(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15日(15.12.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/259755 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/017475

(22) 国際出願日： 2022年4月11日(11.04.2022)

(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：
17/344,011 2021年6月10日(10.06.2021) US

(71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社 **(MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.)** [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目１１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 井上 大輔 **(INOUE, Daisuke)**; 〒3620021 埼玉県上尾市原市１３３３－２ 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 山本 拓也 **(YAMAMOTO, Takuya)**; 〒3620021 埼玉県上尾市原市１３３３－２ 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). デュモン ジェイミー ダブリュー **(DUMONT Jaime W.)**; 80540 コロラド州ライオンズ, セカンドアベニュー １７９ ユニットエー Colorado (US). ダメロン アーレイン エー **(DAMERON Arrelaine A.)**; 80305 コロラド州ボルダー, ウエスト ムアヘッド サークル ４７８０ Colorado (US). ヒューズ バーバラ ケー **(HUGHES Barbara K.)**; 80033 コロラド州ホイート リッジ, ダッドリー ストリート４７７６ Colorado (US).

(74) 代理人: 弁理士法人翔和国際特許事務所 **(SHOWA INTERNATIONAL PATENT FIRM)**; 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目１２番１０号 ＨＦ溜池ビルディング２階 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, 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, 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：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** ACTIVE MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称： 活物質及びその製造方法

(57) **Abstract:** An active material according to the present invention has a core part and a coating part located on the surface of the core part. The core part contains a lithium (Li) element, manganese (Mn) element, and oxygen (O) element. The coating part contains an element A (A is at least one element selected from the group consisting of Ti, Zr, Ta, Nb, and Al) and an oxygen (O) element. When the average thickness of the coating part is T (nm), the specific surface area of the active material is S (m^2/g), and the amount of element A contained in the coating part is W (mass%), the value of W/(T×S) is greater than 0 and is 15 mass%/(cm^3/g) or less.

(57) 要約：活物質は、コア部と、コア部の表面に位置する被覆部とを有する。コア部は、リチウム（Ｌｉ）元素、マンガン（Ｍｎ）元素及び酸素（Ｏ）元素を含む。被覆部は、Ａ元素（ＡはＴｉ、Ｚｒ、Ｔａ、Ｎｂ及びＡｌからなる群より選択される少なくとも１種である。）及び酸素（Ｏ）元素を含む。被覆部の平均厚みをＴ（ｎｍ）とし、活物質の比表面積をＳ（m^2／ｇ）とし、被覆部に含まれるＡ元素の量をＷ（質量％）としたとき、Ｗ／（Ｔ×Ｓ）の値が０より大きく１５質量％／（cm^3／ｇ）以下である。

WO 2022/259755 A1

明　細　書

発明の名称 ： 活物質及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、活物質及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 正極、負極及び電解質を備えた電池は、エネルギー密度が大きく、小型化及び軽量化が容易であることから、ノート型パソコン、携帯電話機等の携帯型電子機器などの電源として広く用いられている。

このような電池の正極に含まれる活物質としては、例えば層状結晶構造を有する$LiCoO_2$、$LiNiO_2$及び$LiMnO_2$などのリチウム金属複合酸化物の他、スピネル型構造を有するリチウムマンガン酸化物（$LiMn_2O_4$、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$）等が知られている。

[0003] 近年、電池性能の向上を目的として、前記活物質に被覆部を形成する技術が提案されている（例えば特許文献１及び２並びに非特許文献１参照。）。

[0004] 特許文献1：JP2005-310744A

特許文献2：WO2014/185547A1

[0005] 非特許文献1：“Surface-Coated LiNi0.8Co0.1Mn0.102 (NCM811) Cathode Materials by Al2O3, ZrO2, and Li2O-2B2O3 Thin-Layers for Improving the Performance of Lithium Ion Batteries” ORIGINAL RESEARCH published: 29 November 2019 doi: 10.3389/fmats.2019.00309

発明の概要

[0006] 特許文献１及び２並びに非特許文献１に記載されているとおり、被覆部を有する活物質に関する研究は盛んである。その一方で、被覆部を有する活物質について、更なる性能向上が求められている。

したがって本発明の課題は、優れた電池性能を得ることが可能な活物質及びその製造方法を提供することにある。

[0007] 本発明は、コア部と、前記コア部の表面に位置する被覆部とを有する活物

質であって、

前記コア部は、リチウム（Ｌｉ）元素、マンガン（Ｍｎ）元素及び酸素（Ｏ）元素を含み、

前記被覆部は、Ａ元素（ＡはＴｉ、Ｚｒ、Ｔａ、Ｎｂ及びＡｌからなる群より選択される少なくとも１種である。）及び酸素（Ｏ）元素を含み、

前記被覆部の平均厚みをＴ（ｎｍ）とし、前記活物質の比表面積をＳ（m^2／ｇ）とし、前記被覆部に含まれるＡ元素の量をＷ（質量％）としたとき、Ｗ／（Ｓ×Ｔ）の値が０より大きく１５質量％／（cm^3／ｇ）以下である、活物質を提供するものである。

[0008] また本発明は、コア部と、前記コア部の表面に位置する被覆部とを有する活物質であって、

前記コア部は、リチウム（Ｌｉ）元素、マンガン（Ｍｎ）元素及び酸素（Ｏ）元素を含み、

前記被覆部は、Ａ元素（ＡはＴｉ、Ｚｒ、Ｔａ、Ｎｂ及びＡｌのうちの少なくとも１種である。）及び酸素（Ｏ）元素を含み、

前記活物質の断面でのＳＴＥＭ法による前記活物質の表面から内部にかけてのライン分析で得られたスペクトルにおいて、前記スペクトルにおける前記Ａ元素のピークの半値幅が２５ｎｍ以下である、活物質を提供するものである。

[0009] 更に本発明は、前記の活物質の好適な製造方法として、

リチウム（Ｌｉ）元素、マンガン（Ｍｎ）元素及び酸素（Ｏ）元素を含むコア部の表面に、原子堆積法によってＡ元素（ＡはＴｉ、Ｚｒ、Ｔａ、Ｎｂ及びＡｌのうちの少なくとも１種である。）及び酸素（Ｏ）元素を含む被覆部を形成する、活物質の製造方法を提供するものである。

発明を実施するための形態

[0010] 以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき説明する。本発明の活物質はコア部と被覆部とを有する。被覆部は、コア部の表面に位置している。以下、コア部及び被覆部のそれぞれについて説明する。

[0011] 〔コア部〕

コア部は活物質の大部分を占める部位であり活物質の母材となる。

コア部は、例えば、リチウム金属複合酸化物を含んでいてもよい。リチウム金属複合酸化物としては、公知のリチウム金属複合酸化物を用いることができる。例えば一般式ＬｉＭＯ$_2$（Ｍは金属元素）で示される層状岩塩型構造のリチウム含有複合酸化物、一般式ＬｉＭ$_2$Ｏ$_4$で示されるスピネル型構造のリチウム含有複合酸化物、一般式ＬｉＭＰＯ$_4$（Ｍは金属元素）又はＬｉＭＳｉＯ$_4$（Ｍは金属元素）で示されるオリビン構造のリチウム含有複合酸化物のうちのいずれか１種あるいは２種以上の組み合わせであってもよい。尤もこれらに限定されるものではない。

[0012] コア部は、リチウム（Ｌｉ）元素、マンガン（Ｍｎ）元素及び酸素（Ｏ）元素を含むスピネル型複合酸化物を含むことが好ましい（以下、このコア部のことを「コア部Ａ」と称する場合がある。）。コア部Ａを含む本発明の活物質を正極活物質として用いた場合、金属Ｌｉ基準電位で４．５Ｖ以上の作動電位を有する。「金属Ｌｉ基準電位で４．５Ｖ以上の作動電位を有する」とは、プラトー領域として４．５Ｖ以上の作動電位のみを有している必要はなく、４．５Ｖ以上の作動電位を一部有している場合も包含する意である。したがって本発明の活物質は、プラトー領域として４．５Ｖ以上の作動電位を有する５Ｖ級正極活物質のみからなる正極活物質に限定されるものではない。例えば本発明の活物質は、プラトー領域として４．５Ｖ未満の作動電位を有する正極活物質を含んでいてもよい。具体的には、当該５Ｖ級正極活物質が３０質量％以上を占めていることが好ましく、好ましくは５０質量％以上、その中でも特に好ましくは８０質量％以上（１００質量％含む）を占める正極活物質を許容するものである。

