

(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9月12日(12.09.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/185316 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 4/36* (2006.01) *H01B 1/06* (2006.01) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真  
*H01M 4/13* (2010.01) *H01B 1/08* (2006.01) 1006番地 Osaka (JP).  
*H01M 4/62* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/001656
- (22) 国際出願日: 2024年1月22日(22.01.2024)
- (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 2023-034948 2023年3月7日(07.03.2023) JP
- (71) 出願人: パナソニックホールディングス株式会社 (PANASONIC HOLDINGS CORPORATION)
- (71) 出願人 (CN, JP, US についてのみ): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 杉本 裕太 (SUGIMOTO Yuta), 橋本 和弥 (HASHIMOTO Kazuya), 水野 敬太 (MIZUNO Keita).
- (74) 代理人: 弁理士法人青藍国際特許事務所 (SEIRAN IP FIRM); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満四丁目3番25号 梅田プラザビル別館8階 Osaka (JP).

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE MATERIAL, POSITIVE ELECTRODE, AND BATTERY

(54) 発明の名称: 正極材料、正極および電池

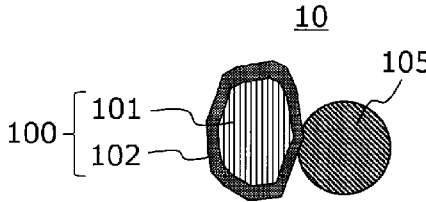


FIG. 1

(57) Abstract: A positive electrode material 10 according to the present disclosure comprises: a coated active material 100 which includes a positive electrode active material 101 and a coating layer 102 that includes a first solid electrolyte and that covers at least part of a surface of the positive electrode active material 101; and a second solid electrolyte 105. The first solid electrolyte contains Li, Ti, M, and X. M is at least one element selected from the group consisting of metalloids elements and metal elements other than Li and Ti. X is at least one element selected from the group consisting of F, Cl, Br, and I. The second solid electrolyte 105 contains Li and S. The ratio of the mass of the first solid electrolyte with respect to the total mass of the positive electrode active material 101 and the first solid electrolyte is 1.00%-4.10%

(57) 要約: 本開示の正極材料10は、正極活物質101、および第1固体電解質を含みかつ正極活物質101の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層102を含む被覆活物質100と、第2固体電解質105と、を備える。第1固体電解質は、Li、Ti、M、およびXを含み、Mは、LiおよびTi以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つであり、Xは、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つである。第2固体電解質105は、LiおよびSを含む。正極活物質101および第1固体電解質の合計質量に対する第1固体電解質の質量の比率が1.00%以上かつ4.10%以下である。

WO 2024/185316 A1

(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, 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：正極材料、正極および電池

### 技術分野

[0001] 本開示は、正極材料、正極および電池に関する。

### 背景技術

[0002] 特許文献1には、正極活物質を酸化物固体電解質にて被覆し、更に硫化物固体電解質にて被覆することによって複合活物質を製造する方法が記載されている。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2016-18735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、電池の内部抵抗の増加を抑制することが望まれている。

### 課題を解決するための手段

[0005] 本開示は、

正極活物質、および第1固体電解質を含み、かつ前記正極活物質の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層を含む被覆活物質と、

第2固体電解質と、

を備え、

前記第1固体電解質は、Li、Ti、M、およびXを含み、

前記Mは、LiおよびTi以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つであり、

前記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つであり、

前記第2固体電解質は、LiおよびSを含み、

前記正極活物質および前記第1固体電解質の合計質量に対する前記第1固体電解質の質量の比率が1.00%以上かつ4.10%以下である、  
正極材料を提供する。

## 発明の効果

[0006] 本開示の技術によれば、電池の内部抵抗の増加を抑制することができる。

## 図面の簡単な説明

[0007] [図1]図1は、実施の形態1に係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に係る電池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] (本開示の基礎となった知見)

固体電解質を用いた電池の充放電を繰り返すと、正極活物質から酸素が発生することがある。発生した酸素は、固体電解質を酸化させ、電池の内部抵抗を増加させる。内部抵抗の増加は、出力電圧の低下、電池の発熱、放電容量の低下などの諸問題を引き起こす。したがって、固体電解質を用いた電池の内部抵抗の増加を抑制するのに適した技術が望まれている。

[0009] 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。本開示は、以下の実施形態に限定されない。

[0010] (実施の形態1)

図1は、実施の形態1に係る正極材料の概略構成を示す断面図である。正極材料10は、被覆活物質100、および第2固体電解質105を有する。被覆活物質100は、正極活物質101および被覆層102で構成される。被覆層102は、第1固体電解質を含む。被覆層102は、正極活物質101の表面の少なくとも一部を被覆している。被覆層102は、正極活物質101の表面の一部のみを被覆していてもよく、正極活物質101の表面を一樣に被覆していてもよい。第2固体電解質105は、LiおよびSを含む。

[0011] 被覆層102において、第1固体電解質は、Li、Ti、M、およびXを含む。Mは、LiおよびTi以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つである。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。正極材料10において、正極活物質101および第1固体電解質の合計質量に対する第1固体電解質の質量の比率が、1.00%以上かつ4.10%以下である。以下、正極活物質101および第1固体電解質の合計質量に対する第1固体電解質の質量の比率を「比率MA1/MA t」と記載することがある。

