

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年12月8日(08.12.2022)



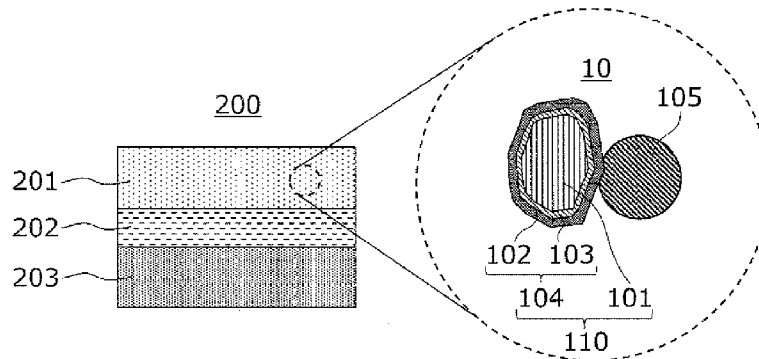
(10) 国際公開番号

WO 2022/255027 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/019578
- (22) 国際出願日: 2022年5月6日(06.05.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-091719 2021年5月31日(31.05.2021) JP
- (71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 長尾 賢治(NAGAO Kenji). 杉本 裕太(SUGIMOTO Yuta). 橋本 和弥(HASHIMOTO Kazuya). 佐々木 出(SASAKI Izuru).
- (74) 代理人: 鎌田 健司, 外(KAMATA Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 パナソニックIPマネジメント株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

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

(54) 発明の名称: 被覆活物質、正極材料、正極および電池



(57) Abstract: When the value obtained by integrating the differential pore volume dV/dD of a positive electrode active material 101 coated with a second coating layer 103 for pore diameters of 2-100 nm is defined as an integrated value S_1 , the value obtained by integrating the differential pore volume dV/dD of a coated active material 110 for pore diameters of 2-100 nm is defined as an integrated value S_2 , the value of the differential pore volume dV/dD of the positive electrode active material 101 coated with the second coating layer 103 for a pore diameter of 3 nm is defined as a value S_3 , and the value of the differential pore volume dV/dD of the coated active material 110 for a pore diameter of 3 nm is defined as a value S_4 , the present invention satisfies at least one condition selected from the group consisting of: the rate of change from the integrated value S_1 to the integrated value S_2 being -78.0% to -15.0%; and the rate of change from the value S_3 to the value S_4 being -77.0% to -12.0%.

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

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：第2被覆層103によって被覆された正極活物質101の細孔直径2nmから100nmまでの微分細孔容積 dV/dD を積算した値を積算値 S_1 と定義し、被覆活物質110の細孔直径2nmから100nmまでの微分細孔容積 dV/dD を積算した値を積算値 S_2 と定義し、第2被覆層103によって被覆された正極活物質101の細孔直径3nmでの微分細孔容積 dV/dD の値を値 S_3 と定義し、被覆活物質110の細孔直径3nmでの微分細孔容積 dV/dD の値を値 S_4 と定義したとき、積算値 S_1 から積算値 S_2 への変化率が -78.0% 以上かつ -15.0% 以下であること、および、値 S_3 から値 S_4 への変化率が -77.0% 以上かつ -12.0% 以下であること、からなる群より選択される少なくとも1つが満たされる。

明 細 書

発明の名称：被覆活物質、正極材料、正極および電池

技術分野

[0001] 本開示は、被覆活物質、正極材料、正極および電池に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、正極活物質を酸化物固体電解質にて被覆し、更に硫化物固体電解質にて被覆することによって複合活物質を製造する方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2016-18735号公報

発明の概要

[0004] 従来技術においては、電池の抵抗を更に低減することが望まれている。

[0005] 本開示は、

正極活物質と、

前記正極活物質の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層と、

を備えた被覆活物質であって、

前記被覆層は、第1被覆層および第2被覆層を含み、

前記第1被覆層は、前記第2被覆層の外側に位置しており、

前記第2被覆層によって被覆された前記正極活物質のBJH法による微分細孔容積分布における細孔直径2nmから100nmまでの微分細孔容積 dV/dD を積算した値を積算値 S_1 と定義し、前記被覆活物質のBJH法による微分細孔容積分布における細孔直径2nmから100nmまでの微分細孔容積 dV/dD を積算した値を積算値 S_2 と定義し、前記第2被覆層によって被覆された前記正極活物質のBJH法による微分細孔容積分布における細孔直径3nmでの微分細孔容積 dV/dD の値を値 S_3 と定義し、前記被覆活物質のBJH法による微分細孔容積分布における細孔直径3nmでの微分細孔

容積 dV/dD の値を値 S_4 と定義したとき、

前記積算値 S_1 から前記積算値 S_2 への変化率が -78.0% 以上かつ -15.0% 以下であること、および、前記値 S_3 から前記値 S_4 への変化率が -77.0% 以上かつ -12.0% 以下であること、からなる群より選択される少なくとも1つが満たされる、
被覆活物質を提供する。

[0006] 本開示によれば、電池の抵抗を低減することができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1] 図1は、実施の形態1に係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

[0008] (本開示の基礎となった知見)

例えば、正極活物質と硫化物固体電解質とが接している場合、電池の充電中に硫化物固体電解質が酸化分解することがある。この課題を解決するために、酸化物固体電解質のような酸化安定性に優れた材料で活物質の表面を被覆することが行われる。

[0009] ここで、本発明者らは、活物質を被覆する材料が同一であっても電池の特性、特に界面抵抗に大きい違いが生じることに気が付いた。さらに、本発明者らは、この違いが被覆材料による被覆の前後における活物質の細孔分布の変化に関係していることを見出し、本開示に想到した。

[0010] (本開示に係る一態様の概要)

本開示の第1態様に係る被覆活物質は、
正極活物質と、
前記正極活物質の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層と、
を備えた被覆活物質であって、
前記被覆層は、第1被覆層および第2被覆層を含み、

前記第1被覆層は、前記第2被覆層の外側に位置しており、

前記第2被覆層によって被覆された前記正極活物質のBJH法による微分細孔容積分布における細孔直径2 nmから100 nmまでの微分細孔容積 dV/dD を積算した値を積算値 S_1 と定義し、前記被覆活物質のBJH法による微分細孔容積分布における細孔直径2 nmから100 nmまでの微分細孔容積 dV/dD を積算した値を積算値 S_2 と定義し、前記第2被覆層によって被覆された前記正極活物質のBJH法による微分細孔容積分布における細孔直径3 nmでの微分細孔容積 dV/dD の値を値 S_3 と定義し、前記被覆活物質のBJH法による微分細孔容積分布における細孔直径3 nmでの微分細孔容積 dV/dD の値を値 S_4 と定義したとき、

前記積算値 S_1 から前記積算値 S_2 への変化率が -78.0% 以上かつ -15.0% 以下であること、および、前記値 S_3 から前記値 S_4 への変化率が -77.0% 以上かつ -12.0% 以下であること、からなる群より選択される少なくとも1つが満たされる。

[0011] 第1態様の被覆活物質によれば、電池の抵抗を低減することができる。

[0012] 本開示の第2態様において、例えば、第1態様に係る被覆活物質では、前記積算値 S_1 から前記積算値 S_2 への変化率が -77.0% 以上かつ -16.3% 以下であってもよい。このような構成によれば、電池の界面抵抗を抑制する効果が更に高まる。

[0013] 本開示の第3態様において、例えば、第1または第2態様に係る被覆活物質では、前記積算値 S_1 から前記積算値 S_2 への変化率が -70.0% 以上かつ -40.0% 以下であってもよい。このような構成によれば、電池の界面抵抗を抑制する効果が更に高まる。

[0014] 本開示の第4態様において、例えば、第1から第3態様のいずれか1つに係る被覆活物質では、前記値 S_3 から前記値 S_4 への変化率が -75.9% 以上かつ -13.9% 以下であってもよい。このような構成によれば、電池の界面抵抗を抑制する効果が更に高まる。

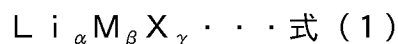
[0015] 本開示の第5態様において、例えば、第1から第4態様のいずれか1つに

に係る被覆活物質では、前記値 S_3 から前記値 S_4 への前記変化率が -70.0% 以上かつ -25.0% 以下であってもよい。このような構成によれば、電池の界面抵抗を抑制する効果が更に高まる。

[0016] 本開示の第6態様において、例えば、第1から第5態様のいずれか1つに係る被覆活物質では、前記第1被覆層は、第1固体電解質を含んでいてもよく、前記第1固体電解質は、 Li 、 M 、および X を含んでいてもよく、 M は、 Li 以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つであってもよく、 X は、 F 、 Cl 、 Br 、および I からなる群より選択される少なくとも1つであってもよい。このような材料は、イオン伝導性および酸化耐性に優れている。

