

(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
2019年2月7日(07.02.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/026940 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
C01B 32/182 (2017.01) *H01M 10/0565* (2010.01)
C01B 32/225 (2017.01) *H01M 4/131* (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/028787
- (22) 国際出願日: 2018年8月1日(01.08.2018)
- (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 2017-151828 2017年8月4日(04.08.2017) JP
- (71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 澤田 裕樹 (SAWADA, Yuuki); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 増田 浩樹 (MASUDA, Hiroki); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 中壽賀 章 (NAKASUGA, Akira); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 藤原 昭彦 (FUJIWARA, Akihiko); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所 (MIYAZAKI & METSUGI); 〒5400028 大阪府大阪市中央区常盤町1丁目3番8号 中央大通F Nビル 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, 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, ST, 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).

(54) Title: CARBON MATERIAL, POSITIVE ELECTRODE FOR ALL-SOLID-STATE BATTERIES, NEGATIVE ELECTRODE FOR ALL-SOLID-STATE BATTERIES, AND ALL-SOLID-STATE BATTERY

(54) 発明の名称: 炭素材料、全固体電池用正極、全固体電池用負極、及び全固体電池

(57) Abstract: Provided is a carbon material which is capable of improving the cycle characteristics of an all-solid-state battery during charge and discharge of the all-solid-state battery. A carbon material which is contained in a positive electrode and/or a negative electrode for all-solid-state batteries using a solid electrolyte that has group 1 or group 2 ion conductivity, and wherein the ratio of the maximum peak height a within the 2θ range of from 24° (inclusive) to 28° (exclusive) to the maximum peak height b within the 2θ range of from 28° (inclusive) to 30° (exclusive), namely a/b is from 0.2 to 10.0 (inclusive) if the X-ray diffraction spectrum of a mixture of the carbon material and Si is measured, said carbon material and Si being mixed at a weight ratio of 1:1.

(57) 要約: 全固体電池の充放電時におけるサイクル特性を向上させることができる、炭素材料を提供する。1族若しくは2族のイオン伝導性固体電解質を用いた全固体電池用正極及び/又は負極に含まれる炭素材料であって、炭素材料とSiとの重量比1:1における混合物のX線回折スペクトルを測定したときに、 2θ が、 24° 以上、 28° 未満の範囲における最も高いピークの高さaと、 2θ が、 28° 以上、 30° 未満の範囲における最も高いピークの高さbとの比 a/b が、0.2以上、10.0以下である、炭素材料。

WO 2019/026940 A1

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

炭素材料、全固体電池用正極、全固体電池用負極、及び全固体電池

技術分野

[0001] 本発明は、炭素材料、並びに該炭素材料を用いた全固体電池用正極、全固体電池用負極、及び全固体電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯機器、ハイブリッド自動車、電気自動車、及び家庭用蓄電用途等に向けて、非水電解質二次電池の研究開発が盛んに行われており、さらなる高エネルギー密度化が求められている。

[0003] このような非水電解質二次電池の例として、可燃性の有機溶媒にリチウム塩を溶解させてなる液体の有機電解質を用いた構成が知られている。しかしながら、液体の有機電解質を用いた系では、電池からの有機電解質の漏出や、短絡時に発火する等の問題点があり、さらなる安全性の向上が求められている。

[0004] この要望に対応すべく、液体である有機電解質の代わりに、無機材料や高分子材料から構成される電解質、すなわち固体電解質を用いた全固体電池が開発されている（例えば、非特許文献1）。

[0005] 全固体電池の電極（正極、負極）は、電極活物質（正極活物質、負極活物質）と固体電解質との良好な接触状態を維持させることに加え、電極内に電子伝導経路を良好に形成させる必要がある。この点に関し、特許文献1では、電子伝導性のネットワークを確保すべく、ケッチェンブラックなどのカーボンブラックが用いられている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2014-29777号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：リチウム二次電池，第7章，pp. 163（2008），オーム社

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のようなカーボンブラックを全固体電池の電極に用いた場合、なお十分に良好な電子伝導経路を形成することが困難であった。そのため、全固体電池の正極や負極の電気抵抗が増大し、特にサイクル特性等の電池特性が低下するという問題点があった。また、カーボンブラックを用いた場合、固体電解質のイオン伝導経路の形成に不利であることに加え、エネルギー密度の向上にも不利になるという問題点もあった。

[0009] 本発明の目的は、全固体電池の充放電時におけるサイクル特性を向上させることができる、炭素材料、並びに該炭素材料を用いた全固体電池用正極、全固体電池用負極、及び全固体電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明に係る炭素材料は、1族若しくは2族のイオン伝導性固体電解質を用いた全固体電池用正極及び／又は負極に含まれる炭素材料であって、前記炭素材料とSiとの重量比1：1における混合物のX線回折スペクトルを測定したときに、 2θ が、 24° 以上、 28° 未満の範囲における最も高いピークの高さaと、 2θ が、 28° 以上、 30° 未満の範囲における最も高いピークの高さbとの比a/bが、0.2以上、10.0以下である。

[0011] 本発明に係る炭素材料のある特定の局面では、前記炭素材料が、グラフェン積層構造を有する。

[0012] 本発明に係る炭素材料の別の特定の局面では、前記炭素材料が、二次元に広がっている形状を有する。

[0013] 本発明に係る炭素材料の他の特定の局面では、前記炭素材料が、グラファイト構造を有し、部分的にグラファイトが剥離されている炭素材料である。

[0014] 本発明に係る炭素材料のさらに他の特定の局面では、10mg/L濃度のメチレンブルーのメタノール溶液の吸光度と、該メチレンブルーのメタノー

ル溶液に前記炭素材料を投入し、遠心分離により得られた上澄み液の吸光度との差に基づき測定された前記炭素材料 1 g あたりのメチレンブルー吸着量 ($\mu\text{mol/g}$) を y 、前記炭素材料の BET 比表面積 (m^2/g) を x とした場合、比 y/x が 0.15 以上である。

[0015] 本発明に係る炭素材料のさらに他の特定の局面では、前記炭素材料のラマンスペクトルにおける D バンドと、G バンドとのピーク強度比を D/G 比としたとき、前記 D/G 比が、0.05 以上、0.8 以下の範囲内にある。

[0016] 本発明に係る炭素材料のさらに他の特定の局面では、前記炭素材料を第 1 の炭素材料としたときに、該第 1 の炭素材料とは異なる第 2 の炭素材料をさらに含み、前記第 1 の炭素材料の重量を M とし、前記第 2 の炭素材料の重量を N としたときに、 $0.01 \leq M/N \leq 100$ を満たしている。

[0017] 本発明に係る全固体電池用正極は、本発明に従って構成される炭素材料と、正極活物質と、1 族若しくは 2 族のイオン伝導性固体電解質とを含む。

[0018] 本発明に係る全固体電池用正極のある特定の局面では、前記イオン伝導性固体電解質が、酸化物系固体電解質又は硫化物系固体電解質である。

[0019] 本発明に係る全固体電池用負極は、本発明に従って構成される炭素材料と、負極活物質と、1 族若しくは 2 族のイオン伝導性固体電解質とを含む。

[0020] 本発明に係る全固体電池用負極のある特定の局面では、前記イオン伝導性固体電解質が、酸化物系固体電解質又は硫化物系固体電解質である。

[0021] 本発明に係る全固体電池は、本発明に従って構成される全固体電池用正極及び／又は本発明に従って構成される全固体電池用負極を備える。

発明の効果

[0022] 本発明の炭素材料によれば、全固体電池の正極や負極などの電極内に良好な電子伝導経路とイオン伝導経路とを形成することができる。そのため、全固体電池のサイクル特性を向上させることが可能となる。また、本発明の炭素材料によれば、全固体電池の電極内の無駄な空間を低減することができるため、正極や負極の電極密度、すなわち、全固体電池のエネルギー密度も向上させることが可能となる。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の詳細を説明する。

[0024] 本発明の範囲は、特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味及び範囲内でのすべての変更が含まれることが意図されている。

[0025] (炭素材料)

本発明に係る炭素材料は、全固体電池用の正極及び／又は負極に含まれる炭素材料である。上記全固体電池は、特に限定されないが、一次電池、二次電池、空気一次電池、又は空気二次電池などが例示される。また、上記全固体電池では、1族若しくは2族のイオン伝導性固体電解質が用いられている。

[0026] 本発明においては、上記炭素材料とSiとの重量比1：1における混合物のX線回折スペクトルを測定したときに、以下の範囲となる。すなわち、 2θ が、 24° 以上、 28° 未満の範囲における最も高いピークの高さaと、 2θ が、 28° 以上、 30° 未満の範囲における最も高いピークの高さbとの比a/bが、0.2以上、10.0以下である。なお、上記Siとしては、例えば、 $\phi = 100\text{ nm}$ 以下のシリコン粉末を用いることができる。

[0027] X線回折スペクトルは、広角X線回折法によって測定することができる。X線としては、CuK α 線（波長 1.541 \AA ）を用いることができる。X線回折装置としては、例えば、SmartLab（リガク社製）を用いることができる。

