

(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  
2023年10月19日(19.10.2023)



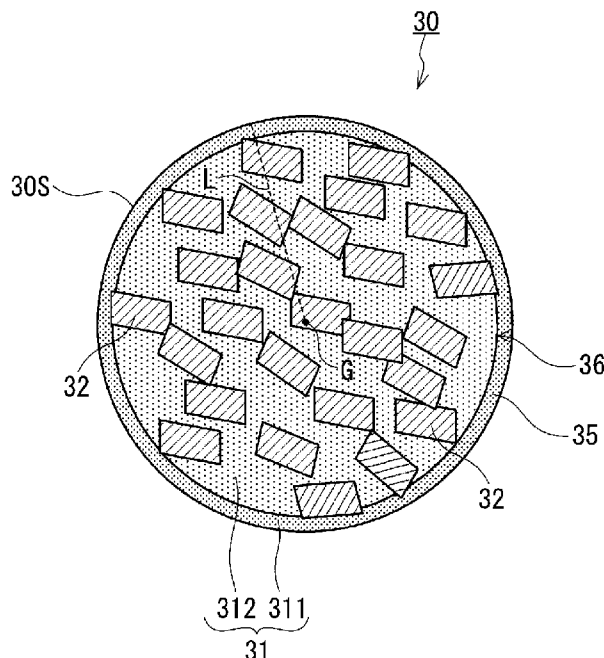
(10) 国際公開番号

**WO 2023/199543 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 4/38* (2006.01)      *H01M 4/48* (2010.01)  
*H01M 4/13* (2010.01)      *H01M 10/052* (2010.01)  
*H01M 4/134* (2010.01)    *H01M 10/0562* (2010.01)  
*H01M 4/36* (2006.01)
- (21) 国際出願番号:                      PCT/JP2022/041392
- (22) 国際出願日:                        2022年11月7日(07.11.2022)
- (25) 国際出願の言語:                    日本語
- (26) 国際公開の言語:                    日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2022-066482    2022年4月13日(13.04.2022) 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]; 〒5406207
- 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 峯谷 邦彦(MINEYA Kunihiko). 松村 忠朗(MATSUMURA Tadaaki).
- (74) 代理人: 鎌田 健司, 外(KAMATA Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 パナソニックIPマネジメント株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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,

(54) Title: COMPOSITE ACTIVE MATERIAL PARTICLES, BATTERY, AND METHOD FOR PRODUCING COMPOSITE ACTIVE MATERIAL PARTICLES

(54) 発明の名称: 複合活物質粒子、電池、および複合活物質粒子の製造方法



(57) Abstract: Composite active material particles according to the present disclosure are provided with an oxide phase containing an oxide, and a plurality of active material domains that contain an active material and are dispersed in the oxide phase, wherein if a region that occupies a surface layer portion of the composite active material particles is defined as a first region, and a region positioned further inside than the first region is defined as a second region, the first region includes the oxide phase, the second region includes the plurality of active material domains and the oxide phase, and the

WO 2023/199543 A1

KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, 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：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

---

oxygen abundance ratio in the first region is higher than the oxygen abundance ratio in the second region.

(57) 要約：本開示の複合活物質粒子は、酸化物を含む酸化物相と、活物質を含み、前記酸化物相に分散して存在する複数の活物質ドメインと、を備えた複合活物質粒子であって、前記複合活物質粒子の表層部を占める領域を第1領域と定義し、前記第1領域よりも内側に位置する領域を第2領域と定義したとき、前記第1領域は、前記酸化物相を含み、前記第2領域は、前記酸化物相および前記複数の活物質ドメインを含み、前記第1領域における酸素の存在比率が前記第2領域における酸素の存在比率よりも高い。

## 明 細 書

発明の名称：

複合活物質粒子、電池、および複合活物質粒子の製造方法

### 技術分野

[0001] 本開示は、複合活物質粒子、電池、および複合活物質粒子の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] パソコン、ビデオカメラ、携帯電話などの電気製品の急速な普及に伴い、電源としての電池の開発が重要視されている。また、自動車産業界では、電気自動車又はハイブリッド自動車用に高出力かつ高容量のリチウム電池の開発が進められている。高容量のリチウム電池の負極活物質として、リチウムと合金化する合金系材料が期待されている。合金系材料の代表例はシリコンである。

[0003] 特許文献1には、リチウムシリケート相とリチウムシリケート相中に分散したシリコン粒子とを備えた負極活物質が記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特許第6786474号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] 従来技術においては、複合活物質粒子を用いた電池の充電効率の低下を抑制するための技術が望まれる。

#### 課題を解決するための手段

[0006] 本開示は、  
酸化物を含む酸化物相と、  
活物質を含み、前記酸化物相に分散して存在する複数の活物質ドメインと

、  
を備えた複合活物質粒子であって、  
前記複合活物質粒子の表層部を占める領域を第1領域と定義し、前記第1領域よりも内側に位置する領域を第2領域と定義したとき、  
前記第1領域は、前記酸化物相を含み、  
前記第2領域は、前記酸化物相および前記複数の活物質ドメインを含み、  
前記第1領域における酸素の存在比率が前記第2領域における酸素の存在比率よりも高い、  
複合活物質粒子を提供する。

### 発明の効果

[0007] 本開示によれば、複合活物質粒子を用いた電池の充電効率の低下を抑制するための技術を提供できる。

### 図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、実施の形態1における複合活物質粒子の概略構成を示す断面図である。

[図2]図2は、実施の形態1における複合活物質粒子の製造方法で用いられる母体粒子の概略構成を示す断面図である。

[図3]図3は、実施の形態1における複合活物質粒子の製造方法の一例を示すフローチャートである。

[図4]図4は、実施の形態2における電池の概略構成を示す断面図である。

[図5]図5は、負極および負極活物質層の詳細な構成を示す断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0009] (本開示の基礎となった知見)

特許文献1は、充放電に伴うシリコン粒子の膨張および収縮をリチウムシリケート相が吸収することによって、電池のサイクル特性が向上することを開示している。

[0010] 特許文献1に記載されるような、リチウムシリケート相中にシリコン粒子を分散させた負極活物質では、多くのシリコン粒子が負極活物質の外表面に

露出した状態で存在している。多くのシリコン粒子が負極活物質の外表面に露出していると、負極活物質と固体電解質との間の界面接触が悪化しやすい。すなわち、電池の充放電に伴い負極活物質の外表面に露出したシリコン粒子が膨張および収縮し、負極活物質と固体電解質との乖離が生じることがある。負極活物質と固体電解質との乖離は、特に、シリコン粒子の膨張速度の大きいハイレート充電時に生じやすい。負極活物質と固体電解質とが乖離すると、電池の充電効率が低下する。

[0011] 本開示は、上記実情に鑑みてなされたものであり、複合活物質粒子を用いた電池の充電効率の低下を抑制するための技術を提供する。

[0012] (本開示に係る一態様の概要)

本開示の第1態様に係る複合活物質粒子は、  
酸化物を含む酸化物相と、  
活物質を含み、前記酸化物相に分散して存在する複数の活物質ドメインと、  
、  
を備えた複合活物質粒子であって、  
前記複合活物質粒子の表層部を占める領域を第1領域と定義し、前記第1領域よりも内側に位置する領域を第2領域と定義したとき、  
前記第1領域は、前記酸化物相を含み、  
前記第2領域は、前記酸化物相および前記複数の活物質ドメインを含み、  
前記第1領域における酸素の存在比率が前記第2領域における酸素の存在比率よりも高い。

[0013] 本開示の複合活物質粒子によれば、電池の充電効率の低下を抑制できる。

[0014] 本開示の第2態様において、例えば、第1態様に係る複合活物質粒子では、前記活物質は、リチウムと合金を形成する材料を含んでいてもよい。本開示の複合活物質粒子は、活物質がリチウムと合金を形成する材料を含む場合に特に有用である。

[0015] 本開示の第3態様において、例えば、第1または第2態様に係る複合活物質粒子では、前記活物質は、単体のシリコンおよび $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) か

らなる群より選ばれる少なくとも1つを含んでいてもよい。本開示の複合活物質粒子は、活物質粒子が単体のシリコンおよび $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む場合に特に有用である。

[0016] 本開示の第4態様において、例えば、第3態様に係る複合活物質粒子では、前記酸化物相は、単体のシリコンおよび $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) を含んでいなくてもよい。本開示の複合活物質粒子は、酸化物相が単体のシリコンおよび $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) を含まない場合に特に有用である。

[0017] 本開示の第5態様において、例えば、第1から第4態様のいずれか1つに係る複合活物質粒子では、前記酸化物相は、非晶質であってもよい。本開示の複合活物質粒子は、酸化物相が非晶質である場合に特に有用である。

[0018] 本開示の第6態様において、例えば、第1から第5態様のいずれか1つに係る複合活物質粒子では、前記酸化物相は、リチウムシリケートを含んでいてもよい。本開示の複合活物質粒子は、酸化物相がリチウムシリケートを含む場合に特に有用である。

