

(19) 日本国特許庁 (JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02018/038037

発行日 令和1年6月20日 (2019.6.20)

(43) 国際公開日 平成30年3月1日 (2018.3.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	5HO29
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	5HO50
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/485	
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58	
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/587	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁) 最終頁に続く

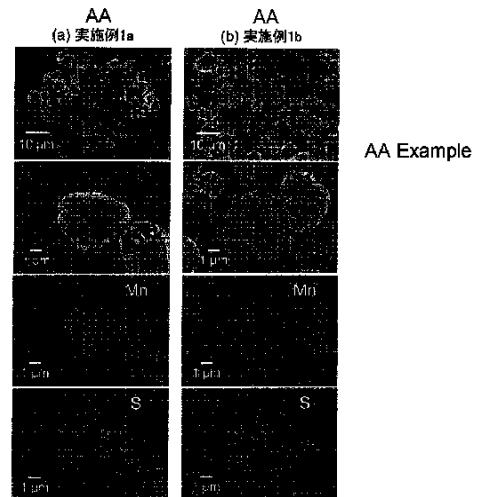
出願番号 特願2018-535657 (P2018-535657)	(71) 出願人 505127721 公立大学法人大阪府立大学 大阪府堺市中区学園町1番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2017/029731	
(22) 国際出願日 平成29年8月21日 (2017.8.21)	
(31) 優先権主張番号 特願2016-162003 (P2016-162003)	(74) 代理人 100065248 弁理士 野河 信太郎
(32) 優先日 平成28年8月22日 (2016.8.22)	(74) 代理人 100159385 弁理士 甲斐 伸二
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(74) 代理人 100163407 弁理士 金子 裕輔
	(74) 代理人 100166936 弁理士 稲本 潔
	(72) 発明者 綿野 哲 大阪府堺市中区学園町1番1号 公立大学 法人大阪府立大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 全固体二次電池用の複合正極活物質、その製造方法、正極及び全固体二次電池

(57) 【要約】

粒子状の正極活物質とその表面を被覆する硫化物系の固体電解質層とを含む全固体二次電池用の複合正極活物質であり、前記複合正極活物質が、前記複合正極活物質内核の正極活物質と比較して、1.3倍以上の平均円磨度を有する複合正極活物質。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粒子状の正極活物質とその表面を被覆する硫化物系の固体電解質層とを含む全固体二次電池用の複合正極活物質であり、前記複合正極活物質が、前記複合正極活物質内核の正極活物質と比較して、1.3倍以上の平均円磨度 R_{ave} （ここで、平均円磨度 R_{ave} は下記式（1）及び（2）で規定された値である

【数 1】

$$\text{平均円磨度 } R_{ave} = \frac{1}{N_p} \sum_{j=1}^{N_p} R_j \quad (1)$$

10

$$R_j = \text{median} \left(\frac{r_1}{r_A}, \frac{r_2}{r_A}, \dots, \frac{r_n}{r_A} \right) \quad (2)$$

：上記式中、 N_p は測定粒子個数、 R_j は個々の粒子の円磨度、 $\text{median}()$ は括弧内の数値群の中央値、 r_1, r_2, \dots, r_n は測定対象となる粒子の2次元投影図における各凸部の曲率半径、 n は曲率半径の測定対象となる凸部の総数、 r_A は測定対象となる粒子の円相当半径を示す。

を有する複合正極活物質。

20

【請求項 2】

前記複合正極活物質が0.3～1.0の平均円磨度を、前記複合正極活物質内核の正極活物質が0.1～0.5の平均円磨度を有する請求項1に記載の複合正極活物質。

【請求項 3】

複合正極活物質の中位径を、内核の正極活物質の中位径で除した中位径比が0.8～1.3であり、かつ、複合正極活物質の粒子径分布変動係数を、内核の正極活物質の粒子径分布変動係数で除した変動係数比が0.5～2.0である請求項1に記載の複合正極活物質。

【請求項 4】

前記複合正極活物質が、前記正極活物質と固体電解質層とを100：1～50（質量比）の割合で含む請求項1に記載の複合正極活物質。

30

【請求項 5】

前記正極活物質が、0.1～100 μm の中位径を有する請求項1に記載の複合正極活物質。

【請求項 6】

前記固体電解質層が、前記正極活物質の表面を50%以上被覆する請求項1に記載の複合正極活物質。

【請求項 7】

前記正極活物質が、全固体二次電池の充放電に応じて金属イオンを挿入及び脱離し得る物質である請求項1に記載の複合正極活物質。

40

【請求項 8】

前記正極活物質が、

- (i) Li又はNaのアルカリ金属；
 - (ii) Li、Na、Mg、In、Cu及びMnから選択される金属と、Sn、Si、Al、Ge、Sb及びPから選択される元素との化合物；
 - (iii) Li又はNaと、Co、Ni、Mn、Al、Mg、Co、Fe、Zn、Ti、V及びSiから選択される元素とを含む酸化物、窒化物又はリン酸塩；
 - (iv) V、Mo、Ti及びFeから選択される金属の酸化物又は硫化物；及び
 - (v) グラファイト及びハードカーボン
- から選択され、

50

前記固体電解質層が、 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_6\text{P}_5\text{S}_5\text{Cl}$ 、 $\text{Li}_{3.833}\text{Sn}_{0.833}\text{As}_{0.166}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{Li}_{9.54}\text{Sn}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{Li}_x\text{MO}_y$ (MはSi、P、Ge、B、Al、Ga、In)、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{LiPO}_4 - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{P}_2\text{S}_5$ 及び $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ のリチウム系の固体電解質； Na_3PS_4 、 $\text{Na}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ 、 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Na}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{NaI} - \text{Na}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{NaI} - \text{Na}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{NaI} - \text{Na}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{NaPO}_4 - \text{Na}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{NaI} - \text{Na}_2\text{S} - \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NaI} - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{P}_2\text{S}_5$ 及び $\text{Na}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ のナトリウム系の固体電解質で表される電解質の層から選択される請求項7に記載の複合正極活物質。

10

【請求項9】

前記正極活物質が、 Li 、 LiM (Mは、Sn、Si、Al、Ge、Sb又はP)、 Mg_xM (MはSn、Ge又はSb)、 M_ySb (MはIn、Cu又はMn)、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (Mは、Al、Mg、Co、Fe、Ni及びZnから選ばれる1種以上の金属元素)、 Li_xTiO_y 、 $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ 、 LiFeO_2 、 LiCoN 、 LiMPO_4 (MはFe、Mn、Co又はNi)、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 TiS_2 、 FeS 、グラファイト及びハードカーボンのリチウムを前記金属イオンとするもの、

20

Na 、 NaM (Mは、Sn、Si、Al、Ge、Sb又はP)、 Mg_xM (MはSn、Ge又はSb)、 M_ySb (MはIn、Cu又はMn)、 NaCoO_2 、 NaNiO_2 、 NaMn_2O_4 、 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 、 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{NaCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (Mは、Al、Mg、Co、Fe、Ni及びZnから選ばれる1種以上の金属元素)、 Na_xTiO_y 、 $\text{Na}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ 、 NaFeO_2 、 NaCoN 、 NaMPO_4 (MはFe、Mn、Co又はNi)、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 TiS_2 、 FeS 、グラファイト及びハードカーボンのナトリウムを前記金属イオンとするものから選択される請求項8に記載の複合正極活物質。

30

【請求項10】

粒子状の正極活物質とその表面を被覆する硫化物系の固体電解質層を含む複合正極活物質から構成された全固体二次電池用の正極であって、前記正極の断面写真から算出された接触率に面積占有率を乗じた数値が、40%以上を示し、

前記接触率が、前記正極活物質の界面の長さに対する前記正極活物質と前記固体電解質層が接触する界面の長さのパーセンテージであり、前記面積占有率が、正極活物質の面積占有率である正極。

【請求項11】

請求項1に記載の複合正極活物質を含む請求項10に記載の正極。

【請求項12】

請求項10に記載の正極と、負極と、前記正極及び負極間に位置する固体電解質層とを含む全固体二次電池。

40

【請求項13】

請求項1に記載の複合正極活物質の製造方法であって、前記製造方法が、低水分濃度の不活性ガス雰囲気下で、粒子状の正極活物質と硫化物系の固体電解質とを乾式粒子複合化法に付す工程を含み、前記乾式粒子複合化法が、高速衝撃方式、圧縮せん断方式、衝撃圧縮せん断方式及び混合せん断摩擦方式から選択される複合正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、全固体二次電池用の複合正極活物質、その製造方法、正極及び全固体二次電池に関する。更に詳しくは、本発明は、充放電特性の向上した全固体二次電池用の複合正極活物質、その製造方法、正極及び全固体二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池は、高電圧、高容量を有するため、携帯電話、デジタルカメラ、ビデオカメラ、ノートパソコン、電気自動車等の電源として多用されている。一般に流通しているリチウム二次電池は、電解質として、電解塩を非水系溶媒に溶解した液状電解質を使用している。非水系溶媒には、可燃性の溶媒が多く含まれているため、安全性の確保が望まれている。

10

安全性を確保するために、非水系溶媒を使用せずに、電解質を固体材料から形成する、いわゆる固体電解質を使用した全固体リチウム二次電池が提案されている。この電池の正極には、正極活物質、導電材、電解質等の様々な成分が含まれている。例えば、特開2007-149438号公報(特許文献1)の図1では、複数の粒子状の正極活物質を固体電解質の層内に含む正極用の複合体が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2007-149438号公報

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上記特許文献1の図1では、固体電解質の層中に複数個の正極活物質が混在した複合体が示されている。正極中での固体電解質は、正極活物質間の電気抵抗を低減することで、正極活物質から挿入脱離される充放電反応に寄与する金属イオンの伝達を容易にする役割を果たしている。そのため、正極活物質が個々に分散し、それぞれの表面が固体電解質と接触していることが好ましい。更に、充放電容量をより高めるために、正極に占める固体電解質の割合をできるだけ少なくし、正極活物質の割合を増やすことが望まれていた。

【課題を解決するための手段】

【0005】

30

本発明の発明者等は、充放電容量を更に向上するために正極の構成部材について鋭意検討した結果、粒子状の正極活物質の表面を平滑な固体電解質層で被覆し、この固体電解質層を平滑化すれば、イオン伝導性を低下させることはなく、充放電容量を向上できることを見出し本発明に至った。

【0006】

かくして本発明によれば、粒子状の正極活物質とその表面を被覆する硫化物系の固体電解質層とを含む全固体二次電池用の複合正極活物質であり、前記複合正極活物質が、前記複合正極活物質内核の正極活物質と比較して、1.3倍以上の平均円磨度 R_{ave} 。(ここで、平均円磨度 R_{ave} は下記式(1)及び(2)で規定された値である

【0007】

40

【数1】

$$\text{平均円磨度 } R_{ave} = \frac{1}{N_p} \sum_{j=1}^{N_p} R_j \quad (1)$$

$$R_j = \text{median} \left(\frac{r_1}{r_A}, \frac{r_2}{r_A}, \dots, \frac{r_n}{r_A} \right) \quad (2)$$

