

(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)



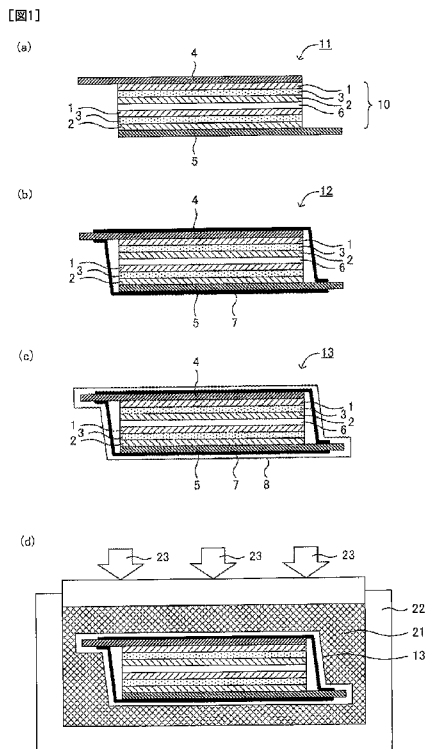
(10) 国際公開番号
WO 2012/164723 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0585 (2010.01) H01M 2/34 (2006.01)
H01M 2/30 (2006.01) H01M 10/0562 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/062713
- (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): 西野 潤一郎(NISHINO, Junichiro) [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). 山田 圭悟(YAMADA, Keigo) [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). 三宅 秀明
- (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16番10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.

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING ALL-SOLID CELL

(54) 発明の名称: 全固体電池の製造方法



(57) Abstract: The present invention addresses the issue of providing a method for manufacturing an all-solid cell having excellent adhesiveness between electrode active material layers and a solid electrolyte layer. The present invention solves the issue by providing a method for manufacturing an all-solid cell, which is characterized in having a pressurizing step, wherein a body to be pressurized is isotropically pressurized, said body to be pressurized being provided with a power generating element having a positive-electrode active material layer, a negative-electrode active material layer, and a solid electrolyte layer formed between the positive-electrode active material layer and the negative-electrode active material layer.

(57) 要約: 本発明は、電極活物質層および固体電解質層の密着性に優れた全固体電池の製造方法を提供することを課題とする。本発明においては、正極活物質層、負極活物質層、ならびに、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を有する発電要素を備える被加圧体に、等方圧加圧を行う加圧工程を有することを特徴とする全固体電池の製造方法を提供することにより、上記課題を解決する。

WO 2012/164723 A1



(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))

明 細 書

発明の名称：全固体電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、電極活物質層および固体電解質層の密着性に優れた全固体電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 例えばリチウム二次電池は、高い起電力および高エネルギー密度を有するため、情報関連機器、通信機器の分野で広く実用化されている。一方、自動車の分野においても、環境問題、資源問題から電気自動車やハイブリッド自動車の開発が急がれており、これらの電源としても、リチウム二次電池が検討されている。

[0003] 現在市販されているリチウム二次電池は、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全固体リチウム二次電池は、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] 従来、電極活物質層（正極活物質層、負極活物質層）と固体電解質層との密着性を向上させるために、平面プレスやロールプレスにより加圧を行うことが知られている。一方、特許文献1～3には、固体電解質層を形成する方法として、冷間等方圧加圧（CIP）等が開示されている。また、特許文献4には、複数の領域に区画され、各領域ごとに折りたたまれた電極基材を備える電池が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2008-112661号公報

特許文献2：特開2010-108809号公報

特許文献3：特開2010-108802号公報

特許文献4：特開2010-067443号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記のように、電極活物質層と固体電解質層との密着性を向上させるために、平面プレスやロールプレスにより加圧が行われている。しかしながら、電極活物質層や固体電解質層の表面には微小な凹凸があるため、均一に面を加圧することが困難であり、電極活物質層と固体電解質層との密着性を十分に向上させることは困難である。

[0007] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、電極活物質層および固体電解質層の密着性に優れた全固体電池の製造方法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] 上記目的を達成するために、本発明においては、正極活物質層、負極活物質層、ならびに、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を有する発電要素を備える被加圧体に、等方圧加圧を行う加圧工程を有することを特徴とする全固体電池の製造方法を提供する。

[0009] 本発明によれば、発電要素に対して、等方圧加圧を行うことにより、電極活物質層および固体電解質層の密着性に優れた全固体電池を得ることができる。

[0010] 上記発明においては、上記等方圧加圧が、液圧による加圧であることが好ましい。より効果的に発電要素の加圧を行うことができるからである。

[0011] 上記発明においては、上記被加圧体が、上記発電要素と、上記発電要素の集電を行う正極集電体および負極集電体とを有する電池素子を、外装体で封止したものであることが好ましい。電池素子を外装体で封止した後に等方圧加圧を行うことで、電極活物質層の割れおよび剥離を効果的に防止できるからである。

[0012] 上記発明においては、上記等方圧加圧の圧力が、200MPa～1000

MP a の範囲内であることが好ましい。

- [0013] 上記発明においては、上記被加圧体が、弾性体を有することが好ましい。弾性体を用いることで、被加圧体の微小な変形を防止でき、反りの発生を防止できるからである。
- [0014] 上記発明においては、上記被加圧体が、上記電池素子を封止した上記外装体を、さらに保護体で封止したものであり、上記外装体および上記保護体の間の圧力を、上記外装体の内部の圧力よりも高くすることが好ましい。より効果的に発電要素の加圧を行うことができるからである。
- [0015] 上記発明においては、上記被加圧体が、上記発電要素と、上記発電要素の集電を行う正極集電体および負極集電体とを有する電池素子を有し、上記電池素子が、複数の上記発電要素を、上記正極集電体および上記負極集電体の間に有し、かつ、隣り合う上記発電要素の間に絶縁層を有し、上記被加圧体を、上記絶縁層の位置で折り曲げることが好ましい。被加圧体を折り曲げることで、等方圧加圧装置に高密度で配置できるからである。

発明の効果

- [0016] 本発明においては、電極活物質層および固体電解質層の密着性に優れた全固体電池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]本発明の全固体電池の製造方法の一例を示す概略断面図である。
- [図2]従来の加圧のデメリットを説明する概略断面図である。
- [図3]本発明における等方圧加圧を説明する概略断面図である。
- [図4]本発明における電池素子を例示する概略断面図である。
- [図5]本発明における被加圧体を説明する概略断面図である。
- [図6]本発明における被加圧体を説明する概略断面図である。
- [図7]本発明における加圧工程の一例を示す概略斜視図である。
- [図8]本発明における電池素子の一例を示す模式図である。
- [図9]本発明における加圧工程の他の例を示す概略斜視図である。
- [図10]本発明により得られる全固体電池を説明する模式図である。

[図11]実施例および比較例で得られた全固体電池における、放電容量および内部抵抗の測定結果である。

発明を実施するための形態

- [0018] 以下、本発明の全固体電池の製造方法について、詳細に説明する。
- [0019] 本発明の全固体電池の製造方法は、正極活物質層、負極活物質層、ならびに、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を有する発電要素を備える被加圧体に、等方圧加圧を行う加圧工程を有することを特徴とするものである。
- [0020] 図1は、本発明の全固体電池の製造方法の一例を示す概略断面図である。図1においては、まず、正極活物質層1、負極活物質層2、ならびに、正極活物質層1および負極活物質層2の間に形成された固体電解質層3を有する発電要素10と、発電要素3の集電を行う正極集電体4および負極集電体5と、を有する電池素子11を用意する(図1(a))。この発電要素10は、いわゆるバイポーラ型の発電要素であり、層間集電体6を有する。また、正極集電体4および負極集電体5は、それぞれ、発電要素10の最外に位置する正極活物質層1および負極活物質層2の表面上に形成されている。
- [0021] 次に、電池素子11を外装体7で封止し、電池素子含有外装体12を得る(図1(b))。次に、電池素子含有外装体12を、さらに保護体8で封止し、外装体含有保護体13を得る(図1(c))。図1では、この外装体含有保護体13が被加圧体になる。なお、保護体8は、例えば耐水性および絶縁性を有するフィルムである。次に、外装体含有保護体13を、液体(例えば水)21で満たした耐圧容器(例えば鉄製容器)22の中に入れ、圧力23を付加する(図1(d))。最後に、保護体8を剥離することで、全固体電池を得る。なお、本発明により得られる全固体電池とは、発電要素を少なくとも有する部材をいう。
- [0022] 本発明によれば、発電要素に対して、等方圧加圧を行うことにより、電極活物質層および固体電解質層の密着性に優れた全固体電池を得ることができる。従来の平面プレスやロールプレスには、次のような問題がある。すなわ

