



- (51) 国際特許分類:
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/525 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/012909
- (22) 国際出願日: 2022年3月18日(18.03.2022)
- (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 2021-085522 2021年5月20日(20.05.2021) JP
特願 2021-085523 2021年5月20日(20.05.2021) 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]; 〒5406207
- 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 佐々木 出(SASAKI Izuru).
- (74) 代理人: 鎌田 耕一, 外(KAMADA Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号梅田プラザビル別館8階 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: COATED CATHODE ACTIVE SUBSTANCE, CATHODE MATERIAL, AND BATTERY

(54) 発明の名称: 被覆正極活物質、正極材料および電池

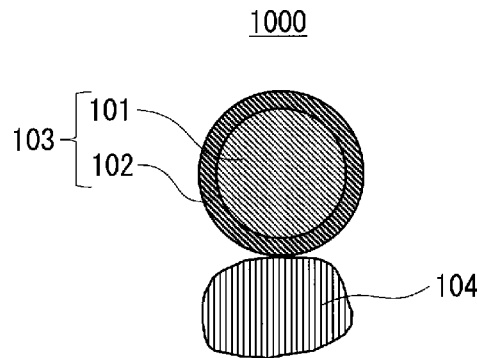


FIG.1

(57) Abstract: A coated cathode active substance 103 according to one mode of the present disclosure comprises a cathode active substance 101, and a coating layer 102 that coats at least a part of the surface of the cathode active substance 101. A cathode material 1000 according to one mode of the present disclosure includes the coated cathode active substance 103 and a first solid electrolyte 104. A battery 2000 according to one mode of the present disclosure comprises a cathode 201 that contains the cathode material 1000, an anode 203, and an electrolyte layer 202 that is provided between the cathode 201 and the anode 203.

(57) 要約: 本開示の一態様における被覆正極活物質103は、正極活物質101と、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と、を備える。本開示の一態様における正極材料1000は、被覆正極活物質103と、第1固体電解質104と、を含む。本開示の一態様における電池2000は、正極材料1000を含む正極201と、負極203と、正極201と負極203との間に設けられた電解質層202と、を備える。

MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：被覆正極活物質、正極材料および電池

技術分野

[0001] 本開示は、被覆正極活物質、正極材料および電池に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、硫化物固体電解質を含む正極を備えた電池が開示されている。

[0003] 特許文献2には、ハロゲン化物固体電解質を含む正極を備えた電池が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2007／004590号

特許文献2：国際公開第2018／025582号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 従来技術においては、正極の熱的安定性と正極における低い界面抵抗とを両立することが望まれる。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示の一様態における被覆正極活物質は、
正極活物質と、
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、
を備え、
前記被覆層は、硫化物固体電解質およびハロゲン化物固体電解質を含む。

発明の効果

[0007] 本開示によれば、正極の熱的安定性と正極における低い界面抵抗とを両立させることができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、実施の形態1における正極材料の概略構成を示す断面図である。

[図2]図2は、実施の形態2における電池の概略構成を示す断面図である。

[図3]図3は、実施例1から3および比較例1の電池の抵抗測定の結果を示すグラフである。

[図4]図4は、実施例1から3および比較例1の電池の発熱開始温度の測定結果を示すグラフである。

[図5]図5は、実施例4から6および比較例2の電池の抵抗測定の結果を示すグラフである。

[図6]図6は、実施例4から6および比較例2の電池の発熱開始温度の測定結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0009] (本開示の基礎となった知見)

特許文献1には、硫化物固体電解質を含む正極を備えた全固体リチウム電池が開示されている。硫化物固体電解質は、低いヤング率を有する、すなわち変形性に優れている。そのため、硫化物固体電解質を使用すると低い界面抵抗を有する界面が形成されやすい。一方で、硫化物固体電解質の熱的安定性は低い。

[0010] 特許文献2には、 Li_3YCl_6 、 Li_3YBr_6 などのハロゲン化物固体電解質を含む正極を備えた全固体リチウム電池が開示されている。ハロゲン化物固体電解質の熱的安定性は高い。一方で、ハロゲン化物固体電解質は、高いヤング率を有する、すなわち変形性に乏しい。そのため、ハロゲン化物固体電解質を使用すると低い界面抵抗を有する界面が形成されにくい。

[0011] 固体電解質を含む正極の熱的安定性は、固体電解質そのものの熱的安定性に加えて、正極から放出される酸素に対する固体電解質の反応性から大きな影響を受ける。正極活物質が酸素を有する場合、充電と共に正極活物質の構造は不安定化し、正極活物質から酸素が放出されることがある。特に、短絡

などにより電池に過度な電流が流れることで電池が発熱し、正極活物質が加熱されると、正極活物質から酸素がより放出されやすい。正極に含まれる固体電解質が酸素と反応して発熱すると、その反応熱を熱源として、さらに正極活物質が加熱され、固体電解質の酸化反応が加速度的に進行する。このように、正極の熱的安定性を向上させるには、固体電解質そのものの熱的安定性が高いことに加えて、酸素と固体電解質の酸化反応の熱量が小さいことが求められる。ハロゲン化物固体電解質は、硫化物固体電解質と比較して、固体電解質そのものの熱的安定性に優れ、酸素に対する反応性も低い。すなわち、ハロゲン化物固体電解質の酸化反応の熱量は小さい。そのため、ハロゲン化物固体電解質を含む正極では、高い熱的安定性が実現される。

[0012] 固体電解質を含む正極において、低い界面抵抗を実現するには、正極活物質と固体電解質とが密接に接触する必要がある。一般的に、全固体電池は、正極に荷重を印加することにより、正極活物質と固体電解質とを接触させることで製造される。その際に、固体電解質の変形性が高ければ高いほど、同じ荷重を印加した場合でも正極と固体電解質とが密接に接触する。硫化物固体電解質は、一般的にハロゲン化物固体電解質と比較して、低いヤング率を有し、変形性に優れている。すなわち、硫化物固体電解質によれば、正極活物質と固体電解質とがより密接に接触しやすい。そのため、硫化物固体電解質を含む正極では、低い界面抵抗が実現される。

[0013] 本発明者らは、正極の熱的安定性と正極における低い界面抵抗とを両立させるために鋭意検討した。その結果、正極活物質と、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を備える被覆正極活物質であって、被覆層が硫化物固体電解質およびハロゲン化物固体電解質を含む被覆正極活物質を見出した。このような被覆正極活物質を用いれば、正極において、被覆層に含まれる硫化物固体電解質によって低い界面抵抗が実現されるとともに、被覆層に含まれるハロゲン化物固体電解質によって高い熱的安定性が実現される。

[0014] (本開示に係る一態様の概要)

本開示の第1態様に係る被覆正極活物質は、
正極活物質と、
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、
を備え、

前記被覆層は、硫化物固体電解質およびハロゲン化物固体電解質を含む。

[0015] 以上の構成によれば、正極において、被覆層に含まれる硫化物固体電解質によって低い界面抵抗が実現されるとともに、被覆層に含まれるハロゲン化物固体電解質によって高い熱的安定性が実現される。つまり、正極の熱的安定性と正極における低い界面抵抗とを両立させることができる。

[0016] 本開示の第2態様において、例えば、第1態様に係る被覆正極活物質では、前記被覆層の体積に対する前記ハロゲン化物固体電解質の体積の比率は、60%以下であってもよい。以上の構成によれば、正極の熱的安定性と正極における低い界面抵抗とを両立させることができる。

[0017] 本開示の第3態様において、例えば、第1または第2態様に係る被覆正極活物質では、前記被覆層の体積に対する前記ハロゲン化物固体電解質の体積の比率は、40%以下であってもよい。以上の構成によれば、正極の熱的安定性と正極における低い界面抵抗とを両立させることができる。

[0018] 本開示の第4態様において、例えば、第1から第3態様のいずれか1つに係る被覆正極活物質では、前記ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式(1)により表されてもよい。



ここで、 α 、 β 、および γ は、それぞれ独立して、0より大きい値である。Mは、Li以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つの元素を含む。Xは、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つを含む。以上の構成によれば、ハロゲン化物固体電解質のイオン伝導度をより向上させることができ、かつ、正極における界面抵抗をより低減させることができる。

[0019] 本開示の第5態様において、例えば、第4態様に係る被覆正極活物質では

、前記組成式（１）は、 $2.5 \leq \alpha \leq 3$ 、 $1 \leq \beta \leq 1.1$ 、および $\gamma = 6$ 、を満たしてもよい。以上の構成によれば、ハロゲン化物固体電解質のイオン伝導度をより向上させることができ、かつ、正極における界面抵抗をより低減させることができる。

[0020] 本開示の第６態様において、例えば、第４または第５態様に係る被覆正極活物質では、前記組成式（１）において、 M は、イットリウムを含んでもよい。以上の構成によれば、ハロゲン化物固体電解質のイオン伝導度をより向上させることができ、かつ、正極における界面抵抗をより低減させることができる。

[0021] 本開示の第７態様において、例えば、第１から第６態様のいずれか１つに係る被覆正極活物質では、前記被覆層が単一の層であってもよい。以上の構成によれば、被覆正極活物質の製造コストの上昇を抑制できるとともに、所望の効果を得やすい。

[0022] 本開示の第８態様において、例えば、第１から第７態様のいずれか１つに係る被覆正極活物質では、前記被覆層は、前記硫化物固体電解質および前記ハロゲン化物固体電解質の混合物を含んでもよい。以上の構成によれば、被覆層の全体において所望の効果が得られる。

