

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2024年7月4日(04.07.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/142569 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 4/36* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/038202
- (22) 国際出願日: 2023年10月23日(23.10.2023)
- (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 2022-209004 2022年12月26日(26.12.2022) 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]; 〒5710057 大阪府門真市元町2番6号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 辻田 卓司 (TSUJITA Takuji). 増本 優衣 (MASUMOTO Yui). 武澤 秀治 (TAKEZAWA Hideharu).
- (74) 代理人: 鎌田 耕一, 外 (KAMADA Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号梅田プラザビル別館8階 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

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

(54) 発明の名称: 被覆正極活物質及びそれを用いた電池

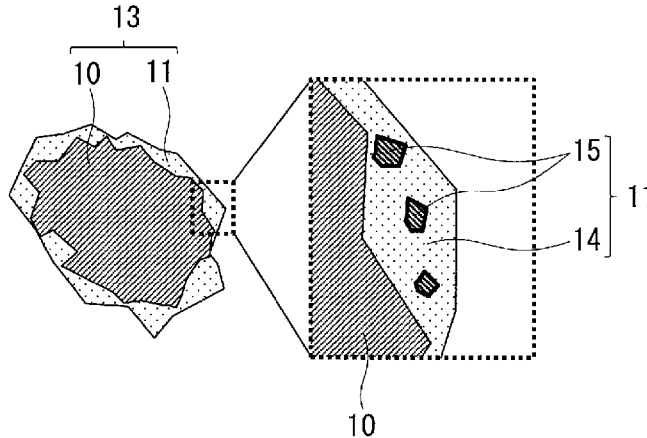


FIG.1

(57) Abstract: A coated positive electrode active material 13 according to the present disclosure comprises a first positive electrode active material 10 that contains lithium and a transition metal, and a coating layer 11 that covers the first positive electrode active material 10. The coating layer 11 contains a first material 14 which contains a halide, and a second material 15 which contains at least one substance that is selected from the group consisting of a second positive electrode active material which is capable of absorbing and desorbing lithium and a compound which contains a transition metal. A battery 100 according to the present disclosure is provided with a positive electrode 23, a negative electrode 26, and an electrolyte layer that is disposed between the positive electrode 23 and the negative electrode 26, and the positive electrode 23 contains the coated positive electrode active material 13 according to the present disclosure.

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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

---

(57) 要約: 本開示の被覆正極活物質 1 3 は、リチウム及び遷移金属を含む第 1 正極活物質 1 0 と、第 1 正極活物質 1 0 を被覆する被覆層 1 1 と、を備え、被覆層 1 1 は、ハロゲン化物を含む第 1 材料 1 4 と、リチウムの吸蔵及び放出が可能な第 2 正極活物質と遷移金属を含む化合物とからなる群より選ばれる少なくとも 1 つを含む第 2 材料 1 5 と、を含む。本開示の電池 1 0 0 は、正極 2 3 と、負極 2 6 と、正極 2 3 と負極 2 6 との間に配置された電解質層と、を備え、正極 2 3 が本開示の被覆正極活物質 1 3 を含む。

## 明 細 書

発明の名称：被覆正極活物質及びそれを用いた電池

### 技術分野

[0001] 本開示は、被覆正極活物質及びそれを用いた電池に関する。

### 背景技術

[0002] 当業者に知られているように、従来の電池において、電解質が活物質によって分解されることがある。電解質が分解されると、電解質の分解物の被膜が電極内に形成される。このことは、電池の内部抵抗の上昇、電池のサイクル特性の低下などの不利益をもたらす。

[0003] 活物質を適切な被覆材で被覆すると、活物質による電解質の分解が抑制される。例えば、特許文献1は、正極活物質をニオブ酸リチウムで被覆することを開示する。特許文献2は、Li、Ti、Al及びFを含む固体電解質で正極活物質を被覆することを開示する。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2009-193940号公報

特許文献2：国際公開第2021/187391号

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] 従来の技術には、放電容量及び抵抗値の観点で改善の余地がある。

#### 課題を解決するための手段

[0006] 本開示は、

リチウム及び遷移金属を含む第1正極活物質と、

前記第1正極活物質を被覆する被覆層と、

を備え、

前記被覆層は、ハロゲン化物を含む第1材料と、リチウムの吸蔵及び放出が可能な第2正極活物質と前記遷移金属を含む化合物とからなる群より選ば

れる少なくとも1つを含む第2材料と、を含む、  
被覆正極活物質を提供する。

### 発明の効果

[0007] 本開示の技術によれば、電池の放電容量及び電池の抵抗値を改善することができる。

### 図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、実施形態1に係る被覆正極活物質の概略構成を示す断面図である。

[図2]図2は、実施形態2に係る電池の概略構成を示す断面図である。

[図3]図3は、実施例1の被覆正極活物質のSTEM像及び元素マップを示す図である。

[図4]図4は、実施例2の被覆正極活物質のSTEM像及び元素マップを示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0009] 以下、本開示の実施形態について、図面を参照しながら説明する。本開示は、以下の実施形態に限定されない。

[0010] (実施形態1)

図1は、実施形態1に係る被覆正極活物質13の概略構成を示す断面図である。被覆正極活物質13は、第1正極活物質10及び被覆層11を含む。第1正極活物質10の形状は、例えば、粒子状である。被覆層11は、第1正極活物質10の粒子の表面の少なくとも一部を被覆している。

[0011] 第1正極活物質10は、リチウム及び遷移金属を含み、リチウムの吸蔵及び放出が可能な材料である。被覆層11は、第1材料14及び第2材料15を含む。第1材料14の組成と第2材料15の組成は互いに異なる。第1材料14は、ハロゲン化物を含む。第2材料15は、第2正極活物質及び化合物Aからなる群より選ばれる少なくとも1つを含む。第2正極活物質は、リチウムの吸蔵及び放出が可能である。化合物Aは、第1正極活物質10に含まれた遷移金属と同一の遷移金属を含む。

- [0012] 被覆層 11 によって、電解液、固体電解質などの他の材料と第 1 正極活物質 10 との直接的な接触が妨げられる。これにより、電解液、固体電解質などの他の材料の分解が抑制される。第 1 材料 14 に含まれたハロゲン化合物は、耐酸化性又は耐還元性に優れるので、第 1 正極活物質 10 によって分解されにくい。第 2 材料 15 は、被覆層 11 の電子伝導性を向上させ、電池の電極において第 1 正極活物質 10 が孤立する可能性を下げる。その結果、被覆正極活物質 13 を用いた電池の放電容量が向上するとともに、被覆正極活物質 13 を用いた電池の抵抗値が低減する。
- [0013] 第 1 正極活物質 10 としては、リチウム含有遷移金属酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸塩、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挙げられる。特に、正極活物質として、リチウム含有遷移金属酸化物又はリチウム含有遷移金属リン酸塩を用いた場合には、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、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物、リチウムニッケルマンガン酸化物などが挙げられる。リチウム含有遷移金属リン酸塩としては、リン酸鉄リチウム、リン酸バナジウムリチウム、リン酸コバルトリチウム、リン酸ニッケルリチウムなどが挙げられる。これらの正極活物質から選ばれる少なくとも 1 つを使用できる。
- [0014] 第 1 正極活物質 10 の粒子は、一次粒子であってもよく、二次粒子であってもよい。第 1 正極活物質 10 の粒子は、例えば、 $1\ \mu\text{m}$  以上  $10\ \mu\text{m}$  以下の平均粒径を有する。平均粒径は、体積基準の粒度分布における累積体積が 50% であるときの粒子直径（メジアン径）を意味する。体積基準の粒度分布は、例えば、レーザー回折式粒度分布測定装置によって測定される。
- [0015] 被覆層 11 の厚さがナノメートルオーダーである場合、第 1 正極活物質 10 の平均粒径は、被覆正極活物質 13 の平均粒径に概ね等しい。
- [0016] 第 1 材料 14 及び第 2 材料 15 は、それぞれ、粒子の形状を有していても

