(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
2025年2月6日(06.02.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/028602 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) *H01M 10/058* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/027497

(22) 国際出願日： 2024年8月1日(01.08.2024)

(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 2023-126539 2023年8月2日(02.08.2023) JP

(71) 出願人: 三井化学株式会社 (**MITSUI CHEMICALS, INC.**) [JP/JP]; 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目２番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大西 仁志 (**OHNISHI Hitoshi**); 〒2990265 千葉県袖ケ浦市長浦５８０－３２ 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 及川 周, 外 (**OIKAWA Shu** et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 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, 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, 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,

(54) **Title:** POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND ALL-SOLID-STATE BATTERY

(54) 発明の名称： 正極活物質及び全固体電池

(57) **Abstract:** The present invention provides an all-solid-state battery in which battery resistance after long-term storage is reduced, a production method for the all-solid-state battery, and a positive electrode active material used in the all-solid-state battery. The present invention relates to: a positive electrode active material for a solid-state battery, the positive electrode active material containing a lithium-containing complex oxide and an additive A that is a compound having a sulfur-oxygen bond; an all-solid-state battery containing a solid electrolyte and a positive electrode that contains the positive electrode active material described above; and a method for manufacturing an all-solid-state battery, the method having a step for obtaining a positive electrode active material for a solid-state battery by mixing together a lithium-containing complex oxide and an additive A that is a compound having a sulfur-oxygen bond, a step for preparing a positive electrode that contains the positive electrode active material for a solid-state battery, and a step for bonding the positive electrode, a negative electrode, and a solid electrolyte such that the solid electrolyte is present between the positive electrode and the negative electrode.

(57) 要約：本発明は、長期保存後の電池抵抗が低減された全固体電池及びその製造方法、並びに、前記全固体電池に用いられる正極活物質を提供する。本発明は、リチウム含有複合酸化物と、硫黄－酸素結合を有する化合物である添加剤Ａと、を含有する、固体電池用正極活物質；前記記載の正極活物質を含有する正極と、固体電解質と、を含有する、全固体電池；及び、リチウム含有複合酸化物と、硫黄－酸素結合を有する化合物である添加剤Ａと、を混合して、固体電池用正極活物質を得る工程と、前記固体電池用正極活物質を含有する正極を調製する工程と、前記正極、負極、及び固体電解質を、前記正極と前記負極との間に前記固体電解質が存在するように接合する工程と、を有する、全固体電池の製造方法である。

WO 2025/028602 A1

［続葉有］

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)）

明　細　書

発明の名称 ： 正極活物質及び全固体電池

技術分野

[0001] 本発明は、携帯電子機器の電源、車載、及び電力貯蔵などに利用される充放電可能な全固体電池に関する。

本願は、２０２３年８月２日に、日本に出願された特願２０２３－１２６５３９号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、リチウム二次電池は、携帯電話やノート型パソコンなどの電子機器、或いは電気自動車や電力貯蔵用の電源として広く使用されている。特に最近では、ハイブリッド自動車や電気自動車に搭載可能な、高容量で高出力かつエネルギー密度の高い電池の要望が急拡大している。

[0003] リチウム二次電池は、主に、リチウムを吸蔵放出可能な材料を含む正極及び負極、並びに、電解質から構成される。当該電解質としては、リチウム塩と非水溶媒とを含む電池用非水電解液や、硫化物系固体電解質等の固体電解質が、使用されている。電解質として固体電解質を用いたリチウム二次電池は、全固体電池と呼ばれている。

[0004] 電池性能を改善する試みとして、電池用非水電解液、正極、又は負極に、種々の添加剤を含有させることが提案されている。例えば、特定の環状スルホン酸エステルを添加剤として電池用非水電解液に含有させることにより、非水電解質二次電池の高温下における放置特性を向上させられることが知られている（例えば、特許文献１）。また、特定の鎖状スルホン酸エステルを添加剤として電池用非水電解液に含有させることにより、リチウム二次電池の平均放電電圧を４．２Ｖ以上に高められることが知られている（例えば、特許文献２参照）。特定の鎖状スルホン酸エステルを添加剤として電池用非水電解液に含有させることにより、高温保存時のリチウム二次電池の膨れを抑制できることが知られている（例えば、特許文献３参照）。特定の環状スル

ホン酸エステルを添加剤として、負極を構成する固体電解質に含有させることにより、全固体電池の充放電サイクルにおけるクーロン効率の低下を抑制できることが知られている（例えば、特許文献４参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００４－１８５９３１号公報

特許文献2：特開２００１－２４３９８２号公報

特許文献3：特開２００３－０８６２４９号公報

特許文献4：特開２０２２－０７６４１７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] リチウム二次電池では、電池抵抗の経時的な上昇による劣化が問題となっている。そこで、リチウム二次電池においては、より長期間安定して使用することが可能になるように、長期保存後の電池抵抗上昇を低減させることが求められている。

[0007] 本発明は、長期保存後の電池抵抗上昇が抑制された全固体電池及びその製造方法、並びに、前記全固体電池に用いられる正極活物質又は正極を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、全固体電池において、正極活物質に硫黄－酸素結合を有する化合物を添加剤として含有させることにより、長期保存後の電池抵抗上昇を抑制できることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] 本発明は、下記の通りである。

［１］ リチウム含有複合酸化物と、

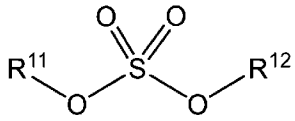
硫黄－酸素結合を有する化合物である添加剤Ａと、

を含有する、固体電池用正極活物質。

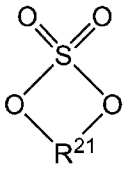
［２］　前記添加剤Ａが、環状硫酸エステル、鎖状硫酸エステル、環状スルホン酸エステル、及び鎖状スルホン酸エステルからなる群より選択される１種以上の化合物である、前記［１］の正極活物質。

［３］　前記添加剤Ａが、下記一般式（Ａ１）～（Ａ４）

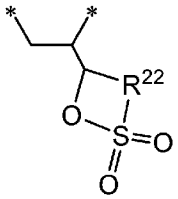
[0010] [化1]



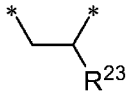
(A1)



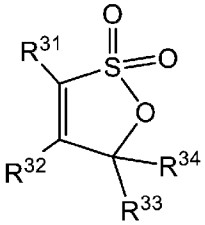
(A2)



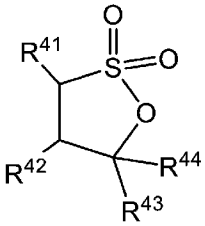
(A2-1)



(A2-2)



(A3)



(A4)

[0011] ［式（Ａ１）中、Ｒ^{11}及びＲ^{12}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～６の炭化水素基を表す］

［式（Ａ２）中、Ｒ^{21}は、炭素原子数１～６のアルキレン基、炭素原子数２～６のアルケニレン基、一般式（Ａ２－１）で表される基、又は一般式（Ａ２－２）で表される基を表し；式（Ａ２－１）中、Ｒ^{22}は、酸素原子、炭素原子数１～６のアルキレン基、炭素原子数２～６のアルケニレン基、又はオキシメチレン基を表し；式（Ａ２－２）中、Ｒ^{23}は、炭素原子数１～６のアルキル基、又は炭素原子数２～６のアルケニル基を表し；式（Ａ２－１）及び（Ａ２－２）中、＊は、結合位置を表す］

［式（Ａ３）中、R^{31}～R^{34}は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、炭素原子数１～３の炭化水素基、又は炭素原子数１～３のフッ化炭化水素基を表す］

［式（Ａ４）中、R^{41}～R^{44}は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、炭素原子数１～３の炭化水素基、又は炭素原子数１～３のフッ化炭化水素基を表す］

のいずれかで表される化合物である、前記［１］又は［２］の正極活物質。

［４］　前記添加剤Ａが、１，３，２－ジオキサチオラン－２，２－ジオキシド及び硫酸ジメチルからなる群より選択される１種以上である、前記［１］～［３］のいずれかの正極活物質。

［５］　前記リチウム含有複合酸化物が、下記一般式（Ｐ１）

[0012] [化2]

$$Li_aNi_bMn_cCo_dA_eO_f \quad (P1)$$

[0013] ［式（Ｐ１）中、Ａは、Ｌｉ、Ｎｉ、Ｍｎ及びＣｏ以外の元素であり；ａ～ｆは、０．８≦ａ≦１．２、０≦ｂ≦０．９５、０≦ｃ≦０．５、０≦ｄ≦１．０、０．７≦ｂ＋ｃ＋ｄ≦１．１、０≦ｅ≦０．１、及び１．８≦ｆ≦２．２を満たす実数である。］

で表される組成を有する、前記［１］～［４］のいずれかの正極活物質。

［６］　前記リチウム含有複合酸化物の表面の少なくとも一部が、前記添加剤Ａにより被覆されている、前記［１］～［５］のいずれかの正極活物質。

［７］　前記［１］～［６］のいずれかの正極活物質を含有する、固体電池用正極。

［８］　リチウム含有複合酸化物と、

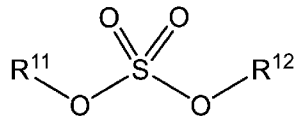
硫黄－酸素結合を有する化合物である添加剤Ａと、

を含有する、固体電池用正極。

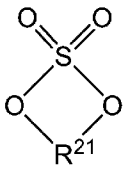
［９］　前記添加剤Ａが、環状硫酸エステル、鎖状硫酸エステル、環状スルホン酸エステル、及び鎖状スルホン酸エステルからなる群より選択される１種以上の化合物である、前記［８］の正極。

［１０］　前記添加剤Ａが、下記一般式（Ａ１）～（Ａ４）

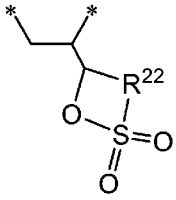
[0014] [化3]



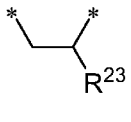
(A1)



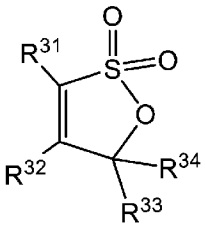
(A2)



