

(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  
2021年8月12日(12.08.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/157361 A1

(51) 国際特許分類:  
*H01M 4/131* (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)  
*H01M 4/505* (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)  
*H01M 4/525* (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/001901

(22) 国際出願日: 2021年1月20日(20.01.2021)

(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 2020-017592 2020年2月5日(05.02.2020) JP

(71) 出願人: パナソニック株式会社 (PANASONIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP). トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).

(72) 発明者: 佐々木 出 (SASAKI Izuru). 藤ノ木 紀仁 (FUJINOKI Norihito). 宮崎 晃暢 (MIYAZAKI Akinobu). 塩谷 真也 (SHIOTANI Shinya). 杉山 徹 (SUGIYAMA Toru).

(74) 代理人: 鎌田 耕一, 外 (KAMADA Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号梅田プラザビル別館8階 Osaka (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, IT, 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, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

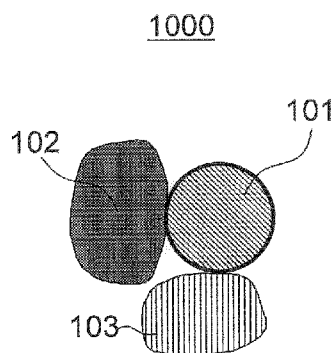
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE MATERIAL AND BATTERY

(54) 発明の名称: 正極材料および電池



(57) Abstract: A positive electrode material 1000 according to the present disclosure contains a positive electrode active material 101, a first solid electrolyte 102 that contains a sulfide solid electrolyte, and a second solid electrolyte 103 that contains a halide solid electrolyte. The ratio  $x$  of the volume of the second solid electrolyte 103 to the sum of the volume of the first solid electrolyte 102 and the volume of the second solid electrolyte 103 satisfies  $20 \leq x \leq 95$  in terms of percentage. The ratio  $x$  satisfies, for example,  $35.2 \leq x \leq 76.5$  in terms of percentage.

(57) 要約: 本開示の正極材料1000は、正極活物質101と、硫化物固体電解質を含む第1固体電解質102と、ハロゲン化物固体電解質を含む第2固体電解質103と、を含む。第1固体電解質102の体積と第2固体電解質103の体積との合計値に対する第2固体電解質103の体積の比率 $x$ が百分率にて $20 \leq x \leq 95$ を満たす。比率 $x$ は、例えば、百分率にて $35.2 \leq x \leq 76.5$ を満たす。

WO 2021/157361 A1

## 明 細 書

発明の名称：正極材料および電池

### 技術分野

[0001] 本開示は、電池用の正極材料および電池に関する。

### 背景技術

[0002] 特許文献1には、硫化物固体電解質を含む正極を用いた全固体リチウム電池が開示されている。

[0003] 特許文献2には、 $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ 、 $\text{Li}_3\text{YBr}_6$ などのハロゲン化物固体電解質を含む全固体リチウム電池が開示されている。

[0004] 固体電解質および正極活物質を含む正極では、固体電解質と正極活物質との界面に起因する抵抗（界面抵抗）が生じうる。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2007/004590号

特許文献2：国際公開第2018/025582号

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] 従来技術においては、高い熱安定性と低い界面抵抗とを両立する正極を実現できる正極材料が望まれる。

#### 課題を解決するための手段

[0007] 本開示の一態様における正極材料は、  
正極活物質と、  
硫化物固体電解質を含む第1固体電解質と、  
ハロゲン化物固体電解質を含む第2固体電解質と、を含み、  
前記第1固体電解質の体積と前記第2固体電解質の体積との合計値に対する前記第2固体電解質の前記体積の比率  $x$  が百分率にて  $20 \leq x \leq 95$  を満たす。

## 発明の効果

[0008] 本開示によれば、高い熱安定性と低い界面抵抗とを両立する正極を実現できる正極材料を提供できる。

## 図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、実施の形態1に係る正極材料の概略構成を示す断面図である。

[図2]図2は、実施の形態2に係る電池の概略構成を示す断面図である。

[図3]図3は、比較例3の電池について交流インピーダンス解析を実施することによって得られたナイキスト線図である。

[図4]図4は、実施例および比較例における比率 $x$ 、界面抵抗、ならびに発熱量の関係を示したグラフである。

## 発明を実施するための形態

[0010] (本開示に係る一態様の概要)

本開示の第1態様に係る正極材料は、

正極活物質と、

硫化物固体電解質を含む第1固体電解質と、

ハロゲン化物固体電解質を含む第2固体電解質と、を含み、

前記第1固体電解質の体積と前記第2固体電解質の体積との合計値に対する前記第2固体電解質の前記体積の比率 $x$ が百分率にて $20 \leq x \leq 95$ を満たす。

[0011] 第1態様によれば、正極材料は、高い熱安定性と低い界面抵抗とを両立する正極を実現できる。

[0012] 本開示の第2態様において、例えば、第1態様に係る正極材料では、前記比率 $x$ が百分率にて $35.2 \leq x \leq 76.5$ を満たしていてもよい。第2態様によれば、正極の熱安定性をさらに向上させ、より低い界面抵抗を実現できる。

[0013] 本開示の第3態様において、例えば、第1または第2態様に係る正極材料では、前記ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式(1)により表されてもよく、



$\alpha$ 、 $\beta$ および $\gamma$ は、それぞれ、0より大きい値であってもよく、Mは、Li以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つを含んでいてもよく、Xは、F、Cl、BrおよびIからなる群より選択される少なくとも1つを含んでいてもよい。

[0014] 本開示の第4態様において、例えば、第3態様に係る正極材料では、前記Mは、イットリウムを含んでいてもよい。

[0015] 本開示の第5態様において、例えば、第3または第4態様に係る正極材料では、前記 $\alpha$ 、前記 $\beta$ および前記 $\gamma$ は、 $2.5 \leq \alpha \leq 3$ 、 $1 \leq \beta \leq 1.1$ 、および $\gamma = 6$ を満たしていてもよい。

[0016] 第3から第5態様によれば、ハロゲン化物固体電解質のイオン導電率をより向上させることができる。

[0017] 本開示の第6態様において、例えば、第1から第5態様のいずれか1つに係る正極材料では、前記正極活物質は、リチウム含有遷移金属複合酸化物を含んでいてもよい。

[0018] 本開示の第7態様において、例えば、第1から第6態様のいずれか1つに係る正極材料では、前記正極活物質は、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムを含んでいてもよい。

[0019] 第6または第7態様によれば、正極材料は、電池のエネルギー密度および電池の充放電効率をより向上させることができる。

[0020] 本開示の第8態様に係る電池は、  
第1から第7態様のいずれか1つに係る正極材料を含む正極と、  
負極と、  
前記正極と前記負極との間に配置された電解質層と、  
を備えている。

[0021] 第8態様によれば、電池において、高い熱安定性と高い出力特性とを両立できる。

[0022] 本開示の第9態様において、例えば、第8態様に係る電池では、前記電解

質層は、前記第2固体電解質と同じ材料を含んでいてもよい。第9態様によれば、電池の熱安定性をより向上させることができる。

[0023] 本開示の第10態様において、例えば、第8または第9態様に係る電池では、前記電解質層は、前記第2固体電解質に含まれる前記ハロゲン化物固体電解質とは異なるハロゲン化物固体電解質を含んでいてもよい。第10態様によれば、電池の熱安定性をより向上させることができる。

[0024] 本開示の第11態様において、例えば、第8から第10態様のいずれか1つに係る電池では、前記電解質層は、硫化物固体電解質を含んでいてもよい。第11態様によれば、電池のエネルギー密度を向上させることができる。

[0025] 以下、本開示の実施の形態が、図面を参照しながら説明される。

[0026] (実施の形態1)

図1は、実施の形態1に係る正極材料1000の概略構成を示す断面図である。

[0027] 正極材料1000は、正極活物質101、第1固体電解質102および第2固体電解質103を含む。第1固体電解質102は、硫化物固体電解質を含む。第1固体電解質102は、例えば、実質的に硫化物固体電解質のみからなる。「実質的に～からなる」は、言及された材料の本質的特徴を変更する他の成分を排除することを意味する。ただし、第1固体電解質102は、硫化物固体電解質の他に不純物を含んでいてもよい。第2固体電解質103は、ハロゲン化物固体電解質を含む。第2固体電解質103は、例えば、実質的にハロゲン化物固体電解質のみからなる。ただし、第2固体電解質103は、ハロゲン化物固体電解質の他に不純物を含んでいてもよい。正極材料1000において、第1固体電解質102の体積と第2固体電解質103の体積との合計値に対する第2固体電解質103の体積の比率 $x$ が百分率にて $20 \leq x \leq 95$ を満たす。