[0013] コア部Ａに含まれる、リチウム（Ｌｉ）元素、マンガン（Ｍｎ）元素及び酸素（Ｏ）元素以外の他の元素は、１種であってもよく、２種以上であってもよい。他の元素が２種以上であるとき、少なくとも１種の元素は、Ｎｉ、Ｃｏ及びＦｅからなる群から選択される１種（以下、「Ｍ^{1}元素」という。）

であることが好ましい。M^1元素は、主に金属Ｌｉ基準電位で３．０Ｖ以上の作動電位を発現させるのに寄与する置換元素である。他方の元素は、Ｎａ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｐ、Ｋ、Ｃａ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｇａ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｉｎ、Ｔａ、Ｗ、Ｒｅ及びＣｅからなる群から選択される１種又は２種以上の組み合わせからなるM^2元素であることが好ましい。M^2元素は、主に結晶構造を安定化させて特性を高めるのに寄与する置換元素である。M^2元素が上述した元素から選択されることにより、容量維持率の向上を図ることが可能となる。構造中に含まれるM^1元素及びM^2元素は異なる元素種である。

[0014] コア部Ａの好ましい組成例として、$LiMn_2O_{4-\delta}$におけるＭｎサイトの一部を、Ｌｉと、M^1元素と、他のM^2元素とで置換してなる結晶構造を有するスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物を含むものを挙げることができる。その他にも、式（１）：$Li_x(M^1_yM^2_zMn_{2-x-y-z})O_{4-\delta}$や、式（２）：一般式［$Li_x(Ni_yM^3_zMn_{3-x-y-z})O_{4-\delta}$］で示されるスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物が挙げられる。式（２）におけるM^3元素は、上述のとおり、Ｎａ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｐ、Ｋ、Ｃａ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｇａ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｉｎ、Ｔａ、Ｗ、Ｒｅ及びＣｅからなる群から選択される１種又は２種以上の組み合わせであることが好ましい。

[0015] 式（１）において、「ｘ」は、１．００以上１．２０以下であり、「ｙ」は、０．２０以上１．２０以下であり、「ｚ」は、０．００１以上０．４００以下であることが好ましい。また、式（２）において、「ｘ」は、１．００以上１．２０以下であり、「ｙ」は、０．２０以上０．７０以下であり、「ｚ」は、０より大きく０．５以下であることが好ましい。また、「$4-\delta$」は、酸素欠損を含んでいてもよいことを示し、δは０以上０．２以下であることが好ましい。

[0016] スピネル型複合酸化物としては、例えば、リチウムマンガン酸化物である$LiMn_2O_4$、$Li_4Mn_5O_{12}$（$Li_{1.333}Mn_{1.667}O_4$）、Li_2Mn_4

O_9（$Li_{0.889}Mn_{1.778}O_4$）や、リチウムマンガンニッケル酸化物である$LiNi_xMn_{2-x}O_4$（ｘは０超２未満の数を表す。）などが挙げられる。

なお、コア部のその他の説明は、例えばWO2017/150504A1に記載された説明と同様とすることができるので、ここでの記載は省略する。

[0017] コア部は、Ｌｉ、Ｍｎ及びＯを含む層状構造を持つリチウムニッケル金属複合酸化物からなる粒子であることが好ましい（以下、このコア部のことを「コア部Ｂ」ともいう。）。また、コア部は、必要に応じてM^4元素（式中、M^4は、Ｎｉ、Ｃｏ及びＡｌからなる群から選択される１種又は２種以上の元素であるか、若しくは、Ｎｉ、Ｃｏ及びＡｌからなる群から選択される１種又は２種以上の元素と、周期律表の第３族元素から第１１族元素の間に存在する遷移金属元素、及び、周期律表の第１周期から第３周期までの典型金属元素からなる群のうちのいずれか１種又は２種以上の元素との組み合わせである。）を含むことが好ましい。本発明の活物質は、コア部Ｂの他に、他の成分を含んでいてもよい。尤も、コア部Ｂの特性を効果的に得ることができる観点から、コア部Ｂが８０質量％以上、中でも９０質量％以上、その中でも９５質量％以上（１００質量％を含む）を占めることが好ましい。

[0018] コア部Ｂは、式（３）：$Li_{1+x}M^4_{1-x}O_2$で表される層状構造を持つリチウム金属複合酸化物からなる粒子であることが好ましい。式（３）において、「１＋ｘ」は、０．９５以上１．０９以下であることが好ましい。

[0019] なお、コア部Ａ及びコア部Ｂのその他の説明は、例えばWO2017/150504A1やJP6626434B2に記載された説明と同様とすることができるためにここでの記載は省略する。

[0020] 〔被覆部〕

被覆部は、コア部の表面に配置されており、コア部の表面を被覆している。被覆部は、コア部の表面を満遍なく被覆しているか、又はコア部の表面が一部露出するように該表面を部分的に被覆している。コア部の性能低下を防止するという被覆部の配置目的を考慮すると、被覆部は、コア部の表面を満遍なく被覆しており、コア部の表面が極力露出していないことが好ましい。

[0021] 被覆部は、本発明の活物質が組み込まれた電池の使用中におけるコア部の性能を低下させないようにする目的でコア部の表面に配置される。この目的のために、コア部はＡ元素（ＡはＴｉ、Ｚｒ、Ｔａ、Ｎｂ及びＡｌからなる群より選択される少なくとも１種である。）及び酸素（Ｏ）元素を含んで構成されている。これらの元素を含んで構成される被覆部は、コア部の性能低下を効果的に防止する働きを有する。これらの元素のうち、特にＺｒを用いることが、コア部の性能低下が一層効果的に防止されることから好ましい。

[0022] 詳細には、マンガン（Ｍｎ）を有する活物質を含む正極を備えた電池の充放電を繰り返すと、活物質を構成するマンガン元素がイオンの状態で電解液に溶出し易くなる傾向にある。電解質にＭｎイオンが溶出すると、Ｍｎが負極に析出し、結果として電池性能を低下させる場合がある。また、活物質を、固体電解質を含む電池に用いると、該電池を充放電させたときに、活物質と固体電解質との界面に抵抗層が形成される場合がある。このような抵抗層が形成されると、リチウムイオンの授受が円滑に行われにくくなり、結果として電池性能が低下する場合がある。

[0023] これらの課題に対し本発明者は、リチウム（Ｌｉ）元素、マンガン（Ｍｎ）元素及び酸素（Ｏ）元素を含むコア部の表面にＡ元素及び酸素元素を含む被覆部を設けた活物質について検討を重ねた。その結果、単に被覆部を設けた活物質では、電池性能の向上に限度があることが判明した。この原因の一つとして、コア部の表面に被覆部が十分に形成されていない領域が存在することで、Ｍｎの溶出や固体電解質との反応を十分に抑制できていないことが考えられる。また、仮にコア部の表面に被覆部を十分に形成しようとすると、被覆部の厚みが大きくなることで、結果として被覆部が抵抗増加の原因となったり、リチウムイオンの授受の妨げになったりしてしまうことが判明した。

[0024] 以上のことを踏まえ本発明者が鋭意検討を行った結果、被覆部の平均厚みをＴ（ｎｍ）とし、活物質の比表面積をＳ（m^2／ｇ）とし、被覆部に含まれるＡ元素の量をＷ（質量％）としたとき、後述するとおり、Ｗ／（Ｔ×Ｓ）