ち、電極活物質層や固体電解質層の表面には、微小な凹凸（例えば数 μm の凹凸）があるため、平面プレスやロールプレスのような異方的な加圧では、凸部で圧力が高くなり、凹部で圧力が低くなりやすい。その結果、均一に面を加圧できず、電極活物質層および固体電解質層の密着性を十分に向上させることが困難になる。

[0023] また、高い密着性を実現するために、付与する圧力を高くすることが考えられるが、電極活物質層や固体電解質層は、活物質や固体電解質材料等の粉体を固着させたものであることから、圧縮により充填率が高まると、層が硬くなる（脆くなる）という特性がある。例えば図2（a）に示すように、正極活物質層1に対して上下方向から加圧すると、図2（b）に示すように、圧縮による充填率の高まりに伴って、圧延変形部Aが生じ、その圧延変形部Aにおいて、正極活物質層1が硬くなる（脆くなる）という特性がある。その結果、電極活物質層または固体電解質層の割れ、電極活物質層および固体電解質層の間の剥離、電極活物質層および集電体の間の剥離等が生じるという問題がある。特に、固体電解質層に割れが生じると、電池の短絡が生じる可能性がある。

[0024] これに対して、本発明によれば、例えば図3（a）に示すように、正極活物質層1に対して、例えば水圧を利用して、全方向から均一な圧力で加圧できるため、図3（b）に示すように、上記のような圧延変形部の発生を防止できる。そのため、付与する圧力をより高く設定しても、電極活物質層または固体電解質層の割れ、電極活物質層および固体電解質層の間の剥離、電極活物質層および集電体の間の剥離等が生じにくいという利点がある。また、付与する圧力をより高く設定することで、各層の充填率を向上させることができ、電池性能（容量、出力）の良好な全固体電池を得ることができる。

[0025] 一方、特許文献1～3には、固体電解質層を形成する方法として、冷間等方圧加圧（CIP）等が開示されている。しかしながら、これらの技術は、同種の固体電解質粒子、または、同種の固体電解質シートを対象として、これらの部材から固体電解質層を形成するものであり、特許文献1～3には、

電極活物質層および固体電解質層という異種の層の密着性については何ら開示されていない。これに対して、本発明においては、発電要素全体に対して発電要素に等方圧加圧を行うことにより、電極活物質層および固体電解質層の密着性を十分に向上させることができる。なお、固体電解質層のみに等方圧加圧を行うと、表面が硬く平滑になるため、微小な凹凸を有する電極活物質層との密着性は低下する。

以下、本発明における加圧工程について、さらに詳細に説明する。本発明における加圧工程は、発電要素を備える被加圧体に、等方圧加圧を行う工程である。

[0026] 1. 被加圧体

まず、本発明における被加圧体について説明する。本発明における被加圧体は、正極活物質層、負極活物質層、ならびに、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を有する発電要素を少なくとも備えるものである。被加圧体の具体例としては、(i) 発電要素、(ii) 発電要素、正極集電体および負極集電体を有する電池素子、(iii) 電池素子を外装体で封止した電池素子含有外装体等を挙げることができる。また、(i) ~ (ii) の部材は、それぞれ、等方圧加圧の圧力媒体から保護するための保護体で封止されていても良い。

[0027] (1) 発電要素

本発明における発電要素は、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、を有するものである。

[0028] (i) 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。正極活物質としては、特に限定されるものではないが、酸化物活物質、硫化物活物質を挙げることができる。全固体リチウム電池の正極活物質として用いられる酸化物活物質としては、例えば、

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 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ 等のスピネル型活物質、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 等のオリビン型活物質、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 等のSi含有活物質等を挙げることができる。酸化物活物質の表面には、硫化物固体電解質材料との反応を抑制するコート層が形成されていることが好ましい。酸化物活物質および硫化物固体電解質材料の反応による高抵抗層の発生を抑制できるからである。コート層の材料としては、イオン伝導性を有する酸化物材料を挙げることができ、具体的には、ニオブ酸リチウム等を挙げることができる。また、全固体リチウム電池の正極活物質として用いられる硫化物活物質としては、例えば、銅シュブレル、硫化鉄、硫化コバルト、硫化ニッケル等を挙げることができる。

[0029] 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る。正極活物質の平均粒径 (D_{50}) は、例えば、 $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $50\ \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。なお、平均粒径は、粒度分布計により求めることができる。また、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。

[0030] 正極活物質層は、さらに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「(iii) 固体電解質層」に記載する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。

[0031] 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。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、PVDF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、目的とする電池の種類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。

[0032] (ii) 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。負極活物質としては、特に限定されるものではないが、例えば、カーボン活物質、金属活物質、酸化物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)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。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。また、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。

[0033] 負極活物質の形状としては、例えば、粒子形状、膜形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、 $0.1\ \mu\text{m}\sim 50\ \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。なお、平均粒径は、粒度分布計により求めることができる。また、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。

[0034] 負極活物質層は、さらに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「(iii) 固体電解質層」に記載する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。

[0035] 負極活物質層は、さらに導電化材を含有していても良い。また、負極活物質層は、さらに結着材を含有していても良い。導電化材および結着材については、上述した「(i) 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、目的とする電池の種類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。

[0036] (iii) 固体電解質層

本発明における固体電解質層は、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、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。硫化物固体電解質材料は、酸化物固体電解質材料に比べて、イオン伝導性が高いものが多い点で好ましく、酸化物固体電解質材料は、硫化物固体電解質材料に比べて、化学的安定性が高い点で好ましい。

[0037] 全固体リチウム電池に用いられる酸化物固体電解質材料としては、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、上記化合物は、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 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、上記化合物は、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ であることが好ましい。また、全固体リチウム二次電池に用いられる酸化物固体電解質材料の他の例としては、 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。

[0038] 全固体リチウム電池に用いられる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。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い。

[0039] 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、固体電解質材料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、中でも $0.1\ \mu\text{m}\sim 300\ \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

[0040] (iv) 発電要素

本発明における発電要素は、正極活物質層、負極活物質層および固体電解質層を有するものであれば特に限定されるものではない。また、発電要素は、モノポーラ型の発電要素であっても良く、バイポーラ型の発電要素であっても良い。

[0041] (2) 電池素子

本発明における電池素子は、発電要素と、上記発電要素の集電を行う正極集電体および負極集電体とを有するものである。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。また、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。正極集電体および負極

集電体の厚さは、発電要素に等方的な圧力を付与できる厚さであれば特に限定されるものではない。

[0042] 本発明における電池素子は、モノポーラ型の電池素子であっても良く、バイポーラ型の電池素子であっても良い。図4は、本発明における電池素子を例示する概略断面図である。図4(a)は、モノポーラ型の電池素子であり、この電池素子は、正極活物質層1、負極活物質層2および固体電解質層3を1ユニット有する発電要素10と、正極活物質層1の集電を行う正極集電体4と、負極活物質層2の集電を行う負極集電体5と、を有する。

