

(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
2022年1月13日(13.01.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/009806 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/131 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

町 1 番 地 Aichi (JP). パナソニック株式会社(PANASONIC CORPORATION) [JP/JP];
〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0
0 6 番地 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/025191

(22) 国際出願日: 2021年7月2日(02.07.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2020-117896 2020年7月8日(08.07.2020) JP

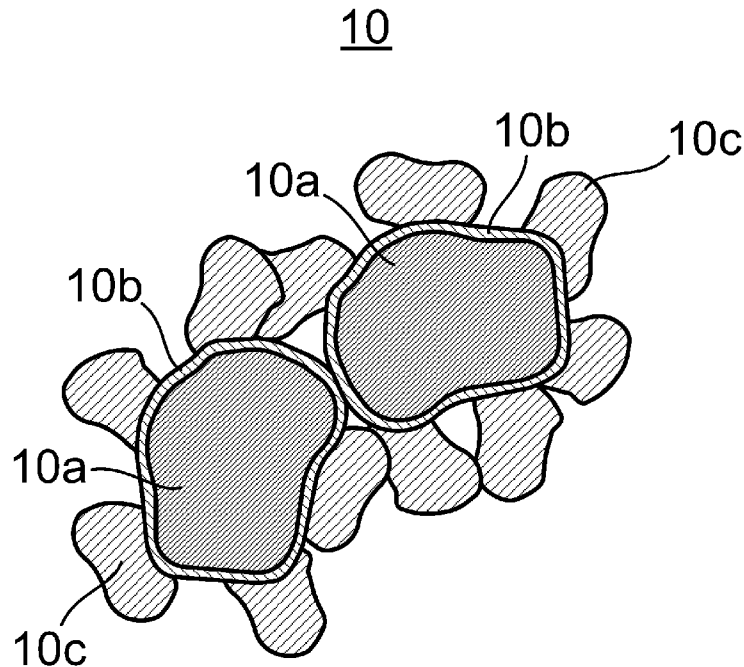
(71) 出願人: トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA)
[JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ

(72) 発明者: 杉山 徹(SUGIYAMA, Toru); 〒4718571
愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車
株式会社内 Aichi (JP). 塩谷 真也(SHIOTANI,
Shinya); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番
地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 宇佐
美 健(USAMI, Takeshi); 〒4718571 愛知県豊田
市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内
Aichi (JP). 宮崎 晃暢(MIYAZAKI, Akinobu);
〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
パナソニック株式会社内 Osaka (JP). 佐々木
出(SASAKI, Izuru); 〒5718501 大阪府門真市大

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE MATERIAL AND BATTERY

(54) 発明の名称: 正極材料及び電池

図1



(57) Abstract: Disclosed is a positive electrode material in which an increase in calorific value is unlikely to occur when the positive electrode material is exposed to a high temperature. The positive electrode material according to the present disclosure includes a positive electrode active material, a first solid electrolyte, and a second solid electrolyte, wherein the positive electrode active material includes a lithium-containing oxide, the first solid electrolyte includes Li and X as constituent elements and does not include S, the X is at least one element selected from the group consisting of F, Cl,

字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内
Osaka (JP). 藤ノ木 紀仁(FUJINOKI, Norihito);
〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番
地 パナソニック株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 青 木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.);
〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 2 3
番 1 号 虎ノ門ヒルズ森タワー 青和特
許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

Br and I, the second solid electrolyte includes Li and S as constituent elements, the first solid electrolyte covers at least a part of the surface of the positive electrode active material, the second solid electrolyte contacts the positive electrode active material with the first solid electrolyte interposed therebetween, and the average coating thickness of the first solid electrolyte is 104 nm or more.

(57) 要約: 高温に晒された場合における発熱量の増加が生じ難い正極材料を開示する。本開示の正極材料は、正極活物質と、第1固体電解質と、第2固体電解質とを含み、前記正極活物質がリチウム含有酸化物を含み、前記第1固体電解質が構成元素としてLi及びXを含み、且つ、Sを含まず、前記XがF、Cl、Br及びIからなる群より選択される少なくとも1つの元素であり、前記第2固体電解質が構成元素としてLi及びSを含み、前記第1固体電解質が前記正極活物質の表面の少なくとも一部を被覆し、前記第2固体電解質が前記第1固体電解質を介して前記正極活物質に接し、前記第1固体電解質の平均被覆厚さが104nm以上である。

明 細 書

発明の名称：正極材料及び電池

技術分野

[0001] 本願は正極材料及び電池を開示する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、正極活物質と、正極活物質の表面の少なくとも一部を被覆し、且つ、第1固体電解質を含む被覆層と、第2固体電解質と、を含む正極材料が開示されている。特許文献1に開示されているように、正極活物質の表面を第1固体電解質で被覆することで、正極活物質と第2固体電解質との直接の接触による高抵抗層の形成を抑制することができる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2019／146236号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1に開示された正極材料は、高温に晒された際、発熱量が増加する場合がある。

課題を解決するための手段

[0005] 本願は上記課題を解決するための手段の一つとして、
正極活物質と、第1固体電解質と、第2固体電解質とを含む正極材料であって、
前記正極活物質がリチウム含有酸化物を含み、
前記第1固体電解質が構成元素としてLi及びXを含み、且つ、Sを含まず、
前記XがF、Cl、Br及びIからなる群より選択される少なくとも1つの元素であり、
前記第2固体電解質が構成元素としてLi及びSを含み、

前記第1固体電解質が前記正極活物質の表面の少なくとも一部を被覆し、
前記第2固体電解質が前記第1固体電解質を介して前記正極活物質に接し
、
前記第1固体電解質の平均被覆厚さが104nm以上である、
正極材料
を開示する。

[0006] 本開示の正極材料において、
前記第1固体電解質が構成元素としてMを含んでいてもよく、
前記MがLi以外の金属元素及び半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つの元素であってもよい。

[0007] 本開示の正極材料において、
前記第1固体電解質が $L_i M_\alpha X_\gamma$ で示される化学組成を有していてもよく
、
 α 、 β 及び γ が、それぞれ独立に、0より大きい値であってもよい。

[0008] 本開示の正極材料において、前記Mがイットリウムを含んでいてもよい。

[0009] 本開示の正極材料において、前記XがCl及びBrのうちの少なくとも1つであってもよい。

[0010] 本開示の正極材料において、前記第2固体電解質が構成元素としてLi、P及びSを含んでいてもよい。

[0011] 本願は上記課題を解決するための手段の一つとして、
正極活物質層と、
固体電解質層と、
負極活物質層と、
を備え、
前記正極活物質層が、上記本開示の正極材料からなる、
電池
を開示する。

発明の効果

[0012] 本開示の正極材料は、高温に晒された場合における発熱量の増加が抑制される。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]正極材料の構成の一例を概略的に示している。

[図2]電池の構成の一例を概略的に示している。

[図3]実施例及び比較例に係る電池の構成を概略的に示している。

[図4]被覆層の平均厚みと正極材料の発熱量との関係を示している。

[図5]実施例及び比較例に係る電池の抵抗値を比較したグラフである。

発明を実施するための形態

[0014] 1. 正極材料

図1に示されるように、正極材料10は、正極活物質10aと、第1固体電解質10bと、第2固体電解質10cとを含む。正極活物質10aは、リチウム含有酸化物を含む。第1固体電解質10bは、構成元素としてLi及びXを含み、且つ、Sを含まない。ここでXは、F、Cl、Br及びIからなる群より選択される少なくとも1つの元素である。第2固体電解質10cは、構成元素としてLi及びSを含む。第1固体電解質10bは、正極活物質10aの表面の少なくとも一部を被覆する。第2固体電解質10cは、第1固体電解質10bを介して正極活物質10aに接する。第1固体電解質10bの平均被覆厚さは104nm以上である。

