(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10月18日(18.10.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/190344 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/0566* (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/015121

(22) 国際出願日： 2018年4月10日(10.04.2018)

(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 2017-078068 2017年4月11日(11.04.2017) JP

(71) 出願人: ヤマハ発動機株式会社 (YAMAHA HATSUDOKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4388501 静岡県磐田市新貝２５００番地 Shizuoka (JP).

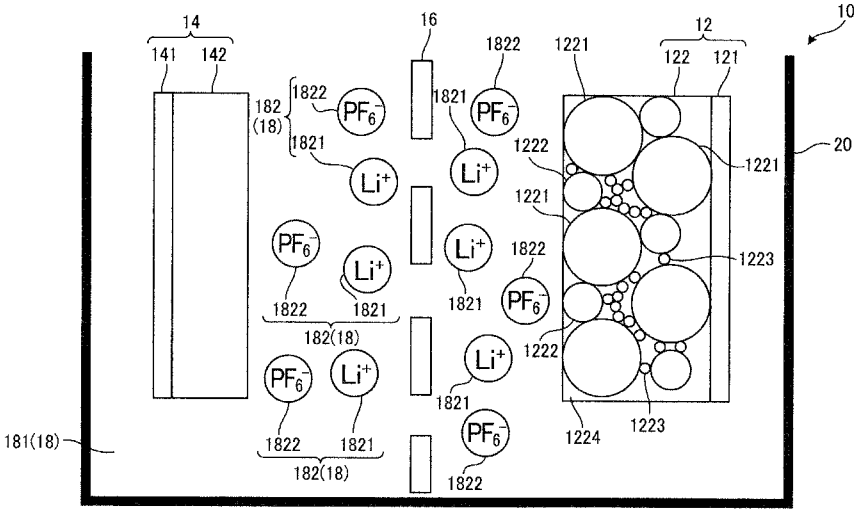
(72) 発明者: 中村 仁 (NAKAMURA, Hitoshi); 〒4388501 静岡県磐田市新貝２５００番地 ヤマハ発動機株式会社内 Shizuoka (JP). 芳尾 真幸 (YOSHIO, Masaki); 〒8400027 佐賀県佐賀市本庄町大字本庄５９２番地２９ Saga (JP).

(74) 代理人:特許業務法人梶・須原特許事務所(KAJI, SUHARA & ASSOCIATES); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島５－１４－２２ リクルート新大阪ビル Osaka (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,

(54) **Title:** LITHIUM ION BATTERY

(54) 発明の名称： リチウムイオン電池



(57) **Abstract:** This lithium ion battery is provided with a positive electrode, a negative electrode and an electrolyte solution. The electrolyte solution contains a lithium salt. The positive electrode and the negative electrode are in contact with the electrolyte solution. The positive electrode contains a positive electrode active material, an accelerator, a conductive material and a binder. The lithium ions which are present in the electrolyte solution are intercalated into the positive electrode active material. The accelerator is dispersed together with the positive electrode active material, and is chemically reacted with anions which are present in the electrolyte solution. The conductive material is present between the dispersed positive electrode active material and the dispersed accelerator. The binder binds the positive electrode active material, the accelerator and the conductive material with each other. The chemical reaction between the accelerator and the anions

WO 2018/190344 A1

[続葉有]

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, 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))

which are present in the electrolyte solution is more likely to occur than the intercalation of the lithium ions, which are present in the electrolyte solution, into the positive electrode active material.

(57) 要約:リチウムイオン電池は、正極と、負極と、電解液とを備える。電解液は、リチウム塩を含む。電解液には、正極及び負極が接触する。正極は、正極活物質と、促進材と、導電材と、バインダとを含む。正極活物質には、電解液中に存在するリチウムイオンがインターカレートする。促進材は、正極活物質とともに分散されて、電解液中に存在するアニオンと化学反応する。導電材は、分散された正極活物質と促進材との間に存在する。バインダは、正極活物質、促進材及び導電材を結合する。電解液中に存在するアニオンと促進材との化学反応は、電解液中に存在するリチウムイオンの正極活物質へのインターカレーションよりも発生し易い。

明　細　書

発明の名称 ： リチウムイオン電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン電池に関し、詳しくは、リチウムイオン電池の正極材料に特徴を有するリチウムイオン電池に関する。

背景技術

[0002] 充放電可能な二次電池として、リチウムイオン電池が知られている。リチウムイオン電池は、容量を大きくすることが求められている。

[0003] 例えば、特開２０１４－７１９６５号公報には、特定の材料からなる正極活物質を有するリチウムイオン電池が開示されている。この公報では、導電性を高める観点から、正極活物質の材料を選定している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１４－７１９６５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の目的は、単位体積当たりの容量を大きくすることができるリチウムイオン電池を提供することである。

課題を解決するための手段及び発明の効果

[0006] リチウムイオン電池は、容量を大きくすることが求められている。そこで、本願の発明者等は、単位体積当たりの容量を大きくするための方策について検討をした。具体的には、比重の大きい正極活物質を最大限に利用することについて、詳細に検討した。そして、正極活物質の平均粒径を大きくすればよいとの知見を得るに至った。言い換えると、正極活物質として、ナノサイズではない正極活物質を使用すればよいとの知見を得るに至った。

[0007] リチウムイオン電池において、リチウムイオンは、充電するときに正極活物質から出てきて、放電するときに正極活物質に入る。ここで、リチウムイ

オンは、正極活物質から出ていき易いが、正極活物質に入り難い。加えて、正極活物質の平均粒径を大きくすると、リチウムイオンが正極活物質にさらに入り難くなる。そのため、正極活物質の平均粒径を大きくすると、リチウムイオン電池の容量を大きくすることが難しい。

[0008] そこで、本願の発明者等は、平均粒径の大きい正極活物質を用いつつ、リチウムイオンを正極活物質に入り易くするための方策についてさらに検討を進めた。その結果、電解液中で正極活物質の周囲に存在するリチウムイオンの数とアニオンの数とのバランス、つまり、電解液中での電気的に中性な状態をくずせばよいという新たな知見を得るに至った。本発明は、このような知見に基づいて、完成されたものである。単位体積当たりに取り出すことのできる電気容量は、みなし容量あるいは比容量と呼称される。比容量はリチウムイオン電池のパワー密度により変化する。本発明の知見に基づけば、正極活物質の平均粒径が大きい場合にリチイムイオン電池の比容量を大きくすることができる。そのため、正極活物質の平均粒径が小さい場合であっても、もちろんリチイムイオン電池の比容量を大きくすることができる。言い換えると、ナノサイズではない正極活物質を用いた場合にリチイムイオン電池の比容量を大きくすることができる。そのため、ナノサイズの正極活物質を用いた場合であっても、もちろんリチイムイオン電池の比容量を大きくすることができる。

[0009] 本発明の実施の形態によるリチウムイオン電池は、正極と、負極と、電解液とを備える。電解液は、リチウム塩を含む。電解液には、正極及び負極が接触する。正極は、正極活物質と、促進材と、導電材と、バインダとを含む。正極活物質には、電解液中に存在するリチウムイオンがインターカレートする。促進材は、正極活物質とともに分散されて、電解液中に存在するアニオンと化学反応する。導電材は、分散された正極活物質と促進材との間に存在する。バインダは、正極活物質、促進材及び導電材を結合する。電解液中に存在するアニオンと促進材との化学反応は、電解液中に存在するリチウムイオンの正極活物質へのインターカレーションよりも発生し易い。

本発明において、「リチウム塩」とは、酸に含まれる水素をリチウムで置換した反応生成物である。具体的には、「リチウム塩」とは、酸由来のアニオンと塩基由来のリチウムイオンとがイオン結合したものである。本発明において、「電解液」とは、溶媒に電解質が溶解したものである。本発明において、「インターカレーション」とは、層状構造を有する物質における層と層の間、あるいは、トンネル構造を有する物質におけるトンネル構造中に、分子、原子、またはイオンが挿入される現象である。「トンネル構造中に、分子、原子、またはイオンが挿入される」とは、例えば、トンネル構造におけるトンネル内の空間に、分子、原子、またはイオンが挿入されることである。本発明において、「リチウムイオンの正極活物質へのインターカレーション」とは、正極活物質における層と層の間、あるいは、正極活物質におけるトンネル構造中に、リチウムイオンが挿入される現象である。本発明において、層状構造を有する物質における層と層の間、あるいは、トンネル構造を有する物質におけるトンネル構造中に、分子、原子、またはイオンが挿入されることを、「インターカレートする」と表現する。本発明において、「電解液中に存在するリチウムイオンがインターカレートする正極活物質」とは、正極活物質における層と層の間、あるいは、正極活物質におけるトンネル構造中に、電解液中に存在するリチウムイオンが挿入されるような正極活物質である。トンネル構造を有する物質は、例えば、オリビン構造を有する正極活物質である。

