

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2013-532361
(P2013-532361A)

(43) 公表日 平成25年8月15日 (2013.8.15)

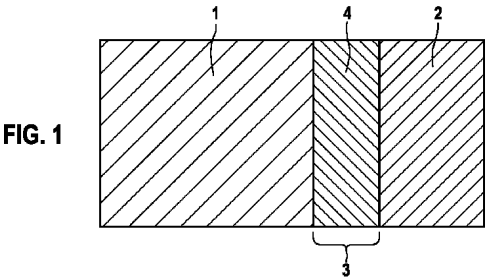
(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562	5 H O 2 1
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/0525	5 H O 2 9
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 P	
	HO 1 M 2/16 L	
	HO 1 M 2/16 M	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁)		

(21) 出願番号 特願2013-514612 (P2013-514612)	(71) 出願人 501125231
(86) (22) 出願日 平成23年5月10日 (2011.5.10)	ローベルト ボッシュ ゲゼルシャフト
(85) 翻訳文提出日 平成24年12月14日 (2012.12.14)	ミット ベシュレンクテル ハフツング
(86) 国際出願番号 PCT/EP2011/057510	ドイツ連邦共和国 7 0 4 4 2 シュトゥ
(87) 国際公開番号 W02011/157489	ットガルト ポストファッハ 3 0 0 2
(87) 国際公開日 平成23年12月22日 (2011.12.22)	2 0
(31) 優先権主張番号 102010030197.3	
(32) 優先日 平成22年6月17日 (2010.6.17)	
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)	
最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池

(57) 【要約】
負電極（１）と、正電極（２）と、負電極（１）と正電極（２）との間に配置されたセパレータ（３）と、を含む化学電池、特にリチウムイオン電池。前記セパレータ（３）の機械的安定性を高めると共に、その際、前記化学電池の電力の毀損をできるかぎり少なくすべく、前記セパレータ（３）は、少なくとも１つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層（４）を含んでいる。加えて更に、本発明は、当該セパレータ（３）並びにその使用に関する。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- 負電極 (1) と、
- 正電極 (2) と、
- 負電極 (1) と正電極 (2) との間に配置されたセパレータ (3) と、

を含むリチウムイオン電池であって、

前記のセパレータ (3) は、少なくとも 1 つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層 (4 ; 4 a , 4 b) を含むことを特徴とする、リチウムイオン電池。

【請求項 2】

10

前記少なくとも 1 つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層 (4 ; 4 a , 4 b) は、電子伝導性を有していないことを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 3】

前記少なくとも 1 つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層 (4 ; 4 a , 4 b) は、ペロブスカイト型のリチウムイオン伝導性化合物、N A S I C O N 型のリチウムイオン伝導性化合物、L i S I C O N 型のリチウムイオン伝導性化合物、チオ - L i S I C O N 型のリチウムイオン伝導性化合物、ガーネット型のリチウムイオン伝導性化合物、リチウムイオン伝導性複合材料、非晶質のリチウムイオン伝導性無機化合物、L i P O N 型のリチウムイオン伝導性化合物、L i S O N 型のリチウムイオン伝導性化合物、L i P O S 型のリチウムイオン伝導性化合物、L i B S O 型のリチウムイオン伝導性化合物、L i S I P O N 型のリチウムイオン伝導性化合物及びそれらの混合物からなる群から選択された少なくとも 1 つのリチウムイオン伝導性化合物を含むことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のリチウムイオン電池。

20

【請求項 4】

前記少なくとも 1 つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層 (4 , 4 a , 4 b) は、特に、一般式 (1)



30

[式中、L n は、1 ランタノイド、又は、複数のランタノイドからなる混合物、特に、ランタンを表し、 $0 < a \leq 0 . 1 6$ 、特に $0 . 0 4 \leq a \leq 0 . 1 5$ である。] のペロブスカイト型の少なくとも 1 つのチタン酸ランタノイドリチウムを含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 5】

前記少なくとも 1 つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層 (4 ; 4 a , 4 b) は、多孔質であり、とりわけ、5 % 以上かつ 9 0 % 以下の気孔率を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 6】

前記少なくとも 1 つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層 (4 ; 4 a , 4 b) は、室温にて、少なくとも $1 \times 10^{-7} S / c m$ 、特に、少なくとも $1 \times 10^{-6} S / c m$ 、好ましくは少なくとも $5 \times 10^{-4} S / c m$ のイオン伝導率を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン電池。

40

【請求項 7】

前記セパレータ (3) は、少なくとも 1 つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層 (4 , 4 a , 4 b) と、少なくとも 1 つのポリマー層 (5 , 5 a , 5 b) と、からなる層システムを含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 8】

前記セパレータ (3) は、少なくとも前記正電極 (2) に対向する面にリチウムイオン

50

伝導性無機固体電解質層（４；４ａ，４ｂ）の設けられた少なくとも１つのポリマー層（５）を含む

ことを特徴とする、請求項１～７のいずれか１項に記載のリチウムイオン電池。

【請求項９】

前記負電極（１）は、天然または合成されたグラファイト、炭素ナノチューブ、ソフトカーボン及び／又はハードカーボン、特にグラファイトを、インターカレーション材料として含む

ことを特徴とする、請求項１～８のいずれか１項に記載のリチウムイオン電池。

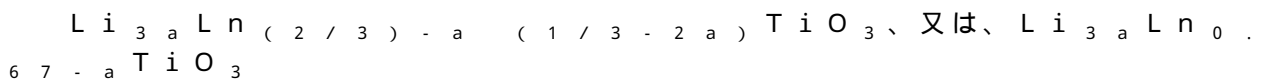
【請求項１０】

少なくとも１つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層（４；４ａ，４ｂ）を含む、とりわけ、少なくとも１つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層（４，４ａ，４ｂ）と、少なくとも１つのポリマー層（５，５ａ，５ｂ）と、からなる層システムを含む化学電池用、特にリチウムイオン電池用のセパレータ（３）。

10

【請求項１１】

前記少なくとも１つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層（４，４ａ，４ｂ）は、ペロブスカイト型のリチウムイオン伝導性化合物、特に、例えば一般式（１）



20

[式中、Lnは、１ランタノイド、又は、複数のランタノイドからなる混合物、特に、ランタンを表し、 $0 < a \leq 0.16$ 、特に、 $0.04 \leq a \leq 0.15$ である。]のペロブスカイト型のチタン酸ランタノイドリチウムを含む

ことを特徴とする、請求項１０に記載のセパレータ。

【請求項１２】

請求項１０又は１１記載のセパレータの、化学電池、特にリチウムイオン電池への使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【０００１】

本発明は、化学電池、特にリチウムイオン電池及び化学電池、とりわけリチウムイオン電池用のセパレータ並びにその使用に関する。

【背景技術】

【０００２】

リチウムイオンポリマー電池又はリチウムポリマー電池もしくは相応したバッテリー、蓄電池又はシステムとも称されるリチウムイオン電池とは、インターカレーション構造を有する負電極、例えばグラファイトを有し、同所にリチウムイオンが可逆的にインターカレーション又はデインターカレーション、すなわち引き抜き又は挿し込みされることのできる化学電池として理解される。

40

【０００３】

リチウムイオン電池は、従来、大半の場合に、電極間にポリオレフィン系のプラスチックからなるセパレータを有している。ただし、この種のプラスチック・セパレータにあっては、それらが高温時、例えば内部短絡発生時に収縮し、溶融し得るという問題がある。それゆえに、こうした場合、プラスチック・セパレータは電極をもはや互いに完全に分離することができず、さらにその他の一連の内部短絡の連鎖反応を招く可能性がある。これは「リチウムイオン電池の暴走」又は「熱暴走」と称される。

