(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
2024年7月18日(18.07.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/150603 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/045075

(22) 国際出願日： 2023年12月15日(15.12.2023)

(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 2023-004054 2023年1月13日(13.01.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社村田製作所 (**MURATA MANUFACTURING CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 岩根 伸之 (**IWANE, Nobuyuki**); 〒6178555 京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 初貝 俊哉(**HATSUGAI, Shunya**); 〒6178555 京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).

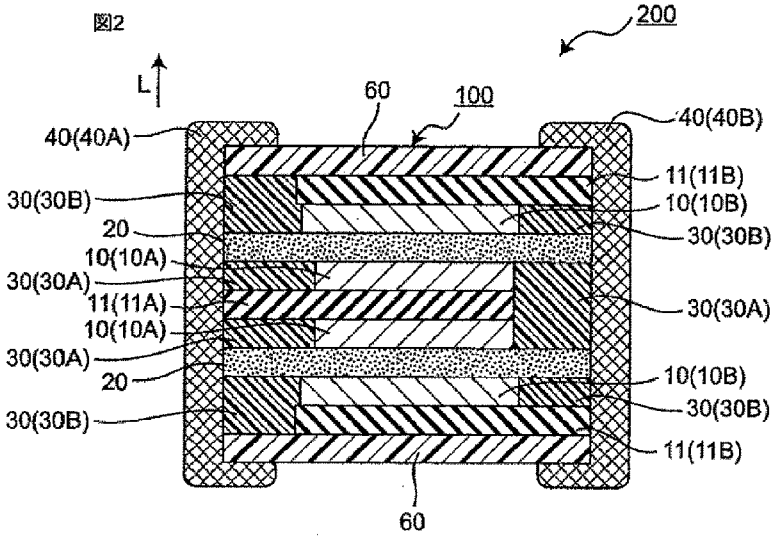
(74) 代理人: 山尾 憲人, 外(**YAMAO, Norihito** et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町８番１号 大阪梅田ツインタワーズ・ノース 青山特許事務所 Osaka (JP).

(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,

(54) **Title:** SOLID-STATE BATTERY

(54) 発明の名称： 固体電池

図2



(57) **Abstract:** Provided is a solid-state battery provided with a positive electrode layer comprising a solid electrolyte and a positive electrode active material that contains lithium. In a state in which the lithium desorption amount of the positive electrode active material is 40%, when the value of the maximum interplanar distance is considered to be 1 during X-ray diffraction (XRD) analysis measured while heating the positive electrode layer, the self-decomposition temperature at which a relative change in relation to the maximum interplanar distance is less than 0.995 is 215 ° C or higher. Further, the solid electrolyte contains lithium borosilicate glass.

(57) 要約：リチウムを含有する正極活物質、および固体電解質を含む正極層を備える固体電池が提供される。正極活物質のリチウム脱離量が４０％の状態において、正極層を加熱しながら測定されるＸＲＤ分析において、最大面間隔の値を１として、前記最大面間隔に対する相対的変化が０．９９５を下回る自己分解温度が２１５℃以上であり、固体電解質は、ホウケイ酸リチウムガラスを含む。

［続葉有］

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

明　細　書

発明の名称 ： 固体電池

技術分野

[0001]　本開示は、固体電池に関する。

背景技術

[0002]　従前より、繰り返しの充放電が可能な二次電池が様々な用途に用いられている。例えば、二次電池は、スマートフォンおよびノートパソコン等の電子機器の電源として用いられることがある。

[0003]　二次電池においては、充放電に寄与するイオン移動のための媒体として液体の電解質が一般に使用されている。つまり、いわゆる電解液が二次電池に用いられている。しかしながら、一般に、そのような二次電池においては、電解液の漏出防止の点で安全性が求められる。また、電解液に用いられる有機溶媒等は可燃性物質ゆえ、その点でも安全性が求められる。

[0004]　そこで、電解液に代えて、固体電解質を用いた固体電池について研究が進められている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第５２１１７２１号公報

特許文献2：特開２０２１－５２５４４９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006]　本願発明者は、従来の固体電池に克服すべき課題があることに気づき、そのための対策をとる必要性を新たに見出した。具体的には、以下の課題があることを見出した。

[0007]　固体電池中の正極物質としては、結晶構造を有するリチウム遷移金属酸化物、リチウム複合遷移金属酸化物を用いることができる（特許文献１および２参照）。この点につき、固体電池は高温条件下で用いられる場合があると

ころ、かかる高温条件下では、リチウムの脱離に伴って上記の正極活物質の結晶構造が不安定となり、これに起因して、高温条件下における固体電池の電池特性が劣化する虞がある。

[0008] 本開示は、かかる課題に鑑みてなされたものである。すなわち、本開示の主たる目的は、高温条件下においてもより好適な電池特性を有することが可能な固体電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 上記目的を達成するために、本開示の一実施形態では、

リチウムを含有する正極活物質、および固体電解質を含む正極層を備え、

前記正極活物質のリチウム脱離量が４０％の状態において、前記正極層を加熱しながら測定されるＸＲＤ分析において、最大面間隔の値を１として、前記最大面間隔に対する相対的変化が０．９９５を下回る自己分解温度が２１５℃以上であり、前記固体電解質がホウケイ酸リチウムガラスを含む、固体電池に関する。

発明の効果

[0010] 本開示の一実施形態に係る固体電池は、高温条件下においてもより好適な電池特性を有することが可能である。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図１は、本開示の一実施形態に係る固体電池を模式的に示した外観斜視図である。

[図2]図２は、図１の固体電池のＡ－Ａ断面を矢印方向で見たときの模式的断面図である。

[図3]図３は、本開示の一実施形態に係る固体電池における正極活物質の、加熱温度に対する面間隔の相対値を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本開示の固体電池を詳細に説明する。必要に応じて図面を参照して説明を行うものの、図示する内容は、本開示の理解のために模式的かつ例示

的に示したに過ぎず、外観や寸法比などは実物と異なり得る。

[0013] 本明細書でいう「断面視」とは、固体電池の積層構造における積層方向に対して略垂直な方向から捉えた形態（端的にいえば、層の厚み方向に平行な面で切り取った場合の形態）に基づいている。また、本明細書で用いる「平面視」または「平面視形状」とは、かかる層の厚み方向（即ち、上記の積層方向）に沿って対象物を上側または下側からみた場合の見取図に基づいている。

[0014] 本明細書で直接的または間接的に用いる“上下方向”および“左右方向”は、それぞれ図中における上下方向および左右方向に相当する。特記しない限り、同じ符号または記号は、同じ部材・部位または同じ意味内容を示すものとする。ある好適な態様では、鉛直方向下向き（すなわち、重力が働く方向）が「下方向」に相当し、その逆向きが「上方向」に相当すると捉えることができる。

[0015] 本開示でいう「固体電池」は、広義にはその構成要素が固体から成る電池を指し、狭義にはその構成要素（特に好ましくは全ての構成要素）が固体から成る全固体電池を指している。ある好適な態様では、本開示における固体電池は、電池構成単位を成す各層が互いに積層するように構成された積層型固体電池であり、好ましくはそのような各層が焼成体から成っている。「固体電池」は、充電および放電の繰り返しが可能な、いわゆる「二次電池」である。「二次電池」は、その名称に過度に拘泥されるものではなく、例えば、蓄電デバイスなども包含し得る。

[0016] 本開示の特徴は、固体電池に含まれる正極層に関係する。以下では、まず、固体電池の全体構造の把握のため、本開示の固体電池の基本的構成について説明する。ただし、ここで説明される固体電池の構成は、あくまでも発明の理解のための例示にすぎず、発明を限定するものではない。

[0017] ［固体電池の基本的構成］

図１は、本開示の一実施形態に係る固体電池を模式的に示した外観斜視図である。図２は、図１の固体電池のＡ－Ａ断面を矢印方向で見たときの模式

的断面図である。固体電池は、正極・負極の電極層と固体電解質とを少なくとも有する。具体的には、図１および図２に示すように、固体電池２００は、正極層１０Ａ、負極層１０Ｂ、およびそれらの間に少なくとも介在する固体電解質２０から成る電池構成単位を含んだ固体電池積層体１００を含む。

[0018] 本開示に係る固体電池２００は通常、

正極層１０Ａ、負極層１０Ｂ、およびそれらの間に介在する固体電解質層２０から成る電池構成単位を積層方向Ｌに沿って少なくとも１つ備える固体電池積層体１００；ならびに

固体電池積層体１００の対向する側面にそれぞれ設けられた正極端子４０Ａおよび負極端子４０Ｂ

を有して成る。固体電池積層体１００において、正極層１０Ａおよび負極層１０Ｂは固体電解質層２０を介して交互に積層されている。

[0019] 固体電池は、それを構成する各層が焼成によって形成されていてもよく、正極層、負極層および固体電解質層などが焼成層を成していてもよい。好ましくは、正極層、負極層および固体電解質層は、それぞれが互いに一体焼成されており、それゆえ固体電池積層体が一体焼成体を成していることが好ましい。

[0020] 正極層は、少なくとも正極活物質を含む電極層である。正極層は、更に固体電解質を含んでいてよい。ある好適な態様では、正極層は、正極活物質粒子と固体電解質粒子とを少なくとも含む焼成体から構成されている。一方、負極層は、少なくとも負極活物質を含む電極層である。負極層は、更に固体電解質を含んでいてよい。ある好適な態様では、負極層は、負極活物質粒子と固体電解質粒子とを少なくとも含む焼結体から構成されている。このような構成を有する正極層および負極層は、それぞれ「複合正極体」および「複合負極体」と称することもできる。

[0021] 正極活物質および負極活物質は、固体電池において電子の受け渡しに関与する物質である。固体電解質を介してイオンが正極層と負極層との間で移動（伝導）し、電子の受け渡しが行われることで充放電がなされる。正極層お

