

(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8月9日(09.08.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/143022 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 10/0585* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/002028

(22) 国際出願日: 2018年1月23日(23.01.2018)

(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 2017-016139 2017年1月31日(31.01.2017) JP

(71) 出願人: 日立造船株式会社(HITACHI ZOSEN CORPORATION) [JP/JP]; 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番8号 Osaka (JP).

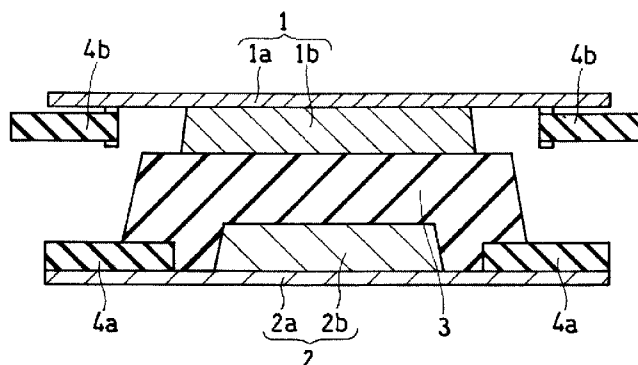
(72) 発明者: 岡本 英丈 (OKAMOTO Hidetake); 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番8号 日立造船株式会社内 Osaka (JP). 木下 俊二 (KINOSHITA Shunji); 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番8号 日立造船株式会社内 Osaka (JP). 永井 理沙 (NAGAI Risa); 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番8号 日立造船株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人河崎・橋本特許事務所 (KAWASAKI, HASHIMOTO AND PARTNERS); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル 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,

(54) Title: ALL-SOLID-STATE BATTERY AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 全固体電池およびその製造方法



(57) Abstract: This all-solid-state battery includes at least a single cell that includes a positive electrode, a negative electrode, and an ion-conductive solid electrolytic layer interposed between the positive electrode and the negative electrode. The solid electrolytic layer includes an inorganic electrolytic layer, and when pressure applied in the thickness direction of the single cell is 100 kPa, the resistance R1 of the single cell is 90 Ωcm^2 or less.

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, 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))

(57) 要約: 全固体電池は、正極と、負極と、前記正極および前記負極の間に介在するイオン伝導性の固体電解質層とを含む単セルを少なくとも含む。前記固体電解質層は、無機固体電解質を含み、前記単セルの厚み方向に加わる圧力が 100 kPa のときの前記単セルの抵抗 R_1 が $90 \Omega \text{ cm}^2$ 以下である。

明 細 書

発明の名称：全固体電池およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、固体電解質層を備える全固体電池に関する。

背景技術

[0002] 様々な二次電池が開発されている中、高いエネルギー密度が得られ易いリチウムイオン二次電池（L I B）が最も有望視されている。一方、電池の用途拡大に伴って、自動車用電池や据え置き型電池などの大型電池が注目されている。大型電池では、小型電池に比べて安全性の確保がさらに重要になる。無機系の固体電解質を用いる全固体電池は、電解液を用いるL I Bに比べて、大型化しても安全性を確保し易く、高容量化し易いと期待されている。

[0003] 全固体電池は、一般に、正極、負極、およびこれらの間に介在する固体電解質層を備える電極群を含む。固体電解質層には、固体電解質が含まれ、正極および負極にはそれぞれ、活物質および固体電解質が含まれる。このような全固体電池では、界面反応が、固体電解質と活物質との界面、固体電解質と固体電解質との界面など、全て固体と固体との界面で生じる。そのため、全固体電池では、電解液を用いる電池とは異なり、固体と固体との界面における接触抵抗が電池の性能を大きく左右する。

[0004] そこで、従来、全固体電池では、数MPa～数十MPaの圧力で電極群や電池を拘束することで、固体と固体との低い界面抵抗を確保している（特許文献1、特許文献2など）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2012-48853号公報

特許文献2：国際公開第2014/016907号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 数MPa～数十MPaの圧力で電極群や電池を拘束するには、相当な重さや容積の加圧拘束治具が必要となる。一方、電極群や電池を拘束しない場合には、固体と固体との界面における抵抗が大きくなり、電池反応を行うことができない。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の一局面は、正極と、負極と、前記正極および前記負極の間に介在するイオン伝導性の固体電解質層とを含む単セルを少なくとも含み、
前記固体電解質層は、無機固体電解質を含み、
前記単セルの厚み方向に加わる圧力が100kPaのときの前記単セルの抵抗 R_1 が $90\Omega\text{cm}^2$ 以下である、全固体電池に関する。

[0008] 本発明の他の一局面は、正極と、負極と、前記正極および前記負極の間に介在し、かつイオン伝導性の無機固体電解質を含む固体電解質層と、を含む単セルを少なくとも含む電極群を形成する工程と、
前記電極群を加圧して、前記無機固体電解質を塑性変形させる工程と、を備え、
前記電極群を形成する工程において、前記固体電解質層は、前記無機固体電解質を乾式成膜することにより形成され、
前記単セルの厚み方向に加わる圧力が100kPaのときの前記単セルの抵抗 R_1 が $90\Omega\text{cm}^2$ 以下である、全固体電池の製造方法に関する。

発明の効果

[0009] 全固体電池において、電極群や電池を拘束しない場合、もしくは電極群や電池を拘束する圧力が小さい場合でも、固体と固体との界面抵抗を低減できる。よって、高い容量を確保できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の一実施形態に係る全固体電池に含まれる電極群を概略的に示す縦断面図である。

