

(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  
2013年12月27日(27.12.2013)



(10) 国際公開番号  
WO 2013/190930 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0562 (2010.01)  
H01M 4/134 (2010.01) H01M 10/44 (2006.01)  
H01M 4/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/063437
- (22) 国際出願日: 2013年5月14日(14.05.2013)
- (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 2012-138815 2012年6月20日(20.06.2012) JP
- (71) 出願人: トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 大友 崇督 (OTOMO, Takamasa); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 川本 浩二 (KAWAMOTO, Koji); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 加藤 祐樹 (KATO, Yuki); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 山下 昭彦, 外 (YAMASHITA, Akihiko et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番1

0号 オークビル京橋3階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).

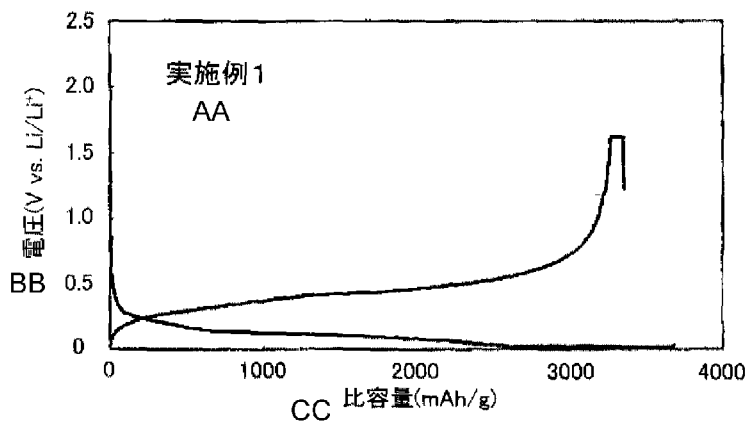
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: BATTERY SYSTEM, METHOD FOR MANUFACTURING BATTERY SYSTEM, AND BATTERY CONTROL APPARATUS

(54) 発明の名称: 電池システム、電池システムの製造方法、電池の制御装置



AA Working example 1  
 BB Voltage (V vs. Li/Li<sup>+</sup>)  
 CC Specific capacity (mAh/g)

(57) Abstract: The present invention addresses the issue of providing a battery system wherein reductive decomposition of a Ge-containing solid electrolyte material is suppressed. The present invention solves the issue by providing a battery system that is provided with a battery and a control apparatus. The battery system is characterized in that: the battery has a positive-electrode active material layer containing a positive-electrode active material, a negative-electrode active material layer containing a Si-containing negative-electrode active material, and an electrolyte layer formed between the positive-electrode active material layer and the negative-electrode active material layer; the negative-electrode active material layer and/or the electrolyte layer contains a Ge-containing solid electrolyte material; and the control apparatus controls potential of the Si-containing negative electrode active material to be equal to or lower than the reductive potential of the Ge-containing solid electrolyte material.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/190930 A1



---

本発明は、Ge含有固体電解質材料の還元分解を抑制した電池システムを提供することを課題とする。本発明は、電池と、制御装置とを備える電池システムであって、上記電池は、正極活物質を含有する正極活物質層と、Si含有負極活物質を含有する負極活物質層と、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に形成された電解質層とを有し、上記負極活物質層および上記電解質層の少なくとも一方にGe含有固体電解質材料を含有し、上記制御装置は、上記Si含有負極活物質の電位が上記Ge含有固体電解質材料の還元電位以下となるように制御する装置であることを特徴とする電池システムを提供することにより、上記課題を解決する。

## 明 細 書

発明の名称：

電池システム、電池システムの製造方法、電池の制御装置

### 技術分野

[0001] 本発明は、Ge含有固体電解質材料の還元分解を抑制した電池システムに関する。

### 背景技術

[0002] 近年におけるパソコン、ビデオカメラおよび携帯電話等の情報関連機器や通信機器等の急速な普及に伴い、その電源として利用される電池の開発が重要視されている。また、自動車産業界等においても、電気自動車用あるいはハイブリッド自動車用の高出力かつ大容量の電池の開発が進められている。現在、種々の電池の中でも、エネルギー密度が高いという観点から、リチウム電池が注目を浴びている。

[0003] リチウム電池に代表される電池には、通常、イオン伝導性を有する電解質材料が用いられる。中でも、固体電解質材料は、液体電解質材料（電解液）に比べて液漏れ等の心配がないため、安全装置の簡略化が図れるという利点がある。また、固体電解質材料として、Ge元素を含有するGe含有固体電解質材料が知られている。Ge含有固体電解質材料の中には、比較的高いイオン伝導性を発揮する材料が知られているが、Ge含有固体電解質材料は還元電位が高く、還元分解されやすいという性質がある（非特許文献1）。

[0004] また、例えば特許文献1には、Geの還元反応が起こる電位がリチウム基準で約0.3Vであることから、Geを含有する固体電解質を、金属リチウム等の負極活物質（電位がリチウム基準で約0.3V以下の負極活物質）と組み合わせて用いることができないという問題が記載されている。この問題を解決するために、特許文献1では、負極に含まれる第二の固体電解質と、負極に接する隔離体に含まれる第四の固体電解質とに、Geを含まない固体電解質を用いた電池を提案している。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2003-217663号公報

### 非特許文献

[0006] 非特許文献1：S. Kondo et al., “New lithium ion conductors based on  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$  system”, Solid State Ionics, Volumes 53-56, Part 2, July-August 1992, Pages 1183-1186

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] このように、Ge含有固体電解質材料は還元分解されやすく、還元電位以下の電位で使用することは困難であるとされていた。

[0008] 本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、Ge含有固体電解質材料の還元分解を抑制した電池システムを提供することを主目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するために、本発明者等が鋭意研究を重ねた結果、Ge含有固体電解質材料を、Si含有負極活物質と組み合わせた場合には、Ge含有固体電解質材料を還元電位以下の電位で使用しても、例外的に電池特性が劣化しないことを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0010] すなわち、本発明においては、電池と、制御装置とを備える電池システムであって、上記電池は、正極活物質を含有する正極活物質層と、Si含有負極活物質を含有する負極活物質層と、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に形成された電解質層とを有し、上記負極活物質層および上記電解質層の少なくとも一方にGe含有固体電解質材料を含有し、上記制御装置は、上記Si含有負極活物質の電位が上記Ge含有固体電解質材料の還元電位以下となるように制御する装置であることを特徴とする電池システムを提供する。

[0011] 本発明によれば、Ge含有固体電解質材料に、Si含有負極活物質を組み

合わせることで、上記制御を行う制御装置を設けた場合であっても、Ge含有固体電解質材料の還元分解を抑制した電池システムとすることができる。

[0012] 上記発明において、上記制御装置は、上記電池の電流を遮断するスイッチ部を備え、上記Si含有負極活物質の電位が上記Ge含有固体電解質材料の還元電位より大きい時に充電が開始された場合に、上記Si含有負極活物質の電位が上記Ge含有固体電解質材料の還元電位より小さくなるまで充電を継続するよう、上記スイッチ部を制御することが好ましい。

[0013] 上記発明においては、上記Ge含有固体電解質材料が、S元素をさらに含有することが好ましい。

[0014] 上記発明においては、上記Ge含有固体電解質材料が、Li元素をさらに含有することが好ましい。

[0015] 上記発明においては、上記Ge含有固体電解質材料が、P元素をさらに含有することが好ましい。

[0016] 上記発明においては、上記Ge含有固体電解質材料が、M<sub>1</sub>元素、M<sub>2</sub>元素およびS元素を含有し、上記M<sub>1</sub>は、Li、Na、K、Mg、Ca、Znからなる群から選択される少なくとも一種であり、上記M<sub>2</sub>は、P、Sb、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、V、Nbからなる群から選択される少なくとも一種であり、かつ、少なくともGeを含み、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有し、上記 $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度をI<sub>A</sub>とし、 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度をI<sub>B</sub>とした場合に、I<sub>B</sub>/I<sub>A</sub>の値が0.50未満であることが好ましい。

[0017] 上記発明においては、上記Ge含有固体電解質材料が、M<sub>1</sub>元素およびS元素から構成される八面体Oと、M<sub>2a</sub>元素およびS元素から構成される四面体T<sub>1</sub>と、M<sub>2b</sub>元素およびS元素から構成される四面体T<sub>2</sub>とを有し、上記四面体T<sub>1</sub>および上記八面体Oは稜を共有し、上記四面体T<sub>2</sub>および上記八面体Oは頂点を共有する結晶構造を主体として含有し、上記M<sub>1</sub>は、Li、Na、K、Mg、Ca、Znからなる群から選択される少なくとも一種であり、上記

$M_{2a}$ および $M_{2b}$ は、それぞれ独立に、P、Sb、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、V、Nbからなる群から選択される少なくとも一種であり、上記 $M_{2a}$ および上記 $M_{2b}$ の少なくとも一方はGeを含むことが好ましい。

[0018] 上記発明において、上記制御装置は、上記Si含有負極活物質の電位が0.25V (vs. Li/Li+)以下となるように制御する装置であることが好ましい。

[0019] 上記発明においては、上記Si含有負極活物質が、Siであることが好ましい。

[0020] 上記発明においては、上記固体電解質層に含まれる上記Ge含有固体電解質材料と、上記負極活物質層に含まれる上記Si含有負極活物質とが接触していることが好ましい。

[0021] また、本発明においては、電池と、制御装置とを備える電池システムの製造方法であって、正極活物質を含有する正極活物質層と、Si含有負極活物質を含有する負極活物質層と、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に形成された電解質層とを有し、上記負極活物質層および上記電解質層の少なくとも一方に、Ge含有固体電解質材料を含有する上記電池を組み立てる電池組立工程と、上記Si含有負極活物質の電位が上記Ge含有固体電解質材料の還元電位以下となるように制御する上記制御装置を設置する制御装置設置工程と、を有することを特徴とする電池システムの製造方法を提供する。

[0022] 本発明によれば、Ge含有固体電解質材料にSi含有負極活物質を組み合わせた電池に対して、上記制御を行う制御装置を設置することで、Ge含有固体電解質材料の還元分解を抑制した電池システムを得ることができる。

[0023] また、本発明においては、正極活物質を含有する正極活物質層と、Si含有負極活物質を含有する負極活物質層と、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に形成された電解質層とを有し、上記負極活物質層および上記電解質層の少なくとも一方に、Ge含有固体電解質材料を含有する上記電池

に対して、上記 S i 含有負極活物質の電位が上記 G e 含有固体電解質材料の還元電位以下となるように制御することを特徴とする電池の制御装置を提供する。

[0024] 本発明によれば、G e 含有固体電解質材料に S i 含有負極活物質を組み合わせた電池に対して、上記制御を行うことで、G e 含有固体電解質材料の還元分解を抑制することができる。

### 発明の効果

[0025] 本発明の電池システムは、G e 含有固体電解質材料の還元分解を抑制できるという効果を奏する。

### 図面の簡単な説明

- [0026] [図1]本発明の電池システムを説明する模式図である。  
[図2]本発明における電池の一例を示す概略断面図である。  
[図3]本発明における電池を説明する概略断面図である。  
[図4]本発明における G e 含有固体電解質材料を説明する X 線回折パターンである。  
[図5]本発明における G e 含有固体電解質材料の結晶構造の一例を説明する斜視図である。  
[図6]本発明の電池システムの製造方法における、電池組立工程の一例を示す概略断面図である。  
[図7]製造例 1 で得られた G e 含有固体電解質材料の X 線回折パターンである。  
[図8]製造例 1 で得られた G e 含有固体電解質材料の還元電位を測定した結果である。  
[図9]負極活物質である S i および C の作動電位を測定した結果である。  
[図10]実施例 1 で得られた評価用電池の充放電曲線である。  
[図11]実施例 2 で得られた評価用電池の充放電曲線である。  
[図12]比較例 1 で得られた評価用電池の充放電曲線である。  
[図13]比較例 2 で得られた評価用電池の充放電曲線である。

