

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02015/050131

発行日 平成29年3月9日 (2017.3.9)

(43) 国際公開日 平成27年4月9日 (2015.4.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562	5 H O 2 9
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	5 H O 5 0
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/139	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C	
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

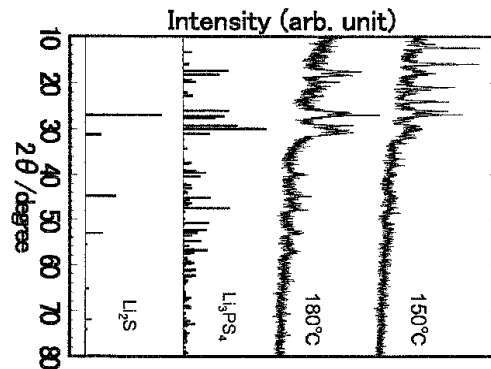
出願番号 特願2015-540506 (P2015-540506)	(71) 出願人 503360115 国立研究開発法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2014/076126	
(22) 国際出願日 平成26年9月30日 (2014.9.30)	
(31) 優先権主張番号 特願2013-208247 (P2013-208247)	(74) 代理人 100065248 弁理士 野河 信太郎
(32) 優先日 平成25年10月3日 (2013.10.3)	(74) 代理人 100159385 弁理士 甲斐 伸二
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(74) 代理人 100163407 弁理士 金子 裕輔
	(74) 代理人 100166936 弁理士 稲本 潔
	(72) 発明者 林 晃敏 大阪府堺市中区学園町1番1号 公立大学 法人大阪府立大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 全固体アルカリ金属二次電池用の固体電解質を含む層の形成用溶液、被覆活物質粒子、電極、全固体アルカリ金属二次電池及びその製造方法

(57) 【要約】

固体電解質製造用の原料としての A_2S と M_xS_y (AはLi及びNaから選択され、MはP、Si、Ge、B、Al及びGaから選択され、xとyは、Mの種類に応じて、化学量論比を与える数である) に由来する成分と、非極性有機溶媒と、前記非極性有機溶媒より0.3以上高い極性値を有する極性有機溶媒とを含む全固体アルカリ金属二次電池用の固体電解質を含む層の形成用溶液。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体電解質製造用の原料としての A_2S と M_xS_y (A は Li 及び Na から選択され、M は P、Si、Ge、B、Al 及び Ga から選択され、x と y は、M の種類に応じて、化学量論比を与える数である) に由来する成分と、非極性有機溶媒と、前記非極性有機溶媒より 0.3 以上高い極性値を有する極性有機溶媒とを含む全固体アルカリ金属二次電池用の固体電解質を含む層の形成用溶液。

【請求項 2】

固体電解質製造用の原料としての Li_2S と M_xS_y (M は P、Si、Ge、B、Al 及び Ga から選択され、x と y は、M の種類に応じて、化学量論比を与える数である) に由来する成分と、非極性有機溶媒と、前記非極性有機溶媒より 0.3 以上高い極性値を有する極性有機溶媒とを含む請求項 1 に記載の全固体アルカリ金属二次電池用の固体電解質を含む層の形成用溶液。

10

【請求項 3】

固体電解質製造用の原料としての Na_2S と M_xS_y (M は P、Si、Ge、B、Al 及び Ga から選択され、x と y は、M の種類に応じて、化学量論比を与える数である) に由来する成分と、非極性有機溶媒と、前記非極性有機溶媒より 0.3 以上高い極性値を有する極性有機溶媒とを含む請求項 1 に記載の全固体アルカリ金属二次電池用の固体電解質を含む層の形成用溶液。

【請求項 4】

前記形成用溶液が、前記原料を非極性有機溶媒に加えて混合液を得、次いで、前記混合液に極性有機溶媒を加えることにより得られた溶液である請求項 1 に記載の全固体アルカリ金属二次電池用の固体電解質を含む層の形成用溶液。

20

【請求項 5】

前記非極性有機溶媒が 0.5 未満の極性値を有し、前記極性有機溶媒が 0.5 以上の極性値を有する請求項 1 に記載の全固体アルカリ金属二次電池用の固体電解質を含む層の形成用溶液。

【請求項 6】

前記非極性有機溶媒が炭素数 5 ~ 10 の炭化水素から選択され、前記極性有機溶媒が炭素数 1 ~ 4 の脂肪族アルコール、ホルムアミド、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基置換ホルムアミド及びヒドラジン系化合物から選択される請求項 1 に記載の全固体アルカリ金属二次電池用の固体電解質を含む層の形成用溶液。

30

【請求項 7】

前記非極性有機溶媒が n - ヘキサンであり、前記極性有機溶媒が N - メチルホルムアミド又はエチレンジアミンである請求項 6 に記載の全固体アルカリ金属二次電池用の固体電解質を含む層の形成用溶液。

【請求項 8】

前記固体電解質が、 Li_2S と M_xS_y とを 50 : 50 ~ 90 : 10 (モル比) の割合で含む $Li_2S - M_xS_y$ であり、前記 M_xS_y が、 P_2S_5 である請求項 1 に記載の全固体アルカリ金属二次電池用の固体電解質を含む層の形成用溶液。

40

【請求項 9】

前記固体電解質が、 Na_2S と M_xS_y とを 50 : 50 ~ 90 : 10 (モル比) の割合で含む $Na_2S - M_xS_y$ であり、前記 M_xS_y が、 P_2S_5 である請求項 1 に記載の全固体アルカリ金属二次電池用の固体電解質を含む層の形成用溶液。

【請求項 10】

前記固体電解質を含む層が、固体電解質層、正極及び負極のいずれかである請求項 1 に記載の全固体アルカリ金属二次電池用の固体電解質を含む層の形成用溶液。

【請求項 11】

正極及び負極と、正極と負極間に位置する固体電解質層とを備え、固体電解質層、正極及び負極のいずれかが、請求項 1 に記載の形成用溶液の塗布及び乾燥により形成されてな

50

る全固体アルカリ金属二次電池。

【請求項 1 2】

正極及び負極と、正極と負極間に位置する固体電解質層とを備えた全固体アルカリ金属二次電池の製造方法であり、固体電解質層、正極及び負極のいずれかが、請求項 1 に記載の形成用溶液を塗布及び乾燥することにより形成される全固体アルカリ金属二次電池の製造方法。

【請求項 1 3】

全固体アルカリ金属二次電池の正極及び / 又は負極用の被覆活物質粒子であり、前記被覆活物質粒子が、活物質粒子と、その外形に沿って表面を被覆する固体電解質を含む層とを備え、前記固体電解質が、 $A_2S - M_xS_y$ (A は Li 及び Na から選択され、M は P、Si、Ge、B、Al 及び Ga から選択され、x と y は、M の種類に応じて、化学量論比を与える数である) を含む被覆活物質粒子。

10

【請求項 1 4】

前記固体電解質を含む層が、請求項 1 に記載の全固体アルカリ金属二次電池用の固体電解質を含む層の形成用溶液を前記活物質粒子の表面に塗布及び乾燥することにより形成された層である請求項 1 3 に記載の被覆活物質粒子。

【請求項 1 5】

複数の活物質粒子の集合体と、個々の活物質粒子の外形に沿って表面を被覆し、かつ活物質粒子間を埋める固体電解質を含む層とを備えた全固体アルカリ金属二次電池用の電極であり、前記固体電解質が、 $A_2S - M_xS_y$ (A は Li 及び Na から選択され、M は P、Si、Ge、B、Al 及び Ga から選択され、x と y は、M の種類に応じて、化学量論比を与える数である) を含み、前記電極が、正極及び / 又は負極である電極。

