

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2020年7月2日(02.07.2020)



(10) 国際公開番号

**WO 2020/137391 A1**

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

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/047356

(22) 国際出願日: 2019年12月4日(04.12.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2018-244146 2018年12月27日(27.12.2018) JP

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

大阪府大阪市中心区城見2丁目1  
番61号 Osaka (JP).

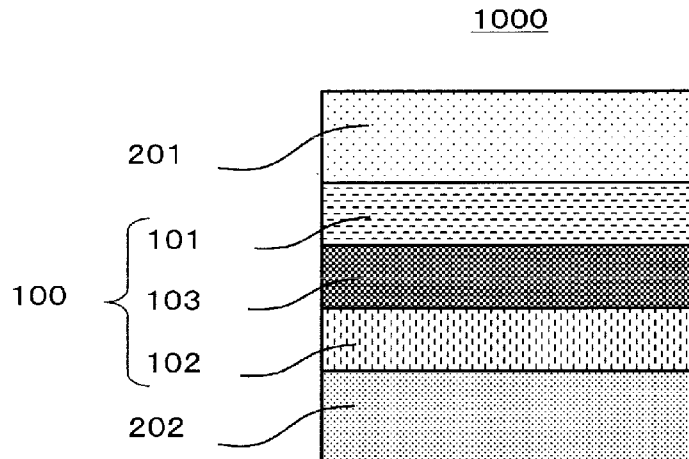
(72) 発明者: 大島 龍也 (**OSHIMA Tatsuya**). 佐々  
木 出 (**SASAKI Izuru**). 上武 央季 (**KAMITAKE  
Hiroki**). 河瀬 覚 (**KAWASE Akira**).

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

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: BATTERY

(54) 発明の名称: 電池



(57) **Abstract:** A battery according to one embodiment of the present disclosure includes a positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte layer disposed between the positive electrode and the negative electrode. The electrolyte layer includes a first layer, a second layer, and a mixed layer disposed between the first layer and the second layer. The first layer includes a first solid electrolyte material. The second layer includes a second solid electrolyte material different from the first solid electrolyte material. The mixed layer includes the first solid electrolyte material and the second solid electrolyte material.

(57) 要約: 本開示の一態様に係る電池は、正極と負極と、正極と負極との間に配置される電解質層とを備える。電解質層は、第1層と第2層と、第1層と第2層との間に配置される混合層とを含む。第1層は、第1固体電解質材料を含む。第2層は、第1固体電解質材料とは異なる第2固体電解質材料を含む。混合層は、第1固体電解質材料と第2固体電解質材料とを含む。

[続葉有]

WO 2020/137391 A1

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,  
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,  
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,  
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

**発明の名称：**電池

**技術分野**

[0001] 本開示は、電池に関する。

**背景技術**

[0002] 特許文献1には、正極層、結晶電解質層、ガラス電解質層、結晶電解質層および負極層が、この順に積層された電池が開示されている。

**先行技術文献**

**特許文献**

[0003] 特許文献1：特開2014-216131号公報

**発明の概要**

**発明が解決しようとする課題**

[0004] 電池の出力特性の更なる向上が望まれている。

**課題を解決するための手段**

[0005] 本開示の一様態に係る電池は、正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に配置される電解質層と、を備える。前記電解質層は、第1層と、第2層と、前記第1層と前記第2層との間に配置される混合層と、を含む。前記第1層は、第1固体電解質材料を含み、前記第2層は、前記第1固体電解質材料とは異なる第2固体電解質材料を含み、前記混合層は、前記第1固体電解質材料と前記第2固体電解質材料とを含む。

**発明の効果**

[0006] 本開示によれば、電池の出力特性を向上させることができる。

**図面の簡単な説明**

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

**発明を実施するための形態**

[0008] 本開示は、以下の各項目に記載の電池を含む。

## [項目 1]

本開示の項目 1 に係る電池は、正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に配置される電解質層と、を備える。前記電解質層は、第 1 層と、第 2 層と、前記第 1 層と前記第 2 層との間に配置される混合層と、を含む。前記第 1 層は、第 1 固体電解質材料を含み、前記第 2 層は、前記第 1 固体電解質材料とは異なる第 2 固体電解質材料を含み、前記混合層は、前記第 1 固体電解質材料と前記第 2 固体電解質材料とを含む。

## [項目 2]

項目 1 に記載の電池において、前記第 1 固体電解質材料および第 2 固体電解質材料の一方のヤング率は、前記第 1 固体電解質材料および第 2 固体電解質材料の他方のヤング率よりも小さく、かつ前記第 1 固体電解質材料および第 2 固体電解質材料の前記一方の前記混合層に占める体積分率が 50% を超えてもよい。

## [項目 3]

項目 1 または 2 に記載の電池において、前記第 1 層は、前記正極と前記混合層との間に配置され、前記第 2 層は、前記負極と前記混合層との間に配置され、前記第 2 固体電解質材料の還元電位は、前記第 1 固体電解質材料の還元電位よりも卑であってもよい。

## [項目 4]

項目 1 から 3 のいずれかに記載の電池において、前記第 1 固体電解質材料は、 $Li$ 、 $M1$  および  $X1$  を含み、前記  $M1$  は、 $Li$  以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも 1 種であり、前記  $X1$  は、 $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$  および  $I$  からなる群より選択される少なくとも 1 種であってもよい。

## [項目 5]

項目 4 に記載の電池において、前記第 1 固体電解質材料は、組成式  $Li_{\alpha 1} M1_{\beta 1} X1_{\gamma 1}$  により表され、 $\alpha 1$ 、 $\beta 1$  および  $\gamma 1$  は、いずれも 0 より大きい値であってもよい。