[0015] 1. 1 正極活物質

正極活物質10aはリチウム含有酸化物を含む。リチウム含有酸化物は構成元素としてリチウムを含む酸化物であり、リチウム及び酸素に加えて、他の元素を含み得る。リチウム含有酸化物は電池の正極活物質として機能し得るものであればよい。リチウム含有酸化物の具体例としては、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_{2\pm\delta}$ （例えば、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{2\pm\delta}$ ）等が挙げられる。リチウム含有酸化物は、例えば、層状岩塩型結晶相を有していてもよいし、スピネル型結晶相を有していてもよいし、これら以外の結晶相を有していてもよい。

もよい。リチウム含有酸化物は、例えば80℃以上260℃以下の範囲内のいずれかの温度で酸素を放出するものであってもよい。正極活物質10aは、リチウム含有酸化物に加えて、リチウム含有酸化物以外の正極活物質を含んでいてもよい。

[0016] また、正極活物質10aの表面は、Liイオン伝導性酸化物を含有する保護層によって構成されていてもよい。すなわち、上述のリチウム含有酸化物とその表面に設けられた保護層とを備える複合体を、正極活物質10aとして用いてもよい。これにより、正極物活物質と硫化物固体電解質との反応等を一層抑制し易くなる。Liイオン伝導性酸化物としては、例えば、 Li_3BO_3 、 LiBO_2 、 Li_2CO_3 、 LiAlO_2 、 Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 、 Li_3PO_4 、 Li_2SO_4 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 、 Li_2ZrO_3 、 LiNbO_3 、 Li_2MoO_4 、 Li_2WO_4 が挙げられる。保護層の被覆率（面積率）は、例えば、70%以上であってもよく、80%以上であってもよく、90%以上であってもよい。保護層の厚さは、例えば0.1nm以上であってもよく、1nm以上であってもよい。一方、保護層の厚さは、例えば100nm以下であってもよく、20nm以下であってもよい。

[0017] 正極活物質10aの形状は特に限定されるものではない。正極活物質10aは、例えば、粒子状であってもよいし、層状であってもよい。また、正極活物質10aは、一次粒子状であっても、一次粒子が凝集した二次粒子状であってもよい。尚、正極活物質10aが小さい（正極活物質10aの比表面積が大きい）場合、第1固体電解質10bで被覆すべき総面積が大きくなり、正極材料10における第1固体電解質10bの体積も増加する。この点、プロセスコスト、材料コスト及びエネルギー密度等を考慮すると、正極活物質10aは大きくてもよい。一方、正極活物質10aが大きいと、イオン拡散が遅くなり、電池とした場合に初期の内部抵抗が大きくなる場合がある。この点、正極活物質10aは小さくてもよい。正極活物質10aが粒子状である場合、その平均粒子径（ D_{50} ）は、例えば、0.1μm以上、0.5μ

m以上又は1 μ m以上であってもよく、100 μ m以下、50 μ m以下又は20 μ m以下であってもよい。また、正極活物質10aが粒子状である場合、そのBET比表面積は、例えば、0.1 m²/g以上又は0.2 m²/g以上であってもよく、5.0 m²/g以下又は2.0 m²/g以下であってもよい。尚、平均粒子径(D₅₀)とは、レーザー散乱・回折法に基づく粒度分布測定装置に基づいて測定した粒度分布から導き出されるメジアン径(50%体積平均粒子径)をいう。

[0018] 正極材料10における正極活物質10aの含有量は、特に限定されるものではなく、目的とする性能に応じて適宜決定されればよい。例えば、正極材料10の全体(固形分全体)を100質量%とした場合、正極活物質10aの含有量は、30質量%以上、40質量%以上又は50質量%以上であってもよく、95質量%以下、90質量%以下又は85質量%以下であってもよい。

[0019] 1. 2 第1固体電解質

第1固体電解質10bは、正極活物質10aの表面の少なくとも一部を被覆する。正極活物質10aは、第1固体電解質10bで被覆されていない部分があってもよい。第1固体電解質10bは、正極活物質10aの表面の50%以上、70%以上又は90%以上を被覆していてもよい。また、図1に示されるように、第1固体電解質10bは、正極活物質10aの表面の全体(100%)を被覆していてもよい。

[0020] 第1固体電解質10bは、構成元素としてLi及びXを含む。ここで、XはF、Cl、Br及びIからなる群より選択される少なくとも1つの元素である。第1固体電解質10bは無機系のハロゲン化物固体電解質であってもよい。第1固体電解質10bにおけるLiの含有量やXの含有量は特に限定されるものではなく、目的とするイオン伝導率に応じて適宜決定されればよい。一方で、第1固体電解質10bは、構成元素としてSを含まない。「Sを含まない」とは、Sを実質的に含まないことを意味する。第1固体電解質10bは、不純物としてSを含んでいてもよい。例えば、第1固体電解質1

Obを構成する全元素に占めるSの割合が0.1mol%以下である場合、第1固体電解質ObはSを含まないものとみなす。S以外の元素についても同様である。

- [0021] 第1固体電解質Obがリチウム及びX以外の元素を含まない場合においても上記課題を解決できるものと考えられる。ただし、第1固体電解質Obのイオン伝導率をさらに向上させる観点から、第1固体電解質Obは、構成元素としてMを含んでいてもよい。ここで、MはLi以外の金属元素及び半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つの元素である。「Li以外の金属元素」とは、H及びLiを除く、周期表1族から12族中に含まれるすべての元素、並びに、B、Si、Ge、Al、Sb、Te、C、N、P、O、S及び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。「半金属元素」とはB、Si、Ge、As、Sb及びTeである。これら金属元素及び半金属元素は、ハロゲン化物を形成した際にカチオンとなり得る。第1固体電解質ObにおけるMの含有量は特に限定されるものではなく、目的とするイオン伝導率に応じて適宜決定されればよい。
- [0022] 第1固体電解質Obは、 $Li_{\alpha}M_{\beta}X_{\gamma}$ で示される化学組成を有していてもよく、 α 、 β 及び γ が、それぞれ独立に、0より大きい値であってもよい。このような化学組成を有する第1固体電解質Obは、さらに高いイオン伝導率を有する。 α 、 β 及び γ の具体的な値は特に限定されるものではない。第1固体電解質Obにおいて一層高いイオン導電率を確保する観点から、 α は2.5以上又は2.8以上であってもよく、3.5以下、3.3以下又は3.0以下であってもよい。また、 β は0.5以上、0.8以上又は1.0以上であってもよく、1.5以下、1.3以下又は1.1以下であってもよい。 γ は、 α と β とMの価数とに応じて決定されればよい。
- [0023] 第1固体電解質ObがMを有する場合、当該Mはイットリウムを含むものであってもよく、或いは、当該Mはイットリウムのみであってもよい。これにより、第1固体電解質Obのイオン伝導率がさらに向上する。
- [0024] 第1固体電解質Obにおいて、上記XはCl及びBrのうちの少なくとも

も1つであってもよい。すなわち、第1固体電解質10bは、構成元素としてFを含まなくてもよいし、Iを含まなくてもよいし、F及びIを含まなくてもよい。第1固体電解質10bを構成するXがCl及びBrのうちの一方又は両方である場合、第1固体電解質10bの酸化安定性が向上する。