【0008】

50

上記式中、 N_p は測定粒子個数、 R_j は個々の粒子の円磨度、 $\text{median}()$ は括弧内の数値群の中央値、 r_1, r_2, \dots, r_n は測定対象となる粒子の2次元投影図における各凸部の曲率半径、 n は曲率半径の測定対象となる凸部の総数、 r_A は測定対象となる粒子の円相当半径を示す。)を有する複合正極活物質が提供される。

【0009】

更に、本発明によれば、粒子状の正極活物質とその表面を被覆する硫化物系の固体電解質層を含む複合正極活物質から構成された全固体二次電池用の正極であって、前記正極の断面写真から算出された接触率に面積占有率を乗じた数値が、40%以上を示し、

前記接触率が、前記正極活物質の界面の長さに対する前記正極活物質と前記固体電解質層が接触する界面の長さのパーセンテージであり、前記面積占有率が、正極活物質の面積占有率である正極が提供される。

10

また、本発明によれば、上記複合正極活物質を含む正極が提供される。

更に、本発明によれば、上記正極と、負極と、前記正極及び負極間に位置する固体電解質層とを含む全固体二次電池が提供される。

また、本発明によれば、上記複合正極活物質の製造方法であって、前記製造方法が、低水分濃度の不活性ガス雰囲気下で、粒子状の正極活物質と硫化物系の固体電解質とを乾式粒子複合法に付す工程を含み、前記乾式粒子複合法が、高速衝撃方式、圧縮せん断方式、衝撃圧縮せん断方式及び混合せん断摩擦方式から選択される複合正極活物質の製造方法が提供される。

20

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、充放電特性の向上した全固体二次電池用の複合正極活物質、その製造方法、その複合正極活物質を含む正極、及び充放電特性の向上した全固体二次電池を提供できる。

以下のいずれかの場合、より充放電特性の向上した全固体二次電池用の複合正極活物質を提供できる。

(1) 複合正極活物質が0.3~1.0の平均円磨度を、複合正極活物質内核の正極活物質が0.1~0.5の平均円磨度を有する。

(2) 複合正極活物質の中位径を、内核の正極活物質の中位径で除した中位径比が0.8~1.3であり、かつ、複合正極活物質の粒子径分布変動係数を、内核の正極活物質の粒子径分布変動係数で除した変動係数比が0.5~2.0である。

30

(3) 複合正極活物質が、正極活物質と固体電解質層とを100:1~50(質量比)の割合で含む。

(4) 正極活物質が、0.1~100 μm の中位径を有する。

(5) 固体電解質層が、正極活物質の表面を50%以上被覆する。

(6) 正極活物質が、全固体二次電池の充放電に応じて金属イオンを挿入及び脱離し得る物質である。

【0011】

(7) 正極活物質が、(i) Li又はNaのアルカリ金属；

(ii) Li、Na、Mg、In、Cu及びMnから選択される金属と、Sn、Si、Al、Ge、Sb及びPから選択される元素との化合物；

40

(iii) Li又はNaと、Co、Ni、Mn、Al、Mg、Co、Fe、Zn、Ti、V及びSiから選択される元素とを含む酸化物、窒化物又はリン酸塩；

(iv) V、Mo、Ti及びFeから選択される金属の酸化物又は硫化物；及び

(v) グラファイト及びハードカーボン

から選択され、

固体電解質層が、 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_6\text{P}_5\text{S}_5\text{Cl}$ 、 $\text{Li}_{3.833}\text{Sn}_{0.833}\text{As}_{0.166}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{Li}_{9.54}\text{Sn}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_x\text{MO}_y$ (MはSi、P、Ge、B、Al、Ga、In

50

)、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_2\text{S} - \text{Si}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{LiPO}_4 - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{P}_2\text{S}_5$ 及び $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ のリチウム系の固体電解質； Na_3PS_4 、 $\text{Na}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ 、 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Na}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{NaI} - \text{Na}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{NaI} - \text{Na}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{NaI} - \text{Na}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{S} - \text{Si}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{NaPO}_4 - \text{Na}_2\text{S} - \text{SiS}$ 、 $\text{NaI} - \text{Na}_2\text{S} - \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NaI} - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{P}_2\text{S}_5$ 及び $\text{Na}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ のナトリウム系の固体電解質で表される電解質の層から選択される。

【0012】

(8) 正極活物質が、 Li 、 LiM (M は、 Sn 、 Si 、 Al 、 Ge 、 Sb 又は P)、 Mg_xM (M は Sn 、 Ge 又は Sb)、 M_ySb (M は In 、 Cu 又は Mn)、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (M は、 Al 、 Mg 、 Co 、 Fe 、 Ni 及び Zn から選ばれる1種以上の金属元素)、 Li_xTiO_y 、 $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ 、 LiFeO_2 、 LiCoN 、 LiMPO_4 (M は Fe 、 Mn 、 Co 又は Ni)、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 TiS_2 、 FeS 、グラファイト及びハードカーボンのリチウムを金属イオンとするもの、 Na 、 NaM (M は、 Sn 、 Si 、 Al 、 Ge 、 Sb 又は P)、 Mg_xM (M は Sn 、 Ge 又は Sb)、 M_ySb (M は In 、 Cu 又は Mn)、 NaCoO_2 、 NaNiO_2 、 NaMn_2O_4 、 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 、 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{NaCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (M は、 Al 、 Mg 、 Co 、 Fe 、 Ni 及び Zn から選ばれる1種以上の金属元素)、 Na_xTiO_y 、 $\text{Na}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ 、 NaFeO_2 、 NaCoN 、 NaMPO_4 (M は Fe 、 Mn 、 Co 又は Ni)、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 TiS_2 、 FeS 、グラファイト及びハードカーボンのナトリウムを金属イオンとするもの

から選択される。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】実施例1a～1eに使用した正極活物質及び固体電解質の体積基準粒度分布と性状を示す図である。

【図2】実施例1a及び1bの複合正極活物質の性状を示す図である。

【図3】実施例1c～1eの複合正極活物質の性状を示す図である。

【図4】実施例1a及び1bの複合正極活物質から取り出した正極活物質の体積基準粒度分布を示す図である。

【図5】実施例1c～1eの複合正極活物質から取り出した正極活物質の体積基準粒度分布を示す図である。

【図6】比較例1aの複合正極活物質の性状を示す図である。

【図7】実施例1f、比較例1b及び比較例1cの複合正極活物質の性状を示す図である。

【図8】実施例1fの複合正極活物質から取り出した正極活物質の体積基準粒度分布を示す図である。

【図9】実施例1g及び1hに使用した正極活物質及び固体電解質の体積基準粒度分布と性状を示す図である。

【図10】実施例1gの複合正極活物質の性状を示す図である。

【図11】実施例1hの複合正極活物質の性状を示す図である。

【図12】実施例2a及び2bの正極断面の性状を示す図である。

【図13】実施例2c～2eの正極断面の性状を示す図である。

【図14】比較例2の正極断面の性状を示す図である。

【図15】実施例3及び比較例3の全固体二次電池の定電流充放電測定試験の結果を示す図である。

【図16】実施例3及び比較例3の全固体二次電池の定電流充放電測定試験の結果を示す

10

20

30

40

50

図である。

【図17】実施例4及び比較例4aと4bの全固体二次電池の定電流充放電測定試験の結果を示す図である。

【図18】実施例4及び比較例4aと4bの全固体二次電池の平均円磨度比と初回放電容量又は規格化放電容量との関係、平均円磨度と初回放電容量又は規格化放電容量との関係を示す図である。

【図19】実施例5及び比較例5の全固体二次電池の定電流充放電測定試験の結果を示す図である。

【図20】円磨度の測定方法を説明する図である。

【図21】正極活物質と固体電解質の接触率の測定方法を説明する図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0014】

(1) 複合正極活物質

複合正極活物質は、全固体二次電池に使用され、粒子状の正極活物質とその表面を被覆する硫化物系の固体電解質層とを含んでいる。また、複合正極活物質は、複合正極活物質内核の正極活物質と比較して、1.3倍以上の平均円磨度を有している。この平均円磨度の変動は、複合正極活物質の表面が、内核の正極活物質の表面より滑らかになっていることを意味する。平均円磨度の変動は、1.3倍、1.4倍、1.5倍、1.7倍、2.0倍、2.5倍、3.0倍をとり得る。平均円磨度の変動は、1.5倍以上がより好ましく、2.0倍以上が更に好ましい。なお、以下において、内核の正極活物質を単に「正極活物質」ということもある。

20

内核の正極活物質の平均円磨度は、0.1~0.5であることが好ましい。平均円磨度が0.1より小さい場合、正極活物質表面の凹凸が大きすぎるため、正極活物質の表面を固体電解質層で被覆しきれないことがある。平均円磨度が0.5より大きい場合、正極活物質と固体電解質層との接着強度が下がり、固体電解質層が剥離しやすくなることがある。平均円磨度は、0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.45、0.5をとり得る。平均円磨度は、0.2~0.45の範囲がより好ましく、0.2~0.4の範囲が更に好ましい。

内核の正極活物質の平均円磨度は、複合正極活物質から固体電解質層を除去した正極活物質から、又は複合正極活物質の断面写真から得ることができる。更に、固体電解質層での被覆前の正極活物質から得ることも可能である。

30

複合正極活物質の平均円磨度は、0.3以上であることが好ましい。平均円磨度が0.3より小さい場合、正極活物質の表面が固体電解質で均一に被覆されていないために、全固体二次電池の充放電容量が低下する場合がある。平均円磨度は、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0をとり得る。平均円磨度は、0.4以上がより好ましく、0.5以上が更に好ましく、0.7以上が特に好ましい。円磨度の上限は1.0である。

【0015】

複合正極活物質の中位径を、内核の正極活物質の中位径で除した中位径比が0.8~1.3であることが好ましい。中位径比が1.3より大きい場合、複合正極活物質中に正極活物質が複数個凝集して混在した状態となるため、全固体二次電池の充放電容量が低下する場合がある。中位径比が0.8より小さい場合、正極活物質が破壊されて発生する破片粒子が、複合正極活物質中に混在した状態となっていることを示しており、この場合、全固体二次電池の充放電容量が低下する場合がある。中位径比は、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3をとり得る。なお、ここでの中位径は、積算粒子径分布において積算分率が50%における粒子径を意味する。

40

複合正極活物質の粒子径分布変動係数を、内核の正極活物質の粒子径分布変動係数で除した変動係数比が0.5~2.0であることが好ましい。変動係数比が2.0より大きい場合、正極活物質が破壊されて発生する破片粒子が、複合正極活物質中に混在した状態や、複合正極活物質中で正極活物質が複数個凝集して混在した状態となるため、全固体二次

