

(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7月1日(01.07.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/132406 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/66 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/048307
- (22) 国際出願日: 2020年12月23日(23.12.2020)
- (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 2019-239696 2019年12月27日(27.12.2019) 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: 長尾 賢治(NAGAO Kenji). 杉本 裕太(SUGIMOTO Yuta). 大島 龍也(OSHIMA Tatsuya). 宮崎 晃暢(MIYAZAKI Akinobu).
- (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,

(54) Title: ELECTRODE AND BATTERY

(54) 発明の名称: 電極および電池

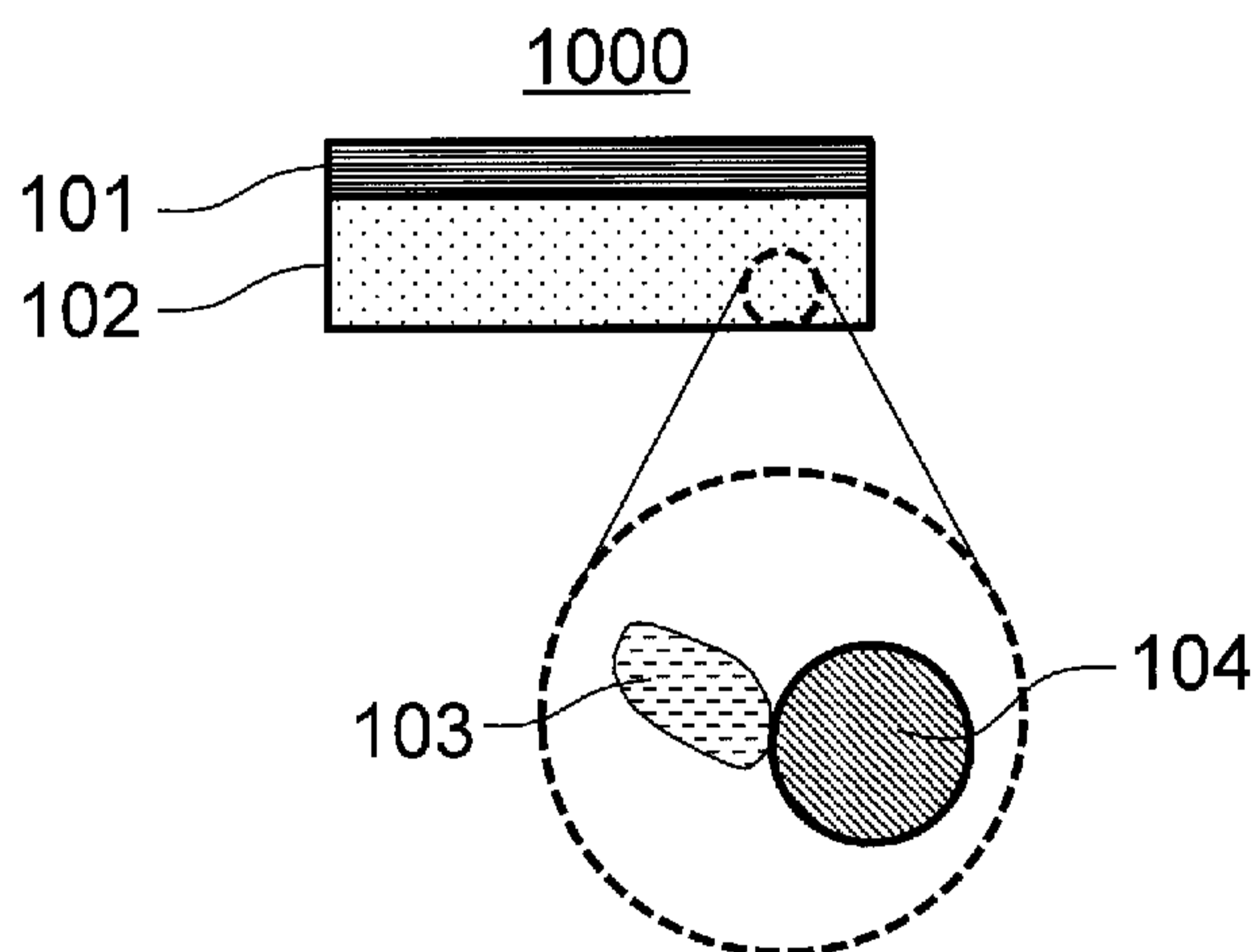


FIG. 1

(57) **Abstract:** An electrode 1000 of the present disclosure comprises: an electrode mixture layer 102; and an electrode current collector layer 101. The electrode current collector layer 101 is in contact with the electrode mixture layer 102. The electrode mixture layer 102 contains a solid electrolyte material 104 and an active material 103. The solid electrolyte material (104) contains Li, M, and X. M is at least one element selected from the group consisting of: metal elements other than Li; and semimetal elements. X is at least one element selected from the group consisting of F, Cl, Br, and I. A surface material of the electrode current collector layer 101 has an iron content of 50 mass% or less, the surface material being in contact with the electrode mixture layer 102.

WO 2021/132406 A1

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))

(57) 要約: 本開示の電極1000は、電極合材層102と、電極集電体層101とを備える。電極集電体層101は、電極合材層102と接触している。電極合材層102が、固体電解質材料104と活物質103とを含む。固体電解質材料104は、Li、M、およびX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種である。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種である。電極集電体層101において、電極合材層102に接触している表面材料における鉄含有率が、50質量%以下である。

明 細 書

発明の名称：電極および電池

技術分野

[0001] 本開示は、電極および電池に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、ハロゲン化物固体電解質、正極活物質、および正極集電体を含む正極、および電池が開示されている。正極集電体には、アルミニウム粉末が使用されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2019/146217号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示は、安定性が向上した電極を提供する。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示の一態様における電極は、
電極合材層と、
電極集電体層と、
を備えた電極であって、
前記電極集電体層は、前記電極合材層と接触しており、
前記電極合材層は、固体電解質材料および活物質を含み、
前記固体電解質材料は、Li、M、およびXを含み、
前記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種であり、
前記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種であり、
前記電極集電体層において、前記電極合材層に接触している表面材料にお

ける鉄含有率が、50質量%以下である。

発明の効果

[0006] 本開示は、安定性が向上した電極を提供する。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図1は、実施の形態1に係る電極1000の断面図を示す。

[図2]図2は、実施の形態2に係る電池2000の断面図を示す。

発明を実施するための形態

[0008] 本開示の第1態様に係る電極は、

電極合材層と、

電極集電体層と、

を備えた電極であって、

前記電極集電体層は、前記電極合材層と接触しており、

前記電極合材層が、固体電解質材料および活物質を含み、

前記固体電解質材料は、Li、M、およびXを含み、

前記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種であり、

前記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種であり、

前記電極集電体層において、前記電極合材層に接触している表面材料における鉄含有率が、50質量%以下である。

[0009] 第1態様に係る電極は、安定性を向上させることができる。

[0010] 本開示の第2態様において、例えば、第1態様に係る電極では、前記表面材料における鉄含有率が、1.5質量%以下であってもよい。

[0011] 第2態様に係る電極は、安定性をより向上させることができる。

[0012] 本開示の第3態様において、例えば、第1態様または第2態様に係る電極では、前記固体電解質材料は、下記の組成式(1)により表されてもよい。



ここで、前記 α 、前記 β 、および前記 γ は、いずれも0より大きい値であ

る。

[0013] 第3態様に係る電極によれば、固体電解質材料のイオン伝導率が向上するので、電極のイオン伝導率が向上し得る。これにより、第3態様に係る電極は、電池に用いられた際に、当該電池の充放電特性を向上させることができる。

[0014] 本開示の第4態様において、例えば、第1から第3態様のいずれか1つに係る電極では、前記Mは、イットリウムを含んでもよい。

[0015] 第4態様に係る電極は、電池に用いられた際に、当該電池の充放電特性をより向上させることができる。

[0016] 本開示の第5態様において、例えば、第1から第4態様のいずれか1つに係る電極では、前記電極集電体層は、主成分としてアルミニウムを含んでもよい。

[0017] 本開示の第6態様において、例えば、第5態様に係る電極では、前記電極集電体層は、アルミニウム以外の元素をさらに含んでもよい。

[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つに係る電極では、前記電極集電体層は、アルミニウム合金を含んでもよい。

[0019] アルミニウムおよびアルミニウム合金は、高い電気伝導性を有する軽量な金属である。したがって、第5から第7態様に係る電極は、安定性の向上に加え、さらに電池に用いられた際に電池の重量エネルギー密度を向上させることができる。

[0020] 本開示の第8態様において、例えば、第1から第7態様のいずれか1つに係る電極では、前記活物質は、正極活物質であってもよい。

[0021] 第8態様に係る電極は、正極の安定性を向上させることができる。

[0022] 本開示の第9態様において、例えば、第1から第7態様のいずれか1つに係る電極では、前記活物質は、負極活物質であってもよい。

[0023] 第9態様に係る電極は、負極の安定性を向上させることができる。

[0024] 本開示の第10の態様に係る電池は、
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、
を備えた電池であって、

前記正極と前記負極のうちの少なくとも一方が、前記正極および前記負極からなる群より選択される少なくとも1つが、第1から第7態様のいずれか1つに係る電極である。

[0025] 第10の態様に係る電池によれば、電極の安定性を向上させることができる。

[0026] 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。

[0027] (実施の形態1)

図1は、実施の形態1に係る電極1000の断面図を示す。実施の形態1における電極1000は、電極集電体層101と、電極合材層102とを含む。電極集電体層101は、電極合材層102と接触している。電極合材層102は、活物質103と、固体電解質材料104とを含む。固体電解質材料104は、Li、M、およびXを含む。ここで、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種であり、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種である。電極集電体層101において、電極合材層102に接触している表面材料における鉄含有率が、50質量%以下である。

