

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02012/127790

発行日 平成26年7月24日 (2014. 7. 24)

(43) 国際公開日 平成24年9月27日 (2012. 9. 27)

(5) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/136 (2010.01)	HO 1 M 4/136	5H017
HO 1 M 4/1397 (2010.01)	HO 1 M 4/1397	5H029
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58	5H050
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66 A	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2013-505792 (P2013-505792)
 (21) 国際出願番号 PCT/JP2012/001393
 (22) 国際出願日 平成24年3月1日 (2012. 3. 1)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-60503 (P2011-60503)
 (32) 優先日 平成23年3月18日 (2011. 3. 18)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-265920 (P2011-265920)
 (32) 優先日 平成23年12月5日 (2011. 12. 5)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

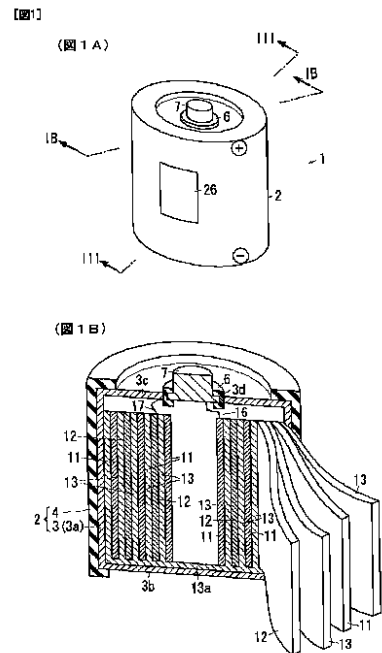
(71) 出願人 504171134
 国立大学法人 筑波大学
 茨城県つくば市天王台一丁目1番1
 (74) 代理人 100137752
 弁理士 亀井 岳行
 (72) 発明者 守友 浩
 茨城県つくば市天王台一丁目1番1 国立
 大学法人筑波大学内
 (72) 発明者 松田 智行
 茨城県つくば市天王台一丁目1番1 国立
 大学法人筑波大学内
 (72) 発明者 高地 雅光
 茨城県つくば市天王台一丁目1番1 国立
 大学法人筑波大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バインダーフリー電池および電池用のバインダーフリー正極部材

(57) 【要約】

導電部材(21)の表面に、導電材およびバインダーが非混合且つ活物質としてのプルシャンブルー型のシアノ架橋金属錯体を含む薄膜(22)が形成された正極部材(11)と、前記正極部材(11)と対を成す負極部材(12)と、リチウム塩を含み前記正極部材(11)及び負極部材(12)に接触する電解質と、を備えたことを特徴とするバインダーフリー電池(1)により、プルシャンブルー類似体を使用した正極部材のサイクル特性を向上させる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電部材の表面に、導電材およびバインダーが非混合且つ活物質としてのプルシャンブルー型のシアノ架橋金属錯体を含む薄膜が形成された正極部材と、
前記正極部材と対を成す負極部材と、
リチウム塩を含み前記正極部材及び負極部材に接触する電解質と、
を備えたことを特徴とするバインダーフリー電池。

【請求項 2】

酸化インジウム錫により構成された前記導電部材と、前記導電部材の表面に電解析出された前記シアノ架橋金属錯体を含む薄膜と、を有する前記正極部材、
を備えたことを特徴とする請求項 1 に記載のバインダーフリー電池。

10

【請求項 3】

透明材料により構成された前記導電部材と、
前記正極部材と前記負極部材との間に配置されて前記正極部材と前記負極部材とを隔離し且つ前記電解液を保持する白色のセパレータと、
前記正極部材、前記負極部材、前記セパレータを内部に收容すると共に、内部の正極部材を視認可能な透明な透明部を有するケースと、
を備えたことを特徴とする請求項 1 に記載のバインダーフリー電池。

【請求項 4】

A をアルカリ金属の少なくとも一種、x を 0 より大きく 2 以下の数、y を 0 より大きく 1 以下の数、z を 0 より大きく 1 4 以下の数とした場合に、化学式 $A_x M_n [Fe(CN)_6]_y \cdot nH_2O$ で表される前記シアノ架橋金属錯体、
を備えたことを特徴とする請求項 1 に記載のバインダーフリー電池。

20

【請求項 5】

粒径が 100 nm オーダー以下の粒子から構成される前記薄膜、
を備えたことを特徴とする請求項 1 に記載のバインダーフリー電池。

【請求項 6】

導電部材の表面に、導電材およびバインダーが非混合且つ活物質としてのプルシャンブルー型のシアノ架橋金属錯体を含む薄膜が形成されたことを特徴とする電池用のバインダーフリー正極部材。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電材やバインダーが混合されていないバインダーフリー電池および電池用のバインダーフリー正極部材に関する。

【背景技術】

【0002】

充放電可能な二次電池として広く使用されているリチウムイオン二次電池では、正極は、 $LiCoO_2$ や $LiMn_2O_4$ 等の活物質、アセチレンブラック等の導電材、ポリフッ化ビニリデン：PVDF やポリテトラフルオロエチレン：PTFE 等のバインダーを混合し、金属電極に貼り付けられた構造が従来公知である。そして、正極内では、活物質／バインダー／導電材界面での酸化還元反応、バインダー内のイオン輸送等が発生し、様々な要因が電池特性（サイクル特性、充放電速度等）を支配している。

40

【0003】

二次電池の正極として、プルシャンブルー類似体を使用した技術として、下記の非特許文献 1～4 記載の技術が従来公知である。

非特許文献 1 (N. Imanishi et al. / Journal of Power Sources, 79(1999)215-219) には、216 ページ左欄の中段部分に、シアニ化鉄 ($Fe_4[Fe(CN)_6]$) のプルシャンブルー類似体の粉に、アセチレンブラックの導電材を 20 [wt%]、ポリテトラフルオロエチレンのバインダーを 0.1 [wt%]、を混合したものを負極として使用し、金属リチウムの薄膜を正

50

極として使用し、ポリエチレンのセパレータを使用して、電解質として LiClO_4 を使用したリチウムイオン二次電池が記載されている。

【0004】

非特許文献2 (N.Imanishi et al. / Journal of Power Sources, 81-82(1999)530-534) には、531ページ下から2行目から右欄に、プルシャンブルー類似体である鉄錯体の粉に、アセチレンブラックの導電材を20 [wt%]、ポリテトラフルオロエチレンのバインダーを0.1 [wt%]、を混合したものを負極として使用し、金属リチウムの薄膜を正極として使用し、ポリエチレンのセパレータを使用して、電解質として LiClO_4 を使用したリチウムイオン二次電池が記載されている。なお、非特許文献2には、鉄錯体として、Mn-Fe錯体、Co-Fe錯体、Ni-Fe錯体、Cu-Fe錯体、V-Fe錯体を使用した電池が記載されている。

10

【0005】

非特許文献3 (M.Okubo et al. / The Journal of Physical Chemistry Letters, 2010, 1, 2063-2071) には、2069ページの後段部分等に、粉末状のプルシャンブルー類似体 (PBAs) をペーストにした試料には、アセチレンブラック (導電材) が20 [wt%] 混合されていることが記載されている。

【0006】

非特許文献4 (朝倉大輔、他6名、日本物理学会、2010秋季大会、23pRG-4) には、プルシャンブルー類似体として、粉末状のMn-Mn系のシアノ錯体を正極材とするリチウムイオン電池に関する技術が記載されている。なお、非特許文献3, 4のように、粉末状のプルシャンブルー類似体は、電極に直接つける方法はなく、バインダー等を混ぜて作成している。

20

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】N.Imanishi、他6名、"リチウム二次電池の正極としてのシアニ化鉄錯体におけるリチウムの層間での振る舞い(Lithium intercalation behavior into iron cyanide complex as positive electrode of lithium secondary battery)", 電源学会誌 (Journal of Power Sources), 1999年, 79, p215-p219

【非特許文献2】N.Imanishi、他7名、"シアニ化金属鉄錯体におけるリチウムの層間での振る舞い(Lithium intercalation behavior of iron cyanometallates)", 電源学会誌 (Journal of Power Sources), 1999年, 81-82, p530-p534

30

【非特許文献3】M.Okubo、他6名、"プルシャンブルー類似体 ($\text{AxMny}[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{nH}_2\text{O}$ (A:K,Rb)) の原子化互換異性による酸化還元活性部位の切替: 可逆的リチウム貯蔵のための強固なフレームワーク (Switching redox-active sites by valence tautomerism in Prussian blue analogues $\text{AxMny}[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{nH}_2\text{O}$ (A:K,Rb): robust frameworks for reversible Li storage)", 物理化学会誌 (The Journal of Physical Chemistry Letters), 2010年, 1, p2063-p2071

【非特許文献4】朝倉大輔、他6名、"Kイオン脱離過程におけるプルシアンブルー類似体の電子状態変化", 日本物理学会, 2010年, 23pRG-4

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

(従来技術の問題点)