[0023] 本開示の第９態様に係る正極材料は、
第１から第８態様のいずれか１つに係る被覆正極活物質と、
第１固体電解質と、
を含む。

[0024] 以上の構成によれば、正極の熱的安定性と正極における低い界面抵抗とを両立させることができる。

[0025] 本開示の第１０態様において、例えば、第９態様に係る正極材料では、前記第１固体電解質は、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つを含んでもよい。以上の構成によれば、正極の熱的安定性を向上させることができる。また、正極における界面抵抗

を低減することができる。

[0026] 本開示の第 1 1 態様に係る電池は、
第 9 または第 1 0 態様に係る正極材料を含む正極と、
負極と、
前記正極と前記負極との間に設けられた電解質層と、
を備える。

[0027] 以上の構成によれば、正極の熱的安定性と正極における低い界面抵抗とを
両立させることができる。

[0028] 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。

[0029] (実施の形態 1)

図 1 は、実施の形態 1 における正極材料 1 0 0 0 の概略構成を示す断面図
である。実施の形態 1 における正極材料 1 0 0 0 は、被覆正極活物質 1 0 3
を含む。図 1 を参照して、実施の形態 1 における被覆正極活物質 1 0 3 を説
明する。

[0030] [被覆正極活物質]

実施の形態 1 における被覆正極活物質 1 0 3 は、正極活物質 1 0 1 および
被覆層 1 0 2 を備える。被覆層 1 0 2 は、正極活物質 1 0 1 の表面の少なく
とも一部を被覆している。

[0031] 被覆層 1 0 2 は、正極活物質 1 0 1 に直接接している。

[0032] 以下、被覆層 1 0 2 を構成する材料を「被覆材料」と称する。実施の形態
1 における被覆正極活物質 1 0 3 は、正極活物質 1 0 1 および被覆材料を含
んでいる。被覆材料が、正極活物質 1 0 1 の表面の少なくとも一部に存在す
ることで被覆層 1 0 2 を形成している。

[0033] 被覆層 1 0 2 は、正極活物質 1 0 1 を一様に被覆していてもよい。以上の
構成によれば、正極活物質 1 0 1 と被覆層 1 0 2 とが密接に接触するため、
正極の熱的安定性と正極における低い界面抵抗とを両立させることができる
。

[0034] 被覆層 1 0 2 は、正極活物質 1 0 1 の表面の一部のみを被覆していてもよ

い。被覆層 1 1 1 によって被覆されていない部分を介して、正極活物質 1 0 1 の粒子同士が直接接触することで、正極活物質 1 0 1 の粒子間の電子伝導度が向上する。その結果、電池の高出力での動作が可能となる。

[0035] 被覆層 1 0 2 による正極活物質 1 0 1 の被覆は、電池の充電中における他の固体電解質の酸化分解による酸化膜の形成を抑制する。その結果、電池の充放電効率が向上する。他の固体電解質は、例えば、後述する第 1 固体電解質 1 0 4 である。

[0036] (被覆層)

被覆層 1 0 2 は、硫化物固体電解質およびハロゲン化物固体電解質を含む。

[0037] 以上の構成によれば、正極において、被覆層 1 0 2 に含まれる硫化物固体電解質によって低い界面抵抗が実現されるとともに、被覆層 1 0 2 に含まれるハロゲン化物固体電解質によって高い熱的安定性が実現される。また、本発明者らは、正極の熱的安定性および界面抵抗のいずれの特性についても、正極活物質 1 0 1 と他の固体電解質とが接する界面近傍の構造が強く影響することを見出した。以上の構成によれば、単に、他の固体電解質が硫化物固体電解質およびハロゲン化物固体電解質を含む構成と比べて、より顕著に熱的安定性が向上し、かつ、界面抵抗が低減する。

[0038] 本実施の形態では、被覆層 1 0 2 は、単一の層である。以上の構成によれば、被覆正極活物質 1 0 3 の製造コストの上昇を抑制できるとともに、所望の効果を得やすい。

[0039] 被覆層 1 0 2 は、複数の層で構成されていてもよい。この場合、複数の被覆層 1 0 2 の少なくとも 1 つが、硫化物固体電解質およびハロゲン化物固体電解質を含んでいてもよい。複数の被覆層 1 0 2 のそれぞれが、硫化物固体電解質およびハロゲン化物固体電解質を含んでいてもよい。

[0040] 本実施の形態では、被覆層 1 0 2 は、硫化物固体電解質およびハロゲン化物固体電解質の混合物を含んでいる。以上の構成によれば、被覆層 1 0 2 の全体において所望の効果が得られる。

[0041] 本実施の形態では、被覆層 102 は、実質的に均一な組成を有する。すなわち、被覆層 102 において、硫化物固体電解質とハロゲン化物固体電解質とが一樣に混ざり合っている。以上の構成によれば、被覆層 102 の全体において所望の効果が得られる。

[0042] ハロゲン化物固体電解質は、硫黄を含んでいなくてもよい。以上の構成によれば、硫化水素ガスの発生を抑制できる。そのため、安全性を向上させた電池を実現することが可能となる。

[0043] ハロゲン化物固体電解質は、例えば、以下の組成式 (1) により表される。

[0044] $\text{Li}_\alpha \text{M}_\beta \text{X}_\gamma \cdots$ 式 (1)

[0045] ここで、 α 、 β 、および γ は、それぞれ独立して、0 より大きい値である。M は、Li 以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも 1 つの元素を含む。X は、F、Cl、Br、および I からなる群より選択される少なくとも 1 つを含む。

[0046] 本開示において、「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、水素を除く周期表 1 族から 12 族中に含まれるすべての元素、ならびに、B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S、および Se を除く周期表 13 族から 16 族中に含まれるすべての元素である。すなわち、「半金属元素」または「金属元素」とは、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。

[0047] 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によれば、ハロゲン化物固体電解質のイオン伝導度をより向上させることができ、かつ、正極における界面抵抗をより低減させることができる。

[0048] 組成式 (1) において、M は、Li 以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも 1 つの元素であってもよい。

- [0049] 組成式(1)において、Xは、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つであってもよい。
- [0050] 組成式(1)は、 $2.5 \leq \alpha \leq 3$ 、 $1 \leq \beta \leq 1.1$ 、および $\gamma = 6$ 、を満たしてもよい。以上の構成によれば、ハロゲン化物固体電解質のイオン伝導度をより向上させることができ、かつ、正極における界面抵抗をより低減させることができる。
- [0051] 組成式(1)において、Mは、Y(=イットリウム)を含んでいてもよい。すなわち、ハロゲン化物固体電解質は、金属元素としてYを含んでいてもよい。以上の構成によれば、ハロゲン化物固体電解質のイオン伝導度をより向上させることができ、かつ、正極における界面抵抗をより低減させることができる。
- [0052] Yを含むハロゲン化物固体電解質は、例えば、 $Li_aMe_bY_cX_6$ の組成式で表される化合物であってもよい。ここで、 $a + mb + 3c = 6$ 、および、 $c > 0$ が満たされる。Meは、LiおよびYを除く金属元素と半金属元素とからなる群より選択される少なくとも1つの元素である。mは、元素Meの価数である。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。
- [0053] Meは、例えば、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sc、Al、Ga、Bi、Zr、Hf、Ti、Sn、TaおよびNbからなる群より選択される少なくとも1つであってもよい。
- [0054] 以上の構成によれば、ハロゲン化物固体電解質のイオン伝導度をより向上させることができる。
- [0055] ハロゲン化物固体電解質として、例えば、以下の材料が使用されうる。以下の構成によれば、ハロゲン化物固体電解質のイオン伝導度をより向上させることができ、かつ、正極における界面抵抗をより低減させることができる。
- [0056] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式(A1)により表される材料であってもよい。

[0057] $\text{Li}_{6-3d}\text{Y}_d\text{X}_6$ …式 (A1)

[0058] 組成式 (A1) において、Xは、F、Cl、BrおよびIからなる群より選択される少なくとも1つである。また、 $0 < d < 2$ が満たされる。

[0059] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (A2) により表される材料であってもよい。

[0060] Li_3YX_6 …式 (A2)

[0061] 組成式 (A2) において、Xは、F、Cl、BrおよびIからなる群より選択される少なくとも1つである。

[0062] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (A3) により表される材料であってもよい。

[0063] $\text{Li}_{3-3\delta}\text{Y}_{1+\delta}\text{Cl}_6$ …式 (A3)

[0064] 組成式 (A3) において、 $0 < \delta \leq 0.15$ が満たされる。

[0065] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (A4) により表される材料であってもよい。

[0066] $\text{Li}_{3-3\delta}\text{Y}_{1+\delta}\text{Br}_6$ …式 (A4)

[0067] 組成式 (A4) において、 $0 < \delta \leq 0.25$ が満たされる。

[0068] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (A5) により表される材料であってもよい。

[0069] $\text{Li}_{3-3\delta+a}\text{Y}_{1+\delta-a}\text{Me}_a\text{Cl}_{6-x-y}\text{Br}_x\text{I}_y$ …式 (A5)

[0070] 組成式 (A5) において、Meは、Mg、Ca、Sr、BaおよびZnからなる群より選択される少なくとも1つを含む。Meは、Mg、Ca、Sr、BaおよびZnからなる群より選択される少なくとも1つであってもよい。

[0071] 組成式 (A5) において、 $-1 < \delta < 2$ 、 $0 < a < 3$ 、 $0 < (3 - 3\delta + a)$ 、 $0 < (1 + \delta - a)$ 、 $0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 、および $(x + y) \leq 6$ 、が満たされる。

[0072] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (A6) により表される材料であってもよい。

