

(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2017-527972

(P2017-527972A)

(43) 公表日 平成29年9月21日(2017.9.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H01M 2/16 (2006.01)</b>	H01M 2/16 L	5H021
	H01M 2/16 M	
	H01M 2/16 P	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2017-515119 (P2017-515119)	(71) 出願人	390023711
(86) (22) 出願日	平成27年9月1日 (2015.9.1)		ローベルト ボツシュ ゲゼルシャフト
(85) 翻訳文提出日	平成29年5月16日 (2017.5.16)		ミット ベシユレンクテル ハフツング
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/069931		ROBERT BOSCH GMBH
(87) 国際公開番号	W02016/041770		ドイツ連邦共和国 シュツツガルト (
(87) 国際公開日	平成28年3月24日 (2016.3.24)		番地なし)
(31) 優先権主張番号	102014218803.2		Stuttgart, Germany
(32) 優先日	平成26年9月18日 (2014.9.18)	(74) 代理人	100114890
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
			ンハルト
		(74) 代理人	100098501
			弁理士 森田 拓
		(74) 代理人	100116403
			弁理士 前川 純一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バッテリーセル用のポリスルフィド遮断層を備えたセパレータ及びバッテリーセル

## (57) 【要約】

本発明は、バッテリーセル内でアノードとカソードとを分離するための、少なくとも1つのイオン伝導性の伝導層(50)と、ポリスルフィドに対して不透過性の少なくとも1つの保護層(40)とを備え、伝導層(50)と保護層(40)とは互いに異なる組成を示すセパレータ(1)において、伝導層(50)は、安定化する相(2)並びにイオン伝導性の相(3)を含むコポリマーとして形成されていて、かつ保護層(40)は無機物質(7, 8)を含むセパレータ(1)に関する。本発明は、本発明による少なくとも1つのセパレータ(1)を含むバッテリーセル、並びに車両の駆動用バッテリーにおけるこのようなバッテリーセルの使用にも関する。

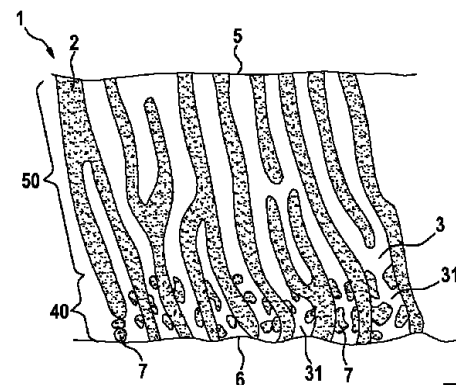


Fig. 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

バッテリーセル内でアノードとカソードとを分離するための、少なくとも 1 つのイオン伝導性の伝導層 (50) と、ポリスルフィドに対して不透過性の少なくとも 1 つの保護層 (40) とを備え、前記伝導層 (50) と前記保護層 (40) とは互いに異なる組成を示すセパレータ (1) において、前記伝導層 (50) は、安定化する相 (2) 並びにイオン伝導性の相 (3) を含むコポリマーとして形成されていて、かつ前記保護層 (40) は無機物質 (7, 8) を含むことを特徴とするセパレータ (1)。

## 【請求項 2】

前記保護層 (40) の前記無機物質は、ポリスルフィドと反応する、化学的に反応性の粒子 (7) を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のセパレータ (1)。

10

## 【請求項 3】

前記化学的に反応性の粒子 (7) は、アルカリ金属又はアルカリ金属化合物を含むか、又はアルカリ金属又はアルカリ金属化合物からなることを特徴とする、請求項 2 に記載のセパレータ (1)。

## 【請求項 4】

前記化学的に反応性の粒子 (7) は、アルカリ土類金属又はアルカリ土類金属化合物を含むか、又はアルカリ土類金属又はアルカリ土類金属化合物からなることを特徴とする、請求項 2 に記載のセパレータ (1)。

## 【請求項 5】

前記化学的に反応性の粒子 (7) は、互いに間隔を開けて配置されていて、前記化学的に反応性の粒子 (7) の間にフリースペース (31) が残されていることを特徴とする、請求項 2 から 4 までのいずれか 1 項に記載のセパレータ (1)。

20

## 【請求項 6】

前記保護層 (40) の前記無機物質は、互いに密に配置されている結合粒子 (8) を含み、複数の結合粒子 (8) は互いに接触していることを特徴とする、請求項 1 に記載のセパレータ (1)。

