

(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12月26日(26.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/262259 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/019513

(22) 国際出願日: 2024年5月28日(28.05.2024)

(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 2023-102656 2023年6月22日(22.06.2023) 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2番6号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 西尾 勇祐 (NISHIO Yusuke), 宮武 和史 (MIYATAKE Kazufumi), 岩本 和也 (IWAMOTO Kazuya).

(74) 代理人: 鎌田 健司, 外(KAMATA Kenji et al.); 〒5710057 大阪府門真市元町2番6

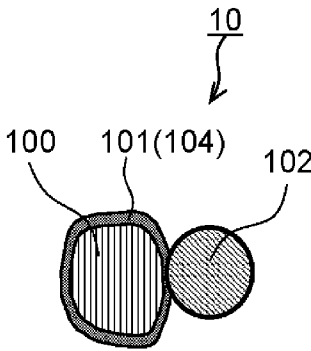
号 パナソニックIPマネジメント株式会社内 Osaka (JP).

(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, 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,

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

(54) 発明の名称: 正極材料、正極及び電池



(57) Abstract: A positive electrode material 10 according to the present disclosure comprises: a positive electrode active material 100; a coating layer 104 that includes a first solid electrolyte 101 and covers at least a part of the surface of the positive electrode active material 100; and a second solid electrolyte 102. The first solid electrolyte 101 contains Li, Al, and X and does not contain Ti. X is at least one selected from the group consisting of F, Cl, Br, and I. The ratio of the volume of the first solid electrolyte 101 to the total volume of the first solid electrolyte 101 and the positive electrode active material 100 is 1.0-16.0%.

(57) 要約: 本開示の正極材料10は、正極活物質100と、第1固体電解質101を含み、正極活物質100の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層104と、第2固体電解質102と、を備え、第1固体電解質101は、Li、Al、およびXを含み、かつ、Tiを含まず、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、第1固体電解質101と正極活物質100との合計体積に対する第1固体電解質101の体積の比率が1.0%以上かつ16.0%以下である。

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、正極及び電池

技術分野

[0001] 本開示は、正極材料、正極及び電池に関する。

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活物質の製造方法と、それ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：特開2016-18735号公報

発明の概要

[0004] 従来技術においては、充放電サイクルに対する電池の劣化耐性を向上させることが望まれている。

[0005] 本開示は、
正極活物質と、
第1固体電解質を含み、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と、
第2固体電解質と、
を備え、
前記第1固体電解質は、Li、Al、およびXを含み、かつ、Tiを含まず、
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1固体電解質と前記正極活物質との合計体積に対する前記第1固体電解質の体積の比率が1.0%以上かつ16.0%以下である、
正極材料を提供する。

[0006] 本開示の正極材料によれば、充放電サイクルに対する電池の劣化耐性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、変形例に係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は副反応を起こしにくく、良好なサイクル特性を有すると認識されているが、常にそうであるとは限らない。例えば、充電末期に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、電池の内部抵抗を上昇させる。その結果、充放電に伴い容量が減少する。したがって、固体電解質を用いた電池についても、サイクル特性を更に向上させることが期待されている。

[0009] 以下、本開示の実施形態について、図面を参照しながら説明する。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、正極活物質100、第1固体電解質101および第2固体電解質102を有する。第1固体電解質101は、正極活物質100の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層104に含まれている。

[0011] 第1固体電解質101は、Li、Al、およびXを含み、かつ、Tiを含まない。Xは、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つである。正極材料10において、第1固体電解質101と正極活物質100との合計体積 V_t に対する第1固体電解質の体積 V_1 の比率 V_1/V_t が1.0%以上かつ16.0%以下である。

[0012] 第1固体電解質101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101で正極活物質100を被覆することによって、正極活物質100と第2固体電解質102との反応による第2固体電解質102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。また、第1固体電解質101は、Tiを含まないので耐久性が向上する。

[0013] 上記の比率 V_1/V_t が低すぎる場合、第1固体電解質101が不足し、第2固体電解質102の酸化反応を抑制する効果が十分に得られない可能性がある。上記の比率 V_1/V_t が高すぎる場合、正極材料10のイオン伝導度が不足することが懸念される。比率 V_1/V_t は、1.1%以上かつ15.1%以下であってもよく、3.0%以上かつ10.0%以下であってもよく、3.1%以上かつ8.1%以下であってもよく、4.0%以上かつ10.0%以下であってもよく、4.1%以上かつ8.1%以下であってもよい。このような構成によれば、電池の初期性能と充放電サイクルに対する劣化耐性とを両立することができる。

[0014] 第1固体電解質101と正極活物質100との合計体積 V_t は、第1固体電解質101の体積 V_1 と正極活物質100の体積 V_p との和である。第1固体電解質101の体積 V_1 は、正極材料10の粉末における第1固体電解質101の合計体積である。正極活物質100の体積 V_p は、正極材料10の粉末における正極活物質100の合計体積である。つまり、上記の比率 V_1/V_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。

[0015] 正極材料10において、第1固体電解質101と第2固体電解質102との合計体積 V_{12} に対する第1固体電解質の体積 V_1 の比率 V_1/V_{12} が1.0%以上かつ25.0%以下であってもよい。

[0016] 上記の比率 V_1/V_{12} が低すぎる場合、第1固体電解質101が不足し、第2固体電解質102の酸化反応を抑制する効果が十分に得られない可能性がある。上記の比率 V_1/V_{12} が高すぎる場合、正極材料10のイオン伝導度が不足することが懸念される。比率 V_1/V_{12} は、1.5%以上か

つ24. 2%以下であってもよく、4. 0%以上かつ15. 0%以下であってもよく、4. 4%以上かつ12%以下であってもよく、5. 5%以上かつ15. 0%以下であってもよく、5. 8%以上かつ12%以下であってもよい。このような構成によれば、電池の初期性能と充放電サイクルに対する劣化耐性とを両立することができる。

[0017] 第1固体電解質101と第2固体電解質102との合計体積 V_{12} は、第1固体電解質101の体積 V_1 と第2固体電解質102の体積 V_2 との和である。第1固体電解質101の体積 V_1 は、正極材料10の粉末における第1固体電解質101の合計体積である。第2固体電解質102の体積 V_2 は、正極材料10の粉末における第2固体電解質102の合計体積である。つまり、上記の比率 V_1/V_{12} 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。

