

(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
2015年4月2日(02.04.2015)

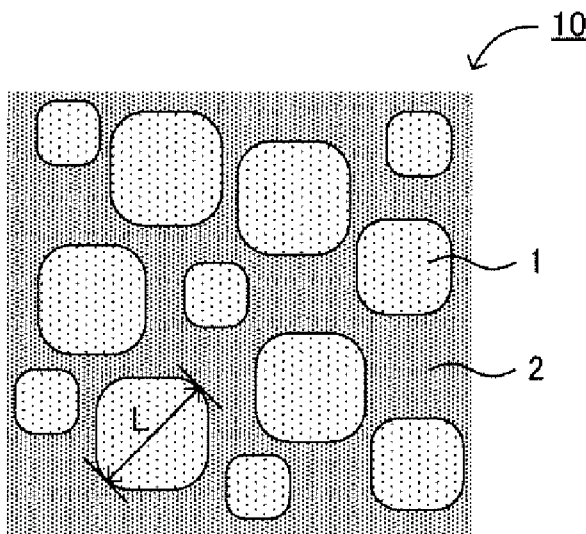


(10) 国際公開番号
WO 2015/045875 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 1/06 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01B 1/08 (2006.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01B 13/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/073952
- (22) 国際出願日: 2014年9月10日(10.09.2014)
- (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 2013-199897 2013年9月26日(26.09.2013) JP
- (71) 出願人: トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 加藤 祐樹 (KATO, Yuki); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 山下 昭彦, 外 (YAMASHITA, Akihiko et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番10号 オークビル京橋3階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SULFIDE SOLID ELECTROLYTE MATERIAL, BATTERY AND METHOD FOR PRODUCING SULFIDE SOLID ELECTROLYTE MATERIAL

(54) 発明の名称: 硫化物固体電解質材料、電池および硫化物固体電解質材料の製造方法



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a sulfide solid electrolyte material that has good reduction resistance. The present invention solves the aforementioned problem by providing a sulfide solid electrolyte material which is characterized in that: a second structure part (2) is formed so as to cover a plurality of first structure parts (1); a first ion conductor that constitutes the first structure parts (1) has a specific crystal phase having good ion conductivity; and the weight ratio (γ) of elemental Me to elemental P in the second structure part (2) is smaller than 0.72.

(57) 要約: 本発明は、耐還元性が良好な硫化物固体電解質材料を提供することを課題とする。本発明は、複数の第一構造部1を覆うように第二構造部2が形成され、第一構造部1を構成する第一イオン伝導体はイオン伝導性が良好な特定の結晶相を有し、第二構造部2において、P元素に対するMe元素の重量比 γ が、0.72より小さいことを特徴とする硫化物固体電解質材料を提供することにより、上記課題を解決する。

明 細 書

発明の名称：

硫化物固体電解質材料、電池および硫化物固体電解質材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、耐還元性が良好な硫化物固体電解質材料に関する。

背景技術

[0002] 近年におけるパソコン、ビデオカメラおよび携帯電話等の情報関連機器や通信機器等の急速な普及に伴い、その電源として利用される電池の開発が重要視されている。また、自動車産業界等においても、電気自動車用あるいはハイブリッド自動車用の高出力かつ高容量の電池の開発が進められている。現在、種々の電池の中でも、エネルギー密度が高いという観点から、リチウム電池が注目を浴びている。

[0003] 現在市販されているリチウム電池は、可燃性の有機溶媒を含む電解液が使用されているため、短絡時の温度上昇を抑える安全装置の取り付けや短絡防止のための構造・材料面での改善が必要となる。これに対し、電解液を固体電解質層に変えて、電池を全固体化したリチウム電池は、電池内に可燃性の有機溶媒を用いないので、安全装置の簡素化が図れ、製造コストや生産性に優れると考えられている。

[0004] 全固体リチウム電池に用いられる固体電解質材料として、硫化物固体電解質材料が知られている。例えば、特許文献1においては、 $\text{Li}_{(4-x)}\text{Ge}_{(1-x)}\text{P}_x\text{S}_4$ の組成を有する Li イオン伝導体（硫化物固体電解質材料）が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2011／118801号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 例えば、特許文献1に記載されたLiGePS系の硫化物固体電解質材料は、耐還元性が低いという問題がある。本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、耐還元性が良好な硫化物固体電解質材料を提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するために、本発明においては、Li元素、Me元素（Meは、Sb、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、V、Nbからなる群から選択される少なくとも一種である）、P元素およびS元素を含有する硫化物固体電解質材料であって、上記Li元素、上記Me元素、上記P元素および上記S元素を含有する第一イオン伝導体から構成される第一構造部と、上記Li元素、上記Me元素、上記P元素および上記S元素を含有する第二イオン伝導体から構成される第二構造部とを有し、複数の上記第一構造部を覆うように、上記第二構造部が形成され、上記第一イオン伝導体は、CuK α 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有し、さらに、CuK α 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有しないか、上記 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有する場合、上記 $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を I_A とし、上記 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を I_B とした際に、 I_B/I_A の値が0.50未満であり、上記第二構造部において、上記P元素に対する上記Me元素の重量比 γ が、0.72よりも小さいことを特徴とする硫化物固体電解質材料を提供する。

[0008] 本発明によれば、第一構造部を覆うように第二構造部が形成され、さらに、第二構造部における重量比 γ が小さいことから、耐還元性が良好な硫化物固体電解質材料とすることができる。

[0009] また、本発明においては、Li元素、Me元素（Meは、Sb、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、V、Nbからなる群から選択される少なくとも一種である）、P元素およびS元素を含有する硫化物固

体電解質材料であって、上記L i 元素、上記M e 元素、上記P 元素および上記S 元素を含有する第一イオン伝導体から構成される第一構造部と、上記L i 元素、上記M e 元素、上記P 元素および上記S 元素を含有する第二イオン伝導体から構成される第二構造部とを有し、複数の上記第一構造部を覆うように、上記第二構造部が形成され、上記第一イオン伝導体は、Cu K α 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有し、さらに、Cu K α 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有しないか、上記 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有する場合、上記 $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を I_A とし、上記 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を I_B とした際に、 I_B/I_A の値が0.50未満であり、上記第二構造部における上記M e 元素の含有量が、上記第一構造部における上記M e 元素の含有量よりも少ないことを特徴とする硫化物固体電解質材料を提供する。

[0010] 本発明によれば、第一構造部を覆うように第二構造部が形成され、さらに、第二構造部におけるM e 元素の含有量が、第一構造部におけるM e 元素の含有量よりも少ないことから、耐還元性が良好な硫化物固体電解質材料とすることができる。

[0011] また、本発明においては、正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に形成された電解質層とを含有する電池であって、上記正極活物質層、上記負極活物質層および上記電解質層の少なくとも一つが、上述した硫化物固体電解質材料を含有することを特徴とする電池を提供する。

[0012] 本発明によれば、上述した硫化物固体電解質材料を用いることにより、耐還元性が良好な電池とすることができる。

[0013] また、本発明においては、上述した硫化物固体電解質材料の製造方法であって、上記硫化物固体電解質材料の構成成分を含有する原料組成物を用いて、メカニカルミリングにより、非晶質化したイオン伝導性材料を合成するイ

オン伝導性材料合成工程と、上記非晶質化したイオン伝導性材料を加熱し急冷する加熱急冷工程と、を有することを特徴とする硫化物固体電解質材料の製造方法を提供する。

[0014] 本発明によれば、メカニカルミリングにより非晶質化したイオン伝導性材料を合成し、その後、加熱急冷を行うことで、耐還元性が良好な硫化物固体電解質材料を得ることができる。

発明の効果

[0015] 本発明においては、耐還元性が良好な硫化物固体電解質材料を得ることができるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の硫化物固体電解質材料の一例を示す概略断面図である。

[図2]結晶相Aの結晶構造の一例を説明する斜視図である。

[図3]本発明の電池の一例を示す概略断面図である。

[図4]本発明の硫化物固体電解質材料の製造方法の一例を示す説明図である。

[図5]実施例1、比較例1、2で得られた硫化物固体電解質材料のXRD測定の結果である。

[図6]実施例1で得られた硫化物固体電解質材料のSEM測定の結果である。

[図7]比較例1で得られた硫化物固体電解質材料のSEM測定の結果である。

[図8]比較例2で得られた硫化物固体電解質材料のSEM測定の結果である。

[図9]実施例1、比較例1、2で得られた硫化物固体電解質材料の耐還元性評価の結果である。

[図10]実施例1、比較例1、2で得られた硫化物固体電解質材料の耐還元性評価の結果である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の硫化物固体電解質材料、電池、および硫化物固体電解質材料の製造方法について、詳細に説明する。

