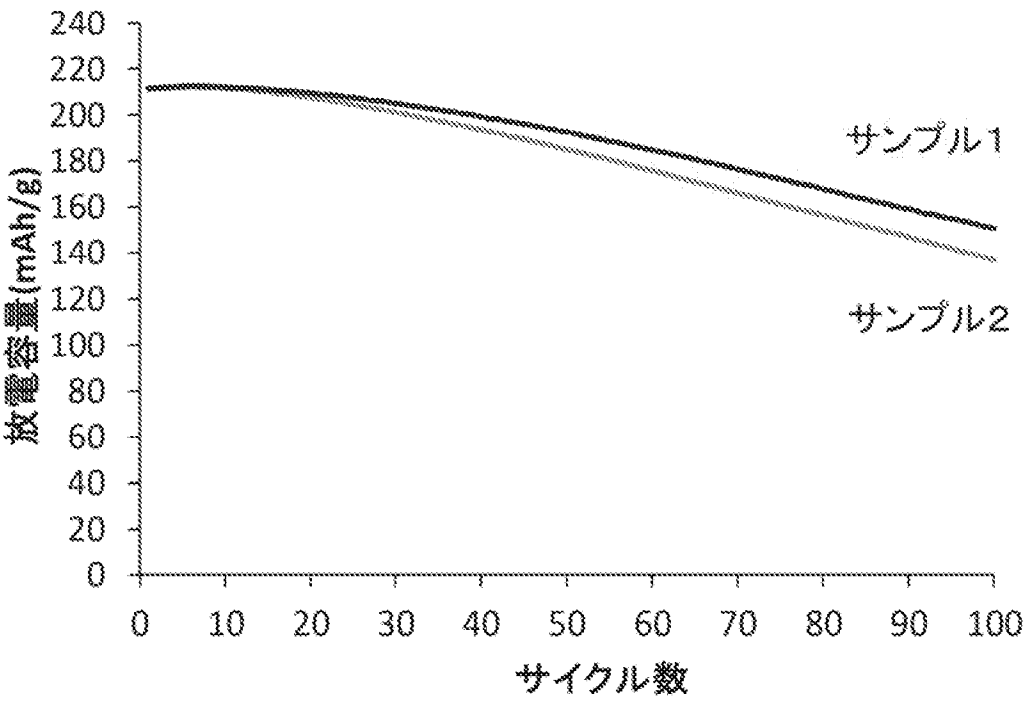
(B)



(C)

