

(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
2020年7月2日(02.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/137389 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 10/0585* (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/047354

(22) 国際出願日: 2019年12月4日(04.12.2019)

(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 2018-244144 2018年12月27日(27.12.2018) JP

(71) 出願人: パナソニック IP マネジメント株式会社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207

大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).

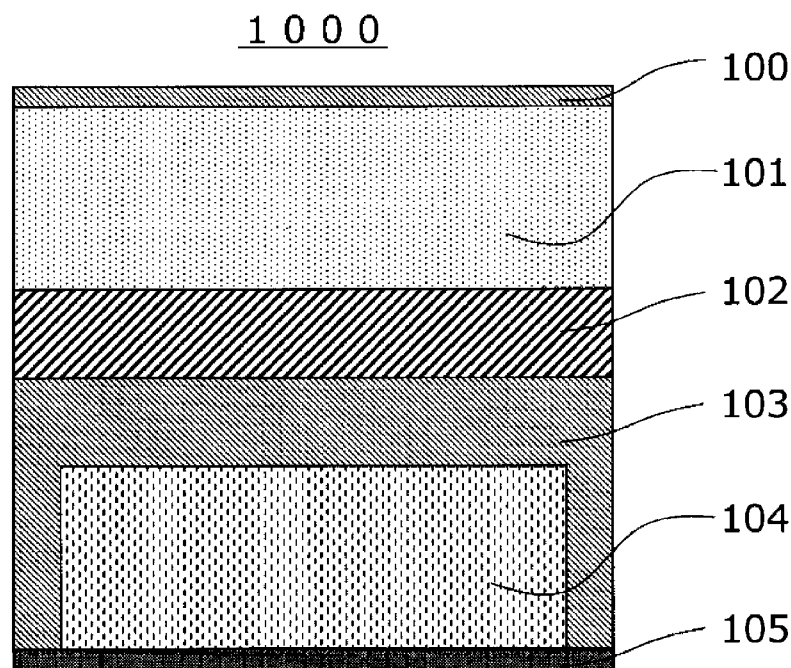
(72) 発明者: 杉本 裕太 (SUGIMOTO Yuta). 佐々木 出(SASAKI Izuru).

(74) 代理人: 鎌田 健司, 外(KAMATA Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 パナソニック IP マネジメント株式会社内 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,

(54) Title: BATTERY

(54) 発明の名称: 電池



(57) **Abstract:** This battery according to one embodiment of the present invention comprises a positive electrode collector, a positive electrode, a first electrolyte layer, a second electrolyte layer, a negative electrode and a negative electrode collector, in that order. The first electrolyte layer includes a first solid electrolyte material, and the second electrolyte layer includes a second solid electrolyte material, which is different from the first solid electrolyte material. The reduction potential of the second solid electrolyte material is less than the reduction potential of the first solid electrolyte material.

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).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

The second electrolyte layer is disposed so as to cover the negative electrode while in contact with the negative electrode collector, and/or so as to cover the first electrolyte layer while in contact with the positive electrode collector.

(57) 要約: 本開示の一態様に係る電池は、正極集電体、正極、第1電解質層、第2電解質層、負極および負極集電体を、この順に備える。第1電解質層は、第1固体電解質材料を含み、第2電解質層は、第1固体電解質材料とは異なる第2固体電解質材料を含む。第2固体電解質材料の還元電位は、第1固体電解質材料の還元電位よりも卑である。第2電解質層は、負極を覆うように配置され、かつ負極集電体に接し、および/または、第1電解質層を覆うように配置され、かつ正極集電体に接している。

明 細 書

発明の名称：電池

技術分野

[0001] 本開示は、電池に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、硫化物固体電解質を含む正極側の第1固体電解質層と、錯体水素化物固体電解質を含む負極側の第2固体電解質層とを具備する電池が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2015／030052号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1では、固体電解質層を二層にすることで、負極側固体電解質層が正極へ、正極側固体電解質層が負極へ触れることを抑制し、電池の安定性を向上させることが開示されている。一方、電池の安定性の更なる向上が望まれている。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示の一様態に係る電池は、正極集電体、正極、第1電解質層、第2電解質層、負極および負極集電体を、この順に備える。前記第1電解質層は、第1固体電解質材料を含み、前記第1電解質層は、前記第1固体電解質材料とは異なる第2固体電解質材料を含む。前記第2固体電解質材料の還元電位は、前記第1固体電解質材料の還元電位よりも卑である。前記第2電解質層は、前記負極を覆うように配置され、かつ前記負極集電体に接し、および／または、前記第1電解質層を覆うように配置され、かつ前記正極集電体に接している。

発明の効果

[0006] 本開示によれば、電池の安定性を更に向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図1は、実施の形態1に係る電池の概略構成を示す断面図である。

[図2]図2は、実施の形態2に係る電池の概略構成を示す断面図である。

[図3]図3は、実施の形態3に係る電池の概略構成を示す断面図である。

[図4]図4は、実施の形態4に係る電池の概略構成を示す断面図である。

[図5]図5は、実施の形態5に係る電池の概略構成を示す断面図である。

[図6]図6は、実施の形態6に係る電池の概略構成を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0008] 本開示は、以下の各項目に記載の電池を含む。

[項目1]

本開示の項目1に係る電池は、正極集電体、正極、第1電解質層、第2電解質層、負極および負極集電体を、この順に備える。前記第1電解質層は、第1固体電解質材料を含み、前記第1電解質層は、前記第1固体電解質材料とは異なる第2固体電解質材料を含む。前記第2固体電解質材料の還元電位は、前記第1固体電解質材料の還元電位よりも卑である。前記第2電解質層は、前記負極を覆うように配置され、かつ前記負極集電体に接し、および／または、前記第1電解質層を覆うように配置され、かつ前記正極集電体に接している。

[項目2]

項目1に記載の電池において、前記第2電解質層は、前記負極に接していてもよい。

[項目3]

項目1または2に記載の電池において、前記第1電解質層は、前記正極に接するとともに前記正極を覆っていてもよい。

[項目4]

項目1から3のいずれかに記載の電池において、前記第2電解質層は、前

記第1電解質層に接するとともに前記第1電解質層を覆っていてもよい。

[項目5]

項目1から3のいずれかに記載の電池において、前記第1電解質層は、前記第2電解質層に接するとともに前記第2電解質層を覆っていてもよい。

[項目6]

項目1から5のいずれかに記載の電池において、前記第1固体電解質材料は、Li、MおよびXを含み、前記Mは、Li以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1種であり、前記Xは、F、Cl、BrおよびIからなる群より選択される少なくとも1種であってもよい。

[項目7]

項目6に記載の電池において、前記第1固体電解質材料は、組成式 $Li_{\alpha}M_{\beta}X_{\gamma}$ により表され、 α 、 β および γ は、いずれも0より大きい値であってもよい。

[項目8]

項目6または7に記載の電池において、前記Mは、リチウムを含んでいてもよい。

[0009] 以下、本開示の実施の形態が、図面を参照しながら説明される。

[0010] (実施の形態1)

図1は、実施の形態1に係る電池1000の概略構成を示す断面図である。電池1000は、正極集電体100、正極101、第1電解質層102、第2電解質層103、負極104および負極集電体105を、この順で備える。第1電解質層102は、第1固体電解質材料を含み、第2電解質層103は、第2固体電解質材料を含む。ただし、第2固体電解質材料の還元電位は、第1固体電解質材料の還元電位よりも卑である。

[0011] ここで、第2電解質層103は、負極104を覆うように配置され、かつ負極集電体105に接している。また、第2電解質層103は、負極104に接するとともに負極104を覆っている。このような態様で電気化学的に安定な第2電解質層103が第1電解質層102と負極104との間に介在

することにより、負極 104 もしくは負極集電体 105 と第 1 電解質層 102 とが接触しにくくなり、第 1 固体電解質材料の還元分解が高度に抑制されている。よって、第 1 固体電解質材料として還元耐性が低い材料を用いた場合でも、電池を安定して使用することができる。また、上記構成によれば、電池の短絡も抑制しやすくなる。

[0012] 第 1 電解質層 102 は、第 1 固体電解質材料を含み、第 2 電解質層 103 は、第 1 固体電解質材料とは異なる第 2 固体電解質材料を含む。ただし、第 1 電解質層 102 は、第 1 固体電解質材料を主成分として含めばよく、第 2 電解質層 103 は、第 1 固体電解質材料とは異なる第 2 固体電解質材料を主成分として含めばよい。第 1 電解質層 102 の全体に占める主成分である第 1 固体電解質材料の質量割合は、例えば 50 質量%以上であればよく、70 質量%以上でもよい。第 2 電解質層 103 の全体に占める主成分である第 2 固体電解質材料の質量割合は、例えば 50 質量%以上であればよく、70 質量%以上でもよい。

[0013] 第 1 電解質層 102 に含まれる第 1 固体電解質材料は、複数の固体電解質材料からなる第 1 群から選択される少なくとも 1 種であればよい。第 1 電解質層 102 は、単層構造でもよく、複層構造でもよい。例えば、第 1 電解質層 102 が複数層からなり、各層が異なる組成を有してもよい。

