

(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 12 月 6 日(06.12.2012)



(10) 国際公開番号

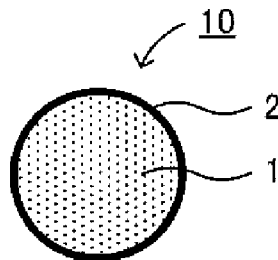
WO 2012/164724 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 1/06 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/062714
- (22) 国際出願日: 2011 年 6 月 2 日(02.06.2011)
- (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): 加藤 祐樹 (KATO, Yuki) [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). 濱 重規 (HAMA, Shigenori) [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). 大友 崇督 (OTOMO, Takamasa) [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 (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: SOLID ELECTROLYTE MATERIAL, SOLID CELL, AND METHOD FOR MANUFACTURING SOLID ELECTROLYTE MATERIAL

(54) 発明の名称: 固体電解質材料、固体電池、固体電解質材料の製造方法

[図1]



(57) Abstract: The main purpose of the present invention is to provide a solid electrolyte material having excellent electron conductivity. The present invention solves the issue by providing a solid electrolyte material that is characterized in having solid electrolyte particles, and a carbon coat layer formed on the surface of each of the solid electrolyte particles.

(57) 要約: 本発明は、電子伝導性が良好な固体電解質材料を提供することを主目的とする。本発明は、固体電解質粒子と、上記固体電解質粒子の表面に形成された炭素コート層と、を有することを特徴とする固体電解質材料を提供することにより、上記課題を解決する。

WO 2012/164724 A1

明 細 書

発明の名称：

固体電解質材料、固体電池、固体電解質材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、電子伝導性が良好な固体電解質材料に関する。

背景技術

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

[0003] 現在市販されているリチウム電池は、可燃性の有機溶媒を含む電解液が使用されているため、短絡時の温度上昇を抑える安全装置の取り付けや短絡防止のための構造・材料面での改善が必要となる。これに対し、電解液を固体電解質層に変えて、電池を全固体化したリチウム固体電池は、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] このような固体電池は、通常、正極活物質層と、負極活物質層と、正極活物質層および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。また、電極活物質層（正極活物質層および負極活物質層）は少なくとも活物質を含有する層であり、さらに、電子伝導性を向上させる導電化材、および、イオン伝導性を向上させる固体電解質材料を含有する場合がある。

[0005] 特許文献1には、 MeS （ Me は1種類または複数種の遷移金属元素を主体とする金属元素）で表される遷移金属硫化物と、硫化リチウムと、硫化珪素等と、を用いてなる電子・リチウムイオン混合伝導体が開示されている。この技術は、リチウムイオン伝導体の原料（硫化リチウム、硫化珪素等）に

対して、遷移金属硫化物をドーピングすることにより、電子伝導性を向上させたものである。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2001-006674号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 固体電池の高性能化の観点から、電極活物質層に含まれる固体電解質材料には、イオン伝導性のみならず、良好な電子伝導性が求められている。本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、電子伝導性が良好な固体電解質材料を提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するために、本発明においては、固体電解質粒子と、上記固体電解質粒子の表面に形成された炭素コート層と、を有することを特徴とする固体電解質材料を提供する。

[0009] 本発明によれば、固体電解質粒子の表面に炭素コート層を有することから、電子伝導性が良好な固体電解質材料とすることができる。

[0010] 上記発明においては、上記炭素コート層が、粒界を有しない層であることが好ましい。電子伝導性がさらに良好になるからである。

[0011] 上記発明においては、上記炭素コート層が、液体成分を炭化してなるものであることが好ましい。

[0012] 上記発明においては、上記固体電解質粒子が、硫化物固体電解質粒子であることが好ましい。イオン伝導性に優れているからである。

[0013] 上記発明においては、固体電解質材料の電子伝導度が $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましい。

[0014] また、本発明においては、正極活物質層と、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、を含有す

る固体電池であって、上記正極活物質層および上記負極活物質層の少なくとも一つが、上述した固体電解質材料を含有することを特徴とする固体電池を提供する。

[0015] 本発明によれば、正極活物質層および負極活物質層の少なくとも一方が上述した固体電解質材料を含有することから、高性能な固体電池とすることができる。

[0016] また、本発明においては、表面に液体成分を有する固体電解質粒子を調製する調製工程と、上記液体成分が炭化するように加熱し、炭素コート層を形成する加熱工程と、を有することを特徴とする固体電解質材料の製造方法を提供する。

[0017] 本発明によれば、固体電解質粒子の表面に炭素コート層を形成する加熱工程を行うことにより、電子伝導性が良好な固体電解質材料を得ることができる。また、固体電解質粒子の表面に存在する液体成分を炭化させることにより、被覆均一性の高い炭素コート層を得ることができる。

発明の効果

[0018] 本発明においては、電子伝導性が良好な固体電解質材料を得ることができるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の固体電解質材料の一例を示す概略断面図である。

[図2]本発明の固体電池の一例を示す概略断面図である。

[図3]本発明の固体電解質材料の製造方法の一例を示す概略断面図である。

[図4]実施例1、比較例1～3で得られた固体電解質材料に対する、インピーダンス測定の結果である。

[図5]実施例1、比較例1～3で得られた固体電解質材料に対する、電流測定の結果である。

[図6]実施例1、比較例1～3で得られた固体電解質材料の電子伝導度の結果である。

[図7]実施例1、比較例1～3で得られた固体電解質材料に対する、XPS測

定の結果である。

[図8]実施例1 および比較例3 で得られた固体電解質材料を用いた評価用電池の充放電特性の結果である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の固体電解質材料、固体電池、固体電解質材料の製造方法について、詳細に説明する。

[0021] A. 固体電解質材料

本発明の固体電解質材料は、固体電解質粒子と、上記固体電解質粒子の表面に形成された炭素コート層と、を有することを特徴とするものである。

[0022] 図1は、本発明の固体電解質材料の一例を示す概略断面図である。図1に示される固体電解質材料10は、固体電解質粒子1と、固体電解質粒子1の表面に形成された炭素コート層2と、を有するものである。なお、図1における固体電解質粒子1は、一次粒子であるが、本発明における固体電解質粒子は、二次粒子であっても良い。