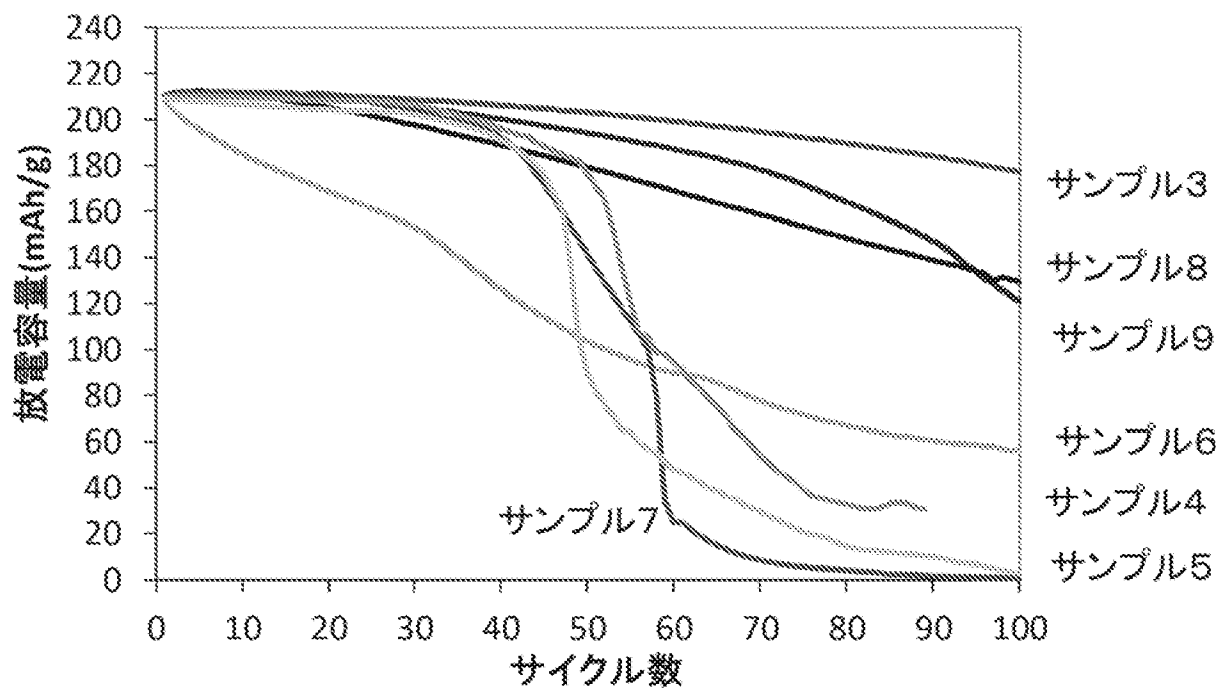


[図 6]



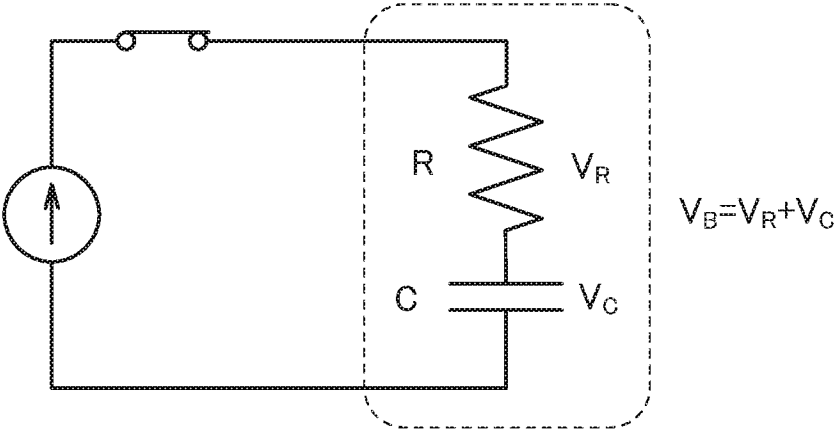
7/12

[図 7]

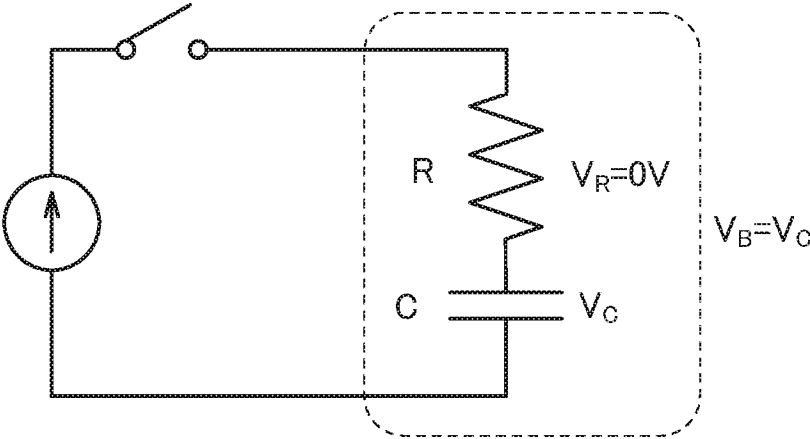


[図 8]