[0025] 第1固体電解質10bは、例えば、 $Li_aMe_bY_cX_d$ で示される化学組成を有していてもよい。ここで、Meは、Li及びYを除く金属元素及び半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つの元素であり、 $a > 0$ 、 $b \geq 0$ 、 $c > 0$ であり、mはMeの価数であり、dはaとbとcとmとに応じて決定される。a、b、c及びmは、 $a + mb + 3c = 6$ を満たしてもよい。Meは、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sc、Al、Ga、Bi、Zr、Hf、Ti、Sn、Ta及びNbからなる群より選択される少なくとも1つの元素であってもよい。このような化学組成を有する第1固体電解質10bも高いイオン伝導率を有する。

[0026] 第1固体電解質10bは、例えば、 $Li_{6-3e}Y_eX_f$ で示される化学組成を有していてもよい。ここで、 $0 < e < 2$ であり、fはeに応じて決定される。このような化学組成を有する第1固体電解質10bも高いイオン伝導率を有する。

[0027] 第1固体電解質10bは、 Li_3YX_6 で示される化学組成を有していてもよい。このような化学組成を有する第1固体電解質10bも高いイオン伝導率を有する。

[0028] 第1固体電解質10bは結晶性であってもよいし、非晶質であってもよい。目的とするイオン伝導率に応じて、適宜選択すればよい。第1固体電解質10bは、1種のみを単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

[0029] 正極活物質10aに対する第1固体電解質10bの平均被覆厚さは104nm以上である。本発明者の知見によると、上記の正極活物質10aは、高温に晒された場合に酸素を放出する。仮に、正極活物質10aから放出された酸素が第2固体電解質10cに到達した場合、酸素と第2固体電解質10cとが発熱反応を起こす。本開示の正極材料10においては、正極活物質1

10aの表面に104nm以上の平均被覆厚さを有する第1固体電解質10bが設けられることで、正極活物質10aから酸素が放出されたとしても当該酸素が第2固体電解質10cへと到達し難く、上記の発熱反応を抑制することができる。すなわち、本開示の正極材料10は、高温に晒された場合における発熱量の増大を抑制することができる。第1固体電解質10bの平均被覆厚さは、110nm以上、115nm以上、120nm以上、125nm以上、130nm以上又は135nm以上であってもよい。第1固体電解質10bの平均被覆厚さの上限は特に限定されるものではなく、イオン伝導率等を考慮して適宜決定すればよい。例えば、第1固体電解質10bの平均被覆厚さは300nm以下、250nm以下又は200nm以下であってもよい。また、第1固体電解質10bの被覆厚さの最低値が104nmを下回っていてもよいし、当該最低値が104nm以上であってもよい。第1固体電解質10bが正極活物質10aの表面全体を被覆する場合において、その全面について、被覆厚さが104nm以上であってもよい。

[0030] 「第1固体電解質10bの平均被覆厚さ」は、以下の通りにして特定することができる。まず、正極材料10を走査型電子顕微鏡や透過型電子顕微鏡等で観察して、正極材料10の断面二次元画像を取得する。元素マッピング等によって当該二次元画像から一つの正極活物質10aと当該正極活物質10aを被覆する第1固体電解質10bとを抽出する。尚、二次元画像において、例えば、酸素が存在する領域が正極活物質10aに相当し、ハロゲンが存在し、且つ、硫黄が存在しない領域が第1固体電解質10bに相当し、硫黄が存在する領域が第2固体電解質10cに相当するものと判断することができる。抽出された当該正極活物質10aの面積A1と、当該正極活物質10aの周囲を被覆する第1固体電解質10bの面積A2とを特定する。面積A1に相当する円の半径R1を特定する。面積A1+A2に相当する円の半径R2を特定する。R2からR1を引いた値(R2-R1)を第1固体電解質10bの平均被覆厚さとすることができる。尚、正極活物質10aが中空構造を有する場合、元素マッピング等によって抽出及び特定される正極活物

質 1 0 a の面積 A 1 が小さくカウントされる場合がある。例えば、中空構造を有する正極活物質 1 0 a に対して元素マッピング等を行った場合、当該中空構造の部分が「活物質成分に囲われた空隙」（活物質成分が抽出されない領域）となる場合がある。このように、正極活物質 1 0 a が中空構造を有する場合において元素マッピング等によって正極活物質 1 0 a の面積 A 1 を特定する場合は、上記の「活物質成分に囲われた空隙」の部分についても活物質が存在する部分とみなして、正極活物質 1 0 a の面積 A 1 に含ませるものとする。

[0031] 第 1 固体電解質 1 0 b は、正極活物質 1 0 a の表面の少なくとも一部を、当該正極活物質 1 0 a の表面形状に沿って連続的に被覆する。例えば、膜状の第 1 固体電解質 1 0 b が正極活物質 1 0 a の表面を被覆している形態や、第 1 固体電解質 1 0 b の粒子が正極活物質 1 0 a の表面形状に沿って付着又は堆積した形態等がこれに該当する。本開示の正極材料 1 0 は、正極活物質 1 0 a と第 1 固体電解質 1 0 b と第 2 固体電解質 1 0 c とが互いに混合及び分散されたものとは異なる。

[0032] 正極活物質 1 0 a の表面を第 1 固体電解質 1 0 b で被覆する方法については特に限定されるものではない。例えば、正極活物質 1 0 a と第 1 固体電解質 1 0 b とを混合して、正極活物質 1 0 a の表面に第 1 固体電解質 1 0 b の粒子を付着させる形態が挙げられる。正極活物質 1 0 a と第 1 固体電解質 1 0 b とを混合する際、導電助剤を添加してもよい。すなわち、正極活物質 1 0 a の表面に第 1 固体電解質 1 0 b からなる被覆層を形成してもよいし、第 1 固体電解質 1 0 b が導電助剤とともに被覆層を形成していてもよい。尚、本発明者の新たな知見によれば、正極活物質 1 0 a の表面を第 1 固体電解質 1 0 b で被覆する前に、正極活物質 1 0 a と第 1 固体電解質 1 0 b とともに第 2 固体電解質 1 0 c を混合した場合、正極活物質 1 0 a の表面を第 1 固体電解質 1 0 b で被覆することが困難となるだけでなく、正極材料全体としての抵抗が著しく増大してしまう。

[0033] 1. 3 第 2 固体電解質

第2固体電解質10cは、第1固体電解質10bを介して正極活物質10aに接する。すなわち、正極活物質10aと第2固体電解質10cとの間に第1固体電解質10bが介在している。第2固体電解質10cが、第1固体電解質10bを介して正極活物質10aに接続されることで、正極活物質10a、第1固体電解質10b及び第2固体電解質10cの間にイオン伝導パスが形成され、正極材料10の全体としてのイオン伝導率を向上させることができる。

[0034] 第2固体電解質10cは構成元素としてLi及びSを含む。第2固体電解質10cは無機系の硫化物固体電解質であってもよい。このような第2固体電解質10cとしては、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Si}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}-\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{GeS}_2$ 等が例示される。高いイオン伝導率等を確保する観点からは、第2固体電解質10cは構成元素としてLi、P及びSを含んでいてもよく、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ を含んでいてもよい。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ を含む第2固体電解質10cにおいて、 Li_2S と P_2S_5 との含有比は特に限定されるものではない。

[0035] 第2固体電解質10cは結晶性であってもよいし、非晶質であってもよい。目的とするイオン伝導率に応じて、適宜選択すればよい。第2固体電解質10cは、1種のみを単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