[0028] 以上の構成により、実施の形態1における電極1000は、電池（例えば、全固体二次電池）の充放電による固体電解質材料104のイオン伝導度の減少を抑制し、安定性が向上する。

[0029] 電極集電体層101において、電極合材層102に接触している表面材料とは、電極集電体層101の表面のうち電極合材層102と接触している部分の、表面から深さ50nmまでの電極集電体層101の材料である。表面材料における鉄含有率は、表面材料の全質量に対する、表面材料に含まれる鉄の質量の割合である。表面材料における鉄含有率は、例えば、走査型電子顕微鏡－エネルギー分散型X線分光法（SEM－EDX）で求めることがで

きる。SEM-EDXでの測定が困難な場合は、例えばX線光電子分光法（XPS）を用いて表面材料における鉄含有率を求めてもよい。

[0030] 本開示において、「半金属元素」は、B、Si、Ge、As、SbおよびTeである。

[0031] また、本開示において、「金属元素」は、

(i) 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、および、

(ii) 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。

[0032] すなわち、本開示において、「半金属元素」および「金属元素」は、ハロゲン元素と無機化合物を形成した際にカチオンとなり得る元素群である。

[0033] 以下に、実施の形態1に係る電極1000が詳しく説明される。固体電解質材料104は、ハロゲン化物固体電解質材料であってもよい。なお、本開示において「ハロゲン化物固体電解質材料」とは、ハロゲン元素を含み、かつ、硫黄を含まない固体電解質材料を意味する。また、本開示において、硫黄を含まない固体電解質材料とは、硫黄元素が含まれない組成式で表される固体電解質材料を意味する。したがって、ごく微量の硫黄成分、例えば硫黄が0.1質量%以下である固体電解質材料は、硫黄を含まない固体電解質材料に含まれる。ハロゲン化物固体電解質材料は、ハロゲン元素以外のアニオンとして、さらに酸素を含んでもよい。以下では、固体電解質材料104がLi、M、およびXを含むハロゲン化物固体電解質材料である場合の例が説明される。したがって、固体電解質材料104は、ハロゲン化物固体電解質材料104と記載されることがある。

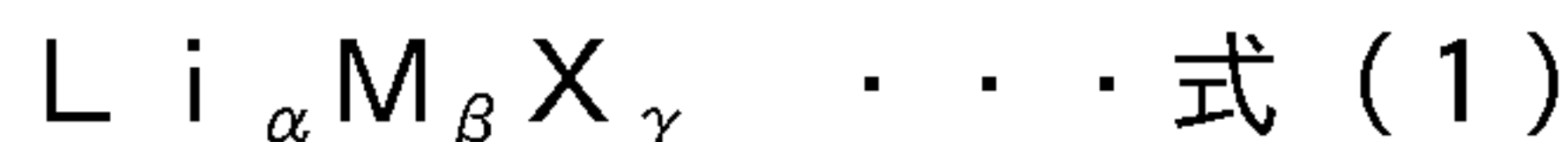
[0034] [電極合材層]

実施の形態1における電極合材層102は、ハロゲン化物固体電解質材料104と活物質103とを含む。以下に、ハロゲン化物固体電解質材料104、活物質103、および電極合材層102が、詳細に説明される。

[0035] <ハロゲン化物固体電解質材料>

上述のとおり、ハロゲン化物固体電解質材料104は、Li、M、およびXを含む材料である。元素Mおよび元素Xは、上述のとおりである。以上の構成によれば、ハロゲン化物固体電解質材料104のイオン伝導率がより向上するので、実施の形態1における電極のイオン伝導率がより向上し得る。これにより、実施の形態1における電極は、電池に用いられた場合に、当該電池の充放電効率を向上させることができる。また、実施の形態1における電極は、電池に用いられた場合に、当該電池の熱的安定性を向上させることができる。また、ハロゲン化物固体電解質材料104は硫黄を含まないので、実施の形態1における電極は、硫化水素ガスの発生を抑制することができる。

[0036] 例えば、ハロゲン化物固体電解質材料104は、下記の組成式(1)により表される材料であってもよい。

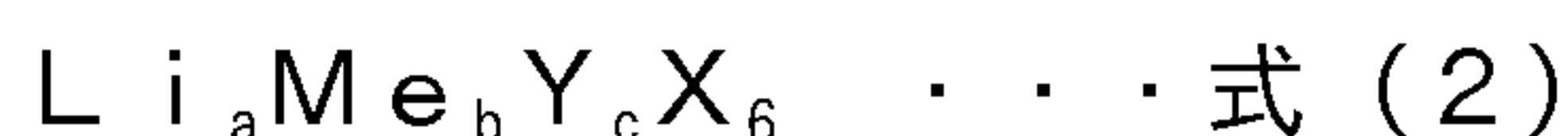


ここで、上記の組成式(1)において、 α 、 β および γ は、いずれも0より大きい値である。 γ は、例えば4または6などであり得る。

[0037] 以上の構成によれば、ハロゲン化物固体電解質材料104のイオン伝導率が向上するので、実施の形態1における電極のイオン伝導率が向上し得る。これにより、実施の形態1における電極1000は、電池に用いられた場合に、当該電池の充放電効率をより向上させることができる。

[0038] 上記組成式(1)において、元素Mは、Y(=イットリウム)を含んでもよい。すなわち、ハロゲン化物固体電解質材料104は、金属元素としてYを含んでもよい。

[0039] Yを含むハロゲン化物固体電解質材料104は、例えば、下記の組成式(2)で表されてもよい。



ここで、 a 、 b 、および c は、 $a + b + 3c = 6$ 、および、 $c > 0$ を満たしてもよい。元素Meは、LiおよびY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種である。mは、元素Meの価数を表す。なお、元素Meが複数種の元素を含む場合、mbは、各元素の組成比に当該元素の価数をかけた値の合計となる。例えば、Meが、元素Me1と元素Me2とを含む場合であって、元素Me1の組成比が b_1 で元素Me1の価数が m_1 、元素Me2の組成比が b_2 で元素Me2の価数が m_2 である場合、 $mb = m_1 b_1 + m_2 b_2$ となる。上記組成式(2)において、元素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種である。

[0040] 元素Meは、例えば、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sc、Al、Ga、Bi、Zr、Hf、Ti、Sn、Ta、GdおよびNbからなる群より選択される少なくとも1種であってもよい。

[0041] ハロゲン化物固体電解質材料104としては、例えば、以下の材料が用いられ得る。以下の材料によれば、ハロゲン化物固体電解質材料104のイオン伝導率がより向上するので、実施の形態1における電極1000のイオン伝導性がより向上し得る。これにより、実施の形態1における電極1000は、電池に用いられた場合に、当該電池の充放電効率をより向上させることができる。

[0042] ハロゲン化物固体電解質材料104は、以下の組成式(A1)により表される材料であってもよい。



ここで、組成式(A1)において、元素Xは、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1種である。また、組成式(A1)において、dは、 $0 < d < 2$ を満たす。

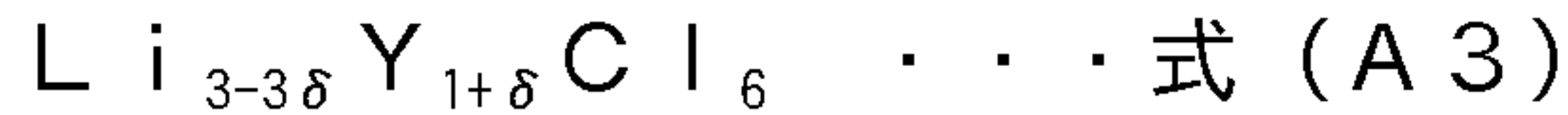
[0043] ハロゲン化物固体電解質材料104は、以下の組成式(A2)により表される材料であってもよい。



ここで、組成式(A2)において、元素Xは、Cl、BrおよびIからなる群より選択される少なくとも1種である。

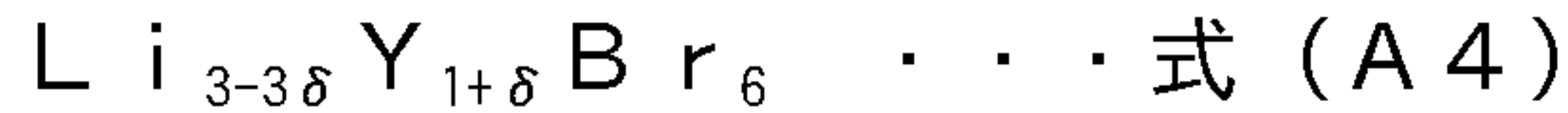
[0044] ハロゲン化物固体電解質材料104は、以下の組成式(A3)により表さ

れる材料であってもよい。



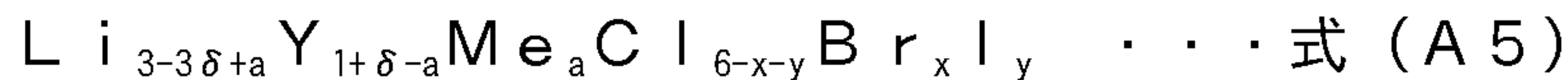
ここで、組成式 (A3) において、 δ は、 $0 < \delta \leq 0.15$ を満たす。