前記非特許文献1~4記載の技術では、比較的大きな充放電容量 (140 mAh/g 等) を示すことが記載されており、これは、実用化されている正極材料である LiCoO_2 と同程度を実現している。しかしながら、非特許文献1~4記載の技術では、サイクル特性、すなわち、繰り返し充放電を行った場合に、充放電容量がどの程度低下するかの特性が数回程度であり、サイクル特性が極めて悪く、このままでは実用は困難である。

【0009】

本発明は、プルシャンブルー類似体を使用した正極部材のサイクル特性を向上させるこ

50

とを技術的課題とする。

また、本発明は、プルシャンブルー類似体を使用した電池の特性を向上させることを第2の技術的課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

前記技術的課題を解決するために、請求項1に記載の発明のバインダーフリー電池は、導電部材の表面に、導電材およびバインダーが非混合且つ活物質としてのプルシャンブルー型のシアノ架橋金属錯体を含む薄膜が形成された正極部材と、前記正極部材と対を成す負極部材と、リチウム塩を含み前記正極部材及び負極部材に接触する電解質と、を備えたことを特徴とする。

10

【0011】

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載のバインダーフリー電池において、酸化インジウム錫により構成された前記導電部材と、前記導電部材の表面に電解析出された前記シアノ架橋金属錯体を含む薄膜と、を有する前記正極部材、を備えたことを特徴とする。

【0012】

請求項3に記載の発明は、請求項1に記載のバインダーフリー電池において、透明材料により構成された前記導電部材と、前記正極部材と前記負極部材との間に配置されて前記正極部材と前記負極部材とを隔離し且つ前記電解液を保持する白色のセパレータと、前記正極部材、前記負極部材、前記セパレータを内部に収容すると共に、内部の正極部材を視認可能な透明な透明部を有するケースと、を備えたことを特徴とする。

20

【0013】

請求項4に記載の発明は、請求項1に記載のバインダーフリー電池において、Aをアルカリ金属の少なくとも一種、xを0より大きく2以下の数、yを0より大きく1以下の数、zを0より大きく14以下の数とした場合に、化学式 $A_x M_n [Fe(CN)_6]_y \cdot nH_2O$ で表される前記シアノ架橋金属錯体、を備えたことを特徴とする。

30

【0014】

請求項5に記載の発明は、請求項1に記載のバインダーフリー電池において、粒径が100nmオーダー以下の粒子から構成される前記薄膜、を備えたことを特徴とする。

【0015】

前記技術的課題を解決するために、請求項6に記載の発明の電池用のバインダーフリー正極部材は、導電部材の表面に、導電材およびバインダーが非混合且つ活物質としてのプルシャンブルー型のシアノ架橋金属錯体を含む薄膜が形成されたことを特徴とする。

【発明の効果】

40

【0016】

請求項1、6に記載の発明によれば、導電材およびバインダーが混合された従来の構成に比べて、プルシャンブルー類似体を使用した正極部材のサイクル特性を向上させることができ、電池の特性を向上させることができる。

請求項2に記載の発明によれば、電解析出により導電材やバインダーが混合されていないプルシャンブルー類似体を作成することができる。

請求項3に記載の発明によれば、透明部を通じて、充放電に伴う正極部材の色の変化を観察することができる。

請求項4に記載の発明によれば、Mn-Fe系のシアノ架橋金属錯体を使用して、サイクル特性が高く、容量が大きな電池を作成できる。

50

請求項 5 に記載の発明によれば、薄膜を構成する粒子の粒径がマイクロオーダーの薄膜に比べて、充放電特性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図 1】図 1 は本発明の実施例 1 のバインダーフリー電池の説明図であり、図 1 A は斜視図、図 1 B は図 1 A の I B - I B 線断面図である。

【図 2】図 2 は実施例 1 の正極板の要部説明図である。

【図 3】図 3 は実施例 1 のバインダーフリー電池の透明部の説明図であり、図 1 A の I I I - I I I 線断面図である。

【図 4】図 4 は実験例 1 および比較例 1 の実験結果の説明図であり、図 4 A は実験例 1 の実験結果のグラフ、図 4 B は比較例 1 の実験結果のグラフである。

【図 5】図 5 は実験例 2 の実験結果の説明図であり、横軸に容量をとり、縦軸に金属リチウムに対する電位を取ったグラフである。

【図 6】図 6 は実験例 3 の充放電特性の実験結果の説明図であり、横軸に容量をとり、縦軸に起電力を取ったグラフである。

【図 7】図 7 は実験例 3 のサイクル特性の実験結果の説明図であり、横軸に容量をとり、縦軸に起電力を取ったグラフである。

【図 8】図 8 は、実験例 4 の実験結果の説明図であり、横軸に容量をとり、縦軸に起電力を取ったグラフである。

【図 9】図 9 は、実験例 5 - 1 の実験結果の説明図であり、横軸に X 線の回折角度(2 θ)を取り、縦軸に強度を取ったグラフである。

【図 10】図 10 は、実験例 5 - 2 の実験結果の説明図であり、横軸に X 線の回折角度(2 θ)を取り、縦軸に強度を取ったグラフである。

【図 11】図 11 は格子定数とリチウムイオンとの関係の説明図であり、横軸にリチウムイオンの濃度を取り、縦軸に格子定数を取ったグラフである。

【図 12】図 12 は従来の正極部材であるコバルト酸リチウムの結晶の層状岩塩構造の説明図である。

【図 13】図 13 は実施例 1 のプルシャンブルー型のシアノ架橋金属錯体の結晶構造の説明図であり、図 13 A は充電された状態の説明図、図 13 B は放電された状態の説明図である。

【図 14】図 14 は、実験例 6 の説明図であり、図 14 A は実験例 6 - 1 の SEM 画像、図 14 B は実験例 6 - 2 の SEM 画像、図 14 C は実験例 6 - 3 の SEM 画像、図 14 D は実験例 6 - 4 の SEM 画像、図 14 E は横軸に粒径を取り縦軸に頻度を取った実験例 6 の粒径分布のグラフである。

【図 15】図 15 は実験例 7 の実験結果の説明図であり、横軸に繰り返し回数を取り縦軸に容量を取ったグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

次に図面を参照しながら、本発明の実施の形態の具体例である実施例を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

なお、以下の図面を使用した説明において、理解の容易のために説明に必要な部材以外の図示は適宜省略されている。

【実施例 1】

【0019】

図 1 は本発明の実施例 1 のバインダーフリー電池の説明図であり、図 1 A は斜視図、図 1 B は図 1 A の I B - I B 線断面図である。

なお、図 1 B において、構成の理解を容易にするために、全体の断面ではなく、一部を模式的に記載している。

図 1 において、本発明の実施例 1 のバインダーフリー電池 1 は、円筒状のケース 2 を有する。実施例 1 のケース 2 は、導電性の材料の一例としてのアルミニウムにより構成され

10

20

30

40

50

た負極部 3 と、負極部 3 の外表面を覆う絶縁材料製の絶縁チューブ 4 と、を有する。前記負極部 3 は、円筒状の筒部 3 a と、筒部 3 a の下端に支持された円板状の負極端子部 3 b と、筒部 3 a の上端に支持された円板状の上板部 3 c とを有する。上板部 3 c の中央部には、正極端子支持部の一例としての正極支持孔 3 d が形成されている。正極支持孔 3 d には、絶縁性のパッキング 6 を介して、正極端子部 7 が支持されている。

【 0 0 2 0 】

前記ケース 2 の内部には、正極部材の一例としての複数の正極板 1 1 と、負極部材の一例としての複数の負極板 1 2 と、正極板 1 1 と負極板 1 2 との間に配置されたセパレータ 1 3 と、が配置されている。実施例 1 では、前記各正極板 1 1 および各負極板 1 2 は、同心円筒状に交互に配置されており、各正極板 1 1 と負極板 1 2 との間に同心円筒状のセパレータ 1 3 が配置されている。また、各正極板 1 1 は、タブ 1 6 により正極端子部 7 に電氣的に接続されており、各負極板 1 2 は負極部 3 にタブ 1 7 により電氣的に接続されている。また、各セパレータ 1 3 は、下端が円板状の板部 1 3 a により接続されている。

実施例 1 の負極板 1 2 は、金属リチウムの板により構成されているが、カーボン系の材料等の従来公知の材料を使用可能である。

【 0 0 2 1 】

実施例 1 のセパレータ 1 3 は、正極板 1 1 と負極板 1 2 とを隔離すると共に、電解質を保持してリチウムイオンを透過させることが可能な従来公知の材料を使用可能であり、例えば、従来公知のポリオレフィン系の材料を使用可能である。なお、実施例 1 では、表面が白色のセパレータ 1 3 を使用している。

また、実施例 1 では、セパレータ 1 3 に保持される電解質として、E C (炭酸エチレン) と D E C (炭酸ジエチル) を体積比 1 : 1 で混合した溶液に 1 [m o l / l] となるように過塩素酸リチウム (LiClO₄) を溶かしたものを使用しているが、これに限定されず、従来公知の電池用の電解質を使用可能である。