[0073] $\text{Li}_{3-3\delta}\text{Y}_{1+\delta-a}\text{Me}_a\text{Cl}_{6-x-y}\text{Br}_x\text{I}_y \cdots$ 式 (A 6)

[0074] 組成式 (A 6) において、Me は、Al、Sc、Ga および Bi からなる群より選択される少なくとも 1 つを含む。Me は、Al、Sc、Ga および Bi からなる群より選択される少なくとも 1 つであってもよい。

[0075] 組成式 (A 6) において、 $-1 < \delta < 1$ 、 $0 < a < 2$ 、 $0 < (1 + \delta - a)$ 、 $0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 、および $(x + y) \leq 6$ 、が満たされる。

[0076] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (A 7) により表される材料であってもよい。

[0077] $\text{Li}_{3-3\delta-a}\text{Y}_{1+\delta-a}\text{Me}_a\text{Cl}_{6-x-y}\text{Br}_x\text{I}_y \cdots$ 式 (A 7)

[0078] 組成式 (A 7) において、Me は、Zr、Hf および Ti からなる群より選択される少なくとも 1 つを含む。Me は、Zr、Hf および Ti からなる群より選択される少なくとも 1 つであってもよい。

[0079] 組成式 (A 7) において、 $-1 < \delta < 1$ 、 $0 < a < 1.5$ 、 $0 < (3 - 3\delta - a)$ 、 $0 < (1 + \delta - a)$ 、 $0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 、および $(x + y) \leq 6$ 、が満たされる。

[0080] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (A 8) により表される材料であってもよい。

[0081] $\text{Li}_{3-3\delta-2a}\text{Y}_{1+\delta-a}\text{Me}_a\text{Cl}_{6-x-y}\text{Br}_x\text{I}_y \cdots$ 式 (A 8)

[0082] 組成式 (A 8) において、Me は、Ta および Nb からなる群より選択される少なくとも 1 つを含む。Me は、Ta および Nb からなる群より選択される少なくとも 1 つであってもよい。

[0083] 組成式 (A 8) において、 $-1 < \delta < 1$ 、 $0 < a < 1.2$ 、 $0 < (3 - 3\delta - 2a)$ 、 $0 < (1 + \delta - a)$ 、 $0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 、および $(x + y) \leq 6$ 、が満たされる。

[0084] ハロゲン化物固体電解質として、より具体的には、例えば、 Li_3YX_6 、 Li_2MgX_4 、 Li_2FeX_4 、 $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_4$ 、 $\text{Li}_3(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_6$ などが使用されうる。ここで、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。

- [0085] 本開示において、化学式中の表記「(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。例えば、「(Al, Ga, In)」は、「Al、GaおよびInからなる群より選択される少なくとも1つ」と同義である。他の元素の場合でも同様である。
- [0086] ハロゲン化物固体電解質は、それぞれ、Li、M2、X2およびO（酸素）を含む化合物であってもよい。ここで、M2は、例えば、NbおよびTaからなる群より選択される少なくとも1つを含む。また、X2は、F、Cl、BrおよびIからなる群より選択される少なくとも1つである。
- [0087] Li、M2、X2およびO（酸素）を含む化合物は、例えば、下記の組成式(2)により表されてもよい。
- [0088] $\text{Li}_x\text{M}_2\text{O}_y\text{X}_{2\cdot 5+x-2y}$ ・・・式(2)
- [0089] ここで、xは、0.1 < x < 7.0を満たしてもよい。yは、0.4 < y < 1.9を満たしてもよい。以上の構成によれば、ハロゲン化物固体電解質は、高いイオン伝導度を有する。このハロゲン化物固体電解質によれば、電池が優れた充放電効率を発現しうる。
- [0090] 硫化物固体電解質としては、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ などが挙げられる。また、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ などに代表されるArgyrodite構造の硫化物固体電解質が用いられうる。これらの硫化物固体電解質に、LiX、 Li_2O 、 MO_q 、 Li_pMO_q などが添加されてもよい。ここで、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。また、Mは、P、Si、Ge、B、Al、Ga、In、FeおよびZnからなる群より選択される少なくとも1つである。pおよびqは、それぞれ、自然数である。上記の材料から選択される1つまたは2つ以上の硫化物固体電解質が使用されうる。
- [0091] 以上の構成によれば、硫化物固体電解質のイオン伝導度をより向上させることができる。これにより、電池の充放電効率をより向上させることができる。

- [0092] 実施の形態1の被覆正極活物質103において、被覆層102の体積に対するハロゲン化物固体電解質の体積の比率は、60%以下であってもよい。被覆層102の体積に対するハロゲン化物固体電解質の体積の比率は、40%以下であってもよい。以上の構成によれば、正極の熱的安定性と正極における低い界面抵抗とを両立させることができる。
- [0093] 実施の形態1の被覆正極活物質103において、被覆層102の体積に対するハロゲン化物固体電解質の体積の比率は、5%以上であってもよい。被覆層102の体積に対するハロゲン化物固体電解質の体積の比率が5%以上であると、正極活物質101と被覆層102に含まれる硫化物固体電解質とが接触する割合が減るので、高い熱的安定性を維持することが可能となる。
- [0094] 被覆層102の体積に対するハロゲン化物固体電解質の体積の比率は、例えば、以下の方法で算出する。酸などを用いて被覆正極活物質103を溶解させ、溶液を得る。あるいは、高極性の有機溶媒などを用いて被覆正極活物質103の被覆層102のみを溶解させ、溶液を得る。ICP発光分光分析法またはイオンクロマトグラム法によって得られた溶液を分析し、被覆層102の元素比率を特定する。特定した元素比率から、被覆層102の体積に対するハロゲン化物固体電解質の体積の比率を算出することができる。
- [0095] 被覆層102の厚みは、例えば、1nm以上かつ500nm以下であってもよい。
- [0096] 被覆層102の厚みが1nm以上であることにより、正極活物質101と被覆層102とが良好に密着するため、正極の熱的安定性と正極における低い界面抵抗とを両立させることができる。
- [0097] また、被覆層102の厚みが500nm以下であることにより、被覆層102の厚みによる電池の内部抵抗を十分に小さくすることができる。このため、電池のエネルギー密度を向上させることができる。
- [0098] 被覆層102の厚みを測定する手法は特に限定されない。例えば、透過型電子顕微鏡などを用い、被覆層102の厚みを直接観察によって求めることができる。また、Arスパッタにより被覆層102を削りながらXPSを測

定して、活物質由来のスペクトルの変化から被覆層 102 の厚みを求めることができる。

[0099] (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、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属フッ化物、ポリアニオン材料、フッ素化ポリアニオン材料、遷移金属硫化物、遷移金属オキシ硫化物、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 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、製造コストを低減でき、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、例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 などが挙げられる。

[0100] 正極活物質 101 は、Ni、Co、およびMnを含んでいてもよい。正極活物質 101 は、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム（すなわち、NMC）を含んでいてもよい。正極活物質 101 は、NMCであってもよい。例えば、正極活物質 101 は、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ であってもよい。以上の構成によれば、電池のエネルギー密度および充放電効率をより高めることができる。

[0101] 正極活物質 101 は、Ni、Co、およびAlを含んでいてもよい。正極活物質 101 は、ニッケルコバルトアルミン酸リチウム（すなわち、NCA）を含んでいてもよい。正極活物質 101 は、NCAであってもよい。例えば、正極活物質 101 は、 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ であってもよい。以上の構成によれば、電池のエネルギー密度および充放電効率をより高めることができる。

[0102] 実施の形態 1 における正極活物質 101 の形状は、特に限定されない。正極活物質 101 の形状は、例えば、針状、球状、楕円球状などであってもよい。例えば、正極活物質 101 の形状は、粒子状であってもよい。

[0103] 正極活物質 101 に対する被覆層 102 の質量比率は、0.01%以上か

つ30%以下であってもよい。正極活物質101に対する被覆層102の質量比率が0.01%以上であると、正極活物質101と被覆層102とが良好に密着するため、界面抵抗が低減する。正極活物質101に対する被覆層102の質量比率が30%以下であると、被覆層102が厚くなり過ぎないので、電池の内部抵抗を十分に小さくすることができる。このため、電池のエネルギー密度を高めることができる。

[0104] 被覆層102は、正極活物質101の表面の30%以上を被覆していてもよく、60%以上を被覆していてもよく、90%以上を被覆していてもよい。被覆層102は、実質的に正極活物質101の表面すべてを被覆していてもよい。

[0105] 正極活物質101は、被覆層102を構成する被覆材料とは異なる被覆材料によって、表面の少なくとも一部を被覆されていてもよい。このような被覆材料としては、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などが挙げられる。このような被覆材料に用いられる硫化物固体電解質およびハロゲン化物固体電解質として、被覆層102を構成する被覆材料として例示したものをを用いてもよい。このような被覆材料に用いられる酸化物固体電解質としては、 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、 Li_3PO_4 などの $\text{Li}-\text{P}-\text{O}$ 化合物が挙げられる。以上の構成によれば、正極材料1000の耐酸化性をより向上できる。これにより、充電時における電池の内部抵抗の上昇を抑制できる。

[0106] <硫化物固体電解質の製造方法>

被覆層102に含まれる硫化物固体電解質は、例えば、下記の方法により製造されうる。

[0107] 目的とする組成の配合比となるような硫化物の原料粉が用意され、混合される。例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ を作製する場合には、硫化物の原料粉 Li_2S および P_2S_5 を、75 : 25のモル比で用意する。

[0108] 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、および反応させる。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。

[0109] これにより、硫化物固体電解質であるガラスセラミックス状の $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ が得られる。