[0014] 第 2 電解質層 103 に含まれる第 2 固体電解質材料は、複数の固体電解質材料からなる第 2 群から選択される少なくとも 1 種であればよい。第 2 電解質層 103 は、単層構造でもよく、複層構造でもよい。例えば、第 2 電解質層 103 が複数層からなり、各層が異なる組成を有してもよい。

[0015] 第 2 固体電解質材料は、第 1 固体電解質材料とは異なる材料である。この場合、第 1 群に含まれる第 1 固体電解質材料と第 2 群に含まれる第 2 固体電解質材料とは重複しない。ただし、第 1 電解質層 102 は、第 2 電解質層 103 と重複する固体電解質材料を部分的に含んでもよい。第 1 電解質層 102 に含まれ、かつ第 2 電解質層 103 にも含まれる固体電解質材料は、体積分率で、第 1 電解質層 102 の例えば 50 %以下であり、30 %以下であっ

てもよく、10%以下であってもよい。同様に、第2電解質層103は、第1電解質層102と重複する固体電解質材料を部分的に含んでもよい。第2電解質層103に含まれ、かつ第1電解質層102にも含まれる固体電解質材料は、体積分率で、第2電解質層103の例えば50%以下であり、30%以下であってもよく、10%以下であってもよい。

[0016] 各電解質層における固体電解質材料の体積分率の算出方法は、限定されない。例えば、クロスセクションポリッシャ（CP）を用いて各電解質層の断面を加工する。次いで、エネルギー分散型X線分光法（SEM-EDX）により元素マッピングを行い、各材料の占有面積比から体積比率を求めることができる。

[0017] 第1固体電解質材料は、例えば、Li、MおよびXを含む。ここで、Mは、Li以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1種であり、Xは、F、Cl、BrおよびIからなる群より選択される少なくとも1種である。第1固体電解質材料は、例えば組成式（1）： $Li_{\alpha}M_{\beta}X_{\gamma}$ により表され、 α 、 β および γ は、いずれも0より大きい値である。Mは、イットリウムを含んでもよい。

[0018] <固体電解質材料>

以下、本開示において、「半金属元素」とは、B、Si、Ge、As、SbおよびTeである。また、「金属元素」とは、周期表1族から12族中に含まれるすべての元素（ただし、水素を除く。）、並びに、周期表13族から16族に含まれるすべての元素（ただし、B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、SおよびSeを除く。）である。すなわち、「半金属元素」もしくは「金属元素」とは、ハロゲン元素と無機化合物を形成した際にカチオンとなり得る元素群である。

[0019] 第1固体電解質材料は、Li、M1およびX1を含む材料であり得る。ここで、元素M1は、Li以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1種である。また、元素X1は、F、Cl、BrおよびIからなる群より選択される少なくとも1種である。以上の構成によれば、

電池の安定性をより向上させることができる。また、第1固体電解質材料のイオン伝導度をより向上させることができる。これにより、電池の充放電効率を向上させることができる。

[0020] 例えば、第1固体電解質材料は、組成式(1a)： $\text{Li}_{\alpha 1}\text{M}_{\beta 1}\text{X}_{\gamma 1}$ により表される材料であってもよい。ここで、 $\alpha 1$ 、 $\beta 1$ および $\gamma 1$ は、いずれも0より大きい値である。 $\gamma 1$ は、例えば4、6などであり得る。これにより、電池の安定性をより向上させることができる。また、第1固体電解質材料のイオン導電率を向上させることができる。 $\text{X} 1$ は、F、ClおよびBrからなる群より選択される少なくとも1種であってもよい。以上の構成によれば、電池の安定性を更に向上させることができる。また、第1固体電解質材料のイオン導電率を更に向上させることができる。これにより、電池の充放電効率を向上させることができる。また、第1固体電解質材料が硫黄を含まない場合、硫化水素ガスの発生を抑制することができる。

[0021] 一方、第2固体電解質材料は、硫化物固体電解質材料であり得る。硫化物固体電解質としては、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ などを用い得る。また、これらに、 LiX 、 Li_2O 、 MO_q 、 Li_pMO_q などが添加されてもよい。ここで、元素Xは、F、Cl、BrおよびIからなる群より選択される少なくとも1種である。また、元素Mは、P、Si、Ge、B、Al、Ga、In、FeおよびZnからなる群より選択される少なくとも1種である。また、pおよびqは、いずれも自然数である。

[0022] 第2固体電解質材料は、 Li 、 $\text{M} 2$ および $\text{X} 2$ を含む材料でもあり得る。ここで、元素 $\text{M} 2$ は、 Li 以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1種である。また、元素 $\text{X} 2$ は、F、Cl、BrおよびIからなる群より選択される少なくとも1種である。以上の構成によれば、電池の安定性をより向上させることができる。また、第2固体電解質材料のイオン導電率をより向上させることができる。これにより、電池の充放電効率を向上させることができる。また、第2固体電解質材料が硫黄を含まな

い場合、硫化水素ガスの発生を抑制することができる。

[0023] 例えば、第2固体電解質材料は、組成式(1b) : $\text{Li}_{\alpha 2} \text{M}_{\beta 2} \text{X}_{\gamma 2}$ により表される材料であってもよい。ここで、 $\alpha 2$ 、 $\beta 2$ および $\gamma 2$ は、いずれも0より大きい値である。 $\gamma 2$ は、例えば4、6などであり得る。以上の構成によれば、電池の安定性を更に向上させることができる。また、第2固体電解質材料のイオン導電率を更に向上させることができる。

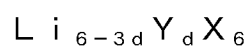
[0024] 組成式(1a)において、元素M1は、Y(=イットリウム)を含んでもよい。また、組成式(1b)において、元素M2は、Y(=イットリウム)を含んでもよい。すなわち、第1固体電解質材料および／または第2固体電解質材料は、金属元素としてYを含んでもよい。

[0025] Yを含む第1固体電解質材料および第2固体電解質材料は、それぞれ独立に、例えば、 $\text{Li}_a \text{Me}_b \text{Y}_c \text{X}_6$ の組成式で表される化合物であってもよい。ここで、 $a + m b + 3 c = 6$ 、および、 $c > 0$ を満たす。元素Meは、LiとY以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1種である。mは、元素Meの価数を表す。元素Xは、F、Cl、BrおよびIからなる群より選択される少なくとも1種である。

[0026] 元素Meは、例えば、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sc、Al、Ga、Bi、Zr、Hf、Ti、Sn、TaおよびNbからなる群より選択される少なくとも1種であってもよい。

[0027] 第1固体電解質材料および第2固体電解質材料としては、それぞれ独立に、例えば、以下の材料を用い得る。下記構成によれば、第1固体電解質材料および／または第2固体電解質材料のイオン導電率をより向上させることができる。これにより、電池の出力特性をより向上させることができる。

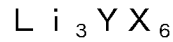
[0028] 第1固体電解質材料および／または第2固体電解質材料は、組成式(A1) :



により表される材料であってもよい。ここで、元素Xは、Cl、BrおよびIからなる群より選択される少なくとも1種である。また、 $0 < d < 2$ を満たす。

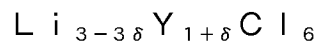
たす。

[0029] 第1固体電解質材料および／または第2固体電解質材料は、組成式（A2）：



により表される材料であってもよい。ここで、元素Xは、Cl、BrおよびIからなる群より選択される少なくとも1種である。

[0030] 第1固体電解質材料および／または第2固体電解質材料は、組成式（A3）：



により表される材料であってもよい。ここで、 $0 < \delta \leq 0.15$ が満たされる。

[0031] 第1固体電解質材料および／または第2固体電解質材料は、組成式（A4）：



により表される材料であってもよい。ここで、 $0 < \delta \leq 0.25$ が満たされる。

[0032] 第1固体電解質材料および／または第2固体電解質材料は、組成式（A5）：



により表される材料であってもよい。ここで、元素Meは、Mg、Ca、Sr、BaおよびZnからなる群より選択される少なくとも1種である。

[0033] ここで、組成式（A5）は、

$$-1 < \delta < 2、$$

$$0 < a < 3、$$

$$0 < (3 - 3\delta + a)、$$

$$0 < (1 + \delta - a)、$$

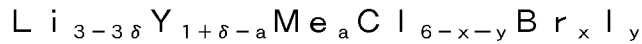
$$0 \leq x \leq 6、$$

$$0 \leq y \leq 6、および$$

$$(x + y) \leq 6、$$

を満たす。

[0034] 第1固体電解質材料および／または第2固体電解質材料は、組成式 (A 6) :



により表される材料であってもよい。ここで、元素Meは、Al、Sc、GaおよびBiからなる群より選択される少なくとも1種である。

[0035] ここで、組成式 (A 6) は、

$$-1 < \delta < 1、$$

$$0 < a < 2、$$

$$0 < (1 + \delta - a)、$$

$$0 \leq x \leq 6、$$

$$0 \leq y \leq 6、および$$

$$(x + y) \leq 6、$$

を満たす。

[0036] 第1固体電解質材料および／または第2固体電解質材料は、組成式 (A 7) :



