

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 10 月 31 日(31.10.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/161982 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 4/58* (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01) *H01M 10/0585* (2010.01)
H01M 4/1397 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/062337
- (22) 国際出願日: 2013 年 4 月 26 日(26.04.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-102977 2012 年 4 月 27 日(27.04.2012) 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 1 〇 番 1 号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 松村 忠朗(MATSUMURA, Tadaaki); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

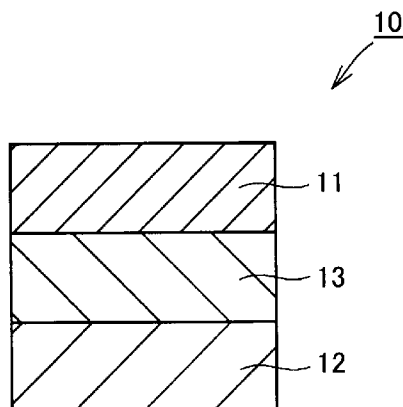
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: SOLID-STATE BATTERY, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 固体電池およびその製造方法



(57) Abstract: Provided is a low-resistance solid-state battery. This solid-state battery has a positive-electrode layer, a solid-electrolyte layer, and a negative electrode layer layered on one another, and is characterized in that the positive-electrode layer contains a lithium-phosphorus complex oxide having a polyanion structure, a lithium-sulfur compound, and lithium phosphate. As a result, it is possible to provide a low-resistance solid-state battery which uses the lithium-phosphorus complex oxide having the polyanion structure as a positive-electrode active material.

(57) 要約: 低抵抗な固体電池を提供する。本発明は正極層、固体電解質層、負極層が積層されている固体電池であって、正極層が、ポリアニオン構造を有するリチウムリン複合酸化物とリチウム硫黄化合物とリン酸リチウムを含むことを特徴としている。これにより、ポリアニオン構造を有するリチウムリン複合酸化物を正極活物質に使用した低抵抗な固体電池を提供することが可能となる。



WO 2013/161982 A1

明 細 書

発明の名称： 固体電池およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、固体電池に関するものである。特に正極層がポリアニオン構造を有するリチウムリン複合酸化物とリチウム硫黄化合物を含む固体電池に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話、ノートパソコン、ハイブリッド電気自動車等の市場拡大に伴い、二次電池の需要が大きくなっている。その中でも、エネルギー密度が高く、充放電可能なリチウムイオン二次電池の開発が盛んに行われている。

[0003] リチウムイオン二次電池では、正極活物質としてコバルト酸リチウム等の金属酸化物、負極活物質として、黒鉛等の炭素材料、電解質として六フッ化リン酸リチウムを有機溶媒に溶解させたもの、すなわち、有機溶媒系電解液が一般に使用されている。このような構成の電池において、活物質量を増加させることにより内部エネルギーを増加させ、さらにエネルギー密度を高くし、出力電流を向上させる試みがなされている。また、電池を大型化すること、電池を車両に安全に搭載することも要求されている。

[0004] しかし、上記の構成のリチウムイオン二次電池では、電解質に用いられる有機溶媒は可燃性物質であるため、電池が発火する等の危険性がある。このため、電池の安全性をさらに高めることが求められている。

[0005] そこで、リチウムイオン二次電池の安全性を高めるための一つの対策として、有機溶媒系電解液に代えて固体電解質を用いることが検討されている。固体電解質として、高分子、ゲル等の有機材料、ガラス、セラミックス等の無機材料を適用することが検討され、中でも、不燃性のガラスまたはセラミックスを主成分とする無機材料を固体電解質として用いる全固体二次電池が注目されている。

[0006] 例えば、特許文献1に、固体電解質に、メカニカルミリング処理により合成されるリチウムイオン導電性の $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ を用いた固体電池が記載されている。特許文献1では、正極活物質に LiCoO_2 、負極活物質に金属リチウムを用いている。特許文献1には、 LiCoO_2 は電気化学容量が大きく、粉碎条件により粒度の調整が比較的容易であるため特に好ましいことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2005-327528号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、コバルト酸リチウムは、電気化学容量が大きい反面、コバルト資源の希少でかつ偏在していることから原料コスト高を招いており、低コスト化のための安価な正極活物質の開発が求められている。