[0018] 上記の比率 V_1/V_t および比率 V_1/V_{12} は、材料の仕込み量から算出することが可能であり、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。すなわち、正極材料10を用いた正極の断面を走査型電子顕微鏡（SEM-EDX）で観察し、元素の二次元マッピング像を取得する。二次元マッピング像は解像度 1280×960 、倍率1000倍から3000倍、加速電圧5kVで取得することで比率の算出が可能である。元素の二次元マッピング像を分析し、正極活物質100、第1固体電解質101、第2固体電解質102のそれぞれに含まれる元素の画素数から正極活物質100の占有領域、第1固体電解質101の占有領域および第2固体電解質102の占有領域を特定することができる。SEM-EDX観察と集束イオンビーム（FIB）装置等によるエッチング加工とを繰り返し、取得した像を再構築する。これにより、正極材料10を用いた正極の立体的な構造情報が得られる。立体的な構造情報から、比率 V_1/V_t および比率 V_1/V_{12} を求めることができる。この方法は、しばしば、三次元SEM観察法と呼ばれる。

[0019] 正極材料10において、正極活物質100の体積と固体電解質の体積との比率「 $v_1 : 100 - v_1$ 」が $30 \leq v_1 \leq 95$ を満たしてもよい。 $30 \leq$

v 1 が満たされる場合、電池のエネルギー密度が十分に確保される。v 1 ≦ 95 が満たされる場合、電池の高出力での動作が可能となる。「固体電解質の体積」は、第1固体電解質101と第2固体電解質102との合計体積である。

[0020] 本実施の形態において、第2固体電解質102は、被覆層104を介して正極活物質100と接している。このような構成に本開示の技術を適用することによって、よい高い効果が得られる。

[0021] <正極活物質>

正極活物質100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100としては、リチウム含有遷移金属酸化物などのリチウム含有金属酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸塩、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挙げられる。ここで、遷移金属とは、例えばIUPACの“Gold Book”、“Red Book”に記載の定義に従い、d¹⁰元素（第12族のZn, Cd, Hg）、ランタノイド（La (5d¹ 6s²) は除く）およびアクチノイド（Ac (6d¹ 7s²) は除く）は含まれない範囲であってもよい。正極活物質100として、層状岩塩構造を有する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。層状岩塩構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物としては、Li(Ni, Co, Al)O₂、Li(Ni, Co, Mn)O₂、LiCoO₂などが挙げられる。これらの材料に含まれた元素の一部を他の少量の元素で置換することによって、特性を改善することもできる。

[0022] 本開示において、「(A, B, C)」は、「A、B、およびCからなる群より選択される少なくとも1つ」を意味する。

[0023] 正極活物質100としてのリチウム含有遷移金属酸化物は、層状岩塩構造を有するとともに、LiおよびNiを含んでいてもよい。このような構成によれば、電池が良好な出力特性を有することが期待できる。

- [0024] 層状岩塩構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物においては、リチウム以外のカチオンの合計物質質量に対するNiの物質質量の比率が高い場合に、単位重量あたりの充放電容量が大きくなる。リチウム含有遷移金属酸化物において、Li以外のカチオンの物質質量の合計に対するNiの物質質量の比率は、例えば、0.6以上である。Li以外のカチオンの物質質量の合計に対するNiの物質質量の比率の上限値は、例えば、0.95である。
- [0025] なお、Niの物質質量の比率が高い場合、充放電サイクルに対する電池の耐久性の課題が顕在化する傾向にある。そのため、Niの物質質量の比率が高い正極活物質を用いた電池に本開示の技術を適用することが特に有効である。
- [0026] 正極活物質100は、例えば、粒子の形状を有する。正極活物質100の粒子の形状は特に限定されない。正極活物質100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。
- [0027] 正極活物質100のメジアン径は、0.1 μ m以上かつ100 μ m以下であってもよい。正極活物質100のメジアン径が0.1 μ m以上の場合、正極材料10において、正極活物質100と第1固体電解質101と第2固体電解質102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。正極活物質100のメジアン径が100 μ m以下の場合、正極活物質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。
- [0028] 正極活物質100のメジアン径は、第2固体電解質102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100と第2固体電解質102とが良好な分散状態を形成できる。
- [0029] 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。
- [0030] <第1固体電解質>
- 第1固体電解質101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。第1固体電解質101の原料、第1

固体電解質101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。第1固体電解質101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。

[0031] 第1固体電解質101は、Li、Al、およびXを含む材料であり、Tiを含まない材料である。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101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。

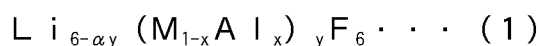
[0032] 「Tiを含まない材料」とは、原料としてTiを積極的に使用せずに合成された材料を意味する。

[0033] 第1固体電解質101は、Li、TiおよびAl以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つの元素を含んでもよい。Alを異種元素で置換することによって、リチウムイオン伝導度の向上、機械的特性の改善などの様々な効果が期待できる。

[0034] 「半金属元素」とは、B、Si、Ge、As、Sb、およびTeである。
「金属元素」とは、周期表第1族から第12族中に含まれる全ての元素（ただし、水素を除く）、および、周期表第13族から第16族に含まれる全ての元素（ただし、B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S、およびSeを除く）である。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。

[0035] 第1固体電解質101は、Zr、Y、Ca、およびMgからなる群より選択される少なくとも1つを含んでもよい。このような元素を含むことによって、第1固体電解質101が高いリチウムイオン伝導度を示す。

[0036] 第1固体電解質101は、組成式(1)



(式中、MはTiおよびAl以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つの元素であり、 α は $(\text{M}_{1-x} \text{Al}_x)$ の平均価数で

あり、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y \leq 1.5$ が充足される)により表される相を含んでいてもよい。

[0037] 組成式(1)で表される相を含む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LiFなどのハロゲン化物と比較して、高いイオン伝導度を有する。そのため、組成式(1)で表される相を含むハロゲン化物固体電解質が電池に含まれる場合、電池の充放電効率を向上させることができる。

[0038] 第1固体電解質101は、実質的に、Li、Al、およびXからなってもよい。ここで、「第1固体電解質101が、実質的に、Li、Al、およびXからなる」とは、第1固体電解質101を構成する全元素の物質量の合計に対する、Li、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。第1固体電解質101は、不可避不純物を除き、Li、Al、およびXのみからなってもよい。

