

(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
2024年12月26日(26.12.2024)



(10) 国際公開番号
WO 2024/262184 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01B 1/06 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/017533
- (22) 国際出願日: 2024年5月10日(10.05.2024)
- (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 2023-101895 2023年6月21日(21.06.2023) JP
- (71) 出願人: パナソニックホールディングス株式会社 (PANASONIC HOLDINGS CORPORATION) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP). トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 水野 敬太 (MIZUNO Keita). 上野 航輝 (UENO Koki). 伊東 裕介 (ITO Yusuke). 杉本 裕太 (SUGIMOTO Yuta). 橋本 和弥 (HASHIMOTO Kazuya). 佐々木 出 (SASAKI Izuru).
- (74) 代理人: 弁理士法人青藍国際特許事務所 (SEIRAN IP FIRM); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満四丁目3番25号 梅田プラザビル別館8階 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

(54) Title: ELECTRODE MATERIAL AND BATTERY

(54) 発明の名称: 電極材料、および、電池

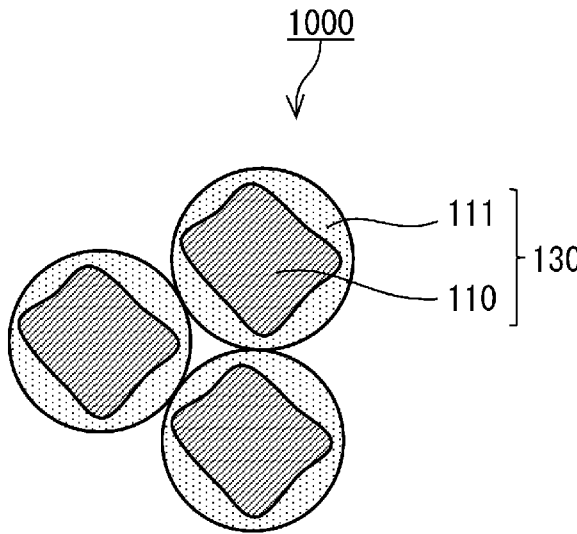


FIG. 1

(57) Abstract: An electrode material 1000 comprises a particle group of a coated active material 130. The coated active material 130 includes: an active material 110; and a coating layer 111 that covers at least a portion of the surface of the active material 110 and includes a first solid electrolyte. The electrode material 1000 satisfies at least one of (i) to (iii) below. (i) The thickness T_c of the coating layer, calculated by averaging the median values in a thickness distribution of the coating layers of a plurality of particles, is 1.0 to 100.0 nm. (ii) The thickness T_a of the coating layer, calculated by averaging the average values in a thickness distribution of the coating layers of a plurality of particles, is 9.0 to 100.0 nm. (iii) The thickness T_q of the coating layer, calculated by averaging the first quartiles in a thickness distribution of the

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

coating layers of a plurality of particles, is 2.5-50.0 nm.

(57) 要約: 電極材料 1 0 0 0 は、被覆活物質 1 3 0 の粒子群を含む。被覆活物質 1 3 0 は、活物質 1 1 0 と、活物質 1 1 0 の表面の少なくとも一部を被覆する、第 1 固体電解質を含む被覆層 1 1 1 とを含む。電極材料 1 0 0 0 は、下記 (i) から (iii) の少なくとも 1 つを満たす。(i) 複数の粒子の被覆層の厚み分布における中央値を平均することによって算出される被覆層の厚み T_c が 1.0 nm 以上 100.0 nm 以下である。(ii) 複数の粒子の被覆層の厚み分布における平均値を平均することによって算出される被覆層の厚み T_a が 9.0 nm 以上 100.0 nm 以下である。(iii) 複数の粒子の被覆層の厚み分布における第一四分位数を平均することによって算出される被覆層の厚み T_q が 2.5 nm 以上 50.0 nm 以下である。

明 細 書

発明の名称：電極材料、および、電池

技術分野

[0001] 本開示は、電極材料、および、電池に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1は、正極活物質と、Li、Ti、M1、およびFを含み、正極活物質の表面の少なくとも一部を被覆する第1固体電解質とを含む、正極材料を開示している。ここで、M1は、Ca、Mg、Al、Y、およびZrからなる群より選択される少なくとも1種である。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2021/187391号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 従来技術においては、電池の抵抗を低減することが求められている。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示の電極材料は、
被覆活物質の粒子群を含む電極材料であって、
前記被覆活物質の粒子は、活物質と、前記活物質の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層とを含み、
下記の要件(i)、(ii)、および(iii)からなる群より選択される少なくとも1つを満たす、電極材料。

(i) 複数の前記粒子の前記被覆層の厚み分布における中央値を平均することによって算出される前記被覆層の厚み T_c が1.0nm以上100.0nm以下である。

(ii) 複数の前記粒子の前記被覆層の厚み分布における平均値を平均することによって算出される前記被覆層の厚み T_a が9.0nm以上100.0

n m以下である。

(iii) 複数の前記粒子の前記被覆層の厚み分布における第一四分位数を平均することによって算出される前記被覆層の厚み T_q が 2.5 nm 以上 50.0 nm 以下である。

発明の効果

[0006] 本開示によれば、電池の抵抗を低減できる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図1は、実施の形態1における電極材料の概略構成を示す断面図である。

[図2]図2は、被覆層の厚みの測定位置を説明するための被覆活物質の断面図である。

[図3]図3は、実施の形態1における電極材料の別の概略構成を示す断面図である。

[図4]図4は、実施の形態2に係る電池の概略構成を示す断面図である。

[図5]図5は、実施例1に係る被覆活物質の1個の粒子について得られた厚みの測定結果を示すグラフである。

[図6]図6は、実施例1に係る被覆活物質の断面の電子顕微鏡像である。

[図7]図7は、比較例1に係る被覆活物質の断面の電子顕微鏡像である。

発明を実施するための形態

[0008] (本開示の基礎となった知見)

例えば、活物質と固体電解質とが接している場合、電池の充電中に固体電解質が酸化分解することがある。この傾向は、固体電解質が硫化物固体電解質のように酸化安定性に劣る場合に顕著である。この課題を解決するために、ハロゲン化物固体電解質のような酸化安定性に優れた被覆材料で活物質の表面を被覆することが行われる。

[0009] ここで、本発明者らは、被覆材料の組成が同一であっても、電池の抵抗に違いが生じることを発見した。本発明者らは、この違いが被覆層の厚みの分布に関係していることを見出し、本開示に想到した。

- [0010] 以下、本開示の実施形態が、図面を参照しながら説明される。本開示は、以下の実施形態に限定されない。
- [0011] 本明細書において、「平均値」は、算術平均を意味する。また、「平均する」は、「算術平均を計算する」ことを意味する。
- [0012] (実施の形態1)
- 図1は、実施の形態1における電極材料1000の概略構成を示す断面図である。電極材料1000は、被覆活物質130の粒子群を含む。被覆活物質130の粒子は、活物質110および被覆層111を含む。活物質110の形状は、例えば、粒子状である。被覆層111は、活物質110の表面の少なくとも一部を被覆している。
- [0013] 被覆層111は、第1固体電解質を含む層でありうる。活物質110の表面上に被覆層111が設けられている。被覆層111が第1固体電解質を含むことによって、被覆活物質130のイオン伝導抵抗を下げるができる。
- [0014] 第1固体電解質は、例えば、Li、M、およびFを含む。Mは、Li以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つの元素である。
- [0015] 「半金属元素」は、B、Si、Ge、As、Sb、およびTeを含む。
- [0016] 「金属元素」は、水素を除く周期表1族から12族に含まれる全ての元素、ならびに、B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S、およびSeを除く13族から16族に含まれる全ての元素を含む。すなわち、金属元素は、ハロゲン元素と無機化合物を形成した際にカチオンとなりうる元素群である。
- [0017] 第1固体電解質は、元素としてフッ素を含む固体電解質でありうる。フッ素を含む固体電解質は、フッ化物固体電解質とも称される。フッ化物固体電解質は、フッ素の高い電気陰性度に起因して優れた酸化耐性を有する。したがって、第1固体電解質で活物質110の表面を被覆することで、活物質110と接する他の固体電解質の酸化分解を抑制することができる。これによ

り、電池の抵抗を低減できる。

[0018] なお、本開示において、電池の抵抗は、次の方法によって測定される。電池の作製後、25℃の恒温槽に電池を静置し、充放電の処理を行う。その後、所望の充電電圧まで充電し、所望のレートで放電する。その後、所望の電流量で数秒間の定電流放電を行う。放電前の開回路電圧と放電終了時の電圧との差を放電電流量で除した値を抵抗値と定義する。

[0019] 被覆層111は、活物質110を一様に被覆していてもよい。

[0020] 被覆層111は、活物質110の表面の一部のみを被覆していてもよい。この場合、被覆層111によって被覆されていない部分を介して活物質110の粒子同士が直接に接触するので、活物質110の粒子間の電子伝導性が向上する。その結果、電池の高出力動作が可能となる。

[0021] 本実施の形態において、電極材料1000は、下記の要件(i)、(ii)、および(iii)からなる群より選択される少なくとも1つを満たす。

(i) 複数の前記粒子の前記被覆層の厚み分布における中央値を平均することによって算出される前記被覆層の厚み T_c が1.0nm以上100.0nm以下である。

(ii) 複数の前記粒子の前記被覆層の厚み分布における平均値を平均することによって算出される前記被覆層の厚み T_a が9.0nm以上100.0nm以下である。

(iii) 複数の前記粒子の前記被覆層の厚み分布における第一四分位数を平均することによって算出される前記被覆層の厚み T_q が2.5nm以上50.0nm以下である。

[0022] (i) について、まず、被覆活物質130の複数の粒子それぞれについて、厚み分布を得る。この厚み分布から中央値を算出する。被覆活物質130の複数の粒子それぞれについて算出された中央値の平均値を T_c と定義する。このとき、 T_c が1.0nm以上100.0nm以下である。