## 【請求項 7】

前記結合粒子 (8) は、イオン伝導性セラミックを含むか、又はイオン伝導性セラミックからなることを特徴とする、請求項 6 に記載のセパレータ (1)。

30

## 【請求項 8】

前記結合粒子 (8) は、アルジロダイトを含むか、又はアルジロダイトからなることを特徴とする、請求項 6 に記載のセパレータ (1)。

## 【請求項 9】

前記イオン伝導性の相 (3) は、アクリラート又はポリエチレンオキシドを含むことを特徴とする、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載のセパレータ (1)。

## 【請求項 10】

請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の少なくとも 1 つのセパレータ (1) を含むバッテリーセル。

## 【請求項 11】

ハイブリッド自動車 (HEV)、プラグインハイブリッド自動車 (PHEV) 又は電気自動車 (EV) の駆動用バッテリーにおける請求項 10 に記載のバッテリーセルの使用。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、請求項 1 の上位概念に記載のバッテリーセル内でアノードとカソードとを分離するためのセパレータに関する。本発明は、請求項 10 に記載のバッテリーセル、並びにこのようなバッテリーセルの、車両の駆動用バッテリーにおける使用にも関する。

## 【0002】

先行技術

50

セパレータは、バッテリー内で、殊にリチウムイオンバッテリー内で、アノードをカソードから分離するために、特に短絡を回避するために使用される。バッテリーセルの充電並びに放電の間に、イオン、殊にリチウムイオンは、一方の電極から他方の電極へ移動する。このために、セパレータはイオン伝導性に形成しなければならない。バッテリーセルの稼働時に、カソード及びアノードでは化学反応が起きる。殊に、黒鉛アノードを備えたリチウムイオン蓄電池において、リチウムイオンが放電時にアノードからカソードへセパレータを通して移動し、かつカソード側で遷移金属酸化物内へ、例えば  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  内へインターカレーションされるリチウムイオン蓄電池が存在する。充電時に、リチウムイオンはアノード内へインターカレーションされる。

【0003】

10

殊にリチウムを含む金属アノードを備えたリチウム蓄電池も公知である。カソードは、有機又は無機の硫黄化合物又は純硫黄を含む。放電時に、リチウムイオンは、カソード内の硫黄又は硫黄化合物と化学的に結合し、それにより例えばポリスルフィドが形成される。電気化学的に活性の硫黄化合物の間に電解質が存在する。それにより、とりわけポリスルフィドは遊離されることがある。この遊離したポリスルフィドは、アノードに堆積し、かつアノードを汚染し、かつそれによりバッテリーセルは破壊されることがある。

【0004】

高イオン伝導性であるが、ポリスルフィドに対しても透過性である有機材料、例えばポリエチレン又はポリプロピレンからなるセパレータは公知である。更に、ポリスルフィドに対して透過性でないが、これと比べてイオンに対して比較的低い伝導性を示す無機材料からなるセパレータは公知である。

20

【0005】

バッテリーセル内で、充電時にアノードに堆積し、そこで樹枝状結晶を形成するリチウムイオンは、セパレータを貫いてカソードの方向に成長し、かつカソードに到達する場合、短絡を引き起こすことがある。このような樹枝状結晶は、殊に有機材料からなる多孔性のセパレータを貫通することができる。

【0006】

米国特許第3,625,771号明細書(US 3,625,771)からは、ポリマー混合物並びに無機材料の粒子を含むセパレータが公知である。ポリマー混合物中には、例えばポリスルホン、ポリエポキシド並びにポリフェニルオキシドが予定されている。

30

【0007】

国際公開第00/36671号(WO 00/36671 A1)は、保護層と接触している微孔性の擬ベーマイト層を備えたセパレータを開示している。この保護層は、この場合、例えばアクリラート、スチレン又はエポキシドのような複数のモノマーからなるポリマーを含む。この保護層は、無機及び有機材料からなる混合物を含んでいてもよい。

【0008】

国際公開第2006/088959号(WO 2006/088959 A2)にも、バッテリー用のセパレータが開示されている。この場合、セパレータは、例えば粘土、粘土鉱物並びに金属硫化物のような添加物を含む層を含む。

【0009】

40

発明の開示

少なくとも1つのイオン伝導性の伝導層と、ポリスルフィドに対して不透過性の少なくとも1つの保護層とを備え、伝導層と保護層とは互いに異なる組成を示す、バッテリーセル内でアノードとカソードとを分離するためのセパレータが提案される。この場合、伝導層は、安定化する相並びにイオン伝導性の相を含むコポリマーとして形成されている。保護層は無機物質を含む。

【0010】

本発明の好ましい実施態様の場合に、保護層は無機物質はポリスルフィドと反応する化学的に反応性の粒子を含む。保護層はゲッター層として作用する。無機物質は、全て上述の化学的に反応性の粒子からなってもよい。