[0045] ハロゲン化物固体電解質材料 104 は、以下の組成式 (A4) により表される材料であってもよい。



ここで、組成式 (A4) において、 δ は、 $0 < \delta \leq 0.25$ を満たす。

[0046] ハロゲン化物固体電解質材料 104 は、以下の組成式 (A5) により表される材料であってもよい。



ここで、組成式 (A5) において、元素 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 種である。

[0047] また、上記組成式 (A5) は、

$$-1 < \delta < 2、$$

$$0 < a < 3、$$

$$0 < (3 - 3\delta + a)、$$

$$0 < (1 + \delta - a)、$$

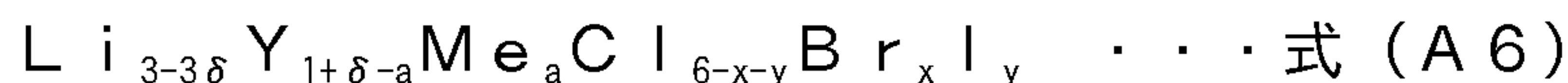
$$0 \leq x \leq 6、$$

$$0 \leq y \leq 6、\text{ および}$$

$$(x + y) \leq 6、$$

を満たす。

[0048] ハロゲン化物固体電解質材料 104 は、以下の組成式 (A6) により表される材料であってもよい。



ここで、上記組成式 (A6) において、元素 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 種である。

[0049] また、上記組成式 (A6) は、

$$-1 < \delta < 1、$$

$$0 < a < 2、$$

$$0 < (1 + \delta - a)、$$

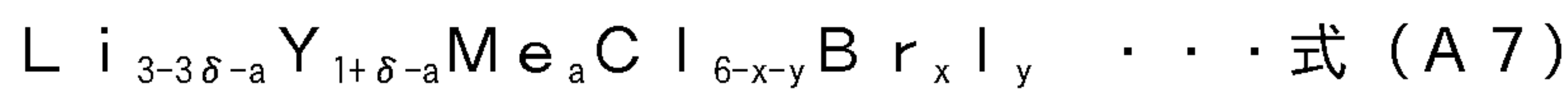
$$0 \leq x \leq 6、$$

$$0 \leq y \leq 6、および$$

$$(x + y) \leq 6、$$

を満たす。

[0050] ハロゲン化物固体電解質材料 104 は、以下の組成式 (A7) により表される材料であってもよい。



ここで、上記組成式 (A7) において、元素 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 種である。

[0051] また、上記組成式 (A7) は、

$$-1 < \delta < 1、$$

$$0 < a < 1.5、$$

$$0 < (3 - 3\delta - a)、$$

$$0 < (1 + \delta - a)、$$

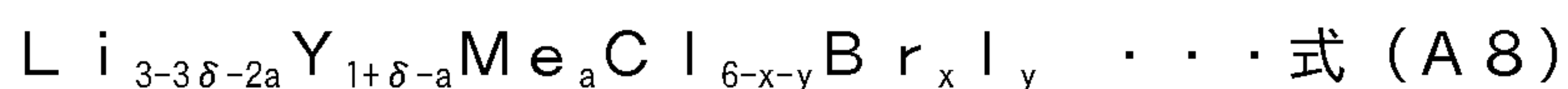
$$0 \leq x \leq 6、$$

$$0 \leq y \leq 6、および$$

$$(x + y) \leq 6、$$

を満たす。

[0052] ハロゲン化物固体電解質材料 104 は、以下の組成式 (A8) により表される材料であってもよい。



ここで、上記組成式 (A8) において、元素 Me は、Ta および Nb からなる群より選択される少なくとも 1 種である。

[0053] また、上記組成式 (A8) は、

$$-1 < \delta < 1、$$

$$0 < a < 1.2、$$

$$0 < (3 - 3\delta - 2a),$$

$$0 < (1 + \delta - a),$$

$$0 \leq x \leq 6,$$

$$0 \leq y \leq 6, \text{ および}$$

$$(x + y) \leq 6,$$

を満たす。

[0054] ハロゲン化物固体電解質材料 104 として、より具体的には、例えば、 Li_3YX_6 、 Li_2MgX_4 、 Li_2FeX_4 、 $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_4$ 、 $\text{Li}_3(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_6$ などが用いられ得る。ここで、これらの材料において、元素 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 種である。なお、本開示において、式中の元素を「(Al, Ga, In)」のように表すとき、この表記は、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、「(Al, Ga, In)」は、「Al、Ga、および 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。

[0055] また、ハロゲン化物固体電解質材料 104 の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、針状、球状、楕円球状、など、であってもよい。例えば、ハロゲン化物固体電解質材料 104 の形状は、粒子状であってもよい。

[0056] 次に、ハロゲン化物固体電解質材料 104 の製造方法について説明する。ここでは、上記の組成式 (1) で表されるハロゲン化物固体電解質材料の製造方法について例示する。

[0057] まず、目的の組成に応じて、例えば二元系ハロゲン化物の原料粉を複数種用意する。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のことをいう。例えば、 Li_3YCl_6 を作製する場合には、原料粉 LiCl と原料粉 YCl_3 とを 3 : 1 のモル比で用意する。このとき、原料粉の種類を選択することで、組成式 (1) における「M」および「X」の元素種を決定することができる。また、原料粉の種類、原料粉の配合比および合成プロセスを調整することで、組成式 (1) における「 α 」、「 β 」および「

γ」の値を調整できる。

[0058] 原料粉を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。もしくは、原料粉を混合および粉砕した後、真空中または不活性雰囲気中で焼結してもよい。焼成条件は、例えば、100℃から550℃の範囲内で、1時間以上の焼成を行えばよい。これらの方法により、上記の組成式(1)で表されるハロゲン化物固体電解質材料が得られる。

[0059] なお、ハロゲン化物固体電解質材料の結晶相の構成(すなわち、結晶構造)は、原料粉同士の反応方法および反応条件により調整もしくは決定することができる。

[0060] <活物質>

実施の形態1における活物質103は、正極活物質または負極活物質である。

[0061] 正極活物質は、例えば、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である。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、または遷移金属オキシ窒化物などである。リチウム含有遷移金属酸化物の例は、 $Li(Ni, Co, Al)O_2$ 、 $Li(Ni, Co, Mn)O_2$ 、または $LiCoO_2$ などである。正極活物質として、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物が用いられた場合、電極1000および電池の製造コストを安くでき、電池の平均放電電圧を高めることができる。

[0062] また、電池のエネルギー密度を高めるために、正極活物質として、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムを用いてもよい。例えば、正極活物質は、 $Li(Ni, Co, Mn)O_2$ であってもよい。

[0063] 負極活物質は、例えば、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である。負極活物質の例は、金属材料、炭素材料、酸化物、窒化物、錫化合物、または珪素化合物などである。金属材料は

、単体の金属であってもよく、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などである。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、または非晶質炭素などである。珪素（Si）、錫（Sn）、珪素化合物、または錫化合物などが用いられることによって、電池の容量密度を向上させることができる。

[0064] <電極合材層>

電極合材層102は、上述のとおり、ハロゲン化物固体電解質材料104を含んでいる。この構成によれば、電極合材層102の内部のイオン伝導性が高くなり、高出力での動作が可能となる。

[0065] 電極合材層102に含まれるハロゲン化物固体電解質材料104の形状が粒子状（例えば、球状）の場合、当該ハロゲン化物固体電解質材料104のメジアン径は、100 μ m以下であってもよい。ハロゲン化物固体電解質材料104のメジアン径が100 μ m以下である場合、活物質103とハロゲン化物固体電解質材料104とが電極合材層102において良好に分散し得る。これにより、電池の充放電特性が向上する。

[0066] 電極合材層102に含まれるハロゲン化物固体電解質材料104のメジアン径は、活物質103のメジアン径より小さくてもよい。これにより、ハロゲン化物固体電解質材料104と活物質103とが良好に分散し得る。

[0067] 活物質103のメジアン径は、0.1 μ m以上かつ100 μ m以下であってもよい。活物質のメジアン径が0.1 μ m以上である場合、電極合材層102において、活物質103とハロゲン化物固体電解質材料104とが良好に分散し得る。この結果、電極1000が用いられた電池の充放電特性が向上する。活物質103のメジアン径が100 μ m以下である場合、活物質内のリチウム拡散速度が向上する。このため、電極1000が用いられた電池が高出力で動作し得る。

[0068] ここで、メジアン径とは、体積基準の粒度分布における累積体積が50%となる粒径をいう。体積基準の粒度分布は、レーザ回折散乱法によって求められる。以下の他の材料についても同様である。

- [0069] 電極合材層102に含まれる活物質103とハロゲン化物固体電解質材料104の体積分率を「 $v1 : 100 - v1$ 」とするとき、 $30 \leq v1 \leq 95$ が満たされてもよい。ここで、 $v1$ は、電極合材層102に含まれる活物質103および固体電解質材料104の合計体積を100としたときの活物質103の体積分率を示す。 $30 \leq v1$ を満たす場合、十分な電池のエネルギー密度を確保しやすい。 $v1 \leq 95$ を満たす場合、電池の高出力での動作がより容易となる。
- [0070] 電極合材層102の厚みは、 $10 \mu\text{m}$ 以上かつ $500 \mu\text{m}$ 以下であってもよい。電極合材層102の厚みが $10 \mu\text{m}$ 以上の場合、十分な電池のエネルギー密度の確保が容易となる。電極合材層102の厚みが $500 \mu\text{m}$ 以下の場合、電池の高出力での動作がより容易となる。
- [0071] 活物質103は、ハロゲン化物固体電解質材料104との界面抵抗を低減するために、被覆材料により被覆されていてもよい。被覆材料としては、電子伝導性が低い材料が用いられ得る。被覆材料としては、酸化物材料および酸化物固体電解質材料などが用いられ得る。
- [0072] 被覆材料に用いられる酸化物材料としては、例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 Nb_2O_5 、 WO_3 、および ZrO_2 などが用いられ得る。
- [0073] 被覆材料に用いられる酸化物固体電解質材料としては、例えば、 LiNbO_3 などの Li-Nb-O 化合物、 LiBO_2 および Li_3BO_3 などの Li-B-O 化合物、 LiAlO_2 などの Li-Al-O 化合物、 Li_4SiO_4 などの Li-Si-O 化合物、 Li_2SO_4 などの Li-S-O 化合物、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などの Li-Ti-O 化合物、 Li_2ZrO_3 などの Li-Zr-O 化合物、 Li_2MoO_3 などの Li-Mo-O 化合物、 LiV_2O_5 などの Li-V-O 化合物、 Li_2WO_4 などの Li-W-O 化合物などが用いられ得る。酸化物固体電解質材料は、イオン伝導率が高く、高電位安定性が高い。このため、酸化物固体電解質材料が被覆材料として用いられることで、電池の充放電効率をより向上することができる。
- [0074] [電極集電体層]

