

(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
2015年9月11日(11.09.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/132844 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/055216
- (22) 国際出願日: 2014年3月3日(03.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社日立製作所 (HITACHI, LTD.)
[JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目
6番6号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小西 宏明(KONISHI Hiroaki); 〒1008280
東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会
社日立製作所内 Tokyo (JP). 小林 満(KOBAY-
ASHI Mitsuru); 〒1008280 東京都千代田区丸の内
一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo
(JP). 湯浅 豊隆(YUASA Toyotaka); 〒1008280 東京
都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日
立製作所内 Tokyo (JP). 所 久人(TOKORO

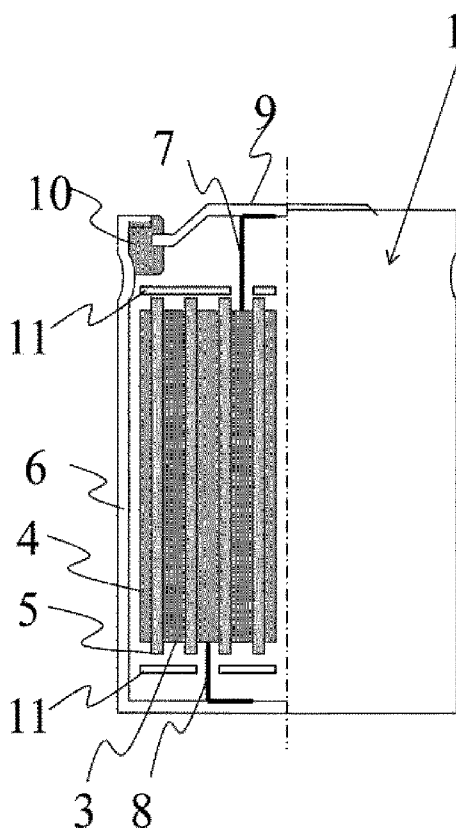
Hisato); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目
6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 高
野 秀一(TAKANO Shuichi); 〒1008280 東京都千
代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製
作所内 Tokyo (JP). 中林 崇(NAKABAYASHI
Takashi); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目
6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 軍
司 章(GUNJI Akira); 〒1008280 東京都千代田区
丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内
Tokyo (JP). 遠山 達哉(Toyama Tatsuya); 〒
1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 馮 孝亮
(FENG Xiaoliang); 〒1008280 東京都千代田区丸の
内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内
Tokyo (JP). 古月 翔(FURUTSUKI Sho); 〒1008280
東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式會
社日立製作所内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 井上 学, 外(INOUE Manabu et al.); 〒
1008220 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
株式会社日立製作所内 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES, AND LITHIUM ION SEC-
ONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用正極材料およびリチウムイオン二次電池



(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide a lithium ion secondary battery which has high energy density and high output power. The objective can be achieved by a positive electrode material which is characterized by containing a first positive electrode active material that is composed of a lithium transition metal oxide containing Li and metal elements including at least Ni and Mn, with the atomic ratio of Li to the metal elements being $1.15 < \text{Li}/(\text{metal elements}) < 1.5$ and the atomic ratio of Ni to Mn being $0.334 < \text{Ni}/\text{Mn} \leq 1$, and a second positive electrode active material that is represented by composition formula $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}'_y\text{O}_4$ (wherein $0 \leq y \leq 0.2$ and M' represents at least one element selected from among Mn, Co, Ni, V, Mg, Mo, W, Al, Nb, Ti and Cu), and which is also characterized in that the content of the second positive electrode active material is 5% by mass or more but less than 30% by mass relative to the positive electrode material.

(57) 要約: 本発明は、高エネルギー密度、かつ、高出力なリチウムイオン二次電池を提供することを課題とする。前記課題は、Liと、金属元素と、を含むリチウム遷移金属酸化物よりなり、金属元素として少なくともNiと、Mnと、を含み、金属元素に対するLiの原子比が、 $1.15 < \text{Li}/\text{金属元素} < 1.5$ であり、Mnに対するNiの原子比が、 $0.334 < \text{Ni}/\text{Mn} \leq 1$ である第一の正極活物質と、組成式 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}'_y\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 0.2$, M'はMn、Co、Ni、V、Mg、Mo、W、Al、Nb、Ti、Cuの少なくともいずれかの元素)で表される第二の正極活物質を含み、第二の正極活物質の含有量は、正極材料に対し5質量%以上30質量%未満であることを特徴とする正極材料により達成できる。

WO 2015/132844 A1



- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
- 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第 19 条(1))

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池用正極材料およびリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池用の正極材料、及びそれを含むリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 電気自動車の課題は、駆動用電池のエネルギー密度が低く、一充電での走行距離が短いことである。そこで、安価で高エネルギー密度をもつ二次電池が求められている。

[0003] リチウムイオン二次電池は、ニッケル水素電池や鉛電池等の二次電池に比べて重量当たりのエネルギー密度が高い。そのため、電気自動車や電力貯蔵システムへの応用が期待されている。しかし、電気自動車の要請に応えるためには、さらなる高エネルギー密度化が必要である。高エネルギー密度化を実現するためには、正極及び負極のエネルギー密度を高める必要がある。

[0004] 高いエネルギー密度が得られる正極活物質として、 $Li_2MO_3-LiM'O_2$ で表される層状固溶体が注目されている。層状固溶体は、層状酸化物のLiを富化した正極活物質として、組成式 $Li_{1+x}M_{1-x}O_2$ で表すこともできる。

[0005] 特許文献1には、一般式 $Li_aCo_xNi_yMn_zO_2$ ($a+x+y+z=2$) で構成され、その全遷移金属元素Meに対するLiのモル比 Li/Me ($a/(x+y+z)$) が1.25~1.40であり、モル比 Co/Me ($x/(x+y+z)$) が0.020~0.230であり、モル比 Mn/Me ($z/(x+y+z)$) が0.625~0.719であることを特徴とする正極活物質が記載されている。

[0006] 特許文献2には、広いSOC (State of Charge) 区間にわたって急激な出力低下がなく、高容量を有するリチウムイオン二次電池を提供するため、層状構造のリチウムマンガン酸化物とスピネル構造を有する

リチウムマンガン酸化物を混合している。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2012-151084号公報

特許文献2：特表2013-520782号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 層状固溶体は層状酸化物 $LiMO_2$ と比して抵抗が高いため、低抵抗化が望まれている。また、特許文献1に開示されている正極活物質は電極密度が低いため、体積エネルギー密度の向上が望まれている。