[0039] 第1固体電解質101を構成するアニオンの物質量の合計に対する、Fの物質量の比率は、0.5以上かつ1.0以下であってもよい。このような構成によれば、第1固体電解質101の酸化耐性が向上する。当該比率は、1.0であってもよい。すなわち、アニオンがFのみであってもよい。このような構成によれば、第1固体電解質101がより高い酸化耐性を有することが期待できる。

[0040] 第1固体電解質101において、Li以外のカチオンの物質量に対するLiの物質量の比率は、1.5以上かつ6.0以下であってもよい。このような構成によれば、第1固体電解質101のリチウムイオン伝導度を向上させることができる。

[0041] 第1固体電解質101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。

[0042] 第1固体電解質101の形状は、例えば、針状、球状、または楕円球状で

ある。第1固体電解質101は、粒子であってもよい。

[0043] 第1固体電解質101の形状が、例えば、粒子状（例えば、球状）である場合、第1固体電解質101は、 $0.001\mu\text{m}$ 以上かつ $100\mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有していてもよい。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。

[0044] 第1固体電解質101は、正極活物質100の表面を被覆する被覆層104をなす。被覆層104の厚さは、例えば、 1nm 以上かつ 500nm 以下である。被覆層104の厚さが適切に調整されていると、正極活物質100と第2固体電解質102との接触が十分に抑制されうる。被覆層104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、被覆された活物質の断面を電子顕微鏡で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104の厚さとみなすことができる。

[0045] 第1固体電解質101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、極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。第1固体電解質101は、ハロゲン元素以外のアニオンとして、更に酸素を含んでいてもよい。

[0046] <ハロゲン化物固体電解質の製造方法>

第1固体電解質101としての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うる。

[0047] 目的とする組成となるように、原料粉末が用意され、混合される。原料粉末は、例えば、ハロゲン化物であってもよい。

[0048] 一例として、目的とする組成が Li_3AlF_6 である場合、 LiF および Al

F_3 が3 : 1程度のモル比で混合される。合成プロセスにおいて生じうる組成変化を相殺するように、予め調整されたモル比で原料粉末が混合されてもよい。

[0049] 原料粉末を、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、原料粉末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°C 以上かつ 400°C 以下で、1時間以上行うことが望ましい。焼成における組成変化を抑制するために、原料粉末は石英管のような密閉容器内で焼成されることが望ましい。

[0050] これらの工程を経て、ハロゲン化物固体電解質が得られる。

[0051] <第2固体電解質>

第2固体電解質102は、ハロゲン化物固体電解質、硫化物固体電解質、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つを含んでいてもよい。

[0052] ハロゲン化物固体電解質としては、第1固体電解質101として先に説明した材料が挙げられる。第2固体電解質102の組成は、第1固体電解質101の組成と同じであってもよく、異なってもよい。

[0053] 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。

[0054] 酸化物固体電解質としては、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ およびその元素置換体に代表されるNASICON型固体電解質、 $(\text{LaLi})\text{TiO}_3$ などのペロブスカイト型固体電解質、 $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 Li_4SiO_4 、 LiGeO_4 およびそれらの元素置換体に代表される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に代表されるガーネット型固体電解質、 Li_3PO_4 およびそのN置換体、 LiBO_2 、 Li_3BO_3 などのLi-B-O化合物を含むベース材料に 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使用されうる。

[0055] 高分子固体電解質としては、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、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 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。

[0056] 錯体水素化物固体電解質としては、 $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ 、 $\text{LiBH}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ などが使用されうる。

[0057] 第2固体電解質102は、LiおよびSを含んでいてもよい。言い換えれば、第2固体電解質102は、硫化物固体電解質を含んでいてもよい。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る。一方、硫化物固体電解質は、酸化耐性に劣ることがある。第2固体電解質102として硫化物固体電解質が電池に含まれている場合、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。

[0058] 硫化物固体電解質としては、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ などが使用されうる。これらに、 LiX 、 Li_2O 、 MO_q 、 Li_pMO_q などが添加されてもよい。「 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。「 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つである。「 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。

[0059] 第2固体電解質102は、固体電解質として挙げられた材料から選ばれる2種以上を含んでいてもよい。第2固体電解質102は、例えば、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いてもよい。

[0060] 第2固体電解質102は、第1固体電解質101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。

[0061] 第2固体電解質102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101にも当てはまる。

[0062] <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。

[0063] 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は、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン (SEBS)、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン (SEPS)、スチレン-エチレン-エチレン-プロピレン-スチレン (SEEPS)、ブチレンゴム (BR)、イソプレングム (IR)、クロロプレングム (CR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム (NBR)、スチレン-ブチレンゴム (SBR)、スチレン-ブタジエン-スチレン (SBS)、スチレン-イソプレレン-スチレン (SIS)、水素化イソプレングム (HIR)、水素化ブチルゴム (HIG)、水素化ニトリルゴム (HNBR)、水素化スチレン-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。

[0064] 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、天然黒鉛、人造黒鉛などのグラファイト類；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、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、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挙げられる。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。

[0065] <第1固体電解質の被覆方法>

正極活物質100は、以下の方法によって第1固体電解質101で被覆されうる。

[0066] 正極活物質100の粉末および第1固体電解質101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

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。

[0067] 第1固体電解質101で被覆された正極活物質100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100および第1固体電解質101に付与することを含む。正極活物質100と第1固体電解質101とは、適切な比率で混合される。

[0068] 第1固体電解質101で被覆された正極活物質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100と第1固体電解質101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。

[0069] 「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。

[0070] 「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。

[0071] 「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100と第1固体電解質101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、第1固体電解質101の厚さ、第1固体電解質101による正極活物質100の被覆率などを制御できる。

[0072] ただし、上記の装置による処理は必須ではない。第1固体電解質101で被覆された活物質は、乳鉢、ミキサーなどを使って正極活物質100と第1固体電解質101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100の表面に第1固体電解質101を堆積させてもよい。

[0073] 層状岩塩構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物は、Ni比率が高くなると水と反応しやすい傾向にある。例えば、リチウム含有遷移金属酸化物と水との反応によって、活物質の粒子の表面に反応層が形成されやすい。反応層は、それ自体が充放電の際に抵抗層となり、電池の性能の低下を招く。そのため、Ni比率が高い場合には水を用いない被覆方法が望ましい。ただし、このことは必須条件ではない。