[0019] 本開示の第7態様において、例えば、第6態様に係る複合活物質粒子では、前記リチウムシリケートは、 $\text{Li}_{2y}\text{SiO}_{(2+y)}$  ( $0 < y \leq 2$ ) で表される組成を有していてもよい。以上の構成によれば、活物質の膨張および収縮が有意に吸収されうる。

[0020] 本開示の第8態様において、例えば、第3から第7態様のいずれか1つに係る複合活物質粒子では、前記第1領域におけるシリコンに対する酸素の元素比は2以上であってもよい。以上の構成によれば、電池の充電効率の低下をより抑制できる。

[0021] 本開示の第9態様において、例えば、第8態様に係る複合活物質粒子では、前記第2領域におけるシリコンに対する酸素の元素比は1.5以下であってもよい。以上の構成によれば、電池の充電効率の低下をより抑制できる。

[0022] 本開示の第10態様に係る電池は、

正極と、

負極と、

前記正極と前記負極との間に位置する電解質層と、  
を備え、

前記負極は、第1から第9態様のいずれか1つの複合活物質粒子を含む。

[0023] 本開示の電池によれば、電池の充電効率の低下を抑制できる。

[0024] 本開示の第11態様において、例えば、第10態様に係る電池では、前記電解質層は、固体電解質を含んでいてもよい。以上の構成によれば、電池の充電効率を向上させることができる。

[0025] 本開示の第12態様に係る複合活物質粒子の製造方法は、  
活物質を含む複数の活物質ドメインが酸化物相に分散された構造を有する母体粒子の表面の少なくとも一部を前記酸化物相の構成材料で被覆することを含む。

[0026] 本開示の複合活物質粒子の製造方法によれば、電池の充電効率の低下の抑制に適した構造を有する複合活物質粒子を製造できる。

[0027] 本開示の第13態様において、例えば、第12態様に係る複合活物質粒子の製造方法では、固相法によって、前記母体粒子の前記表面の少なくとも一部を前記酸化物相の前記構成材料で被覆してもよい。以上の構成によれば、より簡易に電池の充電効率の低下の抑制に適した構造を有する複合活物質粒子を製造できる。

[0028] 本開示の第14態様において、例えば、第12態様に係る複合活物質粒子の製造方法では、前記活物質は、単体のシリコンおよび $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) からなる群より選ばれる少なくとも1つを含んでもよい。本開示の複合活物質粒子の製造方法は、活物質が単体のシリコンおよび $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む場合に特に有用である。

[0029] 本開示の第15態様において、例えば、第14態様に係る複合活物質粒子の製造方法では、前記構成材料のシリコンに対する酸素の元素比は2以上であってもよい。以上の構成によれば、電池の充電効率の低下をより抑制できる。

[0030] 本開示の第16態様において、例えば、第15態様に係る複合活物質粒子

の製造方法では、前記母体粒子のシリコンに対する酸素の元素比は1.5以下であってもよい。以上の構成によれば、電池の充電効率の低下をより抑制できる。

[0031] 以下、本開示の実施の形態が、図面を参照しながら説明される。

[0032] (実施の形態1)

図1は、実施の形態1における複合活物質粒子30の概略構成を示す断面図である。複合活物質粒子30は、酸化物相31および複数の活物質ドメイン32を備える。酸化物相31は、酸化物を含む。活物質ドメイン32は、活物質を含む。複合活物質粒子30の表層部を占める領域を第1領域35と定義し、第1領域35よりも内側に位置する領域を第2領域36と定義する。第1領域35は、酸化物相31を含む。詳細には、第1領域35は、酸化物相31の一部を含む。第2領域36は、酸化物相31および複数の活物質ドメイン32を含む。詳細には、第2領域36は、酸化物相31の残部および複数の活物質ドメイン32を含む。複合活物質粒子30において、第1領域35における酸素の存在比率は、第2領域36における酸素の存在比率よりも高い。

[0033] 第1領域35に含まれる酸素および第2領域36に含まれる酸素は、いずれも酸化物相31に含まれる酸化物に由来する。そのため、第1領域35における酸素の存在比率が第2領域36における酸素の存在比率よりも高いことは、第2領域36よりも高い比率で第1領域35に酸化物相31が存在していることを意味する。言い換えると、活物質ドメイン32が複合活物質粒子30の内部に偏在していることを意味する。このように、本実施の形態の複合活物質粒子30では、第1領域35によって、複合活物質粒子30の外表面30Sに露出した状態で存在する活物質の量が抑制されている。そのため、電池の充放電に伴って活物質が膨張および収縮しても、負極活物質層において複合活物質粒子30と後述する第1固体電解質との乖離が抑制され、界面接触が良好に維持される。その結果、電池の充電効率の低下が抑制される。

- [0034] 複合活物質粒子30における、第1領域35における酸素の存在比率および第2領域36における酸素の存在比率は、例えば、以下の走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分析(SEM-EDX分析)により求められる。まず、複合活物質粒子30の粉末を亜鉛粉とともに加圧成型してペレットを作製する。ペレットの断面をイオンミリングによって作製し、走査電子顕微鏡(SEM)を用いて観察する。断面SEM像に含まれる任意の数(例えば、10個)の複合活物質粒子30を選択する。選択した複数の複合活物質粒子30の断面について、エネルギー分散型X線分析(EDX分析)装置を用いて定量ラインスキャンを実施する。得られたスペクトルから、各複合活物質粒子30の断面について、第1領域35における酸素の存在比率(atom%)および第2領域36における酸素の存在比率(atom%)をそれぞれ算出できる。具体的には、まず、各複合活物質粒子30の断面について、第1領域35の任意の点(例えば、5点)について酸素の存在比率を測定し、それらの平均値を算出する。算出値の合計を複合活物質粒子30の個数で除することにより、第1領域35における酸素の存在比率を求めることができる。同様に、まず、各複合活物質粒子30の断面について、第2領域36の任意の点(例えば、5点)について酸素の存在比率を測定し、それらの平均値を算出する。算出値の合計を複合活物質粒子30の個数で除することにより、第2領域36における酸素の存在比率を求めることができる。
- [0035] 第1領域35における酸素の存在比率は、例えば、44atom%以上である。第1領域35における酸素の存在比率は、50atom%以上であってもよい。第1領域35における酸素の存在比率の上限は、特に限定されない。上限は、例えば、63atom%である。
- [0036] 第2領域36における酸素の存在比率は、例えば、50atom%未満である。第2領域36における酸素の存在比率は、36atom%以下であってもよい。第2領域36における酸素の存在比率の下限は、特に限定されない。下限は、例えば、23atom%である。
- [0037] 複数の活物質ドメイン32のそれぞれは、複合活物質粒子30に比べて十

分に小さく、酸化物相 31 に均一に分散して存在している。そのため、複合活物質粒子 30 の断面に対して定量ラインスキャンをどの方向で実施しても、第 1 領域 35 における酸素の存在比率および第 2 領域 36 における酸素の存在比率は、ほぼ一定の値となりうる。

[0038] 複合活物質粒子 30 は、少なくとも 1 つの活物質ドメイン 32 を通るように切断したときの断面であって、複合活物質粒子 30 の外表面 30S に露出している活物質ドメイン 32 が存在していない断面を有していてもよい。

[0039] 第 1 領域 35 は、複合活物質粒子 30 の表層部を占める領域である。複合活物質粒子 30 の表層部とは、例えば、複合活物質粒子 30 の外表面 30S から内部に向かって 500 nm 以内の領域である。

[0040] 少なくとも 1 つの活物質ドメイン 32 を通るように切断することによって得られる複合活物質粒子 30 の断面において、複合活物質粒子 30 の外表面 30S と上記断面の重心 G とを結ぶ最短直線を直線 L と定義する。このとき、第 1 領域 35 は、重心 G を中心とし、かつ、直線 L の重心 G から 90% の長さを半径とする円と外表面 30S との間に位置する領域であってもよい。

[0041] 少なくとも 1 つの活物質ドメイン 32 を通るように切断することによって得られる複合活物質粒子 30 の断面において、全ての活物質ドメイン 32 を包囲する仮想的な円の外側に酸化物相 31 の一部が存在していてもよい。

[0042] 第 1 領域 35 は、第 2 領域 36 を一様に被覆していてもよい。すなわち、第 1 領域 35 によって複合活物質粒子 30 の外表面 30S が形成されていてもよい。以上の構成によれば、第 1 領域 35 によって、複合活物質粒子 30 の外表面 30S に露出した状態で存在する活物質の量が更に減らされる。そのため、電池の充放電に伴って活物質が膨張および収縮しても、負極活物質層において複合活物質粒子 30 と後述する第 1 固体電解質との乖離がより抑制され、界面接触がより良好に維持される。

[0043] 第 1 領域 35 は、第 2 領域 36 の一部のみを被覆していてもよい。すなわち、第 1 領域 35 によって複合活物質粒子 30 の外表面 30S の一部が形成されていてもよい。