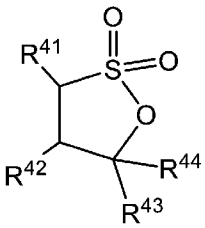
(A2-1)



(A2-2)



(A3)



(A4)

[0015] ［式（Ａ１）中、Ｒ^{11}及びＲ^{12}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～６の炭化水素基を表す］

［式（Ａ２）中、Ｒ^{21}は、炭素原子数１～６のアルキレン基、炭素原子数２～６のアルケニレン基、一般式（Ａ２－１）で表される基、又は一般式（Ａ２－２）で表される基を表し；式（Ａ２－１）中、Ｒ^{22}は、酸素原子、炭素原子数１～６のアルキレン基、炭素原子数２～６のアルケニレン基、又はオキシメチレン基を表し；式（Ａ２－２）中、Ｒ^{23}は、炭素原子数１～６のアルキル基、又は炭素原子数２～６のアルケニル基を表し；式（Ａ２－１）及び（Ａ２－２）中、＊は、結合位置を表す］

［式（Ａ３）中、Ｒ^{31}～Ｒ^{34}は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、炭素原子数１～３の炭化水素基、又は炭素原子数１～３のフッ化炭化水素基を表す］

［式（Ａ４）中、R^{41}～R^{44}は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、炭素原子数１～３の炭化水素基、又は炭素原子数１～３のフッ化炭化水素基を表す］

のいずれかで表される化合物である、前記［８］又は［９］の正極。

［１１］　前記添加剤Ａが、１，３，２－ジオキサチオラン－２，２－ジオキシド及び硫酸ジメチルからなる群より選択される１種以上である、前記［８］～［１０］のいずれかの正極。

［１２］　前記リチウム含有複合酸化物が、下記一般式（Ｐ１）

[0016] [化4]

$$Li_aNi_bMn_cCo_dA_eO_f \quad (P1)$$

[0017] ［式（Ｐ１）中、Ａは、Ｌｉ、Ｎｉ、Ｍｎ及びＣｏ以外の元素であり；ａ～ｆは、０．８≦ａ≦１．２、０≦ｂ≦０．９５、０≦ｃ≦０．５、０≦ｄ≦１．０、０．７≦ｂ＋ｃ＋ｄ≦１．１、０≦ｅ≦０．１、及び１．８≦ｆ≦２．２を満たす実数である。］

で表される組成を有する、前記［８］～［１１］のいずれかの正極。

［１３］　前記［７］～［１２］のいずれかの正極と、固体電解質と、を含有する、全固体電池。

［１４］　前記固体電解質の少なくとも一部が、硫化物系固体電解質である、前記［１３］の全固体電池。

［１５］　前記正極と負極との間に、前記固体電解質が存在している、前記［１３］又は［１４］の全固体電池。

［１６］　リチウム含有複合酸化物と、硫黄－酸素結合を有する化合物である添加剤Ａと、を混合して、固体電池用正極活物質を得る工程と、

前記固体電池用正極活物質を含有する正極を調製する工程と、

前記正極、負極、及び固体電解質を、前記正極と前記負極との間に前記固体電解質が存在するように接合する工程と、

を有する、全固体電池の製造方法。

［１７］　リチウム含有複合酸化物を含有する正極活物質と、硫黄－酸素結

合を有する化合物である添加剤Ａと、を含有する正極を調製する工程と、

前記正極、負極、及び固体電解質を、前記正極と前記負極との間に前記固体電解質が存在するように接合する工程と、

を有する、全固体電池の製造方法。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、長期保存後の電池抵抗上昇を低減させることが可能な固体電池用正極活物質、及び、当該固体電池用正極活物質を使用した、長期保存後の電池抵抗が低減された全固体電池を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明及び本願明細書において、「Ｘ～Ｙ（ＸとＹは、Ｘ＜Ｙを満たす実数）」は、「Ｘ以上Ｙ以下」の数値範囲を意味する。

[0020] 本発明及び本願明細書において、「C_{x-y}（ｘとｙは、０≦ｘ＜ｙを満たす実数）」は、「炭素原子数がｘ以上ｙ以下」であることを意味する。

[0021] ［固体電池用正極活物質］

本発明に係る固体電池用正極活物質は、リチウム含有複合酸化物と、硫黄－酸素結合を有する化合物である添加剤Ａと、を含有する。本発明に係る固体電池用正極活物質は、添加剤Ａを含有することにより、正極活物質として使用された固体電池の長期保存後の電池抵抗上昇を抑制することができる。かかる電池抵抗の経時的上昇を抑制する効果が得られる理由は明らかではないが、以下のように推察される。

[0022] リチウム二次電池の耐久性試験（保存試験、サイクル試験、フロート試験等）において、電池抵抗が上昇する要因はいくつかあるが、正極の抵抗上昇は主な要因の一つである。正極活物質として主に用いられる層状岩塩構造を有するリチウム複合酸化物、例えばＮＣＭといわれる遷移金属（Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ）を含有する活物質は、充電時にリチウムイオンが脱離し、層状構造が不安定になる。この時、リチウムイオンが抜けた後のサイトに遷移金属原子が移動することによって結晶構造が変化し、リチウムイオン伝導性が低い状態になり、正極活物質にリチウムイオンが挿入脱離する速度が低下してし

まう。この結晶構造変化が、耐久性試験後に正極抵抗が上昇することの一因である。

[0023] 硫黄－酸素結合構造中の酸素原子は、遷移金属原子に配位することができる。本発明に係る固体電池用正極活物質では、硫黄－酸素結合を有する化合物である添加剤Ａが、その酸素原子で遷移金属原子に配位することにより、正極活物質中の遷移金属原子が安定化する。その結果、遷移金属原子の移動が抑制されて充電時のリチウムイオン脱離後も層状岩塩構造が維持され、経時的な正極抵抗の上昇が抑制されると推察される。

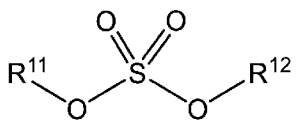
[0024] 以下、本発明に係る固体電池用正極活物質の成分について具体的に説明する。

[0025] ＜添加剤Ａ（硫黄－酸素結合を有する化合物）＞

本発明に係る固体電池用正極活物質は、硫黄－酸素結合を有する化合物（以下、「Ｓ含有化合物」ということがある）である添加剤Ａを含有する。当該固体電池用正極活物質が添加剤Ａとして含有するＳ含有化合物は、１種類であってもよく、２種類以上であってもよい。

[0026] 当該Ｓ含有化合物としては、遷移金属原子に配位可能な硫黄－酸素結合を有している限り、特に限定されるものではない。当該Ｓ含有化合物としては、正極抵抗上昇抑制効果が充分に発揮される観点から、環状硫酸エステル、鎖状硫酸エステル、環状スルホン酸エステル、及び鎖状スルホン酸エステルからなる群より選択される１種以上の化合物であることが好ましく、下記一般式（Ａ１）～（Ａ４）のいずれかで表される化合物であることがより好ましい。

[0027] [化5]



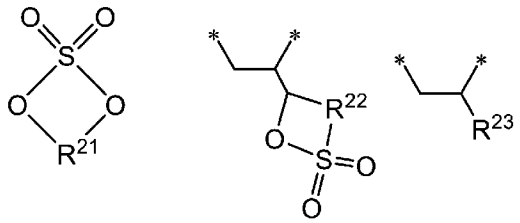
(A1)

[0028] 一般式（Ａ１）中、Ｒ^{11}及びＲ^{12}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～６の炭化水素基（Ｃ$_{1-6}$炭化水素基）を表す。当該Ｃ$_{1-6}$炭化水素基としては

、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。当該C_{1-6}炭化水素基としては、１個以上の不飽和結合を有している炭素原子数２～６のアルケニル基（C_{2-6}アルケニル基）や、炭素原子数２～６のアルキニル基（C_{2-6}アルキニル基）であってもよいが、炭素原子数１～６のアルキル基（C_{1-6}アルキル基）であることが好ましい。C_{1-6}アルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、２－メチルブチル基、１－メチルペンチル基、ネオペンチル基、１－エチルプロピル基、ヘキシル基、３，３－ジメチルブチル基等が挙げられる。C_{2-6}アルケニル基としては、具体的には、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等が挙げられる。C_{2-6}アルキニル基としては、具体的には、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基等が挙げられる。

[0029] 一般式（Ａ１）で表される化合物（以下、「化合物（Ａ１）」ということがある）としては、R^{11}及びR^{12}は、それぞれ独立して、直鎖状又は分岐鎖状のC_{1-3}アルキル基であることが好ましく、互いに同種の直鎖状又は分岐鎖状のC_{1-3}アルキル基であることがより好ましく、互いに同種の直鎖状C_{1-3}アルキル基であることがよりさらに好ましく、いずれもメチル基であることが特に好ましい。

[0030] [化6]



(A2) (A2-1) (A2-2)

[0031] 一般式（Ａ２）中、R^{21}は、炭素原子数１～６のアルキレン基（C_{1-6}アルキレン基）、炭素原子数２～６のアルケニレン基（C_{2-6}アルケニレン基）、一般式（Ａ２－１）で表される基、又は一般式（Ａ２－２）で表される基を

表す。一般式（Ａ２－１）及び（Ａ２－２）中、＊は、結合位置を表す。すなわち、一般式（Ａ２－１）で表される基は、＊が付された結合手で、一般式（Ａ２）中のＲ^{21}が結合している酸素原子と結合する。一般式（Ａ２－２）で表される基は、＊が付された結合手で、一般式（Ａ２）中のＲ^{21}が結合している酸素原子と結合する。

[0032] Ｒ^{21}がＣ$_{1-6}$アルキレン基である場合、当該Ｃ$_{1-6}$アルキレン基としては、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい（但し、一般式（Ａ２－２）で表される基は除く。）。当該Ｃ$_{1-6}$アルキレン基としては、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、ｓｅｃ－ブチレン基、ｔｅｒｔ－ブチレン基、ペンチレン基、２－メチルブチレン基、１－メチルペンチレン基、ネオペンチレン基、１－エチルプロピレン基、ヘキシレン基、３，３－ジメチルブチレン基等が挙げられる。