[0023] (ii) について、まず、被覆活物質130の複数の粒子それぞれについて、厚み分布を得る。この厚み分布から平均値を算出する。被覆活物質130

の複数の粒子それぞれについて算出された平均値の平均値を T_a と定義する。このとき、 T_a が 9.0 nm 以上 100.0 nm 以下である。

[0024] (iii) について、まず、被覆活物質 130 の複数の粒子それぞれについて、厚み分布を得る。この厚み分布から第一四分位数を算出する。被覆活物質 130 の複数の粒子それぞれについて算出された第一四分位数の平均値を T_q と定義する。このとき、 T_q が 2.5 nm 以上 50.0 nm 以下である。

[0025] 被覆層 111 の厚みは、例えば、以下の方法で測定できる。

[0026] 図 2 は、被覆層 111 の厚みの測定位置を説明するための被覆活物質 130 の断面図である。まず、被覆活物質 130 の粒子の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で撮影する。被覆活物質 130 の断面 SEM 像において、活物質 110 の重心 G を求める。次に、この重心 G を通り、かつ被覆活物質 130 の半径方向に延びる線分 R_a および R_b を定める。この線分 R_a と R_b とがなす中心角度 θ は、 1° である。そして、線分 R_a および R_b によって画された、被覆活物質 130 の領域 r を定める。この領域 r において、被覆層 111 の厚み R を測定する。

[0027] 上記測定を被覆活物質 130 の円周方向に繰り返して、各領域 r について厚み R を測定する。この結果、被覆活物質 130 の 1 個の粒子について 360 個の厚みの値が取得できる。

[0028] 次に、被覆活物質 130 の 1 個の粒子から得られた、被覆層 111 の 360 個の厚みの値、すなわち厚み分布から、中央値、平均値、および第一四分位数を算出する。

[0029] 次に、任意の複数の被覆活物質 130 の粒子それぞれについて、上記した方法によって、中央値、平均値、および第一四分位数を算出する。

[0030] 被覆活物質 130 の複数の粒子それぞれについて得られた中央値を平均することにより、 T_c を算出する。被覆活物質 130 の複数の粒子それぞれについて得られた平均値を平均することにより、 T_a を算出する。被覆活物質 130 の複数の粒子それぞれについて得られた第一四分位数を平均することにより、 T_q を算出する。

[0031] ここで、「任意の複数の被覆活物質粒子」の個数は、少なくとも4個以上である。「任意の複数の被覆活物質粒子」の個数は、10個以上であってもよく、50個以上であってもよい。「任意の複数の被覆活物質粒子」の個数は、1000個以下であってもよく、100個以下であってもよい。

[0032] 電極材料1000は、被覆活物質130を含み、被覆活物質130は、活物質110および被覆層111を備えている。被覆活物質130が被覆層111を有しているため、活物質110と他の材料とが直接接触しにくい。これにより、他の材料が酸化分解することを抑制できる。他の材料の例は、後述する第2固体電解質である。本実施形態では、電極材料1000は、上記した要件(i)、(ii)、および(iii)からなる群より選択される少なくとも1つを満たす。この場合、被覆層111の厚み分布が適切に調節されているため、活物質110と他の材料とが直接接触することを抑制できる。加えて、被覆層111の厚み分布が適切に調節されているため、被覆層111が抵抗となりにくく、電池の抵抗を低減できる。

[0033] T_c が100nm超、 T_a が100nm超、または T_q が50nm超を満たす場合、電池が顕著に高抵抗になりうるため、好適ではない。これは、主として以下の2つの理由による。まず、一般的に電子伝導度が低い被覆層が活物質の表面を厚く被覆している場合、電極反応に必要な電子が活物質に供給されにくくなり、電池が高抵抗になりうる。また、被覆層に含まれた第1固体電解質のイオン伝導度が低い場合、電極反応に必要なイオンが活物質に供給されにくくなり、電池が高抵抗になりうる。

[0034] T_c は、30.0nm以下であってもよく、27.3nm以下であってもよい。このような構成であれば、第1固体電解質のイオン伝導度が低い場合でも、電池の抵抗をより低減できる。

[0035] T_c は、10.0nm以上であってもよく、11.7nm以上であってもよい。この場合、被覆層111の厚みが十分に厚いため、他の材料の酸化分解を十分に抑制できる。この結果、電池の抵抗をより低減できる。

[0036] T_c は、11.8nm以上20.0nm以下であってもよく、11.8n

m以上14.9nm以下であってもよい。この場合、被覆層111の厚みの分布が適切に調節されているため、電池の抵抗をより低減できる。

[0037] T_a は、40.0nm以下であってもよく、38.8nm以下であってもよい。このような構成であれば、第1固体電解質のイオン伝導度が低い場合でも、電池の抵抗をより低減できる。

[0038] T_a は、20.0nm以上であってもよく、21.1nm以上であってもよい。この場合、被覆層111の厚みが十分に厚いため、他の材料の酸化分解を十分に抑制できる。この結果、電池の抵抗をより低減できる。

[0039] 被覆層111の厚みの変動係数CVは、70%以上237%未満であってもよい。このような構成であれば、被覆層111の厚みのばらつきを小さくできる。

[0040] 変動係数CVは、標準偏差を平均値で除した値を意味する。詳細には、まず、被覆活物質130の複数の粒子それぞれについて、厚み分布を得る。この厚み分布から平均値 X_a を算出する。加えて、この厚み分布から標準偏差 σ_a を算出する。平均値 X_a および標準偏差 σ_a から、 $CV_a = \sigma_a / X_a$ によって変動係数 CV_a を算出する。

[0041] 変動係数CVは、被覆活物質130の複数の粒子のそれぞれについて得られた変動係数 CV_a を平均した値を百分率で示した値である。

[0042] 変動係数CVは、80%以上であってもよい。変動係数CVは、230%以下であってもよく、210%以下であってもよく、199%以下であってもよく、150%以下であってもよい。このような構成であれば、被覆層111の厚みのばらつきをより小さくできる。

[0043] T_q は、10.0nm以下であってもよく、9.1nm以下であってもよい。このような構成であれば、第1固体電解質のイオン伝導度が低い場合でも、電池の抵抗をより低減できる。

[0044] 《活物質110》

活物質110は、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵および放出する特性を有する材料を含む。活物質110は、正極活物質または負極活

物質である。活物質 110 が正極活物質である場合、電極材料 1000 は、正極材料である。活物質 110 が負極活物質である場合、電極材料 1000 は、負極材料である。

[0045] 活物質 110 が正極活物質である場合、活物質 110 として、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属フッ化物、ポリアニオン材料、フッ素化ポリアニオン材料、遷移金属硫化物、遷移金属オキシ硫化物、遷移金属オキシ窒化物などが使用されうる。特に、活物質 110 として、リチウム含有遷移金属酸化物を用いた場合には、電池の製造コストを安くでき、平均放電電圧を高めることができる。リチウム含有遷移金属酸化物としては、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物 ($\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$)、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物 ($\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$)、リチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2) などが挙げられる。

[0046] 活物質 110 が負極活物質である場合、活物質 110 として、後述する材料を使用することができる。

[0047] 活物質 110 は、例えば、粒子の形状を有する。活物質 110 の粒子の形状は特に限定されない。活物質 110 の粒子の形状は、球状、楕円球状、鱗片状、または繊維状でありうる。

[0048] 活物質 110 のメジアン径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $100\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。活物質 110 のメジアン径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上の場合、被覆活物質 130 と他の固体電解質とが良好な分散状態を形成しうる。この結果、電池の充放電特性が向上する。活物質 110 のメジアン径が $100\ \mu\text{m}$ 以下の場合、活物質 110 の内部のリチウムの拡散速度が十分に確保される。このため、電池が高出力で動作しうる。

[0049] 本明細書において、「メジアン径」は、体積基準の粒度分布における累積体積が 50% に等しい場合の粒径を意味する。体積基準の粒度分布は、例えば、レーザー回折式測定装置または画像解析装置により測定される。

[0050] 《被覆層 111》

被覆層 111 は、第 1 固体電解質を含むことができる。第 1 固体電解質は

、イオン伝導性を有する。イオン伝導性は、典型的には、リチウムイオン伝導性である。被覆層111は、第1固体電解質を主成分として含んでいてもよく、第1固体電解質のみを含んでいてもよい。ここで、「主成分」とは、質量比で最も多く含まれる成分を意味する。「第1固体電解質のみを含む」とは、不可避の不純物を除き、第1固体電解質以外の材料が意図的に添加されていないことを意味する。例えば、第1固体電解質の原料、第1固体電解質を作製する際に生じる副生成物などは、不可避の不純物に含まれる。被覆層111の全体の質量に対する不可避の不純物の質量比率は、5%以下であってもよく、3%以下であってもよく、1%以下であってもよく、0.5%以下であってもよい。

[0051] 第1固体電解質は、Li、M、およびFを含む材料であってもよい。Mは、Li以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つである。このような材料は、酸化耐性に優れる。そのため、第1固体電解質の被覆層111を有する被覆活物質130は、電池の充放電効率、および熱的安定性を向上させる。

[0052] 第1固体電解質は、Li、M1、M2、およびFを含んでいてもよい。ここで、M1は、Ti、およびZrからなる群より選択される少なくとも1つであり、M2は、Al、Y、Mg、およびCaからなる群より選択される少なくとも1つである。このような組成を有する場合、第1固体電解質は高いイオン伝導度を示す。ここで、高いリチウムイオン伝導度とは、例えば $1.0 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 以上である。すなわち、第1固体電解質は、例えば $1.0 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 以上のリチウムイオン伝導度を有する。M1が、Ti、およびZrからなる群より選択される少なくとも1つであり、M2が、Al、Y、Mg、およびCaからなる群より選択される少なくとも1つである場合、第1固体電解質は結晶格子内にリチウムイオン伝導に好適なカチオン骨格構造を形成する。したがって、第1固体電解質は高いリチウムイオン伝導度を示す。

[0053] 第1固体電解質のイオン伝導度をさらに高めるために、M2がAlであっ

てもよい。

[0054] 第1固体電解質のイオン伝導度をさらに高めるために、M1がTiであってもよい。

[0055] 第1固体電解質のイオン伝導度をさらに高めるために、M2がAlであり、かつ、M1がTiであってもよい。

[0056] 第1固体電解質は、実質的に、Li、Ti、Al、およびFからなってもよい。ここで、「第1固体電解質は、実質的に、Li、Ti、Al、およびFからなる」とは、第1固体電解質を構成する全元素の物質量の合計に対する、Li、Ti、Al、およびFの物質量の合計のモル比（すなわち、モル分率）が、90%以上であることを意味する。一例として、当該モル比（すなわち、モル分率）は、95%以上であってもよい。第1固体電解質は、Li、Ti、Al、およびFのみからなってもよい。

