(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7月6日(06.07.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/127736 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/1391 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/047679

(22) 国際出願日： 2022年12月23日(23.12.2022)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

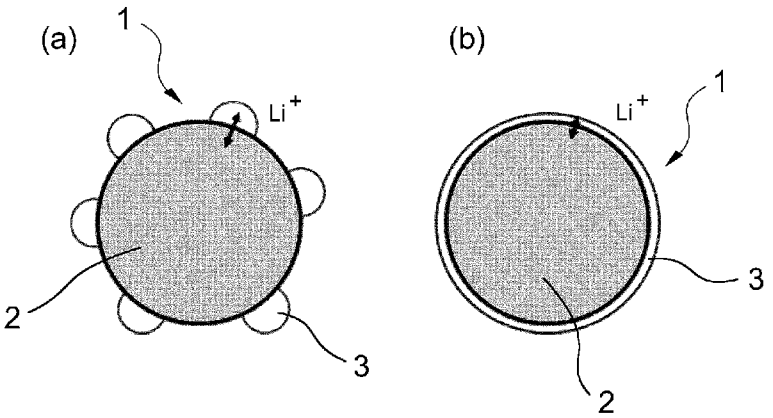
(30) 優先権データ：
特願 2021-212239 2021年12月27日(27.12.2021) JP

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

(72) 発明者: 伊藤 崇広 (ITO, Takahiro); 〒3620021 埼玉県上尾市原市１３３３－２ 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 中山 祐輝(NAKAYAMA, Yuki); 〒3620021 埼玉県上尾市原市１３３３－２ 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 宮下 徳彦(MIYASHITA, Norihiko); 〒3620021 埼玉県上尾市原市１３３３－２ 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 池田 壮志(IKEDA, Takeshi); 〒3620021 埼玉県上尾市原市１３３３－２ 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 田島 武俊(TAJIMA, Taketoshi); 〒3620021 埼玉県上尾市原市１３３３－２ 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 河村 建(KAWAMURA,

(54) **Title:** COMPOSITE ACTIVE MATERIAL

(54) 発明の名称： 複合活物質



(57) **Abstract:** An composite active material according to the present invention has an active material and a surface part that is disposed on a surface of the active material and that contains a sulfur-containing compound. The active material contains a composite oxide that contains a lithium (Li) element, manganese (Mn) element, and oxygen (O) element and that has a spinel-type crystal structure. It is preferable for the active material to contain an M1 element, such as nickel, and an M2 element, such as titanium and aluminum. Further, it is preferable for the composite oxide to be represented by $Li_{1+x}(M1_yM2_zMn_{2-x-y-z})O_{4-\delta}$(wherein $0\leq x\leq 0.20$, $0.20\leq y\leq 1.20$, $0\leq z\leq 0.5$, and $0\leq\delta\leq 0.2$).

(57) 要約：本発明の複合活物質は、活物質と、該活物質の表面に配置され且つ硫黄含有化合物を含む表面部とを有する。前記活物質が、リチウム（Ｌｉ）元素、マンガン（Ｍｎ）元素及び酸素（Ｏ）元素を含み、且つスピネル型結晶構造を有する複合酸化物を含む。前記活物質が、ニッケル等のＭ１元素、並びにチタン及びアルミニウム等のＭ２元素を含むことが好適である。前記複合酸化物が、$Li_{1+x}(M1_yM2_zMn_{2-x-y-z})O_{4-\delta}$（０≦ｘ≦０．２０、０．２０≦ｙ≦１．２０、０≦ｚ≦０．５、０≦δ≦０．２である。）で表されることも好適である。

WO 2023/127736 A1

［続葉有］

Takeru); 〒3620021 埼玉県上尾市原市１３３３－２ 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人翔和国際特許事務所 **(SHOWA INTERNATIONAL PATENT FIRM)**; 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目１２番１０号 ＨＦ溜池ビルディング２階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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, 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, 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).

規則4.17に規定する申立て：
一　出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て（規則4.17(ii)）

添付公開書類：
一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 複合活物質

技術分野

[0001]　本発明は複合活物質、及びこれを含む電極合剤、塗布用組成物、電極及び固体電池に関する。

背景技術

[0002]　固体電池は、電解質として固体電解質を用いていることに起因して、電解液を用いた電池よりも安全性が高いことから、電気自動車を初めとして、様々な用途への展開が期待されている。固体電池に好適に用いられる正極活物質として本出願人は先に、Ｌｉ、Ｍｎ及びＯと、これら以外の２種以上の元素とを少なくとも含むスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物からなる粒子の表面が、Ｌｉ、Ｎｂ及びＯを含む非晶質化合物で被覆されているものを提案した。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：ＵＳ２０２０／１９４７８８Ａ１

発明の概要

[0004]　特許文献１に記載の正極活物質によれば、固体電解質と正極活物質との接触抵抗が低減し、放電時の作動電位を高く維持することが可能になるという利点がある。しかし、電池の更なる高出力化、延いては性能の高い電池を得るためには粒子間の界面抵抗を一層低くすることが求められている。

　したがって本発明の課題は、良好な電池性能を得ることが可能な複合活物質を提供することにある。

[0005]　本発明は、活物質と、該活物質の表面に配置され且つ硫黄含有化合物を含む表面部とを有し、

　前記活物質が、リチウム（Ｌｉ）元素、マンガン（Ｍｎ）元素及び酸素（Ｏ）元素を含み、且つスピネル型結晶構造を有する複合酸化物を含む、複合

活物質を提供するものである。

図面の簡単な説明

[0006] [図1]図１（ａ）及び（ｂ）は、本発明の複合活物質を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0007] 以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき説明する。

本発明は、活物質と、該活物質の表面に配置された表面部とを有する複合活物質に関するものである。以下、本発明の複合活物質における活物質及び表面部についてそれぞれ説明する。

[0008] 〔活物質〕

活物質は本発明の複合活物質において主として電極反応に寄与する部位である。本発明においては、活物質は典型的には粒子状の形態をしており、粒子全体が単一の物質から構成されていてもよく、あるいは、コア粒子と、該コア粒子の表面に配置された被覆部とを有していてもよい。活物質が後者である場合、本発明の複合活物質は、コア粒子と、該コア粒子の表面に配置された被覆部と、該被覆部の表面に配置された表面部とを有する構造になっている。

[0009] 〔コア粒子〕

コア粒子としては、リチウム（Ｌｉ）元素、マンガン（Ｍｎ）元素及び酸素（Ｏ）元素を含み且つスピネル型複合酸化物からなるものが好適に用いられる。このコア粒子は正極活物質として好適に用いられる。このコア粒子は、これを正極活物質として用いた場合に、金属Ｌｉ基準電位で４．５Ｖ以上の作動電位を有することが好ましい。コア粒子が金属Ｌｉ基準電位で４．５Ｖ以上の作動電位を有する場合や、その中でもリチウム（Ｌｉ）元素、マンガン（Ｍｎ）元素及び酸素（Ｏ）元素を含み且つスピネル型複合酸化物を含む場合には、反応抵抗が特に高まるという課題がある。したがって、本発明においては、上述のようなコア粒子を用いる場合であっても、反応抵抗を低減できるという作用効果をより顕著なものとすることができる。なお、「金属Ｌｉ基準電位で４．５Ｖ以上の作動電位を有する」とは、プラトー領域と

して４．５Ｖ以上の作動電位のみを有している必要はなく、４．５Ｖ以上の作動電位を一部有している場合も包含する意である。したがって本発明で用いられるコア粒子は、プラトー領域として４．５Ｖ以上の作動電位を有する５Ｖ級正極活物質のみからなる正極活物質に限定されるものではない。例えば本発明で用いられるコア粒子は、プラトー領域として４．５Ｖ未満の作動電位を有する正極活物質を含んでいてもよい。具体的には、当該５Ｖ級正極活物質が３０質量％以上を占めていることが好ましく、好ましくは５０質量％以上、その中でも特に好ましくは８０質量％以上（１００質量％含む）を占める正極活物質を許容するものである。

[0010] コア粒子を構成する前記複合酸化物は、上述したＬｉ、Ｍｎ及びＯに加えて他の元素を含んでいてもよい。

他の元素としては、例えばニッケル（Ｎｉ）元素、コバルト（Ｃｏ元素）及び鉄（Ｆｅ）元素からなる群から選択される１種又は２種以上の組み合わせからなる元素Ｍ１が挙げられる。

あるいは他の元素としてナトリウム（Ｎａ）元素、マグネシウム（Ｍｇ）元素、アルミニウム（Ａｌ）元素、リン（Ｐ）元素、カリウム（Ｋ）元素、カルシウム（Ｃａ）元素、チタン（Ｔｉ）元素、バナジウム（Ｖ）元素、クロム（Ｃｒ）元素、銅（Ｃｕ）元素、ガリウム（Ｇａ）元素、イットリウム（Ｙ）元素、ジルコニウム（Ｚｒ）元素、ニオブ（Ｎｂ）元素、モリブデン（Ｍｏ）元素、インジウム（Ｉｎ）元素、タンタル（Ｔａ）元素、タングステン（Ｗ）元素、レニウム（Ｒｅ）元素、及びセリウム（Ｃｅ）元素からなる群から選択される１種又は２種以上の組み合わせからなる元素Ｍ２が挙げられる。