50

## 【 0 0 1 1 】

保護層の化学的に反応性の粒子は、例えばアルカリ金属又はアルカリ金属化合物を含むか、又はアルカリ金属又はアルカリ金属化合物からなる。

## 【 0 0 1 2 】

これとは別に、保護層の化学的に反応性の粒子は、アルカリ土類金属又はアルカリ土類金属化合物を含むか、又はアルカリ土類金属又はアルカリ土類金属化合物からなる。

## 【 0 0 1 3 】

保護層の化学的に反応性の粒子は、好ましくは互いに間隔を開けて配置されていて、この場合、化学的に反応性の粒子の間にフリースペースが残されている。

## 【 0 0 1 4 】

本発明の別の好ましい実施態様の場合に、保護層の無機物質は、互いに密に配置されている結合粒子を含み、この場合、結合粒子のいくつかは互いに接触する。この場合、液体及び化学薬品、殊にポリスルフィドに対して不透過性の密な結合が生じる。したがって、保護層は遮断層として作用する。保護層の無機物質はイオン伝導性であり、かつセパレータ内で両面に導入されていてよい。

## 【 0 0 1 5 】

保護層の結合粒子は、例えばイオン伝導性のセラミックを含むか、又はイオン伝導性のセラミックからなる。

## 【 0 0 1 6 】

ゲッター層と遮断層との組み合わせも考えられる。

## 【 0 0 1 7 】

これとは別に、この保護層の結合粒子はアルジロダイトを含むか、又はアルジロダイトからなる。

## 【 0 0 1 8 】

好ましくは、イオン伝導性の相は、伝導層のコポリマー中に、アクリラート又はポリエチレンオキsidを含む。

## 【 0 0 1 9 】

更に、少なくとも1つの本発明によるセパレータを含むバッテリーセルが提案される。

## 【 0 0 2 0 】

本発明によるバッテリーセルは、好ましくは、車両、殊にハイブリッド自動車（H E V）、プラグインハイブリッド自動車（P H E V）又は電気自動車（E V）の駆動用バッテリーにおいて使用される。

## 【 0 0 2 1 】

発明の利点

セパレータの保護層としての遮断層並びにゲッター層は、ポリスルフィドがカソードからアノードに移動し、かつそこに堆積することを確実に回避する。更に、セパレータの充実したセラミック無機遮断層は、アノード側で成長する樹枝状結晶がカソードに到達しかつそれにより短絡が起きることを回避する。しかしながら、セパレータは、それにもかかわらず、イオンに対して比較的高い伝導性を示す。更に、セパレータの保護層は、ガス、液体及び化学薬品に対しても密に形成される。このことは、殊に、電気化学反応が起こる際に、二酸化炭素のような分解生成物が遊離されるリチウム硫黄電池又はリチウム空気電池にとって好ましい。このセパレータは、機械的に強固であるが、それにもかかわらず柔軟に形成されていて、したがって、カソードとアノードとの間に配置する際に、巻き付けるか又は折り畳むことができる。

## 【 0 0 2 2 】

図面の簡単な記載

本発明の実施形態を、図面及び次の記載を用いて詳細に説明する。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 2 3 】

【図 1】ゲッター層を備えたセパレータの第 1 の実施形態の断面図。

10

20

30

40

50

【図 2】遮断層を備えたセパレータの第 2 の実施形態の断面図。

【図 3】セパレータの第 3 の実施形態の断面図。

【図 4】ゲッター層を備えた 3 つの部分から形成されたセパレータの第 4 の実施形態の断面図。

【図 5】ゲッター層を備えた 3 つの部分から形成されたセパレータの第 5 の実施形態の断面図。

【図 6】遮断層を備えた 3 つの部分から形成されたセパレータの第 6 の実施形態の断面図。

【図 7】ゲッター層を備えた 2 つの部分からなるセパレータの第 7 の実施形態を備えたバッテリーセルの部分断面図。

【図 8】遮断層を備えた 2 つの部分からなるセパレータを備えた図 7 のバッテリーセルのバリエーションの部分断面図。

【図 9】図 7 のバッテリーセルの別のバリエーションの部分断面図。

【0024】

本発明の実施形態

セパレータ 1 は、バッテリーセル内でアノードとカソードとの間に配置されている。セパレータ 1 は、この場合、一方でイオン伝導性に形成されていて、他方で汚染物質、殊にポリスルフィド及び硫黄がカソードからアノードへ流れることを妨げる。更に、セパレータ 1 は、機械的に、アノードとカソードとの間のスペーサとして用いられ、かつアノードとカソードとの間の短絡を防ぐ。

