

(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
2018年10月18日(18.10.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/190374 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/015243

(22) 国際出願日: 2018年4月11日(11.04.2018)

(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 2017-079177 2017年4月12日(12.04.2017) JP

(71) 出願人: 株式会社村田製作所
(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/
JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1
丁目 10 番 1 号 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 宮崎 武志 (MIYAZAKI, Takeshi);
〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 10
番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 佐

藤 晋 (SATO, Susumu); 〒6178555 京都府長岡
京市東神足 1 丁目 10 番 1 号 株式会社村田
製作所内 Kyoto (JP). 松田 賢治 (MATSUDA,
Kenji); 〒1080075 東京都港区港南 1 丁目 7 番
1 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).

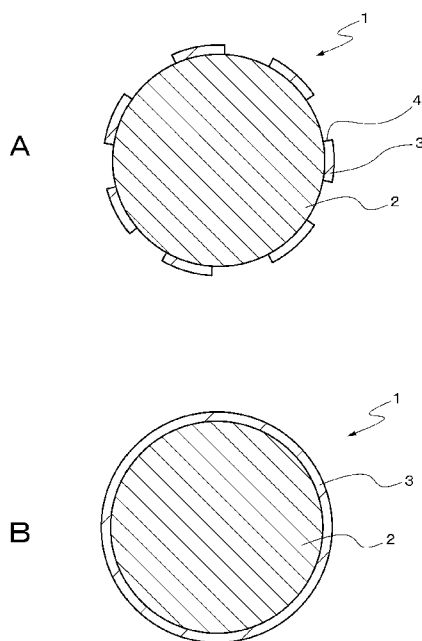
(74) 代理人: 杉浦 正知, 外 (SUGIURA, Masatomo et
al.); 〒1710022 東京都豊島区南池袋 1 - 1 -
11 カドラービル 402 Tokyo (JP).

(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, 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,

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME, POSITIVE ELECTRODE, BATTERY, BATTERY PACK, ELECTRONIC APPARATUS, ELECTRIC VEHICLE, ELECTRICITY STORAGE DEVICE, AND ELECTRIC POWER SYSTEM

(54) 発明の名称: 正極活物質およびその製造方法、正極、電池、電池パック、電子機器、
電動車両、蓄電装置ならびに電力システム

【図1】



(57) Abstract: This positive electrode active material is provided with particles including a lithium-containing compound, and a coating layer coating at least a part of the surface of the particles, wherein, in terms of gas desorption behavior at $m/z = 44$ as detected by thermal desorption spectroscopy (TDS), the amount of gas attributed to a gas desorption peak having a peak in a temperature range of not less than 250°C and not more than 350 ° C is not more than 0.2 wt% with respect to the weight of the positive electrode active material.

(57) 要約: 正極活物質は、リチウム含有化合物を含む粒子と、粒子の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層とを備え、昇温脱離ガス分析 (TDS) にて検出される $m/z = 44$ のガス脱離挙動において、250°C以上350°C以下の温度領域に頂点を有するガス脱離ピークに帰属されるガス量が、正極活物質重量に対して0.2wt%以下である。

QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

正極活物質およびその製造方法、正極、電池、電池パック、電子機器、電動車両、蓄電装置ならびに電力システム

技術分野

[0001] 本技術は、正極活物質およびその製造方法、正極、電池、電池パック、電子機器、電動車両、蓄電装置ならびに電力システムに関する。

背景技術

[0002] 従来から使用されている正極活物質に対して実用限界を見極め、その限界直前まで実用域を拡げることにより、電池の高容量化・高エネルギー密度化を図ることが検討されている。例えば近年ではコバルト酸リチウム (LiCoO_2) の使用電位上限を引き上げるにより（すなわち電池の高充電圧化により）、より多くのリチウムを脱挿入させて充放電容量を高める開発が進められている。しかし、一般的に使用上限電位を引き上げるにつれて、高電位状態の正極活物質粒子の表面と電解液との反応の進行が顕著になり、正極活物質粒子においては表面の腐食が進行し金属イオンの溶出などが生じ、電解液においては酸化分解によりガスが発生する、など様々な問題が生じる。

[0003] 上記の問題を解決するために、正極活物質粒子の表面を Al_2O_3 などを含む被覆層により被覆する技術の検討が従来から進められている。例えば特許文献1では、被覆層の形成方法として、ALD (Atomic Layer Deposition) プロセスにより極薄均一な被覆層を正極活物質粒子の表面に形成する技術が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-116111号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、ALDプロセスにより被覆層を形成した正極活物質粒子を使用して電池を作製した場合、ガスの発生を抑制することが困難となる。特に高電位充電時においてガスの発生を抑制することが困難となる。ラミネートフィルム型電池の場合、ガスの発生量によっては電池の膨れを招く虞がある。そして、このような電池の膨れは、信頼性の低下を招く虞がある。

[0006] 本技術の目的は、ガス発生を抑制することができる正極活物質およびその製造方法、正極、電池、電池パック、電子機器、電動車両、蓄電装置ならびに電力システムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 上述の課題を解決するために、本技術の正極活物質は、リチウム含有化合物を含む粒子と、粒子の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層とを備え、昇温脱離ガス分析(TDS)にて検出される $m/z = 44$ のガス脱離挙動において、 250°C 以上 350°C 以下の温度領域に頂点を有するガス脱離ピークに帰属されるガス量が、正極活物質重量に対して $0.2\text{ wt}\%$ 以下である。

[0008] 本技術の正極活物質の製造方法は、リチウム含有化合物を含む粒子の表面に被覆層を形成することにより被覆粒子を作製し、被覆粒子を熱処理することを含み、被覆層の平均厚さは、 0.2 nm 以上 5 nm 以下の範囲内であり、昇温脱離ガス分析(TDS)にて検出される $m/z = 44$ のガス脱離挙動において、 250°C 以上 350°C 以下の温度領域に頂点を有するガス脱離ピークに帰属されるガス量が、正極活物質重量に対して $0.2\text{ wt}\%$ 以下である。

[0009] 本技術の正極は、上述の正極活物質を含む。

[0010] 本技術の電池は、正極と、負極と、電解質とを備え、正極が、上述の正極活物質を含む。

[0011] 本技術の電池パック、電子機器、電動車両、蓄電装置および電力システムは、上述の電池を備える。

発明の効果

[0012] 本技術によれば、ガス発生を抑制することができる。なお、ここに記載された効果は必ずしも限定されるものではなく、本開示中に記載されたいずれかの効果またはそれらと異質な効果であってもよい。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1 Aは、本技術の第1の実施形態に係る正極活物質の構成の一例を示す断面図である。図1 Bは、本技術の第1の実施形態に係る正極活物質の構成の他の例を示す断面図である。

[図2]図2は、被覆層の構成の一例を示す模式図である。

[図3]図3 Aは、本技術の第1の実施形態の変形例に係る正極活物質の構成の一例を示す断面図である。図3 Bは、本技術の第1の実施形態の変形例に係る正極活物質の構成の他の例を示す断面図である。

[図4]図4は、本技術の第2の実施形態に係る非水電解質二次電池の構成の一例を示す分解斜視図である。

[図5]図5は、図4のV-V線に沿った断面図である。

[図6]図6は、応用例としての電子機器の構成の一例を示すブロック図である。

[図7]図7は、応用例としての車両における蓄電システムの構成の一例を示す概略図である。

[図8]図8は、応用例としての住宅における蓄電システムの構成の一例を示す概略図である。

[図9]図9 Aは、トリメチルアルミニウムのガスを用いてALD被覆処理した正極活物質の昇温脱離ガス分析結果 ($m/z = 44$ ガス脱離曲線)を示すグラフである。図9 Bは、図9 Aの実測曲線のフィッティング結果を示すグラフである。図9 Cは、図9 Aの実測曲線のピーク分離結果を示すグラフである。

[図10]図10 Aは、トリイソブチルアルミニウムのガスを用いてALD被覆処理した正極活物質の昇温脱離ガス分析結果 ($m/z = 44$ ガス脱離曲線

）を示すグラフである。図10Bは、ALD被覆処理していない正極活物質の昇温脱離ガス分析結果（ $m/z = 44$ ガス脱離曲線）を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0014] 本技術の実施形態および応用例について以下の順序で説明する。

- 1 第1の実施形態（正極活物質の例）
- 2 第2の実施形態（ラミネートフィルム型電池の例）
- 3 応用例1（電池パックおよび電子機器の例）
- 4 応用例2（車両における蓄電システムの例）
- 5 応用例3（住宅における蓄電システムの例）

[0015] <1 第1の実施形態>

[概要]

本発明者らは、ALD処理した正極活物質におけるガス発生の原因を検討したところ、以下のことを見出すに至った。すなわち、ALDプロセスにおいては有機物含有化合物が使用されているため、被覆処理後の正極活物質にはALD処理由来の有機物が残留しており、この残留有機物が、充電時に酸化されてガス（ CO_2 ガス）となる。特に高電位充電である場合に、残留有機物の酸化によるガス発生量が増加する傾向にある。

[0016] したがって、上記のガス発生の原因を考慮すると、ALD処理由来の残留有機物量を規定値以下に抑えれば、ガス発生を抑制できる正極活物質が実現可能となる。しかしながら、被覆層に含まれる残留有機物を機器分析等により直接定量化することは困難である。そこで、本発明者らは、残留有機物量を直接規定する代わりに残留有機物量に起因するガス量を規定することを検討した。その結果、昇温脱離ガス分析（Thermal Desorption Spectroscopy : TDS）にて検出される $m/z = 44$ のガス脱離挙動において、 250°C 以上 350°C 以下の温度領域に頂点を有するガス脱離ピークに帰属されるガス量を、正極活物質重量に対して0.2wt%以下に低減することで、ガス発生を抑制できることを見出すに至った。

[0017] [正極活物質の構成]

以下、図 1 A を参照して、本技術の第 1 の実施形態に係る正極活物質の構成の一例について説明する。正極活物質は、いわゆるリチウムイオン二次電池用正極活物質であり、表面被覆型の正極活物質粒子 1 の粉末を含んでいる。表面被覆型の正極活物質粒子 1 は、コア粒子 2 と、コア粒子 2 の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層 3 とを備える。このように、コア粒子 2 の表面の少なくとも一部が被覆層 3 により被覆されていることで、コア粒子 2 と電解液との反応を抑制し、良好の充放電サイクル特性などを得ることができる。第 1 の実施形態に係る正極活物質は、高充電電圧の電池（例えば満充電状態における正極の電位が 4.50 V (vs Li/Li⁺) 以上である電池）に適用して好適なものである。

[0018] コア粒子 2 の表面の一部が、被覆層 3 から露出していてもよい。より具体的には例えば、被覆層 3 が 1 個または 2 個以上の開口部 4 を有し、この開口部 4 からコア粒子 2 の表面が露出していてもよい。また、被覆層 3 が島状などの形状を有し、コア粒子 2 の表面に点在していてもよい。コア粒子 2 の表面から露出した露出部には、被覆層 3 の被覆処理工程で形成される露出部と、この被覆処理工程後の電池作製工程にて表面被覆型の正極活物質粒子 1 の割れなどにより形成される露出部とが含まれていてもよい。このようにコア粒子 2 の表面が露出することで、この露出部分を介してリチウムイオンが被覆層 3 により阻害されることなく、コア粒子 2 と電解質との間を移動することができる。したがって、表面被覆型の正極活物質粒子 1 であっても、表面を被覆層 3 により被覆していない正極活物質粒子（以下、「非被覆型粒子」という。）と同等の電荷移動抵抗を維持することができ、抵抗上昇に起因する初期電池容量の低下が抑制される。被覆層 3 に設けられる開口部 4 の形状としては、ほぼ円形状、ほぼ楕円形状、不定形状などが挙げられるが、これらの形状に特に限定されるものではない。

[0019] 図 1 A では、コア粒子 2 の表面の一部が、被覆層 3 から露出している例が示されているが、表面被覆型の正極活物質粒子 1 の構成はこの例に限定され

るものではない。図 1 B に示すように、コア粒子 2 の表面全体が、被覆層 3 により完全に覆われる構成を採用するようにしてもよい。以下では、コア粒子 2 の表面全体が被覆層 3 により完全に覆われた状態を「完全被覆状態」といい、コア粒子 2 の表面全体が被覆層 3 により部分的に覆われた状態を「不完全被覆状態」という。

[0020] 正極活物質は、必要に応じて、表面被覆型の正極活物質粒子（第 1 の粒子）1 に加えて、被覆層 3 が表面に設けられておらず、表面全体が露出した正極活物質粒子（第 2 の粒子）をさらに含んでもよい。また、正極活物質は、必要に応じて、2 種以上の表面被覆型の正極活物質粒子 1 を含んでもよい。この 2 種以上の表面被覆型の正極活物質粒子 1 としては、例えば、被覆層 3 の平均厚さが異なる表面被覆型の正極活物質粒子 1、被覆層 3 の被覆状態が異なる表面被覆型の正極活物質粒子 1、コア粒子 2 の構成材料が異なる表面被覆型の正極活物質粒子 1、粒度分布が異なる表面被覆型の正極活物質粒子 1 が挙げられる。ここで、被覆層 3 の被覆状態が異なる表面被覆型の正極活物質粒子 1 としては、例えば、被覆層 3 の被覆状態が完全被覆状態および不完全被覆状態の表面被覆型の正極活物質粒子 1、平均被覆率が異なる表面被覆型の正極活物質粒子 1 が挙げられる。

[0021] （コア粒子）

コア粒子 2 は、例えば、一次粒子、または一次粒子が凝集した二次粒子である。コア粒子 2 の形状としては、例えば、球状、楕円体状、針状、板状、鱗片状、チューブ状、ワイヤー状、棒状（ロッド状）、不定形状などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。なお、上記形状の粒子を 2 種以上組み合わせて用いてもよい。ここで、球状には、真球状のみならず、真球状がやや扁平または歪んだ形状、真球状の表面に凹凸が形成された形状、またはこれらの形状が組み合わされた形状なども含まれる。楕円体状には、厳密な楕円体状のみならず、厳密な楕円体状がやや扁平または歪んだ形状、厳密な楕円体状の表面に凹凸が形成された形状、またはこれらの形状が組み合わされた形状なども含まれる。

[0022] コア粒子2は、リチウム(Li)を吸蔵および放出することが可能なリチウム含有化合物の1種または2種以上を含んでいる。このようなリチウム含有化合物としては、例えば、リチウム酸化物、リチウムリン酸化物、リチウム硫化物またはリチウムを含む層間化合物などが適当であり、これらの2種以上を混合して用いてもよい。エネルギー密度を高くするには、リチウムと遷移金属元素と酸素(O)とを含むリチウム含有化合物が好ましい。このようなリチウム含有化合物としては、例えば、式(A)に示した層状岩塩型の構造を有するリチウム複合酸化物、式(B)に示したオリビン型の構造を有するリチウム複合リン酸塩などが挙げられる。リチウム含有化合物としては、遷移金属元素として、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)および鉄(Fe)からなる群のうちの少なくとも1種を含むものであればより好ましい。このようなリチウム含有化合物としては、例えば、式(C)、式(D)もしくは式(E)に示した層状岩塩型の構造を有するリチウム複合酸化物、式(F)に示したスピネル型の構造を有するリチウム複合酸化物、または式(G)に示したオリビン型の構造を有するリチウム複合リン酸塩などが挙げられ、具体的には、 $\text{LiNi}_{0.50}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ 、 Li_aCoO_2 ($a \div 1$)、 Li_bNiO_2 ($b \div 1$)、 $\text{Li}_{c1}\text{Ni}_{c2}\text{Co}_{1-c2}\text{O}_2$ ($c1 \div 1$, $0 < c2 < 1$)、 $\text{Li}_d\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($d \div 1$) あるいは Li_eFePO_4 ($e \div 1$) などがある。

[0023] $\text{Li}_p\text{Ni}_{(1-q-r)}\text{Mn}_q\text{M1}_r\text{O}_{(2-y)}\text{X}_z \cdots (A)$

(但し、式(A)中、M1は、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)を除く2族~15族から選ばれる元素のうち少なくとも一種を示す。Xは、酸素(O)以外の16族元素および17族元素のうち少なくとも1種を示す。p、q、y、zは、 $0 \leq p \leq 1.5$ 、 $0 \leq q \leq 1.0$ 、 $0 \leq r \leq 1.0$ 、 $-0.10 \leq y \leq 0.20$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ の範囲内の値である。)

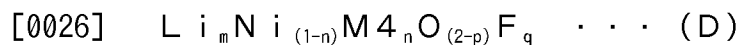
[0024] $\text{Li}_a\text{M2}_b\text{PO}_4 \cdots (B)$

(但し、式(B)中、M2は、2族~15族から選ばれる元素のうち少なくとも一種を示す。a、bは、 $0 \leq a \leq 2.0$ 、 $0.5 \leq b \leq 2.0$ の範囲内

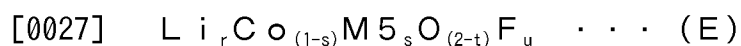
の値である。)



(但し、式 (C) 中、M₃は、コバルト (Co)、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、ホウ素 (B)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ジルコニウム (Zr)、モリブデン (Mo)、スズ (Sn)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr) およびタングステン (W) からなる群のうちの少なくとも1種を表す。f、g、h、j および k は、 $0.8 \leq f \leq 1.2$ 、 $0 < g < 0.5$ 、 $0 \leq h \leq 0.5$ 、 $g + h < 1$ 、 $-0.1 \leq j \leq 0.2$ 、 $0 \leq k \leq 0.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、f の値は完全放電状態における値を表している。)



(但し、式 (D) 中、M₄は、コバルト (Co)、マンガン (Mn)、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、ホウ素 (B)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、モリブデン (Mo)、スズ (Sn)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr) およびタングステン (W) からなる群のうちの少なくとも1種を表す。m、n、p および q は、 $0.8 \leq m \leq 1.2$ 、 $0.005 \leq n \leq 0.5$ 、 $-0.1 \leq p \leq 0.2$ 、 $0 \leq q \leq 0.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、m の値は完全放電状態における値を表している。)