[0028] 本発明の炭素材料は、グラフェン積層構造を有していることが好ましい。X線回折スペクトルにおいて、グラファイト構造に代表されるグラフェン積層構造に由来するピークは、 $2\theta = 26.4^\circ$ 付近に現れる。一方、シリコン粉末になどのSiに由来するピークは、 $2\theta = 28.5^\circ$ 付近に現れる。従って、炭素材料がグラフェン積層構造を有している場合、上記比a/bは、 $2\theta = 26.4^\circ$ 付近のピークと $2\theta = 28.5^\circ$ 付近のピークとのピーク高さの比（ $2\theta = 26.4^\circ$ 付近のピーク/ $2\theta = 28.5^\circ$ 付近のピーク）により求めることができる。

- [0029] なお、グラフェン積層構造を有する炭素材料としては、例えば、黒鉛、薄片化黒鉛、後述の部分剥離型薄片化黒鉛などが挙げられる。
- [0030] 本発明の炭素材料においては、上記比 a/b が、0.2以上、10.0以下であるので、全固体電池の充放電時におけるサイクル特性を向上させることができる。この理由については、例えば、従来のカーボンブラックと比較して、以下のように説明することができる。
- [0031] 従来のカーボンブラックは、粒子であるため、特に、固体電解質を用いた正極及び／又は負極においては、十分に良好な電子伝導経路を形成することが困難であった。そのため、全固体電池の正極や負極の電極材料にカーボンブラックを用いた場合、正極や負極の電気抵抗が増大し、特にサイクル特性等の電池特性が低下するという問題点があった。
- [0032] また、カーボンブラックは、多数の空孔を有する特徴があるが、その空孔部分には固体電解質が侵入し難いため、空孔部分が電池反応に全く関与しない空間となる。そのため、カーボンブラックを用いた場合、固体電解質のイオン伝導経路の形成に不利であることに加え、エネルギー密度の向上にも不利になるという問題点もあった。
- [0033] これに対して、本発明の炭素材料においては、上記比 a/b が、0.2以上、10.0以下であるので、全固体電池の正極や負極などの電極内に良好な電子伝導経路とイオン伝導経路とを形成することができる。そのため、全固体電池のサイクル特性を向上させることが可能となる。また、本発明の炭素材料によれば、全固体電池の電極内の無駄な空間を低減することができるため、正極や負極の電極密度、すなわち、全固体電池のエネルギー密度も向上させることが可能となる。
- [0034] なお、上記 a/b が0.2未満の場合、炭素材料自身における黒鉛構造の形成が少ないため、電子伝導性が低いことに加え、欠陥を有するので、正極や負極の抵抗値が増大し、電池特性が低下するおそれがある。
- [0035] 上記 a/b が10.0より大きい場合、炭素材料自身が剛直となるため、全固体電池の正極や負極内に分散し難く、また、炭素材料と活物質との接触

点が少なくなる。このことから良好な電子伝導経路を形成しにくくなるおそれがある。

[0036] 全固体電池の電極内において、電子伝導経路をより一層形成しやすくする観点から、上記比 a/b は、好ましくは 0.22 以上、より好ましくは 0.25 以上、好ましくは 8.0 以下、より好ましくは 5.0 以下、さらに好ましくは 2.5 以下、特に好ましくは 1.0 以下、さらに特に好ましくは 0.9 以下、最も好ましくは 0.8 以下である。

[0037] a/b 比を上記範囲内に調整する方法としては、後述の製造方法における加熱条件、樹脂の種類、樹脂の量及び原料炭素材料の種類を調整することが挙げられる。

[0038] 本発明において、炭素材料の粒子径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、取り扱い性をより一層高める観点から、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上、 $50\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。ここで、本明細書において、粒子径（粒径）は、SEM又はTEM像から各粒子の大きさを測定し、平均粒子径を算出した値である。

[0039] 本発明において、炭素材料のBET比表面積は、活物質との接触点をより一層十分に確保できることから、 $3\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましい。活物質との接触点をさらに一層十分に確保できることから、炭素材料のBET比表面積は、 $5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましく、 $8\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上であることがさらに好ましい。また、電極作製時の取り扱い易さをより一層高める観点から、炭素材料のBET比表面積は、 $2500\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

[0040] 上記炭素材料の形状としては、特に限定されず、二次元に広がっている形状、球状、繊維状、又は不定形状等が挙げられる。上記炭素材料の形状としては、二次元に広がっている形状であることが好ましい。二次元に広がっている形状としては、例えば、鱗片状又は板状（平板状）が挙げられる。

[0041] 固体電解質を用いた場合、従来のカーボンブラックのような炭素材料では、カーボンブラックが点在し、しかも固体電解質中を動き難いため、導電パスの形成が難しい場合がある。これに対して、炭素材料が上記のような二次

元的に広がっている形状を有する場合、より一層良好な導電パスを形成することができる。

- [0042] なかでも、上記炭素材料の形状としては、鱗片状であることが好ましい。上記炭素材料が、鱗片状であることにより、得られる固体電池用電極において、活物質との接触点がより一層多くなり、より一層良好な導電パスが形成しやすい。
- [0043] 上記炭素材料は、天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛などの黒鉛や、薄片化黒鉛などが挙げられる。なかでも、良好な電子伝導経路をより一層形成しやすいため、グラファイト構造を有し、部分的にグラファイトが剥離されている構造を有する炭素材料であることが好ましい。もっとも、炭素材料は、グラフェンであってもよい。
- [0044] 薄片化黒鉛とは、元の黒鉛を剥離処理して得られるものであり、元の黒鉛よりも薄いグラフェンシート積層体をいう。薄片化黒鉛におけるグラフェンシートの積層数は、元の黒鉛より少なければよい。
- [0045] 薄片化黒鉛において、グラフェンシートの積層数は、好ましくは1000層以下であり、より好ましくは500層以下である。グラフェンシートの積層数が上記上限以下である場合、比表面積をより一層大きくすることができる。
- [0046] なお、「部分的にグラファイトが剥離されている構造を有する」とは、グラフェンの積層体において、端縁からある程度内側までグラフェン層間が開いており、すなわち端縁にてグラファイトの一部が剥離していることをいうものとする。また、中央側の部分では、グラファイト層が元の黒鉛又は一次薄片化黒鉛と同様に積層していることをいうものとする。また、端縁にてグラファイトの一部が剥離している部分は、中央側の部分に連なっている。さらに、上記炭素材料には、端縁のグラファイトが剥離され薄片化したものが含まれていてもよい。従って、部分的にグラファイトが剥離されている構造を有する炭素材料は、部分剥離型薄片化黒鉛ということもできる。
- [0047] 上記のように、部分的にグラファイトが剥離されている構造を有する炭素

材料は、中央側の部分において、グラファイト層が元の黒鉛又は一次薄片化黒鉛と同様に積層しているため、導電性に優れている。また、部分的にグラファイトが剥離されている構造を有することから、比表面積が大きい。

[0048] そのため、従来の酸化グラフェンやカーボンブラックより黒鉛化度が高く、導電性により一層優れている。また、部分的にグラファイトが剥離されている構造を有することから、比表面積が大きい。さらに、平板状の形状を有し、2次元的な広がりを持つことから、活物質と接触する箇所をより一層増加させることができる。従って、このような炭素材料を、全固体電池の電極に用いたときに、電極内に良好な電子伝導経路を形成することができるので、全固体電池の電池特性をより一層向上させることができる。

[0049] 上記部分的にグラファイトが剥離されている構造を有する炭素材料は、黒鉛もしくは一次薄片化黒鉛と、樹脂とを含み、樹脂が黒鉛又は一次薄片化黒鉛にグラフト又は吸着により固定されている組成物を用意し、上記樹脂を熱分解することにより得ることができる。なお、上記組成物中に含まれている樹脂は、除去されていることが望ましいが、樹脂の一部が残存していてもよい。

[0050] 上記熱分解により、黒鉛又は一次薄片化黒鉛におけるグラフェン層間の距離が広がられる。より具体的に、黒鉛又は一次薄片化黒鉛などのグラフェンの積層体において、端縁からある程度内側までグラフェン層間が広がられる。すなわち、グラファイトの一部が剥離しており、中央側の部分ではグラファイト層が元の黒鉛又は一次薄片化黒鉛と同様に積層している構造を得ることができる。

[0051] 黒鉛とは、複数のグラフェンの積層体である。黒鉛としては、天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛などを用いることができる。膨張黒鉛は、通常の黒鉛よりもグラフェン層の層間が大きい。従って、容易に剥離することができる。そのため、膨張黒鉛を用いた場合、本発明の炭素材料をより一層容易に得ることができる。

[0052] なお、黒鉛は、グラフェン積層数が10万層以上～100万層程度であり

、BETによる比表面積（BET比表面積）で $25\text{ m}^2/\text{g}$ よりも小さい値を有するものである。また、一次薄片化黒鉛は、黒鉛を剥離することにより得られるものであるため、その比表面積は、黒鉛よりも大きいものであればよい。

[0053] 本発明では、部分的にグラファイトが剥離されている構造を有する炭素材料において部分的にグラファイトが剥離されている部分のグラフェン積層数が、5層以上、3000層以下であることが好ましい。また、5層以上、1000層以下であることがより好ましく、5層以上、500層以下であることがさらに好ましい。