50

電池の充放電容量が低下する場合がある。変動係数比が0.5より小さい場合、小粒子径区分に属する内核の正極活物質と大粒子径区分に属する内核の正極活物質が、複合正極活物質中で混在した状態となるため、全固体二次電池の充放電容量が低下する場合がある。粒子径分布変動係数は、0.5、0.7、0.9、1.0、1.2、1.4、1.6、1.8、2.0をとり得る。なお、粒子径分布変動係数は、粒子径分布における標準偏差を前記の中位径で除したものである。

【0016】

複合正極活物質は、正極活物質と固体電解質層とを100:1~50(質量比)の割合で含むことが好ましい。固体電解質層の割合が1(質量比)より小さい場合、固体電解質層で正極活物質の表面を被覆することが困難となり、充放電反応に寄与しない正極活物質が生じることがある。50(質量比)より大きい場合、この正極を使用した全固体二次電池の充放電容量が低下することがある。複合正極活物質は、正極活物質と固体電解質層とを100:1、10、20、30、40、50(質量比)の割合で含み得る。複合正極活物質は、正極活物質と固体電解質層とを100:1~30(質量比)の割合で含むことがより好ましく、100:1~20(質量比)の割合で含むことが更に好ましい。

固体電解質層は、正極活物質の表面を50%以上被覆することが好ましい。被覆程度が50%より小さい場合、固体電解質層で正極活物質の表面を被覆することが困難となり、充放電反応に寄与しない正極活物質が生じることがある。被覆程度は、50%、60%、70%、80%、90%、99%、100%とし得る。被覆程度は、90%以上がより好ましく、99%以上が更に好ましい。被覆程度の上限は100%である。

【0017】

(a) 粒子状の正極活物質

正極活物質は、粒子状であれば特に限定されない。粒子状は、一次粒子が凝集した状態(この状態を凝集粒子と称する)、一次粒子が凝集せずに単独で存在した状態(この状態を未凝集粒子と称する)、これら状態が共存した状態のいずれであってもよい。

正極活物質は、0.1~100 μm の中位径を有する凝集粒子及び未凝集粒子から構成されていることが好ましい。中位径が0.1 μm より小さい場合、複合正極活物質中に正極活物質が複数個凝集して混在した状態となるため、全固体二次電池の充放電容量が低下する場合がある。中位径が100 μm より大きい場合、複合化処理工程で正極活物質の破壊が起こるため、全固体二次電池の充放電容量が低下する場合がある。中位径は、0.1 μm 、1.0 μm 、3 μm 、10 μm 、20 μm 、50 μm 、70 μm 、100 μm を取り得る。中位径は1~50 μm の範囲がより好ましく、3~20 μm の範囲が更に好ましい。なお、ここでの中位径は、体積基準の積算粒子径分布において積算分率が50%における粒子径を意味する。

【0018】

また、正極活物質は、通常、全固体二次電池の充放電に応じて金属イオンを挿入及び脱離し得る物質である。そのような物質は、例えば、

- (i) Li又はNaのアルカリ金属；
 - (ii) Li、Na、Mg、In、Cu及びMnから選択される金属と、Sn、Si、Al、Ge、Sb及びPから選択される元素との化合物；
 - (iii) Li又はNaと、Co、Ni、Mn、Al、Mg、Co、Fe、Zn、Ti、V及びSiから選択される元素とを含む酸化物、窒化物又はリン酸塩；
 - (iv) V、Mo、Ti及びFeから選択される金属の酸化物又は硫化物；及び
 - (v) グラファイト及びハードカーボン
- から選択できる。

より具体的には、

・上記物質(i)としてLi、上記物質(ii)として、LiM(Mは、Sn、Si、Al、Ge、Sb又はP)、Mg_xM(MはSn、Ge又はSb)、M_ySb(MはIn、Cu又はMn)、上記物質(iii)として、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、Li_{0.44}MnO₂、LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂、LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂、Li_{1+x}M

$n_{2-x-y}M_yO_4$ (Mは、Al、Mg、Co、Fe、Ni及びZnから選ばれる1種以上の金属元素)、 Li_xTiO_y 、 $Li_xSi_yO_z$ 、 $LiFeO_2$ 、 $LiCoN$ 、 $LiMPO_4$ (MはFe、Mn、Co又はNi)、 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 、上記物質(iv)として、 V_2O_5 、 MoO_3 、 TiS_2 、 FeS 、上記物質(v)として、グラファイト及びハードカーボンのリチウムを前記金属イオンとするもの、

・上記物質(i)としてNa、上記物質(ii)として、 NaM (Mは、Sn、Si、Al、Ge、Sb又はP)、 Mg_xM (MはSn、Ge又はSb)、 M_ySb (MはIn、Cu又はMn)、上記物質(iii)として、 $NaCoO_2$ 、 $NaNiO_2$ 、 $NaMn_2O_4$ 、 $Na_{0.44}MnO_2$ 、 $NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 、 $NaCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 、 $Na_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_4$ (Mは、Al、Mg、Co、Fe、Ni及びZnから選ばれる1種以上の金属元素)、 Na_xTiO_y 、 $Na_xSi_yO_z$ 、 $NaFeO_2$ 、 $NaCoN$ 、 $NaMPO_4$ (MはFe、Mn、Co又はNi)、 $Na_3V_2(PO_4)_3$ 、上記物質(iv)として、 V_2O_5 、 MoO_3 、 TiS_2 、 FeS 、上記物質(v)として、グラファイト及びハードカーボンのナトリウムを金属イオンとするものから選択できる。

【0019】

(b) 硫化物系の固体電解質層

固体電解質層は、例えば、 $A_2S - M_xS_y$ (AはLi又はNa、MはP、Si、Ge、B、Al、Gaから選択され、x及びyは、Mの種類に応じて、化学量論比を与える整数である)で表される硫化物系の固体電解質から選択できる。具体的な、 A_2S としては、 Li_2S 及び Na_2S が挙げられる。 M_xS_y としては、 P_2S_5 、 SiS_2 、 GeS_2 、 B_2S_3 、 Al_2S_3 、 Ga_2S_3 等が挙げられる。 $A_2S - M_xS_y$ は、AがLiの場合、例えば、 $Li_2S - P_2S_5$ を意味する。

A_2S と M_xS_y とのモル比は、67:33~87.5:12.5であることが好ましく、70:30~80:20であることがより好ましい。

$A_2S - M_xS_y$ で表される固体電解質は、市販品を使用してもよく、例えば、 $A_2S - M_xS_y$ を与える A_2S と M_xS_y とを所定割合で含む原料混合物をメカニカルミリング処理に付して得てもよい。

固体電解質には、 $A_2S - M_xS_y$ 以外に、 LiI 、 Li_3PO_4 、 NaI 、 Na_3PO_4 等の他の電解質が含まれていてもよい。

【0020】

具体的な固体電解質としては、

$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ 、 $Li_2S - GeS_2$ 、 $Li_7P_3S_{11}$ 、 Li_6PS_5Cl 、 $Li_{3.833}Sn_{0.833}As_{0.166}S_4$ 、 $Li_{10}SnP_2S_{12}$ 、 $Li_2S - SiS_2 - Li_3N$ 、 $Li_{9.54}Sn_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$ 、 $Li_2S - SiS_2$ 、 $LiI - Li_2S - SiS_2$ 、 $Li_2S - SiS_2 - Li_xMO_y$ (MはSi、P、Ge、B、Al、Ga、In)、 $LiI - Li_2S - P_2S_5$ 、 $LiI - Li_2S - B_2S_3$ 、 $Li_3PO_4 - Li_2S - Si_2S$ 、 $Li_3PO_4 - Li_2S - SiS_2$ 、 $LiPO_4 - Li_2S - SiS$ 、 $LiI - Li_2S - P_2O_5$ 、 $LiI - Li_3PO_4 - P_2S_5$ 及び $Li_2S - P_2S_5$ のリチウム系の固体電解質； Na_3PS_4 、 $Na_2S - GeS_2 - Ga_2S_3$ 、 $Na_2S - GeS_2$ 、 $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ 、 $Na_2S - SiS_2$ 、 $NaI - Na_2S - SiS_2$ 、 $NaI - Na_2S - P_2S_5$ 、 $NaI - Na_2S - B_2S_3$ 、 $Na_3PO_4 - Na_2S - Si_2S$ 、 $Na_3PO_4 - Na_2S - SiS_2$ 、 $NaPO_4 - Na_2S - SiS$ 、 $NaI - Na_2S - P_2O_5$ 、 $NaI - Na_3PO_4 - P_2S_5$ 及び $Na_2S - P_2S_5$ のナトリウム系の固体電解質が挙げられる。

【0021】

(c) 製造方法

複合正極活物質は、低水分濃度の不活性ガス雰囲気下で、粒子状の正極活物質と硫化物系の固体電解質とを乾式粒子複合法に付す工程を経ることで製造できる。

不活性ガス雰囲気としては、正極活物質と固体電解質とに反応性を示さない雰囲気を意

10

20

30

40

50

味する。例えば、アルゴン、窒素等の雰囲気は挙げられる。固体電解質の分解を防ぐ観点から、雰囲気中の酸素濃度は、50 ppm以下であることが好ましい。また、同様の観点で、雰囲気中の水分濃度は、露点温度でマイナス65以下であることが好ましい。

この乾式粒子複合法は、高速衝撃方式、圧縮せん断方式、衝撃圧縮せん断方式及び混合せん断摩擦方式から選択できる。

高速衝撃方式としては、高速気流中衝撃方式、縦型ローター衝撃方式等が挙げられる。圧縮せん断方式としては、オングミル方式、楕円形混合容器と楕円形ローターとの相互作用方式等が挙げられる。衝撃圧縮せん断方式としては、リング媒体型圧縮せん断方式等が挙げられる。混合せん断摩擦方式としては、転動ボールミル方式、縦型ボールミル方式、縦型螺旋運動ボールミル方式、攪拌転動造粒方式等が挙げられる。上記乾式粒子複合法の内、高速気流中衝撃方式が好ましい。高速気流中衝撃方式を採用する場合、例えば、高速気流を生じるためのローターの先端速度を80~100 m/sとして、この方式での処理時間を3~10分の範囲とすることで複合正極活物質を製造できる。

【0022】

(2) 正極

正極は、粒子状の正極活物質とその表面を被覆する硫化物系の固体電解質層とを含む複合正極活物質から構成される。更に、正極は、40%以上の接触率に面積占有率を乗じた数値(以下、接触率×面積占有率とも称する)を示す。ここで、接触率は、正極活物質の界面の長さに対する正極活物質と固体電解質層が接触する界面の長さのパーセンテージである。また、面積占有率は、正極活物質の面積占有率である。接触率と面積占有率は、正極の断面写真から、算出される。算出方法の詳細は、実施例で説明する。接触率×面積占有率が40%以上であることで、大きな充放電容量及び多い充放電サイクル数の全固体二次電池を提供できる。接触率×面積占有率は、40%、50%、60%、70%、80%、90%をとり得る。

正極は、上記複合正極活物質を通常含んでいる。上記特定の平均円磨度を有する複合正極活物質を正極の製造に使用することで、40%以上の接触率×面積占有率を示す正極をより好適に製造できる。