【 0 0 2 2 】

図 2 は実施例 1 の正極板の要部説明図である。

図 2 において、実施例 1 の正極板 1 1 は、導電部材の一例としての基層部 2 1 と、基層部 2 1 の表裏両面に形成された薄膜部 2 2 とを有する。

実施例 1 の基層部 2 1 は、I T O (酸化インジウム錫、Indium Tin Oxide) の透明電極により構成されている。

実施例 1 の薄膜部 2 2 は、アセチレンブラック等の導電材および P T F E 等のバインダーが非混合、且つ、活物質としてのプルシャンブルー型のシアノ架橋金属錯体 (プルシャンブルー類似体) を含む薄膜により構成されている。特に、実施例 1 では、プルシャンブルー型のシアノ架橋金属錯体の一例としての、Mn [F e (C N)₆] イオンを含む錯体、いわゆる、Mn - F e 系錯体を使用されている。すなわち、A をアルカリ金属の少なくとも一種、x を 0 より大きく 2 以下の数、y を 0 より大きく 1 以下の数、z を 0 より大きく 1 4 以下の数とした場合に、化学式 A_x M n [F e (C N)₆]_y · n H₂ O で表されるシアノ架橋金属錯体を使用している。

【 0 0 2 3 】

実施例 1 では、薄膜部 2 2 は、電解析出法により、基層部 2 1 である I T O 基板の表面に製膜する。具体的には、シアノ錯体イオンの一例としての [Fe(CN)₆]³⁻ を含む 1.0 [m m o l / l] の K₃[Fe(CN)₆] の溶液と、遷移金属イオンの一例としての Mn²⁺ を含む 1.5 [m m o l / l] の MnCl₂ の溶液と、アルカリ金属イオンの一例である Na⁺ を含む 1.0 [m o l / l] の NaNO₃ の溶液と、を混合した溶液に、対して、I T O 基板を浸漬し、I T O 基板が作用極となるように、3 端子型のポテンショスタットに接続して、I T O 基板の表面に薄膜部 2 2 を電解析出した。なお、ポテンショスタットは、従来公知で市販されている任意のものを採用可能であるため、詳細な説明は省略する。

このようにして電解析出法で製膜された実施例 1 の薄膜部 2 2 は、Na_{1.32}Mn[Fe(CN)₆]_{0.83} · 3.6H₂O であった。なお、以下、本願明細書において、このシアノ架橋金属錯体を N a の「N」、M n の「M」、F e の「F」、0 . 8 3 の「8 3」を使用して、「N M F 8

10

20

30

40

50

3」と略記し、異なる組成のシアノ架橋金属錯体の説明をする場合も同様の表記法を使用して説明する。

【0024】

実施例1では、前記薄膜部22を基層部21の表面に対して、電解析出法により成膜したが、これに限定されず、スピンコート法やプリンター技術等の任意の方法を採用可能である。なお、電解析出を行う場合に、本件出願人の先の出願である特願2010-076810号に記載されているように、結晶方位の揃った状態でシアノ架橋金属錯体を析出させるエピタキシャル積層技術を採用して成膜することも可能である。

【0025】

図3は実施例1のバインダーフリー電池の透明部の説明図であり、図1AのIII-III線断面図である。

10

図1A、図3において、実施例1のケース2には、透明部の一例として残量表示窓26が形成されている。前記残量表示窓26は、絶縁チューブ4、負極部3の筒部3a、最外周のセパレータ13を貫通して形成されており、貫通部分には、それぞれ、透明材料の一例としてのPET：ポリエチレンテレフタレート製のフィルムが支持されている。したがって、前記透明窓26を介して、最外周の正極板11が外部から視認可能に構成されている。なお、実施例1の正極板11は、充電時（残量が100%）は茶色であり、放電時（残量0%）は透明であった。

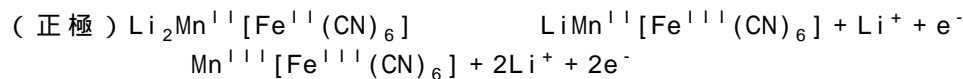
【0026】

（実施例1の作用）

20

前記構成を備えた実施例1のバインダーフリー電池1では、導電材やバインダーが非混合のシアノ架橋金属錯体により構成された正極板11と、負極板12との間における、リチウムイオンや電子の移動に伴って、充電・放電が行われる。

充電時の正極、負極における化学反応は、以下となる。



【0027】

このとき、実施例1のバインダーフリー電池1には、残量表示窓26が形成されており、白色のセパレータ13の手前に配置された正極板11が外部から視認可能となっている。そして、実施例1の正極板11では、NMF83が、充電完了時に茶色となり、放電時に透明になるため、電池の残量がある場合には、残量表示窓26を介して、茶色が視認される。そして、電池の残量が無くなると、薄膜部22のNMF83が透明になり且つ基層部21のITOも透明であるため、奥側のセパレータ13の白色が視認されるようになる。

30

従来技術では、アセチレンブラック等の導電材やバインダーが混合されていると、正極板11の色が、アセチレンブラックの黒色等となり、色変化がほとんど確認できず、残量を表示しようとする、別個に残量表示計を設ける必要があった。残量表示計を設けると、電池1から電力を供給する必要があり、電力消費が発生してしまう問題があった。

これに対して、実施例1のバインダーフリー電池1では、導電材やバインダーが混合されていないシアノ架橋金属錯体自体の色変化を残量表示窓26で確認するだけで、残量の有無が視認でき、消費電力を無くしつつ、容易に残量の有無が確認できる。

40

【0028】

（実験例）

次に、実施例1の効果を確認するための実験を行った。

（実験例1）

実験は、実施例1の電解析出法でITO基板の表面にNMF83を製膜したものを、過塩素酸リチウムを1「mol/l」溶かしたEC：DEC電解質に浸漬して、充放電を10回繰り返し行った。1回の充放電時間は、充電、放電共に約2時間（0.5C）とした。

50

(比較例 1)

比較例 1 は、実験例 1 で得られた N M F 8 3 の薄膜を剥がして粉末状とし、従来の電極と同様に、導電材としてのカーボンブラックおよびバインダーとしての P T F E を混合したものをステンレスメッシュに塗布して正極を作成し、後は実験例 1 と同様にして実験を行った。

図 4 に実験結果を示す。

【0029】

図 4 は実験例 1 および比較例 1 の実験結果の説明図であり、図 4 A は実験例 1 の実験結果のグラフ、図 4 B は比較例 1 の実験結果のグラフである。

なお、図 4 のグラフでは、横軸に容量をとり、縦軸に電圧を取った。

図 4 A において、実験例 1 では、1 回目から 2 回目の充電時には、容量が低下するが、その後は、10 回充電、放電共に容量がほとんど低下しないことが確認された。

一方、図 4 B において、比較例 1 では、充放電を繰り返すと、徐々に容量が低下していくことが確認された。

【0030】

したがって、実施例 1 のバインダーフリー電池 1 では、従来のように導電材やバインダー等を添加しない場合に比べて、充放電時の電池の特性である容量が低下しにくく、実用可能な二次電池を作成することが可能となる。特に、粉末状のシアノ架橋金属錯体を使用する従来技術に比べて、薄膜状のシアノ架橋金属錯体を使用する実施例 1 のバインダーフリー電池 1 では、繰り返しの充放電特性を大きく改善することができる。また、実施例 1 のバインダーフリー電池 1 では、希少な元素である Li や Co を使用する従来の正極に比べて、低コストなシアノ架橋金属錯体で実現可能であり、コストを大幅に低下することが可能である。

【0031】

(実験例 2)

実験例 2 では、実施例 1 と同様にして、電解析出法で I T O 基板の表面にプルシャンブルー型のシアノ架橋金属錯体の薄膜を作成した。作成された薄膜を I C P - A E S 分析および C N H 有機分析 (試料を燃焼してガスにして C, N, H の重量比を決定する分析) をすると、 $\text{Na}_{1.24}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.81} \cdot 3.0\text{H}_2\text{O}$ (N M F 8 1) であった。得られた薄膜は無色透明であり、膜厚は、1 [μm] であった。次に、過塩素酸リチウムを 1 「 mol/l 」溶かした E C : D E C 電解質に浸漬して、充放電を行い、ナトリウムイオンをリチウムイオンに置換した。このようにしてリチウム化合物の薄膜 ($\text{Li}_{1.24}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.81} \cdot 3.0\text{H}_2\text{O}$ (L M F 8 1)) が得られた。

このようにして作成したリチウム化合物の薄膜を、過塩素酸リチウムを 1 「 mol/l 」溶かした E C : D E C 電解質に浸漬して、Li 金属を負極として、充放電特性を測定した。実験結果を図 5 に示す。

【0032】

図 5 は実験例 2 の実験結果の説明図であり、横軸に容量をとり、縦軸に金属リチウムに対する電位を取ったグラフである。

実験例 2 では、充放電速度は、0.5 C であり、電圧の上限と下限は、4.2 [V] と 2 [V] であった。また、薄膜電極の容量は、110 [mAh/g] であり、理論上の容量である 115 [mAh/g] とほぼ同一の容量を示すと共に、高いサイクル特性も示した。なお、充放電レート 0.5 C で 100 回の耐久テストを行ったところ、蓄電量は、初期値の 87% という高い値を示した。

