

(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
2023年2月9日(09.02.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/013305 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/44* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/025777

(22) 国際出願日: 2022年6月28日(28.06.2022)

(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 2021-130373 2021年8月6日(06.08.2021) JP

(71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪府中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 境田 真志(SAKAIDA Masashi).

(74) 代理人: 鎌田 健司, 外(KAMATA Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪府中央区城見2丁目1番61号 パナソニックIPマネジメント株式会社内 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, IQ, IR, IS, IT, JM, 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).

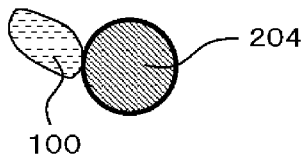
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CATHODE MATERIAL, BATTERY USING SAID CATHODE MATERIAL, AND METHOD FOR CHARGING BATTERY

(54) 発明の名称: 正極材料、それを用いた電池、および電池の充電方法

1000



(57) Abstract: A cathode material 1000 according to the present disclosure includes a cathode active material 204 and a halide solid electrolyte 100. The halide solid electrolyte 100 contains F. The cathode active material 204 is capable of absorbing and releasing lithium ions at greater than 4.3 V with respect to lithium. A battery according to the present disclosure comprises a cathode, an anode, and an electrolyte layer provided between the cathode and the anode, the cathode containing the cathode material according to the present disclosure.

(57) 要約: 本開示の正極材料1000は、正極活物質204と、ハロゲン化物固体電解質100と、を含む。ハロゲン化物固体電解質100は、Fを含む。正極活物質204は、リチウムに対して4.3V超で、リチウムイオンを吸蔵および放出可能である。本開示の電池は、正極、負極、および前記正極および前記負極の間に設けられている電解質層、を備え、前記正極は、上記本開示の正極材料を含有する。



WO 2023/013305 A1

明 細 書

発明の名称：

正極材料、それを用いた電池、および電池の充電方法

技術分野

[0001] 本開示は、正極材料、それを用いた電池、および電池の充電方法に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1は、ハロゲン化物固体電解質を用いた全固体電池を開示している。

[0003] 特許文献2は、硫化物固体電解質を用いた全固体電池を開示している。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2018/025582号
特許文献2：国際公開第2018/168505号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本開示の目的は、高い動作電位範囲での使用に適した正極材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示の正極材料は、
正極活物質と、ハロゲン化物固体電解質と、を含み、
前記ハロゲン化物固体電解質は、Fを含み、
前記正極活物質は、リチウムに対して4.3V超で、リチウムイオンを吸蔵および放出可能である。

発明の効果

[0007] 本開示は、高い動作電位範囲での使用に適した正極材料を提供する。

図面の簡単な説明

- [0008] [図1]図1は、第1実施形態による正極材料1000の断面図を示す。
[図2]図2は、第1実施形態による電池1100の断面図を示す。
[図3]図3は、実施例1から2および比較例1から2による電池の初期充放電特性を示すグラフである。

発明を実施するための形態

- [0009] 以下、本開示の実施形態が、図面を参照しながら説明される。
- [0010] (第1実施形態)
- 第1実施形態による正極材料は、正極活物質と、ハロゲン化物固体電解質とを含む。ハロゲン化物固体電解質は、Fを含む。正極活物質は、リチウムに対して4.3V超で、リチウムイオンを吸蔵および放出可能である。
- [0011] 以上の構成によれば、高い動作電位範囲での使用に適した正極材料を提供することができる。
- [0012] 電池のエネルギー密度を高めるための方法の一つとして、正極の動作電位範囲を高くすることがある。つまり、現在、高いエネルギー密度を有する電池において利用されている4.3V vs. Li/Li⁺よりも高い電位で電池を動作させることである。
- [0013] 特許文献1では、ハロゲン化物固体電解質が開示されている。しかし、ハロゲン元素としてCl、Br、またはIを含むハロゲン化物固体電解質は、4.3V vs. Li/Li⁺よりも高い電位では、酸化分解が起こってしまう。その結果、電池の充放電特性が低下する。
- [0014] 特許文献2では、硫化物固体電解質が開示されている。硫化物固体電解質は、酸化耐性が低いため、正極を4.3V vs. Li/Li⁺より高い電位で動作させると、良好な充放電特性が得られない。
- [0015] 第1実施形態による正極材料に含まれるハロゲン化物固体電解質は、Fを含有するため、高い耐酸化性を有し得る。これは、Fが高い酸化還元電位を有するためである。したがって、第1実施形態による正極材料を用いれば、4.3V vs. Li/Li⁺を超える高い電位で電池を動作させても、優れ

た充放電効率を有する電池を実現することができる。電池の動作電位範囲の上限は、特には限定されないが、例えば6.0V vs. Li/Li⁺以下である。

[0016] 以上のとおり、第1実施形態による正極材料は、高い動作電位範囲での使用に適しており、すなわち、正極の動作電位範囲を高くすることができる。したがって、第1実施形態による正極材料は、電池のエネルギー密度を高めることができる。

[0017] 正極材料のイオン伝導性を高めるために、ハロゲン化物固体電解質は、F以外のアニオンを含んでいてもよい。当該アニオンの例は、Cl、Br、I、O、S、またはSeである。

[0018] 正極材料の耐酸化性を高めるために、ハロゲン化物固体電解質を構成するアニオンの物質量の合計に対するFの物質量の比は、0.50以上かつ1.0以下であってもよい。

[0019] 正極材料のイオン伝導性を高めるために、ハロゲン化物固体電解質は、Ti、Zr、およびAlからなる群より選択される少なくとも1つと、Liと、Fと、を含んでいてもよい。