【０００４】

文献・ドイツ出願公開第１０ ２００４ ０１８ ９３０号明細書には、上記の作用は、ポリマー支持体材料及び無機支持体材料からなるセパレータによって、この種のセパレ

50

ータにおいて無機支持体材料は溶融することも収縮することもないために、低減させることができる旨が述べられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】ドイツ出願公開第10 2004 018 930号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の対象は、負電極（アノード）、正電極（カソード）及び正負の電極間に配置されたセパレータを含んでなる化学電池、特にリチウムイオン電池である。この場合、本発明によれば、セパレータは少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層を含んでいる。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の趣旨において、リチウムイオンポリマー電池又はリチウムポリマー電池もしくは相応したバッテリー、蓄電池又はシステムとも称することのできる「リチウムイオン電池」とは、特に、インターカレーション構造を有する負電極、例えばグラファイトを有し、同所にリチウムイオンが可逆的にインターカレーション又はデインターカレーション、すなわち引き抜き又は挿し込みされることのできる化学電池として理解されてよい。好ましくは、本発明の趣旨による「リチウムイオン電池」は、液体電解質又は可融電解質をなんら含んでいない。とりわけ例えば、例えば金属リチウム又は金属リチウム合金からなる金属負電極を有する化学電池は、「リチウムイオン電池」とは解されない。

20

【0008】

本発明の趣旨において、「リチウムイオン伝導性無機固体電解質」とは、特に、その材料自体がリチウムイオン伝導性を有する無機質固体として理解されてよい。好ましくは、リチウムイオン伝導性無機固体電解質は、液体又はポリマーをなんら含んでいない。とりわけ、その材料自体はリチウムイオン伝導性を持たずに例えばリチウムイオン伝導性液体又はリチウムイオン伝導性ポリマーを含有している無機質固体は、「リチウムイオン伝導性無機固体電解質」とは理解されない。

30

【0009】

本発明の趣旨において、「ランタノイド」とは、特に、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロビウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム及びルテチウムからなるグループとして理解されてよい。

【0010】

リチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、有利には、高い機械的、電気化学的、熱的、耐振動及び耐衝撃安定性を有し、高い使用温度時に溶融することも、あるいはその形状を変化させることもない。従って、リチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、化学電池の「熱暴走」を防止することができる。

40

【0011】

リチウムイオンがリチウムイオン非伝導材料を迂回して拡散せざるを得ない（図5、参照）、例えば焼結酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）からなる従来のリチウムイオン非伝導無機材料層に比較して、本発明による固体電解質層は、リチウムイオンが固体電解質層のリチウムイオン伝導材料を貫いて拡散することができる（図6、参照）という利点を有している。こうして、リチウムイオンの拡散距離は、短縮されることができる。このことはまた、化学電池の内部抵抗及び高電流容量に有利に作用する。

【0012】

少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、特に、セラミックであってよい。

50

【0013】

一実施形態の範囲において、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、電子伝導性を持たず、又は、電子絶縁性を有する。こうして、この固体電解質層は、それ自体として、つまりその他の電子非伝導層又は電子絶縁層、例えばポリマー層なしで、セパレータとして使用することが可能である。

【0014】

さらに別の実施形態の範囲において、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、ペロブスカイト型、特にA空所(A-Leerstellen)を有するペロブスカイト型のリチウムイオン伝導性化合物を含んでいる。この種の化合物は、有利には、室温にて 10^{-3} S/cm のリチウムイオン伝導率を有することができる。

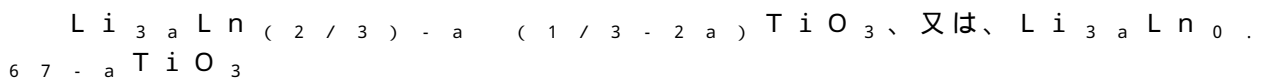
10

【0015】

さらに別の実施形態の範囲において、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、少なくとも1つのペロブスカイト型のチタン酸ランタノイドリチウム(LLTO)を含んでいる。この種の化合物は、有利には、室温にて 10^{-3} S/cm のリチウムイオン伝導率を有することができる。

【0016】

さらに別の実施形態の範囲において、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、一般式(1)



20

[式中、Lnは、1ランタノイド、又は、複数のランタノイドからなる混合物、特に、ランタンを表し、 $0 < a \leq 0.16$ 、特に $0.04 \leq a \leq 0.15$ 、好ましくは $a = 0.1 \sim 0.11$ である。]のペロブスカイト型の少なくとも1つのチタン酸ランタノイドリチウム(LLTO)を含んでいる。例えば、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、 $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ を含んでいてよい。この種の化合物は、有利には、室温にて 10^{-3} S/cm のリチウムイオン伝導率を有することができる。

【0017】

ペロブスカイト型のチタン酸ランタンリチウムは、固体合成の範囲で、例えば Li_2CO_3 、 La_2O_3 及び TiO_2 (アナターゼ)から600以上の温度にて、例えばまず2時間にわたって650にて、続いて12時間にわたって800にて製造することが可能である。引き続いて、この生成物は粉碎され、プレスされる。好ましくは、この生成物は続いて、例えば1時間にわたって1300にて焼結/調質される。調質により、有利には、リチウムイオン伝導率を高めることができる。好ましくは、こうして製造されたペロブスカイト型のチタン酸ランタンリチウムは、調質に続いて、焼入れ、従って、急冷される。こうして、リチウムイオン伝導率をさらに引き上げることが可能である。

30

【0018】

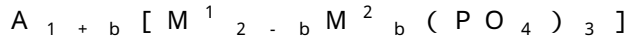
ただし、ペロブスカイト型のチタン酸ランタンリチウムは、ゾルゲル合成の範囲でも、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及び LiNO_3 から水中にて、また、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ から1-プロパノール中にて、例えばまず700にてゲル形成を行わせ、続いて、5時間にわたって95及び/又は12時間にわたって100にて乾燥させ、次いで、12時間にわたって400~700にて分解させることによって、製造可能である。好ましくは、この生成物は続いて、例えば1時間にわたって1300にて焼結/調質される。調質により、有利には、リチウムイオン伝導率を高めることができる。好ましくは、こうして製造されたペロブスカイト型のチタン酸ランタンリチウムは、調質に続いて緩慢に、例えば冷却率100/時間にて冷却される。こうして、リチウムイオン伝導率をさらに引き上げることが可能である。

40

【0019】

50

更に別の実施形態の範囲において、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、NASICON型(NASICON、英語では「Sodium Super-Ionic Conductor」：ナトリウム超イオン伝導体)のリチウムイオン伝導性化合物を含んでいる。特に、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、一般式(2)



[式中、Aは、一価の元素、又は、複数の一価の元素からなる混合物、特に、Li及び/又はNaを表し、M¹は、四価の元素、又は、四価の元素からなる混合物、特に、Ge、Ti、Zr又はこれらの混合物を表し、M²は、三価の元素、又は、三価の元素からなる混合物、特に、Al、Cr、Ga、Fe、Sc、In、Lu、Y、La又はこれらの混合物を表し、0 < b < 1である。]のNASICON型のリチウムイオン伝導性化合物を含んでいてよい。その例は、LiGe₂(PO₄)₃、及び、Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃(LAMP)である。この種の化合物は、有利には、室温にて3 × 10⁻³ S/cmのリチウムイオン伝導率を有することができる。とりわけ、アルミニウムイオンよりも小さい三価のカチオンによって、リチウムイオン伝導率を高めることが可能である。

