

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7145439号
(P7145439)

(45)発行日 令和4年10月3日(2022.10.3)

(24)登録日 令和4年9月22日(2022.9.22)

(51)国際特許分類	F I		
H 0 1 M 4/13 (2010.01)	H 0 1 M 4/13		
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M 4/62	Z	
H 0 1 M 4/36 (2006.01)	H 0 1 M 4/36	C	
H 0 1 M 10/0562(2010.01)	H 0 1 M 10/0562		
H 0 1 M 4/505(2010.01)	H 0 1 M 4/505		
請求項の数 12 (全22頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2019-567865(P2019-567865)	(73)特許権者	314012076 パナソニックIPマネジメント株式会社 大阪府大阪市中央区域見2丁目1番61号
(86)(22)出願日	平成30年11月14日(2018.11.14)	(74)代理人	100101683 弁理士 奥田 誠司
(86)国際出願番号	PCT/JP2018/042059	(74)代理人	100155000 弁理士 喜多 修市
(87)国際公開番号	WO2019/146216	(74)代理人	100180529 弁理士 梶谷 美道
(87)国際公開日	令和1年8月1日(2019.8.1)	(74)代理人	100125922 弁理士 三宅 章子
審査請求日	令和3年10月18日(2021.10.18)	(74)代理人	100188813 弁理士 川喜田 徹
(31)優先権主張番号	特願2018-11522(P2018-11522)	(74)代理人	100184985
(32)優先日	平成30年1月26日(2018.1.26)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1正極層と第2正極層とを備える正極と、
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、
前記第1正極層は、前記第2正極層と前記電解質層との間に位置し、
前記第1正極層は、第1正極活物質と、第1固体電解質材料と、被覆材料と、を含み、
前記第2正極層は、第2正極活物質と、前記第1固体電解質材料と、を含み、
前記被覆材料は、前記第1正極活物質の表面に位置し、
前記第2正極層は、被覆材料を含まず、
前記第1固体電解質材料は、
リチウムと、
リチウム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、
塩素および臭素からなる群より選択される少なくとも1種と、を含み、かつ、
硫黄を含まない、
電池。

【請求項2】

前記第1固体電解質材料は、組成式 $Li M X$ で表され、

ここで、 x と y とは、いずれも 0 より大きい値であり、
M は、Li 以外の金属元素及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、Cl 及び Br からなる群より選択される少なくとも 1 種である、
請求項 1 に記載の電池。

【請求項 3】

前記 M は、イットリウムを含む、
請求項 2 に記載の電池。

【請求項 4】

$2 < x < 5$ 、
 $1 < y < 3$ 、
 $x + y = 6$ 、

を満たす、

請求項 3 に記載の電池。

【請求項 5】

前記電解質層は、第 2 固体電解質材料を含み、

前記第 2 固体電解質材料は、組成式 $Li_x M'_y X_z$ で表され、

ここで、 x と y と z とは、いずれも 0 より大きい値であり、

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

X' は、Cl と Br とからなる群より選択される少なくとも 1 種と、I と、を含む、
請求項 1 から 4 のいずれかに記載の電池。

【請求項 6】

前記 M' は、イットリウムを含む、

請求項 5 に記載の電池。

【請求項 7】

前記第 2 固体電解質材料は、 $Li_3 Y Br_2 Cl_2 I_2$ である、

請求項 6 に記載の電池。

【請求項 8】

前記第 2 正極層は、前記電解質層とは接触しない、

請求項 5 から 7 のいずれかに記載の電池。

【請求項 9】

前記被覆材料は、酸化物固体電解質である、

請求項 1 から 8 のいずれかに記載の電池。

【請求項 10】

前記酸化物固体電解質は、ニオブ酸リチウムである、

請求項 9 に記載の電池。

【請求項 11】

前記第 1 正極活物質と前記第 2 正極活物質とは、互いに同じ材料である、

請求項 1 から 10 のいずれかに記載の電池。

【請求項 12】

前記第 1 正極活物質と前記第 2 正極活物質とのうちの少なくとも一方は、ニッケル・コバルト・マンガン酸リチウムである、請求項 1 から 11 のいずれかに記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、電池に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 には、インジウムを含むハロゲン化物を固体電解質として用いた全固体電池

10

20

30

40

50

が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2006-244734号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従来技術においては、電池の充電容量のさらなる増加が望まれる。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示の一様態における電池は、第1正極層と第2正極層とを備える正極と、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、前記第1正極層は、前記第2正極層と前記電解質層との間に位置し、前記第1正極層は、第1正極活物質と、第1固体電解質材料と、被覆材料と、を含み、前記第2正極層は、第2正極活物質と、前記第1固体電解質材料と、を含み、前記被覆材料は、前記第1正極活物質の表面に位置する。前記第1固体電解質材料は、リチウムと、リチウム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、塩素および臭素からなる群より選択される少なくとも1種と、を含み、かつ、硫黄を含まない。

【発明の効果】

【0006】

本開示によれば、電池の充電容量を増加させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

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

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下、本開示の実施の形態が、図面を参照しながら説明される。

【0009】

(実施の形態1)

図1は、実施の形態1における電池1000の概略構成を示す断面図である。

【0010】

実施の形態1における電池1000は、正極201と、負極104と、電解質層103と、を備える。

【0011】

正極201は、第1正極層101と第2正極層102とを備える。

【0012】

電解質層103は、正極201と負極104との間に、位置する。

【0013】

第1正極層101は、第2正極層102と電解質層103との間に、位置する。

【0014】

第1正極層101は、第1正極活物質と、第1固体電解質材料と、被覆材料と、を含む。

【0015】

第2正極層102は、第2正極活物質と、第1固体電解質材料と、を含む。

【0016】

被覆材料は、第1正極活物質の表面に、位置する。

【0017】

第1固体電解質材料は、下記の組成式(1)により表される材料である。

$$Li_M_X_ \cdot \cdot \cdot \text{式(1)}$$

ここで、 と と とは、0より大きい値である。

10

20

30

40

50

また、Mは、Li以外の金属元素と半金属元素とのうちの少なくとも1つを含む。

また、Xは、ClとBrとのうちの少なくとも一方を含む。

【0018】

以上の構成によれば、電池の充電容量を増加することができる。

【0019】

また、ハロゲン化物固体電解質は、イオン導電率が高く、熱的安定性に優れ、硫化水素などの有害ガスを発生しない。第1固体電解質材料にハロゲン化物固体電解質を用いることで、電池の出力特性、熱的安定性を向上し、硫化水素などの有害ガス発生を抑制できる。