[0011] 本発明の新規な特徴を添付の請求の範囲に記述するが、本発明は、構成および内容の両方に関し、本発明の他の目的および特徴と併せ、図面を照合し

た以下の詳細な説明によりさらによく理解されるであろう。

発明を実施するための形態

- [0012] 本発明の一実施形態に係る全固体電池は、正極と、負極と、正極および負極の間に介在するイオン伝導性の固体電解質層とを含む単セルを少なくとも含む。固体電解質層は、無機固体電解質を含み、単セルの厚み方向に加わる圧力が100kPaのときの単セルの抵抗 R_1 は $90\Omega\text{cm}^2$ 以下である。
- [0013] 本発明の実施形態には、正極と、負極と、正極および負極の間に介在し、かつイオン伝導性の無機固体電解質を含む固体電解質層と、を含む単セルを少なくとも含む電極群を形成する工程と、電極群を加圧して、無機固体電解質を塑性変形させる工程と、を備える、全固体電池の製造方法も含まれる。電極群を形成する工程において、固体電解質層は、無機固体電解質を乾式成膜することにより形成される。全固体電池において、単セルの厚み方向に加わる圧力が100kPaのときの単セルの抵抗 R_1 は、 $90\Omega\text{cm}^2$ 以下である。
- [0014] 本実施形態では、無機固体電解質を用いて乾式成膜により固体電解質層を形成する。そのため、電極群や電池を加圧する際に、固体電解質層では、固体電解質の粒子が塑性変形して、密に充填され、粒子間の隙間を低減することができる。拘束治具により電極群や電池に圧力を加えなくても、大気圧下で、無機固体電解質の粒子同士の界面や、電極と無機固体電解質の粒子（または固体電解質層）との界面の密着性を高めることができる。よって、これらの固体と固体との界面における抵抗を低減することができる。拘束治具を用いない状態の電池では、単セルの厚み方向に加わる圧力は100kPa程度である。本実施形態に係る全固体電池では、このように圧力がごく小さい場合でも単セルの抵抗 R_1 が小さい（つまり固体電解質層のバルク抵抗および電極の反応抵抗が小さい）ため、拘束治具を用いなくても、電池反応を行うことができる。また、拘束治具を用いる必要がないため、電極などが占める容積を大きくすることができ、電池のエネルギー密度を高めることができる。

[0015] 本実施形態では、電極群や電池を製造する際に、加圧により固体電解質粒子同士を密着させることができるため、電池が完成した後は、単セルの厚み方向に加わる圧力の大小によって単セルの抵抗（固体電解質層のバルク抵抗および電極の反応抵抗）はそれほど大きく変わらない。例えば、拘束治具で電池を拘束する場合には、単セルには、60 MPa程度の圧力が加わるが、このときの単セルの抵抗と、拘束しない場合の単セルの抵抗との差が小さい。単セルの厚み方向に加わる圧力が60 MPaのときの単セルの抵抗 R_2 に対する単セルの厚み方向に加わる圧力が100 kPaのときの単セルの抵抗 R_1 の増加率（ $= (R_1 - R_2) / R_2 \times 100$ ）は、例えば、10%以下であり、好ましくは5%以下であり、2%以下であることがさらに好ましい。

[0016] なお、単セルの抵抗 R_1 は、全固体電池から取り出した単セルの厚み方向に100 kPaの圧力を加えた状態で、交流インピーダンス法により測定した抵抗を正極の面積（具体的には、厚み方向の投影面積）で標準化することにより求められる。例えば、まず、単セルを25℃の温度環境下において、0.1Cで充電上限電圧まで充電し、30分の休止時間を置いた後で、周波数応答アナライザを用いて、10 Hz以上1.0 MHz以下の周波数範囲について、10 mVの印加電圧で、100 kPaの圧力を加えた状態で単セルの交流インピーダンスを25℃の温度環境下において測定する。そして、コールコールプロットの高周波側の実軸（つまり、横軸）との交点から固体電解質層のバルク抵抗、および半円の大きさから電極の反応抵抗をそれぞれ見積もり、各抵抗の和を正極の面積で標準化することにより R_1 を求めることができる。抵抗 R_2 については、単セルの厚み方向に60 MPaの圧力を加えた状態で測定する以外は、 R_1 の場合に準じて測定できる。

[0017] なお、本明細書では、固体電解質層のバルク抵抗および電極の反応抵抗を間接的に評価する目的で、単セルの抵抗を参照している。単セルとは、1つの正極と1つの負極とこれらの間に介在する固体電解質層とを備える1組の電池（セル）を意味する。全固体電池が、複数の正極および／または複数の

負極を備え、正極と負極とが固体電解質層を介して積層された積層セルを含む場合には、積層セルについて抵抗を測定し、固体電解質層の個数で除することで、単セルの抵抗を算出してもよい。なお、積層セルには、1つの正極と2つの負極とを含むセルや2つの正極と1つの負極とを含むセルも含まれる。これらのセルは、固体電解質層を2つ含むため、セル全体の抵抗を算出し、2で除することにより単セルの抵抗を算出すればよい。

[0018] 本実施形態に係る全固体電池内において、固体電解質層に加わる圧力は、例えば、500 kPa以下と、従来の拘束治具を用いる場合に比べて格段に小さい。しかし、固体と固体との界面抵抗が小さいため、電池反応をスムーズに行うことができる。全固体電池内において固体電解質層に加わる圧力は、200 kPa以下であることが好ましく、拘束治具を用いない（実質的に無加圧の）状態、具体的には、100 kPa以下であることが好ましい。

[0019] 一般に、固体電解質層は、固体電解質と、バインダと、分散媒とを含むスラリーを用いて成膜し、焼成によりバインダおよび分散媒を除去することで作製される。このような方法で作製された固体電解質層では、固体電解質粒子同士の密着性が低く、焼成によりバインダや分散媒などの有機成分が除去された部分に空隙が生成する。そのため、固体電解質層における抵抗が高くなり、拘束治具による拘束なしでは電池反応を進行させることが難しい。このような固体電解質層には、焼成後も有機成分の残渣が残存する。本実施形態に係る全固体電池では、固体電解質層を形成する工程において、バインダを用いずに（またはバインダを用いる場合でも極僅かな量で）、乾式成膜により固体電解質層を形成できる。また、電極群や電池の加圧により、固体電解質粒子同士や、固体電解質層と電極との界面において電極活物質粒子と固体電解質粒子とを密着させることができる。よって、単セルの抵抗を低く抑えることができる。