[0036] 第2固体電解質10cの形状は特に限定されるものではない。例えば、粒子状であってもよいし、針状であってもよいし、層状であってもよいし、不定形であってもよい。第2固体電解質10cが粒子状である場合、その平均粒子径(D_{50})は0.1 μm 以上又は1 μm 以上であってもよく、100 μm 以下又は10 μm 以下であってもよい。また、第2固体電解質10cは、正極活物質10aよりも大きくてもよいし、小さくてもよい。

[0037] 正極材料10における第2固体電解質10cの含有量は特に限定されるも

のではなく、目的とする性能に応じて適宜決定されればよい。例えば、正極材料 10 の全体（固形分全体）を 100 質量%とした場合、第 2 固体電解質 10 c の含有量は、5 質量%以上又は 10 質量%以上であってもよく、65 質量%以下又は 45 質量%以下であってもよい。

[0038] 1. 4 その他の成分

正極材料 10 は導電助剤 10 d（図 2 参照）を含んでいてもよい。導電助剤 10 d は、上記したように正極活物質 10 a の表面において第 1 固体電解質 10 b とともに被覆層を形成してよいし、当該被覆層の外に配置されてもよい。導電助剤 10 d は、電池の正極において採用される導電助剤として公知のものをいずれも採用できる。例えば、アセチレンブラック（AB）、ファーネスブラック、チャンネルブラック、サーマルブラックやケッチェンブラック（KB）や気相法炭素繊維（VGCF）やカーボンナノチューブ（CNT）やカーボンナノファイバー（CNF）や黒鉛等の炭素材料；ニッケル、アルミニウム、ステンレス鋼等の金属材料を用いることができる。導電助剤 10 d は 1 種のみを単独で用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよい。導電助剤 10 d の形状は、粉末状、繊維状等、種々の形状を採用できる。正極材料 10 における導電助剤 10 d の含有量は特に限定されるものではなく、目的とする性能に応じて適宜決定されればよい。例えば、正極材料 10 の全体（固形分全体）を 100 質量%とした場合、導電助剤 10 d の含有量は、0.5 質量%以上又は 1 質量%以上であってもよく、20 質量%以下又は 10 質量%以下であってもよい。

[0039] 正極材料 10 はバインダーを含んでいてもよい。バインダーは、電池の正極において採用されるバインダーとして公知のものをいずれも採用できる。例えば、スチレンブタジエンゴム（SBR）系バインダー、カルボキシメチルセルロース（CMC）系バインダー、アクリロニトリルブタジエンゴム（ABR）系バインダー、ブタジエンゴム（BR）系バインダー、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）系バインダー、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）系バインダー等の中から選ばれる少なくとも 1 種を用いることができ

る。正極材料 10 におけるバインダーの含有量は特に限定されるものではなく、目的とする性能に応じて適宜決定されればよい。例えば、正極材料 10 の全体（固形分全体）を 100 質量%とした場合、バインダーの含有量は 1 質量%以上又は 2 質量%以上であってもよく、30 質量%以下又は 15 質量%以下であってもよい。

[0040] 正極材料 10 は、正極活物質 10a 以外の正極活物質を含んでいてもよい。正極活物質 10a 以外の正極活物質は、その表面の少なくとも一部が第 1 固体電解質 10b で被覆されていてもよいし、被覆されていなくてもよい。

[0041] 正極材料 10 は、第 1 固体電解質 10b 及び第 2 固体電解質 10c 以外の固体電解質を含んでいてもよい。例えば、ランタンジルコン酸リチウム、 LiPON 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 、 Li-SiO 系ガラス、 Li-Al-S-O 系ガラス等の酸化物固体電解質を含んでいてもよい。

[0042] 1. 5 全体としての形態

正極材料 10 は、例えば、全体として粉体であってもよいし、用途に応じて適切な形態に成形されてもよい。正極材料 10 は、粒子状の正極活物質 10a を複数含んでいてもよい。正極材料 10 は、後述するように、正極活物質層 100 とされてもよい。正極材料 10 は、溶媒等が添加されてペーストやスラリー状とされてもよい。

[0043] 2. 電池

図 2 に示されるように、電池 1000 は、正極活物質層 100 と、固体電解質層 200 と、負極活物質層 300 と、を備える。正極活物質層 100 は、上記の正極材料 10 からなる。

[0044] 2. 1 正極活物質層

正極活物質層 100 は、上記の正極材料 10 からなる。正極活物質層 100 の厚みは、例えば、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、 $1\ \mu\text{m}$ 以上又は $10\ \mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $1\ \text{mm}$ 以下、 $500\ \mu\text{m}$ 以下又は $100\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。

[0045] 正極活物質層 100 は、例えば、上記の正極材料 10 を溶媒に入れて混練

することにより正極ペースト又はスラリーを得た後、これを正極集電体400の表面及び／又は固体電解質層200の表面に塗布して乾燥する等の過程を経ることにより容易に製造することができる。ただし、このような湿式法に限定されるものではなく、乾式にて圧粉成形すること等によって正極活物質層100を製造することも可能である。

[0046] 2. 2 固体電解質層

固体電解質層200は、固体電解質と任意にバインダーとを含む。固体電解質層200を構成する固体電解質としては、上記の第2固体電解質10cとして例示したものと同様のものが例示される。固体電解質層200を構成する固体電解質は、上記の第2固体電解質10cと同じものであっても異なるものであってもよい。また、目的に応じて、複数種類の固体電解質が組み合わされて用いられてもよい。バインダーは上記したバインダーと同様のものを適宜選択して用いることができる。固体電解質層200における各成分の含有量は従来の電池における固体電解質層と同様とすればよい。固体電解質層200の形状も従来と同様とすればよい。特にシート状の固体電解質層200が好ましい。この場合、固体電解質層200の厚みは、例えば0.1 μm 以上であってもよく、300 μm 以下又は100 μm 以下であってもよい。

[0047] 固体電解質層200は、例えば、固体電解質と任意にバインダーとを溶媒に入れて混練することにより固体電解質ペースト又はスラリー得た後、これを基材の表面に塗布し乾燥する、或いは、正極活物質層100及び／又は負極活物質層300の表面に塗布し乾燥する等の過程を経ることにより容易に製造することができる。或いは、固体電解質と任意にバインダーとを乾式で圧粉成形する等の過程を経ることにより容易に製造することもできる。

[0048] 2. 3 負極活物質層

負極活物質層300は、少なくとも負極活物質を含む層であり、負極活物質に加えて、さらに任意に固体電解質、バインダー及び導電助剤等を含んでもよい。負極活物質は公知の活物質を用いればよい。公知の活物質のう

ち、所定のイオンを吸蔵放出する電位（充放電電位）が、上述の正極活物質 10a よりも卑な電位であるものを負極活物質として用いることができる。例えば、負極活物質として Si や Si 合金等の Si 系活物質；グラファイトやハードカーボン等の炭素系活物質；チタン酸リチウム等の酸化物系活物質；金属リチウムやリチウム合金等を用いることができる。固体電解質、バインダー及び導電助剤は正極材料 10 に用いられるものとして例示したもののの中から適宜選択して用いることができる。負極活物質層 300 における各成分の含有量は従来と同様とすればよい。負極活物質層 300 の形状も従来と同様とすればよい。特に、電池 1000 を容易に構成できる観点から、シート状の負極活物質層 300 であってもよい。この場合、負極活物質層 300 の厚みは、例えば 0.1 μm 以上、1 μm 以上又は 10 μm 以上であってもよく、1 mm 以下、500 μm 以下又は 100 μm 以下であってもよい。また、負極活物質層 300 の容量が正極活物質層 100 の容量よりも大きくなるように、負極活物質層 300 の厚みを決定してもよい。

