

(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
2025年4月17日(17.04.2025)



(10) 国際公開番号
WO 2025/079665 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 10/0565* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/0585* (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/036368

(22) 国際出願日: 2024年10月11日(11.10.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

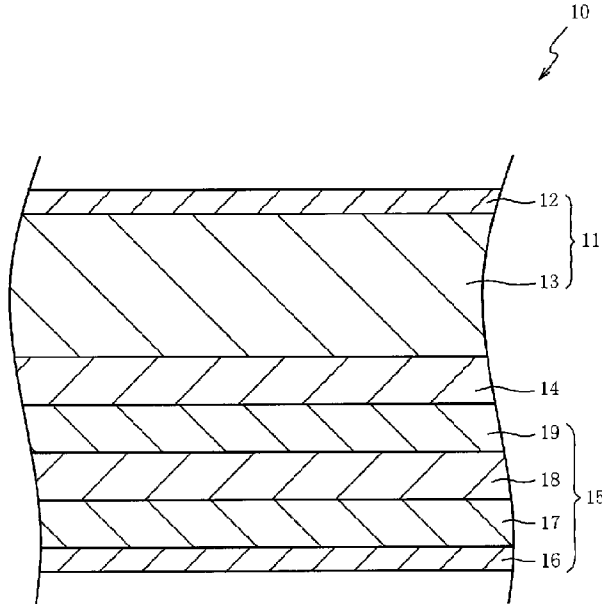
(30) 優先権データ:
特願 2023-175783 2023年10月11日(11.10.2023) JP

(71) 出願人: 日本特殊陶業株式会社(NITERRA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒4610005 愛知県名古屋市東区東桜一丁目1番1号 (JP).

(72) 発明者: 片岡 和樹 (KATAOKA Kazuki); 〒4610005 愛知県名古屋市東区東桜一丁目1番1号 日本特殊陶業株式会社内 (JP). 伊賀 悠太 (IGA Yuta); 〒4610005 愛知県名古屋市東区東桜一丁目1番1号 日本特殊陶業株式会社内 (JP). 宮本 卓 (MIYAMOTO Suguru); 〒4610005 愛知県名古屋市東区東桜一丁目1番1号 日本特殊陶業株式会社内 (JP). 彦坂 英昭 (HIKOSAKA Hideaki); 〒4610005 愛知県名古屋市東区東桜一丁目1番1号 日本特殊陶業株式会社内 (JP).

(54) Title: POWER STORAGE DEVICE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 蓄電デバイス及びその製造方法



(57) Abstract: Provided are a power storage device (10) and a method for manufacturing same, with which dendrite growth can be reduced while suppressing an increase in the mass and volume of the power storage device. The power storage device comprises: a positive electrode (11); a negative electrode (15); and a separator (14) that separates the positive electrode and the negative electrode. The negative electrode comprises, in order toward the positive electrode: an active material layer (17) that includes an active material which reduces carrier ions; an electrolyte layer (18) that includes



WO 2025/079665 A1

(74) 代理人: 弁理士法人真明センチュリー(PATENT FIRM SHINMEI CENTURY); 〒4400805 愛知県豊橋市大手町9番地 あいおいニッセイ同和損保豊橋ビル7F (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, 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))

a solid electrolyte having carrier ion conductivity and an electrolytic solution, and that is in contact with the active material layer; and a conductive layer (19) that has electron conductivity, is in contact with the electrolyte layer, and takes in an element which has precipitated at an interface between the active material layer and the electrolyte layer.

(57) 要約: 蓄電デバイスの質量や体積の増加を抑えつつデンドライトの成長を低減できる蓄電デバイス(10)及びその製造方法を提供する。蓄電デバイスは、正極(11)と、負極(15)と、正極と負極とを隔離するセパレータ(14)と、を備え、負極は、正極へ向かって順に、キャリアイオンを還元する活物質を含む活物質層(17)と、キャリアイオンの伝導性をもつ固体電解質および電解液を含み活物質層に接する電解質層(18)と、電子伝導性をもち電解質層に接し活物質層と電解質層との界面に析出した元素を取り込む伝導層(19)と、を含む。

明 細 書

発明の名称：蓄電デバイス及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明はイオンをキャリアとして利用する蓄電デバイス及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] イオンをキャリアとして利用する蓄電デバイスでは、充電時に負極に金属が析出することがある。析出時のイオンの濃度や電場分布の変動の影響を受けて負極に針状の樹枝状結晶（デンドライト）が形成されやすく、デンドライトの成長は充電効率の低下や故障の原因となる。非特許文献1には、単電池（セル）を加圧する装置を蓄電デバイスに設け、セルを加圧しながら充放電を行うことで、析出物を緻密化しデンドライトの成長を低減する先行技術が開示されている。

先行技術文献

非特許文献

[0003] 非特許文献1：松田翔一、「金属リチウム電極の析出溶解反応における拘束圧力の影響」、第62回電池討論会要旨集、公益社団法人電気化学会電池技術委員会、令和3年11月30日

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 先行技術はセルを加圧する装置の分だけ蓄電デバイスの質量や体積が増加するので、蓄電デバイスに含まれる活物質により決定される理論エネルギー密度に比べ、実際のエネルギー密度が著しく低くなるという問題点がある。

[0005] 本発明はこの問題点を解決するためになされたものであり、蓄電デバイスの質量や体積の増加を抑えつつデンドライトの成長を低減できる蓄電デバイス及びその製造方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

- [0006] この目的を達成するための第1の態様は、正極と、負極と、正極と負極とを隔離するセパレータと、を備え、イオン伝導を利用する蓄電デバイスであって、負極は、正極へ向かって順に、酸化還元反応を起こす活物質を含む活物質層と、キャリアイオンの伝導性をもつ固体電解質および電解液を含み活物質層に接する電解質層と、電子伝導性をもち電解質層に接し活物質層と電解質層との界面に析出した元素を取り込む伝導層と、を含む。
- [0007] 第2の態様は、第1の態様において、伝導層は、キャリアイオンの反応により生成した元素と合金を作る金属層を含む。
- [0008] 第3の態様は、第1の態様において、伝導層は、電子伝導性をもち分子を吸着する捕捉体を含み、分子は、キャリアイオンの反応により生成した元素を含む。
- [0009] 第4の態様は、第3の態様において、捕捉体に吸着した分子は、捕捉体に近い順に、第1の相と、第2の相と、を含み、満充電状態のときに第2の相に含まれる元素に対する、放電時にイオンになりやすい元素の割合は、満充電状態のときに第1の相に含まれる元素に対する、放電時にイオンになりやすい元素の割合よりも大きい。
- [0010] 第5の態様は、第1から第4の態様のいずれかにおいて、キャリアイオンはリチウムイオンであり、固体電解質はLi, La及びZrを含むガーネット型の結晶構造を有する酸化物である。
- [0011] 第6の態様は、正極と、負極と、正極と負極とを隔離するセパレータと、を備え、イオン伝導を利用する蓄電デバイスの製造方法であって、負極は、酸化還元反応を起こす活物質を含む活物質層と、キャリアイオンの伝導性をもつ固体電解質および電解液を含み活物質層に接する電解質層と、電子伝導性をもち電解質層に接しキャリアイオンを取り込む伝導層と、を含み、正極、セパレータ、負極を順に積層する工程と、負極から正極へ電流を流し電解質層に含まれる元素を活物質層と電解質層との界面に析出する工程と、を含む。

