

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7507385号  
(P7507385)

(45)発行日 令和6年6月28日(2024.6.28)

(24)登録日 令和6年6月20日(2024.6.20)

(51)国際特許分類	F I		
H 0 1 M 4/131(2010.01)	H 0 1 M	4/131	
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z
H 0 1 M 4/36 (2006.01)	H 0 1 M	4/36	C
H 0 1 M 4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/505	
H 0 1 M 4/525(2010.01)	H 0 1 M	4/525	

請求項の数 6 (全23頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2021-527428(P2021-527428)	(73)特許権者	314012076 パナソニックIPマネジメント株式会社 大阪府門真市元町2番6号
(86)(22)出願日	令和2年4月28日(2020.4.28)	(74)代理人	110004314 弁理士法人青藍国際特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/018121	(74)代理人	100107641 弁理士 鎌田 耕一
(87)国際公開番号	WO2020/261757	(74)代理人	100168273 弁理士 古田 昌稔
(87)国際公開日	令和2年12月30日(2020.12.30)	(72)発明者	佐々木 出 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
審査請求日	令和5年3月16日(2023.3.16)	審査官	上野 文城
(31)優先権主張番号	特願2019-118144(P2019-118144)		
(32)優先日	令和1年6月26日(2019.6.26)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

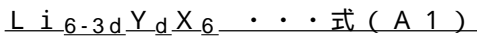
(54)【発明の名称】 正極材料、および、電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質と、  
固体電解質と、  
被覆材料と、  
を含み、

前記固体電解質は、下記の組成式(A1)により表され、



ここで、Xは、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される2種以上の元素であり、

$0 < d < 2$ 、が満たされ、

前記被覆材料は、前記正極活物質の表面を覆い、炭酸リチウムを含み、

前記正極活物質の重量に対する、前記炭酸リチウムの重量の比率が、1.3重量%以上かつ4.0重量%以下であり、

前記正極活物質の前記表面における、前記被覆材料の被覆率が、91.1%以上である、  
正極材料。

【請求項2】

前記正極活物質は、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムを含む、  
請求項1に記載の正極材料。

【請求項3】

請求項 1 または 2 に記載の正極材料を含む正極と、  
負極と、  
前記正極と前記負極との間に配置された電解質層と、  
を備える、  
電池。

【請求項 4】

前記電解質層は、前記固体電解質を含む、  
請求項 3 に記載の電池。

【請求項 5】

前記電解質層は、前記固体電解質とは異なるハロゲン化物固体電解質を含む、  
請求項 3 または 4 に記載の電池。

10

【請求項 6】

前記電解質層は、硫化物固体電解質を含む、  
請求項 3 から 5 のいずれか一項に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、電池用の正極材料、および、電池に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 には、インジウムを含むハロゲン化物を固体電解質として用いた全固体電池が開示されている。

20

【0003】

特許文献 2 には、硫化物を含みリチウムイオン伝導性固体電解質と、表面がリチウムイオン伝導性酸化物で被覆された活物質とを含む全固体リチウム電池が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開 2006 - 244734 号公報

【文献】国際公開第 2007 / 004590 号

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従来技術においては、電池の充放電効率のさらなる向上が望まれる。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本開示の一様態における正極材料は、  
正極活物質と、  
固体電解質と、  
被覆材料と、  
を含み、

40

前記固体電解質は、下記の組成式 (1) により表され、

$$Li M X \cdots \text{式 (1)}$$

ここで、 $M$ 、 $X$ 、および  $i$  は、それぞれ独立して、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 つの元素を含み、

$X$  は、 $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、および  $I$  からなる群より選択される少なくとも 1 つを含み、

前記被覆材料は、前記正極活物質の表面を覆い、炭酸リチウムを含む。

【発明の効果】

【0007】

50

本開示によれば、電池の充放電効率を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】図1は、実施の形態1における正極材料の概略構成を示す断面図である。

【図2】図2は、実施の形態2における電池の概略構成を示す断面図である。

【図3】図3は、実施例1から4および比較例1から3の電池の初回充放電効率を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0009】

(本開示に係る一態様の概要)

10

本開示の第1態様に係る正極材料は、

正極活物質と、

固体電解質と、

被覆材料と、

を含み、

前記固体電解質は、下記の組成式(1)により表され、

$Li M X \dots$  式(1)

ここで、 $x$ 、 $y$ 、および  $z$  は、それぞれ独立して、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つの元素を含み、

20

$X$ は、 $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、および  $I$  からなる群より選択される少なくとも1つを含み、

前記被覆材料は、前記正極活物質の表面を覆い、炭酸リチウムを含む。

【0010】

第1態様によれば、電池の充放電効率を向上させることができる。

【0011】

本開示の第2態様において、例えば、第1態様に係る正極材料では、前記  $M$  は、イットリウムを含んでいてもよい。

【0012】

本開示の第3態様において、例えば、第1または第2態様に係る正極材料は、 $2 < x < 5$

$3 < y < 1$ 、 $1 < z < 1$ 、および  $x + y + z = 6$ 、を満たしてもよい。

30

【0013】

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つに係る正極材料では、前記  $X$  は、 $Br$  および  $I$  からなる群より選択される少なくとも1つを含んでいてもよい。

【0014】

本開示の第5態様において、例えば、第1から第4態様のいずれか1つに係る正極材料では、前記正極活物質の重量に対する、前記炭酸リチウムの重量の比率が、1.3重量%以上かつ4.0重量%以下であってもよい。

【0015】

第2から第5態様によれば、固体電解質のイオン導電率を、より向上させることができる。

40

【0016】

本開示の第6態様において、例えば、第1から第5態様のいずれか1つに係る正極材料では、前記正極活物質の前記表面における、前記被覆材料の被覆率が、91.1%以上であってもよい。

【0017】

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

【0018】

第6および第7態様によれば、電池のエネルギー密度および電池の充放電効率を、より

50

高めることができる。

【0019】

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

【0020】

第8態様によれば、例えば、第1から第7態様のいずれか1つに係る正極材料を用いることによつて、電池の充放電効率を向上させることができる。

10

【0021】

本開示の第9態様において、例えば、第8態様に係る電池では、前記電解質層は、前記固体電解質を含んでいてもよい。このような構成によれば、電池の充放電効率を向上させることができる。

【0022】

本開示の第10態様において、例えば、第8または第9態様に係る電池では、前記電解質層は、前記固体電解質とは異なるハロゲン化物固体電解質を含んでいてもよい。このような構成によれば、電池の出力密度および電池の充放電効率を、向上させることができる。

【0023】

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

20

【0024】

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。

【0025】

(実施の形態1)

実施の形態1における正極材料は、正極活物質と固体電解質と被覆材料とを含む。

【0026】

固体電解質は、下記の組成式(1)により表される材料である。

【0027】

$Li M X \cdots$  式(1)

30

【0028】

ここで、 $x$ 、 $y$ 、および $z$ は、それぞれ独立して、0より大きい値である。

【0029】

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

【0030】

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

40

【0031】

被覆材料は、正極活物質の表面を覆い、炭酸リチウムを含む。

【0032】

以上の構成によれば、電池の充放電効率を向上させることができる。

【0033】

特許文献1では、インジウムを含む化合物からなる固体電解質を含む全固体二次電池において、正極活物質の対Li電位が平均で3.9V以下であることが望ましく、これにより固体電解質の酸化分解による分解生成物からなる皮膜が良好に形成され、良好な充放電特性が得られると言及されている。また、対Li電位が平均で3.9V以下の正極活物質として、 $LiCoO_2$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ などの一般的な層状遷移金属酸