[0023] 本発明によれば、固体電解質粒子の表面に炭素コート層を有することから、電子伝導性が良好な固体電解質材料とすることができる。そのため、本発明の固体電解質材料を電極活物質層に用いることで、良好な電子伝導パス（およびイオン伝導パス）を形成することができ、電池の高出力化や高容量化を図ることができる。ここで、上述した特許文献1には、遷移金属硫化物をドーピングした電子・リチウムイオン混合伝導体が開示されている。しかしながら、この電子・リチウムイオン混合伝導体は遷移金属を含有するため、ある電位で酸化還元が生じ、容量劣化を引き起こす可能性がある。これに対して、本発明の固体電解質材料は、遷移金属を用いる必要がないため、容量劣化を抑制できるという利点がある。また、本発明の固体電解質材料は、良好な電子伝導性を有することから、電極活物質層に用いる導電化材の使用量を低減できるという利点、電子伝導性が極めて低い電極活物質も使用可能になるという利点がある。

以下、本発明の固体電解質材料について、構成ごとに説明する。

[0024] 1. 固体電解質粒子

本発明における固体電解質粒子は、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。固体電解質粒子としては、例えば、硫化物固体電解質粒子、酸化物固体電解質粒子、窒化物固体電解質粒子等の無機固体電解質粒子を挙げることができる。硫化物固体電解質粒子は、酸化物固体電解質粒子に比べて、イオン伝導性が高い点で好ましく、酸化物固体電解質粒子は、硫化物固体電解質粒子に比べて、化学的安定性が高い点で好ましい。また、本発明における固体電解質粒子は、ハロゲンを含む無機固体電解質粒子であっても良い。

[0025] 硫化物固体電解質粒子は、通常は、伝導するイオンとなる金属元素 (M) と、硫黄 (S) とを含む。上記Mとしては、例えばLi、Na、K、Mg、Ca等を挙げることができ、中でもLiが好ましい。特に、硫化物固体電解質粒子は、Li、A (Aは、P、Si、Ge、Al、Bからなる群から選択される少なくとも一種である)、Sを含むことが好ましい。また、硫化物固体電解質粒子は、Cl、Br、I等のハロゲンを含むしても良い。ハロゲンを含むことにより、イオン伝導性を向上させることができる。また、硫化物固体電解質粒子はOを含むしても良い。Oを含むことにより、化学的安定性を向上させることができる。

[0026] Liイオン伝導性を有する硫化物固体電解質粒子としては、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粒子を意味し、他の記載についても同様である。

[0027] また、硫化物固体電解質粒子は、 Li_2S を実質的に含有しないことが好ましい。化学的安定性の高い硫化物固体電解質粒子とすることができるからである。 Li_2S は水と反応することで、硫化水素が発生する。例えば、原料組成物に含まれる Li_2S の割合が大きいと、 Li_2S が残存しやすい。「 Li_2S を実質的に含有しない」ことは、X線回折により確認することができる。具体的には、 Li_2S のピーク ($2\theta = 27.0^\circ$ 、 31.2° 、 44.8° 、 53.1°) を有しない場合は、 Li_2S を実質的に含有しないと判断することができる。

[0028] また、硫化物固体電解質粒子は、架橋硫黄を実質的に含有しないことが好ましい。化学的安定性の高い硫化物固体電解質粒子とすることができるからである。「架橋硫黄」とは、 Li_2S と、上記Aの硫化物とが反応してなる化合物における架橋硫黄をいう。例えば、 Li_2S および P_2S_5 が反応してなる $\text{S}_3\text{P}-\text{S}-\text{PS}_3$ 構造の架橋硫黄が該当する。このような架橋硫黄は、水と反応しやすく、硫化水素が発生しやすい。さらに、「架橋硫黄を実質的に含有しない」ことは、ラマン分光スペクトルの測定により、確認することができる。例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系の硫化物固体電解質粒子の場合、 $\text{S}_3\text{P}-\text{S}-\text{PS}_3$ 構造のピークが、通常 402 cm^{-1} に現れる。そのため、このピークが検出されないことが好ましい。また、 PS_4^{3-} 構造のピークは、通常 417 cm^{-1} に現れる。本発明においては、 402 cm^{-1} における強度 I_{402} が、 417 cm^{-1} における強度 I_{417} よりも小さいことが好ましい。より具体的には、強度 I_{417} に対して、強度 I_{402} は、例えば70%以下であることが好ましく、50%以下であることがより好ましく、35%以下であることがさらに好ましい。

[0029] また、硫化物固体電解質粒子が、 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70mol%~80mol%の範囲内であることが好ま

しく、72mol%～78mol%の範囲内であることがより好ましく、74mol%～76mol%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粒子とすることができ、化学的安定性の高い硫化物固体電解質粒子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粒子の場合、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。

[0030] また、硫化物固体電解質粒子が、 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粒子とすることができ、化学的安定性の高い硫化物固体電解質粒子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粒子の場合、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。

[0031] また、硫化物固体電解質粒子が、 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、原料組成物に

対して、例えば1 mol%～60 mol%の範囲内であることが好ましく、5 mol%～50 mol%の範囲内であることがより好ましく、10 mol%～40 mol%の範囲内であることがさらに好ましい。また、硫化物固体電解質粒子が、 Li_2O を含有する原料組成物を用いてなるものである場合、 Li_2O の割合は、原料組成物に対して、例えば1 mol%～25 mol%の範囲内であることが好ましく、3 mol%～15 mol%の範囲内であることがより好ましい。

[0032] また、硫化物固体電解質粒子は、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、固相法により得られる結晶質材料であっても良い。

[0033] 一方、 Li イオン伝導性を有する酸化物固体電解質粒子としては、例えばNASICON型構造を有する化合物等を挙げることができる。NASICON型構造を有する化合物の一例としては、一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$)で表される化合物を挙げることができる。中でも、上記酸化物固体電解質粒子は、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ であることが好ましい。また、NASICON型構造を有する化合物の他の例としては、一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$)で表される化合物を挙げることができる。中でも、上記酸化物固体電解質粒子は、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ であることが好ましい。また、酸化物固体電解質粒子の他の例としては、 LiLaTiO (例えば、 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_3$)、 LiPON (例えば、 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$)、 LiLaZrO (例えば、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$)等を挙げることができる。