充電曲線は、3.4 [V] と 3.9 [V] に 2 つのプラトー (停滞状態) を示す。これらプラトーは、それぞれ、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の酸化および Mn^{2+} の酸化に対応する。他方、放電曲線は、3.9 [V]、3.6 [V]、3.4 [V] に 3 つのプラトーを示す。第 1、第 2 のプラトーは、 Mn^{3+} の還元、第 3 のプラトーは、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の還元に対応すると考えられる。このように、実施例 1 の正電極は、リチウム金属 (陰極) に対して、3.5 [V] ~ 3.9 [V] の起電力を示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 3 】

(実 験 例 3)

実験例3では、実験例2と同様のLMF81を使用して、充放電特性(Cレート)と、容量、起電力との関係する実験を行った。実験は、実験例2と同様のLMF81の薄膜を正極とし、リチウム金属を負極とし、放電レートを1C、10C、30C、100Cとして実験を行って充放電特性を評価した。また、放電レートが100Cの場合については、サイクル特性についても実験を行った。実験結果を図6、図7に示す。

【 0 0 3 4 】

図6は実験例3の充放電特性の実験結果の説明図であり、横軸に容量をとり、縦軸に起電力を取ったグラフである。

10

図7は実験例3のサイクル特性の実験結果の説明図であり、横軸に容量をとり、縦軸に起電力を取ったグラフである。

図6において、実験結果から分かるように放電レートが高くなるにつれて、容量や起電力が低下していくが、100Cの高レートにおいても容量は1Cの70%程度は確保でき且つ3V級の起電力が確保できることが確認された。また、図7において、100Cの高レートでも、充放電を10サイクル(10回繰り返し)行っても、1サイクルの場合とほぼ同様の充放電特性が得られており、繰り返し充放電を行っても劣化が少なく、高いサイクル特性が得られたことが確認された。

【 0 0 3 5 】

(実 験 例 4)

20

実験例4では、プルシャンブルー型のシアノ架橋金属錯体の膜厚の厚みと、放電速度との関係に関する実験を行った。実験例3では、電解析出法で薄膜を作成する際に、電解析出の時間を調整することで、膜厚を調整した正極板を作成し、充放電レートを変えながら、実験例2、3と同様に容量と電圧との関係を測定した。

(実 験 例 4 - 1)

実験例4-1では、膜厚が16.0[μm]のLMF81の薄膜を使用した。充放電レートは、0.1C、1C、4C、20C、60Cで実験を行った。

(実 験 例 4 - 2)

実験例4-2では、膜厚が3.9[μm]のLMF81の薄膜を使用した。充放電レートは、0.1C、4C、15C、63C、189Cで実験を行った。

30

(実 験 例 4 - 3)

実験例4-3では、膜厚が0.05[μm] = 50[nm]のLMF81の薄膜を使用した。充放電レートは、2C、71C、740Cで実験を行った。

実験結果を図8に示す。

【 0 0 3 6 】

図8は、実験例4の実験結果の説明図であり、横軸に容量をとり、縦軸に起電力を取ったグラフである。

図8において、実験例4-1~4-3から分かるように、膜厚が薄くなるほど、充放電レートが高くても容量や起電力を確保しやすくなることが確認された。特に、実験例4-3のような、0.01 μm オーダー(10nmオーダー)の膜厚にすることで、10 μm オーダーの実験例4-1や、1 μm オーダーの実験例4-2に比べて、充放電特性(Cレート)が、2オーダー高まり、膜厚が薄くなるほど、Cレートが飛躍的に高まることが確認された。よって、1000Cを超える高速充放電(高パワー密度)が可能、且つ、容量が多い(エネルギー密度が高い)電池の実現も期待され、電気自動車等でも使用可能な電池の実現も期待される。

40

【 0 0 3 7 】

(実 験 例 5)

実験例5では、リチウム電池セルで充放電を行った場合における、薄膜の構造相転移が発生しているか否かの確認する実験を行った。実験では、リチウムイオンの進入、脱離(リチウムの増減)に対して構造相転移を示すかどうかについて行った。実験は、リチウム

50

金属の陰極とを有するリチウム電池セルで充放電を行い、グローブボックス内で電池を解体し、粉末をキャピラリーに封入して放射光 X 線（波長：0.4990 [Å]）を用いて粉末回折実験を行った。

【0038】

（実験例 5 - 1）

実験例 5 - 1 では、実験例 1 と同様の NMF83 を実験例 2 と同様にして、ナトリウムイオンをリチウムイオンに置換した LMF83 ($\text{Li}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.83} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$) を正極板として使用した。また、リチウムイオンの個数 x は、 $x = 1.3, 0.9, 0.7, 0.4, 0.1$ の場合において測定を行った。

（実験例 5 - 2）

実験例 5 - 2 では、実験例 2 と同様の LMF81 を ($\text{Li}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.81} \cdot 3.0\text{H}_2\text{O}$) を正極板として使用した。また、リチウムイオンの個数（濃度） x は、 $x = 1.24, 0.52$ の場合において測定を行った。

実験結果である回折パターンを図 9、図 10 に示す。

【0039】

図 9 は、実験例 5 - 1 の実験結果の説明図であり、横軸に X 線の回折角度 (2θ) を取り、縦軸に強度を取ったグラフである。

図 10 は、実験例 5 - 2 の実験結果の説明図であり、横軸に X 線の回折角度 (2θ) を取り、縦軸に強度を取ったグラフである。

図 9、図 10 において、リチウムの進入、脱離が発生しても、同様の回折パターンが得られること、すなわち、プルシャンブルー型のシアノ架橋金属錯体は、充放電があっても構造相転移を起こさないことが確認された。また、得られた回折パターンをリートベルト解析したところ、面心立方格子モデルであった。

また、得られた結果から、格子定数をリチウムイオンの関数としてプロットしたグラフを図 11 に示す。

【0040】

図 11 は格子定数とリチウムイオンとの関係の説明図であり、横軸にリチウムイオンの濃度を取り、縦軸に格子定数を取ったグラフである。

図 11 において、 x が 0 付近では格子定数が小さくなるが、それ以外のリチウムイオン濃度領域では、格子定数がほぼ一定である。

【0041】

図 12 は従来の正極部材であるコバルト酸リチウムの結晶の層状岩塩構造の説明図である。

従来のリチウムイオン電池の正極材として広く使用されているコバルト酸リチウム (LiCoO_2) は、図 12 に示すような、コバルトイオン 0.1 と酸素 0.2 どちらが結合された CoO_2 の格子が層状に配置された構造をしており、強く共有結合した CoO_2 の層間にリチウムイオン 0.3 が位置した状態となっている。したがって、従来のコバルト酸リチウムの正極材では、充電に伴って、リチウムイオンの引き抜きが発生すると、非常に複雑且つ激しい構造相転移を示し、最終的に、 CdI_2 型の CoO_2 が生成され、電池の特性（サイクル特性や充放電特性）に悪影響を及ぼす問題があった。

また、リチウムイオン電池の正極材として使用されているスピネル構造の LiMn_2O_4 では、 MnO_6 の八面体をリチウムイオンが三次元的に連結する役割を担うように位置している。しかしながら、リチウムイオンの引き抜きに伴ってリチウムイオン濃度が低いところでは、 MnO_2 が生成され、構造相転移が誘起されてしまい、電池特性に悪影響が及ぶ問題があった。

【0042】

さらに、リチウムイオン電池の正極材として使用されているオリビン構造の LiFePO_4 では、 PO_4 四面体と FeO_6 八面体を作り出す一次元的な隙間に位置している。しかしながら、リチウムイオンの引き抜きが発生すると、 PO_4 四面体と FeO_6 八面体の八面体の骨格を維持し、 FePO_4 が生成する。そのため、充放電に伴って、「 LiFePO_4 」と「 FePO_4 」の二相共存

10

20

30

40

50

状態で反応が進行し、電池特性に悪影響が及ぶ問題があった。また、この材料系では、極在電子系のため電子伝導性が極めて低いと共に、二相共存系であるため、高レートでの充放電は困難であると考えられている。LiFePO₄の表面を炭素系の電子導電材でコートすることでレートを向上させることが行われているが、二相共存系という問題は解決されておらず、コーティングという余分な手間が必要になっていた。

【0043】

図13は実施例1のプルシャンブルー型のシアノ架橋金属錯体の結晶構造の説明図であり、図13Aは充電された状態の説明図、図13Bは放電された状態の説明図である。

図13において、実施例1のプルシャンブルー型のシアノ架橋金属錯体では、鉄31とマンガン32の2つの遷移金属がシアノ基33に架橋され、三次元的なポリマー構造を形成している。このポリマー構造は隙間の多い構造であり、リチウムイオン34は空隙を占有することができる。したがって、リチウムイオンは、空隙を通じて、前後左右上下の6方向に3次元的に通過、伝導して、移動することができる。

