

(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
2022年12月8日(08.12.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/255002 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 53/00 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)
C22C 12/00 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
C22C 19/03 (2006.01) C01F 17/36 (2020.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/1395 (2010.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/0585 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/018780
- (22) 国際出願日: 2022年4月25日(25.04.2022)
- (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 2021-093943 2021年6月3日(03.06.2021) 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 大阪府大阪府中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 宮本 唯未(MIYAMOTO Yumi). 藤本 正久(FUJIMOTO Masahisa). 大戸 貴司(OTO Takashi). 名嘉真 好政(NAKAMA Yoshimasa).
- (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,

(54) Title: BATTERY

(54) 発明の名称: 電池

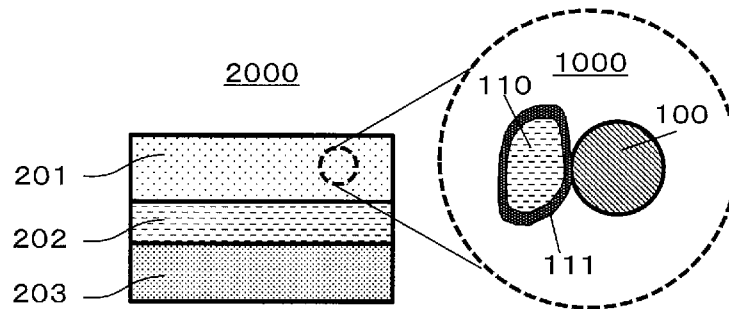


FIG. 1

(57) **Abstract:** The battery 200 according to the present disclosure comprises a positive electrode 201, a negative electrode 203, and an electrolyte layer 202 that is positioned between the positive electrode 201 and the negative electrode 203. The positive electrode 201 includes a positive electrode material 1000. The positive electrode material 1000 includes a positive electrode active material 110 and a first solid electrolyte material 111. The positive electrode active material 110 includes an oxide composed of Li, Ni, Mn, and O. The first solid electrolyte material 111 includes Li, at least one selected from the group consisting of metallic elements other than Li and metalloids, and at least one selected from the group consisting of F, Cl, and Br. The negative electrode 203 includes an alloy including Ni and Bi as a negative electrode active material.



WO 2022/255002 A1

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, 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))

(57) 要約 : 本開示による電池 2000 は、正極 201 と、負極 203 と、正極 201 と負極 203 との間に位置する電解質層 202 と、を備える。正極 201 は、正極材料 1000 を含む。正極材料 1000 は、正極活物質 110 と、第 1 固体電解質材料 111 とを含む。正極活物質 110 は、Li、Ni、Mn、および O からなる酸化物を含む。第 1 固体電解質材料 111 は、Li と、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 種と、F、Cl、および Br からなる群より選択される少なくとも 1 種とを含む。負極 203 は、負極活物質として Ni と Bi とを含む合金を含む。

明 細 書

発明の名称：電池

技術分野

[0001] 本開示は、電池に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1は、インジウムをカチオンとして含み、かつハロゲン元素をアニオンとして含む化合物からなる固体電解質を含む全固体二次電池を開示している。特許文献1では、この全固体二次電池において、正極活物質の対Li電位が平均で3.9V以下であることが望ましく、これにより固体電解質の酸化分解による分解生成物からなる皮膜の形成が抑制されて、良好な充放電特性が得られると言及されている。また、対Li電位が平均で3.9V以下の正極活物質として、 LiCoO_2 、または $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{A}_{0.05}\text{O}_2$ などの層状遷移金属酸化物正極が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2006-244734号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示は、Li、Ni、Mn、およびOからなる酸化物を含む正極活物質を使用した、動作可能な新規の電池を提供する。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示の電池は、
正極と、
負極と、
前記正極と前記負極との間に位置する電解質層と、
を備え、
前記正極は、正極材料を含み、

前記正極材料は、正極活物質と、第1固体電解質材料と、を含み、
前記正極活物質はLi、Ni、Mn、およびOからなる酸化物を含み、
前記第1固体電解質材料は、Liと、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種と、F、Cl、およびBrからなる群より選択される少なくとも1種とを含み、
前記負極は、負極活物質として、NiとBiとを含む合金を含む。

発明の効果

[0006] 本開示によれば、Li、Ni、Mn、およびOからなる酸化物を含む正極活物質を使用した、動作可能な新規の電池を提供される。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図1は、実施の形態1における電池2000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3000の概略構成を示す断面図である。

[図3]図3は、実施例1においてニッケル箔上に作製されたNiBiのX線回折パターンを示すグラフである。

[図4]図4は、実施例1の電池の充放電曲線を示すグラフである。

[図5]図5は、実施例2の電池の充放電曲線を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0008] (本開示に係る一態様の概要)

本開示の第1態様に係る電池は、
正極と、
負極と、
前記正極と前記負極との間に位置する電解質層と、
を備え、

前記正極は、正極材料を含み、

前記正極材料は、正極活物質と、第1固体電解質材料と、を含み、

前記正極活物質はLi、Ni、Mn、およびOからなる酸化物を含み、

前記第1固体電解質材料は、Liと、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種と、F、Cl、およびBrからなる群より選択される少なくとも1種とを含み、

前記負極は、負極活物質としてNiとBiとを含む合金を含む。

[0009] 第1態様によれば、Li、Ni、Mn、およびOからなる酸化物を含む正極活物質を使用した、動作可能な新規の電池が提供される。また、第1態様に係る電池における負極において、負極活物質としてNiとBiとを含む合金が含まれる。第1態様に係る電池における正極において、正極活物質は、Li、Ni、Mn、およびOからなる酸化物を含み、比較的電位が高い。

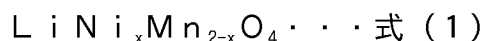
[0010] 本開示の第2態様において、例えば、第1態様に係る電池では、前記第1固体電解質材料は、前記正極活物質の表面の少なくとも一部を被覆してもよい。

[0011] 第2態様によれば、正極活物質の表面の少なくとも一部が第1固体電解質材料によって被覆されているため、ハロゲン化物固体電解質による酸化分解層の形成が抑制され、内部抵抗の上昇を抑えることができる。これにより第2態様に係る電池は向上した充放電容量を有する。

[0012] 本開示の第3態様において、例えば、第1または第2態様に係る電池では、前記正極材料は、前記第1固体電解質材料とは異なる組成を有する材料である第2電解質材料をさらに含んでもよい。

[0013] 第3態様に係る電池は、向上した充放電特性を有する。

[0014] 本開示の第4態様において、例えば、第1から第3態様のいずれか一つに係る電池では、前記正極活物質は、下記の組成式(1)で表される材料を含んでもよい。



ここで、 x は $0 < x < 2$ を満たす。

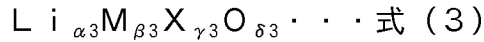
[0015] 第4態様に係る電池は、高電位で動作可能である。

[0016] 本開示の第5態様において、例えば、第4態様に係る電池では、前記組成式(1)は、 $0 < x < 1$ を満たしてもよい。

- [0017] 第5態様に係る電池は、より高電位で動作可能である。
- [0018] 本開示の第6態様において、例えば、第5態様に係る電池では、前記組成式(1)は、 $x = 0.5$ を満たしてもよい。
- [0019] 第6態様に係る電池は、より高電位で動作可能である。
- [0020] 本開示の第7態様において、例えば、第1から第6態様のいずれか一つに係る電池では、前記酸化物は、スピネル構造を有してもよい。
- [0021] 第7態様に係る電池は、高電位で動作可能である。
- [0022] 本開示の第8態様において、例えば、第1から第7態様のいずれか一つに係る電池では、前記第1固体電解質材料は、Li、Ti、Al、およびFを含んでもよい。
- [0023] 第8態様に係る電池は、第1固体電解質材料が高い酸化耐性を有する。そのため、第1固体電解質材料の酸化分解による充放電容量の低下を抑制することができる。
- [0024] 本開示の第9態様において、例えば、第1から第8態様のいずれか一つに係る電池では、前記負極は、負極活物質の主成分として前記NiとBiとを含む合金を含んでもよい。
- [0025] 第9態様に係る電池は、向上した充放電容量を有する。
- [0026] 本開示の第10態様において、例えば、第1から第9態様のいずれか一つに係る電池では、前記NiとBiとを含む合金は、下記の組成式(4)により表されてもよい。
- $$\text{NiBi}_a \cdots \text{式(4)}$$
- ここで、前記aは、 $0 < a \leq 3$ を満たす。
- [0027] 第10態様によれば、負極の放電平坦性が向上する。
- [0028] 本開示の第11態様において、例えば、第10態様に係る電池では、前記組成式(4)は、 $a = 1$ を満たしてもよい。
- [0029] 第11態様によれば、電池がより良好に動作する。
- [0030] 本開示の第12態様において、例えば、第1から第11態様のいずれか一つに係る電池では、前記負極は、めっき層であってもよい。

[0031] 第12態様に係る電池は、向上した容量を有する。

[0032] 本開示の第13態様において、例えば、第3態様に係る電池では、前記第2電解質材料は、下記の組成式(3)により表される材料を含んでもよい。



ここで、 $\alpha 3$ 、 $\beta 3$ 、および $\gamma 3$ は、0より大きい値であり、 $\delta 3$ は0以上の値であり、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種であり、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種の元素である。

[0033] 第13態様に係る電池では、前記第1固体電解質材料のイオン導電率を高めることができる。これにより、Liイオンの移動に由来する抵抗を低減することができる。充電時の電池の内部抵抗上昇を抑制することができる。