[0057] 第1固体電解質の組成は、以下の組成式(1)により表されてもよい。

[0058]
$$\text{Li}_{6-(4-x-4y+my)b} (\text{Ti}_{1-x-y} \text{Al}_x \text{M}_3)_y \text{F}_{6-2z} \text{O}_z \cdots (1)$$

[0059] 組成式(1)において、M3はZr、Ni、Fe、およびCrからなる群より選択される少なくとも1つであり、mはM3の価数であり、 $0.1 < x < 0.9$ 、 $0 \leq y < 0.1$ 、 $0 \leq z < 0.1$ 、および、 $0.8 < b \leq 1.2$ が充足される。このような組成を有する第1固体電解質は、より高いイオン伝導度を有し、かつ、工業的に生産性の高い方法で作製することができる。

[0060] 組成式(1)において、 $0.1 < x < 0.9$ 、 $y = 0$ 、 $z = 0$ 、および、 $0.8 < b \leq 1.2$ が充足されてもよい。この場合、第1固体電解質はより高いイオン伝導度を有する。

[0061] 組成式(1)において、 $0.1 \leq x \leq 0.7$ が充足されてもよい。

[0062] 組成式(1)におけるxの範囲の上限値および下限値は、0.1、0.3、0.4、0.5、0.6、0.65、0.67、0.7、0.8、および0.9の数値から選ばれる任意の組み合わせによって規定されうる。

[0063] 組成式(1)におけるbの範囲の上限値および下限値は、0.8、0.9

、0.94、1.0、1.06、1.1、および1.2の数値から選ばれる任意の組み合わせによって規定されうる。

[0064] 第1固体電解質は、結晶質であってもよく、非晶質であってもよい。

[0065] 第1固体電解質の形状は、限定されない。第1固体電解質の形状は、例えば、針状、球状、または楕円球状である。第1固体電解質の形状は、粒子状であってもよい。

[0066] 第1固体電解質の形状が、例えば、粒子状（例えば、球状）である場合、第1固体電解質は、0.01 μm 以上かつ100 μm 以下のメジアン径を有していてもよい。

[0067] 《第1固体電解質の製造方法》

実施の形態1による第1固体電解質は、例えば、下記の方法により、製造されうる。

[0068] 目的とする組成を有するように、2種以上の原料粉が混合される。

[0069] 一例として、目的とされる組成が $\text{Li}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{F}_6$ であると仮定する。この場合、 LiF 、 TiF_4 、および AlF_3 の原料粉が、概ね $\text{LiF}:\text{TiF}_4:\text{AlF}_3=2.7:0.3:0.7$ のモル比となるように混合される。原料粉は、合成プロセスにおいて生じ得る組成変化を相殺するように予め調整されたモル比で混合されてもよい。

[0070] 原料粉を遊星型ボールミルのような混合装置内でメカノケミカル的に互いに反応させて、反応物を得る。すなわち、メカノケミカルミリングの方法を用いて原料粉を混合および反応させる。このようにして得られた反応物は、さらに不活性ガス雰囲気中や真空中で焼成されてもよい。

[0071] あるいは、原料粉の混合物を不活性ガス雰囲気中で焼成して互いに反応させ、反応物を得てもよい。不活性ガスの例は、ヘリウム、窒素、またはアルゴンである。焼成は、真空中で行われてもよい。焼成工程においては、原料粉の混合物が容器（例えば、るつぼ、密閉容器、および真空封管）に入れられて、加熱炉内で焼成されてもよい。

[0072] これらの方法により、実施の形態1による第1固体電解質が得られる。

[0073] 固体電解質の組成は、例えば、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法、またはイオンクロマトグラフィー法により決定されうる。

[0074] 《被覆活物質の製造方法》

第1固体電解質で活物質110を被覆する場合、この被覆活物質は、例えば、下記の方法により製造されうる。

[0075] 所定の質量比率で活物質110の粉末と第1固体電解質の粉末とを用意する。例えば、活物質110として $Li(Ni, Co, Al)O_2$ の粉末、第1固体電解質として $Li_{2.7}Al_{0.7}Ti_{0.3}F_6$ の粉末を用意する。これら2種の材料を同一の反応容器に投入し、回転するブレードを利用し2種の材料にせん断力を加える。もしくは、ジェット気流により2種の材料を衝突させてもよい。機械的エネルギーを付与することにより、活物質110の表面の少なくとも一部に、第1固体電解質を被覆し、被覆活物質を得ることができる。

[0076] 活物質110の粉末、および第1固体電解質の粉末の混合物に機械的エネルギーを付与する前に、混合物をミリング処理してもよい。ミリング処理には、ボールミルなどの混合装置を用いることができる。材料の副反応を抑制するために、ミリング処理を乾燥雰囲気や不活性雰囲気下で行ってもよい。

[0077] 被覆活物質は、乾式粒子複合法法によって製造されてもよい。乾式粒子複合法による処理は、衝撃、圧縮、およびせん断からなる群より選択される少なくとも1つの機械的エネルギーを活物質110、および第1固体電解質に付与することを含む。活物質110と第1固体電解質とは、適切な比率で混合される。

[0078] 被覆活物質の製造で使用される装置は、限定されず、活物質110と第1固体電解質との混合物に、衝撃、圧縮、せん断などの機械的エネルギーを付与できる装置でありうる。機械的エネルギーを付与できる装置として、ボールミル、ジェットミル、「メカノフュージョン」（ホソカワミクロン社製）、「ノビルタ」（ホソカワミクロン社製）などの圧縮せん断式加工装置（粒子複合法装置）、「バランスグラン」（フロイント・ターボ社製）などの高速混合造粒機、「ハイブリダイゼーションシステム（高速気流中衝撃装置）」

」(奈良機械製作所社製)などが挙げられる。

[0079] 「メカノフュージョン」は、複数の異なる素材粒子に強い機械的エネルギーを加えることによる乾式機械的複合化技術を用いた粒子複合化装置である。メカノフュージョンにおいては、回転する容器とプレスヘッド間に投入された粉体原料に、圧縮、せん断、摩擦などの機械的エネルギーが付与されることにより、粒子の複合化が起きる。

[0080] 「ノビルタ」は、ナノ粒子を素材原料として複合化を行うために、粒子複合化技術を発展させた乾式機械的複合化技術を用いた粒子複合化装置である。ノビルタは、複数の原料粉末に、衝撃、圧縮、およびせん断の機械的エネルギーを付与することによって、複合粒子を製造する。

[0081] 「ノビルタ」では、水平円筒状の混合容器内で、混合容器の内壁との間に所定の間隙を有するように配置されたローターが高速回転し、原料粉末に対して、間隙を強制的に通過させる処理が複数回繰り返される。これにより、混合物に衝撃、圧縮、およびせん断の力を作用させて、活物質110と第1固体電解質との複合粒子を作製することができる。ローターの回転速度、処理時間、仕込み量などの条件を適宜調節することができる。

[0082] 「バランスگران」は、粉体を外周から内周に向かって渦巻状に攪拌し、対流を促すチョッパーを有するとともに、このチョッパーと逆回転するアジテータースクレーパーを備えている。それらの作用により、混合物を均一に分散させて複合粒子を作製することができる。

[0083] 「ハイブリダイゼーションシステム」では、高速気流中に原料粉末を分散させながら、衝撃を主体とする力を作用させる。これにより、活物質110と第1固体電解質との複合粒子を作製する。

[0084] ただし、上記の装置による処理は、必須ではない。被覆活物質130は、乳鉢、ミキサーなどを用いて活物質110と第1固体電解質とを混合することによって製造されてもよい。スプレー法、スプレードライコート法、電析法、浸漬法、分散機を用いた機械混合法などの各種方法によって、活物質110の表面に第1固体電解質を堆積させてもよい。

[0085] T_c 、 T_a 、および T_q は、被覆活物質130を製造するときの、活物質110と第1固体電解質と混合比率を適切に調節することによって、所望の範囲に調節できる。また、 T_c 、 T_a 、および T_q は、衝撃、圧縮、せん断などの機械的エネルギーを適切に調節することによって、所望の範囲に調節できる。

[0086] 図3は、実施の形態1における電極材料1100の別の概略構成を示す断面図である。電極材料1100は、被覆活物質130の粒子群および第2固体電解質150を含む。本実施の形態の電極材料1100は、電池の抵抗の低減に適している。

[0087] 被覆活物質130に含まれた活物質110は、被覆層111によって第2固体電解質150から隔てられている。活物質110は、第2固体電解質150に直接接触していなくてもよい。被覆層111がイオン伝導性を有するためである。

[0088] 第2固体電解質150は、第1固体電解質とは異なる組成を有する固体電解質であってもよい。すなわち、第1固体電解質と第2固体電解質150とは異なる材料であってもよい。このような構成であれば、電極材料1100は被覆活物質130を含むので、電池の抵抗の増加の抑制に適している。

[0089] 《第2固体電解質》

第2固体電解質150は、ハロゲン化物固体電解質、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、高分子固体電解質、および錯体水素化物固体電解質からなる群より選択される少なくとも1つを含んでいてもよい。

[0090] 第2固体電解質150がハロゲン化物固体電解質であるとき、ハロゲン化物固体電解質としては、例えば、 Li_3REX_6 、 $Li_3(Al, Ga, In)X_6$ 、 Li_2MgX_4 、 Li_2FeX_4 、 $Li(Al, Ga, In)X_4$ 、 LiI 、などが用いられうる。ここで、 X は Cl 、 Br 、および I からなる群より選択される少なくとも1つであり、 RE は希土類元素からなる群より選択される少なくとも1つである。