[0049] 負極活物質層 300 は、例えば、負極活物質と任意に固体電解質、バインダー及び導電助剤とを溶媒に入れて混練することにより負極ペースト又はスラリーを得た後、これを負極集電体 500 の表面及び／又は固体電解質層 200 の表面に塗布して乾燥する等の過程を経ることにより容易に製造することができる。ただし、このような湿式法に限定されるものではなく、乾式にて圧粉成形すること等によって負極活物質層 300 を製造することも可能である。

[0050] 2. 4 正極集電体

正極集電体 400 は、例えば、金属箔や金属メッシュ等により構成すればよい。正極集電体 400 を構成する金属としては、Ni、Cr、Au、Pt、Al、Fe、Ti、Zn、ステンレス鋼等が挙げられる。正極集電体 400 は表面に何らかのコート層を有していてもよい。正極集電体 400 の厚みは特に限定されるものではない。例えば 0.1 μm 以上又は 1 μm 以上であってもよく、1 mm 以下又は 100 μm 以下であってもよい。

[0051] 2. 5 負極集電体

負極集電体500は、例えば、金属箔や金属メッシュ等により構成すればよい。負極集電体500を構成する金属としては、Cu、Ni、Fe、Ti、Co、Zn、ステンレス鋼等が挙げられる。負極集電体500は表面に何らかのコート層を有していてもよい。負極集電体500の厚みは特に限定されるものではない。例えば0.1 μm 以上又は1 μm 以上であってもよく、1 mm以下又は100 μm 以下であってもよい。

[0052] 2. 6 その他

電池1000は、正極活物質層100、固体電解質層200、負極活物質層300、正極集電体400及び負極集電体500の他に、必要な端子や電池ケース等を備えていてもよい。電池1000の形状は特に限定されず、コイン型、円筒型、角型、シート型、ボタン型、偏平型、積層型等、種々の形状を採り得る。電池1000は全固体電池であってもよい。

[0053] 3. 正極材料の製造方法

本開示の正極材料は、例えば、以下のような製造方法によって製造することができる。すなわち、本開示の製造方法は、

正極活物質10aの表面の少なくとも一部を第1固体電解質10bで被覆すること、及び、

前記第1固体電解質10bで被覆された前記正極活物質10aと、第2固体電解質10cとを混合すること、ここで前記第2固体電解質10cは前記第1固体電解質10bを介して前記正極活物質10aに接する、

を含み、

前記正極活物質10aがリチウム含有酸化物を含み、

前記第1固体電解質10bが構成元素としてLi及びXを含み、且つ、Sを含まず、

前記XがF、Cl、Br及びIからなる群より選択される少なくとも1つの元素であり、

前記第2固体電解質10cが構成元素としてLi及びSを含み、

前記第1固体電解質10bの平均被覆厚さが104nm以上である。

このように、正極活物質10aを予め第1固体電解質10bで被覆した後で、第2固体電解質10cと混合することで、抵抗の増加を抑えつつ、高温時の発熱量の増加が抑制された正極材料10を容易に製造することができる。

[0054] 4. 補足

特許文献1に開示されているように、正極活物質の表面に第1固体電解質からなる被覆層を設ける場合、内部抵抗を小さくするために当該被覆層の厚みを薄くするのが従来常識である。例えば、特許文献1には第1固体電解質からなる被覆層の厚みを100nm以下とすることが明記されている。しかしながら、本発明者の新たな知見によると、正極活物質の表面を第1固体電解質で被覆し、当該第1固体電解質を介して正極活物質に第2固体電解質を接続した場合、正極活物質、第1固体電解質及び第2固体電解質の間に十分なリチウムイオン伝導パスが形成され、第1固体電解質の平均被覆厚さを104nm以上に厚くしたとしても、抵抗はそれほど増加しない。この点、本開示の正極材料によれば、第1固体電解質による抵抗の上昇を抑えつつ、高温時に正極活物質から放出された酸素と第2固体電解質との発熱反応を抑制することができる。

実施例

[0055] 1. 発熱量の評価

1. 1. 実施例1

1. 1. 1 保護層を有する正極活物質の作製

エトキシリチウム（高純度化学研究所製）20.8gとペンタエトキシニオブ（高純度化学研究所製）127.3g（モル比で1：1）とを秤量し、超純水エタノール（和光純薬社製）2Lに溶解させ、保護層を形成する材料を含む溶液を作製した。次に、転動流動造粒コーティング装置（パウレック社製、MP-01）を用いて、その溶液を正極活物質である $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ （Sigma-Aldrich社製、平均粒子径 $D_{50} : 4.6 \mu\text{m}$ ）1kgに噴

霧し、正極活物質粒子表面に溶液を付着させた。コーティング装置の運転条件は、吸気ガスとして窒素を用い、吸気温度を 120°C 、吸気風量を $0.4\text{ m}^3/\text{min}$ 、ロータ回転数を 400 rpm 、噴霧速度を $4.8\text{ g}/\text{min}$ とした。得られた粉末を大気中にて 200°C で5時間焼成を行い、その後メノウ乳鉢にて再粉砕することによって、保護層を有する正極活物質を得た。保護層の組成は LiNbO_3 であった。

[0056] 1. 1. 2 第1固体電解質の作製

YCl_3 (Sigma-Aldrich社製)、 LiCl (高純度化学社製) 及び LiBr (高純度化学社製) を所定の組成となるように秤量し、 45 ml の ZrO_2 ポットに $\phi 5\text{ mm}$ の ZrO_2 ボールとともに投入した。これを 500 rpm で40時間ミリングすることで、第1固体電解質である $\text{Li}_3\text{YCl}_4\text{Br}_2$ の粉末を得た。

[0057] 1. 1. 3 正極活物質の被覆

上記の正極活物質と、上記の第1固体電解質と、導電助剤として活物質の $0.5\text{ wt}\%$ のカーボンブラック (東海カーボン社製) とをメノウ乳鉢で混合することで、正極活物質の表面を第1固体電解質で被覆した。第1固体電解質で被覆した後の正極活物質をSEMで観察したところ、正極活物質の粒子の表面全体が第1固体電解質で被覆されていた。正極活物質の表面において第1固体電解質の平均被覆厚さは 104 nm であった。

[0058] 1. 1. 4 第2固体電解質の作製

Li_2S (三津和化学工業社製) と、 P_2S_5 (Sigma-Aldrich社製) とを、モル比で $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 75 : 25$ となるように秤量し、 45 ml の ZrO_2 ポットに $\phi 8\text{ mm}$ の ZrO_2 ボールとともに投入した。これを 500 rpm で20時間ミリングすることで前駆体粉末を得た。得られた前駆体粉末をペレット化し、石英管に入れて真空封入し、3時間焼成した。焼成後のペレットを乳鉢で粉砕することで、第2固体電解質である $0.75\text{ Li}_2\text{S} - 0.25\text{ P}_2\text{S}_5$ の粉末を得た。

