

(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8月2日(02.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/157907 A1

(51) 国際特許分類:  
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/001565

(22) 国際出願日: 2024年1月22日(22.01.2024)

(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 2023-010070 2023年1月26日(26.01.2023) JP

(71) 出願人: パナソニックエナジー株式会社 (PANASONIC ENERGY CO., LTD.) [JP/JP];  
〒5708511 大阪府守口市松下町1番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 池内 一成 (IKEUCHI Issei), 日比野光宏 (HIBINO Mitsuhiro).

(74) 代理人: 弁理士法人 Y K I 国際特許事務所 (YKI INTELLECTUAL PROPERTY

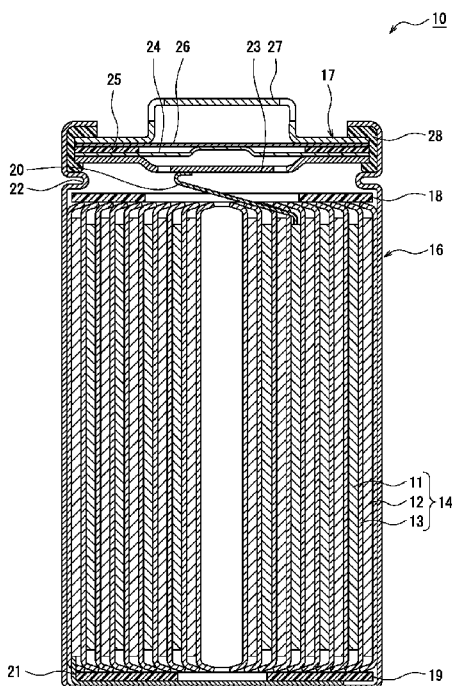
ATTORNEYS); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目34番12号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, 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,

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERIES, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用正極活物質および非水電解質二次電池



(57) Abstract: This positive electrode active material is a composite oxide having a crystal structure belonging to a space group R-3m and represented by a composition formula of  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{X}_d\text{O}_e$ , in which: X is at least one type selected from the group consisting of typical elements and transition metal elements other than Li, Ni, and Mn;  $a \leq 1.15$ ,  $0.35 \leq b \leq 0.70$ ,  $0.30 \leq c \leq 0.65$ , and  $0 \leq d \leq 0.07$  are satisfied; and e is a value satisfying electrical neutrality. The positive electrode active material has a value ( $\alpha \times \beta$ ) of 0.090 or lower, which is the product of a Ni mixing rate  $\alpha$  determined through Rietveld analysis and a strain  $\beta$  determined using the Williamson-Hall method.

(57) 要約: 正極活物質は、空間群R-3mに属する結晶構造を有し、組成式  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{X}_d\text{O}_e$  で表される複合酸化物であって、式中、XはLi、Ni、Mn以外の遷移金属元素および典型元素からなる群より選択される少なくとも1種であり、 $a \leq 1.15$ 、 $0.35 \leq b \leq 0.70$ 、 $0.30 \leq c \leq 0.65$ 、 $0 \leq d \leq 0.07$ 、eは電気的中性を満足する値である。正極活物質は、Rietveld解析により求められるNiのミキシング率 $\alpha$ と、Williamson-Hall法により求められる歪 $\beta$ とを掛け合わせた値 ( $\alpha \times \beta$ ) が0.090以下である。



WO 2024/157907 A1

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：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池用正極活物質および非水電解質二次電池

### 技術分野

[0001] 本開示は、非水電解質二次電池用正極活物質、および当該正極活物質を用いた非水電解質二次電池に関する。

### 背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池において、正極活物質は入出力特性、容量、耐久性等の電池性能に大きく影響することから、正極活物質について多くの検討が行われてきた。正極活物質には、一般的に、Ni、Mn等の遷移金属元素を含有するリチウム遷移金属複合酸化物が用いられる。リチウム遷移金属複合酸化物に含有される元素の種類および添加量、また複合酸化物の結晶構造などは、電池性能に大きく影響し、これらの物性が僅かに変化するだけで目的とする性能を実現できないことがある。

