

(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16日(16.02.2023)



(10) 国際公開番号

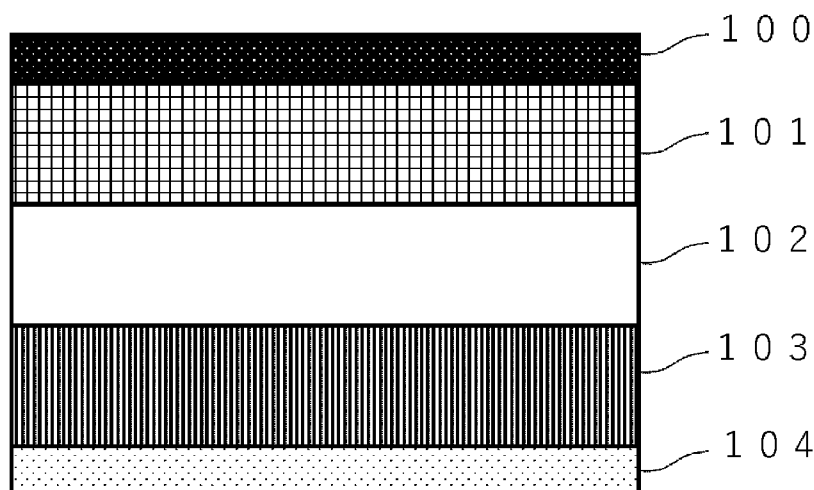
WO 2023/017673 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/80 (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 4/66 (2006.01) H01M 10/0585 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/023790
- (22) 国際出願日: 2022年6月14日(14.06.2022)
- (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 2021-130968 2021年8月10日(10.08.2021) JP
特願 2021-130969 2021年8月10日(10.08.2021) JP
特願 2022-069727 2022年4月20日(20.04.2022) JP
- (71) 出願人: パナソニック I P マネジメント株式会社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中心区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 大戸 貴司(OTO Takashi). 大前 孝紀(OMAE Takanori). 藤本 正久(FUJIMOTO Masahisa). 相良 暁彦(SAGARA Akihiko).
- (74) 代理人: 鎌田 健司, 外(KAMATA Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中心区城見2丁目1番61号 パナソニック I P 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,

(54) Title: BATTERY

(54) 発明の名称: 電池

1 0 0 0



(57) Abstract: A battery according to the present disclosure comprises a first electrode, a second electrode, and a solid electrolyte layer that is positioned between the first electrode and the second electrode, wherein: the solid electrolyte layer includes a first solid electrolyte; the first electrode has a base material that is a porous body, and an active material layer that is positioned on the surface of the base material; and the active material layer includes a Bi- and Ni-including alloy.

(57) 要約: 本開示による電池は、第一電極と、第二電極と、前記第一電極と前記第二電極との間に位置する固体電解質層と、を備え、前記固体電解質層は、第一固体電解質を含み、前記第一電極は、多孔体である基材と、前記基材の表面に位置する活物質層と、を有し、前記活物質層は、B i および N i を含む合金を含む。

[続葉有]

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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：電池

技術分野

[0001] 本開示は、電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、研究開発が盛んに行われているリチウム二次電池では、用いられる電極により、充放電電圧、充放電サイクル寿命特性、保存特性などの電池特性が大きく左右される。このことから、電極活物質を改善することにより、電池特性の向上が図られている。

[0003] 例えば、充電の際に電気化学的にリチウムと合金化するアルミニウム、シリコン、錫などを電極として用いるリチウム二次電池が古くから提案されている。特許文献1は、シリコンと錫と遷移金属とを有する合金からなる負極材料を含む負極、正極、および電解質を備えたリチウム二次電池を開示している。

[0004] 特許文献2は、活物質として集電体上に設けられたシリコン薄膜を用いた負極と、正極と、電解質とを備えるリチウム二次電池を開示している。

[0005] リチウムと合金化する金属として、ビスマス（Bi）が挙げられる。非特許文献1には、Bi粉末を用いて作製された、Biを負極活物質として含む負極が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第4898737号公報

特許文献2：特許第3733065号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：山口裕之著「ポリアクリル酸と金属酸化物の反応物からなるリチウム電池用非晶質高分子負極活物質の合成とその電気化学的特性」三重大学、博士論文、2015年

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本開示は、充放電特性の改善に適した構造を有する電池を提供する。

課題を解決するための手段

[0009] 本開示の電池は、
第一電極と、
第二電極と、
前記第一電極と前記第二電極との間に位置する固体電解質層と、
を備え、
前記固体電解質層は、第一固体電解質を含み、
前記第一電極は、
多孔体である基材と、
前記基材の表面に位置する活物質層と、を有し、
前記活物質層は、B i およびN i を含む合金を含む。

発明の効果

[0010] 本開示によれば、充放電特性の改善に適した構造を有する電池を提供できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、本開示の実施形態に係る電池の構成例を模式的に示す断面図である。

[図2]図2は、本開示の実施形態に係る電池における第一電極の構成例を模式的に示す部分拡大断面図である。

[図3]図3は、本開示の実施形態に係る電池の変形例を模式的に示す断面図である。

[図4]図4は、ニッケルメッシュ上に作製されたB i N i 薄膜で構成された活物質層のX線回折パターンの一例を示すグラフである。

[図5]図5は、実施例1に係る試験セルの充放電試験の結果を示すグラフであ

る。

[図6]図6は、実施例2において多孔質ニッケル上に作製されたB i N i 薄膜で構成された活物質層のX線回折パターンの一例を示すグラフである。

[図7]図7は、実施例2に係る試験セルの充放電試験の結果を示すグラフである。

[図8]図8は、実施例3において多孔質ニッケル上に作製されたB i N i 薄膜で構成された活物質層のX線回折パターンの一例を示すグラフである。

[図9]図9は、実施例3に係る試験セルの充放電試験の結果を示すグラフである。

[図10]図10は、ニッケル箔上に作製されたB i N i 薄膜で構成された活物質層のX線回折パターンの一例を示すグラフである。

[図11]図11は、参考例1に係る試験セルの充放電試験の結果を示すグラフである。

[図12]図12は、実施例1で用いた第一電極について、充電前、充電後、放電後の第一電極のX線回折パターンの一例を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0012] (本開示の基礎となった知見)

[背景技術]の欄に記載したとおり、リチウム二次電池では、電極活物質の改善によって電池特性の向上が図られている。

[0013] 負極活物質としてリチウム金属が用いられる場合、重量当りおよび体積当りともに高いエネルギー密度を有するリチウム二次電池が得られる。しかし、このような構成を有するリチウム二次電池では、充電時にリチウムがデンドライト状に析出する。析出したリチウム金属の一部が電解液と反応するため、充放電効率が低く、サイクル特性が劣るという問題があった。

[0014] これに対し、炭素、特に黒鉛が負極として使用されることが提案されている。炭素が使用された負極では、炭素へのリチウムの挿入および離脱によって、充電および放電が行われる。このような構成を有する負極では、充放電機構上、リチウム金属がデンドライト状に析出しない。また、このような構

成を有する負極が採用されたりチウム二次電池では、反応がトポクティックなため可逆性が非常に良好であり、充放電効率がほぼ100%である。これらのことから、炭素、特に黒鉛が使用された負極が採用されたりチウム二次電池が実用化されている。しかし、黒鉛の理論容量密度は 372 mAh/g であり、これはリチウム金属の理論容量密度 3884 mAh/g の $1/10$ 程度である。したがって、黒鉛が使用された負極の活物質容量密度は低い。さらに、黒鉛の実容量密度がほぼ理論容量密度まで達しているため、黒鉛が使用された負極においては、高容量化が限界にきている。

[0015] これらに対し、充電の際に電気化学的にリチウムと合金化するアルミニウム、シリコン、錫などを電極として用いるリチウム二次電池が古くから提案されている。リチウムと合金化する金属の容量密度は、黒鉛の容量密度より格段に大きい。特にシリコンの理論容量密度は大きい。したがって、リチウムと合金化するアルミニウム、シリコン、錫などが用いられた電極は、高い容量を示す電池用負極として有望であり、これを負極とする種々の二次電池が提案されている（特許文献1）。

[0016] しかし、上記のようなリチウムと合金化する金属が用いられた負極は、リチウムを吸蔵すると膨張し、リチウムを放出すると収縮する。充放電においてこのような膨張および収縮を繰り返すと、電極活物質である合金自体が充放電により微粉化し負極の集電特性が悪化することから、十分なサイクル特性が得られていなかった。このような欠点を改良しようと、次のようないくつかの試みがなされている。例えば、表面を荒らした集電体上にシリコンをスパッタリングまたは蒸着で堆積させる、あるいは錫を電気めっきで堆積させる試みがなされている（特許文献2）。この試みでは、活物質、すなわちリチウムと合金化する金属が薄膜となって集電体と密着しているので、リチウムの吸蔵および放出により負極が膨張および収縮を繰り返しても、集電性がほとんど低下しない。

[0017] しかし、上記のようにスパッタリングまたは蒸着で活物質を形成した場合は、製造コストが高く、実用的ではない。製造コストの安価な電気めっきで

活物質を形成するのが実用的であるが、シリコンは電気めっきが非常に困難である。また、電気めっきの安易な錫には、放電平坦性が乏しく、電池の電極として使いにくいという問題があった。

[0018] また、リチウムと合金化する金属として、ビスマス (Bi) が挙げられる。Bi は、リチウム (Li) と、 LiBi および Li_3Bi という化合物を作る。 LiBi の電位および Li_3Bi の電位は、互いにほとんど差がない。一方、放電平坦性が乏しい錫では、リチウムと形成される化合物が数種あり、それぞれの化合物の電位が互いにかなり異なる。すなわち、Bi は、錫のような、リチウムと形成される複数種の化合物間で電位が大きく異なるという性質を持たない。このため、Bi を活物質として含む電極は、電位がフラットであるため放電平坦性に優れている。したがって、Bi を活物質として含む電極は、電池の電極として適していると考えられる。

[0019] しかし、Bi は、展性延性に乏しく、金属板または金属箔という形態での製造は困難であり、得られる形態は小球または粉末となる。このため、Bi を活物質として含む電極としては、Bi 粉末を集電体上に塗布することによって製造される電極が検討されている。しかし、このような Bi 粉末を用いて製造された電極は、充放電を繰り返すことによって微粉化し集電特性が悪化することから、十分なサイクル特性は得られていなかった。例えば、非特許文献 1 では、Bi 粉末を用い、かつ PVdF (ポリフッ化ビニリデン) または PI (ポリイミド) を結着剤として用いて Bi を活物質として含む電極が作製されている。非特許文献 1 では、この電極を用いて作製された電池の充放電がなされている。しかし、作製された電極の初期充放電カーブとサイクル特性の結果はいずれも非常に劣悪である。0.0421T 相当という非常に低いレートで測定されているが、初期の充放電効率も低く、サイクル劣化も激しいことより実用に供せるものではない。このサイクル劣化については、非特許文献 1 に、Li 挿入時に Bi 活物質が膨張、Li 脱離時に Bi 活物質が収縮するに当たって、活物質が微細化して電子伝導パスがとれなくなり容量の低下が起きると考えられる、と示されている。

[0020] 本発明者らは、上述のように、Liと形成される複数種の化合物間で電位が大きく異なるという性質を持たず、放電平坦性に優れているBiに着目し、サイクル特性を向上し得る電池について鋭意検討を行った。その結果、本発明者らは、BiおよびNiを含む合金を活物質として用いた場合、電池のサイクル特性が向上するという新たな技術思想に到達した。

[0021] 本発明者らは、BiおよびNiを含む合金が活物質として用いられる電池について、さらに詳しく検討を進めた。

[0022] 例えば、Ni箔にBiを電気めっきしてBi電気めっき層を作製し、これを熱処理することでNi箔よりBi電気めっき層へNiを固相内拡散させる。これにより、金属間化合物であるBiおよびNiを含む合金（例えば、BiNi）が合成され得る。このBiおよびNiを含む合金は、Ni箔よりBi電気めっき層へとNiを熱処理により固相拡散させることによって得られている。これにより、集電体として機能し得るNi箔と、活物質であるBiNiとの界面が強固に結着し、電池電極として充放電する際の活物質の膨張収縮による集電体と活物質層界面での剥離によるサイクル特性の低下を改善することができる。

[0023] しかし、本発明者らがさらに検討を進めたところ、上記のようにNi箔上に形成されたBi電気めっき層を利用してBiおよびNiを含む合金が合成され、これによって得られた電極には、充放電特性、例えば初期効率について、改善の余地があることが判明した。本発明者らは、Ni箔にBi電気めっきし、これを熱処理することによってBiNiが合成された、Ni箔上にBiおよびNiを含む合金が設けられた構成を有する電極の充放電特性について、具体的な検討を行った。詳しくは、Ni箔上にBiおよびNiを含む合金としてBiNiが設けられた構成を有する電極を作用極として用い、対極としてインジウムーリチウム金属を用い、電解質層に固体電解質である $\text{Li}_3\text{YBr}_4\text{Cl}_2$ を用いた電池について、充放電を行った。その結果、BiNiの理論容量である 300mAh/g に対して、初期充電容量は70%以下であり、放電容量は60%以下であり、初期効率は79.8%であった。

[0024] 本発明者らは、さらに検討を進め、Ni箔上にBiおよびNiを含む合金が設けられた構成を有する電極を用いた場合に、電池の充放電容量および初期効率が低い原因を、以下のようにつきとめた。

[0025] 理論容量に対して充放電容量が低く、初期効率も低い原因は、活物質であるBiおよびNiを含む合金、例えばBiNiが元来持つ固相内拡散が遅いという性質と、Ni箔上へのBiの電気めっき層から熱処理により合成したBiおよびNiを含む合金では、活物質層と電解質との界面量が少ないこととにより、Liイオン伝導における抵抗が大きいことによるものと考えられる。

[0026] 本発明者らは、鋭意研究の結果、BiおよびNiを含む合金を活物質として含む電極について、多孔体を基材として、この基材表面にBiおよびNiを含む合金を形成し、形成したBiおよびNiを含む合金を含む層を活物質層とすることで、充放電特性を改善できることを見出し、本開示を完成するに至った。

[0027] (本開示に係る一態様の概要)

本開示の第1態様に係る電池は、
第一電極と、
第二電極と、
前記第一電極と前記第二電極との間に位置する固体電解質層と、
を備え、
前記固体電解質層は、第一固体電解質を含み、
前記第一電極は、
多孔体である基材と、
前記基材の表面に位置する活物質層と、を有し、
前記活物質層は、BiおよびNiを含む合金を含む。

[0028] 活物質と固体電解質とが接し得る面積に関して、活物質層が、箔状の基材の表面上に形成されるよりも、多孔体である基材の表面上に形成される方が、活物質層の面積が大きくなる。したがって、第1態様に係る電池では、同