[0020] 好ましい実施形態では、正極および負極の少なくともいずれか一方は、無機固体電解質を用いて形成される。正極および／または負極が無機固体電解質を含むことで、電極群や電池を加圧する際に、活物質粒子と固体電解質粒

子との密着性、正極および／または負極と固体電解質層との密着性をさらに高めることができる。よって、電極群における固体と固体との界面抵抗をさらに低減することができる。

[0021] 本実施形態に係る全固体電池およびその製造方法についてより詳細に説明する。

(固体電解質層)

正極と負極との間に介在する固体電解質層は、イオン伝導性の無機固体電解質を含む。電極群や電池を加圧する際に、固体電解質粒子が塑性変形して、固体電解質粒子同士を密着させることができる。また、固体電解質層の表面近傍に存在する固体電解質粒子が塑性変形することで、固体電解質層と正極および／または負極との密着性を高めることもできる。

[0022] 上記の無機固体電解質としては、塑性変形し易い観点から、硫化物（硫化物系固体電解質とも言う。）、水素化物（水素化物系固体電解質とも言う。）が好ましい。水素化物には、一般に、錯体水素化物と呼ばれる固体電解質も含まれる。固体電解質の結晶状態は、特に制限されず、結晶質および非晶質のいずれであってもよい。なお、塑性変形し易いとは、固体電解質粒子に圧力を加えたときに、固体電解質粒子の塑性変形が始まるときの圧力（塑性変形圧力）が比較的小さい（例えば、500MPa以下である）ことを意味する。

[0023] 硫化物としては、例えば、LiおよびPを含む硫化物がより好ましい。硫化物としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiX}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiX}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiX}-\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ などが挙げられる。Xは、I、Br、またはClである。

[0024] 水素化物としては、例えば、水素化ホウ素リチウムの錯体水素化物などが挙げられる。錯体水素化物としては、例えば、 LiBH_4-LiI 系錯体水素化物および $\text{LiBH}_4-\text{LiNH}_2$ 系錯体水素化物などが挙げられる。

[0025] 無機固体電解質は、一種を単独で用いてもよく、必要に応じて、二種以上を併用してもよい。固体電解質粒子同士が密着し易く、イオン伝導性に優れる観点から、硫化物系固体電解質、中でも、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiX}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ などが好ましい。

[0026] 上記のような無機固体電解質は、固体電解質粒子同士の密着性が高いため、拘束治具で電極群や電池を拘束しなくても（つまり、固体電解質層や電極に加わる圧力が小さい条件でも）、全固体電池における単セルの抵抗を小さくすることができる。全固体電池において、単セルの厚み方向に加わる圧力が 100 kPa のときの単セルの抵抗 R_1 は、 $90\ \Omega\text{ cm}^2$ 以下であり、 $80\ \Omega\text{ cm}^2$ 以下または $75\ \Omega\text{ cm}^2$ 以下であることが好ましく、 $15\ \Omega\text{ cm}^2$ 以下または $5\ \Omega\text{ cm}^2$ 以下であることがさらに好ましい。このように、低い圧力でも、単セルの抵抗が小さいため、拘束治具で電極群や電池を拘束しなくても、電池反応をスムーズに行うことができる。

[0027] 本実施形態に係る全固体電池では、バインダや分散媒などの有機成分を用いずに（バインダや分散媒などの有機成分を用いる場合でも極僅かの量で）、固体電解質層を形成するため、従来、バインダなどの有機成分の除去により形成される空隙が、形成されない。よって、固体電解質層の充填率を高めることができ、充填率を、例えば、 90 体積%以上にすることもできる。充填率がこのように高いことで、固体電解質層の抵抗をさらに低減し易くなる。

[0028] 固体電解質層の充填率は、例えば、次のようにして求めることができる。全固体電池から取り出した固体電解質層の断面の電子顕微鏡写真において、空隙と空隙以外の部分とを二値化処理する。そして、断面写真の所定面積（例えば、縦 $100\ \mu\text{m}$ ×横 $100\ \mu\text{m}$ ）の領域において、空隙以外の部分が占める面積比率（面積%）を求め、この面積比率を固体電解質層の体積基準の充填率（体積%）と見なすものとする。

[0029] 固体電解質層は、必要に応じて、全固体電池の固体電解質層に用いられる公知の添加剤を含むことができる。固体電解質層を形成する際には、樹脂な

どの従来のバインダ（有機バインダ）を用いてもよいが、無機固体電解質がバインダとしての役割を有し、固体電解質粒子間の高い密着性が得られるため、樹脂などの有機バインダを用いる必要がない。また、固体電解質層の充填率を上述のように高めることができる。

固体電解質層の厚みは、例えば、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってもよい。

[0030] （正極）

正極は、正極活物質を含んでいけばよく、正極活物質に加え、全固体電池で正極に使用される公知の成分を含んでもよい。正極におけるイオン伝導性を高めるとともに、正極と固体電解質層との界面における抵抗を小さくする観点から、正極は、正極活物質とともに、イオン伝導性を示す無機固体電解質を含むことが好ましい。