[0017] 本開示の第7態様において、例えば、第6態様に係る被覆活物質では、 M は、イットリウムを含んでいてもよい。 M が Y を含む場合、第1固体電解質は、高いイオン伝導度を示す。

[0018] 本開示の第8態様において、例えば、第1から第7態様のいずれか1つに係る被覆活物質では、前記第1被覆層は、第1固体電解質を含んでいてもよく、前記第1固体電解質は、下記の組成式(1)により表されてもよく、 α 、 β 、および γ は、それぞれ独立して、0より大きい値であってもよい。組成式(1)で表される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させることができる。



[0019] 本開示の第9態様において、例えば、第1から第8態様のいずれか1つに係る被覆活物質では、前記第2被覆層は、下地材料を含んでいてもよく、前記下地材料がリチウム含有酸化物を含んでいてもよい。下地材料としてリチウム含有酸化物を用いることによって、電池の充放電効率を向上させることができる。

[0020] 本開示の第10態様において、例えば、第1から第9態様のいずれか1つに係る被覆活物質では、前記第2被覆層は、下地材料を含んでいてもよく、前記下地材料がリチウムイオン伝導性を有する酸化物固体電解質を含んでい

てもよい。下地材料として酸化物固体電解質を用いることによって、電池の充放電効率を向上させることができる。

[0021] 本開示の第11態様において、例えば、第1から第10態様のいずれか1つに係る被覆活物質では、前記第2被覆層は、下地材料を含んでいてもよく、前記下地材料がニオブ酸リチウムを含んでいてもよい。このような構成によれば、電池の充放電効率を向上させることができる。

[0022] 本開示の第12態様に係る正極材料は、
第1から第11態様のいずれか1つに係る被覆活物質と、
第2固体電解質と、
を備えている。

[0023] 第12態様の正極材料によれば、電池の抵抗を低減することができる。

[0024] 本開示の第13態様において、例えば、第12態様に係る正極材料では、前記第2固体電解質がLiおよびSを含んでいてもよい。硫化物固体電解質は、高いイオン伝導度を有し、電池の充放電効率を向上させる。一方、硫化物固体電解質は、酸化耐性に劣ることがある。第2固体電解質として硫化物固体電解質が電池に含まれている場合、本開示の技術を適用することによって高い効果が得られる。

[0025] 本開示の第14態様に係る正極は、第12または第13態様の正極材料を備えている。

[0026] 第14態様の正極によれば、電池の抵抗を低減することができる。

[0027] 本開示の第15態様に係る電池
第14態様の正極と、
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、
を備えている。

[0028] 第15態様によれば、界面抵抗が抑制された電池を提供できる。

[0029] 以下、本開示の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。本開示は、以下の実施の形態に限定されない。

[0030] (実施の形態1)

図1は、実施の形態1に係る被覆活物質の概略構成を示す断面図である。

被覆活物質110は、正極活物質101および被覆層104を含む。被覆活物質110の形状は、例えば、粒子状である。被覆層104は、正極活物質101の表面の少なくとも一部を被覆している。被覆層104は、正極活物質101の表面の一部のみを被覆していてもよく、正極活物質101の表面を一様に被覆していてもよい。被覆層104は、第1被覆層102および第2被覆層103を有する。第1被覆層102は、第2被覆層103の外側に位置している。ここで、第2被覆層103によって被覆された正極活物質101のB J H法（Barrett-Joyner-Halenda法）による微分細孔容積分布における細孔直径2 nmから100 nmまでの微分細孔容積 dV/dD を積算した値を積算値 S_1 と定義する。被覆活物質110のB J H法による微分細孔容積分布における細孔直径2 nmから100 nmまでの微分細孔容積 dV/dD を積算した値を積算値 S_2 と定義する。第2被覆層103によって被覆された正極活物質101のB J H法による微分細孔容積分布における細孔直径3 nmでの微分細孔容積 dV/dD の値を値 S_3 と定義する。被覆活物質110のB J H法による微分細孔容積分布における細孔直径3 nmでの微分細孔容積 dV/dD の値を値 S_4 と定義する。「V」は細孔の容積を表す。「D」は細孔の直径を表す。「dV」は差分細孔容積を表す。「dD」は差分細孔直径を表す。「積算値」は、2 nmから100 nmまでの微分細孔容積 dV/dD の和を意味する。被覆活物質110は、下記要件(i)および(ii)からなる群より選ばれる少なくとも1つを満たす。(i) 積算値 S_1 から積算値 S_2 への変化率が-78.0%以上かつ-15.0%以下である。(ii) 値 S_3 から値 S_4 への変化率が-77.0%以上かつ-12.0%以下である。被覆層104は、電池の電極において正極活物質101と固体電解質との直接接触を抑制し、固体電解質の副反応を抑制する。その結果、電池の界面抵抗が低減されうる。

[0031] 微分細孔容積分布において、横軸は、細孔直径（単位：nm）を表す。縦

軸は、微分細孔容積 dV/dD （単位： $\text{cm}^3/\text{g}/\text{nm}$ ）を表す。微分細孔容積 dV/dD は、面積の次元を持つ。つまり、微分細孔容積分布は、単位重さ（グラム）あたりの細孔の面積の分布を表している。

[0032] 以下、要件（i）における変化率を「変化率1」と表記する。要件（ii）における変化率を「変化率2」と表記する。

[0033] 変化率1および変化率2が負の値であることは、第1被覆層102を形成する前後で細孔容積が減少したことを意味する。

[0034] 変化率1および／または変化率2が上記の範囲に収まっていることは、第2被覆層103を有する正極活物質101が第1被覆層102によって均一に被覆されたことを示唆している。ムラの少ない均一な被覆は、電池の界面抵抗の低減に有利である。変化率1は、 -77.0% 以上かつ -16.3% 以下であってもよく、 -70.0% 以上かつ -40.0% 以下であってもよく、 -65.3% 以上かつ -54.5% 以下であってもよい。変化率2は、 -75.9% 以上かつ -13.9% 以下であってもよく、 -70.0% 以上かつ -25.0% 以下であってもよく、 -67.8% 以上かつ -48.2% 以下であってもよい。変化率1および／または変化率2がこのような範囲に収まっていると、電池の界面抵抗を抑制する効果が更に高まる。

[0035] 第1被覆層102の形成前後での細孔直径2nmから100nmまでの微分細孔容積 dV/dD の積算値の変化率1は、下記式（I）によって算出されうる。下記式（I）において、「B」は被覆活物質110の積算値 S_2 を表し、「C」は第2被覆層103によって被覆された正極活物質101の積算値 S_1 を表す。

[0036]
$$(\text{変化率1}) = 100 \times (B - C) / C (\%) \cdots \text{式 (I)}$$

[0037] 第1被覆層102の形成前後での細孔直径3nmでの微分細孔容積 dV/dD の値の変化率2は、下記式（II）によって算出されうる。下記式（II）において、「b」は被覆活物質110の細孔直径3nmでの微分細孔容積 dV/dD の値 S_4 を表す。「c」は第2被覆層103によって被覆された正極活物質101の細孔直径3nmでの微分細孔容積 dV/dD の値 S_3 を表

す。

[0038] (変化率2) = $100 \times (b - c) / c$ (%) …式(11)

[0039] B J H法による微分細孔容積分布は、次の方法によって得られる。まず、ガス吸着量測定装置を使用して吸脱着等温線を測定する。B J H法によって測定結果を解析し、吸脱着等温線から微分細孔容積分布(B J Hプロット)を作成する。

[0040] 第2被覆層103で被覆された正極活物質101のガス吸着測定は、被覆活物質110から無機または有機溶媒を用いて第1被覆層102を選択的に除去することによって実施可能である。例えば、第1被覆層102に含まれた第1固体電解質がハロゲンを含む固体電解質である場合、被覆活物質110を水、エタノールなどの溶媒で洗浄することによって、第1被覆層102を選択的に除去することができる。

[0041] <正極活物質>

正極活物質101は、金属イオン(例えば、リチウムイオン)を吸蔵および放出する特性を有する材料を含む。正極活物質101として、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。特に、正極活物質101として、リチウム含有遷移金属酸化物を用いた場合には、電池の製造コストを安くでき、平均放電電圧を高めることができる。リチウム含有遷移金属酸化物としては、 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 などが挙げられる。

[0042] 正極活物質101は、例えば、粒子の形状を有する。正極活物質101の粒子の形状は特に限定されない。正極活物質101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。