[図14]実施例1、2および比較例1、2で得られた評価用電池の充放電効率の結果である。

[図15]比較例1で得られた評価用電池の充電曲線である。

### 発明を実施するための形態

[0027] 以下、本発明の電池システム、電池システムの製造方法、電池の制御装置について、詳細に説明する。

[0028] A. 電池システム

本発明の電池システムは、電池と、制御装置とを備える電池システムであって、上記電池は、正極活物質を含有する正極活物質層と、S i含有負極活物質を含有する負極活物質層と、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に形成された電解質層とを有し、上記負極活物質層および上記電解質層の少なくとも一方にGe含有固体電解質材料を含有し、上記制御装置は、上記S i含有負極活物質の電位が上記Ge含有固体電解質材料の還元電位以下となるように制御する装置であることを特徴とするものである。

[0029] 図1は本発明の電池システムを説明する模式図であり、図2は本発明における電池の一例を示す概略断面図である。図1に示すように、本発明の電池システム30は、電池10と、制御装置20とを備える。また、図2に示すように、電池10は、正極活物質を含有する正極活物質層1と、S i含有負極活物質を含有する負極活物質層2と、正極活物質層1および負極活物質層2の間に形成された電解質層3と、正極活物質層1の集電を行う正極集電体4と、負極活物質層2の集電を行う負極集電体5と、これらの部材を収納する電池ケース6とを有する。

[0030] また、電池10は、負極活物質層2および電解質層3の少なくとも一方に、Ge含有固体電解質材料を含有する。具体的には、図3(a)に示すように、負極活物質層2がGe含有固体電解質材料11およびS i含有負極活物質12を含有していても良く、図3(b)に示すように、固体電解質層3がGe含有固体電解質材料11を含有し、負極活物質層2がS i含有負極活物質12を含有していても良い。なお、図示しないが、負極活物質層2および



固体電解質層 3 が、Ge 含有固体電解質材料 11 を含有していても良い。

[0031] 一方、図 1 における制御装置 20 は、例えば、Si 含有負極活物質の電位を測定する測定部と、Si 含有負極活物質の電位に応じて電池の電流を遮断するスイッチ部とを有する。また、制御装置 20 は、Si 含有負極活物質の電位が Ge 含有固体電解質材料の還元電位以下となるように制御する装置である。制御装置 20 は、Si 含有負極活物質の電位が Ge 含有固体電解質材料の還元電位より大きい時に充電が開始された場合に、Si 含有負極活物質の電位が Ge 含有固体電解質材料の還元電位より小さくなるまで充電を継続するよう、スイッチ部を制御する装置であることが好ましい。

[0032] 本発明によれば、Ge 含有固体電解質材料に、Si 含有負極活物質を組み合わせることで、上記制御を行う制御装置を設けた場合であっても、Ge 含有固体電解質材料の還元分解を抑制した電池システムとすることができる。通常、負極活物質の電位は充電により低くなるが、負極活物質の作動電位（活物質として機能する電位）が、Ge 含有固体電解質材料の還元電位よりも低い場合、充電反応よりも先に Ge 含有固体電解質材料の還元分解が生じ、充放電特性等の電池特性が大幅に低下するという問題がある。一方、負極活物質の電位を、Ge 含有固体電解質材料の還元電位よりも高く維持すると、充電反応が十分に進行しないという問題がある。そのため、還元電位が高い Ge 含有固体電解質材料と、作動電位が低い負極活物質とを組み合わせることは通常行われてこなかった。

[0033] これに対して、本発明においては、Ge 含有固体電解質材料に Si 含有負極活物質を組み合わせることにより、意外にも、Ge 含有固体電解質材料の還元分解を抑制できることを確認した。これにより、Ge 含有固体電解質材料の還元分解を抑制しつつ、Si 含有負極活物質のポテンシャルを十分に引き出すことが可能となった。Si 含有負極活物質は、充電時（金属イオン吸蔵時）の作動電位が低いという性質を有するが、一般的なカーボン系負極活物質に比べて非常に大きな容量を有する。本発明においては、Si 含有負極活物質を用いているため、高容量な電池システムとすることができる。また

、Ge含有固体電解質材料の中には、例えば、高いLiイオン伝導度（25℃で $10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上）を有するものがある。本発明においては、このようなGe含有固体電解質材料を用いることで、高出力な電池システムとすることができる。

[0034] また、Ge含有固体電解質材料の還元分解を抑制できるメカニズムは必ずしも明らかではないが、還元分解は電気分解であることから、還元電位でGe含有固体電解質材料に電子が供給されることが、Ge含有固体電解質材料の還元分解の原因であると推測される。本発明においては、電子伝導性が低いSi含有負極活物質を用いたため、Ge含有固体電解質材料の還元分解を抑制できた可能性がある。また、別の推定メカニズムとしては、Ge含有固体電解質材料の還元分解生成物が、Si含有負極活物質と反応し、両者の界面に、Ge含有固体電解質材料の還元分解を抑制する被膜が形成された可能性が考えられる。なお、上述した図3では、Ge含有固体電解質材料11およびSi含有負極活物質12が接触しているが、本発明における接触は、両者が直接接触している場合と、被膜を介して接触している場合との両方を包含する概念である。被膜の存在は、例えば、透過型電子顕微鏡（TEM）、電界放出型走査電子顕微鏡により確認できる可能性がある。

以下、本発明の電池システムについて、構成ごとに説明する。

[0035] 1. 電池

本発明における電池は、正極活物質層と、負極活物質層と、電解質層とを少なくとも有する。まず、本発明における負極活物質層について説明する。

[0036] (1) 負極活物質層

本発明における負極活物質層は、少なくともSi含有負極活物質を含有する層であり、必要に応じて、固体電解質材料、導電化材および結着材の少なくとも一つを含有していても良い。特に、本発明においては、負極活物質層が固体電解質材料を含有することが好ましい。イオン伝導性の高い負極活物質層を得ることができるからである。さらに、本発明においては、負極活物質層がGe含有固体電解質材料を含有することが好ましい。

## [0037] (i) Si含有負極活物質

本発明におけるSi含有負極活物質は、少なくともSi元素を含有する活物質であれば特に限定されるものではない。Si含有負極活物質としては、例えば、Si、Si合金、Si酸化物、Si窒化物、Si硫化物等を挙げることができる。Si合金としては、例えばSi-Al系合金、Si-Sn系合金、Si-In系合金、Si-Ag系合金、Si-Pb系合金、Si-Sb系合金、Si-Bi系合金、Si-Mg系合金、Si-Ca系合金、Si-Ge系合金、Si-Pb系合金等を挙げることができる。なお、例えばSi-Al系合金とは、少なくともSiおよびAlを含む合金を意味し、SiおよびAlのみから構成される合金であっても良く、さらに別の元素を含有する合金であっても良い。Si-Al系合金以外に例示した上記合金についても同様である。Si合金は、2成分系合金であっても良く、3成分系以上の多成分系合金であっても良い。また、Si酸化物としては、SiO等を挙げることができる。また、Si含有負極活物質は、膜状であっても良く、粉末状であっても良い。

[0038] 負極活物質層におけるSi含有負極活物質の含有量は、特に限定されるものではないが、例えば50重量%以上であることが好ましく、60重量%～99重量%の範囲内であることがより好ましく、70重量%～95重量%の範囲内であることがさらに好ましい。

## [0039] (ii) Ge含有固体電解質材料

本発明におけるGe含有固体電解質材料は、少なくともGe元素を含有する固体電解質材料であれば特に限定されるものではない。中でも、Ge含有固体電解質材料は、S元素をさらに含有すること、すなわち、硫化物固体電解質材料であること好ましい。イオン伝導性が高いからである。また、Ge含有固体電解質材料は、Li元素をさらに含有すること、すなわち、Liイオン伝導性固体電解質材料であることが好ましい。有用なリチウム電池を得ることができるからである。また、Ge含有固体電解質材料は、P元素をさらに含有することが好ましい。化学的安定性を向上させることができるから

である。

[0040] Ge含有固体電解質材料は、非晶質体（ガラス）であっても良く、結晶質体であっても良く、ガラスを熱処理したガラスセラミックスであっても良い。また、Ge含有固体電解質材料は、酸化物固体電解質材料であっても良く、硫化物固体電解質材料であっても良い。例えばLiイオン伝導性を有する酸化物固体電解質材料としては、NASICON型構造を有する固体電解質材料を挙げることができ、具体的には、Li-Al-Ge-P-O系の固体電解質材料を挙げることができる。特に、本発明においては、Liイオン伝導性を有する酸化物固体電解質材料が、一般式 $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) で表される固体電解質材料(LAGP)であることが好ましい。

[0041] また、例えばLiイオン伝導性を有する硫化物固体電解質材料としては、Li-Ge-S系の固体電解質材料を挙げることができる。Li-Ge-S系の固体電解質材料は、Li、GeおよびSのみから構成されるものであっても良く、一種または二種以上の他の元素をさらに含有するものであっても良い。他の元素としては、例えば、P、Sb、Si、Sn、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、V、Nb等を挙げることができ、中でもPが好ましい。また、硫化物固体電解質材料は、いわゆるthio-LISICON型の固体電解質材料であっても良い。さらに、硫化物固体電解質材料（特にガラス状の硫化物固体電解質材料）は、Li等のハロゲン化物を含有していても良く、 $Li_3PO_4$ 等のオルトオキソ酸リチウム塩を含有していても良い。

[0042] 特に、本発明においては、Ge含有固体電解質材料が、 $M_1$ 元素、 $M_2$ 元素およびS元素を含有し、上記 $M_1$ は、Li、Na、K、Mg、Ca、Znからなる群から選択される少なくとも一種であり、上記 $M_2$ は、P、Sb、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、V、Nbからなる群から選択される少なくとも一種であり、かつ、少なくともGeを含み、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有し、上記 $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を $I_A$ とし、 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を $I_B$ とした

場合に、 $I_B/I_A$ の値が0.50未満であることが好ましい。イオン伝導性が高いからである。以下、このGe含有固体電解質材料を硫化物固体電解質材料Xとする。

[0043] 図4は、イオン伝導性の高い硫化物固体電解質材料Xと、イオン伝導性の低い硫化物固体電解質材料Yとの違いを説明するX線回折パターンである。なお、図4における2つの硫化物固体電解質材料は、ともに $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$ の組成を有する。硫化物固体電解質材料Xは、 $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置、および、 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有する。硫化物固体電解質材料Yも同様のピークを有する。ここで、 $2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークを有する結晶相と、 $2\theta = 27.33^\circ$ 付近のピークを有する結晶相とは、互いに異なる結晶相であると考えられる。なお、本発明においては、 $2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークを有する結晶相を「結晶相A」と称し、 $2\theta = 27.33^\circ$ 付近のピークを有する結晶相を「結晶相B」と称する場合がある。

[0044] 結晶相A、Bは、ともにイオン伝導性を示す結晶相であるが、そのイオン伝導性には違いがある。結晶相Aは、結晶相Bに比べて、イオン伝導性が顕著に高いと考えられる。従来合成方法（例えば固相法）では、イオン伝導性の低い結晶相Bの割合を少なくすることができず、イオン伝導性を十分に高くすることができなかった。これに対して、本発明では、後述する製造例1に記載した方法等により、イオン伝導性の高い結晶相Aを積極的に析出させることができるため、イオン伝導性の高い硫化物固体電解質材料Xを得ることができる。

[0045] また、本発明においては、硫化物固体電解質材料Xおよび硫化物固体電解質材料Yを区別するため、 $2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークの回折強度を $I_A$ とし、 $2\theta = 27.33^\circ$ 付近のピークの回折強度を $I_B$ とし、 $I_B/I_A$ の値を0.50未満に規定している。なお、 $I_B/I_A$ の値が0.50未満の硫化物固体電解質材料Xは、従来合成方法では得ることができないと考えられる。また、イオン伝導性の観点からは、イオン伝導性の高い結晶相Aの割合