したがって、実施例1の正極板11では、リチウムイオンの引き抜き時に構造相転移が発生したり二相共存状態となる従来の材料と異なり、リチウムイオンの引き抜きに対して、Mn[Fe(CN)₆]の結晶構造が堅固であり、構造相転移や二相共存状態が発生しにくく、構造的に電池特性への悪影響が少ないことが期待でき、実験の結果からも考察できる。特に、イオンの電動経路が1次元のLiFePO₄や2次元のLiCoO₂に比べ、リチウムイオンが3次元的に移動できる実施例1では、高速でリチウムが移動可能、すなわち、充放電レートの向上が期待できる。

【0044】

特に、実施例1のプルシャンブルー型のシアノ架橋金属錯体は、ITO基板上に成膜されており、粉状の錯体をバインダー等で固めた従来の構成に比べて、基板に対する電気的な接触が向上している。したがって、非特許文献1~4に記載された構成に比べて、容量が理論値近くまで向上し、充放電レートも向上している。

【0045】

(実験例6)

実験例6では、薄膜を構成する粒子の粒径に関する実験を行った。実験例6では、実験例4で使用した薄膜について、走査型電子顕微鏡(SEM)を使用して表面を観察して、表面のイメージ画像から粒径の分布を測定し、平均粒径を演算した。すなわち、実験例6-1, 6-2, 6-3では、それぞれ、実験例4-1, 4-2, 4-3で使用した薄膜について平均粒径の測定を行った。また、実験例6-4では、膜厚が0.55[μm]のLMF81の薄膜についても平均粒径の測定を行った。

実験結果を図14に示す。

【0046】

図14は、実験例6の説明図であり、図14Aは実験例6-1のSEM画像、図14Bは実験例6-2のSEM画像、図14Cは実験例6-3のSEM画像、図14Dは実験例6-4のSEM画像、図14Eは横軸に粒径を取り縦軸に頻度を取った実験例6の粒径分布のグラフである。

図14において、実験例6-1では、平均粒径が7[μm]であり、誤差が±2[μm]であった。また、実験例6-2では、平均粒径が1.1±4[μm]、実験例6-3では、0.3±1[μm]、実験例6-4では0.7±2[μm]であった。

したがって、実験例4から、薄膜をナノオーダーまで薄くすることで、ミクロンオーダーの場合に比べて、充放電レートを、2オーダー以上向上させることが可能であることが確認された。これは、薄膜がミクロンオーダーまで厚いと、結晶粒が大きくリチウムは長い距離を移動する必要があるが、ナノオーダーまで薄くすると、実験例6の結果から分かるように、結晶粒が小さくなりリチウムの移動距離が短くなり、充放電レートが向上したものと考えられる。そして、実験例4, 6の結果から、粒径が小さくなるほど、充放電レートが向上し、特に、実験例4-3, 6-3の結果から、結晶粒の粒径が100nmオーダー以下になると、充放電レートが著しく向上することが確認された。したがって、実験

例 4, 6 の結果から、厚い膜でも、結晶粒を小さくすることにより、レートを上向きさせることが可能である。

【0047】

(実験例 7)

実験例 7 では、繰り返し特性に関する実験を行った。実験では、実験例 1 と同様の NMF83 を使用し、56 [mA/g] の一定の電流密度で充放電を行った場合の容量を測定した。測定は充放電を 1 ~ 100 回繰り返し行っていき、その際の容量の変化を観察した。実験結果を図 15 に示す。

【0048】

図 15 は実験例 7 の実験結果の説明図であり、横軸に繰り返し回数を取り縦軸に容量を取ったグラフである。

図 15 において、NMF83 の薄膜を使用した電極では、100 回の繰り返しを行っても電気容量は減少せず、100 回の繰り返し時でも、容量の初期値に対して 87% の容量を有することが確認された。よって、繰り返し特性も十分に高いことが確認された。

【0049】

(変更例)

以上、本発明の実施例を詳述したが、本発明は、前記実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の要旨の範囲内で、種々の変更を行うことが可能である。本発明の変更例 (H01) ~ (H08) を下記に例示する。

(H01) 前記実施例において、バインダーフリー電池の形状として、円筒型の構成を例示したが、これに限定されず、ボタン型や角形等の任意の形状とすることが可能である。したがって、同心円筒状の電極板の形状に限定されず、電池の形状に合わせて円板状や四角の平板状とすることも可能である。また、負極板や正極板、セパレータの枚数、すなわち、積層枚数は、実施例に例示した枚数に限定されず、容量等に応じて、任意の枚数とすることが可能である。

【0050】

(H02) 前記実施例において、シアノ架橋金属錯体は、実験例で例示した構成に限定されず、製法や用途等に応じて、A をアルカリ金属の少なくとも一種、M、M を遷移金属の少なくとも一種、x を 0 より大きく 2 以下の数、y を 0 より大きく 1 以下の数、z を 0 より大きく 14 以下の数とした場合に、化学式 $A_x M [M (CN)_6]_y \cdot n H_2 O$ で表されるシアノ架橋金属錯体を使用可能である。なお、前記 A のアルカリ金属としては、例えば、Li、Na、K、Rb、Cs が挙げられる。また、前記 M の遷移金属としては、Fe、Mn、Ni、Co、Cr、V、Cu、Zn が挙げられる。また、M の遷移金属としては、Fe、Cr、V、Mn、Ti が挙げられる。また、x、y、z は、それぞれ、遷移金属 M の 1 モルに対するアルカリ金属 A、 $M (CN)_6$ 、結晶水 $H_2 O$ の割合 (モル) を示し、シアノ架橋金属錯体では、製法や構造により、x が 0 ~ 2、y が 0 ~ 1、z が 0 ~ 14 の値を取りうる。なお、本願明細書および特許請求の範囲において、「異なる組成の錯体」とは、アルカリ金属 A、遷移金属 M、M および数 x、y の少なくとも 1 つが異なるものを指している。

したがって、実験例で示したように最も安価で容量が大きな Mn-Fe 系のシアノ架橋金属錯体に限定されず、その他のシアノ架橋金属錯体、例えば、容量が大きな Cu-Fe 系や Mn-Mn 系、あるいは、電池として要求される容量等に応じて、Ni-Fe 系、Co-Fe 系等のシアノ架橋金属錯体も使用可能である。

【0051】

(H03) 前記実施例において、透明の ITO 基板にシアノ架橋金属錯体を製膜する構成を例示したが、これに限定されず、不透明の基板、例えば、白金、金、アルミニウム等の導電体の表面に製膜することが可能である。

(H04) 前記実施例において、残量表示窓 26 は、ケース 2 の一部に形成する構成を例示したが、これに限定されず、ケース 2 全体を透明にする等の構成とすることも可能である。

。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 2 】

(H05) 前記実施例において、残量の表示は、色変化に基づいて行う構成を例示したが、これに限定されず、プリント技術等で、シアノ架橋金属錯体を配列して文字を表示することも可能である。例えば、充電時に発色して放電時に透明になるシアノ架橋金属錯体を使用して充電時に「残量あり」と表示して、放電時に表示が消える（透明になる）ようにしたり、充電時に透明になって放電時に着色されるシアノ架橋金属錯体を使用して充電時に表示が消えて、放電時に「充電してください」と表示されるようにすることも可能である。また、これらを組み合わせることも可能である。さらに、3原色を配列して、充電、放電の状態に応じて色が変化するカラー表示としたり、文字をカラー表示することも可能である。

10

【 0 0 5 3 】

(H06) 前記実施例において、いわゆる太陽電池等の発電素子と組み合わせて、発電された電気をバインダーフリー電池1で充電したり、電子機器に給電する等の組み合わせに使用することも可能である。

(H07) 前記実施例において、薄膜部22を基層部21の両面に形成する構成を例示したが、これに限定されず、片面のみに形成する構成とすることも可能である。

(H08) 前記実施例において、充放電レートを向上させるために結晶粒が小さいナノオーダーの薄膜とすることが望ましいが、これに限定されず、結晶粒を小さくしつつ厚膜化が可能であれば、充放電レートを向上させつつ容量を向上させることが期待できる。

20

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 5 4 】

前述の本発明のシアノ架橋金属錯体を使用する電池は、シアノ架橋金属錯体が薄くすることが可能であるため、例えば、ICカード等に埋め込まれるカード埋め込み型の薄膜電池や電化製品（例えば、電動歯ブラシや携帯電話、ノートパソコン等）等に好適に適用することが可能である。