の値が０より大きく１５質量％／（ｃｍ^3／ｇ）である活物質を提供することで、上述の課題が解決されることを知見した。

詳細には、本発明の活物質を、電解液を含む電池に用いた場合には、被覆部の作用によってコア部に含まれるマンガンが電解液に溶出してしまうことが効果的に抑制される。一方、本発明の活物質を例えば固体電解質を含む固体電池に用いた場合は、被覆部の作用によって、活物質と固体電解質との界面に抵抗層が形成されにくくなり、コア部へのリチウムイオンが挿入・脱離が円滑に行われる。

[0025] このように、本発明の活物質を、固体電解質を含む電池及び電解液を含む電池のいずれに用いた場合であっても、被覆部の作用によってコア部の性能低下が効果的に抑制される。このような利点を有する被覆部を形成するための好ましい方法については後述する。

[0026] 上述のとおり、被覆部は、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｔａ、Ｎｂ及びＡｌからなる群より選択される少なくとも１種のＡ元素を含んでいる。Ａ元素は１種でもよく、２種以上の組み合わせであってもよい。一般に被覆部は１種又は２種以上のＡ元素の酸化物であり得る。Ａ元素が２種以上の元素である場合には、被覆部は２種以上の元素の複合酸化物又はそれぞれの元素の酸化物であり得る。被覆部がＡ元素の酸化物である場合、被覆部におけるＡ元素及び酸素元素の存在割合は、Ａ元素の酸化物が形成されるような化学量論比であることが好ましい。

[0027] 被覆部は、Ａ元素及び酸素元素に加えてリチウム（Ｌｉ）元素を含んでいてもよい。被覆部がリチウム元素を含む場合、被覆部はリチウム元素及びＡ元素の複合酸化物であり得る。被覆部がリチウム元素及びＡ元素の複合酸化物である場合、被覆部におけるリチウム元素、Ａ元素及び酸素元素の存在割合は、リチウム元素及びＡ元素の複合酸化物が形成されるような化学量論比であることが好ましい。

[0028] なお、被覆部は、Ａ元素、酸素元素及びＬｉ元素以外の他の元素を含んでいてもよい。

[0029] 被覆部は、コア部の表面を極力薄く且つ緻密に被覆していることが、コア部が本来有する性能を発揮させつつ、コア部の性能の低下を効果的に防止する観点から好ましい。この観点から本発明者が鋭意検討した結果、被覆部の平均厚みをＴ（ｎｍ）とし、活物質の比表面積をＳ（m^2／ｇ）とし、被覆部に含まれるＡ元素の量をＷ（質量％）としたとき、Ｗ／（Ｔ×Ｓ）の値が０より大きく１５質量％／（cm^3／ｇ）以下であることが有効であることを知見した。Ｗ／（Ｔ×Ｓ）の値は、被覆部によるコア部の被覆状態を示す指標である。具体的には、コア部１ｇ当たりの被覆部の密度を意味する。従来、活物質の粒子の表面を被覆して活物質の性能の低下を防止する技術は知られていたが、従来の技術では被覆部が過度に厚いことに起因して活物質としての本来的な性能が十分に発揮できず、また、被覆部が緻密でないことに起因して活物質の性能低下を効果的に抑制できなかった。このこととは対照的に、本発明の活物質によれば、被覆部がコア部の表面を薄く且つ緻密に被覆していることから、コア部が本来的に有する性能が減殺されることなく、コア部の性能低下を被覆部によって効果的に防止できる。

[0030] 被覆部を形成することによって奏される上述の有利な効果を一層顕著なものとする観点から、Ｗ／（Ｓ×Ｔ）の値は、０．１質量％／（cm^3／ｇ）以上１０．０質量％／（cm^3／ｇ）以下であることが好ましく、１．０質量％／（cm^3／ｇ）以上８．０質量％／（cm^3／ｇ）以下であることが更に好ましい。

[0031] 前記平均厚みＴ（ｎｍ）は、個々の活物質の粒子における被覆部の厚みの平均値である。平均厚みＴ（ｎｍ）は、例えば、走査型透過電子顕微鏡（ＳＴＥＭ）により測定することができる。また、必要に応じてエネルギー分散型Ｘ線分析（ＥＤＳ）を組み合わせて分析し、測定することもできる。具体的には、活物質の表面部でライン分析を行い、その結果からＡ元素のピーク幅を被覆部の厚みとして測定することができる。なお、ライン分析は、後述する半値幅の測定と同様にして行うことができる。また、平均厚みＴ（ｎｍ）は、上記方法によって活物質の表面部を１０か所測定したときの平均値と

することができる。

[0032] 前記のＡ元素の量Ｗ（質量％）は、個々の活物質の粒子におけるＡ元素の量の平均値である。Ａ元素の量Ｗ（質量％）は、ＩＣＰ発光分光分析法によりＡ元素の量を測定し、コア部のＡ元素の量を差し引きして測定される。

前記の比表面積Ｓ（m^2／ｇ）は、活物質の粒子の集合体である粉体を対象として測定される。比表面積Ｓ（m^2／ｇ）は、流動方式ガス吸着法比表面積測定装置を用いて、３０ｍＬ／ｍｉｎのガス量で窒素ガスをフローさせながら、５分間ガラスセル内を置換した後、窒素ガス雰囲気中で２５０℃１０分間前処理を行い、その後ＢＥＴ１点法にて測定される。

[0033] 被覆部の平均厚みＴは、５０ｎｍ以下であることが、コア部の活物質としての機能が被覆部によって妨げられにくく、コア部が活物質として十分に性能を発揮し得るので好ましい。この利点を一層顕著なものとする観点から、被覆部の平均厚みＴは４０ｎｍ以下であることが更に好ましく、３５ｎｍ以下であることが一層好ましく、３０ｎｍ以下、２５ｎｍ以下であることがより一層好ましい。

一方、被覆部の平均厚みＴは、０．１ｎｍ以上であることが、活物質の性能の低下を効果的に防止し得るので好ましい。この利点を一層顕著なものとする観点から、被覆部の平均厚みＴは１．０ｎｍ以上であることが更に好ましく、３．０ｎｍ以上であることが一層好ましく、５．０ｎｍ以上であることがより一層好ましい。

[0034] Ａ元素の量Ｗは、０．００１質量％以上２．０００質量％以下であることが、コア部の容量やレート特性を妨げない点から好ましい。この利点を一層顕著なものとする観点から、Ａ元素の量Ｗは、０．０１質量％以上１．０質量％以下であることが更に好ましく、０．０１質量％以上０．５質量％以下であることが一層好ましい。

[0035] 比表面積Ｓは、０．１m^2／ｇ以上２．０m^2／ｇ以下であることが、コア部の容量やレート特性向上の点から好ましい。この利点を一層顕著なものとする観点から、比表面積Ｓは、例えば、０．２m^2／ｇ以上であることが更に

好ましく、０．３ｍ^2／ｇ以上であることが一層好ましい。一方、上記比表面積Ｓは、例えば、１．５ｍ^2／ｇ以下であることが更に好ましく、１．０ｍ^2／ｇ以下であることが一層好ましい。

[0036] 上述のとおり、本発明の活物質における被覆部は、コア部の表面を極力薄く且つ緻密に被覆していることが好ましいところ、このような被覆状態は、活物質の断面でのＳＴＥＭ法による活物質の表面から内部にかけてのライン分析で得られたスペクトルによって評価することができる。

詳細には、前記スペクトルにおける前記Ａ元素のピークの半値幅は、被覆部の厚みや緻密さと相関しており、当該半値幅が２５ｎｍ以下であることが、コア部が本来的に有する性能が減殺されることなく、コア部の性能低下を被覆部によって効果的に防止し得る観点から好ましい。この観点から、前記半値幅は２０ｎｍ以下であることが更に好ましく、１６ｎｍ以下であることが一層好ましい。

