

(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
2014年5月15日(15.05.2014)

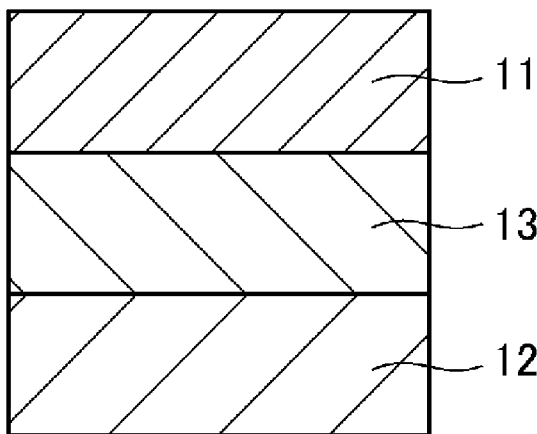


(10) 国際公開番号
WO 2014/073469 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/079673
 - (22) 国際出願日: 2013年11月1日(01.11.2013)
 - (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 2012-245528 2012年11月7日(07.11.2012) JP
 - (71) 出願人: 株式会社 村田製作所(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 Kyoto (JP).
 - (72) 発明者: 松村 忠朗(MATSUMURA, Tadaaki); 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP). 金高 祐仁(KINTAKA, Yuji); 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP). 福島 三花(FUKUSHIMA, Mika); 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP).
 - (74) 代理人: 中山 和俊(NAKAYAMA, Kazutoshi); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満3丁目13番18号 島根ビルディング 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, 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, LT, 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, 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: POSITIVE ELECTRODE MATERIAL, ALL-SOLID-STATE BATTERY, AND METHOD FOR PRODUCING POSITIVE ELECTRODE MATERIAL AND ALL-SOLID-STATE BATTERY

(54) 発明の名称: 正極材料、全固体電池およびそれらの製造方法



(57) Abstract: Provided are a positive electrode material that enhances battery characteristics, an all-solid-state battery, and a method for producing the positive electrode material and the all-solid-state battery. The positive electrode material contains a positive electrode active material, a solid sulfide electrolyte, and filamentous carbon. The filamentous carbon is unevenly distributed around the positive electrode active material. The all-solid-state battery (10) is provided with a positive electrode layer (11) comprising the abovementioned positive electrode material, a negative electrode layer (12), and a solid electrolyte layer (13) disposed between the positive electrode layer (11) and the negative electrode layer (12).

(57) 要約: 電池特性を高めることが可能な正極材料、全固体電池、および、それらの製造方法を提供する。正極材料は、正極活性物質と、硫化物固体電解質と、繊維状炭素を含む。繊維状炭素が正極活性物質の周りに偏在している。全固体電池(10)は、上記の正極材料からなる正極層(11)と、負極層(12)と、正極層(11)と負極層(12)との間に介在する固体電解質層(13)とを備える。

WO 2014/073469 A1

明 細 書

発明の名称：正極材料、全固体電池およびそれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、正極材料、全固体電池およびそれらの製造方法に関し、特定のには硫化物固体電解質を含む正極材料、全固体電池およびそれらの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話、ノートパソコン等の携帯用電子機器の開発に伴い、これらの電子機器のコードレス電源として二次電池の需要が大きくなっている。その中でも、エネルギー密度が高く、充放電可能なリチウムイオン二次電池の開発が盛んに行われている。

[0003] リチウムイオン二次電池では、正極活物質としてコバルト酸リチウム等の金属酸化物、負極活物質として黒鉛等の炭素材料、電解質として、六フッ化リン酸リチウムを有機溶媒に溶解させたもの、すなわち、有機溶媒系電解液が一般に使用されている。このような構成の電池において、活物質量を増加させることにより内部エネルギーを増加させ、さらにエネルギー密度を高くし、出力電流を向上させる試みがなされている。また、電池を大型化すること、電池を車両に安全に搭載することも要求されている。

[0004] しかし、上記の構成のリチウムイオン二次電池では、電解質に用いられる有機溶媒は可燃性物質であるため、電池が発火する等の危険性がある。このため、電池の安全性をさらに高めることが求められている。

[0005] そこで、リチウムイオン二次電池の安全性を高めるための一つの対策として、有機溶媒系電解液に代えて固体電解質を用いることが検討されている。固体電解質としては、高分子、ゲル等の有機材料、ガラス、セラミック等の無機材料を適用することが検討され、その中でも、不燃性のガラスまたはセラミックを主成分とする無機材料を固体電解質として用いる全固体二次電池が注目されている。

[0006] たとえば、特開2011-28893号公報（以下、特許文献1という）には、硫化物固体電解質を用いた全固体電池の構成が記載されている。特許文献1では、正極活物質層（正極層）に、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の導電化材（導電助剤）を添加することにより、正極活物質層の導電性を向上させることができると記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2011-28893号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献1に記載されているように、カーボンファイバー等の導電助剤を固体電解質と正極活物質とに添加して混合すると、導電助剤が凝集しやすいため、導電助剤が正極層内で分散しないで導電助剤の凝集体を形成してしまう。導電助剤が正極層内で凝集すると、正極活物質に電子を供給するという導電助剤の機能が低下する。すなわち、正極層内の電子供給パスが阻害されることにより、良好な電池特性が得られないという問題がある。

[0009] また、導電助剤を正極材料内で分散させるために、固体電解質と正極活物質と導電助剤の混合物を、たとえば、ボールミルによって強く粉砕すると、導電助剤を正極材料内で分散させることができるが、固体電解質が粉砕されてしまう。粉砕された固体電解質粒子間に正極活物質や導電助剤が入り込むことにより、リチウムイオン供給パスが寸断され、良好な電池特性が得られないという問題がある。

[0010] そこで、本発明の目的は、電池特性を高めることが可能な正極材料、全固体電池、および、それらの製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、正極活物質と硫化物固体電解質とを含む正極材料の構成を

種々検討した結果、硫化物固体電解質の周りの領域に比べて正極活物質の周りの領域に繊維状炭素を多く存在させると、すなわち、正極活物質の周りの領域に繊維状炭素を偏在させると、正極層内のリチウムイオン供給パスを確保することができるとともに、正極活物質に電子を良好に供給する、すなわち、正極層内の電子供給パスを確保することができることを見出した。この知見に基づいて、本発明に従った正極材料、全固体電池、および、それらの製造方法は、次のような特徴を備えている。