(但し、式 (E) 中、M₅は、ニッケル (Ni)、マンガン (Mn)、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、ホウ素 (B)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、モリブデン (Mo)、スズ (Sn)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr) およびタングステン (W) からなる群のうちの少なくとも1種を表す。r、s、t および u は、 $0.8 \leq r \leq 1.2$ 、 $0 \leq s < 0.5$ 、

—0. $1 \leq t \leq 0.2$ 、 $0 \leq u \leq 0.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、 r の値は完全放電状態における値を表している。)

[0028] $\text{Li}_v\text{Mn}_{2-w}\text{M6}_w\text{O}_x\text{F}_y \cdots (\text{F})$

(但し、式(F)中、M6は、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、スズ(Sn)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)およびタングステン(W)からなる群のうちの少なくとも1種を表す。 v 、 w 、 x および y は、 $0.9 \leq v \leq 1.1$ 、 $0 \leq w \leq 0.6$ 、 $3.7 \leq x \leq 4.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、 v の値は完全放電状態における値を表している。)

[0029] $\text{Li}_z\text{M7PO}_4 \cdots (\text{G})$

(但し、式(G)中、M7は、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、タングステン(W)およびジルコニウム(Zr)からなる群のうちの少なくとも1種を表す。 z は、 $0.9 \leq z \leq 1.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、 z の値は完全放電状態における値を表している。)

[0030] リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極活物質としては、これらの他にも、 MnO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 NiS 、 MoS などのリチウムを含まない無機化合物も挙げられる。

[0031] (被覆層)

被覆層3は、ALDプロセスにより得られたALD膜であり、結晶構造を有している。被覆層3は、不純物としてALD処理由来の残留有機物を含ん

でいる。

[0032] (組成)

被覆層 3 は、金属酸化物を主成分として含む金属酸化物層である。金属酸化物は、例えば、アルミニウム (Al)、チタン (Ti)、ケイ素 (Si)、バナジウム (V)、ジルコニウム (Zr)、ニオブ (Nb)、タンタル (Ta)、マグネシウム (Mg)、ホウ素 (B)、亜鉛 (Zn)、タングステン (W)、スズ (Sn)、ハフニウム (Hf)、ランタン (La)、イットリウム (Y)、セリウム (Ce)、スカンジウム (Sc)、エルビウム (Er)、インジウム (In)、リチウム (Li)、バリウム (Ba) およびストロンチウム (Sr) からなる群のうちの少なくとも 1 種の金属を含んでいる。ここで、金属には半金属も含むものとする。

[0033] より具体的には、金属酸化物は、酸化アルミニウム (アルミナ)、酸化チタン (チタニア)、酸化ケイ素 (シリカ)、酸化バナジウム、酸化ジルコニウム (ジルコニア)、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化マグネシウム、酸化ホウ素、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化スズ、酸化ハフニウム、酸化ランタン、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化スカンジウム、酸化エルビウム、酸化インジウム、チタン酸リチウム、チタン酸バリウムおよびチタン酸ストロンチウムからなる群のうちの少なくとも 1 種の金属酸化物を含んでいる。

[0034] 被覆層 3 の組成分析の方法としては、例えば、ICP 発光分光分析法 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy: ICP-AES)、飛行時間二次イオン質量分析計 (Time-of-flight secondary ion mass spectrometer: TOF-SIMS) などを用いることができる。

[0035] (残留有機物)

被覆層 3 中における残留有機物の含有量は、規定値以下に低減されている。具体的には、被覆層 3 中における残留有機物の含有量は、昇温脱離ガス分析 (TDS) にて検出される $m/z = 44$ のガス脱離挙動において、250℃以上 350℃以下の温度領域に頂点を有するガス脱離ピークに帰属される

ガス量が、正極活物質重量に対して0.2 wt %以下となるように、規定値以下に低減されている。電池特性の向上の観点からすると、上記ガス量が、正極活物質重量に対して好ましくは0.05 wt %以下、より好ましくは0.012 wt %未満、更により好ましくは0.006 wt %以下、特に好ましくは0.002 wt %以下である。

[0036] ALD処理由来の残留有機物は、例えば、アルキル基を含んでいる。アルキル基の炭素数は、好ましくは1以上10以下、より好ましくは1以上7以下、更により好ましくは1以上4以下、特に好ましくは1以上2以下である。アルキル基は、置換基を有していてもよいし、環状構造を有していてもよいし、分岐構造を有していてもよいし、置換基を有し且つ環状構造を有していてもよいし、置換基を有し且つ分岐構造を有していてもよいし、分岐構造を有し且つ環状構造を有していてもよいし、置換基を有し且つ分岐構造および環状構造を有していてもよい。

[0037] ALDプロセスにおいて第2反応物質としてメチル基を有する反応物質（例えばトリメチルアルミニウム）を用いた場合には、被覆層3は、ALD処理由来の残留有機物としてメチル基を有する化合物を含んでいる。この場合、上記ガス量は、更なる電池特性の向上の観点から、正極活物質の重量に対して好ましくは0.012 wt %未満、より好ましくは0.006 wt %以下、更により好ましくは0.002 wt %以下、特に好ましくは0.001 wt %以下である。

[0038] ALDプロセスにおいて第2反応物質としてブチル基を有する反応物質（トリイソブチルアルミニウム）を用いた場合には、被覆層3は、ALD処理由来の残留有機物としてブチル基を有する化合物を含んでいる。この場合、上記ガス量は、更なる電池特性の向上の観点から、正極活物質の重量に対して好ましくは0.067 wt %未満、より好ましくは0.063 wt %以下、更により好ましくは0.051 wt %以下、特に好ましくは0.021 wt %以下である。

[0039] （平均厚さ）

被覆層 3 の平均厚さ D は、好ましくは 0.2 nm 以上 5 nm 以下、より好ましくは 0.2 nm 以上 2 nm 以下、更により好ましくは 0.2 nm 以上 1 nm 以下、特に好ましくは 0.2 nm 以上 0.8 nm 以下、最も好ましくは 0.2 nm 以上 0.5 nm 以下の範囲内である。平均厚さが 0.2 nm 未満であると、被覆層 3 による表面改質の効果（より具体的には容量維持率の改善効果）が著しく低下する虞がある。一方、平均厚さが 5 nm を超えると、初期電池容量が低下する虞がある。

[0040] 被覆層 3 の平均厚さ D は、以下のようにして求めることができる。

正極活物質の粉末から無作為に 10 個の表面被覆型の正極活物質粒子 1 を選び出し、それらの表面被覆型の正極活物質粒子 1 それぞれの断面 TEM (Transmission Electron Microscope) 像を取得し、厚さ d_1 、 d_2 、 $\dots$ 、 d_{10} を得る。次に、得られた厚さ d_1 、 d_2 、 $\dots$ 、 d_{10} を単純に平均（算術平均）して、被覆層 3 の平均厚さ D を得る。

[0041] 被覆層 3 の平均厚さ D が 0.2 nm 以上である場合には、上記ガス量は、更なる電池特性の向上の観点から、正極活物質の重量に対して好ましくは $0.012 \text{ wt}\%$ 未満、より好ましくは $0.006 \text{ wt}\%$ 以下、更により好ましくは $0.002 \text{ wt}\%$ 以下、特に好ましくは $0.001 \text{ wt}\%$ 以下である。

[0042] 被覆層 3 の平均厚さ D が 2 nm 以上である場合には、上記ガス量は、更なる電池特性の向上の観点から、正極活物質の重量に対して好ましくは $0.05 \text{ wt}\%$ 未満、より好ましくは $0.049 \text{ wt}\%$ 以下、更により好ましくは $0.023 \text{ wt}\%$ 以下、特に好ましくは $0.01 \text{ wt}\%$ 以下である。

[0043] 被覆層 3 の平均厚さ D が 50 nm 以上である場合には、上記ガス量は、更なる電池特性の向上の観点から、正極活物質の重量に対して好ましくは $0.197 \text{ wt}\%$ 以下、より好ましくは $0.083 \text{ wt}\%$ 以下、更により好ましくは $0.021 \text{ wt}\%$ 以下、特に好ましくは $0.002 \text{ wt}\%$ 以下である。

[0044] (層構成)

図 2 は、被覆層 3 の構成の一例を示す模式図である。被覆層 3 は、堆積さ

れたモノレイヤMLにより構成されていることが好ましい。モノレイヤMLは、単分子層である。膜厚均一性の高い被覆層3によりコア粒子2の表面を覆うことができるからである。図2では、被覆層3が酸化アルミニウムからなる金属酸化物層である例が示されている。被覆層3が、堆積されたモノレイヤMLにより構成されているか否かは、表面被覆型の正極活物質粒子1の断面TEM像を取得することにより確認することができる。

[0045] (堆積数)

モノレイヤMLの平均堆積数は、好ましくは2層以上50層以下、より好ましくは2層以上20層以下、更により好ましくは2層以上10層以下、特に好ましくは2層以上8層以下、最も好ましくは2層以上5層以下の範囲内である。平均堆積数が2層未満であると、被覆層3による表面改質の効果（より具体的には容量維持率の改善効果）が著しく低下する虞がある。一方、平均堆積数が50層を超えると、初期電池容量が低下する虞がある。ここで、モノレイヤMLは、無機物（例えば金属）または酸素の単分子層ではなく、無機酸化物の単分子層を意味する。ここで、無機酸化物は、例えば MO_x （但し、Mは、Al、Ti、Si、V、Zr、Nb、Ta、Mg、B、Zn、W、Sn、Hf、La、Y、Ce、Sc、Er、In、Li、BaおよびSrからなる群のうちの少なくとも1種の金属元素を表す。Xは、 $1 \leq X \leq 3$ の範囲内の値である。）で表される平均組成を有する。

[0046] 被覆層3が酸化アルミニウムにより構成されている場合には、モノレイヤMLは、図2に示すように、アルミニウムまたは酸素の単分子層ではなく、酸化アルミニウム（ AlO_x ）の単分子層を意味する。

[0047] モノレイヤMLの平均堆積数は、以下のようにして求められる。

まず、被覆層3の組成を分析する。次に、分析結果の組成から1モノレイヤMLの厚さを特定する。例えば、分析の結果、被覆層3がアルミニウム酸化物（アルミナ）から構成されていることが特定された場合には、1モノレイヤMLの厚さは約0.1nmであると特定できる。被覆層3の組成分析の方法としては、例えば、ICP-AES、TOF-SIMSなどを用いるこ

とができる。次に、上述のようにして被覆層 3 の平均厚さを求める。次に、被覆層 3 の平均厚さを 1 モノレイヤ ML の厚さで除して、モノレイヤ ML の平均堆積数を求める。

[0048] (平均被覆率)

表面被覆型の正極活物質粒子 1 の平均被覆率は、好ましくは 30% 以上 100% 以下、より好ましくは 30% 以上 96% 以下の範囲内である。平均被覆率が 30% 未満であると、容量維持率が低下する虞がある。一方、平均被覆率が 96% を超えると、容量維持率が高いものの初期容量が低下する虞がある。

[0049] 表面被覆型の正極活物質粒子 1 の平均被覆率は、以下の式により求められる。

平均被覆率 [%] = ((被覆層 3 の実質量) / (被覆率 100% 時の被覆層 3 の質量)) × 100 = (x / (A (M - x) · n · ρ)) × 10⁵

M [g] : ICP-AES 分析に用いた正極活物質の粉末の質量

x [g] : ICP-AES 分析に用いた正極活物質の粉末のうち、被覆層 3 の実質量

A [m²/g] : コア粒子 2 の比表面積

n [nm] : 断面 TEM 観察により求めた被覆層 3 の平均厚さ

ρ [g/cm³] : X 線反射率測定法 (XRR : X-ray Reflection) を用いて評価した被覆層 3 の密度

[0050] (被覆層 3 の実重量 x)

被覆層 3 の実重量 x は、具体的には以下のようにして求められる。

まず、正極活物質の粉末の質量 M を秤量する。次に、正極活物質の粉末を酸溶液に溶解し、この溶液を ICP-AES により分析し、コア粒子 2 と被覆層 3 との質量比 A : B [質量%] を定量する。

[0051] 次に、以下の式から被覆層 3 の実質量を求める。

被覆層 3 の実質量 [g] = (正極活物質の粉末の質量 M) × (被覆層 3 の質量比 B)

[0052] (コア粒子の比表面積 A)

BET法 (Brunauer-Emmett-Teller法) によりコア粒子 2 の比表面積を求める。

なお、被覆層 3 の平均厚さが非常に薄く、例えば $0.2\text{ nm} \sim 5\text{ nm}$ 程度である場合には、BET法により求めたコア粒子 2 と表面被覆型の正極活物質粒子 1 との比表面積はほぼ等しいと考えられる。

[0053] (被覆層の平均厚さ n)

被覆層 3 の平均厚さ n は、上述の被覆層 3 の平均厚さ D と同様にして求められる。

[0054] (被覆層の密度 ρ)

被覆層 3 の密度 ρ は、XRRを用いて以下のようにして求められる。

まず、X線を被覆層 3 の表面に極浅い角度で入射させ、その入射角対鏡面方向に反射したX線強度プロファイルを測定する。次に、この測定で得られたプロファイルをシミュレーション結果と比較し、シミュレーションパラメータを最適化することによって、被覆層 3 の密度を決定する。

[0055] [正極活物質の製造方法]

次に、上述の構成を有する正極活物質の製造方法の一例について説明する。この製造方法では、コア粒子 2 の表面に、無機酸化物のモノレイヤMLを繰り返し堆積することにより、被覆層 3 が形成される。モノレイヤMLを繰り返し堆積する方法としては、原子層堆積 (ALD: Atomic Layer Deposition) 法が用いられる。ここでは、2種類の反応物質を原料として被覆層 3 を形成する場合を例として説明するが、原料は2種類の反応物質に限定されるものではなく、3種類以上の反応物質を用いるようにしてもよい。

[0056] (第 1 の工程)

まず、第 1 反応物質の蒸気をALD成膜装置の成膜室に供給し、コア粒子 2 の表面に化学吸着させる。第 1 反応物質 (第 1 前駆体) は、被覆層 3 の構成元素である酸素 (O) を含有する。第 1 反応物質としては、例えば、水 (H_2O) を用いることができる。

[0057] (第2の工程)

次に、不活性ガス（パージガス）をALD成膜装置の成膜室に供給し、過剰な第1反応物質および副生成物質を排気する。不活性ガスとしては、例えば、 N_2 ガス、Arガスなどを用いることができる。

[0058] (第3の工程)

次に、第2反応物質（第2前駆体）の蒸気をALD成膜装置の成膜室に供給し、コア粒子2の表面に吸着した第1反応物質と反応させる。第2反応物質は、被覆層3の構成元素である金属などの無機材料を含んでいる。第2反応物質としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、四塩化チタン、テトラキス(エチルメチルアミノ)チタン(IV)、テトラキス(ジメチルアミド)チタン(IV)、四塩化ケイ素、メチルシラン、ヘキサメチルジシラン、ドデカメチルシクロヘキサシラン、テトラメチルシラン、テトラエチルシラン、ビス(シクロペンタジエニル)バナジウム(II)、テトラキス(エチルメチルアミド)ジルコニウム(IV)、テトラキス(ジメチルアミド)ジルコニウム(IV)、ビス(シクロペンタジエニル)ニオブウム(IV)ジクロライド、ペンタキス(ジメチルアミノ)タンタル(V)、ビス(シクロペンタジエニル)マグネシウム(II)、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリフェニルボラン、ジエチル亜鉛、タングステンヘキサカルボニル、ビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)タングステン(IV)二水素化物、ビス(シクロペンタジエニル)タングステン(IV)二水素化物、テトラビニルスズ、テトラメチルスズ、トリメチル(フェニル)スズなどを単独で、または2種以上組み合わせる用いることができる。

[0059] (第4の工程)

次に、不活性ガス（パージガス）をALD成膜装置の成膜室に供給し、過剰な第2反応物質および副生成物質を排気する。不活性ガスとしては、例えば、 N_2 ガス、Arガスなどを用いることができる。

[0060] 上述の第1～第4の工程を1サイクル（以下、このサイクルを「ALDサイクル」という。）として、このALDサイクルを繰り返すことで、モノレ

イヤMLを繰り返し堆積されることができる。したがって、ALDサイクルのサイクル数を調整することで、所望の厚さの被覆層3を形成することができる。サイクル数は、好ましくは2以上50以下、より好ましくは2以上20以下、更により好ましくは2以上10以下、特に好ましくは2以上8以下、最も好ましくは2以上5以下の範囲内である。なお、1ALDサイクルで形成される単分子層が、上述の1モノレイヤMLに相当する。以上により、正極活物質が得られる。

[0061] なお、表面被覆型の正極活物質粒子1の平均被覆率は、粉体中のコア粒子2の配位数を調整することにより所望の範囲に設定することができる。ここで、配位数とは、接触および／または結合したコア粒子2の表面に存在する接触点数および／または結合部数のことである。コア粒子2の接点部分および／または結合部分は、第1反応物質および第2反応物質の蒸気に曝されることがないため、この接点部分および／または結合部分ではモノレイヤMLが堆積されない状態となる。このため、被覆層3の形成後に、接触または結合する正極活物質粒子同士を離間させると、それらの粒子の接点部分および／または結合部分が被覆層3の開口部4などとなり、この開口部4などを介してコア粒子2の表面が露出される。

[0062] 正極活物質粒子の配位数を調整する方法としては、例えば、ALD成膜装置の成膜室に収容するコア粒子2の収容量を調整する方法、または正極活物質粒子同士の付着状態または凝集状態を調整する方法が挙げられる。なお、ALD成膜装置の成膜室に収容するコア粒子2の収容量を増加させるに従って、粉体中のコア粒子2の配位数は増加する傾向にある。

[0063] (第5の工程)