[0020] ハロゲン化物固体電解質は、実質的に、Li、M、Al、およびFからなってもよい。ここで、Mは、TiおよびZrからなる群より選択される少なくとも1つである。なお、「ハロゲン化物固体電解質が、実質的に、Li、M、Al、およびFからなる」とは、ハロゲン化物固体電解質を構成する全元素の物質量の合計に対する、Li、M、Al、およびFの物質量の合計の比（すなわち、モル分率）が、90%以上であることを意味する。一例として、当該比（すなわち、モル分率）は、95%以上であってもよい。ハロゲン化物固体電解質は、Li、M、Al、およびFのみからなってもよい。

[0021] ハロゲン化物固体電解質は、不可避免的に混入される元素を含有していてもよい。当該元素の例は、水素、酸素、または窒素である。このような元素は、固体電解質材料の原料粉、または、固体電解質材料を製造あるいは保管す

るための雰囲気中に存在し得る。

[0022] ハロゲン化物固体電解質は、以下の組成式 (1) により表されてもよい。

[0023] $Li_{6-(4-x)b} (M_{1-x} Al_x)_b F_6 \cdots (1)$

ここで、Mは、TiおよびZrからなる群より選択される少なくとも1つである。式(1)において、 $0 < x < 1$ 、および、 $0 < b \leq 1.5$ が充足される。このような式(1)で表されるハロゲン化物固体電解質は、高いイオン伝導度を有する。

[0024] ハロゲン化物固体電解質のイオン伝導性を高めるために、式(1)において、 $0.01 \leq x \leq 0.99$ が充足されてもよく、 $0.2 \leq x \leq 0.95$ が充足されてもよく、 $0.6 \leq x \leq 0.9$ が充足されてもよく、 $0.65 \leq x \leq 0.85$ が充足されてもよく、 $0.7 \leq x \leq 0.8$ が充足されてもよい。

[0025] 式(1)におけるxの範囲の上限値および下限値は、0.01、0.2、0.4、0.5、0.5、0.7、0.8、0.95、および0.99の数値から選ばれる任意の組み合わせによって規定され得る。

[0026] ハロゲン化物固体電解質のイオン伝導性を高めるために、式(1)において、 $0.7 \leq b \leq 1.3$ が充足されてもよく、 $0.9 \leq b \leq 1.04$ が充足されてもよい。

[0027] 式(1)におけるbの範囲の上限値および下限値は、0.7、0.8、0.9、0.96、1、1.04、1.1、1.2、および1.3の数値から選ばれる任意の組み合わせによって規定され得る。

[0028] 式(1)において、Mは、Zrであってもよい。

[0029] 式(1)において、Mは、Tiであってもよい。

[0030] ハロゲン化物固体電解質は、 $Li_{2.8}Zr_{0.2}Al_{0.8}F_6$ 、または、 $Li_{2.7}Ti_{0.3}Al_{0.7}F_6$ であってもよい。

[0031] ハロゲン化固体電解質は、結晶質であってもよく、あるいは非晶質であってもよい。

[0032] ハロゲン化固体電解質は、式(1)で表される結晶相を含んでいてもよい。

- [0033] ハロゲン化物固体電解質の形状は、限定されない。当該形状の例は、針状、球状、または楕円球状である。ハロゲン化物固体電解質は、粒子であってもよい。ハロゲン化物固体電解質は、ペレットまたは板の形状を有していてもよい。
- [0034] ハロゲン化物固体電解質の形状が、例えば、粒子状（例えば、球状）である場合、当該固体電解質は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $100\ \mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有していてもよく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上かつ $10\ \mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有していてもよい。これにより、ハロゲン化物固体電解質および他の材料（例えば、活物質）が良好に分散し得る。メジアン径とは、体積基準の粒度分布における累積堆積が50%となる粒径を意味する。体積基準の粒度分布は、例えば、レーザー回折式測定装置または画像解析装置により測定される。
- [0035] 正極活物質の例は、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、フッ素化ポリアニオン材料、遷移金属オキシフッ化物、遷移金属オキシ硫化物、または遷移金属オキシ窒化物である。リチウム含有遷移金属酸化物の例は、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ 、または $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn})\text{O}_2$ である。 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ は、例えば、 LiCoO_2 であってもよい。 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn})\text{O}_2$ は、例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_2$ であってもよい。
- [0036] 本開示において、化学式中の「(A, B, C)」は、「A、B、およびCからなる群より選択される少なくとも1つ」を意味する。化学式中の「(A, B)」は、「AおよびBからなる群より選択される少なくとも1つ」を意味する。
- [0037] 特に高電位で動作する正極活物質として、リチウム含有遷移金属酸化物、または、リチウム含有遷移金属オキシフッ化物が使用されてもよい。当該正極活物質の結晶構造の例は、層状岩塩型構造、岩塩型構造、またはスピネル型構造である。
- [0038] 第1実施形態による正極材料は、正極活物質として、リチウム含有遷移金属酸化物およびリチウム含有遷移金属オキシフッ化物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。第1実施形態による正極材料において、正極活物質は、層状岩塩型構造、岩塩型構造、およびスピネル型構造からなる群より選択される少なくとも1つの結晶構造を有していてもよい。

[0039] 電池の動作電位を高めるために、正極活物質は、Niを含んでいてもよい。

[0040] 正極活物質として、スピネル型構造を有する $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_2$ が使用されてもよい。

[0041] 図1は、第1実施形態による正極材料1000を示す断面図である。

[0042] 第1実施形態による正極材料1000は、正極活物質204と、ハロゲン化物固体電解質100とを含む。ハロゲン化物固体電解質100は、Fを含む。

[0043] 正極活物質204の形状は、特定の形状に限定されない。正極活物質204は、粒子であってもよい。正極活物質204は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上かつ $100\mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有していてもよい。正極活物質204が $0.1\mu\text{m}$ 以上のメジアン径を有する場合、正極活物質204および他の材料（例えば、ハロゲン化物固体電解質100）が良好に分散し得る。これにより、電池の充放電特性が向上する。正極活物質204が $100\mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有する場合、正極活物質204内のリチウム拡散速度が向上する。これにより、電池が高出力で動作し得る。

