(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
2024年2月8日(08.02.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/029216 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/022753

(22) 国際出願日： 2023年6月20日(20.06.2023)

(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 2022-123584 2022年8月2日(02.08.2022) JP
特願 2022-162742 2022年10月7日(07.10.2022) JP

(71) 出願人:パナソニックＩＰマネジメント株式会社(**PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5710057 大阪府門真市元町２２番６号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 篠田 圭織 (**SHINODA Kaori**). 杉本 裕太 (**SUGIMOTO Yuta**). 宮崎 晃暢 (**MIYAZAKI Akinobu**).

(74) 代理人: 鎌田 健司, 外 (**KAMATA Kenji** et al.); 〒5710057 大阪府門真市元町２２番６号 パナソニックＩＰマネジメント株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, 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, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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,

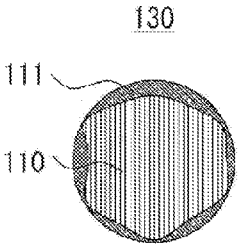
(54) **Title:** COATED ACTIVE MATERIAL, POSITIVE ELECTRODE MATERIAL, AND BATTERY

(54) 発明の名称： 被覆活物質、正極材料、および電池

(57) **Abstract:** This coated active material comprises an active material and a coating layer that includes a first solid electrolyte and coats at least a portion of the surface of the active material. The first solid electrolyte includes Li, M1, O, and X1. M1 is at least one element selected from the group consisting of Ta and Nb, and X1 is at least one element selected from the group consisting of F, Cl, Br, and I. The thickness of the coating layer is greater than 0 nm but no greater than 75 nm, the mole ratio Li/M1 of Li to M1 is 0.60–2.4, and the mole ratio O/X1 of O to X1 is 0.16–0.35.

(57) 要約：本開示の被覆活物質は、活物質と、第１固体電解質を含み、前記活物質の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層と、を備えた被覆活物質であって、前記第１固体電解質は、Ｌｉ、Ｍ１、Ｏ、およびＸ１を含み、前記Ｍ１は、ＴａおよびＮｂからなる群より選択される少なくとも１つであり、前記Ｘ１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つであり、前記被覆層の厚みは、０ｎｍより大きく、かつ７５ｎｍ以下であり、前記Ｍ１に対する前記Ｌｉのモル比Ｌｉ／Ｍ１は、０．６０以上かつ２．４以下であり、前記Ｘ１に対する前記Ｏのモル比Ｏ／Ｘ１は、０．１６以上かつ０．３５以下である。

［図1］



WO 2024/029216 A1

［続葉有］

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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 ： 被覆活物質、正極材料、および電池

技術分野

[0001]　本開示は、被覆活物質、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、正極活物質の表面の少なくとも一部がオキシハロゲン化物固体電解質で被覆された正極材料を用いた電池が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第２０２１／２２０９２４号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　本開示の目的は、電池の界面抵抗を低減することができる被覆活物質を提供する。

課題を解決するための手段

[0005]　本開示の被覆活物質は、

活物質と、

第１固体電解質を含み、前記活物質の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層と、を備えた被覆活物質であって、

前記第１固体電解質は、Ｌｉ、Ｍ１、Ｏ、およびＸ１を含み、

前記Ｍ１は、ＴａおよびＮｂからなる群より選択される少なくとも１つであり、

前記Ｘ１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つであり、

前記被覆層の厚みは、０ｎｍより大きく、かつ７５ｎｍ以下であり、

前記Ｍ１に対する前記Ｌｉのモル比Ｌｉ／Ｍ１は、０．６０以上かつ２．４以下であり、前記Ｘ１に対する前記Ｏのモル比Ｏ／Ｘ１は、０．１６以上

かつ０．３５以下である。

発明の効果

[0006] 本開示は、電池の界面抵抗を低減することができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図１は、実施の形態１における被覆活物質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における正極材料の概略構成を示す断面図である。

[図3]図３は、実施の形態３における電池の概略構成を示す断面図である。

[図4]図４は、第１固体電解質のＸ線回折パターンを示すグラフである。

[図5]図５は、実施例１における電池の３．８５Ｖにおけるナイキスト線図である。

[図6]図６は、実施例２における電池の３．８５Ｖにおけるナイキスト線図である。

[図7]図７は、実施例３における電池の３．８５Ｖにおけるナイキスト線図である。

[図8]図８は、比較例１における電池の３．８５Ｖにおけるナイキスト線図である。

発明を実施するための形態

[0008] （本開示の基礎となった知見）

特許文献１では、正極活物質の表面の少なくとも一部をオキシハロゲン化物固体電解質で被覆した正極材料を用いることにより、電池の充放電効率を向上できると言及されている。

[0009] ここで、本発明者らは、電解質で被覆された活物質界面において、リチウムイオンの授受が容易となる一方で、電子の授受が律速し、結果として界面の抵抗増加、および特性低下が引き起こされることを見いだした。この課題を解決するためには、被覆の厚みを最適化する必要がある。

[0010] 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。

[0011] （実施の形態１）

実施の形態１による被覆活物質は、活物質と、第１固体電解質を含み、前記活物質の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層と、を備える。第１固体電解質は、Ｌｉ、Ｍ１、Ｏ、およびＸ１を含む。Ｍ１は、ＴａおよびＮｂからなる群より選択される少なくとも１つである。Ｘ１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。被覆層の厚みは、０ｎｍより大きく、かつ７５ｎｍ以下である。

[0012] 図１は、実施の形態１における被覆活物質１３０の概略構成を示す断面図である。実施の形態１における被覆活物質１３０は、活物質１１０と、被覆層１１１とを含む。活物質１１０の形状は、例えば、粒子状である。被覆層１１１は、活物質１１０の表面の少なくとも一部を被覆している。

[0013] 被覆層１１１は、第１固体電解質を含む層である。活物質１１０の表面上に被覆層１１１が設けられている。

[0014] 被覆層１１１を備えることで、活物質１１０界面におけるリチウムイオンの授受が容易となる。また、被覆層１１１の厚みを７５ｎｍ以下にすることで、活物質１１０間の接触性が向上し、電子抵抗の低減が可能となる。すなわち、被覆層１１１の厚みが、被覆活物質１３０同士が圧着されたときに被覆層１１１がつぶれて活物質１１０同士の物理的接触が確保されるのに十分に薄いため、電子抵抗の低減が可能となる。したがって、実施の形態１による被覆活物質１３０は、電池の界面抵抗を低減することができる。

[0015] 被覆層１１１の厚みは、例えばイオンミリングの方法で断面処理し、断面を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で直接観察することによって求めることができる。照射電圧は１ｋＶ、倍率５００００倍の二次電子像または反射電子像により厚みを測定できる。１粒子に対して任意の複数の位置（例えば、４点）で厚み測定をし、これを１０粒子に対して実施して測定された厚みの平均値を被覆層１１１の厚みとみなすことができる。

[0016] 被覆層１１１は、活物質１１０を一様に被覆していてもよい。

[0017] 被覆層１１１は、活物質１１０の表面を部分的に被覆していてもよい。被

覆層１１１によって被覆されていない部分を介して、活物質１１０の粒子同士が直接接触することで、活物質１１０の粒子間の電子伝導性が向上する。その結果、電池の高出力での動作が可能となる。

[0018] 活物質１１０、および被覆層１１１について、さらに詳しく説明する。

[0019] （被覆層１１１）

被覆層１１１は、活物質１１０の表面の少なくとも一部を被覆する。被覆層１１１の厚みは、０ｎｍより大きく、かつ７５ｎｍ以下である。

[0020] 被覆層１１１の厚みは、５ｎｍ以上かつ４７ｎｍ以下であってもよい。以上によれば、電子抵抗をさらに低減でき、電池の界面抵抗を低減することができる。

[0021] 被覆層１１１は、第１固体電解質を含む。第１固体電解質は、Ｌｉ、Ｍ１、Ｏ、およびＸ１を含む。Ｍ１は、ＴａおよびＮｂからなる群より選択される少なくとも１つである。Ｘ１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。

[0022] 被覆層１１１は、第１固体電解質を主成分として含んでいてもよく、第１固体電解質のみを含んでいてもよい。「主成分」は、質量比で最も多く含まれる成分を意味する。「第１固体電解質のみを含む」とは、不可避不純物を除き、第１固体電解質以外の材料が意図的に添加されていないことを意味する。例えば、第１固体電解質の原料、第１固体電解質を作製する際に生じる副生成物などは、不可避不純物に含まれる。被覆層１１１の全体の質量に対する不可避不純物の質量の比率は、５％以下であってもよく、３％以下であってもよく、１％以下であってもよく、０．５％以下であってもよい。

