

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2024年12月26日(26.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/262183 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 4/36* (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/017532
- (22) 国際出願日: 2024年5月10日(10.05.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2023-101894 2023年6月21日(21.06.2023) JP
- (71) 出願人: パナソニックホールディングス株式会社 (PANASONIC HOLDINGS CORPORATION) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP). トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 水野 敬太 (MIZUNO Keita). 杉本 裕太 (SUGIMOTO Yuta). 橋本 和弥 (HASHIMOTO Kazuya). 佐々木 出 (SASAKI Izuru).
- (74) 代理人: 弁理士法人青藍国際特許事務所 (SEIRAN IP FIRM); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満四丁目3番25号 梅田プラザビル別館8階 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,

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

(54) 発明の名称: 被覆活物質、正極材料、および電池

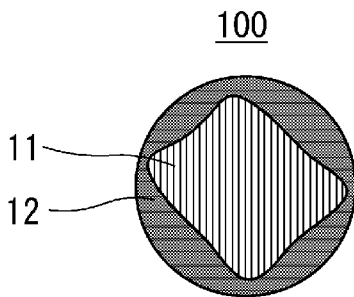


FIG. 1

(57) Abstract: A coated active material according to the present disclosure comprises: a positive electrode active material; and a coating material that includes a first solid electrolyte and covers at least a portion of the surface of the positive electrode active material. The first solid electrolyte includes Li, M, and X, wherein M is at least one element selected from the group consisting of metalloid elements and metallic elements other than Li, and X is a halogen element. The integral of the amount of moisture released from the coated active material when the temperature of the coated active material is raised from 120 °C to 180 °C divided by the total mass of the coated active material is defined as  $MC_{180}$ . Here, the amount of moisture  $MC_{180}$  satisfies  $0 \text{ ppm} < MC_{180} \leq 600 \text{ ppm}$ .

TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約：本開示の被覆活物質は、正極活物質と、第1固体電解質を含み、正極活物質の表面の少なくとも一部を被覆する被覆材料と、を備える。第1固体電解質は、Li、M、およびXを含み、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つの元素であり、Xは、ハロゲン元素である。被覆活物質を120℃から180℃まで昇温したときに被覆活物質から放出される水分量の積算値を被覆活物質の総質量で除した値を $MC_{180}$ と定義する。このとき、水分量 $MC_{180}$ は、 $0\text{ ppm} < MC_{180} \leq 600\text{ ppm}$ 、を満たす。

## 明 細 書

発明の名称：被覆活物質、正極材料、および電池

### 技術分野

[0001] 本開示は、被覆活物質、正極材料、および電池に関する。

### 背景技術

[0002] 特許文献1は、正極活物質、および正極活物質の表面の少なくとも一部を被覆する第1固体電解質材料を含む正極材料を開示している。第1固体電解質材料は、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。

[0003] 非特許文献1は、層状の正極材料を加熱したときに当該正極材料から発生する水分には、当該正極材料の表面の吸着水、吸着水およびCO<sub>2</sub>と当該正極材料との反応物などの様々な形態が存在しうることを記載している。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2021/187391号

#### 非特許文献

[0005] 非特許文献1：Journal of The Electrochemical Society, 164 (14) A3727-A3741 (2017)

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] 従来技術においては、電池の抵抗の増加を抑制することが求められている。

#### 課題を解決するための手段

[0007] 本開示の被覆活物質は、  
正極活物質と、  
第1固体電解質を含み、前記正極活物質の表面の少なくとも一部を被覆す

る被覆材料と、

を備えた被覆活物質であって、

前記第1固体電解質は、Li、M、およびXを含み、

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つの元素であり、

Xは、ハロゲン元素であり、

前記被覆活物質を120℃から180℃まで昇温したときに前記被覆活物質から放出される水分量の積算値を前記被覆活物質の総質量で除した値を $MC_{180}$ と定義したとき、

$0 \text{ ppm} < MC_{180} \leq 600 \text{ ppm}$ 、

を満たす。

### 発明の効果

[0008] 本開示によれば、電池の抵抗の増加を抑制できる。

### 図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、実施の形態1における被覆活物質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における正極材料の概略構成を示す断面図である。

[図3]図3は、実施の形態3における電池の概略構成を示す断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0010] (本開示の基礎となった知見)

例えば、正極において正極活物質と固体電解質とが接していると、電池の充電中に固体電解質が酸化分解することがある。酸化分解は、硫化物固体電解質のような酸化安定性に劣る固体電解質を用いた場合に起こりやすい傾向がある。この課題に対処するために、ハロゲン化物固体電解質のような酸化安定性に優れた固体電解質を含む被覆材料により正極活物質の表面を被覆することが提案されている。

[0011] 一方、本発明者らは、被覆材料に含まれる固体電解質の組成が同じであっ

ても、電池の耐久性、詳細には、耐久試験後の電池の抵抗の増加度合いに違いが生じることを発見した。本発明者らは、鋭意検討の結果、固体電解質を含む被覆材料により表面が被覆された正極活物質を加熱したときに放出される水分量と耐久試験後の電池の抵抗の増加度合いとの間に相関性があることを見出し、本開示の技術を想到するに至った。

[0012] 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。本開示は、以下の実施の形態に限定されない。

[0013] (実施の形態1)

[被覆活物質]

図1は、実施の形態1における被覆活物質の概略構成を示す断面図である。実施の形態1における被覆活物質100は、正極活物質11および被覆材料12を備える。被覆材料12は、第1固体電解質を含み、正極活物質11の表面の少なくとも一部を被覆している。

[0014] 被覆活物質100を120℃から180℃まで昇温したときに被覆活物質100から放出される水分量の積算値を被覆活物質100の総質量で除した値を $MC_{180}$ と定義する。このとき、水分量 $MC_{180}$ は、 $0\text{ ppm} < MC_{180} \leq 600\text{ ppm}$ を満たす。本開示において、「ppm」は、質量分率、すなわち、wt ppm (質量/質量) を意味する。

[0015] 被覆活物質100には、被覆活物質100の表面に物理的に吸着している水分と、被覆活物質100と化学結合している水分とが含まれる。被覆活物質100と化学結合している水分は、例えば、結晶水、正極活物質11および/または被覆材料12の表面近傍で、Li、CO<sub>2</sub>、およびH<sub>2</sub>Oが反応して形成される中間体様の化合物などである。被覆活物質100を120℃から180℃まで昇温したときに被覆活物質100から放出される水分がどのような形態の水分を含むかについて、その詳細は必ずしも明らかではない。しかし、120℃を超える比較的高温な温度領域において被覆活物質100から脱離する水分であることを鑑みると、当該水分は、主に被覆活物質100と化学結合している水分であると推察される。例えば、正極活物質11お

よび／または被覆材料 1 2 を構成する化合物の結晶中に結晶水が存在するとき、結晶水は、物理吸着した水よりも強い結合エネルギーで被覆活物質 1 0 0 に結合し、共有結合またはイオン結合よりも弱い結合エネルギーで被覆活物質 1 0 0 に結合していると考えられる。

[0016] これまで、被覆活物質に含まれる水分は、できるだけ少ない方が望ましいと考えられていた。これは、被覆層に含まれる  $\text{Li}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{F}_6$  などのリチウム含有フッ化物と被覆活物質に含まれる水分とが反応することにより、被覆層の一部が変質し、変質した部分が正極活物質と被覆層との界面で抵抗層として機能すると考えられていたためである。しかし、本発明者らの検討により、被覆活物質には、むしろごく微量の水が含まれていることが望ましいことが新たに判明した。水分量  $\text{MC}_{180}$  が  $0 \text{ ppm} < \text{MC}_{180} \leq 600 \text{ ppm}$  を満たす場合、被覆活物質 1 0 0 には、被覆活物質 1 0 0 と後述する第 2 固体電解質とを混合して作製した正極材料を含む電池の初回充電の際に、両者の界面に適度な厚みを有する反応層が形成されるために十分な量の水分が化学結合している。水分量  $\text{MC}_{180}$  が  $60 \text{ ppm}$  よりも大きいと、形成される反応層の厚みが大きくなることにより、上述の抵抗層としての側面が大きくなり、電池の顕著な高抵抗化につながるため、好適ではない。反応層は、水分と第 2 固体電解質とが反応することにより形成される。適度な厚みを有する反応層は、被覆活物質 1 0 0 と第 2 固体電解質とを含む正極の劣化、例えば、被覆活物質 1 0 0 と第 2 固体電解質とが接触することによる熱力学的な反応、高電位に晒されることによる第 2 固体電解質の酸化分解などを抑制しうる。そのため、被覆活物質 1 0 0 によれば、電池の抵抗の増加を抑制できる。

