

(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
2014年1月16日(16.01.2014)



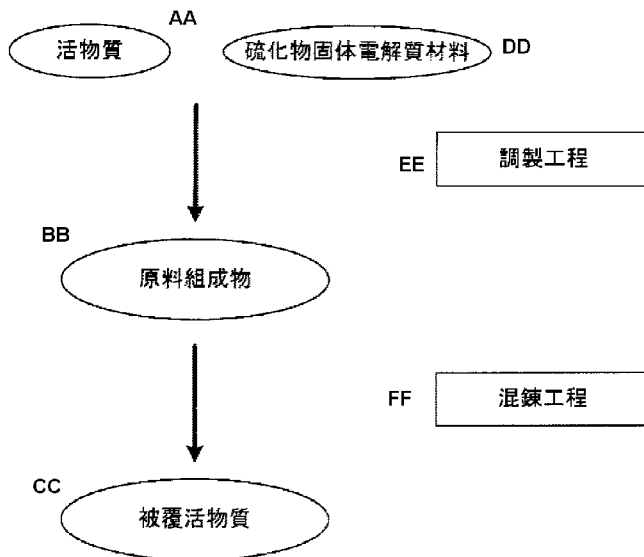
(10) 国際公開番号
WO 2014/010341 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/065605
- (22) 国際出願日: 2013年6月5日(05.06.2013)
- (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 2012-156848 2012年7月12日(12.07.2012) JP
- (71) 出願人: トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 岩崎 正博 (IWASAKI, Masahiro); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 鈴木 知哉 (SUZUKI, Tomoya); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 加藤 和仁 (KATO, Kazuhito); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 山下 昭彦, 外 (YAMASHITA, Akihiko et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番10号 オークビル京橋3階 東京セントラル特許事務所内 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING COATED ACTIVE MATERIAL

(54) 発明の名称: 被覆活物質の製造方法



- AA Active material
- BB Raw material composition
- CC Coated active material
- DD Sulfide solid electrolyte material
- EE Preparation step
- FF Kneading step

(57) Abstract: The main purpose of the present invention is to provide a method for manufacturing a coated active material in which it is possible to form a coating layer while minimizing damage to the active material surface. The present invention solves the above problem by providing a method for manufacturing a coated active material provided with an active material and a coating layer containing a sulfide solid electrolyte, the method for manufacturing a coated active material being characterized in having: a preparation step for preparing a raw material composition containing the active material and the sulfide solid electrolyte; and a kneading step for performing a self-revolution kneading process on the raw material composition without using a crushing medium and forming the coating layer on the surface of the active material.

(57) 要約: 本発明は、活物質表面のダメージを抑制しながら被覆層を形成することが可能な被覆活物質の製造方法を提供することを主目的とする。本発明は、活物質と、硫化物固体電解質を含有する被覆層とを備える被覆活物質の製造方法であって、上記活物質と上記硫化物固体電解質とを含有する原料組成物を調製する調製工程と、上記原料組成物に破碎メディアを用いることなく自公転混練処理を行い、上記活物質の表面に上記被覆層を形成する混練工程と、を有することを特徴とする被覆活物質の製造方法を提供することにより、上記課題を解決する。

WO 2014/010341 A1

MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ
シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロツ
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))

明 細 書

発明の名称：被覆活物質の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、活物質表面のダメージを抑制しながら被覆層を形成することが可能な被覆活物質の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 例えばリチウム電池は、高い起電力および高エネルギー密度を有するため、情報関連機器、通信機器の分野で広く実用化されている。一方、自動車の分野においても、環境問題、資源問題から電気自動車やハイブリッド自動車の開発が急がれており、これらの電源としても、リチウム電池が検討されている。

[0003] 現在市販されているリチウム電池は、可燃性の有機溶媒を含む電解液が使用されているため、短絡時の温度上昇を抑える安全装置の取り付けや短絡防止のための構造・材料面での改善が必要となる。これに対し、電解液を固体電解質層に代えて、全固体化したリチウム電池は、電池内に可燃性の有機溶媒を用いないので、安全装置の簡素化が図れ、製造コストや生産性に優れると考えられている。

[0004] このような全固体電池の分野において、活物質および固体電解質の界面に着目し、全固体電池の性能向上を図る試みがある。例えば、特許文献1では、活物質の表面がリチウムイオン伝導性ポリマーにより部分的に被覆されているリチウム二次電池が開示されている。また特許文献2では、ニオブ酸リチウム (LiNbO_3) を含有する被覆層が表面の少なくとも一部に形成されたコバルト酸リチウム (LiCoO_3) を含む活物質が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2002-373643号公報

特許文献2：特開2010-073539号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1には、活物質の表面を被覆する方法として、例えばハイブリダイゼーション法、メカノフュージョン法、およびメカニカルミリング法（例えば遊星ボールミルやボールミル）等の機械的被覆処理が挙げられている。しかしながら、このような機械的被覆処理を行う場合、ボールやブレード等の破碎メディアと活物質とが直接衝突することが不可避であるため、活物質表面にダメージを与えるという問題がある。具体的には、活物質上に一度形成した被覆層に傷、割れ等の劣化が生じるという問題、また被覆層が活物質の表面から剥離するという問題、また活物質自体も傷、割れ等の劣化が生じ性能が低下するという問題がある。本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、活物質表面のダメージを抑制しながら被覆層を形成することが可能な被覆活物質の製造方法を提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記目的を達成するために、本発明においては、活物質と、硫化物固体電解質を含有する被覆層とを備える被覆活物質の製造方法であって、上記活物質と上記硫化物固体電解質とを含有する原料組成物を調製する調製工程と、上記原料組成物に破碎メディアを用いることなく自公転混練処理を行い、上記活物質の表面に上記被覆層を形成する混練工程と、を有することを特徴とする被覆活物質の製造方法を提供する。

[0008] 本発明によれば、原料組成物に破碎メディアを用いることなく自公転混練処理を行うことにより、活物質表面のダメージを抑制しながら被覆層を形成することができる。具体的には、被覆層に割れ等の劣化が発生することを抑制することができ、被覆層が活物質の表面から剥離することを抑制することができる。また活物質自体の表面のダメージを抑制することができる。得られる被覆活物質は、活物質と硫化物固体電解質を含有する被覆層とが密に接触した構造であるため、優れたイオン伝導性を示すことができる。

[0009] 上記発明においては、上記硫化物固体電解質の平均粒径が0.7 μm ~ 2

、 $4\ \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

[0010] 上記発明においては、上記活物質の平均粒径に対する上記硫化物固体電解質の平均粒径の比が 0.21 以下であることが好ましい。

発明の効果

[0011] 本発明においては、活物質表面のダメージを抑制しながら、硫化物固体電解質を含有する被覆層が形成された被覆活物質を得られるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の被覆活物質の製造方法の一例を示すフローチャートである。

