

(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 7 月 26 日(26.07.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/099178 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/058 (2010.01) *H01M 4/587* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/050987
- (22) 国際出願日: 2012 年 1 月 18 日(18.01.2012)
- (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 2011-009308 2011 年 1 月 19 日(19.01.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社(SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 後藤 和宏(GOTO, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内 Hyogo (JP). 上村 卓(UEMURA, Takashi) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内 Hyogo (JP). 吉田 健太郎(YOSHIDA, Kentaro) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内 Hyogo (JP). 竹山 知陽(TAKEYAMA, Tomoharu) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内 Hyogo (JP). 神田 良子(KANDA, Ryoko) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 山野 宏(YAMANO, Hiroshi); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島六丁目 1 番 3 号 アストロ新大阪第 2 ビル 10 階啓明特許事務所 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, 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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシア (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 (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))

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質電池

(57) Abstract: Provided is a nonaqueous electrolyte battery which has high capacity and high volumetric power density and is capable of improving the charge and discharge cycle characteristics. The nonaqueous electrolyte battery comprises a positive electrode layer, a negative electrode layer and a solid electrolyte layer that is interposed between the positive electrode layer and the negative electrode layer. The negative electrode layer contains a negative electrode active material powder and a solid electrolyte powder. The negative electrode active material has a volume change ratio of 1% or less during charge and discharge, and the average particle diameter of the negative electrode active material powder is 8 μm or less. The solid electrolyte layer is formed by a vapor phase method. The negative electrode active material that has a volume change ratio of 1% or less during charge and discharge is exemplified by $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and hardly-graphitizable carbon.

(57) 要約: 容量と体積出力密度が高く、充放電サイクル特性の向上を図ることが可能な非水電解質電池を提供する。非水電解質電池は、正極層と負極層、及びこれら両層の間に介在される固体電解質層を有する。そして、負極層は、正極活物質の粉末と固体電解質の粉末とを含有し、負極活物質は、充放電時の体積変化率が 1% 以下、かつ、粉末の平均粒径が 8 μm 以下である。また、固体電解質層は、気相法により形成されている。充放電時の体積変化率が 1% 以下の負極活物質としては、例えば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ や難黒鉛化炭素が挙げられる。

WO 2012/099178 A1

明 細 書

発明の名称：非水電解質電池

技術分野

[0001] 本発明は、正極層と負極層、及びこれら両層の間に介在される固体電解質層を有する非水電解質電池に関する。

背景技術

[0002] 非水電解質電池は、長寿命・高効率・高容量であり、携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラなどの携帯機器に使用されている。非水電解質電池の代表例としては、正・負極層間でのリチウムイオンの授受反応を利用したリチウム電池やリチウムイオン二次電池（以下、単に「リチウム系電池」と呼ぶ）が挙げられる。

[0003] このリチウム系電池は、正極活物質を含有する正極層と、負極活物質を含有する負極層と、これら両層の間に介在される電解質層とを有する。そして、正極層と負極層との間で、電解質層を介してリチウム（Li）イオンが移動することによって、充放電を行う方式の二次電池である。また近年では、有機電解液に代えて無機固体電解質を用いた全固体型電池が提案されている（例えば、特許文献１～３参照）。

[0004] 全固体型電池の製造技術として、特許文献１には、粉末状の正極活物質材料、粉末状の電解質材料、及び粉末状の負極活物質材料を所定の金型に充填し、プレスすることが記載されている。一方、特許文献２、３には、気相法により、正極層、固体電解質層、負極層を順に成膜し、積層することが記載されている。

[0005] また、特許文献３には、負極活物質材料として、グラファイト、ハードカーボンなどの炭素材料、シリコン（Si）、シリコン酸化物（ SiO_x （ $0 < x < 2$ ））、スズ合金、リチウムコバルト窒化物（ LiCoN ）、Li金属又はリチウム合金（例えば、 LiAl ）などを用いることが開示されている（同文献３の段落００５０）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2001-273928号公報

特許文献2：特開2009-199920号公報

特許文献3：特開2004-335455号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、従来の全固体型の非水電解質電池（リチウム系電池）では、容量と体積出力密度（単位体積当たりの出力密度）の向上を両立させることが難しい。

[0008] 例えば、特許文献1に記載されるような、正極層、固体電解質層、及び負極層の各構成部材が全て粉末を成形して形成された粉末タイプの場合、正極層や負極層が厚く、容量を確保し易いが、固体電解質層も厚く、体積出力密度の低下を招く。一方、特許文献2、3に記載されるような、正極層、固体電解質層、及び負極層の各構成部材が全て気相法により成膜して形成された成膜タイプの場合、固体電解質層が薄く、体積出力密度を確保し易いが、正極層や負極層も薄く、容量の低下を招く。