[0059] 1. 1. 5 正極材料の作製

第1固体電解質で被覆した正極活物質と、活物質の1.5wt%のVGCF（昭和電工社製）と、第2固体電解質とを、メノウ乳鉢で混合することで、正極材料を作製した。

[0060] 1. 1. 6 負極材料の作製

Si（高純度化学社製）と、VGCFと、上記の第2固体電解質とをメノウ乳鉢で混合することで、負極材料を作製した。

[0061] 1. 1. 7 電池の作製

図3に評価用の電池の構成を概略的に示す。まず、第2固体電解質を $\phi 11.28\text{ mm}$ のシリンダ内で 1 ton/cm^2 の圧力で圧粉成形し、固体電解質層を作製した。その後、固体電解質層の上に負極材料を堆積させたうえで 4 ton/cm^2 の圧力で圧粉成形し、固体電解質層と負極活物質層との接合体を作製した。一方、正極材料を $\phi 10.0\text{ mm}$ のシリンダ内で 1 ton/cm^2 の圧力で圧粉成形し、正極活物質層（正極ペレット）を作製した。負極活物質層とは反対側の固体電解質層の表面に正極ペレットを置き、拘束することで、評価用の電池とした。

[0062] 1. 1. 8 発熱量の測定

評価用の電池に対して、 0.1 C で定電流一定電圧充電を実施し、 4.35 V まで充電した。充電完了後、電池の拘束を解き、正極ペレットを取り出した。取り出した正極ペレットをメノウ乳鉢で粉砕してサンプルとし、示差走査熱量分析（DSC）を用いて、Ar雰囲気下における室温から 260°C までの発熱量を確認した。 80°C から 260°C までの範囲における発熱量の積算値を求め、これを正極材料の「高温時の発熱量（J/g）」とした。

[0063] 1. 2. 実施例2

正極活物質と第1固体電解質との配合比及び混合時間を変化させて、正極活物質を被覆する第1固体電解質の厚みを変化させたこと以外は、実施例1と同様にして正極材料及び電池を作製し、発熱量を評価した。第1固体電解質で被覆した後の正極活物質についてSEMで観察したところ、正極活物質の粒子の表面全体が第1固体電解質で被覆されていた。第1固体電解質の平

均被覆厚さは140nmであった。

[0064] 1. 3. 実施例3

正極活物質と第1固体電解質との配合比及び混合時間を変化させて、正極活物質を被覆する第1固体電解質の厚みを変化させたこと以外は、実施例1と同様にして正極材料及び電池を作製し、発熱量を評価した。第1固体電解質で被覆した後の正極活物質についてSEMで観察したところ、正極活物質の粒子の表面全体が第1固体電解質で被覆されていた。第1固体電解質の平均被覆厚さは176nmであった。

[0065] 1. 4. 比較例1

第1固体電解質で被覆されていない正極活物質と、活物質の1.5wt%のVGCf（昭和電工社製）と、第2固体電解質とを、メノウ乳鉢で混合することで、正極材料を作製した。活物質とVGCfと第2固体電解質との配合比は実施例1と同様とした。当該正極材料を用いて実施例1と同様にして電池を作製し、発熱量を評価した。

[0066] 1. 5. 比較例2

正極活物質と第1固体電解質との配合比及び混合時間を変化させて、正極活物質を被覆する第1固体電解質の厚みを変化させたこと以外は、実施例1と同様にして正極材料及び電池を作製し、発熱量を評価した。第1固体電解質で被覆した後の正極活物質についてSEMで観察したところ、正極活物質の粒子の表面全体が第1固体電解質で被覆されていた。第1固体電解質の平均被覆厚さは67nmであった。

[0067] 1. 6. 評価結果

下記表1及び図4に発熱量の評価結果を示す。

[0068]

[表1]

	第1固体電解質 の組成	被覆層厚み (nm)	第2固体電解質 の組成	高温時の発熱量 (J/g)
比較例1	$\text{Li}_3\text{YCl}_4\text{Br}_2$	0	$0.75\text{Li}_2\text{S}-0.25\text{P}_2\text{S}_5$	1341.9
比較例2		67		1011.0
実施例1		104		899.4
実施例2		140		870.2
実施例3		176		850.1

[0069] 表1及び図4に示される結果から明らかなように、正極活物質の表面における第1固体電解質の平均被覆厚さを104nm以上とした場合、高温時の正極材料の発熱量が顕著に低下することが分かる。一定以上の厚さを有する第1固体電解質の存在によって、正極活物質から放出された酸素が第2固体電解質へと到達し難くなり、発熱反応が生じ難くなったものと考えられる。

[0070] 2. 抵抗の評価

2. 1 比較例1、2及び実施例1～3

上記と同様にして電池を作製しDCIR電池抵抗(SOC:73%、7C、10秒抵抗)を測定した。

[0071] 2. 2 比較例3

第1固体電解質で被覆されていない正極活物質と、活物質の1.5wt%のVGCf(昭和電工社製)と、第1固体電解質と、第2固体電解質とを、同時に、メノウ乳鉢で混合することで、正極材料を作製した。活物質とVGCfと第1固体電解質と第2固体電解質との含有比は、実施例1に係る正極材料における含有比と同様とした。当該正極材料を用いて実施例1と同様にして電池を作製し、DCIR電池抵抗を評価した。

[0072] 2. 3 評価結果

図5に抵抗の測定結果を示す。尚、図5においては、比較例1に係る電池の抵抗値を100として指標化した。

[0073] 図5に示される結果から明らかなように、実施例1～3に係る電池は、比較例1に係る電池に対して、抵抗が増加したものの、その増加量を抑えることができた。正極活物質の表面を第1固体電解質で被覆し、当該第1固体電

解質に第2固体電解質を接続した場合、正極活物質、第1固体電解質及び第2固体電解質の間に十分なりチウムイオン伝導パスが形成され、被覆層の厚みを104nm以上に厚くしたとしても、抵抗はそれほど増加しないことが分かる。一方、比較例3の結果から明らかなように、正極活物質を第1固体電解質で被覆せずに、正極材料中に第1固体電解質を混合・分散させた場合、電池の抵抗が著しく増加した。