発明の効果

[0012] 本発明の蓄電デバイスの製造方法によれば、負極から正極へ電流を流すと、電解質層に含まれる元素が、電解質層と活物質層との界面に析出する。電解質層の中を正極へ向かってデンドライトが成長したときは、デンドライトによって電子伝導性を有することになった電解質層の界面にも元素は析出する。電解質層の電子伝導性は活物質層の電子伝導性に比べて低いため、電解質層の界面における反応は電子伝導が律速となり、電解質層の界面のキャリアイオン濃度とセパレータの中のキャリアイオン濃度との差が、電解質層がない場合の、負極の界面のキャリアイオン濃度とセパレータの中のキャリアイオン濃度との差に比べて小さくなる。そのため電解質層の界面における反応は、電解質層がない場合の負極の界面における反応に比べ、電解質層の界面の全体でほぼ均一に生じる。さらに電子伝導性をもつ伝導層が電解質層に接するため、伝導層にも元素が析出する。析出した元素は伝導層に取り込まれる。

[0013] 本発明の蓄電デバイスは伝導層と電解質層とを有するため、充電時に元素が析出する反応が、蓄電デバイスに伝導層や電解質層がない場合の負極の界面における反応に比べ、伝導層の界面の全体でほぼ均一に生じる。伝導層内部にも元素が析出するが、析出した元素が伝導層に取り込まれることで伝導層における元素の充填率が向上するため、デンドライトの成長を低減できる。デンドライトの成長を低減するためにセルを加圧しながら充放電を行う必要がないので、蓄電デバイスの質量や体積の増加を抑えつつデンドライトの成長を低減できる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]一実施の形態における蓄電デバイスの断面図である。

[図2]ガーネット型の結晶構造を模式的に示す図である。

[図3]伝導層の模式図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の好ましい実施の形態について添付図面を参照して説明する。図1は一実施の形態における蓄電デバイス10の模式的な断面図である。

蓄電デバイス10はイオンをキャリアとして利用する。キャリアとなるイオンは、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Cu^+ 、 Ag^+ 等の金属イオン、 OH^- 、 F^- 、 H^- 等の陰イオンが例示されるが、イオンの種類に制限はない。

[0016] 蓄電デバイス10は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 F^- 、 H^- 等のイオンをキャリアとして利用するリチウムイオン電池等のイオン電池、電極のレドックス反応や電解液中のイオンのレドックス反応、電気二重層を利用する電気化学キャパシタ、空気中の酸素を正極活物質に用い、 Li 、 Zn 、 Al 、 Mg 、 Fe 等の金属を負極活物質に用いる金属空気電池が例示される。蓄電デバイス10は順に、正極11、セパレータ14及び負極15を含む。

[0017] セパレータ14は、正極11と負極15とを隔離するものであれば制限がない。セパレータ14は、(1)電解液に含まれるキャリアイオンが移動する電気絶縁性を有する多孔体が配置されたもの、(2)多孔体および電解液に代えてイオン伝導性を有する固体電解質が配置されたもの、(3)イオン伝導性を有するゲル状の電解質が配置されたものやイオン伝導性を有する固体電解質と電解液とが混ざった混合物が配置されたものが例示される。(1)のセパレータ14の場合、蓄電デバイス10はいわゆる液系金属イオン電池、金属空気電池、電気化学キャパシタが挙げられる。(2)のセパレータ14の場合、蓄電デバイス10はいわゆる全固体電池である。(3)のセパレータ14の場合、蓄電デバイス10はいわゆる半固体電池である。

[0018] 正極11は、集電体12と反応層13とが重ね合わされている。集電体12は導電性を有する部材である。集電体12の材料は Ni 、 Ti 、 Fe 及び Al から選ばれる金属、これらの2種以上の元素を含む合金やステンレス鋼、炭素材料が例示される。

[0019] 反応層13は、蓄電デバイス10がイオン電池や電気化学キャパシタの場合、正極活物質を含む。正極活物質は、キャリアイオンの種類に応じて適宜選択される。

[0020] 反応層13は、蓄電デバイス10が金属空気電池の場合、大気中の酸素を正極活物質とするため、空気が拡散するガス拡散層と、酸素の還元反応が起

こる触媒層と、を含む。触媒層は、過酸化水素イオンの分解能を高めるマンガン酸化物やポルフィリン系化合物などの分解触媒を含む。

[0021] 負極15は、正極11へ向かって順に、活物質層17、電解質層18及び伝導層19を含む。導電性を有する集電体16を活物質層17に配置できる。集電体16の材料はNi, Ti, Fe, Cu及びSiから選ばれる金属、これらの元素の2種以上を含む合金やステンレス鋼、炭素材料が例示される。

[0022] 活物質層17は活物質（負極活物質）を含む。活物質はキャリアイオンの吸蔵・放出ができれば材料に制限はない。活物質は、キャリアイオンの種類に応じて適宜選択される。

[0023] 蓄電デバイス10が、金属イオンをキャリアイオンに用いるイオン電池や電気化学キャパシタの場合、活物質は、多孔質炭素、天然黒鉛、人工黒鉛、易黒鉛化性炭素（ハードカーボン）、難黒鉛化性炭素（ソフトカーボン）、炭素繊維などの炭素系材料、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、Si、Si-Li合金、SiとOを構成元素に含む化合物（以下「 SiO_x 」と称す。ただし $0.5 \leq x \leq 1.5$ ）、金属リチウム、Li-Al合金、Li-Sn合金、Li-Si合金、Li-Mg合金、Li-Si合金などのリチウム合金、In-Sb合金、Si-Li合金が例示される。 SiO_x は、Siの酸化物、非晶質の SiO_2 マトリックス中に微結晶または非晶質のSiが分散した構造をもつものが例示される。蓄電デバイス10が金属空気電池の場合、活物質はLi, Zn, Al, Mg, Fe等の金属が例示される。活物質は、これらの材料の1種または2種以上が選択される。