[0010] 上記リチウムイオン電池において、リチウム塩は、電解液中で、リチウムイオンと、アニオンとに分離されている。つまり、上記リチウムイオン電池においては、電解液中に、リチウムイオンとアニオンとが存在する。促進材とアニオンとが化学反応することにより、電解液中において、リチウムイオンが、アニオンよりも多くなる。その結果、電解液中で正極活物質の周囲に存在するリチウムイオンの数とアニオンの数とのバランス、つまり、電解液中での電気的に中性な状態がくずれる。

[0011] 上記リチウムイオン電池では、アニオンと促進材との化学反応が、リチウ

ムイオンの正極活物質へのインターカレーションよりも発生し易い。そのため、電解液中での電気的に中性な状態がくずれ易い。ここで、電気的な中性な状態がくずれるのは、正極活物質の粒子の近傍である。正極活物質の粒子の近傍に存在するリチウムイオン（Ｌｉイオン）がインターカレートして、粒子近傍のリチウム陽イオン濃度（Ｌｉ陽イオン濃度）が減少する。このとき、促進材が存在すると、促進材がアニオンと反応して、粒子近傍において、アニオン濃度がリチウム陽イオン濃度より低くなるので、電気的な中性な状態がくずれ、Ｌｉイオンがインターカレートし易くなる。セパレータを越えて負極側の領域においては電気的な中性な状態がくずれる訳ではない。

[0012] 上記のように、電極近傍において電解液中での電気的に中性な状態がくずれると、元の電気的に中性な状態に戻ろうとして、リチウムイオンが正極活物質にインターカレートし易くなる。その結果、上記リチウムイオン電池においては、容量を大きくすることができる。

[0013] また、上記リチウムイオン電池の正極活物質の平均粒径がナノサイズではない場合、比重の大きい正極活物質を最大限に利用することができる。その結果、単位体積当たりの容量を大きくすることができる。ただし、上記リチイムイオン電池の正極活物質として平均粒径がナノサイズである材料を用いても良い。平均粒径がナノサイズである正極活物質を利用した場合でも、もちろんリチイムイオン電池の比容量を大きくすることができる。

[0014] 正極活物質は、リチウムを含む無機化合物によって形成されている。正極活物質は、例えば、オリビン構造を有する。オリビン構造を有する正極活物質は、例えば、リン酸マンガンリチウム（ＬｉＭｎＰＯ$_4$）であってもよいし、リン酸鉄リチウム（ＬｉＦｅＰＯ$_4$）であってもよい。正極活物質は、ケイ酸マンガンリチウム（Ｌｉ$_2$ＭｎＳｉＯ$_4$）であってもよい。正極活物質として、例えば、ＬｉＭｎＰＯ$_4$、ＬｉＦｅＰＯ$_4$、およびＬｉ$_2$ＭｎＳｉＯ$_4$の２種類以上を用いてもよい。ＬｉＦｅＰＯ$_4$は、かつてはナノ材料であったが、カーボン共析することにより平均粒径を大きくすることができ、近年では５μｍ以上１０μｍ以下程度の大きさとすることができる。

[0015] Ｌｉイオンの拡散係数をＤ、Ｌｉイオンの粒子の半径をｒ、Ｌｉイオンの拡散に要する時間をｔとする。正極活物質がナノ材料であり、Ｄ＝１０$^{-10}$ｃｍ^{2}／ｓｅｃ、ｒ＝１００ｎｍとすると、ｒ＝２（Ｄｔ）$^{1/2}$より、ｔ＝０．２５ｓｅｃとなり、電池の反応速度としては十分となる。そのため、正極活物質として、他の材料系に比してより不導体に近いオリビン化合物材料などを用いる場合は、以下の理由により、正極活物質の平均粒径はナノサイズであることが好ましい。

正極活物質として、他の材料系に比してより不導体に近いオリビン化合物材料などを用いた場合、正極の電子伝導性が低い。電子伝導性とは、電子の移動によって生じる導電性である。電子伝導性が低いと、電子と反応するＬｉイオンの移動が遅くなりやすい。そのため、正極活物質として、他の材料系に比してより不導体に近いオリビン化合物材料などを用いた場合、正極表面におけるＬｉイオンと電子との反応が起きにくい傾向がある。ところが、正極活物質の平均粒径がナノサイズである場合、上述したように、Ｌｉイオンの移動が速くなるため、正極表面におけるＬｉイオンと電子との反応が起きやすくなる。その結果、単位体積当たりの容量を大きくすることができる。

[0016] 正極活物質の平均粒径は、ナノサイズであってもよいし、ナノサイズでなくてもよい。ただし、正極活物質の平均粒径がナノサイズでなければ、リチイムイオン電池の比容量を大きくすることができる。ナノ材料は、小さく粉砕された粒子であるので、比重（例えばタップ比重）が小さい。タップ比重とは、正極活物質の紛体をいれた容器をたたいたり、振動させて充填したりして測定されるものである。例えば、正極活物質としてコバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）を用いた場合は、単位重量当たりの容量が１５０ｍＡｈ／ｇであるが、ナノサイズでない正極活物質の比重が約５ｇ／ｍｌであるので、単位体積当たりの容量は７５０ｍＡｈ／ｍｌとなる。電池はサイズに制約があるため、単位体積当たりの容量は重要である。正極活物質がナノ材料であれば、タップ比重は、例えば、０．１ｇ／ｍｌ以上０．３ｇ／ｍｌ以下等で

あるので、単位体積当たりの容量は小さくなる。コバルト酸リチウムの平均粒径がナノサイズである場合、単位体積当たりの容量は、例えば、１５ｍＡｈ／ｍｌ以上４５ｍＡｈ／ｍｌ以下等である。

[0017] ナノサイズでない正極活物質の単位重量当たりの表面積は、ナノサイズである正極活物質の単位重量当たりの表面積の０．０１倍から０．５倍程度である。例えば、平均粒径が５μｍ以上１０μｍ以下のナノサイズでない正極活物質の場合、単位重量当たりの表面積は例えば１ｍ^2／ｇ程度である。一方、ナノサイズである正極活物質の単位重量当たりの表面積は、例えば数十ｍ^2／ｇ以上１００ｍ^2／ｇ以下である。正極活物質の単位重量当たりの表面積が小さいことにより、正極活物質の電解液の溶媒との反応面積も小さくなる。そのため、ナノサイズでない正極活物質と電解液の溶媒との反応は、ナノサイズである正極活物質と電解液の溶媒との反応の０．０１倍から０．５倍程度である。正極活物質が電解質の溶媒と反応した場合、不純物が生成されて溶媒が変質するため、電池のサイクル特性が低下する。正極活物質がナノサイズでない場合、正極活物質がナノサイズである場合と比べて、電解液の溶媒の変質が少ないため、電池のサイクル特性が高い。

[0018] 本明細書において、正極活物質の平均粒径がナノサイズでないとは、正極活物質の平均粒径が５００ｎｍ以上であることをいう。正極活物質の平均粒径がナノサイズでないとは、正極活物質の平均粒径がナノサイズより大きいことをいう。本明細書において、正極活物質の平均粒径がナノサイズであるとは、正極活物質の平均粒径が１ｎｍ以上５００ｎｍ未満であることをいう。

正極活物質の平均粒径は、好ましくは、５μｍ以上２０μｍ以下である。平均粒径は、通常は光散乱法により測定するが、アスペクト比の影響を大きく受ける上、装置によって値にばらつきが生じる。そこで、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ：Ｓｃａｎｎｉｎｇ Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ）を併用して実際の大きさを測定することが好ましい。平均粒径は、走査型電子顕微鏡で測定した粒子径の頻度分布（ヒストグラム）を作成し、平均径

を求める方法がある。あるいは、走査型電子顕微鏡で測定した粒子径の累積分布を作成し、累積度が５０％となるメディアン径を用いる方法がある。

[0019] また、上記リチイムイオン電池において、促進材の平均粒径はナノサイズではない。ただし、上記リチイムイオン電池において、促進材の平均粒径はナノサイズであってもよい。また、上記リチイムイオン電池において、導電材の平均粒径はナノサイズである。ただし、上記リチイムイオン電池において、導電材の平均粒径はナノサイズでなくてもよい。