よび負極層の各電極層は特にリチウムイオンまたはナトリウムイオンを吸蔵放出可能な層であることが好ましい。つまり、固体電池は、固体電解質を介してリチウムイオンまたはナトリウムイオンが正極層と負極層との間で移動して電池の充放電が行われる全固体型二次電池であることが好ましい。

[0022]（正極層）

正極層１０Ａにおける固体電解質の含有量は、特に限定されず、通常は、正極層の全量に対して、１０～５０質量％、特に好ましくは２０～４０質量％である。正極層は２種以上の固体電解質を含んでもよく、その場合、それらの合計含有量が上記範囲内であればよい。

[0023]（負極層）

負極層に含まれる負極活物質としては、例えば、チタン（Ｔｉ）、ケイ素（Ｓｉ）、スズ（Ｓｎ）、クロム（Ｃｒ）、鉄（Ｆｅ）、ニオブ（Ｎｂ）およびモリブデン（Ｍｏ）から成る群より選ばれる少なくとも一種の元素を含む酸化物、黒鉛などの炭素材料、黒鉛－リチウム化合物、リチウム合金、ナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物、オリビン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物、ならびに、スピネル型構造を有するリチウム含有酸化物等から成る群から選択される少なくとも一種が挙げられる。リチウム合金の一例としては、Ｌｉ－ＡｌＩ等が挙げられる。ナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物の一例としては、$Li_3V_2(PO_4)_3$、および／または$LiTi_2(PO_4)_3$等が挙げられる。オリビン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物の一例としては、$Li_3Fe_2(PO_4)_3$、および／または$LiCuPO_4$等が挙げられる。スピネル型構造を有するリチウム含有酸化物の一例としては、$Li_4Ti_5O_{12}$等が挙げられる。

[0024] また、ナトリウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質としては、ナシコン型構造を有するナトリウム含有リン酸化合物、オリビン型構造を有するナトリウム含有リン酸化合物、および、スピネル型構造を有するナトリウム含有酸化物等から成る群から選択される少なくとも１種が挙げられる。

[0025] 正極層および／または負極層は、導電性材料を含んでいてもよい。正極層

および負極層に含まれる導電性材料として、銀、パラジウム、金、プラチナ、アルミニウム、銅およびニッケル等の金属材料、ならびに炭素などから成る少なくとも１種を挙げることができる。

[0026] さらに、正極層および／または負極層は、焼結助剤を含んでいてもよい。焼結助剤としては、リチウム酸化物、ナトリウム酸化物、カリウム酸化物、酸化ホウ素、酸化ケイ素、酸化ビスマスおよび酸化リンから成る群から選択される少なくとも１種を挙げることができる。

[0027] 正極層および負極層の厚みは特に限定されないが、例えば、それぞれ独立して２μｍ以上５０μｍ以下、特に５μｍ以上３０μｍ以下であってよい。

[0028]（正極集電層／負極集電層）

電極層の必須要素ではないものの、正極層および負極層は、それぞれ正極集電層および負極集電層を備えていてもよい。正極集電層および負極集電層はそれぞれ箔の形態を有していてもよい。しかしながら、一体焼成による電子伝導性向上、固体電池の製造コスト低減および／または固体電池の内部抵抗低減などの観点をより重視するならば、正極集電層および負極集電層はそれぞれ焼成体の形態を有していてもよい。

[0029] 正極集電層を構成する正極集電体および負極集電層を構成する負極集電体としては、導電率が大きい材料を用いることが好ましく、例えば、銀、パラジウム、金、プラチナ、アルミニウム、銅、および／またはニッケルなどを用いてよい。正極集電体および負極集電体はそれぞれ、外部と電気的に接続するための電気接続部を有してよく、端子と電気的に接続可能に構成されていてよい。

[0030] なお、正極集電層および負極集電層が焼成体の形態を有する場合、それらは導電性材料および焼結助剤を含む焼成体により構成されてもよい。正極集電層および負極集電層に含まれる導電性材料は、例えば、正極層および負極層に含まれ得る導電性材料と同様の材料から選択されてよい。正極集電層および負極集電層に含まれる焼結助剤は、例えば、正極層・負極層に含まれ得る焼結助剤と同様の材料から選択されてよい。

[0031] 上述したように、固体電池において、正極集電層および負極集電層が必須というわけではなく、そのような正極集電層および負極集電層が設けられていない固体電池も考えられる。

[0032] （固体電解質）

固体電解質は、リチウムイオンまたはナトリウムイオンが伝導可能な材質である。特に固体電池で電池構成単位を成す固体電解質層は、正極層と負極層との間においてリチウムイオンが伝導可能な層を成していてよい。

[0033] 固体電解質層は、焼結助剤を含んでいてもよい。固体電解質層に含まれる焼結助剤は、例えば、正極層・負極層に含まれ得る焼結助剤と同様の材料から選択されてよい。

[0034] 固体電解質層の厚みは特に限定されない。正極層と負極層との間に位置する固体電解質層の厚みは、例えば１μｍ以上１５μｍ以下、特に１μｍ以上５μｍ以下であってよい。

[0035] （電極分離部）

本開示の固体電池２００は、電極分離部（「余白層」または「余白部」とも称される）３０（３０Ａ、３０Ｂ）をさらに有していてよい。

[0036] 電極分離部３０Ａ（正極分離部）は、正極層１０Ａの周囲に配置されることにより、かかる正極層１０Ａを負極端子４０Ｂから離間させる。電極分離部３０Ｂ（負極分離部）はまた、負極層１０Ｂの周囲に配置されることにより、かかる負極層１０Ｂを正極端子４０Ａから離間させる。特に限定されるものではないが、当該電極分離部３０は、例えば固体電解質、絶縁材およびそれらの混合物等からなる群から選択される１種以上の材料から構成されてもよい。

[0037] 電極分離部３０を構成し得る固体電解質は、固体電解質層を構成し得る固体電解質と同様の材料が使用可能である。

[0038] 電極分離部３０を構成し得る絶縁材は、電気を通さない材質、すなわち非導電性材であってもよい。特に限定されるものではないが、当該絶縁材は、例えばガラス材、セラミック材等であってもよい。当該絶縁材として、例え

ばガラス材が選択されてよい。特に限定されるものではないが、ガラス材は、ソーダ石灰ガラス、カリガラス、ホウ酸塩系ガラス、ホウケイ酸塩系ガラス、ホウケイ酸バリウム系ガラス、ホウ酸亜塩系ガラス、ホウ酸バリウム系ガラス、ホウケイ酸ビスマス塩系ガラス、ホウ酸ビスマス亜鉛系ガラス、ビスマスケイ酸塩系ガラス、リン酸塩系ガラス、アルミノリン酸塩系ガラス、および、リン酸亜塩系ガラスからなる群より選択される少なくとも一種を挙げることができる。また、特に限定されるものではないが、セラミック材は、酸化アルミニウム（Al_2O_3）、窒化ホウ素（ＢＮ）、二酸化ケイ素（SiO_2）、窒化ケイ素（Si_3N_4）、酸化ジルコニウム（ZrO_2）、窒化アルミニウム（ＡｌＮ）、炭化ケイ素（ＳｉＣ）およびチタン酸バリウム（$BaTiO_3$）からなる群より選択される少なくとも一種を挙げることができる。

[0039] （端子）

本開示の固体電池２００には、一般に端子（外部端子）４０（４０Ａ、４０Ｂ）が設けられている。特に、固体電池の側面に正負極の端子４０Ａ、４０Ｂが対を成すように設けられている。より具体的には、正極層１０Ａと接続された正極側の端子４０Ａと、負極層１０Ｂと接続された負極側の端子４０Ｂとが対を成すように設けられている。端子４０Ａ、４０Ｂは、固体電池の少なくとも１つの側面を覆うように設けられ得るところ、「端面電極」とも称され得る。そのような端子４０（４０Ａ、４０Ｂ）は、導電率が大きい材料を用いることができる。端子４０の材質としては、特に制限するわけではないが、銀、金、プラチナ、アルミニウム、銅、スズおよびニッケルから成る群から選択される少なくとも一種の導電性材料を挙げることができる。

[0040] 端子４０（４０Ａ、４０Ｂ）はさらに焼結助剤を含んでいてもよい。焼結助剤としては、正極層１０Ａに含まれてもよい焼結助剤と同様の材料を挙げることができる。

[0041] 端子４０（４０Ａ、４０Ｂ）は、ある好適な態様では、導電性材料および焼結助剤を少なくとも含む焼結体から構成されている。

[0042]（外層材）

本開示の固体電池２００は通常、外層材６０をさらに有している。外層材６０は、一般に固体電池の最外側に形成され得るもので、電気的、物理的および／または化学的に固体電池を保護するためのものである。外層材６０を構成する材料としては絶縁性、耐久性および／または耐湿性に優れ、環境的に安全であることが好ましい。例えば、ガラス、セラミックス、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂、およびそれらの混合物等を用いることができる。

[0043] 外層材を構成し得るガラスとしては、電極分離部を構成し得るガラス材と同様の材料が使用可能である。また、外層材を構成し得るセラミック材としては、電極分離部を構成し得るセラミック材と同様の材料が使用可能である。

[0044]［本開示の固体電池の特徴］

本願発明者は、高温条件下においてもより好適な電池特性を有する固体電池を供するための解決策について鋭意検討した。より具体的には、本願発明者らは、固体電池を構成する正極層に着目し、正極層に含まれる正極活物質および固体電解質が高温条件下における固体電池の電池特性の劣化抑制に寄与すると考えた。これにつき、さらに検討を重ね、加熱に伴って正極活物質の面間隔が相対的に減少し始める自己分解温度が、固体電池の高温条件下における電池特性（すなわち、固体電池の高温耐性）と相関を有することを新たに見出した。