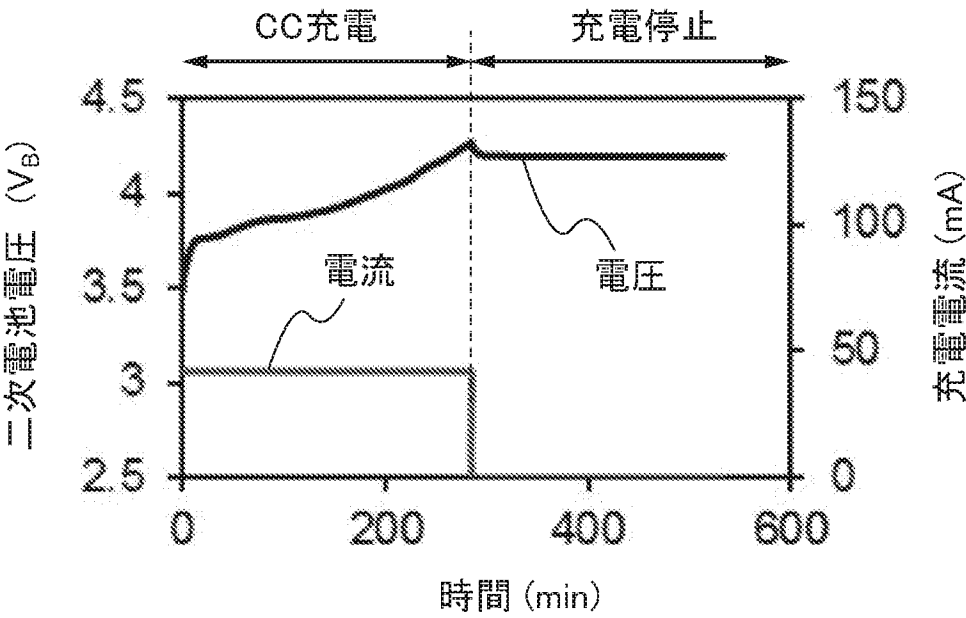
(A)



(B)

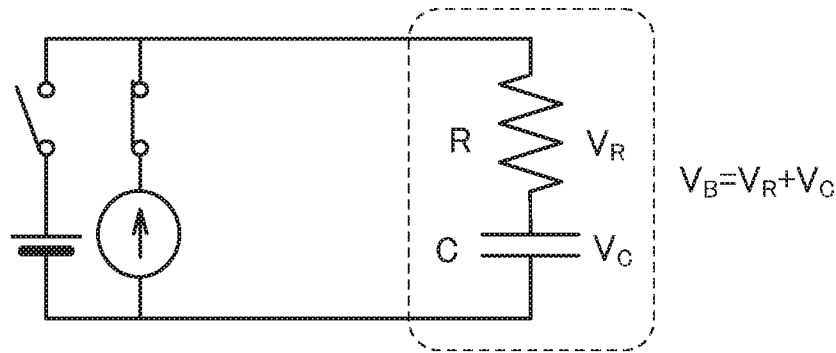


(C)

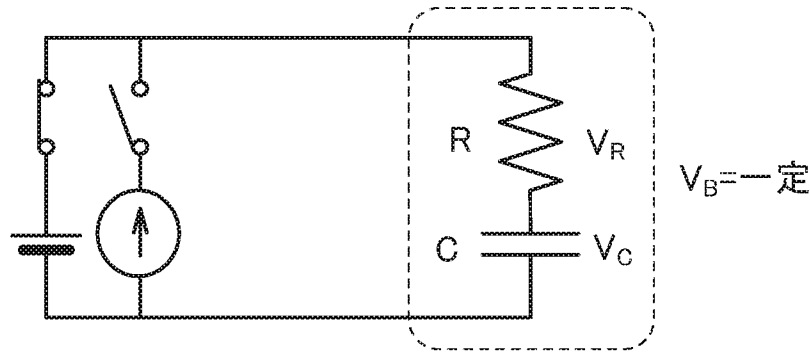


[図 9]

