

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7349645号
(P7349645)

(45)発行日 令和5年9月25日(2023.9.25)

(24)登録日 令和5年9月14日(2023.9.14)

(51)国際特許分類	F I		
H 0 1 M 4/133(2010.01)	H 0 1 M	4/133	
H 0 1 M 4/587(2010.01)	H 0 1 M	4/587	
H 0 1 M 4/36 (2006.01)	H 0 1 M	4/36	C
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z
H 0 1 M 4/13 (2010.01)	H 0 1 M	4/13	
請求項の数 21 (全27頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2019-567911(P2019-567911)	(73)特許権者	314012076
(86)(22)出願日	平成30年12月17日(2018.12.17)		パナソニックIPマネジメント株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2018/046261		大阪府門真市元町2番6号
(87)国際公開番号	WO2019/146308	(74)代理人	100101683
(87)国際公開日	令和1年8月1日(2019.8.1)		弁理士 奥田 誠司
審査請求日	令和3年11月17日(2021.11.17)	(74)代理人	100155000
(31)優先権主張番号	特願2018-11524(P2018-11524)		弁理士 喜多 修市
(32)優先日	平成30年1月26日(2018.1.26)	(74)代理人	100180529
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(74)代理人	100125922
(31)優先権主張番号	特願2018-11531(P2018-11531)		弁理士 三宅 章子
(32)優先日	平成30年1月26日(2018.1.26)	(74)代理人	100135703
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(74)代理人	100188813
(31)優先権主張番号	特願2018-11532(P2018-11532)		弁理士 川喜田 徹
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電極材料、および、電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

電極活物質と第1固体電解質材料と被覆材料とを含み、
 前記第1固体電解質材料は、下記の組成式(1)により表され、

$$Li M X \dots \text{式}(1)$$

 ここで、 \dots 、および \dots は、いずれも0より大きい値であり、
 Mは、Li以外の金属元素と半金属元素とからなる群より選ばれる少なくとも1種を含み、
 Xは、Cl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、
 前記被覆材料は、硫化物固体電解質、高分子固体電解質、または、リン酸三リチウムであり、前記電極活物質の表面に、位置し、
 前記Mは、イットリウムを含み、

$$2.5 \dots 3、$$

$$1 \dots 1.1、$$

$$\dots = 6、$$

 を満たす、
 電極材料。

【請求項2】

電極活物質と第1固体電解質材料と被覆材料とを含み、
 前記第1固体電解質材料は、Li、M、およびXを含み、かつ、硫黄を含まず、

Mは、Li以外の金属元素と半金属元素とからなる群より選ばれる少なくとも1種を含み、

Xは、Cl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、
前記被覆材料は、前記電極活物質の表面に、位置し、
前記被覆材料は、硫化物固体電解質である、
電極材料。

【請求項3】

前記硫化物固体電解質は、硫化リチウムと硫化リンとを含む、請求項2に記載の電極材料。

【請求項4】

前記硫化物固体電解質は、 $Li_2S - P_2S_5$ である、請求項2に記載の電極材料。

【請求項5】

電極活物質と第1固体電解質材料と被覆材料とを含み、
前記第1固体電解質材料は、Li、M、およびXを含み、かつ、硫黄を含まず、
Mは、Li以外の金属元素と半金属元素とからなる群より選ばれる少なくとも1種を含み、

Xは、Cl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、
前記被覆材料は、前記電極活物質の表面に、位置し、
前記被覆材料は、高分子固体電解質である、
電極材料。

【請求項6】

前記高分子固体電解質は、ポリエチレンオキシドとリチウム塩との複合化合物である、
請求項5に記載の電極材料。

【請求項7】

前記リチウム塩は、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドである、
請求項6に記載の電極材料。

【請求項8】

電極活物質と第1固体電解質材料と被覆材料とを含み、
前記第1固体電解質材料は、Li、M、およびXを含み、かつ、硫黄を含まず、
Mは、Li以外の金属元素と半金属元素とからなる群より選ばれる少なくとも1種を含み、

Xは、Cl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、
前記被覆材料は、前記電極活物質の表面に、位置し、
前記被覆材料は、リン酸三リチウムである、
電極材料。

【請求項9】

電極活物質と第1固体電解質材料と被覆材料とを含み、
前記第1固体電解質材料は、Li、M、およびXを含み、かつ、硫黄を含まず、
Mは、Li以外の金属元素と半金属元素とからなる群より選ばれる少なくとも1種を含み、

Xは、Cl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、
前記被覆材料は、硫化物固体電解質、高分子固体電解質、または、酸化物材料であり、
前記電極活物質の表面に、位置し、
前記電極活物質は、黒鉛である、
電極材料。

【請求項10】

前記電極活物質は正極活物質である、請求項1から8のいずれかに記載の電極材料。

【請求項11】

前記電極活物質は負極活物質である、請求項1から9のいずれかに記載の電極材料。

【請求項12】

10

20

30

40

50

正極と、

負極と、

前記正極と前記負極との間に設けられる電解質層とを備え、

前記負極が、請求項 1 から 9 のいずれか、または請求項 1 1 に記載の電極材料を含む、電池。

【請求項 1 3】

正極と、

負極と、

前記正極と前記負極との間に設けられる電解質層とを備え、

前記正極が、請求項 1 から 8 のいずれか、または請求項 1 0 に記載の電極材料を含む、電池。

10

【請求項 1 4】

前記電解質層は、前記第 1 固体電解質材料を含む、請求項 1 2 または 1 3 に記載の電池。

【請求項 1 5】

前記電解質層は、前記第 1 固体電解質材料とは異なるハロゲン化物固体電解質材料を含む、請求項 1 2 から 1 4 のいずれかに記載の電池。

【請求項 1 6】

電極活物質と第 1 固体電解質材料と被覆材料とを含み、

前記第 1 固体電解質材料は、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、いずれも 0 より大きい値であり、

M は、Li 以外の金属元素と半金属元素とからなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含み、

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

前記被覆材料は、硫化物固体電解質、高分子固体電解質、または、酸化物材料であり、前記電極活物質の表面に、位置し、

$2 < x < 4$ を満たす、

負極材料。

20

【請求項 1 7】

電極活物質と第 1 固体電解質材料と被覆材料とを含み、

前記第 1 固体電解質材料は、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、いずれも 0 より大きい値であり、

M は、Li 以外の金属元素と半金属元素とからなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含み、

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

前記被覆材料は、硫化物固体電解質、高分子固体電解質、または、酸化物材料であり、前記電極活物質の表面に、位置し、

前記 M は、リチウムを含む、

負極材料。

30

40

【請求項 1 8】

前記 X は、塩素を含む、請求項 1 6 または 1 7 に記載の負極材料。

【請求項 1 9】

正極と、

負極と、

前記正極と前記負極との間に設けられる電解質層とを備え、

前記負極が、請求項 1 6 から 1 8 のいずれかに記載の負極材料を含む、電池。

【請求項 2 0】

50

前記電解質層は、前記第 1 固体電解質材料を含む、請求項 19 に記載の電池。

【請求項 21】

前記電解質層は、前記第 1 固体電解質材料とは異なるハロゲン化物固体電解質材料を含む、請求項 19 または 20 に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、電池用の電極材料、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電池が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開 2006 - 244734 号公報

特開 2016 - 207570 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

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】

【0005】

本開示の一様態における電極材料は、電極活物質と第 1 固体電解質材料と被覆材料とを含み、前記第 1 固体電解質材料は、Li、M、および X を含み、かつ、硫黄を含まず、M は、Li 以外の金属元素と半金属元素とからなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含み、X は、Cl、Br、および I からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であり、前記被覆材料は、前記電極活物質の表面に、位置する。

【発明の効果】

【0006】

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】

【0007】

【図 1】図 1 は、実施の形態 1 における電極材料 1000 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 2000 の概略構成を示す断面図である。

【図 3】図 3 は、実施の形態 2 における電池 3000 の概略構成を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