- [0044] 第1領域35の厚さは均一であってもよく、均一でなくてもよい。
- [0045] 第1領域35は、酸化物相31に加えて活物質ドメイン32を含んでいてもよい。
- [0046] 第1領域35は、酸化物相31のみから構成されていてもよい。言い換えると、第1領域35は、例えば、混入が不可避的な不純物を除いて、第1領域35の全体に対する質量割合で酸化物相31を100%含んでいてもよい。
- [0047] 酸化物相31は、明確な粒界を持たない連続した相であってもよい。
- [0048] 酸化物相31は、第1酸化物相311と第1酸化物相311よりも内側に位置する第2酸化物相312とから構成されていてもよい。複数の活物質ドメイン32は、第2酸化物相312に分散していてもよい。この場合、第1酸化物相311は第1領域35に含まれる。第2酸化物相312は第2領域36に含まれる。
- [0049] 第1領域35は、第1酸化物相311から構成されていてもよい。第2領域36は、第2酸化物相312および複数の活物質ドメイン32から構成されていてもよい。
- [0050] 複数の活物質ドメイン32に含まれる活物質の質量M1に対する第2酸化物相312の質量M2の比率 ( $M2/M1$ ) は、 $0.5 \leq M2/M1 \leq 1$  を満たしてもよい。比率 ( $M2/M1$ ) を適切に調整することによって、活物質の膨張および収縮を第2酸化物相312で有意に吸収することができる。
- [0051] 複合活物質粒子30の質量M3に対する第1酸化物相311の質量M4の比率 ( $M4/M3$ ) は、 $0.1 \leq M4/M3 \leq 0.5$  を満たしてもよい。比率 ( $M4/M3$ ) を適切に調整することによって、第1酸化物相311により活物質の膨張および収縮を有意に抑制することができる。
- [0052] 複合活物質粒子30の断面を観察したとき、第2領域36の占める面積は第1領域35の占める面積よりも大きくてもよい。例えば、酸化物相31がリチウムシリケート相である場合、リチウムシリケート相に含まれるリチウムシリケートは電子伝導性を有していない。しかし、第2領域36の占める

面積が第1領域35の占める面積よりも大きければ、第2領域36に含まれる活物質により、十分な電子伝導性を確保できる。

[0053] 活物質ドメイン32は、金属イオンを吸蔵かつ放出する特性を有する活物質を含む。活物質ドメイン32に含まれる活物質は、リチウムと合金を形成する材料を含んでいてもよい。このような材料としては、リチウムと合金を形成する単体金属、リチウムと合金を形成する金属を含む化合物などが挙げられる。単体金属としては、シリコン、スズ、ゲルマニウム、ビスマスなどが挙げられる。リチウムと合金を形成する金属を含む化合物としては、酸化物、炭化物、窒化物、珪化物、硫化物、燐化物等が挙げられる。

[0054] 活物質ドメイン32は、活物質として、単体のシリコンおよび $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) からなる群より選ばれる少なくとも1つを含んでいてもよい。本実施の形態の複合活物質粒子30は、活物質が単体のシリコンおよび $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む場合に特に有用である。活物質は、単体のシリコンであってもよい。

[0055] 活物質ドメイン32が、活物質として、単体のシリコンおよび $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む場合、第1領域35におけるシリコンに対する酸素の元素比は2以上であってもよく、3以上であってもよい。以上の構成によれば、電池の充電効率の低下をより抑制できる。第1領域35におけるシリコンに対する酸素の元素比の上限は、特に限定されない。上限は、例えば、5である。

[0056] 活物質ドメイン32が、活物質として、単体のシリコンおよび $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む場合、第2領域36におけるシリコンに対する酸素の元素比は2未満であってもよく、1.5以下であってもよい。以上の構成によれば、電池の充電効率の低下をより抑制できる。第2領域36におけるシリコンに対する酸素の元素比の下限は、特に限定されない。下限は、例えば、0.9である。

[0057] シリコンに対する酸素の元素比は、先に説明した方法によって求めることができる。具体的には、まず、先に説明した方法により、任意の数（例えば

、10個)の複合活物質粒子30の断面について、エネルギー分散型X線分析(EDX分析)装置を用いて定量ラインスキャンを実施する。得られたスペクトルから、各複合活物質粒子30の断面について、第1領域35の任意の点(例えば、5点)について酸素の存在比率およびシリコンの存在比率を測定し、シリコンに対する酸素の元素比を求め、それらの平均値を算出する。算出値の合計を複合活物質粒子30の個数で除することにより、第1領域35におけるシリコンに対する酸素の元素比を求めることができる。同様に、各複合活物質粒子30の断面について、第2領域36の任意の点(例えば、5点)について酸素の存在比率およびシリコンの存在比率を測定し、シリコンに対する酸素の元素比を求め、それらの平均値を算出する。算出値の合計を複合活物質粒子30の個数で除することにより、第2領域36におけるシリコンに対する酸素の元素比を求めることができる。

[0058] 活物質ドメイン32は、単体のシリコンでできた粒子であってもよい。この場合、シリコン粒子におけるシリコンの純度は特に限定されず、例えば、99%(2N)以上である。シリコン粒子は、単結晶シリコン粒子であってもよく、多結晶シリコン粒子であってもよい。

[0059] 活物質ドメイン32の大きさは特に限定されない。活物質ドメイン32は、ナノオーダーの大きさを有していてもよい。活物質ドメイン32の平均粒径は、例えば、0.01 $\mu\text{m}$ 以上3 $\mu\text{m}$ 以下である。活物質ドメイン32の平均粒径は、例えば、次の方法によって算出することができる。例えば、複合活物質粒子30の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)または透過型電子顕微鏡(TEM)で観察し、SEM像またはTEM像における特定の活物質ドメイン32の面積を画像処理にて算出する。算出された面積に等しい面積を有する円の直径をその特定の活物質ドメイン32の直径とみなす。任意の個数(例えば10個)の活物質ドメイン32の直径を算出し、それらの平均値を活物質ドメイン32の平均粒径とみなす。

[0060] 活物質ドメイン32には、粒子とは言い難い形状を有する活物質ドメインとして存在していてもよい。図1では、活物質ドメイン32が概ね一定の

大きさを有する。しかし、例えば、いくつかの活物質粒子が合体して比較的大きい活物質ドメイン32が形成されていてもよい。場合によって、活物質ドメイン32と酸化物相31（第1酸化物相311）とがまだら模様を呈していてもよい。活物質ドメイン32の形状も特に限定されない。活物質ドメイン32は、例えば、球状、楕円球、鱗片状などの形状を有する。

[0061] 酸化物相31は、単体のシリコンおよび $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) を含んでいなくてもよい。本実施の形態の複合活物質粒子30は、酸化物相31が単体のシリコンおよび $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) を含まない場合に特に有用である。

[0062] 酸化物相31は、非晶質であってもよい。本開示において、「非晶質」とは、結晶化度が実質的に0%（具体的には、0.1%未満）であることを指し、X線回析スペクトラムにおいて、非晶質ハローのみが認められ、結晶質ピークが認められないことをいう。

[0063] 酸化物相31は、リチウムシリケートを含んでいてもよい。本実施の形態の複合活物質粒子30は、酸化物相31がリチウムシリケートを含む場合に特に有用である。リチウムシリケートはリチウムイオン伝導性を有し、かつ、電池の充電時に膨張しないためである。酸化物相31は、リチウムシリケート相であってもよい。

[0064] リチウムシリケートは、 $\text{Li}_{2y}\text{SiO}_{(2+y)}$  ( $0 < y \leq 2$ ) で表される組成を有する。酸化物相31がリチウムシリケート相である場合、リチウムシリケート相である第1酸化物相311に複数の活物質ドメイン32が内包されている。このような組成を有するリチウムシリケートによって、活物質ドメイン32の膨張および収縮が有意に吸収されうる。結晶性のリチウムシリケートの具体的な組成としては、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  ( $y = 2$ )、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  ( $y = 1$ )、および $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  ( $y = 1/2$ ) が挙げられる。リチウムシリケート相は、単一の組成のリチウムシリケートを含んでいてもよく、複数の組成のリチウムシリケートを含んでいてもよい。リチウムシリケートは、非晶質であってもよい。非晶質のリチウムシリケートにおいては、複数の組成のリチウムシリケートが複合化することによって、上記した「y」が $1/2$ 、1お

よび2以外の値をとりうる。

[0065] リチウムシリケートとして、例えば、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、および $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ が挙げられる。リチウムシリケートは、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、および $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ からなる群より選ばれる少なくとも1つを含んでいてもよい。リチウムシリケートは、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ を含んでいてもよい。リチウムシリケートは、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ であってもよい。

[0066] 酸化物相31がリチウムシリケート相である場合、第1酸化物相311の組成は、第2酸化物相312の組成と同じであってもよく、異なってもよい。

[0067] 複合活物質粒子30は、例えば、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下の範囲に平均粒径を有する。複合活物質粒子30の平均粒径も、活物質ドメイン32の平均粒径の測定方法と同じ方法によって測定されうる。複合活物質粒子30の平均粒径が適切に調整されていると、負極において、複合活物質粒子30と後述する第1固体電解質とが良好な分散状態を形成できる。これにより、電池の充放電特性が向上する。また、複合活物質粒子30内のリチウム拡散が速くなる。このため、電池が高出力で動作しうる。