が高いことが好ましい。そのため、 $I_B/I_A$ の値はより小さいことが好ましく、具体的には0.45以下であることが好ましく、0.25以下であることがより好ましく、0.15以下であることがさらに好ましく、0.07以下であることが特に好ましい。また、 $I_B/I_A$ の値は0であることが好ましい。言い換えると、硫化物固体電解質材料Xは、結晶相Bのピークである $2\theta = 27.33^\circ$  付近のピークを有しないことが好ましい。

[0046] 硫化物固体電解質材料Xは、 $2\theta = 29.58^\circ$  付近にピークを有する。このピークは、上述したように、イオン伝導性の高い結晶相Aのピークの一つである。ここで、 $2\theta = 29.58^\circ$  は、後述する製造例1で得られた実測値であり、材料組成等によって結晶格子が若干変化し、ピークの位置が $2\theta = 29.58^\circ$  から多少前後する場合がある。そのため、本発明においては、結晶相Aの上記ピークを、 $29.58^\circ \pm 0.50^\circ$  の位置のピークとして定義する。結晶相Aは、通常、 $2\theta = 17.38^\circ$ 、 $20.18^\circ$ 、 $20.44^\circ$ 、 $23.56^\circ$ 、 $23.96^\circ$ 、 $24.93^\circ$ 、 $26.96^\circ$ 、 $29.07^\circ$ 、 $29.58^\circ$ 、 $31.71^\circ$ 、 $32.66^\circ$ 、 $33.39^\circ$  のピークを有すると考えられる。なお、これらのピーク位置も、 $\pm 0.50^\circ$  の範囲で前後する場合がある。

[0047] 一方、 $2\theta = 27.33^\circ$  付近のピークは、上述したように、イオン伝導性の低い結晶相Bのピークの一つである。ここで、 $2\theta = 27.33^\circ$  は、後述する製造例2で得られた実測値であり、材料組成等によって結晶格子が若干変化し、ピークの位置が $2\theta = 27.33^\circ$  から多少前後する場合がある。そのため、本発明においては、結晶相Bの上記ピークを、 $27.33^\circ \pm 0.50^\circ$  の位置のピークとして定義する。結晶相Bは、通常、 $2\theta = 17.46^\circ$ 、 $18.12^\circ$ 、 $19.99^\circ$ 、 $22.73^\circ$ 、 $25.72^\circ$ 、 $27.33^\circ$ 、 $29.16^\circ$ 、 $29.78^\circ$  のピークを有すると考えられる。なお、これらのピーク位置も、 $\pm 0.50^\circ$  の範囲で前後する場合がある。

[0048] また、硫化物固体電解質材料Xは、 $M_1$ 元素、 $M_2$ 元素およびS元素を含有

するものである。上記 $M_1$ は、一価または二価の元素であることが好ましい。上記 $M_1$ としては、例えばLi、Na、K、Mg、Ca、Znからなる群から選択される少なくとも一種を挙げることができる。中でも、上記 $M_1$ は、少なくともLiを含むことが好ましい。また、上記 $M_1$ は、Liのみであっても良く、Liと、他の元素との組み合わせであっても良い。また、上記 $M_1$ は、一価の元素（例えばLi、Na、K）であり、その一部が二価以上の元素（例えばMg、Ca、Zn）で置換されたものであっても良い。これにより、一価の元素が移動しやすくなりイオン伝導性が向上する。

[0049] 一方、上記 $M_2$ は、少なくともGeを含む。また、上記 $M_2$ は、三価、四価または五価の元素であることが好ましい。上記 $M_2$ としては、例えば、P、Sb、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、V、Nbからなる群から選択される一種を挙げることができる。中でも、本発明においては、上記 $M_2$ が、PおよびGeを少なくとも含むことが好ましい。

[0050] また、硫化物固体電解質材料Xは、Li元素、Ge元素、P元素およびS元素を含有することが好ましい。さらに、LiGePS系の硫化物固体電解質材料の組成は、 $Li_{(4-x)}Ge_{(1-x)}P_xS_4$ （ $x$ は、 $0 < x < 1$ を満たす）の組成であることが好ましい。イオン伝導性の高い硫化物固体電解質材料とすることができるからである。ここで、 $Li_{(4-x)}Ge_{(1-x)}P_xS_4$ の組成は、 $Li_3PS_4$ および $Li_4GeS_4$ の固溶体の組成に該当する。すなわち、この組成は、 $Li_3PS_4$ および $Li_4GeS_4$ のタイライン上の組成に該当する。なお、 $Li_3PS_4$ および $Li_4GeS_4$ は、いずれもオルト組成に該当し、化学的安定性が高いという利点を有する。

[0051] また、 $Li_{(4-x)}Ge_{(1-x)}P_xS_4$ における $x$ は、所定の $I_B/I_A$ の値を得ることができる値であれば特に限定されるものではないが、例えば、 $0.4 \leq x$ を満たすことが好ましく、 $0.5 \leq x$ を満たすことがより好ましく、 $0.6 \leq x$ を満たすことがさらに好ましい。一方、上記 $x$ は、 $x \leq 0.8$ を満たすことが好ましく、 $x \leq 0.75$ を満たすことがより好ましい。このような $x$ の範囲とすることにより、 $I_B/I_A$ の値をより小さくできるからであ

る。

[0052] また、本発明においては、Ge含有固体電解質材料が、 $M_1$ 元素およびS元素から構成される八面体Oと、 $M_{2a}$ 元素およびS元素から構成される四面体 $T_1$ と、 $M_{2b}$ 元素およびS元素から構成される四面体 $T_2$ とを有し、上記四面体 $T_1$ および上記八面体Oは稜を共有し、上記四面体 $T_2$ および上記八面体Oは頂点を共有する結晶構造を主体として含有し、上記 $M_1$ は、Li、Na、K、Mg、Ca、Znからなる群から選択される少なくとも一種であり、上記 $M_{2a}$ および $M_{2b}$ は、それぞれ独立に、P、Sb、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、V、Nbからなる群から選択される少なくとも一種であり、上記 $M_{2a}$ および上記 $M_{2b}$ の少なくとも一方はGeを含むことが好ましい。以下、このGe含有固体電解質材料を硫化物固体電解質材料Zとする。

[0053] 図5は、硫化物固体電解質材料Zの結晶構造の一例を説明する斜視図である。図5に示す結晶構造において、八面体Oは、中心元素として $M_1$ を有し、八面体の頂点に6個のSを有しており、典型的には $LiS_6$ 八面体である。四面体 $T_1$ は、中心元素として $M_{2a}$ を有し、四面体の頂点に4個のSを有しており、典型的には $GeS_4$ 四面体および $PS_4$ 四面体の両方である。四面体 $T_2$ は、中心元素として $M_{2b}$ を有し、四面体の頂点に4個のSを有しており、典型的には $PS_4$ 四面体である。さらに、四面体 $T_1$ および八面体Oは稜を共有し、四面体 $T_2$ および八面体Oは頂点を共有している。

[0054] 硫化物固体電解質材料Zは、上記結晶構造を主体として含有することを大きな特徴とする。硫化物固体電解質材料の全結晶構造における上記結晶構造の割合は特に限定されるものではないが、より高いことが好ましい。イオン伝導性の高い硫化物固体電解質材料とすることができるからである。上記結晶構造の割合は、具体的には、70重量%以上であることが好ましく、90重量%以上であることがより好ましい。なお、上記結晶構造の割合は、例えば、放射光XRDにより測定することができる。特に、硫化物固体電解質材料Zは、上記結晶構造の単相材料であることが好ましい。イオン伝導性を極



めて高くすることができるからである。

[0055] なお、硫化物固体電解質材料ZにおけるM<sub>1</sub>元素、M<sub>2</sub>元素（M<sub>2a</sub>元素、M<sub>2b</sub>元素）およびその他の事項については、上述した硫化物固体電解質材料Xに記載した内容と同様であるので、ここでの記載は省略する。

[0056] 本発明におけるGe含有固体電解質材料の形状は特に限定されるものではないが、例えば粉末状を挙げることができる。さらに、粉末状のGe含有固体電解質材料の平均粒径は、例えば0.1 μm～50 μmの範囲内であることが好ましい。また、負極活物質層におけるGe含有固体電解質材料の含有量は、特に限定されるものではないが、例えば0.1重量%～80重量%の範囲内であることが好ましく、1重量%～60重量%の範囲内であることがより好ましく、10重量%～50重量%の範囲内であることがさらに好ましい。

[0057] (iii) 負極活物質層

本発明における負極活物質層は、さらに導電化材を含有していても良い。導電化材の添加により、負極活物質層の導電性を向上させることができる。導電化材としては、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンファイバー等を挙げることができる。また、負極活物質層は、結着材を含有していても良い。結着材の種類としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素含有結着材等を挙げることができる。また、負極活物質層の厚さは、例えば0.1 μm～1000 μmの範囲内であることが好ましい。

[0058] (2) 電解質層

本発明における電解質層は、正極活物質層および負極活物質層の間に形成される層である。電解質層は、イオンの伝導を行うことができる層であれば特に限定されるものではないが、固体電解質材料から構成される固体電解質層であることが好ましい。電解液を用いる電池に比べて、安全性の高い電池を得ることができるからである。さらに、本発明においては、固体電解質層が、上述したGe含有固体電解質材料を含有することが好ましい。固体電解

質層に含まれるGe含有固体電解質材料の割合は、例えば10重量%~100重量%の範囲内であることが好ましく、50重量%~100重量%の範囲内であることがより好ましい。本発明においては、固体電解質層がGe含有固体電解質材料のみから構成されていても良い。また、本発明においては、固体電解質層に含まれるGe含有固体電解質材料と、負極活物質層に含まれるSi含有負極活物質とが接触していることが好ましい。固体電解質層の厚さは、例えば0.1 $\mu$ m~1000 $\mu$ mの範囲内、中でも0.1 $\mu$ m~300 $\mu$ mの範囲内であることが好ましい。

[0059] また、本発明における電解質層は、電解液から構成される層であっても良い。電解液を用いる場合、固体電解質層を用いる場合に比べて安全性をさらに配慮する必要があるが、より高出力な電池を得ることができる。また、この場合は、通常、負極活物質層が上述したGe含有固体電解質材料を含有することになる。リチウム電池に用いられる電解液は、通常、リチウム塩および有機溶媒（非水溶媒）を含有する。リチウム塩としては、例えばLiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>等の無機リチウム塩、およびLiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>等の有機リチウム塩等を挙げることができる。上記有機溶媒としては、例えばエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ブチレンカーボネート（BC）等を挙げることができる。

[0060] （3）正極活物質層

本発明における正極活物質層は、少なくとも正極活物質を含有する層であり、必要に応じて、固体電解質材料、導電化材および結着材の少なくとも一つを含有していても良い。特に、本発明においては、正極活物質層が固体電解質材料を含有することが好ましい。イオン伝導性の高い正極活物質層を得ることができるからである。さらに、本発明においては、正極活物質層が上述したGe含有固体電解質材料を含有することが好ましい。また、正極活物

質としては、特に限定されるものではないが、例えば  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{LiVO}_2$ 、 $\text{LiCrO}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  等を挙げることができる。なお、正極活物質層に用いられる導電化材および結着材については、上述した負極活物質層における場合と同様である。また、正極活物質層の厚さは、例えば  $0.1\ \mu\text{m} \sim 1000\ \mu\text{m}$  の範囲内であることが好ましい。

[0061] (4) その他の構成

本発明の電池は、負極活物質層、電解質層および正極活物質層を少なくとも有するものである。さらに通常は、正極活物質層の集電を行う正極集電体、および負極活物質層の集電を行う負極集電体を有する。正極集電体の材料としては、例えば SUS、アルミニウム、ニッケル、鉄、チタンおよびカーボン等を挙げることができる。一方、負極集電体の材料としては、例えば SUS、銅、ニッケルおよびカーボン等を挙げることができる。正極集電体および負極集電体の厚さや形状等については、電池の用途等に応じて適宜選択することが好ましい。また、電池ケースには、一般的な電池の電池ケースを用いることができる。電池ケースとしては、例えば SUS 製電池ケース等を挙げることができる。