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。

【0009】

(実施の形態 1)

実施の形態 1 における電極材料は、電極活物質と第 1 固体電解質材料と被覆材料とを含む。

【0010】

第 1 固体電解質材料は、下記の組成式 (1) により表される材料である。

$Li \quad M \quad X \quad \cdots$ 式 (1)

ここで、 a と b と c とは、いずれも 0 より大きい値である。

【0011】

M は、Li 以外の金属元素と半金属元素とからなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む。

10

20

30

40

50

【0012】

Xは、Cl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも1種である。

【0013】

被覆材料は、前記電極活物質の表面に、位置する。

【0014】

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。

【0015】

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、負極活物質の対Li電位が平均で0.7V以下であることが好ましく、これにより電解質の酸化分解、および還元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 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ などの一般的な層状遷移金属酸化物正極、対Li電位が平均で0.7V以下の負極活物質として、Li金属、カーボン系活物質などの一般的な負極活物質が開示されている。また、酸化分解、還元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。

10

【0016】

一方、本発明者らが鋭意検討した結果、正極材料にハロゲン化物固体電解質（すなわち、第1固体電解質材料）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し、それに伴い電池の充放電効率が低下する課題が存在し、その原因が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。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が引き抜かれる通常の充電反応に加え、正極活物質と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、充放電効率が低下すると考えられる。

20

【0017】

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、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は、ハロゲン化物固体電解質への電子授受を抑制し、酸化層形成を抑制する必要がある。

30

【0018】

また、負極材料に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0.7V以下の負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還元分解する。それに伴い電池の充放電効率が低下する課題が存在し、その原因がハロゲン化物固体電解質に含まれる金属元素の還元反応にあることを見出した。具体的には、負極材料中の負極活物質へのリチウム挿入と電子受け取りの通常の充電反応に加え、負極活物質と接するハロゲン化物固体電解質も電子を受け取る副反応が生じ、副反応に電荷が消費される。このため、充放電効率が低下すると考えられる。この課題を解消するためには、ハロゲン化物固体電解質への電子授受を抑制し、還元層形成を抑制する必要がある。

40

【0019】

本開示の構成では、電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。この被覆材料により、ハロゲン化物固体電解質への電子授受が抑制される。このため、ハロゲン化物固体電解質の副反応が生じず、充放電効率を向上することができる。

【0020】

なお、「半金属元素」とは、B、Si、Ge、As、Sb、およびTeである。

【0021】

また、「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、並びに、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。

50

【0022】

なお、組成式(1)においては、Mは、Y(=イットリウム)を含んでいてもよい。

【0023】

すなわち、第1固体電解質材料は、金属元素としてYを含んでもよい。

【0024】

以上の構成によれば、第1固体電解質材料のイオン導電率をより向上することができる。これにより、電池の充放電特性を、より向上させることができる。

【0025】

Yを含む第1固体電解質材料として、例えば、 $Li_aMe_bY_cX_6$ ($a + mb + 3c = 6$ 、かつ、 $c > 0$ を満たす)(Me:Li、Y以外の金属元素と半金属元素の少なくとも1つ)(m:Meの価数)の組成式で表される化合物であってもよい。

10

【0026】

Meとして、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sc、Al、Ga、Bi、Zr、Hf、Ti、Sn、Ta、およびNbからなる群より選ばれる少なくとも1種を用いてもよい。

【0027】

以上の構成によれば、第1固体電解質材料のイオン導電率をより向上することができる。

【0028】

なお、組成式(1)において、

$2 \leq a \leq 4$ が満たされてもよい。

【0029】

以上の構成によれば、第1固体電解質材料のイオン伝導率をより向上することができる。これにより、電池の充放電特性を、より向上させることができる。

20

【0030】

なお、組成式(1)において、

$2 \leq a \leq 3$ 、
 $1 \leq b \leq 1$ 、
 $c = 6$ 、

が満たされてもよい。

【0031】

あるいは、組成式(1)において、

$2 \leq a \leq 7$ 、
 $1 \leq b \leq 1$ 、
 $c = 6$ 、

が満たされてもよい。

30

【0032】

あるいは、組成式(1)において、

$a = 2 \leq 7$ 、
 $b = 1 \leq 1$ 、
 $c = 6$ 、

が満たされてもよい。

40

【0033】

以上の構成によれば、第1固体電解質材料のイオン導電率をより向上することができる。これにより、電池の充放電特性を、より向上させることができる。

【0034】

なお、組成式(1)において、Xは、Cl(=塩素)を含んでいてもよい。

【0035】

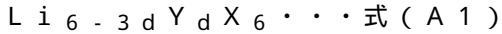
以上の構成によれば、第1固体電解質材料のイオン導電率をより向上することができる。これにより、電池の充放電特性を、より向上させることができる。

【0036】

なお、第1固体電解質材料は、下記の組成式(A1)により表される材料であってもよ

50

い。



ここで、組成式(A1)においては、Xは、Cl、Br、およびIからなる群より選択される二種以上の元素である。また、組成式(A1)においては、 $0 < d < 2$ 、を満たす。

【0037】

以上の構成によれば、第1固体電解質材料のイオン導電率を、より向上することができる。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。

【0038】

なお、第1固体電解質材料は、下記の組成式(A2)により表される材料であってもよい。



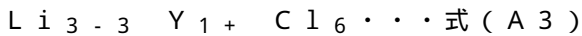
ここで、組成式(A2)においては、Xは、Cl、Br、およびIからなる群より選択される二種以上の元素である。

【0039】

以上の構成によれば、第1固体電解質材料のイオン導電率を、より向上することができる。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。

【0040】

なお、第1固体電解質材料は、下記の組成式(A3)により表される材料であってもよい。



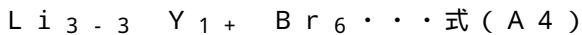
ここで、組成式(A3)においては、 $0 < \quad 0.15$ 、が満たされる。

【0041】

以上の構成によれば、第1固体電解質材料のイオン導電率を、より向上することができる。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。

【0042】

なお、第1固体電解質材料は、下記の組成式(A4)により表される材料であってもよい。



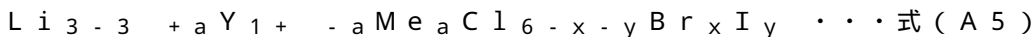
ここで、組成式(A4)においては、 $0 < \quad 0.25$ 、が満たされる。

【0043】

以上の構成によれば、第1固体電解質材料のイオン導電率を、より向上することができる。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。

【0044】

なお、第1固体電解質材料は、下記の組成式(A5)により表される材料であってもよい。



ここで、組成式(A5)においては、Meは、Mg、Ca、Sr、Ba、およびZnからなる群より選択される少なくとも1種の元素である。

【0045】

また、組成式(A5)においては、

$$-1 < \quad < 2、$$

$$0 < a < 3、$$

$$0 < (3 - 3 + a)、$$

$$0 < (1 + - a)、$$

$$0 \leq x \leq 6、$$

$$0 \leq y \leq 6、および$$

$$(x + y) \leq 6、$$

が満たされる。

【0046】

以上の構成によれば、第1固体電解質材料のイオン導電率を、より向上することができる。

10

20

30

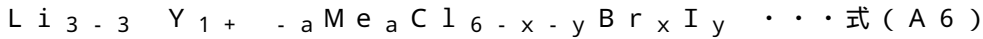
40

50

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。

【0047】

なお、第1固体電解質材料は、下記の組成式(A6)により表される材料であってもよい。



ここで、組成式(A6)においては、Meは、Al、Sc、Ga、およびBiからなる群より選択される少なくとも1種の元素である。

【0048】

また、組成式(A6)においては、

$$-1 < < 1、$$

$$0 < a < 2、$$

$$0 < (1 + - a)、$$

$$0 < x < 6、$$

$$0 < y < 6、および$$

$$(x + y) < 6、$$

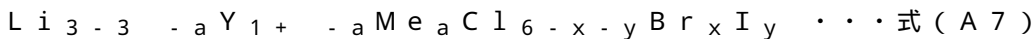
が満たされる。

【0049】

以上の構成によれば、第1固体電解質材料のイオン導電率を、より向上することができる。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】