[0110] <ハロゲン化物固体電解質の製造方法>

被覆層102に含まれる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。

[0111] 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が用意され、混合される。例えば、 Li_3YCl_6 を作製する場合には、二元系ハロゲン化物の原料粉 LiCl および YCl_3 を、3 : 1のモル比で用意する。

[0112] このとき、原料粉の種類を選択することで、上述の組成式における「M」、「Me」、および「X」を決定することができる。また、原料粉の種類、配合比および合成プロセスを調整することで、上述の組成式における値「 α 」、「 β 」、「 γ 」、「 d 」、「 δ 」、「 a 」、「 x 」、および「 y 」を調整できる。

[0113] 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、および反応させる。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。

[0114] これにより、ハロゲン化物固体電解質である Li_3YCl_6 が得られる。

[0115] ハロゲン化物固体電解質における結晶相の構成（すなわち、結晶構造）は、原料粉同士の反応方法および反応条件の調整により、決定することができる。

[0116] <被覆正極活物質の製造方法>

被覆正極活物質103は、例えば、下記の方法により製造されうる。

- [0117] 被覆材料として、硫化物固体電解質の粉末およびハロゲン化物固体電解質の粉末を準備する。正極活物質 101 の粉末および被覆材料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。
- [0118] 被覆正極活物質 103 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 および被覆材料に付与することを含む。正極活物質 101 と被覆材料とは、適切な比率で混合される。
- [0119] 被覆正極活物質 103 の製造方法で使用される装置は、特に限定されず、正極活物質 101 と被覆材料との混合物に衝撃、圧縮、およびせん断等の機械的エネルギーを付与できる装置でありうる。機械的エネルギーを付与できる装置として、ボールミル、「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）等の圧縮せん断式加工装置（粒子複合法装置）が挙げられる。
- [0120] 「メカノフュージョン」は、複数の異なる素材粒子に強い機械的エネルギーを加えることによる乾式機械的複合法技術を用いた粒子複合法装置である。メカノフュージョンにおいては、回転する容器とプレスヘッド間に投入された粉体原料に、圧縮、せん断、および摩擦等の機械的エネルギーが付与されることにより、粒子の複合化が起きる。
- [0121] 「ノビルタ」は、ナノ粒子を素材原料として複合化を行うために、粒子複合化技術を発展させた乾式機械的複合法技術を用いた粒子複合法装置である。ノビルタは、複数の原料粉末に、衝撃、圧縮、およびせん断の機械的エネルギーを付与することによって、複合粒子を製造する。
- [0122] 「ノビルタ」では、水平円筒状の混合容器内で、混合容器の内壁との間に所定の間隙を有するように配置されたローターが高速回転し、原料粉末に対

して、間隙を強制的に通過させる処理が複数回繰返される。これにより、混合物に衝撃、圧縮、およびせん断の力を作用させて、正極活物質 101 と被覆材料との複合粒子を作製することができる。ローターの回転速度、処理時間、仕込み量等の条件を適宜調節することができる。

[0123] [正極材料]

実施の形態 1 における正極材料 1000 は、被覆正極活物質 103 に加えて第 1 固体電解質 104 を含む。第 1 固体電解質 104 の形状は、例えば、粒子状である。第 1 固体電解質 104 によれば、正極材料 1000 における高いイオン伝導度を実現できる。

[0124] 正極活物質 101 は、被覆層 102 によって第 1 固体電解質 104 から隔てられている。正極活物質 101 は、第 1 固体電解質 104 に直接接触していなくてもよい。以上の構成によれば、正極材料 1000 の耐酸化性がより向上する。これにより、充電時における電池の内部抵抗の上昇を抑制できる。

[0125] (第 1 固体電解質)

第 1 固体電解質 104 は、バルク固体電解質である。第 1 固体電解質 104 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 つを含む。以上の構成によれば、正極の熱的安定性をより向上させることができる。また、正極における界面抵抗を低減することができる。ハロゲン化物固体電解質は、イオン伝導度が高く、かつ高い熱的安定性を有する。そのため、第 1 固体電解質 104 がハロゲン化物固体電解質を含む場合には、正極の熱的安定性をより一層向上させることができる。硫化物固体電解質は、イオン伝導度が高く、かつ、低いヤング率を有し、変形性に優れている。そのため、第 1 固体電解質 104 が硫化物固体電解質を含む場合には、被覆正極活物質 103 と第 1 固体電解質 104 とがより密接に接触しやすい。これにより、正極における界面抵抗をより低減することができる。また、構造が大きく異なる 2 種の固体電解質が接触すると、その界面におい

て大きな抵抗が生じうる。そのため、被覆層 102 および第 1 固体電解質 104 の両方がハロゲン化物固体電解質または硫化物固体電解質を含む場合には、被覆層 102 と第 1 固体電解質 104 との界面においてリチウムイオンの授受が容易になる。これにより、正極における界面抵抗を低減することができる。

[0126] ハロゲン化物固体電解質として、被覆層 102 について説明したハロゲン化物固体電解質を用いることができる。硫化物固体電解質として、被覆層 102 について説明した硫化物固体電解質を用いることができる。

[0127] 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、 $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 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、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 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、 Li_3PO_4 およびその N 置換体、ならびに、 LiBO_2 、 Li_3BO_3 などの $\text{Li}-\text{B}-\text{O}$ 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またはガラスセラミックスなどが用いられうる。上記の材料より選択される 1 つまたは 2 つ以上の酸化物固体電解質が使用されうる。

[0128] 本開示において、「高分子固体電解質」の「固体」にはゲルが含まれる。

[0129] 高分子固体電解質としては、例えば、高分子化合物とリチウム塩との化合物が用いられうる。高分子化合物はエチレンオキシド構造を有していてもよい。エチレンオキシド構造を有する高分子化合物は、リチウム塩を多く含有することができる。このため、イオン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 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、などが使用されうる。上記のリチウム塩から選択される 1 つまたは 2 つ以上のリチウム塩が使用されうる。また、第 1 固体電解質 104 に含まれうる高分子固体電解質は、有機溶媒を含むことでゲル化されていてもよい。

[0130] 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。

[0131] 第1固体電解質104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2つ以上の混合物であってもよい。例えば、第1固体電解質104は、ハロゲン化物固体電解質と酸化物固体電解質との混合物であってもよい。第1固体電解質104は、硫化物固体電解質と酸化物固体電解質との混合物であってもよい。

[0132] 実施の形態1における第1固体電解質104の形状は、特に限定されない。第1固体電解質104の形状は、例えば、針状、球状、楕円球状などであってもよい。例えば、第1固体電解質104の形状は、粒子状であってもよい。

[0133] 例えば、第1固体電解質104の形状が粒子状（例えば、球状）の場合、第1固体電解質104のメジアン径は、 $100\mu\text{m}$ 以下であってもよい。第1固体電解質104のメジアン径が $100\mu\text{m}$ 以下の場合、正極材料1000において被覆正極活物質103と第1固体電解質104とが、良好な分散状態を形成しうる。これにより、電池の充放電特性が向上する。

[0134] 第1固体電解質104のメジアン径は $10\mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $1\mu\text{m}$ 以下であってもよい。以上の構成によれば、正極材料1000において被覆正極活物質103と第1固体電解質104とが、良好な分散状態を形成できる。

[0135] 第1固体電解質104のメジアン径は、被覆正極活物質103のメジアン径より小さくてもよい。以上の構成によれば、正極材料1000において第1固体電解質104と被覆正極活物質103とが、より良好な分散状態を形成できる。

[0136] 被覆正極活物質103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。被覆正極活物質103のメジアン径が $0.1\mu\text{m}$ 以上の場合、正極材料1000において被覆正極活物質103と第1固体電解質1

04 とが、良好な分散状態を形成しうる。これにより、電池の充放電特性が向上する。被覆正極活物質 103 のメジアン径が $100\ \mu\text{m}$ 以下の場合、被覆正極活物質 103 内のリチウムの拡散速度が十分に確保される。これにより、電池が高出力で動作しうる。

[0137] 被覆正極活物質 103 のメジアン径は、第 1 固体電解質 104 のメジアン径よりも大きくてもよい。これにより、被覆正極活物質 103 と第 1 固体電解質 104 とが、良好な分散状態を形成できる。

[0138] 本開示において、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 (d_{50}) 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。

[0139] 実施の形態 1 における正極材料 1000 において、第 1 固体電解質 104 と被覆正極活物質 103 とは、互いに接触していてもよい。このとき、被覆層 102 と正極活物質 101 とは、互いに接触している。

[0140] 実施の形態 1 における正極材料 1000 は、複数の第 1 固体電解質 104 の粒子および複数の被覆正極活物質 103 の粒子を含んでいてもよい。

[0141] 実施の形態 1 における正極材料 1000 において、第 1 固体電解質 104 の含有量と被覆正極活物質 103 の含有量とは、互いに同じであってもよいし、異なっていてもよい。

[0142] <正極材料の製造方法>

被覆正極活物質 103 と第 1 固体電解質 104 とを混合することによって、正極材料 1000 が得られる。被覆正極活物質 103 と第 1 固体電解質 104 とを混合する方法は特に限定さない。例えば、乳鉢などの器具を用いて被覆正極活物質 103 と第 1 固体電解質 104 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正極活物質 103 と第 1 固体電解質 104 とを混合してもよい。被覆正極活物質 103 と第 1 固体電解質 104 との混合比率は特に限定されない。

[0143] (実施の形態 2)