[0034] 本開示の第14態様において、例えば、第13態様に係る正極材料では、前記組成式(3)は、

$$1 \leq \alpha 3 \leq 4、$$

$$0 < \beta 3 \leq 2、$$

$$3 \leq \gamma 3 < 7、$$

$$0 \leq \delta 3 \leq 2、$$

を満たしてもよい。

[0035] 第14態様に係る電池では、前記第2電解質材料のイオン導電率を高めることができる。これにより、Liイオンの移動に由来する抵抗を低減することができる。

[0036] 本開示の第15態様において、例えば、第14態様に係る電池では、前記組成式(3)は、

$$2.5 \leq \alpha 3 \leq 3、$$

$$1 \leq \beta 3 \leq 1.1、$$

$$\gamma 3 = 6、\text{ および}$$

$$\delta 3 = 0、$$

を満たしてもよい。

- [0037] 第15態様に係る電池では、前記第2電解質材料のイオン導電率を高めることができる。これにより、Liイオンの移動に由来する抵抗をより低減することができる。
- [0038] 本開示の第16態様において、例えば、第1から第15態様のいずれか1つに係る電池では、前記電解質層は、硫化物固体電解質を含んでもよい。
- [0039] 第16態様によれば、より向上した充放電特性を有する。
- [0040] 本開示の第17態様において、例えば、第16態様に係る電池では、前記硫化物固体電解質は、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ であってもよい。
- [0041] 第17態様によれば、より向上した充放電特性を有する。
- [0042] 本開示の第18態様において、例えば、第1から第17態様のいずれか1つに係る電池では、前記電解質層は、Liと、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種と、F、ClおよびBrからなる群より選択される少なくとも1種とを含む材料を含んでもよい。
- [0043] 第18態様に係る電池は、より向上した充放電特性を有する。
- [0044] 本開示の第19態様において、例えば、第18態様に係る電池では、前記電解質層は、 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ を含んでもよい。
- [0045] 第19態様に係る電池は、より向上した充放電特性を有する。
- [0046] 本開示の第20態様において、例えば、第1から第19態様のいずれか1つに係る電池では、前記電解質層は、第1電解質層および第2電解質層を含み、前記第1電解質層は、前記正極と前記負極との間に位置し、前記第2電解質層は、前記第1電解質層と前記負極との間に位置していてもよい。
- [0047] 第20態様に係る電池は、充電時の内部抵抗上昇をさらに抑制できる。
- [0048] 本開示の第21態様において、例えば、第20態様に係る電池では、前記正極材料は、前記第1固体電解質材料とは異なる組成を有する材料である第2電解質材料をさらに含み、前記第1電解質層は、前記第2電解質材料と同じ組成を有する材料を含んでもよい。
- [0049] 第21態様に係る電池は、充電時の内部抵抗上昇をさらに抑制できる。
- [0050] 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。以下の説明

は、いずれも包括的または具体的な例を示すものである。以下に示される数値、組成、形状、膜厚、電気特性、電池の構造などは、一例であり、本開示を限定する主旨ではない。

[0051] (実施の形態1)

本開示の電池は、正極と、負極と、正極と負極との間に位置する電解質層と、を備える。正極は、正極材料を含む。正極材料は、正極活物質と、第1固体電解質材料とを含む。正極活物質は、Li、Ni、Mn、およびOからなる酸化物を含む。第1固体電解質材料は、Liと、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種と、F、Cl、およびBrからなる群より選択される少なくとも1種とを含む。負極は、負極活物質としてNiとBiとを含む合金を含む。

[0052] 第1固体電解質材料は、正極活物質の表面の少なくとも一部を被覆していてもよい。

[0053] 正極材料は、第1固体電解質材料とは異なる組成を有する材料である第2電解質材料をさらに含んでもよい。

[0054] 図1は、実施の形態1における電池2000の概略構成を示す断面図である。

[0055] 電池2000は、正極201と、負極203と、正極201と負極203との間に位置する電解質層202と、を備える。正極201は、正極材料1000を含む。正極材料1000は、正極活物質110と、第1固体電解質材料111と、を含む。正極活物質110は、Li、Ni、Mn、およびOからなる酸化物を含む。第1固体電解質材料111は、Liと、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種と、F、Cl、およびBrからなる群より選択される少なくとも1種とを含む。負極203は、負極活物質としてNiとBiとを含む合金を含む。図1では、電池2000の構成例として、第1固体電解質材料111が正極活物質110の表面の少なくとも一部を被覆し、正極材料1000がさらに第2電解質材料100を含む例が示されている。

[0056] 以下、本実施形態の電池2000の各構成について説明する。

[0057] [正極201]

上述のとおり、正極201は、正極材料1000を含む。正極材料1000は、正極活物質110と、第1固体電解質材料111と、を含む。正極活物質110は、Li、Ni、Mn、およびOからなる酸化物を含む。第1固体電解質材料111は、Liと、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種と、F、Cl、およびBrからなる群より選択される少なくとも1種とを含む。

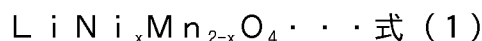
[0058] 「半金属元素」とは、B、Si、Ge、As、Sb、およびTeである。

[0059] 「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を除く全ての第13族から第16族中に含まれる元素である。すなわち、ハロゲン化合物と無機化合物を形成した際に、カチオンとなりうる元素群である。

[0060] 以上の構成によれば、正極材料1000が高い酸化耐性を有する。そのため、正極材料1000は、充電時の電池の内部抵抗上昇を抑制することができる。また、第1固体電解質材料111が高いイオン導電率を有する。そのため、正極材料1000において、第1固体電解質材料111と正極活物質110との低い界面抵抗を実現できる。

[0061] 第1固体電解質材料111は、正極活物質110の表面の少なくとも一部を被覆していてもよい。

[0062] 正極活物質110は、下記の組成式(1)で表される材料を含んでもよい。



ここで、 $0 < x < 2$ を満たす。

[0063] 組成式(1)において、 $0 < x < 1$ が満たされてもよい。

[0064] 組成式(1)において、 $x = 0.5$ が満たされてもよい。すなわち、正極活物質110は、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を含んでもよい。

[0065] これらの化学式で表される酸化物は、スピネル構造を持つ LiMn_2O_4 の Mn の一部を Ni で置換することによって得られる材料であり、電池の動作電圧を向上させるのに適している。Li、Ni、Mn、および O からなる酸化物もスピネル構造を有しうる。「Li、Ni、Mn、および O からなる酸化物」とは、不可避不純物を除き、Li、Ni、Mn、および O 以外の元素が意図的に加えられていないことを意味する。

[0066] 以上の構成によれば、電池の充放電容量の低下を抑制できる。また、組成式 (1) で表される材料は、Co を含まないため、安価である。以上の構成によれば、電池 2000 の低コスト化を図ることができる。

[0067] Li、Ni、Mn、および O からなる酸化物は、スピネル構造を有してもよい。

[0068] 正極活物質 110 は、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ のみからなってもよい。

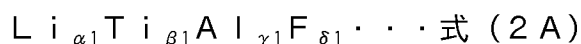
[0069] 以上の構成によれば、電池の充放電容量の低下を抑制できる。

[0070] 第 1 固体電解質材料 111 は、Li、Ti、Al、および F を含んでもよい。

[0071] 第 1 固体電解質材料 111 は、実質的に、Li、Ti、Al、および F からなってもよい。「第 1 固体電解質材料 111 は、実質的に、Li、Ti、Al、および F からなる」とは、第 1 固体電解質材料 111 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 F 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、当該モル比は、95% 以上であってもよい。

[0072] 第 1 固体電解質材料 111 は、Li、Ti、Al、および F のみからなってもよい。

[0073] 第 1 固体電解質材料 111 は、下記の組成式 (2A) により表される材料を含んでもよい。ここで、 $\alpha 1$ 、 $\beta 1$ 、 $\gamma 1$ 、および $\delta 1$ は、0 より大きい値である。



[0074] 組成式 (2A) において、 $\delta 1$ は、 $\alpha 1$ よりも大きい値であってもよい。

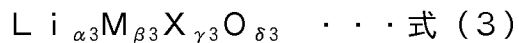
- $\delta 1$ は、 $\alpha 1$ 、 $\beta 1$ 、および $\gamma 1$ それぞれよりも大きい値であってもよい。
- [0075] 組成式 (2 A) において、 $1.7 \leq \alpha 1 \leq 3.7$ 、 $0 < \beta 1 < 1.5$ 、 $0 < \gamma 1 < 1.5$ を、および $5 \leq \delta 1 \leq 7$ が満たされてもよい。
- [0076] 組成式 (2 A) において、 $2.5 \leq \alpha 1 \leq 3$ 、 $0.1 \leq \beta 1 \leq 0.6$ 、 $0.4 \leq \gamma 1 \leq 0.9$ 、および $\delta 1 = 6$ が満たされてもよい。
- [0077] 第1固体電解質材料111は、組成式 (2 A) により表される材料を主成分として含んでいてもよい。ここで、「第1固体電解質材料111は、組成式 (2 A) により表される材料を主成分として含む」とは、「第1固体電解質材料111は、質量比で最も多く含まれる材料が組成式 (2 A) により表される材料である」という意味である。
- [0078] 第1固体電解質材料111は、下記の組成式 (2 B) により表される材料を含んでもよい。
- $$\text{Li}_{\alpha 2} \text{Ti}_{\beta 2} \text{Al}_{\gamma 2} \text{F}_6 \cdots \text{式 (2 B)}$$
- ここで、 $\alpha 2$ 、 $\beta 2$ 、および $\gamma 2$ は、0より大きい値である。
- [0079] 組成式 (2 B) において、 $\alpha 2 + 4\beta 2 + 3\gamma 2 = 6$ が満たされてもよい。
- [0080] 組成式 (2 B) において、 $\alpha 2$ 、 $\beta 2$ 、および $\gamma 2$ は、 $\alpha 2 = 2.7$ 、 $\beta 2 = 0.3$ 、および、 $\gamma 2 = 0.7$ が満たされてもよい。すなわち、第1固体電解質材料111は、 $\text{Li}_{2.7} \text{Ti}_{0.3} \text{Al}_{0.7} \text{F}_6$ を含んでもよい。
- [0081] 第1固体電解質材料111は、組成式 (2 B) により表される材料を主成分として含んでいてもよい。ここで、「第1固体電解質材料111は、組成式 (2 B) により表される材料を主成分として含む」とは、「第1固体電解質材料111は、質量比で最も多く含まれる材料が組成式 (2 B) により表される材料である」という意味である。
- [0082] 第1固体電解質材料111は、 $\text{Li}_{2.7} \text{Ti}_{0.3} \text{Al}_{0.7} \text{F}_6$ を主成分として含んでいてもよい。
- [0083] 第1固体電解質材料111は、 $\text{Li}_{2.7} \text{Ti}_{0.3} \text{Al}_{0.7} \text{F}_6$ のみからなってもよい。

