(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30日(30.07.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/152540 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/054 (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 10/0585 (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/IB2020/050243

(22) 国際出願日： 2020年1月14日(14.01.2020)

(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 2019-010953 2019年1月25日(25.01.2019) JP

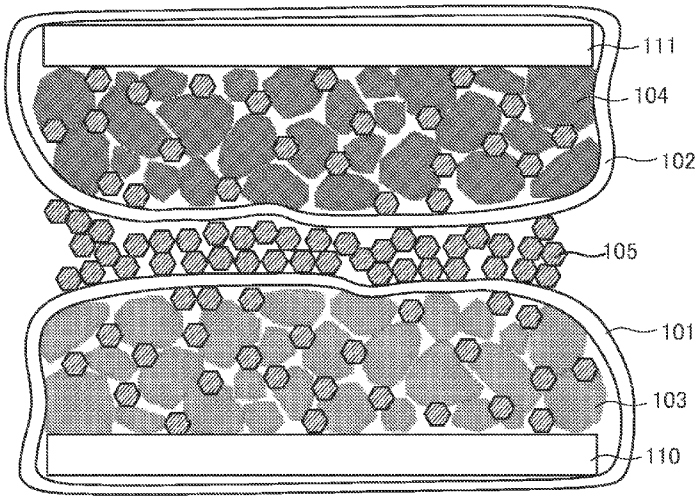
(71) 出願人: 株式会社半導体エネルギー研究所 (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2430036 神奈川県厚木市長谷３９８ Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 田島 亮太(TAJIMA, Ryota); 〒2430036 神奈川県厚木市長谷３９８株式会社半導体エネルギー研究所内 Kanagawa (JP). 米田 祐美子(YONEDA, Yumiko); 〒2430036 神奈川県厚木市長谷３９８株式会社半導体エネルギー研究所内 Kanagawa (JP). 門馬 洋平(MOMMA, Yohei); 〒2430036 神奈川県厚木市長谷３９８株式会社半導体エネルギー研究所内 Kanagawa (JP). 山崎 舜平(YAMAZAKI, Shunpei); 〒2430036 神奈川県厚木市長谷３９８株式会社半導体エネルギー研究所内 Kanagawa (JP).

(54) **Title:** ALL-SOLID-STATE BATTERY AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称： 全固体電池及びその作製方法

図1



(57) **Abstract:** When silicon is used for negative electrode active material particles, there is the problem that the negative electrode active material particles expand and contract due to charging and discharging. In order to suppress the expansion or contraction of the negative electrode active material particles caused by charging/discharging, a graphene compound is used to bind or fix the negative electrode active material particles or the plurality of negative electrode active material particles. In an all-solid-state secondary battery, the interface between a solid electrolyte and a negative electrode or the

WO 2020/152540 A1

[続葉有]

(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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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))

interface between the solid electrolyte and a positive electrode has the highest resistance. In order to reduce this interface resistance, at least the negative electrode active material particles are wrapped with a graphene compound to enhance conductivity. Alternatively, the positive electrode active material particles are wrapped with a graphene compound to enhance conductivity. The graphene compound allows carrier ions such as lithium ions to pass therethrough, and thus does not hinder the movement of lithium ions between the positive electrode and the negative electrode during charging or discharging.

(57) 要約:負極活物質粒子としてシリコンを用いると、充放電によって負極活物質粒子が膨張収縮するという問題がある。充放電によって生じる負極活物質粒子の膨張または収縮を抑えるため、グラフェン化合物を用いて負極活物質粒子または複数の負極活物質粒子を束縛または固定する。全固体二次電池において固体電解質と負極の界面、または固体電解質と正極の界面が最も抵抗が大きい。この界面抵抗を低減するために少なくとも負極活物質粒子をグラフェン化合物で包んで導電性を高める。または、正極活物質粒子をグラフェン化合物で包んで導電性を高める。グラフェン化合物はキャリアイオン、例えばリチウムイオンなどを通すため、充電または放電において、正極と負極の間のリチウムイオンの移動を阻害しない。

明細書

発明の名称

全固体電池及びその作製方法

技術分野

［０００１］

本発明の一様態は、物、方法、又は、製造方法に関する。または、本発明は、プロセス、マシン、マニュファクチャ、又は、組成物（コンポジション・オブ・マター）に関する。本発明の一態様は、半導体装置、表示装置、発光装置、蓄電装置、照明装置、または電子機器、またはそれらの製造方法に関する。特に、電子機器およびそのオペレーティングシステムに関する。

［０００２］

なお、本明細書中において電子機器とは、蓄電装置を有する装置全般を指し、蓄電装置を有する電気光学装置、蓄電装置を有する情報端末装置などは全て電子機器である。

背景技術

［０００３］

使用者が携帯する電子機器や、使用者が装着する電子機器が盛んに開発されている。

［０００４］

使用者が携帯する電子機器や、使用者が装着する電子機器は、蓄電装置の一例である一次電池または二次電池を電源として動作する。使用者が携帯する電子機器は、長時間使用することが望まれ、そのために大容量の二次電池を用いればよい。電子機器に大容量の二次電池を内蔵させると大容量の二次電池は大きく、重量がかさむ問題がある。そこで携帯する電子機器に内蔵できる小型または薄型で大容量の二次電池の開発が進められている。

［０００５］

キャリアイオンであるリチウムイオンを移動させるための媒体として有機溶媒などの液体を用いるリチウムイオン二次電池が一般に普及している。しかし、液体を用いる二次電池においては、液体を用いているため使用温度範囲、使用電位による電解液の分解反応の問題や二次電池外部への漏液の問題がある。また、電解質に液体を用いる二次電池は、漏液による発火のリスクが有る。

［０００６］

液体を用いない二次電池として燃料電池があるが、電極に貴金属を用い、固体電解質の材料も高価なデバイスである。

［０００７］

また、液体を用いない二次電池として固体電解質を用いる固体電池と呼ばれる蓄電装置が知られている。例えば、特許文献１、特許文献２などが開示されている。また、特許文献３にはリチウムイオン二次電池の電解質に溶媒、ゲル、或いは固体電解質のいずれか一を用いることが記載されている。

［０００８］

固体電池の正極活物質層に酸化グラフェンを用いる例が特許文献４に開示されている。

［０００９］

また、グラフェンを用いた固体電池としては、特許文献５なども開示されている。

［先行技術文献］

［特許文献］

［００１０］

［特許文献１］特開２０１２－２３０８８９号公報

［特許文献２］特開２０１２－０２３０３２号公報

［特許文献３］特開２０１３－２２９３０８号公報

［特許文献４］特開２０１３－２２９３１５号公報

［特許文献５］特開２０１８－９８２００号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

［００１１］

従来のリチウムイオン二次電池よりも安全性の高い全固体二次電池を提供する。

［００１２］

全固体二次電池とすることで、電解液を用いていた二次電池の問題点であった電解液の漏れ、電解液の変質による劣化などは解決されたが、他の問題が残っている。

［００１３］

また、全固体二次電池の負極活物質粒子としてシリコンを用いると、充放電によって負極活物質粒子が膨張収縮するという問題がある。

［００１４］

また、全固体二次電池においても微小短絡（以下、マイクロショートと呼ぶ）が生じる問題があることが判明している。従って、全固体二次電池において、正極と負極の間に生じる短絡またはマイクロショートの発生を抑制することも課題の一つとする。

課題を解決するための手段

［００１５］

上記課題を解決するために、充放電によって生じる負極活物質粒子の膨張または収縮を抑えるため、グラフェン化合物を用いて負極活物質粒子または複数の負極活物質粒子を束縛または固定する。

［００１６］

全固体二次電池において固体電解質と負極の界面、または固体電解質と正極の界面が最も抵抗が大きい。この界面抵抗を低減するために少なくとも負極活物質粒子をグラフェン化合物で包んで導電性を高める。または、正極活物質粒子をグラフェン化合物で包んで導電性を高める。グラフェン化合物はキャリアイオン、例えばリチウムイオンなどを通すため、充電または放電において、正極と負極の間のリチウムイオンの移動を阻害しない。

［００１７］

また、グラフェン化合物を用いて負極活物質粒子または複数の負極活物質粒子を束縛または固定することで、副反応物（析出物など）の発生を阻害し、マイクロショートの発生を抑制することができる。

［００１８］

なお、マイクロショートとは、二次電池の内部の微小な短絡のことを指しており、二次電池の正極と負極が短絡して充放電不可能の状態になるというほどではなく、微小な短絡部でわずかに短絡電流が１０ナノ秒以上１マイクロ秒未満の期間流れてしまう現象を指している。マイクロショートの原因は、充放電が複数回行われることによって、正極活物質粒子の不均一な分布により、正極の一部と負極の一部で局所的な電流の集中が生じ、セパレータの一部が機能しなくなる箇所が発生する

こと、または副反応物（析出物など）が発生することにある。

［００１９］

また、マイクロショートが繰り返し発生することで二次電池の異常発熱、及び発火などの重大事故に繋がる可能性がある。

［００２０］

そこで、負極の一部と正極の一部で局所的な電流の集中が生じないように、負極表面または内部をグラフェン化合物で包んで固定し、導電性を高める構成とする。

［００２１］

本明細書で開示する構成の一つは、キャリアイオンを含む正極活物質粒子と、複数の負極活物質粒子と、複数の固体電解質粒子と、グラフェン化合物と、を少なくとも有し、グラフェン化合物は負極活物質粒子を固定し、充電時にキャリアイオンはグラフェンを通過して負極活物質粒子に取り込まれる全固体電池である。

［００２２］

また、他の発明の構成は、キャリアイオンを含む複数の正極活物質粒子と、複数の負極活物質粒子と、複数の固体電解質粒子と、複数のグラフェン化合物と、を有し、１つまたは複数の負極活物質粒子を１つまたは複数のグラフェン化合物で固定する全固体電池である。

［００２３］

なお、本明細書において、グラフェンは、炭素六角形格子構造を有し、単層のグラフェン、または２層以上１００層以下の多層グラフェンを含む。単層のグラフェン（１つのグラフェン）とは、ｓｐ^{2}結合を有する１原子層の炭素分子のシートのことをいう。複数のグラフェンという場合には、多層グラフェンまたは複数の単層のグラフェンを指している。また、グラフェンは炭素のみで構成されることに限定されず、一部が酸素や水素や官能基と結合してもよく、グラフェン化合物とも呼べる。グラフェン化合物はグラフェン量子ドットを含む。グラフェン化合物は、高い導電性を有するという優れた電気特性と、高い柔軟性および高い機械的強度を有するという優れた物理特性と、を有する場合がある。また、グラフェン化合物は平面的な形状を有する。グラフェン化合物は、接触抵抗の低い面接触を可能とする。また、薄くても導電性が非常に高い場合があり、少ない量で効率よく活物質層内で導電パスを形成することができる。スプレードライ装置を用いることで、活物質の表面全体を覆ってグラフェン化合物を被膜として形成してもよい。ここでグラフェン化合物として例えば、グラフェン、マルチグラフェン、グラフェン量子ドット、又はＲＧＯを用いることが特に好ましい。ここで、ＲＧＯは例えば、酸化グラフェン（ｇｒａｐｈｅｎｅ　ｏｘｉｄｅ：ＧＯ）を還元して得られる化合物を指す。

［００２４］

また、他の発明の構成は、キャリアイオンを含む複数の正極活物質粒子と、複数の負極活物質粒子と、複数の固体電解質粒子と、複数のグラフェン化合物と、を有し、１つまたは複数の正極活物質粒子を１つまたは複数のグラフェン化合物で固定する全固体電池である。

［００２５］

上記構成において、正極活物質粒子として、リチウムおよびコバルトを有する酸化物を用いることが好ましい。正極活物質粒子は例えば、空間群Ｒ－３ｍで表される結晶構造を有することがさらに好ましい。この正極活物質粒子は、特に充電深度が深い場合において、後述する擬スピネル構造を有することが好ましい。

［００２６］
またフッ素等のハロゲンは、正極活物質粒子の表層部の濃度が、一つの粒子全体の平均よりも高いことが好ましい。電解液に接する領域である表層部にハロゲンが存在することで、フッ酸に対する耐食性を効果的に向上させることができる。

［００２７］
このように正極活物質粒子の表層部は内部よりも、フッ素の濃度が高い、内部と異なる組成であることが好ましい。またその組成として常温で安定な結晶構造をとることが好ましい。そのため、表層部は内部と異なる結晶構造を有していてもよい。例えば、正極活物質粒子の表層部の少なくとも一部が、岩塩型の結晶構造を有していてもよい。また表層部と内部が異なる結晶構造を有する場合、表層部と内部の結晶の配向が概略一致していることが好ましい。

［００２８］
正極活物質粒子の表層部は少なくとも元素Ｍを有し、放電状態においては元素Ａも有し、元素Ａの挿入脱離の経路を有している必要がある。なお、元素Ａは、キャリアイオンとなる金属である。元素Ａとして例えばリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、およびカルシウム、ベリリウム、マグネシウム等の第２族の元素を用いることができる。ナトリウムを選択した場合にはキャリアイオンはナトリウムイオンである。