[0003] 例えば、特許文献1～3には、充放電サイクル特性等の電池性能の向上を目的として、正極活物質の結晶構造の格子歪に着目し、当該歪を特定の範囲に制御することが開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2004-253169号公報  
特許文献2：特開2013-091581号公報  
特許文献3：特開2016-188168号公報

### 発明の概要

[0005] 近年、リチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池は、車両駆動用電源として使用されており、さらなる高容量化が求められている。特許文献1～3の正極活物質は、高容量化の観点から未だ改良の余地が大きい。

[0006] 本開示に係る非水電解質二次電池用正極活物質は、空間群R-3mに属す

る結晶構造を有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、組成式  $Li_{1+a}Ni_bMn_cX_dO_e$  で表され、式中、XはLi、Ni、Mn以外の遷移金属元素および典型元素からなる群より選択される少なくとも1種であり、 $a \leq 1.15$ 、 $0.35 \leq b \leq 0.70$ 、 $0.30 \leq c \leq 0.65$ 、 $0 \leq d \leq 0.07$ 、eは電気的中性を満足する値であり、Rietveld解析により求められるNiのミキシング率 $\alpha$ と、Williamson-Hall法により求められる歪 $\beta$ とを掛け合わせた値( $\alpha \times \beta$ )が0.090以下であることを特徴とする。

[0007] 本開示に係る非水電解質二次電池は、上記の正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを備える。

[0008] 本開示に係る正極活物質によれば、非水電解質二次電池の高容量化を実現できる。

### 図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施形態の一例である非水電解質二次電池の縦方向断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0010] 本発明者らは、非水電解質二次電池の高容量化に向けて鋭意検討した結果、空間群R-3mに属する結晶構造を有する正極活物質において、結晶構造のLiサイトに入るNiの割合を表すミキシング率 $\alpha$ と、結晶格子面の間隔の不均一さを示す歪 $\beta$ とを掛け合わせた値( $\alpha \times \beta$ )が0.090以下である場合に、電池の充放電容量が大幅に増加することを見出した。本発明者らは、空間群R-3mに属する層状岩塩構造において、ミキシング率 $\alpha$ と歪 $\beta$ が放電容量に大きく影響し、 $\alpha \times \beta$ の値を0.090以下に制御することで特異的に放電容量が向上することを突き止めた。

[0011] 特に、Niの含有率がLiを除く金属元素の総モル数の70モル%以下である場合に、放電容量に対するミキシング率 $\alpha$ と歪 $\beta$ の影響が大きくなり、 $\alpha \times \beta$ の値を0.090以下に制御することによる効果が顕著になる。電池の材料コスト削減等の観点から、正極活物質のNi含有率を低くすることが求められているが、Ni含有率を低くすると、電池の高容量化が難しくなる

。本開示に係る正極活物質は、電池の低コスト化と高容量化の両立において極めて有用である。なお、 $\alpha \times \beta$ の値は正極活物質の合成条件によって大きく変化するため、 $\alpha \times \beta$ の値を目的とする値に調整することは、この値に着目して合成条件を厳格に制御しなければ実現できない。

[0012] 以下、図面を参照しながら、本開示に係る非水電解質二次電池用正極活物質、および当該正極活物質を用いた非水電解質二次電池の実施形態の一例について詳細に説明する。なお、以下で説明する複数の実施形態、変形例の各構成要素を選択的に組み合わせる構成は本開示の範囲に含まれている。

[0013] 以下で説明する実施形態では、巻回型の電極体14が有底円筒形状の外装缶16に收容された円筒形電池である非水電解質二次電池10を例示するが、電池の外装体は円筒形の外装缶に限定されない。本開示に係る非水電解質二次電池の他の実施形態としては、例えば、角形の外装缶を備えた角形電池、コイン形の外装缶を備えたコイン形電池、金属層および樹脂層を含むラミネートシートで構成された外装体を備えたパウチ型電池が挙げられる。また、電極体は巻回型に限定されず、複数の正極と複数の負極がセパレータを介して交互に積層された積層型の電極体であってもよい。