特許文献 1 は、ハロゲン化物固体電解質、活物質、および正極集電体を含む正極、ならびに電池を開示している。特許文献 1 に開示されている電池において、正極集電体には、アルミニウム粉末が使用されている。すなわち、特許文献 1 に開示されている正極は、ハロゲン化物固体電解質、活物質、およびアルミニウム集電体を含んでいる。特許文献 1 によれば、特許文献 1 に開示されている正極は、この構成により電池の充放電効率を向上させることができる。ただし、特許文献 1 には、ハロゲン化物固体電解質、活物質、および集電体を含む電極が与える電極の安定性への影響の詳細について明らかにされていない。

[0075] 本発明者らは、ハロゲン化物固体電解質材料、活物質、および集電体を含む電池について検討した。その結果、本発明者らは、ハロゲン化物固体電解質材料と鉄とが接触した状態で、充放電、すなわち酸化還元反応が繰り返された場合、ハロゲン化物固体電解質材料中で鉄の腐食が起こることを見出した。そして本発明者らは、これによりハロゲン化物固体電解質材料のイオン伝導度の減少、およびハロゲン化物固体電解質材料の抵抗増大が起こり、電極の安定性が低下するという課題が生じることを見出した。この課題は、ハロゲン化物固体電解質材料と鉄とが反応することによって生じると考えられる。より詳しく説明すると、ハロゲン化物固体電解質材料が有する M-X のようなイオン結合性が高い結合部位が反応することが理由であると考えられる。なお、このような現象は、硫化物固体電解質材料が有する P-S 結合、および、酸化物固体電解質材料が有する M-O 結合のような、共有結合性が高い結合部位では生じ難いと考えられる。すなわち、上記のような課題は、ハロゲン化物固体電解質材料特有の課題であると考えられる。

[0076] 本発明者らは、上記の知見に基づいて、さらに検討を進めた。その結果、電極集電体層について、ハロゲン化物固体電解質材料を含む電極合材層に接触している表面材料における鉄含有率を 50 質量%以下にすることで、ハロゲン化物固体電解質材料が集電体と組み合わせられる構成であっても、ハロゲン化物固体電解質材料のイオン伝導度の減少を抑制できることが見出された

。上述のとおり、実施の形態1における電極1000において、電極集電体層101では、ハロゲン化物固体電解質材料104を含む電極合材層102に接触する表面材料における鉄含有率は、50質量%以下である。これにより、実施の形態1における電極1000は、電池の充放電によるハロゲン化物固体電解質材料104のイオン伝導度の減少を抑制することで、電極1000の安定性を向上させることができる。

[0077] 実施の形態1における電極1000において、電極集電体層101では、ハロゲン化物固体電解質材料104を含む電極合材層102に接触する表面材料における鉄含有率が、7.9質量%未満であってもよい。上記表面材料における鉄含有率は、原子%（すなわち、at.%）で表して、4at.%未満であってもよい。

[0078] 実施の形態1における電極1000において、電極集電体層101では、ハロゲン化物固体電解質材料104を含む電極合材層102に接触する表面材料における鉄含有率が、1.5質量%以下であってもよい。

[0079] 以下、「電極集電体層101において、電極合材層102に接触している表面材料」は、「表面材料」と略されることがある。

[0080] 実施の形態1における電極1000において、電極集電体層101は、その表面のうち少なくとも電極合材層102に接触している表面材料の鉄含有率が、0質量%であってもよい。すなわち、表面材料が鉄を含有しなくてもよい。表面材料が鉄を含有しないことにより、ハロゲン化物固体電解質材料104のイオン伝導度の減少がより抑制され得る。したがって、表面材料が鉄を含有しないことにより、実施の形態1における電極1000は、ハロゲン化物固体電解質材料104の高いイオン伝導度を保ちつつ、電極1000の安定性をより向上させることができる。

[0081] 表面材料が鉄を含む場合、表面材料の鉄含有率は、0.12質量%以上であってもよい。

[0082] 実施の形態1における電極1000において、電極集電体層101は、その表面のうち少なくとも電極合材層102に接触する表面材料の鉄含有率が

50質量%以下であれば、表面材料は鉄を含有してもよい。鉄含有率が50質量%以下であれば、実施の形態1における電極1000は、電極集電体層101の強度向上とハロゲン化物固体電解質材料104のイオン伝導度の低下抑制の両立を実現し、電極1000の安定性をより向上させることができる。

[0083] 実施の形態1における電極1000において、電極集電体層101は、その表面のうち少なくとも電極合材層102に接触する表面材料の鉄含有率が50質量%以下であれば、表面材料は鉄を含有してもよい。鉄含有率が50質量%以下であれば、実施の形態1における電極1000は、電極集電体層101の強度向上とハロゲン化物固体電解質材料104のイオン伝導度の低下抑制の両立を実現し、電極1000の安定性をより向上させることができる。

[0084] 実施の形態1における表面材料に用いられる材料の例は、炭素(C)、シリコン(Si)、ビスマス(Bi)、アンチモン(Sb)、鉛(Pb)、スズ(Sn)、鉄(Fe)、クロム(Cr)、亜鉛(Zn)、タンタル(Ta)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、カドミウム(Cd)、マンガン(Mn)、ジルコニウム(Zr)、チタン(Ti)、アルミニウム(Al)、ベリリウム(Be)、トリウム(Th)、マグネシウム(Mg)、ナトリウム(Na)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)、リチウム(Li)、バナジウム(V)、タングステン(W)、銅(Cu)、銀(Ag)、金(Au)、または白金(Pt)である。実施の形態1における表面材料は、炭素(C)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、および、アルミニウム(Al)からなる群より選択される少なくとも1つを含有することが好ましい。表面材料は、上記金属の合金を含有していてもよい。表面材料は、主成分としてアルミニウムを含んでいてもよい。ここで、「表面材料が主成分としてアルミニウムを含有する」とは、表面材料におけるアルミニウム含有率が50質量%以上であることを意味する。表面材料は、アルミニウム以外

の元素をさらに含んでもよい。表面材料は、アルミニウム合金を含んでもよい。なお、表面材料がアルミニウムのみからなる場合、すなわち表面材料におけるアルミニウムの含有率が100質量%である場合、表面の自然酸化膜が電極合材層102との接触抵抗を増大させる可能性がある。したがって、表面材料は、アルミニウム以外の元素を含有することが望ましい。また、表面材料におけるアルミニウムの含有率は、90質量%以下であってもよく、70質量%以下であってもよい。

[0085] 表面材料は、炭素 (C)、シリコン (Si)、ビスマス (Bi)、アンチモン (Sb)、鉛 (Pb)、スズ (Sn)、鉄 (Fe)、クロム (Cr)、亜鉛 (Zn)、タンタル (Ta)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、カドミウム (Cd)、マンガン (Mn)、ジルコニウム (Zr)、チタン (Ti)、ベリリウム (Be)、トリウム (Th)、マグネシウム (Mg)、ナトリウム (Na)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba)、カリウム (K)、ルビジウム (Rb)、セシウム (Cs)、リチウム (Li)、バナジウム (V)、タングステン (W)、銅 (Cu)、銀 (Ag)、金 (Au)、および白金 (Pt) からなる群より選択される少なくとも1つを含有していてもよい。

[0086] 表面材料が銅を含む場合、銅の含有率は4.5質量%以下であってもよい。ハロゲン化物固体電解質材料と銅とが接触した状態で、充放電、すなわち酸化還元反応が繰り返された場合、ハロゲン化物固体電解質材料中への銅の溶出、拡散、および析出が起こる場合がある。そして、これによりハロゲン化物固体電解質材料のイオン伝導度の減少、および活物質とハロゲン化物固体電解質材料との反応界面の阻害を起こり、電池のサイクル特性が低下する場合がある。しかし、銅の含有率が4.5質量%以下である場合、ハロゲン化物固体電解質材料が集電体と組み合わせられる構成であっても、ハロゲン化物固体電解質材料のイオン伝導度の減少を抑制でき、その結果、電池のサイクル特性を向上させることができる。

[0087] 表面材料は、コンタミネーション等を考慮して、上記課題を解決できる範

困で、上記材料以外のその他の元素または成分を含んでもよい。例えば、電極集電体層 101 の表面の一部に不可避免的な酸化被膜等が形成されていてもよい。すなわち、表面材料は、不可避免的な酸化物などを含んでいてもよい。

[0088] 電極 1000 において、電極集電体層 101 は、少なくとも電極合材層 102 に接触する表面が表面材料から構成されていればよい。電極集電体層 101 は、表面のみが表面材料で構成されていてもよいし、表面及び内部の全体が表面材料と同じ材料で構成されてもよい。