- [0012] 本発明に従った正極材料は、正極活物質と、硫化物固体電解質と、繊維状炭素とを含む。繊維状炭素が正極活物質の周りに偏在している。
- [0013] 本発明の正極材料において、正極活物質が、一般式 $Li_aM_mXO_bF_c$ 。(ただし、化学式中、Mは1種以上の遷移金属、XはB、Al、Si、P、Cl、Ti、V、Cr、MoおよびWからなる群より選ばれた1種以上の元素であり、aは $0 < a \leq 3$ 、mは $0 < m \leq 2$ 、bは $2 \leq b \leq 4$ 、cは $0 \leq c \leq 1$ の範囲内の数値である) で表されるポリアニオン構造を有するリチウム複合酸化物を含むことが好ましい。
- [0014] 上記のリチウム複合酸化物はリン酸化合物であることが好ましい。
- [0015] 上記のリン酸化合物はリン酸鉄リチウムであることが好ましい。
- [0016] 本発明に従った全固体電池は、上述した正極材料からなる正極層と、負極層と、正極層と負極層との間に介在する固体電解質層とを備える。
- [0017] 本発明に従った正極材料の製造方法は、上述した正極材料の製造方法であって、以下の工程を備える。
- [0018] (A) 正極活物質と繊維状炭素とを混合することによって第1の混合物を作製する工程
- [0019] (B) 第1の混合物を加熱する工程
- [0020] (C) 第1の混合物と硫化物固体電解質とを混合することによって第2の混合物を作製する工程
- [0021] 本発明の正極材料の製造方法は、以下の工程をさらに備えることが好ましい。

- [0022] (D) 第2の混合物から成形体を作製する工程
- [0023] (E) 成形体を加熱する工程
- [0024] (F) 加熱された成形体を粉砕する工程
- [0025] 本発明に従った全固体電池の製造方法は、上述した全固体電池の製造方法であって、以下の工程を備える。
- [0026] (A) 正極活物質と繊維状炭素とを混合することによって第1の混合物を作製する工程
- [0027] (B) 第1の混合物を加熱する工程
- [0028] (C) 第1の混合物と硫化物固体電解質とを混合することによって第2の混合物を作製する工程
- [0029] (D) 第2の混合物から成形体を作製する工程
- [0030] 本発明に従った全固体電池の製造方法は、以下の工程をさらに備えることが好ましい。
- [0031] (E) 成形体を加熱する工程
- [0032] (F) 加熱された成形体を粉砕することによって粉砕物を作製する工程
- [0033] (G) 粉砕物から成形体を作製する工程

発明の効果

- [0034] 本発明によれば、正極活物質と硫化物固体電解質とを含む正極材料において、繊維状炭素が正極活物質の周りに偏在しているので、正極層内のリチウムイオンパスを確保することができるとともに、正極活物質に電子を良好に供給することができる。これにより、全固体電池の充放電特性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

- [0035] [図1]本発明の実施形態として全固体電池の電池要素の断面構造を模式的に示す断面図である。
- [図2]本発明の一つの実施形態として全固体電池の電池要素を模式的に示す斜視図である。
- [図3]本発明のもう一つの実施形態として全固体電池の電池要素を模式的に示す

す斜視図である。

[図4]本発明の実施例1で作製された全固体電池の充放電曲線を示す図である。

[図5]本発明の実施例2で作製された全固体電池の充放電曲線を示す図である。

[図6]本発明の比較例で作製された全固体電池の充放電曲線を示す図である。

発明を実施するための形態

[0036] 以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

[0037] 図1に示すように、本発明の全固体電池10は、正極層11と、負極層12と、正極層11と負極層12との間に介在する固体電解質層13とを備える。図2に示すように本発明の一つの実施形態として全固体電池10は直方体形状に形成され、矩形の平面を有する複数の平板状層からなる積層体で構成される。また、図3に示すように本発明のもう一つの実施形態として全固体電池10は円柱形状に形成され、複数の円板状層からなる積層体で構成される。なお、正極層11と負極層12のそれぞれは、硫化物固体電解質と電極活物質とを含み、固体電解質層13は硫化物固体電解質を含む。

[0038] 上記のように構成された本発明の全固体電池10において、正極層11を構成する正極材料は、正極活物質と、硫化物固体電解質と、繊維状炭素とを含む。繊維状炭素が正極活物質の周りに偏在している。

[0039] 正極活物質と硫化物固体電解質とを含む正極層11において、繊維状炭素が正極活物質の周りに偏在しているので、正極層11内のリチウムイオンパスを確保することができるとともに、正極活物質に電子を良好に供給することができる。これにより、全固体電池10の充放電特性を向上させることができる。

[0040] 正極活物質が、一般式 $Li_aM_mXO_bF_c$ 。(ただし、化学式中、Mは1種以上の遷移金属、XはB、Al、Si、P、Cl、Ti、V、Cr、MoおよびWからなる群より選ばれた1種以上の元素であり、aは $0 < a \leq 3$ 、mは $0 < m \leq 2$ 、bは $2 \leq b \leq 4$ 、cは $0 \leq c \leq 1$ の範囲内の数値である)で表さ

れるポリアニオン構造を有するリチウム複合酸化物を含むことが好ましい。

[0041] 上記のリチウム複合酸化物はリン酸化合物であることが好ましく、リン酸化合物はリン酸鉄リチウムであることが好ましい。

[0042] 上記の本発明の構成と作用効果は、以下に説明する本発明者らの考察と知見に基づくものである。

[0043] 全固体電池では、リチウムイオンを供給する電解質が固体であるため、正極活物質（固体）と固体電解質を混合して電子供給パスとリチウムイオン供給パスを形成する必要がある。ところが、固体電解質は電子絶縁体であるので、正極活物質の間に入り込んだ固体電解質は電子伝導を阻害してしまう。このため、固体電解質と正極活物質の混合物に導電性物質を添加することによって正極層の電子伝導性を改善することが考えられる。しかし、単に炭素等の導電性物質を添加するだけでは、正極活物質と導電性物質が離れてしまい、正極活物質へ効率良く電子を供給する電子供給パスを形成することができない。また、導電性物質を正極活物質の表面に付着させても、導電性物質と正極活物質の間に固体電解質が入り込んでしまうため、電子供給パスを形成することができない。特に、オリビン型構造のリチウムリン酸化合物等の電子伝導性が低い正極活物質を用いる場合には正極層内の電子供給パスを確保することが困難である。

[0044] 一方、繊維状の形態の導電性物質を用いると、正極活物質の間で電子供給パスが比較的形成されやすいが、繊維状の導電性物質は、固体電解質と正極活物質に添加して混合すると、混合時に凝集しやすい。導電性物質が正極層内で凝集すると、正極層内の電子供給パスが阻害される。