[0014] 図1は、実施形態の一例である非水電解質二次電池10の断面図である。図1に示すように、非水電解質二次電池10は、巻回型の電極体14と、非水電解質と、電極体14および非水電解質を收容する外装缶16とを備える。非水電解質二次電池10は、例えば、リチウムイオン二次電池である。電極体14は、正極11、負極12、およびセパレータ13を有し、正極11と負極12がセパレータ13を介して渦巻き状に巻回された巻回構造を有する。外装缶16は、軸方向一端側が開口した有底円筒形状の金属製容器であって、外装缶16の開口は封口体17によって塞がれている。以下では、説明の便宜上、電池の封口体17側を上、外装缶16の底部側を下とする。

[0015] 非水電解質は、リチウムイオン伝導性を有する。非水電解質は、液状の電解質（電解液）であってもよく、固体電解質であってもよい。

[0016] 液状の電解質（電解液）は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩と

を含む。非水溶媒には、例えば、エステル類、エーテル類、ニトリル類、アミド類、およびこれらの2種以上の混合溶媒等が用いられる。非水溶媒の一例としては、エチレンカーボネート（EC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、およびこれらの混合溶媒等が挙げられる。非水溶媒は、これら溶媒の水素の少なくとも一部をフッ素等のハロゲン原子で置換したハロゲン置換体（例えば、フルオロエチレンカーボネート等）を含有していてもよい。電解質塩には、例えば、LiPF<sub>6</sub>等のリチウム塩が使用される。

[0017] 固体電解質としては、例えば、固体状もしくはゲル状のポリマー電解質、無機固体電解質等を用いることができる。無機固体電解質としては、全固体リチウムイオン二次電池等で公知の材料（例えば、酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質、ハロゲン系固体電解質等）を用いることができる。ポリマー電解質は、例えば、リチウム塩とマトリックスポリマー、あるいは非水溶媒とリチウム塩とマトリックスポリマーとを含む。マトリックスポリマーとしては、例えば、非水溶媒を吸収してゲル化するポリマー材料が使用される。ポリマー材料としては、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ポリエーテル樹脂等が挙げられる。

[0018] 電極体14を構成する正極11、負極12、およびセパレータ13は、いずれも帯状の長尺体であって、渦巻状に巻回されることで電極体14の径方向に交互に積層される。負極12は、リチウムの析出を防止するために、正極11よりも一回り大きな寸法で形成される。即ち、負極12は、正極11よりも長さ方向および幅方向に長く形成される。セパレータ13は、少なくとも正極11よりも一回り大きな寸法で形成され、例えば、正極11を挟むように2枚配置される。電極体14は、溶接等により正極11に接続された正極リード20と、溶接等により負極12に接続された負極リード21とを有する。

[0019] 電極体14の上下には、絶縁板18、19がそれぞれ配置される。図1に示す例では、正極リード20が絶縁板18の貫通孔を通して封口体17側に

延び、負極リード21が絶縁板19の外側を通して外装缶16の底部側に延びている。正極リード20は封口体17の内部端子板23の下面に溶接等で接続され、内部端子板23と電氣的に接続された封口体17の天板であるキャップ27が正極端子となる。負極リード21は外装缶16の底部内面に溶接等で接続され、外装缶16が負極端子となる。

[0020] 外装缶16と封口体17の間にはガスケット28が設けられ、電池内部の密閉性が確保される。外装缶16には、側面部の一部が内側に張り出した、封口体17を支持する溝入部22が形成されている。溝入部22は、外装缶16の周方向に沿って環状に形成されることが好ましく、その上面で封口体17を支持する。封口体17は、溝入部22と、封口体17に対して加締められた外装缶16の開口端部とにより、外装缶16の上部に固定される。

