

(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
2016 年 10 月 6 日(06.10.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/157348 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) H01B 1/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/059831
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 30 日(30.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社日立製作所(HITACHI, LTD.)
[JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目
6 番 6 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 横山 恵理奈(YOKOYAMA Erina); 〒
1008280 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 6 号
株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 川治 純
(KAWAJI Jun); 〒1008280 東京都千代田区丸の内
一丁目 6 番 6 号 株式会社日立製作所内 Tokyo
(JP).
- (74) 代理人: 井上 学, 外(INOUE Manabu et al.); 〒
1008220 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号
株式会社日立製作所内 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, JP, 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), 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).

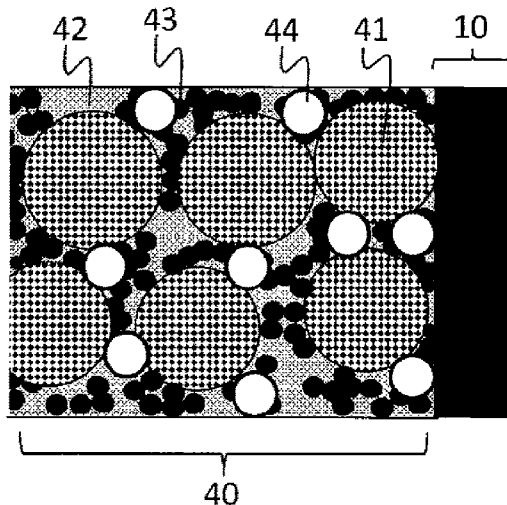
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: BULK-TYPE ALL-SOLID-STATE LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: バルク型全固体リチウム二次電池

[図2]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a bulk-type all-solid-state battery having high heat resistance and high capacity. In order to solve the above-described problem, a bulk-type all-solid-state lithium secondary battery according to the present invention is characterized by being provided with a positive electrode having a positive electrode mixture layer, a negative electrode having a negative electrode mixture layer, and a solid electrolyte layer arranged between the positive electrode and the negative electrode, and is also characterized in that: at least one of the positive electrode mixture layer and the negative electrode mixture layer contains a lithium salt and a soft viscous crystal containing a pyrrolidinium cation represented by formula (1); and the content of the lithium salt relative to the total amount of the soft viscous crystal and the lithium salt is 0.1-20 mol%.

(57) 要約: 本発明は、高耐熱かつ高容量なバルク型全固体電池を提供することを目的とする。上記課題を解決するために、本発明に係るバルク型全固体リチウム二次電池は、正極合剤層を有する正極と、負極合剤層を有する負極と、正極及び負極の間に配置された固体電解質層とを備え、正極

合剤層及び負極合剤層の少なくともいずれかは、式(1)で表わされるピロリジウムカチオンを含む柔軟性結晶と、リチウム塩と、を含み、柔軟性結晶とリチウム塩の合計量に対するリチウム塩の含有量が0.1~20mol%であることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称： バルク型全固体リチウム二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、バルク型全固体リチウム二次電池に関する。

背景技術

[0002] 不燃性又は難燃性の固体電解質を用いた全固体二次電池は、高耐熱化が可能であり、冷却に必要なモジュールコストを低減できるとともに、高エネルギー密度化が可能である。全固体電池には、電極及び固体電解質層を薄膜化し、その薄膜を積層して得られる薄膜型全固体電池と、微粒子を積層して得られるバルク型全固体電池の2つに大別される。薄膜型全固体二次電池に比べ、バルク型全固体電池は高容量が得られる。

[0003] しかし、バルク型全固体二次電池では、電解質あるいは電極活物質粒子間に空隙が存在するため、電解質—活物質界面の抵抗が高く、リチウムイオン伝導が阻害されることが課題となっている。

[0004] そこで、電解質あるいは電極活物質粒子間の空隙部をリチウムイオン伝導性物質で充填する方法が提案されている。特許文献1には充填材としてホウ酸ガラスを、特許文献2には充填材としてゲル電解質を使用したバルク型全固体リチウム二次電池が開示されている。特許文献3には、耐熱性柔粘性結晶を用いた全固体リチウム二次電池が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：WO2014/050500

特許文献2：特開平11-7981

特許文献3：WO08/081811

非特許文献

[0006] 非特許文献1：D. R. MacFarlane, J. Huang, M. Forsyth, Nature, 402, 792, 1999

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 特許文献１に開示されているホウ酸ガラスの処理温度は 600°C 以上と高温であり、他の電極構成部材と反応するおそれがある。また、特許文献２に開示されているゲル電解質は有機分子からなるため、高温で分解反応を起こすおそれがあり化学的安定性に課題がある。さらに、充填材にゲル電解質を用いた場合は、電池の駆動温度が 100°C 以上の高温になると、ゲルの流動性が増加し、電極の構造強度が低下する課題があった。
- [0008] 特許文献３に開示されている柔粘性結晶は融点が約 100°C であるため、 100°C を超える高温での使用には適さない。
- [0009] 本発明では、高耐熱、かつ、高容量なバルク型全固体電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0010] 上記課題を解決するために本発明に係るバルク型全固体リチウム二次電池は、正極合剤層を有する正極と、負極合剤層を有する負極と、正極及び負極の間に配置された固体電解質層とを備え、正極合剤層及び負極合剤層の少なくともいずれかは、式（１）で表わされるピロリジウムカチオンを含む柔粘性結晶と、リチウム塩と、を含み、柔粘性結晶とリチウム塩の合計量に対するリチウム塩の含有量が $0.1 \sim 20 \text{ mol}\%$ であることを特徴とする。

発明の効果

- [0011] 本発明により、高耐熱かつ高容量なバルク型全固体電池を提供できる。

図面の簡単な説明

- [0012] [図１]本発明の一実施形態に係る全固体リチウム二次電池の断面図である。
[図２]本発明の一実施形態に係る正極層の模式断面図である。
[図３]本発明の一実施形態に係る固体電解質層の模式断面図である。
[図４]本発明の一実施形態に係る負極層の模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、図面等を用いて、本発明の実施形態について説明する。以下の説明は本発明の内容の具体例を示すものであり、本発明がこれらの説明に限定されるものではなく、本明細書に開示される技術的思想の範囲内において当業者による様々な変更および修正が可能である。また、本発明を説明するための全図において、同一の機能を有するものは、同一の符号を付け、その繰り返しの説明は省略する場合がある。