［００２９］
元素Ｍは例えば、遷移金属である。遷移金属としては例えば、コバルト、マンガン、ニッケルの少なくとも一を用いることができる。本発明の一態様の正極材料は例えば元素Ｍとしてコバルト、ニッケル、マンガンのうち一以上を有し、特にコバルトを有することが好ましい。また、元素Ｍの位置に、アルミニウムなど、価数変化がなく、かつ元素Ｍと同じ価数をとり得る元素、より具体的には例えば三価の典型元素を有してもよい。

［００３０］
また、正極活物質粒子と負極活物質粒子の両方をそれぞれのグラフェン化合物で包む構成としてもよく、その構成は、キャリアイオンを含む複数の正極活物質粒子と複数の第１の固体電解質粒子との両方を第１のグラフェン化合物で少なくとも一部または全部包み、複数の負極活物質粒子と複数の第２の固体電解質粒子との両方を第２のグラフェン化合物で少なくとも一部または全部包み、第１のグラフェン化合物と重なる第２のグラフェン化合物の間に第３の固体電解質粒子を有する全固体電池である。

［００３１］
また、他の発明の構成は、キャリアイオンを含む複数の正極活物質粒子と複数の第１の固体電解質粒子を第１のグラフェン化合物で包んだ複数の群が互いに隣接し、複数の負極活物質粒子と複数の第２の固体電解質粒子を第２のグラフェン化合物で包み、第１のグラフェン化合物の群と重なる第２のグラフェン化合物の間に第３の固体電解質粒子を有する全固体電池である。

［００３２］
上記各構成において、第１、第２、及び第３の固体電解質粒子は同一成分を有する。同一成分を有する材料を用いる場合には、共通の材料を用いるため製造コストを安くできる。また、第１、第２、及び第３の固体電解質粒子はそれぞれ異なる材料を用いてもよい。異ならせる場合には、用いる正極活物質粒子に相性のよい材料を第１の固体電解質粒子に用い、負極活物質粒子に相性のよい材料を第２の固体電解質粒子に用いる。相性がよいとは、接触させて充放電する際に望まない副生成物

などが発生しないことを指すものとする。

［００３３］

上記各構成とすることで、負極に副反応物（析出物など）が発生することを防ぎ、マイクロショートの発生を抑制することができる。

［００３４］

全固体電池は、電池内に可燃性の有機溶媒を用いないので安全装置の簡素化が図れ、製造コストや生産性に優れる。

［００３５］

また、酸化グラフェンに還元処理などを行うことによって、グラフェンまたはグラフェン化合物が形成される。

［００３６］

酸化グラフェンは、エポキシ基、カルボニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基等を有する。酸化グラフェンは極性を有する溶液中においては、官能基中の酸素がマイナスに帯電するため、異なる酸化グラフェン同士で凝集しにくい。このため、極性を有する液体においては、均一に酸化グラフェンが分散しやすい。

［００３７］

また、上記各構成において、固体電解質粒子は、硫化物系固体電解質や酸化物系固体電解質を用いることができる。

［００３８］

硫化物系固体電解質としては、例えば、$Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4$、$Li_2S-P_2S_5$、$Li_2S-SiS_2-Ga_2S_3$、$LiI-Li_2S-P_2S_5$、$LiI-Li_2S-B_2S_3$、$LiI-Li_2S-SiS_2$、$Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2$、$Li_4SiO_4-Li_2S-SiS_2$等のリチウム複合硫化物材料が挙げられる。

［００３９］

また、酸化物系固体電解質としては、ＬｉＰＯＮ、Li_2O、Li_2CO_3、Li_2MoO_4、Li_3PO_4、Li_3VO_4、Li_4SiO_4、ＬＬＴ（$La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$）、ＬＬＺ（$Li_7La_3Zr_2O_{12}$）等のリチウム複合酸化物および酸化リチウム材料が挙げられる。

［００４０］

ＬＬＺは、ＬｉとＬａとＺｒを含有するガーネット型酸化物であり、Ａｌ、Ｇａ、またはＴａを含む化合物としてもよい。

［００４１］

また、塗布法等により形成するＰＥＯ（ポリエチレンオキシド）等の高分子系固体電解質を用いてもよい。さらに、上述した無機系固体電解質と高分子系固体電解質を含む複合的な固体電解質を用いてもよい。

［００４２］

本明細書等において、活物質等の粒子の表層部とは、表面から１０ｎｍ程度までの領域をいう。ひびやクラックにより生じた面も表面といってよい。また表層部より深い領域を、内部という。

［００４３］

本明細書等において、リチウムと遷移金属を含む複合酸化物が有する層状岩塩型の結晶構造とは、陽イオンと陰イオンが交互に配列する岩塩型のイオン配列を有し、遷移金属とリチウムが規則配列

して二次元平面を形成するため、リチウムの二次元的拡散が可能である結晶構造をいう。なお陽イオンまたは陰イオンの欠損等の欠陥があってもよい。また、層状岩塩型結晶構造は、厳密に言えば、岩塩型結晶の格子が歪んだ構造となっている場合がある。

［００４４］

また本明細書等において、岩塩型の結晶構造とは、陽イオンと陰イオンが交互に配列している構造をいう。なお陽イオンまたは陰イオンの欠損があってもよい。

［００４５］

また本明細書等において、リチウムと遷移金属を含む複合酸化物が有する擬スピネル型の結晶構造とは、空間群Ｒ－３ｍであり、スピネル型結晶構造ではないものの、コバルト、マグネシウム等のイオンが酸素６配位位置を占め、陽イオンの配列がスピネル型と似た対称性を有する結晶構造をいう。なお、擬スピネル型の結晶構造は、リチウムなどの軽元素は酸素４配位位置を占める場合があり、この場合もイオンの配列がスピネル型と似た対称性を有する。

［００４６］

また擬スピネル型の結晶構造は、層間にランダムにＬｉを有するもののＣｄＣｌ$_2$型の結晶構造に類似する結晶構造であるということもできる。このＣｄＣｌ$_2$型に類似した結晶構造は、ニッケル酸リチウムを充電深度０．９４まで充電したとき（$Li_{0.06}NiO_2$）の結晶構造と近いが、純粋なコバルト酸リチウム、またはコバルトを多く含む層状岩塩型の正極活物質粒子では通常この結晶構造を取らないことが知られている。

［００４７］

層状岩塩型結晶、および岩塩型結晶の陰イオンは立方最密充填構造（面心立方格子構造）をとる。擬スピネル型結晶も、陰イオンは立方最密充填構造をとると推定される。これらが接するとき、陰イオンにより構成される立方最密充填構造の向きが揃う結晶面が存在する。ただし、層状岩塩型結晶および擬スピネル型結晶の空間群はＲ－３ｍであり、岩塩型結晶の空間群Ｆｍ－３ｍ（一般的な岩塩型結晶の空間群）およびＦｄ－３ｍ（最も単純な対称性を有する岩塩型結晶の空間群）とは異なるため、上記の条件を満たす結晶面のミラー指数は層状岩塩型結晶および擬スピネル型結晶と、岩塩型結晶では異なる。本明細書では、層状岩塩型結晶、擬スピネル型結晶、および岩塩型結晶において、陰イオンにより構成される立方最密充填構造の向きが揃うとき、結晶の配向が概略一致する、と言う場合がある。

［００４８］

二つの領域の結晶の配向が概略一致することは、ＴＥＭ（透過電子顕微鏡）像、ＳＴＥＭ（走査透過電子顕微鏡）像、ＨＡＡＤＦ－ＳＴＥＭ（高角散乱環状暗視野走査透過電子顕微鏡）像、ＡＢＦ－ＳＴＥＭ（環状明視野走査透過電子顕微鏡）像等から判断することができる。Ｘ線回折（ＸＲＤ）、電子線回折、中性子線回折等も判断の材料にすることができる。ＴＥＭ像等では、陽イオンと陰イオンの配列が、明線と暗線の繰り返しとして観察できる。層状岩塩型結晶と岩塩型結晶において立方最密充填構造の向きが揃うと、結晶間で、明線と暗線の繰り返しのなす角度が５度以下、より好ましくは２．５度以下である様子が観察できる。なお、ＴＥＭ像等では酸素、フッ素をはじめとする軽元素は明確に観察できない場合があるが、その場合は金属元素の配列で配向の一致を判断することができる。

［００４９］

また本明細書等において、正極活物質の理論容量とは、正極活物質が有する挿入脱離可能なリチ

ウムが全て脱離した場合の電気量をいう。例えば$LiCoO_2$の理論容量は２７４ｍＡｈ／ｇ、$LiNiO_2$の理論容量は２７４ｍＡｈ／ｇ、$LiMn_2O_4$の理論容量は１４８ｍＡｈ／ｇである。

［００５０］

また本明細書等において、挿入脱離可能なリチウムが全て挿入されているときの充電深度を０、正極活物質が有する挿入脱離可能なリチウムが全て脱離したときの充電深度を１ということとする。

［００５１］

また本明細書等において、充電とは、電池内において正極から負極にリチウムイオンを移動させ、外部回路において負極から正極に電子を移動させることをいう。正極活物質については、リチウムイオンを離脱させることを充電という。また充電深度が０．７以上０．９以下の正極活物質を、高電圧で充電された正極活物質と呼ぶ場合がある。

［００５２］

同様に、放電とは、電池内において負極から正極にリチウムイオンを移動させ、外部回路において正極から負極に電子を移動させることをいう。正極活物質については、リチウムイオンを挿入することを放電という。また充電深度が０．０６以下の正極活物質、または高電圧で充電された状態から充電容量の９０％以上の容量を放電した正極活物質を、十分に放電された正極活物質ということとする。

発明の効果

［００５３］

グラフェン化合物を用いて負極活物質粒子または正極活物質粒子を包むように固定することで、負極活物質粒子または正極活物質粒子が膨張或いは収縮による応力を緩和することができる。従って、充電または放電中に負極活物質粒子または正極活物質粒子が膨張或いは収縮による特性劣化を防止することができる。

図面の簡単な説明

［００５４］

図１は本発明の一態様を示す二次電池の断面模式図の一例である。
図２は本発明の一態様を示す負極の一例である。
図３は本発明の一態様を示す負極の一例である。
図４は本発明の一態様を示す負極の一例である。
図５Ａは全固体電池の斜視図であり、図５Ｂはその断面図を示す図である。
図６Ａ、図６Ｂ、図６Ｃ、図６Ｄは、全固体電池の斜視図を示す図である。
図７Ａ、図７Ｂは全固体電池の斜視図を示す図である。
図８Ａ、図８Ｂ、図８Ｃは車両の一例である。
図９Ａ、図９Ｂ、図９Ｃ、図９Ｄ、図９Ｅは電子機器の一例を示す斜視図である。
図１０は蓄電装置の一例を示す斜視図である。
図１１は、正極活物質の作製方法の一例を説明する図である。

発明を実施するための形態

［００５５］

以下では、本発明の実施の形態について図面を用いて詳細に説明する。ただし、本発明は以下の説明に限定されず、その形態および詳細を様々に変更し得ることは、当業者であれば容易に理解される。また、本発明は以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。

［００５６］

（実施の形態１）

本実施の形態では、正極と、酸化物固体電解質と、負極と、該負極の表面に対して、還元された酸化グラフェンを付着させて固定し、充放電よる膨張収縮を抑え、且つ、イオン伝導度を向上させた全固体二次電池を作製する一例を示す。

［００５７］

図１は固体電池の断面構造の概念を示す図である。

［００５８］

正極用集電体１１１と負極用集電体１１０の間に複数の固体電解質粒子１０５を有する。正極集電体や負極集電体は、全固体電池として使用可能な公知の金属材料を用いることができ、Ｃｕ、Ｎｉ、Ａｌ、Ｖ、Ａｕ、Ｐｔ、Ｍｇ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｚｎ、Ｇｅ、Ｉｎから選ばれる一種または複数種を含む集電体とする。

［００５９］

固体電池には薄膜型全固体電池とバルク型全固体電池がある。薄膜型全固体電池は、薄膜を積層することによって得られる全固体電池であり、バルク型全固体電池は微粒子を積層することによって得られる全固体電池である。図１は、バルク型全固体電池の一例である。

［００６０］

図１に示すように、正極用集電体１１１の近傍に正極活物質粒子１０４と、負極用集電体１１０の近傍に負極活物質粒子１０３を有し、それらの隙間を埋めるように固体電解質粒子１０５が配置される。

［００６１］

負極活物質粒子として、リチウムとの合金化・脱合金化反応により充放電反応を行うことが可能な元素を用いることができる。例えば、シリコン、スズ、ガリウム、アルミニウム、ゲルマニウム、鉛、アンチモン、ビスマス、銀、亜鉛、カドミウム、インジウム等のうち少なくとも一つを含む材料を用いることができる。このような元素は炭素と比べて容量が大きく、特にシリコンは理論容量が４２００ｍＡｈ／ｇと高い。このため、負極活物質粒子にシリコンを用いることが好ましい。また、これらの元素を有する化合物を用いてもよい。例えば、ＳｉＯ、Mg_2Si、Mg_2Ge、ＳｎＯ、SnO_2、Mg_2Sn、SnS_2、V_2Sn_3、$FeSn_2$、$CoSn_2$、Ni_3Sn_2、Cu_6Sn_5、Ag_3Sn、Ag_3Sb、Ni_2MnSb、$CeSb_3$、$LaSn_3$、$La_3Co_2Sn_7$、$CoSb_3$、ＩｎＳｂ、ＳｂＳｎ等がある。ここで、リチウムとの合金化・脱合金化反応により充放電反応を行うことが可能な元素、および該元素を有する化合物等を合金系材料と呼ぶ場合がある。