[0043] 図4(b)は、積層されたモノポーラ型の電池素子であり、この電池素子は、正極活物質層1、負極活物質層2および固体電解質層3を3ユニット有する発電要素10と、正極活物質層1の集電を行う正極集電体4と、負極活物質層2の集電を行う負極集電体5と、を有する。また、積層されたモノポーラ型の電池素子では、正極集電体および負極集電体の少なくとも一方が、層間集電体として配置される。積層されたモノポーラ型の電池素子において、正極活物質層1、負極活物質層2および固体電解質層3から構成されるユニットの積層数は、特に限定されるものではないが、例えば2~60の範囲内であることが好ましく、2~20の範囲内であることがより好ましい。

[0044] 図4(c)は、バイポーラ型の電池素子であり、この電池素子は、正極活物質層1、負極活物質層2および固体電解質層3を3ユニット有する発電要素10と、各ユニットの間に形成された層間集電体6と、正極活物質層1の集電を行う正極集電体4と、負極活物質層2の集電を行う負極集電体5と、を有する。バイポーラ型の電池素子において、正極活物質層1、負極活物質層2および固体電解質層3から構成されるユニットの積層数は、特に限定されるものではないが、例えば2~60の範囲内であることが好ましく、2~20の範囲内であることがより好ましい。なお、層間集電体の材料は、特に限定されるものではなく、上述した正極集電体および負極集電体に記載した材料と同様のものを用いることができる。

[0045] 本発明における電池素子の製造方法は、特に限定されるものではなく、一

一般的な電池素子と同様の方法を用いることができる。電池素子の製造方法の一例としては、正極集電体上に、正極活物質層形成用スラリーを塗布し乾燥することで正極活物質層を形成し、その正極活物質層上に、固体電解質層形成用スラリーを塗布し乾燥することで固体電解質層を形成し、その固体電解質層上に、負極活物質層形成用スラリーを塗布し乾燥することで負極活物質層を形成し、最後に、負極活物質層上に負極集電体を配置する方法を挙げることができる。また、電池素子の製造方法の他の例としては、正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層のペレットをそれぞれ作製し、これらのペレットを、正極集電体および負極集電体で挟む方法を挙げることができる。

[0046] (3) 電池素子含有外装体

本発明における電池素子含有外装体は、上述した電池素子を外装体で封止したものである。外装体としては、電池素子を封止できるものであれば特に限定されるものではないが、例えば、金属基材に樹脂を被覆したラミネートシート等を挙げることができる。上記金属基材の材料としては、例えばアルミニウム等を挙げることができる。また、上記樹脂としては、例えばポリエチレンテレフタレート等を挙げることができる。電池素子を外装体で封止する方法としては、例えば、電池素子を外装体の内部に配置し、減圧下で外装体を熱溶着で封止する方法を挙げることができる。

[0047] (4) 被加圧体

上述したように、被加圧体の具体例としては、発電要素、電池素子、電池素子含有外装体等を挙げることができる。また、これらの部材は、それぞれ、等方圧加圧の圧力媒体から保護するための保護体で封止されていても良い。例えば、等方圧加圧が液圧による加圧である場合は、保護体は、水等の液体から被加圧体を保護するものである。また、保護体は、絶縁性を有することが好ましい。発電要素の短絡を防止できるからである。保護体の材料としては、例えば、樹脂、ゴム、金属（アルミニウム等）等を挙げることができる。保護体の形状は特に限定されるものではないが、例えば、フィルム状等を挙げることができる。また、保護体で封止する方法としては、例えば、減

圧下で保護体を熱融着で封止する方法を挙げることができる。

[0048] 2. 加圧方法

次に、本発明における加圧方法について説明する。本発明の全固体電池の製造方法においては、被加圧体に等方圧加圧を行うことを大きな特徴とする。等方圧加圧としては、例えば、液圧による加圧、ガス圧による加圧等を挙げることができる。液圧による加圧は、数百MPaもの高圧を等方的に付与できるという利点を有し、ガス圧による加圧は、高温条件下で圧力を等方的に付与できるという利点を有する。液圧による加圧としては、典型的には、冷間等方圧加圧（CIP）を挙げることができる。また、液圧による加圧においては、液体が圧力媒体になる。上記液体としては、例えば水等を挙げることができる。また、上記液体は、常温状態であっても良く、加熱状態であっても良い。

[0049] 一方、ガス圧による加圧としては、典型的には、熱間等方圧加圧（HIP）を挙げることができる。また、ガス圧による加圧においては、ガスが圧力媒体となる。上記ガスとしては、例えばアルゴンガス等を挙げることができる。また、上記ガスは、常温状態であっても良く、加熱状態であっても良い。加熱されたガスを用いて加圧する場合、ガスの加熱温度は、例えば120℃以下であることが好ましく、80℃以下であることがより好ましい。

[0050] 等方圧加圧の圧力は、所望の密着性を得ることができる圧力であれば特に限定されるものではないが、例えば200MPa以上であることが好ましく、300MPa以上であることがより好ましい。圧力が低すぎると、電極活物質層および固体電解質層の密着性を十分に向上できない可能性があるからである。一方、上記圧力は、例えば1000MPa以下であることが好ましく、800MPa以下であることがより好ましく、500MPa以下であることがさらに好ましい。圧力が高すぎると、内部短絡が生じる可能性や設備コストが高くなる可能性があるからである。また、等方圧加圧の時間は、等方圧加圧の種類によって異なるものであるが、例えば5分間～60分間の範囲内であることが好ましく、10分間～30分間の範囲内であることがより

好ましい。

[0051] また、本発明においては、被加圧体が弾性体を有することが好ましい。弾性体を用いることで、被加圧体の微小な変形を防止でき、反りの発生を防止できるからである。例えば図5に示すように、被加圧体である外装体含有保護体13が、弾性体31を有することが好ましい。また、図5では、電池素子含有外装体12および弾性体31が、保護体8により、外装体含有保護体13の内部に封止されている。これにより、等方圧加圧の際に、圧力媒体（例えば水）が外装体含有保護体13の内部に浸入することを防止できる。弾性体が配置される位置は、反りの発生を防止できる位置であれば特に限定されるものではなく、被加圧体の内部に包含されるように配置されていても良く、被加圧体の外部に露出するように配置されていても良い。弾性体の材料としては、例えば、樹脂、ゴム、金属（アルミニウム等）等を挙げることができ、中でもゴムが好ましい。さらに、弾性体自体が変形の要因になり得ることを考慮すると、弾性体は弾性を有しつつも硬いことが好ましい。そのため、例えばゴムは、硬質ゴムであることがより好ましい。弾性体の厚さは、弾性体の材料によって異なるものであるが、例えば1mm～20mmの範囲内であることが好ましく、3mm～10mmの範囲内であることがより好ましい。

[0052] また、本発明においては、被加圧体が、電池素子を封止した外装体を、さらに保護体で封止したものであり、外装体および保護体の間の圧力を、外装体の内部の圧力よりも高くすることが好ましい。より効果的に発電要素の加圧を行うことができるからである。例えば図6に示すように、被加圧体が、電池素子を封止した外装体7を、さらに保護体8で封止した外装体含有保護体13であり、外装体7および保護体8の間の圧力 P_B が、外装体7の内部の圧力 P_A よりも高いことが好ましい。 P_A は、ゲージ圧（相対圧力）で、例えば $-100\text{ kPa} \sim -80\text{ kPa}$ の範囲内であることが好ましく、 $-100\text{ kPa} \sim -90\text{ kPa}$ の範囲内であることがより好ましい。 P_B は、ゲージ圧（相対圧力）で、例えば $-80\text{ kPa} \sim -60\text{ kPa}$ の範囲内であることが

好ましく、 $-80\text{ kPa} \sim -70\text{ kPa}$ の範囲内であることがより好ましい。 $P_B - P_A$ は例えば 10 kPa 以上であることが好ましく、 $10\text{ kPa} \sim 20\text{ kPa}$ の範囲内であることがより好ましい。