[0044] 正極活物質204は、ハロゲン化物固体電解質100よりも大きいメジアン径を有していてもよい。これにより、正極活物質204およびハロゲン化物固体電解質100が良好に分散し得る。

[0045] 正極活物質204の表面の少なくとも一部には、被覆層が形成されていてもよい。被覆層は、例えば、導電助剤および結着剤と混合する前に、正極活物質204の表面に形成され得る。被覆層に含まれる被覆材料の例は、硫化物固体電解質または酸化物固体電解質である。

[0046] (第2実施形態)

以下、第2実施形態が説明される。第1実施形態において説明された事項

は、適宜、省略される。

[0047] 図2は、第1実施形態による電池1100の断面図を示す。

[0048] 第2実施形態による電池1100は、正極201、電解質層202、および負極203を備える。電解質層202は、正極201および負極203の間に設けられている。

[0049] 正極201は、第1実施形態による正極材料（例えば、正極材料1000）を含有する。

[0050] 以上の構成によれば、電池のエネルギー密度を向上させることができる。

[0051] 第2実施形態による電池が優れた放電特性を発現するために、第2実施形態による電池の制御方法（例えば、充電方法）においては、正極の充電電位がリチウムに対して4.3V超としてもよい。すなわち、第2実施形態による電池の充電方法は、例えば、電池を、正極201の充電電位がリチウムに対して4.3V超となるように充電すること、を含んでいてもよい。

[0052] 正極201は、正極活物質204および固体電解質110を含有する。固体電解質110は、すなわち、第1実施形態において説明されたハロゲン化物固体電解質である。

[0053] 電解質層202は、電解質材料を含有する。

[0054] 負極203は、負極活物質205および固体電解質110を含有する。電解質層202に含まれる固体電解質110は、第1実施形態において説明されたハロゲン化物固体電解質であってもよい。

[0055] 電池1100のエネルギー密度および出力を向上させるために、正極201において、正極活物質204の体積および固体電解質110の体積の合計に対する正極活物質204の体積の比は、0.30以上かつ0.95以下であってもよい。

[0056] 電池1100のエネルギー密度および出力を向上させるために、正極201は、10 μ m以上かつ500 μ m以下の厚みを有していてもよい。

[0057] 電解質層202は、電解質材料を含有する。当該電解質材料は、例えば、固体電解質材料である。電解質層202は、固体電解質層であってもよい。

電解質層 202 に含まれる固体電解質材料は、第 1 実施形態において説明されたハロゲン化物固体電解質であってもよい。

[0058] 正極 201、電解質層 202、および負極 203 に含まれる固体電解質の例として、第 1 実施形態において説明されたハロゲン化物固体電解質に加えて、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、または有機ポリマー固体電解質が挙げられる。

[0059] 硫化物固体電解質の例は、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、または $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ である。

[0060] 酸化物固体電解質の例は、

(i) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ またはその元素置換体のような NASICON 型固体電解質、

(ii) $(\text{LaLi})\text{TiO}_3$ のようなペロブスカイト型固体電解質、

(iii) $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 Li_4SiO_4 、 LiGeO_4 またはその元素置換体のような LISICON 型固体電解質、

(iv) $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ またはその元素置換体のようなガーネット型固体電解質、または

(v) Li_3PO_4 またはその N 置換体、
である。

[0061] ハロゲン化物固体電解質の例は、 Li_2MgX_4 、 Li_2FeX_4 、 $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_4$ 、 $\text{Li}_3(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_6$ 、または LiI である。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。

[0062] ハロゲン化物固体電解質材料の他の例は、 $\text{Li}_a\text{Me}_b\text{Y}_c\text{Z}_6$ により表される化合物である。ここで、 $a + mb + 3c = 6$ 、および $c > 0$ が充足される。Me は、Li および Y 以外の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。Z 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、Me の価数を表す。m は、Me

の価数を表す。「半金属元素」とは、B、Si、Ge、As、Sb、およびTeである。「金属元素」とは、周期表第1族から第12族中に含まれるすべての元素（ただし、水素を除く）、および、周期表13族から16族に含まれるすべての元素（ただし、B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S、およびSeを除く）である。

[0063] ハロゲン化物固体電解質のイオン伝導性を向上させるために、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。

[0064] ハロゲン化物固体電解質は、 Li_3YCl_6 または Li_3YBr_6 であってもよい。

[0065] 有機ポリマー固体電解質の例は、高分子化合物およびリチウム塩の化合物である。

[0066] 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できるため、イオン導電率をより高めることができる。

[0067] リチウム塩の例は、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSO_3CF_3$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、 $LiN(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)$ 、または $LiC(SO_2CF_3)_3$ である。これらから選択される1種のリチウム塩が、単独で使用されてもよい。もしくは、これらから選択される2種以上のリチウム塩の混合物が使用されてもよい。

[0068] 電解質層202は、2種以上の固体電解質材料を含有していてもよい。電解質層202において、2種以上の固体電解質材料が均一に分散していてもよい。第1の固体電解質材料からなる層および第2の固体電解質材料からなる層が、電池1100の積層方向に沿って積層されていてもよい。

[0069] 第2実施形態による電池は、正極201、第2電解質層、第1電解質層、および負極203を、この順で備えていてもよい。ここで、第1電解質層に含まれる固体電解質材料は、第2電解質層に含まれる固体電解質材料よりも

低い還元電位を有していてもよい。これにより、第2電解質層に含まれる固体電解質材料を還元させずに用いることができる。その結果、電池の充放電効率を向上させることができる。