【0020】

また、Li以外の金属元素と半金属元素とのうちの少なくとも1つを含むハロゲン化物固体電解質は、Liとハロゲン元素のみから構成されるLiIなどのハロゲン化物固体電解質と比較し、イオン導電率が高い。そのため、Li以外の金属元素と半金属元素とのうちの少なくとも1つを含むハロゲン化物固体電解質を電池に用いた場合、電池の出力特性を向上することができる。

10

【0021】

なお、「半金属元素」とは、B、Si、Ge、As、Sb、Teである。

【0022】

また、「金属元素」とは、水素を除く周期表1族から12族中に含まれるすべての元素、及び、前記の半金属とC、N、P、O、S、Seを除く全ての13族から16族中に含まれる元素である。すなわち、ハロゲン化合物と無機化合物を形成した際に、カチオンとなりうる元素群である。

20

【0023】

なお、組成式(1)においては、Mは、Y(=イットリウム)を含んでもよい。

【0024】

すなわち、第1固体電解質材料は、金属元素としてYを含んでもよい。

【0025】

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

【0026】

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

30

【0027】

Meとして、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sc、Al、Ga、Bi、Zr、Hf、Ti、Sn、Ta、Nbのいずれか、もしくはこれらの混合物を用いてもよい。

【0028】

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

【0029】

なお、組成式(1)においては、

$$2.5 \quad 3、$$

$$1 \quad 1.1、$$

$$= 6、$$

が満たされてもよい。

40

【0030】

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

【0031】

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



50

ここで、組成式 (A1) においては、X は、Cl と Br とのうちの少なくとも 1 つである。

【0032】

また、組成式 (A1) においては、 $0 < d < 2$ 、を満たす。

【0033】

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

【0034】

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



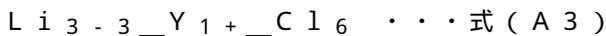
ここで、組成式 (A2) においては、X は、Cl と Br とのうちの少なくとも 1 つである。

【0035】

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

【0036】

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



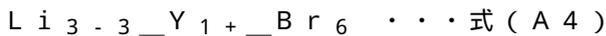
ここで、組成式 (A3) においては、 $0 < \quad 0.15$ 、が満たされる。

【0037】

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

【0038】

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



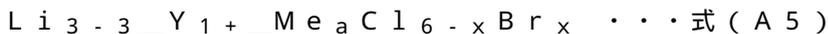
ここで、組成式 (A4) においては、 $0 < \quad 0.25$ 、が満たされる。

【0039】

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

【0040】

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



ここで、組成式 (A5) においては、Me は、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn からなる群より選択される 1 種または 2 種以上の元素である。

【0041】

また、組成式 (A5) においては、

$$-1 < \quad < 2、$$

$$0 < a < 3、$$

$$0 < (3 - 3 \quad + a)、$$

$$0 < (1 + \quad - a)、$$

$$0 \quad \times \quad 6、$$

が満たされる。

【0042】

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

【0043】

10

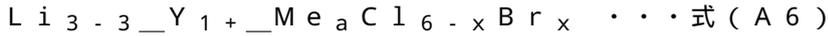
20

30

40

50

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



ここで、組成式(A6)においては、Meは、Al、Sc、Ga、Biからなる群より選択される1種または2種以上の元素である。

【0044】

また、組成式(A6)においては、

$$-1 < x < 1、$$

$$0 < a < 2、$$

$$0 < (1 + x - a)、$$

$$0 < x < 6、$$

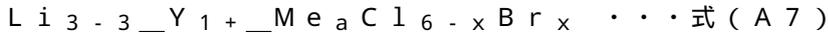
が満たされる。

【0045】

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

【0046】

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



ここで、組成式(A7)においては、Meは、Zr、Hf、Tiからなる群より選択される1種または2種以上の元素である。

【0047】

また、組成式(A7)においては、

$$-1 < x < 1、$$

$$0 < a < 1.5、$$

$$0 < (3 - 3x - a)、$$

$$0 < (1 + x - a)、$$

$$0 < x < 6、$$

が満たされる。

【0048】

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

【0049】

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



ここで、組成式(A8)においては、Meは、Ta、Nbからなる群より選択される1種または2種以上の元素である。

【0050】

また、組成式(A8)においては、

$$-1 < x < 1、$$

$$0 < a < 1.2、$$

$$0 < (3 - 3x - 2a)、$$

$$0 < (1 + x - a)、$$

$$0 < x < 6、$$

が満たされる。

【0051】

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

【0052】

10

20

30

40

50

なお、第1固体電解質材料として、例えば、 Li_3YX_6 、 Li_2MgX_4 、 Li_2FeX_4 、 $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_4$ 、 $\text{Li}_3(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_6$ 、など($\text{X}:\text{Cl}, \text{Br}$)、が用いられうる。

【0053】

なお、電解質層103は、第2固体電解質材料を含んでもよい。

【0054】

第2固体電解質材料は、下記の組成式(2)により表される材料である。

$\text{Li}_x\text{M}'_y\text{X}'_z$ ・・・式(2)

ここで、 x と y と z とは、0より大きい値である。

また、 M' は、 Li 以外の金属元素と半金属元素とのうちの少なくとも1つを含む。

また、 X' は、 Cl と Br とのうちの少なくとも一方と、 I と、を含む。

【0055】

以上の構成によれば、電池の充電容量を、より増加することができる。

【0056】

特許文献1では、インジウムを含む化合物からなる固体電解質を含む全固体二次電池において、正極活物質の対 Li 電位が平均で3.9V以下であることが好ましく、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が良好に形成され、良好な充放電特性が得られると言及されている。また、対 Li 電位が平均で3.9V以下の正極活物質として、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ などの一般的な層状遷移金属酸化物正極が開示されている。