[0009] 特許文献2に示されている正極材料は、電極密度が高く、高い体積エネルギー密度が期待できる。しかしながら、高い体積エネルギー密度が得られるのは、下限電位を2.0Vまで下げた場合である。

[0010] そこで、本発明は、出力が高く、かつ、体積エネルギー密度が高いリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明に係るリチウムイオン二次電池用正極材料は、Liと、金属元素と、を含むリチウム遷移金属酸化物よりなり、金属元素として少なくともNiと、Mnと、を含み、金属元素に対するLiの原子比が、 $1.15 < Li / 金属元素 < 1.5$ であり、Mnに対するNiの原子比が、 $0.334 < Ni / Mn \leq 1$ である第一の正極活物質と、組成式 $LiMn_{2-y}M^{\prime}_yO_4$ ($0 \leq y \leq 0.2$ 、 M^{\prime} はMn、Co、Ni、V、Mg、Mo、W、Al、Nb、Ti、Cuの少なくともいずれかの元素)で表される第二の正極活物質を含み、第二の正極活物質の含有量は正極材料に対し5質量%以上30質量%未満であることを特徴とする。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、高出力、かつ、体積エネルギー密度の高いリチウムイオ

ン二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]層状固溶体の放電曲線を示すグラフである。

[図2]リチウムイオン二次電池の構造を模式的に示す断面図である。

[図3]実施例1及び比較例1の放電曲線を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0014] <正極材料>

リチウムイオン二次電池を電気自動車に採用する場合、一充電当たりの走行距離が長いことが望まれる。一充電当たりの走行距離を長くするためには、単位体積当たりのエネルギー密度を向上させる必要がある。

[0015] 正極活物質として層状固溶体を用いたリチウムイオン二次電池は、容量が高く、高い重量エネルギー密度が期待できる。しかしながら、電極密度が低いため、体積エネルギー密度に課題がある。層状固溶体は抵抗が高いため、高容量を得るためには微粒子化する必要がある。しかしながら、粒子を細かくすると、粒子間摩擦などにより電極密度が低下する。その結果、体積エネルギー密度が低下する。したがって、高い体積エネルギー密度を得るために、電極密度を向上させる必要がある。

[0016] 電極密度を向上させる手段として、粒子径の異なる正極活物質を混合する方法がある。大粒径でも高容量を得られるスピネル構造を有する正極活物質を混合し、高密度化を図ることができる。しかしながら、層状固溶体は、通常下限電位を2.0Vまで下げないと高い容量が得られない。一方、 LiMn_2O_4 に代表されるスピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物は、3.2V以下で Mn^{3+} の存在率の変化や結晶構造の変化などを伴うため、下限電位を2.0Vまで下げると、 LiMn_2O_4 が劣化し、サイクル特性が低下するおそれがある。

[0017] 発明者らが鋭意検討した結果、層状固溶体のLi、Ni、Mnの組成比を調整することによって、下限電位を2.0Vまで下げなくても高容量が得られることを見出した。層状固溶体は、充電初期に遷移金属がレドックスに関

与した反応が起こり、充電末期では、酸素が関与したレドックス反応が起こる。一方、放電初期では、遷移金属がレドックスに関与した反応が起こり、放電末期では、酸素が関与したレドックス反応が起こる。遷移金属が関与する反応は、高電位であるが、酸素が関与した反応は低電位であり抵抗が高い。したがって、正極活物質中においてレドックス反応に主に寄与するNiの割合を増加させることで、遷移金属の反応領域を増やすことができ、高電位化が可能となる。その結果、電位が高い領域の容量が増大する。

[0018] 図1に $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$ と $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ の充放電曲線を示す。図1において、1は $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$ の放電曲線、2は $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ の放電曲線である。3. 3V以上の電位が高い領域では、2よりも1の方が、高エネルギー密度が得られることが分かる。したがって、上記層状固溶体と、かつ粒径の大きいスピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物を混合させることで、下限電位を2.0Vまで下げなくても、高容量が得られ、電極密度を向上できる。その結果、体積エネルギー密度が向上する。また、3.3V以上で反応させることによって、 LiMn_2O_4 の劣化を抑制し、サイクル特性を維持できる。

[0019] また、 LiMn_2O_4 に代表されるスピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物は、出力が高い。したがって、 LiMn_2O_4 の反応領域(3.9~4.1V)では、 LiMn_2O_4 も反応するため、電池の出力が向上する。

[0020] 本発明に係るリチウムイオン二次電池用正極材料は、第一の正極活物質と、第二の正極活物質を含み、第一の正極活物質は、組成式 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_c\text{O}_{2+\delta}$ ($0.95 \leq x < 1.2$ 、 $0.2 < a \leq 0.4$ 、 $0.4 \leq b < 0.6$ 、 $0 \leq c \leq 0.02$ 、 $a + b + c = 0.8$ 、 $-1 \leq \delta \leq 1$ 、Mは、Co、Al、V、Mo、W、Zr、Nb、Ti、Feから選択される少なくともいずれかの元素)で表され、第二の正極活物質は、組成式 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}'_y\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 0.2$ 、M'はMn、Co、Ni、V、Mg、Mo、W、Al、Nb、Ti、Cuの少なくともいずれかの元素)で表されることを特徴とする。第一の正極活物質の組成式において、酸素の組成比を特定することは困難であ

る。したがって、第一の正極活物質は、Liと、金属元素と、を含むリチウム遷移金属酸化物よりなり、金属元素として少なくともNiと、Mnと、を含み、金属元素に対するLiの原子比が、 $1.15 < \text{Li} / \text{金属元素} < 1.5$ であり、Mnに対するNiの原子比が、 $0.334 < \text{Ni} / \text{Mn} \leq 1$ であることを特徴とする。

[0021] 第一の正極活物質において、金属元素に対するリチウム元素の割合(Li/金属元素)が1.15未満であると、反応に寄与するLiの量が減り高容量が得られない。一方、Li/金属元素が1.5より大きいと、結晶格子が不安定になり放電容量が低下する。Ni/Mnが0.334より低いと放電電位が低下し、放電末期の電位と第二の正極活物質の反応電位に大きな差が生じ、第二の正極活物質により、放電末期の抵抗を改善できない。Ni/Mnが1より大きいと、酸素が関与した充放電反応がほとんど起こらず、容量が低下する。なお、第一の正極活物質に含まれる酸素量は、金属元素とリチウムの合計モル数と同等となることを基本として、金属の価数やLiの量により、層状固溶体構造を維持しながら保持される酸素量が適宜増減すると考えられるため、 $-1 \leq \delta \leq 1$ とする。