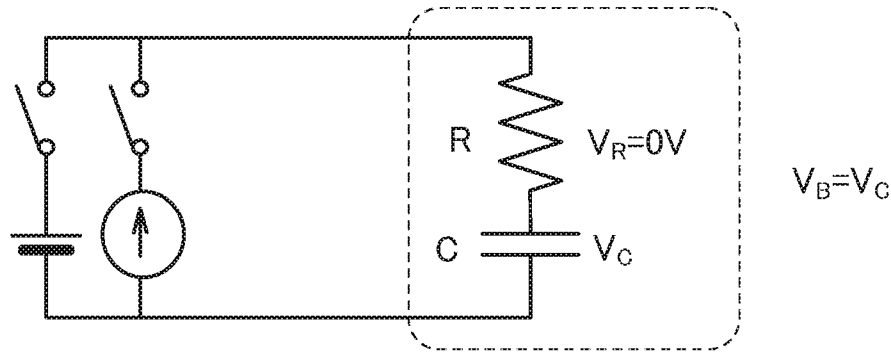
(A)



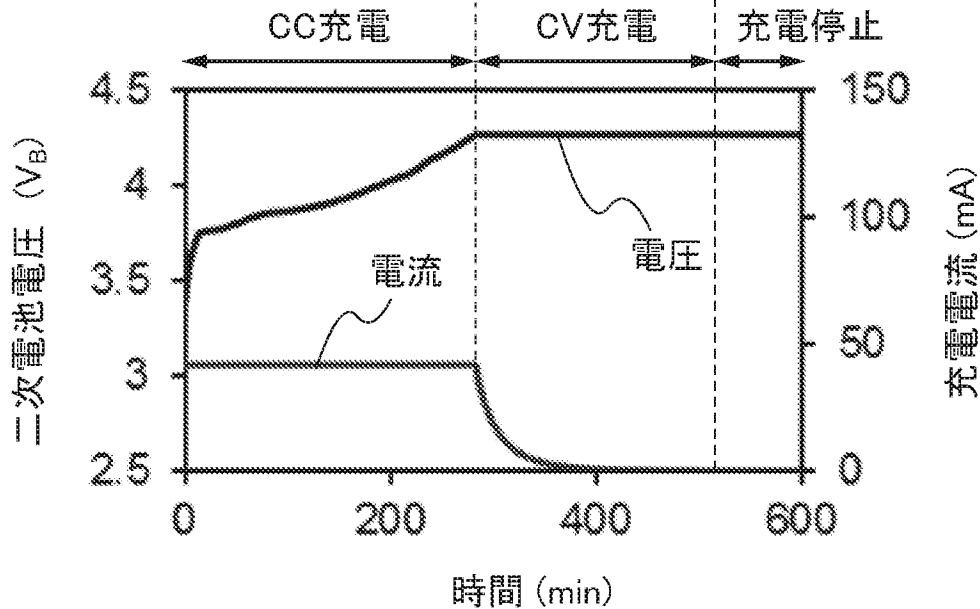
(B)



(C)