[0021] 封口体17は、電極体14側から順に、内部端子板23、下弁体24、絶縁部材25、上弁体26、およびキャップ27が積層された構造を有する。封口体17を構成する各部材は、例えば円板形状又はリング形状を有し、絶縁部材25を除く各部材は互いに電氣的に接続されている。下弁体24と上弁体26は各々の中央部で接続され、各々の周縁部の間には絶縁部材25が介在している。異常発熱で電池の内圧が上昇すると、下弁体24が上弁体26をキャップ27側に押し上げるように変形して破断することにより、下弁体24と上弁体26の間の電流経路が遮断される。さらに内圧が上昇すると、上弁体26が破断し、キャップ27の開口部からガスが排出される。

[0022] 以下、電極体14を構成する正極11、負極12、およびセパレータ13について、特に正極11について詳説する。

[0023] [正極]

正極11は、正極芯体と、正極芯体上に配置された正極合剤層とを有する。正極芯体には、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、チタンなど正極11の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。正極合剤層は、正極活物質、導電剤、および結着剤を含み、正極芯体の両面に設けられることが好ましい。正極11は、

例えば、正極芯体上に、正極活物質、導電剤、および結着剤を含む正極合剤スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧縮して正極合剤層を正極芯体の両面に形成することにより作製できる。

[0024] 正極合剤層に含まれる導電剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、黒鉛、カーボンナノチューブ（CNT）、カーボンナノファイバー、グラフェン、金属繊維、金属粉末、導電性ウイスキーなどが例示できる。導電剤は、1種類を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。導電剤の含有率は、正極合剤層の質量に対して、例えば、0.1質量%以上5質量%以下である。

[0025] 正極合剤層に含まれる結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等の含フッ素樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-イソプレン共重合体、エチレン-プロピレン-ブタジエン共重合体等のオレフィン系樹脂、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリイミド、ポリアミド、エチレン-アクリル酸共重合体等のアクリル樹脂などが例示できる。また、これらの樹脂と、カルボキシメチルセルロース（CMC）又はその塩、ポリエチレンオキシド（PEO）等が併用されてもよい。結着剤は、1種類を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。結着剤の含有率は、正極合剤層の質量に対して、例えば、0.1質量%以上5質量%以下である。

[0026] 正極活物質は、空間群  $R-3m$  に属する結晶構造を有し、組成式  $Li_{1+a}Ni_bMn_cX_dO_e$  で表されるリチウム遷移金属複合酸化物である。当該組成式中、 $X$  は  $Li$ 、 $Ni$ 、 $Mn$  以外の遷移金属元素および典型元素からなる群より選択される少なくとも1種であり、 $a \leq 1.15$ 、 $0.35 \leq b \leq 0.70$ 、 $0.30 \leq c \leq 0.65$ 、 $0 \leq d \leq 0.07$ 、 $e$  は電気的中性を満足する値である。正極活物質を構成する複合酸化物は、 $Li$ 、 $Ni$ 、 $Mn$  を必須元素として含有する。なお、正極活物質の組成は、ICP発光分光分析装置（例えば、Thermo Fisher Scientific製のiCAP6300）を用いて測定できる。