【0020】

更に別の実施形態の範囲において、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、LiSICON型(LiSICON、英語では「Lithium Super-Ionic Conductor」：リチウム超イオン伝導体)又はチオ-LiSICON型又は-Li₃PO₄型のリチウムイオン伝導性化合物を含んでいる。例えば、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、特に一般式(3)：Li_{2+c}Zn_{1-c}GeO₄[式中、0 < c < 1である。]のゲルマン酸リチウム、例えば、Li_{1.4}ZnGe_{0.6}O₄及び/又は特にLi₂S-Ga₂S₃-GeS₂型又は一般式(4)：Li_{4+d}Ge_{1-d}Ga_dS₄[式中、0.15 < d < 0.35である。]の硫化ゲルマニウムリチウム及び/又は特に一般式(5)：Li_{4-e}(Ge/Si)_{1-e}PeS₄[式中、0.5 > e > 1である。]の硫化ゲルマニウム/ケイ素/リン・リチウム、例えば、Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S₄又はLi_{3.4}Si_{0.4}P_{0.6}S₄(6.4 × 10⁻⁴ S/cm)を含んでいてよい。この種の化合物は、有利には、室温にて10⁻⁴ S/cmのリチウムイオン伝導率を有することができる。

【0021】

更に別の実施形態の範囲において、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、ガーネット型のリチウムイオン伝導性化合物を含んでいる。とりわけ、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、一般式(7)



[式中、Lnは、1ランタノイド、又は、複数のランタノイドからなる混合物、特に、La、Pr、Nd、Sm、Eu又はそれらの混合物を表し、M³は、二価の元素、又は、複数の二価の元素からなる混合物、特に、Ba、Sr、Ca又はそれらの混合物を表し、M⁴は、三価の元素、又は、複数の三価の元素からなる混合物、特に、インジウムを表し、M⁵は、五価の元素、又は、複数の三価の元素からなる混合物、特に、Ta、Nb、Sb又はそれらの混合物を表し、0 < f < 1、0 < g < 0.35である。]のガーネット型のリチウムイオン伝導性化合物を含んでいてよい。例えば、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、Li₅La₃Ta₂O₁₂、Li₆La₂BaTa₂O₁₂、Li_{5.5}La₃Nb_{1.75}In_{0.25}O₁₂、Li₅(La/Pr/Nd/Sm/Eu)₃Sb₂O₁₂及び/又はLi₆Sr(La/Pr/Nd/Sm/Eu)₂Sb₂O₁₂を含んでいてよい。この種の化合物は、有利には、室温にて10⁻⁴ S/cm

mのリチウムイオン伝導率を有することができる。

【0022】

更に別の実施形態の範囲において、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、リチウムイオン伝導性複合材料を含んでいる。とりわけ、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性化合物、例えば、 Li_2J 、及び/又は、 Li_2O と、少なくとも1つの、特にメソ多孔質の、リチウムイオン非伝導化合物、例えば Al_2O_3 及び/又は B_2O_3 とからなるリチウムイオン伝導性複合材料を含んでいてよい。この種の化合物は、有利には、室温にて 10^{-4} S/cm のリチウムイオン伝導率を有することができる。

【0023】

更に別の実施形態の範囲において、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、非晶質のリチウムイオン伝導性無機化合物を含んでいる。とりわけ、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、機械式処理された、特に(ボールミル)粉碎された非晶質のリチウムイオン伝導性無機化合物、例えばボールミル粉碎された LiNbO_3 又は LiTaO_3 を含んでいてよい。この種の化合物は、室温にて $3 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ のリチウムイオン伝導率を有することができる。別法として又は更に加えて、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、酸化物ベース及び/又は硫黄ベースのリチウムイオン伝導性ガラス、例えば、 Ga_2S_3 及び/又は LaS_3 ドーブした $\text{GeS}_2 - \text{Li}_2\text{S} - \text{Li}_2\text{J}$ 、又は、 P_2S_5 及び/又は Li_2J 及び/又は Li_4SiO_4 ドーブした $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ を含んでいてよい。この種の化合物は、有利には、室温にて 10^{-3} S/cm のリチウムイオン伝導率を有することができる。

【0024】

更に別の実施形態の範囲において、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、 LiPON 型(LiPON 、英語では「lithium phosphorus oxinitride」：リチウムリン酸オキシナイトライド)のリチウムイオン伝導性化合物、例えば、 $\text{Li}_{2.88}\text{PO}_{3.73}\text{N}_{0.14}$ 、 $\text{Li}_{3.0}\text{PO}_{2.0}\text{N}_{1.2}$ 、又は、 LiSON 型(LiSON 、英語では「lithium sulfur oxinitride」：リチウム硫黄オキシナイトライド)のリチウムイオン伝導性化合物、例えば $\text{Li}_{0.29}\text{S}_{0.28}\text{O}_{0.35}\text{N}_{0.09}$ 、又は、 LiPOS 型(LiPOS 、英語では「lithium phosphorus oxisulfide」：リチウムリン酸オキシサルファイド)のリチウムイオン伝導性化合物、例えば $6\text{Li}_2\text{J} - 4\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{P}_2\text{S}_5$ 、又は、例えば一般式(8)： $(1-h)\text{LiBO}_2 - h\text{Li}_2\text{SO}_4$ [式中、 $0 < h < 1$ である。]の LiBSO 型(LiBSO 、英語では「lithium-borate-sulfate」又は「lithium borate-lithium sulfate glass」)のリチウムイオン伝導性化合物、例えば $0.3\text{LiBO}_2 - 0.7\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、又は、 LiSIPON 型(LiSIPON 、英語では「lithium silicone phosphorus oxinitride」)のリチウムイオン伝導性化合物、例えば $\text{Li}_{2.9}\text{Si}_{0.45}\text{PO}_{1.6}\text{N}_{1.34}$ を含んでいる。この種の化合物は、室温にて、 10^{-5} S/cm のリチウムイオン伝導率を有することができる。

【0025】

更に別の実施形態の範囲において、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、多孔質である。特に、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、とりわけ、5%以上かつ90%以下、例えば25%以上かつ75%以下、例えば約50%の開放気孔率を有していてよい。

【0026】

更に別の実施形態の範囲において、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、室温にて、少なくとも $1 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 、特に、少なくとも $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 、例えば少なくとも $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 又は $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、好ましくは少なくとも $5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、例えば少なくとも $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ のイオン伝

10

20

30

40

50

導率を有している。

【0027】

少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、たとえば、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上かつ $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、例えば $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上かつ $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下、例えば約 $5\text{ }\mu\text{m}$ の層厚さ d_F を有してよい。

【0028】

更に、セパレータは、好ましくは、少なくとも1つのポリマー層を含んでいる。1つの付加的なポリマー層により、有利には、優れたコスト効率でセパレータの機械的安定性を高めることができる。従ってまた、リチウムイオン伝導性無機固体電解質層の材料及びそれと結びついた材料コストを最小限に抑制することも可能である。加えて更に、複数のポリマー層は、有利には、高い（複数年におよぶ）化学的及び電気化学的長期安定性を供することができ、したがって、総じてセパレータの機械的、化学的、電気化学的安定性を高めることができる。更に、この種のセパレータは、ポリマー層にリチウムイオン伝導性無機固体電解質層をコーティングするか又はリチウムイオン伝導性無機固体電解質層にポリマー層をコーティングすることにより、容易な方法で製造可能である。別法として又は更に加えて、負電極及び/又は正電極特に正電極は、リチウムイオン伝導性無機固体電解質層又はポリマー層でコーティング可能である。リチウムイオン伝導性無機固体電解質層又はポリマー層は、続いてまた、ポリマー層又はリチウムイオン伝導性無機固体電解質層でコーティング可能である。これは何度も反復することが可能である。そして最後に、これらの層の最後の層を他の（負又は正の）電極でコーティングするか又は別の形で付することが可能である。その際、リチウムイオン伝導性無機固体電解質層と負電極及び/又は正電極の材料との間の化学反応を回避すべく、場合により、負電極及び/又は正電極を先ず以ってポリマー層でコーティングするのが有利なことがある。