本発明においては、元素Ｍ１及びＭ２のうちのいずれか一方を用いてもよく、あるいは元素Ｍ１及びＭ２の双方を用いてもよい。

[0011] コア粒子を構成する前記複合酸化物の好ましい組成例として、$LiMn_2O_{4-\delta}$におけるＭｎサイトの一部を、Ｌｉと、元素Ｍ１と、元素Ｍ２とで置換してなる結晶構造を有するスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物を挙げ

ることができる。

[0012] 元素Ｍ１は、主に金属Ｌｉ基準電位で４．５Ｖ以上の作動電位を発現させるのに寄与する置換元素であり、上述のとおりＮｉ、Ｃｏ及びＦｅのうちの少なくとも１種を含んでいればよく、中でもＮｉ及びＣｏのうちの少なくとも１種類の元素を含んでいることが特に好ましい。

[0013] 元素Ｍ２は、主に結晶構造を安定化させて電池の特性を高めるのに寄与する置換元素である。元素Ｍ２は元素Ｍ１と異なる元素種である。

[0014] コア粒子を構成する前記複合酸化物の組成一例として、以下の式（１）で示されるスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物を含むものを挙げることができる。式（１）におけるＭ１及びＭ２は上述のとおりである。

$$Li_{1+x}(M1_yM2_zMn_{2-x-y-z})O_{4-\delta} \quad (1)$$

[0015] 式（１）において、ｘは、０≦ｘ≦０．２０であればよく、中でも０．０１以上あるいは０．１０以下、その中でも０．０２以上あるいは０．０８以下であることがより一層好ましい。

Ｍ１の含有量を示すｙは、０．２０≦ｙ≦１．２０であればよく、中でも０．３０以上あるいは１．１０以下、その中でも０．３５以上あるいは１．０５以下であることがより一層好ましい。

Ｍ２の含有量を示すｚは、０≦ｚ≦０．５０であればよく、中でも０．４０以下であればよく、中でも０．３０以下であることがより一層好ましい。

[0016] コア粒子を構成する前記複合酸化物の組成の他の例として、以下の式（２）で示されるスピネル型リチウムマンガン含有複合酸化物を挙げることができる。

$$Li_{1+x}(Ni_yM_zMn_{2-x-y-z})O_{4-\delta} \quad (2)$$

[0017] 式（２）において、ｘは、０≦ｘ≦０．２０であればよく、中でも０．０１以上０．１０以下、その中でも０．０２以上０．０８以下であることがより一層好ましい。

式（２）において、ｙは、０．２０≦ｙ≦０．７０であることが好ましく、中でも０．３０以上０．６０以下、その中でも０．３５以上０．５５以下

であることがより一層好ましい。

式（２）において、Ｍのモル比を示すｚは、０≦ｚ≦０．５以下であることが好ましく、中でも０．４５以下、その中でも０．４０以下、更にその中でも０．３５以下であることがより一層好ましい。

式（２）において、Ｍは、Ｎａ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｐ、Ｋ、Ｃａ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｇａ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｉｎ、Ｔａ、Ｗ、Ｒｅ及びＣｅからなる群から選ばれた１種であるか又は２種以上の元素の組み合わせであることが好ましい。

[0018] 式（１）及び（２）における「４－δ」は、酸素欠損を含んでいてもよいことを示している。また、酸素の一部がフッ素又はその他の元素で置換されていてもよい。δは０以上０．２以下であることが好ましく、その中でも０．１以下、その中でも０．０５以下であることが更に好ましい。

[0019] コア粒子を構成する前記複合酸化物は、ホウ素（Ｂ）元素を含有していてもよい。ホウ素の存在状態としては、例えばスピネルの結晶相内に存在する状態が挙げられる。その他に、Ｎｉ、Ｍｎ及びＢを含む複合酸化物相中に存在していてもよい。Ｎｉ、Ｍｎ及びＢを含む複合酸化物相としては、例えば$Ni_5MnO_4(BO_3)_2$の結晶相を挙げることができる。コア粒子が$Ni_5MnO_4(BO_3)_2$の結晶相を含有することは、Ｘ線回折（以下「ＸＲＤ」ともいう。）測定によって得られた回折パターンを、ＰＤＦ（Ｐｏｗｄｅｒ Ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎ Ｆｉｌｅ）番号「０１－０７９－１０２９」と照合することにより確認できる。Ｎｉ、Ｍｎ及びＢを含む複合酸化物は、コア粒子の表面や粒界に存在しているものと推察される。

[0020] Ｎｉ、Ｍｎ及びＢを含む前記複合酸化物相の含有量に関しては、コア粒子中のＢ元素の含有量が０．０２質量％以上０．８０質量％以下であることが好ましく、中でも０．０５質量％以上０．６０質量％以下、その中でも０．３０質量％以下、特に０．２５質量％以下であることが更に好ましい。Ｂ元素の含有量が０．０２質量％以上であれば、高温（例えば４５℃）での放電容量を維持することができる。Ｂ元素の含有量が０．８０質量％以下であれ

ばレート特性を維持することができる。

[0021] コア粒子を構成する前記複合酸化物は、上述したＬｉ、Ｍｎ、Ｍ、Ｍ１、Ｍ２及びＯ以外の他の成分を含有してもよい。その他の元素の含有量は、活物質として所望の機能を得られる程度であれば特に限定されないが、例えばそれぞれ０．５質量％以下であることが好ましく、０．２質量％以下であることが一層好ましい。その他の元素の含有量が前記範囲内にあることで、コア粒子を構成する前記複合酸化物が活物質として優れた特性を発揮することができる。

[0022] コア粒子を構成する前記複合酸化物がスピネル型結晶構造であるか否かは、例えば、空間群Ｆｄ－３ｍ（Ｏｒｉｇｉｎ　Ｃｈｏｉｃｅ２）の立方晶の結晶構造モデルとフィッティングし、観測強度と計算強度の一致の程度を表すＲｗｐ及びＳの範囲が、Ｒｗｐ＜１０又はＳ＜２．５であれば、それがスピネル型結晶構造であると判断することができる。

[0023] コア粒子の一次粒子は、単結晶体であってもよく多結晶体であってもよいが、中でも多結晶体であることが好ましい。単結晶体とは、一次粒子が一つの結晶子で構成されている粒子を意味し、多結晶体とは一次粒子内に複数の結晶子が存在している粒子であることを意味する。コア粒子が多結晶体であるか否かは、例えば電子線後方散乱回折法（ＥＢＳＤ）により、一次粒子断面を観察することで確認することができる。多結晶体である場合は、一次粒子内に複数の方位を持つ結晶体が存在することを確認できる。

[0024] 〔被覆部〕

本発明の複合活物質を構成する活物質は、コア粒子と被覆部とを有することが好ましい。活物質が被覆部を有することで、複合活物質においてコア粒子と表面部の接触を抑制することができる。換言すると、コア粒子、被覆部、表面部がこの順で配置されることとなる。これにより、コア粒子と表面部との界面に抵抗層が形成されるといった不具合を抑制でき、抵抗層によるリチウムイオンの授受が阻害されるといった不具合を抑制できる。

[0025] 被覆部は、コア粒子の種類によらず、リチウム（Ｌｉ）元素、Ａ元素（Ａ

は、チタン（Ｔｉ）元素、ジルコニウム（Ｚｒ）元素、タンタル（Ｔａ）元素、ニオブ（Ｎｂ）元素及びアルミニウム（Ａｌ）元素のうちの少なくとも１種である。）及び酸素（Ｏ）元素を含むことが、本発明の複合活物質を含む電池の性能が向上する観点から好ましい。Ａ元素は、Ｔａ及びＮｂのうちの少なくとも一種であることが好ましい。また、Ａ元素は、少なくともＮｂを含むことが好ましく、中でもＡ元素がＮｂであることが好ましい。

[0026] 前記被覆部の組成は、Ａ元素がＴａ及びＮｂのうち、少なくとも１種の元素である場合、例えば、Li_xAO_yで示すことができる。典型的には$LiAO_3$、すなわち、ｘ＝１且つｙ＝３の組成を想定することができる。前記被覆部が後述するとおり非晶質化合物からなる場合には、式中のｘ及びｙは元素の価数に即した範囲内で任意の値をとることができる。中でも、Ａ元素１モルに対して、Ｌｉが１モルより過剰に含まれている組成（１＜ｘ）であることが、本発明の複合活物質を含む電池の性能が向上する観点から特に好ましい。

[0027] 前記被覆部を構成する化合物がLi_xAO_yで表される場合において、１＜ｘを満足させる方法としては、Ａ元素原料に対するリチウム原料の配合量を、生成が想定される組成、例えば$LiAO_3$の化学量論組成比よりもＬｉが過剰になるように配合する方法を挙げることができる。このとき、単にＬｉを過剰に添加しただけでは、活物質の表面に、過剰分のＬｉに起因して炭酸リチウムが生成し、これが抵抗となって、却ってレート特性及びサイクル特性を悪化させる場合がある。そのため、炭酸リチウムの生成を考慮して、前記被覆部を構成する化合物が所定の組成になるように、Ａ元素原料の配合量及びリチウム原料の配合量を調整することが好ましい。

[0028] 前記被覆部は、コア粒子の表面において、粒子として存在していてもよいし、粒子が凝集してなる凝集粒子として存在してもよいし、層を形成して存在していてもよい。「層を形成して存在する」とは、被覆部の構成材料が厚みをもって存在している状態を意味する。コア粒子の表面を被覆する被覆部の厚みは均一であってもよく不均一であってもよい。コア粒子の表面を前記