[0091] 第2固体電解質150が酸化物固体電解質であるとき、酸化物固体電解質

としては、例えば、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ およびその元素置換体を代表とするNASICON型固体電解質、 $(\text{LaLi})\text{TiO}_3$ 系のペロブスカイト型固体電解質、 $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 Li_4SiO_4 、 LiGeO_4 およびその元素置換体を代表とするLISICON型固体電解質、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ およびその元素置換体を代表とするガーネット型固体電解質、 Li_3N およびそのH置換体、 Li_3PO_4 およびそのN置換体、ならびに、 LiBO_2 、 Li_3BO_3 などのLi-B-O化合物をベース材料に、 Li_2SO_4 、 Li_2CO_3 などの材料が添加されたガラス、ガラスセラミックスなどが用いられうる。

[0092] 第2固体電解質150が高分子固体電解質であるとき、高分子固体電解質としては、例えば、高分子化合物と、リチウム塩との化合物が用いられうる。高分子化合物はエチレンオキシド構造を有していてもよい。エチレンオキシド構造を有することで、高分子化合物はリチウム塩を多く含有することができる。このため、イオン導電率をより高めることができる。リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、などが使用されうる。リチウム塩として、これらから選択される1種のリチウム塩が単独で使用されてもよいし、これらから選択される2種以上のリチウム塩の混合物が使用されてもよい。

[0093] 第2固体電解質150が錯体水素化物固体電解質であるとき、錯体水素化物固体電解質としては、例えば、 $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ 、 $\text{LiBH}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ などが用いられうる。

[0094] 第2固体電解質150は、LiおよびSを含んでいてもよい。言い換えれば、第2固体電解質150は、硫化物固体電解質を含んでいてもよい。硫化物固体電解質は、高いイオン伝導度を有し、電池の充放電効率を向上させる。一方、硫化物固体電解質は、酸化耐性に劣ることがある。第2固体電解質150として硫化物固体電解質が電池に含まれている場合、本開示の技術を適用することによって高い効果が得られる。

[0095] 第2固体電解質150が硫化物固体電解質であるとき、硫化物固体電解質

としては、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ などが用いられる。これらに、 LiX 、 Li_2O 、 MO_q 、 Li_pMO_q などが添加されてもよい。「 LiX 」における元素Xは、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1種の元素である。「 MO_q 」および「 Li_pMO_q 」における元素Mは、P、Si、Ge、B、Al、Ga、In、Fe、およびZnからなる群より選択される少なくとも1種の元素である。「 MO_q 」および「 Li_pMO_q 」におけるpおよびqは、それぞれ独立な自然数である。

[0096] 第2固体電解質150は、固体電解質として挙げられた材料から選択される2種以上を含んでいてもよい。第2固体電解質150は、例えば、ハロゲン化物固体電解質と硫化物固体電解質とを含んでいてもよい。

[0097] 第2固体電解質150は、固体電解質を合成する際に用いられる出発原料、副生成物、分解生成物などの不可避の不純物を含んでいてもよい。

[0098] 第2固体電解質の形状は特に限定されず、針状、球状、楕円球状などであってもよい。第2固体電解質150の形状は、粒子状であってもよい。

[0099] 第2固体電解質150の形状が、例えば、粒子状（例えば、球状）である場合、当該固体電解質は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $100\ \mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有していてもよい。この範囲のメジアン径を有する場合、電極材料1100において、被覆活物質130と第2固体電解質150の分散状態が良好になる。

[0100] 本実施の形態において、第2固体電解質150のメジアン径は $10\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。この場合、電極材料1100において、被覆活物質130と第2固体電解質150の分散状態がより良好になる。

[0101] 本実施の形態において、第2固体電解質150のメジアン径は、被覆活物質130のメジアン径よりも小さくてもよい。この場合、電極材料1100において、被覆活物質130と第2固体電解質150の分散状態がより良好になる。

[0102] 電極材料1100において、第2固体電解質150と被覆活物質130と

は、互いに接触していてもよい。このとき、被覆層 111 と第 2 固体電解質 150 とは、互いに接触する。

[0103] 電極材料 1100 は、複数の第 2 固体電解質 150 の粒子と、複数の被覆活物質 130 の粒子と、を含んでいてもよい。つまり、電極材料 1100 は、被覆活物質 130 の粉末、および第 2 固体電解質 150 の粉末の混合粉でありうる。

[0104] 電極材料 1100 において、第 2 固体電解質 150 の含有量と被覆活物質 130 の含有量とは、互いに、同じであってもよいし、異なってもよい。

[0105] 《その他の材料》

電極材料 1000 または電極材料 1100 には、粒子同士の密着性を向上する目的で、結着剤が含まれていてもよい。結着剤は、電極を構成する材料の結着性を向上するために用いられる。結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロースなどが挙げられる。また、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ブタジエン、スチレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸エステル、アクリル酸、およびヘキサジエンからなる群より選択される 2 種以上のモノマーの共重合体も使

用されうる。これらから選ばれる1種が単独で使用されてもよく、2種以上が組み合わされて使用されてもよい。

[0106] 結着性に優れるという理由から、結着剤は、エラストマーであってもよい。エラストマーは、ゴム弾性を有するポリマーである。結着剤として用いられるエラストマーは、熱可塑性エラストマーであってもよく、熱硬化性エラストマーであってもよい。結着剤は、熱可塑性エラストマーを含んでいてもよい。熱可塑性エラストマーとして、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン (SEBS)、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン (SEPS)、スチレン-エチレン-エチレン-プロピレン-スチレン (SEEPS)、ブチレンゴム (BR)、イソプレングム (IR)、クロロプレングム (CR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム (NBR)、スチレン-ブチレンゴム (SBR)、スチレン-ブタジエン-スチレン (SBS)、スチレン-イソプレレン-スチレン (SIS)、水素化イソプレングム (HIR)、水素化ブチルゴム (HIR)、水素化ニトリルゴム (HNBR)、水素化スチレン-ブチレンゴム (HSBR)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) などが挙げられる。これらから選ばれる1種が単独で使用されてもよく、2種以上が組み合わされて使用されてもよい。

[0107] 電極材料1000または電極材料1100は、電子伝導性を高める目的で導電助剤を含んでいてもよい。導電助剤としては、例えば、天然黒鉛または人造黒鉛のグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウムなどの金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子化合物などが使用されうる。炭素導電助剤を用いた場合、低コスト化を図ることができる。

[0108] 上記の導電助剤は、被覆層111に含まれていてもよい。

[0109] 《電極材料の製造方法》

電極材料 1100 は、被覆活物質 130 の粒子群と第 2 固体電解質 150 とを混合することによって得られる。被覆活物質 130 の粒子群と第 2 固体電解質 150 とを混合する方法は、限定されない。乳鉢などの器具を用いて被覆活物質 130 の粒子群と第 2 固体電解質 150 とを混合してもよく、ボールミルなどの混合装置を用いて被覆活物質 130 の粒子群と第 2 固体電解質 150 とを混合してもよい。

[0110] (実施の形態 2)

以下、実施の形態 2 が説明される。実施の形態 1 と重複する説明は、適宜、省略される。

[0111] 実施の形態 2 における電池は、第 1 電極、セパレータ部、および第 2 電極を備える。セパレータ部は、第 1 電極および第 2 電極の間に位置する。第 1 電極は、実施の形態 1 における電極材料 1000 を含む。第 1 電極は、電極材料 1100 を含んでいてもよい。このような構成によれば、電池の抵抗の増加が抑制されるので、電池の耐久性が向上する。

[0112] 第 1 電極は、第 2 電極の反対の極性を有する電極である。第 1 電極が正極である場合、第 2 電極は負極である。第 1 電極が負極である場合、第 2 電極は正極である。

[0113] セパレータ部は、固体電解質を含む電解質層であってもよく、電解液が含浸されたセパレータであってもよい。

[0114] 図 4 は、実施の形態 2 に係る電池 2000 の概略構成を示す断面図である。電池 2000 は、正極 201、電解質層 202、および負極 203 を含む。電解質層 202 は、正極 201 と負極 203 との間に配置されている。電池 2000 において、セパレータ部は電解質層 32 である。正極 201 は、実施の形態 1 で説明した電極材料 1000 を含む。正極 201 は、電極材料 1100 を含んでいてもよい。このような構成によれば、電池 2000 の抵抗の増加を抑制し、耐久性に優れた電池を提供できる。負極 203 が電極材料 1000 または 1100 を含んでいてもよい。

[0115] 正極 201 および負極 203 のそれぞれの厚みは、 $10\ \mu\text{m}$ 以上かつ 50

0 μm 以下であってもよい。正極201および負極203の厚みが10 μm 以上である場合、十分な電池のエネルギー密度が確保されうる。正極201および負極203の厚みが500 μm 以下である場合、電池2000の高出力での動作を実現しうる。

[0116] 電解質層202は、電解質材料を含む層である。電解質層202は、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、ハロゲン化物固体電解質、高分子固体電解質、および錯体水素化物固体電解質からなる群より選択される少なくとも1つの固体電解質を含んでいてもよい。各固体電解質の詳細は、実施の形態1で説明したとおりである。

[0117] 電解質層202の厚みは、1 μm 以上かつ300 μm 以下であってもよい。電解質層202の厚みが1 μm 以上の場合には、正極201と負極203とをより確実に分離することができる。電解質層202の厚みが300 μm 以下の場合には、電池2000の高出力での動作を実現しうる。

[0118] 負極203は、負極活物質として、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵かつ放出する特性を有する材料を含む。

[0119] 負極活物質として、金属材料、炭素材料、酸化物、窒化物、錫化合物、珪素化合物などが使用されうる。金属材料は、単体の金属であってもよい。あるいは、金属材料は、合金であってもよい。金属材料として、リチウム金属、リチウム合金などが挙げられる。炭素材料として、天然黒鉛、コークス、黒鉛化途上炭素、炭素繊維、球状炭素、人造黒鉛、非晶質炭素などが挙げられる。容量密度の観点から、珪素（Si）、錫（Sn）、珪素化合物、錫化合物などが好適に使用されうる。

[0120] 負極活物質の粒子のメジアン径は、0.1 μm 以上かつ100 μm 以下であってもよい。

[0121] 負極203は、固体電解質などの他の材料を含んでいてもよい。固体電解質としては、実施の形態1で説明した材料を使用することができる。

[0122] 電池2000は、コイン型、円筒型、角型、シート型、ボタン型、扁平型、積層型など、種々の形状の電池として、構成されうる。

[0123] (付記)