[0023] リチウムイオン伝導性をより高めるために、第１固体電解質は、実質的に、Ｌｉ、Ｍ１、Ｏ、およびＸ１からなっていてもよい。ここで、「第１固体電解質が、実質的に、Ｌｉ、Ｍ１、Ｏ、およびＸ１からなる」とは、第１固体電解質を構成する全元素の物質量の合計に対する、Ｌｉ、Ｍ１、Ｏ、およびＸ１の物質量の合計のモル比が、９０％以上であることを意味する。一例として、当該モル比は、９５％以上であってもよい。

[0024] リチウムイオン伝導性をより高めるために、第１固体電解質は、Ｃｕ－Ｋα線を用いたＸ線回折測定によって得られるＸ線回折パターンにおいて、１１．０５°以上かつ１３．８６°以下の回折角２θの範囲にピークが存在する結晶相を含んでもよい。

[0025] ここで、「ピーク」とは、Ｘ線回折パターンにおける回折ピークを意味する。

[0026] 実施の形態１による第１固体電解質のＸ線回折パターンは、Ｃｕ－Ｋα線（波長１．５４０５ÅおよびＡ１．５４４４Å、すなわち、波長０．１５４０５ｎｍおよびＡ０．１５４４４ｎｍ）を用いて、θ－２θ法によるＸ線回折測定によって取得され得る。

[0027] Ｍ１に対するＬｉのモル比Ｌｉ／Ｍ１は、０．６０以上かつ２．４以下であり、Ｘ１に対するＯのモル比Ｏ／Ｘ１は、０．１６以上かつ０．３５以下である。これにより、リチウムイオン伝導性が高まる。

[0028] モル比Ｌｉ／Ｍ１は、数式：（Ｌｉの物質量）／（ＴａおよびＮｂの物質量の合計）によって算出される。モル比Ｏ／Ｘ１は、数式：（Ｏの物質量）／（Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、およびＩの物質量の合計）によって算出される。

[0029] リチウムイオン伝導性をより高めるために、モル比Ｌｉ／Ｍ１は、０．９６以上かつ１．２０以下であってもよい。

[0030] Ｘ１は、Ｃｌ、Ｂｒ、およびＩからなる群より選択される少なくとも１つであってもよい。Ｘ１は、Ｃｌであってもよい。Ｃｌに対するＯのモル比Ｏ／Ｃｌは、０．１６以上かつ０．３５以下であってもよい。Ｍ１に対するＬｉのモル比Ｌｉ／Ｍ１は、０．６０以上かつ２．４以下であり、かつ、Ｃｌに対するＯのモル比Ｏ／Ｃｌは、０．１６以上かつ０．３５以下であってもよい。

[0031] （活物質１１０）

活物質１１０は、正極活物質であってもよい。

[0032] 正極活物質は、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵および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。リチウム含有遷移金属酸化物の例としては、Ｌｉ（ＮｉＣｏＡｌ）O_2、Ｌｉ（ＮｉＣｏＭｎ）O_2、および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、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。

[0033] 正極活物質は、ＮｉおよびＣｏを含む複合酸化物であってもよい。このような構成を有する正極活物質は、電池のエネルギー密度および充放電効率を向上させることができる。

[0034] 活物質１１０は、酸化物からなる反応抑制層を備えていてもよい。被覆層１１１は、酸化物からなる反応抑制層を備える活物質１１０の表面の少なくとも一部を被覆していてもよい。

[0035] 反応抑制層は、ＬｉＮｂO_3などのＬｉ－Ｎｂ－Ｏ化合物、ＬｉＢO_2、Li_3BO_3などのＬｉ－Ｂ－Ｏ化合物、ＬｉＡｌO_2などのＬｉ－Ａｌ－Ｏ化合物、Li_4SiO_4などのＬｉ－Ｓｉ－Ｏ化合物、Li_2SO_4などのＬｉ－Ｓ－Ｏ化合物、$Li_4Ti_5O_{12}$などのＬｉ－Ｔｉ－Ｏ化合物、Li_2ZrO_3などのＬｉ－Ｚｒ－Ｏ化合物、Li_2MoO_3などのＬｉ－Ｍｏ－Ｏ化合物、ＬｉV_2O_5などのＬｉ－Ｖ－Ｏ化合物、Li_2WO_4などのＬｉ－Ｗ－Ｏ化合物、またはLi_3PO_4などのＬｉ－Ｐ－Ｏ化合物を含んでいてもよい。

[0036] 以上の構成によれば、被覆層１１１に含まれる第１固体電解質の酸化を抑制することができる。

[0037] ＜第１固体電解質の製造方法＞

被覆層１１１に含まれる第１固体電解質は、例えば、下記の方法により、製造されうる。

[0038] 目的の組成を有するように、原料粉が用意され、混合される。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。

[0039] 一例として、第１固体電解質が、Ｌｉ、Ｔａ、Ｏ、およびＣｌから構成される場合、原料粉としてLi_2O_2およびＴａCl_5が１：２のLi_2O_2：ＴａＣ

I_5モル比で混合される。

[0040] 原料粉の混合物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互いに反応させ、反応物が得られる。この方法は、しばしば、メカノケミカルミリングと呼ばれる。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、混合物を真空中または不活性ガス雰囲気中で焼成し、反応物を得てもよい。これらの方法により、実施の形態１による被覆活物質１３０における第１固体電解質が得られる。不活性雰囲気は、例えば、アルゴン雰囲気または窒素雰囲気である。

[0041] 原料粉、原料粉の混合比、および反応条件の選択により、実施の形態１による被覆活物質１３０における第１固体電解質のピークの位置、すなわち結晶相の構成を、目的のものに調整し得る。

[0042] 第１固体電解質の組成は、例えば、誘導結合プラズマ発光分光分析法またはイオンクロマトグラフィー法により決定され得る。例えば、ＬｉおよびＭ１の組成は誘導結合プラズマ発光分光分析法により決定され、Ｘ１の組成はイオンクロマトグラフィー法により決定され得る。

[0043] ＜被覆活物質の製造方法＞

被覆活物質１３０は、例えば、下記の方法により製造されうる。

[0044] 所定の質量比率で活物質１１０の粉末と第１固体電解質の粉末とを用意する。例えば、活物質１１０としてＬｉ（ＮｉＣｏＡｌ）O_2の粉末、第１固体電解質としてＬｉＴａＯＣｌ$_4$の粉末を用意する。これら２種の材料を同一の反応容器に投入し、回転するブレードを利用し２種の材料にせん断力を加える。もしくは、ジェット気流により２種の材料を衝突させてもよい。機械的エネルギーを付与することにより、正極活物質の表面の少なくとも一部に、第１固体電解質を被覆させることができる。

[0045] 活物質１１０の粉末および第１固体電解質の粉末の混合物に機械的エネルギーを付与する前に、混合物をミリング処理してもよい。ミリング処理には、ボールミルなどの混合装置を用いることができる。材料の酸化を抑制するために、ミリング処理を乾燥雰囲気かつ不活性雰囲気で行ってもよい。

[0046] 被覆活物質１３０は、乾式粒子複合化法によって製造されてもよい。乾式粒子複合化法による処理は、衝撃、圧縮およびせん断からなる群より選ばれる少なくとも１つの機械的エネルギーを活物質１１０および第１固体電解質に付与することを含む。活物質１１０と第１固体電解質とは、適切な比率で混合される。

[0047] 被覆活物質１３０の製造方法で使用される装置は、特に限定されず、活物質１１０と第１固体電解質との混合物に衝撃、圧縮、およびせん断等の機械的エネルギーを付与できる装置でありうる。機械的エネルギーを付与できる装置として、ボールミル、ジェットミル、「メカノフュージョン」（ホソカワミクロン製）、「ノビルタ」（ホソカワミクロン製）等の圧縮せん断式加工装置（粒子複合化装置）、「ハイブリダイゼーションシステム（高速気流中衝撃装置）」（奈良機械製作所製）等が挙げられる。

[0048] 「メカノフュージョン」は、複数の異なる素材粒子に強い機械的エネルギーを加えることによる乾式機械的複合化技術を用いた粒子複合化装置である。メカノフュージョンにおいては、回転する容器とプレスヘッド間に投入された粉体原料に、圧縮、せん断、および摩擦等の機械的エネルギーが付与されることにより、粒子の複合化が起きる。