20

【請求項 1 6】

前記活物質間を埋める固体電解質を含む層が、10 ~ 1000 nm の厚さを有する請求項 1 5 に記載の電極。

【請求項 1 7】

前記電極が、請求項 1 3 の被覆活物質粒子をプレスすることにより得られた電極である請求項 1 5 に記載の電極。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、全固体アルカリ金属二次電池用の固体電解質を含む層の形成用溶液、被覆活物質粒子、電極、全固体アルカリ金属二次電池及びその製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、全固体アルカリ金属二次電池を構成する固体電解質層、正極及び負極のいずれかを塗布法により形成可能にするための形成用溶液、被覆活物質粒子、電極、全固体アルカリ金属二次電池及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池は、高電圧、高容量を有するため、携帯電話、デジタルカメラ、ビデオカメラ、ノートパソコン、電気自動車等の電源として多用されている。一般に流通しているリチウム二次電池は、電解質として、電解塩を非水系溶媒に溶解した液状電解質を使用している。非水系溶媒には、可燃性の溶媒が多く含まれているため、安全性の確保が望まれている。

40

安全性を確保するために、非水系溶媒を使用せずに、電解質を固体材料から形成する、いわゆる固体電解質を使用した全固体リチウム二次電池が提案されている。この全固体リチウム二次電池は、正極及び負極と、正極と負極間に位置する固体電解質層とを備えた構成を有している。固体電解質層は、固体電解質から構成されている。また、正極及び負極は、正極活物質及び負極活物質を含み、更に、導電性を改善するために固体電解質が通常含まれている。

【0003】

50

固体電解質層、正極及び負極は、原料をプレスすることにより一体化させて形成する方法が知られている。しかしながら、この方法では、原料同士の密着性が低いため、十分な導電性を得ることが困難であった。

そこで、パルスレーザー堆積技術を用いて正極活物質を固体電解質で被覆する方法が提案されている (Electrochemical and Solid-State Letters, 13(6)A73-A75(2010) : 非特許文献 1、Journal of Power Sources 196(2011)6735-6741 : 非特許文献 2)。この方法では、正極活物質と固体電解質との密着性が高く、そのため導電性を高めることができるとされている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

10

【0004】

【非特許文献 1】 Electrochemical and Solid-State Letters, 13(6)A73-A75(2010)

【非特許文献 2】 Journal of Power Sources 196(2011)6735-6741

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

パルスレーザー堆積技術のような気相法は、使用される装置が大掛かりになると共に成膜コストが高いたくだけでなく、連続して製造することが困難であるため、簡便な方法で固体電解質を含む層を形成することが望まれていた。

【課題を解決するための手段】

20

【0006】

本発明の発明者等は、簡便に固体電解質を含む層を形成する方法を検討した結果、非極性有機溶媒と極性有機溶媒とを用いて得られる固体電解質の原料に由来する成分を含む溶液を使用する塗布法であれば、単純な製造装置で、連続的に、安価に固体電解質を含む層を形成できることを見だし本発明に到った。

【0007】

かくして本発明によれば、固体電解質製造用の原料としての A_2S と M_xS_y (A は Li 及び Na から選択され、M は P、Si、Ge、B、Al 及び Ga から選択され、x と y は、M の種類に応じて、化学量論比を与える数である) に由来する成分と、非極性有機溶媒と、前記非極性有機溶媒より 0.3 以上高い極性値を有する極性有機溶媒とを含むことを特徴とする全固体アルカリ金属二次電池用の固体電解質を含む層の形成用溶液が提供される。

30

また、本発明によれば、正極及び負極と、正極と負極間に位置する固体電解質層とを備え、固体電解質層、正極及び負極のいずれかが、上記形成用溶液の塗布及び乾燥により形成されてなることを特徴とする全固体アルカリ金属二次電池が提供される。

更に、本発明によれば、正極及び負極と、正極と負極間に位置する固体電解質層とを備えた全固体アルカリ金属二次電池の製造方法であり、固体電解質層、正極及び負極のいずれかが、上記形成用溶液を塗布及び乾燥することにより形成されることを特徴とする全固体アルカリ金属二次電池の製造方法が提供される。

また、本発明によれば、全固体アルカリ金属二次電池の正極及び / 又は負極用の被覆活物質粒子であり、前記被覆活物質粒子が、活物質粒子と、その外形に沿って表面を被覆する固体電解質を含む層とを備え、前記固体電解質が、 A_2S と M_xS_y (A は Li 及び Na から選択され、M は P、Si、Ge、B、Al 及び Ga から選択され、x と y は、M の種類に応じて、化学量論比を与える数である) を含む被覆活物質粒子が提供される。

40

更に、本発明によれば、複数の活物質粒子の集合体と、個々の活物質粒子の外形に沿って表面を被覆し、かつ活物質粒子間を埋める固体電解質を含む層とを備えた全固体アルカリ金属二次電池用の電極であり、前記固体電解質が、 A_2S と M_xS_y (A は Li 及び Na から選択され、M は P、Si、Ge、B、Al 及び Ga から選択され、x と y は、M の種類に応じて、化学量論比を与える数である) を含み、前記電極が、正極及び / 又は負極である電極が提供される。

50

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、固体電解質を含む層を簡便に形成可能な全固体アルカリ金属二次電池用の固体電解質を含む層の形成用溶液を提供できる。

また、以下の構成：

(1) 形成用溶液が、原料を非極性有機溶媒に加えて混合液を得、次いで、混合液に極性有機溶媒を加えることにより得られた溶液である

(2) 非極性有機溶媒が0.5未満の極性値を有し、極性有機溶媒が0.5以上の極性値を有する

(3) 非極性有機溶媒が炭素数5～10の炭化水素から選択され、極性有機溶媒が炭素数1～4の脂肪族アルコール、ホルムアミド、炭素数1～4のアルキル基置換ホルムアミド及びヒドラジン系化合物から選択される

(4) 非極性有機溶媒がn-ヘキサンであり、極性有機溶媒がN-メチルホルムアミド又はエチレンジアミンである

(5) 固体電解質が、 Li_2S 又は Na_2S と M_xS_y とを50:50～90:10(モル比)の割合で含む Li_2S 又は $Na_2S - M_xS_y$ であり、 M_xS_y が、 P_2S_5 である

のいずれかを有する場合、固体電解質を含む層をより簡便に形成可能な全固体アルカリ金属二次電池用の固体電解質を含む層の形成用溶液を提供できる。

更に、本発明によれば、固体電解質を含む層で表面のほぼすべてが被覆された被覆活物質粒子、及びこの被覆活物質粒子から構成された電極を提供できる。得られた電極は、高い導電率を示す固体電解質を含む層と活物質との密着性により、向上した導電性を有する

。また、活物質間を埋める固体電解質を含む層が、10～1000nmの厚さを有する場合、より向上した導電性を有する電極を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】実施例1のNMF溶液のラマンスペクトルである。

【図2】実施例1の固体電解質のラマンスペクトルである。

【図3】実施例1の固体電解質のX線回折パターンである。

【図4】比較例1のNMF溶液のラマンスペクトルである。

【図5】比較例1の固体電解質のラマンスペクトルである。

【図6】比較例1の固体電解質のX線回折パターンである。

【図7】実施例2の固体電解質のラマンスペクトルである。

【図8】実施例2の固体電解質のX線回折パターンである。

【図9】実施例3の固体電解質のX線回折パターンである。

【図10】実施例4の固体電解質のX線回折パターンである。

【図11】実施例5の処理粒子のSEM写真及びEXDマッピングイメージである。

【図12】実施例6の正極の破断面のSEM写真及びEXDマッピングイメージである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

(全固体アルカリ金属二次電池用の固体電解質を含む層の形成用溶液)

本発明の形成用溶液は、全固体アルカリ金属二次電池を構成する固体電解質を含む層であれば、いずれの層の形成にも使用できる。例えば、正極活物質と固体電解質を含む正極、負極活物質と固体電解質を含む負極、固体電解質を含む固体電解質層が挙げられる。アルカリ金属とは、Li又はNaを意味する。

形成用溶液は、固体電解質製造用の原料としての A_2S (Li_2S 又は Na_2S)と M_xS_y に由来する成分と、非極性有機溶媒と、極性有機溶媒とを含む。