[0034] 固体電解質粒子の平均粒径 (D_{50}) は、例えば1 nm～100 μm の範囲内、中でも10 nm～30 μm の範囲内であることが好ましい。また、本発明における固体電解質粒子は、通常、電子伝導性が低く、例えば、常温において $1 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 以下である。

[0035] 2. 炭素コート層

次に、本発明における炭素コート層について説明する。本発明における炭

素コート層は、上記固体電解質粒子の表面に形成されるものである。炭素コート層は、炭素を含有する層であれば特に限定されるものではないが、粒界を有しない層であることが好ましい。電子伝導性がさらに良好になるからである。炭素コート層が粒界を有しないことは、例えば透過型電子顕微鏡（TEM）による観察で確認することができる。また、粒界を有しない炭素コート層は、例えば、後述する液体成分を炭化させることにより得ることができる。言い換えると、本発明における炭素コート層は、液体成分を炭化してなるものであることが好ましい。

[0036] 炭素コート層の厚さは、特に限定されるものではないが、例えば10 nm以上であることが好ましく、20 nm以上であることがより好ましく、50 nm以上であることがさらに好ましい。炭素コート層が薄すぎると、電子伝導性を十分に向上させることができない可能性があるからである。一方、炭素コート層の厚さは、例えば200 nm以下であることが好ましく、100 nm以下であることがより好ましい。炭素コート層が厚すぎると、イオン伝導性を阻害する可能性があるからである。なお、炭素コート層の厚さは、透過型電子顕微鏡（TEM）により求めることができる。

[0037] 炭素コート層が固体電解質粒子の表面を被覆する被覆率は、例えば40%以上であることが好ましく、60%以上であることがより好ましく、60%～80%の範囲内であることが好ましい。炭素コート層の被覆率は、X線光電子分光（XPS）により求めることができる。なお、炭素コート層の被覆率が100%であっても、炭素コート層は薄いため、イオン伝導性は阻害されにくい。

[0038] 3. 固体電解質材料

本発明の固体電解質材料は、上述した固体電解質粒子および炭素コート層を有するものである。本発明の固体電解質材料の電子伝導度は、より高いことが好ましく、常温において $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましく、 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上であることがより好ましく、 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることがさらに好ましい。なお、電子伝導度は、後述する実施例に

記載するように、直流電流を印加し、電流測定を行うことで求めることができる。また、本発明の固体電解質材料は、イオン伝導性および電子伝導性を必要とする任意の用途に用いることができるが、中でも、電池の電極活物質層に用いられるものであることが好ましい。

[0039] B. 固体電池

次に、本発明の固体電池について説明する。本発明の固体電池は、正極活物質層と、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、を含有する固体電池であって、上記正極活物質層および上記負極活物質層の少なくとも一つが、上述した固体電解質材料を含有することを特徴とするものである。

[0040] 図2は、本発明の固体電池の一例を示す概略断面図である。図2に示される固体電池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、正極活物質層11の集電を行う正極集電体14と、負極活物質層12の集電を行う負極集電体15と、を有するものである。本発明においては、正極活物質層11および負極活物質層12の少なくとも一方が、上記「A. 固体電解質材料」に記載した固体電解質材料を含有することを大きな特徴とする。

[0041] 本発明によれば、正極活物質層および負極活物質層の少なくとも一方が上述した固体電解質材料を含有することから、高性能な固体電池とすることができる。具体的には、上述した固体電解質材料を用いることで、電極活物質内に良好な電子伝導パスおよびイオン伝導パスを形成することができ、電池の高出力化や高容量化を図ることができる。

以下、本発明の固体電池について、構成ごとに説明する。

[0042] 1. 正極活物質層

本発明における正極活物質層は、少なくとも正極活物質を含有する層であり、必要に応じて、固体電解質材料、導電化材および結着材の少なくとも一つをさらに含有していても良い。正極活物質の種類は、固体電池の種類に応じて適宜選択され、例えば酸化物活物質、硫化物活物質等を挙げることがで

きる。リチウム固体電池に用いられる正極活物質としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiVO_2 、 LiCrO_2 等の層状正極活物質、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})_2\text{O}_4$ 、 LiCoMnO_4 、 $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 等のスピネル型正極活物質、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 LiFePO_4 等のオリビン型正極活物質、 $\text{Li}_3\text{V}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 等のNASICON型正極活物質等を挙げることができる。

[0043] 正極活物質の形状としては、例えば粒子状を挙げることができる。正極活物質の平均粒径 (D_{50}) は、例えば $1\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、 $10\text{ nm} \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましい。また、正極活物質層における正極活物質の含有量は、特に限定されるものではないが、例えば $40\text{ 重量}\% \sim 99\text{ 重量}\%$ の範囲内であることが好ましい。

[0044] 正極活物質層は、固体電解質材料を含有していても良い。固体電解質材料を添加することにより、正極活物質層のイオン伝導性を向上させることができる。特に、本発明においては、正極活物質層が、上記「A. 固体電解質材料」に記載した固体電解質材料を含有することが好ましい。また、正極活物質層は、固体電解質材料として、上記「A. 固体電解質材料」に記載した固体電解質粒子（炭素コート層を有しない粒子）を含有していても良い。正極活物質層における固体電解質材料の含有量は、特に限定されるものではないが、例えば $10\text{ 重量}\% \sim 90\text{ 重量}\%$ の範囲内であることが好ましい。

[0045] 正極活物質層は、導電化材を含有していても良い。導電化材を添加することにより、正極活物質層の電子伝導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。正極活物質層は、結着材を含有することが好ましい。可撓性に優れた正極活物質層を得ることができるからである。結着材としては、例えば、PTFE、PVDF等のフッ素含有結着材を挙げることができる。正極活物質層の厚さは、例えば、 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましい。