以上の記載より、下記の技術が開示される。

[0124] (技術 1)

被覆活物質の粒子群を含む電極材料であって、

前記被覆活物質の粒子は、活物質と、前記活物質の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層とを含み、

下記の要件 (i)、(ii)、および (iii) からなる群より選択される少なくとも 1 つを満たす、電極材料。

(i) 複数の前記粒子の前記被覆層の厚み分布における中央値を平均することによって算出される前記被覆層の厚み T_c が 1.0 nm 以上 100.0 nm 以下である。

(ii) 複数の前記粒子の前記被覆層の厚み分布における平均値を平均することによって算出される前記被覆層の厚み T_a が 9.0 nm 以上 100.0 nm 以下である。

(iii) 複数の前記粒子の前記被覆層の厚み分布における第一四分位数を平均することによって算出される前記被覆層の厚み T_q が 2.5 nm 以上 50.0 nm 以下である。

[0125] 技術 1 の電極材料によれば、電池の抵抗を低減できる。

[0126] (技術 2)

前記 T_c が 30.0 nm 以下である、技術 1 に記載の電極材料。このような構成によれば、第 1 固体電解質のイオン伝導度が低い場合でも、電池の抵抗をより低減できる。

[0127] (技術 3)

前記 T_c が 10.0 nm 以上である、技術 1 または 2 に記載の電極材料。このような構成によれば、被覆層の厚みが十分に厚いため、他の材料の酸化分解を十分に抑制できる。この結果、電池の抵抗をより低減できる。

[0128] (技術 4)

前記 T_c が 11.8 nm 以上 20.0 nm 以下である、技術 1 から 3 のい

ずれか1項に記載の電極材料。このような構成によれば、被覆層の厚みの分布が適切に調節されているため、電池の抵抗をより低減できる。

[0129] (技術5)

前記Taが40.0nm以下である、技術1から4のいずれか1項に記載の電極材料。このような構成によれば、第1固体電解質のイオン伝導度が低い場合でも、電池の抵抗をより低減できる。

[0130] (技術6)

前記Taが20.0nm以上である、技術1から5のいずれか1項に記載の電極材料。このような構成によれば、被覆層の厚みが十分に厚いため、他の材料の酸化分解を十分に抑制できる。この結果、電池の抵抗をより低減できる。

[0131] (技術7)

前記Tqが10.0nm以下である、技術1から6のいずれか1項に記載の電極材料。このような構成であれば、第1固体電解質のイオン伝導度が低い場合でも、電池の抵抗をより低減できる。

[0132] (技術8)

前記被覆層の厚みの変動係数が70%以上237%未満である、技術1から7のいずれか1項に記載の電極材料。このような構成によれば、被覆層の厚みのばらつきを小さくできる。

[0133] (技術9)

前記被覆層は、第1固体電解質を含む、技術1から8のいずれか1項に記載の電極材料。

[0134] (技術10)

前記第1固体電解質は、Li、M、およびFを含み、前記Mは、Li以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つの元素である、技術9に記載の電極材料。

[0135] (技術11)

前記第1固体電解質は、Li、M1、M2、およびFを含み、M1は、T

i、およびZrからなる群より選択される少なくとも1つであり、M2は、Al、Y、Mg、およびCaからなる群より選択される少なくとも1つである、技術9または10に記載の電極材料。このような構成によれば、第1固体電解質は、高いリチウムイオン伝導度を示す。

[0136] (技術12)

前記M2はAlである、技術11に記載の電極材料。このような構成によれば、第1固体電解質は、より高いリチウムイオン伝導度を示す。

[0137] (技術13)

前記M1はTiである、技術11または12に記載の電極材料。このような構成によれば、第1固体電解質は、より高いリチウムイオン伝導度を示す。

[0138] (技術14)

前記第1固体電解質は、下記の組成式(1)により表され、ここで、M3はZr、Ni、Fe、およびCrからなる群より選択される少なくとも1つであり、mはM3の価数であり、 $0.1 < x < 0.9$ 、 $0 \leq y < 0.1$ 、 $0 \leq z < 0.1$ 、および、 $0.8 < b \leq 1.2$ 、が充足される、技術9から13のいずれか1項に記載の電極材料。このような構成によれば、第1固体電解質は、より高いイオン伝導度を有し、かつ、工業的に生産性の高い方法で作製することができる。



[0139] (技術15)

$0.1 < x < 0.9$ 、 $y = 0$ 、 $z = 0$ 、および、 $0.8 < b \leq 1.2$ 、が充足される、技術14に記載の電極材料。このような構成によれば、第1固体電解質は、より高いリチウムイオン伝導度を示す。

[0140] (技術16)

前記第1固体電解質とは異なる材料である第2固体電解質をさらに含む、技術9から15のいずれか1項に記載の電極材料。このような構成によれば、電極材料は被覆活物質を含むので、電池の抵抗の増加の抑制に適している。

。

[0141] (技術 17)

前記第 2 固体電解質は、Li および S を含む、技術 16 に記載の電極材料。このような構成によれば、硫化物固体電解質は、高いイオン伝導度を有するので、電池の充放電効率を向上させることができる。

[0142] (技術 18)

前記活物質が正極活物質であり、前記電極材料が正極材料である、技術 1 から 17 のいずれか 1 項に記載の電極材料。

[0143] (技術 19)

技術 1 から 18 のいずれか 1 項に記載の電極材料を含む電極を備える、電池。

[0144] 技術 19 の電池によれば、電池の抵抗の増加が抑制されるので、電池の耐久性が向上する。

[0145] (技術 20)

技術 1 から 18 のいずれか 1 項に記載の電極材料を含む第 1 電極と、
第 2 電極と、
前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に配置された電解質層と、
を備える、電池。

[0146] 技術 20 の電池によれば、電池の抵抗の増加が抑制されるので、電池の耐久性が向上する。

実施例

[0147] 以下、実施例および比較例を用いて、本開示の詳細が説明される。なお、本開示は、下記の実施例に限定されるものではない。

[0148] <実施例 1>

[第 1 固体電解質の作製]

露点 -60°C 以下のアルゴングローブボックス内で、原料粉末である LiF、 TiF_4 、および AlF_3 を $\text{LiF} : \text{TiF}_4 : \text{AlF}_3 = 2.7 : 0.3 : 0.7$ のモル比で秤量した。これらを乳鉢で粉碎して混合することによって

混合物を得た。得られた混合粉は、遊星型ボールミル（フリッチュ社製、P-7型）を用い、12時間、500rpmでミリング処理された。このようにして、実施例1によるハロゲン化物固体電解質材料の粉末が得られた。実施例1による固体電解質材料は、 $\text{Li}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{F}_6$ （以下、「LTA F」と記載する）により表される組成を有していた。

[0149] [被覆活物質の作製]

正極活物質として、 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ （以下、「NCA」と記載する）の粉末を用意した。NCAの表面上にLTA Fでできた被覆層を形成した。これにより、NCAの表面上にLTA Fでできた被覆層を備える被覆活物質（以下、「LTA F被覆NCA」と記載する）を得た。被覆層は、高速混合造粒機（BG-2L、フロイント・ターボ社製）を用いて形成した。具体的には、NCAとLTA Fとを95.94：4.06の重量比となるように秤量して高速混合造粒機に投入し、チョッパー回転数：3000rpm、処理時間：60分の条件で処理した。

[0150] [第2固体電解質の作製]

露点-60℃以下のアルゴングローブボックス内で、原料粉末である Li_2S と P_2S_5 とを、モル比で $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ となるように秤量した。これらを乳鉢で粉碎および混合して混合物を得た。その後、遊星型ボールミル（フリッチュ社製、P-7型）を用い、10時間、510rpmの条件で混合物をミリング処理した。これにより、ガラス状の固体電解質を得た。ガラス状の固体電解質について、不活性雰囲気中、270℃、2時間の条件で熱処理した。これにより、ガラスセラミックス状の固体電解質である $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ （以下、「LPS」と記載する）を得た。

[0151] [正極材料の作製]

アルゴングローブボックス内で、LTA F被覆NCAとLPSとの体積比率が60：40となるように、LTA F被覆NCAおよびLPSを秤量した。さらに、繊維状導電助剤（レゾナック・パッケージング社製、VGCF-H）を、NCAの質量に対して1.5質量%になるように秤量した。これら

をメノウ乳鉢で混合することで、実施例 1 の正極材料を作製した。

[0152] <実施例 2>

被覆活物質の作製において、NCAとLTAFとを96.52:3.48の重量比となるように秤量した。それ以外は、実施例 1 と同じ方法で実施例 2 の正極材料を作製した。

[0153] <実施例 3>

被覆活物質の作製において、NCAとLTAFとを97.31:2.69の重量比となるように秤量した。それ以外は、実施例 1 と同じ方法で実施例 3 の正極材料を作製した。

[0154] <実施例 4>

被覆活物質の作製において、NCAとLTAFとを97.31:2.69の重量比となるように秤量して高速混合造粒機に投入し、チョッパー回転数:3000rpm、処理時間:80分の条件で処理した。それ以外は、実施例 1 と同じ方法で実施例 4 の正極材料を作製した。

[0155] <実施例 5>

被覆活物質の作製において、NCAとLTAFとを97.31:2.69の重量比となるように秤量して高速混合造粒機に投入し、チョッパー回転数:3000rpm、処理時間:20分の条件で処理した。それ以外は、実施例 1 と同じ方法で実施例 5 の正極材料を作製した。

[0156] <実施例 6>

被覆活物質の作製において、NCAとLTAFとを98.26:1.74の重量比となるように秤量した。それ以外は、実施例 1 と同じ方法で実施例 6 の正極材料を作製した。

[0157] <比較例 1>

被覆活物質の作製において、NCAとLTAFとを98.84:1.16の重量比となるように秤量した。それ以外は、実施例 1 と同じ方法で比較例 1 の正極材料を作製した。

[0158] [被覆活物質における被覆層の厚みの測定]