正極には導電材が含まれていてもよい。導電材としては、特に限定されず、アセチレンブラック(AB)、デンカブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラックやカーボンナノチューブ、天然黒鉛、人工黒鉛、気相成長カーボンファイバ(VGCF)等の二次電池の分野で導電材として使用されている炭素材料が挙げられる。

導電材は、正極活物質100重量部に対して、10重量部以下の割合で含まれることが好ましい。10重量部より多い場合、正極活物質の正極に占める量が相対的に少なくなり、充放電容量が低下することがある。

正極には、結着材が含まれていてもよい。結着材としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン等が挙げられる。

正極は、例えば、原料をプレス成形することで、ペレット状として得ることができる。ここで、正極は、アルミニウム、銅、SUS等の金属板からなる集電体上に形成されていてもよい。ペレット状として正極を得る方法以外に、複合正極活物質及び任意に導電材や結着材を溶媒に分散させてスラリーを得、スラリーを集電体上に塗布して塗膜を得、塗膜を乾燥させることで、シート状として得る方法が挙げられる。

【0023】

(3) 全固体二次電池

全固体二次電池は、上記正極、電解質層及び負極を備えている。全固体二次電池は、例えば、正極、電解質層及び負極を積層し、プレスすることにより得ることができる。

(電解質層)

電解質層を構成する電解質には、特に限定されず、全固体二次電池に通常使用される電解質をいずれも使用できる。例えば、 $A_2S - M_xS_y$ (AはLi又はNa、MはP、Si、Ge、B、Al、Gaから選択され、x及びyは、Mの種類に応じて、化学量論比を与

10

20

30

40

50

える整数である)で表される電解質が挙げられる。

【0024】

$M_x S_y$ 中、MはP、Si、Ge、B、Al、Gaから選択され、x及びyは、Mの種類に応じて、化学量論比を与える数である。Mとして使用可能な6種の元素は、種々の価数を取り得、その価数に応じてx及びyを設定できる。例えばPは3価及び5価、Siは4価、Geは2価及び4価、Bは3価、Alは3価、Gaは3価を取り得る。具体的な $M_x S_y$ としては、 $P_2 S_5$ 、 $S i S_2$ 、 $G e S_2$ 、 $B_2 S_3$ 、 $A l_2 S_3$ 、 $G a_2 S_3$ 等が挙げられる。これら具体的な $M_x S_y$ は、1種のみ使用してもよく、2種以上併用してもよい。この内、 $P_2 S_5$ が特に好ましい。

【0025】

更に、 $A_2 S$ と $M_x S_y$ とのモル比は、50 : 50 ~ 90 : 10であることが好ましく、67 : 33 ~ 80 : 20であることがより好ましく、70 : 30 ~ 80 : 20であることが更に好ましい。

電解質には、 $A_2 S - M_x S_y$ 以外に、 $L i I$ 、 $L i_3 P O_4$ 、 $N a I$ 、 $N a_3 P O_4$ 等の他の電解質が含まれていてもよい。

具体的な電解質としては、

$L i_{4-x} G e_{1-x} P_x S_4$ 、 $L i_2 S - G e S_2$ 、 $L i_7 P_3 S_{11}$ 、 $L i_6 P S_5 C l$ 、 $L i_{3.833} S n_{0.833} A s_{0.166} S_4$ 、 $L i_{10} S n P_2 S_{12}$ 、 $L i_2 S - S i S_2 - L i_3 N$ 、 $L i_{9.54} S n_{1.74} P_{1.44} S_{11.7} C l_{0.3}$ 、 $L i_2 S - S i S_2$ 、 $L i I - L i_2 S - S i S_2$ 、 $L i_2 S - S i S_2 - L i_x M O_y$ (MはSi、P、Ge、B、Al、Ga、In)、 $L i I - L i_2 S - P_2 S_5$ 、 $L i I - L i_2 S - B_2 S_3$ 、 $L i_3 P O_4 - L i_2 S - S i S_2$ 、 $L i_3 P O_4 - L i_2 S - S i S_2$ 、 $L i P O_4 - L i_2 S - S i S$ 、 $L i I - L i_2 S - P_2 O_5$ 、 $L i I - L i_3 P O_4 - P_2 S_5$ 及び $L i_2 S - P_2 S_5$ のリチウム系の固体電解質； $N a_3 P S_4$ 、 $N a_2 S - G e S_2 - G a_2 S_3$ 、 $N a_2 S - G e S_2$ 、 $N a_3 Z r_2 S i_2 P O_{12}$ 、 $N a_2 S - S i S_2$ 、 $N a I - N a_2 S - S i S_2$ 、 $N a I - N a_2 S - P_2 S_5$ 、 $N a I - N a_2 S - B_2 S_3$ 、 $N a_3 P O_4 - N a_2 S - S i_2 S$ 、 $N a_3 P O_4 - N a_2 S - S i S_2$ 、 $N a P O_4 - N a_2 S - S i S$ 、 $N a I - N a_2 S - P_2 O_5$ 、 $N a I - N a_3 P O_4 - P_2 S_5$ 及び $N a_2 S - P_2 S_5$ のナトリウム系の固体電解質

が挙げられる。

なお、電解質層中、 $A_2 S - M_x S_y$ が占める割合は、90重量%以上であることが好ましく、全量であることがより好ましい。電解質層の厚さは、100 μm 以下であることが好ましく、20 μm 以下であることがより好ましい。電解質層は、例えば、電解質をプレスすることで、ペレット状として得ることができる。

【0026】

(負極)

負極は、特に限定されず、全固体二次電池に通常使用される負極をいずれも使用できる。負極は、負極活物質のみからなってもよく、結着材、導電材、固体電解質等と混合されていてもよい。

負極活物質としては、In、Sn等の金属、それらの合金、グラファイト、ハードカーボン、 $S n O$ 、 $T i O_2$ 等の種々の遷移金属酸化物等が挙げられる。また、LiやNa、 $L i_{4/3} T i_{5/3} O_4$ 、 $N a_2 T i_3 O_7$ のようなLiもしくはNaを含む負極活物質を使用することも可能である。

【0027】

結着材としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン等が挙げられる。

導電材としては、天然黒鉛、人工黒鉛、AB (アセチレンブラック)、VGC F (気相法炭素繊維)、カーボンナノチューブ、活性炭等が挙げられる。

固体電解質としては、電解質層に使用される電解質が挙げられる。

【0028】

負極は、例えば、負極活物質及び、任意に結着材、導電材、電解質等を混合し、得られ

10

20

30

40

50

た混合物をプレスすることで、ペレット状として得ることができる。また、負極活物質として金属又はその合金からなる金属シート（箔）を使用する場合、そのまま使用可能である。

負極は、アルミニウム、銅、SUS等の集電体の上に形成されていてもよい。

【実施例】

【0029】

以下、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらによりなんら制限されるものではない。

（複合正極活物質）

実施例1a～1e

10

正極活物質として $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （戸田工業社製NCM-03、中位径 D_{50} が $5.2\ \mu\text{m}$ 、真密度 $4794\ \text{kg}/\text{m}^3$ 、以下、単にNCMと称する）又はNCMを LiNbO_3 で被覆した LiNbO_3 被覆NCM（中位径 D_{50} が $5.2\ \mu\text{m}$ ）を使用した。 LiNbO_3 被覆NCMは、以下の手順で調製した。

まず、エタノール中にエトキシリチウム及びペンタエトキシニオブがそれぞれ $0.6\ \text{mol}/\text{L}$ 含まれるように、 $887\ \text{g}$ のエタノール溶媒に、 $31.1\ \text{g}$ のエトキシリチウムを溶解させ、得られた溶液に、 $190.9\ \text{g}$ のペンタエトキシニオブを加えて被覆形成用溶液を得た。

【0030】

被覆形成用溶液の正極活物質へのコーティングは、転動流動コーティング装置（パウレック社製MP-01）を用いて行った。

20

正極活物質 $1250\ \text{g}$ を転動流動コーティング装置内に入れ、流動ガスとして、 $0.25\ \text{m}^3/\text{分}$ 、 50°C の乾燥空気を導入した。正極活物質を乾燥空気によって巻き上げて転動流動コーティング装置内部で循環させながら、調製した被覆形成用溶液をスプレーノズルから $4\ \text{g}/\text{分}$ で噴霧した。転動流動コーティング装置を8時間動作させることで、溶液をコーティングしたNCMを得た。

溶液をコーティングしたNCMを、電気炉にて、大気中で、 350°C 、5時間、熱処理を行うことで、 LiNbO_3 被覆NCMを得た。

【0031】

硫化物系の固体電解質として、中位径 D_{50} が $13.8\ \mu\text{m}$ と $3.5\ \mu\text{m}$ となるように調製した Li_3PS_4 （ $75\ \text{Li}_2\text{S} - 25\ \text{P}_2\text{S}_5$ 、アドマテックス社製）を使用した。図1（a）に使用した正極活物質と固体電解質の体積基準粒度分布を示す。図1（a）はレーザー回折散乱式粒度分布測定装置（島津製作所社製SALD-2100）で測定した結果である。また、図1（b）にNCMの、図1（c）に LiNbO_3 被覆NCMの、図1（d）に中位径 D_{50} が $13.8\ \mu\text{m}$ の Li_3PS_4 の、図1（e）に中位径 D_{50} が $3.5\ \mu\text{m}$ の Li_3PS_4 の、電子顕微鏡写真を示す。

30

【0032】

なお、中位径 D_{50} が $13.8\ \mu\text{m}$ と $3.5\ \mu\text{m}$ の Li_3PS_4 への調製は、原料 Li_3PS_4 を $6.2\ \text{質量}\%$ 含むメトキシベンゼン溶液 $300\ \text{g}$ を、アルゴン置換したグローブバック中、マルチリング媒体型湿式微粒化装置（奈良機械製作所社製MICROS-0）を用いて、 $2000\ \text{rpm}$ のローター回転速度で、180分間処理することで行った。

40

上記原料を使用して以下の表1に示す5種類の複合正極活物質を、正極活物質と固体電解質を30分間前混合する工程と、高速気流中衝撃装置（奈良機械製作所社製NHS-0）による乾式複合化処理工程とを経ることで $10\ \text{g}$ 製造した。乾式複合化処理は、ローター回転速度 $13000\ \text{rpm}$ で、5分間行った。

【0033】

【表 1】

	正極活物質	固体電解質の中位径 D_{50}	正極活物質：固体電解質
単位	—	μm	質量比
実施例1a	NCM	13.8	76:24
実施例1b	NCM	13.8	84:16
実施例1c	LiNbO ₃ 被覆NCM	3.5	85:15
実施例1d	LiNbO ₃ 被覆NCM	3.5	90:10
実施例1e	LiNbO ₃ 被覆NCM	3.5	95:5