【0025】

図 1 に示されている第 1 の実施例によるセパレータ 1 は、ゲッター相として作用する保護層 40 と、伝導層 50 とを備え、これらの層は互いに隣接する。この保護層 40 は、伝導層 50 とは反対側で下面 6 により区切られていて、かつこの伝導層 50 は、保護層 40 とは反対側で上面 5 により区切られている。

【0026】

セパレータ 1 の伝導層 50 は、コポリマーとして形成されていて、かつ機械的に安定化する相 2 並びにイオン伝導性の相 3 を含む。安定化する相 2 は、この場合、セパレータ 1 の機械強度を生じさせ、かつ例えばポリスチレン (Polystyren)、エポキシド及び / 又はシロキサンを含む。

【0027】

セパレータ 1 のイオン伝導性の相 3 は、セパレータ 1 を通じたイオン伝導のために用いられ、かつ例えばポリエチレンオキシド (ポリエチレングリコール) 及び / 又はアクリラートを含む。任意に、イオン伝導性を向上させるために、ここでは図示されていない伝導性の塩がイオン伝導性の相 3 内に導入されていてもよい。

【0028】

伝導層 50 は、この場合に流動的に保護層 40 に移行する。したがって、保護層 40 は、同様にコポリマーから形成されていて、かつ機械的に安定化する相 2 及びイオン伝導性の相 3 を含む。イオン伝導性の相 3 内には、化学的に反応性の粒子 7 が導入されている。化学的に反応性の粒子 7 は、この場合、イオン伝導性の相 3 内で互いに間隔を開けて分配されているので、化学的に反応性の粒子 7 の間にフリースペース 31 が残されている。上述のフリースペース 31 は、保護層 40 のイオン伝導性の相 3 及びセパレータ 1 を通じた比較的良好なイオン伝導を保証する。

【0029】

化学的に反応性の粒子 7 は無機物質を含み、かつ殊にカソードから来るポリスルフィドと反応する。したがって、化学的に反応性の粒子 7 は、ポリスルフィド並びにアノードを汚染しかねない他の物質が、保護層 40、それと共にセパレータ 1 を通過することを防ぐ。

【0030】

上述のフリースペース 31 は、化学的に反応性の粒子 7 とポリスルフィドとの反応後で

10

20

30

40

50

も、保護層 40 のイオン伝導性の相 3 を通したイオン伝導のための十分に大きな空間が可能であることを保証する大きさに設計されている。

【0031】

化学的に反応性の粒子 7 用の材料として、例えばアルカリ金属、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属、アルカリ土類金属化合物並びに他の金属及び化合物が挙げられる。

【0032】

図 2 に示されている第 2 の実施例によるセパレータ 1 は、第 1 の実施例と類似するように構成されていて、互いに隣接する保護層 40 と伝導層 50 とを備える。伝導層 50 は、この場合、第 1 の実施例と全く同じに構成されている。

【0033】

第 1 の実施例との相違点は、遮断層として作用する保護層 40 のイオン伝導性の相 3 内に結合粒子 8 が導入されている点である。結合粒子 8 は、この場合、イオン伝導性の相 3 内で互いに密に置かれて配置されていて、かつ互いに接触している。したがって、結合粒子 8 は、ポリスルフィド並びにアノードを汚染しかねない他の物質が、保護層 40、それと共にセパレータ 1 を通過することを防ぐ。結合粒子 8 は、熱的事件のための保護層としても利用される。結合粒子 8 は、リチウムイオンを十分に良好に伝導する。

【0034】

この結合粒子 8 は、無機物質、例えば酸化物、セラミック、ガーネット、ガーネット状の  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO)、LISICON といわれるガラスセラミック膜、非酸化物系のイオン伝導体、例えば硫黄又はリン又はアルジロダイト、又はリチウム - アルジロダイトを含む。

【0035】

結合粒子 8 はイオン伝導性であるが、コポリマーのイオン伝導性の相 3 よりは低いイオン伝導性を示す。保護層 40 は、比較的薄く形成されている。セパレータ 1 の機械的安定性は、伝導層 50 のコポリマー内の安定化する相 2 により確保される。

【0036】

図 3 に示されている第 3 の実施例によるセパレータ 1 は、第 2 の実施例と類似するように構成されていて、かつ遮断層として作用する保護層 40 と伝導層 50 とを備え、これらの層は互いに隣接する。保護層 40 は、この場合、第 2 の実施例と全く同じに構成されている。