により表される材料であってもよい。ここで、元素Meは、Zr、HfおよびTiからなる群より選択される少なくとも1種である。

[0037] ここで、組成式 (A 7) は、

$$-1 < \delta < 1、$$

$$0 < a < 1.5、$$

$$0 < (3 - 3\delta - a)、$$

$$0 < (1 + \delta - a)、$$

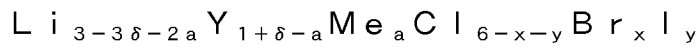
$$0 \leq x \leq 6、$$

$$0 \leq y \leq 6、および$$

$$(x + y) \leq 6、$$

を満たす。

[0038] 第1固体電解質材料および／または第2固体電解質材料は、組成式（A8）：



により表される材料であってもよい。ここで、元素Meは、TaおよびNbからなる群より選択される少なくとも1種である。

[0039] ここで、組成式（A8）は、

$$-1 < \delta < 1、$$

$$0 < a < 1.2、$$

$$0 < (3 - 3\delta - 2a)、$$

$$0 < (1 + \delta - a)、$$

$$0 \leq x \leq 6、$$

$$0 \leq y \leq 6、および$$

$$(x + y) \leq 6、$$

を満たす。

[0040] 第1固体電解質材料および／または第2固体電解質材料として、より具体的には、例えば、 Li_3YX_6 、 Li_2MgX_4 、 Li_2FeX_4 、 $\text{Li}(\text{Al}$ 、 Ga 、 $\text{In})\text{X}_4$ 、 $\text{Li}_3(\text{Al}$ 、 Ga 、 $\text{In})\text{X}_6$ などを用い得る。ここで、元素Xは、Cl、BrおよびIからなる群より選択される少なくとも1種である。なお、本開示において、式中の元素を「(Al、Ga、In)」のように表すとき、()内の元素群より選択される少なくとも1種の元素を示すものとする。すなわち、「(Al、Ga、In)」は、「Al、GaおよびInからなる群より選択される少なくとも1種」と同義である。他の元素の場合でも同様である。

[0041] 第1固体電解質材料および／または第2固体電解質材料として、更に具体的には、 Li_3YF_6 、 Li_3YCl_6 、 Li_3YBr_6 、 Li_3YI_6 、 $\text{Li}_3\text{YBrCl}_5$ 、 $\text{Li}_3\text{YBr}_3\text{Cl}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{YBr}_5\text{Cl}$ 、 $\text{Li}_3\text{YBr}_5\text{I}$ 、 $\text{Li}_3\text{YBr}_3\text{I}_3$ 、 Li_3YBrI_5 、 Li_3YClI_5 、 $\text{Li}_3\text{YCl}_3\text{I}_3$ 、 Li_3

YCl_5 、 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{YBrCl}_4$ 、 $\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$ 、 $\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$ 、 $\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{Cl}_6$ などを用いる。以上の構成によれば、電池の安定性を向上させやすい。また、第1、2固体電解質材料のイオン導電率を向上させやすく、電池の充放電特性を向上させやすい。

[0042] 第1電解質層102は、例えば、上記の第1固体電解質材料を主成分として含んでもよい。すなわち、第1電解質層102の全体に占める上記の第1固体電解質材料の質量割合は、例えば50質量%以上であればよく、70質量%以上でもよい。例えば、第1電解質層102は、混入が不可避免的な不純物を除き、第1電解質層102の100質量%を占めてもよい。以上の構成によれば、電池の安定性と充放電特性をより向上させることができる。すなわち、第1電解質層102は、実質的に上記の第1固体電解質材料のみから構成されていてもよい。なお、第1電解質層102は、上記以外の固体電解質材料を含んでもよい。

[0043] 第1電解質層102は、第1固体電解質材料を主成分として含み、かつ、不可避免的な不純物または第1固体電解質材料を合成する際に用いられる出発原料、副生成物もしくは分解生成物を含んでもよい。

[0044] 第2電解質層103は、例えば、上記の第2固体電解質材料を主成分として含んでもよい。すなわち、第2電解質層103の全体に占める上記の第2固体電解質材料の質量割合は、例えば50質量%以上であればよく、70質量%以上でもよい。以上の構成によれば、電池の充放電特性をより向上させることができる。例えば、第2電解質層103は、混入が不可避免的な不純物を除き、第2電解質層103の100質量%を占めてもよい。すなわち、第2電解質層103は、実質的に上記の第2固体電解質材料のみから構成されていてもよい。なお、第2電解質層103は、上記以外の固体電解質材料を含んでもよい。

[0045] 第2電解質層103は、第2固体電解質材料を主成分として含み、かつ、不可避免的な不純物または第2固体電解質材料を合成する際に用いられる出発

原料、副生成物もしくは分解生成物を含んでもよい。

[0046] 正極 101 および負極 104 の少なくとも一方は、電解質材料を含んでもよく、例えば固体電解質材料を含んでもよい。電極および電解質層に含まれる固体電解質材料としては、例えば、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、ハロゲン化物固体電解質、高分子固体電解質、錯体水素化物固体電解質などを用い得る。固体電解質材料は、例えば、第 1 固体電解質材料および／または第 2 固体電解質材料であってもよい。

[0047] 本開示において「硫化物固体電解質」とは、硫黄を含む固体電解質をいう。本開示において「酸化物固体電解質」とは、酸素を含む固体電解質をいう。ここで、酸化物固体電解質は、酸素以外のアニオンとして、硫黄およびハロゲン元素以外のアニオンを更に含んでもよい。

[0048] 本開示において「ハロゲン化物固体電解質」とは、ハロゲン元素を含み、かつ、硫黄を含まない固体電解質をいう。ここで、ハロゲン化物固体電解質は、Li、M3、O（酸素）およびX3を含む化合物であってもよい。元素M3は、例えば、NbおよびTaからなる群より選択される少なくとも1種を含む。また、元素X3は、Cl、BrおよびIからなる群より選択される少なくとも1種である。

[0049] Li、M3、X3およびO（酸素）を含む化合物は、例えば、組成式（A9）： $Li_x M_3 O_y X_{3.5+x-2y}$ により表される材料であってもよい。ここで、xは、0、 $1 < x < 7$ 、0を満たしてもよい。yは、0、 $4 < y < 1.9$ を満たしてもよい。

[0050] 硫化物固体電解質としては、第 2 固体電解質材料として例示された上述の硫化物固体電解質を用いてもよい。

[0051] 酸化物固体電解質としては、例えば、 $LiTi_2(PO_4)_3$ およびその元素置換体を代表とするNASICON型固体電解質、 $(LaLi)TiO_3$ 系のペロブスカイト型固体電解質、 $Li_{14}ZnGe_4O_{16}$ 、 Li_4SiO_4 、 $LiGeO_4$ およびその元素置換体を代表とするLISICON型固体電解質、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ およびその元素置換体を代表とするガーネット型固体電解

質、 Li_3PO_4 およびそのN置換体、 LiBO_2 、 Li_3BO_3 などのLi-B-O化合物をベースとして、 Li_2SO_4 、 Li_2CO_3 などが添加されたガラス、ならびに、ガラスセラミックスなどを用い得る。

[0052] ハロゲン化物固体電解質としては、第1、2固体電解質材料として例示された上述の組成式(1a)または(1b)により表される化合物を用いてもよい。

[0053] 高分子固体電解質としては、例えば、高分子化合物とリチウム塩との化合物を用い得る。高分子化合物はエチレンオキシド構造を有していてもよい。エチレンオキシド構造を有する高分子化合物は、リチウム塩を多く含有することができる。このため、イオン導電率をより高めることができる。リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ などを用い得る。リチウム塩は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0054] 錯体水素化物固体電解質としては、例えば、 $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ 、 $\text{LiBH}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ などを用い得る。

[0055] 第1、2固体電解質材料の形状は、限定されない。固体電解質材料の形状は、例えば、針状、球状、楕円球状などであってもよい。第1、2固体電解質材料の形状は、例えば、粒子状であってもよい。

[0056] 第1電解質層102および第2電解質層103の厚みは、いずれも $1\mu\text{m}$ 以上かつ $300\mu\text{m}$ 以下であってもよい。各層の厚みが $1\mu\text{m}$ 以上である場合、正極101と負極104とが短絡しにくくなる。各層の厚みが $300\mu\text{m}$ 以下である場合、電池の高出力での動作がより容易となる。

[0057] 正極101は、正極活物質と電解質材料とを含む。正極活物質は、金属イオン(例えば、リチウムイオン)を吸蔵かつ放出する特性を有する材料を含む。正極活物質として、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属フッ化物、ポリアニオン材料、フッ素化ポリアニオン材料、遷移金属硫化物、

遷移金属オキシ硫化物、遷移金属オキシ窒化物などを用い得る。リチウム含有遷移金属酸化物の例としては、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 などが挙げられる。正極活物質として、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物を用いた場合、製造コストを安くでき、平均放電電圧を高めることができる。また、電池のエネルギー密度を高めるために、正極活物質として、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムを用いてもよい。例えば、正極活物質は、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ であってもよい。