[0031] 正極活物質としては、全固体電池において、正極活物質として使用されるものを特に制限なく用いることができる。全固体LIBで使用される正極活物質を例に挙げると、例えば、コバルト、ニッケル、および／またはマンガンなどを含むリチウム含有酸化物〔例えば、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）、ニッケル酸リチウム（ LiNiO_2 ）、マンガン酸リチウム（スピネル型マンガン酸リチウム（ LiMn_2O_4 など）、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム（ $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$ ）など）、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ など〕、 Li 過剰の複合酸化物（ $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{--LiMO}_2$ ）などの酸化物の他、酸化物以外の化合物も挙げられる。酸化物以外の化合物としては、例えば、オリビン系化合物（ LiMPO_4 ）、イオウ含有化合物（ Li_2S など）などが挙げられる。なお、上記式中、Mは遷移金属を示す。正極活物質は、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせ使用できる。高容量が得られ易い観点からは、Co、NiおよびMnからなる群より選択される少なくとも一種を含むリチウム含有酸化物が好ましい。リチウム含有酸化物は、さらにAlなどの典型金属元素を含んでもよい。Alを含むリチウム含有酸化物としては、例えば、アルミニウム含有ニッケルコバルト酸リチウムなどが挙げられる。

[0032] 正極の導電性を高める観点からは、 $10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ 以上の導電率を有する正極活物質を用いることが好ましい。このような正極活物質のうち、全固体LIBに使用されるものとしては、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ などが挙げられる。正極の導電性を高めることで、拘束治具を用いずに大気圧下で作動させる場合でも、良好な充放電特性が得られる。

[0033] 正極活物質は、これらの材料で形成された粒子が、金属酸化物で被覆された被覆粒子であってもよい。金属酸化物は、正極活物質粒子と固体電解質粒子との界面において元素の拡散を抑制する作用を有するものであればよく、複合酸化物であってもよい。金属酸化物としては、Li伝導性の複合酸化物（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiNbO_3 、 Li_2ZrO_3 など）の他、 Al_2O_3 、 ZrO_2 などの酸化物も使用できる。

[0034] 正極活物質の平均粒子径は、例えば、 $3\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であり、 $5\mu\text{m}$ 以上 $17\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

なお、本明細書中、平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定される体積基準の粒度分布におけるメディアン径（ D_{50} ）である。

[0035] 固体電解質としては、全固体電池に応じたイオン伝導性を示す限り、特に制限されず、全固体電池で固体電解質層に使用されるような固体電解質が使用できる。固体電解質層の場合と同様に、塑性変形し易いものが好ましく、固体電解質層について例示した無機固体電解質、中でも、硫化物および／または水素化物を用いることが好ましい。正極が塑性変形し易い固体電解質を含む場合には、電極群や電池を加圧する際に、固体電解質粒子が塑性変形して、正極活物質粒子と固体電解質粒子との界面の密着性を高めることができるため、正極における反応抵抗をさらに低減することができる。

[0036] 正極活物質と固体電解質との総量に占める固体電解質の割合は、特に制限されないが、正極の高いイオン伝導性を確保し易い観点からは、例えば、5質量%以上40質量%以下であり、10質量%以上30質量%以下が好まし

い。

[0037] 正極は、正極集電体と、正極集電体に担持された正極活物質または正極合剤とを含んでもよい。正極合剤とは、正極活物質および固体電解質を含む混合物である。

正極集電体としては、全固体電池の正極集電体として使用されるものであれば特に制限なく使用することができる。このような正極集電体の形態としては、例えば、金属箔、板状体、粉体の集合体などが挙げられ、正極集電体の材質を成膜したものを用いてもよい。金属箔は、電解箔、エッチド箔などであってもよい。

正極集電体は、正極活物質層を形成する際に、波打ったり、破れたりしない強度を有するものが望ましい。

[0038] 正極集電体の材質としては、正極の酸化還元電位において安定な材質、例えば、アルミニウム、マグネシウム、ステンレス鋼、チタン、鉄、コバルト、亜鉛、スズ、またはこれらの合金などが例示される。例えば、全固体L I Bでは、リチウムと合金化しない材質が正極集電体に利用される。

正極集電体の厚みは、例えば、4 μm 以上であり、5 μm 以上であってもよい。正極集電体の厚みは、例えば、50 μm 以下であり、30 μm 以下が好ましく、20 μm 以下がさらに好ましい。これらの下限値と上限値とは任意に組み合わせることができる。

正極の厚みは、例えば、50 μm 以上200 μm 以下である。

[0039] (負極)

負極は負極活物質を含む。負極活物質としては、全固体電池の種類に応じて電荷のキャリアとなるイオンを挿入および脱離することができる限り、特に制限されず、全固体電池で使用される公知の負極活物質が利用できる。全固体L I Bを例に挙げると、負極活物質としては、例えば、リチウムイオンを挿入および脱離可能な炭素質材料の他、リチウムイオンを挿入および脱離可能な金属や半金属の単体、合金、または化合物などが挙げられる。炭素質材料としては、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛など）、ハードカーボン、非晶質

炭素などが例示できる。金属や半金属の単体、合金としては、リチウム金属や合金、Si単体などが挙げられる。化合物としては、例えば、酸化物、硫化物、窒化物、水素化物、シリサイド（リチウムシリサイドなど）などが挙げられる。酸化物としては、チタン酸化物、リチウムチタン酸化物、ケイ素酸化物などが挙げられる。負極活物質は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。例えば、ケイ素酸化物と炭素質材料とを併用してもよい。

[0040] 全固体LIBでは、負極活物質のうち、黒鉛が好ましく、黒鉛粒子と黒鉛粒子を被覆する非晶質炭素とを含む被覆粒子がさらに好ましい。結晶配向性の小さい黒鉛を用いることで、膨張収縮が多方向に平均化されて生じるため、繰り返し充放電を行なった場合の容量低下を低減できる。また、被覆粒子を用いると、粒子の表面全体に渡ってリチウムイオンの挿入および脱離が行なわれ、界面反応を円滑に行うことができる。よって、大気圧下で、拘束治具を用いない場合でも、充放電容量の低下を抑制できる。