10

【0034】

また、表 2 に、複合正極活物質と複合正極活物質内核の正極活物質との、平均円磨度、中位径、粒子径分布変動係数を示す。表 2 の中位径及び粒子径分布変動係数は、倍率 10000 倍の電子顕微鏡で観察した粒子の内、ランダムに選択した 50 個の粒子の円相当径の個数基準粒度分布より得た。また、図 2 (a) 及び (b) に、実施例 1 a 及び 1 b の複合正極活物質の電子顕微鏡写真、その拡大写真、拡大写真の Mn と S の EDX マッピングイメージを示す。更に、図 3 (a) ~ (c) に、実施例 1 c ~ 1 e の、複合正極活物質の電子顕微鏡写真、その拡大写真、拡大写真の Mn と S の EDX マッピングイメージを示す。図 2 (a) ~ 図 3 (c) の写真は、上の写真から順に、複合正極活物質の電子顕微鏡写真、その拡大写真、拡大写真の Mn の EDX マッピングイメージ、拡大写真の S の EDX

20

【0035】

【表 2】

	平均円磨度 [-]	中位径 [μm]	粒子径分布 変動係数[-]	中位径比 [-]	変動係数比 [-]
正極活物質内核	0.352	5.2	0.10	—	—
実施例 1a	0.522	5.7	0.13	1.09	1.33
実施例 1b	0.524	5.5	0.18	1.05	1.87
実施例 1c	0.709	5.3	0.08	1.02	0.83
実施例 1d	0.705	5.6	0.13	1.07	1.32
実施例 1e	0.696	5.5	0.14	1.05	1.39

30

【0036】

表 2 から、実施例 1 a ~ 1 e の複合正極活物質は、複合正極活物質内核の正極活物質と比較して、1.4 倍以上の平均円磨度を有していた。また、図 2 (a) ~ 図 3 (c) から、実施例 1 a ~ 1 e の複合正極活物質は、複合正極活物質内核の正極活物質と比較して、表面の凹凸が減少していることが分かる。表 2 から、実施例 1 a ~ 1 e の複合正極活物質は、複合正極活物質内核の正極活物質と比較して、中位径比が 1.02 ~ 1.09 であった。また、変動係数比は 0.83 ~ 1.87 であった。このことから、実施例 1 a ~ 1 e の複合正極活物質は、複合正極活物質内核の正極活物質と比較して、粒子径分布がほとんど変化していないことが分かる。更に、図 2 (a) ~ 図 3 (c) から、複合正極活物質における正極活物質表面の固体電解質層の被覆割合は、約 100% であることが分かる。

40

実施例 1 a ~ 1 e の複合正極活物質の固体電解質層をエタノールで溶解して除去することで正極活物質を取り出した。取り出した正極活物質の体積基準粒度分布を、原料の NCM 又は LiNbO₃ 被覆 NCM と共に図 4 及び 5 に示す。これらの図から、乾式複合化処理工程を経ても、正極活物質の摩耗及び破壊が生じていないことが分かる。

【0037】

50

比較例 1 a

85 : 15 (質量比)のLiNbO₃被覆NCMと中位径D₅₀が3.5 μmとなるように調製したLi₃PS₄とを、50mlのスクリーブアル瓶に入れ、正極活物質と固体電解質を前混合する工程と、高速気流中衝撃装置による乾式複合化処理工程とを経ずに、ボルテックスミキサー(アズワン社製NHS-F60)を使用し、3分間混合したこと以外は、実施例1cと同様にして複合正極活物質を得た。

表3に、複合正極活物質と複合正極活物質内核の正極活物質との、平均円磨度を示す。また、図6に、比較例1aの複合正極活物質の電子顕微鏡写真、その拡大写真、拡大写真のMnとSのEDXマッピングイメージを示す。

【0038】

【表3】

		単位	比較例1a
平均円磨度	正極活物質内核	—	0.352
	複合正極活物質	—	0.292

【0039】

表3から、比較例1aの複合正極活物質は、複合正極活物質内核の正極活物質と比較して、0.9倍未満の平均円磨度を有していた。また、図6からも、比較例1aの複合正極活物質は、実施例1a~1eの複合正極活物質と比較して、表面の凹凸が大きいことが分かる。更に、図6から、複合正極活物質は、正極活物質表面の固体電解質層の被覆が十分でない部分が存在することが分かる。

【0040】

実施例1f及び比較例1bと1c

乾式複合化処理の時間を10分間(実施例1f)、30秒間(比較例1b)及び2分間(比較例1c)としたこと以外は、実施例1cと同様にして複合正極活物質を得た。

表4に、複合正極活物質と複合正極活物質内核の正極活物質との、平均円磨度、中位径、粒子径分布変動係数を示す。また、図7(a)~(c)に、実施例1f、比較例1b及び比較例1cの複合正極活物質の電子顕微鏡写真を示す。

【0041】

【表4】

	平均円磨度 [-]	中位径 [μm]	粒子径分布 変動係数[-]	中位径比 [-]	変動係数比 [-]
正極活物質内核	0.352	5.2	0.10	—	—
実施例 1f	0.616	5.6	0.10	1.08	0.97
比較例 1b	0.321	6.0	0.10	1.16	1.02
比較例 1c	0.446	5.7	0.12	1.09	1.17

【0042】

表4から、実施例1fの複合正極活物質は、複合正極活物質内核の正極活物質と比較して、1.7倍以上の平均円磨度を有していた。一方、比較例1b及び1cの複合正極活物質は、複合正極活物質内核の正極活物質と比較して、1.3倍未満の平均円磨度を有していた。また、図7(a)~(c)からも、実施例1fの複合正極活物質は、比較例1b及び1cの複合正極活物質と比較して、表面の凹凸が減少していることが分かる。表4の中位径比と変動係数比から、実施例1fの複合正極活物質は、複合正極活物質内核の正極活物質と比較して、粒子径分布がほとんど変化していないことが分かる。更に、図7(a)から、複合正極活物質における正極活物質表面の固体電解質層の被覆割合は、約100%であることが分かる。

実施例1fの複合正極活物質は、図8に示すように、実施例1a~1eと同様に、乾式

10

20

30

40

50

複合化処理工程を経ても、正極活物質の摩耗及び破壊が生じていなかった。

【0043】

実施例1g

正極活物質として $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (Beijing Easpring Material Technology Co., Ltd. 製 NCM-523-5Y、中位径 D_{50} が $12.3\mu\text{m}$ 、以下、単に「NCM($12.3\mu\text{m}$)」と称する)を使用したこと以外は、実施例1cと同様にして複合正極活物質を得た。

【0044】

実施例1h

固体電解質としての中位径 D_{50} の $1.9\mu\text{m}$ の Li_3PS_4 (以下、単に「 Li_3PS_4 ($1.9\mu\text{m}$)」と称する)の調製をMatsuda et al. "Preparation of Li_3PS_4 solid electrolyte by liquid-phase shaking using organic solvents with carbonyl group as complex forming medium", Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, Vol.63 (2016) pp. 976-980の記載に準じて行った。この固体電解質を使用したこと以外は、実施例1cと同様にして複合正極活物質を得た。

表5に、実施例1g及び1hの複合正極活物質と複合正極活物質内核の正極活物質との、平均円磨度、中位径、粒子径分布変動係数を示す。

図9(a)に使用した正極活物質と固体電解質の体積基準粒度分布を示す。また、図9(b)に実施例1gのNCM($12.3\mu\text{m}$)の、図9(c)に実施例1hの Li_3PS_4 ($1.9\mu\text{m}$)の、電子顕微鏡写真を示す。

実施例1gの複合正極活物質の電子顕微鏡写真を図10に示す。また、図11に、実施例1hの複合正極活物質の電子顕微鏡写真、その拡大写真、拡大写真のMnとSのEDXマッピングイメージを示す。

【0045】

【表5】

実施例	内核			平均円磨度 [-]	中位径 [μm]	粒子径分布 変動係数 [-]	中位径比 [-]	変動係数比 [-]
	中位径 [μm]	平均円磨度 [-]	変動係数 [-]					
1g	12.3	0.201	0.14	0.330	12.7	0.16	1.03	1.14
1h	5.2	0.352	0.10	0.584	5.7	0.12	1.10	1.18

【0046】

表5から、実施例1g及び1hの複合正極活物質は、複合正極活物質内核の正極活物質と比較して、1.6倍以上の平均円磨度を有していた。また、図9(b)~図11からも、実施例1g及び1hの複合正極活物質は、複合正極活物質内核の正極活物質と比較して、表面の凹凸が減少していることが分かる。表5の変動係数比から、実施例1g及び1hの複合正極活物質は、複合正極活物質内核の正極活物質と比較して、粒子径分布がほとんど変化していないことが分かる。更に、図10及び11から、複合正極活物質における正極活物質表面の固体電解質層の被覆割合は、約100%であることが分かる。

【0047】

(正極)

実施例2a~2e

実施例1a~1eの5種の複合正極活物質250mgのそれぞれを360MPaの圧力を1分間加えることで、直径10mm、厚さ0.85mmの5種の錠剤型の正極を得た。得られた正極の断面の、電子顕微鏡写真、その拡大写真、拡大写真のMnとSのEDXマッピングイメージを図12(a):実施例2a、図12(b):実施例2b、図13(a):実施例2c、図13(b):実施例2d、図13(c):実施例2eに示す。

上記図から、固体電解質層が、正極活物質間に薄くかつ均一に存在していることが分か

る。

【0048】

比較例 2

比較例 1 a の複合正極活物質を使用すること以外は実施例 2 と同様にして正極を得た。得られた正極の断面の、電子顕微鏡写真、その拡大写真、拡大写真の Mn と S の EDX マッピングイメージを図 14 に示す。

上記図から、固体電解質層は、正極活物質間に均一に存在せず、固体電解質層を介さずに正極活物質同士が直接接している部分が存在していることが分かる。

【0049】

(全固体二次電池)

実施例 3 及び比較例 3

複合正極活物質を 10 mg とすること以外は実施例 2 c と同様にして作製した正極、電解質層及び負極を一对の集電体で挟み、360 MPa で 1 分間加圧することにより全固体二次電池を得た(実施例 3)。電解質層には、80 mg の Li_3PS_4 (75 Li_2S - 25 P_2S_5 、アドマテックス社製)を 360 MPa で 1 分間加圧することにより得た直径 10 mm、厚さ 0.5 mm の物を使用した。負極にはリチウム-インジウム合金箔を使用した。集電体は SUS 製とした。

比較例 1 a の複合正極活物質を使用すること以外は、上記と同様にして、全固体二次電池を得た(比較例 3)。

【0050】

全固体二次電池を定電流充放電測定試験に付した(電流密度 0.064 mA/cm^2)。試験時の終止電圧は、充電時 3.7 V、放電時 2.5 V とした(Li/Li^+ 基準の電圧では、充電時 4.3 V、放電時 3.1 V に相当)。結果を図 15 に示す。図中、実線は実施例 3 に、点線は比較例 3 に対応する。図 15 から、実施例 3 の方が、比較例 3 より、充放電容量が大きいことが分かる。