[0045] そこで、本発明者らは、硫化物固体電解質の周りの領域に比べて正極活物質の周りの領域に繊維状炭素を多く存在させると、すなわち、正極活物質の周りの領域に繊維状炭素を偏在させると、正極層内のリチウムイオン供給パスを確保することができるとともに、正極活物質に電子を良好に供給する、すなわち、正極層内の電子供給パスを確保することができることを見出した。

[0046] 正極活物質の周りの領域に繊維状炭素を偏在させることによって、以下の作用効果を得ることができる。正極活物質と硫化物固体電解質と繊維状炭素を混合しても、導電性物質としての繊維状炭素が正極活物質と結合しやすくなるので、正極活物質間の電子供給パスを確保することができる。また、正極活物質と硫化物固体電解質と繊維状炭素を混合しても、正極活物質と繊維状炭素が強固に結合することにより、硫化物固体電解質が正極活物質と繊維状炭素の間に入り込むことができず、混合後においても正極活物質と繊維状炭素との電氣的接合が良好な状態を保つことができる。さらに、正極活物質と硫化物固体電解質と繊維状炭素を混合しても、繊維状炭素が分散した状態を保つことができ、凝集しない。さらにまた、正極活物質と繊維状炭素を融着させた複合粒子を用いることにより、正極活物質と導電性物質としての繊維状炭素との間の電子移動が良好になり、正極活物質への電子供給が良好になる。

[0047] 好ましくは、正極活物質と繊維状炭素の複合体からなる2次粒子（複合体顆粒）を用いると、正極層内で正極活物質が部分的に凝集した状態となり、正極活物質への電子供給が良好になるため、電池特性をより高めることができる。さらに好ましくは、平均粒径が10 μ m以上の硫化物固体電解質と正極活物質と繊維状炭素の複合体顆粒からなる2次粒子を用いると、正極活物質へのリチウムイオン供給と電子供給がともに良好になり、電池特性をさらに高めることができる。さらにまた好ましくは、硫化物固体電解質と正極活物質と繊維状炭素の複合体を混合した後、成形して加熱することにより、正極活物質と硫化物固体電解質の間の密着性が良好になり、正極活物質へのリチウムイオン供給がさらに良好になる。

[0048] 以上のようにして、正極活物質の周りの領域に繊維状炭素を偏在させる形態を最適化することにより、正極活物質への電子供給パスとリチウムイオン供給パスとがともに良好に形成されることによって、正極層内に含まれる正極活物質のほとんどが活性となり、正極活物質の利用率が90%を超える電池を得ることができる。

- [0049] なお、本発明の全固体電池10において正極層11を構成する正極活物質としての上記のポリアニオン構造を有するリチウム複合酸化物としては、たとえば、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ 、 LiMnPO_4 、 LiCrPO_4 、 LiFeVO_4 、 LiFeSiO_4 、 LiTiPO_4 、 LiFeBO_3 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFePO}_{3.9}\text{F}_{0.1}$ 等を挙げることができる。また、正極活物質の電子電導性を改善する目的で、上記の元素の一部を他の元素で置換したり、リチウム複合酸化物の表面を炭素等の導電性物質で被覆したり、正極活物質の粒子の内部に導電性物質を内包させたものであっても、本発明の効果を阻害することなく、好適に用いることができ、このようなものを用いた場合も本発明の範囲内である。正極活物質を構成する元素の組成比率は上述した比率に限定されず、化学量論からずれていてもよい。
- [0050] 負極層12は、負極活物質と硫化物固体電解質を含む。負極活物質としては、たとえば、黒鉛、ハードカーボン等の炭素材料、合金系材料、硫黄、金属硫化物等を用いることができる。
- [0051] 正極層11と負極層12との間に挟まれた固体電解質層13は、硫化物固体電解質を含む。
- [0052] なお、正極層11、負極層12、および、固体電解質層13に含まれる固体電解質は、イオン伝導性化合物を含むものであればよく、構成元素としてリチウムと硫黄とを少なくとも含有するものであればよく、このような化合物として、 Li_2S と P_2S_5 の混合物、 Li_2S と B_2S_3 の混合物等を挙げることができる。また、固体電解質は、構成元素としてリチウムと硫黄に加えて、好ましくはリンをさらに含有すればよく、このような化合物として、 Li_2S と P_2S_5 の混合物、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 Li_3PS_4 等を挙げることができ、これらの化合物においてアニオンの一部が酸素で置換されたもの等をあげることができる。上記の化合物の中でも、架橋Sを含まない、仕込み組成が $80\text{Li}_2\text{S}-20\text{P}_2\text{S}_5$ 等のガラスおよびガラスセラミックや、Thio-LISICONであることが好ましい。固体電解質を構成する元素の組成比率は上述した比

率に限定されるものではない。

- [0053] なお、本発明の全固体電池 10 は、図 1～図 3 に示される電池要素を、たとえば、セラミックス製の容器に装入された形態で用いられてもよく、図 1～図 3 に示される形態のまま自立した形態で用いられてもよい。
- [0054] また、外装方法も特に限定されず、金属ケース、モールド樹脂、アルミニウムラミネートフィルム等を使用してもよい。
- [0055] 本発明に従った正極材料の製造方法では、正極活物質と繊維状炭素とを混合することによって第 1 の混合物を作製し、第 1 の混合物を加熱し、第 1 の混合物と硫化物固体電解質とを混合することによって第 2 の混合物を作製する。
- [0056] 本発明に従った正極材料の製造方法では、さらに、第 2 の混合物から成形体を作製し、成形体を加熱し、加熱された成形体を粉砕することが好ましい。
- [0057] 本発明に従った全固体電池 10 の製造方法では、正極活物質と繊維状炭素とを混合することによって第 1 の混合物を作製し、第 1 の混合物を加熱し、第 1 の混合物と硫化物固体電解質とを混合することによって第 2 の混合物を作製し、第 2 の混合物から成形体を作製する。
- [0058] 本発明に従った全固体電池 10 の製造方法では、さらに、成形体を加熱し、加熱された成形体を粉砕することによって粉砕物を作製し、粉砕物から成形体を作製することが好ましい。このようにすることにより、正極活物質への電子供給パスとリチウムイオン供給パスとがともに良好に形成されることによって、電池特性をさらに高めることができる。
- [0059] なお、本発明の全固体電池 10 の製造方法では、原材料を圧縮成形することによって正極層 11、負極層 12、および、固体電解質層 13 を作製することができる。この場合、上記で作製された正極材料を圧縮成形することによって成形体を作製することによって正極層 11 を作製する。あるいは、上記の成形体を加熱し、加熱された成形体を粉砕することによって得られた粉砕物を圧縮成形することによって正極層 11 を作製する。負極層 12 と固体