【0057】

一方、本発明者らが鋭意検討した結果、 I を含むハロゲン化物固体電解質(すなわち、第2固体電解質材料)と正極活物質とが直接接触する場合、対 Li 電位が平均で3.9V以下の正極活物質を用いた場合であっても、充電中のハロゲン化物固体電解質の酸化分解に伴い電池の内部抵抗が増大し、充電容量が減少する課題が存在し、その原因がハロゲン化物固体電解質に含まれる I の酸化反応にあることを見出した。具体的には、正極材料中の正極活物質からリチウムと電子が引き抜かれる通常の充電反応に加え、正極活物質と接する I を含むハロゲン化物固体電解質からも電子が引き抜かれる副反応が生じ、正極活物質とハロゲン化物固体電解質の間に、リチウムイオン伝導性に乏しい酸化分解層が形成され、正極の電極反応において大きな界面抵抗として機能すると考えられる。この課題を解消するためには、 I を含むハロゲン化物固体電解質への電子授受を抑制し、酸化分解層形成を抑制する必要がある。

【0058】

正極活物質に被覆材料を含む被覆層を設ける場合、 I を含むハロゲン化物固体電解質正極活物質と正極活物質との間に、被覆材料が介在する。これにより、被覆材料により、ハロゲン化物固体電解質への電子授受が抑制される。このため、ハロゲン化物固体電解質の酸化分解が生じず、充電容量が増加する。

【0059】

一方、 I を含まないハロゲン化物固体電解質(すなわち、第1固体電解質材料)は酸化安定性に優れるため、正極活物質と直接接触した場合であっても、酸化分解を生じない、もしくは酸化分解した場合でも反応が継続しない。そのため、 I を含まないハロゲン化物固体電解質を用いる場合、正極活物質に被覆材料を含む被覆層が設けられていると、被覆層はリチウムイオンの動きを妨げる抵抗層として機能し、電池の充電容量が減少する。

【0060】

本開示の構成によれば、 I を含むハロゲン化物固体電解質を含む電解質層103と直接接する第1正極層101に含まれる第1正極活物質の表面には、被覆材料が設けられている。このため、 I を含むハロゲン化物固体電解質の酸化分解が抑制される。

【0061】

また、 I を含むハロゲン化物固体電解質を含む電解質層103と直接接しない第2正極層102に含まれる第2正極活物質の表面には、被覆材料を含む被覆層が設けられていな

10

20

30

40

50

い。このため、被覆層が抵抗層として機能しない。そのため、第2正極層102のみから構成される電池、第1正極層101のみから構成される電池と比較して、本開示の構成の電池によれば、電池の充電容量が増加する。

【0062】

また、Iを含むハロゲン化物固体電解質は、Iを含まないハロゲン化物固体電解質よりもイオン導電率に優れる。そのため、以上の構成によれば、電解質層103にIを含まないハロゲン化物固体電解質のみを用いた場合と比較し、電池の出力特性を向上することができる。

【0063】

また、第2固体電解質材料にもハロゲン化物固体電解質を用いることで、電池の出力特性、熱的安定性を向上し、硫化水素などの有害ガス発生を抑制できる。

10

【0064】

なお、組成式(2)においては、M'は、Y(=イットリウム)を含んでもよい。

【0065】

すなわち、第2固体電解質材料は、金属元素としてYを含んでもよい。

【0066】

以上の構成によれば、第2固体電解質材料のイオン導電率を、より向上することができる。これにより、電池の充放電効率を、より向上させることができる。

【0067】

Yを含む第2固体電解質材料として、例えば、 $Li_aMe'_bY_cX'_d$ ($a+m+b+3c=6$ 、かつ、 $c>0$ を満たす) (Me': Li、Y以外の金属元素と半金属元素の少なくとも1つ) (m: Me'の価数)の組成式で表される化合物であってもよい。

20

【0068】

Me'として、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sc、Al、Ga、Bi、Zr、Hf、Ti、Sn、Ta、Nbのいずれか、もしくはこれらの混合物を用いてもよい。

【0069】

以上の構成によれば、第2固体電解質材料のイオン導電率をより向上することができる。

【0070】

なお、第2固体電解質材料は、 $Li_3YBr_2Cl_2I_2$ であってもよい。

【0071】

以上の構成によれば、第2固体電解質材料のイオン導電率を、より向上することができる。これにより、電池の充放電効率を、より向上させることができる。

30

【0072】

なお、第2固体電解質材料は、下記の組成式(B1)により表される材料であってもよい。

$Li_{6-3d}Y_dX_6$ ・・・式(B1)

ここで、組成式(B1)においては、Xは、ClとBrとのうちの少なくとも一方と、Iと、を含む。

また、組成式(B1)においては、 $0 < d < 2$ 、を満たす。

【0073】

以上の構成によれば、第2固体電解質材料のイオン導電率を、より向上することができる。これにより、電池の充放電効率を、より向上させることができる。

40

【0074】

なお、第2固体電解質材料は、下記の組成式(B2)により表される材料であってもよい。

Li_3YX_6 ・・・式(B2)

ここで、組成式(B2)においては、Xは、ClとBrとのうちの少なくとも一方と、Iと、を含む。

【0075】

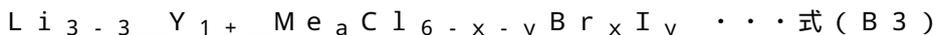
以上の構成によれば、第2固体電解質材料のイオン導電率を、より向上することができ

50

る。これにより、電池の充放電効率を、より向上させることができる。

【0076】

なお、第2固体電解質材料は、下記の組成式(B3)により表される材料であってもよい。



ここで、組成式(B3)においては、Meは、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選択される1種または2種以上の元素である。