[0045] 図３は、本開示の一実施形態に係る固体電池の正極層における、加熱温度による正極活物質の格子面（００３）の面間隔の相対的変化を示すグラフである。図示されるように、正極層を加熱すると、温度の上昇に伴って面間隔が次第に増加し、やがて限界点（最大値）を迎える。さらに加熱を進めると、面間隔は縮小に転じる。かかる面間隔の縮小は、加熱に伴う正極活物質の自己分解（相分離）に基づくものである。そのため、最大面間隔に対する相対的変化が所定量を下回る温度を、“自己分解温度”または“相分離温度”などと称すこともできる。すなわち、本願明細書において、自己分解温度と

は、正極活物質の面間隔が、昇温に伴って最大値から減少に転じ、所定の割合に至ったとき（例えば、最大面間隔を１としたときの相対的変化が０．９９５を下回るとき）の温度である。

[0046] 本願発明者らは、この自己分解温度が高温条件下における固体電池の電池特性に相関し得ることを新たに見出した。具体的には、特定の材料組成の固体電解質が含まれるという条件下で、自己分解温度が所定温度以上である正極層は、高温条件下において比較的安定であり得ること、さらには、そのような正極層を備える固体電池が高温条件下においてもより好適に使用可能であり得ることを見出し、以下に詳述する発明を案出するに至った。

[0047] 本開示の固体電池は、固体電解質としてホウケイ酸リチウムガラスが含まれるという条件下で、正極活物質のリチウム脱離量が４０％の状態にて、正極層を加熱しながらＸＲＤ分析で測定される最大面間隔の値を１として、当該最大面間隔に対する相対的変化が０．９９５を下回る温度（いわゆる“自己分解温度”）が２１５℃以上である正極層を備える。換言すれば、本開示の固体電池には、正極活物質のリチウム脱離量が４０％の状態にて、正極層を加熱しながら実施されるＸ線粉末回折（ＸＲＤ）分析によって面間隔を測定した際に、その最大値を基準として、面間隔の減少率が０．５％を下回る際の温度が２１５℃以上である正極層が含まれる。

[0048] 本開示によれば、上述の特徴を有する正極層が選択されることで、高温条件下においてもより好適な電池特性を有する固体電池が供され得る。すなわち、本開示によれば、高温条件下においてもより好適に使用可能である、高温耐性の点でより優れた固体電池が供され得る。より具体的には、上述のような特徴を有する正極層を備える固体電池では、高温（例えば、８０℃～２００℃の温度範囲）の条件下に晒された場合においても、抵抗値および／または電池容量などの電池特性の劣化がより好適に抑制され得る。したがって、本開示の固体電池は、高温条件下においても、固体電池の電池特性をより好適に維持可能であり得る。

[0049] 「正極活物質のリチウム脱離量が４０％の状態」とは、正極活物質のリチ

ウム含有量に対するリチウムの脱離量を１００分率で表した際に、リチウム脱離量が４０％である状態のことを指す。換言すれば、「正極活物質のリチウム脱離量が４０％の状態」とは、未充電状態の電池における正極活物質のリチウム含有量を１００％として、正極活物質のリチウム含有量が６０％である状態を意味する。例えば、「正極活物質のリチウム脱離量が４０％の状態」は、満放電時の電池における正極活物質のリチウム含有量から、４０％のリチウムが引き抜かれた充電状態であり得る。

[0050] 本開示では、正極活物質のリチウムが４０％脱離した状態における正極活物質の自己分解温度を評価している。これは、正極活物質の結晶構造が不安定となり得る状態で、高温条件下の正極活物質の挙動をより好適に評価するためである。具体的には、充電によってリチウムが正極活物質から引き抜かれることにより、正極活物質の結晶構造は不安定になり得る。この正極活物質の結晶構造の不安定化は、高温条件下においてより顕著となり得る。つまり、高温条件下において、固体電池は、正極活物質のリチウム脱離量が約４０％以上の状態において劣化が進行しやすくなり得る。そのため、正極活物質のリチウム脱離量が４０％の状態の正極層における自己分解温度を評価することで、正極層の自己分解温度と固体電池の高温耐性とをより好適に相関させることが可能となり得る。

[0051] なお、リチウム脱離量は、充電状態の固体電池の正極層のＸＲＤ分析によって定量できる。代替的には、正極活物質および負極活物質の初回充放電効率および目付量に基づき、
固体電池の充電量から算出することも可能である。

[0052] 従前では、高ニッケル系列の正極活物質を用いたリチウム二次電池の高温耐性を向上させるにあたり、完全充電状態における正極活物質の相転移温度が着目されている。具体的には、完全充電状態にて、正極活物質が層状構造からスピネル構造に変化する相転移温度、および正極活物質の昇温時におけるｃ軸長さの最大値が現れる温度に基づいて、高ニッケル系列の正極活物質が選定される（特許文献２参照）。

[0053] 一方で、本開示では、上述のように、昇温に伴う正極活物質の面間隔の相対的変化に基づく自己分解温度に着目している。図３に示すように、正極活物質は、昇温に伴って最大面間隔に達した後、昇温を続けると、略一定の面間隔を維持し、さらなる昇温によって面間隔が縮小を開始する挙動を示し得る。本開示によれば、面間隔の縮小が始まる自己分解温度に基づいて正極活物質を評価しているため、高温条件（例えば、８０℃～２００℃の温度範囲）において結晶構造を好適に維持可能な（すなわち、面間隔の縮小に転じるまでの温度がより高い）正極活物質をより好適に選定することができる。

[0054] 正極活物質の自己分解温度の上限値は特に限定されないものの、固体電池としての初期の（すなわち、高温条件に晒される前の）容量維持率などの電池特性を重視すると、自己分解温度は、例えば、４００℃以下、３５０℃以下、または３３０℃以下であることができる。高温環境下における電池特性の劣化抑制と、固体電池の初期電池特性との両立を重視すると、正極活物質の自己分解温度は、２１５℃以上３５０℃以下、２１５℃以上３１５℃以下、２５０℃以上３１５℃以下、または２８０℃以上３１５℃以下であることができる。

[0055] 正極層に含まれるホウケイ酸リチウムガラスは、リチウム（Ｌｉ）、ケイ素（Ｓｉ）およびホウ素（Ｂ）を構成元素として少なくとも含む酸化物系ガラス材であり、例えば、５０Li_4SiO_4・５０Li_3BO_3であることができる。このような固体電解質は比較的高い熱安定性を有するため、正極層に含有されることで、高温条件下における固体電池の電池特性の劣化をより好適に抑制可能であり得る。

[0056] また、ホウケイ酸リチウム系ガラスは、リチウム、ケイ素、ホウ素、および酸素の他に、１種類以上のさらなる元素が添加されていてもよい。例えば、ホウケイ酸リチウム系ガラスは元素周期表の１、２族元素および１４～１７族元素から選択される少なくとも１つの元素をさらに含んでいてもよい。ホウケイ酸リチウム系ガラスに含まれる元素のそれぞれの含有量は、例えば、誘導結合プラズマ発光分光分析法（ＩＣＰ－ＡＥＳ）などを用いてガラス

セラミックス系固体電解質を分析することで測定できる。

[0057] さらに、固体電解質は、ホウケイ酸リチウム系ガラスに加え、他の公知の固体電池に用いられる固体電解質をさらに含んでいてもよい。このような固体電解質としては、例えば、結晶性固体電解質、ホウケイ酸リチウムガラスとは異なるガラス系固体電解質およびガラスセラミックス系固体電解質等のうちのいずれか１種類または２種類以上であってよい。結晶性固体電解質としては、例えば酸化物系結晶材および硫化物系結晶材等が挙げられる。酸化物系結晶材としては、例えば、ナシコン構造を有するリチウム含有リン酸化合物、ペロブスカイト構造を有する酸化物、ガーネット型またはガーネット型類似構造を有する酸化物、および酸化物ガラスセラミックス系リチウムイオン伝導体等が挙げられる。

[0058] ナシコン構造を有するリチウム含有リン酸化合物としては、$Li_xM_y(PO_4)_3$（$1 \leqq x \leqq 2$、$1 \leqq y \leqq 2$、Mは、チタン（Ｔｉ）、ゲルマニウム（Ｇｅ）、アルミニウム（Ａｌ）、ガリウム（Ｇａ）およびジルコニウム（Ｚｒ）から成る群より選ばれた少なくとも一種）が挙げられる。ナシコン構造を有するリチウム含有リン酸化合物の一例としては、例えば、$Li_{1.2}Al_{0.2}Ti_{1.8}(PO_4)_3$等が挙げられる。ペロブスカイト構造を有する酸化物の一例としては、$La_{0.55}Li_{0.35}TiO_3$等が挙げられる。ガーネット型またはガーネット型類似構造を有する酸化物の一例としては、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$等が挙げられる。また、硫化物系結晶材は、thio-LISICONが挙げられ、例えば$Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$および$Li_{10}GeP_2S_{12}$などである。結晶性固体電解質は、高分子材（例えば、ポリエチレンオキシド（ＰＥＯ）など）を含んでいてもよい。

[0059] ガラス系固体電解質は、例えば、酸化物系ガラス材および硫化物系ガラス材などがある。例えば、ホウケイ酸リチウムガラスを除くガラス系固体電解質としては、$30Li_2S \cdot 26B_2S_3 \cdot 44LiI$、$63Li_2S \cdot 36SiS_2 \cdot 1Li_3PO_4$、$57Li_2S \cdot 38SiS_2 \cdot 5Li_4SiO_4$、$70Li_2S \cdot 30P_2S_5$および$50Li_2S \cdot 50GeS_2$などがある。