[0028] 以上の構成によれば、正極材料1000において、高い熱安定性と低い界面抵抗とを両立できる。

[0029] 特許文献1には、硫化物固体電解質を含む正極を用いた全固体リチウム電

池が開示されている。特許文献2には、 $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ 、 $\text{Li}_3\text{YBr}_6$ などのハロゲン化物固体電解質を含む全固体リチウム電池が開示されている。さらに、特許文献2には、イオン伝導性を向上させる目的で、正極が硫化物固体電解質を含んでいてもよいことが開示されている。しかし、特許文献1および2は、ハロゲン化物固体電解質および硫化物固体電解質の両方を含む正極について明確に開示していない。すなわち、特許文献1および2は、正極に含まれる正極材料におけるハロゲン化物固体電解質および硫化物固体電解質の混合比率について記載も示唆もしていない。

[0030] 本発明者らは、鋭意検討の結果、正極材料が、硫化物固体電解質を含む第1固体電解質と、ハロゲン化物固体電解質を含む第2固体電解質と、を含み、さらに、第1固体電解質の体積と第2固体電解質の体積との合計値に対する第2固体電解質の体積の比率 $x$ が百分率にて $20 \leq x \leq 95$ を満たす場合に、高い熱安定性と低い界面抵抗とを両立する正極を実現できることを新たに見出した。

[0031] 固体電解質を含む正極の熱安定性は、固体電解質自体の熱安定性、および、固体電解質と正極から放出された酸素との反応性から大きな影響を受ける。正極において、正極活物質が酸素を含む場合、電池を充電すると、正極活物質の構造が不安定化し、酸素が正極活物質から放出されることがある。特に、短絡などにより電池に過度な電流が流れることによって電池が発熱すると、正極活物質が加熱され、酸素が放出されやすい。正極に含まれる固体電解質が酸素と反応して酸化発熱する場合、その反応熱を熱源として正極活物質がさらに加熱される。これにより、固体電解質の酸化反応が加速度的に進行することがある。以上のとおり、正極の熱安定性を向上させるためには、高い熱安定性を有するとともに、酸化反応により生じる熱量が小さい固体電解質を用いることが考えられる。

[0032] 本発明者らが検討した結果、ハロゲン化物固体電解質は、硫化物固体電解質と比べて、固体電解質自体の熱安定性に優れるだけでなく、酸素との反応性が低く、酸化反応により生じる熱量が小さいことを新たに見出した。その

ため、正極材料がハロゲン化物固体電解質および硫化物固体電解質を含む場合、ハロゲン化物固体電解質の体積比率が高ければ高いほど、正極材料を含む正極の熱安定性が向上する。正極材料において、これらの固体電解質の体積の合計値に対するハロゲン化物固体電解質の体積の比率（比率 $x$ ）が20vol%以上であれば、硫化物固体電解質と正極活物質から放出された酸素との反応も十分に抑制できる。これにより、硫化物固体電解質の酸化反応により生じる熱量を十分に低下させ、正極の熱安定性を向上させることができる。以上のとおり、正極材料がハロゲン化物固体電解質および硫化物固体電解質を含む場合、比率 $x$ は、20vol%以上であってもよい。

[0033] 正極において、低い界面抵抗を実現するためには、正極材料に含まれる正極活物質と固体電解質とが密接に接合している必要がある。全固体電池において、正極を作製するときには、通常、正極活物質および固体電解質を含む正極材料に荷重が印加され、正極活物質と固体電解質とを接合させる。このとき、固体電解質のヤング率が低く、固体電解質の変形性が高い場合、固体電解質を正極活物質と密接に接合させやすい。

[0034] 本発明者らが検討した結果、硫化物固体電解質は、ハロゲン化物固体電解質に比べて、ヤング率が低く、変形性が高いことを新たに見出した。そのため、正極材料が硫化物固体電解質を含む場合、正極活物質と硫化物固体電解質とが密接に接合することによって、低い界面抵抗が実現される。すなわち、正極材料が硫化物固体電解質およびハロゲン化物固体電解質を含む場合、硫化物固体電解質の体積比率が高ければ高いほど、正極において低い界面抵抗が実現される。言い換えると、ハロゲン化物固体電解質の体積比率が低ければ低いほど、正極において低い界面抵抗が実現される。正極材料において、これらの固体電解質の体積の合計値に対するハロゲン化物固体電解質の体積の比率（比率 $x$ ）が95vol%以下であれば、正極活物質と硫化物固体電解質とが接触する面積を十分に確保することができる。これにより、正極における界面抵抗を低減することができる。以上のとおり、正極材料がハロゲン化物固体電解質および硫化物固体電解質を含む場合、比率 $x$ は、95

v o 1%以下であってもよい。

[0035] 正極材料1000において、上記の比率xは、百分率にて $30 \leq x \leq 95$ を満たしていてもよく、 $35.2 \leq x \leq 76.5$ を満たしていてもよい。比率xは、百分率にて $48.4 \leq x \leq 84.9$ を満たしていてもよい。

[0036] 以上の構成によれば、正極材料1000を含む正極の熱安定性をさらに向上させ、より低い界面抵抗を有する正極を実現できる。

[0037] 第2固体電解質103に含まれるハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式(1)により表されてもよい。

[0038]  $Li_{\alpha}M_{\beta}X_{\gamma}$ ・・・式(1)

[0039] ここで、 $\alpha$ 、 $\beta$ および $\gamma$ は、それぞれ、0より大きい値である。

[0040] Mは、Li以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つを含む。Mは、Li以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つの元素であってもよい。

[0041] Xは、F、Cl、BrおよびIからなる群より選択される少なくとも1つを含む。Xは、F、Cl、BrおよびIからなる群より選択される少なくとも1つであってもよい。

[0042] 以上の構成によれば、ハロゲン化物固体電解質のイオン導電率をより向上させることができる。これにより、電池の出力特性をより向上させることができる。

[0043] 組成式(1)において、 $\alpha$ 、 $\beta$ および $\gamma$ は、 $2.5 \leq \alpha \leq 3$ 、 $1 \leq \beta \leq 1.1$ 、および $\gamma = 6$ を満たしていてもよい。以上の構成によれば、ハロゲン化物固体電解質のイオン導電率をより向上させることができる。これにより、電池の出力特性をより向上させることができる。

[0044] 本開示において、「半金属元素」とは、B、Si、Ge、As、SbおよびTeである。

[0045] 本開示において、「金属元素」とは、水素を除く周期表1族から12族中に含まれるすべての元素、ならびに、B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、SおよびSeを除く周期表13族から16族中に含まれる

すべての元素である。

[0046] すなわち、「半金属元素」または「金属元素」とは、ハロゲン化合物と無機化合物を形成したときにカチオンとなりうる元素群である。

[0047] 組成式(1)において、Mは、Y(イットリウム)を含んでいてもよい。すなわち、ハロゲン化物固体電解質は、金属元素としてYを含んでいてもよい。

[0048] 以上の構成によれば、ハロゲン化物固体電解質のイオン導電率をより向上させることができる。これにより、電池の出力特性をより向上させることができる。

[0049] Yを含むハロゲン化物固体電解質は、例えば、 $Li_aMe_bY_cX_6$ の組成式で表される化合物であってもよい。ここで、a、bおよびcは、 $a+mb+3c=6$ および $c>0$ を満たす。Meは、LiおよびYを除く金属元素と半金属元素とからなる群より選択される少なくとも1つである。mは、Meの価数である。Xは、F、Cl、BrおよびIからなる群より選択される少なくとも1つである。

[0050] Meは、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sc、Al、Ga、Bi、Zr、Hf、Ti、Sn、TaおよびNbからなる群より選択される少なくとも1つであってもよい。

[0051] 以上の構成によれば、ハロゲン化物固体電解質のイオン導電率をより向上させることができる。

[0052] 第2固体電解質103に含まれるハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式(A1)により表されてもよい。

[0053]  $Li_{6-3d}Y_dX_6$  ……式(A1)

[0054] 組成式(A1)において、Xは、F、Cl、BrおよびIからなる群より選択される少なくとも1つである、または、当該群より選択される2種以上の元素である。

[0055] 組成式(A1)において、dは、 $0<d<2$ を満たす。

[0056] 以上の構成によれば、ハロゲン化物固体電解質のイオン導電率をより向上

させることができる。これにより、電池の充放電効率をより向上させることができる。

[0057] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (A 2) により表されてもよい。

[0058]  $Li_3YX_6$  …式 (A 2)

[0059] 組成式 (A 2) において、Xは、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つである、または、当該群より選択される2種以上の元素である。

[0060] 以上の構成によれば、ハロゲン化物固体電解質のイオン導電率をより向上させることができる。これにより、電池の充放電効率をより向上させることができる。

[0061] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (A 3) により表されてもよい。

[0062]  $Li_{3-3\delta}Y_{1+\delta}Cl_6$  …式 (A 3)

[0063] 組成式 (A 3) において、 $\delta$ は、 $0 < \delta \leq 0.15$ を満たす。

[0064] 以上の構成によれば、ハロゲン化物固体電解質のイオン導電率をより向上させることができる。これにより、電池の充放電効率をより向上させることができる。

[0065] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (A 4) により表されてもよい。

[0066]  $Li_{3-3\delta}Y_{1+\delta}Br_6$  …式 (A 4)