【0077】

また、組成式(B3)においては、

$$-1 < \text{---} < 2、$$

$$0 < a < 3、$$

$$0 < (3 - 3\text{---} + a)、$$

$$0 < (1 + \text{---} - a)、$$

$$0 < x < 6、$$

$$0 < y < 6、$$

$$(x + y) < 6、$$

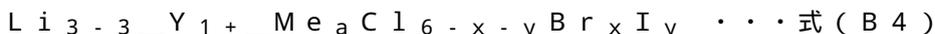
が満たされる。

【0078】

以上の構成によれば、第2固体電解質材料のイオン導電率を、より向上することができる。これにより、電池の充放電効率を、より向上させることができる。

【0079】

なお、第2固体電解質材料は、下記の組成式(B4)により表される材料であってもよい。



ここで、組成式(B4)においては、Meは、Al、Sc、Ga、Biからなる群より選択される1種または2種以上の元素である。

【0080】

また、組成式(B4)においては、

$$-1 < \text{---} < 1、$$

$$0 < a < 2、$$

$$0 < (1 + \text{---} - a)、$$

$$0 < x < 6、$$

$$0 < y < 6、$$

$$(x + y) < 6、$$

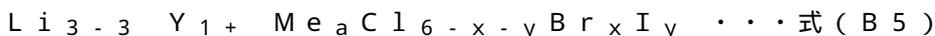
が満たされる。

【0081】

以上の構成によれば、第2固体電解質材料のイオン導電率を、より向上することができる。これにより、電池の充放電効率を、より向上させることができる。

【0082】

なお、第2固体電解質材料は、下記の組成式(B5)により表される材料であってもよい。



ここで、組成式(B5)においては、Meは、Zr、Hf、Tiからなる群より選択される1種または2種以上の元素である。

【0083】

また、組成式(B5)においては、

$$-1 < \text{---} < 1、$$

$$0 < a < 1.5、$$

$$0 < (3 - 3\text{---} - a)、$$

$$0 < (1 + \text{---} - a)、$$

10

20

30

40

50

$0 < x < 6$ 、
 $0 < y < 6$ 、
 $(x + y) < 6$ 、
 が満たされる。

【0084】

以上の構成によれば、第2固体電解質材料のイオン導電率を、より向上することができる。これにより、電池の充放電効率を、より向上させることができる。

【0085】

なお、第2固体電解質材料は、下記の組成式(B6)により表される材料であってもよい。

$Li_{3-3x-y}Y_{1+x+y}Me_aCl_{6-x-y}Br_xI_y$ ・・・式(B6)

ここで、組成式(B6)においては、Meは、Ta、Nbからなる群より選択される1種または2種以上の元素である。

【0086】

また、組成式(B6)においては、

$-1 < a < 1$ 、
 $0 < a < 1.2$ 、
 $0 < (3 - 3x - y - 2a)$ 、
 $0 < (1 + a)$ 、
 $0 < x < 6$ 、
 $0 < y < 6$ 、
 $(x + y) < 6$ 、
 が満たされる。

【0087】

以上の構成によれば、第2固体電解質材料のイオン導電率を、より向上することができる。これにより、電池の充放電効率を、より向上させることができる。

【0088】

なお、第2固体電解質材料として、例えば、 Li_3YX_6 、 Li_2MgX_4 、 Li_2FeX_4 、 $Li(Al, Ga, In)X_4$ 、 $Li_3(Al, Ga, In)X_6$ 、など(X: ClとBrとのうちの少なくとも一方と、Iと、を含む)、が用いられうる。

【0089】

なお、電解質層103は、第2固体電解質材料を、主成分として、含んでもよい。すなわち、電解質層103は、第2固体電解質材料を、例えば、電解質層103の全体に対する重量割合で50%以上(50重量%以上)、含んでもよい。

【0090】

以上の構成によれば、電池の充放電特性を、より向上させることができる。

【0091】

なお、電解質層103は、第2固体電解質材料を、例えば、電解質層103の全体に対する重量割合で70%以上(70重量%以上)、含んでもよい。

【0092】

以上の構成によれば、電池の充放電特性を、より向上させることができる。

【0093】

なお、電解質層103は、第2固体電解質材料を主成分として含みながら、さらに、不可避免的な不純物、または、第2固体電解質材料を合成する際に用いられる出発原料および副生成物および分解生成物など、を含んでもよい。

【0094】

なお、電解質層103は、第2固体電解質材料を、例えば、混入が不可避免的な不純物を除いて、電解質層103の全体に対する重量割合で100%(100重量%)、含んでもよい。

【0095】

10

20

30

40

50

以上の構成によれば、電池の充放電特性を、より向上させることができる。

【0096】

なお、電解質層103は、第2固体電解質材料のみから構成されていてもよい。

【0097】

なお、第2正極層102は、電解質層103とは接触せずに位置してもよい。

【0098】

すなわち、本開示の構成では、第2正極層102と、Iを含むハロゲン化物固体電解質を含む電解質層103とが、Iを含まないハロゲン化物固体電解質を含む第1正極層101に隔てられて、直接、接しなくてもよい。

【0099】

以上の構成によれば、Iを含むハロゲン化物固体電解質の酸化を抑制し、電池の充放電効率を向上することができる。

【0100】

なお、第1正極活物質と第2正極活物質とは、互いに異なる材料（すなわち、異なる正極活物質）であってもよい。

【0101】

もしくは、第1正極活物質と第2正極活物質とは、互いに同じ材料（すなわち、同じ正極活物質）であってもよい。

【0102】

第1正極活物質および第2正極活物質としては、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵・放出する特性を有する正極活物質が用いられうる。正極活物質として、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物（例えば、 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 、など）、遷移金属フッ化物、ポリアニオンおよびフッ素化ポリアニオン材料、および、遷移金属硫化物、遷移金属オキシ硫化物、遷移金属オキシ窒化物、など、が用いられうる。特に、正極活物質として、リチウム含有遷移金属酸化物を用いた場合には、製造コストを安くでき、平均放電電圧を高めることができる。

【0103】

なお、実施の形態1においては、第1正極活物質と第2正極活物質とのうちの少なくとも一方は、ニッケル・コバルト・マンガン酸リチウムであってもよい。例えば、第1正極活物質と第2正極活物質とのうちの少なくとも一方は、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 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を、より高めることができる。

【0104】

被覆材料としては、例えば、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、錯体水素化物固体電解質などが用いられうる。

【0105】

被覆材料として用いられうる酸化物固体電解質としては、例えば、 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化合物などが用いられうる。

【0106】

被覆材料は、酸化物固体電解質であってもよい。

【0107】

酸化物固体電解質は、高電位安定性が高い。このため、酸化物固体電解質を用いることで、充放電効率をより向上することができる。

【0108】

なお、被覆材料である酸化物固体電解質は、ニオブ酸リチウムであってもよい。例えば、被覆材料である酸化物固体電解質は、 LiNbO_3 であってもよい。

【0109】

10

20

30

40

50

ニオブ酸リチウムは、イオン導電率がより高く、高電位安定性がより高い。したがって、ニオブ酸リチウムを用いることで、充放電効率をより向上することができる。

【0110】

なお、図1に示されるように、第1正極層101は、第1固体電解質粒子111と、第1正極活物質粒子110と、被覆層113と、を含んでもよい。

【0111】

このとき、第1正極活物質粒子110と第1固体電解質粒子111とは、被覆層113により隔てられ、直接接触しなくてもよい。

【0112】

被覆層113は、被覆材料を含む層である。すなわち、図1に示される例においては、第1正極活物質粒子110の表面には、被覆層113が設けられる。

10

【0113】

なお、被覆層113の厚みは、1nm以上かつ100nm以下であってもよい。

【0114】

被覆層113の厚みが1nm以上であることで、第1正極活物質粒子110と、第1固体電解質粒子111との、直接接触を抑制し、第1固体電解質材料の副反応を抑制できる。このため、充放電効率を向上することができる。