［００６２］

本明細書等において、ＳｉＯは例えば一酸化シリコンを指す。あるいはＳｉＯは、SiO_xと表すこともできる。ここでｘは１近傍の値を有することが好ましい。例えばｘは、０．２以上１．５以下が好ましく、０．３以上１．２以下がより好ましい。

［００６３］

また、負極活物質粒子として、二酸化チタン（TiO_2）、リチウムチタン酸化物（$Li_4Ti_5O_{12}$）、リチウム－黒鉛層間化合物（Li_xC_6）、五酸化ニオブ（Nb_2O_5）、酸化タングステン（WO_2）、酸化モリブデン（MoO_2）等の酸化物を用いることができる。

［００６４］

また、負極用集電体１１０及び複数の負極活物質粒子１０３を包むように第１のグラフェン化合物１０１が設けられている。第１のグラフェン化合物１０１を用いて負極活物質粒子または複数の負極活物質粒子を負極用集電体１１０に固定する。また、第１のグラフェン化合物１０１を用いて負極活物質粒子または複数の負極活物質粒子を束縛または固定することで、副反応物（析出物など）の発生を阻害し、マイクロショートの発生を抑制することができる。

［００６５］

また、第１のグラフェン化合物１０１は、複数の負極活物質粒子１０３と一緒に複数の固体電解質粒子も包んでいる。

［００６６］

図１では、正極用集電体１１１と負極用集電体１１０の間に複数の固体電解質粒子１０５からなる層を設けており、その固体電解質粒子１０５と第１のグラフェン化合物１０１で包まれている固体電解質粒子と同じ成分のものを用いている例を示している。

［００６７］

また、正極用集電体１１１及び正極活物質粒子１０４を少なくとも含む構成が正極として機能し、この正極を第２のグラフェン化合物１０２で包む構成としている。

［００６８］

また、図１では、固体電解質粒子１０５と第２のグラフェン化合物１０２で包まれている固体電解質粒子と同一成分を有する材料を用いている例を示している。第１のグラフェン化合物１０１と第２のグラフェン化合物１０２の間隔は、固体電解質粒子１０５の材料にもよるが、０．１μｍ以上１ｍｍ以下、好ましくは１μｍ以上１００μｍ以下とする。

［００６９］

第１のグラフェン化合物１０１で固体電解質粒子と負極活物質粒子１０３と負極用集電体１１０を包んだ後の断面模式図を図２に示す。図２の状態を得た後に、焼成やプレス工程を施してもよい。

［００７０］

負極用集電体１１０上に負極活物質粒子１０３、固体電解質粒子を配置した後に、負極用集電体１１０、固体電解質粒子、及び負極活物質粒子１０３を囲むように、還元された酸化グラフェン（ＲＧＯ）を付着させる。

［００７１］

酸化グラフェンを還元して得られる化合物を、「ＲＧＯ（Ｒｅｄｕｃｅｄ　Ｇｒａｐｈｅｎｅ　Ｏｘｉｄｅ）」と呼ぶ場合がある。なお、ＲＧＯには、酸化グラフェンに含まれる酸素は全て脱離されずに、一部の酸素または酸素を含む原子団が炭素に結合した状態で残存する場合がある。例えばＲＧＯは、エポキシ基、カルボキシル基などのカルボニル基、または水酸基等の官能基を有する場合がある。本明細書等においてグラフェン化合物は、グラフェン前駆体を有してもよい。グラフェン前駆体とは、グラフェンを製造するために用いられる物質のことをいい、グラフェン前駆体には例えば、上述の酸化グラフェンや、酸化グラファイトなどを含んでもよい。なお、アルカリ金属を有するグラフェンや、酸素等の炭素以外の元素を有するグラフェンを、グラフェン類似体と呼ぶ場合がある。本明細書等においてグラフェン化合物には、グラフェン類似体も含まれる。グラフェン化合物にはグラフェン量子ドットを含む。

［００７２］

そして、第２のグラフェン化合物１０２で固体電解質粒子と正極活物質粒子１０４と正極用集電体

１１１を包んだ後、第１のグラフェン化合物１０１と第２のグラフェン化合物１０２の間に複数の固体電解質粒子１０５を挟んで積層することで固体電池を作製している。従って、固体電解質粒子は、製造時に入れるタイミングがそれぞれ異なっている。用いる負極活物質、正極活物質、製造プロセスによっては固体電解質粒子に同一材料を用いていても一部変質する場合もある。図１では、各固体電解質粒子は、同一として図示している。

［００７３］

実際には正極用集電体１１１と負極用集電体１１０の間を加圧プレスによって空隙ができるだけなくなるように複数種類の粒子を充填させてもよい。

［００７４］

この段階で図１に示す積層体が得られる。接合させるため、積層体に対して熱処理や、プレス工程を行い、緻密性を向上させる。なお、プレス工程で同時に加熱を行ってもよい。

［００７５］

また、得られた積層体は、ラミネートフィルムや金属缶などの外装体に収容する。こうして全固体電池を作製することができる。

［００７６］

（実施の形態２）

本実施の形態では、実施の形態１と一部異なる例を図３を用いて以下に説明する。

［００７７］

図３では集電体はグラフェン化合物で包まずに構成する例を示している。図３では固体電解質粒子、及び負極活物質粒子１０３を囲むように、第１のグラフェン化合物１０１で包んでいる例である。

［００７８］

実施の形態１に示した正極と組み合わせて積層することで全固体電池を作製することができる。

［００７９］

また、第２のグラフェン化合物１０２で正極用集電体を包まずに正極を構成した後、図２の負極と積層して全固体電池を作製してもよい。

［００８０］

本実施の形態は実施の形態１と自由に組み合わせることができる。

［００８１］

（実施の形態３）

本実施の形態では、実施の形態１と一部異なる例を図４を用いて以下に説明する。

［００８２］

図４では、第１のグラフェンで包まれた複数のグループ、具体的には固体電解質粒子及び負極活物質粒子１０３を第１のグラフェン化合物１０１で包む構成を示している。図４では、７つのグループを示している。また、それらの隙間には固体電解質粒子を配置している。

［００８３］

図４に示す負極と、実施の形態１に示した正極と組み合わせて積層することで全固体電池を作製することができる。

［００８４］

また、図４に示す負極と同様に、第２のグラフェン化合物１０２で複数のグループを構成して正極を形成した後、図４の負極と積層して全固体電池を作製してもよい。

［００８５］
また、第２のグラフェン化合物１０２で正極用集電体を包まずに正極を構成した後、図４の負極と積層して全固体電池を作製してもよい。

［００８６］
本実施の形態は実施の形態１または実施の形態２と自由に組み合わせることができる。

［００８７］
例えば、図３に示したグラフェン化合物を用いた包み方の正極と、本実施の形態に示した図４に示した負極とを組み合わせて全固体電池を作製してもよい。

［００８８］
（実施の形態４）
本実施の形態では、正極の作製方法の一例を示す。

［００８９］
図１１を用いて、正極活物質の作製方法の一例について説明する。

［００９０］
図１１のステップＳ１１に示すように、まず混合物９０２の材料として、フッ素源であるフッ化リチウム、およびマグネシウム源であるフッ化マグネシウムを用意する。なかでも、フッ化リチウムは融点が８４８℃と比較的低く、後述するアニール工程で溶融しやすいため好ましい。フッ化リチウムはリチウム源としてもフッ素源としても用いることができる。またフッ化マグネシウムはフッ素源としてもマグネシウム源としても用いることができる。

［００９１］
本実施の形態では、フッ素源およびリチウム源としてフッ化リチウムＬｉＦを用意し、フッ素源およびマグネシウム源としてフッ化マグネシウムMgF_2を用意することとする（図１１のステップＳ１１）。フッ化リチウムＬｉＦとフッ化マグネシウムMgF_2のモル比は、$LiF:MgF_2=x:1$（$0 \leqq x \leqq 1.9$）であることが好ましく、$LiF:MgF_2=x:1$（$0.1 \leqq x \leqq 0.5$）がより好ましく、$LiF:MgF_2=x:1$（$x=0.33$近傍）がさらに好ましい。

［００９２］
また、次の混合および粉砕工程を湿式で行う場合は、溶媒を用意する。溶媒としてはアセトン等のケトン、エタノールおよびイソプロパノール等のアルコール、エーテル、ジオキサン、アセトニトリル、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）等を用いることができる。リチウムと反応が起こりにくい、非プロトン性溶媒を用いることがより好ましい。本実施の形態では、アセトンを用いることとする（図１１のステップＳ１１参照）。

［００９３］
次に、上記の混合物９０２の材料を混合および粉砕する（図１１のステップＳ１２）。混合は乾式または湿式で行うことができるが、湿式はより小さく粉砕することができるため好ましい。混合には例えばボールミル、ビーズミル等を用いることができる。ボールミルを用いる場合は、例えばメディアとしてジルコニアボールを用いることが好ましい。この混合および粉砕工程を十分に行い、混合物９０２を微粉化することが好ましい。

［００９４］
上記で混合、粉砕した材料を回収し（図１１のステップＳ１３）、混合物９０２を得る（図１１のステップＳ１４）。

［００９５］
混合物９０２は、例えばＤ５０が６００ｎｍ以上２０μｍ以下であることが好ましく、１μｍ以上１０μｍ以下であることがより好ましい。このように微粉化された混合物９０２ならば、後の工程でリチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物と混合したときに、複合酸化物の粒子の表面に混合物９０２を均一に付着させやすい。複合酸化物の粒子の表面に混合物９０２が均一に付着していると、加熱後に複合酸化物粒子の表層部にもれなくハロゲンおよびマグネシウムを分布させやすいため好ましい。表層部にハロゲンおよびマグネシウムが含まれない領域があると、充電状態において前述の擬スピネル型の結晶構造になりにくいおそれがある。

［００９６］
次に、ステップＳ２５に示すようにリチウム源を用意する。ステップＳ２５としてあらかじめ合成されたリチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物を用いる。

［００９７］
例えば、あらかじめ合成されたコバルト酸リチウムとして、日本化学工業株式会社製のコバルト酸リチウム粒子（商品名：セルシードＣ－１０Ｎ）を用いることができる。これは平均粒子径（Ｄ５０）が約１２μｍであり、グロー放電質量分析法（ＧＤ－ＭＳ）による不純物分析において、マグネシウム濃度およびフッ素濃度が５０ｐｐｍ　ｗｔ以下、カルシウム濃度、アルミニウム濃度およびシリコン濃度が１００ｐｐｍ　ｗｔ以下、ニッケル濃度が１５０ｐｐｍ　ｗｔ以下、硫黄濃度が５００ｐｐｍ　ｗｔ以下、ヒ素濃度が１１００ｐｐｍ　ｗｔ以下、その他のリチウム、コバルトおよび酸素以外の元素濃度が１５０ｐｐｍ　ｗｔ以下である、コバルト酸リチウムである。

［００９８］
ステップＳ２５のリチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物は欠陥およびひずみの少ない層状岩塩型の結晶構造を有することが好ましい。そのため、不純物の少ない複合酸化物であることが好ましい。リチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物に不純物が多く含まれると、欠陥またはひずみの多い結晶構造となる可能性が高い。

［００９９］
次に、混合物９０２と、リチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物と、を混合する（図１１のステップＳ３１）。リチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物中の遷移金属の原子数ＴＭと、混合物９０２が有するマグネシウムの原子数ＭｇＭｉｘ１との比は、ＴＭ：ＭｇＭｉｘ１＝１：ｙ（０．００５≦ｙ≦０．０５）であることが好ましく、ＴＭ：ＭｇＭｉｘ１＝１：ｙ（０．００７≦ｙ≦０．０４）であることがより好ましく、ＴＭ：ＭｇＭｉｘ１＝１：０．０２程度がさらに好ましい。

［０１００］
ステップＳ３１の混合は、複合酸化物の粒子を破壊しないためにステップＳ１２の混合よりも穏やかな条件とすることが好ましい。例えば、ステップＳ１２の混合よりも回転数が少ない、または時間が短い条件とすることが好ましい。また湿式よりも乾式のほうが穏やかな条件であると言える。混合には例えばボールミル、ビーズミル等を用いることができる。ボールミルを用いる場合は、例えばメディアとしてジルコニアボールを用いることが好ましい。

［０１０１］
上記で混合した材料を回収し（図１１のステップＳ３２）、混合物９０３を得る（図１１のステップＳ３３）。

［０１０２］
次に、混合物９０３を加熱する。本工程は、先の加熱工程との区別のために、アニールまたは第２の加熱という場合がある。

［０１０３］
アニールは、適切な温度および時間で行うことが好ましい。適切な温度および時間は、ステップＳ２５のリチウム、遷移金属および酸素を有する複合酸化物の粒子の大きさおよび組成等の条件により変化する。粒子が小さい場合は、大きい場合よりも低い温度または短い時間がより好ましい場合がある。

［０１０４］
例えばステップＳ２５の粒子の平均粒子径（Ｄ５０）が１２μｍ程度の場合、アニール温度は例えば６００℃以上９５０℃以下が好ましい。アニール時間は例えば３時間以上が好ましく、１０時間以上がより好ましく、６０時間以上がさらに好ましい。