電解質層 13 は、原材料を圧縮成形することによって作製される。その後、正極層 11 と負極層 12 とを、固体電解質層 13 を介在させて積層することによって積層体を作製することができる。

[0060] また、原材料を含むスラリー、ペースト、コロイド等の固液混合物を作製することによって、正極層 11、負極層 12、および、固体電解質層 13 の各層を作製することもできる。この場合、たとえば、まず、正極層 11、負極層 12、固体電解質層 13 の原材料を含む各固液混合物を作製する（固液混合物作製工程）。得られた各固液混合物を用いて、シート、印刷層、膜等の各成形体を作製する。そして、得られた各成形体を積層することによって積層体を作製する（積層体作製工程）。なお、積層体を、たとえば、コインセル内に封止してもよい。封止方法は特に限定されない。たとえば、積層体を樹脂で封止してもよい。また、 Al_2O_3 等の絶縁性を有する絶縁体ペーストを積層体の周囲に塗布またはディップして、この絶縁ペーストを熱処理することによって封止してもよい。

[0061] なお、正極層 11 と負極層 12 から効率的に電流を引き出すため、正極層 11 と負極層 12 の上に炭素層、金属層、酸化物層等の集電体層を形成してもよい。集電体層の形成方法は、たとえば、スパッタリング法が挙げられる。また、金属ペーストを塗布またはディップして、この金属ペーストを熱処理してもよい。また、カーボンシートを積層してもよい。

[0062] 積層体作製工程では、正極層 11、固体電解質層 13、および、負極層 12 を積層して単電池構造を形成することが好ましい。さらに、積層体形成工程において、集電体を介在させて、上記の単電池構造の積層体を複数個、積層して積層体を形成してもよい。この場合、単電池構造の積層体を複数個、電氣的に直列、または並列に積層してもよい。

[0063] 上記の各層を作製する方法は特に限定されないが、シートの形態の各層を形成するためにドクターブレード法、ダイコーター、コンマコーター等、または、印刷層、膜の形態の各層を形成するためにスクリーン印刷法等を使用することができる。また、各層を積層する方法は特に限定されないが、熱間

等方圧プレス、冷間等方圧プレス、静水圧プレス等を使用して積層することができる。

[0064] スラリーは、有機材料を溶剤に溶解した有機ビヒクルと、（正極活物質および固体電解質、負極活物質および固体電解質、または、固体電解質）とを湿式混合することによって作製することができる。湿式混合ではメディアを用いることができ、具体的には、ボールミル法、ビスコミル法等を用いることができる。一方、メディアを用いない湿式混合方法を用いてもよく、サンドミル法、高圧ホモジナイザー法、ニーダー分散法等を用いることができる。スラリーに含まれる有機材料は特に限定されないが、硫化物と反応しないアクリル樹脂等を用いることができる。スラリーは可塑剤を含んでもよい。

[0065] 次に、本発明の実施例を具体的に説明する。なお、以下に示す実施例は一例であり、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

実施例

[0066] 以下、全固体電池を作製した実施例 1、2 と比較例について説明する。

[0067] （実施例 1）

<固体電解質の作製>

硫化物である Li_2S 粉末と P_2S_5 粉末とをメカニカルミリング処理することにより、固体電解質を作製した。

[0068] 具体的には、アルゴンガス雰囲気中で、 Li_2S 粉末と P_2S_5 粉末とを 80 : 20 のモル比になるように秤量し、アルミナ製の容器に入れた。直径が 10 mm のアルミナボールを入れて、容器を密閉した。容器をメカニカルミリング装置（フリッチュ製 遊星ボールミル、型番 P-7）にセットして、370 rpm の回転数で 20 時間、メカニカルミリング処理した。その後、容器をアルゴンガス雰囲気中に開放し、容器にトルエンを 2 ml 入れて、容器を密閉した。さらに、メカニカルミリング処理を 200 rpm の回転数で 2 時間行った。このようにして得られたスラリー状の材料をアルゴンガス雰囲気中でろ過した後、真空乾燥した。得られた粉末を正極合材用ガラス粉末として用いた。

[0069] 得られた粉末を真空雰囲気中にて200℃～300℃の温度で加熱することにより、ガラスセラミック粉末を得た。このガラスセラミック粉末を固体電解質層に用いた。

[0070] <正極活物質の作製>

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を純水に溶解させ、この水溶液にP源としての H_3PO_4 （85%水溶液）と酸化剤としての H_2O_2 （30%水溶液）とを加えることによって混合水溶液を作製した。ここで、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3PO_4 、および、 H_2O_2 はモル比率で1:1:1.5になるように調合した。

[0071] 次に、酢酸に純水を加え、この水溶液に酢酸アンモニウムを溶かすことによって緩衝溶液を作製した。なお、酢酸と酢酸アンモニウムのモル比は1:1であり、酢酸および酢酸アンモニウムの濃度は、いずれも0.5mol/Lとした。この緩衝溶液のpHを測定したところ、4.6であった。

[0072] そして、緩衝溶液を常温で攪拌しながら、上記の混合水溶液を緩衝溶液に滴下することによって、沈殿粉末を作製した。なお、混合水溶液の滴下量が増加するに伴い、緩衝溶液のpHは低下し、pHが2.0になった時点で混合水溶液の緩衝溶液への滴下を終了した。

[0073] その後、得られた沈殿粉末をろ過し、大量の水で洗浄した後に、120℃の温度に加熱し、乾燥させ、褐色の $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の粉末を作製した。

[0074] 次に、この $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 粉末と $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （酢酸リチウム・二水和物）とをモル比で1:1になるように調合し、この混合物に純水とポリカルボン酸系高分子分散剤を添加した。さらに、上記の混合物に、昭和電気株式会社製の気相法炭素繊維（商品名：VGCF、登録商標：VGCF、以下、「VGCF」という）を、100重量部の LiFePO_4 に対してVGCFが15重量部になるように添加した後、ボールミルを使用して混合粉碎してスラリーを得た。得られたスラリーをスプレードライヤで乾燥した後、造粒し、酸素分圧が 10^{-20}MPa の還元雰囲気中に調整された $\text{H}_2 - \text{N}_2$ の混合ガス中にて、700℃の温度で5時間、熱処理することによって、繊維状炭素（VGCF）を含む正極活物質（リン酸鉄リチウム： LiFePO_4 ）

を作製した。

[0075] <正極合材の作製>

アルゴンガス雰囲気中にて、上記の固体電解質の作製工程で得られたガラス粉末と上記で得られた繊維状炭素を含む正極活物質とを57 : 33の重量比になるように秤量し、ロッキングミルで1時間混合することによって、正極合材を作製した。