なお、第1固体電解質材料は、下記の組成式(A7)により表される材料であってもよい。



ここで、組成式(A7)においては、Meは、Zr、Hf、およびTiからなる群より選択される少なくとも1種の元素である。

【0051】

また、組成式(A7)においては、

$$-1 < < 1、$$

$$0 < a < 1.5、$$

$$0 < (3 - 3 - a)、$$

$$0 < (1 + - a)、$$

$$0 < x < 6、$$

$$0 < y < 6、および$$

$$(x + y) < 6、$$

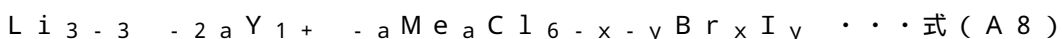
が満たされる。

【0052】

以上の構成によれば、第1固体電解質材料のイオン導電率を、より向上することができる。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。

【0053】

なお、第1固体電解質材料は、下記の組成式(A8)により表される材料であってもよい。



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

【0054】

また、組成式(A8)においては、

$$-1 < < 1、$$

$$0 < a < 1.2、$$

$$0 < (3 - 3 - 2a)、$$

$$0 < (1 + - a)、$$

10

20

30

40

50

0 x 6、
0 y 6、および
(x + y) 6、
が満たされる。

【0055】

以上の構成によれば、第1固体電解質材料のイオン導電率を、より向上することができる。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。

【0056】

なお、第1固体電解質材料として、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。ここで、Xは、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1種の元素を含む。

10

【0057】

電極活物質は、正極活物質、もしくは負極活物質を含む。

【0058】

電極活物質は、負極活物質を含んでもよい。

【0059】

なお、被覆層を設けることによる第1固体電解質材料の副反応抑制効果は、電極活物質が負極活物質を含む場合により顕著であり、電池の充放電効率をより高めることが出来る。

【0060】

20

負極活物質は、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵・放出する特性を有してもよい。負極活物質には、例えば、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、錫化合物、を好適に使用できる。

【0061】

なお、実施の形態1においては、負極活物質は、黒鉛であってもよい。

【0062】

30

以上の構成によれば、電池のサイクル性能とエネルギー密度と充放電効率を、より高めることができる。

【0063】

正極活物質は、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵・放出する特性を有してもよい。正極活物質には、リチウム含有遷移金属酸化物（例えば、 $Li(NiCoAl)O_2$ 、 $Li(NiCoMn)O_2$ 、 $LiCoO_2$ 、など）、遷移金属フッ化物、ポリアニオンおよびフッ素化ポリアニオン材料、および、遷移金属硫化物、遷移金属オキシ硫化物、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、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。

40

【0064】

被覆材料としては、電子伝導性が低い材料、が用いられうる。被覆材料として、硫化物固体電解質、高分子固体電解質、酸化物材料などが用いられうる。

【0065】

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。また、これらに、 LiX (X: F、Cl、Br、I)、 Li_2O 、 MO_q 、 Li_pMO_q (M: P、Si、Ge、B、Al、Ga、In、Fe、Znのいずれか) (p、q: 自然数) などが、添加されてもよい。

【0066】

50

なお、実施の形態 1 においては、被覆材料は、硫化物固体電解質であってもよい。例えば、硫化物固体電解質は、硫化リチウムと硫化リンとを含んでもよい。例えば、硫化物固体電解質は、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ であってもよい。

【0067】

$\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ は、イオン導電率が高く、酸化還元に対して安定である。したがって、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ を用いることで、電池の充放電効率をより向上することができる。

【0068】

高分子固体電解質としては、例えば、高分子化合物と、リチウム塩との複合化合物が用いられる。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、リチウム塩を多く含有することができ、イオン導電率をより高めることができる。リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 （以下、 LiTFSI と表記する）、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ （以下、 LiFSI と表記する）、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ （以下、 LiTFSI と表記する）、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、など、が使用される。リチウム塩として、これらから選択される 1 種のリチウム塩が、単独で、使用される。もしくは、リチウム塩として、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、使用される。

【0069】

なお、実施の形態 1 においては、被覆材料は、高分子固体電解質であってもよい。例えば、高分子固体電解質は、ポリエチレンオキシド（PEO）とリチウム塩との複合化合物であってもよい。例えば、リチウム塩は、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（すなわち、 LiFSI ）であってもよい。

【0070】

PEO- LiFSI 複合化合物は、イオン導電率が高く、酸化還元に対して安定である。したがって、PEO- LiFSI を用いることで、電池の充放電効率をより向上することができる。

【0071】

酸化物材料としては、例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 Nb_2O_5 、 WO_3 、 ZrO_2 などが用いられる。

【0072】

また、酸化物材料はリチウムイオン伝導を示す酸化物固体電解質、酸窒化物固体電解質でもよい。酸化物固体電解質としては、例えば、 Li_3PO_4 などの $\text{Li} - \text{P} - \text{O}$ 化合物、 LiNbO_3 などの $\text{Li} - \text{Nb} - \text{O}$ 化合物、 LiBO_2 、 Li_3BO_3 などの $\text{Li} - \text{B} - \text{O}$ 化合物、 LiAlO_2 などの $\text{Li} - \text{Al} - \text{O}$ 化合物、 Li_4SiO_4 などの $\text{Li} - \text{Si} - \text{O}$ 化合物、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などの $\text{Li} - \text{Ti} - \text{O}$ 化合物、 Li_2ZrO_3 などの $\text{Li} - \text{Zr} - \text{O}$ 化合物、 Li_2MoO_3 などの $\text{Li} - \text{Mo} - \text{O}$ 化合物、 LiV_2O_5 などの $\text{Li} - \text{V} - \text{O}$ 化合物、 Li_2WO_4 などの $\text{Li} - \text{W} - \text{O}$ 化合物などが用いられる。酸窒化物固体電解質としては、例えば、リン酸リチウムオキシナイトライド(LiPON)などの $\text{Li} - \text{P} - \text{O} - \text{N}$ 化合物などが用いられる。

【0073】

なお、実施の形態 1 においては、被覆材料は、酸化物固体電解質であってもよい。例えば、酸化物固体電解質は、リン酸三リチウムであってもよい。

【0074】

リン酸三リチウムは、イオン導電率が高く、酸化還元に対して安定である。このため、リン酸三リチウムを用いることで、電池の充放電効率をより向上することができる。

【0075】

図 1 は、実施の形態 1 における電極材料 1000 の概略構成を示す断面図である。

【0076】

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

10

20

30

40

50

【0077】

電極活物質粒子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。

【0078】

被覆層111は、被覆材料を含む層である。すなわち、電極活物質粒子110の表面には、被覆層111が設けられる。

【0079】

なお、被覆層111の厚みは、1nm以上かつ100nm以下であってもよい。

【0080】

被覆層111の厚みが1nm以上であることで、電極活物質粒子110と、第1固体電解質粒子100との、直接接触を抑制し、第1固体電解質材料の副反応を抑制できる。このため、充放電効率を向上することができる。

10

【0081】

また、被覆層111の厚みが100nm以下であることで、被覆層111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することができる。その結果、電池のエネルギー密度を高めることができる。

【0082】

なお、被覆層111は、電極活物質粒子110の粒子を一様に被覆してもよい。電極活物質粒子110と、第1固体電解質粒子100との、直接接触を抑制し、第1固体電解質材料の副反応を抑制できる。このため、充放電効率を向上することができる。

20

【0083】

もしくは、被覆層111は、電極活物質粒子110の一部を被覆してもよい。被覆層111を有さない部分を介して、複数の電極活物質粒子110同士が直接接触することで、電極活物質粒子110間での電子伝導性が向上する。このため、電池の高出力での動作が可能となる。