【0037】

第 2 の実施例との相違点は、伝導層 50 のイオン伝導性の相 3 内に、第 1 の実施例による保護層内と類似して、化学的に反応性の粒子 7 も導入されている点である。

【0038】

したがって、第 3 の実施例のセパレータ 1 は、化学的に反応性の粒子 7 を含む伝導層 50 と、結合粒子 8 を含む、遮断層として作用する保護層 40 とを備える。好ましくは、このようなセパレータ 1 は、バッテリーセル内に、伝導層 50 がアノード側に向き、保護層 40 がカソード側に向くように配置される。

【0039】

場合により結合粒子 8 の間を通して保護層 40 を通過する少量のポリスルフィドは、伝導層 50 内で、そこに存在する化学的に反応性の粒子 7 と反応する。結合粒子 8 は、セパレータ 1 の強度を高める。更に、密に置かれた結合粒子 8 は、アノードから広がりかつ部分的にセパレータ 1 内に侵入する樹枝状結晶が、化学的に反応性の粒子 7 をセパレータ 1 から押し退けることを妨げる。

【0040】

第 4 の実施例によるセパレータ 1 が図 4 に示されている。セパレータ 1 は、上側層 10 及び下側層 11 ともいわれる 2 つの伝導層 50 と、内側層 9 ともいわれる、ゲッター層として作用する保護層 40 とを備える。この場合、内側層 9 は、上側層 10 と下側層 11 との間に配置されている。

【0041】

上側層 10 及び下側層 11 は、それぞれコポリマーとして形成されていて、かつそれぞれ機械的に安定化する相 2 並びにイオン伝導性の相 3 を含む。内側層 9 は、化学的に反応性の粒子 7 が導入されているイオン伝導性の相 3 だけを含む。化学的に反応性の粒子 7 の間には、フリースペース 31 が残されている。化学的に反応性の粒子 7 用の材料として、第 1 の実施例の場合に挙げられている材料も考えられる。

【0042】

保護層 40 の両面がそれぞれコポリマーからなる伝導層 50 により取り囲まれている、セパレータ 1 の三層構造は、保護層 40 とアノード並びにカソードとの直接的な接触を防ぐ。それにより、アノード材料並びにカソード材料と、保護層 40 内の化学的に反応性の粒子 7 との不所望な化学反応は避けられている。

10

【0043】

第 5 の実施例によるセパレータ 1 が図 5 に示されていて、かつ同様に、上側層 10 及び下側層 11 ともいわれる 2 つの伝導層 50 と、内側層 9 ともいわれる、ゲッター層として作用する保護層 40 とを備える。内側層 9 は、この場合、第 4 の実施例の場合と同様に、上側層 10 と下側層 11 との間に配置されている。上側層 10 と下側層 11 とは、それぞれコポリマーとして形成されていて、かつ第 4 の実施例と同様に、それぞれ機械的に安定化する相 2 並びにイオン伝導性の相 3 とを含む。

【0044】

内側層 9 は、同様にコポリマーとして形成されていて、かつ機械的に安定化する相 2 並びにイオン伝導性の相 3 を含む。安定化する相 2 は、この場合、上側層 10 並びに下側層 11 と内側層 9 との間の接着力を高め、かつそれによりセパレータ 1 の強度を高める。

20

【0045】

内側層 9 内のイオン伝導性の相 3 内には、化学的に反応性の粒子 7 が導入されている。内側層 9 内の化学的に反応性の粒子 7 の間には、フリースペース 31 が残されている。化学的に反応性の粒子 7 用の材料として、第 1 の実施例の場合に挙げられている材料も考えられる。

【0046】

保護層 40 の両面がそれぞれコポリマーからなる伝導層 50 により取り囲まれている、セパレータ 1 の三層構造は、保護層 40 とアノード並びにカソードとの直接的な接触を防ぐ。それにより、アノード材料並びにカソード材料と、保護層 40 内の化学的に反応性の粒子 7 との不所望な化学反応は避けられる。

30

【0047】

図 6 において示されている第 6 の実施例によるセパレータ 1 は、第 4 の実施例と類似するように構成されている。セパレータ 1 は、上側層 10 及び下側層 11 ともいわれる 2 つの伝導層 50 と、内側層 9 ともいわれる、遮断層として作用する保護層 40 とを備える。内側層 9 は、この場合、第 4 の実施例の場合と同様に、上側層 10 と下側層 11 との間に配置されている。

【0048】

上側層 10 及び下側層 11 は、それぞれコポリマーとして形成されていて、かつそれぞれ機械的に安定化する相 2 並びにイオン伝導性の相 3 を含む。内側層 9 は、結合粒子 8 が導入されているイオン伝導性の相 3 だけを含む。この場合、結合粒子 8 は、イオン伝導性の相 3 内に、互いに密に置かれて配置されていて、かつ互いに接触している。結合粒子 8 用の材料として、第 2 の実施例の場合に挙げられている材料が考えられる。