[0009] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的の一つは、容量と体積出力密度が高く、充放電サイクル特性の向上を図ることが可能な非水電解質電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、鋭意研究した結果、以下の知見を見出した。

[0011] 本発明者らは、粉末を成形して負極層を形成すると共に、固体電解質層を気相法により成膜して形成することで、電池の容量と体積出力密度の向上を両立させることを考えた。そこで、正極層に LiCoO_2 粉末の成形体を用い、その上に固体電解質層を気相法により成膜した正極部材と、負極層にグラファイト（黒鉛）粉末の成形体を用い、その上に固体電解質層を気相法により成膜

した負極部材とを用意し、両部材の固体電解質層が対向するように両部材を積層し接合した全固体型の非水電解質電池を実際に作製し、充放電サイクル試験を実施した。その結果、この電池では、サイクル試験の初期の段階で内部短絡が生じ、充放電サイクル特性の点で問題があることが分かった。これは、負極層が充放電に伴って膨張収縮し、その応力により固体電解質層にクラックが発生したことで、充放電の繰り返しのに伴い負極層の表面に析出したLiがクラックを通過してデンドライト状に成長し、正極層に達して内部短絡を起こしたことが原因と考えられる。また、充放電に伴う負極層の膨張収縮によって負極層と固体電解質層との密着性が低下することも考えられ、この場合、両層の界面でのLiイオン移動抵抗が上昇し、充放電サイクル特性の低下を招くことも考えられる。

[0012] 本発明者らは、以上の知見を見出し、本発明を完成するに至った。

[0013] (1) 本発明の非水電解質電池は、正極層と負極層、及びこれら両層の間に介在される固体電解質層を有する。そして、負極層は、負極活物質の粉末と固体電解質の粉末とを含有し、負極活物質は、充放電時の体積変化率が1%以下、かつ、粉末の平均粒径が $8\mu\text{m}$ 以下である。また、固体電解質層は、気相法により形成されていることを特徴とする。

[0014] この構成によれば、負極層が粉末を成形して形成され、かつ、固体電解質層が気相法により成膜して形成されていることで、容量と体積出力密度の向上を両立させることができる。

[0015] 負極活物質の充放電時の体積変化率が1%以下であることで、充放電に伴う負極層の膨張収縮が抑えられ、固体電解質層にクラックが発生したり、負極層と固体電解質層との密着性が低下することを抑制することができる。充放電時の体積変化率(%)とは、満充電時(充電終止電圧に達した状態)でのLiを吸蔵したときの体積(V_c)から完全放電時(放電終止電圧時に達した状態)でのLiを放出したときの体積(V_d)を減じた体積変化量を、完全放電時にLiを放出したときの体積(V_d)で除した値($[V_c - V_d] / V_d$)を百分率で表したものである。したがって、内部短絡が生じ難く、充放電サイクル特性の向上

を図ることができる。

[0016] 本発明では、負極層が負極活物質の粉末と固体電解質の粉末とを含有することから、負極層において、負極活物質の粒子の周囲に固体電解質が存在する構造である。また、粒径の異なる負極活物質では、体積変化率が同じであっても、粒径の大きい方が絶対的な体積変化量が大きくなる。よって、負極活物質の粉末の平均粒径が $8\mu\text{m}$ 以下であることで、負極活物質の粒子の絶対的な体積変化量が小さくなることから、充放電に伴う負極層の膨張収縮が効果的に抑えられ、固体電解質層にクラックが発生したり、負極層と固体電解質層との密着性が低下することを抑制することができる。さらに、負極活物質の粉末の平均粒径が $8\mu\text{m}$ 以下であることで、成形後の負極層の表面粗さが小さくなることから、負極層の上に固体電解質層などを気相法により形成（成膜）し易い。負極活物質の粉末の平均粒径は、粒子の体積変化量、並びに負極層の表面粗さを小さくする観点から、例えば $1\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

[0017] 上述したように、負極活物質は、充電時と放電時とで体積変化（膨張収縮）することから、粉末の平均粒径も充電時と放電時とで厳密には変化するが、本発明では、負極活物質の体積変化率が1%以下であることから、粉末の平均粒径が殆ど変化しない。また、負極層に含有する負極活物質の粉末の平均粒径は、成形前の材料粉末の平均粒径と実質的に同じであり、粒径の測定は、負極活物質がLiを放出した状態（即ち、放電状態）で行う。なお、ここでいう平均粒径とは、JIS Z 8901:2006に規定される平均粒子径（光学顕微鏡法又は透過型電子顕微鏡法によって撮影した粒子の直径の算術平均値）のことである。