[0018] A. 硫化物固体電解質材料

まず、本発明の硫化物固体電解質材料について説明する。本発明の硫化物

固体電解質材料は、2つの実施態様に大別することができる。そこで、本発明の硫化物固体電解質材料について、第一実施態様および第二実施態様に分けて説明する。

[0019] 1. 第一実施態様

図1は、第一実施態様の硫化物固体電解質材料の一例を示す概略断面図である。図1における硫化物固体電解質材料10は、Li元素、Me元素、P元素およびS元素を含有する第一イオン伝導体から構成される第一構造部1と、Li元素、Me元素、P元素およびS元素を含有する第二イオン伝導体から構成される第二構造部2とを有する。さらに、複数の第一構造部1を覆うように第二構造部2が形成されている。言い換えると、複数の第一構造部1の間を埋めるように、第二構造部2が形成されている。さらに、第一構造部1を構成する第一イオン伝導体は、X線回折測定において特定のピークを有し、高いイオン伝導性を有する。また、第二構造部2において、P元素に対するMe元素の重量比 γ は十分に小さい。

[0020] 第一実施態様によれば、第一構造部を覆うように第二構造部が形成され、さらに、第二構造部における重量比 γ が小さいことから、耐還元性が良好な硫化物固体電解質材料とすることができる。例えば、特許文献1に記載されたLiGePS系の硫化物固体電解質材料では、Ge元素が還元され易いために、耐還元性が低くなる。第一実施態様においては、第一構造部を覆うように第二構造部が形成されているため、例えば、硫化物固体電解質材料と負極活物質とが接触する場合、第二構造部が負極活物質と接触する。このような接触界面において、Me元素（例えばGe元素）は還元され得るが、第二構造部では、重量比 γ （P元素に対するMe元素の重量比）が小さいため、Me元素の還元を抑制できる。すなわち、第二構造部が、還元ガード層として機能する。そのため、耐還元性の向上を図ることができる。また、第一実施態様によれば、第一イオン伝導体が、 $2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークを有する結晶相を含有するため、イオン伝導性の向上を図ることができる。このように、第一実施態様においては、イオン伝導性が良好な第一構造部と、

耐還元性が良好な第二構造部とが、一つの電解質組織の中で相分離した状態で存在するため、耐還元性の向上と、イオン伝導性の向上とを両立させることができる。

[0021] (i) 第一構造部

第一構造部は、L i 元素、M e 元素、P 元素およびS 元素を含有する第一イオン伝導体から構成される。第一イオン伝導体は、L i 元素、M e 元素、P 元素およびS 元素のみを含有していても良く、他の元素をさらに含有していても良い。L i 元素の一部は、一価または二価の金属元素により置換されていても良く、置換されていないても良い。L i 元素の一部を他の元素で置換した場合、イオン伝導性が向上する場合がある。上記金属元素としては、N a、K、M g、C a およびZ n の少なくとも一種を挙げることができる。

[0022] また、M e は、通常、S b、S i、G e、S n、B、A l、G a、I n、T i、Z r、V、N b からなる群から選択される少なくとも一種であり、中でも、G e、S i、S n からなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましい。また、M e は、G e、S i またはS n を少なくとも含有していることが好ましい。

[0023] また、第一イオン伝導体は、C u K α 線を用いたX線回折測定において、 29.58° 付近にピークを有する。このピークを有する結晶相を、結晶相Aとする。結晶相Aは、イオン伝導性が高い結晶相である。また、結晶相Aは、通常、 $2\theta = 17.38^\circ$ 、 20.18° 、 20.44° 、 23.56° 、 23.96° 、 24.93° 、 26.96° 、 29.07° 、 29.58° 、 31.71° 、 32.66° 、 33.39° の位置にピークを有する。なお、これらのピーク位置は、材料組成等によって結晶格子が若干変化し、 $\pm 0.50^\circ$ の範囲で前後する場合がある。

[0024] また、第一イオン伝導体は、 $2\theta = 27.33^\circ$ 付近にピークを有する場合がある。このピークを有する結晶相を、結晶相Bとする。結晶相Bは、上述した結晶相Aよりもイオン伝導性が低い結晶相である。また、結晶相Bは、通常、 $2\theta = 17.46^\circ$ 、 18.12° 、 19.99° 、 22.73°

、 25.72° 、 27.33° 、 29.16° 、 29.78° のピークを有すると考えられる。なお、これらのピーク位置も、 $\pm 0.50^\circ$ の範囲で前後する場合がある。

[0025] また、 $2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークの回折強度を I_A とし、 $2\theta = 27.33^\circ$ 付近のピークの回折強度を I_B とした場合、 I_B/I_A の値が、例えば 0.50 未満であり、 0.45 以下であることが好ましく、 0.25 以下であることがより好ましく、 0.15 以下であることがさらに好ましく、 0.07 以下であることが特に好ましい。また、 I_B/I_A の値は 0 であることが好ましい。言い換えると、第一イオン伝導体は、 $2\theta = 27.33^\circ$ 付近のピークを有しないことが好ましい。

[0026] また、結晶相 A は、次のような結晶構造を有する。図 2 は、結晶相 A の結晶構造の一例を説明する斜視図である。図 2 において、八面体 O は、典型的には、中心元素として Li を有し、八面体の頂点に 6 個の S を有する LiS_6 八面体である。四面体 T_1 は、中心元素として Me および P の少なくとも一方を有し、四面体の頂点に 4 個の S を有しており、典型的には GeS_4 四面体および PS_4 四面体である。四面体 T_2 は、中心元素として Me および P の少なくとも一方を有し、四面体の頂点に 4 個の S を有しており、典型的には PS_4 四面体である。さらに、四面体 T_1 および八面体 O は稜を共有し、四面体 T_2 および八面体 O は頂点を共有している。

[0027] 第一イオン伝導体は、結晶相 A を主体として含有することが好ましい。イオン伝導性の向上を図ることができるからである。第一イオン伝導体における結晶相 A の割合は、具体的には、 $70\text{ wt}\%$ 以上であることが好ましく、 $90\text{ wt}\%$ 以上であることがより好ましい。なお、結晶相 A の割合は、例えば、放射光 XRD により測定することができる。特に、第一イオン伝導体は、結晶相 A を単相として含有することが好ましい。

[0028] 第一構造部において、P 元素に対する Me 元素の重量比 γ とする。第一構造部における γ の値は、第二構造部における γ の値より大きくても良く、第二構造部における γ の値より小さくても良い。なお、重量比 γ の値の算出方

法については後述する。

[0029] 第一構造部の大きさは、特に限定されるものではないが、例えば図1に示すように、第一構造部の断面における最長径を L とした場合、 L の平均値は、例えば、 $0.4\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.7\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。一方、 L の平均値は、例えば、 $42\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。なお、 L のサンプル数は多いことが好ましく、例えば100以上である。

[0030] (ii) 第二構造部

第二構造部は、 Li 元素、 Me 元素、 P 元素および S 元素を含有する第二イオン伝導体から構成される。第二イオン伝導体は、 Li 元素、 Me 元素、 P 元素および S 元素のみを含有していても良く、他の元素をさらに含有していても良い。また、第二イオン伝導体の構成元素と、第一イオン伝導体の構成元素とは、通常、同一である。

[0031] また、第二イオン伝導体は、結晶質であっても良く、非晶質であっても良い。第二イオン伝導体が結晶質である場合、第二イオン伝導体に含まれる結晶相は、結晶相Aであっても良く、結晶相Bであっても良く、結晶相Aおよび結晶相Bであっても良い。

[0032] 第二構造部において、 P 元素に対する Me 元素の重量比 γ とする。 γ の値は、通常、 0.72 よりも小さく、 0.5 以下であることが好ましく、 0.4 以下であることがさらに好ましい。一方、 γ の値は、通常、 0 以上である。重量比 γ の値は、EDX（エネルギー分散型X線分光法）により求めることができる。すなわち、EDXにより、第二構造部における各元素の重量割合を算出し、 P 元素に対する Me 元素の重量比を γ とすることができる（ $\gamma = \text{Meの重量割合} / \text{Pの重量割合}$ ）。