4 充放電サイクル毎に低電流密度から高電流密度(0.064 mA/cm^2 、0.26 mA/cm^2 、0.64 mA/cm^2 、1.28 mA/cm^2 、2.56 mA/cm^2 、6.40 mA/cm^2)に変更し、25 回目以降は 0.26 mA/cm^2 とすること以外は上記と同様の定電流充放電測定試験に実施例 3 と比較例 3 の全固体二次電池を付した。結果を図 16 に示す。図中、上部のプロットが実施例 3 に、下部のプロットが比較例 3 に対応する。図 16 から、実施例 3 の方が、比較例 3 より、充放電サイクルを経ても、充放電容量が大きいことが分かる。

【0051】

実施例 4 及び比較例 4 a と 4 b

実施例 1 f 及び比較例 1 b と 1 c の複合正極活物質を使用すること以外は、実施例 3 と同様にして、実施例 4 及び比較例 4 a と 4 b の全固体二次電池を得た。

実施例 3 と同様の定電流充放電測定試験に実施例 4 及び比較例 4 a と 4 b の全固体二次電池を付した。結果を図 17 に示す。図 17 には、実施例 3 のプロットも示す。図 17 から、実施例 3 及び 4 の方が、比較例 4 a と 4 b より、充放電サイクルを経ても、充放電容量が大きいことが分かる。

表 6 に、実施例 3 及び 4、比較例 4 a と 4 b の初回放電容量を、それぞれの実施例及び比較例に使用した複合正極活物質の平均円磨度及び平均円磨度比(複合正極活物質内核の正極活物質の平均円磨度に対する複合正極活物質の平均円磨度の比)と共に示す。また、表 6 には、以下の構成の液系電池を、以下の充放電条件に付した際の初回の放電容量も示している。更に、液系電池の初回放電容量に対する実施例 3 及び 4、比較例 4 a と 4 b の初回放電容量の比を規格化放電容量として表 6 に示す。なお、液系電池は、全固体二次電池が、現在一般的に使用されている電解液を使用した二次電池と同程度の性能を示すか否かを評価するために使用している。液系電池には、宝泉社製 HS セルを使用した。HS セルに使用されている正極、負極、電解液及びセパレータの詳細を下記する。

正極は、実施例 1 a と同じ NCM とバインダーとしてのポリテトラフルオロエチレンと

10

20

30

40

50

導電助剤としてのアセチレンブラック（質量比 10 : 1 : 1）とを用いた。負極には、Li を使用した。

電解液には、エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）の体積比 1 : 1 の混合溶媒の 1 M の LiPF₆ 溶液を使用した。セパレータには、ポリプロピレン系セパレータを使用した。

充放電条件は、充放電温度 30、電流密度を 0.2 mA/cm²、終止電圧を、充電時 3.7 V、放電時 2.5 V（Li/Li+ 基準の電圧では、充電時 4.3 V、放電時 3.1 V に相当）とした。

【0052】

【表 6】

10

	平均円磨度 [-]	平均円磨度比 [-]	初回放電容量 [mAh/g-NCM]	規格化放電容量 [-]
比較例 4a	0.321	0.912	133.4	0.88
比較例 4b	0.446	1.267	127.8	0.85
実施例 4	0.616	1.750	147.0	0.97
実施例 3	0.709	2.104	150.4	0.99
液系電池	—	—	151.0	1.00

【0053】

20

表 6 の平均円磨度比と初回放電容量又は規格化放電容量との関係、平均円磨度と初回放電容量又は規格化放電容量との関係をそれぞれ、図 18 (a) ~ (d) に示す。図 18 (a) ~ (d) には、液系電池の初回放電容量を点線で表示している。

図 18 (a) 及び (b) から、平均円磨度比が 1.3 倍以上となると、1.3 倍未満と比べて、初回放電容量及び規格化放電容量が高くなることが分かる。

図 18 (c) 及び (d) から、平均円磨度が 0.5 以上となると、0.5 未満と比べて、初回放電容量及び規格化放電容量が高くなることが分かる。

実施例 3 の全固体二次電池は、液系電池と遜色のない初回放電容量が得られている。全固体二次電池は、電解液を使用しないため、液系電池に比べて安全であるため、高い安全性が求められる用途（例えば、航空機、車両等の運輸用途）において、本発明は有用である。

30

【0054】

実施例 5 及び比較例 5

実施例 5 では、上記実施例 1 c と同様にして得た複合正極活物質を正極の作製に使用した。正極を下記の手順で作製した。

まず、分散媒としてのメトキシベンゼンに、複合正極活物質 100 質量部、アセチレンブラック 3 質量部、スチレンブタジエンスチレンブロック共重合体（SBS）3 質量部を、固形分濃度が 65 質量% 以上となるように分散させることでスラリーを得た。得られたスラリーを集電体としてのアルミニウム箔上に塗布及び乾燥させることで、シート状の正極を得た。

40

一方、比較例 5 では、実施例 5 と同様の質量比で、実施例 1 c で使用した LiNbO₃ 被覆 NCM と中位径 D₅₀ が 3.5 μm となるように調製した Li₃PS₄ とを複合化せずに正極の作製に使用したこと以外は、実施例 5 と同様にしてシート状の正極を得た。

得られた正極、電解質層及び負極を一对の集電体で挟み、360 MPa で 1 分間加圧することにより全固体二次電池を得た。電解質層には、80 mg の Li₃PS₄（75 Li₂S - 25 P₂S₅、アドマテックス社製）を 360 MPa で 1 分間加圧することにより得た直径 10 mm、厚さ 0.5 mm の物を使用した。負極にはリチウム - インジウム箔を使用した。

【0055】

全固体二次電池を定電流充放電測定試験に付した。試験時の終止電圧は、充電時 3.7

50

V、放電時 2.0 V とした (Li/Li+ 基準の電圧では、充電時 4.3 V、放電時 2.6 V に相当)。電流密度は、5 充放電サイクルまでは 0.064 mA/cm^2 とし、それ以降は 0.128 mA/cm^2 とした。結果を図 19 に示す。図中、上部のプロットが実施例 5 に、下部のプロットが比較例 5 に対応する。図 19 から、実施例 5 の方が、比較例 5 より、充放電サイクルを経ても、放電容量が大きいことが分かる。なお、実施例 5 の初回の放電容量は、 138.9 mAh/g であり、比較例 5 は、 39.9 mAh/g であった。

【0056】

(粒子の平均円磨度の測定方法)

粒子の平均円磨度は、以下の方法により測定した値である。

円磨度は、図 20 (a) に示すような表面が滑らかな粒子であるほど、1 に近い値をとる。一方、図 20 (b) に示すような表面が粗い粒子であるほどゼロに近い値をとる。平均円磨度は、請求項 1 に記載の式 (1) で規定した。平均円磨度の算出に用いる曲率半径 (下記式 (2) の r_1, r_2, \dots, r_n) 及び円相当半径 (下記式 (1) の r_A) は以下の方法で求めた。まず、粒子を電子顕微鏡で拡大観察し、観察像を $1280 \text{ ピクセル} \times 890 \text{ ピクセル}$ の解像度で撮影する。観察倍率は、観察像の 1 ピクセルが $0.01 \mu\text{m}$ のスケールとなるように設定する。得られた画像を汎用画像解析ソフト (例えばオープンソースソフトウェアの Image J) により 2 値化して 2 値化像を得る。2 値化においては、粒子が存在する領域を黒色、粒子が存在していない領域を白色とする。汎用画像解析ソフトを用いて、2 値化像をもとに粒子の円相当半径を求める。

次に、2 値化画像を構成するピクセル群の内、任意のピクセルの位置を (x, y) とすると、2 値像の各々のピクセルについてカラー関数 $C(x, y)$ を定義する。黒色のピクセルであれば $C(x, y) = 1.0$ とし、白色のピクセルであれば $C(x, y) = 0.0$ とする。次に、得られた $C(x, y)$ を Yabe and Wang, "Unified numerical procedure for compressible and Incompressible fluid", Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 60 (1991) pp. 2105-2108. に記載された平滑化処理にかける。平滑化回数は 500 回とする。その後、平滑化された $C(x, y)$ をもとに、下記式 (3) に従って計算を行い、粒子表面の曲率 $K(x, y)$ を算出する。以下の式による算出は、Blackbill et al., A continuum model for modeling surface tension. J. Comput. Phys., 100 (1992), 335. を参照している。次に、粒子表面の凸部に相当する $C(x, y) > 0.0$ を満たす $C(x, y)$ のみを取り出し、これらの逆数を算出して、最終的に粒子表面の凸部の曲率半径 r_1, r_2, \dots, r_n が求められ、これらを用いて、最終的に着目粒子の円磨度 R_j が求まる。上記算出を 50 個の粒子について行い、その平均値が、平均円磨度 R_{av} となる。

【0057】

10

20

30

【数 2】

$$\text{平均円磨度 } R_{\text{ave}} = \frac{1}{N_p} \sum_{j=1}^{N_p} R_j \quad (1)$$

$$R_j = \text{median} \left(\frac{r_1}{r_A}, \frac{r_2}{r_A}, \dots, \frac{r_n}{r_A} \right) \quad (2)$$

$$\kappa(x, y) = \frac{1}{|\vec{n}|} \left\{ \frac{\vec{n}}{|\vec{n}|} \cdot \nabla |\vec{n}| - (\nabla \cdot \vec{n}) \right\} \quad (3)$$

$$\vec{n} = \nabla \phi(x, y) \quad (4)$$

【0058】

(「正極活物質と固体電解質の接触率」と「正極活物質の面積占有率」との積)

「正極活物質と固体電解質の接触率」と「正極活物質の面積占有率」との積(以下、単に接触率×面積占有率とも称する)は、正極の断面写真において、正極活物質と固体電解質層とが接触する界面の長さの、正極活物質の界面の長さに対するパーセンテージに、正極活物質の面積占有率を乗じた値を意味する。接触率×面積占有率の大小は、全固体二次電池の充放電容量の大小、充放電サイクル数の大小と密接に関係している。以下、接触率×面積占有率の算出方法を説明する。

図12～14の電子顕微鏡写真に示されているように、正極の断面は、正極活物質は薄灰色に、固体電解質層は濃灰色に、空隙は黒色に、色分けされる。この色分けを利用して接触率を算出する。

まず、正極の断面の任意の領域を5000倍の倍率、1280×980ピクセル、25μm×19μmの撮影視野のサイズで撮影する。撮影された写真の一例を図21(a)に示す。この写真は、図13(a)の一部を拡大したものである。この写真中の薄灰色の正極活物質の界面を目視で識別し、その界面に線を入れる。線を入れた写真の一例を図21(b)に示す。界面に入れた線の長さを計測する。この長さを、正極活物質の界面長さA(μm)と称する。次に、図21(a)中の濃灰色の固体電解質層と薄灰色の正極活物質とが接触している界面を目視で識別し、その界面に線を入れる。線を入れた写真の一例を図21(c)に示す。界面に入れた線の長さを計測する。この長さを、正極活物質と固体電解質層とが接触する界面長さB(μm)と称する。長さA及びBの計測は、汎用画像解析ソフト(例えばオープンソースソフトウェアのImage J)により行なう。