[0009] そこで、本発明は、正極活物質としてポリアニオン構造を有するリチウムリン複合酸化物を用いた放電抵抗が低い固体電池を提供する。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、正極層、固体電解質層、負極層が積層されている固体電池であって、正極層が、ポリアニオン構造を有するリチウムリン複合酸化物とリチウム硫黄化合物とリン酸リチウムを含むことを特徴としている。

[0011] これにより、放電抵抗の低い固体電池を作製することが可能となる。

[0012] また、本発明において、リチウムリン複合酸化物が、一般式 $\text{Li}_a\text{M}_m\text{XO}_b\text{F}$ 。(Mは少なくとも1種以上の遷移金属、XはB、Al、Si、P、S、Cl、Ti、V、Cr、Mo、Wから選ばれる1種以上の元素、 $0 < a \leq 3$ 、 $0 < m \leq 2$ 、 $2 \leq b \leq 4$ 、 $0 \leq c \leq 1$)で表される化合物であることが好ましい。

[0013] さらに、前記リチウムリン複合酸化物が少なくともリン酸鉄リチウムおよ

びリン酸マンガンリチウムのどちらか一方であることがより好ましい。これにより、材料コストを安価に抑えることができる。

[0014] 本発明において、正極層に含まれるリチウム硫黄化合物は、 THIO-LISICON であることが好ましい。

[0015] また、本発明の固体電解質層が硫化物固体電解質を含むことが好ましい。これにより、固体電解質層は、室温でも高いイオン伝導度を有することができる。また、リチウム硫黄化合物は酸化物と比べ柔らかい性質を有するため、硫化物固体電解質粒子が潰れ、粒子間の界面面積を大きくすることができる。これらの効果により、電池抵抗を低くすることができる。

[0016] また、本発明の固体電池の製造方法は、ポリアニオン構造を有するリチウムリン複合酸化物とリチウム硫黄化合物とを混合し正極合剤を作製する正極合剤作製工程と、前記正極合剤を加熱し、正極層を作製する正極層作製工程と、前記正極層と負極層とを固体電解質層を介して積層して固体電池を作製する工程とを有し、前記正極層が、ポリアニオン構造を有するリチウムリン複合酸化物とリチウム硫黄化合物とリン酸リチウムを含むことを特徴としている。

[0017] さらに、本発明の固体電池の製造方法が、ポリアニオン構造を有するリチウムリン複合酸化物とリチウム硫黄化合物とを混合し正極合剤を作製する正極合剤作製工程と、前記正極合剤と固体電解質層を積層し、正極合剤と固体電解質層の積層体を作製する工程と、前記積層体を加熱し、正極層と固体電解質層の積層体を作製する工程と、前記正極層と固体電解質層の積層体に負極層とを積層して固体電池を作製する工程とを有し、前記正極層が、ポリアニオン構造を有するリチウムリン複合酸化物とリチウム硫黄化合物とリン酸リチウムを含むことが好ましい。

発明の効果

[0018] 正極層が、ポリアニオン構造を有するリチウムリン複合酸化物とリチウム硫黄化合物とリン酸リチウムを含むことにより、放電抵抗の小さい固体電池を作製することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の実施形態として固体電池の電池要素の断面構造を模式的に示す断面図である。

[図2]本発明の一つの実施形態として固体電池の電池要素を模式的に示す斜視図である。

[図3]本発明のもう一つの実施形態として固体電池の電池要素を模式的に示す斜視図である。

[図4]本発明の実施例と比較例で作製された正極層のX線回折強度特性を示す図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下において、本発明を実施するための形態について説明する。

[0021] 図1に示すように、本発明の固体電池10は、正極層11と、負極層12と、正極層11と負極層12との間に介在する固体電解質層13とを備える。図2に示すように本発明の一つの実施形態として固体電池10は直方体形状に形成され、矩形の平面を有する複数の平板状層からなる積層体で構成される。また、図3に示すように本発明のもう一つの実施形態として固体電池10は円柱形状に形成され、複数の円板状層からなる積層体で構成される。なお、正極層11と負極層12のそれぞれは、固体電解質と電極活物質とを含み、固体電解質層13は固体電解質を含む。