[0084] 以上の構成によれば、第1固体電解質材料111がより高いイオン導電率を発現する。そのため、正極材料1000において、第1固体電解質材料111と正極活物質110との低い界面抵抗を実現でき、電池2000の充放電効率を向上できる。

[0085] 第1固体電解質材料111のイオン導電率をさらに高めるために、第1固体電解質材料111は、F以外の元素をアニオンとして含んでもよい。当該アニオンとして含まれる元素の例は、Cl、Br、I、O、S、またはSeである。また、第1固体電解質材料111は硫黄を含んでいなくてもよい。

[0086] 正極材料1000は、第1固体電解質材料111と異なる組成を有する材料である第2電解質材料100をさらに含んでいてもよい。

[0087] 第2電解質材料100は、下記の組成式(3)により表されてもよい。



ここで、 $\alpha 3$ 、 $\beta 3$ 、および $\gamma 3$ は、0より大きい値であり、 $\delta 3$ は0以上の値であり、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種であり、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種の元素である。

[0088] 以上の構成によれば、第2電解質材料100のイオン導電率をより高めることができる。これにより、正極材料1000のLiイオンの移動に由来する抵抗をより低減することができる。

[0089] 組成式(3)において、Mは、YおよびTaからなる群より選択される少なくとも1種を含んでいてもよい。すなわち、第2電解質材料100は、金属元素としてYおよびTaからなる群より選択される少なくとも一つを含んでいてもよい。

[0090] 以上の構成によれば、第2電解質材料100のイオン導電率をより高めることができる。これにより、正極材料1000のLiイオンの移動に由来する抵抗をより低減することができる。

[0091] 組成式(3)において、 $1 \leq \alpha 3 \leq 4$ 、 $0 < \beta 3 \leq 2$ 、 $3 \leq \gamma 3 < 7$ 、および $0 \leq \delta 3 \leq 2$ が満たされてもよい。

[0092] 以上の構成によれば、第2電解質材料100のイオン導電率をより高めることができる。これにより、正極材料1000のLiイオンの移動に由来する抵抗をより低減することができる。

[0093] 組成式(3)において、 $2.5 \leq \alpha \leq 3$ 、 $1 \leq \beta \leq 1.1$ 、 $\gamma = 6$ 、および $\delta = 0$ が満たされてもよい。

[0094] Yを含む第2電解質材料100は、例えば、 $Li_a Me_b Y_c X_6$ の組成式で表される化合物であってもよい。ここで、 $a + m' b + 3c = 6$ 、かつ、 $c > 0$ 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。また、 m' は、Meの価数である。

[0095] Meとして、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sc、Al、Ga、Bi、Zr、Hf、Ti、Sn、Ta、およびNbからなる群より選択される少なくとも1つの元素を用いてもよい。

[0096] 以上の構成によれば、第2電解質材料100のイオン導電率をより高めることができる。これにより、正極材料1000のLiイオンの移動に由来する抵抗をより低減することができる。

[0097] 第2電解質材料100は、下記の組成式(A1)により表される材料であってもよい。



ここで、組成式(A1)において、Xは、ハロゲン元素であり、かつ、Clを含む。また、 $0 < d < 2$ 、が満たされる。

[0098] 以上の構成によれば、第2電解質材料100のイオン導電率をより高めることができる。これにより、正極材料1000のLiイオンの移動に由来する抵抗をより低減することができる。

[0099] 第2電解質材料100は、下記の組成式(A2)により表される材料であってもよい。

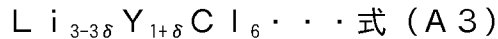


ここで、組成式(A2)において、Xは、ハロゲン元素であり、かつ、C

lを含む。

[0100] 以上の構成によれば、第2電解質材料100のイオン導電率をより高めることができる。これにより、正極材料1000のLiイオンの移動に由来する抵抗をより低減することができる。

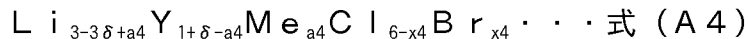
[0101] 第2電解質材料100は、下記の組成式(A3)により表される材料であってもよい。



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

[0102] 以上の構成によれば、第2電解質材料100のイオン導電率をより高めることができる。これにより、正極材料1000のLiイオンの移動に由来する抵抗をより低減することができる。

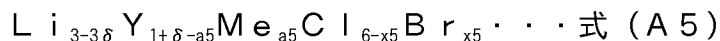
[0103] 第2電解質材料100は、下記の組成式(A4)により表される材料であってもよい。



ここで、組成式(A4)において、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つの元素である。また、 $-1 < \delta < 2$ 、 $0 < a4 < 3$ 、 $0 < (3 - 3\delta + a4)$ 、 $0 < (1 + \delta - a4)$ 、および $0 \leq x4 < 6$ 、が満たされる。

[0104] 以上の構成によれば、第2電解質材料100のイオン導電率をより高めることができる。これにより、正極材料1000のLiイオンの移動に由来する抵抗をより低減することができる。

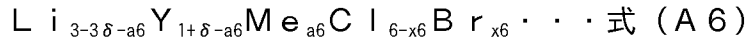
[0105] 第2電解質材料100は、下記の組成式(A5)により表される材料であってもよい。



ここで、組成式(A5)において、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つの元素である。また、 $-1 < \delta < 1$ 、 $0 < a5 < 2$ 、 $0 < (1 + \delta - a5)$ 、および $0 \leq x5 < 6$ 、が満たされる。

[0106] 以上の構成によれば、第2電解質材料100のイオン導電率をより高めることができる。これにより、正極材料1000のLiイオンの移動に由来する抵抗をより低減することができる。

[0107] 第2電解質材料100は、下記の組成式(A6)により表される材料であってもよい。



ここで、組成式(A6)において、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つの元素である。また、 $-1 < \delta < 1$ 、 $0 < a6 < 1.5$ 、 $0 < (3 - 3\delta - a6)$ 、 $0 < (1 + \delta - a6)$ 、および $0 \leq x6 < 6$ 、が満たされる。

[0108] 第2電解質材料100は、下記の組成式(A7)により表される材料であってもよい。



ここで、組成式(A7)において、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つの元素である。また、 $-1 < \delta < 1$ 、 $0 < a7 < 1.2$ 、 $0 < (3 - 3\delta - 2a7)$ 、 $0 < (1 + \delta - a7)$ 、および $0 \leq x7 < 6$ 、が満たされる。

[0109] 第2電解質材料100として、例えば、 Li_3YX_6 、 Li_2MgX_4 、 Li_2FeX_4 、 $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_4$ 、 $\text{Li}_3(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_6$ 、などが用いられうる。ここで、Xは、Clを含む。なお、本開示において、式中の元素を「(Al, Ga, In)」のように表すとき、この表記は、括弧内の元素群より選択される少なくとも1種の元素を示す。すなわち、「(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種」と同義である。他の元素の場合でも同様である。なお、第2電解質材料100は硫黄を含んでいなくてもよい。

[0110] 第2電解質材料100は、硫化物固体電解質を含んでもよい。硫化物固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 Li_6PS_5

C l、などが用いられうる。また、これらに、L i X、L i₂O、M O_q、L i_p M O_q、などが添加されてもよい。ここで、Xは、F、C l、B r、およびI 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、P、S i、G e、B、A l、G a、I n、F e、およびZ n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。pおよびqは、それぞれ独立に、自然数である。

[0111] 第2電解質材料100は、硫化リチウムと硫化リンを含んでもよい。硫化物固体電解質は、L i₂S - P₂S₅およびL i₆P S₅C lからなる群より選択される少なくとも一つであってもよい。

[0112] 第2電解質材料100は、硫化物固体電解質であってもよい。

[0113] 第2電解質材料100は、さらに電解液を含んでもよい。

[0114] 電解液は、水、もしくは非水の溶媒と、溶媒に溶けたリチウム塩と、を含む。

[0115] 溶媒の例は、水、環状炭酸エステル溶媒、鎖状炭酸エステル溶媒、環状エーテル溶媒、鎖状エーテル溶媒、環状エステル溶媒、鎖状エステル溶媒、またはフッ素溶媒、などである。

[0116] 環状炭酸エステル溶媒の例は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、またはブチレンカーボネートなどである。鎖状炭酸エステル溶媒の例は、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、またはジエチルカーボネートなどである。環状エーテル溶媒の例は、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、または1,3-ジオキサラン、などである。鎖状エーテル溶媒の例は、1,2-ジメトキシエタン、または1,2-ジエトキシエタン、などである。環状エステル溶媒の例は、 γ -ブチロラクトン、などである。鎖状エステル溶媒の例は、酢酸メチル、などである。フッ素溶媒の例は、フルオロエチレンカーボネート、フルオロプロピオン酸メチル、フルオロベンゼン、フルオロエチルメチルカーボネート、またはフルオロジメチレンカーボネート、などである。

[0117] 溶媒として、これらから選択される1種の溶媒が、単独で、使用されうる

。もしくは、溶媒として、これらから選択される2種以上の溶媒の組み合わせが、使用されうる。

[0118] 電解液には、フルオロエチレンカーボネート、フルオロプロピオン酸メチル、フルオロベンゼン、フルオロエチルメチルカーボネート、およびフルオロジメチレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも1種のフッ素溶媒が含まれていてもよい。

[0119] 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。リチウム塩として、これらから選択される1種のリチウム塩が、単独で、使用されうる。もしくは、リチウム塩として、これらから選択される2種以上のリチウム塩の混合物が、使用されうる。リチウム塩の濃度は、例えば、 0.1 mol/l ／リットルから 15 mol/l ／リットルの範囲にある。

[0120] 正極材料1000は、Li、Ni、Mn、およびOからなる酸化物である正極活物質110以外の他の正極活物質をさらに含んでもよい。

[0121] 正極活物質は、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。正極活物質110以外の他の正極活物質として、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属フッ化物、ポリアニオン材料、フッ素化ポリアニオン材料、遷移金属硫化物、遷移金属オキシ硫化物、または遷移金属オキシ窒化物、などが用いられうる。リチウム含有遷移金属酸化物の例としては、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 、などが挙げられる。特に、リチウム含有遷移金属酸化物を用いた場合には、正極材料1000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。