40

【0049】

保護層 40 の両面がそれぞれコポリマーからなる伝導層 50 により取り囲まれている、セパレータ 1 の三層構造は、保護層 40 とアノード並びにカソードとの直接的な接触を防ぐ。それにより、アノード材料並びにカソード材料と、保護層 40 内の結合粒子 8 との不所望な化学反応は避けられる。

【0050】

図 7 には、バッテリーセル内の第 7 の実施例によるセパレータ 1 が示されている。この

50

バッテリーセルは、集電体 13 を備えたアノード装置を備え、この集電体 13 上にアノード材料 16 が施されている。集電体 13 は、ここでは銅箔である。アノード材料 16 は、例えばリチウム、マグネシウム又はナトリウムのような電気化学的な活物質である。

【0051】

集電体 13 上には、更に、ポリマー又は金属 - ポリマー複合材料、例えば銅 - ポリマー複合材料からなるキャリアプレート 14 が施されている。このキャリアプレート 14 上には、それぞれ集電体 13 の反対側に、絶縁体 15 が配置されている。

【0052】

セパレータ 1 は、ゲッター層として作用する保護層 40 と伝導層 50 とを備え、これらの層は互いに隣接している。保護層 40 は、この場合、絶縁体 15 に当接している。絶縁体 15 は、アノード材料 16 よりも更に、集電体 13 から突き出ている。したがって、セパレータ 1 の保護層 40 とアノード材料 16 との間の直接的な接触は避けられている。

10

【0053】

セパレータ 1 の伝導層 50 は、コポリマーとして形成されていて、かつ機械的に安定化する相 2 並びにイオン伝導性の相 3 を含む。保護層 40 は、同様にコポリマーとして形成されていて、かつ機械的に安定化する相 2 並びにイオン伝導性の相 3 を含む。保護層 40 のイオン伝導性の相 3 内には、化学的に反応性の粒子 7 が導入されている。化学的に反応性の粒子 7 の間には、フリースペース 31 が残されている。化学的に反応性の粒子 7 用の材料として、第 1 の実施例の場合に挙げられている材料と同様の材料が考えられる。

【0054】

20

図 8 には、図 7 のバッテリーセルのバリエーションが示されている。このバッテリーセルは、集電体 13 を備えたアノード装置を備え、この集電体 13 上にアノード材料 16 が施されている。集電体 13 上には、更にセパレータ 1 を支持するためのキャリア粒子 17 が施されている。このキャリア粒子 17 は、アノード材料 16 よりも更に集電体 13 から突き出ている。したがって、セパレータ 1 とアノード材料 16 との間の直接的な接触は避けられる。

【0055】

セパレータ 1 は、ここでは第 2 の実施例に記載されたように構成されている。遮断層として作用する、セパレータ 1 の保護層 40 は、この場合、アノード装置の集電体 13 の側にあり、かつキャリア粒子 17 上に載置されている。しかしながら、他の実施例によるセパレータを使用することもできる。

30

【0056】

図 9 には、同様に、図 7 のバッテリーセルのバリエーションが示されている。このバッテリーセルは、集電体 13 を備えたアノード装置を備え、この集電体 13 上にアノード材料 16 が施されている。集電体 13 上には、更に、セパレータ 1 の支持のために利用されるキャリア粒子 17 が施されている。

【0057】

セパレータ 1 とアノード材料 16 との間に残された中間スペース 21 は、イオン伝導性材料で満たされている。このために、例えば、セパレータ 1 のコポリマーのイオン伝導性の相の材料、又は電解質とコポリマーのイオン伝導性の相との混合物、並びに液体又はゲル状の電解質が適している。

40

【0058】

セパレータ 1 は、ここでは第 2 の実施例に記載されたように構成されている。セパレータ 1 の伝導層 50 は、この場合、アノード装置の集電体 13 の側にあり、かつキャリア粒子 17 上に載置されている。しかしながら、他の実施例によるセパレータを使用することもできる。

【0059】

バッテリーセルは、更に、カソード層 20 を備えたカソード装置を備え、このカソード装置は、主に緻密化された電気化学的な活物質からなる。カソード層 20 は、更に、セパレータ 1 のコポリマーのイオン伝導性の相の材料、並びに電解質を含んでいてよい。この