【0115】

また、被覆層113の厚みが100nm以下であることで、被覆層113の厚みが厚くなり過ぎない。このため、電池の内部抵抗を十分に小さくすることができる。その結果、電池のエネルギー密度を高めることができる。

20

【0116】

また、被覆層113は、第1正極活物質粒子110の粒子を一様に被覆してもよい。第1正極活物質粒子110と、第1固体電解質粒子111との、直接接触を抑制し、第1固体電解質材料の副反応を抑制できる。このため、充放電効率を向上することができる。

【0117】

もしくは、被覆層113は、第1正極活物質粒子110の粒子の一部を被覆してもよい。被覆層113を有さない部分を介して、複数の第1正極活物質粒子110同士が直接接触することで、第1正極活物質粒子110の粒子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。

30

【0118】

なお、図1に示されるように、第2正極層102は、第1固体電解質粒子111と、第2正極活物質粒子112、を含んでもよい。

【0119】

なお、図1に示されるように、電解質層103は、第2固体電解質粒子114を含んでもよい。

【0120】

第1正極層101と第2正極層102とに含まれる第1固体電解質粒子111の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、針状、球状、楕円球状、など、であってもよい。例えば、電解質材料の形状は、粒子であってもよい。

40

【0121】

例えば、実施の形態1における第1固体電解質粒子111の形状が粒子状（例えば、球状）の場合、メジアン径は、100 μm 以下であってもよい。

【0122】

メジアン径が100 μm より大きいと、正極活物質と第1固体電解質材料とが、正極において良好な分散状態を形成できない可能性が生じる。このため、充放電特性が低下する。

【0123】

また、実施の形態1においては、第1固体電解質粒子111のメジアン径は10 μm 以下であってもよい。

【0124】

50

以上の構成によれば、正極において、正極活物質と第1固体電解質粒子111とが、良好な分散状態を形成できる。

【0125】

また、実施の形態1においては、第1固体電解質粒子111は、正極活物質の粒子のメジアン径より小さくてもよい。

【0126】

以上の構成によれば、正極において第1固体電解質粒子111と正極活物質とが、より良好な分散状態を形成できる。

【0127】

正極活物質の粒子（すなわち、第1正極活物質粒子110、および、第2正極活物質粒子112）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。

10

【0128】

正極活物質の粒子のメジアン径が $0.1\ \mu\text{m}$ より小さいと、正極において、正極活物質と第1固体電解質材料とが、正極材料において良好な分散状態を形成できない可能性が生じる。この結果、電池の充放電特性が低下する。

【0129】

また、正極活物質の粒子のメジアン径が $100\ \mu\text{m}$ より大きいと、正極活物質内のリチウム拡散が遅くなる。このため、電池の高出力での動作が困難となる場合がある。

【0130】

正極活物質の粒子のメジアン径は、第1固体電解質粒子111のメジアン径よりも、大きくてもよい。これにより、正極活物質と第1固体電解質材料とが、良好な分散状態を形成できる。

20

【0131】

電解質層103に含まれる第2固体電解質粒子114の形状、メジアン径などについては、第1固体電解質粒子111と同じであってもよいし、異なってもよい。

【0132】

正極に含まれる、正極活物質（すなわち、第1正極活物質、および、第2正極活物質）と第1固体電解質材料の体積比率「 $v : 100 - v$ 」について、 $30 < v < 95$ が満たされてもよい。 $v < 30$ では、十分な電池のエネルギー密度確保が困難となる可能性がある。また、 $v > 95$ では、高出力での動作が困難となる可能性がある。

30

【0133】

第1正極層101の厚みは、 $1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $500\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。なお、第1正極層の厚みが $1\ \mu\text{m}$ より薄い場合には、第2正極層102と電解質層103とが直接接触し、内部抵抗が増大する可能性がある。なお、第1正極層101の厚みが $500\ \mu\text{m}$ より厚い場合には、高出力での動作が困難となる可能性がある。

【0134】

第2正極層102の厚みは、 $1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $500\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。なお、第2正極層102の厚みが $1\ \mu\text{m}$ より薄い場合には、十分な電池のエネルギー密度の確保が困難となる可能性がある。なお、第2正極層102の厚みが $500\ \mu\text{m}$ より厚い場合には、高出力での動作が困難となる可能性がある。

40

【0135】

電解質層103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103の厚みが $1\ \mu\text{m}$ より薄い場合には、第1正極層101と負極104とが短絡する可能性が高まる。また、電解質層103の厚みが $300\ \mu\text{m}$ より厚い場合には、高出力での動作が困難となる可能性がある。

【0136】

負極104は、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵・放出する特性を有する材料を含む。負極104は、例えば、負極活物質を含む。

【0137】

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

50

、が使用されうる。金属材料は、単体の金属であってもよい。もしくは、金属材料は、合金であってもよい。金属材料の例として、リチウム金属、リチウム合金、など、が挙げられる。炭素材料の例として、天然黒鉛、コークス、黒鉛化途上炭素、炭素繊維、球状炭素、人造黒鉛、非晶質炭素、など、が挙げられる。容量密度の観点から、珪素 (Si)、錫 (Sn)、珪素化合物、錫化合物、を好適に使用できる。

【0138】

負極104は、電解質材料を含んでもよい。以上の構成によれば、負極104内部のリチウムイオン伝導性を高め、高出力での動作が可能となる。負極104に含まれる電解質材料は、例えば、固体電解質である。固体電解質として、例えば、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、高分子固体電解質、錯体水素化物固体電解質、ハロゲン化物固体電解質など、が用いられうる。