［０１０５］
一方、ステップＳ２５の粒子の平均粒子径（Ｄ５０）が５μｍ程度の場合、アニール温度は例えば６００℃以上９５０℃以下が好ましい。アニール時間は例えば１時間以上１０時間以下が好ましく、２時間程度がより好ましい。

［０１０６］
アニール後の降温時間は、例えば１０時間以上５０時間以下とすることが好ましい。

［０１０７］
混合物９０３をアニールすると、まず混合物のうち融点の低い材料（例えばフッ化リチウム、融点８４８℃）が溶融し、複合酸化物粒子の表層部に分布すると考えられる。次に、この溶融した材料の存在により他の材料の融点降下が起こり、他の材料が溶融すると推測される。例えば、フッ化マグネシウム（融点１２６３℃）が溶融し、複合酸化物粒子の表層部に分布すると考えられる。

［０１０８］
この混合物９０３が有する元素の拡散は、複合酸化物粒子の内部よりも、表層部および粒界近傍の方が速い。そのためマグネシウムおよびハロゲンは、表層部および粒界近傍において、内部よりも高濃度となる。後述するが表層部および粒界近傍のマグネシウム濃度が高いと、結晶構造の変化をより効果的に抑制することができる。

［０１０９］
上記でアニールした材料を回収し（図１１のステップＳ３５）、混合物９０４を得る（図１１のステップＳ３６）。

［０１１０］
次いで、ステップＳ５０に示すように混合物９０４と微粉化した水酸化ニッケルを混合する。そして、混合した材料を回収する（ステップＳ５１）。微粉化した水酸化ニッケルは、予め水酸化ニッケルとアセトンを混合するステップＳ１５と回収するステップＳ１６を行っておく。ステップＳ１６によって、微粉化した水酸化ニッケルが得られる（ステップＳ１７）。

［０１１１］
ステップＳ５０で混合した材料をステップＳ５１で回収し、混合物９０５を得る（図１１のステップＳ５２）。

［０１１２］

次いで、ステップＳ５３乃至ステップＳ５５を経て、正極活物質において、金属Ｚを添加する。金属Ｚの添加は例えば、ゾルゲル法をはじめとする液相法、固相法、スパッタリング法、蒸着法、ＣＶＤ（化学気相成長）法、ＰＬＤ（パルスレーザデポジション）法等の方法を適用することができる。

［０１１３］

図１１に示すように、まずステップＳ５２において、金属源を準備する。また、ゾルゲル法を適用する場合には、ゾルゲル法に用いる溶媒を準備する。金属源としては、金属アルコキシド、金属水酸化物、金属酸化物、等を用いることができる。金属Ｚがアルミニウムの場合には例えば、コバルト酸リチウムが有するコバルトの原子数を１とし、金属源が有するアルミニウムの濃度が０．００１倍以上０．０２倍以下となればよい。金属Ｚがニッケルの場合には例えば、コバルト酸リチウムが有するコバルトの原子数を１とし、金属源が有するニッケルの濃度が０．００１倍以上０．０２倍以下となればよい。金属Ｚがアルミニウムおよびニッケルの場合には例えば、コバルト酸リチウムが有するコバルトの原子数を１とし、金属源が有するアルミニウムの濃度が０．００１倍以上０．０２倍以下、かつ、金属源が有するニッケルの濃度が０．００１倍以上０．０２倍以下となればよい。

［０１１４］

ここでは一例として、ゾルゲル法を適用し、金属源としてアルミニウムイソプロポキシドを、溶媒としてイソプロパノールを用いる例を示す。

［０１１５］

次に、アルミニウムアルコキシドをアルコールに溶解させ、さらにコバルト酸リチウム粒子を混合する（図１１のステップＳ５３）。

［０１１６］

コバルト酸リチウムの粒径によって、金属アルコキシドの必要量は異なる。たとえばアルミニウムイソプロポキシドを用いる場合でコバルト酸リチウムの粒径（Ｄ５０）が２０μｍ程度ならば、コバルト酸リチウムが有するコバルトの原子数を１とし、アルミニウムイソプロポキシドが有するアルミニウムの濃度が０．００１倍以上０．０２倍以下となるよう加えることが好ましい。

［０１１７］

次に、金属アルコキシドのアルコール溶液とコバルト酸リチウムの粒子の混合液を、水蒸気を含む雰囲気下で撹拌する。撹拌はたとえばマグネチックスターラーで行うことができる。撹拌時間は、雰囲気中の水と金属アルコキシドが加水分解および重縮合反応を起こすのに十分な時間であればよく、例えば４時間、２５℃、湿度９０％ＲＨ（Ｒｅｌａｔｉｖｅ　Ｈｕｍｉｄｉｔｙ、相対湿度）の条件下で行うことができる。また、湿度制御、および温度制御がされていない雰囲気下、例えばドラフトチャンバー内の大気雰囲気下において攪拌を行ってもよい。そのような場合には攪拌時間をより長くすることが好ましく、例えば室温において１２時間以上、とすればよい。

［０１１８］

雰囲気中の水蒸気と金属アルコキシドを反応させることで、液体の水を加える場合よりもゆっくりとゾルゲル反応を進めることができる。また常温で金属アルコキシドと水を反応させることで、たとえば溶媒のアルコールの沸点を超える温度で加熱を行う場合よりもゆっくりとゾルゲル反応を進めることができる。ゆっくりとゾルゲル反応を進めることで、厚さが均一で良質な被覆層を形成することができる。

［０１１９］
上記の処理を終えた混合液から、沈殿物を回収する（図１１のステップＳ５４）。回収方法としては、ろ過、遠心分離、蒸発乾固等を適用することができる。沈殿物は金属アルコキシドを溶解させた溶媒と同じアルコールで洗浄することができる。なお、蒸発乾固を適用する場合には、本ステップにおいては溶媒と沈殿物の分離を行なわなくてもよく、例えば次のステップ（ステップＳ５４）の乾燥工程において、沈殿物を回収すればよい。

［０１２０］
次に、回収した残渣を乾燥し、混合物を得る（図１１のステップＳ５４）。乾燥工程は例えば、８０℃で１時間以上４時間以下、真空または通風乾燥することができる。

［０１２１］
次に、得られた混合物を加熱する（図１１のステップＳ５５）。

［０１２２］
加熱時間は、加熱温度の範囲内での保持時間を１時間以上８０時間以下とすることが好ましい。

［０１２３］
加熱温度としては１０００℃未満、好ましくは、７００℃以上９５０℃以下が好ましく、８５０℃程度がさらに好ましい。

［０１２４］
また、加熱は酸素を含む雰囲気で行うことが好ましい。

［０１２５］
本実施の形態では、加熱温度を８５０℃として２時間保持することとし、昇温は２００℃／ｈ、酸素の流量は１０Ｌ／ｍｉｎとする。

［０１２６］
ステップＳ５５における加熱温度は、ステップＳ３４における加熱温度よりも低いことが好ましい。

［０１２７］
＜ステップＳ５６、ステップＳ５７＞
次に、冷却された粒子を回収する（図１１のステップＳ５６）。さらに、粒子をふるいにかけることが好ましい。上記の工程で、正極活物質とすることのできる混合物９０６を作製することができる（図１１のステップＳ５７）。

［０１２８］
上記製造プロセスで得られる混合物９０２、９０３、９０４、９０５、９０６はいずれも正極活物質として用いることができる。

［０１２９］
混合物９０２は、リチウム成分、マグネシウム成分、及びフッ素成分を有する正極活物質材料であり、混合物９０３、９０４は、リチウム成分、コバルト成分、マグネシウム成分、及びフッ素成分を有する正極活物質材料である。

［０１３０］
また、混合物９０５は、リチウム成分、コバルト成分、マグネシウム成分、ニッケル成分、及びフッ素成分を有する正極活物質材料であり、混合物９０６は、リチウム成分、コバルト成分、マグネシウム成分、ニッケル成分、アルミニウム成分、及びフッ素成分を有する正極活物質材料である。

［０１３１］

溶媒に酸化グラフェンを分散させたスラリーを作製し、混合物９０２、９０３、９０４、９０５、９０６のいずれか一を用いて作製された複数の正極活物質粒子を正極用集電体上に配置させ、複数の正極活物質粒子を覆うようにスラリーを塗布し、乾燥させる。その後、還元処理を行うことで正極活物質表面にグラフェンを付着させることができる。

［０１３２］

本実施の形態は、他の実施の形態と自由に組み合わせることができる。

［０１３３］

例えば、実施の形態１と組み合わせることで固体電池を作製することができる。

［０１３４］

（実施の形態５）

実施の形態１に示した図１は固体電池の断面構造の概念を示す図であり、正極用集電体１１１と負極用集電体１１０の間に固体電解質粒子１０５を有する。第１のグラフェン化合物１０１での包み方は、図２、図３、図４のいずれか一を選択することができる。

［０１３５］

また、全固体電池の封止容器としては、気密性に優れたパッケージを使用することが好ましく、セラミックパッケージや樹脂パッケージを用いる。また、封止する際には、外気を遮断し、密閉した雰囲気下、例えばグローブボックス内で行うことが好ましい。

［０１３６］

図５Ａには、外部電極７１、７２を有し、パッケージ部材で封止された全固体二次電池の斜視図を示している。このような全固体二次電池は回路基板などに直接実装することができる。

［０１３７］

また、図５Ａ中の点線で切断した断面の一例を図５Ｂに示す。積層は、平板に電極層７３ａが設けられたパッケージ部材７０ａと、枠状のパッケージ部材７０ｂと、平板に電極層７３ｂが設けられたパッケージ部材７０ｃと、で囲まれて封止された構造となっている。パッケージ部材７０ａ、７０ｂ、７０ｃは、絶縁材料、例えば樹脂材料やセラミックを用いることができる。

［０１３８］

外部電極７１は、電極層７３ａを介して電気的に正極層５０ａと接続され、正極として機能する。また、外部電極７２は、電極層７３ｂを介して電気的に負極層５０ｃと接続され、負極として機能する。

［０１３９］

図５Ｂでは、正極層５０ａ、固体電解質層５０ｂ、負極層５０ｃの積層を一組とする例を示したが、さらに複数組を積層させてもよい。

［０１４０］

また、図５Ａに示すパッケージ方法とは異なるラミネート型の二次電池の作製例を図６Ａ、図６Ｂ、図６Ｃ、図６Ｄに示す。

［０１４１］

図６Ａは正極５０３及び負極５０６の外観図を示す。正極５０３は正極集電体５０１を有し、正極活物質層５０２は正極集電体５０１の表面に形成されている。また、正極５０３は正極集電体５０１が一部露出する領域（以下、タブ領域という）を有する。負極５０６は負極集電体５０４を有し、負極活物質層５０５は負極集電体５０４の表面に形成されている。また、負極５０６は負極集電体

５０４が一部露出する領域、すなわちタブ領域を有する。正極及び負極が有するタブ領域の面積や形状は、図６Ａに示す例に限られない。

［０１４２］

まず、負極５０６、固体電解質層５０７及び正極５０３を積層する。図６Ｂに積層された負極５０６、固体電解質層５０７及び正極５０３を示す。ここでは負極を５組、正極を４組使用する例を示す。次に、正極５０３のタブ領域同士の接合と、最表面の正極のタブ領域への正極リード電極５１０の接合を行う。接合には、例えば超音波溶接等を用いればよい。同様に、負極５０６のタブ領域同士の接合と、最表面の負極のタブ領域への負極リード電極５１１の接合を行う。

［０１４３］

次に外装体５０９上に、負極５０６、固体電解質層５０７及び正極５０３を配置する。固体電解質層５０７としては、リチウムイオンを伝導できる固体成分を含む材料層（セラミックなど）であればよい。例えば、固体電解質層５０７はセラミック粉末またはガラス粉末をスラリー化してシートを成型する。セラミックの定義は金属、非金属を問わず、酸化物、炭化物、窒化物、ホウ化物などの無機化合物の材料である。ガラスは非晶質であり、ガラス転移現象を有する材料と定義されるが、微結晶体化させたものをセラミックガラスと呼ぶこともある。セラミックガラスは結晶性を有するため、Ｘ線回析法により確認することができる。固体電解質としては酸化物固体電解質、硫化物固体電解質などを用いることができる。また、正極活物質層５０２や負極活物質層５０５にも固体電解質を含ませており、導電助剤を含ませてもよい。導電助剤は、電子伝導性を有している材料であればよく、例えば、炭素材料、金属材料などを用いることができる。

［０１４４］

また、正極活物質粒子として用いられる酸化物固体電解質としては、Li_3PO_4、Li_3BO_3、Li_4SiO_4、Li_4GeO_4、$LiNbO_3$、$LiVO_2$、$LiTiO_3$、$LiZrO_3$などを用いることができる。また、これらの複合化合物であってもよく、例えばLi_3BO_3－Li_4SiO_4などを挙げることができる。また、固体電解質の表面は１ｎｍ以上２０ｎｍ以下のコート層で少なくとも一部覆われていてもよく、コート層の材料は、Ｌｉイオン伝導性酸化物を用いる。