50



カソード装置は、更に、混合層 19 を備え、この混合層 19 は、カソード層 20 と比べて拡大された表面積を示す多孔質の電気化学的な活物質を含む。

【 0 0 6 0 】

中間層 18 は、遮断層として作用する、セパレータ 1 の保護層 40 と、混合層 19 との間に配置されている。混合層 19 は、安定化する相 2 及びイオン伝導性の相 3 を含むコポリマーを含む。この場合、セパレータ 1 のコポリマーと比較して、イオン伝導性の相 3 の高められた割合、及び安定化された相 2 の僅かな割合が含まれている。

【 0 0 6 1 】

本発明は、ここに記載された実施例にも、その中で強調された実施態様にも制限されない。むしろ、請求項に記載された範囲内で、当業者の行為の範囲内にある多数のバリエーションも可能である。

10

【 図 1 】

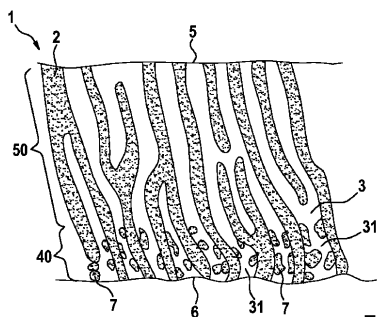


Fig. 1

【 図 3 】

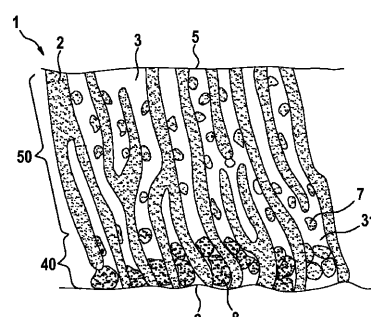


Fig. 3

【 図 2 】

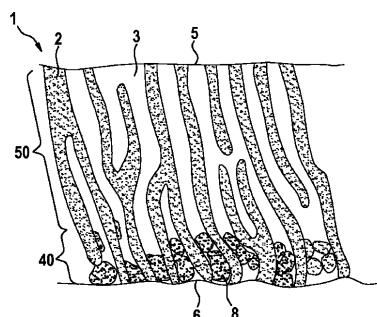


Fig. 2

【 図 4 】

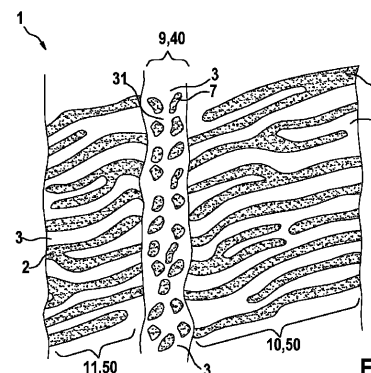


Fig. 4

【 図 5 】

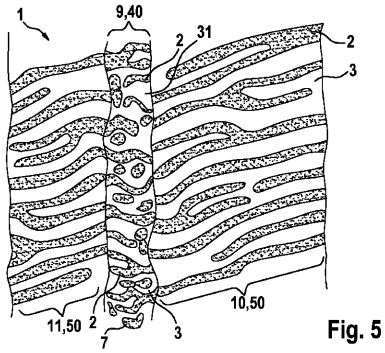


Fig. 5

【 図 6 】

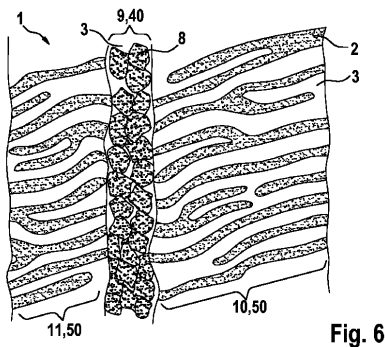


Fig. 6

【 図 8 】

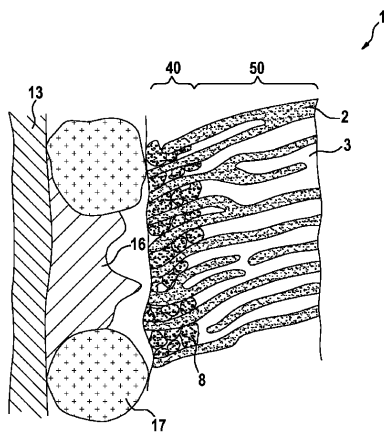


Fig. 8

【 図 7 】

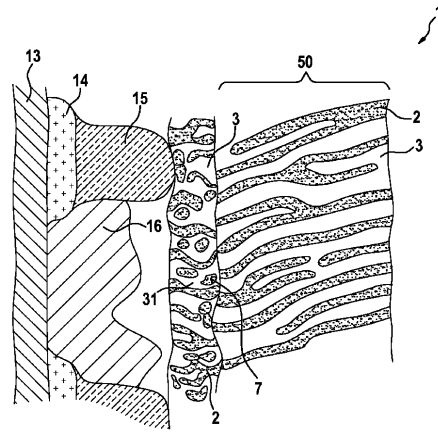


Fig. 7

【 図 9 】

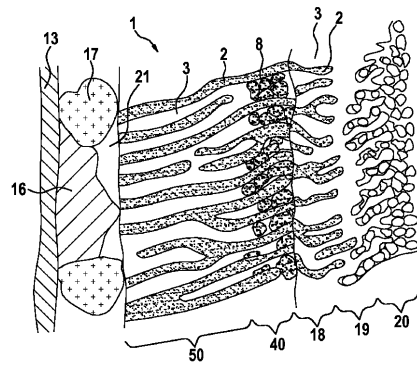


Fig. 9

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/069931

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M2/16 H01M10/052  
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

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/087348 A2 (BOSCH GMBH ROBERT [DE]; WEGNER MARCUS [DE]; FANOUS JEAN [DE]; GRIMMING) 20 June 2013 (2013-06-20) page 2, lines 8-22 page 3, lines 7-16 page 4, line 32 - page 5, line 2 page 7, lines 24-32 -----	1-11
Y	US 2005/042503 A1 (KIM JU-YUP [KR] ET AL) 24 February 2005 (2005-02-24) paragraphs [0023], [0024], [0026] -----	1-3,5-7, 10
Y	DE 10 2012 205931 A1 (BOSCH GMBH ROBERT [DE]) 17 October 2013 (2013-10-17) paragraphs [0009], [0012] -----	1-3,5-7, 10

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

## \* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 November 2015

Date of mailing of the international search report

26/11/2015

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

Möller, Claudia

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/069931

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013087348 A2	20-06-2013	CN 103988337 A DE 102011088910 A1 EP 2791995 A2 JP 2015501070 A US 2014342214 A1 WO 2013087348 A2	13-08-2014 20-06-2013 22-10-2014 08-01-2015 20-11-2014 20-06-2013