## [項目 6]

項目 4 または 5 に記載の電池において、前記 M 1 は、イットリウムを含んでいてもよい。

## [項目 7]

項目 1 から 6 のいずれかに記載の電池において、前記第 2 固体電解質材料は、硫化物固体電解質であってもよい。

## [項目 8]

項目 1 から 6 のいずれかに記載の電池において、前記第 2 固体電解質材料は、L i、M 2 および X 2 を含み、前記 M 2 は、L i 以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも 1 種であり、前記 X 2 は、F、C l、B r および I からなる群より選択される少なくとも 1 種であってもよい。

## [項目 9]

項目 8 に記載の電池において、前記第 2 固体電解質材料は、組成式  $L i_{\alpha 2} M 2_{\beta 2} X 2_{\gamma 2}$  により表され、 $\alpha 2$ 、 $\beta 2$  および  $\gamma 2$  は、いずれも 0 より大きい値であってもよい。

## [項目 10]

項目 8 または 9 に記載の電池において、前記 M 2 は、イットリウムを含んでいてもよい。

[0009] 以下、本開示の実施の形態が、図面を参照しながら説明される。

[0010] (実施の形態 1)

図 1 は、実施の形態 1 に係る電池 1000 の概略構成を示す断面図である。

[0011] 電池 1000 は、正極 201 と、負極 202 と、正極 201 と負極 202 との間に配置される電解質層 100 とを備える。電解質層 100 は、第 1 層 101 と、第 2 層 102 と、第 1 層 101 と第 2 層 102 との間に配置される混合層 103 とを含む。以上の構成によれば、電池 1000 の出力を向上させることができる。

- [0012] 第1層101は、第1固体電解質材料を含み、第2層102は、第1固体電解質材料とは異なる第2固体電解質材料を含む。ただし、第1層は、第1固体電解質材料を主成分として含めばよく、第2層は、第1固体電解質材料とは異なる第2固体電解質材料を主成分として含めばよい。第1層101の全体に占める主成分である第1固体電解質材料の質量割合は、例えば50質量%以上であればよく、70質量%以上でもよい。第2層102の全体に占める主成分である第2固体電解質材料の質量割合は、例えば50質量%以上であればよく、70質量%以上でもよい。
- [0013] 第1層101に含まれる第1固体電解質材料は、複数の固体電解質材料からなる第1群から選択される少なくとも1種であればよい。第1層101は、単層構造でもよく、複層構造でもよい。例えば、第1層101が複数層からなり、各層が異なる組成を有してもよい。
- [0014] 第2層102に含まれる第2固体電解質材料は、複数の固体電解質材料からなる第2群から選択される少なくとも1種であればよい。第2層102は、単層構造でもよく、複層構造でもよい。例えば、第2層102が複数層からなり、各層が異なる組成を有してもよい。
- [0015] 第2固体電解質材料は、第1固体電解質材料とは異なる材料である。この場合、第1群に含まれる第1固体電解質材料と第2群に含まれる第2固体電解質材料とは重複しない。ただし、第1層101は、第2層102と重複する固体電解質材料を部分的に含んでもよい。第1層101に含まれ、かつ第2層102にも含まれる固体電解質材料は、体積分率で、第1層101の例えば50%以下であり、30%以下であってもよく、10%以下であってもよい。同様に、第2層102は、第1層101と重複する固体電解質材料を部分的に含んでもよい。第2層102に含まれ、かつ第1層101にも含まれる固体電解質材料は、体積分率で、第2層102の例えば50%以下であり、30%以下であってもよく、10%以下であってもよい。
- [0016] 混合層103は、第1固体電解質材料と第2固体電解質材料とを含む。すなわち、混合層は、少なくとも2種の固体電解質材料を含む。混合層103

は、単層構造でもよく、複層構造でもよい。例えば、混合層 103 が複数層からなり、各層が異なる組成を有してもよい。

[0017] なお、体積分率で混合層を構成する固体電解質材料の例えば 30%以上が、第 1 固体電解質材料と重複し、かつ別の例えば 30%以上が第 2 固体電解質材料と重複すればよい。あるいは、第 1 層 101 の最も含有量の多い固体電解質材料 X の第 1 層における体積分率を  $x\%$ 、第 2 層 102 の最も含有量の多い固体電解質材料 Y の第 2 層における体積分率を  $y\%$  とするとき、混合層に固体電解質材料 X が  $0.3 \times x\%$  以上、固体電解質材料 Y が  $0.3 \times y\%$  以上の体積分率で含まれていてもよい。

[0018] 特許文献 1 では、正極層、結晶電解質層、ガラス電解質層、結晶電解質層および負極層が、この順に積層された電池が開示されている。当該電池は、プレス成形時にガラス電解質層がつぶれることで層間密着性が向上すると言及されている。

[0019] 一方、本発明者らが検討した結果、圧縮特性の異なる異種固体電解質材料を積層して圧縮し、異種固体電解質層の積層体を形成した場合、異種固体電解質層間の残留応力によって剥離が生じ得る。これにより、電池の出力特性が低下するという課題を見出した。この課題は、異種固体電解質層間に、異種固体電解質材料を混合した混合層が配置されることにより解消され得る。すなわち、混合層を設けることで、異種固体電解質層間の密着性が向上し、剥離が抑制される。これにより、電池の出力特性を向上させることができる。

[0020] 混合層 103 において、第 1 固体電解質材料および第 2 固体電解質材料の一方は、他方よりもヤング率が小さく、かつ混合層に占める体積分率が 50%を超えてもよい。このとき、第 1 固体電解質材料および／または第 2 固体電解質材料が 2 種以上の固体電解質材料の成分を含む場合は、最もヤング率が小さい固体電解質材料の成分の混合層に占める体積分率が 50%を超えてもよい。以上の構成によれば、電池の出力特性を向上させることができる。これは、ヤング率が小さい固体電解質材料、すなわち、柔らかい固体電解質

材料が、混合層 103 の半分を超える体積を占めることにより、第 1 層 101 と第 2 層 102 との接合性が向上するためである。

[0021] 混合層 103 において、第 1 固体電解質材料および第 2 固体電解質材料のうち、ヤング率がより小さい固体電解質材料（もしくは最もヤング率が小さい固体電解質材料の成分）の体積分率が 60% 以上であってもよく、70% 以上であってもよい。以上の構成によれば、電池の出力特性を向上させることができる。