[図2]本発明における混練工程を説明する説明図である。

[図3]本発明で得られる被覆活物質の一例を示す概略断面図である。

[図4]実施例1～4および比較例で得られる被覆活物質のSEM画像である。

[図5]実施例5および6で得られる被覆活物質のSEM画像である。

[図6]実施例4で得られる被覆活物質の断面のSEM画像である。

[図7]実施例4および比較例で得られる被覆活物質を用いた評価用電池における $1/3\text{C}-\text{CC}$ 放電容量測定結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の被覆活物質の製造方法について、詳細に説明する。

[0014] 本発明の被覆活物質の製造方法は、活物質と、硫化物固体電解質を含有する被覆層とを備える被覆活物質の製造方法であって、上記活物質と上記硫化物固体電解質とを含有する原料組成物を調製する調製工程と、上記原料組成物に破碎メディアを用いることなく自公転混練処理を行い、上記活物質の表面に上記被覆層を形成する混練工程と、を有することを特徴とするものである。

[0015] 図1は、本発明の被覆活物質の製造方法の一例を示すフローチャートである。図1に示される被覆活物質の製造方法においては、活物質および硫化物固体電解質を含有する原料組成物を調製する調製工程と、上記原料組成物に破碎メディアを用いることなく自公転混練処理を行い、上記活物質の表面に

上記被覆層を形成する混練工程と、を備えるものである。

[0016] 本発明によれば、原料組成物に破碎メディアを用いることなく自公転混練処理、すなわち図2に示すように、例えば原料組成物（活物質1および硫化物固体電解質2）のみを封入した密閉容器を自転させながら公転させて混練することで、活物質表面のダメージを抑制しながら、被覆層を形成することが可能な被覆活物質を得ることができる。具体的には、被覆層の割れ等の劣化や、被覆層の活物質表面からの剥離を抑制することができる。また活物質自体の表面の劣化を抑制することができる。なお、図2は本発明における混練工程（自公転混練処理）を説明する説明図である。

[0017] 例えば特許文献1に記載される機械的被覆処理では、ボールやブレード等の破碎メディアを用いるため、活物質の表面に被覆層が形成されたとしても、活物質表面にダメージが生じる可能性が高くなる。すなわち、被覆層と破碎メディアとが衝突することで、被覆層に割れ等の劣化が生じる可能性や、被覆層が活物質の表面から剥離する可能性が高くなる。また活物質自体も破碎メディアと直接衝突することで、表面が割れる等の劣化を生じる可能性が高くなる。

[0018] これに対して、本発明では、原料組成物に破碎メディアを用いることなく自公転混練処理することで、被覆層と破碎メディアとが直接衝突することがない。そのため、被覆層に傷、割れ等の劣化が生じる可能性や、被覆層が活物質の表面から剥離する可能性が極めて低くなる。また活物質自体も破碎メディアとの直接衝突により割れ等の劣化を抑制することができる。したがって、活物質表面のダメージを抑制しながら被覆層を形成することが可能となる。

[0019] 本発明における被覆層形成のメカニズムは次のように推測される。すなわち、本発明では、自公転混練処理を行うことで、破碎メディアを用いなくても十分な衝突エネルギーおよび摩擦エネルギーを原料組成物に付与することができると考えられる。そのため、原料組成物同士が擦れ合い、活物質の表面に硫化物固体電解質が付着し、活物質表面のダメージを抑制しながら被覆

層を形成することができる。具体的には、原料組成物を封入した密閉容器を公転させることで、遠心力が生じて密閉容器内の外周へと原料組成物が押し当てられる。しかしながら、公転による遠心力のみでは、原料組成物に含まれる活物質および硫化物固体電解質自体の質量等の違いに応じて分離してしまう。そこで、密閉容器を公転させながら自転させることで、密閉容器内の原料組成物が十分に攪拌・混合される。その結果、活物質表面のダメージを抑制しながら、硫化物固体電解質を含有する被覆層を形成する被覆活物質が得られると考えられる。なお、本発明においては、上述した自公転混練処理が乾式で行われるものであっても良く、湿式で行われるものであっても良いが、中でも乾式で行われるものであることが好ましい。また本発明においては、原料組成物における原料の組成比を維持したまま被覆層を形成することができ、リチウムイオン伝導度の低下を抑制することができる。また、本発明は、PLD等の気相法に比べて、被覆速度を速くすることができるという利点を有する。

[0020] ここで、本発明における「破碎メディアを用いることなく」とは、原料組成物を自公転混練処理する際に、破碎メディアを用いないことをいう。なお、破碎メディアとは、原料組成物とともに混練することで原料組成物を破碎しながら混練する一般的なメディアをいう。その形状としては、原料組成物の種類等に応じて適宜選択されるものであり、例えばビーズ、ボールおよびブレード等を挙げることができる。また破碎メディアの材質としては、不純物の混入を防止する観点から、硬質材料が用いられる。具体的には、ガラス、アルミナ、ジルコニア等が挙げられる。

以下、本発明の被覆活物質の製造方法について、構成ごとに説明する。

[0021] 1. 調製工程

まず、本発明における調製工程について説明する。本発明における調製工程は、活物質と硫化物固体電解質とを含有する原料組成物を調製する工程である。

[0022] (1) 硫化物固体電解質

本発明に用いられる硫化物固体電解質としては、硫黄を含有し、かつ、イオン伝導性を有するものであれば特に限定されるものではない。硫化物固体電解質は、例えば酸化物固体電解質に比べて、軟らかく脆い性質を有する。そのため、後述する混練工程において、メディアによる大きな衝突エネルギーおよび摩擦エネルギーを必要とすることなく、活物質の表面に付着して被覆層を形成することができる。また、硫化物固体電解質は、弾性力が小さく、塑性変形しやすい性質を有するため、硫化物固体電解質の粒子径を一般的な粒子に必要なナノサイズとする必要がない。

[0023] 本発明における硫化物固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{B}_2\text{S}_3-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Z}_m\text{S}_n$ （ただし、 m 、 n は正の数。 Z は、 Ge 、 Zn 、 Ga のいずれか。）、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_x\text{MO}_y$ （ただし、 x 、 y は正の数。 M は、 P 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al 、 Ga 、 In のいずれか。）等を挙げることができる。中でも、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ を好適に用いることができる。なお、上記「 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 」の記載は、 Li_2S および P_2S_5 を用いてなる硫化物固体電解質を意味し、他の記載についても同様である。

[0024] また、硫化物固体電解質が、 Li_2S および P_2S_5 を用いてなるものである場合、 Li_2S および P_2S_5 の合計に対する Li_2S の割合は、例えば70mol%~80mol%の範囲内であることが好ましく、72mol%~78mol%の範囲内であることがより好ましく、74mol%~76mol%の範囲内であることがさらに好ましい。オルト組成またはその近傍の組成を有する硫化物固体電解質とすることができ、化学的安定性の高い硫化物固体電解質とすることができるからである。ここで、オルトとは、一般的に、同じ酸化物を水和して得られるオキソ酸の中で、最も水和度の高いものをいう