[0062] (5) 電池

本発明の電池は、一次電池であっても良く、二次電池であっても良いが、中でも二次電池であることが好ましい。繰り返し充放電でき、例えば車載用電池として有用だからである。電池の形状としては、例えば、コイン型、ラミネート型、円筒型および角型等を挙げることができる。

[0063] 2. 制御装置

本発明における制御装置は、上記 Si 含有負極活物質の電位が上記 Ge 含有固体電解質材料の還元電位以下となるように制御する装置である。制御装置は、例えば、Si 含有負極活物質の電位を測定する測定部と、Si 含有負極活物質の電位に応じて電池の電流を遮断するスイッチ部とを有するもので

ある。

[0064] Ge含有固体電解質材料の還元電位は、一般的には、サイクリックボルタンメトリにより求めることができる。一方、Ge含有固体電解質材料がLiを含有する硫化物固体電解質材料である場合、Ge含有固体電解質材料の還元電位を、以下の(a)、(b)により詳細に求めても良い。なお、Ge含有固体電解質材料がLiを含有しない固体電解質材料であっても、同様の方法で、Ge含有固体電解質材料の還元電位を求めることができる。

[0065] (a) 還元電位評価用電池の作製

まず、 $\text{Li}_2\text{S}$ を0.382771gと、 $\text{P}_2\text{S}_5$ 0.617229gとをメノウ乳鉢で混合し、 $\text{ZrO}_2$ ボール( $\phi 10\text{mm} \times 10$ 個)とともに $\text{ZrO}_2$ ポット(45cc)に入れ、フリッチュ製のボールミル装置で回転数370rpm、40時間の条件で処理し、硫化物固体電解質材料( $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ )を得る。次に、得られた硫化物固体電解質材料を100mg取り、 $\phi 11.3\text{mm}$ のマコール製シリンダに入れ1ton/cm<sup>2</sup>でプレスし、固体電解質層を形成する。次に、測定対象である硫化物固体電解質材料(Ge含有固体電解質材料)、および、ステンレス鋼粒子を体積比で1:1となるように混合し、その粉末を15mg取り、固体電解質層の一方の表面に入れ、4ton/cm<sup>2</sup>でプレスする。さらに、 $\phi 10\text{mm}$ に打ち抜いたIn箔を4枚と $\phi 6\text{mm}$ で打ち抜いたLi箔1枚とを固体電解質層の他方の表面に配置し、1ton/cm<sup>2</sup>でプレスし、発電要素を得る。得られた発電要素の両面にステンレス鋼(集電体)を配置し、6Ncmのトルクでねじ締結して拘束する。この状態で、LiおよびInの合金化を促進するため10時間静置し、還元電位評価用電池を得る。なお、上記作業はすべてAr雰囲気下で行う。

(b) 還元電位の測定

得られた還元電位評価用電池を用い、LiIn合金を参照極とし、測定対象を含有する層を作用極として、0.1mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で-0.62Vまで定電流充電を行う。これにより、横軸を容量とし、縦軸を作用極の電

位 (vs.  $\text{Li|In}$ ) とした充電曲線を得る。得られた充電曲線の電位に  $0.62\text{ V}$  を足し、電位基準を  $\text{Li|In}$  から  $\text{Li}^+/\text{Li}$  に変更する。変更した充電曲線において、電位を容量で微分し、横軸を電位とし、縦軸を  $dV/dQ$  のグラフを作成する。 $dV/dQ$  の値が  $-0.01 \sim 0.01$  の範囲内にある直線部 A と、傾きを有する直線部 B との交点を還元電位と考え、一義的に定義するために、直線部 A であり、かつ、 $dV/dQ = 0$  となる最大の電位、を還元電位と定義する。

[0066] また、本発明においては、 $\text{Si}$  含有負極活物質の電位が  $\text{Ge}$  含有固体電解質材料の還元電位以下となるように制御する。中でも、 $\text{Si}$  含有負極活物質の電位が、金属イオン吸蔵時の作動電位以下となるように制御することが好ましい。 $\text{Si}$  含有負極活物質の作動電位は、例えば、後述する実施例に記載するような評価用電池を作製し、充放電試験を行い、得られた曲線のプラトー部の電位から求めることができる。一方、 $\text{Si}$  含有負極活物質の作動電位を、以下の (c)、(d) により詳細に求めても良い。なお、 $\text{Li}$  イオン以外の金属イオンを用いた場合における  $\text{Si}$  含有負極活物質の作動電位も、同様の方法で求めることができる。

[0067] (c) 作動電位評価用電池の作製

まず、 $\text{Li}_2\text{S}$  を  $0.382771\text{ g}$  と、 $\text{P}_2\text{S}_5$   $0.617229\text{ g}$  とをメノウ乳鉢で混合し、 $\text{ZrO}_2$  ボール ( $\phi 10\text{ mm} \times 10$  個) とともに  $\text{ZrO}_2$  ポット ( $45\text{ cc}$ ) に入れ、フリッチュ製のボールミル装置で回転数  $370\text{ rpm}$ 、 $40$  時間の条件で処理し、硫化物固体電解質材料 ( $75\text{ Li}_2\text{S} \cdot 25\text{ P}_2\text{S}_5$ ) を得る。次に、得られた硫化物固体電解質材料を  $100\text{ mg}$  取り、 $\phi 11.3\text{ mm}$  のマコール製シリンダに入れ  $1\text{ ton/cm}^2$  でプレスし、固体電解質層を形成する。次に、得られた硫化物固体電解質材料、および  $\text{Si}$  含有負極活物質を体積比で  $1:1$  となるように混合し、その粉末を  $15\text{ mg}$  取り、固体電解質層の一方の表面に入れ、 $4\text{ ton/cm}^2$  でプレスする。さらに、 $\phi 10\text{ mm}$  に打ち抜いた  $\text{In}$  箔を 4 枚と  $\phi 6\text{ mm}$  で打ち抜いた  $\text{Li}$  箔 1 枚とを固体電解質層の他方の表面に配置し、 $1\text{ ton/cm}^2$  でプレスし、発

電要素を得る。得られた発電要素の両面にステンレス鋼（集電体）を配置し、6 N c mのトルクでねじ締結して拘束する。この状態で、L iおよびI nの合金化を促進するため10時間静置し、作動電位評価用電池を得る。なお、上記作業はすべてA r雰囲気下で行う。

(d) 作動電位の測定

得られた作動電位評価用電池を用い、L i I n合金を参照極とし、S i含有負極活物質を含有する層を作用極として、0.1 mA / c m<sup>2</sup>の電流密度で-0.62 Vまで定電流充電を行う。これにより、横軸を容量とし、縦軸を作用極の電位 (v s. L i I n) とした充電曲線を得る。得られた充電曲線の電位に0.62 Vを足し、電位基準をL i I nからL i / L i<sup>+</sup>に変更する。変更した充電曲線において、電位を容量で微分し、横軸を電位とし、縦軸をd V / d Qのグラフを作成する。d V / d Qの値が-0.01 ~ 0.01の範囲内にある直線部Aと、傾きを有する直線部Bとの交点を作動電位と考え、一義的に定義するために、直線部Aであり、かつ、d V / d Q = 0となる最大の電位、を作動電位と定義する。

- [0068] 本発明においては、例えば、S i含有負極活物質の電位が0.25 V (v s. L i / L i<sup>+</sup>) 以下となるように制御することが好ましく、S i含有負極活物質の電位が0.15 V (v s. L i / L i<sup>+</sup>) 以下となるように制御することがより好ましく、S i含有負極活物質の電位が0.05 V (v s. L i / L i<sup>+</sup>) 以下となるように制御することがさらに好ましい。

[0069] B. 電池システムの製造方法

次に、本発明の電池システムの製造方法について説明する。本発明の電池システムの製造方法は、電池と、制御装置とを備える電池システムの製造方法であって、正極活物質を含有する正極活物質層と、S i含有負極活物質を含有する負極活物質層と、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に形成された電解質層とを有し、上記負極活物質層および上記電解質層の少なくとも一方に、G e含有固体電解質材料を含有する上記電池を組み立てる電池組立工程と、上記S i含有負極活物質の電位が上記G e含有固体電解質材

料の還元電位以下となるように制御する上記制御装置を設置する制御装置設置工程と、を有することを特徴とするものである。

[0070] 図6は電池組立工程の一例を示す概略断面図である。具体的には、固体電解質層を備える固体電池の製造方法の一例を示す概略断面図である。図6においては、まず、固体電解質材料をプレスすることにより、固体電解質層3を形成する(図6(a))。次に、固体電解質層3の一方の表面上に正極合材を添加し、プレスすることにより正極活物質層1を形成し、その後、固体電解質層3の他方の表面に負極合材を添加し、プレスすることにより負極活物質層2を形成する(図6(b))。次に、正極活物質層1の表面上に正極集電体4を配置し、負極活物質層2の表面上に負極集電体5を配置する(図6(c))。最後に、この部材を、電池ケース6の内部に収納し、密閉することにより、電池10が得られる(図6(d))。図示しないが、この得られた電池10に、Si含有負極活物質の電位がGe含有固体電解質材料の還元電位以下となるように制御する制御装置を設置することで、電池システムが得られる。

[0071] 本発明によれば、Ge含有固体電解質材料にSi含有負極活物質を組み合わせた電池に対して、上記制御を行う制御装置を設置することで、Ge含有固体電解質材料の還元分解を抑制した電池システムを得ることができる。

以下、本発明の電池システムの製造方法について、工程毎に説明する。

#### [0072] 1. 電池組立工程

本発明における電池組立工程は、上述した電池を組み立てる工程である。電池の組み立て方法は、特に限定されるものではなく、一般的な方法と同様である。また、図6に示した電池組立工程は一例に過ぎず、順番等は任意に変更することができる。

#### [0073] 2. 制御装置設置工程

本発明における制御装置設置工程は、上述した制御装置を設置する工程である。制御装置を設置するタイミングは、所望の電池システムを作製できれば特に限定されるものではない。例えば、電池組立工程後に制御装置を設置

しても良く、電池組立工程中に制御装置を設置しても良い。

[0074] C. 電池の制御装置

次に、本発明の電池の制御装置について説明する。本発明の電池の制御装置は、正極活物質を含有する正極活物質層と、S i 含有負極活物質を含有する負極活物質層と、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に形成された電解質層とを有し、上記負極活物質層および上記電解質層の少なくとも一方に、Ge 含有固体電解質材料を含有する上記電池に対して、上記S i 含有負極活物質の電位が上記Ge 含有固体電解質材料の還元電位以下となるように制御することを特徴とするものである。

[0075] 本発明によれば、Ge 含有固体電解質材料にS i 含有負極活物質を組み合わせた電池に対して、上記制御を行うことで、Ge 含有固体電解質材料の還元分解を抑制することができる。本発明の電池の制御装置については、上記「A. 電池システム」に記載した内容と同様であるので、ここでの記載は省略する。

[0076] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

## 実施例

[0077] 以下に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明する。

[0078] [製造例1]

(Ge 含有固体電解質材料の合成)

出発原料として、硫化リチウム ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) と、五硫化ニリン ( $\text{P}_2\text{S}_5$ ) と、硫化ゲルマニウム ( $\text{GeS}_2$ ) とを用いた。これらの粉末をアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、 $\text{Li}_2\text{S}$ を0.39019g、 $\text{P}_2\text{S}_5$ を0.377515g、 $\text{GeS}_2$ を0.232295gの割合で混合し、原料組成物を得た。次に、原料組成物1gを、ジルコニアボール(10mmφ、10個)とともに、ジルコニア製のポット(45ml)に入れ、ポットを完全に密閉し



た（アルゴン雰囲気）。このポットを遊星型ボールミル機（フリッチュ製P7）に取り付け、台盤回転数370rpmで、40時間メカニカルミリングを行った。これにより、 $\text{Li}_{3.33}\text{Ge}_{0.33}\text{P}_{0.67}\text{S}_4$ の組成を有する、非晶質化したイオン伝導性材料を得た。