[0022] 固体電解質材料のヤング率の測定方法は、例えば、ナノインデンテーション法を用いてもよい。具体的には、ナノインデンターの圧子を固体電解質材料に押し込み、固体電解質材料に対して荷重がかけられた際の圧子の変位量を測定することにより、微小領域のヤング率が求められる。

[0023] 混合層 103 における第 1 固体電解質材料と第 2 固体電解質材料との体積分率の算出方法は、例えば、クロスセクションポリッシャ（CP）を用いて混合層 103 の断面を加工する。次いで、エネルギー分散型 X 線分光法（SEM-EDX）により元素マッピングを行い、各材料の占有面積比から体積比率を求めることができる。

[0024] 第 1 層 101 が、正極 201 と混合層 103 との間に配置され、かつ第 2 層 102 が、負極 202 と混合層 103 との間に配置される場合、第 2 固体電解質材料の還元電位は、第 1 固体電解質材料の還元電位よりも卑であってもよい。以上の構成によれば、電池の出力特性を向上させることができる。また、第 1 固体電解質材料と負極活物質との接触によって生じ得る第 1 固体電解質材料の還元分解を抑制することができる。

[0025] <固体電解質材料>

以下、本開示において、「半金属元素」とは、B、Si、Ge、As、Sb および Te である。また、「金属元素」とは、周期表 1 族から 12 族中に含まれるすべての元素（ただし、水素を除く。）、並びに、周期表 13 族から 16 族に含まれるすべての元素（ただし、B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S および Se を除く。）である。すなわち、「半金

属元素」もしくは「金属元素」とは、ハロゲン元素と無機化合物を形成した際にカチオンとなり得る元素群である。

[0026] 第1固体電解質材料は、Li、M1およびX1を含む材料であり得る。ここで、元素M1は、Li以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1種である。また、元素X1は、F、Cl、BrおよびIからなる群より選択される少なくとも1種である。以上の構成によれば、第1固体電解質材料のイオン導電率をより向上させることができる。これにより、電池の出力特性をより向上させることができる。また、電池の熱的安定性を向上させることができる。また、第1固体電解質材料が硫黄を含まない場合、硫化水素ガスの発生を抑制することができる。

[0027] 例えば、第1固体電解質材料は、組成式(1)： $\text{Li}_{\alpha 1}\text{M1}_{\beta 1}\text{X1}_{\gamma 1}$ により表される材料であってもよい。ここで、 $\alpha 1$ 、 $\beta 1$ および $\gamma 1$ は、いずれも0より大きい値である。 $\gamma 1$ は、例えば4、6などであり得る。以上の構成によれば、第1固体電解質材料のイオン導電率を向上させることができる。これにより、電池の出力特性を向上させることができる。

[0028] 一方、第2固体電解質材料は、硫化物固体電解質材料であり得る。本開示において「硫化物固体電解質」とは、硫黄を含む固体電解質をいう。硫化物固体電解質としては、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ などを用い得る。また、これらに、 $\text{LiX}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{MO}_q$ 、 $\text{Li}_p\text{MO}_q$ などが添加されてもよい。ここで、元素Xは、F、Cl、BrおよびIからなる群より選択される少なくとも1種である。また、元素Mは、P、Si、Ge、B、Al、Ga、In、FeおよびZnからなる群より選択される少なくとも1種である。また、pおよびqは、いずれも自然数である。以上の構成によれば、電池の出力特性をより向上させることができる。

[0029] 第2固体電解質材料は、Li、M2およびX2を含む材料でもあり得る。ここで、元素M2は、Li以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1種である。また、元素X2は、F、Cl、Brおよ

び1からなる群より選択される少なくとも1種である。以上の構成によれば、第2固体電解質材料のイオン導電率をより向上させることができる。これにより、電池の出力特性をより向上させることができる。また、電池の熱的安定性を向上させることができる。また、第2固体電解質材料が硫黄を含まない場合、硫化水素ガスの発生を抑制することができる。

[0030] 例えば、第2固体電解質材料は、組成式(2)： $Li_{\alpha 2}M_{2\beta 2}X_{2\gamma 2}$ により表される材料であってもよい。ここで、 $\alpha 2$ 、 $\beta 2$ および $\gamma 2$ は、いずれも0より大きい値である。 $\gamma 2$ は、例えば4、6などであり得る。以上の構成によれば、第2固体電解質材料のイオン導電率を向上させることができる。これにより、電池の出力特性を向上させることができる。

[0031] 組成式(1)において、元素M1は、Y(=イットリウム)を含んでもよい。また、組成式(2)において、元素M2は、Y(=イットリウム)を含んでもよい。すなわち、第1固体電解質材料および／または第2固体電解質材料は、金属元素としてYを含んでもよい。

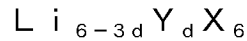
[0032] Yを含む第1固体電解質材料および第2固体電解質材料は、それぞれ独立に、例えば、 $Li_aMe_bY_cX_6$ の組成式で表される化合物であってもよい。ここで、 $a+m b+3 c=6$ 、および、 $c>0$ を満たす。元素Meは、LiとY以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1種である。mは、元素Meの価数を表す。元素Xは、F、Cl、BrおよびIからなる群より選択される少なくとも1種である。

[0033] 元素Meは、例えば、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sc、Al、Ga、Bi、Zr、Hf、Ti、Sn、TaおよびNbからなる群より選択される少なくとも1種であってもよい。

[0034] 第1固体電解質材料および第2固体電解質材料としては、それぞれ独立に、例えば、以下の材料を用い得る。下記構成によれば、第1固体電解質材料および／または第2固体電解質材料のイオン導電率をより向上することができる。これにより、電池の出力特性をより向上させることができる。

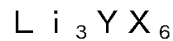
[0035] 第1固体電解質材料および／または第2固体電解質材料は、組成式(A1