- [0012] 「半金属元素」は、B、Si、Ge、As、Sb、およびTeを含む。
- [0013] 「金属元素」は、水素を除く周期表第1族から第12族に含まれる全ての元素、ならびに、B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S、およびSeを除く周期表第13族から第16族に含まれる全ての元素を含む。すなわち、金属元素は、ハロゲン元素と無機化合物を形成した際にカチオンとなりうる元素群である。
- [0014] 第1固体電解質は、ハロゲンを含む固体電解質、いわゆるハロゲン化物固体電解質でありうる。ハロゲン化物固体電解質は、酸化耐性に優れている。したがって、第1固体電解質で正極活物質101を被覆することによって、第2固体電解質105の酸化を抑制することができる。これにより、正極材料10を用いた電池の内部抵抗の増加を抑制することができ、電池の劣化が抑制され、ひいては、正極材料10を用いた電池のサイクル特性を向上させることができる。
- [0015] 比率MA1/MA tが上記の範囲を満たす場合、第1固体電解質により正極活物質101が十分に被覆され、上記の効果が十分に得られる。また、比率MA1/MA tが上記の範囲を満たす場合、正極材料10が十分な電子伝導度を有する。比率MA1/MA tは、1.00%以上かつ4.01%以下であってもよく、1.10%以上かつ4.01%以下であってもよく、1.10%以上かつ3.80%以下であってもよく、1.10%以上かつ3.60%以下であってもよく、1.30%以上かつ3.70%以下であってもよく、1.60%以上かつ3.60%以下であってもよい。場合によっては、比率MA1/MA tは、1.10%以上かつ4.10%以下であってもよく、1.30以上かつ4.10%以下であってもよく、1.60以上かつ4.

0.1%以下であってもよい。

[0016] 正極活物質101と第1固体電解質との合計質量MA tは、正極活物質101の質量MA 2と第1固体電解質の質量MA 1との和である。第1固体電解質の質量MA 1は、正極材料10の粉末における第1固体電解質の合計質量である。正極活物質101の質量MA 2は、正極材料10の粉末における正極活物質101の合計質量である。つまり、比率MA 1/MA tは、一定量の正極材料10の粉末の全体から求められる値である。

[0017] 上記の比率MA 1/MA tは、材料の仕込み量から算出することも可能であり、以下に説明する方法によって算出することも可能である。正極材料10を用いた正極を高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法によって分析し、正極活物質101に含まれ、かつ第1固体電解質に含まれない元素と、第1固体電解質に含まれ、かつ正極活物質101に含まれない元素とを定量分析することで、正極活物質101および第1固体電解質の質量比率を分析し、比率MA 1/MA tの算出が可能である。走査型電子顕微鏡を用いたエネルギー分散型X線分光法によって分析される粒子断面の組成比率から、比率MA 1/MA tの算出をすることも可能である。

[0018] 正極材料10において、第2固体電解質105と被覆活物質100とは、互いに接触していてもよい。このとき、被覆層102と第2固体電解質105とは、互いに接触する。正極材料10は、複数の第2固体電解質105の粒子と、複数の被覆活物質100の粒子とを含んでいてもよい。

[0019] <正極活物質>

正極活物質101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101として、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、遷移金属オキシ窒化物などが使用されうる。特に、正極活物質101として、リチウム含有遷移金属酸化物を用いた場合には、電池の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。リチウム含有遷移金属酸化物としては、Li (Ni

$\text{CoAl}(\text{O})_2$ 、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ などが挙げられる。

[0020] 正極活物質101は、例えば、粒子の形状を有する。正極活物質101の粒子の形状は特に限定されない。正極活物質101の粒子の形状は、球状、楕円球状、鱗片状、または繊維状でありうる。

[0021] 被覆活物質100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。被覆活物質100のメジアン径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上の場合、正極材料10において、被覆活物質100と第2固体電解質105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。被覆活物質100のメジアン径が $100\ \mu\text{m}$ 以下の場合、被覆活物質100の内部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。

[0022] 被覆活物質100のメジアン径は、第2固体電解質105のメジアン径よりも大きくてもよい。これにより、正極活物質101と第2固体電解質105とが良好な分散状態を形成できる。

[0023] 本明細書において、「メジアン径」は、体積基準の粒度分布における累積体積が50%に等しい場合の粒径を意味する。体積基準の粒度分布は、例えば、レーザー回折式測定装置または画像解析装置により測定される。

[0024] 被覆活物質100の比表面積は、 $0.60\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上かつ $1.40\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であってもよく、 $0.60\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上かつ $1.30\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であってもよく、 $0.60\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上かつ $1.20\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であってもよく、 $0.68\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上かつ $1.16\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であってもよく、 $0.68\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上かつ $1.15\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であってもよい。場合によっては、被覆活物質100の比表面積は、 $0.80\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上かつ $1.40\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であってもよく、 $0.80\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上かつ $1.30\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であってもよく、 $0.80\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上かつ $1.20\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であってもよく、 $0.80\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上かつ $1.16\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であってもよく、 $0.80\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上かつ $1.20\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であってもよく、 $0.81\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上かつ $1.15\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であってもよい。本明細書において、比表面積は、BET法により測定できる

BET比表面積である。

[0025] <被覆層>

被覆層102は、第1固体電解質を含む。第1固体電解質は、イオン伝導性を有する。イオン伝導性は、典型的には、リチウムイオン伝導性である。正極活物質101の表面上に被覆層102が設けられている。被覆層102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102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。

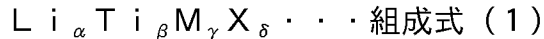
[0026] 第1固体電解質は、Li、Ti、M、およびXを含む材料である。MおよびXは、先に説明した通りである。このような材料は、イオン伝導性および酸化耐性に優れている。そのため、第1固体電解質を含む被覆層102を有する正極材料10は、電池の充放電効率および電池の熱的安定性を向上させる。

[0027] Mは、Ca、Mg、Al、Y、Ni、Fe、CrおよびZr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。Mは、Ca、Mg、Al、Y、およびZr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。このような構成によれば、ハロゲン化物固体電解質は、高いイオン伝導度を示す。

[0028] Mは、Al(=アルミニウム)を含んでいてもよい。すなわち、ハロゲン化物固体電解質は、金属元素としてAlを含んでいてもよい。MがAlを含む場合、ハロゲン化物固体電解質は、高いイオン伝導度を示す。

[0029] 第1固体電解質としてのハロゲン化物固体電解質は、例えば、下記の組成式(1)により表される。組成式(1)において、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ および $\delta$ は、