[0017] なお、被覆活物質 1 0 0 を  $180^\circ\text{C}$  からさらに昇温した場合、被覆活物質 1 0 0 から放出される水分の量は急激に増加する。これは、被覆活物質 1 0 0 において、正極活物質 1 1 の表面近傍に存在する、 $\text{Li}$ 、 $\text{CO}_2$ 、および  $\text{H}_2\text{O}$  が反応して形成される中間体様の化合物などが分解して水分が脱離し始めるためと推察される。

[0018] 水分量  $\text{MC}_{180}$  は、例えば、カールフィッシャー法により測定することができ

る。例えば、水分量 $MC_{180}$ は、カールフィッシャー装置（カールフィッシャー水分計）を用いて、以下のようにして求められうる。

- [0019] 乾燥した窒素ガス雰囲気下において、測定試料である被覆活物質100の導入部を予め300℃で空焼きし、装置を安定化させる。「測定試料である被覆活物質100」は、被覆活物質100の粒子群を意味する。
- [0020] 装置の安定化後、導入部の温度を180℃に設定する。導入部の温度が180℃に到達したら、バックグラウンドの放出水分量（ $\mu\text{g}/\text{秒}$ ）を測定する。
- [0021] 続いて、導入部の温度を25℃に設定する。導入部の温度が25℃に到達したら、導入部に測定試料を導入する。25℃から120℃まで毎分10℃の昇温速度で測定試料を加熱し、測定試料に含まれる水分を気化させる。続いて、120℃から180℃まで毎分10℃の昇温速度で測定試料を加熱し、測定試料に含まれる水分を気化させる。気化させた水分をバックグラウンドの水分放出量以下の値になるまで電量滴定法で定量して積算することで、測定試料から放出された水分量の積算値を求める。水分量の積算値を測定試料の総質量で除することで、水分量 $MC_{180}$ を求める。
- [0022] 電池の抵抗の増加度合いは、「 $(R_2/R_1) \times 100 (\%)$ 」の指標によって表される。 $(R_2/R_1)$ は、耐久試験後の抵抗 $R_2$ を耐久試験前の抵抗 $R_1$ で除した値である。耐久試験は、例えば、電池を高温環境下に一定期間保存する試験である。抵抗 $R_1$ および抵抗 $R_2$ は、次の方法によって求められうる。被覆活物質100を含む正極材料を用いて作製した電池を25℃の恒温槽に配置し、充電および放電を行う。次に、所定の電圧に充電および放電を行う。その後、所定の電流値で1秒以上10秒以下の範囲の定電流放電を行う。このときの電圧降下、すなわち、放電前の開回路電圧と放電終了時の開回路電圧との差を放電電流値で除することにより耐久試験前の抵抗 $R_1$ を求める。続いて、適切な条件で耐久試験を実施する。耐久試験後、上述と同じように充放電の処理を行う。次に、所定の電圧に充電および放電を行う。その後、所定の電流値で1秒以上10秒以下の範囲の定電流放電を行う。このときの電

圧降下を放電電流値で除することにより耐久試験後の抵抗 $R_2$ を求める。

[0023] 水分量 $MC_{180}$ は、 $MC_{180} \leq 400 \text{ ppm}$ を満たしてもよい。このような構成によれば、被覆活物質100と第2固体電解質とを混合して正極材料を作製する際に、被覆活物質100の表面に適度な厚みを有する反応層が形成されやすい。その結果、電池の初期段階における抵抗の増加を抑制できる。

[0024] 水分量 $MC_{180}$ は、 $MC_{180} \leq 390 \text{ ppm}$ を満たしてもよく、 $MC_{180} \leq 380 \text{ ppm}$ を満たしてもよく、 $MC_{180} \leq 370 \text{ ppm}$ を満たしてもよく、 $MC_{180} \leq 360 \text{ ppm}$ を満たしてもよく、 $MC_{180} \leq 350 \text{ ppm}$ を満たしてもよく、さらに、 $MC_{180} \leq 343 \text{ ppm}$ を満たしてもよい。このような構成によれば、その結果、電池の初期段階における抵抗の増加をより抑制できる。

[0025] 水分量 $MC_{180}$ は、 $1 \text{ ppm} \leq MC_{180}$ を満たしてもよく、 $2 \text{ ppm} \leq MC_{180}$ を満たしてもよく、 $3 \text{ ppm} \leq MC_{180}$ を満たしてもよく、さらに、 $4 \text{ ppm} \leq MC_{180}$ を満たしてもよい。このような構成によれば、被覆活物質100と第2固体電解質とを混合して正極材料を作製する際に、被覆活物質100の表面の各所において均質に水分と第2固体電解質との反応が起こりやすく、被覆活物質100の表面に十分な厚みを有する反応層が形成されやすい。その結果、電池の抵抗の増加を抑制できる。

[0026] 水分量 $MC_{180}$ は、 $5 \text{ ppm} \leq MC_{180}$ を満たしてもよく、 $10 \text{ ppm} \leq MC_{180}$ を満たしてもよく、 $20 \text{ ppm} \leq MC_{180}$ を満たしてもよく、 $30 \text{ ppm} \leq MC_{180}$ を満たしてもよく、さらに、 $35 \text{ ppm} \leq MC_{180}$ を満たしてもよい。このような構成によれば、電池の抵抗の増加をより抑制できる。

[0027] 水分量 $MC_{180}$ は、 $50 \text{ ppm} \leq MC_{180}$ を満たしてもよく、さらに、 $58 \text{ ppm} \leq MC_{180}$ を満たしてもよい。このような構成によれば、電池の抵抗の増加をより一層抑制できる。

[0028] 水分量 $MC_{180}$ は、 $70 \text{ ppm} \leq MC_{180}$ を満たしてもよく、 $80 \text{ ppm} \leq MC_{180}$ を満たしてもよく、 $90 \text{ ppm} \leq MC_{180}$ を満たしてもよく、さらに、 $100 \text{ ppm} \leq MC_{180}$ を満たしてもよい。このような構成によれば、電池の抵抗の増加をさらに一層抑制できる。

[0029] (被覆材料)

被覆材料12は、正極活物質11に直接接している。被覆材料12は、第1固体電解質を含む。第1固体電解質は、イオン伝導性を有する。イオン伝導性は、典型的には、リチウムイオン伝導性である。

[0030] 第1固体電解質は、Li、M、およびXを含む。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つの元素である。Xは、ハロゲン元素である。このような組成を有する第1固体電解質は、優れた酸化耐性を有する。そのため、正極活物質11と接する第2固体電解質の酸化を抑制することができる。これにより、電池の抵抗の増加を抑制できる。

[0031] 本開示において、「半金属元素」は、B、Si、Ge、As、Sb、およびTeを含む。「金属元素」は、水素を除く周期表1族から12族に含まれる全ての元素、ならびに、B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S、およびSeを除く13族から16族に含まれる全ての元素を含む。すなわち、金属元素は、ハロゲン元素と無機化合物を形成した際にカチオンとなりうる元素群である。

[0032] 上述したように、第1固体電解質は、ハロゲン元素を含む。ハロゲン元素を含む固体電解質は、ハロゲン化物固体電解質とも称される。ハロゲン化物固体電解質は、優れた酸化耐性を有する。

[0033] Xは、Fであってもよい。Fを含むハロゲン化物固体電解質は、Fの高い電気陰性度に起因して優れた酸化耐性を有する。したがって、第1固体電解質を含む被覆材料12により正極活物質11の表面の少なくとも一部を被覆することで、正極活物質11と接する第2固体電解質の酸化をより抑制できる。これにより、電池の抵抗の増加をより抑制できる。

[0034] Mは、M1およびM2を含んでもよい。このとき、M1は、Ti、およびZrからなる群より選択される少なくとも1つであってもよく、M2は、Al、Y、Mg、およびCa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。このような組成を有する第1固体電解質では、結晶格子内に

イオン伝導に好適なカチオン骨格構造が形成されうる。したがって、第1固体電解質は、高いイオン伝導度を示す。高いイオン伝導度とは、例えば、 $1.0 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 以上である。すなわち、第1固体電解質は、例えば、 $1.0 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 以上のイオン伝導度を有しうる。

[0035] M2は、Alであってもよい。このような組成を有する第1固体電解質は、さらに高いイオン伝導度を示す。

[0036] M1は、Tiであってもよい。このような組成を有する第1固体電解質は、さらに高いイオン伝導度を示す。

[0037] 第1固体電解質は、実質的に、Li、Ti、Al、およびFからなってもよい。本開示において、「第1固体電解質は、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（すなわち、モル分率）は、95%以上であってもよい。第1固体電解質は、Li、Ti、Al、およびFのみからなってもよい。

[0038] 第1固体電解質は、下記の組成式(1)により表されてもよい。

[0039]  $\text{Li}_{6-(4-x-4y+my)b} (\text{Ti}_{1-x-y} \text{Al}_x \text{M}_3)_y \text{F}_{6-2z} \text{O}_z \cdots (1)$

