

(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
2012 年 8 月 9 日(09.08.2012)



(10) 国際公開番号

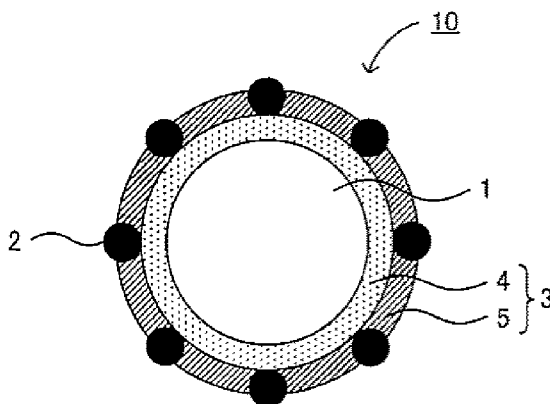
WO 2012/105009 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/052139
- (22) 国際出願日: 2011 年 2 月 2 日(02.02.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 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; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 三木 成章 (MIKI, Nariaki) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 山下 昭彦, 外(YAMASHITA, Akihiko et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 1 6 番 10 号 オークビル京橋 3 階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第 21 条(3))

(54) Title: COMPOSITE ACTIVE MATERIAL, METHOD FOR MANUFACTURING COMPOSITE ACTIVE MATERIAL, AND ELECTRIC CELL

(54) 発明の名称: 複合活物質、複合活物質の製造方法および電池

[図1]



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a composite active material in which it is possible to minimize cracking or peeling of a coating layer when a composite active material having an active material and the coating layer for coating the surface of the active material is kneaded or otherwise processed. The present invention solves the problem by providing a composite active material having an active material, and a coating layer that coats the surface of the active material and that has microparticles disposed on the surface, wherein the composite active material is characterized in that the microparticles contain silicon and have a smaller diameter than the particle diameter of the active material.

(57) 要約: 本発明は、活物質およびその表面を被覆するコート層を有する複合活物質の混練時等に、コート層の割れや剥離を抑制することができる複合活物質を提供することを課題とする。本発明は、活物質と、上記活物質の表面を被覆し、微粒子が表面に配置されたコート層とを有する複合活物質であって、上記微粒子が、上記活物質の粒径よりも小さい粒径を有し、Siを含有することを特徴とする複合活物質を提供することにより、上記課題を解決する。

明 細 書

発明の名称：複合活物質、複合活物質の製造方法および電池 技術分野

[0001] 本発明は、活物質およびその表面を被覆するコート層を有する複合活物質に関し、詳しくは、複合活物質の混練時等に、コート層の割れや剥離を抑制することができる複合活物質に関する。

背景技術

[0002] 近年におけるパソコン、ビデオカメラおよび携帯電話等の情報関連機器や通信機器等の急速な普及に伴い、その電源として利用される電池の開発が重要視されている。また、自動車産業界等においても、電気自動車用あるいはハイブリッド自動車用の高出力かつ高容量の電池の開発が進められている。現在、種々の電池の中でも、エネルギー密度が高いという観点から、リチウム電池が注目を浴びている。

[0003] このようなリチウム電池の分野において、活物質および電解質材料の界面に着目し、電池の性能向上を図る試みがある。例えば、特許文献1においては、全固体リチウム電池の正極活物質表面をリチウムイオン伝導性酸化物で被覆し、正極活物質と硫化物固体電解質との界面における高抵抗層の形成を抑制することが開示されている。

[0004] 一方、例えば、上述したリチウムイオン伝導性酸化物で表面被覆した正極活物質等の複合粒子の製造方法として、種々の方法が知られている。例えば、特許文献2においては、活物質とカーボンとをメカノフュージョン法で混合し、通電焼結することで、導電性の高い電極用複合粉末を作製することが開示されており、特許文献3においては、平均粒径500nm以下の微粒子を含有する平均粒径5～200 μ mの複合体粒子の製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2007/004590号パンフレット

特許文献2：特開2008-226741号公報

特許文献3：特開2000-212455号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1に記載されているように、活物質の表面にコート層を形成することで、活物質と電解質材料との反応を抑制することができるものの、例えば、このような活物質を用いて電池を作製する場合、他の材料との混合時に、活物質表面にせん断力が加わり、コート層が割れたり、活物質から剥がれたりするおそれがあった。本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、活物質およびその表面を被覆するコート層を有する複合活物質の混練時等に、コート層の割れや剥離を抑制することができる複合活物質を提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するために、本発明においては、活物質と、上記活物質の表面を被覆し、微粒子が表面に配置されたコート層とを有する複合活物質であって、上記微粒子が、上記活物質の粒径よりも小さい粒径を有し、Siを含有することを特徴とする複合活物質を提供する。

[0008] 本発明によれば、活物質の表面を被覆するコート層の表面に、活物質よりも粒径が小さい微粒子が配置されていることから、例えば、合材作製の混練時等に、複合活物質同士が衝突する際の接触が点接触となり、接触面積を小さくすることができる。これにより、コート層にかかるせん断力が低減され、コート層が割れたり、活物質から剥がれたりすることを抑制することができる。

[0009] 上記発明においては、上記コート層が、上記活物質の表面を被覆し、Siを含有する下地コート層と、上記下地コート層上に連続的に形成され、上記微粒子を固定する微粒子固定層とを有していても良い。

[0010] 上記発明においては、上記コート層が、上記活物質に上記微粒子が接する

単一層であっても良い。

- [0011] また、本発明においては、活物質と、上記活物質の表面を被覆し、微粒子が表面に配置されたコート層とを有し、上記微粒子が、上記活物質の粒径よりも小さい粒径を有し、S i を含有する複合活物質の製造方法であって、上記活物質に、S i を含有するコート層形成用塗工液を塗工して、上記コート層を形成するコート層形成工程を有することを特徴とする複合活物質の製造方法を提供する。
- [0012] 本発明によれば、簡便な工程で、コート層の割れや剥離を抑制することが可能な複合活物質を得ることができる。
- [0013] 上記発明においては、上記コート層形成工程が、加水分解完了後かつ重合開始前の上記コート層形成用塗工液を上記活物質の表面に塗工して、上記活物質の表面を被覆し、S i を含有する下地コート層を形成する下地コート層形成処理と、上記下地コート層形成処理から連続的に行われ、重合開始後の上記コート層形成用塗工液を上記下地コート層上に塗工して、上記下地コート層上に、上記微粒子を固定する微粒子固定層を形成する微粒子固定層形成処理とを有していても良い。
- [0014] 上記発明においては、上記コート層形成工程が、上記コート層形成用塗工液の重合開始と同時にまたはそれ以降に、上記コート層形成用塗工液を上記活物質の表面に塗工して、上記活物質に上記微粒子が接する単一層の上記コート層を形成するコート層形成処理を有していても良い。
- [0015] また、本発明においては、正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に形成された電解質層とを有する電池であって、上記正極活物質層および上記負極活物質層のうち少なくとも一方が、上述した複合活物質を含有することを特徴とする電池を提供する。
- [0016] 本発明によれば、上述した複合活物質を用いることで、電池作製時にコート層が割れたり、活物質から剥がれたりすることを抑制することができる。その結果、コート層により活物質と電解質材料との反応を効果的に抑制する

ことができ、出力特性に優れた電池とすることができる。

発明の効果

[0017] 本発明においては、活物質およびその表面を被覆するコート層を有する複合活物質の混練時等に、コート層の割れや剥離を抑制することができるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の複合活物質の一例を示す概略断面図である。

[図2]本発明の複合活物質における微粒子固定層の一例を説明する説明図である。

[図3]本発明の複合活物質の他の例を示す概略断面図である。

[図4]本発明の複合活物質の他の例を示す概略断面図である。

[図5]本発明の複合活物質の製造方法の一例を示すフローチャートである。

[図6]本発明の複合活物質の製造方法におけるコート層形成工程の一例を説明する説明図である。

[図7]本発明の複合活物質の製造方法におけるコート層形成用塗工液について説明する説明図である。

[図8]本発明の複合活物質の製造方法におけるコート層形成工程の他の例を説明する説明図である。

[図9]本発明の電池の一例を示す概略断面図である。

[図10]実施例1で得られた複合活物質のSEM像である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の複合活物質、複合活物質の製造方法および電池について、詳細に説明する。

[0020] A. 複合活物質

まず、本発明の複合活物質について説明する。本発明の複合活物質は、活物質と、上記活物質の表面を被覆し、微粒子が表面に配置されたコート層とを有する複合活物質であって、上記微粒子が、上記活物質の粒径よりも小さい粒径を有し、S iを含有することを特徴とするものである。

[0021] 本発明によれば、活物質の表面を被覆するコート層の表面に、活物質よりも粒径が小さい微粒子が配置されていることから、例えば、複合活物質と他の材料との混練時等に、複合活物質同士が衝突する際の接触が点接触となり、接触面積を小さくすることができる。これにより、コート層にかかるせん断力が低減され、コート層が割れたり、活物質から剥がれたりすることを抑制することができる。

[0022] 図1は、本発明の複合活物質の一例を示す概略断面図である。図1に示される複合活物質10は、活物質1と、活物質1の表面を被覆し、微粒子2が表面に配置されたコート層3とを有するものである。ここで、微粒子2は、活物質1の粒径よりも小さい粒径を有し、Siを含有する。また、図1においては、コート層3が、活物質1の表面を被覆し、Siを含有する下地コート層4と、下地コート層4上に形成され、微粒子2を固定する微粒子固定層5とを有する。