[0020] 正極活物質の平均粒径は、促進材の平均粒径より大きくてもよい。正極活物質の平均粒径は、導電材の平均粒径よりも大きくてもよい。正極活物質の平均粒径は、例えば、促進材の平均粒径の２倍以上１０倍以下であってもよい。正極活物質の平均粒径は、例えば、導電材の平均粒径の１０倍以上１００倍以下であってもよい。

[0021] 正極活物質の平均粒径は、一定でなくてもよい。例えば、平均粒径の異なる複数種類の正極活物質が混ぜ合わされていてもよい。具体的には、平均粒径が５μｍの正極活物質と、平均粒径が１０μｍの正極活物質とが混在していてもよい。

[0022] 正極活物質の粒子形状は、特に限定されない。正極活物質の粒子形状は、好ましくは、球状である。

[0023] 正極において正極活物質が占める重量の割合は、正極において促進材が占める重量の割合より大きくてもよい。正極において正極活物質が占める重量の割合は、正極において導電材が示す重量の割合よりも大きくてもよい。例えば、正極において正極活物質が占める重量の割合は、正極において促進材が占める重量の割合の２倍以上である。例えば、正極において正極活物質が占める重量の割合は、正極において導電材が占める重量の割合の８０倍以上９５倍以下でもよく、９５倍を上回ってもよい。

[0024] 促進材は、正極活物質とともに分散されていればよい。促進材は、電解液中に存在するアニオンと化学反応するものであれば、特に限定されない。つまり、促進材は、電解液中での電気的に中性な状態をくずすことができるも

のであれば、特に限定されない。促進材としては、例えば、ｐ型半導体、導電性高分子、および活性炭から選択される少なくとも１種類を用いることができる。導電性高分子としては、例えば、ポリアニリン、７，７，８，８－テトラシアノキノジメタン（ＴＣＮＱ）、２，５－ジメルカプト－１，３，４－ジチアゾール、還元型ポニアニリン、および導電材を加えたポリピロールなどから選択される少なくとも１種類を用いることができる。なお、導電材を加えたポリピロールとは、ポリピロールの置換基の少なくとも１つが導電材となったものである。導電材を加えたポリピロールを促進材として使用した場合、促進材の一部が導電材として作用することになる。

[0025] 促進材の平均粒径は、ナノサイズでなくてもよいし、ナノサイズであってもよい。本明細書において、促進材の平均粒径がナノサイズでないとは、促進材の平均粒径が５００ｎｍ以上であることをいう。促進材の平均粒径がナノサイズでないとは、促進材の平均粒径がナノサイズより大きいことをいう。本明細書において、促進材の平均粒径がナノサイズであるとは、促進材の平均粒径が１ｎｍ以上５００ｎｍ未満であることをいう。促進材の平均粒径は、好ましくは、０．５μｍ以上２０μｍ以下である。促進材の平均粒径がナノサイズでないことにより、促進材の充填率が高くなる。これにより、電池の容量が大きくなる。

[0026] 促進材の平均粒径は、一定でなくてもよい。例えば、平均粒径の異なる複数種類の促進材が混ぜ合わされていてもよい。

[0027] 促進材の粒子形状は、特に限定されない。促進材の粒子形状は、例えば、破砕された固体物あるいは球形状である。

[0028] 導電材は、分散された正極活物質と促進材との間に存在するものであれば、特に限定されない。導電材は、正極活物質および促進材の少なくとも一方と接することにより、導電経路を形成するものであれば、特に限定されない。導電材は、例えば、カーボンブラックでもよく、カーボンブラックの一種であるアセチレンブラックでもよい。カーボンブラックは、アグリゲート（一次凝集体）を最小単位として存在し、粒子（ドメイン）単体では存在しな

い。導電材がアグリゲートを形成する物質の場合、導電材の平均粒径がナノサイズであるとは、粒子（ドメイン）の平均粒径がナノサイズであることをいう。アグリゲート（一次凝集体）の平均粒径はナノサイズより大きくてもよい。

[0029] 導電材の平均粒径は、ナノサイズであってもよいし、ナノサイズでなくてもよい。導電材の平均粒径は、正極活物質の平均粒径よりも小さくてもよい。導電材の平均粒径は、促進材の平均粒径よりも小さくてもよい。要するに、導電材は、分散された正極活物質と促進材との間に存在することができる程度の大きさであればよい。導電材の平均粒径は、例えば、５０ｎｍ以上５００ｎｍ未満である。

本明細書において、導電材の平均粒径がナノサイズであるとは、導電材の平均粒径が１ｎｍ以上５００ｎｍ未満であることをいう。本明細書において、導電材の平均粒径がナノサイズでないとは、導電材の平均粒径が５００ｎｍ以上であることをいう。導電材の平均粒径がナノサイズでないとは、導電材の平均粒径がナノサイズより大きいことをいう。

導電材の平均粒径がナノサイズであることにより、正極活物質と促進材との間に導電材を存在させやすい。

[0030] 正極において導電材が占める重量の割合が、正極において正極活物質が占める重量の割合の例えば５％程度であるとする。導電材がナノサイズであって正極活物質がナノサイズでない場合、導電材の単位重量当たりの表面積は、正極活物質の単位重量当たりの表面積の０．０５倍程度である。したがって、ナノサイズである導電材の電解液との反応面積は、ナノサイズでない正極活物質の電解液との反応面積より非常に小さい。そのため、導電材はナノサイズであっても、電解液の溶媒の変質に殆ど影響を及ぼさない。

[0031] バインダは、正極活物質、促進材及び導電材を結合するものであれば、特に限定されない。バインダは、例えば、ポリフッ化ビニリデンである。

[0032] 負極は、負極活物質を含む。負極活物質は、炭素を含むものであってもよい。この場合、負極活物質は、例えば、黒鉛であってもよいし、ソフトカー

ボンであってもよいし、ハードカーボンであってもよく、これらの組み合わせであってもよい。負極活物質は、炭素を含まないものであってもよい。この場合、負極活物質は、例えば、チタン酸リチウムである。

[0033] 電解液は、例えば、有機溶媒にリチウム塩を溶解させた有機電解液である。有機溶媒は、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートである。リチウム塩は、例えば、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ホウフッ化リチウム、過塩素酸リチウムである。電解液は、上記の有機電解液に対して、ポリマーを加えることにより、ゲル化したものであってもよい。ポリマーは、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリフッ化ビニリデンである。

図面の簡単な説明

[0034] [図1]本発明の実施の形態によるリチウムイオン電池を示すモデル図である。

[図2]本発明の実施の形態によるリチウムイオン電池の正極の電子顕微鏡の二次電子像である。

[図3]本発明例１に係るリチウムイオン電池（正極活物質が$LiFePO_4$である場合）の充電特性及び放電特性を示すグラフである。

[図4]本発明例２に係るリチウムイオン電池（正極活物質が$LiFePO_4$である場合）の充電特性及び放電特性を示すグラフである。

[図5]比較例１に係るリチウムイオン電池（正極活物質が$LiFePO_4$である場合）の充電特性及び放電特性を示すグラフである。

[図6]本発明例３に係るリチウムイオン電池（正極活物質が$LiMnPO_4$である場合）の充電特性及び放電特性を示すグラフである。

[図7]比較例２に係るリチウムイオン電池（正極活物質が$LiMnPO_4$である場合）の充電特性及び放電特性を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0035] 以下、図面を参照しながら、本発明の実施の形態について説明する。図中同一又は相当部分には同一符号を付してその部材についての説明は繰り返さ

ない。

[0036] 図１を参照しながら、リチウムイオン電池１０について説明する。図１は、リチウムイオン電池１０のモデル図である。

[0037] リチウムイオン電池１０は、正極１２と、負極１４と、セパレータ１６と、電解液１８と、ケース２０とを備える。以下、これらについて説明する。

[0038] 正極１２は、集電体１２１と、膜１２２とを含む。集電体１２１は、アルミニウムで形成されている。膜１２２は、集電体１２１を覆う。なお、膜１２２の詳細については、後述する。

[0039] 負極１４は、正極１２から離れて配置されている。負極１４は、集電体１４１と、膜１４２とを含む。集電体１４１は、アルミニウムで形成されている。膜１４２は、集電体１４１を覆う。膜１４２は、負極活物質を含む。負極活物質は、例えば、炭素を含む。

[0040] セパレータ１６は、正極１２と負極１４との間に配置されている。セパレータ１６は、多孔質膜である。セパレータ１６は、例えば、ポリエチレンで形成されている。