被覆部が被覆していることは、例えば、電子顕微鏡を用いてコア粒子の表面を観察することにより確認できる。前記被覆部は、少なくともコア粒子の表面に存在していればよく、被覆部の被覆率は特に限定されない。本発明においては、被覆部によるコア粒子の被覆率が、例えば５０％以上であることが好ましく、中でも７０％以上であることが好ましく、特に８０％以上であることが好ましく、更には９０％以上、とりわけ９５％以上であることが好ましい。

[0029] 前記被覆部は、結晶質であってもよく非晶質であってもよいが、非晶質であることが好ましい。非晶質であることにより、前記被覆部が、本発明のコア粒子と表面部との間の緩衝層として存在することになり、反応抵抗を低減することができる。前記被覆部が結晶質であるか非晶質であるかは、例えば制限視野電子回折によりハローパターンが得られるかを確認することで判断できる。ハローパターンとは、明瞭な回折ピークのない低角でのブロードな回折図形のことを示す。

[0030] 前記被覆部は、例えば次に述べる方法で形成することができる。すなわち、リチウム原料及びＡ元素原料を溶媒に溶解させた混合溶液にコア粒子を加えた後、所定条件の下で乾燥し焼成することにより形成できる。尤も、この方法は好ましい一例であって、このような方法に限定されるものではない。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法及びＰＶＤ法等でも、条件を調整することにより前記被覆部を形成することが可能である。

[0031] コア粒子の表面を被覆する被覆部の量は、本発明の複合活物質におけるＡ元素の割合として表すことができる。複合活物質におけるＡ元素の割合は、例えば０．２質量％以上であることが好ましく、０．５質量％以上であることが更に好ましく、１．０質量％以上であることが一層好ましく、１．５質量％以上であることがより一層好ましい。一方、前記割合は、例えば５．０質量％以下であることが好ましく、４．０質量％以下であることが更に好ましく、３．５質量％以下であることが一層好ましい。被覆部の量が前記範囲

内であることで、被覆部を形成することに起因してもたらされる利点が顕著になる。

更に、コア粒子と被覆部を併せた活物質粒子のＢＥＴ比表面積は、例えば０．５m^2／ｇ以上であることが好ましく、１．０m^2／ｇ以上であることが更に好ましく、１．５m^2／ｇ以上であることが一層好ましく、２．０m^2／ｇ以上であることがより一層好ましい。一方、前記ＢＥＴ比表面積は、例えば８．０m^2／ｇ以下であることが好ましく、７．０m^2／ｇ以下であることが更に好ましく、６．０m^2／ｇ以下であることが一層好ましい。被覆部の量が前記範囲内であることでも、被覆部を形成することに起因してもたらされる利点が顕著になる。

[0032] 〔表面部〕

本発明の複合活物質において、表面部は、上述した活物質の表面に存在し、活物質を被覆していることが好ましい。この表面部は、本発明の複合活物質の粒子の最外面を構成している。この表面部は、硫黄含有化合物を含んで構成されている。この硫黄含有化合物は、リチウムイオン伝導性を有していることが好ましい。このような構造を有する本発明の複合活物質によれば、例えば図１（ａ）及び（ｂ）の模式図に示すとおり、活物質２と表面部３の界面接触面積が増大し、リチウムイオンの輸送がより円滑になることが考えられる。また、表面部３に含まれる硫黄含有化合物が高いリチウムイオン伝導性を有することが、電池性能が向上に寄与していると考えられる。加えて、表面部３が変形し、複合活物質１の粒子間に空隙が形成されることが抑制され、複合活物質１と固体電解質（図示せず）との間のリチウムイオンの輸送がより円滑になることが考えられる。

[0033] 上述した利点を一層顕著なものとする観点から、前記表面部による前記活物質の被覆率は、例えば６０％以上であることが好ましく、７０％以上であることが更に好ましく、８０％以上であることが一層好ましい。前記表面部は、前記活物質の全域を被覆していてもよい。つまり前記表面部による前記活物質の被覆率は１００％であってもよい。この被覆率で前記表面部が前記

活物質を被覆していることにより、前記活物質と前記表面部の界面接触面積が増大し、リチウムイオンの輸送がより円滑になるため好ましい。前記表面部による前記活物質の被覆率の測定方法は、後述する実施例において説明する。

[0034] 本発明の複合活物質を含む電池の性能を一層向上させる観点から、前記表面部の厚みは、例えば０ｎｍ超であり、５０ｎｍ以上であることが好ましく、７０ｎｍ以上であることが更に好ましく、１００ｎｍ以上であることが一層好ましい。この厚みで前記表面部が前記活物質を被覆していることにより、複合活物質の粒子間に空隙が形成されることが効果的に抑制され、複合活物質のリチウムイオン伝導性が一層向上する。一方、前記表面部の厚みは、例えば５００ｎｍ以下であることが好ましく、３００ｎｍ以下であることが更に好ましく、２５０ｎｍ以下であることが一層好ましい。この厚みで前記表面部が前記活物質を被覆していることにより、活物質間の電子伝導性を担保できる観点から一層電池性能が向上する。前記表面部の厚みの測定方法は、後述する実施例において説明する。

[0035] なお、本発明において前記表面部が前記活物質を被覆しているとは、コア粒子の表面の露出部が少ないことを意味しており、上述した被覆率にて規定される。

[0036] 前記表面部は、上述のとおり硫黄含有化合物を含んで構成されている。この硫黄含有化合物は、リチウムイオン伝導性を有するものを用いることが好ましい。

硫黄含有化合物としては、例えば$Li_2S-P_2S_5$、$Li_2S-P_2S_5-LiI$、$Li_2S-P_2S_5-LiCl$、$Li_2S-P_2S_5-LiBr$、$Li_2S-P_2S_5-LiCl-LiBr$、$Li_2S-P_2S_5-LiCl-LiI$、$Li_2S-P_2S_5-LiBr-LiI$、$Li_2S-P_2S_5-Li_2O$、$Li_2S-P_2S_5-Li_2O-LiI$、Li_2S-SiS_2、Li_2S-SiS_2-LiI、Li_2S-SiS_2-LiBr、Li_2S-SiS_2-LiCl、$Li_2S-SiS_2-B_2S_3-LiI$、$Li_2S-SiS_2-P_2S_5-LiI$、Li_2S-B_2

S_3、$Li_2S-P_2S_5-Z_mS_n$（m及びnはそれぞれ独立に正数、Zは、Ge、Zn及びGaのいずれか１種以上を表す。）、Li_2S-GeS_2、$Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4$、$Li_2S-SiS_2-Li_xMO_y$（x及びyはそれぞれ独立に正数、Mは、P、Si、Ge、B、Al、Ga及びInのいずれか１種以上を表す。）、$Li_{10}GeP_2S_{12}$等を挙げることができる。

[0037] 硫黄含有化合物は、結晶質のものであってもよく、あるいはガラスセラミックスのような非晶質のものであってもよい。硫黄含有化合物が結晶性材料である場合、該硫黄含有化合物は、アルジロダイト型結晶構造を有する結晶相を含むことが好ましい。理由は以下のとおりである。

特開２０１７－１５２３４７号公報には、活物質の表面を硫黄含有化合物からなるガラスセラミックスで被覆する技術が開示されている。これに対して本発明においては、硫黄含有化合物がアルジロダイト型結晶構造を有する結晶相を含むことが好ましい。アルジロダイト型結晶構造を有する結晶相を含む硫黄含有化合物は、ガラスセラミックスに比べてイオン伝導性に優れる。しかしながら、アルジロダイト型結晶構造を有する結晶相を含む硫黄含有化合物は、ガラスセラミックスに比べて、硬く潰れにくい傾向にある。そのため、複合活物質の表面部に採用させる硫黄含有化合物としては、ガラスセラミックスが好適と考えるのが自然である。また、アルジロダイト型結晶構造を有する結晶相を含む硫黄含有化合物を固体電解質として採用した電池では、ガラスセラミックスを固体電解質として採用した電池に比べて、活物質と固体電解質との界面接触が特に不十分となり、界面抵抗がより一層高くなる傾向がある。このような状況下、本発明者は、アルジロダイト型結晶構造を有する結晶相を含む硫黄含有化合物を表面部に用いることで、内部抵抗が低くなり、電池の性能がより一層向上するという予想外の効果を見出した。このような効果が得られる理由としては、例えば図１（ａ）及び（ｂ）の模式図に示すとおり、活物質２と表面部３の界面接触面積が増大し、リチウムイオンの輸送がより円滑になることが考えられる。また、表面部３に含まれる硫黄含有化合物が特に高いリチウムイオン伝導性を有することが、電池性

能の更なる向上に寄与していると考えられる。加えて、表面部３が変形し、複合活物質１の粒子間に空隙が形成されることが抑制され、複合活物質１と固体電解質（図示せず）との間のリチウムイオンの輸送がより円滑になることが考えられる。