[0046] 2. 負極活物質層

本発明における負極活物質層は、少なくとも負極活物質を含有する層であり、必要に応じて、固体電解質材料、導電化材および結着材の少なくとも一つをさらに含有していても良い。負極活物質の種類は、特に限定されるものではないが、例えば、カーボン活物質、酸化物活物質および金属活物質等を挙げることができる。カーボン活物質としては、例えばメソカーボンマイクロビーズ (MCMB)、高配向性グラファイト (HOPG)、ハードカーボン、ソフトカーボン等を挙げることができる。酸化物活物質としては、例えば Nb_2O_5 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 SiO 等を挙げることができる。金属活物質としては、例えば In 、 Al 、 Si および Sn 等を挙げることができる。

[0047] 負極活物質の形状としては、例えば粒子状を挙げることができる。負極活物質の平均粒径 (D_{50}) は、例えば $1\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、 $10\text{ nm} \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましい。また、負極活物質層における負極活物質の含有量は、特に限定されるものではないが、例えば $40\text{ 重量}\% \sim 99\text{ 重量}\%$ の範囲内であることが好ましい。

[0048] 負極活物質層は、固体電解質材料を含有していても良い。固体電解質材料を添加することにより、負極活物質層のイオン伝導性を向上させることができる。特に、本発明においては、負極活物質層が、上記「A. 固体電解質材料」に記載した固体電解質材料を含有することが好ましい。また、負極活物質層は、固体電解質材料として、上記「A. 固体電解質材料」に記載した固体電解質粒子 (炭素コート層を有しない粒子) を含有していても良い。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、上記「1. 正極活物質層」に記載した内容と同様であるので、ここでの記載は省略する。また、負極活物質層の厚さは、例えば、 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましい。

[0049] 3. 固体電解質層

本発明における固体電解質層は、少なくとも固体電解質を含有する層であ

る。固体電解質としては、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、上記「A. 固体電解質材料」に記載した固体電解質粒子（炭素コート層を有しない粒子）を挙げることができる。固体電解質層における固体電解質の含有量は、例えば60重量%以上、中でも70重量%以上、特に80重量%以上であることが好ましい。固体電解質層は、結着材を含有していても良く、固体電解質のみから構成されていても良い。固体電解質層の厚さは、電池の構成によって大きく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く、 $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましい。

[0050] 4. その他の部材

本発明の固体電池は、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さらに有していても良い。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。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、本発明に用いられる電池ケースには、一般的な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。

[0051] 5. 固体電池

本発明の固体電池としては、例えば、リチウム固体電池、ナトリウム固体電池、カリウム固体電池、マグネシウム固体電池、カルシウム固体電池等を挙げることができ、中でも、リチウム固体電池が好ましい。また、本発明の固体電池は、一次電池であっても良く、二次電池であっても良いが、後者が好ましい。繰り返し充放電でき、例えば車載用電池として有用である。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、固体電池の製造方法は、上述した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。

[0052] C. 固体電解質材料の製造方法

次に、本発明の固体電解質材料の製造方法について説明する。本発明の固体電解質材料の製造方法は、表面に液体成分を有する固体電解質粒子を調製する調製工程と、上記液体成分が炭化するように加熱し、炭素コート層を形成する加熱工程と、を有することを特徴とするものである。

[0053] 図3は、本発明の固体電解質材料の製造方法の一例を示す概略断面図である。図3においては、まず、表面に液体成分2aを有する固体電解質粒子1を調製する(図3(a))。このような固体電解質粒子1は、後述するように、例えば固体電解質粒子を液体成分に浸漬させることにより得ることができる。次に、固体電解質粒子1の表面上の液体成分2aが炭化するように加熱し、炭素コート層2を形成する(図3(b))。これにより固体電解質材料10を得る。

[0054] 本発明によれば、固体電解質粒子の表面に炭素コート層を形成する加熱工程を行うことにより、電子伝導性が良好な固体電解質材料を得ることができる。また、固体電解質粒子の表面に存在する液体成分を炭化させることにより、被覆均一性の高い炭素コート層を得ることができる。

以下、本発明の固体電解質材料の製造方法について、工程ごとに説明する。

[0055] 1. 調製工程

本発明における調製工程は、表面に液体成分を有する固体電解質粒子を調製する工程である。

[0056] 本発明における固体電解質粒子については、上記「A. 固体電解質材料」に記載した内容と同様であるので、ここでの記載は省略する。また、本発明における液体成分は、炭化して炭素コート層を形成可能なものであれば特に限定されるものではない。なお、本発明においては、炭素コート層の炭素源となる液体のことを、単に「液体」と称する場合がある。また、固体電解質粒子の表面に存在する上記液体を、液体成分と称する。上記液体は、固体電解質粒子と反応しないものであることが好ましい。固体電解質粒子の劣化を

防止できるからである。例えば、固体電解質粒子が硫化物固体電解質粒子である場合、上記液体は非プロトン性液体であることが好ましい。

[0057] また、上記液体は、炭化水素であることが好ましく、アルカンであることがより好ましい。不純物の少ない炭素コート層を得ることができるからである。上記アルカンは、鎖状アルカンであっても良く、環状アルカンであっても良い。上記鎖状アルカンの炭素数は、例えば5以上であることが好ましい。また、上記鎖状アルカンの炭素数の上限は、常温で液体であれば特に限定されるものではない。上記鎖状アルカンの具体例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、パラフィン等を挙げることができる。なお、上記鎖状アルカンは、分岐を有するものであっても良い。一方、上記環状アルカンの炭素数は、例えば5以上であることが好ましい。また、上記環状アルカンの炭素数の上限は、常温で液体であれば特に限定されるものではない。上記環状アルカンの具体例としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロパラフィン等を挙げることができる。

[0058] 上記炭化水素の他の例としては、芳香族炭化水素を挙げることができる。芳香族炭化水素としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等を挙げることができる。

[0059] また、上記液体は、水分量が少ないことが好ましい。固体電解質粒子（特に硫化物固体電解質粒子）の劣化を防止できるからである。上記液体に含まれる水分量は、例えば100ppm以下であることが好ましく、50ppm以下であることがより好ましい。