[0022] さらに高エネルギー密度を維持し、かつ放電末期の抵抗を低減するためには、第一の正極活物質が、組成式 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_c\text{O}_{2+\delta}$ ($0.95 \leq x \leq 1.1$ 、 $0.3 < a < 0.4$ 、 $0.4 < b < 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.02$ 、 $a + b + c = 0.8$ 、 $-1 \leq \delta \leq 1$ 、Mは、Co、Al、V、Mo、W、Zr、Nb、Ti、Feから選択される少なくともいずれかの元素)であることが好ましい。つまり、 $1.15 < \text{Li} / \text{金属元素} < 1.4$ 、 $0.334 < \text{Ni} / \text{Mn} < 0.8$ をみたすことが好ましい。

[0023] また、金属元素は、さらに添加元素Mを含んでも良い。ただし、金属元素に対するNi及びMnの原子比は、 $0.975 \leq (\text{Ni} + \text{Mn}) / \text{金属元素} \leq 1.0$ であることが好ましい。添加元素Mは、本発明に影響のない範囲で加えられる添加物や不純物であり、Co、V、Mo、W、Zr、Nb、Ti、Cu、Al、Feから選択される少なくともいずれかの元素である。

- [0024] 第二の正極活物質において、 y は、 M' の含有比率（物質量比率）を示す。 M' は、適宜加えられる元素であり、添加量は本発明の効果が抑制されないように、 $0 \leq y \leq 0.2$ の範囲までに抑える必要がある。
- [0025] 第二の正極活物質の含有量は、正極材料に対し5質量%以上30質量%未満であることが好ましい。第二の正極活物質の含有量が5質量%未満の場合、電極密度を向上させる効果が小さく、高い体積エネルギー密度が得られない。第二の正極活物質の含有量が30質量%以上となると、高容量が得られる第一の正極活物質の割合が減るため、高いエネルギー密度が得られない。さらに、高い体積エネルギー密度を得るためには、第二の正極活物質の含有量が5質量%以上20質量%以下であることが好ましい。
- [0026] 第一の正極活物質の粒子径は、100～400nmが好ましい。粒子径を小さくすることによって抵抗を低減できる。電極密度を向上させるためには、第二の正極活物質の粒子径は、5～15 μ mが好ましい。LiMn₂O₄に代表される第二の正極活物質は、粒子径が大きくても高い容量が得られる。
- [0027] 本発明に係る正極材料は、本発明の属する技術分野において一般的に使用されている方法で作製することができる。
- [0028] 第一の正極活物質は、例えば、Li、Ni、及びMnをそれぞれ含む化合物を適当な比率で混合し、焼成することにより作製することができる。混合する化合物の比率を変化させることにより、正極材料の組成を適宜調節することができる。Liを含有する化合物としては、例えば、酢酸リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウム等を挙げることができる。Niを含有する化合物としては、例えば、酢酸ニッケル、硝酸ニッケル、炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、水酸化ニッケル等を挙げることができる。Mnを含有する化合物としては、例えば、酢酸マンガン、硝酸マンガン、炭酸マンガン、硫酸マンガン、酸化マンガン等を挙げることができる。
- [0029] 第二の正極活物質は、Li、及びMnをそれぞれ含む化合物を適当な比率で混合し、焼成することにより作製することができる。Liを含有する化合物としては、例えば、酢酸リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウム、水酸化

リチウム、酸化リチウム等を挙げることができる。Mnを含有する化合物としては、例えば、酢酸マンガ、硝酸マンガ、炭酸マンガ、硫酸マンガ、酸化マンガ等を挙げることができる。

[0030] 正極材料の組成は、例えば誘導結合プラズマ法（ICP）等による元素分析により決定することができる。

[0031] <リチウムイオン二次電池>

本発明に係るリチウムイオン二次電池は、上記の正極材料を含むことを特徴とする。上記の正極材料を正極に使用することにより、高い体積エネルギー密度、かつ高出力を達成できる。

[0032] また、 $LiMn_2O_4$ に代表される第二の正極活物質は3.2V以下で使用すると、サイクル特性が低下するおそれがある。したがって、使用の際は、下限電位をLi金属基準で3.3V以上とすることで、第二の正極活物質の劣化を抑制し、高いサイクル特性を維持できる。本発明に係るリチウムイオン二次電池は、電気自動車に対して好ましく使用することができる。

[0033] 正極活物質は、充放電により、リチウムイオンを吸蔵放出する。正極活物質から放出されたりチウムイオンはすべて正極に戻るわけではないため、充放電後における正極活物質の組成は、充放電前とは異なると予想される。

[0034] 例えば、 $LiMO_2$ で表される層状化合物の正極活物質は、Li金属基準で2.0~4.3Vの電位範囲で使用したときに、満放電状態（2.0V）でLiの組成比が0.75程度となることが分かっている。層状化合物と同様に考えると、層状固溶体の充放電後のLiの物質も、充放電前と比較して満放電状態で2割程度減少していると推測される。したがって、本発明に係る正極材料を用いてリチウム二次電池を作製し、充放電した場合、満放電状態では、第一の正極活物質は、組成式 $Li_xNi_aMn_bM_cO_{2+\delta}$ （ $0.75 \leq x < 1.2$ 、 $0.2 < a \leq 0.4$ 、 $0.4 \leq b < 0.6$ 、 $0 \leq c \leq 0.02$ 、 $-1 \leq \delta \leq 1$ ）となる。つまり、第一の正極活物質中のLi以外の金属元素に対するLiの原子比は、 $0.90 < Li / \text{金属元素} < 1.5$ の関係をみたす。