(1) 固体電解質の原料

原料には、少なくとも Li_2S 又は Na_2S と M_xS_y が含まれる。

(i) M_xS_y

10

20

30

40

50

硫化物である $M_x S_y$ 中、M は P、Si、Ge、B、Al 及び Ga から選択され、x と y は、M の種類に応じて、化学量論比を与える数である。M として使用可能な 6 種の元素は、種々の価数を取り得、その価数に応じて x と y を設定できる。例えば P は 3 価及び 5 価、Si は 4 価、Ge は 2 価及び 4 価、B は 3 価、Al は 3 価、Ga は 3 価を取り得る。具体的な $M_x S_y$ としては、 $P_2 S_5$ 、 $Si S_2$ 、 $Ge S_2$ 、 $B_2 S_3$ 、 $Al_2 S_3$ 、 $Ga_2 S_3$ 等が挙げられる。この内、 $P_2 S_5$ が特に好ましい。これら具体的な $M_x S_y$ は、1 種のみ使用してもよく、2 種以上併用してもよい。例えば、2 種併用する場合は、 $A_2 S - M_{x1} S_{y1} - M_{x2} S_{y2}$ (x 1、x 2、y 1 及び y 2 は x 及び y と同じ) で表され、例えば、 $A_2 S - P_2 S_5 - Ge S_2$ が挙げられる。

【0011】

(ii) $Li_2 S$ 又は $Na_2 S$ と $M_x S_y$ の配合割合

上記 2 成分の混合割合は、固体電解質として使用可能でありさえすれば、特に限定されない。

$Li_2 S$ 又は $Na_2 S$ と $M_x S_y$ との比は、50 : 50 ~ 90 : 10 (モル比) の割合であることが好ましい。 $Li_2 S$ 又は $Na_2 S$ の比が 50 より小さい場合や 90 より大きい場合、イオン伝導度が低くなることがある。比は、50 : 50、55 : 45、60 : 40、65 : 35、70 : 30、75 : 25、80 : 20、85 : 15、90 : 10 をとり得る。好ましい比は 60 : 40 ~ 80 : 20 であり、より好ましい比は 70 : 30 ~ 80 : 20 である。

【0012】

(iii) 他の成分

固体電解質は、 $Li_2 S$ 又は $Na_2 S$ と $M_x S_y$ 以外に、全固体アルカリ金属二次電池に使用されている他の成分を含んでもよい。例えば、 $Li I$ 、 $Li_3 PO_4$ 、 $Na I$ 、 $Na_3 PO_4$ 等の電解質、P、Si、Ge、B、Al、Ga、Ti、Fe、Zn 及び Bi 等の金属酸化物、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン等の結着材が挙げられる。

【0013】

(2) 非極性有機溶媒及び極性有機溶媒

極性有機溶媒は、非極性有機溶媒より 0.3 以上高い極性値 E_T^N を有する。極性値の高さが 0.3 未満の場合、固体電解質として使用し得る十分なイオン伝導度を与うる形成用溶液を得ることが困難となる。好ましい極性値の高さは 0.45 以上であり、より好ましい極性値の高さは 0.6 以上である。

ここで、極性値は、ピリジニウム - N - フェノキシドベタイン誘導体の吸収スペクトルの極大波長が溶媒の性質により著しく変化する現象を利用して定められたパラメータである E_T^N を使用する。水及びテトラメチルシランが、それぞれ 1.000 及び 0.000 として基準溶媒として規定され、水が最高の極性値を持つ溶媒であり、数値が大きいほど溶媒の極性値が大きいことを意味している。また、本明細書において、各溶媒の具体的な極性値 E_T^N は、化学便覧 (改訂 5 版) 基礎編 I (日本化学会編、丸善株式会社出版) の第 770 ~ 775 頁に記載された数値を参照している。

形成用溶液は、原料を非極性有機溶媒に加えて混合液を得、次いで、混合液に極性有機溶媒を加えることにより得ることが好ましい。この手順で得られた形成用溶液は、それから得られた固体電解質に十分なイオン伝導度を与え得る。この理由は推測であるが、非極性有機溶媒に予め原料を溶解又は分散しておくことで、原料と極性有機溶媒との接触機会を増やすことができ、その結果、 $Li_2 S$ 又は $Na_2 S$ と $M_x S_y$ とを均一に反応させることができるためであると発明者等は考えている。

【0014】

(i) 非極性有機溶媒

非極性有機溶媒は、 $Li_2 S$ 又は $Na_2 S$ と $M_x S_y$ とを溶解又は分散できる溶媒であれば特に限定されない。非極性有機溶媒は、0.5 未満の極性値を有する溶媒であることが好ましく、0.3 以下の極性値を有する溶媒であることがより好ましい。また、アミノ基、

10

20

30

40

50

ヒドロキシ基、チオール基等の置換基を備えている溶媒は、極性値が高くなる傾向を有するため、これら置換基を備えない溶媒が好ましい。

非極性有機溶媒の具体例としては、 n -ペンタン(0.009)、 n -ヘキサン(0.009)、ヘプタン、 n -オクタン(0.012)、ノナン、デカン等の炭素数5~10の飽和鎖状炭化水素、四塩化炭素(0.052)、クロロホルム(0.259)、ジクロロエタン(0.327)等の炭素数1~10のハロゲン置換飽和鎖状炭化水素、シクロヘキサン(0.006)、シクロヘプタン、シクロオクタン等の炭素数5~10の飽和環状炭化水素、ベンゼン(0.111)、トルエン(0.099)、キシレン等の炭素数6~10の芳香族炭化水素、クロロベンゼン(0.188)、プロモベンゼン(0.182)等の炭素数6~10のハロゲン置換芳香族炭化水素等が挙げられる(カッコ内は極性値)。これらの内、取扱い性が良好な炭素数5~10の飽和炭化水素が好ましく、飽和鎖状炭化水素がより好ましい。

10

非極性有機溶媒の含有量は、 Li_2S 又は Na_2S と M_xS_y の合計100重量部に対して、100~800重量部とすることができる。100重量部未満の場合、原料を十分溶解又は分散できないため、原料と極性有機溶媒との接触が不十分となり、固体電解質として使用し得る十分なイオン伝導度を与えうる形成用溶液を得ることが困難となることがある。加えて、溶液の粘度が高くなるため、塗布法により固体電解質を含む層を形成し難くなることがある。800重量部より多い場合、固体電解質を含む層の形成時に、非極性有機溶媒を除去するために要する時間が長くなり、製造コストがかかることがある。含有量(重量部)は、100、200、300、400、500、600、700、800をとり得る。より好ましい含有量は、300~500重量部である。

20

【0015】

(ii) 極性有機溶媒

極性有機溶媒は、 Li_2S 又は Na_2S と M_xS_y とを溶解又は分散できる溶媒であれば特に限定されない。極性有機溶媒は、0.3以上の極性値を有する溶媒を使用でき、0.5以上の極性値を有する溶媒であることが好ましく、0.6以上の極性値を有する溶媒であることがより好ましい。極性有機溶媒は、 Li_2S 又は Na_2S と M_xS_y とを反応させて Li_2S 又は $Na_2S \cdot M_xS_y$ を得るための触媒としての機能を有しているが、その機能を発現させるために、アミノ基、ヒドロキシ基、チオール基等の置換基を備えている溶媒であることが好ましい。また、このような置換基を有する溶媒は、極性値が高くなる傾向を有する。

30

極性有機溶媒としては、例えば、炭素数1~4の脂肪族アルコール、エチレンジアミン(0.349)ホルムアミド(0.799)、炭素数1~4のアルキル基置換ホルムアミド、ヒドラジン系化合物から選択できる。脂肪族アルコールとしては、メタノール(0.762)、エタノール(0.654)、プロパノール(0.617:n体)、ブタノール(0.602:n体)等が挙げられる。アルキル基置換ホルムアミドとしては、 N -メチルホルムアミド(0.722)等が挙げられる。