【0084】

また、実施の形態1における、第1固体電解質粒子100の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、針状、球状、楕円球状、など、であってもよい。例えば、実施の形態1における第1固体電解質粒子100の形状が球状である場合、メジアン径は、100 μm 以下であってもよい。メジアン径が100 μm 以下の場合、電極活物質粒子110と第1固体電解質粒子100とが、電極材料において良好な分散状態を形成し得る。このため、充放電特性が向上する。また、実施の形態1においては、メジアン径は10 μm 以下であってもよい。

30

【0085】

以上の構成によれば、電極材料において、電極活物質粒子110と第1固体電解質粒子100とが、良好な分散状態を形成できる。

【0086】

また、実施の形態1においては、第1固体電解質粒子100は、電極活物質粒子110のメジアン径より小さくてもよい。

【0087】

以上の構成によれば、電極において第1固体電解質粒子100と電極活物質粒子110とが、より良好な分散状態を形成できる。

40

【0088】

電極活物質粒子110のメジアン径は、0.1 μm 以上かつ100 μm 以下であってもよい。

【0089】

電極活物質粒子110のメジアン径が0.1 μm 以上の場合、電極材料において、電極活物質粒子110と第1固体電解質粒子100とが、電極材料において良好な分散状態を形成し得る。この結果、電池の充放電特性が向上する。また、電極活物質粒子110のメジアン径が100 μm 以下の場合、電極活物質粒子110内のリチウム拡散が速くなる。

50

このため、電池が高出力で動作し得る。

【0090】

電極活物質粒子110のメジアン径は、第1固体電解質粒子100のメジアン径よりも、大きくてもよい。これにより、電極活物質粒子110と第1固体電解質粒子100とが、良好な分散状態を形成できる。

【0091】

なお、実施の形態1における電極材料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。

【0092】

また、実施の形態1における電極材料1000は、複数の第1固体電解質粒子100と、複数の電極活物質粒子110と、を含んでもよい。

10

【0093】

また、実施の形態1における電極材料1000における、第1固体電解質粒子100の含有量と電極活物質粒子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。

【0094】

電極活物質粒子110への被覆層111形成の方法は、特に限定されるものではない。例えば、被覆層111として硫化物固体電解質を用いる場合、電極活物質粒子110と被覆層111とを、機械的に粉碎混合する方法が挙げられる。混合方法は乾式法や湿式法のいずれでもよい。特に、乾式混合は簡便に被覆層を作製することができる。

20

【0095】

被覆層111として高分子固体電解質を用いる場合、例えば、被覆層111の被覆材料溶液中に電極活物質粒子110を分散させ、乾燥する手法がある。このような手法を用いれば簡便かつ均一に被覆層を形成することができる。

【0096】

被覆層111として酸化物材料を用いる場合、例えば、蒸着法が挙げられる。蒸着法は、CVD法やPVD法のいずれでもよく、CVD法的一种である原子層堆積法(ALD法)やPVD法的一种であるスパッタリング法などが用いられる。ただし、被覆層111として用いる材料と電極活物質粒子110への形成方法との組み合わせ上述した例に限られず、他の組み合わせを用いて形成してもよい。

30

【0097】

<第1固体電解質材料の製造方法>

実施の形態1における第1固体電解質材料は、例えば、下記の方法により、製造される。

【0098】

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、 Li_3YCl_6 を作製する場合には、 LiCl と YCl_3 を、3:1のモル比で用意する。

【0099】

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」と「Me」と「X」とを決定することができる。また、原料と配合比と合成プロセスを調整することで、上述の値「 ^{a} 」と「 ^{b} 」と「 ^{c} 」と「d」と「 ^{e} 」と「a」と「x」と「y」とを調整できる。

40

【0100】

原料粉をよく混合した後、メカノケミカルミリングの方法を用いて原料粉同士を混合・粉碎・反応させる。もしくは、原料粉をよく混合した後、真空中で焼結してもよい。

【0101】

これにより、前述したような結晶相を含む固体電解質材料が得られる。

【0102】

なお、固体電解質材料における結晶相の構成(すなわち、結晶構造)は、原料粉どうし

50

の反応方法および反応条件の調整により、決定することができる。

【0103】

(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。

【0104】

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。図3は、実施の形態2における電池3000の概略構成を示す断面図である。

【0105】

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。

10

【0106】

少なくとも、正極201、負極203のいずれか一方は、上述の実施の形態1における電極材料(例えば、電極材料1000)を含む。図2は、正極201に電極材料1000が含まれた電池2000を示し、図3は、負極203に電極材料1000が含まれた電池3000を示す。

【0107】

電解質層202は、正極201と負極203との間に配置される。

【0108】

以上の構成によれば、電池の充放電効率を向上することができる。

20

【0109】

なお、上述の実施の形態1における電極材料は、負極材料または正極材料として、用いられうる。より好適には、上述の実施の形態1における電極材料は、負極材料として、用いられうる。

【0110】

以上の構成によれば、電池の充放電効率を、より向上することができる。

【0111】

正極201が電極材料1000を含む場合、正極201に含まれる、電極活物質粒子110と第1固体電解質粒子100の体積比率「 $v : 100 - v$ 」について、 $30 \leq v \leq 95$ が満たされてもよい。 $v \leq 30$ の場合、十分な電池のエネルギー密度を確保し得る。また、 $v \leq 95$ 、高出力での動作を実現し得る。

30

【0112】

負極203が電極材料1000を含む場合、負極203に含まれる、電極活物質粒子110と第1固体電解質粒子100の体積比率「 $v : 100 - v$ 」について、 $30 \leq v \leq 95$ が満たされてもよい。 $v \leq 30$ の場合、十分な電池のエネルギー密度を確保し得る。また、 $v \leq 95$ の場合、高出力での動作が困難となる可能性がある。

【0113】

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。なお、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し得る。なお、正極201の厚みが $500 \mu\text{m}$ 以下の場合には、高出力での動作を実現し得る。

40

【0114】

負極203の厚みは、 $10 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 以下であってもよい。なお、負極203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し得る。なお、負極203の厚みが $500 \mu\text{m}$ 以下の場合には、高出力での動作を実現し得る。

【0115】

電解質層202は、電解質材料を含む層である。当該電解質材料は、例えば、固体電解質材料(すなわち、第2固体電解質材料)である。すなわち、電解質層202は、固体電解質層であってもよい。

【0116】

電解質層202に含まれる第2固体電解質材料として、ハロゲン化物固体電解質、硫化

50

物固体電解質、酸化物固体電解質、高分子固体電解質、錯体水素化物固体電解質を用いてもよい。

【0117】

ハロゲン化物固体電解質としては、上述の実施の形態1における第1固体電解質材料を用いてもよい。すなわち、電解質層202は、上述の実施の形態1における第1固体電解質材料を含んでもよい。

【0118】

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。

【0119】

また、電解質層202に含まれる第2固体電解質材料としては、上述の実施の形態1における第1固体電解質材料とは異なるハロゲン化物固体電解質材料であってもよい。すなわち、電解質層202は、上述の実施の形態1における第1固体電解質材料とは異なるハロゲン化物固体電解質材料を含んでもよい。

10

【0120】

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。

【0121】

硫化物固体電解質としては、実施の形態1において、被覆材料として例示された硫化物固体電解質を用いてもよい。

【0122】

具体的には、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。また、これらに、 LiX ($X: F, Cl, Br, I$)、 Li_2O 、 MO_q 、 Li_pMO_q ($M: P, Si, Ge, B, Al, Ga, In, Fe, Zn$ のいずれか) (p, q : 自然数) などが、用いられうる。

20

【0123】

酸化物固体電解質としては、実施の形態1において、被覆材料として例示された酸化物固体電解質を用いてもよい。

【0124】

具体的には、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、 $LiBO_2$ 、 Li_3BO_3 などのLi-B-O化合物をベースとして、 Li_2SO_4 、 Li_2CO_3 などが添加されたガラス、ガラスセラミックスなど、が用いられうる。