産業上の利用可能性

[0074] 本開示の電池は、例えば、携帯機器用等の小型電源から車搭載用等の大型電源まで広く利用することができる。

符号の説明

[0075] 10 正極材料

10a 正極活物質

10b 第1固体電解質

10c 第2固体電解質

100 正極活物質層

200 固体電解質層

300 負極活物質層

400 正極集電体

500 負極集電体

1000 電池

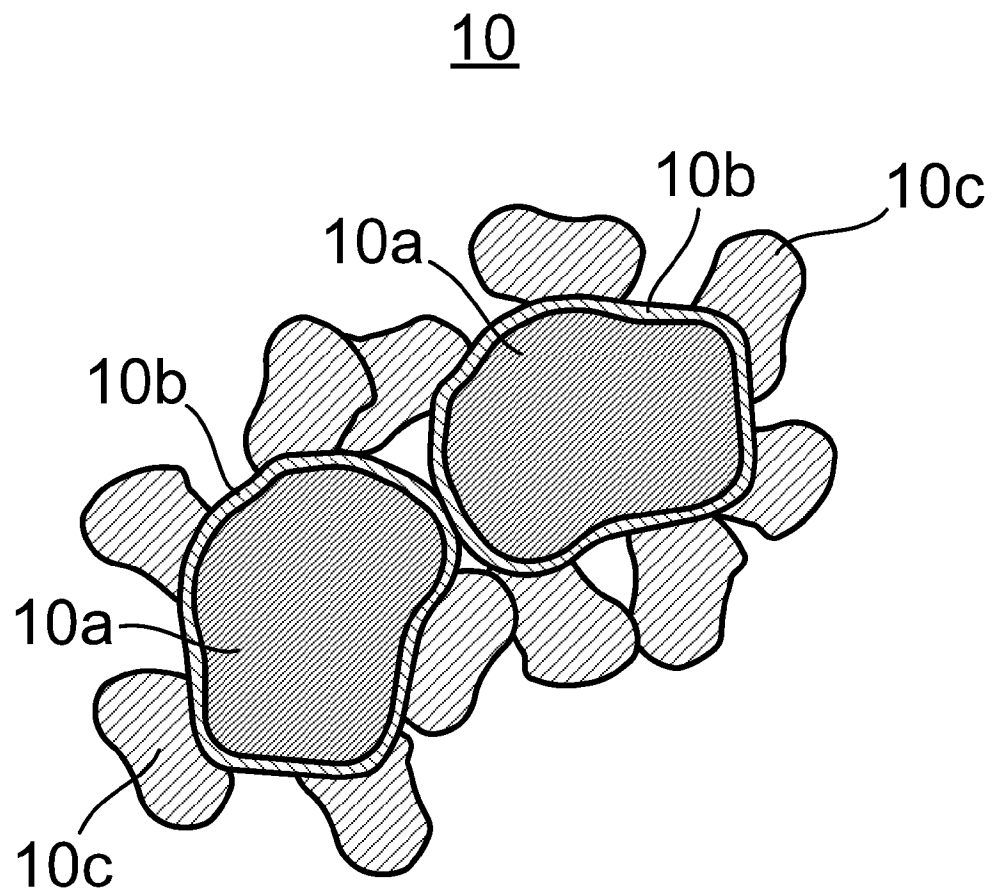
請求の範囲

- [請求項1] 正極活物質と、第1固体電解質と、第2固体電解質とを含む正極材料であって、
- 前記正極活物質がリチウム含有酸化物を含み、
- 前記第1固体電解質が構成元素としてLi及びXを含み、且つ、Sを含まず、
- 前記XがF、Cl、Br及びIからなる群より選択される少なくとも1つの元素であり、
- 前記第2固体電解質が構成元素としてLi及びSを含み、
- 前記第1固体電解質が前記正極活物質の表面の少なくとも一部を被覆し、
- 前記第2固体電解質が前記第1固体電解質を介して前記正極活物質に接し、
- 前記第1固体電解質の平均被覆厚さが104nm以上である、
- 正極材料。
- [請求項2] 前記第1固体電解質が構成元素としてMを含み、
- 前記MがLi以外の金属元素及び半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つの元素である、
- 請求項1に記載の正極材料。
- [請求項3] 前記第1固体電解質が $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{X}_\gamma$ で示される化学組成を有し、
- α 、 β 及び γ が、それぞれ独立に、0より大きい値である、
- 請求項2に記載の正極材料。
- [請求項4] 前記Mがイットリウムを含む、
- 請求項2又は3に記載の正極材料。
- [請求項5] 前記XがCl及びBrのうちの少なくとも1つである、
- 請求項1～4のいずれか1項に記載の正極材料。
- [請求項6] 前記第2固体電解質が構成元素としてLi、P及びSを含む、
- 請求項1～5のいずれか1項に記載の正極材料。

【請求項7】
正極活物質層と、
固体電解質層と、
負極活物質層と、
を備え、
前記正極活物質層が、請求項1～6のいずれか1項に記載の正極材料からなる、
電池。

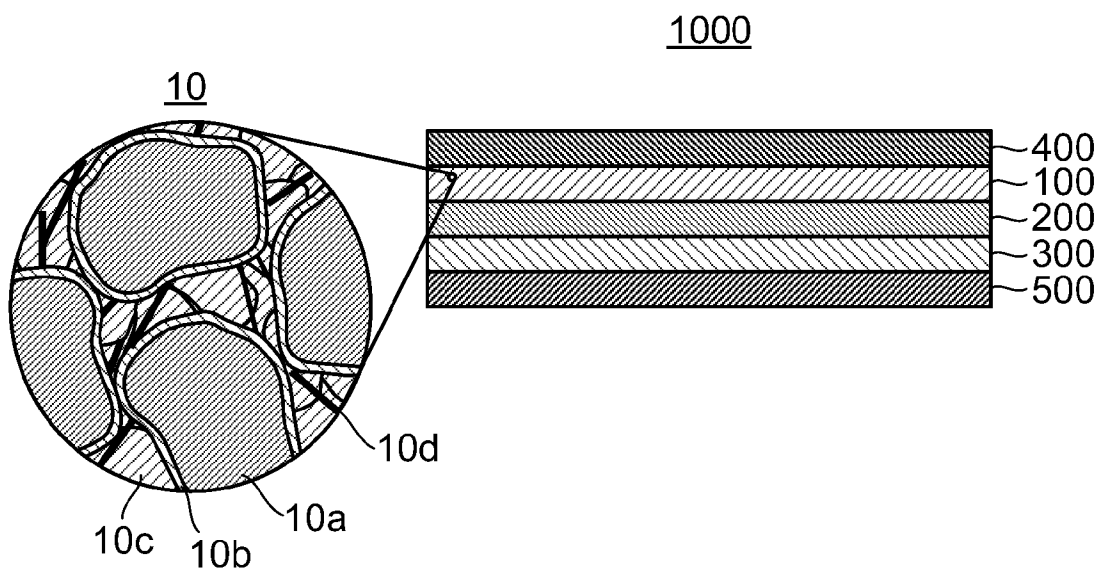
[図1]

図1



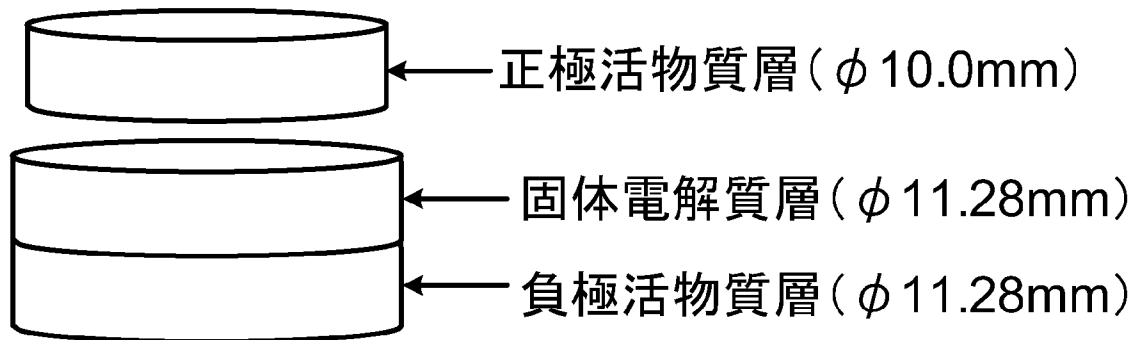
[図2]