[0041] 負極は、負極活物質に加え、全固体電池で負極に使用される公知の成分を含んでもよい。正極の場合と同様、負極におけるイオン伝導性を高めるとともに、負極と固体電解質層との界面における抵抗を小さくする観点からは、負極は、負極活物質とともに、イオン伝導性を示す無機固体電解質を含むことが好ましい。このような無機固体電解質としては、固体電解質層について例示したものから適宜選択できる。負極が塑性変形し易い固体電解質を含む場合には、電極群や電池を加圧する際に、固体電解質粒子が塑性変形して、負極活物質粒子と固体電解質粒子との界面の密着性を高めることができるため、負極における反応抵抗をさらに低減することができる。

[0042] 固体電解質層と電極との界面抵抗を低減したり、電極における反応抵抗を低減する観点からは、正極および負極の少なくともいずれか一方（好ましくは双方）が、塑性変形し易い硫化物や水素化物などの無機固体電解質を含むことが好ましい。

[0043] 負極活物質および固体電解質の総量に占める固体電解質の割合は、正極活

物質および固体電解質の総量に占める固体電解質の割合として記載した範囲から適宜選択できる。

[0044] 負極は、負極集電体と、負極集電体に担持された負極活物質または負極合剤とを含んでもよい。負極合剤とは、負極活物質および固体電解質を含む混合物である。負極集電体の形態としては、正極集電体について記載したものが挙げられる。

[0045] 負極集電体の材質としては、負極の酸化還元電位において安定な材質、例えば、銅、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、これらの合金などが挙げられる。例えば、全固体L I Bでは、リチウムと合金化しない材質が負極集電体に利用される。

負極集電体の厚みは、例えば、 $4\ \mu\text{m}$ 以上であり、 $5\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。負極集電体の厚みは、例えば、 $50\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $30\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $20\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。これらの下限値と上限値とは任意に組み合わせることができる。

負極の厚みは、例えば、 $50\ \mu\text{m}$ 以上 $200\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0046] 図1は、本実施形態に係る全固体電池に含まれる電極群を概略的に示す縦断面図である。全固体電池に含まれる電極群は、正極2と、負極1と、これらの間に介在する固体電解質層3とを備える単セルを含む。正極2は、正極集電体2aとこれに担持された正極活物質層（正極層）2bとを備える。負極1は、負極集電体1aとこれに担持された負極活物質層1bとを備える。正極2と負極1とは、正極活物質層2bと負極活物質層1bとが対向するように配置される。正極活物質層2bと負極活物質層1bとの間に、固体電解質層3が配置されている。固体電解質層3は、上述の固体電解質を含み、単セルの厚み方向に加わる圧力が $100\ \text{kPa}$ のときの単セルの抵抗 R_1 は $90\ \Omega\ \text{cm}^2$ 以下である。

[0047] 図示例では、正極活物質層2bおよび負極活物質層1bはいずれも所定の厚みを有する正方形である。正極活物質層2bの周囲を囲むように、正極集電体2a上には環状の絶縁層4aが配されている。また、負極活物質層1b

の周囲を囲むように、負極集電体 1 a 上には、矩形の開口部を有するフレーム状の絶縁層 4 b が配されている。絶縁層 4 a および 4 b により、正極集電体 2 a と負極集電体 1 a との短絡が防止される。正極集電体 2 a は、正極活物質層 2 b よりもサイズが大きな正方形の金属箔である。そして、負極集電体 1 a は、負極活物質層 1 b よりもサイズが大きな正方形の金属板である。固体電解質層 3 は、正極活物質層 2 b の上面および側面と、絶縁層 4 a の内周側の上面および側面を覆うように形成されている。

[0048] 全固体電池は、電極群を電池ケースに収容することにより作製できる。電極群の正極および負極には、それぞれリードの一端部が接続される。リードの他端部は電池ケースの外部に露出した外部端子と電氣的に接続される。

[0049] 全固体電池の形状は、図 1 に示す例に限らず、丸型、円筒型、角型、薄層フラット型などの様々なタイプであってもよい。電極群は、複数の正極および／または複数の負極を含んでもよい。図 1 には、正極活物質層や負極活物質層が正方形の場合を示したが、この場合に限らず、全固体電池の構成部材の形状は適宜選択でき、例えば、長方形、ひし形、円形、楕円形などであってもよい。

[0050] 本実施形態に係る全固体電池としては、全固体 L i B、全固体ナトリウムイオン電池などの全固体アルカリ金属イオン電池；全固体アルカリ土類金属電池などの全固体多価イオン電池などが挙げられる。

[0051] 本実施形態に係る全固体電池は、電極群を形成する工程と、電極群を加圧する工程とを備える製造方法により形成できる。以下に各工程について説明する。

[0052] (電極群を形成する工程)

電極群を形成する工程において、固体電解質層は、イオン伝導性の無機固体電解質を乾式成膜することにより形成される。固体電解質層を形成する際には、できるだけ均一に成膜することが好ましい。

[0053] 電極群を形成する工程は、例えば、乾式成膜により固体電解質層を形成する工程と、正極および負極をそれぞれ準備（または形成）する工程とを備え

ていてもよい。各工程の順序は特に限定されない。例えば、正極および負極のうち一方の電極（第1電極）を形成し、第1電極の主面に固体電解質層を形成し、固体電解質層の第1電極とは反対側の主面に他方の電極（第2電極）を形成してもよい。また、固体電解質層を形成し、固体電解質層の一方の主面に第1電極を形成し、他方の主面に第2電極を形成することで、電極群を形成してもよい。固体電解質層と電極とを積層する際には、必要に応じて、加圧し、固体電解質層と電極とを複合化させてもよい。特に、固体電解質層を先に形成する場合には、固体電解質層上に第1電極を積層し、積層物を厚み方向に加圧して複合化させることが好ましい。そして、固体電解質層と第1電極とを複合化させた後、積層物を反転させ、第1電極とは反対側において、固体電解質層上に第2電極を形成することが好ましい。