前記半値幅は、コア部コア部の性能低下を被覆部によって効果的に防止する観点から０．００５ｎｍ以上であることが好ましく、０．０５ｎｍ以上であることが更に好ましく、０．５ｎｍ以上であることが一層好ましく、３．０ｎｍ以上であることが更に一層好ましく、５．０ｎｍ以上であることが更に一層好ましい。

被覆部に２種以上のＡ元素が含まれている場合には、少なくとも１種のＡ元素についてその半値幅が上述の値以下であればよく、すべてのＡ元素についてそれらの半値幅が上述の値以下であることが好ましい。

[0037] 前記半値幅は、以下の方法で測定される。

エネルギー分散型Ｘ線分析装置（ＥＤＳ）を用い、被覆部におけるＡ元素の平均強度プロファイルを測定する。ＥＤＳによる測定条件は以下のとおりである。

活物質の粉末を樹脂包埋し、収束イオンビームを用いてＴＥＭ観察可能な薄片試料を作製する。ＥＤＳに付属する走査型透過電子顕微鏡（ＳＴＥＭ）を用いて活物質の表面近傍を観察し、被覆部を含む領域を対象としてＥＤＳ

によってＡ元素のマッピングデータを取得する。得られた元素マッピングデータから、被覆部の成分であるＡ元素の平均強度ラインプロファイルを抽出する。本測定で使用した装置を以下に示す。

ＳＴＥＭ：ＪＥＭ－ＡＲＭ２００Ｆ（日本電子株式会社製）

ＥＤＳ：ＪＥＤ－２３００Ｔ　ドライＳＤ１００ＧＶ（日本電子株式会社製）

ＥＤＳ解析ソフト：ＮＳＳ　Ｖｅｒ４．１（サーモフィッシャーサイエンティフィック社製）

・元素マッピングデータの取得条件

加速電圧：２００ｋＶ、倍率：２００万倍、ＳＴＥＭ像取得検出器：ＡＤＦ

ＳＴＥＭ像取得解像度：５１２×５１２ ｐｉｘｅｌ、ＥＤＳマッピングの解像度：２５６×２５６ｐｉｘｅｌ（被覆部のＡ元素のマッピングデータを取得できるよう、倍率や測定時間は適宜調整する。）

・平均強度プロファイルの取得内容

得られた元素マッピングデータから平坦な活物質表面に対して水平方向に５０ｎｍ程度の幅で、垂直方向に活物質と被覆層全体を含む領域（７０～９０ｎｍ程度）からバックグラウンドを除いたネット強度のラインプロファイル（１００点分）をＡ元素について抽出する。

[0038] 被覆部は、コア部の表面を覆うように存在していればよい。したがって、被覆部は、コア部の表面をすべて覆っていてもよく、コア部の表面の一部を覆っていてもよい。コア部の表面全体に対する被覆部の被覆率は、例えば、６０％以上であることが好ましく、中でも７０％以上であることが好ましく、特に８０％以上、更には９０％以上であることが好ましい。被覆部の被覆率は、例えば、走査型透過電子顕微鏡（ＳＴＥＭ）と、必要に応じてエネルギー分散型Ｘ線分析（ＥＤＳ）を組み合わせて活物質の表面を観察する方法や、オージェ電子分光分析法により確認することができる。

[0039] 〔活物質〕

本発明の活物質の形状は特に限定されないが、例えば粒子状が挙げられる。本発明の活物質の粒子の大きさは、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積５０容量％における体積累積粒径D_{50}（以下、「平均粒子径」ともいう。）で表して例えば０．５μｍ以上であることが好ましく、１．０μｍ以上であることが好ましく、２．０μｍ以上であることが好ましく、２．５μｍ以上であることが好ましい。粒子どうしが過度に凝集することが抑制され、分散性が良好になるからである。一方、前記体積累積粒径D_{50}は、例えば２０．０μｍ以下であることが好ましく、中でも１５．０μｍ以下であることが好ましく、特に１０．０μｍ以下であることが好ましい。活物質の粒子どうしの接触、及び活物質の粒子と固体電解質の粒子との接触を十分に確保できるからである。

[0040] ここで、体積累積粒径D_{50}は、一次粒子及び二次粒子を含めた粒子の平均径の代替値としての意味を有する。「一次粒子」とは、ＳＥＭ（走査型電子顕微鏡、例えば５００～５０００倍）で観察したときに、粒界によって囲まれた最も小さな単位の粒子を意味する。本発明の活物質は、特に言及しなければ、一次粒子の意味である。他方、本発明において「二次粒子」とは、複数の一次粒子がそれぞれの外周（粒界）の一部を共有するようにして凝集し、他の粒子から独立した粒子を意味するものである。

[0041] 体積累積粒径D_{50}は次の方法で測定される。レーザー回折粒子径分布測定装置用自動試料供給機（マイクロトラック・ベル株式会社製「Ｍｉｃｒｏｔｒａｃ　ＳＤＣ」）を用い、活物質の粉体を２０質量％エタノール溶媒に０．１質量％ヘキサメタリン酸を混合した溶媒に投入し、４０％の流速中、４０Ｗの超音波を９０秒間照射した後、マイクロトラック・ベル株式会社製レーザー回折粒度分布測定機「ＭＴ３０００II」を用いて粒度分布を測定し、得られた体積基準粒度分布のチャートから体積累積粒径D_{50}を測定する。

D_{50}を測定するときの水溶性溶媒は６０μｍのフィルターを通し、「溶媒屈折率」を１．３３、粒子透過性条件を「透過」、測定レンジを０．２４３μｍ以上７０４．０μｍ以下、測定時間を３０秒とし、２回測定した平均値

をD_{50}とした。

[0042] 活物質と固体電解質との界面抵抗を小さくする観点から、本発明の活物質はその水分率が一定の範囲に調整されていることが有利である。詳細には、活物質の水分率が過度に高いと、活物質と固体電解質との間の界面抵抗が上昇する場合がある。

[0043] 本発明の活物質は、カールフィッシャー法によって測定された３００℃までの水分率（質量ｐｐｍ）が、例えば、６００ｐｐｍ以下であってもよく、５５０ｐｐｍ以下であってもよく、５００ｐｐｍ以下であってもよい。また、水分率は１０ｐｐｍ以上であってもよく、５０ｐｐｍ以上であってもよく、１００ｐｐｍ以上であってもよく、２００ｐｐｍ以上であってもよい。活物質に含まれる水分の量は、リチウムとの反応による活物質の構造劣化を減らす点、及び電池動作時の電解質との反応を減らす点から、少なければ少ないほど好ましい。活物質に含まれる水分の量を極力少なくするためには、例えば３００℃等の温度下や真空下、不活性雰囲気で活物質を乾燥させればよい。

カールフィッシャー法によって水分率を測定する手順は、以下のとおりである。すなわち、カールフィッシャー水分計を用いて、１１０℃に測定サンプルを加熱し、放出された水分率（質量ｐｐｍ）を測定し、その後、３００℃に測定サンプルを加熱し、放出された水分率（質量ｐｐｍ）を測定し、それぞれを足し合わせた値を水分率とした。測定は窒素雰囲気中で行い、例えば測定装置としてＣＡ－１００（三菱化学株式会社製）を用いる。

[0044] 〔活物質の製造方法〕

次に本発明の活物質の好適な製造方法について説明する。本製造方法においては、常法に従いコア部を形成した後に原子堆積法（以下「ＡＬＤ」ともいう。）によって被覆部を形成する。

[0045] コア部の製造方法に特に制限はなく、従来公知の方法によって、リチウム（Ｌｉ）元素、マンガン（Ｍｎ）元素及び酸素（Ｏ）元素を含む複合酸化物を製造すればよい。例えば原料として炭酸リチウム粉及びマンガン酸化粉（

例えば二酸化マンガン粉）を用い、これらを混合して混合粉を得、該混合粉を焼成することで複合酸化物を得ることができる。このようにして得られた複合酸化物を粉砕して所望の粒径に調整することでコア部が得られる。