[0070] 電池のエネルギー密度および出力を向上させるために、電解質層202は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $1000\ \mu\text{m}$ 以下の厚みを有していてもよい。

[0071] 負極203は、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵および放出可能な材料を含有する。当該材料は、例えば、負極活物質205である。

[0072] 負極活物質205の例は、金属材料、炭素材料、酸化物、窒化物、錫化合物、または珪素化合物である。金属材料は、単体の金属であってもよく、あるいは合金であってもよい。金属材料の例は、リチウム金属またはリチウム合金である。炭素材料の例は、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、または非晶質炭素である。容量密度の観点から、負極活物質の好適な例は、珪素（すなわち、Si）、錫（すなわち、Sn）、珪素化合物、または錫化合物である。

[0073] 負極活物質205の形状は、特定の形状に限定されない。負極活物質205は、粒子であってもよい。負極活物質205は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $100\ \mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有していてもよい。負極活物質205が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上のメジアン径を有する場合、負極203において、負極活物質205および固体電解質110が良好に分散し得る。これにより、電池1100の充放電特性が向上する。負極活物質205が $100\ \mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有する場合、負極活物質205内のリチウム拡散速度が向上する。これにより、電池1100が高出力で動作し得る。

[0074] 負極活物質205は、固体電解質110よりも大きいメジアン径を有していてもよい。これにより、負極203において、負極活物質205および固体電解質110が良好に分散し得る。

[0075] 電池1100のエネルギー密度および出力を向上させるために、負極203において、負極活物質205の体積および固体電解質110の体積の合計に対する負極活物質205の体積の比は、 0.30 以上かつ 0.95 以下で

あってもよい。

[0076] 電池1100のエネルギー密度および出力を向上させるために、負極203は、 $10\mu\text{m}$ 以上かつ $500\mu\text{m}$ 以下の厚みを有していてもよい。

[0077] 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、リチウムイオンの授受を容易にし、電池の出力特性を向上させるために、非水電解質液、ゲル電解質、またはイオン液体を含有していてもよい。

[0078] 非水電解液は、非水溶媒および当該非水溶媒に溶けたリチウム塩を含む。

[0079] 非水溶媒の例は、環状炭酸エステル溶媒、鎖状炭酸エステル溶媒、環状エーテル溶媒、鎖状エーテル溶媒、環状エステル溶媒、鎖状エステル溶媒、またはフッ素溶媒である。環状炭酸エステル溶媒の例は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、またはブチレンカーボネートである。鎖状炭酸エステル溶媒の例は、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、またはジエチルカーボネートである。環状エーテル溶媒の例は、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、または1,3-ジオキソランである。鎖状エーテル溶媒は、1,2-ジメトキシエタンまたは1,2-ジエトキシエタンである。環状エステル溶媒の例は、 γ -ブチロラクトンである。鎖状エステル溶媒の例は、酢酸メチルである。フッ素溶媒の例は、フルオロエチレンカーボネート、フルオロプロピオン酸メチル、フルオロベンゼン、フルオロエチルメチルカーボネート、またはフルオロジメチレンカーボネートである。これらから選択される1種の非水溶媒が、単独で使用されてもよい。もしくは、これらから選択される2種以上の非水溶媒の組み合わせが使用されてもよい。

[0080] リチウム塩の例は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、または $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ である。これらから選択される1種のリチウム塩が、単独で使用されてもよい。もしくは、これらから選択される2種以上のリチウム塩の混合物が使用されてもよい。リチウ

ム塩の濃度は、例えば、 0.5 mol/L 以上かつ 2 mol/L 以下の範囲にある。

[0081] ゲル電解質として、非水電解液を含浸させたポリマー材料が使用され得る。ポリマー材料の例は、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、またはエチレンオキシド結合を有するポリマーである。

[0082] イオン液体に含まれるカチオンの例は、

(i) テトラアルキルアンモニウムまたはテトラアルキルホスホニウムのような脂肪族鎖状4級塩類、

(ii) ピロリジニウム類、モルホリニウム類、イミダゾリニウム類、テトラヒドロピリミジニウム類、ピペラジニウム類、またはピペリジニウム類のような脂肪族環状アンモニウム、または

(iii) プリジニウム類またはイミダゾリウム類のような含窒素ヘテロ環芳香族カチオン、
である。

[0083] イオン液体に含まれるアニオンの例は、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 SO_3CF_3^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)^-$ 、または $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ である。

[0084] イオン液体はリチウム塩を含有していてもよい。

[0085] 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ために、結着剤を含有していてもよい。

[0086] 結着剤の例は、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、またはカルボキシメチルセルロースである。共重合体もまた、結着剤として使用され得る。このような結着剤の例は、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である。これらのうちから選択される2種以上の材料の混合物が、結着剤として使用されてもよい。

[0087] 正極201および負極203から選択される少なくとも一方は、電子伝導性を向上させるために、導電助剤を含有していてもよい。

[0088] 導電助剤の例は、

(i) 天然黒鉛または人造黒鉛のようなグラファイト類、

(ii) アセチレンブラックまたはケッチェンブラックのようなカーボンブラック類、

(iii) 炭素繊維または金属繊維のような導電性繊維類、

(iv) フッ化カーボン、

(v) アルミニウムのような金属粉末類、

(vi) 酸化亜鉛またはチタン酸カリウムのような導電性ウイスキー類、

(vii) 酸化チタンのような導電性金属酸化物、または

(viii) ポリアニリン、ポリピロール、またはポリチオフェンのような導電性高分子化合物、

である。低コスト化のために、上記(i)または(ii)の導電助剤が使用されてもよい。

[0089] 第2実施形態による電池の形状の例は、コイン型、円筒型、角型、シート型、ボタン型、扁平型、または積層型である。

[0090] 第2実施形態による電池は、例えば、正極形成用の材料、電解質層形成用

の材料、および負極形成用の材料を準備し、公知の方法で、正極、電解質層、および負極がこの順で配置された積層体を作製することによって製されてもよい。

実施例

[0091] 以下、実施例および比較例を参照しながら、本開示がより詳細に説明される。

[0092] <実施例1>

(ハロゲン化物固体電解質の作製)