[0014] 図1は、本発明の一実施形態に係る全固体二次電池の断面図である。全固体二次電池100は、正極集電体10、負極集電体20、電池ケース30、正極合剤層40、固体電解質層50、負極合剤層60を有する。正極70は、正極集電体10および正極合剤層40を有する。負極80は、負極集電体20および負極合剤層60を有する。

[0015] <正極集電体10>

正極集電体10は、正極40に電氣的に接続されている。正極集電体10には、厚さが10～100 μ mのアルミニウム箔、厚さが10～100 μ mで孔径が0.1～10mmのアルミニウム製穿孔箔、エキスパンドメタル、又は発泡金属板等が用いられる。アルミニウムの他に、ステンレスやチタン、カーボンコートアルミニウム等の材質も適用可能である。本発明では、材質、形状、製造方法等に制限されることなく、任意の集電体を使用することができる。

[0016] <負極集電体20>

負極集電体20は、負極60に電氣的に接続されている。負極集電体20には、厚さが10～100 μ mの銅箔、厚さが10～100 μ mで孔径0.1～10mmの銅製穿孔箔、エキスパンドメタル、又は発泡金属板等が用いられる。銅の他に、ステンレス、チタン、ニッケル又はカーボンコートアルミニウム等の材質も適用可能である。本発明では、材質、形状、製造方法等に制限されることなく、任意の集電体を使用することができる。

[0017] <電池ケース30>

電池ケース30は、正極集電体10、負極集電体20、正極合剤層40、

固体電解質層 50、および負極合剤層 60 を收容する。電池ケース 30 の形状は、正極合剤層 40、固体電解質層 50、負極合剤層 60 で構成される電極群の形状に合わせ、円筒形、偏平長円形状、扁平楕円形状、角形等の形状を選択してもよい。電池ケース 30 の材料として、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼製等、電池材料に対し耐食性のある材料から選択される。

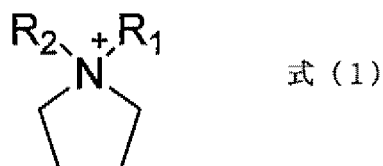
[0018] <正極合剤層 40>

図 2 に、本発明の一実施形態に係る正極の模式断面図を示す。正極合剤層 40 は、正極活物質 41、固体電解質 42、正極導電剤 43、バインダ 44、を含む。

[0019] 本発明において固体電解質 42 としては柔粘性結晶とリチウム塩からなるリチウムイオン伝導性柔粘性結晶を用いる。柔粘性結晶は、固体と液体状態の中間相であり、固体状態を維持したまま高イオン伝導性を示す。柔粘性結晶にリチウム塩などのイオン性塩を添加すると、さらにイオン伝導度が数桁向上することが知られている（非特許文献 1）。したがって、電極合剤層中に固体電解質としてリチウムイオン伝導性柔粘性結晶を用いることにより、リチウムイオン伝導性を向上できる。

[0020] 柔粘性結晶は、ピロリジニウムカチオンと、ピロリジニウムカチオンとイオン対を形成するアニオンとからなる。ピロリジニウムカチオンは式（1）で表わされるカチオンであることが好ましい。

[0021] [化1]



[0022] 式（1）において、R1、R2 は炭素数 1～4 の直鎖または分枝のアルキル基である。R1 及び R2 は、カチオンの回転運動のしやすいメチル基、エ

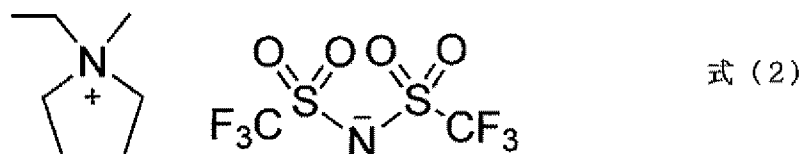
チル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基のいずれかであることが好ましい。

[0023] ピロリジニウムカチオンは融点が高いため、電池の高耐熱化が可能となる。従来の液系電池は、高温での材料劣化、安全性の低下により電池駆動温度の上限が約60～80℃と低かった。融点が60℃以上の柔粘性結晶を電解液の代わりとして用いることにより電池駆動温度の上限値を高くすることができる。その結果、電池を高温環境で使用する掘削機や車のエンジンルーム内へ設置する等、電池用途が拡大する。電池の駆動温度で高いイオン伝導性を示す柔粘性結晶状態であって、融点が60℃以上の柔粘性結晶を電池に適用することで、上記効果が発現する。

[0024] アニオンとしては、ヘキサフルオロホスファート、テトラフルオロボーレート、チオシアネート、ビスフルオロスルホニルアミド、ビストリフルオロメタンスルホニルアミド等、公知のアニオンを組み合わせることができる。一般的に体積が小さいアニオンほど融点が高くなる傾向がある。したがって、電池の高耐熱化の観点から、融点の高いヘキサフルオロホスファート、テトラフルオロボーレート、チオシアネート、トリフルオロメタンスルホニルイミドなどのアニオンがより好ましい。

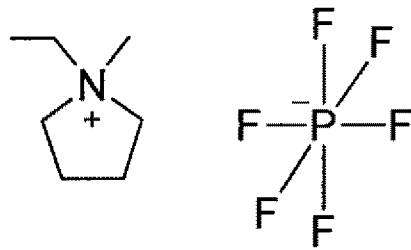
[0025] 柔粘性結晶は、下記式(2)～式(4)の少なくともいずれかであることがより好ましい。式(2)～式(4)の柔粘性結晶はイオン伝導度が高いためである。

[0026] [化2]



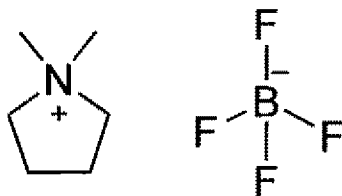
[0027]

[化3]



式(3)

[0028] [化4]



式(4)

[0029] 柔粘性結晶に添加するリチウム塩の例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiBOB 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、又はリチウムトリフルオロメタンスルホニルイミドで代表されるリチウムのイミド塩等がある。本発明では、これらの塩を、単独または複数組み合わせ使用することができる。本実施形態に正極及び負極上で分解しなければ、これ以外のリチウム塩を用いてもよい。