上記有機溶媒の内、溶解度の観点から、 N -メチルホルムアミド及びエチレンジアミンが特に好ましい。

極性有機溶媒の含有量は、 Li_2S 又は Na_2S と M_xS_y の合計100重量部に対して、100~800重量部とすることができる。100重量部未満の場合、 Li_2S 又は Na_2S と M_xS_y とを十分反応させることができないことがある。加えて、溶液の粘度が高くなるため、塗布法により固体電解質を含む層を形成し難くなることがある。800重量部より多い場合、固体電解質を含む層の形成時に、極性有機溶媒を除去するために要する時間が長くなり、製造コストがかかることがある。含有量(重量部)は、100、200、300、400、500、600、700、800をとり得る。より好ましい含有量は、300~500重量部である。

40

【0016】

(3) 形成用溶液の製造法

形成用溶液は、固体電解質層を含む層を得ることができさえすれば特に限定されない。

50

例えば、製造法としては、原料を非極性有機溶媒に加えて混合液を得、次いで、混合液に極性有機溶媒を加えることにより得る方法が挙げられる。この順序で溶媒を使用することで、より均一に Li_2S 又は $Na_2S - M_xS_y$ が分散した形成用溶液を得ることができる。加えて、一旦、 Li_2S 又は $Na_2S - M_xS_y$ を合成・焼成により得る必要がなく、直接、原料から Li_2S 又は $Na_2S - M_xS_y$ を得ることができるため、製造コストを抑制できる。

形成用溶液の製造は、不活性雰囲気下で、室温（約 25℃）で行うことができる。また、極性有機溶媒を加えると Li_2S 又は Na_2S と M_xS_y との反応により発熱することがあるため、氷冷することで、温度を一定に保つことが好ましい。

【0017】

（全固体アルカリ金属二次電池）

全固体アルカリ金属二次電池は、正極及び負極と、正極と負極間に位置する固体電解質層とを備えている。

正極及び / 又は負極を活物質から構成する場合、活物質は、被覆活物質粒子でもよい。ここでの被覆活物質粒子は、活物質粒子（粒子状の活物質）と、その外形に沿って表面を被覆する固体電解質を含む層とを備えた粒子である。固体電解質は、 A_2S と M_xS_y （ A は Li 及び Na から選択され、 M は P 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al 及び Ga から選択され、 x と y は、 M の種類に応じて、化学量論比を与える数である）を含んでいる。

正極及び / 又は負極は、複数の活物質粒子の集合体と、個々の活物質粒子の外形に沿って表面を被覆し、かつ活物質粒子間を埋める固体電解質を含む層とを備えていてもよい。固体電解質は、 A_2S と M_xS_y （ A は Li 及び Na から選択され、 M は P 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al 及び Ga から選択され、 x と y は、 M の種類に応じて、化学量論比を与える数である）を含んでいる。活物質間を埋める固体電解質を含む層は、10～1000nmの厚さを有することが好ましい。この厚さは、固体状の活物質と固体電解質とを単純に混合及びプレスする従来の方法では実現困難である。この厚さの固体電解質を含む層は、例えば、上記被覆活物質粒子をプレスすることにより得ることができる。

本発明では、固体電解質層、正極及び負極のいずれかを、上記形成用溶液の塗布及び乾燥により形成できる。

（1）負極

負極は、特に限定されず、全固体アルカリ金属二次電池に通常使用される負極をいずれも使用できる。

上記形成用溶液を使用して負極を形成する場合、負極活物質は、形成用溶液に溶解していても粒子状で分散していてもよい。この負極活物質としては、 Li 、 In 、 Sn 等の金属、それらの合金、グラファイト、 SnO 等の種々の遷移金属酸化物等が挙げられる。

更に、形成用溶液は、必要に応じて、結着剤、導電剤等を含んでもよい。

結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン等が挙げられる。

導電剤としては、天然黒鉛、人工黒鉛、アセチレンブラック、気相成長カーボンファイバ（VGCF）等が挙げられる。

上記形成用溶液を使用しない場合は、負極として、箔状の Li 金属層又は Li 合金層（例えば、 $Li - In$ 合金、 $Li - Sn$ 合金、 $Li - Si$ 合金、 $Li - Al$ 合金等）を使用できる。

【0018】

また、上記 Li 金属層又は Li 合金層以外に、粒状の負極活物質をプレスすることにより得られた負極を使用してもよい。このプレスにより得られる負極は、必要に応じて、結着剤、導電剤、固体電解質等を含んでもよい。この固体電解質には、上記形成用溶液を乾燥させることにより得られた固体電解質を使用してもよい。

負極は、 SUS （ステンレススチール）、アルミニウム又は銅等の集電体を備えていてもよい。

【0019】

10

20

30

40

50

(2) 正極

正極は、特に限定されず、全固体アルカリ金属二次電池に通常使用される正極をいずれも使用できる。

上記形成用溶液を使用して正極を形成する場合、正極活物質は、形成用溶液に溶解していても粒子状で分散していてもよい。この正極活物質としては、例えば、リチウムを介して電極反応を生じるタイプの電池の場合は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiVO_2 、 LiCrO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 S 、 Li_2S 等が挙げられる。また、ナトリウムを介して電極反応を生じるタイプの電池の場合は、 $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 NaCoO_2 、 NaMnO_2 、 NaVO_2 、 NaCrO_2 、 NaNiO_2 、 $\text{Na}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 S 、 Na_2S 等が挙げられる。この内、粒子状の正極活物質は LiNbO_3 、 NaNbO_3 、 Al_2O_3 、 NiS 等の材料で被覆されていてもよい。

10

更に、形成用溶液は、必要に応じて、結着剤、導電剤等を含んでいてもよい。

結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン等が挙げられる。

導電剤としては、天然黒鉛、人工黒鉛、アセチレンブラック、気相成長カーボンファイバ(VGCF)等が挙げられる。

【0020】

上記形成用溶液を使用しない場合は、正極は、例えば、正極活物質及び、任意に結着剤、導電剤、固体電解質等を混合し、得られた混合物をプレスすることで、ペレット状として得ることができる。この固体電解質には、上記形成用溶液を乾燥させることにより得られた固体電解質を使用してもよい。

20

また、正極活物質として金属又はその合金からなる金属シート(箔)を使用する場合、それをそのまま使用可能である。

正極は、 SUS 、アルミニウム又は銅等の集電体の上に形成されていてもよい。

【0021】

(3) 固体電解質層

上記形成用溶液を固体電解質層の形成に使用できる。

固体電解質層は、固体電解質をプレスすることにより得てもよい。

固体電解質層には、上記形成用溶液から得られた固体電解質以外に、ガラスセラミック状の固体電解質も使用できる。ガラスセラミック状の固体電解質は、固体電解質の原料の混合物をメカニカルミリングに付すことによりガラス状の固体電解質を得、次いでこれを熱処理に付すことで得ることができる。この熱処理は、ガラス状の固体電解質のガラス転移点以上の温度で行うことができる。ガラス転移点は、通常、 $180 \sim 240$ の範囲にあり、熱処理温度の上限は、特に限定されないが、通常、ガラス転移点の $+100$ である。

30

熱処理時間は、ガラス状からガラスセラミック状に変換し得る時間であり、熱処理温度が高いと短く、低いと長くなる。熱処理時間は、通常、 $0.1 \sim 10$ 時間の範囲である。

【0022】

(4) 固体電解質を含む層の形成条件

固体電解質を含む層は、上記形成用溶液を塗布し、得られた塗膜を乾燥することにより得ることができる。塗布法としては、特に限定されず、例えば、刷毛塗り、滴下法、スピンコート法、スプレー法等が挙げられる。乾燥は、有機溶媒を除去できさえすれば、その条件は特に限定されない。通常、非極性有機溶媒及び極性有機溶媒の高い方の沸点以上で行うことができる。また、減圧下で乾燥させれば、乾燥温度を下げるができる。