[0043] <第1被覆層>

第1被覆層102は、第1固体電解質を含む層である。第1被覆層102において、第1固体電解質は、 Li 、 M 、および X を含む。 M は、 Li 以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つであ

る。Xは、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つである。このような材料は、イオン伝導性および酸化耐性に優れている。そのため、第1固体電解質を含む第1被覆層102を有する被覆活物質110は、電池の界面抵抗を低減させるとともに、電池の充放電効率を向上させる。

[0044] 「半金属元素」は、B、Si、Ge、As、Sb、およびTeを含む。

[0045] 「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。

[0046] 第1固体電解質は、ハロゲンを含む固体電解質、いわゆるハロゲン化物固体電解質である。ハロゲン化物固体電解質は、酸化耐性に優れている。したがって、第1固体電解質で正極活物質101を被覆することによって、正極に含まれた固体電解質などの他の材料の酸化を抑制することができる。これにより、被覆活物質110を用いた電池の界面抵抗を低減することができる。

[0047] 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。第1被覆層102は、第1固体電解質を主成分として含んでもよく、第1固体電解質のみを含んでもよい。「主成分」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、不可避不純物に含まれる。第1被覆層102の全体の質量に対する不可避不純物の質量の比率は、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。

[0048] 第1固体電解質としてのハロゲン化物固体電解質は、例えば、下記の組成

式（１）により表される。組成式（１）において、 α 、 β 、および γ は、それぞれ独立して、０より大きい値である。 γ は、４または６であってもよい。

[0049] $\text{Li}_\alpha \text{M}_\beta \text{X}_\gamma \cdots$ 式（１）

[0050] 組成式（１）で表されるハロゲン化物固体電解質は、 Li およびハロゲン元素のみからなる LiI などのハロゲン化物固体電解質と比較して、高いイオン伝導度を有する。そのため、組成式（１）で表されるハロゲン化物固体電解質を電池に用いた場合、電池の充放電効率を向上させることができる。

[0051] M は、 Y （＝イットリウム）を含んでいてもよい。すなわち、ハロゲン化物固体電解質は、金属元素として Y を含んでいてもよい。 M が Y を含む場合、ハロゲン化物固体電解質は、高いイオン伝導度を示す。

[0052] Y を含むハロゲン化物固体電解質は、例えば、下記の組成式（２）によって表される。

[0053] $\text{Li}_a \text{Me}_b \text{Y}_c \text{X}_6 \cdots$ 式（２）

[0054] 組成式（２）は、 $a + mb + 3c = 6$ 、かつ、 $c > 0$ を満たす。組成式（２）において、 Me は、 Li および Y 以外の金属元素ならびに半金属元素からなる群より選択される少なくとも１つを含む。 m は、 Me の価数である。 Me が複数種の元素を含む場合、 mb は、各元素の組成比に当該元素の価数を乗じた値の合計に等しい。例えば、 Me が元素 Me_1 と元素 Me_2 とを含み、元素 Me_1 の組成比が b_1 であり、元素 Me_1 の価数が m_1 であり、元素 Me_2 の組成比が b_2 であり、元素 Me_2 の価数が m_2 である場合、 $mb = m_1 b_1 + m_2 b_2$ が成り立つ。組成式（２）において、 X は、 F 、 Cl 、 Br 、および I からなる群より選択される少なくとも１つである。

[0055] Me は、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zn 、 Sc 、 Al 、 Ga 、 Bi 、 Zr 、 Hf 、 Ti 、 Sn 、 Ta 、 Gd および Nb からなる群より選択される少なくとも１つであってもよい。

[0056] ハロゲン化物固体電解質は、以下の材料であってもよい。以下のハロゲン化物固体電解質は、高いイオン伝導度を示す。そのため、正極材料１０のイ

オン伝導度も向上する。これにより、正極材料 10 を用いた電池の充放電効率も向上する。

[0057] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (A 1) により表される材料であってもよい。ここで、組成式 (A 1) において、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 つである。組成式 (A 1) において、 $0 < d < 2$ が満たされる。

[0058] $\text{Li}_{6-3d}\text{Y}_d\text{X}_6 \cdots$ 式 (A 1)

[0059] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (A 2) により表される材料であってもよい。ここで、組成式 (A 2) において、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 つである。

[0060] $\text{Li}_3\text{YX}_6 \cdots$ 式 (A 2)

[0061] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (A 3) により表される材料であってもよい。ここで、組成式 (A 3) において、 $0 < \delta \leq 0.15$ が満たされる。

[0062] $\text{Li}_{3-3\delta}\text{Y}_{1+\delta}\text{Cl}_6 \cdots$ 式 (A 3)

[0063] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (A 4) により表される材料であってもよい。ここで、組成式 (A 4) において、 $0 < \delta \leq 0.25$ が満たされる。

[0064] $\text{Li}_{3-3\delta}\text{Y}_{1+\delta}\text{Br}_6 \cdots$ 式 (A 4)

[0065] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (A 5) により表される材料であってもよい。ここで、組成式 (A 5) において、Me は、Mg、Ca、Sr、Ba、および Zn からなる群より選択される少なくとも 1 つである。組成式 (A 5) において、 $-1 < \delta < 2$ 、 $0 < a < 3$ 、 $0 < (3 - 3\delta + a)$ 、 $0 < (1 + \delta - a)$ 、 $0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 、および $(x + y) \leq 6$ が満たされる。

[0066] $\text{Li}_{3-3\delta+a}\text{Y}_{1+\delta-a}\text{Me}_a\text{Cl}_{6-x-y}\text{Br}_x\text{I}_y \cdots$ 式 (A 5)

[0067] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (A 6) により表される材料であってもよい。ここで、組成式 (A 6) において、Me は、Al、Sc、G

a、およびB i からなる群より選択される少なくとも1つである。組成式 (A 6) において、 $-1 < \delta < 1$ 、 $0 < a < 2$ 、 $0 < (1 + \delta - a)$ 、 $0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 、および $(x + y) \leq 6$ が満たされる。

[0068] $\text{Li}_{3-3\delta}\text{Y}_{1+\delta-a}\text{Me}_a\text{Cl}_{6-x-y}\text{Br}_x\text{I}_y \cdots$ 式 (A 6)

[0069] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (A 7) により表される材料であってもよい。ここで、組成式 (A 7) において、Meは、Zr、Hf、およびTiからなる群より選択される少なくとも1つである。組成式 (A 7) において、 $-1 < \delta < 1$ 、 $0 < a < 1.5$ 、 $0 < (3 - 3\delta - a)$ 、 $0 < (1 + \delta - a)$ 、 $0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 、および $(x + y) \leq 6$ が満たされる。

[0070] $\text{Li}_{3-3\delta-a}\text{Y}_{1+\delta-a}\text{Me}_a\text{Cl}_{6-x-y}\text{Br}_x\text{I}_y \cdots$ 式 (A 7)

[0071] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (A 8) により表される材料であってもよい。ここで、組成式 (A 8) において、Meは、TaおよびNbからなる群より選択される少なくとも1つである。組成式 (A 8) において、 $-1 < \delta < 1$ 、 $0 < a < 1.2$ 、 $0 < (3 - 3\delta - 2a)$ 、 $0 < (1 + \delta - a)$ 、 $0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 、および $(x + y) \leq 6$ が満たされる。

[0072] $\text{Li}_{3-3\delta-2a}\text{Y}_{1+\delta-a}\text{Me}_a\text{Cl}_{6-x-y}\text{Br}_x\text{I}_y \cdots$ 式 (A 8)

[0073] ハロゲン化物固体電解質として、具体的には、 Li_3YX_6 、 Li_2MgX_4 、 Li_2FeX_4 、 $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_4$ 、 $\text{Li}_3(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_6$ などが使用されうる。ここで、Xは、F、Cl、BrおよびIからなる群より選択される少なくとも1つである。

[0074] 本開示において、式中の元素を「(Al, Ga, In)」のように表すとき、この表記は、括弧内の元素群より選択される少なくとも1つの元素を示す。すなわち、「(Al, Ga, In)」は、「Al、Ga、およびInからなる群より選択される少なくとも1つ」と同義である。他の元素の場合でも同様である。

[0075] Li_3YX_6 の代表的な組成は、例えば、 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ である。ハロゲン化物固体電解質は、 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ であってもよい。