[0030] リチウムイオン伝導性柔粘性結晶におけるリチウム塩の添加濃度は0.1～20mol%である。より好ましくは0.5～15mol%、さらに好ましくは1～10mol%である。リチウム塩の含有量が0.1mol%以下ではリチウムイオン伝導性が低く、電池出力が低下する。リチウム塩の含有量が20mol%以上では、リチウム添加による融点の低下が著しく、電池の耐熱性が低下する。ここで、リチウム塩濃度(mol%)とは、柔粘性結晶の物質質量(mol)と柔粘性結晶に添加したリチウム塩の物質質量(mol)の合計値に対するリチウム塩の物質質量(mol)である。

[0031] 正極合剤中のリチウムイオン伝導性柔粘性結晶の含有量は10～90重量%であることが好ましい。リチウムイオン伝導性柔粘性結晶の含有量が10質量%未満であると、イオン伝導パスが少なくなり高抵抗化する。一方、リ

チウムイオン伝導性柔粘性結晶の含有量が90質量%より大きいと、活物質量が少なくなり電池のエネルギー密度が小さくなる。また、電子伝導パスが形成できず、高抵抗化する。チウムイオン伝導性柔粘性結晶の含有量は、より好ましくは20～50重量%、さらに好ましくは30～40重量%である。

[0032] リチウムイオン伝導性柔粘性結晶のほかに、固体電解質として公知の物質を混合してもよい。固体電解質は、リチウムイオンを伝導する固体材料であれば特に限定はないが、安全性の観点から不燃性の無機固体電解質を含むことが望ましい。具体的には、 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiAlGe}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3.4}\text{V}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_6$ などで代表される酸化物ガラス、 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$ などで代表されるペロブスカイト型酸化物、 LiLaZrO_2 に代表されるガーネット型酸化物などが使用できる。酸化物伝導体の中に、 LiCl 、 LiI などのハロゲン化リチウムが含まれていてもよい。また、硫化物系の無機固体電解質も好適に用いることができる。

[0033] 正極活物質41としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ （ただし、 $\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Fe 、 Cr 、 Zn 、 Ti からなる群から選ばれる少なくとも1種、 $x=0.01\sim0.2$ ）、 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ （ただし、 $\text{M}=\text{Fe}$ 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn からなる群から選ばれる少なくとも1種）、 $\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ （ただし、 $\text{A}=\text{Mg}$ 、 B 、 Al 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cr 、 Zn 、 Ca からなる群から選ばれる少なくとも1種、 $x=0.01\sim0.1$ ）、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ （ただし、 $\text{M}=\text{Co}$ 、 Fe 、 Ga からなる群から選ばれる少なくとも1種、 $x=0.01\sim0.2$ ）、 LiFeO_2 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ （ただし、 $\text{M}=\text{Ni}$ 、 Fe 、 Mn からなる群から選ばれる少なくとも1種、 $x=0.01\sim0.2$ ）、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ （ただし、 $\text{M}=\text{Mn}$ 、 Fe 、 Co 、 Al 、 Ga 、 Ca 、 Mg からなる群から選ばれる少なくとも1種、 $x=0.01\sim0.2$ ）、 $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$

、 FeF_3 、 LiFePO_4 、及び LiMnPO_4 等を用いることができる。正極活物質として上記の材料が一種単独または二種以上含まれていてもよい。正極活物質は、充電過程においてリチウムイオンが脱離し、放電過程において、負極合剤層60中の負極活物質から脱離したリチウムイオンが挿入される。

[0034] 正極活物質41の粒径は、正極合剤層40の厚さ以下になるように通常は規定される。具体的には、正極活物質の粒径は $10 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましい。正極活物質の粉末中に合剤層厚さ以上のサイズを有する粗粒がある場合、予めふるい分級や風流分級等により粗粒を除去し、合剤層の厚さ以下の粒子を作製することが好ましい。

[0035] また、正極活物質41は、一般に酸化物系であるために電気抵抗が高いため、電気伝導性を補うための炭素粉末からなる正極導電剤43を正極合剤層に混合することが好ましい。正極活物質及び正極導電剤はともに通常は粉末であるので、粉末にバインダを混合して、粉末同士を結合させると同時に正極集電体10へ接着させることができる。

[0036] 正極導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、及び黒鉛又は非晶質炭素等の炭素材料等が挙げられる。正極バインダとしては、例えばスチレンーブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース及びポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリイミド、これらの混合物等が挙げられる。イミド系バインダは、熱的に安定であり高温で電池駆動する際は特に適したバインダである。また、加熱や紫外線照射などにより架橋する反応基を有するバインダも好適に用いられる。反応基としては、ビニレン基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アリル基、カルボニル基、または上記反応基の一部を異種元素で置換した反応基が好適に用いられる。

[0037] 正極活物質、固体電解質、正極導電剤、正極バインダ、及び溶媒を混合した正極スラリーを、ドクターブレード法、ディッピング法、又はスプレー法、スクリーン印刷等によって正極集電体10へ付着させた後、溶媒を乾燥させ、ロールプレスによって加圧成形することにより、塗布型正極を作製する

ことができる。また、塗布から乾燥までを複数回行うことにより、複数の正極合剤層 40 を正極集電体 10 に積層化させることも可能である。あるいは、正極活物質、正極導電材、柔粘性結晶、リチウム塩を公知の技術で攪拌し、加圧によりペレット状に成型したものを正極合剤層とすることも可能である。ペレット電極では、ペレットの構造強度に応じてバインダを添加すること構成も可能である。

[0038] 正極活物質として、リチウムイオン伝導性柔粘性結晶と複合化された活物質を用いてペレットを作製しても良い。複合化方法としては、公知技術を好適に用いてよいが、具体的には、乳鉢混合、メカニカルミリング、溶媒で希釈した柔粘性結晶に活物質を添加し乾燥する方法、スパッタにより活物質表面にリチウムイオン伝導性柔粘性結晶を被覆する方法などが挙げられる。

[0039] 正極合剤層の空隙率は、0.01～20%の範囲が好ましい。空隙率が20%を超えると、リチウムイオン伝導性が著しく阻害され、高容量が得られないためである。正極合剤層の空隙率は、低ければ低いほど低抵抗化するが、0.01%であれば実用上十分である。リチウムイオン拡散の観点から、空隙率は0.01～10%がより好ましく、0.01～1%が特に好ましい。本発明に係るリチウムイオン伝導性柔粘性結晶を固体電解質として用いることにより、正極合剤層の空隙率を低減することができる。空隙率は、水銀ポロシメータによって測定することができる。