[0067] 組成式 (A 4) において、 $\delta$ は、 $0 < \delta \leq 0.25$ を満たす。

[0068] 以上の構成によれば、ハロゲン化物固体電解質のイオン導電率をより向上させることができる。これにより、電池の充放電効率をより向上させることができる。

[0069] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (A 5) により表されてもよい。

[0070]  $Li_{3-3\delta+a}Y_{1+\delta-a}Me_aCl_{6-x-y}Br_xI_y$  …式 (A 5)

[0071] 組成式 (A5) において、Meは、Mg、Ca、Sr、BaおよびZnからなる群より選択される少なくとも1つを含む。Meは、Mg、Ca、Sr、BaおよびZnからなる群より選択される少なくとも1つであってもよい。

[0072] 組成式 (A5) において、 $\delta$ 、 $a$ 、 $x$ および $y$ は、 $-1 < \delta < 2$ 、 $0 < a < 3$ 、 $0 < (3 - 3\delta + a)$ 、 $0 < (1 + \delta - a)$ 、 $0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 、および $(x + y) \leq 6$ を満たす。

[0073] 以上の構成によれば、ハロゲン化物固体電解質のイオン導電率をより向上させることができる。これにより、電池の充放電効率をより向上させることができる。

[0074] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (A6) により表されてもよい。

[0075]  $Li_{3-3\delta}Y_{1+\delta-a}Me_aCl_{6-x-y}Br_xI_y$  ……式 (A6)

[0076] 組成式 (A6) において、Meは、Al、Sc、GaおよびBiからなる群より選択される少なくとも1つを含む。Meは、Al、Sc、GaおよびBiからなる群より選択される少なくとも1つであってもよい。

[0077] 組成式 (A6) において、 $\delta$ 、 $a$ 、 $x$ および $y$ は、 $-1 < \delta < 1$ 、 $0 < a < 2$ 、 $0 < (1 + \delta - a)$ 、 $0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 、および $(x + y) \leq 6$ を満たす。

[0078] 以上の構成によれば、ハロゲン化物固体電解質のイオン導電率をより向上させることができる。これにより、電池の充放電効率をより向上させることができる。

[0079] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (A7) により表されてもよい。

[0080]  $Li_{3-3\delta-a}Y_{1+\delta-a}Me_aCl_{6-x-y}Br_xI_y$  ……式 (A7)

[0081] 組成式 (A7) において、Meは、Zr、HfおよびTiからなる群より選択される少なくとも1つを含む。Meは、Zr、HfおよびTiからなる群より選択される少なくとも1つであってもよい。

[0082] 組成式 (A 7) において、 $\delta$ 、 $a$ 、 $x$  および  $y$  は、 $-1 < \delta < 1$ 、 $0 < a < 1.5$ 、 $0 < (3 - 3\delta - a)$ 、 $0 < (1 + \delta - a)$ 、 $0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 、および  $(x + y) \leq 6$  を満たす。

[0083] 以上の構成によれば、ハロゲン化物固体電解質のイオン導電率をより向上させることができる。これにより、電池の充放電効率をより向上させることができる。

[0084] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (A 8) により表されてもよい。

[0085]  $\text{Li}_{3-3\delta-2a}\text{Y}_{1+\delta-a}\text{Me}_a\text{Cl}_{6-x-y}\text{Br}_x\text{I}_y \cdots$  式 (A 8)

[0086] 組成式 (A 8) において、 $\text{Me}$  は、 $\text{Ta}$  および  $\text{Nb}$  からなる群より選択される少なくとも 1 つを含む。 $\text{Me}$  は、 $\text{Ta}$  および  $\text{Nb}$  からなる群より選択される少なくとも 1 つであってもよい。

[0087] 組成式 (A 8) において、 $\delta$ 、 $a$ 、 $x$  および  $y$  は、 $-1 < \delta < 1$ 、 $0 < a < 1.2$ 、 $0 < (3 - 3\delta - 2a)$ 、 $0 < (1 + \delta - a)$ 、 $0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 、および  $(x + y) \leq 6$  を満たす。

[0088] 以上の構成によれば、ハロゲン化物固体電解質のイオン導電率をより向上させることができる。これにより、電池の充放電効率をより向上させることができる。

[0089] ハロゲン化物固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_3\text{YX}_6$ 、 $\text{Li}_2\text{MgX}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeX}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_4$ 、 $\text{Li}_3(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_6$  などが用いられうる。これらの材料において、元素  $X$  は、 $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$  および  $\text{I}$  からなる群より選択される少なくとも 1 つである。本開示において、「 $(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})$ 」は、括弧内の元素群より選択される少なくとも 1 種の元素を示す。すなわち、「 $(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})$ 」は、「 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$  および  $\text{In}$  からなる群より選択される少なくとも 1 種」と同義である。他の元素の場合でも同様である。

[0090] ハロゲン化物固体電解質に含まれる  $X$  (アニオン) は、 $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$  および  $\text{I}$  からなる群より選択される少なくとも 1 つを含み、酸素をさらに含ん

でもよい。なお、ハロゲン化物固体電解質は、硫黄を含まなくてもよい。

[0091] 以上の構成によれば、ハロゲン化物固体電解質のイオン導電率をより向上させることができる。これにより、電池の充放電効率をより向上させることができる。

[0092] 第1固体電解質102に含まれる硫化物固体電解質は、硫黄を含む固体電解質であれば特に限定されず、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ などが用いられうる。硫化物固体電解質は、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ などに代表されるArgyrodite構造を有する固体電解質であってもよい。これらの硫化物固体電解質には、 $\text{LiX}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{MO}_q$ 、 $\text{Li}_p\text{MO}_q$ などが添加されていてもよい。ここで、Xは、F、Cl、BrおよびIからなる群より選択される少なくとも1つである。Mは、P、Si、Ge、B、Al、Ga、In、FeおよびZnからなる群より選択される少なくとも1つである。pおよびqは、それぞれ、自然数である。

[0093] 以上の構成によれば、硫化物固体電解質のイオン導電率をより向上させることができる。これにより、電池の充放電効率をより向上させることができる。

[0094] 正極活物質101は、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵かつ放出する特性を有する材料を含む。正極活物質101としては、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属フッ化物、ポリアニオン材料、フッ素化ポリアニオン材料、遷移金属硫化物、遷移金属オキシ硫化物、遷移金属オキシ窒化物などが用いられうる。特に、正極活物質101としてリチウム含有遷移金属酸化物を用いた場合には、製造コストを低下させること、および、平均放電電圧を向上させることができる。

[0095] 正極活物質101は、リチウム含有遷移金属酸化物として、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムを含んでもよい。正極活物質101は、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムであってもよい。例えば、正極活物質101

は、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ であってもよい。電池が充電状態であるときに、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ などのリチウム含有遷移金属酸化物の構造は、特に不安定化しやすい。そのため、リチウム含有遷移金属酸化物は、酸素を放出しやすい。一方、本実施形態の正極材料1000は、ハロゲン化物固体電解質を含む。上述のとおり、ハロゲン化物固体電解質は、固体電解質自体の熱安定性に優れるだけでなく、酸素との反応性が低い。そのため、正極材料1000が正極活物質101としてリチウム含有遷移金属酸化物を含む場合であっても、本実施形態の正極材料1000は、正極の熱安定性を効果的に向上させることができる。

[0096] 以上の構成によれば、正極材料1000は、電池のエネルギー密度および電池の充放電効率をより向上させることができる。

[0097] 正極活物質101、第1固体電解質102および第2固体電解質103の形状は、特に限定されず、例えば粒子状である。本開示において、「粒子状」は、針状、鱗片状、球状および楕円球状を含む。

[0098] 第1固体電解質102および第2固体電解質103の形状が粒子状（例えば、球状）である場合、第1固体電解質102および第2固体電解質103のそれぞれのメジアン径は、 $100\mu\text{m}$ 以下であってもよい。第1固体電解質102および第2固体電解質103のメジアン径が $100\mu\text{m}$ 以下である場合、正極活物質101、第1固体電解質102および第2固体電解質103が正極材料1000において良好な分散状態を形成しうる。これにより、電池の充放電特性が向上する。第1固体電解質102および第2固体電解質103のそれぞれのメジアン径は、 $10\mu\text{m}$ 以下であってもよい。

[0099] 以上の構成によれば、正極材料1000において、正極活物質101、第1固体電解質102および第2固体電解質103が良好な分散状態を形成できる。

[0100] 本明細書において、粒子のメジアン径は、レーザー回折散乱法によって体積基準で測定された粒度分布から求められる、体積累積50%に相当する粒径（ $d_{50}$ ）を意味する。