[0076] <正極合材中の正極活物質と固体電解質と繊維状炭素の分散状態>

正極合材中の正極活物質と固体電解質と繊維状炭素の分散状態を調べるために、上記で得られた正極合材を分析した。走査型電子顕微鏡およびエネルギー分散型X線分光装置(EDX)(エリオニクス社製、型番: EPA-8900FE、加速電圧20kV、倍率3000倍)を用いて正極合材を分析したところ、繊維状炭素が固体電解質(ガラス粉末)の周りの領域に比べて正極活物質の周りの領域に多く存在すること、すなわち、繊維状炭素が正極活物質の周りの領域に偏在することを確認した。

[0077] <全固体電池の作製>

ポリエチレンテレフタレート(PET)製の内径が10mmのダイに、上記の固体電解質の作製工程で得られたガラスセラミック粉末150mgを入れた後、110MPaの圧力でプレス成形することによって固体電解質層を作製した。

[0078] 上記のダイの片側から、上記で得られた正極合材10mgを入れ、上記のダイの反対側から、負極材料としてのIn-Liを配置し、さらに両側にステンレス鋼板を配置した後、329MPaの圧力でプレス成形することによって全固体電池の電池要素としての積層体を作製した。得られた積層体をラミネート容器に封入して、全固体電池を作製した。

[0079] <電池特性の評価>

上記で得られた全固体電池に対し、3.6V~1.8Vの電圧で10 μ A(電流密度: 12.7 μ A/cm²)の定電流充放電を行った。50 $^{\circ}$ Cの温度で充放電サイクルを繰り返し、容量の変化がなくなった時点で放電容量を測

定したところ、 13mAh/g であった。得られた充放電曲線を図4に示す。充放電曲線において電圧が 2.8V 付近に平坦部が存在することから、充放電が可逆的に進行することを確認できた。

[0080] 以上の実施例1の結果から、繊維状炭素を正極活物質の周りの領域に偏在させることにより、正極活物質への電子供給パスが良好になり、正極活物質として電子伝導性が乏しいリン酸鉄リチウムを用いても、充放電可能な電池を得ることができることがわかる。

[0081] (実施例2)

＜固体電解質の作製＞＜正極活物質の作製＞

実施例1と同様にして、固体電解質と正極活物質を作製した。

[0082] <正極合材の作製>

アルゴンガス雰囲気中にて、上記の固体電解質の作製工程で得られたガラス粉末と上記で得られた繊維状炭素を含む正極活物質とを $57:33$ の重量比になるように秤量し、ロッキングミルで1時間混合することによって、正極合材を作製した。

[0083] 得られた正極合材 200mg を直径が 10mm の金型に入れて、 329MPa の圧力でプレス成形して、成形体を作製した。得られた成形体を、カーボンルツボの上に置いた状態で、真空雰囲気中にて 200°C の温度で6時間、加熱した。加熱後の成形体を乳鉢にて粉砕することによって正極合材を得た。

[0084] <正極合材中の正極活物質と固体電解質と繊維状炭素の分散状態>

正極合材中の正極活物質と固体電解質と繊維状炭素の分散状態を調べるために、上記で得られた正極合材を実施例1と同様にして分析した。繊維状炭素が固体電解質（ガラス粉末）の周りの領域に比べて正極活物質の周りの領域に多く存在すること、すなわち、繊維状炭素が正極活物質の周りの領域に偏在することを確認した。

[0085] <全固体電池の作製>

実施例1と同様にして全固体電池を作製した。

[0086] <電池特性の評価>

上記で得られた全固体電池に対し、3.6V~1.8Vの電圧で $10\mu\text{A}$ (電流密度： $12.7\mu\text{A}/\text{cm}^2$)の定電流充放電を行った。50℃の温度で充放電サイクルを繰り返し、容量の変化がなくなった時点で放電容量を測定したところ、 $135\text{mAh}/\text{g}$ であった。得られた充放電曲線を図5に示す。充放電曲線において電圧が2.8V付近に平坦部が存在することから、充放電が可逆的に進行することを確認できた。

[0087] 以上の実施例2の結果から、繊維状炭素を正極活物質の周りの領域に偏在させることにより、正極活物質への電子供給パスが良好になり、正極活物質として電子伝導性が乏しいリン酸鉄リチウムを用いても、充放電可能な電池を得ることができることがわかる。特に、上記の放電容量の値は、リン酸鉄リチウムの理論容量に近い値であり、正極合材中に存在するほぼすべてのリン酸鉄リチウムが充放電に関与していることがわかる。さらに、固体電解質と繊維状炭素を含む正極活物質とを混合した後、成形して加熱することにより、リチウムイオン供給パスと電子供給パスとがともに良好に形成され、容量の大きい電池を得ることができることがわかる。

[0088] (比較例)

<固体電解質の作製>

実施例1と同様にして、固体電解質を作製した。

[0089] <正極活物質の作製>

工程中において繊維状炭素を添加すること以外は、実施例1と同様にして、繊維状炭素を含まない正極活物質を作製した。

[0090] <正極合材の作製>

アルゴンガス雰囲気中にて、上記の固体電解質の作製工程で得られたガラス粉末と上記で得られた繊維状炭素を含まない正極活物質とを57:33の重量比になるように秤量し、ロッキングミルで1時間混合した。得られた混合物と上記のVGCfとを90:10の重量比になるように秤量し、ロッキングミルで1時間混合することによって、正極合材を作製した。

[0091] <正極合材中の正極活物質と固体電解質と繊維状炭素の分散状態>

正極合材中の正極活物質と固体電解質と繊維状炭素の分散状態を調べるために、上記で得られた正極合材を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した。固体電解質がリン酸鉄リチウムと繊維状炭素の間に入り込み、リン酸鉄リチウムと繊維状炭素の間の電子移動が阻害される状態になっていることを確認した。また、一部の繊維状炭素が凝集していることを確認した。

[0092] <全固体電池の作製>

実施例1と同様にして全固体電池を作製した。

[0093] <電池特性の評価>

上記で得られた全固体電池に対し、50℃の温度で、3.6V～1.8Vの電圧で10μA（電流密度：12.7μA/cm²）の定電流充放電を試みた。しかし、抵抗が高く、充放電しなかったため、定電流の電流値を下げ、充放電の電圧範囲を拡げて定電流充放電を行った。具体的には5V～1.5Vの電圧で1μA（電流密度：1.3μA/cm²）の定電流充放電を行った。その結果、得られた充放電曲線を図6に示す。図6に示すように、充放電挙動が見られたが、リン酸鉄リチウムの充放電電圧とは異なる電圧で電流が流れていることがわかる。これは副反応による充放電挙動を示しており、この電池のリン酸鉄リチウムは充放電挙動に関与していないことがわかる。