以下、本発明の複合活物質について、構成ごとに説明する。

[0023] 1. コート層

まず、本発明におけるコート層について説明する。本発明におけるコート層は、活物質の表面を被覆し、微粒子が表面に配置されたものである。本発明においては、コート層の表面に微粒子が配置されていることにより、例えば、複合活物質同士、または複合活物質と装置の壁等との接触を点接触とすることができ、接触面積を小さくすることができる。また、コート層が活物質の表面を被覆することで、活物質と電解質材料との反応を抑制することができ、例えば、活物質と硫化物固体電解質材料との界面における高抵抗層の形成を抑制することができる。

[0024] 本発明におけるコート層は、活物質の表面を被覆し、Siを含有する下地コート層と、下地コート層上に形成され、微粒子を固定する微粒子固定層とを有する態様（第1態様）と、活物質に微粒子が接する単一層である態様（第2態様）との2つの態様に分けることができる。以下、各態様について説明する。

[0025] (1) 第1態様

本発明におけるコート層の第1態様は、活物質の表面を被覆し、S i を含有する下地コート層と、下地コート層上に形成され、微粒子を固定する微粒子固定層とを有する態様である。上述した図1に示されるように、コート層3は、活物質1の表面を被覆し、S i を含有する下地コート層4と、下地コート層4上に形成され、微粒子2を固定する微粒子固定層5とを有する。

[0026] 本態様における下地コート層は、活物質の表面を被覆し、S i を含有するものである。下地コート層を有することにより、活物質と電解質材料との反応を抑制することができる。下地コート層は、S i を含有し、活物質と電解質材料との反応を抑制することができるものであれば特に限定されるものではないが、イオン伝導性を有するものであることが好ましい。下地コート層の内部をイオンが伝導することにより、活物質の表面における抵抗を低くすることができるからである。このような下地コート層の材料としては、例えば、S i 含有イオン伝導性酸化物、S i 含有イオン伝導性硫化物、S i 含有イオン伝導性ポリマー等を挙げることができ、中でも、S i 含有イオン伝導性酸化物が好ましい。例えば、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等の電池に有用な酸化物正極活物質との反応性が低いからである。本態様のコート層を有する複合活物質がリチウム電池に用いられる場合、S i 含有イオン伝導性酸化物としては、例えば、 Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 等を挙げることができる。また、下地コート層は、S i 含有イオン伝導性酸化物と、S i を含有しないイオン伝導性酸化物との複合化合物からなるものであっても良い。本態様のコート層を有する複合活物質がリチウム電池に用いられる場合、S i を含有しないイオン伝導性酸化物としては、例えば、 Li_3PO_4 、 Li_3BO_3 、 Li_2SO_4 、 LiBO_2 、 LiPO_3 、 LiWO_4 、 Li_2MoO_4 、 Li_2ZrO_3 、 Li_2AlO_3 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、LATP、LAGP、LiPON等を挙げることができる。このような複合化合物として、具体的には、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{--Li}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{--Li}_3\text{PO}_4$ 等を挙げることができる。なお、 Li_4SiO_4 は、例えば、後述するS

i アルコキシドおよびLiイオン源化合物を含有する原料組成物を用いて合成することができる。

[0027] 下地コート層の厚さは、活物質と電解質材料とが反応を生じない程度の厚さであることが好ましく、例えば、1 nm～500 nmの範囲内であることが好ましく、2 nm～100 nmの範囲内であることがより好ましい。上記範囲内であれば、活物質と、例えば、硫化物固体電解質材料等の電解質材料との反応を効果的に抑制することができるからである。また、下地コート層は、活物質の表面のより多くの面積を被覆していることが好ましく、活物質の表面の全てを被覆していることがより好ましい。具体的には、被覆率が40%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましく、90%以上であることがさらに好ましい。なお、下地コート層の厚さの測定方法としては、例えば、TEM等を挙げることができ、下地コート層の被覆率の測定方法としては、例えば、TEMおよびXPS等を挙げることができる。

[0028] また、下地コート層の形成方法としては、例えば、後述する「B. 複合活物質の製造方法 1. コート層形成工程 (1) 第1態様」に記載する下地コート層形成処理を行う方法等を挙げることができる。

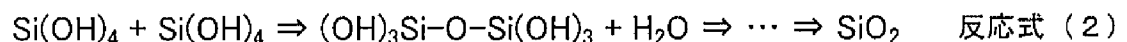
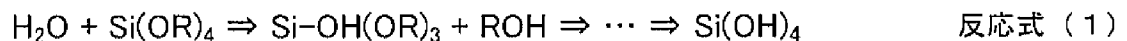
[0029] 本態様における微粒子固定層は、上記下地コート層上に形成され、微粒子を固定するものである。微粒子固定層を有することで、複合活物質の接触が微粒子頂点での点接触となるため、例えば、装置の壁や他の活物質との接触面積を小さくすることができ、混合・分散プロセス時等に活物質にかかるせん断力を低減し、下地コート層の割れや剥離を抑制することができる。また、微粒子固定層は、下地コート層と同様に、活物質と電解質材料との反応を抑制することができるものである。

[0030] 本態様における微粒子は、微粒子固定層に固定されており、活物質の粒径よりも小さい粒径を有し、Siを含有するものである。本態様においては、微粒子が微粒子固定層に埋まっているため、圧縮・せん断等の力が加わっても微粒子固定層から脱落しない。なお、上記微粒子は、少なくとも微粒子固

定層の表面から一部が突出するように配置されていれば良く、微粒子固定層の内部に含まれていても良い。中でも、上記微粒子は、微粒子固定層の表面から一部が突出し、かつ下地コート層に接するように配置されていることが好ましい。

[0031] 本態様における微粒子は、Siを含有するものであるが、通常、さらにOを含有するものであり、具体的には、下記の反応式（１）および反応式（２）により得られる重合物である。なお、式中、Rは有機官能基を示す。この重合物は、Siアルコキシドを出発原料とし、加水分解反応（反応式（１））および重合反応（反応式（２））を経て、最終的にSiO₂となるため、上記微粒子は、通常、SiO₂からなるものであるが、その生成過程から上記Rを含有する場合もある。上記Rとしては、例えば、-C₂H₅、-CH₃、-C₃H₇等を挙げることができる。

[0032] [化1]



[0033] 微粒子の粒径としては、活物質の粒径よりも小さければ特に限定されるものではないが、例えば、2 nm～500 nmの範囲内であることが好ましく、5 nm～100 nmの範囲内であることがより好ましい。

[0034] 微粒子固定層は、通常、構成元素が下地コート層と同一である。ただし、微粒子の形成に伴い、微粒子固定層の組成は下地コート層の組成からずれていると考えられる。本態様においては、微粒子固定層と下地コート層との構成元素が同一であることにより、微粒子固定層と下地コート層との親和性を向上させることができる。

[0035] 微粒子固定層は、下地コート層で被覆された活物質表面の全面に形成されたものであっても良く、一部に形成されたものであっても良い。図2（a）に例示するように、微粒子固定層5が全面形成されたものである場合、微粒子2の頂点（活物質1から最も遠い側）を通る仮想平面をA、微粒子2の重心点を通る仮想平面をBとすると、微粒子2と微粒子固定層5との接線（接

円)を含む仮想平面Cは、仮想平面Aと仮想平面Bとの間に存在する。一方、図2(b)に例示するように、微粒子固定層5が部分形成されたものである場合も同様である。なお、図2は第1態様のコート層を有する複合活物質における微粒子固定層の一例を説明する説明図であり、図2において説明していない符号については、図1と同様である。

[0036] 微粒子固定層の厚さは、例えば、1nm～250nmの範囲内であることが好ましく、3nm～50nmの範囲内であることがより好ましい。なお、微粒子固定層の厚さの測定方法としては、例えば、TEM等を挙げることができる。

[0037] 微粒子固定層の形成方法としては、例えば、後述する「B. 複合活物質の製造方法 1. コート層形成工程 (1) 第1態様」に記載する微粒子固定層形成処理を行う方法等を挙げることができる。本態様においては、特に、後述する「B. 複合活物質の製造方法 1. コート層形成工程 (1) 第1態様」に記載する下地コート層形成処理により下地コート層を形成し、上記微粒子固定層形成処理により微粒子固定層を形成することが好ましい。下地コート層および微粒子固定層を同一組成の材料で連続的に形成することができ、下地コート層および微粒子固定層の親和性を良好にすることができるからである。

[0038] なお、本態様のコート層を有する複合活物質は、後述する補助コート層が予め活物質の表面を被覆するように形成され、補助コート層上に上記コート層が形成されたものであっても良い。補助コート層を有することで、活物質と電解質材料との反応をより抑制することができる。

[0039] (2) 第2態様

本発明におけるコート層の第2態様は、活物質に微粒子が接する単一層である態様である。図3に示されるように、コート層3は、活物質1に微粒子2が接する単一層である。なお、図3は第2態様のコート層を有する複合活物質の一例を示す概略断面図であり、説明していない符号については、図1と同様である。