[0068] 複合活物質粒子30の質量に対する活物質ドメイン32の質量の比率は、例えば、30%以上70%以下である。

[0069] 複合活物質粒子30の製造方法について、説明する。

[0070] 複合活物質粒子30の製造方法は、活物質を含む複数の活物質ドメイン32が酸化物相31に分散された構造を有する母体粒子20の表面20Sの少なくとも一部を酸化物相31の構成材料で被覆することを含む。

[0071] 図3は、複合活物質粒子30の製造方法の一例を示すフローチャートである。複合活物質粒子30は、フローチャートに示す各工程により製造されてもよい。

[0072] 最初に、活物質を含む複数の活物質ドメイン32が酸化物相31に分散された構造を有する母体粒子20を準備する（工程S1）。図2は、母体粒子20の概略構成を示す断面図である。例えば、活物質ドメイン32の材料と

してシリコン粒子を用い、酸化物相 31 の材料としてリチウムシリケートを用いる。この場合、工程 S1 は以下のように行われる。まず、シリコン粉末およびリチウムシリケート粉末を準備する。これらを所定の比率で混合して原料粉末を得る。メカニカルロイングのような方法によって原料粉末を処理する。これにより、母体粒子 20 が得られる。所定の目開きのメッシュ又は篩を使用して母体粒子 20 を処理することで、所望の平均粒径を持つ母体粒子 20 の粉末が得られる。

[0073] 次に、母体粒子 20 の表面 20S の少なくとも一部を酸化物相 31 の構成材料で被覆する（工程 S2）。母体粒子 20 の表面 20S の少なくとも一部を酸化物相 31（リチウムシリケート相）の構成材料で被覆する方法は、特に限定されない。液相法、気相法、または固相法のいずれの方法で被覆してもよい。取り扱いが容易であることから、固相法が好適に用いられる。固相法としては、例えば、固相反応法が挙げられる。液相法としては、共沈法、ゾルゲル法、水熱反応法などが挙げられる。気相法としては、スパッタリング法、CVD法などが挙げられる。

[0074] （実施の形態 2）

図 4 は、実施の形態 2 における電池 100 の概略構成を示す断面図である。電池 100 は、正極 220、負極 210、および電解質層 13 を備える。

[0075] 正極 220 は、正極活物質層 17 および正極集電体 18 を有する。正極活物質層 17 は、電解質層 13 と正極集電体 18 との間に配置されている。正極活物質層 17 は、正極集電体 18 に電氣的に接触している。

[0076] 正極集電体 18 は、正極活物質層 17 から電力を集める機能を有する部材である。正極集電体 18 の材料としては、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス、銅、ニッケルなどが挙げられる。正極集電体 18 は、アルミニウムまたはアルミニウム合金で作られていてもよい。正極集電体 18 の寸法、形状などは、電池 100 の用途に応じて適宜選択されうる。

[0077] 正極活物質層 17 は、正極活物質と固体電解質とを含む。正極活物質としては、リチウムイオンなどの金属イオンを吸蔵かつ放出する特性を有する材

料が用いられうる。正極活物質としては、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属フッ化物、ポリアニオン材料、フッ素化ポリアニオン材料、遷移金属硫化物、遷移金属オキシ硫化物、遷移金属オキシ窒化物などが用いられうる。リチウム含有遷移金属酸化物の例は、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ 、および $\text{LiCoO}_2$ である。特に、正極活物質として、リチウム含有遷移金属酸化物を用いた場合には、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。

[0078] 本開示において、化学式中の表記「(A, B, C)」は、「A、B、およびCからなる群より選ばれる少なくとも1つ」を意味する。例えば、「(Ni, Co, Al)」は、「Ni、CoおよびAlからなる群より選ばれる少なくとも1つ」と同義である。他の元素の場合でも同様である。

[0079] 正極活物質は、例えば、粒子の形状を有する。正極活物質の粒子の形状は特に限定されない。正極活物質の粒子の形状は、針状、球状、楕円球状または鱗片状でありうる。

[0080] 正極活物質の粒子のメジアン径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $100\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。正極活物質の粒子のメジアン径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上の場合、正極220において、正極活物質と固体電解質とが、良好な分散状態を形成しうる。この結果、電池100の充放電特性が向上する。正極活物質の粒子のメジアン径が $100\ \mu\text{m}$ 以下の場合、正極活物質の粒子内のリチウム拡散が速くなる。このため、電池100が高出力で動作しうる。

[0081] 正極220の固体電解質としては、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、ハロゲン化物固体電解質、高分子固体電解質および錯体水素化物固体電解質からなる群より選ばれる少なくとも1つを用いてもよい。酸化物固体電解質は、優れた高電位安定性を有する。酸化物固体電解質を用いることで、電池100の充電効率をより向上させることができる。

[0082] 正極220において、正極活物質と固体電解質との体積比率「 $v_1 : 100 - v_1$ 」について、 $30 \leq v_1 \leq 95$ が満たされてもよい。 $30 \leq v_1$ が満たされる場合、電池100のエネルギー密度が十分に確保される。また、

- v  $1 \leq 95$  が満たされる場合、電池 100 の高出力での動作が可能となる。
- [0083] 正極 220 の厚みは、 $10 \mu\text{m}$  以上かつ  $500 \mu\text{m}$  以下であってもよい。正極 220 の厚みが  $10 \mu\text{m}$  以上である場合、電池 100 のエネルギー密度が十分に確保される。正極 220 の厚みが  $500 \mu\text{m}$  以下である場合、電池 100 の高出力での動作が可能となる。
- [0084] 正極 220 に含まれた固体電解質の形状は、特に限定されない。固体電解質の形状は、例えば、針状、球状、楕円球状などであってもよい。例えば、固体電解質の形状は、粒子状であってもよい。
- [0085] 正極 220 に含まれた固体電解質の形状が粒子状（例えば、球状）の場合、固体電解質の粒子のメジアン径は、 $100 \mu\text{m}$  以下であってもよい。メジアン径が  $100 \mu\text{m}$  以下の場合、正極活物質と固体電解質とが、正極 220 において良好な分散状態を形成しうる。このため、電池 100 の充放電特性が向上する。
- [0086] 本明細書において、「メジアン径」は、体積基準の粒度分布における累積体積が 50% に等しい場合の粒径を意味する。体積基準の粒度分布は、例えば、レーザー回折式測定装置または画像解析装置により測定される。
- [0087] 正極活物質層 17 は、電子伝導性を高める目的で、導電助剤を含んでもよい。導電助剤としては、例えば、天然黒鉛または人造黒鉛のグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維または金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウムなどの金属粉末類、酸化亜鉛またはチタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子化合物などが用いられうる。炭素導電助剤を用いた場合、低コスト化を図ることができる。
- [0088] 電解質層 13 は、正極 220 と負極 210 との間に位置している。電解質層 13 は、電解質を含む層である。電解質は、例えば、リチウムイオン伝導性を有する固体電解質である。電解質層 13 は、固体電解質層でありうる。以下、電解質層 13 に含まれる固体電解質を第 2 固体電解質と称する。

- [0089] 電解質層13は、第2固体電解質として、ハロゲン化物固体電解質、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、高分子固体電解質および錯体水素化物固体電解質からなる群より選ばれる少なくとも1つを含んでいてもよい。
- [0090] 電解質層13は、多層構造を有していてもよい。この場合、負極210に接する層の材料の組成は、正極220に接する層の材料の組成と異なってもよい。負極210に接する層は、還元耐性に優れた硫化物固体電解質で作られていてもよい。正極220に接する層は、酸化耐性に優れたハロゲン化物固体電解質で作られていてもよい。
- [0091] 電解質層13に含まれた第2固体電解質の形状は、特に限定されない。第2固体電解質の形状は、例えば、針状、球状、楕円球状などであってもよい。例えば、第2固体電解質の形状は、粒子状であってもよい。
- [0092] 電解質層13に含まれた第2固体電解質の形状が粒子状（例えば、球状）の場合、第2固体電解質の粒子のメジアン径は、100 $\mu\text{m}$ 以下であってもよい。メジアン径が100 $\mu\text{m}$ 以下の場合、第2固体電解質が、電解質層13において良好な分散状態を形成しうる。このため、電池100の充放電特性が向上する。
- [0093] 電解質層13の厚みは、1 $\mu\text{m}$ 以上かつ300 $\mu\text{m}$ 以下であってもよい。電解質層13の厚みが1 $\mu\text{m}$ 以上の場合には、正極220と負極210との間の短絡を確実に防止できる。電解質層13の厚みが300 $\mu\text{m}$ 以下の場合には、電池100が高出力での動作を実現しうる。
- [0094] 負極210は、負極活物質層11および負極集電体12を備える。負極活物質層11は、電解質層13と負極集電体12との間に配置されている。負極活物質層11は、負極集電体12に電氣的に接触している。
- [0095] 負極集電体12は、負極活物質層11から電力を集める機能を有する部材である。負極集電体12の材料としては、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス、銅、ニッケルなどが挙げられる。負極集電体12は、ニッケルで作られていてもよい。負極集電体12の寸法、形状などは、電池100の用途に応じて適宜選択されうる。

[0096] 図5は、負極210および負極活物質層11の詳細な構成を示す断面図である。負極活物質層11は、負極活物質としての実施の形態1の複合活物質粒子30を含む。