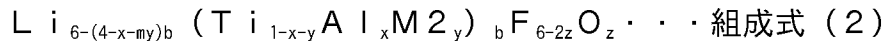
それぞれ独立して、0より大きい値である。



[0030] 組成式(1)で表されるハロゲン化物固体電解質は、Liおよびハロゲン元素のみからなるLiIなどのハロゲン化物固体電解質と比較して、高いイオン伝導度を有する。そのため、組成式(1)で表されるハロゲン化物固体電解質を電池に用いた場合、電池の充放電効率を向上させることができる。

[0031] 第1固体電解質のイオン伝導度をさらに高めるために、組成式(1)において、MはAlであってもよい。

[0032] 第1固体電解質としてのハロゲン化物固体電解質は、以下の組成式(2)により表されてもよい。組成式(2)において、M2はZr、Ni、Fe、およびCrからなる群より選択される少なくとも1つであり、mはM2の価数であり、かつ、 $0.1 < x < 0.9$ 、 $0 \leq y < 0.1$ 、 $0 \leq z < 0.1$ 、および、 $0.8 < b \leq 1.2$ が充足される。



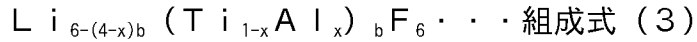
[0033] なお、組成式(2)において、M2が複数種の元素を含む場合、mは、各元素の組成比と当該元素の価数との積の合計値である。例えば、M2が元素Me1と元素Me2とを含み、元素Me1の組成比がa1、価数がm1であり、元素Me2の組成比がa2、元素Me2の価数がm2である場合、mは、 $m1a1 + m2a2$ で表される。

[0034] ハロゲン化物固体電解質は、実質的に、Li、Ti、Al、およびXからなってもよい。ここで、「ハロゲン化物固体電解質が、実質的に、Li、Ti、Al、およびXからなる」とは、ハロゲン化物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、Ti、Al、およびXの物質量の合計のモル比(すなわち、モル分率)が、90%以上であることを意味する。一例として、当該モル比(すなわち、モル分率)は、95%以上であってもよい。ハロゲン化物固体電解質は、Li、Ti、Al、およびXのみからなってもよい。

[0035] 第1固体電解質のイオン伝導性をさらに高めるために、ハロゲン化物固体

電解質では、TiおよびAlの物質量の合計に対するLiの物質量の比は、1.12以上かつ5.07以下であってもよい。

[0036] 第1固体電解質としてのハロゲン化物固体電解質は、以下の組成式(3)により表されてもよい。組成式(3)において、 $0 < x < 1$ 、および、 $0 < b \leq 1.5$ が充足される。



[0037] このような組成を有するハロゲン化物固体電解質は、高いイオン伝導度を有する。

[0038] 第1固体電解質のイオン伝導性を高めるために、組成式(3)において、 $0.1 \leq x \leq 0.9$ が充足されてもよい。

[0039] 組成式(3)において、 $0.1 \leq x \leq 0.7$ が充足されてもよい。

[0040] 組成式(3)におけるxの範囲の上限値および下限値は、0.1、0.3、0.4、0.5、0.6、0.67、0.7、0.8、および0.9の数値から選ばれる任意の組み合わせによって規定され得る。

[0041] 第1固体電解質のイオン伝導性を高めるために、組成式(3)において、 $0.8 \leq b \leq 1.2$ が充足されてもよい。

[0042] 組成式(3)におけるbの範囲の上限値および下限値は、0.8、0.9、0.94、1.0、1.06、1.1、および1.2の数値から選ばれる任意の組み合わせによって規定され得る。

[0043] ハロゲン化物固体電解質は、結晶質であってもよく、あるいは非晶質であってもよい。

[0044] ハロゲン化物固体電解質の形状は、限定されない。当該形状の例は、針状、球状、または楕円球状である。ハロゲン化物固体電解質は、粒子であってもよい。

[0045] ハロゲン化物固体電解質の形状が、例えば、粒子状(例えば、球状)である場合、当該固体電解質は、 $0.01 \mu m$ 以上かつ $100 \mu m$ 以下のメジアン径を有していてもよい。

[0046] ハロゲン化物固体電解質は、硫黄を含まない固体電解質であってもよい。

この場合、固体電解質から硫化水素ガスなどの硫黄含有ガスが発生することを回避できる。硫黄を含まない固体電解質とは、硫黄元素が含まれない組成式で表される固体電解質を意味する。したがって、ごく微量の硫黄を含む固体電解質、例えば硫黄の含有比率が0.1質量%以下である固体電解質は、硫黄を含まない固体電解質に属する。ハロゲン化物固体電解質は、ハロゲン元素以外のアニオンとして、さらに酸素を含んでいてもよい。

[0047] 被覆層102の厚さは、例えば、1nm以上かつ500nm以下である。被覆層102の厚さが適切に調整されていると、正極活物質101と第2固体電解質105との接触が十分に抑制されうる。被覆層102の厚さは、被覆された活物質をイオンミリングなどの方法で薄片化し、透過型電子顕微鏡で被覆された活物質の断面を観察することによって特定されうる。任意の複数の位置（例えば、5点）で測定された厚さの平均値を被覆層102の厚さとみなすことができる。

[0048] <ハロゲン化物固体電解質の製造方法>

ハロゲン化物固体電解質は、例えば下記の方法により製造され得る。ここでは、組成式(1)で表されるハロゲン化物固体電解質の製造方法について例示する。

[0049] 目的とする組成となるように、原料粉が用意され、混合される。原料粉は、例えば、ハロゲン化物であってもよい。

[0050] 一例として、目的とする組成が $Li_{2.7}Ti_{0.3}Al_{0.7}F_6$ である場合、 $LiF$ 、 $TiF_4$ 、および $AlF_3$ が、2.7:0.3:0.7程度のモル比で混合される。合成プロセスにおいて生じ得る組成変化を相殺するように、あらかじめ調整されたモル比で原料粉が混合されてもよい。