) :



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

[0036] 第1固体電解質材料および／または第2固体電解質材料は、組成式(A2) :



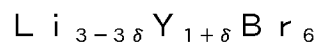
により表される材料であってもよい。ここで、元素Xは、Cl、BrおよびIからなる群より選択される少なくとも1種である。

[0037] 第1固体電解質材料および／または第2固体電解質材料は、組成式(A3) :



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

[0038] 第1固体電解質材料および／または第2固体電解質材料は、組成式(A4) :



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

[0039] 第1固体電解質材料および／または第2固体電解質材料は、組成式(A5) :



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

[0040] ここで、組成式(A5)は、

$$-1 < \delta < 2、$$

$$0 < a < 3、$$

$$0 < (3 - 3\delta + a),$$

$$0 < (1 + \delta - a),$$

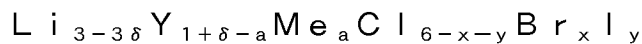
$$0 \leq x \leq 6,$$

$$0 \leq y \leq 6, \text{ および}$$

$$(x + y) \leq 6,$$

を満たす。

[0041] 第1固体電解質材料および／または第2固体電解質材料は、組成式 (A 6) :



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

[0042] ここで、組成式 (A 6) は、

$$-1 < \delta < 1,$$

$$0 < a < 2,$$

$$0 < (1 + \delta - a),$$

$$0 \leq x \leq 6,$$

$$0 \leq y \leq 6, \text{ および}$$

$$(x + y) \leq 6,$$

を満たす。

[0043] 第1固体電解質材料および／または第2固体電解質材料は、組成式 (A 7) :



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

[0044] ここで、組成式 (A 7) は、

$$-1 < \delta < 1,$$

$$0 < a < 1.5,$$

$$0 < (3 - 3\delta - a),$$

$$0 < (1 + \delta - a),$$

$$0 \leq x \leq 6,$$

$$0 \leq y \leq 6, \text{ および}$$

$$(x + y) \leq 6,$$

を満たす。

[0045] 第1固体電解質材料および／または第2固体電解質材料は、下組成式（A8）：



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

[0046] ここで、組成式（A8）は、

$$-1 < \delta < 1,$$

$$0 < a < 1.2,$$

$$0 < (3 - 3\delta - 2a),$$

$$0 < (1 + \delta - a),$$

$$0 \leq x \leq 6,$$

$$0 \leq y \leq 6, \text{ および}$$

$$(x + y) \leq 6,$$

を満たす。

[0047] 第1固体電解質材料および／または第2固体電解質材料として、より具体的には、例えば、 $\text{Li}_3\text{YX}_6$ 、 $\text{Li}_2\text{MgX}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeX}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_4$ 、 $\text{Li}_3(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_6$ などを用い得る。ここで、元素Xは、Cl、BrおよびIからなる群より選択される少なくとも1種である。なお、本開示において、式中の元素を「(Al、Ga、In)」のように表すとき、()内の元素群より選択される少なくとも1種の元素を示すものとする。すなわち、「(Al、Ga、In)」は、「Al、GaおよびInからなる群より選択される少なくとも1種」と同義である。他の元素の場合でも同様である。

- [0048] 第1層101は、例えば、上記の第1固体電解質材料を主成分として含んでもよい。すなわち、第1層101の全体に占める上記の第1固体電解質材料の質量割合は、例えば50質量%以上であればよく、70質量%以上でもよい。例えば、第1固体電解質材料は、混入が不可避免な不純物を除き、第1層101の100質量%を占めてもよい。以上の構成によれば、電池の充放電特性をより向上させることができる。すなわち、第1層101は、実質的に上記の第1固体電解質材料のみから構成されていてもよい。以上の構成によれば、電池の充放電特性をより向上させることができる。
- [0049] 第1層101は、第1固体電解質材料を主成分として含み、かつ、不可避免な不純物または第1固体電解質材料を合成する際に用いられる出発原料、副生成物もしくは分解生成物を含んでもよい。
- [0050] 第2層102は、例えば、上記の第2固体電解質材料を主成分として含んでもよい。すなわち、第2層102の全体に占める上記の第2固体電解質材料の質量割合は、例えば50質量%以上であればよく、70質量%以上でもよい。以上の構成によれば、電池の充放電特性をより向上させることができる。例えば、第2固体電解質材料は、混入が不可避免な不純物を除き、第2層102の100質量%を占めてもよい。すなわち、第2層102は、実質的に上記の第2固体電解質材料のみから構成されていてもよい。以上の構成によれば、電池の充放電特性をより向上させることができる。
- [0051] 第2層102は、第2固体電解質材料を主成分として含み、かつ、不可避免な不純物または第2固体電解質材料を合成する際に用いられる出発原料、副生成物もしくは分解生成物を含んでもよい。
- [0052] 混合層103は、負極202とは接触せずに位置させてもよい。すなわち、負極202と混合層103とが、還元耐性が高い第2固体電解質材料を含む第2層102により隔てられており、直接、接しないようにしてもよい。以上の構成によれば、第1固体電解質材料の還元分解を抑制することができる。これにより、電池の出力を向上することができる。
- [0053] 正極201および負極202の少なくとも一方は、電解質材料を含んでも

よく、例えば固体電解質材料を含んでもよい。電極に含ませる固体電解質材料としては、例えば、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、ハロゲン化物固体電解質、高分子固体電解質、錯体水素化物固体電解質などを用い得る。固体電解質材料は、例えば、第1固体電解質材料および／または第2固体電解質材料であってもよい。

[0054] 本開示において「酸化物固体電解質」とは、酸素を含む固体電解質をいう。ここで、酸化物固体電解質は、酸素以外のアニオンとして、硫黄およびハロゲン元素以外のアニオンを更に含んでもよい。本開示において「ハロゲン化物固体電解質」とは、ハロゲン元素を含み、かつ、硫黄を含まない固体電解質をいう。また、本開示において、硫黄を含まない固体電解質材料とは、硫黄元素が含まれない組成式で表される固体電解質材料を意味する。したがって、ごく微量の硫黄成分、例えば硫黄が0.1質量%以下である固体電解質材料は、硫黄を含まない固体電解質材料に含まれる。