30

【0125】

高分子固体電解質としては、実施の形態1において、被覆材料として例示された高分子固体電解質を用いてもよい。

【0126】

具体的には、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、リチウム塩を多く含有することができ、イオン導電率をより高めることができる。リチウム塩としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSO_3CF_3$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、 $LiN(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)$ 、 $LiC(SO_2CF_3)_3$ 、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、使用されうる。もしくは、リチウム塩として、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、使用されうる。

40

【0127】

50

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

【0128】

なお、固体電解質層は、第2固体電解質材料を、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固体電解質材料を、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。

【0129】

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。

【0130】

また、固体電解質層は、第2固体電解質材料を、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。

10

【0131】

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。

【0132】

なお、固体電解質層は、第2固体電解質材料を主成分として含みながら、さらに、不可避免的な不純物、または、第2固体電解質材料を合成する際に用いられる出発原料および副生成物および分解生成物など、を含んでもよい。

【0133】

また、固体電解質層は、第2固体電解質材料を、例えば、混入が不可避免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。

20

【0134】

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。

【0135】

以上のように、固体電解質層は、第2固体電解質材料のみから構成されていてもよい。

【0136】

なお、固体電解質層は、第2固体電解質材料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材料と硫化物固体電解質材料とを含んでもよい。

【0137】

電解質層202の厚みは、 $1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $300\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。電解質層202の厚みが $1\ \mu\text{m}$ 以上の場合には、正極201と負極203とを分離できる。また、電解質層202の厚みが $300\ \mu\text{m}$ 以下の場合には、高出力での動作を実現し得る。

30

【0138】

正極201、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、正極201、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。

【0139】

正極201と電解質層202と負極203とのうちの少なくとも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、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、ブ

40

50

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を用いられうる。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。

【0140】

正極201と負極203との少なくとも1つは、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イスキー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、ポリアニリン、ポリピロール、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。

10

【0141】

なお、実施の形態2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。

【0142】

電池の作動温度は、特に限定されるものではないが、 $-50 \sim 100$ であってもよい。温度が高いほど、被覆層111の被覆材料のイオン伝導率が向上する。特に、被覆層111の被覆材料の融点以上では飛躍的にイオン伝導度が向上し、電池の高出力動作を図ることができる。

20

【実施例】

【0143】

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が、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0144】

実施例1-1

[第1固体電解質材料の作製]

露点 -60 以下のアルゴングローブボックス内で、原料粉 $LiCl$ と YCl_3 とを、モル比で $LiCl : YCl_3 = 2.7 : 1.1$ となるように、秤量した。その後、遊星型ボールミル(フリッチュ社製、P-5型)を用い、25時間、600rpmでミリング処理することで、第1固体電解質材料 $Li_{2.7}Y_{1.1}Cl_6$ の粉末を得た。

30

【0145】

[負極活物質被覆層の作製]

露点 -60 以下のアルゴングローブボックス内で、 Li_2S と P_2S_5 とを、モル比で $Li_2S : P_2S_5 = 75 : 25$ となるように、秤量した。これらを乳鉢で粉砕して混合した。その後、遊星型ボールミル(フリッチュ社製、P-7型)を用い、10時間、510rpmでミリング処理することで、ガラス状の固体電解質を得た。得られたガラス状の固体電解質について、不活性雰囲気中で、 270 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 $Li_2S - P_2S_5$ を得た。

40

【0146】

負極活物質(黒鉛)上への $Li_2S - P_2S_5$ 被覆層の形成には、メノウ乳鉢による混合を用いた。アルゴングローブボックス内で、被覆材料($Li_2S - P_2S_5$)と負極活物質(黒鉛)を1:4の重量比率で秤量した。これらをメノウ乳鉢で混合することで、被覆負極活物質を得た。

【0147】

[負極材料の作製]

アルゴングローブボックス内で、実施例1-1の第1固体電解質材料と被覆負極活物質を、負極活物質(黒鉛)が重量比率40wt%となるように秤量した。これらをメノウ乳鉢で混合することで、実施例1-1の負極材料を作製した。

【0148】

50

実施例 1 - 2

[負極活物質被覆層の作製]

アルゴングローブボックス内で、実施例 1 の被覆材料 ($\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$) と負極活物質 (黒鉛) を 1 : 2 の重量比率で秤量した。これらをメノウ乳鉢で混合することで、被覆負極活物質を得た。

【 0 1 4 9 】

負極活物質被覆層の作製以外の項目は、上述の実施例 1 - 1 の方法と同様に実施し、実施例 1 - 2 の負極材料を得た。

【 0 1 5 0 】

実施例 1 - 3

[負極活物質被覆層の作製]

アルゴングローブボックス内で、実施例 1 の被覆材料 ($\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$) と負極活物質 (黒鉛) を 1 : 8 の重量比率で秤量した。これらをメノウ乳鉢で混合することで、被覆負極活物質を得た。

【 0 1 5 1 】

負極活物質被覆層の作製以外の項目は、上述の実施例 1 - 1 の方法と同様に実施し、実施例 1 - 3 の負極材料を得た。

【 0 1 5 2 】

実施例 1 - 4

[第 1 固体電解質材料の作製]

露点 - 60 以下のアルゴングローブボックス内で、原料粉 LiCl と YCl_3 と ZrCl_4 とを、モル比で $\text{LiCl} : \text{YCl}_3 : \text{ZrCl}_4 = 5 : 1 : 1$ となるように、秤量した。その後、遊星型ボールミル (フリッチュ社製、P - 5 型) を用い、25 時間、600 rpm でミリング処理することで、第 1 固体電解質材料 $\text{Li}_{2.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Cl}_6$ の粉末を得た。

【 0 1 5 3 】

[負極材料の作製]

アルゴングローブボックス内で、実施例 4 の第 1 固体電解質材料と実施例 1 の被覆負極活物質を、負極活物質 (黒鉛) が重量比率 40 wt % となるように秤量した。これらをメノウ乳鉢で混合することで、実施例 1 - 4 の負極材料を作製した。

【 0 1 5 4 】

実施例 1 - 5

[第 1 固体電解質材料の作製]

露点 - 60 以下のアルゴングローブボックス内で、原料粉 LiBr と LiI と YCl_3 と YBr_3 とを、モル比で $\text{LiBr} : \text{LiI} : \text{YCl}_3 : \text{YBr}_3 = 3 : 6 : 2 : 1$ となるように、秤量した。その後、遊星型ボールミル (フリッチュ社製、P - 5 型) を用い、25 時間、600 rpm でミリング処理することで、第 1 固体電解質材料 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2$ の粉末を得た。

【 0 1 5 5 】

[負極材料の作製]

アルゴングローブボックス内で、実施例 5 の第 1 固体電解質材料と実施例 1 の被覆負極活物質を、負極活物質 (黒鉛) が重量比率 40 wt % となるように秤量した。これらをメノウ乳鉢で混合することで、実施例 1 - 5 の負極材料を作製した。

【 0 1 5 6 】

比較例 1 - 1

負極活物質被覆層の作製を実施せず、被覆層を形成していない黒鉛を用いたこと以外の項目は、上述の実施例 1 - 1 の方法と同様に実施し、比較例 1 - 1 の負極材料を得た。

【 0 1 5 7 】

比較例 1 - 2

負極活物質被覆層の作製を実施せず、被覆層を形成していない黒鉛を用いたこと以外の

10

20

30

40

50

項目は、上述の実施例 1 - 4 の方法と同様に実施し、比較例 1 - 2 の負極材料を得た。

【 0 1 5 8 】

比較例 1 - 3

負極活物質被覆層の作製を実施せず、被覆層を形成していない黒鉛を用いたこと以外の項目は、上述の実施例 1 - 5 の方法と同様に実施し、比較例 1 - 3 の負極材料を得た。