[0122] 正極活物質110と第2電解質材料100との間に、第1固体電解質材料111が設けられていてもよい。

[0123] 以上の構成によれば、高い酸化耐性を有する第1固体電解質材料111が、正極活物質110および第2電解質材料100の間に介在することで、第

2電解質材料100の酸化分解を抑制できる。このため、電池2000の充電時の容量低下を抑制することができる。

[0124] 第1固体電解質材料111が正極活物質110の表面の少なくとも一部を覆う場合、第1固体電解質材料111の厚みは、1nm以上かつ500nm以下であってもよい。

[0125] 第1固体電解質材料111の厚みが1nm以上である場合、正極活物質110および第2電解質材料100の直接接触を抑制し、第2電解質材料100の酸化分解を抑制できる。このため、正極材料1000が用いられた電池の充放電効率を向上することができる。第1固体電解質材料111の厚みが500nm以下である場合、第1固体電解質材料111の厚みが厚くなり過ぎない。このため、正極材料1000が用いられた電池の内部抵抗を十分に小さくすることができ、電池のエネルギー密度を高めることができる。

[0126] なお、第1固体電解質材料111の厚みを測定する手法は特に限定されないが、例えば、透過型電子顕微鏡を用い、第1固体電解質材料111の厚みを直接観察することで、求めることができる。

[0127] 正極活物質110に対する第1固体電解質材料111の質量比率は、0.01%以上かつ30%以下であってもよい。

[0128] 正極活物質110に対する第1固体電解質材料111の質量比率が0.01%以上である場合、正極活物質110と、第2電解質材料100との、直接接触を抑制し、第2電解質材料100の酸化分解を抑制できる。このため、電池の充放電効率を向上することができる。正極活物質110に対する第1固体電解質材料111の質量比率が30%以下である場合、第1固体電解質材料111の厚みが厚くなり過ぎない。このため、電池の内部抵抗を十分に小さくすることができ、電池のエネルギー密度を高めることができる。

[0129] 第1固体電解質材料111は、正極活物質110の表面を一様に被覆してもよい。これにより、正極活物質110と、第2電解質材料100との、直接接触を抑制し、第2電解質材料100の副反応を抑制できる。このため、電池の充放電特性をより高め、かつ、容量低下を抑制することができる。

- [0130] 第1固体電解質材料111は、正極活物質110の表面の一部を被覆してもよい。第1固体電解質材料111を有しない部分を介して、複数の正極活物質110同士が直接接触することで、複数の正極活物質110間での電子伝導性が向上する。このため、電池の高出力での動作が可能となる。
- [0131] 第1固体電解質材料111は、正極活物質110表面の30%以上を覆ってもよく、60%以上を覆ってもよく、90%以上を覆ってもよい。第1固体電解質材料111は、実質的に正極活物質110表面すべてを覆ってもよい。
- [0132] 正極活物質110は、第1固体電解質材料111とは異なる被覆材料によって、表面の少なくとも一部を覆われていてもよい。
- [0133] 被覆材料は、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、およびフッ化物固体電解質、などが挙げられる。被覆材料に用いられる硫化物固体電解質として、第2電解質材料100に例示されたものと同じ材料を用いてもよい。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 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 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、 Li_3PO_4 などのLi-P-O化合物が挙げられる。被覆材料に用いられるフッ化物固体電解質としては、Li、Ti、M1、およびFを含み、M1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種の元素である固体電解質が挙げられる。
- [0134] 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、充電時の電池2000の容量低下を抑制できる。
- [0135] 正極活物質110と第1固体電解質材料111とは、被覆材料により隔てられ直接接しなくてもよい。
- [0136] 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、充電時の電池の容量低下を抑制できる。

[0137] 第2電解質材料100の形状は、特に限定されない。第2電解質材料100が粉体材料である場合、その形状は、例えば、針状、球状、楕円球状、などであってもよい。例えば、第2電解質材料100の形状は、粒子状であってもよい。

[0138] 例えば、第2電解質材料100の形状が、粒子状（例えば、球状）である場合、第2電解質材料100のメジアン径は、100 μm 以下であってもよい。第2電解質材料100のメジアン径が100 μm 以下である場合、正極活物質110と第2電解質材料100とが、正極材料1000において、良好な分散状態を形成し得る。このため、正極材料1000が用いられた電池の充放電特性が向上する。

[0139] 第2電解質材料100のメジアン径は、10 μm 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、正極活物質110と第2電解質材料100とが、良好な分散状態を形成できる。

[0140] 実施の形態1においては、第2電解質材料100のメジアン径は、正極活物質110のメジアン径より小さくてもよい。以上の構成によれば、正極において、第2電解質材料100と正極活物質110とが、より良好な分散状態を形成できる。

[0141] 正極活物質110のメジアン径は、0.1 μm 以上かつ100 μm 以下であってもよい。

[0142] 正極活物質110のメジアン径が0.1 μm 以上である場合、正極材料1000において、正極活物質110と第2電解質材料100とが、良好な分散状態を形成し得る。このため、正極材料1000が用いられた電池の充放電特性が向上する。正極活物質110のメジアン径が100 μm 以下である場合、正極活物質110内のリチウム拡散速度が向上する。このため、正極材料1000が用いられた電池が高出力で動作し得る。

[0143] 正極活物質110のメジアン径は、第2電解質材料100のメジアン径より大きくてもよい。これにより、正極活物質110と第2電解質材料100

とが、良好な分散状態を形成できる。

[0144] 本開示において、「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。

[0145] 正極材料1000においては、第2電解質材料100と第1固体電解質材料111とは、図1に示されるように、互いに、接触していてもよい。このとき、第1固体電解質材料111と正極活物質110とは、互いに、接触する。

[0146] 正極材料1000は、複数の第2電解質材料100と、複数の正極活物質110と、を含んでもよい。

[0147] 正極材料1000における、第2電解質材料100の含有量と正極活物質110の含有量とは、互いに、同じであってもよいし、異なってもよい。

[0148] 正極201に含まれる、正極活物質110および第1固体電解質材料111と第2電解質材料100の体積比率「 $v_1 : 100 - v_1$ 」について、 $30 \leq v_1 \leq 98$ が満たされてもよい。ここで、 v_1 は、正極201に含まれる、正極活物質110、第1固体電解質材料111、および第2電解質材料100の合計体積を100としたときの正極活物質110および第1固体電解質材料111の体積比率を表す。 $30 \leq v_1$ を満たす場合、十分な電池のエネルギー密度を確保し得る。 $v_1 \leq 98$ を満たす場合、電池2000が高出力で動作し得る。

[0149] 正極201の厚みは、 $10 \mu\text{m}$ 以上かつ $500 \mu\text{m}$ 以下であってもよい。正極201の厚みが $10 \mu\text{m}$ 以上である場合、十分な電池のエネルギー密度を確保し得る。正極201の厚みが $500 \mu\text{m}$ 以下である場合、電池2000が高出力で動作し得る。

[0150] <正極材料1000の製造方法>

実施の形態1における電池2000に含まれる正極材料1000は、例えば、下記の方法により、製造されうる。

[0151] まず、第1固体電解質材料111を作製する。目的とする組成の配合比と

なるような二元系ハロゲン化物の原料粉を用意する。例えば、 $\text{Li}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{F}_6$ を作製する場合には、 LiF と TiF_4 と AlF_3 を、 $\text{LiF}:\text{TiF}_4:\text{AlF}_3=2.7:0.3:0.7$ 程度のモル比で用意する。合成プロセスにおける組成の変化を考慮して、変化分を相殺するようにあらかじめ配合比を調整しても良い。

[0152] 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および粉碎し、反応させる。その後、真空中や不活性雰囲気中で焼成してもよい。もしくは、原料粉をよく混合した後、真空中や不活性雰囲気中で焼成してもよい。焼成条件は、例えば、 100°C から 300°C の範囲内で、1時間以上の焼成を行うことが好ましい。また、焼成過程における組成の変化を抑えるべく、石英管等の密閉容器に原料粉を封入させて焼成をおこなうことが好ましい。

[0153] これにより、前述したような組成を含む第1固体電解質材料111が得られる。

[0154] 次に、所定の質量比率の正極活物質110と第1固体電解質材料111とを用意する。例えば、正極活物質110として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、第1固体電解質材料111として $\text{Li}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{F}_6$ を用意する。これら2種の材料を同一の反応容器に投入し、回転するブレードを利用し2種の材料にせん断力を加える、もしくは、ジェット気流により2種の材料を衝突させる、などの手法により、正極活物質 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の表面の少なくとも一部に第1固体電解質材料111である $\text{Li}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{F}_6$ を被覆することができる。例えば、乾式粒子複合化装置ノビルタ（ホソカワミクロン製）、高速気流中衝撃装置（奈良機械製作所製）、およびジェットミルなどの装置を用いることができる。このようにして、正極活物質110である $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の表面の少なくとも一部を第1固体電解質材料111である $\text{Li}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{F}_6$ が被覆した、正極活物質を製造することができる。

[0155] 次に、第2電解質材料100を作製する。一例として、 Li 、 Y 、 Cl 、および Br からなる第2電解質材料100を合成する場合、 LiCl 原料粉

、LiBr原料粉、YBr₃原料粉、およびYCl₃原料粉が混合される。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は混合されてもよい。このようにして、第2電解質材料100が得られる。

[0156] 第1固体電解質材料111によって表面が被覆された正極活物質110と、第2電解質材料100とを混合することによって、正極材料1000を製造することができる。

[0157] [負極203]

負極203は、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。すなわち、負極203は、負極活物質を含む。負極203は、負極活物質の主成分としてNiとBiとを含む合金を含む。