40

【0023】

(5) 全固体二次電池の製造方法

全固体二次電池は、例えば、

(i) 正極、固体電解質層及び負極をペレット状に成形し、積層する方法、

50

(i i) 基材上に塗布法で形成された正極、固体電解質層及び負極を基材から転写することで積層する方法、

(i i i) 正極、固体電解質層及び負極を順に塗布法により積層する方法等により製造できる。

【実施例】

【0024】

以下、実施例及び比較例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらによりなんら制限されるものではない。

実施例 1

Li_2S (出光興産社製純度 99.9%) 及び P_2S_5 (アルドリッチ社製純度 99%) を 80 : 20 のモル比で乳鉢にて混合した。得られた混合物 0.3 g に n -ヘキサン 1.5 ml を投入した。投入後、室温下、攪拌することで、 Li_2S 及び P_2S_5 の混合物の n -ヘキサン溶液を得ることができた。この溶液を氷冷しつつ、 N -メチルホルムアミド (NMF) 1.5 ml を投入し、投入後、1 時間攪拌し、次いで、室温下、5 時間攪拌することで、固体電解質を含む層の形成用溶液を得た。得られた形成用溶液は、黄色い液体であった。

10

【0025】

形成用溶液から上澄み液である n -ヘキサンを除去した。除去後の NMF 溶液を 2 つに分け、一方を真空下、150 で、他方を真空下、180 で、それぞれ 3 時間乾燥させることで、黄色の固体電解質を析出させた。

20

n -ヘキサン除去後の NMF 溶液のラマンスペクトルを図 1 に示す。図 1 には、NMF のラマンスペクトルと、 P_2S_5 を 15 重量% 含む NMF 溶液のラマンスペクトルを合わせて示す。

180 で乾燥させた固体電解質のラマンスペクトルを図 2 に示す。

150 で乾燥させた固体電解質及び 180 で乾燥させた固体電解質の X 線回折パターンを図 3 示す。図 3 には、 Li_3PS_4 (75 Li_2S - 25 P_2S_5) 及び Li_2S の X 線回折パターンを合わせて示す。

【0026】

図 1 から、 n -ヘキサン除去後の NMF 溶液には、 PS_4^{3-} に由来するピークが存在しており、NMF の投入により Li_2S と P_2S_5 とが反応して、 Li_3PS_4 が生成していることが分かる。このことは、図 2 の乾燥後の固体電解質のラマンスペクトルにおいても PS_4^{3-} に由来するピークが存在していることから確認できる。更に、図 3 から、得られた固体電解質が、 Li_2S のピークが見られるものの、 Li_3PS_4 を多く含むことが分かる。

30

次に、固体電解質のイオン伝導度を測定したところ、 $2.4 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ (25) を示した。

【0027】

比較例 1

Li_2S 及び P_2S_5 を 80 : 20 のモル比となるように 0.14 g と 0.16 g 秤量した。 Li_2S を NMF 1.5 ml に投入し、室温で 30 分間攪拌することにより高粘度の白濁の懸濁液を得た。得られた懸濁液を氷冷しつつ P_2S_5 を投入し、6 時間攪拌することにより茶色の溶液を得た。この攪拌時には、発熱と白煙が生じた。溶液を 2 つに分け、一方を真空下、150 で、他方を真空下、180 で、それぞれ 3 時間乾燥させることで、固体電解質を析出させた。

40

NMF 溶液のラマンスペクトルを図 4 に示す。図 4 には、NMF のラマンスペクトルと、 P_2S_5 を 15 重量% 含む NMF 溶液のラマンスペクトルを合わせて示す。

180 で乾燥させた固体電解質のラマンスペクトルを図 5 に示す。

150 で乾燥させた固体電解質及び 180 で乾燥させた固体電解質の X 線回折パターンを図 6 に示す。図 6 には、図 3 と同様、 Li_3PS_4 (75 Li_2S - 25 P_2S_5) 及び Li_2S の X 線回折パターンを合わせて示す。

50

【0028】

図4～6から、図1～3と同様の傾向が読み取れる（但し、図4では P_2S_5 の残存が確認されている）。しかしながら、固体電解質のイオン伝導度を測定したところ、実施例1より低い $1.9 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ （25）を示した。これは、懸濁液の粘度が高くなったため、懸濁液と P_2S_5 との混合が均一とならずに、 Li_2S と P_2S_5 との反応が均一に進行しなかったためであると考えられる。

比較例2

Li_2S 及び P_2S_5 を乳鉢で混合し、得られた混合物にNMFを投入すること以外は、比較例1と同様にして溶液を得ようとしたが、発熱及び白煙が多く発生したため、実験を中止した。

10

【0029】

実施例2

Li_2S （出光興産社製純度99.9%）及び P_2S_5 （アルドリッチ社製純度99%）を70：30のモル比で乳鉢にて混合した。得られた混合物0.3gにn-ヘキサン1.5mlを投入した。投入後、室温下、攪拌することで、 Li_2S 及び P_2S_5 の混合物のn-ヘキサン溶液を得ることができた。この溶液を氷冷しつつ、エチレンジアミン（EDA）1.5mlを投入し、投入後、30分間攪拌し、次いで、室温下、5時間攪拌することで、固体電解質を含む層の形成用溶液を得た。得られた形成用溶液は、黄色い液体であった。

形成用溶液から上澄み液であるn-ヘキサンを除去した。除去後のEDA溶液を2つに分け、一方を真空下、200で、他方を真空下、270で、それぞれ3時間乾燥させることで、黄色の固体電解質を析出させた。

20

200で乾燥させた固体電解質のラマンスペクトルを図7に示す。図7には、 Li_3PS_4 （75 Li_2S -25 P_2S_5 ）のラマンスペクトルを合わせて示す。

200で乾燥させた固体電解質及び270で乾燥させた固体電解質のX線回折パターンを図8に示す。図8には、EDA溶液を真空下150で3時間乾燥させた物質のX線回折パターン（ ）と Li_3PS_4 のX線回折パターン（ ）を合わせて示す。X線回折パターンは、固体電解質になる前の前駆体のX線回折パターンに対応する。

【0030】

図7から、200で乾燥させた固体電解質は、 Li_3PS_4 に由来するピークが存在していることが分かる。更に、図8から、200で乾燥させた固体電解質は、前駆体と Li_3PS_4 とが混在していることが分かる。270で乾燥させた固体電解質は、 Li_3PS_4 と Li_2S のピークが見られるものの、 Li_3PS_4 を多く含むことが分かる。

30

次に、270で乾燥させた固体電解質のイオン伝導度を測定したところ、 $8.9 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ （25）を示した。

【0031】

実施例3

Na_2S （ナガオ社製、純度99.1%）及び P_2S_5 （アルドリッチ社製純度99%）を75：25のモル比で乳鉢にて混合した。得られた混合物0.3gにn-ヘキサン1.5mlを投入した。投入後、室温下、攪拌することで、 Na_2S 及び P_2S_5 の混合物のn-ヘキサン溶液を得ることができた。この溶液を氷冷しつつ、NMF1.5mlを投入し、投入後、2時間攪拌し、次いで、室温下、4時間攪拌することで、固体電解質を含む層の形成用溶液を得た。得られた形成用溶液は、黄色い液体であった。

40

形成用溶液から上澄み液であるn-ヘキサンを除去した。除去後のNMF溶液を、真空下、260で、それぞれ3時間乾燥させることで、黄色の固体電解質を析出させた。

乾燥させた固体電解質のX線回折パターンを図9示す。図9から、乾燥させた固体電解質には、立方晶系（Cubic） Na_3PS_4 （ ）が多く存在していることが分かる。また、正方晶系（Tetragonal） Na_3PS_4 （ ）や $Na_3PO_3S_3$ （ ）が若干存在していることも分かる。