[0038] アルジロダイト型結晶構造とは化学式：Ag_8GeS_6で表される鉱物に由来する化合物群が有する結晶構造である。硫黄含有化合物がアルジロダイト型結晶構造の結晶相を有しているか否かは、ＸＲＤによる測定などによって確認できる。例えばＣｕＫα１線を用いたＸＲＤにより測定される回折パターンにおいて、アルジロダイト型結晶構造の結晶相は、２θ＝２５．５°±１．０°、３０．０°±１．０°及び３０．９°±１．０°の位置に特徴的な回折ピークを示す。また、前記表面部を構成する元素種によっては、前記回折ピークに加えて、２θ＝１５．３°±１．０°、１８．０°±１．０°、４４．３°±１．０°、４７．２°±１．０°、５１．７°±１．０°、５８．３°±１．０°、６０．７°±１．０°、６１．５°±１．０°、７０．４°±１．０°及び７２．６°±１．０°に特徴的な回折ピークを示す場合もある。アルジロダイト型結晶構造に由来する回折ピークの同定には、例えばＰＤＦ番号００－０３４－０６８８のデータを用いる。

[0039] 本発明の複合活物質を含む電池の性能を一層向上させる観点から、前記硫黄含有化合物は、リチウム（Ｌｉ）元素、リン（Ｐ）元素、硫黄（Ｓ）元素及びハロゲン（Ｘ）元素を含むことが好ましい。この場合、前記硫黄含有化合物は、組成式（Ｉ）：$Li_aPS_bX_c$（Ｘは、フッ素（Ｆ）元素、塩素（Ｃｌ）元素、臭素（Ｂｒ）元素、ヨウ素（Ｉ）元素のうち少なくとも１種である。）で表されることが、複合活物質間でのリチウムイオン伝導性の向上の観点から好ましい。

[0040] 組成式（Ｉ）において、Ｌｉ元素のモル比を示すａは、好ましくは３．０以上６．５以下、更に好ましくは４．０以上５．９以下、更に一層好ましくは５．０以上５．６以下である。ａがこの範囲であれば、室温（２５℃）近傍における立方晶系アルジロダイト型結晶構造が安定であり、構造中に十分

なリチウムイオン空孔を導入することができるため、リチウムイオンの伝導性を高めることができる。

[0041] 組成式（Ｉ）においてｂは、室温（２５℃）近傍におけるアルジロダイト型結晶構造が安定となり、リチウムイオンの伝導性が高くなる観点から、好ましくは３．５以上５．５以下、更に好ましくは４．０以上４．９以下、更に一層好ましくは４．２以上４．７以下である。

[0042] 組成式（Ｉ）においてｃは、好ましくは０．１以上２．５以下、更に好ましくは１．１以上２．０以下、更に一層好ましくは１．４以上１．８以下である。

[0043] また、前記硫黄含有化合物は、組成式（II）：$Li_{7-d}PS_{6-d}X_d$で表されるものであってもよい。組成式（II）で表される組成は、アルジロダイト型結晶相の化学量論組成である。組成式（II）において、Ｘは、組成式（Ｉ）と同義である。

[0044] 組成式（II）においてｄは、好ましくは０．４以上２．２以下、更に好ましくは０．８以上２．０以下、更に一層好ましくは１．２以上１．８以下である。

[0045] また、前記硫黄含有化合物は、組成式（III）：$Li_{7-d-2e}PS_{6-d-e}X_d$で表されるものであってもよい。組成式（III）で表される組成を有するアルジロダイト型結晶相は、例えば、組成式（II）で表される組成を有するアルジロダイト型結晶相とP_2S_5（五硫化二リン）との反応により生成する。

[0046] 組成式（III）において、ｅは、組成式（II）で表される化学量論組成からのLi_2S成分のずれを示す値である。ｅは、好ましくは、－０．９以上（－ｄ＋２）以下、更に好ましくは、－０．６以上（－ｄ＋１．６）以下、更に一層好ましくは、－０．３以上（－ｄ＋１．０）以下である。

[0047] 組成式（Ｉ）、（II）又は（III）において、Ｐの一部が、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ｂ、Ａｌ、Ｇａ、Ａｓ、Ｓｂ及びＢｉのうちの少なくとも１種又は２種以上の元素で置換されていてもよい。この場合、組成式（Ｉ）は、$Li_a(P_{1-y}M_y)S_bX_c$となり、組成式（II）は、$Li_{7-d}(P_{1-y}M_y)S_6$

$_{-d}X_d$となり、組成式（III）は、$Li_{7-d-2e}(P_{1-y}M_y)S_{6-d-e}X_d$となる。Mは、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ｂ、Ａｌ、Ｇａ、Ａｓ、Ｓｂ及びＢｉから選択される１種又は２種以上の元素である。ｙは、好ましくは、０．０１以上０．７以下、更に好ましくは、０．０２以上０．４以下、更に一層好ましくは、０．０５以上０．２以下である。

[0048] 前記硫黄含有化合物においては、該硫黄含有化合物におけるリン（Ｐ）元素に対するハロゲン（Ｘ）元素の原子数比Ｘ／Ｐが、例えば１．０より大きいことが好ましく、１．１以上であることが更に好ましく、１．２以上であることが一層好ましく、１．４以上であることがより一層好ましい。一方、原子数比Ｘ／Ｐは、例えば、２．５以下であることが好ましく、２．３以下であることが更に好ましく、２．２以下であることが一層好ましい。原子数比Ｘ／Ｐが前記範囲内であることで、複合活物質間でのリチウムイオン伝導性が更に向上する。例えば高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法（ＩＣＰ発光分光分析法）、ＳＥＭ－ＥＤＳ分析によって測定できる。

[0049] 特に、ハロゲン（Ｘ）元素が塩素（Ｃｌ）元素及び臭素（Ｂｒ）元素を少なくとも含む場合、リン（Ｐ）元素に対する、塩素（Ｃｌ）元素及び臭素（Ｂｒ）元素合計の原子数比（Ｃｌ＋Ｂｒ）／Ｐは、例えば１．０より大きいことが好ましく、１．１以上であることが更に好ましく、１．２以上であることが一層好ましく、１．４以上であることがより一層好ましい。一方、原子数比（Ｃｌ＋Ｂｒ）／Ｐは、例えば２．５以下であることが好ましく、２．３以下であることが更に好ましく、２．０以下であることが一層好ましい。原子数比（Ｃｌ＋Ｂｒ）／Ｐが前記範囲内であることにより、複合活物質間でのリチウムイオン伝導性が更に一層向上するので好ましい。例えば高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法（ＩＣＰ発光分光分析法）、ＥＤＳ搭載走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ－ＥＤＳ）による元素分析によって測定できる。

[0050] 前記硫黄含有化合物は、上述した組成式（Ｉ）～（III）の中でも、特に組成式（ＩＶ）$Li_{7-d}PS_{6-d}Cl_{d1}Br_{d2}$で表されるものであることが好ましい。

前記組成式（ＩＶ）において、ＣｌおよびＢｒの合計モル比ｄ（＝ｄ１＋ｄ２）は、１．０＜ｄ≦１．９を満足することが好ましい。ＣｌおよびＢｒの合計モル比ｄ（＝ｄ１＋ｄ２）が１．０より大きく且つ１．９以下であれば、リチウムイオン伝導性を一層高めることができる。特にｄが１．９以下であれば、異相の生成を制御することができ、イオン伝導率の低下を抑えることができる。この観点から、前記組成式（ＩＶ）におけるｄは１．０より大きく且つ１．９以下であることが好ましく、中でも１．２以上あるいは１．８以下、その中でも１．４以上あるいは１．７以下であることが更に好ましい。

[0051] 前記組成式において、Ｃｌのモル比に対するＢｒのモル比の割合（ｄ２／ｄ１）は、例えば０．１以上１０以下であることが好ましく、０．３以上５以下であることが更に好ましく、中でも０．５以上３以下であることが一層好ましい。ｄ２／ｄ１が前記範囲内であることによってリチウムイオン伝導性を一層高めることができる。

[0052] 前記組成式において、Ｃｌのモル比を示すｄ１は、例えば０．３以上１．５以下を満足することが好ましく、０．４以上１．２以下であることが更に好ましく、中でも０．６以上あるいは１．０以下であることが更に好ましい。ｄ１が前記下限値以上であることによってリチウムイオン伝導性を一層高めることができる。他方、ｄ１が、前記上限値以下であることによって前記硫黄含有化合物が得やすくなる。

[0053] 前記組成式において、Ｂｒのモル比を示すｄ２は、例えば０．３以上１．５以下を満足することが好ましく、０．４以上１．２以下であることが好ましく、中でも０．６以上あるいは１．０以下であることが一層好ましい。ｄ２が前記下限値以上であることによって前記硫黄含有化合物が得やすくなる。他方、ｄ２が前記上限値以下であることによってリチウムイオン伝導性を一層高めることができる。

[0054] 前記硫黄含有化合物が前記組成式（Ｉ）、（II）、（III）及び（ＩＶ）のうちのいずれである場合にも、ハロゲン（Ｘ）元素が臭素（Ｂｒ）元素を含んでいると、複合活物質間でのリチウムイオン伝導性が更に向上するので好

ましい。

[0055] 本発明の複合活物質において、前記表面部の占める割合は、本発明の効果が得られる程度であれば特に限定されないが、例えば、０．１質量％以上であることが好ましく、１．０質量％以上であることが更に好ましく、２．０質量％以上であることが一層好ましい。表面部の占める割合が前記範囲内であることにより、複合活物質のリチウムイオン伝導性を効果的に高めることができる。一方、前記割合は、例えば、３０質量％以下であることが好ましく、１５質量％以下であることが更に好ましく、１２質量％以下であることが一層好ましい。表面部の占める割合が前記範囲内であることにより、本発明の複合酸化物の粒子間でのリチウムイオン伝導性を効果的に高めることができる。本発明の複合活物質における前記表面部の占める割合は、例えば高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法（ＩＣＰ発光分光分析法）によって測定できる。