[0040] <固体電解質層 50>

図3に本発明の一実施形態に係る固体電解質層の断面模式図を示す。固体電解質層 50 は、固体電解質 51、52、バインダ 53、を含む。

[0041] 固体電解質 51 は、リチウムイオンを伝導する固体材料であれば特に限定はないが、安全性の観点から不燃性の無機固体電解質を含むことが望ましい。具体的には、 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiAlGe}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3.4}\text{V}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_6$ などで代表される酸化物ガラス、 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$ などで代表されるペロブスカイト型酸化物、 LiLaZrO_2 に代表されるガーネット型酸化物などが使用できる。

酸化物伝導体の中に、 LiCl 、 LiI などのハロゲン化リチウムが含まれていてもよい。また、硫化物系の無機固体電解質も好適に用いることができる。以上の固体電解質を単独あるいは2つ以上を組み合わせ使用することができる。

[0042] 固体電解質として、リチウムイオン伝導性柔粘性結晶52を用いてもよい。正極合剤層に用いたものと同様のリチウムイオン伝導性柔粘性結晶を用いることができる。十分な機械的強度が保たれるのであれば、他の固体電解質51を用いずに、リチウムイオン伝導性柔粘性結晶52単独で固体電解質層を形成してもよい。また、リチウムイオン伝導性柔粘性結晶52にバインダ53を加えたものを固体電解質層としてもよい。バインダは公知のものを使用することができるが、具体的には、スチレンーブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース及びポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリイミド、これらの混合物等を使用できる。

[0043] 正負極の短絡を防止するために、固体電解質層の内部に、短絡防止層を設けることもできる。仮に電池が柔粘性結晶の融点以上に加熱された場合にも、短絡遮断層が存在することで、正負極の直接接触を抑制でき、電池の安全性を確保できる。短絡防止層の材料としては、厚み20～100 μm のポリエチレン、ポリプロピレン等からなるポリオレフィン系高分子シート、ポリオレフィン系高分子と4フッ化ポリエチレンを代表とするフッ素系高分子シートを溶着させた2層構造、ポリアミド系繊維シート、ガラス繊維シート等を使用することが可能である。電池温度が高くなったときに短絡防止層が収縮しないように、短絡防止層の表面にセラミックス及びバインダの混合物を薄層状に形成してもよい。前記短絡防止層は、短絡防止層の内部に柔粘性結晶を浸透させやすくするために柔粘性結晶の種類に応じて自由に選択することができる。

[0044] <負極合剤層60>

図4に本発明の一実施形態に係る負極の断面模式図を示す。負極合剤層60は、負極活物質61、固体電解質62、負極導電剤63、バインダ64、

を含む。

[0045] 本願発明において固体電解質 6 2 としては柔粘性結晶とリチウム塩とからなるリチウムイオン伝導性柔粘性結晶を用いる。

[0046] リチウムイオン伝導性柔粘性結晶は、正極合剤層に用いたものと同様のものを用いることができる。

[0047] 負極合剤中のリチウムイオン伝導性柔粘性結晶の含有量は、正極合剤と同様に 10～90 重量%であることが好ましく、20～50 重量%であることがより好ましい。

[0048] 負極活物質 6 1 として、リチウムイオンを可逆的に挿入脱離可能な炭素材料、シリコン系材料 Si、SiO、スズ系材料、置換元素有りまたは置換元素無しのチタン酸リチウム、リチウムバナジウム複合酸化物、リチウムと金属、例えば、スズ、アルミニウム、アンチモンなどとの合金からなる負極活物質 6 1 を含んでいる。炭素材料として、天然黒鉛や、天然黒鉛に乾式の CVD 法もしくは湿式のスプレー法によって被膜を形成した複合炭素質材料、エポキシやフェノール等の樹脂材料もしくは石油や石炭から得られるピッチ系材料を原料として焼成により製造される人造黒鉛、難黒鉛化炭素材などが挙げられる。負極活物質 6 1 として上記の材料が一種単独または二種以上含まれていてもよい。

[0049] 負極活物質 6 1 の粒径は、負極合剤層 6 0 の厚さ以下になるように通常は規定される。具体的には、粒径は 10～100 μm であることが好ましい。負極活物質 6 1 の粉末中に合剤層厚さ以上のサイズを有する粗粒がある場合、予めふるい分級や風流分級等により粗粒を除去し、負極合剤層 6 0 の厚さ以下の粒子を作製することが好ましい。

[0050] 負極合剤層 6 0 に負極導電剤 6 3 や負極バインダ 6 4 が含まれる場合、負極導電剤として、アセチレンブラック、カーボンブラック、及び黒鉛又は非晶質炭素等の炭素材料等が挙げられる。負極バインダとして、スチレンーブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース及びポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリイミド、これらの混合物等が挙げられる。特にイミド系バイ

ンダは、熱的に安定であり高温で電池駆動する際は特に適したバインダである。また、加熱や紫外線照射などにより架橋する反応基を有するバインダも好適に用いられる。反応基としては、ビニレン基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アリル基、カルボニル基、または上記反応基の一部を異種元素で置換した反応基が好適に用いられる。

[0051] 負極の製造方法については特に制限されないが、負極活物質 6 1、リチウムイオン伝導性柔粘性結晶 6 2、負極導電剤 6 3、負極バインダ 6 4、任意の溶媒を混合した負極スラリーを、ドクターブレード法、ディッピング法、又はスプレー法、スクリーン印刷法等によって負極集電体 2 0 へ付着させた後、溶媒を乾燥させ、ロールプレスによって加圧成形し、塗布型負極を作製する方法、負極活物質、正極導電材、リチウム伝導性柔粘性結晶、リチウム塩を公知の技術で攪拌し、加圧によりペレット状に成型したものを負極合剤層とする方法などを好適に用いることができる。ペレット電極では、ペレットの構造強度に応じてバインダを添加すること構成も可能である。

[0052] 負極活物質として、リチウムイオン伝導性柔粘性結晶と複合化された活物質を用いてペレットを作製しても良い。複合化方法としては、公知技術を好適に用いてよいが、具体的には、乳鉢混合、メカニカルミリング、溶媒で希釈した柔粘性結晶に活物質を添加し乾燥する方法、スパッタにより活物質表面にリチウムイオン伝導性柔粘性結晶を被覆する方法などが挙げられる。

[0053] 正極合剤層と同様に負極合剤層の空隙率は、0.01～20%であることが好ましい。

[0054] <電極層>

集電箔への正極合剤層ならびに負極合剤層の付着形態としては、電池の用途や形状により適宜選択可能である。集電箔の全面を被覆するように合剤材層が存在しても良いし、集電箔の四隅に合剤層が存在しない部位（以下、余白とする）を残しても良い。