。本発明においては、硫化物で最も Li_2S が付加している結晶組成をオルト組成という。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系では Li_3PS_4 がオルト組成に該当する。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系の硫化物固体電解質の場合、オルト組成を得る Li_2S および P_2S_5 の割合は、モル基準で、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ である。なお、上記硫化物固体電解質における P_2S_5 の代わりに、 Al_2S_3 または B_2S_3 を用いる場合も、好ましい範囲は同様である。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 系では Li_3AlS_3 がオルト組成に該当し、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 系では Li_3BS_3 がオルト組成に該当する。

[0025] また、硫化物固体電解質が、 Li_2S および SiS_2 を用いてなるものである場合、 Li_2S および SiS_2 の合計に対する Li_2S の割合は、例えば 60 mol% ~ 72 mol% の範囲内であることが好ましく、62 mol% ~ 70 mol% の範囲内であることがより好ましく、64 mol% ~ 68 mol% の範囲内であることがさらに好ましい。オルト組成またはその近傍の組成を有する硫化物固体電解質とすることができ、化学的安定性の高い硫化物固体電解質とすることができるからである。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系では Li_4SiS_4 がオルト組成に該当する。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系の硫化物固体電解質の場合、オルト組成を得る Li_2S および SiS_2 の割合は、モル基準で、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{SiS}_2=66.7:33.3$ である。なお、上記硫化物固体電解質における SiS_2 の代わりに、 GeS_2 を用いる場合も、好ましい範囲は同様である。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 系では Li_4GeS_4 がオルト組成に該当する。

[0026] また、硫化物固体電解質が、 LiX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) を用いてなるものである場合、 LiX の割合は、例えば 1 mol% ~ 60 mol% の範囲内であることが好ましく、5 mol% ~ 50 mol% の範囲内であることがより好ましく、10 mol% ~ 40 mol% の範囲内であることがさらに好ましい。また、硫化物固体電解質が、 Li_2O を用いてなるものである場合、 Li_2O の割合は、例えば、1 mol% ~ 25 mol% の範囲内であることが好ましく、3 mol% ~ 15 mol% の範囲内であることがより好ましい。

[0027] 本発明における硫化物固体電解質は、硫化物ガラスであっても良く、その

硫化物ガラスを熱処理して得られる結晶化硫化物ガラスであっても良い。硫化物ガラスは、例えばメカニカルミリング法および熔融急冷法等の非晶質化処理により得ることができる。一方、結晶化硫化物ガラスは、例えば硫化物ガラスを熱処理することにより得ることができる。

[0028] 本発明における硫化物固体電解質としては、その平均粒径 (D_1) が例えば $10 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5.0 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $2.4 \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。また一方、上記平均粒径 D_1 は、例えば $0.1 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.7 \mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましい。上記平均粒径 D_1 が上記範囲外となる場合、後述する混練工程において、活物質の表面に十分に付着することができない可能性があり、被覆層が形成されにくくなるからである。また、活物質上に被覆層が形成されたとしても、十分な被覆率を有する被覆層が得られない可能性があるからである。ここで、硫化物固体電解質の平均粒径 (D_{50}) は、例えば粒度分布計により測定することができる。

[0029] また本発明における硫化物固体電解質の形状としては、例えば、粒子形状を挙げることができ、中でも、真球状または楕円球状であることが好ましい。また、硫化物固体電解質は、イオン伝導性が高いことが好ましい。例えば、常温における Li イオン伝導度が、 $1.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましく、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上であることがより好ましく、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることがさらに好ましい。

[0030] (2) 活物質

本発明に用いられる活物質は、目的とする被覆活物質が用いられる電池の伝導イオンの種類に応じて適宜選択されるものである。例えば、本発明により得られる被覆活物質がリチウム電池に用いられる場合、活物質はリチウムイオンを吸蔵・放出するものである。また本発明における活物質は、正極活物質であっても良く、負極活物質であっても良い。

[0031] 本発明における活物質としては、例えば酸化物活物質、硫化物活物質を用

いることができ、中でも酸化物活物質を用いることが好ましい。エネルギー密度の高い被覆活物質とすることができるからである。また、酸化物活物質は、硫化物活物質と比較して、十分に硬く、後述する混練工程において、硫化物固体電解質と衝突した際に表面に劣化が起きる可能性が低いからである。

[0032] 本発明に用いられる酸化物活物質としては、例えば、一般式 $Li_x M_y O_z$ (M は遷移金属元素であり、 $x = 0.02 \sim 2.2$ 、 $y = 1 \sim 2$ 、 $z = 1.4 \sim 4$) で表される酸化物活物質を挙げることができる。上記一般式において、 M は、 Co 、 Mn 、 Ni 、 V および Fe からなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましく、 Co 、 Ni および Mn からなる群から選択される少なくとも一種であることがより好ましい。また、酸化物活物質としては、一般式 $Li_{1+x} Mn_{2-x-y} M_y O_4$ (M は Al 、 Mg 、 Co 、 Fe 、 Ni 、および Zn からなる群から選択される少なくとも一種であり、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 2$ 、 $0 \leq x + y \leq 2$) で表わされる活物質を用いることもできる。具体的には、 $LiCoO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiVO_2$ 、 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 等の岩塩層状活物質、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 等のスピネル型活物質等を挙げることができる。また、上記一般式 $Li_x M_y O_z$ 以外の酸化物活物質としては、 $LiFePO_4$ 、 $LiMnPO_4$ 等のオリビン型活物質や、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 Nb_2O_5 、 Fe_2O_3 等の酸化物を挙げることができる。また、 Si 含有酸化物 (Li_2FeSiO_4 、 Li_2MnSiO_4 等) および Sn 含有酸化物を酸化物活物質として用いても良い。また本発明に用いられる硫化物活物質としては、例えば、硫化チタン等を挙げることができる。さらに、本発明における活物質としては、例えば、グラファイトカーボン、アモルファスカーボン等のカーボン系活物質、シリコン、 Sn 等の金属系活物質を用いても良い。

[0033] 本発明における活物質としては、その平均粒径 (D_2) が $10 \mu m$ 以下であることが好ましく、 $1 \mu m \sim 6 \mu m$ の範囲内であることがより好ましく、 $4 \mu m \sim 5 \mu m$ の範囲内の範囲内であることが特に好ましい。ここで、活物質

の平均粒径 (D_{50}) は、例えば粒度分布計により測定することができる。

[0034] 本発明においては、活物質の平均粒径 (D_2) に対する硫化物固体電解質の平均粒径 (D_1) の比 (D_1/D_2) が、例えば 1.00 以下であることが好ましく、0.21 以下であることがより好ましく、0.01~0.20 の範囲内であることが特に好ましい。