[0018] 負極層の厚さは、容量を確保する観点から、例えば $30\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $60\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。本発明では、粉末を成形して負極層を形成することから、気相法により成膜する場合に比較して、負極層をこのように厚く形成することは容易である。一方、固体電解質層の厚さは、体積出力密度を確保する観点から、例えば $30\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。本発明では、固体電解質層を気相法により成膜して形成することから、粉末

を成形する場合に比較して、固体電解質層をこのように薄く形成することは容易である。また、固体電解質層を気相法により成膜することで、粉末を成形する場合に比較して、固体電解質層が緻密であり、Liのデンドライト成長による内部短絡が生じ難い。

[0019] 気相法としては、例えば、真空蒸着法、パルスレーザデポジション (PLD) 法、レーザアブレーション法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などの物理的蒸着 (PVD) 法が挙げられる。気相法の条件は、特に限定されないが、成膜時の成膜室内の雰囲気中の不純物濃度を低くするほど緻密な膜を形成できることから、成膜開始前に成膜室内の真空度を0.002Pa以下とすることが好ましい。

[0020] また、本発明では、負極層と固体電解質層との界面でLiイオンの授受が行われる。ここで、負極層が負極活物質の粉末のみからなる場合、負極層界面ではイオンの授受がスムーズに行われるが、負極層内部（界面から離れた部分）ではイオンが十分に拡散せず、負極層内部の負極活物質粉末が電池反応に有効に活用されない問題が起こり得る。この問題は、負極層の厚さが厚膜（例えば20 μm 以上）になるほど顕著に現れる傾向がある。よって、負極層が負極活物質の粉末と固体電解質の粉末とを含有し、負極層中に負極活物質粉末と固体電解質粉末とが混在することで、負極層内部でのイオン拡散を固体電解質粉末が促進させ、負極層内部の負極活物質粉末を電池反応に有効に活用することができる。その結果、内部抵抗を低減することができる。

[0021] （2）本発明の非水電解質電池の一形態としては、負極活物質が $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 又は難黒鉛化炭素（ハードカーボン）であることが挙げられる。

[0022] $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 又はハードカーボン（難黒鉛化炭素）は、充放電時の体積変化率が1%以下であり、好適である。このような負極活物質は、充電時にLiを吸蔵するときは、結晶格子間にLiイオンが侵入し、放電時にLiを放出するときは、結晶格子間からLiイオンが脱離することから、Li金属やLi合金、又はLiと合金化する金属などに比較して、充放電時の体積変化率が小さい。また、従来多用されているグラファイトに比較しても、充放電時の体積変化率が小さい

。因みに、グラファイトは、充放電時の体積変化率が約10%である。さらに、負極活物質にLi金属やLi合金を用いた場合、負極層の表面にLiが析出し、デンドライト状に成長し易い。

[0023] (3) 本発明の非水電解質電池の一形態としては、負極層に含有する固体電解質が硫化物系固体電解質であることが挙げられる。

[0024] 固体電解質としては、 Li_2S を含む硫化物系固体電解質、 Li_3PO_4 、 LiPON などの酸化物系固体電解質が代表的である。硫化物系固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 系、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$ 系などが挙げられ、更に P_2O_5 や Li_3PO_4 が添加されてもよい。硫化物系固体電解質は、酸化物系のものに比較して、一般的に高いリチウムイオン伝導性を示すので好適である。特に、硫化物系固体電解質の中でも $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系の固体電解質は、高いリチウムイオン伝導性を示すのでより好適である。

[0025] 負極層は、負極活物質の粉末と固体電解質の粉末の他、必要に応じて導電助剤や結着剤（バインダー）を含有してもよい。ここで、負極層に含有する固体電解質が硫化物系固体電解質である場合、硫化物系固体電解質は、酸化物系のものに比較して軟らかく、変形性に優れることから、結着剤としての機能も発揮し易い。導電助剤としては、例えば、アセチレンブラック（AB）やケッチェンブラック（KB）といったカーボンブラックなどが挙げられる。結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）やポリフッ化ビニリデン（PVdF）などが挙げられる。