- [0101] 第1固体電解質102および第2固体電解質103のメジアン径は、正極活物質101のメジアン径より小さくてもよい。
- [0102] 以上の構成によれば、正極材料1000において、正極活物質101、第1固体電解質102および第2固体電解質103がより良好な分散状態を形成できる。
- [0103] 正極活物質101のメジアン径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。正極活物質101のメジアン径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上である場合、正極材料1000において、正極活物質101、第1固体電解質102および第2固体電解質103が良好な分散状態を形成しうる。これにより、電池の充放電効率が向上しうる。正極活物質101のメジアン径が $100\ \mu\text{m}$ 以下である場合、正極活物質101内でのリチウム拡散速度が増加する。これにより、電池が高出力で動作しうる。
- [0104] 正極材料1000は、複数の第1固体電解質102の粒子、複数の第2固体電解質103の粒子、および複数の正極活物質101の粒子を含んでもよい。
- [0105] 正極材料1000において、第1固体電解質102の粒子、第2固体電解質103の粒子、および正極活物質101の粒子の含有量は、互いに同じであってもよく、異なってもよい。正極材料1000において、正極活物質101と、第1固体電解質102および第2固体電解質103との体積比率「 $v_1 : 100 - v_1$ 」について、 $30 \leq v_1 \leq 95$ が満たされていてもよい。 $v_1$ は、正極材料1000に含まれる正極活物質101、第1固体電解質102および第2固体電解質103の合計体積を100と定義したときの正極活物質101の体積比率を表す。 $v_1$ が $30 \leq v_1$ を満たす場合、十分な電池のエネルギー密度を確保しうる。 $v_1$ が $v_1 \leq 95$ を満たす場合、電池が高出力で動作しうる。
- [0106] 正極材料1000では、低い界面抵抗を有する正極を実現することができる。正極材料1000を含む正極における界面抵抗は、 $60\ \Omega$ 以下であってもよく、 $50\ \Omega$ 以下であってもよく、 $40\ \Omega$ 以下であってもよい。界面抵抗

の下限値は、特に限定されず、 $15\ \Omega$ であってもよく、 $25\ \Omega$ であってもよい。正極における界面抵抗は、例えば、次の方法によって測定することができる。まず、正極材料1000を含む正極を備えた電池を準備する。この電池について、正極活物質1gに対して100mAhの電気量( $100\ \text{mAh}/\text{g}$ )を定電流で充電する。次に、充電後の電池に対して、交流インピーダンス解析を実施する。得られたナイキスト線図に表れる半円弧の波形を正極における界面抵抗と、負極の抵抗とに帰属させ、フィッティング解析を実施することによって界面抵抗の値を算出することができる。

[0107] 正極材料1000は、高い熱安定性を有する正極を実現することができる。正極材料1000を含む正極の熱安定性は、例えば、発熱試験で測定された発熱量によって評価することができる。発熱試験は、例えば、次の方法によって行うことができる。まず、正極材料1000に含まれる第1固体電解質102および第2固体電解質103を充電状態の正極合剤と混合し、混合物を得る。正極合剤は、例えば、正極活物質、導電助剤および結着剤を含む。正極合剤には、例えば、正極活物質1gに対して240mAhの電気量( $240\ \text{mAh}/\text{g}$ )が充電されている。正極合剤に含まれる正極活物質と、固体電解質102および103との体積比率は、例えば、70.0:30.0である。次に、市販の示差走査熱量計を用いて、混合物の発熱量を測定する。発熱量の測定では、昇温速度を $10\ ^\circ\text{C}/\text{分}$ に設定し、走査温度の範囲を常温( $20\ ^\circ\text{C}$ )から $500\ ^\circ\text{C}$ に設定する。得られた発熱量を混合物の重量で除することによって、単位重量当たりの発熱量( $\text{mJ}/\text{mg}$ )を算出する。

[0108] 上記の発熱試験で測定された発熱量は、 $2000\ \text{mJ}/\text{mg}$ 以下であってもよく、 $1800\ \text{mJ}/\text{mg}$ 以下であってもよく、 $1500\ \text{mJ}/\text{mg}$ 以下であってもよい。発熱量の下限値は、特に限定されず、例えば $800\ \text{mJ}/\text{mg}$ である。

[0109] <ハロゲン化物固体電解質の製造方法>

第2固体電解質103に含まれるハロゲン化物固体電解質は、例えば、下記の方法により製造されうる。

- [0110] まず、目的の組成に応じた配合比で、二元系ハロゲン化物の原料粉を用意する。二元系ハロゲン化物とは、ハロゲン元素を含む2種の元素からなる化合物をいう。例えば、 $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ を作製する場合には、 $\text{LiCl}$ の原料粉と $\text{YCl}_3$ の原料粉とを3：1のモル比で用意する。
- [0111] このとき、原料粉の種類によって、上述の組成式における「M」、「Me」、「X」の元素が決定される。原料粉の種類、配合比および合成プロセスによって、上述の組成式における「 $\alpha$ 」、「 $\beta$ 」、「 $\gamma$ 」、「d」、「 $\delta$ 」、「a」、「x」および「y」の値が決定される。
- [0112] 原料粉を十分に混合および粉砕した後、メカノケミカルミリングの方法を用いて原料粉同士を反応させる。原料粉を十分に混合および粉砕した後、原料粉を真空中で焼結してもよい。
- [0113] これらの方法によって、上述した組成の結晶相を含むハロゲン化物固体電解質が得られる。
- [0114] なお、ハロゲン化物固体電解質における結晶相の構成（結晶構造）は、原料粉同士の反応方法および反応条件によって決定される。
- [0115] （実施の形態2）
- 以下、実施の形態2が説明される。上述の実施の形態1と重複する説明は、適宜省略される。
- [0116] 図2は、実施の形態2における電池2000の概略構成を示す断面図である。
- [0117] 電池2000は、正極201、電解質層202および負極203を備える。
- [0118] 正極201は、上述の実施の形態1における正極材料1000を含む。
- [0119] 電解質層202は、正極201と負極203との間に配置される。
- [0120] 以上の構成によれば、電池2000の充放電効率を向上させることができる。
- [0121] 正極201の厚さは、 $10\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下であってもよい。正極201の厚さが $10\mu\text{m}$ 以上である場合、十分な電池のエネルギー密度を確

保できる。正極201の厚さが500 $\mu$ m以下である場合、電池が高出力で動作しうる。すなわち、正極201の厚さが適切な範囲に調整されていると、電池のエネルギー密度を十分に確保できるとともに、電池を高出力で動作させることができる。

[0122] 電解質層202は、電解質を含む層である。電解質層202に含まれる電解質は、例えば、固体電解質である。すなわち、電解質層202は、固体電解質層であってもよい。本明細書では、電解質層202に含まれる固体電解質を「第3固体電解質」と呼ぶことがある。

[0123] 電解質層202に含まれる第3固体電解質としては、例えば、実施の形態1で上述した第2固体電解質103と同じ材料が挙げられる。すなわち、電解質層202は、第2固体電解質103と同じ材料を含んでいてもよい。電解質層202は、実施の形態1で上述したハロゲン化物固体電解質を含んでいてもよい。

[0124] 以上の構成によれば、電池の熱安定性をより向上させることができる。

[0125] 電解質層202に含まれる第3固体電解質は、第2固体電解質103に含まれるハロゲン化物固体電解質とは異なる組成を有するハロゲン化物固体電解質であってもよい。すなわち、電解質層202は、第2固体電解質103に含まれるハロゲン化物固体電解質とは異なるハロゲン化物固体電解質を含んでいてもよい。

[0126] 以上の構成によれば、電池の熱安定性を向上させることができる。

[0127] 電解質層202に含まれるハロゲン化物固体電解質は、金属元素としてYを含んでいてもよい。

[0128] 以上の構成によれば、電池の出力密度および電池の充放電効率をより向上させることができる。

[0129] 電解質層202に含まれる第3固体電解質として、硫化物固体電解質が用いられてもよい。すなわち、電解質層202は、硫化物固体電解質を含んでいてもよい。

[0130] 以上の構成によれば、電解質層202は、優れた還元安定性を有する硫化

物固体電解質を含むため、負極材料として黒鉛、金属リチウムなどの低電位材料を用いることができる。これにより、電池の出力特性および電池のエネルギー密度を向上させることができる。

[0131] 電解質層202において、硫化物固体電解質は、実施の形態1で上述した硫化物固体電解質であってもよい。すなわち、電解質層202は、第1固体電解質102と同じ材料を含んでいてもよい。以上の構成によれば、電池の出力特性および電池のエネルギー密度を向上させることができる。

[0132] 電解質層202に含まれる第3固体電解質として、酸化物固体電解質、高分子固体電解質、錯体水素化物固体電解質などが用いられてもよい。

[0133] 酸化物固体電解質としては、例えば、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ およびその元素置換体を代表とするNASICON型固体電解質、 $(\text{LaLi})\text{TiO}_3$ 系のペロブスカイト型固体電解質、 $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{LiGeO}_4$ およびその元素置換体を代表とするLISICON型固体電解質、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ およびその元素置換体を代表とするガーネット型固体電解質、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ およびそのN置換体、ならびに、 $\text{LiBO}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ などのLi-B-O化合物をベースとして、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ などが添加されたガラスまたはガラスセラミックスが用いられうる。