量の活物質を基材上に設ける場合に、箔状の基材上に設ける場合よりも、活物質層を薄く形成できる。これにより、 B_i および N_i を含む合金を含む活物質層において、 Li イオンの固相内拡散に起因する負荷特性が改善され、特に放電時の負荷特性が改善される。したがって、第1態様に係る電池は、充放電特性を改善することができ、例えば初期効率を改善することができる。このように、第1態様に係る電池は、充放電特性の改善に適した構造を有する。

[0029] 本開示の第2態様において、例えば、第1態様に係る電池では、前記活物質層は、 $B_i N_i$ を含んでいてもよい。

[0030] 第2態様に係る電池は、充放電特性をより改善することができる。

[0031] 本開示の第3態様において、例えば、第2態様に係る電池では、前記活物質層は、前記 $B_i N_i$ を活物質の主成分として含んでもよい。

[0032] 第3態様に係る電池は、より高容量で、かつ改善された充放電特性を有する。

[0033] 本開示の第4態様において、例えば、第3態様に係る電池では、前記活物質層は、活物質として実質的に前記 $B_i N_i$ のみを含んでもよい。

[0034] 第4態様に係る電池は、より高容量で、かつ改善された充放電特性を有する。

[0035] 本開示の第5態様において、例えば、第2から第4態様のいずれか1つに係る電池では、前記 $B_i N_i$ は、空間群が $C2/m$ に帰属する結晶構造を有していてもよい。

[0036] 第5態様に係る電池は、より高容量で、かつ改善された充放電特性を有する。

[0037] 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つに係る電池では、前記活物質層は、 $Li B_i$ および $Li_3 B_i$ からなる群より選択される少なくとも1つを含んでもよい。

[0038] 第6態様に係る電池は、より高容量で、かつ改善された充放電特性を有する。

- [0039] 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に係る電池では、前記活物質層は電解質を含まなくてもよい。
- [0040] 第7態様に係る電池は、より高容量で、かつ改善された充放電特性を有する。
- [0041] 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に係る電池では、前記基材は、Niを含んでもよい。
- [0042] 第8態様に係る電池は、より高容量で、かつ改善された充放電特性を有する。
- [0043] 本開示の第9態様において、例えば、第1から第8態様のいずれか1に係る電池では、前記活物質層は、熱処理されためっき層であってもよい。
- [0044] 第9態様に係る電池は、より高容量で、かつ改善された充放電特性を有する。
- [0045] 本開示の第10態様において、例えば、第1から第9態様のいずれか1に係る電池では、前記第一固体電解質は、第一ハロゲン化物固体電解質を含んでもよく、前記第一ハロゲン化物固体電解質は、硫黄を実質的に含まなくてもよい。
- [0046] 第10態様に係る電池は、より高容量で、かつ改善された充放電特性を有する。
- [0047] 本開示の第11態様において、例えば、第1から第10態様のいずれか1に係る電池では、前記第一固体電解質は、第一硫化物固体電解質を含んでもよい。
- [0048] 第11態様に係る電池は、より高容量で、かつ改善された充放電特性を有する。
- [0049] 本開示の第12態様において、例えば、第1から第11態様のいずれか1に係る電池では、前記第一電極は、前記活物質層に接する第二固体電解質をさらに有していてもよい。
- [0050] 第12態様に係る電池では、第一電極において、多孔体である基材の表面に活物質層が位置しており、かつその活物質層に接して固体電解質（すなわ

ち、第二固体電解質）が設けられている。この構成により、第一電極において、活物質と固体電解質との界面の面積が上がるので、活物質と固体電解質との界面抵抗を低減できる。したがって、第12態様に係る電池は、良好な充放電特性を有する。このように、第12態様に係る電池は、充放電特性の改善に適した構造を有する。

[0051] 本開示の第13態様において、例えば、第12態様に係る電池では、前記第二固体電解質は、第二ハロゲン化物固体電解質を含んでもよく、前記第二ハロゲン化物固体電解質は、硫黄を実質的に含まなくてもよい。

[0052] 第13態様に係る電池は、より安全であって、かつ改善され充放電特性を有する。

[0053] 本開示の第14態様において、例えば、第13態様に係る電池では、前記第二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。



ここで、

α 、 β 、および γ は、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つであり、

Xは、F、Cl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも1つである。

[0054] 第14態様に係る電池は、より改善され充放電特性を有する。

[0055] 本開示の第15態様において、例えば、第14態様に係る電池では、前記組成式（1）において、前記MはYを含んでいてもよい。

[0056] 第15態様に係る電池は、より改善され充放電特性を有する。

[0057] 本開示の第16態様において、例えば、第14または第15態様に係る電池では、前記組成式（1）において、前記Xは、Cl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも1つであってもよい。

[0058] 第16態様に係る電池は、より改善され充放電特性を有する。

- [0059] 本開示の第17態様において、例えば、第14から第16態様のいずれか1つに係る電池では、前記第二固体電解質は、 $\text{Li}_3\text{YBr}_3\text{Cl}_3$ および $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ からなる群より選ばれる少なくとも1つであってもよい。
- [0060] 第17態様に係る電池は、より改善された充放電特性を有する。
- [0061] 本開示の第18態様において、例えば、第12から第17態様のいずれか1つに係る電池では、前記第二固体電解質は、第二硫化物固体電解質を含んでもよい。
- [0062] 第18態様に係る電池は、より高容量で、かつ改善された充放電特性を有する。
- [0063] 本開示の第19態様において、例えば、第12から第18態様のいずれか1つに係る電池では、前記基材の孔の中に、前記第二固体電解質が含まれていてもよい。
- [0064] 第19態様に係る電池では、第二固体電解質が第一電極における基材の孔、すなわち多孔体の孔に内包される。この構成により、第19態様に係る電池は、より高容量で、かつ改善され充放電特性を有する。
- [0065] 本開示の第20態様において、例えば、第1から第19態様のいずれか1つに係る電池では、前記第一電極は、負極であり、前記第二電極は、正極であってもよい。
- [0066] 第20態様に係る電池は、より高容量で、かつ改善された充放電特性を有する。
- [0067] (本開示の実施形態)
- 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。以下の説明は、いずれも包括的又は具体的な例を示すものである。以下に示される数値、組成、形状、膜厚、電気特性、二次電池の構造などは、一例であり、本開示を限定する主旨ではない。
- [0068] 図1は、本開示の実施形態に係る電池1000の構成例を模式的に示す断面図である。
- [0069] 電池1000は、第一電極101と、第二電極103と、第一電極101

と第二電極１０３との間に位置する固体電解質層１０２と、を備える。図２は、本開示の実施形態に係る電池１０００における第一電極１０１の構成例を模式的に示す部分拡大断面図である。図２に示すように、第一電極１０１は、多孔体である基材１０５と、基材１０５の表面に位置する活物質層１０６と、を有する。活物質層１０６は、ＢｉおよびＮｉを含む合金を含む。活物質層１０６は、ＢｉおよびＮｉを含む合金として、例えばＢｉＮｉを含む。

[0070] 図１に示されているように、本実施形態に係る電池１０００は、例えば第一電極１０１と接する第一集電体１００をさらに備えていてもよい。また、本実施形態に係る電池１０００は、例えば第二電極１０３と接する第二集電体１０４をさらに備えていてもよい。第一集電体１００および第二集電体１０４が設けられることにより、電池１０００から高い効率で電気を取り出すことができる。

[0071] 電池１０００では、第一電極１０１において、ＢｉおよびＮｉを含む合金を含む活物質層１０６が、多孔体である基材１０５の表面上に形成されている。活物質層１０６は、例えば、図２に示されているように、基材１０５の孔の内壁上にも形成される。このため、電池１０００では、活物質と固体電解質とが接し得る面積に関して、活物質層１０６が、箔状の基材の表面上よりも、多孔体である基材１０５の表面上に形成される方が、活物質層１０６の面積が大きくなる。したがって、電池１０００では、同量の活物質を基材上に設ける場合に、箔状の基材上に設ける場合よりも、活物質層１０６を薄く形成できる。これにより、ＢｉおよびＮｉを含む合金を含む活物質層１０６において、Ｌｉイオンの固相内拡散に起因する負荷特性が改善され、例えば放電時の負荷特性が改善される。したがって、本実施形態に係る電池は、充放電特性を改善することができ、特に初期効率を改善することができる。このように、本実施形態に係る電池１０００は、充放電特性の改善に適した構造を有する。

[0072] なお、図２に示された第一電極１０１においては、基材１０５の孔の内壁

上に活物質層 106 が薄膜状に形成されており、空隙率が比較的高い状態で孔が存在している。しかし、第一電極 101 は、この構成に限定されない。第一電極 101 は、例えば、活物質層 106 が基材 105 の孔の内部をほぼ満たしており、空隙率が低くなっているものであってもよい。第一電極 101 がこのような構造を有する場合であっても、基材 105 と活物質層 106 との境界は明確に確認可能であり、第一電極 101 において、基材 105 は多孔体であり、活物質層 106 は基材 105 の表面上に形成されているといえる。活物質層 106 は、複数の孔の内壁の一部に形成されていてもよく、ほぼ全部に形成されていてもよい。

[0073] 本開示の実施形態に係る電池 1000 の変形例について説明する。図 3 は、本開示の実施形態に係る電池の変形例を模式的に示す断面図である。

[0074] 図 3 に示された電池 2000 は、活物質層 106 に接する第二固体電解質 107 がさらに設けられた点が電池 1000 と異なるが、第二固体電解質 107 以外の構成は電池 1000 と同じである。

[0075] 電池 2000 は、第一電極 101 と、第二電極 103 と、第一電極 101 と第二電極 103 との間に位置する固体電解質層 102 と、を備える。第一電極 101 は、多孔体である基材 105 と、基材 105 の表面に位置する活物質層 106 と、活物質層 106 に接する第二固体電解質 107 とを有する。活物質層 106 は、Bi および Ni を含む合金を含む。活物質層 106 は、Bi および Ni を含む合金として、例えば BiNi を含む。

[0076] 図 3 に示されているように、電池 2000 は、本開示の実施形態に係る電池 1000 と同様に、例えば第一電極 101 と接する第一集電体 100 をさらに備えていてもよい。また、電池 2000 は、本開示の実施形態に係る電池 1000 と同様に、例えば第二電極 103 と接する第二集電体 104 をさらに備えていてもよい。第一集電体 100 および第二集電体 104 が設けられることにより、電池 2000 から高い効率で電気を取り出すことができる。

[0077] 電池 2000 では、第一電極 101 において、Bi および Ni を含む合金

を含む活物質層 106 が、多孔体である基材 105 の表面上に形成されている。活物質層 106 は、例えば、図 3 に示されているように、基材 105 の孔の内壁上にも形成される。さらに、電池 2000 では、第一電極 101 は、活物質層 106 に接する第二固体電解質 107 をさらに有している。例えば、第二固体電解質 107 は、基材 105 の孔の中に含まれていてもよい。このため、電池 2000 では、活物質と固体電解質とが接し得る面積に関して、活物質層 106 が、箔状の基材の表面上よりも、多孔体である基材 105 の表面上に形成される方が、活物質層 106 の面積が大きくなる。したがって、電池 2000 では、同量の活物質を基材上に設ける場合に、箔状の基材上に設ける場合よりも、活物質層 106 を薄く形成できる。これにより、Bi および Ni を含む合金を含む活物質層 106 において、Li イオンの固相内拡散に起因する負荷特性が改善され、例えば放電時の負荷特性が改善される。したがって、本実施形態に係る電池 2000 は、充放電特性を改善することができ、特に初期効率を改善することができる。このように、本実施形態に係る電池 2000 は、充放電特性の改善に適した構造を有する。

[0078] なお、図 3 に示された第一電極 101 においては、基材 105 の孔の内壁上に活物質層 106 が薄膜状に形成され、かつ活物質層 106 の内側の領域が第二固体電解質 107 でほぼ満たされている。このように、第一電極 101 は、基材 105 の孔の内部が活物質層 106 および第二固体電解質 107 でほぼ満たされており、空隙率が低くなっているものであってもよい。第一電極 101 がこのような構造を有する場合であっても、基材 105 と活物質層 106 との境界は明確に確認可能であり、第一電極 101 において、基材 105 は多孔体であり、活物質層 106 は基材 105 の表面上に形成されているといえる。活物質層 106 は、複数の孔の内壁の一部に形成されていてもよく、ほぼ全部に形成されていてもよい。

[0079] 電池 1000 および電池 2000 は、例えば、リチウム二次電池である。以下、電池 1000 および電池 2000 の充放電時に、第一電極 101 の活物質層 106 および第二電極 103 において吸蔵および放出される金属イオ

ンがリチウムイオンである場合を例に挙げて説明する。

[0080] 基材105は、上述のとおり、多孔体である。本明細書において、多孔体とは、複数の孔を有しており、かつそれらの孔が外部に開口した開放孔を含む構造体のことを意味する。本明細書における多孔体として、例えば、メッシュおよび多孔質構造体が挙げられる。多孔質構造体は、複数の細孔が設けられている多孔質材料で構成された構造体であって、細孔の大きさは特に限定されない。多孔質構造体の例として、発泡体が挙げられる。また、多孔質構造体は、細孔が互いに連通している三次元網目構造体であってもよい。なお、本明細書において、「孔」とは、その内部に例えば活物質層が詰まっているものも、詰まっていないものも、両方を含む。すなわち、その内部に例えば活物質層が詰まっているものも、「孔」とみなす。

[0081] 基材105は、例えば導電性を有する。基材105は、金属等の導電性材料で形成されていてもよいし、例えば樹脂のような非導電性材料からなる多孔体（例えば、発泡樹脂）の表面に導電性材料からなる導電膜が設けられているものであってもよい。基材105は、例えば、金属メッシュおよび多孔質金属であってもよい。基材105は、第一電極101の集電体として機能し得る。すなわち、第一集電体100が設けられている場合は、例えば、第一集電体100および基材105が第一電極101の集電体として機能する。第一集電体100が設けられない場合は、例えば、基材105が第一電極101の集電体として機能する。

[0082] 基材105は、例えばNiを含んでいてもよい。基材105は、例えば、ニッケルメッシュまたは多孔質ニッケルであってもよい。

[0083] 上述のとおり、活物質層106は、BiおよびNiを含む合金として、例えばBiNiを含む。活物質層106は、BiNiを主成分として含んでいてもよい。ここで、「活物質層106がBiNiを主成分として含む」とは、「活物質層106におけるBiNiの含有割合が50質量%以上である」と定義する。なお、活物質層106におけるBiNiの含有割合は、例えば、EDX（エネルギー分散型X線分析）による元素分析によってBiおよび

Niが活物質層106含まれていることを確認し、活物質層106のX線回折結果をリートベルト解析することで含まれる化合物の比率を算出することによって、求めることができる。