[0046] このようにして得られたコア部の表面に、ＡＬＤによって被覆部を形成する。ＡＬＤによれば被覆部を一原子層ずつ形成することが理論上可能なので、薄く且つ緻密な被覆部を形成することができる。被覆部の別の形成方法として例えばゾルゲル法が考えられるが、ゾルゲル法では薄く且つ緻密な被覆部を形成することは容易でない。

[0047] アルミニウム及び酸素を含む被覆部を形成する場合は、例えば、以下のようにして被覆部を形成することができる。まず、反応チャンバー内にコア部を投入する第１工程と、前記反応チャンバーを加熱して前記コア部に付着している水分を除去する第２工程と、前記反応チャンバー内を成膜温度に加熱し、被覆部の前駆体物質を加える第３工程と、前記チャンバー内に酸化剤を加える第４工程と、気相中の余分な前記前駆体物質及び反応生成物を除去する第５工程と、前記チャンバー内に酸化剤を加える第６工程と、を有する方法により被覆部を形成することができる。

[0048] 第１工程においては、不活性ガスを反応チャンバー内に導入し流動床を形成することが好ましい。不活性ガスとしては、例えば窒素又はアルゴンを用いることができる。不活性ガス（N_2、Ａｒ）の流量は、例えば１０ｃｍ^3／ｍｉｎ以上１００Ｌ／ｍｉｎ以下の範囲内で設定することができる。

[0049] 第２工程における加熱温度は、例えば１００℃以上２００℃以下の範囲で設定することができる。また、このときの加熱時間は、例えば１時間以上１２時間以下の範囲とすることができる。

[0050] 第３工程における加熱温度は、被覆部を成膜できる温度であれば特に限定されないが、例えば５０℃以上４００℃以下の範囲内で設定することができる。前駆体物質としては、例えば、有機アルミニウム化合物、例えばトリメチルアルミニウム（以下「ＴＭＡ」ともいう。）が挙げられる。また、第３工程においては、加熱した前駆体物質を反応チャンバー内に加えてもよい。

前駆体物質を加熱する温度としては、例えば室温以上３００℃以下に設定することができる。なお、第３工程は、コア部の表面に前駆体物質が化学吸着して単相を形成するまで行われることが好ましい。

第４工程において用いられる酸化剤としては、例えば、H_2O、O_3、H_2O_2、H_2プラズマ、O_2プラズマ、Ａｒプラズマ、N_2Oプラズマ等が挙げられる。

[0051] 第５工程においては、例えばパージによって余分な前駆体物質や反応生成物を除去することができる。反応生成物としては、例えばメタンガスが挙げられる。

[0052] 第６工程においては、コア部が酸化剤に曝露されることで前駆体物質単相と反応し、この反応により目的とする被覆部を形成することができる。酸化剤について第４工程で用いられる酸化剤と同様のものを用いることができる。

[0053] 第１工程から第６工程の操作を目的の膜厚が得られるまで繰り返すことで、薄く且つ緻密な被覆部を首尾よく形成することができる。

第１工程から第６工程は、被覆部に含まれるＡ元素の量が、例えば１０ｐｐｍ以上５０，０００ｐｐｍ以下の範囲となるように繰り返すことが好ましい。

[0054] 本発明として用いる前駆体としては、例えば、Ａ元素がＺｒの場合、$Zr(NEtMe)_4$、ZrI_4、$ZrCp_2Me_2$、$ZrCp_2Me_2$、$ZrCp_2Me(OMe)$、$ZrCp_2Cl_2$、$ZrCp(NMe_2)_3$、$ZrCl_4$、$Zr[N(SiMe_3)_2]_2Cl_2$、$Zr(thd)_4$、$Zr(NEt_2)_4$、$Zr(O^tBu)_4$、$Zr(O^tBu)_2(dmae)_2$、$Zr(O^iPr)_4$、$Zr(O^iPr)_2(dmae)_2$、$Zr(NEtMe)_4$、$Zr(NEtMe)_3$(guan−NEtMe)、$Zr(NEtMe)_2(guan-NEtMe)_2$、Ｚｒ（ＭｅＣｐ）（ＴＭＥＡ）、ＺｒＴＤＭＡ、$Zr(MeAMD)_4$、$Zr(dmae)_4$、$Zr(CpMe_2)_2Me(O^tBu)$、Ｚｒ（ＣｐＭｅ）ＣＨＴ、$Zr(CpMe)_2Me_2$、$Zr(Cp_2CMe_2)Me(OMe)$、

Ｚｒ（Ｃｐ）（^{t}ＢｕＤＡＤ）（Ｏ^{i}Ｐｒ）が挙げられる。

また、例えば、Ａ元素がＡｌの場合、ＡｌＭｅ$_3$、ＡｌＭｅ２Ｏ^{i}Ｐｒ、ＡｌＭｅ$_2$Ｈ、ＡｌＭｅ$_2$Ｃｌ、ＡｌＭｅ２（Ｃ$_3$Ｈ$_6$ＮＭｅ$_2$）、ＡｌＨ$_3$Ｎ：（Ｃ$_5$Ｈ$_{11}$）、ＡｌＥｔ$_3$、ＡｌＣｌ$_3$、ＡｌＢｕ$_3$、Ａｌ$_2$（ＮＭｅ$_2$）$_6$、Ａｌ（Ｏ^{s}Ｂｕ）$_3$、Ａｌ（Ｏ^{n}Ｐｒ）$_3$、Ａｌ（ＯＥｔ）$_3$、Ａｌ（ＮＭｅ$_2$）$_3$、Ａｌ（Ｎ^{i}Ｐｒ$_2$）$_3$、Ａｌ（Ｎ^{i}Ｐｒ$_2$）$_2$（Ｃ$_3$Ｈ$_6$ＮＭｅ$_2$）、Ａｌ（ＮＥｔ$_2$）$_3$、Ａｌ（ＮＥｔ$_2$）$_2$（Ｃ$_3$Ｈ$_6$ＮＭｅ$_2$）、Ａｌ（ｍｍｐ）$_3$、Ａｌ（^{i}ＰｒＡＭＤ）Ｅｔ$_2$、Ａｌ（ＣＨ$_3$）$_3$が挙げられる。

また、例えば、Ａ元素がＴｉの場合、Ｔｂ（ｔｈｄ）$_3$、Ｔｉ（Ｃｐ）ＣＨＴ、Ｔｉ（ＣｐＭｅ）（Ｏ^{i}Ｐｒ）$_3$、Ｔｉ（ＣｐＭｅ$_5$）（ＯＭｅ）$_3$、Ｔｉ（ＥｔＣｐ）（ＮＭｅ$_2$）$_3$、Ｔｉ（ＮＥｔ$_2$）$_4$、Ｔｉ（ＮＥｔＭｅ）$_3$（ｇｕａｎ－ＮＥｔＭｅ）、Ｔｉ（ＮＥｔＭｅ）$_4$、Ｔｉ（ＮＭｅ$_2$）$_3$（ＣｐＭｅ）、Ｔｉ（ＮＭｅ$_2$）$_3$（ＣｐＮ）、Ｔｉ（ＮＭｅ$_2$）$_3$（ｄｍａｐ）、Ｔｉ（ＮＭｅ$_2$）$_4$、Ｔｉ（ＮＭｅＥｔ）$_4$、Ｔｉ（Ｎｐ）$_4$、Ｔｉ（ＯＥｔ）$_4$、Ｔｉ（Ｏ^{i}Ｐｒ）$_2$（ｄｍａｅ）$_2$、Ｔｉ（Ｏ^{i}Ｐｒ）$_2$（ＮＭｅ$_2$）$_2$、Ｔｉ（Ｏ^{i}Ｐｒ）$_2$（ｔｈｄ）$_2$、Ｔｉ（Ｏ^{i}Ｐｒ）$_3$（^{i}Ｐｒ$_2$ＡＭＤ）、Ｔｉ（Ｏ^{i}Ｐｒ）$_4$、Ｔｉ（ＯＭｅ）$_4$、Ｔｉ（Ｏ^{t}Ｂｕ）$_4$、ＴｉＣｌ$_4$、ＴｉＣｐ２（（^{i}ＰｒＮ）$_2$Ｃ（ＮＨ^{i}Ｐｒ））、ＴｉＦ$_4$、ＴｉＩ$_4$が挙げられる。