[0049] 「ノビルタ」は、ナノ粒子を素材原料として複合化を行うために、粒子複合化技術を発展させた乾式機械的複合化技術を用いた粒子複合化装置である。ノビルタは、複数の原料粉末に、衝撃、圧縮、およびせん断の機械的エネルギーを付与することによって、複合粒子を製造する。

[0050] 「ノビルタ」では、水平円筒状の混合容器内で、混合容器の内壁との間に所定の間隙を有するように配置されたローターが高速回転し、原料粉末に対して、間隙を強制的に通過させる処理が複数回繰返される。これにより、混合物に衝撃、圧縮、およびせん断の力を作用させて、活物質１１０と第１固体電解質との複合粒子を作製することができる。ローターの回転速度、処理時間、仕込み量等の条件を適宜調節することができる。

[0051] 「ハイブリダイゼーションシステム」では、高速気流中に原料粉末を分散

させながら、衝撃を主体とする力を作用させる。これにより、活物質１１０と第１固体電解質との複合粒子を作製する。

[0052] （実施の形態２）

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

[0053] 図２は、実施の形態２における正極材料１０００の概略構成を示す断面図である。

[0054] 実施の形態２における正極材料１０００は、実施の形態１における被覆活物質１３０と、第２固体電解質１００とを含む。第２固体電解質１００の形状は、例えば、粒子状である。第２固体電解質１００によれば、正極材料１０００におけるイオン伝導性を十分に確保できる。

[0055] 活物質１１０は、被覆層１１１によって第２固体電解質１００から隔てられている。活物質１１０は、第２固体電解質１００に直接接触していなくてもよい。被覆層１１１がイオン伝導性を有するためである。

[0056] 被覆層１１１は、活物質１１０を一様に被覆してもよい。被覆層１１１は、活物質１１０と第２固体電解質１００との直接接触を抑制し、第２固体電解質１００の副反応を抑制する。その結果、電池の充放電効率が向上するとともに、電池の反応過電圧の上昇が抑制されうる。

[0057] 第２固体電解質１００は、例えば、リチウムイオン伝導度が高い材料を含む。例えば、第２固体電解質１００は、高いリチウムイオン伝導度を有する。ここで、高いリチウムイオン伝導度とは、例えば1×10^{-3}ｍＳ／ｃｍ以上である。すなわち、実施の形態２における正極材料１０００に含まれる第２固体電解質１００は、例えば1×10^{-3}ｍＳ／ｃｍ以上のイオン伝導度を有し得る。

[0058] 第２固体電解質１００は、オキシハロゲン化物固体電解質であってもよい。本開示の技術を適用することによって、より高い効果が得られる。

[0059] オキシハロゲン化物固体電解質は、実施の形態１における第１固体電解質と同じ組成を有していてもよい。以上の構成によれば、第１固体電解質およ

び第２固体電解質１００は、同様の結晶相を有する電解質材料であるため、第１固体電解質と第２固体電解質１００との間に良好な界面が形成される。これにより、電池の充放電効率の向上が可能である。

[0060] オキシハロゲン化物固体電解質は、実施の形態１における第１固体電解質とは異なる組成を有していてもよい。すなわち、第２固体電解質１００は、第１固体電解質とは異なる組成を有するオキシハロゲン化物固体電解質であってもよい。上述の通り、被覆層１１１は、活物質１１０と第２固体電解質１００との直接接触を抑制し、第２固体電解質１００の副反応を抑制する。以上の構成によれば、第２固体電解質１００としてより高いリチウムイオン伝導性が高い材料を使用できるため、電池の特性を向上できる。例えば、第２固体電解質１００は第１固体電解質よりも高いリチウム伝導性を有していてもよい。

[0061] オキシハロゲン化物固体電解質は、Ｌｉ、Ｍ１、Ｍ２、Ｏ、およびＸ２を含み、Ｍ２は、Ｚｒ、Ｙ、ＬａおよびＡｌからなる群より選択される少なくとも１つであり、Ｘ２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。

[0062] リチウムイオン伝導性をより高めるために、第２固体電解質１００は、実質的に、Ｌｉ、Ｍ１、Ｍ２、Ｏ、およびＸ２からなってもよい。ここで、「第２固体電解質１００が、実質的に、Ｌｉ、Ｍ１、Ｍ２、Ｏ、およびＸ２からなる」とは、第２固体電解質１００を構成する全元素の物質量の合計に対する、Ｌｉ、Ｍ１、Ｍ２、Ｏ、およびＸ２の物質量の合計のモル比が、９０％以上であることを意味する。一例として、当該モル比は、９５％以上であってもよい。

[0063] リチウムイオン伝導性をより高めるために、第２固体電解質１００は、Ｌｉ、Ｍ１、Ｍ２、Ｏ、およびＸ２のみからなっていてもよい。

[0064] オキシハロゲン化物固体電解質は、Ｃｕ－Ｋα線を用いたＸ線回折測定によって得られるＸ線回折パターンにおいて、１１．０８°以上１５．６３°以下の回折角２θの範囲にピークを有する結晶相を含有してもよい。すなわ

ち、第２固体電解質１００は、Ｃｕ－Ｋα線を用いたＸ線回折測定によって得られるＸ線回折パターンにおいて、１１．０８°以上１５．６３°以下の回折角２θの範囲にピークを有する結晶相を含んでいてもよい。以上の構成を有する第２固体電解質１００は、リチウムイオンが拡散するための経路を形成しやすいため、高いリチウムイオン伝導度を有する。

[0065] 第２固体電解質１００のＸ線回折パターンは、Ｃｕ－Ｋα線（波長１．５４０５ÅおよびＡ１．５４４４Å、すなわち、波長０．１５４０５ｎｍおよび０．１５４４４ｎｍ）を用いて、θ－２θ法によるＸ線回折測定によって取得され得る。

[0066] Ｘ２は、Ｆ、Ｃｌ、およびＢｒ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。Ｘ２は、ＣｌおよびＢｒ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。

[0067] 第２固体電解質１００において、Ｍ１およびＭ２の合計に対するＭ２のモル比は、０より大きく、かつ０．６０以下であってもよい。

[0068] Ｍ１およびＭ２の合計に対するＭ２のモル比は、数式：（Ｍ２の物質量）／（Ｍ１の物質量＋Ｍ２の物質量）によって算出される。以下、Ｍ１およびＭ２の合計に対するＭ２のモル比は、「Ｍ２／（Ｍ１＋Ｍ２）モル比」とも呼ばれる。

[0069] 第２固体電解質１００の電気化学安定性を高めるために、Ｘ２に対するＦのモル比は、０以上かつ０．５０以下であってもよい。

[0070] Ｘ２に対するＦのモル比は、「Ｆ／Ｘ２モル比」とも呼ばれる。Ｘ２に対するＦのモル比は、数式：（Ｆの物質量）／（Ｆ、Ｃｌ、ＢｒおよびＩの物質量の合計）によって算出される。

[0071] 第２固体電解質１００の形状は、特に限定されない。第２固体電解質１００が粉体である場合、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、第２固体電解質１００の形状は、粒子状であってもよい。

[0072] 例えば、第２固体電解質１００の形状が粒子状（例えば、球状）の場合、

メジアン径は、１００μｍ以下であってもよい。メジアン径が１００μｍ以下の場合、被覆活物質１３０と第２固体電解質１００とが、正極材料１０００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においては、第２固体電解質１００のメジアン径は１０μｍ以下であってもよい。

[0073] 以上の構成によれば、正極材料１０００において、被覆活物質１３０と第２固体電解質１００とが、良好な分散状態を形成できる。

[0074] 実施の形態１においては、第２固体電解質１００のメジアン径は、被覆活物質１３０のメジアン径より小さくてもよい。

[0075] 以上の構成によれば、正極材料１０００において第２固体電解質１００と被覆活物質１３０とが、より良好な分散状態を形成できる。

[0076] 被覆活物質１３０のメジアン径は、０．１μｍ以上かつ１００μｍ以下であってもよい。

[0077] 被覆活物質１３０のメジアン径が０．１μｍ以上の場合、正極材料１０００において、被覆活物質１３０と第２固体電解質１００とが、良好な分散状態を形成しうる。この結果、電池の充放電特性が向上する。

[0078] 被覆活物質１３０のメジアン径が１００μｍ以下の場合、被覆活物質１３０内のリチウムの拡散速度が十分に確保される。このため、電池が高出力で動作しうる。

[0079] 被覆活物質１３０のメジアン径は、第２固体電解質１００のメジアン径よりも大きくてもよい。これにより、被覆活物質１３０と第２固体電解質１００とが、良好な分散状態を形成できる。