[0060] 次に、表面に液体成分を有する固体電解質粒子を調製する調製方法について説明する。この調製方法の一例としては、固体電解質粒子に上記液体を接触させる方法を挙げることができ、具体的には、固体電解質粒子を上記液体に浸漬させる方法、固体電解質粒子に上記液体を塗布またはスプレーする方法等を挙げることができる。また、固体電解質粒子および上記液体を接触させた後に、不要な液体を除去するために、液体除去処理（例えば濾過、乾燥

等)を行っても良い。

[0061] 表面に液体成分を有する固体電解質粒子を調製する調製方法の他の例としては、固体電解質粒子の合成時に、上記液体を混合する方法を挙げることができる。この方法の具体例としては、固体電解質粒子の原料組成物に対して、上記液体を添加し、メカニカルミリングを行う方法を挙げることができる。これにより、非晶質化した固体電解質粒子（例えば硫化物ガラス）が得られる。また、原料組成物に上記液体を添加することで、メカニカルミリング装置のポットの内側表面に固着物が発生することを防止でき、より均質な非晶質化が可能になるという利点もある。メカニカルミリングは、原料組成物を、機械的エネルギーを付与しながら混合する方法であれば特に限定されるものではないが、例えば、ボールミル、振動ミル、ターボミル、メカノフュージョン、ディスクミル等を挙げることができ、中でもボールミルが好ましく、特に遊星型ボールミルが好ましい。

[0062] また、メカニカルミリングの各種条件は、所望の固体電解質粒子を得ることができるように設定する。例えば、遊星型ボールミルを用いる場合、原料組成物および粉碎用ボールを加え、所定の回転数および時間で処理を行う。一般的に、回転数が高いほど、固体電解質粒子の生成速度は速くなり、処理時間が長いほど、原料組成物から固体電解質粒子への転化率は高くなる。遊星型ボールミルを行う際の台盤回転数としては、例えば、200rpm～500rpmの範囲内、中でも、250rpm～400rpmの範囲内であることが好ましい。また、遊星型ボールミルを行う際の処理時間は、例えば、1時間～100時間の範囲内、中でも、1時間～50時間の範囲内であることが好ましい。また、メカニカルミリングの後に、不要な液体を除去するために、液体除去処理（例えば濾過、乾燥等）を行っても良い。

[0063] 2. 加熱工程

次に、本発明における加熱工程について説明する。本発明における加熱工程は、上記液体成分が炭化するように加熱し、炭素コート層を形成する工程である。

[0064] 加熱温度は、液体成分が炭化する温度以上の温度であれば特に限定されるものではない。液体成分が炭化する温度は、液体成分の種類によっても異なるものであるが、事前に予備実験を行えば、容易にその温度を特定することができる。また、炭化が生じているか否かは、後述するように、XPSで確認することができる。加熱温度は、例えば400℃～1000℃の範囲内であり、500℃～900℃の範囲内であることが好ましい。例えば、液体成分がヘプタンである場合、600℃程度から炭化が始まることが確認されている。そのため、ヘプタンを用いる場合には、600℃以上に加熱することが好ましい。一方、加熱温度が高すぎると、不要な副反応が生じる可能性がある。例えば、Liを含有する固体電解質粒子の場合、900℃を超えると、Liと石英管との反応が始まるため、加熱温度は900℃以下であることが好ましい。

[0065] 加熱時間は、所望の炭素コート層が得られる時間であれば特に限定されるものではないが、例えば30分～50時間の範囲内であることが好ましく、50分～24時間の範囲内であることがより好ましい。処理時間が短すぎると、十分な炭化が行われない可能性があり、処理時間が長すぎると、効果が変わらず生産性が低下する可能性があるからである。また、加熱雰囲気は、液体成分を炭化できる雰囲気であれば特に限定されるものではないが、真空または不活性ガス雰囲気であることが好ましい。液体成分の酸化を防止できるからである。また、加熱方法は、特に限定されるものではなく、例えば焼成炉を用いる方法を挙げることができる。

[0066] 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

[0067] 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。

[0068] [実施例1]

出発原料として、硫化リチウム (Li_2S) および五硫化ニリン (P_2S_5) を用いた。次に、 Ar 雰囲気下 (露点 -70°C) のグローブボックス内で、 Li_2S および P_2S_5 を、 $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ のモル比 (Li_3PS_4 、オルト組成) となるように秤量した。この混合物 2g を、メノウ乳鉢で 5 分間混合した。その後、得られた混合物 2g を、遊星型ボールミルの容器 (45cc 、 ZrO_2 製) に投入し、脱水ヘプタン (水分量 30ppm 以下) 4g を投入し、さらに ZrO_2 ボール ($\phi = 5\text{mm}$) 53g を投入し、容器を完全に密閉した (Ar 雰囲気)。この容器を遊星型ボールミル機 (フリッチュ製 $\text{P}7$) に取り付け、台盤回転数 500rpm で、 40 時間メカニカルミリングを行った。その後、得られた試料を、 150°C で乾燥させ、 $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ ガラス (硫化物固体電解質粒子) を得た。次に、得られた $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスを、真空中で 700°C に加熱することで、表面に残存したヘプタンを炭化させ、本発明の固体電解質材料を得た。

[0069] [比較例 1]

実施例 1 で得られた $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ ガラス (硫化物固体電解質粒子) を、比較用の固体電解質材料とした。

[比較例 2]

真空中で 700°C に加熱する代わりに、真空中で 260°C に加熱したこと以外は、実施例 1 と同様にして固体電解質材料を得た。

[0070] [比較例 3]

脱水ヘプタンを用いないこと以外は、実施例 1 と同様にして固体電解質材料を得た。

[0071] [評価]

(インピーダンス測定、電流測定)

実施例 1、比較例 1 ~ 3 で得られた固体電解質材料に対して、インピーダンス測定を行った。まず、マコール製支持筒の中にサンプルを 100mg 入れ、このサンプルの両表面を、 SKD 製電極で挟み、 $4.3\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力で圧粉した。その後、サンプルに拘束圧を付与しながら、交流インピー