[0094] 以上の比較例の結果から、導電助剤としてVGC Fを添加しただけでは、正極活物質としてリン酸鉄リチウムを用いた硫化物固体電池を充放電させることができないことがわかる。

[0095] 今回開示された実施の形態と実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考慮されるべきである。本発明の範囲は以上の実施の形態と実施例ではなく、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての修正と変形を含むものであることが意図される。

産業上の利用可能性

[0096] 本発明により、高容量の全固体電池を得ることができる。

符号の説明

[0097] 10 : 全固体電池、 11 : 正極層、 12 : 負極層、 13 : 固体電解質層。

請求の範囲

- [請求項1] 正極活物質と、硫化物固体電解質と、繊維状炭素とを含み、前記繊維状炭素が前記正極活物質の周りに偏在している、正極材料。
- [請求項2] 前記正極活物質が、一般式 $Li_aM_mXO_bF_c$ 。(ただし、化学式中、Mは1種以上の遷移金属、XはB、Al、Si、P、Cl、Ti、V、Cr、MoおよびWからなる群より選ばれた1種以上の元素であり、aは $0 < a \leq 3$ 、mは $0 < m \leq 2$ 、bは $2 \leq b \leq 4$ 、cは $0 \leq c \leq 1$ の範囲内の数値である)で表されるポリアニオン構造を有するリチウム複合酸化物を含む、請求項1に記載の正極材料。
- [請求項3] 前記リチウム複合酸化物が、リン酸化合物である、請求項2に記載の正極材料。
- [請求項4] 前記リン酸化合物が、リン酸鉄リチウムである、請求項3に記載の正極材料。
- [請求項5] 請求項1から請求項4までのいずれか1項に記載の正極材料からなる正極層と、
負極層と、
前記正極層と前記負極層との間に介在する固体電解質層と、
を備える、全固体電池。
- [請求項6] 請求項1から請求項4までのいずれか1項に記載の正極材料の製造方法であって、
前記正極活物質と前記繊維状炭素とを混合することによって第1の混合物を作製する工程と、
前記第1の混合物を加熱する工程と、
前記第1の混合物と前記硫化物固体電解質とを混合することによって第2の混合物を作製する工程と、
を備える、正極材料の製造方法。
- [請求項7] 前記第2の混合物から成形体を作製する工程と、

前記成形体を加熱する工程と、
前記加熱された成形体を粉砕する工程と、
をさらに備える、請求項6に記載の正極材料の製造方法。

[請求項8]

請求項5に記載の全固体電池の製造方法であって、
前記正極活物質と前記繊維状炭素とを混合することによって第1の混合物を作製する工程と、
前記第1の混合物を加熱する工程と、
前記第1の混合物と前記硫化物固体電解質とを混合することによって第2の混合物を作製する工程と、
前記第2の混合物から成形体を作製する工程と、
を備える、全固体電池の製造方法。

[請求項9]

前記成形体を加熱する工程と、
前記加熱された成形体を粉砕することによって粉砕物を作製する工程と、
前記粉砕物から成形体を作製する工程と、
をさらに備える、請求項8に記載の全固体電池の製造方法。

[図1]

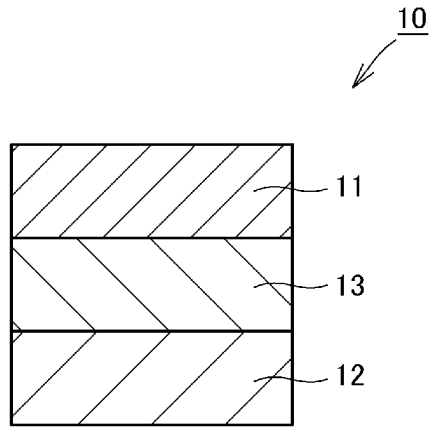


図1

[図2]

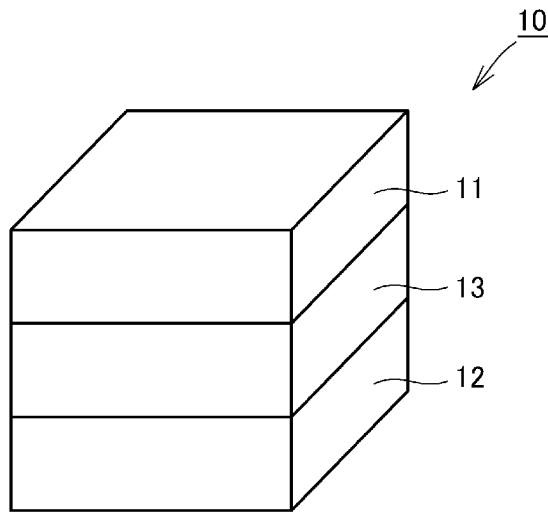


図2

[図3]