[0080] ここで、メジアン径とは、体積基準の粒度分布における累積体積が５０％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。

[0081] 実施の形態２における正極材料１０００において、第２固体電解質１００と被覆活物質１３０とは、図２に示されるように、互いに、接触していてもよい。このとき、被覆層１１１と活物質１１０とは、互いに、接触している

。

[0082] 実施の形態２における正極材料１０００は、複数の第２固体電解質１００の粒子と、複数の被覆活物質１３０の粒子と、を含んでいてもよい。

[0083] 実施の形態２における正極材料１０００において、第２固体電解質１００の含有量と被覆活物質１３０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。

[0084] 以上の構成によれば、充電時における電池の内部抵抗の上昇を抑制することができる。

[0085] 第２固体電解質１００の組成は、例えば、誘導結合プラズマ発光分光分析法またはイオンクロマトグラフィー法により決定され得る。例えば、ＬｉおよびＭ１、およびＭ２の組成は誘導結合プラズマ発光分光分析法により決定され、Ｘ２の組成はイオンクロマトグラフィー法により決定され得る。

[0086] ＜正極材料の製造方法＞

被覆活物質１３０と第２固体電解質１００とを混合することによって、正極材料１０００が得られる。被覆活物質１３０と第２固体電解質１００とを混合する方法は特に限定さない。例えば、乳鉢などの器具を用いて被覆活物質１３０と第２固体電解質１００とを混合してもよく、ボールミルなどの混合装置を用いて被覆活物質１３０と第２固体電解質１００とを混合してもよい。被覆活物質１３０と第２固体電解質１００との混合比率は特に限定されない。

[0087] （実施の形態３）

図３は、実施の形態３における電池２０００の概略構成を示す断面図である。

[0088] 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。正極２０１は、上述の実施の形態２における正極材料（例えば、正極材料１０００）を含む。電解質層２０２は、正極２０１と負極２０３との間に配置される。以上の構成によれば、電池２０００の初期効率を向上することができる。

[0089] 正極２０１に含まれる、被覆活物質１３０と第２固体電解質１００との体積比率「ｖ１：１００－ｖ１」について、３０≦ｖ１≦９８が満たされてもよい。ここで、ｖ１は、正極２０１に含まれる、被覆活物質１３０および第２固体電解質１００の合計体積を１００としたときの被覆活物質１３０の体積比率を表す。３０≦ｖ１を満たす場合、十分な電池のエネルギー密度を確保し得る。ｖ１≦９８を満たす場合、電池２０００の高出力での動作がより容易となる。

[0090] 正極２０１の厚みは、１０μｍ以上かつ５００μｍ以下であってもよい。正極２０１の厚みが１０μｍ以上である場合、電池２０００のエネルギー密度が十分に確保される。正極２０１の厚みが５００μｍ以下である場合、高出力での動作が可能となる。

[0091] 電解質層２０２は、電解質を含む層である。当該電解質は、例えば、固体電解質である。電解質層２０２に含まれる固体電解質は、第３固体電解質と呼ばれる。すなわち、電解質層２０２は、第３固体電解質を含んでいてもよい。電解質層２０２は、固体電解質層であってもよい。

[0092] 第３固体電解質は、オキシハロゲン化物固体電解質であってもよい。第３固体電解質として、実施の形態１における第１固体電解質と同じ組成もしくは同じ結晶相を有する固体電解質、または、実施の形態２における第２固体電解質１００と同じ組成もしくは同じ結晶相を有する固体電解質を用いてもよい。すなわち、電解質層２０２は、実施の形態１における第１固体電解質と同じ組成もしくは同じ結晶相を有する固体電解質、または、実施の形態２における第２固体電解質１００と同じ組成を有するもしくは同じ結晶相を含む固体電解質を含んでもよい。

[0093] また、第３固体電解質は、第１固体電解質とは異なる組成を有するオキシハロゲン化物固体電解質であってもよく、第２固体電解質１００とは異なる組成を有するオキシ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、第１固体電解質とは異なる組成を有するオキシハロゲン化物固体電解質を含んでいてもよく、第２固体電解質１００の組成とは異なる

組成もしくはまたは異なる結晶相を含むオキシハロゲン化物固体電解質を含んでいてもよい。

[0094] 第３固体電解質は、ハロゲン化物固体電解質であってもよい。

[0095] ハロゲン化物固体電解質とオキシハロゲン化物固体電解質との差異は、酸素を意図的に含むか否かである。

[0096] 第３固体電解質がハロゲン化物固体電解質であるとき、ハロゲン化物固体電解質としては、$Li_3YX'_6$、$Li_2MgX'_4$、$Li_2FeX'_4$、Li（Al、Ga、In）X'_4、およびLi_3（Al、Ga、In）X'_6、など、が用いられうる。ここで、X’は、ClおよびBrからなる群より選択される少なくとも１つである。

[0097] 第３固体電解質は、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であってもよい。

[0098] 第３固体電解質が硫化物固体電解質であるとき、硫化物固体電解質としては、$Li_2S-P_2S_5$、Li_2S-SiS_2、$Li_2S-B_2S_3$、Li_2S-GeS_2、$Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$、$Li_{10}GeP_2S_{12}$などが用いられうる。これらに、LiX、$Li_2O$、$MO_q$、$Li_pMO_q$などが添加されてもよい。「LiX」における元素Xは、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも１種の元素である。「MO_q」および「Li_pMO_q」における元素Mは、P、Si、Ge、B、Al、Ga、In、Fe、およびZnからなる群より選択される少なくとも１種の元素である。「MO_q」および「Li_pMO_q」におけるpおよびqは、それぞれ独立な自然数である。

[0099] 以上の構成によれば、電解質層２０２が還元安定性に優れる硫化物固体電解質を含むため、黒鉛または金属リチウムなどの低電位の負極材料を用いることができ、電池２０００のエネルギー密度を向上させることができる。

[0100] 第３固体電解質が酸化物固体電解質であるとき、酸化物固体電解質としては、例えば、$LiTi_2(PO_4)_3$およびその元素置換体を代表とするNASICON型固体電解質、（LaLi）TiO_3系のペロブスカイト型固体電解質、$Li_{14}ZnGe_4O_{16}$、Li_4SiO_4、$LiGeO_4$およびその元素置換体を代

表とするＬＩＳＩＣＯＮ型固体電解質、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$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_3NおよびそのＨ置換体、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－Ｂ－Ｏ化合物をベース材料に、Li_2SO_4、Li_2CO_3などの材料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。

[0101] 第３固体電解質が高分子固体電解質であるとき、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ことで、高分子化合物はリチウム塩を多く含有することができる。このため、イオン伝導度をより高めることができる。リチウム塩としては、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiSO_3CF_3$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiN(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)$、および$LiC(SO_2CF_3)_3$、などが使用されうる。リチウム塩として、これらから選択される１種のリチウム塩が単独で使用されてもよいし、これらから選択される２種以上のリチウム塩の混合物が使用されてもよい。

[0102] 第３固体電解質が錯体水素化物固体電解質であるとき、錯体水素化物固体電解質としては、例えば、$LiBH_4$－ＬｉＩ、$LiBH_4$－P_2S_5などが用いられうる。

[0103] 電解質層２０２は、第３固体電解質を主成分として含んでいてもよい。すなわち、電解質層２０２は、例えば、電解質層２０２の全体に対する質量割合で第３固体電解質を５０％以上（すなわち、５０質量％以上）含んでいてもよい。

[0104] 以上の構成によれば、電池２０００の充放電特性をより向上させることができる。

[0105] 電解質層２０２は、電解質層２０２の全体に対する質量割合で第３固体電解質を７０％以上（すなわち、７０質量％以上）含んでいてもよい。

[0106] 以上の構成によれば、電池２０００の充放電特性を、より向上させることができる。

[0107] 電解質層２０２は、第３固体電解質を主成分として含みながら、さらに、不可避的な不純物、または、第３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を含んでいてもよい。

[0108] 電解質層２０２は、例えば、混入が不可避的な不純物を除いて、電解質層２０２の全体に対する質量割合で第３固体電解質を１００％（すなわち、１００質量％）含んでいてもよい。

[0109] 以上の構成によれば、電池２０００の充放電特性を、より向上させることができる。

[0110] 以上のように、電解質層２０２は、第３固体電解質のみから構成されていてもよい。

[0111] なお、電解質層２０２は、第３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、電解質層２０２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。