[0074] <正極材料の製造方法>

正極材料10は、第1固体電解質101で被覆された正極活物質100と第2固体電解質102とを混合することによって得られる。第1固体電解質101で被覆された正極活物質100と第2固体電解質102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第1固体電解質101で被覆された正極活物質100と第2固体電解質102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第1固体電解質101で被覆された正極活物質100と第2固体電解質102とを混合してもよい。正極スラリー作製時に溶媒中で、ホモジナイザーなどの混合装置を使用して両者を混合してもよい。

[0075] (変形例)

図2は、変形例に係る正極材料20の概略構成を示す断面図である。正極材料20は、正極活物質100、被覆層105および第2固体電解質102

を有する。被覆層105は、第1固体電解質101および下地材料103を含む。正極活物質100は、下地材料103および第1固体電解質101の順番で被覆されている。被覆層105は、下地材料103を含む第1部分と第1固体電解質101を含む第2部分とを有する。

[0076] 下地材料103は、酸化物材料、酸化物固体電解質などの電子伝導性が低い材料を含んでいてもよい。

[0077] 酸化物材料としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 Nb_2O_5 、 WO_3 、 ZrO_2 などが挙げられる。酸化物固体電解質としては、 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、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 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 化合物などが挙げられる。下地材料103は、これらから選ばれる1種であってもよく、2種以上の混合物であってもよい。

[0078] 下地材料103は、リチウムイオン伝導性を有する固体電解質を含んでいてもよい。下地材料103は、典型的には、リチウムイオン伝導性を有する酸化物固体電解質である。酸化物固体電解質は、高いイオン伝導度を有し、かつ、高電位安定性に優れている。下地材料103として酸化物固体電解質を用いることによって、電池の充放電効率を向上させることができる。

[0079] 下地材料103は、Nbを含む材料であってもよい。下地材料103は、典型的には、ニオブ酸リチウム(LiNbO_3)を含む。このような構成によれば、電池の充放電効率を向上させることができる。下地材料103である酸化物固体電解質として、先に説明した酸化物固体電解質を使用することも可能である。

[0080] 被覆層105において、下地材料103を含む第1部分の厚さは、例えば、1nm以上かつ500nm以下である。下地材料103を含む第1部分の厚さが適切に調整されていると、正極活物質100と第2固体電解質102

との接触が十分に抑制されうる。

- [0081] 正極活物質 100 の表面に被覆層 105 を形成する方法は特に限定されない。下地材料 103 を含む第 1 部分を形成したのち、先に説明した方法で第 1 固体電解質 101 を含む第 2 部分を形成することができる。下地材料 103 を含む第 1 部分を形成する方法としては、液相被覆法と気相被覆法とが挙げられる。
- [0082] 例えば、液相被覆法においては、下地材料 103 の前駆体溶液を正極活物質 100 の表面に塗布する。LiNbO₃ を含む層を形成する場合、前駆体溶液は、溶媒、リチウムアルコキシドおよびニオブアルコキシドの混合溶液（ゾル溶液）でありうる。リチウムアルコキシドとしては、リチウムエトキシドが挙げられる。ニオブアルコキシドとしては、ニオブエトキシドが挙げられる。溶媒は、例えば、エタノールなどのアルコールである。下地材料 103 の目標組成に応じて、リチウムアルコキシドおよびニオブアルコキシドの量を調整する。必要に応じて、前駆体溶液に水を加えてもよい。前駆体溶液は、酸性であってもよく、アルカリ性であってもよい。
- [0083] 前駆体溶液を正極活物質 100 の表面に塗布する方法は特に限定されない。例えば、転動流動造粒コーティング装置を用いて前駆体溶液を正極活物質 100 の表面に塗布することができる。転動流動造粒コーティング装置によれば、正極活物質 100 を転動および流動させつつ、正極活物質 100 に前駆体溶液を吹き付け、前駆体溶液を正極活物質 100 の表面に塗布することができる。これにより、正極活物質 100 の表面に前駆体被膜が形成される。その後、前駆体被膜によって被覆された正極活物質 100 を熱処理する。熱処理によって前駆体被膜のゲル化が進行し、下地材料 103 を含む第 1 部分が形成される。
- [0084] 気相被覆法としては、パルスレーザー堆積（Pulsed Laser Deposition: PLD）法、真空蒸着法、スパッタリング法、熱化学気相堆積（Chemical Vapor Deposition: CVD）法、プラズマ化学気相堆積法などが挙げられる。例えば、PLD 法においては、ターゲットとしてのイオン伝導材料にエネルギー

一の強いパルスレーザー（例えば、KrFエキシマレーザー、波長：248 nm）を照射し、昇華したイオン伝導材料を正極活物質100の表面に堆積させる。LiNbO₃を含む層を形成する場合、高密度に焼結したLiNbO₃がターゲットとして用いられる。

[0085] ただし、下地材料103を含む第1部分の形成方法は上記に限定されない。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下地材料103を含む第1部分が形成されてもよい。

[0086] （実施の形態2）

図3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および正極材料20の少なくとも1つを含む。本実施の形態によれば、優れた劣化耐性を有する正極201およびそれを有する電池200を提供できる。

[0087] 正極201および負極203のそれぞれの厚さは、10 μm以上かつ500 μm以下であってもよい。正極201および負極203の厚さが10 μm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 μm以下である場合、電池200の高出力での動作を実現する。

[0088] 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。

[0089] セパレータ層202の厚さは、1 μm以上かつ300 μm以下であってもよい。セパレータ層202の厚さが1 μm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 μm 以下の場合には、電池200の高出力での動作を実現しうる。

[0090] 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。

[0091] 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うる。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。

[0092] 負極活物質の粒子のメジアン径は、0.1 μm 以上かつ100 μm 以下であってもよい。

[0093] 負極203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。

[0094] （付記）

以上の記載より、下記の技術が開示される。

[0095] （技術1）

正極活物質と、

第1固体電解質を含み、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と、

第2固体電解質と、

を備え、

前記第1固体電解質は、Li、Al、およびXを含み、かつ、Tiを含まず、

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1固体電解質と前記正極活物質との合計体積に対する前記第1固体電解質の体積の比率が1.0%以上かつ16.0%以下である、