[0056] 本発明の複合活物質において、前記表面部を形成する方法は、例えば、前記活物質の粒子と、前記硫黄含有化合物を含む前記表面部を構成する物質の粒子とを、乾式混合する方法であってもよく、湿式混合する方法であってもよい。アルジロダイト型固体電解質は、エタノール等の溶剤に溶解し、脱溶媒処理を行うことで再析出する場合がある。その場合には、ハロゲン化リチウム等の異相が生成し、リチウムイオン伝導率が低下してしまう問題がある。そのため、溶媒を用いない乾式混合を採用することで、表面部の形成の際に、表面部中のハロゲン化リチウム等の生成を抑制でき、結果として良好なリチウムイオン伝導性を得ることができる。また、硫黄含有化合物におけるリン（Ｐ）元素に対するハロゲン（Ｘ）元素の原子数比Ｘ／Ｐが１．０より大きくなるにつれて、上述した効果は顕著となる。したがって、前記原子数比Ｘ／Ｐが大きい硫黄含有化合物を用いる場合には、特に乾式混合を採用することが好ましい。乾式混合は、剪断力、圧縮力及び／又は衝撃力を加えた状態下にて実施することが好ましい。このような乾式混合法を採用することによって、前記活物質の表面に、前記表面部を強固に形成することができる

。乾式混合には、例えば乾式粒子複合化装置（ホソカワミクロン株式会社製のノビルタ（登録商標））を用いることができる。

[0057] 表面部中のハロゲン化リチウムの量は、アルジロダイト型結晶構造を有する結晶相を示す化合物に対して、例えば１０質量％以下であることが好ましく、５質量％以下であることが更に好ましく、１質量％以下であることが一層好ましい。ハロゲン化リチウムの量が前記範囲内であることにより、良好なリチウムイオン伝導性を得ることができる。ハロゲン化リチウムとしてはＬｉＣｌ、ＬｉＢｒ、$LiCl_{1-x}Br_x$（０＜ｘ＜１）、ＬｉＩ、及びＬｉＦなどが挙げられる。ハロゲン化リチウムの有無は例えばＸＲＤ測定から判断することができる。例えばそれぞれの（１１１）、（２００）面由来のピークはＸ線源をＣｕＫα１線とした場合には、ＬｉＣｌでは３０．０±０．５°、３４．８±０．５°、ＬｉＢｒでは２８．０±０．５°、３２．５±０．５°、$LiCl_{0.5}Br_{0.5}$では２９．０±０．５°、３３．８±０．５°の位置に観測される。

[0058] ハロゲン化リチウムの存在量はＸＲＤ回折測定のピーク強度比率からも判断することができる。例えば、Ｘ線源にＣｕＫα１線を用いたＸＲＤ回折測定において２７．０°の位置をバックグラウンドのカウント数Ａとし、アルジロダイト型結晶構造に由来する３０．０°±１．０°の最大カウント数をＢとし、ハロゲン化リチウムの（２００）面由来のピーク位置の最大カウント数をＣとしたとき、アルジロダイト型結晶構造に対するハロゲン化リチウムの存在比率を表す数式：（Ｃ－Ａ）／（Ｂ－Ａ）は０．５以下であることが好ましく、０．２以下であることが更に好ましく、０．１以下であることが一層好ましい。本発明の複合活物質がこの範囲内であることによって、複合活物質のリチウムイオン伝導性が一層向上する。（Ｃ－Ａ）／（Ｂ－Ａ）が０．１以下である場合にはハロゲン化リチウムのピークは存在しないと判断することができる。

[0059] 〔複合活物質〕

本発明の複合活物質は、その粒径が、レーザー回折散乱式粒度分布測定法

による累積体積５０容量％における体積累積粒径D_{50}で表して、例えば０．５μｍ以上であることが好ましく、２．０μｍ以上であることが更に好ましく、３．０μｍ以上であることが一層好ましい。一方、前記体積累積粒径D_{50}は、例えば１５μｍ以下であることが好ましく、１２μｍ以下であることが更に好ましく、１０μｍ以下であることが一層好ましく、８μｍ以下であることがより一層好ましい。本発明の複合活物質の粒径がこの範囲内であることによって、複合活物質の粒子どうしの接触が十分に高くなり、複合活物質の粒子間でのリチウムイオン輸送が一層向上する。

[0060] 本発明の複合活物質は、そのＢＥＴ比表面積が、例えば０．１m^2／ｇ以上であることが好ましく、０．２m^2／ｇ以上であることが更に好ましく、０．３m^2／ｇ以上であることが一層好ましい。本発明の複合活物質のＢＥＴ比表面積がこの範囲内であることによって、複合活物質の粒子どうしの接触点が増大し、複合活物質の粒子間でのリチウムイオン輸送が一層向上する。一方、ＢＥＴ比表面積は、例えば１０m^2／ｇ以下であることが好ましく、５．０m^2／ｇ以下であることが更に好ましく、４．０m^2／ｇ以下であることが一層好ましい。本発明の複合活物質のＢＥＴ比表面積がこの範囲内であることによって、全固体電池作製時に複合活物質を均一に分散しやすくなる観点から好ましい。ＢＥＴ比表面積をこの範囲に設定するには、例えば、本発明の複合活物質を構成する活物質の粒径を制御したり、該活物質を被覆する表面部の被覆量や被覆状態を制御したりすればよい。

[0061] 本発明の複合活物質は、これを固体電解質及び導電材と混合することで電極合剤となすことができる。この電極合剤は、電池の電極（正極又は負極）の形成に有用である。この電極合剤に含まれる固体電解質は、複合活物質を構成する表面部に用いられる硫黄含有化合物と同じでもよく、あるいは異なっていてもよい。前記固体電解質が前記硫黄含有化合物と異なる材料である場合、該固体電解質としては、アルジロダイト型結晶構造を有する結晶相を含んでいてもよく、含まなくてもよい。このような固体電解質としては、従来固体電池に用いられている材料を適宜選択することができる。固体電解質

がアルジロダイト型結晶構造を有する結晶相を含んでいる場合には、上述した硫黄含有化合物に関する説明が適宜適用されるので、ここでの記載は省略する。一方、固体電解質がアルジロダイト型結晶構造を有する結晶相を含んでいない場合には、該固体電解質としては、例えばガラスセラミックスからなる硫黄含有化合物、リチウムイオン伝導性を有する酸化物系固体電解質や窒化物系固体電解質等が挙げられる。

導電材としては、例えば炭素材料からなる導電性物質を用いることができる。

[0062] 本発明においては前記電極合剤を、結合剤及び溶剤と混合することで塗布用組成物となすことができる。この塗布用組成物は、例えばこれを集電体の表面に塗布し電極（正極又は負極）を形成する観点から有用なものである。この塗布用組成物を例えば集電体の表面に塗布し、それによって形成した塗膜を乾燥させて溶剤を除去することで、該集電体の表面に電極を形成することができる。このようにして形成された電極は、上述した電極合剤及び結合剤を含んでいる。この塗布用組成物に含まれる結合剤及び溶剤としては、当該技術分野において従来用いられているものを特に制限なく用いることができる。

[0063] 本発明の複合活物質を含んで構成される電池は、例えば正極層と、負極層と、該正極層及び該負極層の間に位置する固体電解質層とを有する構造のもの、つまり固体電池であり得る。そして本発明の複合活物質が正極活物質である場合には、正極層が本発明の複合活物質を含むものとなる。一方、本発明の複合活物質が負極活物質である場合には、負極層が本発明の複合活物質を含むものとなる。いずれの場合であっても、電池における固体電解質層に含まれる固体電解質は、複合活物質を構成する表面部に用いられる硫黄含有化合物と同じでもよく、あるいは異なっていてもよい。固体電解質については、電極合剤の項で記載した内容と同じとすることができるため、ここでの記載は省略する。

[0064] 以上、本発明をその好ましい実施形態に基づき説明したが、本発明は前記

実施形態に制限されない。

[0065] 上述した実施形態に関し、本発明は更に以下の複合活物質を開示する。

〔１〕 活物質と、該活物質の表面に配置され且つ硫黄含有化合物を含む表面部とを有し、

前記活物質が、リチウム（Ｌｉ）元素、マンガン（Ｍｎ）元素及び酸素（Ｏ）元素を含み、且つスピネル型結晶構造を有する複合酸化物を含む、複合活物質。

〔２〕 前記活物質が、Ｍ１元素（Ｍ１は、ニッケル（Ｎｉ）元素、コバルト（Ｃｏ元素）及び鉄（Ｆｅ）元素からなる群から選択される１種又は２種以上の組み合わせである。）及びＭ２元素（Ｍ２は、ナトリウム（Ｎａ）元素、マグネシウム（Ｍｇ）元素、アルミニウム（Ａｌ）元素、リン（Ｐ）元素、カリウム（Ｋ）元素、カルシウム（Ｃａ）元素、チタン（Ｔｉ）元素、バナジウム（Ｖ）元素、クロム（Ｃｒ）元素、銅（Ｃｕ）元素、ガリウム（Ｇａ）元素、イットリウム（Ｙ）元素、ジルコニウム（Ｚｒ）元素、ニオブ（Ｎｂ）元素、モリブデン（Ｍｏ）元素、インジウム（Ｉｎ）元素、タンタル（Ｔａ）元素、タングステン（Ｗ）元素、レニウム（Ｒｅ）元素、及びセリウム（Ｃｅ）元素からなる群から選択される１種又は２種以上の組み合わせである。）を含む、〔１〕に記載の複合活物質。