[0054] 好ましい実施形態では、まず、正極および負極のいずれか一方の電極の主面に、イオン伝導性の無機固体電解質を乾式成膜することにより固体電解質層を形成する。そして、形成した固体電解質層の主面（一方の電極とは反対側の主面）に、他方の電極を形成する。このようにして、電極群を形成する。本実施形態では、電極群の形成に先立って、一方の電極が形成される。

[0055] 正極は、例えば、正極活物質または正極合剤を成膜し、圧縮成形することにより得ることができる。正極集電体の表面に、正極活物質や正極合剤の層を形成することにより正極を形成してもよい。負極は、負極活物質または負極合剤と、必要に応じて負極集電体とを用いて、正極の場合に準じて作製できる。圧縮成形する際の圧力は、例えば、1 MPa 以上4 MPa 以下である。

[0056] 固体電解質層は、一方の電極の少なくとも一方の主面において、上記の固体電解質または上記の固体電解質を含む混合物（例えば、固体電解質と添加剤などを含む混合物）を乾式にて成膜し、圧縮成形することにより形成できる。圧縮成形する際の圧力は、例えば、1 MPa 以上4 MPa 以下である。上述のように、固体電解質層を形成する工程においては、樹脂などの有機バインダや分散媒などの有機成分（特に、バインダ）を用いないことが好ま

しい。

電極および固体電解質層のそれぞれを形成する際には、必要に応じて、所望の形状の開口部を有するマスクなどを利用して成膜してもよい。

[0057] 電極群が複数の正極および／または負極と、複数の固体電解質層とを有する場合には、正極および負極の間に固体電解質層が介在するように、電極および固体電解質層を積層すればよい。

[0058] (電極群を加圧する工程)

形成された電極群には、全固体L I Bにおいて単セルの厚み方向に加わる圧力が100kPaのときの単セルの抵抗R1が上述の範囲となるように圧力を加える。電極群は、電池ケースに收容されるが、電極群への加圧は、電池ケースに收容する前に行なってもよく、電池ケースに收容した後に行なってもよい。例えば、電池ケースがラミネートフィルムなどである場合には、電極群を電池ケースに收容した後に電池ケース（つまり、電池）ごと電極群を加圧すればよい。

[0059] 電極群を加圧する際の圧力は、固体電解質層に使用した上記の固体電解質が塑性変形する圧力よりも高い圧力であればよいが、500MPaを超える圧力（例えば、500MPaを超え1500MPa以下）であることが好ましく、800MPa以上1500MPa以下または800MPa以上1200MPa以下であることがさらに好ましい。このような圧力を電極群（または電池）に加えることで、固体電解質層に含まれる固体電解質粒子が塑性変形して粒子同士が密着し、界面抵抗を低減することができる。また、固体電解質粒子が塑性変形することで、固体電解質層と正極および／または負極との密着性を高めることができる。よって、従来のように拘束治具を用いなくても、電極群における界面抵抗を小さくすることができ、全固体電池の充放電を行なうことができる。

[0060] [実施例]

以下、本発明を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0061] 実施例 1

(1) 全固体電池の作製

下記の手順で図 1 に示すような全固体電池（全固体 L I B）を作製した。
なお、平均粒子径 D_{50} とは、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定される体積基準の粒度分布におけるメディアン径である。

[0062] (a) 正極 2 の作製

正極活物質である $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ （平均粒子径 D_{50} : $6\text{ }\mu\text{m}$ ）と、リチウムイオン伝導性の固体電解質である $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ を、7 : 3 の質量比で混合することにより混合物を得た。なお、上記固体電解質の塑性変形圧力は、 200MPa である。

[0063] 正極集電体 2 a としての縦 40mm × 横 40mm × 厚み $15\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面に、縦 20mm × 横 20mm の開口部を有するマスクを配した。乾式成膜により正極活物質層 2 b を形成した。具体的にはマスクの開口部を覆うように、上記の混合物を所定量堆積させ、単動式プレスにより、厚み方向に 2MPa の圧力で加圧することにより正極活物質層 2 b を形成した。正極活物質層 2 b の厚みは $150\text{ }\mu\text{m}$ であった。なお、混合物の堆積量は、電池の容量が $2\text{mAh}/\text{cm}^2$ となるように調節した。

[0064] (b) 固体電解質層 3 の作製

正極活物質層 2 b の上面および絶縁層 4 a の内周側の上面が露出するような縦 22mm × 横 22mm のサイズの開口部を有するマスクを、正極 2 の正極活物質層 2 b 側に配し、乾式成膜により固体電解質層 3 を形成した。具体的にはマスクの開口部を覆うように、リチウムイオン伝導性の固体電解質である $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ を所定量堆積させ、単動式プレスにより、厚み方向に 2MPa の圧力で加圧することにより固体電解質層 3 を形成した。このとき、固体電解質層 3 は、正極活物質層 2 b の上面および側面、ならびに絶縁層 4 a の内周側の上面および側面を覆うように形成した。固体電解質層 3 の厚みは $360\text{ }\mu\text{m}$ であった。なお、上記固体電解質の塑性変形圧力は、 200MPa である。

[0065] (c) 負極 1 の作製

負極活物質と、リチウムイオン伝導性の固体電解質である $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ とを、6 : 4 の質量比で混合することにより混合物を得た。負極活物質としては、非晶質炭素の層で天然黒鉛粒子（平均粒子径 D_{50} : 約 $15\ \mu\text{m}$ ）を被覆した被覆粒子を用いた。なお、上記固体電解質の塑性変形圧力は、 $200\ \text{MPa}$ である。

[0066] 固体電解質層 3 の中央部分が露出するような縦 $20\ \text{mm}$ × 横 $20\ \text{mm}$ のサイズの開口部を有するマスクを固体電解質層 3 上に配し、乾式成膜により負極活物質層 1 b を形成した。具体的にはマスクの開口部を覆うように、上記の混合物を所定量堆積させ、単動式プレスにより、厚み方向に $2\ \text{MPa}$ の圧力で加圧することにより負極活物質層 1 b を形成した。負極活物質層 1 b の厚みは $200\ \mu\text{m}$ であった。なお、混合物の堆積量は、電池の正極の容量に対する負極の容量の比（A / C 比）が 1.2 となるように調節した。