US 2005042503 A1	24-02-2005	CN 1610167 A JP 2005071999 A KR 20050020498 A US 2005042503 A1	27-04-2005 17-03-2005 04-03-2005 24-02-2005
DE 102012205931 A1	17-10-2013	DE 102012205931 A1 WO 2013152906 A1	17-10-2013 17-10-2013

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/069931

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. H01M2/16 H01M10/052  
ADD.

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
H01M

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, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2013/087348 A2 (BOSCH GMBH ROBERT [DE]; WEGNER MARCUS [DE]; FANOUS JEAN [DE]; GRIMMING) 20. Juni 2013 (2013-06-20) Seite 2, Zeilen 8-22 Seite 3, Zeilen 7-16 Seite 4, Zeile 32 - Seite 5, Zeile 2 Seite 7, Zeilen 24-32 -----	1-11
Y	US 2005/042503 A1 (KIM JU-YUP [KR] ET AL) 24. Februar 2005 (2005-02-24) Absätze [0023], [0024], [0026] -----	1-3,5-7, 10
Y	DE 10 2012 205931 A1 (BOSCH GMBH ROBERT [DE]) 17. Oktober 2013 (2013-10-17) Absätze [0009], [0012] -----	1-3,5-7, 10

☐ 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach  
dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-  
scheinen 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  
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

16. November 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/11/2015

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

Möller, Claudia

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/069931

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2013087348 A2	20-06-2013	CN 103988337 A	13-08-2014
		DE 102011088910 A1	20-06-2013
		EP 2791995 A2	22-10-2014
		JP 2015501070 A	08-01-2015
		US 2014342214 A1	20-11-2014
		WO 2013087348 A2	20-06-2013
-----			
US 2005042503 A1	24-02-2005	CN 1610167 A	27-04-2005
		JP 2005071999 A	17-03-2005
		KR 20050020498 A	04-03-2005
		US 2005042503 A1	24-02-2005
-----			
DE 102012205931 A1	17-10-2013	DE 102012205931 A1	17-10-2013
		WO 2013152906 A1	17-10-2013
-----			

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 ベアント シューマン

ドイツ連邦共和国 ルーテスハイム ヘーゲルシュトラッセ 3 4

(72)発明者 ジャン ファヌウ

ドイツ連邦共和国 プフリンゲン カール - クッピンガー - シュトラッセ 8 / 1

Fターム(参考) 5H021 CC03 CC04 EE02 EE06 EE15 EE21 EE22