[0040] ここで、M3はZr、Ni、Fe、およびCrからなる群より選択される少なくとも1つであり、mはM3の価数であり、 $0.1 < x < 0.9$ 、 $0 \leq y < 0.1$ 、 $0 \leq z < 0.1$ 、および、 $0.8 < b \leq 1.2$ 、を満たす。このような組成を有する第1固体電解質は、高いイオン伝導度を有し、かつ、工業的に生産性の高い方法で作製することができる。

[0041] 組成式(1)において、 $0.1 < x < 0.9$ 、 $y = 0$ 、 $z = 0$ 、および、 $0.8 < b \leq 1.2$ 、を満たしてもよい。このような組成を有する第1固体電解質は、より高いイオン伝導度を有する。

[0042] 組成式(1)において、 $0.1 \leq x \leq 0.7$ 、を満たしてもよい。

[0043] 組成式(1)におけるxの範囲の上限値および下限値は、0.1、0.3、0.4、0.5、0.6、0.65、0.67、0.7、0.8、および

0. 9の数値から選ばれる任意の組み合わせによって規定されうる。
- [0044] 組成式(1)におけるbの範囲の上限値および下限値は、0.8、0.9、0.94、1.0、1.06、1.1、および1.2の数値から選ばれる任意の組み合わせによって規定されうる。
- [0045] 第1固体電解質は、結晶質であってもよく、非晶質であってもよい。
- [0046] 第1固体電解質の形状は、特に限定されない。第1固体電解質の形状は、例えば、針状、球状、または楕円球状である。第1固体電解質の形状は、粒子状であってもよい。
- [0047] 第1固体電解質の形状が、例えば、粒子状(例えば、球状)である場合、第1固体電解質は、0.01  $\mu\text{m}$ 以上かつ100  $\mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有していてもよい。
- [0048] 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。
- [0049] 被覆材料12は、第1固体電解質を主成分として含んでいてもよく、第1固体電解質のみを含んでいてもよい。本開示において、「主成分」とは、質量比で最も多く含まれる成分を意味する。「第1固体電解質のみを含む」とは、不可避の不純物を除き、第1固体電解質以外の材料が意図的に添加されていないことを意味する。例えば、第1固体電解質の原料、第1固体電解質を作製する際に生じる副生成物などは、不可避の不純物に含まれる。被覆材料12の全体の質量に対する不可避の不純物の質量比率は、5%以下であってもよく、3%以下であってもよく、1%以下であってもよく、0.5%以下であってもよい。
- [0050] 被覆材料12は、硫黄を含んでいなくてもよい。
- [0051] 被覆材料12は、正極活物質11を一様に被覆していてもよい。
- [0052] 被覆材料12は、正極活物質11の表面の一部のみを被覆していてもよい。この場合、被覆材料12によって被覆されていない部分を介して正極活物質11の粒子同士が直接に接触するので、正極活物質11の粒子間の電子伝

導性が向上する。その結果、電池の高出力動作が可能となる。

[0053] 被覆材料 1 2 それ自体の形状は特に限定されない。例えば、板状、針状、球状、楕円球状などの被覆材料 1 2 の微粒子の集積により形成された薄膜が、正極活物質 1 1 の表面の少なくとも一部を被覆していてもよい。

[0054] 被覆材料 1 2 の薄膜の厚さは、例えば、1 nm 以上かつ 500 nm 以下である。被覆材料 1 2 の薄膜の厚さが適切に調整されていると、正極活物質 1 1 と第 2 固体電解質との接触が十分に抑制されうる。被覆材料 1 2 の薄膜の厚さは、例えば、被覆活物質 1 0 0 の粒子の断面を走査電子顕微鏡 (SEM) 観察することによって求めることができる。任意の複数の位置 (例えば、5 点) で測定された被覆材料 1 2 の薄膜の厚さの平均値を被覆材料 1 2 の薄膜の厚さとみなすことができる。

[0055] (正極活物質)

正極活物質 1 1 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 1 1 として、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属フッ化物、ポリアニオン材料、フッ素化ポリアニオン材料、遷移金属硫化物、遷移金属オキシ硫化物、遷移金属オキシ窒化物などが使用されうる。正極活物質 1 1 として、リチウム含有遷移金属酸化物を用いた場合には、電池の製造コストを低減でき、かつ、電池の平均放電電圧を向上させることができる。リチウム含有遷移金属酸化物としては、 $Li(Ni, Co, Al)O_2$ 、 $Li(Ni, Co, Mn)O_2$ 、または  $LiCoO_2$  などが挙げられる。

[0056] 本開示において、式中の元素を「(Ni, Co, Al)」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 つの元素を示す。すなわち、「(Ni, Co, Al)」は、「Ni、Co、および Al 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。

[0057] 正極活物質 1 1 は、例えば、粒子の形状を有する。正極活物質 1 1 の粒子の形状は特に限定されない。正極活物質 1 1 の粒子の形状は、球状、楕円球

状、鱗片状、または繊維状でありうる。

[0058] 正極活物質 11 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。正極活物質 11 のメジアン径が  $0.1 \mu\text{m}$  以上の場合、被覆活物質 100 と第 2 固体電解質とが良好な分散状態を形成しうる。この結果、電池の充放電特性が向上する。正極活物質 11 のメジアン径が  $100 \mu\text{m}$  以下の場合、正極活物質 11 の内部のリチウムの拡散速度が十分に確保される。このため、電池が高出力で動作しうる。

[0059] 正極活物質 11 は、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物を含んでいてもよい。ニリチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物は、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$  であってもよい。このような構成によれば、電池のエネルギー密度を高めることができる。

[0060]  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$  は、 $\text{Li}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、および  $\text{Al}$  の他に少なくとも 1 つの添加元素を含有するものを包含する。添加元素は、ホウ素 ( $\text{B}$ )、ナトリウム ( $\text{Na}$ )、マグネシウム ( $\text{Mg}$ )、珪素 ( $\text{Si}$ )、リン ( $\text{P}$ )、硫黄 ( $\text{S}$ )、カリウム ( $\text{K}$ )、カルシウム ( $\text{Ca}$ )、チタン ( $\text{Ti}$ )、バナジウム ( $\text{V}$ )、クロム ( $\text{Cr}$ )、マンガン ( $\text{Mn}$ )、鉄 ( $\text{Fe}$ )、銅 ( $\text{Cu}$ )、亜鉛 ( $\text{Zn}$ )、ガリウム ( $\text{Ga}$ )、ゲルマニウム ( $\text{Ge}$ )、ジルコニウム ( $\text{Zr}$ )、ニオブ ( $\text{Nb}$ )、モリブデン ( $\text{Mo}$ )、インジウム ( $\text{In}$ )、錫 ( $\text{Sn}$ )、タングステン ( $\text{W}$ )、ランタン ( $\text{La}$ )、セリウム ( $\text{Ce}$ ) から選ばれる少なくとも 1 つまたは 2 つ以上の元素でありうる。

[0061] <第 1 固体電解質の製造方法>

被覆材料 12 に含まれる第 1 固体電解質は、例えば、下記の方法によって製造されうる。

[0062] 目的とする組成を有するように、2 種以上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、 $\text{LiF}$ 、 $\text{TiF}_4$ 、および  $\text{AlF}_3$  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用意する。原料粉は、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予め調整されたモル比で混合されてもよい。

- [0063] 原料粉を混合した後、遊星型ボールミルのような混合装置内でメカノケミカルミリング法を用いて、原料粉を互いに反応させて、反応物を得る。得られた反応物を、さらに不活性ガス雰囲気中または真空中で焼成してもよい。
- [0064] あるいは、原料粉の混合物を不活性ガス雰囲気中で焼成して互いに反応させて、反応物を得てもよい。不活性ガスの例は、ヘリウム、窒素、またはアルゴンである。焼成は、真空中で行われてもよい。焼成工程では、原料粉の混合物を容器に入れて、加熱炉内で焼成してもよい。容器は、例えば、るつぼ、密閉容器、真空封管などである。
- [0065] これらの方法により、上記した組成を有する第1固体電解質が得られる。
- [0066] 第1固体電解質の組成は、例えば、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法、イオンクロマトグラフィー法などにより決定されうる。
- [0067] <被覆活物質の製造方法>
- 実施の形態1における被覆活物質100は、例えば、下記の方法により製造されうる。
- [0068] 所定の質量比率で正極活物質11の粉末と第1固体電解質を含む被覆材料12の粉末とを用意する。例えば、正極活物質11としてLi(Ni, Co, Al)O<sub>2</sub>の粉末、被覆材料12として第1固体電解質であるLi<sub>2.7</sub>Al<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>F<sub>6</sub>の粉末を用意する。これら2種の材料の混合物に機械的エネルギーを付与することにより、正極活物質11の表面の少なくとも一部に被覆材料12を被覆して、被覆活物質100を得ることができる。例えば、2種の材料を容器に入れて、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てもよい。例えば、2種の材料を容器に入れて、ジェット気流により2種の材料を衝突させてもよい。なお、正極活物質11の粉末と被覆材料12の粉末とは、適切な比率で混合される。
- [0069] 正極活物質11の粉末および被覆材料12の粉末の混合物に機械的エネルギーを付与する前に、混合物をミリング処理してもよい。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。材料の副反応を抑制するために、ミリング処理を乾燥雰囲気または不活性雰囲気下で行ってもよい