[0084] 以上の構成によれば、改善された充放電特性が得られる。

[0085] BiNiを主成分として含む活物質層106は、例えば、薄膜状に形成されたBiNi（以下、「BiNi薄膜」という）によって構成されてもよい。

[0086] BiNi薄膜で構成された活物質層106は、例えば、電気めっきを利用して作製することができる。活物質層106を電気めっきを利用して作製することによって第一電極101を製造する方法は、例えば以下のとおりである。

[0087] まず、電気めっきの基材が準備される。電気めっきの基材としては、例えば、第一電極101が形成された際に基材105を構成し得る多孔体が用いられる。電気めっきの基材として、例えば、金属メッシュまたは多孔質金属が用いられる。電気めっきの基材として、例えば、ニッケルメッシュまたは多孔質ニッケルが用いられてもよい。電気めっきの基材として用いられる多孔体は、例えば、電気めっきおよび加圧処理等のプロセスを経て第一電極が形成された際に基材105を構成できればよい。その構造は特に限定されず、目的とする第一電極101の構造に応じて適宜選択され得る。一例として、電気めっきの基材として用いられる多孔体は、例えば $0.014 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 以上 $0.036 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 以下の比表面積を有していてもよい。

[0088] 一例として、電気めっきの基材として、ニッケルメッシュを準備する。ニッケルメッシュを有機溶剤により予備脱脂した後、酸性溶剤に浸漬することで脱脂を行い、ニッケルメッシュ表面を活性化させる。活性化させたニッケルメッシュは、電流が印加できるように電源と接続される。電源と接続されたニッケルメッシュは、ビスマスめっき浴に浸漬される。ビスマスめっき浴として、例えば、 Bi^{3+} イオンと有機酸とを含む有機酸浴が用いられる。その後、電流密度および印加時間を制御してニッケルメッシュに電流を印加する

ことにより、ニッケルメッシュ表面にB iを電気めっきする。電気めっき後に、ニッケルメッシュをめっき浴から回収し、マスキングを外した後に純水により洗浄、乾燥する。これらの方法により、ニッケルメッシュ表面にB iめっき層が作製される。なお、B iめっき層の作製に用いられるビスマスめっき浴は、特には限定されず、B i単体薄膜を析出させることが可能な公知のビスマスめっき浴の中から適宜選択することができる。ビスマスめっき浴では、有機酸浴として、有機スルホン酸浴、グルコン酸およびエチレンジアミン四酢酸（E D T A）浴、またはクエン酸およびE D T A浴が用いられ得る。また、ビスマスめっき浴には、例えば硫酸浴が用いられてもよい。また、ビスマスめっき浴には添加剤が加えられていてもよい。

[0089] 電気めっきの基材として例えば多孔質ニッケルが用いられる場合であっても、上記と同様の方法でB iめっき層が作製され得る。

[0090] ここで、ニッケル箔、ニッケルメッシュ、および多孔質ニッケルを電気めっきの基材として用いた場合に、上述の方法で作製されたB iのめっき質量を表1に示す。なお、電気めっきの基材としてニッケル箔を用いた場合は、ニッケル箔を有機溶剤により予備脱脂した後、片面をマスキングして酸性溶剤に浸漬することで脱脂を行い、ニッケル箔表面を活性化させた。そして、ニッケル箔をビスマスめっき浴に浸漬して、マスキングをしていないニッケル箔表面にB iを電気めっきした。

[0091] [表1]

	ニッケル箔	ニッケルメッシュ	多孔質ニッケル
サイズ(縦×横)	10cm×10cm	10cm×10cm	10cm×10cm
厚み	10 μ m	50 μ m	1600 μ m
めっき質量	0.512g	1.032g	0.526g
備考	株式会社ニラコ製 Ni/箔 NI-313173	株式会社ニラコ製 Ni/金網 NI-318200	株式会社ニラコ製 Ni/多孔体 NI-318161

[0092] 次に、ニッケルメッシュおよびニッケルメッシュ上に作製されたB iめっき層が、加熱される。この熱処理により、基材であるニッケルメッシュからB iめっき層へとN iを固相内拡散させて、B i N i薄膜で構成された活物

質層を作製できる。ここでは、ニッケルメッシュにBiを電気めっきしたサンプルに、例えば、非酸化雰囲気中で250℃以上の温度で30分以上100時間未満の熱処理が施されることによって、ニッケルメッシュからBiめっき層へとNiが固相内拡散し、BiNi薄膜で構成された活物質層が作製され得る。

[0093] 上記ニッケルメッシュにBiを電気めっきした上記サンプルについては、アルゴン雰囲気中で400℃の温度で60時間の熱処理をすることによって、BiNi薄膜で構成された活物質層が作製された。

[0094] また、ニッケルメッシュ上に作製されたBiNi薄膜で構成された活物質層について、表面X線回折測定により表面の構造解析も行われた。

[0095] 図4は、ニッケルメッシュ上に作製されたBiNi薄膜で構成された活物質層のX線回折パターンの一例を示すグラフである。X線回折パターンは、活物質層の表面、つまり活物質層の厚み方向よりX線回折装置（RIGAKU製、Mini Flex）を用いて、波長1.5405 Åおよび1.5444 ÅであるCu-K α 線をX線として用いた $\theta-2\theta$ 法で測定したものである。図4に示されたX線回折パターンより、結晶構造として空間群がC2/mに帰属するBiNiと、基材としてのニッケルメッシュ及び活物質層内に含まれているNiの相が同定された。

[0096] 多孔質ニッケルのような多孔体を基材として用いた場合に形成されるBiNiについても、同様に、電気めっきおよび熱処理することにより空間群がC2/mに帰属するBiNiを合成することが可能である。すなわち、本実施形態に係る電池1000において、第一電極101に含まれるBiNiを含む活物質層106は、例えば上述のようにして作製された、熱処理されためっき層であってもよい。さらに、本実施形態に係る電池1000において、第一電極101の活物質層106に含まれるBiNiは、例えば、空間群がC2/mに帰属する結晶構造を有する。

[0097] 電池2000における第一電極101、すなわち第二固体電解質107が設けられる構成を有する第一電極101を製造する場合は、以上のように、

基材 105 の表面に位置する B i N i を含む活物質層 106 が形成された後、活物質層 106 に接する第二固体電解質 107 が形成される。第二固体電解質 107 は、活物質層 106 に接するように形成できればよく、その作製方法は特に限定されない。例えば、第二固体電解質 107 は、液相法で形成されてもよい。また、基材 105 の孔の内壁上に薄膜状に形成された活物質層 106 の内側の領域に、例えば粉末状の固体電解質を充填することによって、第二固体電解質 107 が形成されてもよい。第二固体電解質 107 が液相法で形成される場合は、例えば、第二固体電解質 107 の原料が溶媒に分散または溶解した溶液を準備し、当該溶液に、活物質層 106 が形成された基材 105 を浸漬して、その後溶媒を除去することによって、第二固体電解質 107 が形成される。溶媒が除去された後に、熱処理が実施されてもよい。

[0098] 以下、第一電極 101 が負極であり、かつ第二電極 103 が正極である場合を例に挙げて、本実施形態の電池 1000 および電池 2000 の各構成についてより詳しく説明する。以下、本実施形態の電池 1000 および電池 2000 を、単に、本実施形態の電池と記載する。

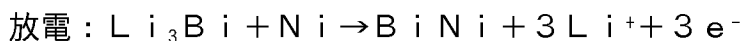
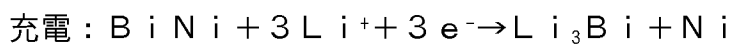
[0099] [第一電極]

上述のとおり、第一電極 101 は、多孔体である基材 105 と、基材 105 の表面に位置する活物質層 106 とを有する。活物質層 106 に接する第二固体電解質 107 がさらに設けられていてもよい。基材 105、活物質層 106、および第二固体電解質 107 の構成は、上述したとおりであるが、以下により詳しく説明される。

[0100] 第一電極 101 は、例えば負極として機能する。したがって、活物質層 106 は、リチウムイオンを吸蔵かつ放出する特性を有する負極活物質を含む。活物質層 106 は B i および N i を含む合金を含んでおり、この B i および N i を含む合金は負極活物質として機能する。活物質層 106 は、例えば B i N i を活物質として含む。活物質層 106 における B i N i は、例えば空間群が $C2/m$ に帰属する結晶構造を有する。

[0101] Biは、リチウムと合金化する金属元素である。一方、Niは、リチウムと合金化しないため、Niを含む合金は、充放電に伴うリチウム原子の脱離および挿入の際、負極活物質の結晶構造への負荷が低減され、電池の容量維持率の低下が抑えられると推測される。BiNiが負極活物質として機能する場合は、充電時にBiがリチウムと合金を形成することによって、リチウムが吸蔵される。すなわち、活物質層106において、本実施形態の電池の充電時に、リチウムビスマス合金が生成される。生成されるリチウムビスマス合金は、例えば、LiBiおよびLi₃Biからなる群より選ばれる少なくとも1つを含む。すなわち、本実施形態の電池の充電時に、活物質層106は、例えばLiBiおよびLi₃Biからなる群より選ばれる少なくとも1つを含む。本実施形態の電池の放電時に、リチウムビスマス合金からリチウムが放出され、リチウムビスマス合金がBiNiに戻る。

[0102] 負極活物質としてのBiNiは、本実施形態の電池の充電時および放電時に、例えば以下のように反応する。なお、以下の反応の例は、充電時に生成されるリチウムビスマス合金がLi₃Biである場合の例である。



[0103] 活物質層106は、活物質として実質的にBiNiのみを含んでもよい。この場合、本実施形態の電池は、向上した容量および改善されたサイクル特性を有することができる。なお、「活物質層106が活物質として実質的にBiNiのみを含む」とは、例えば、活物質層106に含まれる活物質において、BiNi以外の他の活物質が1質量%以下であることである。活物質層106は、活物質としてBiNiのみを含んでもよい。

[0104] 活物質層106は、電解質を含んでいなくてもよい。例えば、活物質層106は、BiNiおよび／または充電時に生成されるリチウムビスマス合金およびニッケルからなる層であってもよい。ここでいう電解質は、リチウムイオン伝導性を有する液体または固体の電解質である。

[0105] 活物質層106は、基材105の表面に直接接して配置されていてもよい

。さらに、本実施形態の電池が第一集電体 100 を備えている場合、基材 105 は、第一集電体 100 に接して配置されていてもよい。

[0106] 活物質層 106 は、薄膜状であってもよい。

[0107] 活物質層 106 は、熱処理されためっき層であってもよい。活物質層 106 は、基材 105 の表面に直接接して設けられた、熱処理されためっき層であってもよい。すなわち、上述のように、活物質層 106 は、Ni を含む基材 105 の表面上に形成された Bi めっき層に熱処理を施すことによって形成された層であってもよい。

[0108] 活物質層 106 が、基材 105 の表面に直接接して設けられた、熱処理されためっき層であると、活物質層 106 が基材 105 に強固に密着する。これにより、活物質層 106 が膨張および収縮を繰り返した場合に起こる第一電極 101 の集電特性の悪化をさらに抑制することができる。したがって、本実施形態の電池の充放電特性がより向上する。さらに、活物質層 106 が熱処理されためっき層であると、活物質層 106 にリチウムと合金化する Bi が高密度で含まれるため、さらなる高容量化も実現できる。

[0109] 活物質層 106 は、Bi および Ni を含む合金以外の他の材料を含んでいてもよい。

[0110] 活物質層 106 は、導電材をさらに含んでいてもよい。

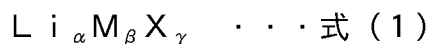
[0111] 導電材として、炭素材料、金属、無機化合物、および導電性高分子が挙げられる。炭素材料として、黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウィスカ、ニードルコークス、および炭素繊維が挙げられる。黒鉛として、天然黒鉛および人造黒鉛が挙げられる。天然黒鉛として、塊状黒鉛および鱗片状黒鉛が挙げられる。金属として、銅、ニッケル、アルミニウム、銀、および金が挙げられる。無機化合物として、タングステンカーバイド、炭化チタン、炭化タンタル、炭化モリブデン、ホウ化チタン、およびチッ化チタンが挙げられる。これらの材料は単独で用いられてもよいし、複数種が混合されて用いられてもよい。

[0112] 活物質層 106 は、結着剤をさらに含んでいてもよい。

- [0113] 結着剤として、含フッ素樹脂、熱可塑性樹脂、エチレンプロピレンジエンモノマー（E P D M）ゴム、スルホン化E P D Mゴム、および天然ブチルゴム（N B R）が挙げられる。含フッ素樹脂として、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、ポリフッ化ビニリデン（P V d F）、およびフッ素ゴムが挙げられる。熱可塑性樹脂として、ポリプロピレンおよびポリエチレンが挙げられる。これらの材料は単独で用いられてもよいし、複数種が混合されて用いられてもよい。
- [0114] 活物質層106の厚みは、特に限定されず、例えば、0.1 μ m以上、100 μ m以下であってもよい。
- [0115] 基材105の材料は、例えば、単体の金属または合金である。より具体的には、銅、クロム、ニッケル、チタン、白金、金、アルミニウム、タングステン、鉄、およびモリブデンからなる群より選ばれる少なくとも1つを含む単体の金属又は合金であってもよい。基材105は、ステンレス鋼であってもよい。
- [0116] 基材105は、ニッケル（N i）を含んでもよい。
- [0117] 基材105の構造については、上述のとおりである。基材105は、第一電極101の集電体または集電体の一部とみなされてもよい。
- [0118] 第二固体電解質107は、第二ハロゲン化物固体電解質を含んでもよい。第二ハロゲン化物固体電解質は、硫黄を実質的に含まない。
- [0119] ここで、本明細書において、ハロゲン化物固体電解質は、ハロゲン元素を含有する固体電解質を意味する。ハロゲン化物固体電解質は、ハロゲン元素だけでなく、酸素を含有していてもよい。ハロゲン化物固体電解質は、硫黄（S）を含まない。
- [0120] 第二ハロゲン化物固体電解質は、L i、M、およびXで構成され、Mは、L i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、C l、B r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。
- [0121] 第二固体電解質107は、実質的に、L i、M、およびXからなっていて

もよい。「第二固体電解質 107 が、実質的に、Li、M、および X からなる」とは、第二固体電解質 107 において、第二固体電解質 107 を構成する全元素の物質量の合計に対する、Li、M、および X 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。第二固体電解質は、Li、M、および X のみからなってもよい。

[0122] 第二ハロゲン化物固体電解質は、例えば、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 α 、 β 、および γ は、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つであり、X は、F、Cl、Br、および I からなる群より選ばれる少なくとも1つである。

[0123] 「半金属元素」とは、B、Si、Ge、As、Sb、および Te である。

[0124] 「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 を除く全ての第 13 族から第 16 族中に含まれる元素である。すなわち、ハロゲン元素と無機化合物を形成した際に、カチオンとなりうる元素群である。