50

化物正極が開示されている。酸化分解の詳細なメカニズムについては明らかにされていない。

【0034】

本発明者らは、鋭意検討の結果、固体電解質としてハロゲン化物固体電解質を用いた電池では、対Li電位が平均で3.9V以下の正極活物質を用いた場合であっても、充電中にハロゲン化物固体電解質が酸化分解することを見出した。本発明者らは、充電中にハロゲン化物固体電解質が酸化分解することによって電池の充放電効率が低下する課題を発見した。この原因として、本発明者らは、ハロゲン化物固体電解質に含まれるハロゲン元素の酸化反応にあることを見出した。

【0035】

具体的には、正極材料中の正極活物質からリチウムと電子とが引き抜かれる通常の充電反応に加え、正極活物質に接するハロゲン化物固体電解質からも電子が引き抜かれる副反応が生じ、副反応に電荷が消費される。このため、電池の充放電効率が低下すると考えられる。

【0036】

また、ハロゲン化物固体電解質の酸化反応に伴い、正極活物質とハロゲン化物固体電解質との間に、リチウムイオン伝導性に乏しい酸化層が形成される。酸化層は、正極の電極反応において大きな界面抵抗として機能すると考えられる。この課題を解消するために、ハロゲン化物固体電解質への電子の授受を抑制し、酸化層の形成を抑制する必要がある。

【0037】

本開示の構成では、正極活物質とハロゲン化物固体電解質との間に、被覆材料が介在する。被覆材料は、ハロゲン化物固体電解質への電子の授受を抑制しうる。このため、ハロゲン化物固体電解質の副反応が生じにくく、電池の充放電効率が向上しうる。副反応が抑制されるため、酸化層の形成が抑制され、電極反応の界面抵抗も低減されうる。

【0038】

特許文献2には、硫化物を含むリチウムイオン伝導性固体電解質と、表面がリチウムイオン伝導性酸化物で被覆された活物質とを含む全固体リチウム電池が開示されている。ニオブ酸リチウム(LiNbO<sub>3</sub>)をリチウムイオン伝導性酸化物として用いることで、電極反応の界面抵抗を低減し、出力特性を顕著に向上させることができる。それらの理由から、硫化物を含むリチウムイオン伝導性固体電解質を含む正極材料において、正極活物質の被覆材料としては、ニオブ酸リチウムが最も良く用いられている。

【0039】

一方、本発明者らは、ハロゲン化物固体電解質が正極材料に含まれた電池において、炭酸リチウムを含む被覆材料による充放電効率の向上の効果は、ニオブ酸リチウムを含む被覆材料による同効果よりも大幅に高いことを見出した。すなわち、本発明者らは、固体電解質の種類に応じて顕著に効果を奏する被覆材料が異なることを見出した。その原理は明らかではない。しかし、被覆材料の耐電圧性、リチウムイオン伝導性固体電解質の耐電圧性、被覆材料と活物質との反応性、被覆材料と固体電解質の反応性などの様々な要因が複合的に関与していると考えられる。

【0040】

「半金属元素」とは、B、Si、Ge、As、Sb、およびTeである。

【0041】

「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13族から16族中に含まれる元素である。すなわち、ハロゲン化合物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。

【0042】

組成式(1)において、Mは、Y(=イットリウム)を含んでいてもよい。

【0043】

すなわち、固体電解質は、金属元素としてYを含んでいてもよい。

10

20

30

40

50

## 【0044】

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

## 【0045】

Yを含む固体電解質は、例えば、 $Li_aMe_bY_cX_6$ の組成式で表される化合物であってもよい。ここで、 $a + mb + 3c = 6$ 、かつ、 $c > 0$ が満たされる。Meは、LiおよびYを除く金属元素と半金属元素とからなる群より選択される少なくとも1つの元素である。また、mは、Meの価数である。

## 【0046】

Meとして、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つを用いてもよい。

10

## 【0047】

以上の構成によれば、固体電解質のイオン導電率をより向上させることができる。

## 【0048】

組成式(1)において、 $2.5$ 、 $3$ 、 $1$ 、 $1.1$ 、および $=6$ 、が満たされてもよい。

## 【0049】

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

## 【0050】

組成式(1)において、X(=アニオン)は、Br(=臭素)、およびI(=ヨウ素)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。組成式(1)において、Xは、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つであってもよい。

20

## 【0051】

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

## 【0052】

本明細書では、正極材料に含まれた固体電解質を「第1固体電解質」と呼ぶことがある。

## 【0053】

本発明者らが鋭意検討した結果、アニオンに含まれる元素の種類、およびアニオンに含まれる元素の比率に応じて、固体電解質の酸化分解に対する耐性が変化することを見出した。特に、Xが、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つを含む場合、固体電解質の酸化分解が生じやすい。BrおよびIのイオン半径は大きいため、これらのイオンとハロゲン化物固体電解質を構成するカチオン成分との相互作用力が小さい。その結果、BrまたはIから電子が引き抜かれやすく、固体電解質は、酸化されやすいと考えられる。Xが、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つを含む場合、固体電解質の酸化分解が生じやすいため、活物質表面に被覆材料を配置することによって、酸化分解を抑制する効果がよく発現される。

30

## 【0054】

以上の構成により、電池の充放電効率を、より向上させることができる。

40

## 【0055】

第1固体電解質は、下記の組成式(A1)により表されてもよい。

## 【0056】

$Li_{6-3d}Y_dX_6$ ・・・式(A1)

## 【0057】

組成式(A1)において、Xは、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される2種以上の元素である。

## 【0058】

組成式(A1)において、 $0 < d < 2$ 、が満たされる。

## 【0059】

50

以上の構成によれば、第1固体電解質のイオン導電率を、より向上させることができる。これにより、電池の充放電効率を、より向上させることができる。

【0060】

第1固体電解質は、下記の組成式(A2)により表されてもよい。

【0061】

$Li_3YX_6$ ・・・式(A2)

【0062】

組成式(A2)において、Xは、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される2種以上の元素である。

【0063】

以上の構成によれば、第1固体電解質のイオン導電率を、より向上させることができる。これにより、電池の充放電効率を、より向上させることができる。

【0064】

第1固体電解質は、下記の組成式(A3)により表されてもよい。

【0065】

$Li_{3-3}Y_{1+}Cl_6$ ・・・式(A3)

【0066】

組成式(A3)において、 $0 < 0.15$ 、が満たされる。

【0067】

以上の構成によれば、第1固体電解質のイオン導電率を、より向上させることができる。これにより、電池の充放電効率を、より向上させることができる。

【0068】

第1固体電解質は、下記の組成式(A4)により表されてもよい。

【0069】

$Li_{3-3}Y_{1+}Br_6$ ・・・式(A4)

【0070】

組成式(A4)において、 $0 < 0.25$ 、が満たされる。

【0071】

以上の構成によれば、第1固体電解質のイオン導電率を、より向上させることができる。これにより、電池の充放電効率を、より向上させることができる。

【0072】

第1固体電解質は、下記の組成式(A5)により表されてもよい。

【0073】

$Li_{3-3+a}Y_{1+}Me_aCl_{6-x-y}Br_xI_y$ ・・・式(A5)

