

(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6月25日(25.06.2020)



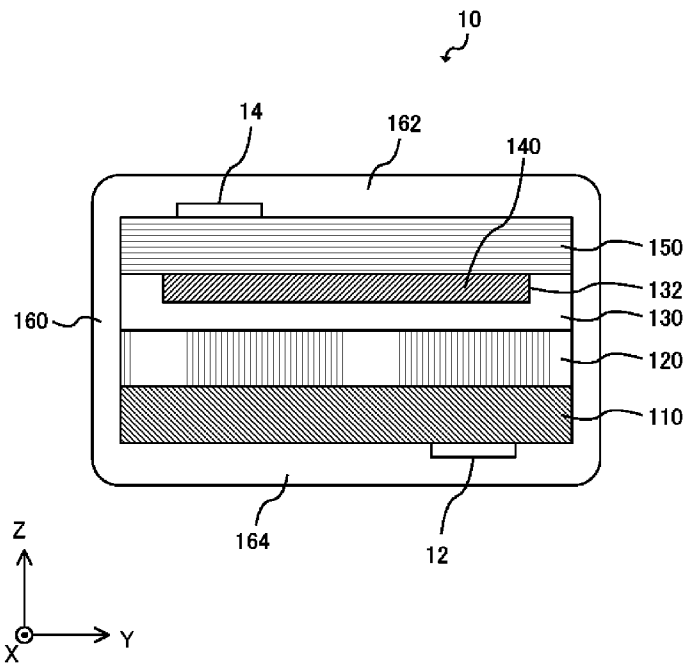
(10) 国際公開番号

**WO 2020/129183 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 10/0585* (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)  
*H01M 4/13* (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)  
*H01M 4/139* (2010.01)
- (72) 発明者: 友 寄 壹 (**TOMOYOSE, Hajime**);  
〒0300862 青森県青森市古川3丁目2-3 古  
川ビル3F 株式会社フォルテ内 Aomori (JP).
- (74) 代理人: 泉 通博(**IZUMI, Michihiro**); 〒1010047  
東京都千代田区内神田一丁目17番9  
号TCUビル8F Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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,  
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,  
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/046793
- (22) 国際出願日: 2018年12月19日(19.12.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社B T O C o n s u l t o  
r s J a p a n (**BTO CONSULTORS JAPAN  
CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1500046 東京都渋谷区松  
濤一丁目29番21号 Tokyo (JP).

(54) **Title:** BUFFER OF LITHIUM CELL, AND METHOD FOR MANUFACTURING LITHIUM CELL

(54) 発明の名称: リチウム電池のバッファおよびリチウム電池の製造方法



(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to efficiently create a lithium cell in which electroconductivity is improved. Provided is a lithium cell equipped with: a substrate; a positive electrode material layer formed on one surface of the substrate; an electrolyte layer formed on the surface, of the positive electrode material layer, on the opposite side from the surface facing the substrate; a buffer layer formed on the surface, of the electrolyte layer, on the opposite side from the surface facing the substrate; and a negative electrode layer formed on the surface, of the buffer layer, on the opposite side from the surface facing the substrate, the negative electrode layer containing lithium. The electrolyte layer



**WO 2020/129183 A1**

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 :

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

---

has, on a part of the surface facing the negative electrode layer, a recess indented towards the substrate. The buffer layer is formed so as to fill the recess.

(57) 要約 : 導電性を向上させたリチウム電池を効率的に作製する。基板と、基板の一方の面に形成されている正極材層と、正極材層の基板を向く面とは反対側の面に形成されている電解質層と、電解質層の基板を向く面とは反対側の面に形成されているバッファ層と、バッファ層の基板を向く面とは反対側の面に形成されており、リチウムを含む負極層とを備え、電解質層は、負極層を向く面の一部において、基板に向けてくぼんでいる凹部を有し、バッファ層は、凹部を満たすように形成されている、リチウム電池を提供する。

## 明 細 書

発明の名称：

リチウム電池のバッファおよびリチウム電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム電池のバッファおよびリチウム電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、負極用電極板に金属リチウムを用いたリチウム二次電池が知られている。また、特許文献1には、このようなリチウム電池を、L I S I C O N (L i t h i u m - S u p e r - I o n - C o n d u c t o r) を含む固体電解質膜を用いて製造できることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2009-301726号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 従来、リチウムイオン二次電池は、非水性の有機溶媒を含む可燃性の電解液が用いられていた。したがって、このようなリチウムイオン二次電池は、電解液の漏洩の恐れがあり、また、発火事故が生じうるという課題があった。また、電解液に代えて、当該電解液の漏洩を低減できるポリマー電解質を用いることが知られていた。このようなポリマー電解質は、例えば、200℃程度の高温における可燃性を抑えることができず、また、リチウムイオンの伝導性が劣るという課題があった。したがって、電解液の漏洩を低減でき、また、発火性を克服できる固体電解質層を用いたリチウム電池の実現が期待されている。しかしながら、このような固体電解質層を用いたリチウム電池は、電解質層および負極材の間の界面抵抗が大きくなる傾向にあり、導電性が低下してしまうことがあった。

[0005] そこで、本発明はこれらの点に鑑みてなされたものであり、導電性を向上させたリチウム電池を効率よく作製できるようにすることを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明の第1の態様においては、基板と、前記基板の一方の面に形成されている正極材層と、前記正極材層の前記基板を向く面とは反対側の面に形成されている電解質層と、前記電解質層の前記基板を向く面とは反対側の面に形成されているバッファ層と、前記バッファ層の前記基板を向く面とは反対側の面に形成されており、リチウムを含む負極層とを備え、前記電解質層は、前記負極層を向く面の一部において、前記基板に向けてくぼんでいる凹部を有し、前記バッファ層は、前記凹部を満たすように形成されている、リチウム電池を提供する。