[0089] 例えば、電極集電体層 101 の内部を構成する材料の表面を、めっきまたはスパッタ等によって表面材料で被覆することにより、電極合材層 102 に接触する表面が表面材料から構成された電極集電体層 101 が作製され得る。また、グラビアコーターまたはダイコーターなどにより、表面材料の溶液または表面材料の分散液が、電極集電体層 101 の内部を構成する材料の表面上に塗布されることによって、電極合材層 102 に接触する表面が表面材料から構成された電極集電体層 101 が作製され得る。

[0090] 電極集電体層 101 の厚みは、0.1 μm 以上かつ 1 mm 以下であってもよい。電極集電体層 101 の厚みが 0.1 μm 以上の場合には、電極集電体層 101 の強度が向上するため、電極集電体層 101 の破損が抑制される。また、電極集電体層 101 の厚みが 1 mm 以下の場合には、電極 1000 の電気抵抗が減少し、電池の高出力での動作が容易となる。すなわち、電極集電体層 101 の厚みが適切に調整されていると、電池の安定的な製造を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。

[0091] 実施の形態 1 における電極集電体層 101 の材料には、金属または金属合金が用いられてもよい。金属の例は、アルミニウム、鉄、または銅などである。金属合金の例は、アルミニウム合金またはステンレス鋼 (SUS) などである。

[0092] 電極集電体層 101 は、主成分としてアルミニウムを含有していてもよい。ここで、「電極集電体層 101 が主成分としてアルミニウムを含有する」とは、電極集電体層 101 におけるアルミニウム含有率が 50 質量%以上で

あることを意味する。アルミニウムは、高い電気伝導性を有する軽量な金属である。したがって、アルミニウムを主成分として含有する電極集電体層101を備えた電極1000は、優れた安定性を有し、さらに電池に用いられた際に、電池の重量エネルギー密度を向上させることができる。主成分としてアルミニウムを含有する電極集電体層101は、アルミニウム以外の元素をさらに含んでいてもよい。なお、電極集電体層101がアルミニウムのみからなる場合、すなわち電極集電体層101におけるアルミニウムの含有率が100%である場合、表面の自然酸化膜が電極合材層102との接触抵抗を増大させる可能性がある。したがって、電極集電体層101は、アルミニウム以外の元素を含有することが望ましい。また、電極集電体層101におけるアルミニウムの含有率は、90質量%以下であってもよく、70質量%以下であってもよい。

[0093] 電極集電体層101は、アルミニウム合金を含有していてもよい。アルミニウム合金は、軽量かつ高強度である。したがって、アルミニウム合金を含有する電極集電体層101を備えた電極1000は、高い重量エネルギー密度および高い耐久性を両立した電池を実現できる。アルミニウム合金は、特に限定されない。例えば、Al-Cu合金、Al-Mn合金、Al-Mn-Cu合金、またはAl-Fe-Cu合金等が例示される。

[0094] 実施の形態1における電極集電体層101の材料として、Al-Mn-Cu合金が用いられてもよい。Al-Mn-Cu合金は、高い強度を有し、かつ、優れた成形性および耐食性を有する。したがって、Al-Mn-Cu合金を含有する電極集電体層101を備えた電極1000は、電極1000の安定性をより向上させることができる。

[0095] 実施の形態1における電極集電体層101には、上記のアルミニウム合金の表面に、表面材料として炭素(C)材料が設けられたものが用いられてもよい。炭素材料の例は、天然黒鉛および人造黒鉛などの黒鉛類、アセチレンブラックおよびケッチェンブラックなどのカーボンブラック類、または炭素繊維などの導電性繊維類である。また、炭素材料は、コークス、黒鉛化途上

炭素、球状炭素、または非晶質炭素などであってもよい。アルミニウム合金上に表面材料として炭素材料が設けられることで、電極集電体層 101 の耐食性の向上を図ることができる。

[0096] 実施の形態 1 における電極 1000 の製造方法としては、例えば、電極合材層 102 を構成するハロゲン化物固体電解質材料 104 および活物質 103 を含む分散体を、電極集電体層 101 上に塗工する方法が挙げられる。分散体としては、溶媒中にハロゲン化物固体電解質材料 104 および活物質 103 を分散させたスラリーを用いてもよい。溶媒には、ハロゲン化物固体電解質と反応しない溶媒、例えばトルエンのような芳香族系溶媒が用いられ得る。塗工方法の例は、ダイコート法、グラビアコート法、ドクターブレード法、バー塗工法、スプレー塗工法、または静電塗工法である。

[0097] (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。

[0098] 図 2 は、実施の形態 2 に係る電池 2000 の断面図を示す。

[0099] 実施の形態 2 における電池 2000 は、正極 201 と、負極 203 と、電解質層 202 と、を備える。

[0100] 正極 201 および負極 203 からなる群から選択される少なくとも 1 つが、上述の実施の形態 1 における電極（例えば、電極 1000）である。すなわち、正極 201 および負極 203 からなる群から選択される少なくとも 1 つが、実施の形態 1 で説明された電極合材層 102 および電極集電体層 101 を備える。

[0101] 電解質層 202 は、正極 201 と負極 203 との間に配置される。

[0102] 以上の構成により、実施の形態 2 の電池 2000 は、電極の安定性を向上させることができる。

[0103] なお、実施の形態 2 における電池 2000 においては、正極 201 が、上述の実施の形態 1 における電極 1000 であってもよい。この場合、正極 201 が、実施の形態 1 で説明された電極合材層 102 および電極集電体層 1

01を備える。

[0104] 以上の構成によれば、電池2000の電極の安定性をより向上させることができる。

[0105] 電解質層202は電解質材料を含む層である。当該電解質材料は、例えば、固体電解質材料である。すなわち、電解質層202は、固体電解質層であってもよい。電解質層202に含まれる固体電解質材料としては、例えば、硫化物固体電解質材料、酸化物固体電解質材料、ハロゲン化物固体電解質材料、高分子固体電解質材料、および錯体水素化物固体電解質材料などが用いられ得る。固体電解質材料は、例えば、ハロゲン化物固体電解質材料であってもよい。

[0106] 本開示において「酸化物固体電解質材料」とは、酸素を含む固体電解質材料をいう。ここで、酸化物固体電解質材料は、酸素以外のアニオンとして、硫黄およびハロゲン元素以外のアニオンを更に含んでもよい。

[0107] 「ハロゲン化物固体電解質材料」は、実施の形態1で説明したとおりであって、上述の実施の形態1における電極合材層102に含まれる固体電解質材料104に相当する。

[0108] 硫化物固体電解質材料としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、および $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ などが用いられ得る。また、これらに、 LiX 、 Li_2O 、 MO_q 、および/または Li_pMO_q などが添加されてもよい。ここで、「 LiX 」における元素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種である。また、「 MO_q 」および「 Li_pMO_q 」における元素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種である。また、「 MO_q 」および「 Li_pMO_q 」におけるpおよびqは、いずれも自然数である。

[0109] 酸化物固体電解質材料としては、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型固体電解質材料、 $(\text{LaLi})\text{TiO}_3$ 系のペロブスカイト型固体電解質材料、 $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 Li_4SiO_4

、 LiGeO_4 およびその元素置換体を代表とするLISICON型固体電解質材料、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 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材料、 Li_3PO_4 およびそのN置換体、 LiBO_2 、 Li_3BO_3 などのLi-B-O化合物をベースとして、 Li_2SO_4 、 Li_2CO_3 などが添加されたガラス、ならびに、ガラスセラミックスなどが用いられ得る。

- [0110] 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を用い得る。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。このため、イオン伝導率をより高めることができる。リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ などを用い得る。リチウム塩は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。
- [0111] 錯体水素化物固体電解質としては、例えば、 $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ 、 $\text{LiBH}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ などが用いられ得る。
- [0112] なお、電解質層202は、固体電解質材料を、主成分として含んでもよい。すなわち、電解質層202は、固体電解質材料を、例えば、電解質層202の全体に対する質量割合で70%以上（70質量%以上）、含んでもよい。
- [0113] 以上の構成によれば、電池2000の充放電特性をより向上させることができる。
- [0114] なお、電解質層202は、固体電解質材料を主成分として含みながら、さらに、不可避的な不純物、または、固体電解質材料を合成する際に用いられる出発原料および副生成物および分解生成物など、を含んでもよい。
- [0115] また、電解質層202は、固体電解質材料を、例えば、混入が不可避な不純物を除いて、電解質層202の全体に対する質量割合で100%（100質量%）、含んでもよい。
- [0116] 以上の構成によれば、電池2000の充放電特性を、より向上させること

ができる。

[0117] なお、電解質層 202 は、固体電解質材料として挙げられた材料のうちの 2 種類以上を含んでもよい。例えば、電解質層 202 は、ハロゲン化物固体電解質材料と硫化物固体電解質材料とを含んでもよい。

[0118] 電解質層 202 の厚みは、 $1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $300\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。電解質層 202 の厚みが $1\ \mu\text{m}$ 以上の場合には、正極 201 と負極 203 とが短絡する可能性が低くなる。また、電解質層 202 の厚みが $300\ \mu\text{m}$ 以下の場合には、高出力での動作が容易となる。すなわち、電解質層 202 の厚みが適切に調整されていると、電池 2000 の十分な安全性を確保できるとともに、電池 2000 を高出力で動作させることができる。

[0119] 電池 2000 に含まれる固体電解質材料の形状は、限定されない。固体電解質材料の形状は、例えば、針状、球状、楕円球状などであってもよい。固体電解質材料の形状は、例えば、粒子状であってもよい。

[0120] 正極 201 および負極 203 の少なくとも一方は、電解質材料を含んでもよく、例えば固体電解質材料を含んでもよい。固体電解質材料としては、電解質層 202 を構成する材料として例示された固体電解質材料が用いられ得る。以上の構成によれば、正極 201 または負極 203 内部のイオン伝導性（例えば、リチウムイオン伝導性）が高くなり、高出力での動作が可能となる。