正極材料。

[0096] このような構成によれば、充放電サイクルに対する電池の劣化耐性を向上させることができる。

[0097] (技術2)

前記比率が3.0%以上かつ10.0%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、電池の初期性能と充放電サイクルに対する劣化耐性とを両立することができる。

[0098] (技術3)

前記比率が4.0%以上かつ10.0%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、電池の初期性能と充放電サイクルに対する劣化耐性とを両立することができる。

[0099] (技術4)

前記第2固体電解質は、LiおよびSを含む、技術1から3のいずれか1項に記載の正極材料。第2固体電解質として硫化物固体電解質が電池に含まれている場合、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。

[0100] (技術5)

前記第1固体電解質は、Li、TiおよびAl以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つの元素を含む、技術1から4のいずれか1項に記載の正極材料。Alを異種元素で置換することによって、リチウムイオン伝導度の向上、機械的特性の改善などの様々な効果が期待できる。

[0101] (技術6)

前記第1固体電解質は、Zr、Y、Ca、およびMg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5のいずれか1項に記載の正極材料。このような元素を含むことによって、第1固体電解質が高いリチウムイオン伝導度を示す。

[0102] (技術7)

前記第1固体電解質を構成するアニオンの物質量の合計に対する、Fの物

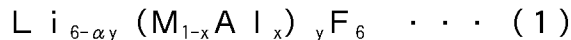
質量の比率は、0.5以上かつ1.0以下である、技術1から6のいずれか1項に記載の正極材料。このような構成によれば、第1固体電解質がより高い酸化耐性を有することが期待できる。

[0103] (技術8)

前記第1固体電解質において、Li以外のカチオンの物質量に対するLiの物質量の比率は、1.5以上かつ6.0以下である、技術1から7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固体電解質のリチウムイオン伝導度を向上させることができる。

[0104] (技術9)

前記第1固体電解質は、組成式(1)



(式中、MはTiおよびAl以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つの元素であり、 α は $(\text{M}_{1-x} \text{Al}_x)$ の平均価数であり、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y \leq 1.5$ が充足される)により表される相を含む、技術1から8のいずれか1項に記載の正極材料。組成式(1)で表される相を含む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LiFなどのハロゲン化物と比較して、高いイオン伝導度を有する。

[0105] (技術10)

前記正極活物質は、層状岩塩構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物を含み、前記リチウム含有遷移金属酸化物は、LiおよびNiを含む、技術1から9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、電池が良好な出力特性を有することが期待できる。

[0106] (技術11)

前記リチウム含有遷移金属酸化物において、Li以外のカチオンの物質量の合計に対するNiの物質量の比が、0.6以上である、技術10に記載の正極材料。層状岩塩構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物においては、リチウム以外のカチオンの合計物質量に対するNiの物質量の比率が高い場合に、単位重量あたりの充放電容量が大きくなる。

[0107] (技術12)

前記第2固体電解質は、前記被覆層を介して前記正極活物質と接している、技術1から11のいずれか1項に記載の正極材料。このような構成に本開示の技術を適用することによって、よい高い効果が得られる。

[0108] (技術13)

技術1から12のいずれか1項に記載の正極材料を備えた、正極。

[0109] (技術14)

技術13に記載の正極を備えた、電池。

[0110] 本開示によれば、優れた劣化耐性を有する正極およびそれを有する電池を提供できる。

実施例

[0111] 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。

[0112] <実施例1>

[第1固体電解質の作製]

-60°C以下の露点を有するアルゴン雰囲気中で、原料粉末であるLiF、およびAlF₃をLiF:AlF₃=3:1のモル比で秤量した。これらの原料粉末を1mm中のボール(25g)とともに、45ccの遊星型ボールミル用のポッドに投入した。γ-ブチロラクトン(GBL)を固形分比率が30%となるようにポッドに滴下した。ここで、固形分比率とは、{(投入原料の質量)/(投入原料の質量+投入溶媒の質量)}×100で算出される。遊星型ボールミルを用い、12時間、500rpmでミリング処理を行った。ミリング処理後、ボールを分離してスラリーが得られた。得られたスラリーを、マントルヒーターを用いて、窒素フロー下、270°Cで1時間乾燥させた。得られた固体物を乳鉢で粉砕することによって、実施例1によるハロゲン化物固体電解質の粉末を得た。実施例1によるハロゲン化物固体電解質は、Li₃AlF₆(以下LAFと表記)により表される組成を有していた。

[0113] [被覆層の形成]

正極活物質として、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ （以下、NCAと表記する）の粉末を用意した。NCAの表面上にLAFでできた被覆層を形成した。被覆層は、粒子複合化装置（ホソカワミクロン社製、NOB-MINI）を用いた圧縮せん断処理により形成した。具体的には、NCAとLAFとを98.9 : 1.1の体積比率となるように秤量し、ブレードクリアランス：2mm、回転数：8000rpm、処理時間：30min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。

[0114] [硫化物固体電解質の作製]

露点 -60°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 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°C 、2時間の条件で熱処理した。これにより、ガラスセラミックス状の固体電解質である $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ （以下、「LPS」と記載する）を得た。

[0115] [正極材料の作製]

アルゴングローブボックス内で、LAFとLPSとの体積比率が1.5 : 98.5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。NCAと固体電解質との体積比率において、「固体電解質」は、LAFおよびLPSの合計体積を意味する。

[0116] <実施例2>

NCAとLAFとの体積比率を96.9 : 3.1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。LAFとLPSとの体積比率を4.4 : 95.6に変更したことを除き、実施例1と同じ方法で実施例2の正極材料を得た。

[0117] <実施例3>

NCAとLAFとの体積比率を96.4:3.6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。LAFとLPSとの体積比率を5.1:94.9に変更したことを除き、実施例1と同じ方法で実施例3の正極材料を得た。

[0118] <実施例4>

NCAとLAFとの体積比率を95.9:4.1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。LAFとLPSとの体積比率を5.8:94.2に変更したことを除き、実施例1と同じ方法で実施例4の正極材料を得た。

[0119] <実施例5>

NCAとLAFとの体積比率を95.4:4.6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。LAFとLPSとの体積比率を6.6:93.4に変更したことを除き、実施例1と同じ方法で実施例5の正極材料を得た。