[0033] 一般式（Ａ２）で表される化合物（以下、「化合物（Ａ２）」ということがある）としては、Ｒ^{21}がＣ$_{1-6}$アルキレン基である場合、当該Ｃ$_{1-6}$アルキレン基としては、直鎖状Ｃ$_{1-6}$アルキレン基であることが好ましく、直鎖状Ｃ$_{1-3}$アルキレン基であることがより好ましく、エチレン基であることが特に好ましい。

[0034] Ｒ^{21}がＣ$_{2-6}$アルケニレン基である場合、当該Ｃ$_{2-6}$アルケニレン基としては、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。当該Ｃ$_{2-6}$アルケニレン基としては、具体的には、ビニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基、ペンテニレン基、ヘキセニレン基等が挙げられる。

[0035] 化合物（Ａ２）としては、Ｒ^{21}がＣ$_{2-6}$アルケニレン基である場合、当該Ｃ$_{2-6}$アルケニレン基としては、直鎖状Ｃ$_{2-6}$アルケニレン基であることが好ましく、直鎖状Ｃ$_{1-3}$アルケニレン基であることがより好ましく、ビニレン基であることが特に好ましい。

[0036] 一般式（Ａ２－１）中、Ｒ^{22}は、酸素原子、Ｃ$_{1-6}$アルキレン基、Ｃ$_{2-6}$アルケニレン基、又はオキシメチレン基（スルトン基に酸素原子で結合する）

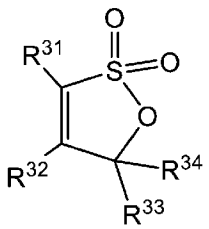
を表す。当該C_{1-6}アルキレン基としては、R^{21}において挙げられたC_{1-6}アルキレン基と同様の基が挙げられる。当該C_{2-6}アルケニレン基としては、R^{21}において挙げられたC_{2-6}アルケニレン基と同様の基が挙げられる。

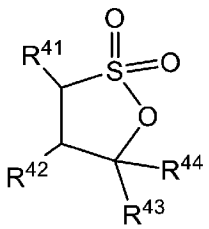
[0037] 化合物（Ａ２）としては、R^{21}が一般式（Ａ２－１）で表される基である場合、R^{22}としては、酸素原子、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、又はオキシメチレン基であることが好ましく、エチレン基又はオキシメチレン基であることがより好ましい。特に、化合物（Ａ２）としては、R^{21}がオキシメチレン基である化合物（[４，４’－ビ(１，３，２－ジオキサチオラン)]２，２，２’，２’－テトラオキシド）が好ましい。

[0038] 一般式（Ａ２－２）中、R^{23}は、C_{1-6}アルキル基、又はC_{2-6}アルケニル基を表す。当該C_{1-6}アルキル基としては、R^{11}において挙げられたC_{1-6}アルキル基と同様の基が挙げられる。当該C_{2-6}アルケニル基としては、R^{11}において挙げられたC_{2-6}アルケニル基と同様の基が挙げられる。

[0039] 化合物（Ａ２）としては、R^{21}が一般式（Ａ２－２）で表される基である場合、R^{23}としては、直鎖状C_{1-6}アルキル基であることが好ましく、直鎖状C_{1-3}アルキル基であることがより好ましい。特に、化合物（Ａ２）としては、R^{23}がプロピル基である化合物ＰＥＧＬＳＴ（４－プロピル－１，３，２－ジオキサチオラン－２，２－ジオキシド）が好ましい。

[0040] [化7]


(A3)


(A4)

[0041] 一般式（Ａ３）中、R^{31}～R^{34}は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、炭素原子数１～３の炭化水素基（C_{1-3}炭化水素基）、又は炭素原子数１～３のフッ化炭化水素基（C_{1-3}フッ化炭化水素基）を表す。一般式（Ａ４）中、R^{41}～R^{44}は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、C_{1-3}炭化水素基、又はC_{1-3}フッ化炭化水素基を表す。C_{1-3}フッ化炭化水素基は、

C_{1-3}炭化水素基中の１個以上の水素原子がフッ素原子に置換された基である。

[0042] R^{31}～R^{34}及びR^{41}～R^{44}がC_{1-3}炭化水素基である場合、当該C_{1-3}炭化水素基としては、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。当該C_{1-3}炭化水素基としては、１個の不飽和結合を有している炭素原子数２～３のアルケニル基（C_{2-3}アルケニル基）であってもよい。当該C_{1-3}炭化水素基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ビニル基、プロピニル基等が挙げられる。

[0043] R^{31}～R^{34}及びR^{41}～R^{44}がC_{1-3}フッ化炭化水素基である場合、当該C_{1-3}フッ化炭化水素基としては、具体的には、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、２，２，２－トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基等が挙げられる。

[0044] 一般式（Ａ３）で表される化合物（以下、「化合物（Ａ３）」ということがある）としては、R^{31}～R^{34}は、それぞれ独立して、水素原子又はC_{1-3}炭化水素基であることが好ましく、R^{31}～R^{33}が水素原子であり、R^{34}が水素原子又はC_{1-3}炭化水素基であることがより好ましい。特に、化合物（Ａ３）としては、１，３－プロペンスルトン（ＰＲＳ）、１－メチル－１，３－プロペンスルトン、２－メチル－１，３－プロペンスルトン、又は３－メチル－１，３－プロペンスルトンが好ましい。

[0045] 一般式（Ａ４）で表される化合物（以下、「化合物（Ａ４）」ということがある）としては、R^{41}～R^{44}は、それぞれ独立して、水素原子又はC_{1-3}炭化水素基であることが好ましく、R^{41}～R^{43}が水素原子であり、R^{44}が水素原子又はC_{1-3}炭化水素基であることがより好ましい。特に、化合物（Ａ３）としては、１，３－プロパンスルトン（ＰＳ）が好ましい。

[0046] 化合物（Ａ１）～化合物（Ａ４）以外の添加剤Ａとしては、例えば、１，４－ブタンスルトン等を用いることもできる。

[0047] 本発明に係る固体電池用正極活物質中における添加剤Ａの含有量（２種以上である場合には総含有量；以下同じ）には特に制限はないが、本発明の効

果がより効果的に奏される観点から、０．００１質量％～１０質量％であることが好ましく、０．０１質量％～５質量％であることがより好ましく、０．０１質量％～４質量％であることが更に好ましく、０．１質量％～２質量％であることが更に好ましく、０．１質量％～２質量％であることが特に好ましい。

[0048] なお、本願明細書中において、「添加剤の含有量」との用語及び「添加剤の添加量」との用語は、いずれも、固体電池用正極活物質の全量に対する添加剤の含有量を意味する。

[0049] ＜リチウム含有複合酸化物＞

本発明及び本願明細書中において、「リチウム含有複合酸化物」とは、リチウム（Ｌｉ）とその他の原子を含む複合酸化物を意味する。本発明において用いられるリチウム含有複合酸化物としては、正極活物質として使用される各種のリチウム含有複合酸化物を使用することができる。本発明に係る固体電池用正極活物質が含有するリチウム含有複合酸化物は、１種類であってもよく、２種類以上であってもよい。

[0050] 本発明において用いられるリチウム含有複合酸化物としては、リチウムと遷移金属原子を含有する複合酸化物が好ましい。本発明において用いられるリチウム含有複合酸化物としては、遷移金属原子として、Ｃｏ、Ｎｉ、及びＭｎからなる群から選択される少なくとも１種を含有する化合物であることが好ましく、必要に応じ、リチウムとこれらの遷移金属原子以外の原子を含んでいてもよい。当該他の原子としては、例えば、Ｐ、Ｎａ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂ、Ａｌ、Ｇｅ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｗ、Ｓｎ、Ｈｆ、及びＴａからなる群から選択される少なくとも１種（以下、「添加元素」ともいう）が挙げられる。

[0051] 本発明において用いられるリチウム含有複合酸化物が、添加元素として特に、Ａｌ、Ｍｇを含む場合には、正極構造が壊れにくいという利点がある。

前記添加元素のうち、Ｃａ及びＭｇを含む場合には、初期放電容量を大きく減少させることなく、電池のサイクルに伴う容量の低下を抑制させること

で容量維持率を向上させることができる。これは、電池反応に寄与しないカルシウムイオンやマグネシウムイオンが、Ｌｉサイトに固溶することで、電池のサイクルによるリチウム含有複合酸化物の結晶構造変化の歪みが小さくなるためと考えられる。

Ｃａは、Ｌｉサイトに固溶することで、Ｌｉサイトで柱のような役割を果たし、結晶構造の安定化に寄与すると考えられる。

Ｍｇは、サイクル特性の一層の改善、高耐久性に寄与すると考えられる。

Ｎａは、焼成時に結晶成長を促進させる作用があると考えられる。

その他の添加元素についても、電池の容量、サイクル特性、出力特性、安全性、耐久性の向上に寄与すると考えられる。

[0052] 当該リチウム含有複合酸化物は、Ｃｏ、Ｎｉ、及びＭｎをいずれも含まない化合物であってもよい。当該化合物としては、リン酸鉄リチウム（ＬｉＦｅＰＯ$_4$）に代表されるリン酸遷移金属リチウムが挙げられる。

[0053] 本発明において用いられるリチウム含有複合酸化物としては、下記一般式（Ｐ１）で表される組成を有する化合物（以下、「化合物（Ｐ１）」ということがある。）が好ましい。

[0054] [化8]

$$Li_aNi_bMn_cCo_dA_eO_f \quad (P1)$$

[0055] 一般式（Ｐ１）中、Ａは、Ｌｉ、Ｎｉ、Ｍｎ及びＣｏ以外の元素である。具体的には、前記の添加元素が挙げられる。化合物（Ｐ１）の１分子中に含まれるＡは、１種類の原子であってもよく、２種類以上の原子であってもよい。

