

(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
2012 年 11 月 29 日(29.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/160698 A1

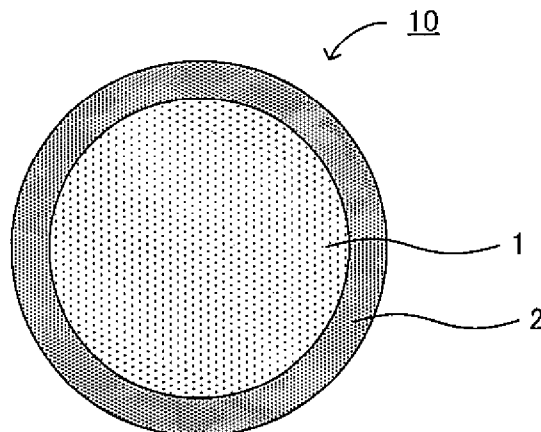
- (51) 国際特許分類:
H01M 4/485 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/0562 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/062121
- (22) 国際出願日: 2011 年 5 月 26 日(26.05.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 吉田 怜 (YOSHIDA, Satoshi) [JP/JP]; 〒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 1 6 番 1 0 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, 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, 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, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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

[続葉有]

(54) Title: COATED ACTIVE MATERIAL, AND LITHIUM SOLID-STATE BATTERY

(54) 発明の名称: 被覆活物質およびリチウム固体電池

[図1]



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a coated active material having a soft coating layer and capable of increasing the contact area. The present invention solves the aforementioned problem by providing a coated active material which has a positive electrode active material and a coating layer for coating the positive electrode active material and containing a lithium ion conductive oxide, the coated active material being characterized in that the coating layer also contains lithium carbonate.

(57) 要約: 本発明は、軟らかい被覆層を有し、接触面積の向上を図ることができる被覆活物質を提供することを課題とする。本発明は、正極活物質と、上記正極活物質を被覆し、リイオン伝導性酸化物を含有する被覆層とを有する被覆活物質であって、上記被覆層が、さらに炭酸リチウムを含有することを特徴とする被覆活物質を提供することにより、上記課題を解決する。



WO 2012/160698 A1

WO 2012/160698 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：被覆活物質およびリチウム固体電池

技術分野

[0001] 本発明は、軟らかい被覆層を有し、接触面積の向上を図ることができる被覆活物質に関する。

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] このような全固体電池の分野において、従来から、正極活物質および固体電解質材料の界面に着目し、全固体電池の性能向上を図る試みがある。例えば、特許文献1においては、正極活物質と固体電解質材料との界面に、複数の酸素元素と共有結合した電気陰性度が1.74以上の中心元素（例えば、B、Si等）から構成されるポリアニオン構造（例えば、ホウ酸塩、ケイ酸塩等）をとる反応抑制部が形成された全固体電池が開示されている。これは、正極活物質と固体電解質材料との界面に、電気化学的安定性の高いポリアニオン構造を有する反応抑制部を形成することにより、正極活物質および固体電解質材料の界面抵抗の経時的な増加を抑制し、電池の高耐久化を図った

ものである。

- [0005] 一方、特許文献2には、全固体リチウム電池の正極活物質表面をリチウムイオン伝導性酸化物で被覆し、正極活物質と硫化物固体電解質との界面における高抵抗層の形成を抑制することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2010-135090号公報
特許文献2：国際公開第2007/004590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

- [0007] 例えば、正極活物質と固体電解質材料との界面抵抗の増加は、両者が反応し界面に高抵抗層を形成することによって生じる。特許文献1に記載されているように、正極活物質および固体電解質材料の間にホウ酸塩やケイ酸塩を介在させることで、正極活物質および固体電解質材料の反応を抑制することができる。しかしながら、被覆層で正極活物質を被覆した被覆活物質において、被覆層にホウ酸塩やケイ酸塩を用いた場合、被覆層が硬くなるという問題がある。被覆層が硬いと、被覆活物質同士や被覆活物質と固体電解質材料との接触点が少なくなり、反応抵抗が高くなるおそれがある。本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、軟らかい被覆層を有し、接触面積の向上を図ることができる被覆活物質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

- [0008] 上記課題を解決するために、本発明においては、正極活物質と、上記正極活物質を被覆し、Liイオン伝導性酸化物を含有する被覆層とを有する被覆活物質であって、上記被覆層が、さらに炭酸リチウムを含有することを特徴とする被覆活物質を提供する。
- [0009] 本発明によれば、被覆層が炭酸リチウムを含有するため、被覆層を軟らかくすることができる。その結果、被覆活物質同士または被覆活物質と固体電

解質材料との接触面積が大きくなり、反応抵抗を抑制することができる。

[0010] 上記発明においては、上記炭酸リチウムの含有量が、上記被覆活物質に対して、0.02重量%～1重量%の範囲内であることが好ましい。より反応抵抗を抑制することができるからである。

[0011] 上記発明においては、上記Liイオン伝導性酸化物が、 Li_4SiO_4 — Li_3BO_3 および LiNbO_3 の少なくとも一方であることが好ましい。正極活物質および固体電解質材料の界面抵抗の増加を効果的に抑制することができるからである。