[0033] 第一構造部および第二構造部の合計に対する第一構造部の割合はより多いことが好ましい。イオン伝導性の向上を図ることができるからである。上記第一構造部の割合は、例えば20体積%以上であることが好ましく、20体積%～90体積%の範囲内であることがより好ましい。上記第一構造部の割

合は、例えばリートベルト解析、電子顕微鏡観察により求めることができる。

[0034] (iii) 硫化物固体電解質材料

第一実施態様の硫化物固体電解質材料の組成は、特に限定されるものではないが、例えば、 $\text{Li}_{(4-x)}\text{Me}^{\text{IV}}_{(1-x)}\text{P}_x\text{S}_4$ (Me^{IV} は四価の元素であり、 x は $0 < x < 1$ を満たす)を挙げることができる。この組成は、 Li_3PS_4 および $\text{Li}_4\text{Me}^{\text{IV}}\text{S}_4$ のタイライン上の組成に該当する。 Li_3PS_4 および $\text{Li}_4\text{Me}^{\text{IV}}\text{S}_4$ は、いずれもオルト組成に該当し、化学的安定性が高いという利点を有する。 Me^{IV} としては、例えば、Ge、Si、Sn、Zr、Ti、Nb等を挙げることができる。なお、 Me^{IV} の一部は、三価または五価の元素で置換されていても良い。また、 x は、例えば $0.4 \leq x$ を満たすことが好ましく、 $0.5 \leq x$ を満たすことがより好ましく、 $0.6 \leq x$ を満たすことがさらに好ましい。一方、上記 x は、 $x \leq 0.8$ を満たすことが好ましく、 $x \leq 0.75$ を満たすことがより好ましい。

[0035] 第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、イオン伝導性が高いことが好ましく、 25°C における硫化物固体電解質材料のイオン伝導性は、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましく、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることがより好ましい。また、第一実施態様の硫化物固体電解質材料の形状は特に限定されるものではないが、例えば粉末状を挙げることができる。さらに、粉末状の硫化物固体電解質材料の平均粒径は、例えば $0.1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

[0036] 第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、イオン伝導性を必要とする任意の用途に用いることができる。中でも、第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、電池に用いられるものであることが好ましい。また、第一実施態様の硫化物固体電解質材料の製造方法については、後述する「C. 硫化物固体電解質材料の製造方法」で詳細に説明する。また、第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、後述する第二実施態様の特徴を兼ね備えたものであっても良い。

[0037] 2. 第二実施態様

次に、本発明の硫化物固体電解質材料の第二実施態様について説明する。図1に示すように、第二実施態様の硫化物固体電解質材料も、第一実施態様の硫化物固体電解質材料と同様に、第一構造部1および第二構造部2を有し、複数の第一構造部1を覆うように第二構造部2が形成されている。さらに、第一構造部1を構成する第一イオン伝導体は、X線回折測定において特定のピークを有し、高いイオン伝導性を有する。また、第二構造部2におけるMe元素の含有量が、第一構造部1におけるMe元素の含有量よりも少ない。

[0038] 第二実施態様によれば、第一構造部を覆うように第二構造部が形成され、さらに、第二構造部におけるMe元素の含有量が、第一構造部におけるMe元素の含有量よりも少ないことから、耐還元性が良好な硫化物固体電解質材料とすることができる。その他の効果については、基本的に第一実施態様と同様である。

[0039] また、「第二構造部におけるMe元素の含有量が第一構造部におけるMe元素の含有量よりも少ないこと」は、EDXにより確認することができる。すなわち、第一構造部と、第一構造部および第二構造部の界面領域と、第二構造部とを、EDXで連続的に測定し、Me元素の強度を測定することにより、確認することができる。

[0040] なお、その他の事項については、基本的に、上述した第一実施態様と同様であるので、ここでの記載は省略する。

[0041] B. 電池

次に、本発明の電池について説明する。図3は、本発明の電池の一例を示す概略断面図である。図3における電池20は、正極活物質を含有する正極活物質層11と、負極活物質を含有する負極活物質層12と、正極活物質層11および負極活物質層12の間に形成された電解質層13と、正極活物質層11の集電を行う正極集電体14と、負極活物質層12の集電を行う負極集電体15と、これらの部材を収納する電池ケース16とを有するものである。本発明においては、正極活物質層11、負極活物質層12および電解質

層 1 3 の少なくとも一つが、上記「A. 硫化物固体電解質材料」に記載した硫化物固体電解質材料を含有することを大きな特徴とする。

[0042] 本発明によれば、上述した硫化物固体電解質材料を用いることにより、耐還元性が良好な電池とすることができる。

以下、本発明の電池について、構成ごとに説明する。

[0043] 1. 負極活物質層

本発明における負極活物質層は、少なくとも負極活物質を含有する層であり、必要に応じて、固体電解質材料、導電化材および結着材の少なくとも一つを含有していても良い。特に、本発明においては、負極活物質層が固体電解質材料を含有し、その固体電解質材料が、上述した硫化物固体電解質材料であることが好ましい。負極活物質層に含まれる上記硫化物固体電解質材料の割合は、電池の種類によって異なるものであるが、例えば 0.1 体積%～80 体積%の範囲内、中でも 1 体積%～60 体積%の範囲内、特に 10 体積%～50 体積%の範囲内であることが好ましい。また、負極活物質としては、例えば金属活物質およびカーボン活物質を挙げることができる。金属活物質としては、例えば In 、 Al 、 Si および Sn 等を挙げることができる。一方、カーボン活物質としては、例えばメソカーボンマイクロビーズ (MCMB)、高配向性グラファイト (HOPG)、ハードカーボン、ソフトカーボン等を挙げることができる。特に、本発明においては、負極活物質層が上記硫化物固体電解質材料を含有し、負極活物質の作動電位 (Li イオンの挿入反応が生じる電位) が、上記硫化物固体電解質材料の還元電位よりも高いことが好ましい。

[0044] 負極活物質層は、さらに導電化材を含有していても良い。導電化材の添加により、負極活物質層の導電性を向上させることができる。導電化材としては、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンファイバー等を挙げることができる。また、負極活物質層は、結着材を含有していても良い。結着材の種類としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 等のフッ素含有結着材等を挙げることができる。また、負極活物質層の厚さ

は、例えば $0.1\ \mu\text{m} \sim 1000\ \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

[0045] 2. 電解質層

本発明における電解質層は、正極活物質層および負極活物質層の間に形成される層である。電解質層は、イオンの伝導を行うことができる層であれば特に限定されるものではないが、固体電解質材料から構成される固体電解質層であることが好ましい。電解液を用いる電池に比べて、安全性の高い電池を得ることができるからである。さらに、本発明においては、固体電解質層が、上述した硫化物固体電解質材料を含有することが好ましい。固体電解質層に含まれる上記硫化物固体電解質材料の割合は、例えば $10\text{体積}\% \sim 100\text{体積}\%$ の範囲内、中でも $50\text{体積}\% \sim 100\text{体積}\%$ の範囲内であることが好ましい。固体電解質層の厚さは、例えば $0.1\ \mu\text{m} \sim 1000\ \mu\text{m}$ の範囲内、中でも $0.1\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。また、固体電解質層の形成方法としては、例えば、固体電解質材料を圧縮成形する方法等を挙げることができる。なお、本発明における電解質層は、電解液から構成される層であっても良い。

[0046] 3. 正極活物質層

本発明における正極活物質層は、少なくとも正極活物質を含有する層であり、必要に応じて、固体電解質材料、導電化材および結着材の少なくとも一つを含有していても良い。特に、本発明においては、正極活物質層が固体電解質材料を含有し、その固体電解質材料が、上述した硫化物固体電解質材料であることが好ましい。正極活物質層に含まれる上記硫化物固体電解質材料の割合は、電池の種類によって異なるものであるが、例えば $0.1\text{体積}\% \sim 80\text{体積}\%$ の範囲内、中でも $1\text{体積}\% \sim 60\text{体積}\%$ の範囲内、特に $10\text{体積}\% \sim 50\text{体積}\%$ の範囲内であることが好ましい。また、正極活物質としては、例えば LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 、 LiVO_2 、 LiCrO_2 、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等を挙げることができる。なお、正極活物質層に用いられる導電化材および結着材については、上述した負極活物質層における場合と同様