以下、実施の形態 2 が説明される。実施の形態 1 と重複する説明は、適宜

、省略される。

[0144] 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。

[0145] 実施の形態2における電池2000は、正極201と、電解質層202と、負極203と、を備える。正極201は、実施の形態1における正極材料1000を含む。電解質層202は、正極201と負極203との間に配置される。

[0146] 以上の構成によれば、正極の熱的安定性と正極における低い界面抵抗とを両立させることができる。

[0147] 正極201に含まれる、被覆正極活物質103と第1固体電解質104との体積比率「 $v1 : 100 - v1$ 」について、 $30 \leq v1 \leq 95$ が満たされてもよい。ここで、 $v1$ は、正極201に含まれる、被覆正極活物質103および第1固体電解質104の合計体積を100としたときの被覆正極活物質103の体積比率を表す。 $30 \leq v1$ を満たす場合、十分な電池2000のエネルギー密度を確保しうる。 $v1 \leq 95$ を満たす場合、電池2000が高出力で動作しうる。

[0148] 正極201の厚みは、 $10 \mu m$ 以上かつ $500 \mu m$ 以下であってもよい。正極201の厚みが $10 \mu m$ 以上の場合、十分な電池2000のエネルギー密度を確保しうる。正極201の厚みが $500 \mu m$ 以下の場合、電池2000が高出力で動作しうる。

[0149] 電解質層202は、電解質を含む層である。当該電解質は、例えば、固体電解質である。電解質層202に含まれる固体電解質を、第2固体電解質と定義する。すなわち、電解質層202は、第2固体電解質層を含んでいてもよい。

[0150] 第2固体電解質として、実施の形態1で説明した固体電解質を用いてもよい。すなわち、第2固体電解質として、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、または錯体水素化物固体電解質を用いてもよい。以上の構成によれば、電池2000の出力密度およ

び充放電特性をより向上させることができる。

[0151] 電解質層 202 は、第 2 固体電解質を主成分として含んでいてもよい。すなわち、電解質層 202 は、例えば、電解質層 202 の全体に対する質量割合で第 2 固体電解質を 50% 以上（すなわち、50 質量% 以上）含んでいてもよい。以上の構成によれば、電池 2000 の充放電効率をより向上させることができる。

[0152] 電解質層 202 は、電解質層 202 の全体に対する質量割合で第 2 固体電解質を 70% 以上（すなわち、70 質量% 以上）含んでいてもよい。以上の構成によれば、電池 2000 の充放電効率をより向上させることができる。

[0153] 電解質層 202 は、第 2 固体電解質を主成分として含みながら、さらに、不可避免的な不純物、または、第 2 固体電解質を合成する際に用いられる出発原料、副生成物および分解生成物などを含んでいてもよい。

[0154] 電解質層 202 は、例えば、混入が不可避免的な不純物を除いて、電解質層 202 の全体に対する質量割合で第 2 固体電解質を 100%（すなわち、100 質量%）含んでいてもよい。以上の構成によれば、電池 2000 の充放電効率をより向上させることができる。

[0155] 以上のように、電解質層 202 は第 2 固体電解質のみから構成されていてもよい。

[0156] 電解質層 202 は、第 2 固体電解質として挙げられた材料のうちの 2 つ以上を含んでもよい。例えば、電解質層 202 は、ハロゲン化物固体電解質と硫化物固体電解質とを含んでもよい。

[0157] 電解質層 202 は、第 1 電解質層および第 2 電解質層が積層された構造であってもよい。第 1 電解質層に含まれる第 2 固体電解質の組成と、第 2 電解質層に含まれる第 2 固体電解質の組成が異なってもよい。例えば、第 1 電解質層に含まれる第 2 固体電解質がハロゲン化物固体電解質であり、第 2 電解質層に含まれる第 2 固体電解質が硫化物固体電解質であってもよい。この場合、第 1 電解質層が正極 201 と接する側に配置され、第 2 電解質層が負極 203 と接する側に配置されていてもよい。以上の構成によれば、電池

2000の熱的安定性、出力特性およびエネルギー密度を向上させることができる。

[0158] 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、正極201と負極203とが短絡しにくくなる。電解質層202の厚みが $300\mu\text{m}$ 以下の場合、電池2000が高出力で動作しうる。

[0159] 負極203は、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵および放出する特性を有する材料を含む。負極203は、例えば、負極活物質を含む。

[0160] 負極活物質には、金属材料、炭素材料、酸化物、窒化物、錫化合物、珪素化合物などが使用されうる。金属材料は、単体の金属であってもよい。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。珪素（Si）、錫（Sn）、珪素化合物、および錫化合物などを用いることで容量密度を向上させることができる。

[0161] 負極203は、固体電解質を含んでいてもよい。固体電解質としては、実施の形態1で説明した固体電解質を用いてもよい。以上の構成によれば、負極203内部のリチウムイオン伝導度が高まり、電池2000が高出力で動作しうる。

[0162] 実施の形態2における負極活物質の形状は、特に限定されない。負極活物質の形状は、例えば、針状、球状、楕円球状などであってもよい。例えば、負極活物質の形状は、粒子状であってもよい。

[0163] 実施の形態2における負極203に含まれる固体電解質の形状は、特に限定されない。負極203に含まれる固体電解質の形状は、例えば、針状、球状、楕円球状などであってもよい。例えば、負極203に含まれる固体電解質の形状は、粒子状であってもよい。

[0164] 負極203に含まれる固体電解質の形状が粒子状（例えば、球状）の場合、固体電解質のメジアン径は、 $100\mu\text{m}$ 以下であってもよい。固体電解質

のメジアン径が $100\mu\text{m}$ 以下の場合、負極203において負極活物質と固体電解質とが、良好な分散状態を形成しうる。これにより、電池2000の充放電特性が向上する。

[0165] 負極203に含まれる固体電解質のメジアン径は $10\mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $1\mu\text{m}$ 以下であってもよい。以上の構成によれば、負極203において負極活物質と固体電解質とが、良好な分散状態を形成できる。

[0166] 負極203に含まれる固体電解質のメジアン径は、負極活物質のメジアン径より小さくてもよい。以上の構成によれば、負極203において負極活物質と固体電解質とが、より良好な分散状態を形成できる。

[0167] 負極活物質のメジアン径は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上かつ $100\mu\text{m}$ 以下であってもよい。負極活物質のメジアン径が $0.1\mu\text{m}$ 以上の場合、負極203において負極活物質と固体電解質とが、良好な分散状態を形成しうる。これにより、電池2000の充放電特性が向上する。負極活物質のメジアン径が $100\mu\text{m}$ 以下の場合、負極活物質内のリチウム拡散速度が十分に確保される。これにより、電池2000が高出力で動作しうる。

[0168] 負極活物質のメジアン径は、負極203に含まれる固体電解質のメジアン径よりも大きくてもよい。これにより、負極活物質と固体電解質とが、良好な分散状態を形成できる。

[0169] 負極203に含まれる、負極活物質と固体電解質との体積比率「 $v_2 : 100 - v_2$ 」について、 $30 \leq v_2 \leq 95$ が満たされてもよい。ここで、 v_2 は、負極203に含まれる、負極活物質および固体電解質の合計体積を100としたときの負極活物質の体積比率を表す。 $30 \leq v_2$ を満たす場合、十分な電池2000のエネルギー密度を確保しうる。 $v_2 \leq 95$ を満たす場合、電池2000が高出力で動作しうる。

[0170] 負極203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。負極203の厚みが $10\mu\text{m}$ 以上の場合、十分な電池2000のエネルギー密度を確保しうる。負極203の厚みが $500\mu\text{m}$ 以下の場合、電池2000が高出力で動作しうる。

[0171] 正極201、電解質層202、および負極203からなる群より選択される少なくとも1つには、粒子同士の密着性を向上する目的で、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、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸、およびヘキサジエンからなる群より選択される2つ以上の材料の共重合体も結着剤として用いられうる。また、上記の材料から選択される2つ以上の混合物を結着剤として使用してもよい。

[0172] 正極201と負極203とのうちの少なくとも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ィスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子化合物などが用いられうる。炭素導電助剤を用いた場合、低コスト化を図ることができる。

[0173] 実施の形態2における電池2000の形状は、例えば、コイン型、円筒型

、角型、シート型、ボタン型、扁平型、および積層型などが挙げられる。

実施例

[0174] 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。

[0175] [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、原料粉である Li_2S および P_2S_5 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。原料粉末を乳鉢で粉碎して混合した。その後、得られた混合物を、遊星型ボールミル（フリッチュ社製、P-7型）を用い、10時間、510rpmの条件でミリング処理した。これにより、ガラス状の固体電解質を得た。得られたガラス状の固体電解質を、不活性雰囲気中で、270度で、2時間熱処理した。これにより、硫化物固体電解質であるガラスセラミックス状の $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ を得た。

[0176] [ハロゲン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、原料粉である LiBr 、 YBr_3 、 LiCl 、および YCl_3 を、モル比で $\text{LiBr}:\text{YBr}_3:\text{LiCl}:\text{YCl}_3=1:1:5:1$ 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-7型）を用い、25時間、600rpmの条件でミリング処理した。これにより、ハロゲン化物固体電解質である $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ の粉末を得た。

[0177] 《実施例1》

[被覆正極活物質の作製]

正極活物質として、 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ （以下、NCAと表記する）を用いた。被覆材料として、作製した硫化物固体電解質および作製したハロゲン化物固体電解質を用いた。アルゴングローブボックス内で、NCA、硫化物固体電解質、およびハロゲン化物固体電解質を、体積比率で90:8:2となるように秤量した。これらの材料を乾式粒子複合化装置（ホソカワミクロン社製、ノビルタ）に投入し、30分、6500rpmの条件で複合化処理を実施した。これにより、硫化物固体電解質およびハロゲン化物固体電