[0012] 上記発明においては、上記正極活物質が、酸化物正極活物質であることが好ましい。高容量な正極活物質とすることができるからである。

[0013] 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固体電解質層とを有するリチウム固体電池であって、上記正極活物質が、上述した被覆活物質であることを特徴とするリチウム固体電池を提供する。

[0014] 本発明によれば、上述した被覆活物質を用いているため、反応抵抗が低減したリチウム固体電池とすることができる。

[0015] 上記発明においては、上記被覆活物質が、硫化物固体電解質材料と接することが好ましい。硫化物固体電解質材料は正極活物質との反応性が高いが、被覆活物質を用いることで、正極活物質および硫化物固体電解質材料の界面抵抗の増加を効果的に抑制することができるからである。

発明の効果

[0016] 本発明においては、軟らかい被覆層を有し、接触面積の向上を図ることができる被覆活物質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

[0017] [図1]本発明の被覆活物質の一例を示す概略断面図である。

[図2]本発明のリチウム固体電池の発電要素の一例を示す概略断面図である。

[図3]実施例1～8および比較例1で得られたリチウム固体電池の反応抵抗と

炭酸リチウム量との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の被覆活物質およびリチウム固体電池について、詳細に説明する。

[0019] A. 被覆活物質

まず、本発明の被覆活物質について説明する。本発明の被覆活物質は、正極活物質と、上記正極活物質を被覆し、 Li イオン伝導性酸化物を含有する被覆層とを有する被覆活物質であって、上記被覆層が、さらに炭酸リチウムを含有することを特徴とするものである。

[0020] 本発明によれば、被覆層が炭酸リチウムを含有するため、軟らかい被覆層を有する被覆活物質とすることができる。その結果、被覆活物質同士または被覆活物質と固体電解質材料との接触面積が大きくなり、反応抵抗を抑制することができる。従来は被覆層の材料として、リン酸塩やホウ酸塩、ニオブ酸リチウム等の Li イオン伝導性酸化物が用いられてきたが、被覆層が硬くなってしまうため、上記の接触面積が小さくなり、反応抵抗が高かった。これに対して、本発明においては、 Li イオン伝導性酸化物よりも軟らかい炭酸塩である炭酸リチウムを用いることにより、被覆層を軟らかくすることができる。また、本発明の被覆活物質は、 Li イオン伝導性酸化物を含有する被覆層で正極活物質を被覆しているため、正極活物質と固体電解質材料との反応を抑制でき、界面抵抗の増加を抑制することができる。

[0021] 図1は、本発明の被覆活物質の一例を示す概略断面図である。図1に示される被覆活物質10は、正極活物質1と、正極活物質1を被覆し、 Li イオン伝導性酸化物を含有する被覆層2とを有する。本発明においては、被覆層2が、さらに炭酸リチウムを含有することを大きな特徴とする。

以下、本発明の被覆活物質について、構成ごとに説明する。

[0022] 1. 正極活物質

まず、本発明における正極活物質について説明する。本発明における正極活物質は、 Li イオンを吸蔵・放出する機能を有するものである。

[0023] 本発明における正極活物質としては、特に限定されるものではないが、例えば、酸化物正極活物質を挙げることができる。高容量な正極活物質とすることができるからである。本発明に用いられる酸化物正極活物質としては、例えば、一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ (Mは遷移金属元素であり、 $x = 0.02 \sim 2.2$ 、 $y = 1 \sim 2$ 、 $z = 1.4 \sim 4$) で表される酸化物正極活物質を挙げることができる。上記一般式において、Mは、Co、Mn、Ni、VおよびFe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く、Co、NiおよびMn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より好ましい。このような酸化物正極活物質としては、具体的には、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiVO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等の岩塩層状型正極活物質、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ 等のスピネル型正極活物質等を挙げることができる。また、上記一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ 以外の酸化物正極活物質としては、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 等のオリビン型正極活物質、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 等のSi含有正極活物質等を挙げることができる。

[0024] 正極活物質の形状としては、例えば、粒子形状を挙げることができ、中でも、真球状または楕円球状であることが好ましい。また、正極活物質が粒子形状である場合、その平均粒径 (D_{50}) 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。

[0025] 2. 被覆層

次に、本発明における被覆層について説明する。本発明における被覆層は、上記活物質を被覆し、Liイオン伝導性酸化物を含有するものである。また、上記被覆層は、さらに炭酸リチウムを含有する。

[0026] 本発明においては、被覆層が炭酸リチウム (Li_2CO_3) を含有することにより、軟らかい被覆層とすることができる。これは、炭酸リチウムが炭酸塩であり、Liイオン伝導性酸化物に比べて軟らかいためと考えられる。本発明における炭酸リチウムの含有量は、被覆層を軟らかくすることができれば特に限定されるものではないが、被覆活物質に対して、例えば、 0.02

重量%以上であることが好ましく、0.1重量%以上であることがより好ましく、0.3重量%以上であることがさらに好ましい。炭酸リチウムの割合が少なすぎると、被覆層を十分に軟らかくできない可能性があるからである。一方、本発明における炭酸リチウムの含有量は、被覆活物質に対して、例えば、3重量%以下であることが好ましく、1.5重量%以下であることがより好ましく、1重量%以下であることがさらに好ましい。炭酸リチウムの割合が多すぎると、被覆層を軟らかくすることはできるものの、被覆層の Li イオン伝導性および電子伝導性が低下し、反応抵抗が増加する可能性があるからである。なお、炭酸リチウムの含有量は、例えば、イオンクロマトグラフィーを用いて、被覆活物質における CO_3^{2-} を定量することにより決定できる。