ダンス測定を行った。測定には、インピーダンスアナライザー（ソーラトロン社製 1260 型）を用い、印加電圧 5 mV、測定周波数域 0.01 MHz ~ 1 MHz とした。その結果を図 4 に示す。図 4 に示されるように、比較例 1 ~ 3 では、cole-cole プロットに拡散がみられたが、実施例 1 では、cole-cole プロットに拡散が見られなかった。このことから、実施例 1 で得られた固体電解質材料が、高い電子伝導性を有することが示唆された。

[0072] また、プレスしたサンプルに対して、直流電圧を印加し、電流測定を行うことで常温における電子伝導度を求めた。その結果を図 5、図 6 に示す。図 5、図 6 に示されるように、実施例 1 で得られた固体電解質材料は、高い電子伝導性（ $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上の電子伝導度）を有することが確認された。

[0073] （XPS 測定）

実施例 1、比較例 1 ~ 3 で得られた固体電解質材料に対して、XPS（X 線光電子分光）測定を行い、電解質表面の炭素原子数比を求めた。その結果を図 7 に示す。図 7 に示されるように、実施例 1 で得られた固体電解質材料は、比較例 1 ~ 3 で得られた固体電解質材料よりも炭素原子数比が大きかった。また、固体電解質材料の合成に用いたヘプタンは、600℃程度から炭化が始まる。そのため、700℃で加熱した実施例 1 では炭素コート層が生じているが、加熱していない比較例 1、および、260℃で加熱した比較例 2 では炭素コート層は生じていないと考えられる。また、比較例 3 ではヘプタンを用いていないため、炭素コート層は生じていないと考えられる。

[0074] なお、比較例 3 ではヘプタンを用いておらず、炭素コート層の炭素源は理論上存在しないにも関わらず、2 atomic% 程度の炭素が検出された。これは、おそらく固体電解質材料を合成する際に、完全な Ar 雰囲気または真空状態とすることができず、大気中の二酸化炭素によるコンタミネーション（炭酸リチウム等の生成）が生じたためであると考えられる。同様に、実施例 1、比較例 1、2 においても、2 atomic% 程度の炭素は、コンタミネーションの影響によるものであると考えられる。また、比較例 1 で得られた固体電解質材

料の表面には、炭素コート層の炭素源となるヘプタンが残留しているが、ヘプタンの炭素はXPSで測定されていない。これは、XPSの測定が高真空中での測定であり、測定時にはヘプタンが揮発してしまっているからであると考えられる。

[0075] (充放電特性)

実施例1および比較例3で得られた固体電解質材料を用いて、それぞれ評価用電池を作製した。固体電解質材料の電子伝導性を評価するために、正極活物質には電子伝導性の極めて低い硫黄を用いた。不活性ガス雰囲気中で、硫黄および固体電解質材料を、硫黄：固体電解質材料＝50：50の重量比となるように秤量し、ボールミルにより混合し、正極合材（10mg）を得た。また、比較例1で得られた $7.5\text{Li}_2\text{S} \cdot 2.5\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスを150mg秤量し、固体電解質層形成用材料とした。また、Li-In合金箔（ $\phi 10\text{mm}$ 、厚さ $100\mu\text{m}$ ）を負極活物質層とした。これらの材料を用いて評価用電池を作製した。得られた評価用電池に対して、 $0\text{V} - 10\text{V}$ で $6\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の定電流充放電を行った。その結果を図8に示す。図8に示されるように、実施例1で得られた固体電解質材料を用いた評価用電池は、比較例3で得られた固体電解質材料を用いた評価用電池よりも、放電容量および充電容量が増加していた。これにより、実施例1で得られた固体電解質材料は、電子伝導性が高く、かつ、Liイオン伝導性が損なわれていないことが示唆された。

符号の説明

- [0076]
- 1 … 固体電解質粒子
 - 2 … 炭素コート層
 - 2 a … 液体成分
 - 1 0 … 固体電解質材料
 - 1 1 … 正極活物質層
 - 1 2 … 負極活物質層
 - 1 3 … 固体電解質層

1 4 ... 正極集電体

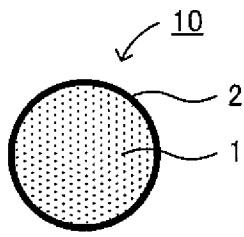
1 5 ... 負極集電体

2 0 ... 固体電池

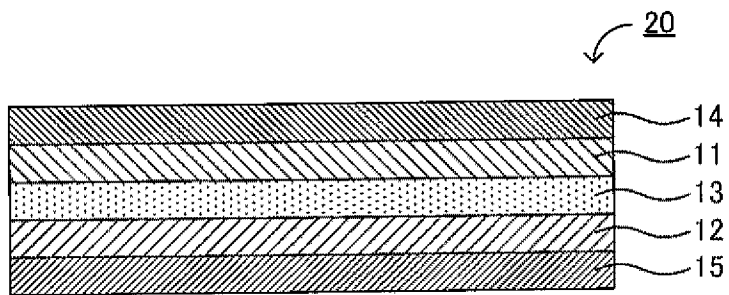
請求の範囲

- [請求項1] 固体電解質粒子と、前記固体電解質粒子の表面に形成された炭素コート層と、を有することを特徴とする固体電解質材料。
- [請求項2] 前記炭素コート層が、粒界を有しない層であることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質材料。
- [請求項3] 前記炭素コート層が、液体成分を炭化してなるものであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の固体電解質材料。
- [請求項4] 前記固体電解質粒子が、硫化物固体電解質粒子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固体電解質材料。
- [請求項5] 電子伝導度が $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることを特徴とする請求項1から請求項4までのいずれかの請求項に記載の固体電解質材料。
- [請求項6] 正極活物質層と、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、を含有する固体電池であって、
前記正極活物質層および前記負極活物質層の少なくとも一つが、請求項1から請求項5までのいずれかの請求項に記載の固体電解質材料を含有することを特徴とする固体電池。
- [請求項7] 表面に液体成分を有する固体電解質粒子を調製する調製工程と、
前記液体成分が炭化するように加熱し、炭素コート層を形成する加熱工程と、
を有することを特徴とする固体電解質材料の製造方法。