次に、得られた正極活物質に対して熱処理を施すことにより、被覆層3に含まれる残留有機物の含有量を規定値以下に低減する。具体的には、昇温脱離ガス分析(TDS)にて検出される $m/z = 44$ のガス脱離挙動において、250℃以上350℃以下の温度領域に頂点を有するガス脱離ピークに帰属されるガス量が、正極活物質重量に対して0.2wt%以下となるように

、被覆層 3 に含まれる残留有機物の含有量を規定値以下に低減する。これにより、目的とする正極活物質が得られる。

[0064] 被覆層 3 に含まれる残留有機物の含有量を低減するためには、熱処理の温度は、好ましくは 200℃以上、より好ましくは 250℃以上、更により好ましくは 300℃以上、特に好ましくは 350℃以上である。熱処理の温度の上限値は、特に限定されるものではないが、好ましくは 600℃以下、より好ましくは 500℃以下、更により好ましくは 400℃以下である。ここで、熱処理の温度は、正極活物質の表面の温度である。

[0065] 被覆層 3 に含まれる残留有機物の含有量を低減するためには、熱処理の時間は、好ましくは 30 min 以上、より好ましくは 1 h 以上、更により好ましくは 2 h 以上である。熱処理の時間の上限値は、特に限定されるものではないが、好ましくは 10 h 以下、より好ましくは 5 h 以下である。

[0066] [効果]

第 1 の実施形態に係る正極活物質は、リチウム含有化合物を含むコア粒子 2 と、コア粒子 2 の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層 3 とを含んでいる。被覆層 3 の平均厚さは、0.2 nm 以上 5 nm 以下の範囲内であり、昇温脱離ガス分析 (TDS) にて検出される $m/z = 44$ のガス脱離挙動において、250℃以上 350℃以下の温度領域に頂点を有するガス脱離ピークに帰属されるガス量が、正極活物質重量に対して 0.2 wt % 以下である。このような構成を有する正極活物質を含む正極を用いて非水電解質二次電池を作製することで、充放電サイクル特性が良好であり、かつ、ガス発生も抑えられた、信頼性に優れた電池が得られる。この効果の発現は、高充電電圧の電池（例えば満充電状態における正極の電位が 4.50 V (vs Li/Li⁺) 以上である電池）の場合に、特に顕著となる。

[0067] ALD 法は高い膜厚制御性を有しているので、コア粒子 2 の表面に必要な分だけ均一な被覆層 3 を形成することができる。このため、次のような効果が得られる。

コア粒子 2 の表面に被覆層 3 を設けたことによる電池のエネルギー密度の

低下を抑制することができる。

被覆層 3 による Li^+ イオン反応抵抗の増大を抑制することができる。

コア粒子 2 の表面に被覆層 3 を設けたことによる粒度分布変化を抑制することができる。

被覆層 3 の絶対量を低減することができる。したがって、表面被覆型の正極活物質粒子 1 を低廉化することができる。

表面被覆型の正極活物質粒子 1 の被覆状態を不完全被覆状態とした場合には、サイクル特性と初期電池容量とを両立することができる。

[0068] ALD 法では、真空容器内に収容した粉体に、前駆体ガスを供給する工程と、パージによる余剰分子を取り除く工程とを交互に繰返すことにより、原子層を一層ずつ積み上げることができる。成膜過程において、表面化学反応の自己停止機構が作用するため、一原子層レベルの均一なレイヤーコントロールが可能になり、優れた膜質の被覆層 3 を形成することができる。

[0069] 表面被覆型の正極活物質粒子 1 が不完全被覆状態である場合には、コア粒子 2 の表面が露出した部分を介してリチウムイオンが被覆層 3 により阻害されることなく、コア粒子 2 と電解質との間を移動することができる。したがって、表面被覆型の正極活物質粒子 1 であっても、非被覆型粒子と同等の電荷移動抵抗を維持し、抵抗上昇に起因する初期電池容量の低下を抑制できる。一方、表面被覆型の正極活物質粒子 1 が完全被覆状態である場合には、サイクル特性を向上することはできるが、リチウムイオンが被覆層を通過して正極活物質に吸蔵および脱離するため、抵抗が上昇し、初期電池容量が低下する虞がある。

[0070] [変形例]

(変形例 1)

図 3 A は、第 1 の変形例に係る正極活物質の構成の一例を示す断面図である。第 1 の変形例に係る正極活物質は、コア粒子 2 の表面に第 1 の被覆層 3 a および第 2 の被覆層 3 b が積層されている点において、第 1 の実施形態とは異なっている。なお、被覆層 3 の積層数はこの例に限定されるものではない。

く、3層以上の被覆層3をコア粒子2の表面に積層するようにしてもよい。

[0071] 第1の被覆層3aおよび第2の被覆層3bは、例えば、互いに異なる無機酸化物により構成されている。例えば、第1の被覆層3aは酸化アルミニウムなどの第1の金属酸化物から構成され、第2の被覆層3bは酸化ケイ素などの第2の金属酸化物から構成される。

[0072] 第1の被覆層3aおよび第2の被覆層3bが、互いに異なる形成方法により形成された層であってもよい。より具体的には、第1の被覆層3aおよび第2の被覆層3bのうちの一方がALD法により形成された層であり、他方がゾルゲル法またはメカノケミカル法により形成された層であってもよい。このように形成された層を採用する場合、第1の被覆層3aおよび第2の被覆層3bは同一の材料で構成されていてもよい。

[0073] 図3Aでは、コア粒子2の表面の一部が、積層された第1の被覆層3aおよび第2の被覆層3bのから露出している例が示されているが、被覆型の正極活物質粒子1の構成はこの例に限定されるものではない。図3Bに示すように、コア粒子2の表面の全体が、積層された第1の被覆層3aおよび第2の被覆層3bにより完全に覆われる構成を採用するようにしてもよい。積層された第1の被覆層3aおよび第2の被覆層3bのうちの一方を完全被覆状態とし、他方を不完全被覆状態とするようにしてもよい。

[0074] (変形例2)

上述の第1の実施形態では、被覆層3が金属酸化物層である例について説明したが、被覆層3はこの例に限定されるものではない。被覆層3が、金属窒化物層、金属硫化物層、金属炭化物層または金属フッ化物層などであってもよい。

[0075] (変形例3)

上述の第1の実施形態では、ALD処理した正極活物質を熱処理することにより、残留有機物量を低減する方法について説明したが、残留有機物量を低減する方法はこれに限定されるものではない。例えば、ALD処理時の第2前駆体の種類を選択することにより、残留有機物量を低減するようにして

もよい。また、ALD処理時の第2前駆体の種類を選択し、かつALD処理した正極活物質に熱処理するようにしてもよい。

[0076] <2 第2の実施形態>

第2の実施形態では、上述の第1の実施形態またはその変形例に係る正極活物質を含む正極を備える非水電解質二次電池について説明する。

[0077] [電池の構成]

図4に示すように、本技術の第2の実施形態に係る非水電解質二次電池（以下単に「電池」という。）10は、いわゆるラミネートフィルム型電池であり、正極リード11および負極リード12が取り付けられた扁平状の巻回電極体20をフィルム状の外装部材30の内部に収容したものであり、小型化、軽量化および薄型化が可能となっている。

[0078] 正極リード11および負極リード12は、それぞれ、外装部材30の内部から外部に向かい例えば同一方向に導出されている。正極リード11および負極リード12は、例えば、アルミニウム(Al)、銅(Cu)、ニッケル(Ni)またはステンレス等の金属材料によりそれぞれ構成されており、それぞれ薄板状または網目状とされている。

[0079] 外装部材30は、例えば、柔軟性を有するラミネートフィルムからなる。外装部材30は、例えば、熱融着樹脂層、金属層、表面保護層を順次積層した構成を有する。なお、熱融着樹脂層側の面が、巻回電極体20を収容する側の面となる。この熱融着樹脂層の材料としては、例えばポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)が挙げられる。金属層の材料としては、例えばアルミニウムが挙げられる。表面保護層の材料としては、例えばナイロン(Ny)が挙げられる。具体的には例えば、外装部材30は、例えば、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムをこの順に貼り合わせた矩形状のアルミラミネートフィルムにより構成されている。

[0080] 外装部材30は、例えば、熱融着樹脂層側と巻回電極体20とが対向するように配設され、各外縁部が融着または接着剤により互いに密着されている。外装部材30と正極リード11および負極リード12との間には、外気の

侵入を防止するための密着フィルム 31 が挿入されている。密着フィルム 31 は、正極リード 11 および負極リード 12 に対して密着性を有する材料、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンまたは変性ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂により構成されている。

[0081] なお、外装部材 30 は、上述したラミネートフィルムに代えて、他の構造を有するラミネートフィルム、ポリプロピレン等の高分子フィルムまたは金属フィルムにより構成するようにしてもよい。あるいは、アルミニウム製フィルムを心材として、その片面または両面に高分子フィルムを積層したラミネートフィルムを用いてもよい。

[0082] また、外装部材 30 としては、外観の美しさの点から、有色層をさらに備えるもの、および／または、熱融着樹脂層および表面保護層のうちから選ばれる少なくとも一種の層に着色材を含むものを用いてもよい。熱融着樹脂層と金属層との間、および表面保護層と金属層との間の少なくとも一方に接着層が設けられている場合には、その接着層が着色材を含むようにしてもよい。

[0083] 図 5 に示すように、電池素子としての巻回電極体 20 は、長尺状を有する正極 21 と負極 22 とを、長尺状を有するセパレータ 23 および電解質層 24 を介して積層し、扁平状かつ渦巻状に巻回したものであり、最外周部は保護テープ 25 により保護されている。

[0084] 以下、電池を構成する正極 21、負極 22、セパレータ 23 および電解質層 24 について順次説明する。

[0085] (正極)

正極 21 は、正極集電体 21A の両面に正極活物質層 21B が設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、正極集電体 21A の片面のみに正極活物質層 21B を設けるようにしてもよい。正極集電体 21A は、例えば、アルミニウム箔、ニッケル箔またはステンレス箔などの金属箔により構成されている。正極活物質層 21B は、正極活物質を含んでいる。正極活物質層 21B は、必要に応じて導電剤および結着剤のうちの少なくとも 1 種を

さらに含んでもよい。

[0086] (正極活物質)

正極活物質は、第1の実施形態またはその変形例に係る正極活物質である。

[0087] (結着材)

結着材としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (P V d F)、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E)、ポリアクリロニトリル (P A N)、スチレンブタジエンゴム (S B R) およびカルボキシメチルセルロース (C M C) などの樹脂材料、ならびにこれらの樹脂材料を主体とする共重合体などから選択される少なくとも1種が用いられる。

[0088] (導電剤)

導電剤としては、例えば、黒鉛、炭素繊維、カーボンブラック、ケッチェンブラックまたはカーボンナノチューブなどの炭素材料が挙げられ、これらのうちの1種を単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。また、炭素材料の他にも、導電性を有する材料であれば金属材料または導電性高分子材料などを用いるようにしてもよい。

[0089] (負極)

負極22は、例えば、負極集電体22Aの両面に負極活物質層22Bが設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、負極集電体22Aの片面のみに負極活物質層22Bを設けるようにしてもよい。負極集電体22Aは、例えば、銅箔、ニッケル箔またはステンレス箔などの金属箔により構成されている。

[0090] 負極活物質層22Bは、リチウムを吸蔵および放出することが可能な1種または2種以上の負極活物質を含んでいる。負極活物質層22Bは、必要に応じて導電剤および結着剤のうちの少なくとも1種をさらに含んでもよい。

[0091] なお、この非水電解質電池では、負極22または負極活物質の電気化学当量が、正極21の電気化学当量よりも大きくなっており、理論上、充電の途

中において負極 22 にリチウム金属が析出しないようになっていることが好ましい。

[0092] (負極活物質)

負極活物質としては、例えば、難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維または活性炭などの炭素材料が挙げられる。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスまたは石油コークスなどがある。有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール樹脂やフラン樹脂などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいい、一部には難黒鉛化性炭素または易黒鉛化性炭素に分類されるものもある。これら炭素材料は、充放電時に生じる結晶構造の変化が非常に少なく、高い充放電容量を得ることができると共に、良好なサイクル特性を得ることができるので好ましい。特に黒鉛は、電気化学当量が大きく、高いエネルギー密度を得ることができ好ましい。また、難黒鉛化性炭素は、優れたサイクル特性が得られるので好ましい。更にまた、充放電電位が低いもの、具体的には充放電電位がリチウム金属に近いものが、電池の高エネルギー密度化を容易に実現することができるので好ましい。

[0093] また、高容量化が可能な他の負極活物質としては、金属元素および半金属元素のうちの少なくとも 1 種を構成元素（例えば、合金、化合物または混合物）として含む材料も挙げられる。このような材料を用いれば、高いエネルギー密度を得ることができるからである。特に、炭素材料と共に用いるようにすれば、高エネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができるのでより好ましい。なお、本技術において、合金には 2 種以上の金属元素からなるものに加えて、1 種以上の金属元素と 1 種以上の半金属元素とを含むものも含める。また、非金属元素を含んでいてもよい。その組織には固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物またはそれらのうちの 2 種以上が共存するものがある。

[0094] このような負極活物質としては、例えば、リチウムと合金を形成すること

が可能な金属元素または半金属元素が挙げられる。具体的には、マグネシウム、ホウ素、アルミニウム、チタン、ガリウム（G a）、インジウム（I n）、ケイ素（S i）、ゲルマニウム（G e）、スズ、鉛（P b）、ビスマス（B i）、カドミウム（C d）、銀（A g）、亜鉛、ハフニウム（H f）、ジルコニウム、イットリウム（Y）、パラジウム（P d）または白金（P t）が挙げられる。これらは結晶質のものでもアモルファスのものでもよい。

[0095] 負極活物質としては、短周期型周期表における4 B族の金属元素または半金属元素を構成元素として含むものが好ましく、より好ましいのはケイ素およびスズの少なくとも一方を構成元素として含むものである。ケイ素およびスズは、リチウムを吸蔵および放出する能力が大きく、高いエネルギー密度を得ることができるからである。このような負極活物質としては、例えば、ケイ素の単体、合金または化合物や、スズの単体、合金または化合物や、それらの1種または2種以上の相を少なくとも一部に有する材料が挙げられる。

[0096] ケイ素の合金としては、例えば、ケイ素以外の第2の構成元素として、スズ、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモン（S b）およびクロムからなる群のうちの少なくとも1種を含むものが挙げられる。スズの合金としては、例えば、スズ以外の第2の構成元素として、ケイ素、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモンおよびクロムからなる群のうちの少なくとも1種を含むものが挙げられる。

[0097] スズの化合物またはケイ素の化合物としては、例えば、酸素または炭素を含むものが挙げられ、スズまたはケイ素に加えて、上述した第2の構成元素を含んでいてもよい。

[0098] 中でも、S n系の負極活物質としては、コバルトと、スズと、炭素とを構成元素として含み、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下であり、かつスズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合が30質量%以

上70質量%以下であるSnCoC含有材料が好ましい。このような組成範囲において高いエネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができるからである。

[0099] このSnCoC含有材料は、必要に応じて更に他の構成元素を含んでもよい。他の構成元素としては、例えば、ケイ素、鉄、ニッケル、クロム、インジウム、ニオブ、ゲルマニウム、チタン、モリブデン、アルミニウム、リン(P)、ガリウムまたはビスマスが好ましく、2種以上を含んでもよい。容量またはサイクル特性を更に向上させることができるからである。

[0100] なお、このSnCoC含有材料は、スズと、コバルトと、炭素とを含む相を有しており、この相は結晶性の低いまたは非晶質な構造を有していることが好ましい。また、このSnCoC含有材料では、構成元素である炭素の少なくとも一部が、他の構成元素である金属元素または半金属元素と結合していることが好ましい。サイクル特性の低下はスズなどが凝集または結晶化することによるものであると考えられるが、炭素が他の元素と結合することにより、そのような凝集または結晶化を抑制することができるからである。

[0101] 元素の結合状態を調べる測定方法としては、例えばX線光電子分光法(XPS)が挙げられる。XPSでは、炭素の1s軌道(C1s)のピークは、グラファイトであれば、金原子の4f軌道(Au4f)のピークが84.0 eVに得られるようにエネルギー較正された装置において、284.5 eVに現れる。また、表面汚染炭素であれば、284.8 eVに現れる。これに対して、炭素元素の電荷密度が高くなる場合、例えば炭素が金属元素または半金属元素と結合している場合には、C1sのピークは、284.5 eVよりも低い領域に現れる。すなわち、SnCoC含有材料について得られるC1sの合成波のピークが284.5 eVよりも低い領域に現れる場合には、SnCoC含有材料に含まれる炭素の少なくとも一部が他の構成元素である金属元素または半金属元素と結合している。

[0102] なお、XPS測定では、スペクトルのエネルギー軸の補正に、例えばC1sのピークを用いる。通常、表面には表面汚染炭素が存在しているので、表

面汚染炭素のC 1 sのピークを284.8 eVとし、これをエネルギー基準とする。XPS測定では、C 1 sのピークの波形は、表面汚染炭素のピークとSnCoC含有材料中の炭素のピークとを含んだ形として得られるので、例えば市販のソフトウェアを用いて解析することにより、表面汚染炭素のピークと、SnCoC含有材料中の炭素のピークとを分離する。波形の解析では、最低束縛エネルギー側に存在する主ピークの位置をエネルギー基準（284.8 eV）とする。

[0103] その他の負極活物質としては、例えば、リチウムを吸蔵および放出することが可能な金属酸化物または高分子化合物なども挙げられる。金属酸化物としては、例えば、チタン酸リチウム（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）などのチタンとリチウムとを含むリチウムチタン酸化物、酸化鉄、酸化ルテニウムまたは酸化モリブデンなどが挙げられる。高分子化合物としては、例えば、ポリアセチレン、ポリアニリンまたはポリピロールなどが挙げられる。

[0104] （結着剤）

結着剤としては、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、ポリアクリロニトリル、スチレンブタジエンゴムおよびカルボキシメチルセルロースなどの樹脂材料、ならびにこれら樹脂材料を主体とする共重合体などから選択される少なくとも1種が用いられる。