[0024] 活物質層17は、これらの材料からなる粒子の集合体、これらの材料からなる板材、これらの材料が担持された多孔質体が例示される。なかでも炭素系活物質に比べて容量密度が高い金属リチウムや合金系の活物質が好適である。活物質層17が粒子の集合体である場合、活物質層17の抵抗を低くするために、活物質層17に導電助剤が含まれていても良い。導電助剤は、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維、N

i、Pt及びAgが例示される。

- [0025] 電解質層18はリチウムイオン伝導性を有する固体電解質と電解液とを含む。固体電解質は、硫化物系、酸化物系、水素化物系、ハロゲン化物および有機系から選ばれる1種以上を含む。硫化物系の固体電解質は、結晶性のチオシリコン型、 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 型、アルジロダイト型、 $Li_7P_3S_{11}$ 型、 $Li_2S-P_2S_5$ に代表されるガラスやガラスセラミック系が例示される。
- [0026] 酸化物系の固体電解質は、NASICON型構造を有する酸化物、ペロブスカイト構造を有する酸化物、ガーネット型構造を有する酸化物が例示される。NASICON型構造を有する酸化物は、Li、M（MはTi、Zr及びGeから選ばれる1種以上の元素）及びPを少なくとも含む酸化物、例えば $Li(Al, Ti)_2(PO_4)_3$ 及び $Li(Al, Ge)_2(PO_4)_3$ が挙げられる。ペロブスカイト構造を有する酸化物は、Li、Ti及びLaを少なくとも含む酸化物、例えば $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ が挙げられる。
- [0027] 水素化物系の固体電解質は、 $LiBH_4$ とリチウムハライド化合物（LiI、LiBr、LiCl）及びリチウムアミド（ $LiNH_2$ ）との固溶体が例示される。ハロゲン化物の固体電解質は Li_3YCl_6 が例示される。有機系の固体電解質は、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリアクリルニトリルが例示される。
- [0028] 固体電解質はLi、La及びZrを含むガーネット型の結晶構造を有する複合酸化物が好適である。 $10^{-3} S/cm$ 台のイオン伝導率を有し、かつ、金属リチウムに対し耐還元性を有するためである。ガーネット型の結晶構造は一般式 $C_3A_2B_3O_{12}$ で表される。
- [0029] 図2はガーネット型の結晶構造を模式的に示す図である。ガーネット型の結晶構造においてCサイトScは酸素原子Oaと12面体配位し、AサイトSaは酸素原子Oaと8面体配位し、BサイトSbは酸素原子Oaと4面体配位している。固体電解質19は、通常のガーネット型の結晶構造では酸素原子Oaと8面体配位する箇所であって、空隙Vとなる箇所に、Liが存在し得る。空隙Vは、例えばBサイトSb1とBサイトSb2とに挟まれる箇

所である。空隙Vに存在するLiは、BサイトSb1を形成する4面体の面Fb1とBサイトSb2を形成する4面体の面Fb2とを含む8面体を構成する酸素原子Oaと、8面体配位している。例えばガーネット型の結晶構造を有する $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ は、CサイトScをLaが占有し、AサイトSaをZrが占有し、BサイトSbと空隙VとをLiが占有し得る。

[0030] ガーネット型の結晶構造はX線回折により同定できる。ガーネット型の結晶構造はCSD (Cambridge Structural Database) のX線回折ファイルNo. 422259 ($Li_7La_3Zr_2O_{12}$) に類似のXRDパターンを有する。固体電解質は、No. 422259と比較すると、構成元素の種類やLi濃度などが異なることがあるので、回折角度や強度比が異なることがある。この種の代表的な結晶構造は、立方晶系 (空間群 $Ia-3d$ (一は回反操作を意味するオーバーラインを示す)、JCPDS: 84-1753) である。

[0031] ガーネット型の結晶構造をもつ固体電解質は、典型的には $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ が挙げられる。固体電解質は、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ の構成元素の一部が他の元素で置換されていても良いし、構成元素を置換することなく他の元素が微量添加されていても良い。他の元素は、Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Ga, Sr, Y, Nb, Sn, Sb, Ba, Hf, Ta, W, Bi, Rb及びランタノイド (Laは除く) からなる群より選択される少なくとも1種の元素が例示される。

[0032] 固体電解質は、例えば $Li_6La_3Zr_{1.5}W_{0.5}O_{12}$ 、 $Li_{6.15}La_3Zr_{1.75}Ta_{0.25}Al_{0.2}O_{12}$ 、 $Li_{6.15}La_3Zr_{1.75}Ta_{0.25}Ga_{0.2}O_{12}$ 、 $Li_{6.25}La_3Zr_2Ga_{0.25}O_{12}$ 、 $Li_{6.4}La_3Zr_{1.4}Ta_{0.6}O_{12}$ 、 $Li_{6.5}La_3Zr_{1.75}Te_{0.25}O_{12}$ 、 $Li_{6.75}La_3Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$ 、 $Li_{6.9}La_3Zr_{1.675}Ta_{0.289}Bi_{0.036}O_{12}$ 、 $Li_{6.46}Ga_{0.23}La_3Zr_{1.85}Y_{0.15}O_{12}$ 、 $Li_{6.8}La_{2.95}Ca_{0.05}Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$ 、 $Li_{7.05}La_{3.00}Zr_{1.95}Gd_{0.05}O_{12}$ 、 $Li_{6.20}Ba_{0.30}La_{2.95}Rb_{0.05}Zr_2O_{12}$ が挙げられる。

[0033] 固体電解質は、特にMg及び元素A (AはCa, Sr及びBaからなる群

から選択される少なくとも1種の元素)の少なくとも一方を含み、各元素のモル比が以下の(1)から(3)を全て満たすもの、又は、Mg及び元素Aの両方を含み、各元素のモル比が以下の(4)から(6)を全て満たすものが好適である。元素Aは、固体電解質のイオン伝導率を高くするため、Srが好ましい。Li₇La₃Zr₂O₁₂の構成元素の一部がMg及びSrで置換されると固体電解質のイオン伝導率が高くなり、金属リチウムがより緻密に析出するためである。

- [0034] (1) $1.33 \leq \text{Li} / (\text{La} + \text{A}) \leq 3$
(2) $0 \leq \text{Mg} / (\text{La} + \text{A}) \leq 0.5$
(3) $0 \leq \text{A} / (\text{La} + \text{A}) \leq 0.67$
(4) $2.0 \leq \text{Li} / (\text{La} + \text{A}) \leq 2.5$
(5) $0.01 \leq \text{Mg} / (\text{La} + \text{A}) \leq 0.14$
(6) $0.04 \leq \text{A} / (\text{La} + \text{A}) \leq 0.17$

[0035] 図1に戻って説明する。電解質層18に含まれる電解液は、キャリアイオンが移動する媒体であり、溶媒に金属塩が溶解した溶液である。溶媒は、金属塩が溶解するものであれば特に制限がない。水系溶媒や非水系溶媒が制限無く用いられる。非水系溶媒は、炭酸エステル、脂肪族カルボン酸エステル、リン酸エステル、 γ -ラクトン類、エーテル類、ニトリル類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、フルオラス溶媒、イオン液体が例示される。これらの混合物であっても良い。