[0041] 電解液１８には、正極１２、負極１４及びセパレータ１６が浸漬されている。電解液１８は、例えば、有機溶媒１８１にリチウム塩１８２を溶解させた有機電解液である。有機溶媒１８１中において、リチウム塩１８２は、リチウムイオン１８２１と、アニオン１８２２とに分離されている。つまり、電解液１８中には、リチウムイオン１８２１と、アニオン１８２２とが存在する。

[0042] ケース２０は、正極１２、負極１４、セパレータ１６及び電解液１８を収容する。ケース２０は、例えば、金属製の缶である。ケース２０の形状は、特に限定されない。ケース２０の形状は、円筒形であってもよいし、矩形の箱形状であってもよい。

[0043] 続いて、膜１２２の詳細について説明する。膜１２２は、正極活物質１２２１と、促進材１２２２と、導電材１２２３と、バインダ１２２４とを含む。

[0044] 正極活物質１２２１は、リチウムを含む無機化合物によって形成されている。正極活物質１２２１は、例えば、オリビン構造を有する。オリビン構造を有する正極活物質１２２１は、例えば、$LiMnPO_4$であってもよいし、$LiFePO_4$であってもよい。正極活物質１２２１は、Li_2MnSiO_4であってもよい。正極活物質として、例えば、$LiMnPO_4$、$LiFePO_4$およびLi_2MnSiO_4の２種類以上を用いてもよい。

[0045] 正極活物質１２２１の平均粒径は、例えば５００ｎｍ以上である。正極活物質１２２１の平均粒径は、好ましくは、５μｍ以上２０μｍ以下である。

[0046] 正極活物質１２２１の平均粒径は、一定でなくてもよい。例えば、平均粒径が異なる複数種類の正極活物質１２２１が膜１２２中に存在していてもよい。

[0047] 正極活物質１２２１の粒子形状は、特に限定されない。正極活物質１２２１の粒子形状は、好ましくは、球状である。

[0048] 膜１２２において正極活物質１２２１が占める重量の割合は、膜１２２において促進材１２２２が占める重量の割合より大きくてもよい。膜１２２において正極活物質１２２１が占める重量の割合は、膜１２２において導電材１２２３が占める重量の割合よりも大きくてもよい。膜１２２において正極活物質１２２１が占める重量の割合は、例えば、５０％以上９５％以下である。膜１２２において促進材１２２２が占める重量の割合は、例えば、５％以上５０％以下である。膜１２２において導電材１２２３が占める重量の割合は、例えば、０．５％以上１０％以下である。

[0049] 促進材１２２２は、正極活物質１２２１とともに、膜１２２中に分散されている。促進材１２２２としては、例えば、ｐ型半導体、導電性高分子、および活性炭の少なくとも１種類以上を用いることができる。導電性高分子としては、例えば、ポリアニリン、７，７，８，８－テトラシアノキノジメタン（ＴＣＮＱ）、２，５－ジメルカプト－１，３，４－ジチアゾール、還元型ポニアニリン、および、導電材を加えたポリピロールから選択される少なくとも１種類を用いることができる。

[0050] 促進材１２２２の平均粒径は、例えば５００ｎｍ以上である。促進材１２２２の平均粒径は、好ましくは、０．５μｍ以上２０μｍ以下である。

[0051] 促進材１２２２の平均粒径は、一定でなくてもよい。例えば、平均粒径が異なる複数種類の促進材が膜１２２中に存在していてもよい。

[0052] 促進材１２２２の粒子形状は、特に限定されない。促進材１２２２の粒子形状は、例えば、破砕された塊状あるいは球形状である。

[0053] 促進材１２２２は、電解液１８中に存在するアニオン１８２２と化学反応する。促進材１２２２がアニオン１８２２と化学反応することにより、電解液１８中において、リチウムイオン１８２１が、アニオン１８２２よりも多くなる。その結果、電解液１８中で正極活物質１２２１の周囲に存在するリチウムイオン１８２１の数とアニオン１８２２の数とのバランス、つまり、電解液１８中での電気的に中性な状態がくずれる。このように、電解液１８中での電気的に中性な状態がくずれると、電解液１８中に存在するリチウムイオン１８２１が正極活物質１２２１にインターカレートし易くなる。つまり、促進材１２２２は、リチウムイオン１８２１の正極活物質１２２１へのインターカレーションを促進する。アニオン１８２２と促進材１２２２との化学反応は、リチウムイオン１８２１の正極活物質１２２１へのインターカレーションよりも発生し易い。

[0054] 導電材１２２３は、膜１２２中に分散された正極活物質１２２１と促進材１２２２との間に存在する。導電材１２２３は、正極活物質１２２１および促進材１２２２の少なくとも一方と接することにより、膜１２２中に導電経路を形成する。導電材１２２３は、例えば、カーボンブラックである。導電材１２２３は、正極活物質１２２１と正極活物質１２２１の間にも存在してもよい。導電材１２２３は、促進材１２２２と促進材１２２２の間に存在してもよい。

[0055] 導電材１２２３の平均粒径は、正極活物質１２２１の平均粒径よりも小さくてもよい。導電材１２２３の平均粒径は、促進材１２２２の平均粒径よりも小さくてもよい。導電材１２２３の平均粒径は、ナノサイズであってもよ

いし、ナノサイズでなくてもよい。導電材１２２３の平均粒径は、例えば、５０ｎｍ以上５００ｎｍ未満である。

[0056] バインダ１２２４は、正極活物質１２２１、促進材１２２２及び導電材１２２３を結合する。バインダ１２２４は、例えば、ポリフッ化ビニリデンである。

[0057] リチウムイオン電池１０においては、電解液１８中に、リチウムイオン１８２１とアニオン１８２２とが存在する。促進材１２２２とアニオン１８２２とが化学反応することにより、電解液１８中において、リチウムイオン１８２１が、アニオン１８２２よりも多くなる。その結果、電解液１８中で正極活物質１２２１の周囲に存在するリチウムイオン１８２１の数とアニオン１８２２の数とのバランス、つまり、電解液１８中での電気的に中性な状態がくずれる。

[0058] このような状態になると、電解液１８の電気的な状態を中性に戻そうとする作用が働き、リチウムイオン１８２１の正極活物質１２２１に対するインターカレーションが促進される。その結果、リチウムイオン電池１０の容量を大きくすることができる。

[0059] ここで、リチウムイオン電池１０では、アニオン１８２２と促進材１２２２との化学反応が、リチウムイオン１８２１の正極活物質１２２１へのインターカレーションよりも発生し易くなっている。そのため、リチウムイオン電池１０では、上記のような電解液１８中での電気的に中性な状態がくずれた状態を実現し易くなる。その結果、リチウムイオン１８２１が正極活物質１２２１にインターカレートし易くなるので、リチウムイオン電池１０の容量を大きくすることができる。

[0060] また、リチウムイオン電池１０では、正極活物質１２２１の平均粒径が例えば５００ｎｍ以上である。そのため、比重の大きい無機化合物で形成された正極活物質１２２１を最大限に利用することができる。その結果、リチウムイオン電池１０の単位体積当たりの容量を大きくすることができる。

実施例

[0061] リチウムイオン電池１０（以下、本発明例に係るリチウムイオン電池と称することがある）を作製した。具体的には、正極活物質が$LiFePO_4$であるリチウムイオン電池と、正極活物質が$LiMnPO_4$であるリチウムイオン電池とを作製した。作製方法は、以下のとおりであった。

[0062] ［正極活物質が$LiFePO_4$であるリチウムイオン電池］

先ず、正極活物質と、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）と、ポリアニリンと、導電材を混合したもの（混合物）を準備した。正極活物質とポリアニリンとの重量比は、０．９：０．１にした（以下、このような混合比率のものを、本発明例１と称する）。上記の混合物を乳鉢に入れて、シアー（せん断圧力）をかけながら、乳棒でゆっくりと粉砕した。これにより、ポリテトラフルオロエチレンが次第にフィブリル化し、上記の混合物が粉体から固体に変化した。固体化した混合物を、ＳＵＳ板で挟み、油圧プレスにより、１トンの圧力を加えた。そして、混合物をポンチにより打抜いて、直径１４ｍｍの円板状の正極を得た。正極活物質とポリアニリンとの重量比を０．８：０．２にしたもの（以下、このような混合比率のものを、本発明例２と称する）と、正極活物質とポリアニリンとの重量比を１：０にしたもの（以下、このような混合比率のものを、比較例１と称する）とについても、同様な方法により、円板状の正極を得た。