[0055] 集電箔に付着させた合剤層に、リチウム伝導性柔粘性結晶を含む固体電解質タ層を形成する方法としては、集電箔上にペレット化あるいはシート化し

たりチウム伝導性柔粘性結晶を積層する方法、溶媒と混合したリチウム伝導性柔粘性結晶を電極合剤上に塗布し溶媒を留去する方法などが好適に使用できる。電極内にリチウム伝導性柔粘性結晶を充填するため、加熱、真空脱法、加圧等の方法を適用してよい。

[0056] 電極の形状としては、圧延（ペレット型）電極や塗布電極があるが、塗布電極とすることが好ましい。圧延電極とは、電極合剤を圧延してシート状の合剤層を形成し、シート状の合剤層を集電箔上に張り付けたものである。一方、塗布電極とは、集電箔の上に、電極合剤を塗布した電極である。塗布電極にすることより、電極の大面积化が容易となる。その結果、車載用、産業用の大型蓄電池に適用可能となる。また、電極を薄膜化できるためエネルギー密度を向上できる。

[0057] <電池>

全固体電池は、正極合剤層と、固体電解質層と、負極合剤層を積層した単セルを複数積層したバイポーラ型とすることもできる。具体的には、電極合剤層と接触するリチウムイオン伝導性柔粘性結晶を含む固体電解質層の面積を、集電箔の余白面積よりも小さく、電極合剤層よりも大きくすることで、単セル間の液短絡を抑制し、より高エネルギー密度な電池構成にできる。加熱や圧力などによる固体電解質層の変形に伴う液短絡を抑制するため、余白部分に封止構造を適用することもできる。封止構造や材料は特に制限されないが、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ポリエーテルエーテルケトン、ポリテトラフルオロエチレン等の高耐熱材料を用いた粘着シール、パッキンなど、公知のシール材が応用できる。

[0058] 絶縁性基板上に、複数の単セルを形成し、単セル間に導電ネットワークを形成し、平面型バイポーラセルを形成することもできる。絶縁基板上への単セル形成方法としては、特に制限はなく公知の技術を適用できる。導電ネットワークの形成方法としては、スクリーン印刷や溶媒に電子伝導性材料を分散させた溶液を塗布後乾燥する方法の他に、導電性金属箔や電子伝導性テープなどで単セル間を接続する方法を適用できる。

[0059] 電極と固体電解質層の剥離による抵抗増加を抑制するため、セル作製時に加熱工程を含んでいても良い。また電池外に加熱機構を設け、柔粘性結晶を加熱により変形させて電極と固体電解質層の接合性を向上させることもできる。加熱機構としては公知の技術を適用できるが、具体的には線状・面状発熱体で電池外部を被覆する方法などが挙げられる。上記加熱機構を設けることにより、黒鉛やシリコン系活物質など、充放電時に体積変化を伴う活物質を適用した際に、電極層／固体電解質層間の界面接合性が低下した場合でも、電池を解体することなく前記界面を修復できる。

[0060] 電極合剤層と固体電解質層の剥離を抑制するために、全固体電池に加圧機構を導入することもできる。加圧方法は、電池形状により最適な方法が選択できる。例えばラミネートパック型の電池では、電極積層方向にラミネートパックを挟みこむように固定板を設置し、固定板をねじ等で固定する方法、またばね等の加圧器具を用いることができる。

[0061] 以下、本発明を実施するための形態を具体的な実施例によって説明する。

実施例 1

[0062] <リチウム伝導性柔粘性結晶の作製>

式(2)で示す柔粘性結晶とリチウム塩であるリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiTFSI)を、アルゴン雰囲気グローブボックス内で乳鉢を用いて混合し、耐熱容器に密閉し、融点以上で過熱した。液体状態で攪拌し、空冷した後、グローブボックス内で開封し、混合物を乳鉢で粉碎した。作製した混合物をリチウムイオン伝導性柔粘性結晶として用いた。リチウム塩濃度は5mol%とした。

[0063] <正極の作製>

コバルト酸リチウムLiCoO₂(以下、LCOという。)、リチウム伝導性柔粘性結晶(以下、IPCという。)、アセチレンブラック(以下、ABという。)を30:50:20(wt%)の割合で量り取り、めのう乳鉢を用いて均一になるよう混合した。混合物を0.3g秤量し、ダイスを用いて、15mmφの正極ペレットを作製した。上記の作業はすべてアルゴン雰囲気

気のグローブボックス内でおこなった。

[0064] <固体電解質層の作製>

リチウム伝導性柔粘性結晶を0.1 g 秤量し、ダイスを用いてプレスし、15 mm 中のペレットを作製した。上記の作業はアルゴン雰囲気グローブボックス内でおこなった。

[0065] <負極層の作製>

チタン酸リチウム $\text{LiTi}_4\text{O}_{12}$ （以下、LTOという。）、リチウム伝導性柔粘性結晶、ABを30:50:20（wt%）の割合で量り取り、めこの乳鉢を用いて均一になるよう混合した。混合物を0.1 g 秤量し、ダイスを用いてプレスし、15 mm 中の負極ペレットを作製した。上記の作業はすべてアルゴン雰囲気グローブボックス内でおこなった。

[0066] <評価セルの作製>

アルゴン雰囲気グローブボックス内で、正極ペレット、固体電解質層、負極ペレットを、ステンレス製の2極式セル内部に積層し、四隅を固定し密閉した。セルを恒温槽に設置し、融点より10℃低い温度で1時間加熱した。

[0067] <電気化学特性の評価>

60℃に設定した恒温槽にセルを設置し、充放電レート0.01Cで4.2～2.5 Vの電圧範囲で充放電をおこない初回放電容量を測定した。なお充放電電流はLCOの設計容量に対して0.01Cになるよう設定した。

実施例 2

[0068] 柔粘性結晶を式（3）、リチウム塩を LiPF_6 とした以外は、実施例1と同様に評価セルを作製した。恒温槽の設定温度を200℃に設定した以外、電気化学特性も実施例1と同様に実験をおこなった。