また、本発明の正極部材と負極部材等を多層化して、大容量化し、電気自動車等のバッテリーに適用することも期待できる。

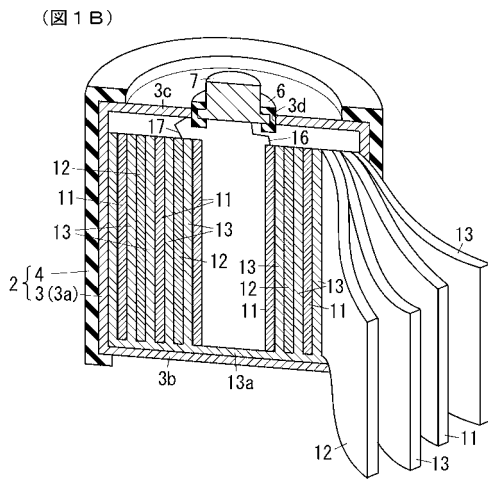
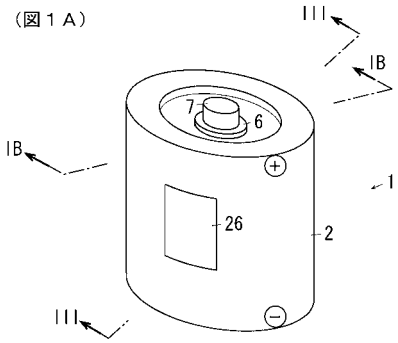
【 符号の説明 】

【 0 0 5 5 】

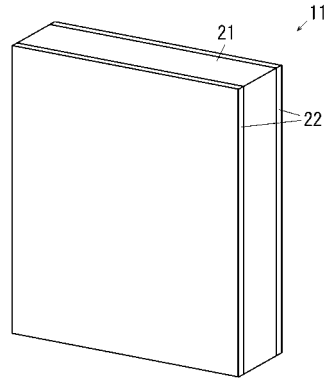
- 1 ... バインダーフリー電池、
- 2 ... ケース、
- 1 1 ... 正極部材、
- 1 2 ... 負極部材、
- 1 3 ... セパレータ、
- 2 1 ... 導電部材、
- 2 2 ... 薄膜、
- 2 6 ... 透明部。

30

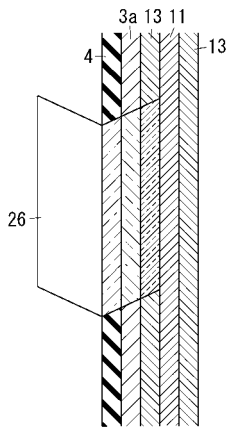
【 図 1 】



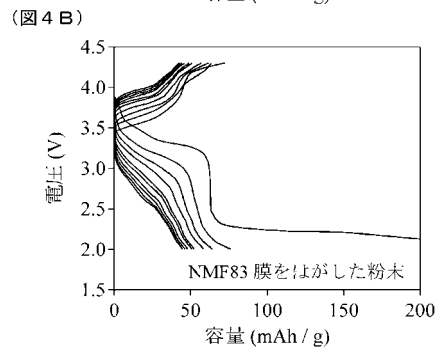
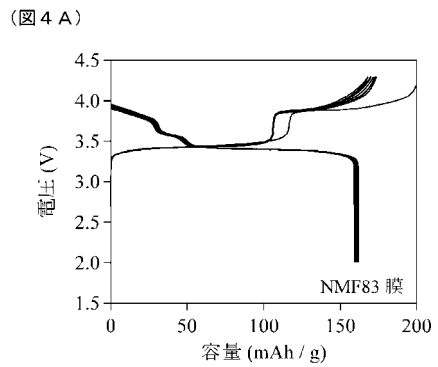
【 図 2 】