よい。第2材料15の粒子が被覆層11に分散しうる。このような構成によれば、被覆層11において第2材料15による効果が均一に発揮されやすい。

[0017] 被覆層11における第1材料14と第2材料15との比率は特に限定されない。第1材料14が主成分として被覆層11に含まれるように、第1材料14と第2材料15との比率が定められてもよい。この場合、電解液などの他の材料の分解を抑制する効果が高まる。一例において、第1材料14の物質量 $m_1$ に対する第2材料15の物質量 $m_2$ の比率( $m_2/m_1$ )は、0.05以上0.4以下であり、望ましくは0.1以上0.3以下である。「主成分」は物質量比で最も多く含まれる成分を意味する。

[0018] 第1材料14は、リチウムイオン伝導性を有していてもよい。このような構成によれば、第1正極活物質10がリチウムイオンをスムーズに吸蔵及び放出できる。

[0019] 化学的な安定性の観点から、第1材料14としてのハロゲン化物は、無機化合物であってもよい。

[0020] ハロゲン化物は、ハロゲンの電気陰性度の高さに起因して、被覆層11の耐酸化性を向上させうる。耐酸化性の観点から、ハロゲン化物は、フッ化物であってもよい。ハロゲン化物には、オキシハロゲン化物も含まれる。

[0021] ハロゲン化物は、例えば、Li、M1、M2、及びFを含む。M1は、Ti及びNbからなる群より選択される少なくとも1つである。M2は、Ca、Mg、Al、Y、及びZrからなる群より選択される少なくとも1つである。このようなハロゲン化物は、ハロゲン化物固体電解質と呼ばれ、リチウムイオン伝導性に優れている。

[0022] ハロゲン化物は、不可避不純物を除き、Li、M1、M2、及びFからなっていないもよい。

[0023] M1はTiであってもよく、M2はAlであってもよい。この場合、ハロゲン化物は、優れたリチウムイオン伝導性を有する。

[0024] M1及びM2の物質量の合計に対するLiの物質量の比は、例えば、0.

5以上かつ4.5以下である。当該比がこのような範囲に収まっている場合、ハロゲン化物は、優れたリチウムイオン伝導性を有する。

[0025] ハロゲン化物は、下記式(1)により表される組成を有していてもよい。式(1)において、Mは、Ca、Mg、Al、Y、及びZrからなる群より選択される少なくとも1つである。x、y及びbは、それぞれ、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y \leq 1$ 、 $0.8 \leq b \leq 1.1$ を満たす。式(1)で表される組成を有する場合、ハロゲン化物は、優れたリチウムイオン伝導性を有する。

[0026]  $Li_{6-(5-x-2y)b} (Nb_{1-x-y} Ti_x M_y)_b F_6 \cdots$  式(1)

[0027] 第1材料14としてのハロゲン化物は、硫黄を含んでいないことが望ましい。この場合、第1材料14が硫化水素の発生源となることを回避できる。

[0028] 第2材料15は、化合物Aを含んでいてもよい。この場合、化合物Aは、リチウムの吸蔵及び放出が可能な化合物であってもよい。つまり、化合物Aが活物質の機能を有していてもよい。このような構成は、電池の放電容量の向上及び電池の抵抗値の低減にとって有利である。

[0029] 化合物Aは、第1正極活物質10を構成する元素群と同一の元素群によって構成されていてもよい。詳細には、化合物Aは、第1正極活物質10の組成と同一の組成を有していてもよい。このような構成は、電池の放電容量の向上及び電池の抵抗値の低減にとって有利である。

[0030] 第2材料15は、第2正極活物質を含んでいてもよい。第2正極活物質は、リチウムを吸蔵及び放出でき、かつ、第1正極活物質10の組成と異なる組成を有する活物質でありうる。第2正極活物質としては、第1正極活物質10として先に例示した材料が挙げられる。例えば、第1正極活物質10がリチウムコバルト酸化物を含むとき、第2正極活物質としてリチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物などを使用できる。

[0031] 第1材料14及び第2材料15は、それぞれ、ハロゲン化物及び化合物Aであってもよい。

- [0032] 被覆層 11 の平均厚さは、例えば 1 nm 以上 150 nm 以下であり、望ましくは 100 nm 以下であり、より望ましくは 50 nm 以下である。被覆層 11 の平均厚さを適切に調整することによって、電池の放電容量の向上及び電池の抵抗値の低減の効果を高めることができる。被覆層 11 の平均厚さは、走査型透過型電子顕微鏡 (STEM) によって得られる STEM 像から算出することができる。平均厚さは、任意の複数点 (例えば、5 点) における厚さの平均値でありうる。
- [0033] 化合物 A の粒子及び第 2 正極活物質の粒子は、それぞれ、ナノ粒子であってもよい。被覆層 11 に化合物 A の粒子及び／又は第 2 正極活物質の粒子が分散して存在していることが望ましい。そのため、化合物 A の粒子及び第 2 正極活物質の粒子は、被覆層 11 の厚さよりも小さい粒子直径を有することが望ましい。つまり、被覆層 11 の厚さよりも小さい粒子直径を有する第 2 材料 15 の粒子が被覆層 11 内に存在しうる。このような構成によれば、電解液などの他の材料の分解を抑制する効果と、電池の放電容量の向上及び電池の抵抗値の低減の効果とのバランスをとることができる。第 2 材料 15 の粒子の粒子直径は、透過電子顕微鏡像から算出される第 2 材料 15 の粒子の面積に等しい面積を有する円の直径である。化合物 A の粒子及び第 2 正極活物質の粒子の平均粒径は、被覆層 11 の厚さ未満であってもよい。
- [0034] 被覆層 11 は、第 1 正極活物質 10 の粒子の表面の全部を覆っていてもよく、一部のみを覆っていてもよい。
- [0035] 被覆層 11 は、第 1 材料 14 及び第 2 材料 15 以外の材料を含んでもよい。そのような材料としては、導電性を有する炭素材料が挙げられる。被覆層 11 は、不可避不純物を除き、第 1 材料 14 及び第 2 材料 15 のみを含んでもよい。
- [0036] 被覆層 11 における第 2 材料 15 の存在は、被覆正極活物質 13 の粒子の元素マッピングによって確かめることができる。元素マップは、走査型透過型電子顕微鏡を併用したエネルギー分散型 X 線分光法 (STEM-EDX) によって取得することが可能である。