−60℃以下の露点を有するアルゴン雰囲気（以下、「乾燥アルゴン雰囲気」という）中で、原料粉としてLiF、ZrF₄、およびAlF₃が、LiF : ZrF₄ : AlF₃ = 2.8 : 0.2 : 0.8のモル比となるように用意された。これらの原料粉は、乳鉢中で粉碎され、混合された。得られた混合粉は、有機溶媒としてγ-ブチロラクトンとともにボールミルポッドに投入した。次いで、遊星型ボールミルを用い、500rpmで12時間、ミリング処理した。この時の固形分比率は50%とし、1mmφのボールを使用した。固形分比率とは、{(投入原料の質量) / (投入原料の質量 + 投入溶媒の質量)} × 100で算出される。ミリング処理後にボールを分離してスラリーを得た。得られたスラリーを、マントルヒーターを用いて、窒素フロー下、200℃で1時間、乾燥した。得られた固体物を乳鉢で粉碎することにより、実施例1のハロゲン化物固体電解質の粉末を得た。実施例1のハロゲン化物固体電解質材料は、Li_{2.8}Zr_{0.2}Al_{0.8}F₆により表される組成を有していた。

[0093] (電池の作製)

乾燥アルゴン雰囲気中で、実施例1のハロゲン化物固体電解質および活物質であるLi(Ni_{0.5}Mn_{1.5})O₂が、40 : 60の体積比率となるように用意された。これらの材料がメノウ乳鉢中で混合された。このようにして、実施例1の正極材料が得られた。

[0094] 9.5mmの内径を有する絶縁性の筒の中で、Li₃PS₄ (57.41mg

）、実施例1のハロゲン化物固体電解質（26mg）、実施例1の正極材料（9.9mg）が、この順に積層された。得られた積層体に720MPaの圧力が印加され、第1電解質層、第2電解質層、および正極が形成された。すなわち、第2電解質層は、第1電解質層および正極に挟まれていた。第1電解質層および第2電解質層の厚みは、それぞれ、450 μ mおよび150 μ mであった。

[0095] 次に、第1電解質層に、金属Li（厚さ：200 μ m）が積層された。得られた積層体に10MPaの圧力が印加され、負極が形成された。

[0096] 次に、ステンレス鋼から形成された集電体が正極および負極に取り付けられ、当該集電体に集電リードが取り付けられた。

[0097] 最後に、絶縁性フェルールを用いて、絶縁性の筒の内部が外気雰囲気から遮断され、当該筒の内部が密閉された。このようにして、実施例1による電池が得られた。

[0098] （充放電試験）

図3は、実施例1による電池の初期放電特性を示すグラフである。初期充放電特性は、下記の方法により測定された。なお、図3に示された縦軸の電圧はリチウムに対する電圧であり、すなわち「電極電位 [V vs. Li/Li⁺]」に相当する。

[0099] 実施例1による電池は、85 $^{\circ}$ Cの恒温槽に配置された。

[0100] 18 μ A/cm²の電流密度で、5.0Vの電圧に達するまで、実施例1による電池が充電された。当該電流密度は、0.01Cレートに相当する。

[0101] 次に、18 μ A/cm²の電流密度で、3.5Vの電圧に達するまで、実施例1による電池が放電された。

[0102] 充放電試験の結果、実施例1による電池は、83.7%の初期充放電効率を有していた。

[0103] <実施例2>

（ハロゲン化物固体電解質の作製）

乾燥アルゴン雰囲気中で、原料粉としてLiF、TiF₄、およびAlF₃が

、 $\text{LiF} : \text{TiF}_4 : \text{AlF}_3 = 2.7 : 0.3 : 0.7$ のモル比となるように用意された。これらの原料粉は、乳鉢中で粉碎され、混合された。得られた混合粉は、遊星型ボールミルを用い、 500 rpm で12時間、ミリング処理された。このようにして、実施例2のハロゲン化物固体電解質の粉末が得られた。実施例2のハロゲン化物固体電解質は、 $\text{Li}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{F}_6$ により表される組成を有していた。

[0104] (電池の作製)

乾燥アルゴン雰囲気中で、実施例2のハロゲン化物固体電解質および活物質である $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_2$ が、 $40 : 60$ の体積比率となるように用意された。これらの材料がメノウ乳鉢中で混合された。このようにして、実施例2の正極材料が得られた。

[0105] 上記の事項以外は、実施例1と同様にして、実施例2の電池を得た。

[0106] (充放電試験)

実施例2の電池を用いて、実施例1と同様にして、充放電試験が行われた。実施例2の電池は、実施例1の電池と同様に、良好に充電および放電された。実施例2による電池は、 81.4% の初期充放電効率を有していた。

[0107] <比較例1>

実施例1のハロゲン化物固体電解質の代わりに、 Li_3PS_4 を用いて、実施例1と同様にして、充放電試験を行った。ただし、第1電解質層は用いずに電池を作製した。また、第2電解質層の厚さは、 $600 \mu\text{m}$ とした。すなわち、比較例1の電池では、正極と負極との間に、電解質層として厚さ $600 \mu\text{m}$ の Li_3PS_4 層が設けられていた。

[0108] 充放電試験の結果、比較例1の電池の初期充放電効率は 75.6% であった。

[0109] <比較例2>

実施例1のハロゲン化物固体電解質の代わりに、 $\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$ を用いた。

[0110] 乾燥アルゴン雰囲気中で、原料粉として LiCl および YCl_3 が、 2.7

: 1. 1 のモル比となるように用意された。原料粉の混合物は、アルゴン雰囲気下、550℃で1時間、焼成された。このようにして、固体電解質 $\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$ を得た。