[0022] 上記のように構成された本発明の固体電池10は、正極層11が、ポリアニオン構造を有するリチウムリン複合酸化物とリチウム硫黄化合物とリン酸リチウムを含有することを特徴としている。

[0023] ポリアニオン構造を有するリチウムリン複合酸化物としては、一般式 $\text{Li}_a\text{M}_m\text{XO}_b\text{F}_c$ (Mは少なくとも1種以上の遷移金属、XはB、Al、Si、P、S、Cl、Ti、V、Cr、Mo、Wから選ばれる1種以上の元素、 $0 < a \leq 3$ 、 $0 < m \leq 2$ 、 $2 \leq b \leq 4$ 、 $0 \leq c \leq 1$) で表されるリチウム化合物が挙げられる。例えば、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ 、 LiMnPO_4 、 LiCrPO_4 、 LiFeVO_4 、 LiFeSiO_4 、 LiF

eSO_4 、 $LiTiPO_4$ 、 $LiFeBO_3$ 、 $Li_3Fe_2PO_4$ 、 $LiFe_{0.9}Al_{0.1}PO_4$ 、 $LiFePO_{3.9}F_{0.1}$ 等がこれにあたる。また、電子電導性を改善する目的で上記元素の一部を他元素で置換したり、リチウムリン複合酸化物の表面を炭素などの導電性物質で被覆したり、粒子内部に導電性物質を内包させたものであっても、本発明の効果を阻害することなく好適に用いることができ、このようなものを用いた場合も本発明の範囲内である。正極活物質を構成する元素の組成比率は上述した比率に限定されず、化学量論からずれていてもよい。

[0024] リチウム硫黄化合物としては、 $THIO-LISICON$ を用いることができる。中でも、仕込み組成 $80Li_2S-20P_2S_5$ 等の架橋Sを含まない $THIO-LISICON$ であることが好ましい。高温下における架橋Sに起因するリチウム硫黄化合物の分解や、抵抗相の生成を防ぐことができる。

[0025] 負極層12は、たとえば、負極活物質としての黒鉛、ハードカーボン等の炭素材料、合金系材料、硫黄、金属硫化物等を含む。さらに、リチウム硫黄化合物やイオン伝導性化合物である Li_2S と P_2S_5 の混合物等の固体電解質を含む。

[0026] 正極層11と負極層12との間に挟まれた固体電解質層13は、たとえば、固体電解質としてイオン伝導性化合物を含む。なかでも、硫化物固体電解質が好ましく、 Li_2S と P_2S_5 の混合物等を含む。なお、固体電解質は、構成元素としてリチウムと硫黄とを少なくとも含有すればよく、このような化合物として、 Li_2S と P_2S_5 の混合物、 Li_2S と B_2S_3 の混合物等をあげることができる。また、固体電解質は、構成元素としてリチウムと硫黄に加えて、好ましくはリンをさらに含有すればよく、このような化合物として、 Li_2S と P_2S_5 の混合物、 $Li_7P_3S_{11}$ 、 Li_3PS_4 、 PS_4 やこれらのアニオンの一部が酸素置換されたもの等をあげることができる。中でも、仕込み組成 $80Li_2S-20P_2S_5$ 等の架橋Sを含まない $THIO-LISICON$ であることが好ましい。固体電解質を構成する元素の組成比率は上述した比率に限定されるものではない。

[0027] なお、本発明の固体電池 10 は、図 1 ～図 3 に示される電池要素を、たとえば、セラミックス製の容器に装入された形態で用いられてもよく、図 1 ～図 3 に示される形態のままで自立した形態で用いられてもよい。

[0028] また、上記実施の形態では、コイン型二次電池について説明したが、電池形状は特に限定されるものでないというまでもなく、円筒型、角型、シート型等にも適用できる。また、外装方法も特に限定されず、金属ケースや、モールド樹脂、アルミラミネートフィルム等を使用してもよい。

[0029] 本発明の固体電池の製造方法は、正極層は原材料を圧縮成形することにより作製することができる。この場合、正極層となる原材料を圧縮成形し、加熱し正極層を作製する。その後、正極層と負極層とを固体電解質層を介在させて積層し積層体を作製することができる。