[0060] ガラスセラミックス系固体電解質は、例えば、酸化物系ガラスセラミックス材および硫化物系ガラスセラミックス材などである。酸化物系ガラスセラミックス材としては、例えば、リチウム、アルミニウムおよびチタンを構成元素に含むリン酸化合物（ＬＡＴＰ）、リチウム、アルミニウムおよびゲルマニウムを構成元素に含むリン酸化合物（ＬＡＧＰ）を用いることができる。ＬＡＴＰは、例えば$Li_{1.07}Al_{0.69}Ti_{1.46}(PO_4)_3$などである。また、ＬＡＧＰは、例えば$Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)$などである。また、硫化物系ガラスセラミックス材としては、例えば、$Li_7P_3S_{11}$および$Li_{3.25}P_{0.95}S_4$などがある。

[0061] 例えば、固体電解質は、ホウケイ酸リチウムガラスに加えて、ガーネット型またはガーネット型類似構造を有する酸化物をさらに含んでいてもよい。例えば、本開示の固体電池の正極層には、固体電解質として、ホウケイ酸リチウムガラス、およびＬｉとＬａとＺｒとを含む酸化物（ＬＬＺ、またはＬｉＬａＺｒ系酸化物とも称する）が含まれていてよい。本願発明者らは、正極層が、固体電解質としてホウケイ酸リチウムガラスを少なくとも含む場合、正極活物質は、熱安定性が比較的高いホウケイ酸リチウムガラスと優先的に界面形成し得ることを見出した。そのため、熱安定性が比較的低い固体電解質が正極層に含まれていても、ホウケイ酸リチウムガラスにより、高温条件下において、正極活物質と熱安定性の低い固体電解質との反応を抑制可能となり得る。これにより、ホウケイ酸リチウムガラスよりも熱安定性に劣るものの、リチウムイオン伝導性に優れる他の固体電解質をさらに含むことが可能となり、高温耐性と電池性能（例えば、容量維持率など）とをより好適に両立した固体電池が得られ得る。

[0062] 正極層の固体電解質におけるホウケイ酸リチウムガラスの含有量は、特に限定されないものの、例えば、正極層における固体電解質の全量に対して、１０質量％～９０質量％、３０質量％～８０質量％、または４０質量％～６０質量％であることができる。正極層の固体電解質におけるガーネット型酸化物系固体電解質の含有量は、特に限定されないものの、例えば、正極層に

おける固体電解質の全量に対して、０質量％～７０質量％、５質量％～６０質量％、または１０質量％～４０質量％であることができる。ホウケイ酸リチウムガラスおよびガーネット型酸化物系固体電解質の含有量がそれぞれ上述の範囲内であると、高温条件下においてもより好適に使用可能な固体電池が供され得る。

[0063] 正極活物質の構成材料は、層状岩塩型の金属酸化物であり、詳しくはリチウム遷移金属酸化物であってよい。正極活物質が層状岩塩型の金属酸化物であるとは、当該金属酸化物（特にその粒子）が層状岩塩型の結晶構造を有するという意味であり、広義には、電池の分野の当業者により層状岩塩型の結晶構造と認識され得る結晶構造を有することをいう。狭義には、正極活物質が層状岩塩型の金属酸化物であるとは、当該金属酸化物（特にその粒子）は、Ｘ線回折図形をリートベルト解析等により解析することで、層状岩塩型の結晶構造を持つと同定されることを指す。

[0064] 一実施形態において、正極活物質は、ＬｉとＣｏとを含む酸化物（ＬＣＯ、またはＬｉＣｏ系酸化物とも称する）を含み、このＬｉＣｏ系酸化物は、Ｔｉを少なくとも含む。ＬｉＣｏ系酸化物がＴｉを少なくとも含むことで、正極活物質の自己分解温度を高くすることができる。すなわち、正極活物質の高温条件下における構造安定性が向上し、より高温耐性に優れた固体電池が供され得る。

[0065] 例えば、Ｔｉ含有ＬｉＣｏ系酸化物を含む正極活物質の自己分解温度は、２１５℃以上３５０℃以下、２５０℃以上３３０℃以下、または２８０℃以上２９５℃未満であることができる。自己分解温度が上述の範囲内であると、この正極活物質を正極層に含有する固体電池は、高温条件下においても好適に使用可能であり得る。

[0066] Ｔｉ含有ＬｉＣｏ系酸化物は、Ａｌ、Ｍｇ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｚｒ、Ｚｎ、Ｃｕ、Ｂ、Ｐ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｎｂ、Ａｕ、およびＰｔから成る群から選択される少なくとも１つの元素をさらに含んでいてよい。すなわち、正極活物質は、組成式$LiCo_xTi_y\alpha_zO_2$ （Ｉ）（式中、ｘ＋ｙ＋ｚ≦１、０．９≦

ｘ＜１、０．００５≦ｙ≦０．０１、０≦ｚ≦０．０５、α：Ｍｇ、Ａｌ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｚｒ、Ｚｎ、Ｃｕ、Ｂ、Ｐ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｎｂ、Ａｕ、およびＰｔから成る群から選択される少なくとも１種の元素）によって表される金属複合酸化物を含んでいてよい。

[0067] 式（ｌ）においては、０．９１≦ｘ＜１であると好ましく、０．９３≦ｘ≦１であるとより好ましく、０．９４５≦ｘ≦０．９９５であるとさらに好ましい。また、組成式（ｌ）において、０．００３≦ｙ≦０．０１５であってもよく、０．００５≦ｙ≦０．０１であるとより好ましい。また、組成式（ｌ）において、０≦ｚ≦０．０８であってもよく、０．００５≦ｚ≦０．０７、または０．０１≦ｚ≦０．０５であってもよい。また、高温条件下における抵抗値の上昇および容量劣化を抑制することを重視すると、αは、Ａｌおよび／またはＭｇであることがより好ましい。

[0068] 別の実施形態において、正極活物質は、ＬｉとＮｉとＣｏとＭｎとを含む酸化物（ＮＣＭ、またはＬｉＮｉＣｏＭｎ系酸化物とも称する）を含む。正極活物質は、組成式$LiNi_aCo_bMn_cO_2$（ｌｌ）（式中、ａ＋ｂ＋ｃ≦１、０．３≦ａ≦０．８、より好ましくは０．３≦ａ≦０．６、０．２≦ｂ≦０．３、０．２≦ｃ≦０．３）によって表される金属複合酸化物を含んでいてよい。

[0069] ＬｉＮｉＣｏＭｎ系酸化物は、Ｔｉ、Ａｌおよび／またはＭｇをさらに含んでいてよい。すなわち、正極活物質は、組成式$LiNi_aCo_bMn_c\beta_dO_2$（ｌｌ’）（式中、ａ＋ｂ＋ｃ≦１、０．３≦ａ≦０．６、０．１≦ｂ≦０．３、０．１≦ｃ≦０．３、０≦ｄ≦０．０５、β：Ｔｉ、ＭｇおよびＡｌから選択される少なくとも１種の元素）によって表される金属複合酸化物を含んでいてよい。高温条件下における抵抗値の上昇および容量劣化を抑制することを重視すると、βは、少なくともＴｉを含むことがより好ましい。

[0070] 式（ｌｌ）および（ｌｌ’）においては、０．２≦ａ≦０．８であると好ましく、０．３≦ａ≦０．７５であるとより好ましく、０．３≦ａ≦０．６であるとさらに好ましい。組成式（ｌｌ）および（ｌｌ’）において、０．

１≦ｂ≦０．４であってもよく、０．１≦ｂ≦０．３、または０．２≦ｂ≦０．３であるとより好ましい。組成式（ＩＩ）および（ＩＩ’）において、０．１≦ｃ≦０．４であってもよく、０．１≦ｃ≦０．３、または０．２≦ｃ≦０．３であるとより好ましい。また、組成式（ＩＩ’）において、０≦ｄ≦０．０８であってもよく、０．００５≦ｄ≦０．０７、または０．０１≦ｄ≦０．０５であってもよい。

[0071] ［固体電池の製造方法］

本開示の固体電池は、スクリーン印刷法等の印刷法、グリーンシートを用いるグリーンシート法、またはそれらの複合法により製造することができる。以下、本開示の理解のために印刷法およびグリーンシート法を採用する場合について詳述するが、本開示は当該方法に限定されない。つまり、固体電池は、常套的な固体電池の製法に準じて作製してよい。また、以下の記載順序など経時的な事項は、あくまでも説明のための便宜上のものにすぎず、必ずしもそれに拘束されない。

[0072] （固体電池積層前駆体の形成工程）

本工程では、例えば、正極層用ペースト、負極層用ペースト、固体電解質層用ペースト、正極集電層用ペースト、負極集電層用ペースト、電極分離部用ペーストおよび外層材用ペースト等の数種類のペーストをインクとして用いる。つまり、ペーストを印刷法で塗布および乾燥することを通じて支持基体上に所定構造の固体電池積層前駆体を形成する。

[0073] 印刷に際しては、所定の厚みおよびパターン形状で印刷層を順次、積層することによって、所定の固体電池の構造に対応する固体電池積層前駆体を基体上に形成することができる。パターン形成方法の種類は、所定のパターンを形成可能な方法であれば、特に限定されないが、例えば、スクリーン印刷法およびグラビア印刷法などのうちのいずれか１種類または２種類以上である。