[0158] Biは、リチウムと合金化する金属元素である。一方、Niは、リチウムと合金化し難くいため、Niを含む合金は、充放電に伴うリチウム原子の脱離および挿入の際、負極活物質の結晶構造への負荷が低減され、電池の容量維持率の低下が抑えられると推測される。例えば負極活物質がNiBiである場合、充電時にBiがリチウムと合金を形成することによって、リチウムが吸蔵される。すなわち、負極203において、電池2000の充電時に、リチウムビスマス合金が生成される。生成されるリチウムビスマス合金は、例えば、LiBiおよびLi₃Biからなる群より選択される少なくとも1つを含む。すなわち、電池2000の充電時に、負極203は、例えばLiBiおよびLi₃Biからなる群より選択される少なくとも1つを含む。電池2000の放電時に、リチウムビスマス合金からリチウムが放出され、リチウムビスマス合金がNiBiに戻る。

[0159] 負極203は、負極活物質の主成分としてNiとBiとを含む合金を含んでもよい。

[0160] 「負極203が負極活物質の主成分としてNiとBiとを含む合金を含む」とは、「負極203において、負極活物質としてモル比で最も多く含まれる成分がNiとBiとを含む合金である」という意味である。

- [0161] 負極203は、LiBiおよびLi₃Bi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。
- [0162] 負極203は、負極活物質としてNiとBiとを含む合金のみを含んでもよい。
- [0163] NiとBiとを含む合金は、下記の組成式(4)で表されてもよい。
NiBi_a・・・式(4)
ここで、前記aは、0 < a ≤ 3を満たす。
- [0164] 組成式(4)において、a = 1が満たされてもよい。すなわち、負極203は、負極活物質としてNiBiを含んでもよい。負極203は、負極活物質の主成分としてNiBiを含んでもよい。負極203は、負極活物質としてNiBiのみを含んでもよい。
- [0165] NiとBiとを含む合金は、空間群C2/mに帰属される結晶構造を有してもよい。
- [0166] 負極203は、負極活物質としてNiとBiとを含む合金以外の他の材料を含んでもよい。
- [0167] 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、または珪素化合物などが使用されうる。金属材料は、単体の金属であってもよい。もしくは、金属材料は、合金であってもよい。金属材料の例として、リチウム金属または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、または非晶質炭素などが挙げられる。容量密度の観点から、珪素、錫、珪素化合物、または錫化合物が使用され得る。
- [0168] 負極203は、電解質を含んでいなくてもよい。例えば、負極203は、組成式(4)で表される材料からなる層であってもよい。
- [0169] 負極203は、薄膜状であってもよい。
- [0170] 負極203は、めっき層であってもよい。
- [0171] 負極203は、めっきによりNiとBiとを含む合金が堆積されることによって形成されためっき層であってもよい。

- [0172] 負極203の厚みは、特に限定されず、例えば、1 μ m以上かつ500 μ m以下であってもよい。例えば、負極203が、NiとBiとを含む合金のめっき層である場合は、負極203の厚みは、例えば1 μ m以上かつ100 μ m以下であってもよい。負極203の厚みが1 μ m以上である場合、十分な電池2000のエネルギー密度を確保し得る。負極203の厚みが500 μ m以下である場合、電池2000が高出力で動作し得る。
- [0173] 負極203は、導電材をさらに含んでもよい。導電材として、炭素材料、金属、無機化合物、および導電性高分子が挙げられる。炭素材料として、黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスカ、ニードルコークス、および炭素繊維が挙げられる。黒鉛として、天然黒鉛および人造黒鉛が挙げられる。天然黒鉛として、塊状黒鉛および鱗片状黒鉛が挙げられる。金属として、銅、ニッケル、アルミニウム、銀、および金が挙げられる。無機化合物として、タングステンカーバイド、炭化チタン、炭化タンタル、炭化モリブデン、ホウ化チタン、およびチッ化チタンが挙げられる。これらの材料は単独で用いられてもよいし、複数種が混合されて用いられてもよい。
- [0174] 実施の形態1の電池2000において、正極201または負極203に電気的に接続された集電体が設けられていてもよい。すなわち、電池2000は正極集電体および負極集電体をさらに含んでもよい。
- [0175] 負極203は、負極集電体の表面に直接接して配置されていてもよい。
- [0176] 負極203は、めっきによりNiとBiとを含む合金が負極集電体上に堆積されることによって形成されためっき層であってもよい。負極203は、負極集電体の表面に直接接して設けられるNiとBiとを含む合金のめっき層であってもよい。
- [0177] 負極203が負極集電体の表面に直接接して設けられるめっき層であると、負極203が負極集電体に密着する。これにより、負極203が膨張および収縮を繰り返した場合に起こる負極の集電特性の悪化を抑制することができる。したがって、電池2000の充放電特性がより向上する。さらに、負

極203がめっき層であると、負極203に活物質であるNiとBiとを含む合金が高密度で含まれるため、さらなる高容量化も実現できる。

[0178] 負極集電体の材料は、例えば、単体の金属または合金である。より具体的には、銅、クロム、ニッケル、チタン、白金、金、アルミニウム、タングステン、鉄、およびモリブデンからなる群より選択される少なくとも1つを含む単体の金属または合金であってもよい。集電体205は、ステンレス鋼であってもよい。なお、これらの材料は、正極集電体の材料としても使用され得る。

[0179] 負極集電体は、ニッケルを含んでもよい。

[0180] 高い導電性を確保しやすい観点から、負極集電体は、金属箔であってもよく、Niを含む金属箔であってもよい。Niを含む金属箔としては、例えば、Ni箔およびNi合金箔が挙げられる。金属箔におけるNiの含有率は、50質量%以上であってもよく、80質量%以上であってもよい。特に、金属箔は、金属として実質的にNiのみを含むNi箔であってもよい。

[0181] 負極203は、Niを含む負極集電体の表面にBiを電気めっきすることで合成されるNiBiであってもよい。

[0182] [電解質層202]

電解質層202は、正極201と負極203との間に配置される。

[0183] 電解質層202は、電解質材料を含有する。当該電解質材料は、例えば、固体電解質材料である。電解質層202は、固体電解質層であってもよい。

[0184] 電解質層202に含まれる固体電解質材料として、第1固体電解質材料111または第2電解質材料100と同じ材料を用いてもよい。すなわち、電解質層202は、第1固体電解質材料111または第2電解質材料100と同じ材料を含んでもよい。電解質層202は、Liと、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種と、F、ClおよびBrからなる群より選択される少なくとも1種とを含む材料を含んでもよい。電解質層202は、上述の組成式(3)により示される材料を含んでもよい。

- [0185] 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。
- [0186] 電解質層202に含まれる固体電解質材料として、第1固体電解質材料111と同じ材料を用いてもよい。すなわち、電解質層202は、第1固体電解質材料111と同じ材料を含んでもよい。
- [0187] 以上の構成によれば、電解質層202の酸化に伴う電池2000の内部抵抗上昇を抑制し、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。
- [0188] 電解質層202に含まれる固体電解質材料として、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が用いられてもよい。
- [0189] 電解質層202に含まれる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 および Li_3BO_3 などのLi-B-O化合物をベースとして、 Li_2SO_4 、 Li_2CO_3 などが添加されたガラスまたはガラスセラミックス、などが用いられうる。
- [0190] 電解質層202に含まれる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、イオン導電率をより高めることができる。リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、および $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、などが使用されうる。例示されたりチウム塩から選択される1種のリチ

ウム塩が、単独で使用されうる。もしくは、例示されたりチウム塩から選択される2種以上のリチウム塩の混合物が使用されうる。

- [0191] 電解質層202に含まれる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。
- [0192] 電解質層202は、固体電解質材料を、主成分として含んでもよい。すなわち、電解質層202は、固体電解質材料を、例えば、電解質層202の全体に対する質量割合で50%以上（すなわち、50質量%以上）、含んでもよい。
- [0193] 以上の構成によれば、電池2000の充放電特性を、より向上させることができる。
- [0194] 電解質層202は、固体電解質材料を、例えば、電解質層202の全体に対する質量割合で70%以上（すなわち、70質量%以上）、含んでもよい。
- [0195] 以上の構成によれば、電池2000の充放電特性を、より向上させることができる。
- [0196] 電解質層202は、固体電解質材料を主成分として含みながら、さらに、不可避免的な不純物、または、固体電解質材料を合成する際に用いられる出発原料および副生成物および分解生成物などを含んでもよい。
- [0197] 電解質層202は、固体電解質材料を、例えば、混入が不可避免的な不純物を除いて、電解質層202の全体に対する質量割合で100%（すなわち、100質量%）、含んでもよい。
- [0198] 以上の構成によれば、電池2000の充放電特性を、より向上させることができる。
- [0199] 以上のように、電解質層202は、固体電解質材料のみから構成されていてもよい。
- [0200] 電解質層202は、固体電解質材料として挙げられた材料のうちの2種以上を含んでもよい。例えば、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。

- [0201] 電解質層202は、 Li_6PS_5Cl を含んでもよい。
- [0202] 電解質層202は、 $Li_3YBr_2Cl_4$ を含んでもよい。
- [0203] 電解質層202の厚みは、 $1\mu m$ 以上かつ $300\mu m$ 以下であってもよい。電解質層202の厚みが $1\mu m$ 以上である場合、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 $300\mu m$ 以下である場合、電池2000が高出力で動作し得る。
- [0204] なお、ここでは、電解質層202が固体電解質材料を含む固体電解質層である場合について主に説明したが、電解質層202に含まれる電解質材料は、電解液であってもよい。例えば、電解質層202は、セパレータおよびセパレータに含浸された電解液によって構成されていてもよい。
- [0205] 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、およびカルボキシメチルセルロース、などが挙げられる。また、結着剤としては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸、およびヘキサジエンからなる群より選択される2種以上の材料の共重合体が用いられうる。また、これらのうちから選択された2種以上の混合物が用いられてもよい。

[0206] 正極201および負極203の少なくとも一方は、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などのグラファイト類、アセチレンブラックおよびケッチェンブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維および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、酸化亜鉛および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、ならびに、ポリアニリン、ポリピロール、およびポリチオフェンなどの導電性高分子化合物、などが用いられ得る。導電助剤として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。

[0207] 実施の形態1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。

[0208] 実施の形態1における電池2000は、例えば、正極形成用の材料、電解質層形成用の材料、負極形成用の材料をそれぞれ準備し、公知の方法で、正極、電解質層、および負極がこの順に配置された積層体を作製することによって製造してもよい。