〔３〕 前記複合酸化物が、以下の式（１）で表される、請求項２に記載の複合活物質。

$$Li_{1+x}(M1_yM2_zMn_{2-x-y-z})O_{4-\delta} \quad (1)$$

式中、$0 \leqq x \leqq 0.20$、$0.20 \leqq y \leqq 1.20$、$0 \leqq z \leqq 0.5$、$0 \leqq \delta \leqq 0.2$である。

〔４〕 前記複合酸化物が、以下の式（２）で表される、〔１〕に記載の複合活物質。

$$Li_{1+x}(Ni_yM_zMn_{2-x-y-z})O_{4-\delta} \quad (2)$$

式中、$0 \leqq x \leqq 0.20$、$0.20 \leqq y \leqq 0.70$、$0 \leqq z \leqq 0.5$、$0 \leqq \delta \leqq 0.2$であり、Mは、Ｎａ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｐ、Ｋ、Ｃａ、Ｔｉ、Ｖ、

Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｇａ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｉｎ、Ｔａ、Ｗ、Ｒｅ及びＣｅからなる群から選択される１種又は２種以上の元素の組み合わせである。

〔５〕　前記活物質が、コア粒子と、前記コア粒子の表面に配置された被覆部とを有する、〔１〕ないし〔４〕のいずれか一に記載の複合活物質。

〔６〕　前記被覆部が、リチウム（Ｌｉ）元素、Ａ元素（Ａは、チタン（Ｔｉ）元素、ジルコニウム（Ｚｒ）元素、タンタル（Ｔａ）元素、ニオブ（Ｎｂ）元素及びアルミニウム（Ａｌ）元素のうちの少なくとも１種である。）及び酸素（Ｏ）元素を含む、〔５〕に記載の複合活物質。

〔７〕　前記表面部による前記活物質の被覆率が６０％以上である、〔１〕ないし〔６〕のいずれか一に記載の複合活物質。

〔８〕　前記表面部の厚みが０ｎｍ超５００ｎｍ以下である、〔１〕ないし〔７〕のいずれか一に記載の複合活物質。

〔９〕　前記硫黄含有化合物が、リチウム（Ｌｉ）元素、リン（Ｐ）元素、硫黄（Ｓ）元素及びハロゲン（Ｘ）元素を含む、〔１〕ないし〔８〕に記載の複合活物質。

〔１０〕　リン（Ｐ）元素に対するハロゲン（Ｘ）元素の原子数比Ｘ／Ｐが１．０より大きい、〔９〕に記載の複合活物質。

〔１１〕　前記ハロゲン（Ｘ）元素が、少なくとも臭素（Ｂｒ）元素を含む、〔９〕又は〔１０〕に記載の複合活物質。

〔１２〕　前記ハロゲン（Ｘ）元素が少なくとも塩素（Ｃｌ）元素及び臭素（Ｂｒ）元素を含み、

リン（Ｐ）元素に対する、塩素（Ｃｌ）元素及び臭素（Ｂｒ）元素合計の原子数比（Ｃｌ＋Ｂｒ）／Ｐが１．０より大きい、〔９〕ないし〔１１〕のいずれか一に記載の複合活物質。

〔１３〕　前記硫黄含有化合物が、アルジロダイト型結晶構造を有する結晶相を含む、〔１〕ないし〔１２〕のいずれか一に記載の複合活物質。

〔１４〕　〔１〕ないし〔１３〕のいずれか一に記載の複合活物質と、固体

電解質と、導電材とを含む電極合剤。

〔１５〕　前記固体電解質が、前記硫黄含有化合物とは異なる材料である、〔１４〕に記載の電極合剤。

〔１６〕　〔１４〕又は〔１５〕に記載の電極合剤と、結合剤と、溶剤とを含む塗布用組成物。

〔１７〕　〔１４〕又は〔１５〕に記載の電極合剤と、結合剤とを含む電極。

〔１８〕　正極層と、負極層と、前記正極層及び前記負極層の間の固体電解質層とを有する電池であって、

前記正極層が、〔１〕ないし〔１３〕のいずれか一に記載の複合活物質を含む、電池。

〔１９〕　前記固体電解質層は固体電解質を含み、

前記硫黄含有化合物と前記固体電解質とが異なる材料である、〔１８〕に記載の電池。

実施例

[0066]　以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲は、かかる実施例に制限されない。特に断らない限り、「％」は「質量％」を意味する。

[0067]　〔実施例１〕

（１）コア粒子の準備

コア粒子には組成式［$Li_{1.06}(Ni_{0.48}Mn_{1.46})O_{4-\delta}$］で表されるリチウムマンガン含有複合酸化物（以下「ＬＮＭＯ」という）を使用した。

[0068]（２）活物質の製造

リチウムイオン濃度を２２．９ｇ／Ｌに調整した２１３ｍＬの水酸化リチウム水溶液を９０℃以上に加温しながら、水酸化ニオブ３．８ｇと３０％の過酸化水素水８．９ｍＬを溶解させ混合水溶液を得た。この混合水溶液にコア粒子５０ｇを添加してスラリーを調整した。スラリーを９０℃以上に加熱し、３０分間保持した。９０℃以上で加熱することによって心材の表面に吸

着しやすい性質を持つＬｉ－Ｎｂ－Ｏ系化合物が、該コア粒子の表面に生成した。液をデカンテーションした後、０．１４ｍｏｌ／Ｌの硫酸リチウム溶液６００ｍＬで３回洗浄した。その後１２０℃で２時間熱処理して目的とする活物質を得た。得られた活物質の体積累積粒径D_{50}は３．０μｍであった。ＩＣＰ発光分光分析法によって測定された活物質中のＮｂ量は３．１質量％であった。

[0069] （３）表面部の形成

組成が$Li_{5.4}PS_{4.4}Cl_{0.8}Br_{0.8}$となるように、$Li_2S$粉末と、$P_2S_5$粉末と、ＬｉＣｌ粉末と、ＬｉＢｒ粉末とをそれぞれを秤量し、ボールミルで６時間粉砕混合して混合粉を調製した。

この混合粉をカーボン製の容器に充填し、これを管状電気炉にてH_2Sガス（純度１００％）を１．０Ｌ／ｍｉｎで流通させながら、昇降温速度２００℃／ｈで加熱し、５００℃で４時間焼成し、焼成体を得た。この焼成体を粉砕し、目開き５３μｍの篩で整粒して、表面部の成形用の原料粉を得た。秤量、混合、電気炉へのセット、電気炉からの取り出し、粉砕及び整粒作業はすべて、十分に乾燥されたＡｒガス（露点－６０℃以下）で置換されたグローブボックス内で実施した。得られた原料粉をＸＲＤ測定したところ、アルジロダイト型結晶構造を有していることが確認された。得られた原料粉の体積累積粒径D_{50}は０．７μｍであった。室温下におけるイオン伝導率が４．４ｍＳ／ｃｍであることを確認した。

このようにして得られた表面部の原料粉４．８ｇと、前項（２）で得られた活物質の粒子４０ｇとを、ホソカワミクロン株式会社製の乾式粒子複合化装置ＮＯＢ－ＭＩＮＩを用いて混合し、活物質の粒子の表面に、表面部の原料粉を強固に付着させた。試験はローター回転速度：４０００ｒｐｍ、処理時間：１２．５ｍｉｎ、ロータクリアランス：２ｍｍ、軸冷却用エア量：５Ｌ／ｍｉｎ、露点：－５０℃、雰囲気：乾燥空気中で実施した。このようにして複合活物質の粒子を得た。得られた複合活物質のＢＥＴ比表面積は３．０７m^2／ｇであった。また、得られた複合活物質についてＳＥＭ－ＥＤＳ分

析をしたところ（Ｃｌ＋Ｂｒ）／Ｐ原子数比が１．０超であることを確認した。

[0070] 〔比較例１〕

本比較例では、実施例１の（２）で得られた活物質粒子と、同実施例で得られた表面部の構成材料とを実施例１と同様の質量比にて乳鉢混合し正極活物質として用いた。

[0071] 〔評価〕

実施例及び比較例で得られた複合活物質について、粒径D_{50}を測定した。また、以下の方法で表面部の被覆率及び厚さを測定した。更に、以下の方法で複合活物質を含む固体電池における反応抵抗及び５Ｃ放電容量を測定した。それらの結果を表１に示す。

[0072] 〔表面部の被覆率及び厚さ〕

アルバック・ファイ社製のＸＰＳ装置である、ＶｅｒｓａＰｒｏｂｅIIIを用いて、複合活物質の粒子表面から内部方向の深さ方向分析を行った。測定に使用した条件等は以下のとおりである。