- [0040] 本態様における微粒子は、活物質に接しており、活物質の粒径よりも小さい粒径を有し、Siを含有するものである。本態様においては、微粒子がコート層に埋まっているため、圧縮・せん断等の力が加わってもコート層から脱落しない。なお、上記微粒子は、少なくともコート層の表面から一部が突出するように配置されていれば良く、コート層の内部に含まれていても良い。上記微粒子のその他の点については、上述した第1態様における微粒子と同様であるので、ここでの記載は省略する。
- [0041] 本態様のコート層は、通常、上述した第1態様における微粒子固定層と同様のものである。また、コート層は、活物質表面の全面に形成されたものであっても良く、一部に形成されたものであっても良いが、全面に形成されたものであることが好ましい。活物質と電解質材料との反応をより抑制することができるからである。また、上記コート層が活物質表面の一部に形成されたものである場合、後述する補助コート層が上記コート層より内側で活物質の表面を被覆するように形成されていることが好ましい。
- [0042] 本態様のコート層の厚さは、例えば、1 nm～250 nmの範囲内であることが好ましく、3 nm～50 nmの範囲内であることがより好ましい。なお、コート層の厚さの測定方法としては、例えば、TEM等を挙げることができる。
- [0043] 本態様のコート層の形成方法としては、例えば、後述する「B. 複合活物質の製造方法 1. コート層形成工程 (2) 第2態様」に記載するコート層形成処理を行う方法等を挙げることができる。
- [0044] 本態様のコート層を有する複合活物質は、図4に例示するように、補助コート層6がコート層3よりも内側で活物質1の表面を被覆するように形成されたものであることが好ましい。補助コート層を有することで、活物質と電解質材料との反応をより抑制することができるからである。また、コート材の材料選択の幅が広がるという利点がある。補助コート層は、活物質と電解質材料との反応を抑制することができるものであれば特に限定されるものではないが、イオン伝導性を有するものであることが好ましい。補助コート層

の内部をイオンが伝導することにより、活物質の表面における抵抗を低くすることができるからである。このような補助コート層の材料としては、例えば、イオン伝導性酸化物を挙げることができる。本態様のコート層を有する複合活物質がリチウム電池に用いられる場合、イオン伝導性酸化物は、Li元素と、A元素と、O元素とを有することが好ましい。上記Aは、特に限定されるものではないが、例えば、P、B、S、W、Mo、Zr、Al、Ti等を挙げることができる。さらに、このようなイオン伝導性酸化物の具体例としては、 Li_3PO_4 、 Li_3BO_3 、 Li_2SO_4 、 LiBO_2 、 LiPO_3 、 LiWO_4 、 Li_2MoO_4 、 Li_2ZrO_3 、 Li_2AlO_3 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、LATP、LAGP、LiPON等を挙げることができる。なお、図4は第2態様のコート層を有する複合活物質の他の例を示す概略断面図であり、説明していない符号については、図1と同様である。

[0045] 補助コート層の厚さは、例えば、1nm～10nmの範囲内であることが好ましい。また、補助コート層は、活物質の表面のより多くの面積を被覆していることが好ましく、活物質の表面の全てを被覆していることがより好ましい。活物質の表面に補助コート層を形成する方法としては、例えば、転動流動コーティング法、メカノフュージョン法、CVD法およびPVD法等を挙げることができる。

[0046] 2. 活物質

次に、本発明における活物質について説明する。本発明における活物質は、通常、電解質材料と反応するものである。また、上記活物質は、目的とする複合活物質が用いられる電池の伝導イオンの種類により異なるものである。例えば、本発明の複合活物質がリチウム二次電池に用いられる場合、活物質は、リチウムイオンを吸蔵・放出する。また、本発明における活物質は、正極活物質であっても良く、負極活物質であっても良い。

[0047] 本発明に用いられる正極活物質としては、例えば、硫化物固体電解質材料等の電解質材料と反応するものであれば特に限定されるものではない。本発明の複合活物質がリチウム電池に用いられる場合、用いられる正極活物質と

しては、例えば、一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ (Mは遷移金属元素であり、 $x = 0.02 \sim 2.2$ 、 $y = 1 \sim 2$ 、 $z = 1.4 \sim 4$) で表される酸化物正極活物質を挙げることができる。上記一般式において、Mは、Co、Mn、Ni、VおよびFeからなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましく、Co、NiおよびMnからなる群から選択される少なくとも一種であることがより好ましい。このような酸化物正極活物質としては、具体的には、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiVO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等の岩塩層状型活物質、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ 等のスピネル型活物質等を挙げることができる。また、上記一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ 以外の酸化物正極活物質としては、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 等のオリビン型活物質を挙げることができる。また、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 等のSi含有酸化物を正極活物質として用いても良い。

[0048] 正極活物質の形状としては、例えば、粒子形状を挙げることができ、中でも、真球状または楕円球状であることが好ましい。また、正極活物質が粒子形状である場合、その平均粒径は、例えば、 $0.1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

[0049] 一方、本発明に用いられる負極活物質としては、例えば、 Nb_2O_5 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 SiO_2 、 SnO_2 等を挙げることができる。

[0050] 負極活物質の形状としては、例えば、粒子形状を挙げることができ、中でも、真球状または楕円球状であることが好ましい。また、負極活物質が粒子形状である場合、その平均粒径は、例えば、 $0.1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

[0051] 3. 複合活物質

本発明の複合活物質は、通常、電池に用いられるものであり、中でも、全固体電池に用いられることが好ましい。電池作製時において、活物質の表面を被覆するコート層の割れや剥離が生じにくいため、活物質と、例えば、硫化物固体電解質材料等の固体電解質材料との界面における高抵抗層の形成を、コート層によって十分に抑制することができ、出力特性に優れた全固体電

池を得ることができるからである。

[0052] 本発明の複合活物質の製造方法としては、上述した複合活物質を得ることができる方法であれば、特に限定されるものではないが、例えば、後述する「B. 複合活物質の製造方法」に記載された方法等を挙げることができる。

[0053] B. 複合活物質の製造方法

次に、本発明の複合活物質の製造方法について説明する。本発明の複合活物質の製造方法は、活物質と、上記活物質の表面を被覆し、微粒子が表面に配置されたコート層とを有し、上記微粒子が、上記活物質の粒径よりも小さい粒径を有し、S i を含有する複合活物質の製造方法であって、上記活物質に、S i を含有するコート層形成用塗工液を塗工して、上記コート層を形成するコート層形成工程を有することを特徴とするものである。

[0054] 本発明によれば、簡便な工程で、コート層の割れや剥離を抑制することが可能な複合活物質を得ることができる。

[0055] 図5は、本発明の複合活物質の製造方法の一例を示すフローチャートである。図5においては、まず、活物質と、S i を含有するコート層形成用塗工液とを準備する。次に、活物質に、S i を含有するコート層形成用塗工液を塗工して、活物質の粒径よりも小さい粒径を有し、S i を含有する微粒子が表面に配置され、活物質の表面を被覆するコート層を形成し（コート層形成工程）、複合活物質を得る。

[0056] 1. コート層形成工程

本発明におけるコート層形成工程は、活物質に、S i を含有するコート層形成用塗工液を塗工して、コート層を形成する工程である。上記コート層形成工程は、加水分解完了後かつ重合開始前のコート層形成用塗工液を活物質の表面に塗工して、活物質の表面を被覆し、S i を含有する下地コート層を形成する下地コート層形成処理と、下地コート層形成処理から連続的に行われ、重合開始後のコート層形成用塗工液を下地コート層上に塗工して、下地コート層上に、微粒子を固定する微粒子固定層を形成する微粒子固定層形成処理とを有する態様（第1態様）と、コート層形成用塗工液の重合開始と同

時またはそれ以降に、コート層形成用塗工液を活物質の表面に塗工して、活物質に微粒子が接する単一層のコート層を形成するコート層形成処理を有する態様（第2態様）との2つの態様に分けることができる。以下、各態様について説明する。

[0057] （1）第1態様

本発明におけるコート層形成工程の第1態様は、加水分解完了後かつ重合開始前のコート層形成用塗工液を活物質の表面に塗工して、活物質の表面を被覆し、S i を含有する下地コート層を形成する下地コート層形成処理と、下地コート層形成処理から連続的に行われ、重合開始後のコート層形成用塗工液を下地コート層上に塗工して、下地コート層上に、微粒子を固定する微粒子固定層を形成する微粒子固定層形成処理とを有する態様である。本態様のコート層形成工程により、活物質の表面を被覆し、S i を含有する下地コート層と、下地コート層上に形成され、微粒子を固定する微粒子固定層とを有するコート層を形成することができる。

[0058] 図6は、第1態様のコート層形成工程の一例を説明する説明図である。図6においては、まず、コート層形成用塗工液（ゾルゲル液）を調製する。次に、コート層形成用塗工液の加水分解完了後かつ重合開始前に、活物質1の表面へのコート層形成用塗工液の噴霧・乾燥を開始し、コート層形成用塗工液の噴霧・乾燥開始からコート層形成用塗工液の重合開始までの時間で、活物質1の表面を被覆し、S i を含有する下地コート層4を形成する（下地コート層形成処理）。さらに、コート層形成用塗工液の重合開始後も、連続的にコート層形成用塗工液の噴霧・乾燥を行い、所定時間の経過後、コート層形成用塗工液の噴霧・乾燥を終了し、コート層形成用塗工液の重合開始からコート層形成用塗工液の噴霧・乾燥終了までの時間で、下地コート層4上に形成され、微粒子2を固定する微粒子固定層5を形成し（微粒子固定層形成処理）、下地コート層4および微粒子固定層5を有するコート層3を形成する。

[0059] 本態様に用いられるコート層形成用塗工液（ゾルゲル液）は、通常、加水

分解完了後に重合開始となる。本態様においては、図7に示すように、コート層形成用塗工液の塗工開始から重合開始までのプロセス時間 Δt_1 およびコート層形成用塗工液の重合開始から塗工終了までのプロセス時間 Δt_2 を調整することにより、塗工装置を用いて、所望のコート層を容易に形成することができる。例えば、 Δt_1 を十分に大きくすれば、下地コート層が形成され、一方、 Δt_1 を十分に小さくするか、コート層形成用塗工液の塗工開始を重合開始よりも遅くすれば、下地コート層は形成されない。また、 Δt_2 を十分に大きくすれば、微粒子固定層が形成され、一方、 Δt_2 を十分に小さくするか、コート層形成用塗工液の塗工終了を重合開始よりも早くすれば、微粒子固定層は形成されない。なお、下地コート層を形成せずに、微粒子固定層を形成することにより、後述する第2態様のコート層と同様のものを形成することができる。