【0029】

ポリマー層は、例えば、ポリオレフィン系のポリマー層であってよい。加えて更に、ポリマー層は多孔質であってよい。有利には、ポリマー層の気孔率は、容易な方法例えば延伸処理によって、確実に調整することが可能である。ポリマー層は更に、リチウムイオン伝導性を有してよい。好ましくは、ポリマー層は電子伝導性を有していない。例えば、ポリマー層は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上かつ $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、例えば、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上かつ $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下、例えば約 $25\text{ }\mu\text{m}$ の層厚さ d_F を有してよい。

【0030】

好ましくは、セパレータは、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層が負電極と正電極とを互いに空間的に分離するように形成され、配置されている。例えば、そのため、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、負電極及び正電極と同じ面積を有し、それらの面と平行をなして負電極と正電極との間に配置されていてよい。とりわけ、セパレータは、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層と少なくとも1つのポリマー層とがそれぞれ負電極と正電極とを互いに空間的に分離するように形成され、配置されていてよい。例えば、そのため、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層並びに少なくとも1つのポリマー層はいずれも負電極及び正電極と同じ面積を有し、それぞれ、それらの面と平行をなして負電極と正電極との間に配置されていてよい。

【0031】

更に別の実施形態の範囲において、セパレータは、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層と少なくとも1つのポリマー層とからなる層システムを含んでいる。これにより、固体電解質層は機械的安定性を高め、高い使用温度に際しても、熔融することも、変形（収縮）することなく、こうして、内部短絡が回避可能であるという利点をもたらされる。例えば、これらの層は、互いに交互に配置されていてよい。その際、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、好ましくは、ポリマー層と少なくとも一方の電極、特に正電極との間に配置されている。とりわけ、ポリマー層には、その片面又は両面に、それぞれ、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質

層が付されていてよい。

【0032】

更に別の実施形態の範囲において、ポリマー層は少なくとも正電極に対向する面に、リチウムイオン伝導性無機固体電解質層が付されている。こうした配置が行われる根拠は、まさに正電極の活物質は脱リチウムされた状態時、従って電池がフル充電されている場合に不安定になり、特に、例えば150以上の高温時に分解が生じ得、これによって、「暴走」が開始され得るからである。別法として又は更に加えて、セパレータは少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層と少なくとも2つのポリマー層とを含んでいてよく、この場合、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は2つのポリマー層の間に配置されている。

10

【0033】

更に別の実施形態の範囲において、負電極はインターカレーション電極である。例えば、負電極は、天然又は合成グラファイト、炭素ナノチューブ、ソフトカーボン及び/又はハードカーボン特にグラファイトを、インターカレーション材料として含んでいてよい。加えて更に、負電極は、更にその他の電気化学的活性添加物、例えば、グラフェン、チタン、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、アンチモン、ビスマス、亜鉛、カドミウムを金属の形、合金の形及び/又は化合物及び/又は塩の形、例えば、酸化物、水酸化物、炭化物、窒化物、硫化物、リン化物、セレン化物、テルル化物、アンチモン化物の形で含んでいてよく、特に、ケイ素又はナノケイ素を含んでいてよい。例えば、この場合、負電極は、0重量%以上かつ30重量%以下、例えば5重量%以上かつ20重量%以下のケイ素、例えば5重量%以上かつ10重量%以下の添加物及び70重量%以上かつ100重量%以下のインターカレーション材料を含んでいてよく、その際、インターカレーション材料と添加物との重量%の和は、合計にて100重量%となる。加えて更に、負電極は、結合剤、いわゆる電極結合剤を含んでいてよい。例えば、結合剤は、フッ化ポリビニリデン(PVdF)、ポリビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-コポリマー(PVdF-HFP)、セルロース-又はポリスチレン-ブタジエン-コポリマー及びそれらの混合物からなる群から選択された少なくとも1つのポリマーを含んでいてよい。例えば、結合剤は、フッ化ポリビニリデン系、ポリビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-コポリマー系、セルロース-及び/又はポリスチレン-ブタジエン-コポリマー系の電極結合剤であってよい。負電極は、例えば、20 μ m以上かつ300 μ m以下、例えば30 μ m以上かつ200 μ m以下、例えば約120 μ mの層厚さ d_N を有していてよい。

20

30

【0034】

正電極は、例えば、リチウム-コバルト-酸化物(LiCoO₂)、リチウム-マンガン-スピネル(LiMn₂O₄)、リチウム-ニッケル-コバルト-マンガン酸化物(NCM)たとえばLiNi_{0.333}Co_{0.333}Mn_{0.333}O₂及びそれらの混合物を、電気化学的活物質として含んでいてよい。加えて更に、正電極は、結合剤、いわゆる電極結合剤を含んでいてよい。例えば、結合剤は、フッ化ポリビニリデン(PVdF)、ポリビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-コポリマー(PVdF-HFP)、セルロース-又はポリスチレン-ブタジエン-コポリマー及びそれらの混合物からなる群から選択された少なくとも1つのポリマーを含んでいてよい。例えば、結合剤は、フッ化ポリビニリデン系、ポリビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-コポリマー系、セルロース-及び/又はポリスチレン-ブタジエン-コポリマー系の電極結合剤であってよい。正電極は、例えば、40 μ m以上かつ600 μ m以下、例えば60 μ m以上かつ400 μ m以下、例えば約200 μ mの層厚さ d_p を有していてよい。

40

【0035】

負電極と正電極との電気的接触又は負電極もしくは正電極への電流の流出入のために、本化学電池は更に、集電箔又は集電体とも称することのできるそれぞれ負電極又は正電極の被着された2つの接点片を含んでいてよい。

【0036】

50

とりわけ、本化学電池は、負電極の電氣的接触用の接点片と、正電極の電氣的接触用の接点片とを含んでいてよい。負電極と正電極との電氣的接触用の接点片は、例えば金属質であってよい。とりわけ、負電極と正電極との電氣的接触用の接点片は、金属箔であってよい。例えば、負電極の電氣的接触用の銅製接点片と、正電極の電氣的接触用のアルミニウム製接点片とが形成されていてよい。

【0037】

例えば、本化学電池は、円筒形リチウムイオン電池又はスタック形リチウムイオン電池であってよい。更に、本化学電池は、ケース、いわゆるハードケース、例えば深絞りもしくは押出しによって製造されたケース、又は、パッケージ、いわゆるソフトパック、例えばアルミニウム複合箔からなるパッケージに組み込まれていてよい。

10

【0038】

本発明の更なる対象は、化学電池用のセパレータ、特に、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層を含んだリチウムイオン電池用のセパレータである。本発明によるセパレータの利点に関しては、本発明による化学電池に関連した説明を参照されたい旨、ここに明文を以って指摘しておくこととする。

【0039】

少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、特に、電子伝導性を持たずもしくは電子絶縁性を有し、及び/又は、セラミックであってよい。

【0040】

更に別の実施形態の範囲において、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、ペロブスカイト型、とりわけA空所を有するペロブスカイト型のリチウムイオン伝導性化合物を含んでいる。

20

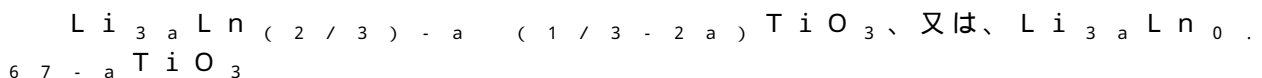
【0041】

更に別の実施形態の範囲において、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、少なくとも1つのペロブスカイト型のチタン酸ランタノイドリチウム(LLTiO)を含んでいる。

【0042】

更に別の実施形態の範囲において、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、一般式(1)