[0026] (4) 本発明の非水電解質電池の一形態としては、負極層における負極活物質の粉末の含有量が30質量%以上80質量%以下であることが挙げられる。

[0027] 負極層における負極活物質粉末の含有量が30質量%未満では、負極層全体に対する負極活物質の割合が少なく、容量の低下を招く虞がある。一方、負極層における負極活物質粉末の含有量が80質量%超では、相対的に固体電解質粉末などの割合が少なくなって、内部抵抗の増加や結着性の低下を招く虞がある。負極層における負極活物質粉末及び固体電解質粉末の割合は、例えば、負極活物質粉末：30～80質量%、固体電解質粉末：20～70質量%とする

ことが挙げられる。負極層における負極活物質の粉末の含有量は、下限がより好ましくは30質量%超、更に好ましくは40質量%以上であり、上限がより好ましくは80質量%未満、更に好ましくは70質量%以下である。

[0028] (5) 本発明の非水電解質電池の一形態としては、固体電解質層が硫化物系固体電解質を含有することが挙げられる。

[0029] 上述したように、硫化物系固体電解質は、酸化物系のものに比較して、一般的に高いリチウムイオン伝導性を示すので好適であり、中でも、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系の固体電解質は、高いリチウムイオン伝導性を示すのでより好適である。

[0030] 正極層は、正極活物質を含有する。正極活物質としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ などのリチウム含有複合酸化物が挙げられる。特に、これら正極活物質の中でも、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ は、充放電時の体積変化率が1%以下であり、好適である。因みに、従来多用されている LiCoO_2 は、充放電時の体積変化率が2.6%である。また、正極層においても、負極層と同様に粉末をプレスして形成する場合は、平均粒径が $6\mu\text{m}$ 以下の正極活物質の粉末を用いることが好ましい。

[0031] さらに、本発明の非水電解質電池の一形態としては、正極層と固体電解質層との間に、これら両層の界面抵抗を低減する界面層を設けてもよい。例えば正極活物質に酸化物、固体電解質に硫化物を用いた場合、酸化物と硫化物とが反応し、正極層と固体電解質層との界面の界面抵抗が増大することがある。そこで、正極層と固体電解質層との界面近傍における両層間の相互拡散を抑制して反応を抑制する界面層を設けることで、界面抵抗を低減することができる。界面層の形成材料としては、例えば、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_x\text{La}_{(2-x)/3}\text{TiO}_3$ ($x=0.1\sim0.5$)、 $\text{Li}_{7+x}\text{La}_3\text{Zr}_{12}\text{O}_{12+(x/2)}$ ($-5\leq x\leq 3$)、 $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.8}\text{Cr}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.4}\text{In}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ などが挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0032] 負極層は、負極活物質の粉末及び固体電解質の粉末、並びに必要なに応じて導電助剤や結着剤を混合し、この混合粉末をプレスした成形体とする。ここ

で、プレスする際の加圧圧力は100MPa～600MPaとすることが好ましく、また、加圧成形後に熱処理してもよく、その場合、加熱温度は120℃～250℃とすることが好ましい。

- [0033] 正極層や上記した界面層は、固体電解質層と同様に、気相法により形成することができる。また、正極層は、負極層と同様に、正極活物質の粉末をプレスした成形体とする他、例えば、ゾルゲル法、コロイド法、キャストイング法などの湿式法（塗布法）により形成してもよい。なお、正極層を正極活物質粉末の成形体とする場合、負極層と同様に、固体電解質粉末を混合することが好ましく、必要に応じて導電助剤や結着剤を添加してもよい。この場合、正極層における正極活物質粉末及び固体電解質粉末の割合は、例えば、正極活物質粉末：50～90質量%、固体電解質粉末：10～50質量%とすることが挙げられ、固体電解質粉末は、硫化物系固体電解質粉末であることが好ましい。

発明の効果

- [0034] 本発明の非水電解質電池は、負極層が粉末を成形して形成され、固体電解質層が気相法により成膜して形成されると共に、負極活物質の充放電時の体積変化率が1%以下であることで、容量と体積出力密度が高く、充放電サイクル特性の向上を図ることが可能である。

発明を実施するための形態

- [0035] （実施例1）

本発明の非水電解質電池（リチウム系電池）を作製し、その電池性能を評価した。

- [0036] [電池の作製]

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粉末（平均粒径 $1\mu\text{m}$ ）と $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質の粉末（平均粒径 $1\sim 5\mu\text{m}$ ）とを質量比で50：50となるように混合して負極合剤を作製した。次いで、負極集電体となるSUS316Lの箔（厚さ $10\mu\text{m}$ ）を金型に配置し、その上から負極合剤を充填した後、これを360MPaの圧力で加圧成形して、負極集電体の上に負極層（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}+\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質の成形体）が形成され