- [0037] 被覆正極活物質 13 は、第 1 正極活物質 10 の粒子の表面に被覆材料を付着させることによって得られる。被覆材料は、第 1 材料 14 及び第 2 材料 15 を含む。例えば、第 1 材料 14 と第 2 材料 15 とを混合して被覆材料を調製する。その後、第 1 正極活物質 10 の表面に被覆材料を付着させて被覆層 11 を形成する。このような方法によれば、実施形態 1 の被覆正極活物質 13 を効率的に製造することができる。
- [0038] 第 1 正極活物質 10 の表面に被覆材料を付着させる方法は特に限定されない。特許文献 2 に記載されているように、例えば、第 1 正極活物質 10 の粉末及び被覆材料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使用できる。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。
- [0039] 被覆正極活物質 13 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、圧縮及びせん断からなる群より選ばれる少なくとも一つの機械的エネルギーを第 1 正極活物質 10 及び被覆材料に付与することを含む。
- [0040] 第 1 正極活物質 10 と被覆材料との混合物に機械的エネルギーを付与できる装置としては、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）、「バランスグラン」（フロイントターボ社製）などの加工装置（粒子複合法装置）が挙げられる。
- [0041] いずれの装置においても、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、被覆層 11 の厚さを制御できる。なお、上記の装置による処理は必須ではない。被覆正極活物質 13 は、乳鉢、ミキサーなどを使って第 1 正極活物質 10 と被覆材料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 1 正極活物質 10 の表面に被覆材料を堆積させてもよい。
- [0042] （実施形態 2）

図2は、実施形態2に係る電池100の断面図である。電池100は、正極23、負極26、非水電解質29、セパレータ27及び外装28を備えている。正極23は、正極集電体21及び正極活物質層22を有する。正極活物質層22は、正極集電体21の上に配置されている。負極26は、負極集電体24及び負極活物質層25を有する。負極活物質層25は、負極集電体24の上に配置されている。正極23と負極26との間にセパレータ27が配置されている。セパレータ27を介して、正極23と負極26とが互いに向かい合っている。正極23、負極26、セパレータ27及び非水電解質29は、外装28に収められている。電池100は、典型的には二次電池である。

[0043] 正極23は、実施形態1の被覆正極活物質13を含む。このような構成によれば、正極23において電解液などの他の材料の分解が抑制される。その結果、放電容量の向上及び抵抗値の低減の効果が得られる。

[0044] 正極集電体21は、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、チタン、チタン合金などの金属材料で作られたシート又はフィルムである。シート又はフィルムは、多孔質であってもよく、無孔であってもよい。シート又はフィルムとして、金属箔、金属メッシュなどが用いられる。正極集電体21の表面には、炭素材料が導電性補助材料として塗布されていてもよい。

[0045] 正極活物質層22は、導電助剤、イオン伝導体、バインダーなどの他の材料を含んでもよい。

[0046] 導電助剤及びイオン伝導体は、正極23の抵抗を低減するために用いられる。導電助剤としては、炭素材料、導電性高分子化合物などが挙げられる。炭素材料としては、カーボンブラック、グラファイト、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、グラフェン、フラーレン、酸化黒鉛などが挙げられる。導電性高分子化合物としては、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどが挙げられる。これらの導電助剤から選ばれる少なくとも1つを使用できる。

- [0047] イオン伝導体としては、ポリメチルメタクリレート、ポリメタクリル酸メチルなどのゲル電解質、ポリエチレンオキシドなどの有機固体電解質、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ などの無機固体電解質などが挙げられる。これらのイオン伝導体から選ばれる少なくとも1つを使用できる。
- [0048] バインダーは、負極26を構成する材料の結着性を向上させるために用いられる。バインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、スチレンーブタジエン共重合ゴム、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミドなどの高分子材料が挙げられる。これらのバインダーから選ばれる少なくとも1つを使用できる。
- [0049] 負極集電体24は、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金などの金属材料で作られたシート又はフィルムである。シート又はフィルムは、多孔質であってもよく、無孔であってもよい。シート又はフィルムとして、金属箔、金属メッシュなどが用いられる。負極集電体24の表面には、炭素材料が導電性補助材料として塗布されていてもよい。
- [0050] 負極活物質層25は、リチウムを吸蔵及び放出可能な負極活物質を含んでもよい。リチウムを吸蔵及び放出可能な負極活物質としては、チタン酸リチウム、黒鉛、シリコン、シリコン含有酸化物、亜鉛合金、リチウム金属、リチウム合金などが挙げられる。これらの負極活物質から選ばれる少なくとも1つを使用できる。
- [0051] 負極活物質層25は、導電助剤、イオン伝導体、バインダーなどの他の材料を含んでもよい。導電助剤、イオン伝導体及びバインダーとして、正極活物質層22に使用可能な材料を負極活物質層25にも使用できる。
- [0052] 非水電解質29は、正極23、負極26及びセパレータ27に含まれていてもよい。非水電解質29は、外装28の内部空間に満たされていてもよい。非水電解質29の働きによって、正極23と負極26との間をリチウムイオンが往来しうる。非水電解質29は、非水電解液、ゲル電解質又はイオン

液体を含んでいてもよい。

[0053] 非水電解液は、例えば、非水溶媒及びリチウム塩を含む。

[0054] 非水溶媒としては、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状エーテル、鎖状エーテル、環状エステル、鎖状エステル、フッ素溶媒、ニトリルなどが用いられうる。環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどが挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどが挙げられる。環状エーテルとしては、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサランなどが挙げられる。鎖状エーテルとしては、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタンなどが挙げられる。環状エステルとしては、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどが挙げられる。鎖状エステルとしては、酢酸メチルなどが挙げられる。フッ素溶媒としては、フルオロエチレンカーボネート、フルオロプロピオン酸メチル、フルオロベンゼン、フルオロエチルメチルカーボネート、フルオロジメチルカーボネートなどが挙げられる。ニトリルとしては、アセトニトリルなどが挙げられる。これらの非水溶媒から選ばれる少なくとも1つを使用できる。

[0055] リチウム塩としては、六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、四フッ化ホウ酸リチウム ( $\text{LiBF}_4$ )、過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ )、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド ( $\text{LiFSI}$ )、リチウムビス(トリフルオロメタンシルホニル)イミド ( $\text{LiTFSI}$ )、ビスパーフルオロエチルスルホニルイミドリチウム ( $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ )、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、ジフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウムなどが挙げられる。これらのリチウム塩から選ばれる少なくとも1つを使用できる。

[0056] ゲル電解質は、ポリマー材料に非水電解液を含浸させることによって得られる材料でありうる。ポリマー材料としては、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、エチレンオキシド結合を有するポリマーなどが挙げられる。