また、例えば、Ａ元素がＴａの場合、Ｔａ（ＮＥｔ）（ＮＥｔ$_2$）$_3$、Ｔａ（ＮＥｔ$_2$）$_3$Ｎ^{t}Ｂｕ、Ｔａ（ＮＥｔ$_2$）$_5$、Ｔａ（ＮＥｔＭｅ）$_2$（Ｎ^{i}Ｐｒ）、Ｔａ（ＮＥｔＭｅ）$_5$、Ｔａ（Ｎ^{i}Ｐｒ）（ＮＥｔＭｅ）$_2$、Ｔａ（ＮＭｅ$_2$）$_3$（ＣＭｅ$_2$Ｅｔ）、Ｔａ（ＮＭｅ$_2$）$_5$、Ｔａ（Ｎ^{t}Ａｍ）（ＮＭｅ$_2$）$_3$、Ｔａ（Ｎ^{t}Ａｍ）［（ＮＭｅ$_2$）］$_3$、Ｔａ（Ｎ^{t}Ｂｕ）（^{i}ＰｒＡＭＤ）$_2$（ＮＭｅ$_2$）、Ｔａ（Ｎ^{t}Ｂｕ）（ＮＥｔ$_2$）$_3$、Ｔａ（Ｎ^{t}Ｂｕ）（^{t}Ｂｕ$_2$ｐｚ）$_3$、Ｔａ（ＯＥｔ）$_4$（ｄｍａｅ）、Ｔａ（ＯＥｔ）$_5$、ＴａＢｒ$_5$、ＴａＣｌ$_5$、ＴａＣｐ（Ｎ^{t}Ｂｕ）（ＮＥｔ$_2$）$_2$、ＴａＦ$_5$、ＴａＮｐ$_3$Ｃｌ$_2$が挙げられる。

また、例えば、Ａ元素がＮｂの場合、Ｎｂ（Ｎ^{t}Ｂｕ）（ＮＥｔ$_2$）$_3$、Ｎｂ

（N^tBu）（$NEtMe)_3$、$Nb(OEt)_5$、$NbCl_5$、NbF_5が挙げられる。

[0055] 被覆部がＡ元素及び酸素元素に加えてリチウム元素を含む場合には、上述したＡＬＤにおいて、Ｌｉを含む前駆体物質を用いればよく、Ｌｉを含む前駆体としては、例えば、LiO^tBu、$LiOSiMe_3$、$LiN(SiMe_3)_2$、Ｌｉ（ｔｈｄ）、$Li(N(SiMe_3)_2)$等が挙げられる。

[0056]〔電極合剤〕

このようにして得られた本発明の活物質は、例えば、該活物質と電解質とを含有する電極合剤の形態で用いることができる。電解質は、固体のもの及び液体のもののいずれでもよい。電解質として固体電解質を用いる場合には、前記電極合剤は、活物質の含有量が、固形分全体を１００質量％としたときに３０質量％以上であってもよく、４０質量％以上であってもよく、５０質量％以上であってもよい。また、上記活物質の含有量は、例えば、９８質量％以下であってもよく、９０質量％以下であってもよく、８５質量％以下であってもよい。活物質の含有量が前記範囲内であることにより、電極としての機能を十分に発揮することができる。

[0057] 本発明で用い得る固体電解質は、一般的な固体電池に用いられる固体電解質と同様とすることができる。例えば、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、窒化物固体電解質、ハロゲン化物固体電解質等が挙げられるが、中でも硫化物固体電解質であることが好ましい。硫化物固体電解質は、例えば、リチウム（Ｌｉ）元素及び硫黄（Ｓ）元素を含みリチウムイオン伝導性を有するものであってもよく、あるいは、リチウム（Ｌｉ）元素、リン（Ｐ）元素及び硫黄（Ｓ）元素を含みリチウムイオン伝導性を有するものであってもよい。硫化物固体電解質は、結晶性材料、ガラスセラミックス、ガラスのいずれであってもよい。硫化物固体電解質は、アルジロダイト型構造の結晶相を有していてもよい。このような硫化物固体電解質としては、例えば、$Li_2S-P_2S_5$、$Li_2S-P_2S_5-LiX$（「Ｘ」は１種以上のハロゲン元素を示す。）、$Li_2S-P_2S_5-P_2O_5$、$Li_2S-Li_3PO_4-P_2S_5$、Li_3

PS_4、$Li_4P_2S_6$、$Li_{10}GeP_2S_{12}$、$Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$、$Li_7P_3S_{11}$、$Li_{3.25}P_{0.95}S_4$、$Li_aPS_bX_c$（Xは少なくとも１種のハロゲン元素である。ａは３．０以上６．０以下の数を表す。ｂは３．５以上４．８以下の数を表す。ｃは０．１以上３．０以下の数を表す。）で表される化合物などが挙げられる。この他にも、例えば、WO2013/099834A1及びWO2015/001818A1に記載の硫化物固体電解質が挙げられる。

[0058] 本発明で用い得る電解液は、一般的な液系電池に用いられる電解液と同様とすることができる。例えば、有機電解液、高分子固体電解質、溶融塩等を用いることができる。有機電解液としては、例えば溶媒として、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート（以下ＥＣ）、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ－ブチロラクトン（以下ＧＢＬ）等のエステル類や、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフランなどの置換テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メトキシエトキシエタン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、ギ酸メチル、酢酸メチル等が挙げられ、これらの１種あるいは２種以上の混合溶媒を挙げることができる。また、有機溶媒に溶解する電解質塩としては、過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、６フッ化リン酸リチウム（以下「$LiPF_6$」という。）、６フッ化砒酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ハロゲン化リチウム、塩化アルミン酸リチウムなどのリチウム塩などを挙げることができる。

[0059] 電極合剤に含まれる活物質は、本発明の活物質のみであってもよく、本発明の活物質とその他の活物質との組み合わせであってもよい。その他の活物質としては、公知のリチウム遷移金属複合酸化物からなる粒子が挙げられる。本発明の活物質とその他の活物質とを組み合わせて使用する場合は、活物質全体に対して本発明の活物質が５０質量％以上、特に７０質量％以上含有されていることが好ましい。

[0060] 電極合剤に固体電解質が含まれる場合、該電極合剤は、必要に応じて導電

助剤やバインダー等の他の材料を含んでもよい。電極合剤と溶剤とを混合してペーストを作製し、アルミニウム箔等の集電体上に塗布、乾燥させることによって正極層等の電極層を作製できる。また、塗工電池ではなく、圧粉体電池の場合、活物質、固体電解質、導電助剤の材料を固相混合し、ペレット状に成型し、電極層を作製できる。

[0061] 〔電池〕

本発明の活物質は、電池の正極活物質として好適に使用することができる。前記電池は、一次電池であってもよく、二次電池であってもよい。本発明の電池は、例えば正極層と、負極層と、前記正極層及び前記負極層の間に配置され電解液を含む電解質層とを有するものであり得る。そして前記正極層が本発明の活物質を含有する。

本発明の活物質は、固体電池、特に固体リチウム電池に好適に用いることができる。中でも二次電池、とりわけ固体リチウム二次電池に好適に用いることができる。電池の形状としては、例えばラミネート型、円筒型、角形及びコイン型などが挙げられる。