[0125] イオン伝導度を高めるために、M は、第 1 族元素、第 2 族元素、第 3 族元素、第 4 族元素、およびランタノイド元素からなる群より選択される少なくとも一種の元素を含んでもよい。

[0126] 第 1 族元素の例は、Na、K、Rb、または Cs である。第 2 族元素の例は、Mg、Ca、Sr、または Ba である。第 3 族元素の例は、Sc または Y である。第 4 族元素の例は、Ti、Zr または Hf である。ランタノイド元素の例は、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、または Lu である。

[0127] また、イオン伝導度を高めるために、M は、第 5 族元素、第 12 族元素、

第13族元素、第14族元素を含んでもよい。

[0128] 第5族元素の例は、NbまたはTaである。第12族元素の例は、Znである。第13族元素の例は、Al、Ga、Inである。第14族元素の例は、Snである。

[0129] イオン伝導度をさらに高めるために、Mは、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Zr、Hf、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、およびLuからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含んでもよい。

[0130] イオン伝導度をさらに高めるために、Mは、Mg、Ca、Sr、Y、Sm、Gd、Dy、およびHfからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含んでもよい。

[0131] イオン伝導度をさらに高めるために、Mは、Yを含んでもよい。

[0132] イオン伝導度をさらに高めるために、Xは、Br、ClおよびIからなる群より選択される少なくとも1つを含んでもよい。

[0133] イオン伝導度をさらに高めるために、Xは、Br、ClおよびIを含んでもよい。

[0134] 組成式(1)において、Mは、Yを含み、Xは、ClおよびBrを含んでもよい。第二ハロゲン化物固体電解質は、例えば、 $\text{Li}_3\text{YBr}_3\text{Cl}_3$ および $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ 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。すなわち、第二固体電解質107は、 $\text{Li}_3\text{YBr}_3\text{Cl}_3$ および $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ からなる群より選択される少なくとも1つを含んでもよい。

[0135] 第二ハロゲン化物固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_3(\text{Ca}, \text{Y}, \text{Gd})\text{X}_6$ 、 Li_2MgX_4 、 Li_2FeX_4 、 $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_4$ 、 $\text{Li}_3(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_6$ 、 LiI 、などが用いられてもよい。ここで、これらの固体電解質において、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, I

n)」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。

[0136] 第二ハロゲン化物固体電解質の他の例は、 $Li_aMe_bY_cX_6$ 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。mは、Meの価数を表す。「半金属元素」および「金属元素」は、上述のとおりである。

[0137] 第二ハロゲン化物固体電解質材料のイオン伝導度を高めるために、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。ハロゲン化物固体電解質は、 Li_3YCl_6 、 Li_3YBr_6 、または $Li_3YBr_pCl_{6-p}$ であってもよい。なお、pは、 $0 < p < 6$ を充足する。

[0138] 第二固体電解質107は、第二硫化物固体電解質を含んでもよい。

[0139] ここで、硫化物固体電解質とは、硫黄(S)を含有する固体電解質を意味する。硫化物固体電解質は、硫黄だけでなく、ハロゲン元素を含有していてもよい。

[0140] 第二硫化物固体電解質としては、例えば、 $Li_2S - P_2S_5$ 、 $Li_2S - SiS_2$ 、 $Li_2S - B_2S_3$ 、 $Li_2S - GeS_2$ 、 $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$ 、または $Li_{10}GeP_2S_{12}$ などが用いられうる。

[0141] 第二固体電解質107は、酸化物固体電解質、高分子固体電解質、または錯体水素化物固体電解質を含んでもよい。

[0142] 第一電極101の厚みは、 $10\mu m$ 以上かつ $2000\mu m$ 以下であってもよい。すなわち、表面上に活物質層106が設けられた、多孔体である基材105の全体の厚みが、 $10\mu m$ 以上かつ $2000\mu m$ 以下であってもよい。第一電極101がこのような厚みを有することにより、電池が高出力で動作し得る。

[0143] [第一集電体]

本実施形態の電池において、第一集電体100は、設けられていてもよいし、設けられていなくてもよい。第一集電体100は、例えば、第一電極101と接して設けられる。第一集電体100は、例えば、第一電極101の基材105と接して設けられる。第一集電体100が設けられることにより、本実施形態の電池から高い効率で電気を取り出すことができる。

[0144] 第一集電体100の材料は、例えば、単体の金属または合金である。より具体的には、銅、クロム、ニッケル、チタン、白金、金、アルミニウム、タングステン、鉄、およびモリブデンからなる群より選ばれる少なくとも1つを含む単体の金属又は合金であってもよい。第一集電体100は、ステンレス鋼であってもよい。

[0145] 第一集電体100は、ニッケル(Ni)を含んでもよい。

[0146] 第一集電体100は、板状又は箔状であってもよい。高い導電性を確保しやすい観点から、第一集電体100は、金属箔であってもよい。第一集電体100の厚みは、例えば、5 μ m以上20 μ m以下であってもよい。

[0147] 第一集電体100は、積層膜であってもよい。

[0148] [固体電解質層]

固体電解質層102に含まれる第一固体電解質として、ハロゲン化物固体電解質(すなわち、第一ハロゲン化物固体電解質)、硫化物固体電解質(すなわち、第一硫化物固体電解質)、酸化物固体電解質、高分子固体電解質、または錯体水素化物固体電解質が用いられてもよい。

[0149] 第一固体電解質は、第一ハロゲン化物固体電解質を含んでもよい。第一ハロゲン化物固体電解質の例は、上述の第二ハロゲン化物固体電解質の例と同じである。

[0150] 第一固体電解質は、第一硫化物固体電解質を含んでもよい。第一硫化物固体電解質の例は、上述の第二硫化物固体電解質の例と同じである。

[0151] 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、 $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 Li_4SiO_4 、 LiGeO_4

およびその元素置換体を代表とするL I S I C O N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、 Li_3PO_4 およびそのN置換体、ならびに、 LiBO_2 および Li_3BO_3 などのLiーBー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またはガラスセラミックス、などが用いられうる。

[0152] 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。このため、イオン導電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 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、および $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、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種のリチウム塩が、単独で使用されうる。もしくは、例示されたりチウム塩から選択される2種以上のリチウム塩の混合物が使用されうる。

[0153] 錯体水素化物固体電解質としては、例えば、 $\text{LiBH}_4\text{—LiI}$ 、 $\text{LiBH}_4\text{—P}_2\text{S}_5$ 、などが用いられうる。

[0154] 固体電解質層102は、実質的にハロゲン化物固体電解質のみからなってもよい。なお、本明細書において「実質的になる」とは、含有率にして0.1%未満の不純物の含有を許容する趣旨である。固体電解質層102は、ハロゲン化物固体電解質のみからなってもよい。

[0155] 以上の構成によれば、固体電解質層102のイオン導電率を高めることができる。これにより、電池のエネルギー密度の低下を低減できる。

[0156] 固体電解質層102は、さらに結着剤を含んでもよい。結着剤として、活物質層106に使用可能な材料と同じ材料が使用されてもよい。

[0157] 固体電解質層102は、 $1\mu\text{m}$ 以上かつ $500\mu\text{m}$ 以下の厚みを有していてもよい。固体電解質層102が $1\mu\text{m}$ 以上の厚みを有する場合、第一電極101および第二電極103が短絡しにくくなる。固体電解質層102が5

00 μm 以下の厚みを有する場合、電池が高出力で動作し得る。

[0158] 固体電解質の形状は、特に限定されない。固体電解質が粉体材料である場合、その形状は、例えば、針状、球状、楕円球状、などであってもよい。例えば、固体電解質の形状は、粒子状であってもよい。

[0159] 例えば、固体電解質の形状が、粒子状（例えば、球状）である場合、固体電解質のメジアン径は、100 μm 以下であってもよく、10 μm 以下であってもよい。

[0160] 本開示において、「メジアン径」は、体積基準の粒度分布における累積体積が50%に等しい場合の粒径を意味する。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。

[0161] 固体電解質層102に含まれる固体電解質は、下記の方法により、製造され得る。

[0162] 目的の組成を有するように、原料粉が準備される。原料粉の例は、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、または酸ハロゲン化物である。

[0163] 一例として、目的とされる組成が $\text{Li}_3\text{YBr}_4\text{Cl}_2$ である場合、 LiBr 、 YCl 、および YBr が、3:0.66:0.33程度のモル比で混合される。合成プロセスにおいて生じ得る組成変化を相殺するように、あらかじめ調整されたモル比で原料粉が混合されてもよい。

[0164] 原料粉を、遊星型ボールミルのような混合装置内でメカノケミカル的に（すなわち、メカノケミカルミリングの方法を用いて）互いに反応させ、反応物を得る。反応物は、真空中または不活性雰囲気中で焼成されてもよい。あるいは、原料粉の混合物を真空中または不活性雰囲気中で焼成し、反応物を得てもよい。焼成は、例えば、100℃以上かつ300℃以下で、1時間以上行われることが望ましい。焼成における組成変化を抑制するために、原料粉は石英管のような密閉容器内で焼成されることが望ましい。

[0165] これらの方法により、固体電解質層102の固体電解質が得られる。

[0166] [第二電極]

第二電極103は、例えば正極として機能する。第二電極103は、リチ

ウムイオンのような金属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、正極活物質である。

[0167] 第二電極 103 は、正極活物質を含む。本実施形態に係る本実施形態の電池が第二集電体 104 を備えている場合、第二電極 103 は、例えば、第二集電体 104 と固体電解質層 102 との間に配置されている。

[0168] 第二電極 103 は、第二集電体 104 の表面に、第二集電体 104 に直接接して配置されていてもよい。

[0169] 正極活物質として、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、または遷移金属オキシ窒化物、などが用いられうる。リチウム含有遷移金属酸化物の例としては、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($(x+y) < 1$)、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($(x+y) < 1$) または LiCoO_2 、などが挙げられる。特に、正極活物質として、リチウム含有遷移金属酸化物を用いた場合には、電極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。例えば、正極活物質は、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ を含んでもよい。

[0170] 第二電極 103 は、固体電解質を含んでもよい。固体電解質としては、固体電解質層 102 を構成する材料として例示された固体電解質を用いてもよい。

[0171] 正極活物質は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $100\ \mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有していてもよい。正極活物質が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上のメジアン径を有する場合、正極活物質および固体電解質が良好な分散状態を形成できる。これにより、電池の充放電特性が向上する。正極活物質が $100\ \mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有する場合、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。

[0172] 正極活物質は、固体電解質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、正極活物質および固体電解質が良好な分散状態を形成できる。

[0173] 電池のエネルギー密度および出力の観点から、第二電極 103 において、

正極活物質の体積および固体電解質の体積の合計に対する正極活物質の体積の比は、0.30以上かつ0.95以下であってもよい。

[0174] 固体電解質が正極活物質と反応するのを防ぐために、正極活物質の表面には、被覆層が形成されてもよい。これにより、電池の反応過電圧の上昇を抑制できる。被覆層に含まれる被覆材料の例は、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、またはハロゲン化物固体電解質である。

[0175] 第二電極103の厚みは、10 μ m以上かつ500 μ m以下であってもよい。第二電極103の厚みが10 μ m以上である場合、十分な電池のエネルギー密度を確保し得る。第二電極103の厚みが500 μ m以下である場合、電池が高出力で動作し得る。

[0176] 第二電極103は、電子導電性を高める目的で、導電材を含んでもよい。

[0177] 第二電極103は、結着剤を含んでもよい。

[0178] 導電材および結着剤として、活物質層106に使用可能な材料と同じ材料が使用されてもよい。

[0179] 第二電極103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する目的で、非水電解液、ゲル電解質、またはイオン液体を含有していてもよい。

[0180] 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。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-ジオキサランである。鎖状エーテル溶媒の例は、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。あるいは、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。

[0181] 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。あるいは、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 ／リットル以上 2 mol/l ／リットル以下の範囲にある。

[0182] 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。

[0183] 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) ピリジニウム類またはイミダゾリニウム類のような含窒素ヘテロ環芳香族カチオン
 である。

[0184] 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。

- [0185] イオン液体はリチウム塩を含有してもよい。
- [0186] 上記においては、第一電極 101 が負極であって、第二電極 103 が正極である構成例について説明したが、第一電極 101 が正極であってもよく、第二電極 103 は負極であってもよい。
- [0187] 第一電極 101 が正極であり、第二電極 103 が負極である場合、活物質層 106 は、正極活物質層である。すなわち、活物質層 106 に含まれる B i が、正極活物質として機能する。この場合、負極である第二電極 103 は、例えばリチウム金属から構成される。
- [0188] [第二集電体]
- 本実施形態の電池において、第二集電体 104 は、設けられていてもよいし、設けられていなくてもよい。第二集電体 104 は、例えば、第二電極 103 と接して設けられる。第二集電体 104 が設けられることにより、本実施形態の電池から高い効率で電気を取り出すことができる。
- [0189] 第二集電体 104 の材料は、例えば、単体の金属または合金である。より具体的には、銅、クロム、ニッケル、チタン、白金、金、アルミニウム、タングステン、鉄、およびモリブデンからなる群より選ばれる少なくとも 1 つを含む単体の金属又は合金であってもよい。第二集電体 104 は、ステンレス鋼であってもよい。
- [0190] 第二集電体 104 は、ニッケル (N i) を含んでもよい。
- [0191] 第二集電体 104 は、板状又は箔状であってもよい。高い導電性を確保しやすい観点から、第二集電体 104 は、金属箔であってもよい。第二集電体 104 の厚みは、例えば、 $5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であってもよい。
- [0192] 第二集電体 104 は、積層膜であってもよい。
- [0193] 本実施形態の電池は、第一電極 101、固体電解質層 102、第二電極 103 を基本構成として、大気および水分が混入しないように密閉容器内に封入する。本実施形態の電池の形状は、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。

実施例

[0194] 以下、実施例および参考例を用いて、本開示の詳細が開示される。以下の実施例は一例であって、本開示は以下の実施例のみに限定されない。

[0195] (実施例 1)

＜第一電極の作製＞

前処理として、ニッケルメッシュ（ $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 、厚み： $50\text{ }\mu\text{m}$ 、株式会社ニラコ製「N I - 3 1 8 2 0 0」）を有機溶剤により予備脱脂した後、酸性溶剤に浸漬することで脱脂を行い、ニッケルメッシュ表面を活性化させた。メタンスルホン酸 1.0 mol/L に、可溶性ビスマス塩としてメタンスルホン酸ビスマス Bi^{3+} イオンが 0.18 mol/L となる様に加えて、めっき浴が作製された。活性化させたニッケルメッシュは、電流を印加できるように電源に接続した後、めっき浴内に浸漬させた。その後、電流密度を 2 A/dm^2 に制御することにより、ニッケルメッシュ表面に、およそ $5\text{ }\mu\text{m}$ の厚みとなるように Bi を電気めっきした。電気めっき後に、ニッケルメッシュを酸性浴から回収した後に純水により洗浄、乾燥した。ここで、ニッケルメッシュに作製された Bi のめっき質量は、表 1 に示されたとおりであった。