[0209] (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。

[0210] 図2は、実施の形態2における電池3000の概略構成を示す断面図である。

[0211] 実施の形態2における電池3000は、正極201と、電解質層202と、負極203と、を備える。電解質層202は、正極201と負極203との間に配置される。電解質層202は、第1電解質層301、および第2電解質層302を含む。第1電解質層301は、正極201と負極203との間に位置し、第2電解質層302は、第1電解質層301と負極203との間に位置する。図2では、電池3000の構成例として、第1電解質層301が正極201に接し、第2電解質層302が負極203に接している例が示されている。

- [0212] 以上の構成によれば、充電時の電池3000の内部抵抗上昇を抑制することができる。
- [0213] 第1電解質層301は、第2電解質材料100と同じ組成を有する材料を含んでもよい。
- [0214] 第1電解質層301は、第1固体電解質材料111と同じ組成を有する材料を含んでもよい。
- [0215] 第1電解質層301に、耐酸化性に優れる第1固体電解質材料111を含むことで、第1電解質層301の酸化分解を抑制し、充電時の電池3000の内部抵抗上昇を抑制することができる。
- [0216] なお、第2電解質層302は、第1固体電解質材料111とは異なる組成を有する材料を含んでもよい。
- [0217] 例えば、第2電解質層302に含まれる固体電解質材料の還元電位は、第1電解質層301に含まれる固体電解質材料の還元電位よりも低くてもよい。以上の構成によれば、第1電解質層301に含まれる固体電解質材料が還元しにくくなる。これにより、電池3000の充放電効率を向上させ得る。
- [0218] 例えば、第2電解質層302は硫化物固体電解質を含んでもよい。ここで、第2電解質層302に含まれる硫化物固体電解質の還元電位は、第1電解質層301に含まれる固体電解質材料の還元電位よりも、卑であってもよい。以上の構成によれば、第1電解質層301に含まれる固体電解質材料が還元しにくくなる。これにより、電池3000の充放電効率を向上させ得る。
- [0219] 第1電解質層301、および第2電解質層302の厚みは、1 μ m以上かつ300 μ m以下であってもよい。第1電解質層301、および第2電解質層302の厚みが1 μ m以上である場合、正極201と負極203とが短絡しにくくなる。第1電解質層301、および第2電解質層302の厚みが300 μ m以下である場合、電池3000が高出力で動作し得る。

実施例

- [0220] 以下、実施例を参照しながら、本開示がより詳細に説明される。
- [0221] <実施例1>

[第1固体電解質材料の作製]

アルゴン雰囲気中で、原料粉として LiF 、 TiF_4 、および AlF_3 を、 $\text{LiF} : \text{TiF}_4 : \text{AlF}_3 = 2.7 : 0.3 : 0.7$ のモル比となるように、秤量した。その後、遊星型ボールミル（フリッチュ製、P-7型）を用い、12時間、500 rpmでミリング処理することで、実施例1の第1固体電解質材料として $\text{Li}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{F}_6$ の粉末を得た。

[0222] [第1固体電解質材料によって表面が被覆された正極活物質の作製]

アルゴン雰囲気中で、正極活物質である $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ と、実施例1の第1固体電解質材料とを、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 : \text{第1固体電解質材料} = 100 : 3$ の質量比率となるように秤量した。これら材料を乾式粒子複合化装置ノビルタ（ホソカワミクロン製）に投入し、6000 rpm、30分の条件で複合化処理を実施することで、実施例1の第1固体電解質材料によって表面が被覆された正極活物質を得た。

[0223] [第2電解質材料の作製]

-30℃以下の露点を有するドライ雰囲気（以下、「ドライ雰囲気」と呼ばれる）中で、原料粉として Li_2O_2 および TaCl_5 が、 $\text{Li}_2\text{O}_2 : \text{TaCl}_5 = 1.2 : 2$ のモル比となるように用意された。これらの原料粉が乳鉢中で粉砕して混合され、混合粉が得られた。得られた混合粉は、遊星型ボールミルを用い、24時間、600 rpmでミリング処理された。次いで、200℃で6時間、混合粉は焼成された。このようにして、 Li-Ta-O-Cl 系の第2電解質材料の粉末が得られた。

[0224] [正極材料の作製]

実施例1の第1固体電解質材料によって表面が被覆された正極活物質と、第2電解質材料と、導電助剤としての気相法炭素繊維（VGCF（昭和電工株式会社製））とを、被覆正極活物質：第2電解質材料：VGCF = 72.8 : 26.2 : 1.0の質量比率となるように秤量し、乳鉢で混合することで、実施例1の正極材料が作製された。なお、VGCFは、昭和電工株式会社の登録商標である。

[0225] [電解質用の固体電解質材料の作製]

アルゴン雰囲気中で、原料粉 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（フリッチュ製、P-7型）を用い、25時間、600rpmでミリング処理することで、 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ の粉末を得た。

[0226] [負極の作製]

前処理として、ニッケル箔（10cm×10cm、厚み：10 μm ）を有機溶剤により予備脱脂した後、片面をマスキングして酸性溶剤に浸漬することで脱脂を行い、ニッケル箔表面を活性化させた。メタンスルホン酸1.0mol/Lに、可溶性ビスマス塩としてメタンスルホン酸ビスマスを Bi^{3+} イオンが0.18mol/Lとなるように加えて、めっき浴が作製された。活性化させたニッケル箔は、電流を印加できるように電源に接続した後、めっき浴内に浸漬させた。その後、電流密度を2A/dm²に制御することにより、マスキングをしていないニッケル箔表面におよそ3 μm の厚みとなるようにBiを電気めっきした。電気めっき後に、ニッケル箔を酸性浴から回収し、マスキングを外した後に純水により洗浄、乾燥した。その後、アルゴン雰囲気とした電気炉内でBiを電気めっきしたニッケル箔を400°Cで60時間熱処理した。熱処理したニッケル箔のX線回折測定を、X線回折装置（RIGAKU製、MINIFLEX）を用いて、波長1.5405Åおよび1.5444ÅであるCu-K α 線をX線として用いた $\theta-2\theta$ 法で行ったところ、得られたX線回折パターンから、ニッケル箔上に、結晶構造が単斜晶で空間群C2/mに帰属可能なNiBiが生成していることを確認した。図3は、実施例1においてニッケル箔上に作製されたNiBiのX線回折パターンを示すグラフである。その後、 $\phi 0.92\text{cm}$ の大きさに打ち抜くことによって、ニッケル箔からなる集電体上に、NiBiからなるめっき層である負極が得られた。

[0227] [電池の作製]

実施例1の電池を以下の手順で作製した。

[0228] まず、絶縁性外筒の中に、 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ 80mgを投入し、これを2MPaの圧力で加圧成型した。次に、実施例1の正極材料に使用した第2電解質材料20mgを投入し、2MPaの圧力で加圧成型した。さらに、そこに正極材料を8.2mg投入し、これを2MPaの圧力で加圧成型した。これにより、正極および固体電解質層からなる積層体を得た。

[0229] 次に、固体電解質層の正極と接する側とは反対側に、Biがめっきされた表面が固体電解質層と接する向きで負極を積層した。これを720MPaの圧力で加圧成型することで、正極、固体電解質層、および負極からなる積層体を作製した。

[0230] 次に、積層体の上下にステンレス鋼集電体を配置し、集電体に集電リードを付設した。

[0231] 最後に、絶縁性フェルールを用いて、絶縁性外筒内部を外気雰囲気から遮断し、かつ密閉することで、電池を作製した。

[0232] 以上により、上述の実施例1の電池が作製された。

[0233] <実施例2>

$\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ の代わりに $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ を固体電解質層に用いたこと以外、実施例1と同様にして実施例2の電池が作製された。

[0234] [充電試験]

上述の実施例1および実施例2の電池をそれぞれ用いて、以下の条件で、充電試験が実施された。

[0235] 電池を85℃の恒温槽に配置した。

[0236] 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71μAで定電流充電した。充電終止電圧は4.6Vとした。次に、放電終止電圧は2.5Vとし、定電流放電した。

[0237] 図4は、実施例1の電池の充放電曲線を示すグラフである。図5は、実施例2の電池の充放電曲線を示すグラフである。図4および図5に示されるように、実施例1および2の電池は充電および放電された。

産業上の利用可能性

[0238] 本開示の電池は、例えば、全固体リチウムイオン二次電池などとして、利用されうる。

請求の範囲

- [請求項1] 正極と、
負極と、
前記正極と前記負極との間に位置する電解質層と、
を備え、
前記正極は、正極材料を含み、
前記正極材料は、正極活物質と、第1固体電解質材料と、を含み、
前記正極活物質は、Li、Ni、Mn、およびOからなる酸化物を含み、
前記第1固体電解質材料は、Liと、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種と、F、ClおよびBrからなる群より選択される少なくとも1種とを含み、
前記負極は、負極活物質としてNiとBiとを含む合金を含む、
電池。
- [請求項2] 前記第1固体電解質材料は、前記正極活物質の表面の少なくとも一部を被覆する、
請求項1に記載の電池。
- [請求項3] 前記正極材料は、前記第1固体電解質材料とは異なる組成を有する材料である第2電解質材料をさらに含む、
請求項1または2に記載の電池。
- [請求項4] 前記正極活物質は、下記の組成式(1)で表される材料を含む、
請求項1から3のいずれか一項に記載の電池。
$$\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4 \cdots \text{式(1)}$$

ここで、 x は $0 < x < 2$ を満たす。
- [請求項5] 前記組成式(1)は、 $0 < x < 1$ を満たす、
請求項4に記載の電池。
- [請求項6] 前記組成式(1)は、 $x = 0.5$ を満たす、
請求項5に記載の電池。

- [請求項7] 前記酸化物は、スピネル構造を有する、
請求項1から6のいずれか一項に記載の電池。
- [請求項8] 前記第1固体電解質材料は、Li、Ti、Al、およびFを含む、
請求項1から7のいずれか一項に記載の電池。
- [請求項9] 前記負極は、負極活物質の主成分として前記NiとBiとを含む合金を含む、
請求項1から8のいずれか一項に記載の電池。
- [請求項10] 前記NiとBiとを含む合金は、下記の組成式(4)で表される、
請求項1から9のいずれか一項に記載の電池。
$$\text{NiBi}_a \cdots \text{式(4)}$$