- [0057] イオン液体を構成するカチオンとしては、脂肪族鎖状4級カチオン、脂肪族環状アンモニウム、含窒素ヘテロ環芳香族カチオンなどが挙げられる。脂肪族鎖状4級カチオンとしては、テトラアルキルアンモニウム、テトラアルキルホスホニウムなどが挙げられる。脂肪族環状アンモニウムとしては、ピロリジニウム類、モルホリニウム類、イミダゾリニウム類、テトラヒドロピリミジニウム類、ピペラジニウム類、ピペリジニウム類などが挙げられる。含窒素ヘテロ環芳香族カチオンとしては、ピリジニウム類、イミダゾリウム類などが挙げられる。イオン液体を構成するアニオンとしては、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)^-$ 、 $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ などが挙げられる。イオン液体はリチウム塩を含有していてもよい。
- [0058] セパレータ27は、リチウムイオン伝導性を有する電解質層である。リチウムイオンの通過が許容される限り、セパレータ27の材料は特に限定されない。セパレータ27の材料は、固体電解質、ゲル電解質、イオン交換樹脂膜、半透膜及び多孔質膜からなる群より選ばれる少なくとも1つでありうる。これらの材料でセパレータ27が作られていると、電池100の安全性を十分に確保できる。固体電解質としては、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ などの硫化物固体電解質、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ)などの酸化物固体電解質などが挙げられる。ゲル電解質としては、PVdFなどのフッ素樹脂を含むゲル電解質が挙げられる。イオン交換樹脂膜としては、カチオン交換膜、アニオン交換膜などが挙げられる。多孔質膜としては、ポリオレフィン樹脂製の多孔質膜、ガラス繊維を不織布に織り込むことによって得られたガラスペーパーからなる多孔質膜などが挙げられる。
- [0059] 外装28は、例えば、アルミニウム箔などの金属箔をPETフィルムなどの樹脂フィルムでラミネートすることによって得られた材料で作られている。外装28は、樹脂製又は金属製の容器であってもよい。
- [0060] 電池100の形状は積層型に限定されない。電池100の他の形状としては、コイン型、円筒型、角型、シート型、ボタン型、扁平型などが挙げられ

る。

[0061] 電池100は、固体電池であってもよい。

[0062] 電池100が固体電池であるとき、非水電解質29に代えて、固体電解質が正極23、負極26及びセパレータ27に用いられる。固体電解質としては、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、錯体水素化物固体電解質などが挙げられる。正極23、負極26及びセパレータ27のそれぞれにおいて、これらの固体電解質から選ばれる少なくとも1つを使用できる。

[0063] (他の実施形態)

(付記)

以上の実施形態の記載により、下記の技術が開示される。

[0064] (技術1)

リチウム及び遷移金属を含む第1正極活物質と、

前記第1正極活物質を被覆する被覆層と、

を備え、

前記被覆層は、ハロゲン化物を含む第1材料と、リチウムの吸蔵及び放出が可能な第2正極活物質と前記遷移金属を含む化合物とからなる群より選ばれる少なくとも1つを含む第2材料と、を含む、

被覆正極活物質。

[0065] このような構成によれば、電池の放電容量及び電池の抵抗値を改善することができる。

[0066] (技術2)

前記第2材料の粒子が前記被覆層に分散している、技術1に記載の被覆正極活物質。このような構成によれば、被覆層において第2材料による効果が均一に発揮されやすい。

[0067] (技術3)

前記被覆層の厚さよりも小さい粒子直径を有する前記第2材料の粒子が前記被覆層内に存在する、技術1又は2に記載の被覆正極活物質。電解液など

の他の材料の分解を抑制する効果と、電池の放電容量の向上及び電池の抵抗値の低減の効果とのバランスをとることができる。

[0068] (技術4)

前記第2材料が前記遷移金属を含む前記化合物を含み、前記遷移金属を含む前記化合物は、リチウムの吸蔵及び放出が可能な化合物である、技術1から3のいずれか1項に記載の被覆正極活物質。このような構成は、電池の放電容量の向上及び電池の抵抗値の低減にとって有利である。

[0069] (技術5)

前記遷移金属を含む前記化合物は、前記第1正極活物質を構成する元素群と同一の元素群によって構成されている、技術4に記載の被覆正極活物質。このような構成は、電池の放電容量の向上及び電池の抵抗値の低減にとって有利である。

[0070] (技術6)

前記遷移金属を含む前記化合物は、前記第1正極活物質の組成と同一の組成を有する、技術4又は5に記載の被覆正極活物質。このような構成は、電池の放電容量の向上及び電池の抵抗値の低減にとって有利である。

[0071] (技術7)

前記第1材料がリチウムイオン伝導性を有する、技術1から6のいずれか1項に記載の被覆正極活物質。このような構成によれば、第1正極活物質がリチウムイオンをスムーズに吸蔵及び放出できる。

[0072] (技術8)

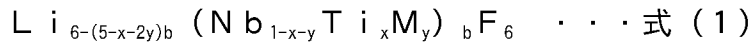
前記第1材料が前記ハロゲン化物を含み、前記ハロゲン化物は、Li、M1、M2、及びFを含み、前記M1は、Ti及びNbからなる群より選択される少なくとも1つであり、前記M2は、Ca、Mg、Al、Y、及びZrからなる群より選択される少なくとも1つである、技術1から7のいずれか1項に記載の被覆正極活物質。このようなハロゲン化物は、ハロゲン化物固体電解質と呼ばれ、リチウムイオン伝導性に優れている。

[0073] (技術9)

前記M1がTiであり、前記M2がAlである、技術8に記載の被覆正極活物質。この場合、ハロゲン化合物は、優れたリチウムイオン伝導性を有する。

[0074] (技術10)

前記ハロゲン化合物は、下記式(1)により表される組成を有し、前記Mは、Ca、Mg、Al、Y、及びZrからなる群より選択される少なくとも1つであり、x、y及びbは、それぞれ、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y \leq 1$ 、 $0.8 \leq b \leq 1.1$ を満たす、技術1から7のいずれか1項に記載の被覆正極活物質。式(1)で表される組成を有する場合、ハロゲン化合物は、優れたリチウムイオン伝導性を有する。



[0075] (技術11)

技術1から10のいずれか1項に記載の被覆正極活物質を含む正極と、  
負極と、  
前記正極と前記負極との間に配置された電解質層と、  
を備えた、電池。

[0076] このような構成によれば、正極又は負極において電解液などの他の材料の分解が抑制される。その結果、放電容量の向上及び抵抗値の低減の効果が得られる。

## 実施例

[0077] (実施例1)

[被覆材料の調製]

−60℃以下の露点を有するアルゴン雰囲気下で、原料粉末であるLiF、TiF<sub>4</sub>、及びAlF<sub>3</sub>をLiF：TiF<sub>4</sub>：AlF<sub>3</sub>=2.7：0.3：0.7のモル比で秤量した。これらを乳鉢中で粉碎及び混合して混合物を得た。その後、φ5mmのジルコニアボール及び遊星型ボールミル（フリッチュ社製、P-7型）を用い、12時間、500rpmの条件で混合物をミリング処理した。これにより、Li<sub>2.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>Al<sub>0.7</sub>F<sub>6</sub>の組成を有する粉末状のハロゲン

ン化物固体電解質（以下、「L T A F」と表記する）を得た。

[0078] 第1材料としてのL T A Fと第2材料としてのリチウムコバルト酸化物（平均粒径4  $\mu\text{m}$ ）との混合物をミリング処理して被覆材料を得た。L T A F及びリチウムコバルト酸化物は、ミリング処理により細かく粉砕された。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。以下、リチウムコバルト酸化物を「L C O」と表記することがある。

[0079] [被覆正極活物質の作製]

正極活物質として、L C Oの粉末（平均粒径4  $\mu\text{m}$ ）を用意した。被覆材料をL C Oの粒子の表面に付着させて被覆層を形成した。被覆層は、粒子複合化装置（N O B - M I N I、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、L C Oと被覆材料とを100 : 3の質量比率で混合し、混合物を回転数：6000 r p m、処理時間：50 m i nの条件で処理した。これにより、実施例1の被覆正極活物質を得た。被覆層の目標厚さは40 n mであった。