［０１４５］

負極活物質粒子として用いられる酸化物固体電解質としては、Nb_2O_5、$Li_4Ti_5O_{12}$、ＳｉＯなどを挙げることができる。本明細書等において、ＳｉＯは例えば一酸化シリコンを指す。あるいはＳｉＯは、SiO_2と比較してシリコンの組成が多い材料を指し、SiO_xと表すこともできる。ここでｘは１近傍の値を有することが好ましい。例えばｘは、０．２以上１．５以下が好ましく、０．３以上１．２以下がより好ましい。

［０１４６］

また、正極活物質粒子として用いられる硫化物固体電解質としては、Ｌｉ及びＳを含む材料、具体的には$Li_7P_3S_{11}$、Li_2S－SiS_2、Li_2S－P_2S_5などを挙げることができる。

［０１４７］

次に、図６Ｃに示すように、外装体５０９を破線で示した部分で折り曲げる。その後、外装体５０９の外周部を接合する。外装体５０９は金属箔と有機樹脂フィルムとを積層したラミネートフィルム、例えば、アルミニウム箔やステンレス箔を用い、接合には、例えば熱圧着等を用いればよい。このようにして、図６Ｄに示すラミネート型の二次電池５００を作製することができる。また、ここでは１枚のラミネートフィルムを用いて接合する例を示したが、２枚のラミネートフィルムを重

ねて周縁部を接着させて封止する構成としてもよい。

［０１４８］

複数のラミネート型の二次電池５００を１個のバッテリーモジュールとして電気自動車などに搭載することができる。

［０１４９］

図７Ａは、３個のラミネート型の二次電池５００を第１のプレート５２１と第２のプレート５２４の間に挟み、固定する様子を示す斜視図である。図７Ｂに示すように固定器具５２５ａおよび固定器具５２５ｂを用いて第１のプレート５２１と第２のプレート５２４との間の距離を固定することで、３個の二次電池５００を加圧することができる。

［０１５０］

図７Ａ、及び図７Ｂでは３個のラミネート型の二次電池５００を用いる例を示したが、特に限定されず、４個以上の二次電池５００を用いることもでき、１０個以上を用いれば、小型車両の電源として利用することができ、１００個以上用いれば車載用の大型電源として利用することもできる。また、過充電を防ぐために保護回路や、温度上昇をモニタするための温度センサをラミネート型の二次電池５００に設けてもよい。二次電池の形状は、ラミネート型に限定されず、コイン型、円筒型、角型などがある。

［０１５１］

全固体電池においては、積層した正極や負極の積層方向に所定の圧力を加えることで、内部における界面の接触状態を良好に保つことができる。正極や負極の積層方向に所定の圧力を加えることで、全固体電池の充放電によって積層方向に膨張することを抑えることができ、全固体電池の信頼性を向上させることができる。

［０１５２］

（実施の形態６）

本実施の形態では、車両に本発明の一態様である全固体二次電池を搭載する例を示す。車両として例えば自動車、二輪車、自転車、等が挙げられる。

［０１５３］

全固体二次電池を車両に搭載すると、ハイブリッド車（ＨＥＶ）、電気自動車（ＥＶ）、又はプラグインハイブリッド車（ＰＨＥＶ）等の次世代クリーンエネルギー自動車を実現できる。

［０１５４］

図８において、本発明の一態様である全固体二次電池を用いた車両を例示する。図８Ａに示す自動車８４００は、走行のための動力源として電気モーターを用いる電気自動車である。または、走行のための動力源として電気モーターとエンジンを適宜選択して用いることが可能なハイブリッド自動車である。自動車８４００は全固体二次電池８４０４を有する蓄電システムを有する。全固体二次電池８４０４は電気モーター８４０６を駆動するだけでなく、ヘッドライト８４０１やルームライト（図示せず）などの発光装置に電力を供給することができる。また、全固体二次電池８４０４の異常によって電力供給が停止してハザードランプがつかなくなることを回避するため、車両には駆動用とは別に独立する二次電池を設けておくことが好ましい。

［０１５５］

また、全固体二次電池８４０４は、自動車８４００が有するスピードメーター、タコメーターなどの表示装置に電力を供給することができる。また、全固体二次電池８４０４は、自動車８４００

が有するナビゲーションシステムなどに電力を供給することができる。

［０１５６］

図８Ｂに示す自動車８５００は、自動車８５００が有する全固体二次電池にプラグイン方式や非接触給電方式等により外部の充電設備から電力供給を受けて、充電することができる。図８Ｂに、地上設置型の充電装置８０２１から自動車８５００に搭載された全固体二次電池８０２４に、ケーブル８０２２を介して充電を行っている状態を示す。充電に際しては、充電方法やコネクターの規格等はＣＨＡｄｅＭＯ（登録商標）やコンボ等の所定の方式で適宜行えばよい。充電装置８０２１は、商用施設に設けられた充電ステーションでもよく、また家庭の電源であってもよい。例えば、プラグイン技術によって、外部からの電力供給により自動車８５００に搭載された全固体二次電池８０２４を充電することができる。充電は、ＡＣＤＣコンバータ等の変換装置を介して、交流電力を直流電力に変換して行うことができる。全固体二次電池８０２４として、実施の形態２に示した全固体二次電池を使用する。

［０１５７］

また、図示しないが、受電装置を車両に搭載し、地上の送電装置から電力を非接触で供給して充電することもできる。この非接触給電方式の場合には、道路や外壁に送電装置を組み込むことで、停車中に限らず走行中に充電を行うこともできる。また、この非接触給電の方式を利用して、車両どうしで電力の送受信を行ってもよい。さらに、車両の外装部に太陽電池を設け、停車時や走行時に全固体二次電池の充電を行ってもよい。このような非接触での電力の供給には、電磁誘導方式や磁界共鳴方式を用いることができる。

［０１５８］

また、図８Ｃは、本発明の一態様の全固体二次電池を用いた二輪車の一例である。図８Ｃに示すスクータ８６００は、全固体二次電池８６０２、サイドミラー８６０１、方向指示灯８６０３を備える。全固体二次電池８６０２は、方向指示灯８６０３に電気を供給することができる。

［０１５９］

また、図８Ｃに示すスクータ８６００は、座席下収納８６０４に、全固体二次電池８６０２を収納することができる。全固体二次電池８６０２は、座席下収納８６０４が小型であっても、座席下収納８６０４に収納することができる。

［０１６０］

本実施の形態は、他の実施の形態の記載と適宜組み合わせることができる。

［０１６１］

（実施の形態７）

本実施の形態では、図９および図１０を用いて、先の実施の形態で説明した固体電池を電子機器に実装する例について説明する。

［０１６２］

まず図９Ａ乃至図９Ｃを用いて、本発明の一態様である固体電池を小型電子機器に実装する例について説明する。

［０１６３］

図９Ａは、携帯電話機の一例を示している。携帯電話機２１００は、筐体２１０１に組み込まれた表示部２１０２の他、操作ボタン２１０３、外部接続ポート２１０４、スピーカ２１０５、マイク２１０６などを備えている。なお、携帯電話機２１００は、固体電池２１０７を有している。固体

電池２１０７は、上述した実施の形態１乃至５のいずれかを組み合わせて製造したものであり、マイクロショートの発生を抑えた信頼性の高い固体電池である。

［０１６４］

携帯電話機２１００は、移動電話、電子メール、文章閲覧及び作成、音楽再生、インターネット通信、コンピュータゲームなどの種々のアプリケーションを実行することができる。

［０１６５］

操作ボタン２１０３は、時刻設定のほか、電源のオン、オフ動作、無線通信のオン、オフ動作、マナーモードの実行及び解除、省電力モードの実行及び解除など、様々な機能を持たせることができる。例えば、携帯電話機２１００に組み込まれたオペレーティングシステムにより、操作ボタン２１０３の機能を自由に設定することもできる。

［０１６６］

また、携帯電話機２１００は、通信規格された近距離無線通信を実行することが可能である。例えば無線通信可能なヘッドセットと相互通信することによって、ハンズフリーで通話することもできる。

［０１６７］

また、携帯電話機２１００は外部接続ポート２１０４を備え、他の情報端末とコネクターを介して直接データのやりとりを行うことができる。また外部接続ポート２１０４を介して充電を行うこともできる。なお、充電動作は外部接続ポート２１０４を介さずに無線給電により行ってもよい。

［０１６８］

携帯電話機２１００はセンサを有することが好ましい。センサとして例えば、指紋センサ、脈拍センサ、体温センサ等の人体センサや、タッチセンサ、加圧センサ、加速度センサ、等が搭載されることが好ましい。

［０１６９］

図９Ｂはタバコ収容喫煙装置（電子タバコ）とも呼ばれる装置の斜視図である。図９Ｂにおいて電子タバコ２２００は、加熱素子２２０１と、加熱素子２２０１に電力を供給する固体電池２２０４を有する。これにスティック２２０２を挿入すると、スティック２２０２は加熱素子２２０１により加熱される。安全性を高めるため、固体電池の過充電や過放電を防ぐ保護回路を固体電池２２０４に電気的に接続してもよい。図９Ｂに示した固体電池２２０４は、充電機器と接続できるように外部端子を有している。固体電池２２０４は持った場合に先端部分となるため、トータルの長さが短く、且つ、重量が軽いことが望ましい。本発明の一態様の固体電池は安全性が高いため、長期間に渡って長時間の安全な使用ができる小型であり、且つ、軽量の電子タバコ２２００を提供できる。

［０１７０］

図９Ｃは複数のローター２３０２を有する無人航空機２３００である。無人航空機２３００は、本発明の一態様である固体電池２３０１と、カメラ２３０３と、アンテナ（図示しない）を有する。無人航空機２３００はアンテナを介して遠隔操作することができる。本発明の一態様の固体電池は安全性が高いため、長期間に渡って長時間の安全な使用ができ、無人航空機２３００に搭載する固体電池として好適である。

［０１７１］

次に図９Ｄ、図９Ｅを用いて、本発明の一態様である固体電池を車両に実装する例について説明する。

［０１７２］
図９Ｄは本発明の一態様の固体電池を用いた電動二輪車２４００である。電動二輪車２４００は、本発明の一態様である固体電池２４０１、表示部２４０２、ハンドル２４０３を備える。固体電池２４０１は、動力となるモーターに電気を供給することができる。表示部２４０２は、固体電池２４０１の残量、電動二輪車２４００の速度、水平状態等を表示することができる。
［０１７３］
図９Ｅは本発明の一態様の固体電池を用いた電動自転車の一例である。電動自転車２５００は、電池パック２５０２を備える。電池パック２５０２は、本発明の一態様の固体電池を有する。
［０１７４］
電池パック２５０２は、運転者をアシストするモーターに電気を供給することができる。また、電池パック２５０２は、電動自転車２５００から取り外して持ち運びができる。また電池パック２５０２および電動自転車２５００は、電池残量などを表示できる表示部を有していてもよい。
［０１７５］
図１０に示す住宅は、本発明の一態様である固体電池を有する蓄電システム２６１２と、ソーラーパネル２６１０を有する。蓄電システム２６１２は、ソーラーパネル２６１０と配線２６１１等を介して電気的に接続されている。また蓄電システム２６１２と地上設置型の充電装置２６０４が電気的に接続されていてもよい。ソーラーパネル２６１０で得た電力は、蓄電システム２６１２に充電することができる。また蓄電システム２６１２に蓄えられた電力は、充電装置２６０４を介して車両２６０３が有する固体電池２６０２に充電することができる。
［０１７６］
蓄電システム２６１２に蓄えられた電力は、住宅内の他の電子機器にも電力を供給することができる。よって、停電などにより商用電源から電力の供給が受けられない時でも、本発明の一態様に係る蓄電システム２６１２を無停電電源として用いることで、電子機器の利用が可能となる。
［０１７７］
本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせて用いることができる。
［符号の説明］
［０１７８］
５０ａ：正極層、５０ｂ：固体電解質層、５０ｃ：負極層、７０ａ：パッケージ部材、７０ｂ：パッケージ部材、７０ｃ：パッケージ部材、７１：外部電極、７２：外部電極、７３ａ：電極層、７３ｂ：電極層、１０１：第１のグラフェン化合物、１０２：第２のグラフェン化合物、１０３：負極活物質粒子、１０４：正極活物質粒子、１０５：固体電解質粒子、１１０：負極用集電体、１１１：正極用集電体、５００：二次電池、５０１：正極集電体、５０２：正極活物質層、５０３：正極、５０４：負極集電体、５０５：負極活物質層、５０６：負極、５０７：固体電解質層、５０９：外装体、５１０：正極リード電極、５１１：負極リード電極、５２１：プレート、５２４：プレート、５２５ａ：固定器具、５２５ｂ：固定器具、９０２：混合物、９０３：混合物、９０４：混合物、９０５：混合物、９０６：混合物、２１００：携帯電話機、２１０１：筐体、２１０２：表示部、２１０３：操作ボタン、２１０４：外部接続ポート、２１０５：スピーカ、２１０６：マイク、２１０７：固体電池、２２００：電子タバコ、２２０１：加熱素子、２２０２：スティック、２２０４：固体電池、２３００：無人航空機、２３０１：固体電池、２３０２：ローター、２３０３：カメラ、２４００：電動二輪車、２４０１：固体電池、２４０２：表示部、２４０３：ハンド