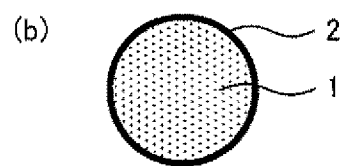
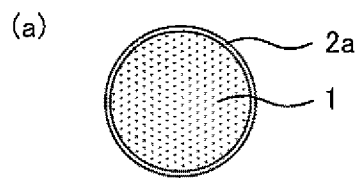
[図1]



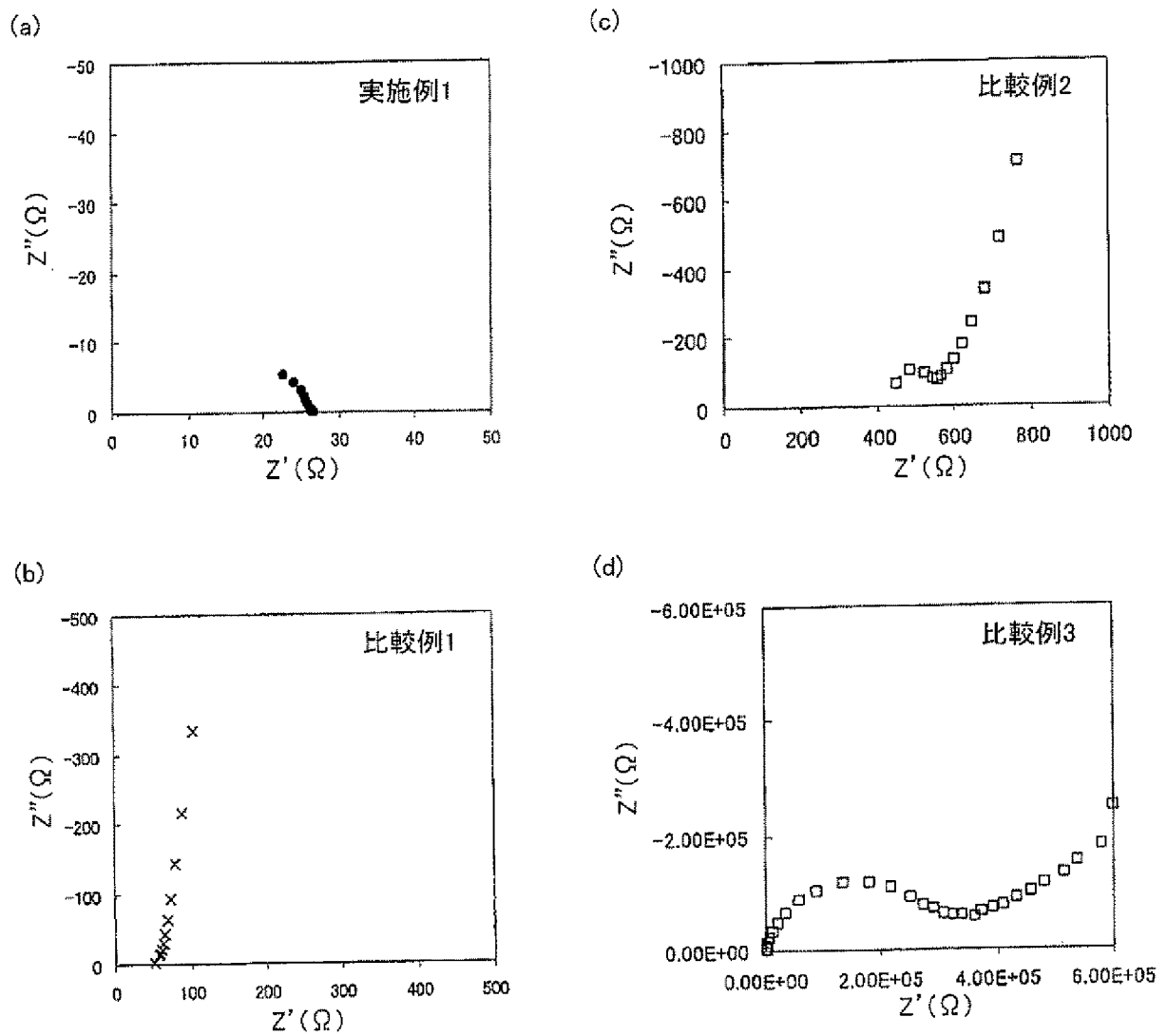
[図2]



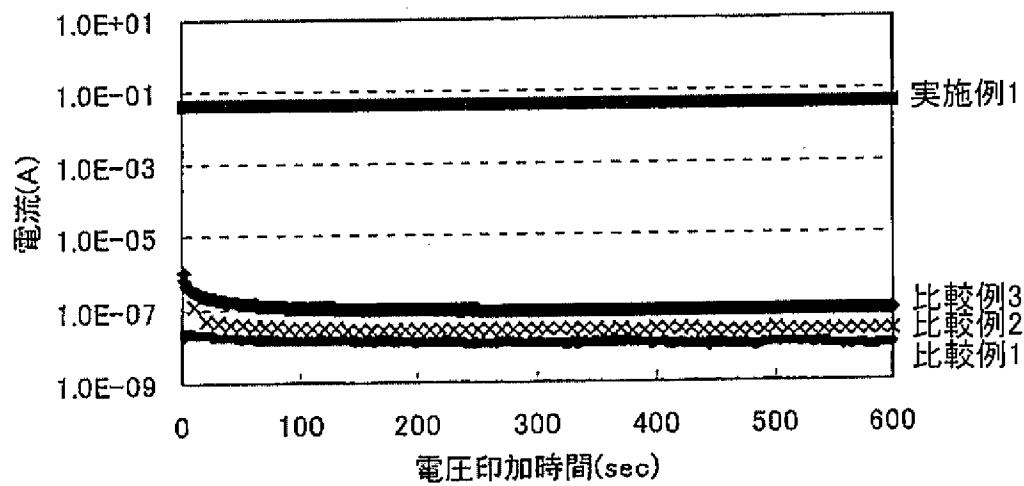
[図3]