[0056] 一般式（Ｐ１）中、ａ～ｆは、下記の関係を満たす実数である。

[0057] $0.8 \leqq a \leqq 1.2$

$0 \leqq b \leqq 0.95$

$0 \leqq c \leqq 0.5$

$0 \leqq d \leqq 1.0$

$0.7 \leqq b+c+d \leqq 1.1$

０≦ｅ≦０．１

１．８≦ｆ≦２．２

[0058] 化合物（Ｐ１）は、リチウムイオンからなるＬｉ層と、Ｎｉ、Ｃｏ、及びＭｎを含む遷移金属酸化物層とが積層された積層構造を有することが好ましい。このような積層構造を有する化合物（Ｐ１）は、リチウムが脱離した場合の格子体積の変化が比較的小さく、また、過充電時における酸素放出量も少ない。

[0059] 化合物（Ｐ１）の超格子構造は、例えば、電子線回折測定（ＴＥＭ）による結晶構造解析によって確認することができる。

[0060] 化合物（Ｐ１）は、特許第４９９５４４４号公報、特許第５２７７６８６号公報、特開２０１３－１０１９６８号公報、特開２０１３－１７５４１０号公報、特許第４８８０９３６号公報、特許第５２７１７５１号公報、特許第５３１７３９０号公報、特開２０１０－２８２７６１号公報、特開２００９－１５８３３０号公報、特開２０１０－１９９０７７号公報、特許第５３６５７１１号公報、特開２０１２－２５２９６４号公報、特許第５３６５７１１号公報、特開２０１２－２５２９６４号公報、特開２０１５－１７６７６０号公報等に記載されている公知の方法を適宜参照し、これらに記載の合成方法又は適宜改変した方法により製造することができる。例えば、水酸化リチウム（ＬｉＯＨ・H_2O）、水酸化ニッケル（Ｎｉ（ＯＨ）$_2$）、水酸化コバルト（Ｃｏ（ＯＨ）$_2$）、及び水酸化マンガン（Ｍｎ（ＯＨ）$_2$）を、Ｌｉ：Ｎｉ：Ｃｏ：Ｍｎが、所望のモル比となるような混合比で混合し、得られた混合原料を酸素雰囲気中で焼成（例えば、温度８５０～１０００℃）することにより、化合物（Ｐ１）を製造することができる。

[0061] 本発明に係る固体電池用正極活物質は、添加剤Ａとリチウム含有複合酸化物とを、非水溶媒中で混合させることにより製造できる。非水溶媒としては、添加剤Ａとリチウム含有複合酸化物と反応しない溶媒であれば特に限定されるものではなく、エチレンカーボネート（ＥＣ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、メチルエチルカーボネート（ＥＭＣ）等を用いることができ、

これらの混合溶媒であってもよい。添加剤Ａとリチウム含有複合酸化物との混合は、例えば、５０～８０℃程度で１～１０時間反応させることにより行うことができる。

[0062] 本発明に係る固体電池用正極活物質は、必要に応じて添加剤Ａとリチウム含有複合酸化物以外の成分を含有していてもよい。本発明に係る固体電池用正極活物質のリチウム含有複合酸化物の含有量は、特に限定されるものではないが、固体電池用正極活物質全体に対して７０質量％以上が好ましく、８０質量％以上がより好ましく、９０質量以上がさらに好ましい。

[0063] 本発明に係る固体電池用正極活物質は、リチウム含有複合酸化物の表面の少なくとも一部が、前記添加剤Ａにより被覆されていることが好ましい。活物質表面は結晶構造の末端となっており、酸素原子の欠損部分が多数存在する。このため、リチウム含有複合酸化物に由来する遷移金属原子に配位する酸素を有する添加剤Ａを活物質表面に存在させることにより、結晶構造をより安定化することができ、添加剤Ａによる正極抵抗上昇抑制効果がより充分に発揮できる。

[0064] 添加剤Ａが活物質表面に存在することは、例えば、活物質に対してＳＥＭ－ＥＤＳ（エネルギー分散型Ｘ線分光法）を用いた元素分析を行うことにより確認できる。具体的には、活物質表面に対してＳＥＭ－ＥＤＳ測定を行い、硫黄原子が検出された場合には、添加剤Ａが活物質表面に存在するといえる。

[0065] ［全固体電池］

本発明に係る全固体電池は、リチウム含有複合酸化物及び前記添加剤Ａを含有する正極と、固体電解質と、を含有する。本発明に係る全固体電池は、添加剤Ａを含有する正極を有するため、長期保存後の電池抵抗上昇が小さく、長期保存安定性に優れている。当該正極としては、前記の本発明に係る正極活物質（リチウム含有複合酸化物と添加剤Ａとを含有する正極活物質）を含有する正極であってもよく、従来の正極活物質（リチウム含有複合酸化物は含有しているが、添加剤Ａは含有していない正極活物質）と添加剤Ａとを

原料として製造された正極であってもよい。

[0066] 本発明に係る全固体電池は、正極と負極との間に、前記固体電解質が存在しているように構成することで製造できる。具体的には、リチウム含有複合酸化物と、硫黄－酸素結合を有する化合物である添加剤Ａとを混合して、固体電池用正極活物質を得る工程と、前記固体電池用正極活物質を含有する正極を調製する工程と、前記正極、負極、及び固体電解質を、前記正極と前記負極との間に前記固体電解質が存在するように接合する工程と、により本発明に係る全固体電池を製造できる。また、リチウム含有複合酸化物を含有する正極活物質と、硫黄－酸素結合を有する化合物である添加剤Ａと、を含有する正極を調製する工程と、前記正極、負極、及び固体電解質を、前記正極と前記負極との間に前記固体電解質が存在するように接合する工程と、によっても、本発明に係る全固体電池を製造できる。

[0067] ＜正極＞

前記の本発明に係る正極活物質を含有する正極活物質層を、集電体上に形成して、正極を構成することができる。正極活物質層は、正極活物質に加えて、結着剤（バインダー）を含有することが好ましく、更に、必要に応じて、固体電解質、導電助剤及び増粘剤等を含有することが好ましい。添加剤Ａを含有していない正極活物質を用いる場合には、正極活物質層は、更に、添加剤Ａを含有することが好ましい。

[0068] 正極活物質層は、リチウム含有複合酸化物を含む正極活物質と、結着剤と、（更に必要に応じて用いられる固体電解質、導電助剤、添加剤Ａ、及び増粘剤等と）を乾式で混合してシート状にしたものを、正極集電体に圧着することにより作製することができる。

正極活物質層は、リチウム含有複合酸化物を含む正極活物質と、結着剤と、（更に必要に応じて用いられる固体電解質、導電助剤、添加剤Ａ、及び増粘剤等と）を、液体媒体中に溶解又は分散させてスラリーとし、得られたスラリーを、正極集電体に塗布し、乾燥させることにより作製することもできる。

[0069] 正極活物質層中における正極活物質の含有量（又は、リチウム含有複合酸化物の含有量）には特に制限はないが、正極活物質層の全量に対し、通常、５０質量％以上、好ましくは６０質量％以上、より好ましくは７０質量％以上である。また、正極活物質層中における正極活物質の含有量（又は、リチウム含有複合酸化物の含有量）は、正極活物質層のイオン伝導性の観点から、通常、９９質量％以下、好ましくは９５質量％以下、より好ましくは９０質量％以下である。

[0070] 結着剤（バインダー）としては、特に限定されず、塗布法の場合は、電極製造時に用いる液体媒体に対して安定な材料であればよい。結着剤の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）、ポリメチルアクリレート（ＰＭＡ）、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、芳香族ポリアミド、セルロース、ニトロセルロース等の樹脂系高分子；ＳＢＲ（スチレン－ブタジエンゴム）、ＮＢＲ（アクリロニトリル－ブタジエンゴム）、フッ素ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子；スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体及びその水素添加物、ＥＰＤＭ（エチレン－プロピレン－ジエン三元共重合体）、スチレン・エチレン・ブタジエン・エチレン共重合体、スチレン・イソプレンスチレンブロック共重合体及びその水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子；シンジオタクチック－１，２－ポリブタジエン、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・α－オレフィン共重合体等の軟質樹脂状高分子；ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子；アルカリ金属イオン（特にリチウムイオン）のイオン伝導性を有する高分子組成物等が挙げられる。これらの物質は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0071] 正極活物質層中の結着剤の割合は、正極の機械的強度の観点から、通常０．１質量％以上、好ましくは０．３質量％以上、より好ましくは０．５質量

％以上である。また、正極活物質層中の結着剤の割合は、電池容量及び導電性をより向上させる観点から、通常５０質量％以下、好ましくは３０質量％以下、より好ましくは１０質量％以下、さらに好ましくは５質量％以下である。

[0072] 増粘剤としては、特に限定されず、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン及びこれらの塩等が挙げられる。これらの物質は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0073] 正極活物質層が増粘剤を含有している場合、正極活物質層中の増粘剤の割合は、正極スラリーの安定性の観点から、通常０．１質量％以上、好ましくは０．３質量％以上、より好ましくは０．５質量％以上である。また、正極活物質層中の結着剤の割合は、電池容量及び導電性をより向上させる観点から、通常５０質量％以下、好ましくは３０質量％以下、より好ましくは１０質量％以下、さらに好ましくは５質量％以下である。

[0074] 正極活物質層には、イオン伝導性の観点から、固体電解質を含有させることができる。当該固体電解質としては、具体的には、後述の全固体電池の固体電解質層を構成する固体電解質として列挙されたものを用いることができる。正極活物質層に含有させる固体電解質は、後述の物質のうち、１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。正極活物質層に含有させる固体電解質は、全固体電池の固体電解質層を構成する固体電解質と同種の物質であってもよく、異なる物質であってもよい。

[0075] 正極活物質層が固体電解質を含有している場合、正極活物質層中の固体電解質の割合は、導電性をより向上させる観点から、通常１質量％以上、好ましくは５質量％以上、より好ましくは１０質量％以上、さらに好ましくは１５質量％以上である。また、正極活物質層中の固体電解質の割合は、十分量の正極活物質を含有させられる観点から、通常５０質量％以下、好ましくは