30



[式中、Lnは、1ランタノイド、又は、複数のランタノイドからなる混合物、特に、ランタンを表し、 $0 < a \leq 0.16$ 、特に $0.04 \leq a \leq 0.15$ 、好ましくは $a = 0.1 \sim 0.11$ である。]のペロブスカイト型の少なくとも1つのチタン酸ランタノイドリチウム(LLTiO)を含んでいる。例えば、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、 $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ を含んでいてよい。

【0043】

ペロブスカイト型のチタン酸ランタンリチウムは、固体合成の範囲で、例えば Li_2CO_3 、 La_2O_3 及び TiO_2 (アナターゼ)から600以上の温度にて、例えば、まず2時間にわたって650にて、続いて12時間にわたって800にて製造することが可能である。引き続いて、この生成物は粉碎され、プレスされる。好ましくは、この生成物は続いて、例えば1時間にわたって1300にて焼結/調質される。調質により、有利には、リチウムイオン伝導率を高めることができる。好ましくは、こうして製造されたペロブスカイト型のチタン酸ランタンリチウムは、調質に続いて、焼入れ、従って、急冷される。こうして、リチウムイオン伝導率をさらに引き上げることが可能である。

40

【0044】

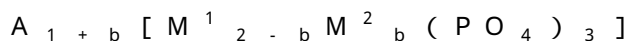
ただし、ペロブスカイト型のチタン酸ランタンリチウムは、ゾルゲル合成の範囲でも、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及び LiNO_3 から水中にて、また、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$

50

から 1 - プロパノール中にて、例えばまず 700 にてゲル形成を行わせ、続いて、5 時間にわたって 95 及び / 又は 12 時間にわたって 100 にて乾燥させ、次いで、12 時間にわたって 400 ~ 700 にて分解させることによって製造可能である。好ましくは、この生成物は続いて、例えば 1 時間にわたって 1300 にて焼結 / 調質される。調質により、有利には、リチウムイオン伝導率を高めることができる。好ましくは、こうして製造されたペロブスカイト型のチタン酸ランタンリチウムは、調質に続いて緩慢に、たとえば冷却率 100 / 時間にて冷却される。こうして、リチウムイオン伝導率をさらに引き上げることが可能である。

【0045】

別法として又は更に加えて、少なくとも 1 つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、NASICON 型 (NASICON、英語では「Sodium Super-Ionic Conductor」) のリチウムイオン伝導性化合物を含んでいてよい。特に、少なくとも 1 つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、一般式 (2)



[式中、A は、一価の元素、又は、複数の一価の元素からなる混合物、特に、Li 及び / 又は Na を表し、 M^1 は、四価の元素、又は、四価の元素からなる混合物、特に、Ge、Ti、Zr 又はそれらの混合物を表し、 M^2 は、三価の元素、又は、三価の元素からなる混合物、特に、Al、Cr、Ga、Fe、Sc、In、Lu、Y、La 又はそれらの混合物を表し、 $0 < b < 1$ である。] の NASICON 型のリチウムイオン伝導性化合物を含んでいてよい。その例は、 $LiGe_2(PO_4)_3$ 及び $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (LATP) である。とりわけ、アルミニウムイオンよりも小さい三価のカチオンによって、リチウムイオン伝導率を高めることが可能である。

【0046】

別法として又は更に加えて、少なくとも 1 つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、LiSICON 型 (LiSICON、英語では「Lithium Super-Ionic Conductor」) 又はチオ-LiSICON 型又は $-Li_3PO_4$ 型のリチウムイオン伝導性化合物を含んでいてよい。例えば、少なくとも 1 つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、特に一般式 (3) : $Li_{2+2c}Zn_{1-c}GeO_4$ [式中、 $0 < c < 1$ である。] のゲルマン酸リチウム、例えば $Li_{1.4}ZnGe_4O_{16}$ 及び / 又は特に $Li_2S-Ga_2S_3-GeS_2$ 型、又は、一般式 (4) : $Li_{4+d}Ge_{1-d}Ga_dS_4$ [式中、 $0.15 < d < 0.35$ である。] の硫化ゲルマニウムリチウム及び / 又は特に一般式 (5) : $Li_{4-e}(Ge/Si)_{1-e}P_eS_4$ [式中、 $0.5 < e < 1$ である。] の硫化ゲルマニウム / ケイ素 / リン・リチウム、例えば $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$ 又は $Li_{3.4}Si_{0.4}P_{0.6}S_4$ (6.4×10^{-4} S/cm) を含んでいてよい。

【0047】

別法として又は更に加えて、少なくとも 1 つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、ガーネット型のリチウムイオン伝導性化合物を含んでいる。とりわけ、少なくとも 1 つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、一般式 (7)



[式中、Ln は、1 ランタノイド、又は、複数のランタノイドからなる混合物、特に、La、Pr、Nd、Sm、Eu 又はそれらの混合物を表し、 M^3 は、二価の元素、又は、複数の二価の元素からなる混合物、特に、Ba、Sr、Ca 又はそれらの混合物を表し、 M^4 は、三価の元素、又は、複数の三価の元素からなる混合物、特に、インジウムを表し、 M^5 は、五価の元素、又は、複数の三価の元素からなる混合物、特に、Ta、Nb、Sb 又はそれらの混合物を表し、 $0 < f < 1$ 、 $0 < g < 0.35$ である。] のガーネット型

のリチウムイオン伝導性化合物を含んでいてよい。

【0048】

例えば、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{5.5}\text{La}_3\text{Nb}_{1.75}\text{In}_{0.25}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5(\text{La}/\text{Pr}/\text{Nd}/\text{Sm}/\text{Eu})_3\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ 、及び/又は、 $\text{Li}_6\text{Sr}(\text{La}/\text{Pr}/\text{Nd}/\text{Sm}/\text{Eu})_2\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ を含んでいてよい。

【0049】

別法として又は更に加えて、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、リチウムイオン伝導性複合材料を含んでいてよい。とりわけ、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性化合物、例えば、 Li_2O 及び/又は Li_2O と、少なくとも1つの、特にメソ多孔質の、リチウムイオン非伝導化合物、例えば Al_2O_3 及び/又は B_2O_3 とからなるリチウムイオン伝導性複合材料を含んでいてよい。

10

【0050】

別法として又は更に加えて、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、非晶質のリチウムイオン伝導性無機化合物を含んでいてよい。とりわけ、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、機械式処理された、特に(ボールミル)粉碎された非晶質のリチウムイオン伝導性無機化合物、例えばボールミル粉碎された LiNbO_3 又は LiTaO_3 を含んでいてよい。また更に、別法として又は更に加えて、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、酸化物ベース及び/又は硫黄ベースのリチウムイオン伝導性ガラス、例えば、 Ga_2S_3 及び/又は LaS_3 ドーブした GeS_2 - Li_2S - Li_2S 、又は、 P_2S_5 及び/又は Li_2S 及び/又は Li_4SiO_4 ドーブした Li_2S - SiS_2 を含んでいてよい。

20

【0051】

別法として又は更に加えて、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、 LiPON 型(LiPON 、英語では「lithium phosphorus oxinitride」)のリチウムイオン伝導性化合物、例えば $\text{Li}_{2.88}\text{PO}_3.73\text{N}_{0.14}$ 、 $\text{Li}_{3.0}\text{PO}_{2.0}\text{N}_{1.2}$ 、又は、 LiSON 型(LiSON 、英語では「lithium sulfur oxinitride」)のリチウムイオン伝導性化合物、例えば $\text{Li}_{0.29}\text{S}_{0.28}\text{O}_{0.35}\text{N}_{0.09}$ 、又は、 LiPOS 型(LiPOS 、英語では「lithium phosphorus oxisulfide」)のリチウムイオン伝導性化合物、例えば $6\text{Li}_2\text{O}-4\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、又は、例えば一般式(8): $(1-h)\text{LiBO}_2-h\text{Li}_2\text{SO}_4$ [式中、 $0 < h < 1$ である。]の LiBSO 型(LiBSO 、英語では「lithium-borate-sulfate」又は「lithium borate-lithium sulfate glass」)のリチウムイオン伝導性化合物、例えば $0.3\text{LiBO}_2-0.7\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、又は、 LiSIPON 型(LiSIPON 、英語では「lithium silicone phosphorus oxinitride」)のリチウムイオン伝導性化合物、例えば $\text{Li}_{2.9}\text{Si}_{0.45}\text{PO}_{1.6}\text{N}_{1.34}$ を含んでいてよい。