ル、２５００：電動自転車、２５０２：電池パック、２６０２：固体電池、２６０３：車両、２６０４：充電装置、２６１０：ソーラーパネル、２６１１：配線、２６１２：蓄電システム、８０２１：充電装置、８０２２：ケーブル、８０２４：全固体二次電池、８４００：自動車、８４０１：ヘッドライト、８４０４：全固体二次電池、８４０６：電気モーター、８５００：自動車、８６００：スクータ、８６０１：サイドミラー、８６０２：全固体二次電池、８６０３：方向指示灯、８６０４：座席下収納

請求の範囲

［請求項１］

キャリアイオンを含む正極活物質粒子と、

複数の負極活物質粒子と、

複数の固体電解質粒子と、

グラフェン化合物と、を少なくとも有し、

前記グラフェン化合物は前記負極活物質粒子を固定し、充電時にキャリアイオンは前記グラフェン化合物を通過して前記負極活物質粒子に取り込まれる全固体電池。

［請求項２］

キャリアイオンを含む複数の正極活物質粒子と、

複数の負極活物質粒子と、

複数の固体電解質粒子と、

複数のグラフェン化合物と、を有し、

１つまたは複数の負極活物質粒子を１つまたは複数のグラフェン化合物で固定する全固体電池。

［請求項３］

キャリアイオンを含む複数の正極活物質粒子と、

複数の負極活物質粒子と、

複数の固体電解質粒子と、

複数のグラフェン化合物と、を有し、

１つまたは複数の正極活物質粒子を１つまたは複数のグラフェン化合物で固定する全固体電池。

［請求項４］

キャリアイオンを含む複数の正極活物質粒子と複数の第１の固体電解質粒子との両方を第１のグラフェン化合物で少なくとも一部または全部包み、

複数の負極活物質粒子と複数の第２の固体電解質粒子との両方を第２のグラフェン化合物で少なくとも一部または全部包み、

前記第１のグラフェンと重なる前記第２のグラフェン化合物の間に第３の固体電解質粒子を有する全固体電池。

［請求項５］

キャリアイオンを含む複数の正極活物質粒子と複数の第１の固体電解質粒子を第１のグラフェン化合物で包んだ複数の群が互いに隣接し、

複数の負極活物質粒子と複数の第２の固体電解質粒子を第２のグラフェン化合物で包み、

前記第１のグラフェン化合物の群と重なる前記第２のグラフェン化合物の間に第３の固体電解質粒子を有する全固体電池。

［請求項６］

請求項４または請求項５において、前記第１、第２、及び第３の固体電解質粒子は同一成分を有する全固体電池。

［請求項７］

請求項１乃至５のいずれか一において、キャリアイオンはリチウムイオンまたはナトリウムイオンである全固体電池。

［請求項８］

請求項１乃至７のいずれか一において、前記正極活物質粒子は、コバルト、ニッケル、マグネシウム、マンガン、アルミニウムのいずれか一を含む全固体電池。

［請求項９］

請求項１乃至８のいずれか一において、前記負極活物質粒子は、シリコン、チタン、炭素のいずれか一を含む全固体電池。

図1

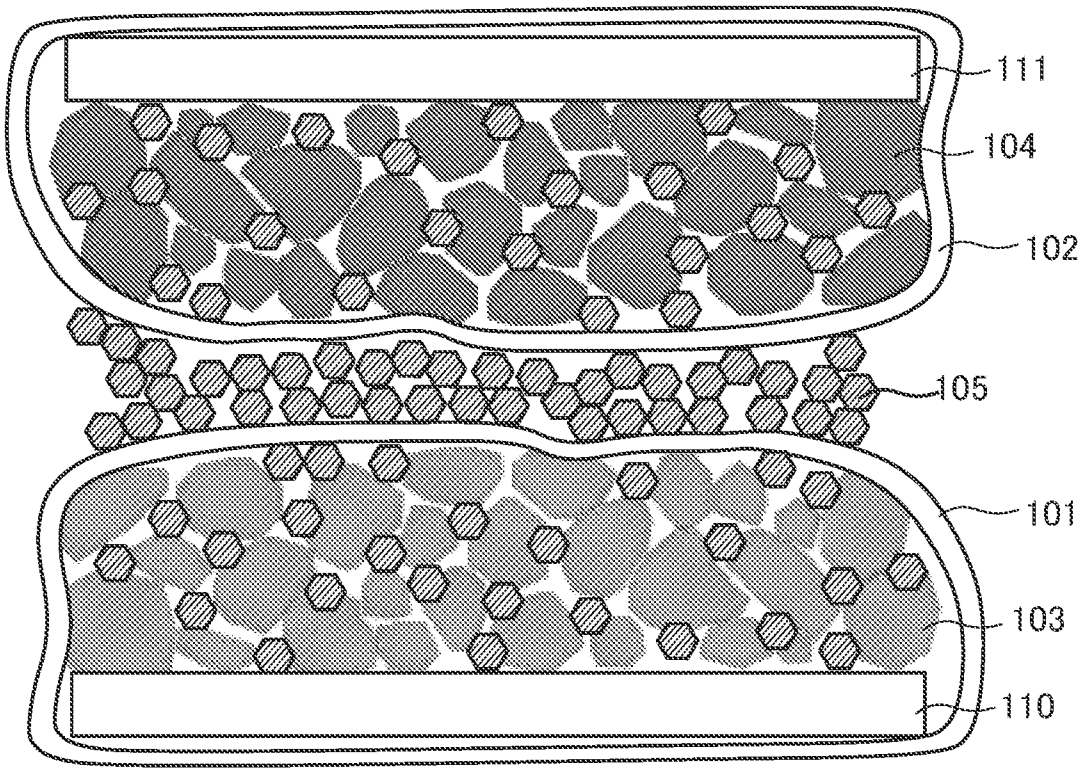


図2

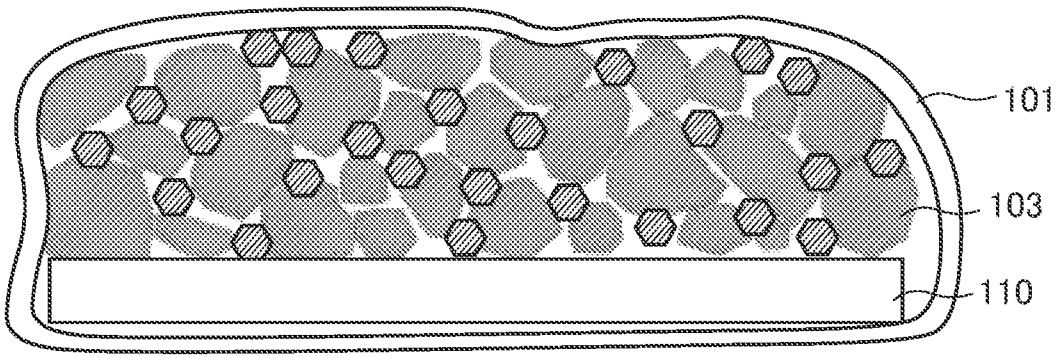


図3

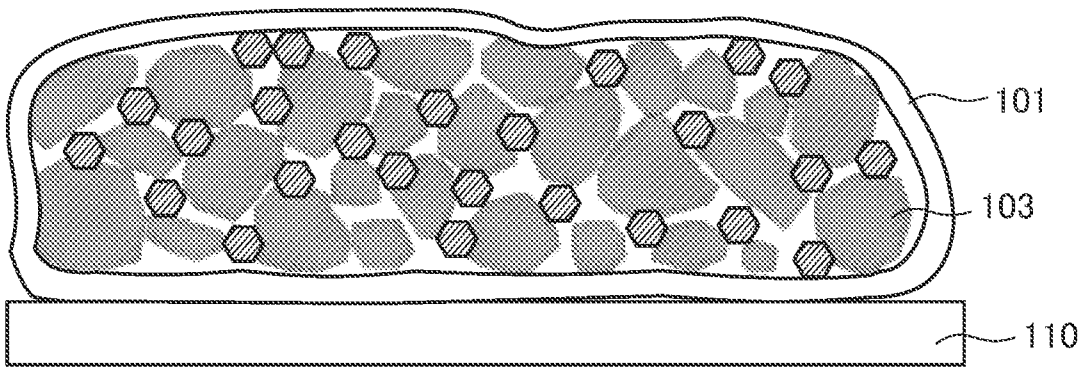


図4

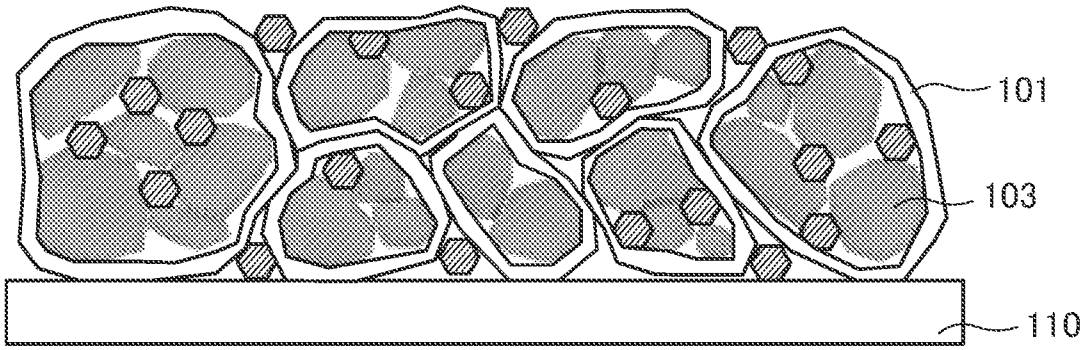


図5A

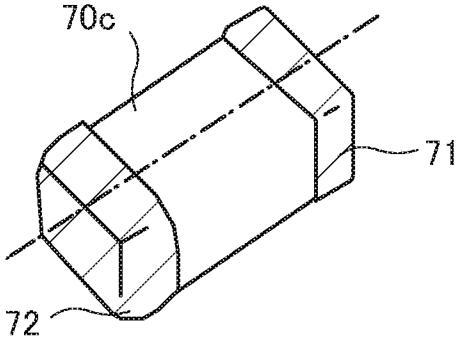


図5B

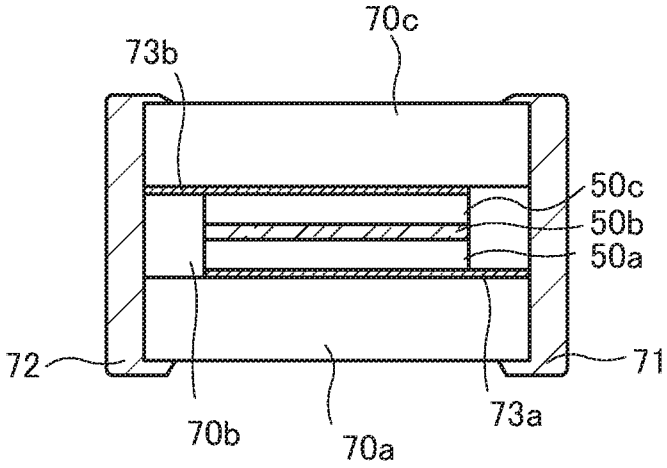


図6A

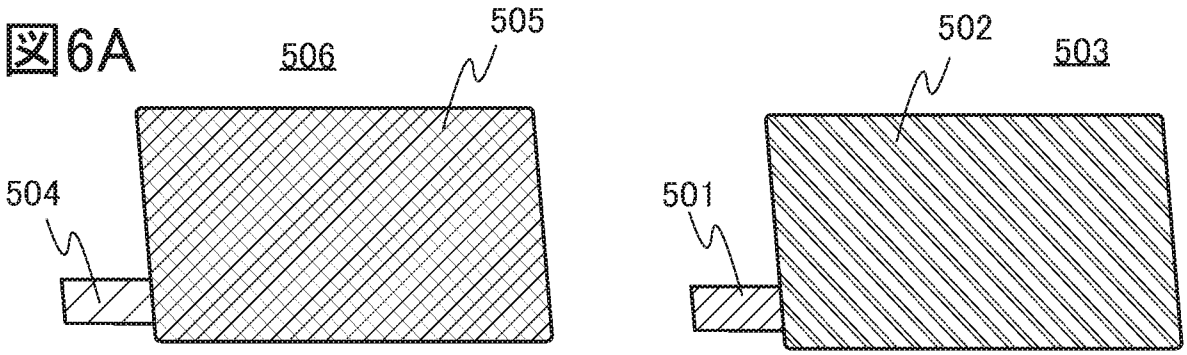


図6B

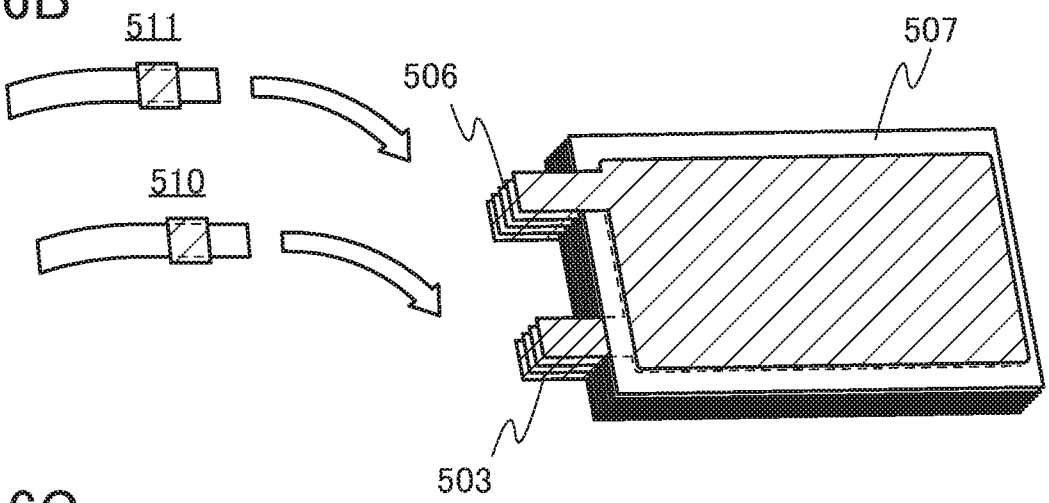


図6C

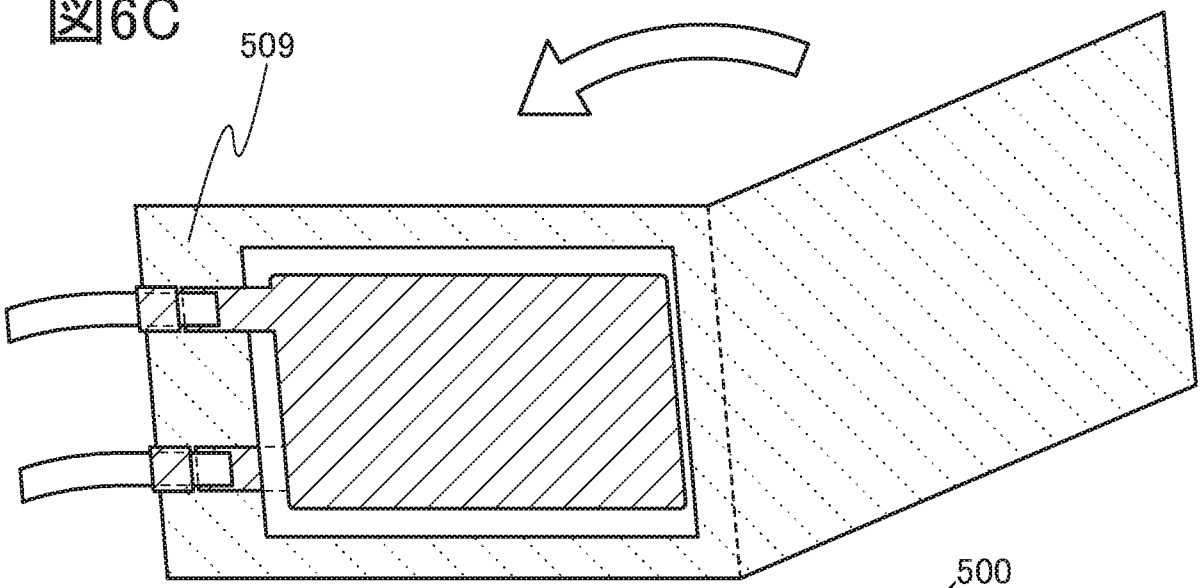


図6D

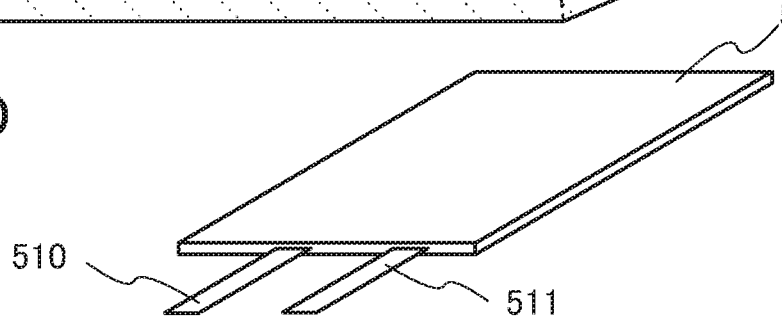


図7A

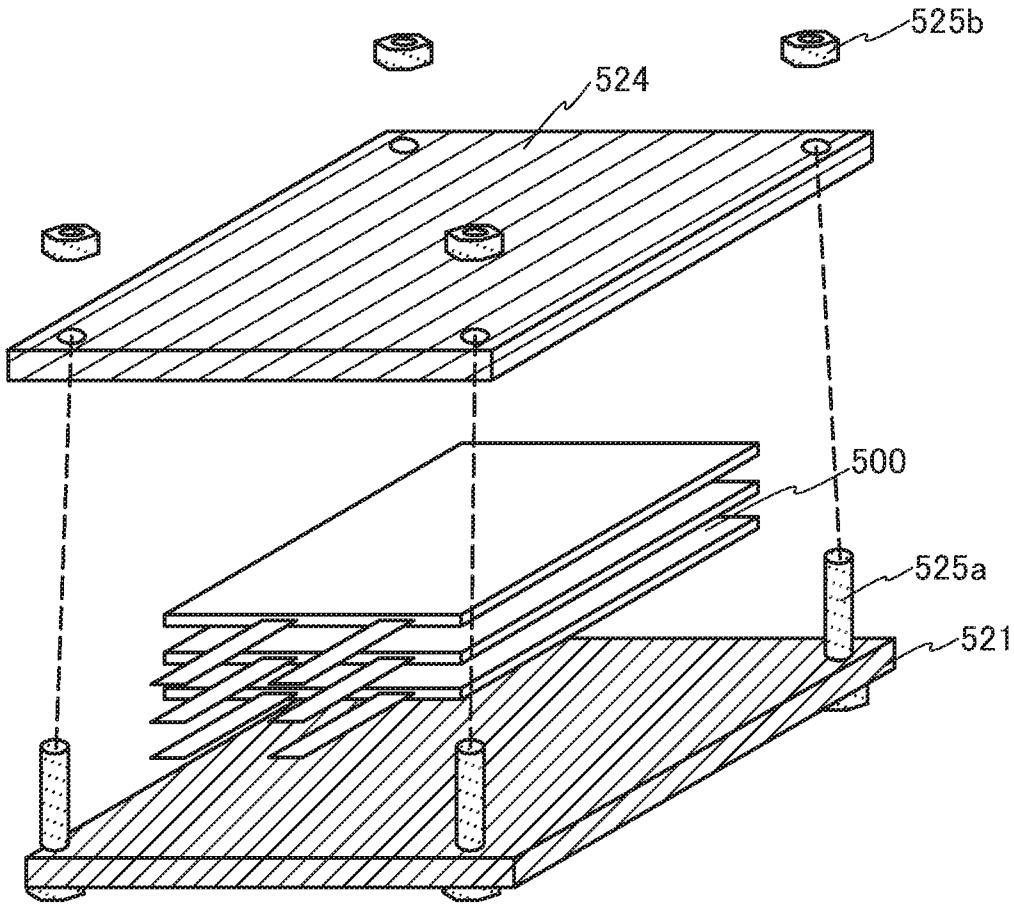


図7B

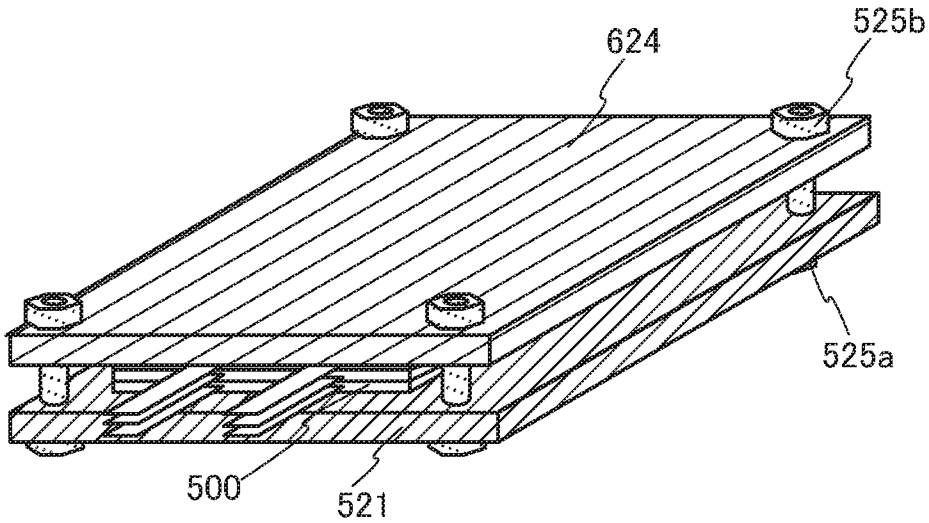


図8A