[0036] 炭酸エステルは、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート等の環状炭酸エステル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状炭酸エステルが例示される。

[0037] 脂肪族カルボン酸エステルは、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチルが例示される。リン酸エステルはリン酸トリメチルが例示される。 γ -ラクトン類は γ -ブチロラクトンが例示される。エーテル類は1,2-ジア

ルコキシエタン等の鎖状エーテル、1, 3-ジオキサラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテルが例示される。ニトリル類は、アセトニトリル、プロピオニトリルが例示される。フルオラス溶媒は、炭化水素の水素原子をフッ素原子に置換した化合物およびその誘導体である。

- [0038] イオン液体はカチオン及びアニオンからなる化合物であり、常温常圧で液体である。電解液の溶媒がイオン液体であれば電解液の難燃性を向上できる。イオン液体は電位窓が比較的広いので好ましい。イオン液体は、アンモニウム、イミダゾリウム、ピロリジニウム及びピペリジニウムからなる群から選ばれる1種以上をカチオン種とするものが好適である。
- [0039] イオン液体のアニオン成分は特に限定されない。アニオン成分は BF_4^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 等の無機アニオン、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2^-$ 等の有機アニオンが例示される。 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ を略称で $[\text{FSI}]^-$ ：ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオンと呼び、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ を略称で $[\text{TFSI}]^-$ ：ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオンと呼ぶ場合がある。
- [0040] イオン液体は、N,N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウム、ビス(フルオロスルホニル)イミド(DEME-FSI)、N,N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウム、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(DEME-TFSI)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、ビス(フルオロスルホニル)イミド(EMI-FSI)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(EMI-TFSI)、N-ブチル-N-メチルピペリジニウム、ビス(フルオロスルホニル)イミド、N-メチル-N-プロピルピペリジニウム、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、N-メチル-N-プロピルピロリジニウム、ビス(フルオロスルホニル)イミド(P13FSI)、N-メチル-N-プロピルピロリジニウム、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(P13TFSI)が

例示される。これらの混合物であっても良い。

- [0041] イオン液体は溶媒和イオン液体であっても良い。溶媒和イオン液体は、例えば、スルホランやスルホラン誘導体などのスルホン系溶媒、又は、テトラグライム等のグライム系溶媒に金属塩を溶解させたものが挙げられる。
- [0042] 金属塩のアニオンは、 OH^- 、ハロゲン化物イオン (I^- , Cl^- , Br^- 等)、 SCN^- , BF_4^- , $\text{BF}_3(\text{CF}_3)^-$, $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)^-$, PF_6^- , ClO_4^- , SbF_6^- , $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$, $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$, $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2^-$, $\text{C}(\text{SO}_2\text{F})_3^-$, $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$, CF_3COO^- , $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}^-$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{O}^-$, $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2\text{O}_2)_2^-$, RCOO^- (Rは炭素数1-4のアルキル基、フェニル基またはナフチル基) 等が例示される。金属塩はこれらの混合物であっても良い。
- [0043] 電解液の金属塩の濃度は 0.2 mol/dm^3 以上であり、好ましくは 0.5 mol/dm^3 以上である。塩濃度が高くなるにつれてキャリアイオンに配位する溶媒分子の数が多くなり未配位溶媒が少なくなるので、固体電解質の界面抵抗を小さくできる。電解液の塩濃度は 4.0 mol/dm^3 以下が好ましい。電解液の塩濃度が 4.0 mol/dm^3 を超えると、電解液の粘度の増加によってイオン伝導率が小さくなる傾向が著しいからである。
- [0044] 電解質層18は、固体電解質の体積と電解液の体積の合計に占める固体電解質の体積の割合が52%以上100%未満であり、好ましくは61%以上100%未満である。固体電解質と電解液との組合せによって固体電解質の界面抵抗を低減できるので、電解質層18のイオンの輸率を、一般的な電解液のイオンの輸率よりも大きくできる。その結果、蓄電デバイス10の動作の安定性が増す。
- [0045] 固体電解質の含有量(体積%)は、電解質層18の断面から無作為に選択した5000倍の視野を対象に、エネルギー分散型X線分光器(EDS)が搭載された走査電子顕微鏡(SEM)を用いて分析し、元素の分布を特定したり反射電子像のコントラストを画像解析したりして、固体電解質の面積および電解液の面積を特定する。固体電解質の面積と電解液の面積の合計に占

める固体電解質の面積の割合を体積の割合とみなして固体電解質の含有量（体積％）を得る。

[0046] 分析に用いる電解質層18の断面は、研磨面や集束イオンビーム（FIB）を照射して得られた面、イオンミリングによって得られた面である。研磨面は、例えば電解質層18を凍結させ、又は、4官能性のエポキシ系樹脂などに電解質層18を埋め込み固めた後に研磨した面である。

[0047] 電解質層18は、固体電解質を結着するバインダーを含むことができる。バインダーはフッ素化樹脂、ポリオレフィン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、セルロースエーテル、スチレンブタジエンゴムなどのゴム状重合体が例示される。フッ素化樹脂は、フッ化ビニリデン系ポリマー、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、4フッ化エチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、4フッ化エチレン・6フッ化プロピレン共重合体、エチレン4フッ化エチレン共重合体、エチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体が例示される。

[0048] フッ化ビニリデン系ポリマーは $-CH_2CF_2-$ を含む限り、特に制限がない。フッ化ビニリデン系ポリマーは、フッ化ビニリデンの単独重合体、フッ化ビニリデンと共重合性モノマーとの共重合体が例示される。共重合性モノマーは、ハロゲン含有モノマー（フッ化ビニリデンを除く）、非ハロゲン系の共重合性モノマーが挙げられる。ハロゲン含有モノマーは、塩化ビニル等の塩素含有モノマー；トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ペルフルオロアルキルビニルエーテル等のフッ素含有モノマーが例示される。非ハロゲン系の共重合性モノマーは、エチレン、プロピレン等のオレフィン；アクリル酸、メタクリル酸、これらのエステル又は塩等のアクリルモノマー；アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン等のビニルモノマーが例示される。共重合性モノマーの1種または2種以上がフッ化ビニリデンに重合して共重合体を構成する。

[0049] 電解質層18の中にバインダーと電解液とが分離して存在しても良いし、

バインダーと電解液とが混在しゲル状になっていても良い。バインダーを溶かす溶媒が電解質層18に含まれていても良い。バインダーは電解液の電位窓よりも電位窓が広いものが好ましい。