[0111] 実施例1のハロゲン化物固体電解質の代わりに、 $\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$ を用いて、実施例1と同様にして、充放電試験を行った。

[0112] 充放電試験の結果、比較例2の電池の初期充放電効率は77.2%であった。

[0113] [表1]

	組成	初期充放電効率 [%]
実施例1	$\text{Li}_{2.8}\text{Zr}_{0.3}\text{Al}_{0.8}\text{F}_6$	83.7
実施例2	$\text{Li}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{F}_6$	81.4
比較例1	Li_3PS_4	75.6
比較例2	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$	77.2

[0114] <考察>

実施例1および2の電池は、いずれも85℃において、80%を超える高い初期充放電効率充電を有していた。一方、比較例1および2の電池は、80%未満の充放電効率であった。

[0115] 以上のように、本開示による正極材料を用いた電池は、4.3V vs. Li / Li^+ を超える高い電位動作範囲においても、良好な充放電特性を示した。

産業上の利用可能性

[0116] 本開示の正極材料は、例えば、全固体リチウムイオン二次電池において利用される。

符号の説明

[0117] 100 ハロゲン化物固体電解質

101 固体電解質材料の粉末

- 1 1 0 固体電解質
- 2 0 1 正極
- 2 0 2 電解質層
- 2 0 3 負極
- 2 0 4 正極活物質
- 2 0 5 負極活物質
- 3 0 0 加圧成形ダイス
- 3 0 1 パンチ上部
- 3 0 2 枠型
- 3 0 3 パンチ下部
- 1 0 0 0 正極材料
- 1 1 0 0 電池

請求の範囲

- [請求項1] 正極活物質と、ハロゲン化物固体電解質と、を含み、
前記ハロゲン化物固体電解質は、Fを含み、
前記正極活物質は、リチウムに対して4.3V超で、リチウムイオンを吸蔵および放出可能である、
正極材料。
- [請求項2] 前記ハロゲン化物固体電解質を構成するアニオンの物質量の合計に対する、Fの物質量の比は、0.50以上かつ1.0以下である、
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、Ti、Zr、およびAlからなる群より選択される少なくとも1つと、Liと、Fと、を含む、
請求項1または2に記載の正極材料。
- [請求項4] 前記ハロゲン化物固体電解質は、以下の組成式(1)により表され、
、

$$Li_{6-(4-x)b} (M_{1-x} Al_x)_b F_6 \cdots (1)$$
ここで、Mは、TiおよびZrからなる群より選択される少なくとも1つであり、
 $0 < x < 1$ 、および、 $0 < b \leq 1.5$ が充足される、
請求項1から3のいずれか一項に記載の正極材料。
- [請求項5] 前記組成式(1)において、 $0.7 \leq x \leq 0.8$ が充足される、
請求項4に記載の正極材料。
- [請求項6] 前記組成式(1)において、Mは、Tiである、
請求項4または5に記載の正極材料。
- [請求項7] 前記組成式(1)において、Mは、Zrである、
請求項4または5に記載の正極材料。
- [請求項8] 前記正極活物質は、リチウム含有遷移金属酸化物およびリチウム含有遷移金属オキシフッ化物からなる群より選択される少なくとも1つである、