[0112] 電解質層２０２の厚みは、１μｍ以上かつ３００μｍ以下であってもよい。電解質層２０２の厚みが１μｍ以上の場合には、正極２０１と負極２０３とをより確実に分離することができる。また、電解質層２０２の厚みが３００μｍ以下の場合には、高出力での動作を実現し得る。

[0113] 負極２０３は、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵および放出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。

[0114] 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、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。もしくは、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、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、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、または錫化合物、を使用できる。

[0115] 負極２０３は、固体電解質材料を含んでもよい。固体電解質材料としては、電解質層２０２を構成する材料として例示された固体電解質材料を用いて

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、高出力での動作が可能となる。

[0116] 負極活物質粒子のメジアン径は、０．１μｍ以上かつ１００μｍ以下であってもよい。負極活物質粒子のメジアン径が０．１μｍ以上の場合、負極において、負極活物質粒子と固体電解質材料とが、良好な分散状態を形成し得る。これにより、電池の充放電特性が向上する。また、負極活物質粒子のメジアン径が１００μｍ以下の場合、負極活物質粒子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得る。

[0117] 負極活物質粒子のメジアン径は、固体電解質材料のメジアン径よりも、大きくてもよい。これにより、負極活物質粒子と固体電解質材料との良好な分散状態を形成できる。

[0118] 負極２０３に含まれる、負極活物質粒子と固体電解質材料との体積比率「ｖ２：１００－ｖ２」について、３０≦ｖ２≦９５が満たされてもよい。３０≦ｖ２の場合、十分な電池のエネルギー密度を確保し得る。また、ｖ２≦９５の場合、高出力での動作を実現し得る。

[0119] 負極２０３の厚みは、１０μｍ以上かつ５００μｍ以下であってもよい。負極２０３の厚みが１０μｍ以上の場合には、十分な電池のエネルギー密度を確保し得る。また、負極２０３の厚みが５００μｍ以下の場合には、高出力での動作を実現し得る。

[0120] 正極２０１と電解質層２０２と負極２０３とから選択される少なくとも１つには、粒子同士の密着性を向上する目的で、結着剤が含まれてもよい。結着剤は、電極を構成する材料の結着性を向上するために、用いられる。結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル

、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルフォン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、など、が挙げられる。また、結着剤としては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸、およびヘキサジエンからなる群より選択された２種以上の材料の共重合体が用いられうる。また、これらのうちから選択された２種以上が混合されて、結着剤として用いられてもよい。

[0121] 正極２０１と負極２０３とから選択されるの少なくとも１つは、電子伝導性を高める目的で、導電助剤を含んでもよい。導電助剤としては、例えば、天然黒鉛または人造黒鉛のグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維または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、酸化亜鉛またはチタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、ポリアニリン、ポリピロール、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。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。

[0122] なお、実施の形態３における電池は、コイン型、円筒型、角型、シート型、ボタン型、扁平型、積層型、など種々の形状の電池として、構成されうる。

[0123] （他の実施の形態）

（付記）

以上の実施形態の記載により、下記の技術が開示される。

[0124] （技術１）

活物質と、

第１固体電解質を含み、前記活物質の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層と、を備えた被覆活物質であって、

前記第１固体電解質は、Ｌｉ、Ｍ１、Ｏ、およびＸ１を含み、

前記Ｍ１は、ＴａおよびＮｂからなる群より選択される少なくとも１つであり、

前記Ｘ１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つであり、

前記被覆層の厚みは、０ｎｍより大きく、かつ７５ｎｍ以下であり、前記Ｍ１に対する前記Ｌｉのモル比Ｌｉ／Ｍ１は、０．６０以上かつ２．４以下であり、前記Ｘ１に対する前記Ｏのモル比Ｏ／Ｘ１は、０．１６以上かつ０．３５以下である、

被覆活物質。

[0125] この構成によって、活物質界面におけるリチウムイオンの授受が容易となる。また、被覆層の厚みを７５ｎｍとすることで、活物質間の接触性が向上し、電子抵抗の低減が可能となる。そのため、電池の界面抵抗を低減することができる。また、この構成によって、第１固体電解質においてリチウムイオン伝導度の高い結晶相が形成されやすいため、第１固体電解質がより高いリチウムイオン伝導度を有する。したがって、技術１の被覆活物質は電池の特性を向上させ得る。

[0126] （技術２）

前記厚みは、５ｎｍ以上かつ４７ｎｍ以下である、技術１に記載の被覆活物質。この構成によって、活物質界面におけるリチウムイオンの授受が容易となる。また、被覆層の厚みを５ｎｍ以上かつ４７ｎｍ以下とすることで活物質間の接触性が向上し、電子抵抗の低減が可能となる。そのため、技術２の被覆活物質は電池の界面抵抗を低減することができる。

[0127] （技術３）

前記第１固体電解質は、Ｃｕ－Ｋα線を用いたＸ線回折測定によって得られるＸ線回折パターンにおいて、１１．０５°以上１３．８６°以下の回折角２θの範囲にピークが存在する結晶相を含む、技術１または２に記載の被覆活物質。この構成によって、第１固体電解質においてリチウムイオンが拡

散するための経路が形成されやすいため、第１固体電解質が高いリチウムイオン伝導度を有する。したがって、技術３の被覆活物質は電池の特性を向上させ得る。

[0128] （技術４）

前記モル比Ｌｉ／Ｍ１は、０．９６以上かつ１．２０以下である、技術１に記載の被覆活物質。この構成によって、第１固体電解質においてリチウムイオン伝導度の高い結晶相がより形成されやすいため、第１固体電解質がより高いリチウムイオン伝導度を有する。したがって、技術４の被覆活物質は電池の特性を向上させ得る。

[0129] （技術５）

Ｘ１は、ＣｌまたはＢｒである、技術１から４のいずれか１項に記載の被覆活物質。技術５の被覆活物質は電池の特性を向上させ得る。

[0130] （技術６）

前記活物質は、正極活物質である、技術１から５のいずれか１項に記載の被覆活物質。この構成によって、電池のエネルギー密度および充放電効率を向上させることができる。

[0131] （技術７）

前記正極活物質は、ＮｉおよびＣｏを含む複合酸化物である、技術６に記載の被覆活物質。この構成によって、電池のエネルギー密度および充放電効率を向上させることができる。

[0132] （技術８）

前記正極活物質は、酸化物からなる反応抑制層を備える、技術６または７に記載の被覆活物質。この構成によって、被覆層に含まれる第１固体電解質の酸化を抑制することができる。そのため、技術７の被覆活物質は電池の特性を向上させ得る。

[0133] （技術９）

技術６から８のいずれか１項に記載の被覆活物質と、

第２固体電解質と、を備える、正極材料。

[0134] この構成によって、電池の界面抵抗を低減することができる。

[0135] （技術１０）

前記第２固体電解質は、オキシハロゲン化物固体電解質である、技術９に記載の正極材料。この構成によって、電池の充放電効率を向上できる。

[0136] （技術１１）

前記オキシハロゲン化物固体電解質は、前記第１固体電解質と同じ組成を有する、技術１０に記載の正極材料。この構成によって、第１固体電解質と第２固体電解質との間に良好な界面が形成される。そのため、電池の充放電効率を向上できる。

[0137] （技術１２）

前記オキシハロゲン化物固体電解質は、前記第１固体電解質と異なる組成を有する、技術１０に記載の正極材料。この構成によれば、第２固体電解質としてより高いリチウムイオン伝導性が高い材料を使用でき得る。そのため、電池の特性を向上させ得る。

[0138] （技術１３）

前記オキシハロゲン化物固体電解質は、Ｌｉ、Ｍ１、Ｍ２、ＯおよびＸ２を含み、Ｍ２は、Ｚｒ、Ｙ、Ｌａ、およびＡｌからなる群より選択される少なくとも１つであり、Ｘ２は、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、およびＩなる群より選択される少なくとも１つである、技術１０から１２のいずれか１項に記載の正極材料。第２固体電解質においてリチウムイオンが拡散するための経路が形成されやすいため、第２固体電解質が高いリチウムイオン伝導度を有する。そのため、電池の特性を向上させ得る。

[0139] （技術１４）

前記オキシハロゲン化物固体電解質は、Ｃｕ－Ｋα線を用いたＸ線回折測定によって得られるＸ線回折パターンにおいて、１１．０８°以上かつ１５．６３°以下の回折角２θの範囲にピークを有する結晶相を含有する、技術１０から１３のいずれか１項に記載の正極材料。この構成では第２固体電解質が高いリチウムイオン伝導度を有するため、電池の特性を向上させ得る。