[0134] 高分子固体電解質としては、例えば、高分子化合物とリチウム塩との化合物が用いられうる。高分子化合物は、エチレンオキシド構造を有していてもよい。エチレンオキシド構造を有する高分子化合物は、リチウム塩を多く含有することができる。そのため、電解質層202のイオン導電率をより上昇させることができる。リチウム塩としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ などが使用されうる。例示されたりチウム塩から選択される1つのリチウム塩が単独で使用されうる。例示されたりチウム塩から選択される2つ以上のリチウム塩の混合物が使用されてもよい。

[0135] 錯体水素化物固体電解質としては、例えば、 $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ およびLi

$BH_4-P_2S_5$ が用いられうる。

- [0136] 電解質層202は、第3固体電解質を主成分として含んでいてもよい。すなわち、電解質層202は、第3固体電解質を、例えば、電解質層202の全体に対する重量割合で50重量%以上含んでいてもよい。
- [0137] 以上の構成によれば、電池の充放電特性をより向上させることができる。
- [0138] 電解質層202は、第3固体電解質を、例えば、電解質層202の全体に対する重量割合で70重量%以上含んでいてもよい。
- [0139] 以上の構成によれば、電池の充放電特性をより向上させることができる。
- [0140] 電解質層202は、第3固体電解質を主成分として含み、さらに、不可避免的な不純物、第3固体電解質を合成するときに用いられる出発原料、副生成物、分解生成物などを含んでいてもよい。
- [0141] 電解質層202は、第3固体電解質を、例えば、混入が不可避免的な不純物を除いて、電解質層202の全体に対する重量割合で100重量%含んでいてもよい。
- [0142] 以上の構成によれば、電池の充放電特性をより向上させることができる。
- [0143] 以上のように、電解質層202は、実質的に第3固体電解質のみから構成されていてもよい。
- [0144] 電解質層202は、第3固体電解質として挙げられた材料のうちの2種以上を含んでいてもよい。例えば、電解質層202は、ハロゲン化物固体電解質と硫化物固体電解質とを含んでいてもよい。
- [0145] 電解質層202は、互いに異なる組成を有する2つの層が積層された多層構造を有していてもよい。例えば、電解質層202において、ハロゲン化物固体電解質を含む層と、硫化物固体電解質を含む層とが積層されていてもよい。特に、電解質層202において、ハロゲン化物固体電解質を含む層が正極201と接するように配置され、硫化物固体電解質を含む層が負極203と接するように配置されていてもよい。これにより、電池の熱安定性、出力特性およびエネルギー密度を向上させることができる。
- [0146] 電解質層202の厚さは、1  $\mu m$ 以上300  $\mu m$ 以下であってもよい。電

解質層 202 の厚さが  $1\ \mu\text{m}$  以上である場合、正極 201 と負極 203 とが短絡しにくい。電解質層 202 の厚さが  $300\ \mu\text{m}$  以下である場合、電池が高出力で動作しうる。

[0147] 負極 203 は、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵かつ放出する特性を有する材料を含む。負極 203 は、例えば、負極活物質を含む。

[0148] 負極活物質には、金属材料、炭素材料、酸化物、窒化物、錫化合物、珪素化合物などが使用されうる。金属材料は、単体の金属であってもよい。金属材料は、合金であってもよい。金属材料の例としては、リチウム金属、リチウム合金などが挙げられる。炭素材料の例としては、天然黒鉛、コークス、黒鉛化途上炭素、炭素繊維、球状炭素、人造黒鉛、非晶質炭素などが挙げられる。電池の容量密度の観点から、珪素 (Si)、錫 (Sn)、珪素化合物および錫化合物が使用されうる。

[0149] 負極 203 は、固体電解質を含んでいてもよい。負極 203 に含まれる固体電解質として、電解質層 202 を構成する材料として例示した固体電解質を用いてもよい。以上の構成によれば、負極 203 の内部のリチウムイオン伝導性を向上させることができ、電池が高出力で動作しうる。

[0150] 負極活物質の形状は、特に限定されず、例えば粒子状である。負極活物質の形状が粒子状（例えば、球状）である場合、負極活物質のメジアン径は、 $0.1\ \mu\text{m}$  以上  $100\ \mu\text{m}$  以下であってもよい。負極活物質のメジアン径が  $0.1\ \mu\text{m}$  以上である場合、負極 203 において、負極活物質と固体電解質とが良好な分散状態を形成しうる。これにより、電池の充放電特性が向上する。負極活物質のメジアン径が  $100\ \mu\text{m}$  以下である場合、負極活物質内でのリチウムの拡散速度が増加する。これにより、電池が高出力で動作しうる。

[0151] 負極 203 において、負極活物質のメジアン径は、固体電解質のメジアン径より大きくてもよい。これにより、負極活物質と固体電解質とが良好な分散状態を形成できる。

[0152] 負極 203 において、負極活物質と固体電解質との体積比率「v2 : 10

0 - v 2」について、 $30 \leq v 2 \leq 95$ が満たされていてもよい。v 2は、負極203に含まれる負極活物質および固体電解質の合計体積を100と定義したときの負極活物質の体積比率を表す。v 2が $30 \leq v 2$ を満たす場合、十分な電池のエネルギー密度を確保できる。v 2が $v 2 \leq 95$ を満たす場合、電池が高出力で動作しうる。

[0153] 負極203の厚さは、 $10 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 以下であってもよい。負極203の厚さが $10 \mu\text{m}$ 以上である場合、十分な電池のエネルギー密度を確保できる。負極203の厚さが $500 \mu\text{m}$ 以下である場合、電池が高出力で動作しうる。

[0154] 正極201、電解質層202および負極203からなる群より選択される少なくとも1つは、粒子同士の密着性を向上させる目的で、結着剤を含んでもよい。結着剤は、例えば、電極を構成する材料の結着性を向上させるために用いられる。結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルフォン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴムおよびカルボキシメチルセルロースが挙げられる。テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸およびヘキサジエンからなる群より選択される2種以上の材料の共重合体も結着剤として用いられうる。これらの材料から選択される2種以上の混合物を結着剤として用いてもよい。

[0155] 正極201および負極203からなる群より選択される少なくとも1つは

、電子導電性を向上させる目的で、導電助剤を含んでいてもよい。導電助剤としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウムなどの金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、および、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子化合物などが用いられうる。導電助剤として炭素導電助剤を用いた場合、低コスト化を図ることができる。

[0156] 正極活物質101または負極活物質は、界面抵抗を低減させるために、被覆層を有していてもよい。被覆層を有する活物質は、例えば、金属イオンを吸蔵かつ放出する特性を有する材料でできた粒子Aを被覆材料によって被覆することによって作製することができる。正極活物質101において、粒子Aの表面の一部のみが被覆層によって被覆されていてもよく、粒子Aの表面の全部が被覆層によって被覆されていてもよい。同様に、負極活物質において、粒子Aの表面の一部のみが被覆層によって被覆されていてもよく、粒子Aの表面の全部が被覆層によって被覆されていてもよい。

[0157] 被覆層としては、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、ハロゲン化物固体電解質、高分子固体電解質、錯体水素化物固体電解質などの固体電解質が使用されうる。被覆層は、酸化物固体電解質を含んでいてもよい。酸化物固体電解質は、優れた高電位安定性を有する。被覆層が酸化物固体電解質を含む場合、電池の充放電効率が向上する。

[0158] 被覆層に使用できる酸化物固体電解質としては、 $\text{LiNbO}_3$ などのLi-Nb-O化合物、 $\text{LiBO}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ などのLi-B-O化合物、 $\text{LiAlO}_2$ などのLi-Al-O化合物、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ などのLi-Si-O化合物、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などのLi-Ti-O化合物、 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ などのLi-Zr-O化合物、 $\text{Li}_2\text{MoO}_3$ などのLi-Mo-O化合物、 $\text{LiV}_2\text{O}_5$ などのLi-V-O化合物、 $\text{Li}_2\text{WO}_4$ などのLi-W-O化合物、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ などのLi-P-O化合物が挙げられる。

[0159] 被覆層は、電子伝導性が比較的低いことがある。そのため、正極活物質 101 が被覆層を含む場合、正極活物質 101 において、電子に対する抵抗が増加することがある。この場合、正極 201 において、複数の正極活物質 101 を密に存在させることによって、正極活物質 101 における電子に対する抵抗を低減させることができる。上述の実施の形態 1 における正極材料 1000 は、硫化物固体電解質を含む。上述のとおり、硫化物固体電解質は、ヤング率が低く、変形性が高い。そのため、正極活物質 101 が被覆層を含む場合であっても、正極材料 1000 に荷重を印加して正極 201 を作製すると、硫化物固体電解質が十分に圧縮されて変形する。これにより、正極 201 において、複数の正極活物質 101 を密に存在させることができる。すなわち、正極 201 における電子に対する抵抗を低減させ、良好な電池特性を実現することができる。

[0160] 電池 2000 の形状としては、コイン型、円筒型、角型、シート型、ボタン型、扁平型、積層型などが挙げられる。

## 実施例

[0161] 以下、実施例および比較例を用いて、本開示の詳細が説明される。なお、本開示は、以下の実施例に限定されない。

[0162] [第 1 固体電解質の作製]