[0027] 本発明における Li イオン伝導性酸化物としては、被覆層を構成す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く、例えば、一般式 $\text{Li}_x\text{A}\text{O}_y$ （ただし、 A は、 B 、 C 、 Al 、 Si 、 P 、 S 、 Ti 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 Ta 、 W からなる群から選択される少なくとも一種であり、 x および y は正の数である。）で表される Li イオン伝導性酸化物を挙げることができ、具体的には、 Li_3BO_3 、 LiBO_2 、 Li_2CO_3 、 LiAlO_2 、 Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 、 Li_3PO_4 、 Li_2SO_4 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 、 Li_2ZrO_3 、 LiNbO_3 、 Li_2MoO_4 、 Li_2WO_4 等を挙げることができる。また、 Li イオン伝導性酸化物は、 Li イオン伝導性酸化物の複合化合物であっても良い。このような複合化合物としては、例えば、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{--Li}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{--Li}_3\text{PO}_4$ 等を挙げることができる。中でも、本発明においては、 Li イオン伝導性酸化物が、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{--Li}_3\text{BO}_3$ および LiNbO_3 の少なくとも一方であることが好ましい。正極活物質および固体電解質材料の界面抵抗の増加を効果的に抑制することができるからである。

[0028] 被覆層の厚さは、正極活物質と固体電解質材料との反応を抑制できる厚さであれば良く、例えば、0.1nm～100nmの範囲内であることが好ま

しく、1 nm～20 nmの範囲内であることがより好ましい。被覆層が薄すぎると、正極活物質と固体電解質材料とが反応する可能性があるからであり、被覆層が厚すぎると、Liイオン伝導性および電子伝導性が低下する可能性があるからである。なお、被覆層の厚さの測定方法としては、例えば、透過型電子顕微鏡（TEM）等を挙げることができる。また、正極活物質表面における被覆層の被覆率は、界面抵抗の増加抑制の観点から高いことが好ましく、具体的には、50%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましい。また、被覆層は、正極活物質の表面全てを覆っていても良い。なお、被覆層の被覆率の測定方法としては、例えば、透過型電子顕微鏡（TEM）およびX線光電子分光法（XPS）等を挙げることができる。

[0029] 3. 被覆活物質

本発明の被覆活物質は、通常、リチウム固体電池に用いられるものである。リチウム固体電池については、後述する「B. リチウム固体電池」で詳細に説明する。また、被覆活物質の製造方法は、上述した被覆活物質を得ることができれば特に限定されるものではなく、例えば、転動流動コーティング法（ゾルゲル法）、メカノフュージョン法、CVD法およびPVD法等を挙げることができる。

[0030] 転動流動コーティング法を用いた被覆活物質の製造方法においては、例えば、被覆層を構成するLiイオン伝導性酸化物が Li_4SiO_4 – Li_3BO_3 である場合、まず、Li源、B源、Si源を溶媒に溶解した混合溶液を攪拌し、加水分解することにより、被覆層形成用塗工液を調製する。次に、正極活物質に被覆層形成用塗工液を転動流動コーティング法により被覆する。さらに、被覆層形成用塗工液で表面を被覆された正極活物質を焼成することにより、正極活物質を被覆する被覆層を形成し、被覆活物質を得る。ここで、Li源としては、例えば、Li塩もしくはLiアルコキシド等を挙げることができ、具体的には、酢酸リチウム（ CH_3COOLi ）等を用いることができる。B源およびSi源としては、例えば、末端にOH基を有するもの、もしくは加水分解して水酸化物になるもの等を挙げることができ、具体的には

、ホウ酸 (H_3BO_3) およびテトラエトキシシラン ($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$) 等をそれぞれ用いることができる。溶媒としては、Li 源、B 源、Si 源を溶解できる有機溶媒であれば特に限定されるものではなく、例えば、エタノール等を挙げることができる。なお、上記溶媒は、無水溶媒であることが好ましい。また、転動流動コーティング法による被覆時には、例えば、窒素雰囲気であることが好ましい。被覆層形成用塗工液と、大気中の水分および二酸化炭素との反応を抑制することができるからである。

[0031] 加水分解温度としては、例えば、 $5^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ の範囲内であることが好ましい。また、加水分解時間（攪拌時間）としては、例えば、1 時間～72 時間の範囲内であることが好ましい。

[0032] 一方、焼成温度としては、例えば、 $250^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ の範囲内であることが好ましい。また、焼成時間としては、例えば、0.5 時間～12 時間の範囲内であることが好ましい。また、焼成雰囲気としては、酸素存在下であることが好ましく、具体的には、大気雰囲気、純酸素雰囲気等を挙げることができる。また、焼成方法としては、例えば、マッフル炉等の焼成炉を用いた方法等を挙げることができる。