- [0027] 正極活物質は、空間群  $R-3m$  に属する層状岩塩構造を有し、かつ上記組成式を満たす組成を有すると共に、*Rietveld* 解析により求められる、結晶構造の *Li* サイトに入る *Ni* の割合を表すミキシング率  $\alpha$  と、*Williamson-Hall* 法により求められる、結晶格子面の間隔の不均一さを示す歪  $\beta$  とを掛け合わせた値 ( $\alpha \times \beta$ ) が  $0.090$  以下であることを特徴とする。 $\alpha \times \beta$  の値が  $0.090$  以下である場合に、充放電容量が特異的に向上する。
- [0028] 組成式  $Li_{1+a}Ni_bMn_cX_dO_e$  において、*Ni* のモル比 ( $b$ ) は、 $0.35$  以上  $0.70$  以下 ( $0.35 \leq b \leq 0.70$ ) である。また、*Mn* のモル比 ( $c$ ) は、 $0.30$  以上  $0.65$  以下 ( $0.30 \leq c \leq 0.65$ ) である。この場合、電池の低コスト化と高容量化を両立でき、 $\alpha \times \beta$  の値を  $0.090$  以下に制御することによる放電容量の改善効果が得られる。*Ni* の含有率は、*Li* を除く金属元素の総モル数に対して  $35$  モル%以上  $70$  モル%以下であり、*Mn* の含有率以上であることが好ましい。
- [0029] *Ni* のモル比 ( $b$ ) は、さらなる高容量化等の観点から、 $0.40$  以上が好ましく、 $0.45$  以上がより好ましく、 $0.50$  以上が特に好ましい。また、*Ni* のモル比 ( $b$ ) は、材料コスト削減等の観点から、 $0.65$  以下が好ましく、 $0.60$  以下がより好ましい。*Ni* のモル比 ( $b$ ) の好適な範囲の一例は、 $0.45 \leq b \leq 0.65$ 、又は  $0.50 \leq b \leq 0.60$  である。この場合、低コスト化と高容量化をより高度に両立できる。
- [0030] *Mn* のモル比 ( $c$ ) は、 $0.35$  以上が好ましく、 $0.40$  以上がより好ましい。また、*Mn* のモル比 ( $c$ ) は、 $0.60$  以下が好ましい。*Mn* のモル比 ( $c$ ) の好適な範囲の一例は、 $0.35 \leq b \leq 0.60$ 、又は  $0.40 \leq b \leq 0.60$  である。この場合、低コスト化と高容量化をより高度に両立できる。
- [0031] 組成式  $Li_{1+a}Ni_bMn_cX_dO_e$  において、*X* は、例えば、*Mg*、*Ca*、*Sr*、*Ba*、*Sn*、*Ti*、*Si*、*V*、*Cr*、*Fe*、*Cu*、*Zn*、*Bi*、*Sb*、*B*、*Ga*、*In*、*P*、*Zr*、*Hf*、*Nb*、*Ta*、*Mo*、*W*、*Co*、および

A l から選択される少なくとも1種類の元素である。Xを少量添加した場合、充放電容量の改善効果がより顕著になる。中でも、A l およびC o から選択される少なくとも1種が好ましい。Xのモル比 (d) は、0.07以下 ( $0 \leq d \leq 0.07$ ) が好ましく、0.05以下がより好ましく、0.03以下が特に好ましい。

[0032] 組成式  $L i_{1+a} N i_b M n_c X_d O_e$  において、Oのモル比 (e) は、電気的中性を満足する値である。換言すると、正極活物質中のOの原子価を満足する値である。Oのモル比 (e) は、例えば、2.00以上2.15以下 ( $2.00 \leq e \leq 2.15$ ) である。

[0033] 正極活物質は、上記組成式で表される組成を有し、かつ上記  $\alpha \times \beta$  の値が0.090以下である複合酸化物（以下、「L i - N i - M n 複合酸化物」とする）を主成分とする。ここで、主成分とは、正極活物質の構成成分のうち最も質量比率が高い成分を意味する。正極11の合剤層には、正極活物質として、L i - N i - M n 複合酸化物以外の複合酸化物が併用されてもよいが、L i - N i - M n 複合酸化物の含有量は50質量%以上であることが好ましく、実質的に100質量%であってもよい。