10

【0139】

硫化物固体電解質としては、 $Li_2S - P_2S_5$ 、 $Li_2S - SiS_2$ 、 $Li_2S - B_2S_3$ 、 $Li_2S - GeS_2$ 、 $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$ 、 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 、など、が用いられうる。また、これらに、 LiX ($X: F, Cl, Br, I$)、 Li_2O 、 MO_q 、 Li_pMO_q ($M: P, Si, Ge, B, Al, Ga, In, Fe, Zn$ のいずれか) (p, q : 自然数) などが、添加されてもよい。

【0140】

酸化物固体電解質としては、例えば、 $LiTi_2(PO_4)_3$ およびその元素置換体を代表とするNASICON型固体電解質、 $(LaLi)TiO_3$ 系のペロブスカイト型固体電解質、 $Li_{14}ZnGe_4O_{16}$ 、 Li_4SiO_4 、 $LiGeO_4$ およびその元素置換体を代表とするLISICON型固体電解質、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ およびその元素置換体を代表とするガーネット型固体電解質、 Li_3N およびそのH置換体、 Li_3PO_4 およびそのN置換体、 $LiBO_2$ 、 Li_3BO_3 などのLi-B-O化合物をベースとして、 Li_2SO_4 、 Li_2CO_3 などが添加されたガラス、ガラスセラミックスなど、が用いられうる。

20

【0141】

高分子固体電解質としては、例えば、高分子化合物と、リチウム塩との化合物が用いられうる。高分子化合物はエチレンオキシド構造を有していてもよい。エチレンオキシド構造を有することで、リチウム塩を多く含有することができ、イオン導電率をより高めることができる。リチウム塩としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSO_3CF_3$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2CF_5)_2$ 、 $LiN(SO_2CF_3)(SO_2CF_9)$ 、 $LiC(SO_2CF_3)_3$ 、など、が使用されうる。リチウム塩として、これらから選択される1種のリチウム塩が、単独で、使用されうる。もしくは、リチウム塩として、これらから選択される2種以上のリチウム塩の混合物が、使用されうる。

30

【0142】

錯体水素化物固体電解質としては、例えば、 $LiBH_4 - LiI$ 、 $LiBH_4 - P_2S_5$ など、が用いられうる。

【0143】

ハロゲン化物固体電解質としては、第1固体電解質材料、または、第2固体電解質材料の例示として挙げる材料を用いても良い。

40

【0144】

負極活物質粒子のメジアン径は、 $0.1 \mu m$ 以上かつ $100 \mu m$ 以下であってもよい。負極活物質粒子のメジアン径が $0.1 \mu m$ より小さいと、負極において、負極活物質粒子と電解質材料とが、良好な分散状態を形成できない可能性が生じる。これにより、電池の充放電特性が低下する。また、負極活物質粒子のメジアン径が $100 \mu m$ より大きいと、負極活物質粒子内のリチウム拡散が遅くなる。このため、電池の高出力での動作が困難となる場合がある。

【0145】

負極活物質粒子のメジアン径は、電解質材料のメジアン径よりも、大きくてもよい。これにより、負極活物質粒子と電解質材料との良好な分散状態を形成できる。

50

【0146】

負極104に含まれる、負極活物質粒子と電解質材料の体積比率「 $v : 100 - v$ 」について、 $30 < v < 95$ が満たされてもよい。 $v < 30$ では、十分な電池のエネルギー密度確保が困難となる可能性がある。また、 $v > 95$ では、高出力での動作が困難となる可能性がある。

【0147】

負極104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。負極の厚みが $10 \mu\text{m}$ より薄い場合には、十分な電池のエネルギー密度の確保が困難となる可能性がある。また、負極の厚みが $500 \mu\text{m}$ より厚い場合には、高出力での動作が困難となる可能性がある。

10

【0148】

正極201と電解質層103と負極104とのうちの少なくとも1つには、リチウムイオンの授受を容易にし、電池の出力特性を向上する目的で、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、高分子固体電解質、錯体水素化物固体電解質が含まれても良い。硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、高分子固体電解質、錯体水素化物固体電解質としては、負極104の電解質材料の例示として挙げる材料を用いても良い。

【0149】

正極201と電解質層103と負極104とのうちの少なくとも1つには、リチウムイオンの授受を容易にし、電池の出力特性を向上する目的で、非水電解質液、ゲル電解質、イオン液体が含まれてもよい。

20

【0150】

非水電解液は、非水溶媒と、非水溶媒に溶けたリチウム塩と、を含む。非水溶媒としては、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、フッ素溶媒、など、が使用されうる。環状炭酸エステル溶媒の例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、など、が挙げられる。鎖状炭酸エステル溶媒の例としては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、など、が挙げられる。環状エーテル溶媒の例としては、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、など、が挙げられる。鎖状エーテル溶媒としては、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、など、が挙げられる。環状エステル溶媒の例としては、
- ブチロラクトン、など、が挙げられる。鎖状エステル溶媒の例としては、酢酸メチル、など、が挙げられる。フッ素溶媒の例としては、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、フルオロジメチレンカーボネート、など、が挙げられる。非水溶媒として、これらから選択される1種の非水溶媒が、単独で、使用されうる。もしくは、非水溶媒として、これらから選択される2種以上の非水溶媒の組み合わせが、使用されうる。非水電解液には、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、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。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、 $0.5 \sim 2 \text{ mol/l}$ / リットルの範囲にある。

30

40

【0151】

ゲル電解質は、ポリマー材料に非水電解液を含ませたものを用いることができる。ポリマー材料として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、エチレンオキシド結合を有するポリマー、など、が用いられてもよい。

50

【0152】

イオン液体を構成するカチオンは、テトラアルキルアンモニウム、テトラアルキルホスホニウムなどの脂肪族鎖状4級塩類、ピロリジニウム類、モルホリニウム類、イミダゾリニウム類、テトラヒドロピリミジニウム類、ピペラジニウム類、ピペリジニウム類などの脂肪族環状アンモニウム、ピリジニウム類、イミダゾリウム類などの含窒ヘテロ環芳香族カチオンなどであってもよい。イオン液体を構成するアニオンは、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 SO_3CF_3^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)^-$ 、 $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ などであってもよい。また、イオン液体はリチウム塩を含有してもよい。