[0033] 本発明の被覆活物質は、被覆層が炭酸リチウムを含有する。被覆層に炭酸リチウムを含有させる方法としては、Li 源（例えば、酢酸リチウム、エトキシリチウム）を目的とする Li イオン伝導性酸化物の化学量論的組成比よりも過剰に添加し、B 源および Si 源との反応で残留した Li 源を酸化させることにより、炭酸リチウムを合成することができる。また、正極活物質に被覆層形成用塗工液をコーティングする際に、被覆層形成用塗工液と大気中の水分および二酸化炭素との反応により、炭酸リチウムを含有させることができる。また、Li イオン伝導性酸化物に炭酸リチウムを意図的に添加しても良い。

[0034] B. リチウム固体電池

次に、本発明のリチウム固体電池について説明する。本発明のリチウム固体電池は、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固体電解質層とを有するリチウム固体電池であって、上記正極活物質が、上述した被覆活物質であることを特徴とするものである。

[0035] 本発明によれば、上述した被覆活物質を用いているため、反応抵抗が低減したリチウム固体電池とすることができる。

[0036] 図2は、本発明のリチウム固体電池の発電要素の一例を示す概略断面図である。図2に示されるリチウム固体電池の発電要素20は、正極活物質層11と、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の間に形成された固体電解質層13とを有する。さらに、正極活物質層11は、正極活物質1および被覆層2を備える被覆活物質10と、固体電解質材料3とを有している。

以下、本発明のリチウム固体電池について、構成ごとに説明する。

[0037] 1. 正極活物質層

まず、本発明における正極活物質層について説明する。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さらに含有していても良い。

[0038] 本発明における正極活物質は、上記「A. 被覆活物質」に記載した被覆活物質である。正極活物質層における正極活物質の含有量は、例えば、10重量%～99重量%の範囲内であることが好ましく、20重量%～90重量%の範囲内であることがより好ましい。また、正極活物質層は、固体電解質材料を含有することが好ましい。正極活物質層中のLiイオン伝導性を向上させることができるからである。なお、正極活物質層に含有させる固体電解質材料については、後述する「3. 固体電解質層」に記載した固体電解質材料と同様である。正極活物質層における固体電解質材料の含有量は、例えば、1重量%～90重量%の範囲内であることが好ましく、10重量%～80重量%の範囲内であることがより好ましい。

[0039] また、本発明においては、上記被覆活物質が、硫化物固体電解質材料と接

することが好ましい。硫化物固体電解質材料は正極活物質との反応性が高いが、被覆活物質を用いることで、正極活物質および硫化物固体電解質材料の界面抵抗の増加を効果的に抑制することができるからである。また、その際、被覆層を支持する正極活物質は、酸化物正極活物質であることが好ましい。硫化物固体電解質材料および酸化物正極活物質は反応しやすく、この反応を被覆層によって抑制できるからである。被覆活物質と硫化物固体電解質材料とが接する態様としては、例えば、正極活物質層が被覆活物質および硫化物固体電解質材料の両方を含有し、正極活物質層内において両者が接する態様を挙げることができる。また、上記態様の他の例としては、正極活物質層が被覆活物質を含有し、固体電解質層が硫化物固体電解質材料を含有し、正極活物質層および固体電解質層の界面で、両者が接する態様を挙げることができる。

[0040] 本発明における正極活物質層は、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、正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、正極活物質層は、さらに結着材を含有していても良い。結着材としては、例えば、PTFE、PVD F等のフッ素含有結着材等を挙げることができる。また、正極活物質層の厚さは、目的とするリチウム固体電池の構成によって異なるものであるが、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。

[0041] 2. 負極活物質層

次に、本発明における負極活物質層について説明する。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さらに含有していても良い。

[0042] 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、Li合金、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）等の黒鉛、ハードカーボンおよびソフトカーボン等の非晶質炭素等を挙げることができる。なお、負極活物質として、SiC等を用いることもできる。負極活物質層における負極活物質の含有量は、例えば、10重量%～99重量%の範囲内であることが好ましく、20重量%～90重量%の範囲内であることがより好ましい。

[0043] 負極活物質層は、固体電解質材料を含有することが好ましい。負極活物質層中のLiイオン伝導性を向上させることができるからである。なお、負極活物質層に含有させる固体電解質材料については、後述する「3. 固体電解質層」に記載した固体電解質材料と同様である。負極活物質層における固体電解質材料の含有量は、例えば、1重量%～90重量%の範囲内であることが好ましく、10重量%～80重量%の範囲内であることがより好ましい。

[0044] なお、負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、上述した正極活物質層における場合と同様である。また、負極活物質層の厚さは、目的とするリチウム固体電池の構成によって異なるものであるが、例えば、0.1 μm ～1000 μm の範囲内であることが好ましい。

[0045] 3. 固体電解質層

次に、本発明における固体電解質層について説明する。本発明における固体電解質層は、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り、少なくとも固体電解質材料を含有する層である。固体電解質材料としては、Liイオン伝導性を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えば、硫化物固体電解質材料および酸化物固体電解質材料を挙げることができる。中でも、硫化物固体電解質材料が好ましい。酸化物固体電解質材料に比べて、Liイオン伝導性が高いからである。また、硫化物固体電解質材料は、酸化物固体電解質材料よりも反応性が高いため、正極活物質と反応しやすく、正極活物質との間に高抵抗層を形成しやすい。これに対して、本発明においては、被覆活物質を用いることで、正極活物質および硫化物固体電解質材料の界面抵抗の増加を効果的に抑制することができる。