[0121] また、正極 201 または負極 203 は、固体電解質材料として硫化物固体電解質材料を用い、活物質を被覆する被覆材料として、上述のハロゲン化物固体電解質材料を用いてもよい。

[0122] 正極 201 は、例えば、正極活物質として、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。正極活物質として、上述の実施の形態 1 に例示の材料を用いてもよい。

[0123] 正極 201 に含まれる固体電解質材料の形状が粒子状（例えば、球状）の場合、当該固体電解質材料のメジアン径は、 $100\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。固体電解質材料のメジアン径が $100\ \mu\text{m}$ 以下である場合、正極活物質と

固体電解質材料とが正極 201 において良好に分散し得る。これにより、電池 2000 の充放電特性が向上する。

[0124] 正極 201 に含まれる固体電解質材料のメジアン径は、正極活物質のメジアン径より小さくてもよい。これにより、固体電解質材料と正極活物質とが良好に分散し得る。

[0125] 正極活物質のメジアン径は、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上かつ $100 \mu\text{m}$ 以下であってもよい。正極活物質のメジアン径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上である場合、正極 201 において、正極活物質と固体電解質材料とが良好に分散し得る。この結果、電池 2000 の充放電特性が向上する。正極活物質のメジアン径が $100 \mu\text{m}$ 以下である場合、正極活物質内のリチウム拡散速度が向上する。このため、電池 2000 が高出力で動作し得る。

[0126] 正極 201 に含まれる正極活物質と固体電解質材料の体積分率を「 $v_2 : 100 - v_2$ 」とするとき、 $30 \leq v_2 \leq 95$ が満たされてもよい。ここで、 v_2 は、正極 201 に含まれる正極活物質および固体電解質材料の合計体積を 100 としたときの正極活物質の体積分率を示す。 $30 \leq v_2$ を満たす場合、十分な電池 2000 のエネルギー密度を確保しやすい。 $v_2 \leq 95$ を満たす場合、電池 2000 の高出力での動作がより容易となる。

[0127] 正極 201 の厚みは、 $10 \mu\text{m}$ 以上かつ $500 \mu\text{m}$ 以下であってもよい。正極 201 の厚みが $10 \mu\text{m}$ 以上の場合、十分な電池 2000 のエネルギー密度の確保が容易となる。正極 201 の厚みが $500 \mu\text{m}$ 以下の場合、電池 2000 の高出力での動作がより容易となる。

[0128] 負極 203 は、例えば、負極活物質として、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。負極活物質として、上述の実施の形態 1 に例示の材料を用いてもよい。

[0129] 負極活物質のメジアン径は、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上かつ $100 \mu\text{m}$ 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材料とが良好に分散し得る。これにより、電池 2000 の充放電特性が向上する。負極活物質のメジアン径が 100

μm 以下である場合、負極活物質内のリチウム拡散速度が向上する。このため、電池2000が高出力で動作し得る。

[0130] 負極活物質のメジアン径は、固体電解質材料のメジアン径よりも大きくてもよい。これにより、固体電解質材料と負極活物質とが良好に分散し得る。

[0131] 負極203に含まれる負極活物質と固体電解質材料の体積分率を「 $v_3 : 100 - v_3$ 」とするとき、 $30 \leq v_3 \leq 95$ が満たされてもよい。ここで、 v_3 は、負極203に含まれる負極活物質および固体電解質材料の合計体積を100としたときの負極活物質の体積分率を示す。 $30 \leq v_3$ を満たす場合、十分な電池2000のエネルギー密度を確保しやすい。 $v_3 \leq 95$ を満たす場合、電池2000の高出力での動作がより容易となる。

[0132] 負極203の厚みは、 $10\mu\text{m}$ 以上かつ $500\mu\text{m}$ 以下であってもよい。負極203の厚みが $10\mu\text{m}$ 以上である場合、十分な電池2000のエネルギー密度の確保が容易となる。負極203の厚みが $500\mu\text{m}$ 以下である場合、電池2000の高出力での動作がより容易となる。

[0133] 正極活物質および負極活物質は、各活物質と固体電解質材料との界面抵抗を低減するために被覆材料により被覆されていてもよい。被覆材料としては、電子伝導性が低い材料が用いられ得る。被覆材料としては、酸化物材料および酸化物固体電解質材料などが用いられ得る。被覆材料として、上述の実施の形態1に例示の材料を用いてもよい。

[0134] 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つには、粒子同士の密着性を向上する目的で、結着剤が含まれてもよい。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、ポリカ

ーボネート、ポリエーテルサルフォン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、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、カルボキシメチルセルロース、およびエチルセルロースなどが挙げられる。また、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、ブタジエン、スチレン、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、アクリル酸エステル、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種以上をモノマーとして含む共重合体も、用いられ得る。これらは、1種が単独で用いられてもよいし、2種以上が組み合わせられて用いられてもよい。

[0135] 結着剤として、結着性に優れる理由から、エラストマーが用いられてもよい。なお、エラストマーとは、弾性を有するポリマーのことである。また、結着剤として用いられるエラストマーは、熱可塑性エラストマーであってもよいし、熱硬化性エラストマーであってもよい。結着剤が、熱可塑性エラストマーを含んでいてもよい。熱可塑性エラストマーとして、例えば、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン (SEBS)、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン (SEPS)、スチレン-エチレン-エチレン-プロピレン-スチレン (SEEPS)、ブチレンゴム (BR)、イソプレンゴム (IR)、クロロプレンゴム (CR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム (NBR)、スチレン-ブチレンゴム (SBR)、スチレン-ブタジエン-スチレン (SBS)、スチレン-イソプレン-スチレン (SIS)、水素化イソプレンゴム (HIR)、水素化ブチルゴム (HIBR)、水素化ニトリルゴム (HNBR)、水素化スチレン-ブチレンゴム (HSBR)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、およびポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 等を挙げることができる。また、これらのうちから選択された2種類以上が、混合されて用いられもよい。結着剤が熱可塑性エラストマーを含む場合、電池製造時において熱圧縮した際、電極1000の高充填を実現できる。

[0136] 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つには、リチウムイオンの授受を容易にし、電池2000の出力特性を向上する目的で、非水電解質液、ゲル電解質、またはイオン液体が含まれてもよい。

[0137] 非水電解液は、非水溶媒および非水溶媒に溶解したリチウム塩を含む。非水溶媒としては、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、およびフッ素溶媒などが用いられ得る。環状炭酸エステル溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、およびブチレンカーボネートなどが挙げられる。鎖状炭酸エステル溶媒としては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、およびジエチルカーボネートなどが挙げられる。環状エーテル溶媒としては、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、および1,3-ジオキサランなどが挙げられる。鎖状エーテル溶媒としては、1,2-ジメトキシエタン、および1,2-ジエトキシエタンなどが挙げられる。環状エステル溶媒としては、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。鎖状エステル溶媒としては、酢酸メチルなどが挙げられる。フッ素溶媒としては、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、およびフルオロジメチレンカーボネートなどが挙げられる。非水溶媒として、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し、これらから選択される2種以上の非水溶媒の混合物が使用されてもよい。

[0138] 非水電解液には、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、およびフルオロジメチレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも1つのフッ素溶媒が含まれていてもよい。

[0139] リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、および $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)$

などが挙げられる。リチウム塩として、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し、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リットル以上かつ2 mol/lリットル以下であってもよい。

[0140] ゲル電解質としては、ポリマー材料に非水電解液を含ませた材料が用いられ得る。ポリマー材料としては、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、およびエチレンオキシド結合を有するポリマーなどが挙げられる。

[0141] イオン液体を構成するカチオンは、テトラアルキルアンモニウム、およびテトラアルキルホスホニウムなどの脂肪族鎖状4級カチオン、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、およびピペリジニウム類などの脂肪族環状アンモニウム、ピリジニウム類、およびイミダゾリウム類などの含窒ヘテロ環芳香族カチオンなどであってもよい。イオン液体を構成するアニオンは、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 SO_3CF_3^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)^-$ 、および $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ などであってもよい。イオン液体はリチウム塩を含有してもよい。

[0142] 正極201および負極203の少なくとも一方は、電子伝導性を高める目的で導電助剤を含んでもよい。導電助剤としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛類、アセチレンブラック、およびケッチェンブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維および金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボンおよびアルミニウムなどの導電性粉末類、酸化亜鉛および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、ポリアニリン、ポリピロール、およびポリチオフェンなどの導電性高分子などを用い得る。導電助剤として炭素材料を用いると、低コスト化を図ることができる。

[0143] 電池の形状は、例えば、コイン型、円筒型、角型、シート型、ボタン型、扁平型、および積層型などが挙げられる。

[0144] 実施の形態2における電池2000は、例えば、正極用の集電体材料、正極形成用の材料、電解質層形成用の材料、負極形成用の材料、負極用の集電体材料をそれぞれ準備し、公知の方法で、正極、電解質層、および負極がこの順に配置された積層体を作製することによって製造してもよい。

実施例

[0145] 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、本開示の電極および電池は、以下の実施例に限定されない。

[0146] <実施例1>

[ハロゲン化物固体電解質材料の作製]

露点 -60°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 YCl_3 と LiCl と LiBr とを、 $\text{YCl}_3:\text{LiCl}:\text{LiBr}=1:1:2$ のモル比で秤量した。その後、これらの原料粉末を混合し、得られた混合物を、電気炉を用いて、2時間、 520°C で焼成処理し、ハロゲン化物固体電解質材料である $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ （以下、「LYBC」と記載する）を得た。得られたLYBCにp-クロロトルエンを加え、湿式微粉碎・分散機を用いて粉碎後、乾燥することで、LYBC微粉（メジアン径 $D_{50}=0.4\mu\text{m}$ ）を得た。