である。また、正極活物質層の厚さは、例えば $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

[0047] 4. その他の構成

本発明の電池は、上述した負極活物質層、電解質層および正極活物質層を少なくとも有するものである。さらに通常は、正極活物質層の集電を行う正極集電体、および負極活物質層の集電を行う負極集電体を有する。正極集電体の材料としては、例えばSUS、アルミニウム、ニッケル、鉄、チタンおよびカーボン等を挙げることができる。一方、負極集電体の材料としては、例えばSUS、銅、ニッケルおよびカーボン等を挙げることができる。また、正極集電体および負極集電体の厚さや形状等については、電池の用途等に応じて適宜選択することが好ましい。また、本発明に用いられる電池ケースには、一般的な電池の電池ケースを用いることができる。電池ケースとしては、例えばSUS製電池ケース等を挙げることができる。

[0048] 5. 電池

本発明の電池は、一次電池であっても良く、二次電池であっても良いが、中でも二次電池であることが好ましい。繰り返し充放電でき、例えば車載用電池として有用だからである。本発明の電池の形状としては、例えば、コイン型、ラミネート型、円筒型および角型等を挙げることができる。また、本発明の電池の製造方法は、上述した電池を得ることができる方法であれば特に限定されるものではなく、一般的な電池の製造方法と同様の方法を用いることができる。例えば、本発明の電池が全固体電池である場合、その製造方法の一例としては、正極活物質層を構成する材料、固体電解質層を構成する材料、および負極活物質層を構成する材料を順次プレスすることにより、発電要素を作製し、この発電要素を電池ケースの内部に収納し、電池ケースをかしめる方法等を挙げることができる。

[0049] C. 硫化物固体電解質材料の製造方法

次に、本発明の硫化物固体電解質材料の製造方法について説明する。図4は、本発明の硫化物固体電解質材料の製造方法の一例を示す説明図である。

図4における硫化物固体電解質材料の製造方法では、まず、 Li_2S 、 P_2S_5 および GeS_2 を混合することにより、原料組成物を作製する。この際、空気中の水分によって原料組成物が劣化することを防止するために、不活性ガス雰囲気下で原料組成物を作製することが好ましい。次に、原料組成物にボールミルを行い、非晶質化したイオン伝導性材料を得る。次に、非晶質化したイオン伝導性材料を加熱し急冷することで、硫化物固体電解質材料を得る。

[0050] 本発明によれば、メカニカルミリングにより非晶質化したイオン伝導性材料を合成し、その後、加熱急冷を行うことで、耐還元性が良好な硫化物固体電解質材料を得ることができる。具体的には、複数の第一構造部を覆うように第二構造部が形成された硫化物固体電解質材料が得られる。

[0051] 複数の第一構造部を覆うように第二構造部が形成された硫化物固体電解質材料が得られる理由は、以下の通りであると考えられる。まず、メカニカルミリングにより、後の加熱により結晶相Aが析出しやすいイオン伝導性材料が得られる。次に、イオン伝導性材料を加熱することにより、結晶相Aが析出および成長し、第一構造部が形成される。この際、加熱温度および加熱時間等の加熱条件を調整することで、第一構造部を保持しつつも、第一構造部の周辺を流動化させた状態とする。これにより、複数の第一構造部が流動性を有する基質部に分散した状態となる。なお、十分に加熱が行われないと、第一構造部が基質部に分散した状態にならない可能性があり、過度に加熱が行われると、第一構造部が溶融してしまう可能性がある。第一構造部を保持しつつも、第一構造部の周辺を流動化させた状態で、急冷を行うことで、流動性を有する基質部が固化し、第二構造部が形成される。これにより、複数の第一構造部を覆うように第二構造部が形成された硫化物固体電解質材料が得られると考えられる。また、第二構造部におけるMe元素の含有量が低くなる理由は、特定の組成において第一構造部の析出および成長の際に、Me元素が、流動性を有する基質部から第一構造部に移動するためであると考えられる。

以下、本発明の硫化物固体電解質材料の製造方法について、工程ごとに説

明する。

[0052] 1. イオン伝導性材料合成工程

本発明におけるイオン伝導性材料合成工程は、上記硫化物固体電解質材料の構成成分を含有する原料組成物を用いて、メカニカルミリングにより、非晶質化したイオン伝導性材料を合成する工程である。

[0053] 本発明における原料組成物は、L i 元素、M e 元素、P 元素およびS 元素を少なくとも含有する。また、原料組成物は、上述した他の元素を含有していても良い。

[0054] L i 元素を含有する化合物は、例えば、L i の硫化物を挙げることができる。L i の硫化物としては、具体的にはL i₂S を挙げることができる。M e 元素を含有する化合物は、例えば、M e の硫化物を挙げることができる。M e の硫化物としては、具体的には、M e₂S₃ (M e は三価の元素であり、例えばA l、B、G a、I n、S bである)、M e S₂ (M e は四価の元素であり、例えばG e、S i、S n、Z r、T i、N bである)、M e₂S₅ (M e は五価の元素であり、例えばVである) を挙げることができる。P 元素を含有する化合物は、例えば、P の硫化物を挙げることができる。

[0055] P の硫化物としては、具体的にはP₂S₅ を挙げることができる。S 元素を含有する化合物は、特に限定されるものではなく、単体であっても良く、硫化物であっても良い。硫化物としては、上述した元素の硫化物を挙げることができる。

[0056] メカニカルミリングは、試料を、機械的エネルギーを付与しながら粉砕する方法である。本発明においては、原料組成物に対して、機械的エネルギーを付与することで、非晶質化したイオン伝導性材料を合成する。このようなメカニカルミリングとしては、例えば、振動ミル、ボールミル、ターボミル、メカノフュージョン、ディスクミル等を挙げることができ、中でも振動ミルおよびボールミルが好ましい。

[0057] 振動ミルの条件は、非晶質化したイオン伝導性材料を得ることができるものであれば特に限定されるものではない。振動ミルの振動振幅は、例えば5

mm～15mmの範囲内、中でも6mm～10mmの範囲内であることが好ましい。振動ミルの振動周波数は、例えば500rpm～2000rpmの範囲内、中でも1000rpm～1800rpmの範囲内であることが好ましい。振動ミルの試料の充填率は、例えば1体積%～80体積%の範囲内、中でも5体積%～60体積%の範囲内、特に10体積%～50体積%の範囲内であることが好ましい。また、振動ミルには、振動子（例えばアルミナ製振動子）を用いることが好ましい。

[0058] ボールミルの条件は、非晶質化したイオン伝導性材料を得ることができるものであれば特に限定されるものではない。一般的に、回転数が大きいほど、イオン伝導性材料の生成速度は速くなり、処理時間が長いほど、原料組成物からイオン伝導性材料への転化率は高くなる。遊星型ボールミルを行う際の台盤回転数としては、例えば200rpm～500rpmの範囲内、中でも250rpm～400rpmの範囲内であることが好ましい。また、遊星型ボールミルを行う際の処理時間は、例えば1時間～100時間の範囲内、中でも1時間～70時間の範囲内であることが好ましい。

[0059] なお、本発明においては、 $2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークを有する結晶相が析出しやすい環境となるように、非晶質化したイオン伝導性材料を合成することが好ましい。

[0060] 2. 加熱急冷工程

本発明における加熱急冷工程は、上記非晶質化したイオン伝導性材料を加熱し急冷する工程である。

[0061] 本発明における加熱温度は、所望の硫化物固体電解質材料を得ることができる温度であれば特に限定されるものではない。中でも、加熱温度は、上述したように、第一構造部を保持しつつも、第一構造部の周辺を流動化させた状態となる温度であることが好ましい。具体的には、加熱温度は、600℃以上であることが好ましく、650℃以上であることがより好ましい。一方、加熱温度は900℃以下であることが好ましく、800℃以下であることがより好ましい。また、加熱時間は、所望の硫化物固体電解質材料が得られ

るように適宜調整することが好ましい。また、本発明における加熱は、酸化を防止する観点から、不活性ガス雰囲気下または真空中で行うことが好ましい。加熱方法としては、例えば焼成炉を用いる方法を挙げることができる。