[0105] （導電剤）

導電剤としては、正極活物質層21Bと同様の材料を用いることができる。

[0106] （セパレータ）

セパレータ23は、正極21と負極22とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。セパレータ23は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンまたはポリエチレンなどの樹脂製の多孔質膜によって構成されており、これらの2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。中でも、ポリオレフィン製の多孔質膜は短絡防止効果に優れ、かつシャットダウン効果による電池

の安全性向上を図ることができるので好ましい。特にポリエチレンは、100℃以上160℃以下の範囲内においてシャットダウン効果を得ることができ、かつ電気化学的安定性にも優れているので、セパレータ23を構成する材料として好ましい。他にも、化学的安定性を備えた樹脂を、ポリエチレンもしくはポリプロピレンと共重合またはブレンド化した材料を用いることができる。あるいは、多孔質膜は、ポリプロピレン層と、ポリエチレン層と、ポリプロピレン層とを順次に積層した3層以上の構造を有していてもよい。

[0107] セパレータ23は、基材と、基材の片面または両面に設けられた表面層を備える構成を有していてもよい。表面層は、電氣的な絶縁性を有する無機粒子と、無機粒子を基材の表面に結着するとともに、無機粒子同士を結着する樹脂材料とを含んでいる。この樹脂材料は、例えば、フィブリル化し、フィブリルが相互連続的に繋がった三次元的なネットワーク構造を有していてもよい。無機粒子は、この三次元的なネットワーク構造を有する樹脂材料に担持されることにより、互いに連結することなく分散状態を保つことができる。また、樹脂材料はフィブリル化せずに基材の表面や無機粒子同士を結着してもよい。この場合、より高い結着性を得ることができる。上述のように基材の片面または両面に表面層を設けることで、耐酸化性、耐熱性および機械強度を基材に付与することができる。

[0108] 基材は、多孔性を有する多孔質層である。基材は、より具体的には、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を有する絶縁性の膜から構成される多孔質膜であり、基材の空孔に電解液が保持される。基材は、セパレータの主要部として所定の機械的強度を有する一方で、電解液に対する耐性が高く、反応性が低く、膨張しにくいという特性を要することが好ましい。

[0109] 基材を構成する樹脂材料は、例えばポリプロピレン若しくはポリエチレンなどのポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリエステル樹脂またはナイロン樹脂などを用いることが好ましい。特に、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状ポリエチレンなどのポリエチレン、若しくはそれらの低分子量ワックス分、またはポリプロピレンなどのポリオレフィ

ン樹脂は溶融温度が適当であり、入手が容易なので好適に用いられる。また、これら2種以上の多孔質膜を積層した構造、もしくは、2種以上の樹脂材料を溶融混練して形成した多孔質膜としてもよい。ポリオレフィン樹脂からなる多孔質膜を含むものは、正極21と負極22との分離性に優れ、内部短絡の低下をいっそう低減することができる。

[0110] 基材としては、不織布を用いてもよい。不織布を構成する繊維としては、アラミド繊維、ガラス繊維、ポリオレフィン繊維、ポリエチレンテレフタレート（PET）繊維、またはナイロン繊維などを用いることができる。また、これら2種以上の繊維を混合して不織布としてもよい。

[0111] 無機粒子は、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物および金属硫化物などの少なくとも1種を含んでいる。金属酸化物としては、酸化アルミニウム（アルミナ、 Al_2O_3 ）、ペーマイト（水和アルミニウム酸化物）、酸化マグネシウム（マグネシア、 MgO ）、酸化チタン（チタニア、 TiO_2 ）、酸化ジルコニウム（ジルコニア、 ZrO_2 ）、酸化ケイ素（シリカ、 SiO_2 ）または酸化イットリウム（イットリア、 Y_2O_3 ）などを好適に用いることができる。金属窒化物としては、窒化ケイ素（ Si_3N_4 ）、窒化アルミニウム（ AlN ）、窒化硼素（ BN ）または窒化チタン（ TiN ）などを好適に用いることができる。金属炭化物としては、炭化ケイ素（ SiC ）または炭化ホウ素（ B_4C ）などを好適に用いることができる。金属硫化物としては、硫酸バリウム（ $BaSO_4$ ）などを好適に用いることができる。また、ゼオライト（ $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ 、 M は金属元素、 $x \geq 2$ 、 $y \geq 0$ ）などの多孔質アルミノケイ酸塩、層状ケイ酸塩、チタン酸バリウム（ $BaTiO_3$ ）またはチタン酸ストロンチウム（ $SrTiO_3$ ）などの鉱物を用いてもよい。中でも、アルミナ、チタニア（特にルチル型構造を有するもの）、シリカまたはマグネシアを用いることが好ましく、アルミナを用いることがより好ましい。無機粒子は耐酸化性および耐熱性を備えており、無機粒子を含有する正極対向側面の表面層は、充電時の正極近傍における酸化環境に対しても強い耐性を有する。無機粒子の形状は特に限定されるものではなく、球状、板

状、繊維状、キュービック状およびランダム形状などのいずれも用いることができる。

[0112] 表面層を構成する樹脂材料としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどの含フッ素樹脂、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体などの含フッ素ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体またはその水素化物、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体またはその水素化物、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体またはその水素化物、メタクリル酸エステル-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体、エチレンプロピレンラバー、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニルなどのゴム類、エチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、全芳香族ポリアミド（アラミド）などのポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリエーテル、アクリル酸樹脂またはポリエステルなどの融点およびガラス転移温度の少なくとも一方が180℃以上の高い耐熱性を有する樹脂などが挙げられる。これら樹脂材料は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。中でも、耐酸化性および柔軟性の観点からは、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系樹脂が好ましく、耐熱性の観点からは、アラミドまたはポリアミドイミドを含むことが好ましい。

[0113] 無機粒子の粒径は、1 nm～10 μmの範囲内であることが好ましい。1 nmより小さいと、入手が困難であり、また入手できたとしてもコスト的に見合わない。一方、10 μmより大きいと電極間距離が大きくなり、限られたスペースで活物質充填量が十分得られず電池容量が低くなる。

[0114] 表面層の形成方法としては、例えば、マトリックス樹脂、溶媒および無機物からなるスラリーを基材（多孔質膜）上に塗布し、マトリックス樹脂の貧

溶媒且つ上記溶媒の親溶媒浴中を通過させて相分離させ、その後、乾燥させる方法を用いることができる。

[0115] なお、上述した無機粒子は、基材としての多孔質膜に含有されていてもよい。また、表面層が無機粒子を含まず、樹脂材料のみにより構成されていてもよい。

[0116] (電解質層)

電解質層 24 は、非水電解液と、この非水電解液を保持する保持体となる高分子化合物とを含み、高分子化合物は非水電解液により膨潤されている。電解質層 24 が、ゲル状の電解質層であることが好ましい。電解質層 24 がゲル状の電解質層であると、高いイオン伝導率を得ることができると共に、電池 10 の漏液を特に抑制することができるからである。

[0117] 非水電解液は、非水溶媒と、この非水溶媒に溶解された電解質塩とを含んでいる。非水電解液が、電池特性を向上するために、公知の添加剤を含んでもよい。

[0118] 非水溶媒としては、炭酸エチレンあるいは炭酸プロピレンなどの環状の炭酸エステルを用いることができ、炭酸エチレンおよび炭酸プロピレンのうちの一方、特に両方を混合して用いることが好ましい。サイクル特性を向上させることができるからである。

[0119] 非水溶媒としては、また、これらの環状の炭酸エステルに加えて、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルあるいは炭酸メチルプロピルなどの鎖状の炭酸エステルを混合して用いることが好ましい。高いイオン伝導性を得ることができるからである。

[0120] 非水溶媒としては、さらにまた、2, 4-ジフルオロアニソールあるいは炭酸ビニレンを含むこと好ましい。2, 4-ジフルオロアニソールは放電容量を向上させることができ、また、炭酸ビニレンはサイクル特性を向上させることができるからである。よって、これらを混合して用いれば、放電容量およびサイクル特性を向上させることができるので好ましい。

[0121] これらの他にも、非水溶媒としては、炭酸ブチレン、 γ -ブチロラクトン

、 γ -バレロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピロニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリジノン、N-メチルオキサゾリジノン、N, N-ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、ジメチルスルフォキシドあるいはリン酸トリメチルなどが挙げられる。

[0122] なお、これらの非水溶媒の少なくとも一部の水素をフッ素で置換した化合物は、組み合わせる電極の種類によっては、電極反応の可逆性を向上させることができる場合があるので、好ましい場合もある。

[0123] 電解質塩としては、例えばリチウム塩が挙げられ、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 、 LiCl 、ジフルオロ[オキサレート-O, O']ホウ酸リチウム、リチウムビスオキサレートボレート、あるいは LiBr などが挙げられる。中でも、 LiPF_6 は高いイオン伝導性を得ることができるとともに、サイクル特性を向上させることができるので好ましい。

[0124] 高分子化合物としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリル-ブタジエンゴム、ポリスチレンまたはポリカーボネートが挙げられる。特に電気化学的な安定性の点からはポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンまたはポリエチレンオキサイドが好まし

い。

[0125] なお、電解質層 24 が無機粒子を含んでいてもよい。より耐熱性を向上できるからである。無機粒子としては、セパレータ 23 の表面層に含まれる無機粒子と同様のものを用いることができる。また、電解質層 24 に代えて電解液を用いるようにしてもよい。

[0126] [正極電位]

満充電状態における正極電位 (v_{sLi/Li^+}) は、好ましくは 4.30 V 以上、より好ましくは 4.40 V 以上、更により好ましくは 4.50 V 以上、特に好ましくは 4.60 V 以上である。但し、満充電状態における正極電位 (v_{sLi/Li^+}) が、4.30 V 未満 (例えば 4.20 V または 4.25 V) であってもよい。満充電状態における正極電位 (v_{sLi/Li^+}) の上限値は、特に限定されるものではないが、好ましくは 6.00 V 以下、より好ましくは 5.00 V 以下、更により好ましくは 4.80 V 以下、特に好ましくは 4.70 V 以下である。

[0127] [電池の動作]

上述の構成を有する電池では、充電を行うと、例えば、正極活物質層 21 B からリチウムイオンが放出され、電解質層 24 を介して負極活物質層 22 B に吸蔵される。また、放電を行うと、例えば、負極活物質層 22 B からリチウムイオンが放出され、電解質層 24 を介して正極活物質層 21 B に吸蔵される。

[0128] [電池の製造方法]

次に、本技術の第 2 の実施形態に係る電池の製造方法の一例について説明する。

[0129] (正極の作製工程)

正極 21 を次のようにして作製する。まず、例えば、正極活物質と、導電剤と、結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤を N-メチル-2-ピロリドン (NMP) などの溶剤に分散させてペースト状の正極合剤スラリーを作製する。次に、この正極合剤スラリーを正極集電体 21 A に塗布

し溶剤を乾燥させ、ロールプレス機などにより圧縮成型することにより正極活物質層 2 1 B を形成し、正極 2 1 を形成する。

[0130] (負極の作製工程)

負極 2 2 を次のようにして作製する。まず、例えば、負極活物質と、結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤を N-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散させてペースト状の負極合剤スラリーを作製する。次に、この負極合剤スラリーを負極集電体 2 2 A に塗布し溶剤を乾燥させ、ロールプレス機などにより圧縮成型することにより負極活物質層 2 2 B を形成し、負極 2 2 を作製する。

[0131] (電解質層の作製工程)

電解質層 2 4 を次のようにして作製する。まず、マトリックス高分子と、非水電解液と、希釈溶剤とを含む電解質溶液を調製する。次に、この電解質溶液を、上述のようにして得られた正極 2 1 および負極 2 2 のそれぞれに均一に塗布して含浸させる。その後、希釈溶剤を気化させて除去することにより、電解質層 2 4 を形成する。

[0132] (巻回工程)

巻回電極体 2 0 を次のようにして作製する。まず、正極集電体 2 1 A の端部に正極リード 1 1 を溶接により取り付けると共に、負極集電体 2 2 A の端部に負極リード 1 2 を溶接により取り付ける。次に、電解質層 2 4 が形成された正極 2 1 と負極 2 2 とをセパレータ 2 3 を介して積層し積層体としたのち、この積層体をその長手方向に巻回して、最外周部に保護テープ 2 5 を接着して巻回電極体 2 0 を形成する。

[0133] (封止工程)

外装部材 3 0 により巻回電極体 2 0 を次のようにして封止する。まず、例えば、柔軟性を有する外装部材 3 0 の間に巻回電極体 2 0 を挟み込み、外装部材 3 0 の外縁部同士を熱融着などにより密着させて封止する。その際、正極リード 1 1 および負極リード 1 2 と外装部材 3 0 との間には密着フィルム 3 1 を挿入する。なお、正極リード 1 1、負極リード 1 2 にそれぞれ密着フ

ィルム 31 を予め取り付けられていてもよい。また、外装部材 30 に予めエンボス成型を施し、巻回電極体 20 を収容する収容空間としての凹部を形成しておいてもよい。以上により、外装部材 30 により巻回電極体 20 が収容された電池 10 が得られる。

[0134] (プレス工程)

次に、必要に応じて、ヒートプレスにより電池 10 を成型する。より具体的には、電池 10 を加圧しながら、常温より高い温度で加熱する。次に、必要に応じて、電池 10 の主面に加圧板等を押つけて、電池 10 を一軸加圧する。

[0135] [効果]

第 2 の実施形態に係る電池 10 は、第 1 の実施形態またはその変形例に係る正極活物質を含む正極 21 を備える。これにより、充放電サイクル特性が良好であり、かつ、ガス発生、すなわち電池膨れも抑えられた、信頼性に優れた電池が得られる。この効果の発現は、高充電電圧の電池（例えば満充電状態における正極の電位が $4.50\text{ V (vs Li/Li}^+)$ 以上である電池）の場合に、特に顕著となる。

[0136] 第 2 の実施形態に係る電池 10 が高充電電圧の電池である場合には、正極 21 の実効放電容量を高めることができる。したがって、容量およびエネルギー密度を向上させながら、信頼性を維持した電池 10 が得られる。

[0137] [変形例]

(変形例 1)

上述の第 2 の実施形態では、正極 21 および負極 22 にそれぞれ電解質層 24 を予め形成しておく電池の製造方法について説明したが、電池の製造方法はこれに限定されるものではなく、例えば、電池を次のようにして作製してもよい。

[0138] まず、第 2 の実施形態と同様にして正極 21 および負極 22 を作製したのち、正極 21 および負極 22 に正極リード 11 および負極リード 12 を取り付け、次に、正極 21 と負極 22 とをセパレータ 23 を介して積層して巻

回し、最外周部に保護テープ 25 を接着して、巻回体を形成する。続いて、この巻回体を外装部材 30 に挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状とし、外装部材 30 の内部に収納する。次に、非水溶媒と、電解質塩と、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、必要に応じて重合禁止剤などの他の材料とを含む電解質用組成物を用意し、外装部材 30 の内部に注入する。

[0139] 次に、電解質用組成物を外装部材 30 内に注入したのち、外装部材 30 の開口部を真空雰囲気下で熱融着して密封する。続いて、熱を加えてモノマーを重合させて高分子化合物とすることにより電解質層 24 を形成する。以上により、目的とする電池 10 が得られる。

[0140] (変形例 2)

上述の第 2 の実施形態では、ラミネートフィルム型の二次電池に本技術を適用した例について説明したが、電池の形状は特に限定されるものではない。例えば、円筒型、角型、コイン型などの二次電池に本技術を適用することも可能であるし、スマートウォッチ、ヘッドマウントディスプレイ、iGlass（登録商標）などのウェアラブル端末に搭載されるフレキシブル電池などに本技術を適用することも可能である。

[0141] (変形例 3)

上述の第 2 の実施形態では、巻回型の電池に対して本技術を適用した例について説明したが、電池の構造はこれに限定されるものではなく、例えば、スタック型の電池（正極と負極との間にセパレータを挟むようにして正極、負極およびセパレータを積層した構造を有する電池）、正極および負極を折り畳んだ構造を有する電池などに対しても本技術は適用可能である。

[0142] (変形例 4)

上述の第 2 の実施形態では、電極が集電体と活物質層とを備える構成を例として説明したが、電極の構成はこれに限定されるものではない。例えば、電極が活物質層のみからなる構成としてもよい。

[0143] <3 応用例 1>

「応用例としての電池パックおよび電子機器」

応用例 1 では、一実施形態またはその変形例に係る電池を備える電池パックおよび電子機器について説明する。

[0144] [電池パックおよび電子機器の構成]

以下、図 6 を参照して、応用例としての電池パック 300 および電子機器 400 の一構成例について説明する。電子機器 400 は、電子機器本体の電子回路 401 と、電池パック 300 とを備える。電池パック 300 は、正極端子 331 a および負極端子 331 b を介して電子回路 401 に対して電氣的に接続されている。電子機器 400 は、例えば、ユーザにより電池パック 300 を着脱自在な構成を有している。なお、電子機器 400 の構成はこれに限定されるものではなく、ユーザにより電池パック 300 を電子機器 400 から取り外しできないように、電池パック 300 が電子機器 400 内に内蔵されている構成を有していてもよい。

[0145] 電池パック 300 の充電時には、電池パック 300 の正極端子 331 a、負極端子 331 b がそれぞれ、充電器（図示せず）の正極端子、負極端子に接続される。一方、電池パック 300 の放電時（電子機器 400 の使用時）には、電池パック 300 の正極端子 331 a、負極端子 331 b がそれぞれ、電子回路 401 の正極端子、負極端子に接続される。