た負極部材を作製した。この負極部材における負極層の厚さは、 $60\mu\text{m}$ であった。 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質には、 Li_2S と P_2S_5 とをモル比で4 : 1の割合でボールミリング混合した後、Ar雰囲気中で $240^\circ\text{C} \times 1$ 時間の熱処理をしたものを用いた。

[0037] また、 LiCoO_2 の粉末（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）と $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質の粉末（平均粒径 $1 \sim 5\mu\text{m}$ ）とを質量比で70 : 30となるように混合して正極合剤を作製した。次いで、正極集電体となるSUS316Lの箔（厚さ $20\mu\text{m}$ ）を金型に配置し、その上から正極合剤を充填した後、これを360MPaの圧力で加圧成形して、正極集電体の上に正極層（ $\text{LiCoO}_2 + \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質の成形体）が形成された正極部材を作製した。この正極部材における正極層の厚さは、 $70\mu\text{m}$ であった。 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質には、 Li_2S と P_2S_5 とをモル比で4 : 1の割合でボールミリング混合した後、Ar雰囲気中で $240^\circ\text{C} \times 1$ 時間の熱処理をしたものを用いた。

[0038] 次に、負極部材の負極層の上、及び正極部材の正極層の上にそれぞれ、PLD法を用いて $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質を成膜して、固体電解質層（厚さ $5\mu\text{m}$ ）を形成した。 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質の成膜には、 Li_2S と P_2S_5 とをモル比で4 : 1の割合で混合したものを用いた。

[0039] そして、正極部材と負極部材の固体電解質層同士が対向するように両部材を積層し、その積層方向に16MPaに加圧しながら 190°C に加熱して130分間保持することで、固体電解質層同士を融着し両部材を接合して、電池を作製した。

[0040] 以上のようにして作製した非水電解質電池を充放電試験用セルに組み込み、これを試料No. 1-1とした。

[0041] $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粉末をグラファイトの粉末（平均粒径 $5\mu\text{m}$ ）に変更して負極部材を作製した以外は、試料No. 1-1と同様にして電池を作製した。この電池を充放電試験用セルに組み込み、これを試料No. 1-2とした。

[0042] LiCoO_2 の粉末を $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の粉末（平均粒径 $6\mu\text{m}$ ）に変更して正極部材を作製した以外は、試料No. 1-1と同様にして電池を作製した。この電池を

充放電試験用セルに組み込み、これを試料No. 1-3とした。

[0043] [電池の評価]

作製した各電池の構成を表 1 に示す。また、作製した各電池について、以下の評価を行った。その結果を表 2 に示す。

[0044] 〈充放電サイクル特性（容量維持率）〉

1 回の充放電を 1 サイクルとする充放電サイクル試験を実施し、充放電サイクル特性（容量維持率）を調べた。なお、充放電サイクル試験の条件は、室温（約 25℃）、負極活物質が $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の場合、カットオフ電圧（放電終止電圧～充電終止電圧）を 1.0V～3.5V、負極活物質がグラファイトの場合、カットオフ電圧を 3.0V～4.2V とし、いずれの場合も電流密度（ i_d ）を $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の定電流とした。また、容量維持率は、50 サイクル目の放電容量を 1 サイクル目の初期放電容量で除して求めた。各電池の初期放電容量及び容量維持率を表 2 に示す。

[0045] 〈負極利用率〉

上記した充放電サイクル試験での初期放電容量から電流密度が $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の場合の負極の利用率を調べた。また、上記した試験条件において、電流密度を $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の定電流としたときの初期放電容量から電流密度が $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の場合の負極の利用率を調べた。なお、利用率は、放電容量を負極の理論容量で除して求めた。負極の理論容量は、負極活物質の単位体積当たりの理論容量と、負極層に含有する負極活物質の体積との積とした。それぞれの電流密度（ $i_d = 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ）における各電池の負極利用率を表 2 に示す。

[0046] 〈レート比〉

電流密度を $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の定電流としたときの初期放電容量と、電流密度を $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の定電流としたときの初期放電容量とからレート比を調べた。なお、レート比は、電流密度が $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の場合の放電容量を電流密度が $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の場合の放電容量で除して求めた。各電池のレート比を表 2 に示す。

[0047] 〈内部抵抗〉

上記した充放電サイクル試験での1サイクル目において、充電終止電圧まで充電した満充電状態から $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の定電流で放電を開始し、放電開始から所定時間経過後の放電電圧を測定して内部抵抗を調べた。なお、内部抵抗は、充電終止電圧からこの放電電圧を減じた電圧を $1/2$ にした後、これを $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で除して求めた。各電池の内部抵抗を表2に示す。