[0196] その後、アルゴン雰囲気とした電気炉内で Bi を電気めっきしたニッケルメッシュを 400°C で 60 時間熱処理した。熱処理後、X 線回折で BiNi が生成していることを確認した後、 $\phi 0.92\text{ cm}$ の大きさに打ち抜くことによって、第一電極が得られた。すなわち、実施例 1 の第一電極は、ニッケルメッシュからなる基材 105 上に、 BiNi からなる活物質層 106 が設けられた構成を有していた。得られた BiNi からなる活物質層 106 について、表面 X 線回折測定を行った。図 4 は、ニッケルメッシュ上に作製された BiNi 薄膜で構成された活物質層の X 線回折パターンの一例を示すグラフである。

[0197] ＜固体電解質の作製＞

− 60°C 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」と称する）中で、原料粉として LiBr 、 YCl_3 、および YBr_3 が、 L

$\text{LiBr} : \text{YCl}_3 : \text{YBr}_3 = 3 : 2/3 : 1/3$ のモル比となるように準備された。これらの原料粉が乳鉢中で粉碎および混合されて、混合粉が得られた。次いで、得られた原料粉の混合物は、乾燥アルゴン雰囲気中で、電気炉を用い、 500°C で3時間焼成され、焼成物を得た。得られた焼成物は、乳鉢中で乳棒を用いて粉碎された。このようにして、 $\text{Li}_3\text{YBr}_4\text{Cl}_2$ の組成を有する固体電解質が得られた。

[0198] <試験セルの作製>

9. 4 mm の内径を有する絶縁性外筒の中で、得られた第一電極を作用極とし、当該作用極上に、固体電解質 $\text{Li}_3\text{YBr}_4\text{Cl}_2$ (80 mg) が積層され、次に、インジウム－リチウム合金（モル比 $\text{In} : \text{Li} = 1 : 1$ ）(200 mg) が対極として積層され、積層体を得られた。インジウム－リチウム合金は、インジウム箔にリチウム箔の薄片を圧接し、インジウム中にリチウムを拡散させることによって作製された。この積層体に 360 MPa の圧力が印加され、作用極、固体電解質層および対極が形成された。積層体において、作用極である第一電極の厚みは $65\text{ }\mu\text{m}$ であり、固体電解質層の厚みは $400\text{ }\mu\text{m}$ であり、対極の厚みは $15\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0199] 次に、ステンレス鋼から形成された集電体が作用極および対極に取り付けられ、当該集電体に集電リードが取り付けられた。

[0200] 最後に、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、当該筒の内部が密閉された。

[0201] 以上により、ニッケルメッシュ上に BiNi からなる活物質層を形成することによって得られた電極（すなわち、第一電極）を作用極とし、リチウム－インジウム合金を対極とする、実施例1の試験セルが得られた。なお、ここで作製された試験セルは、作用極および対極を使用した単極試験セルであり、二次電池における電極の一方の極の性能を試験するために用いられる。詳しくは、作用極には試験対象の電極が用いられ、対極には作用極の反応を賄うに十分な量の適切な活物質が用いられる。本試験セルは、第一電極の負極としての性能を試験するものなので、通常用いられているように大過剰の

リチウム－インジウム合金が対極として用いられた。このような試験セルを用いて性能が試験された負極は、例えば、上述の実施形態において説明したような正極活物質、例えばLiを含有した遷移金属酸化物等を含む正極と組み合わせることによって、二次電池として使用され得る。

[0202] <充放電試験>

以下の条件で、作製した試験セルの充放電試験を行った。電気めっきしたBi質量からBi理論容量を 384 mAh/g として、レートがBi基準で 0.5 IT となる定電流値で、 -0.42 V ($0.2\text{ V vs Li}^+/\text{Li}$)まで充電し、その後、 1.38 V ($2.0\text{ V vs Li}^+/\text{Li}$)まで放電した。 25°C の恒温槽内で、試験セルの充放電試験が行われた。図5は、実施例1に係る試験セルの充放電試験の結果を示すグラフである。BiNi活物質（理論容量 300 mAh/g ）換算で、初期充電容量は 272.7 mAh/g であった。その後の放電容量は 227.1 mAh/g であり、初期効率は 83.3% となった。また、初期充電容量および初期放電容量は、理論容量の、それぞれ 90.9% および 75.7% となった。

[0203] （実施例2）

<第一電極の作製>

前処理として、多孔質ニッケル（ $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 、厚み： 1.6 mm 、株式会社ニラコ製「NI-318161」）を有機溶剤により予備脱脂した後、酸性溶剤に浸漬することで脱脂を行い、多孔質ニッケルの表面を活性化させた。メタンスルホン酸 1.0 mol/L に、可溶性ビスマス塩としてメタンスルホン酸ビスマスを Bi^{3+} イオンが 0.18 mol/L となるように加えて、めっき浴が作製された。活性化させた多孔質ニッケルは、電流を印加できるように電源に接続した後、めっき浴内に浸漬させた。その後、電流密度を 2 A/dm^2 に制御することにより、多孔質ニッケル表面に、およそ $1\text{ }\mu\text{m}$ の厚みとなるようにBiを電気めっきした。電気めっき後に、多孔質ニッケルを酸性浴から回収した後に純水により洗浄、乾燥した。ここで、多孔質ニッケルに作製されたBiのめっき質量は、表1に示されたとおりであっ

た。

[0204] その後、アルゴン雰囲気とした電気炉内でBiを電気めっきした多孔質ニッケルを400℃で60時間熱処理した。熱処理後、X線回折でBiNiが生成していることを確認した後、 $\phi 0.92\text{ cm}$ の大きさに打ち抜くことによって、第一電極が得られた。すなわち、実施例2の第一電極は、多孔質ニッケルからなる基材105上に、BiNiからなる活物質層106が設けられた構成を有していた。得られたBiNiからなる活物質層106について、表面X線回折測定を行った。図6は、多孔質ニッケル上に作製されたBiNi薄膜で構成された活物質層のX線回折パターンの一例を示すグラフである。

[0205] <固体電解質の作製>

実施例1と同様の方法により、 $\text{Li}_3\text{YBr}_4\text{Cl}_2$ の組成を有する固体電解質が作製された。

[0206] <試験セルの作製>

第一電極として、多孔質ニッケルからなる基材105上に、BiNiからなる活物質層106が設けられた構成を有する実施例2の第一電極を用いた。この点を除き、実施例1の試験セルと同様にして、実施例2の試験セルを得た。作用極である第一電極の厚みは400 μm であり、固体電解質層の厚みは400 μm であり、対極の厚みは15 μm であった。

[0207] <充放電試験>

実施例1と同様の条件で、作製した実施例2の試験セルの充放電試験を行った。図7は、実施例2に係る試験セルの充放電試験の結果を示すグラフである。BiNi活物質（理論容量300mA h/g）換算で、初期充電容量は300.0mA h/gであった。その後の放電容量は249.7mA h/gであり、初期効率は83.2%となった。また、初期充電容量および初期放電容量は、理論容量の、それぞれ100.0%および83.2%となった。

[0208] （実施例3）

＜第一電極の作製＞

前処理として、多孔質ニッケル（ $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 、厚み： 1.6 mm 、株式会社ニラコ製「N I - 3 1 8 1 6 1」）を有機溶剤により予備脱脂した後、酸性溶剤に浸漬することで脱脂を行い、多孔質ニッケルの表面を活性化させた。メタンスルホン酸 1.0 mol/L に、可溶性ビスマス塩としてメタンスルホン酸ビスマスを Bi^{3+} イオンが 0.18 mol/L となるように加えて、めっき浴が作製された。活性化させた多孔質ニッケルは、電流を印加できるように電源に接続した後、めっき浴内に浸漬させた。その後、電流密度を 2 A/dm^2 に制御することにより、多孔質ニッケル表面に、およそ $1\text{ }\mu\text{m}$ の厚みとなるように Bi を電気めっきした。電気めっき後に、多孔質ニッケルを酸性浴から回収した後に純水により洗浄、乾燥した。

[0209] その後、アルゴン雰囲気とした電気炉内で Bi を電気めっきした多孔質ニッケルを 400°C で60時間熱処理した。

[0210] その後、 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ をアセトニトリル中に溶解および分散させた10質量%溶液中に、熱処理後の多孔質ニッケルを投入し、 0.5 気圧で5分間溶液を含浸させた。 80°C で溶液を乾燥させた後、アルゴン雰囲気中で 400°C 1時間の熱処理を行った。

[0211] 得られた多孔質ニッケルを $\phi 0.92\text{ cm}$ の大きさに打ち抜くことによって、第一電極が得られた。すなわち、実施例1の第一電極は、多孔質ニッケルからなる基材上に、 BiNi からなる活物質層と、 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ からなる第二固体電解質とが設けられた構成を有していた。図8は、多孔質ニッケル上に作製された BiNi 薄膜で構成された活物質層のX線回折パターンの一例を示すグラフである。

[0212] ＜固体電解質の作製＞

-60°C 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」と称する）中で、原料粉として LiBr 、 YCl_3 、および YBr_3 が、 $\text{LiBr}:\text{YCl}_3:\text{YBr}_3=3:2/3:1/3$ のモル比となるように準備された。これらの原料粉が乳鉢中で粉碎および混合されて、混合粉が得られた。

。次いで、得られた原料粉の混合物は、乾燥アルゴン雰囲気中で、電気炉を用い、500℃で3時間焼成され、焼成物を得た。得られた焼成物は、乳鉢中で乳棒を用いて粉碎された。このようにして、 $\text{Li}_3\text{YBr}_4\text{Cl}_2$ の組成を有する固体電解質が得られた。

[0213] <試験セルの作製>

9. 4mmの内径を有する絶縁性外筒の中で、得られた第一電極を作用極とし、当該作用極上に、固体電解質 $\text{Li}_3\text{YBr}_4\text{Cl}_2$ (80mg) が積層され、次に、インジウム－リチウム合金（モル比In:Li=1:1） (200mg) が対極として積層され、積層体を得られた。インジウム－リチウム合金は、インジウム箔にリチウム箔の薄片を圧接し、インジウム中にリチウムを拡散させることによって作製された。この積層体に360MPaの圧力が印加され、作用極、固体電解質層および対極が形成された。積層体において、作用極である第一電極の厚みは600μmであり、固体電解質層の厚みは400μmであり、対極の厚みは15μmであった。

[0214] 次に、ステンレス鋼から形成された集電体が作用極および対極に取り付けられ、当該集電体に集電リードが取り付けられた。

[0215] 最後に、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、当該筒の内部が密閉された。

[0216] 以上により、多孔質ニッケル上に、BiNiからなる活物質層と、 $\text{Li}_3\text{YBr}_4\text{Cl}_2$ からなる第二固体電解質とを形成することによって得られた電極（すなわち、第一電極）を作用極とし、リチウム－インジウム合金を対極とする、実施例3の試験セルが得られた。なお、ここで作製された試験セルは、作用極および対極を使用した単極試験セルであり、二次電池における電極の一方の極の性能を試験するために用いられる。詳しくは、作用極には試験対象の電極が用いられ、対極には作用極の反応を賄うに十分な量の適切な活物質が用いられる。本試験セルは、第一電極の負極としての性能を試験するものなので、通常用いられているように大過剰のリチウム－インジウム合金が対極として用いられた。このような試験セルを用いて性能が試験された負極

は、例えば、上述の実施形態において説明したような正極活物質、例えばLiを含む遷移金属酸化物等を含む正極と組み合わせることによって、二次電池として使用され得る。

[0217] <充放電試験>

以下の条件で、作製した試験セルの充放電試験を行った。電気めっきしたBi質量からBi理論容量を 384mAh/g として、レートがBi基準で 0.5IT となる定電流値で、 -0.42V ($0.2\text{V vs Li}^+/\text{Li}$)まで充電し、その後、 1.38V ($2.0\text{V vs Li}^+/\text{Li}$)まで放電し、その後、 -0.42V ($0.2\text{V vs Li}^+/\text{Li}$)まで充電した。 25°C の恒温槽内で、試験セルの充放電試験が行われた。図9は、実施例1に係る試験セルの充放電試験の結果を示すグラフである。BiNi活物質（理論容量 300mAh/g ）換算で、初期充電容量は 300.2mAh/g 程度であった。その後の放電容量と充電容量とは 271.5mAh/g 程度であった。

[0218] （参考例1）

<第一電極の作製>

前処理として、ニッケル箔（ $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ 、厚み： $10\mu\text{m}$ ）を有機溶剤により予備脱脂した後、片面をマスキングして酸性溶剤に浸漬することで脱脂を行い、ニッケル箔表面を活性化させた。メタンスルホン酸 1.0mol/L に、可溶性ビスマス塩としてメタンスルホン酸ビスマスを Bi^{3+} イオンが 0.18mol/L となるように加えて、めっき浴が作製された。活性化させたニッケル箔は、電流を印加できるように電源に接続した後、めっき浴内に浸漬させた。その後、電流密度を 2A/dm^2 に制御することにより、マスキングをしていないニッケル箔表面に、およそ $5\mu\text{m}$ の厚みとなるようにBiを電気めっきした。電気めっき後に、ニッケル箔を酸性浴から回収し、マスキングを外した後に純水により洗浄、乾燥した。その後、アルゴン雰囲気とした電気炉内でBiを電気めっきしたニッケル箔を 400°C で60時間熱処理した。熱処理後、ニッケル箔上のBiめっき層について、表面X

線回折測定を行った。図10は、ニッケル箔上に作製されたBiNi薄膜で構成された活物質層のX線回折パターンの一例を示すグラフである。

[0219] <固体電解質の作製>

実施例1と同様の方法により、 $\text{Li}_3\text{YBr}_4\text{Cl}_2$ の組成を有する固体電解質が作製された。

[0220] <試験セルの作製>

第一電極として、ニッケル箔からなる基材105上に、BiNiからなる活物質層106が設けられた構成を有する参考例1の第一電極を用いた。この点を除き、実施例1の試験セルと同様にして、参考例1の試験セルを得た。作用極である第一電極の厚みは $1.5\mu\text{m}$ であり、固体電解質層の厚みは $500\mu\text{m}$ であり、対極の厚みは $15\mu\text{m}$ であった。

[0221] <充放電試験>

実施例1と同様の条件で、作製した実施例2の試験セルの充放電試験を行った。図7は、実施例2に係る試験セルの充放電試験の結果を示すグラフである。BiNi活物質（理論容量 300mAh/g ）換算で、初期充電容量は 203.9mAh/g であった。その後の放電容量は 162.8mAh/g であり、初期効率は 79.8% となった。また、初期充電容量および初期放電容量は、理論容量の、それぞれ 68.0% および 54.3% となった。