[0079] 次に、得られたイオン伝導性材料を、カーボンコートした石英管に入れ真空封入した。真空封入した石英管の圧力は、約30Paであった。次に、石英管を焼成炉に設置し、6時間かけて室温から550℃まで昇温し、550℃を8時間維持し、その後室温まで徐冷した。これにより、 $\text{Li}_{3.33}\text{Ge}_{0.33}\text{P}_{0.67}\text{S}_4$ の組成を有する結晶質のGe含有固体電解質材料（電解質粉末）を得た。なお、上記組成は、 $\text{Li}_{(4-x)}\text{Ge}_{(1-x)}\text{P}_x\text{S}_4$ における $x=0.67$ の組成に該当するものである。

[0080] 得られたGe含有固体電解質材料を用いて、X線回折（XRD）測定を行った。XRD測定は、粉末試料に対して、不活性雰囲気下、CuK $\alpha$ 線使用の条件で行った。その結果を図7に示す。図7に示されるように、単相のGe含有固体電解質材料が得られた。ピークの位置は、 $2\theta=17.38^\circ$ 、 $20.18^\circ$ 、 $20.44^\circ$ 、 $23.56^\circ$ 、 $23.96^\circ$ 、 $24.93^\circ$ 、 $26.96^\circ$ 、 $29.07^\circ$ 、 $29.58^\circ$ 、 $31.71^\circ$ 、 $32.66^\circ$ 、 $33.39^\circ$ であった。すなわち、これらのピークが、イオン伝導性の高い結晶相Aのピークであると考えられる。なお、イオン伝導性の低い結晶相Bのピークである $2\theta=27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークは確認されなかった。

[0081] また、得られたGe含有固体電解質材料の結晶構造をX線構造解析により同定した。XRDで得られた回折図形を基に直接法で晶系・結晶群を決定し、その後、実空間法により結晶構造を同定した。その結果、上述した図5のような結晶構造を有することが確認された。すなわち、四面体 $T_1$ （ $\text{GeS}_4$ 四面体および $\text{PS}_4$ 四面体）と、八面体 $O$ （ $\text{LiS}_6$ 八面体）とは稜を共有し、四面体 $T_2$ （ $\text{PS}_4$ 四面体）と、八面体 $O$ （ $\text{LiS}_6$ 八面体）とは頂点を共有している結晶構造であった。この結晶構造が高Li伝導に寄与すると考えら

れる。

[0082] [製造例2]

(Ge含有固体電解質材料の合成)

出発原料として、硫化リチウム ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) と、五硫化ニリン ( $\text{P}_2\text{S}_5$ ) と、硫化ゲルマニウム ( $\text{GeS}_2$ ) とを用いた。これらの粉末をアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、 $\text{Li}_2\text{S}$ を0.3878g、 $\text{P}_2\text{S}_5$ を0.4818g、 $\text{GeS}_2$ を0.1304gの割合で混合し、原料組成物を得た。次に、原料組成物1gを、メノウ乳鉢で混合した。次に、得られた混合物を、カーボンコートした石英管に入れ真空封入した。真空封入した石英管の圧力は、約30Paであった。次に、石英管を焼成炉に設置し、6時間かけて室温から700℃まで昇温し、700℃を8時間維持し、その後室温まで徐冷した。これにより、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ の組成を有する結晶質のGe含有固体電解質材料(電解質粉末)を得た。なお、上記組成は、 $\text{Li}_{(4-x)}\text{Ge}_{(1-x)}\text{P}_x\text{S}_4$ における $x=0.75$ の組成に該当するものである。

[0083] 得られたGe含有固体電解質材料を用いて、X線回折(XRD)測定を行った。その結果、イオン伝導性の高い結晶相Aのピーク、およびイオン伝導性の低い結晶相Bのピークの両方が確認された。 $I_B/I_A$ の値は0.50であった。

[0084] [実施例1]

製造例1で得られた電解質粉末を用いて、評価用電池を作製した。まず、正極活物質層として、In箔(ニラコ社製φ10mm、厚さ0.1mm)にLi箔(本庄ケミカル社製)を貼付したもの(LiIn箔)を用意した。次に、負極活物質であるSi粉末(高純度化学研究所製)と、製造例1で得られた電解質粉末と、導電化材(デンカブラック、電気化学工業社製)とを、重量比でSi粉末:電解質粉末:導電化材=78:17:5となるように秤量し、メノウ乳鉢で混合した。これにより、負極合材を得た。

[0085] 次に、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 硫化物ガラス80mgを、マコール製のシリンダに添加し、1ton/cm<sup>2</sup>でプレスし、固体電解質層を形成した。次に、固体電解

質層の一方の表面に、負極合材 2 mg を添加し、4 ton/cm<sup>2</sup> でプレスし、固体電解質層上に負極活物質層を形成した。次に、固体電解質層の他方の表面に、LiIn箔を配置し、1 ton/cm<sup>2</sup> でプレスし、発電要素を得た。その発電要素を 6 Ncm で拘束し、評価用電池を得た。

[0086] [実施例 2]

製造例 1 で得られた電解質粉末の代わりに、製造例 2 で得られた電解質粉末を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして評価用電池を得た。

[0087] [比較例 1]

負極活物質としてカーボン粉末（グラファイト）を用いた。このカーボン粉末と、製造例 1 で得られた電解質粉末とを、重量比でカーボン粉末：電解質粉末 = 50 : 50 となるように秤量し、メノウ乳鉢で混合した。これにより、負極合材を得た。この負極合材を 1.5 mg 用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして評価用電池を得た。

[0088] [比較例 2]

負極活物質として Sn 粉末（高純度化学研究所製）を用いた。この Sn 粉末と、製造例 1 で得られた電解質粉末とを、重量比で Sn 粉末：電解質粉末 = 90 : 10 となるように秤量し、メノウ乳鉢で混合した。これにより、負極合材を得た。この負極合材を 20 mg 用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして評価用電池を得た。

[0089] [評価]

(1) 還元電位および作動電位の測定

製造例 1 で得られた Ge 含有固体電解質材料の還元電位を、上述した (a)、(b) の手法により求めた。その結果を図 8 に示す。図 8 に示すように、Ge 含有固体電解質材料の還元電位は 0.251 V (vs Li/Li<sup>+</sup>) であった。一方、実施例 1 で使用した Si 粉末、および、比較例 1 で使用したカーボン粉末の作動電位を、上述した (c)、(d) の手法により求めた。その結果を図 9 に示す。図 9 (a) に示すように、Si 粉末の作動電位は 0.232 V (vs Li/Li<sup>+</sup>) であり、図 9 (b) に示すように、カー

ボン粉末の作動電位は $0.198\text{ V (vs Li/Li+)}$ であった。

[0090] (2) 定電流充放電試験

実施例1および実施例2で得られた評価用電池に対して、 $-0.60\text{ V}\sim 1\text{ V}$ の範囲（リチウム基準では、 $0.02\text{ V}\sim 1.62\text{ V}$ の範囲）で $0.3\text{ mA}$ の定電流一定電圧充放電試験を行った。なお、定電圧値は、放電時に $0.02\text{ V (vs Li/Li+)}$ とし、放電時に $1.62\text{ V (vs Li/Li+)}$ とした。また、比較例1で得られた評価用電池に対して、 $-0.62\text{ V}\sim 1\text{ V}$ の範囲（リチウム基準では、 $0.00\text{ V}\sim 1.62\text{ V}$ の範囲）で $0.15\text{ mA}$ の定電流充放電試験を行った。また、比較例2で得られた評価用電池に対して、 $-0.62\text{ V}\sim 1\text{ V}$ の範囲（リチウム基準では、 $0.00\text{ V}\sim 1.62\text{ V}$ の範囲）で $2\text{ mA}$ の定電流充放電試験を行った。充電容量に対する放電容量の比（放電容量／充電容量）を充放電効率（クーロン効率）とした。また、参照極を正極として、負極側の充放電挙動を確認した。その結果を図10～図13に示す。

[0091] 図10～図13は、それぞれ実施例1、2および比較例1、2で得られた評価用電池の充放電曲線であり、図14は、実施例1、2および比較例1、2で得られた評価用電池の充放電効率の結果である。図10、図11に示すように、実施例1、2では、充電時に、 $\text{Li}$ および $\text{Si}$ の合金化電位（作動電位）である $0.232\text{ V (vs Li/Li+)}$ 付近にプラト一部を観測し、放電時に $0.501\text{ V (vs Li/Li+)}$ 付近にプラト一部を観測した。さらに、実施例1、2では、 $4200\text{ mAh/g}$ の理論容量を有する $\text{Si}$ を用いているが、実際に $3000\text{ mAh}$ 以上の非常に大きな容量を可逆に利用できることが確認できた。また、図14に示すように、実施例1、2の充放電効率は、いずれも90%を超える高い結果となった。このように、 $\text{Ge}$ 含有固体電解質材料に $\text{Si}$ 含有負極活物質を組み合わせることで、 $\text{Si}$ 含有負極活物質の電位を、 $\text{Ge}$ 含有固体電解質材料の還元電位以下まで下げても、正常に電池として作動することが確認された。また、実施例1、2では、 $\text{Si}$ 含有負極活物質の電位を、約 $0\text{ V (vs Li/Li+)}$ まで下げているた

め、Ge含有固体電解質材料の還元分解は生じていると推測される。しかしながら、実施例1、2では、良好な可逆性を示したため、還元分解は抑制されていると考えられる。

[0092] 一方、図12に示すように、比較例1では、充電時にプラト一部が確認されず、0.25V (vs Li/Li+) 付近から直線的に電位が低下した。さらに、カーボンに見られる段階的な電位変化は観測されなかった。また、充電容量は1000mAh/gであり、カーボンの理論容量である370mAh/gを大きく超過した。さらに、放電時にも、プラト一部が確認されなかった。また、図14に示すように、比較例1の充放電効率は20%と著しく低かった。このように、Ge含有固体電解質材料とカーボン系負極活物質とを組み合わせ用い、カーボン系負極活物質の電位をGe含有固体電解質材料の還元電位以下まで下げると、正常に電池として作動しないことが確認された。

[0093] 図15は、図12のy軸拡大図であり、比較例1で得られた評価用電池の充電曲線である。なお、カーボンの理論充電曲線を重ねて示している。図15に示すように、製造例1で得られたGe含有固体電解質材料は、0.25V (vs Li/Li+) 以下の電位で、電気量を消費する副反応が生じると考えられる。すなわち、Ge含有固体電解質材料に電気量を消費され、カーボンとLiイオンとの電気化学反応は進行しなかったと考えられる。

[0094] また、図13に示すように、比較例2では、充電時に、LiおよびSnの合金化電位(作動電位)である0.354V (vs Li/Li+) 付近にプラト一部を観測し、放電時に0.614V (vs Li/Li+) 付近にプラト一部を観測した。また、図14に示すように、比較例2の充放電効率は41%と低かった。

### 符号の説明

- [0095] 1 … 正極活物質層  
2 … 負極活物質層  
3 … 電解質層

- 4 ... 正極集電体
- 5 ... 負極集電体
- 6 ... 電池ケース
- 10 ... 電池
- 11 ... Ge含有固体電解質材料
- 12 ... Si含有負極活物質
- 20 ... 制御装置
- 30 ... 電池システム