[0035] また本発明においては、上述した硫化物固体電解質の平均粒径 (D_1) および平均粒径比 (D_1/D_2) が所定の範囲内となるものであれば特に限定されるものではないが、具体的には、 D_1 が 2.4 μm 以下であり、 D_1/D_2 が 0.21 以下であることが好ましい。活物質上に被覆層が良好に形成できるからである。

[0036] また本発明における活物質は、活物質および硫化物固体電解質の反応を抑制する抵抗層形成抑制コート層が表面に形成されていることが好ましい。硫化物固体電解質は、活物質と反応しやすく、硫化物固体電解質を活物質の表面に直接被覆させると、活物質との間に高抵抗層を形成し、界面抵抗を生じると考えられる。これに対して、上記抵抗層形成抑制コート層を形成することで、活物質および硫化物固体電解質の界面における高抵抗層の形成を抑制し、界面抵抗を低減することができる。そのため、本発明で得られる被覆活物質を用いて電池を作製する場合、電池の出力低下を抑制することができる。なお、高抵抗層の形成は、透過型電子顕微鏡 (TEM) やエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) により確認することができる。

[0037] 上記抵抗層形成抑制コート層としては、例えば、酸化物からなる層を挙げることができる。上記酸化物は、イオン伝導性を有し、活物質および硫化物固体電解質の界面抵抗の増加を抑制できるものであれば特に限定されるものではない。本発明により得られる被覆活物質をリチウム電池に用いる場合、上記酸化物は、リチウムイオン伝導性を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えば Li 元素と、A 元素と、O 元素とを有することが好ましい。上記 A 元素は、特に限定されるものではなく、例えば、Nb、P、B、Si、Ge、Ti、Zr 等を挙げることができる。このような酸化物の

具体例としては、 LiNbO_3 、 Li_3PO_4 、 Li_3BO_3 、 Li_4SiO_4 、 Li_4GeO_4 、 LiTiO_3 、 Li_2ZrO_3 等を挙げることができる。また、抵抗層形成抑制コート層は、上述した酸化物の複合化合物からなるものであっても良く、このような複合化合物としては、例えば、 $\text{Li}_3\text{BO}_3-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_4\text{GeO}_4$ 等を挙げることができる。

[0038] 抵抗層形成抑制コート層の平均層厚は、活物質および硫化物固体電解質が反応して界面抵抗を生じない程度であれば特に限定されるものではなく、例えば1nm～500nmの範囲内であることが好ましく、2nm～100nmの範囲内であることがより好ましい。上記平均層厚が上記範囲に満たない場合、活物質および硫化物固体電解質が反応して界面抵抗を生じる可能性があるからである。一方、上記平均層厚が上記範囲を超える場合、イオン伝導性が低下する可能性があるからである。また、本発明で得られる被覆活物質を電池に用いる際に、活物質の粒子間距離が大きくなり、活物質の充填密度が低下するため、高い放電容量が得られなくなる可能性があるからである。なお、抵抗層形成抑制コート層の平均層厚は、例えば透過型電子顕微鏡（TEM）等を用いて測定することができる。

[0039] また抵抗層形成抑制コート層は、活物質の表面の、より多くの面積を被覆していることが好ましく、具体的な被覆率としては、例えば40%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましく、90%以上であることがさらに好ましく、活物質の表面を全て被覆していることが特に好ましい。なお、抵抗層形成抑制コート層の被覆率の測定方法としては、例えば透過型電子顕微鏡（TEM）およびX線光電子分光法（XPS）等を挙げることができる。

[0040] 活物質の表面に抵抗層形成抑制コート層を形成する方法としては、例えば、転動流動コーティング法（ゾルゲル法）、メカノフュージョン法、CVD法およびPVD法等を挙げることができる。また、例えば転動流動コーティング法を用いて抵抗層形成抑制コート層を形成する場合、具体的には該コー

ト層形成用塗工液を調製し、活物質表面に塗布して乾燥させる。この際、吸気温度は例えば、50℃以上であることが好ましい。吸気温度が上記範囲を下回ると、該コート層形成用塗工液中の溶媒の揮発速度が遅くなるからである。

[0041] (3) 原料組成物

本発明における原料組成物は、少なくとも活物質および硫化物固体電解質を含有するものであれば特に限定されるものではない。原料組成物における活物質の含有量は、目的とする被覆活物質の組成に応じて異なるものであるが、活物質および硫化物固体電解質の合計に対する活物質の割合が、例えば、10質量%～99質量%の範囲内であることが好ましく、20質量%～90質量%の範囲内であることがより好ましい。上記含有量が上記範囲に満たない場合、エネルギー密度の向上を十分に図れない可能性があるからである。一方、上記含有量を超える場合、イオン伝導パスを十分に確保出来ない可能性があるからである。

[0042] 本発明における原料組成物は、活物質および硫化物固体電解質の他に導電助剤を含有していても良い。得られる被覆活物質の電子伝導性を向上させることができるからである。導電助剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、多層カーボンナノチューブ、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラック、コークス、気相成長カーボン、黒鉛等の炭素材料や、Ti、Al、SUS等の硫化物固体電解質との反応性が小さい金属材料を挙げることができる。

[0043] 2. 混練工程

次に、本発明における混練工程について説明する。本発明における混練工程は、上述した原料組成物に破碎メディアを用いることなく自公転混練処理を行い、上記活物質の表面に上記被覆層を形成する工程である。

[0044] (1) 自公転混練処理

本発明における自公転混練処理は、原料組成物を封入した密閉容器を、破碎メディアを用いることなく自転させながら公転させることで混練する処理

である。そのため、破碎メディアを用いた従来の混練処理と比べて、衝突エネルギーおよび摩擦エネルギーは小さくなり、活物質表面のダメージを抑制しながら、被覆層を形成することができる。具体的には、被覆層で生じる割れ等の劣化や、活物質表面からの剥離を抑制することができる。また活物質自体の表面における割れ等の劣化も抑制することができる。