[0146] 電子機器 400 としては、例えば、ノート型パーソナルコンピュータ、タブレット型コンピュータ、携帯電話（例えばスマートフォン等）、携帯情報端末（Personal Digital Assistants：PDA）、表示装置（LCD、ELディスプレイ、電子ペーパー等）、撮像装置（例えばデジタルスチルカメラ、デジタルビデオカメラ等）、オーディオ機器（例えばポータブルオーディオプレーヤー）、ゲーム機器、コードレスフォン子機、電子書籍、電子辞書、ラジオ、ヘッドホン、ナビゲーションシステム、メモリーカード、ペースメーカー、補聴器、電動工具、電気シェーバー、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、電子レンジ、食器洗い器、洗濯機、乾燥器、照明機器、玩具、医療機器、ロボット、ロードコンディショナー、信号機等が挙げられる。

が、これに限定されるものでない。

[0147] (電子回路)

電子回路401は、例えば、CPU、周辺ロジック部、インターフェース部および記憶部等を備え、電子機器400の全体を制御する。

[0148] (電池パック)

電池パック300は、組電池301と、充放電回路302とを備える。組電池301は、複数の二次電池301aを直列および／または並列に接続して構成されている。複数の二次電池301aは、例えばn並列m直列(n、mは正の整数)に接続される。なお、図6では、6つの二次電池301aが2並列3直列(2P3S)に接続された例が示されている。二次電池301aとしては、第2の実施形態またはその変形例に係る電池が用いられる。

[0149] ここでは、電池パック300が、複数の二次電池301aにより構成される組電池301を備える場合について説明するが、電池パック300が、組電池301に代えて1つの二次電池301aを備える構成を採用してもよい。

[0150] 充放電回路302は、組電池301の充放電を制御する制御部である。具体的には、充電時には、充放電回路302は、組電池301に対する充電を制御する。一方、放電時(すなわち電子機器400の使用時)には、充放電回路302は、電子機器400に対する放電を制御する。

[0151] <4. 応用例2>

「応用例としての車両における蓄電システム」

本開示を車両用の蓄電システムに適用した例について、図7を参照して説明する。図7に、本開示が適用されるシリーズハイブリッドシステムを採用するハイブリッド車両の構成の一例を概略的に示す。シリーズハイブリッドシステムはエンジンで動かす発電機で発電された電力、あるいはそれをバッテリーに一旦貯めておいた電力を用いて、電力駆動力変換装置で走行する車である。

[0152] このハイブリッド車両7200には、エンジン7201、発電機7202

、電力駆動力変換装置 7203、駆動輪 7204 a、駆動輪 7204 b、車輪 7205 a、車輪 7205 b、バッテリー 7208、車両制御装置 7209、各種センサー 7210、充電口 7211 が搭載されている。バッテリー 7208 に対して、上述した本開示の蓄電装置が適用される。

[0153] ハイブリッド車両 7200 は、電力駆動力変換装置 7203 を動力源として走行する。電力駆動力変換装置 7203 の一例は、モーターである。バッテリー 7208 の電力によって電力駆動力変換装置 7203 が作動し、この電力駆動力変換装置 7203 の回転力が駆動輪 7204 a、7204 b に伝達される。なお、必要な個所に直流－交流（DC－AC）あるいは逆変換（AC－DC 変換）を用いることによって、電力駆動力変換装置 7203 が交流モーターでも直流モーターでも適用可能である。各種センサー 7210 は、車両制御装置 7209 を介してエンジン回転数を制御したり、図示しないスロットルバルブの開度（スロットル開度）を制御したりする。各種センサー 7210 には、速度センサー、加速度センサー、エンジン回転数センサーなどが含まれる。

[0154] エンジン 7201 の回転力は発電機 7202 に伝えられ、その回転力によって発電機 7202 により生成された電力をバッテリー 7208 に蓄積することが可能である。

[0155] 図示しない制動機構によりハイブリッド車両が減速すると、その減速時の抵抗力が電力駆動力変換装置 7203 に回転力として加わり、この回転力によって電力駆動力変換装置 7203 により生成された回生電力がバッテリー 7208 に蓄積される。

[0156] バッテリー 7208 は、ハイブリッド車両の外部の電源に接続されることで、その外部電源から充電口 211 を入力口として電力供給を受け、受けた電力を蓄積することも可能である。

[0157] 図示しないが、二次電池に関する情報に基いて車両制御に関する情報処理を行なう情報処理装置を備えていても良い。このような情報処理装置としては、例えば、電池の残量に関する情報に基づき、電池残量表示を行う情報処

理装置などがある。

[0158] なお、以上は、エンジンで動かす発電機で発電された電力、或いはそれをバッテリーに一旦貯めておいた電力を用いて、モーターで走行するシリーズハイブリッド車を例として説明した。しかしながら、エンジンとモーターの出力がいずれも駆動源とし、エンジンのみで走行、モーターのみで走行、エンジンとモーター走行という3つの方式を適宜切り替えて使用するパラレルハイブリッド車に対しても本開示は有効に適用可能である。さらに、エンジンを用いず駆動モーターのみによる駆動で走行する所謂、電動車両に対しても本開示は有効に適用可能である。

[0159] 以上、本開示に係る技術が適用され得るハイブリッド車両7200の一例について説明した。本開示に係る技術は、以上説明した構成のうち、バッテリー7208に好適に適用され得る。

[0160] <5. 応用例3>

「応用例としての住宅における蓄電システム」

本開示を住宅用の蓄電システムに適用した例について、図8を参照して説明する。例えば住宅9001用の蓄電システム9100においては、火力発電9002a、原子力発電9002b、水力発電9002c等の集中型電力系統9002から電力網9009、情報網9012、スマートメータ9007、パワーハブ9008等を介し、電力が蓄電装置9003に供給される。これと共に、家庭内発電装置9004等の独立電源から電力が蓄電装置9003に供給される。蓄電装置9003に供給された電力が蓄電される。蓄電装置9003を使用して、住宅9001で使用する電力が給電される。住宅9001に限らずビルに関しても同様の蓄電システムを使用できる。

[0161] 住宅9001には、発電装置9004、電力消費装置9005、蓄電装置9003、各装置を制御する制御装置9010、スマートメータ9007、各種情報を取得するセンサー9011が設けられている。各装置は、電力網9009および情報網9012によって接続されている。発電装置9004として、太陽電池、燃料電池等が利用され、発電した電力が電力消費装置9

005 および／または蓄電装置9003に供給される。電力消費装置9005は、冷蔵庫9005a、空調装置9005b、テレビジョン受信機9005c、風呂9005d等である。さらに、電力消費装置9005には、電動車両9006が含まれる。電動車両9006は、電気自動車9006a、ハイブリッドカー9006b、電気バイク9006cである。

[0162] 蓄電装置9003に対して、上述した本開示のバッテリーユニットが適用される。蓄電装置9003は、二次電池又はキャパシタから構成されている。例えば、リチウムイオン電池によって構成されている。リチウムイオン電池は、定置型であっても、電動車両9006で使用されるものでも良い。スマートメータ9007は、商用電力の使用量を測定し、測定された使用量を、電力会社へ送信する機能を備えている。電力網9009は、直流給電、交流給電、非接触給電の何れか一つまたは複数を組み合わせても良い。

[0163] 各種のセンサー9011は、例えば人感センサー、照度センサー、物体検知センサー、消費電力センサー、振動センサー、接触センサー、温度センサー、赤外線センサー等である。各種センサー9011により取得された情報は、制御装置9010に送信される。センサー9011からの情報によって、気象の状態、人の状態等が把握されて電力消費装置9005を自動的に制御してエネルギー消費を最小とすることができる。さらに、制御装置9010は、住宅9001に関する情報をインターネットを介して外部の電力会社等に送信することができる。

[0164] パワーハブ9008によって、電力線の分岐、直流交流変換等の処理がなされる。制御装置9010と接続される情報網9012の通信方式としては、UART(Universal Asynchronous Receiver-Transmitter:非同期シリアル通信用送受信回路)等の通信インターフェースを使う方法、Bluetooth(登録商標)、ZigBee(登録商標)、Wi-Fi等の無線通信規格によるセンサーネットワークを利用する方法がある。Bluetooth(登録商標)方式は、マルチメディア通信に適用され、一対多接続の通信を行うことができる。ZigBee(登録商標)は、IEEE(Institute of E

lectrical and Electronics Engineers) 802.15.4の物理層を使用するものである。IEEE 802.15.4は、PAN(Personal Area Network) またはW(Wireless) PANと呼ばれる短距離無線ネットワーク規格の名称である。

[0165] 制御装置9010は、外部のサーバ9013と接続されている。このサーバ9013は、住宅9001、電力会社、サービスプロバイダーの何れかによって管理されていても良い。サーバ9013が送受信する情報は、たとえば、消費電力情報、生活パターン情報、電力料金、天気情報、天災情報、電力取引に関する情報である。これらの情報は、家庭内の電力消費装置（たとえばテレビジョン受信機）から送受信しても良いが、家庭外の装置（たとえば、携帯電話機等）から送受信しても良い。これらの情報は、表示機能を持つ機器、たとえば、テレビジョン受信機、携帯電話機、PDA(Personal Digital Assistants)等に、表示されても良い。

[0166] 各部を制御する制御装置9010は、CPU(Central Processing Unit)、RAM(Random Access Memory)、ROM(Read Only Memory)等で構成され、この例では、蓄電装置9003に格納されている。制御装置9010は、蓄電装置9003、家庭内発電装置9004、電力消費装置9005、各種センサー9011、サーバ9013と情報網9012により接続され、例えば、商用電力の使用量と、発電量とを調整する機能を有している。なお、その他にも、電力市場で電力取引を行う機能等を備えていても良い。

[0167] 以上のように、電力が火力9002a、原子力9002b、水力9002c等の集中型電力系統9002のみならず、家庭内発電装置9004（太陽光発電、風力発電）の発電電力を蓄電装置9003に蓄えることができる。したがって、家庭内発電装置9004の発電電力が変動しても、外部に送出する電力量を一定にしたり、または、必要なだけ放電するといった制御を行うことができる。例えば、太陽光発電で得られた電力を蓄電装置9003に蓄えると共に、夜間は料金が安い深夜電力を蓄電装置9003に蓄え、昼間の料金が安い時間帯に蓄電装置9003によって蓄電した電力を放電して利

用するといった使い方もできる。

[0168] なお、この例では、制御装置 9010 が蓄電装置 9003 内に格納される例を説明したが、スマートメータ 9007 内に格納されても良いし、単独で構成されていても良い。さらに、蓄電システム 9100 は、集合住宅における複数の家庭を対象として用いられてもよいし、複数の戸建て住宅を対象として用いられてもよい。

[0169] 以上、本開示に係る技術が適用され得る蓄電システム 9100 の一例について説明した。本開示に係る技術は、以上説明した構成のうち、蓄電装置 9003 が有する二次電池に好適に適用され得る。

実施例

[0170] 以下、実施例により本技術を具体的に説明するが、本技術はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0171] 実施例について以下の順序で説明する。

< i TDS 検出ガス量を変化させた正極活物質 >

< ii TDS 検出ガス量を変化させた正極活物質を用いた電池 >

[0172] < i TDS 検出ガス量を変化させた正極活物質 >

[実施例 1 - 1]

ALD 被覆処理した正極活物質を以下のようにして作製した。まず、コア粒子の粉末として LiCoO_2 粒子の粉末（日本化学工業（株）製、商品名：セルシード C-10N）を準備した。次に、準備した粉末を ALD 成膜装置の成膜室に収容した。その後、ALD プロセスを 2 回繰り返して、2 モノレイヤからなる Al_2O_3 層を LiCoO_2 粒子の表面に形成することにより、表面被覆型 LiCoO_2 粒子の粉末からなる正極活物質を得た。なお、ALD プロセスにおいて、酸素源（第 1 前駆体）のガスとして水蒸気、金属源（第 2 前駆体）としてトリメチルアルミニウム（TMA）のガスを用いた。また、ALD プロセスにおける LiCoO_2 粒子粉末の凝集の程度を変化させることにより、表面被覆型 LiCoO_2 粒子の平均被覆率を 92% に調整した。ここで、表面被覆型 LiCoO_2 粒子の平均被覆率は、第 1 の実施形態にて説明し

た平均被覆率の測定方法により求められた値である。

[0173] [実施例 1-2]

A L D プロセス後、さらに 150℃真空熱処理を 1 h 間、表面被覆型 L i C o O₂ 粒子の粉末に施すこと以外は実施例 1-1 と同様にして正極活物質を得た。

[0174] [実施例 1-3]

A L D プロセス後、さらに 200℃真空熱処理を 1 h 間、表面被覆型 L i C o O₂ 粒子の粉末に施すこと以外は実施例 1-1 と同様にして正極活物質を得た。

[0175] [実施例 1-4]

A L D プロセス後、さらに 250℃真空熱処理を 1 h 間、表面被覆型 L i C o O₂ 粒子の粉末に施すこと以外は実施例 1-1 と同様にして正極活物質を得た。

[0176] [実施例 1-5]

A L D プロセス後、さらに 300℃真空熱処理を 1 h 間、表面被覆型 L i C o O₂ 粒子の粉末に施すこと以外は実施例 1-1 と同様にして正極活物質を得た。

[0177] [実施例 1-6]

A L D プロセス後、さらに 350℃真空熱処理を 1 h 間、表面被覆型 L i C o O₂ 粒子の粉末に施すこと以外は実施例 1-1 と同様にして正極活物質を得た。

[0178] [実施例 2-1 ~ 2-6]

金属源（第 2 前駆体）のガスとしてトリイソブチルアルミニウム（T I B A）のガスを用いたこと以外は実施例 1-1 ~ 1-6 と同様にして正極活物質を得た。

[0179] [実施例 3-1 ~ 3-6]

20 モノレイヤからなる A l₂O₃ 層を L i C o O₂ 粒子の表面に形成したこと以外は実施例 1-1 ~ 1-6 と同様にして正極活物質を得た。

[0180] [比較例 4-1、4-2、実施例 4-1~4-4]

50モノレイヤからなる Al_2O_3 層を LiCoO_2 粒子の表面に形成したこと以外は実施例 1-1~1-6と同様にして正極活物質を得た。

[0181] [比較例 5-1]

LiCoO_2 粒子の粉末（日本化学工業（株）製、商品名：セルシード C-10N）を準備し、ALD被覆処理せずにそのままの状態です正極活物質とした。

[0182] (Al_2O_3 層の平均厚さ)

ALD被覆処理した正極活物質の Al_2O_3 層の平均厚さを、第1の実施形態にて説明した被覆層の平均厚さの測定方法により測定した。

[0183] (昇温脱離ガス分析)

ALD被覆処理した正極活物質に対して昇温脱離ガス分析を実施した。昇温速度は $60^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、正極活物質の温度に対して取得された $m/z = 44$ のガス検出量曲線において、 250°C 以上 350°C 以下の温度領域に頂点を持つガス脱離ピークに帰属されるガス量を定量した。具体的には、図9A~9Cに示すように、TDS曲線に対し、正規分布関数の足し合わせで表現した曲線を用いて、非線形最小二乗法によるフィッティング解析を実施した。分離された各ピークに対して、それぞれ区分求積法によりピーク面積を算出し、測定された総脱離ガス量と上記のピーク面積比から、該当ピークの脱離ガス量を算出した。図9A、10A、10Bにそれぞれ、実施例 1-1、実施例 2-1、比較例 5-1のALD被覆処理した正極活物質のTDS曲線を示す。

[0184] 表1は、正極活物質の処理条件と定量されたガス量とを示す。

[表1]

	酸素源 (第1前駆体)	金属源 (第2前駆体)	モノレイヤ 数	平均厚さ (nm)	被覆処理後の 粉体熱処理温度 (°C)	TDS m/z=44 ガス量 (wt%)
実施例1-1	水	TMA	2	0.2	熱処理なし	0.012
実施例1-2					150	0.012
実施例1-3					200	0.006
実施例1-4					250	0.002
実施例1-5					300	0.001
実施例1-6					350	0.000
実施例2-1	水	TIBA	2	0.2	熱処理なし	0.067
実施例2-2					150	0.067
実施例2-3					200	0.063
実施例2-4					250	0.051
実施例2-5					300	0.021
実施例2-6					350	0.003
実施例3-1	水	TMA	20	2	熱処理なし	0.050
実施例3-2					150	0.049
実施例3-3					200	0.023
実施例3-4					250	0.010
実施例3-5					300	0.002
実施例3-6					350	0.000
比較例4-1	水	TMA	50	5	熱処理なし	0.212
比較例4-2					150	0.205
実施例4-1					200	0.197
実施例4-2					250	0.083
実施例4-3					300	0.021
実施例4-4					350	0.002

TMA：トリメチルアルミニウム、TIBA：トリイソブチルアルミニウム

ガス量：TDSでの $m/z=44$ ガス量 (wt%) は、ガス脱離ピーク面積と装置感度定数から見積もられた脱離ガス量を測定試料重量 (LiCoO₂重量) で除算して求めた重量百分率

[0185] 図9A、10A、10Bから以下のことがわかる。トリメチルアルミニウム (TMA) またはトリイソブチルアルミニウム (TIBA) を用いてALD処理した正極活物質では、昇温脱離ガス分析 (TDS) にて検出される $m/z=44$ のガス脱離挙動において、250°C以上350°C以下の温度領域に頂点を有するガス脱離ピークが現れる。一方、ALD処理しなかった正極

活物質では、昇温脱離ガス分析（TDS）にて検出される $m/z = 44$ のガス脱離挙動において、 250°C 以上 350°C 以下の温度領域に頂点を有するガス脱離ピークは現れない。

[0186] <ii TDS検出ガス量を変化させた正極活物質を用いた電池>

[実施例5-1～5-6、6-1～6-6、7-1～7-6、8-1～8-4、比較例8-1、8-2]

（正極の作製工程）

実施例1-1～1-6、2-1～2-6、3-1～3-6、4-1～4-4、比較例4-1、4-2の正極活物質を用いて、正極を次のようにして作製した。まず、正極活物質（表面被覆型 LiCoO_2 粒子の粉末）と導電剤（カーボンブラック）と結着剤（ポリフッ化ビニリデン）とを、正極活物質：導電材：結着材＝90：5：5の重量比となるように混合し正極合剤を得た。次に、この正極合剤に適量のN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を加え混練して正極合剤スラリーとしたのち、この正極合剤スラリーを正極集電体（Al箔）上に塗布・乾燥することにより、正極活物質層を形成した。最後に、プレス機を用いて正極活物質層を圧縮成型することにより、正極を得た。