## 請求の範囲

- [請求項1] 電池と、制御装置とを備える電池システムであって、  
前記電池は、正極活物質を含有する正極活物質層と、S i 含有負極活物質を含有する負極活物質層と、前記正極活物質層および前記負極活物質層の間に形成された電解質層とを有し、前記負極活物質層および前記電解質層の少なくとも一方にG e 含有固体電解質材料を含有し、  
前記制御装置は、前記S i 含有負極活物質の電位が前記G e 含有固体電解質材料の還元電位以下となるように制御する装置であることを特徴とする電池システム。
- [請求項2] 前記制御装置は、  
前記電池の電流を遮断するスイッチ部を備え、  
前記S i 含有負極活物質の電位が前記G e 含有固体電解質材料の還元電位より大きい時に充電が開始された場合に、前記S i 含有負極活物質の電位が前記G e 含有固体電解質材料の還元電位より小さくなるまで充電を継続するよう、前記スイッチ部を制御することを特徴とする請求項1に記載の電池システム。
- [請求項3] 前記G e 含有固体電解質材料が、S元素をさらに含有することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の電池システム。
- [請求項4] 前記G e 含有固体電解質材料が、L i 元素をさらに含有することを特徴とする請求項3に記載の電池システム。
- [請求項5] 前記G e 含有固体電解質材料が、P元素をさらに含有することを特徴とする請求項4に記載の電池システム。
- [請求項6] 前記G e 含有固体電解質材料が、M<sub>1</sub>元素、M<sub>2</sub>元素およびS元素を含有し、前記M<sub>1</sub>は、L i、N a、K、M g、C a、Z nからなる群から選択される少なくとも一種であり、前記M<sub>2</sub>は、P、S b、S i、G e、S n、B、A l、G a、I n、T i、Z r、V、N bからなる群から選択される少なくとも一種であり、かつ、少なくともG e

を含み、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有し、前記 $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を $I_A$ とし、 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を $I_B$ とした場合に、 $I_B/I_A$ の値が0.50未満であることを特徴とする請求項1から請求項5までのいずれかの請求項に記載の電池システム。

[請求項7] 前記Ge含有固体電解質材料が、 $M_1$ 元素およびS元素から構成される八面体Oと、 $M_{2a}$ 元素およびS元素から構成される四面体 $T_1$ と、 $M_{2b}$ 元素およびS元素から構成される四面体 $T_2$ とを有し、前記四面体 $T_1$ および前記八面体Oは稜を共有し、前記四面体 $T_2$ および前記八面体Oは頂点を共有する結晶構造を主体として含有し、前記 $M_1$ は、Li、Na、K、Mg、Ca、Znからなる群から選択される少なくとも一種であり、前記 $M_{2a}$ および $M_{2b}$ は、それぞれ独立に、P、Sb、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、V、Nbからなる群から選択される少なくとも一種であり、前記 $M_{2a}$ および前記 $M_{2b}$ の少なくとも一方はGeを含むことを特徴とする請求項1から請求項5までのいずれかの請求項に記載の電池システム。

[請求項8] 前記制御装置は、前記Si含有負極活物質の電位が0.25V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)以下となるように制御する装置であることを特徴とする請求項1から請求項7までのいずれかの請求項に記載の電池システム。

[請求項9] 前記Si含有負極活物質が、Siであることを特徴とする請求項1から請求項8までのいずれかの請求項に記載の電池システム。

[請求項10] 前記固体電解質層に含まれる前記Ge含有固体電解質材料と、前記負極活物質層に含まれる前記Si含有負極活物質とが接触していることを特徴とする請求項1から請求項9までのいずれかの請求項に記載の電池システム。

[請求項11] 電池と、制御装置とを備える電池システムの製造方法であって、



正極活物質を含有する正極活物質層と、S i 含有負極活物質を含有する負極活物質層と、前記正極活物質層および前記負極活物質層の間に形成された電解質層とを有し、前記負極活物質層および前記電解質層の少なくとも一方に、G e 含有固体電解質材料を含有する前記電池を組み立てる電池組立工程と、

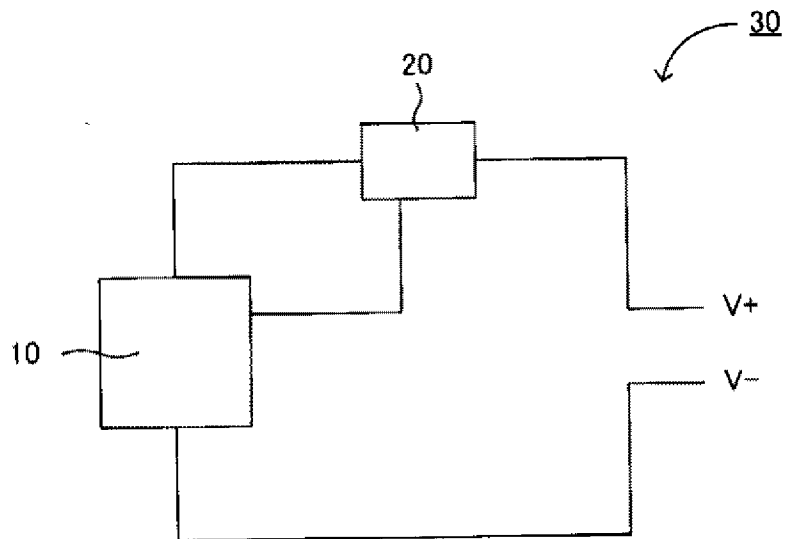
前記S i 含有負極活物質の電位が前記G e 含有固体電解質材料の還元電位以下となるように制御する前記制御装置を設置する制御装置設置工程と、

を有することを特徴とする電池システムの製造方法。

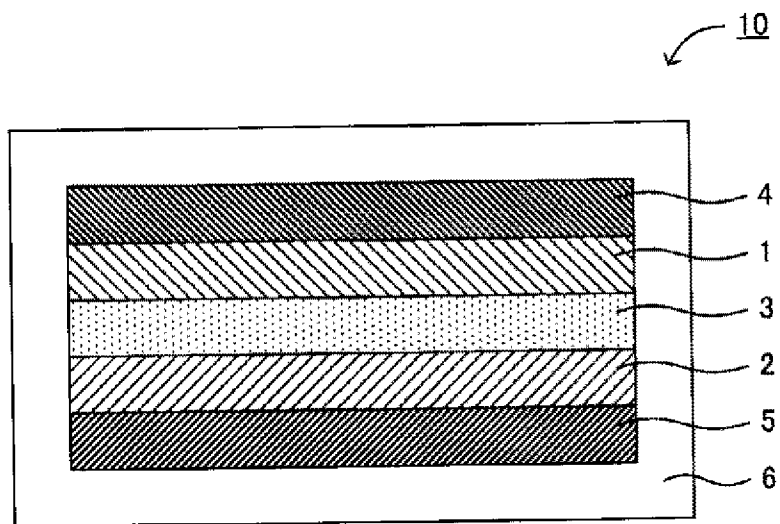
[請求項12]

正極活物質を含有する正極活物質層と、S i 含有負極活物質を含有する負極活物質層と、前記正極活物質層および前記負極活物質層の間に形成された電解質層とを有し、前記負極活物質層および前記電解質層の少なくとも一方に、G e 含有固体電解質材料を含有する前記電池に対して、前記S i 含有負極活物質の電位が前記G e 含有固体電解質材料の還元電位以下となるように制御することを特徴とする電池の制御装置。

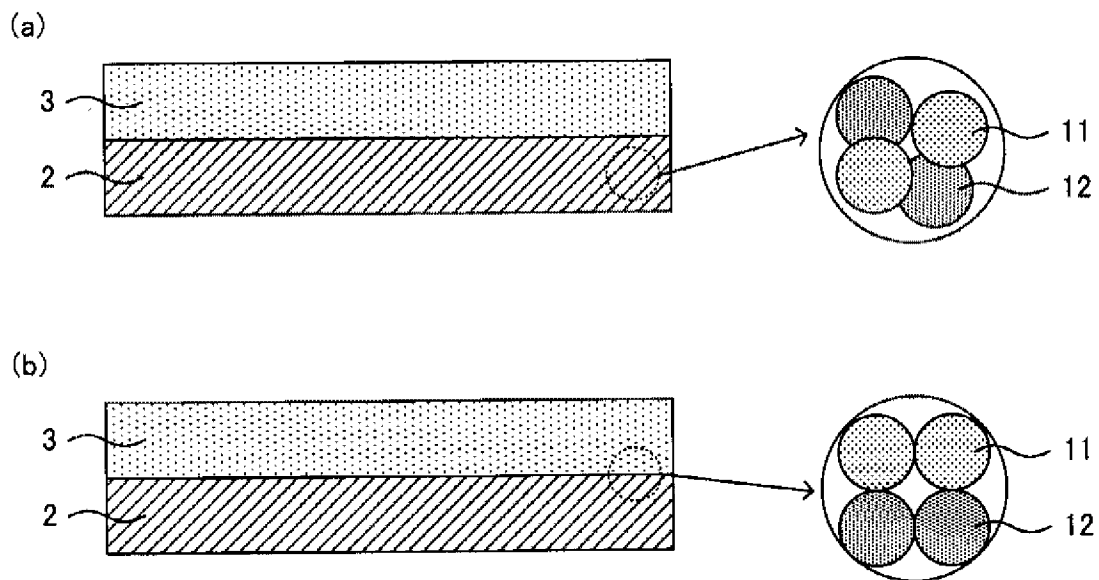
[図1]



[図2]

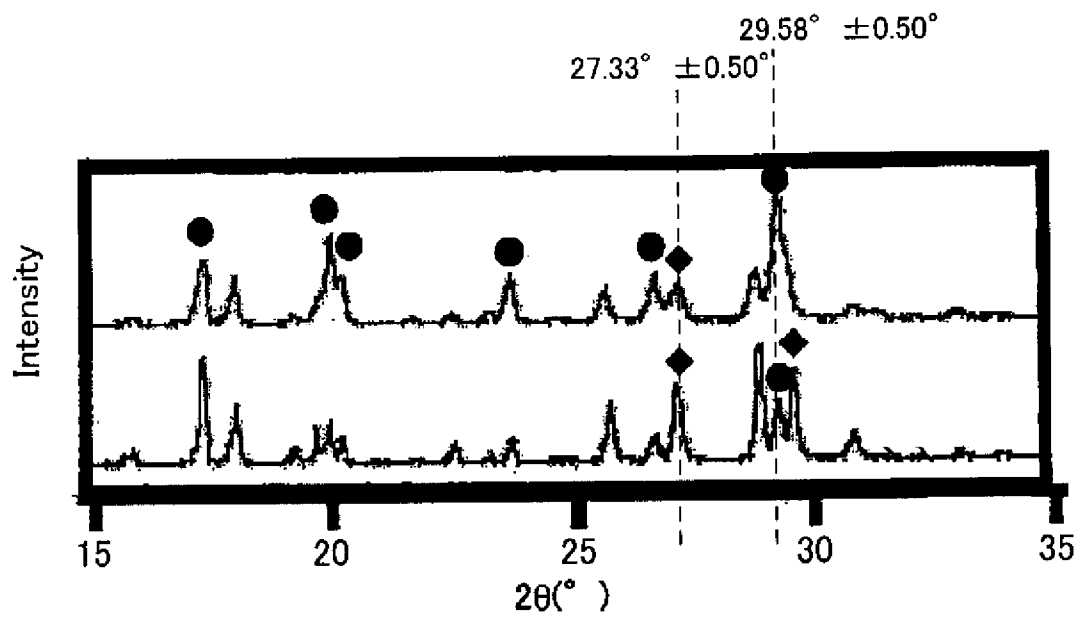


[図3]