[0074] ペーストは、正極活物質粒子、負極活物質粒子、導電性材料、固体電解質材料、集電層材料、絶縁材、および焼結助剤、ならびにその他の上記材料か

ら成る群から適宜選択される各層の所定の構成材料と、有機材料を溶媒に溶解した有機ビヒクルとを湿式混合することによって作製することができる。

正極層用ペーストは、例えば、正極活物質粒子、固体電解質材料、有機材料および溶媒、ならびに所望により焼結助剤を含む。

負極層用ペーストは、例えば、負極活物質粒子、固体電解質材料、有機材料および溶媒、ならびに所望により焼結助剤を含む。

固体電解質層用ペーストは、例えば、固体電解質材料、有機材料および溶媒、ならびに所望により焼結助剤を含む。

正極集電層用ペーストは、導電性材料、有機材料および溶媒、ならびに所望により焼結助剤を含む。

負極集電層用ペーストは、導電性材料、有機材料および溶媒、ならびに所望により焼結助剤を含む。

電極分離部用ペーストは、例えば、固体電解質材料、絶縁材、有機材料および溶媒、ならびに所望により焼結助剤を含む。

外層材用ペーストは、例えば、絶縁材、有機材料および溶媒、ならびに所望により焼結助剤を含む。

[0075] ペーストに含まれる有機材料は特に限定されないが、ポリビニルアセタール樹脂、セルロース樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂およびポリビニルアルコール樹脂などから成る群から選択される少なくとも１種の高分子材料を用いることができる。

[0076] 溶媒の種類は、特に限定されないが、例えば、酢酸ブチル、Ｎ－メチル－ピロリドン、トルエン、テルピネオールおよびＮ－メチル－ピロリドン等の有機溶媒のうちのいずれか１種類または２種類以上である。

[0077] 湿式混合ではメディアを用いることができ、具体的には、ボールミル法またはビスコミル法等を用いることができる。一方、メディアを用いない湿式混合方法を用いてもよく、サンドミル法、高圧ホモジナイザー法またはニーダー分散法等を用いることができる。

[0078] 支持基体は、各ペースト層を支持可能な支持体であれば、特に限定されな

いが、例えば、一面に離型処理が施された離型フィルムなどである。具体的には、ポリエチレンテレフタレート等の高分子材料から成る基体を用いることができる。ペースト層を基体上に保持したまま焼成工程に供する場合には、基体は焼成温度に対して耐熱性を呈するものを使用してよい。

[0079] 別法として、各ペーストから各グリーンシートを形成し、得られたグリーンシートを積層して固体電池積層前駆体を作製することもできる。

[0080] 詳しくは、各ペーストを塗布した支持基体を、３０℃以上９０℃以下に加熱したホットプレート上で乾燥させることで、各支持基体（例えばＰＥＴフィルム）上に所定の形状、厚みを有する正極層グリーンシート、負極層グリーンシート、固体電解質層グリーンシート、正極集電層グリーンシート、負極集電層グリーンシート、電極分離部グリーンシートおよび／または外層材グリーンシート等をそれぞれ形成する。

[0081] 次に、各グリーンシートを基体から剥離する。剥離後、積層方向に沿って、各構成要素のグリーンシートを順に積層することで固体電池積層前駆体を形成する。積層後、電極グリーンシートの側部領域にスクリーン印刷により固体電解質層、絶縁層および／または保護層等を供してもよい。

[0082] （焼成工程）

焼成工程では、固体電池積層前駆体を焼成に付す。あくまでも例示にすぎないが、焼成は、酸素ガスを含む窒素ガス雰囲気中または大気中で、例えば２００℃以上にて加熱することにより有機材料を除去した後、窒素ガス雰囲気中または大気中で例えば３００℃以上にて加熱することで実施する。焼成は、積層方向（場合によっては積層方向および当該積層方向に対する垂直方向）で固体電池積層前駆体を加圧しながら行ってよい。

[0083] そのような焼成を経ることによって、固体電池積層体が形成され、最終的には所望の固体電池が得られることになる。

[0084] （正極端子および負極端子の形成工程）

例えば、導電性接着剤を用いて固体電池積層体に正極端子を接着させると共に、導電性接着剤を用いて固体電池積層体に負極端子を接着させる。これ

により、正極端子および負極端子のそれぞれが固体電池積層体に取り付けられるため、固体電池が完成する。

実施例

[0085] 本開示に従って、実証試験を行った。固体電池の構造は、図２の構造を採用した。

[0086] ＜実施例１＞

（固体電解質層用グリーンシートの作製工程）

まず、固体電解質としてホウケイ酸リチウムガラスとアクリルバインダとを、ホウケイ酸リチウムガラス：アクリルバインダ＝７０：３０の質量比で混合した。なお、ホウケイ酸リチウムガラスとしては、Li_2O：SiO_2：B_2O_3＝６０：１０：３０（ｍｏｌ％比）の組成を有するものを用いた。次に、得られた混合物を、固形分が３０質量％になるように酢酸ブチルに混合したのち、これを直径５ｍｍのジルコニアボールとともに、４時間攪拌することにより、固体電解質層用ペーストを得た。続いて、このペーストを離形フィルム上に塗布し、８０℃で１０分乾燥させることにより、固体電解質層前駆体として固体電解質層用グリーンシートを作製した。

[0087] （正極材層用グリーンシートの作製工程）

まず、酸化コバルト、炭酸リチウムおよびチタンを混合し、焼成する固相法によりチタン含有コバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）を合成した。混合条件および焼成温度を制御し、００３面間隔を有するチタン含有コバルト酸リチウムを得た。

[0088] 次いで、正極活物質としてチタン含有コバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）と、固体電解質としてホウケイ酸リチウムガラスとを、チタン含有コバルト酸リチウム：ホウケイ酸リチウムガラス＝７５：２５の質量比で混合した。次に、得られた混合物とアクリルバインダとを、混合物（チタン含有コバルト酸リチウム＋ホウケイ酸リチウムガラス）：アクリルバインダ＝７０：３０の質量比で混合したのち、これを酢酸ブチルに固形分が３０質量％になるように混合した。そして、得られた混合物を、直径５ｍｍのジルコニアボー

ルとともに４時間攪拌することにより、正極材層用ペーストを得た。続いて、このペーストを離形フィルム上に塗布し、８０℃で１０分乾燥させることにより、正極層前駆体としての正極材層用グリーンシートを作製した。

[0089]（負極材層用グリーンシートの作製工程）

まず、負極活物質として炭素粉末（ＴＩＭＣＡＬ社製、ＫＳ６）と、固体電解質としてホウケイ酸リチウムガラスとを、炭素粉末：ホウケイ酸リチウムガラス＝７０：３０の質量比で混合した。次に、得られた混合物とアクリルバインダとを、混合物（炭素粉末＋ホウケイ酸リチウムガラス）：アクリルバインダ＝７０：３０の質量比で混合したのち、これを酢酸ブチルに固形分が３０質量％になるように混合した。そして、得られた混合物を直径５ｍｍのジルコニアボールとともに、４時間攪拌することにより、負極材層用ペーストを得た。続いて、このペーストを離形フィルム上に塗布し、８０℃で１０分乾燥させることにより、負極材層前駆体として負極材層用グリーンシートを作製した。

[0090]（正極集電層用グリーンシートの作製工程）

まず、導電材料として炭素粉末（ＴＩＭＣＡＬ社製、ＫＳ６）と、固体電解質としてホウケイ酸リチウムガラスとを、炭素粉末：ホウケイ酸リチウムガラス＝７０：３０の質量比で混合した。次に、得られた混合物とアクリルバインダとを、混合物（炭素粉末＋ホウケイ酸リチウムガラス）：アクリルバインダ＝７０：３０の質量比で混合したのち、これを酢酸ブチルに固形分が３０質量％になるように混合した。そして、得られた混合物を直径５ｍｍのジルコニアボールとともに、４時間攪拌することにより、正極集電層用ペーストを得た。続いて、このペーストを離形フィルム上に塗布し、８０℃で１０分乾燥させることにより、正極集電層前駆体として正極集電層用グリーンシートを作製した。

[0091]（負極集電層用グリーンシートの作製工程）

上述の“正極集電層用グリーンシートの作製工程”と同様にして、負極集電層用グリーンシートを作製した。

[0092]（外層材用グリーンシートの作製工程）

まず、粒子粉末としてアルミナ粒子粉末（日本軽金属製、ＡＨＰ３００）と、固体電解質としてホウケイ酸リチウムガラスとを、アルミナ粒子粉末：ホウケイ酸リチウムガラス＝５０：５０の質量比で混合した。次に、得られた混合物とアクリルバインダとを混合物（アルミナ粒子粉末＋ホウケイ酸リチウムガラス）：アクリルバインダ＝７０：３０の質量比で混合したのち、これを酢酸ブチルに固形分が３０質量％になるように混合した。そして、得られた混合物を直径５ｍｍのジルコニアボールとともに、４時間攪拌することにより、主面外装材用ペーストを得た。続いて、このペーストを離形フィルム上に塗布し、乾燥させることにより、主面外層材前駆体として外層材用グリーンシートを作製した。

[0093]（電極分離部用グリーンシートの作製工程）

上述の“外層材用グリーンシートの作製工程”と同様にして、電極分離部前駆体として電極分離部用グリーンシートを作製した。

[0094]（積層体の作製工程）

上述のようにして得られた各グリーンシートを用いて、図１および図２に示す構成を有する積層体を以下のようにして作製した。まず、各グリーンシートを図１および図２に示した形状に加工したのち、離型フィルムから離型した。続いて、各グリーンシートを、図１および図２に示す電池素子の構成に対応するようにして順に積層したのち、熱圧着した。これにより、電池素子前駆体としての積層体が得られた。

[0095]（積層体の焼結工程）

得られた積層体を加熱することで、各グリーンシートに含まれるアクリルバインダを除去したのちに、さらに加熱することで、各グリーンシートに含まれる酸化物ガラスを焼結させた。