[0007] 前記バッファ層は、アルミナエアロゲルが添加されているゲル状の層でもよい。前記電解質層は、前記負極層を向く面の一部において、前記凹部を複数有し、前記バッファ層は、複数の前記凹部を満たすように形成されているもよい。

[0008] 前記正極材層および前記電解質層は、 $5\mu\text{m}$ 以下のサイズに細粒化されているLAGPを有してもよい。前記正極材層および前記電解質層は、 $5\mu\text{m}$ 以下のサイズに細粒化されているLISICON (Lithium-Super-Ion-Conductor) を有し、前記電解質層は、少なくとも前記負極層との界面において、被覆材料を有してもよい。

[0009] 本発明の第2の態様においては、基板の一方の面に正極材を塗布して乾燥させ、焼成することで正極材層を形成するステップと、前記正極材層の前記基板を向く面とは反対側の面に電解質を塗布して乾燥させ、焼成することで電解質層を形成するステップと、前記電解質層の前記基板を向く面とは反対側の面の少なくとも一部にバッファ材を塗布してバッファ層を形成するステップと、前記バッファ層の前記基板を向く面とは反対側の面にリチウムを含む負極材を貼り合わせて負極層を形成するステップとを備え、前記電解質層を形成するステップは、前記電解質を乾燥した後に、前記電解質の前記基板

を向く面とは反対側の面の一部に、前記基板に向けてくぼむように凹部を形成するステップを更に有し、前記バッファ層を形成するステップは、前記電解質層の前記凹部にバッファ材を塗布して前記バッファ層を形成する、リチウム電池の製造方法を提供する。

[0010] 前記バッファ材は、電解液またはイオン性液体にアルミナエアロゲルが添加された材料を含んでもよい。前記正極材層を形成するステップは、乾燥後の前記正極材を予め定められた圧力で加圧するステップを更に有してもよい。前記電解質層を形成するステップは、乾燥後の前記電解質を予め定められた圧力で加圧するステップを更に有してもよい。

[0011] 前記電解質を加圧するステップは、前記電解質層に予め定められた形状の前記凹部を形成させてもよい。

[0012] 前記負極層を形成するステップの後に、前記基板および前記負極層のそれぞれに配線材料を接続するステップと、前記配線材料の一部以外の材料をシール材料でシーリングするステップと、前記シール材料を加圧するステップとを更に備えてもよい。

### 発明の効果

[0013] 本発明によれば、導電性を向上させた固体電解質膜を用いたリチウム電池を効率的に作製できるという効果を奏する。

### 図面の簡単な説明

[0014] [図1]本実施形態に係るリチウム電池10の構成例を示す。

[図2]本実施形態に係るリチウム電池10の断面構成の一例を示す。

[図3]本実施形態に係るリチウム電池10を作製するフローの一例を示す。

[図4]本実施形態に係る基板110に正極材層120を形成した後に、電解質を塗布して乾燥させた段階における断面構造の一例を示す。

[図5]本実施形態に係る基板110に凹部132を形成した段階における断面構造の一例を示す。

[図6]本実施形態に係るリチウム電池10の内部構成を形成した段階における断面構造の一例を示す。

## 発明を実施するための形態

### [0015] <リチウム電池 10 の概略構成例>

図 1 は、本実施形態に係るリチウム電池 10 の構成例を示す。図 1 において、互いに直交する 3 つの軸を X 軸、Y 軸、および Z 軸とする。本実施形態に係るリチウム電池 10 は、負極材として少なくとも金属リチウムを用いた二次電池である。リチウム電池 10 は、内部に電荷を蓄積して充電し、また、外部に蓄積した電荷を放出して放電するための正極端子 12 および負極端子 14 を備える。

[0016] なお、本実施形態において、このような負極の材料としてリチウムを用いた二次電池を、慣例として、「リチウムイオン電池」ではなく「リチウム電池」と表記する。しかしながら、本発明の技術的範囲は、リチウム電池と表記された二次電池だけに限定されることはなく、負極材として少なくともリチウムを用いた二次電池であれば、他の表記の電池にも及ぶことは言うまでもない。

[0017] 従来、リチウム電池 10 は、電解質層の上面に金属リチウムの電極板を貼り合わせて作製していたので、電解質層および負極材の間の界面抵抗が大きくなる傾向にあった。理想的には、電解質層の上面に金属リチウムを真空蒸着させて、電解質層および負極材を密着させて形成することが考えられる。しかしながら、金属リチウムの真空蒸着は生産効率が低く、また、真空装置を用いるので製造に手間およびコストがかかってしまう。そこで、蒸着等を用いずに簡便な方法によって作製可能で、電解質層および負極材の間の界面抵抗を低減させ、導電性を向上させた本実施形態に係るリチウム電池 10 について説明する。

### [0018] <リチウム電池 10 の断面の構成例>

図 2 は、本実施形態に係るリチウム電池 10 の断面構成の一例を示す。図 2 は、図 1 に示す A-A' 線におけるリチウム電池 10 の断面の構成例を示す。リチウム電池 10 は、正極端子 12 および負極端子 14 と、基板 110 と、正極材層 120 と、電解質層 130 と、バッファ層 140 と、負極層 1