請求項 1 から 7 のいずれかに記載の正極材料。

[請求項9] 前記正極活物質は、層状岩塩型構造、岩塩型構造、およびスピネル型構造からなる群より選択される少なくとも 1 つの結晶構造を有する、

請求項 1 から 8 のいずれかに記載の正極材料。

[請求項10] 前記正極活物質は、Ni を含む、

請求項 1 から 9 のいずれかに記載の正極材料。

[請求項11] 前記正極活物質は、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_2$ を含む、

請求項 10 に記載の正極材料。

[請求項12] 正極、

負極、および

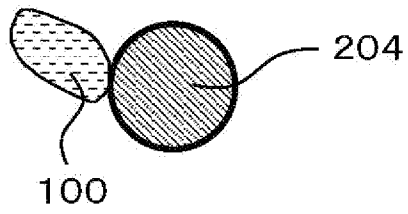
前記正極および前記負極の間に設けられている電解質層、
を備え、

前記正極は、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の正極材料を
含有する、
電池。

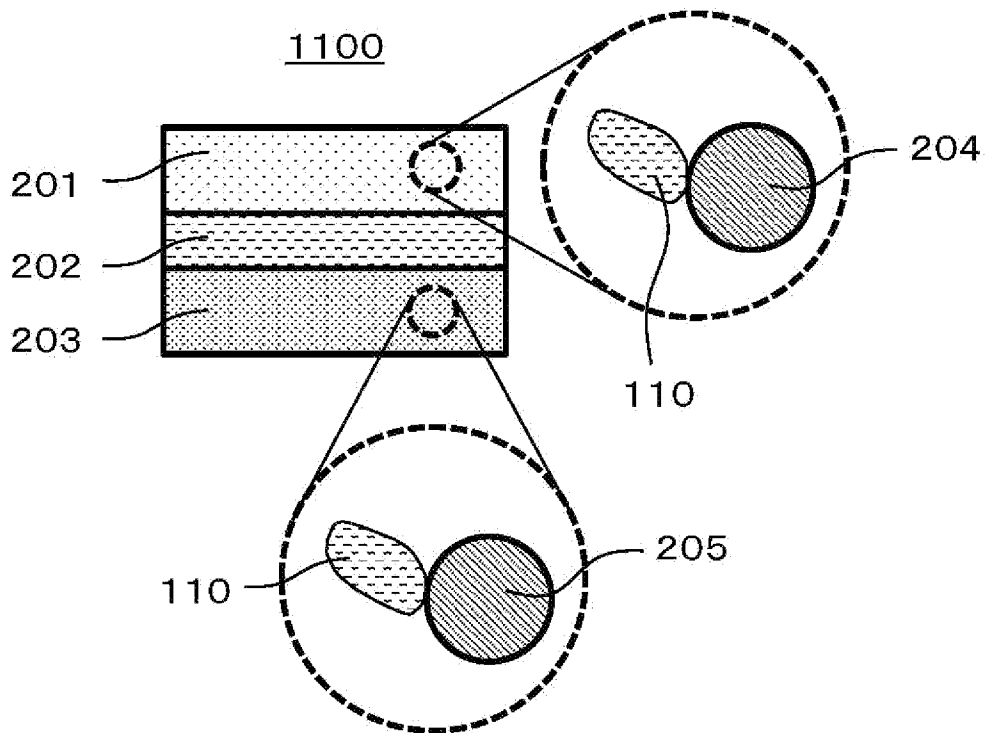
[請求項13] 請求項 12 に記載の電池の充電方法であって、

前記電池を、前記正極の充電電位がリチウムに対して 4.3 V 超と
なるように充電すること、
を含む、電池の充電方法。

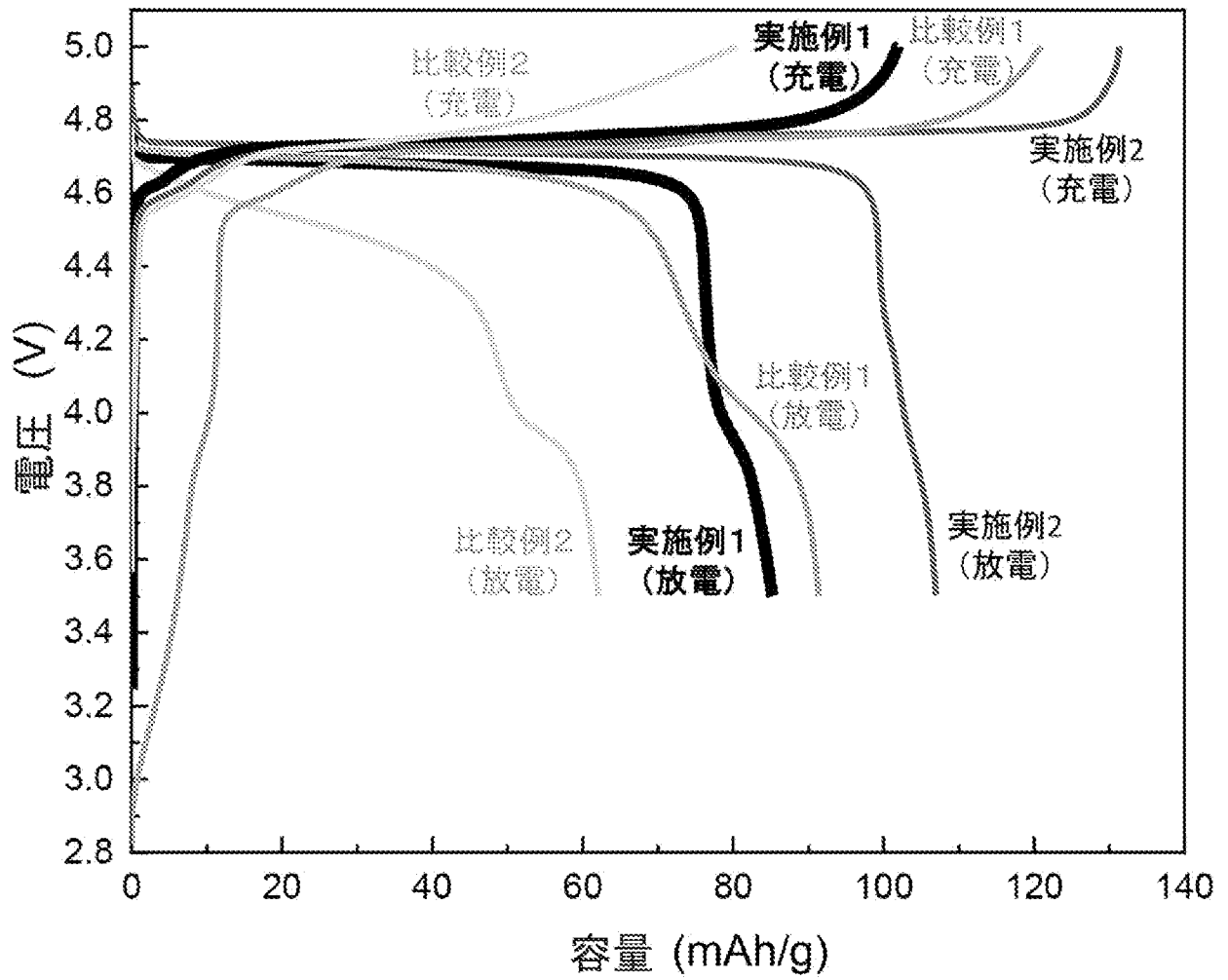
[図1]

1000

[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/025777

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/13 (2010.01)i; H01M 4/62 (2006.01)i; H01M 10/052 (2010.01)i; H01M 10/0562 (2010.01)i; H01M 10/44 (2006.01)i FI: H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/44 Z		
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) H01M4/13; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/44		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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	US 2020/0152976 A1 (THE BOARD OF TRUSTEES OF THE LELAND STANFORD JUNIOR UNIVERSITY) 14 May 2020 (2020-05-14) paragraphs [0025]-[0035], [0043], [0048], [0056], fig. 1, 5, 6	1-3, 8-10, 12-13
Y		11
A		4-7
X	US 2013/0071745 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 21 March 2013 (2013-03-21) paragraphs [0080]-[0128]	1-3, 8-10, 12-13
Y		11
A		4-7
X	CN 110277539 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 24 September 2019 (2019-09-24) paragraphs [0038]-[0122]	1-3, 8-10, 12-13
Y		11
A		4-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 August 2022		Date of mailing of the international search report 06 September 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/025777