実施例 3

[0069] 柔粘性結晶を式（4）、リチウム塩を LiBF_6 とした以外は、実施例2と同様に評価セルを作製し、電気化学特性を測定した。

実施例 4

[0070] リチウム塩の添加濃度を 0.1 mol % にした以外は、実施例 1 と同様に実験をおこなった。

実施例 5

[0071] リチウム塩の添加濃度を 20 mol % にした以外は、実施例 1 と同様に実験をおこなった。

実施例 6

[0072] 正極合剤層について、LCO、リチウム伝導性柔粘性結晶、AB を 50 : 5 : 45 (wt %) の割合とし、負極合剤層について LTO、リチウム伝導性柔粘性結晶、AB を 50 : 5 : 45 (wt %) の割合とした以外は、実施例 1 と同様に実験を行った。

実施例 7

[0073] 正極合剤層について、LCO、リチウム伝導性柔粘性結晶、AB を 10 : 80 : 10 (wt %) の割合とし、負極合剤層について LTO、リチウム伝導性柔粘性結晶、AB を 10 : 80 : 10 (wt %) の割合とした以外は、実施例 1 と同様に実験を行った。

実施例 8

[0074] 正極合剤層について、LCO、リチウム伝導性柔粘性結晶、AB、PVDF を 40 : 40 : 4 : 6 (wt %) の割合とし、負極合剤層について LTO、リチウム伝導性柔粘性結晶、AB、PVDF を 40 : 40 : 4 : 6 (wt %) の割合とし、塗布電極とした以外は、実施例 1 と同様に実験を行った。塗布電極は、銅箔上に、LCO または LTO と、リチウム伝導性柔粘性結晶と AB と PVDF と N-メチルピロリドンからなるスラリーを塗布し、80 °C の恒温層で NMP を留去して得た。その後、1 軸プレスした。実施例 8 の正極合剤層の空隙率、負極合剤層の空隙率を測定したところ、それぞれ 11 %、12 % であった。

実施例 9

[0075] 正極合剤層について、LCO、リチウム伝導性柔粘性結晶、AB、PVDF

Fを40：40：4：6（wt％）の割合とし、負極合剤層についてLTO、リチウム伝導性柔粘性結晶、AB、PVDFを40：40：4：6（wt％）の割合とし、塗布電極とした以外は、実施例1と同様に実験を行った。塗布電極は、銅箔上に、LCOまたはLTOと、リチウム伝導性柔粘性結晶とABとPVDFとN-メチルピロリドンからなるスラリーを塗布し、80℃の恒温層でNMPを留去して得た。実施例9の正極合剤層の空隙率、負極合剤層の空隙率を測定したところ、それぞれ5％、3％であった。

[0076] （比較例1）

リチウム塩の添加濃度を0.05mol％にした以外は、実施例1と同様に実験をおこなった。比較例1についても、実施例1と同様に放電容量を測定したが、比較例1に係る評価セルでは、抵抗が高く充放電が不可能であった。

[0077]

[表1]

	柔軟性 結晶	リチウム塩	電池構造	添加塩 濃度 (wt%)	加熱温度 (°C)	正極組成(wt%)				負極組成(wt%)				30°C 放電容量 (mAh·g ⁻¹)	150°C 放電容量 (mAh·g ⁻¹)
						LiCo	IPC	AB	PVDF	LTO	IPC	AB	PVDF		
実施例1	式(2)	LiTFSI	ペレット型	5	60	30	50	20	-	30	50	20	-	38	-
実施例2	式(3)	LiPF6	ペレット型	5	200	30	50	20	-	30	50	20	-	35	90
実施例3	式(4)	LiBF4	ペレット型	5	200	30	50	20	-	30	50	20	-	34	82
実施例4	式(2)	LiTFSI	ペレット型	0.1	60	30	50	20	-	30	50	20	-	15	-
実施例5	式(2)	LiTFSI	ペレット型	20	60				-				-	45	-
実施例6	式(2)	LiTFSI	ペレット型	5	60	50	5	45	-	50	5	45	-	25	-
実施例7	式(2)	LiTFSI	ペレット型	5	60	10	80	10	-	10	80	10	-	28	-
実施例8	式(2)	LiTFSI	塗布型	5	60	40	40	4	6	40	40	4	6	82	-
実施例9	式(2)	LiTFSI	塗布型	5	60	40	40	4	6	40	40	4	6	90	-
比較例1	式(2)	LiTFSI	ペレット型	0.05	60	30	50	20	-	30	50	20	-	-	-

[0078] 実施例 1、4、5、比較例 1 より、リチウム塩の添加濃度が 0.1 %未満であると高抵抗化し、充放電ができないことが分かった。また、実施例 1、4、5 を比較すると、リチウム塩の添加濃度が 5 %とした実施例 1 で放電容量が最大となった。リチウム塩の添加濃度が 0.1 %とした実施例 4 では、実施例 1 に比較して柔粘性結晶自体のイオン伝導性が低く、抵抗が高くなったため、放電容量が低くなったと考えられる。リチウム塩の添加濃度が 20 %とした実施例 5 は、イオン伝導性は十分だが、融点が 50 °C 以下となり耐熱性が低下した。

[0079] 実施例 1、6、7 を比較すると、実施例 1 の放電容量が最大となった。実施例 6 は電極合剤層における柔粘性結晶の含有量が少なかったために、イオン伝導パスが減少し、抵抗が上昇した結果、放電容量が低下したと考えられる。実施例 7 は電極合剤層における柔粘性結晶の含有が多かったために、電子伝導パスが不足し、抵抗が上昇した結果、放電容量が低下したと考えられる。

[0080] 実施例 1、8、9 の比較より、ペレット型電極よりも塗布電極とすることにより放電容量が向上することが分かった。塗布電極とすることにより、電極全体にイオン伝導パスと電子伝導パスが形成され、低抵抗化したと考えられる。また、電極をプレスした実施例 9 は、プレスしていない実施例 8 と比較し空隙が減少した結果、放電容量が増加した。これは、プレスにより空隙部分が柔粘性結晶や導電助剤で充填された結果、低抵抗化されたためと考えられる。

符号の説明

[0081] 10…正極集電体、20…負極集電体、30…電池ケース、40…正極合剤層、41…正極活物質、42…リチウムイオン伝導性柔粘性結晶、43…正極導電材、44…正極バインダ、50…固体電解質層、51…固体電解質粒子、52…リチウムイオン伝導性柔粘性結晶、53…電解質バインダ、60…負極合剤層、61…負極活物質、62…リチウムイオン伝導性柔粘性結晶、63…負極導電材、64…負極バインダ、70…正極、80…負極、1