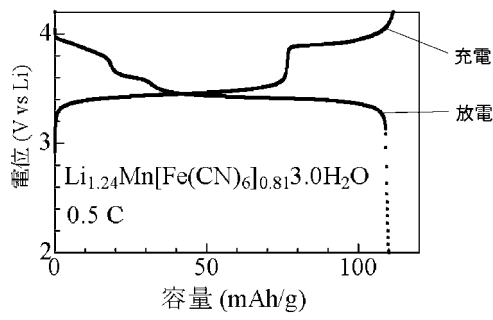
【 図 3 】



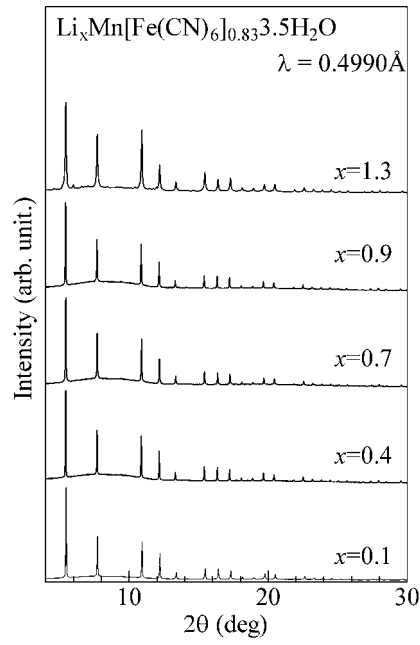
【 図 4 】



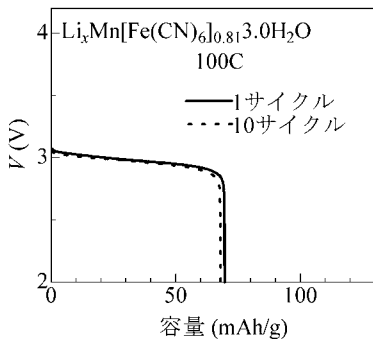
【 図 5 】



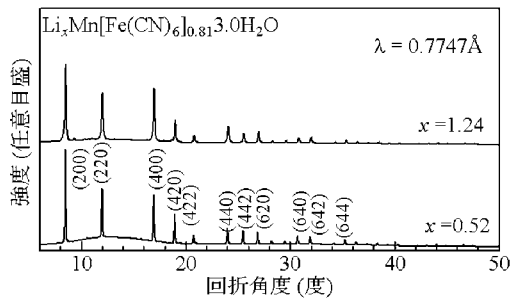
【 図 9 】



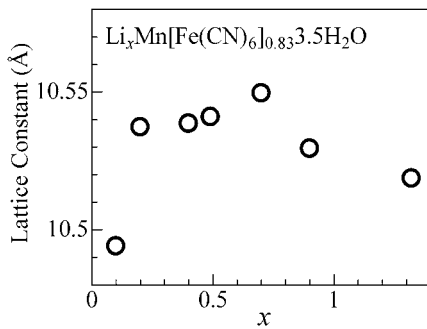
【 図 7 】



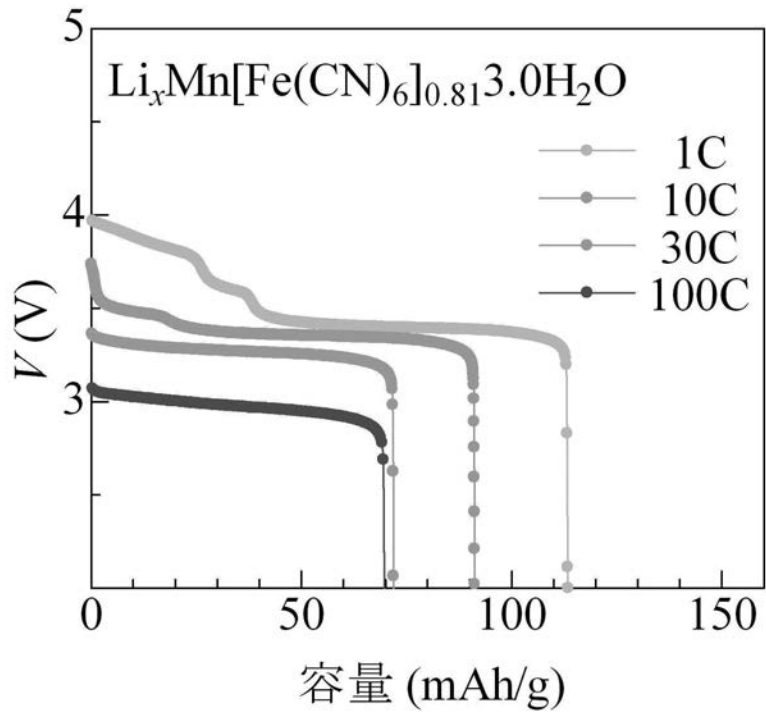
【 図 1 0 】



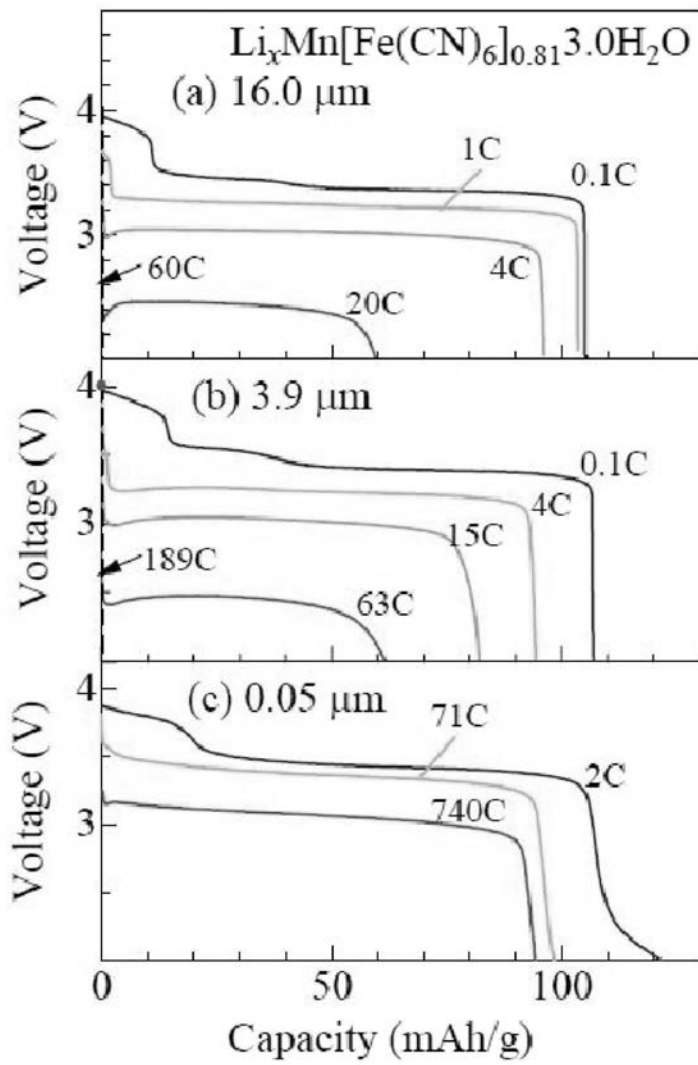
【 図 1 1 】



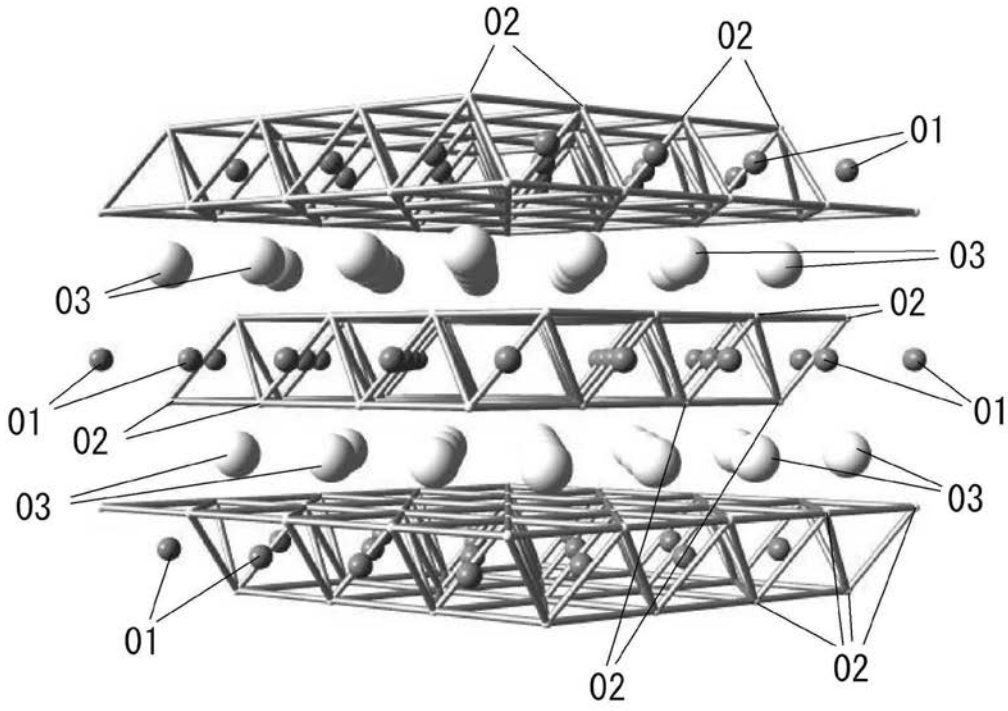
【图 6】



【 図 8 】

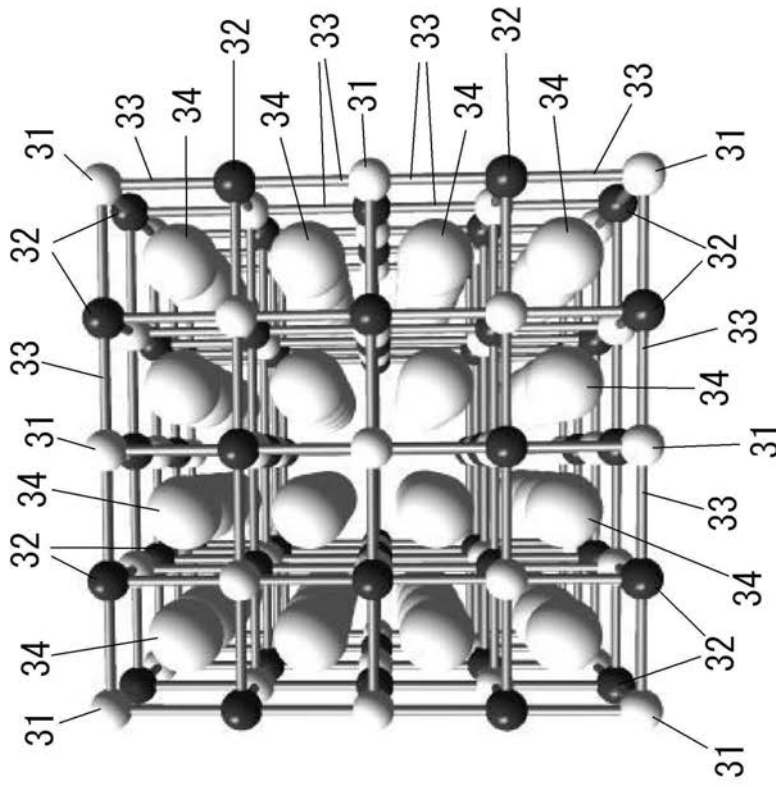


【 図 1 2 】

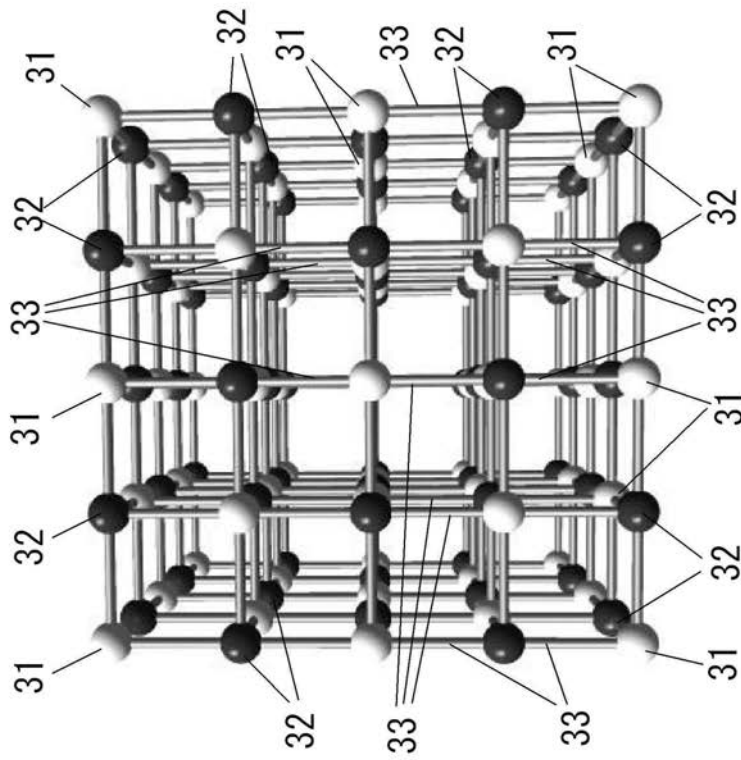


【 図 1 3 】

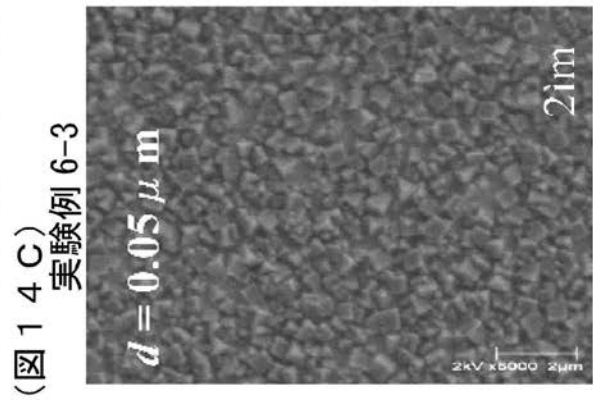
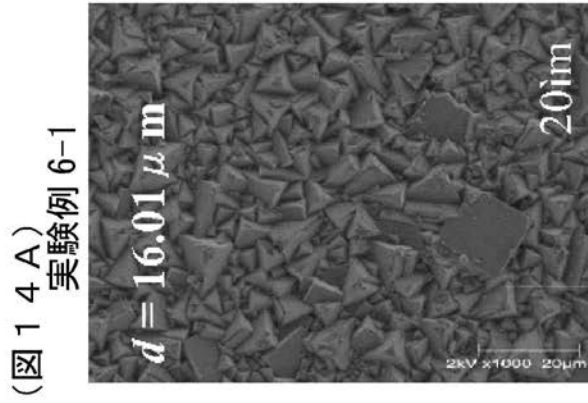
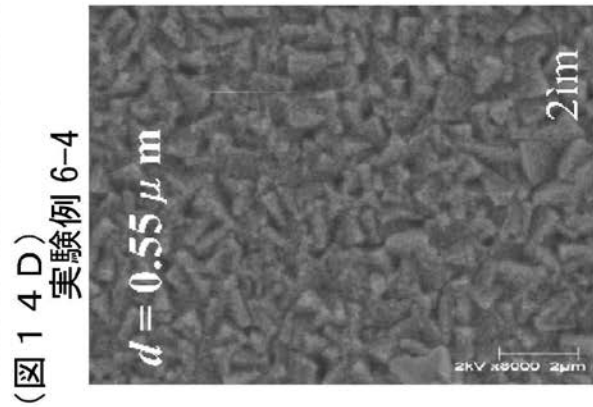
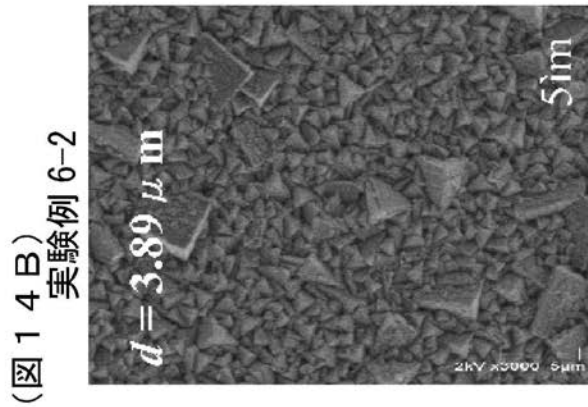
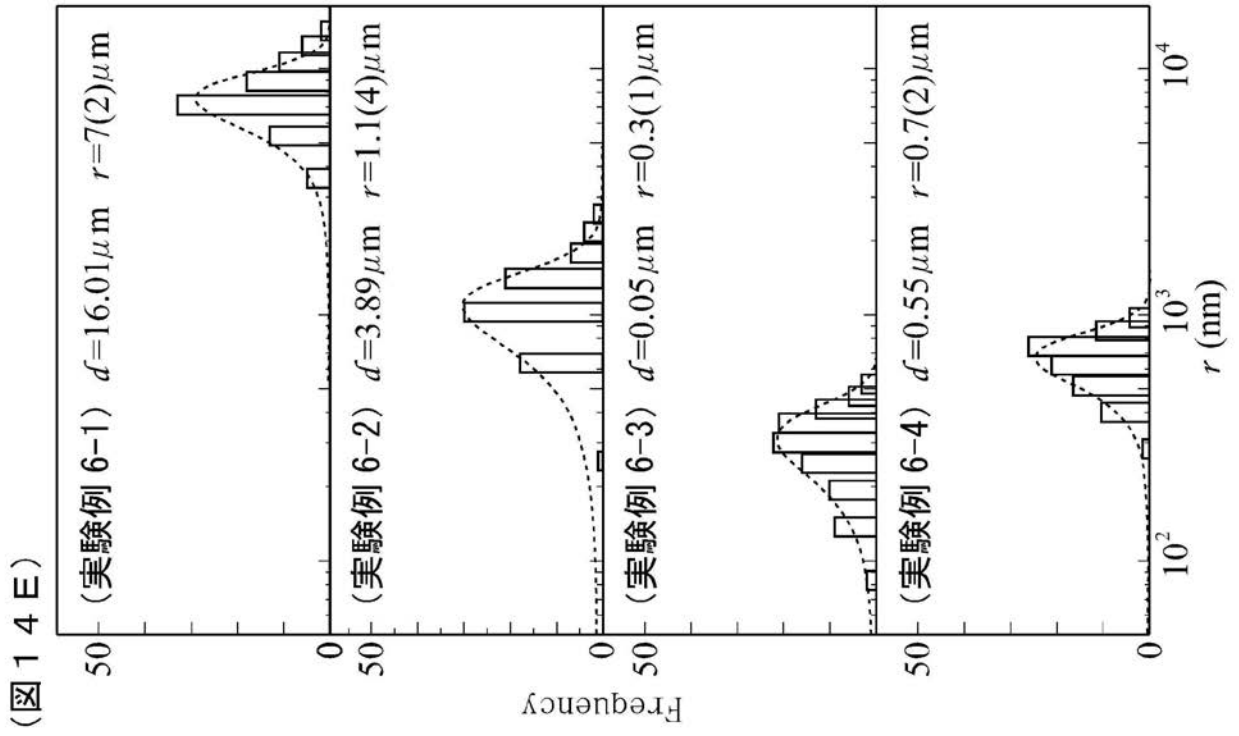
(図 1 3 B)



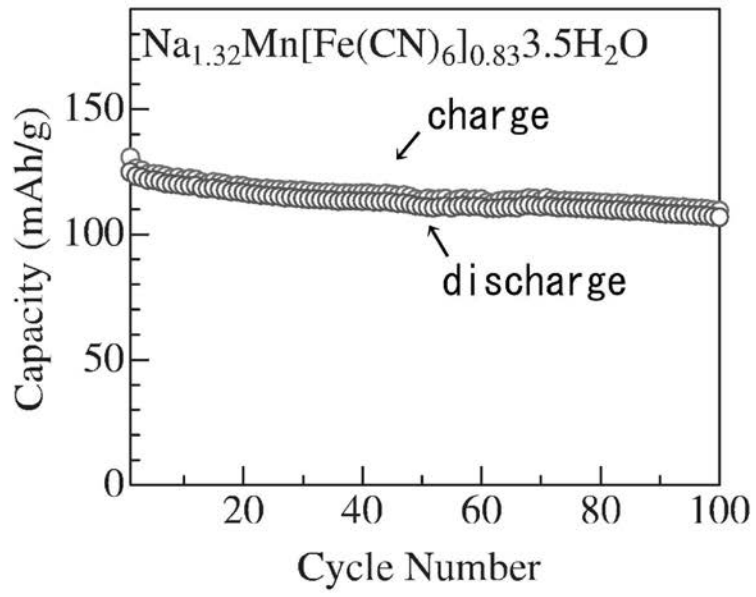
(図 1 3 A)



【 図 1 4 】



【 図 1 5 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/001393

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M4/60(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/13 (2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M10/48(2006.01)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) H01M4/60, H01M2/02, H01M2/16, H01M4/13, H01M4/139, H01M4/66, H01M10/48		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012		
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	WO 2011/030790 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 17 March 2011 (17.03.2011), paragraphs [0011] to [0020] (Family: none)	1-6
A	JP 1-219723 A (Kuraray Co., Ltd.), 01 September 1989 (01.09.1989), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2001-48527 A (Toyota Motor Corp.), 20 February 2001 (20.02.2001), entire text (Family: none)	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 07 May, 2012 (07.05.12)		Date of mailing of the international search report 22 May, 2012 (22.05.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/001393

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-21898 A (Nippon Glass Fiber Co., Ltd.), 23 January 1998 (23.01.1998), entire text (Family: none)	1-6