【 0 1 5 9 】

[電池の作製]

上述の実施例 1 - 1 ~ 1 - 5 および比較例 1 - 1 ~ 1 - 3 の負極材料について電気化学セルを用いて評価した。

【 0 1 6 0 】

まず、絶縁性外筒の中で、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ を 80 mg、負極材料を 12 mg の順に積層した。これを 370 MPa の圧力で加圧成型することで、負極と固体電解質層を得た。

【 0 1 6 1 】

次に、固体電解質層の負極と接する側とは反対側に、金属 In (厚さ 200 μm)、金属 Li (厚さ 300 μm)、金属 In (厚さ 200 μm) の順に積層した。これを 80 MPa の圧力で加圧成型することで、負極 (作用極)、固体電解質層、対極からなる 2 極式の電気化学セルとした。

【 0 1 6 2 】

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。

【 0 1 6 3 】

次に、絶縁性フェールを用いて、絶縁性外筒内部を外気雰囲気から遮断・密閉した。

【 0 1 6 4 】

最後に、4 本のボルトで電気化学セルを上下から拘束することで、負極 (作用極)、固体電解質層、対極からなる積層体に、面圧 150 MPa を印加した。

【 0 1 6 5 】

以上により、上述の実施例 1 - 1 ~ 1 - 5 および比較例 1 - 1 ~ 1 - 3 の電池をそれぞれ作製した。

【 0 1 6 6 】

[充放電試験]

上述の実施例 1 - 1 ~ 1 - 5 および比較例 1 - 1 ~ 1 - 3 の電池をそれぞれ用いて、以下の条件で、充放電試験が実施された。

【 0 1 6 7 】

電池を 25 の恒温槽に配置した。

【 0 1 6 8 】

負極活物質 (黒鉛) の理論容量に対して 0.04 C レート (24 時間率) となる電流値 70 μA で、定電流充電し、充電容量 360 mAh / g (黒鉛の理論容量 372 mAh / g の 97%) で充電を終了した。

【 0 1 6 9 】

次に、同じく 0.04 C レートとなる電流値 70 μA で、放電し、電圧 0 V で放電を終了した。

【 0 1 7 0 】

以上により、上述の実施例 1 - 1 ~ 1 - 5 および比較例 1 - 1 ~ 1 - 3 の電池のそれぞれの初回充放電効率 (= 初回放電容量 / 初回充電容量) を得た。この結果は、下記の表 1 に示される。

【 0 1 7 1 】

10

20

30

40

50

【表 1】

	第1固体電解質材料	被覆層材料	重量比率 wt.%	充放電効率 %
実施例1-1	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$	$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$	25	40.5
実施例1-2	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$	$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$	50	51.3
実施例1-3	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$	$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$	13	36.8
実施例1-4	$\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$	$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$	25	35.5
実施例1-5	$\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2$	$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$	25	71.5
比較例1-1	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$	なし	0	28.6
比較例1-2	$\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$	なし	0	22.2
比較例1-3	$\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2$	なし	0	69.6

【0172】

考察

表1に示す実施例1-1と比較例1-1の結果から、組成式 $\text{Li}_i\text{M}_j\text{X}_k$ により表され、 i と j とは、0より大きい値であり、かつ、 M は、 Li 以外の金属元素と半金属元素とのうちの少なくとも1つを含み、かつ、 X は、 Cl 、 Br 、 I からなる群より選ばれる1種または2種以上の元素である第1固体電解質材料を含み、負極活物質の表面に、被覆材料を含む被覆層が設けられることで、電池の充放電効率が向上することが確認された。

【0173】

表1に示す実施例1-1～1-3と比較例1の結果から、被覆層を形成する硫化物固体電解質の担持量によらず充放電効率が向上することが確認された。

【0174】

表1に示す実施例1-1、1-4、1-5と比較例1-1、1-2、1-3の結果から、電極材料に含まれる第1固体電解質材料がいずれの種類であっても充放電効率が向上することが確認された。

【0175】

実施例2-1

[第1固体電解質材料の作製]

露点 -60 以下のアルゴングローブボックス内で、原料粉 LiCl と YCl_3 とを、モル比で $\text{LiCl} : \text{YCl}_3 = 2.7 : 1.1$ となるように、秤量した。その後、遊星型ボールミル（フリッチュ社製、P-5型）を用い、25時間、600rpmでミリング処理することで、第1固体電解質材料 $\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$ の粉末を得た。

【0176】

[負極活物質被覆層の作製]

高分子化合物ポリエチレンオキシド（PEO、分子量 4×10^6 ）とリチウム塩 LiCF_3SO_3 （すなわち、 LiTFS ）をエチレンオキシドユニット：リチウム塩 = 10 : 1モル比率となるように秤量した。これをアセトニトリルに溶解し、高分子電解質 PEO - LiTFS 複合体溶液を作製した。被覆材料（PEO - LiTFS ）と負極活物質（黒鉛）が 1 : 8の重量比率となるように秤量し、黒鉛を高分子電解質溶液に添加した。これを超音波分散機で分散後、自転・公転ミキサ（THINKY製ARE-310）を用いて 1600rpmで3分間混合した。これをシャーレに展開し、70℃、1時間の真空乾燥を行うことで、被覆負極活物質を得た。

【0177】

[負極材料の作製]

アルゴングローブボックス内で、実施例2-1の第1固体電解質材料と被覆負極活物質

を、負極活物質（黒鉛）が全体の40重量%となるように秤量した。これらをメノウ乳鉢で混合することで、実施例2-1の負極材料を作製した。

【0178】

実施例2-2

[負極活物質被覆層の作製]

負極活物質被覆層の作製において、被覆材料（PEO-LiTFS）と負極活物質（黒鉛）が1：40の重量比率となるように混合することで、被覆負極活物質を得た。

【0179】

負極活物質被覆層の作製以外の項目は、上述の実施例2-1の方法と同様に実施し、実施例2-2の負極材料を得た。

10

【0180】

実施例2-3

[負極活物質被覆層の作製]

負極活物質被覆層の作製において、被覆材料（PEO-LiTFS）と負極活物質（黒鉛）が1：4の重量比率となるように混合することで、被覆負極活物質を得た。

【0181】

負極活物質被覆層の作製以外の項目以外は、上述の実施例2-1の方法と同様に実施し、実施例2-3の負極材料を得た。

【0182】

実施例2-4

[負極活物質被覆層の作製]

高分子化合物ポリエチレンオキシド（PEO、分子量 4×10^6 ）とリチウム塩LiN(SO₂CF₃)₂（すなわち、LiTFSI）をエチレンオキシドユニット：リチウム塩=10：1モル比率となるように秤量した。これをアセトニトリルに溶解し、高分子電解質PEO-LiTFSI複合体溶液を作製した。被覆材料（PEO-LiTFSI）と負極活物質（黒鉛）が1：8の重量比率となるように秤量し、黒鉛を高分子電解質溶液に添加した。これを超音波分散機で分散後、自転・公転ミキサ（THINKY製ARE-310）を用いて1600rpmで3分間混合した。これをシャーレに展開し、70℃、1時間の真空乾燥を行うことで、被覆負極活物質を得た。

20

【0183】

[負極材料の作製]

アルゴングローブボックス内で、実施例2-1の第1固体電解質材料と実施例2-4の被覆負極活物質を、負極活物質（黒鉛）が全体の40重量%となるように秤量した。これらをメノウ乳鉢で混合することで、実施例2-4の負極材料を作製した。

30

【0184】

実施例2-5

[負極活物質被覆層の作製]