[0063] 続いて、アルゴンガス雰囲気中で、負極を配置した。負極は、リチウムで形成された円板（直径１４ｍｍ）であった。正極と負極の間には、直径１５ｍｍの円状に打ち抜いたガラスろ紙を挟んだ。電解液を１ｍＬ滴下して、２０３２型のコインセルを作製した。電解液は、重量比が、炭酸エチレン（ＥＣ）：炭酸ジエチル（ＤＥＣ）＝１：１の溶液に、六フッ化リン酸リチウム（$LiPF_6$）を１Ｍ／ｋｇとなるように調整したものであった。なお、１Ｍは、１ｍｏｌ／m^3である。

[0064] ［正極活物質が$LiMnPO_4$であるリチウムイオン電池］

正極活物質が$LiMnPO_4$であるリチウムイオン電池についても、正極活物質が$LiMnPO_4$であるリチウムイオン電池と同様な方法により、作製し

た。なお、正極活物質が$LiMnPO_4$であるリチウムイオン電池については、正極活物質とポリアニリンとの重量比を、０．８：０．２にしたもの（以下、このような混合比率のものを、本発明例３と称する）と、１：０にしたもの（以下、このような混合比率のものを、比較例２と称する）とについて、作製した。

[0065] 図２、図３、図４、図５、図６及び図７を参照しながら、上記のリチウムイオン電池の特性について説明する。

[0066] 図２は、本発明例１に係るリチウムイオン電池の正極の表面の電子顕微鏡の二次電子像である。この電子顕微鏡の二次電子像は、印加電圧が２０ｋＶで、倍率が１０００倍で取得された像である。

[0067] 図２に示すように、正極活物質及びポリアニリン（促進材）の各々がナノサイズでないことがわかる。また、正極活物質がポリアニリン（促進材）よりも大きいことがわかる。なお、導電材はナノサイズである。

[0068] 図３は、本発明例１に係るリチウムイオン電池について、充電特性を示す曲線と、放電特性を示す曲線とを併せて示すグラフである。充電特性を示す曲線と、放電特性を示す曲線とは、それぞれ、充放電のサイクルが１回である場合と、２回である場合と、３回である場合と、５回である場合と、１０回である場合とを示している。充電及び放電は、以下のようにして行った。

[0069] 先ず、本発明例１に係るリチウムイオン電池を、定電流定電圧方式で充電して、充電特性を示す曲線を得た。定電流充電での充電電流は、１ｍＡとした。定電圧充電での充電電圧は、３．６Ｖとした。充電終止電流は、０．１ｍＡとした。

[0070] このようにして充電した本発明例１に係るリチウムイオン電池を定電流放電して、放電特性を示す曲線を得た。放電電流は、１ｍＡとした。放電終止電圧は、２．５Ｖとした。一般的なリチウムイオン電池は、材料にもよるが概ね２Ｖを下回ると負極に使用されている銅の溶出限界電位を超える。このため、放電終止電圧を２．５Ｖとした。

[0071] 図４は、本発明例２に係るリチウムイオン電池について、充電特性を示す

曲線と、放電特性を示す曲線とを併せて示すグラフである。本発明例２に係るリチウムイオン電池については、本発明例１に係るリチウムイオン電池の場合と同様な方法により、充電特性を示す曲線と、放電特性を示す曲線とを得た。

[0072] 図５は、比較例１に係るリチウムイオン電池について、充電特性を示す曲線と、放電特性を示す曲線とを併せて示すグラフである。比較例１に係るリチウムイオン電池については、本発明例１に係るリチウムイオン電池の場合と同様な方法により、充電特性を示す曲線と、放電特性を示す曲線とを得た。

[0073] 表１に、本発明例１、本発明例２および比較例１の１０サイクル目の放電容量を示している。表１に示す放電容量は、単位重量当たりの放電容量である。

[0074] [表1]

	$LiFePO_4$とポリアニリンの重量比		10サイクル目の放電容量
	$LiFePO_4$	ポリアニリン	
本発明例1	0.9	0.1	200mAh／g
本発明例2	0.8	0.2	300mAh／g
比較例1	1	0	125mAh／g

[0075] 図３、図４、図５および表１に示すように、本発明例１に係るリチウムイオン電池及び本発明例２に係るリチウムイオン電池は、比較例１に係るリチウムイオン電池と比べて、容量が大きくなるのを確認できた。また、本発明例２に係るリチウムイオン電池は、本発明例１に係るリチウムイオン電池と比べて、容量が大きくなるのを確認できた。

[0076] 図６は、本発明例３に係るリチウムイオン電池について、充電特性を示す曲線と、放電特性を示す曲線とを併せて示すグラフである。充電特性を示す曲線と、放電特性を示す曲線とは、それぞれ、充放電のサイクルが１回であ

る場合と、２回である場合と、３回である場合と、４回である場合と、５回である場合とを示している。充電及び放電は、以下のようにして行った。

[0077] 先ず、本発明例３に係るリチウムイオン電池を、定電流定電圧方式で充電して、充電特性を示す曲線を得た。定電流充電での充電電流は、１ｍＡとした。定電圧充電での充電電圧は、４．５Ｖとした。充電終止電流は、０．１ｍＡとした。

[0078] このようにして充電した本発明例１に係るリチウムイオン電池を定電流放電して、放電特性を示す曲線を得た。放電電流は、１ｍＡとした。放電終止電圧は、２．５Ｖとした。

[0079] 図７は、比較例２に係るリチウムイオン電池について、充電特性を示す曲線と、放電特性を示す曲線とを併せて示すグラフである。比較例２に係るリチウムイオン電池については、本発明例３に係るリチウムイオン電池の場合と同様な方法により、充電特性を示す曲線と、放電特性を示す曲線とを得た。

[0080] 表２に、本発明例３および比較例２の５サイクル目の放電容量を示している。表２に示す放電容量は、単位重量当たりの放電容量である。

[0081] [表2]

	$LiMnPO_4$とポリアニリンの重量比		10サイクル目の放電容量
	$LiMnPO_4$	ポリアニリン	
本発明例3	0.8	0.2	100mAh／g
比較例2	1	0	10mAh／g

[0082] 図６、図７および表２に示すように、本発明例３に係るリチウムイオン電池は、比較例２に係るリチウムイオン電池と比べて、容量が大きくなるのを確認できた。

[0083] 以上、本発明の実施の形態を説明したが、上述した実施の形態は本発明を実施するための例示に過ぎない。よって、本発明は上述した実施の形態に限

定されることなく、その趣旨を逸脱しない範囲内で上述した実施の形態を適宜変形して実施することが可能である。

符号の説明

[0084] １０　リチウムイオン電池

１２　正極

１２２１　正極活物質

１２２２　促進材

１２２３　導電材

１２２４　バインダ

１４　負極

１８　電解液

１８２　リチウム塩

１８２１　リチウムイオン

１８２２　アニオン

請求の範囲

[請求項1] リチウムイオン電池であって、

正極と、

負極と、

リチウム塩を含み、前記正極及び前記負極が接触する電解液とを備え、

前記正極は、

前記電解液中に存在するリチウムイオンがインターカレートする正極活物質と、

前記正極活物質とともに分散されて、前記電解液中に存在するアニオンと化学反応する促進材と、

分散された前記正極活物質と前記促進材との間に存在する導電材と、

前記正極活物質、前記促進材及び前記導電材を結合するバインダとを含み、

前記電解液中に存在するアニオンと前記促進材との化学反応は、前記電解液中に存在するリチウムイオンの前記正極活物質へのインターカレーションよりも発生し易い、リチウムイオン電池。