[0062] 一方、急冷時の冷却速度は、例えば500℃/分以上であり、700℃/分以上であることが好ましい。また、急冷により、例えば100℃以下、中でも50℃以下まで冷却することが好ましい。冷却方法は、通常、加熱した対象物を、直接的または間接的に冷媒に接触させる方法が用いられる。具体的には、加熱した対象物が入った容器を水、氷等の液体に接触させる方法、加熱した対象物を回転する金属ロールに接触させる方法等を挙げることができる。

[0063] 本発明により得られる硫化物固体電解質材料については、上記「A. 硫化物固体電解質材料」に記載した内容と同様であるので、ここでの記載は省略する。

[0064] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

実施例

[0065] 以下に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明する。

[0066] [実施例1]

出発原料として、硫化リチウム (Li_2S 、日本化学工業社製) と、五硫化ニリン (P_2S_5 、アルドリッチ社製) と、硫化ゲルマニウム (GeS_2 、高純度化学社製) を用いた。これらの粉末をアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、 Li_2S を0.38845 g、 P_2S_5 を0.43365 g、 GeS_2 を0.17789 gの割合で混合し、原料組成物を得た。次に、原料組成物1 gを、ジルコニアボール (10 mm ϕ 、10個) とともに、ジルコニア製のポット (45 ml) に入れ、ポットを完全に密閉した (アルゴン雰囲気)。このポットを遊星型ボールミル機 (フリッチュ製P7) に取り付け、台盤

回転数 370 rpm で、40 時間メカニカルミリングを行った。これにより、非晶質化したイオン伝導性材料 ($\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$) を得た。

[0067] 次に、得られたイオン伝導性材料の粉末を、カーボンコートした石英管に入れ真空封入した。真空封入した石英管の圧力は、約 30 Pa であった。次に、石英管を焼成炉に設置し、700℃で8時間加熱し、その後、氷水に投入することで急冷した。これにより、硫化物固体電解質材料を得た。

[0068] [比較例 1]

Li_2S を 0.39052 g、 P_2S_5 を 0.36656 g、 GeS_2 を 0.24290 g の割合で混合した原料組成物を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、非晶質化したイオン伝導性材料 ($\text{Li}_{3.35}\text{Ge}_{0.35}\text{P}_{0.65}\text{S}_4$) を得た。

[0069] 次に、得られたイオン伝導性材料の粉末を、カーボンコートした石英管に入れ真空封入した。真空封入した石英管の圧力は、約 30 Pa であった。次に、石英管を焼成炉に設置し、550℃で8時間加熱し、その後、徐冷した。これにより、硫化物固体電解質材料を得た。

[0070] [比較例 2]

加熱温度を 700℃から 600℃に変更し、さらに、急冷ではなく徐冷したこと以外は実施例 1 と同様にして硫化物固体電解質材料を得た。

[0071] [評価]

(X線回折測定)

実施例 1 および比較例 1、2 で得られた硫化物固体電解質材料を用いて、X線回折 (XRD) 測定を行った。XRD 測定は、粉末試料に対して、不活性雰囲気下、Cu K α 線使用の条件で行った。その結果を図 5 に示す。図 5 に示すように、実施例 1 および比較例 2 では、上述した結晶相 A および結晶相 B のピークが確認された。一方、比較例 1 では、結晶相 A のピークが確認され、結晶相 B のピークは確認されなかった。

[0072] (SEM-EDX 測定)

実施例 1 および比較例 1、2 で得られた硫化物固体電解質材料の断面を S

EMにて観察した。試料は、クロスセクションポリッシャにより作製した。その結果を図6～図8に示す。図6に示すように、実施例1では、高輝度領域と低輝度領域とが分離していることが確認された。また、幾何学的な高輝度領域（第一構造部）を覆うように、低輝度領域（第二構造部）が形成されていた。なお、TEMによる電子線回折の結果、高輝度領域が結晶相Aを有する第一イオン伝導体を含有し、低輝度領域が結晶相Bを有する第二イオン伝導体を含有することが確認された。

[0073] 一方、図7に示すように、比較例1では、断面組織内に分布が見られず、一様な組成分布を有することが確認された。また、図8に示すように、比較例2では、実施例1に比べてコントラスト差は低いものの、高輝度領域と低輝度領域とが分離していることが確認された。しかしながら、実施例1のように、高輝度領域を覆うように低輝度領域は形成されておらず、高輝度領域および低輝度領域が入り組んだ状態であった。

[0074] また、第二イオン伝導体における、P元素に対するGe元素の重量比 γ をEDXで測定した。その結果、実施例1では $\gamma = 0.38$ となり、比較例2では $\gamma = 0.72$ となった。

[0075] （耐還元性の評価）

実施例1および比較例1、2で得られた硫化物固体電解質材料を用いて、耐還元性の評価を行った。具体的には、硫化物固体電解質材料の分解に消費された電気量を測定した。まず、得られた硫化物固体電解質材料を100mgとり、マコール製シリンダに入れて、1ton/cm²でプレスし、セパレータ層を形成した。次に、SUS粉末と得られた硫化物固体電解質材料とを80：20の重量比で混合した。得られた粉末12mgを、セパレータ層上に配置し、4ton/cm²でプレスし、作用極を形成した。最後に、作用極側とは反対側のセパレータ層表面に、LiIn箔（参照極）を配置し、4ton/cm²でプレスし、6Ncmでボルト締めすることで、評価用セルを得た。

[0076] 得られた評価用セルに対して、作用極の電位を0.01mA/cm²の電流

密度で、 $-0.62\text{ V (vs Li|In)}$ まで下げ、作用極の電位が -0.62 V に達した時点での電気量を、硫化物固体電解質材料の分解に消費された電気量とした。その結果を図9および図10に示す。なお、図9においては、測定した電位に 0.62 V を足すことにより、 Li/Li^+ 基準の電位に変更している。図9および図10に示すように、結晶相Aを有し結晶相Bを有しない比較例1では、消費電気量が最も多かった。また、比較例2では、比較例1よりも消費電気量は低いものの、十分に還元分解を抑制できなかった。その理由は、低輝度領域における γ の値が大きいこと（第二イオン伝導体に含まれるGeの量が多いこと）、および、高輝度領域を覆うように低輝度領域が形成されていないことが考えられる。これに対して、実施例1では、比較例1、2よりも消費電気量が顕著に低くなった。このように、実施例1で得られた硫化物固体電解質材料は、耐還元性が良好であることが確認された。

符号の説明

- [0077]
- 1 … 第一構造部
 - 2 … 第二構造部
 - 10 … 硫化物固体電解質材料
 - 11 … 正極活物質層
 - 12 … 負極活物質層
 - 13 … 電解質層
 - 14 … 正極集電体
 - 15 … 負極集電体
 - 16 … 電池ケース
 - 20 … 電池

請求の範囲

[請求項1]

L i 元素、M e 元素 (M e は、S b、S i、G e、S n、B、A l、G a、I n、T i、Z r、V、N b からなる群から選択される少なくとも一種である)、P 元素およびS 元素を含有する硫化物固体電解質材料であって、

前記L i 元素、前記M e 元素、前記P 元素および前記S 元素を含有する第一イオン伝導体から構成される第一構造部と、

前記L i 元素、前記M e 元素、前記P 元素および前記S 元素を含有する第二イオン伝導体から構成される第二構造部とを有し、

複数の前記第一構造部を覆うように、前記第二構造部が形成され、

前記第一イオン伝導体は、C u K α 線を用いたX 線回折測定における $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有し、さらに、C u K α 線を用いたX 線回折測定における $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有しないか、前記 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有する場合、前記 $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を I_A とし、前記 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を I_B とした際に、 I_B/I_A の値が0.50未満であり、

前記第二構造部において、前記P 元素に対する前記M e 元素の重量比 γ が、0.72よりも小さいことを特徴とする硫化物固体電解質材料。

[請求項2]

L i 元素、M e 元素 (M e は、S b、S i、G e、S n、B、A l、G a、I n、T i、Z r、V、N b からなる群から選択される少なくとも一種である)、P 元素およびS 元素を含有する硫化物固体電解質材料であって、