次に、図21(b)から、汎用画像解析ソフトを用いて、観察視野全体の面積を「1」とした場合の正極活物質の面積占有率Cを求める。

下記式により接触率×面積占有率を算出する。

$$\text{接触率} \times \text{面積占有率} = B \div A \times 100 \times C$$

上記手順で算出した実施例2c、2d及び比較例2の正極の接触率×面積占有率を表7に示す。

【0059】

10

20

30

40

【表 7】

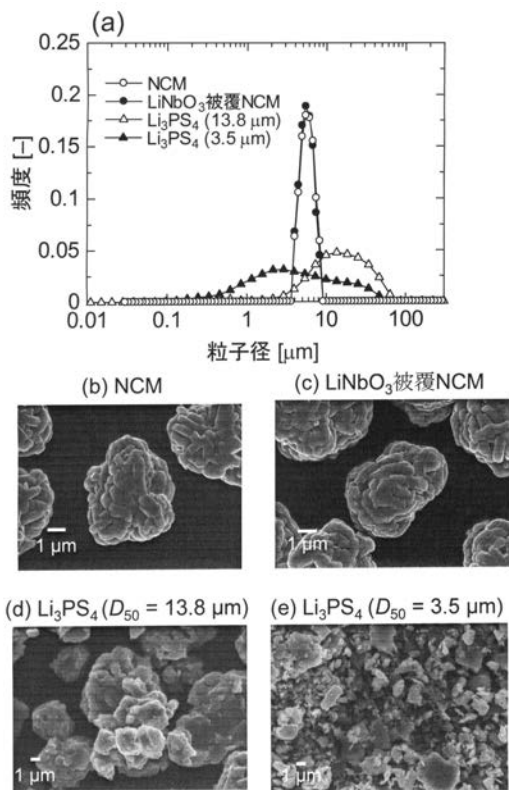
複合正極活物質	接触率×面積占有率 [%]
実施例 2c	52.0
実施例 2d	49.8
比較例 2	37.4

【0060】

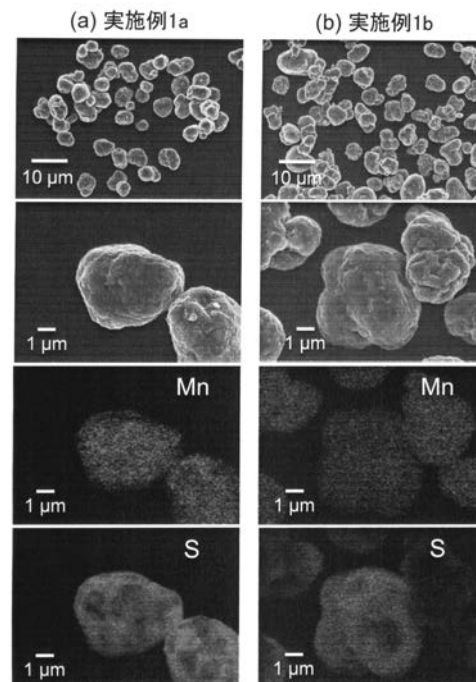
表 7 から、固体電解質層が正極活物質に薄くかつ均一に存在している実施例の複合正極活物質は、正極中での固体電解質層と正極活物質との接触率×面積占有率が、比較例の固体電解質層が正極活物質間に均一に存在しない複合正極活物質に比べて、高いことが確認されている。