〇〇…全固体二次電池

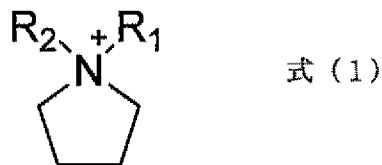
請求の範囲

【請求項1】 正極合剤層を有する正極と、負極合剤層を有する負極と、前記正極及び前記負極の間に配置された固体電解質層とを備えるバルク型全固体リチウム二次電池であって、

前記正極合剤層及び前記負極合剤層の少なくともいずれかは、式（1）で表わされるピロリジウムカチオンを含む柔粘性結晶と、リチウム塩と、を含み、

前記柔粘性結晶と前記リチウム塩の合計量に対する前記リチウム塩の含有量が0.1～20mol％であることを特徴とするバルク型全固体リチウム二次電池。

【化1】



（式（1）において、R1及びR2は、直鎖または分枝のアルキル基である。）

【請求項2】 請求項1に記載のバルク型全固体リチウム二次電池であって、

前記R1及び前記R2はメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基のいずれかであることを特徴とするバルク型全固体リチウム二次電池。

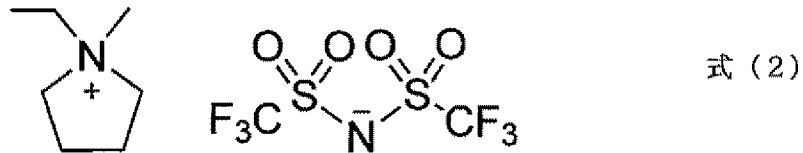
【請求項3】 請求項1に記載のバルク型全固体リチウム二次電池であって、

前記ピロリジニウムカチオンとイオン対を形成するアニオンとして、トリフルオロメタンスルホンイミド、ヘキサフルオロホスファート、テトラフルオロボレーートの少なくともいずれかを含むことを特徴とするバルク型全固体リチウム二次電池。

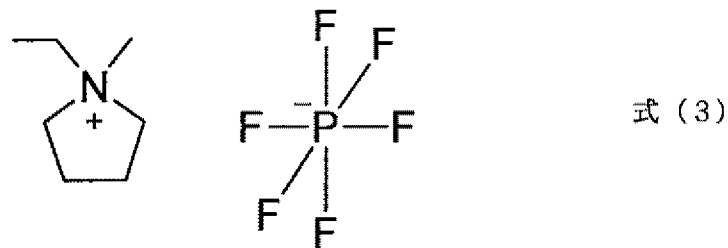
【請求項4】 請求項1に記載のバルク型全固体リチウム二次電池であって、

前記柔粘性結晶は、下記式（２）～式（４）の少なくともいずれかであることを特徴とするバルク型全固体リチウム二次電池。

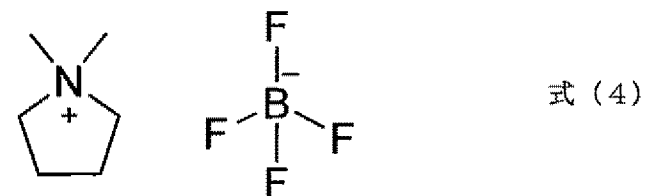
[化２]



[化３]



[化４]



[請求項５] 請求項１乃至４のいずれかに記載のバルク型全固体リチウム二次電池であって、

前記柔粘性結晶と前記リチウム塩は複合化していることを特徴とするバルク型全固体リチウム二次電池。

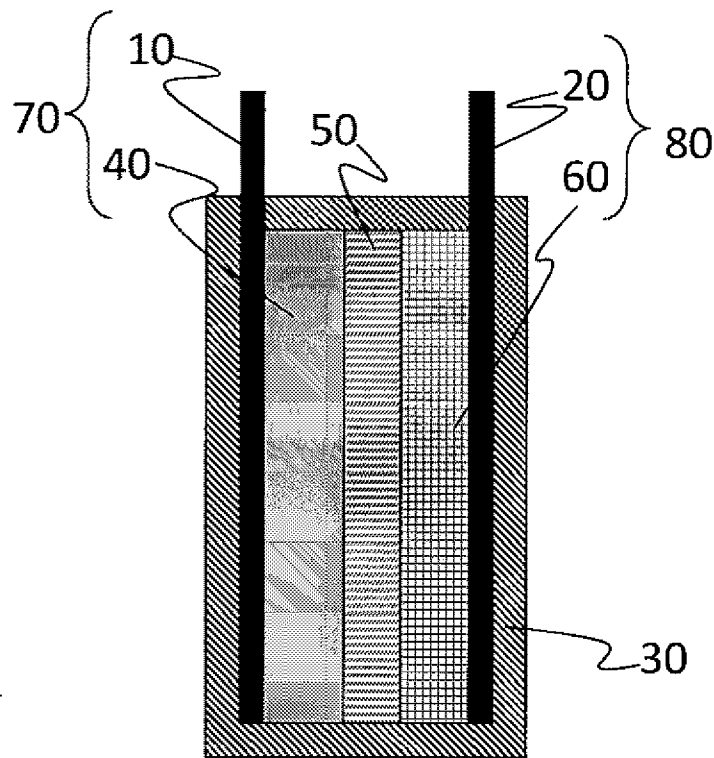
[請求項６] 請求項１乃至４のいずれかに記載のバルク型全固体リチウム二次電池であって、

前記正極合剤層における前記柔粘性結晶の含有量と前記リチウム塩の含有量の合計量は１０～９０重量％であることを特徴とするバルク型全固体電池。

- [請求項7] 請求項1乃至4のいずれかに記載のバルク型全固体リチウム二次電池であって、
- 前記負極合剤層と前記正極合剤層の少なくともいずれかの空隙率が0.01～20%であることを特徴とするバルク型全固体リチウム二次電池。
- [請求項8] 請求項1乃至7のいずれかに記載のバルク型全固体リチウム二次電池であって、
- 前記正極は、前記正極合剤層を集電体の表面に塗工して得た電極であり、
- 前記負極は、前記負極合剤層を集電体の表面に塗工して得た電極であることを特徴とするバルク型全固体リチウム二次電池。
- [請求項9] 請求項1乃至8のいずれかに記載のバルク型全固体リチウム二次電池であって、
- 前記正極は正極集電箔を備え、前記正極集電箔の面積は前記正極合剤層の面積よりも大きく、
- 前記負極は負極集電箔を備え、前記負極集電箔の面積は前記負極合剤層の面積よりも大きいことを特徴とするバルク型全固体リチウム二次電池。
- [請求項10] 請求項1乃至9のいずれかに記載のバルク型全固体リチウム二次電池であって、
- 前記正極合剤層は集電体の一方の面に電氣的に接合され、
- 前記負極合剤層は前記集電体の他方の面に電氣的に接合していることを特徴とするバルク型全固体リチウム二次電池。
- [請求項11] 請求項1乃至8のいずれかに記載のバルク型全固体リチウム二次電池と、温度制御装置と、を備える電池システム。