- 。
- [0070] 被覆活物質 100 は、乾式粒子複合法によって製造されてもよい。乾式粒子複合法による処理は、衝撃、圧縮、およびせん断からなる群より選択される少なくとも 1 つの機械的エネルギーを正極活物質 11 の粉末および被覆材料 12 の粉末の混合物に付与することを含む。
- [0071] 被覆活物質 100 の製造で使用される装置は、特に限定されない。装置は、正極活物質 11 の粉末および被覆材料 12 の粉末の混合物に、衝撃、圧縮、およびせん断など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、ジェットミル、「メカノフュージョン」（ホソカワミクロン社製）、「ノビルタ」（ホソカワミクロン社製）などの圧縮せん断式加工装置（粒子複合法装置）、「ハイブリダイゼーションシステム（高速気流中衝撃装置）」（奈良機械製作所製）、「バランスグラン」（フロイント・ターボ社製）などが挙げられる。
- [0072] 「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、および摩擦など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。
- [0073] 「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、粒子複合法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。
- [0074] 「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 11 と被覆材料 12 との複合粒子を作製することができる。ローターの回転速度、処理時間、仕込み量などの条件を適宜調節することができる。

[0075] 「ハイブリダイゼーションシステム」では、高速気流中に原料粉末を分散させながら、衝撃を主体とする力を作用させる。これにより、正極活物質 1 1 と被覆材料 1 2 との複合粒子を作製することができる。

[0076] 「バランスگران」は、粉体を外周から内周に向かって渦巻状に攪拌し、対流を促すチョッパーと、チョッパーと逆回転するアジテータースクレーパーとを備えている。チョッパーとアジテータースクレーパーとの作用により、混合物を均一に分散させて、正極活物質 1 1 と被覆材料 1 2 との複合粒子を作製することができる。

[0077] ただし、上記の装置による処理は、必須ではない。被覆活物質 1 0 0 は、乳鉢、ミキサーなどを用いて正極活物質 1 1 の粉末と被覆材料 1 2 との粉末を混合することによって製造されてもよい。スプレー法、スプレードライコート法、電析法、浸漬法、分散機を用いた機械混合法などの各種方法によって、正極活物質 1 1 の表面に被覆材料 1 2 を堆積させてもよい。

[0078] 例えば、被覆活物質 1 0 0 の製造工程を環境水分が少ない環境で行うことにより、水分量  $MC_{180}$  を上記範囲 ( $0 \text{ ppm} < MC_{180} \leq 600 \text{ ppm}$ ) に調節することができる。例えば、被覆活物質 1 0 0 の製造工程は、露点が  $-30^\circ\text{C}$  以下のドライエア環境下で行われてもよい。被覆活物質 1 0 0 の製造工程は、露点が  $-50^\circ\text{C}$  以下のドライエア環境下で行われてもよい。

[0079] 例えば、正極活物質 1 1 の表面の少なくとも一部に被覆材料 1 2 を被覆した後、環境水分が少ない環境で一時的に保管することにより、水分量  $MC_{180}$  を上記範囲 ( $0 \text{ ppm} < MC_{180} \leq 600 \text{ ppm}$ ) に調節してもよい。例えば、正極活物質 1 1 の表面の少なくとも一部に被覆材料 1 2 を被覆した後、露点が  $-30^\circ\text{C}$  以下のドライエア環境下の密閉容器内に保管してもよい。露点が  $-50^\circ\text{C}$  以下のドライエア環境下の密閉容器内に保管してもよい。

[0080] (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。

[0081] [正極材料]

図2は、実施の形態2における正極材料200の概略構成を示す断面図である。

- [0082] 正極材料200は、実施の形態1における被覆活物質100、および第2固体電解質21を含む。正極材料200は、被覆活物質100を含むので、電池の抵抗の増加の抑制に適している。
- [0083] 被覆活物質100の正極活物質11は、被覆材料12によって第2固体電解質21から隔てられている。正極活物質11は第2固体電解質21に直接接触していなくてもよい。被覆材料12がイオン伝導性を有するためである。
- [0084] 第2固体電解質21は、被覆活物質100の被覆材料12に含まれる第1固体電解質とは異なる組成を有していてもよく、同じ組成を有していてもよい。
- [0085] 第2固体電解質21は、ハロゲン化物固体電解質、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、高分子固体電解質、および錯体水素化物固体電解質からなる群より選択される少なくとも1つを含んでいてもよい。第2固体電解質21は、硫化物固体電解質を含んでいてもよい。第2固体電解質21によれば、正極材料200において、高いイオン伝導度を実現できる。
- [0086] ハロゲン化物固体電解質としては、例えば、 $Li_3REX_6$ 、 $Li_3(Al, Ga, In)X_6$ 、 $Li_2MgX_4$ 、 $Li_2FeX_4$ 、 $Li(Al, Ga, In)X_4$ 、 $LiI$ などが用いられうる。ここで、XはCl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つであり、REは希土類元素からなる群より選択される少なくとも1つである。
- [0087] 硫化物固体電解質としては、例えば、 $Li_2S-P_2S_5$ 、 $Li_2S-SiS_2$ 、 $Li_2S-B_2S_3$ 、 $Li_2S-GeS_2$ 、 $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$ 、 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ などが用いられうる。これらに、 $LiX$ 、 $Li_2O$ 、 $MO_q$ 、 $Li_pMO_q$ などが添加されてもよい。「 $LiX$ 」における元素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。「 $MO_q$ 」および「 $Li_pMO_q$ 」における元素Mは、P、Si、Ge、B、Al、Ga、In、

Fe、およびZnからなる群より選択される少なくとも1種の元素である。

「 $MO_q$ 」および「 $Li_pMO_q$ 」におけるpおよびqは、それぞれ独立な自然数である。

[0088] 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、ならびに、 $LiBO_2$ および $Li_3BO_3$ などのLi-B-O化合物をベース材料に、 $Li_2SO_4$ 、 $Li_2CO_3$ などの材料が添加されたガラスまたはガラスセラミックスなどが用いられうる。

[0089] 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などが用いられうる。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、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、例えば、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSO_3CF_3$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、 $LiN(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)$ 、 $LiC(SO_2CF_3)_3$ 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つのリチウム塩が単独で使用されてもよいし、これらから選択される2つ以上のリチウム塩の混合物が使用されてもよい。

[0090] 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。

[0091] 第2固体電解質21は、固体電解質として挙げられた材料から選択される2つ以上を含んでいてもよい。第2固体電解質21は、例えば、ハロゲン化合物固体電解質と硫化物固体電解質とを含んでいてもよい。

[0092] 第2固体電解質21は、固体電解質を合成する際に用いられる出発原料、

副生成物、分解生成物などの不可避の不純物を含んでいてもよい。

[0093] 第2固体電解質21の形状は特に限定されず、針状、球状、楕円球状などであってもよい。第2固体電解質21の形状は、粒子状であってもよい。

[0094] 第2固体電解質21の形状が、例えば、粒子状（例えば、球状）である場合、当該固体電解質は、0.1  $\mu\text{m}$ 以上かつ100  $\mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有していてもよい。この範囲のメジアン径を有する場合、正極材料200において、被覆活物質100と第2固体電解質21の分散状態が良好になる。

[0095] 第2固体電解質21のメジアン径は10  $\mu\text{m}$ 以下であってもよい。この場合、正極材料200において、被覆活物質100と第2固体電解質21の分散状態がより良好になる。

[0096] 第2固体電解質21のメジアン径は、被覆活物質100のメジアン径よりも小さくてもよい。この場合、正極材料200において、被覆活物質100と第2固体電解質21の分散状態がより良好になる。

[0097] 正極材料200において、被覆活物質100と第2固体電解質21とは、互いに接触していてもよい。このとき、被覆材料12と第2固体電解質21とは、互いに接触する。

[0098] 正極材料200は、複数の第2固体電解質21の粒子と、複数の被覆活物質100の粒子と、を含んでいてもよい。つまり、正極材料200は、被覆活物質100の粉末、および第2固体電解質21の粉末の混合物でありうる。

[0099] 正極材料200において、被覆活物質100の含有量と第2固体電解質21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。

[0100] 正極材料200には、粒子同士の密着性を向上する目的で、結着剤が含まれていてもよい。結着剤は、正極を構成する材料の結着性を向上するために用いられる。結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリ

ル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリエーテルサルフォン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロースなどが挙げられる。また、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ブタジエン、スチレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸エステル、アクリル酸、およびヘキサジエンからなる群より選択される2つ以上のモノマーの共重合体も使用されうる。これらから選ばれる1つが単独で使用されてもよく、2つ以上が組み合わせられて使用されてもよい。