[0053] また、本発明においては、上記電池素子の端子部を覆うように、上記電池素子を外装体で封止し、上記等方圧加圧の後に、上記外装体の一部を切り取り、上記端子部を露出させることが好ましい。端子部を外装体で保護することで、等方圧加圧による変形を防止できるからである。また、端子部を外装体で保護することで、端子部が水等と接することを防止でき、錆の発生を防止できる。例えば図7(a)、(b)に示すように、電池素子11の端子部16を覆うように、電池素子11を外装体7で封止する。この状態で等方圧加圧を行い、その後、図7(c)に示すように、外装体7の一部を切り取り、端子部16を露出させる。なお、端子部16を保護テープ(剥離テープ)で保護しても良く、外装体7に予め切り込み加工を施しておいても良い。

[0054] また、本発明においては、被加圧体が、発電要素と、発電要素の集電を行う正極集電体および負極集電体とを有する電池素子を有し、電池素子が、複数の発電要素を、正極集電体および負極集電体の間に有し、かつ、隣り合う発電要素の間に絶縁層を有することが好ましい。さらに、このような被加圧体を、絶縁層の位置で折り曲げて、等方圧加圧を行うことが好ましい。被加圧体を折り曲げることで、等方圧加圧装置に高密度で配置できるからである。ここで、図8は、本発明における電池素子の一例を示す模式図である。図8(a)は電池素子の概略平面図であり、図8(b)は図8(a)のA-A断面図である。図8(a)、(b)に示される電池素子11は、複数の発電要素10を正極集電体4および負極集電体5の間に並列的に有する。複数の発電要素10は、正極集電体4および負極集電体5を共有するように配置されている。また、各々の発電要素10は、図8(b)では、モノポーラ型の発電要素であるが、図4(b)のような積層されたモノポーラ型の発電要素10であっても良く、図4(c)のようなバイポーラ型の発電要素10であっても良い。また、隣り合う発電要素10の間には、絶縁層9が形成され、

隣り合う発電要素 10 の短絡を防止している。絶縁層 9 には、例えば絶縁テープ、絶縁層接着材等を用いることができる。絶縁層接着材としては、例えば、アクリル系接着材、エチレン酢酸ビニル系接着材、シリコーン系接着材等を挙げることができる。また、絶縁層 9 の長さを L_1 とした場合、 L_1 は折り曲げることができる長さであることが好ましく、具体的には 1 mm ~ 20 mm の範囲内であることが好ましく、3 mm ~ 15 mm の範囲内であることがより好ましい。

[0055] 図 9 は、本発明の全固体電池の製造方法の一例を示す概略断面図である。具体的には、図 8 に示した電池素子を用いる製造方法を示している。図 9 (a) においては、正極集電体 4 の表面に、複数の正極活物質層 1 と、隣り合う正極活物質層 1 の間に形成された絶縁層 9 a とを有する第一積層体 4 1 を準備する。また、負極集電体 5 の表面に、負極活物質層 2 および固体電解質層 3 から構成される、複数の積層ユニットと、隣り合う積層ユニットの間に形成された絶縁層 9 b とを有する第二積層体 4 2 を準備する。次に、図 9 (b) に示すように、第一積層体 4 1 の正極活物質層 1 と、第二積層体 4 2 の固体電解質層 3 とを密着させる。これにより、絶縁層 9 a および絶縁層 9 b も密着する。例えば、絶縁層 9 a および絶縁層 9 b が絶縁テープ等から構成され、界面において密着しない場合には、両者の界面に絶縁性接着剤を塗布しても良い。このようにして、電池素子 1 1 を得る。

[0056] 次に、図 9 (c) に示すように、電池素子 1 1 を外装体 7 で封止し、電池素子含有外装体 1 2 を得る。この状態で、等方圧加圧を行う前に、平面プレスやロールプレス等の一般的な加圧方法で、電池素子含有外装体 1 2 を加圧しても良い。次に、図 9 (d) に示すように、電池素子含有外装体 1 2 を、絶縁層 9 a、9 b の位置で折り曲げる。この際、隣り合う発電要素 10 が対面するように、折り曲げることが好ましい。なお、等方圧加圧装置は、例えば円筒状のチャンバーを有しているが、チャンバーの内径を大きくすると、チャンバー自体の剛性も同時に高める必要がある。そのためには、チャンバーの厚さを、チャンバーの内径の 2 乗以上に比例させる必要があり、装置が

大型化してしまう。これに対して、図9（d）のように、被加圧体を折り曲げることで、等方圧加圧装置に被加圧体を高密度で配置でき、効率良く全固体電池を製造することができる。なお、図9（d）では、絶縁層9a、9bが直線的に折れ曲がっているが、急激な折れ曲がり为了避免のために、絶縁層9a、9bは曲線的に（R形状を有するように）折れ曲がっていても良い。

[0057] また、等方圧加圧後、図9（d）のように折れ曲がった加圧済部材を、そのまま全固体電池として用いても良く、折れ曲がり部分を伸ばすことにより平板状の加圧済部材とし、それを全固体電池として用いても良い。また、本発明においては、図10（a）に示すように、平板状の加圧済部材14の絶縁層を貫通するように、貫通孔15を形成しても良い。貫通孔15を形成することにより、図10（b）に示すように、ボルト、ワイヤー等の電池拘束用治具51を通すことができ、押さえ板52とともに、全固体電池を拘束できる。貫通孔15の形成方法としては、例えば打ち抜き加工等を挙げることができる。なお、図10（b）では、図9（d）に示した外装体7が記載されていないが、本発明においては、等方圧加圧の後に、一度、外装体を除去して全固体電池を拘束しても良く、外装体を除去せずに全固体電池を拘束しても良い。

[0058] また、上記貫通孔を形成する場合、絶縁層の少なくとも一部に、絶縁性接着材を用いていることが好ましい。貫通孔から外気が電池の内部に侵入することを防止できるからである。このような絶縁層の一例としては、図9（b）に示した絶縁層9a（正極活物質層側に形成された絶縁層）および絶縁層9b（負極活物質層側に形成された絶縁層）が絶縁テープから構成され、両者の界面に絶縁性接着剤を有するものを挙げることができる。また、上記絶縁層の他の例としては、図9（b）に示した絶縁層9a（正極活物質層側に形成された絶縁層）および絶縁層9b（負極活物質層側に形成された絶縁層）の一方が絶縁性テープであり、他方が絶縁性接着材であるものを挙げることができる。さらに、絶縁層が、絶縁性接着材のみから構成されていても良い。また、図10（a）に示すように、貫通部15の端部から、発電要素1

0の端部までの長さを L_2 とした場合、 L_2 は、2mm以上であることが好ましく、5mm～10mmの範囲内であることがさらに好ましい。 L_2 が小さすぎると、外気が発電要素に到達する可能性があり、 L_2 が大きすぎると、電池のエネルギー密度が低下する可能性があるからである。

[0059] 3. 全固体電池

本発明により得られる全固体電池の種類としては、例えば、全固体リチウム電池、全固体ナトリウム電池、全固体マグネシウム電池および全固体カルシウム電池等を挙げることができ、中でも、全固体リチウム電池が好ましい。また、本発明により得られる全固体電池は、一次電池であっても良く、二次電池であっても良いが、二次電池であることが好ましい。例えば、車載用電池として有用だからである。

[0060] 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

[0061] 以下に実施例および比較例を示して本発明をさらに具体的に説明する。

[0062] [実施例1]