[0048]

[表1]

試料 No.	負極層				正極層				カットオフ 電圧 (V)
	負極 活物質	粒径 (μm)	含有量 (質量%)	厚さ (μm)	正極 活物質	粒径 (μm)	含有量 (質量%)	厚さ (μm)	
1-1	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1	50	60	LiCoO_2	10	70	70	1.0~3.5
1-2	Graphite	5	50	60	LiCoO_2	10	70	70	3.0~4.2
1-3	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1	50	60	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	6	70	70	1.0~3.5

[表2]

試料 No.	放電容量 (mAh/cm ²)	利用率(%) (i d=50 μ A/cm ²)	利用率(%) (i d=300 μ A/cm ²)	レート比 (%)	内部抵抗 (Ω cm ²)	容量維持率 (%)
1-1	2.32	93	85	92	70	95
1-2	2.21	88	81	92	40	—
1-3	2.45	98	91	93	70	97

[0050] その結果、試料No.1-1及び試料No.1-3の電池は、内部短絡が発生することなく、50サイクル以上安定して動作することが確認できた。また、1サイクル目の初期放電容量に対する50サイクル目の放電容量維持率は、試料No.1-1の電池で95%、試料No.1-3の電池で97%であり、特に、試料No.1-3の電池では、50サイクル目の放電容量維持率が96%以上と高く、充放電サイクル特性に

優れることが分かった。さらに、試料No. 1-1及び試料No. 1-3の電池は、初期放電容量が $2\text{mAh}/\text{cm}^2$ 以上、電流密度 $50\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 及び $300\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ での負極利用率がそれぞれ80%以上、レート比が80%以上、内部抵抗が $100\text{ }\Omega\text{cm}^2$ 未満であった。これに対し、試料No. 1-2の電池は、24サイクル目に4.2Vまで充電できない現象が確認され、内部短絡が発生したものと思われる。

[0051] (実施例2)

負極活物質の粉末の平均粒径を変更した電池を作製し、その電池性能を評価した。

[0052] $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粉末の平均粒径を $8\text{ }\mu\text{m}$ 及び $20\text{ }\mu\text{m}$ に変更して負極部材を作製した以外は、試料No. 1-3と同様にして電池をそれぞれ作製した。これら電池を充放電試験用セルに組み込み、これらを試料No. 2-1及び試料No. 2-2とした。

[0053] 作製した各電池の構成を表3に示す。また、作製した各電池について、実施例1と同様にして評価を行った。その結果を表4に示す。

[0054]

[表3]

試料 No.	負極層				正極層				カットオフ 電圧 (V)
	負極 活物質	粒径 (μm)	含有量 (質量%)	厚さ (μm)	正極 活物質	粒径 (μm)	含有量 (質量%)	厚さ (μm)	
2-1	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	8	50	60	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	6	70	70	1.0~3.5
2-2	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	20	50	60	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	6	70	70	1.0~3.5

[表4]

試料 No.	放電容量 (mAh/cm ²)	利用率(%) (id=50 μ A/cm ²)	利用率(%) (id=300 μ A/cm ²)	レート比 (%)	内部抵抗 (Ω cm ²)	容量維持率 (%)
2-1	2.41	96	86	89	80	97
2-2	2.12	85	65	77	120	95

[0056] その結果、負極活物質の粉末が微細（平均粒径8 μ m）な試料No. 2-1の電池は、粉末が粗大（平均粒径20 μ m）な試料No. 2-2の電池に比較して、50サイクル目の放電容量維持率が96%以上であり、充放電サイクル特性に優れることが分かった。また、試料No. 2-1の電池は、初期放電容量が2mAh/cm²以上、電流密度50 μ A/cm²及び300 μ A/cm²での負極利用率がそれぞれ80%以上、レート比

が80%以上、内部抵抗が $100\ \Omega\ \text{cm}^2$ 未満であり、容量やレート特性も高く、かつ、内部抵抗も小さいことが分かった。これに対し、試料No. 2-2の電池は、試料No. 2-1の電池に比較して、高電流（電流密度 $300\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ）での負極利用率が80%未満と低く、レート特性が低下することが分かった。さらに、試料No. 2-2の電池は、内部抵抗が $100\ \Omega\ \text{cm}^2$ 以上と大きいことが分かった。

[0057] (実施例3)