【0074】

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

【0075】

組成式(A5)において、 $-1 < < 2$ 、 $0 < a < 3$ 、 $0 < (3 - 3 + a)$ 、 $0 < (1 + - a)$ 、 $0 < x < 6$ 、 $0 < y < 6$ 、および $(x + y) < 6$ 、が満たされる。

【0076】

以上の構成によれば、第1固体電解質のイオン導電率を、より向上させることができる。これにより、電池の充放電効率を、より向上させることができる。

【0077】

第1固体電解質は、下記の組成式(A6)により表されてもよい。

【0078】

$Li_{3-3}Y_{1+}Me_aCl_{6-x-y}Br_xI_y$ ・・・式(A6)

【0079】

組成式(A6)において、Meは、Al、Sc、Ga、およびBiからなる群より選択

10

20

30

40

50

される少なくとも1つを含む。Meは、Al、Sc、Ga、およびBiからなる群より選択される少なくとも1つであってもよい。

【0080】

組成式(A6)において、 $-1 < x < 1$ 、 $0 < a < 2$ 、 $0 < (1 + x - a)$ 、 $0 < x < 6$ 、 $0 < y < 6$ 、および $(x + y) < 6$ 、が満たされる。

【0081】

以上の構成によれば、第1固体電解質のイオン導電率を、より向上させることができる。これにより、電池の充放電効率を、より向上させることができる。

【0082】

第1固体電解質は、下記の組成式(A7)により表されてもよい。

10

【0083】

$Li_{3-3a}Y_{1+a}Me_aCl_{6-x-y}Br_xI_y$ ・・・式(A7)

【0084】

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

【0085】

組成式(A7)において、 $-1 < x < 1$ 、 $0 < a < 1.5$ 、 $0 < (3 - 3x - a)$ 、 $0 < (1 + x - a)$ 、 $0 < x < 6$ 、 $0 < y < 6$ 、および $(x + y) < 6$ 、が満たされる。

【0086】

20

以上の構成によれば、第1固体電解質のイオン導電率を、より向上させることができる。これにより、電池の充放電効率を、より向上させることができる。

【0087】

第1固体電解質は、下記の組成式(A8)により表されてもよい。

【0088】

$Li_{3-3-2a}Y_{1+a}Me_aCl_{6-x-y}Br_xI_y$ ・・・式(A8)

【0089】

組成式(A8)において、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つを含む。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つであってもよい。

30

【0090】

組成式(A8)において、 $-1 < x < 1$ 、 $0 < a < 1.2$ 、 $0 < (3 - 3x - 2a)$ 、 $0 < (1 + x - a)$ 、 $0 < x < 6$ 、 $0 < y < 6$ 、および $(x + y) < 6$ 、が満たされる。

【0091】

以上の構成によれば、第1固体電解質のイオン導電率を、より向上させることができる。これにより、電池の充放電効率を、より向上させることができる。

【0092】

第1固体電解質に含まれるX(=アニオン)は、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つを含み、さらに酸素を含んでもよい。

【0093】

40

以上の構成によれば、第1固体電解質のイオン導電率を、より向上させることができる。これにより、電池の充放電効率を、より向上させることができる。

【0094】

第1固体電解質として、例えば、 $Li_3YX_6$ 、 $Li_2MgX_4$ 、 $Li_2FeX_4$ 、 $Li(Al, Ga, In)X_4$ 、 $Li_3(Al, Ga, In)X_6$ などが用いられうる。

【0095】

正極活物質は、金属イオン(例えば、リチウムイオン)を吸蔵かつ放出する特性を有する材料を含む。正極活物質として、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、および遷移金属オキシ窒化物、などが用いられうる。特に、正極活物質として、

50

リチウム含有遷移金属酸化物を用いた場合には、製造コストを安くでき、平均放電電圧を高めることができる。

【0096】

実施の形態1において、正極活物質は、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムを含んでもよい。正極活物質は、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムであってもよい。例えば、正極活物質は、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ であってもよい。

【0097】

以上の構成によれば、電池のエネルギー密度および電池の充放電効率を、より高めることができる。

【0098】

被覆材料は、炭酸リチウムを含む。炭酸リチウムは、電子伝導性が低く、耐電圧性が高いため、正極活物質と第1固体電解質との電子の授受を抑制し、第1固体電解質の酸化を抑制しうる。正極活物質と炭酸リチウムとの反応性、および、第1固体電解質に含まれるハロゲン化物固体電解質と炭酸リチウムとの反応性は低い。そのため、正極活物質と炭酸リチウムとの界面、および、ハロゲン化物固体電解質と炭酸リチウムとの界面において、リチウムイオンの移動がスムーズに行われる。すなわち低抵抗な界面を形成しうる。その結果、電池の充放電効率を、より向上させることができる。

【0099】

被覆材料は、炭酸リチウムを主成分として含む。「主成分」とは、被覆材料に重量比で最も多く含まれた成分を意味する。被覆材料は、さらに、不可避免的な不純物、被覆材料を形成する際に用いられる出発原料、副生成物、および分解生成物など、を含んでもよい。

【0100】

被覆材料は、炭酸リチウムを、例えば、混入が不可避免的な不純物を除いて、被覆材料の全体に対する重量割合で100%（100重量%）、含んでもよい。

【0101】

図1は、実施の形態1における正極材料1000の概略構成を示す断面図である。

【0102】

実施の形態1における正極材料1000は、第1固体電解質粒子100と、正極活物質粒子110と、被覆層111と、を含む。

【0103】

被覆層111は、被覆材料を含む層である。すなわち、正極活物質粒子110の表面の少なくとも一部には、被覆層111が設けられている。

【0104】

被覆材料は、正極活物質粒子110の表面を覆う。詳細には、被覆材料は、正極活物質粒子110に直接接している。

【0105】

正極活物質粒子110と第1固体電解質粒子100とは、被覆層111により隔てられ、直接接触しない。すなわち、正極活物質と第1固体電解質とは、被覆材料に隔てられ直接接触しない。

【0106】

正極活物質粒子110の重量に対する、被覆材料に含まれている炭酸リチウムの重量の比率が、1.3重量%以上かつ4.0重量%以下であってもよい。正極活物質粒子110の重量に対する炭酸リチウムの重量の比率が適切に調整されていると、正極活物質粒子110と第1固体電解質粒子100との間の電子の授受が十分に抑制されうる。

【0107】

正極活物質粒子110の重量に対する、被覆材料に含まれている炭酸リチウムの重量の比率を算出する手法として、例えば、以下の方法が用いられうる。

【0108】

被覆材料で被覆された正極活物質粒子110を水に浸漬し、被覆材料を溶出させる。溶

10

20

30

40

50

出した炭酸イオン量をイオンクロマトグラフィーによって定量する。炭酸イオン量から、炭酸リチウムの重量を算出する。作製に使用した正極活物質粒子 110 の重量と、上述の炭酸リチウムの重量とを用いて、正極活物質粒子 110 の重量に対する、被覆材料に含まれている炭酸リチウムの重量の比率を算出する。