[0096]（端子の作製工程）

まず、導電性粒子粉末としてＡｇ粉末（大研化学工業）と酸化物ガラス（Ｂｉ－Ｂ系ガラス、旭硝子社製、ＡＳＦ１０９６）とを所定の質量比で混合

した。次に、得られた混合物とアクリルバインダとを混合物（Ａｇ粉末＋酸化物ガラス）：アクリルバインダ＝７０：３０の質量比で混合したのち、これを酢酸ブチル溶媒に固形分が５０質量％になるように混合した。そして、得られた混合物を、直径５ｍｍのジルコニアボールとともに４時間攪拌することにより、導電性ペーストを得た。次に、この導電性ペーストを離形フィルム上に塗布したのち、正極集電層、負極集電層がそれぞれ露出した積層体の第１、第２の端面（または側面）に導電性ペーストを付着させ、焼結することにより、正極、負極端子を形成した。これにより、目的とする電池が得られた。

[0097] ＜実施例２＞

正極活物質の組成比を変更したこと以外、実施例１と同様の方法によって固体電池を製造した。

[0098] ＜実施例３～５＞

正極活物質として所定量のＡｌをさらに添加したこと以外、実施例１と同様の方法によって固体電池を製造した。

[0099] ＜実施例６～８＞

正極活物質として所定量のＭｇをさらに添加したこと以外、実施例１と同様の方法によって固体電池を製造した。

[0100] ＜実施例９＞

固体電解質として、ホウケイ酸リチウムガラスおよびＬｉＬａＺｒ系酸化物の混合物（ホウケイ酸リチウムガラス：ＬｉＬａＺｒ系酸化物＝６０：４０（質量比））を用いたこと以外、実施例１と同様の方法によって固体電池を製造した。ＬｉＬａＺｒ系酸化物としては、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$を用いた。

[0101] ＜実施例１０および１１＞

正極活物質としてＬｉＮｉＣｏＭｎ系酸化物を用いたこと以外、実施例１と同様の方法によって固体電池を製造した。

[0102] ＜比較例１＞

正極活物質としてチタン非含有のコバルト酸リチウムを用いたこと以外、実施例１と同様の方法によって固体電池を製造した。

[0103] ＜比較例２＞

固体電解質としてＬｉＬａＺｒ系酸化物を用いたこと以外、実施例１と同様の方法によって固体電池を製造した。ＬｉＬａＺｒ系酸化物としては、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$を用いた。

[0104] （電池特性の測定）

電池の定格容量を１Ｃとし、０．２Ｃの定電流で所定の正極電位まで充電し、正極電位に到達した後は、定電圧モードで０．０１Ｃまで電流が絞れるまで充電を行い、インピーダンス測定を行い、初期抵抗値を求めた。その後、高温条件（１０５℃）にて１週間保存し、空冷によって２５℃にまで徐冷した後、２５℃にてインピーダンス測定を行い、０．２Ｃの定電流で２Ｖまで放電し、容量測定を行った。なお、正極電位は、正極活物質に応じて異なる電位を用いた。具体的には、正極活物質がＬｉＣｏ系酸化物である場合には４．３５Ｖ、ＬｉＮｉＣｏＭｎ系酸化物である場合には４．２Ｖの正極電位にまで充電を実施した。

[0105] インピーダンス測定の結果から得られた初期抵抗値で高温条件保存後の抵抗値を除することで、抵抗上昇率を算出した。また、容量測定の結果から、高温条件での保存後における放電容量の劣化容量を求めた。

[0106] （Ｘ線回折測定）

Ｘ線回折測定装置（Ｂｒｕｋｅｒ社製　Ｄ８　Ａｄｖａｎｃｅ）により、正極活物質の００３面間隔の測定を行った。電池に対し０．２Ｃの電流値で充電し、正極電位４．５５Ｖに到達した後は０．０１Ｃに電流が絞れるまで充電を行う定電流定電圧充電を行い、正極活物質のリチウム脱離量が４０％である状態とした後、固体電池から正極層を取り出し、Ｘ線回折測定装置のサンプルフォルダーに充填した。２５℃～５００℃の測定温度範囲にて、２０℃間隔で目標温度を設定し、昇温速度を１０℃／ｍｉｎとして正極層を加熱した。目標温度に到達した後、３分間の待機時間を経てから、Ｘ線回折測

定を行った。Ｘ線回折測定におけるＳｔｅｐ幅は０．０１°、カウント時間は０．３秒以上、走査速度は１０°／ｍｉｎ、角度範囲は１５°～７０°であった。

[0107] 詳しくは、研磨あるいは解体により、正極層を露出させる。作業による短絡が起こっていないことをテスターによる電圧測定で確認した後、上記のようにＸＲＤ測定を行う。大気暴露による材料変質が懸念される場合には不活性雰囲気下で一連の作業と測定を行う。

上記で得られた正極活物質のＸＲＤスペクトルの００３に起因するピークのうち、最大強度を示す角度における面間隔を算出し、それを面間隔と定義する。測定温度範囲内における面間隔の最大値（すなわち、最大面間隔）を１とし、最大面間隔が得られた温度より高い温度にて、最大面間隔に対する相対面間隔が０．９９５を下回る温度を自己分解温度とした。

[0108] 表１に、実施例１～１１および比較例１～２の固体電池の評価結果を示す。なお、抵抗上昇率および劣化容量については、比較例１における抵抗上昇率および劣化容量をそれぞれ「１００」としたときの相対的な値として、比較例２および実施例１～１１の相対抵抗上昇率および相対劣化容量を示す。

[0109]

[表1]

	正極活物質の組成	固体電解質	自己分解温度（℃）	全固体電池性能	
				相対抵抗上昇率	相対劣化容量
実施例1	$LiCo_{0.995}Ti_{0.005}O_2$	ホウケイ酸リチウムガラス	281	33	85
実施例2	$LiCo_{0.99}Ti_{0.01}O_2$	ホウケイ酸リチウムガラス	284	31	86
実施例3	$LiCo_{0.985}Ti_{0.005}Al_{0.01}O_2$	ホウケイ酸リチウムガラス	285	21	73
実施例4	$LiCo_{0.965}Ti_{0.005}Al_{0.03}O_2$	ホウケイ酸リチウムガラス	286	12	60
実施例5	$LiCo_{0.945}Ti_{0.005}Al_{0.05}O_2$	ホウケイ酸リチウムガラス	290	13	59
実施例6	$LiCo_{0.985}Ti_{0.005}Mg_{0.01}O_2$	ホウケイ酸リチウムガラス	283	20	70
実施例7	$LiCo_{0.965}Ti_{0.005}Mg_{0.03}O_2$	ホウケイ酸リチウムガラス	285	10	76
実施例8	$LiCo_{0.945}Ti_{0.005}Mg_{0.05}O_2$	ホウケイ酸リチウムガラス	289	6	91
実施例9	$LiCo_{0.995}Ti_{0.005}O_2$	ホウケイ酸リチウムガラス＋LiLaZr系酸化物	280	40	90
実施例10	$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$	ホウケイ酸リチウムガラス	315	46	21
実施例11	$LiNi_{0.3}Co_{0.3}Mn_{0.3}O_2$	ホウケイ酸リチウムガラス	295	50	28
比較例1	$LiCoO_2$	ホウケイ酸リチウムガラス	213	100	100
比較例2	$LiCo_{0.995}Ti_{0.005}O_2$	LiLaZr系酸化物	271	66	115

[0110] 上記結果によれば、正極活物質が２１５℃未満である従来の正極活物質を用いた比較例１、および固体電解質としてホウケイ酸リチウムガラスを含まず、ＬｉＬａＺｒ系酸化物を用いた比較例２の固体電池と比較して、実施例１～１１の固体電池は、高温条件での保存後においても良好な電池特性を示した。具体的には、正極活物質の自己分解温度が２１５℃以上であり、かつ固体電解質にホウケイ酸リチウムガラスを含む実施例１～１１の固体電池は、高温条件において保存した後においても、抵抗上昇率および劣化容量において比較例１および２より低い値を示す結果が得られた。つまり、本開示の固体電池は、高温条件下においても電池特性の劣化を好適に抑制可能である。したがって、本開示によれば、高温条件下においてもより好適な電池特性を有する固体電池が供される。

[0111] （サイクル特性の測定）

また、実施例１～１１および比較例１～２の固体電池について、高温条件に晒される前の初期電池特性を評価するため、容量維持率を測定した。具体的には、電池の定格容量を１Ｃとし、０．２Ｃの定電流で上述の正極電位まで充電し、当該正極電位に到達した後は、定電圧モードで０．０１Ｃまで電流が絞れるまで充電を行った。その後、放電を０．２Ｃの定電流で正極電位が３Ｖに到達するまで行った。このような充電および放電を１サイクルとして、１００サイクル繰り返したときの初回放電容量に対する容量維持率を測定した。測定結果を表２に示す。

[0112] [表2]

	正極活物質の組成	固体電解質	自己分解温度(℃)	容量維持率(%)
実施例1	$LiCo_{0.995}Ti_{0.005}O_2$	ホウケイ酸リチウムガラス	281	62
実施例2	$LiCo_{0.99}Ti_{0.01}O_2$	ホウケイ酸リチウムガラス	284	64
実施例3	$LiCo_{0.985}Ti_{0.005}Al_{0.01}O_2$	ホウケイ酸リチウムガラス	285	65
実施例4	$LiCo_{0.965}Ti_{0.005}Al_{0.03}O_2$	ホウケイ酸リチウムガラス	286	67
実施例5	$LiCo_{0.945}Ti_{0.005}Al_{0.05}O_2$	ホウケイ酸リチウムガラス	290	67
実施例6	$LiCo_{0.985}Ti_{0.005}Mg_{0.01}O_2$	ホウケイ酸リチウムガラス	283	62
実施例7	$LiCo_{0.965}Ti_{0.005}Mg_{0.03}O_2$	ホウケイ酸リチウムガラス	285	61
実施例8	$LiCo_{0.945}Ti_{0.005}Mg_{0.05}O_2$	ホウケイ酸リチウムガラス	289	69
実施例9	$LiCo_{0.995}Ti_{0.005}O_2$	ホウケイ酸リチウムガラス＋LiLaZr系酸化物	280	71
実施例10	$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$	ホウケイ酸リチウムガラス	315	48
実施例11	$LiNi_{0.3}Co_{0.3}Mn_{0.3}O_2$	ホウケイ酸リチウムガラス	295	46
比較例1	$LiCoO_2$	ホウケイ酸リチウムガラス	213	50
比較例2	$LiCo_{0.995}Ti_{0.005}O_2$	LiLaZr系酸化物	271	75