- [0076] ハロゲン化物固体電解質は、 $\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$ 、 Li_3YBr_6 または $\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$ であってもよい。
- [0077] ハロゲン化物固体電解質は、硫黄を含まない固体電解質であってもよい。
この場合、固体電解質から硫化水素ガスなどの硫黄含有ガスが発生することを回避できる。硫黄を含まない固体電解質とは、硫黄元素が含まれない組成式で表される固体電解質を意味する。したがって、ごく微量の硫黄を含む固体電解質、例えば硫黄の含有比率が0.1質量%以下である固体電解質は、硫黄を含まない固体電解質に属する。ハロゲン化物固体電解質は、ハロゲン元素以外のアニオンとして、さらに酸素を含んでいてもよい。
- [0078] ハロゲン化物固体電解質の形状は、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、ハロゲン化物固体電解質の形状は、粒子状であってもよい。
- [0079] ハロゲン化物固体電解質は、下記の方法によって製造されうる。ここでは、組成式(1)で表されるハロゲン化物固体電解質の製造方法について例示する。
- [0080] 目的の組成に応じて、ハロゲン化物の原料粉末を用意する。ハロゲン化物は、ハロゲン元素を含む2種の元素からなる化合物であってもよい。例えば、 Li_3YCl_6 を作製する場合には、原料粉末として LiCl と YCl_3 とを3:1のモル比で用意する。このとき、原料粉末の種類を適切に選択することで、組成式(1)における「M」および「X」の元素種を決定することができる。原料粉末の種類、原料粉末の配合比および合成プロセスを調整することで、組成式(1)における「 α 」、「 β 」および「 γ 」の値を調整できる。
- [0081] 原料粉末を混合および粉砕した後、メカノケミカルミリングの方法を用いて原料粉末同士を反応させる。あるいは、原料粉末を混合および粉砕した後、真空中または不活性雰囲気中で焼成してもよい。焼成は、例えば、100℃から550℃、1時間以上の条件で行われる。これらの工程を経て、ハロゲン化物固体電解質が得られる。

[0082] ハロゲン化物固体電解質の結晶相の構成（すなわち、結晶構造）は、原料粉末同士の反応方法および反応条件によって調整および決定することができる。

[0083] <第2被覆層>

第2被覆層104は、下地材料を含む層である。第2被覆層103は、第1被覆層102と正極活物質101との間に位置している。被覆活物質110において、第2被覆層103が正極活物質101に直接接している。第2被覆層103は、下地材料として、酸化物材料、酸化物固体電解質などの電子伝導性が低い材料を含んでいてもよい。

[0084] 酸化物材料として、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 Nb_2O_5 、 WO_3 、 ZrO_2 などが挙げられる。酸化物固体電解質として、 LiNbO_3 などの $\text{Li}-\text{Nb}-\text{O}$ 化合物、 LiBO_2 、 Li_3BO_3 などの $\text{Li}-\text{B}-\text{O}$ 化合物、 LiAlO_2 などの $\text{Li}-\text{Al}-\text{O}$ 化合物、 Li_4SiO_4 などの $\text{Li}-\text{Si}-\text{O}$ 化合物、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などの $\text{Li}-\text{Ti}-\text{O}$ 化合物、 Li_2ZrO_3 などの $\text{Li}-\text{Zr}-\text{O}$ 化合物、 Li_2MoO_3 などの $\text{Li}-\text{Mo}-\text{O}$ 化合物、 LiV_2O_5 などの $\text{Li}-\text{V}-\text{O}$ 化合物、 Li_2WO_4 などの $\text{Li}-\text{W}-\text{O}$ 化合物などが挙げられる。下地材料は、これらから選ばれる1種であってもよく、2種以上の混合物であってもよい。

[0085] 下地材料は、リチウム含有酸化物であってもよい。リチウム含有酸化物は、高電位安定性に優れている。下地材料としてリチウム含有酸化物を用いることによって、電池の充放電効率を向上させることができる。

[0086] 下地材料は、リチウムイオン伝導性を有する固体電解質であってもよい。下地材料は、典型的には、リチウムイオン伝導性を有する酸化物固体電解質である。酸化物固体電解質は、高いイオン伝導度を有し、かつ、高電位安定性に優れている。下地材料として酸化物固体電解質を用いることによって、電池の充放電効率を向上させることができる。

[0087] 下地材料は、Nbを含む材料であってもよい。下地材料は、典型的には、ニオブ酸リチウム（ LiNbO_3 ）を含む。このような構成によれば、電池の

充放電効率を向上させることができる。下地材料である酸化物固体電解質として、先に説明した材料を使用することも可能である。

[0088] 一例において、第1被覆層102に含まれたハロゲン化物固体電解質のイオン伝導度は、第2被覆層103に含まれた下地材料のイオン伝導度よりも高い。このような構成によれば、イオン伝導度を犠牲にすることなく、電池の正極に使用された他の材料の酸化を更に抑制することができる。

[0089] 第1被覆層102の厚さは、例えば、1nm以上かつ500nm以下である。第2被覆層103の厚さは、例えば、1nm以上かつ100nm以下である。第1被覆層102および第2被覆層103の厚さが適切に調整されていると、正極活物質101と第2固体電解質との接触が十分に抑制されうる。各層の厚さは、被覆活物質110をイオンミリングなどの方法で薄片化し、透過型電子顕微鏡で被覆活物質110の断面を観察することによって特定されうる。任意の複数の位置（例えば、5点）で測定された厚さの平均値を各層の厚さとみなすことができる。

[0090] <被覆活物質の製造方法>

被覆活物質110は、下記の方法によって製造されうる。

[0091] まず、正極活物質101の表面に第2被覆層103を形成する。第2被覆層103を形成する方法は特に限定されない。第2被覆層103を形成する方法としては、液相被覆法と気相被覆法とが挙げられる。

[0092] 例えば、液相被覆法においては、下地材料の前駆体溶液を正極活物質101の表面に塗布する。LiNbO₃を含む第2被覆層103を形成する場合、前駆体溶液は、溶媒、リチウムアルコキシドおよびニオブアルコキシドの混合溶液（ゾル溶液）でありうる。リチウムアルコキシドとしては、リチウムエトキシドが挙げられる。ニオブアルコキシドとしては、ニオブエトキシドが挙げられる。溶媒は、例えば、エタノールなどのアルコールである。第2被覆層103の目標組成に応じて、リチウムアルコキシドおよびニオブアルコキシドの量を調整する。必要に応じて、前駆体溶液に水を加えてもよい。前駆体溶液は、酸性であってもよく、アルカリ性であってもよい。

[0093] 前駆体溶液を正極活物質 101 の表面に塗布する方法は特に限定されない。例えば、転動流動造粒コーティング装置を用いて前駆体溶液を正極活物質 101 の表面に塗布することができる。転動流動造粒コーティング装置によれば、正極活物質 101 を転動および流動させつつ、正極活物質 101 に前駆体溶液を吹き付け、前駆体溶液を正極活物質 101 の表面に塗布することができる。これにより、正極活物質 101 の表面に前駆体被膜が形成される。その後、前駆体被膜によって被覆された正極活物質 101 を熱処理する。熱処理によって前駆体被膜のゲル化が進行し、第 2 被覆層 103 が形成される。

[0094] 気相被覆法としては、パルスレーザー堆積 (Pulsed Laser Deposition: PLD) 法、真空蒸着法、スパッタリング法、熱化学気相堆積 (Chemical Vapor Deposition: CVD) 法、プラズマ化学気相堆積法などが挙げられる。例えば、PLD 法においては、ターゲットとしてのイオン伝導材料にエネルギーの強いパルスレーザー (例えば、KrF エキシマレーザー、波長: 248 nm) を照射し、昇華したイオン伝導材料を正極活物質 101 の表面に堆積させる。LiNbO₃ の第 2 被覆層 103 を形成する場合、高密度に焼結した LiNbO₃ がターゲットとして用いられる。

[0095] ただし、第 2 被覆層 103 の形成方法は上記に限定されない。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第 2 被覆層 103 が形成されてもよい。

[0096] 第 2 被覆層 103 の形成後、下記の方法によって第 1 被覆層 102 を形成する。

[0097] 第 2 被覆層 103 を有する正極活物質 101 の粉末および第 1 固体電解質の粉末を適切な比率で混合して混合物を得る。混合物をミリング処理し、混合物に機械的エネルギーを付与する。ミリング処理には、ボールミルなどの混合装置を用いることができる。材料の酸化を抑制するために、ミリング処理を乾燥雰囲気かつ不活性雰囲気で行ってもよい。

[0098] 被覆活物質 110 は、乾式粒子複合法によって製造されてもよい。乾式

粒子複合法による処理は、衝撃、圧縮およびせん断からなる群より選択される少なくとも1つの機械的エネルギーを正極活物質101および第1固体電解質に付与することを含む。第2被覆層103を有する正極活物質101と第1固体電解質とは、適切な比率で混合される。