#### 【0109】

別の方法として、ICP発光分光分析法、および、X線光電子分光法(XPS)を用いることができる。被覆材料で被覆された正極活物質粒子 110 を水に浸漬し、被覆材料を溶出させる。溶出したリチウムの重量は、ICP発光分光分析法によって定量される。作製に使用した正極活物質粒子 110 の重量と、溶出したリチウムの重量とを用いて、正極活物質粒子 110 の重量に対する、被覆材料に含まれているリチウムの重量の比率 A を算出する。リチウムの重量は、炭酸リチウムに含まれているリチウム、およびその他のリチウム塩に含まれているリチウムを含む。これとは別に、被覆材料で被覆された正極活物質粒子 110 を XPS によって分析する。リチウムの存在量は、Li 1s スペクトルから算出される。炭酸イオンの存在量は、C 1s スペクトルから算出される。リチウムの存在量は、炭酸リチウムに含まれているリチウム、およびその他のリチウム塩に含まれているリチウムを含む。炭酸イオンの存在量は、炭酸リチウムの存在量である。リチウムの存在量および炭酸イオンの存在量から、リチウムの存在量に対する、被覆材料に含まれている炭酸リチウムの存在量の比率 B を算出する。正極活物質粒子 110 の重量に対する、炭酸リチウムの重量の比率は、 $A \times B$  によって算出される。

#### 【0110】

正極活物質粒子 110 の表面における炭酸リチウムの被覆率は、例えば、X線光電子分光法(XPS)を用いることで計算できる。具体的には、C 1s スペクトル、および、遷移金属元素の 2p スペクトルを測定する。例えば、遷移金属元素として正極活物質粒子 110 に Ni、Co、Mn が含まれている場合は、C 1s スペクトル、Ni 2p スペクトル、Co 2p スペクトル、および Mn 2p スペクトルを測定する。その後、C 1s のピーク面積、Ni 2p<sub>1/2</sub> のピーク面積、Ni 2p<sub>3/2</sub> のピーク面積、Co 2p<sub>1/2</sub> のピーク面積、Co 2p<sub>3/2</sub> のピーク面積、Mn 2p<sub>1/2</sub> のピーク面積、および Mn 2p<sub>3/2</sub> のピーク面積を算出する。C、Ni、Co、および Mn の各ピーク面積の総和に対する、C のピーク面積から、炭素の存在比率(atom%)を算出する。同様にして、Ni の存在比率(atom%)、Co の存在比率(atom%)、および Mn の存在比率(atom%)を算出する。遷移金属元素の存在比率(atom%)は、Ni の存在比率、Co の存在比率、および Mn の存在比率の和である。炭素の存在比率に対する、遷移金属元素の存在比率を求める。炭素の存在比率に対する、遷移金属元素の存在比率は、正極活物質粒子 110 の露出率を意味する。100%から露出率を差し引くことによって、正極活物質の表面における被覆材料の被覆率を求めることができる。

#### 【0111】

正極活物質粒子 110 の表面における被覆材料の被覆率が、91.1%以上であってもよい。このような構成によれば、電池のエネルギー密度および電池の充放電効率を、より高めることができる。正極活物質粒子 110 の表面における被覆材料の被覆率が、100%以下であってもよい。

#### 【0112】

被覆層 111 は、正極活物質粒子 110 を一様に被覆していてもよい。この場合、正極活物質粒子 110 と第 1 固体電解質粒子 100 との直接接触を抑制し、第 1 固体電解質粒子 100 の副反応を抑制できる。このため、電池の充放電効率を向上させることができる。

#### 【0113】

被覆層 111 は、正極活物質粒子 110 の表面の一部を被覆してもよい。被覆層 111 を有しない部分を介して、複数の正極活物質粒子 110 同士が直接接触することで、正極活物質粒子 110 の粒子間での電子伝導性が向上する。このため、電池が高出力で動作しうる。

#### 【0114】

被覆層 1 1 1 の厚みは、1 nm 以上かつ 1 0 0 nm 以下であってもよい。

【 0 1 1 5 】

被覆層 1 1 1 の厚みが 1 nm 以上である場合、正極活物質粒子 1 1 0 と、第 1 固体電解質粒子 1 0 0 との直接接触を抑制し、第 1 固体電解質粒子 1 0 0 の副反応を抑制できる。このため、電池の充放電効率を向上させることができる。

【 0 1 1 6 】

被覆層 1 1 1 の厚みが 1 0 0 nm 以下である場合、被覆層 1 1 1 の厚みが厚くなり過ぎない。このため、電池の内部抵抗を十分に小さくできる。その結果、電池のエネルギー密度を高めることができる。

【 0 1 1 7 】

被覆層 1 1 1 の厚みは、1 0 nm 以上かつ 4 0 nm 以下であってもよい。

【 0 1 1 8 】

被覆層 1 1 1 の厚みが 1 0 nm 以上である場合、正極活物質粒子 1 1 0 と、第 1 固体電解質粒子 1 0 0 との直接接触を、より十分に抑制し、第 1 固体電解質粒子 1 0 0 の副反応を抑制できる。このため、電池の充放電効率をより十分に向上させることができる。

【 0 1 1 9 】

被覆層 1 1 1 の厚みが 4 0 nm 以下であること場合、電池の内部抵抗をより小さくできる。その結果、電池のエネルギー密度を高めることができる。

【 0 1 2 0 】

被覆層 1 1 1 の厚みを測定する手法は特に限定されない。例えば、透過型電子顕微鏡を用いて、被覆層 1 1 1 の厚みを直接観察することによって、被覆層 1 1 1 の厚みを求めることができる。

【 0 1 2 1 】

被覆層 1 1 1 の厚みの測定方法は、例えば、以下の通りである。特定の粒子について任意の複数点（例えば 5 点）で厚みを測定し、それらの平均値を「特定の粒子における被覆層 1 1 1 の厚み」とみなす。同じ方法で 1 0 個の粒子について被覆層の厚みを計算し、計算結果の平均値を「被覆層 1 1 1 の厚み」とみなす。

【 0 1 2 2 】

実施の形態 1 における第 1 固体電解質粒子 1 0 0 の形状は、特に限定されない。実施の形態 1 における第 1 固体電解質粒子 1 0 0 の形状は、例えば、針状、球状、および楕円球状などであってもよい。例えば、第 1 固体電解質粒子 1 0 0 の形状は、粒子状であってもよい。

【 0 1 2 3 】

実施の形態 1 における第 1 固体電解質粒子 1 0 0 の形状が粒子状（例えば、球状）である場合、第 1 固体電解質粒子 1 0 0 のメジアン径は、1 0 0 μm 以下であってもよい。第 1 固体電解質粒子 1 0 0 のメジアン径が 1 0 0 μm 以下である場合、正極活物質粒子 1 1 0 と第 1 固体電解質粒子 1 0 0 とが、正極材料 1 0 0 0 において良好な分散状態を形成しうる。このため、電池の充放電特性が向上する。実施の形態 1 において、第 1 固体電解質粒子 1 0 0 のメジアン径は、1 0 μm 以下であってもよい。

【 0 1 2 4 】

以上の構成によれば、正極材料 1 0 0 0 において、正極活物質粒子 1 1 0 と第 1 固体電解質粒子 1 0 0 とが、良好な分散状態を形成できる。

【 0 1 2 5 】

本明細書において、粒子のメジアン径は、レーザー回折散乱法によって体積基準で測定された粒度分布から求められる、体積累積 5 0 % に相当する粒径（ $d_{50}$ ）を意味する。