[0080] （実施例2）

第1材料としてのL T A Fと第2材料としてのリチウムニッケルコバルトマンガン酸化物（N i : C o : M n = 6 : 2 : 2、平均粒径5  $\mu\text{m}$ ）とをミリング処理し、実施例2の被覆材料を得た。L T A F及びリチウムニッケルコバルトマンガン酸化物はミリング処理により細かく粉砕された。以下、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムを「N C M」と表記することがある。

[0081] 第1正極活物質としてのN C Mの粉末（平均粒径5  $\mu\text{m}$ ）を用意した。実施例2の被覆材料及びN C Mの粒子を用いたことを除き、実施例1と同じ条件で実施例2の被覆正極活物質を作製した。

[0082] （比較例1）

実施例1で使用したL C Oを比較例1の活物質とみなした。

[0083] （比較例2）

第2材料を用いず、第1材料としてのL T A Fのみを被覆材料として用いたことを除き、実施例1と同じ方法で比較例2の被覆正極活物質を作製した

。

[0084] [STEM-EDX測定]

走査透過型電子顕微鏡（日本電子社製、JEM-F200、加速電圧：200kV）及びそれに付属したエネルギー分散型X線分析装置（Thermo Fisher SCIENTIFIC社製、System 7）によって実施例1及び実施例2の活物質のSTEM像及び元素マップを取得した。

[0085] 図3は、実施例1の被覆正極活物質のSTEM像及び元素マップを示す図である。図3の左上図がSTEM像である。図3の残りの図は、それぞれ、O、F、Al、Ti、Coの元素マップである。図3のSTEM像に示すように、濃い白色の部分が第1正極活物質としてのLCOの粒子である。LCOの粒子の周囲にLTAfを含む被覆層が存在していた。特に、Coの元素マップから理解できるように、被覆層に対応する領域にもCo及びOが存在していた。つまり、被覆層にもLCOが含まれていた。

[0086] 図4は、実施例2の被覆正極活物質のSTEM像及び元素マップを示す図である。図4の左上図がSTEM像である。図4の残りの図は、それぞれ、O、F、Al、Ti、Mn、Co、Niの元素マップである。図4のSTEM像に示すように、濃い白色の部分が第1正極活物質としてのNCMの粒子である。NCMの粒子の周囲にLTAfを含む被覆層が存在していた。特に、Mn、Co、Niの元素マップから理解できるように、被覆層に対応する領域にもMn、Co、Ni及びOが存在していた。つまり、被覆層にもNCMが含まれていた。

[0087] [非水電解質電池の作製]

実施例1、比較例1及び比較例2の活物質を用いてコイン型の非水電解質電池を作製した。

[0088] [正極の作製]

被覆正極活物質、アセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデン及びN-メチルー2-ピロリドンを混合して正極スラリーを調製した。被覆正極活物質、アセチレンブラック及びポリフッ化ビニリデンの質量比は、90：7：3

であった。アルミニウム箔の片面に正極スラリーを塗布して塗膜を形成した。塗膜を乾燥させた後、圧延して、アルミニウム箔及び正極活物質層を有する正極を得た。

[0089] [負極の作製]

チタン酸リチウム ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、平均粒径  $5\ \mu\text{m}$ )、アセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデン及びN-メチル-2-ピロリドンを混合して負極スラリーを調製した。チタン酸リチウム、アセチレンブラック及びポリフッ化ビニリデンの質量比は、90 : 7 : 3であった。アルミニウム箔の片面に負極スラリーを塗布して塗膜を形成した。塗膜を乾燥させた後、圧延して、アルミニウム箔及び負極活物質層を有する負極を得た。

[0090] [非水電解質の調製]

$\gamma$ -ブチロラクトンに  $\text{LiBF}_4$  を溶解させて非水電解液を得た。非水電解液における  $\text{LiBF}_4$  の濃度は  $1.5\ \text{mol/L}$  であった。

[0091] [非水電解質二次電池の作製]

$-50^\circ\text{C}$  の低露点雰囲気にて、正極及び負極を直径  $10.8\ \text{mm}$  の大きさに打ち抜いた。正極、ポリオレフィン薄膜及び負極を  $1616$  サイズのコインケース内に配置し、非水電解液をコインケースに注入した。コインケースを蓋体で封止してコイン型の非水電解質電池を得た。

[0092] [初期放電容量の測定]

実施例1、比較例1及び比較例2の電池の初期放電容量を以下の方法で測定した。電圧が  $2.5\ \text{V}$  に達するまで  $0.01\ \text{C}$  の電流で定電流充電を行った後、電圧が  $1.5\ \text{V}$  に達するまで  $0.01\ \text{C}$  の電流で定電流放電を行った。このときに測定された放電容量を初期放電容量とみなした。充電と放電との間の休止時間は  $60$  分であった。充放電は  $25^\circ\text{C}$  (周囲温度) の温度条件で行った。結果を表1に示す。

[0093] [抵抗の測定]

実施例1、比較例1及び比較例2の電池の初期抵抗を以下の方法で測定した。SOC (state of charge) が  $50\%$  となるように充電を行い、 $0.1\ \text{C}$

の電流  $I$  での定電流放電開始時の電圧降下  $\Delta V$  を測定した。 $\Delta V / I$  の値を電池の抵抗値とみなした。結果を表 1 に示す。

[0094] [高温保存試験]

実施例 1、比較例 1 及び比較例 2 の電池の高温保存試験を以下の方法で行った。100℃（周囲温度）で 500 時間の連続充電を行った後、充電を止めて、100℃の環境下で電池を 100 時間保存した。その後、温度を 25℃に戻して充放電測定を実施した。このときに測定された放電容量を回復放電容量とみなした。結果を表 1 に示す。

[0095] [表1]

	被覆層	初期放電容量	抵抗値	回復放電容量
実施例1	LTAF+LCO	0.95	1.26	0.91
比較例1	なし	1.00	1.00	0.56
比較例2	LTAF	0.88	1.54	0.84

[0096] 表 1 において、実施例 1 及び比較例 2 の初期放電容量及び抵抗値は、比較例 1 の初期放電容量及び抵抗値で規格化した値である。回復放電容量は、比較例 1 の初期放電容量で規格化した値である。

[0097] 表 1 に示すように、実施例 1 の電池の初期放電容量は、比較例 1 の電池の初期放電容量と同等であり、比較例 2 の電池の初期放電容量を大きく上回った。

[0098] 実施例 1 の電池の抵抗値は、比較例 1 の電池の抵抗値よりやや高かったが、比較例 2 の電池の抵抗値を大きく下回った。抵抗が下がることは、レート特性の改善及び低温動作に優位であることを意味する。

[0099] 高温保存試験後の放電容量である回復放電容量は、実施例 1 の電池において良好であった。比較例 1 の電池の回復放電容量は、初期放電容量を大幅に下回った。つまり、実施例 1 の電池は、充電状態かつ高温での保存に対する耐久性に優れていた。

[0100] [固体電池の作製]

実施例 2、比較例 3 及び比較例 4 の被覆正極活物質を用いて固体電池を作

製した。

[0101] (固体電解質材料の作製)