50と、シール材160とを備える。

- [0019] 基板110は、導電性を有する電極板である。基板110は、例えば、金属製の電極板である。基板110は、例えば、鉄およびクロム等を有するステンレス基板、アルミナ基板等である。基板110には、正極端子12が電気的に接続されている。正極端子12は、例えば、銅等の金属を有する。図1は、XY面と略平行に基板110が配置された例を示す。また、図1は、基板110の一方の面において、正極材層120、電解質層130、バッファ層140、および負極層150が+Z方向に積層された例を示す。
- [0020] 正極材層120は、基板110の一方の面に形成されている。正極材層120は、正極活物質として、例えば、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、および $\text{LiPO}_4$ のいずれかを含んでよい。そして、正極材層120は、このような正極活物質を含有するMPS (Metal Polymer Solution: 金属ポリマー溶液) をバインダとして用いて形成されている。
- [0021] また、正極材層120は、 $5\mu\text{m}$ 以下のサイズに細粒化されている $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 等のLAGPを有する。正極材層120は、これに代えて、 $5\mu\text{m}$ 以下のサイズに細粒化されているLISICONを有してもよい。例えば、正極材層120は、細粒化したLAGPまたはLISICONと正極活物質含有MPSとを混合してスラリー化した正極材を用いて形成されている、無機固体電解質層である。
- [0022] 電解質層130は、正極材層120の基板110を向く面とは反対側の面に形成されている。電解質層130は、例えば、細粒化されているLAGPを活物質として有している。そして、電解質層130は、このような活物質を含有するMPSをバインダとして用いて形成されている。また、電解質層130は、正極材層120と同様に、 $5\mu\text{m}$ 以下のサイズに細粒化されているLISICONを有してもよい。例えば、電解質層130は、細粒化したLISICONと活物質含有MPSとを混合してスラリー化した電解質を用いて形成されている、無機固体電解質層である。

- [0023] バッファ層140は、電解質層130の基板110を向く面とは反対側の面に形成されている。バッファ層140は、例えば、電解液またはイオン性液体を少なくとも有する。また、バッファ層140は、粘度を上げて操作性を高めるために、アルミナエアロゲルを添加してもよい。アルミナエアロゲルは、増粘剤でよく、一例として、粉体の酸化アルミニウムが混合されている。
- [0024] バッファ層140の少なくとも一部は、電解質層130の表面の加工された領域に形成されていることが望ましい。例えば、電解質層130は、負極層150を向く面の一部において、基板110に向けてくぼんでいる凹部132を有する。凹部132は、電解質層130の端部を除く領域に形成されることが望ましい。凹部132は、一例として、バスタブ形状を有している。凹部132は、電解質層130に複数設けられてもよい。これにより、凹部132は、リチウム電池10の製造過程において、ゲル状のバッファ層140が電解質層130の端部から流出することを防止できる。そして、バッファ層140は、このような凹部132を満たすように形成されている。
- [0025] 負極層150は、バッファ層140の基板110を向く面とは反対側の面に形成されており、リチウムを含む。負極層150は、導電性を有する電極板である。負極層150は、例えば、銅箔およびリチウム箔が貼り合わされている基板である。負極層150には、負極端子14が電氣的に接続されている。負極端子14は、例えば、銅等の金属を有する。図1は、負極層150が基板110と略平行に配置された例を示す。
- [0026] シール材160は、基板110、正極材層120、電解質層130、バッファ層140、および負極層150を覆うように設けられ、リチウム電池10の内部を被覆している。シール材160は、リチウム電池10の内部に通電させるための正極端子12および負極端子14の一部を露出させている。シール材160は、少なくとも、基板110および負極層150と密着するように設けられていることが望ましい。
- [0027] シール材160は、基板110、正極材層120、電解質層130、バッ



ファ層140、および負極層150を封止するように設けられる。シール材160は、例えば、負極層150側の第1シール材162と、基板110側の第2シール材164を有する。第1シール材162および第2シール材164は、例えば、一体の材料である。例えば、シール材160を折り曲げ、折り目で分割される一部を第1シール材162とし、他方の一部を第2シール材164とする。この場合、第1シール材162および第2シール材164の対応する端部同士が重ね合わさり、真空シーラ等で少なくとも端部同士が密着されることで、内部を封止しているシール材160が形成されることになる。

[0028] 第1シール材162は、負極層150の基板110とは反対側を向く面と密着している。また、第2シール材164は、基板110の正極材層120とは反対側を向く面と密着している。また、第1シール材162および第2シール材164は、XY平面において、基板110、正極材層120、電解質層130、バッファ層140、および負極層150のいずれの部材よりも大きく、基板110、正極材層120、電解質層130、および負極層150の部材の周囲と密着して、これらの部材を封止している。これにより、シール材160は、バッファ層140のゲル状の材料が外部に染み出すことを防止できる。

[0029] 以上のように、本実施形態に係るリチウム電池10は、バッファ層140を挟んで電解質層130および負極層150が形成されている。したがって、電解質層130の表面に負極層150を貼り合わせていた従来の構成例と比較して、電解質層130と負極層150との密着性に優れ、界面抵抗を低減させることができる。また、金属リチウムを真空蒸着することなしに、負極層150およびバッファ層140を貼り合わせることで、リチウム電池10を作製できる。したがって、このような導電性を向上させたリチウム電池10を安価に、また、高効率で作製できる。以上のリチウム電池10を作製するプロセスについて次に説明する。

[0030] <リチウム電池10の製造フロー>

図3は、本実施形態に係るリチウム電池10を作製するフローの一例を示す。まず、基板110の一方の面に正極材を塗布する(S310)。正極材は、例えば、5 $\mu$ m以下のサイズに細粒化されているLAGPに、正極活物質含有MPS溶液を加えて攪拌させた、正極用電解質原材である。なお、LAGPに代えて、5 $\mu$ m以下のサイズに細粒化されているLISICONを用いてもよい。正極材は、例えば、攪拌分散装置、スパチュラ、スターラ、超音波振動機等によって攪拌されてスラリー化される。また、正極材は、例えば、塗布装置によって塗布される。

[0031] LAGPまたはLISICONのサイズは、直径が5 $\mu$ m以下でよく、例えば、直径が0.1 $\mu$ mから5 $\mu$ m程度の範囲である。LAGPまたはLISICONのサイズは、0.3 $\mu$ mから4 $\mu$ m程度の範囲であることが好ましく、また、0.5 $\mu$ mから3 $\mu$ m程度の範囲であることがより好ましい。