[0222] 以上、ニッケル箔上にBiを電気めっきして熱処理により合成したBiNi電極（参考例1）、ニッケルメッシュ上にBiを電気めっきして熱処理により合成したBiNi電極（実施例1）、多孔質ニッケル上にBiを電気めっきして熱処理により合成したBiNi電極（実施例2）、および多孔質ニッケル上にBiを電気めっきして熱処理によりBiNiを合成し、さらに第二固体電解質を設けたBiNi電極（実施例3）の充放電試験結果を表2に示す。

[0223]

[表2]

	参考例1 (ニッケル箔)	実施例1 (ニッケルメッシュ)	実施例2 (多孔質ニッケル)	実施例3 (多孔質ニッケル 第二固体電解質)
初期効率[%]	79.8	83.3	83.2	90.4
初期充電容量 [mAh/g]	203.9	272.7	300.0	300.2
初期放電容量 [mAh/g]	162.8	227.1	249.7	271.5

[0224] 表2より、多孔体である基材、すなわち実施例1のニッケルメッシュならびに実施例2および3の多孔質メッシュを基材として利用することで、B i N iを活物質とした電極は初期効率が向上し、負荷特性も向上した。

[0225] 以上の結果から、多孔体を基材として利用することで、B i N iを活物質とした電極は初期効率が顕著に向上し、負荷特性も顕著に向上することがわかる。すなわち、多孔体である基材と、当該基材の表面に位置するB i N iを含む活物質層を含む第一電極を備えた本開示の電池は、充放電特性の改善に適した構造を有する電池であることが確認された。なお、今回の実施例では、ハロゲン化物固体電解質 $\text{Li}_3\text{YBr}_4\text{Cl}_2$ を用いたが、一般的な他の固体電解質であっても同様の効果を得られることが期待できる。

[0226] また、実施例3を実施例2と比較すると、実施例3のように、多孔体である基材の表面に位置する活物質層に接して第二固体電解質が設けられた電極を用いることで、電池の充放電特性がより向上することがわかる。なお、本願の実施例3では、第二固体電解質としてハロゲン化物固体電解質 $\text{Li}_3\text{YBr}_4\text{Cl}_2$ を用いたが、一般的な他の固体電解質であっても同様の効果を得られることが期待できる。

[0227] なお、実施例1で作製した第一電極について、充電された状態の第一電極に存在する物質が、Cu-K α 線を用いた表面X線回折測定により確認された。なお、この際に用いた試験セルは、実施例1の試験セルとは異なり、電解液を用いた試験セルであった。具体的には、実施例1で作製した第一電極を作用極として用い、対極としてLi金属を用い、 LiPF_6 を1.0モル/Lの濃度でビニレンカーボネートに溶解させた溶液を電解液として用いた。

作用極として用いたLi金属は、微多孔性セパレータ（旭化成株式会社、セルガード3401）で二重に被覆された。この試験セルに対する充放電は、 0.6 mA （ $0.15\text{ mA}/\text{cm}^2$ ）の定電流値で、充電は 0 V まで、放電は 2 V まで実施した。X線回折パターンは、X線回折装置（RIGAKU製、Mini Flex）を用いて、波長 $1.5405\text{ \AA}$ および $1.5444\text{ \AA}$ であるCu-K α 線をX線として用いた $\theta-2\theta$ 法で測定した。図12は、実施例1で用いた第一電極について、充電前、充電後、放電後の第一電極のX線回折パターンの一例を示すグラフである。得られたX線回折パターンによれば、充電前は、BiNiとNiとを同定することができ、それぞれ活物質と基材に由来する化合物が同定できた。充電後は、LiBiとLi₃BiとNiと同定することができた。すなわち、充電後にLiBiとLi₃Biが生成していることが分かった。さらに放電後は、BiNiとNiとを同定することができた。なお、ここでは、電解液を用いた試験セルについて、充電後における第一電極に存在する物質が確認されたが、電解質層に固体電解質が用いられた実施例1のセルの場合でも、充電後の第一電極には、LiBiおよびLi₃Biからなる群より選択される少なくとも1つが生成していると考えられる。

産業上の利用可能性

[0228] 本開示の電池は、例えば、全固体リチウム二次電池などとして、利用される。

符号の説明

- [0229] 1000 電池
2000 電池
100 第一集電体
101 第一電極
102 固体電解質層
103 第二電極
104 第二集電体

1 0 5 基材

1 0 6 活物質層

1 0 7 第二固体電解質

請求の範囲

- [請求項1] 第一電極と、
第二電極と、
前記第一電極と前記第二電極との間に位置する固体電解質層と、
を備え、
前記固体電解質層は、第一固体電解質を含み、
前記第一電極は、
多孔体である基材と、
前記基材の表面に位置する活物質層と、
を有し、
前記活物質層は、B i およびN i を含む合金を含む、
電池。
- [請求項2] 前記活物質層は、B i N i を含む、
請求項1に記載の電池。
- [請求項3] 前記活物質層は、前記B i N i を活物質の主成分として含む、
請求項2に記載の電池。
- [請求項4] 前記活物質層は、活物質として実質的に前記B i N i のみを含む、
請求項3に記載の電池。
- [請求項5] 前記B i N i は、空間群がC 2 /mに帰属する結晶構造を有する、
請求項2に記載の電池。
- [請求項6] 前記活物質層は、L i B i およびL i₃B 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に記載の電池。
- [請求項7] 前記活物質層は、電解質を含まない、
請求項1に記載の電池。
- [請求項8] 前記基材は、N i を含む、
請求項1に記載の電池。
- [請求項9] 前記活物質層は、熱処理されためっき層である、

請求項 1 に記載の電池。

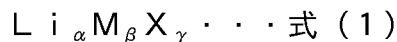
[請求項10] 前記第一固体電解質は、第一ハロゲン化物固体電解質を含み、
前記第一ハロゲン化物固体電解質は、硫黄を実質的に含まない、
請求項 1 に記載の電池。

[請求項11] 前記第一固体電解質は、第一硫化物固体電解質を含む、
請求項 1 に記載の電池。

[請求項12] 前記第一電極は、前記活物質層に接する第二固体電解質をさらに有する、
請求項 1 に記載の電池。

[請求項13] 前記第二固体電解質は、第二ハロゲン化物固体電解質を含み、
前記第二ハロゲン化物固体電解質は、硫黄を実質的に含まない、
請求項 1 2 に記載の電池。

[請求項14] 前記第二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、



ここで、

α 、 β 、および γ は、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 つであり、

X は、F、Cl、Br、および I からなる群より選ばれる少なくとも 1 つである、

請求項 1 3 に記載の電池。

[請求項15] 前記組成式 (1) において、前記 M は Y を含む、
請求項 1 4 に記載の電池。

[請求項16] 前記組成式 (1) において、前記 X は、Cl、Br、および I からなる群より選ばれる少なくとも 1 つである、
請求項 1 4 に記載の電池。

[請求項17] 前記第二固体電解質は、 $\text{Li}_3 \text{YBr}_3 \text{Cl}_3$ および $\text{Li}_3 \text{YBr}_2 \text{Cl}_4$

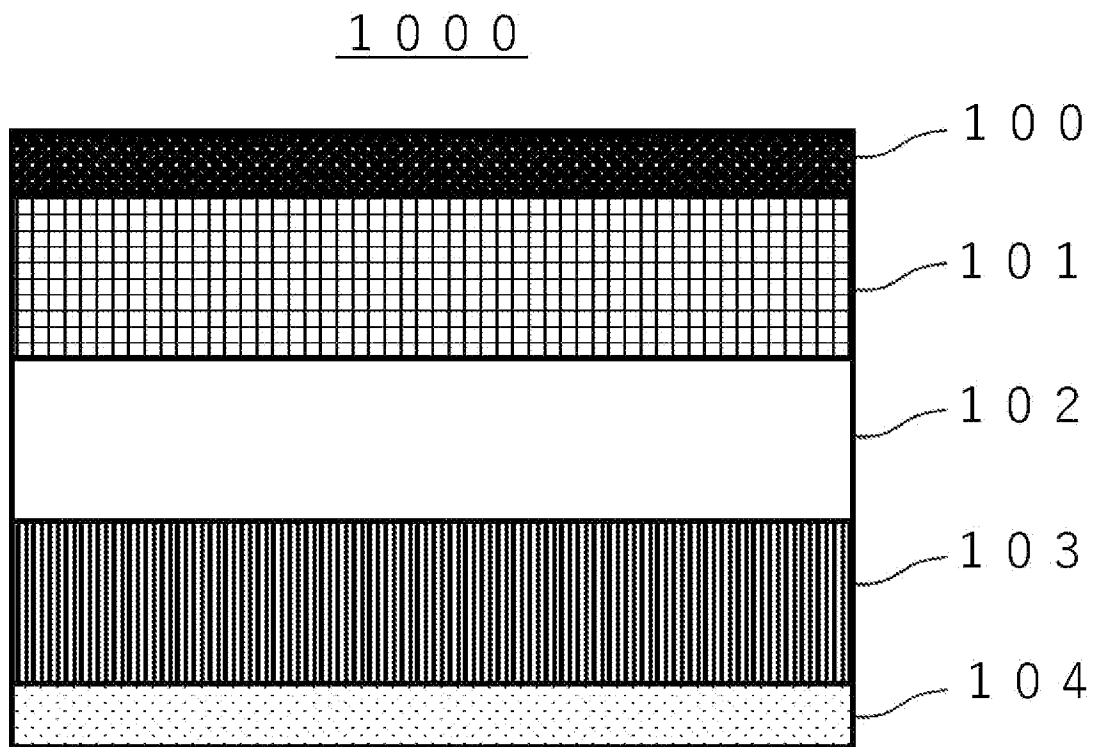
からなる群より選択される少なくとも1つを含む、
請求項14に記載の電池。

[請求項18] 前記第二固体電解質は、第二硫化物固体電解質を含む、
請求項12に記載の電池。

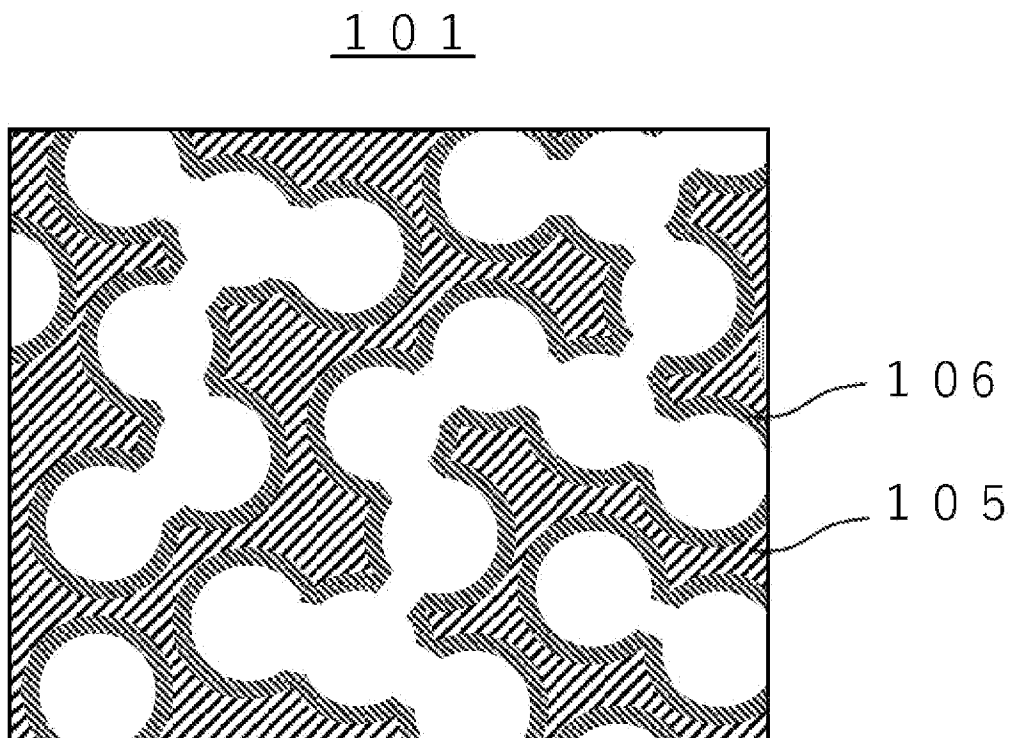
[請求項19] 前記基材の孔の中に、前記第二固体電解質が含まれている、
請求項12に記載の電池。

[請求項20] 前記第一電極は、負極であり、
前記第二電極は、正極である、
請求項1に記載の電池。

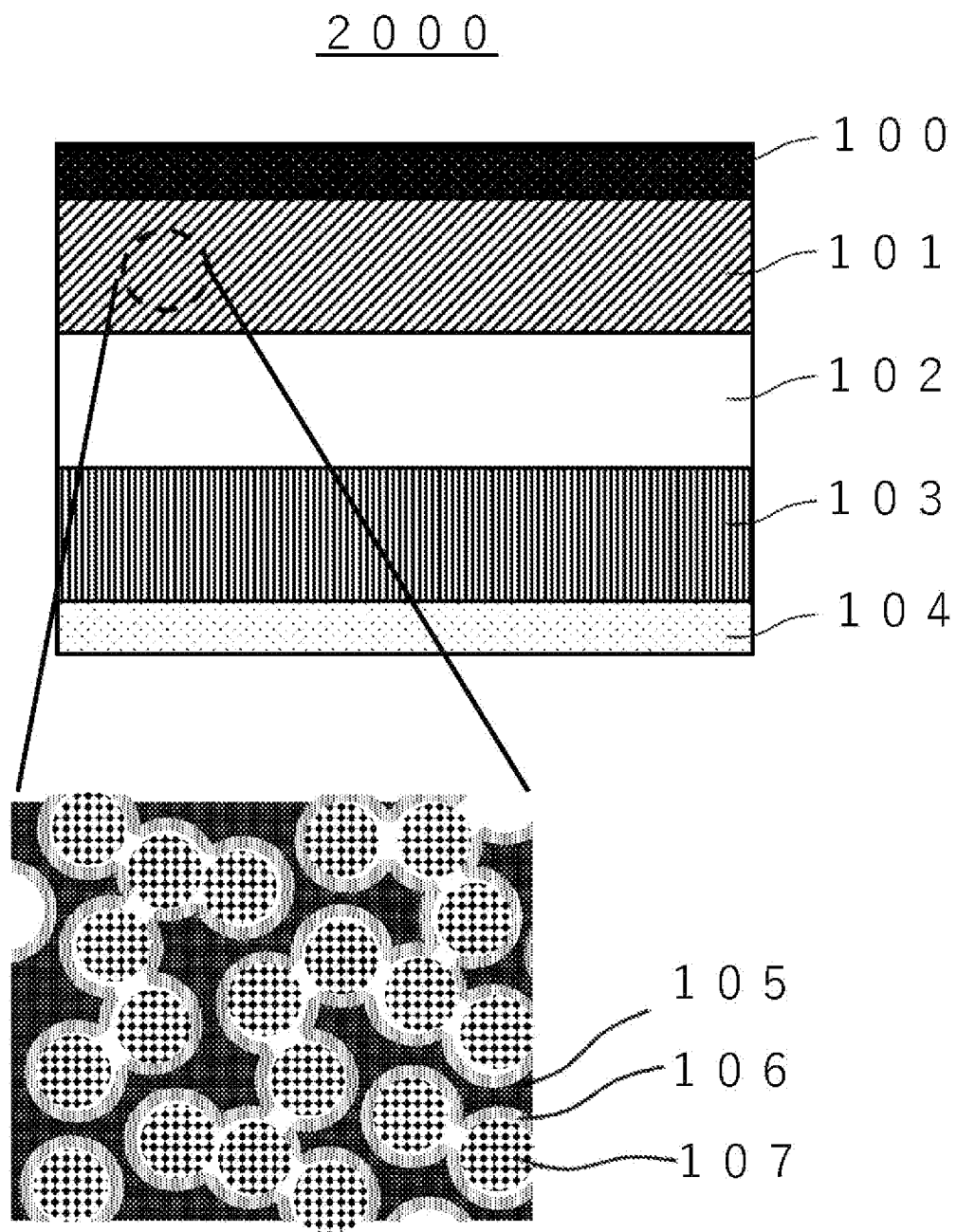
[図1]