次に、固体電解質のイオン伝導度を測定したところ、 $1.6 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ （25

50

)を示した。

【0032】

実施例4

Na_2S (ナガオ社製、純度99.1%)及び P_2S_5 (アルドリッチ社製純度99%)を75:25のモル比で乳鉢にて混合した。得られた混合物0.3gにn-ヘキサン1.5mlを投入した。投入後、室温下、攪拌することで、 Na_2S 及び P_2S_5 の混合物のn-ヘキサン溶液を得ることができた。この溶液を氷冷しつつ、EDA1.5mlを投入し、投入後、30分間攪拌し、次いで、室温下、5時間攪拌することで、固体電解質を含む層の形成用溶液を得た。得られた形成用溶液は、黄色い液体であった。

形成用溶液から上澄み液であるn-ヘキサンを除去した。除去後のEDA溶液を2つに分け、一方を真空下、180で、他方を真空下、270で、それぞれ3時間乾燥させることで、黄色の固体電解質を析出させた。

180で乾燥させた固体電解質及び270で乾燥させた固体電解質のX線回折パターンを図10に示す。図10には、正方晶系 Na_3PS_4 ()のX線回折パターンを合わせて示す。X線回折パターンは、固体電解質になる前の前駆体のX線回折パターンに対応する。

図10から、270で乾燥させた固体電解質は、180で乾燥させた固体電解質より、前駆体が少なく、正方晶系 Na_3PS_4 が多く存在していることが分かる。

次に、固体電解質のイオン伝導度を測定したところ、 $3.1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ (25)を示した。

【0033】

実施例5

実施例1と同様にして固体電解質を含む層の形成用溶液を得た。得られた溶液に、 LiNbO_3 で被覆された LiCoO_2 粒子(戸田工業社製、平均粒子径:約10 μm)を、溶液の固形分と粒子との重量比が7.5:92.5となるように混合した。得られた混合液を、真空下、180で、3時間乾燥させてNMF除去することで、処理粒子を取り出した。得られた粒子のSEM写真及びCo、O、Nb、S及びPについてのEDXマッピングイメージを図11(a)~(g)に示す。なお、図11(a)は溶液処理前の粒子の写真、図11(b)は処理粒子の写真、図11(c)はCoの存在を示すイメージ、図11(d)はOの存在を示すイメージ、図11(e)はNbの存在を示すイメージ、図11(f)はSの存在を示すイメージ、図11(g)はPの存在を示すイメージである。図11(c)及び(d)は LiCoO_2 のCo及びOに対応し、図11(e)は LiNbO_3 のNbに対応し、図11(f)及び(g)は $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ のS及びPに対応する。

図11(a)~(g)から、 LiCoO_2 粒子は、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ からなる層により、その表面がほぼ被覆されていることが分かる。

なお、 LiNbO_3 で被覆された LiCoO_2 粒子は、 LiNbO_3 の前駆体を含む溶液を LiCoO_2 上へスプレー塗布した後、350で熱処理することで得た。

【0034】

実施例6

実施例5で得られた $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ により被覆された粒子10mgをペレット成形機を用いて、370MPaの圧力でプレスすることで、ペレット状の正極(厚さ約1mm)を得た。得られた正極を破断した。破断面のSEM写真とCo及びSについてのEDXマッピングイメージを図12(a-1)~(c-3)に示す。なお、図12(c-1)は、図12(b-1)の拡大写真である。図12(a-2)、(b-2)、(c-2)は、図12(a-1)、(b-1)、(c-1)のCoの存在を示すイメージ、図12(a-3)、(b-3)、(c-3)は、図12(a-1)、(b-1)、(c-1)のSの存在を示すイメージである。

図12(a-1)~(a-3)、図12(b-1)~(b-3)、図12(c-1)~(c-3)を見ると、粒子表面が $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ からなる層でほぼ被覆されていることが分かる。特に、図12(a-1)の矢印部に粒子間に $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ からなる層が存

10

20

30

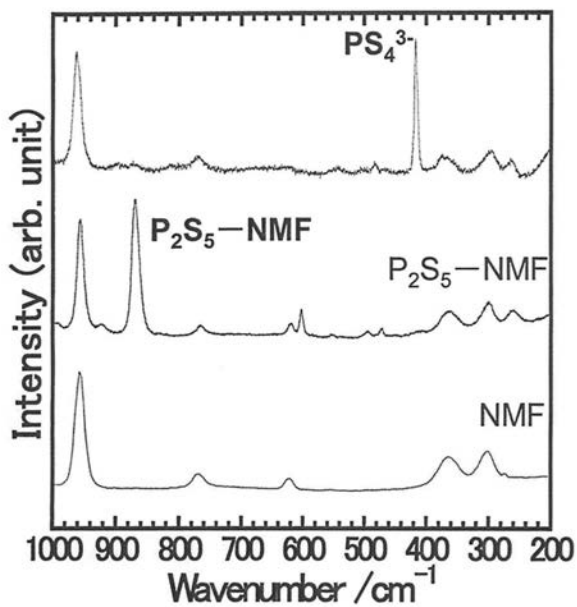
40

50

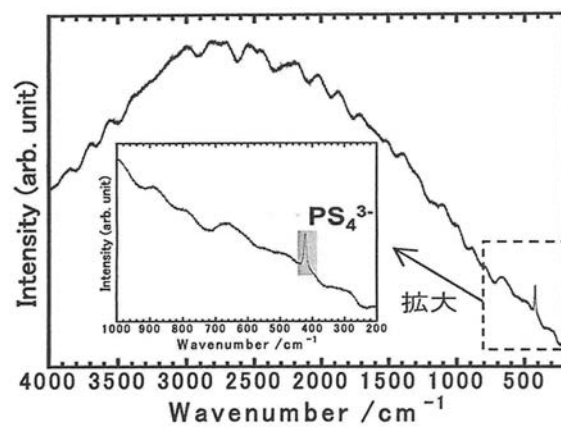
在していることが示され、図12(b-1)及び(c-1)の矢印部に粒子間における $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ からなる層の断面が観察されている。

図12(a-1)、(b-1)及び(c-1)から、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ からなる層が粒子間に存在することが分かる。特に、図12(c-1)から $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ からなる層が500nm程度の厚さを有していることが分かる。