[0120] <実施例6>

NCAとLAFとの体積比率を94.4:5.6に変更したことを除き、実施例1と同じ方法で実施例6の被覆活物質を得た。LAFとLPSとの体積比率を8.1:91.9に変更したことを除き、実施例1と同じ方法で実施例6の正極材料を得た。

[0121] <実施例7>

NCAとLAFとの体積比率を91.9:8.1に変更したことを除き、実施例1と同じ方法で実施例7の被覆活物質を得た。LAFとLPSとの体積比率を12:88に変更したことを除き、実施例1と同じ方法で実施例7の正極材料を得た。

[0122] <実施例8>

NCAとLAFとの体積比率を84.9:15.1に変更したことを除き、実施例1と同じ方法で実施例8の被覆活物質を得た。LAFとLPSとの体積比率を24.2:75.8に変更したことを除き、実施例1と同じ方法

で実施例 8 の正極材料を得た。

[0123] <比較例 1 >

L A F で被覆されていない N C A を比較例 1 の正極活物質として用いた。

[0124] 実施例および比較例の被覆活物質において、L A F および N C A の合計体積に対する L A F の体積の比率は表 1 に示す通りであった。実施例および比較例の正極材料において、L A F および L P S の合計体積に対する L A F の体積の比率は表 1 に示す通りであった。

[0125] [正極の作製]

露点 - 6 0 ° C 以下のアルゴングローブボックス内で、正極材料、バインダ、溶媒および導電助剤を混合し、ホモジナイザーを用いて分散させ、正極材料のスラリーを作製した。スラリーを集電体上に塗布し、ホットプレート上で乾燥させることで、実施例 1 から 8 および比較例 1 の正極を作製した。

[0126] [電池の作製]

負極活物質として、チタン酸リチウム（以下、L T O と表記する）を用いた。露点 - 6 0 ° C 以下のアルゴングローブボックス内で、バインダ、溶媒、導電助剤および L P S を混合し、ホモジナイザーを用いて分散させた。これにより、バインダ、溶媒、導電助剤および L P S の混合物を得た。混合物に L T O を添加および混合し、ホモジナイザーで分散させ、負極材料のスラリーを作製した。スラリーを集電体上に塗布し、ホットプレート上で乾燥させることで、負極を作製した。L T O および L P S の混合比率は、体積比率で 6 5 : 3 5 であった。

[0127] L P S、バインダおよび溶媒を混合し、ホモジナイザーを用いて分散させた。これにより、L P S を含むスラリーを作製した。スラリーを基材に塗布し、ホットプレート上で乾燥させることで、電解質層を作製した。

[0128] 負極と電解質層とを積層し、加温しながら加圧成形した後に、電解質層から基材を除去した。次に、正極と負極との間に電解質層が配置されるように、電解質層に正極を積層し、加温しながら加圧成形した。得られた成形体に集電リードを取り付けた後、ラミネート包材に入れて包材を封止した。これ

により、実施例 1 から 8 および比較例 1 の電池を作製した。

[0129] [電池性能の評価]

電池を 25℃の恒温槽に配置した。(i) 電池の理論容量に対して 0.3 Cレート (3.3 時間率) となる電流値 0.4 mA で電圧 2.7 V まで定電流充電した後、電圧 2.7 V で定電圧充電し、0.01 Cレートとなる電流値 0.013 mA で充電を終了した。その後、0.3 Cレートで電圧 1.5 V まで定電流放電して 0.3 C 放電容量の初期値を測定した。(ii) 次に、再度 0.3 Cレートで電圧 2.7 V まで定電流充電した後、電圧 2.7 V で定電圧充電し、0.01 Cレートとなる電流値 0.013 mA で充電を終了した。その後、5 Cレートとなる電流値 6.7 mA で電圧 1.5 V まで定電流放電して 5 C 放電容量の初期値を測定した。(iii) 次に、再度 0.3 Cレートで電圧 2.7 V まで定電流充電した後、電圧 2.7 V で定電圧充電し、0.01 Cレートとなる電流値 0.013 mA で充電を終了した。その後、1 MHz から 0.01 Hz の周波数で、10 mV の振幅を印加することで電気化学インピーダンス測定を実施した。

[0130] その後、恒温槽内の温度を 60℃に変更し、5 Cレートの定電流充電を 2.7 V まで実施した。次に、定電圧充電を 0.3 Cレートの電流値に下がるまで実施した。更に、1 Cレートで定電流放電を 1.5 V まで実施した。これらの充放電を 100 サイクル実施した。

[0131] 再度、恒温槽の温度を 25℃に設定し、(i) (ii) (iii) の評価を実施した。

[0132] サイクル前の 0.3 C 放電容量に対するサイクル前の 5 C 放電容量の比率 (%) を算出した。算出結果を「サイクル前の 5 C / 0.3 C 放電容量比 (%)」として表 1 に示す。

[0133] サイクル後の 0.3 C 放電容量に対するサイクル後の 5 C 放電容量の比率 (%) を算出した。算出結果を「サイクル後の 5 C / 0.3 C 放電容量比 (%)」として表 1 に示す。表 1 において「サイクル後の 5 C / 0.3 C 放電容量比 (%)」は、サイクル前の 5 C / 0.3 C 放電容量比に対するサイク

ル後の5C/0.3C放電容量比の比率(%)で表される。

[0134] サイクル前の電気化学インピーダンス測定によって得られたCole-Coleプロットにおいて、電池のインピーダンスを表す円弧の高周波数側の実軸切片の値から低周波数側の実軸切片の値を引くことによってサイクル前の円弧抵抗を算出した。結果を表1に示す。

[0135] サイクル後の円弧抵抗を同じ方法で算出した。算出結果を「サイクル後の円弧抵抗(%)」として表1に示す。表1において「サイクル後の円弧抵抗(%)」は、サイクル前の円弧抵抗に対するサイクル後の円弧抵抗の比率(%)で表される。

[0136] [表1]