[0054] グラフェン積層数が上記下限未満の場合は、部分的にグラファイトが剥離されている部分におけるグラフェン積層数が少ないため、後述する全固体電池の電極内の各々の活物質間をつなげることができない場合がある。その結果、電極内の電子伝導経路が断絶され、レート特性及びサイクル特性が低下することがあるだけでなく、副反応が進行しやすくなり、その結果、固体電解質が分解しやすくなることがある。

[0055] グラフェン積層数が上記上限より多い場合は、炭素材料1つの大きさが極端に大きくなり、電極内の炭素材料の分布に偏りが生じる場合がある。そのため、電極内の電子伝導経路が未発達となり、レート特性及びサイクル特性が低下することがあるだけでなく、副反応が進行しやすくなり、その結果、固体電解質が分解しやすくなることがある。

[0056] グラフェン積層数の算出方法は、特に限定されないが、TEM等で目視観察することによって算出することができる。

[0057] 部分的にグラファイトが剥離されている構造を有する炭素材料のBET比表面積は、活物質との接触点をより一層十分に確保できることから、 $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましい。活物質との接触点をさらに一層十分に確保できることから、炭素材料のBET比表面積は、 $35\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $45\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがさらに好ましい。また、電極作製時の取り扱い易さをより一層高める観点から、炭素材料のBET比表面積は、25

0.0 m²/g 以下であることが好ましい。

- [0058] 部分的にグラファイトが剥離されている構造を有する炭素材料は、最初に、黒鉛又は一次薄片化黒鉛にグラフト又は吸着により樹脂を固定した組成物を作製する工程を経て、次に、組成物を熱処理する工程を経て得ることができる。なお、組成物中に含まれている樹脂は除去されていてもよく、樹脂の一部が残存していてもよい。
- [0059] 炭素材料に樹脂が残存している場合の樹脂量は、樹脂分を除く炭素材料 100 重量部に対し、1 重量部以上、350 重量部以下であることが好ましい。また、5 重量部以上、50 重量部以下であることがより好ましく、5 重量部以上、30 重量部以下であることがさらに好ましい。残存樹脂量が上記下限未満では、BET 比表面積を確保できない場合がある。また、残存樹脂量が上記上限より多い場合は、製造コストが増大する場合がある。
- [0060] なお、炭素材料に残存している樹脂量は、例えば熱重量分析（以下、TG）によって加熱温度に伴う重量変化を測定し、算出することができる。
- [0061] 部分的にグラファイトが剥離されている構造を有する炭素材料は、活物質との複合体を作製した後に、樹脂を除去してもよい。樹脂を除去する方法としては、樹脂の分解温度以上、活物質の分解温度未満で加熱処理する方法が好ましい。この加熱処理は、大気中、不活性ガス雰囲気下、低酸素雰囲気下、あるいは真空下のいずれで行ってもよい。
- [0062] 黒鉛あるいは一次薄片化黒鉛に、グラフトあるいは吸着により樹脂を固定した組成物の作製に用いる樹脂は、特に限定されないが、ラジカル重合性モノマーの重合体であることが好ましい。ラジカル重合性モノマーの重合体は、複数種類のラジカル重合性モノマーの共重合体であってもよいし、1 種類のラジカル重合性モノマーの単独重合体であってもよい。
- [0063] このような樹脂の例としては、ポリプロピレングリコール、ポリグリシジルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリブチラール、ポリアクリル酸又はポリエチレングリコールが挙げられる。
- [0064] 部分的にグラファイトが剥離されている構造を有する炭素材料の製造方法

としては、例えば、国際公開第2014/034156号に記載の製造方法が挙げられる。すなわち、例えば、黒鉛または一次薄片化黒鉛と、樹脂とを含む組成物を作製する工程と、作製した組成物を（開放系にて）熱分解する工程とを経ることにより、製造することができる。

[0065] 本発明の炭素材料は、ラマン分光法によって得られるラマンスペクトルにおいて、Dバンドと、Gバンドとのピーク強度比をD/G比としたときに、D/G比が、0.8以下であることが好ましく、0.7以下であることがより好ましい。D/G比がこの範囲の場合、炭素材料そのものの導電性をより一層高めることができ、しかもガス発生量をより一層低減することができる。また、D/G比は、0.05以上であることが好ましい。この場合、サイクル特性をより一層向上させることができる。

[0066] 本発明の炭素材料は、炭素材料1gあたりのメチレンブルー吸着量（ μ モル/g）をyとし、炭素材料のBET比表面積（ m^2/g ）をxとしたときに、比y/xが、0.15以上であることが好ましく、0.15以上、1.0以下であることがより好ましい。また、後述のスラリー調製時において活物質と炭素材料との吸着がより一層進行しやすいことから、0.2以上、0.9以下であることがさらに好ましい。

[0067] メチレンブルー吸着量（ μ モル/g）は、次のようにして測定される。最初に、10mg/L濃度のメチレンブルーのメタノール溶液の吸光度（ブランク）を測定する。次に、メチレンブルーのメタノール溶液に測定対象物（炭素材料）を投入し、遠心分離により得られた上澄み液の吸光度（サンプル）を測定する。最後に、吸光度（ブランク）と吸光度（サンプル）との差から1g当たりのメチレンブルー吸着量（ μ モル/g）を算出する。

[0068] なお、メチレンブルー吸着量と、炭素材料のBETにより求められた比表面積とは相関が存在する。従来から知られている球状の黒鉛粒子では、BET比表面積（ m^2/g ）をx、前記メチレンブルー吸着量（ μ モル/g）をyとしたとき、 $y \approx 0.13x$ の関係にあった。これは、BET比表面積が大きい程、メチレンブルー吸着量が多くなることを示している。従って、メ

チレンブルー吸着量は、BET比表面積の代わりに指標となり得るものである。

[0069] 本発明では、上述のとおり、炭素材料の比 y/x が、0.15以上であることが好ましい。これに対して、従来の球状の黒鉛粒子では、比 y/x が0.13である。従って、比 y/x が0.15以上である場合、従来の球状の黒鉛とは、同じBET比表面積でありながら、メチレンブルー吸着量が多くなる。すなわち、この場合、乾燥状態では幾分凝縮するものの、メタノール中などの湿式状態では、グラフェン層間又はグラファイト層間を乾燥状態に比べより一層拡げることができる。

[0070] 本発明においては、例えば、グラファイト構造を有し、部分的にグラファイトが剥離されている上述の炭素材料を第1の炭素材料としたときに、該第1の炭素材料以外の第2の炭素材料が含まれていてもよい。第2の炭素材料は、第1の炭素材料とは異なる炭素材料であり、部分的にグラファイトが剥離されている構造を有さない。第2の炭素材料としては、特に限定されず、グラフェン、粒状黒鉛化合物、繊維状黒鉛化合物、又はカーボンブラックなどが例示される。なお、第1の炭素材料は、グラファイト構造を有し、部分的にグラファイトが剥離されている炭素材料以外の炭素材料であってもよい。

[0071] グラフェンは、酸化グラフェンであってもよいし、酸化グラフェンを還元したものであってもよい。

[0072] 粒状黒鉛化合物としては、特に限定されず、天然黒鉛、人造黒鉛、又は膨張黒鉛などが例示される。

[0073] 繊維状黒鉛化合物としては、特に限定されず、カーボンナノホーン、カーボンナノチューブ、又はカーボンファイバーなどが例示される。

[0074] カーボンブラックとしては、特に限定されず、ファーネスブラック、ケッチェンブラック、又はアセチレンブラックなどが例示される。

[0075] グラファイト構造を有し、部分的にグラファイトが剥離されている第1の炭素材料と、部分的にグラファイトが剥離されている構造を有さない第2の

炭素材料とは、例えば、SEMやTEMなどで区別することができる。

[0076] 第1の炭素材料と第2の炭素材料とを含むとは、例えば、後述の複合体、正極、又は負極に、第1の炭素材料と第2の炭素材料とが存在していることを意味する。第1の炭素材料と第2の炭素材料とを存在させる方法は、特に限定されないが、後述の複合体、正極、又は負極の作製時に混合する方法でもよい。あるいは、どちらか一方の炭素材料で後述の複合体を作製した後に、他方の炭素材料を添加する方法でもよい。

[0077] 第2の炭素材料の表面には、官能基が存在していてもよい。この場合、後述の複合体、正極、又は負極がより一層作製しやすくなる。

[0078] 本発明においては、第1の炭素材料の重量をMとし、第2の炭素材料の重量をNとしたときに、比 M/N が、0.01以上、100以下の範囲内にあることが好ましい。比 M/N が上記範囲内にある場合、全固体電池における電極の抵抗をより一層小さくすることができる。そのため、全固体電池に用いたときに、大電流での充放電時における発熱をより一層抑制することができる。

[0079] 全固体電池における電極の抵抗をさらに一層小さくする観点から、比 M/N は、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.1以上、好ましくは20以下、より好ましくは10以下である。

[0080] 本発明の炭素材料は、上述したように、全固体電池の正極や負極などの電極内に良好な電子伝導経路とイオン伝導経路とを形成することができる。そのため、全固体電池の正極や負極における導電助剤としてより好適に用いることができる。

[0081] (全固体電池)

本発明の全固体電池は、例えば、正極、固体電解質、及び負極で構成することができる。この全固体電池の作製方法としては、正極及び負極を作製した後に、正極及び負極間に固体電解質を挟み、プレスする方法により作製する方法が好ましい。なお、このプレスをした後に、各界面の一体化を促すため、加熱処理を加えてもよい。