【 0 1 2 6 】

実施の形態 1 において、第 1 固体電解質粒子 1 0 0 のメジアン径は、正極活物質粒子 1 1 0 のメジアン径より小さくてもよい。

【 0 1 2 7 】

以上の構成によれば、電極において第 1 固体電解質粒子 1 0 0 と正極活物質粒子 1 1 0

10

20

30

40

50

とが、より良好な分散状態を形成できる。

【0128】

実施の形態1における正極活物質粒子110の形状は、特に限定されない。実施の形態1における正極活物質粒子110の形状は、例えば、針状、球状、および楕円球状などであってもよい。例えば、正極活物質粒子110の形状は、粒子状であってもよい。

【0129】

正極活物質粒子110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。

【0130】

正極活物質粒子110のメジアン径が $0.1\mu\text{m}$ 以上である場合、正極材料1000において、正極活物質粒子110と第1固体電解質粒子100とが、良好な分散状態を形成しうる。このため、電池の充放電効率が向上しうる。正極活物質粒子110のメジアン径が $100\mu\text{m}$ 以下である場合、正極活物質粒子110内のリチウム拡散が速くなる。このため、電池が高出力で動作しうる。

10

【0131】

実施の形態1における正極材料1000においては、第1固体電解質粒子100と被覆層111とは、図1に示されるように、互いに、接触していてもよい。

【0132】

実施の形態1における正極材料1000は、複数の第1固体電解質粒子100と、複数の正極活物質粒子110と、を含んでいてもよい。

20

【0133】

実施の形態1の正極材料1000において、第1固体電解質粒子100の含有量と正極活物質粒子110の含有量とは、互いに、同じであってもよいし、異なってもよい。

【0134】

<第1固体電解質の製造方法>

実施の形態1における第1固体電解質は、例えば、下記の方法により、製造されうる。

【0135】

目的とする組成の配合比となるような二元系ハロゲン化物の原料粉を用意する。例えば、 $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ を作製する場合には、 $\text{LiCl}$ と $\text{YCl}_3$ とを、3:1のモル比で用意する。

30

【0136】

このとき、原料粉の種類を選択することで、上述の組成式における「M」、「Me」、および「X」の元素が決定される。また、原料粉の種類、配合比および合成プロセスを調整することで、「 $\alpha$ 」、「 $\beta$ 」、「 $\gamma$ 」、「d」、「e」、「a」、「x」、および「y」の値が決定される。

【0137】

原料粉をよく混合および粉碎した後、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、原料粉をよく混合および粉碎した後、真空中で焼結してもよい。

【0138】

これらの方法によって、前述したような組成の結晶相を含む固体電解質が得られる。

40

【0139】

なお、固体電解質における結晶相の構成(結晶構造)は、原料粉同士の反応方法および反応条件の調整によって、決定できる。

【0140】

(実施の形態2)

以下、実施の形態2が説明される。実施の形態1と重複する説明は、適宜、省略される。

【0141】

図2は、実施の形態2における電池2000の概略構成を示す断面図である。

【0142】

50

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

【0143】

正極 201 は、上述の実施の形態 1 における正極材料 1000 を含む。

【0144】

電解質層 202 は、正極 201 と負極 203 との間に配置される。

【0145】

以上の構成によれば、電池の充放電効率を向上させることができる。

【0146】

正極 201 に含まれる、正極活物質粒子 110 と第 1 固体電解質粒子 100 の体積比率「 $v_1 : 100 - v_1$ 」について、 $30 \leq v_1 \leq 95$  が満たされてもよい。 $v_1$  は、正極 201 に含まれる、正極活物質粒子 110 および第 1 固体電解質粒子 100 の合計体積を 100 としたときの正極活物質粒子 110 の体積比率を表す。 $30 \leq v_1$  を満たす場合、十分な電池のエネルギー密度を確保しうる。 $v_1 \leq 95$  を満たす場合、電池が高出力で動作しうる。

10

【0147】

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  $10 \mu\text{m}$  以上の場合には、十分な電池のエネルギー密度を確保できる。正極 201 の厚みが  $500 \mu\text{m}$  以下の場合には、電池が高出力で動作しうる。すなわち、正極 201 の厚みが適切な範囲に調整されていると、電池のエネルギー密度を十分に確保できるとともに、電池を高出力で動作させることができる。

20

【0148】

電解質層 202 は、電解質を含む層である。電解質は、例えば、固体電解質である。すなわち、電解質層 202 は、固体電解質層であってもよい。本明細書では、電解質層 202 に含まれる固体電解質を「第 2 固体電解質」と呼ぶことがある。

【0149】

電解質層 202 に含まれる第 2 固体電解質として、実施の形態 1 における第 1 固体電解質粒子 100 が挙げられる。すなわち、電解質層 202 は、実施の形態 1 における第 1 固体電解質を含んでもよい。

【0150】

以上の構成によれば、電池の充放電効率を、より向上させることができる。

30

【0151】

電解質層 202 に含まれる第 2 固体電解質としては、実施の形態 1 における第 1 固体電解質粒子 100 の組成とは異なる組成を有するハロゲン化物固体電解質であってもよい。すなわち、電解質層 202 は、実施の形態 1 における第 1 固体電解質粒子 100 の組成とは異なる組成を有するハロゲン化物固体電解質を含んでもよい。

【0152】

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

【0153】

電解質層 202 に含まれているハロゲン化物固体電解質は、金属元素として Y を含んでもよい。

40

【0154】

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

【0155】

電解質層 202 に含まれているハロゲン化物固体電解質として、実施の形態 1 における第 1 固体電解質粒子 100 として示された材料が、用いられうる。

【0156】

電解質層 202 に含まれる第 2 固体電解質として、硫化物固体電解質を用いてもよい。

50

すなわち、電解質層 202 は、硫化物固体電解質を含んでもよい。

【0157】

以上の構成によれば、還元安定性に優れる硫化物固体電解質を含むため、黒鉛および金属リチウムなどの低電位負極材料を用いることができ、電池のエネルギー密度を向上させることができる。

【0158】

硫化物固体電解質としては、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、および  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、などが用いられうる。これらに、 $\text{LiX}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{MO}_q$ 、および  $\text{Li}_p\text{MO}_q$  などが、添加されてもよい。X は、F、Cl、Br、および I からなる群より選択される少なくとも 1 つである。M は、P、Si、Ge、B、Al、Ga、In、Fe、および Zn からなる群より選択される少なくとも 1 つである。p および q は、それぞれ独立して、自然数である。

10

【0159】

電解質層 202 に含まれる第 2 固体電解質として、酸化物固体電解質、高分子固体電解質、および錯体水素化物固体電解質を用いてもよい。

【0160】

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

20

【0161】

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、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、および  $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、などが使用されうる。例示されたリチウム塩から選択される 1 つのリチウム塩が、単独で使用されうる。もしくは、例示されたリチウム塩から選択される 2 つ以上のリチウム塩の混合物が使用されうる。

30

【0162】

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

【0163】

固体電解質層は、第 2 固体電解質を、主成分として、含んでもよい。すなわち、固体電解質層は、第 2 固体電解質を、例えば、固体電解質層の全体に対する重量割合で 50% 以上 (50 重量% 以上)、含んでもよい。

40

【0164】

以上の構成によれば、電池の充放電特性を、より向上させることができる。

【0165】

固体電解質層は、第 2 固体電解質を、例えば、固体電解質層の全体に対する重量割合で 70% 以上 (70 重量% 以上)、含んでもよい。

【0166】

以上の構成によれば、電池の充放電特性を、より向上させることができる。

【0167】

固体電解質層は、第 2 固体電解質を主成分として含みながら、さらに、不可避免的な不純物、第 2 固体電解質を合成する際に用いられる出発原料、副生成物および分解生成物など