負極層における負極活物質の粉末の含有量を30～80質量%の範囲で変更した電池を作製し、その電池性能を評価した。

[0058] $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粉末の含有量を30質量%、40質量%、70質量%及び80質量%に変更して負極部材を作製した以外は、試料No. 1-3と同様にして電池をそれぞれ作製した。ただし、それぞれの負極層の厚さは、負極層全体での理論容量がそれぞれ同等となるように、30質量%の場合、 $280\ \mu\text{m}$ 、40質量%の場合、 $200\ \mu\text{m}$ 、70質量%の場合、 $100\ \mu\text{m}$ 、80質量%の場合、 $80\ \mu\text{m}$ とした。これら電池を充放電試験用セルに組み込み、これらを試料No. 3-1、試料No. 3-2、試料No. 3-3及び試料No. 3-4とした。

[0059] 作製した各電池の構成を表5に示す。また、作製した各電池について、実施例1と同様にして評価を行った。その結果を表6に示す。

[0060]

[表5]

試料 No.	負極層				正極層				カットオフ 電圧 (V)
	負極 活物質	粒径 (μm)	含有量 (質量%)	厚さ (μm)	正極 活物質	粒径 (μm)	含有量 (質量%)	厚さ (μm)	
3-1	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1	30	280	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	6	70	70	1.0~3.5
3-2	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1	40	200	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	6	70	70	1.0~3.5
3-3	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1	70	100	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	6	70	70	1.0~3.5
3-4	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1	80	80	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	6	70	70	1.0~3.5

[0061]

[表6]

試料 No.	放電容量 (mAh/cm ²)	利用率(%) (i d=50 μ A/cm ²)	利用率(%) (i d=300 μ A/cm ²)	レート比 (%)	内部抵抗 (Ω cm ²)	容量維持率 (%)
3-1	2.10	84	83	99	110	97
3-2	2.18	87	84	96	90	97
3-3	2.38	95	81	85	90	96
3-4	1.74	70	49	70	150	96

[0062] その結果、試料No. 3-1～試料No. 3-4のいずれの電池も、50サイクル目の放電容量維持率が96%以上であり、充放電サイクル特性に優れることが分かった。中でも、負極活物質の含有量が40質量%及び70質量%の試料No. 3-2及び試料No. 3-3の電池は、初期放電容量が2mAh/cm²以上、電流密度50 μ A/cm²及び300 μ A/cm²での負極利用率がそれぞれ80%以上、レート比が80%以上、内部抵

抗が $100\ \Omega\text{cm}^2$ 未満であり、容量やレート特性も高く、かつ、内部抵抗も小さいことが分かった。これに対して、負極活物質の含有量が30質量%又は80質量%の試料No. 3-1又は試料No. 3-4の電池はいずれも、内部抵抗が $100\ \Omega\text{cm}^2$ 以上と大きく、さらに、試料No. 3-4の電池は、初期放電容量が $2\text{mAh}/\text{cm}^2$ 未満で、かつ、電流密度 $50\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 及び $300\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ での負極利用率がそれぞれ80%未満と低く、容量やレート特性が低下することが分かった。

[0063] (実施例4)

負極活物質の材料を変更した電池を作製し、その電池性能を評価した。

[0064] $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粉末をハードカーボンの粉末（平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ ）に変更して負極部材を作製した以外は、試料No. 1-3と同様にして電池を作製した。ただし、負極層の厚さは、 $80\ \mu\text{m}$ とした。この電池を充放電試験用セルに組み込み、これを試料No. 4-1とした。

[0065] ハードカーボンの粉末をグラファイトの粉末（平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ ）に変更して負極部材を作製した以外は、試料No. 4-1と同様にして電池を作製した。この電池を充放電試験用セルに組み込み、これを試料No. 4-2とした。

[0066] 作製した各電池の構成を表7に示す。また、作製した各電池について、実施例1と同様にして評価を行った。その結果を表8に示す。なお、負極活物質がハードカーボンの場合はグラファイトの場合と同様に、カットオフ電圧を $3.0\text{V}\sim 4.2\text{V}$ とした。

[0067]

[表7]

試料 No.	負極層				正極層				カットオフ 電圧 (V)
	負極 活物質	粒径 (μm)	含有量 (質量%)	厚さ (μm)	正極 活物質	粒径 (μm)	含有量 (質量%)	厚さ (μm)	
4-1	Hard Carbon	5	50	80	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	6	70	70	3.0~4.2
4-2	Graphite	5	50	80	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	6	70	70	3.0~4.2

[表8]

試料 No.	放電容量 (mAh/cm ²)	利用率(%) (i d=50 μ A/cm ²)	利用率(%) (i d=300 μ A/cm ²)	レート比 (%)	内部抵抗 (Ω cm ²)	容量維持率 (%)
4-1	2.31	92	87	94	50	96
4-2	2.45	98	81	83	40	—