高分子化合物ポリエチレンオキシド（PEO、分子量 4×10^6 ）とリチウム塩LiN(SO₂F)₂（すなわち、LiFSI）をエチレンオキシドユニット：リチウム塩=10：1モル比率となるように秤量した。これをアセトニトリルに溶解し、高分子電解質PEO-LiFSI複合体溶液を作製した。被覆材料（PEO-LiFSI）と負極活物質（黒鉛）が1：8の重量比率となるように秤量し、黒鉛を高分子電解質溶液に添加した。これを超音波分散機で分散後、自転・公転ミキサ（THINKY製ARE-310）を用いて1600rpmで3分間混合した。これをシャーレに展開し、70℃、1時間の真空乾燥を行うことで、被覆負極活物質を得た。

40

【0185】

[負極材料の作製]

アルゴングローブボックス内で、実施例2-1の第1固体電解質材料と実施例2-5の被覆負極活物質を、負極活物質（黒鉛）が全体の40重量%となるように秤量した。これらをメノウ乳鉢で混合することで、実施例2-5の負極材料を作製した。

50

【 0 1 8 6 】

実施例 2 - 6

[第 1 固体電解質材料の作製]

露点 - 60 以下のアルゴングローブボックス内で、原料粉 LiCl と YCl_3 と ZrCl_4 とを、モル比で $\text{LiCl} : \text{YCl}_3 : \text{ZrCl}_4 = 5 : 1 : 1$ となるように、秤量した。その後、遊星型ボールミル（フリッチュ社製、P - 5 型）を用い、25 時間、600 rpm でミリング処理することで、第 1 固体電解質材料 $\text{Li}_{2.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Cl}_6$ の粉末を得た。

【 0 1 8 7 】

[負極材料の作製]

アルゴングローブボックス内で、実施例 2 - 6 の第 1 固体電解質材料と実施例 2 - 5 の被覆負極活物質を、負極活物質（黒鉛）が重量比率 40 wt % となるように秤量した。これらをメノウ乳鉢で混合することで、実施例 2 - 6 の負極材料を作製した。

10

【 0 1 8 8 】

比較例 2 - 1

負極活物質被覆層の作製を実施せず、被覆層を形成していない黒鉛を用いたこと以外の項目は、上述の実施例 2 - 1 の方法と同様に実施し、比較例 2 - 1 の負極材料を得た。

【 0 1 8 9 】

比較例 2 - 2

負極活物質被覆層の作製を実施せず、被覆層を形成していない黒鉛を用いたこと以外の項目は、上述の実施例 2 - 6 の方法と同様に実施し、比較例 2 - 2 の負極材料を得た。

20

【 0 1 9 0 】

[硫化物固体電解質材料の作製]

露点 - 60 以下のアルゴングローブボックス内で、 Li_2S と P_2S_5 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、秤量した。これらを乳鉢で粉砕して混合した。その後、遊星型ボールミル（フリッチュ社製、P - 7 型）を用い、10 時間、510 rpm 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、270 °C で、2 時間熱処理した。これにより、ガラスセラミック状の固体電解質である $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ を得た。

【 0 1 9 1 】

[電池の作製]

上述の実施例 2 - 1 ~ 2 - 6 および比較例 2 - 1 ~ 2 - 2 の負極材料について電気化学セルを用いて評価した。

30

【 0 1 9 2 】

まず、絶縁性外筒の中で、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ を 80 mg、負極材料を 12 mg の順に積層した。これを 370 MPa の圧力で加圧成型することで、負極と固体電解質層を得た。

【 0 1 9 3 】

次に、固体電解質層の負極と接する側とは反対側に、金属 In（厚さ 200 μm ）、金属 Li（厚さ 300 μm ）、金属 In（厚さ 200 μm ）の順に積層した。これを 80 MPa の圧力で加圧成型することで、負極（作用極）、固体電解質層、対極からなる 2 極式の電気化学セルとした。

40

【 0 1 9 4 】

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。

【 0 1 9 5 】

次に、絶縁性フェールを用いて、絶縁性外筒内部を外気雰囲気から遮断・密閉した。

【 0 1 9 6 】

最後に、4 本のボルトで電気化学セルを上下から拘束することで、負極（作用極）、固体電解質層、対極からなる積層体に、面圧 150 MPa を印加した。以上により、上述の実施例 2 - 1 ~ 2 - 6 および比較例 2 - 1 ~ 2 - 2 の電池をそれぞれ作製した。

【 0 1 9 7 】

50

【充放電試験】

上述の実施例 2 - 1 ~ 2 - 6 および比較例 2 - 1 ~ 2 - 2 の電池をそれぞれ用いて、以下の条件で、充放電試験が実施された。

【0198】

電池を 70 の恒温槽に配置した。

【0199】

負極活物質（黒鉛）の理論容量に対して 0.04 C レート（24 時間率）となる電流値 70 μ A で、定電流充電し、充電容量 360 mAh/g（黒鉛の理論容量 372 mAh/g の 97%）で充電を終了した。

【0200】

次に、同じく 0.04 C レートとなる電流値 70 μ A で、放電し、電圧 0 V で放電を終了した。

【0201】

以上により、上述の実施例 2 - 1 ~ 2 - 6 および比較例 2 - 1 ~ 2 - 2 の電池のそれぞれの初回充放電効率（= 初回放電容量 / 初回充電容量）を得た。この結果は、下記の表 2 に示される。

【0202】

【表 2】

	第1固体電解質材料	被覆層材料	重量比率 wt.%	充放電効率 %
実施例2-1	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$	PEO-LiTFS	13	26.4
実施例2-2	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$	PEO-LiTFS	3	19.1
実施例2-3	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$	PEO-LiTFS	25	26.9
実施例2-4	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$	PEO-LiTFSI	13	29.1
実施例2-5	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$	PEO-LiFSI	13	25.8
実施例2-6	$\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$	PEO-LiFSI	13	25.0
比較例2-1	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$	なし	0	16.9
比較例2-2	$\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$	なし	0	18.9

【0203】

考察

表 1 に示す実施例 1 と比較例 1 の結果から、組成式 $\text{Li}_i\text{M}_j\text{X}_k$ により表され、 i と j とは、0 より大きい値であり、かつ、M は、Li 以外の金属元素と半金属元素とのうちの少なくとも 1 つを含み、かつ、X は、Cl、Br、I からなる群より選ばれる 1 種または 2 種以上の元素である第 1 固体電解質材料を含み、負極活物質の表面に、被覆材料を含む被覆層が設けられることで、電池の充放電効率が向上することが確認された。

【0204】

表 2 に示す実施例 2 - 1 ~ 2 - 3 と比較例 2 - 1 の結果から、被覆層を形成する高分子固体電解質の重量比率によらず充放電効率が向上することが確認された。

【0205】

表 2 に示す実施例 2 - 1、2 - 4、2 - 5 と比較例 2 - 1 の結果から、被覆層を形成する高分子固体電解質の種類によらず充放電効率が向上することが確認された。

【0206】

表 2 に示す実施例 2 - 5、2 - 6 と比較例 2 - 1、2 - 2 の結果から、電極材料に含まれる第 1 固体電解質材料がいずれの種類であっても充放電効率が向上することが確認された。

10

20

30

40

50

【0207】

実施例3-1

[第1固体電解質材料の作製]

露点 - 60 以下のアルゴングローブボックス内で、原料粉 LiCl と YCl_3 とを、モル比で $\text{LiCl} : \text{YCl}_3 = 2.7 : 1.1$ となるように、秤量した。その後、遊星型ボールミル（フリッチュ社製、P-5型）を用い、25時間、600rpmでミリング処理することで、第1固体電解質材料 $\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$ の粉末を得た。

【0208】

[負極活物質被覆層の作製]

原子層体積法（ALD法）を用いて、負極活物質（天然黒鉛）の表面上に Li_3PO_4 を製膜し、被覆負極活物質を得た。

10

【0209】

[負極材料の作製]

アルゴングローブボックス内で、実施例3-1の第1固体電解質材料と、実施例3-1の被覆負極活物質（被覆層を形成した黒鉛）を、40:60の重量比率で秤量した。これらをメノウ乳鉢で混合することで、実施例3-1の負極材料を作製した。

【0210】

実施例3-2

[負極活物質被覆層の作製]