[0140] （技術１５）

前記Ｘ２は、ＣｌおよびＢｒからなる群より選択される少なくとも１つである、技術１３に記載の正極材料。この構成によって、第２固体電解質のイオン伝導度を高めることができるため、電池の特性を向上させ得る。

[0141] （技術１６）

前記Ｍ１および前記Ｍ２の合計に対する前記Ｍ２のモル比は、０より大きく、かつ０．６０以下である、技術１３または１５に記載の正極材料。この構成によって、第２固体電解質の電気化学安定性を高めることができるため、電池の特性を向上させ得る。

[0142] （技術１７）

前記Ｘ２に対するＦのモル比が、０以上かつ０．５０以下である、技術１３、１５、および１６のいずれか１項に記載の正極材料。この構成によって、第２固体電解質のイオン伝導度を高めることができるため、電池の特性を向上させ得る。

[0143] （技術１８）

技術９から技術１７のいずれか１項に記載の正極材料を含む正極と、

負極と、

前記正極および前記負極の間に配置された電解質層と、を備える、電池。

[0144] 本開示の被覆活物質を含む正極材料を正極に用いることによって、初期効率を向上させることができる。

実施例

[0145] 以下、実施例および比較例を用いて、本開示の詳細が説明される。

[0146] ≪実施例１≫

［第１固体電解質および第２固体電解質の作製］

露点－６０℃以下のアルゴン雰囲気中で、原料粉であるLi_2O_2、および$TaCl_5$を、モル比でLi_2O_2：$TaCl_5$＝１：２となるように秤量した。その後、遊星ボールミル（フリッチュ社製、Ｐ－７型）を用い、１２時間、６００ｒｐｍの条件で得られた混合物をミリング処理した。さらに、２００℃

で３時間処理して、Ｌｉ、Ｔａ、Ｏ、およびＣｌからなる実施例１による第１固体電解質および第２固体電解質の粉末を得た。すなわち、第１固体電解質および第２固体電解質は互いに同じ組成を有する材料であった。

[0147] 得られた固体電解質の組成の測定値は仕込み比とほぼ同じであることが予備実験により確認されたため、ここでは得られた固体電解質の組成を仕込み比で示す。実施例１による第１固体電解質は、Ｔａに対するＬｉのモル比Ｌｉ／Ｔａが１．０であり、Ｃｌに対するＯのモル比Ｏ／Ｃｌが０．２２であった。

[0148] －５０℃以下の露点を有するドライ環境で、Ｘ線回折装置（Ｒｉｇａｋｕ社、ＭｉｎｉＦｌｅｘ６００）を用いて、θ－２θ法により、実施例１による第１固体電解質のＸ線回折パターンが測定された。Ｘ線源として、Ｃｕ－Ｋα線（波長１．５４０５ÅおよびＡ１．５４４４Å）が使用された。図４は、第１固体電解質のＸ線回折パターンを示すグラフである。第１固体電解質は、１１．０５°以上かつ１３．８６°以下の回折角２θの範囲にピークが確認された。第２固体電解質は第１固体電解質と同様にして作製された、同じ組成を有する材料であるため、同様のＸ線回折パターンを示す。

[0149] ［被覆活物質の作製］

露点－６０℃以下のアルゴン雰囲気中で、正極活物質であるＬｉ（ＮｉＣｏＡｌ）O_2（以下、ＮＣＡと表記する）と、実施例１による第１固体電解質との体積比率が、１００：１となるように秤量した。これらの材料を乾式粒子複合化装置ノビルタ（ホソカワミクロン製）に投入し、３０００ｒｐｍ、６０分間の条件で複合化処理を実施することで、第１固体電解質からなる被覆層を正極活物質の粒子の表面上に形成した。これにより、実施例１による被覆活物質が作製された。

[0150] ［正極材料の作製］

露点－６０℃以下のアルゴン雰囲気中で、実施例１による被覆活物質と第２固体電解質とを、質量比率が被覆活物質：第２固体電解質＝７７．６８：２４．３２となるように秤量した。これらの材料を乳鉢で混合することで、

実施例１による正極材料が作製された。

[0151] ≪実施例２≫

［被覆活物質の作製］

ＮＣＡと第１固体電解質との体積比率を、ＮＣＡ：第１固体電解質＝１００：５としたこと以外は実施例１と同様にして、実施例２による被覆活物質が作製された。

[0152] ［正極材料の作製］

露点－６０℃以下のアルゴン雰囲気中で、実施例２による被覆活物質と第２固体電解質とを、質量比率が被覆活物質：第２固体電解質＝７８．１２：２１．８８となるように秤量した。これらの材料を乳鉢で混合することで、実施例２による正極材料が作製された。

[0153] ≪実施例３≫

［被覆活物質の作製］

ＮＣＡと第１固体電解質との体積比率を、ＮＣＡ：第１固体電解質＝１００：１０としたこと以外は実施例１と同様にして、実施例３による被覆活物質が作製された。

[0154] ［正極材料の作製］

露点－６０℃以下のアルゴン雰囲気中で、実施例３による被覆活物質と第２固体電解質とを、質量比率が被覆活物質：第２固体電解質＝８１．４５：１８．５５となるように秤量した。これらの材料を乳鉢で混合することで、実施例３による正極材料が作製された。

[0155] ≪比較例１≫

比較例１では、正極活物質における被覆層の作製を実施しなかった。すなわち、被覆層を形成していないＮＣＡおよび第２固体電解質を、ＮＣＡ：第２固体電解質＝７４．９１：２５．０９となるように秤量し、これらの材料を乳鉢で混合することで、比較例１の正極材料を得た。

[0156] ［被覆層の厚み断面ＳＥＭ測定］

上述の実施例１から３の被覆活物質を用いて、被覆層の厚み測定を行った

。被覆活物質と金属粉を混合しペレット化したのちイオンミリングより断面処理を実施した。被覆層の厚みは、１粒子に対して任意の複数の位置（４点）でＳＥＭにより測定された。これを１０粒子に対して実施し、測定された厚みの平均値を被覆層の厚みとした。照射電圧は１ｋＶ、倍率５００００倍の二次電子像から厚み測定した。

[0157] ［電池の作製］

上述の実施例１から３および比較例１の正極材料を用いて、下記の工程を実施した。

[0158] まず、絶縁性外筒の中で、$Li_2S-P_2S_5$を６０ｍｇ、$Li_3Y_1Br_2Cl_4$を２０ｍｇ、および正極材料をこの順に積層した。このとき、正極材料の質量は、正極活物質の質量が１０．３５ｍｇとなるように秤量した。これを７２０ＭＰａの圧力で加圧成形することで、正極および固体電解質層を得た。

[0159] 次に、固体電解質層の正極と接する側とは反対側に、金属Ｌｉ（厚さ２００μｍ）を積層した。これを８０ＭＰａの圧力で加圧成形することで、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。

[0160] 次に、積層体の上下にステンレス鋼集電体を配置し、集電体に集電リードを付設した。

[0161] 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することで、電池を作製した。

[0162] 以上により、上述の実施例１から３および比較例１の電池をそれぞれ作製した。

[0163] ［充電試験］

上述の実施例１から３および比較例１の電池をそれぞれ用いて、以下の条件で、充電試験が実施された。

[0164] 電池を２５℃の恒温槽に配置した。

[0165] 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８０μＡで、電圧４．３Ｖまで定電流充電し、３０ｍｉｎ休止させた。その後、０．０５Ｃレート（２０時間率）となる電流値８０μＡで、電圧２．５Ｖ

まで定電流放電し、３０ｍｉｎ休止させた。

[0166] 次に、電池に対し、交流インピーダンス法により、測定を実施した。電圧振幅は±１０ｍＶ、周波数は10^{7}から10^{-2}Ｈｚとした。なお、測定には、Ｓｏｌａｒｔｒｏｎ社製の電気化学測定システムを使用した。

[0167] 図５は、実施例１における電池の３．８５Ｖにおけるナイキスト線図である。図６は、実施例２における電池の３．８５Ｖにおけるナイキスト線図である。図７は、実施例３における電池の３．８５Ｖにおけるナイキスト線図である。図８は、比較例１における電池の３．８５Ｖにおけるナイキスト線図である。図５から８の横軸および縦軸は、それぞれ、インピーダンスの実部およびインピーダンスの虚部を表す。ナイキスト線図に表される半円弧の波形を、正極との抵抗成分と負極である金属Ｌｉとの抵抗成分に帰属させ、カーブフィッティング解析を実施することにより、実施例１から３および比較例１それぞれについて正極との界面抵抗値を算出した。