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （正極活物質）および $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ ガラス（硫化物固体電解質材料）を重量比6：4で含有するスラリーを、アルミ箔（正極集電体）上に塗工し、正極を得た。次に、グラファイト（負極活物質）および $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ ガラス（硫化物固体電解質材料）を、重量比6：4で含有するスラリーを、銅箔（負極集電体）上に塗工し、負極を得た。次に、得られた負極の負極活物質層上に、 $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ ガラス（硫化物固体電解質材料）を含有するスラリーを塗工し、固体電解質層を形成した。次に、負極上に形成された固体電解質層と正極の正極活物質層とが接するように、負極および正極を積層し、打ち抜き加工を行い、電池素子（ $\phi 16\text{cm}^2$ ）を得た。得られた電池素子を耐水フィルムで覆

い、水で満たしたCIP装置の中に配置した。この状態で、200MPa、25℃、5分間の条件で等方圧加圧を行った。これにより、全固体二次電池を得た。

[0063] [実施例2～5]

等方圧加圧の条件を下記表1のように変更したこと以外は、実施例1と同様にして、全固体二次電池を得た。

[0064] [表1]

	圧力(MPa)	温度(°C)
実施例2	400	25
実施例3	980	120
実施例4	400	80
実施例5	980	80

[0065] [比較例1～4]

実施例1で得られた電池素子に対して、ロールプレスにより加圧(25℃)し、全固体二次電池を得た。ロールプレスの条件は、下記表2のようにした。なお、線圧は、上下ローラーのギャップにより調整した。

[0066] [表2]

	線圧(MPa)
比較例1	50
比較例2	100
比較例3	100
比較例4	150

[0067] [評価]

(放電容量測定)

実施例1～5、比較例1～4で得られた全固体二次電池に対して、0.1Cの電流値で4.55VまでCCCV充電し、その後2.5VまでCC放電することにより、活物質1gあたりの放電容量を測定した。その結果を図11に示す。

[0068] (内部抵抗測定)

放電容量測定後、3.6Vに充電して電圧を調整し、インピーダンスアナ

ライザ（ソーラトロン社製）でインピーダンス解析を行い、内部抵抗を求めた。その結果を図 1 1 に示す。

[0069] （結果）

図 1 1 に示すように、実施例 1～5 で得られた全固体二次電池は、比較例 1～4 で得られた全固体二次電池に比べて、放電容量が高く、内部抵抗が低いことが確認された。

符号の説明

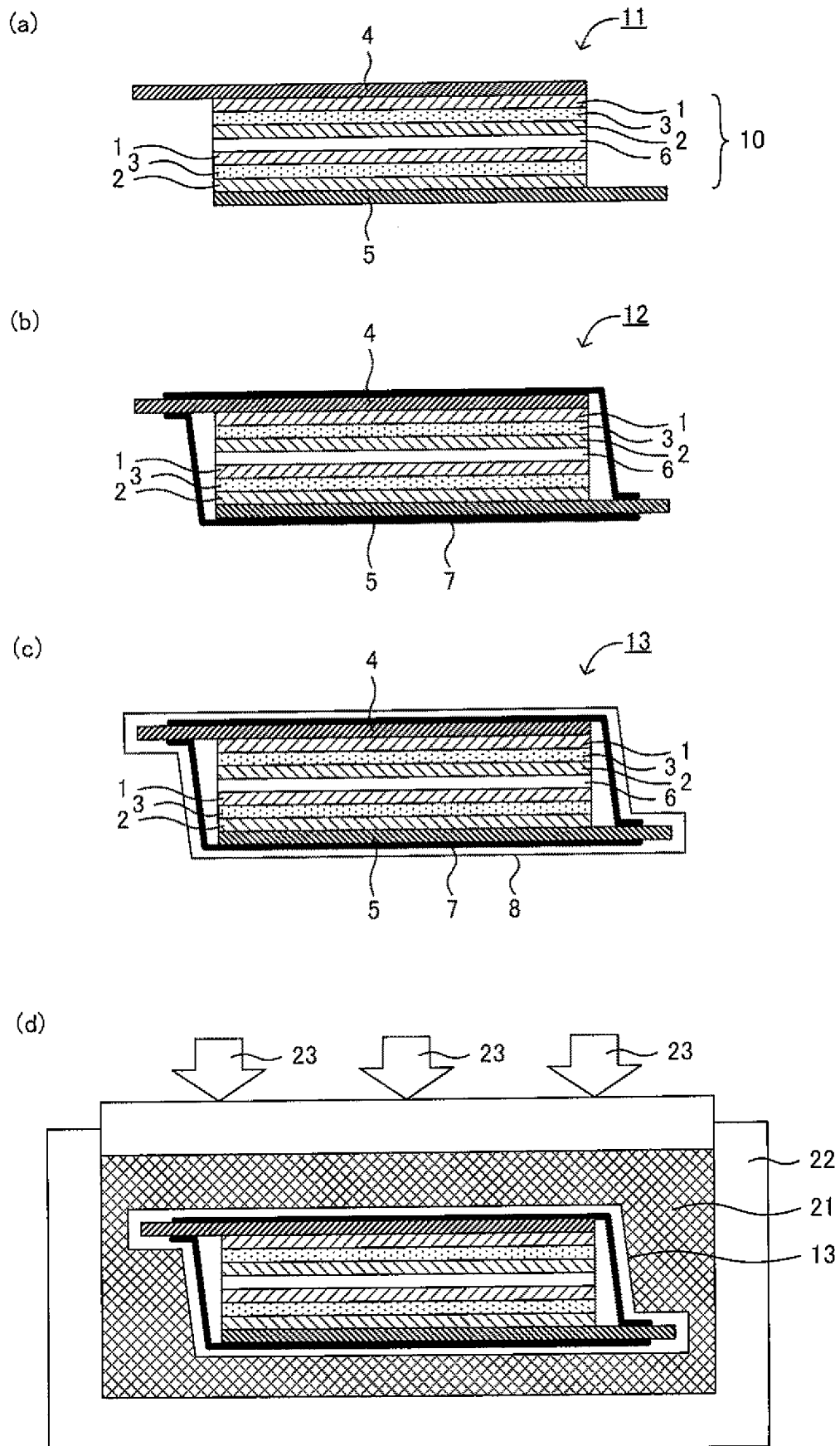
- [0070]
- 1 … 正極活物質層
 - 2 … 負極活物質層
 - 3 … 固体電解質層
 - 4 … 正極集電体
 - 5 … 負極集電体
 - 6 … 層間集電体
 - 7 … 外装体
 - 8 … 保護体
 - 9 … 絶縁層
 - 10 … 発電要素
 - 11 … 電池素子
 - 12 … 電池素子含有外装体
 - 13 … 外装体含有保護体
 - 14 … 加圧済部材
 - 15 … 貫通孔
 - 16 … 端子部
 - 21 … 液体
 - 22 … 耐圧容器
 - 23 … 圧力
 - 31 … 弾性体