[0069] その結果、負極活物質がハードカーボンである試料No. 4-1の電池は、内部短絡が発生することなく、50サイクル以上安定して動作することが確認でき、また、50サイクル目の放電容量維持率が96%以上と高く、充放電サイクル特性に優れることが分かった。また、試料No. 4-1の電池は、初期放電容量が2 mAh/cm²以上、電流密度50 μ A/cm²及び300 μ A/cm²での負極利用率がそれぞれ80

%以上、レート比が80%以上、内部抵抗が $100\Omega\text{cm}^2$ 未満であり、容量やレート特性も高く、かつ、内部抵抗も小さいことが分かった。これに対し、負極活物質がグラファイトである試料No. 4-2の電池は、試料No. 1-2の電池と同様、50サイクルに到達する前に4.2Vまで充電できない現象が確認され、内部短絡が発生したものと思われる。

[0070] 以上の結果から、負極層に充放電時の体積変化率が小さく、かつ、微細な粒子からなる負極活物質（例、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ やハードカーボン（難黒鉛化炭素））を用いることで、充放電に伴う負極層の膨張収縮が抑えられ、充放電サイクル特性の向上を図ることができることが分かる。

[0071] また、正極層においても、充放電時の体積変化率が小さく（体積変化率1%以下）、かつ、微細な粒子（平均粒径 $6\mu\text{m}$ 以下）からなる正極活物質（例、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）を用いることで、充放電に伴う正極層の膨張収縮が抑えられ、充放電サイクル特性の更なる向上を図ることができることが分かる。

[0072] なお、本発明は、上述した実施の形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で適宜変更することが可能である。

産業上の利用可能性

[0073] 本発明の非水電解質電池は、例えば、携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラの他、電気自動車などの電源にも使用することが可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 正極層と負極層、及びこれら両層の間に介在される固体電解質層を有する非水電解質電池であって、
前記負極層は、負極活物質の粉末と固体電解質の粉末とを含有し、
前記負極活物質は、充放電時の体積変化率が1%以下、かつ、粉末の平均粒径が $8\mu\text{m}$ 以下であり、
前記固体電解質層は、気相法により形成されていることを特徴とする非水電解質電池。
- [請求項2] 前記負極活物質が、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 又は難黒鉛化炭素であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質電池。
- [請求項3] 前記負極層に含有する前記固体電解質が、硫化物系固体電解質であることを特徴とする請求項1又は2に記載の非水電解質電池。
- [請求項4] 前記負極層における前記負極活物質の粉末の含有量が、30質量%以上80質量%以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の非水電解質電池。
- [請求項5] 前記固体電解質層が、硫化物系固体電解質を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の非水電解質電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/050987

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/058(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/587(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)

H01M10/058, H01M4/13, H01M4/485, H01M4/587, 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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-091328 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 17 April 2008 (17.04.2008), claims 5, 8 (Family: none)	1-5
A	JP 2009-054596 A (Ohara Inc.), 12 March 2009 (12.03.2009), claims 1, 4 (Family: none)	1-5
A	JP 2008-103282 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 01 May 2008 (01.05.2008), claims 1, 2 (Family: none)	1-5

☒ 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
23 March, 2012 (23.03.12)

Date of mailing of the international search report
03 April, 2012 (03.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/050987

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 2008-270137 A (Toyota Motor Corp.), 06 November 2008 (06.11.2008), claim 3 & US 2010/0112456 A1 & EP 2131421 A1 & WO 2008/123394 A1	1-5
A	JP 8-180903 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 12 July 1996 (12.07.1996), paragraph [0007] (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/058 (2010. 01) i, H01M4/13 (2010. 01) i, H01M4/485 (2010. 01) i, H01M4/587 (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. H01M10/058, H01M4/13, H01M4/485, H01M4/587, 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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 2008-091328 A（住友電気工業株式会社）2008. 04. 17, 請求項 5, 8（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2009-054596 A（株式会社オハラ）2009. 03. 12, 請求項 1, 4（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2008-103282 A（出光興産株式会社）2008. 05. 01, 請求項 1, 2（ファミリーなし）	1-5

☒ 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 3 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 4 . 2 0 1 2

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）

赤樫 祐樹

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

4 X

3 4 3 8

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 2008-270137 A (トヨタ自動車株式会社) 2008. 11. 06, 請求項 3 & US 2010/0112456 A1 & EP 2131421 A1 & WO 2008/123394 A1	1-5
A	JP 8-180903 A (三洋電機株式会社) 1996. 07. 12, 0007 段落 (ファミリーなし)	1-5