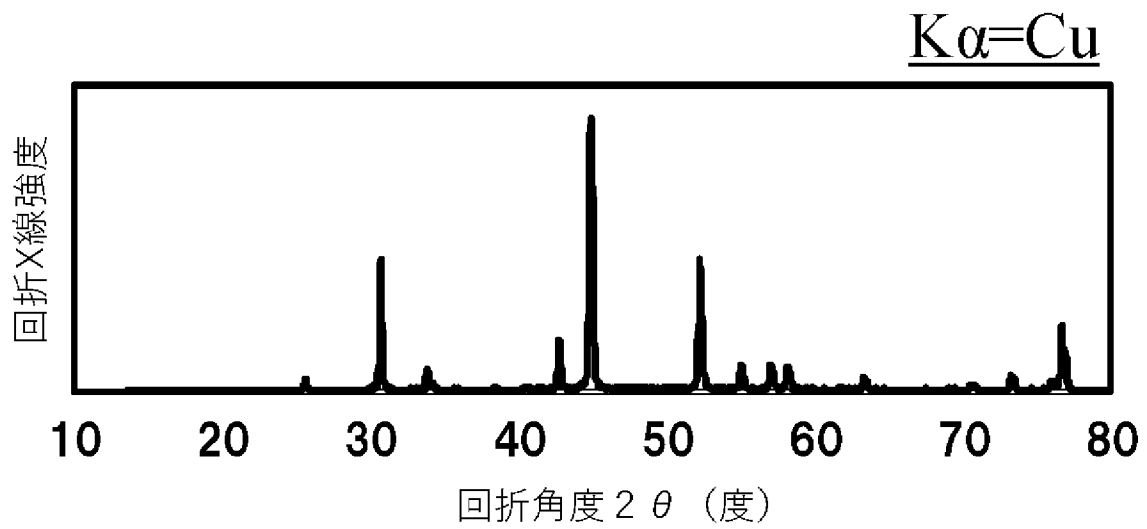
[図2]



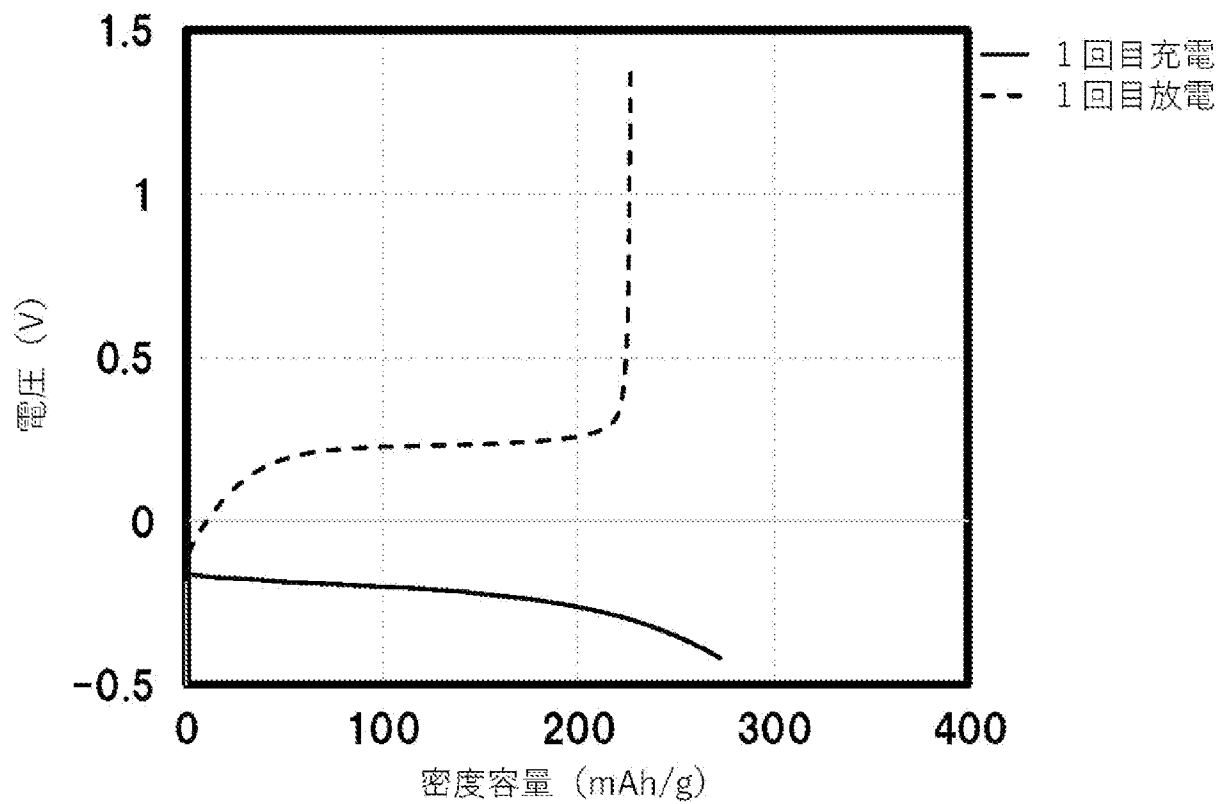
[図3]



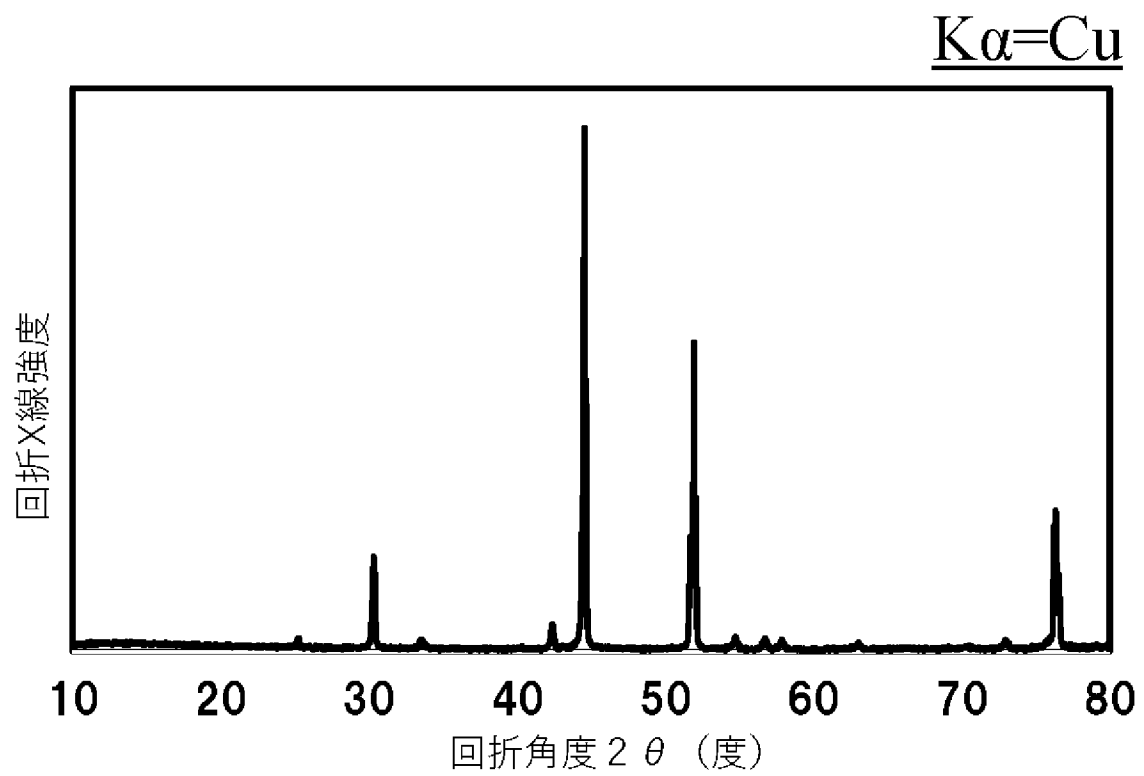
[図4]



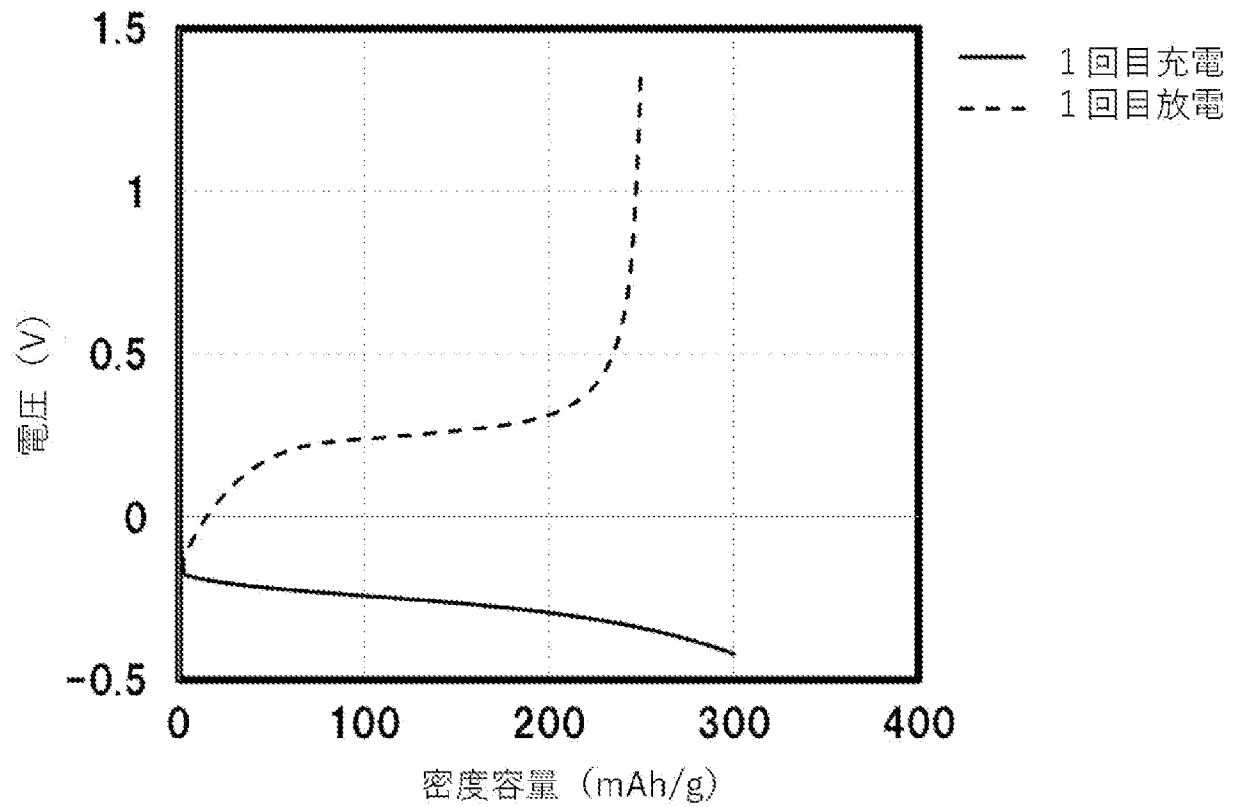
[図5]



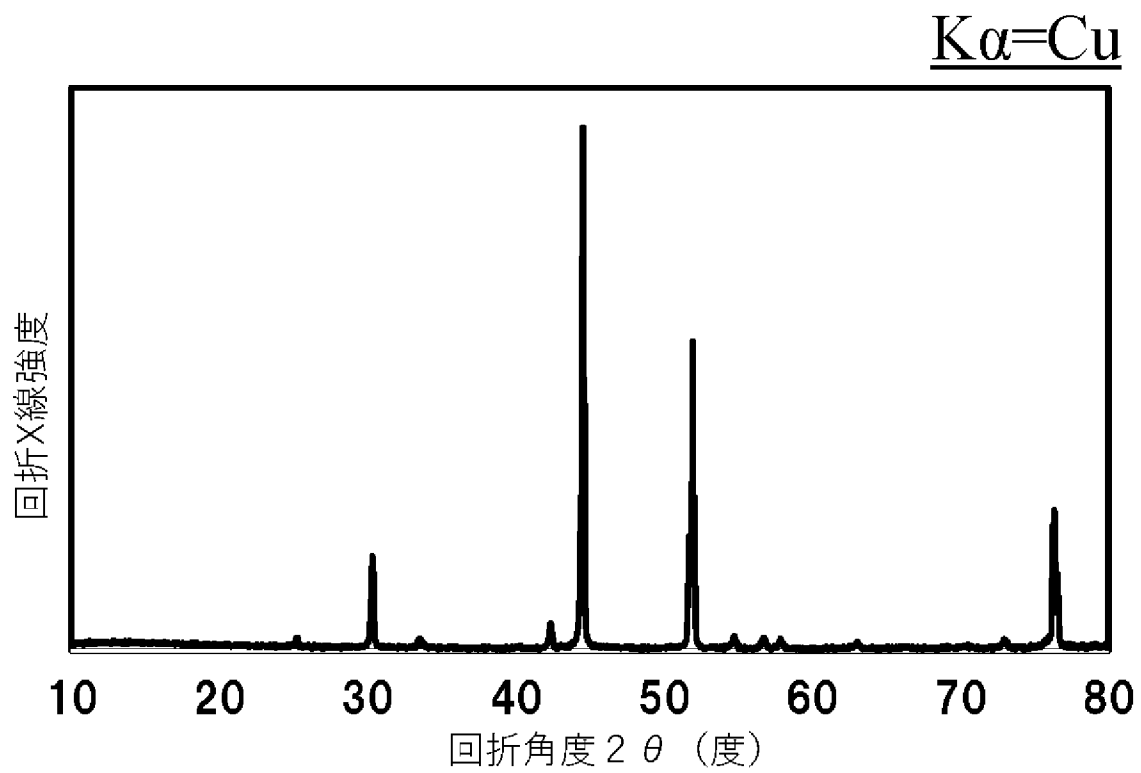
[図6]