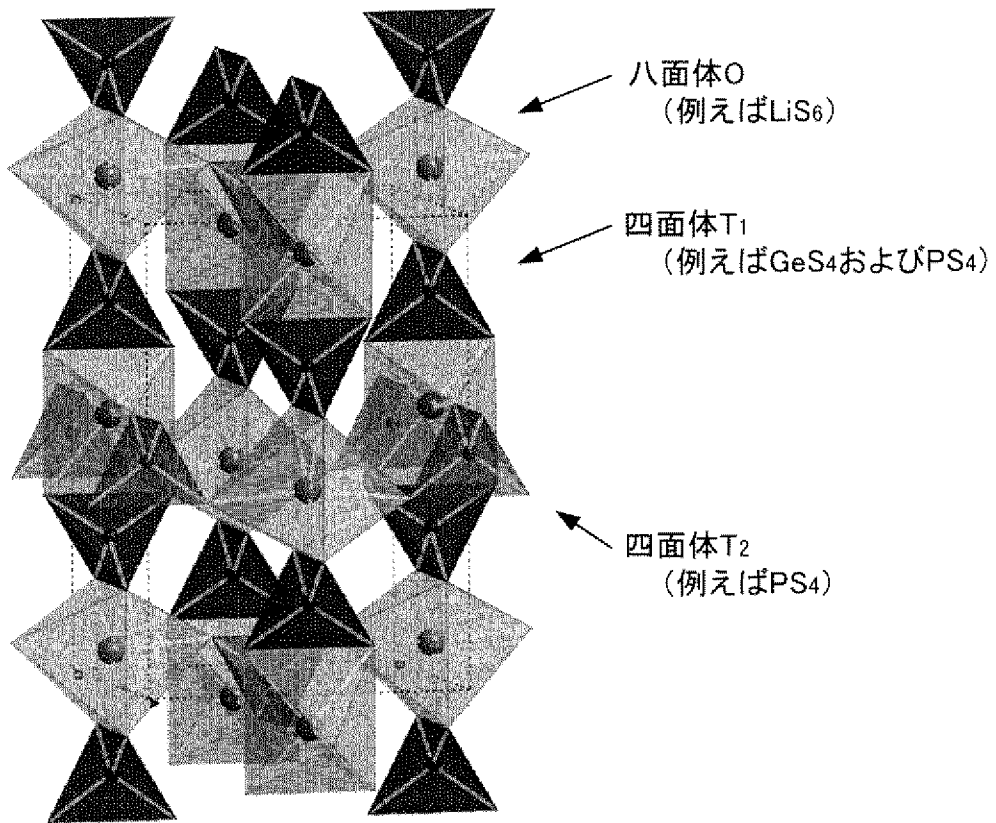


[図4]

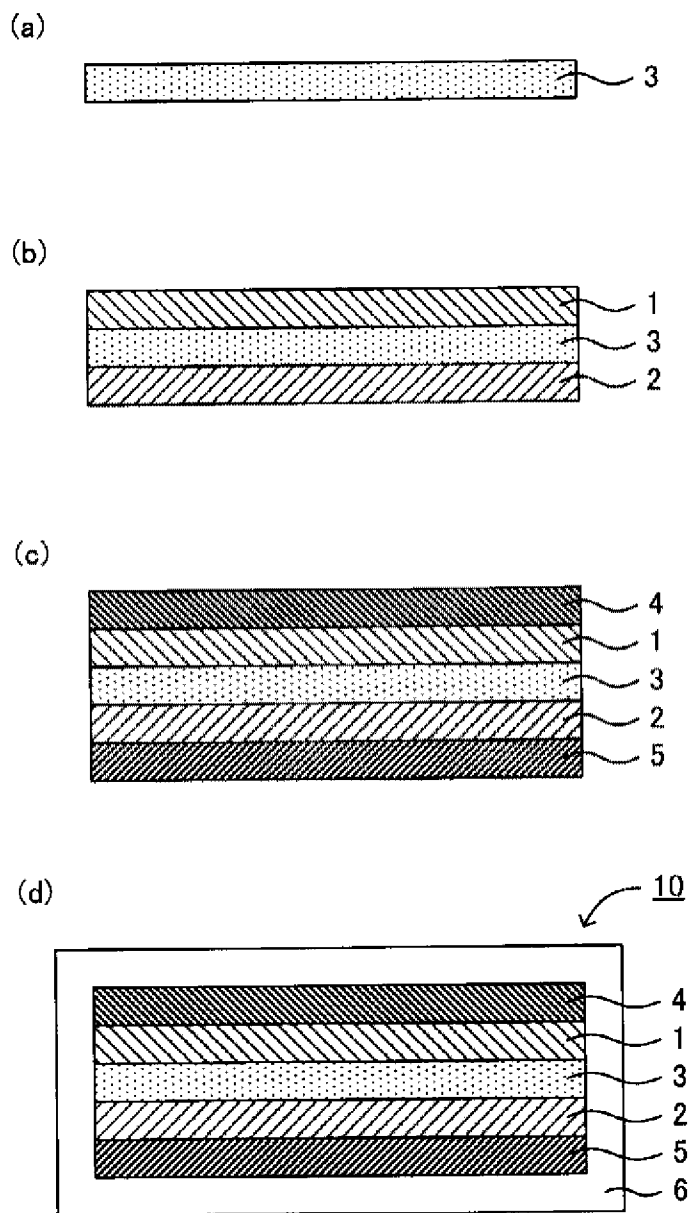
上段: イオン伝導性の高い硫化物固体電解質材料X  
下段: イオン伝導性の低い硫化物固体電解質材料Y



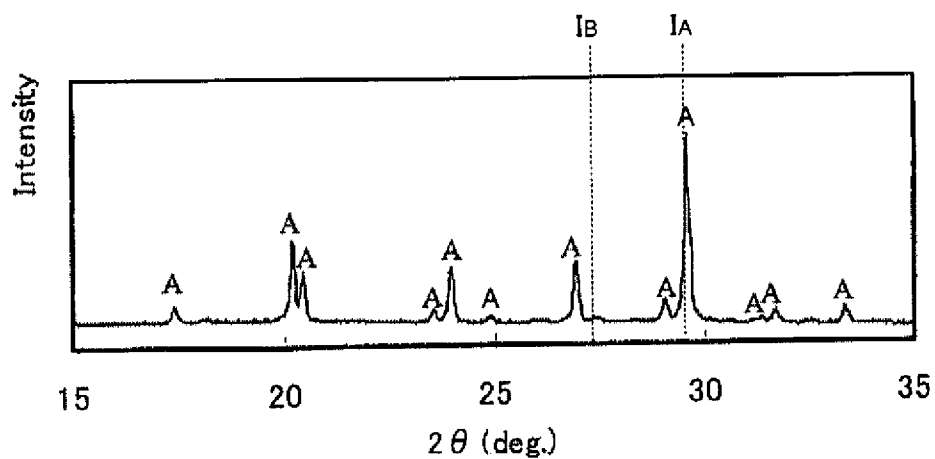
[図5]



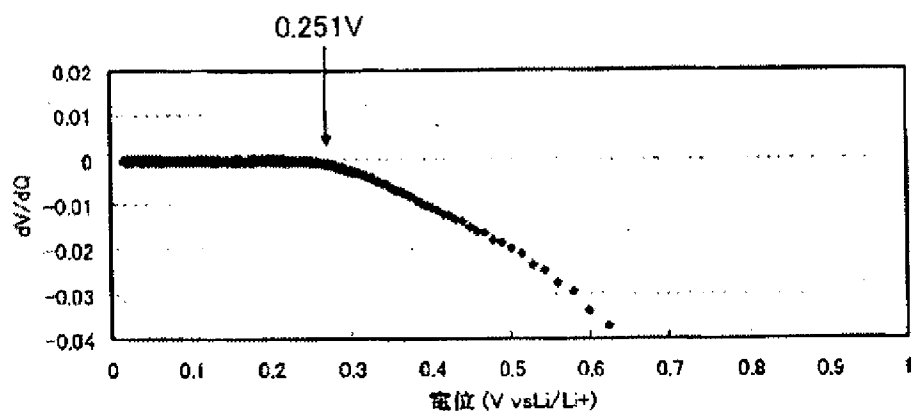
[図6]



[図7]

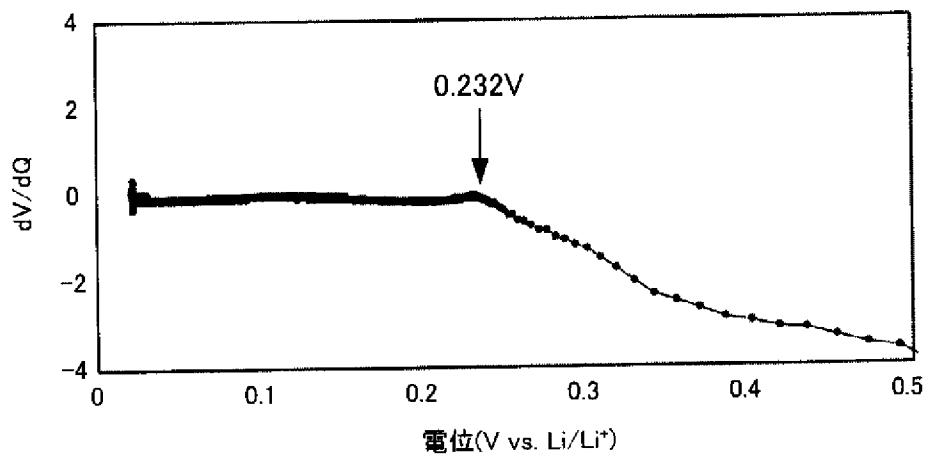


[図8]

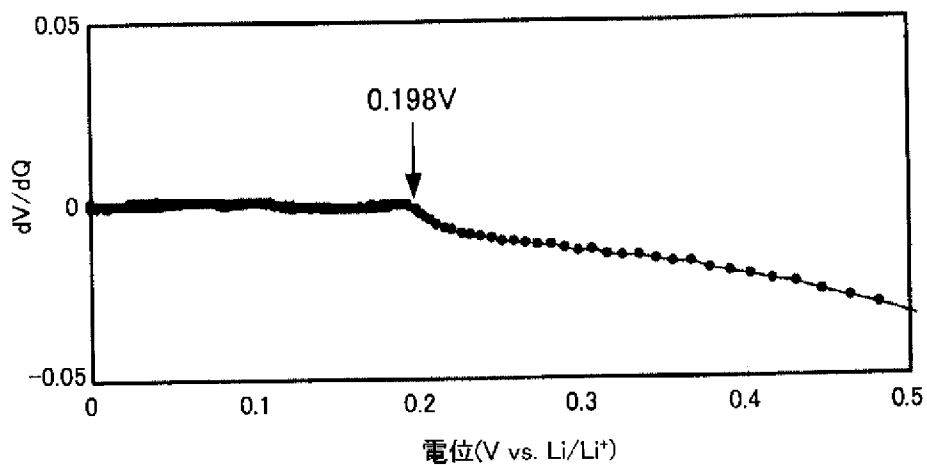


[図9]

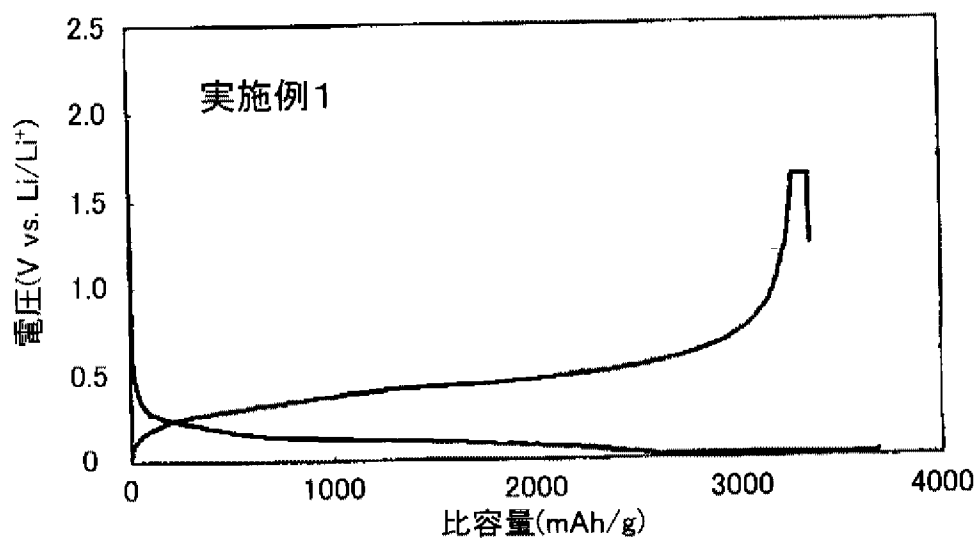
(a)