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2020/175171 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 03 September 2020 (2020-09-03) claims 1, 6, paragraphs [0079]-[0130]	1-3, 8-10, 12 4-7, 11, 13
Y	WO 2011/024837 A1 (EQUOS RESEARCH CO., LTD.) 03 March 2011 (2011-03-03) paragraph [0028]	11
P, X	WO 2021/161604 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 19 August 2021 (2021-08-19) paragraphs [0094]-[0131]	1-5, 7-10, 12
P, X	WO 2021/186809 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 23 September 2021 (2021-09-23) paragraphs [0095]-[0132]	1-6, 8-10, 12
P, X	WO 2021/186833 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 23 September 2021 (2021-09-23) paragraphs [0096]-[0133]	1-10, 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/025777

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2020/0152976	A1	14 May 2020	WO	2018/222366	A2	
US	2013/0071745	A1	21 March 2013	KR	10-2013-0030660	A	
CN	110277539	A	24 September 2019	(Family: none)			
WO	2020/175171	A1	03 September 2020	US	2021/0359340	A1	claims 1, 6, paragraphs [0100]-[0149]
				EP	3933857	A1	
				CN	113454735	A	
WO	2011/024837	A1	03 March 2011	CN	102576906	A	
WO	2021/161604	A1	19 August 2021	(Family: none)			
WO	2021/186809	A1	23 September 2021	(Family: none)			
WO	2021/186833	A1	23 September 2021	(Family: none)			

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/44(2006.01)i FI: H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/44 Z</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/13; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/44</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年													
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y A</td> <td>US 2020/0152976 A1 (THE BOARD OF TRUSTEES OF THE LELAND STANFORD JUNIOR UNIVERSITY) 14.05.2020 (2020 - 05 - 14) [0025]-[0035], [0043], [0048], [0056], FIGS.1, 5-6</td> <td>1-3, 8-10, 12-13 11 4-7</td> </tr> <tr> <td>X Y A</td> <td>US 2013/0071745 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 21.03.2013 (2013 - 03 - 21) [0080]-[0128]</td> <td>1-3, 8-10, 12-13 11 4-7</td> </tr> <tr> <td>X Y A</td> <td>CN 110277539 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 24.09.2019 (2019 - 09 - 24) [0038]-[0122]</td> <td>1-3, 8-10, 12-13 11 4-7</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" 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。</p> <p>* 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</p>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X Y A	US 2020/0152976 A1 (THE BOARD OF TRUSTEES OF THE LELAND STANFORD JUNIOR UNIVERSITY) 14.05.2020 (2020 - 05 - 14) [0025]-[0035], [0043], [0048], [0056], FIGS.1, 5-6	1-3, 8-10, 12-13 11 4-7	X Y A	US 2013/0071745 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 21.03.2013 (2013 - 03 - 21) [0080]-[0128]	1-3, 8-10, 12-13 11 4-7	X Y A	CN 110277539 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 24.09.2019 (2019 - 09 - 24) [0038]-[0122]	1-3, 8-10, 12-13 11 4-7
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X Y A	US 2020/0152976 A1 (THE BOARD OF TRUSTEES OF THE LELAND STANFORD JUNIOR UNIVERSITY) 14.05.2020 (2020 - 05 - 14) [0025]-[0035], [0043], [0048], [0056], FIGS.1, 5-6	1-3, 8-10, 12-13 11 4-7												
X Y A	US 2013/0071745 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 21.03.2013 (2013 - 03 - 21) [0080]-[0128]	1-3, 8-10, 12-13 11 4-7												
X Y A	CN 110277539 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 24.09.2019 (2019 - 09 - 24) [0038]-[0122]	1-3, 8-10, 12-13 11 4-7												
国際調査を完了した日	17.08.2022	国際調査報告の発送日	06.09.2022											
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）	井原 純 4X 9354 電話番号 03-3581-1101 内線 3477											

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 A	WO 2020/175171 A1 (パナソニック IPマネジメント株式会社) 03.09.2020 (2020 - 09 - 03) [請求項1],[請求項6],[0079]-[0130]	1-3,8-10,12 4-7,11,13
Y	WO 2011/024837 A1 (株式会社エクオス・リサーチ) 03.03.2011 (2011 - 03 - 03) [0028]	11
P, X	WO 2021/161604 A1 (パナソニック IPマネジメント株式会社) 19.08.2021 (2021 - 08 - 19) [0094]-[0131]	1-5,7-10,12
P, X	WO 2021/186809 A1 (パナソニック IPマネジメント株式会社) 23.09.2021 (2021 - 09 - 23) [0095]-[0132]	1-6,8-10,12
P, X	WO 2021/186833 A1 (パナソニック IPマネジメント株式会社) 23.09.2021 (2021 - 09 - 23) [0096]-[0133]	1-10,12

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/JP2022/025777

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 2020/0152976 A1	14.05.2020	WO 2018/222366 A2	
US 2013/0071745 A1	21.03.2013	KR 10-2013-0030660 A	
CN 110277539 A	24.09.2019	(ファミリーなし)	
WO 2020/175171 A1	03.09.2020	US 2021/0359340 A1 Claims.1, 6, [0100]-[0149]	
		EP 3933857 A1	
		CN 113454735 A	
WO 2011/024837 A1	03.03.2011	CN 102576906 A	
WO 2021/161604 A1	19.08.2021	(ファミリーなし)	
WO 2021/186809 A1	23.09.2021	(ファミリーなし)	
WO 2021/186833 A1	23.09.2021	(ファミリーなし)	