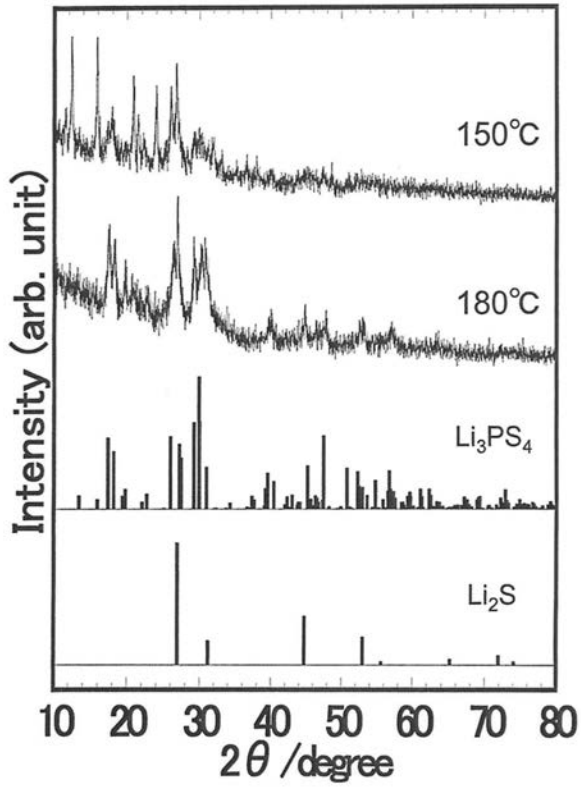
【図1】



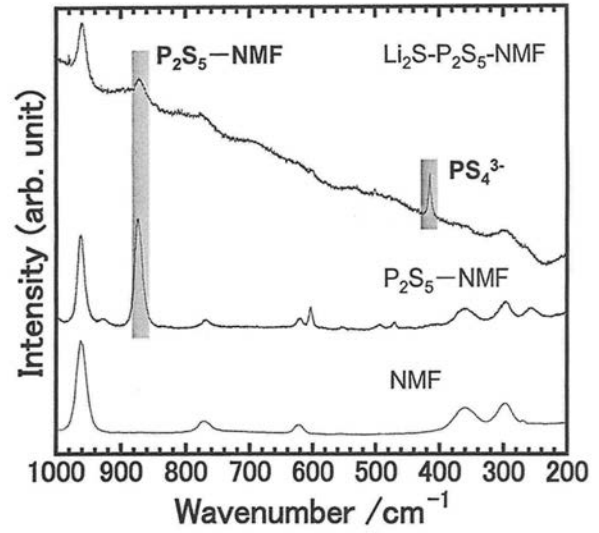
【図2】



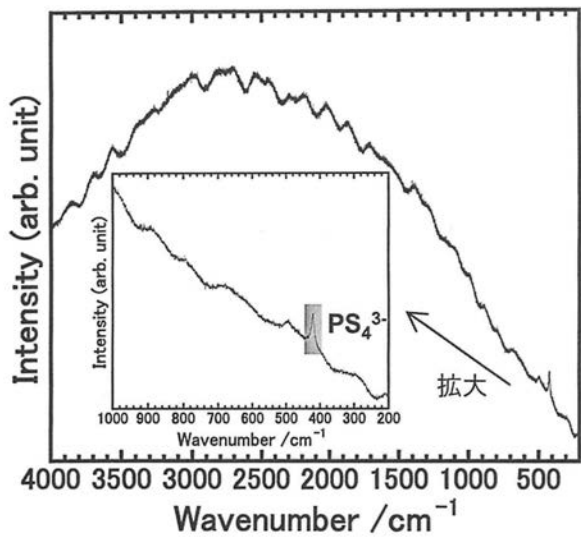
【 図 3 】



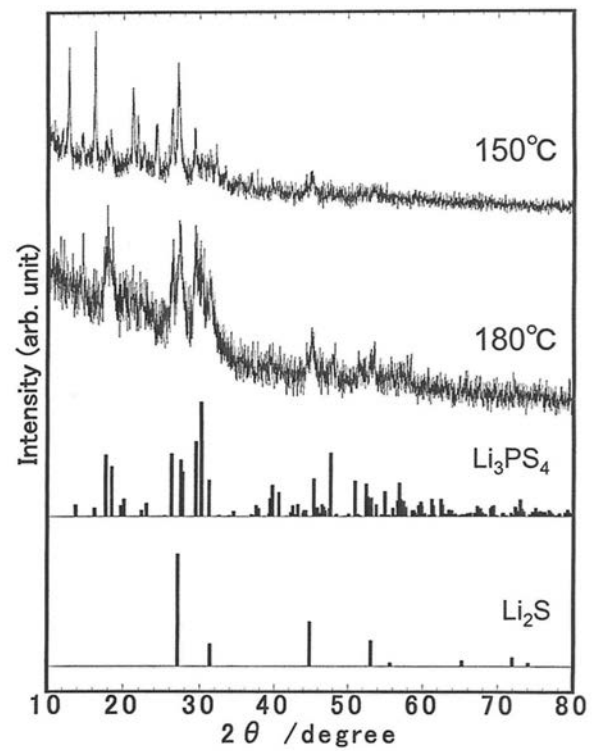
【 図 4 】



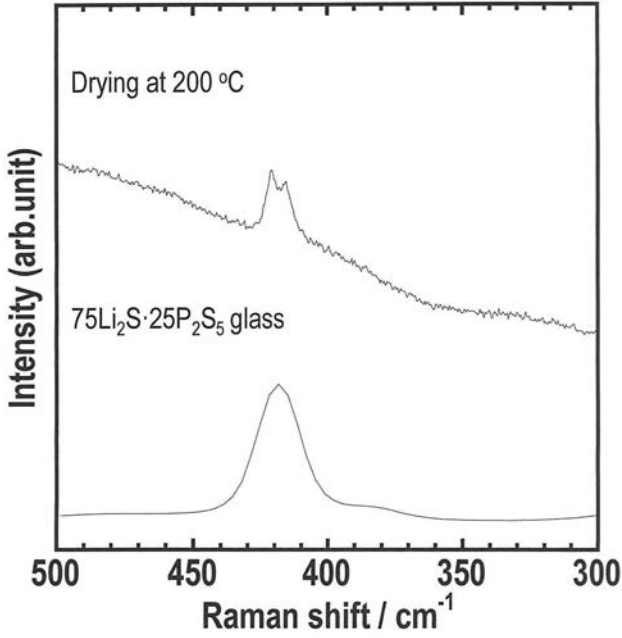
【 図 5 】



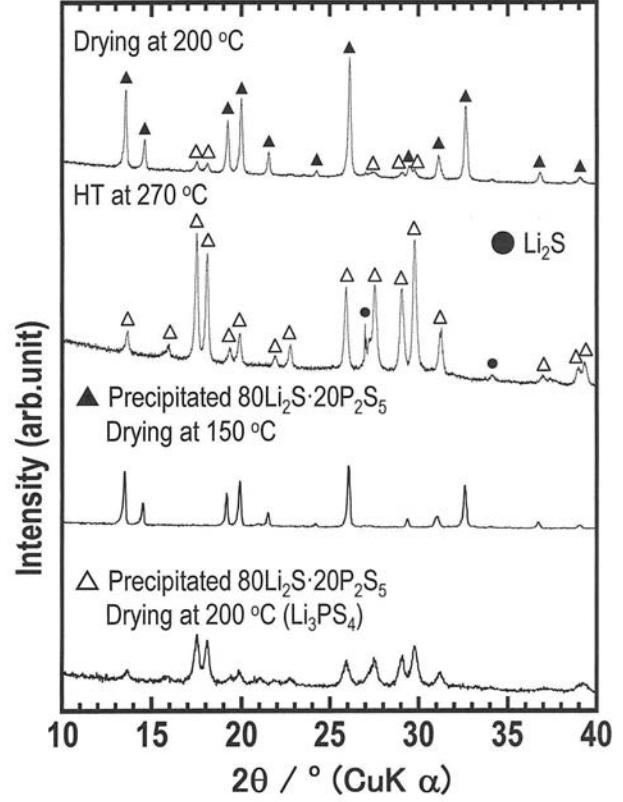
【 図 6 】



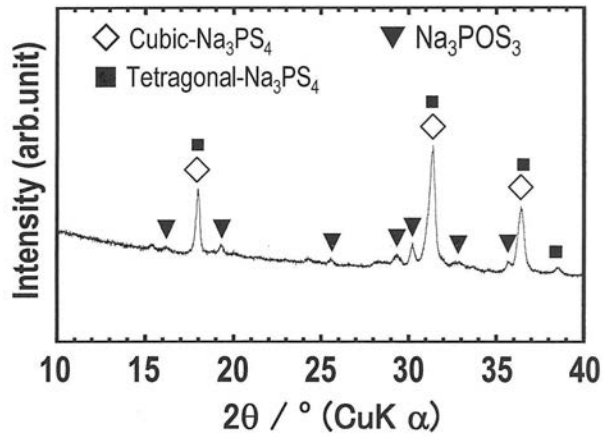
【 図 7 】



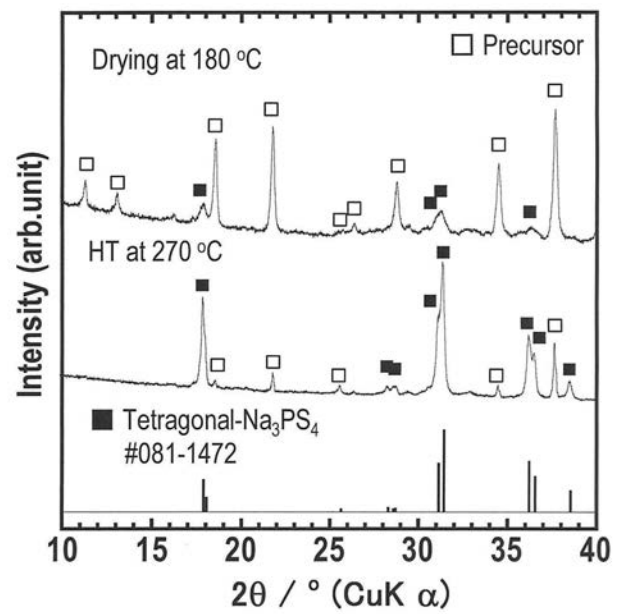
【 図 8 】



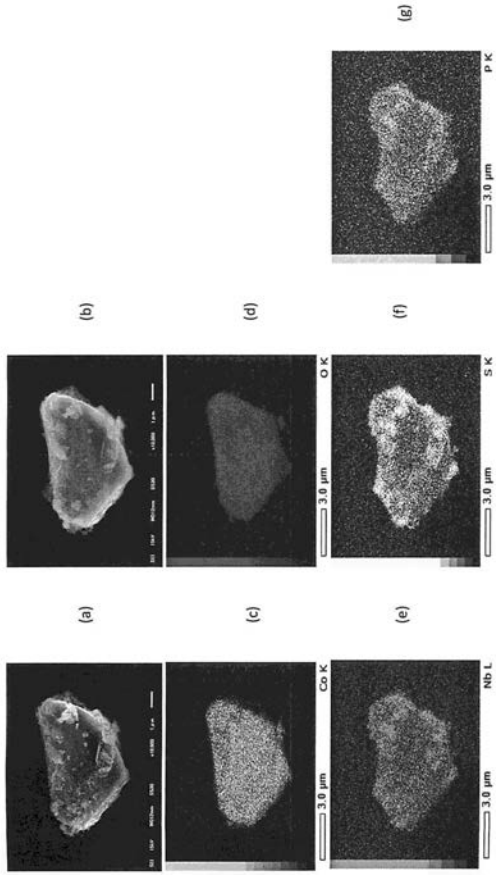
【 図 9 】



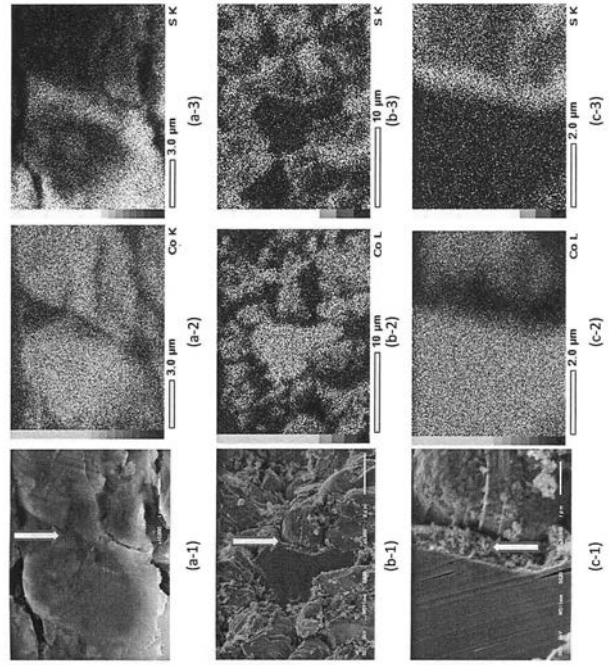
【 図 1 0 】



【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2014/076126
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M10/0562(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/058(2010.01)i, H01B1/06(2006.01)n, H01B1/10(2006.01)n, H01B13/00(2006.01)n 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) H01M10/0562, H01M4/13, H01M4/139, H01M4/36, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/058, H01B1/06, H01B1/10, H01B13/00		
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 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014		
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	JP 2012-212652 A (Toyota Motor Corp.), 01 November 2012 (01.11.2012),	1, 2, 5, 8, 10-12, 15
Y	claims 1 to 12; paragraphs [0026] to [0031], [0038], [0039], [0058] to [0089], [0115] to	3, 9, 13, 14, 16, 17
A	[0118] & US 2014/0004257 A1 & WO 2012/128374 A1	4, 6, 7
X	JP 2012-199003 A (Toyota Motor Corp.), 18 October 2012 (18.10.2012),	1, 2, 5, 8, 10-12, 15
Y	claims 1 to 7; paragraphs [0022] to [0031], [0037], [0038], [0043] to [0072], [0084] to	3, 9, 13, 14, 16, 17
A	[0086] (Family: none)	4, 6, 7
<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	"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
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"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 24 December 2014 (24.12.14)		Date of mailing of the international search report 13 January 2015 (13.01.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/076126

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 2011-136899 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 14 July 2011 (14.07.2011), paragraph [0013] (Family: none)	3, 9
Y	WO 2012/160707 A1 (Toyota Motor Corp.), 29 November 2012 (29.11.2012), claims 1, 6, 7 & EP 2717364 A1	13, 14, 16, 17