４０質量％以下、より好ましくは３０質量％以下、さらに好ましくは２０質量％以下である。

[0076] 正極活物質層には、導電性を高めるために、導電助剤を含有させることができる。

導電助剤の種類に特に制限はないが、具体例としては、銅、ニッケル等の金属材料；天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛（グラファイト）、カーボンブラック（例えばアセチレンブラック）、カーボンナノチューブ、無定形炭素（例えばニードルコークス、）等の炭素材料；等を挙げることができる。これらの物質は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0077] 正極活物質層中の導電助剤の割合は、導電性をより向上させる観点から、通常０．０１質量％以上、好ましくは０．１質量％以上、より好ましくは０．５質量％以上、さらに好ましくは１質量％以上である。また、正極活物質層中の導電助剤の割合は、電池容量をより向上させる観点から、通常５０質量％以下、好ましくは３０質量％以下、より好ましくは１０質量％以下、さらに好ましくは５質量％以下である。

[0078] 正極集電体の材質としては、通常、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ、チタン、タンタル等の金属材料や、カーボンクロス、カーボンペーパー等の炭素材料が用いられる。中でも金属材料が好ましく、アルミニウムが特に好ましい。形状としては、金属材料の場合、金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、金属薄膜、エキスパンドメタル、パンチメタル、発泡メタル等が、炭素材料の場合、炭素板、炭素薄膜、炭素円柱等が挙げられる。中でも、金属薄膜が、現在工業化製品に使用されているため好ましい。なお、薄膜は適宜メッシュ状に形成してもよい。

[0079] 正極集電体として薄膜を使用する場合、その厚さは任意であるが、強度の観点から、通常１μｍ以上、好ましくは３μｍ以上、より好ましくは５μｍ以上である。

薄膜である正極集電体の厚さは、取り扱い性の観点から、通常１００ｍｍ

以下、好ましくは１ｍｍ以下、より好ましくは５０μｍ以下である。

[0080] スラリーを形成するための液体媒体としては、リチウム含有複合酸化物（例えば粉体）、結着剤、並びに必要に応じて使用される導電助剤及び増粘剤を、溶解又は分散することが可能な溶媒であれば、その種類に特に制限はない。

上記液体媒体としては、極性溶媒と非極性有機溶媒のどちらを用いてもよい。極性溶媒としては、プロトン性極性溶媒であってもよく、非プロトン性極性溶媒であってもよい。

[0081] プロトン性極性溶媒の例としては、水；メタノール、エタノール等のアルコール系極性溶媒；ジエチレントリアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルアミン等のアミン系極性溶媒等が挙げられる。

非プロトン性極性溶媒の例としては、シクロヘキサノン、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）、メチルエチルケトン、アセトン等のケトン系極性溶媒；ヘキサメチルホスファルアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド系極性溶媒；テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、ジメチルエーテル、エチレンオキシド等のエーテル系極性溶媒；ジメチルスルフォキシド等のスルフォキシド化合物；アクリル酸メチル、酢酸メチル等のエステル系極性溶媒等が挙げられる。

非極性有機溶媒の例としては、テトラリン、アニソール（メトキシベンゼン）、ベンゼン、キシレン、トルエン、メチルナフタレン、キノリン、ピリジン等の芳香族含有非極性溶媒；ヘキサン等の脂肪族炭化水素系非極性溶媒等が挙げられる。

なお、これらの溶媒は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0082] 液体媒体としてプロトン性極性溶媒を用いる場合には、増粘剤に併せて分散剤を加え、ＳＢＲ等のラテックスを用いてスラリー化することもできる。

[0083] 硫化物系固体電解質を用いた場合には、硫化物系固体電解質に対する影響が抑えられる点から、液体溶媒としては、非極性有機溶媒が好ましく、芳香

族含有有機溶媒、脂肪族炭化水素系溶媒、又はこれらの混合溶媒がより好ましく、芳香族含有有機溶媒がさらに好ましい。

[0084] 正極活物質層の厚さは、通常１０μｍ以上３００μｍ以下程度である。塗布、乾燥によって得られた正極活物質層は、正極活物質の充填密度を上げるために、ローラープレス等により圧密化することが好ましい。

[0085] ＜固体電解質＞

本発明に係る全固体電池に含有させる固体電解質は、イオンの伝導を行うことができれば特に制限されず、例えば、硫化物系固体電解質、酸化物系固体電解質、水素化物系固体電解質等が挙げられる。これらのうち、イオン伝導性が高い観点から、少なくとも固体電解質の一部が硫化物系固体電解質であることが好ましい。固体電解質は、１種単独で使用してもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で使用してもよい。

[0086] 硫化物固体電解質としては、結晶系、ガラス系、ガラスセラミック系等が挙げられる。イオン伝導性が高い観点から、結晶系の硫化物固体電解質が好ましく、中でも、アルジロダイト型硫化物固体電解質がより好ましい。硫化物固体電解質としては、特許文献１、特許文献４、特開２０２０－１２６７６０号公報等の文献に記載されている各種の硫化物固体電解質から適宜選択して用いることができる。

硫化物固体電解質としては、イオン伝導性が高いことが好ましく、例えば、$Li_2S-P_2S_5$、$Li_2S-P_2S_5-LiI$、$Li_2S-P_2S_5-LiCl$、$Li_2S-P_2S_5-LiBr$、$Li_2S-P_2S_5-Li_2O$、$Li_2S-P_2S_5-Li_2O-LiI$、$Li_2S-P_2S_5-Li_3N$、Li_2S-SiS_2、Li_2S-SiS_2-LiI、Li_2S-SiS_2-LiBr、Li_2S-SiS_2-LiCl、$Li_2S-SiS_2-B_2S_3-LiI$、$Li_2S-SiS_2-P_2S_5-LiI$、$Li_2S-B_2S_3$、$Li_2S-P_2S_5-Z_mS_{2n}$（ただし、ｍ、ｎは正の数、Ｚは、Ｇｅ、Ｚｎ、Ｇａのいずれかである。）、Li_2S-GeS_2、$Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4$、$Li_2S-SiS_2-Li_xMO_y$（ただし、ｘ、ｙは正の数、Ｍは、Ｐ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｂ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎのい

ずれかである。）、$Li_{10}GeP_2S_{12}$、$Li_{(7-a-2)}PS_{(6-a-b)}X_a$（ただし、Ｘは、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉの少なくとも１種であり、０．４≦ａ≦２．２、－０．９≦ｂ≦（－ａ＋２））等を挙げることができる。これらの中でも、イオン伝導性が良好な観点から、$Li_2S-P_2S_5$、$Li_2S-P_2S_5-LiI$、$Li_2S-P_2S_5-LiCl$、$Li_{(7-a-2)}PS_{(6-a-b)}X_a$（ただし、Ｘは、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉの少なくとも１種であり、０．４≦ａ≦２．２、－０．９≦ｂ≦（－ａ＋２））が好ましく、$_xLi_2S\cdot(100-_x)P_2S_5$（７０≦ｘ≦８０）、$Li_{(7-a-2)}PS_{(6-a-b)}X_a$（ただし、Ｘは、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉの少なくとも１種であり、０．４≦ａ≦２．２、－０．９≦ｂ≦（－ａ＋２））がより好ましい。

[0087] 本発明に係る全固体電池に含有させる固体電解質が、硫化物系固体電解質以外のその他の固体電解質を併せて用いる場合、当該他の固体電解質としては、全固体電池で使用される固体電解質の中から適宜選択して用いることができる。当該他の固体電解質としては、具体的には、酸化物系固体電解質、ドライポリマー電解質、ゲルポリマー電解質、疑似固体電解質等が挙げられる。

[0088] 全固体電池中の固体電解質層の平均厚さの下限としては、１μｍが好ましく、３μｍがより好ましい。固体電解質層の平均厚さの上限としては、５０μｍが好ましく、２０μｍ がより好ましい。固体電解質層の平均厚さを上記下限以上とすることで、正極と負極とを確実に絶縁することが可能となる。固体電解質層の平均厚さを上記上限以下とすることで、全固体電池のエネルギー密度を高めることが可能となる。

[0089] ＜負極＞

負極の構成としては、負極活物質を含有する負極活物質層を、負極集電体上に形成してなる構成が挙げられる。負極活物質層は、負極活物質に加えて、結着剤を含有することが好ましく、更に、必要に応じて、固体電解質、導電助剤及び増粘剤等を含有することが好ましい。

前記結着剤としては、前述した正極活物質層中の結着剤と同様のものを用

いることができる。

前記固体電解質としては、前述した正極活物質層中の固体電解質と同様のものを用いることができる。

前記導電助剤としては、前述した正極活物質層中の導電助剤と同様のものを用いることができる。

前記増粘剤としては、前述した正極活物質層中の増粘剤と同様のものを用いることができる。

[0090] 本発明における負極に用いられる負極活物質としては、例えば、金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムとの合金化が可能な金属もしくは合金、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な酸化物、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な遷移金属窒素化物、及び、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な炭素材料からなる群から選ばれた少なくとも１種（単独で用いてもよいし、これらの２種以上を含む混合物を用いてもよい）を用いることができる。リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な酸化物としては、酸化シリコン、チタン酸リチウム、上記正極で挙げたリチウム含有複合酸化物等が挙げられる。

リチウム（又はリチウムイオン）との合金化が可能な金属もしくは合金としては、シリコン、シリコン合金、スズ、スズ合金などを挙げることができる。

これらの中でもリチウムイオンをドープ・脱ドープすることが可能な炭素材料が好ましい。このような炭素材料としては、カーボンブラック、活性炭、黒鉛材料（人造黒鉛、天然黒鉛）、非晶質炭素材料、等が挙げられる。上記炭素材料の形態は、繊維状、球状、ポテト状、フレーク状いずれの形態であってもよい。

[0091] 上記非晶質炭素材料として具体的には、ハードカーボン、コークス、１５００℃以下に焼成したメソカーボンマイクロビーズ（ＭＣＭＢ）、メソペーズビッチカーボンファイバー（ＭＣＦ）などが例示される。