10

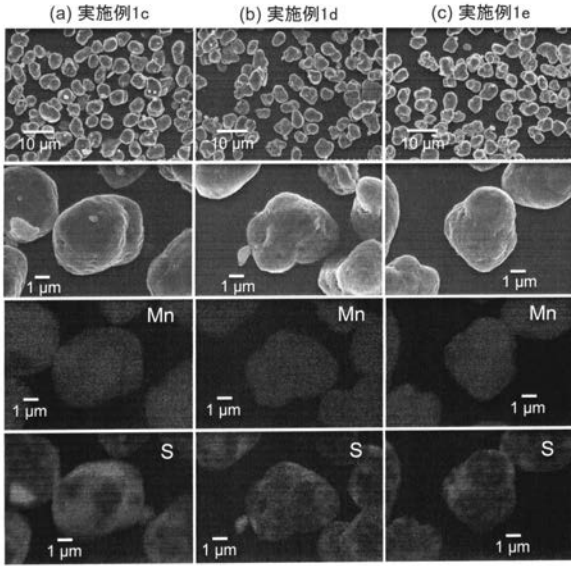
【図 1】



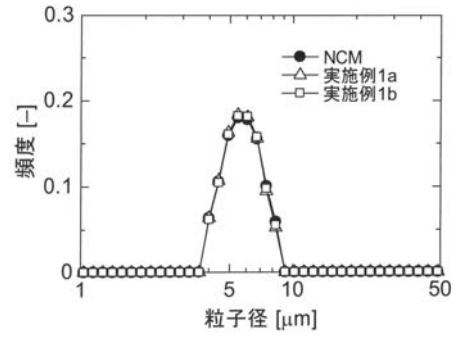
【図 2】



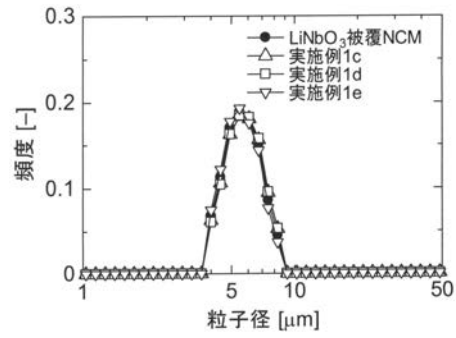
【 図 3 】



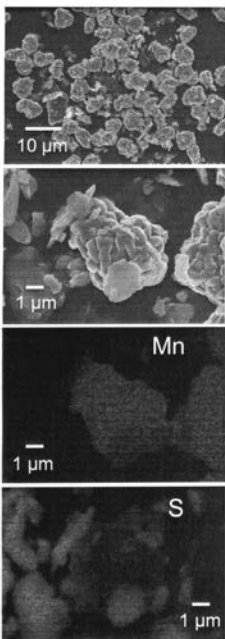
【 図 4 】



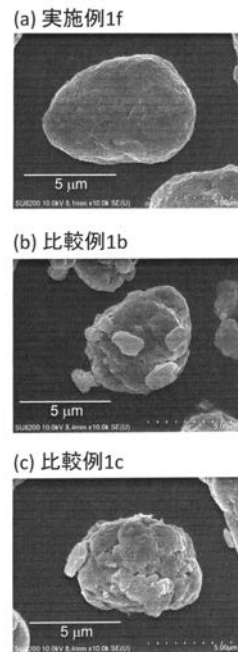
【 図 5 】



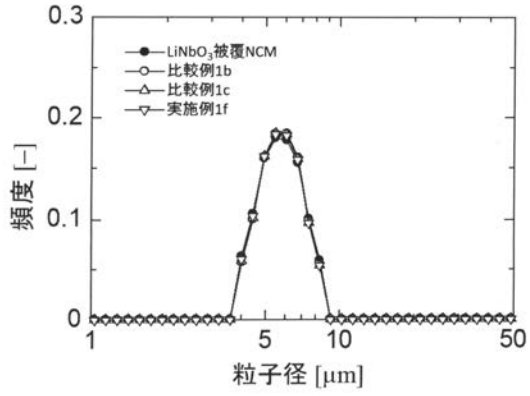
【 図 6 】



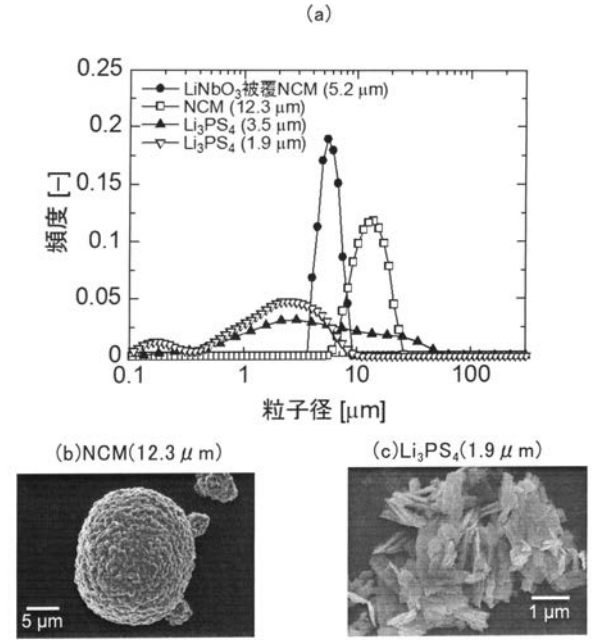
【 図 7 】



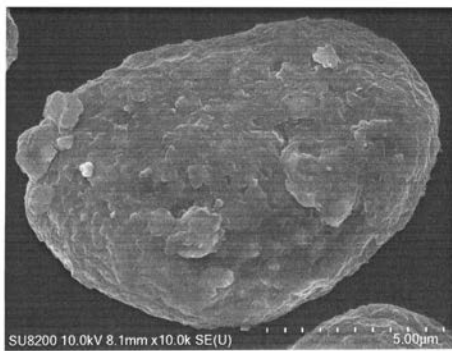
【 図 8 】



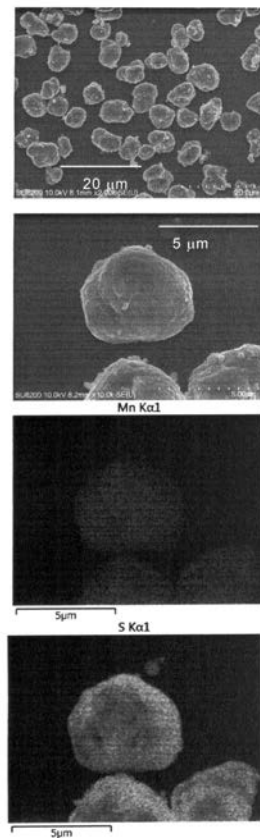
【 図 9 】



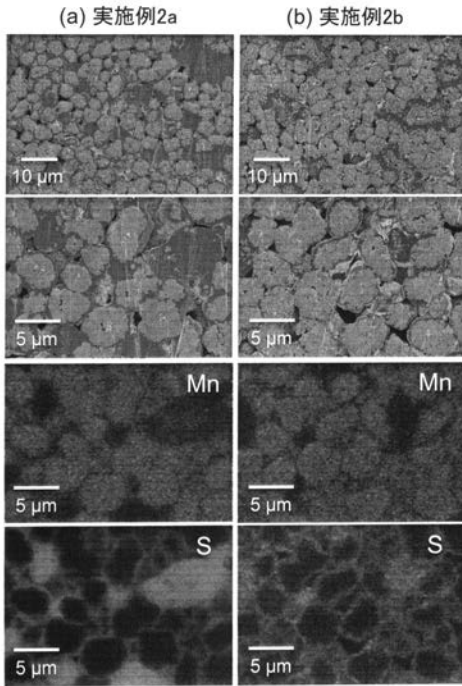
【 図 1 0 】



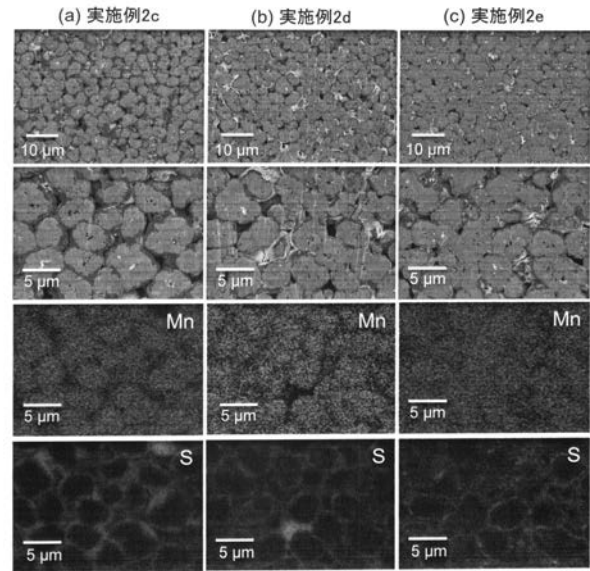
【 図 1 1 】



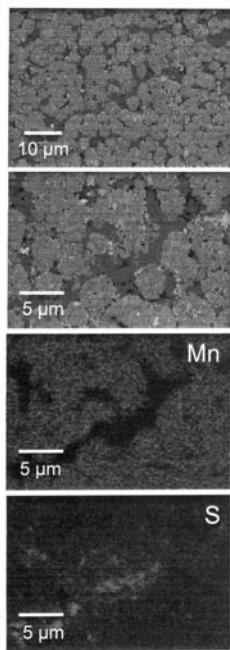
【 図 1 2 】



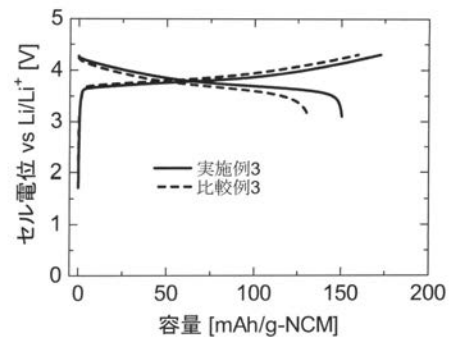
【 図 1 3 】



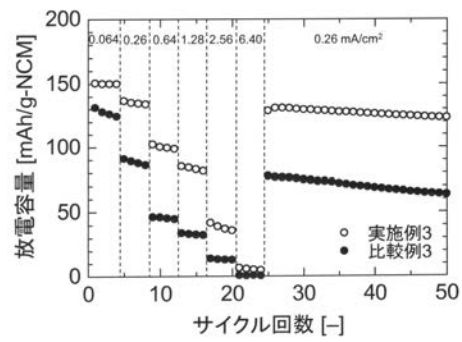
【 図 1 4 】



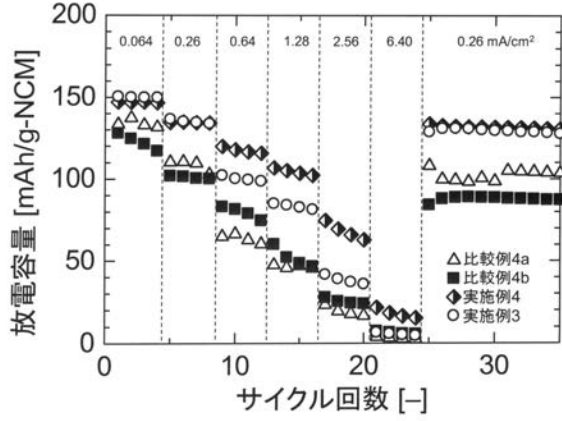
【 図 1 5 】



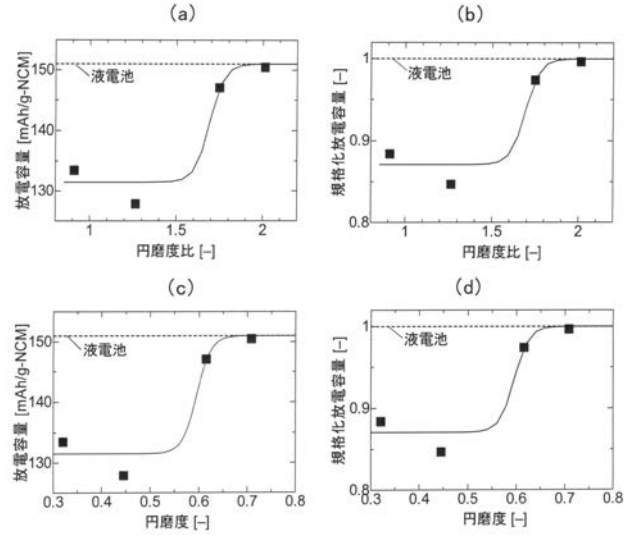
【 図 1 6 】



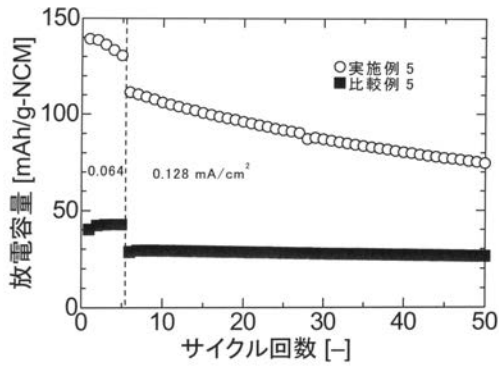
【 図 1 7 】



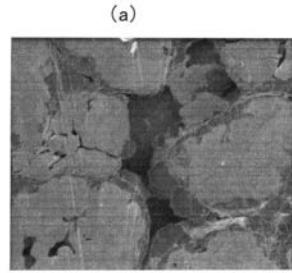
【 図 1 8 】



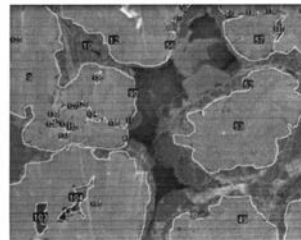
【 図 1 9 】



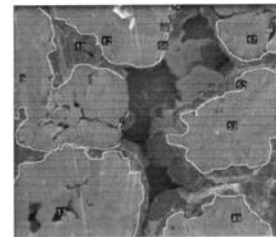
【 図 2 1 】



(b)

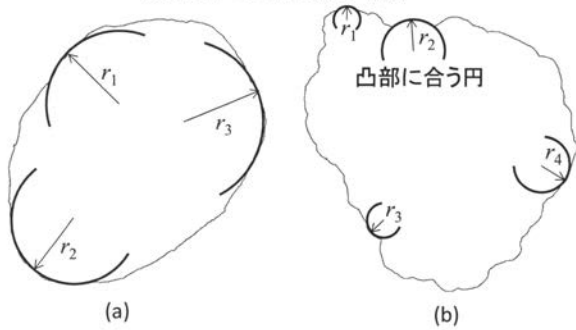


(c)



【 図 2 0 】

測定粒子の2値化像の輪郭



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/029731

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M4/525(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/40(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/054(2010.01)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) H01M4/525, H01M4/36, H01M4/40, H01M4/48, H01M4/485, H01M4/505, H01M4/58, H01M4/587, H01M10/052, H01M10/054, H01M10/0562		
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 1996-2017 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-67499 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 25 March 2010 (25.03.2010), claim 1; paragraphs [0002], [0007] to [0023], [0040] to [0042] (Family: none)	1-13
A	JP 2013-254620 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 19 December 2013 (19.12.2013), paragraphs [0037] to [0038] (Family: none)	1-13
A	WO 2012/157046 A1 (Toyota Motor Corp.), 22 November 2012 (22.11.2012), claims & US 2014/0057180 A1 claims 10 to 13 & CN 103503202 A	1-13
<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	"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
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 29 September 2017 (29.09.17)		Date of mailing of the international search report 10 October 2017 (10.10.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/029731

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP 2017-152347 A (Toyota Motor Corp.), 31 August 2017 (31.08.2017), claims (Family: none)	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/029731

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

H01M10/0562(2010.01)i

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 7 / 0 2 9 7 3 1									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))											
Int.Cl. H01M4/525(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/40(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/054(2010.01)i, H01M10/0562(2010.01)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. H01M4/525, H01M4/36, H01M4/40, H01M4/48, H01M4/485, H01M4/505, H01M4/58, H01M4/587, H01M10/052, H01M10/054, H01M10/0562											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの											
<table> <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>1971-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2017年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2017年	日本国実用新案登録公報	1996-2017年	日本国登録実用新案公報	1994-2017年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2017年										
日本国実用新案登録公報	1996-2017年										
日本国登録実用新案公報	1994-2017年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
A	JP 2010-67499 A (出光興産株式会社) 2010.03.25, 請求項 1, 段落 0002, 0007-0023, 0040-0042 (ファミリーなし)	1-13									
A	JP 2013-254620 A (出光興産株式会社) 2013.12.19, 段落 0037-0038 (ファミリーなし)	1-13									
A	WO 2012/157046 A1 (トヨタ自動車株式会社) 2012.11.22, 特許請求の範囲 & US 2014/0057180 A1, claims10-13 & CN 103503202 A	1-13									
<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、一般的な技術水準を示すもの		の日の後に公表された文献									
「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		「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									
「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)		「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									
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「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」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		「&」 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 29.09.2017		国際調査報告の発送日 10.10.2017									
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) 高木 康晴	4X 9275								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3477									

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 7 / 0 2 9 7 3 1
C (続き) . 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
E, A	JP 2017-152347 A (トヨタ自動車株式会社) 2017.08.31, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
<i>H 0 1 M 4/36 (2006.01)</i>			H 0 1 M 4/36			C
<i>H 0 1 M 4/40 (2006.01)</i>			H 0 1 M 4/40			
<i>H 0 1 M 10/0562 (2010.01)</i>			H 0 1 M 10/0562			
<i>H 0 1 M 10/052 (2010.01)</i>			H 0 1 M 10/052			

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(72)発明者 仲村 英也

大阪府堺市中央区学園町1番1号 公立大学法人大阪府立大学内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ06 AK01 AK02 AK03 AK07 AK08 AK11 AL02 AL03
AL07 AL08 AL12 AM12 DJ09 EJ03 HJ00 HJ05
5H050 AA08 AA12 BA15 CA01 CA02 CA08 CA09 CA15 CA16 CA17
CB02 CB03 CB08 CB09 CB12 DA13 EA01 FA18 HA00 HA05

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。