スパッタリング法を用いて、負極活物質（天然黒鉛）の表面上に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （以下、LTOと表記する）を製膜し、被覆負極活物質を得た。

20

【0211】

負極活物質被覆層の作製以外の項目は、上述の実施例3-1の方法と同様に実施し、実施例3-2の負極材料を得た。

【0212】

実施例3-3

[負極活物質被覆層の作製]

スパッタリング法を用いて、負極活物質（天然黒鉛）の表面上に SiO_2 を製膜し、被覆負極活物質を得た。

【0213】

負極活物質被覆層の作製以外の項目は、上述の実施例3-1の方法と同様に実施し、実施例3-3の負極材料を得た。

30

【0214】

比較例3-1

負極活物質被覆層の作製を実施せず、被覆層を形成していない天然黒鉛を用いたこと以外の項目は、上述の実施例3-1の方法と同様に実施し、比較例3-1の負極材料を得た。

【0215】

[硫化物固体電解質材料の作製]

露点 - 60 以下のアルゴングローブボックス内で、 Li_2S と P_2S_5 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、秤量した。これらを乳鉢で粉砕して混合した。その後、遊星型ボールミル（フリッチュ社製、P-7型）を用い、10時間、510rpmでミリング処理することで、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、270℃で、2時間熱処理した。これにより、ガラスセラミック状の固体電解質である $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ を得た。

40

【0216】

[電池の作製]

上述の実施例3-1～3-3および比較例3-1の負極材料について電気化学セルを用いて評価した。

【0217】

まず、絶縁性外筒の中で、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ を80mg、負極材料を12mgの順に積

50

層した。これを740 MPaの圧力で加圧成型することで、負極と固体電解質層を得た。

【0218】

次に、固体電解質層の負極と接する側とは反対側に、金属In（厚さ200 μm）、金属Li（厚さ300 μm）、金属In（厚さ200 μm）の順に積層した。これを80 MPaの圧力で加圧成型することで、負極（作用極）、固体電解質層、対極からなる2極式の電気化学セルとした。

【0219】

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。

【0220】

次に、絶縁性フェールを用いて、絶縁性外筒内部を外気雰囲気から遮断・密閉した。

10

【0221】

最後に、4本のボルトで電気化学セルを上下から拘束することで、負極（作用極）、固体電解質層、対極からなる積層体に、面圧150 MPaを印加した。

【0222】

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

【0223】

[充放電試験]

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

20

【0224】

電池を70℃の恒温槽に配置した。

【0225】

負極活物質（黒鉛）の理論容量に対して0.04 Cレート（24時間率）となる電流値70 μAで、定電流充電し、充電容量360 mAh/g（黒鉛の理論容量372 mAh/gの97%）で充電を終了した。

【0226】

次に、同じく0.04 Cレートとなる電流値70 μAで、放電し、電圧0 Vで放電を終了した。

【0227】

以上により、上述の実施例3-1～3-3および比較例3-1の電池のそれぞれの初回充放電効率（=初回放電容量/初回充電容量）を得た。この結果は、下記の表3に示される。

30

【0228】

【表3】

	第1固体電解質材料	被覆層材料	充放電効率 %
実施例3-1	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$	Li_3PO_4	28.3
実施例3-2	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	27.2
実施例3-3	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$	SiO_2	25.5
比較例3-1	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$	なし	20.8

40

【0229】

考察

表3に示す実施例3-1と比較例3-1の結果から、組成式 $\text{Li}_m\text{M}_n\text{X}_p$ により表され、 m と n とは、0より大きい値であり、かつ、 M は、 Li 以外の金属元素と半金属元素とのうちの少なくとも1つを含み、かつ、 X は、 Cl 、 Br 、 I からなる群より選ばれ

50

る1種または2種以上の元素である第1固体電解質材料を含み、負極活物質の表面に、被覆材料を含む被覆層が設けられることで、電池の充放電効率が向上することが確認された。

【0230】

また、表3に示す実施例3-1~3-3と比較例3-1の結果から、被覆層を形成する酸化物材料がいずれの種類であっても充放電効率が向上することが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0231】

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】

【0232】

1000 電極材料

100 第1固体電解質粒子

110 電極活物質粒子

111 被覆層

2000、3000 電池

201 正極

202 電解質層

203 負極

10

20

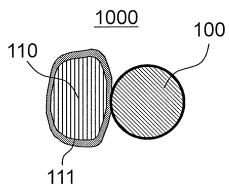
30

40

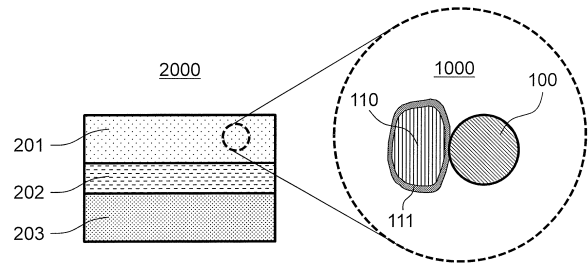
50

【図面】

【図 1】

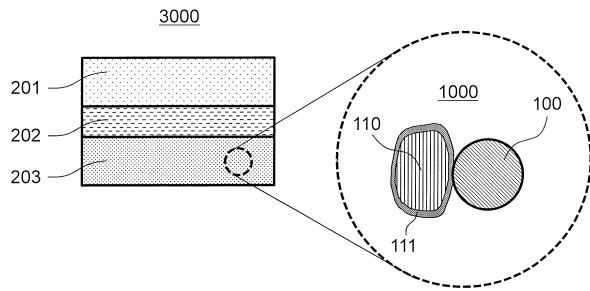


【図 2】



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>	<i>H 0 1 M</i>	<i>10/0562</i>	
<i>H 0 1 M</i>	<i>10/052(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>10/052</i>	
<i>H 0 1 B</i>	<i>1/06 (2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>1/06</i>	<i>A</i>
<i>H 0 1 B</i>	<i>1/10 (2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>1/10</i>	
<i>H 0 1 B</i>	<i>1/08 (2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>1/08</i>	

(32)優先日 平成30年1月26日(2018.1.26)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2018-173449(P2018-173449)

(32)優先日 平成30年9月18日(2018.9.18)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(74)代理人 100184985

弁理士 田中 悠

(74)代理人 100202197

弁理士 村瀬 成康

(74)代理人 100218981

弁理士 武田 寛之

(72)発明者 大島 龍也

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

(72)発明者 杉本 裕太

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

(72)発明者 佐々木 出

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

(72)発明者 宮崎 晃暢

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

審査官 井上 能宏

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 9 / 1 3 5 3 2 2 (W O , A 1)

特開 2 0 1 7 - 1 1 1 9 5 4 (J P , A)

特開 2 0 0 6 - 2 4 4 7 3 4 (J P , A)

特開 2 0 1 7 - 0 0 4 9 1 0 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 6 / 0 3 5 7 1 3 (W O , A 1)

特開 2 0 1 2 - 0 4 8 9 7 1 (J P , A)

特開 2 0 1 4 - 1 4 6 4 5 8 (J P , A)

特開 2 0 1 6 - 1 9 7 5 9 0 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 3 / 0 8 4 3 5 2 (W O , A 1)

特開 2 0 1 6 - 0 1 8 7 3 5 (J P , A)

BOHNSACK, Andreas et al. , Ternary Halides of the A3MX6 Type. VI. Ternary Chlorides of the Rare-Earth Elements with Lithium, Li , Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie , ドイツ , 1997年 , Vol.623 , pp.1067-1073 , ISSN:1521-3749

BOHNSACK, Andreas et al. , Ternary Halides of the A3MX6Type. VII. The Bromides Li3MBr6(M=Sm-Lu, Y): Synthesis, Crystal Structure , Journal of inorganic and General Chemistry , 1997年 , Vol.623 , pp.1352-1356 , 特にp.1354右欄-p.1355左欄

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M、H 0 1 B

J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)