[0060] コート層形成用塗工液の加水分解完了の判断方法としては、例えば、ガスクロマトグラフィー、赤外分光分析等の化学分析や、粘弾性測定、ガラス等の基板上への製膜性評価などの物理的な方法を挙げることができる。コート層形成用塗工液の加水分解が完了していれば、Siアルコキシドおよび伝導イオン源化合物が溶媒中に存在せず、均一な組成となっていると考えられる。一方、コート層形成用塗工液の重合開始の判断方法としては、例えば、コート層形成用塗工液をガラス基板上へ製膜し、光学顕微鏡または電子顕微鏡により膜を観察する方法等を挙げることができる。コート層形成用塗工液の重合が開始すると、Siを含有する微粒子が生成するため、その微粒子が観察された段階が重合開始時と判断することができる。本態様において、所望のコート層を得るためには、加水分解完了および重合開始のタイミングをコントロールすることが重要である。その方法としては、コート層形成用塗工液中のSiアルコキシドおよび伝導イオン源化合物の濃度、加水分解時の水添加量を変更したり、コート層形成用塗工液の温度を調整したりすること等が挙げられる。コート層形成用塗工液の温度を調整する場合は、事前にいくつかの温度にて、加水分解完了および重合開始のタイミング測定しておき、

アレニウスの式に従って検量線を引くことで、任意の温度での加水分解完了および重合開始のタイミングを予測することができる。

[0061] 本態様に用いられるコート層形成用塗工液は、S i を含有するものであり、通常、S i アルコキシドおよび伝導イオン源化合物を、溶媒に溶解または均一分散させてなるゾルゲル液である。S i アルコキシドとしては、例えば、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラプロポキシシラン等を挙げることができる。また、伝導イオン源化合物としては、伝導イオンがLi⁺イオンである場合、例えば、リチウムエトキシド、リチウムメトキシド等のLi⁺アルコキシド、酢酸リチウム、水酸化リチウム等を挙げることができる。一方、溶媒としては、例えば、エタノール等を挙げることができる。また、本態様に用いられる活物質としては、上記「A. 複合活物質」に記載したものと同様のものを挙げることができる。本態様においては、コート層形成用塗工液の加水分解完了時間および重合開始時間の制御性の観点から、S i アルコキシドとしてテトラエトキシシランを用い、伝導イオン源化合物として酢酸リチウムを用いることが好ましい。

[0062] 本態様においては、下地コート層形成処理で加水分解完了後かつ重合開始前のコート層形成用塗工液を活物質の表面に塗工し、微粒子固定層形成処理で重合開始後のコート層形成用塗工液を下地コート層上に塗工する。コート層形成用塗工液の塗工方法としては、通常、流動層コーティング法を用いる。流動層コーティング法は、流動層造粒・コーティング装置を用いたフィルムコーティングの手法であり、粒子に液体の噴霧・乾燥を繰り返すことで均一なコーティングを施すことができる。このような装置としては、パウレック製マルチプレックス、フロイント産業製フローコーター等を挙げることができる。本態様においては、流動層コーティング法を用いて、加水分解完了後かつ重合開始前のコート層形成用塗工液を活物質の表面に塗工することで、微粒子が生成されることなく、下地コート層が形成され、重合開始後のコート層形成用塗工液を下地コート層上に塗工することで、微粒子が生成されつつ、微粒子固定層が形成される。

[0063] なお、微粒子固定層が、コート層で被覆された活物質に対して全面形成されるか部分形成されるかは、コート層形成用塗工液の重合速度によると考えられる。重合速度が速い系では、重合体形成に時間的余裕がなく、全面を被覆することができないため、微粒子固定層が部分形成される。一方、重合速度が遅い系では、重合体形成に時間的余裕があり、全面を被覆することができるため、微粒子固定層が全面形成される。

[0064] 本態様により形成されるコート層の構成および形状については、上記「A. 複合活物質 1. コート層 (1) 第1態様」に記載した内容と同様であるので、ここでの記載は省略する。

[0065] (2) 第2態様

本発明におけるコート層形成工程の第2態様は、コート層形成用塗工液の重合開始と同時にまたはそれ以降に、コート層形成用塗工液を活物質の表面に塗工して、活物質に微粒子が接する単一層のコート層を形成するコート層形成処理を有する態様である。本態様のコート層形成工程により、活物質に微粒子が接する単一層のコート層を形成することができる。

[0066] 図8は、第2態様のコート層形成工程の一例を説明する説明図である。図8においては、まず、コート層形成用塗工液（ゾルゲル液）を調製する。次に、コート層形成用塗工液の重合開始後に、活物質1の表面へのコート層形成用塗工液の噴霧・乾燥を開始し、所定時間の経過後、コート層形成用塗工液の噴霧・乾燥を終了し、コート層形成用塗工液の噴霧・乾燥開始から噴霧・乾燥終了までの時間で、活物質1に微粒子2が接する単一層であるコート層3を形成する（コート層形成処理）。

[0067] 本態様に用いられるコート層形成用塗工液および活物質については、上述した第1態様と同様であるので、ここでの記載は省略する。また、本態様においては、コート層形成処理でコート層形成用塗工液の重合開始と同時にまたはそれ以降に、コート層形成用塗工液を活物質の表面に塗工する。重合開始の判断方法およびコート層形成用塗工液の塗工方法については、上述した第1態様と同様である。本態様においては、流動層コーティング法を用いて、

コート層形成用塗工液の重合開始と同時またはそれ以降に、コート層形成用塗工液を活物質の表面に塗工することで、微粒子が生成されつつ、コート層が形成される。

[0068] 本態様により形成されるコート層の構成および形状については、上記「A. 複合活物質 1. コート層 (2) 第2態様」に記載した内容と同様であるので、ここでの記載は省略する。

[0069] 2. 複合活物質

本発明の複合活物質の製造方法により得られる複合活物質の用途等については、上記「A. 複合活物質」に記載した内容と同様であるので、ここでの記載は省略する。

[0070] C. 電池

次に、本発明の電池について説明する。本発明の電池は、正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に形成された電解質層とを有する電池であって、上記正極活物質層および上記負極活物質層の少なくとも一方が、上述した複合活物質を含有することを特徴とするものである。

[0071] 本発明によれば、上述した複合活物質を用いることで、電池作製時にコート層が割れたり、活物質から剥がれたりすることを抑制することができる。その結果、コート層により活物質と電解質材料との反応を抑制することができる。出力特性に優れた電池とすることができる。

[0072] 図9は、本発明の電池の一例を示す概略断面図である。図9に示される電池20は、正極活物質層11と、負極活物質層12と、正極活物質層11および負極活物質層12の間に形成された電解質層13と、正極活物質層11の集電を行う正極集電体14と、負極活物質層12の集電を行う負極集電体15と、これらの部材を収納する電池ケース16とを有する。本発明においては、正極活物質層11および負極活物質層12の少なくとも一方が、上述した複合活物質を含有することを大きな特徴とする。

以下、本発明の電池について、構成ごとに説明する。

[0073] 1. 正極活物質層

まず、本発明における正極活物質層について説明する。本発明における正極活物質層は、少なくとも正極活物質を含有する層である。また、正極活物質層は、正極活物質の他に、導電化材、結着材および固体電解質材料の少なくとも一つを含有していても良い。特に、本発明の電池が固体電解質層を有する全固体電池である場合は、正極活物質層が固体電解質材料を含有することが好ましい。固体電解質層は液体電解質層（電解液）に比べて、正極活物質層の内部に浸透しにくく、正極活物質層の内部のイオン伝導性が低くなる可能性があるからである。固体電解質材料を添加することで、正極活物質層のイオン伝導性を容易に向上させることができる。

[0074] 本発明においては、正極活物質が、上述した複合活物質であることが好ましい。例えば、本発明における正極活物質層が硫化物固体電解質材料を含有する場合、本発明の効果を十分に発揮することができるからである。また、負極活物質に上述した複合活物質を用いる場合、正極活物質として、一般的な正極活物質を用いても良い。正極活物質層における正極活物質の含有量は、例えば、10質量%～99質量%の範囲内であることが好ましく、20質量%～90質量%の範囲内であることがより好ましい。

[0075] 導電化材としては、所望の電子伝導性を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えば、炭素材料を挙げることができる。さらに、炭素材料としては、具体的には、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラック、コークス、炭素繊維、黒鉛を挙げることができる。また、結着材としては、化学的、電氣的に安定なものであれば特に限定されるものではないが、例えば、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）等のフッ素系結着材、および、スチレンブタジエンゴム等のゴム系結着材等を挙げることができる。また、固体電解質材料としては、所望のイオン伝導性を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えば、酸化物固体電解質材料、硫化物固体電解質材料を挙げることができる。なお、固体電解質材料については、後述する「3. 電解質層」

で説明する。

[0076] また、正極活物質層の厚さは、電池の構成によって大きく異なるものであるが、例えば、 $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

[0077] 2. 負極活物質層

次に、本発明における負極活物質層について説明する。本発明における負極活物質層は、少なくとも負極活物質を含有する層である。また、負極活物質層は、負極活物質の他に、導電化材、結着材および固体電解質材料の少なくとも一つを含有していても良い。特に、本発明の電池が固体電解質層を有する全固体電池である場合は、負極活物質層が固体電解質材料を含有することが好ましい。固体電解質層は液体電解質層（電解液）に比べて、負極活物質層の内部に浸透しにくく、負極活物質層の内部のイオン伝導性が低くなる可能性があるからである。固体電解質材料を添加することで、負極活物質層のイオン伝導性を容易に向上させることができる。