[0051] 原料粉を、遊星型ボールミルのような混合装置内でメカノケミカル的に（すなわち、メカノケミカルミリングの方法を用いて）互いに反応させ、反応物を得る。反応物は、真空中または不活性雰囲気中で焼成されてもよい。あるいは、原料粉の混合物を真空中または不活性雰囲気中で焼成し、反応物を得てもよい。焼成は、例えば、100℃以上かつ400℃以下で、1時間以

上行われる。焼成における組成変化を抑制するために、原料粉は石英管のような密閉容器内で焼成されてもよい。

[0052] これらの方法により、ハロゲン化物固体電解質が得られる。

[0053] <第2固体電解質>

第2固体電解質105は、LiおよびSを含む。言い換えれば、第2固体電解質105は、硫化物固体電解質を含む。硫化物固体電解質は、高いイオン伝導度を有し、電池の充放電効率を向上させうる。一方、硫化物固体電解質は、酸化耐性に劣るが、本開示の技術を適用することによって高い効果が得られる。

[0054] 第2固体電解質105は、被覆層102を介して正極活物質101と接していてもよい。

[0055] 硫化物固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ などが使用されうる。これらに、 $\text{LiX}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{MO}_q$ 、 $\text{Li}_p\text{MO}_q$ などが添加されてもよい。ここで、「 $\text{LiX}$ 」における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。「 $\text{MO}_q$ 」および「 $\text{Li}_p\text{MO}_q$ 」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つである。「 $\text{MO}_q$ 」および「 $\text{Li}_p\text{MO}_q$ 」におけるpおよびqは、それぞれ独立な自然数である。

[0056] 第2固体電解質105は、硫化物固体電解質の他に、さらに別の固体電解質を含んでもよい。例えば、第2固体電解質105は、硫化物固体電解質と、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からなる群より選択される少なくとも1つとを含んでいてもよい。

[0057] 酸化物固体電解質は、酸素を含む固体電解質である。酸化物固体電解質は、酸素以外のアニオンとして、硫黄およびハロゲン元素以外のアニオンを更に含んでいてもよい。

[0058] 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、 $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{LiGeO}_4$  およびそれら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、 $\text{LiBO}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$  などのLi-B-O化合物を含むベース材料に $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  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使用されうる。

[0059] 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使用されうる。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、イオン伝導度をより高めることができる。リチウム塩としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$  などが挙げられる。これらから選択される1つ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つ以上のリチウム塩の混合物が使用されてもよい。

[0060] 錯体水素化物固体電解質としては、例えば、 $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ 、 $\text{LiBH}_4\text{-P}_2\text{S}_5$  などが使用されうる。

[0061] 第2固体電解質105は、第1固体電解質のリチウムイオン伝導度より高いリチウムイオン伝導度を有していてもよい。

[0062] 第2固体電解質105は、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、分解生成物などの不可避免的な不純物を含んでいてもよい。このことは、第1固体電解質にも当てはまる。

[0063] <その他の材料>

正極材料10には、粒子同士の密着性を向上する目的で、結着剤が含まれていてもよい。結着剤は、正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、ポリカーボネート、ポリエーテルサルフォン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、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、エチルセルロースなどが挙げられる。また、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、ブタジエン、スチレン、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、アクリル酸エステル、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種以上のモノマーの共重合体も使用されうる。これらから選ばれる1種が単独で使用されてもよく、2種以上が組み合わされて使用されてもよい。

[0064] 結着性に優れるという理由から、結着剤は、エラストマーであってもよい。エラストマーは、ゴム弾性を有するポリマーである。結着剤として用いられるエラストマーは、熱可塑性エラストマーであってもよく、熱硬化性エラストマーであってもよい。結着剤は、熱可塑性エラストマーを含んでいてもよい。熱可塑性エラストマーとして、スチレンーエチレンーブチレンースチレン (SEBS)、スチレンーエチレンープロピレンースチレン (SEPS)、スチレンーエチレンーエチレンープロピレンースチレン (SEEPS)、ブチレンゴム (BR)、イソプレンゴム (IR)、クロロプレンゴム (CR)、アクリロニトリルーブタジエンゴム (NBR)、スチレンーブチレンゴム (SBR)、スチレンーブタジエンースチレン (SBS)、スチレンーイソプレンースチレン (SIS)、水素化イソプレンゴム (HIR)、水素化ブチルゴム (HIBR)、水素化ニトリルゴム (HNBR)、水素化スチ

レンーブチレンゴム（HSBR）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などが挙げられる。これらから選ばれる1種が単独で使用されてもよく、2種以上が組み合わせられて使用されてもよい。

[0065] 正極材料10は、電子伝導性を高める目的で導電助剤を含んでいてもよい。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使用されうる。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。

[0066] 被覆層102は、電子伝導度を高める目的で上記の導電助剤を含んでいてもよい。

[0067] <被覆活物質の製造方法>

被覆活物質100は、下記の方法によって製造されうる。

[0068] 正極活物質101の粉末および第1固体電解質の粉末を適切な比率で混合して混合物を得る。混合物をミリング処理し、混合物に機械的エネルギーを付与する。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。

[0069] 被覆活物質100は、乾式粒子複合法によって製造されてもよい。乾式粒子複合法による処理は、衝撃、圧縮およびせん断からなる群より選択される少なくとも1つの機械的エネルギーを正極活物質101および第1固体電解質に付与することを含む。正極活物質101と第1固体電解質とは、適切な比率で混合される。

[0070] 被覆活物質100の製造で使用される装置は、特に限定されず、正極活物質101と第1固体電解質との混合物に衝撃、圧縮、およびせん断の機械的

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、「メカノフュージョン」（ホソカワミクロン社製）、「ノビルタ」（ホソカワミクロン社製）などの圧縮せん断式加工装置（粒子複合化装置）が挙げられる。