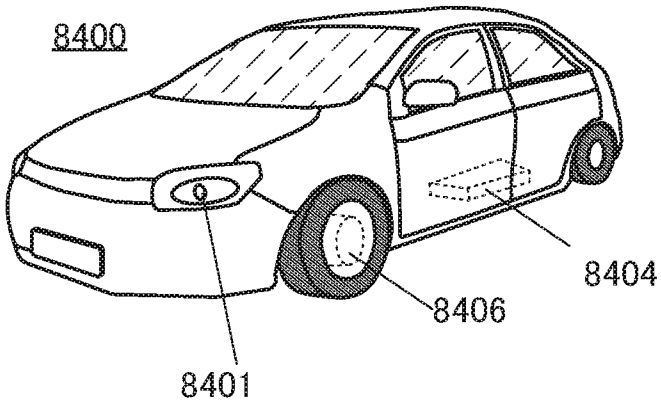

8400
8404
8406
8401

図8B

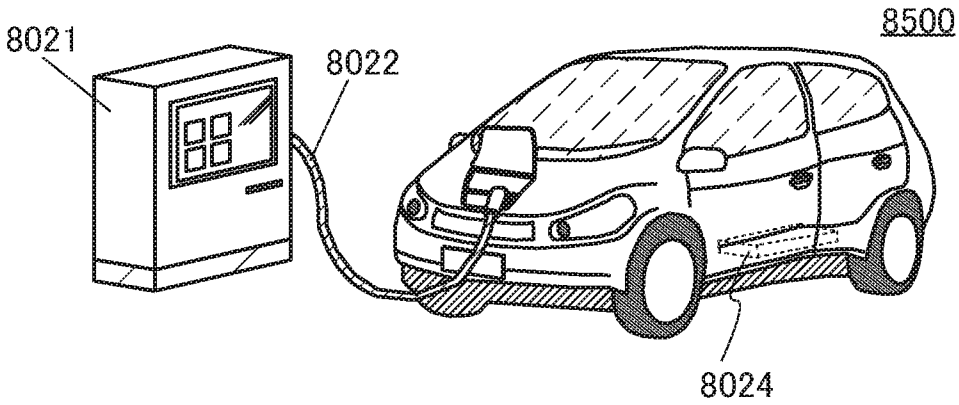

8021
8022
8500
8024

図8C

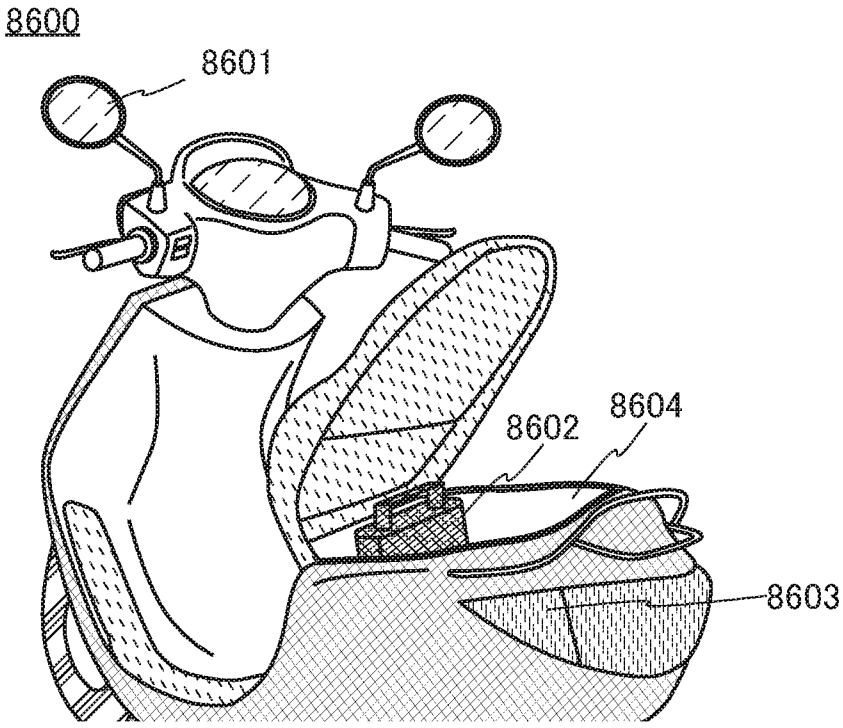

8600
8601
8602
8604
8603

図9A

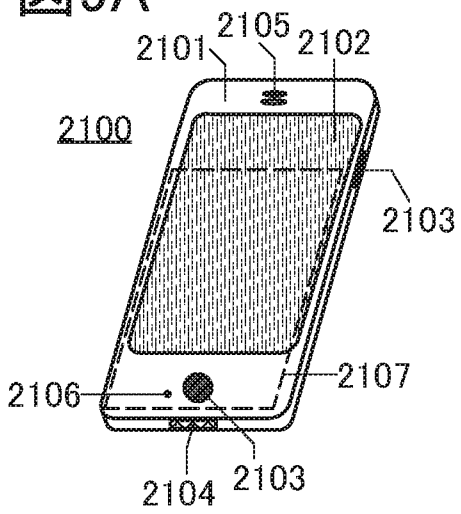


図9B

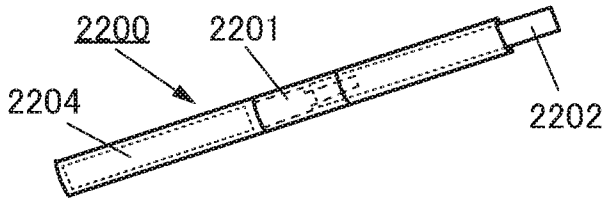


図9C

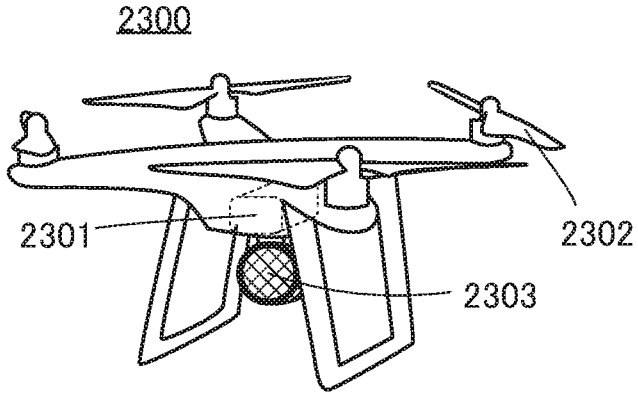


図9D

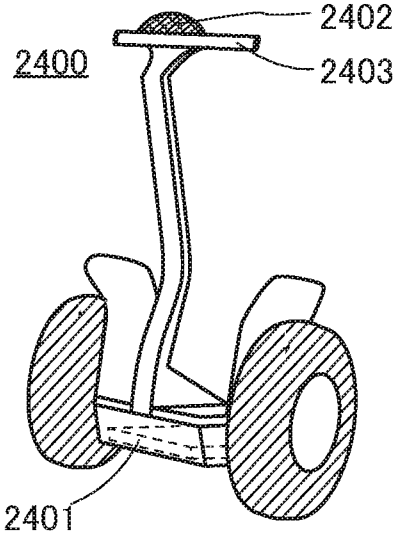


図9E

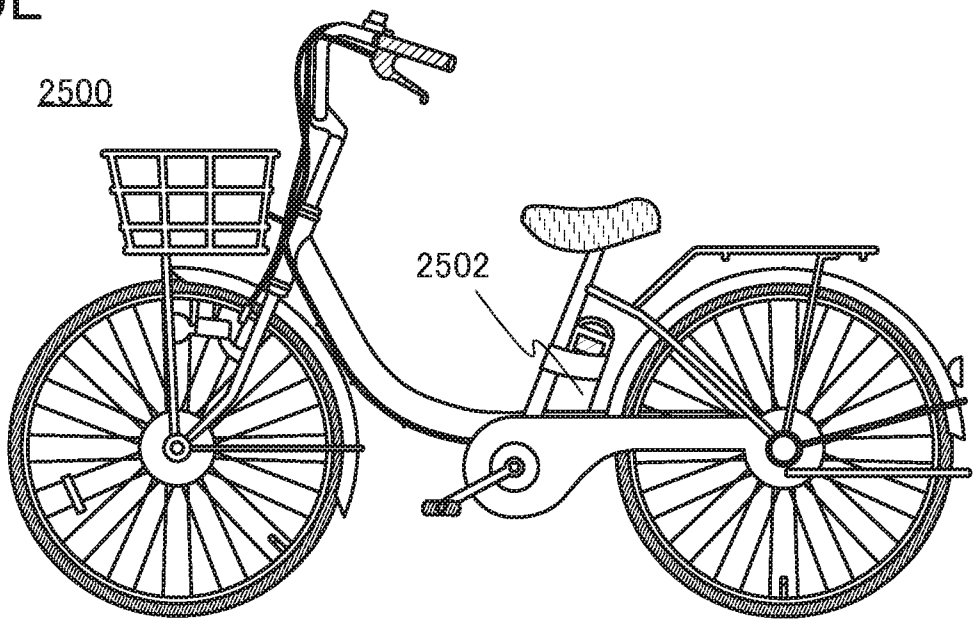


図10

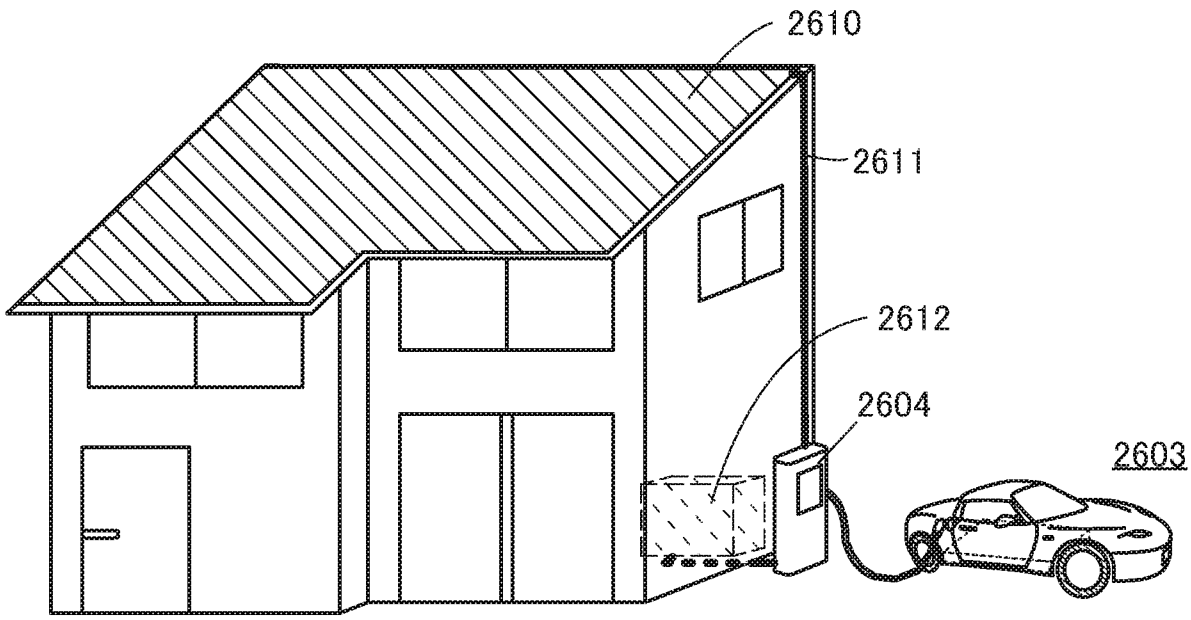
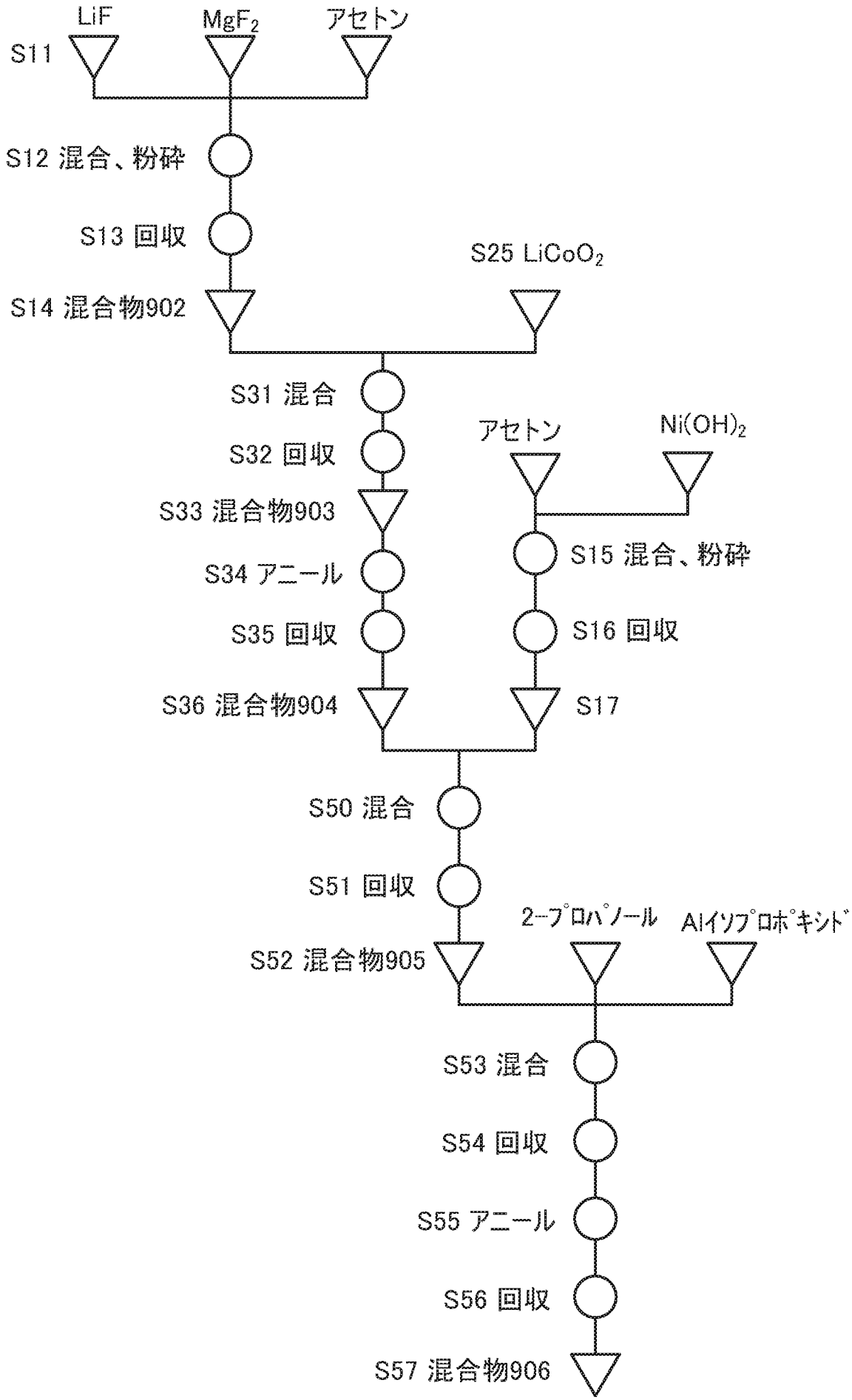


図11


LiF
MgF_2
アセトン
S11
S12 混合、粉砕
S13 回収
S14 混合物902
S25 $LiCoO_2$
S31 混合
S32 回収
S33 混合物903
S34 アニール
S35 回収
S36 混合物904
アセトン
$Ni(OH)_2$
S15 混合、粉砕
S16 回収
S17
S50 混合
S51 回収
S52 混合物905
2-ﾌﾟﾛﾊﾟﾉｰﾙ
Alｲｿﾌﾟﾛﾎﾟｷｼﾄﾞ
S53 混合
S54 回収
S55 アニール
S56 回収
S57 混合物906

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2020/050243

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/054(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i
FI: H01M10/052; H01M10/0585; H01M10/0562; H01M4/36 A; H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M10/054
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)
H01M4/13; H01M4/36; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/054; 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 2018-098200 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) 21.06.2018 (2018-06-21) claims	1-9
A	JP 2016-528678 A (CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 15.09.2016 (2016-09-15) paragraph [0077]	1-9
A	JP 2013-229315 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) 07.11.2013 (2013-11-07) paragraph [0042]	1-9

☐ 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	Date of mailing of the international search report
27 March 2020 (27.03.2020)	07 April 2020 (07.04.2020)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/IB2020/050243