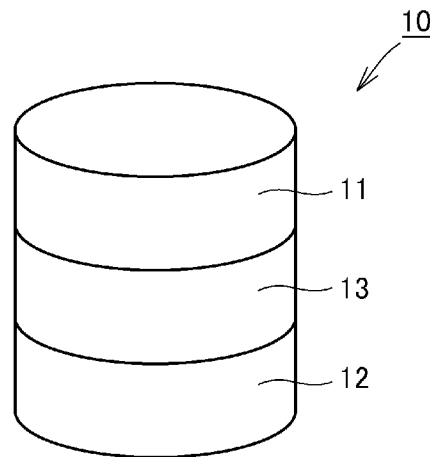
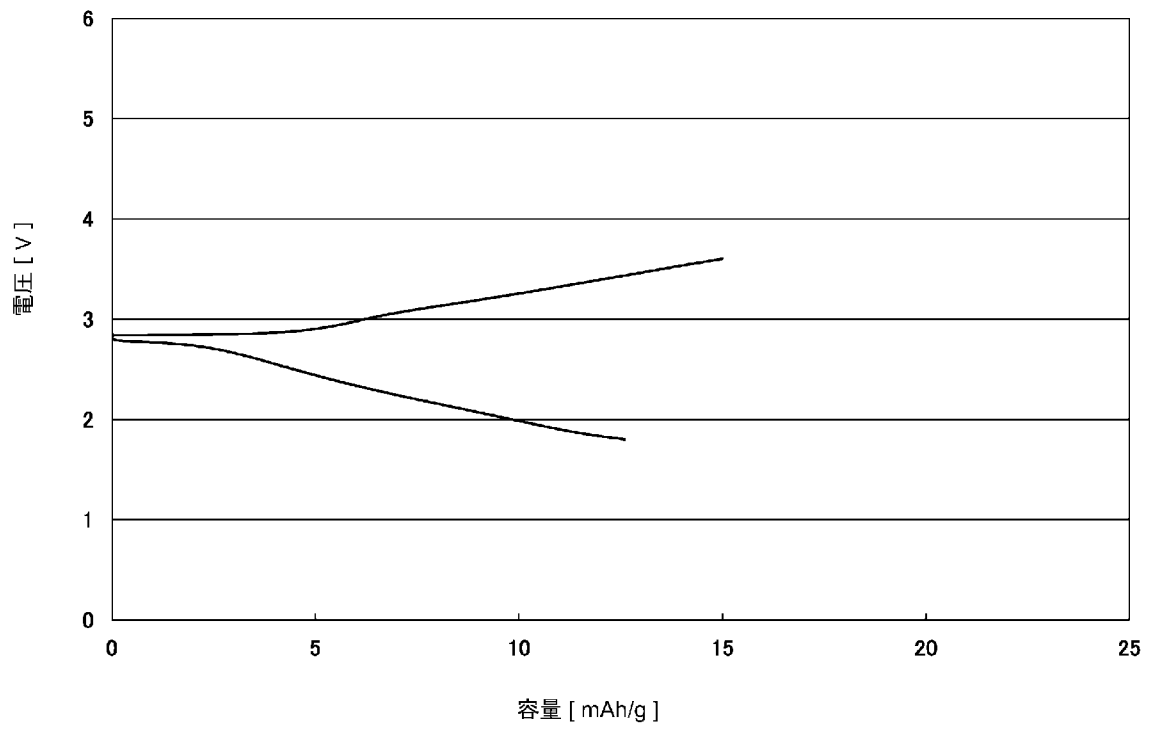


図3

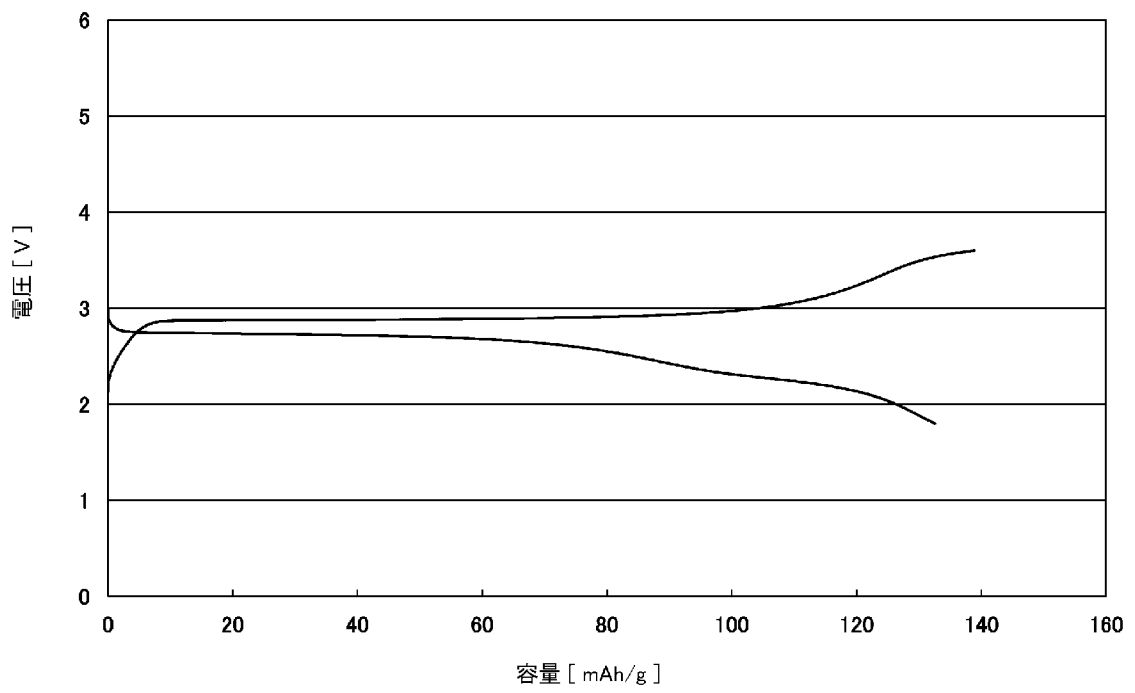
[図4]

図4



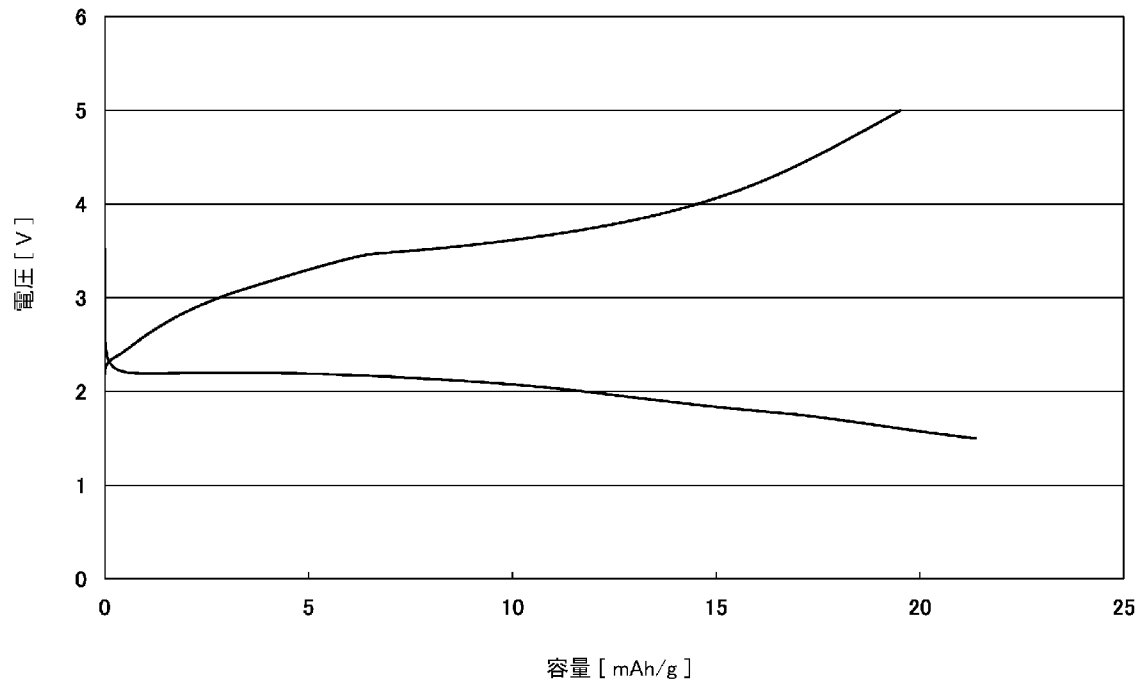
[図5]