[0097] 負極活物質層11は、固体電解質をさらに含んでいてもよい。以下、負極活物質層11に含まれる固体電解質を第1固体電解質40と称する。第1固体電解質40は、実施の形態1の複合活物質粒子30における酸化物相31に含まれる酸化物と異なる組成を有していてもよい。第1固体電解質40は、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、ハロゲン化物固体電解質、高分子固体電解質および錯体水素化物固体電解質からなる群より選ばれる少なくとも1つが使用されうる。第1固体電解質40は、硫化物固体電解質であってもよい。

[0098] 負極活物質層11が第1固体電解質40を含む場合、言い換えると、電池100が固体電池である場合、複合活物質粒子30の活物質ドメイン32に含まれる活物質がシリコン粒子であると、シリコン粒子の膨張および収縮のスペースが限られる。そのため、充電効率の観点から、シリコン粒子を負極活物質層11に直接分散させて使用することは容易ではない。したがって、実施の形態1の複合活物質粒子30は、負極活物質層11が第1固体電解質40を含む場合に特に有用である。

[0099] 硫化物固体電解質としては、 $Li_2S-P_2S_5$ 、 $Li_2S-SiS_2$ 、 $Li_2S-B_2S_3$ 、 $Li_2S-GeS_2$ 、 $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$ 、 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ などが用いられうる。これらに、 $LiX$ 、 $Li_2O$ 、 $MO_q$ 、 $Li_pMO_q$ などが添加されてもよい。ここで、「 $LiX$ 」における元素Xは、F、Cl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも1つである。「 $MO_q$ 」および「 $Li_pMO_q$ 」における元素Mは、P、Si、Ge、B、Al、Ga、In、Fe、およびZnからなる群より選ばれる少なくとも1つである。「 $MO_q$ 」および「 $Li_pMO_q$ 」におけるpおよびqは、それぞれ独立な自然数である。

[0100] 酸化物固体電解質としては、例えば、 $LiTi_2(PO_4)_3$ およびその元素置換体を代表とするNASICON型固体電解質、 $(LaLi)TiO_3$ 系のペ

ロブスカイト型固体電解質、 $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{LiGeO}_4$  およびその元素置換体を代表とするLISICON型固体電解質、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  およびその元素置換体を代表とするガーネット型固体電解質、 $\text{Li}_3\text{N}$  およびそのH置換体、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  およびそのN置換体、 $\text{LiBO}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$  などのLi-B-O化合物を含むベース材料に $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  などの材料が添加されたガラスまたはガラスセラミックスなどが用いられうる。

[0101] 高分子固体電解質としては、例えば、高分子化合物と、リチウム塩との化合物が用いられうる。高分子化合物はエチレンオキシド構造を有していてもよい。エチレンオキシド構造を有することで、高分子化合物はリチウム塩を多く含有することができるので、イオン導電率をより高めることができる。リチウム塩としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$  などが使用されうる。リチウム塩として、これらから選ばれる1つのリチウム塩が単独で使用されてもよいし、これらから選ばれる2つ以上のリチウム塩の混合物が使用されてもよい。

[0102] 錯体水素化物固体電解質としては、例えば、 $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ 、 $\text{LiBH}_4\text{-P}_2\text{S}_5$  などが用いられうる。

[0103] ハロゲン化物固体電解質は、例えば、下記の組成式(1)により表される。組成式(1)において、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、および $\gamma$ は、それぞれ独立して、0より大きい値である。Mは、Li以外の金属元素および半金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む。Xは、F、Cl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも1つを含む。

[0104]  $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{X}_\gamma \cdots$  式(1)

[0105] 半金属元素は、B、Si、Ge、As、Sb、およびTeを含む。金属元素は、水素を除く周期表1族から12族に含まれる全ての元素、ならびに、B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S、およびSeを除く13族から16族に含まれる全ての元素を含む。金属元素は、ハロゲン化

合物と無機化合物を形成した際にカチオンとなりうる元素群である。

- [0106] ハロゲン化物固体電解質として、 $Li_3YX_6$ 、 $Li_2MgX_4$ 、 $Li_2FeX_4$ 、 $Li(Al, Ga, In)X_4$ 、 $Li_3(Al, Ga, In)X_6$ などが用いられる。ハロゲン化物固体電解質は、優れたイオン伝導性を示す。
- [0107] 上記した各固体電解質は、負極210だけでなく、上述の正極220の固体電解質および電解質層13の第2固体電解質にも使用可能である。
- [0108] 負極210における複合活物質粒子30と第1固体電解質40との体積比率が「 $v2 : 100 - v2$ 」で表されるとき、複合活物質粒子30の体積比率 $v2$ は、 $30 \leq v2 \leq 95$ を満たしてもよい。 $30 \leq v2$ が満たされる場合、電池100のエネルギー密度が十分に確保される。また、 $v2 \leq 95$ が満たされる場合、電池100の高出力での動作が可能となる。
- [0109] 負極210に含まれた第1固体電解質40の形状は、特に限定されない。第1固体電解質40の形状は、例えば、針状、球状、楕円球状などであってもよい。例えば、第1固体電解質40の形状は、粒子状であってもよい。
- [0110] 負極210に含まれた第1固体電解質40の形状が粒子状（例えば、球状）の場合、第1固体電解質40の粒子のメジアン径は、 $100 \mu m$ 以下であってもよい。メジアン径が $100 \mu m$ 以下の場合、複合活物質粒子30と第1固体電解質40が、負極210において良好な分散状態を形成しうる。このため、電池100の充放電特性が向上する。
- [0111] 第1固体電解質40の粒子のメジアン径は、複合活物質粒子30のメジアン径よりも小さくてもよい。これにより、複合活物質粒子30と第1固体電解質40とが良好な分散状態を形成できる。
- [0112] 負極210の厚みは、 $10 \mu m$ 以上かつ $500 \mu m$ 以下であってもよい。負極210の厚みが $10 \mu m$ 以上である場合、電池100のエネルギー密度が十分に確保される。負極210の厚みが $500 \mu m$ 以下である場合、電池100の高出力での動作が可能となる。
- [0113] 負極活物質層11は、電子伝導性を高める目的で、導電助剤50を含んでもよい。導電助剤としては、正極活物質層17に含まれていてもよい導電助

剤50として列挙した材料を使用することができる。

[0114] 正極活物質層17、電解質層13、および負極活物質層11からなる群より選ばれる少なくとも1つには、リチウムイオンの授受を容易にし、かつ、電池100の出力特性を向上する目的で、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、高分子固体電解質、および錯体水素化物固体電解質からなる群より選ばれる少なくとも1つが含まれてもよい。硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、ハロゲン化物固体電解質、高分子固体電解質、および錯体水素化物固体電解質としては、負極210の第1固体電解質40として挙げた硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、ハロゲン化物固体電解質、高分子固体電解質、および錯体水素化物固体電解質を用いることができる。

[0115] 正極活物質層17、電解質層13、および負極活物質層11からなる群より選ばれる少なくとも1つには、リチウムイオンの授受を容易にし、電池の出力特性を向上する目的で、非水電解液、ゲル電解質、またはイオン液体が含まれていてもよい。

[0116] 非水電解液は、非水溶媒と非水溶媒に溶けたリチウム塩とを含む。非水溶媒としては、環状炭酸エステル溶媒、鎖状炭酸エステル溶媒、環状エーテル溶媒、鎖状エーテル溶媒、環状エステル溶媒、鎖状エステル溶媒、フッ素溶媒などが挙げられる。環状炭酸エステル溶媒としては、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。鎖状炭酸エステル溶媒としては、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。環状エーテル溶媒としては、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。鎖状エーテル溶媒としては、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。環状エステル溶媒としては、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどが挙げられる。鎖状エステル溶媒としては、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、フルオロジメチレンカーボネートなどが挙げられる。非水溶

媒として、これらから選ばれる1つの非水溶媒が単独で使用されてもよいし、これらから選ばれる2つ以上の非水溶媒の混合物が使用されてもよい。非水電解液には、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、およびフルオロジメチレンカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1つのフッ素溶媒が含まれていてもよい。

[0117] リチウム塩としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ などが挙げられる。リチウム塩として、これらから選ばれる1つのリチウム塩が単独で使用されてもよく、これらから選ばれる2つ以上のリチウム塩の混合物が使用されてもよい。リチウム塩の濃度は、例えば、0.5から2 mol / リットルの範囲にある。

[0118] ゲル電解質は、ポリマー材料に非水電解液を含ませたものを用いることができる。ポリマー材料として、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、およびエチレンオキシド結合を有するポリマーからなる群より選ばれる少なくとも1つが使用されてもよい。

[0119] イオン液体を構成するカチオンは、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の脂肪族鎖状4級塩類、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の脂肪族環状アンモニウム、ピリジニウム類、イミダゾリウム類などの含窒ヘテロ環芳香族カチオンなどであってもよい。イオン液体を構成するアニオンは、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)^-$ 、 $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ などであってもよい。イオン液体はリチウム塩を含有してもよい。