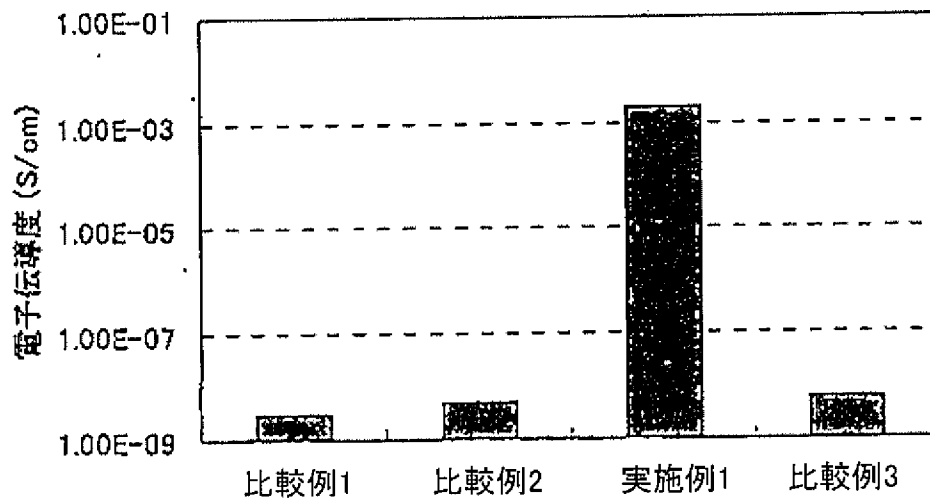
[図4]



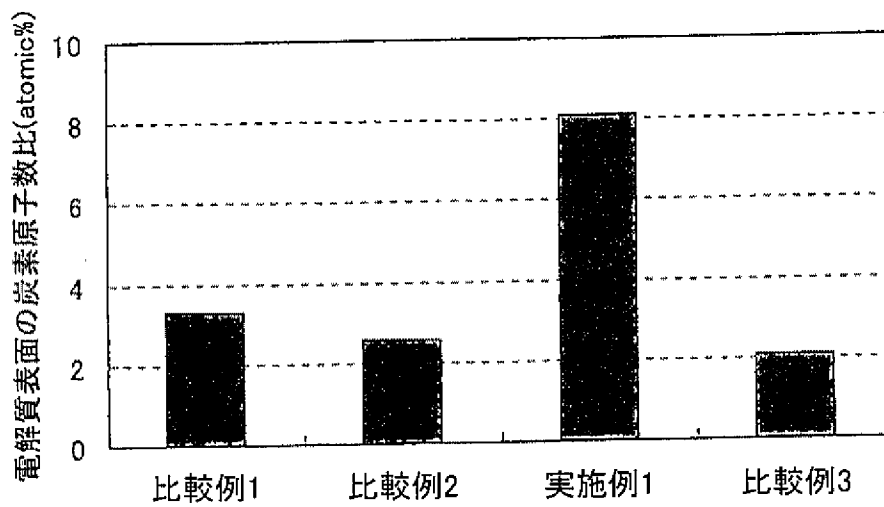
[図5]



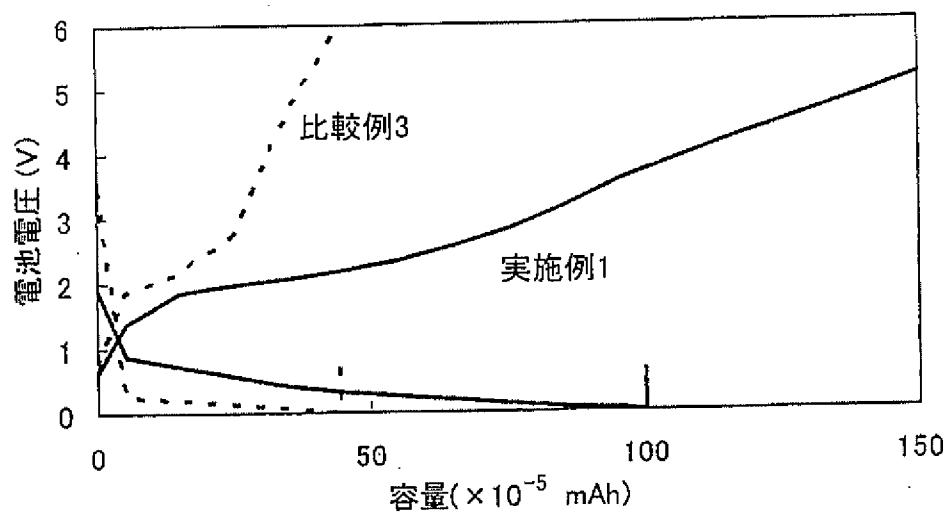
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/062714

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B1/06(2006.01) i, H01M10/0562(2010.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B1/06, 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)

JSTPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-33876 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 12 February 2010 (12.02.2010), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 6-76828 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 18 March 1994 (18.03.1994), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2010-33732 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 12 February 2010 (12.02.2010), entire text (Family: none)	1-7



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 August, 2011 (23.08.11)

Date of mailing of the international search report

30 August, 2011 (30.08.11)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/062714

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 2009-117168 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 28 May 2009 (28.05.2009), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2010-146936 A (Toyota Motor Corp., Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 01 July 2010 (01.07.2010), entire text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01B1/06(2006.01)i, H01M10/0562(2010.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01B1/06, 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） JSTPlus/JST7580(JDreamII)			
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 2010-33876 A（出光興産株式会社）2010.02.12, 全文 （ファミリーなし）	1 - 7	
A	JP 6-76828 A（松下電器産業株式会社）1994.03.18, 全文 （ファミリーなし）	1 - 7	
A	JP 2010-33732 A（出光興産株式会社）2010.02.12, 全文 （ファミリーなし）	1 - 7	
☒ 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 8 . 2 0 1 1		国際調査報告の発送日 3 0 . 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 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） 佐武 紀子 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7	4 X 4 4 9 3

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 2009-117168 A (住友電気工業株式会社) 2009.05.28, 全文 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 2010-146936 A (トヨタ自動車株式会社、独立行政法人物質・材料研究機構) 2010.07.01, 全文 (ファミリーなし)	1 - 7