[0046] 硫化物固体電解質材料としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{B}_2\text{S}_3-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Z}_m\text{S}_n$ （ただし、 m 、 n は正の数。 Z は、 Ge 、 Zn 、 Ga のいずれか。））、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_x\text{MO}_y$ （ただし、 x 、 y は正の数。 M は、 P 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al 、 Ga 、 In のいずれか。）等を挙げることができる。なお、上記「 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 」の記載は、 Li_2S および P_2S_5 を含む原料組成物を用いてなる硫化物固体電解質材料を意味し、他の記載についても同様である。

[0047] また、硫化物固体電解質材料が、 Li_2S および P_2S_5 を含有する原料組成物を用いてなるものである場合、 Li_2S および P_2S_5 の合計に対する Li_2S の割合は、例えば、 $70\text{mol}\%$ ～ $80\text{mol}\%$ の範囲内であることが好ましく、 $72\text{mol}\%$ ～ $78\text{mol}\%$ の範囲内であることがより好ましく、 $74\text{mol}\%$ ～ $76\text{mol}\%$ の範囲内であることがさらに好ましい。オルト組成またはその近傍の組成を有する硫化物固体電解質材料とすることができ、化学的安定性の高い硫化物固体電解質材料とすることができるからである。ここで、オルトとは、一般的に、同じ酸化物を水和して得られるオキソ酸の中で、最も水和度の高いものをいう。本発明においては、硫化物で最も Li_2S が付加している結晶組成をオルト組成という。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系では Li_3PS_4 がオルト組成に該当する。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系の硫化物固体電解質材料の場合、オルト組成を得る Li_2S および P_2S_5 の割合は、モル基準で、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ である。なお、上記原料組成物における P_2S_5 の代わりに、 Al_2S_3 または B_2S_3 を用いる場合も、好ましい範囲は同様である。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 系では Li_3AlS_3 がオルト組成に該当し、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 系では Li_3BS_3 がオルト組成に該当する。

[0048] また、硫化物固体電解質材料が、 Li_2S および SiS_2 を含有する原料組

成物を用いてなるものである場合、 Li_2S および SiS_2 の合計に対する Li_2S の割合は、例えば、60mol%～72mol%の範囲内であることが好ましく、62mol%～70mol%の範囲内であることがより好ましく、64mol%～68mol%の範囲内であることがさらに好ましい。オルト組成またはその近傍の組成を有する硫化物固体電解質材料とすることができ、化学的安定性の高い硫化物固体電解質材料とすることができるからである。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系では Li_4SiS_4 がオルト組成に該当する。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系の硫化物固体電解質材料の場合、オルト組成を得る Li_2S および SiS_2 の割合は、モル基準で、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{SiS}_2=66.6:33.3$ である。なお、上記原料組成物における SiS_2 の代わりに、 GeS_2 を用いる場合も、好ましい範囲は同様である。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 系では Li_4GeS_4 がオルト組成に該当する。

[0049] また、硫化物固体電解質材料が、 LiX ($\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 、 I) を含有する原料組成物を用いてなるものである場合、 LiX の割合は、例えば、1mol%～60mol%の範囲内であることが好ましく、5mol%～50mol%の範囲内であることがより好ましく、10mol%～40mol%の範囲内であることがさらに好ましい。

[0050] また、硫化物固体電解質材料は、硫化物ガラスであっても良く、結晶化硫化物ガラスであっても良く、結晶質材料（固相法により得られる材料）であっても良い。

[0051] 本発明における硫化物固体電解質材料の形状としては、例えば、粒子形状を挙げることができ、中でも、真球状または楕円球状であることが好ましい。また、上記硫化物固体電解質材料が粒子形状である場合、その平均粒径 (D_{50}) は、特に限定されるものではないが、40 μm 以下であることが好ましく、20 μm 以下であることがより好ましく、10 μm 以下であることがさらに好ましい。固体電解質層の充填率向上を図りやすくなるからである。一方、上記平均粒径は、0.01 μm 以上であることが好ましく、0.1 μm 以上であることがより好ましい。なお、上記平均粒径は、例えば、粒度分

布計により決定できる。また、硫化物固体電解質材料の常温における Li^+ イオン伝導度は、例えば、 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましく、 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることがより好ましい。

[0052] 固体電解質層における固体電解質材料の含有量は、例えば、10重量%～100重量%の範囲内であることが好ましく、50重量%～100重量%の範囲内であることがより好ましい。また、固体電解質層は、結着材を含有していても良い。結着材としては、例えば、PTFE、PVDF等のフッ素含有結着材等を挙げることができる。また、固体電解質層の厚さは、特に限定されるものではないが、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く、 $0.1 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましい。

[0053] 4. その他の構成

本発明のリチウム固体電池は、上述した正極活物質層、負極活物質層および固体電解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、リチウム固体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、一般的なりチウム固体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。

[0054] 5. リチウム固体電池

本発明のリチウム固体電池は、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。本発明のリチウム固体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、本発明のリチウム固体電池の製造方法は、上述したリチウム固体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、一般的なりチウム固体電池の製造方法と同様の方法を用いることができる。