[0058] 正極101に含まれる固体電解質材料の形状が粒子状（例えば、球状）の場合、当該固体電解質材料のメジアン径は $100\mu\text{m}$ 以下であってもよい。固体電解質材料のメジアン径が $100\mu\text{m}$ 以下である場合、正極活物質と固体電解質材料とが正極101において良好に分散し得る。これにより、電池の充放電特性が向上する。

[0059] 正極101に含まれる固体電解質材料のメジアン径は、正極活物質のメジアン径より小さくてもよい。これにより、固体電解質材料と正極活物質とが良好に分散し得る。

[0060] 正極活物質のメジアン径は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上かつ $100\mu\text{m}$ 以下であってもよい。正極活物質のメジアン径が $0.1\mu\text{m}$ 以上である場合、正極101において、正極活物質と固体電解質材料とが良好に分散し得る。この結果、電池の充放電特性が向上する。正極活物質のメジアン径が $100\mu\text{m}$ 以下である場合、正極活物質内のリチウム拡散速度が向上する。このため、電池が高出力で動作し得る。

[0061] メジアン径とは、体積基準の粒度分布における累積体積が50%となる粒径をいう。体積基準の粒度分布は、例えばレーザ回折式測定装置、画像解析装置などの装置で測定すればよい。以下の他の材料についても同様である。

[0062] 正極101に含まれる正極活物質と固体電解質材料の体積分率を「 $v1 : 100 - v1$ 」とするとき、 $30 \leq v1 \leq 95$ が満たされてもよい。ここで、 $v1$ は、正極101に含まれる正極活物質および固体電解質材料の合計体積を100としたときの正極活物質の体積分率を示す。 $30 \leq v1$ を満たす

場合、十分な電池のエネルギー密度を確保しやすい。 $v_1 \leq 95$ を満たす場合、電池の高出力での動作がより容易となる。

[0063] 正極101の厚みは、 $10\mu\text{m}$ 以上かつ $500\mu\text{m}$ 以下であってもよい。正極の厚みが $10\mu\text{m}$ 以上の場合、十分な電池のエネルギー密度の確保が容易となる。正極の厚みが $500\mu\text{m}$ 以下の場合、電池の高出力での動作がより容易となる。

[0064] 負極104は、例えば、負極活物質として、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵かつ放出する特性を有する材料を含む。負極活物質としては、金属材料、炭素材料、酸化物、窒化物、錫化合物、珪素化合物などを用い得る。金属材料は、単体の金属であってもよく、合金であってもよい。金属材料としては、リチウム金属、リチウム合金などが挙げられる。炭素材料としては、天然黒鉛、コークス、黒鉛化途上炭素、炭素繊維、球状炭素、人造黒鉛、非晶質炭素などが挙げられる。珪素（Si）、錫（Sn）、珪素化合物、錫化合物などを用いることで容量密度を向上させることができる。

[0065] 負極活物質のメジアン径は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上かつ $100\mu\text{m}$ 以下であってもよい。負極活物質のメジアン径が $0.1\mu\text{m}$ 以上である場合、負極104において、負極活物質と固体電解質材料とが良好に分散し得る。これにより、電池の充放電特性が向上する。負極活物質のメジアン径が $100\mu\text{m}$ 以下である場合、負極活物質内のリチウム拡散速度が向上する。このため、電池が高出力で動作し得る。

[0066] 負極活物質のメジアン径は、固体電解質材料のメジアン径よりも大きくてもよい。これにより、固体電解質材料と負極活物質とが良好に分散し得る。

[0067] 負極104に含まれる負極活物質と固体電解質材料の体積分率を「 $v_2 : 100 - v_2$ 」とすると、 $30 \leq v_2 \leq 95$ が満たされてもよい。ここで、 v_2 は、負極104に含まれる負極活物質および固体電解質材料の合計体積を100としたときの負極活物質の体積分率を示す。 $30 \leq v_2$ を満たす場合、十分な電池のエネルギー密度を確保しやすい。 $v_2 \leq 95$ を満たす場合、電池の高出力での動作がより容易となる。

- [0068] 負極104の厚みは、 $10\mu\text{m}$ 以上かつ $500\mu\text{m}$ 以下であってもよい。負極の厚みが $10\mu\text{m}$ 以上である場合、十分な電池のエネルギー密度の確保が容易となる。負極の厚みが $500\mu\text{m}$ 以下である場合、電池の高出力での動作がより容易となる。
- [0069] 正極活物質および負極活物質は、各活物質と固体電解質材料との界面抵抗を低減するために被覆材料により被覆されていてもよい。被覆材料としては、電子伝導性が低い材料を用い得る。被覆材料としては、酸化物材料および酸化物固体電解質などを用い得る。
- [0070] 酸化物材料としては、例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 Nb_2O_5 、 WO_3 、 ZrO_2 などを用い得る。
- [0071] 酸化物固体電解質としては、例えば、 LiNbO_3 などの $\text{Li}-\text{Nb}-\text{O}$ 化合物、 LiBO_2 、 Li_3BO_3 などの $\text{Li}-\text{B}-\text{O}$ 化合物、 LiAlO_2 などの $\text{Li}-\text{Al}-\text{O}$ 化合物、 Li_4SiO_4 などの $\text{Li}-\text{Si}-\text{O}$ 化合物、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などの $\text{Li}-\text{Ti}-\text{O}$ 化合物、 Li_2ZrO_3 などの $\text{Li}-\text{Zr}-\text{O}$ 化合物、 Li_2MoO_3 などの $\text{Li}-\text{Mo}-\text{O}$ 化合物、 LiV_2O_5 などの $\text{Li}-\text{V}-\text{O}$ 化合物、 Li_2WO_4 などの $\text{Li}-\text{W}-\text{O}$ 化合物などを用い得る。酸化物固体電解質は、イオン導電率が高く、高電位安定性が高い。このため、酸化物固体電解質を用いることで、電池の充放電効率をより向上することができる。
- [0072] 正極101、第1電解質層102、第2電解質層103および負極104からなる群より選択される少なくとも1つには、リチウムイオンの授受を容易にし、電池の出力特性を向上する目的で、非水電解質液、ゲル電解質またはイオン液体が含まれてもよい。
- [0073] 非水電解液は、非水溶媒および非水溶媒に溶解したリチウム塩を含む。非水溶媒としては、環状炭酸エステル溶媒、鎖状炭酸エステル溶媒、環状エーテル溶媒、鎖状エーテル溶媒、環状エステル溶媒、鎖状エステル溶媒、フッ素溶媒などを用い得る。環状炭酸エステル溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどが挙げられる。

鎖状炭酸エステル溶媒としては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどが挙げられる。環状エーテル溶媒としては、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソランなどが挙げられる。鎖状エーテル溶媒としては、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタンなどが挙げられる。環状エステル溶媒としては、γ-ブチロラクトンなどが挙げられる。鎖状エステル溶媒としては、酢酸メチルなどが挙げられる。フッ素溶媒としては、フルオロエチレンカーボネート、フルオロプロピオン酸メチル、フルオロベンゼン、フルオロエチルメチルカーボネート、フルオロジメチレンカーボネートなどが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0074] 非水電解液には、フルオロエチレンカーボネート、フルオロプロピオン酸メチル、フルオロベンゼン、フルオロエチルメチルカーボネートおよびフルオロジメチレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも1つのフッ素溶媒が含まれていてもよい。

[0075] リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ などが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。リチウム塩の濃度は、例えば、 0.5 mol/l ／リットル以上かつ 2 mol/l ／リットル以下であればよい。

[0076] ゲル電解質としては、ポリマー材料に非水電解液を含ませた材料を用い得る。ポリマー材料としては、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、エチレンオキシド結合を有するポリマーなどが挙げられる。

[0077] イオン液体を構成するカチオンは、テトラアルキルアンモニウム、テトラアルキルホスホニウムなどの脂肪族鎖状4級カチオン、ピロリジニウム類、モルホリニウム類、イミダゾリニウム類、テトラヒドロピリミジニウム類、ピペラジニウム類、ピペリジニウム類などの脂肪族環状アンモニウムカチオ

ン、ピリジニウム類、イミダゾリウム類などの含窒ヘテロ環芳香族カチオンなどであってもよい。イオン液体を構成するアニオンは、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 SO_3CF_3^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)^-$ 、 $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ などであってもよい。イオン液体はリチウム塩を含有してもよい。

[0078] 正極101、第1電解質層102、第2電解質層103および負極104からなる群より選択される少なくとも1つには、粒子同士の密着性を向上する目的で結着剤が含まれてもよい。結着剤は、電極を構成する材料の結着性を向上するために用いられる。結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルフォン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。結着剤としては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸およびヘキサジエンからなる群より選択された2種以上の材料の共重合体も用い得る。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0079] 正極101および負極104の少なくとも一方は、電子導電性を高める目的で導電助剤を含んでもよい。導電助剤としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛類、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウムなどの導電性粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電

性ウィスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子などを用い得る。導電助剤として炭素材料を用いると、低コスト化を図ることができる。

[0080] 電池の形状は、例えば、コイン型、円筒型、角型、シート型、ボタン型、扁平型、積層型などが挙げられる。

[0081] <固体電解質材料の製造方法>

以下、組成式(1b)で表される第2固体電解質材料の製造方法について例示する。

[0082] まず、目的の組成に応じて、二元系ハロゲン化物の原料粉を複数種用意する。二元系ハロゲン化物とは、ハロゲン元素を含む2種の元素からなる化合物のことをいう。例えば、 Li_3YCl_6 を作製する場合には、原料粉 $LiCl$ と原料粉 YCl_3 とを3:1のモル比で用意する。このとき、原料粉の種類を選択することで、組成式(1b)における「M2」および「X2」の元素種を決定することができる。また、原料粉の種類、原料粉の配合比および合成プロセスを調整することで、組成式(1b)における「 $\alpha 2$ 」、「 $\beta 2$ 」および「 $\gamma 2$ 」の値を調整できる。

[0083] 原料粉を混合および粉砕した後、メカノケミカルミリングの方法を用いて原料粉同士を反応させる。もしくは、原料粉を混合および粉砕した後、真空中または不活性雰囲気中で焼結してもよい。焼成条件は、例えば、100℃から400℃の範囲内で、1時間以上の焼成を行えばよい。これらの方法により、固体電解質材料が得られる。

[0084] なお、固体電解質材料の結晶相の構成（すなわち、結晶構造）は、原料粉同士の反応方法および反応条件によりの調整もしくは決定することができる。

[0085] (実施の形態2)

以下、本開示の実施の形態2が説明される。実施の形態1と重複する説明は、適宜、省略される。図2は、実施の形態1に係る電池2000の概略構成を示す断面図である。電池2000は、正極集電体100、正極101、

第1電解質層102、第2電解質層103、負極104および負極集電体105を、この順で備える。第1電解質層102は、第1固体電解質材料を含み、第2電解質層103は、第2固体電解質材料を含む。ただし、第2固体電解質材料の還元電位は、第1固体電解質材料の還元電位よりも卑である。

[0086] ここで、第2電解質層103は、第1電解質層102に接するとともに第1電解質層102を覆うように配置され、かつ正極集電体100に接している。

[0087] また、第1電解質層102は、正極101に接するとともに正極101を覆うように配置されており、正極集電体100と接している。

[0088] このような態様で電気化学的に安定な第2電解質層103が第1電解質層102と負極104との間に介在することにより、負極104もしくは負極集電体105と第1電解質層102とが接触しにくくなり、第1固体電解質材料の還元分解が高度に抑制されている。よって、第1固体電解質材料として還元耐性が低い材料を用いた場合でも、電池を安定して使用することができる。また、上記構成によれば、電池の短絡も抑制しやすくなる。

[0089] なお、実施の形態2における各材料（例えば、固体電解質材料）としては、実施の形態1で挙げられた材料から適宜選択して用いることができる。

[0090] （実施の形態3）

以下、本開示の実施の形態3が説明される。実施の形態1と重複する説明は、適宜、省略される。図3は、実施の形態3に係る電池3000の概略構成を示す断面図である。電池3000は、正極集電体100、正極101、第1電解質層102、第2電解質層103、負極104および負極集電体105を、この順で備える。第1電解質層102は、第1固体電解質材料を含み、第2電解質層103は、第2固体電解質材料を含む。ただし、第2固体電解質材料の還元電位は、第1固体電解質材料の還元電位よりも卑である。

[0091] ここで、第2電解質層103は、負極104に接するとともに負極104を覆うように配置され、かつ負極集電体105に接している。

[0092] また、第1電解質層102は、正極101に接するとともに正極101を

覆うように配置されており、かつ正極集電体 100 に接している。

[0093] このような態様で電気化学的に安定な第 2 電解質層 103 が第 1 電解質層 102 と負極 104 との間に介在することにより、負極 104 もしくは負極集電体 105 と第 1 電解質層 102 とが接触しにくくなり、第 1 固体電解質材料の還元分解が高度に抑制されている。よって、第 1 固体電解質材料として還元耐性が低い材料を用いた場合でも、電池を安定して使用することができる。また、上記構成によれば、電池の短絡も抑制しやすくなる。

[0094] また、上記構成によれば、正極 101 と第 2 電解質層 103 とが接触しにくくなり、例えば、第 2 固体電解質材料の酸化分解も抑制されている。よって、第 2 固体電解質材料として酸化耐性が低い材料を用いた場合も、電池を安定して使用することができる。

[0095] なお、実施の形態 3 における各材料（例えば、固体電解質材料）としては、実施の形態 1 で挙げられた材料から適宜選択して用いることができる。

[0096] （実施の形態 4）

以下、本開示の実施の形態 4 が説明される。実施の形態 1 と重複する説明は、適宜、省略される。図 4 は、実施の形態 4 に係る電池 4000 の概略構成を示す断面図である。電池 4000 は、正極集電体 100、正極 101、第 1 電解質層 102、第 2 電解質層 103、負極 104 および負極集電体 105 を、この順で備える。第 1 電解質層 102 は、第 1 固体電解質材料を含み、第 2 電解質層 103 は、第 2 固体電解質材料を含む。ただし、第 2 固体電解質材料の還元電位は、第 1 固体電解質材料の還元電位よりも卑である。

[0097] ここで、第 2 電解質層 103 は、負極 104 に接するとともに負極 104 を覆うように配置され、かつ負極集電体 105 に接している。

[0098] また、第 2 電解質層 103 は、第 1 電解質層 102 に接するとともに第 1 電解質層 102 を覆うように配置され、かつ正極集電体 100 に接している。

[0099] また、第 1 電解質層 102 は、正極 101 に接するとともに正極 101 を覆うように配置されており、かつ正極集電体 100 に接している。

[0100] このような態様で電気化学的に安定な第2電解質層103が第1電解質層102と負極104との間に介在することにより、負極104もしくは負極集電体105と第1電解質層102とが接触しにくくなり、第1固体電解質材料の還元分解が高度に抑制されている。よって、第1固体電解質材料として還元耐性が低い材料を用いた場合でも、電池を安定して使用することができる。また、上記構成によれば、電池の短絡も抑制しやすくなる。

[0101] なお、実施の形態4に係る各材料（例えば、固体電解質材料）としては、実施の形態1で挙げられた材料から適宜選択して用いることができる。

[0102] （実施の形態5）

以下、本開示の実施の形態5が説明される。実施の形態1と重複する説明は、適宜、省略される。図5は、実施の形態5に係る電池5000の概略構成を示す断面図である。電池5000は、正極集電体100、正極101、第1電解質層102、第2電解質層103、負極104および負極集電体105を、この順で備える。第1電解質層102は、第1固体電解質材料を含み、第2電解質層103は、第2固体電解質材料を含む。ただし、第2固体電解質材料の還元電位は、第1固体電解質材料の還元電位よりも卑である。

[0103] ここで、第2電解質層103は、負極104に接するとともに負極104を覆うように配置され、かつ負極集電体105に接している。

[0104] また、第1電解質層102は、第2電解質層103に接するとともに第2電解質層103を覆うように配置され、かつ負極集電体105に接している。

[0105] このような態様で電気化学的に安定な第2電解質層103が第1電解質層102と負極104との間に介在することにより、負極104と第1電解質層102とが接触しにくくなり、第1固体電解質材料の還元分解が高度に抑制されている。よって、第1固体電解質材料として還元耐性が低い材料を用いた場合でも、電池を安定して使用することができる。また、上記構成によれば、電池の短絡も抑制しやすくなる。

[0106] また、上記構成によれば、正極101と第2電解質層103とが接触しに

くくなり、例えば、第2固体電解質材料の酸化分解も抑制されている。よって、第2固体電解質材料として酸化耐性が低い材料を用いた場合も、電池を安定して使用することができる。

[0107] なお、実施の形態5における各材料（例えば、固体電解質材料）としては、実施の形態1で挙げられた材料から適宜選択して用いることができる。

[0108] （実施の形態6）

以下、本開示の実施の形態6が説明される。実施の形態1と重複する説明は、適宜、省略される。図6は、実施の形態6に係る電池6000の概略構成を示す断面図である。電池6000は、正極集電体100、正極101、第1電解質層102、第2電解質層103、負極104および負極集電体105を、この順で備える。第1電解質層102は、第1固体電解質材料を含み、第2電解質層103は、第2固体電解質材料を含む。ただし、第2固体電解質材料の還元電位は、第1固体電解質材料の還元電位よりも卑である。