[0030] また、スラリーを作製し各層を作製することもできる。この場合、まず、正極層、負極層、固体電解質層となるスラリーを作製する（スラリー作製工程）。作製したスラリーを用いて各層を作製する。そして、得られた各層を積層し積層体作製する（積層体作製工程）。なお、積層体を、たとえばコインセル内に封止してもよい。封止方法は特に限定されない。たとえば、積層体を樹脂で封止してもよい。また、 Al_2O_3 等の絶縁性を有する絶縁体ペーストを積層体の周囲に塗布またはディップして、この絶縁ペーストを熱処理することにより封止してもよい。

[0031] なお、正極層と負極層から効率的に電流を引き出すため、正極層と負極層の上に炭素層、金属層、酸化物層等の集電体層を形成してもよい。集電体層の形成方法は、たとえば、スパッタリング法が挙げられる。また、金属ペーストを塗布またはディップして、この金属ペーストを熱処理してもよい。また、カーボンシートを積層してもよい。

[0032] 積層体作製工程では、正極層、固体電解質層、および、負極層を積層して単電池構造を形成することが好ましい。さらに、積層体形成工程において、集電体を介在させて、上記の単電池構造の積層体を複数個、積層して積層体を形成してもよい。この場合、単電池構造の積層体を複数個、電氣的に直列

、または並列に積層してもよい。

[0033] 上記の各層を作製する方法は特に限定されないが、各層を形成するためにドクターブレード法、ダイコーター、コンマコーター等、または、印刷層を形成するためにスクリーン印刷等を使用することができる。また、各層を積層する方法は特に限定されないが、熱間等方圧プレス（HIP）、冷間等方圧プレス（CIP）、静水圧プレス（WIP）等を使用して積層することができる。

[0034] スラリーは、有機材料を溶剤に溶解した有機ビヒクルと、（正極活物質および固体電解質、負極活物質および固体電解質、または、固体電解質）とを湿式混合することによって作製することができる。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、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、ニーダー分散法等を用いることができる。スラリーに含まれる有機材料は特に限定されないが、硫化物と反応しないアクリル樹脂などを用いることができる。スラリーは可塑剤を含んでもよい。

[0035] なお、リン酸リチウムを含有させる方法としては、ポリアニオン構造を有するリチウムリン複合酸化物とリチウム硫黄化合物とリン酸リチウムを混合し正極層を作製することができる。

[0036] さらに、ポリアニオン構造を有するリチウムリン複合酸化物と混合し、加熱することによりリン酸リチウムを正極層に含有させてもよい。この場合、ポリアニオン構造を有するリチウムリン複合酸化物とリチウム硫黄化合物とを混合し正極合剤を作製し、前記正極合剤を加熱して正極層を作製することができる。なお、正極合剤と固体電解質層を積層した後、積層体を加熱して作製してもよい。

[0037] 正極層を加熱する焼成温度、雰囲気などの焼成条件は特に限定されないが、固体電池の特性に悪影響を及ぼさない条件で行うことが好ましい。真空条件下、250℃以下で加熱することが好ましい。

[0038] なお、正極合剤に電池伝導性改善する目的で導電剤を含有させる場合、リチウムリン複合酸化物とリチウム硫黄化合物の反応を起こりやすくするため、リチウムリン複合酸化物とリチウム硫黄化合物が直接接するように、両材料を先に混合した後に導電剤を加えた方がよい。

[0039] 次に、本発明の実施例を具体的に説明する。なお、以下に示す実施例は一例であり、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

実施例

[0040] (実施例 1)

<リチウム硫黄化合物の作製>

硫化物である Li_2S 粉末と P_2S_5 粉末とをメカニカルミリング処理することにより、リチウム硫黄化合物を作製した。

[0041] 具体的には、アルゴンガス雰囲気中で、 Li_2S 粉末と P_2S_5 粉末とを 8 : 2 のモル比になるように秤量し、アルミナ製の容器に入れた。直径が 10 mm のアルミナボールを入れて、容器を密閉した。容器をメカニカルミリング装置（フリッチュ製 遊星ボールミル、型番 P-7）にセットして、370 rpm の回転数で 20 時間、メカニカルミリング処理した。その後、容器をアルゴンガス雰囲気中に開放し、容器にトルエンを 2 ml 入れて、容器を密閉した。さらに、メカニカルミリング処理を 200 rpm の回転数で 2 時間行った。このようにして得られたスラリー状の材料をアルゴンガス雰囲気中でろ過した後、真空乾燥した。得られた粉末を真空雰囲気中にて 200℃～300℃の温度で加熱することにより、ガラスセラミック粉末を得た。このガラスセラミック粉末をリチウム硫黄化合物として用いた。