[0113] 上記結果によれば、固体電解質としてホウケイ酸リチウムガラスを含み、かつ自己分解温度が２９５℃以上である正極活物質を備える実施例１０および１１の固体電池は、容量維持率において比較例１よりも低い結果であった。すなわち、自己分解温度が２９５℃以上である正極活物質は、高温条件下においても電池特性を好適に維持可能である一方で、容量維持率については比較的低い値を示す。一方で、正極活物質の自己分解温度が２１５℃以上２

９５℃未満である実施例１～９の固体電池は、高温条件下の保管後においても好適な電池特性を維持可能であり、かつ高温条件に晒す前における容量維持率についても好適な値を示す結果が得られた。

[0114] 以上、本開示の実施形態について説明してきたが、あくまでも典型例を例示したに過ぎない。従って、本開示はこれに限定されず、本開示の要旨を変更しない範囲において種々の態様が考えられることを当業者は容易に理解されよう。

[0115] なお、上述のような本開示の一実施形態は、次の好適な態様を包含している。

第１態様：

リチウムを含有する正極活物質、および固体電解質を含む正極層を備え、

前記正極活物質のリチウム脱離量が４０％の状態において、前記正極層を加熱しながら測定されるＸＲＤ分析において、最大面間隔の値を１として、前記最大面間隔に対する相対的変化が０．９９５を下回る自己分解温度が２１５℃以上であり、前記固体電解質がホウケイ酸リチウムガラスを含む、固体電池。

第２態様：

上記第１態様において、前記正極活物質が層状岩塩型の結晶構造を有する、固体電池。

第３態様：

上記第１態様または上記第２態様において、前記自己分解温度が２１５℃以上３１５℃以下である、固体電池。

第４態様：

上記第１態様～上記第３態様のいずれかにおいて、前記正極活物質がＬｉとＣｏとを含む酸化物を含み、前記酸化物が少なくともＴｉを含む、固体電池。

第５態様：

上記第４態様において、前記正極活物質において、前記酸化物がＴｉを含

む場合に、前記自己分解温度が２１５℃以上２９５℃未満である、固体電池。

第６態様：

上記第４態様または上記第５態様において、前記正極活物質がＭｇおよび／またはＡｌを更に含む、固体電池。

第７態様：

上記第４態様～上記第６態様のいずれかにおいて、前記正極活物質が$LiCo_xTi_y\alpha_zO_2$（式中、ｘ＋ｙ＋ｚ≦１、０．９≦ｘ＜１、０．００５≦ｙ≦０．０１、０≦ｚ≦０．０５、α：Ｍｇおよび／またはＡｌ）を含む、固体電池。

第８態様：

上記第１態様～上記第３態様のいずれかにおいて、前記正極活物質がＬｉとＮｉとＣｏとＭｎとを含む酸化物を含む、固体電池。

第９態様：

上記第８態様において、前記正極活物質が$LiNi_aCo_bMn_cO_2$（式中、ａ＋ｂ＋ｃ≦１、０．３≦ａ≦０．６）である、固体電池。

第１０態様：

上記第１態様～上記第９態様のいずれかにおいて、前記固体電解質がガーネット型結晶構造の酸化物系固体電解質を更に含む、固体電池。

第１１態様：

上記第１０態様において、前記酸化物系固体電解質がＬｉとＬａとＺｒとを含む酸化物である、固体電池。

産業上の利用可能性

[0116] 本開示の固体電池は、蓄電が想定される様々な分野に利用することができる。あくまでも例示にすぎないが、本開示の固体電池は、モバイル機器などが使用される電気・情報・通信分野（例えば、携帯電話、スマートフォン、ノートパソコンおよびデジタルカメラ、活動量計、アームコンピューター、電子ペーパー、ＲＦＩＤタグ、カード型電子マネー、スマートウォッチなど

の小型電子機器などを含む電気・電子機器分野あるいはモバイル機器分野）、家庭・小型産業用途（例えば、電動工具、ゴルフカート、家庭用・介護用・産業用ロボットの分野）、大型産業用途（例えば、フォークリフト、エレベーター、湾港クレーンの分野）、交通システム分野（例えば、ハイブリッド車、電気自動車、バス、電車、電動アシスト自転車、電動二輪車などの分野）、電力系統用途（例えば、各種発電、ロードコンディショナー、スマートグリッド、一般家庭設置型蓄電システムなどの分野）、医療用途（イヤホン補聴器などの医療用機器分野）、医薬用途（服用管理システムなどの分野）、ならびに、ＩｏＴ分野、宇宙・深海用途（例えば、宇宙探査機、潜水調査船などの分野）などに利用することができる。

符号の説明

[0117] １０：電極層
１０Ａ：正極層
１０Ｂ：負極層
１１：電極集電層
１１Ａ：正極集電層
１１Ｂ：負極集電層
２０：固体電解質層
３０：電極分離部
３０Ａ：正極分離部
３０Ｂ：負極分離部
４０：端子
４０Ａ：正極端子
４０Ｂ：負極端子
６０：外層材
１００：固体電池積層体
２００：固体電池

請求の範囲

[請求項1] リチウムを含有する正極活物質、および固体電解質を含む正極層を備え、

前記正極活物質のリチウム脱離量が４０％の状態において、前記正極層を加熱しながら測定されるＸＲＤ分析において、最大面間隔の値を１として、前記最大面間隔に対する相対的変化が０．９９５を下回る自己分解温度が２１５℃以上であり、前記固体電解質がホウケイ酸リチウムガラスを含む、固体電池。

[請求項2] 前記正極活物質が層状岩塩型の結晶構造を有する、請求項１に記載の固体電池。

[請求項3] 前記自己分解温度が２１５℃以上３１５℃以下である、請求項１または２に記載の固体電池。

[請求項4] 前記正極活物質がＬｉとＣｏとを含む酸化物を含み、前記酸化物が少なくともＴｉを含む、請求項１～３のいずれかに記載の固体電池。

[請求項5] 前記正極活物質において、前記酸化物がＴｉを含む場合に、前記自己分解温度が２１５℃以上２９５℃未満である、請求項４に記載の固体電池。

[請求項6] 前記正極活物質がＭｇおよび／またはＡｌを更に含む、請求項４または５に記載の固体電池。

[請求項7] 前記正極活物質が$LiCo_xTi_y\alpha_zO_2$（式中、ｘ＋ｙ＋ｚ≦１、０．９≦ｘ＜１、０．００５≦ｙ≦０．０１、０≦ｚ≦０．０５、α：Ｍｇおよび／またはＡｌ）を含む、請求項４～６のいずれかに記載の固体電池。