- [0082] 本発明の全固体電池は、正極及び／又は負極に上記本発明の炭素材料を含むので、正極内や負極内に良好な電子伝導経路とイオン伝導経路とを形成することができる。そのため、サイクル特性などの電池特性に優れた全固体電池を提供することができる。
- [0083] 以下、全固体電池を構成する各部材の詳細を説明する。
- [0084] 全固体電池の正極；
- 本発明に係る全固体電池の正極は、少なくとも、以下の正極活物質と、固体電解質と、炭素材料とを含む。特に、炭素材料として、上記本発明の炭素材料を含むので、サイクル特性やレート特性に代表される電池特性を向上させることができる。なお、固体電解質は、後述の固体電解質の欄で説明するものを用いることができる。
- [0085] 上記正極活物質は、後述の負極活物質の電池反応電位よりも、貴であればよい。その際、電池反応は、1族若しくは2族のイオンが関与していればよく、そのようなイオンとしては、例えば、Hイオン、Liイオン、Naイオン、Kイオン、Mgイオン、Caイオン、又はAlイオンが挙げられる。以下、Liイオンが電池反応に関与する系について詳細を例示する。
- [0086] この場合、上記正極活物質としては、例えば、リチウム金属酸化物、リチウム硫化物、又は硫黄が挙げられる。
- [0087] リチウム金属酸化物としては、スピネル構造、層状岩塩構造、又はオリビン構造を有するものが例示される。
- [0088] これら正極活物質の表面には、正極活物質と固体電解質との界面におけるLiイオンの移動がより一層しやすくなるために、Li-Nb酸化物等で表面被覆がなされていてもよい。
- [0089] 全固体電池用正極は、正極活物質、炭素材料、及び固体電解質のみで形成されてもよいが、正極をより一層容易に形成する観点から、バインダーが含まれていてもよい。
- [0090] バインダーとしては、特に限定されないが、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、スチレンーブ

タジエンゴム、ポリイミド、及びそれらの誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂を用いることができる。

[0091] 本発明の全固体電池用正極の作製方法としては、正極活物質、炭素材料、及び固体電解質をまとめて混合した後に成型してもよいし、正極活物質－炭素材料複合体を作製した後に固体電解質を混合して成型してもよい。正極活物質－固体電解質複合体を作製した後に炭素材料を混合して成型してもよい。

[0092] 正極活物質－炭素材料複合体は、例えば、次のような手順で作製される。

[0093] 最初に、上記本発明の炭素材料を、溶媒に分散させた分散液（以下、炭素材料の分散液）を作製する。続いて、上記分散液とは別に、正極活物質を溶媒に分散させた正極活物質の分散液（以下、正極活物質の分散液）を作製する。次に、炭素材料の分散液と、正極活物質の分散液とを混合する。最後に、上記炭素材料及び正極活物質が含まれる分散液の混合液中の溶媒を除去することによって、正極に用いられる正極活物質と炭素材料との複合体（活物質－炭素材料複合体）が作製される。

[0094] また、上述の作製方法以外にも、炭素材料の分散液に正極活物質を加え、炭素材料及び正極活物質が含まれる分散液を作製した後に、溶媒を除去する方法でもよい。あるいは、炭素材料と、正極活物質と、溶媒との混合物を、ミキサーで混合する方法、すなわち、後述の正極のスラリーの作製と、複合体の作製とを兼ねていてもよい。

[0095] また、炭素材料に樹脂が含まれる場合、加熱処理によって樹脂を除去しても良い。

[0096] 正極活物質又は炭素材料を分散させる溶媒は、水系、非水系、水系と非水系との混合溶媒、あるいは異なる非水系溶媒の混合溶媒のいずれでもよい。また、炭素材料の分散に用いる溶媒と、正極活物質を分散させる溶媒は同じでもよいし、異なってもよい。異なっている場合は、互いの溶媒に相溶性があることが好ましい。

[0097] 非水系溶媒としては、特に限定されないが、例えば分散のしやすさから、

メタノール、エタノール、プロパノールに代表されるアルコール系、テトラヒドロフラン又はN-メチル-2-ピロリドンなどの非水系溶媒を用いることができる。また、分散性をより一層向上させるため、上記溶媒に、界面活性剤などの分散剤が含まれてもよい。

[0098] 分散方法は、特に限定されないが、超音波による分散、ミキサーによる分散、ジェットミルによる分散、又は攪拌子による分散が挙げられる。

[0099] 分散液中における炭素材料の濃度は、特に限定されないが、炭素材料の重量を1とした場合に、溶媒の重量が1以上、1000以下であることが好ましい。取り扱い性をより一層高める観点から、炭素材料の重量を1とした場合に、溶媒の重量が5以上、750以下であることがより好ましい。また、分散性をより一層高める観点から、炭素材料の重量を1とした場合に、溶媒の重量が5以上、500以下であることがさらに好ましい。

[0100] 溶媒の重量が上記下限未満の場合は、炭素材料を所望の分散状態まで分散させることができない場合がある。一方、溶媒の重量が上記上限より大きい場合は、製造費用が増大する場合がある。

[0101] 分散液中における正極活物質の濃度は、特に限定されないが、正極活物質の重量を1とした場合に、溶媒の重量が0.5以上、100以下であることが好ましい。取り扱い性をより一層高める観点から、溶媒の重量は、1以上、75以下であることがより好ましい。また、分散性をより一層高める観点から、溶媒の重量は、5以上、50以下であることがさらに好ましい。なお、溶媒の重量が上記下限未満の場合は、正極活物質を所望の分散状態まで分散させることができない場合がある。一方、溶媒の重量が上記上限より大きい場合は、製造費用が増大する場合がある。

[0102] 正極活物質の分散液と、炭素材料の分散液とを混合する方法は、特に限定されないが、互いの分散液を一度に混合する方法や、一方の分散液を他方の分散液に複数回に分けて加える方法が挙げられる。

[0103] 一方の分散液を他方の分散液に複数回に分けて加える方法としては、例えば、スポイドなどの滴下の器具を用いて滴下する方法や、ポンプを用いる方

法、あるいはディスペンサーを用いる方法が挙げられる。

- [0104] 炭素材料、正極活物質及び溶媒の混合物から、溶媒を除去する方法としては、特に限定されないが、ろ過により溶媒を除去した後に、オーブン等で乾燥させる方法が挙げられる。上記ろ過は、生産性をより一層高める観点から、吸引ろ過であることが好ましい。また、乾燥方法としては、送風オーブンで乾燥させた後に、真空で乾燥させた場合、細孔に残存している溶媒を除去できることから好ましい。
- [0105] 本発明において、活物質－炭素材料複合体における、正極活物質と炭素材料との比率は、正極活物質の重量を100とした場合に、炭素材料の重量が、0.2以上、100以下であることが好ましい。レート特性をより一層向上させる観点からは、炭素材料の重量が、0.3以上、80以下であることがより好ましい。また、サイクル特性をより一層向上させる観点からは、炭素材料の重量が、0.5以上、50以下であることがさらに好ましい。
- [0106] 本発明の固体電解質と正極活物質との複合体の作製は、例えば、正極活物質と固体電解質とをミキサー等で混合する方法やメカニカルミリング等で混合する方法を用いることが好ましい。
- [0107] 混合に用いられるミキサーとしては、特に限定されないが、プラネタリミキサー、ディスパー、薄膜旋回型ミキサー、ジェットミキサー、又は自公回転型ミキサー等が挙げられる。
- [0108] 混合に用いられるメカニカルミリング方法としては、ボールミル、ビーズミル、ロータリーキルン等が挙げられる。
- [0109] 正極活物質と固体電解質との密着性を向上させるために、加熱処理を加えてもよい。
- [0110] 正極の成型方法としては、例えば、正極活物質と固体電解質とをミキサーやメカニカルミリング等で混合した後に、プレスで成型する方法が挙げられる。プレスによる成型は、正極のみでもよいし、後述の固体電解質層及び負極と併せてプレスしてもよい。
- [0111] また、固体電解質の成型性をより一層向上させるため、特に酸化物系固体

電解質を用いた場合は、成型後に加熱処理を加えてもよい。

[0112] 正極に含まれる固体電解質と正極活物質との比率は、正極活物質の重量100に対して、固体電解質の重量は0.1~200であることが好ましい。

[0113] 0.1未満の場合は、電子伝導経路の形成や、リチウムイオン伝導経路の形成が困難となる場合がある。一方、200より多い場合は、全固体電池のエネルギー密度が低下する場合がある。

[0114] 本発明の全固体電池用正極の厚みは、特に限定されないが、10 μ m以上、1000 μ m以下であることが好ましい。厚みが10 μ m未満では、所望の容量を得ることが難しい場合がある。一方、厚みが1000 μ mより厚い場合は、所望の出力密度を得ることが難しい場合がある。

[0115] 本発明の全固体電池用正極は、正極1cm²当たりの電気容量が、0.5mAh以上、100.0mAh以下であることが好ましい。電気容量が0.5mAh未満である場合は、所望する容量の電池の体積が大きくなる場合がある。一方、電気容量が100mAhより大きい場合は、所望の出力密度を得ることが難しくなる場合がある。電池の体積の大きさ及び出力密度の関係性がよりよいことから、より好ましくは、正極1cm²当たりの電気容量が、0.8mAh以上、50mAh以下である。特に好ましくは、1.0mAh以上、20mAh以下である。なお、正極1cm²当たりの電気容量の算出は、全固体電池用正極作製後、リチウム金属を対極とした半電池を作製し、充放電特性を測定することによって算出してもよい。