[0101] 結着性に優れるという理由から、結着剤は、エラストマーであってもよい。エラストマーは、ゴム弾性を有するポリマーである。結着剤として用いられるエラストマーは、熱可塑性エラストマーであってもよく、熱硬化性エラストマーであってもよい。結着剤は、熱可塑性エラストマーを含んでいてもよい。熱可塑性エラストマーとして、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン (SEBS)、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン (SEPS)、スチレン-エチレン-エチレン-プロピレン-スチレン (SEEPS)、ブチレンゴム (BR)、イソプレングム (IR)、クロロプレングム (CR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム (NBR)、スチレン-ブチレンゴム (SBR)、スチレン-ブタジエン-スチレン (SBS)、スチレン-イソプレレン-スチレン (SIS)、水素化イソプレングム (HIR)、水素化ブチルゴム (HIBR)、水素化ニトリルゴム (HNBR)、水素化スチレン-ブチレンゴム (HSBR)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) などが挙げられる。これらから選ば

れる1つが単独で使用されてもよく、2つ以上が組み合わされて使用されてもよい。

[0102] 正極材料200は、電子伝導性を高める目的で導電助剤を含んでいてもよい。導電助剤としては、例えば、天然黒鉛または人造黒鉛のグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維または金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウムなどの金属粉末類、酸化亜鉛またはチタン酸カリウムなどの導電性ウイスカー類、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挙げられる。炭素導電助剤を用いた場合、低コスト化を図ることができる。

[0103] 上記の導電助剤は、被覆活物質100の被覆材料12に含まれていてもよい。

[0104] <正極材料の製造方法>

正極材料200は、被覆活物質100と第2固体電解質21とを混合することによって得られる。被覆活物質100と第2固体電解質21とを混合する方法は、特に限定されない。乳鉢などの器具を用いて被覆活物質100と第2固体電解質21とを混合してもよく、ボールミルなどの混合装置を用いて被覆活物質100と第2固体電解質21とを混合してもよい。

[0105] (実施の形態3)

以下、実施の形態3が説明される。実施の形態1および2と重複する説明は、適宜、省略される。

[0106] 実施の形態3における電池は、正極、セパレーター部、および負極を備える。セパレーター部は、正極および負極の間に位置する。正極は、実施の形態2における正極材料200を含む。このような構成によれば、電池の抵抗の増加が抑制されるので、電池の耐久性が向上する。

[0107] セパレーター部は、固体電解質を含む電解質層であってもよく、電解液が含浸されたセパレーターであってもよい。

[0108] 図3は、実施の形態3における電池300の概略構成を示す断面図である

- 。
- [0109] 電池300は、正極31、電解質層32、および負極33を備える。電解質層32は、正極31と負極33との間に配置されている。電池300において、セパレータ一部は電解質層32である。正極31は、実施の形態2における正極材料200を含む。このような構成によれば、電池300の抵抗の増加が抑制されるので、電池300の耐久性が向上する。
- [0110] 正極31および負極33のそれぞれの厚さは、10 $\mu$ m以上かつ500 $\mu$ m以下であってもよい。正極31および負極33の厚さが10 $\mu$ m以上である場合、十分な電池300のエネルギー密度が確保されうる。正極31および負極33の厚さが500 $\mu$ m以下である場合、電池300の高出力での動作を実現しうる。
- [0111] 電解質層32は、電解質材料を含む層である。電解質層32は、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、ハロゲン化物固体電解質、高分子固体電解質、および錯体水素化物固体電解質からなる群より選択される少なくとも1つの固体電解質を含んでいてもよい。各固体電解質の詳細は、実施の形態2で説明した通りである。
- [0112] 電解質層32の厚さは、1 $\mu$ m以上かつ300 $\mu$ m以下であってもよい。電解質層32の厚さが1 $\mu$ m以上の場合には、正極31と負極33とをより確実に分離することができる。電解質層32の厚さが300 $\mu$ m以下の場合には、電池300の高出力での動作を実現しうる。
- [0113] 負極33は、負極活物質として、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵かつ放出する特性を有する材料を含む。
- [0114] 負極活物質として、金属材料、炭素材料、酸化物、窒化物、錫化合物、珪素化合物などが使用されうる。金属材料は、単体の金属であってもよい。あるいは、金属材料は、合金であってもよい。金属材料として、リチウム金属、リチウム合金などが挙げられる。炭素材料として、天然黒鉛、コークス、黒鉛化途上炭素、炭素繊維、球状炭素、人造黒鉛、非晶質炭素などが挙げられる。容量密度の観点から、珪素（Si）、錫（Sn）、珪素化合物、錫化

合物などが好適に使用されうる。

[0115] 負極活物質の粒子のメジアン径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $100\ \mu\text{m}$ 以下であってよい。

[0116] 負極33は、固体電解質などの他の材料を含んでいてもよい。固体電解質としては、実施の形態2で説明した材料を使用することができる。

[0117] 電池300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。

[0118] (他の実施の形態)

(付記)

以上の実施の形態の記載により、下記の技術が開示される。

[0119] (技術1)

正極活物質と、

第1固体電解質を含み、前記正極活物質の表面の少なくとも一部を被覆する被覆材料と、

を備えた被覆活物質であって、

前記第1固体電解質は、Li、M、およびXを含み、

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つの元素であり、

Xは、ハロゲン元素であり、

前記被覆活物質を $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで昇温したときに前記被覆活物質から放出される水分量の積算値を前記被覆活物質の総質量で除した値を $MC_{180}$ と定義したとき、

$0\ \text{ppm} < MC_{180} \leq 600\ \text{ppm}$ 、

を満たす、

被覆活物質。

[0120] 技術1の被覆活物質では、電池の抵抗の増加を抑制できる。

[0121] (技術2)

$MC_{180} \leq 400\ \text{ppm}$ 、を満たす、技術1に記載の被覆活物質。このような

構成によれば、電池の初期段階における抵抗の増加を抑制できる。

[0122] (技術3)

$1 \text{ ppm} \leq \text{MC}_{180}$ 、を満たす、技術1または2に記載の被覆活物質。このような構成によれば、電池の抵抗の増加を抑制できる。

[0123] (技術4)

$30 \text{ ppm} \leq \text{MC}_{180}$ 、を満たす、技術1から3のいずれか一項に記載の被覆活物質。このような構成によれば、電池の抵抗の増加をより抑制できる。

[0124] (技術5)

$50 \text{ ppm} \leq \text{MC}_{180}$ 、を満たす、技術1から4のいずれか一項に記載の被覆活物質。このような構成によれば、電池の抵抗の増加をより一層抑制できる。

[0125] (技術6)

Xは、Fである、技術1から5のいずれか一項に記載の被覆活物質。このような構成によれば、正極活物質と接する他の固体電解質の酸化を抑制できる。これにより、電池の抵抗の増加を抑制できる。

[0126] (技術7)

Mは、M1およびM2を含み、M1は、Ti、およびZrからなる群より選択される少なくとも1つであり、M2は、Al、Y、Mg、およびCaからなる群より選択される少なくとも1つである、技術1から6のいずれか一項に記載の被覆活物質。このような構成によれば、第1固体電解質は、高いイオン伝導度を示す。

[0127] (技術8)

M2は、Alである、技術7に記載の被覆活物質。このような構成によれば、第1固体電解質は、さらに高いイオン伝導度を示す。

[0128] (技術9)

M1は、Tiである、技術7または8に記載の被覆活物質。このような構成によれば、第1固体電解質は、さらに高いイオン伝導度を示す。

[0129] (技術10)

前記第1固体電解質は、下記の組成式(1)により表され、



ここで、M3はZr、Ni、Fe、およびCrからなる群より選択される少なくとも1つであり、mはM3の価数であり、

$$0.1 < x < 0.9、$$

$$0 \leq y < 0.1、$$

$$0 \leq z < 0.1、および、$$

$$0.8 < b \leq 1.2、$$

を満たす、技術1から9のいずれか一項に記載の被覆活物質。このような構成によれば、第1固体電解質は、高いイオン伝導度を有し、かつ、工業的に生産性の高い方法で作製することができる。

[0130] (技術11)

0.1 < x < 0.9、y = 0、z = 0、および、0.8 < b ≤ 1.2、を満たす、技術10に記載の被覆活物質。このような構成によれば、第1固体電解質は、より高いイオン伝導度を有する。

[0131] (技術12)

技術1から11のいずれか一項に記載の被覆活物質と、前記第1固体電解質とは異なる組成を有する第2固体電解質と、を備えた、正極材料。

[0132] 技術12の正極材料は、被覆活物質を含むので、電池の抵抗の増加の抑制に適している。

[0133] (技術13)

前記第2固体電解質は、硫化物固体電解質を含む、技術12に記載の正極材料。このような構成によれば、正極材料において、高いイオン伝導度を実現できる。

[0134] (技術14)