30

【0052】

とりわけ、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、多孔質であってよい。特に、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、とりわけ、5%以上かつ90%以下、例えば25%以上かつ75%以下、例えば約50%の気孔率を有していてよい。

40

【0053】

例えば、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上かつ $50\mu\text{m}$ 以下、例えば $0.5\mu\text{m}$ 以上かつ $15\mu\text{m}$ 以下、例えば約 $5\mu\text{m}$ の層厚さ d_F を有していてよい。

【0054】

好ましくは、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、室温にて、

50

少なくとも $1 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 、特に、少なくとも $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 、例えば少なくとも $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 又は $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、好ましくは少なくとも $5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、例えば少なくとも $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ のイオン伝導率を有している。

【0055】

更に、セパレータは、好ましくは少なくとも1つのポリマー層を含んでいる。このポリマー層は、例えば、ポリオレフィン系のポリマー層であってよい。1つの付加的なポリマー層により、有利には、優れたコスト効率でセパレータの機械的安定性を高めることができる。従ってまた、リチウムイオン伝導性無機固体電解質層の材料及びそれと結びついた材料コストを最小限に抑制することも可能である。加えて更に、複数のポリマー層は、有利には、高い（複数年におよぶ）化学的及び電気化学的長期安定性を供することができ、従って、総じてセパレータの機械的、化学的、電気化学的安定性を高めることができる。更に、この種のセパレータは、ポリマー層にリチウムイオン伝導性無機固体電解質層をコーティングするか、又はリチウムイオン伝導性無機固体電解質層にポリマー層をコーティングすることにより、容易な方法で製造可能である。加えて更に、ポリマー層は、多孔質であってよい。有利には、ポリマー層の気孔率は、容易な方法、例えば延伸処理によって、確実に調整することが可能である。ポリマー層は更に、リチウムイオン伝導性を有してよい。好ましくは、ポリマー層は電子伝導性を有していない。例えば、ポリマー層は、 $1 \mu\text{m}$ 以上かつ $100 \mu\text{m}$ 以下、例えば、 $10 \mu\text{m}$ 以上かつ $40 \mu\text{m}$ 以下、例えば約 $25 \mu\text{m}$ の層厚さ d_f を有してよい。

10

【0056】

好ましくは、セパレータは、負電極と正電極とが少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層によって互いに空間的に分離され得るように形成されている。例えば、そのため、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、負電極及び正電極と同じ面積を有し、それらの面と平行をなして負電極と正電極との間に配置されていてよい。とりわけ、セパレータは、負電極と正電極とが少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層と少なくとも1つのポリマー層とによってそれぞれ互いに空間的に分離され得るように形成され、配置されていてよい。例えば、そのため、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層並びに少なくとも1つのポリマー層は、いずれも負電極及び正電極と同じ面積を有し、それぞれ、それらの面と平行をなして負電極と正電極との間に配置されていてよい。

20

30

【0057】

更に別の実施形態の範囲において、セパレータは、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層と少なくとも1つのポリマー層とからなる層システムを含んでいる。例えば、これらの層は、互いに交互に配置されていてよい。その際、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、好ましくは、ポリマー層と少なくとも一方の電極、特に正電極との間に配置されている。とりわけ、ポリマー層には、その片面又は両面に、それぞれ、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層が付されていてよい。好ましくは、ポリマー層は少なくとも正電極に対向する面に、リチウムイオン伝導性無機固体電解質層が付されている。特に、セパレータは少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層と少なくとも2つのポリマー層とを含んでいてよく、この場合、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、2つのポリマー層の間に配置されている。

40

【0058】

本発明の更なる対象は、化学電池、特にリチウムイオン電池における本発明によるセパレータの使用である。

【図面の簡単な説明】

【0059】

本発明による対象のその他の利点並びに有利な実施態様を一連の図面によって具体的に明示し、かつ、以下の記述によって説明する。その際、図面は特徴を説明することのみを目的としたものであり、なんらかの形で本発明を制限するものと解されてはならない旨留

50

意されたい。各図は、以下を示している。

【図 1】本発明によるリチウムイオン電池の第 1 の実施形態の概略的な断面図である。

【図 2】本発明によるリチウムイオン電池の第 2 の実施形態の概略的な断面図である。

【図 3】本発明によるリチウムイオン電池の第 3 の実施形態の概略的な断面図である。

【図 4】本発明によるリチウムイオン電池の第 4 の実施形態の概略的な断面図である。

【図 5】リチウムイオン非伝導無機材料からなる層の概略的な断面図である。

【図 6】本発明によるリチウムイオン伝導性無機固体電解質層の概略的な断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0060】

図 1 では、リチウムイオン電池は、負電極（アノード）1 と、正電極（カソード）2 と、負電極 1 と正電極 2 との間に配置されたセパレータ 3 と、を含んでいることを示している。この場合、負電極 1 はインターカレーション電極であって、製造後の変換された状態にてインターカレーション材料、例えばグラファイトを含んでいるが、ただし金属リチウムを含んでいない。リチウムイオン電池の形成時に初めて、リチウムイオンは負電極のインターカレーション材料中に入り込み、インターカレーション材料をリチウム化する（これに関連して、例えば、リチエーションされたグラファイトが語られる。）。換言すれば、負電極 1 は、公知のリチウム硫黄電池の負電極とは異なり、金属リチウムで構成されていない。正電極 2 は、例えば、リチウム - コバルト - 酸化物（ LiCoO_2 ）、リチウム - マンガン - スピネル（ LiMn_2O_4 ）、リチウム - ニッケル - コバルト - マンガン酸化物（NCM）及びそれらの混合物を、電気化学的活物質として含んでいてよい。加えて

10

20

【0061】

図 1 に示した第 1 の実施形態の範囲において、セパレータ 3 は、電子非伝導性かつリチウムイオン伝導性無機固体電解質層 4 からなっている。この実施形態の範囲において、有利には、セパレータ膜としての付加的なポリマー層は不要とすることができる。この実施形態は、特に、スタック形リチウムイオン電池に有利であることが判明した。

【0062】

図 2 に示した第 2 の実施形態は、セパレータがリチウムイオン伝導性無機固体電解質層 4 とポリマー層 5 とからなる層システムを有している点で、図 1 に示した第 1 の実施形態とは相違している。とりわけ、この場合、ポリマー層 5 には、正電極 2 に対向する面に、リチウムイオン伝導性無機固体電解質層 4 が付されている。

30

【0063】

図 3 に示した第 3 の実施形態は、セパレータが 2 つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層 4 a、4 b と 1 つのポリマー層 5 とからなる層システムを有している点で、図 2 に示した第 2 の実施形態とは相違している。とりわけ、この場合、ポリマー層 5 には、両面にそれぞれ、リチウムイオン伝導性無機固体電解質層が付されている。有利には、このようにして、「破壊強度」又は機械的破壊強さを、更に高めることが可能である。