[0032] 正極活物質がLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の場合、正極活物質含有MPSは、例えば、有機リチウムおよび有機マンガン、プロピレングリコールモノメチルエーテルを溶剤として、ポリ酢酸ビニルポリマーに溶解させて形成される。また、正極活物質がLiCoO<sub>2</sub>の場合、正極活物質含有MPSは、例えば、有機リチウムおよび有機コバルト、プロピレングリコールモノメチルエーテルを溶剤として、ポリ酢酸ビニルポリマーに溶解させて形成される。

[0033] 次に、塗布した正極材を乾燥させる(S320)。正極材は、例えば、略100 $^{\circ}$ C以上の温度の環境に晒される。一例として、正極材が塗布された基板110を125 $^{\circ}$ C程度の環境に30分間程度保持することで、正極材を乾燥させる。

[0034] 次に、乾燥後の正極材を予め定められた圧力で加圧する(S330)。この場合、例えば、ローラプレス機、加熱平面プレス機等を用いて、正極材を乾燥した後の基板110に圧力を加える。これにより、正極材の内部に空孔等が発生していた場合、当該空孔を消滅または低減させることができる。

[0035] 次に、乾燥した正極材を焼成させる(S340)。正極材は、例えば、焼成炉等により、略500 $^{\circ}$ C以上の温度の環境に晒される。一例として、正極

材を塗布して乾燥させた基板 110 を 600℃ 程度の環境に 60 分間程度保持することで、正極材を焼成させる。以上のように、基板 110 の一方の面に正極材を塗布して乾燥させ、焼成することで、正極材層 120 を形成する。

[0036] 次に、正極材層 120 の露出している面に電解質を塗布する (S350)。電解質は、例えば、5 μm 以下のサイズに細粒化されている LAGP を MP S 溶液に加えて攪拌させた、電解質原材である。なお、LAGP に代えて、5 μm 以下のサイズに細粒化されている LISICON を用いてもよい。電解質は、正極材と同様に、例えば、遠心力を用いた自公転する攪拌分散装置を用いて分散されて塗布スラリー化される。塗布直前に更にスパチューラ、スターラ、超音波振動機等によって再度攪拌分散され、電解質は、正極材と同様に、例えば、塗布装置によって塗布される。

[0037] 次に、塗布した電解質を乾燥させる (S360)。電解質は、例えば、略 100℃ 以上の温度の環境に晒される。電解質は、一例として、正極材と同様の条件で乾燥される。図 4 は、本実施形態に係る基板 110 に正極材層 120 を形成した後に、電解質を塗布して乾燥させた段階における断面構造の一例を示す。

[0038] 次に、乾燥後の電解質を予め定められた圧力で加圧する (S370)。これにより、電解質の内部に空孔等が発生していた場合、当該空孔を消滅または低減させることができる。ここで、電解質を加圧することにより、凹部 132 を形成してもよい。この場合、電解質を乾燥させた後に、当該電解質の基板 110 を向く面とは反対側の面の一部を加圧して、基板 110 に向けてくぼむように凹部 132 を形成する。これにより、電解質の空孔を低減させると共に、乾燥後の電解質に予め定められた形状の凹部 132 を形成できる。

[0039] 電解質の加圧には、例えば、ローラプレス機、加熱平面プレス機等を用いる。なお、電解質は、既に焼成された正極材層 120 に重ねて形成されているので、ローラプレス機で加圧すると、正極材層 120 にクラック等が発生

することがある。したがって、電解質への加圧は、加熱平面プレス機を用いる方が好ましい。

[0040] ここで、一例として、XY平面において、50mm×50mmの正方形の基板110の一方の面に正極材層120および電解質が形成されているとする。この場合、露出している電解質の50mm×50mmの面のうち、例えば、40mm×40mmの正方形の領域を加圧して、凹部132が形成される。図5は、本実施形態に係る基板110に凹部132を形成した段階における断面構造の一例を示す。

[0041] ここで、凹部132は、複数形成されてもよい。例えば、バッファ層140の界面を平滑な面とすべく、凹部132は複数に分割して設けられていてもよい。また、このように凹部132を複数設けて平滑な界面を形成することで、加圧工程における接触不良等の発生率を低減できる。また、凹部132を複数設けることにより、複数の凹部132を満たすバッファ層140の少なくとも一部が負極材と接触して、通電不良となることを防止できる。

[0042] 次に、凹部132が形成された電解質を焼成させる(S380)。電解質は、正極材と同様に、例えば、焼成炉等により、略500℃以上の温度の環境に晒される。一例として、凹部132が形成された電解質を有する基板110を600℃程度の環境に60分間程度保持することで、電解質を焼成させる。以上のように、正極材層120の基板110とは反対側の面に電解質を塗布して乾燥させ、焼成することで、電解質層130を形成する。このような、電解質の焼成により、凹部132も安定化される。

[0043] 次に、電解質層130の基板110を向く面とは反対側の面の少なくとも一部にバッファ材を塗布してバッファ層140を形成する(S390)。バッファ材は、例えば、電解液またはイオン性液体にアルミナエアロゲルが添加されたゲル状の材料を含む。アルミナエアロゲルは、例えば、 $Al_2O_3$ を含む。バッファ層140は、電解質層130の凹部132にこのようなバッファ材を塗布することで形成される。バッファ材の塗布は、例えば、アルゴンガス中のグローブボックス内等の酸素に暴露しない雰囲気中で実行される