[0078] 本発明に用いられる負極活物質としては、上述した複合活物質を用いることができる。また、正極活物質に上述した複合活物質を用いる場合、負極活物質として、例えば、金属活物質およびカーボン活物質を用いることができる。金属活物質としては、例えば、 In 、 Al 、 Si および Sn 等を挙げることができる。一方、カーボン活物質としては、例えば、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、高配向性グラファイト（HOPG）、ハードカーボンおよびソフトカーボン等を挙げることができる。また、負極活物質層における負極活物質の含有量は、例えば、 $10\text{質量}\%\sim 99\text{質量}\%$ の範囲内であることが好ましく、 $20\text{質量}\%\sim 90\text{質量}\%$ の範囲内であることがより好ましい。

[0079] なお、負極活物質層に用いられる導電化材、結着材および固体電解質材料については、上述した正極活物質層における場合と同様である。また、負極活物質層の厚さは、電池の構成によって大きく異なるものであるが、例えば、 $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

[0080] 3. 電解質層

次に、本発明における電解質層について説明する。本発明における電解質層は、正極活物質層および負極活物質層の間に形成され、少なくとも電解質材料を含有する層である。電解質層に含まれる電解質材料を介して、正極活物質と負極活物質との間のイオン伝導を行う。電解質層の形態は、特に限定されるものではなく、液体電解質層、ゲル電解質層、固体電解質層等を挙げることができる、中でも、固体電解質層が好ましい。安全性に優れた電池とすることができるからである。

[0081] 固体電解質層は、固体電解質材料を用いてなる層である。固体電解質材料としては、例えば、酸化物固体電解質材料および硫化物固体電解質材料を挙げることができる。例えば、本発明の電池がリチウム電池である場合、固体電解質材料が、硫化物固体電解質材料であることが好ましい。Liイオン伝導性が高く、高出力な電池を得ることができるからである。Liイオン伝導性を有する硫化物固体電解質材料としては、例えば、Li、Sおよび第三成分Aを有するもの等を挙げることができる。第三成分Aとしては、例えば、P、Ge、B、Si、I、Al、GaおよびAsからなる群より選択される少なくとも一種を挙げることができる。中でも、本発明においては、硫化物固体電解質材料が、 Li_2S と、 Li_2S 以外の硫化物MSとを用いた化合物であることが好ましい。具体的には、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 化合物、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 化合物、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 化合物等を挙げることができ、中でも $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 化合物が好ましい。Liイオン伝導性が高いからである。なお、「 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 化合物」は、 Li_2S および P_2S_5 を含む原料組成物を用いてなる硫化物固体電解質材料を意味し、その他の化合物についても同様である。

[0082] 固体電解質層における固体電解質材料の含有量は、所望の絶縁性が得られる割合であれば特に限定されるものではないが、例えば、10質量%～100質量%の範囲内、中でも、50質量%～100質量%の範囲内であることが好ましい。また、固体電解質層は、結着材を含有していても良い。なお、固体電解質層に用いられる結着材については、上述した正極活物質層におけ

る場合と同様である。

[0083] 液体電解質層は、通常、非水電解液を用いてなる層である。非水電解液の種類は、電池の種類に応じて異なるものであるが、例えば、リチウム電池の非水電解液は、通常、リチウム塩および非水溶媒を含有する。リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 および LiAsF_6 等の無機リチウム塩；および LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等の有機リチウム塩等を挙げることができる。非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ブチレンカーボネート（BC）、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、アセトニトリル、1, 2-ジメトキシメタン、1, 3-ジメトキシプロパン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランおよびこれらの混合物等を挙げることができる。非水電解液におけるリチウム塩の濃度は、例えば、 $0.5\text{ mol/L} \sim 3\text{ mol/L}$ の範囲内である。なお、本発明においては、非水電解液として、例えば、イオン性液体等の低揮発性液体を用いても良い。

[0084] ゲル電解質層は、例えば、非水電解液にポリマーを添加してゲル化することと得ることができる。具体的には、非水電解液に、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリアクリルニトリル（PAN）またはポリメチルメタクリレート（PMMA）等のポリマーを添加することにより、ゲル化を行うことができる。

[0085] 電解質層の厚さは、電解質の種類および電池の構成によって大きく異なるものであるが、例えば、 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましい。

[0086] 4. その他の構成

本発明の電池は、上述した正極活物質層、負極活物質層および固体電解質層を少なくとも有するものである。さらに通常は、正極活物質層の集電を行

う正極集電体、および負極活物質層の集電を行う負極集電体を有する。正極集電体の材料としては、例えば、ＳＵＳ、アルミニウム、ニッケル、鉄、チタンおよびカーボン等を挙げることができ、中でも、ＳＵＳが好ましい。一方、負極集電体の材料としては、例えば、ＳＵＳ、銅、ニッケルおよびカーボン等を挙げることができ、中でも、ＳＵＳが好ましい。また、正極集電体および負極集電体の厚さや形状等については、電池の用途等に応じて適宜選択することが好ましい。

[0087] 本発明の電池は、正極活物質層および負極活物質層の間に、セパレータを有していても良い。より安全性の高い電池を得ることができるからである。セパレータの材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、セルロース、ポリフッ化ビニリデン等の多孔膜；および樹脂不織布、ガラス繊維不織布等の不織布等を挙げることができる。また、本発明に用いられる電池ケースには、一般的な電池の電池ケースを用いることができる。電池ケースとしては、例えば、ＳＵＳ製電池ケース等を挙げることができる。

[0088] ５．電池

本発明の電池の種類としては、リチウム電池、ナトリウム電池、マグネシウム電池およびカルシウム電池等を挙げることができ、中でも、リチウム電池およびナトリウム電池が好ましく、特に、リチウム電池が好ましい。また、本発明の電池は、一次電池であっても良く、二次電池であっても良いが、中でも、二次電池であることが好ましい。繰り返し充放電でき、例えば、車載用電池として有用だからである。本発明の電池の形状としては、例えば、コイン型、ラミネート型、円筒型および角型等を挙げることができる。また、本発明の電池の製造方法は、上述した電池を得ることができる方法であれば特に限定されるものではなく、一般的な電池の製造方法と同様の方法を用いることができる。本発明の電池が全固体電池である場合、例えば、正極活物質層を構成する材料、電解質層（固体電解質層）を構成する材料、および負極活物質層を構成する材料を順次プレスすることにより、発電要素を作製し、この発電要素を電池ケースの内部に収納し、電池ケースをかしめる方法

等を挙げることができる。

[0089] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

実施例

[0090] 以下に実施例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。

[0091] [実施例 1]

ホウ酸、TEOS（テトラエトキシシラン）、酢酸リチウム、エタノールを用いて、コート層形成用塗工液を調製した。まず、ホウ酸と、TEOSとをそれぞれエタノールに溶解・均一分解させた後に、BおよびSiが元素比（モル比）で1：1となるように2つの溶液を混合し、均一混合するまで攪拌を続けた。次に、酢酸リチウムのエタノール溶液を調製し、上記のBおよびSiを含む混合溶液と、ホウ酸および酢酸リチウムの重量比が2：23となるように混合した。さらに、溶液の固形分比率が6.4wt%になるようにエタノールの量を調整し、コート層形成用塗工液を得た。なお、上記コート層形成用塗工液の組成は、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{--Li}_3\text{BO}_3$ を形成可能なものである。なお、ホウ酸を用いることで、例えば、Bアルコキシドを用いた場合に比べて、副次反応を抑制することができ、TEOSの加水分解を制御しやすい。

続いて、酢酸リチウムのエタノール溶液と、ホウ酸およびTEOSのエタノール溶液とを混合した時間を基準に、10時間経過後に活物質（ $\text{Li}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、日亜化学製）の表面への上記コート層形成用塗工液の噴霧・乾燥を開始した。コート層形成用塗工液の噴霧開始から9時間経過後に噴霧・乾燥を終了し、複合活物質を得た。この際、コーティング装置にはMP-01（パウレック製）を用いて、活物質1kgに対してコート層形成用塗工液1610gを噴霧した。なお、酢酸リチウムのエタノール溶液と、ホウ酸およびTEOSのエタノール溶液とを混合した時間を基準に、10

時間経過後に上記コート層形成用塗工液の加水分解が完了し、13時間経過後に上記コート層形成用塗工液の重合が開始した。

[0092] 実施例1で得られた複合活物質を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した。得られたSEM像を図10に示す。図10に示されるように、活物質の表面に活物質よりも粒径が小さい微粒子が配置されていることが確認された。

[0093] [実施例2]

酢酸リチウムのエタノール溶液と、ホウ酸およびTEOSのエタノール溶液とを混合した時間を基準に、15時間経過後に活物質（ $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、日亜化学製）の表面への上記コート層形成用塗工液の噴霧・乾燥を開始したこと以外は、実施例1と同様にして、複合活物質を得た。実施例2で得られた複合活物質をSEMで観察したところ、実施例1と同様に、活物質の表面に活物質よりも粒径が小さい微粒子が配置されていることが確認された。

符号の説明

- [0094]
- 1 … 活物質
 - 2 … 微粒子
 - 3 … コート層
 - 4 … 下地コート層
 - 5 … 微粒子固定層
 - 6 … 補助コート層
 - 10 … 複合活物質
 - 11 … 正極活物質層
 - 12 … 負極活物質層
 - 13 … 電解質層
 - 14 … 正極集電体
 - 15 … 負極集電体
 - 16 … 電池ケース
 - 20 … 電池