技術12に記載の正極材料を含む正極を備えた電池。

[0135] 技術14の電池によれば、電池の抵抗の増加が抑制されるので、電池の耐

久性が向上する。

[0136] (技術15)

技術12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配置された電解質層と、

を備えた、電池。

[0137] 技術15の電池によれば、電池の抵抗の増加が抑制されるので、電池の耐久性が向上する。

### 実施例

[0138] 以下、実施例および参考例を用いて、本開示の詳細が説明される。ただし、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

[0139] 《実施例1》

[正極活物質]

正極活物質として、メジアン径5 $\mu$ mのLi(NiCoAl)O<sub>2</sub>(以下、NCAと表記する)を用いた。

[0140] [被覆材料(第1固体電解質)の作製]

露点-60°C以下のアルゴングローブボックス内で、原料粉末であるLiF、TiF<sub>4</sub>、およびAlF<sub>3</sub>をLiF:TiF<sub>4</sub>:AlF<sub>3</sub>=2.7:0.3:0.7のモル比で秤量した。これらを乳鉢で粉碎して混合して混合物を得た。得られた混合粉は、遊星型ボールミル(フリッチュ社製、P-7型)を用い、12時間、500rpmでミリング処理された。このようにして、ハロゲン化物固体電解質の粉末が得られた。得られたハロゲン化物固体電解質は、Li<sub>2.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>Al<sub>0.7</sub>F<sub>6</sub>(以下、LTAfと表記する)により表される組成を有していた。得られたLTAfを実施例1の被覆材料(第1固体電解質)とした。

[0141] [被覆活物質の作製]

正極活物質としてのNCAの表面上に、被覆材料としてのLTAfを被覆した。LTAfによる薄膜は、粒子複合化装置(NOBS-MINI、ホソカ

ワミクロン社製)を用いた圧縮せん断処理により形成した。具体的には、NCAとLTA Fとを97.3:2.7の重量比となるように秤量し、ブレードクリアランス:2mm、回転数:6000rpm、処理時間:50分の条件で処理した。これにより、NCAの表面上にLTA Fを被覆して薄膜を形成した。その後、温度約20℃、湿度約20%のドラフトチャンバー内に48時間静置することで、被覆活物質が含有する水分量を調整した。以上により、実施例1の被覆活物質を得た。

[0142] [第2固体電解質の作製]

露点-60℃以下のアルゴングローブボックス内で、原料粉末である $Li_2S$ と $P_2S_5$ とをモル比で $Li_2S:P_2S_5=75:25$ となるように秤量した。これらを乳鉢で粉碎および混合して混合物を得た。その後、遊星型ボールミル(フリッチュ社製、P-7型)を用い、10時間、510rpmの条件で混合物をミリング処理した。これにより、ガラス状の固体電解質を得た。ガラス状の固体電解質について、不活性雰囲気中、270℃、2時間の条件で熱処理した。これにより、ガラスセラミックス状の硫化物固体電解質である $Li_2S-P_2S_5$ (以下、LPSと表記する)を得た。得られたLPSを実施例1の第2固体電解質とした。

[0143] [正極材料の作製]

アルゴングローブボックス内で、被覆活物質と第2固体電解質としてのLPSとの体積比率が60:40となるように、被覆活物質およびLPSを秤量した。さらに、繊維状導電助剤(レゾナック・パッケージング社製、VGC F(登録商標)-H)を、NCAの質量に対して1.5質量%に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の正極材料を作製した。

[0144] <<実施例2>>

NCAの表面上にLTA Fを被覆した後、温度約20℃、露点約-30℃のドライエアー環境下に5分間静置することで、被覆活物質が含有する水分量を調整した。これを除いて実施例1と同じ方法で、実施例2の被覆活物質

を得た。実施例2の被覆活物質を用いて実施例1と同じ方法で、実施例2の正極材料を作製した。

[0145] <<実施例3>>

NCAの表面上にLTAfを被覆した後、温度約20℃、露点約-30℃のドライエアー環境下に1時間静置することで、被覆活物質が含有する水分量を調整した。これを除いて実施例1と同じ方法で、実施例3の被覆活物質を得た。実施例3の被覆活物質を用いて実施例1と同じ方法で、実施例3の正極材料を作製した。

[0146] <<実施例4>>

NCAの表面上にLTAfを被覆した後、温度約20℃、露点約-30℃のドライエアー環境下に6時間静置することで、被覆活物質が含有する水分量を調整した。これを除いて実施例1と同じ方法で、実施例4の被覆活物質を得た。実施例4の被覆活物質を用いて実施例1と同じ方法で、実施例4の正極材料を作製した。

[0147] <<実施例5>>

NCAの表面上にLTAfを被覆した後、温度約20℃、露点約-30℃のドライエアー環境下に12時間静置することで、被覆活物質が含有する水分量を調整した。これを除いて実施例1と同じ方法で、実施例5の被覆活物質を得た。実施例5の被覆活物質を用いて実施例1と同じ方法で、実施例5の正極材料を作製した。

[0148] <<実施例6>>

NCAの表面上にLTAfを被覆した後、温度約20℃、湿度約20%のドラフトチャンバー内に24時間静置することで、被覆活物質が含有する水分量を調整した。これを除いて実施例1と同じ方法で、実施例6の被覆活物質を得た。実施例6の被覆活物質を用いて実施例1と同じ方法で、実施例6の正極材料を作製した。

[0149] <<実施例7>>

NCAの表面上にLTAfを被覆した後、温度約20℃、露点約-20℃

のドライエアー環境下に10分間静置することで、被覆活物質が含有する水分量を調整した。これを除いて実施例1と同じ方法で、実施例7の被覆活物質を得た。実施例7の被覆活物質を用いて実施例1と同じ方法で、実施例7の正極材料を作製した。

[0150] <<実施例8>>

NCAの表面上にLTAfを被覆した後、温度約20℃、露点約-20℃のドライエアー環境下に20分間静置することで、被覆活物質が含有する水分量を調整した。これを除いて実施例1と同じ方法で、実施例8の被覆活物質を得た。実施例8の被覆活物質を用いて実施例1と同じ方法で、実施例8の正極材料を作製した。

[0151] <<実施例9>>

NCAの表面上にLTAfを被覆した後、温度約20℃、露点約-50℃のドライエアー環境下に5分間静置することで、被覆活物質が含有する水分量を調整した。これを除いて実施例1と同じ方法で、実施例9の被覆活物質を得た。実施例9の被覆活物質を用いて実施例1と同じ方法で、実施例9の正極材料を作製した。

[0152] <<実施例10>>

NCAの表面上にLTAfを被覆した後、温度約20℃、露点約-50℃のドライエアー環境下に10分間静置することで、被覆活物質が含有する水分量を調整した。これを除いて実施例1と同じ方法で、実施例10の被覆活物質を得た。実施例10の被覆活物質を用いて実施例1と同じ方法で、実施例10の正極材料を作製した。

[0153] <<実施例11>>

NCAの表面上にLTAfを被覆した後、温度約20℃、露点約-30℃のドライエアー環境下に12時間静置し、さらに温度140℃の真空乾燥炉で14日間乾燥することで、被覆活物質が含有する水分量を調整した。これを除いて実施例1と同じ方法で、実施例11の被覆活物質を得た。実施例11の被覆活物質を用いて実施例1と同じ方法で、実施例11の正極材料を作

製した。

[0154] <<比較例 1 >>

NCAの表面上にL T A Fを被覆した材料を比較例 1 の被覆活物質とした。すなわち、比較例 1 では、NCAの表面上にL T A Fを被覆した後、水分量の調整を行わなかった。比較例 1 の被覆活物質を用いて実施例 1 と同じ方法で、比較例 1 の正極材料を作製した。

[0155] (被覆活物質の水分量の測定)

実施例および比較例の各被覆活物質について、実施の形態 1 で説明したカールフィッシャー法により、水分量 $MC_{180}$ を求めた。被覆活物質の水分量の測定には、カールフィッシャー水分計 (HIRANUMA社製、EV-2010) を用いた。結果を表 1 に示す。

[0156] さらに、参照値として、実施例および比較例の各被覆活物質について、被覆活物質を $25^{\circ}\text{C}$ から $120^{\circ}\text{C}$ まで昇温したときに被覆活物質から放出される水分量の積算値を被覆活物質の総質量で除した値である $MC_{120}$ を求めた。結果を表 1 に示す。水分量 $MC_{120}$ は、以下の方法により求めた。実施の形態 1 で説明したカールフィッシャー法において、 $25^{\circ}\text{C}$ から $120^{\circ}\text{C}$ まで毎分 $10^{\circ}\text{C}$ の昇温速度で測定試料を加熱し、測定試料に含まれる水分を気化させた。気化させた水分をバックグラウンドの水分放出量以下の値になるまで電量滴定法で定量して積算することで、被覆活物質から放出された水分量の積算値を求め、水分量の積算値を被覆活物質の総質量で除した。なお、被覆活物質を $25^{\circ}\text{C}$ から $120^{\circ}\text{C}$ まで昇温したときに被覆活物質から放出される水分は、主に被覆活物質の表面に物理的に吸着している水分であると推察される。