[0109] ここで、第2電解質層103は、負極104に接するとともに負極104を覆うように配置され、かつ負極集電体105に接している。

[0110] また、第1電解質層102は、正極101に接するとともに正極101を覆うように配置され、かつ正極集電体100に接している。

[0111] また、第1電解質層102は、第2電解質層103に接するとともに第2電解質層103を覆うように配置され、かつ負極集電体105に接している。

[0112] このような態様で電気化学的に安定な第2電解質層103が第1電解質層102と負極104との間に介在することにより、負極104と第1電解質層102とが接触しにくくなり、第1固体電解質材料の還元分解が高度に抑制されている。よって、第1固体電解質材料として還元耐性が低い材料を用いた場合でも、電池を安定して使用することができる。また、上記構成によれば、電池の短絡も抑制しやすくなる。

[0113] また、上記構成によれば、正極101と第2電解質層103とが接触しにくくなり、例えば、第2固体電解質材料の酸化分解も抑制されている。よっ

て、第2固体電解質材料として酸化耐性が低い材料を用いた場合も、電池を安定して使用することができる。

[0114] なお、実施の形態6における各材料（例えば、固体電解質材料）としては、実施の形態1で挙げられた材料から適宜選択して用いることができる。

産業上の利用可能性

[0115] 本開示に係る電池は、例えば、全固体電池などとして利用され得る。

符号の説明

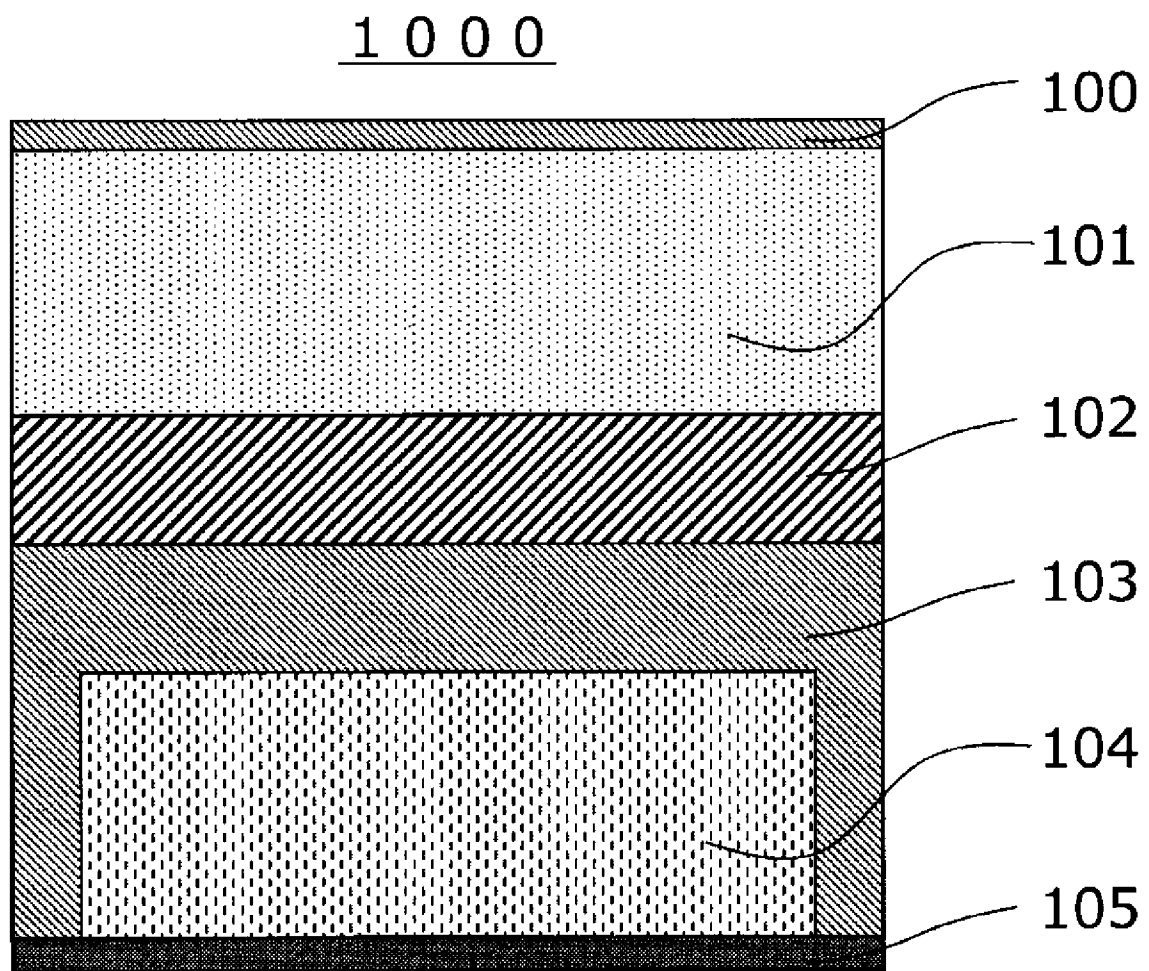
- [0116]
- 1 0 0 0 電池
 - 2 0 0 0 電池
 - 3 0 0 0 電池
 - 4 0 0 0 電池
 - 5 0 0 0 電池
 - 6 0 0 0 電池
 - 1 0 0 正極集電体
 - 1 0 1 正極
 - 1 0 2 第1電解質層
 - 1 0 3 第2電解質層
 - 1 0 4 負極
 - 1 0 5 負極集電体

請求の範囲

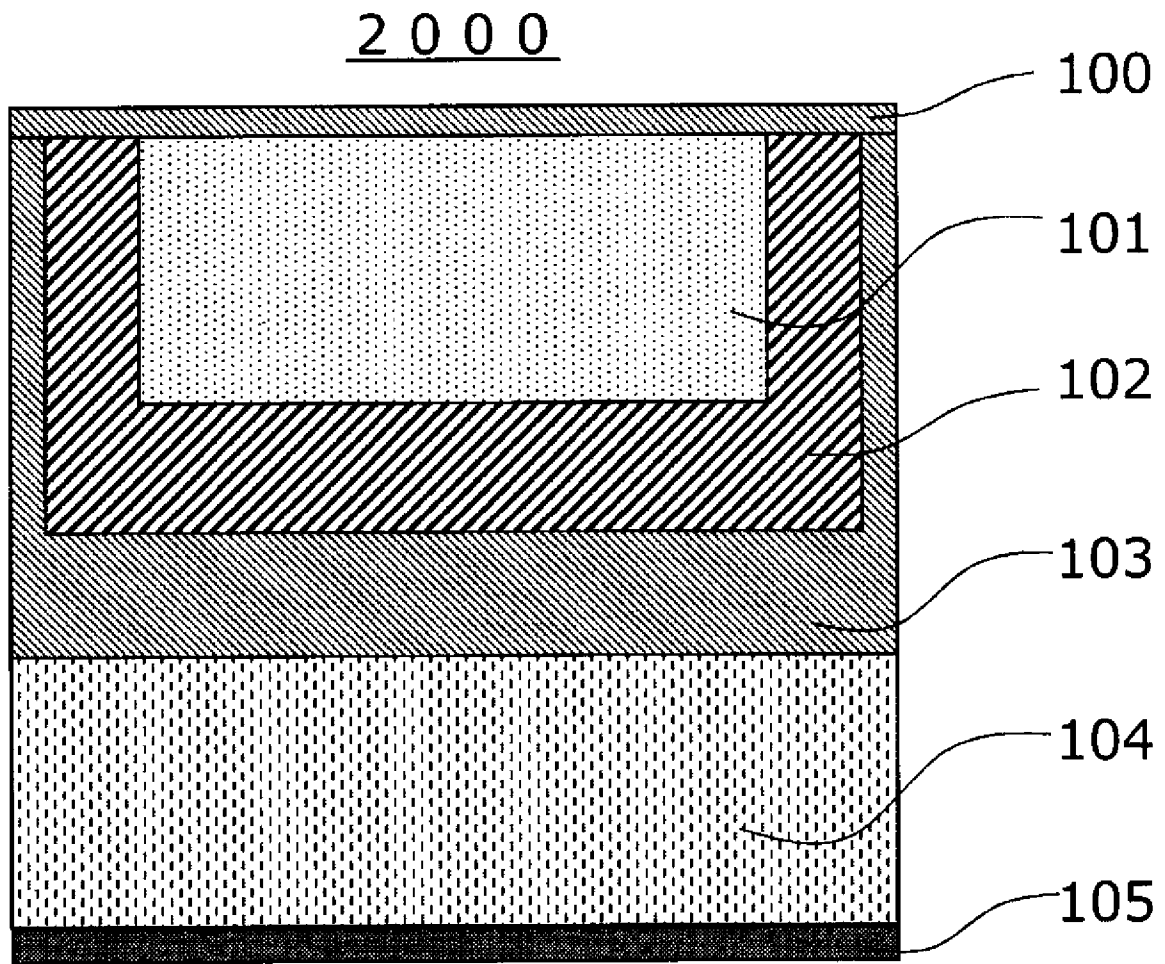
- [請求項1] 正極集電体、正極、第1電解質層、第2電解質層、負極および負極集電体を、この順に備え、
- 前記第1電解質層は、第1固体電解質材料を含み、
- 前記第2電解質層は、前記第1固体電解質材料とは異なる第2固体電解質材料を含み、
- 前記第2固体電解質材料の還元電位は、前記第1固体電解質材料の還元電位よりも卑であり、
- 前記第2電解質層は、前記負極を覆うように配置され、かつ前記負極集電体に接し、および／または、前記第1電解質層を覆うように配置され、かつ前記正極集電体に接している、電池。
- [請求項2] 前記第2電解質層は、前記負極に接している、
- 請求項1に記載の電池。
- [請求項3] 前記第1電解質層は、前記正極に接するとともに前記正極を覆っている、
- 請求項1または2に記載の電池。
- [請求項4] 前記第2電解質層は、前記第1電解質層に接するとともに前記第1電解質層を覆っている、
- 請求項1から3のいずれか1項に記載の電池。
- [請求項5] 前記第1電解質層は、前記第2電解質層に接するとともに前記第2電解質層を覆っている、
- 請求項1から3のいずれか1項に記載の電池。
- [請求項6] 前記第1固体電解質材料は、Li、MおよびXを含み、
- 前記Mは、Li以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1種であり、
- 前記Xは、F、Cl、BrおよびIからなる群より選択される少なくとも1種である、
- 請求項1から5のいずれか1項に記載の電池。