[0071] 「メカノフュージョン」は、複数の異なる原料粉末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との間に投入された原料粉末に圧縮、せん断、および摩擦の機械的エネルギーが付与される。これにより、粒子の複合化が起きる。

[0072] 「ノビルタ」は、ナノ粒子を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、複数の種類の原料粉末に衝撃、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。

[0073] 「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り返される。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、正極活物質101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、仕込み量などの条件を調節することによって、被覆層102の厚さ、第1固体電解質による正極活物質101の被覆率などを制御できる。

[0074] ただし、上記の装置による処理は必須ではない。被覆活物質100は、乳鉢、ミキサーなどを使って正極活物質101と第1固体電解質とを混合することによって製造されてもよい。スプレー法、スプレードライコート法、電析法、浸漬法、分散機を用いた機械混合法などの各種方法によって正極活物質101の表面に第1固体電解質を堆積させてもよい。

[0075] <正極材料の製造方法>

正極材料10は、被覆活物質100と第2固体電解質105とを混合することによって得られる。被覆活物質100と第2固体電解質105とを混合

する方法は特に限定されない。乳鉢などの器具を用いて被覆活物質100と第2固体電解質105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100と第2固体電解質105とを混合してもよい。

[0076] (実施の形態2)

図2は、実施の形態2に係る電池の概略構成を示す断面図である。電池200は、正極201、セパレータ層202、および負極203を含む。セパレータ層202は、正極201と負極203との間に配置されている。正極201は、実施の形態1で説明した正極材料10を含む。このような構成によれば、電池200の内部抵抗の増加を抑制することができる。

[0077] 正極201および負極203のそれぞれの厚さは、 $10\mu\text{m}$ 以上かつ $500\mu\text{m}$ 以下であってもよい。正極201および負極203の厚さが $10\mu\text{m}$ 以上である場合、十分な電池のエネルギー密度が確保される。正極201および負極203の厚さが $500\mu\text{m}$ 以下である場合、電池200の高出力での動作を実現する。

[0078] セパレータ層202は、電解質材料を含む層である。セパレータ層202は、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、ハロゲン化物固体電解質、高分子固体電解質、および錯体水素化物固体電解質からなる群より選択される少なくとも1つの固体電解質を含んでいてもよい。各固体電解質の詳細は、実施の形態1で説明した通りである。

[0079] セパレータ層202の厚さは、 $1\mu\text{m}$ 以上かつ $300\mu\text{m}$ 以下であってもよい。セパレータ層202の厚さが $1\mu\text{m}$ 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。セパレータ層202の厚さが $300\mu\text{m}$ 以下の場合には、電池200の高出力での動作を実現する。

[0080] 負極203は、負極活物質として、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。

[0081] 負極活物質として、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る。金属材料は、単体の金属であってもよい。あるいは、金属材料は、合金であってもよい。金属材料として、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、錫化合物などが好適に使用されうる。

[0082] 負極活物質の粒子のメジアン径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $100\ \mu\text{m}$ 以下であってよい。

[0083] 負極 $\text{Li}_2\text{O}_3$ は、固体電解質などの他の材料を含んでいてもよい。固体電解質としては、実施の形態1で説明した材料を使用することができる。

[0084] (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。

[0085] (技術1)

正極活物質、および第1固体電解質を含み、かつ前記正極活物質の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層を含む被覆活物質と、

第2固体電解質と、

を備え、

前記第1固体電解質は、Li、Ti、M、およびXを含み、

前記Mは、LiおよびTi以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つであり、

前記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つであり、

前記第2固体電解質は、LiおよびSを含み、

前記正極活物質および前記第1固体電解質の合計質量に対する前記第1固体電解質の質量の比率が $1.00\%$ 以上かつ $4.10\%$ 以下である、

正極材料。

[0086] この構成によって、電池の内部抵抗の増加を抑制することができる。

[0087] (技術2)

前記比率が $1.6\%$ 以上かつ $3.6\%$ 以下である、技術1に記載の正極材

料。このような構成によれば、電池の内部抵抗の増加をより抑制することができる。

[0088] (技術3)

比表面積が  $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$  以上かつ  $1.4 \text{ m}^2/\text{g}$  以下である、技術1または2に記載の正極材料。このような構成によれば、電池の内部抵抗の増加を抑制することができる。

[0089] (技術4)

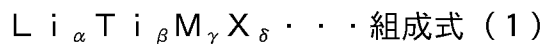
前記Mは、Ca、Mg、Al、Y、およびZrからなる群より選択される少なくとも1つを含む、技術1から3のいずれか1項に記載の正極材料。このような構成によれば、第1固体電解質は、高いイオン伝導度を示す。

[0090] (技術5)

前記Mは、Alを含む、技術1から4のいずれか1項に記載の正極材料。このような構成によれば、第1固体電解質は、高いイオン伝導度を示す。

[0091] (技術6)

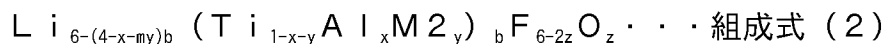
前記第1固体電解質は、下記の組成式(1)により表され、



ここで、上記の組成式(1)において、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ および $\delta$ は、それぞれ独立して、0より大きい値である、技術1から5のいずれか1項に記載の正極材料。組成式(1)で表される第1固体電解質を電池に用いた場合、電池の出力特性を向上させることができる。

[0092] (技術7)

前記第1固体電解質は、下記の組成式(2)により表され、



ここで、上記の組成式(2)において、M2はZr、Ni、Fe、およびCrからなる群より選択される少なくとも1つであり、mは前記M2の価数であり、かつ、 $0.1 < x < 0.9$ 、 $0 \leq y < 0.1$ 、 $0 \leq z < 0.1$ 、および、 $0.8 < b \leq 1.2$ が充足される、技術1から6のいずれか1項に記載の正極材料。このような構成によれば、電池の出力特性を向上させること

ができる。

[0093] (技術8)