[0050] 電解質層18の電気化学安定性の向上などの目的で、電解質層18はポリマーを含むことができる。ポリマーの材料は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、ポリアミド、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、シリコンが例示される。ポリマーは、粒、繊維、鱗片など種々の形状が採用され得る。

[0051] 伝導層19は電解質層18に接する層であり電子伝導性を有する。伝導層19は、活物質層18と電解質層18との界面に析出した元素を取り込むための層である。伝導層19の厚さは、例えば10 μ mから100 μ mまでの範囲にある。伝導層19は、例えばキャリアイオンの反応により生成した元素と合金を作る金属層を含む。

[0052] 金属層の材料は、電解液に腐食しないものが、キャリアイオンの種類によって適宜設定される。金属層は、合金を作る金属を含む粒子の集合体、合金を作る金属を含む材料からなる板や網、合金を作る金属が担持された多孔質体、合金を作る金属からなる多孔質体が例示される。合金は全率固溶型合金、共晶合金、亜共晶合金、過共晶合金、包晶型合金が例示される。

[0053] 図3は伝導層19の模式図である。伝導層19は、例えば分子を吸着する電子伝導性をもつ捕捉体20を含む。分子は、キャリアイオンの反応により生成した元素を含む。分子は、電解質層19を構成する元素の1種以上の元素が含まれることがある。捕捉体20は分子の吸着サイトを有しているものが制限無く用いられる。捕捉体20の吸着の機構は化学吸着、物理吸着のどちらでも良い。

[0054] 捕捉体20は電解液に腐食しないものが用いられる。捕捉体20は、電子伝導性をもつ有機高分子多孔体、導電性酸化スズ等の多孔質ゲル、窒化アルミニウム等の導電性の多孔質セラミックス、炭素系多孔体が例示される。有

機高分子多孔体は、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの電解重合や化学的な酸化還元重合により得られる。炭素系多孔体は、ナノカーボン材料（グラファイト、グラフェン、カーボンナノチューブ）が例示される。

[0055] 図3の模式図は、グラフェンからなる捕捉体20を含む伝導層19である。捕捉体20は、吸着サイト21, 22, 23, 24が、グラフェンの側面、グラフェンの内部、グラフェンの谷、グラフェン間にそれぞれ設けられる。吸着サイト21, 22, 23, 24には、電解質層18を構成する化合物（例えば電解液やバインダー）の還元分解により生成した分子が吸着される。分子は、電解質層18を構成する元素の1種以上の元素を含む。分子は第1の相25及び第2の相26を含み、第1の相25は、第2の相26に比べて捕捉体20に近い。第2の相26よりも先に第1の相25が捕捉体20に吸着したことを示している。

[0056] 蓄電デバイス10の充電時に、金属は主に第2の相26に析出する。第2の相26に析出した金属は放電時に金属イオンになりやすい。すなわち満充電状態のときに第2の相26に含まれる元素に対する、放電時にイオンになりやすい元素の割合は、満充電状態のときに第1の相25に含まれる元素に対する、放電時にイオンになりやすい元素の割合よりも大きい。

[0057] 蓄電デバイス10の製造方法の一例を、リチウムイオン電池を例示して説明する。正極活物質（本実施形態では $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ）、導電助剤、及び、バインダーを溶解した溶液を混合して、活物質層13のためのスラリーを作る。集電体12に塗布したスラリーを乾燥した後、所定の大きさに切り取って、集電体12に活物質層13を積層した正極11を作る。

[0058] 金属塩（本実施形態では LiFSI ）を溶媒（本実施形態ではイオン液体 P13FSI ）に溶解した電解液と固体電解質とポリマー（本実施形態ではシリコーンレジン）とを混合したものに、バインダーを溶解した溶液を混合し、電解質層18のためのスラリーを作る。集電体16に貼り付けた活物質層17（本実施形態ではリチウム金属箔）に塗布したスラリーを乾燥して電

解質層 18 を作る。電解質層 18 に伝導層 19（本実施形態ではグラフェン製シート）を積層した後、所定の大きさに切り取って、順に集電体 16、活物質層 17、電解質層 18 及び伝導層 19 を含む負極 15 を作る。

[0059] 集電体 12, 16 にそれぞれ端子（図示せず）を接続し、正極 11 及びセパレータ 13 に電解液を浸す。負極 15、セパレータ 14 及び正極 11 の順に重ね、端子を外に引き出した状態で真空ラミネートにより封止し、蓄電デバイス 10 を作製する。

[0060] 次に蓄電デバイス 10 の負極 15 から正極 11 へ電流を流し、電解質層 18 に含まれる化合物を還元する。例えば蓄電デバイス 10 の充放電により伝導層 19 に元素を取り込む。蓄電デバイス 10 の充放電は定電流一定電圧充放電（CC・CV 充電－CC・CV 放電）が好適である。定電圧充放電を行うことで、定電流充放電では活物質のうち反応しきれずに残ってしまう部分がある場合に、その部分を少なくできるからである。

[0061] 5 サイクルの充放電を行う場合の一例を示すと、25℃の雰囲気下において、充電は毎回、端子電圧が充電上限電圧（例えば 4.3 V）に達するまで 0.2 C の定電流充電を行い、その後は電流値が 0.01 C になるまで定電圧充電を行う。第 1 サイクルと第 2 サイクルの放電は、端子電圧が 3.0 V に達するまで 0.2 C の定電流放電を行い、その後は電流値が 0.01 C になるまで定電圧放電を行う。第 3 サイクルの放電は、端子電圧が 3.0 V に達するまで 0.5 C の定電流放電を行い、その後は電流値が 0.01 C になるまで定電圧放電を行う。第 4 サイクルの放電は、端子電圧が 3.0 V に達するまで 2 C の定電流放電を行い、その後は電流値が 0.01 C になるまで定電圧放電を行う。第 5 サイクルの放電は、端子電圧が 3.0 V に達するまで 0.2 C の定電流放電を行い、その後は電流値が 0.01 C になるまで定電圧放電を行う。

[0062] 蓄電デバイス 10 の負極 15 の集電体 16 から正極 11 の集電体 12 へ電流を流すと、電解質層 18 と活物質層 17 との界面に金属リチウムが析出する。電解質層 18 の中を正極 11 へ向かってリチウムのデンドライトが成長

したときは、デンドライトによって電子伝導性を有することになった電解質層 18 と、電子伝導性をもつ伝導層 19 と、が電氣的に接続され、伝導層 19 とセパレータ 14 との界面にも金属リチウムは析出する。

[0063] リチウムイオン伝導性を有する固体電解質と電解液とを含む電解質層 18 の電子伝導性は、活物質層 17 の電子伝導性に比べて低いため、伝導層 19 とセパレータ 14 との界面における反応は電子伝導が律速となる。その結果、伝導層 19 とセパレータ 14 との界面のリチウムイオン濃度とセパレータ 14 の中のリチウムイオン濃度との差が、電解質層 18 と伝導層 19 とがない場合の、活物質層 17 とセパレータ 14 との界面のリチウムイオン濃度とセパレータ 14 の中のリチウムイオン濃度との差に比べて小さくなる。