[0187] （負極の作製工程）

負極を次のようにして作製した。まず、負極活物質（黒鉛材料）と結着剤（ポリフッ化ビニリデン）とを、負極活物質：結着剤＝95：5の重量比となるように混合し、負極合剤を得た。次に、この負極合剤に適量のN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を加え混練して負極合剤スラリーとしたのち、この負極合剤スラリーを負極集電体（Cu箔）上に塗布・乾燥することにより、負極活物質層を形成した。最後に、プレス機を用いて負極活物質層を圧縮成型することにより、負極を得た。

[0188] （非水電解液の調製工程）

非水電解液を次のようにして調製した。まず、エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）とを、質量比でEC：DMC＝1：

1 となるようにして混合して混合溶媒を調製した。次に、この混合溶媒に、電解質塩として六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1 mol/kg の濃度で溶解させて非水電解液を調製した。

[0189] (二次電池の作製工程)

ラミネートフィルム型のリチウムイオン二次電池を次のようにして作製した。まず、上述のようにして得られた正極、負極にそれぞれ正極、負極リードを溶接したのち、正極および負極を、ポリエチレンマイクロポラスフィルムからなるセパレータを介して交互に積層し、電極体を得た。

[0190] 次に、この電極体を外装部材の間に装填し、外装部材の3辺を熱融着し、一辺は熱融着せずに開口を有するようにした。外装部材としては、最外層から順に $25 \mu\text{m}$ 厚のナイロンフィルムと、 $40 \mu\text{m}$ 厚のアルミニウム箔と、 $30 \mu\text{m}$ 厚のポリプロピレンフィルムとが積層された防湿性のアルミラミネートフィルムを用いた。その後、非水電解液を外装部材の開口から注入し、外装部材の残りの1辺を減圧下において熱融着し、電極体を密封した。これにより、目的とするラミネートフィルム型電池が得られた。なお、このラミネートフィルム型電池は、正極活物質と負極活物質とを調整し、完全充電時における開回路電圧（すなわち電池電圧）が 4.50 V になるように設計されたものである。

[0191] [評価]

上述のようにして得られたラミネートフィルム型電池に対して、以下の評価を行った。

[0192] (充放電サイクル特性)

まず、充放電サイクルを50サイクル行い、“初回放電容量”および“50サイクル目の放電容量”を求めた。なお、充電電流を正極活物質 1 g 当たり 20 mA 、充電電圧を 4.50 V とした定電流定電圧充電操作に続けて、放電電流を正極活物質 1 g 当たり 20 mA 、放電電圧を 3 V とした定電流放電操作を行う処理を1サイクルとした。次に、“50サイクル目の放電容量”を、“初回放電容量”を100とする相対値に換算した。その結果を表2

に示した。

[0193] (充放電レート特性評価)

まず、充電条件は固定条件とした上で（充電電流：正極活物質 1 g 当たり 20 mA、充電電圧：4.50 V の定電流定電圧充電）、放電電流を正極活物質 1 g 当たり 20 mA、400 mA と変えた定電流放電操作（放電終始電圧は 3 V に固定）を行い、それぞれの放電操作時の放電容量を得た。次に、“放電電流を正極活物質 1 g 当たり 400 mA として得られた放電容量”を、“放電電流を正極活物質 1 g 当たり 20 mA として得られた放電容量”を 100 とした相対値に換算した。その結果を表 2 に示した。

[0194] (電池膨れ率)

まず、“充放電サイクル実施前の電池厚み”を測定した。続いて、上記の“充放電サイクル特性”の評価と同様の充放電条件で充放電サイクルを 50 サイクル行い、“50 サイクルの充放電サイクル実施後の電池厚み”を測定した。次に、“50 サイクルの充放電サイクル実施後の電池厚み”を、“充放電サイクル実施前の電池厚み”を 100 とした相対値に換算した。その結果を表 2 に示した。

[0195] 表 2 は、TDS 検出ガス量と評価結果とを示す。

[表2]

	正極活物質	TDS m/z=44 ガス量 (wt%)	サイクル特性	レート特性	電池膨れ
実施例5-1	実施例1-1	0.012	88	65	101
実施例5-2	実施例1-2	0.012	88	65	101
実施例5-3	実施例1-3	0.006	89	66	101
実施例5-4	実施例1-4	0.002	90	66	101
実施例5-5	実施例1-5	0.001	91	66	101
実施例5-6	実施例1-6	0.000	91	67	101
実施例6-1	実施例2-1	0.067	74	54	113
実施例6-2	実施例2-2	0.067	75	55	112
実施例6-3	実施例2-3	0.063	77	55	112
実施例6-4	実施例2-4	0.051	79	58	110
実施例6-5	実施例2-5	0.021	87	64	103
実施例6-6	実施例2-6	0.003	90	66	101
実施例7-1	実施例3-1	0.050	81	61	109
実施例7-2	実施例3-2	0.049	82	61	108
実施例7-3	実施例3-3	0.023	86	63	104
実施例7-4	実施例3-4	0.010	88	65	101
実施例7-5	実施例3-5	0.002	90	66	101
実施例7-6	実施例3-6	0.000	91	67	101
比較例8-1	比較例4-1	0.212	42	4	167
比較例8-2	比較例4-2	0.205	47	9	151
実施例8-1	実施例4-1	0.197	51	26	130
実施例8-2	実施例4-2	0.083	69	52	114
実施例8-3	実施例4-3	0.021	86	64	104
実施例8-4	実施例4-4	0.002	90	66	101

[0196] 上記評価結果から以下のことがわかる。

TDS m/z=44 ガス量が0.2wt%を超える正極活物質を用いた電池では、サイクル特性およびレート特性に大きな低下が見られ、かつ電池膨れも大きい。ここで、サイクル特性およびレート特性の大きな低下は、多量に発生したガスにより電極体に緩みが生じ、極間距離が増大したことが要因と考えられる。

TDS m/z=44 ガス量が0.05wt%を超え0.2wt%以下の範囲である正極活物質を用いた電池では、レート特性のわずかな低下と少量の電池膨れが見られるものの、サイクル特性は良好である。

TDS m/z=44 ガス量が0.05wt%以下である正極活物質を用いた電池では、サイクル特性およびレート特性ともに良好であり、かつ電

池膨れが抑制されている。

[0197] なお、本実施例においては、残留有機物量を調整する方法としてA L D処理時の第2前駆体を変更する方法、およびA L D処理した正極活物質に熱処理を実施する方法を用いたが、残留有機物量を調整する方法はこれに限定されるものではない。

[0198] 以上、本技術の実施形態およびその変形例、ならびに実施例について具体的に説明したが、本技術は、上述の実施形態およびその変形例、ならびに実施例に限定されるものではなく、本技術の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

[0199] 例えば、上述の実施形態およびその変形例、ならびに実施例において挙げた構成、方法、工程、形状、材料および数値等はあくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれと異なる構成、方法、工程、形状、材料および数値等を用いてもよい。また、化合物等の化学式は代表的なものであって、同じ化合物の一般名称であれば、記載された価数等に限定されない。

[0200] また、上述の実施形態およびその変形例、ならびに実施例の構成、方法、工程、形状、材料および数値等は、本技術の主旨を逸脱しない限り、互いに組み合わせることが可能である。

[0201] また、本技術は以下の構成を採用することもできる。

(1)

リチウム含有化合物を含む粒子と、
前記粒子の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層と
を備え、

昇温脱離ガス分析(T D S)にて検出される $m/z = 44$ のガス脱離挙動において、 250°C 以上 350°C 以下の温度領域に頂点を有するガス脱離ピークに帰属されるガス量が、正極活物質重量に対して $0.2\text{ wt}\%$ 以下である正極活物質。

(2)

前記被覆層の平均厚さは、 0.2 nm 以上 5 nm 以下の範囲内である(1

)に記載の正極活物質。

(3)

前記ガス量が、前記正極活物質の重量に対して0.05wt%以下である

(1)または(2)に記載の正極活物質。

(4)

前記被覆層は、堆積された単分子層により構成される(1)から(3)のいずれかに記載の正極活物質。

(5)

前記被覆層は、ALD膜である(1)から(4)のいずれかに記載の正極活物質。

(6)

前記被覆層は、金属酸化物を含む(1)から(5)のいずれかに記載の正極活物質。

(7)

前記金属酸化物は、アルミニウム(Al)、チタン(Ti)、ケイ素(Si)、バナジウム(V)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、マグネシウム(Mg)、ホウ素(B)、亜鉛(Zn)、タングステン(W)、スズ(Sn)、ハフニウム(Hf)、ランタン(La)、イットリウム(Y)、セリウム(Ce)、スカンジウム(Sc)、エルビウム(Er)、インジウム(In)、リチウム(Li)、バリウム(Ba)およびストロンチウム(Sr)からなる群のうちの少なくとも1種を含む(6)に記載の正極活物質。

(8)

前記被覆層は、ALD処理由来の有機物を含む(1)から(7)のいずれかに記載の正極活物質。

(9)

前記被覆層は、メチル基を含み、

前記ガス量が、前記正極活物質の重量に対して0.012wt%未満であ

る（１）から（８）のいずれかに記載の正極活物質。

（１０）

前記被覆層は、ブチル基を含み、

前記ガス量が、前記正極活物質の重量に対して０．０６７ｗｔ％未満である（１）から（８）のいずれかに記載の正極活物質。

（１１）

リチウム含有化合物を含む粒子の表面に被覆層を形成することにより被覆粒子を作製し、

前記被覆粒子を熱処理する

ことを含み、

前記被覆層の平均厚さは、０．２ｎｍ以上５ｎｍ以下の範囲内であり、

昇温脱離ガス分析（ＴＤＳ）にて検出される $m/z = 44$ のガス脱離挙動において、２５０℃以上３５０℃以下の温度領域に頂点を有するガス脱離ピークに帰属されるガス量が、正極活物質重量に対して０．２ｗｔ％以下である正極活物質の製造方法。

（１２）

（１）から（１０）のいずれかに記載の正極活物質を含む正極。

（１３）

正極と、負極と、電解質とを備え、

前記正極が、（１）から（１０）のいずれかに記載の正極活物質を含む電池。

（１４）

前記正極と前記負極と前記電解質とを収容するフィルム状の外装部材をさらに備える（１３）に記載の電池。

（１５）

満充電状態における前記正極の電位が４．５０Ｖ（ v_{sLi/Li^+} ）以上である（１３）または（１４）に記載の電池。

（１６）

(13) から (15) のいずれかに記載の電池と、
前記電池を制御する制御部と、
を備える電池パック。

(17)

(13) から (15) のいずれかに記載の電池を備え、
前記電池から電力の供給を受ける電子機器。

(18)

(13) から (15) のいずれかに記載の電池と、
前記電池から電力の供給を受けて車両の駆動力に変換する変換装置と、
前記電池に関する情報に基づいて車両制御に関する情報処理を行う制御装置と
を備える電動車両。

(19)

(13) から (15) のいずれかに記載の電池を備え、
前記電池に接続される電子機器に電力を供給する蓄電装置。

(20)

(13) から (15) のいずれかに記載の電池を備え、
前記電池から電力の供給を受ける電力システム。

符号の説明

- [0202] 1 表面被覆型の正極活物質粒子
 2 コア粒子
 3 被覆層
 4 開口部
 10 電池
 11 正極リード
 12 負極リード
 20 巻回電極体
 21 正極

- 2 1 A 正極集電体
- 2 1 B 正極活物質層
- 2 2 負極
- 2 2 A 負極集電体
- 2 2 B 負極活物質層
- 2 3 セパレータ
- 2 4 電解質層
- 3 0 外装部材
- 3 1 密着フィルム
- ML モノレイヤ（単分子層）

請求の範囲

- [請求項1] リチウム含有化合物を含む粒子と、
前記粒子の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層と
を備え、
昇温脱離ガス分析（TDS）にて検出される $m/z = 44$ のガス脱離挙動において、 250°C 以上 350°C 以下の温度領域に頂点を有するガス脱離ピークに帰属されるガス量が、正極活物質重量に対して $0.2\text{ wt}\%$ 以下である正極活物質。
- [請求項2] 前記被覆層の平均厚さは、 0.2 nm 以上 5 nm 以下の範囲内である請求項1に記載の正極活物質。
- [請求項3] 前記ガス量が、前記正極活物質の重量に対して $0.05\text{ wt}\%$ 以下である請求項1に記載の正極活物質。
- [請求項4] 前記被覆層は、堆積された単分子層により構成される請求項1に記載の正極活物質。
- [請求項5] 前記被覆層は、ALD膜である請求項1に記載の正極活物質。
- [請求項6] 前記被覆層は、金属酸化物を含む請求項1に記載の正極活物質。
- [請求項7] 前記金属酸化物は、アルミニウム（Al）、チタン（Ti）、ケイ素（Si）、バナジウム（V）、ジルコニウム（Zr）、ニオブ（Nb）、タンタル（Ta）、マグネシウム（Mg）、ホウ素（B）、亜鉛（Zn）、タングステン（W）、スズ（Sn）、ハフニウム（Hf）、ランタン（La）、イットリウム（Y）、セリウム（Ce）、スカンジウム（Sc）、エルビウム（Er）、インジウム（In）、リチウム（Li）、バリウム（Ba）およびストロンチウム（Sr）からなる群のうちの少なくとも1種を含む請求項6に記載の正極活物質。
- [請求項8] 前記被覆層は、ALD処理由来の有機物を含む請求項1に記載の正極活物質。
- [請求項9] 前記被覆層は、メチル基を含み、

前記ガス量が、前記正極活物質の重量に対して0.012wt%未満である請求項1に記載の正極活物質。

[請求項10] 前記被覆層は、ブチル基を含み、
前記ガス量が、前記正極活物質の重量に対して0.067wt%未満である請求項1に記載の正極活物質。

[請求項11] リチウム含有化合物を含む粒子の表面に被覆層を形成することにより被覆粒子を作製し、
前記被覆粒子を熱処理することを含み、
前記被覆層の平均厚さは、0.2nm以上5nm以下の範囲内であり、
昇温脱離ガス分析(TDS)にて検出される $m/z = 44$ のガス脱離挙動において、250℃以上350℃以下の温度領域に頂点を有するガス脱離ピークに帰属されるガス量が、正極活物質重量に対して0.2wt%以下である正極活物質の製造方法。