[0120] 正極活物質層17、電解質層13、および負極活物質層11からなる群よ

り選ばれる少なくとも1つには、粒子同士の密着性を向上させる目的で、結着剤が含まれてもよい。結着剤は、電極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。結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルフォン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。また、結着剤としては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸、ヘキサジエンより選ばれる2つ以上の材料の共重合体が用いられうる。また、これらから選ばれた2つ以上が混合されて、結着剤として用いられてもよい。

[0121] 複合活物質粒子30を用いた電池100は、例えば、下記の方法によって製造されうる。

[0122] セラミックス製の型に固体電解質の粉末を投入する。固体電解質の粉末を加圧して電解質層13を形成する。電解質層13の一方の側に、負極材料の粉末を投入する。負極材料の粉末を加圧して電解質層13の上に負極活物質層11を形成する。負極材料は、複数の複合活物質粒子30および固体電解質40を含んでいる。負極材料は、導電助剤50を含んでいてもよい。電解質層13のもう一方の側に、正極材料の粉末を投入する。正極材料の粉末を加圧して正極活物質層17を形成する。これにより、負極活物質層11、電解質層13、および正極活物質層17を備える発電要素が得られる。

[0123] 発電要素の上下に集電体12および18をそれぞれ配置し、集電体12お

よび18にそれぞれ集電リードを付設する。これにより、電池100が得られる。

[0124] 複合活物質粒子30を用いた電池100は、湿式法によっても製造されうる。湿式法では、例えば、複数の複合活物質粒子30および固体電解質40を含む負極スラリーを集電体に塗布して塗膜を形成する。次に、120℃以上の温度に加熱したロールまたは平板プレスに塗膜を通して加圧する。これにより、負極210が得られる。同様の方法により電解質層13および正極220を作製する。次に、負極210、電解質層13、および正極220をこの順に積層する。これにより、電池100が得られる。

[0125] 本実施の形態における電池100は、コイン型、円筒型、角型、シート型、ボタン型、扁平型、積層型などの種々の形状の電池として構成されうる。

[0126] なお、本発明は上記実施の形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

## 実施例

[0127] 以下、実施例および比較例を用いて、本開示の詳細が説明される。

[0128] [硫化物固体電解質の作製]

露点-60℃以下のAr雰囲気グローブボックス内で、 $Li_2S$ と $P_2S_5$ とをモル比で $Li_2S : P_2S_5 = 75 : 25$ となるように秤量した。これらを乳鉢で粉碎して混合して混合物を得た。その後、遊星型ボールミル（フリッチェ社製、P-7型）を用い、10時間、510rpmの条件で混合物をミリング処理することで、ガラス状の固体電解質を得た。ガラス状の固体電解質を、不活性雰囲気中、270度、2時間の条件で熱処理した。これにより、ガラスセラミックス状の硫化物固体電解質である $Li_2S - P_2S_5$ 粉末を得た。以下、 $Li_2S - P_2S_5$ 粉末を単に「LPS」と称することがある。

[0129] 《実施例1》

[複合活物質粒子の作製]

活物質として、Si粉末（3N、 $2.5\mu\text{m}$ 粉碎品）を準備した。酸化物として、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 粉末（2N、 $10\mu\text{m}$ 粉碎品）を準備した。Si粉末と $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 粉末とを質量比でSi粉末： $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 粉末=6：4となるように秤量した。これらを露点 $-60^\circ\text{C}$ 以下のAr雰囲気グローブボックス内で混合して第1混合粉末を得た。遊星ボールミル（フリッチェ社製、P-7型）のポッド（SUS製、容積 $45\text{mL}$ ）に第1混合粉末を充填した。ポッドにSUS製ボール（直径 $5\text{mm}$ ）を $60\text{g}$ 入れて蓋を閉め、 $600\text{rpm}$ 、48時間の条件で第1混合粉末を粉碎処理した。その後、処理粉末を目開き $45\mu\text{m}$ のメッシュに通して粗大粒子を除去した。さらに、目開きの小さい篩を用いて細かい粒子を除去し、粉末の平均粒径を概ね $20\mu\text{m}$ に調整した。これにより、母体粒子を得た。

[0130] 次に、最終的な複合活物質粒子におけるSiの含有比率が質量比で50%となるように母体粒子に対して $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 粉末をさらに追加して第2混合粉末を得た。遊星ボールミル（フリッチェ社製、P-7型）のポッド（SUS製、容積 $45\text{mL}$ ）に第2混合粉末を充填した。ポッドにジルコニア製ボール（直径 $5\text{mm}$ ）を $40\text{g}$ 入れて蓋を閉め、 $400\text{rpm}$ 、72時間の条件で処理し、母体粒子を被覆した。これにより、実施例1の複合活物質粒子を得た。

[0131] 実施例1の複合活物質粒子は、図1を参照して説明した構造を有していた。

[0132] （酸素原子の割合の測定）

実施例1の複合活物質粒子の第1領域における酸素の存在比率および第2領域における酸素の存在比率は、以下の方法により測定した。

[0133] まず、複合活物質粒子の粉末を亜鉛粉（シグマアルドリッチ社製）とともに油圧シリンダー（理研機器社製）を用いて圧力 $800\text{Mpa}$ で加圧成型してペレットを作製した。イオンミリング装置（日立ハイテクノロジーズ社製、ArBladeR5000）を用いて、作製したペレットの断面を露出させた。

[0134] 次に、走査型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ社製）を用いて露出させた断面を観察した。断面SEM像に含まれる任意の10個の複合活物質粒子を選択し、選択した10個の複合活物質粒子の断面について、エネルギー分散型X線分析装置（オックスフォード・インストゥルメンツ社製）を用いて定量ラインスキャンを実施した。得られたスペクトルから、上述した方法により、第1領域におけるシリコンに対する酸素の元素比および第2領域におけるシリコンに対する酸素の元素比を求めた。具体的には、まず、各複合活物質粒子の断面について、第1領域の任意の5点について酸素の存在比率およびシリコンの存在比率を測定し、シリコンに対する酸素の元素比を求め、それらの平均値を算出した。算出値の合計を複合活物質粒子の個数である10で除することにより、第1領域におけるシリコンに対する酸素の元素比を求めた。同様に、まず、各複合活物質粒子の断面について、第2領域の任意の5点について酸素の存在比率およびシリコンの存在比率を測定し、シリコンに対する酸素の元素比を求め、それらの平均値を算出した。算出値の合計を複合活物質粒子の個数である10で除することにより、第2領域におけるシリコンに対する酸素の元素比を求めた。

[0135] 実施例1の複合活物質粒子において、第1領域におけるシリコンに対する酸素の元素比は2であり、第2領域におけるシリコンに対する酸素の元素比は1.2であった。これにより、実施例1の複合活物質粒子では、第2領域よりも外側に位置する第1領域により多くのリチウムシリケート相が含まれていることが確認できた。なお、実施例1では、母体粒子の酸化物相（第2酸化物相）と被覆層の酸化物相（第1酸化物相）とで同じリチウムシリケート（ $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ）を用いているため、断面SEM像において目視により第2領域と第1領域とを判別することは難しかった。

[0136] [負極材料の作製]

第1固体電解質としてLPSを用いた。露点 $-60^\circ\text{C}$ 以下のAr雰囲気グローブボックス内で、実施例1の複合活物質粒子とLPSとを7:3の質量比で混合して混合物を得た。混合物に対して10質量%のVGCF-H（

昭和電工社製)を加えて混合した。これにより、実施例1の負極材料を得た。  
。「V G C F」は、昭和電工社の登録商標である。

[0137] [正極材料の作製]

露点 $-60^{\circ}\text{C}$ 以下のAr雰囲気グローブボックス内で、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})\text{O}_2$ とLPSとを7:3の質量比で混合した。これにより、正極材料を得た。正極材料は、実施例および比較例に共通である。

[0138] [二次電池の作製]

まず、絶縁性外筒の中に4mgのLPSおよび10mgの負極材料を入れ、これらを360MPaの圧力で加圧成型することで、負極活物質層と電解質層との積層体を得た。

[0139] 次に、負極活物質層の上に銅箔(厚み $12\mu\text{m}$ )を積層させた。これらを360MPaの圧力で加圧成型することで、実施例1の負極を得た。

[0140] 実施例1の負極は、図5を参照して説明した構造を有していた。

[0141] 次に、電解質層の上に100mgの正極材料を積層させ、これらを360MPaの圧力で加圧成型することで、負極、電解質層、および正極活物質層を含む積層体を得た。

[0142] 次に、正極活物質層の上にアルミ箔を積層した。これらを360MPaの圧力で加圧成型することで、正極、電解質層、および負極からなる積層体を得た。

[0143] 次に、積層体の上下にステンレス鋼集電体を配置し、集電体に集電リードを取り付けた。

[0144] 最後に、絶縁性フェルールを用いて絶縁性外筒を密閉し、絶縁性外筒の内部を外気雰囲気から遮断することで、実施例1の電池を作製した。

[0145] 《比較例1》

[複合活物質粒子の作製]

活物質および酸化物として、実施例1と同じものを用いた。Si粉末と $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 粉末とを質量比でSi粉末: $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 粉末=1:1となるように秤量した。これらを露点 $-60^{\circ}\text{C}$ 以下のAr雰囲気グローブボックス内