- [0035] リチウムイオン二次電池は、正極材料を含む正極、負極材料を含む負極、セパレータ、電解液、電解質等から構成される。
- [0036] 負極材料は、リチウムイオンを吸蔵放出することができる物質であれば特に限定されない。リチウムイオン二次電池において一般的に使用されている物質を負極材料として使用することができる。例えば、黒鉛、リチウム合金等を例示することができる。
- [0037] セパレータとしては、リチウムイオン二次電池において一般的に使用されているものを使用することができる。例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、プロピレンとエチレンとの共重合体等のポリオレフィン製の微孔性フィルムや不織布等を例示することができる。
- [0038] 電解液及び電解質としては、リチウムイオン二次電池において一般的に使用されているものを使用することができる。例えば、電解液として、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、メチルアセテート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ジメトキシエタン等を例示することができる。また、電解質として、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等を例示することができる。
- [0039] 本発明に係るリチウムイオン二次電池の構造の一実施形態を、図2を用いて説明する。リチウムイオン二次電池12は、集電体の両面に正極材料を塗布した正極3と、集電体の両面に負極材料を塗布した負極4と、セパレータ5とを有する電極群を備える。正極3及び負極4は、セパレータ5を介して捲回され、捲回体の電極群を形成している。この捲回体は電池缶6に挿入される。
- [0040] 負極4は、負極リード片8を介して、電池缶6に電氣的に接続される。電池缶6には、パッキン10を介して、密閉蓋9が取り付けられる。正極3は、正極リード片7を介して、密閉蓋9に電氣的に接続される。捲回体は、絶

縁板 11 によって絶縁される。

[0041] なお、電極群は、図 2 に示す捲回体でなくてもよく、セパレータ 5 を介して正極 3 と負極 4 とを積層した積層体でもよい。

実施例

[0042] 以下、実施例及び比較例を用いて本発明をより詳細に説明するが、本発明の技術的範囲はこれに限定されるものではない。

[0043] <正極材料の作製>

第一の正極活物質を以下の方法で作製した。炭酸リチウム、炭酸ニッケル、及び炭酸マンガンボールミルで混合し、前駆体を得た。得られた前駆体を大気中において 500℃で 12 時間焼成し、リチウム遷移金属酸化物を得た。得られたリチウム遷移金属酸化物をペレット化した後、大気中において 850～1050℃で 12 時間焼成した。焼成したペレットをメノウ乳鉢で粉砕し、組成式 $Li_xNi_aMn_bM_cO_{2+\delta}$ で表される第一の正極活物質を得た。

[0044] 第二の正極活物質を以下の方法で作製した。水酸化リチウム、酸化マンガンボールミルで混合し、前駆体を得た。得られた前駆体を大気中において 500℃で 12 時間焼成し、リチウム遷移金属酸化物を得た。得られたリチウム遷移金属酸化物をペレット化した後、大気中において 800℃で 12 時間焼成した。焼成したペレットをメノウ乳鉢で粉砕し、 $LiMn_2O_4$ を得た。これを第二の正極活物質とした。

[0045] 第一の正極活物質と、第二の正極活物質とを混合し、正極材料とした。作製した正極材料における、第一の正極活物質の組成と、第二の正極活物質の含有量を、表 1 に示す。

[0046] <試作電池の作製>

上述の正極材料を用いて正極を作製し、実施例 1～12、比較例 1～6 の試作電池を作製した。試作電池に用いた電池

正極材料と、導電剤とバインダとを均一に混合して正極スラリーを作製した。正極スラリーを厚み 20 μm のアルミ集電体箔上に塗布し、120℃で乾燥した。乾燥後、40 MPa の圧力でプレスして電極板を得た。その後、

電極板を直径15mmの円盤状に打ち抜き、正極を作製した。

[0047] 負極は金属リチウムを用いて作製した。非水電解液としては、体積比1：2のエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒に、LiPF₆を1.0mol/Lの濃度で溶解させたものを用いた。

[0048] <充放電試験>

実施例1～12、比較例1～6の試作電池に対して、充放電試験を行った。実施例1～11、比較例1～6の試作電池は、0.05C相当の電流で上限電圧を4.6V、放電は0.5C相当の電流で下限電圧を3.3Vとした充放電試験を行い、2サイクル目の放電容量を定格容量とした。高出力が得られる4.6～3.3Vの領域における放電容量を表1に示す。

[0049] 実施例12の試作電池は、充放電の上限電圧を4.6V、下限電圧を2.0Vとしたこと以外、実施例1と同様にして放電容量を測定した。測定した放電容量を表1に示す。

[0050] <直流抵抗の測定>

各実施例及び比較例の試作電池に対して、SOC50%のときの直流抵抗を求めた。

[0051] 実施例1～11、比較例1～6の試作電池に対し、充電は0.05C相当の電流で上限電圧を4.6V、放電は0.05C相当の電流で下限電圧を3.3Vとした充放電試験を行い、2サイクル目の放電容量を定格容量とした。2サイクル後の試作電池を4.6Vまで充電し、その後、定格容量の50%の容量まで放電した。その後、1.2mAの電流を10秒間印加し、直流抵抗を測定した。電流印加前と電流を10秒間印加した後の電位差を、印加した電流値(1.2mA)で割った値を直流抵抗値と定義した。

[0052] 実施例12の試作電池は、充放電の上限電圧を4.6V、下限電圧を2.0Vとしたこと以外、実施例1と同様にして直流抵抗を測定した。測定した直流抵抗値を表1に示す。

<容量維持率の測定>

各実施例及び比較例の試作電池に対して、100サイクル後の容量維持率

を求めた。

- [0053] 実施例 1 ~ 11、比較例 1 ~ 6 の試作電池に対し、充電は 0.05 C 相当の電流で上限電圧を 4.6 V、放電は 0.05 C 相当の電流で下限電圧を 3.3 V とした充放電試験を行い、2 サイクル目の放電容量を定格容量とした。その後、充電 1 C、放電 1 C で 99 サイクルさせた後、0.05 C で充放電し、100 サイクル後の容量を測定した。100 サイクル後の放電容量を、定格容量で除した値を容量維持率と定義した。
- [0054] 実施例 12 の正極材料を用いて作製した試作電池は、充放電の上限電圧を 4.6 V、下限電圧を 2.0 V としたこと以外、実施例 1 と同様にして容量維持率を測定した。
- [0055] 容量維持率の値を表 1 に示す。
- [0056]

[表1]