前記L i 元素、前記M e 元素、前記P 元素および前記S 元素を含有する第一イオン伝導体から構成される第一構造部と、

前記L i 元素、前記M e 元素、前記P 元素および前記S 元素を含有

する第二イオン伝導体から構成される第二構造部とを有し、

複数の前記第一構造部を覆うように、前記第二構造部が形成され、

前記第一イオン伝導体は、CuK α 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有し、さらに、CuK α 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有しないか、前記 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有する場合、前記 $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を I_A とし、前記 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を I_B とした際に、 I_B/I_A の値が0.50未満であり、

前記第二構造部における前記Me元素の含有量が、前記第一構造部における前記Me元素の含有量よりも少ないことを特徴とする硫化物固体電解質材料。

[請求項3] 正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、前記正極活物質層および前記負極活物質層の間に形成された電解質層とを含有する電池であって、

前記正極活物質層、前記負極活物質層および前記電解質層の少なくとも一つが、請求項1または請求項2に記載の硫化物固体電解質材料を含有することを特徴とする電池。

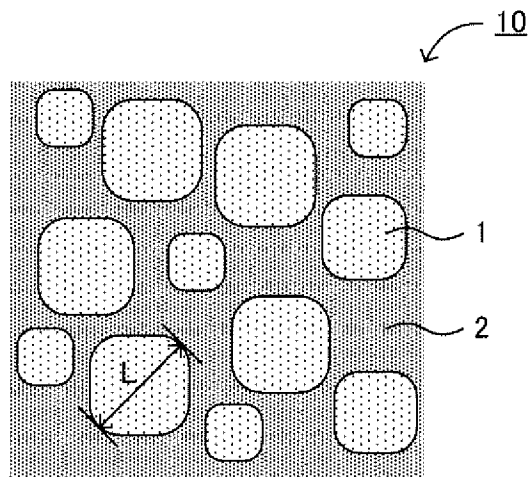
[請求項4] 請求項1または請求項2に記載の硫化物固体電解質材料の製造方法であって、

前記硫化物固体電解質材料の構成成分を含有する原料組成物を用いて、メカニカルミリングにより、非晶質化したイオン伝導性材料を合成するイオン伝導性材料合成工程と、

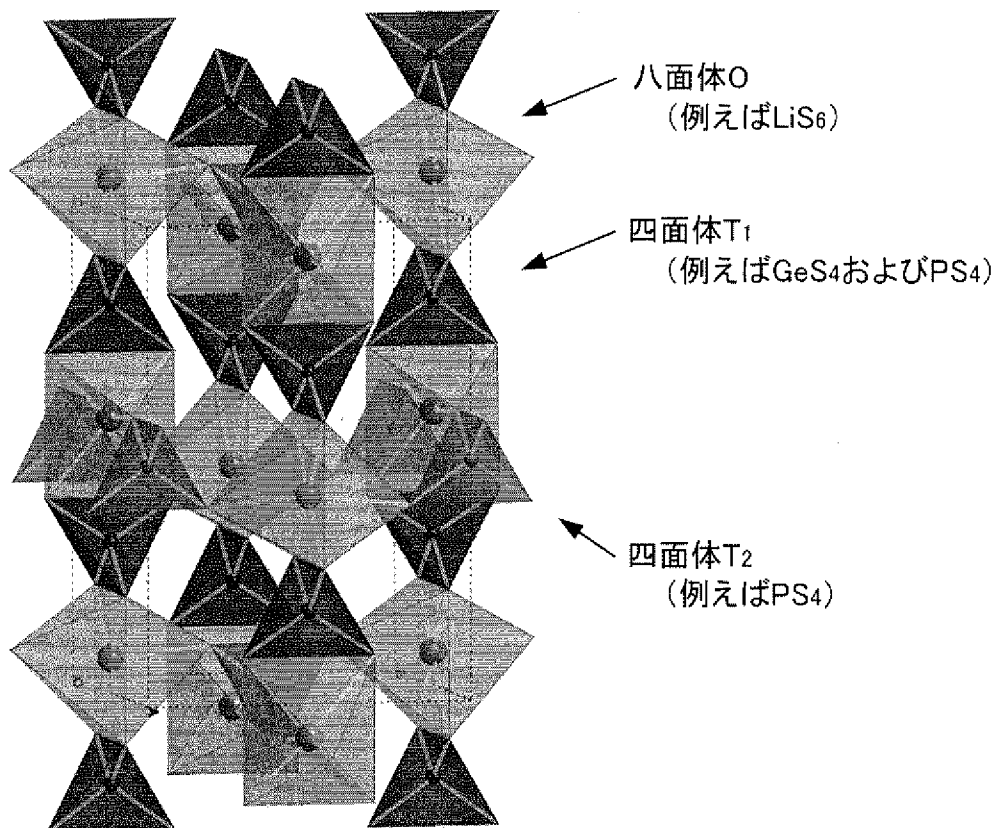
前記非晶質化したイオン伝導性材料を加熱し急冷する加熱急冷工程と、

を有することを特徴とする硫化物固体電解質材料の製造方法。

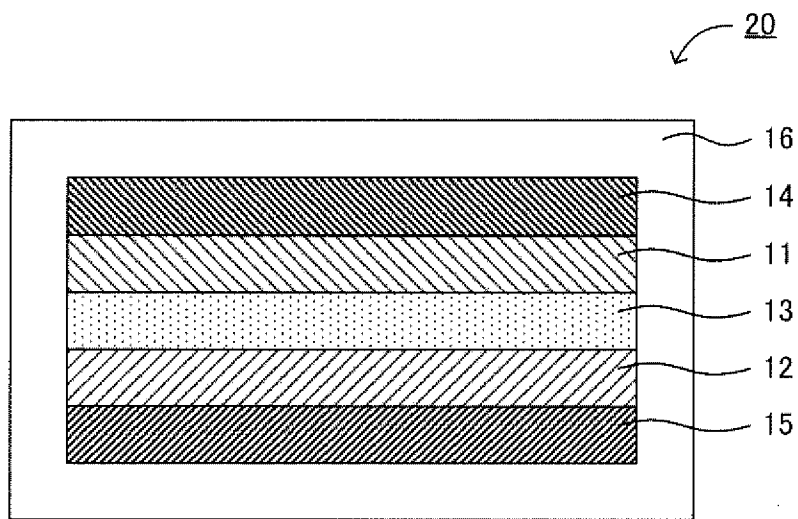
[図1]



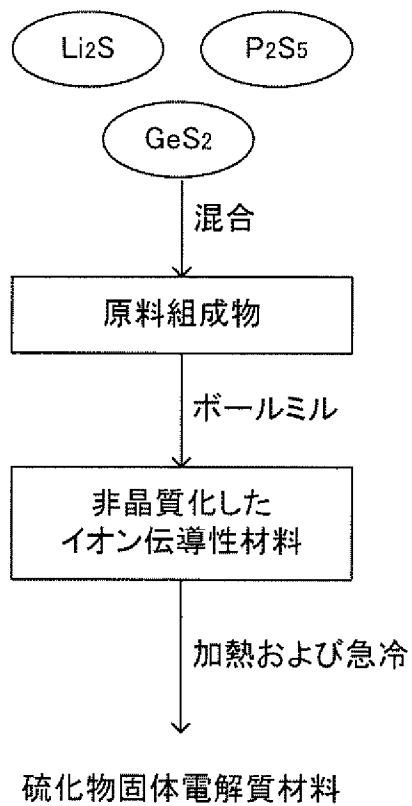
[図2]