ことが好ましい。

[0044] 次に、バッファ層140の基板110を向く面とは反対側の面にリチウムを含む負極材を貼り合わせて負極層150を形成する(S400)。負極材は、例えば、銅箔およびリチウム箔が貼り合わされている基板である。負極材は、例えば、アルゴンガス雰囲気グローブボックス中でバッファ層140に貼り合わせられることが好ましい。負極材は、一例として、XY平面において、50mm×50mmの正方形の形状を有し、略50mm×50mmの形状のリチウム電池10の内部構成が形成される。図6は、本実施形態に係るリチウム電池10の内部構成を形成した段階における断面構造の一例を示す。

[0045] 次に、基板110および負極層150のそれぞれに配線材料を接続する(S410)。配線材料は正極端子12および負極端子14である。即ち、正極端子12を基板110に、負極端子14を負極層150に固定する。正極端子12および負極端子14は、例えば、ポリイミドテープ等でそれぞれ固定される。リチウム金属負極材の場合、正極端子12および負極端子14は、例えば、アルゴンガス雰囲気グローブボックス中でそれぞれ固定されることが好ましい。

[0046] 次に、配線材料の一部以外の材料をシール材料でシーリングする(S420)。シール材料はシール材160である。シール材160は、基板110、正極材層120、電解質層130、バッファ層140、および負極層150を覆い、正極端子12および負極端子14の一部を外部に露出させるようにシーリングする。シール材160は、例えば、真空シラ等によるシーリングにより、リチウム電池10の内部構成をシーリングする。なお、基板110の他方の面と、負極層150の基板110とは反対側の面とに、それぞれアルミ箔等を配置してから、シール材160でシーリングしてもよい。

[0047] 次に、リチウム電池10の内部構成をシーリングした状態のシーリング材料を加圧する(S430)。シール材料であるシール材160は、例えば、加熱ローラ等によって加圧される。これにより、シール材160とリチウム

電池 10 の内部構成とが密着するので、バッファ層 140 のゲル状の材料が外部に染み出すことを防止できる。シール材 160 の加圧は、例えば、標準大気圧よりも気圧の低い減圧雰囲気において実行されることが好ましい。一例として、S390 のバッファ材の塗布から S430 のシール材料の加圧までを、アルゴンガス雰囲気グローブボックス中で実行してよい。図 1 および図 2 は、シール材 160 を加圧した段階の構成例であり、即ち、本実施形態に係るリチウム電池 10 を作製した結果の一例である。

[0048] 以上のように、本実施形態に係るリチウム電池 10 は、蒸着等を用いないので、例えば、グローブボックス等の簡便な設備を用いて、容易に作製することができる。したがって、バッファ層 140 を設けて導電性を向上させたリチウム電池 10 を、安価に、また高効率で作製できる。なお、本実施形態においては、単体のリチウム電池 10 を作製する例を説明したが、これに限定されることはない。例えば、一方向に延伸する基板 110 に、正極材層 120、電解質層 130、バッファ層 140、および負極層 150 を形成して、複数のリチウム電池 10 の一部を共通に形成してもよい。この場合、共通に形成した部材を切断した後に、S400 の配線材料の接続以降のフローを切断した部材ごとに実行することで、複数のリチウム電池 10 を作製できる。

[0049] 以上の本実施形態に係るリチウム電池 10 は、電解質層 130 を加圧してバッファ材が充填される凹部 132 を形成する例を説明したが、これに限定されることはない。例えば、電解質層 130 をエッチング等によって加工することで、凹部 132 を形成してもよい。また、電解質層 130 の少なくとも一部をフォトリソグラフィ等により選択的に積層させて、凹部 132 を形成してもよい。

[0050] また、本実施形態に係るリチウム電池 10 は、電解質層 130 の一部に凹部 132 を形成し、当該凹部 132 にバッファ層 140 を形成する例を説明した。この場合、電解質層 130 の凹部 132 が形成されない部分は、負極層 150 と接するように貼り合わされる。ここで、L I S I C O N を有する

電解質層 130 は、リチウムと化学反応することがある。このような化学反応は、電解質層 130 を破損し、バッテリー機能を喪失させる。

[0051] そこで、電解質層 130 および負極層 150 の間に、このような化学反応を低減させる被覆材料を更に設けてもよい。被覆材料は、電解質層 130 および負極層 150 の間の化学反応を低減できる材料であればよい。例えば、電解質層 130 は、少なくとも負極層 150 との界面において、被覆材料としてリン酸リチウム ( $\text{LiPO}_4$ )、ソルダーレジスト、フォトレジスト等を有してよい。

[0052] 以上、本発明を実施の形態を用いて説明したが、本発明の技術的範囲は上記実施の形態に記載の範囲には限定されず、その要旨の範囲内で種々の変形及び変更が可能である。例えば、装置の分散・統合の具体的な実施の形態は、以上の実施の形態に限られず、その全部又は一部について、任意の単位で機能的又は物理的に分散・統合して構成することができる。また、複数の実施の形態の任意の組み合わせによって生じる新たな実施の形態も、本発明の実施の形態に含まれる。組み合わせによって生じる新たな実施の形態の効果は、もとの実施の形態の効果を併せ持つ。

## 符号の説明

- [0053] 10 リチウム電池  
12 正極端子  
14 負極端子  
110 基板  
120 正極材層  
130 電解質層  
132 凹部  
140 バッファ層  
150 負極層  
160 シール材  
162 第1シール材