[0055] ハロゲン化物固体電解質材料は、 $Li$ 、 $M3$ 、 $O$ （酸素）および $X3$ を含む化合物であってもよい。元素 $M3$ は、例えば、 $Nb$ および $Ta$ からなる群より選択される少なくとも1種を含む。また、元素 $X3$ は、 $Cl$ 、 $Br$ および $I$ からなる群より選択される少なくとも1種である。

[0056]  $Li$ 、 $M3$ 、 $X3$ および $O$ （酸素）を含む化合物は、例えば、組成式： $Li_x M3 O_y X_{3.5+x-2y}$ により表される材料であってもよい。ここで、 $x$ は、 $0.1 < x < 7.0$ を満たしてもよい。 $y$ は、 $0.4 < y < 1.9$ を満たしてもよい。

[0057] 硫化物固体電解質としては、第2固体電解質材料として例示された上述の硫化物固体電解質を用いてもよい。

[0058] 酸化物固体電解質としては、例えば、 $LiTi_2(PO_4)_3$ およびその元素置換体を代表とするNASICON型固体電解質、 $(LaLi)TiO_3$ 系のペロブスカイト型固体電解質、 $Li_{14}ZnGe_4O_{16}$ 、 $Li_4SiO_4$ 、 $LiGeO_4$ およびその元素置換体を代表とするLISICON型固体電解質、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ およびその元素置換体を代表とするガーネット型固体電解

質、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ およびそのN置換体、 $\text{LiBO}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ などのLi-B-O化合物をベースとして、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ などが添加されたガラス、ならびに、ガラスセラミックスなどを用い得る。

[0059] ハロゲン化物固体電解質としては、第1、2固体電解質材料として例示された上述の組成式(1)により表される化合物を用いてもよい。

[0060] 高分子固体電解質としては、例えば、高分子化合物とリチウム塩との化合物を用い得る。高分子化合物はエチレンオキシド構造を有していてもよい。エチレンオキシド構造を有する高分子化合物は、リチウム塩を多く含有することができる。このため、イオン導電率をより高めることができる。リチウム塩としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ などを用い得る。リチウム塩は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0061] 錯体水素化物固体電解質としては、例えば、 $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ 、 $\text{LiBH}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ などを用い得る。

[0062] 電池1000に含まれる固体電解質材料の形状は、限定されない。固体電解質材料の形状は、例えば、針状、球状、楕円球状などであってもよい。固体電解質材料の形状は、例えば、粒子状であってもよい。

[0063] 正極201は、例えば、正極活物質として、金属イオン(例えば、リチウムイオン)を吸蔵かつ放出する特性を有する材料を含む。正極活物質として、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属フッ化物、ポリアニオン材料、フッ素化ポリアニオン材料、遷移金属硫化物、遷移金属オキシ硫化物、遷移金属オキシ窒化物などを用い得る。リチウム含有遷移金属酸化物の例としては、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ などが挙げられる。正極活物質として、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物を用いた場合、製造コストを安くでき、平均放電電圧を高めることができる。また、電池のエネルギー密度を高めるために、正極活物質として、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムを用いてもよい。例えば、正極活物質は、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co},$

Mn) O<sub>2</sub>であってもよい。

[0064] 正極201に含まれる固体電解質材料の形状が粒子状（例えば、球状）の場合、当該固体電解質材料のメジアン径は100 μm以下であってもよい。固体電解質材料のメジアン径が100 μm以下である場合、正極活物質と固体電解質材料とが正極201において良好に分散し得る。これにより、電池の充放電特性が向上する。

[0065] 正極201に含まれる固体電解質材料のメジアン径は、正極活物質のメジアン径より小さくてもよい。これにより、固体電解質材料と正極活物質とが良好に分散し得る。

[0066] 正極活物質のメジアン径は、0.1 μm以上かつ100 μm以下であってもよい。正極活物質のメジアン径が0.1 μm以上である場合、正極201において、正極活物質と固体電解質材料とが良好に分散し得る。この結果、電池の充放電特性が向上する。正極活物質のメジアン径が100 μm以下である場合、正極活物質内のリチウム拡散速度が向上する。このため、電池が高出力で動作し得る。

[0067] メジアン径とは、体積基準の粒度分布における累積体積が50%となる粒径をいう。体積基準の粒度分布は、例えばレーザ回折式測定装置、画像解析装置などの装置で測定すればよい。以下の他の材料についても同様である。

[0068] 正極201に含まれる正極活物質と固体電解質材料の体積分率を「 $v_1 : 100 - v_1$ 」とするとき、 $30 \leq v_1 \leq 95$ が満たされてもよい。ここで、 $v_1$ は、正極201に含まれる正極活物質および固体電解質材料の合計体積を100としたときの正極活物質の体積分率を示す。 $30 \leq v_1$ を満たす場合、十分な電池のエネルギー密度を確保しやすい。 $v_1 \leq 95$ を満たす場合、電池の高出力での動作がより容易となる。

[0069] 正極201の厚みは、10 μm以上かつ500 μm以下であってもよい。正極の厚みが10 μm以上の場合、十分な電池のエネルギー密度の確保が容易となる。正極の厚みが500 μm以下の場合、電池の高出力での動作がより容易となる。