露点  $-60^{\circ}\text{C}$  以下のアルゴングローブボックス内で、原料粉末として  $\text{Li}_2\text{S}$  と  $\text{P}_2\text{S}_5$  とを  $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 75 : 25$  のモル比で秤量した。これらの原料粉末を乳鉢で粉碎して混合した。次に、遊星型ボールミル（フリッチュ社製、P-7 型）を用いて、得られた混合物を 10 時間、510 rpm でミリング処理した。これにより、ガラス状の固体電解質が得られた。次に、固体電解質を不活性雰囲気中、 $270^{\circ}\text{C}$  で 2 時間熱処理した。これにより、ガラスセラミックス状の第 1 固体電解質である  $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$  を得た。

[0163] [第 2 固体電解質の作製]

露点  $-60^{\circ}\text{C}$  以下のアルゴングローブボックス内で、原料粉末として、 $\text{LiCl}$  と  $\text{YCl}_3$  とを  $\text{LiCl} : \text{YCl}_3 = 3 : 1$  のモル比で秤量した。これら

の原料粉末を混合し、混合物を得た。次に、遊星型ボールミル（フリッチュ社製、P-7型）を用いて、得られた混合物を25時間、600rpmでミリング処理した。これにより、第2固体電解質である $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ の粉末を得た。

[0164] [充電された正極合剤の作製]

露点 $-40^\circ\text{C}$ 以下の乾燥空気内で、正極活物質である $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ （以下、NCMと表記する）と、導電助剤であるカーボンブラック（以下、CBと表記する）と、N-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPと表記する）に溶解した結着剤であるポリフッ化ビニリデン（以下、PVDFと表記する）とを $\text{NCM}:\text{CB}:\text{PVDF}=100:1.25:1$ の重量比で秤量した。これらの原料の混合物に適量のNMPをさらに加えた。自転公転ミキサー（THINKY社製、ARE-310）を用いて、得られた混合物を1600rpmで5分間混練することによって、正極スラリーを作製した。次に、アルミニウム箔で形成された集電体に、正極スラリーを塗布した。次に、この正極スラリーを真空下、 $100^\circ\text{C}$ で1時間乾燥させた。得られた集電体について、ロールプレス機にて所定の圧力を印加することにより正極板を得た。

[0165] 次に、正極板、ポリエチレン製セパレータ、金属リチウムおよび電解液を用いて、ラミネートセルを作製した。電解液としては、 $\text{LiPF}_6$ が溶解した炭酸エチレン-炭酸エチルメチルの混合溶媒を用いた。電解液における $\text{LiPF}_6$ の濃度は、 $1\text{mol/L}$ であった。作製したラミネートセルについて、正極活物質1gに対して240mAhの電気量（ $240\text{mAh/g}$ ）を充電した。次に、ラミネートセルから正極板を取り出し、正極板を炭酸ジエチル溶媒で洗浄した。次に、正極板を真空下、室温で1時間乾燥させた。乾燥後の正極板から集電体を剥離することによって、充電された正極合剤を得た。

[0166] [被覆層を有する正極活物質の作製]

アルゴングローブボックス内で、エトキシリチウム（高純度化学研究所製）5.95gとペンタエトキシニオブ（高純度化学研究所製）36.43g

とを超脱水エタノール（和光純薬社製）500 mLに溶解させて、被覆材料を含む溶液を作製した。次に、転動流動造粒コーティング装置（パウレック社製、FD-MP-01E）を用いて、被覆材料を含む溶液とNCMとを混合した。このとき、NCMの投入量は、1 kgであった。攪拌回転数は、400 rpmであった。被覆材料を含む溶液の送液レートは、6.59 g/分であった。次に、処理後のNCMの粉末をアルミナ製のるつぼに入れて、大気雰囲気下に取り出した。次に、この粉末について、大気雰囲気下、300℃で1時間の熱処理を行った。熱処理後の粉末をメノウ乳鉢にて再粉砕することによって、被覆層を有する正極活物質を得た。被覆層の組成は、LiNbO<sub>3</sub>であった。

[0167] ≪実施例1≫

[正極材料の作製]

アルゴングローブボックス内で、被覆層を有する正極活物質、Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub>、およびLi<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>を70.0:10.6:19.4の体積比率で秤量した。これらをメノウ乳鉢で混合することによって正極材料を作製した。この正極材料において、第1固体電解質（Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>）の体積と第2固体電解質（Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub>）の体積との合計値に対する第2固体電解質の体積の比率xは、35.2 vol%であった。

[0168] [二次電池の作製]

上記の正極材料を用いた二次電池を下記の工程により作製した。

[0169] まず、絶縁性を有する外筒の中にLi<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>を80 mg投入した。このLi<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>に対して、80 MPaの圧力を印加して加圧成型を行うことにより固体電解質層を得た。次に、固体電解質層の上に正極材料を投入した。このとき、単位面積当たりの正極活物質の重量は、19.8 mg/cm<sup>2</sup>であった。次に、正極材料に対して、360 MPaの圧力を印加して加圧成型を行うことにより正極を得た。

[0170] 次に、固体電解質層の正極と接する表面とは反対側の表面に、金属In（厚さ200 μm）を投入した。金属Inに対して、80 MPaの圧力を印加

して加圧成型を行うことにより、正極、固体電解質層および負極からなる積層体を作製した。次に、正極および負極のそれぞれの上にステンレス鋼でできた集電体を配置し、これらの集電体に集電リードを設けた。次に、絶縁性フェルールを用いて、絶縁性外筒の内部を外気雰囲気から遮断および密閉することによって実施例1の電池を作製した。

[0171] [界面抵抗の測定]

以下の方法によって、実施例1の電池の界面抵抗を測定した。

[0172] まず、実施例1の電池を25℃の恒温槽に配置した。この電池について、正極活物質1gに対して100mAhの電気量(100mAh/g)を定電流で充電した。充電後の電池に対して、交流インピーダンス解析を実施した。このとき、電圧振幅を±10mVとし、周波数を $10^7$ Hzから $10^{-2}$ Hzとした。測定には、Bio-Logic社製の高性能電気化学測定システム(VSP-300)を使用した。得られたナイキスト線図に表れる半円弧の波形を界面抵抗と、負極であるlnの抵抗とに帰属させ、フィッティング解析を実施することによって界面抵抗の値を算出した。

[0173] [発熱量の測定]

充電された正極合剤を用いて、以下の方法によって発熱試験を行った。

[0174] まず、アルゴングローブボックス内で、充電された正極合剤、 $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ 、および $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ を秤量した。充電された正極合剤に含まれる正極活物質、 $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ 、および $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ の体積比率は、70.0:10.6:19.4であった。次に、これらをメノウ乳鉢で混合した。この混合物において、第1固体電解質( $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ )の体積と第2固体電解質( $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ )の体積との合計値に対する第2固体電解質の体積の比率xは、35.2vol%であった。次に、得られた粉末をSUS製の密閉パン内で封止した。次に、示差走査熱量計(セイコーインスツル社製、DSC-6200)を用いて、粉末の発熱量を測定した。このとき、昇温速度は、10℃/分であった。走査温度の範囲は、常温(20℃)から500℃であった。得られた発熱量を粉末の重量で除することによって、単位重量当たりの発熱量(

mJ/mg)を算出した。

[0175] <<実施例2>>

正極の作製および発熱量の測定において、正極活物質、 $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ 、および $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ の体積比率を70.0:16.5:13.5に変更したことを除き、実施例1と同じ方法で、実施例2の電池の作製および発熱量の測定を行った。さらに、実施例1と同じ方法で、実施例2の電池について界面抵抗を測定した。なお、実施例2で用いた正極において、第1固体電解質( $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ )の体積と第2固体電解質( $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ )の体積との合計値に対する第2固体電解質の体積の比率 $\times$ は、55.0vol%であった。

[0176] <<実施例3>>

正極材料の作製および発熱量の測定において、正極活物質、 $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ 、および $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ の体積比率を70.0:23.0:7.0に変更したことを除き、実施例1と同じ方法で、実施例3の電池の作製および発熱量の測定を行った。さらに、実施例1と同じ方法で、実施例3の電池について界面抵抗を測定した。なお、実施例3で用いた正極材料において、第1固体電解質( $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ )の体積と第2固体電解質( $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ )の体積との合計値に対する第2固体電解質の体積の比率 $\times$ は、76.5vol%であった。

[0177] <<比較例1>>

正極材料の作製および発熱量の測定において、正極活物質、 $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ 、および $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ の体積比率を70.0:0:30.0に変更したことを除き、実施例1と同じ方法で、比較例1の電池の作製および発熱量の測定を行った。さらに、実施例1と同じ方法で、比較例1の電池について界面抵抗を測定した。なお、比較例1で用いた正極材料において、第1固体電解質( $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ )の体積と第2固体電解質( $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ )の体積との合計値に対する第2固体電解質の体積の比率 $\times$ は、0vol%であった。