	LAF/ (LAF+NCA) (vol%)	LAF/ (LAF+LPS) (vol%)	サイクル前の 円弧抵抗 (Ω)	サイクル前の 5C/0.3C 放電容量比 (%)	サイクル後の 円弧抵抗* (%)	サイクル後の 5C/0.3C 放電容量比* (%)
実施例1	1.1	1.5	21.2	78.7	337	47.4
実施例2	3.1	4.4	3.5	83.9	160	84.2
実施例3	3.6	5.1	3.0	83.4	163	89.6
実施例4	4.1	5.8	3.2	83.8	145	89.9
実施例5	4.6	6.6	3.0	82.8	153	91.5
実施例6	5.6	8.1	3.2	81.9	137	93.9
実施例7	8.1	12.0	4.3	79.0	143	98.1
実施例8	15.1	24.2	15.9	58.4	131	86.6
比較例1	0.0	0.0	884.3	20.5	905	3.51

*サイクル後の円弧抵抗及び放電容量比はサイクル前の値に対する比率で表される

[0137] 表1に示すように、正極活物質をハロゲン化物固体電解質で被覆することによって、円弧抵抗が低減した。つまり、電池の出力特性が向上した。更に、充放電サイクルによる円弧抵抗の上昇率も大幅に低減された。つまり、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、これにより、初期の出力特性と共に充放電サイクルに対する劣化耐性が向上することが示唆された。

[0138] 円弧抵抗と同様に、正極活物質をハロゲン化物固体電解質で被覆すること

によって、5 C / 0.3 C 放電容量比が増加した。更に、充放電サイクルによる放電容量比の減少率も大幅に低減された。つまり、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。

[0139] 上記の効果は、第1固体電解質(LAF)と正極活物質(NCA)との合計体積に対する第1固体電解質(LAF)の体積の比率に関係していた。つまり、当該比率を適切に調整することによって、上記の効果が得られることが表1に示す結果によって示唆された。

[0140] 上記の効果は、第1固体電解質(LAF)と第2固体電解質(LPS)との合計体積に対する第1固体電解質(LAF)の体積の比率にも関係していた。つまり、当該比率を適切に調整することによって、上記の効果が得られることが表1に示す結果によって示唆された。

[0141] 正極活物質と硫化物固体電解質との反応を抑制する効果は、ハロゲン化物固体電解質の高い酸化耐性に起因すると考えられる。酸化耐性の観点ではフッ素が最も優れると考えられるが、フッ素の一部または全部を他のハロゲン元素に置き換えたとしても、ハロゲン化物固体電解質は本実施例で得られた効果と同じ効果を奏する。

[0142] ハロゲン化物固体電解質にAl以外の金属または半金属元素が含まれる場合においても、ハロゲン化物固体電解質は本実施例で得られた効果と同じ効果を奏する。正極活物質と硫化物固体電解質との反応を抑制する効果は、ハロゲン化物固体電解質の高い酸化耐性は、ハロゲン元素の高い電気陰性度に起因していると考えられるためである。

[0143] 本実施例で示される結果は、NCA以外の正極活物質、特に、リチウム含有遷移金属酸化物を使用した場合にも得られると考えられる。リチウム含有遷移金属酸化物から放出される酸素と硫化物固体電解質との反応を抑制する効果は、正極活物質の組成に依存せず得られると考えられる。

[0144] 本実施例で示される結果は、LPS以外の硫化物固体電解質を第2固体電解質として使用した場合にも得られると推測される。LPS以外の硫化物固体電解質もLPSと同様に酸化耐性に劣る傾向にあるためである。

産業上の利用可能性

[0145] 本開示の技術は、固体電池に有用である。

符号の説明

- [0146] 10, 20 正極材料
- 100 正極活物質
 - 101 第1固体電解質
 - 102 第2固体電解質
 - 103 下地材料
 - 104, 105 被覆層
 - 200 電池
 - 201 正極
 - 202 セパレータ層
 - 203 負極

請求の範囲

- [請求項1] 正極活物質と、
第1固体電解質を含み、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と、
第2固体電解質と、
を備え、
前記第1固体電解質は、Li、Al、およびXを含み、かつ、Tiを含まず、
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1固体電解質と前記正極活物質との合計体積に対する前記第1固体電解質の体積の比率が1.0%以上かつ16.0%以下である、
、
正極材料。
- [請求項2] 前記比率が3.0%以上かつ10.0%以下である、
請求項1に記載の正極材料。
- [請求項3] 前記比率が4.0%以上かつ10.0%以下である、
請求項1に記載の正極材料。
- [請求項4] 前記第2固体電解質は、LiおよびSを含む、
請求項1に記載の正極材料。
- [請求項5] 前記第1固体電解質は、Li、TiおよびAl以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つの元素を含む、
、
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、Zr、Y、Ca、およびMg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7] 前記第1固体電解質を構成するアニオンの物質量の合計に対する、

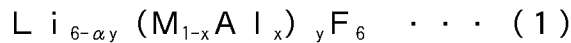
Fの物質量の比率は、0.5以上かつ1.0以下である、

請求項1に記載の正極材料。

[請求項8] 前記第1固体電解質において、Li以外のカチオンの物質量に対するLiの物質量の比率は、1.5以上かつ6.0以下である、

請求項1に記載の正極材料。

[請求項9] 前記第1固体電解質は、組成式(1)



(式中、MはTiおよびAl以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つの元素であり、 α は $(M_{1-x} Al_x)$ の平均価数であり、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y \leq 1.5$ が充足される)により表される相を含む、

請求項1に記載の正極材料。

[請求項10] 前記正極活物質は、層状岩塩構造を有するリチウム含有金属酸化物を含み、

前記リチウム含有金属酸化物は、LiおよびNiを含む、

請求項1に記載の正極材料。

[請求項11] 前記リチウム含有金属酸化物において、Li以外のカチオンの物質量の合計に対するNiの物質量の比が、0.6以上である、

請求項10に記載の正極材料。

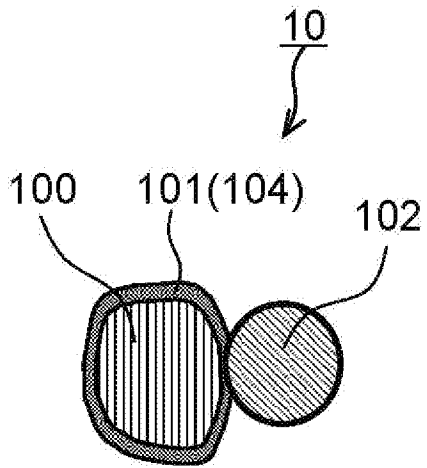
[請求項12] 前記第2固体電解質は、前記被覆層を介して前記正極活物質と接している、