[0116] 全固体電池用正極の正極1cm²当たりの電気容量は、特に限定されないが、集電体単位面積あたりに形成させる正極の重量で制御することができる。

[0117] 全固体電池の負極；

本発明に係る全固体電池の負極は、リチウム金属又はリチウム合金を用いることもできるが、少なくとも、負極活物質と、固体電解質と、炭素材料とを含むものを用いることができる。

[0118] 本発明に係る全固体電池の負極には、以下の負極活物質以外は前述の正極に用いたものと同様のものを用いることができる。従って、負極の製造方法

や構成は、上述の正極と同じものを用いることができる。従って、正極活物質と炭素材料の複合体の代わりに、負極活物質と炭素材料の複合体も用いることができる。

[0119] 負極活物質は、上述の正極活物質の電池反応電位よりも、卑であればよい。その際、電池反応は、1族若しくは2族のイオンが関与していればよく、そのようなイオンとしては、例えば、Hイオン、Liイオン、Naイオン、Kイオン、Mgイオン、Caイオン、又はAlイオンが挙げられる。以下、Liイオンが電池反応に関与する系について詳細を例示する。

[0120] 本発明で用いる負極活物質は、例えば、リチウム金属、リチウム金属酸化物、炭素材料、金属化合物、又は有機化合物が挙げられる。

[0121] 上記金属としては、例えば、リチウムイオンと反応し、合金化できるものであれば限定されず、Li、Mg、Ca、Al、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、又はInが例示される。これらのなかでも、体積エネルギー密度及び重量エネルギー密度をより一層高める観点から、Li、Al、Si、Ge、Sn、Ti、Pb又はInが好ましく、Li、Si、Sn又はTiがより好ましい。また、リチウムイオンとの反応性がより一層高いことから、Si又はSnがさらに好ましい。

[0122] 上記金属は、単独で用いてもよいし、上記金属が2種類以上含まれる合金でもよい。2種類以上の上記金属を混合したものでもよい。また、安定性をより一層向上させるために、上記金属以外の金属を含む合金や、PやBなどの非金属元素がドーピングされたものでもよい。

[0123] 上記金属化合物としては、金属酸化物、金属窒化物又は金属硫化物が例示される。安定性をより一層高める観点から、金属酸化物が好ましい。金属酸化物としては、リチウムイオンとの反応性がより一層高いことから、シリコン酸化物、スズ酸化物、チタン酸化物、タングステン酸化物、ニオブ酸化物、又はモリブデン酸化物が好ましい。

[0124] 上記金属酸化物は、単独で用いてもよいし、2種類以上の金属で構成される合金の酸化物であってもよい。2種類以上の金属酸化物を混合したもので

あってもよい。さらに、安定性をより一層向上させるために、異種金属や、PやBなどの非金属元素がドーピングされていてもよい。

[0125] 上記チタン酸化物の場合は、チタン酸リチウム、 $H_2Ti_{12}O_{25}$ も含まれる。

[0126] 上記炭素材料としては、人造黒鉛、ハードカーボン等が例示される。

[0127] 負極活物質の粒子径は、 $0.001\mu m$ 以上、 $50\mu m$ 以下であることが好ましい。取り扱い性をより一層高める観点から、 $0.01\mu m$ 以上、 $30\mu m$ 以下であることがより好ましい。粒子径は、SEM又はTEM像から各粒子の大きさを測定し、平均粒子径を算出した値である。なお、上記は、単結晶の大きさでもよいし、あるいは単結晶の造粒体の大きさでもよい。

[0128] 上記有機物としては、ポリアセンなどの有機物が例示される。

[0129] 固体電解質；

固体電解質において、電池反応は、1族若しくは2族のイオンが伝導できればよく、そのようなイオンとしては、例えば、 H イオン、 Li イオン、 Na イオン、 K イオン、 Mg イオン、 Ca イオン、又は Al イオンが挙げられる。以下、 Li イオンが電池反応に関与する系について詳細を例示する。

[0130] 固体電解質としては、無機系固体電解質や、有機系固体電解質が例示される。無機系固体電解質としては、硫化物系固体電解質又は酸化物系固体電解質が例示され、有機系固体電解質としては、高分子系固体電解質が例示される。

[0131] 硫化物系固体電解質としては、少なくともリチウム及び硫黄を含む化合物である。上記化合物としては、式： $Li_lX_mS_n$ で表される化合物が例示される。なお、 X は、 Li 及び S 以外の1種類以上の元素であり、 l 、 m 、及び n は、 $0.5 \leq l \leq 10$ 、 $0 \leq m \leq 10$ 、 $1 \leq n \leq 10$ の範囲内にある。

[0132] 硫化物系固体電解質そのものの安定性及びリチウムイオン伝導度向上のより一層の効果があることから、上記式中における X が含まれる方が好ましい。この場合、 X は、12族、13族、14族、15族、16族、又は17族の元素のうち少なくとも1種類が好ましい。また、 X は、硫化物系固体電解

質そのものの安定性の向上の観点から、Zn、Al、Si、P、Ge、Sn、Sb、Cl、及びIからなる群から選択される少なくとも1種類であることがより好ましい。なお、Xは、1種類でもよいし、2種類以上でもよい。

[0133] $l < 0.5$ の場合、及び $l > 10$ の場合は、リチウムイオンの伝導度が低下する場合がある。

[0134] リチウムイオンの伝導度のより一層向上することから、 $0.5 \leq l \leq 8$ であることが好ましい。また、固体電解質自身の安定性がより一層向上することから、 $1 \leq m, n \leq 6$ であることがより好ましい。

[0135] このような硫化物固体電解質としては、 $Li_2S-P_2S_5$ 系、 $LiI-Li_2S-P_2S_5$ 系、 $LiI-Li_2S-B_2S_3$ 系、 $LiI-Li_2S-SiS_2$ 系、又はチオリシコン系が例示される。

[0136] また、リチウムイオン伝導度が高い、 $Li_{10+\delta}M_{1+\delta}P_{2-\delta}S_{12}$ ($0 \leq \delta \leq 0.35$ 、 $M=Ge, Si, Sn$)、 $Li_{9.54}M_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$ ($M=Ge, Si, Sn$) に代表されるLGPS型、あるいは、 $Li_{7-\sigma}PS_{6-\sigma}Cl_{\sigma}$ ($0 < \sigma < 1.8$) に代表されるアルジロダイト型も例示される。

[0137] 硫化物固体電解質のなかでも、安定性及びリチウムイオン伝導度がより一層高いことに加え、電極の作製のしやすさから、(A) $Li_2S-(1-A)GeS_2$ 、(A) $Li_2S-(B)GeS_2-(1-A-B)ZnS$ 、(A) $Li_2S-(1-A)Ga_2S_2$ 、(A) (B) $Li_2S-(C)GeS_2-(1-A-B-C)Ga_2S_3$ 、(A) $Li_2S-(B)GeS_2-(1-A-B)P_2S_5$ 、(A) $Li_2S-(B)GeS_2-(1-A-B)Sb_2S_5$ 、(A) $Li_2S-(B)GeS_2-(1-A-B)Al_2S_3$ 、(A) $Li_2S-(1-A)SiS_2$ 、(A) $Li_2S-(1-A)P_2S_5$ 、(A) $Li_2S-(1-A)Al_2S_3$ 、(A) $Li_2S-(B)SiS_2-(1-A-B)Al_2S_3$ 、又は (A) $Li_2S-(B)SiS_2-(1-A-B)P_2S_5$ 、 $Li_{10+\delta}M_{1+\delta}P_{2-\delta}S_{12}$ ($0 \leq \delta \leq 0.35$ 、 $M=Ge, Si, Sn$)、 $Li_{9.54}M_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$ ($M=Ge, Si, Sn$)、あるいは、 $Li_{7-\sigma}PS_{6-\sigma}Cl_{\sigma}$

σ ($0 < \sigma < 1.8$) が好ましい。なお、A、B、及びCは、 $0 \leq A$ 、 B 、 $C < 1$ 、かつ $A + B + C < 1$ を満たす整数である。

[0138] $Li_2S - P_2S_5$ 、 $Li_2S - GeS_2$ 、 $Li_2S - SiS$ 、または、 $Li_{10+\delta}M_{1+\delta}P_{2-\delta}S_{12}$ ($0 \leq \delta \leq 0.35$ 、 $M = Ge$ 、 Si 、 Sn)、 $Li_{9.54}M_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$ ($M = Ge$ 、 Si 、 Sn)、あるいは、 $Li_{7-\sigma}PS_{6-\sigma}Cl_{\sigma}$ ($0 < \sigma < 1.8$) は、固体電解質の中でも、安定性及びリチウムイオン伝導度がより一層高いことに加え、電極の作製のしやすさから特に好ましい。