【0064】

図 4 に示した第 4 の実施形態は、セパレータが 1 つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層 4 と 2 つのポリマー層 5 a、5 b とからなる層システムを有し、その際、リチウムイオン伝導性無機固体電解質層 4 は、2 つのポリマー層 5 a と 5 b との間に配置されている点で、図 3 に示した第 3 の実施形態とは相違している。このようにして、リチウムイオン伝導性無機固体電解質層 4 と電極 1、2 の材料との間の化学反応を回避して、「破壊強度」を高めることが可能である。

40

【0065】

図 5 は、リチウムイオン非伝導無機材料、例えば酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）からなる従来の層 6 において、リチウムイオンは、リチウムイオン非伝導無機材料を迂回して拡散せざるを得ないことを具体的に示している。こうして、相対的に長い拡散距離 7 が生ずることになる。

【0066】

50

図 6 は、例えば $\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.3}\text{TiO}_3$ からなる本発明によるリチウムイオン伝導性無機固体電解質層 4 において、リチウムイオンは、固体電解質層 4 のリチウムイオン伝導材料を貫いて拡散し得ることを具体的に示している。このようにして、有利には、リチウムイオンの拡散距離を短縮することが可能であり、このことは、なかんずく、リチウムイオン電池の内部抵抗及び高電流容量に有利に作用する。

【0067】

表 1 は、同一の、電極、セパレータ - ポリマー層及び特に LiPF_6 系の電解質組成を有するが、ただし、無機層の種類および有無の点で相違する 3 種の異なったリチウムイオン電池の挙動を示したものである。すべての電池が形成されて、公称容量を決定すべく、1 C 放電 (1 時間放電) された。 $\text{LiNi}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_2$ が正電極の電気化学的活物質として使用された。合成グラファイトが負電極のインターカレーション材料として使用された。

10

【0068】

【表 1】

表 1

	無機層	1 C 放電能力 [Ah]	3 C 放電能力 [Ah]	インピーダンス (1 kHz) [mΩ]
電池 1	Al_2O_3	5,00 Ah	4,32 Ah	6,62
電池 2	なし	5,00 Ah	4,48 Ah	6,30
電池 3 (本発明による)	$\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.3}\text{TiO}_3$	5,00 Ah	4,50 Ah	6,25

20

【0069】

1 C 放電時の放電能力は、全ての電池につき同一であることが明らかとなった。他方、3 C 放電時には、一連の電池は、異なった放電能力を有していた。リチウムイオン伝導性無機固体電解質層を有する本発明によるリチウムイオン電池 1 の 3 C 放電能力は、リチウムイオン非伝導無機層を有するリチウムイオン電池 3 の 3 C 放電能力よりも有意に高く、無機層のないリチウムイオン電池 2 の 3 C 放電能力と大略同じであった。

30

【0070】

表 2 は、安全テストの結果、特に、UL 1642 に準拠したオープン試験の結果を示したものであり、パラメーターは以下の通りであった。

それぞれ電池 50 個のロットにつき、 $T = 130$ 、 $\text{SOC} = 100\%$ 、10 分間。

【0071】

【表 2】

表 2

	無機層	UL 1642 に準拠した オープンテストの結果 (50 個の電池が検査された)
電池 1	Al_2O_3	50 / 50 ok
電池 2	なし	31 / 50 ok
電池 3 (本発明による)	$\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.3}\text{TiO}_3$ [6] を参照	50 / 50 ok

40

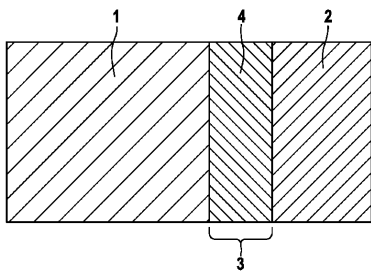
【0072】

UL 1642 に準拠したオープン試験の結果は、本発明によるリチウムイオン伝導性無機固体電解質層によって、酸化アルミニウム層のそれと同程度の優れた保護効果が達成可能であることを明らかにしている。

50

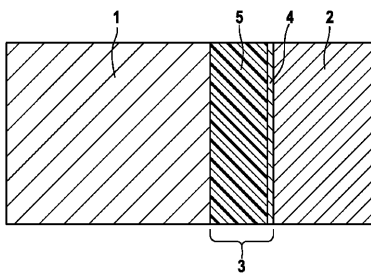
【 図 1 】

FIG. 1



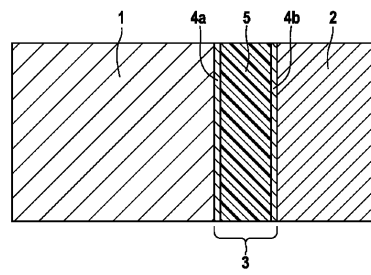
【 図 2 】

FIG. 2



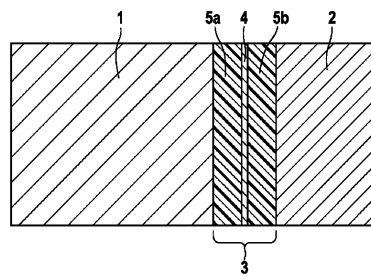
【 図 3 】

FIG. 3



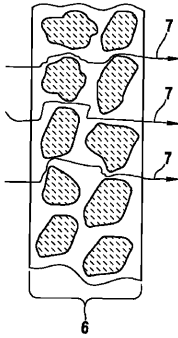
【 図 4 】

FIG. 4



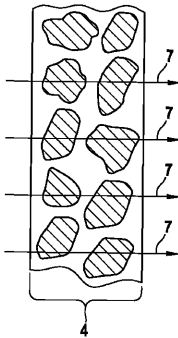
【 図 5 】

FIG. 5



【 図 6 】

FIG. 6



【 手続補正書 】

【 提出日 】平成24年12月18日 (2012.12.18)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】全文

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

- 負電極と、
- 正電極と、
- 負電極と正電極との間に配置されたセパレータと、

を含むリチウムイオン電池であって、

前記のセパレータは、少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層を含み

、

前記少なくとも1つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、

電子伝導性を有しておらず、かつ、

ペロブスカイト型のリチウムイオン伝導性化合物、NASICON型のリチウムイオン伝導性化合物、LiSICON型のリチウムイオン伝導性化合物、チオ-LiSICON型のリチウムイオン伝導性化合物、ガーネット型のリチウムイオン伝導性化合物、リチウムイオン伝導性複合材料、非晶質のリチウムイオン伝導性無機化合物、LiPON型のリチウムイオン伝導性化合物、LiSON型のリチウムイオン伝導性化合物、LiPOS型のリチウムイオン伝導性化合物、LiBSO型のリチウムイオン伝導性化合物、LiSIPON型のリチウムイオン伝導性化合物及びそれらの混合物からなる群から選択された少なくとも1つのリチウムイオン伝導性化合物を含む

ことを特徴とする、リチウムイオン電池。

【請求項 2】

前記少なくとも 1 つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、一般式 (1)



[式中、Ln は、1 ランタノイド、又は、複数のランタノイドからなる混合物を表し、 $0 < a \leq 0.16$ である。] のペロブスカイト型の少なくとも 1 つのチタン酸ランタノイドリチウムを含む

ことを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 3】

前記一般式 (1) において、Ln はランタンを表し、 $0.04 \leq a \leq 0.15$ であることを特徴とする、請求項 2 に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 4】

前記少なくとも 1 つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、多孔質であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 5】

前記少なくとも 1 つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、5 % 以上かつ 90 % 以下の気孔率を有することを特徴とする、請求項 4 に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 6】

前記少なくとも 1 つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、室温にて、少なくとも $1 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ のイオン伝導率を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 7】

前記少なくとも 1 つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、少なくとも $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ のイオン伝導率を有することを特徴とする、請求項 6 に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 8】