解質の混合物からなる被覆層をNCA粒子の表面上に形成した。このような方法で、実施例1の被覆正極活物質を得た。

[0178] [正極材料の作製]

作製した被覆正極活物質と、作製したハロゲン化物固体電解質とを、体積比率で100:20となるように秤量した。すなわち、実施例1では、第1固体電解質としてハロゲン化物固体電解質を用いた。これらをメノウ乳鉢で混合することで、実施例1による正極材料を作製した。

[0179] [電池の作製]

正極材料に含まれる正極活物質に対して、質量比率で100:1.5となるように導電助剤を秤量した。さらに、正極材料に含まれる正極活物質に対して、質量比率で100:0.5となるようにバインダーを秤量した。溶媒としてテトラリンを加え、超音波分散機によって混合することで正極材料を含むスラリーを得た。このスラリーをアルミニウム製の正極集電体上に塗布、乾燥することで、実施例1の正極を作製した。

[0180] 負極活物質として、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用いた。負極活物質と硫化物固体電解質とを体積比率で65:25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による負極材料を作製した。作製した負極材料を用いて、正極と同様の方法により、実施例1の負極を作製した。

[0181] 作製した正極と負極との間に電解質層を配置し、これらを加圧成型した。正極、電解質層および負極の積層体に集電リードを取り付けたのち、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の電池を得た。

[0182] 《実施例2》

被覆正極活物質の作製工程において、NCA、硫化物固体電解質、およびハロゲン化物固体電解質を体積比率で90:6:4となるように秤量した。それ以外の工程は実施例1と同様にして、実施例2の電池を得た。

[0183] 《実施例3》

被覆正極活物質の作製工程において、NCA、硫化物固体電解質、およびハロゲン化物固体電解質を体積比率で90:4:6となるように秤量した。

それ以外の工程は実施例 1 と同様にして、実施例 3 の電池を得た。

[0184] 《比較例 1》

被覆正極活物質の作製工程において、N C A、硫化物固体電解質、およびハロゲン化物固体電解質を体積比率で 9 0 : 1 0 : 0 となるように秤量した。すなわち、比較例 1 の被覆材料は、ハロゲン化物固体電解質を含んでいなかった。それ以外の工程は実施例 1 と同様にして、比較例 1 の電池を得た。

[0185] 《実施例 4》

正極材料の作製において、作製した被覆正極活物質と、作製した硫化物固体電解質とを、体積比率で 1 0 0 : 2 0 となるように秤量した。すなわち、実施例 4 では、第 1 固体電解質として硫化物固体電解質を用いた。それ以外の工程は実施例 1 と同様にして、実施例 4 の電池を得た。

[0186] 《実施例 5》

被覆正極活物質の作製工程において、N C A、硫化物固体電解質、およびハロゲン化物固体電解質を体積比率で 9 0 : 6 : 4 となるように秤量した。それ以外の工程は実施例 4 と同様にして、実施例 5 の電池を得た。

[0187] 《実施例 6》

被覆正極活物質の作製工程において、N C A、硫化物固体電解質、およびハロゲン化物固体電解質を体積比率で 9 0 : 4 : 6 となるように秤量した。それ以外の工程は実施例 4 と同様にして、実施例 6 の電池を得た。

[0188] 《比較例 2》

被覆正極活物質の作製工程において、N C A、硫化物固体電解質、およびハロゲン化物固体電解質を体積比率で 9 0 : 1 0 : 0 となるように秤量した。すなわち、比較例 2 の被覆材料は、ハロゲン化物固体電解質を含んでいなかった。それ以外の工程は実施例 4 と同様にして、比較例 2 の電池を得た。

[0189] （電池の抵抗の測定）

作製した電池を用い、以下の手順で、電池の界面抵抗比率を算出した。

[0190] 作製した電池を 2 5 °C の恒温槽に配置した。電池の理論容量に対して 0 . 1 C レート（1 0 時間率）となる電流値 0 . 2 m A 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 0.02 mA で終了した。その後、1/3 C レート（3.3 時間率）となる電流値 0.667 mA で、電圧 1.5 V まで定電流放電した後、電圧 1.5 V で 0.01 C レートまで定電圧放電を実施した。

[0191] その後、同様の条件で再度充電を実施し、1/3 C レートで、電圧 2.15 V まで定電流放電した後、電圧 2.15 V で 0.01 C レートまで定電圧放電を実施した。さらに、休止後に電流値 8 mA で定電流放電を 10 秒間行った。以下の式（3）より算出される電池の直流抵抗を DCR（Direct Current Resistance）と記載する。

[0192] $DCR = (V_o - V) \times S / I \dots (3)$

[0193] ここで、 V_o は 10 秒間の放電前の電圧である。 V は 10 秒間の放電後の電圧である。 S は正極と電解質層との接触面積である。 I は電流値であって、8 mA である。

[0194] 実施例 1 から 3 および比較例 1 の電池について、上記式（3）により算出された DCR に基づく DCR 比率を被覆層に対するハロゲン化物固体電解質の体積比率（%）とともに表 1 に示す。実施例 4 から 6 および比較例 2 の電池について、上記式（3）により算出された DCR に基づく DCR 比率を被覆層に対するハロゲン化物固体電解質の体積比率（%）とともに表 2 に示す。表 1 における DCR 比率は、比較例 1 の電池の DCR を 100 として規格化した値である。表 2 における DCR 比率は、比較例 2 の電池の DCR を 100 として規格化した値である。なお、DCR は電池の内部抵抗を示す。電池の内部抵抗の多くを界面抵抗が占めるため、DCR 比率は実質的に界面抵抗比率を表わす。

[0195] （発熱量の測定）

電池の作製工程において作製した正極を用い、以下の手順で、充電した正極の発熱量を測定した。

[0196] まず、絶縁性外筒の中に、硫化物固体電解質である $Li_2S-P_2S_5$ を 80 mg 投入した。この材料を 360 MPa の圧力で加圧成型することで、電解質

層を得た。次に、金属Liを投入した。この材料を80MPaの圧力で加圧成型することで、金属Liからなる負極を作製した。次に、電解質層において金属Liと接する側とは反対側に、正極を投入した。これにより、正極、電解質層、および負極をこの順に含む積層体を得た。得られた積層体の上下にステンレス鋼製の集電体を配置し、集電体に集電リードを設けた。最後に、絶縁性フェルールを用いて、絶縁性外筒の内部を外気雰囲気から遮断および密閉することによって、電池を作製した。

[0197] 作製した電池を25℃の恒温槽に配置した。定電流充電により4.2Vとなるまで充電した後、0.01Cの電流値を下回るまで定電圧充電した。充電後の電池を解体し、正極を取り出した。取り出した正極を、SUS製の密閉パンに封止し、示唆走査熱量計（セイコーインスツル社製、DSC-6200）を用いて発熱量を測定した。昇温速度は10℃/分、走査温度範囲は常温から500℃であった。所定の発熱量を超過した温度を発熱開始温度（℃）として計測した。なお、所定の発熱量は、サンプル重量、使用する示唆走査熱量計の種類、密閉パンの容積、昇温速度などにより異なるため一義的に定まるものではない。所定の発熱量の一例は、100℃以上の温度で確認される発熱量であって、バックグラウンドの発熱量より明確に大きく、また、最初の発熱ピークに至るまでの発熱量である。この範囲内であれば、本開示に係る電池の耐熱性向上の効果を十分に確認することができる。

[0198] 実施例1から3および比較例1の電池について、発熱開始温度（℃）の測定結果を表1に示す。実施例4から6および比較例2の電池について、発熱開始温度（℃）の測定結果を表2に示す。

[0199] 図3および図4は表1の結果をグラフ化したものである。図5および図6は表2の結果をグラフ化したものである。図3は、実施例1から3および比較例1の電池の抵抗測定の結果を示すグラフである。図5は、実施例4から6および比較例2の電池の抵抗測定の結果を示すグラフである。図3および図5において、縦軸は界面抵抗比率を示し、横軸は被覆層に対するハロゲン化合物固体電解質の体積比率を示す。図4は、実施例1から3および比較例1

の電池の発熱開始温度の測定結果を示すグラフである。図6は、実施例4から6および比較例2の電池の発熱開始温度の測定結果を示すグラフである。図4および図6において、縦軸は発熱開始温度を示し、横軸は被覆層に対するハロゲン化物固体電解質の体積比率を示す。

[0200] [表1]

	被覆層に対する ハロゲン化物固体電解質 の体積比率(%)	界面抵抗比率	発熱開始温度 (°C)
実施例1	20	119	201
実施例2	40	223	211
実施例3	60	397	233
比較例1	0	100	190

[0201] [表2]

	被覆層に対する ハロゲン化物固体電解質 の体積比率(%)	界面抵抗比率	発熱開始温度 (°C)
実施例4	20	108	217
実施例5	40	132	212
実施例6	60	164	221
比較例2	0	100	190

[0202] 《考察》

被覆正極活物質において、被覆層に対するハロゲン化物固体電解質の体積比率の増加にともなって発熱開始温度が上昇する傾向を示した。

[0203] 正極に含まれる正極活物質が酸素を有する場合、正極活物質の構造は充電と共に不安定化し、正極活物質から酸素が放出されやすい。硫化物固体電解質と比較し、ハロゲン化物固体電解質は熱的安定性に優れ、正極活物質から放出される酸素に対する反応性が低く、酸化反応の熱量が小さい。そのため、正極が硫化物固体電解質およびハロゲン化物固体電解質を含む場合、ハロゲン化物固体電解質の体積比率が大きければ大きいほど、正極の熱的安定性が向上する。特に、正極活物質の近傍の固体電解質との反応性を抑制するこ