[請求項2] 請求項１に記載のリチイムイオン電池であって、

前記正極活物質の平均粒径がナノサイズでない、リチイムイオン電池。

[請求項3] 請求項１または請求項２に記載のリチイムイオン電池であって、

前記促進材の平均粒径がナノサイズでない、リチイムイオン電池。

[請求項4] 請求項１ないし請求項３のいずれかに記載のリチイムイオン電池であって、

前記導電材の平均粒径がナノサイズである、リチイムイオン電池。

[請求項5] 請求項１ないし請求項４のいずれかに記載のリチウムイオン電池であって、

前記正極活物質が、オリビン構造を有する、リチウムイオン電池。

[請求項6] 請求項５に記載のリチウムイオン電池であって、

前記正極活物質が、ＬｉＭｎＰＯ$_4$、ＬｉＦｅＰＯ$_4$及びＬｉ$_2$ＭｎＳｉＯ$_4$の何れかである、リチウムイオン電池。

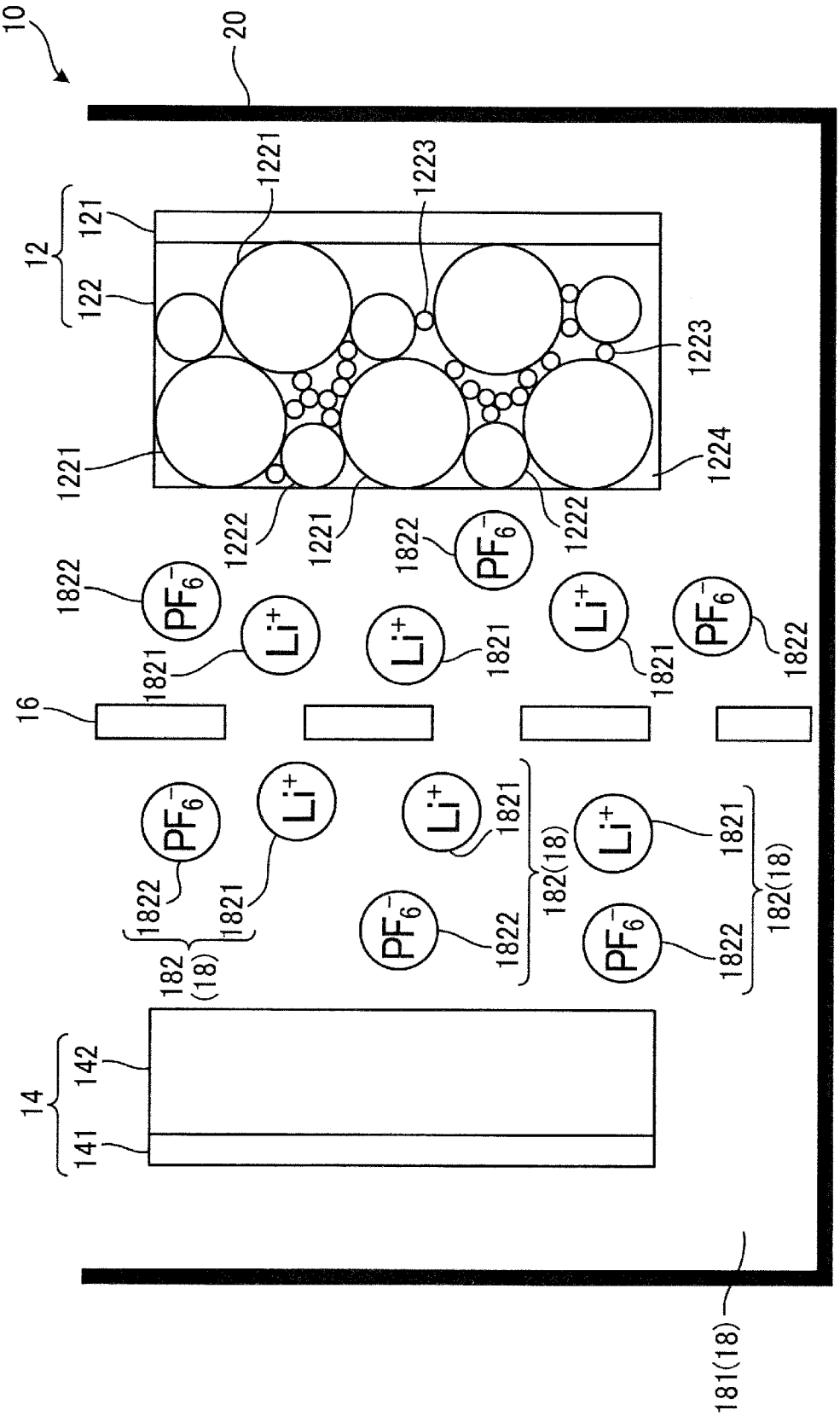
[請求項7] 請求項１ないし請求項６のいずれかに記載のリチウムイオン電池であって、