で混合して混合粉末を得た。遊星ボールミル（フリッチェ社製、P-7型）のポッド（SUS製、容積45 mL）に混合粉末を充填した。ポッドにSUS製ボール（直径5 mm）を60 g入れて蓋を閉め、200 rpm、50時間の条件で混合粉末を粉碎処理した。その後、処理粉末を目開き45  $\mu$ mのメッシュに通して粗大粒子を除去した。さらに、目開きの小さい篩を用いて細かい粒子を除去し、粉末の平均粒径を概ね20  $\mu$ mに調整した。これにより、比較例1の複合活物質粒子を得た。

[0146] [負極材料の作製]

露点-60°C以下のAr雰囲気グローブボックス内で、比較例1の複合活物質粒子とLPSとを7:3の質量比で混合して混合物を得た。混合物に対して10質量%のVGCF-H（昭和電工社製）を加えて混合した。これにより、比較例1の負極材料を得た。

[0147] [二次電池の作製]

実施例1の負極材料に代えて比較例1の負極材料を使用したことを除き、実施例1と同じ方法で比較例1の電池を作製した。

[0148] (充放電試験)

実施例および比較例の電池を用いて、以下の条件で、充放電試験が実施された。なお、実施例および比較例の電池の理論容量は、互いに同一であった。

[0149] 電池を25°Cの恒温槽に配置した。

[0150] 電池の理論容量に対して0.05Cレート（20時間率）となる電流値770  $\mu$ Aで定電流充電し、電圧4.2Vで充電を終了した。

[0151] 次に、0.05Cレート（20時間率）となる電流値770  $\mu$ Aで定電流放電し、電圧2Vで放電を終了した。

[0152] ここまでの工程により、初回の不可逆容量を解消した。

[0153] 再び、電池の理論容量に対して0.05Cレート（20時間率）となる電流値770  $\mu$ Aで定電流充電し、電圧4.2Vで充電を終了した。

[0154] 次に、0.05Cレート（20時間率）となる電流値770  $\mu$ Aで定電流

放電し、電圧 2 V で放電を終了した。

[0155] さらに、電池の理論容量に対して 0.5 C レート（2 時間率）となる電流値  $770 \mu\text{A}$  で定電流充電し、電圧 4.2 V で充電を終了した。

[0156] 次に、0.05 C レート（20 時間率）となる電流値  $770 \mu\text{A}$  で定電流放電し、電圧 2 V で放電を終了した。

[0157] 以上の充放電試験の結果から、 $100 \times (0.5 \text{ C での充電容量} / 0.05 \text{ C での充電容量})$  で求められる充電効率 E を算出した。電池のハイレート充電効率は、充電効率 E の値が高ければ高いほど優れる。結果を表 1 に示す。

[0158] [表1]

	実施例 1	比較例 1
充電効率 E (%)	65.0	44.3

[0159] 《考察》

実施例 1 の電池は、比較例 1 の電池に比べて、高い充電効率 E を示した。実施例 1 の電池では、充電で膨張したシリコン粒子が複合活物質粒子の内部に偏在し、第 1 固体電解質との界面には膨張しないリチウムシリケート相が存在することにより、複合活物質粒子と第 1 固体電解質との乖離が抑制されたと考えられる。これにより、充電時において界面接触が良好に維持され、複合活物質粒子へのリチウムイオンの挿入が抑制されなかったため、充電効率 E が向上したと考えられる。

[0160] 一方、比較例 1 の電池の充電効率 E は 50% よりも低かった。比較例 1 の電池では、複合活物質粒子の外表面に多くのシリコン粒子が露出していたため、充放電に伴うシリコン粒子の膨張および収縮によって複合活物質粒子と第 1 固体電解質との乖離が促進されたと考えられる。これにより、複合活物質粒子へのリチウムイオンの挿入が抑制され、充電効率 E が低下したと考えられる。

**産業上の利用可能性**

[0161] 本開示の技術は、例えば、全固体リチウム二次電池、非水電解質リチウムイオン電池などのリチウム電池に有用である。

### 符号の説明

[0162] 30 複合活物質粒子

30S 複合活物質粒子の外表面

31 酸化物相

311 第1酸化物相

312 第2酸化物相

32 活物質ドメイン

35 第1領域

36 第2領域

20 母粒子

20S 母粒子の表面

100 電池

210 負極

220 正極

11 負極活物質層

12 負極集電体

13 電解質層

17 正極活物質層

18 正極集電体

40 第1固体電解質

50 導電助剤

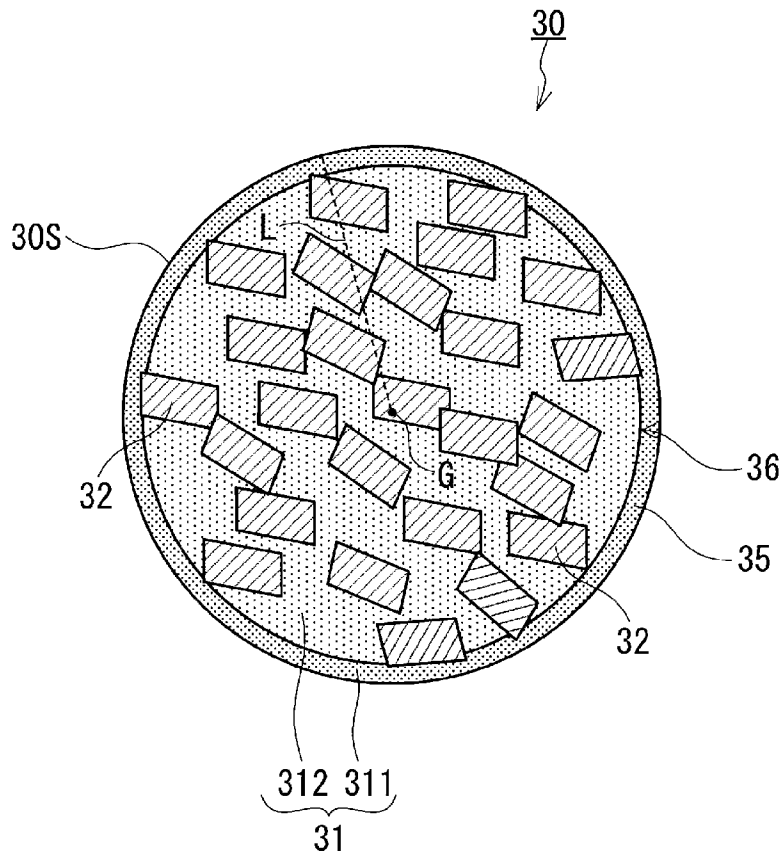
## 請求の範囲

- [請求項1] 酸化物を含む酸化物相と、  
活物質を含み、前記酸化物相に分散して存在する複数の活物質ドメインと、  
を備えた複合活物質粒子であって、  
前記複合活物質粒子の表層部を占める領域を第1領域と定義し、前記第1領域よりも内側に位置する領域を第2領域と定義したとき、  
前記第1領域は、前記酸化物相を含み、  
前記第2領域は、前記酸化物相および前記複数の活物質ドメインを含み、  
前記第1領域における酸素の存在比率が前記第2領域における酸素の存在比率よりも高い、  
複合活物質粒子。
- [請求項2] 前記活物質は、リチウムと合金を形成する材料を含む、  
請求項1に記載の複合活物質粒子。
- [請求項3] 前記活物質は、単体のシリコンおよび $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) となる群より選ばれる少なくとも1つを含む、  
請求項1に記載の複合活物質粒子。
- [請求項4] 前記酸化物相は、単体のシリコンおよび $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) を含まない、  
請求項3に記載の複合活物質粒子。
- [請求項5] 前記酸化物相は、非晶質である、  
請求項1に記載の複合活物質粒子。
- [請求項6] 前記酸化物相は、リチウムシリケートを含む、  
請求項1に記載の複合活物質粒子。
- [請求項7] 前記リチウムシリケートは、 $\text{Li}_{2y}\text{SiO}_{(2+y)}$  ( $0 < y \leq 2$ ) で表される組成を有する、  
請求項6に記載の複合活物質粒子。