[0099] 被覆活物質110の製造で使用する装置は、特に限定されず、第2被覆層103を有する正極活物質101と第1固体電解質との混合物に衝撃、圧縮、およびせん断の機械的エネルギーを付与できる装置でありうる。機械的エネルギーを付与できる装置として、ボールミル、「メカノフュージョン」（ホソカワミクロン社製）、「ノビルタ」（ホソカワミクロン社製）などの圧縮せん断式加工装置（粒子複合法装置）が挙げられる。

[0100] 「メカノフュージョン」は、複数の異なる原料粉末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との間に投入された原料粉末に圧縮、せん断、および摩擦の機械的エネルギーが付与される。これにより、粒子の複合化が起きる。

[0101] 「ノビルタ」は、ナノ粒子を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、複数の種類の原料粉末に衝撃、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。

[0102] 「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り返される。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、第2被覆層103を有する正極活物質101と第1固体電解質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調節することによって、第1被覆層102の厚さ、第1固体電解質による正極活物質101の被覆率、被覆活物質110の比表面積、細孔分布などを制御できる。すなわち、先に説明した変化率1および変化率2も制御可能である。

[0103] 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 110 は、乳鉢、ミキサーなどを使って第 2 被覆層 103 を有する正極活物質 101 と第 1 固体電解質と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第 2 被覆層 103 を有する正極活物質 101 の表面に第 1 固体電解質を堆積させてもよい。

[0104] (実施の形態 2)

図 2 は、実施の形態 2 に係る正極材料の概略構成を示す断面図である。正極材料 10 は、被覆活物質 110 および第 2 固体電解質 105 を有する。第 2 固体電解質 105 は、被覆層 104 を介して正極活物質 101 と接している。被覆活物質 110 の構成は、実施の形態 1 で説明した通りである。正極材料 10 によれば、電池の界面抵抗を低減することができる。

[0105] 正極材料 10 において、第 2 固体電解質 105 と被覆活物質 110 とは、互いに接触していてもよい。このとき、第 1 固体電解質と第 2 固体電解質 105 とは、互いに接触する。正極材料 10 は、複数の第 2 固体電解質 105 の粒子と、複数の被覆活物質 110 の粒子とを含んでいてもよい。

[0106] 正極材料 10 において、正極活物質 101 の体積と固体電解質の体積との比率「 $v_1 : 100 - v_1$ 」が $30 \leq v_1 \leq 95$ を満たしてもよい。 $30 \leq v_1$ が満たされる場合、電池のエネルギー密度が十分に確保される。 $v_1 \leq 95$ が満たされる場合、電池の高出力での動作が可能となる。「固体電解質の体積」は、第 1 固体電解質と第 2 固体電解質 105 との合計体積である。

[0107] 体積比率は、材料の仕込み量から算出することも可能であり、以下に説明する方法によって算出することも可能である。すなわち、正極材料 10 を用いた正極の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX) で観察し、元素の二次元マッピング像を取得する。二次元マッピング像を取得するための走査電子顕微鏡の測定条件は、例えば、倍率 1000 倍から 3000 倍、加速電圧 5 kV である。二次元マッピング像は、解像度 1280×960 の解像度にて取得される。元素の二次元マッピング像を分析し、正極活物質 101、第

1 被覆層 102、第2固体電解質 105のそれぞれに含まれる元素の画素数から正極活物質 101の体積、第1固体電解質の体積および第2固体電解質 105の体積を特定することができる。

[0108] 被覆活物質 110のメジアン径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $100\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。被覆活物質 110のメジアン径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上の場合、正極材料 10において、被覆活物質 110と第2固体電解質 105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。被覆活物質 110のメジアン径が $100\ \mu\text{m}$ 以下の場合、被覆活物質 110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。被覆活物質 110のメジアン径は、望ましくは、 $2\ \mu\text{m}$ 以上かつ $8\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。

[0109] 被覆活物質 110のメジアン径は、第2固体電解質 105のメジアン径よりも大きくてもよい。これにより、被覆活物質 110と第2固体電解質 105とが良好な分散状態を形成できる。

[0110] 本明細書において、「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。

[0111] <第2固体電解質>

第2固体電解質 105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。

[0112] ハロゲン化物固体電解質としては、第1固体電解質として先に説明した材料が挙げられる。すなわち、第2固体電解質 105の組成は、第1固体電解質と同じであってもよく、異なってもよい。

[0113] 酸化物固体電解質は、酸素を含む固体電解質である。酸化物固体電解質は、酸素以外のアニオンとして、硫黄およびハロゲン元素以外のアニオンを更に含んでいてもよい。

[0114] 酸化物固体電解質としては、例えば、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ およびその元素置

換体を代表とするNASICON型固体電解質、 $(LaLi)TiO_3$ 系のペロブスカイト型固体電解質、 $Li_{14}ZnGe_4O_{16}$ 、 Li_4SiO_4 、 $LiGeO_4$ およびそれら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_3PO_4 およびそのN置換体、 $LiBO_2$ 、 Li_3BO_3 などの $Li-B-O$ 化合物を含むベース材料に 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使用されうる。

[0115] 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使用されうる。高分子化合物はエチレンオキシド構造を有していてもよい。エチレンオキシド構造を有する高分子化合物は、リチウム塩を多く含むことができる。このため、イオン伝導度をより高めることができる。リチウム塩としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSO_3CF_3$ 、 $LiN(SO_2F)_2$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、 $LiN(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)$ 、 $LiC(SO_2CF_3)_3$ などが挙げられる。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てもよいし、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てもよい。

[0116] 錯体水素化物固体電解質としては、例えば、 $LiBH_4-LiI$ 、 $LiBH_4-P_2S_5$ などが使用されうる。

[0117] 第2固体電解質105は、 Li および S を含んでいてもよい。言い換えれば、第2固体電解質105は、硫化物固体電解質を含んでいてもよい。硫化物固体電解質は、高いイオン伝導度を有し、電池の充放電効率を向上させる。一方、硫化物固体電解質は、酸化耐性に劣ることがある。第2固体電解質105として硫化物固体電解質が電池に含まれている場合、本開示の技術を適用することによって高い効果が得られる。

[0118] 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 、 $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$ 、 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ などが使用されうる。これらに、 LiX 、 Li_2O 、 MO_q 、 Li_pMO_q などが

添加されてもよい。ここで、「 $L i X$ 」における X は、 F 、 Cl 、 Br 、および I からなる群より選択される少なくとも1つである。「 MO_q 」および「 $L i_p MO_q$ 」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つである。「 MO_q 」および「 $L i_p MO_q$ 」における p および q は、それぞれ独立な自然数である。

[0119] 第2固体電解質105は、固体電解質として挙げられた材料のうちの2種以上を含んでいてもよい。第2固体電解質105は、例えば、ハロゲン化物固体電解質と硫化物固体電解質とを含んでいてもよい。

[0120] 第2固体電解質105は、第1固体電解質のリチウムイオン伝導度より高いリチウムイオン伝導度を有していてもよい。

[0121] 第2固体電解質105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免的な不純物を含んでいてもよい。このことは、第1固体電解質にも当てはまる。

[0122] <その他の材料>

正極材料10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種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種が単独で使用されてもよく、2種以上が組み合わせられて使用されてもよい。

[0123] 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、スチレンーエチレンーブチレンースチレン (SEBS)、スチレンーエチレンープロピレンースチレン (SEPS)、スチレンーエチレンーエチレンープロピレンースチレン (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)、アクリロニトリルーブタジエンゴム (NBR)、スチレンーブチレンゴム (SBR)、スチレンーブタジエンースチレン (SBS)、スチレンーイソプレナースチレン (SIS)、水素化イソプレングム (HIR)、水素化ブチルゴム (HIIIR)、水素化ニトリルゴム (HNBR)、水素化スチレンーブチレンゴム (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種が単独で使用されてもよく、2種以上が組み合わせられて使用されてもよい。

[0124] 被覆層104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ィスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、ポリアニリン、ポリピロール、ポ

リチオフェンなどの導電性高分子化合物などが使用されうる。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。

[0125] 正極材料 10 は、電子導電性を高める目的で上記の導電助剤を含んでいてもよい。

[0126] <正極材料の製造方法>

正極材料 10 は、被覆活物質 110 と第 2 固体電解質 105 とを混合することによって得られる。被覆活物質 110 と第 2 固体電解質 105 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 110 と第 2 固体電解質 105 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 110 と第 2 固体電解質 105 とを混合してもよい。