- [0070] 第1層101、第2層102および混合層103の厚みは、いずれも $1\mu\text{m}$ 以上かつ $300\mu\text{m}$ 以下であってもよい。各層の厚みが $1\mu\text{m}$ 以上である場合、正極201と負極202とが短絡しにくくなる。各層の厚みが $300\mu\text{m}$ 以下である場合、電池の高出力での動作がより容易となる。
- [0071] 負極202は、例えば、負極活物質として、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵かつ放出する特性を有する材料を含む。負極活物質としては、金属材料、炭素材料、酸化物、窒化物、錫化合物、珪素化合物などを用い得る。金属材料は、単体の金属であってもよく、合金であってもよい。金属材料としては、リチウム金属、リチウム合金などが挙げられる。炭素材料としては、天然黒鉛、コークス、黒鉛化途上炭素、炭素繊維、球状炭素、人造黒鉛、非晶質炭素などが挙げられる。珪素（Si）、錫（Sn）、珪素化合物、錫化合物などを用いることで容量密度を向上させることができる。
- [0072] 負極活物質のメジアン径は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上かつ $100\mu\text{m}$ 以下であってもよい。負極活物質のメジアン径が $0.1\mu\text{m}$ 以上である場合、負極202において、負極活物質と固体電解質材料とが良好に分散し得る。これにより、電池の充放電特性が向上する。負極活物質のメジアン径が $100\mu\text{m}$ 以下である場合、負極活物質内のリチウム拡散速度が向上する。このため、電池が高出力で動作し得る。
- [0073] 負極活物質のメジアン径は、固体電解質材料のメジアン径よりも大きくてもよい。これにより、固体電解質材料と負極活物質とが良好に分散し得る。
- [0074] 負極202に含まれる負極活物質と固体電解質材料の体積分率を「 $v_2 : 100 - v_2$ 」とするとき、 $30 \leq v_2 \leq 95$ が満たされてもよい。ここで、 $v_2$ は、負極202に含まれる負極活物質および固体電解質材料の合計体積を100としたときの負極活物質の体積分率を示す。 $30 \leq v_2$ を満たす場合、十分な電池のエネルギー密度を確保しやすい。 $v_2 \leq 95$ を満たす場合、電池の高出力での動作がより容易となる。
- [0075] 負極202の厚みは、 $10\mu\text{m}$ 以上かつ $500\mu\text{m}$ 以下であってもよい。負極の厚みが $10\mu\text{m}$ 以上である場合、十分な電池のエネルギー密度の確保

が容易となる。負極の厚みが $500\mu\text{m}$ 以下である場合、電池の高出力での動作がより容易となる。

[0076] 正極活物質および負極活物質は、各活物質と固体電解質材料との界面抵抗を低減するために被覆材料により被覆されていてもよい。被覆材料としては、電子伝導性が低い材料を用い得る。被覆材料としては、酸化物材料および酸化物固体電解質などを用い得る。

[0077] 酸化物材料としては、例えば、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ などを用い得る。

[0078] 酸化物固体電解質としては、例えば、 $\text{LiNbO}_3$ などの $\text{Li}-\text{Nb}-\text{O}$ 化合物、 $\text{LiBO}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ などの $\text{Li}-\text{B}-\text{O}$ 化合物、 $\text{LiAlO}_2$ などの $\text{Li}-\text{Al}-\text{O}$ 化合物、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ などの $\text{Li}-\text{Si}-\text{O}$ 化合物、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などの $\text{Li}-\text{Ti}-\text{O}$ 化合物、 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ などの $\text{Li}-\text{Zr}-\text{O}$ 化合物、 $\text{Li}_2\text{MoO}_3$ などの $\text{Li}-\text{Mo}-\text{O}$ 化合物、 $\text{LiV}_2\text{O}_5$ などの $\text{Li}-\text{V}-\text{O}$ 化合物、 $\text{Li}_2\text{WO}_4$ などの $\text{Li}-\text{W}-\text{O}$ 化合物などを用い得る。酸化物固体電解質は、イオン導電率が高く、高電位安定性が高い。このため、酸化物固体電解質を被覆材料として用いることで、電池の充放電効率をより向上することができる。

[0079] 正極201、電解質層100および負極202からなる群より選択される少なくとも1つには、リチウムイオンの授受を容易にし、電池の出力特性を向上する目的で、非水電解質液、ゲル電解質またはイオン液体が含まれてもよい。

[0080] 非水電解液は、非水溶媒および非水溶媒に溶解したリチウム塩を含む。非水溶媒としては、環状炭酸エステル溶媒、鎖状炭酸エステル溶媒、環状エーテル溶媒、鎖状エーテル溶媒、環状エステル溶媒、鎖状エステル溶媒、フッ素溶媒などを用い得る。環状炭酸エステル溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどが挙げられる。鎖状炭酸エステル溶媒としては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどが挙げられる。環状エーテル溶媒とし

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

[0081] 非水電解液には、フルオロエチレンカーボネート、フルオロプロピオン酸メチル、フルオロベンゼン、フルオロエチルメチルカーボネートおよびフルオロジメチレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも1つのフッ素溶媒が含まれていてもよい。

[0082] リチウム塩としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ などが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。リチウム塩の濃度は、例えば、 $0.5\text{ mol/l}$ ／リットル以上かつ $2\text{ mol/l}$ ／リットル以下であればよい。

[0083] ゲル電解質としては、ポリマー材料に非水電解液を含ませた材料を用い得る。ポリマー材料としては、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、エチレンオキシド結合を有するポリマーなどが挙げられる。

[0084] イオン液体を構成するカチオンは、テトラアルキルアンモニウム、テトラアルキルホスホニウムなどの脂肪族鎖状4級カチオン、ピロリジニウム類、モルホリニウム類、イミダゾリニウム類、テトラヒドロピリミジニウム類、ピペラジニウム類、ピペリジニウム類などの脂肪族環状アンモニウム、ピリジニウム類、イミダゾリウム類などの含窒ヘテロ環芳香族カチオンなどであってもよい。イオン液体を構成するアニオンは、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$

、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)^-$ 、 $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ などであってもよい。イオン液体はリチウム塩を含有してもよい。