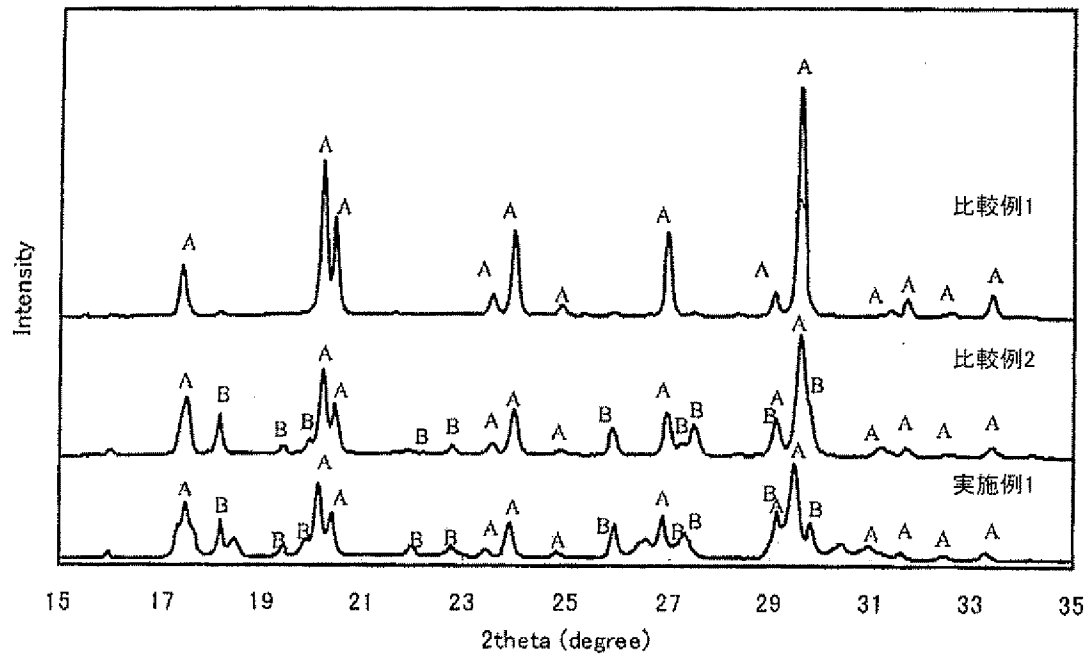
[図3]



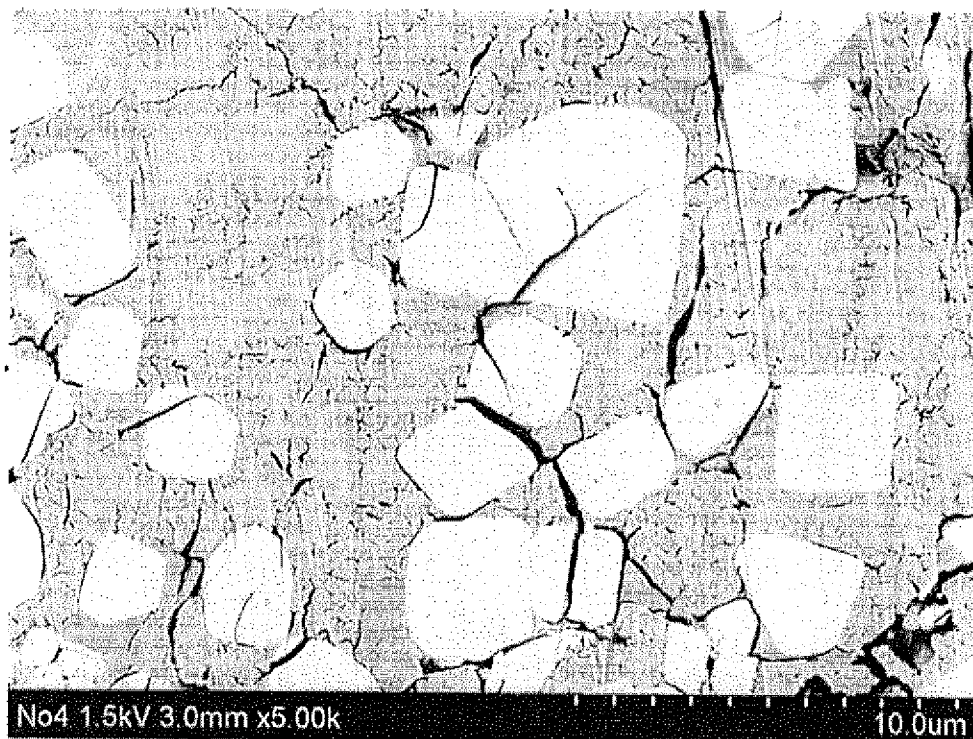
[図4]



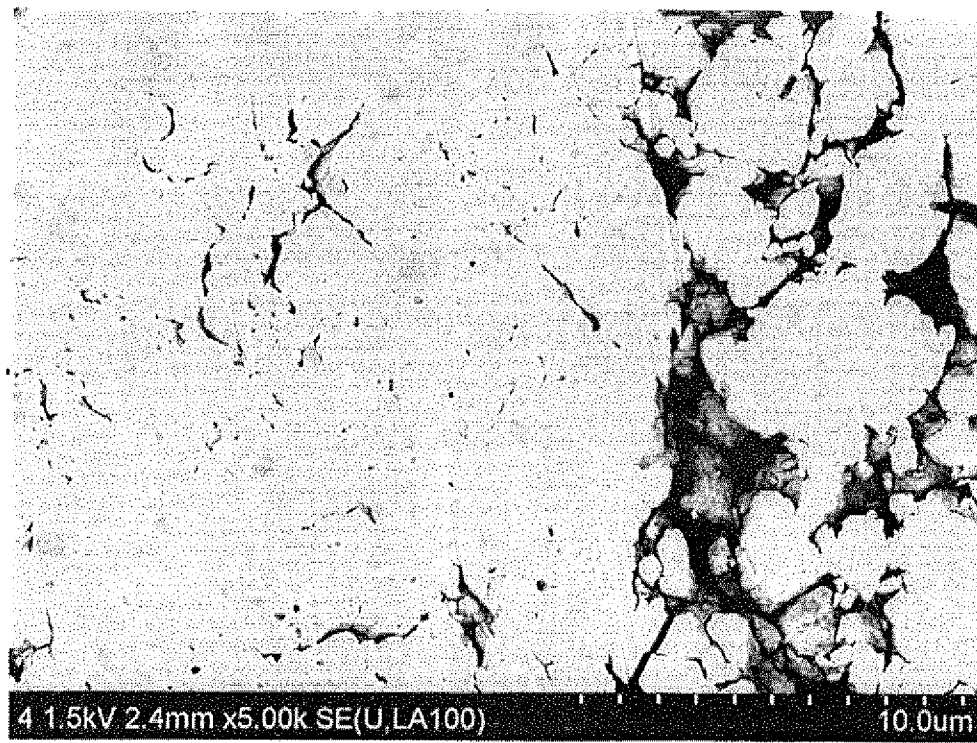
[図5]



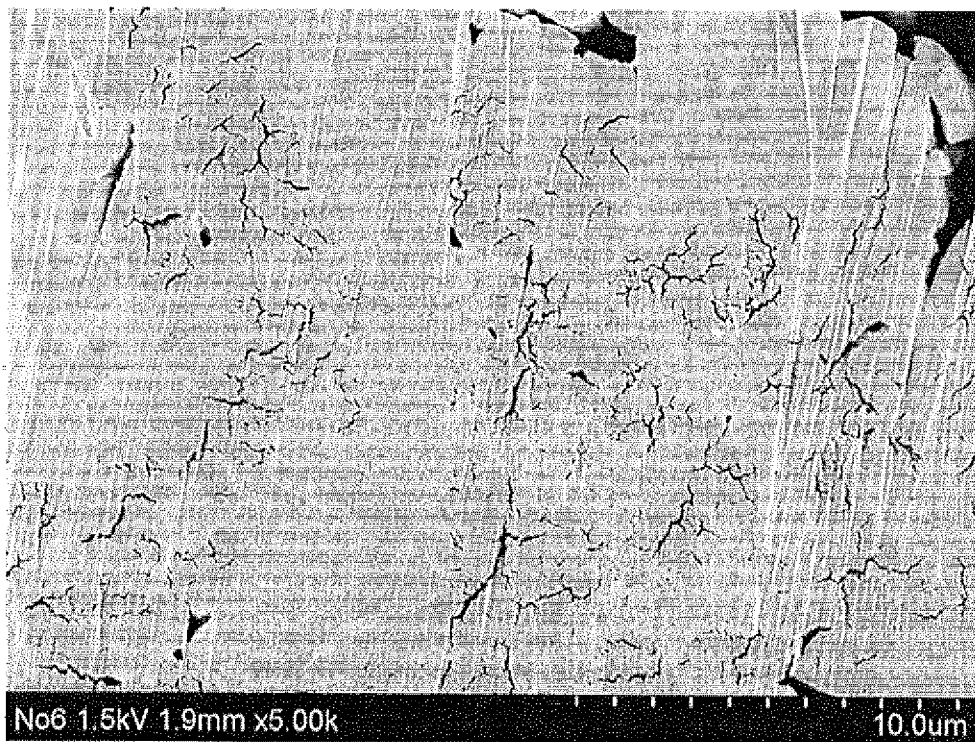
[図6]