請求の範囲

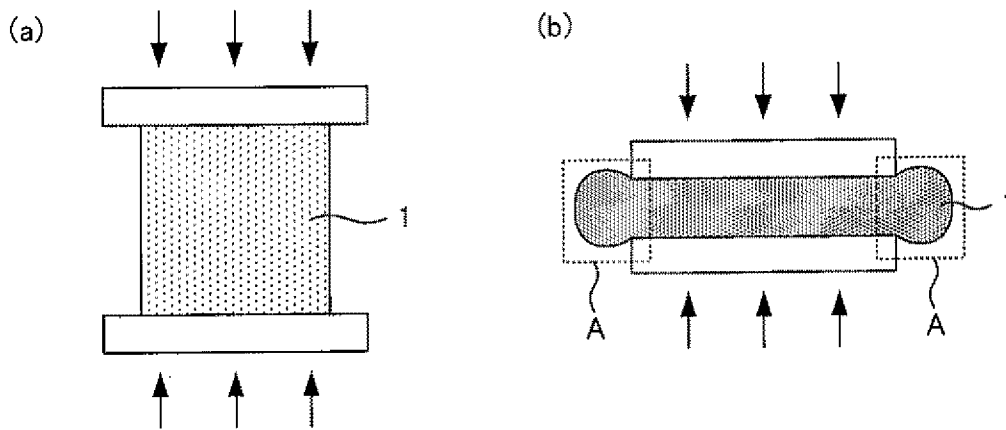
- [請求項1] 正極活物質層、負極活物質層、ならびに、前記正極活物質層および前記負極活物質層の間に形成された固体電解質層を有する発電要素を備える被加圧体に、等方圧加圧を行う加圧工程を有することを特徴とする全固体電池の製造方法。
- [請求項2] 前記等方圧加圧が、液圧による加圧であることを特徴とする請求項1に記載の全固体電池の製造方法。
- [請求項3] 前記被加圧体が、前記発電要素と、前記発電要素の集電を行う正極集電体および負極集電体とを有する電池素子を、外装体で封止したものであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の全固体電池の製造方法。
- [請求項4] 前記等方圧加圧の圧力が、200MPa～1000MPaの範囲内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全固体電池の製造方法。
- [請求項5] 前記被加圧体が、弾性体を有す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全固体電池の製造方法。
- [請求項6] 前記被加圧体が、前記電池素子を封止した前記外装体を、さらに保護体で封止したものであり、
前記外装体および前記保護体間の圧力を、前記外装体の内部の圧力よりも高くすることを特徴とする請求項3から請求項5までのいずれかの請求項に記載の全固体電池の製造方法。
- [請求項7] 前記被加圧体が、前記発電要素と、前記発電要素の集電を行う正極集電体および負極集電体とを有する電池素子を有し、
前記電池素子が、複数の前記発電要素を、前記正極集電体および前記負極集電体の間に有し、かつ、隣り合う前記発電要素の間に絶縁層を有し、
前記被加圧体を、前記絶縁層の位置で折り曲げることを特徴とする請求項1から請求項6までのいずれかの請求項に記載の全固体電池の

製造方法。

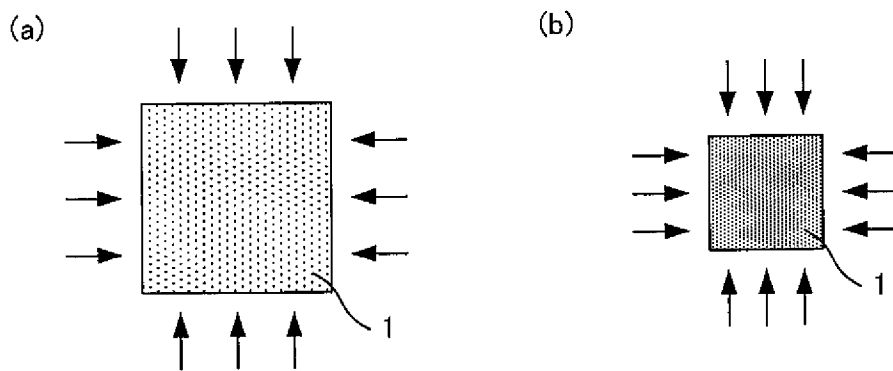
[図1]



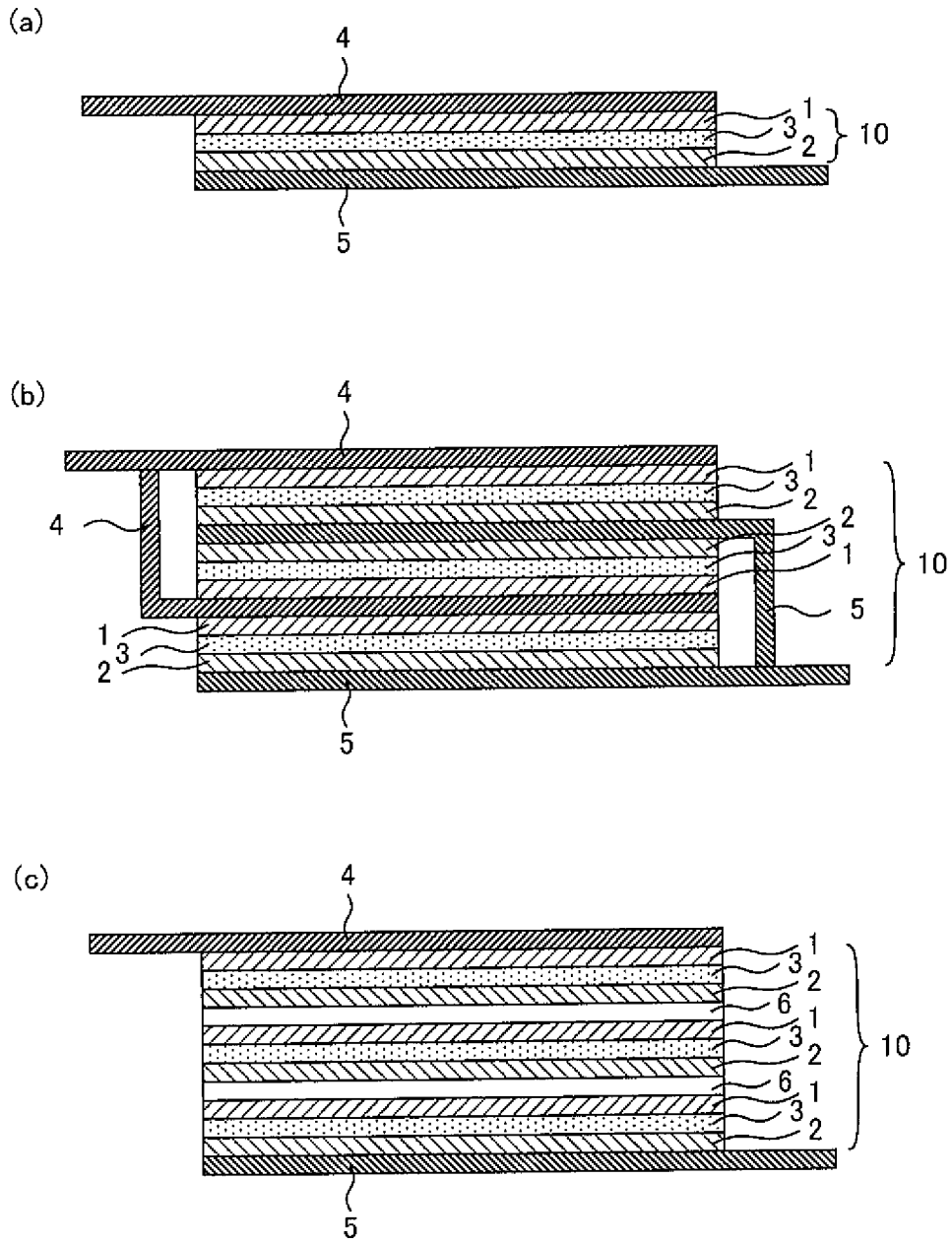
[図2]



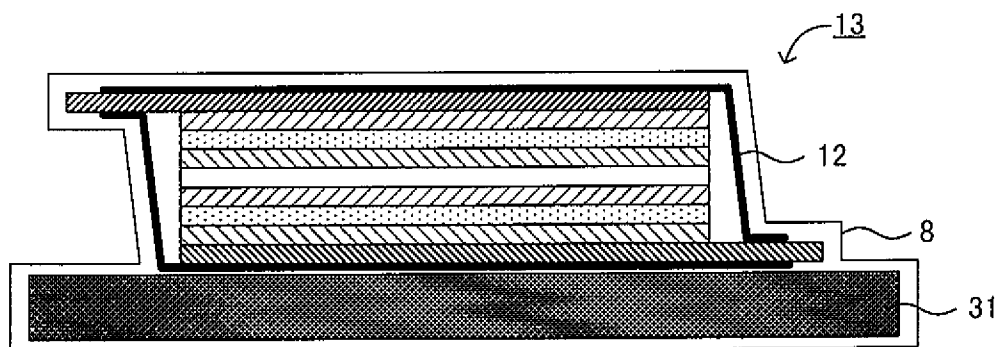
[図3]