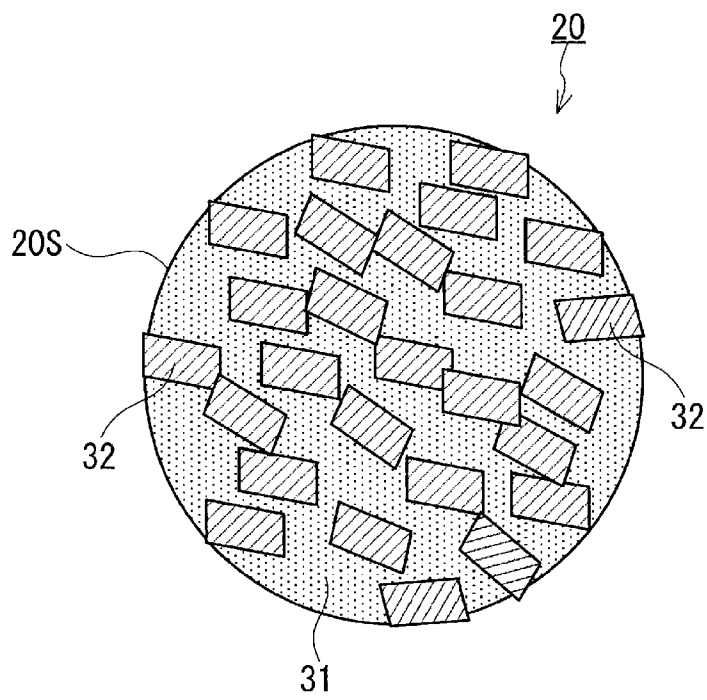
- [請求項8] 前記第1領域におけるシリコンに対する酸素の元素比は2以上である、  
請求項3に記載の複合活物質粒子。
- [請求項9] 前記第2領域におけるシリコンに対する酸素の元素比は1.5以下である、  
請求項8に記載の複合活物質粒子。
- [請求項10] 正極と、  
負極と、  
前記正極と前記負極との間に位置する電解質層と、  
を備え、  
前記負極は、請求項1から9のいずれか1項に記載の複合活物質粒子を含む、  
電池。
- [請求項11] 前記電解質層は、固体電解質を含む、  
請求項10に記載の電池。
- [請求項12] 活物質を含む複数の活物質ドメインが酸化物相に分散された構造を有する母体粒子の表面の少なくとも一部を前記酸化物相の構成材料で被覆することを含み、  
複合活物質粒子の製造方法。
- [請求項13] 固相法によって、前記母体粒子の前記表面の少なくとも一部を前記酸化物相の前記構成材料で被覆する、  
請求項12に記載の複合活物質粒子の製造方法。
- [請求項14] 前記活物質は、単体のシリコンおよび $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) となる群より選ばれる  
少なくとも1つを含む、  
請求項12に記載の複合活物質粒子の製造方法。
- [請求項15] 前記構成材料のシリコンに対する酸素の元素比は2以上である、  
請求項14に記載の複合活物質粒子の製造方法。

[請求項16] 前記母体粒子のシリコンに対する酸素の元素比は1.5以下である  
、  
請求項15に記載の複合活物質粒子の製造方法。

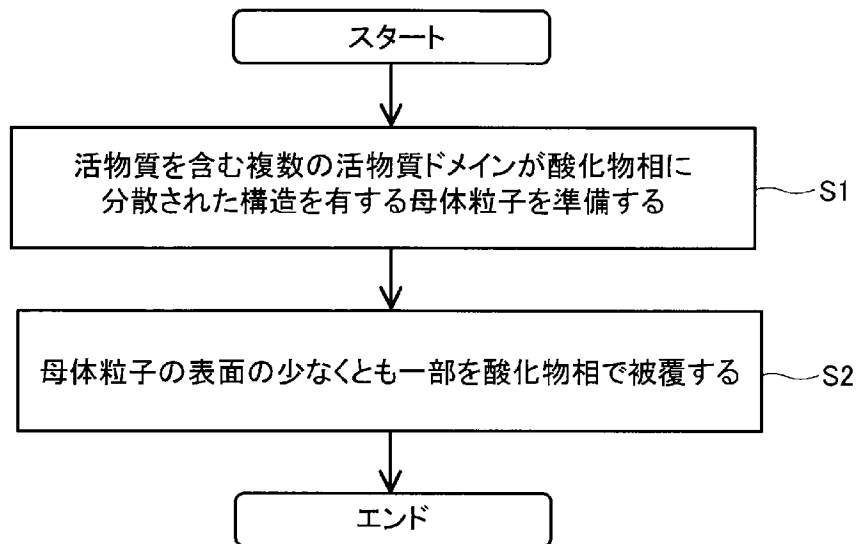
[図1]



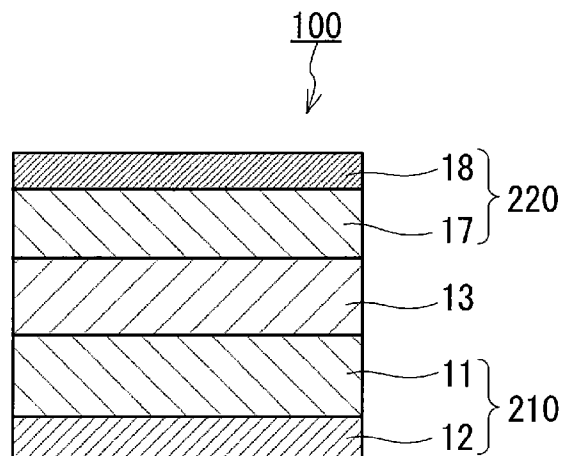
[図2]



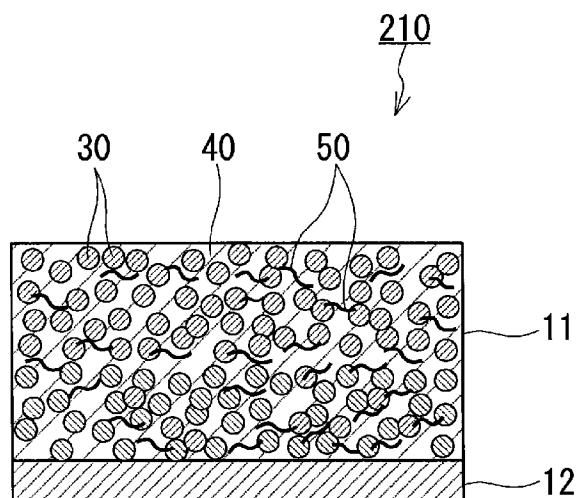
[図3]



[図4]



[図5]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/041392

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01M 4/38</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/13</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/134</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/48</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/052</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0562</i> (2010.01)i FI: H01M4/38 Z; H01M4/48; H01M4/36 C; H01M4/134; H01M10/0562; H01M10/052; H01M4/36 A; H01M4/13		
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) H01M4/38; H01M4/13; H01M4/134; H01M4/36; H01M4/48; H01M10/052; H01M10/0562		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<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	WO 2021/153074 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 05 August 2021 (2021-08-05) paragraphs [0011], [0022], [0027], [0078], [0142]-[0160], claims	1-11
A		12-16
A	WO 2015/145521 A1 (TOSHIBA KK) 01 October 2015 (2015-10-01)	1-16
A	WO 2022/044454 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 03 March 2022 (2022-03-03)	1-16
A	WO 2014/148043 A1 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 25 September 2014 (2014-09-25)	1-16
<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 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>10 January 2023</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/JP2022/041392**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2021/153074	A1	05 August 2021	CN	115023826	A	
WO	2015/145521	A1	01 October 2015	US	2016/0372753	A1	
WO	2022/044454	A1	03 March 2022	(Family: none)			
WO	2014/148043	A1	25 September 2014	US	2016/0049639	A1	
				CN	105074973	A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i;                  H01M 4/48(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i                  FI: H01M4/38 Z; H01M4/48; H01M4/36 C; H01M4/134; H01M10/0562; H01M10/052; H01M4/36 A; H01M4/13</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M4/38; H01M4/13; H01M4/134; H01M4/36; H01M4/48; H01M10/052; H01M10/0562</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			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										
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																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2021/153074 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 05.08.2021 (2021 - 08 - 05) 段落0011, 0022, 0027, 0078, 0142-0160, 請求の範囲</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>12-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2015/145521 A1 (株式会社 東芝) 01.10.2015 (2015 - 10 - 01)</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2022/044454 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 03.03.2022 (2022 - 03 - 03)</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2014/148043 A1 (三洋電機株式会社) 25.09.2014 (2014 - 09 - 25)</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table> <p><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。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>			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	WO 2021/153074 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 05.08.2021 (2021 - 08 - 05) 段落0011, 0022, 0027, 0078, 0142-0160, 請求の範囲	1-11	A		12-16	A	WO 2015/145521 A1 (株式会社 東芝) 01.10.2015 (2015 - 10 - 01)	1-16	A	WO 2022/044454 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 03.03.2022 (2022 - 03 - 03)	1-16	A	WO 2014/148043 A1 (三洋電機株式会社) 25.09.2014 (2014 - 09 - 25)	1-16
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	WO 2021/153074 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 05.08.2021 (2021 - 08 - 05) 段落0011, 0022, 0027, 0078, 0142-0160, 請求の範囲	1-11																		
A		12-16																		
A	WO 2015/145521 A1 (株式会社 東芝) 01.10.2015 (2015 - 10 - 01)	1-16																		
A	WO 2022/044454 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 03.03.2022 (2022 - 03 - 03)	1-16																		
A	WO 2014/148043 A1 (三洋電機株式会社) 25.09.2014 (2014 - 09 - 25)	1-16																		
<p>国際調査を完了した日</p> <p>20.12.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>10.01.2023</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>渡部 朋也 4X 3641</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>																			

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/JP2022/041392

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2021/153074 A1	05.08.2021	CN 115023826 A	
WO 2015/145521 A1	01.10.2015	US 2016/0372753 A1	
WO 2022/044454 A1	03.03.2022	(ファミリーなし)	
WO 2014/148043 A1	25.09.2014	US 2016/0049639 A1	
		CN 105074973 A	