164 第2シール材



## 請求の範囲

- [請求項1] 基板と、  
前記基板の一方の面に形成されている正極材層と、  
前記正極材層の前記基板を向く面とは反対側の面に形成されている電解質層と、  
前記電解質層の前記基板を向く面とは反対側の面に形成されているバッファ層と、  
前記バッファ層の前記基板を向く面とは反対側の面に形成されており、リチウムを含む負極層と  
を備え、  
前記電解質層は、前記負極層を向く面の一部において、前記基板に向けてくぼんでいる凹部を有し、  
前記バッファ層は、前記凹部を満たすように形成されている、  
リチウム電池。
- [請求項2] 前記バッファ層は、アルミナエアロゲルが添加されているゲル状の層である、請求項1に記載のリチウム電池。
- [請求項3] 前記電解質層は、前記負極層を向く面の一部において、前記凹部を複数有し、  
前記バッファ層は、複数の前記凹部を満たすように形成されている、  
請求項1または2に記載のリチウム電池。
- [請求項4] 前記正極材層および前記電解質層は、 $5\mu\text{m}$ 以下のサイズに細粒化されているLAGPを有する、請求項1から3のいずれか一項に記載のリチウム電池。
- [請求項5] 前記正極材層および前記電解質層は、 $5\mu\text{m}$ 以下のサイズに細粒化されているLISICON (Lithium-Super-Ion-Conductor) を有し、  
前記電解質層は、少なくとも前記負極層との界面において、被覆材

料を有する、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のリチウム電池。

[請求項6] 基板の一方の面に正極材を塗布して乾燥させ、焼成することで正極材層を形成するステップと、

前記正極材層の前記基板を向く面とは反対側の面に電解質を塗布して乾燥させ、焼成することで電解質層を形成するステップと、

前記電解質層の前記基板を向く面とは反対側の面の少なくとも一部にバッファ材を塗布してバッファ層を形成するステップと、

前記バッファ層の前記基板を向く面とは反対側の面にリチウムを含む負極材を貼り合わせて負極層を形成するステップと

を備え、

前記電解質層を形成するステップは、前記電解質を乾燥した後に、前記電解質の前記基板を向く面とは反対側の面の一部に、前記基板に向けてくぼむように凹部を形成するステップを更に有し、

前記バッファ層を形成するステップは、前記電解質層の前記凹部にバッファ材を塗布して前記バッファ層を形成する、

リチウム電池の製造方法。

[請求項7] 前記バッファ材は、電解液またはイオン性液体にアルミナエアロゲルが添加された材料を含む、請求項 6 に記載の製造方法。

[請求項8] 前記正極材層を形成するステップは、乾燥後の前記正極材を予め定められた圧力で加圧するステップを更に有する、請求項 6 または 7 に記載の製造方法。

[請求項9] 前記電解質層を形成するステップは、乾燥後の前記電解質を予め定められた圧力で加圧するステップを更に有する、請求項 6 から 8 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項10] 前記電解質を加圧するステップは、前記電解質層に予め定められた形状の前記凹部を形成させる、請求項 9 に記載の製造方法。