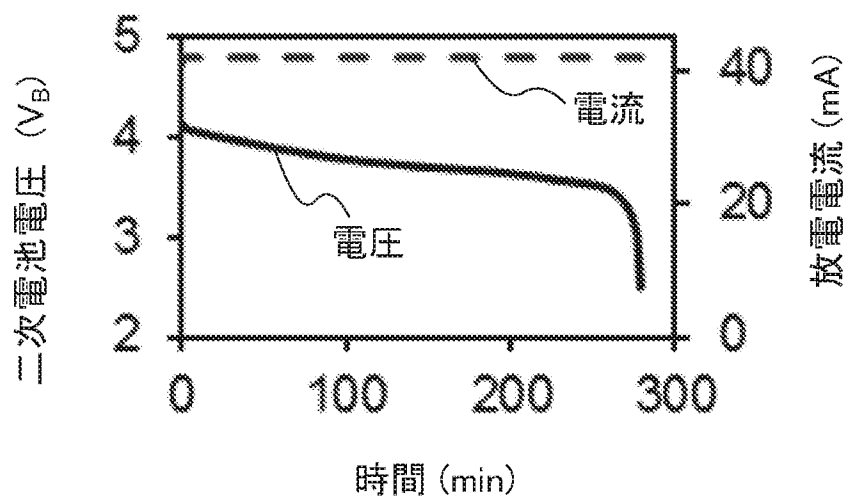


(D)



10/12

[図10]

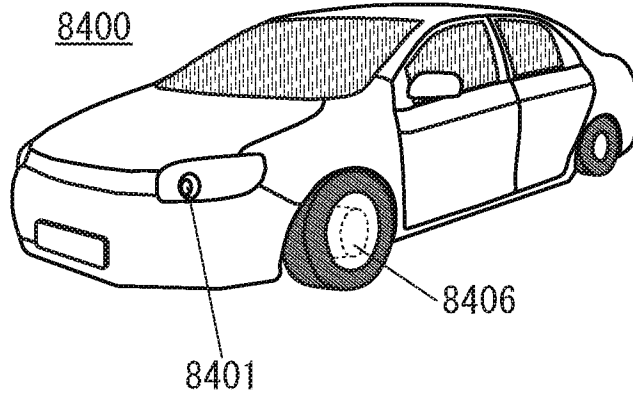


11/12

[図 11]

(A)

8400

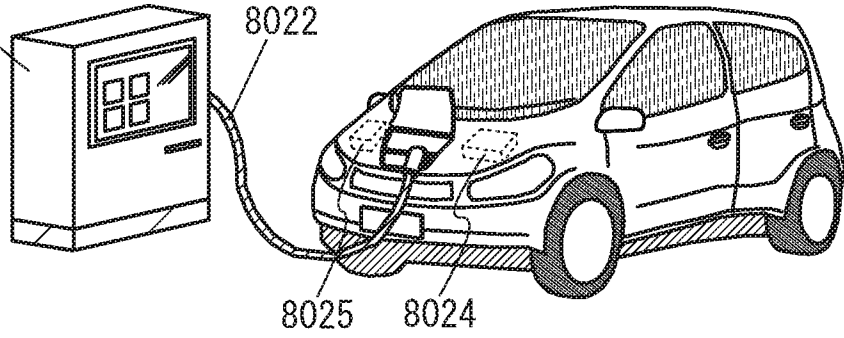


(B)