[請求項12] 請求項1に記載の正極活物質を含む正極。

[請求項13] 正極と、負極と、電解質とを備え、
前記正極が、請求項1に記載の正極活物質を含む電池。

[請求項14] 前記正極と前記負極と前記電解質とを収容するフィルム状の外装部材をさらに備える請求項13に記載の電池。

[請求項15] 満充電状態における前記正極の電位が4.50V(vsLi/Li⁺)以上である請求項13に記載の電池。

[請求項16] 請求項13に記載の電池と、
前記電池を制御する制御部と、
を備える電池パック。

[請求項17] 請求項13に記載の電池を備え、
前記電池から電力の供給を受ける電子機器。

[請求項18] 請求項13に記載の電池と、

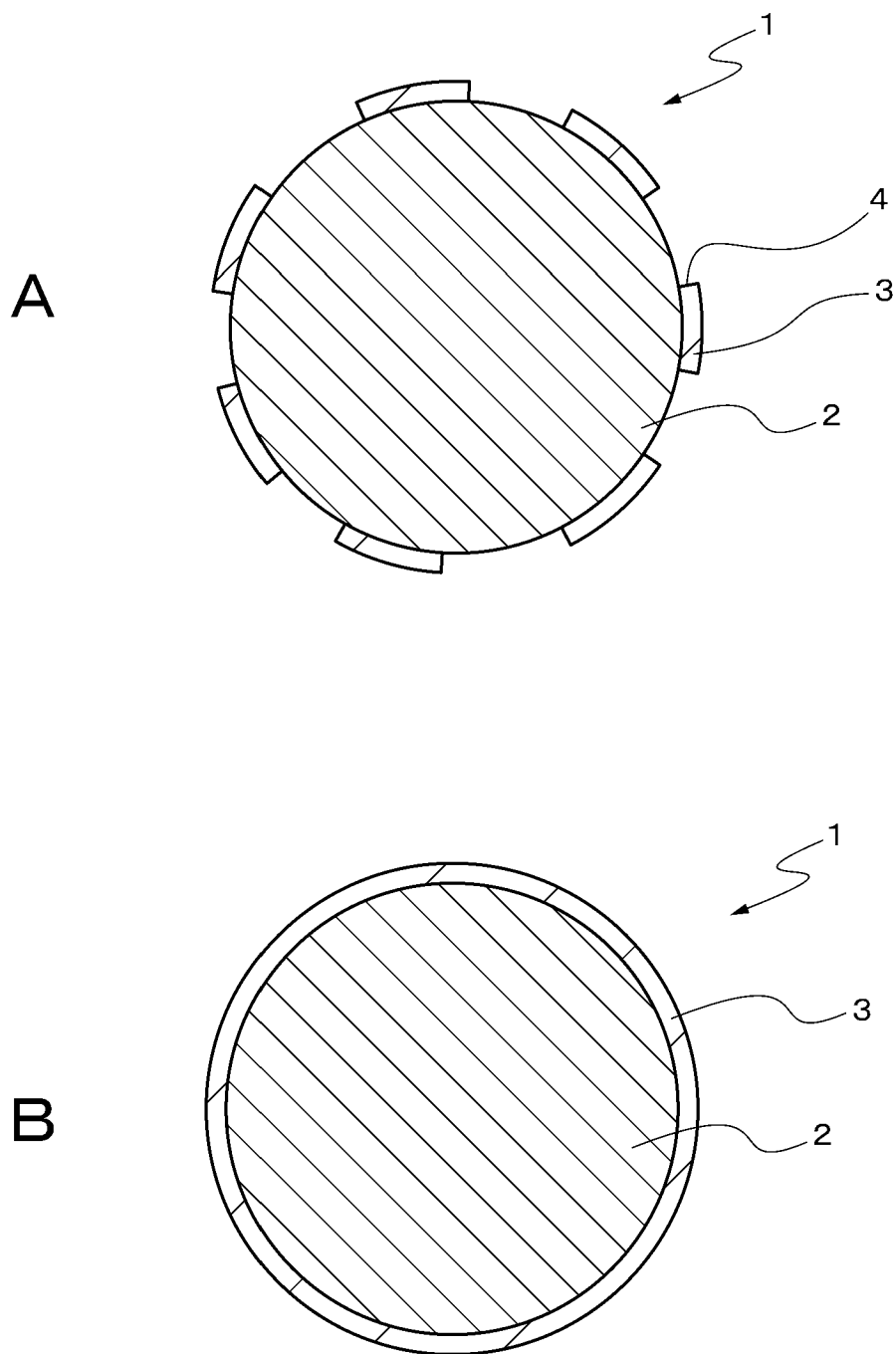
前記電池から電力の供給を受けて車両の駆動力に変換する変換装置と、

前記電池に関する情報に基づいて車両制御に関する情報処理を行う制御装置と

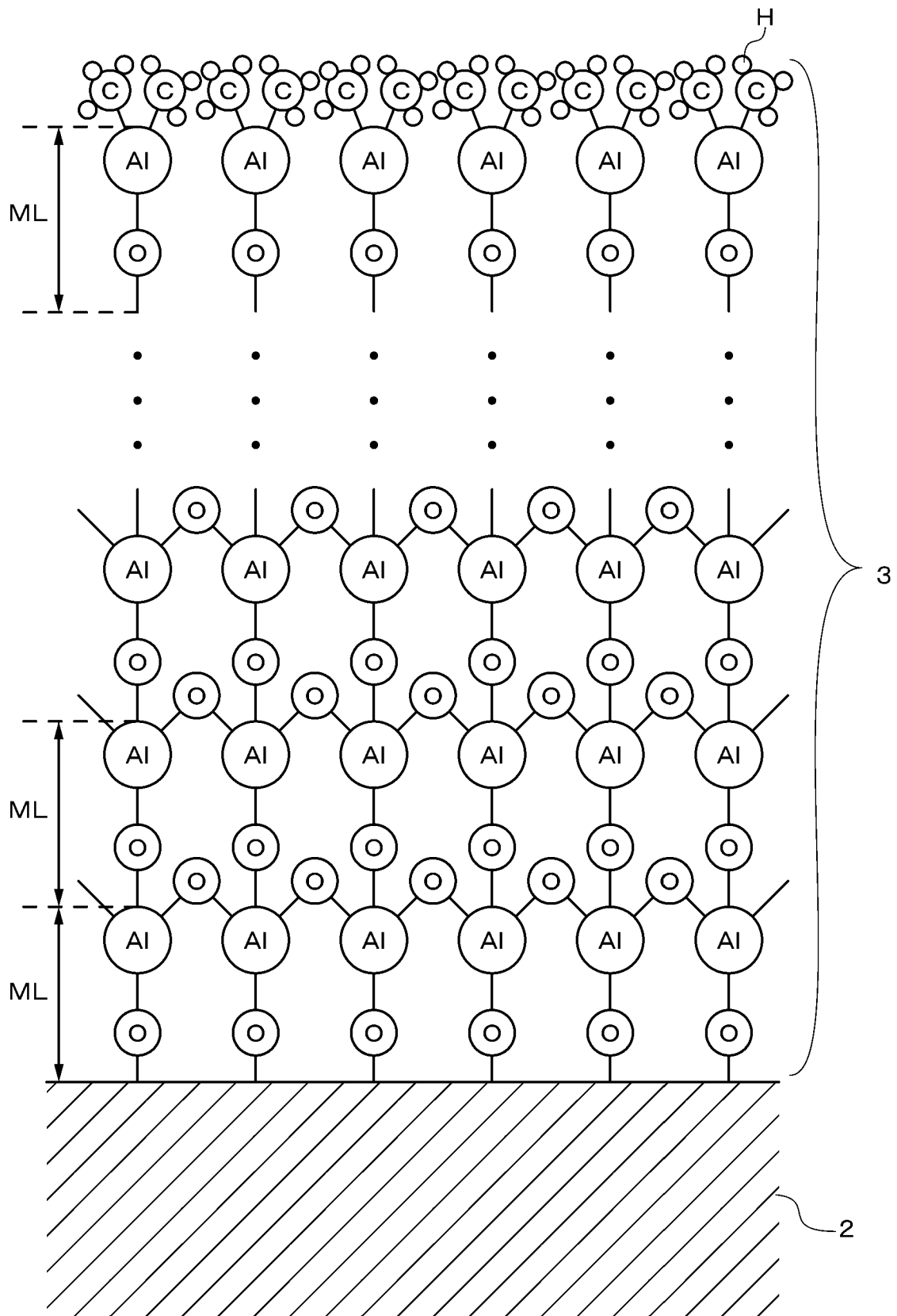
を備える電動車両。

- [請求項19] 請求項13に記載の電池を備え、
前記電池に接続される電子機器に電力を供給する蓄電装置。
- [請求項20] 請求項13に記載の電池を備え、
前記電池から電力の供給を受ける電力システム。

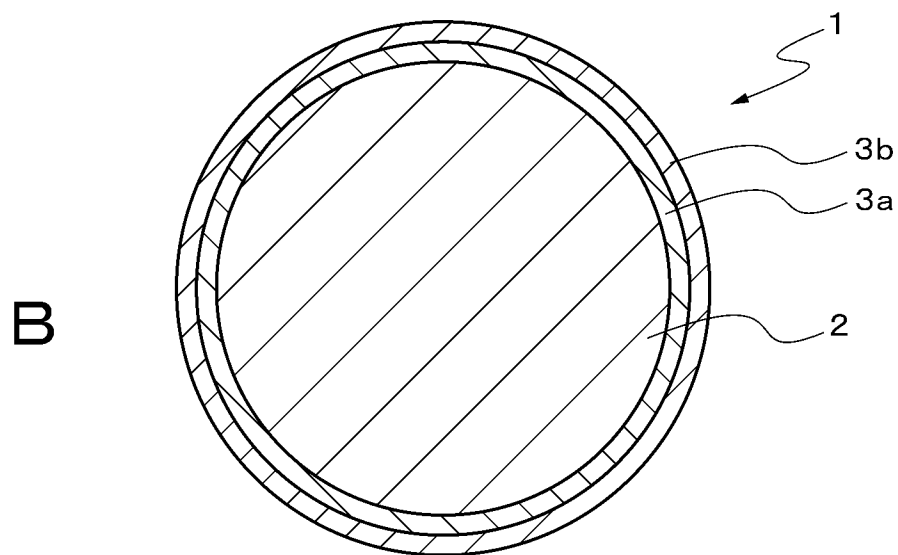
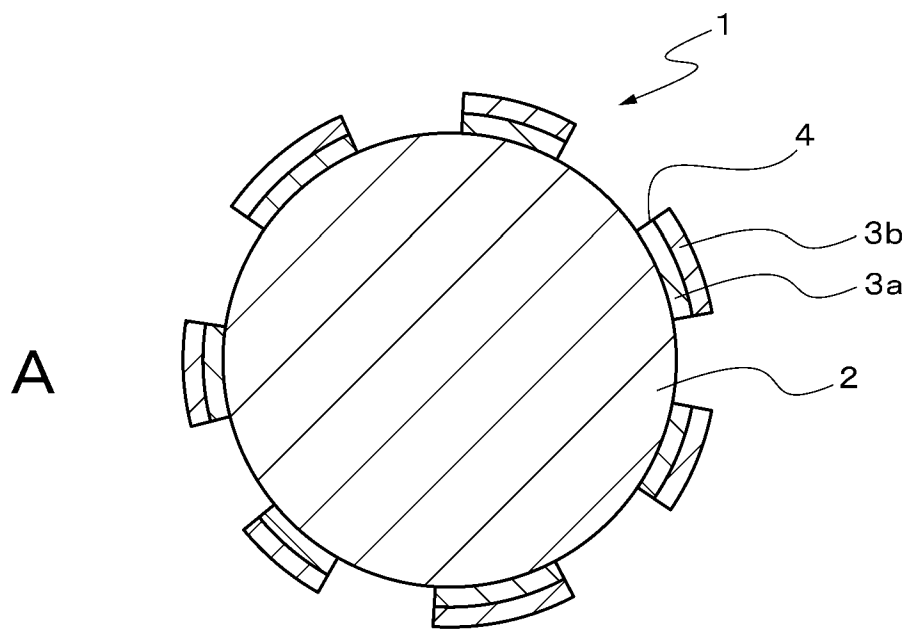
[図1]



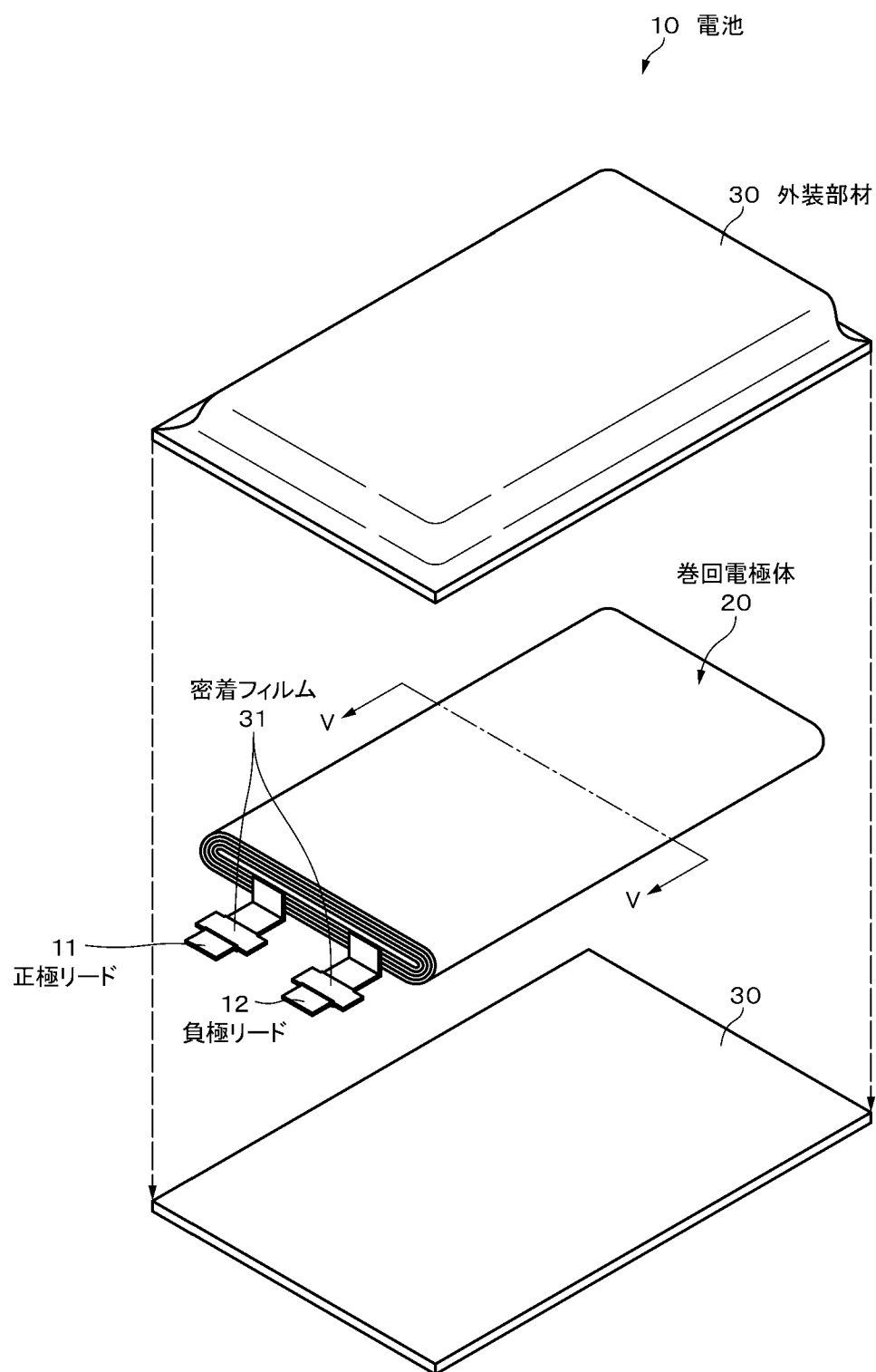
[図2]



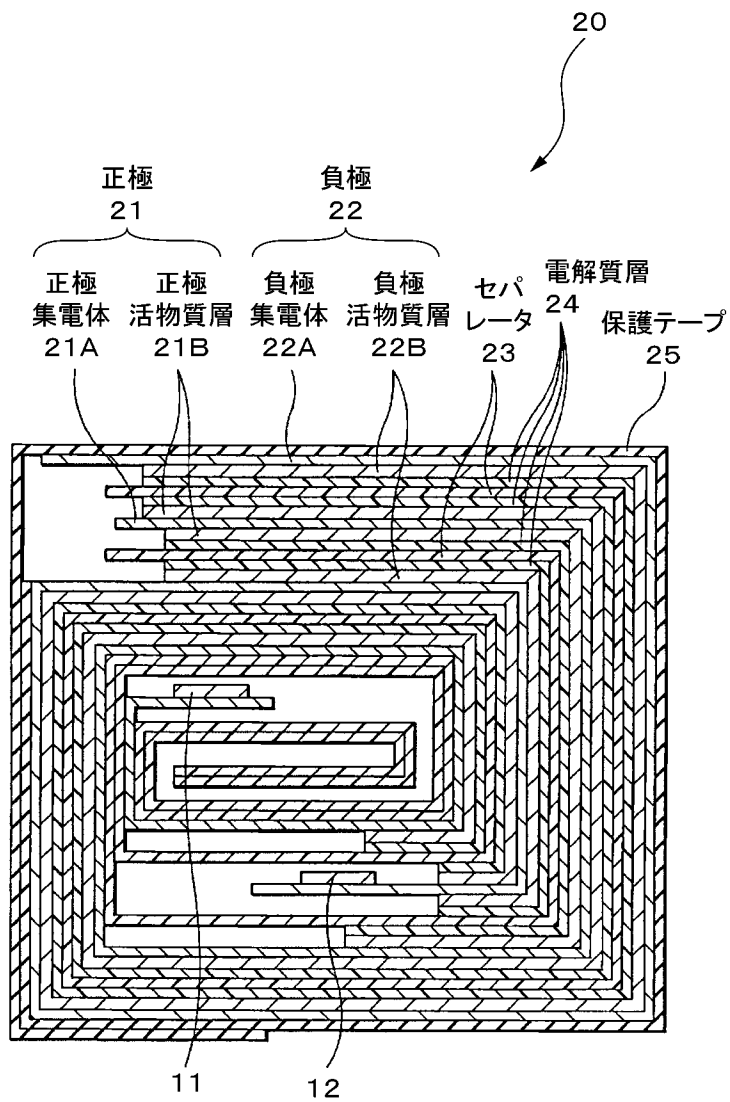
[図3]



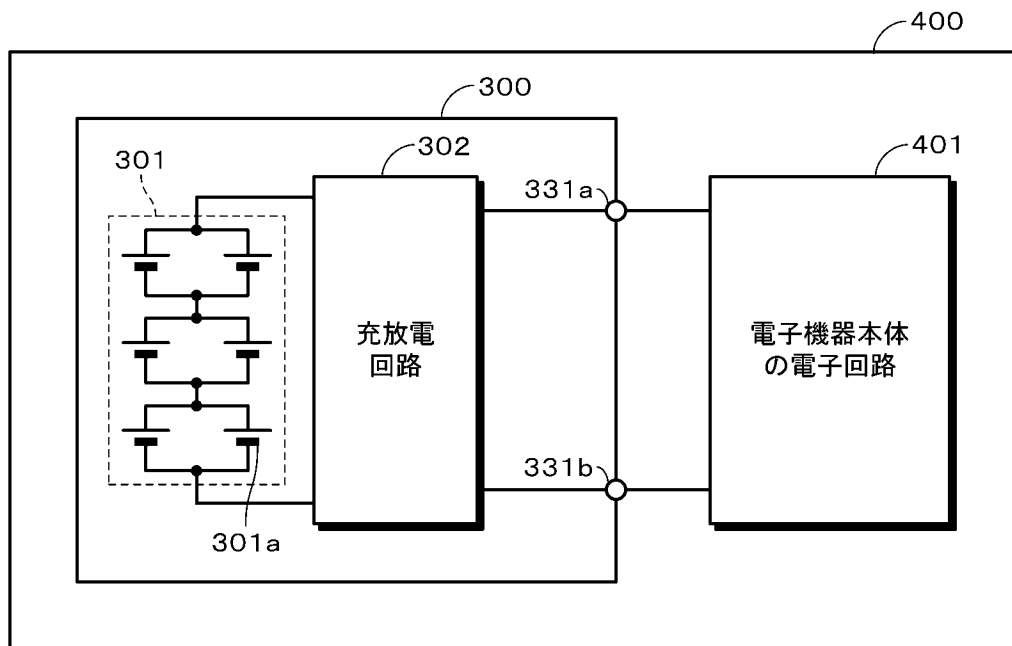
[図4]