[0034] L i - N i - M n 複合酸化物は、例えば、複数の一次粒子が凝集してなる二次粒子である。L i - N i - M n 複合酸化物の体積基準のメジアン径 (D50) の一例は、1  $\mu$ m以上30  $\mu$ m以下、又は3  $\mu$ m以上20  $\mu$ m以下である。複合酸化物のD50は、レーザー回折散乱法で測定される粒度分布において体積積算値が50%となる粒径である。L i - N i - M n 複合酸化物のBET比表面積は、例えば、0.1  $m^2/g$ 以上10  $m^2/g$ 以下、又は0.5  $m^2/g$ 以上5  $m^2/g$ 以下である。複合酸化物のBET比表面積は、J I S R 1 6 2 6 記載のBET法（窒素吸着法）に従って測定される。D50およびBET比表面積が当該範囲内であれば、高容量化が容易になる。

[0035] L i - N i - M n 複合酸化物は、上記の通り、空間群R-3mに属する層状岩塩構造を有し、N i のミキシング率  $\alpha$  と、歪  $\beta$  とを掛け合わせた値 ( $\alpha \times \beta$ ) が0.090以下である。N i のミキシング率  $\alpha$  は、全N i 量に対す

る、層状岩塩構造のLi層を占めるNi量の比率であって、Rietveld解析により求められる。歪 $\beta$ は、結晶の格子面間隔の不均一さを示し、Williamson-Hall法により求められる。

[0036] Li-Ni-Mn複合酸化物の粉末X線回折パターンは、デスクトップX線回折装置（株式会社リガク製、商品名「MiniFlex600」）を用いて得られる。回折X線は、高速1次元検出器（D/tex Ultra 2）にて検出される。

上記X線回折装置による測定条件は、下記の通りである。

X線源：CuK $\alpha$ 線

管電圧：40kV

管電流：15mA

発散スリット（DS）：1/4°

散乱スリット（SS）：13mm（開放）

受光スリット（RS）：8mm

スキャン軸：2 $\theta$ / $\theta$

スキャン方法：連続方式

2 $\theta$ スキャン範囲：10-80°

スキャン速度：10°/min

ステップ幅：0.02°

[0037] Li-Ni-Mn複合酸化物の結晶構造におけるミキシング率 $\alpha$ は、リガク製の解析ソフトウェア「Smartlab Studio 2」を用いたリートベルト解析により精密化したLiサイト中のNi量を構造中の全Ni量で除して算出する。本明細書において、リートベルト解析におけるLiサイトは、層状岩塩構造（R-3m）における3bサイト（0, 0, 0.5）とし、遷移金属サイトは3aサイト（0, 0, 0）とする。また、Li-Ni-Mn複合酸化物の結晶構造の歪み $\beta$ は、Smartlab Studio 2において、003, 101, 104, 015, 113回折線を用い、Williamson-Hall法により算出する。

- [0038] Li-Ni-Mn複合酸化物において、ミキシング率 $\alpha$ と歪 $\beta$ とを掛け合わせた値( $\alpha \times \beta$ )は、0.090以下であればよいが、好ましくは0.072以下、より好ましくは0.055以下である。 $\alpha \times \beta$ の値の下限は、特に限定されないが、好ましくは0.002以上、より好ましくは0.005以上である。 $\alpha \times \beta$ の値の好適な範囲の一例は、0.002以上0.072以下、又は0.005以上0.055以下である。この場合、低コスト化と高容量化をより高度に両立できる。
- [0039] Li-Ni-Mn複合酸化物におけるNi含有率が変化すると、好適な $\alpha \times \beta$ の値も多少変化する。組成式 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{X}_d\text{O}_e$ において、Niのモル比(b)が0.35以上0.55以下の場合、 $\alpha \times \beta$ の値は、例えば、0.035以上0.090以下、又は0.040以上0.055以下である。Niのモル比(b)が0.55超過0.70以下の場合、 $\alpha \times \beta$ の値は、例えば、0.002以上0.040以下、又は0.005以上0.035以下である。
- [0040] ミキシング率 $\alpha$ は、0.05以上0.20以下が好ましい。歪 $\beta$ は、0.02以上0.50以下が好ましく、0.05以上0.30以下がより好ましい。 $\alpha \times \beta$ の値が上記範囲内であり、かつミキシング率 $\alpha$ および歪 $\beta$ の各々の値が当該範囲内である場合、充放電容量の改善効果がより顕著になる。
- [0041] Li-Ni-Mn複合酸化物は、例えば、Ni、Mn等を含有する複合水酸化物又は複合酸化物と、リチウム原料とを混合して焼成することにより合成できる。Ni、Mn等を含有する複合水酸化物は、Ni、Mn等を含有する金属塩の溶液を攪拌しながら、水酸化ナトリウム等のアルカリ溶液を滴下し、pHをアルカリ側(例えば、8.5以上12.5以下)に調整することで析出(共沈)させて得られる。なお、当該複合水酸化物を焼成することにより、Ni、Mn等を含有する複合酸化物が得られる。
- [0042] リチウム原料の一例としては、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiNO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiH}$ 、 $\text{LiF}$ 等が挙げられる。Ni、Mn等を含有する複合水酸化物又は複合酸化物と、リ