[0042] <正極合剤の作製>

正極活物質として平均粒径 0.57 μm のリン酸鉄リチウムを使用した。

[0043] リン酸鉄リチウムと固体電解質の反応を起こりやすくするため、粒子表面の C が少ないリン酸鉄リチウムを使用した。リン酸鉄リチウムに含まれる C 成分はリン酸鉄リチウムに対し 1 wt % であった。

[0044] アルゴンガス雰囲気中で、上記で作製したリチウム硫黄化合物とリン酸鉄

リチウムを重量比で 57 : 33 となるように秤量し、ロッキングミルで 1 時間混合した。得られた混合物と導電剤の V G C F - H（昭和電工株式会社製）が 90 : 10 の重量比になるように秤量し、ロッキングミルで 1 時間混合し正極合材を作製した。なお、リン酸鉄リチウムとリチウム硫黄化合物が反応しやすいように、両材料を先に混合した後に導電剤を加えた。

[0045] <正極合材と固体電解質の積層体の作製>

上記で得られたリチウム硫黄化合物を固体電解質として用いた。固体電解質 25 mg、正極合剤 5 mg をこの順に直径 7.5 mm の金型に入れて 5 MPa の圧力でプレス成形して、成形体を作製した。

[0046] 作製した成形体をカーボンルツボ上に置き、真空状態で 250℃ で 6 時間、加熱し正極合剤と固体電解質の積層体を作製した。

[0047] <X線回折法による解析>

加熱後の正極層を X 線回折法（ $\theta - 2\theta$ 法）によって解析した。

[0048] <固体電池の作製>

作製した積層体の固体電解質層側に In-Li を配置し発電要素を作製した。発電要素を SUS 板で挟みラミネート容器に封入し固体電池を作製した。なお、正極層と SUS 板の間に集電体としてカーボンシートを介在させた。

[0049] <電池特性の評価>

上記の固体電池に対し、6 V まで、10 μA で定電流充電し、1 V まで 10 μA で定電圧放電を行い、充放電できるか確認した。さらに、放電前の開回路電圧、放電後 10 秒後の電圧を測定した。

[0050] また、放電抵抗を以下のようにして求めた。

[0051] 放電抵抗 = (放電前開回路電圧 - 放電後 10 秒後の電圧) / 定電流値

なお、電池特性の評価には、東方技研の PS-08 ガルバノポテンシオメーターを使用した。測定間隔は 0.2 sec で行い、10 秒後の電圧は 10 秒に一番近いポイントでの、電圧値を読み取った。

[0052] その結果、開回路電圧は、3.41 V、放電後 10 秒後の電圧は 1.63

Vであった。また、放電抵抗は178 k Ω であった。以上より、10 μ Aでの可逆的な充放電が可能であり、放電抵抗も小さかった。

[0053] (比較例1)

正極合材と固体電解質の積層体の作製において、加熱した積層体を使用せずに成形体を使用したこと以外は、実施例1と同様にして固体電池を作製した。

[0054] <電池特性の評価>

上記の固体電池に対し実施例1と同様に、10 μ Aで充電したところ、抵抗が高く、充電が進行しなかった。そこで電流値を低くし、5.5 Vまで、5 μ Aで定電流充電し、1.5 Vまで10 μ Aで定電圧放電を行った。さらに、放電前の開回路電圧、放電後10秒後の電圧を測定した。

[0055] その結果、開回路電圧は、3.40 V、放電後10秒後の電圧は2.10 Vであった。また、放電抵抗は260 k Ω であった。以上より、5 μ Aではなんとか充放電可能なものの、電池抵抗は非常に高い結果となった。

[0056] 以上の結果を表1に示す。

[0057] [表1]