乾燥アルゴン雰囲気下で、原料粉末であるLiBr、YBr<sub>3</sub>、LiCl及びYCl<sub>3</sub>をLi:Y:Br:Cl=3:1:2:4のモル比で秤量した。これらを乳鉢中で粉碎及び混合して混合物を得た。その後、遊星型ボールミルを用い、25時間、600rpmの条件で混合物をミリング処理した。これにより、Li<sub>3</sub>YBr<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>の組成を有する粉末状の固体電解質を得た。

[0102] LiCl及びYCl<sub>3</sub>を所定のモル比で秤量し、Li<sub>3</sub>YBr<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>と同じ方法でLi<sub>x</sub>YCl<sub>6</sub>の組成を有する粉末状の固体電解質を得た。

[0103] (正極合材の調製)

乾燥アルゴン雰囲気下において、固体電解質としてのLi<sub>x</sub>YCl<sub>6</sub>、被覆正極活物質及び導電助剤をメノウ乳鉢で混合して正極合材を調製した。固体電解質と被覆正極活物質との体積比率は50:50であった。導電助剤として、カーボンナノファイバー(昭和電工社製、VGCF)を用いた。固体電解質と被覆正極活物質との合計質量に対する導電助剤の質量の比率は1wt%であった。「VGCF」は昭和電工社の登録商標である。

[0104] (負極合材の調製)

乾燥アルゴン雰囲気下において、固体電解質としてのLi<sub>3</sub>YBr<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>、負極活物質としてのLi<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(平均粒径2.5μm)及び導電助剤をメノウ乳鉢で混合して負極合材を調製した。固体電解質と負極活物質との体積比率は40:60であった。導電助剤として、カーボンナノファイバー(昭和電工社製、VGCF)を用いた。固体電解質と負極活物質との合計質量に対する導電助剤の質量の比率は1wt%であった。

[0105] (二次電池の作製)

9.4mmの内径を有する絶縁性外筒の中に、正極合材20.5mg、50mgのLi<sub>x</sub>YCl<sub>6</sub>、60mgのLi<sub>3</sub>YBr<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>、28.8mgの負極合材をこの順に積層した。正極合材、固体電解質及び負極合材を720MPaの圧力で加圧成形した。これにより、正極、電解質層及び負極を有する積層

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、集電体に集電リードを取り付けた。最後に、絶縁性外筒の内部が外気雰囲気から遮断されるように、絶縁性フェルールを用いて、絶縁性外筒を密閉した。これにより、実施例2の固体電池を得た。

[0106] (比較例3)

ニオブ酸リチウムの被覆層を目標厚さ5 nmでNCMの粒子(平均粒径5  $\mu\text{m}$ )の表面に形成した。ニオブ酸リチウムの被覆層は、露点 $-50^{\circ}\text{C}$ のドライエア環境下において、リチウムエトキシドとニオブエトキシドとを用いた液相法によって形成した。

[0107] 比較例3の被覆正極活物質を用いたことを除き、実施例2と同じ方法で比較例3の固体電池を作製した。

[0108] L T A F及びニオブ酸リチウムのイオン伝導度は、それぞれ、 $7 \times 10^{-6} \text{S} / \text{cm}$ 及び $2 \times 10^{-7} \text{S} / \text{cm}$ である。L T A Fは、ニオブ酸リチウムよりも遥かに高いイオン伝導度を有する。そのため、L T A Fの被覆層の厚さがニオブ酸リチウムの被覆層の厚さの10倍以上であったとしても、L T A Fの被覆層を有する被覆活物質を用いた電池は、ニオブ酸リチウムの被覆層を有する被覆活物質を用いた電池と同等の抵抗値を示す。このため、実施例2における被覆活物質の被覆層の目標厚さを40 nmとしたのに対し、比較例3における被覆活物質の被覆層の目標厚さを5 nmとした。

[0109] (比較例4)

第2材料を用いず、第1材料としてのL T A Fのみを被覆材料として用いたことを除き、実施例2と同じ方法で比較例4の被覆正極活物質を作製した。比較例4の被覆正極活物質を用いたことを除き、実施例2と同じ方法で比較例4の固体電池を作製した。

[0110] [抵抗の測定]

実施例2、比較例3及び比較例4の固体電池の抵抗を以下の方法で測定した。100 $^{\circ}\text{C}$ (周囲温度)で500時間の2.75 V連続充電を行った後、充電を止めて、100 $^{\circ}\text{C}$ の環境下で電池を100時間保存した。その後、0

℃の環境下でインピーダンス測定を行い、1 kHz 及び 1 Hz での抵抗値を測定した。結果を表 2 に示す。表 2 に示す各抵抗値は、比較例 4 の抵抗値で規格化した値である。

[0111] [表2]

	被覆層	抵抗値(1kHz)	抵抗値(1Hz)
実施例2	LTAF+NCM	0.90	0.90
比較例3	ニオブ酸リチウム	1.75	1.91
比較例4	LTAF	1.00	1.00

[0112] 抵抗値は、実施例 2 の固体電池において最も低かった。実施例 2 の固体電池の抵抗値は、比較例 4 の固体電池の抵抗値を下回った。

[0113] 比較例 3 の結果が示すように、被覆層の材料をニオブ酸リチウムに変更した場合、固体電池の抵抗値は、大幅に上昇する傾向を示した。なお、比較例 3 における被覆物質の被覆層の目標厚さを実施例 2 と同等にした場合には、固体電池の抵抗はさらに上昇する。

### 産業上の利用可能性

[0114] 本開示の技術は、リチウム二次電池などの電池に有用である。

## 請求の範囲

- [請求項1] リチウム及び遷移金属を含む第1正極活物質と、  
前記第1正極活物質を被覆する被覆層と、  
を備え、  
前記被覆層は、ハロゲン化物を含む第1材料と、リチウムの吸蔵及び放出が可能な第2正極活物質と前記遷移金属を含む化合物とからなる群より選ばれる少なくとも1つを含む第2材料と、を含む、  
被覆正極活物質。
- [請求項2] 前記第2材料の粒子が前記被覆層に分散している、  
請求項1に記載の被覆正極活物質。
- [請求項3] 前記被覆層の厚さよりも小さい粒子直径を有する前記第2材料の粒子が前記被覆層内に存在する、  
請求項1に記載の被覆正極活物質。
- [請求項4] 前記第2材料が前記遷移金属を含む前記化合物を含み、  
前記遷移金属を含む前記化合物は、リチウムの吸蔵及び放出が可能な化合物である、  
請求項1に記載の被覆正極活物質。
- [請求項5] 前記遷移金属を含む前記化合物は、前記第1正極活物質を構成する元素群と同一の元素群によって構成されている、  
請求項4に記載の被覆正極活物質。
- [請求項6] 前記遷移金属を含む前記化合物は、前記第1正極活物質の組成と同一の組成を有する、  
請求項4に記載の被覆正極活物質。
- [請求項7] 前記第1材料がリチウムイオン伝導性を有する、  
請求項1に記載の被覆正極活物質。
- [請求項8] 前記ハロゲン化物は、Li、M1、M2、及びFを含み、  
前記M1は、Ti及びNbからなる群より選択される少なくとも1つであり、

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

請求項1に記載の被覆正極活物質。

[請求項9]