前記促進材が、導電性高分子である、リチウムイオン電池。

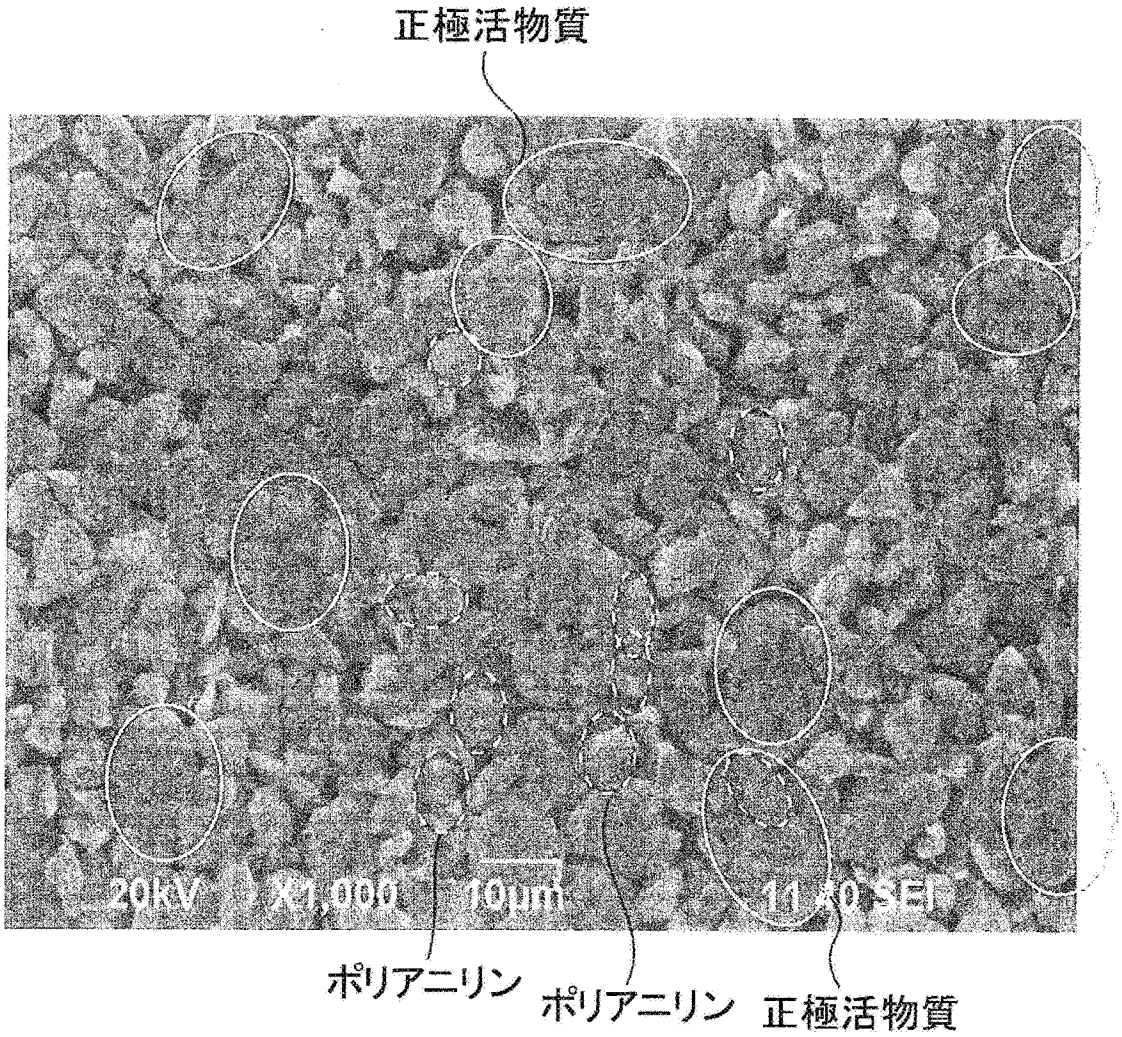
[請求項8] 請求項７に記載のリチウムイオン電池であって、

前記促進材が、ポリアニリンである、リチウムイオン電池。

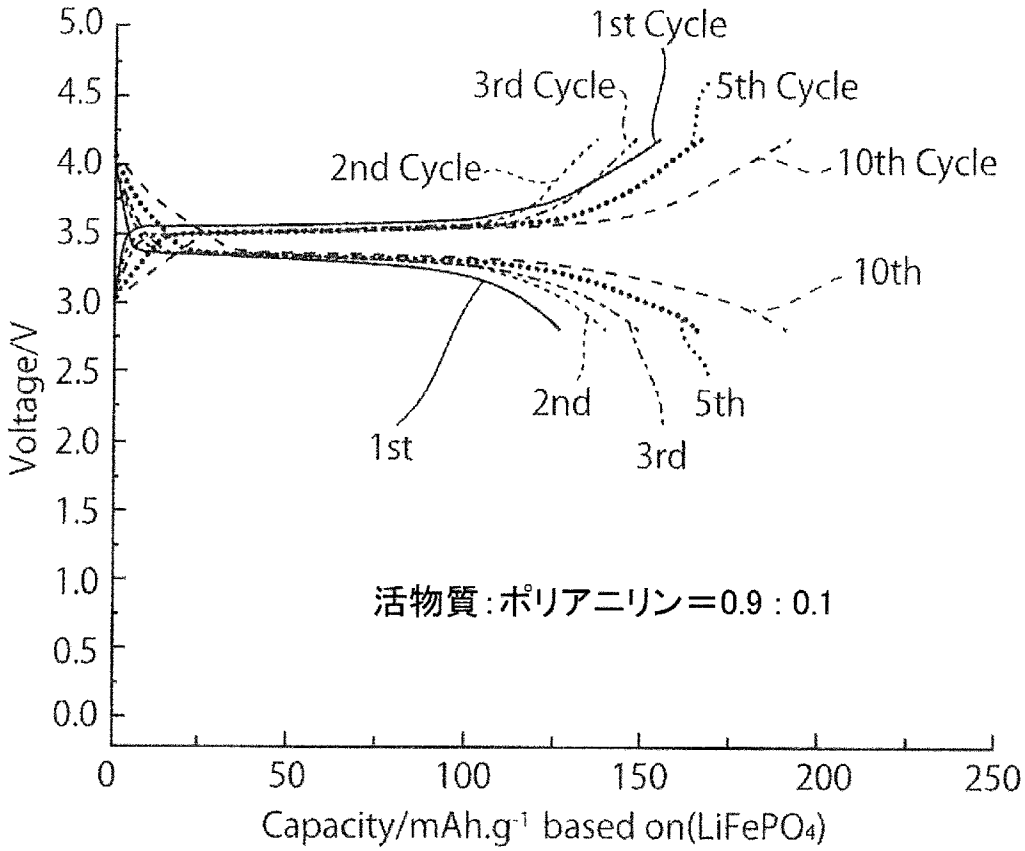
[図1]


10
20
12
121
122
1221
1223
1224
1222
1822
1821
16
14
142
141
182
(18)
181(18)

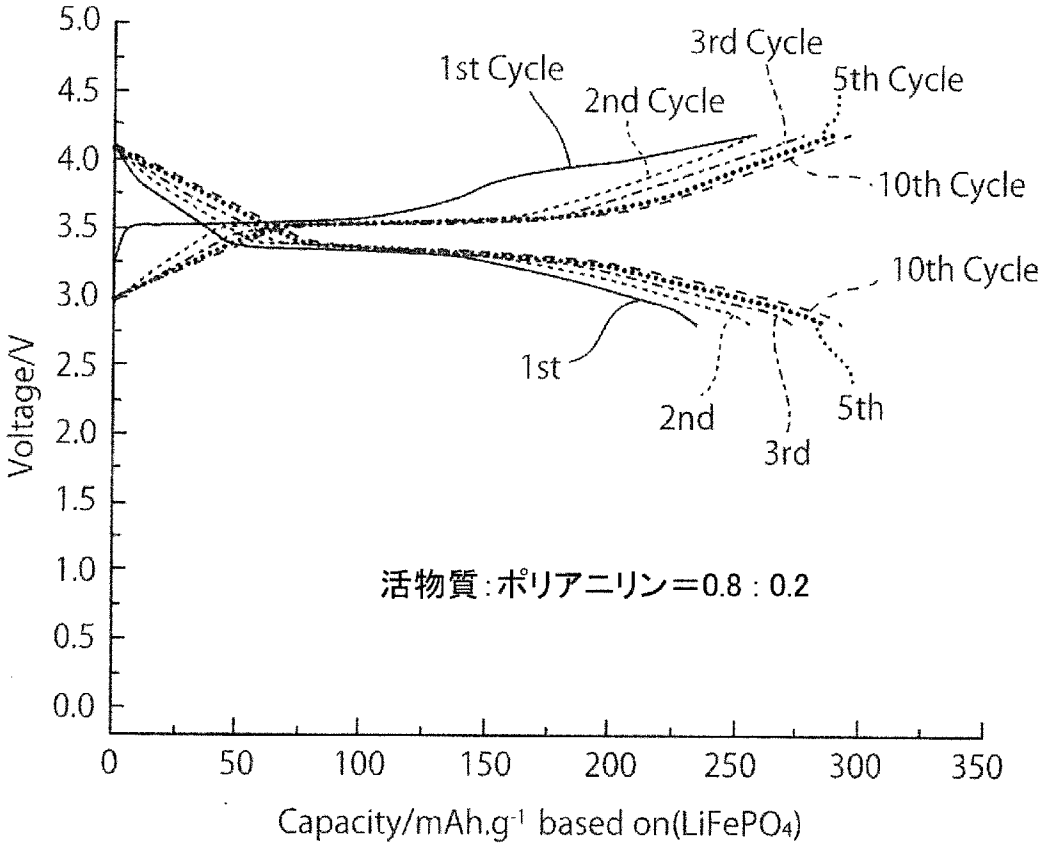
[図2]



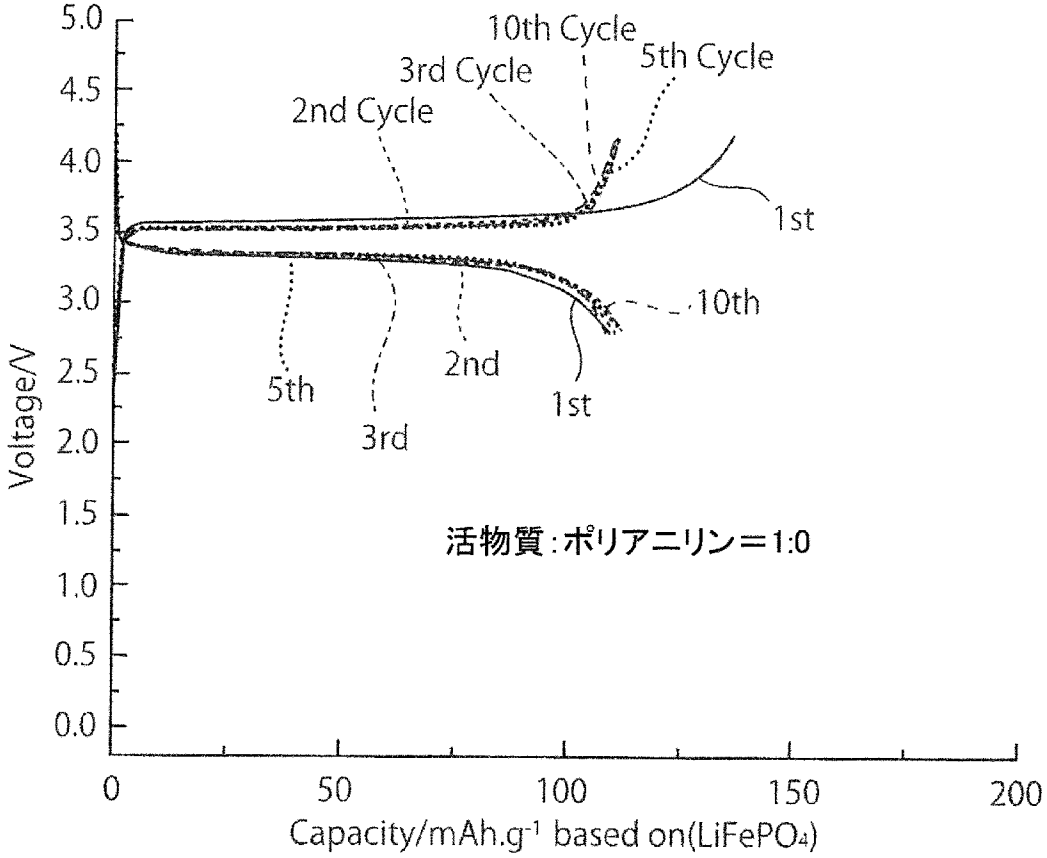
[図3]