励起Ｘ線：ＡｌＫα線（１４８６．６ｅＶ）

管電圧：１５ｋＶ

管電流：３．３ｍＡ

Ｘ線照射面積：２００μｍφ

Ｘ線走査面積：１０００μｍ×３００μｍ

パスエネルギー：１１２．０ｅＶ

エネルギーステップ：０．１ｅＶ

検出角度：４５°

測定温度：－８０℃以下

測定元素：Ｌｉ１ｓ、Ｐ２ｐ、Ｓ２ｐ、Ｃｌ２ｐ、Ｂｒ３ｄ、Ｍｎ２ｐ１／２、Ｎｉ２ｐ１／２、Ｎｂ３ｄ

イオン銃条件：４ｋＶ

イオンビームラスター範囲：２ｍｍ×２ｍｍ

スパッタ速度：８．５ｎｍ／ｍｉｎ（SiO_2換算）

最大測定深さは、表面から内部方向のＳ２ｐ半定量プロファイルにおいて、減少飽和領域（プラトー領域）となる深さ以上とする。具体的には、Ｓ２ｐ半定量プロファイルにおいて、１００ｎｍ以上の範囲において連続する２点以上の測定点について線形近似したときの傾きが、表面から内部に向かって初めて－０．００２以上となる深さを減少飽和領域となる深さとする。

試料作製及び装置までの搬送については、露点－６０℃以下のＡｒ雰囲気で粉末試料をプレス機でペレット成形した後にＸＰＳ専用試料台に金属製治具で固定し、アルバック・ファイ社製の大気非曝露ベッセルを用いてＸＰＳ装置に搬送した。

[0073] データ解析ソフトウェア（アルバック・ファイ社製「マルチパックＶｅｒ９．９」）を用いてＸＰＳデータの解析を行い、深さ方向の各元素の半定量値を算出した。バックグラウンドモードはＳｈｉｒｌｅｙを使用した。例えば、帯電補正はＮｂ３ｄ５／２ピーク（２０６．７ｅＶ）で行った。

Ｂｒ３ｄピークは、Ｎｉ３ｐピークと干渉するため、Ｂｒ半定量値は波形分離解析によりＮｉ３ｐの干渉成分を除去したピーク面積を用いて算出した。具体的な波形分離パラメータは被覆化合物やコア化合物によって変わるため、例えば、被覆化合物と未被覆コア化合物それぞれについてＢｒ３ｄ及びＮｉ３ｐスペクトルを測定し、それぞれのスペクトルを再現するピークパラメータを決定し、使用することが望ましい。

[0074] 〔表面部の被覆率〕

ＸＰＳによって算出された深さ方向の各元素の半定量値について、最表面（スパッタ深さ０ｎｍ）の各元素の半定量値から（Ｐ＋Ｓ＋Ｃｌ＋Ｂｒ）／（Ｐ＋Ｓ＋Ｃｌ＋Ｂｒ＋Ｎｂ＋Ｎｉ＋Ｍｎ）半定量比を算出し、被覆率とした。

[0075] 〔厚み〕

ＸＰＳよって算出された深さ方向のＳ２ｐ半定量プロファイルについて、最大値と最小値の中間値となる深さの値を被覆層の厚さとして算出した。Ｓ

２ｐ半定量値の最大値と最小値の中間値となる深さが測定点の深さと一致しない場合は、中間値を挟む前後２測定点の線形近似式から中間値となる深さの値を算出した。

[0076] 〔５Ｃ放電容量〕

実施例及び比較例で得られた複合活物質を用い、以下の手順で固体電池を作製した。

正極活物質として実施例及び比較例で作製した複合活物質を用い、負極活物質としてグラファイト粉末を用い、固体電解質粉末として、実施例１の表面部の形成に用いた粉末を用いた。

実施例１及び比較例１においては複合活物質、固体電解質粉末及び導電材（ＶＧＣＦ）粉末を６７．２：２２．８：１０の質量比で乳鉢混合して正極合剤を得た。

負極合剤は、グラファイト粉末と実施例１の表面部の形成に用いた固体電解質粉末とを５０：５０の質量比で乳鉢混合することで得た。

上下端が開口したセラミック製の円筒（開口径１０．５ｍｍ、高さ１８ｍｍ）の下側開口部をＳＵＳ製の電極で閉塞した状態下に円筒内に０．１ｇの固体電解質を注いだ。上側開口部に電極を装着し、約０．８ｔｆ／ｃｍ^{2}で一軸プレス成型し、電解質層を作製した。上側の電極を一旦取り外し、電解質層上に正極合剤を注ぎ、該正極合剤を平滑にならした後、上側の電極を再度装着した。次いで下側の電極を一旦取り外し、電解質層上に負極合剤を注いだ。下側の電極を再度装着し、約４．６ｔｆ／ｃｍ^{2}で一軸プレス成型した。然る後、上側電極と下側電極との間をクランプではさみ込み、４Ｎ・ｍのトルク圧で拘束し、１．５ｍＡｈ相当の全固体電池を作製した。全固体電池の作製工程は、平均露点－７０℃の乾燥空気で置換されたグローブボックス内で行った。

[0077] このようにして得られた電池を、２５℃に保たれた環境試験機内に置き、充放電測定装置に接続して評価した。充電は、上限電圧を５．０ＶとしたＣＣ－ＣＶ方式とし、放電は下限電圧を３．０ＶとしたＣＣ方式とした。

初回サイクルから３サイクル目までを０．１Ｃの電流密度で充電と放電を繰り返し、４サイクル目から９サイクル目は０．１Ｃの電流密度で充電し、４サイクル目は０．１Ｃの電流密度で放電、５サイクル目は０．５Ｃの電流密度で放電、６サイクル目は１Ｃの電流密度で放電、７サイクル目は２Ｃの電流密度で放電、８サイクル目は３Ｃの電流密度で放電、９サイクル目は５Ｃの電流密度で放電を行った。

５Ｃ放電容量は、９サイクル目の放電容量の値から算出した。

[0078] 〔反応抵抗〕

前記で作製した固体電池を、上述した５Ｃ放電容量の測定における放電サイクルのうち３サイクル目の放電が終了した後に、電池容量の５０％である０．５８９ｍＡｈの充電容量となるまで０．１Ｃの電流密度にて充電を行ったのち、交流インピーダンス測定を行った。充電したセルを東洋テクニカ（株）ＳＯＬＡＲＴＲＯＮ　１２５５Ｂ　ＦＲＥＱＵＥＮＣＹ　ＲＥＳＰＯＮＳＥ　ＡＮＡＬＹＺＥＲを用いてインピーダンス測定を行った。交流振幅：１０ｍＶ、周波数領域：１．０×１０$^{-6}$～１．０×１０$^{-1}$Ｈｚに設定した。測定結果の複素インピーダンス平面プロットであるＣｏｌｅ－Ｃｏｌｅプロットにおける、横軸との交点から反応抵抗（Ω）を算出した。

[0079] [表1]

		実施例1	比較例1
活物質	コア粒子	$Li_{1.06}Ni_{0.48}Mn_{1.46}O_{4-\delta}$	$Li_{1.06}Ni_{0.48}Mn_{1.46}O_{4-\delta}$
	被覆部	LiNbO	LiNbO
表面部仕込量（%、対活物質）		10.7	10.7
表面部	表面部の結晶相	アルジロダイト	アルジロダイト
	表面部の組成	$Li_{5.4}PS_{4.4}Cl_{0.8}Br_{0.8}$	$Li_{5.4}PS_{4.4}Cl_{0.8}Br_{0.8}$
	被覆方法	乾式被覆	乳鉢混合
	被覆率 [%]	84	55
	厚さ [nm]	202	262
複合活物質	D_{50}[μm]	3.6	3.1
	反応抵抗 [Ω]	26.3	37.8
	5C放電容量[mAh/g]	85.2	83.4

[0080] 表１に示す結果から明らかなとおり、実施例で得られた複合活物質を含む固体電池は、比較例の固体電池に比べて反応抵抗が低く且つ５Ｃ放電容量が高いことが分かる。

産業上の利用可能性

[0081] 以上詳述したとおり、本発明によれば、良好な電池性能を得ることが可能な複合活物質が提供される。

請求の範囲

[請求項1] 活物質と、該活物質の表面に配置され且つ硫黄含有化合物を含む表面部とを有し、

前記活物質が、リチウム（Ｌｉ）元素、マンガン（Ｍｎ）元素及び酸素（Ｏ）元素を含み、且つスピネル型結晶構造を有する複合酸化物を含む、複合活物質。

[請求項2] 前記活物質が、Ｍ１元素（Ｍ１は、ニッケル（Ｎｉ）元素、コバルト（Ｃｏ元素）及び鉄（Ｆｅ）元素からなる群から選択される１種又は２種以上の組み合わせである。）及びＭ２元素（Ｍ２は、ナトリウム（Ｎａ）元素、マグネシウム（Ｍｇ）元素、アルミニウム（Ａｌ）元素、リン（Ｐ）元素、カリウム（Ｋ）元素、カルシウム（Ｃａ）元素、チタン（Ｔｉ）元素、バナジウム（Ｖ）元素、クロム（Ｃｒ）元素、銅（Ｃｕ）元素、ガリウム（Ｇａ）元素、イットリウム（Ｙ）元素、ジルコニウム（Ｚｒ）元素、ニオブ（Ｎｂ）元素、モリブデン（Ｍｏ）元素、インジウム（Ｉｎ）元素、タンタル（Ｔａ）元素、タングステン（Ｗ）元素、レニウム（Ｒｅ）元素、及びセリウム（Ｃｅ）元素からなる群から選択される１種又は２種以上の組み合わせである。）を含む、請求項１に記載の複合活物質。