チウム原料とは、例えば、Ni、Mn等の金属元素の総量と、Liとのモル比が、1 : 1.01 ~ 1 : 1.12となる比率で混合されることが好ましい。

[0043] 上記 $\alpha \times \beta$ の値の制御においては、例えば、焼成条件が重要である。即ち、Li-Ni-Mn複合酸化物の合成工程では、 $\alpha \times \beta$ の値が0.090以下となるように、上記原料の混合物を焼成する必要がある。原料の混合物は、焼成炉を用いて大気中又は酸素気流中で焼成される。焼成温度は、複合酸化物中の金属元素の総モル数に対してNiの含有率が50モル%程度である場合、800℃以上の高温であることが好ましい。但し、Niの含有率など、原料の組成によって必要な焼成温度は変化する。例えば、Niの含有率が高くなると、焼成温度を下げてよい。このため、 $\alpha \times \beta$ の値を目的の値に調整することは、この値に着目して条件を厳格に制御しなければ実現できない。

[0044] 焼成温度は、Niの含有率が50モル%程度である場合、800℃以上1100℃以下が好ましい。また、昇温速度は、例えば、0.3℃/分以上3.0℃/分以下、又は0.5℃/分以上2.0℃/分以下である。焼成時間は、3時間以上10時間以下であってもよい。ここで、焼成時間とは、焼成炉の温度が焼成工程の最高温度に達してから、焼成が終了して冷却を開始するまでの時間を意味する。焼成物は、焼成炉から取り出されることにより、大気中で急冷されてもよい。Li-Ni-Mn複合酸化物は、例えば、焼成物を大気中で急冷後、必要に応じて水洗・乾燥し、公知の方法で粉砕することにより得られる。

[0045] Ni、Mn等を含有する複合水酸化物又は複合酸化物におけるNiの含有率が35モル%以上55モル%以下である場合、焼成温度は、900℃以上1000℃以下が好ましい。この場合、例えば、焼成温度が850℃であると、 $\alpha \times \beta$ の値を0.090以下とすることができず、高容量化を図ることができない。

[0046] [負極]

負極12は、負極芯体と、負極芯体上に配置された負極合剤層とを有する。負極芯体には、銅、銅合金、ステンレス鋼、ニッケル、ニッケル合金などの負極12の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表面に配置したフィルム等を用いることができる。負極合剤層は、負極活物質および結着剤を含み、負極芯体の両面に設けられることが好ましい。負極12は、例えば、負極芯体上に、負極活物質および結着剤を含む負極合剤スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧縮して負極合剤層を負極芯体の両面に形成することにより作製できる。なお、負極合剤層にはCNT等の導電剤が含まれていてもよい。

[0047] 負極活物質には、一般的に、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出する炭素材料が用いられる。また、負極活物質には、Si、Sn等のLiと合金化する元素、当該元素を含有する材料などを用いてもよい。中でも、Siを含有するケイ素含有材料が好ましい。また、負極活物質として、金属リチウムに対する充放電の電位が炭素材料等より高いチタン酸リチウムなどを用いることもできる。負極活物質は、1種類を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。