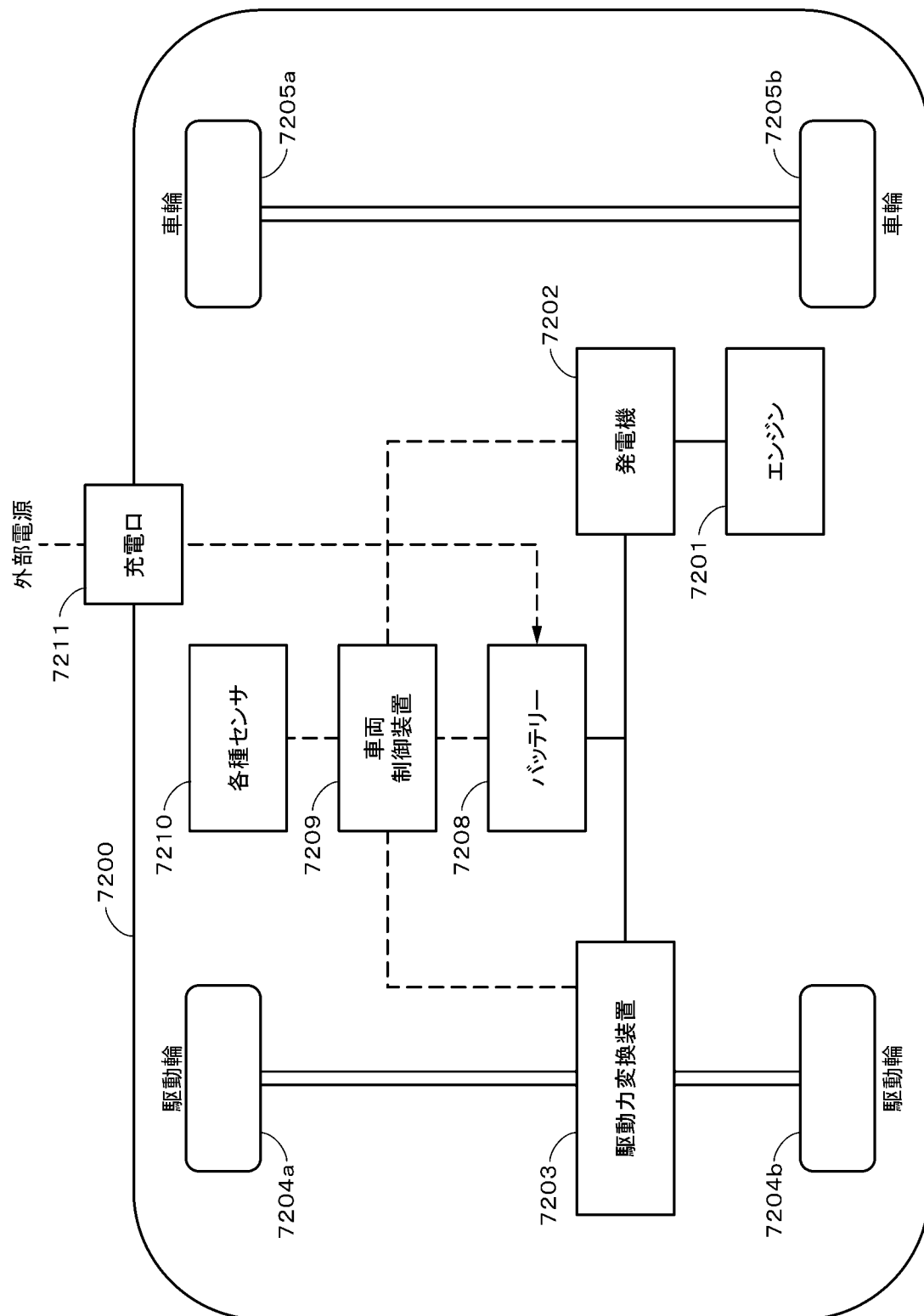
[図5]



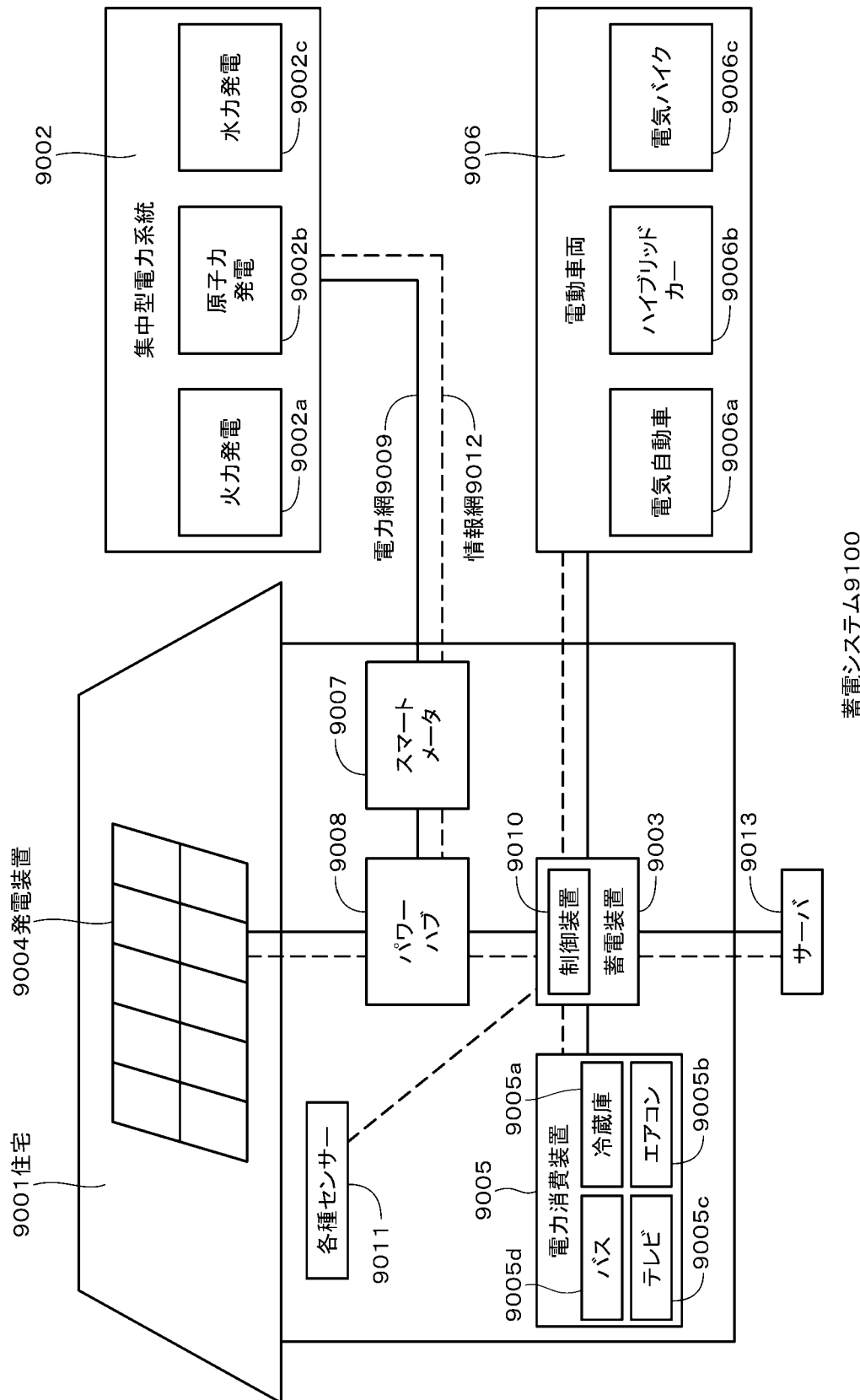
[図6]



[図7]

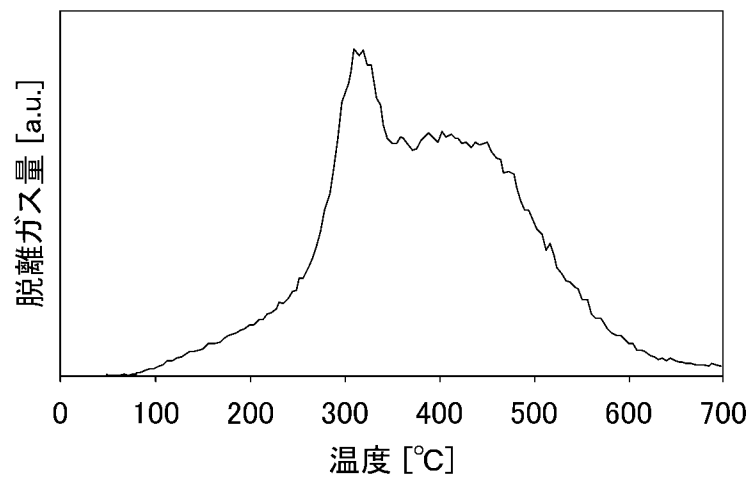


[図8]

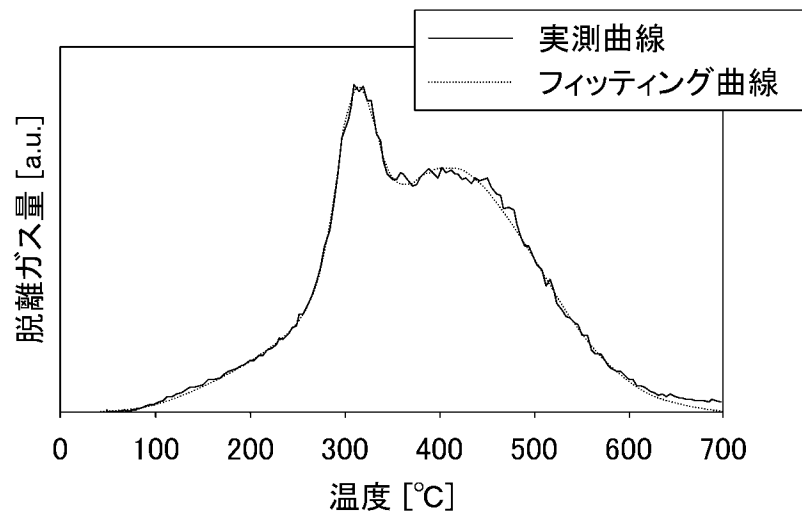


[図9]

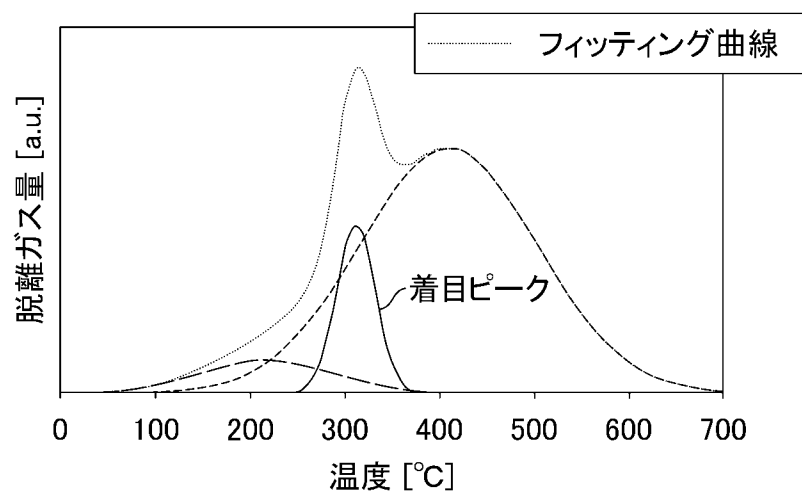
A



B

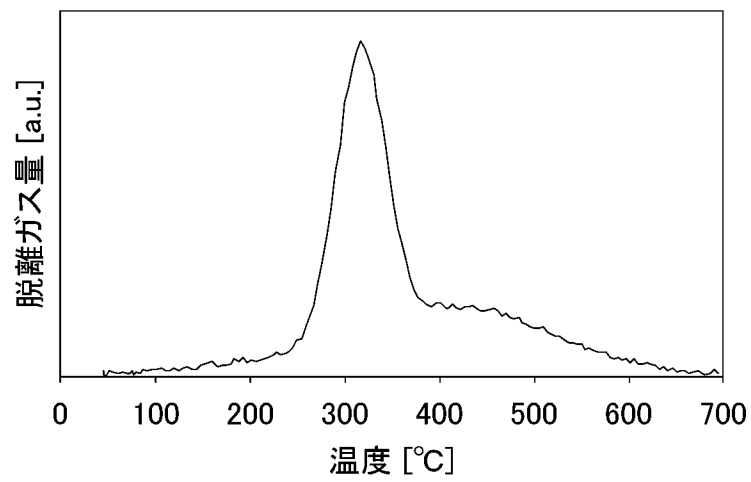


C

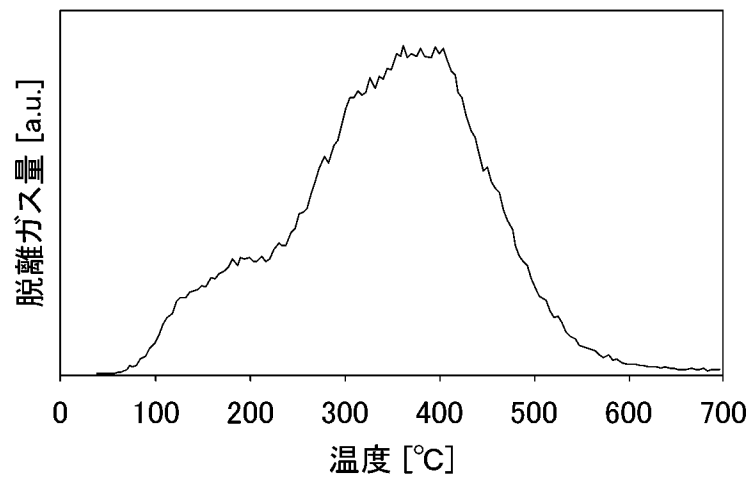


[図10]

A



B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/015243

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M4/36(2006.01) i, H01M4/525(2010.01) n

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)

Int.Cl. H01M4/36, H01M4/525, H01M4/505

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2014-116111 A (SONY CORP.) 26 June 2014, claims & US 2014/0162132 A1, claims & CN 103855379 A & KR 10-2014- 0073423 A	1-8, 12-20 1-20
X Y A	JP 2016-72071 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 09 May 2016, claims, paragraphs [0037], [0080] (Family: none)	1-3, 6-13 14-20 4-5

☒ 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
30 May 2018 (30.05.2018)

Date of mailing of the international search report
12 June 2018 (12.06.2018)

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/JP2018/015243

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2006-73482 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 16 March 2006, claims, paragraph [0090], examples & WO 2006/027925 A2, claims, column 26, line 27 to column 27, line 6, examples	1-3, 6-7, 12-14, 16-20 1-3, 6-7, 12-20 4-5, 8-11
X Y A	JP 2011-187193 A (HITACHI, LTD.) 22 September 2011, claims, examples & US 2011/0217574 A1, claims, examples & CN 102195027 A	1-3, 6-7, 11-13 1-3, 6-7, 11-20 4-5, 8-10
X Y	JP 2012-74240 A (DOWA HOLDINGS CO., LTD.) 12 April 2012, claims, paragraph [0036] & US 2013/0209890 A1, claims, paragraph [0063] & WO 2012/043321 A1 & EP 2623461 A1 & CN 103124695 A & KR 10-2013-0140684 A	1-3, 6-7, 11-13 4-5, 8-10, 14-20
Y	JP 2013-26199 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 04 February 2013, claims, paragraph [0025] & US 2014/0186709 A1, claims, paragraph [0050] & WO 2013/015007 A1 & CN 103636038 A & KR 10-2014-0039000 A	1-20
P, X	JP 2018-2581 A (DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD.) 11 November 2018, claims, paragraphs [0038]-[0039], examples & JP 2018-6341 A & WO 2018/003833 A1 & WO 2017/155070 A1	1-3, 6-7, 11-13
P, X	JP 2017-98196 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 01 June 2017, claims, paragraphs [0043]-[0044], [0054], [0084], examples (Family: none)	1-3, 6-7, 9-13

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, H01M4/525(2010.01)n

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, H01M4/525, H01M4/505

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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）

JSTPlus/ JST7580 (JDreamIII)

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 Y	JP 2014-116111 A（ソニー株式会社）2014.06.26, 特許請求の範囲 & US 2014/0162132 A1, Claims & CN 103855379 A & KR 10-2014-0073423 A	1-8, 12-20 1-20
X Y A	JP 2016-72071 A（住友金属鉱山株式会社）2016.05.09, 特許請求の範囲、[0037]、[0080]（ファミリーなし）	1-3, 6-13 14-20 4-5

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

30.05.2018

国際調査報告の発送日

12.06.2018

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）

立木 林

4 X

4660

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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
X	JP 2006-73482 A (日産自動車株式会社) 2006.03.16, 特許請求の範囲、[0090]、実施例	1-3, 6-7, 12-14, 16-20
Y	& WO 2006/027925 A2, Claims, Column26 line27-Column27 line6, Examples	1-3, 6-7, 12-20
A		4-5, 8-11
X	JP 2011-187193 A (株式会社日立製作所) 2011.09.22, 特許請求の範囲、実施例	1-3, 6-7, 11-13
Y	& US 2011/0217574 A1, Claims, Examples & CN 102195027 A	1-3, 6-7, 11-20
A		4-5, 8-10
X	JP 2012-74240 A (DOWAホールディングス株式会社) 2012.04.12, 特許請求の範囲、[0036]	1-3, 6-7, 11-13
Y	& US 2013/0209890 A1, Claims, [0063] & WO 2012/043321 A1 & EP 2623461 A1 & CN 103124695 A & KR 10-2013-0140684 A	4-5, 8-10, 14-20
Y	JP 2013-26199 A (住友金属株式会社) 2013.02.04, 特許請求の範囲、[0025] & US 2014/0186709 A1, Claims, [0050] & WO 2013/015007 A1 & CN 103636038 A & KR 10-2014-0039000 A	1-20
P, X	JP 2018-2581 A (DOWAエレクトロニクス株式会社) 2018.01.11, 特許請求の範囲、[0038]-[0039]、実施例 & JP 2018-6341 A & WO 2018/003833 A1 & WO 2017/155070 A1	1-3, 6-7, 11-13
P, X	JP 2017-98196 A (住友金属鉱山株式会社) 2017.06.01, 特許請求の範囲、[0043]-[0044]、[0054]、[0084]、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 6-7, 9-13