前記M1がTiであり、

前記M2がAlである、

請求項8に記載の被覆正極活物質。

[請求項10]

前記ハロゲン化物は、下記式(1)により表される組成を有し、



前記Mは、Ca、Mg、Al、Y、及びZrからなる群より選択される少なくとも1つであり、

x、y及びbは、それぞれ、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y \leq 1$ 、 $0.8 \leq b \leq 1.1$ を満たす、

請求項1に記載の被覆正極活物質。

[請求項11]

請求項1に記載の被覆正極活物質を含む正極と、

負極と、

前記正極と前記負極との間に配置された電解質層と、

を備えた、電池。

[図1]

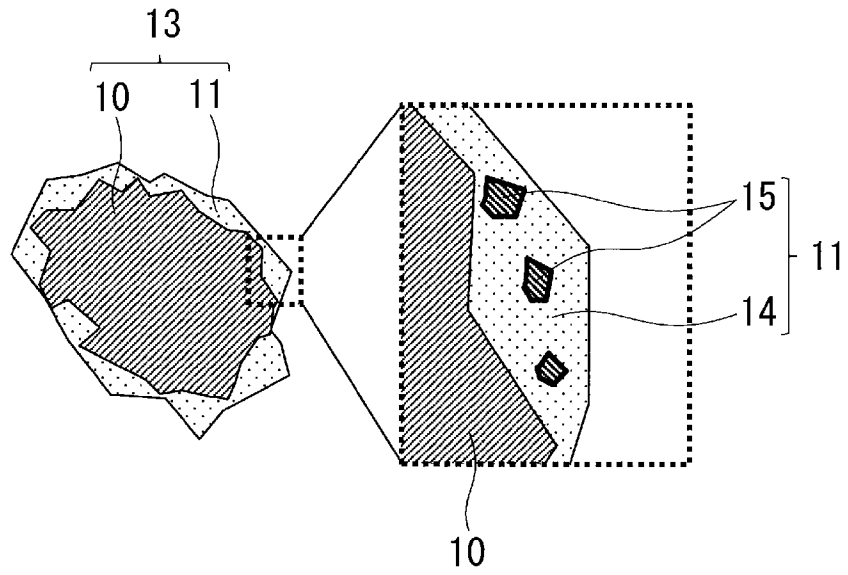


FIG.1

[図2]

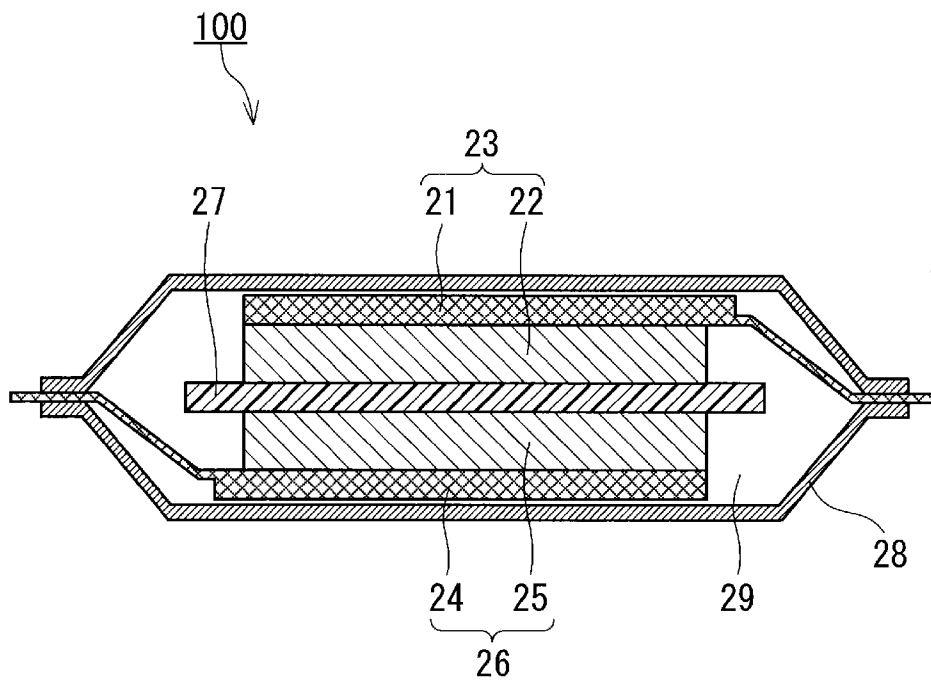


FIG.2

[図3]

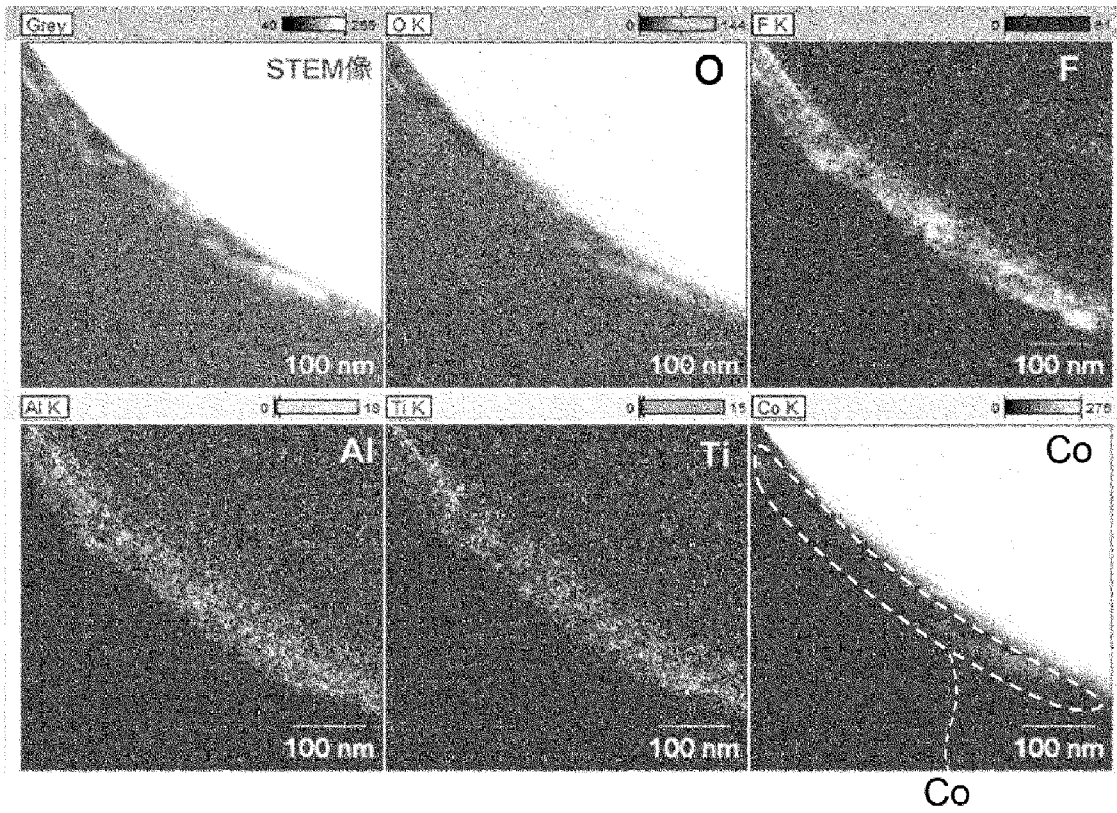


FIG.3

[図4]