[0045] 自公転混練処理における衝突エネルギーおよび摩擦エネルギーとしては、活物質表面にダメージを与えない程度であり、かつ、破碎メディアを用いることなく活物質の表面に硫化物固体電解質を含む被覆層を形成させることができる程度であることが好ましい。また、上記自公転混練処理においては、自転させながら公転させることで遠心加速度が発生している。上記遠心加速度は、例えば300G以上であることが好ましく、350G~500Gの範囲内であることがより好ましく、400G~450Gの範囲内であることが特に好ましい。遠心加速度が上記範囲に満たない場合、原料組成物に十分な衝突エネルギーおよび摩擦エネルギーが付与されない可能性があるからである。具体的には、原料組成物同士が十分に擦れ合わず、活物質表面に硫化物固体電解質が付着しにくくなる可能性があり、被覆層が形成されにくくなる。また一方、遠心加速度が上記範囲を超える場合、原料組成物に付与される衝突エネルギーおよび摩擦エネルギーが大きくなり過ぎる可能性があるからである。具体的には、活物質の表面に形成される被覆層に割れ等の劣化を生じる可能性や、被覆層が活物質表面から剥離する可能性があり、また活物質自体の表面にも劣化が生じる可能性があるからである。なお、遠心加速度（G）は、回転半径 r （cm）、回転数 N （rpm）を用いて、下記式から求めることができる。

$$\text{遠心加速度} = r \times (2\pi N / 60)^2 / 980.665$$

[0046] 自公転混練処理における自転および公転回転数としては、原料組成物に付与する衝突エネルギーおよび摩擦エネルギーの大きさに応じて適宜設定されるものであり、活物質の表面を劣化させることなく、被覆層を形成できる程度の衝突エネルギーおよび摩擦エネルギーを付与できるものであれば特に限

定されるものではない。具体的に、本発明における自転回転数は、例えば、500rpm以上であることが好ましく、600rpm以上であることがより好ましく、800rpm～2000rpmの範囲内であることがさらに好ましい。自転回転数が上記範囲に満たない場合、原料組成物が十分に混練されず、活物質の表面に被覆層が形成されない可能性があるからである。また一方、自転回転数が上記範囲を超える場合、原料組成物に付与される衝突エネルギーおよび摩擦エネルギーが大きくなり過ぎる可能性があり、被覆層が割れ等の劣化や、活物質からの剥離を生じるからである。また活物質自体の表面の劣化が生じるからである。

[0047] また本発明における公転回転数は、例えば、1000rpm以上であることが好ましく、1500rpm以上であることがより好ましく、1600rpm～3000rpmの範囲内であることがさらに好ましい。公転回転数が上記範囲に満たない場合、原料組成物が十分に混練されず、活物質の表面に被覆層が形成されない可能性があるからである。また一方、公転回転数が上記範囲を超える場合、原料組成物に付与される衝突エネルギーおよび摩擦エネルギーが大きくなり過ぎる可能性があり、被覆層が割れ等の劣化や、活物質からの剥離を生じるからである。また活物質自体の表面の劣化が生じるからである。

[0048] 自公転混練処理においては、公転回転数に対する自転回転数の比（自転回転数／公転回転数）が、例えば、0.2以上となることが好ましく、0.3以上となることがより好ましく、0.4～1.0の範囲内となることがさらに好ましい。このような回転数比となるようにすることで、活物質の表面に良好な被覆層を形成することができる。

[0049] 本発明における自公転混練処理を行う時間については、特に限定されるものではないが、例えば5分以上であることが好ましく、10分以上であることがより好ましく、15分～120分の範囲内であることがさらに好ましい。自公転混練処理を行う時間が短すぎると、原料組成物が十分に混練されず、活物質の表面に被覆層が十分に形成されない可能性があるからである。ま

た一方、自公転混練処理を行う時間が長すぎると、形成された被覆層に割れ等の劣化が生じる可能性や、被覆層が活物質の表面から剥離する可能性があるからである。また活物質自体の表面が割れ等の劣化を生じる可能性があるからである。

[0050] 本発明における自公転混練処理は、乾式で行われるものであっても良く、湿式で行われるものであっても良いが、中でも乾式で行われるものであることが好ましい。原料組成物における原料の組成比を維持したまま被覆層を形成することができ、リチウムイオン伝導度の低下を抑制することができる。また、PLD等の気相法に比べて、被覆速度を速くすることができる。

[0051] (2) 被覆活物質

本発明で得られる被覆活物質は、活物質表面に、硫化物固体電解質を含有する被覆層が形成されたものである。本発明においては、活物質表面のダメージを抑制しながら被覆層を形成することができる。そのため、活物質と、硫化物固体電解質を含有する被覆層とが密に接触する構造となり、優れたイオン伝導性を有する被覆活物質となる。また、本発明で得られる被覆活物質を用いて固体電池を作製する場合、高出力・高容量の電池とすることができる。ここで、活物質および硫化物固体電解質については、上記「1. 調製工程」と同様であるため、ここでの記載は省略する。

[0052] 本発明における被覆層は、上述した硫化物固体電解質を含有するものであり、硫化物固体電解質のみから構成されるものであっても良く、その他の構成（例えば導電助剤）を含有していても良い。なお、導電助剤は、上記「1. 調製工程」と同様であるため、ここでの記載は省略する。

[0053] 本発明における被覆層の被覆率としては、例えば、30%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましく、70%以上であることがさらに好ましく、活物質の表面を全て被覆していることが特に好ましい。上記被覆率が上記範囲に満たない場合、活物質の表面に被覆層が形成されない部分が多くなり、被覆されない部分ではイオン伝導による抵抗が高くなる可能性があるからである。なお、被覆率の測定方法としては、例えば、被覆

活物質の表面の元素分析を行うことによって決定できる。具体的には、各元素の比を測定し、被覆層に含まれる元素の和を、被覆層および活物質に含有される元素の和で除することで決定できる。上記元素分析法としては、例えば、X線光電子分光法（XPS）、オージェ電子分光法、グロー放電発光分光法（GD-OES）等を挙げることができる。

[0054] 本発明における被覆層の平均層厚は、例えば、1000nm以下であることが好ましく、50nm～1000nmの範囲内であることがより好ましく、100nm～900nmの範囲内であることがさらに好ましく、200nm～800nmの範囲内であることが特に好ましい。上記平均層厚が上記範囲よりも大きすぎると、得られる被覆活物質を用いて固体電池を作製する場合、被覆層を介して接する活物質同士を、適切な粒子間距離で精度良く均一に配置させることができず、活物質の充填密度が低くなるため、高い放電容量が得られない可能性があるからである。また一方、上記平均層厚が上記範囲よりも小さすぎると、イオン伝導性が低下するからである。

[0055] 本発明においては、上述した被覆活物質を用いた固体電池の製造方法を提供することもできる。具体的には、正極活物質を含有する正極層と、負極活物質を含有する負極層と、上記正極層および上記負極層との間に形成される固体電解質層と、を一体化させる固体電池の製造方法であって、上記正極層および上記負極層の少なくとも一方が、上述した被覆活物質を含有することを特徴とするものである。また上述した被覆活物質は、正極層に含有されるものであっても良く、負極層に含有されるものであっても良いが、中でも正極層に含有されるものであることが好ましい。より優れた電池特性を示す固体電池を得ることができるからである。

[0056] 上記固体電池における正極層としては、正極活物質を含有するものであれば特に限定されるものではないが、上述した被覆活物質を含有するものであることが好ましい。上記正極層は正極活物質のみから構成されていても良く、必要に応じて導電助剤および結着材の少なくとも一つをさらに含有していても良い。結着材としては、例えばPTFE、PVDF等のフッ素含有結着