[0178] <<比較例2>>

正極材料の作製および発熱量の測定において、正極活物質、 $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ 、

および $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ の体積比率を70.0 : 5.1 : 24.9に変更したことを除き、実施例1と同じ方法で、比較例2の電池の作製および発熱量の測定を行った。さらに、実施例1と同じ方法で、比較例2の電池について界面抵抗を測定した。なお、比較例2で用いた正極材料において、第1固体電解質( $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ )の体積と第2固体電解質( $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ )の体積との合計値に対する第2固体電解質の体積の比率 $x$ は、16.9vol%であった。

[0179] <<比較例3>>

正極材料の作製および発熱量の測定において、正極活物質、 $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ 、および $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ の体積比率を70.0 : 30.0 : 0に変更したことを除き、実施例1と同じ方法で、比較例3の電池の作製および発熱量の測定を行った。なお、比較例3で用いた正極材料において、第1固体電解質( $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ )の体積と第2固体電解質( $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ )の体積との合計値に対する第2固体電解質の体積の比率 $x$ は、100vol%であった。

[0180] さらに、実施例1と同じ方法で、比較例3の電池について交流インピーダンス解析を実施した。図3は、比較例3の電池について交流インピーダンス解析を実施することによって得られたナイキスト線図である。比較例3では、 $3 \times 10^6 \text{Hz}$ から $1 \times 10^3 \text{Hz}$ までの周波数応答を界面抵抗に帰属させ、フィッティング解析を実施することによって界面抵抗の値を算出した。

[0181] 実施例1から3および比較例1から3において測定された界面抵抗および発熱量の結果を表1に示す。図4は、実施例および比較例における比率 $x$ 、界面抵抗、ならびに発熱量の関係を示したグラフである。図4において、丸印は、界面抵抗を示している。三角印は、発熱量を示している。

[0182]

[表1]

	比率 x (v o l %)	界面抵抗 ( $\Omega$ )	発熱量 (m J / m g)
実施例 1	35.2	29.5	1806
実施例 2	55.0	47.6	1712
実施例 3	76.5	58.8	1316
比較例 1	0	30.2	2194
比較例 2	16.9	22.5	2200
比較例 3	100	67.2	711

## [0183] &lt;&lt;考察&gt;&gt;

表 1 および図 4 からわかるとおり、第 1 固体電解質 ( $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ ) の体積と第 2 固体電解質 ( $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ ) の体積との合計値に対する第 2 固体電解質の体積の比率 x が上昇するとともに界面抵抗の値が増加する傾向がある。すなわち、硫化物固体電解質の体積比率を上昇させ、ハロゲン化物固体電解質の体積比率を低下させれば、より低い界面抵抗を実現できることがわかる。硫化物固体電解質は、ハロゲン化物固体電解質に比べて、ヤング率が低く、変形性が高い。そのため、比率 x が 95 v o l % 以下である実施例 1 から 3 の電池では、正極活物質と硫化物固体電解質とが密接に接合することによって低い界面抵抗が実現されたと推定される。

[0184] 表 1 および図 4 からわかるとおり、第 1 固体電解質 ( $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ ) の体積と第 2 固体電解質 ( $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ ) の体積との合計値に対する第 2 固体電解質の体積の比率 x が上昇するとともに発熱量が減少する傾向がある。すなわち、ハロゲン化物固体電解質の体積比率を上昇させることによって、正極材料を含む正極において、高い熱安定性を実現できることがわかる。ハロゲン化物固体電解質は、硫化物固体電解質と比べて、固体電解質自体の熱安定性に優れるだけでなく、酸素との反応性が小さく、酸化反応により生じる熱量が小さい。そのため、比率 x が 20 v o l % 以上である実施例 1 から 3 の電池では、正極において、高い熱安定性を実現されたと推定される。

[0185] 以上より、正極材料が、正極活物質と、硫化物固体電解質を含む第 1 固体

電解質と、ハロゲン化物固体電解質を含む第2固体電解質と、を含み、前記第1固体電解質の体積と前記第2固体電解質の体積との合計値に対する前記第2固体電解質の前記体積の比率 $x$ が百分率にて $20 \leq x \leq 95$ を満たす場合に、高い熱安定性と低い界面抵抗とを両立する正極を実現できることが確認された。特に、比率 $x$ が百分率にて $35.2 \leq x \leq 76.5$ を満たす場合に、正極の熱安定性を十分に向上させるとともに、界面抵抗を十分に低減させることができた。

### 産業上の利用可能性

[0186] 本開示の正極材料は、例えば、全固体リチウム二次電池などに利用される。

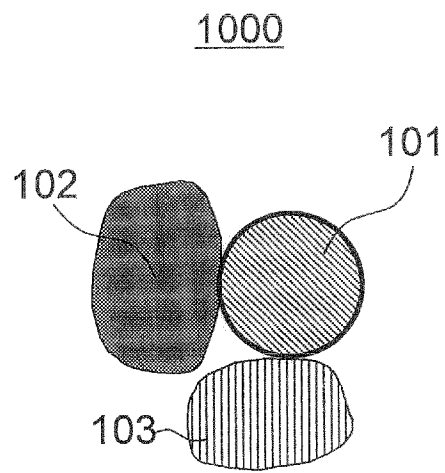
## 請求の範囲

- [請求項1] 正極活物質と、  
 硫化物固体電解質を含む第1固体電解質と、  
 ハロゲン化物固体電解質を含む第2固体電解質と、を含み、  
 前記第1固体電解質の体積と前記第2固体電解質の体積との合計値  
 に対する前記第2固体電解質の前記体積の比率 $x$ が百分率にて $20 \leq x \leq 95$ を満たす、  
 正極材料。
- [請求項2] 前記比率 $x$ が百分率にて $35.2 \leq x \leq 76.5$ を満たす、請求項  
 1に記載の正極材料。
- [請求項3] 前記ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式(1)により表され  
 、  

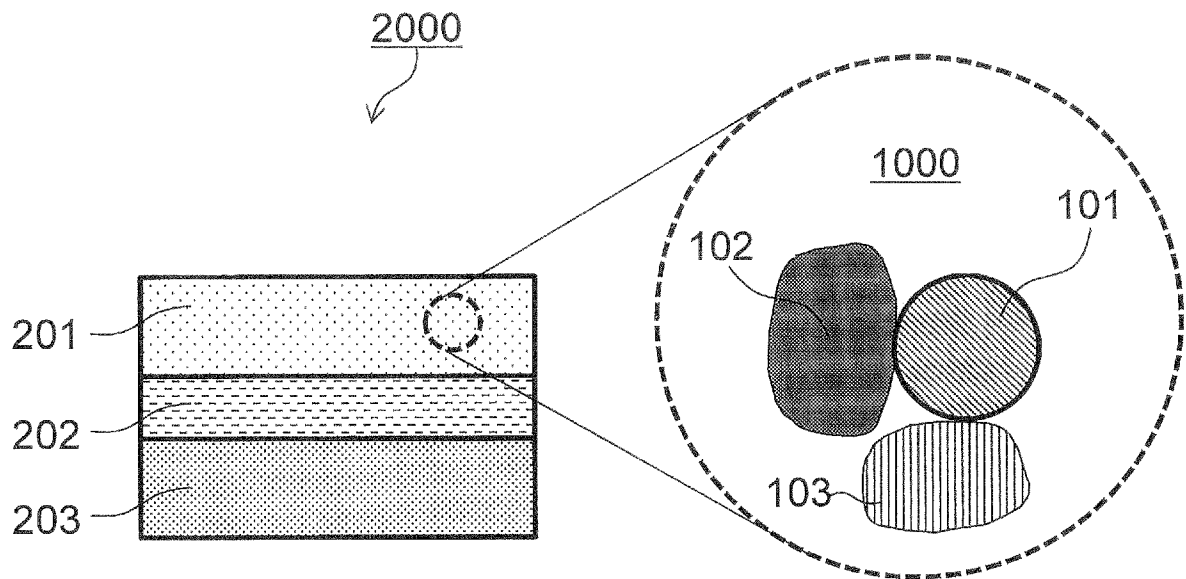
$$Li_{\alpha}M_{\beta}X_{\gamma} \cdots \text{式(1)}$$
 $\alpha$ 、 $\beta$ および $\gamma$ は、それぞれ、0より大きい値であり、  
 $M$ は、 $Li$ 以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択さ  
 れる少なくとも1つを含み、  
 $X$ は、 $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ および $I$ からなる群より選択される少なくと  
 も1つを含む、  
 請求項1または2に記載の正極材料。
- [請求項4] 前記 $M$ は、イットリウムを含む、  
 請求項3に記載の正極材料。
- [請求項5] 前記 $\alpha$ 、前記 $\beta$ および前記 $\gamma$ は、 $2.5 \leq \alpha \leq 3$ 、 $1 \leq \beta \leq 1.1$   
 、および $\gamma = 6$ を満たす、  
 請求項3または4に記載の正極材料。
- [請求項6] 前記正極活物質は、リチウム含有遷移金属複合酸化物を含む、  
 請求項1から5のいずれか一項に記載の正極材料。
- [請求項7] 前記正極活物質は、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムを含む、  
 請求項1から6のいずれか一項に記載の正極材料。