前記少なくとも 1 つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、少なくとも $5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ のイオン伝導率を有することを特徴とする、請求項 6 又は 7 に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 9】

前記セパレータは、少なくとも 1 つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層と、少なくとも 1 つのポリマー層と、からなる層システムを含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 10】

前記セパレータは、少なくとも前記正電極に対向する面にリチウムイオン伝導性無機固体電解質層の設けられた少なくとも 1 つのポリマー層を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 11】

前記負電極は、天然または合成されたグラファイト、炭素ナノチューブ、ソフトカーボン及び/又はハードカーボンを、インターカレーション材料として含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 12】

前記負電極は、グラファイトをインターカレーション材料として含むことを特徴とする、請求項 10 に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 13】

少なくとも 1 つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層を含む、化学電池用のセパレータ。

【請求項 14】

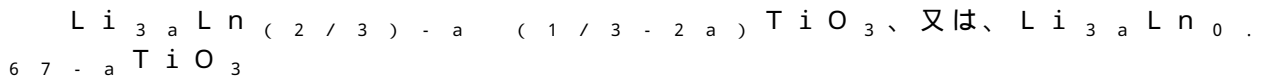
少なくとも 1 つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層と、少なくとも 1 つのポリマー層と、からなる層システムを含む、請求項 13 に記載のセパレータ。

【請求項 15】

前記少なくとも 1 つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、ペロブスカイト型のリチウムイオン伝導性化合物である
ことを特徴とする、請求項 13 又は 14 に記載のセパレータ。

【請求項 16】

前記少なくとも 1 つのリチウムイオン伝導性無機固体電解質層は、一般式 (1)



[式中、Ln は、1 ランタノイド、又は、複数のランタノイドからなる混合物を表し、
 $0 < a \leq 0.16$ である。] のペロブスカイト型のチタン酸ランタノイドリチウムを含む
 ことを特徴とする、請求項 15 に記載のセパレータ。

【請求項 17】

前記一般式 (1) において、Ln はランタンを表し、 $0.04 \leq a \leq 0.15$ である
ことを特徴とする、請求項 16 に記載のセパレータ。

【請求項 18】

前記化学電池は、リチウムイオン電池である
ことを特徴とする、請求項 13 ~ 17 のいずれか 1 項に記載のセパレータ。

【請求項 19】

請求項 13 ~ 18 のいずれか 1 項に記載のセパレータの、化学電池への使用。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/057510

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M2/14 H01M2/16 H01M10/0562 H01M10/0565 H01M10/0525
 H01M10/056 B32B18/00 C04B35/00

ADD.

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)

H01M B32B C04B

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	<p>WO 2008/149309 A1 (KONINKL PHILIPS ELECTRONICS NV [NL]; PIJNENBURG REMCO H W [NL]; NOTTEN) 11 December 2008 (2008-12-11) page 1, line 1 - line 26 page 3, line 21 - page 4, line 7 page 7, line 1 - page 8, line 16 claims 1, 2, 3, 10, 14,, 15 figure 2b</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	<p>1-3, 5-10,12</p> <p>4,11</p>

☒ 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 document 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

29 August 2011

Date of mailing of the international search report

07/09/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kuhn, Tanja

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/057510

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 099 086 A1 (TOKYO METROPOLITAN UNIVERSITY [JP]; NGK INSULATORS LTD [JP]) 9 September 2009 (2009-09-09)	1-6,9
Y	paragraph [0002] - paragraph [0003]	7,8,11
A	paragraph [0005] paragraph [0006] paragraph [0011] paragraph [0012] paragraph [0022] paragraph [0023] - paragraph [0024] claims 13, 15 paragraph [0119] paragraph [0120]	10,12

X	DE 198 38 800 C1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 16 March 2000 (2000-03-16) cited in the application	1,2,10, 12
Y	the whole document	7,8,11

X	US 2009/004371 A1 (JOHNSON LONNIE G [US] ET AL) 1 January 2009 (2009-01-01) paragraph [0002] paragraph [0003] - paragraph [0004] paragraph [0011] - paragraph [0017] paragraph [0021] - paragraph [0024] paragraph [0007] claim 1	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/057510

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008149309 A1	11-12-2008	EP 2162943 A1 US 2010233548 A1	17-03-2010 16-09-2010
EP 2099086 A1	09-09-2009	JP 2009238739 A US 2009226790 A1	15-10-2009 10-09-2009
DE 19838800 C1	16-03-2000	NONE	
US 2009004371 A1	01-01-2009	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/057510

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. H01M2/14 H01M2/16 H01M10/0562 H01M10/0565 H01M10/0525
 H01M10/056 B32B18/00 C04B35/00

ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

H01M B32B C04B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2008/149309 A1 (KONINKL PHILIPS ELECTRONICS NV [NL]; PIJNENBURG REMCO H W [NL]; NOTTEN) 11. Dezember 2008 (2008-12-11)	1-3, 5-10,12
A	Seite 1, Zeile 1 - Zeile 26 Seite 3, Zeile 21 - Seite 4, Zeile 7 Seite 7, Zeile 1 - Seite 8, Zeile 16 Ansprüche 1, 2, 3, 10, 14,, 15 Abbildung 2b ----- -/--	4,11

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
 ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. August 2011

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/09/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kuhn, Tanja

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/057510

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 2 099 086 A1 (TOKYO METROPOLITAN UNIVERSITY [JP]; NGK INSULATORS LTD [JP]) 9. September 2009 (2009-09-09)	1-6,9
Y	Absatz [0002] - Absatz [0003]	7,8,11
A	Absatz [0005]	10,12
	Absatz [0006]	
	Absatz [0011]	
	Absatz [0012]	
	Absatz [0022]	
	Absatz [0023] - Absatz [0024]	
	Ansprüche 13, 15	
	Absatz [0119]	
	Absatz [0120]	

X	DE 198 38 800 C1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 16. März 2000 (2000-03-16) in der Anmeldung erwähnt	1,2,10,12
Y	das ganze Dokument	7,8,11

X	US 2009/004371 A1 (JOHNSON LONNIE G [US] ET AL) 1. Januar 2009 (2009-01-01)	1-3
	Absatz [0002]	
	Absatz [0003] - Absatz [0004]	
	Absatz [0011] - Absatz [0017]	
	Absatz [0021] - Absatz [0024]	
	Absatz [0007]	
	Anspruch 1	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/057510

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2008149309	A1	11-12-2008	EP	2162943 A1		17-03-2010
			US	2010233548 A1		16-09-2010

EP 2099086	A1	09-09-2009	JP	2009238739 A		15-10-2009
			US	2009226790 A1		10-09-2009

DE 19838800	C1	16-03-2000	KEINE			

US 2009004371	A1	01-01-2009	KEINE			

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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

(71)出願人 590002817

三星エスディアイ株式会社

S a m s u n g S D I C o . , L t d .

大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞428-5

428-5, Gongse-dong, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 446-577 Republic of KOREA

(74)代理人 110000981

アイ・ピー・ディー国際特許業務法人

(72)発明者 ヴェーレ、トーマス

ドイツ連邦共和国 70469 シュトゥッツガルト・フォイエルバッハ バンツハルデンシュトラッセ 20

(72)発明者 フェツァー、ヨアヒム

ドイツ連邦共和国 73342 パード・ディツェンバッハ ドラッケンシュタイナーシュトラッセ 31

(72)発明者 ロイトナー、シュテファン

ドイツ連邦共和国 71229 レオンベルク シュマールゼッカーシュトラッセ 8

Fターム(参考) 5H021 AA06 CC04 CC08 EE02 EE04 EE21 EE25 EE26 HH02

5H029 AJ12 AK03 AL06 AL07 AM07 AM12 DJ04 DJ13 DJ17 EJ03

EJ12 HJ02 HJ09 HJ20