[0157] なお、比較例 1 の被覆活物質の水分量 $MC_{180}$ および水分量 $MC_{120}$ はいずれも、 $0\text{ ppm}$ であった。これは、比較例 1 の被覆活物質が含有する水分量が、カールフィッシャー水分計の検出限界以下であったことを表している。

[0158] [電池の作製]

実施例および比較例の各被覆活物質を用いて、下記の工程を実施した。

[0159] 露点 $-60^{\circ}\text{C}$ 以下のアルゴングローブボックス内において、 $5\text{ mg}$ のNC

Aが含まれるように正極材料を秤量した。絶縁性外筒の中に、L P Sと正極材料とをこの順に積層した。得られた積層体を720 MP aの圧力で加圧成形した。次に、L P Sの層に接するように金属リチウムを配置し、再度40 MP aの圧力にて加圧成形した。これにより、正極、電解質層、および負極からなる積層体を作製した。次に、積層体の上下にステンレス鋼製の集電体を配置した。各集電体に集電リードを取り付けた。次に、絶縁性フェルールを用いて外筒を密閉することで、外筒の内部を外気雰囲気から遮断した。以上の工程を経て、実施例および比較例の電池を作製した。4本のボルトで電池を上下から拘束することで、電池に面圧150 MP aの圧力を印加した。

[0160] (電池の抵抗の測定)

実施例および比較例の各電池を用いて、以下の条件で、電池の抵抗を測定した。

[0161] 電池を25℃の恒温槽に配置した。電池の理論容量に対して0.05 Cレート(20時間率)となる電流値50 μ Aで電圧4.25 Vに達するまで電池を定電流充電した。その後、電池の理論容量に対して0.05 Cレート(20時間率)となる電流値50 μ Aで電圧3.75 Vに達するまで電池を定電流放電した。その後、電池の理論容量に対して46.4 Cレートとなる電流値46.4 mAで2秒間の定電流放電を行った。このときの電圧降下量を放電電流値で除することにより耐久試験前の抵抗 $R_1$ を求めた。

[0162] 続いて、耐久試験を実施した。まず、恒温槽の温度を25℃から60℃に変更して、電池を4.02 Vに充電した状態で1週間保存した。

[0163] 保存後、恒温槽の温度を25℃に変更して、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50 μ Aで電圧4.25 Vに達するまで電池を定電流充電した。その後、電池の理論容量に対して0.05 Cレート(20時間率)となる電流値50 μ Aで電圧3.75 Vに達するまで電池を定電流放電した。その後、電池の理論容量に対して46.4 Cレートとなる電流値46.4 mAで2秒間の定電流放電を行った。このときの電圧降下量を放電電流値で除することにより耐久試験後の抵抗 $R_2$ を求めた。

[0164] 耐久試験後の抵抗 $R_2$ を耐久試験前の抵抗 $R_1$ で除した値 $(R_2/R_1) \times 100$  (%)を表1に示す。

[0165] [表1]

	MC <sub>120</sub> (ppm)	MC <sub>180</sub> (ppm)	$(R_2/R_1) \times 100$ (%)
実施例1	464	343	100.4
実施例2	1	4	112.0
実施例3	24	39	111.1
実施例4	34	58	110.4
実施例5	63	130	109.2
実施例6	302	187	102.5
実施例7	4	35	110.7
実施例8	15	49	110.8
実施例9	0	1	112.1
実施例10	0	3	111.8
実施例11	3	94	108.8
比較例1	0	0	112.4

[0166] 《考察》

表1に示すように、水分量MC<sub>180</sub>が0 ppm < MC<sub>180</sub> ≤ 600 ppmを満たす実施例1から11の電池では、水分量MC<sub>180</sub>が0 ppmの比較例1の電池に比べて、 $(R_2/R_1) \times 100$ が低く抑えられていた。これは、水分量MC<sub>180</sub>が適切な範囲に調節されることで、被覆活物質と第2固体電解質とを混合して作製した正極材料を含む電池の初回充電の際に、両者の界面に均質な反応層が形成され、これにより、電池の抵抗の増加が抑制されたためと推察される。

[0167] 実施例9と比較例1との比較からは、水分量MC<sub>180</sub>が1 ppm以上であると、電池の抵抗の増加が抑制されることが理解される。これは、被覆活物質と第2固体電解質とを混合する際に、被覆活物質の表面に形成される反応層の均質性が向上するためと推察される。

[0168] 実施例7と、実施例2および比較例1とを比較すると、水分量MC<sub>180</sub>が30 ppm以上であると、電池の抵抗の増加がより抑制されることが理解される。これは、被覆活物質と第2固体電解質とを混合する際に、被覆活物質の表

面に形成される反応層の均質性がより向上するためと推察される。

[0169] 実施例4と、実施例2から3および比較例1とを比較すると、水分量 $MC_{180}$ が50ppm以上であると、電池の抵抗の増加がより一層抑制されることが理解される。これは、被覆活物質と第2固体電解質とを混合する際に、被覆活物質の表面に形成される反応層の均質性がより一層向上するためと推察される。

[0170] 実施例5と、実施例2から4および比較例1とを比較すると、水分量 $MC_{180}$ が120ppm以上であると、電池の抵抗の増加がさらに抑制されることが理解される。これは、被覆活物質と第2固体電解質とを混合する際に、被覆活物質の表面に形成される反応層の厚みが比較的厚くなるためと推察される。

[0171] 実施例6と、実施例2から5および比較例1とを比較すると、水分量 $MC_{180}$ が180ppm以上であると、電池の抵抗の増加がさらに一層抑制されることが理解される。これは、被覆活物質と第2固体電解質とを混合する際に、被覆活物質の表面に形成される反応層の厚みが十分に厚くなるためと推察される。

[0172] 実施例1と、実施例2から6および比較例1とを比較すると、水分量 $MC_{180}$ が340ppm以上であると、電池の抵抗の増加がさらに一層抑制されることが理解される。これは、被覆活物質の各所における反応層の均質性と厚みとが適切になるためと推察される。

[0173] 水分量 $MC_{180}$ は、120°Cを超える比較的高温な温度領域において被覆活物質100から脱離する水分の量である。当該水分は、主に被覆活物質100と化学結合している水分であると推察される。したがって、正極活物質として、NCA以外の、例えば、 $Li(NiCoMn)O_2$ 、 $LiCoO_2$ などを用いた場合にも、本実施例の結果と同じ傾向が見られることが推察される。

[0174] なお、実施例1から8および11と、実施例9から10との比較からは、水分量 $MC_{120}$ が0ppmであっても、水分量 $MC_{180}$ が $0ppm < MC_{180} \leq 600ppm$ を満たせば、電池の抵抗の増加が抑制される効果が得られることが

理解される。 $(MC_{120} + MC_{180})$  は、 $1 \text{ ppm} \leq MC_{120} + MC_{180} \leq 1000 \text{ ppm}$ 、を満たしていてもよく、 $1 \text{ ppm} \leq MC_{120} + MC_{180} \leq 900 \text{ ppm}$ 、を満たしていてもよく、 $1 \text{ ppm} \leq MC_{120} + MC_{180} \leq 810 \text{ ppm}$ 、を満たしていてもよい。

#### 産業上の利用可能性

[0175] 本開示の技術は、例えば、リチウム二次電池に有用である。

## 請求の範囲

- [請求項1] 正極活物質と、  
第1固体電解質を含み、前記正極活物質の表面の少なくとも一部を被覆する被覆材料と、  
を備えた被覆活物質であって、  
前記第1固体電解質は、Li、M、およびXを含み、  
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つの元素であり、  
Xは、ハロゲン元素であり、  
前記被覆活物質を120℃から180℃まで昇温したときに前記被覆活物質から放出される水分量の積算値を前記被覆活物質の総質量で除した値を $MC_{180}$ と定義したとき、  
 $0 \text{ ppm} < MC_{180} \leq 600 \text{ ppm}$ 、  
を満たす、  
被覆活物質。
- [請求項2]  $MC_{180} \leq 400 \text{ ppm}$ 、  
を満たす、  
請求項1に記載の被覆活物質。
- [請求項3]  $1 \text{ ppm} \leq MC_{180}$ 、  
を満たす、  
請求項1に記載の被覆活物質。
- [請求項4]  $30 \text{ ppm} \leq MC_{180}$ 、  
を満たす、  
請求項1に記載の被覆活物質。
- [請求項5]  $50 \text{ ppm} \leq MC_{180}$ 、  
を満たす、  
請求項1に記載の被覆活物質。
- [請求項6] Xは、Fである、

請求項1に記載の被覆活物質。

[請求項7]