[図4]

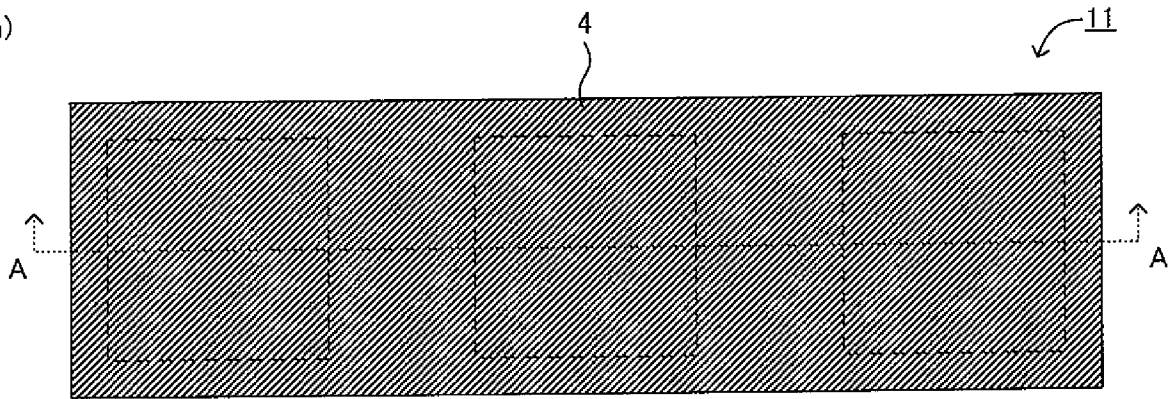


[図5]

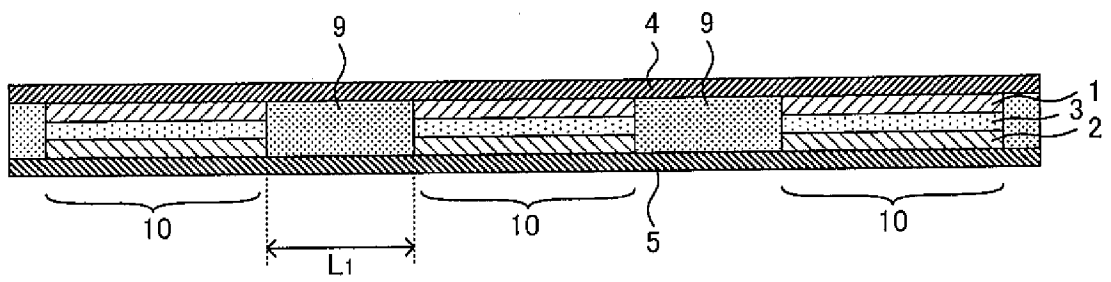


[図8]

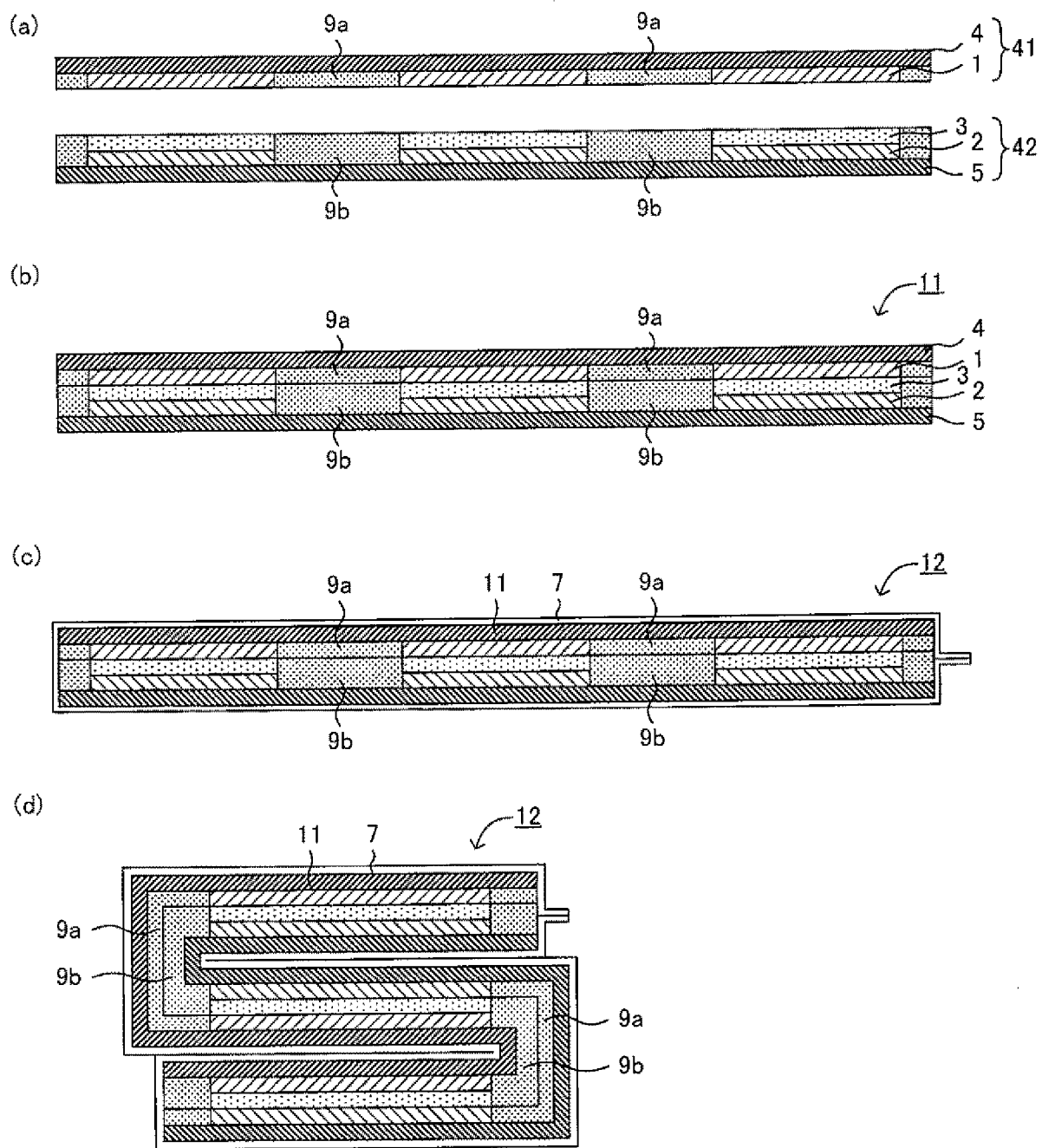
(a)