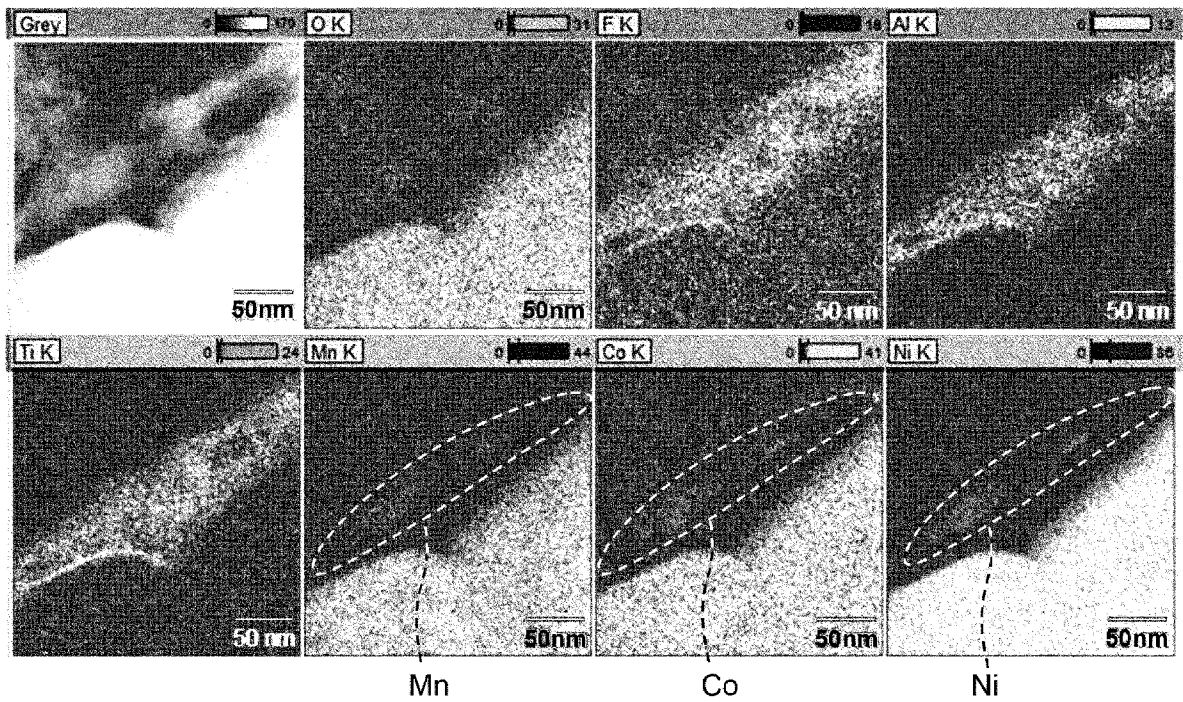


FIG.4

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/038202

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01M 4/36</i> (2006.01)i FI: H01M4/36 C; H01M4/36 E		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/00-4/62		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2015-530721 A (LG CHEM, LTD.) 15 October 2015 (2015-10-15) paragraphs [0026], [0035]-[0037], [0041]-[0043], [0046], example 1	1-7, 11 8-10
X A	JP 2015-527714 A (LG CHEM, LTD.) 17 September 2015 (2015-09-17) paragraphs [0012]-[0021], [0024], [0032]-[0036], [0061]-[0064]	1-3, 7-11 4-6
X A	JP 2008-71750 A (TDK CORP.) 27 March 2008 (2008-03-27) paragraphs [0048], [0079]-[0082]	1, 4, 7, 11 2-3, 5-6, 8-10
A	WO 2021/187391 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 23 September 2021 (2021-09-23)	1-11
A	US 2013/0071745 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 21 March 2013 (2013-03-21)	1-11
A	JP 2009-104805 A (SONY CORPORATION) 14 May 2009 (2009-05-14)	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>20 December 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>09 January 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

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

International application No.

**PCT/JP2023/038202**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2015-530721	A	15 October 2015	US 2015/0147655 A1 paragraphs [0028], [0037]- [0039], [0043]-[0049], [0055], example 1 WO 2015/030402 A1 EP 3041071 A1 KR 10-2015-0026864 A CN 104584284 A	
JP	2015-527714	A	17 September 2015	US 2015/0132651 A1 paragraphs [0012]-[0020], [0023], [0031]-[0035], [0066]- [0069] WO 2014/073833 A1 EP 2869369 A1 KR 10-2014-0058165 A CN 104521040 A	
JP	2008-71750	A	27 March 2008	US 2008/0044727 A1 paragraphs [0060], [0095]- [0100] CN 101127399 A CN 101916858 A	
WO	2021/187391	A1	23 September 2021	US 2022/0416296 A1 EP 4123754 A1 CN 115152056 A	
US	2013/0071745	A1	21 March 2013	KR 10-2013-0030660 A	
JP	2009-104805	A	14 May 2009	US 2009/0104532 A1 CN 101414680 A KR 10-2009-0040216 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/36(2006.01)i FI: H01M4/36 C; H01M4/36 E		
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 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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 A	JP 2015-530721 A (エルジー・ケム・リミテッド) 15.10.2015 (2015-10-15) [0026],[0035]-[0037],[0041]-[0043],[0046], 実施例1	1-7, 11 8-10
X A	JP 2015-527714 A (エルジー・ケム・リミテッド) 17.09.2015 (2015-09-17) [0012]-[0021],[0024],[0032]-[0036],[0061]-[0064]	1-3, 7-11 4-6
X A	JP 2008-71750 A (TDK株式会社) 27.03.2008 (2008-03-27) [0048],[0079]-[0082]	1, 4, 7, 11 2-3, 5-6, 8-10
A	WO 2021/187391 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 23.09.2021 (2021-09-23)	1-11
A	US 2013/0071745 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS Co., LTD.) 21.03.2013 (2013-03-21)	1-11
A	JP 2009-104805 A (ソニー株式会社) 14.05.2009 (2009-05-14)	1-11
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “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 20.12.2023	国際調査報告の発送日 09.01.2024	
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） 山本 佳 4X 3837 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/JP2023/038202

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2015-530721 A	15.10.2015	US 2015/0147655 A1 [0028],[0037]- [0039],[0043]-[0049], [0055],Example 1 WO 2015/030402 A1 EP 3041071 A1 KR 10-2015-0026864 A CN 104584284 A	
JP 2015-527714 A	17.09.2015	US 2015/0132651 A1 [0012]-[0020],[0023], [0031]-[0035],[0066]- [0069] WO 2014/073833 A1 EP 2869369 A1 KR 10-2014-0058165 A CN 104521040 A	
JP 2008-71750 A	27.03.2008	US 2008/0044727 A1 [0060],[0095]-[0100] CN 101127399 A CN 101916858 A	
WO 2021/187391 A1	23.09.2021	US 2022/0416296 A1 EP 4123754 A1 CN 115152056 A	
US 2013/0071745 A1	21.03.2013	KR 10-2013-0030660 A	
JP 2009-104805 A	14.05.2009	US 2009/0104532 A1 CN 101414680 A KR 10-2009-0040216 A	