	リン酸リチウム	充電可否	放電抵抗
実施例1	あり	○3V以上	29 k Ω
比較例1	なし	△ 電圧低い	260 k Ω

[0058] 表1に示すように。リン酸リチウムを含有しているものは、正極にリン酸鉄リチウムを用いても充放電が可能であり、さらに、放電抵抗が低い固体電池を得ることができる。

[0059] また、図4に本発明の実施例と比較例で作製された正極層のX線回折強度特性を示す。図4に示すように、実施例1では、リン酸鉄リチウム、加熱後のリチウム硫黄化合物、リン酸リチウムの混合物であることが分かる。比較例1ではリン酸リチウムのピークはみられない。

[0060] 今回開示された実施の形態と実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考慮されるべきである。本発明の範囲は以上の実施の形態と実施例ではなく、特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての修正と変形を含むものであることが意図される。

産業上の利用可能性

[0061] 本発明により、放電抵抗の低い固体電池を得ることができる。

符号の説明

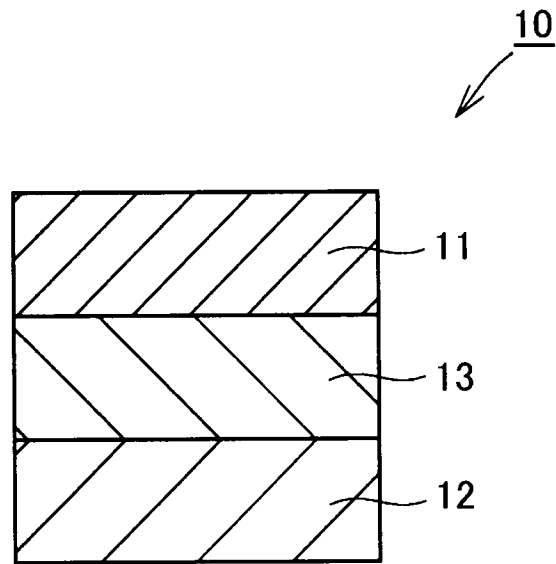
[0062] 10 : 固体電池、 11 : 正極層、 12 : 負極層、 13 : 固体電解質層。

請求の範囲

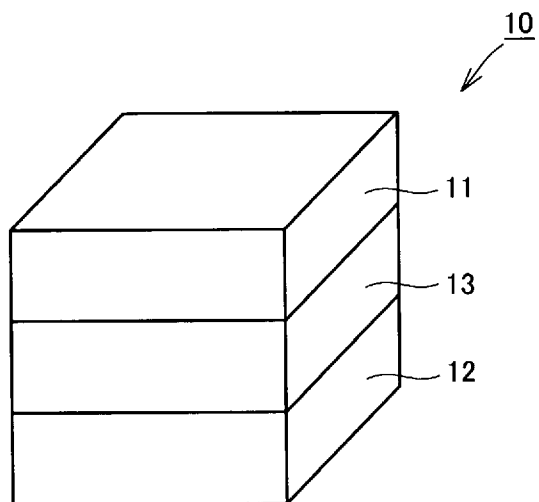
- [請求項1] 正極層、固体電解質層、負極層が積層されている固体電池であって、
- 前記正極層が、ポリアニオン構造を有するリチウムリン複合酸化物とリチウム硫黄化合物とリン酸リチウムを含む、
- 固体電池。
- [請求項2] 前記リチウムリン複合酸化物が、一般式 $\text{Li}_a\text{M}_m\text{XO}_b\text{F}_c$ (M は少なくとも1種以上の遷移金属、 X はB、Al、Si、P、S、Cl、Ti、V、Cr、Mo、Wから選ばれる1種以上の元素、 $0 < a \leq 3$ 、 $0 < m \leq 2$ 、 $2 \leq b \leq 4$ 、 $0 \leq c \leq 1$) で表される、請求項1に記載の固体電池。
- [請求項3] 前記リチウムリン複合酸化物が少なくともリン酸鉄リチウムおよびリン酸マンガンリチウムのどちらか一方である、請求項1または2に記載の固体電池。
- [請求項4] 前記リチウム硫黄化合物が、THIO-LISICONである、請求項1～3のいずれか1項に記載の固体電池。
- [請求項5] 前記固体電解質層が、硫化物固体電解質を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の固体電池。
- [請求項6] 正極層、固体電解質層、負極層が積層されている固体電池の製造方法であって、
- ポリアニオン構造を有するリチウムリン複合酸化物とリチウム硫黄化合物とを混合し正極合剤を作製する正極合剤作製工程と、
- 前記正極合剤を加熱し、正極層を作製する正極層作製工程と、
- 前記正極層と負極層とを固体電解質層を介して積層して固体電池を作製する工程とを有し、
- 前記正極層が、ポリアニオン構造を有するリチウムリン複合酸化物とリチウム硫黄化合物とリン酸リチウムを含む、固体電池の製造方法。