材を挙げることができる。導電助剤としては、例えば例えば、多層カーボンナノチューブ、メソカーボンマイクロビーズ (MCMB)、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラック、コークス、気相成長カーボン、黒鉛等の炭素材料や、Ti、Al、SUS等の硫化物固体電解質との反応性が小さい金属材料を挙げることができる。また上記正極層は、固体電解質を含有しても良いが、上記「1. 調製工程」の項に記載した硫化物固体電解質であることが好ましい。

[0057] 正極層の厚さとしては、例えば $0.1\ \mu\text{m}\sim 1000\ \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、 $1\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましい。このような正極層の形成方法としては、例えば正極活物質を含有する正極層形成用材料を圧縮形成する方法等を挙げることができる。

[0058] また、上述した被覆活物質を用いた固体電池における固体電解質層としては、少なくとも固体電解質を含有するものであれば特に限定されるものではないが、上記「1. 調製工程」に記載した硫化物固体電解質を含有するものであることが好ましい。固体電解質層は、固体電解質のみから構成されていても良く、必要に応じて、その他の構成（例えば結着材）を含有していても良い。なお、結着材については、上記正極層と同様のものを用いることができる。また固体電解質層の厚さは、目的とする電池に応じて適宜設定できるものであるが、例えば $2\ \mu\text{m}\sim 1000\ \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。このような固体電解質層の形成方法としては、例えば固体電解質を含有する固体電解質層形成用材料を圧縮形成する方法等を挙げることができる。

[0059] また上述した被覆活物質を用いた固体電池における負極層としては、負極活物質を含有するものであれば特に限定されるものではないが、上述した被覆活物質を含有するものであることが好ましい。上記負極層は負極活物質のみから構成されていても良く、必要に応じて固体電解質、導電助剤および結着材の少なくとも一つをさらに含有していても良い。上記固体電解質としては、上記「1. 調製工程」に記載した硫化物固体電解質であることが好ましい。また導電助剤および結着材については、正極層と同様のものを用いるこ

とができる。

[0060] 負極層の厚さとしては、例えば、 $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $1000\ \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ ～ $100\ \mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましい。このような負極層の形成方法としては、例えば負極活物質を含有する負極層形成用材料を圧縮形成する方法等を挙げることができる。

[0061] また上記固体電池の製造方法としては、正極層の集電を行う正極集電体を形成する正極集電体形成工程を有していても良く、負極層の集電を行う負極集電体を形成する負極集電体形成工程を有していても良い。正極集電体の材料としては、例えばSUS、アルミニウム、ニッケル、鉄、チタンおよびカーボン等を挙げることができる。また、負極集電体の材料としては、例えば、SUS、銅、ニッケル、およびカーボン等を挙げることができる。正極集電体および負極集電体の厚さや形状等については、電池の用途等に応じて適宜選択することが好ましい。また、上記固体電池の製造方法としては、上述した正極層、固体電解質層および負極層から構成される発電要素を電池ケースに封止する封止工程を有していても良い。電池ケースには、一般的な電池ケースを用いることができる。また、上記固体電池の製造方法としては、例えば、発電要素を絶縁リングの内部に形成しても良い。

[0062] また得られる固体電池の種類としては、リチウム固体電池、ナトリウム固体電池、マグネシウム固体電池およびカルシウム固体電池等を挙げることができ、中でもリチウム固体電池が好ましい。また上記固体電池は、一次電池であっても良く、二次電池であっても良いが、中でも二次電池であることが好ましい。繰り返し充放電でき、例えば、車載用電池として有用だからである。また電池の形状としては、例えば、コイン型、ラミネート型、円筒型、および角型等を挙げることができる。

[0063] なお、本発明は、上記実施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実質的に同一な構成を有し、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

[0064] 以下に実施例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。

[0065] [実施例 1]

(活物質の調製)

まず 500 g のエタノール (和光純薬社製) 中で、10.83 g のエトキシリチウム (高純度化学社製) および 66.27 g のペンタエトキシニオブ (高純度化学社製) を、モル比で $Li : Nb = 1 : 1$ となるように混合し、抵抗層形成抑制コート層形成用塗工液を調製した。次に、転動流動層を用いたコート装置 (パウレック社製) にて、500 g の正極活物質 ($LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$) 上に、上記抵抗層形成抑制コート層形成用塗工液を塗布し、吸気温度 50°C で乾燥させることで、平均層厚が 7 nm の $LiNbO_3$ を含有する抵抗層形成抑制コート層を形成した。これにより、上記抵抗層形成抑制コート層が表面に形成された活物質を得た。

[0066] (硫化物固体電解質の調製)

まず出発原料として、硫化リチウム (Li_2S) および五硫化ニリン (P_2S_5) を用いた。これらの粉末を Ar 雰囲気下 (露点温度 -70°C) のグローブボックス内で、 $Li_2S : P_2S_5 = 75 : 25$ のモル比となるように秤量し、メノウ乳鉢で混合した。次に得られた混合物を 45 ml のジルコニアポットに投入し、さらにジルコニアボール ($\phi 10$ mm、10 個) を投入し、ポットを完全に密閉した (Ar 雰囲気)。このポットを遊星型ボールミル機 (フリッチュ製 P7) に取り付け、台盤回転数 370 rpm で 40 時間メカニカルミリングを行い、75 $Li_2S - 25 P_2S_5$ を得た。

[0067] (被覆活物質の作製)

まず密閉容器内に、抵抗層形成抑制コート層を形成した活物質 (平均粒径 11.5 μm) と、硫化物固体電解質 (平均粒径 0.8 μm) とを封入した。この際、破碎メディアは封入しなかった。次に、自公転式混練装置を用いて、1 分間、密閉容器を自転 (自転回転数 800 rpm) させつつ、公転 (公転回数 2000 rpm) させた。これにより、活物質の表面に、硫化物固

体電解質を含有する被覆層が形成された被覆活物質を得た。

[0068] [実施例 2～6 および比較例]

硫化物固体電解質の平均粒径および自公転混練処理工程を行う時間をそれぞれ、表 1 に示すようにしたこと以外は、実施例 1 と同様にして被覆活物質を得た。

[0069] [表 1]

	硫化物固体電解質の平均粒径(D ₁)	活物質の平均粒径(D ₂)	平均粒径比(D ₁ /D ₂)	自公転混練処理時間
実施例 1	0.8 μm	11.5 μm	0.07	1分
実施例 2	0.8 μm		0.07	5分
実施例 3	0.8 μm		0.07	10分
実施例 4	0.8 μm		0.07	20分
実施例 5	1.5 μm		0.13	20分
実施例 6	2.5 μm		0.22	20分
比較例	0.8 μm		0.07	—