図5



[図6]

図6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/079673

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/36(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M4/62(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)
 H01M4/36, H01M4/13, H01M4/139, H01M4/58, H01M4/62, 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 1996-2013
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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 2011-159534 A (Toyota Motor Corp.), 18 August 2011 (18.08.2011), claims 1, 2; examples (Family: none)	1-9
A	JP 2011-529257 A (Hydro-Quebec), 01 December 2011 (01.12.2011), claims 1 to 22; examples & US 2011/0123858 A1 & EP 2319110 A & WO 2010/012076 A1 & CA 2638410 A & KR 10-2011-0065435 A & CA 2638410 A1	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 05 December, 2013 (05.12.13)	Date of mailing of the international search report 17 December, 2013 (17.12.13)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/079673

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 2009-176720 A (Kao Corp.), 06 August 2009 (06.08.2009), claims 1 to 10; examples & US 2010/0248034 A1 & EP 2228856 A1 & WO 2009/081704 A1 & KR 10-2010-0095473 A & CN 101919089 A	1-9
A	JP 2009-266400 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 12 November 2009 (12.11.2009), claims 1 to 5; examples & US 2009/0263718 A1 & EP 2113957 A1	1-9
A	JP 2011-513900 A (Hydro-Quebec), 28 April 2011 (28.04.2011), claims 1 to 17; examples & US 2011/0068294 A1 & EP 2260525 A & WO 2009/105863 A1 & CA 2623407 A & KR 10-2010-0128314 A & CA 2623407 A1	1-9
A	JP 2009-16265 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 22 January 2009 (22.01.2009), claim 1 (Family: none)	1-9
A	JP 2008-108740 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 08 May 2008 (08.05.2008), claim 1 (Family: none)	1-9
A	JP 2005-340152 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 08 December 2005 (08.12.2005), claim 1 & US 2006/0188784 A1 & EP 1652247 A & WO 2005/011028 A1 & KR 10-2006-0039008 A & CN 1830103 A & TWB 00I344714 & KR 10-2012-0088005 A	1-9
P,A	JP 2013-84499 A (Toyota Motor Corp.), 09 May 2013 (09.05.2013), examples (Family: none)	1-9
P,A	JP 2013-118143 A (Toyota Motor Corp.), 13 June 2013 (13.06.2013), examples & US 2013/0142943 A1	1-9
P,A	JP 2012-248414 A (Toyota Motor Corp.), 13 December 2012 (13.12.2012), examples & WO 2012/164366 A2	1-9

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. H01M4/36(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0562(2010.01)i</p>												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. H01M4/36, H01M4/13, H01M4/139, H01M4/58, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0562</p>												
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2013年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2013年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2013年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2013年	日本国実用新案登録公報	1996-2013年	日本国登録実用新案公報	1994-2013年		
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2013年											
日本国実用新案登録公報	1996-2013年											
日本国登録実用新案公報	1994-2013年											
<p>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）</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2011-159534 A（トヨタ自動車株式会社）2011.08.18, 請求項1, 2、実施例（ファミリーなし）</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2011-529257 A（ハイドロケベック）2011.12.01, 請求項1-22、実施例 & US 2011/0123858 A1 & EP 2319110 A & WO 2010/012076 A1 & CA 2638410 A & KR 10-2011-0065435 A & CA 2638410 A1</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			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 2011-159534 A（トヨタ自動車株式会社）2011.08.18, 請求項1, 2、実施例（ファミリーなし）	1-9	A	JP 2011-529257 A（ハイドロケベック）2011.12.01, 請求項1-22、実施例 & US 2011/0123858 A1 & EP 2319110 A & WO 2010/012076 A1 & CA 2638410 A & KR 10-2011-0065435 A & CA 2638410 A1	1-9	
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 2011-159534 A（トヨタ自動車株式会社）2011.08.18, 請求項1, 2、実施例（ファミリーなし）	1-9										
A	JP 2011-529257 A（ハイドロケベック）2011.12.01, 請求項1-22、実施例 & US 2011/0123858 A1 & EP 2319110 A & WO 2010/012076 A1 & CA 2638410 A & KR 10-2011-0065435 A & CA 2638410 A1	1-9										
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>												
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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）</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの											
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの											
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの											
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献											
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願												
<p>国際調査を完了した日</p> <p>05.12.2013</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>17.12.2013</p>											
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁（ISA/J P）</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p>結城 佐織</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>	<table border="1"> <tr> <td>4X</td> <td>3132</td> </tr> </table>	4X	3132								
4X	3132											

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 2009-176720 A (花王株式会社) 2009. 08. 06, 請求項 1 - 10、 実施例 & US 2010/0248034 A1 & EP 2228856 A1 & WO 2009/081704 A1 & KR 10-2010-0095473 A & CN 101919089 A	1-9
A	JP 2009-266400 A (第一工業製薬株式会社) 2009. 11. 12, 請求項 1 - 5、実施例 & US 2009/0263718 A1 & EP 2113957 A1	1-9
A	JP 2011-513900 A (ハイドロケベック) 2011. 04. 28, 請求項 1 - 17、実施例 & US 2011/0068294 A1 & EP 2260525 A & WO 2009/105863 A1 & CA 2623407 A & KR 10-2010-0128314 A & CA 2623407 A1	1-9
A	JP 2009-16265 A (昭和電工株式会社) 2009. 01. 22, 請求項 1 (ファ ミリーなし)	1-9
A	JP 2008-108740 A (昭和電工株式会社) 2008. 05. 08, 請求項 1 (フ ァミリーなし)	1-9
A	JP 2005-340152 A (昭和電工株式会社) 2005. 12. 08, 請求項 1 & US 2006/0188784 A1 & EP 1652247 A & WO 2005/011028 A1 & KR 10-2006-0039008 A & CN 1830103 A & TWB 00I344714 & KR 10-2012-0088005 A	1-9
P, A	JP 2013-84499 A (トヨタ自動車株式会社) 2013. 05. 09, 実施例 (フ ァミリーなし)	1-9
P, A	JP 2013-118143 A (トヨタ自動車株式会社) 2013. 06. 13, 実施例 & US 2013/0142943 A1	1-9
P, A	JP 2012-248414 A (トヨタ自動車株式会社) 2012. 12. 13, 実施例 & WO 2012/164366 A2	1-9