[0064] そのため伝導層 19 とセパレータ 14 との界面における反応は、電解質層 18 と伝導層 19 とがない場合の、活物質層 17 とセパレータ 14 との界面における反応に比べ、伝導層 19 とセパレータ 14 との界面の全体でほぼ均一に生じる。その結果、電解質層 18 に含まれる化合物の還元により、伝導層 19 とセパレータ 14 との界面に、電解質層 18 の組織と組織が異なる相が形成され、この相は伝導層 19 に取り込まれる。

[0065] 蓄電デバイス 10 はセパレータ 14 と活物質層 17 との間に伝導層 19 と電解質層 18 とを有するため、充電時に金属リチウムが伝導層 19 に析出する反応が、蓄電デバイス 10 に伝導層 19 や電解質層 18 がいない場合の、活物質層 17 とセパレータ 14 との界面における反応に比べ、セパレータ 14 と伝導層 19 との界面の全体でほぼ均一に生じる。析出した金属は伝導層 19 に取り込まれるため、針状の樹枝状結晶であるデンドライトの成長を低減できる。

[0066] また、充電時に伝導層 19 の内部にも金属は析出し、析出した金属が伝導層 19 に取り込まれる。伝導層 19 における元素の充填率が向上するため、伝導層 19 の中を成長するデンドライトを低減できる。

[0067] デンドライトの成長を低減するために先行技術のように単電池（セル）を加圧する装置を蓄電デバイスに設け、セルを加圧しながら充放電を行う必要

がないので、蓄電デバイス10の質量や体積の増加を抑えつつデンドライトの成長を低減できる。蓄電デバイス10の質量や体積の増加を抑えられるため、蓄電デバイス10のエネルギー密度を確保できる。

[0068] 以上、実施の形態に基づき本発明を説明したが、本発明は上記実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内で種々の改良変形が可能であることは容易に推察できるものである。

[0069] 実施形態では、リチウムイオン電池を例示して蓄電デバイス10の製造方法を説明したが、これに限られるものではない。Li⁺以外をキャリアイオンとして用いる他のイオン電池、電気化学キャパシタ、金属空気電池なども上記の実施形態と同様に製造できる。

[0070] 実施形態では、蓄電デバイス10として、集電体12の片面に活物質層13が設けられた正極12、及び、集電体16の片面に活物質層17が設けられた負極16を備えるものを説明したが、必ずしもこれに限られるものではない。例えば集電体12の両面に活物質層13と活物質層17とをそれぞれ設けた電極層（いわゆるバイポーラ電極）を備える蓄電デバイスに、実施形態における各要素を適用することは当然可能である。バイポーラ電極とセパレータ14とを交互に積層しケース（図示せず）に収容すれば、いわゆるバイポーラ構造の蓄電デバイスが得られる。

符号の説明

- [0071] 10 蓄電デバイス
11 正極
14 セパレータ
15 負極
17 活物質層
18 電解質層
19 伝導層
20 捕捉体
25 第1の相

26 第2の相

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を隔離するセパレータと、を備え、イオン伝導を利用する蓄電デバイスであって、
前記負極は、前記正極へ向かって順に、
酸化還元反応を起こす活物質を含む活物質層と、
キャリアイオンの伝導性をもつ固体電解質および電解液を含み前記活物質層に接する電解質層と、
電子伝導性をもち前記電解質層に接し前記活物質層と前記電解質層との界面に析出した元素を取り込む伝導層と、を含む蓄電デバイス。
- [請求項2] 前記伝導層は、前記キャリアイオンの反応により生成した元素と合金を作る金属層を含む請求項1記載の蓄電デバイス。
- [請求項3] 前記伝導層は、電子伝導性をもち分子を吸着する捕捉体を含み、
前記分子は、前記キャリアイオンの反応により生成した元素を含む請求項1記載の蓄電デバイス。
- [請求項4] 前記捕捉体に吸着した前記分子は、前記捕捉体に近い順に、第1の相と、第2の相と、を含み、
満充電状態のときに前記第2の相に含まれる前記元素に対する、放電時にイオンになりやすい前記元素の割合は、満充電状態のときに前記第1の相に含まれる前記元素に対する、放電時にイオンになりやすい前記元素の割合よりも大きい請求項3記載の蓄電デバイス。
- [請求項5] 前記キャリアイオンはリチウムイオンであり、
前記固体電解質はLi, La及びZrを含むガーネット型の結晶構造を有する酸化物である請求項1から4のいずれかに記載の蓄電デバイス。
- [請求項6] 正極と、負極と、前記正極と前記負極とを隔離するセパレータと、を備え、イオン伝導を利用する蓄電デバイスの製造方法であって、
前記負極は、酸化還元反応を起こす活物質を含む活物質層と、
キャリアイオンの伝導性をもつ固体電解質および電解液を含み前記