Mは、M1およびM2を含み、

M1は、Ti、およびZrからなる群より選択される少なくとも1つであり、

M2は、Al、Y、Mg、およびCaからなる群より選択される少なくとも1つである、

請求項1に記載の被覆活物質。

[請求項8]

M2は、Alである、

請求項7に記載の被覆活物質。

[請求項9]

M1は、Tiである、

請求項7に記載の被覆活物質。

[請求項10]

前記第1固体電解質は、下記の組成式(1)により表され、



ここで、M3はZr、Ni、Fe、およびCrからなる群より選択される少なくとも1つであり、mはM3の価数であり、

$$0.1 < x < 0.9、$$

$$0 \leq y < 0.1、$$

$$0 \leq z < 0.1、および、$$

$$0.8 < b \leq 1.2、$$

を満たす、請求項1に記載の被覆活物質。

[請求項11]

$$0.1 < x < 0.9、$$

$$y = 0、$$

$$z = 0、および、$$

$$0.8 < b \leq 1.2、$$

を満たす、請求項10に記載の被覆活物質。

[請求項12]

請求項1から11のいずれか一項に記載の被覆活物質と、

前記第1固体電解質とは異なる組成を有する第2固体電解質と、  
を備えた、正極材料。

- [請求項13] 前記第2固体電解質は、硫化物固体電解質を含む、  
請求項12に記載の正極材料。
- [請求項14] 請求項12に記載の正極材料を含む正極を備えた電池。
- [請求項15] 請求項12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配置された電解質層と、  
を備えた、電池。

[図1]

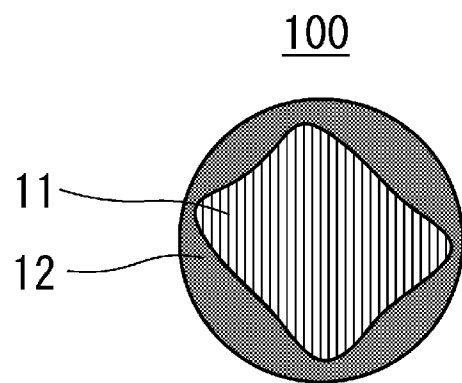


FIG. 1

[図2]

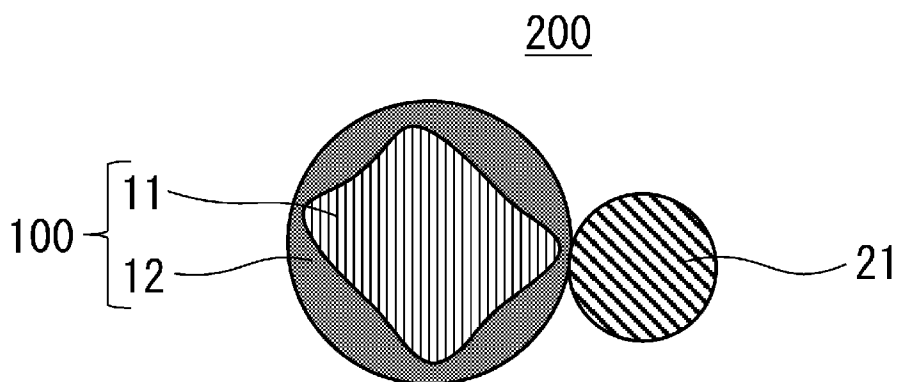


FIG. 2

[図3]

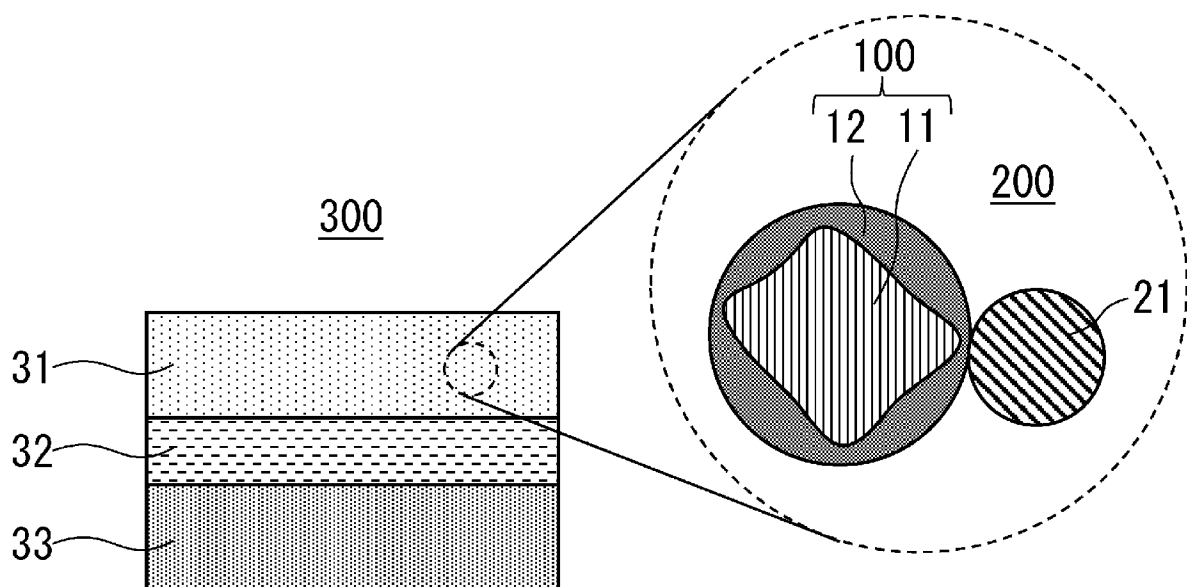


FIG. 3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/017532

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01M 4/36</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)j FI: H01M4/36 C; H01M4/62 Z		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/36; H01M4/62		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2023/037775 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 16 March 2023 (2023-03-16) paragraphs [0182]-[0203]	1-3, 6-15
Y	paragraphs [0182]-[0203]	7-11, 13
A	paragraphs [0182]-[0203]	4-5
X	WO 2021/241416 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 02 December 2021 (2021-12-02) paragraphs [0052]-[0055], [0109]-[0160]	1-6, 12, 14-15
Y	paragraphs [0052]-[0055], [0109]-[0160]	7-11, 13
A	WO 2021/241417 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 02 December 2021 (2021-12-02) entire text, all drawings	1-15
A	JP 2020-53156 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 02 April 2020 (2020-04-02) entire text, all drawings	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>05 July 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>23 July 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2024/017532**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-152911 A (NIPPON MINING & METALS CO., LTD.) 08 August 2013 (2013-08-08) entire text	1-15
-----		

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

International application No.

**PCT/JP2024/017532**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2023/037775	A1	16 March 2023	CN 117882215 A paragraphs [0220]-[0259]	
WO	2021/241416	A1	02 December 2021	US 2023/0075889 A1 paragraphs [0057]-[0060], [0114]-[0163] EP 4159686 A1 CN 115699365 A	
WO	2021/241417	A1	02 December 2021	US 2023/0093960 A1 entire text, all drawings EP 4159684 A1 CN 115699366 A	
JP	2020-53156	A	02 April 2020	(Family: none)	
JP	2013-152911	A	08 August 2013	US 2014/0339465 A1 entire text WO 2013/111379 A1 CN 104067424 A KR 10-2014-0090651 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 4/62(2006.01)i FI: H01M4/36 C; H01M4/62 Z		
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; H01M4/62 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2023/037775 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 16.03.2023 (2023-03-16)	1-3, 6-15
Y	段落0182-0203	7-11, 13
A	段落0182-0203	4-5
X	WO 2021/241416 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 02.12.2021 (2021-12-02)	1-6, 12, 14-15
Y	段落0052-0055, 0109-0160	7-11, 13
A	段落0052-0055, 0109-0160	
A	WO 2021/241417 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 02.12.2021 (2021-12-02)	1-15
A	全文、全図	
A	JP 2020-53156 A (トヨタ自動車株式会社) 02.04.2020 (2020-04-02)	1-15
A	全文、全図	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 05.07.2024	国際調査報告の発送日 23.07.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 川村 裕二 4M 3349 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

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
A	JP 2013-152911 A (J X日鉱日石金属株式会社) 08.08.2013 (2013 - 08 - 08) 全文	1-15
-----		

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/017532

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2023/037775	A1	16.03.2023	CN	117882215	A	
段落0220-0259							
WO	2021/241416	A1	02.12.2021	US	2023/0075889	A1	
段落0057-0060, 0114-0163							
				EP	4159686	A1	
				CN	115699365	A	
WO	2021/241417	A1	02.12.2021	US	2023/0093960	A1	
全文、全図							
				EP	4159684	A1	
				CN	115699366	A	
JP	2020-53156	A	02.04.2020	(ファミリーなし)			
JP	2013-152911	A	08.08.2013	US	2014/0339465	A1	
全文							
				WO	2013/111379	A1	
				CN	104067424	A	
				KR	10-2014-0090651	A	