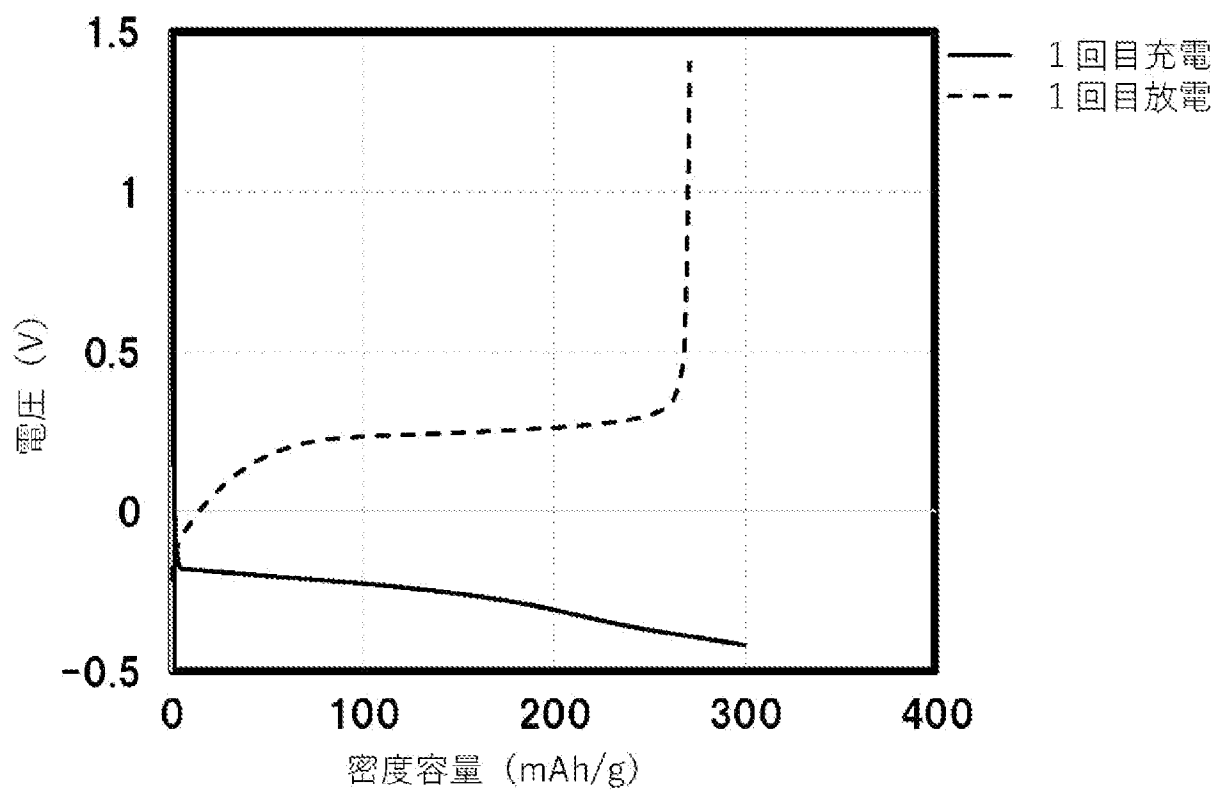
[図7]



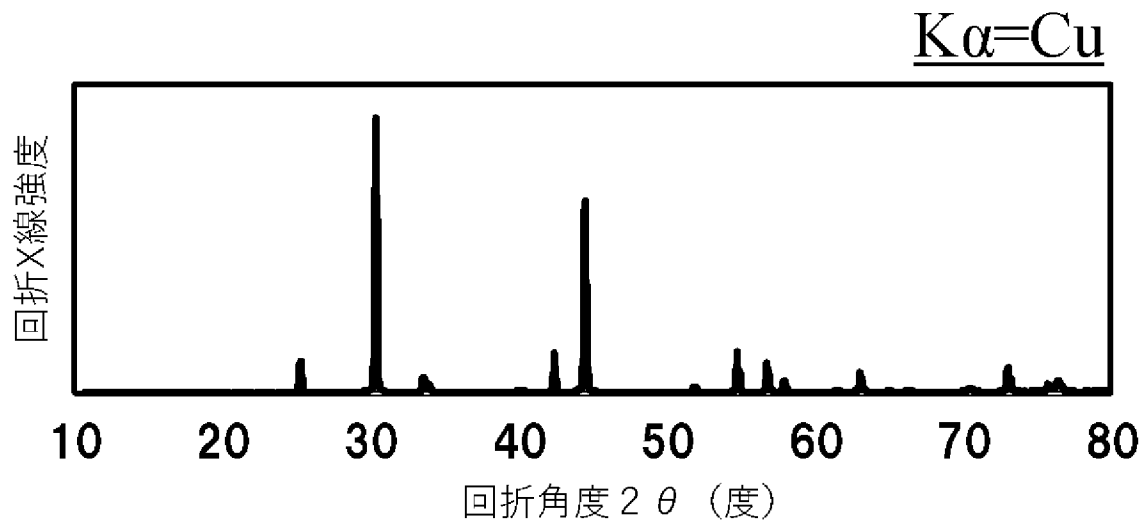
[図8]



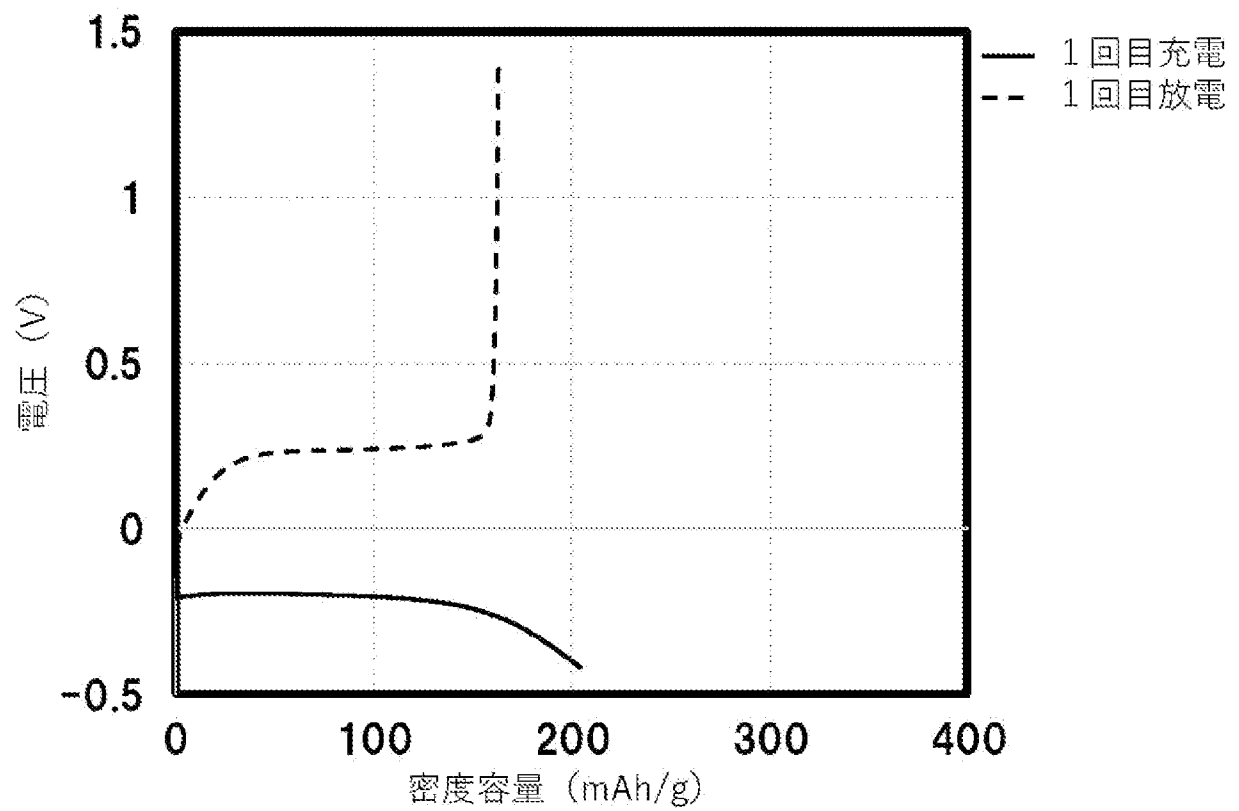
[図9]



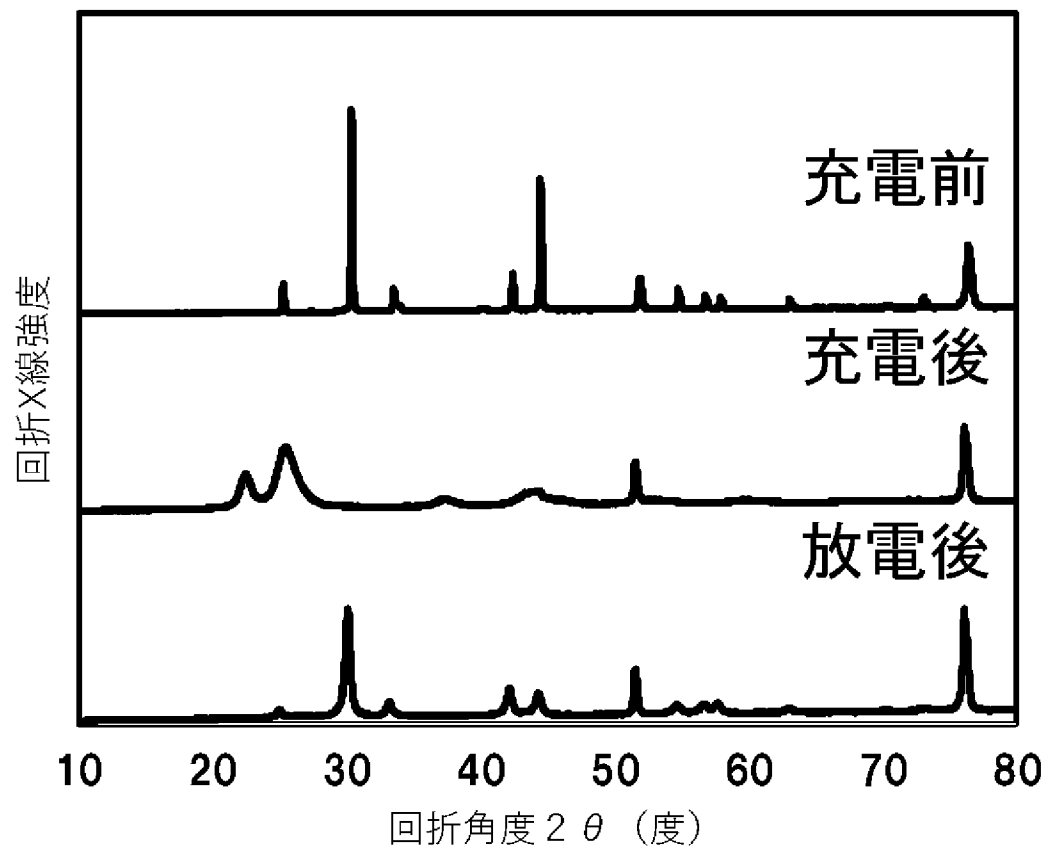
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/023790

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i; **H01M 4/134**(2010.01)i; **H01M 4/38**(2006.01)i; **H01M 4/66**(2006.01)i; **H01M 4/80**(2006.01)i;
H01M 10/052(2010.01)i; **H01M 10/0562**(2010.01)i; **H01M 10/0585**(2010.01)i

FI: H01M4/36 E; H01M4/134; H01M4/38 Z; H01M4/66 A; H01M4/80 C; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0585

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)

H01M4/36; H01M4/134; H01M4/38; H01M4/66; H01M4/80; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0585

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.
A	JP 2014-49198 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 17 March 2014 (2014-03-17)	1-20
A	JP 2009-54484 A (SEIKO EPSON CORP.) 12 March 2009 (2009-03-12)	1-20
A	JP 2016-39006 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 22 March 2016 (2016-03-22)	1-20
A	WO 2019/230279 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 05 December 2019 (2019-12-05)	1-20
A	JP 2019-164961 A (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) 26 September 2019 (2019-09-26)	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

08 August 2022

Date of mailing of the international search report

23 August 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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/023790

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2014-49198	A	17 March 2014	(Family: none)	
JP	2009-54484	A	12 March 2009	(Family: none)	
JP	2016-39006	A	22 March 2016	US 2016/0043392	A1
				KR 10-2016-0017592	A
WO	2019/230279	A1	05 December 2019	US 2020/0350629	A1
				EP 3806221	A1
				CN 111727525	A
JP	2019-164961	A	26 September 2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/66(2006.01)i; H01M 4/80(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i FI: H01M4/36 E; H01M4/134; H01M4/38 Z; H01M4/66 A; H01M4/80 C; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0585														
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）） H01M4/36; H01M4/134; H01M4/38; H01M4/66; H01M4/80; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0585														
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 <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>			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													
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												
A	JP 2014-49198 A（トヨタ自動車株式会社）17.03.2014（2014 - 03 - 17）	1-20												
A	JP 2009-54484 A（セイコーエプソン株式会社）12.03.2009（2009 - 03 - 12）	1-20												
A	JP 2016-39006 A（三星電子株式会社）22.03.2016（2016 - 03 - 22）	1-20												
A	WO 2019/230279 A1（パナソニックIPマネジメント株式会社）05.12.2019（2019 - 12 - 05）	1-20												
A	JP 2019-164961 A（株式会社GSユアサ）26.09.2019（2019 - 09 - 26）	1-20												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 08.08.2022	国際調査報告の発送日 23.08.2022													
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） 相澤 啓祐 4X 4037 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/JP2022/023790

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2014-49198	A	17.03.2014	(ファミリーなし)	
JP	2009-54484	A	12.03.2009	(ファミリーなし)	
JP	2016-39006	A	22.03.2016	US 2016/0043392	A1
				KR 10-2016-0017592	A
WO	2019/230279	A1	05.12.2019	US 2020/0350629	A1
				EP 3806221	A1
				CN 111727525	A
JP	2019-164961	A	26.09.2019	(ファミリーなし)	