- [請求項7] 前記第1固体電解質材料は、組成式 $\text{Li}_\alpha \text{M}_\beta \text{X}_\gamma$ により表され、 α 、 β および γ は、いずれも0より大きい値である、請求項6に記載の電池。
- [請求項8] 前記Mは、イットリウムを含む、請求項6または7に記載の電池。

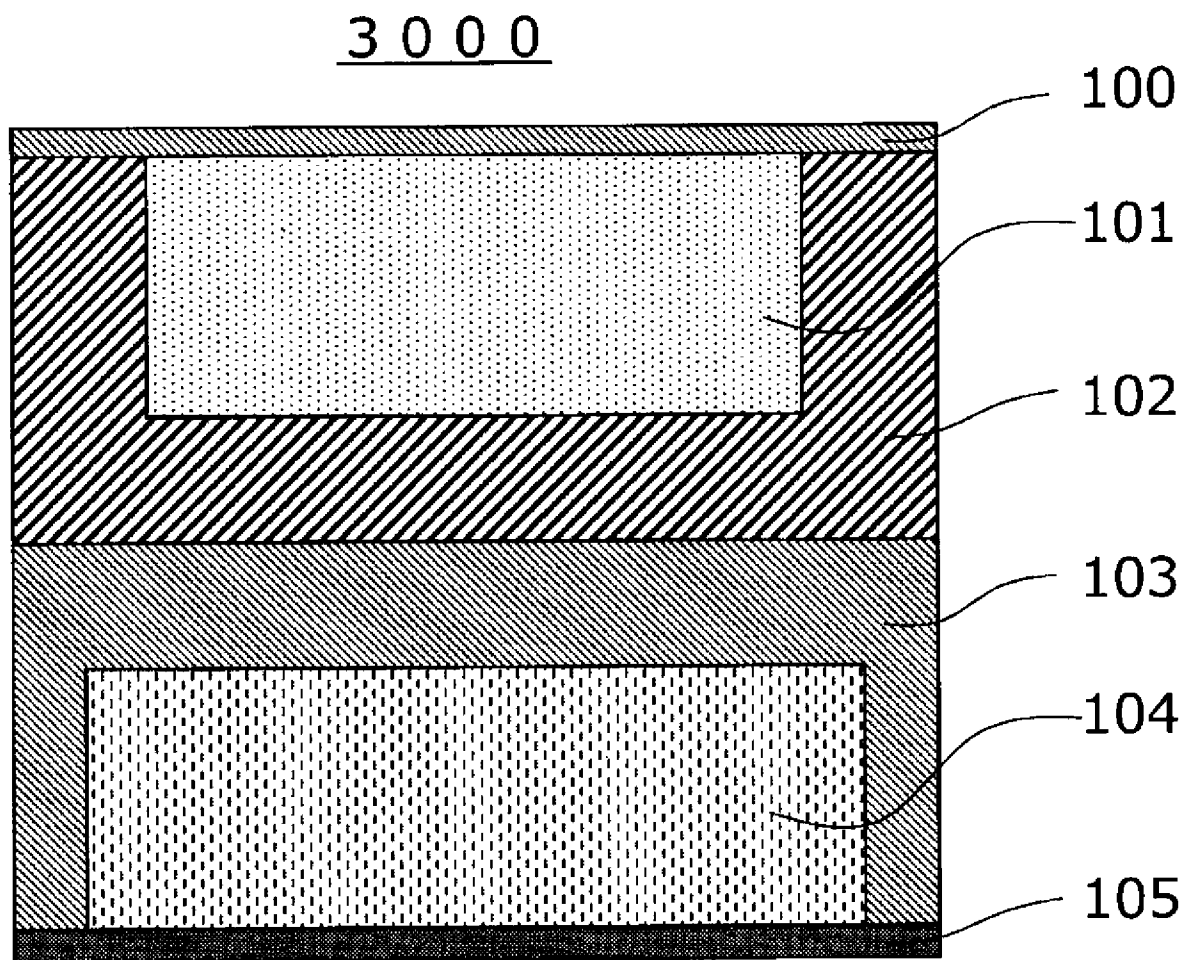
[図1]



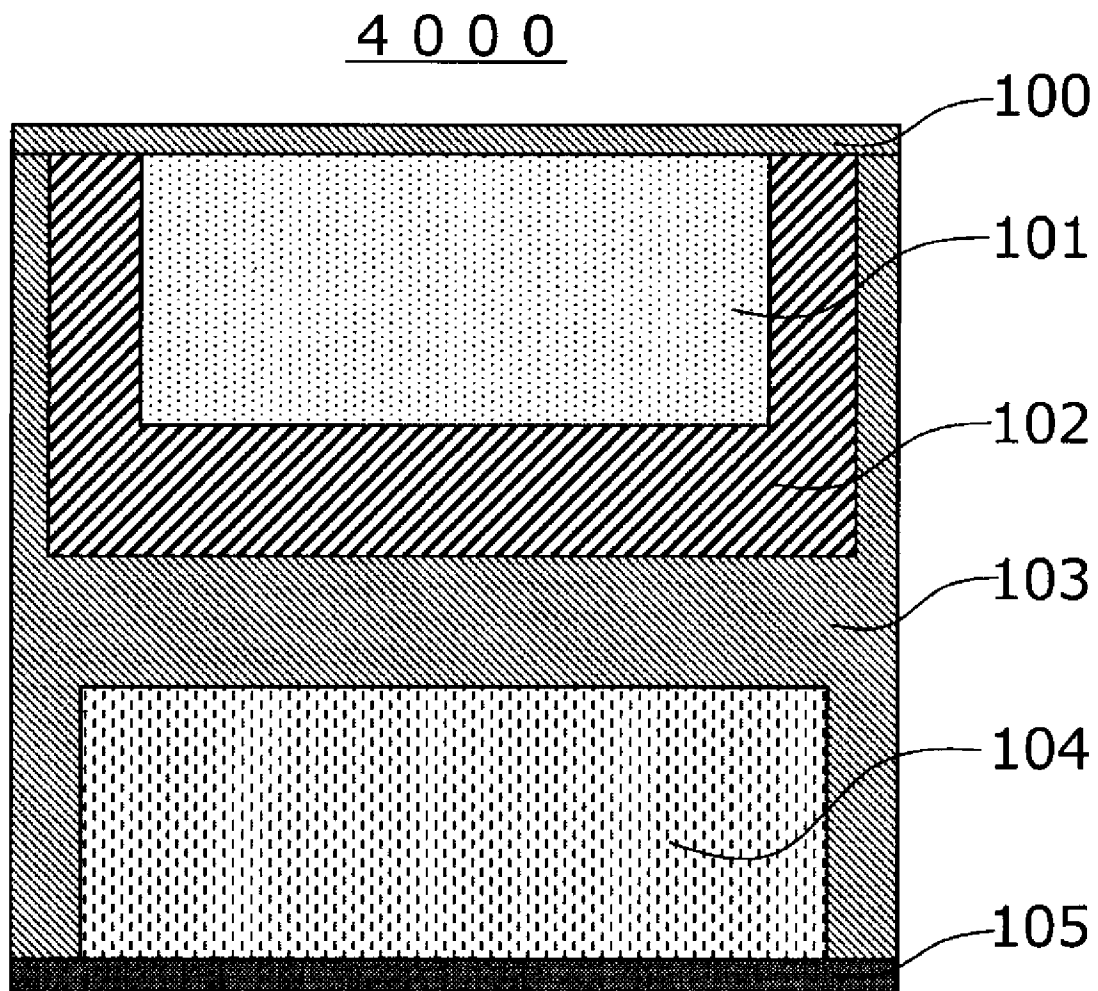
[図2]