[0168] 比較例１の界面抵抗値を１００としたときの、実施例１から３の各界面抵抗値の比率を表１に示す。

[0169] [表1]

	被覆層の厚み（ｎｍ）	第１固体電解質の添加量（ｖｏｌ％）	界面抵抗の比率（％）
実施例１	１２．０	１	１８．８
実施例２	４６．７	５	６１．０
実施例３	７４．８	１０	８０．１
比較例１	０	０	１００

[0170] ≪考察≫

表１に示す実施例１から３および比較例１の結果から、被覆層の厚みが１２ｎｍで抵抗値が最小となり、厚みが増すとともに界面抵抗が増加していくことが分かる。被覆により活物質と電解質との接着性が維持され、Ｌｉの挿入脱離の抵抗が低減したと推察される。さらに、薄く被覆することで活物質間および活物質と導電助剤との接触性が向上し、結果として界面抵抗が比較例１に対して最大で１８．８％まで低下した。

産業上の利用可能性

[0171] 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

[0172] １３０　被覆活物質

１０００　正極材料

１００　第２固体電解質

１１０　活物質

１１１　被覆層

２０００　電池

２０１　正極

２０２　電解質層

２０３　負極

請求の範囲

[請求項1] 活物質と、

第１固体電解質を含み、前記活物質の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層と、を備えた被覆活物質であって、

前記第１固体電解質は、Ｌｉ、Ｍ１、Ｏ、およびＸ１を含み、

前記Ｍ１は、ＴａおよびＮｂからなる群より選択される少なくとも１つであり、

前記Ｘ１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つであり、

前記被覆層の厚みは、０ｎｍより大きく、かつ７５ｎｍ以下であり、

前記Ｍ１に対する前記Ｌｉのモル比Ｌｉ／Ｍ１は、０．６０以上かつ２．４以下であり、

前記Ｘ１に対する前記Ｏのモル比Ｏ／Ｘ１は、０．１６以上かつ０．３５以下である、被覆活物質。

[請求項2] 前記厚みは、５ｎｍ以上かつ４７ｎｍ以下である、

請求項１に記載の被覆活物質。

[請求項3] 前記第１固体電解質は、Ｃｕ－Ｋα線を用いたＸ線回折測定によって得られるＸ線回折パターンにおいて、１１．０５°以上かつ１３．８６°以下の回折角２θの範囲にピークが存在する結晶相を含む、

請求項１に記載の被覆活物質。

[請求項4] 前記モル比Ｌｉ／Ｍ１は、０．９６以上かつ１．２０以下である、

請求項１に記載の被覆活物質。

[請求項5] 前記Ｘ１は、Ｃｌである、

請求項１に記載の被覆活物質。

[請求項6] 前記活物質は、正極活物質である、

請求項１に記載の被覆活物質。

[請求項7] 前記正極活物質は、ＮｉおよびＣｏを含む複合酸化物である、

請求項６に記載の被覆活物質。

[請求項8] 前記正極活物質は、酸化物からなる反応抑制層を備える、
請求項６に記載の被覆活物質。

[請求項9] 請求項６に記載の被覆活物質と、
第２固体電解質と、
を備える、
正極材料。

[請求項10] 前記第２固体電解質は、オキシハロゲン化物固体電解質である、
請求項９に記載の正極材料。

[請求項11] 前記オキシハロゲン化物固体電解質は、前記第１固体電解質と同じ組成を有する、
請求項１０に記載の正極材料。

[請求項12] 前記オキシハロゲン化物固体電解質は、前記第１固体電解質と異なる組成を有する、
請求項１０に記載の正極材料。

[請求項13] 前記オキシハロゲン化物固体電解質は、Ｌｉ、Ｍ１、Ｍ２、ＯおよびＸ２を含み、
Ｍ２は、Ｚｒ、Ｙ、Ｌａ、およびＡｌからなる群より選択される少なくとも１つであり、
Ｘ２は、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒおよびｌからなる群より選択される少なくとも１つである、
請求項１０に記載の正極材料。

[請求項14] 前記オキシハロゲン化物固体電解質は、Ｃｕ－Ｋα線を用いたＸ線回折測定によって得られるＸ線回折パターンにおいて、１１．０８°以上かつ１５．６３°以下の回折角２θの範囲にピークを有する結晶相を含有する、
請求項１３に記載の正極材料。

[請求項15] 前記Ｘ２は、ＣｌおよびＢｒからなる群より選択される少なくとも

１つである、

請求項１３に記載の正極材料。

[請求項16] 前記Ｍ１および前記Ｍ２の合計に対する前記Ｍ２のモル比は、０より大きく、かつ０．６０以下である、

請求項１３に記載の正極材料。

[請求項17] 前記Ｘ２に対するＦのモル比が、０以上かつ０．５０以下である、

請求項１３に記載の正極材料。

[請求項18] 請求項９から１７のいずれか一項に記載の正極材料を含む正極と、

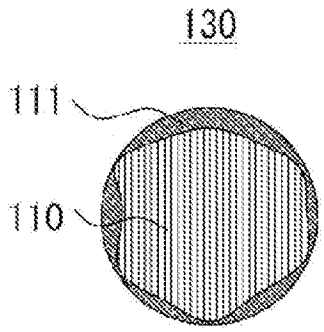
負極と、

前記正極および前記負極の間に配置される電解質層と、

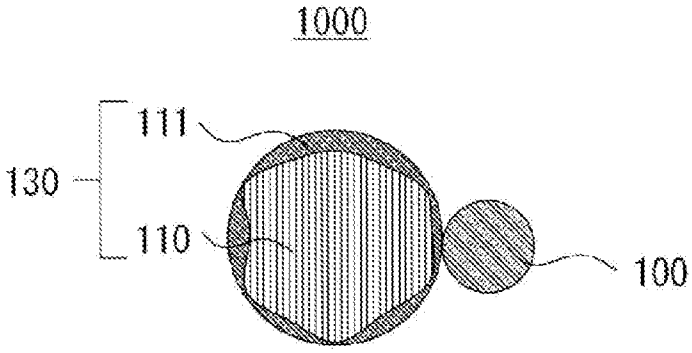
を備える、

電池。

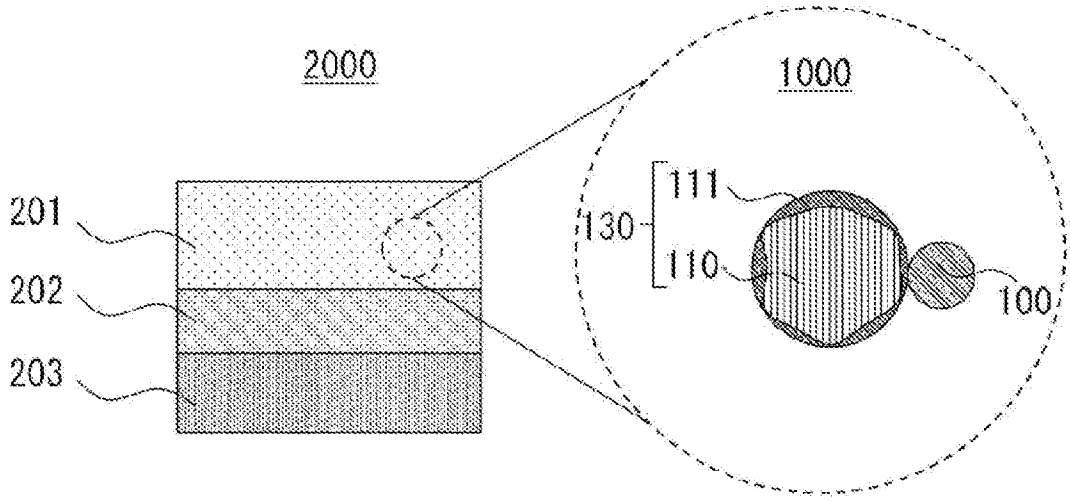
[図1]