[0055] 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

[0056] 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。

[0057] [実施例 1]

(被覆層形成用塗工液の調製)

ホウ酸 (H_3BO_3 、和光純薬工業製) およびテトラエトキシシラン ($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ 、高純度化学研究所製) をそれぞれ 0.066mol/L となるように、無水エタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、和光純薬工業製) 1800mL に溶解し、さらに酢酸リチウム (CH_3COOLi 、和光純薬工業製) 10.8g を溶解し、混合した。この混合溶液を 19°C で 24 時間攪拌することにより、被覆層形成用塗工液を得た。

[0058] (被覆活物質の作製)

正極活物質 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) 1.25kg を転動流動層コート装置 (パウレック製) 内で流動させ、窒素雰囲気下で上記被覆層形成用塗工液を正極活物質表面に塗布した。その後、マッフル炉を用いて、大気下にて 400°C で 1 時間焼成することにより、正極活物質を被覆する被覆層を形成し、被覆活物質を得た。

[0059] (固体電解質材料の合成)

まず、出発原料として、硫化リチウム (Li_2S) および五硫化リン (P_2S_5) を用いた。これらの粉末を Ar 雰囲気下 (露点 -70°C) のグローブボックス内で、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 75 : 25$ のモル比となるように秤量し、メ

ノウ乳鉢で混合し、原料組成物を得た。次に、得られた原料組成物 1 g を 45 ml のジルコニアポットに投入し、さらにジルコニアボール（Φ 10 mm、10 個）を投入し、ポットを完全に密閉した（Ar 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い、固体電解質材料（ $75 \text{ Li}_2\text{S} - 25 \text{ P}_2\text{S}_5$ 、硫化物ガラス）を得た。

[0060] （リチウム固体電池の作製）

まず、上記の被覆活物質と、 $75 \text{ Li}_2\text{S} - 25 \text{ P}_2\text{S}_5$ とを、7 : 3 の重量比で混合し、正極合材を得た。次に、プレス機を用いて、上述した図 2 に示すようなリチウム固体電池の発電要素 20 を作製した。正極活物質層 11 を構成する材料として上記の正極合材を用い、負極活物質層 12 を構成する材料としてグラファイト（三菱化学製 MF-6）を用い、固体電解質層 13 を構成する材料として $75 \text{ Li}_2\text{S} - 25 \text{ P}_2\text{S}_5$ を用いた。この発電要素を用いて、リチウム固体電池を作製した。

[0061] [実施例 2 ～ 5]

被覆層形成用塗工液の調製において、酢酸リチウム量をそれぞれ 32.3 g、53.9 g、75.5 g、97.0 g としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、リチウム固体電池を作製した。

[0062] [実施例 6]

被覆層形成用塗工液の調製において、酢酸リチウム量を 97.0 g とし、被覆活物質の作製において、焼成後に炭酸リチウム抽出処理を行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして、リチウム固体電池を作製した。なお、炭酸リチウム抽出処理は、不活性ガス置換した純水 100 mL に被覆活物質 1 g を入れ、5 分間攪拌後にろ過し、80℃で真空乾燥することにより行った。

[0063] [実施例 7]

被覆層形成用塗工液の調製および被覆活物質の作製を以下のように行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして、リチウム固体電池を作製した。

[0064] （被覆層形成用塗工液の調製）

ペンタエトキシニオブ ($\text{Nb}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_5$ 、高純度化学研究所製) および
エトキシリチウム ($\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$ 、和光純薬工業製) をそれぞれ 0.6
 mol/L となるように、無水エタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、和光純薬工業製)
 500 mL に溶解し、混合した。この混合溶液を 25°C で 3 時間攪拌するこ
とにより、被覆層形成用塗工液を得た。

[0065] (被覆活物質の作製)

正極活物質 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) 1 kg を転動流動層コート
装置 (パウレック製) 内で流動させ、窒素雰囲気下で上記被覆層形成用塗工
液を正極活物質表面に塗布した。その後、マッフル炉を用いて、大気下にて
 350°C で 5 時間焼成することにより、正極活物質を被覆する被覆層を形成
し、被覆活物質を得た。

[0066] [実施例 8]

被覆層形成用塗工液の調製において、さらに酢酸リチウム 69.0 g を溶
解し、混合したこと以外は、実施例 7 と同様にして、リチウム固体電池を作
製した。

[0067] [比較例 1]

被覆層形成用塗工液の調製において、さらに酢酸リチウム 69.0 g を混
合し、被覆活物質の作製において、炭酸リチウム抽出処理を行ったこと以外
は、実施例 7 と同様にして、リチウム固体電池を作製した。なお、炭酸リチ
ウム抽出処理については、上述した内容と同様である。

[0068] [評価]

(炭酸リチウムの定量)

実施例 1 ~ 8 および比較例 1 で作製された被覆活物質を用いて、イオンク
ロマトグラフィー測定を行い、 CO_3^{2-} を定量することで、炭酸リチウム量を
求めた。なお、測定装置には、日本ダイオネクス社製 DX500 を用い、
測定条件は、カラムに ICE-AS1 、キャリア液 (溶離液) にオクタンス
ルホン酸を用い、室温で行った。その結果を表 1 および図 3 に示す。