とが重要である。被覆正極活物質において、被覆層に対するハロゲン化物固体電解質の体積比率の増加に伴って発熱開始温度が顕著に上昇したものと考えられる。

[0204] 一方、被覆正極活物質において、被覆層に対するハロゲン化物固体電解質の体積比率の増加に伴って界面抵抗比率が上昇した。

[0205] 一般的に、硫化物固体電解質は、ハロゲン化物固体電解質よりもヤング率が小さく、変形性が高い。そのため、正極が硫化物固体電解質を含む場合、正極活物質と硫化物固体電解質とが密接に接触することで、低い界面抵抗が実現される。正極が硫化物固体電解質およびハロゲン化物固体電解質を含む場合、硫化物固体電解質の体積比率が大きければ大きいほど、すなわち、ハロゲン化物固体電解質の体積比率が小さければ小さいほど、低い界面抵抗が実現されたものと考えられる。被覆層に対するハロゲン化物固体電解質の体積比率を増加させることで、正極の熱的安定性を高めることができる。

[0206] 以上の考察より、実施例 1 から 6 の被覆正極活物質を用いることによって、正極の熱的安定性と正極における低い界面抵抗とを両立させることができた。

[0207] 実施例 1 から 6 に示されるように、被覆正極活物質において、被覆層に対するハロゲン化物固体電解質の体積比率が 60% 以下の場合には、正極の熱的安定性と正極における低い界面抵抗とを両立させることができた。

[0208] 実施例 1 および 2 に示されるように、第 1 固体電解質としてハロゲン化物固体電解質を用いた場合には、被覆正極活物質において、被覆層に対するハロゲン化物固体電解質の体積比率が 40% 以下の場合には、高い熱的安定性を維持しながら、正極における界面抵抗をより低減できた。実施例 4 および 5 に示されるように、第 1 固体電解質として硫化物固体電解質を用いた場合には、被覆正極活物質において、被覆層に対するハロゲン化物固体電解質の体積比率が 40% 以下の場合には、高い熱的安定性を維持しながら、正極における界面抵抗をより低減できた。

[0209] 実施例 1 に示されるように、第 1 固体電解質としてハロゲン化物固体電解

質を用いた場合には、被覆正極活物質において、被覆層に対するハロゲン化物固体電解質の体積比率が20%であっても、被覆層がハロゲン化物固体電解質を含まない比較例1と比較して、10℃以上高い発熱開始温度を実現できた。実施例4に示されるように、第1固体電解質として硫化物固体電解質を用いた場合には、被覆正極活物質において、被覆層に対するハロゲン化物固体電解質の体積比率が20%であっても、被覆層がハロゲン化物固体電解質を含まない比較例2と比較して、25℃以上高い発熱開始温度を実現できた。

産業上の利用可能性

[0210] 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る。

符号の説明

[0211] 1000 正極材料
101 正極活物質
102 被覆層
103 被覆正極活物質
104 第1固体電解質
2000 電池
201 正極
202 電解質層
203 負極

請求の範囲

- [請求項1] 正極活物質と、
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、
を備え、
前記被覆層は、硫化物固体電解質およびハロゲン化物固体電解質を含む、
被覆正極活物質。
- [請求項2] 前記被覆層の体積に対する前記ハロゲン化物固体電解質の体積の比率は、60%以下である、
請求項1に記載の被覆正極活物質。
- [請求項3] 前記被覆層の体積に対する前記ハロゲン化物固体電解質の体積の比率は、40%以下である、
請求項1または2に記載の被覆正極活物質。
- [請求項4] 前記ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式(1)により表され、
、
$$Li_{\alpha}M_{\beta}X_{\gamma} \cdots \text{式(1)}$$

ここで、 α 、 β 、および γ は、それぞれ独立して、0より大きい値であり、
Mは、Li以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つの元素を含み、
Xは、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つを含む、
請求項1から3のいずれか一項に記載の被覆正極活物質。
- [請求項5] 前記組成式(1)は、
2. $5 \leq \alpha \leq 3$ 、 $1 \leq \beta \leq 1.1$ 、および $\gamma = 6$ 、を満たす、
請求項4に記載の被覆正極活物質。
- [請求項6] 前記組成式(1)において、
Mは、イットリウムを含む、

請求項4または5に記載の被覆正極活物質。

[請求項7]

前記被覆層が単一の層である、

請求項1から6のいずれか1項に記載の被覆正極活物質。

[請求項8]

前記被覆層は、前記硫化物固体電解質および前記ハロゲン化物固体電解質の混合物を含む、

請求項1から7のいずれか1項に記載の被覆正極活物質。

[請求項9]

請求項1から8のいずれか一項に記載の被覆正極活物質と、

第1固体電解質と、

を含む、正極材料。

[請求項10]

前記第1固体電解質は、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つを含む、

請求項9に記載の正極材料。

[請求項11]

請求項9または10に記載の正極材料を含む正極と、

負極と、

前記正極と前記負極との間に設けられた電解質層と、

を備える、電池。

[図1]

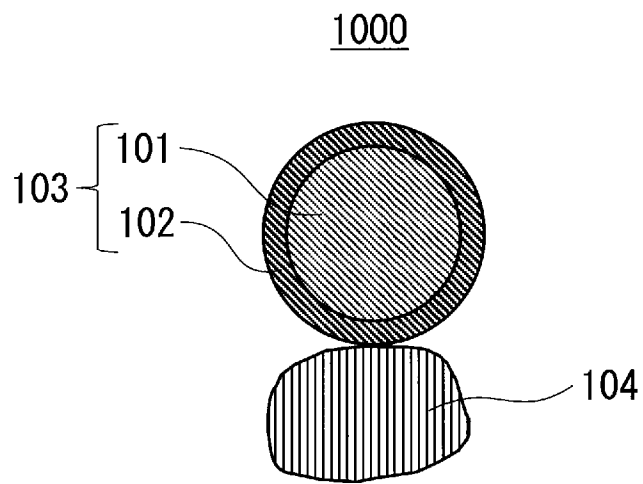


FIG.1

[図2]

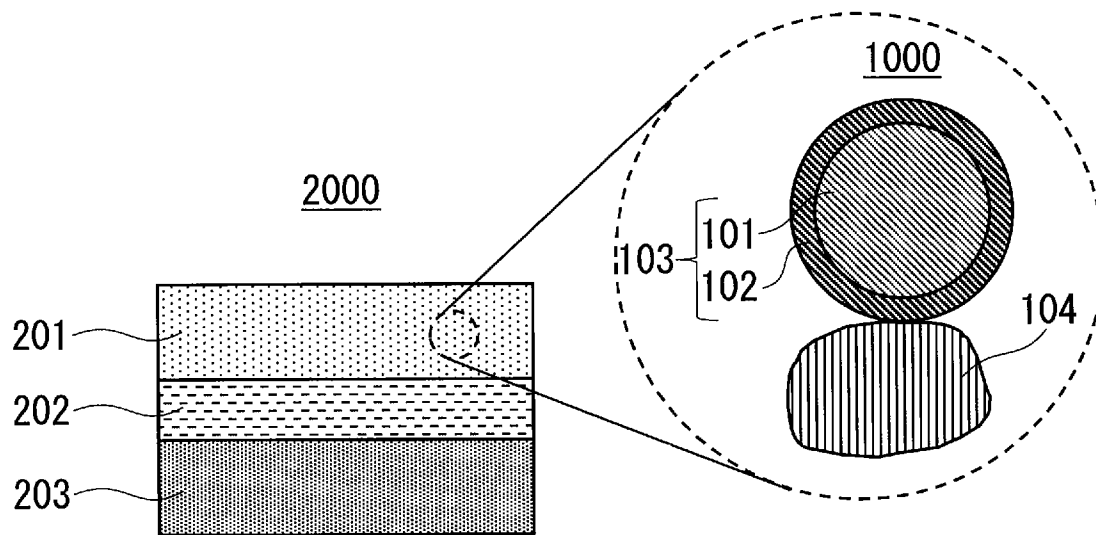


FIG.2

[図3]

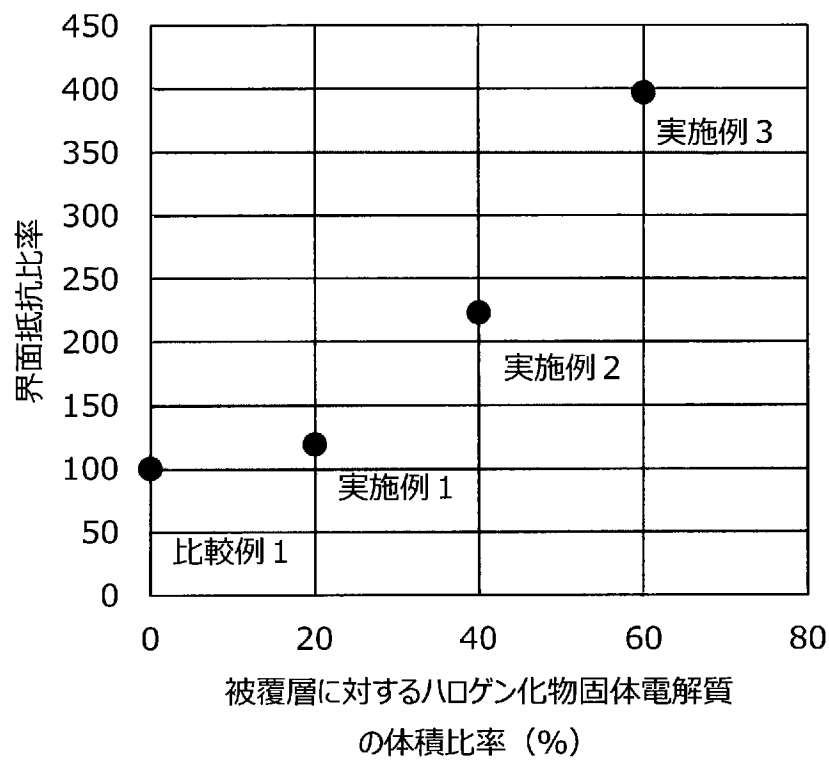


FIG.3

[図4]