[0070] [評価 1]

(被覆活物質表面の形態観察)

実施例 1～4 および比較例で得られた被覆活物質表面の形態について、被覆活物質の粉体を粉末散布したサンプルを走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。その結果を、図 4 に示す。また実施例 5 および 6 についても同様に観察した。その結果を図 5 に示す。

[0071] 表 1 および図 4 に示されるように、自公転混練処理を行う時間を長くすると、活物質の表面において被覆層の形成が促進され、被覆率が高くなることが確認できる。また、表 1、図 4 および図 5 に示されるように、実施例 4～6 ではそれぞれ被覆層の形成が確認できる。中でも、硫化物固体電解質の平均粒径が例えば 0.7 μm～2.4 μm の範囲内である実施例 4 および 5 では、上記平均粒径が 2.5 μm である実施例 6 と比べて、より被覆層が密着形成されやすく、被覆率が高くなることが確認できる。

[0072] (被覆活物質断面の形態観察)

実施例 4 で得られた被覆活物質断面の形態について、被覆活物質の粉体に

断面加工を行ったサンプルを走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した。その結果を図6に示す。

[0073] 図6に示されるように、被覆層は、活物質の表面全体に形成されていることが確認できる。また、形成された被覆層は粒界がないことが確認できる。これにより、本発明によれば、硫化物固体電解質同士が結合し、粒界のない被覆層が形成できることが示唆された。

[0074] （被覆率）

実施例4で得られた被覆活物質粒子の表面を元素分析した。各元素の比を測定し、被覆層に含まれる元素の和を、被覆層および活物質に含まれる元素の和で除することで被覆率を算出した。その結果、実施例4で得られた被覆活物質の被覆率は、99.2%であった。

[0075] [評価2]

（評価用電池の作製）

正極層／固体電解質層／負極層からなる評価用電池の発電要素を作製した。正極層は、実施例4および比較例で得られた被覆活物質と、硫化物固体電解質とを、被覆活物質：硫化物固体電解質＝6：4（体積比）となるように含有し、導電助剤（VGCf）を、被覆活物質に対して3質量%となるように含有するものである。また固体電解質層は、硫化物固体電解質からなる層（厚み20μm）である。さらに負極層は、負極活物質および硫化物固体電解質を、負極活物質：硫化物固体電解質＝5：5（体積比）となるように含有するものである。この発電要素を用いて、評価用電池を得た。

[0076] 上記構成の評価用電池を用いて、含まれる被覆活物質の質量から算出される容量を3時間で充放電可能な電流値を1/3と定義して、充放電容量を測定した。その結果を図7に示す。図7に示されるように、実施例4の評価用電池では、比較例の評価用電池に比べて、放電容量が増加することが確認できた。

符号の説明

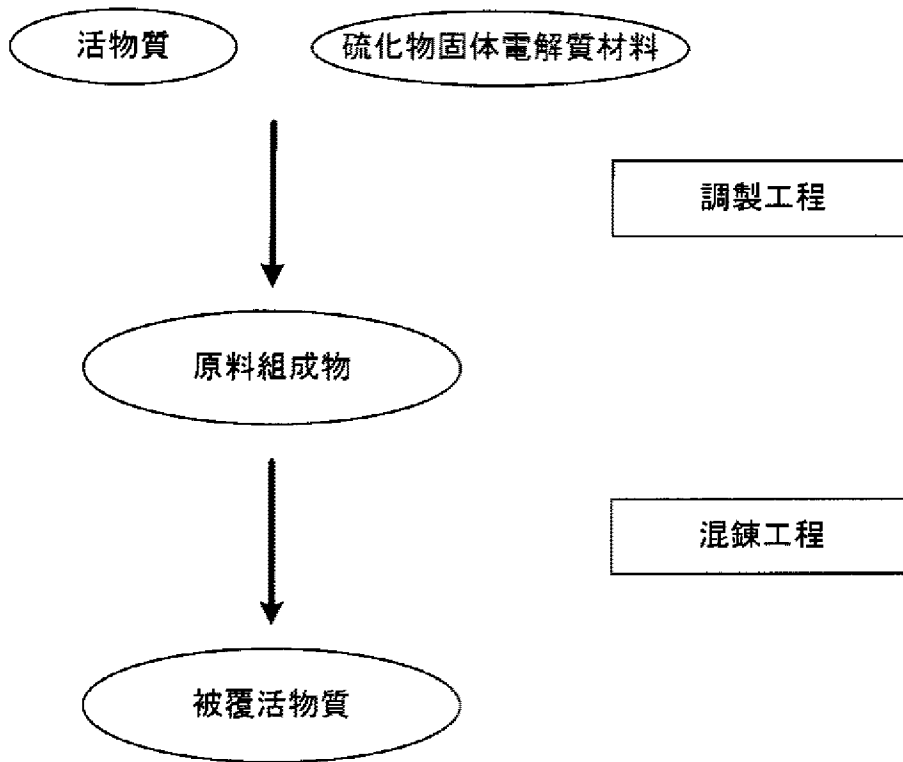
[0077] 1 … 活物質

- 2 … 硫化物固体電解質
- 3 … 被覆層
- 4 … 抵抗層形成抑制コート層
- 10 … 被覆活物質

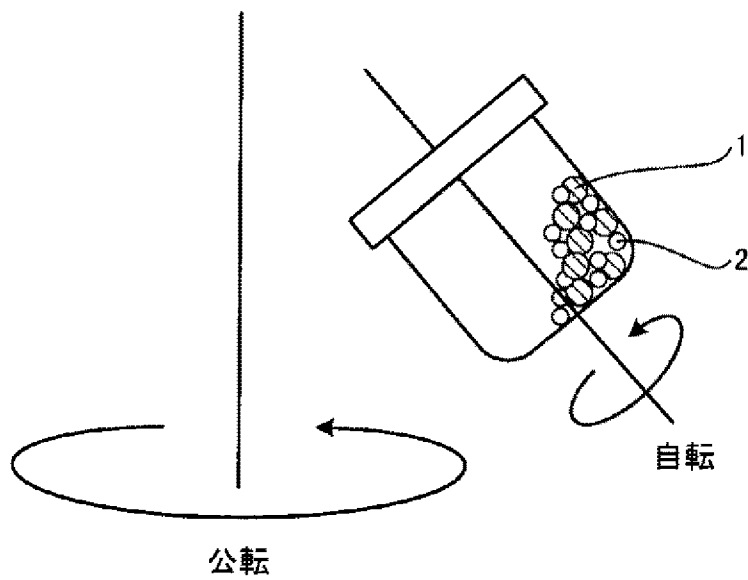
請求の範囲

- [請求項1] 活物質と、硫化物固体電解質を含有する被覆層とを備える被覆活物質の製造方法であって、
- 前記活物質と前記硫化物固体電解質とを含有する原料組成物を調製する調製工程と、
- 前記原料組成物に破碎メディアを用いることなく自公転混練処理を行い、前記活物質の表面に前記被覆層を形成する混練工程と、
- を有することを特徴とする被覆活物質の製造方法。
- [請求項2] 前記硫化物固体電解質の平均粒径が $0.7\ \mu\text{m}$ ～ $2.4\ \mu\text{m}$ の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の被覆活物質の製造方法。
- [請求項3] 前記活物質の平均粒径に対する前記硫化物固体電解質の平均粒径の比が 0.21 以下であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の被覆活物質の製造方法。