ここで、前記aは、 $0 < a \leq 3$ を満たす。
- [請求項11] 前記組成式(4)は、 $a = 1$ を満たす、
請求項10に記載の電池。
- [請求項12] 前記負極は、めっき層である、
請求項1から11のいずれか一項に記載の電池。
- [請求項13] 前記第2電解質材料は、下記の組成式(3)により表される材料を含む、
請求項3に記載の電池。
$$\text{Li}_{\alpha 3} \text{M}_{\beta 3} \text{X}_{\gamma 3} \text{O}_{\delta 3} \cdots \text{式(3)}$$

ここで、 $\alpha 3$ 、 $\beta 3$ 、および $\gamma 3$ は、0より大きい値であり、 $\delta 3$ は0以上の値であり、
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種であり、
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種の元素である。
- [請求項14] 前記組成式(3)は、
 $1 \leq \alpha 3 \leq 4$ 、
 $0 < \beta 3 \leq 2$ 、

$$3 \leq \gamma < 7,$$

$$0 \leq \delta < 2$$

を満たす、

請求項 13 に記載の電池。

[請求項15] 前記組成式 (3) は、

$$2.5 \leq \alpha < 3,$$

$$1 \leq \beta < 1.1,$$

$$\gamma = 6, \text{ および}$$

$$\delta = 0$$

を満たす、

請求項 14 に記載の電池。

[請求項16] 前記電解質層は硫化物固体電解質を含む、

請求項 1 から 15 のいずれか一項に記載の電池。

[請求項17] 前記硫化物固体電解質は、 $\text{Li}_6\text{P}_5\text{S}_{13}\text{Cl}$ である、

請求項 16 に記載の電池。

[請求項18] 前記電解質層は、Li と、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 種と、F、Cl および Br からなる群より選択される少なくとも 1 種とを含む材料を含む、

請求項 1 から 17 のいずれか一項に記載の電池。

[請求項19] 前記電解質層は、 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ を含む、

請求項 18 に記載の電池。

[請求項20] 前記電解質層は、第 1 電解質層および第 2 電解質層を含み、

前記第 1 電解質層は、前記正極と前記負極との間に位置し、

前記第 2 電解質層は、前記第 1 電解質層と前記負極との間に位置す

る、

請求項 1 から 19 のいずれか一項に記載の電池。

[請求項21] 前記正極材料は、前記第 1 固体電解質材料とは異なる組成を有する材料である第 2 電解質材料をさらに含み、

前記第 1 電解質層は、前記第 2 電解質材料と同じ組成を有する材料を含む、
請求項 20 に記載の電池。

[図1]

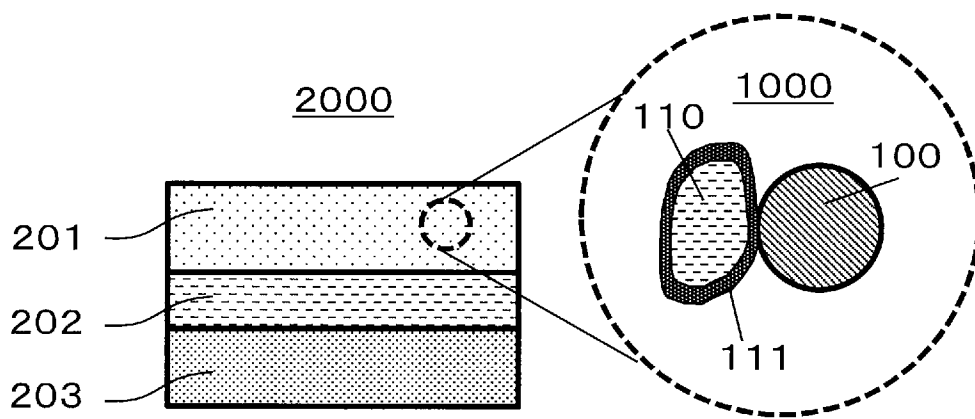


FIG. 1

[図2]

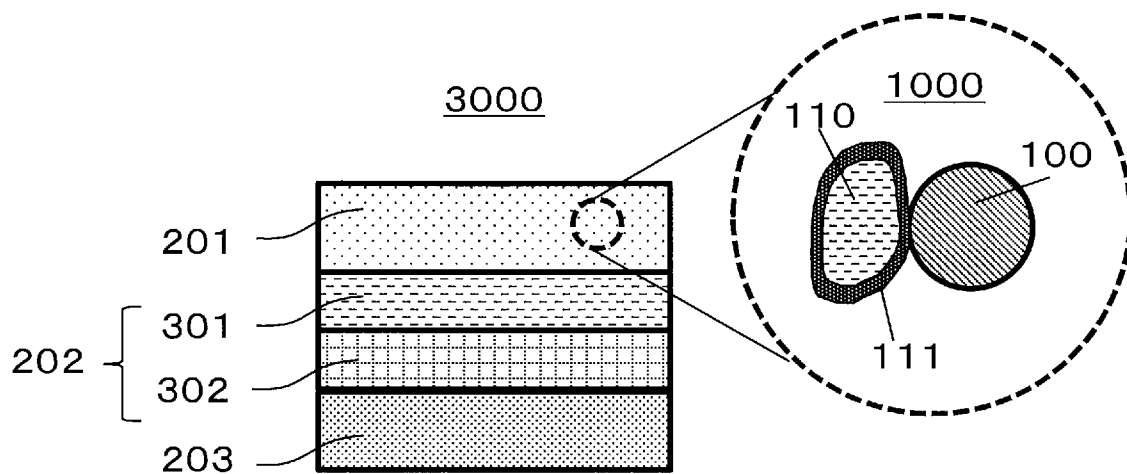


FIG. 2

[図3]

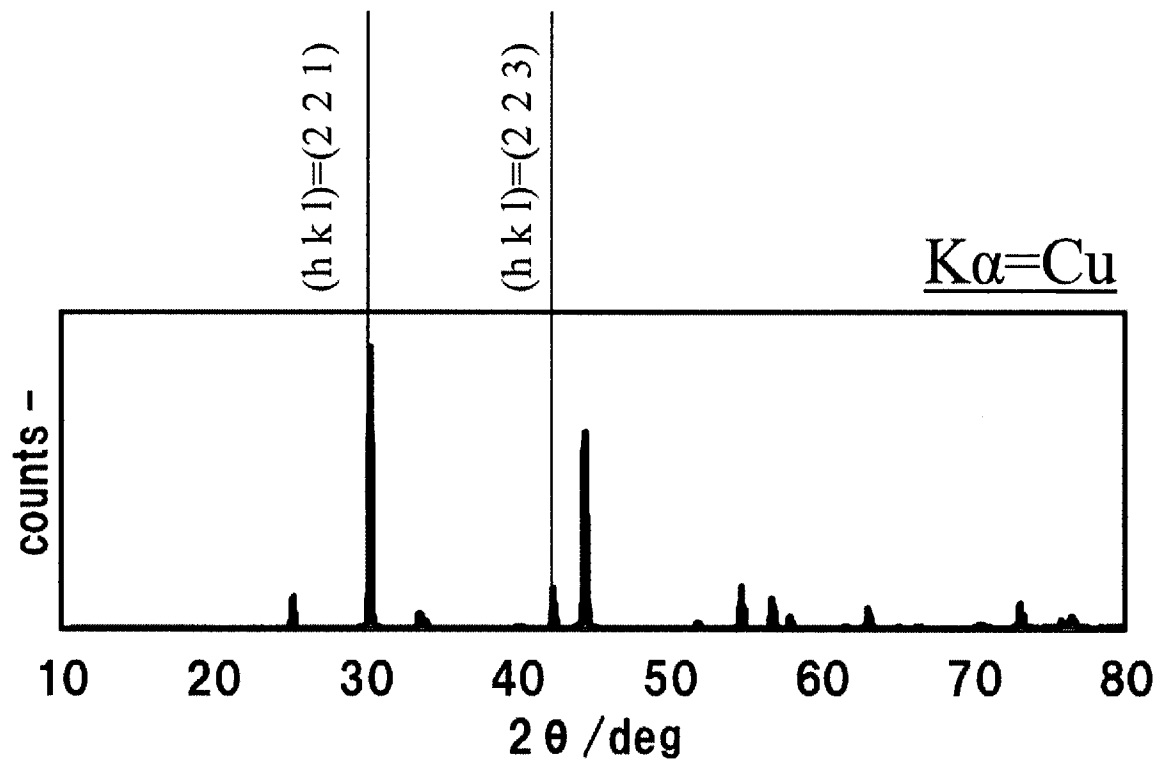


FIG. 3

[図4]