[0069] (反応抵抗測定)

実施例 1 ～ 8 および比較例 1 で得られたリチウム固体電池を用いて、反応抵抗測定を行った。リチウム固体電池の電位を 3.7 V に調整した後、複素インピーダンス測定を行うことにより、電池の反応抵抗を算出した。なお、反応抵抗は、インピーダンス曲線の円弧の直径から求めた。その結果を表 1 および図 3 に示す。

[0070] [表1]

	被覆層	炭酸リチウム量[wt%]	反応抵抗 [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
実施例1	$\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{BO}_3$	0.3	109
実施例2	$\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{BO}_3$	0.8	119
実施例3	$\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{BO}_3$	1.1	298
実施例4	$\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{BO}_3$	1.4	382
実施例5	$\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{BO}_3$	2.6	405
実施例6	$\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{BO}_3$	0.02	421
実施例7	LiNbO_3	0.5	36
実施例8	LiNbO_3	1.2	223
比較例1	LiNbO_3	0	788

[0071] 表 1 および図 3 に示されるように、実施例 1 ～ 8 においては、被覆活物質の被覆層に炭酸リチウムが含まれていることが確認され、被覆活物質の被覆層に炭酸リチウムが含まれていない比較例 1 に比べて、反応抵抗が低くなっていることが確認された。特に、実施例 1、2 および 7 では、反応抵抗の低下が著しかった。これは、被覆層に炭酸リチウムが含有されていることにより、軟らかい被覆層が得られたためと考えられる。なお、実施例 4、5 では、反応抵抗の低下が少なかったが、これは、炭酸リチウムにより被覆層が軟らかくなったものの、炭酸リチウムの含有量が多いため、 Li^+ イオン伝導や電子伝導が阻害されたと考えられる。また、実施例 6 では、炭酸リチウム抽出処理を行ったが、炭酸リチウムが微量に残存しており、反応抵抗が低下したと考えられる。

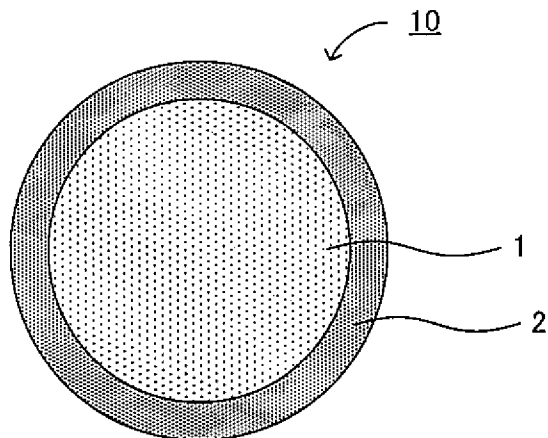
符号の説明

- [0072] 1 … 正極活物質
- 2 … 被覆層
- 3 … 固体電解質材料
- 1 0 … 被覆活物質
- 1 1 … 正極活物質層
- 1 2 … 負極活物質層
- 1 3 … 固体電解質層
- 2 0 … リチウム固体電池の発電要素

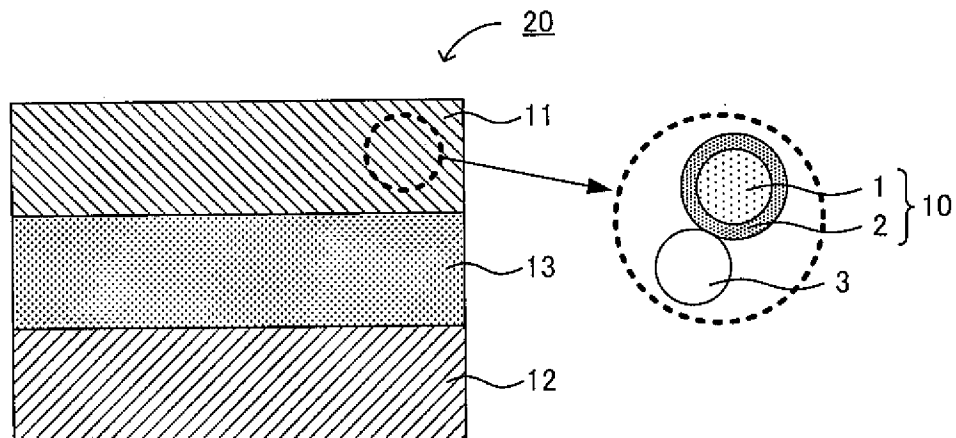
請求の範囲

- [請求項1] 正極活物質と、前記正極活物質を被覆し、 Li イオン伝導性酸化物を含有する被覆層とを有する被覆活物質であって、
前記被覆層が、さらに炭酸リチウムを含有することを特徴とする被覆活物質。
- [請求項2] 前記炭酸リチウムの含有量が、前記被覆活物質に対して、 0.02 重量%～ 1 重量%の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の被覆活物質。
- [請求項3] 前記 Li イオン伝導性酸化物が、 Li_4SiO_4 — Li_3BO_3 および LiNbO_3 の少なくとも一方であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の被覆活物質。
- [請求項4] 前記正極活物質が、酸化物正極活物質であることを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれかの請求項に記載の被覆活物質。
- [請求項5] 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固体電解質層とを有するリチウム固体電池であって、
前記正極活物質が、請求項1から請求項4までのいずれかの請求項に記載の被覆活物質であることを特徴とするリチウム固体電池。
- [請求項6] 前記被覆活物質が、硫化物固体電解質材料と接することを特徴とする請求項5に記載のリチウム固体電池。