[0139] また、固体電解質には、Naなどが含まれていてもよい。

[0140] 酸化物系固体電解質は、少なくともリチウム及び酸素を含む化合物である。該化合物としては、例えばナシコン型構造を有するリン酸化合物又はその一部を他の元素で置換した置換体が挙げられる。また、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 系リチウムイオン伝導体等のガーネット型構造又はガーネット型類似の構造を有するリチウムイオン伝導体、 $Li-La-Ti-O$ 系リチウムイオン伝導体等のペロブスカイト構造又はペロブスカイト類似の構造を有する酸化物系固体電解質を用いることもできる。

[0141] 酸化物固体電解質としては、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 、 $Li_7La_3Zr_{2-k}Nb_kO_{12}$ 、 $Li_7La_3Zr_{2-k}Ta_kO_{12}$ 、 $Li_5La_3Ta_2O_{12}$ 、 $Li_{0.33}La_{0.55}TiO_3$ 、 $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}P_3O_{12}$ 、 $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}P_3O_{12}$ 、 Li_3PO_4 、 $Li_4SiO_4 - Li_3PO_4$ 、 Li_4SiO_4 、又は Li_3BO_3 が例示される。この場合、安定性及びリチウムイオン伝導度がより一層高いことに加え、電極が作製しやすい。上記式中 k は、 $0 < k < 2$ である。

[0142] また、本発明の固体電解質には、これら元素以外の元素が微量含まれていてもよい。

[0143] 高分子系固体電解質としては、ポリエチレンオキシド、ポロプロピレンオキシド、あるいはポリエチレングリコールなどの高分子が例示される。

実施例

[0144] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更可能である。

[0145] (炭素材料の製造例1)

最初に、膨張化黒鉛16gと、カルボキシメチルセルロース0.48gと、水530gとの混合物に、超音波処理装置で5時間超音波を照射した後に、ポリエチレングリコール80gを加え、ホモミクサーで30分間混合することによって、原料組成物を作製した。

[0146] なお、膨張化黒鉛は、東洋炭素社製、商品名「PFパウダー8F」(BET比表面積=22m²/g)を用いた。カルボキシメチルセルロースは、アルドリッチ社製のもの(平均分子量=250,000)を用いた。ポリエチレングリコールは、三洋化成工業社製、商品名「PG600」を用いた。超音波処理装置は、SMT.CO.,LTD社製、型番「UH-600SR」を用いた。また、ホモミクサーは、TOKUSHU KIKAKA社製、型番「T.K.HOMOMIXER MARK II」を用いた。

[0147] 次に、作製した原料組成物を150℃で加熱処理することによって、水を除去した。その後、水を除去した組成物を、380℃の温度で、1時間加熱処理することによって、ポリエチレングリコールの一部が残存している炭素材料を作製した。

[0148] 最後に、作製した炭素材料を400℃で30分、350℃で2時間の順に加熱処理することによって、グラファイト構造を有し、部分的にグラファイトが剥離されている、炭素材料を得た。得られた炭素材料においては、全重量に対して12重量%樹脂が含まれていた。なお、樹脂量は、TG(日立ハイテクサイエンス社製、品番「STA7300」)を用いて、200℃~600℃の範囲で重量減少した分を樹脂量として算出した。

[0149] 得られた炭素材料のラマンスペクトルのDバンドと、Gバンドとのピーク強度比であるD/G比を測定した結果、0.234であった。

[0150] 得られた炭素材料のBET比表面積を、比表面積測定装置(島津製作所社

製、品番「ASAP-2000」、窒素ガス)を用いて測定した結果、 $95 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0151] 得られた炭素材料のメチレンブルー吸着量は、下記の手順にて測定した結果、 $69.7 \mu\text{mol}/\text{g}$ であった。また、前述のBET比表面積を x 、メチレンブルー吸着量を y としたとき、比 y/x は、 0.733 であった。

[0152] メチレンブルー吸着量の測定は、次の通りに実施した。最初に、メスフラスコに、 $10.0 \text{ mg}/\text{L}$ 、 $5.0 \text{ mg}/\text{L}$ 、 $2.5 \text{ mg}/\text{L}$ 、 $1.25 \text{ mg}/\text{L}$ の濃度のメチレンブルー(関東化学社製、特級試薬)のメタノール溶液を調製し、各々の吸光度を紫外可視分光光度計(島津製作所社製、品番「UV-1600」)で測定し、検量線を作成した。次に、 $10 \text{ mg}/\text{L}$ のメチレンブルーを調製し、 100 mL のメスフラスコに測定対象の炭素材料($0.005 \sim 0.05 \text{ g}$ 、試料のBET値によって変更)、メチレンブルー溶液($10 \text{ mg}/\text{L}$ 、 50 mL)、及びスターラーバーを加えた。そして、 15 分間超音波洗浄機(ASONE社製)で処理した後に、冷却バス(25°C)中で 60 分攪拌した。さらに、吸着平衡に達した後、遠心分離により炭素材料と上澄み液とを分離し、ブランクの $10 \text{ mg}/\text{L}$ のメチレンブルー溶液、及び上記上澄み液の吸光度を紫外可視分光光度計で測定し、ブランクと上澄み液との吸光度の差を算出した。

[0153] メチレンブルー吸着量 (mol/g) = {メチレンブルー溶液の濃度の減少量 (g/L) \times 測定溶媒の体積 (L)} / {メチレンブルーの分子量 (g/mol) \times 測定に用いた炭素材料の質量 (g)} …式

[0154] また、得られた炭素材料とシリコン粉末(Nano Powder、純度 $\geq 98\%$ 、粒径 $\leq 100 \text{ nm}$ 、アルドリッチ社製)とを重量比 $1:1$ の割合でサンプル瓶中にて混合することにより、測定試料としての混合粉末を作製した。作製した混合粉末を無反射Si試料台にいれ、X線回折装置(Smart Lab、リガク社製)に設置した。その後に、X線源:CuK α (波長 1.541 \AA)、測定範囲: $3^\circ \sim 80^\circ$ 、スキャンスピード: $5^\circ/\text{分}$ の条件で、広角X線回折法によりX線回折スペクトルを測定した。得られた

測定結果から、 $2\theta = 28^\circ$ 以上、 30° 未満の範囲における最も高いピークの高さ b を 1 として規格化し、そのときの $2\theta = 24^\circ$ 以上、 28° 未満の範囲における最も高いピークの高さ a を算出した。最後に a と b との比、すなわち、 a/b を算出した。

[0155] その結果、 $2\theta = 24^\circ$ 以上、 28° 未満の範囲における最も高いピークの高さ a と、 $2\theta = 28^\circ$ 以上、 30° 未満の範囲における最も高いピークの高さ b との比 a/b は、0.647 であった。

[0156] (炭素材料の製造例 2)

最初に、膨張化黒鉛の粉末 (東洋炭素社製、商品名「PF パウダー 8 F」、BET 比表面積 = $22 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 = $10 \mu\text{m}$) 6 g と、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 0.2 g と、水 200 g と、ポリエチレングリコール 6 g とを、ホモミクサーで 30 分間混合することによって、原料組成物を作製した。

[0157] なお、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩は、アルドリッチ社製のもの (平均分子量 = 250,000) を用いた。ポリエチレングリコールは、三洋化成工業社製、商品名「PG 600」を用いた。ホモミクサーは、TOKUSHU KIKAI 社製、型番「T. K. HOMOMIXER MARK II」を用いた。

[0158] 次に、作製した原料組成物を 150°C で加熱処理することによって、水を除去した。その後、水を除去した組成物を、 370°C の温度で、1 時間加熱処理することによって、ポリエチレングリコールの一部が残存している炭素材料を作製した。

[0159] 最後に、作製した炭素材料を 420°C で 0.5 時間の順に加熱処理することによって、グラファイト構造を有し、部分的にグラファイトが剥離されている、炭素材料を得た。得られた炭素材料においては、全重量に対して 0.5 重量%の樹脂が含まれていた。なお、樹脂量は、TG (日立ハイテクサイエンス社製、品番「STA 7300」) を用いて、 $200^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ の範囲で重量減少した分を樹脂量として算出した。

- [0160] また、炭素材料の製造例1と同様にして測定したD/G比、比 y/x 、及び a/b は、それぞれ、D/G比：0.700、比 y/x ：0.53、及び比 a/b ：0.8であった。
- [0161] (硫化物系固体電解質の粉末の製造例1)
各サンプルの電極層に混合する硫化物系固体電解質としての $0.8Li_2S - 0.2P_2S_5$ は、以下の手順により作製した。
- [0162] 最初に、アルゴン雰囲気グローブボックス（美和製作所社製）中で、 Li_2S （フルウチ化学社製）と、 P_2S_5 （アルドリッチ社製）とを、モル比80：20で秤量した。
- [0163] 次に、遊星型ボールミル（フリッチュ社製、P-6型）を用いて、秤量した原料をジルコニアポット内にジルコニアボールと共に投入し、アルゴン雰囲気中、回転数540rpmで9時間、メカニカルミリングを行った。
- [0164] 最後に、ジルコニアボールと分離することによって、本発明の実施例に用いる硫化物系固体電解質である $0.8Li_2S - 0.2P_2S_5$ の粉末を作製した。
- [0165] (硫化物系固体電解質の粉末の製造例2)
各サンプルの電極層に混合する硫化物系固体電解質としての $Li_{10}Ge_1P_2S_{12}$ は、以下の手順で作製した。最初に、アルゴン雰囲気グローブボックス（美和製作所社製）中で、 Li_2S （フルウチ化学社製）と、 P_2S_5 （アルドリッチ社製）と、 GeS_2 （アルドリッチ社）を、モル比5：1：1で秤量した。
- [0166] 次に、遊星型ボールミル（フリッチュ社製、P-6型）を用いて、秤量した原料をジルコニアポット内にジルコニアボールと共に投入し、アルゴン雰囲気中、回転数540rpmで9時間、メカニカルミリングを行った。
- [0167] さらに、ペレットにした後、550℃で8時間加熱処理したのち、室温まで徐冷し、粉碎することによって、硫化物系固体電解質である $Li_{10}Ge_1P_2S_{12}$ の粉末を作製した。
- [0168] (酸化物系固体電解質の粉末の製造例)