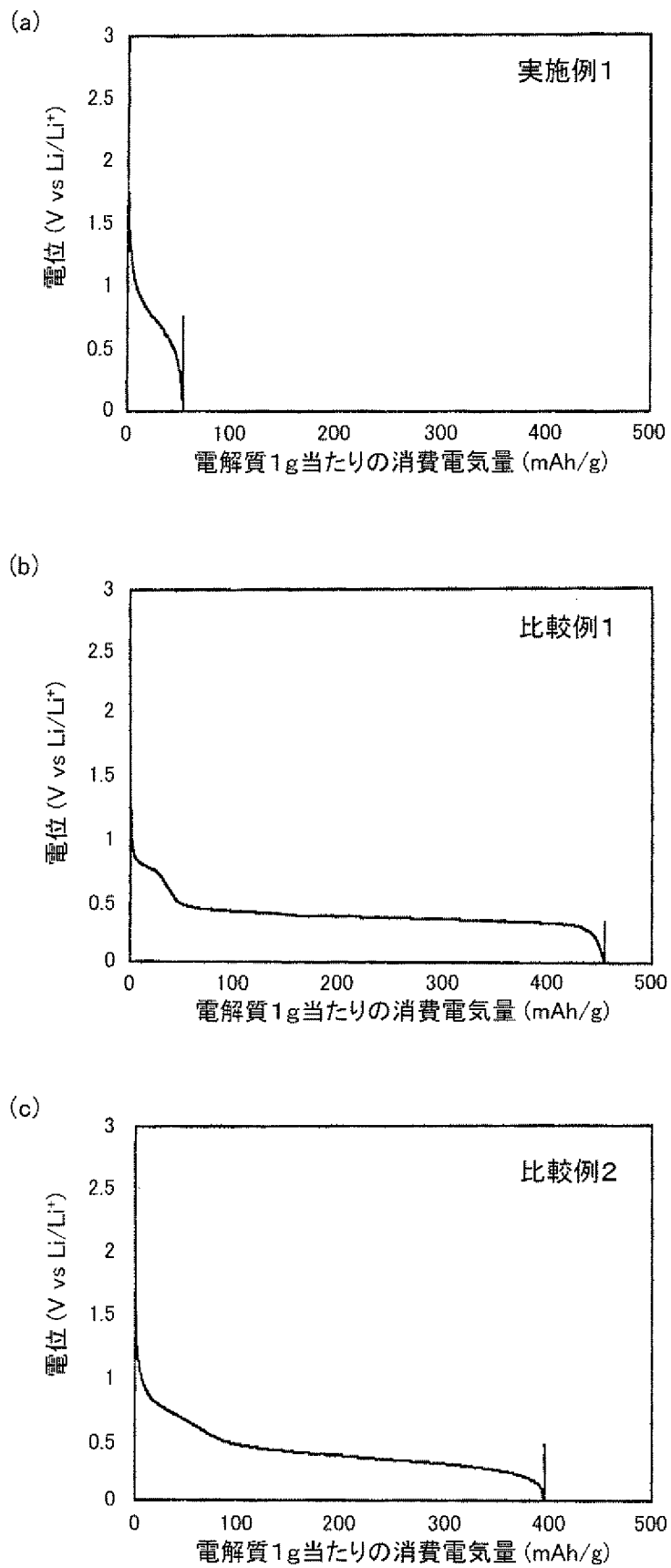
[図7]



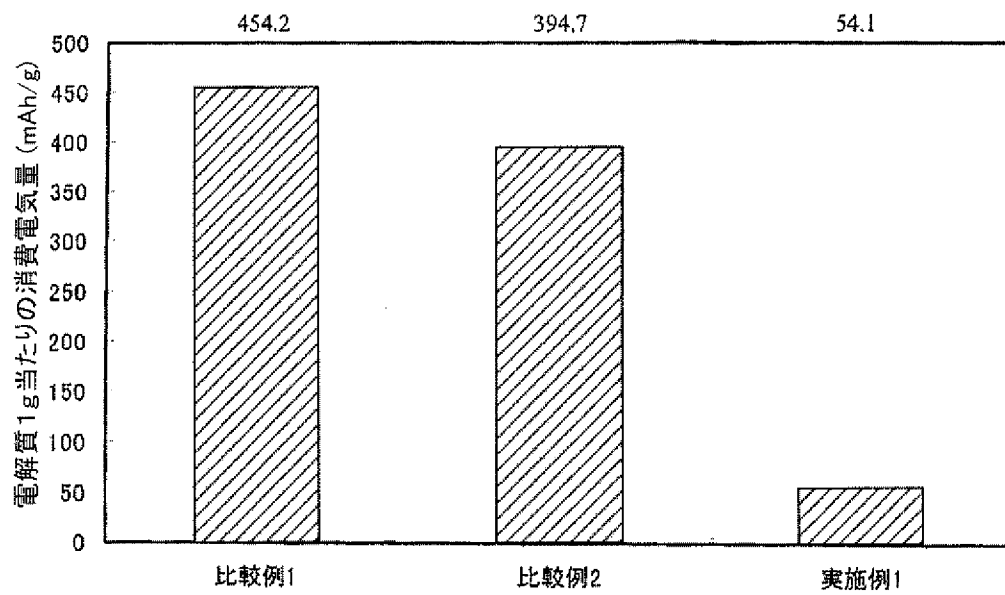
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/073952

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B1/06(2006.01)i, H01B1/08(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0562(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)

H01B1/06, H01B1/08, H01B13/00, H01M4/62, H01M10/0562

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
Y	JP 2013-75816 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 25 April 2013 (25.04.2013), claim 8; paragraphs [0041] to [0047], [0051] to [0054] (Family: none)	1-4
Y	WO 2011/118801 A1 (Tokyo Institute of Technology, Toyota Motor Corp.), 29 September 2011 (29.09.2011), entire text & US 2013/0040208 A1 & EP 2555307 A1 & AU 2011230239 A & CN 102823049 A & KR 10-2012-0136372 A	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 September, 2014 (26.09.14)

Date of mailing of the international search report
07 October, 2014 (07.10.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/073952

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-33659 A (Toyota Motor Corp.), 14 February 2013 (14.02.2013), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2013-177288 A (Tokyo Institute of Technology, Toyota Motor Corp.), 09 September 2013 (09.09.2013), entire text & WO 2013/118723 A1	1-4
A	JP 2011-181495 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 15 September 2011 (15.09.2011), claims 1 to 6; paragraphs [0039] to [0052] (Family: none)	1-4
P,A	JP 2014-56661 A (Toyota Motor Corp., Tokyo Institute of Technology), 27 March 2014 (27.03.2014), entire text & WO 2014/041823 A1	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01B1/06(2006.01)i, H01B1/08(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0562(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（I P C））

Int.Cl. H01B1/06, H01B1/08, H01B13/00, H01M4/62, H01M10/0562

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
Y	JP 2013-75816 A（日本化学工業株式会社）2013.04.25, 【請求項8】、【0041】－【0047】、【0051】－【0054】（ファミリーなし）	1-4
Y	WO 2011/118801 A1（国立大学法人東京工業大学、トヨタ自動車株式会社）2011.09.29, 全文 & US 2013/0040208 A1 & EP 2555307 A1 & AU 2011230239 A & CN 102823049 A & KR 10-2012-0136372 A	1-4
Y	JP 2013-33659 A（トヨタ自動車株式会社）2013.02.14, 全文（ファ	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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

2 6 . 0 9 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 7 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

瀧 恭子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

3 5 5 9

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
	ミリーなし)	
A	JP 2013-177288 A (国立大学法人東京工業大学、トヨタ自動車株式会社) 2013. 09. 09, 全文 & WO 2013/118723 A1	1-4
A	JP 2011-181495 A (株式会社日本触媒) 2011. 09. 15, 【請求項 1】 － 【請求項 6】、【0 0 3 9】－ 【0 0 5 2】 (ファミリーなし)	1-4
P, A	JP 2014-56661 A (トヨタ自動車株式会社、国立大学法人東京工業大学) 2014. 03. 27, 全文 & WO 2014/041823 A1	1-4