	正極活物質1							正極活物質2の含有率(%)	正極活物質2の粒径(μm)	放電容量(mAh/cm ³)	容量維持率(%)	直流抵抗(Ω)
	Li	Ni	Mn	Li/(Ni+Mn)	Ni/Mn	粒径(nm)						
実施例1	1.1	0.35	0.45	1.38	0.78	260	10	12	429	85	25	
実施例2	1.1	0.3	0.5	1.38	0.60	240	10	12	434	84	22	
実施例3	1.1	0.25	0.55	1.38	0.45	210	10	12	450	84	22	
実施例4	1.15	0.35	0.45	1.44	0.78	250	10	12	426	84	26	
実施例5	1.15	0.3	0.5	1.44	0.60	240	10	12	434	86	23	
実施例6	1.15	0.25	0.55	1.44	0.45	220	10	12	447	82	22	
実施例7	1.1	0.35	0.45	1.38	0.78	260	5	12	403	85	31	
実施例8	1.1	0.35	0.45	1.38	0.78	260	20	12	440	84	20	
実施例9	1.1	0.25	0.55	1.38	0.45	210	5	12	427	85	30	
実施例10	1.1	0.25	0.55	1.38	0.45	210	20	12	454	83	21	
実施例11	1.1	0.4	0.4	1.38	1.00	290	10	12	376	86	33	
実施例12	1.1	0.35	0.45	1.38	0.78	260	10	12	521	64	27	
比較例1	1.2	0.2	0.6	1.50	0.33	190	20	12	371	80	21	
比較例2	1.1	0.35	0.45	1.38	0.78	260	0	-	370	84	33	
比較例3	-	-	-	-	-	-	100	12	360	92	17	
比較例4	1.1	0.35	0.45	1.38	0.78	260	30	12	369	85	20	
比較例5	0.9	0.35	0.45	1.13	0.78	260	10	12	348	80	25	
比較例6	1.2	0.35	0.45	1.50	0.78	270	10	12	356	81	24	

[0057] 図3に、実施例1と比較例1の放電曲線を示す。図3において、13は実施例1の放電曲線、14は比較例1の放電曲線である。図3より、3.3V以上の電位範囲において、実施例1は比較例1よりも高容量であることが分かる。また、実施例1は比較例1よりも電位が高い。したがって、実施例1は比較例1よりも高いエネルギー密度が得られる。実施例2～12の放電曲線についても、実施例1と同様な結果が得られた。したがって、実施例1～12は、比較例に比べ高いエネルギー密度が得られる。

[0058] 表1に示すように、実施例1～12では、比較例1～6に比して、単位体積あたりの放電容量が高い。さらに、実施例1～12では、第二の正極活物質を含まない比較例2に比して、直流抵抗が同等以下である。

[0059] 一方、比較例2～6では、高容量と低抵抗を両立することはできなかった。比較例1は第一の正極活物質の $Li / (Ni + Mn)$ が1.5と高く、 Ni / Mn が0.33と小さいために、4.6～3.3Vの領域において単位体積あたりの放電容量が低い。比較例2では、電極密度の低い第一の正極活物質のみから構成されているため、単位体積あたりの放電容量が低い。比較例3では、容量の低い第二の正極活物質のみから構成されているため、単位体積あたりの放電容量が低い。比較例4では、容量の低い第二の正極活物質の含有率が30%と多いため、単位体積あたりの放電容量が低い。比較例5では、第一の正極活物質の $Li / (Ni + Mn)$ が1.125と低いため、放電容量が低く、単位体積あたりの放電容量が低い。比較例6では第一の正極活物質の $Li / (Ni + Mn)$ が1.50と高いため、放電容量が低く、単位体積あたりの放電容量が低い。

[0060] したがって、 Li 、 Ni 、 Mn の原子量比が $1.15 < Li / (Ni + Mn) < 1.5$ および $0.334 < Ni / Mn \leq 1$ の関係を満たす第一の正極活物質と、組成式 $LiMn_{2-y}M'_yO_4$ ($0 \leq y \leq 0.2$ 、 M' はFe、Co、Ni、V、Mg、Mo、W、Al、Nb、Ti、Cuの少なくともいずれかの元素)で表される第二の正極活物質を含み、正極材料に対する第二の正極活物質の含有量が5質量%以上30質量%未満である正極材料を用いること

により、リチウムイオン二次電池の、単位体積当たりの放電容量が向上し、かつ、抵抗が低減する。その結果、体積エネルギー密度が高く、かつ、出力の高いリチウムイオン二次電池を提供できる。

[0061] また、実施例 1～3、11 を比較すると、第一の正極活物質の組成が $0.334 < Ni / Mn < 0.8$ を満たすことによって、単位体積当たりの放電容量が向上する。

[0062] 実施例 1 と実施例 12 を比較すると、実施例 1 は実施例 12 よりも容量維持率が高い。これは、充放電の下限電位が異なるためである。実施例 12 は、充放電の下限電位が 2.0V と低いため、サイクルを繰り返すと第二の正極活物質が劣化し、容量維持率が低下した。一方、実施例 1 では、充放電の下限電位を 3.3V とすることによって、第二の正極活物質の劣化を抑制し、高い容量維持率とすることができた。

[0063] 以上の結果から、Li と、少なくとも Ni 及び Mn を含む金属元素を有するリチウム遷移金属酸化物の $Li / (Ni + Mn)$ および Ni / Mn を最適化した第一の正極活物質と、組成式 $LiMn_{1-y}M^yO_4$ ($0 \leq y \leq 0.2$ 、 $M^$ は Mn、Co、Ni、V、Mg、Mo、W、Al、Nb、Ti、Cu の少なくともいずれかの元素) で表される第二の正極活物質を混合し、第二の正極活物質が劣化しない電位領域で使用することで、高い体積エネルギー密度、高出力、優れたサイクル特性を達成できる。

符号の説明

- [0064]
- 1 $Li_{1.05}Ni_{0.35}Mn_{0.45}O_2$ の放電曲線
 - 2 $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ の放電曲線
 - 3 正極
 - 4 負極
 - 5 セパレータ
 - 6 電池缶
 - 7 正極リード片
 - 8 負極リード片