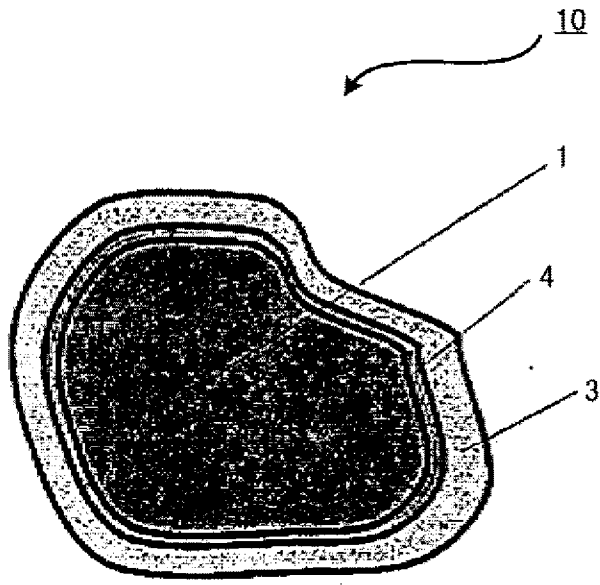
[図1]



[図2]

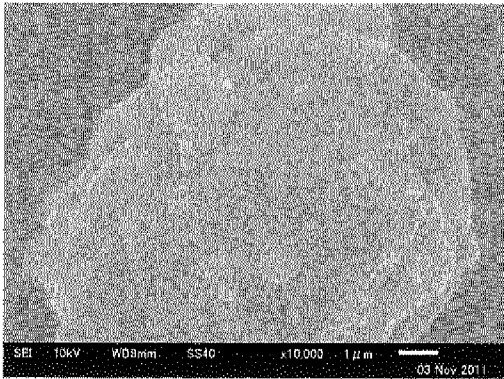


[図3]

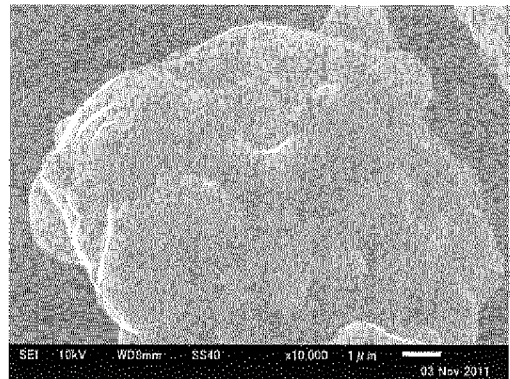


[図4]

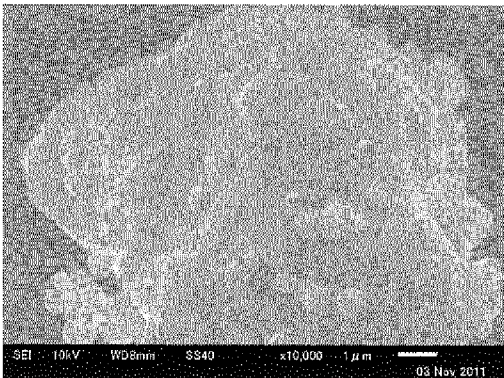
(a) 実施例1



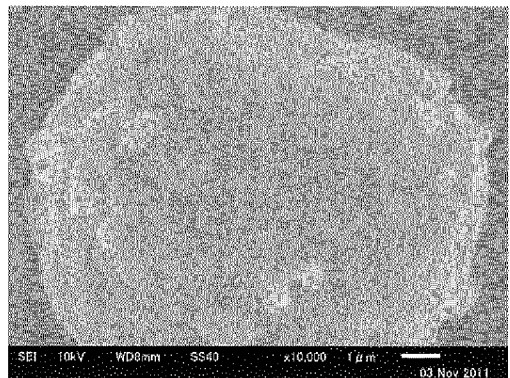
(b) 実施例2



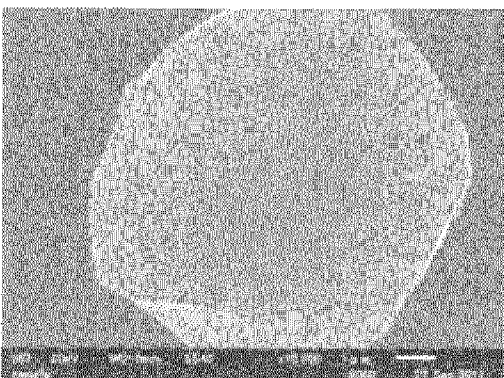
(c) 実施例3



(d) 実施例4



(e) 比較例



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/065605

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M4/36(2006.01) i, H01M4/62(2006.01) i		
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) H01M4/36, H01M4/62		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/105574 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 01 September 2011 (01.09.2011), paragraphs [0071], [0088] to [0089] & US 2013/0040206 A1 & CN 102859780 A	1-3
A	JP 2010-40218 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 18 February 2010 (18.02.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-3
E, X	JP 2013-125707 A (Samsung Yokohama Research Institute), 24 June 2013 (24.06.2013), paragraph [0050] (Family: none)	1
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 26 June, 2013 (26.06.13)		Date of mailing of the international search report 09 July, 2013 (09.07.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/065605

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 5002824 B1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 15 August 2012 (15.08.2012), entire text; all drawings & EP 2541656 A1 & WO 2012/117638 A & CN 102782915 A & KR 10-2012-0132460 A	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M4/36(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i		
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)) Int.Cl. H01M4/36, H01M4/62		
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 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013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	WO 2011/105574 A1 (日本ゼオン株式会社) 2011.09.01, 段落【0071】、【0088】 - 【0089】 & US 2013/0040206 A1 & CN 102859780 A	1-3
A	JP 2010-40218 A (出光興産株式会社) 2010.02.18, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-3
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input 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矛盾するものではなく、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 26.06.2013	国際調査報告の発送日 09.07.2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 小森 重樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 4 1 4 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
E, X	JP 2013-125707 A (株式会社サムスン研究所) 2013.06.24, 【0050】 (ファミリーなし)	1
P, A	JP 5002824 B1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2012.08.15, 全文, 全図 & EP 2541656 A1 & WO 2012/117638 A & CN 102782915 A & KR 10-2012-0132460 A	1-3