[0067] 負極活物質層 1 b 上に、負極集電体 1 a としての縦 $40\ \text{mm}$ × 横 $40\ \text{mm}$ × 厚み $15\ \mu\text{m}$ の Cu 箔を積層した。負極集電体 1 a の片面の周縁には、環状の絶縁層 4 b を、絶縁層 4 a と対向するように配置した。絶縁層 4 b の開口部は、縦 $32\ \text{mm}$ × 横 $32\ \text{mm}$ の正方形であった。そして、絶縁層 4 a と絶縁層 4 b とを、粘着テープにより結着させ、電極群を形成した。

[0068] (d) 電池の組み立て

上記 (c) で得られた電極群を、負極リードおよび正極リードを有するラミネートフィルムで形成された電池ケースに挿入し、電池ケース内のガスを真空ポンプで吸引しながら、電池ケースを熱融着させることにより密封した。このとき、正極リードが正極集電体 2 a に、負極リードが負極集電体 1 a に、それぞれ電氣的に接続するようにした。その後、電極群に電池ケースごと、電極群の厚み方向に $980\ \text{MPa}$ の圧力を加えて、全固体 LIB（単層セル）を作製した。

[0069] (2) 評価

(a) 単セルの抵抗

上記（１）で得られた全固体ＬＩＢについて、述の手順で単セルの抵抗Ｒ１およびＲ２を求めた。周波数応答アナライザとしては、ソーラートロン社のＳＩ１２６０型アナライザを用いた。

[0070] （ｂ）全固体ＬＩＢの放電容量およびサイクル充放電後の容量維持率

上記（１）で得られた全固体ＬＩＢを用いて、次のようにして加圧時および無加圧時の放電容量、ならびに１００サイクル充放電後の容量維持率を測定した。

全固体ＬＩＢを、２５℃の恒温槽内に配置し、温度を維持しながら、大気圧（０．１ＭＰａ）下で、電流密度０．１Ｃで４．０Ｖの充電終止電圧まで定電流充電し、電流密度０．１Ｃで２．７Ｖの放電終止電圧まで定電流放電し、このときの放電容量（初期放電容量）を求めた。初期放電容量は、電極群を６０ＭＰａの圧力で単セルの厚み方向に加圧した状態（加圧時）と、加圧しない状態（無加圧時）との双方について求めた。また、単セルを加圧しない状態で、上記の充電と放電とのサイクルを１００サイクル繰り返した後の放電容量を求め、無加圧時の初期放電容量を１００％としたときの比率（％）を容量維持率として算出した。

[0071] 実施例２

正極活物質として、 LiCoO_2 粒子（平均粒子径 D_{50} ：１２．４μｍ）を $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で被覆した粒子を用いた。このこと以外は、実施例１と同様にして、全固体ＬＩＢを作製し、評価を行った。

[0072] 実施例３

正極活物質として、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$ 粒子（平均粒子径 D_{50} ：７．２μｍ）を $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で被覆した粒子を用いた。このこと以外は、実施例１と同様にして、全固体ＬＩＢを作製し、評価を行った。

[0073] 実施例４

負極活物質として、２０ｎｍの厚みの非晶質炭素の層で天然黒鉛粒子（平均粒子径 D_{50} ：約１５μｍ）を被覆した被覆粒子を用いた。このこと以外は、実施例１と同様にして、全固体ＬＩＢを作製し、評価を行った。

[0074] 実施例 5

固体電解質として、 $\text{LiX-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ($\text{X}=\text{Br}$) を用いた。このこと以外は、実施例 1 と同様にして、全固体 L I B を作製し、評価を行った。

[0075] 実施例 6

固体電解質として、 $\text{LiX-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ($\text{X}=\text{Cl}$) を用いた。このこと以外は、実施例 1 と同様にして、全固体 L I B を作製し、評価を行った。

[0076] 比較例 1

固体電解質層、正極活物質層、および負極活物質層に用いた固体電解質として、500MPa で弾性変形する $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 系固体電解質を用いた。このこと以外は、実施例 1 と同様にして、全固体 L I B を作製し、評価を行った。

実施例 1 ～ 6 および比較例 1 の結果を表 1 に示す。実施例 1 ～ 6 は A 1 ～ A 6 であり、比較例 1 は B 1 である。

[0077] [表1]

	加圧時		無加圧時			
	抵抗 R2 ($\Omega \text{ cm}^2$)	放電容量 (mAh)	抵抗 R1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	R1 増加率 (%)	放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)
A1	66.7	9.7	68.1	2.0	9.5	95.8
A2	61.2	8.3	66.4	8.5	8.0	91.5
A3	64.0	8.1	70.1	9.6	7.6	90.3
A4	67.9	9.3	74.0	3.3	9.0	95.5
A5	9.1	9.0	9.2	1.2	8.8	91.4
A6	2.8	8.6	3.0	5.3	8.6	98.3
B1	115.2	7.4	129.0	13.9	6.9	41.8

[0078] 実施例では、無加圧時でも、加圧時と同程度の高い放電容量が得られ、容量維持率も高かった。これは、実施例では、電極群を加圧する際の圧力よりも小さな圧力で塑性変形する固体電解質を用いたため、固体電解質がバインダとして作用し、固体電解質粒子間の界面抵抗、正極および負極と固体電解質との界面抵抗が低下したことによるものと考えられる。一方、比較例 1 では、加圧時には、比較的高い放電容量が得られるものの、無加圧時には、加圧時に比べて放電容量が格段に低くなった。これは、比較例 1 では、電極群