- 9 密閉蓋
- 10 パッキン
- 11 絶縁板
- 12 リチウムイオン二次電池
- 13 実施例1の放電曲線
- 14 比較例1の放電曲線

請求の範囲

- [請求項1] リチウムイオンを吸蔵、放出する正極活物質を含むリチウムイオン二次電池用正極材料であって、
- Liと、金属元素と、を含むリチウム遷移金属酸化物よりなり、前記金属元素として少なくともNiと、Mnと、を含み、前記金属元素に対する前記Liの原子比が、 $1.15 < \text{Li} / \text{金属元素} < 1.5$ であり、前記Mnに対する前記Niの原子比が、 $0.334 < \text{Ni} / \text{Mn} \leq 1$ である第一の正極活物質と、
- 組成式 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}'_y\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 0.2$ 、M'はMn、Co、Ni、V、Mg、Mo、W、Al、Nb、Ti、Cuの少なくともいずれかの元素)で表される第二の正極活物質を含み、
- 前記第二の正極活物質の含有量は、前記正極材料に対し5質量%以上30質量%未満であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極材料。
- [請求項2] 請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料であって、
- 前記第一の正極活物質は、前記金属元素として、添加元素Mを含み、
- 前記Mは、Co、Al、V、Mo、W、Zr、Nb、Ti、Feから選択される少なくともいずれかの元素であり、
- 前記金属元素に対する前記Mn及び前記Niの原子比が、 $0.975 \leq (\text{Ni} + \text{Mn}) / \text{金属元素} \leq 1$ であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極材料。
- [請求項3] 請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料であって、
- 前記第一の正極活物質の粒子径は、前記第二の正極活物質の粒子径よりも小さいことを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極材料。
- [請求項4] 請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料であって、
- 前記第一の正極活物質の前記Mnに対する前記Niの原子比は、 $0.334 < \text{Ni} / \text{Mn} < 0.8$ であることを特徴とするリチウムイオ

ン二次電池用正極材料。

[請求項5] 請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料であって、
前記第一の正極活物質は、組成式 $L i_x N i_a M n_b M_c O_{2+\delta}$ ($0.95 \leq x < 1.2$ 、 $0.2 < a \leq 0.4$ 、 $0.4 \leq b < 0.6$ 、 $0 \leq c \leq 0.02$ 、 $a + b + c = 0.8$ 、 $-1 \leq \delta \leq 1$ 、Mは、Co、Al、V、Mo、W、Zr、Nb、Ti、Feから選択される少なくともいずれかの元素)で表されることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極材料。

[請求項6] 請求項5に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料であって、
組成式 $L i_x N i_a M n_b M_c O_{2+\delta}$ ($0.95 \leq x \leq 1.1$ 、 $0.3 < a < 0.4$ 、 $0.4 < b < 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.02$ 、 $a + b + c = 0.8$ 、 $-1 \leq \delta \leq 1$ 、Mは、Co、Al、V、Mo、W、Zr、Nb、Ti、Feから選択される少なくともいずれかの元素)で表されることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極材料。

[請求項7] 請求項1から6のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用正極材料を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極。

[請求項8] 正極材料を備える正極と、負極材料とを備える負極と、を備えるリチウムイオン二次電池であって、

前記正極材料は、第一の正極活物質と第二の正極活物質とを含み、

前記第一の正極活物質は、Liと、金属元素と、を含むリチウム遷移金属酸化物よりなり、前記金属元素として少なくともNiと、Mnと、を含み、前記金属元素に対する前記Liの原子比は、 $0.90 < Li / 金属元素 < 1.5$ であり、前記Mnに対する前記Niの原子比は、 $0.334 < Ni / Mn \leq 1$ であり、

前記第二の正極活物質は、組成式 $L i M n_{2-y} M' y O_4$ ($0 \leq y \leq 0.2$ 、M'はMn、Co、Ni、V、Mg、Mo、W、Al、Nb、Ti、Cuの少なくともいずれかの元素)で表され、

前記第二の正極活物質の含有量は、前記正極材料に対し5質量%以

上30質量%未満であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[請求項9]

請求項8に記載のリチウムイオン二次電池であって、

前記第一の正極活物質は、前記金属元素として、添加元素Mを含み

、

前記Mは、Co、Al、V、Mo、W、Zr、Nb、Ti、Feから選択される少なくともいずれかの元素であり、

前記金属元素に対する前記Mn及び前記Niの原子比が、 $0.975 \leq (Ni + Mn) / \text{金属元素} \leq 1$ であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[請求項10]

請求項8に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料であって、

前記第一の正極活物質の粒子径は、前記第二の正極活物質の粒子径よりも小さいことを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極材料。

[請求項11]

請求項8に記載のリチウムイオン二次電池であって、

前記第一の正極活物質の前記Mnに対する前記Niの原子比は、 $0.334 < Ni / Mn < 0.8$ であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[請求項12]

請求項8に記載のリチウムイオン二次電池であって、

前記第一の正極活物質は、組成式 $Li_xNi_aMn_bM_cO_{2+\delta}$ ($0.75 \leq x < 1.2$ 、 $0.2 < a \leq 0.4$ 、 $0.4 \leq b < 0.6$ 、 $0 \leq c \leq 0.02$ 、 $a + b + c = 0.8$ 、 $-1 \leq \delta \leq 1$ 、Mは、Co、Al、V、Mo、W、Zr、Nb、Ti、Feから選択される少なくともいずれかの元素)で表されることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[請求項13]

請求項12に記載のリチウムイオン二次電池であって、

組成式 $Li_xNi_aMn_bM_cO_{2+\delta}$ ($0.75 \leq x \leq 1.1$ 、 $0.3 < a < 0.4$ 、 $0.4 < b < 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.02$ 、 $a + b + c = 0.8 - 1 \leq \delta \leq 1$)で表されることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

- [請求項14] 請求項8ないし14のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池であって、
- 使用される際の下限電位がLi金属基準で3.3V以上であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

補正された請求の範囲
[2014年6月12日(12.06.2014)国際事務局受理]

[請求項1] (補正後) リチウムイオンを吸蔵、放出する正極活物質を含むリチウムイオン二次電池用正極材料であって、

Liと、金属元素と、を含むリチウム遷移金属酸化物よりなり、前記金属元素として少なくともNiと、Mnと、を含み、前記金属元素に対する前記Liの原子比が、 $1.15 < \text{Li} / \text{金属元素} < 1.5$ であり、前記Mnに対する前記Niの原子比が、 $0.334 < \text{Ni} / \text{Mn} \leq 1$ である第一の正極活物質と、

組成式 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}'_y\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 0.2$ 、M'はMn、Co、Ni、V、Mg、Mo、W、Al、Nb、Ti、Cuの少なくともいずれかの元素)で表される第二の正極活物質を含み、

前記第二の正極活物質の含有量は、前記正極材料に対し5質量%以上30質量%未満であり、

前記金属元素に対する前記Mn及び前記Niの原子比が、 $0.975 \leq (\text{Ni} + \text{Mn}) / \text{金属元素} \leq 1$ であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極材料。

[請求項2] (補正後) 請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料であって、

前記第一の正極活物質は、前記金属元素として、添加元素Mを含み、

前記Mは、Co、Al、V、Mo、W、Zr、Nb、Ti、Feから選択される少なくともいずれかの元素であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極材料。