各サンプルの電極層に混合する酸化物系リチウムイオン伝導性固体電解質としての $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ の粉末は、以下の手順により作製した。

[0169] 最初に、 GeO_2 （関東化学社製）、 Li_2CO_3 （和光純薬社製）、 $(\text{NH}_3)_2\text{HPO}_4$ （キシダ化学社製）、及び Al_2O_3 （高純度化学社製）を、モル比で $\text{Li}:\text{Al}:\text{Ge}:\text{PO}_4=1.5:0.5:1.5:3$ となるように秤量した。

[0170] 次に、これらをアルミナポット内にジルコニアボールと共に投入し、エタノール溶媒中で粉碎混合した。

[0171] さらに、エタノールを気化させて 900°C 、2時間にて熱処理を行った。この熱処理後の試料にジルコニアボールと共に投入し、エタノール溶媒中で粉碎混合した。

[0172] 最後に、粉碎混合後の試料を乾燥してエタノールを気化させ、酸化物系リチウムイオン伝導性固体電解質である $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ の粉末を得た。

[0173] （実施例1）

正極活物質－炭素材料複合体の作製；

正極活物質（ LiCoO_2 、CS-5、日本化学工業社製）と製造例1の炭素材料との複合体は、次の手順で作製した。

[0174] 最初に、製造例1で作製した炭素材料0.6gに、エタノール59.4gを加え、2時間、超音波洗浄機（ASONE社製）で処理し、製造例1で作製した炭素材料の分散液1（以下、実施例1の炭素材料の分散液1）を調製した。

[0175] 次に、エタノール21.6gに、正極活物質2.4gを加え、マグネチックスターラーにて600rpmで10分攪拌することによって、実施例1の正極活物質の分散液を調製した。

[0176] 続いて、実施例1の炭素材料の分散液1に、実施例1の正極活物質の分散液をスポイトで滴下した。なお、滴下時において、実施例1の炭素材料の分

分散液 1 は、超音波洗浄機（A S O N E 社製）で処理し続けた。その後、実施例 1 の炭素材料の分散液 1 及び実施例 1 の正極活物質の分散液の混合液を、マグネチックスターラーで 2 時間攪拌した。

[0177] 最後に、分散液の混合液を吸引ろ過した後に、110℃で 1 時間、真空乾燥することによって、実施例 1 の正極活物質と炭素材料との複合体（正極活物質－炭素材料複合体）を作製した。なお、正極の作製に必要な量は、上記の工程を繰り返すことによって作製した。

[0178] 正極の作製；

本実施例の正極は、次の手順で作製した。

[0179] 最初に、得られた正極活物質－炭素材料複合体と、製造例 1 で製造した硫化物系固体電解質との重量比が、それぞれ、80：20（80重量%、20重量%）となるように秤量した。つぎに、これらの材料をメカニカルミリング（遊星ボールミル、フリッチュ社製、P-6 型、回転数 380 rpm、1 時間）で混合した。最後に、上記工程を経て得た、正極活物質－炭素材料複合体と硫化物系固体電解質との混合粉末（25 mg）を、SUS 基材（直径 10 mm、厚み 0.5 mm）に置き、360 Mpa でプレス成形することによって、実施例 1 の正極を作製した。なお、各材料の秤量から、プレス成型までの工程、正極の保管は、露点－60℃以下のアルゴン雰囲気下でおこなった。

[0180] 負極活物質－炭素材料複合体の作製；

負極活物質と前述の製造例 1 で作製した炭素材料との複合体は、次の手順で作製した。

[0181] 最初に、製造例 1 で作製した炭素材料 0.015 g に、エタノール 1.5 g を加え、2 時間超音波洗浄機（A S O N E 社製）で処理し、製造例 1 の炭素材料の分散液 2（以下、実施例 1 の炭素材料の分散液 2）を調製した。

[0182] 次に、エタノール 21.6 g に負極活物質（S i p o w d e r、アルドリッチ社製）2.4 g を加え、マグネチックスターラーにて、600 rpm で、10 分間攪拌することによって、実施例 1 の負極活物質の分散液を調製

した。

[0183] 続いて、実施例1の炭素材料の分散液2に、実施例1の負極活物質の分散液をスポイトで滴下した。なお、滴下時において、実施例1の炭素材料の分散液2は、超音波洗浄機（ASONE社製）で処理し続けた。その後、実施例1の炭素材料の分散液2及び実施例1の負極活物質の分散液の混合液を、マグネチックスターラーで、2時間攪拌した。

[0184] 最後に、分散液の混合液を吸引ろ過した後に、110℃で、1時間真空乾燥することによって、実施例1の負極活物質と炭素材料との複合体（負極活物質－炭素材料複合体）を作製した。なお、負極の作製に必要な量は、上記の工程を繰り返すことによって作製した。

[0185] 負極の作製；

本実施例の負極は、次の手順で作製した。

[0186] 最初に、負極活物質－炭素材料複合体と、硫化物系固体電解質とを重量比が、それぞれ、50：50（50重量%、50重量%）となるように秤量した。つぎに、これらの材料をメカニカルミリング（遊星ボールミル、フリッチュ社製、P-6型、回転数380rpm、1時間）で混合した。最後に、上記の工程を経て得た、負極活物質－炭素材料複合体と、硫化物系固体電解質との混合粉末（10mg）を、SUS基材（直径10mm、厚み0.5mm）に置き、360MPaでプレス成形することによって、実施例1の負極を作製した。なお、各材料の秤量から、プレス成型までの工程、負極の保管は、露点－60℃以下のアルゴン雰囲気下でおこなった。

[0187] 全固体電池の作製；

本実施例の全固体電池は、次の手順で作製した。最初に、固体電解質層として、製造例で作製した硫化物系固体電解質を用いて、硫化物系固体電解質のペレット（直径10mm、厚さ500μm）を作製した。次に、SUS集電体が外側に面するように、正極、硫化物系固体電解質のペレット、及び負極の順に積層した。最後に、50MPaの圧力で積層体を挟持したのちに、各部材を固定して全固体電池を作製した。

[0188] (実施例2)

実施例2では、固体電解質として、硫化物系固体電解質の代わりに、上述の製造例で作製した酸化物系固体電解質の粉末を用いた。また、100MPaでペレット成型し、ペレットを850℃、12時間にて熱処理した。さらに、固体電解質層に上述の酸化物系固体電解質を直径10mm、厚さ500μmに成型した後に、850℃、12時間にて熱処理することによって作製した焼結体を用いた。その他の点は、実施例1と同様にして全固体電池を作製した。

[0189] (実施例3)

製造例1で作製した炭素材料の代わりに、製造例2で作製した炭素材料を用いたこと以外は、実施例1と同様にして全固体電池を作製した。

[0190] (実施例4)

製造例1で作製した硫化物系固体電解質の代わりに、製造例2で作製した硫化物系電解質を用いたこと以外は、実施例1と同様にして全固体電池を作製した。

[0191] (実施例5)

製造例1で作製した炭素材料の代わりに、製造例2で作製した炭素材料を用いたこと以外は、実施例2と同様にして全固体電池を作製した。

[0192] (実施例6)

製造例1で作製した炭素材料の代わりに、膨張化黒鉛（東洋炭素社製、商品名「PFパウダー8F」、BET表面積=22m²/g）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして全固体電池を作製した。

なお、D/G比、比y/x、及び比a/bは、それぞれ、D/G比：0.790、比y/x：0.35、及び比a/b：2.2であった。

[0193] (実施例7)

製造例1で作製した硫化物系固体電解質の代わりに、製造例2で作製した硫化物系電解質を用いたこと以外は、実施例6と同様にして全固体電池を作製した。

[0194] (実施例 8)

製造例 1 で作製した炭素材料の代わりに、膨張化黒鉛（東洋炭素社製、商品名「PF パウダー 8 F」、BET 表面積 = $22 \text{ m}^2/\text{g}$ ）を用いたこと以外は、実施例 2 と同様にして全固体電池を作製した。

なお、D/G 比、比 y/x 、及び比 a/b は、それぞれ、D/G 比 : 0.790、比 y/x : 0.35、及び比 a/b : 2.2 であった。

[0195] (比較例 1)