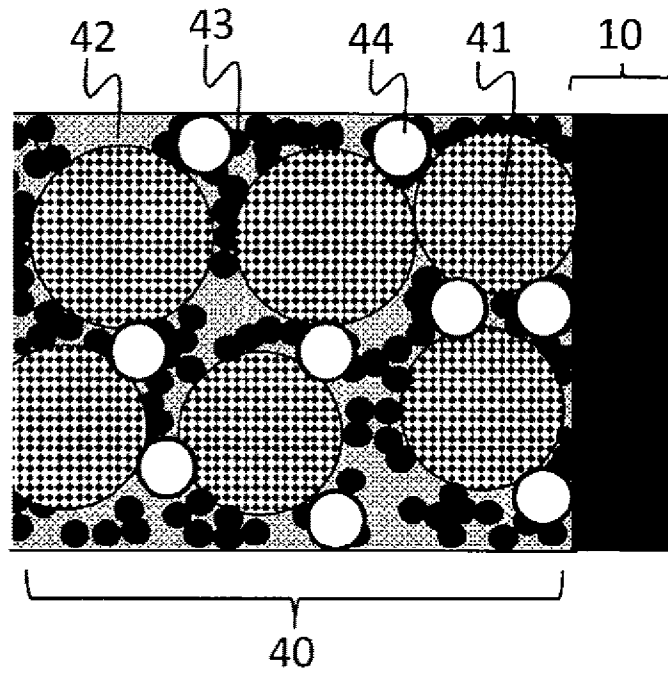
[図1]

【図1】

100

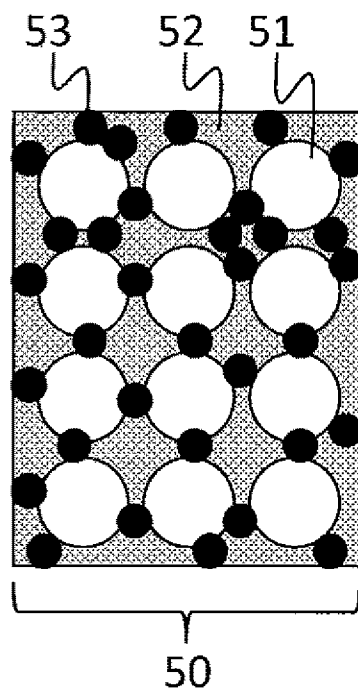
[図2]

【図2】



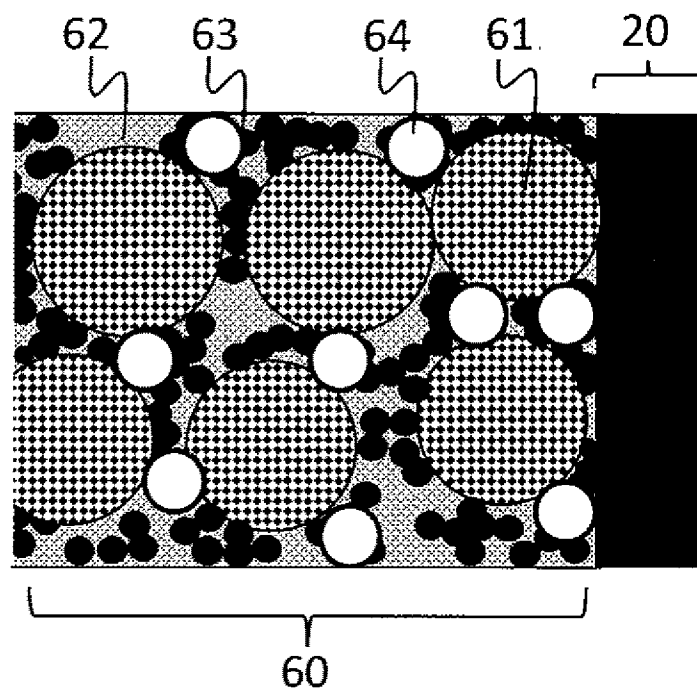
[図3]

【図 3】



[図4]

【図 4】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/059831

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0562(2010.01)i, H01B1/06(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)

H01B1/06, H01M4/00-4/62, H01M10/05-10/0587, H01M10/36-10/39

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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	JP 7-118480 A (Sony Corp.), 09 May 1995 (09.05.1995), entire text & US 5643490 A	1-11
A	JP 2014-007117 A (Yokohama National University), 16 January 2014 (16.01.2014), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 2005-032551 A (Toshiba Corp.), 03 February 2005 (03.02.2005), entire text (Family: none)	1-11

☒ 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
15 June 2015 (15.06.15)

Date of mailing of the international search report
23 June 2015 (23.06.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/059831

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 2004-256711 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 16 September 2004 (16.09.2004), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 2004-127774 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 22 April 2004 (22.04.2004), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 2003-281932 A (Nippon Oil Corp.), 03 October 2003 (03.10.2003), entire text & WO 2003/046653 A1	1-11
A	WO 2010/092897 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 19 August 2010 (19.08.2010), entire text (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0562(2010.01)i, H01B1/06(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（I P C））

Int.Cl. H01B1/06, H01M4/00-4/62, H01M10/05-10/0587, H01M10/36-10/39

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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	JP 7-118480 A（ソニー株式会社）1995.05.09, 全文 & US 5643490 A	1 - 1 1
A	JP 2014-007117 A（国立大学法人横浜国立大学）2014.01.16, 全文 （ファミリーなし）	1 - 1 1
A	JP 2005-032551 A（株式会社東芝）2005.02.03, 全文（ファミリー なし）	1 - 1 1

☒ 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

1 5 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 6 . 2 0 1 5

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）

太田 一平

4 X

3 8 4 1

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

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 2004-256711 A (関西ペイント株式会社) 2004. 09. 16, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 1
A	JP 2004-127774 A (株式会社日本触媒) 2004. 04. 22, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 1
A	JP 2003-281932 A (新日本石油株式会社) 2003. 10. 03, 全文 & WO 2003/046653 A1	1 - 1 1
A	WO 2010/092897 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2010. 08. 19, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 1