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-098200 A	21 Jun. 2018	WO 2018/104838 A1 DE 112017006205 T5 KR 10-2019-0088064 A CN 110114910 A	
JP 2016-528678 A	15 Sep. 2016	US 2015/0010788 A1 paragraph [0078] WO 2015/003038 A1 EP 3017494 A1 CN 105393396 A KR 10-2016-0026978 A MX 2015017285 A	
JP 2013-229315 A	07 Nov. 2013	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/IB2020/050243

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/054(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i
FI: H01M10/052; H01M10/0585; H01M10/0562; H01M4/36 A; H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M10/054

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））

H01M4/13; H01M4/36; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/054; 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

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

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
A	JP 2018-098200 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 21.06.2018 (2018-06-21) 特許請求の範囲	1-9
A	JP 2016-528678 A (カリフォルニア　インスティチュート　オブ　テクノロジー) 15.09.2016 (2016-09-15) [0077]	1-9
A	JP 2013-229315 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 07.11.2013 (2013-11-07) [0042]	1-9

☐ 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
"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	国際調査報告の発送日
27.03.2020	07.04.2020

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）
冨士　美香 4X 9271
電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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/IB2020/050243

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-098200 A	21.06.2018	WO 2018/104838 A1	
		DE 112017006205 T5	
		KR 10-2019-0088064 A	
		CN 110114910 A	
JP 2016-528678 A	15.09.2016	US 2015/0010788 A1 [0078]	
		WO 2015/003038 A1	
		EP 3017494 A1	
		CN 105393396 A	
		KR 10-2016-0026978 A	
		MX 2015017285 A	
JP 2013-229315 A	07.11.2013	（ファミリーなし）	