[0085] 正極201、電解質層100および負極202からなる群より選択される少なくとも1つには、粒子同士の密着性を向上する目的で結着剤が含まれてもよい。結着剤は、電極を構成する材料の結着性を向上するために用いられる。結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルフォン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。結着剤としては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸およびヘキサジエンからなる群より選択された2種以上の材料の共重合体も用い得る。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0086] 正極201および負極202の少なくとも一方は、電子導電性を高める目的で導電助剤を含んでもよい。導電助剤としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛類、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウムなどの導電性粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカ類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子などを用い得る。導電助剤と

して炭素材料を用いると、低コスト化を図ることができる。

[0087] 電池の形状は、例えば、コイン型、円筒型、角型、シート型、ボタン型、扁平型、積層型などが挙げられる。

[0088] <固体電解質材料の製造方法>

ここでは、組成式(1)で表される固体電解質材料の製造方法について例示する。

[0089] 目的の組成に応じて、原料粉を複数種用意する。原料粉は、例えば、二元系ハロゲン化物であってもよい。二元系ハロゲン化物とは、ハロゲン元素を含む2種の元素からなる化合物のことをいう。例えば、 $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ を作製する場合には、原料粉 $\text{LiCl}$ と原料粉 $\text{YCl}_3$ とを3:1のモル比で用意する。このとき、原料粉の種類を選択することで、組成式(1)における「M」および「X」の元素種を決定することができる。また、原料粉の種類、原料粉の配合比および合成プロセスを調整することで、組成式(1)における「 $\alpha$ 」、「 $\beta$ 」および「 $\gamma$ 」の値を調整できる。

[0090] 原料粉を混合および粉砕した後、メカノケミカルミリングの方法を用いて原料粉同士を反応させる。もしくは、原料粉を混合および粉砕した後、真空中または不活性雰囲気中で焼結してもよい。焼成条件は、例えば、 $100^\circ\text{C}$ 以上かつ $400^\circ\text{C}$ 以下の範囲内で、1時間以上の焼成を行えばよい。これらの方法により、固体電解質材料が得られる。

[0091] なお、固体電解質材料の結晶相の構成（すなわち、結晶構造）は、原料粉同士の反応方法および反応条件により調整もしくは決定することができる。

### 産業上の利用可能性

[0092] 本開示の電池は、例えば、全固体リチウムイオン二次電池などとして利用され得る。

### 符号の説明

[0093] 1000 電池  
100 電解質層  
101 第1層

1 0 2 第2層

1 0 3 混合層

2 0 1 正極

2 0 2 負極

## 請求の範囲

- [請求項1] 正極と、  
負極と、  
前記正極と前記負極との間に配置される電解質層と、  
を備え、  
前記電解質層は、第1層と、第2層と、前記第1層と前記第2層との間に配置される混合層と、を含み、  
前記第1層は、第1固体電解質材料を含み、  
前記第2層は、前記第1固体電解質材料とは異なる第2固体電解質材料を含み、  
前記混合層は、前記第1固体電解質材料と前記第2固体電解質材料とを含む、電池。
- [請求項2] 前記第1固体電解質材料および第2固体電解質材料の一方のヤング率は、前記第1固体電解質材料および第2固体電解質材料の他方のヤング率よりも小さく、かつ  
前記第1固体電解質材料および第2固体電解質材料の前記一方の前記混合層に占める体積分率が50%を超える、  
請求項1に記載の電池。
- [請求項3] 前記第1層は、前記正極と前記混合層との間に配置され、  
前記第2層は、前記負極と前記混合層との間に配置され、  
前記第2固体電解質材料の還元電位は、前記第1固体電解質材料の還元電位よりも卑である、  
請求項1または2に記載の電池。
- [請求項4] 前記第1固体電解質材料は、Li、M1およびX1を含み、  
前記M1は、Li以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1種であり、  
前記X1は、F、Cl、BrおよびIからなる群より選択される少なくとも1種である、

請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の電池。

[請求項5] 前記第 1 固体電解質材料は、組成式  $\text{Li}_{\alpha 1} \text{M} 1_{\beta 1} \text{X} 1_{\gamma 1}$

により表され、

$\alpha 1$ 、 $\beta 1$  および  $\gamma 1$  は、いずれも 0 より大きい値である、

請求項 4 に記載の電池。

[請求項6] 前記 M 1 は、イットリウムを含む、

請求項 4 または 5 に記載の電池。

[請求項7] 前記第 2 固体電解質材料は、硫化物固体電解質である、

請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の電池。

[請求項8] 前記第 2 固体電解質材料は、 $\text{Li}$ 、M 2 および X 2 を含み、

前記 M 2 は、 $\text{Li}$  以外の金属元素および半金属元素からなる群より  
選択される少なくとも 1 種であり、

前記 X 2 は、F、Cl、Br および I からなる群より選択される少  
なくとも 1 種である、

請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の電池。

[請求項9] 前記第 2 固体電解質材料は、組成式  $\text{Li}_{\alpha 2} \text{M} 2_{\beta 2} \text{X} 2_{\gamma 2}$

により表され、

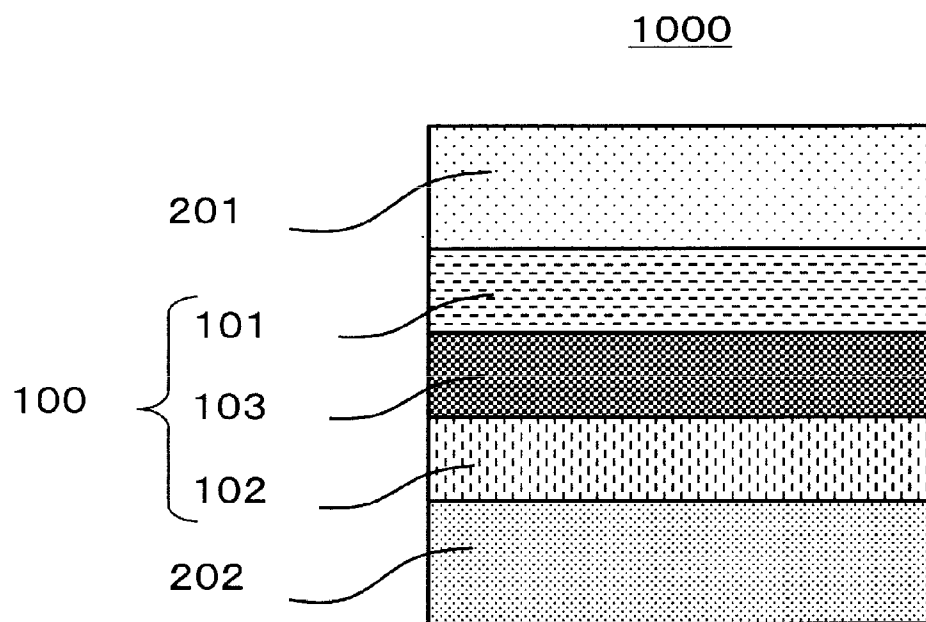
$\alpha 2$ 、 $\beta 2$  および  $\gamma 2$  は、いずれも 0 より大きい値である、