- [請求項7] 正極層、固体電解質層、負極層が積層されている固体電池の製造方法であって、
- ポリアニオン構造を有するリチウムリン複合酸化物とリチウム硫黄化合物とを混合し正極合剤を作製する正極合剤作製工程と、
- 前記正極合剤と固体電解質層を積層し、正極合剤と固体電解質層の積層体を作製する工程と、
- 前記積層体を加熱し、正極層と固体電解質層の積層体を作製する工程と、
- 前記正極層と固体電解質層の積層体に負極層とを積層して固体電池を作製する工程とを有し、
- 前記正極層が、ポリアニオン構造を有するリチウムリン複合酸化物とリチウム硫黄化合物とリン酸リチウムを含む、固体電池の製造方法。

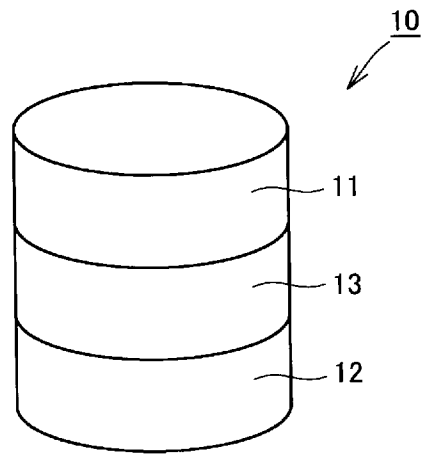
[図1]



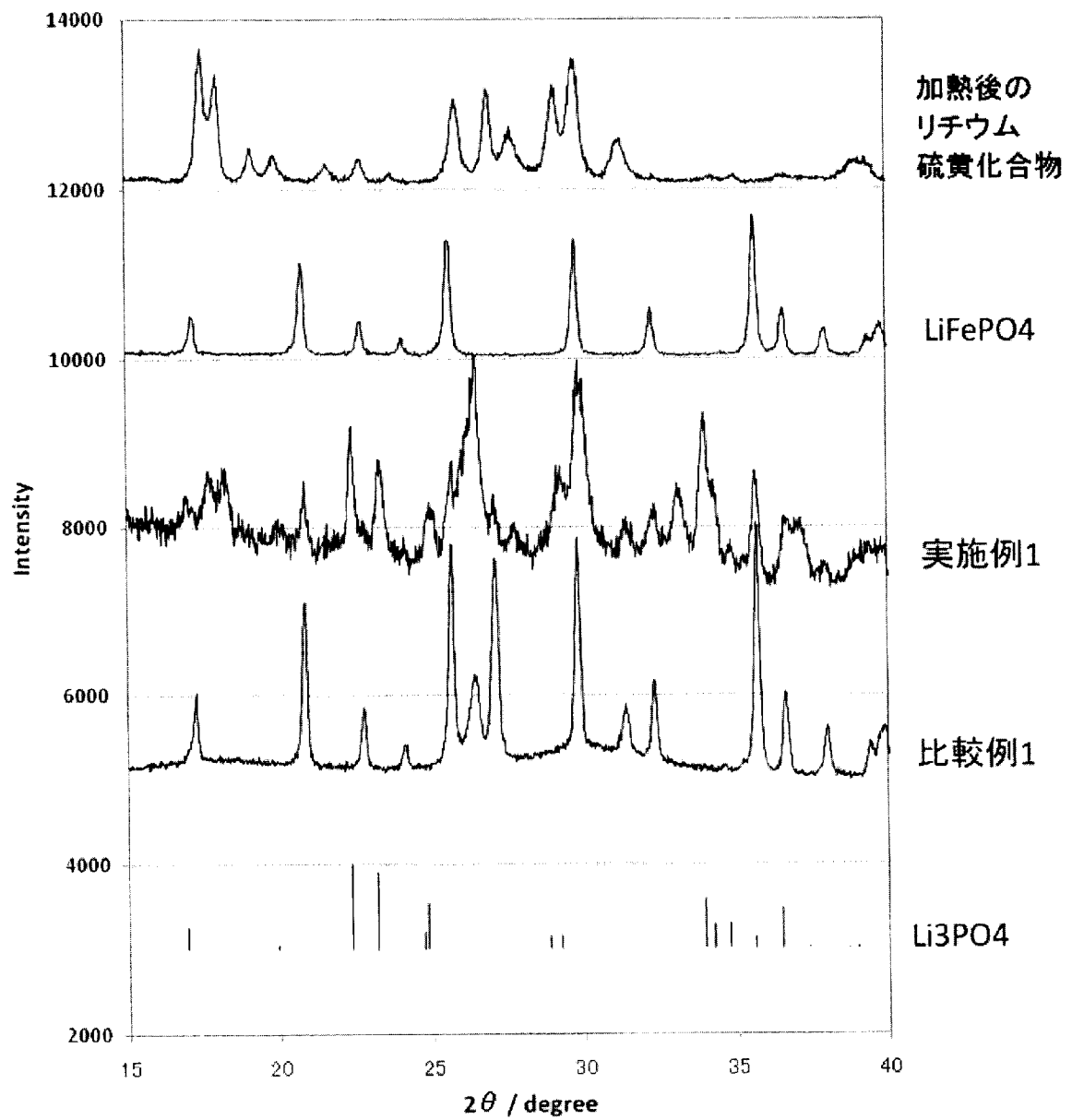
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062337