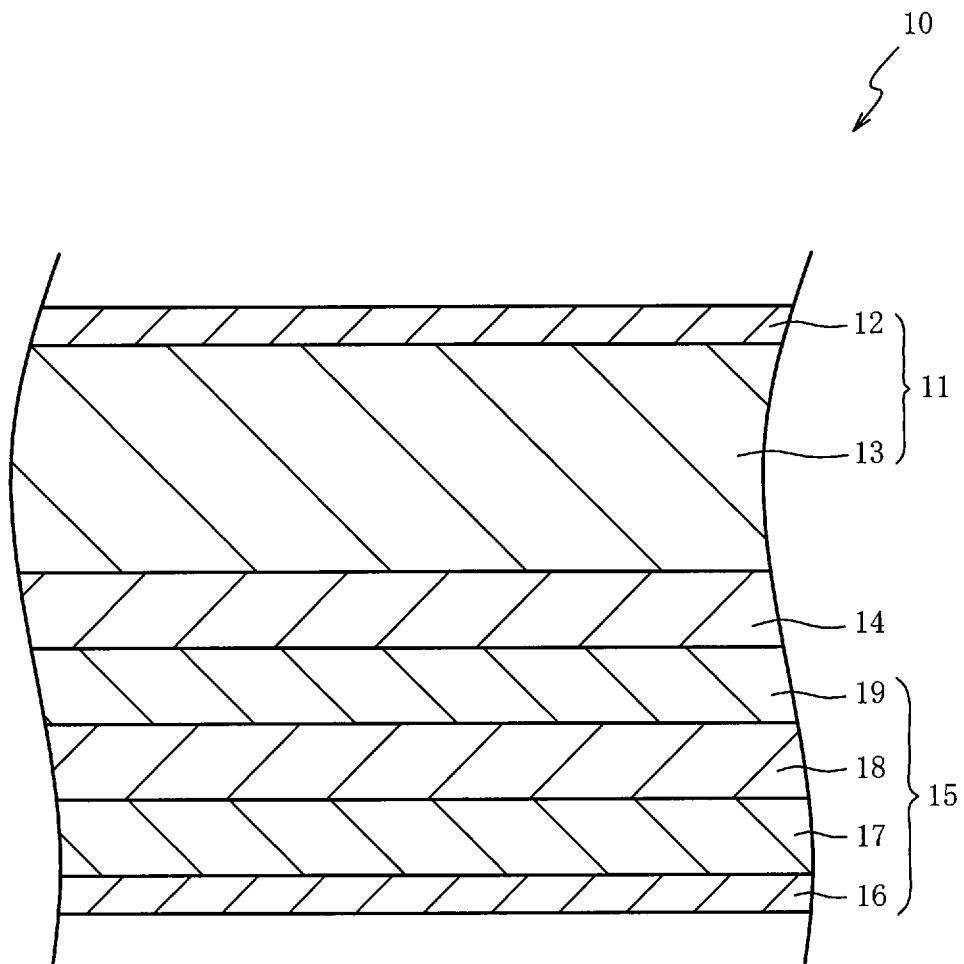
活物質層に接する電解質層と、

電子伝導性をもち前記電解質層に接し前記キャリアイオンを取り込む伝導層と、を含み、

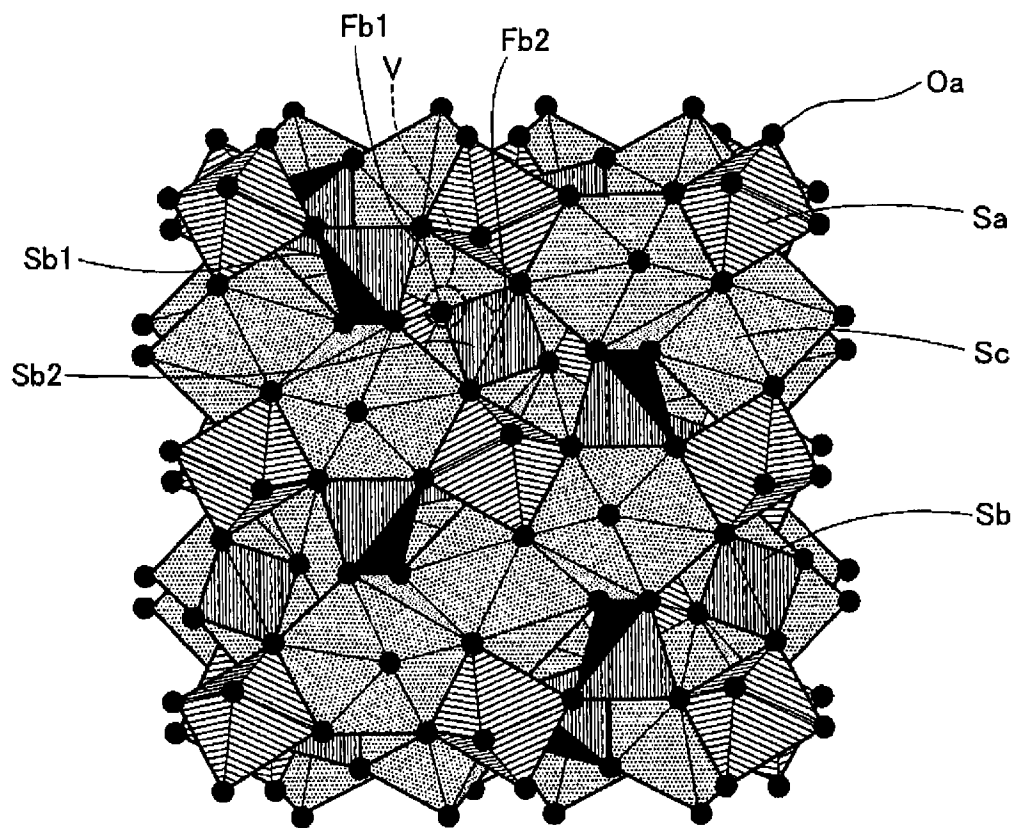
前記正極、前記セパレータ、前記負極を順に積層する工程と、

前記負極から前記正極へ電流を流し前記電解質層に含まれる元素を前記活物質層と前記電解質層との界面に析出する工程と、を含む蓄電デバイスの製造方法。

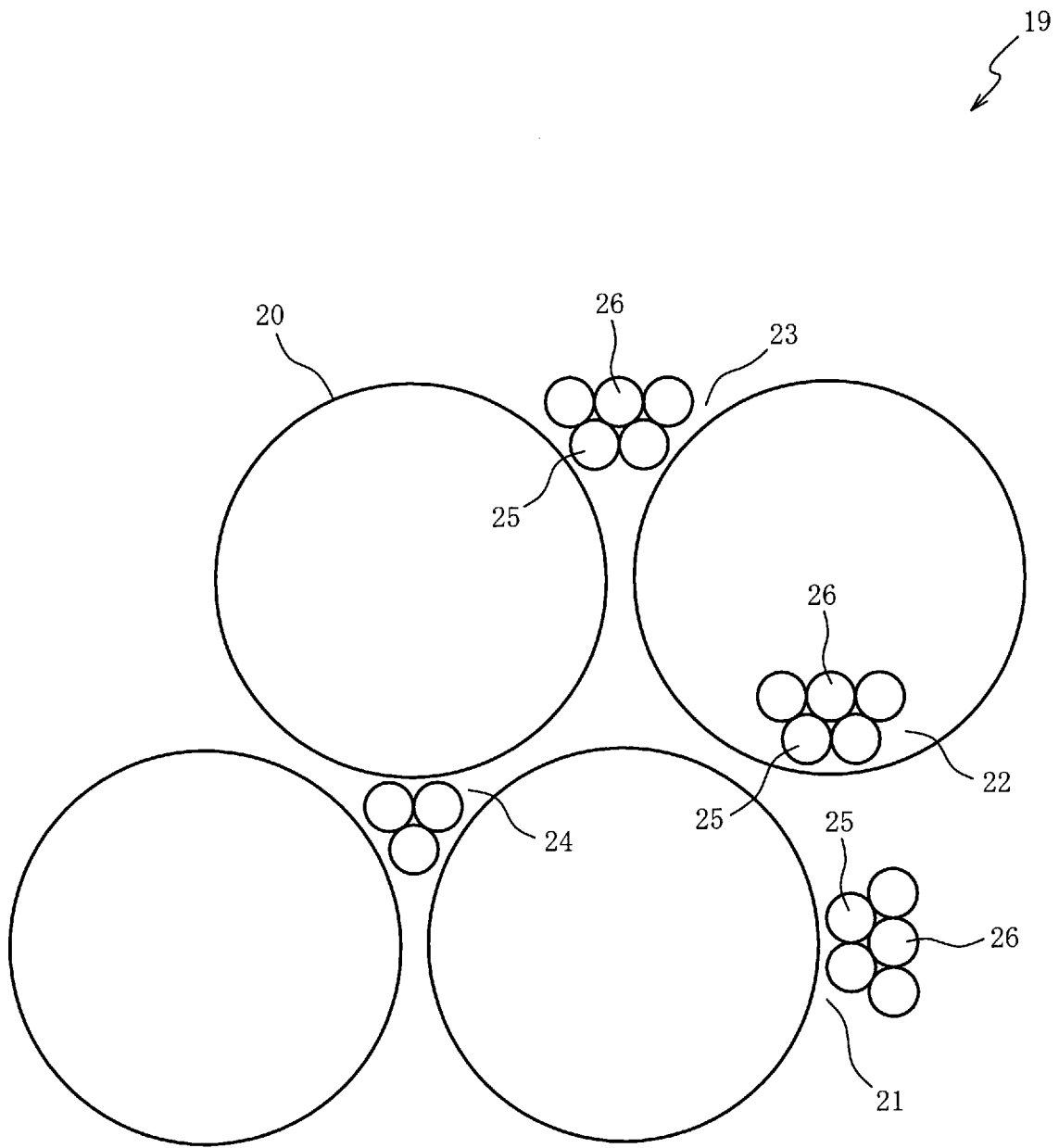
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/036368