【0153】

正極201と電解質層103と負極104とのうちの少なくとも1つには、粒子同士の密着性を向上する目的で、結着剤が含まれてもよい。結着剤は、電極を構成する材料の結着性を向上するために、用いられる。結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルホン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、など、が挙げられる。また、結着剤としては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオ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、ヘキサジエンより選択された2種以上の材料の共重合体を用いられうる。また、これらのうちから選択された2種以上が混合されて、結着剤として用いられてもよい。

【0154】

正極201と負極104との少なくとも1つは、電子導電性を高める目的で、導電助剤を含んでもよい。導電助剤としては、例えば、天然黒鉛または人造黒鉛のグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維または金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウムなどの金属粉末類、酸化亜鉛またはチタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子化合物、など、が用いられうる。炭素導電助剤を用いた場合、低コスト化を図ることができる。

【0155】

なお、実施の形態1における電池は、コイン型、円筒型、角型、シート型、ボタン型、扁平型、積層型、など、種々の形状の電池として、構成されうる。

【0156】

<第1固体電解質材料と第2固体電解質材料の製造方法>

実施の形態1における第1固体電解質材料と第2固体電解質材料は、例えば、下記の方法により、製造されうる。

【0157】

目的とする組成の配合比となるような二元系ハロゲン化物の原料粉を用意する。例えば、 Li_3YCl_6 を作製する場合には、 LiCl と YCl_3 を、3:1のモル比で用意する。

【0158】

このとき、原料粉の種類を選択することで、上述の組成式における「M」と「Me」と「X」とを決定することができる。また、原料と配合比と合成プロセスを調整することで、上述の値「 ^{a} 」と「 ^{b} 」と「 ^{c} 」と「d」と「 ^{e} 」と「a」と「x」と「y」とを調整できる。

【0159】

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・

10

20

30

40

50

粉碎・反応させる。もしくは、原料粉をよく混合した後、真空中で焼結してもよい。

【0160】

これにより、前述したような結晶相を含む固体電解質材料が得られる。

【0161】

なお、固体電解質材料における結晶相の構成（結晶構造）は、原料粉どうし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。

【実施例】

【0162】

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。

【0163】

実施例1

[第1固体電解質材料の作製]

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

【0164】

[第2固体電解質材料の作製]

露点 - 60 以下のアルゴングローブボックス内で、原料粉 LiBr と LiCl と LiI と YCl_3 と YBr_3 とを、モル比で $\text{LiBr} : \text{LiCl} : \text{LiI} : \text{YCl}_3 : \text{YBr}_3 = 1 : 1 : 4 : 1 : 1$ となるように、秤量した。その後、遊星型ボールミル（フリッチュ社製、P-7型）を用い、25時間、600rpmでミリング処理することで、第2固体電解質材料 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2$ の粉末を得た。

【0165】

[正極活物質被覆層の作製]

アルゴングローブボックス内で、エトキシリチウム（高純度化学製）5.95gとペンタエトキシニオブ（高純度化学製）36.43gとを、超脱水エタノール（和光純薬製）500mLに溶解して、被覆溶液を作製した。

【0166】

正極活物質 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ （以下、NCMと表記する）上への被覆層の形成には、転動流動造粒コーティング装置（パウレック製、FD-MP-01E）を用いた。正極活物質の投入量、攪拌回転数、送液レートは、それぞれ、1kg、400rpm、6.59g/分とした。

【0167】

処理後の粉末を、アルミナ製のつぼに入れ、大気雰囲気下に取り出した。

【0168】

次いで、大気雰囲気下300℃、1時間の熱処理を行った。

【0169】

熱処理後の粉末を、メノウ乳鉢にて再粉碎することで、被覆層を粒子表層に形成した正極活物質を得た。

【0170】

当該被覆層の材料は、 LiNbO_3 である。

【0171】

[正極材料の作製]

正極活物質被覆層の作製で、粒子表層に被覆層を形成したNCMを第1正極活物質として用いた。

【0172】

また、被覆層を形成していないNCMを第2正極活物質として用いた。

【0173】

アルゴングローブボックス内で、第1固体電解質材料 $\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$ 、第1正極活物

10

20

30

40

50

質を、30 : 70の重量比率で秤量した。これらをメノウ乳鉢で混合することで、第1正極層に用いる第1正極材料を作製した。

【0174】

アルゴングローブボックス内で、第1固体電解質材料 $\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$ 、第2正極活物質を、30 : 70の重量比率で秤量した。これらをメノウ乳鉢で混合することで、第2正極層に用いる第2正極材料を作製した。

【0175】

[硫化物固体電解質材料の作製]

露点 - 60 以下のAr雰囲気のアルゴングローブボックス内で、 Li_2S と P_2S_5 とを、モル比で $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 75 : 25$ となるように、秤量した。これらを乳鉢で粉砕して混合した。その後、遊星型ボールミル(フリッチュ社製、P-7型)を用い、10時間、510rpmでミリング処理することで、ガラス状の固体電解質を得た。ガラス状の固体電解質について、不活性雰囲気中で、270度で、2時間熱処理した。これにより、ガラスセラミックス状の固体電解質である $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ を得た。

【0176】

[二次電池の作製]

上述の実施例1の第1正極材料と第2正極材料、および、電解質層に用いる第2固体電解質材料である $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2$ と硫化物固体電解質材料である $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ とをそれぞれ用いて、下記の工程を実施した。

【0177】

まず、絶縁性外筒の中で、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ を60mg、第2固体電解質材料 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2$ を20mg、第1正極材料を10mg、第2正極材料10mgの順に積層した。これを360MPaの圧力で加圧成型することで、正極と固体電解質層を得た。

【0178】

次に、第2正極材料の上に、アルミニウム粉末を20mg積層した。これを360MPaの圧力で加圧成型することで、正極側に集電体を形成した。

【0179】

次に、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ の上に、金属In(厚さ200 μm)、金属Li(厚さ300 μm)、金属In(厚さ200 μm)の順に積層した。これを80MPaの圧力で加圧成型することで、正極、固体電解質層、負極からなる積層体を作製した。

【0180】

なお、電解質層として $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ を積層しているのは、正極と負極との極間距離を十分に保ち、短絡を防ぐためである。

【0181】

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。

【0182】

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・密閉することで、電池を作製した。

【0183】

以上により、実施例1の電池を作製した。

【0184】

実施例2

[第1固体電解質材料の作製]