50

、を含んでいてもよい。

【0168】

固体電解質層は、第2固体電解質を、例えば、混入が不可避的な不純物を除いて、固体電解質層の全体に対する重量割合で100%（100重量%）、含んでもよい。

【0169】

以上の構成によれば、電池の充放電特性を、より向上させることができる。

【0170】

以上のように、固体電解質層は、第2固体電解質のみから構成されていてもよい。

【0171】

固体電解質層は、第2固体電解質として挙げられた材料のうちの2種以上を含んでもよい。例えば、固体電解質層は、ハロゲン化物固体電解質と硫化物固体電解質とを含んでもよい。

10

【0172】

電解質層202の厚みは、1 $\mu$ m以上かつ300 $\mu$ m以下であってもよい。電解質層202の厚みが1 $\mu$ m以上の場合には、正極201と負極203とが短絡しにくくなる。電解質層202の厚みが300 $\mu$ m以下である場合、電池が高出力で動作しうる。

【0173】

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

【0174】

負極活物質には、金属材料、炭素材料、酸化物、窒化物、錫化合物、および珪素化合物、などが使用されうる。金属材料は、単体の金属であってもよい。金属材料は、合金であってもよい。金属材料の例として、リチウム金属、およびリチウム合金、などが挙げられる。炭素材料の例として、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、および非晶質炭素、などが挙げられる。容量密度の観点から、珪素（Si）、錫（Sn）、珪素化合物、および錫化合物、が使用されうる。

20

【0175】

負極203は、固体電解質を含んでもよい。固体電解質としては、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を用いてもよい。以上の構成によれば、負極203内部のリチウムイオン伝導性を高め、電池が高出力で動作しうる。

30

【0176】

負極活物質のメジアン径は、0.1 $\mu$ m以上かつ100 $\mu$ m以下であってもよい。負極活物質のメジアン径が0.1 $\mu$ m以上である場合、負極において、負極活物質と固体電解質とが、良好な分散状態を形成しうる。これにより、電池の充放電特性が向上する。負極活物質のメジアン径が100 $\mu$ m以下である場合、負極活物質内のリチウムの拡散が速くなる。このため、電池が高出力で動作しうる。

【0177】

負極活物質のメジアン径は、固体電解質のメジアン径より、大きくてもよい。これにより、負極活物質と固体電解質との良好な分散状態を形成できる。

【0178】

負極203に含まれる、負極活物質と固体電解質の体積比率「 $v_2 : 100 - v_2$ 」について、 $30 \leq v_2 \leq 95$ が満たされてもよい。 $v_2$ は、負極203に含まれる、負極活物質および固体電解質の合計体積を100としたときの負極活物質の体積比率を表す。 $30 \leq v_2$ では、十分な電池のエネルギー密度を確保できる。 $v_2 \leq 95$ では、電池が高出力で動作しうる。

40

【0179】

負極203の厚みは、10 $\mu$ m以上かつ500 $\mu$ m以下であってもよい。負極203の厚みが10 $\mu$ m以上の場合には、十分な電池のエネルギー密度を確保できる。負極203の厚みが500 $\mu$ m以下の場合には、電池が高出力で動作しうる。

【0180】

50

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させる目的で、結着剤が含まれてもよい。結着剤は、電極を構成する材料の結着性を向上させるために、用いられる。結着剤として、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルホン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、およびカルボキシメチルセルロース、が挙げられる。結着剤として、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸、およびヘキサジエンからなる群より選択される 2 種以上の材料の共重合体が用いられうる。これらのうちから選択された 2 種以上の混合物が用いられてもよい。

10

## 【0181】

正極 201 と負極 203 とのうちの少なくとも一方は、電子導電性を高める目的で、導電助剤を含んでもよい。導電助剤としては、例えば、天然黒鉛および人造黒鉛のグラファイト類、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、アルミニウムなどの金属粉末類、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、ならびに、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化合物、などが用いられうる。導電助剤として炭素導電助剤を用いた場合、低コスト化を図ることができる。

20

## 【0182】

実施の形態 2 における電池の形状は、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。

## 【0183】

(実施例)

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。

30

## 【0184】

実施例 1

## [第1固体電解質の作製]

露点 - 60 以下のアルゴングローブボックス内で、原料粉として、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{YBr}_3$ 、 $\text{LiCl}$ 、および  $\text{YCl}_3$  を、 $\text{LiBr} : \text{YBr}_3 : \text{LiCl} : \text{YCl}_3 = 1 : 1 : 5 : 1$  のモル比で秤量した。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、25 時間、600 rpm でミリング処理することで、第 1 固体電解質  $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$  の粉末を得た。

## 【0185】

## [被覆材料で被覆された正極活物質の作製]

40

アルゴングローブボックス内で、金属リチウム 2.3 mg を、超脱水エタノール（和光純薬製）2 g に溶解して、被覆溶液を作製した。

## 【0186】

正極活物質である  $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ （以下、NCM と表記する）を 3 g 秤量し、メノウ乳鉢に入れた。メノウ乳鉢に被覆溶液を徐々に添加しながら、攪拌した。

## 【0187】

被覆溶液を全て添加した後、目視で乾固が確認できるまで、攪拌した。

## 【0188】

乾固後の粉末を、アルミナ製のつぼに入れ、酸素雰囲気下、400 で、10 時間の熱処理を行った。

50

## 【 0 1 8 9 】

熱処理後の粉末を、メノウ乳鉢にて再粉碎することで、被覆材料が粒子表層に形成された実施例 1 の正極活物質を得た。

## 【 0 1 9 0 】

被覆材料は、炭酸リチウムである。

## 【 0 1 9 1 】

## [ 正極の作製 ]

露点 - 6 0 以下のアルゴングローブボックス内で、第 1 固体電解質と S E B S 系バインダーとを、1 : 0 . 0 2 2 の重量比率で秤量した。混合物を、溶媒 p - クロロトルエン中に溶解または分散させ、イオン伝導体材料スラリーを作製した。次に、第 1 固体電解質と正極活物質（被覆材料で被覆された N C M ）とを、3 0 : 7 0 の重量比率で秤量した。混合物を、自転公転ミキサー（ T H I N K Y 製、 A R E - 3 1 0 ）を用いて 1 6 0 0 r p m で、6 分間混練することによって、正極スラリーを作製した。銅箔で形成された集電体に、正極スラリーを塗布した。正極スラリーを、真空下、1 0 0 で 1 時間乾燥させることによって正極板を得た。得られた正極板を、直径 9 . 2 m m の円形状に打ち抜くことによって、実施例 1 の正極を作製した。

10

## 【 0 1 9 2 】

## 実施例 2

## [ 被覆材料で被覆された正極活物質の作製 ]

超脱水エタノールに溶解させた金属リチウムの重量を 5 . 7 m g に変更したことを除き、実施例 1 と同様の方法によって、被覆材料を粒子表層に形成した実施例 2 の正極活物質を得た。