上記黒鉛材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛が挙げられる。人造黒鉛とし

ては、黒鉛化ＭＣＭＢ、黒鉛化ＭＣＦなどが用いられる。黒鉛材料としては、ホウ素を含有するものなども用いることができる。また、黒鉛材料としては、金、白金、銀、銅、スズなどの金属で被覆したもの、非晶質炭素で被覆したもの、非晶質炭素と黒鉛を混合したものも使用することができる。

[0092] これらの炭素材料は、１種類で使用してもよく、２種類以上混合して使用してもよい。上記炭素材料としては、特にＸ線解析で測定した（００２）面の面間隔ｄ（００２）が０．３４０ｎｍ以下の炭素材料が好ましい。炭素材料としては、真密度が１．７０ｇ／ｃｍ３以上である黒鉛又はそれに近い性質を有する高結晶性炭素材料も好ましい。以上のような炭素材料を使用すると、電池のエネルギー密度をより高くすることができる。

[0093] 負極活物質層は、前述の正極活物質層と同様に、負極活物質（及び好ましくは結着剤、更に必要に応じて用いられる固体電解質、導電助剤及び増粘剤と）を含むスラリーを用いて形成することができる。負極活物質層を形成するためのスラリー中の溶媒としては、正極活物質層を作製するためのスラリー中の溶媒と同様のものを用いることができる。負極活物質層を形成するためのスラリー中には、増粘剤を含有させることもできる。

[0094] 負極活物質として、上記金属又は上記合金を用いる場合には、負極の構成として、集電体上に、蒸着、スパッタ、めっき等の手法によって負極活物質からなる負極活物質層を形成してなる構成も挙げられる。この場合には、負極活物質層中に、結着剤が含まれないことがある。

[0095] 負極集電体の材質としては、例えば、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等の金属材料が挙げられるが、加工し易さとコストの点から特に銅が好ましい。

集電体の形状は、集電体が金属材料の場合は、例えば、金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、金属薄膜、エキスパンドメタル、パンチメタル、発泡メタル等が挙げられる。中でも、好ましくは金属薄膜、より好ましくは銅箔である。更に好ましくは、圧延法による圧延銅箔、電解法による電解銅箔である。

銅箔の厚さが２５μｍよりも薄い場合、銅箔の材質として、純銅よりも強度の高い銅合金（リン青銅、チタン銅、コルソン合金、Ｃｕ－Ｃｒ－Ｚｒ合金等）を用いることができる。

[0096] 負極活物質層の厚さは、通常１０μｍ以上３００μｍ以下程度である。塗布、乾燥によって得られた正負極活物質層は、負極活物質の充填密度を上げるために、ローラープレス等により圧密化することが好ましい。

[0097] ＜電池の構成＞

本発明に係る全固体電池は、種々公知の形状をとることができ、円筒型、コイン型、角型、フィルム型その他任意の形状に形成することができる。しかし、電池の基本構造は、形状によらず同じであり、目的に応じて設計変更を施すことができる。

[0098] なお、本発明に係る全固体電池は、負極と、正極と、固体電解質層と、を含む全固体電池（充放電前の全固体電池）を、充放電させて得られた全固体電池であってもよい。

即ち、本発明に係る全固体電池は、まず、負極と、正極と、固体電解質層と、を含む充放電前の全固体電池を作製し、次いで、この充放電前の全固体電池を１回以上充放電させることによって作製された全固体電池（充放電された全固体電池）であってもよい。

[0099] 本発明に係る全固体電池の用途は特に限定されず、種々公知の用途に用いることができる。例えば、ノートパソコン、モバイルパソコン、携帯電話、ヘッドホンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、電子手帳、電卓、ラジオ、バックアップ電源用途、モーター、自動車、電気自動車、バイク、電動バイク、自転車、電動自転車、照明器具、ゲーム機、時計、電動工具、カメラ等、小型携帯機器、大型機器を問わず広く利用可能なものである。

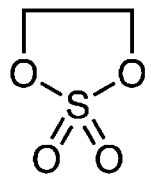
実施例

[0100] 次に実施例及び参考例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例等に限定されるものではない。

[0101] ［実施例１］

添加剤Ａとして、１，３，２－ジオキサチオラン－２，２－ジオキシド（ＤＴＤ）を用いて正極活物質を調製し、当該正極活物質を用いて全固体電池を調製した。リチウム含有複合酸化物として、ＬｉＮｂＯ$_3$をコートしたＬｉＮＣＭ５２３（Ｌｉ$N_{0.5}C_{0.2}M_{0.3}O_2$、ニッケル/コバルト/マンガン酸リチウム＝５/２/３）を用いた。

[0102] [化9]



ＤＴＤ

[0103] （正極活物質材料の製造）

ＤＴＤ（０．１ｇ）とジメチルカーボネート（２５ｇ）の混合液に、ＬｉＮｂＯ$_3$をコートしたＬｉＮＣＭ５２３（Ｌｉ$N_{0.5}C_{0.2}M_{0.3}O_2$、ニッケル/コバルト/マンガン酸リチウム＝５/２/３）（２０ｇ）を投入し、６０℃で６時間加熱保管した。得られた混合スラリーを遠心分離し、上澄みを除去した後、６０℃で減圧乾燥することにより、ＤＴＤで処理した正極活物質を調製した。

[0104] （正極シートの製造）

前記で得られた正極活物質（８２．７質量部）と、アルジロダイト型硫化物固体電解質（平均粒径０．６μｍ）（１５．４質量部）と、気相成長炭素繊維（ＶＧＣＦ）（１．１質量部）と、ゴム系バインダー（０．８質量部）と、分散媒であるテトラリン/アニソール混合溶液とを添加して混練し、正極合材スラリーを得た。得られた正極合材スラリーを正極集電体であるアルミ箔に塗工し、真空加熱乾燥によって分散媒を除去し、正極合材層と集電体を備えた正極シートを得た。

[0105] （負極シートの製造）

黒鉛（６７．５質量部）と、アルジロダイト型硫化物固体電解質（平均粒

径０．６μｍ）（３０．５質量部）と、ゴム系バインダー（２．０質量部）と、分散媒であるテトラリン/アニソール混合溶液とを添加して混練し、負極合材スラリーを得た。得られた負極合材スラリーを負極集電体であるカーボンコートＳＵＳ箔に塗工し、真空加熱乾燥によって分散媒を除去し、負極合材層と集電体を備えた負極シートを得た。

[0106]（固体電解質シートの製造）

アルジロダイト型硫化物固体電解質（平均粒径３．７μｍ）（９７．８質量部）と、ゴム系バインダー（２．２質量部）と、分散媒であるテトラリン/アニソール混合溶液とを添加して混練し、固体電解質合材スラリーを得た。得られた固体電解質合材スラリーを基材層であるＳＵＳ箔に塗工し、真空加熱乾燥によって分散媒を除去し、固体電解質層と基材層とを備えた固体電解質シートを得た。

[0107]（固体電解質層転写負極シートの製造）

負極シートの合剤層面と、固体電解質シートの合剤層面を対向させ、プレス機で圧力をかけた後、固体電解質シートの基材であるＳＵＳ箔を除去することにより、固体電解質層と負極シートを備えた固体電解質層転写負極シートを得た。

[0108]（全固体電池の製造）

正極シートの合材層面と、固体電解質層転写負極シートの合材層面とを対向させ、等方圧プレスにより電極シートの接合を実施した。接合した正負極にリードを接続したのち、ＡＩラミネート中に真空封止して、電池セルを得た。得られた電池セルの両面をＳＵＳ鋼板で挟み、１９．６ＭＰａの圧力が印加されるようにネジ止め（拘束）を行った。

[0109]（電池セルの初期抵抗の測定）

上記で得られた全固体電池中の電池セルの初期抵抗を、以下の通りにして定電流・定電圧充放電（ＣＣＣＶ）方式で測定した。

電池セルを、２５℃で、充電電圧４．３５Ｖ、放電電圧３Ｖで、０．１ＣＣＣＣＶ　０．０１Ｃ終止で３サイクル充放電を行い、３．６８５Ｖまで

０．１Ｃ　ＣＣＣＶ　０．０１Ｃ終止で充電した。充電後の電池セルに対し、放電１０秒間の直流抵抗を測定し、初期抵抗を求めた。

[0110]（電池セルのフロート試験（高温保存））

電池セルの高温保存性は、初期抵抗測定後の電池セルを用い、フロート試験（６０℃、充電電圧４．３５Ｖ、０．１Ｃ　ＣＣＣＶ充電、１６８時間）により測定した。フロート試験は、電池の長期保存性を調べるために汎用されている加速試験である。

[0111]（電池セルのフロート試験後抵抗の測定）

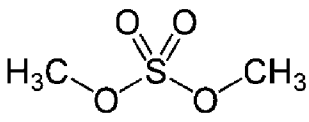
電池セルのフロート試験後の抵抗は、以下の通りにしてＣＣＣＶ方式で測定した。

フロート試験後の電池セルを、３Ｖまで０．１Ｃ　ＣＣＣＶ　０．０１Ｃ終止で放電した。放電後の電池セルを、２５℃で、充電電圧４．３５Ｖ、放電電圧３Ｖで、０．１Ｃ　ＣＣＣＶ　０．０１Ｃ終止で２サイクル充放電を行い、３．６８５Ｖまで０．１Ｃ　ＣＣＣＶ　０．０１Ｃ終止で充電した。充電後の電池セルに対し、放電１０秒間の直流抵抗を測定し、フロート試験後抵抗を求めた。

[0112]［実施例２］

添加剤Ａとして、ＤＴＤに代えて硫酸ジメチル（ＤＭＳ）を用いた以外は、実施例１と同様にして正極活物質を調製し、当該正極活物質を用いて全固体電池を製造し、得られた全固体電池の初期抵抗とフロート試験後の抵抗を測定した。

[0113][化10]



ＤＭＳ

[0114]［比較例１］

添加剤Ａを含有しない以外は、実施例１と同様にして正極活物質を調製し、当該正極活物質を用いて全固体電池を製造し、得られた全固体電池の初期抵抗とフロート試験後の抵抗を測定した。