露点 - 60 以下のアルゴングローブボックス内で、原料粉 LiBr と YBr_3 とを、モル比で $\text{LiBr} : \text{YBr}_3 = 3 : 1$ となるように、秤量した。その後、遊星型ボールミル(フリッチュ社製、P-5型)を用い、25時間、600rpmでミリング処理することで、第1固体電解質材料 Li_3YBr_6 の粉末を得た。

【0185】

第1固体電解質材料として、 Li_3YBr_6 を用いたこと以外は、実施例1と同じ工程を実施し、実施例2の電池を作製した。

10

20

30

40

50

【 0 1 8 6 】

実施例 3

[第 1 固体電解質材料の作製]

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

【 0 1 8 7 】

第 1 固体電解質材料として、 $\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$ を用いたこと以外は、実施例 1 と同じ工程を実施し、実施例 3 の電池を作製した。

10

【 0 1 8 8 】

比較例 1

第 1 正極材料を用いず、第 2 正極材料を 20 mg 用いたこと以外は、実施例 1 と同じ工程を実施し、比較例 1 の電池を作製した。

【 0 1 8 9 】

比較例 2

第 2 正極材料を用いず、第 1 正極材料を 20 mg 用いたこと以外は、実施例 1 と同じ工程を実施し、比較例 2 の電池を作製した。

【 0 1 9 0 】

比較例 3

第 1 正極材料を用いず、第 2 正極材料を 20 mg 用いたこと以外は、実施例 2 と同じ工程を実施し、比較例 3 の電池を作製した。

20

【 0 1 9 1 】

比較例 4

第 2 正極材料を用いず、第 1 正極材料を 20 mg 用いたこと以外は、実施例 2 と同じ工程を実施し、比較例 4 の電池を作製した。

【 0 1 9 2 】

比較例 5

第 1 正極材料を用いず、第 2 正極材料を 20 mg 用いたこと以外は、実施例 3 と同じ工程を実施し、比較例 5 の電池を作製した。

30

【 0 1 9 3 】

比較例 6

第 2 正極材料を用いず、第 1 正極材料を 20 mg 用いたこと以外は、実施例 3 と同じ工程を実施し、比較例 6 の電池を作製した。

【 0 1 9 4 】

[充電試験]

上述の実施例 1 ~ 3 および比較例 1 ~ 6 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。

【 0 1 9 5 】

電池を 25 の恒温槽に配置した。

40

【 0 1 9 6 】

電池の理論容量に対して 0.05 C レート（20 時間率）となる電流値 70 μA で、定電流充電し、電圧 3.7 V で充電を終了した。

【 0 1 9 7 】

以上により、上述の実施例 1 ~ 3 および比較例 1 ~ 6 の電池のそれぞれの充電容量を得た。この結果は、下記の表 1 に示される。

【 0 1 9 8 】

50

【表 1】

	第1正極材料 [mg]	第2正極材料 [mg]	第1固体電解質材料	第2固体電解質材料	充電容量 [mAh/g]
実施例1	10	10	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$	$\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2$	230.4
実施例2	10	10	Li_3YBr_6	$\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2$	175.0
実施例3	10	10	$\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$	$\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2$	207.5
比較例1	0	20	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$	$\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2$	192.9
比較例2	20	0	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$	$\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2$	115.4
比較例3	0	20	Li_3YBr_6	$\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2$	151.6
比較例4	20	0	Li_3YBr_6	$\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2$	137.8
比較例5	0	20	$\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$	$\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2$	147.3
比較例6	20	0	$\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$	$\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2$	125.5

10

【0199】

20

考察

表1に示す比較例1および2と、実施例1との結果から、Iを含むハロゲン化物固体電解質を電解質層に用いた場合、第2正極層のみから構成される比較例1の電池または第1正極層のみから構成される比較例2の電池と比較して、第1正極層および第2正極層の二層からなる実施例1の電池によれば、電池の充電容量が増加することが確認された。

【0200】

表1に示す比較例1～6、実施例1～3の結果から、第1固体電解質材料に用いるハロゲン化物固体電解質が異なる場合でも同様に、第1正極層のみから構成される電池または第2正極層のみから構成される電池と比較して、第1正極層および第2正極層の二層からなる電池によれば、電池の充電容量が増加することが確認された。

30

【産業上の利用可能性】

【0201】

本開示の電池は、例えば、全固体リチウム二次電池などとして、利用されうる。

【符号の説明】

【0202】

1000 電池

201 正極

101 第1正極層

102 第2正極層

103 電解質層

104 負極

110 第1正極活物質粒子

111 第1固体電解質粒子

112 第2正極活物質粒子

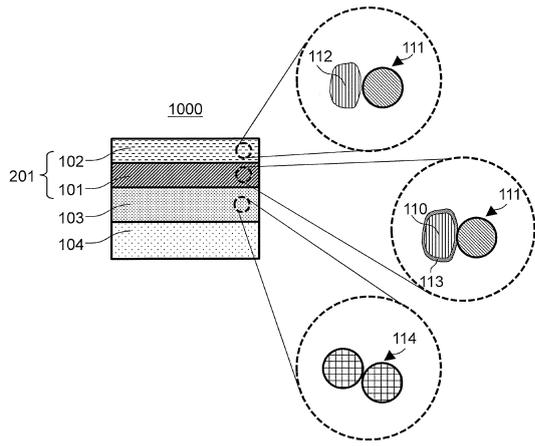
113 被覆層

114 第2固体電解質粒子

40

50

【図面】
【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (51)国際特許分類 F I
H 0 1 M 4/525(2010.01) H 0 1 M 4/525
H 0 1 M 10/052(2010.01) H 0 1 M 10/052
H 0 1 M 10/0585(2010.01) H 0 1 M 10/0585
- 弁理士 田中 悠
(74)代理人 100202197
弁理士 村瀬 成康
(74)代理人 100218981
弁理士 武田 寛之
(72)発明者 佐々木 出
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内
(72)発明者 酒井 章裕
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内
(72)発明者 杉本 裕太
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内
(72)発明者 宮崎 晃暢
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内
審査官 前田 寛之
- (56)参考文献 特開 2 0 1 7 - 1 1 1 9 5 4 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 9 9 3 2 3 (J P , A)
特開 2 0 1 7 - 4 7 0 5 (J P , A)
特開 2 0 1 8 - 1 0 1 4 6 6 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 8 5
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2