請求の範囲

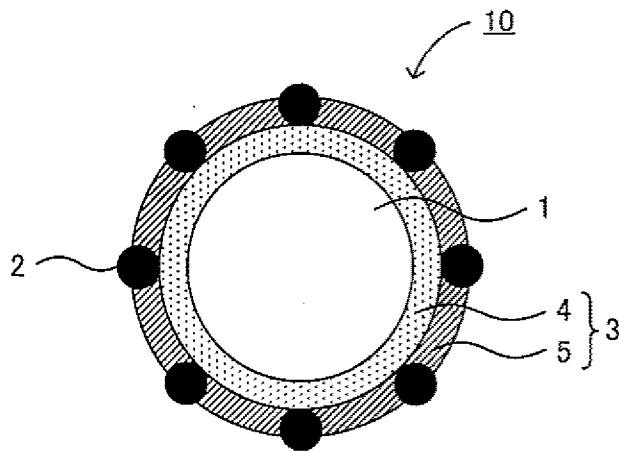
- [請求項1] 活物質と、前記活物質の表面を被覆し、微粒子が表面に配置されたコート層とを有する複合活物質であって、
前記微粒子が、前記活物質の粒径よりも小さい粒径を有し、S i を含有することを特徴とする複合活物質。
- [請求項2] 前記コート層が、前記活物質の表面を被覆し、S i を含有する下地コート層と、前記下地コート層上に連続的に形成され、前記微粒子を固定する微粒子固定層とを有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の複合活物質。
- [請求項3] 前記コート層が、前記活物質に前記微粒子が接する単一層であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の複合活物質。
- [請求項4] 活物質と、前記活物質の表面を被覆し、微粒子が表面に配置されたコート層とを有し、前記微粒子が、前記活物質の粒径よりも小さい粒径を有し、S i を含有する複合活物質の製造方法であって、
前記活物質に、S i を含有するコート層形成用塗工液を塗工して、前記コート層を形成するコート層形成工程を有することを特徴とする複合活物質の製造方法。
- [請求項5] 前記コート層形成工程が、加水分解完了後かつ重合開始前の前記コート層形成用塗工液を前記活物質の表面に塗工して、前記活物質の表面を被覆し、S i を含有する下地コート層を形成する下地コート層形成処理と、前記下地コート層形成処理から連続的に行われ、重合開始後の前記コート層形成用塗工液を前記下地コート層上に塗工して、前記下地コート層上に、前記微粒子を固定する微粒子固定層を形成する微粒子固定層形成処理とを有することを特徴とする請求の範囲第4項に記載の複合活物質の製造方法。
- [請求項6] 前記コート層形成工程が、前記コート層形成用塗工液の重合開始と同時にまたはそれ以降に、前記コート層形成用塗工液を前記活物質の表面に塗工して、前記活物質に前記微粒子が接する単一層の前記コート

層を形成するコート層形成処理を有することを特徴とする請求の範囲第4項に記載の複合活物質の製造方法。

[請求項7] 正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、前記正極活物質層および前記負極活物質層の間に形成された電解質層とを有する電池であって、

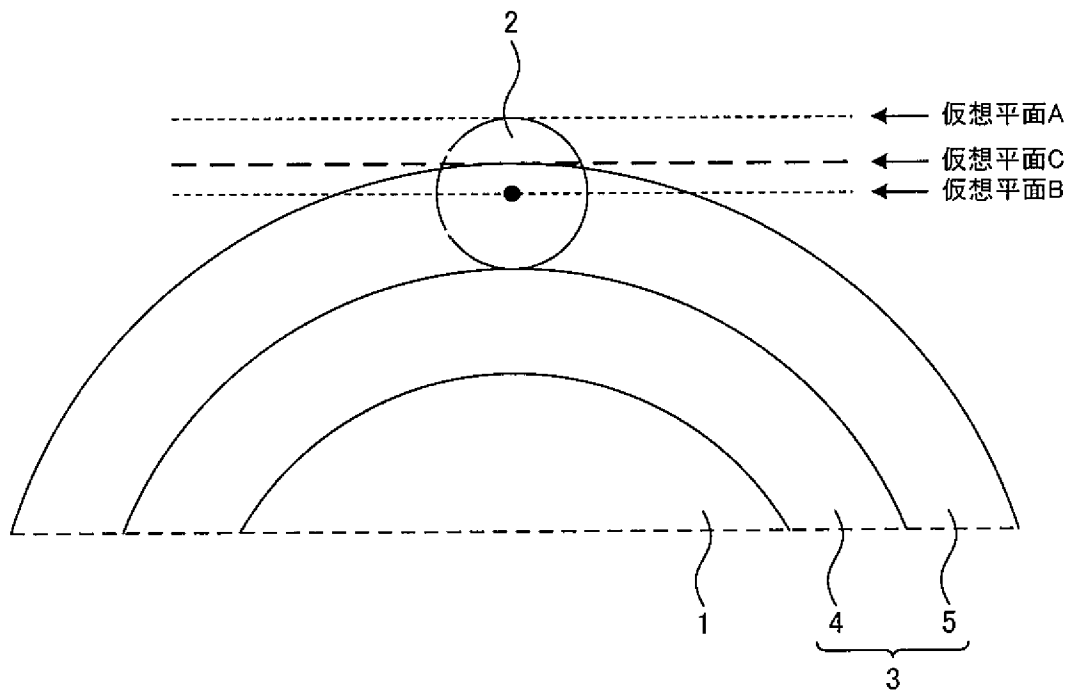
前記正極活物質層および前記負極活物質層のうち少なくとも一方が、請求の範囲第1項から第3項のいずれかに記載の複合活物質を含有することを特徴とする電池。

[図1]

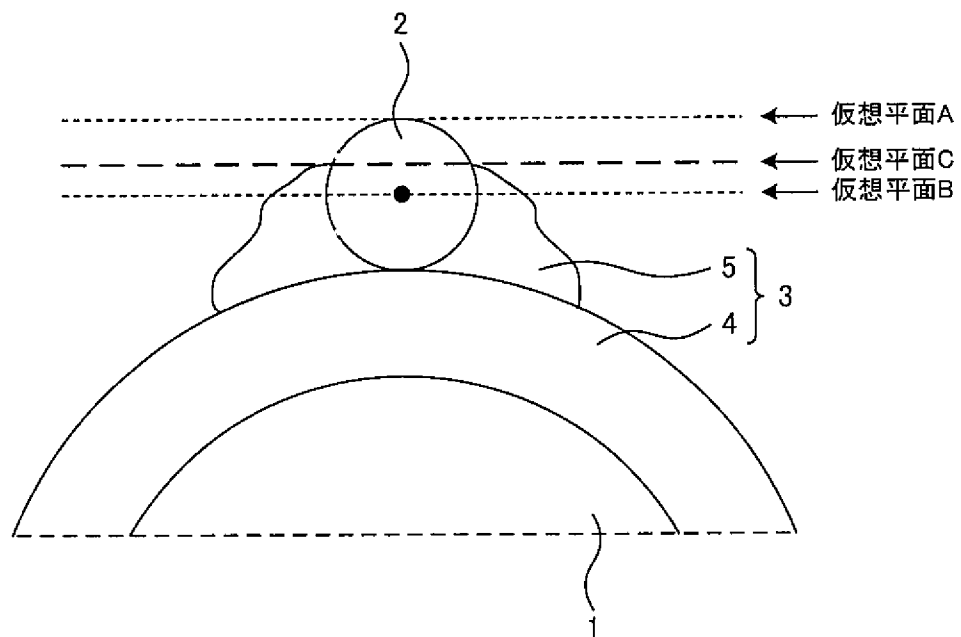


[図2]

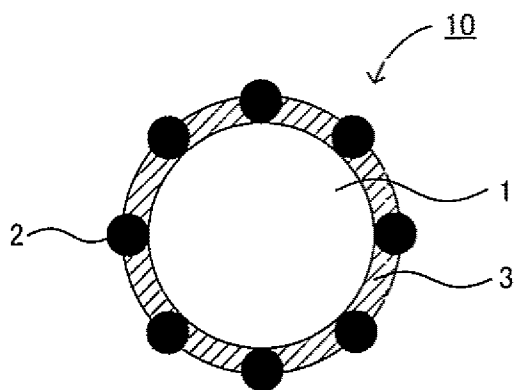
(a)



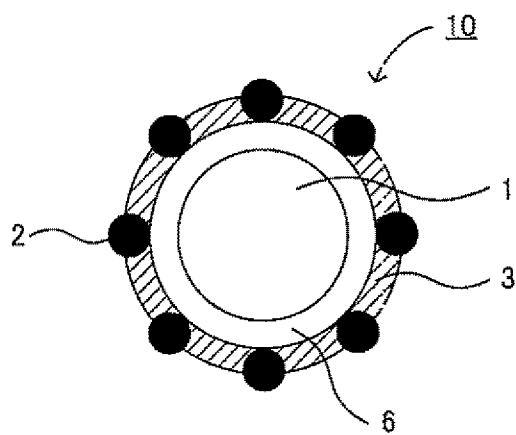
(b)