8021

8022

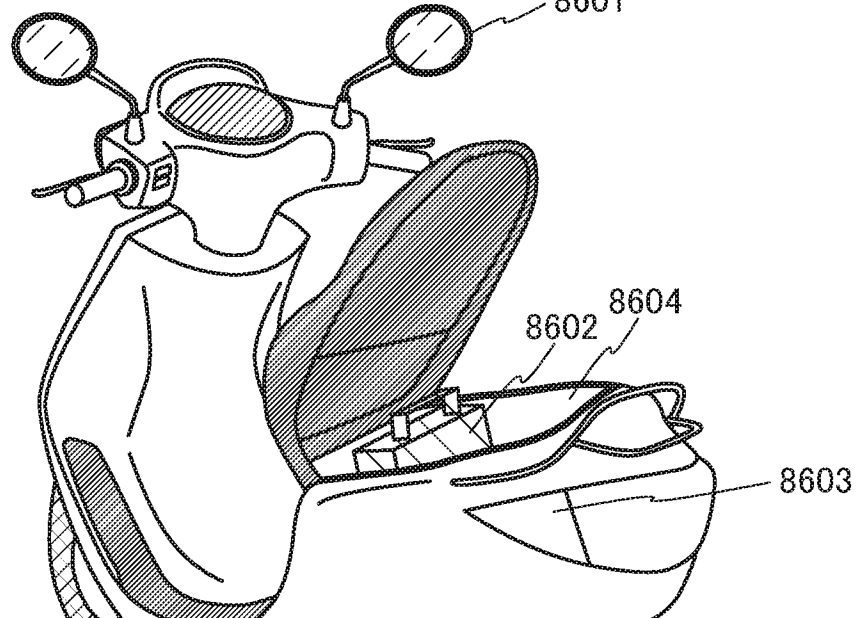
8500



(C)

8600

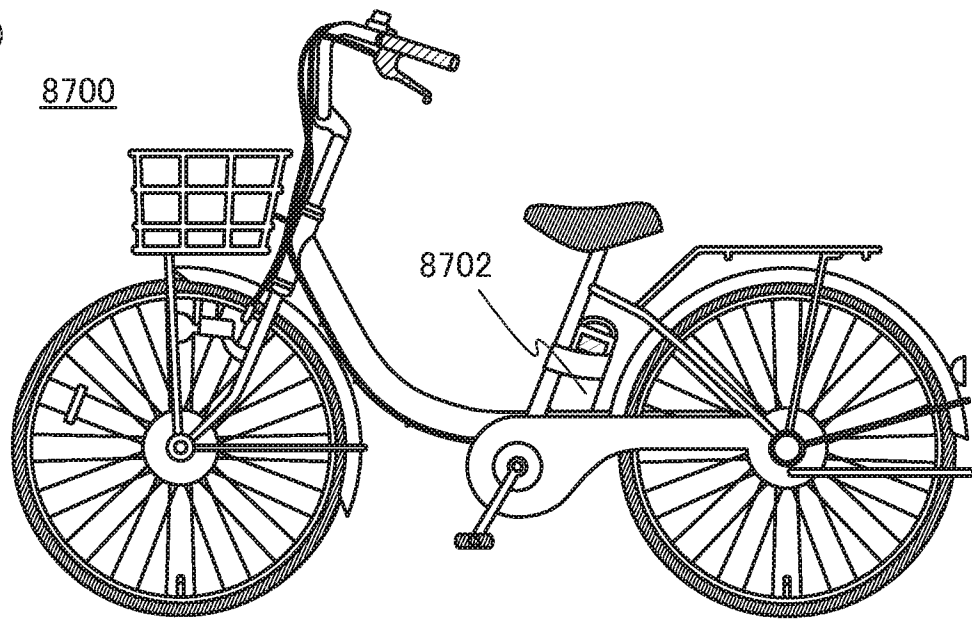
8601



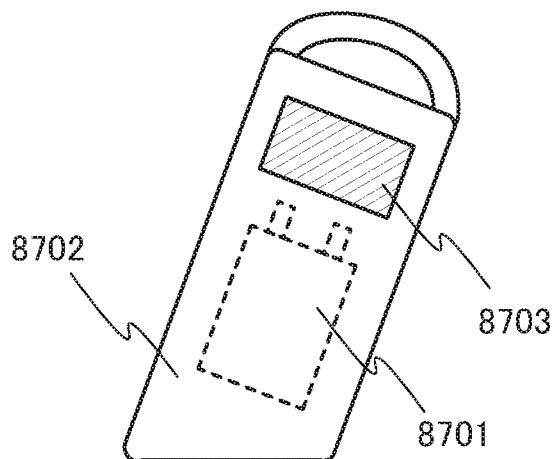
12/12

[図12]

(A)