E, A	JP 2012-46399 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 08 March 2012 (08.03.2012), paragraph [0017] (Family: none)	1-6

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 0 1 3 9 3	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M4/60(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M10/48(2006.01)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. H01M4/60, H01M2/02, H01M2/16, H01M4/13, H01M4/139, H01M4/66, H01M10/48			
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 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012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	
A	WO 2011/030790 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2011.03.17, [0011] - [0020] (ファミリーなし)	1-6	
A	JP 1-219723 A (株式会社クラレ) 1989.09.01, 全文 (ファミリーなし)	1-6	
A	JP 2001-48527 A (トヨタ自動車株式会社) 2001.02.20, 全文 (ファミリーなし)	1-6	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「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 07.05.2012		国際調査報告の発送日 22.05.2012	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 富士 美香	4 X 9271
		電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2012/001393
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 10-21898 A (日本碍子繊維株式会社) 1998.01.23, 全文 (ファミリーなし)	1-6
E, A	JP 2012-46399 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2012.03.08, 【0017】 (ファミリーなし)	1-6

フロントページの続き

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

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, T
 J, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, R
 O, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
 BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, H
 U, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI
 , NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
 UZ, VC, VN

(72) 発明者 栗原 佑太郎
 茨城県つくば市天王台一丁目 1 番 1 国立大学法人筑波大学内
 F ターム(参考) 5H017 AA03 EE01
 5H029 AJ05 AK01 AL12 AM05 AM07 CJ11
 5H050 AA07 BA17 CA01 CB12 GA11

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に
 係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法
 第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。