[0147] [硫化物固体電解質材料の作製]

露点 -60°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 Li_2S と P_2S_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。その後、得られた混合物を、遊星型ボールミル（フリッチュ社製、P-7型）を用い、10時間、 510rpm でミリング処理した。得られたガラス状の固体電解質を、不活性雰囲気中、 270°C で、2時間熱処理した。以上により、ガラスセラミックス状の固体電解質材料である $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ （以下、「LPS」と記載する）を得た。

[0148] [評価サンプルの作製]

絶縁性を有する外筒の中で、 $\Phi 9.2\text{mm}$ に打ち抜いたアルミニウム合金A1085、LYBC 100mg 、およびLPS 100mg がこの順に積層

され、積層体が得られた。この積層体に720MPaの圧力が印加された。LPSに金属リチウムが設置され、再度40MPaの圧力が印加されて、評価サンプルが得られた。アルミニウム合金A1085が、電極集電体層として用いられた。

[0149] 次に、評価サンプルの上下にステンレス鋼リードが付設された。

[0150] 次に、絶縁性フェルールを用いて、絶縁性外筒内部が外気雰囲気から遮断され、当該外筒の内部が密閉された。

[0151] 最後に、4本のボルトで評価サンプルを上下から拘束することで、評価サンプルに面圧150MPaが印加された。

[0152] 以上により、実施例1の評価サンプルが作製された。実施例1の評価サンプルに含まれる電極において、ハロゲン化物固体電解質材料に接触する電極集電体層の表面材料の鉄含有率は、0.12質量%であった。

[0153] <実施例2>

評価サンプルの作製において、電極集電体層としてアルミニウム合金A3003（Fe含有率0.7質量%）が用いられた。このこと以外の項目は、上述の実施例1の方法と同様に実施し、実施例2の評価サンプルを得た。ハロゲン化物固体電解質材料に接触する電極集電体層の表面材料の鉄含有率は、0.7質量%であった。

[0154] <実施例3>

評価サンプルの作製において、電極集電体層としてアルミニウム合金A8021（Fe含有率1.5質量%）が用いられた。このこと以外の項目は、上述の実施例1の方法と同様に実施し、実施例3の評価サンプルを得た。ハロゲン化物固体電解質材料に接触する電極集電体層の表面材料の鉄含有率は1.5質量%であった。

[0155] <比較例1>

評価サンプルの作製において、集電体としてステンレス鋼SUS304（Fe含有率70質量%）が用いられた。このこと以外の項目は、上述の実施例1の方法と同様に実施し、比較例1の評価サンプルを得た。ハロゲン化物

固体電解質材料に接触する電極集電体層の表面材料の鉄含有率は70質量%であった。

[0156] <評価サンプルの評価>

[サイクリックボルタンメトリー]

上述の実施例1～3、および比較例1の評価サンプルを用いて、以下の条件でサイクリックボルタンメトリーを行った。

[0157] 評価サンプルを25℃の恒温槽に配置した。

[0158] 2.5V v. s. Li/Li⁺から4.3V v. s. Li/Li⁺の電位範囲を走査速度2mV/sで電位走査した。

[0159] 上述の実施例1から3、および比較例1の評価サンプルそれぞれについて、3V v. s. Li/Li⁺から4.3V v. s. Li/Li⁺の範囲の合計電流値と、サイクリックグラムにおける酸化のピークトップの電流量とを得た。これらの結果を表1に示す。

[0160] [X線光電子分光法]

上述の、サイクリックボルタンメトリー測定実施後の比較例1の評価サンプルを取り出し、エタノールで洗浄した。XPSにより、ハロゲン化物固体電解質材料と接触している電極集電体層の表面とその深さ方向の元素分析を実施した。この結果を表2に示す。

[0161] [表1]

	電極集電体層の材料の種類	電極集電体層の表面材料の鉄含有率 [質量%]	3Vv. s. Li/Li ⁺ から4.3Vv. s. Li/Li ⁺ の合計電流値 [mA]	ピークトップの電流量 [μA]
実施例1	アルミニウム合金 A1085	0.12	0.319	0.029
実施例2	アルミニウム合金 A3003	0.7	0.212	0.014
実施例3	アルミニウム合金 A8021	1.5	0.820	0.478
比較例1	ステンレス鋼 SUS304	70	1.789	0.596

[0162] [表2]

Atomic Concentration (at. %)

深さ(nm)	Fe	Cl	Br
0	4	3	7
1	25	5	3
3	43	2	<1
5	63	2	<1
10	70	2	<1
20	73	<1	<1
30	77	<1	<1
50	79	<1	<1
70	78	<1	<1
100	76	<1	<1

[0163] <考察>

表1に示す実施例1から3の結果と、比較例1の結果との比較により、ハロゲン化物固体電解質材料に接触する電極集電体層の表面材料の鉄含有率が50質量%以下の集電体を用いた評価サンプルの場合、3V v. s. Li/Li⁺から4.3V v. s. Li/Li⁺の合計電流値と、サイクリックグラムにおける酸化のピークトップの電流量が小さく、電極の安定性が向上することが確認された。

[0164] また、表2に示すXPSによる比較例1のSUS304で形成された電極集電体層の表面および深さ分析により、ハロゲン化物固体電解質材料に含まれるClおよびBrが検出された。この結果から、電極集電体層に含まれるFeが腐食され、電極集電体層が劣化していることが確認された。

[0165] 以上より、本開示の電極が用いられることで、電極の安定性が向上することが確認された。なお、本開示の電極とは、

電極合材層と、電極集電体層と、を備え、

前記電極集電体層は、前記電極合材層と接触しており、

前記電極合材層が、固体電解質材料と活物質とを含み、

前記固体電解質材料は、Li、M、およびXを含み、

前記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種であり、

前記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種であり、

前記電極集電体層において、前記電極合材層に接触している表面材料における鉄含有率が、50質量%以下である、
電極である。

産業上の利用可能性

[0166] 本開示の電池は、例えば、全固体リチウムイオン二次電池などとして利用され得る。

請求の範囲

- [請求項1] 電極合材層と、
電極集電体層と、
を備えた電極であって、
前記電極集電体層は、前記電極合材層と接触しており、
前記電極合材層は、固体電解質材料および活物質を含み、
前記固体電解質材料は、Li、M、およびXを含み、
前記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種であり、
前記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種であり、
前記電極集電体層において、前記電極合材層に接触している表面材料における鉄含有率が、50質量%以下である、
電極。
- [請求項2] 前記表面材料における鉄含有率が、1.5質量%以下である、
請求項1に記載の電極。
- [請求項3] 前記固体電解質材料は、下記の組成式(1)により表され、
$$Li_{\alpha}M_{\beta}X_{\gamma} \cdots \text{式(1)}$$

ここで、前記 α 、前記 β 、および前記 γ は、いずれも0より大きい値である、
請求項1または2に記載の電極。
- [請求項4] 前記Mは、イットリウムを含む、
請求項1から3のいずれか一項に記載の電極。
- [請求項5] 前記電極集電体層は、主成分としてアルミニウムを含む、
請求項1から4のいずれか一項に記載の電極。
- [請求項6] 前記電極集電体層は、アルミニウム以外の元素をさらに含む、
請求項5に記載の電極。
- [請求項7] 前記電極集電体層は、アルミニウム合金を含む、

請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の電極。

[請求項8]

前記活物質は、正極活物質である、

請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の電極。

[請求項9]

前記活物質は、負極活物質である、

請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の電極。

[請求項10]

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、

を備えた電池であって、

前記正極および前記負極からなる群より選択される少なくとも 1 つが、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の電極である、
電池。

[図1]