[0062] 固体電池は、正極層と、負極層と、これらの間に位置する固体電解質層とを有し、正極層が、上述した本発明の活物質を含むことが好ましい。固体電池は、例えば、正極層、固体電解質層、及び負極層をこの順で重ねて加圧成型することによって作製できる。「固体電池」とは、液状物質又はゲル状物質を電解質として一切含まない固体電池の他、例えば５０質量％以下、３０質量％以下、１０質量％以下の液状物質又はゲル状物質を電解質として含む態様も包含する。

[0063] 前記負極層に用いる負極活物質は、一般的な固体電池に用いられる負極活物質と同様とすることができる。具体的な負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵放出する材料、例えば炭素材料、シリコン、Ｓｉ－Ｏなどの酸化ケイ素系化合物、スズ系化合物、チタン酸リチウム等の公知の材料を用いることができる。前記炭素材料としては、例えばポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、セルロースなどの有機高分子化合

物を焼結したもの、人造黒鉛や天然黒鉛を挙げることができる。前記負極層は、このような負極活物質を用いる以外は正極層の作製と同様にして作製できる。

実施例

[0064] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲は、かかる実施例に制限されない。

[0065] 〔実施例１〕

（１）コア部の準備

スピネル型リチウムマンガンニッケル含有複合酸化物（以下「ＬＭＮＯ」ともいう。）をコア部として準備した。化学分析の結果、ＬＭＮＯは、Ｌｉ：４．１質量％、Ｍｎ：４１．７質量％、Ｎｉ：１３．３質量％、Ｔｉ：５．３質量％であった。

[0066] （２）被覆部の形成

ＡＬＤによってコア部の表面にＡ元素及び酸素元素を含む被覆部を形成した。Ａ元素として、以下の表１に示す元素を用いた。Ａ元素を含む前駆体物質としてはトリス（ジメチルアミノ）シクロペンタジエニルジルコニウム（$ZrCp(NMe_2)_3$）を用いた。不活性ガスに窒素を用いて５０ｃｍ^3／ｍｉｎの流量で反応チャンバー内に流動床を形成した。次いで、反応チャンバー内を成膜温度３５０℃として前駆体物質を導入し、酸化剤には水を用いて、Ｚｒ量が１５０ｐｐｍとなるように成膜した。このようにして、目的とする活物質を得た。

[0067] 〔実施例２及び３〕

実施例１において、Ｚｒ量を６００ｐｐｍ（実施例２）、Ｚｒ量を９００ｐｐｍ（実施例３）とした以外は実施例１と同様にして活物質を得た。

[0068] 〔実施例４〕

実施例１において、前駆体物質をテトラキス（ジメチルアミノ）ジルコニウム（ＺｒＴＤＭＡ）としてＺｒ量を１５００ｐｐｍとした以外は実施例１と同様にして活物質を得た。

[0069] 〔比較例１〕

実施例１において被覆部を形成しなかった。これ以外は実施例１と同様にして活物質を得た。

[0070] 〔評価〕

実施例及び比較例で得られた活物質について、上述した方法で被覆部の平均厚みＴ、活物質の比表面積Ｓ、及びＡ元素の量Ｗを測定した。また、ＳＴＥＭ法によるライン分析で得られたスペクトルの半値幅を測定した。更に、粒径D_{50}及び水分率を上述した方法で測定した。更に、以下に述べる方法で活物質を含む電池のレート特性及びサイクル特性を測定した。それらの結果を以下の表１に示す。

[0071] 〔電池の組立〕

実施例及び比較例で得られた活物質の粉末８．０ｇと、アセチレンブラック（電気化学工業製）１．０ｇとを秤量し、乳鉢で１０分間混合した。その後、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）中にＰＶｄＦ（キシダ化学製）１２質量％を溶解した溶液８．３ｇに、活物質の粉末とアセチレンブラックの混合物を加えて更に混合した。その後、ＮＭＰを５ｍＬ加えて十分に混合し、ペーストを作製した。このペーストを集電体であるアルミニウム箔上に塗工した。ペーストの塗工は、１００μｍ～２８０μｍのギャップに調整したアプリケーターを用いて行った。ペーストの塗膜を１４０℃で一昼夜真空乾燥した。その後、線圧が０．３ｔ／cm^2になるようにロールプレスした。アルミニウム箔を直径１６ｍｍの円形に打ち抜き、これを正極として用いた。

電池作製直前に正極を２００℃で３００分以上真空乾燥し、付着水分を除去した、その後に電池に組み込んだ。また、直径１６ｍｍのアルミニウム箔の質量の平均値を予め求めておき、正極の質量からアルミニウム箔の質量を差し引き正極合剤の質量を求めた。また、活物質とアセチレンブラックとＰＶｄＦの混合割合から活物質の含有量を求めた。

負極として直径１９ｍｍ×厚み０．５ｍｍの金属Ｌｉ箔を用いた。電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを３：７で体積混合し

たものを溶媒とし、これに溶質としてＬｉＰＦ$_6$を１ｍｏｌ／Ｌ溶解させたものを用いた。

以上の正極、負極及び電解液を用いて電気化学評価用セルを作製した。

[0072] 〔初期活性〕

作製した電池を以下に述べる方法で初期活性を行った。２５℃にて０．１Ｃで４．９９９Ｖまで定電流定電位充電した後、０．１Ｃで３．０Ｖまで定電流放電した。これを３サイクル繰り返した。なお、実際に設定した電流値は正極中の正極活物質の含有量から算出した。

[0073] 〔レート特性〕

上述のようにして初期活性を行った後の電池を２５℃にて０．１Ｃで４．９９９Ｖまで定電流定電位充電した。充電後、３Ｖまで１Ｃで定電流放電した。５Ｃで３Ｖまで定電流放電したときの放電容量を０．１Ｃで３Ｖまで放電したときの放電容量で割った値をレート特性の指標とした。

[0074] 〔サイクル特性〕

別途、初期活性を行った後の電池を、２５℃で充放電範囲を３．０～４．９９９Ｖとし、０．１Ｃで定電流定電位充電した後、０．１Ｃで定電流放電する操作を１サイクル行った後、０．５Ｃにて充放電するサイクルを５０回行った。

５０サイクル目の放電容量を２サイクル目の放電容量で割った数値の百分率（％）をサイクル特性の値とした。

[0075]

[表1]

	被覆部				活物質			電池	
	平均厚みT [nm]	A元素の量W [wt%]	W/(ST) [wt%/(cm^3/g)]	ライン分析半値幅 [nm]	比表面積S [m^2/g]	平均粒子径 D_{50} [um]	水分率 [ppm]	レート特性 (1.0C/0.1C) [%]	サイクル特性 [%]
実施例1	11	0.014	1.6	6	0.8	5	84	89	97
実施例2	17	0.057	3.9	7	0.9	4	216	89	96
実施例3	25	0.091	3.5	12	1.0	4	365	92	95
実施例4	24	0.152	7.6	12	0.8	5	580	89	98
比較例1	−	−	−	−	0.9	4	315	86	92

[0076] 表1に示す結果から明らかなとおり、各実施例で得られた活物質は、比較例の活物質に比べてレート特性に優れることが分かる。この理由は、各実施例で得られた活物質は、その表面における界面抵抗が低いことに起因すると考えられる。

また、各実施例で得られた活物質は、比較例の活物質に比べてサイクル特性に優れることが分かる。この理由は、各実施例で得られた活物質は、電池の充放電過程においてマンガンの溶出が抑制されることに起因すると考えられる。

産業上の利用可能性

[0077] 本発明によれば、優れた電池性能を得ることが可能な活物質及びその製造方法が提供される。

請求の範囲

[請求項1] コア部と、前記コア部の表面に位置する被覆部とを有する活物質であって、

前記コア部は、リチウム（Ｌｉ）元素、マンガン（Ｍｎ）元素及び酸素（Ｏ）元素を含み、

前記被覆部は、Ａ元素（ＡはＴｉ、Ｚｒ、Ｔａ、Ｎｂ及びＡｌからなる群より選択される少なくとも１種である。）及び酸素（Ｏ）元素を含み、

前記被覆部の平均厚みをＴ（ｎｍ）とし、前記活物質の比表面積をＳ（m^2／ｇ）とし、前記被覆部に含まれるＡ元素の量をＷ（質量％）としたとき、Ｗ／（Ｓ×Ｔ）の値が０より大きく１５質量％／（cm^3／ｇ）以下である、活物質。