技術1から7のいずれか1項に記載の正極材料を備えた、正極。このような構成によって、電池の内部抵抗の増加を抑制することができる。

[0094] (技術9)

技術8に記載の正極を備えた、電池。このような構成によって、電池の内部抵抗の増加を抑制することができる。

## 実施例

[0095] 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。なお、本開示の電極および電池は、以下の実施例に限定されない。

[0096] <実施例1>

[第1固体電解質の作製]

露点 $-60^{\circ}\text{C}$ 以下のアルゴングローブボックス内で、原料粉末である $\text{LiF}$ 、 $\text{TiF}_4$ 、および $\text{AlF}_3$ を $\text{LiF}:\text{TiF}_4:\text{AlF}_3=2.5:0.5:0.5$ のモル比で秤量した。これらを乳鉢で粉砕および混合して混合物を得た。得られた混合粉は、遊星型ボールミルを用い、12時間、 $500\text{rpm}$ でミリング処理された。このようにして、実施例1の第1固体電解質として、ハロゲン化物固体電解質の粉末が得られた。実施例1による第1固体電解質は、 $\text{Li}_{2.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{F}_6$  (以下、「LTA F」と記載する) により表される組成を有していた。

[0097] [被覆活物質の作製]

正極活物質として、 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$  (以下、「NCA」と記載する) の粉末を用意した。NCAの表面上にLTA Fでできた被覆層を形成した。被覆層は、粒子混合装置 (BALANCE GRAN、フロイント・ターボ社製) を用いたせん断処理により形成した。具体的には、NCAとLTA Fとを $98.9:1.1$ の質量比となるように秤量し、回転数: $3100\text{rpm}$ 、処理時間1時間の条件で処理した。これにより、実施例1の被覆活物質を得た。実施例1の被覆活物質の比表面積は $0.68\text{m}^2/\text{g}$ であった。

## [0098] [第2固体電解質の作製]

露点 $-60^{\circ}\text{C}$ 以下のアルゴングローブボックス内で、原料粉末である $\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{P}_2\text{S}_5$ 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。これらを乳鉢で粉碎および混合して混合物を得た。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の条件で混合物をミリング処理した。これにより、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、 $270^{\circ}\text{C}$ 、2時間の条件で熱処理した。これにより、第2固体電解質としてガラスセラミックス状の硫化物固体電解質である $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ （以下、「LPS」と記載する）を得た。

## [0099] [正極材料の作製]

アルゴングローブボックス内で、被覆活物質と硫化物固体電解質との体積比率が70:30、となるように、実施例1の被覆活物質およびLPSを秤量した。これらをメノウ乳鉢で混合することで、実施例1の正極材料を作製した。

## [0100] &lt;実施例2&gt;

NCAとLTAfとの質量比率を98.39:1.61に変更したことを除き、実施例1と同じ方法で実施例2の被覆活物質を得た。実施例2の被覆活物質の比表面積は $0.81\text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0101] 実施例2の被覆活物質を用いて、実施例1と同様にして実施例2の正極材料を得た。

## [0102] &lt;実施例3&gt;

NCAとLTAfとの質量比率を97.55:2.45に変更したことを除き、実施例1と同じ方法で実施例3の被覆活物質を得た。実施例3の被覆活物質の比表面積は $1.10\text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0103] 実施例3の被覆活物質を用いて、実施例1と同様にして実施例3の正極材料を得た。

## [0104] &lt;実施例4&gt;

NCAとLTA Fとの質量比率を96.42:3.58に変更したことを除き、実施例1と同じ方法で実施例4の被覆活物質を得た。実施例4の被覆活物質の比表面積は $1.15 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0105] 実施例4の被覆活物質を用いて、実施例1と同様にして実施例4の正極材料を得た。

[0106] <実施例5>

NCAとLTA Fとの質量比率を95.99:4.01に変更したことを除き、実施例1と同じ方法で実施例5の被覆活物質を得た。実施例5の被覆活物質の比表面積は $1.16 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0107] 実施例5の被覆活物質を用いて、実施例1と同様にして実施例5の正極材料を得た。

[0108] <比較例1>

LTA Fを被覆していないNCAを比較例1の活物質として用いた。比較例1の活物質の比表面積は $0.55 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0109] 実施例1から5および比較例1の正極材料において、NCAおよびLTA Fの合計質量に対するLTA Fの質量の比率は、百分率で表して、表1に示す通りであった。表1中、「NCAおよびLTA Fの合計質量に対するLTA Fの質量の比率」を「 $LTA F / (LTA F + NCA)$  (質量%)」で表す。

[0110] [電池の作製]

14mgのNCAが含まれるように正極材料を秤量した。絶縁性を有する外筒の中にLPSと正極材料とをこの順に積層した。得られた積層体を720MPaの圧力で加圧成形した。次に、LPS層に接するように金属リチウムを配置し、再度40MPaの圧力にて加圧成形した。これにより、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。次に、積層体の上下にステンレス鋼製の集電体を配置した。各集電体に集電リードを取り付けた。次に、絶縁性フェルールを用いて外筒を密閉することで外筒の内部を外気雰囲気から遮断した。以上の工程を経て、実施例1から5および比較例1の電

池を作製した。4本のボルトで電池を上下から拘束することで、電池に面圧150MPaの圧力を印加した。

[0111] [保存試験]

電池を25℃の恒温槽に配置した。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147μAで電圧4.3Vに達するまで電池を定電流充電した。その後、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147μAで電圧3.7Vに達するまで電池を定電流放電した。その後、電池の理論容量に対して46.4Cレートとなる電流値0.136Aで0.1秒間定電流放電し、そのときの降下電圧から、保存試験前の電池の抵抗値を求めた。

[0112] 次に、恒温槽の内部温度を80℃に変更し、4.1Vに充電した状態で電池を1週間保存した。

[0113] 次に、恒温槽の内部温度を25℃に戻し、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147μAで電圧4.3Vに達するまで電池を定電流充電した。その後、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147μAで電圧3.7Vに達するまで電池を定電流放電した。その後、電池の理論容量に対して46.4Cレートとなる電流値0.136Aで0.1秒間定電流放電し、そのときの降下電圧から保存試験後の電池の抵抗値を求めた。