[請求項11] 前記負極層を形成するステップの後に、  
前記基板および前記負極層のそれぞれに配線材料を接続するステッ

プと、

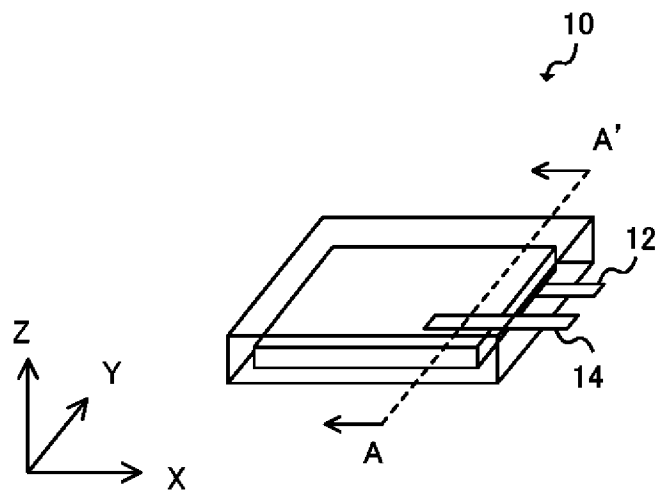
前記配線材料の一部以外の材料をシール材料でシーリングするステップと、

前記シール材料を加圧するステップと

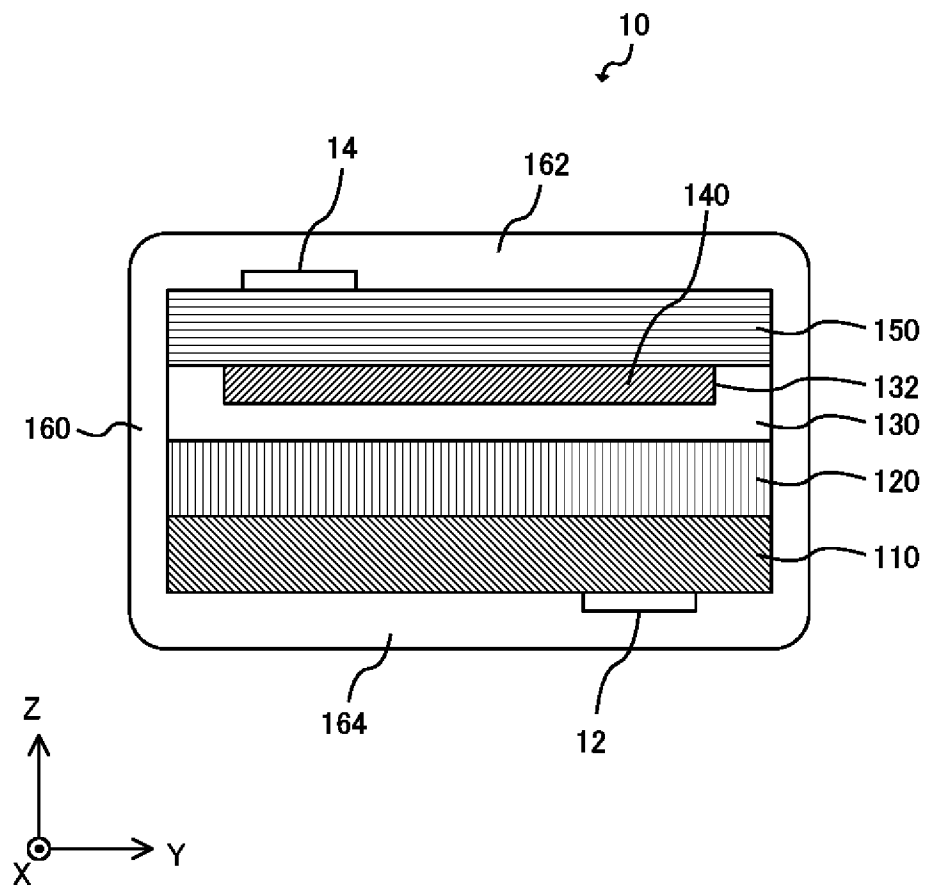
を更に備える、請求項6から10のいずれか一項に記載の製造方法

。

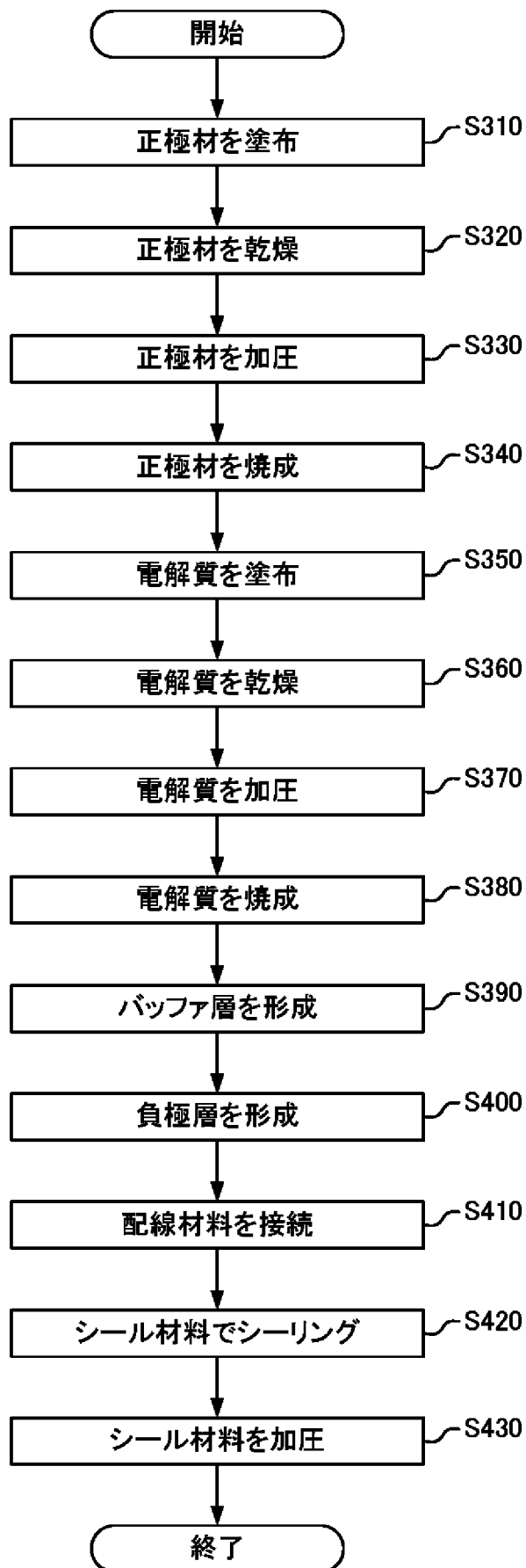
[図1]



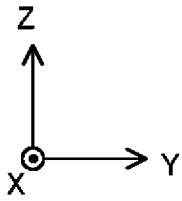
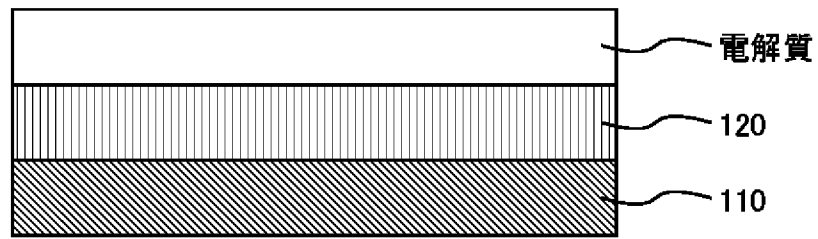
[図2]



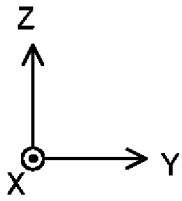
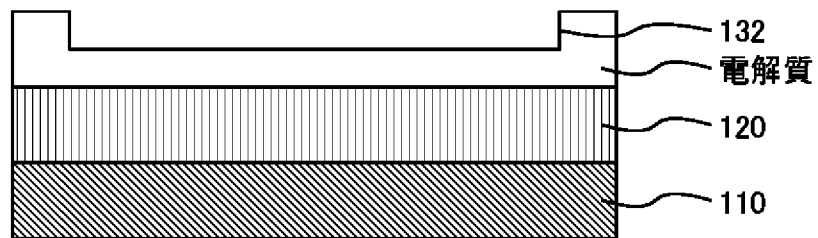
[図3]



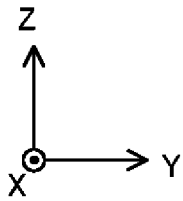
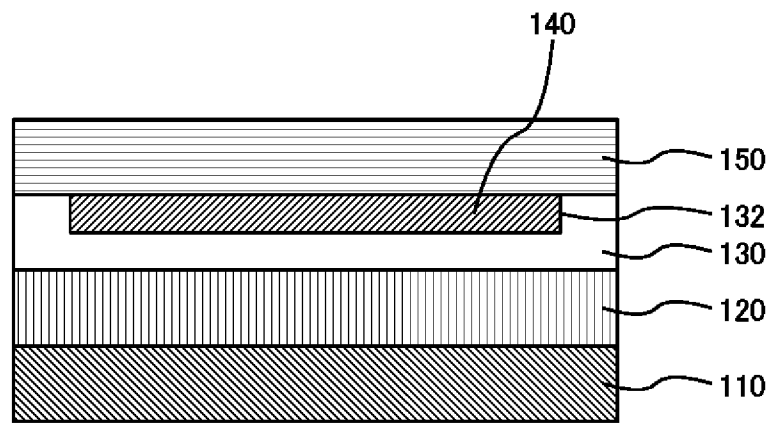
[図4]