5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
Voltage/V
0
50
100
150
200
250
Capacity/mAh.g-1 based on(LiFePO4)
1st Cycle
3rd Cycle
5th Cycle
2nd Cycle
10th Cycle
10th
1st
2nd
5th
3rd
活物質:ポリアニリン=0.9 : 0.1

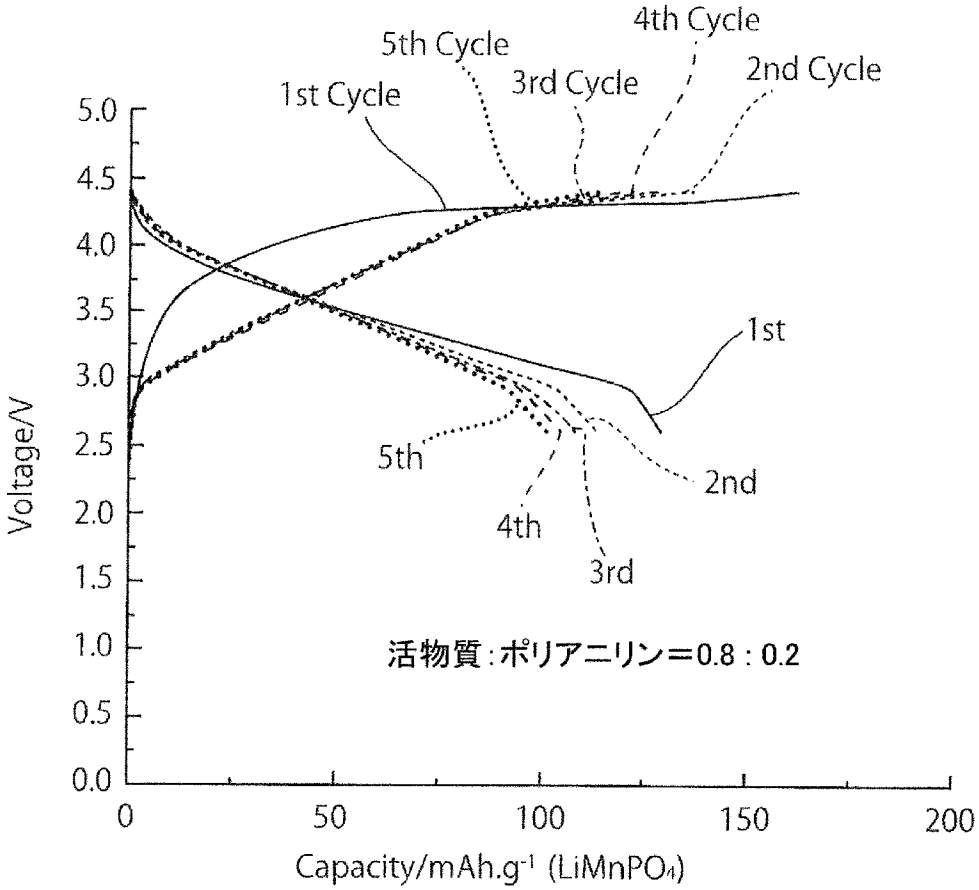
[図4]


5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
Voltage/V
0
50
100
150
200
250
300
350
Capacity/mAh.g-1 based on(LiFePO4)
1st Cycle
2nd Cycle
3rd Cycle
5th Cycle
10th Cycle
10th Cycle
1st
2nd
3rd
5th
活物質:ポリアニリン=0.8 : 0.2

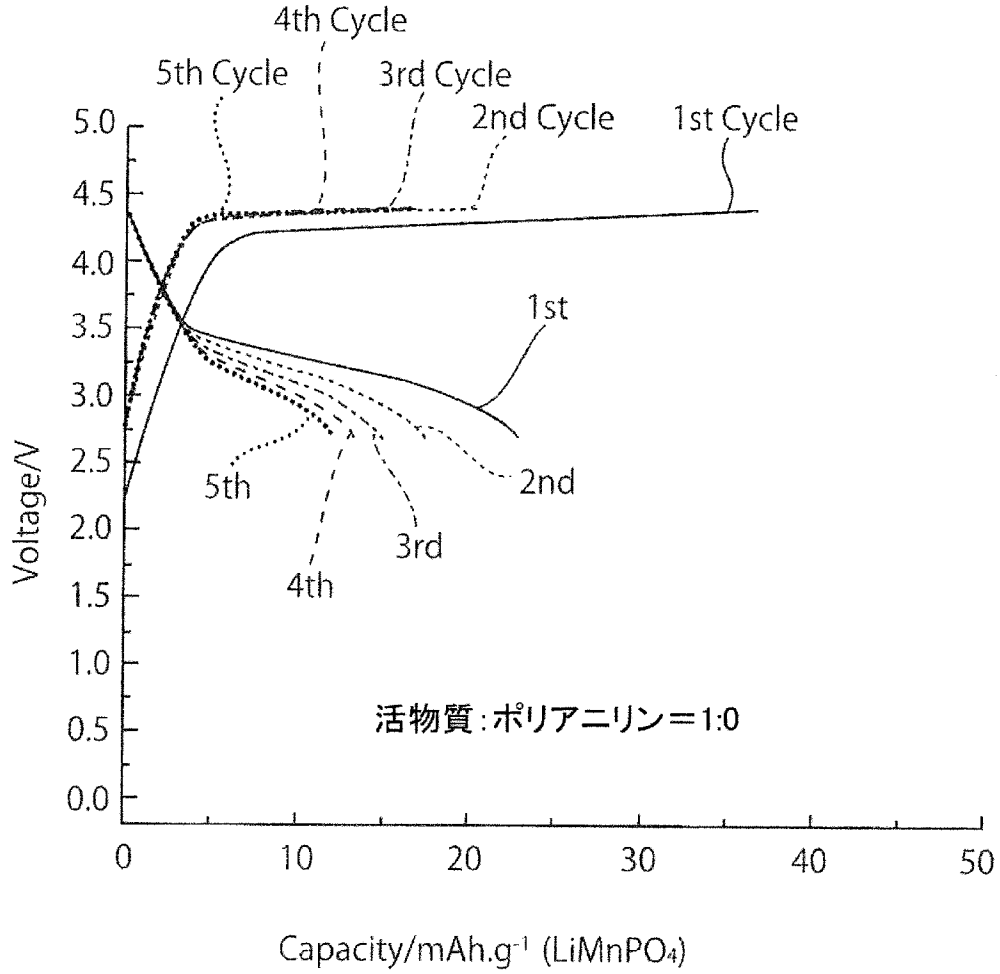
[図5]


5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
Voltage/V
0
50
100
150
200
Capacity/mAh.g-1 based on(LiFePO4)
10th Cycle
5th Cycle
3rd Cycle
2nd Cycle
1st
10th
2nd
1st
5th
3rd
活物質:ポリアニリン=1:0

[図6]


4th Cycle
5th Cycle
2nd Cycle
3rd Cycle
1st Cycle
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
Voltage/V
1st
5th
2nd
4th
3rd
活物質:ポリアニリン=0.8:0.2
0
50
100
150
200
Capacity/mAh.g-1 (LiMnPO4)

[図7]


4th Cycle
5th Cycle
3rd Cycle
2nd Cycle
1st Cycle
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
Voltage/V
1st
2nd
3rd
4th
5th
活物質:ポリアニリン=1:0
0
10
20
30
40
50
Capacity/mAh.g-1 (LiMnPO4)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/015121

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. H01M10/0525(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M4/62(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. H01M10/0525, H01M4/13, H01M4/58, H01M4/62, 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 2017-59550 A (UNIVERSITY YAMAGATA) 23 March 2017, claims, paragraphs [0007], [0019]-[0021], examples (Family: none)	1, 2, 5-8 3, 4
Y	JP 2015-225753 A (NITTO DENKO CORP.) 14 December 2015, examples (Family: none)	3, 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
12.06.2018	26.06.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０１５１２１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/0525(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M4/62(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.　H01M10/0525, H01M4/13, H01M4/58, H01M4/62, 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	JP 2017-59550 A (国立大学法人山形大学) 2017.03.23, 特許請求の範囲、［０００７］［００１９］－［００２１］、実施例（ファミリーなし）	1,2,5-8
Y		3,4
Y	JP 2015-225753 A (日東電工株式会社) 2015.12.14, 実施例（ファミリーなし）	3,4

☐　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	国際調査報告の発送日
１２．０６．２０１８	２６．０６．２０１８

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）　４Ｘ　３３４４
小川　知宏
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７