実施例および比較例について、被覆活物質の4個の粒子それぞれについて、電界放出形走査電子顕微鏡（日立ハイテク社製、SU8230）を用いて被覆活物質の断面像を撮像した。各被覆活物質において、被覆層の厚みを測定した。厚みの測定方法は、上記したとおりであった。

[0159] 次に、被覆活物質の4個の粒子それぞれについて、上記した方法によって、360個の厚みの値を取得し、この厚み分布における、中央値、平均値、および第一四分位数を算出した。

[0160] 被覆活物質の4個の粒子のそれぞれについて得られた中央値を平均することによって、 T_c を算出した。

[0161] 被覆活物質の4個の粒子のそれぞれについて得られた平均値を平均することによって、 T_a を算出した。

[0162] 被覆活物質の4個の粒子のそれぞれについて得られた第一四分位数を平均することによって、 T_q を算出した。結果を表1に示す。

[0163] 被覆活物質の4個の粒子のそれぞれについて得られた厚み分布から、平均値 X_a および標準偏差 σ_a を算出した。平均値 X_a および標準偏差 σ_a から、 $CV_a = \sigma_a / X_a$ によって変動係数 CV_a を算出した。被覆活物質の4個の粒子のそれぞれについて算出された変動係数 CV_a を平均して得られた値を百分率にて算出することによって、被覆層の厚みの変動係数 CV を算出した。結果を表1に示す。

[0164] 図5は、実施例1に係る被覆活物質の1個の粒子について得られた厚みの測定結果を示すグラフである。図5では、実施例1に係る被覆活物質の1個の粒子について得られた厚み分布が示されている。図5において、横軸は、正極活物質の重心を中心とした円周において、被覆活物質の粒子の円周方向における角度 $[\text{°}]$ を示す。図5において、縦軸は、各角度における、被覆層の厚み $[\text{nm}]$ を示す。

[0165] 図6は、実施例1に係る被覆活物質の断面の電子顕微鏡像である。図6に示すように、実施例1に係る被覆活物質130は、正極活物質110と、被覆層111とを有していた。実施例1に係る被覆活物質130は、断面観察

用支持体200に配置されていた。図6に示すように、実施例1では、被覆層111は、正極活物質110の表面の少なくとも一部を被覆していた。実施例1では、被覆層111が適切な厚みを有していた。加えて、実施例1では、後述する比較例1よりも、変動係数の小さい被覆層111が形成されていた。

[0166] 図7は、比較例1に係る被覆活物質の断面の電子顕微鏡像である。図7に示すように、比較例1では、被覆層111の厚みが薄い部分が多かった。加えて、比較例1では、実施例1よりも変動係数の大きい被覆層111が形成されていた。

[0167] [電池の作製]

実施例および比較例の各被覆活物質を用いて、下記の工程を実施して電池を作製した。

[0168] 露点 -60°C 以下のアルゴングローブボックス内において、 5mg のNCAが含まれるように正極材料を秤量した。絶縁性外筒の中に、LPSと正極材料とをこの順に積層した。得られた積層体を 720MPa の圧力で加圧成形した。次に、LPS層に接するように金属リチウムを配置し、再度 40MPa の圧力にて加圧成形した。これにより、正極、固体電解質層および負極からなる積層体を作製した。次に、積層体の上下にステンレス鋼製の集電体を配置した。各集電体に集電リードを取り付けた。次に、絶縁性フェルールを用いて外筒を密閉することで外筒の内部を外気雰囲気から遮断した。以上の工程を経て、実施例1から5および比較例1の電池を作製した。4本のボルトで電池を上下から拘束することで、電池に面圧 150MPa の圧力を印加した。

[0169] [電池特性の評価]

電池を 25°C の恒温槽に配置した。電流値 $50\mu\text{A}$ で電圧 4.25V に達するまで電池を定電流充電した。続いて、電流値 $50\mu\text{A}$ で電圧 3.68V に達するまで電池を定電流放電した。その後、電流値 46.4mA で2秒間の定電流放電を行った。このとき、放電前の開回路電圧と放電終了時の電圧

との差を放電電流量で割ることによって電池の抵抗値を算出した。結果を表1に示す。

[0170] [表1]

	Tc[nm]	Ta[nm]	Tq[nm]	変動係数CV[%]	電池の抵抗[Ω]
実施例1	27.3	38.8	9.1	97	12.3
実施例2	22.7	33.0	4.1	104	12.3
実施例3	14.9	25.9	2.5	119	9.6
実施例4	11.8	21.1	2.9	128	10.9
実施例5	11.7	23.7	0.0	131	14.0
実施例6	1.0	9.0	0.0	199	15.3
比較例1	0.0	6.8	0.0	237	16.2

[0171] <考察>

表1に示すように、上記した要件(i)、(ii)、および(iii)からなる群より選択される少なくとも1つを満たす実施例1から6の正極材料を用いた電池は、比較例1の正極材料を用いた電池に比べて、電池の抵抗が低かった。実施例1から6では、被覆層の厚みが薄すぎず、かつ厚すぎない範囲にあった。このため、第2固体電解質の酸化分解を抑制できたと推察される。この結果、実施例1から6では、電池の抵抗が比較例1より低かった。加えて、LTAfを含む被覆層は、LPSと比較して1/1000以下のイオン伝導度を有する。実施例1から6では、被覆層において、Tc、Ta、およびTqが適切に調節されていたので、LTAfを含む被覆層の電池の抵抗への影響が低減したと推察される。この結果、実施例1から6では、比較例1より電池の抵抗が低かった。

[0172] 実施例1から5と実施例6とを比較すると明らかなように、Tcが11.7nm以上である場合、電池の抵抗がさらに低減されていた。これは、被覆層の厚みが十分厚いことで、第2固体電解質の酸化をさらに抑制できたためと推察される。

[0173] 実施例3から5と実施例6を比較すると明らかなように、Taが21.1nm以上である場合、電池の抵抗がさらに低減されていた。これは、被覆層

の厚みが十分厚いことで、第2固体電解質の酸化分解をさらに抑制できたためと推察される。

[0174] 実施例3および4と、実施例1、2、5、および6とを比較すると明らかのように、 T_c が11.8nm以上14.9nm以下である場合、電池の抵抗がさらに低減されていた。これは、被覆層の厚みがより最適な範囲にあることで、第2固体電解質の酸化分解を効果的に抑制でき、かつ、被覆層による電池の抵抗への影響も十分小さかったためと推察される。

[0175] T_c 、 T_a 、および T_q が電池の抵抗に及ぼす影響は、正極活物質の種類に依存しないと推察される。したがって、正極活物質として、NCA以外の、例えば、 $Li(NiCoMn)O_2$ および $LiCoO_2$ を用いた場合にも、本実施例と同様の傾向が見られることが想定される。

[0176] 上記の効果は、 Li 、 M 、および F を含む第1固体電解質の優れた酸化耐性と相俟って、 T_c 、 T_a 、および T_q を適切に調節することによって得られる。したがって、 Li 、 M 、および F を含む限りにおいて、LTAf以外の組成を有する第1固体電解質を用いた場合においても、同じ効果が得られると推察される。

産業上の利用可能性

[0177] 本開示の技術は、例えば、全固体リチウムイオン二次電池に有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 被覆活物質の粒子群を含む電極材料であって、
前記被覆活物質の粒子は、活物質と、前記活物質の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層とを含み、
下記の要件 (i)、(ii)、および (iii) からなる群より選択される少なくとも1つを満たす、電極材料。
(i) 複数の前記粒子の前記被覆層の厚み分布における中央値を平均することによって算出される前記被覆層の厚み T_c が 1.0 nm 以上 100.0 nm 以下である。
(ii) 複数の前記粒子の前記被覆層の厚み分布における平均値を平均することによって算出される前記被覆層の厚み T_a が 9.0 nm 以上 100.0 nm 以下である。
(iii) 複数の前記粒子の前記被覆層の厚み分布における第一四分位数を平均することによって算出される前記被覆層の厚み T_q が 2.5 nm 以上 50.0 nm 以下である。
- [請求項2] 前記 T_c が 30.0 nm 以下である、
請求項1に記載の電極材料。
- [請求項3] 前記 T_c が 10.0 nm 以上である、
請求項1に記載の電極材料。
- [請求項4] 前記 T_c が 11.8 nm 以上 20.0 nm 以下である、
請求項1に記載の電極材料。
- [請求項5] 前記 T_a が 40.0 nm 以下である、
請求項1に記載の電極材料。
- [請求項6] 前記 T_a が 20.0 nm 以上である、
請求項1に記載の電極材料。
- [請求項7] 前記 T_q が 10.0 nm 以下である、
請求項1に記載の電極材料。
- [請求項8] 前記被覆層の厚みの変動係数が 70% 以上 237% 未満である、

請求項 1 に記載の電極材料。

[請求項9] 前記被覆層は、第 1 固体電解質を含む、
請求項 1 に記載の電極材料。

[請求項10] 前記第 1 固体電解質は、Li、M、およびFを含み、
前記Mは、Li以外の金属元素および半金属元素からなる群より選
択される少なくとも1つの元素である、
請求項 9 に記載の電極材料。

[請求項11] 前記第 1 固体電解質は、Li、M1、M2、およびFを含み、
M1は、Ti、およびZrからなる群より選択される少なくとも1
つであり、
M2は、Al、Y、Mg、およびCaからなる群より選択される少
なくとも1つである、
請求項 9 に記載の電極材料。

[請求項12] 前記M2はAlである、
請求項 11 に記載の電極材料。

[請求項13] 前記M1はTiである、
請求項 11 に記載の電極材料。

[請求項14] 前記第 1 固体電解質は、下記の組成式 (1) により表され、



ここで、M3はZr、Ni、Fe、およびCrからなる群より選択
される少なくとも1つであり、mはM3の価数であり、

$$0.1 < x < 0.9、$$

$$0 \leq y < 0.1、$$

$$0 \leq z < 0.1、\text{ および、}$$

$$0.8 < b \leq 1.2、$$

が充足される、請求項 9 に記載の電極材料。

[請求項15] $0.1 < x < 0.9、$
 $y = 0、$

$z = 0$ 、および、

$0.8 < b \leq 1.2$ 、

が充足される、請求項 14 に記載の電極材料。

[請求項16] 前記第 1 固体電解質とは異なる材料である第 2 固体電解質をさらに含む、

請求項 9 に記載の電極材料。

[請求項17] 前記第 2 固体電解質は、Li および S を含む、
請求項 16 に記載の電極材料。

[請求項18] 前記活物質が正極活物質であり、
前記電極材料が正極材料である、
請求項 1 に記載の電極材料。

[請求項19] 請求項 1 に記載の電極材料を含む電極を備える、電池。

[請求項20] 請求項 1 に記載の電極材料を含む第 1 電極と、
第 2 電極と、
前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に配置された電解質層と、
を備える、電池。