[請求項3] 請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料であって、

前記第一の正極活物質の粒子径は、前記第二の正極活物質の粒子径よりも小さいことを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極材料。

[請求項4] 請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料であって、
前記第一の正極活物質の前記Mnに対する前記Niの原子比は、 $0.334 < Ni/Mn < 0.8$ であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極材料。

[請求項5] 請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料であって、
前記第一の正極活物質は、組成式 $Li_x Ni_a Mn_b M_c O_{2+\delta}$ ($0.95 \leq x < 1.2$ 、 $0.2 < a \leq 0.4$ 、 $0.4 \leq b < 0.6$ 、 $0 \leq c \leq 0.02$ 、 $a + b + c = 0.8$ 、 $-1 \leq \delta \leq 1$ 、Mは、Co、Al、V、Mo、W、Zr、Nb、Ti、Feから選択される少なくともいずれかの元素)で表されることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極材料。

[請求項6] 請求項5に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料であって、
組成式 $Li_x Ni_a Mn_b M_c O_{2+\delta}$ ($0.95 \leq x \leq 1.1$ 、 $0.3 < a < 0.4$ 、 $0.4 < b < 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.02$ 、 $a + b + c = 0.8$ 、 $-1 \leq \delta \leq 1$ 、Mは、Co、Al、V、Mo、W、Zr、Nb、Ti、Feから選択される少なくともいずれかの元素)で表されることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極材料。

[請求項7] 請求項1から6のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用正極材料を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極。

[請求項8] (補正後) 正極材料を備える正極と、負極材料とを備える負極と、を備えるリチウムイオン二次電池であって、
前記正極材料は、第一の正極活物質と第二の正極活物質とを含み、
前記第一の正極活物質は、Liと、金属元素と、を含むリチウム遷移金属

酸化物よりなり、前記金属元素として少なくともNiと、Mnと、を含み、前記金属元素に対する前記Liの原子比は、 $0.90 < \text{Li} / \text{金属元素} < 1.5$ であり、前記Mnに対する前記Niの原子比は、 $0.334 < \text{Ni} / \text{Mn} \leq 1$ であり、

前記第二の正極活物質は、組成式 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}'_y\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 0.2$ 、M'はMn、Co、Ni、V、Mg、Mo、W、Al、Nb、Ti、Cuの少なくともいずれかの元素)で表され、

前記第二の正極活物質の含有量は、前記正極材料に対し5質量%以上30質量%未満であり、

前記金属元素に対する前記Mn及び前記Niの原子比が、 $0.975 \leq (\text{Ni} + \text{Mn}) / \text{金属元素} \leq 1$ であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[請求項9]

(補正後) 請求項8に記載のリチウムイオン二次電池であって、

前記第一の正極活物質は、前記金属元素として、添加元素Mを含み、

前記Mは、Co、Al、V、Mo、W、Zr、Nb、Ti、Feから選択される少なくともいずれかの元素であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[請求項10]

請求項8に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料であって、

前記第一の正極活物質の粒子径は、前記第二の正極活物質の粒子径よりも小さいことを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極材料。

[請求項11]

請求項8に記載のリチウムイオン二次電池であって、

前記第一の正極活物質の前記Mnに対する前記Niの原子比は、 $0.334 < \text{Ni} / \text{Mn} < 0.8$ であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[請求項12]

請求項8に記載のリチウムイオン二次電池であって、

前記第一の正極活物質は、組成式 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_c\text{O}_{2+\delta}$ (0.75

$\leq x < 1.2$ 、 $0.2 < a \leq 0.4$ 、 $0.4 \leq b < 0.6$ 、 $0 \leq c \leq 0.02$ 、 $a + b + c = 0.8$ 、 $-1 \leq \delta \leq 1$ 、 M は、 Co 、 Al 、 V 、 Mo 、 W 、 Zr 、 Nb 、 Ti 、 Fe から選択される少なくともいずれかの元素)で表されることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[請求項13] 請求項12に記載のリチウムイオン二次電池であって、

組成式 $Li_x Ni_a Mn_b M_c O_{2+\delta}$ ($0.75 \leq x \leq 1.1$ 、 $0.3 < a < 0.4$ 、 $0.4 < b < 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.02$ 、 $a + b + c = 0.8 - 1 \leq \delta \leq 1$)で表されることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[請求項14] (補正後) 請求項8ないし13のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池であって、

使用される際の下限電位が Li 金属基準で $3.3V$ 以上であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

条約第19条(1)に基づく説明書

1. 補正の内容

請求項1に、請求項2に記載されていた「前記金属元素に対する前記Mn及び前記Niの原子比が、 $0.975 \leq (Ni + Mn) / \text{金属元素} \leq 1$ である」の構成を追加し、併せて請求項2より当該記載を削除する修正をいたしました。請求項8に、請求項9に記載されていた「前記金属元素に対する前記Mn及び前記Niの原子比が、 $0.975 \leq (Ni + Mn) / \text{金属元素} \leq 1$ である」の構成を追加し、併せて請求項9より当該記載を削除する修正をいたしました。さらに、請求項14の「請求項8ないし14のいずれかに記載」との誤記を修正いたしました。

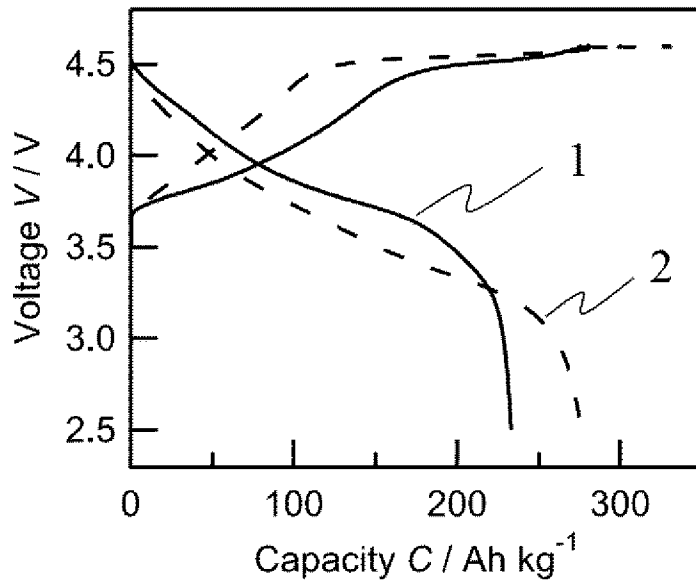
2. 説明

本願請求項1および8に記載された発明は、国際調査見解書において何れの文献にも開示されていないと指摘された「 $0.975 \leq (Ni + Mn) / \text{金属元素} \leq 1$ 」の構成を備えるものであります。