[0115] ［比較例２］

添加剤Ａとして、ＤＴＤに代えてビス（オキサラト）ホウ酸リチウム（ＢＯＢ）を用いた以外は、実施例１と同様にして正極活物質を調製し、当該正極活物質を用いて全固体電池を製造し、得られた全固体電池の初期抵抗とフロート試験後の抵抗を測定した。

[0116] 比較例１の全固体電池の電池セルの抵抗の測定値を１００％とした場合の、実施例１、実施例２、及び比較例２の全固体電池の測定値の相対値（％）を算出した。結果を表１に示す。

[0117] [表1]

全固体電池	添加剤Ａ	初期抵抗 相対値[%]	フロート試験後抵抗 相対値[%]
実施例１	DTD	103	73
実施例２	DMS	94	79
比較例１	なし	100	100
比較例２	BOB	105	86

[0118] ［比較例３］

添加剤Ａを含有していない非水電解液を用いて、リチウム二次電池を調製した。

[0119] （非水電解液の調製）

エチレンカーボネート（以下、「ＥＣ」）と、ジメチルカーボネート（以下、「ＤＭＣ」）と、エチルメチルカーボネート（以下、「ＥＭＣ」）とを、ＥＣ：ＤＭＣ：ＥＭＣ＝３０：３５：３５（体積比）で混合した。これにより、非水溶媒としての混合溶媒を得た。

得られた混合溶媒に対し、電解質としてのＬｉＰＦ６を、最終的に得られる非水電解液中の濃度が１モル／リットルとなるように溶解させ、電解液（以下、「基本電解液」と称することがある。）を得た。

[0120] （正極の作製）

正極活物質としての$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$（９４質量％）、導電助剤としてのカーボンブラック（３質量％）、及び結着材としてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）（３質量％）を混合した混合物を得た。得られた

混合物を、Ｎ－メチルピロリドン溶媒中に分散させ、正極合材スラリーを得た。

正極集電体として厚さ２０μｍのアルミニウム箔を準備した。

得られた正極合材スラリーをアルミニウム箔上に塗布し、乾燥後、プレス機で圧延し、シート状の正極を得た。正極は、正極集電体と正極活物質層とからなる。

[0121]（負極の作製）

負極活物質としてグラファイト（９６質量％）、導電助剤としてカーボンブラック（１質量％）、増粘剤として純水中で分散したカルボキシメチルセルロースナトリウムを固形分で１質量％、及び結着材として純水中で分散したスチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）を固形分で２質量％を混合し、負極合材スラリーを得た。

負極集電体として厚さ１０μｍの銅箔を準備した。

得られた負極合材スラリーを銅箔上に塗布し、乾燥後、プレス機で圧延し、シート状の負極を得た。負極は、負極集電体と負極活物質層とからなる。

[0122]（セパレータの準備）

セパレータとして、多孔性ポリエチレンフィルムを準備した。

[0123]（リチウム二次電池前駆体の作製）

負極を直径１４ｍｍで、正極を直径１３ｍｍで、セパレータを直径１７ｍｍで、それぞれ円盤状に打ち抜いた。これにより、コイン状の負極、コイン状の正極、及びコイン状のセパレータをそれぞれ得た。

得られたコイン状の負極、コイン状のセパレータ、及びコイン状の正極を、この順序でステンレス製の電池缶（サイズ：２０３２サイズ）内に積層した。次いで、この電池缶内に非水電解液２８μＬを注入し、セパレータと正極と負極とを非水電解液に含漬させた。

次に、正極上にアルミニウム製の板（厚さ１．２ｍｍ、直径１６ｍｍ）及びバネを乗せ、ポリプロピレン製のガスケットを介して、電池缶蓋をかしめることにより、電池を密封した。

以上により、コイン型のリチウム二次電池前駆体（即ち、充電及び放電が施される前のリチウム二次電池）を得た。リチウム二次電池前駆体のサイズは、直径２０ｍｍ、高さ３．２ｍｍであった。

[0124]（リチウム二次電池の作製）

上記リチウム二次電池前駆体に対し、２５℃～７０℃の温度範囲下、１．５Ｖ～４．２Ｖの充電、５時間～５０時間の保持、４．２Ｖまでの充電、及び２．５Ｖまでの放電をこの順に施し、リチウム二次電池を得た。

[0125]（初期の常温抵抗の測定）

上記リチウム二次電池を、３．７Ｖで充電し、次いで恒温槽内で、２５℃の温度環境にて、放電レート０．１Ｃ～０．６Ｃの各々におけるＣＣ１０ｓ放電による各電圧低下量（＝放電開始前の電圧－放電開始後１０秒目の電圧）を測定した。ここで、ＣＣ１０ｓ放電とは、定電流（Constant Current）にて１０秒間行う放電を意味する。得られた各電圧低下量と、各電流値（即ち、放電レート０．１Ｃ～０．６Ｃに相当する各電流値）と、に基づき、初期の常温抵抗としての直流抵抗［Ω］を求めた。

後述の比較例１についても同様にして、初期の常温抵抗としての直流抵抗［Ω］を求めた。

[0126]（高温保存）

次に、初期の常温抵抗の測定後のリチウム二次電池を４．２Ｖまで充電し、充電したリチウム二次電池を、６０℃の恒温槽内で１４日間保存した（以下、「高温保存」とする）。

[0127]（高温保存後の常温抵抗の測定）

高温保存後のリチウム二次電池を２．５Ｖまで放電し、次いで、初期の常温抵抗の測定と同様の方法により、高温保存後の常温抵抗の測定を行った。

後述の比較例１についても同様にして、高温保存後の常温抵抗としての直流抵抗［Ω］を求めた。

[0128]（高温保存時の常温抵抗上昇率（％）の測定）

下記式により、高温保存時の常温抵抗上昇率（％）を算出した。

［高温保存時の常温抵抗上昇率（％）］＝［高温保存後の常温抵抗（Ω）］／［初期の常温抵抗（Ω）］×１００（％）

[0129] ［比較例４］

比較例３で使用した基本電解液に対し、添加剤としてＤＴＤを、最終的に得られる非水電解液の全量に対する含有量が１．０質量％となるように添加した液を非水電解液として用いた以外は、比較例３と同様にして、リチウム二次電池を製造し、得られたリチウム二次電池の高温保存時の常温抵抗上昇率を測定した。

[0130] ［比較例５］

比較例３で使用した基本電解液に対し、添加剤としてＢＯＢを、最終的に得られる非水電解液の全量に対する含有量が１．０質量％となるように添加した液を非水電解液として用いた以外は、比較例３と同様にして、リチウム二次電池を製造し、得られたリチウム二次電池の初期及び高温保存後の常温抵抗を測定した。

[0131] 比較例３のリチウム二次電池の高温保存時の常温抵抗上昇率を１００とした場合の、比較例４及び比較例５のリチウム二次電池の高温保存時の常温抵抗上昇率（相対値）を求めた。結果を表２に示す。

[0132] [表2]

リチウム二次電池	添加剤Ａ	電解質形態	高温保存後抵抗 相対値[%]
比較例３	なし	電解液	100
比較例４	DTD	電解液	93
比較例５	BOB	電解液	85

[0133] この結果、正極活物質に添加剤Ａを含有させた実施例１と実施例２の全固体電池では、添加剤Ａなしの比較例１及び添加剤としてＢＯＢを含有させた比較例２の全固体電池に比べて、フロート試験後抵抗の相対値は８０％以下であり、高温保存後の内部抵抗上昇は抑制されていた。

[0134] 添加剤ＡとしてＤＴＤを含有させ、電解質として固体電解質ではなく電解液を用いた比較例４のリチウム二次電池は、添加剤なしの比較例３のリチウム二次電池に対して、高温保存後抵抗の相対値が９３％であった。実施例１

及び比較例４の結果から、添加剤ＡとしてＤＴＤを用いる場合に得られる長期保存後の電池抵抗上昇抑制効果は、電解液を用いたリチウム二次電池よりも固体電解質を用いた全固体電池の方が優れていることがわかった。また、添加剤ＡとしてＢＯＢを含有させ、電解質として固体電解質ではなく電解液を用いた比較例５のリチウム二次電池は、添加剤なしの比較例３のリチウム二次電池に対して、高温保存後抵抗の相対値が８５％であった。比較例２及び比較例５の結果から、添加剤ＡとしてＢＯＢを用いる場合に得られる長期保存後の電池抵抗上昇抑制効果は、電解液を用いたリチウム二次電池と固体電解質を用いた全固体電池で差がないことがわかった。

[0135] これらの結果から、全固体電池において、正極活物質に添加剤Ａを含有させることにより、時間経過による内部抵抗の上昇が抑制され、長期保存後の電池抵抗が低減できることが明らかである。

請求の範囲

[請求項1] リチウム含有複合酸化物と、

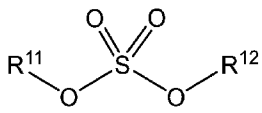
硫黄－酸素結合を有する化合物である添加剤Ａと、

を含有する、固体電池用正極活物質。

[請求項2] 前記添加剤Ａが、環状硫酸エステル、鎖状硫酸エステル、環状スルホン酸エステル、及び鎖状スルホン酸エステルからなる群より選択される１種以上の化合物である、請求項１に記載の正極活物質。

[請求項3] 前記添加剤Ａが、下記一般式（Ａ１）～（Ａ４）

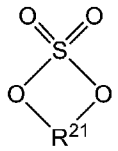
[化1]



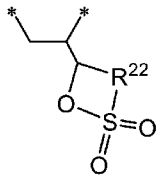
(A1)

[式（Ａ１）中、Ｒ^{11}及びＲ^{12}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～６の炭化水素基を表す]

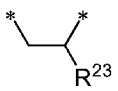
[化2]



(A2)



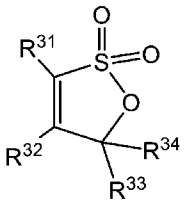
(A2-1)



(A2-2)