[図1]

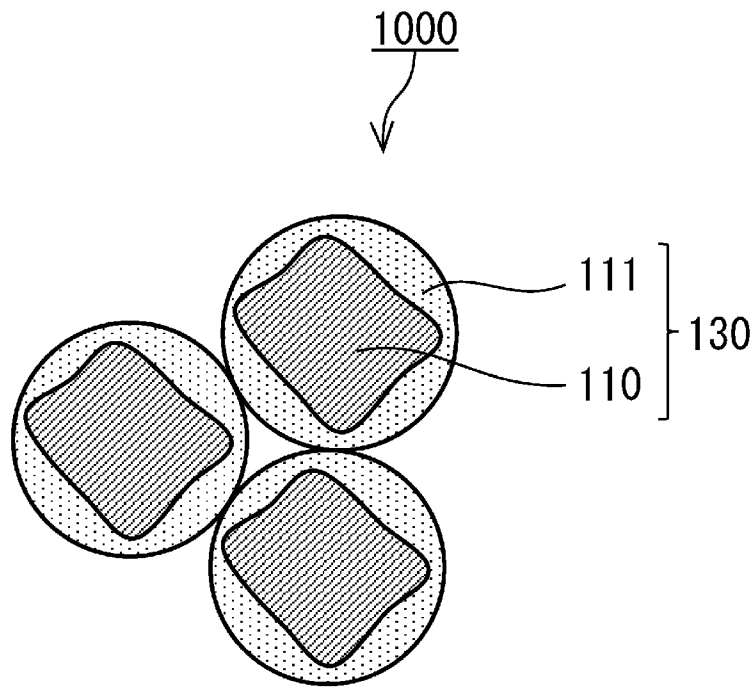


FIG.1

[図2]

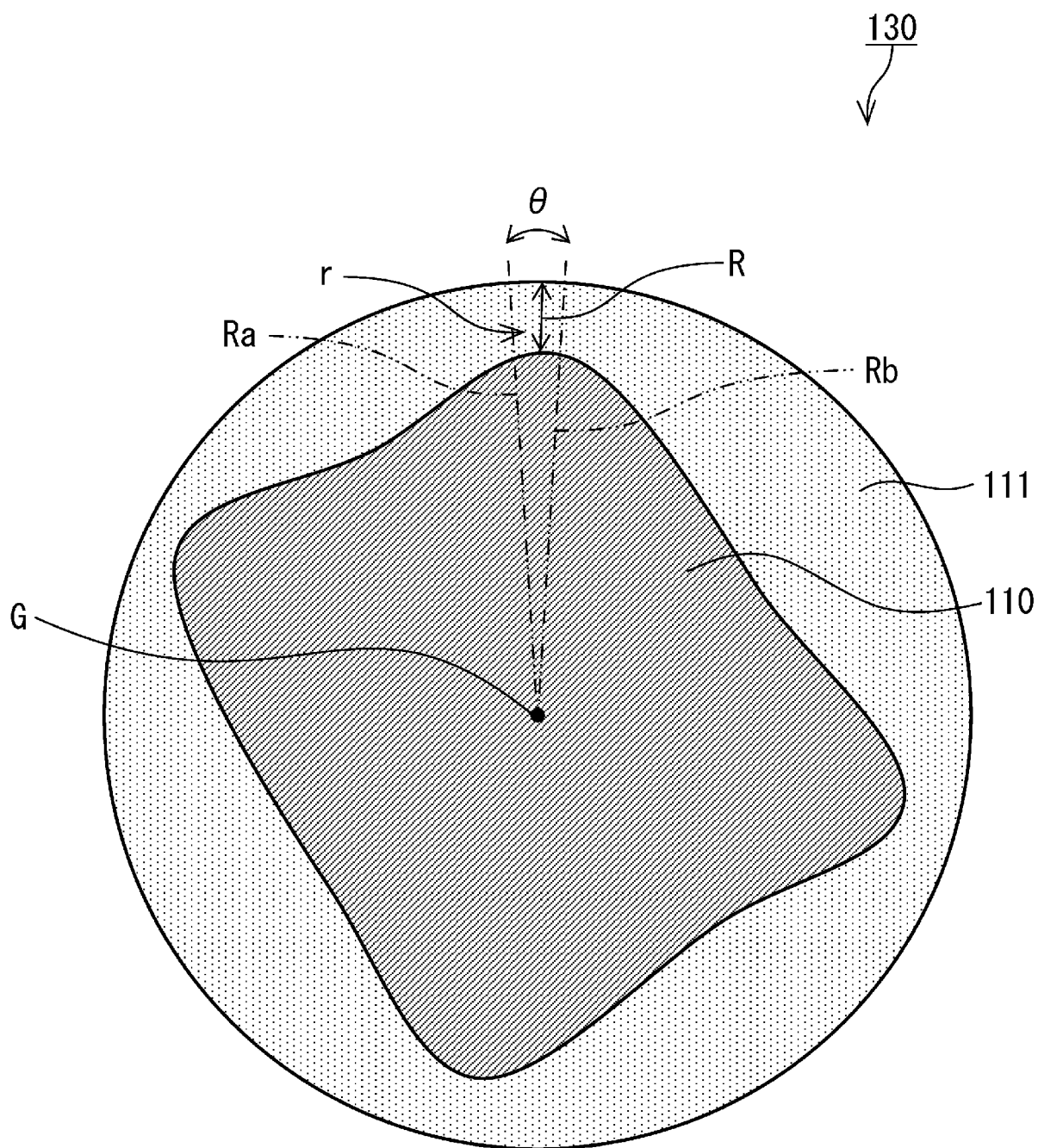


FIG.2

[図3]

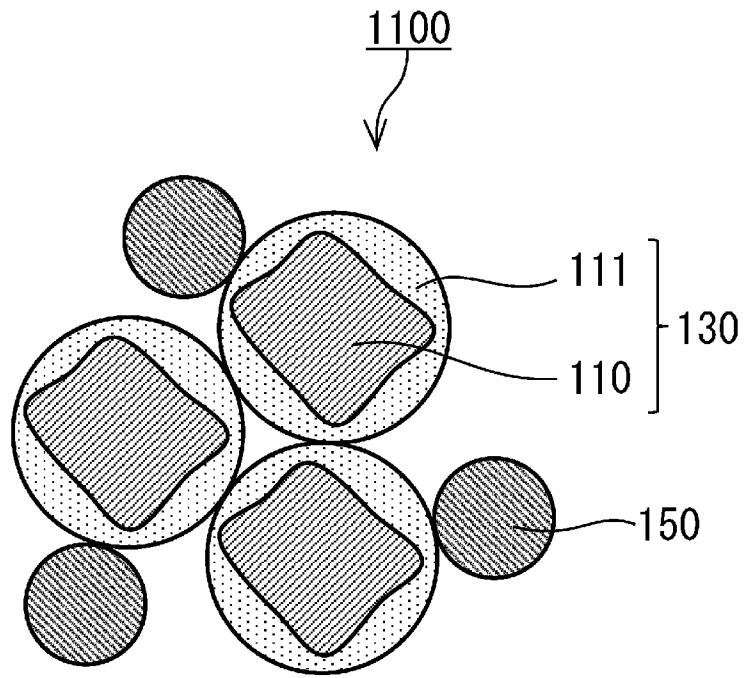


FIG.3

[図4]

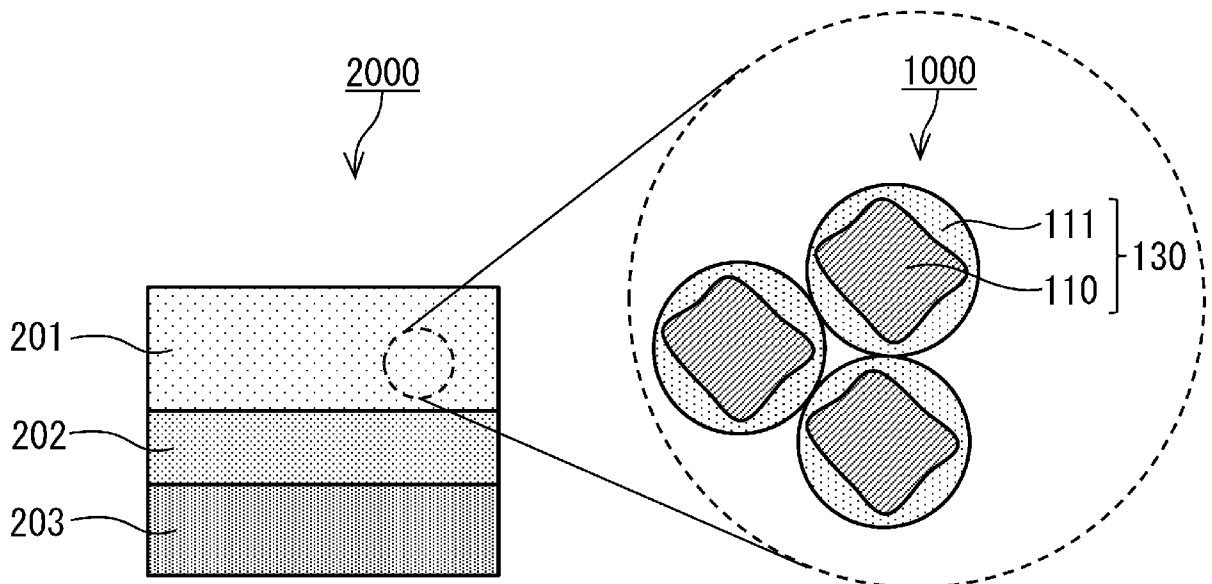


FIG.4

[図5]