[請求項3] 前記複合酸化物が、以下の式（１）で表される、請求項２に記載の複合活物質。

$$Li_{1+x}(M1_yM2_zMn_{2-x-y-z})O_{4-\delta} \quad (1)$$

式中、０≦ｘ≦０．２０、０．２０≦ｙ≦１．２０、０≦ｚ≦０．５、０≦δ≦０．２である。

[請求項4] 前記複合酸化物が、以下の式（２）で表される、請求項１に記載の複合活物質。

$$Li_{1+x}(Ni_yM_zMn_{2-x-y-z})O_{4-\delta} \quad (2)$$

式中、０≦ｘ≦０．２０、０．２０≦ｙ≦０．７０、０≦ｚ≦０．５、０≦δ≦０．２であり、Ｍは、Ｎａ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｐ、Ｋ、Ｃａ

、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｇａ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｉｎ、Ｔａ、Ｗ、Ｒｅ及びＣｅからなる群から選択される１種又は２種以上の元素の組み合わせである。

[請求項5] 前記活物質が、コア粒子と、前記コア粒子の表面に配置された被覆部とを有する、請求項１又は２に記載の複合活物質。

[請求項6] 前記被覆部が、リチウム（Ｌｉ）元素、Ａ元素（Ａは、チタン（Ｔｉ）元素、ジルコニウム（Ｚｒ）元素、タンタル（Ｔａ）元素、ニオブ（Ｎｂ）元素及びアルミニウム（Ａｌ）元素のうちの少なくとも１種である。）及び酸素（Ｏ）元素を含む、請求項５に記載の複合活物質。

[請求項7] 前記表面部による前記活物質の被覆率が６０％以上である、請求項１又は２に記載の複合活物質。

[請求項8] 前記表面部の厚みが０ｎｍ超５００ｎｍ以下である、請求項１又は２に記載の複合活物質。

[請求項9] 前記硫黄含有化合物が、リチウム（Ｌｉ）元素、リン（Ｐ）元素、硫黄（Ｓ）元素及びハロゲン（Ｘ）元素を含む、請求項１又は２に記載の複合活物質。

[請求項10] リン（Ｐ）元素に対するハロゲン（Ｘ）元素の原子数比Ｘ／Ｐが１．０より大きい、請求項９に記載の複合活物質。

[請求項11] 前記ハロゲン（Ｘ）元素が、少なくとも臭素（Ｂｒ）元素を含む、請求項９に記載の複合活物質。

[請求項12] 前記ハロゲン（Ｘ）元素が少なくとも塩素（Ｃｌ）元素及び臭素（Ｂｒ）元素を含み、

リン（Ｐ）元素に対する、塩素（Ｃｌ）元素及び臭素（Ｂｒ）元素合計の原子数比（Ｃｌ＋Ｂｒ）／Ｐが１．０より大きい、請求項９に記載の複合活物質。

[請求項13] 前記硫黄含有化合物が、アルジロダイト型結晶構造を有する結晶相を含む、請求項１又は２に記載の複合活物質。

[請求項14] 請求項１又は２に記載の複合活物質と、固体電解質と、導電材とを含む電極合剤。

[請求項15] 前記固体電解質が、前記硫黄含有化合物とは異なる材料である、請求項１４に記載の電極合剤。

[請求項16] 請求項１４に記載の電極合剤と、結合剤と、溶剤とを含む塗布用組成物。

[請求項17] 請求項１４に記載の電極合剤と、結合剤とを含む電極。

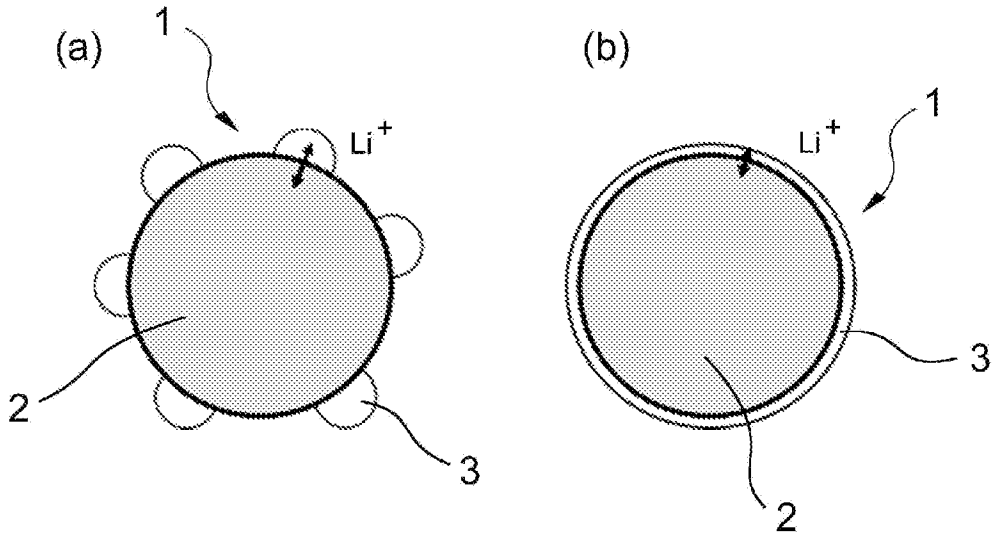
[請求項18] 正極層と、負極層と、前記正極層及び前記負極層の間の固体電解質層とを有する電池であって、

前記正極層が、請求項１又は２に記載の複合活物質を含む、電池。

[請求項19] 前記固体電解質層は固体電解質を含み、

前記硫黄含有化合物と前記固体電解質とが異なる材料である、請求項１８に記載の電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/047679

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/505(2010.01)i; ***H01M 4/131***(2010.01)i; ***H01M 4/1391***(2010.01)i; ***H01M 4/36***(2006.01)i; ***H01M 4/525***(2010.01)i; ***H01M 4/62***(2006.01)i
FI: H01M4/505; H01M4/36 C; H01M4/525; H01M4/131; H01M4/1391; H01M4/62 Z

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)

H01M4/505; H01M4/131; H01M4/1391; H01M4/36; H01M4/525; H01M4/62

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-152347 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 31 August 2017 (2017-08-31) claims, paragraphs [0017]-[0044]	1, 4-9, 11, 14-19
Y		2-3, 10, 12-13
X	JP 2021-72259 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 06 May 2021 (2021-05-06) claims, paragraphs [0023]-[0072]	1, 5-9, 11, 18-19
Y		2-4, 10, 12-13
A		14-17
X	JP 2020-181640 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 05 November 2020 (2020-11-05) paragraphs [0010]-[0039], example 3	1, 4-6, 14, 17-18
Y		2-3, 9-13
Y	JP 2019-67506 A (NICHIA CHEM. IND., LTD.) 25 April 2019 (2019-04-25) claims	2-4

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
03 March 2023	**14 March 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/047679

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2021-131933 A (SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.) 09 September 2021 (2021-09-09) claims	2-4
Y	WO 2021/251347 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 16 December 2021 (2021-12-16) claims	9-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/047679

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2017-152347 A	31 August 2017	US 2017/0250407 A1 claims, paragraphs [0027]-[0075] US 2019/0027751 A1 CN 107134591 A	
JP 2021-72259 A	06 May 2021	US 2021/0135279 A1 claims, paragraphs [0029]-[0102] CN 112786882 A	
JP 2020-181640 A	05 November 2020	(Family: none)	
JP 2019-67506 A	25 April 2019	US 2019/0097226 A1 claims	
JP 2021-131933 A	09 September 2021	(Family: none)	
WO 2021/251347 A1	16 December 2021	CN 115516576 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/047679

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/1391(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i
FI: H01M4/505; H01M4/36 C; H01M4/525; H01M4/131; H01M4/1391; H01M4/62 Z

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））

H01M4/505; H01M4/131; H01M4/1391; H01M4/36; H01M4/525; 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	１９７１－２０２３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	JP 2017-152347 A (トヨタ自動車株式会社) 31.08.2017 (2017-08-31) 特許請求の範囲, [0017]-[0044]	1, 4-9, 11, 14-19
Y		2-3, 10, 12-13
X	JP 2021-72259 A (トヨタ自動車株式会社) 06.05.2021 (2021-05-06) 特許請求の範囲, [0023]-[0072]	1, 5-9, 11, 18-19
Y		2-4, 10, 12-13
A		14-17
X	JP 2020-181640 A (トヨタ自動車株式会社) 05.11.2020 (2020-11-05) [0010]-[0039], 実施例3	1, 4-6, 14, 17-18
Y		2-3, 9-13
Y	JP 2019-67506 A (日亜化学工業株式会社) 25.04.2019 (2019-04-25) 特許請求の範囲	2-4
Y	JP 2021-131933 A (昭和電工マテリアルズ株式会社) 09.09.2021 (2021-09-09) 特許請求の範囲	2-4

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
03.03.2023	14.03.2023

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）
立木　林 4X 4660

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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
Y	WO 2021/251347 A1（三井金属鉱業株式会社）16.12.2021（2021－12－16） 請求の範囲	9-13

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/JP2022/047679

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-152347 A	31.08.2017	US 2017/0250407 A1 Claims, [0027]-[0075] US 2019/0027751 A1 CN 107134591 A	
JP 2021-72259 A	06.05.2021	US 2021/0135279 A1 Claims, [0029]-[0102] CN 112786882 A	
JP 2020-181640 A	05.11.2020	（ファミリーなし）	
JP 2019-67506 A	25.04.2019	US 2019/0097226 A1 Claims	
JP 2021-131933 A	09.09.2021	（ファミリーなし）	
WO 2021/251347 A1	16.12.2021	CN 115516576 A	