[0127] (実施の形態 3)

図 3 は、実施の形態 3 に係る電池の概略構成を示す断面図である。電池 200 は、正極 201、セパレータ層 202、および負極 203 を含む。セパレータ層 202 は、正極 201 と負極 203 との間に配置されている。正極 201 は、実施の形態 2 で説明した正極材料 10 を含む。このような構成によれば、電池 200 の界面抵抗を低減することができる。

[0128] 正極 201 および負極 203 のそれぞれの厚さは、 $10\ \mu\text{m}$ 以上かつ $500\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。正極 201 および負極 203 の厚さが $10\ \mu\text{m}$ 以上である場合、十分な電池のエネルギー密度が確保されうる。正極 201 および負極 203 の厚さが $500\ \mu\text{m}$ 以下である場合、電池 200 の高出力での動作を実現しうる。

[0129] セパレータ層 202 は、電解質材料を含む層である。セパレータ層 202 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 1 で説明した通りである。

[0130] 負極 203 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。

[0131] 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。

[0132] 負極活物質の粒子のメジアン径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $100\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。

[0133] 負極 Li_2O_3 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1で説明した材料を使用することができる。

実施例

[0134] 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。なお、本開示の電極および電池は、以下の実施例に限定されない。

[0135] <実施例1>

[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 YCl_3 、 LiCl 、および LiBr を $\text{YCl}_3:\text{LiCl}:\text{LiBr}=1:1:2$ のモル比で秤量した。これらを乳鉢で粉砕して混合して混合物を得た。電気炉を用いて、2時間、 520°C の条件で混合物を焼成した。これにより、ハロゲン化物固体電解質である $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ （以下、「LYBC」と記載する）を得た。LYBCにp-クロロトルエンを加え、湿式微粉砕・分散機を用いてLYBCを粉砕し、その後、乾燥させた。これにより、第1固体電解質としてのLYBCの粉末（メジアン径 $D_{50}=0.4\ \mu\text{m}$ ）を得た。

[0136] [被覆活物質の作製]

アルゴングローブボックス内で、 $5.95\ \text{g}$ のエトキシリチウム（高純度化学社製）と $36.43\ \text{g}$ のペンタエトキシニオブ（高純度化学社製）とを $500\ \text{mL}$ の超脱水エタノール（和光純薬社製）に溶解して被覆溶液を作製

した。

[0137] 正極活物質として、 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ （以下、NCAと表記する）の粉末を用意した。NCAの表面上に LiNbO_3 の被覆層を形成するための処理には、転動流動造粒コーティング装置（パウレック社製、FD-MP-O1E）を用いた。NCAの投入量、攪拌回転数、被覆溶液の送液レートは、それぞれ、1 kg、400 rpm、6.59 g/分であった。 LiNbO_3 の膜厚が10 nmとなるように被覆溶液の投入量を調整した。被覆溶液の投入量は、活物質の比表面積および LiNbO_3 の密度を用いて算出した。転動流動造粒コーティング装置を用いた一連の工程は、露点 -30°C 以下のドライ雰囲気にて実施した。 LiNbO_3 の被覆層を形成するための処理の終了後、得られた粉末をアルミナ製のつぼに入れ、大気雰囲気、 300°C 、1時間の条件で熱処理を行った。熱処理後の粉末をメノウ乳鉢にて再粉砕した。これにより、 LiNbO_3 の被覆層を有するNCAを得た。被覆層は、ニオブ酸リチウム（ LiNbO_3 ）でできていた。以下、 LiNbO_3 の被覆層を有するNCAを「Nb-NCA」と表記する。

[0138] 次に、Nb-NCAの表面上にLYBCでできた第1被覆層を形成した。第1被覆層は、粒子複合化装置（NOB-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、Nb-NCAとLYBCとを90：10の体積比となるように秤量し、ブレードクリアランス：2 mm、回転数：2800 rpm、処理時間：60 minの条件で処理した。これにより、実施例1の被覆活物質を得た。

[0139] [微分細孔容積分布の作成]

以下の条件にて被覆活物質の微分細孔容積分布を求めた。3 gの被覆活物質を測定用試験管に入れ、比表面積・細孔分布測定装置（マイクロトラック・ベル社製、BELSORP MAX）に測定用試験管を接続した。 80°C 、真空下、1時間の条件で前処理を実施した。その後、吸着温度77 K、吸着相対圧上限0.99（ P/P_0 ）、脱着相対圧下限0.30（ P/P_0 ）の条件で窒素ガス吸脱着試験を実施した。解析ソフトウェアBelmaster7を使用し、BJH

法による解析を実施し、微分細孔容積分布を得た。

[0140] 同じ方法にて、被覆活物質の作製に用いたNb-NCAの微分細孔容積分布を得た。

[0141] 被覆活物質の微分細孔容積分布において、細孔直径2 nmから100 nmまでの微分細孔容積 dV/dD の値の和（積算値 S_2 ）を求めた。積算値 S_2 は、 $1.13 \times 10^{-3} (\text{cm}^3/\text{g}/\text{nm})$ であった。Nb-NCAの微分細孔容積分布において、細孔直径2 nmから100 nmまでの微分細孔容積 dV/dD の値の和（積算値 S_1 ）を求めた。積算値 S_1 は、 $1.35 \times 10^{-3} (\text{cm}^3/\text{g}/\text{nm})$ であった。したがって、積算値 S_1 から積算値 S_2 への変化率は、先に説明した式（I）より、 -16.3% であった。

[0142] 被覆活物質の微分細孔容積分布において、細孔直径3 nmでの微分細孔容積 dV/dD の値 S_4 は、 $1.05 \times 10^{-4} (\text{cm}^3/\text{g}/\text{nm})$ であった。Nb-NCAの微分細孔容積分布において、細孔直径3 nmでの微分細孔容積 dV/dD の値 S_3 は、 $1.22 \times 10^{-4} (\text{cm}^3/\text{g}/\text{nm})$ であった。したがって、値 S_3 から値 S_4 への変化率は、先に説明した式（II）より、 -13.9% であった。これらの結果を表1、2に示す。

[0143] <実施例2>

粒子複合化装置の回転数を4000 rpmに変更したことを除き、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1と同じ方法で被覆活物質の微分細孔容積分布を求め、変化率1および変化率2を算出した。積算値 S_2 は、 $6.14 \times 10^{-4} (\text{cm}^3/\text{g}/\text{nm})$ であった。値 S_4 は、 $6.32 \times 10^{-5} (\text{cm}^3/\text{g}/\text{nm})$ であった。これらの結果を表1、2に示す。

[0144] <実施例3>

粒子複合化装置の回転数を5500 rpmに変更し、処理時間を30分間に変更したことを除き、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1と同じ方法で被覆活物質の微分細孔容積分布を求め、変化率1および変化率2を算出した。積算値 S_2 は、 $4.69 \times 10^{-4} (\text{cm}^3/\text{g}/\text{nm})$ であった。値 S_4 は、 $3.93 \times 10^{-5} (\text{cm}^3/\text{g}/\text{nm})$ であった。これ

らの結果を表 1、2 に示す。

[0145] <実施例 4>

粒子複合化装置の回転数を 7000 rpm に変更し、処理時間を 20 分間に変更したことを除き、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 1 と同じ方法で被覆活物質の微分細孔容積分布を求め、変化率 1 および変化率 2 を算出した。積算値 S_2 は、 3.10×10^{-4} ($\text{cm}^3/\text{g}/\text{nm}$) であった。値 S_4 は、 2.94×10^{-5} ($\text{cm}^3/\text{g}/\text{nm}$) であった。これらの結果を表 1、2 に示す。

[0146] <比較例 1>

Nb-NCA を比較例 1 の被覆活物質として用意した。第 1 被覆層は形成しなかった。

[0147] [硫化物固体電解質の作製]

露点 -60°C 以下のアルゴングローブボックス内で、原料粉末である 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、510 rpm 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°C 、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固体電解質である $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ （以下、「LPS」と記載する）を得た。

[0148] [正極材料の作製]

アルゴングローブボックス内で、Nb-NCA と固体電解質との体積比率が 75 : 25 となるように、実施例 1 の被覆活物質および LPS を秤量した。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。Nb-NCA と固体電解質との体積比率において、「固体電解質」は、LYBC および LPS の合計体積を意味する。

[0149] 実施例 1 と同じ方法によって、実施例 2 から 4 および比較例 1 の正極材料を作製した。

[0150] [負極材料の作製]

アルゴングローブボックス内で、グラファイトとLPSとの体積比率が65：35となるように、グラファイトとLPSとを秤量した。これらをメノウ乳鉢で混合することで、実施例および比較例に共通の負極材料を作製した。