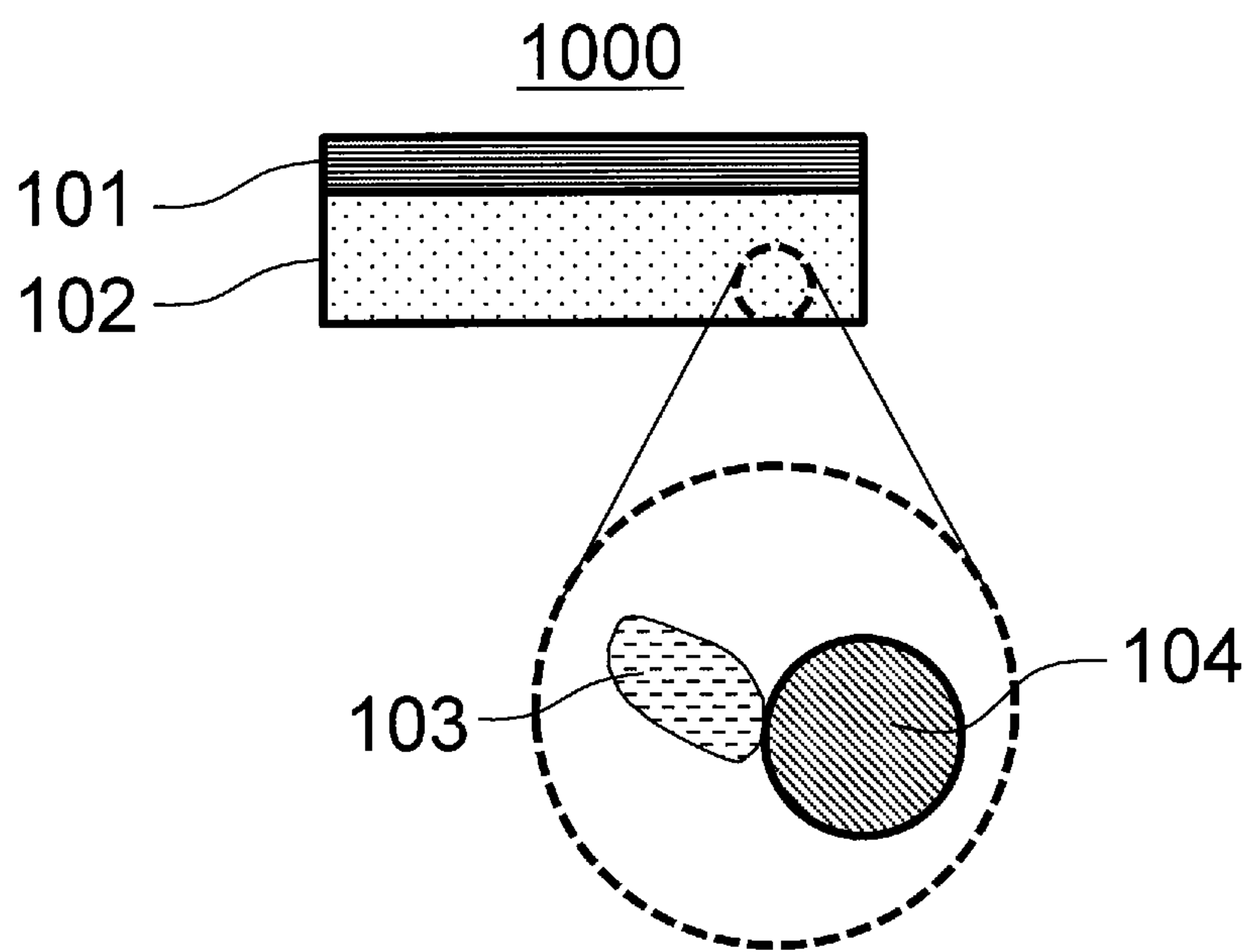


FIG. 1

[図2]

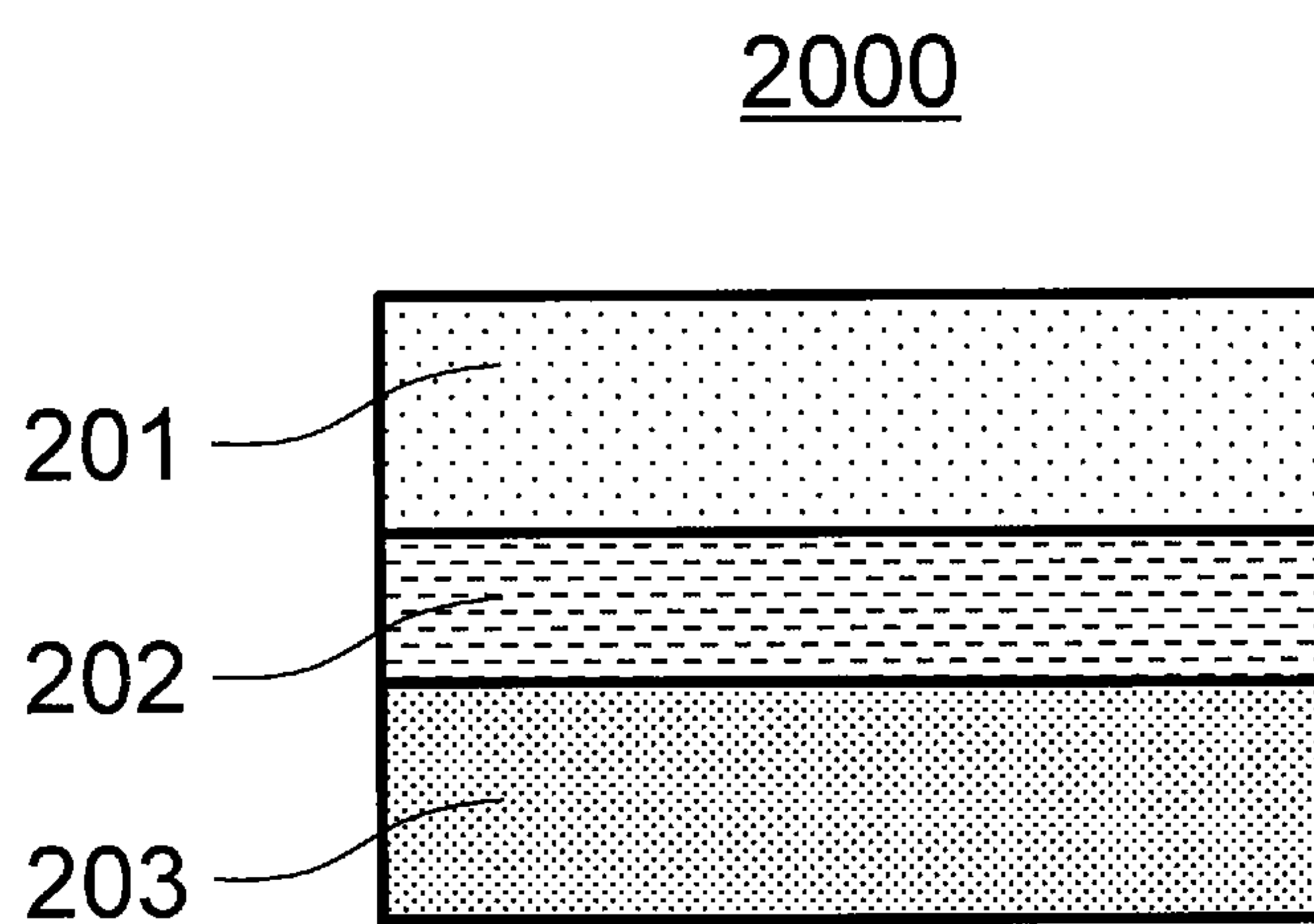


FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/048307

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/13 (2010.01) i; H01M 4/62 (2006.01) i; H01M 4/66 (2006.01) i
 FI: H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M4/66 A

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; H01M4/66

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 Y A	WO 2019/135346 A1 (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 11 July 2019 (2019-07-11) paragraphs [0130]-[0138], [0203]-[0207], [0228]	1-6, 8, 10 7 9
X Y A	WO 2019/146217 A1 (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 01 August 2019 (2019-08-01) paragraphs [0151]-[0160]	1-6, 8, 10 7 9
Y	WO 2017/065145 A1 (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 20 April 2017 (2017-04-20) paragraph [0015]	7
Y	WO 2019/146295 A1 (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 01 August 2019 (2019-08-01) paragraphs [0105]-[0114]	1-4, 9-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
 09 March 2021 (09.03.2021)

Date of mailing of the international search report
 30 March 2021 (30.03.2021)

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

International application No.

PCT/JP2020/048307

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2019/230592 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 05 December 2019 (2019-12-05) paragraphs [0202], [0208], [0217], [0263]-[0275], [0286]-[0292], [0295], [0297]-[0299]	1-4, 9-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/048307

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2019/135346 A1	11 Jul. 2019	US 2020/0328464 A1 paragraphs [0132]- [0140], [0205]- [0209], [0229] EP 3736891 A1 CN 111295789 A	
WO 2019/146217 A1	01 Aug. 2019	US 2020/0350624 A1 paragraphs [0190]- [0203] EP 3745522 A1 CN 111587508 A	
WO 2017/065145 A1	20 Apr. 2017	US 2019/0006713 A1 paragraph [0018] EP 3425718 A1 CN 108140891 A	
WO 2019/146295 A1	01 Aug. 2019	KR 10-2018-0064523 A US 2020/0350562 A1 paragraphs [0198]- [0212] EP 3745498 A1 CN 111566848 A	
WO 2019/230592 A1	05 Dec. 2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/66(2006.01)i FI: H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M4/66 A		
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）） H01M4/13; H01M4/62; H01M4/66 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 Y A	WO 2019/135346 A1（パナソニックIPマネジメント株式会社）11.07.2019（2019 - 07 - 11） 段落0130-0138, 0203-0207, 0228	1-6, 8, 10 7 9
X Y A	WO 2019/146217 A1（パナソニックIPマネジメント株式会社）01.08.2019（2019 - 08 - 01） 段落0151-0160	1-6, 8, 10 7 9
Y	WO 2017/065145 A1（セントラル硝子株式会社）20.04.2017（2017 - 04 - 20） 段落0015	7
Y	WO 2019/146295 A1（パナソニックIPマネジメント株式会社）01.08.2019（2019 - 08 - 01） 段落0105-0114	1-4, 9-10
<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。		
* 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 09.03.2021		国際調査報告の発送日 30.03.2021
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） 小川 進 4X 8414 電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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
Y	WO 2019/230592 A1 (富士フィルム株式会社) 05.12.2019 (2019 - 12 - 05) 段落0202, 0208, 0217, 0263-0275, 0286-0292, 0295, 0297-0299	1-4, 9-10

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/JP2020/048307

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2019/135346	A1	11.07.2019	US	2020/0328464	A1	段落0132-0140, 0205-0209, 0229
				EP	3736891	A1	
				CN	111295789	A	
WO	2019/146217	A1	01.08.2019	US	2020/0350624	A1	段落0190-0203
				EP	3745522	A1	
				CN	111587508	A	
WO	2017/065145	A1	20.04.2017	US	2019/0006713	A1	段落0018
				EP	3425718	A1	
				CN	108140891	A	
				KR	10-2018-0064523	A	
WO	2019/146295	A1	01.08.2019	US	2020/0350562	A1	段落0198-0212
				EP	3745498	A1	
				CN	111566848	A	
WO	2019/230592	A1	05.12.2019	(ファミリーなし)			