[0114] 保存試験結果を表1に示す。表1において、「抵抗増加率」は、数式： $100 \times (\text{保存試験後の抵抗値}) / (\text{保存試験前の抵抗値})$ によって算出される値である。

[0115]

[表1]

	LTAF/(LTAF+NCA) (質量%)	被覆活物質の 比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	保存試験前 抵抗値 (Ω)	保存試験後 抵抗値 (Ω)	抵抗増加率 (%)
実施例1	1.10	0.68	3.5	4	114.3
実施例2	1.61	0.81	3.5	3.9	111.4
実施例3	2.45	1.10	3.7	4.2	113.5
実施例4	3.58	1.15	3.7	4.2	113.5
実施例5	4.01	1.16	3.8	4.2	110.5
比較例1	0	-	15.7	73.9	470.7

## [0116] &lt;考察&gt;

表1に示すように、正極活物質に対しハロゲン化物固体電解質である第1固体電解質が被覆された実施例1から5では、保存による抵抗増加が抑制された。また、実施例1から5は、比較例1よりも保存試験前の抵抗値が小さかった。これは、正極活物質から放出される酸素と硫化物固体電解質との反応が抑制されたことによるものと推測される。このように、実施例1から5では、電池の内部抵抗の値、および保存による内部抵抗の増加が抑制された。

[0117] なお、Alに代えて、LiおよびTi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、例えば、Ca、Mg、Al、Y、またはZr、を用いた場合にも、ハロゲン化物固体電解質は同程度のイオン伝導度を示すことが確かめられている（例えば、本願出願人による特願2020-048461）。したがって、Alに代えて、または、Alとともに、これらの元素からなる群より選択される少なくとも1つを含むハロゲン化物固体電解質を用いることができる。この場合においても、電池の充放電が可能であり、硫化物固体電解質の酸化反応を抑制して抵抗の増大を抑制する効果が得られる。

[0118] また、硫化物固体電解質の酸化は、主に、硫化物固体電解質が正極活物質に接して硫化物固体電解質から電子が引き抜かれることによって起こる。したがって、本開示の技術によれば、NCA以外の活物質を用いた場合でも硫化物固体電解質の酸化を抑制する効果が得られる。

## 産業上の利用可能性

[0119] 本開示の技術は、例えば、全固体リチウム二次電池に有用である。

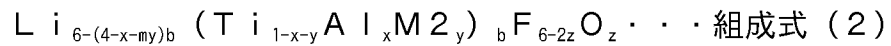
## 請求の範囲

- [請求項1] 正極活物質、および第1固体電解質を含み、かつ前記正極活物質の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層を含む被覆活物質と、  
第2固体電解質と、  
を備え、  
前記第1固体電解質は、Li、Ti、M、およびXを含み、  
前記Mは、LiおよびTi以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つであり、  
前記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つであり、  
前記第2固体電解質は、LiおよびSを含み、  
前記正極活物質および前記第1固体電解質の合計質量に対する前記第1固体電解質の質量の比率が1.00%以上かつ4.10%以下である、  
正極材料。
- [請求項2] 前記比率が1.6%以上かつ3.6%以下である、  
請求項1に記載の正極材料。
- [請求項3] 比表面積が0.6 m<sup>2</sup>/g以上かつ1.4 m<sup>2</sup>/g以下である、  
請求項1に記載の正極材料。
- [請求項4] 前記Mは、Ca、Mg、Al、Y、およびZrからなる群より選択される少なくとも1つを含む、  
請求項1に記載の正極材料。
- [請求項5] 前記Mは、Alを含む、  
請求項1に記載の正極材料。
- [請求項6] 前記第1固体電解質は、下記の組成式(1)により表され、  
$$Li_{\alpha}Ti_{\beta}M_{\gamma}X_{\delta} \cdots \text{組成式(1)}$$
  
ここで、上記の組成式(1)において、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ および $\delta$ は、それぞれ独立して、0より大きい値である、

請求項 1 に記載の正極材料。

[請求項7]

前記第 1 固体電解質は、下記の組成式 (2) により表され、



ここで、上記の組成式 (2) において、M2 は Zr、Ni、Fe、および Cr からなる群より選択される少なくとも 1 つであり、m は前記 M2 の価数であり、かつ、

$0.1 < x < 0.9$ 、 $0 \leq y < 0.1$ 、 $0 \leq z < 0.1$ 、および、 $0.8 < b \leq 1.2$  が充足される、

請求項 1 に記載の正極材料。

[請求項8]

請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の正極材料を備えた、正極。

[請求項9]

請求項 8 に記載の正極を備えた、電池。

[図1]

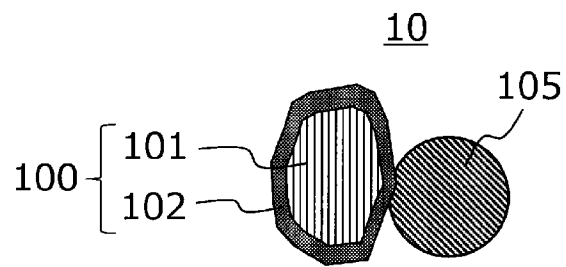


FIG. 1

[図2]