製造例 1 で作製した炭素材料の代わりに、アセチレンブラックを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして全固体電池を作製した。なお、アセチレンブラックのラマンスペクトルの D バンドと、G バンドとのピーク強度比である D/G 比は、0.95 であった。アセチレンブラックの BET 比表面積を x 、メチレンブルー吸着量を y としたとき、比 y/x は、0.12 であった。また、アセチレンブラックの X 線回折スペクトルを実施例 1 と同様の方法で測定した。その結果、 $2\theta = 24^\circ$ 以上、 28° 未満の範囲における最も高いピークの高さ a と、 $2\theta = 28^\circ$ 以上、 30° 未満の範囲における最も高いピークの高さ b との比 a/b は、0.09 であった。

[0196] (比較例 2)

製造例 1 で作製した炭素材料の代わりに、比較例 1 と同じアセチレンブラックを用いたこと以外は、実施例 2 と同様にして全固体電池を作製した。

[0197] (非水電解質二次電池のサイクル特性評価)

サイクル特性の評価は次の方法で行った。最初に、実施例 1～8 及び比較例 1～2 の全固体電池を、 25°C の恒温槽に入れ、充放電装置（HJ1005SD8、北斗電工社製）に接続した。次に、定電流定電圧充電（電流値 : 1 mA 、充電終止電圧 : 4.25 V 、定電圧放電電圧 : 4.25 V 、定電圧放電終止条件 : 3 時間経過、あるいは電流値 0.1 mA ）、定電流放電（電流値 : 1 mA 、放電終止電圧 : 2.5 V ）を 100 回繰り返すサイクル運転を行った。最後に、1 回目の放電容量を 100 としたときの、100 回目の放電容量の割合を算出することによって放電容量の維持率（サイクル特性）

とした。

[0198] サイクル特性の結果を表 1 にまとめた。なお、表 1 における合否の判定は以下の評価基準で行った。

[0199] [評価基準]

○…上記割合（サイクル特性）が 80%以上

×…上記割合（サイクル特性）が 80%未満

[0200] この結果から明らかなおり、本発明の実施例 1～8 の全固体電池は、比較例 1～2 の全固体電池よりもサイクル特性が全て良好であることが確認できた。

[0201] [表1]

	サイクル特性 (%)	合否
実施例 1	91	○
実施例 2	81	○
実施例 3	92	○
実施例 4	91	○
実施例 5	83	○
実施例 6	82	○
実施例 7	81	○
実施例 8	80	○
比較例 1	51	×
比較例 2	44	×

請求の範囲

- [請求項1] 1族若しくは2族のイオン伝導性固体電解質を用いた全固体電池用正極及び／又は負極に含まれる炭素材料であって、
- 前記炭素材料とSiとの重量比1：1における混合物のX線回折スペクトルを測定したときに、 2θ が、 24° 以上、 28° 未満の範囲における最も高いピークの高さaと、 2θ が、 28° 以上、 30° 未満の範囲における最も高いピークの高さbとの比 a/b が、0.2以上、10.0以下である、炭素材料。
- [請求項2] 前記炭素材料が、グラフェン積層構造を有する、請求項1に記載の炭素材料。
- [請求項3] 前記炭素材料が、二次元に広がっている形状を有する、請求項1又は2に記載の炭素材料。
- [請求項4] 前記炭素材料が、グラファイト構造を有し、部分的にグラファイトが剥離されている炭素材料である、請求項1～3のいずれか1項に記載の炭素材料。
- [請求項5] 10 mg/L 濃度のメチレンブルーのメタノール溶液の吸光度と、該メチレンブルーのメタノール溶液に前記炭素材料を投入し、遠心分離により得られた上澄み液の吸光度との差に基づき測定された前記炭素材料1gあたりのメチレンブルー吸着量 ($\mu\text{mol/g}$) を y 、前記炭素材料のBET比表面積 (m^2/g) を x とした場合、比 y/x が0.15以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載の炭素材料。
- [請求項6] 前記炭素材料のラマンスペクトルにおけるDバンドと、Gバンドとのピーク強度比をD/G比としたとき、前記D/G比が、0.05以上、0.8以下の範囲内にある、請求項1～5のいずれか1項に記載の炭素材料。
- [請求項7] 前記炭素材料を第1の炭素材料としたときに、該第1の炭素材料とは異なる第2の炭素材料をさらに含み、

前記第1の炭素材料の重量をMとし、前記第2の炭素材料の重量をNとしたときに、 $0.01 \leq M/N \leq 100$ を満たしている、請求項1～6のいずれか1項に記載の炭素材料。

[請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の炭素材料と、正極活物質と、1族若しくは2族のイオン伝導性固体電解質とを含む、全固体電池用正極。

[請求項9] 前記イオン伝導性固体電解質が、酸化物系固体電解質又は硫化物系固体電解質である、請求項8に記載の全固体電池用正極。

[請求項10] 請求項1～7のいずれか1項に記載の炭素材料と、負極活物質と、1族若しくは2族のイオン伝導性固体電解質とを含む、全固体電池用負極。

[請求項11] 前記イオン伝導性固体電解質が、酸化物系固体電解質又は硫化物系固体電解質である、請求項10に記載の全固体電池用負極。

[請求項12] 請求項8若しくは9に記載の全固体電池用正極及び／又は請求項10若しくは11に記載の全固体電池用負極を備える、全固体電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/028787

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. H01M10/0562 (2010.01) i, C01B32/182 (2017.01) i, C01B32/225 (2017.01) i, H01M4/133 (2010.01) i, H01M4/62 (2006.01) i, H01M10/0565 (2010.01) i, H01M4/131 (2010.01) n According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>											
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. H01M10/0562, C01B32/182, C01B32/225, H01M4/133, H01M4/62, H01M10/0565, H01M4/131</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published examined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1922-1996</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published unexamined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1971-2018</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Registered utility model specifications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1996-2018</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published registered utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1994-2018</td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>			Published examined utility model applications of Japan	1922-1996	Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018	Registered utility model specifications of Japan	1996-2018	Published registered utility model applications of Japan	1994-2018	
Published examined utility model applications of Japan	1922-1996										
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018										
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018										
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018										
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="vertical-align: top;">X A</td> <td style="vertical-align: top;">JP 2012-243645 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 10 December 2012, claims, paragraphs [0036], [0038] (Family: none)</td> <td style="vertical-align: top;">1-3, 7-12 4-6</td> </tr> <tr> <td style="vertical-align: top;">Y</td> <td style="vertical-align: top;">WO 2016/181952 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 17 November 2016, claims, paragraphs [0004]-[0008], [0107]-[0111], examples & US 2018/0062179 A1, calims, paragraphs [0006]-[0010], [0118]-[0122], example & JP 2017-216254 A & EP 3297075 A1 & CN 107210443 A & KR 10-2018-0006360 A & TW 201703321 A</td> <td style="vertical-align: top;">1-12</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X A	JP 2012-243645 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 10 December 2012, claims, paragraphs [0036], [0038] (Family: none)	1-3, 7-12 4-6	Y	WO 2016/181952 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 17 November 2016, claims, paragraphs [0004]-[0008], [0107]-[0111], examples & US 2018/0062179 A1, calims, paragraphs [0006]-[0010], [0118]-[0122], example & JP 2017-216254 A & EP 3297075 A1 & CN 107210443 A & KR 10-2018-0006360 A & TW 201703321 A	1-12
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X A	JP 2012-243645 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 10 December 2012, claims, paragraphs [0036], [0038] (Family: none)	1-3, 7-12 4-6									
Y	WO 2016/181952 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 17 November 2016, claims, paragraphs [0004]-[0008], [0107]-[0111], examples & US 2018/0062179 A1, calims, paragraphs [0006]-[0010], [0118]-[0122], example & JP 2017-216254 A & EP 3297075 A1 & CN 107210443 A & KR 10-2018-0006360 A & TW 201703321 A	1-12									
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>											
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>							
<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>										
<p>Date of the actual completion of the international search 04.10.2018</p>		<p>Date of mailing of the international search report 16.10.2018</p>									
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p>									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/028787

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 2016-139482 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 04 August 2016, claims, paragraphs [0013]-[0069] (Family: none)	1-12
P, X	WO 2018/043481 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 08 March 2018, paragraph [0141], claims (Family: none)	1-12
P, A	WO 2018/062285 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 05 April 2018, claims (Family: none)	1-12

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, C01B32/182(2017.01)i, C01B32/225(2017.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0565(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)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, C01B32/182, C01B32/225, H01M4/133, H01M4/62, H01M10/0565, H01M4/131

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 A	JP 2012-243645 A (住友電気工業株式会社) 2012.12.10, 特許請求の範囲, [0036], [0038] (ファミリーなし)	1-3, 7-12 4-6
Y	WO 2016/181952 A1 (積水化学工業株式会社) 2016.11.17, 請求の範囲, [0004]-[0008], [0107]-[0111], 実施例 & US 2018/0062179 A1, Calims, [0006]-[0010], [0118]-[0122], Example & JP 2017-216254 A & EP 3297075 A1 & CN 107210443 A & KR 10-2018-0006360 A & TW 201703321 A	1-12

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.10.2018

国際調査報告の発送日

16.10.2018

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)
 立木 林

4 X

4660

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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
Y	JP 2016-139482 A (三星電子株式会社) 2016. 08. 04, 特許請求の範囲, [0013]-[0069] (ファミリーなし)	1-12
P, X	WO 2018/043481 A1 (積水化学工業株式会社) 2018. 03. 08, [0141], 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
P, A	WO 2018/062285 A1 (積水化学工業株式会社) 2018. 04. 05, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12