(B)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2018/052700

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. H01M4/525 (2010.01) i, H01M4/36 (2006.01) 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) Int.Cl. H01M4/525, H01M4/36, H01M10/0566 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 1971-2018 Registered utility model specifications of Japan 1996-2018 Published registered utility model applications of Japan 1994-2018 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 Y	JP 2012-256591 A (FUJI HEAVY INDUSTRIES LTD.) 27 December 2012, claim 1, paragraphs [0047], [0049], [0067] & US 2012/0295163 A1, claim 1, paragraphs [0046], [0046], [0063] & EP 2525427 A2 & CN 102790202 A	7, 10 9
X Y	JP 2015-220123 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 07 December 2015, claim 1, paragraphs [0057], [0075] & US 2015/0333324 A1, claim 1, paragraphs [0084], [0107] & DE 102015106879 A1 & CN 105098224 A	7, 10 9
☒ 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 July 2018 (03.07.2018)		Date of mailing of the international search report 17 July 2018 (17.07.2018)
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

International application No.

PCT/IB2018/052700

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2012-99468 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) 24 May 2012, claim 1, paragraph [0063] & US 2012/0088151 A1 & WO 2012/046669 A1, claim 1, paragraph [0063] & CN 103155236 A	8, 10 9 1-7
X Y A	JP 2012-169217 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 06 September 2012, claim 1, paragraph [0012] (Family: none)	8, 10 9 1-7
X Y A	JP 2016-189321 A (TDK CORPORATION) 04 November 2016, claim 1 & US 2016/0285102 A1, claim 1	8, 10 9 1-7
X Y	WO 2012/165422 A1 (NIPPON ZEON CO., LTD.) 06 December 2012, claims 4, 9 & US 2014/0079995 A1, claims 4, 9 & EP 2717354 A1 & CN 103563133 A	8, 10 9
Y	JP 2004-363097 A (NICHIA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 24 December 2004, claims 1-2, paragraph [0007] & US 2004/0229124 A1, claims 1-2, paragraph [0014]	9
Y	JP 2005-158612 A (NICHIA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 16 June 2005, claim 1, paragraph [0008] (Family: none)	9
E, A	JP 2018-92934 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) 14 June 2018, claims 1-12 (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/525(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)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. H01M4/525, H01M4/36, 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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 Y	JP 2012-256591 A（富士重工業株式会社）2012.12.27, 請求項1,段落0047,0049,0067 & US 2012/0295163 A1 claim1, [0046], [0046], [0063] & EP 2525427 A2 & CN 102790202 A	7, 10 9
X Y	JP 2015-220123 A（トヨタ自動車株式会社）2015.12.07, 請求項1,段落0057,0075 & US 2015/0333324 A1 claim1, [0084], [0107] & DE 102015106879 A1 & CN 105098224 A	7, 10 9

☒ 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

03.07.2018

国際調査報告の発送日

17.07.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/JP）

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）

高木 康晴

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

9275

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 Y A	JP 2012-99468 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 2012.05.24, 請求項 1, 段落 0063 & US 2012/0088151 A1 & WO 2012/046669 A1 claim1, [0063] & CN 103155236 A	8, 10 9 1-7
X Y A	JP 2012-169217 A (旭硝子株式会社) 2012.09.06, 請求項 1, 段落 0012 (ファミリーなし)	8, 10 9 1-7
X Y A	JP 2016-189321 A (TDK株式会社) 2016.11.04, 請求項 1 & US 2016/0285102 A1 claim1	8, 10 9 1-7
X Y	WO 2012/165422 A1 (日本ゼオン株式会社) 2012.12.06, 請求項 4, 9 & US 2014/0079995 A1 claims4, 9 & EP 2717354 A1 & CN 103563133 A	8, 10 9
Y	JP 2004-363097 A (日亜化学工業株式会社) 2004.12.24, 請求項 1-2, 段落 0007 & US 2004/0229124 A1 claims1-2, [0014]	9
Y	JP 2005-158612 A (日亜化学工業株式会社) 2005.06.16, 請求項 1, 段落 0008 (ファミリーなし)	9
E, A	JP 2018-92934 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 2018.06.14, 請求項 1-12 (ファミリーなし)	1-10