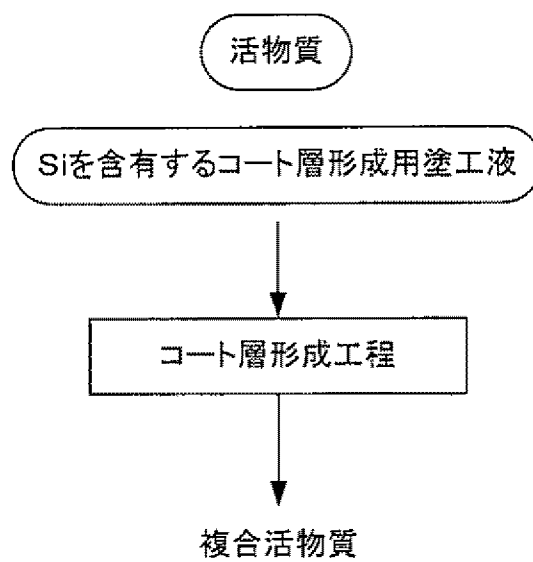
[図3]



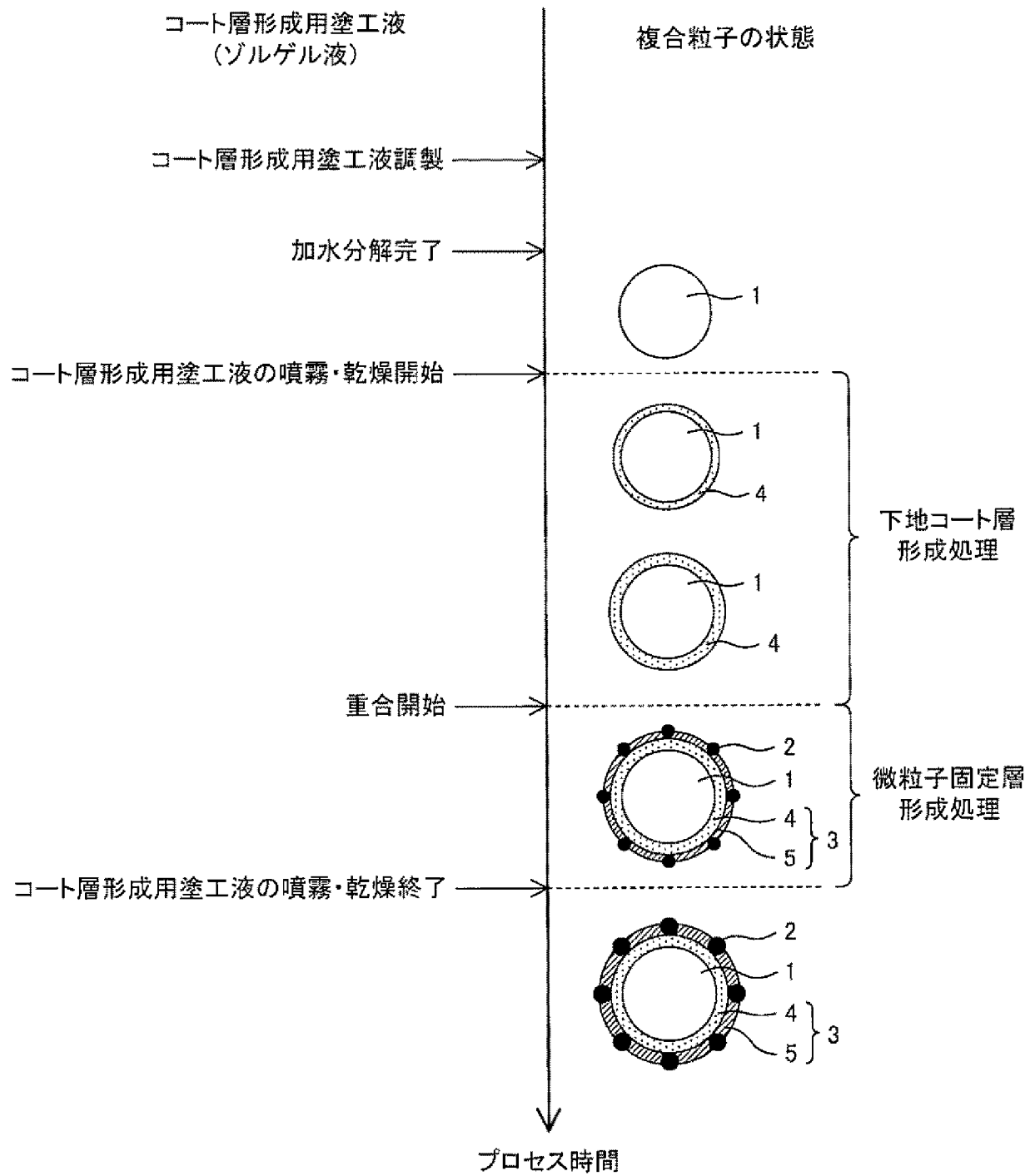
[図4]



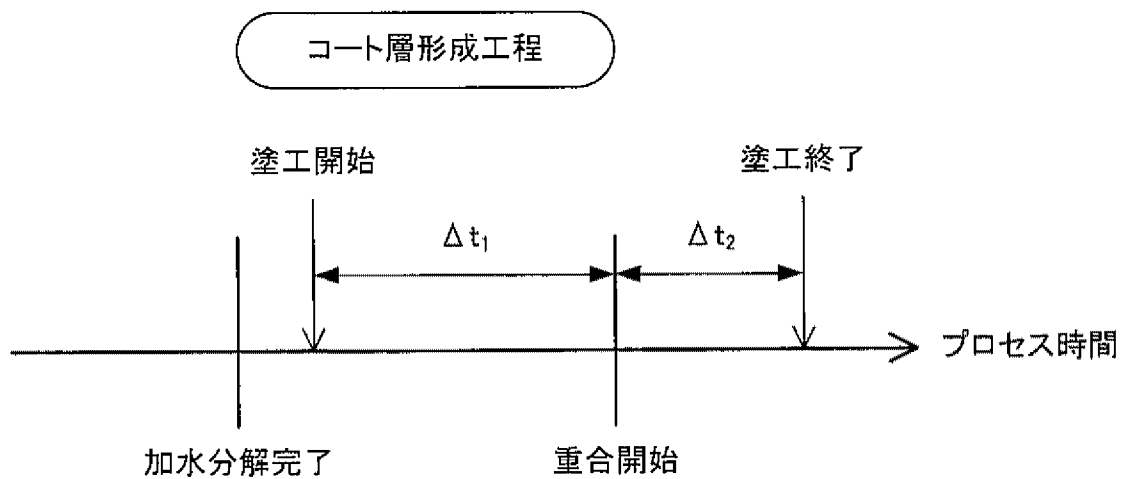
[図5]



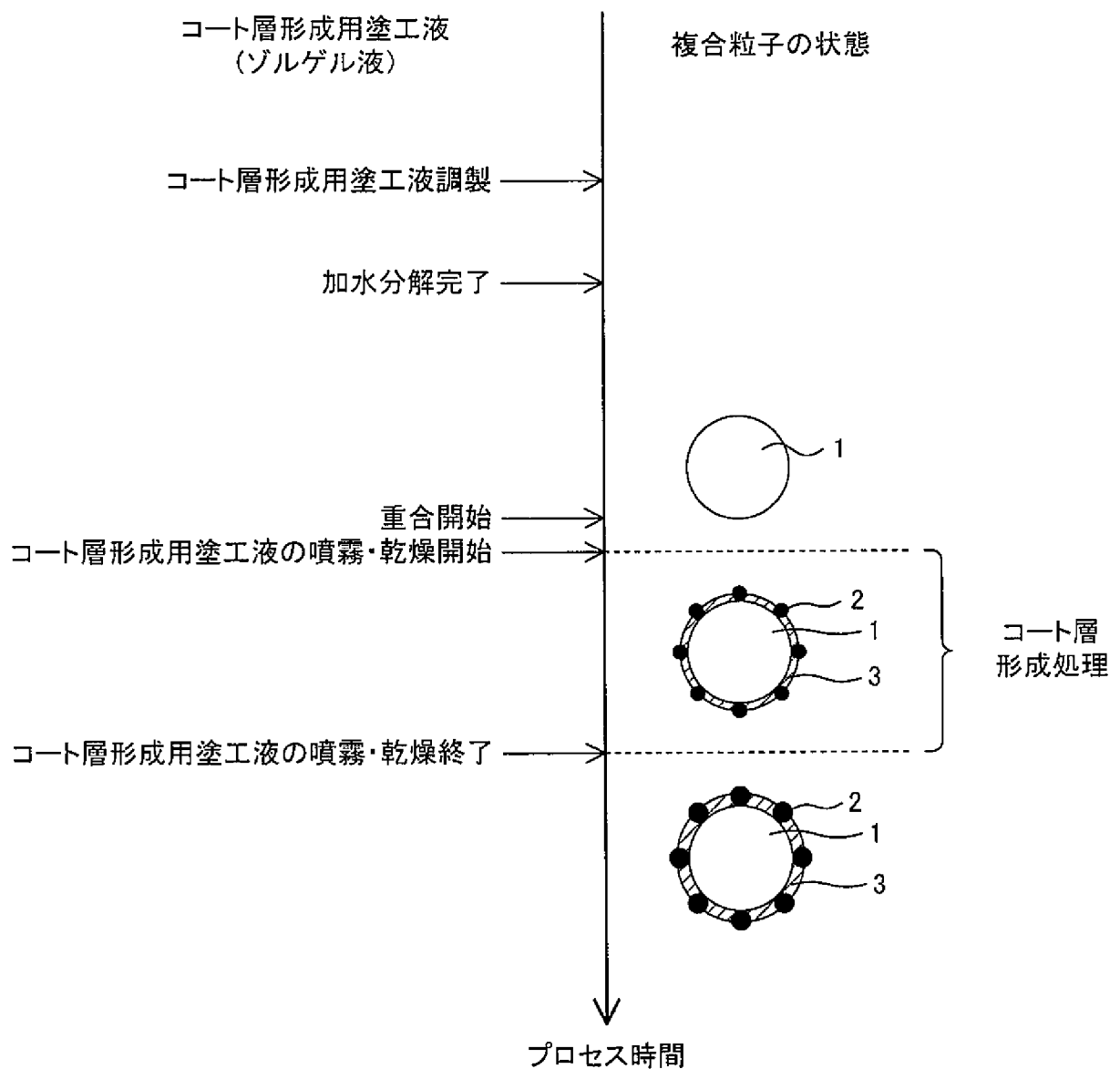
[図6]