20

## 【 0 1 9 3 】

## [ 正極の作製 ]

使用した正極活物質を実施例 2 の正極活物質に変更したことを除き、実施例 1 と同様の方法によって、実施例 2 の正極を得た。

## 【 0 1 9 4 】

## 実施例 3

## [ 被覆材料で被覆された正極活物質の作製 ]

超脱水エタノールに溶解させた金属リチウムの重量を 1 1 . 5 m g に変更したことを除き、実施例 1 と同様の方法によって、被覆材料を粒子表層に形成した実施例 3 の正極活物質を得た。

30

## 【 0 1 9 5 】

## [ 正極の作製 ]

使用した正極活物質を実施例 3 の正極活物質に変更したことを除き、実施例 1 と同様の方法によって、実施例 3 の正極を得た。

## 【 0 1 9 6 】

## 実施例 4

## [ 被覆材料で被覆された正極活物質の作製 ]

超脱水エタノールに溶解させた金属リチウムの重量を 2 2 . 9 m g に変更したことを除き、実施例 1 と同様の方法によって、被覆材料を粒子表層に形成した実施例 4 の正極活物質を得た。

40

## 【 0 1 9 7 】

## [ 正極の作製 ]

使用した正極活物質を実施例 4 の正極活物質に変更したことを除き、実施例 1 と同様の方法によって、実施例 4 の正極を得た。

## 【 0 1 9 8 】

## 比較例 1

## [ 正極活物質の作製 ]

正極活物質を未処理の N C M に変更したことを除き、実施例 1 と同様の方法によって、

50

比較例 1 の正極活物質を得た。

【 0 1 9 9 】

[ 正極の作製 ]

使用した正極活物質を比較例 1 の正極活物質に変更したことを除き、実施例 1 と同様の方法によって、比較例 1 の正極を得た。

【 0 2 0 0 】

比較例 2

[ 被覆材料で被覆された正極活物質の作製 ]

超脱水エタノールに溶解させた金属リチウムの重量を 4 5 . 8 m g に変更したことを除き、実施例 1 と同様の方法によって、被覆材料を粒子表層に形成した比較例 2 の正極活物質を得た。

【 0 2 0 1 】

[ 正極の作製 ]

使用した正極活物質を比較例 2 の正極活物質に変更したことを除き、実施例 1 と同様の方法によって、比較例 2 の正極を得た。

【 0 2 0 2 】

比較例 3

[ 被覆材料で被覆された正極活物質の作製 ]

アルゴングローブボックス内で、エトキシリチウム（高純度化学製）5 . 9 5 g とペンタエトキシニオブ（高純度化学製）3 6 . 4 3 g とを、超脱水エタノール（和光純薬製）5 0 0 m L に溶解させることによって、被覆溶液を作製した。

【 0 2 0 3 】

正極活物質である N C M 上への被覆材料の形成には、転動流動造粒コーティング装置（パウレック製、F D - M P - 0 1 E ）を用いた。正極活物質の投入量は、1 k g であった。攪拌回転数は、4 0 0 r p m であった。送液レートは、6 . 5 9 g / 分であった。

【 0 2 0 4 】

処理後の粉末を、アルミナ製のつぼに入れ、大気雰囲気下に取り出した。

【 0 2 0 5 】

次いで、処理後の粉末を、大気雰囲気下、3 0 0 °C で、1 時間熱処理した。

【 0 2 0 6 】

熱処理後の粉末を、メノウ乳鉢にて再粉碎することによって、被覆材料を粒子表層に形成した比較例 3 の正極活物質を得た。

【 0 2 0 7 】

被覆材料は、ニオブ酸リチウム（ $\text{LiNbO}_3$ ）である。

【 0 2 0 8 】

[ 正極の作製 ]

使用した正極活物質を比較例 3 の正極活物質に変更したことを除き、実施例 1 と同様の方法によって、比較例 3 の正極を得た。

【 0 2 0 9 】

[ 被覆材料に含まれる炭酸リチウム重量の測定 ]

実施例 1 から 4、比較例 1、および比較例 2 で作製した正極活物質を水に浸漬し、被覆材料を溶出させた。溶出した炭酸イオン量をイオンクロマトグラフィーにて定量分析した。炭酸イオン量から、炭酸リチウムの重量を計算した。作製に使用した正極活物質の重量と、算出した炭酸リチウムの重量とを用いて、正極活物質の重量に対する、被覆材料に含まれている炭酸リチウムの重量の比率を求めた。

【 0 2 1 0 】

以上の方法によって、実施例 1 から 4、比較例 1、および比較例 2 において、正極活物質の重量に対する、被覆材料に含まれている炭酸リチウムの重量の比率を求めた。

【 0 2 1 1 】

[ 正極活物質に対する炭酸リチウムの被覆率の測定 ]

10

20

30

40

50

実施例 1 から 4、比較例 1、および比較例 2 で作製した正極活物質を X 線光電子分光法 ( X P S ) によって分析した。分析には、アルバックファイ社製 Q u a n t e r a S X M を使用した。軟 X 線源として、A l K 線を用いた。

#### 【 0 2 1 2 】

実施例 1 から 4、比較例 1、および比較例 2 で作製した正極活物質のそれぞれの C 1 s スペクトル、N i 2 p スペクトル、C o 2 p スペクトル、および M n 2 p スペクトルを測定した。得られたスペクトルから、C 1 s のピーク面積、N i 2 p<sub>1/2</sub> のピーク面積、N i 2 p<sub>3/2</sub> のピーク面積、C o 2 p<sub>1/2</sub> のピーク面積、C o 2 p<sub>3/2</sub> のピーク面積、M n 2 p<sub>1/2</sub> のピーク面積、および M n 2 p<sub>3/2</sub> のピーク面積を算出した。C、N i、C o、および M n の各ピーク面積の総和に対する、C のピーク面積から、炭素の存在比率 ( a t o m % ) を算出した。同様に、N i の存在比率 ( a t o m % )、C o の存在比率 ( a t o m % )、および M n の存在比率 ( a t o m % ) を算出した。遷移金属元素の存在比率 ( a t o m % ) は、N i の存在比率、C o の存在比率、および M n の存在比率の和である。炭素の存在比率に対する、遷移金属元素の存在比率、すなわち正極活物質粒子 1 1 0 の露出率を求めた。1 0 0 % から露出率を差し引くことによって、正極活物質の表面における被覆材料の被覆率を求めた。なお、実施例 3、実施例 4、および比較例 2 に関して、遷移金属元素の存在比率は検出下限以下であった。すなわち、実施例 3、実施例 4、および比較例 2 における正極活物質の被覆率は 1 0 0 % であった。

10

#### 【 0 2 1 3 】

[ 硫化物固体電解質の作製 ]

露点 - 6 0 以下のアルゴングローブボックス内で、原料粉として L i<sub>2</sub>S と P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> とを、L i<sub>2</sub>S : P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> = 7 5 : 2 5 のモル比で秤量した。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、1 0 時間、5 1 0 r p m でミリング処理することで、ガラス状の固体電解質を得た。ガラス状の固体電解質について、不活性雰囲気中で、2 7 0 度で、2 時間熱処理した。これにより、ガラスセラミックス状の固体電解質である L i<sub>2</sub>S - P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> を得た。

20

#### 【 0 2 1 4 】

[ 二次電池の作製 ]

実施例 1 から 4 および比較例 1 から 3 の正極を用いた二次電池を、下記の工程により作製した。

30

#### 【 0 2 1 5 】

まず、絶縁性外筒の中に、L i<sub>2</sub>S - P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> を 6 0 m g 投入し、これを 8 0 M P a の圧力で加圧成型した。