[図5]



[図6]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/046793

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl. H01M10/0585 (2010.01) i, H01M4/13 (2010.01) i, H01M4/139 (2010.01) i, H01M4/62 (2006.01) i, H01M10/0562 (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)

Int.Cl. H01M10/0585, H01M4/13, H01M4/139, H01M4/62, H01M10/0562

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 A	JP 2015-028846 A (FUJITSU LIMITED) 12 February 2015, claims 1-5, paragraphs [0017]-[0029], examples 1, 2, fig. 1-7 (Family: none)	1, 3 4-5 2, 6-11
X Y A	JP 2008-171588 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 24 July 2008, claims 1-8, paragraphs [0001]-[0059], examples 1-4, fig. 1-3 (Family: none)	1, 3 2, 4-5 6-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 04.04.2019	Date of mailing of the international search report 16.04.2019
---	--

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

International application No.

PCT/JP2018/046793

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2011-129316 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 30 June 2011, claims 1-4, paragraphs [0001]-[0033], examples 1, 2, fig. 1 (Family: none)	1, 3 2, 4-5 6-11
X Y A	KR 10-2018-0036410 A (LG CHEM, LTD.) 09 April 2018, claims 1-8, paragraphs [0001]-[0068], examples 1-4, fig. 1 (Family: none)	1, 3 2, 4-5 6-11
X Y A	JP 2009-301726 A (TOMOYOSE, Kazu) 24 December 2009, claims 1-13, paragraphs [0001]-[0071], fig. 1-12 (Family: none)	1, 3 2, 4-5 6-11
Y	JP 2001-229967 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 24 August 2001, claims 1-16, paragraphs [0001]-[0073], examples (Family: none)	2, 4-5
Y	JP 2013-045738 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 04 March 2013, paragraphs [0019]-[0054] (Family: none)	4-5

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. H01M10/0585(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0562(2010.01)i</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））</p> <p>Int.Cl. H01M10/0585, H01M4/13, H01M4/139, H01M4/62, H01M10/0562</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 style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">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>1971-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2019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	1971-2019年	日本国実用新案登録公報	1996-2019年	日本国登録実用新案公報	1994-2019年	
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2019年										
日本国実用新案登録公報	1996-2019年										
日本国登録実用新案公報	1994-2019年										
<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>											
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width:70%;">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 style="width:20%;">関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y A</td> <td>JP 2015-028846 A（富士通株式会社）2015.02.12, 請求項 1-5, 段落[0017]-[0029], 実施例 1-2, 図 1-7 （ファミリーなし）</td> <td>1, 3 4-5 2, 6-11</td> </tr> <tr> <td>X Y A</td> <td>JP 2008-171588 A（住友電気工業株式会社）2008.07.24, 請求項 1-8, 段落[0001]-[0059], 実施例 1-4, 図 1-3 （ファミリーなし）</td> <td>1, 3 2, 4-5 6-11</td> </tr> </tbody> </table>			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 A	JP 2015-028846 A（富士通株式会社）2015.02.12, 請求項 1-5, 段落[0017]-[0029], 実施例 1-2, 図 1-7 （ファミリーなし）	1, 3 4-5 2, 6-11	X Y A	JP 2008-171588 A（住友電気工業株式会社）2008.07.24, 請求項 1-8, 段落[0001]-[0059], 実施例 1-4, 図 1-3 （ファミリーなし）	1, 3 2, 4-5 6-11
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 A	JP 2015-028846 A（富士通株式会社）2015.02.12, 請求項 1-5, 段落[0017]-[0029], 実施例 1-2, 図 1-7 （ファミリーなし）	1, 3 4-5 2, 6-11									
X Y A	JP 2008-171588 A（住友電気工業株式会社）2008.07.24, 請求項 1-8, 段落[0001]-[0059], 実施例 1-4, 図 1-3 （ファミリーなし）	1, 3 2, 4-5 6-11									
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span></p>											
<table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p> </td> </tr> </table>			<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>							
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align: center;">04.04.2019</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align: center;">16.04.2019</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align: center;">日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p style="text-align: center;">宮田 透</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>	<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:20%;">4 X</td> <td style="width:80%;">4863</td> </tr> </table>	4 X	4863							
4 X	4863										

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
X Y A	JP 2011-129316 A (出光興産株式会社) 2011. 06. 30, 請求項 1-4, 段落[0001]-[0033], 実施例 1-2, 図 1 (ファミリーなし)	1, 3 2, 4-5 6-11
X Y A	KR 10-2018-0036410 A (LG CHEM, LTD.) 2018. 04. 09, 請求項 1-8, 段落[0001]-[0068], 実施例 1-4, 図 1 (ファミリーなし)	1, 3 2, 4-5 6-11
X Y A	JP 2009-301726 A (友寄 壹) 2009. 12. 24, 請求項 1-13, 段落[0001]-[0071], 図 1-12 (ファミリーなし)	1, 3 2, 4-5 6-11
Y	JP 2001-229967 A (三井化学株式会社) 2001. 08. 24, 請求項 1-16, 段落[0001]-[0073], 実施例 (ファミリーなし)	2, 4-5
Y	JP 2013-045738 A (トヨタ自動車株式会社) 2013. 03. 04, 段落[0019]-[0054] (ファミリーなし)	4-5