図2



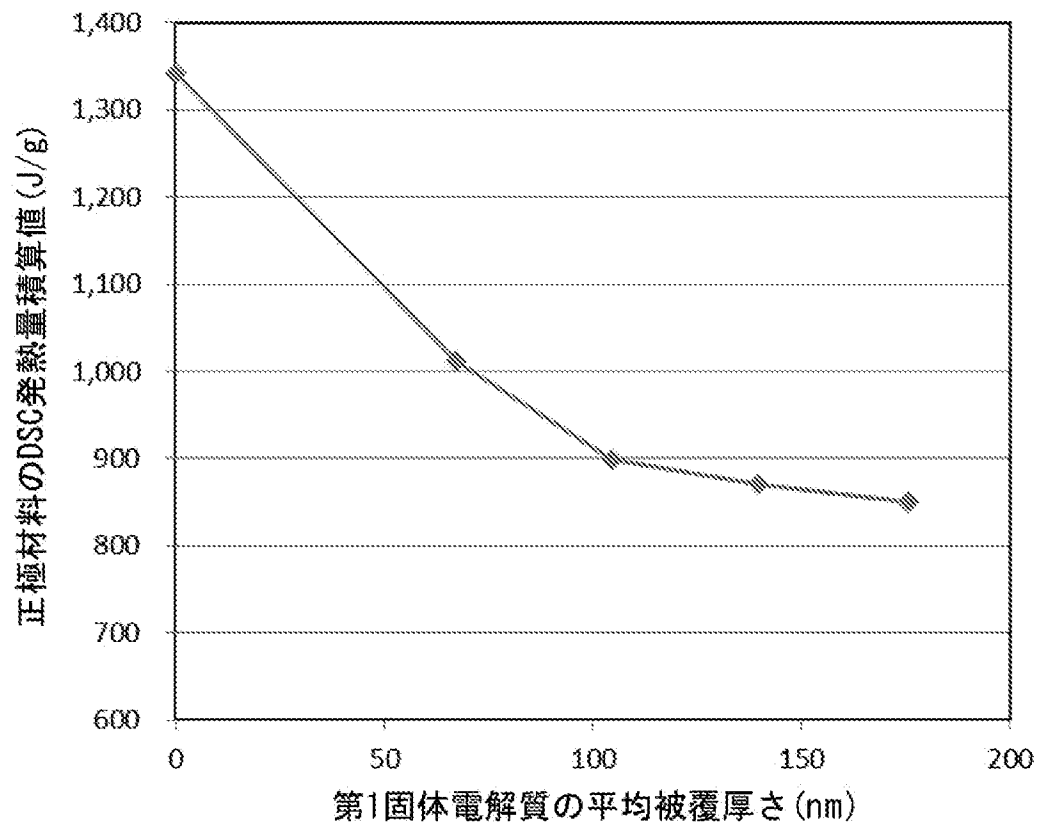
[図3]

図3



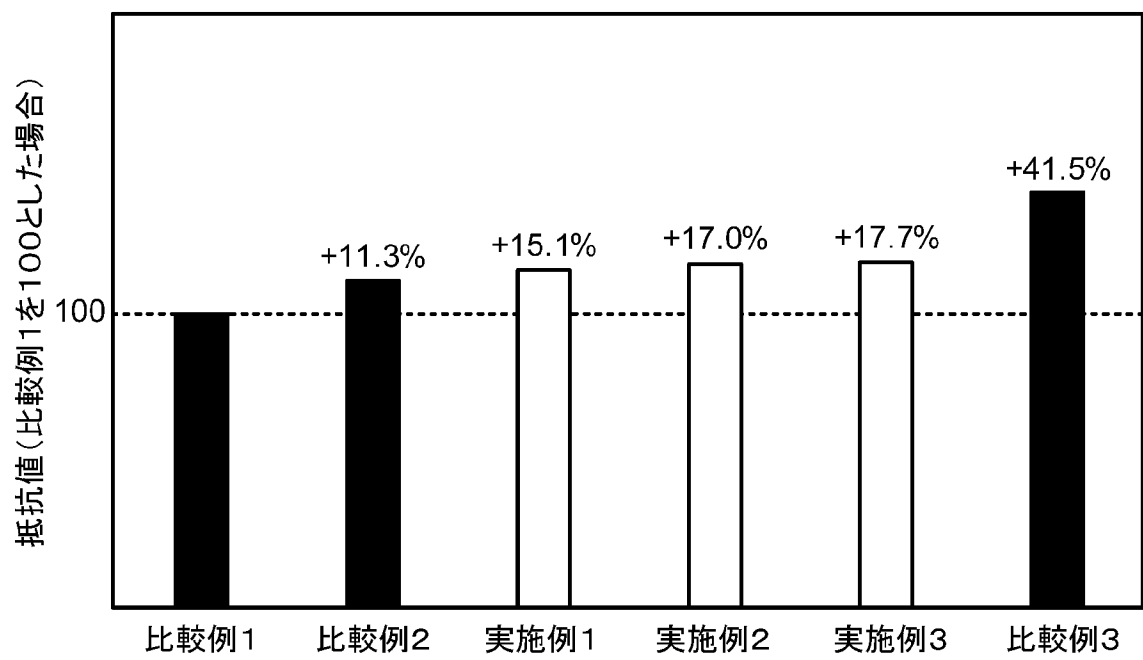
[図4]

図4



[図5]

図5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/025191

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01M4/131 (2010.01) i, H01M4/36 (2006.01) i, H01M4/62 (2006.01) i, H01M10/052 (2010.01) i, H01M10/0562 (2010.01) i

FI: H01M4/131, H01M4/36 C, H01M4/62 Z, H01M10/0562, H01M10/052

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)

Int. Cl. H01M4/131, H01M4/36, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0562

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2019/146236 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 01 August 2019 (2019-08-01),	1-7
A	JP 2018-32621 A (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 01 March 2018 (2018-03-01)	1-7
A	JP 2016-207567 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 08 December 2016 (2016-12-08)	1-7
A	WO 2017/141735 A1 (FUJIFILM CORP.) 24 August 2017 (2017-08-24)	1-7
A	WO 2019/146216 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 01 August 2019 (2019-08-01)	1-7

☐ 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
07.09.2021

Date of mailing of the international search report
14.09.2021

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/025191

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2019/146236 A1	01.08.2019	(Family: none)	
JP 2018-32621 A	01.03.2018	US 2018/0062166 A1	
		CN 107768612 A	
JP 2016-207567 A	08.12.2016	US 2016/0315324 A1	
		EP 3089242 A1	
		KR 10-2016-0127639 A	
		CN 106099050 A	
WO 2017/141735 A1	24.08.2017	US 2018/0309167 A1	
		EP 3419098 A1	
		CN 108475817 A	
		KR 10-2018-0093091 A	
WO 2019/146216 A1	01.08.2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i FI: H01M4/131; H01M4/36 C; H01M4/62 Z; H01M10/0562; H01M10/052		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/131; H01M4/36; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年 国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語）		
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	WO 2019/146236 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 01.08.2019 (2019 - 08 - 01)	1-7
A	JP 2018-32621 A (パナソニックIPマネジメント株式会社) 01.03.2018 (2018 - 03 - 01)	1-7
A	JP 2016-207567 A (トヨタ自動車株式会社) 08.12.2016 (2016 - 12 - 08)	1-7
A	WO 2017/141735 A1 (富士フイルム株式会社) 24.08.2017 (2017 - 08 - 24)	1-7
A	WO 2019/146216 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 01.08.2019 (2019 - 08 - 01)	1-7
☐ 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。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 07.09.2021		国際調査報告の発送日 14.09.2021
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） 結城 佐織 4X 3132 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/025191

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2019/146236	A1	01.08.2019	(ファミリーなし)			
JP	2018-32621	A	01.03.2018	US	2018/0062166	A1	
				CN	107768612	A	
JP	2016-207567	A	08.12.2016	US	2016/0315324	A1	
				EP	3089242	A1	
				KR	10-2016-0127639	A	
				CN	106099050	A	
WO	2017/141735	A1	24.08.2017	US	2018/0309167	A1	
				EP	3419098	A1	
				CN	108475817	A	
				KR	10-2018-0093091	A	
WO	2019/146216	A1	01.08.2019	(ファミリーなし)			