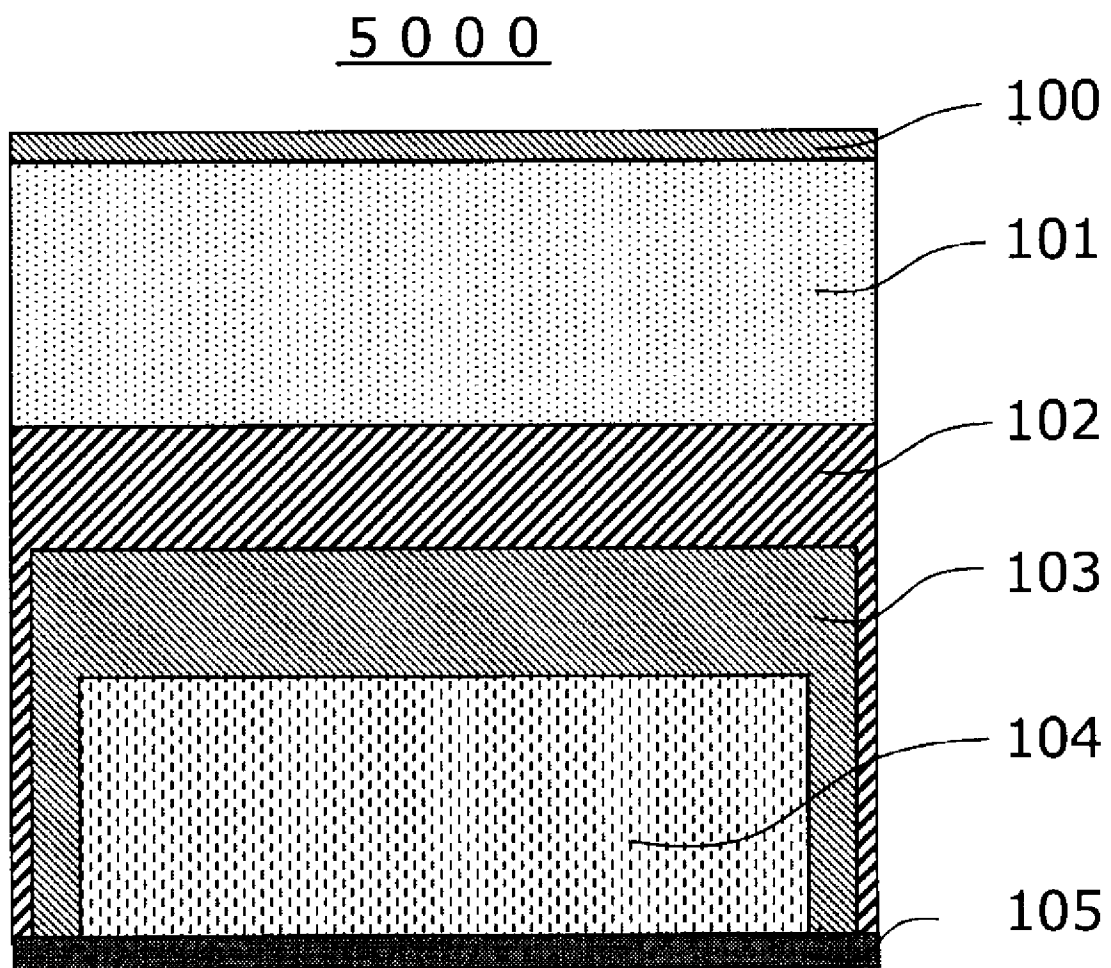
[図3]



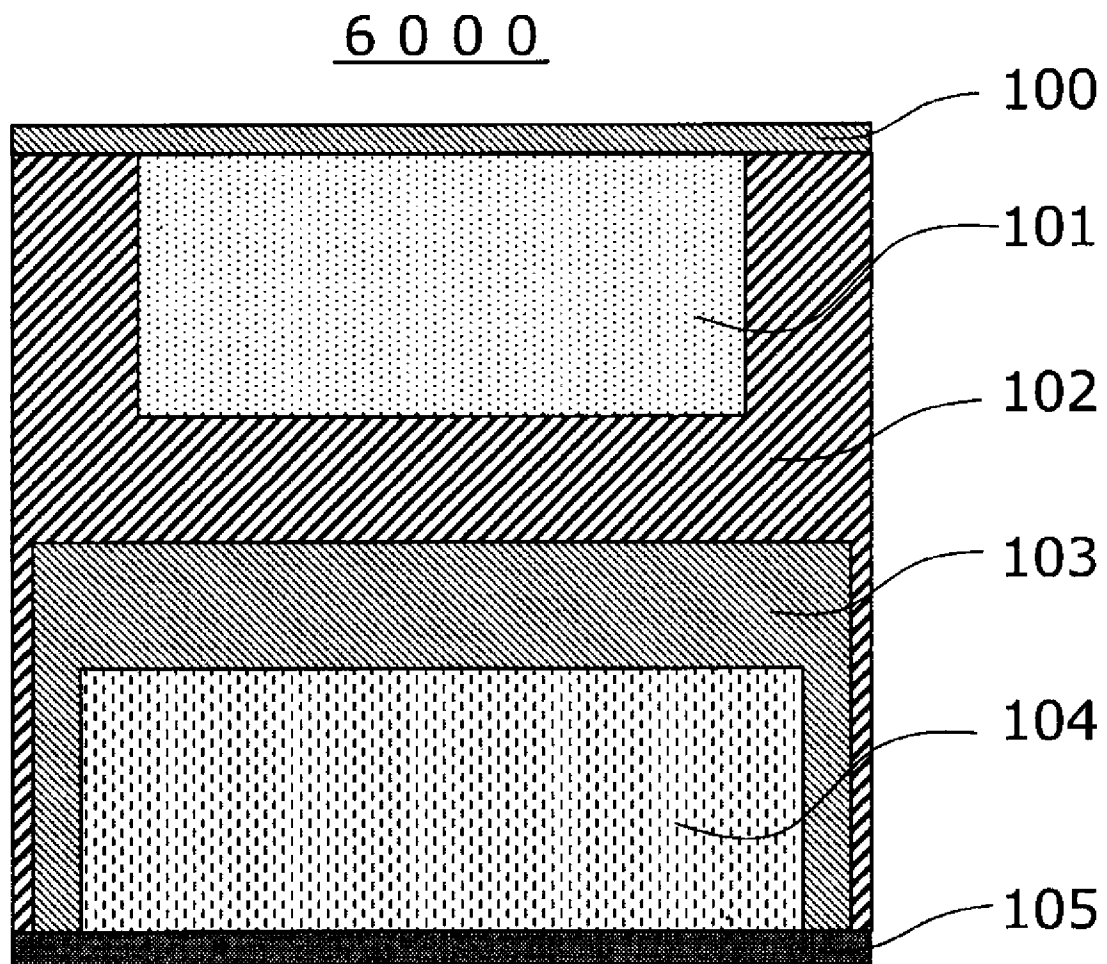
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/047354

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M10/052 (2010.01) i, H01M10/0562 (2010.01) i, H01M10/0585 (2010.01) i
FI: H01M10/0585, H01M10/0562, H01M10/052

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)

Int.Cl. H01M10/052, H01M10/0562, H01M10/0585

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-153647 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 24.08.2015 (2015-08-24)	1-8
A	JP 2017-152324 A (FUJITSU LIMITED) 31.08.2017 (2017-08-31)	1-8
A	WO 2014/010043 A1 (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 16.01.2014 (2014-01-16)	1-8
A	JP 2018-195573 A (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 06.12.2018 (2018-12-06)	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04.02.2020

Date of mailing of the international search report
18.02.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/047354

JP 2015-153647 A	24.08.2015	(Family: none)	
JP 2017-152324 A	31.08.2017	(Family: none)	
WO 2014/010043 A1	16.01.2014	US 2015/0147659 A1	
		CN 104412440 A	
		KR 10-2015-0018559 A	
JP 2018-195573 A	06.12.2018	US 2018/0337422 A1	
		EP 3404740 A1	
		CN 108963320 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i FI: H01M10/0585; H01M10/0562; H01M10/052														
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）） H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0585 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年													
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
A	JP 2015-153647 A（トヨタ自動車株式会社）24.08.2015（2015 - 08 - 24）	1-8												
A	JP 2017-152324 A（富士通株式会社）31.08.2017（2017 - 08 - 31）	1-8												
A	WO 2014/010043 A1（トヨタ自動車株式会社）16.01.2014（2014 - 01 - 16）	1-8												
A	JP 2018-195573 A（パナソニックIPマネジメント株式会社）06.12.2018（2018 - 12 - 06）	1-8												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 04.02.2020		国際調査報告の発送日 18.02.2020												
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 結城 佐織 4X 3132 電話番号 03-3581-1101 内線 3477												

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/047354

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2015-153647	A	24.08.2015	(ファミリーなし)	
JP	2017-152324	A	31.08.2017	(ファミリーなし)	
WO	2014/010043	A1	16.01.2014	US	2015/0147659 A1
				CN	104412440 A
				KR	10-2015-0018559 A
JP	2018-195573	A	06.12.2018	US	2018/0337422 A1
				EP	3404740 A1
				CN	108963320 A