[請求項8] 前記正極活物質がＬｉとＮｉとＣｏとＭｎとを含む酸化物を含む、請求項１～３のいずれかに記載の固体電池。

[請求項9] 前記正極活物質が$LiNi_aCo_bMn_cO_2$（式中、ａ＋ｂ＋ｃ≦１、０．３≦ａ≦０．６）である、請求項８に記載の固体電池。

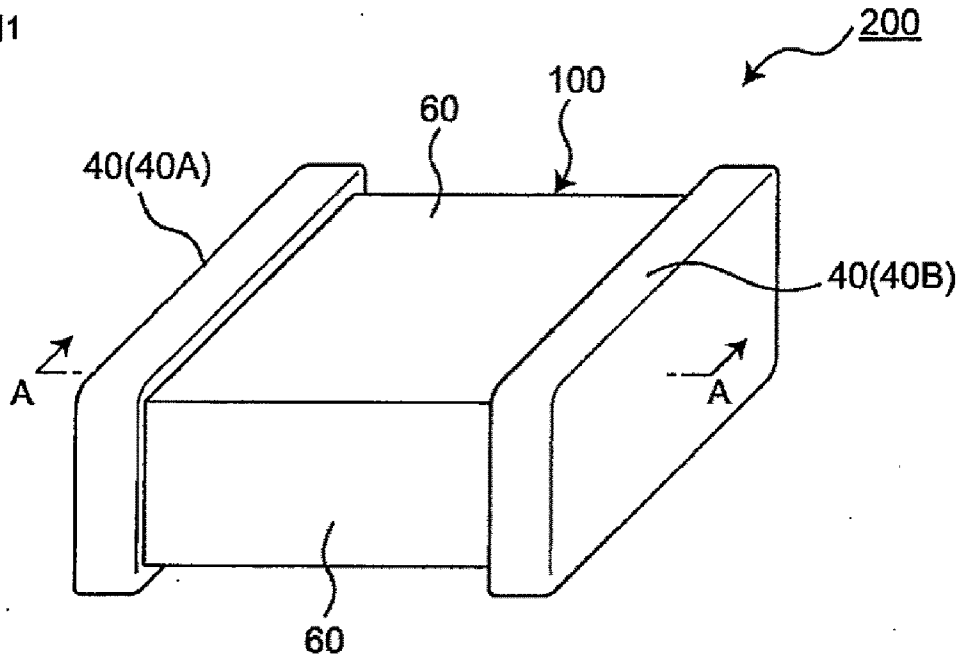
[請求項10] 前記固体電解質がガーネット型結晶構造の酸化物系固体電解質を更

に含む、請求項１～９のいずれかに記載の固体電池。

[請求項11] 前記酸化物系固体電解質がＬｉとＬａとＺｒとを含む酸化物である、請求項１０に記載の固体電池。

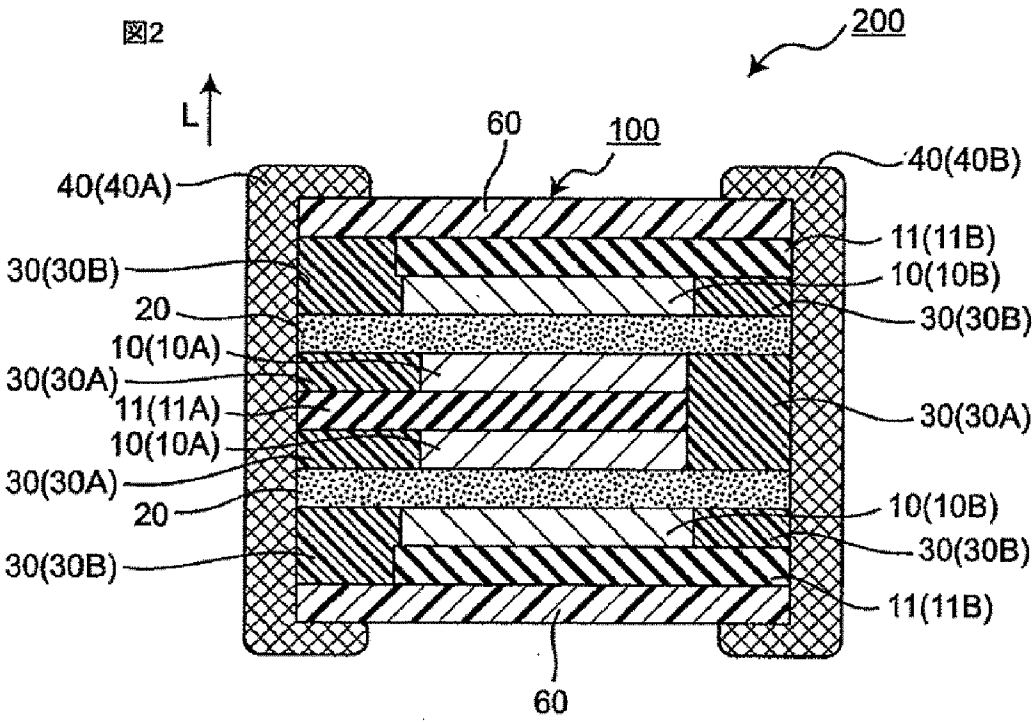
[図1]

図1

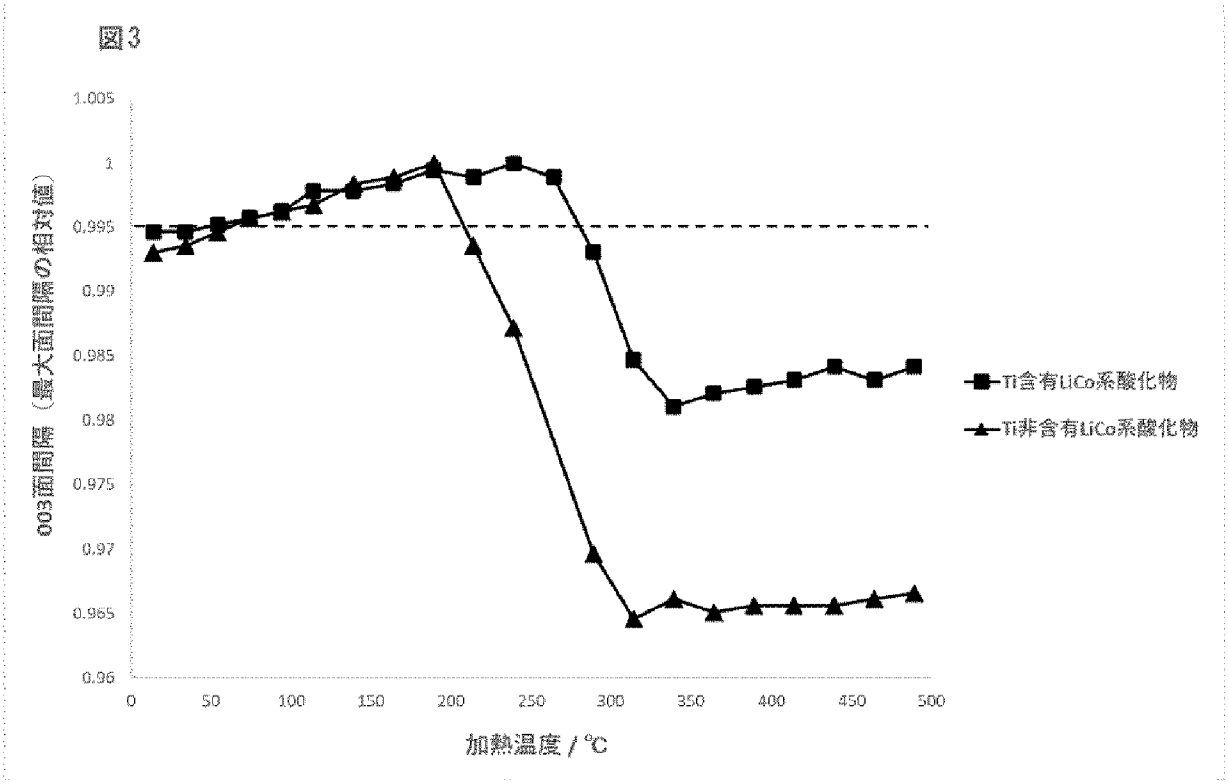

200
100
60
40(40A)
40(40B)
A
A
60

[図2]

図2


200
L
60
100
40(40A)
40(40B)
11(11B)
30(30B)
10(10B)
20
30(30B)
10(10A)
30(30A)
11(11A)
30(30A)
10(10A)
30(30A)
10(10B)
20
30(30B)
30(30B)
11(11B)
60

[図3]


図3
003面間隔（最大面間隔の相対値）
1.005
1
0.995
0.99
0.985
0.98
0.975
0.97
0.965
0.96
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
加熱温度 / ℃
Ti含有LiCo系酸化物
Ti非含有LiCo系酸化物

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/045075

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/131(2010.01)i; ***H01M 4/505***(2010.01)i; ***H01M 4/525***(2010.01)i; ***H01M 4/62***(2006.01)i; ***H01M 10/052***(2010.01)i; ***H01M 10/0562***(2010.01)i
FI: H01M4/131; H01M4/525; H01M4/505; H01M4/62 Z; H01M10/052; H01M10/0562

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)

H01M4/131; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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 10-144351 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 29 May 1998 (1998-05-29) paragraphs [0009]-[0014]	1-11
A	JP 2014-096352 A (NGK INSULATORS LTD.) 22 May 2014 (2014-05-22) claims	1-11
A	JP 2018-141242 A (ILIKA TECHNOLOGIES LIMITED) 13 September 2018 (2018-09-13) paragraphs [0079]-[0083]	1-11
A	JP 2019-518311 A (ILIKA TECHNOLOGIES LIMITED) 27 June 2019 (2019-06-27) claims	1-11
A	CN 108899486 A (NATIONAL UNIVERSITY OF DEFENSE TECHNOLOGY OF PLA) 27 November 2018 (2018-11-27) entire text	1-11

☐ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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
15 February 2024	**27 February 2024**

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/045075

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 10-144351 A	29 May 1998	US 6022640 A columns 2, 3 EP 1515388 A1	
JP 2014-096352 A	22 May 2014	(Family: none)	
JP 2018-141242 A	13 September 2018	US 2016/0336583 A1 paragraphs [0102]-[0105] GB 201400276 D EP 3092322 A1 CN 105849307 A KR 10-2016-0106125 A	
JP 2019-518311 A	27 June 2019	US 2019/0341652 A1 claims GB 201610419 D EP 3472881 A1 KR 10-2019-0018653 A CN 109643784 A	
CN 108899486 A	27 November 2018	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/045075

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i
FI: H01M4/131; H01M4/525; H01M4/505; H01M4/62 Z; H01M10/052; H01M10/0562

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））

H01M4/131; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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 10-144351 A (松下電器産業株式会社) 29.05.1998 (1998-05-29) [0009]-[0014]	1-11
A	JP 2014-096352 A (日本碍子株式会社) 22.05.2014 (2014-05-22) 特許請求の範囲	1-11
A	JP 2018-141242 A (イリカ テクノロジーズ リミテッド) 13.09.2018 (2018-09-13) [0079]-[0083]	1-11
A	JP 2019-518311 A (イリカ テクノロジーズ リミテッド) 27.06.2019 (2019-06-27) 特許請求の範囲	1-11
A	CN 108899486 A (NATIONAL UNIVERSITY OF DEFENSE TECHNOLOGY OF PLA) 27.11.2018 (2018-11-27) 全文	1-11

☐ 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
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"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
15.02.2024	27.02.2024

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/JP2023/045075

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 10-144351 A	29.05.1998	US 6022640 A 第２欄、第３欄 EP 1515388 A1	
JP 2014-096352 A	22.05.2014	（ファミリーなし）	
JP 2018-141242 A	13.09.2018	US 2016/0336583 A1 [0102]-[0105] GB 201400276 D EP 3092322 A1 CN 105849307 A KR 10-2016-0106125 A	
JP 2019-518311 A	27.06.2019	US 2019/0341652 A1 特許請求の範囲 GB 201610419 D EP 3472881 A1 KR 10-2019-0018653 A CN 109643784 A	
CN 108899486 A	27.11.2018	（ファミリーなし）	