請求項1に記載の正極材料。

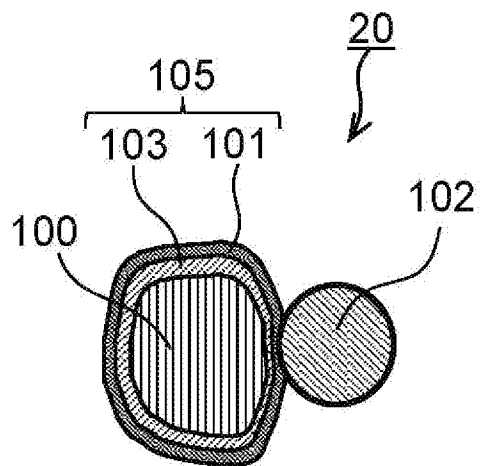
[請求項13] 請求項1から12のいずれか1項に記載の正極材料を備えた、正極。

[請求項14] 請求項13に記載の正極を備えた、電池。

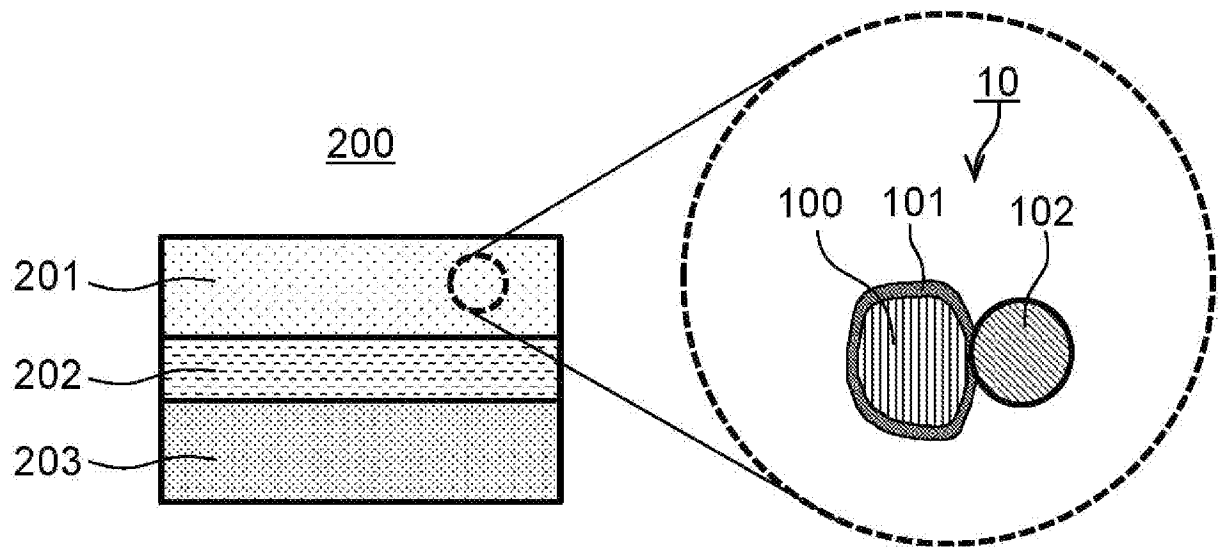
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/019513

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/525</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/13</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/052</i> (2010.01)i FI: H01M4/525; H01M4/13; H01M4/36 C; H01M4/62 Z; H01M10/052		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/525; H01M4/13; H01M4/36; H01M4/62; H01M10/052		
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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2023/037775 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 16 March 2023 (2023-03-16) paragraphs [0188]-[0200]	1-14
Y	paragraphs [0188]-[0200]	11, 13-14
X	WO 2023/037776 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 16 March 2023 (2023-03-16) paragraphs [0211]-[0223]	1-14
Y	paragraphs [0211]-[0223]	11, 13-14
Y	WO 2018/221024 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 06 December 2018 (2018-12-06) paragraphs [0004], [0010], [0051], [0064]	11, 13-14
A	JP 2023-9668 A (SAMSUNG R&D INSTITUTE JAPAN CO., LTD.) 20 January 2023 (2023-01-20) entire text, all drawings	1-14
<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 15 August 2024		Date of mailing of the international search report 27 August 2024
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/JP2024/019513

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2023/037775	A1	16 March 2023	CN 117882215 A paragraphs [0232]-[0255]	
WO	2023/037776	A1	16 March 2023	CN 117897829 A paragraphs [0265]-[0288]	
WO	2018/221024	A1	06 December 2018	US 2020/0091515 A1 paragraphs [0004], [0011], [0055], [0068] CN 110603668 A	
JP	2023-9668	A	20 January 2023	US 2023/0024868 A1 entire text, all drawings KR 10-2023-0008580 A	
WO	2023/008006	A1	02 February 2023	US 2024/0162484 A1 entire text, all drawings EP 4379832 A1 CN 117769766 A	

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 4/13(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i FI: H01M4/525; H01M4/13; H01M4/36 C; H01M4/62 Z; H01M10/052		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/525; H01M4/13; H01M4/36; H01M4/62; H01M10/052 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 2023/037775 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 16.03.2023 (2023-03-16) 段落0188-0200	1-14
Y	段落0188-0200	11, 13-14
X	WO 2023/037776 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 16.03.2023 (2023-03-16) 段落0211-0223	1-14
Y	段落0211-0223	11, 13-14
Y	WO 2018/221024 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 06.12.2018 (2018-12-06) 段落0004, 0010, 0051, 0064	11, 13-14
A	JP 2023-9668 A (株式会社サムスン日本研究所) 20.01.2023 (2023-01-20) 全文、全図	1-14
<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 15.08.2024	国際調査報告の発送日 27.08.2024	
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） 川村 裕二 4M 3349 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/JP2024/019513

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2023/037775 A1	16.03.2023	CN 117882215 A 段落0232-0255	
WO 2023/037776 A1	16.03.2023	CN 117897829 A 段落0265-0288	
WO 2018/221024 A1	06.12.2018	US 2020/0091515 A1 段落0004, 0011, 0055, 0068 CN 110603668 A	
JP 2023-9668 A	20.01.2023	US 2023/0024868 A1 全文、全図 KR 10-2023-0008580 A	
WO 2023/008006 A1	02.02.2023	US 2024/0162484 A1 全文、全図 EP 4379832 A1 CN 117769766 A	