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 10/052</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/13</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0562</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0565</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0585</i> (2010.01)i FI: H01M10/052; H01M4/13; H01M10/0562; H01M10/0565; 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; H01M4/13; H01M10/0562; H01M10/0565; 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 1971-2024 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 2018-110098 A (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 12 July 2018 (2018-07-12)	1-6
A	WO 2022/038670 A1 (TERAWATT TECHNOLOGY K.K.) 24 February 2022 (2022-02-24)	1-6
A	KR 10-2019-0079321 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 05 July 2019 (2019-07-05)	1-6
A	CN 112490496 A (ZHEJIANG FENGLI NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 12 March 2021 (2021-03-12)	1-6
A	WO 2020/196040 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 01 October 2020 (2020-10-01)	1-6
A	JP 2014-238925 A (NGK INSULATORS LTD.) 18 December 2014 (2014-12-18)	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 16 December 2024		Date of mailing of the international search report 07 January 2025
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 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/JP2024/036368

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2018-110098	A	12 July 2018	US	2018/0183065	A1	
				US	2020/0303742	A1	
				CN	108258358	A	

WO	2022/038670	A1	24 February 2022	US	2023/0207790	A1	
				US	2023/0216044	A1	
				US	2023/0395939	A1	
				WO	2022/038793	A1	
				WO	2022/038835	A1	
				EP	4203090	A1	
				KR	10-2023-0043216	A	
				CN	116034494	A	

KR	10-2019-0079321	A	05 July 2019	US	2021/0359297	A1	
				US	2019/0198865	A1	

CN	112490496	A	12 March 2021	(Family: none)			

WO	2020/196040	A1	01 October 2020	KR	10-2021-0134013	A	
				CN	113614977	A	

JP	2014-238925	A	18 December 2014	(Family: none)			

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0565(2010.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i FI: H01M10/052; H01M4/13; H01M10/0562; H01M10/0565; H01M10/0585</p>																							
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M10/052; H01M4/13; H01M10/0562; H01M10/0565; H01M10/0585</p> <p>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</p> <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 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			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													
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																						
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2018-110098 A (パナソニックIPマネジメント株式会社) 12.07.2018 (2018 - 07 - 12)</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2022/038670 A1 (TeraWatt Technology株式会社) 24.02.2022 (2022 - 02 - 24)</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2019-0079321 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 05.07.2019 (2019 - 07 - 05)</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 112490496 A (ZHEJIANG FENGLI NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 12.03.2021 (2021 - 03 - 12)</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2020/196040 A1 (富士フイルム株式会社) 01.10.2020 (2020 - 10 - 01)</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2014-238925 A (日本碍子株式会社) 18.12.2014 (2014 - 12 - 18)</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table> <p><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。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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</p>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	JP 2018-110098 A (パナソニックIPマネジメント株式会社) 12.07.2018 (2018 - 07 - 12)	1-6	A	WO 2022/038670 A1 (TeraWatt Technology株式会社) 24.02.2022 (2022 - 02 - 24)	1-6	A	KR 10-2019-0079321 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 05.07.2019 (2019 - 07 - 05)	1-6	A	CN 112490496 A (ZHEJIANG FENGLI NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 12.03.2021 (2021 - 03 - 12)	1-6	A	WO 2020/196040 A1 (富士フイルム株式会社) 01.10.2020 (2020 - 10 - 01)	1-6	A	JP 2014-238925 A (日本碍子株式会社) 18.12.2014 (2014 - 12 - 18)	1-6
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																					
A	JP 2018-110098 A (パナソニックIPマネジメント株式会社) 12.07.2018 (2018 - 07 - 12)	1-6																					
A	WO 2022/038670 A1 (TeraWatt Technology株式会社) 24.02.2022 (2022 - 02 - 24)	1-6																					
A	KR 10-2019-0079321 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 05.07.2019 (2019 - 07 - 05)	1-6																					
A	CN 112490496 A (ZHEJIANG FENGLI NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 12.03.2021 (2021 - 03 - 12)	1-6																					
A	WO 2020/196040 A1 (富士フイルム株式会社) 01.10.2020 (2020 - 10 - 01)	1-6																					
A	JP 2014-238925 A (日本碍子株式会社) 18.12.2014 (2014 - 12 - 18)	1-6																					
<p>国際調査を完了した日</p> <p>16. 12. 2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>07. 01. 2025</p>																						
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>小森 利永子 4M 4491</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>																						

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/JP2024/036368

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2018-110098	A	12.07.2018	US	2018/0183065	A1	
				US	2020/0303742	A1	
				CN	108258358	A	

WO	2022/038670	A1	24.02.2022	US	2023/0207790	A1	
				US	2023/0216044	A1	
				US	2023/0395939	A1	
				WO	2022/038793	A1	
				WO	2022/038835	A1	
				EP	4203090	A1	
				KR	10-2023-0043216	A	
				CN	116034494	A	

KR	10-2019-0079321	A	05.07.2019	US	2021/0359297	A1	
				US	2019/0198865	A1	

CN	112490496	A	12.03.2021	(ファミリーなし)			

WO	2020/196040	A1	01.10.2020	KR	10-2021-0134013	A	
				CN	113614977	A	

JP	2014-238925	A	18.12.2014	(ファミリーなし)			