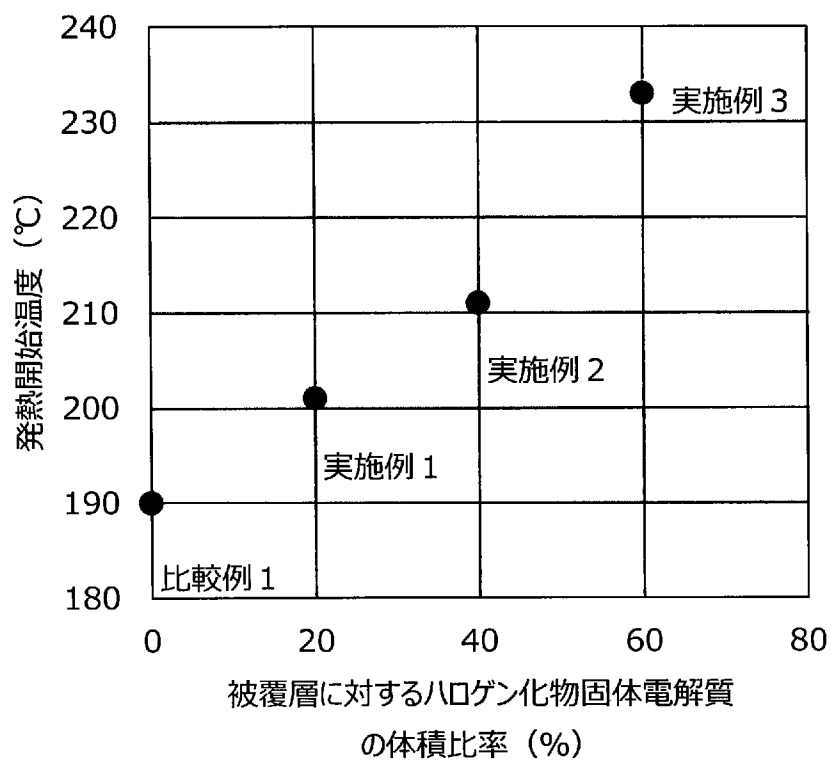


FIG.4

[図5]

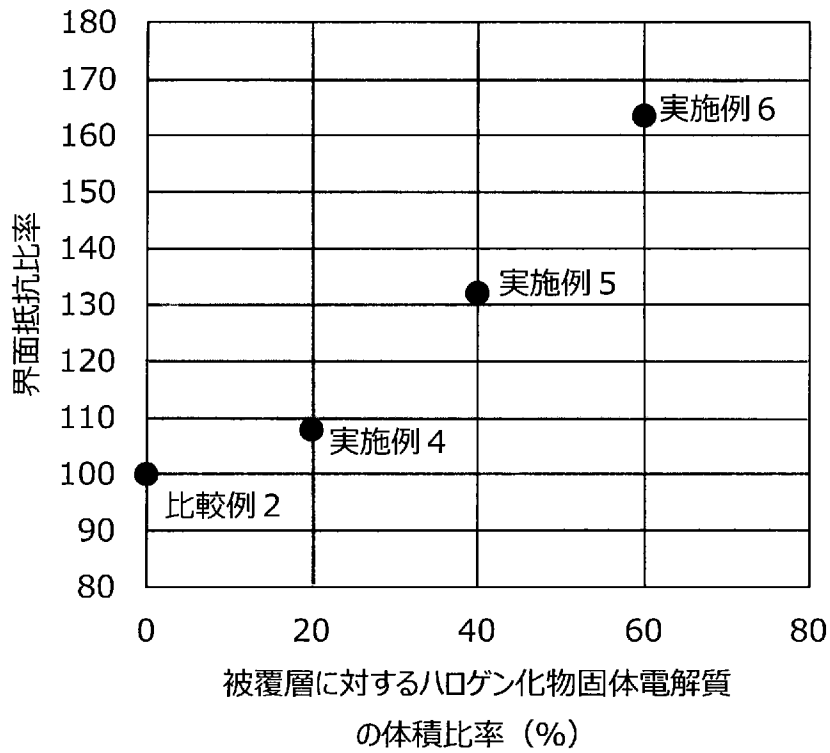


FIG.5

[図6]

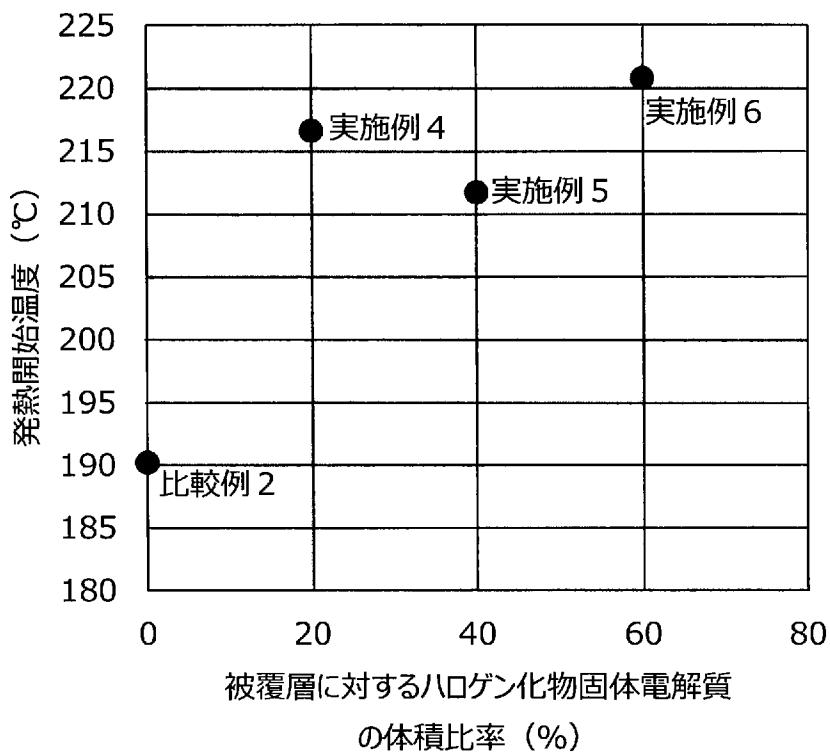


FIG.6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/012909

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 4/36**(2006.01)i; **H01M 4/525**(2010.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i

FI: H01M4/36 C; H01M4/62 Z; H01M4/525

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)

H01M4/36; H01M4/525; H01M4/62

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 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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	JP 2015-201372 A (IDEMITSU KOSAN CO) 12 November 2015 (2015-11-12) paragraphs [0011]-[0020], [0037]-[0047], [0067]-[0070]	1-3, 7-11
A		4-6
A	JP 2020-98767 A (PROLOGIUM TECHNOLOGY CO., LTD.) 25 June 2020 (2020-06-25)	1-11
A	WO 2019/146216 A1 (PANASONIC IP MAN CO LTD) 01 August 2019 (2019-08-01)	1-11
A	WO 2019/146236 A1 (PANASONIC IP MAN CO LTD) 01 August 2019 (2019-08-01)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 May 2022

Date of mailing of the international search report

24 May 2022

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/JP2022/012909

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2015-201372	A	12 November 2015	(Family: none)			
JP	2020-98767	A	25 June 2020	US	2020/0144607	A1	
				EP	3651251	A1	
				TW	202019004	A	
				KR	10-2082616	B1	
WO	2019/146216	A1	01 August 2019	US	2020/0350623	A1	
				EP	3745500	A1	
				CN	111566852	A	
WO	2019/146236	A1	01 August 2019	US	2020/0350626	A1	
				EP	3745499	A1	
				CN	111566851	A	

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 4/525(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i FI: H01M4/36 C; H01M4/62 Z; H01M4/525		
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; H01M4/525; H01M4/62		
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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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	JP 2015-201372 A (出光興産株式会社) 12.11.2015 (2015 - 11 - 12) [0011]-[0020], [0037]-[0047], [0067]-[0070]	1-3, 7-11
A		4-6
A	JP 2020-98767 A (輝能科技股▲分▼有限公司) 25.06.2020 (2020 - 06 - 25)	1-11
A	WO 2019/146216 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 01.08.2019 (2019 - 08 - 01)	1-11
A	WO 2019/146236 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 01.08.2019 (2019 - 08 - 01)	1-11
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 10.05.2022		国際調査報告の発送日 24.05.2022
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） 井原 純 4X 9354 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/JP2022/012909

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2015-201372	A	12.11.2015	(ファミリーなし)			
JP	2020-98767	A	25.06.2020	US	2020/0144607	A1	
				EP	3651251	A1	
				TW	202019004	A	
				KR	10-2082616	B1	
WO	2019/146216	A1	01.08.2019	US	2020/0350623	A1	
				EP	3745500	A1	
				CN	111566852	A	
WO	2019/146236	A1	01.08.2019	US	2020/0350626	A1	
				EP	3745499	A1	
				CN	111566851	A	