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0562(2010.01)i, H01M4/136(2010.01)i, H01M4/1397(2010.01)i,
H01M4/58(2010.01)i, H01M10/0585(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0562, H01M4/136, H01M4/1397, H01M4/58, H01M10/0585

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

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2011-233246 A (Toyota Motor Corp.), 17 November 2011 (17.11.2011), claims; paragraphs [0021], [0034], [0050], [0056] to [0057], [0087] to [0088], [0095]; fig. 2 & US 2013/0040193 A & WO 2011/132065 A1 & KR 10-2012-0139833 A & CN 103038922 A	1-5 6, 7
Y	JP 2010-73539 A (Toyota Motor Corp.), 02 April 2010 (02.04.2010), paragraphs [0023], [0029] (Family: none)	6
Y	WO 2012/029641 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 08 March 2012 (08.03.2012), paragraph [0056] (Family: none)	7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 June, 2013 (13.06.13)

Date of mailing of the international search report
25 June, 2013 (25.06.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M10/0562 (2010. 01) i, H01M4/136 (2010. 01) i, H01M4/1397 (2010. 01) i, H01M4/58 (2010. 01) i, H01M10/0585 (2010. 01) i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M10/0562, H01M4/136, H01M4/1397, H01M4/58, H01M10/0585			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 3 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 3 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	
X Y	JP 2011-233246 A（トヨタ自動車株式会社）2011. 11. 17, 特許請求の範囲, 段落【0021】, 段落【0034】, 段落【0050】, 段落【0056】 - 【0057】, 段落【0087】 - 【0088】, 段落【0095】, 図 2 & US 2013/0040193 A & WO 2011/132065 A1 & KR 10-2012-0139833 A & CN 103038922 A	1-5 6, 7	
Y	JP 2010-73539 A（トヨタ自動車株式会社）2010. 04. 02, 段落【0023】, 段落【0029】（ファミリーなし）	6	
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 1 3 . 0 6 . 2 0 1 3		国際調査報告の発送日 2 5 . 0 6 . 2 0 1 3	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官（権限のある職員） 宮部 裕一 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7	4 X 3 8 4 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2012/029641 A1 (株式会社 村田製作所) 2012. 03. 08, 段落[0056] (ファミリーなし)	7