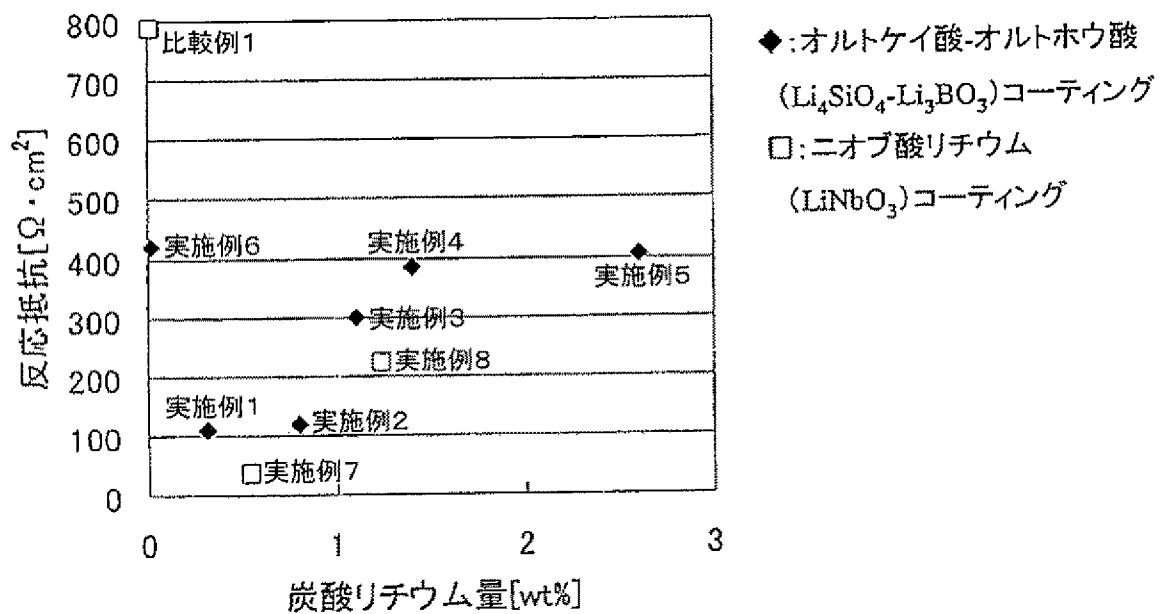
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/062121

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/485(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)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)

H01M4/485, H01M4/36, H01M10/052, 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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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 2010-129471 A (Sony Corp.), 10 June 2010 (10.06.2010), claim 1 (Family: none)	1-6
A	JP 11-167919 A (NIKKI CHEMICAL CO., LTD.), 22 June 1999 (22.06.1999), claim 1 (Family: none)	1-6
A	JP 2004-119110 A (Toyota Motor Corp.), 15 April 2004 (15.04.2004), claim 1 (Family: none)	1-6

☒ 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 August, 2011 (10.08.11)

Date of mailing of the international search report
23 August, 2011 (23.08.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/062121

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 2010-177042 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 12 August 2010 (12.08.2010), claim 1; paragraph [0020] (Family: none)	1-6
A	WO 2007/004590 A1 (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 11 January 2007 (11.01.2007), claims 1 to 14 & US 2009/0081554 A1	1-6
A	JP 2010-267400 A (Toyota Motor Corp.), 25 November 2010 (25.11.2010), paragraph [0004] (Family: none)	1-6
A	JP 2010-245038 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 28 October 2010 (28.10.2010), claims 1, 2 & WO 2010/107084 A1	1-6
E, A	JP 2011-113792 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 09 June 2011 (09.06.2011), claim 1 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/485(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)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. H01M4/485, H01M4/36, H01M10/052, 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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 2010-129471 A（ソニー株式会社）2010.06.10, 請求項1（ファミリーなし）	1-6
A	JP 11-167919 A（日揮化学株式会社）1999.06.22, 請求項1（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2004-119110 A（トヨタ自動車株式会社）2004.04.15, 請求項1（ファミリーなし）	1-6

☒ 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 0 . 0 8 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 8 . 2 0 1 1

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）

結城 佐織

4 X

3 1 3 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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 2010-177042 A (住友電気工業株式会社) 2010.08.12, 請求項 1、 【0020】 (ファミリーなし)	1-6
A	WO 2007/004590 A1 (独立行政法人物質・材料研究機構) 2007.01.11, 請求項 1 - 14 & US 2009/0081554 A1	1-6
A	JP 2010-267400 A (トヨタ自動車株式会社) 2010.11.25, 【000 4】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2010-245038 A (出光興産株式会社) 2010.10.28, 請求項 1, 2 & WO 2010/107084 A1	1-6
E, A	JP 2011-113792 A (日本化学工業株式会社) 2011.06.09, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-6