[請求項2] コア部と、前記コア部の表面に位置する被覆部とを有する活物質であって、

前記コア部は、リチウム（Ｌｉ）元素、マンガン（Ｍｎ）元素及び酸素（Ｏ）元素を含み、

前記被覆部は、Ａ元素（ＡはＴｉ、Ｚｒ、Ｔａ、Ｎｂ及びＡｌのうちの少なくとも１種である。）及び酸素（Ｏ）元素を含み、

前記活物質の断面でのＳＴＥＭ法による前記活物質の表面から内部にかけてのライン分析で得られたスペクトルにおいて、前記スペクトルにおける前記Ａ元素のピークの半値幅が２５ｎｍ以下である、活物質。

[請求項3] 前記コア部が、リチウム（Ｌｉ）元素、マンガン（Ｍｎ）元素及び酸素（Ｏ）元素を含むスピネル型複合酸化物を含有する、請求項１又は２に記載の活物質。

[請求項4] 前記被覆部は更にリチウム（Ｌｉ）元素を含む、請求項１ないし３のいずれか一項に記載の活物質。

[請求項5] 前記被覆部の平均厚みＴが、５０ｎｍ以下である、請求項１ないし

４のいずれか一項に記載の活物質。

[請求項6] 前記比表面積Ｓが０．１ｍ^2／ｇ以上２．０ｍ^2／ｇ以下である、請求項１ないし５のいずれか一項に記載の活物質。

[請求項7] 水分率が６００ｐｐｍ以下である、請求項１ないし６のいずれか一項に記載の活物質。

[請求項8] 平均粒子径が０．５μｍ以上２０μｍ以下である、請求項１ないし７のいずれか一項に記載の活物質。

[請求項9] 請求項１ないし８のいずれか一項に記載の活物質と電解液とを含む、電極合剤。

[請求項10] 請求項１ないし８のいずれか一項に記載の活物質と固体電解質とを含む、電極合剤。

[請求項11] 前記活物質の含有量が、固形分全体を１００質量％としたときに３０質量％以上９８質量％以下である、請求項９又は１０に記載の電極合剤。

[請求項12] 正極層と、負極層と、前記正極層及び前記負極層の間に配置され電解液を含む電解質層とを有する電池であって、前記正極層が請求項１ないし８のいずれか一項に記載の活物質を含有する、電池。

[請求項13] 正極層と、負極層と、前記正極層及び前記負極層の間に配置された固体電解質を含む電解質層とを有する電池であって、前記正極層が請求項１ないし８のいずれか一項に記載の活物質を含有する、電池。

[請求項14] 請求項１ないし８のいずれか一項に記載の活物質の製造方法であって、

リチウム（Ｌｉ）元素、マンガン（Ｍｎ）元素及び酸素（Ｏ）元素を含むコア部の表面に、原子堆積法によってＡ元素（ＡはＴｉ、Ｚｒ、Ｔａ、Ｎｂ及びＡｌのうちの少なくとも１種である。）及び酸素（Ｏ）元素を含む被覆部を形成する、活物質の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/017475

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/131(2010.01)i; ***H01M 4/36***(2006.01)i; ***H01M 4/485***(2010.01)i; ***H01M 4/505***(2010.01)i; ***H01M 4/62***(2006.01)i; ***H01M 10/0562***(2010.01)i
FI: H01M4/505; H01M4/36 C; H01M4/62 Z; H01M4/485; H01M4/131; H01M10/0562

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)

H01M4/131; H01M4/36; H01M4/485; H01M4/505; H01M4/62; 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

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2021-502687 A (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF COLORADO, A BODY CORPORATE) 28 January 2021 (2021-01-28) claims, paragraphs [0001]-[0056]	1-14
A	JP 2020-526894 A (TODA KOGYO CORP) 31 August 2020 (2020-08-31) claims, paragraphs [0066]-[0112]	1-14
A	JP 2020-532842 A (LG CHEM, LTD.) 12 November 2020 (2020-11-12) claims, entire text	1-14
A	JP 2019-506703 A (TODA AMERICA, INC) 07 March 2019 (2019-03-07) claims, entire text	1-14
A	WO 2019/168160 A1 (TODA KOGYO CORP) 06 September 2019 (2019-09-06) claims, entire text	1-14

☐ 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	Date of mailing of the international search report
17 May 2022	**31 May 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/JP2022/017475

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2021-502687 A	28 January 2021	US 2020/0274138 A1 claims, paragraphs [0001]-[0061] WO 2019/094190 A1 KR 10-2020-0104293 A CN 111712588 A	
JP 2020-526894 A	31 August 2020	WO 2019/012497 A1 claims, paragraphs [0066]-[0112] US 2020/0119342 A1 US 2020/0185708 A1 CN 110785380 A KR 10-2020-0029397 A	
JP 2020-532842 A	12 November 2020	US 2020/0083524 A1 claims, all WO 2019/088806 A1 EP 3609003 A1 KR 10-2019-0051863 A CN 110574194 A	
JP 2019-506703 A	07 March 2019	WO 2017/123836 A1 claims, all US 2017/0207455 A1 US 2020/0212442 A1 KR 10-2018-0121484 A CN 109071266 A	
WO 2019/168160 A1	06 September 2019	US 2020/0403241 A1 claims, all EP 3761414 A1 CN 111801820 A KR 10-2020-0127182 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/017475

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/485(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i
FI: H01M4/505; H01M4/36 C; H01M4/62 Z; H01M4/485; H01M4/131; H01M10/0562

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））

H01M4/131; H01M4/36; H01M4/485; H01M4/505; H01M4/62; 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
A	JP 2021-502687 A (ザ　リージェンツ　オブ　ザ　ユニバーシティ　オブ　コロラド，ア　ボディー　コーポレイト) 28.01.2021 (2021-01-28) 特許請求の範囲,[0001]-[0056]	1-14
A	JP 2020-526894 A (戸田工業株式会社) 31.08.2020 (2020-08-31) 特許請求の範囲,[0066]-[0112]	1-14
A	JP 2020-532842 A (エルジー・ケム・リミテッド) 12.11.2020 (2020-11-12) 特許請求の範囲,全文	1-14
A	JP 2019-506703 A (トダアメリカ・インク) 07.03.2019 (2019-03-07) 特許請求の範囲,全文	1-14
A	WO 2019/168160 A1 (戸田工業株式会社) 06.09.2019 (2019-09-06) 特許請求の範囲,全文	1-14

☐ 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
17.05.2022	31.05.2022

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）
式部　玲 4X 6111

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/JP2022/017475

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-502687 A	28.01.2021	US 2020/0274138 A1 Claims,[0001]-[0061] WO 2019/094190 A1 KR 10-2020-0104293 A CN 111712588 A	
JP 2020-526894 A	31.08.2020	WO 2019/012497 A1 Claims,[0066]-[0112] US 2020/0119342 A1 US 2020/0185708 A1 CN 110785380 A KR 10-2020-0029397 A	
JP 2020-532842 A	12.11.2020	US 2020/0083524 A1 Claims, All WO 2019/088806 A1 EP 3609003 A1 KR 10-2019-0051863 A CN 110574194 A	
JP 2019-506703 A	07.03.2019	WO 2017/123836 A1 Claims, All US 2017/0207455 A1 US 2020/0212442 A1 KR 10-2018-0121484 A CN 109071266 A	
WO 2019/168160 A1	06.09.2019	US 2020/0403241 A1 Claims, All EP 3761414 A1 CN 111801820 A KR 10-2020-0127182 A	