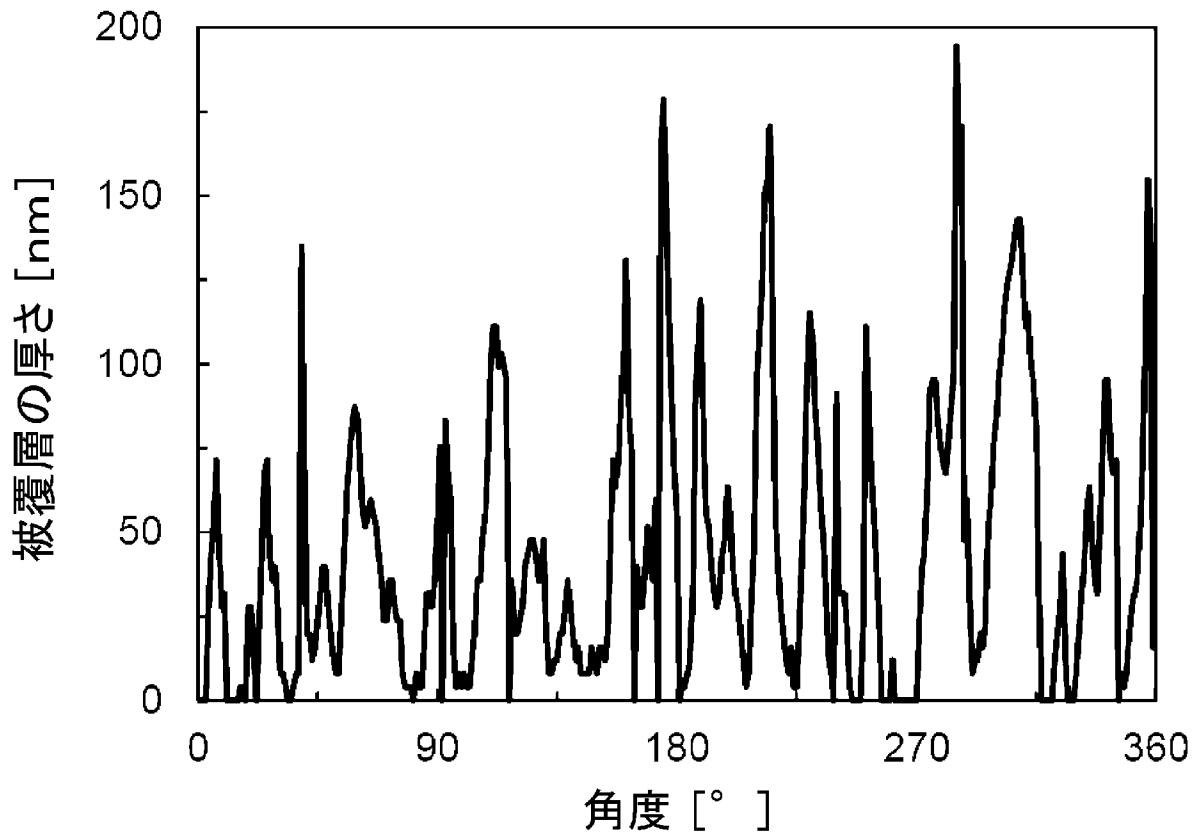


FIG.5

[図6]

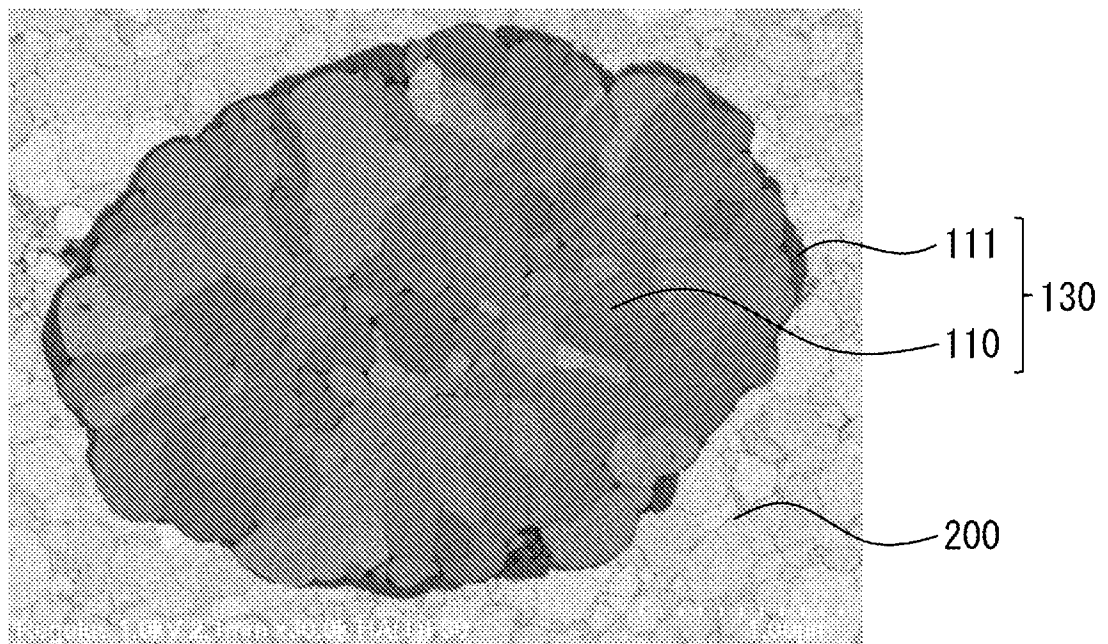


FIG.6

[図7]

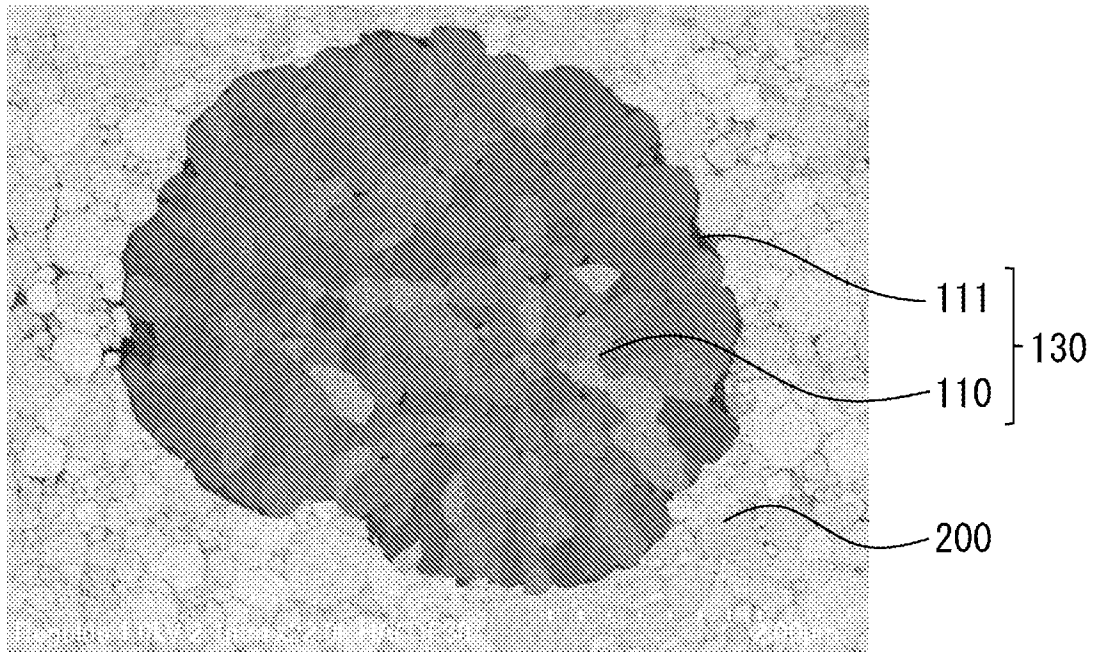


FIG.7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/017533

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/525</i> (2010.01)i; <i>H01B 1/06</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i FI: H01M4/525; H01B1/06 A; H01M4/36 C; H01M4/62 Z		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/525; H01B1/06; H01M4/36; H01M4/62		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2021/161752 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 19 August 2021 (2021-08-19) claims, paragraphs [0059]-[0087], examples	1-10, 16-20
A		11-15
X	JP 2014-11028 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 20 January 2014 (2014-01-20) claims, paragraphs [0028]-[0032], examples	1-9, 16-20
A		10-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "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 17 July 2024		Date of mailing of the international search report 30 July 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/017533

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/161752	A1	19 August 2021	US 2022/0384813 A1 claims, paragraphs [0074]- [0107], examples EP 4105179 A1 claims, paragraphs [0059]- [0092], examples CN 115066769 A	

JP	2014-11028	A	20 January 2014	US 2015/0311507 A1 claims, paragraphs [0040]- [0045], examples CN 104364942 A KR 10-2015-0018562 A KR 10-2016-0150118 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/525(2010.01)i; H01B 1/06(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i FI: H01M4/525; H01B1/06 A; H01M4/36 C; H01M4/62 Z		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/525; H01B1/06; H01M4/36; H01M4/62 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2021/161752 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 19.08.2021 (2021 - 08 - 19) 請求の範囲, [0059]-[0087], 実施例	1-10, 16-20
A		11-15
X	JP 2014-11028 A (トヨタ自動車株式会社) 20.01.2014 (2014 - 01 - 20) 特許請求の範囲, [0028]-[0032], 実施例	1-9, 16-20
A		10-15
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 17.07.2024	国際調査報告の発送日 30.07.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 梅野 太郎 4M 1966 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/017533

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2021/161752	A1	19.08.2021	US	2022/0384813	A1	
				Claims, [0074]-[0107], Example			
				EP	4105179	A1	
				Claims, [0059]- [0092], Example			
				CN	115066769	A	

JP	2014-11028	A	20.01.2014	US	2015/0311507	A1	
				Claims, [0040]-[0045], Example			
				CN	104364942	A	
				KR	10-2015-0018562	A	
				KR	10-2016-0150118	A	