- [請求項8] 請求項1から7のいずれか一項に記載の正極材料を含む正極と、  
負極と、  
前記正極と前記負極との間に配置された電解質層と、  
を備える、  
電池。
- [請求項9] 前記電解質層は、前記第2固体電解質と同じ材料を含む、  
請求項8に記載の電池。
- [請求項10] 前記電解質層は、前記第2固体電解質に含まれる前記ハロゲン化物  
固体電解質とは異なるハロゲン化物固体電解質を含む、  
請求項8または9に記載の電池。
- [請求項11] 前記電解質層は、硫化物固体電解質を含む、  
請求項8から10のいずれか一項に記載の電池。

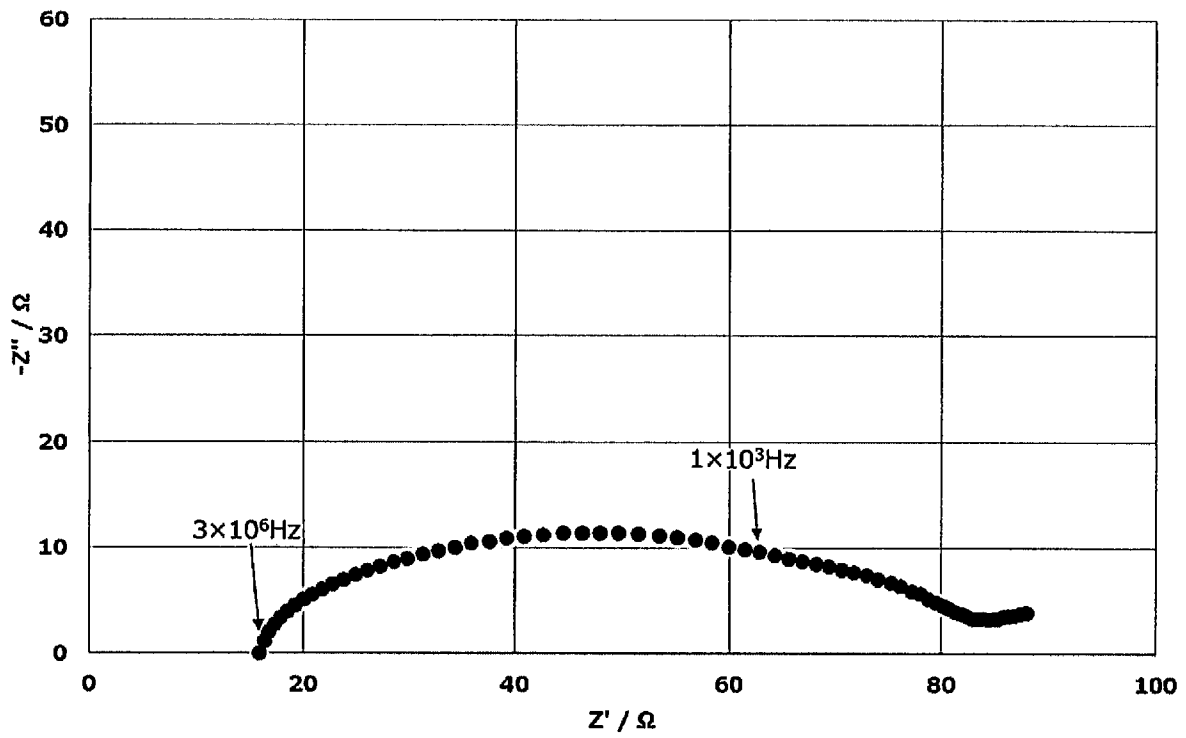
[図1]



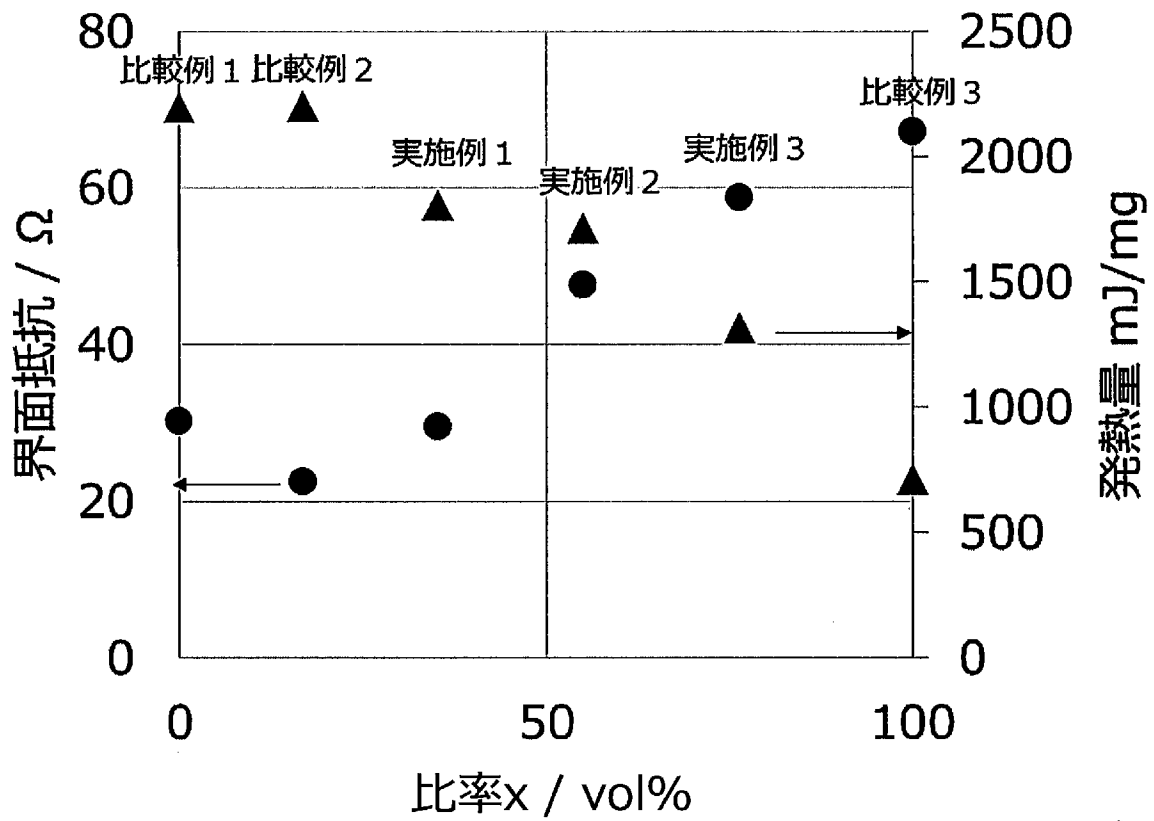
[図2]



[図3]



[図4]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2021/001901

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i  
 FI: H01M4/131; H01M4/62 Z; H01M4/505; H01M4/525; H01M10/052; H01M10/0562  
 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)  
 H01M4/131; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/62; H01M10/052; 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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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	WO 2019/146308 A1 (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 01 August 2019 (2019-08-01) claims, paragraphs [0019], [0057], [0063], [0116], table 1	1-11
A	WO 2019/135323 A1 (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 11 July 2019 (2019-07-11) claim 10, paragraphs [0017], [0110], examples 1, 3	1-11
A	WO 2019/135322 A1 (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 11 July 2019 (2019-07-11) claims	1-11

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

* Special categories of cited documents:	"I" 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 23 March 2021 (23.03.2021)	Date of mailing of the international search report 06 April 2021 (06.04.2021)
---	--

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**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/JP2021/001901

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2019/146308 A1	01 Aug. 2019	CN 111201643 A	
WO 2019/135323 A1	11 Jul. 2019	US 2020/0212481 A1 claims, paragraph [0018], examples	
WO 2019/135322 A1	11 Jul. 2019	CN 111295789 A (Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i FI: H01M4/131; H01M4/62 Z; H01M4/505; H01M4/525; H01M10/052; H01M10/0562		
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（IPC）） H01M4/131; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562 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 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2021年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2021年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2021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	WO 2019/146308 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 01.08.2019 (2019 - 08 - 01) 特許請求の範囲, [0019], [0057], [0063], [0116], 表1	1-11
A	WO 2019/135323 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 11.07.2019 (2019 - 07 - 11) 請求項10, [0017], [0110], 実施例1, 3	1-11
A	WO 2019/135322 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 11.07.2019 (2019 - 07 - 11) 特許請求の範囲	1-11
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	23.03.2021	国際調査報告の発送日 06.04.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  富士 美香 4X 9271  電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/001901

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2019/146308	A1	01.08.2019	CN	111201643	A	
WO	2019/135323	A1	11.07.2019	US	2020/0212481	A1	
				特許請求の範囲, [0018], 実施例			
				CN	111295789	A	
WO	2019/135322	A1	11.07.2019	(ファミリーなし)			