[0151] [電池の作製]

14 mgのNb-NCAが含まれるように正極材料を秤量した。絶縁性を有する外筒の中に負極材料、LPSおよび正極材料をこの順に積層した。得られた積層体を720 MPaの圧力で加圧成形した。これにより、負極、固体電解質層および正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 MPaの圧力を印加した。

[0152] [充放電試験]

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147 μ Aで電圧3.7 Vに達するまで電池を定電流充電した。電流遮断後、30分間開回路電圧にて保持した。その後、交流インピーダンス法により、3.7 Vでの抵抗を測定した。次に、再度0.05 Cレートにて、4.2 Vまで電池を充電し、電流遮断後、30分間開回路電圧にて保持した。その後、交流インピーダンス法により、4.2 Vでの抵抗を測定した。交流インピーダンス測定によって得られたナイキストプロットの高周波数側と低周波数側の実軸切片間の値を界面抵抗として読み取った。3.7 Vでの界面抵抗値に対する4.2 Vでの界面抵抗値の比率を百分率にて算出した。算出された値を界面抵抗の増加率とみなした。実施例1、2、3および4において、界面抵抗の増加率は、それぞれ58%、49%、54%および63%であった。比較例1において、界面抵抗の増加率

は、131%であった。結果を表2に示す。

[0153] [表1]

	積算値 S_1 [cm ³ /g/nm]	積算値 S_2 [cm ³ /g/nm]	値 S_3 [cm ³ /g/nm]	値 S_4 [cm ³ /g/nm]
実施例1	1.35×10^{-3}	1.13×10^{-3}	1.22×10^{-3}	1.05×10^{-4}
実施例2	↓	6.14×10^{-4}	↓	6.32×10^{-5}
実施例3	↓	4.69×10^{-4}	↓	3.93×10^{-5}
実施例4	↓	3.10×10^{-4}	↓	2.94×10^{-5}
比較例1	↓	—	↓	—

[表2]

	変化率1 (%)	変化率2 (%)	界面抵抗の 増加率 (%)
実施例1	-16.3	-13.9	58
実施例2	-54.5	-48.2	49
実施例3	-65.3	-67.8	54
実施例4	-77.0	-75.9	63
比較例1	0	0	131

[0154] <考察>

実施例および比較例の結果から理解できるように、第1被覆層の存在によって界面抵抗の増大を大幅に抑制できた。実施例1から4の結果から理解できるように、変化率1および変化率2の絶対値が増加すること、すなわち、緻密な被覆層が形成されることによって抵抗の増大が抑制された。実施例3および実施例4の結果から理解できるように、変化率1および変化率2の絶対値が更に増加すると、逆に抵抗が増大した。これは、変化率1および変化率2の絶対値の増加が示すように、被覆物質の粒子の表面形状が真球に近

づき、正極材料内で被覆活物質と固体電解質との界面接合が形成されにくくなったためであると考えられる。

[0155] 実施例1、2、3および4において、変化率1は、それぞれ−16.3%、−54.5%、−65.3%および−77.0%であった。これらの値を包含する変化率1は、−78.0%以上かつ−15.0%以下でありうる。また、変化率1は、これらの値から選択される任意の組み合わせを上限および下限として有していてもよい。実施例2および実施例3で特に良い結果が得られたことから、変化率1の望ましい範囲は、−70.0%以上かつ−40.0%以下でありうる。

[0156] 実施例1、2、3および4において、変化率2は、それぞれ−13.9%、−48.2%、−67.8%および−75.9%であった。これらの値を包含する変化率2は、−77.0%以上かつ−12.0%以下でありうる。また、変化率2は、これらの値から選択される任意の組み合わせを上限および下限として有していてもよい。実施例2および実施例3で特に良い結果が得られたことから、変化率2の望ましい範囲は、−70.0%以上かつ−25.0%以下でありうる。

産業上の利用可能性

[0157] 本開示の技術は、例えば、全固体リチウム二次電池に有用である。

符号の説明

- [0158] 10 正極材料
- 110 被覆活物質
 - 101 正極活物質
 - 102 第1被覆層
 - 103 第2被覆層
 - 104 被覆層
 - 105 第2固体電解質
 - 200 電池
 - 201 正極

202 セパレータ層

203 負極

請求の範囲

- [請求項1] 正極活物質と、
前記正極活物質の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層と、
を備えた被覆活物質であって、
前記被覆層は、第1被覆層および第2被覆層を含み、
前記第1被覆層は、前記第2被覆層の外側に位置しており、
前記第2被覆層によって被覆された前記正極活物質のBJH法による微分細孔容積分布における細孔直径2nmから100nmまでの微分細孔容積 dV/dD を積算した値を積算値 S_1 と定義し、前記被覆活物質のBJH法による微分細孔容積分布における細孔直径2nmから100nmまでの微分細孔容積 dV/dD を積算した値を積算値 S_2 と定義し、前記第2被覆層によって被覆された前記正極活物質のBJH法による微分細孔容積分布における細孔直径3nmでの微分細孔容積 dV/dD の値を値 S_3 と定義し、前記被覆活物質のBJH法による微分細孔容積分布における細孔直径3nmでの微分細孔容積 dV/dD の値を値 S_4 と定義したとき、
前記積算値 S_1 から前記積算値 S_2 への変化率が -78.0% 以上かつ -15.0% 以下であること、および、前記値 S_3 から前記値 S_4 への変化率が -77.0% 以上かつ -12.0% 以下であること、からなる群より選択される少なくとも1つが満たされる、
被覆活物質。
- [請求項2] 前記積算値 S_1 から前記積算値 S_2 への前記変化率が -77.0% 以上かつ -16.3% 以下である、
請求項1に記載の被覆活物質。
- [請求項3] 前記積算値 S_1 から前記積算値 S_2 への前記変化率が -70.0% 以上かつ -40.0% 以下である、
請求項1または2に記載の被覆活物質。
- [請求項4] 前記値 S_3 から前記値 S_4 への前記変化率が -75.9% 以上かつ $-$

13. 9%以下である、

請求項1から3のいずれか1項に記載の被覆活物質。

[請求項5] 前記値 S_3 から前記値 S_4 への前記変化率が -70.0% 以上かつ $-$

25. 0%以下である、

請求項1から4のいずれか1項に記載の被覆活物質。

[請求項6] 前記第1被覆層は、第1固体電解質を含み、

前記第1固体電解質は、Li、M、およびXを含み、

Mは、Li以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つであり、

Xは、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つであり、

請求項1から5のいずれか1項に記載の被覆活物質。

[請求項7] Mは、イットリウムを含む、

請求項6に記載の被覆活物質。

[請求項8] 前記第1被覆層は、第1固体電解質を含み、

前記第1固体電解質は、下記の組成式(1)により表され、

$Li_{\alpha}M_{\beta}X_{\gamma} \cdots$ 式(1)

ここで、 α 、 β 、および γ は、それぞれ独立して、0より大きい値である、

請求項1から7のいずれか1項に記載の被覆活物質。

[請求項9] 前記第2被覆層は、下地材料を含み、

前記下地材料がリチウム含有酸化物を含む、

請求項1から8のいずれか1項に記載の被覆活物質。

[請求項10] 前記第2被覆層は、下地材料を含み、

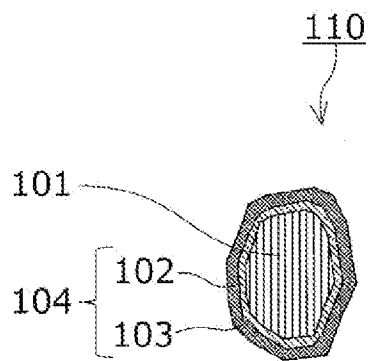
前記下地材料がリチウムイオン伝導性を有する酸化物固体電解質を含む、

請求項1から9のいずれか1項に記載の被覆活物質。

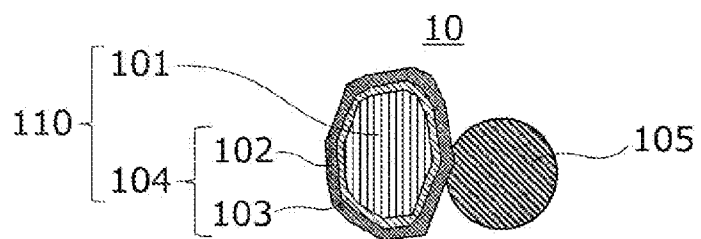
[請求項11] 前記第2被覆層は、下地材料を含み、

- 前記下地材料がニオブ酸リチウムを含む、
請求項 1 から 1 0 のいずれか 1 項に記載の被覆活物質。
- [請求項12] 請求項 1 から 1 1 のいずれか 1 項に記載の被覆活物質と、
第 2 固体電解質と、
を備えた、正極材料。
- [請求項13] 前記第 2 固体電解質が Li および S を含む、
請求項 1 2 に記載の正極材料。
- [請求項14] 請求項 1 2 または 1 3 に記載の正極材料を備えた、正極。
- [請求項15] 請求項 1 4 に記載の正極と、
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。