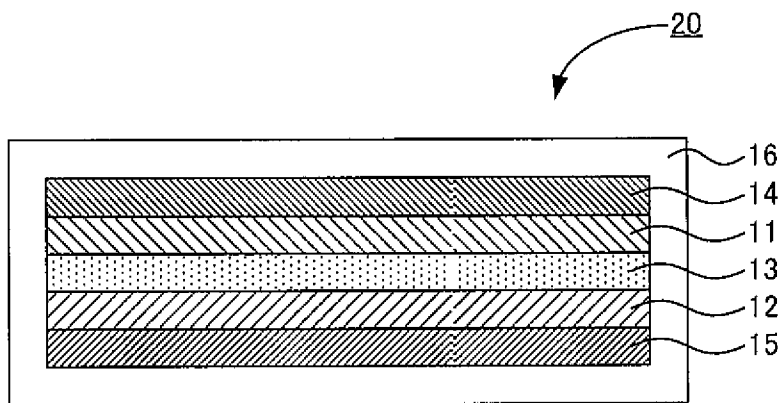
[図7]



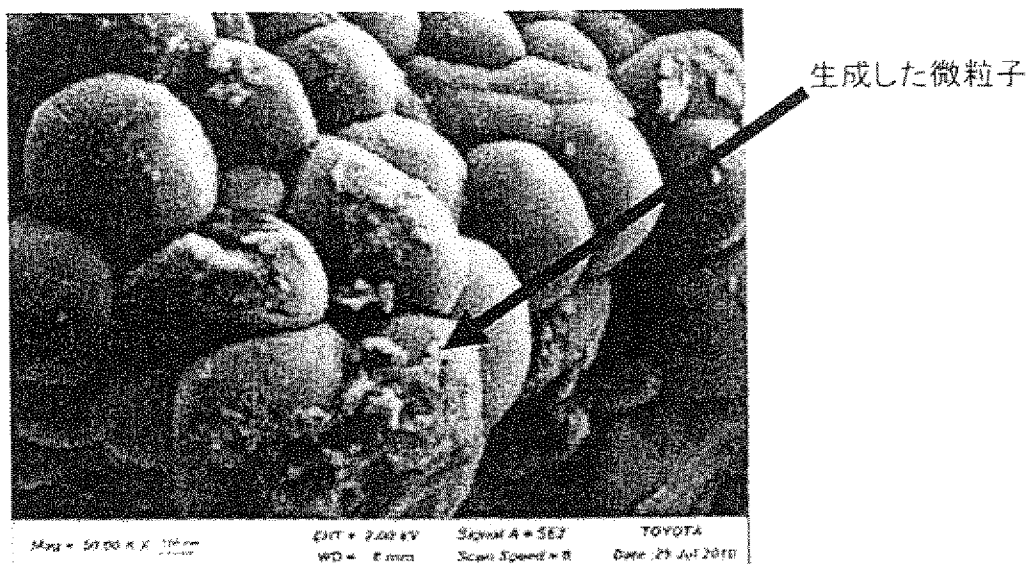
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/052139

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/36(2006.01) i, H01M4/505(2010.01) n, H01M4/525(2010.01) n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/36, H01M4/505, H01M4/525

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-8652 A (Samsung Yokohama Research Institute), 11 January 2002 (11.01.2002), claims 1, 13; paragraphs [0023], [0024], [0027], [0043]; fig. 2 & US 2002/0009646 A1 & KR 10-2001-0013448 A & CN 1335651 A	1, 3, 7
X	JP 2005-108774 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 21 April 2005 (21.04.2005), claims 1 to 3, 9; paragraphs [0023] to [0028]; fig. 1 & US 2005/0074672 A1 & KR 10-2005-0032464 A	1, 3, 7

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 May, 2011 (02.05.11)Date of mailing of the international search report
17 May, 2011 (17.05.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/052139

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-260658 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 13 September 2002 (13.09.2002), entire text & US 2002/0164479 A1 & KR 10-2002-0070762 A & CN 1374712 A	1-7
A	JP 2005-63953 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 March 2005 (10.03.2005), entire text & US 2005/0048367 A1	1-7
A	JP 2001-210375 A (Kyocera Corp.), 03 August 2001 (03.08.2001), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2007-109549 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 26 April 2007 (26.04.2007), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2009-164104 A (Canon Inc.), 23 July 2009 (23.07.2009), entire text & US 2009/0162750 A1 & EP 2204867 A1 & WO 2009/031715 A1 & KR 10-2010-0063747 A & CN 101849306 A	1-7
A	JP 2006-49266 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 16 February 2006 (16.02.2006), entire text & US 2006/0008706 A1 & KR 10-2006-0048753 A	1-7
A	JP 2006-173121 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 29 June 2006 (29.06.2006), entire text & US 2006/0134516 A1 & KR 10-2006-0069738 A & CN 1790779 A	1-7
A	JP 2008-186732 A (Nippon Carbon Co., Ltd.), 14 August 2008 (14.08.2008), entire text (Family: none)	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/052139

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A common technical matter among the inventions described in claims 1 to 7 is "a composite active material comprising an active material and a coat layer that covers the surface of the active material and has microparticles arranged on the surface thereof, wherein the microparticles have smaller particle diameters than that of the active material and contain Si". However, the technical matter is disclosed in, for example, a prior art document JP 2002-8652 A (Samsung Yokohama Research Institute) 11 January 2002 (11.01.2002), [claim1], [0023], [0024], [0027], [0043], [fig. 2], which discloses an invention relating to "a negative material for a lithium secondary battery, which comprises graphite particles (continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/052139

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

that serve as the negative electrode active material and Si microparticles having smaller particle diameters than those of the graphite particles and attached on the surfaces of the graphite particles, wherein each of the graphite particles is coated with a carbon coating film" and others. Therefore, the technical matter cannot be regarded as a "special technical feature" which is a technical feature that makes a contribution over the prior art.

Thus, there is not a technical relationship involving a "special technical feature" among the inventions described in claims 1 to 7 of the present international application. Consequently, the present international application does not comply with the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)n, H01M4/525(2010.01)n

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（I P C））

Int.Cl. H01M4/36, H01M4/505, H01M4/525

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2002-8652 A（株式会社サムスン横浜研究所）2002.01.11, 【請求項1】、【請求項13】、【0023】、【0024】、【0027】、【0043】、 【図2】 & US 2002/0009646 A1 & KR 10-2001-0013448 A & CN 1335651 A	1, 3, 7
X	JP 2005-108774 A（三星エスディアイ株式会社）2005.04.21, 【請求項1】 - 【請求項3】、【請求項9】、【0023】 - 【0028】、 【図1】 & US 2005/0074672 A1 & KR 10-2005-0032464 A	1, 3, 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、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

0 2 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

青木 千歌子

4 X

9 3 5 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 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 2002-260658 A (三星エスディアイ株式会社) 2002.09.13, 全文 & US 2002/0164479 A1 & KR 10-2002-0070762 A & CN 1374712 A	1 - 7
A	JP 2005-63953 A (松下電器産業株式会社) 2005.03.10, 全文 & US 2005/0048367 A1	1 - 7
A	JP 2001-210375 A (京セラ株式会社) 2001.08.03, 全文 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 2007-109549 A (株式会社豊田中央研究所) 2007.04.26, 全文 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 2009-164104 A (キヤノン株式会社) 2009.07.23, 全文 & US 2009/0162750 A1 & EP 2204867 A1 & WO 2009/031715 A1 & KR 10-2010-0063747 A & CN 101849306 A	1 - 7
A	JP 2006-49266 A (三星エスディアイ株式会社) 2006.02.16, 全文 & US 2006/0008706 A1 & KR 10-2006-0048753 A	1 - 7
A	JP 2006-173121 A (三星エスディアイ株式会社) 2006.06.29, 全文 & US 2006/0134516 A1 & KR 10-2006-0069738 A & CN 1790779 A	1 - 7
A	JP 2008-186732 A (日本カーボン株式会社) 2008.08.14, 全文 (ファミリーなし)	1 - 7

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1～7に係る発明の間に共通する技術的事項は、「活物質と、前記活物質の表面を被覆し、微粒子が表面に配置されたコート層とを有する複合活物質であって、前記微粒子が、前記活物質の粒径よりも小さい粒径を有し、S i を含有する、複合活物質」であるが、この技術的事項は、例えば、先行技術文献であるJP 2002-8652 A（株式会社サムスン横浜研究所）2002.01.11【請求項1】，【0023】，【0024】，【0027】，【0043】，【図2】に、「負極活物質である黒鉛粒子の表面に、黒鉛粒子より粒径の小さなS i 微粒子が付着されるとともに、前記黒鉛粒子に炭素皮膜が被覆されてなるリチウム二次電池用の負極材料」などの発明が記載されているため、先行技術に対して行う貢献を明示する技術的特徴である「特別な技術的特徴」とはなり得ない。
(特別ページへ続く)

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☒ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

第 III 欄の続き

そうすると、この国際出願の請求の範囲の請求項 1～7に係る発明の間に、「特別な技術的特徴」を含む技術的な関係がないことになるから、この国際出願は発明の単一性の要件を満足しない。