#### 【 0 2 1 6 】

次に、第 1 固体電解質 L i<sub>3</sub>Y B r<sub>2</sub>C l<sub>4</sub> を 2 0 m g 投入し、これを 8 0 M P a の圧力で加圧成型することによって、L i<sub>2</sub>S - P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、および L i<sub>3</sub>Y B r<sub>2</sub>C l<sub>4</sub> の 2 層からなる固体電解質層を作製した。

#### 【 0 2 1 7 】

次に、実施例 1 から 4 および比較例 1 から 3 の正極を、L i<sub>3</sub>Y B r<sub>2</sub>C l<sub>4</sub> と接する側に投入した。これを 3 6 0 M P a の圧力で加圧成型した。

40

#### 【 0 2 1 8 】

次に、固体電解質層の正極と接する側とは反対側に、金属 I n ( 厚さ 2 0 0 μ m )、金属 L i ( 厚さ 3 0 0 μ m )、および金属 I n ( 厚さ 2 0 0 μ m ) を、この順番に積層した。これを 8 0 M P a の圧力で加圧成型することで、正極、固体電解質層、および負極からなる積層体を作製した。

#### 【 0 2 1 9 】

次に、積層体の上下にステンレス鋼の集電体を配置し、集電体に集電リードが設けられた。

#### 【 0 2 2 0 】

最後に、絶縁性フェルールを用いて、絶縁性外筒内部を外気雰囲気から遮断および密閉

50

することによって、電池を作製した。

【0221】

[充放電試験]

実施例1から4および比較例1から3の電池の充放電試験を、以下の条件で実施した。

【0222】

電池を25℃の恒温槽に配置した。

【0223】

電池の理論容量に対して0.05Cレート(20時間率)となる電流値で、定電流充電し、電圧3.7Vで充電を終了した。

【0224】

次に、0.05Cレートとなる電流値で放電し、電圧1.9Vで放電を終了した。

【0225】

なお、NCMの重量当たりの理論容量を200mAh/gとし、電池の理論容量を算出した。

【0226】

実施例1から4および比較例1から3の電池の充電容量および放電容量を測定し、初回充放電効率を算出した。初回充放電効率は、初回充電容量に対する初回放電容量の比率である。

【0227】

実施例1から4および比較例1から3の電池のそれぞれの、正極活物質の重量に対する被覆材料に含まれている炭酸リチウムの重量の比率、正極活物質の表面における炭酸リチウムの被覆率、および、初回充放電効率の結果を、表1に示す。

【0228】

【表1】

	被覆材料	炭酸リチウムの重量の比率 (wt%)	被覆率 (%)	初回充放電効率 (%)
実施例1	炭酸リチウム	1.34	91.1	91.0
実施例2	炭酸リチウム	1.81	93.7	92.0
実施例3	炭酸リチウム	3.13	100	94.7
実施例4	炭酸リチウム	4.00	100	91.0
比較例1	なし	0.95	73.3	86.6
比較例2	炭酸リチウム	7.47	100	17.0
比較例3	ニオブ酸リチウム	—	—	87.6

【0229】

実施例1から4および比較例1から3の電池のそれぞれの初回充放電効率を図3に示す。

【0230】

考察

実施例1から4の電池の初回充放電効率は、比較例1から3の電池の初回充放電効率より高かった。この理由として、実施例1から4の電池では、正極活物質の重量に対する被覆材料に含まれている炭酸リチウムの重量の比率が1.3重量%以上かつ4.0重量%以下の関係を満たしていたことが挙げられる。実施例1から4および比較例2の電池では、正極活物質の表面における炭酸リチウムの被覆率は91.1%以上であった。実施例1から4の電池の初回充放電効率は、比較例3の電池の初回充放電効率より高かった。この理由として、実施例1から4の電池に使用された正極活物質が炭酸リチウムによって被覆されていたことが挙げられる。

【0231】

以上の考察より、正極材料は、正極活物質と第1固体電解質と被覆材料とを含み、第1固体電解質は、下記の組成式(1)により表され、



ここで、 $x$ 、 $y$ 、および  $z$  は、それぞれ独立して、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つの元素を含み、Xは、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つを含み、被覆材料は、正極活物質の表面を覆い、炭酸リチウムを含むことによって、電池の充放電効率を向上させることができる。

【産業上の利用可能性】

【0232】

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、利用されうる。

【符号の説明】

【0233】

1000 正極材料

100 第1固体電解質粒子

110 正極活物質粒子

111 被覆層

2000 電池

201 正極

202 電解質層

203 負極

10

20

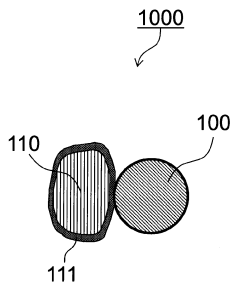
30

40

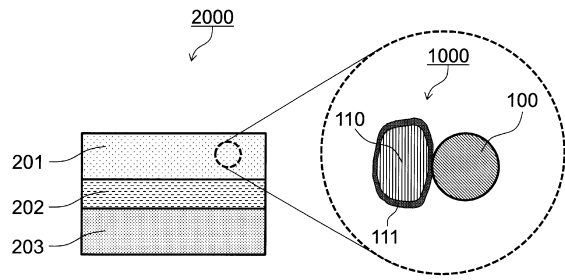
50

【図面】

【図 1】

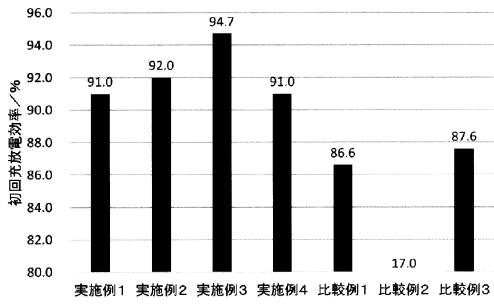


【図 2】



10

【図 3】



20

30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

		F I	
<i>H 0 1 M</i>	<i>10/0562(2010.01)</i>	H 0 1 M	10/0562
<i>H 0 1 M</i>	<i>10/052(2010.01)</i>	H 0 1 M	10/052

## (56)参考文献

特開 2 0 1 5 - 0 7 2 8 1 8 ( J P , A )

特開 2 0 0 4 - 0 1 4 3 0 0 ( J P , A )

ASANO, Tetsuya et al. , Solid Halide Electrolytes with High Lithium-Ion Conductivity for Application in 4 V Class Bulk-Type , ADVANCED MATERIALS , 米国 , John Wiley & Sons, inc. , 2018年11月02日 , Volume 30, Issue 44 , p.1803075(1-7) , <https://doi.org/10.1002/adma.201803075> , First published (online) 14 September 2018

ZEVGOLIS, Alysia et al. , Alloying effects on superionic conductivity in lithium indium halides for all-solid-state batteries , APL Materials , 米国 , AIP Publishing , 2018年04月 , Volume 6, Issue 4 , p.047903-(1-8) , <https://doi.org/10.1063/1.5011378> , Published Online: 26 February 2018

## (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 4 / 1 3 1

H 0 1 M 4 / 6 2

H 0 1 M 4 / 3 6

H 0 1 M 4 / 5 0 5

H 0 1 M 4 / 5 2 5

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 2

H 0 1 M 1 0 / 0 5 2