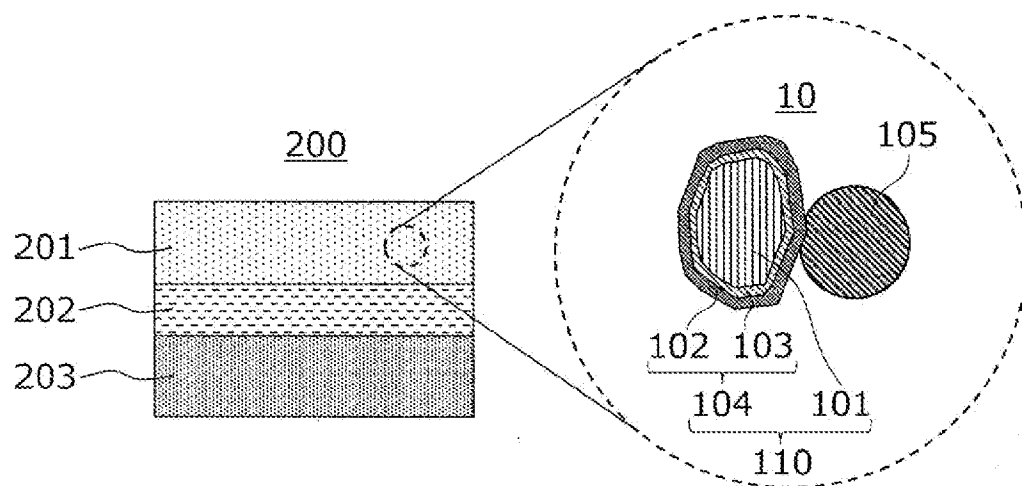
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/019578

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/13 (2010.01)i; H01M 4/36 (2006.01)i; H01M 4/525 (2010.01)i; H01M 4/62 (2006.01)i; H01M 10/052 (2010.01)i; H01M 10/0562 (2010.01)i FI: H01M4/525; H01M4/36 C; H01M10/0562; H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M10/052 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) H01M4/00-4/62; H01M10/052; H01M10/0562 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)																				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2014-022074 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 03 February 2014 (2014-02-03) paragraphs [0007]-[0008], [0022]-[0023], [0036]-[0037], [0065]-[0068], [0075], examples 1-4, fig. 3</td> <td>1-6, 9-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2019/146236 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT COMPANY, LIMITED) 01 August 2019 (2019-08-01) paragraphs [0010]-[0011], [0017], [0020]-[0021], [0041], [0060], [0086], [0164]-[0167], example 1</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2019/135322 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT COMPANY, LIMITED) 11 July 2019 (2019-07-11) paragraphs [0017], [0057]-[0060], [0132]-[0137], example 1</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2013/073214 A1 (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 23 May 2013 (2013-05-23) paragraphs [0042]-[0046], fig. 1</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 112018451 A (UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY BEIJING) 01 December 2020 (2020-12-01) paragraphs [0007]-[0010], [0041]-[0045], fig. 1</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2014-022074 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 03 February 2014 (2014-02-03) paragraphs [0007]-[0008], [0022]-[0023], [0036]-[0037], [0065]-[0068], [0075], examples 1-4, fig. 3	1-6, 9-15	Y	WO 2019/146236 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT COMPANY, LIMITED) 01 August 2019 (2019-08-01) paragraphs [0010]-[0011], [0017], [0020]-[0021], [0041], [0060], [0086], [0164]-[0167], example 1	1-15	Y	WO 2019/135322 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT COMPANY, LIMITED) 11 July 2019 (2019-07-11) paragraphs [0017], [0057]-[0060], [0132]-[0137], example 1	1-15	A	WO 2013/073214 A1 (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 23 May 2013 (2013-05-23) paragraphs [0042]-[0046], fig. 1	1-15	A	CN 112018451 A (UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY BEIJING) 01 December 2020 (2020-12-01) paragraphs [0007]-[0010], [0041]-[0045], fig. 1	1-15
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X	JP 2014-022074 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 03 February 2014 (2014-02-03) paragraphs [0007]-[0008], [0022]-[0023], [0036]-[0037], [0065]-[0068], [0075], examples 1-4, fig. 3	1-6, 9-15																		
Y	WO 2019/146236 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT COMPANY, LIMITED) 01 August 2019 (2019-08-01) paragraphs [0010]-[0011], [0017], [0020]-[0021], [0041], [0060], [0086], [0164]-[0167], example 1	1-15																		
Y	WO 2019/135322 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT COMPANY, LIMITED) 11 July 2019 (2019-07-11) paragraphs [0017], [0057]-[0060], [0132]-[0137], example 1	1-15																		
A	WO 2013/073214 A1 (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 23 May 2013 (2013-05-23) paragraphs [0042]-[0046], fig. 1	1-15																		
A	CN 112018451 A (UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY BEIJING) 01 December 2020 (2020-12-01) paragraphs [0007]-[0010], [0041]-[0045], fig. 1	1-15																		
☐ 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 11 July 2022		Date of mailing of the international search report 19 July 2022																		
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.																		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/019578

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2014-022074	A	03 February 2014	US 2015/0340681 A1 paragraphs [0008]-[0009], [0032]-[0033], [0047]- [0048], [0079]-[0082], [0088], examples 1-4, fig. 3 EP 2874209 A1 CN 104412421 A	
WO	2019/146236	A1	01 August 2019	US 2020/0350626 A1 paragraphs [0020]-[0021], [0028], [0031]-[0032], [0053], [0079], [0112], [0190]-[0196], example 1 EP 3745499 A1 CN 111566851 A	
WO	2019/135322	A1	11 July 2019	US 2020/0328467 A1 paragraphs [0033], [0108]- [0110], [0185]-[0191], example 1 EP 3736892 A1 CN 111492517 A	
WO	2013/073214	A1	23 May 2013	US 2014/0287324 A1 paragraphs [0071]-[0078], fig. 1 CN 103918110 A	
CN	112018451	A	01 December 2020	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i FI: H01M4/525; H01M4/36 C; H01M10/0562; H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M10/052		
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）） H01M4/00-4/62; H01M10/052; H01M10/0562		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2014-022074 A（トヨタ自動車株式会社）03.02.2014（2014-02-03） 段落0007-0008, 0022-0023, 0036-0037, 0065-0068, 0075, 実施例1-4, 図3	1-6, 9-15
Y	WO 2019/146236 A1（パナソニックIPマネジメント株式会社）01.08.2019（2019-08-01） 段落0010-0011, 0017, 0020-0021, 0041, 0060, 0086, 0164-0167, 実施例1	1-15
Y	WO 2019/135322 A1（パナソニックIPマネジメント株式会社）11.07.2019（2019-07-11） 段落0017, 0057-0060, 0132-0137, 実施例1	1-15
A	WO 2013/073214 A1（トヨタ自動車株式会社）23.05.2013（2013-05-23） 段落0042-0046, 図1	1-15
A	CN 112018451 A（UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY BEIJING）01.12.2020（2020-12-01） 段落0007-0010, 0041-0045, 図1	1-15
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 11.07.2022		国際調査報告の発送日 19.07.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 森 透 4X 8394 電話番号 03-3581-1101 内線 3435

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/019578

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2014-022074	A	03.02.2014	US 2015/0340681 A1 段落 0008-0009, 0032-0033, 0047-0048, 0079-0082, 0088, 実施例1-4, 図3, EP 2874209 A1 CN 104412421 A	
WO	2019/146236	A1	01.08.2019	US 2020/0350626 A1 段落 0020-0021, 0028, 0031-0032, 0053, 0079, 0112, 0190-0196, 実施例1 EP 3745499 A1 CN 111566851 A	
WO	2019/135322	A1	11.07.2019	US 2020/0328467 A1 段落 0033, 0108-0110, 0185-0191, 実施例1 EP 3736892 A1 CN 111492517 A	
WO	2013/073214	A1	23.05.2013	US 2014/0287324 A1 段落0071-0078, 図1 CN 103918110 A	
CN	112018451	A	01.12.2020	(ファミリーなし)	