を加圧する際の圧力では弾性変形する（塑性変形しない）固体電解質を用いたため、加圧時には、界面抵抗がある程度低くなるが、測定時には固体電解質粒子が一部スプリングバックを生じて、密着性が低下して界面抵抗が大きくなったものと考えられる。

[0079] 本発明を現時点での好ましい実施態様に関して説明したが、そのような開示を限定的に解釈してはならない。種々の変形および改変は、上記開示を読むことによって本発明に属する技術分野における当業者には間違いなく明らかになるであろう。したがって、添付の請求の範囲は、本発明の真の精神および範囲から逸脱することなく、すべての変形および改変を包含する、と解釈されるべきものである。

産業上の利用可能性

[0080] 本発明に係る全固体電池は、エネルギー密度を高めることができるため、高エネルギー密度が求められる様々な用途に有用である。

符号の説明

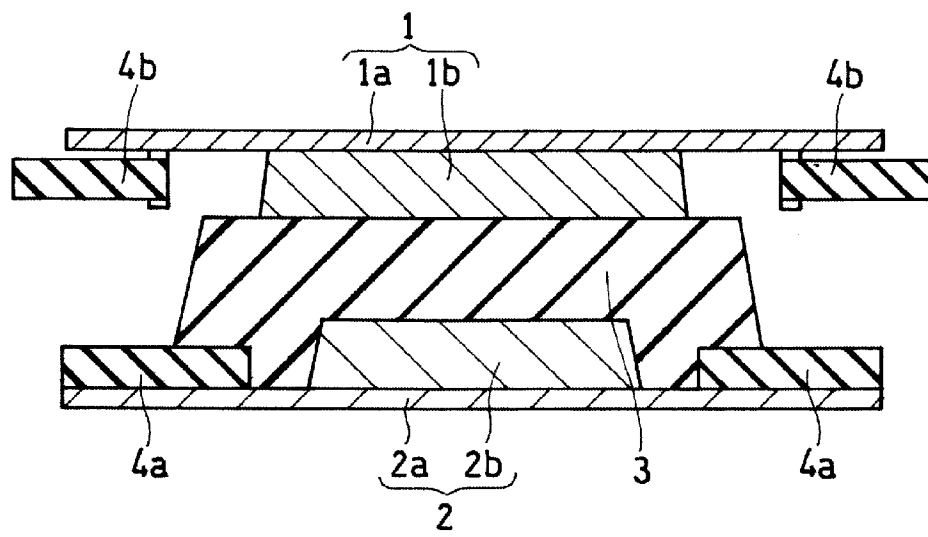
[0081] 1：負極、2：正極、1 a：負極集電体、1 b：負極活物質層、2 a：正極集電体、2 b：正極活物質層、3：固体電解質層、4 a, 4 b：絶縁層

請求の範囲

- [請求項1] 正極と、負極と、前記正極および前記負極の間に介在するイオン伝導性の固体電解質層とを含む単セルを少なくとも含み、
前記固体電解質層は、無機固体電解質を含み、
前記単セルの厚み方向に加わる圧力が100kPaのときの前記単セルの抵抗 R_1 が $90\Omega\text{cm}^2$ 以下である、全固体電池。
- [請求項2] 前記抵抗 R_1 は $75\Omega\text{cm}^2$ 以下である、請求項1に記載の全固体電池。
- [請求項3] 前記単セルの厚み方向に加わる圧力が60MPaのときの前記単セルの抵抗 R_2 に対する前記抵抗 R_1 の増加率： $(R_1 - R_2) / R_2 \times 100$ が、10%以下である、請求項1または2に記載の全固体電池。
- [請求項4] 前記無機固体電解質は、硫化物系固体電解質および水素化物系固体電解質からなる群より選択される少なくとも一種を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の全固体電池。
- [請求項5] 前記正極および前記負極の少なくともいずれか一方は、無機固体電解質を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の全固体電池。
- [請求項6] 正極と、負極と、前記正極および前記負極の間に介在し、かつイオン伝導性の無機固体電解質を含む固体電解質層と、を含む単セルを少なくとも含む電極群を形成する工程と、
前記電極群を加圧して、前記無機固体電解質を塑性変形させる工程と、を備え、
前記電極群を形成する工程において、前記固体電解質層は、前記無機固体電解質を乾式成膜することにより形成され、
前記単セルの厚み方向に加わる圧力が100kPaのときの前記単セルの抵抗 R_1 が $90\Omega\text{cm}^2$ 以下である、全固体電池の製造方法。
- [請求項7] 前記固体電解質層は、バインダを使用せずに形成される、請求項6に記載の全固体電池の製造方法。

[請求項8] 前記無機固体電解質は、硫化物系固体電解質および水素化物系固体電解質からなる群より選択される少なくとも一種である、請求項6または7に記載の全固体電池の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/002028

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M10/0562(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0585(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. H01M10/0562, H01M4/62, 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	1971-2018
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	JP 2012-146395 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 02 August 2012, paragraphs [0054], [0071]-[0086] (Family: none)	1, 2, 4, 5
A	JP 2013-125636 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 24 June 2013, entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2009-193802 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 27 August 2009, entire text (Family: none)	1-8

☐ 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
10 April 2018 (10.04.2018)

Date of mailing of the international search report
17 April 2018 (17.04.2018)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M10/0562(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0585(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. H01M10/0562, H01M4/62, 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	1971-2018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 2012-146395 A（住友電気工業株式会社）2012.08.02, [0054], [0071]-[0086]（ファミリーなし）	1, 2, 4, 5
A	JP 2013-125636 A（住友電気工業株式会社）2013.06.24, 全文（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2009-193802 A（トヨタ自動車株式会社）2009.08.27, 全文（ファミリーなし）	1-8

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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

10.04.2018

国際調査報告の発送日

17.04.2018

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）

小森 重樹

4 X

1192

電話番号 03-3581-1101 内線 3477