請求項 8 に記載の電池。

[請求項10] 前記 M 2 は、イットリウムを含む、

請求項 8 または 9 に記載の電池。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/047356

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i FI:  
H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0585

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; 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 2013-232284 A (TOYOTA INDUSTRIES CORPORATION)<br>14.11.2013 (2013-11-14) claims  | 1-10                  |
| A         | JP 5-325631 A (MITSUBISHI CABLE INDUSTRIES, LTD.)<br>10.12.1993 (1993-12-10) claims | 1-10                  |
| A         | JP 2018-049732 A (FURUKAWA CO., LTD.) 29.03.2018<br>(2018-03-29) claims             | 1-10                  |
| A         | JP 2013-157084 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 15.08.2013<br>(2013-08-15) claims             | 1-10                  |
| A         | JP 2018-163870 A (TOSHIBA CORP.) 18.10.2018 (2018-<br>10-18) claims                 | 1-10                  |



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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
19 February 2020 (19.02.2020)Date of mailing of the international search report  
03 March 2020 (03.03.2020)Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/047356

| Patent Documents<br>referred in the<br>Report | Publication<br>Date | Patent Family                                                                                                 | Publication<br>Date |
|-----------------------------------------------|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| JP 2013-232284 A                              | 14 Nov. 2013        | US 2015/0111110 A1<br>claims<br>WO 2013/161310 A1<br>DE 112013002219 T5<br>CN 104272518 A                     |                     |
| JP 5-325631 A                                 | 10 Dec. 1993        | (Family: none)                                                                                                |                     |
| JP 2018-049732 A                              | 29 Mar. 2018        | (Family: none)                                                                                                |                     |
| JP 2013-157084 A                              | 15 Aug. 2013        | (Family: none)                                                                                                |                     |
| JP 2018-163870 A                              | 18 Oct. 2018        | US 2018/0277907 A1<br>claims<br>EP 3379621 A1<br>CN 108630982 A<br>KR 10-2018-0108382 A<br>BR 102017019293 A2 |                     |

| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i<br>FI: H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0585                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                       |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|----------------|--------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------|---------------------------|--|------------------------------------------|--|
| 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））<br>H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0585                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                       |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの<br><table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                       |                | 日本国実用新案公報    | 1922 - 1996年                                                    | 日本国公開実用新案公報                    | 1971 - 2020年                                    | 日本国実用新案登録公報                            | 1996 - 2020年                                                        | 日本国登録実用新案公報                                                   | 1994 - 2020年      |                           |  |                                          |  |
| 日本国実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 1922 - 1996年                                                          |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 日本国公開実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1971 - 2020年                                                          |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 日本国実用新案登録公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1996 - 2020年                                                          |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 日本国登録実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1994 - 2020年                                                          |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 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<br>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<br>請求項の番号 |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | JP 2013-232284 A（株式会社豊田自動織機）14.11.2013（2013 - 11 - 14）<br>特許請求の範囲     | 1-10           |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | JP 5-325631 A（三菱電線工業株式会社）10.12.1993（1993 - 12 - 10）<br>特許請求の範囲        | 1-10           |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | JP 2018-049732 A（古河機械金属株式会社）29.03.2018（2018 - 03 - 29）<br>特許請求の範囲     | 1-10           |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | JP 2013-157084 A（トヨタ自動車株式会社）15.08.2013（2013 - 08 - 15）<br>特許請求の範囲     | 1-10           |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | JP 2018-163870 A（株式会社東芝）18.10.2018（2018 - 10 - 18）<br>特許請求の範囲         | 1-10           |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                       |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table> |                                                                       |                | * 引用文献のカテゴリー | “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの | “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの | “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの | “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの | “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの | “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） | “&” 同一パテントファミリー文献 | “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 |  | “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 |  |
| * 引用文献のカテゴリー                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの       |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの                       |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの   |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | “&” 同一パテントファミリー文献                                                     |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                       |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                       |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 国際調査を完了した日<br><br>19.02.2020                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 国際調査報告の発送日<br><br>03.03.2020                                          |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>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）<br><br>富士 美香 4X 9271<br><br>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/JP2019/047356

| 引用文献 |             |   | 公表日        | パテントファミリー文献                                                                                                    | 公表日 |
|------|-------------|---|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| JP   | 2013-232284 | A | 14.11.2013 | US 2015/0111110 A1<br>特許請求の範囲<br>WO 2013/161310 A1<br>DE 112013002219 T5<br>CN 104272518 A                     |     |
| JP   | 5-325631    | A | 10.12.1993 | (ファミリーなし)                                                                                                      |     |
| JP   | 2018-049732 | A | 29.03.2018 | (ファミリーなし)                                                                                                      |     |
| JP   | 2013-157084 | A | 15.08.2013 | (ファミリーなし)                                                                                                      |     |
| JP   | 2018-163870 | A | 18.10.2018 | US 2018/0277907 A1<br>特許請求の範囲<br>EP 3379621 A1<br>CN 108630982 A<br>KR 10-2018-0108382 A<br>BR 102017019293 A2 |     |