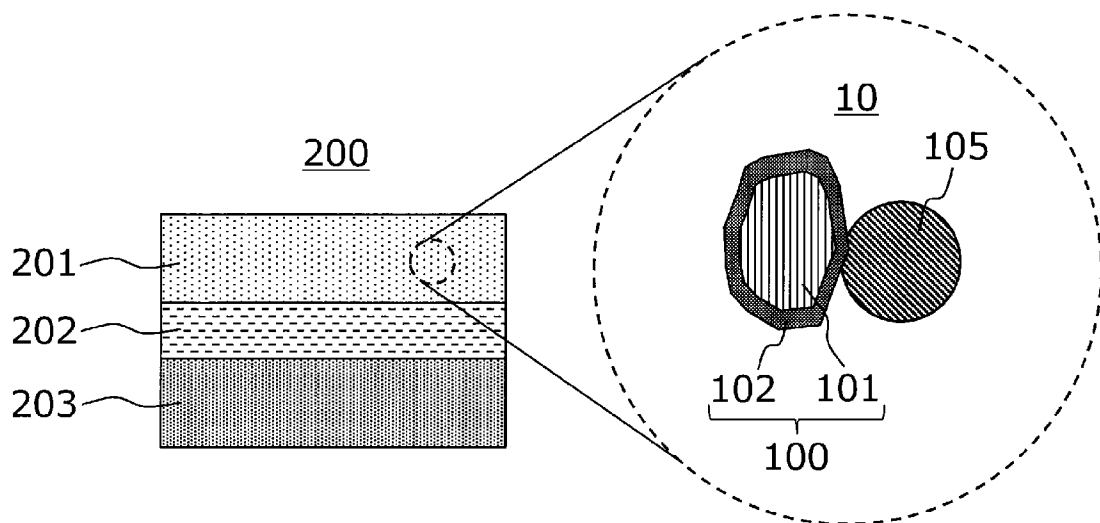


FIG. 2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/001656

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01M 4/36</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/13</i> (2010.01)j; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i; <i>H01B 1/06</i> (2006.01)n; <i>H01B 1/08</i> (2006.01)n FI: H01M4/36 C; H01M4/13; H01M4/62 Z; H01B1/06 A; H01B1/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/36; H01M4/13; H01M4/62; H01B1/06; H01B1/08		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2022/224505 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 27 October 2022 (2022-10-27) paragraphs [0220]-[0231]	1-2, 4-9
Y		3
X	WO 2022/255002 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 08 December 2022 (2022-12-08) paragraphs [0110]-[0112], [0221]-[0224]	1-2, 4-9
Y		3
X	WO 2022/255003 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 08 December 2022 (2022-12-08) paragraphs [0107]-[0109], [0214]-[0217]	1-2, 4-9
Y		3
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 <b>01 March 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>19 March 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/001656

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2021/205821 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 14 October 2021 (2021-10-14) claims 1, 4-5, 21	1-9
Y	WO 2022/004397 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 06 January 2022 (2022-01-06) paragraphs [0040]-[0048]	1-9
Y	WO 2022/209686 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 06 October 2022 (2022-10-06) paragraphs [0023]-[0028], [0061]-[0072]	1-9
Y	WO 2022/255026 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 08 December 2022 (2022-12-08) paragraphs [0135]-[0136]	3
Y	WO 2022/254985 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 08 December 2022 (2022-12-08) paragraphs [0132]-[0134]	3

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2024/001656**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2022/224505	A1	27 October 2022	CN	117203794	A	
WO	2022/255002	A1	08 December 2022	(Family: none)			
WO	2022/255003	A1	08 December 2022	(Family: none)			
WO	2021/205821	A1	14 October 2021	US	2023/0019252	A1	
				claims 1, 4-5, 21			
				EP	4134350	A1	
				CN	115336036	A	
WO	2022/004397	A1	06 January 2022	US	2023/0106765	A1	
				paragraphs [0059]-[0067]			
				EP	4174022	A1	
				CN	115916703	A	
WO	2022/209686	A1	06 October 2022	CN	117083735	A	
WO	2022/255026	A1	08 December 2022	(Family: none)			
WO	2022/254985	A1	08 December 2022	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01B 1/06(2006.01)n; H01B 1/08(2006.01)n FI: H01M4/36 C; H01M4/13; H01M4/62 Z; H01B1/06 A; H01B1/08		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/36; H01M4/13; H01M4/62; H01B1/06; H01B1/08 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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
X	WO 2022/224505 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 27.10.2022 (2022-10-27) 段落0220-0231	1-2, 4-9
Y		3
X	WO 2022/255002 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 08.12.2022 (2022-12-08) 段落0110-0112、0221-0224	1-2, 4-9
Y		3
X	WO 2022/255003 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 08.12.2022 (2022-12-08) 段落0107-0109、0214-0217	1-2, 4-9
Y		3
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 01.03.2024	国際調査報告の発送日 19.03.2024	
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） 前田 寛之 4X 2930 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

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
Y	WO 2021/205821 A1 (パナソニック IPマネジメント株式会社) 14.10.2021 (2021 - 10 - 14) 請求項 1、4 - 5、21	1-9
Y	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) 段落 0040 - 0048	1-9
Y	WO 2022/209686 A1 (パナソニック IPマネジメント株式会社) 06.10.2022 (2022 - 10 - 06) 段落 0023 - 0028、0061 - 0072	1-9
Y	WO 2022/255026 A1 (パナソニック IPマネジメント株式会社) 08.12.2022 (2022 - 12 - 08) 段落 0135 - 0136	3
Y	WO 2022/254985 A1 (パナソニック IPマネジメント株式会社) 08.12.2022 (2022 - 12 - 08) 段落 0132 - 0134	3

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/JP2024/001656

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2022/224505 A1	27.10.2022	CN 117203794 A	
WO 2022/255002 A1	08.12.2022	(ファミリーなし)	
WO 2022/255003 A1	08.12.2022	(ファミリーなし)	
WO 2021/205821 A1	14.10.2021	US 2023/0019252 A1 請求項1、4-5、21 EP 4134350 A1 CN 115336036 A	
WO 2022/004397 A1	06.01.2022	US 2023/0106765 A1 段落0059-0067 EP 4174022 A1 CN 115916703 A	
WO 2022/209686 A1	06.10.2022	CN 117083735 A	
WO 2022/255026 A1	08.12.2022	(ファミリーなし)	
WO 2022/254985 A1	08.12.2022	(ファミリーなし)	