Y	JP 2013-37950 A (Toyota Motor Corp.), 21 February 2013 (21.02.2013), claims 1, 3, 4; paragraph [0025] & WO 2013/022034 A1	13, 14, 16, 17

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 7 6 1 2 6	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M10/0562(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/058(2010.01)i, H01B1/06(2006.01)n, H01B1/10(2006.01)n, H01B13/00(2006.01)n			
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. H01M10/0562, H01M4/13, H01M4/139, H01M4/36, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/058, H01B1/06, H01B1/10, H01B13/00			
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 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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 A	JP 2012-212652 A (トヨタ自動車株式会社) 2012.11.01, 【請求項1】 - 【請求項12】、【0026】 - 【0031】、【0038】、【0039】、【0058】 - 【0089】、【0115】 - 【0118】 & US 2014/0004257 A1 & WO 2012/128374 A1	1, 2, 5, 8, 10-12, 15 3, 9, 13, 14, 16, 17 4, 6, 7	
X Y	JP 2012-199003 A (トヨタ自動車株式会社) 2012.10.18, 【請求項1】 - 【請求項7】、【0022】 - 【0031】、【0037】、【0038】、【0043】 - 【0072】、【0084】 - 【0086】 (フ	1, 2, 5, 8, 10-12, 15 3, 9, 13, 14, 16	
<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		の日の後に公表された文献	
「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			
国際調査を完了した日 24.12.2014		国際調査報告の発送日 13.01.2015	
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) 瀧 恭子	4 X 3 5 5 9
		電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 7 6 1 2 6
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	ファミリーなし)	, 17 4, 6, 7
Y	JP 2011-136899 A (出光興産株式会社) 2011.07.14, 【0013】 (ファミリーなし)	3, 9
Y	WO 2012/160707 A1 (トヨタ自動車株式会社) 2012.11.29, 【請求項1】、【請求項6】、【請求項7】 & EP 2717364 A1	13, 14, 16, 17
Y	JP 2013-37950 A (トヨタ自動車株式会社) 2013.02.21, 【請求項1】、【請求項3】、【請求項4】、【0025】 & WO 2013/022034 A1	13, 14, 16, 17

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, 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

(72)発明者 辰巳砂 昌弘

大阪府堺市中区学園町1番1号 公立大学法人大阪府立大学内

(72)発明者 忠永 清治

北海道札幌市西区琴似二条6丁目1-15

Fターム(参考) 5H029 AJ14 AK03 AK05 AL02 AL07 AL11 AL12 AM12 CJ02 CJ08
CJ22 DJ09 HJ01 HJ02 HJ04
5H050 AA19 BA15 CA07 CA08 CA09 CB02 CB08 CB11 CB12 DA13
EA15 GA02 GA10 GA22 HA01 HA02 HA04

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。