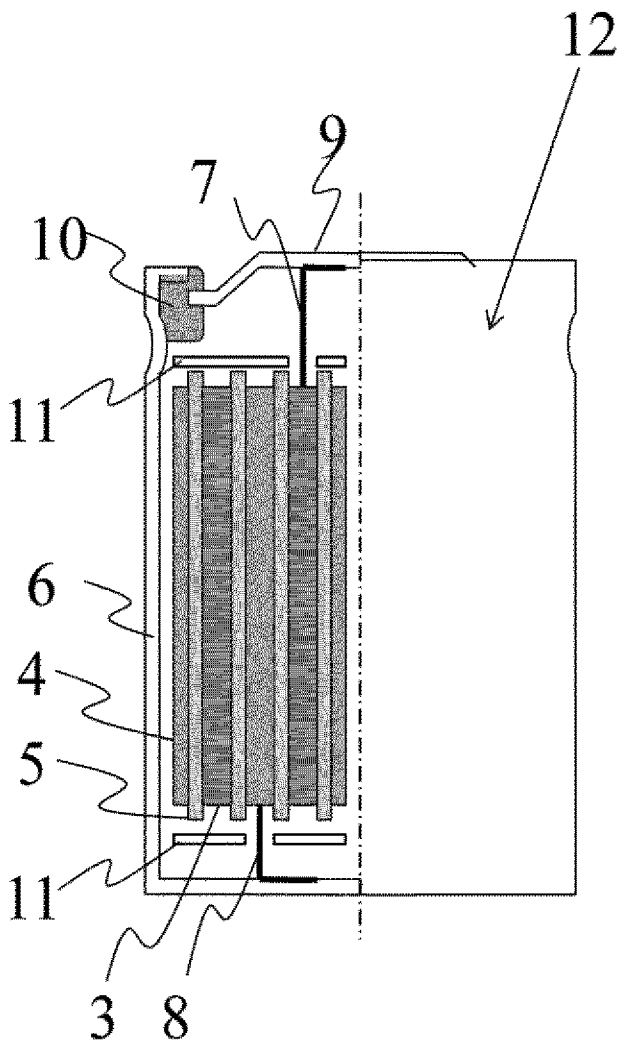
従いまして、補正後の本願請求項1、請求項8及び従属する請求項2～7、請求項9～14に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1に記載されておらず、当業者にとって自明な事項でもないと思料いたします。

以上

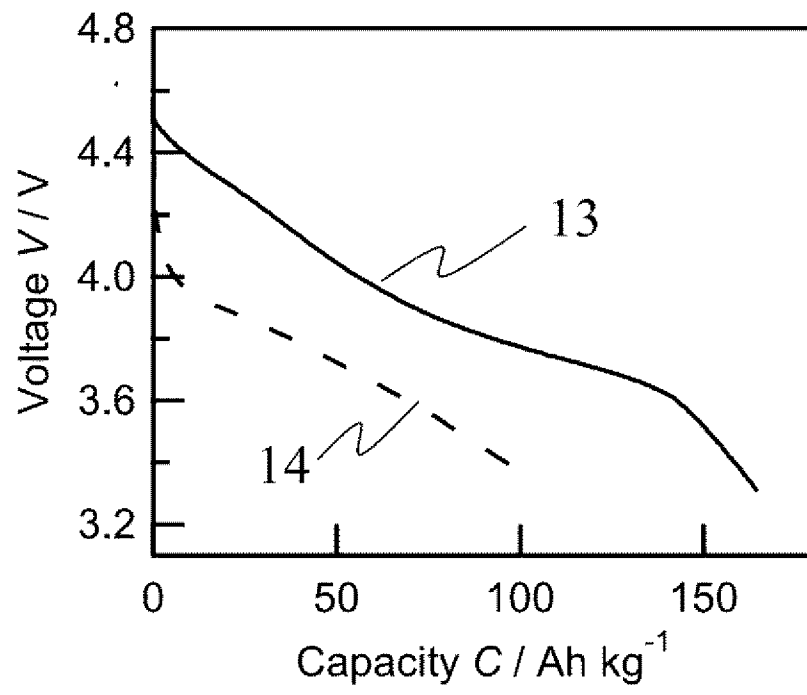
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/055216

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M4/505(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/525(2010.01)i														
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
B. FIELDS SEARCHED														
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/505, H01M4/36, H01M4/525														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched														
<table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2014</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2014</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2014</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014				
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014											
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014											
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 A	JP 2013-187025 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 19 September 2013 (19.09.2013), claim 1; paragraphs [0027], [0044], [0101] to [0103], [0110] (Family: none)	1, 3-4, 7-8, 10-11, 14 2, 5-6, 9, 12-13												
A	JP 2013-187026 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 19 September 2013 (19.09.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-14												
A	JP 2013-187023 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 19 September 2013 (19.09.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-14												
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.														
<table border="0"> <tr> <td colspan="2">* Special categories of cited documents:</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> <td></td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents:		"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	"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	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"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	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family	
* Special categories of cited documents:		"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												
"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	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone												
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"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												
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family													
Date of the actual completion of the international search 28 April, 2014 (28.04.14)	Date of mailing of the international search report 13 May, 2014 (13.05.14)													
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer													
Facsimile No.	Telephone No.													

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/055216

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-187024 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 19 September 2013 (19.09.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M4/505(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/525(2010.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M4/505, H01M4/36, H01M4/525		
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 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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 A A	JP 2013-187025 A（日産自動車株式会社）2013.09.19, 【請求項1】、【0027】、【0044】、【0101】 - 【0103】、【0110】 （ファミリーなし） JP 2013-187026 A（日産自動車株式会社）2013.09.19, 全文, 全図 （ファミリーなし）	1, 3-4, 7-8, 10-11, 14 2, 5-6, 9, 12-13 1-14
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 28.04.2014	国際調査報告の発送日 13.05.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 小森 重樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 4 1 4 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-187023 A (日産自動車株式会社) 2013.09.19, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2013-187024 A (日産自動車株式会社) 2013.09.19, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-14