130
111
110

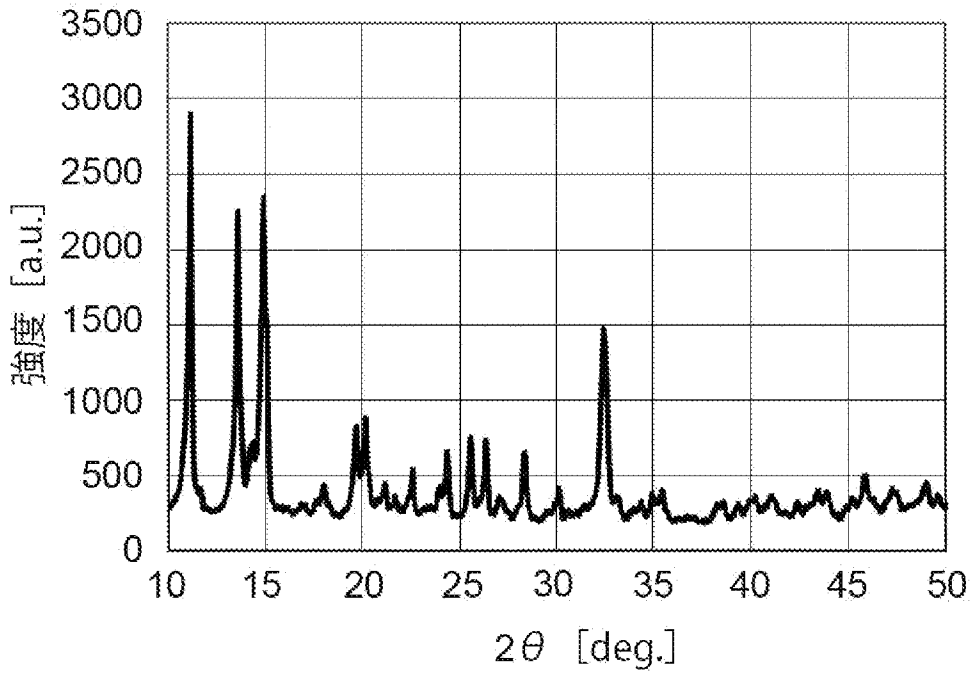
[図2]


1000
130
111
110
100

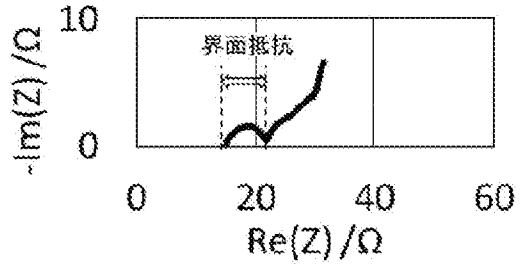
[図3]


2000
201
202
203
1000
130
111
110
100

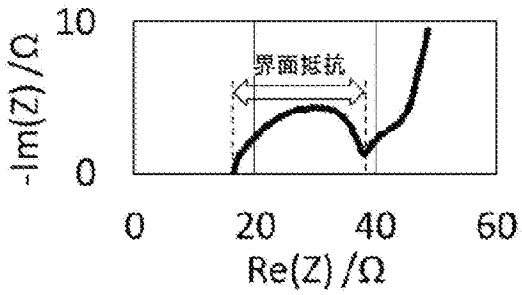
[図4]


3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
強度 [a.u.]
10
15
20
25
30
35
40
45
50
2θ [deg.]

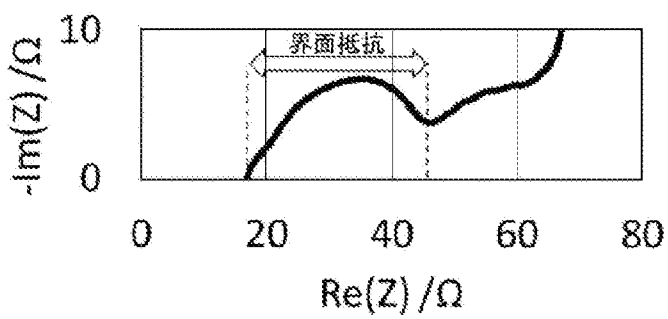
[図5]


10
0
-Im(Z) /Ω
界面抵抗
0
20
40
60
Re(Z) /Ω

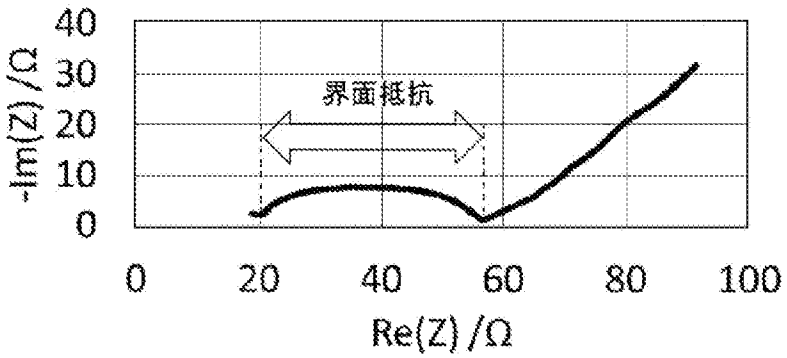
[図6]


10
0
-Im(Z) /Ω
界面抵抗
0
20
40
60
Re(Z) /Ω

[図7]


10
0
-Im(Z) /Ω
界面抵抗
0
20
40
60
80
Re(Z) /Ω

[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/022753

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/525(2010.01)i; ***H01M 4/131***(2010.01)i; ***H01M 4/36***(2006.01)i; ***H01M 4/62***(2006.01)i; ***H01M 10/0562***(2010.01)i
FI: H01M4/525; H01M4/131; H01M4/36 C; H01M4/62 Z; H01M10/0562

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)

H01M4/525; H01M4/131; H01M4/36; H01M4/62; 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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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 2022/019099 A1 (PANASONIC IP MAN CO LTD) 27 January 2022 (2022-01-27)	1-18
A	WO 2022/009806 A1 (TOYOTA MOTOR CO LTD) 13 January 2022 (2022-01-13)	1-18
A	WO 2022/004397 A1 (PANASONIC IP MAN CO LTD) 06 January 2022 (2022-01-06)	1-18
A	WO 2021/220924 A1 (PANASONIC IP MAN CO LTD) 04 November 2021 (2021-11-04)	1-18
A	JP 2022-37613 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 09 March 2022 (2022-03-09)	1-18
A	JP 2022-39816 A (SEIKO EPSON CORP) 10 March 2022 (2022-03-10)	1-18

☐ 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	Date of mailing of the international search report
17 August 2023	**29 August 2023**
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/JP2023/022753

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2022/019099 A1	27 January 2022	(Family: none)	
WO 2022/009806 A1	13 January 2022	CN 115769397 A	
WO 2022/004397 A1	06 January 2022	US 2023/0106765 A1	
		EP 4174022 A1	
		CN 115916703 A	
WO 2021/220924 A1	04 November 2021	US 2023/0042911 A1	
		EP 4145559 A1	
		CN 115428186 A	
JP 2022-37613 A	09 March 2022	(Family: none)	
JP 2022-39816 A	10 March 2022	US 2022/0069346 A1	
		CN 114122504 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/022753

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i
FI: H01M4/525; H01M4/131; H01M4/36 C; H01M4/62 Z; H01M10/0562

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））

H01M4/525; H01M4/131; H01M4/36; H01M4/62; 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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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	WO 2022/019099 A1 (パナソニックＩＰマネジメント株式会社) 27.01.2022 (2022-01-27)	1-18
A	WO 2022/009806 A1 (トヨタ自動車株式会社) 13.01.2022 (2022-01-13)	1-18
A	WO 2022/004397 A1 (パナソニックＩＰマネジメント株式会社) 06.01.2022 (2022-01-06)	1-18
A	WO 2021/220924 A1 (パナソニックＩＰマネジメント株式会社) 04.11.2021 (2021-11-04)	1-18
A	JP 2022-37613 A (トヨタ自動車株式会社) 09.03.2022 (2022-03-09)	1-18
A	JP 2022-39816 A (セイコーエプソン株式会社) 10.03.2022 (2022-03-10)	1-18

☐ 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	国際調査報告の発送日
17.08.2023	29.08.2023

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
小森　重樹 4X 4145

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/JP2023/022753

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2022/019099 A1	27.01.2022	（ファミリーなし）	
WO 2022/009806 A1	13.01.2022	CN 115769397 A	
WO 2022/004397 A1	06.01.2022	US 2023/0106765 A1	
		EP 4174022 A1	
		CN 115916703 A	
WO 2021/220924 A1	04.11.2021	US 2023/0042911 A1	
		EP 4145559 A1	
		CN 115428186 A	
JP 2022-37613 A	09.03.2022	（ファミリーなし）	
JP 2022-39816 A	10.03.2022	US 2022/0069346 A1	
		CN 114122504 A	