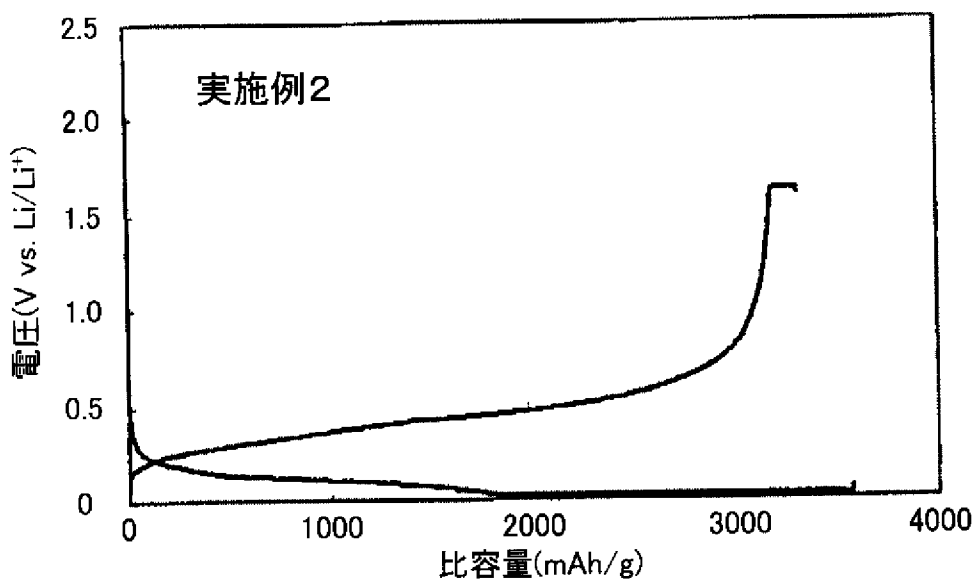
(b)



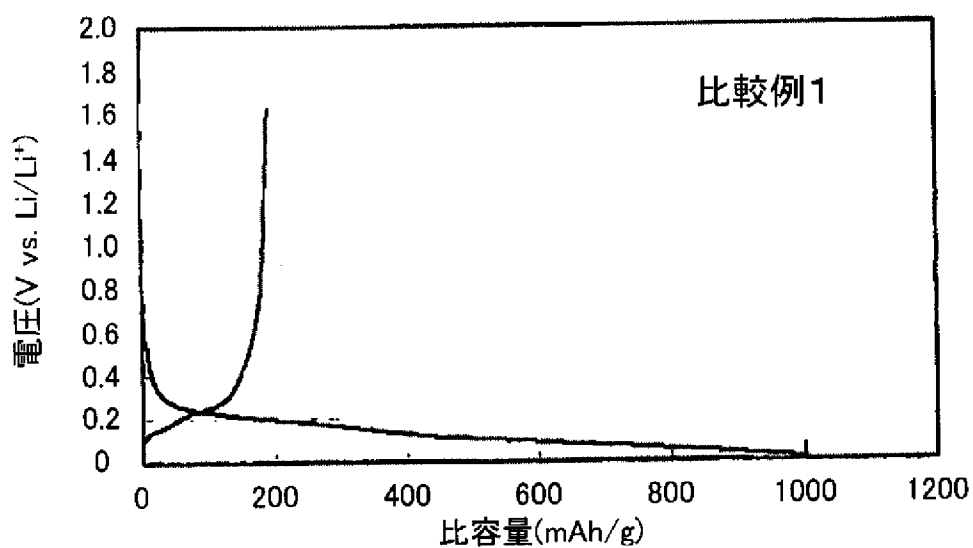
[図10]



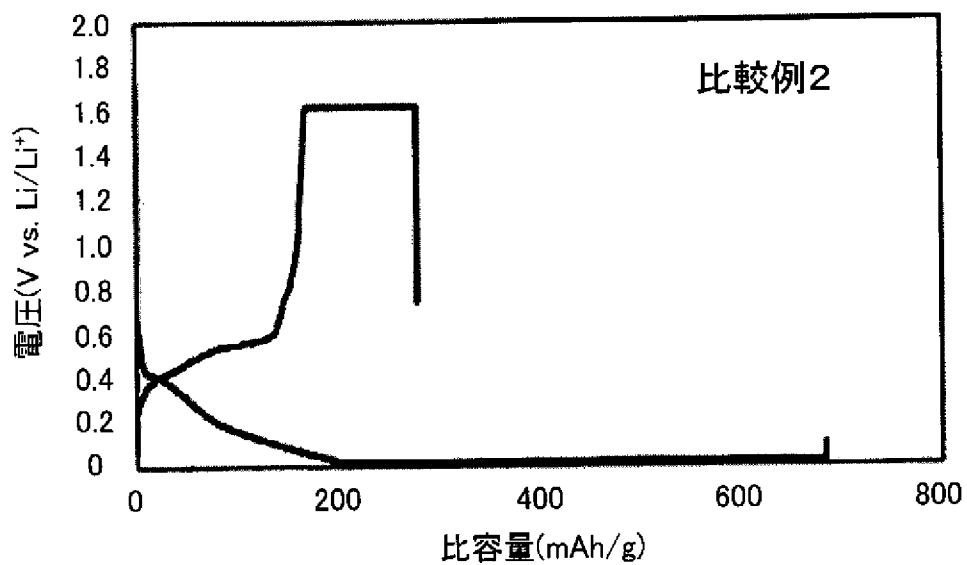
[図11]



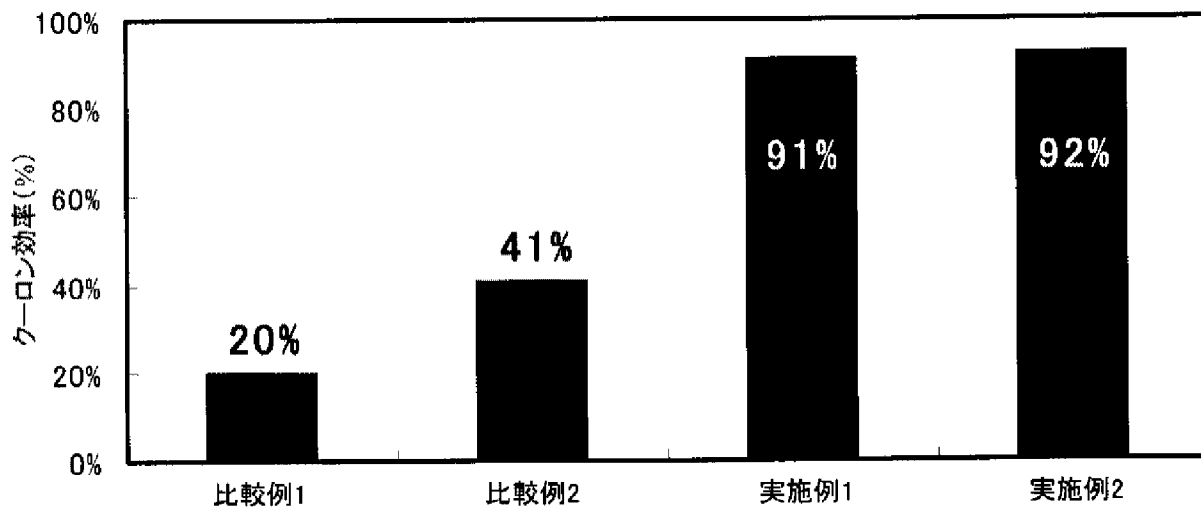
[図12]



[図13]

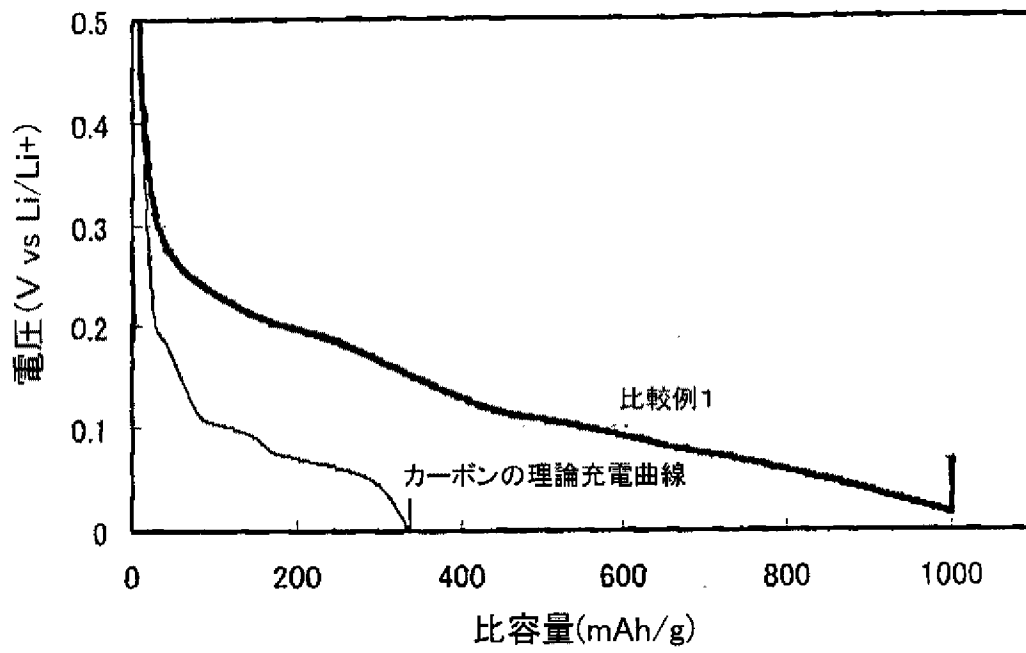


[図14]





[図15]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/063437

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/052(2010.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i,  
H01M10/0562(2010.01)i, H01M10/44(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/052, H01M4/134, H01M4/62, H01M10/0562, H01M10/44

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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	WO 2011/118801 A1 (Tokyo Institute of Technology), 29 September 2011 (29.09.2011), entire text & US 2013/0040208 A1 & EP 2555307 A1 & AU 2011230239 A & CN 102823049 A & KR 10-2012-0136372 A	1-12
A	JP 2003-217663 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 31 July 2003 (31.07.2003), entire text (Family: none)	1-12

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  
11 July, 2013 (11.07.13)

Date of mailing of the international search report  
23 July, 2013 (23.07.13)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/063437

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/060349 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 10 May 2012 (10.05.2012), entire text (Family: none)	1-12
A	WO 2009/101506 A1 (TOYOTA JIDOUSHA KABUSHIKI KAISHA), 20 August 2009 (20.08.2009), entire text & JP 2009-193803 A	1-12
A	WO 2011/065388 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 03 June 2011 (03.06.2011), entire text & US 2012/0231350 A1 & CN 102612782 A	1-12
E,A	WO 2013/084944 A1 (Toyota Motor Corp.), 13 June 2013 (13.06.2013), entire text (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. H01M10/052(2010.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0562(2010.01)i, H01M10/44(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M10/052, H01M4/134, H01M4/62, H01M10/0562, H01M10/44		
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 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013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	WO 2011/118801 A1 (国立大学法人東京工業大学) 2011.09.29, 文書全体 & US 2013/0040208 A1 & EP 2555307 A1 & AU 2011230239 A & CN 102823049 A & KR 10-2012-0136372 A	1-12
A	JP 2003-217663 A (日本電池株式会社) 2003.07.31, 文書全体 (ファミリーなし)	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 11.07.2013	国際調査報告の発送日 23.07.2013	
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) 宮部 裕一 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X    3 8 4 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2012/060349 A1 (株式会社 村田製作所) 2012. 05. 10, 文書全体 (ファミリーなし)	1-12
A	WO 2009/101506 A1 (TOYOTA J IDOUSH A K A B U S H I K I K A I S H A) 2009. 08. 20, 文書全体 & JP 2009-193803 A	1-12
A	WO 2011/065388 A1 (株式会社 村田製作所) 2011. 06. 03, 文書全体 & US 2012/0231350 A1 & CN 102612782 A	1-12
E, A	WO 2013/084944 A1 (トヨタ自動車株式会社) 2013. 06. 13, 文書全体 (ファミリーなし)	1-12