[式（Ａ２）中、Ｒ^{21}は、炭素原子数１～６のアルキレン基、炭素原子数２～６のアルケニレン基、一般式（Ａ２－１）で表される基、又は一般式（Ａ２－２）で表される基を表し；式（Ａ２－１）中、Ｒ^{22}は、酸素原子、炭素原子数１～６のアルキレン基、炭素原子数２～６のアルケニレン基、又はオキシメチレン基を表し；式（Ａ２－２）中、Ｒ^{23}は、炭素原子数１～６のアルキル基、又は炭素原子数２～６のアルケニル基を表し；式（Ａ２－１）及び（Ａ２－２）中、＊は、結合位置を表す]

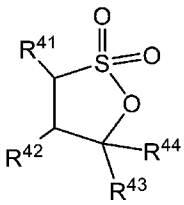
[化3]



(A3)

[式（Ａ３）中、Ｒ３１～Ｒ３４は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、炭素原子数１～３の炭化水素基、又は炭素原子数１～３のフッ化炭化水素基を表す]

[化4]



(A4)

[式（Ａ４）中、Ｒ４１～Ｒ４４は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、炭素原子数１～３の炭化水素基、又は炭素原子数１～３のフッ化炭化水素基を表す]

のいずれかで表される化合物である、請求項１又は２に記載の正極活物質。

[請求項4] 前記添加剤Ａが、１，３，２－ジオキサチオラン－２，２－ジオキシド及び硫酸ジメチルからなる群より選択される１種以上である、請求項１～３のいずれか一項に記載の正極活物質。

[請求項5] 前記リチウム含有複合酸化物が、下記一般式（Ｐ１）

[化5]

$$Li_aNi_bMn_cCo_dA_eO_f \quad (P1)$$

[式（Ｐ１）中、Ａは、Ｌｉ、Ｎｉ、Ｍｎ及びＣｏ以外の元素であり；ａ～ｆは、０．８≦ａ≦１．２、０≦ｂ≦０．９５、０≦ｃ≦０．５、０≦ｄ≦１．０、０．７≦ｂ＋ｃ＋ｄ≦１．１、０≦ｅ≦０．１、及び１．８≦ｆ≦２．２を満たす実数である。]

で表される組成を有する、請求項１～４のいずれか一項に記載の正極活物質。

[請求項6] 前記リチウム含有複合酸化物の表面の少なくとも一部が、前記添加剤Ａにより被覆されている、請求項１～５のいずれか一項に記載の正極活物質。

[請求項7] 請求項１～６のいずれか一項に記載の正極活物質を含有する、固体電池用正極。

[請求項8] リチウム含有複合酸化物と、

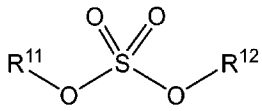
硫黄－酸素結合を有する化合物である添加剤Ａと、

を含有する、固体電池用正極。

[請求項9] 前記添加剤Ａが、環状硫酸エステル、鎖状硫酸エステル、環状スルホン酸エステル、及び鎖状スルホン酸エステルからなる群より選択される１種以上の化合物である、請求項８に記載の正極。

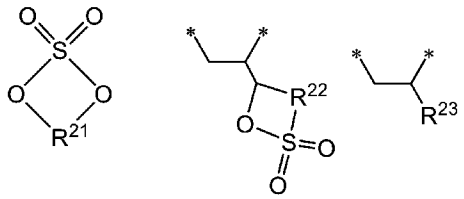
[請求項10] 前記添加剤Ａが、下記一般式（Ａ１）～（Ａ４）

[化6]


(A1)

［式（Ａ１）中、R^{11}及びR^{12}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～６の炭化水素基を表す］

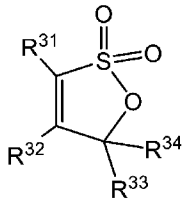
[化7]


(A2) (A2-1) (A2-2)

［式（Ａ２）中、R^{21}は、炭素原子数１～６のアルキレン基、炭素原子数２～６のアルケニレン基、一般式（Ａ２－１）で表される基、又は一般式（Ａ２－２）で表される基を表し；式（Ａ２－１）中、Ｒ

^{22}は、酸素原子、炭素原子数１～６のアルキレン基、炭素原子数２～６のアルケニレン基、又はオキシメチレン基を表し；式（Ａ２－２）中、Ｒ^{23}は、炭素原子数１～６のアルキル基、又は炭素原子数２～６のアルケニル基を表し；式（Ａ２－１）及び（Ａ２－２）中、＊は、結合位置を表す］

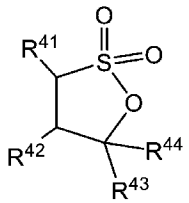
［化8］



(A3)

［式（Ａ３）中、Ｒ^{31}～Ｒ^{34}は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、炭素原子数１～３の炭化水素基、又は炭素原子数１～３のフッ化炭化水素基を表す］

［化9］



(A4)

［式（Ａ４）中、Ｒ^{41}～Ｒ^{44}は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、炭素原子数１～３の炭化水素基、又は炭素原子数１～３のフッ化炭化水素基を表す］

のいずれかで表される化合物である、請求項８又は９に記載の正極。

［請求項11］　前記添加剤Ａが、１，３，２－ジオキサチオラン－２，２－ジオキシド及び硫酸ジメチルからなる群より選択される１種以上である、請求項８～１０のいずれか一項に記載の正極。

［請求項12］　前記リチウム含有複合酸化物が、下記一般式（Ｐ１）

［化10］

$$Li_aNi_bMn_cCo_dA_eO_f \quad (P1)$$

［式（Ｐ１）中、Ａは、Ｌｉ、Ｎｉ、Ｍｎ及びＣｏ以外の元素であり；ａ～ｆは、０．８≦ａ≦１．２、０≦ｂ≦０．９５、０≦ｃ≦０．５、０≦ｄ≦１．０、０．７≦ｂ＋ｃ＋ｄ≦１．１、０≦ｅ≦０．１、及び１．８≦ｆ≦２．２を満たす実数である。］

で表される組成を有する、請求項８～１１のいずれか一項に記載の正極。

［請求項13］ 請求項７～１２のいずれか一項に記載の正極と、固体電解質と、を含有する、全固体電池。

［請求項14］ 前記固体電解質の少なくとも一部が、硫化物系固体電解質である、請求項１３に記載の全固体電池。

［請求項15］ 前記正極と負極との間に、前記固体電解質が存在している、請求項１３又は１４に記載の全固体電池。

［請求項16］ リチウム含有複合酸化物と、硫黄－酸素結合を有する化合物である添加剤Ａと、を混合して、固体電池用正極活物質を得る工程と、

前記固体電池用正極活物質を含有する正極を調製する工程と、

前記正極、負極、及び固体電解質を、前記正極と前記負極との間に前記固体電解質が存在するように接合する工程と、

を有する、全固体電池の製造方法。

［請求項17］ リチウム含有複合酸化物を含有する正極活物質と、硫黄－酸素結合を有する化合物である添加剤Ａと、を含有する正極を調製する工程と、

前記正極、負極、及び固体電解質を、前記正極と前記負極との間に前記固体電解質が存在するように接合する工程と、

を有する、全固体電池の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/027497

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/62(2006.01)i; ***H01M 4/36***(2006.01)i; ***H01M 4/485***(2010.01)i; ***H01M 4/505***(2010.01)i; ***H01M 4/525***(2010.01)i; ***H01M 10/052***(2010.01)i; ***H01M 10/058***(2010.01)i; ***H01M 10/0562***(2010.01)i
FI: H01M4/62 Z; H01M4/36 A; H01M4/485; H01M4/505; H01M4/525; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/058

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)

H01M4/62; H01M4/36; H01M4/485; H01M4/505; H01M4/525; H01M10/052; H01M10/058; 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 1971-2024
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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-147173 A (FUJIFILM CORPORATION) 24 August 2017 (2017-08-24) paragraphs [0028]-[0029], [0058], [0113], [0117]-[0119], [0123], [0126], [0132], tables 1-2	1-17
Y		5, 12, 14, 16-17
X	JP 2016-009572 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 18 January 2016 (2016-01-18) paragraphs [0011]-[0016], [0045]-[0048], [0064]-[0067], [0069]-[0070], table 1	1-13, 15
Y		5, 12, 14, 16-17
X	KR 10-2023-0003798 A (KIM, Byung-Joo) 06 January 2023 (2023-01-06) paragraphs [0021], [0053], [0059], [0061]-[0062], [0066]	1-3, 6-10, 13, 15
Y		5, 12, 14, 16-17

☐ 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
"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	Date of mailing of the international search report
10 October 2024	**22 October 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/027497

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2017-147173 A	24 August 2017	(Family: none)	
JP 2016-009572 A	18 January 2016	(Family: none)	
KR 10-2023-0003798 A	06 January 2023	WO 2023/277612 A1	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/027497

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/485(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/058(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i
FI: H01M4/62 Z; H01M4/36 A; H01M4/485; H01M4/505; H01M4/525; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/058

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））

H01M4/62; H01M4/36; H01M4/485; H01M4/505; H01M4/525; H01M10/052; H01M10/058; 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	１９７１－２０２４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	JP 2017-147173 A (富士フイルム株式会社) 24.08.2017 (2017-08-24) 段落0028-0029,0058,0113,0117-0119,0123,0126,0132,表1-2	1-17
Y		5,12,14,16-17
X	JP 2016-009572 A (三洋化成工業株式会社) 18.01.2016 (2016-01-18) 段落0011-0016,0045-0048,0064-0067,0069-0070,表1	1-13,15
Y		5,12,14,16-17
X	KR 10-2023-0003798 A (KIM, BYUNG JOO) 06.01.2023 (2023-01-06) 段落0021,0053,0059,0061-0062,0066	1-3,6-10,13,15
Y		5,12,14,16-17

☐ 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
"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	国際調査報告の発送日
10.10.2024	22.10.2024

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）
森　透 4M 8394

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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/JP2024/027497

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-147173 A	24.08.2017	（ファミリーなし）	
JP 2016-009572 A	18.01.2016	（ファミリーなし）	
KR 10-2023-0003798 A	06.01.2023	WO 2023/277612 A1	