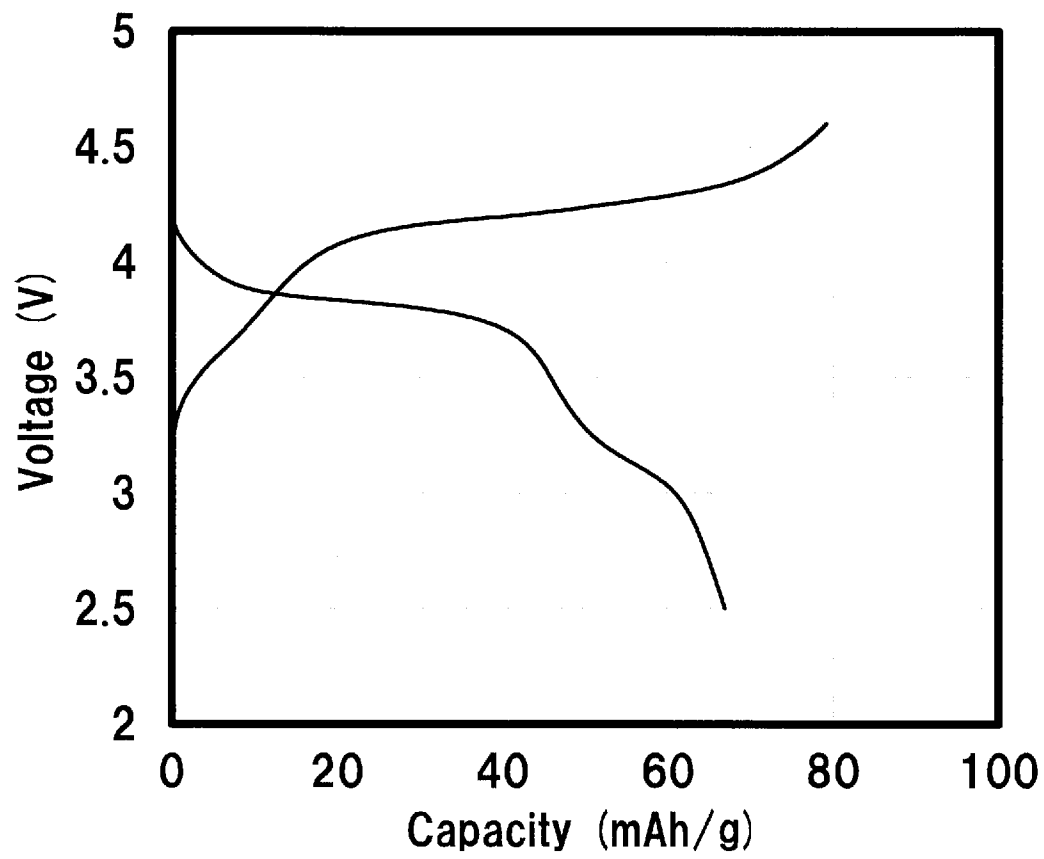


FIG. 4

[図5]

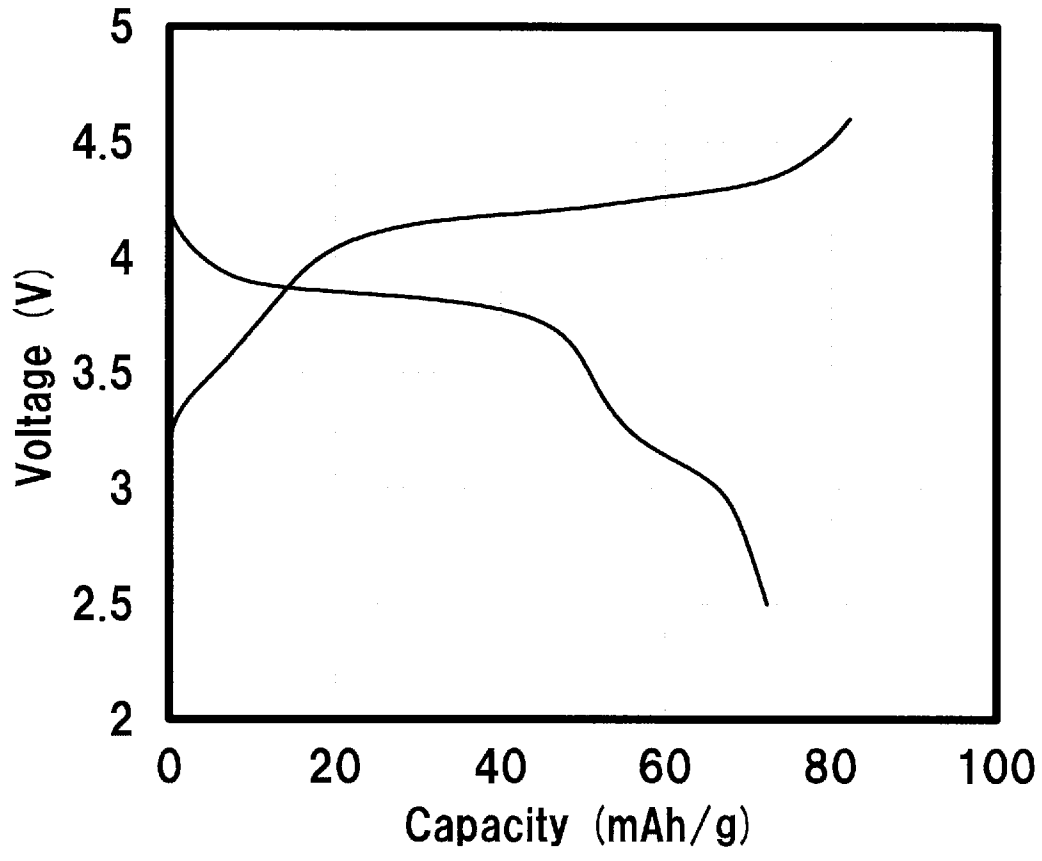


FIG. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/018780

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C01G 53/00</i>(2006.01)i; <i>C22C 12/00</i>(2006.01)i; <i>C22C 19/03</i>(2006.01)i; <i>H01M 4/131</i>(2010.01)i; <i>H01M 4/1395</i>(2010.01)i; <i>H01M 4/36</i>(2006.01)i; <i>H01M 4/38</i>(2006.01)i; <i>H01M 4/525</i>(2010.01)i; <i>H01M 4/62</i>(2006.01)i; <i>C01F 17/36</i>(2020.01)i; <i>H01M 10/052</i>(2010.01)i; <i>H01M 10/0562</i>(2010.01)i; <i>H01M 10/0585</i>(2010.01)i</p> <p>FI: H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0585; H01M4/62 Z; H01M4/131; H01M4/38 Z; H01M4/36 C; H01M4/525; H01M4/1395; C01G53/00 A; C01F17/36; C22C12/00; C22C19/03 Z</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C01G53/00; C22C12/00; C22C19/03; H01M4/131; H01M4/1395; H01M4/36; H01M4/38; H01M4/525; H01M4/62; C01F17/36; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0585		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
<p>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996</p> <p>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022</p> <p>Registered utility model specifications of Japan 1996-2022</p> <p>Published registered utility model applications of Japan 1994-2022</p>		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
Scopus		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-081822 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 16 May 2016 (2016-05-16) entire text, all drawings	1-21
A	JP 2019-164961 A (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) 26 September 2019 (2019-09-26) entire text, all drawings	1-21
A	JP 2012-160435 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 23 August 2012 (2012-08-23) entire text, all drawings	1-21
A	JP 2015-035334 A (HITACHI, LTD.) 19 February 2015 (2015-02-19) entire text, all drawings	1-21
A	JP 2006-244734 A (NATIONAL UNIVERSITY CORP. SHIZUOKA UNIVERSITY) 14 September 2006 (2006-09-14) entire text, all drawings	1-21
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
06 July 2022		19 July 2022
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
<p>Japan Patent Office (ISA/JP)</p> <p>3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915</p> <p>Japan</p>		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2022/018780

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2016-081822 A	16 May 2016	(Family: none)	
JP 2019-164961 A	26 September 2019	(Family: none)	
JP 2012-160435 A	23 August 2012	(Family: none)	
JP 2015-035334 A	19 February 2015	US 2015/0044575 A1 all KR 10-2015-0018409 A	
JP 2006-244734 A	14 September 2006	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C01G 53/00(2006.01)i; C22C 12/00(2006.01)i; C22C 19/03(2006.01)i; H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/1395(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; C01F 17/36(2020.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i</p> <p>FI: H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0585; H01M4/62 Z; H01M4/131; H01M4/38 Z; H01M4/36 C; H01M4/525; H01M4/1395; C01G53/00 A; C01F17/36; C22C12/00; C22C19/03 Z</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C01G53/00; C22C12/00; C22C19/03; H01M4/131; H01M4/1395; H01M4/36; H01M4/38; H01M4/525; H01M4/62; C01F17/36; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0585</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p> <p>Scopus</p>			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										
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																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2016-081822 A (トヨタ自動車株式会社) 16.05.2016 (2016 - 05 - 16) 全文, 全図</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2019-164961 A (株式会社GSユアサ) 26.09.2019 (2019 - 09 - 26) 全文, 全図</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2012-160435 A (トヨタ自動車株式会社) 23.08.2012 (2012 - 08 - 23) 全文, 全図</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2015-035334 A (株式会社日立製作所) 19.02.2015 (2015 - 02 - 19) 全文, 全図</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2006-244734 A (国立大学法人静岡大学) 14.09.2006 (2006 - 09 - 14) 全文, 全図</td> <td>1-21</td> </tr> </tbody> </table> <p><input 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。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	JP 2016-081822 A (トヨタ自動車株式会社) 16.05.2016 (2016 - 05 - 16) 全文, 全図	1-21	A	JP 2019-164961 A (株式会社GSユアサ) 26.09.2019 (2019 - 09 - 26) 全文, 全図	1-21	A	JP 2012-160435 A (トヨタ自動車株式会社) 23.08.2012 (2012 - 08 - 23) 全文, 全図	1-21	A	JP 2015-035334 A (株式会社日立製作所) 19.02.2015 (2015 - 02 - 19) 全文, 全図	1-21	A	JP 2006-244734 A (国立大学法人静岡大学) 14.09.2006 (2006 - 09 - 14) 全文, 全図	1-21
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																		
A	JP 2016-081822 A (トヨタ自動車株式会社) 16.05.2016 (2016 - 05 - 16) 全文, 全図	1-21																		
A	JP 2019-164961 A (株式会社GSユアサ) 26.09.2019 (2019 - 09 - 26) 全文, 全図	1-21																		
A	JP 2012-160435 A (トヨタ自動車株式会社) 23.08.2012 (2012 - 08 - 23) 全文, 全図	1-21																		
A	JP 2015-035334 A (株式会社日立製作所) 19.02.2015 (2015 - 02 - 19) 全文, 全図	1-21																		
A	JP 2006-244734 A (国立大学法人静岡大学) 14.09.2006 (2006 - 09 - 14) 全文, 全図	1-21																		
<p>国際調査を完了した日</p> <p>06.07.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>19.07.2022</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>式部 玲 4X 6111</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3435</p>																			

国際調査報告
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/018780

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 2016-081822 A	16.05.2016	(ファミリーなし)	
JP 2019-164961 A	26.09.2019	(ファミリーなし)	
JP 2012-160435 A	23.08.2012	(ファミリーなし)	
JP 2015-035334 A	19.02.2015	US 2015/0044575 A1 ALL KR 10-2015-0018409 A	
JP 2006-244734 A	14.09.2006	(ファミリーなし)	