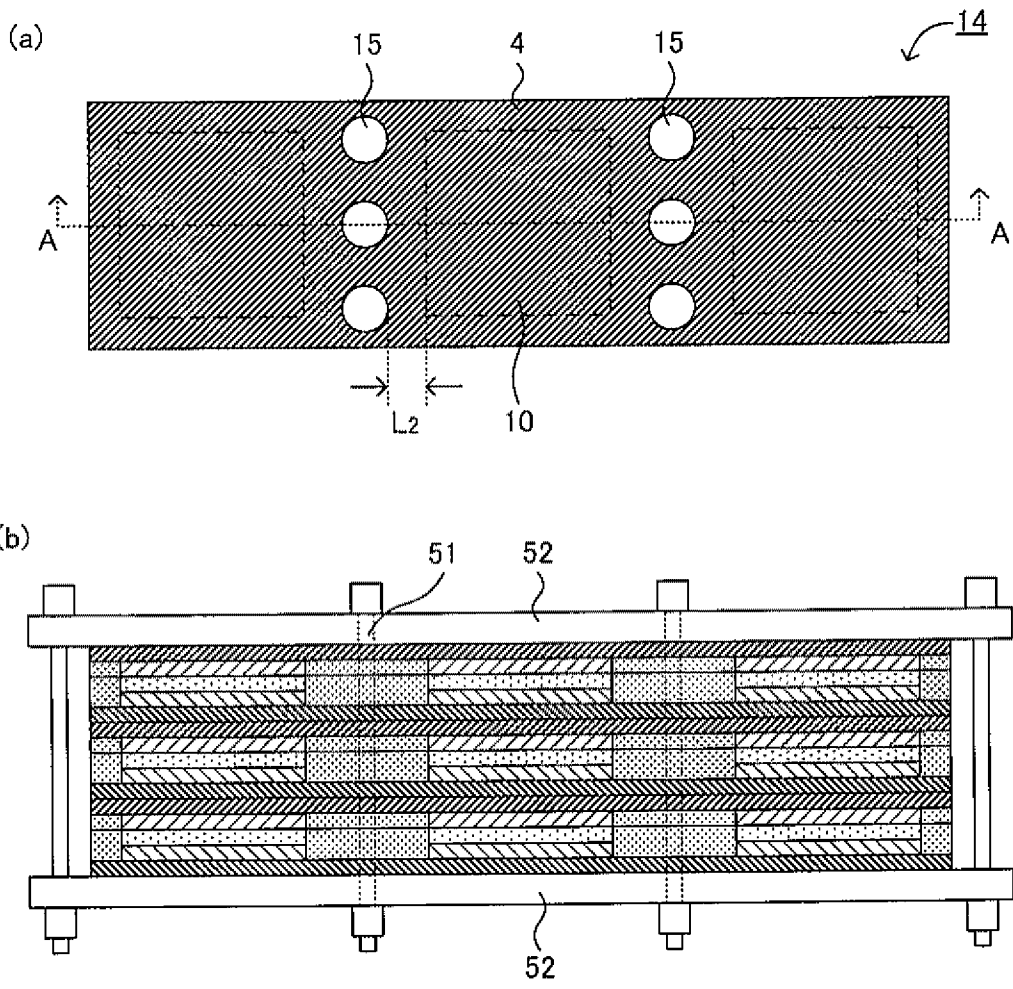
(b)



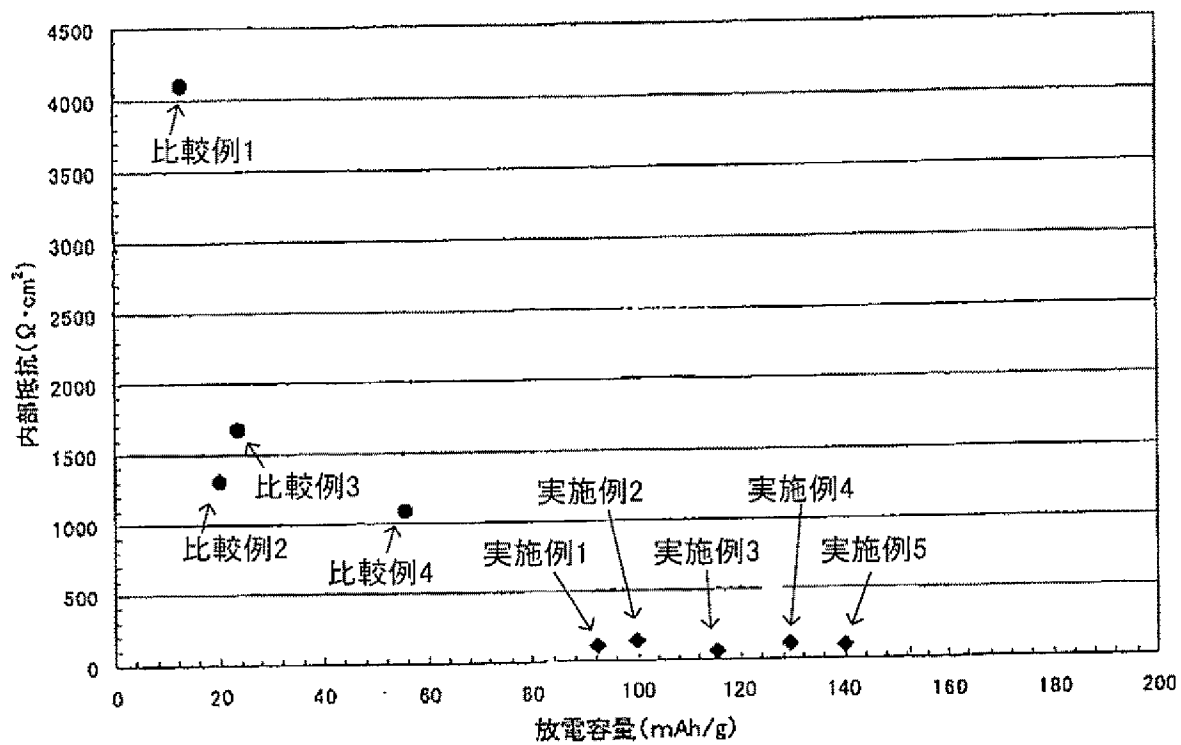
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/062713

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01M10/0585</i> (2010.01) i, <i>H01M2/30</i> (2006.01) i, <i>H01M2/34</i> (2006.01) i, <i>H01M10/0562</i> (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) <i>H01M10/0585</i> , <i>H01M2/30</i> , <i>H01M2/34</i> , <i>H01M10/0562</i> 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.
X Y	JP 2003-86251 A (Sony Corp.), 20 March 2003 (20.03.2003), claims; paragraphs [0007], [0031] to [0033], [0047], [0057] (Family: none)	1-4 5-7
Y	JP 7-220754 A (TDK Corp.), 18 August 1995 (18.08.1995), claims; paragraphs [0003] to [0004], [0006], [0008] to [0013]; fig. 1 (Family: none)	5-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 08 February, 2012 (08.02.12)		Date of mailing of the international search report 21 February, 2012 (21.02.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer Telephone No.
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/062713

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-65913 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 31 March 2011 (31.03.2011), claims; paragraphs [0031] to [0054]; fig. 5 to 6 (Family: none)	7
A	JP 2008-103284 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 01 May 2008 (01.05.2008), claims; paragraphs [0013] to [0015], [0017] to [0018]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-7
A	JP 2009-193894 A (Ohara Inc.), 27 August 2009 (27.08.2009), claims; paragraph [0018] (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M10/0585(2010.01)i, H01M2/30(2006.01)i, H01M2/34(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 (IPC)) Int.Cl. H01M10/0585, H01M2/30, H01M2/34, 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012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
X Y	JP 2003-86251 A (ソニー株式会社) 2003.03.20, 特許請求の範囲, 【0007】、【0031】-【0033】、【0047】、【0057】 (ファミリーなし)	1-4 5-7
Y	JP 7-220754 A (ティーディーケイ株式会社) 1995.08.18, 特許請求 の範囲, 【0003】-【0004】、【0006】、【0008】 -【0013】、第1図 (ファミリーなし)	5-6
<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。		
* 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 08.02.2012	国際調査報告の発送日 21.02.2012	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/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) 油科 壮一 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4X 4761

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
Y	JP 2011-65913 A (住友電気工業株式会社) 2011.03.31, 特許請求の範囲, 【0031】 - 【0054】, 第5 - 6図 (ファミリーなし)	7
A	JP 2008-103284 A (出光興産株式会社) 2008.05.01, 特許請求の範囲, 【0013】 - 【0015】, 【0017】 - 【0018】, 第1 - 2図 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 2009-193894 A (株式会社オハラ) 2009.08.27, 特許請求の範囲, 【0018】 (ファミリーなし)	1 - 7