[0048] 負極活物質として機能する炭素材料は、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、ソフトカーボン、およびハードカーボンからなる群より選択される少なくとも1種である。中でも、塊状人造黒鉛(MAG)、黒鉛化メソフェーズカーボンマイクロビーズ(MCMB)等の人造黒鉛、鱗片状黒鉛、塊状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、又はこれらの混合物を用いることが好ましい。負極活物質として機能するケイ素含有材料は、例えば、ケイ素合金、ケイ素化合物、およびSiを含有する複合材料が挙げられる。好適なケイ素含有材料は、イオン伝導相と、イオン伝導相中に分散したSi相とを含む複合粒子である。

[0049] 負極合剤層に含まれる結着剤には、正極11の場合と同様に、フッ素樹脂、オレフィン系樹脂、PAN、ポリイミド、ポリアミド、アクリル樹脂等を用いることもできるが、ポリ酢酸ビニル、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)等を用いてもよい。中でも、SBRを用いることが好ましい。結着剤は

、1種類を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。また、負極合剤層は、CMC又はその塩、ポリアクリル酸（PAA）又はその塩、ポリビニルアルコール（PVA）などを含むことが好ましい。これらは、負極合剤スラリー中において増粘剤として機能する。結着剤の含有率は、負極合剤層の質量に対して、例えば、0.1質量%以上5質量%以下である。

[0050] [セパレータ]

セパレータ13には、イオン透過性および絶縁性を有する多孔性シートが用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータ13の材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、セルロースなどが好適である。セパレータ13は、単層構造であってもよく、複層構造を有していてもよい。また、セパレータ13の表面には、アラミド樹脂等の耐熱性の高い樹脂層が形成されていてもよい。

[0051] セパレータ13と正極11および負極12の少なくとも一方との界面には、無機物のフィラーを含むフィラー層が形成されていてもよい。無機物のフィラーとしては、例えばTi、Al、Si、Mg等の金属元素を含有する酸化物、リン酸化合物などが挙げられる。フィラー層は、当該フィラーを含有するスラリーを正極11、負極12、又はセパレータ13の表面に塗布して形成することができる。

## 実施例

[0052] 以下、実施例により本開示をさらに説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0053] <実施例1>

[正極活物質の作製]

Ni、Mnを1:1のモル比で含有する水酸化物と、水酸化リチウムとを、Ni:Mn:Li=0.5:0.5:1.05のモル比で混合し、得られた混合物を昇温速度1℃/分で加熱し、950℃で10時間、空気中で焼成した。続いて、焼成物を空気中で急冷し、Li-Ni-Mn複合酸化物を得

た。得られたLi-Ni-Mn複合酸化物について、ICP発光分光分析装置（Thermo Fisher Scientific製のiCAP6300）を用いて組成分析を行った。

[0054] [正極の作製]

正極活物質として、上記Li-Ni-Mn複合酸化物を用いた。正極活物質と、アセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデンとを、92:5:3の固形分質量比で混合し、分散媒としてN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を用いて、正極合剤スラリーを調製した。この正極スラリーをアルミニウム箔からなる正極芯体上に塗布し、塗膜を乾燥した後、圧延ローラにより塗膜を圧延して、正極芯体上に正極合剤層が形成された正極を得た。

[0055] [非水電解液の調製]

フルオロエチレンカーボネート（FEC）と、プロピオン酸メチル（FMP）とを、1:3の体積比で混合した混合溶媒に対して、六フッ化リン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）を1モル／リットルの濃度になるように溶解して、非水電解液を調製した。

[0056] [試験セルの作製]

負極としてリチウム金属箔を用い、セパレータを介して上記正極と負極を互いに対向するように配置して電極体とした。この電極体と上記非水電解液をコイン形の外装缶に収容し、ガスケットおよび封口体により外装缶の開口部を封口して、試験セル（非水電解質二次電池）を作製した。

[0057] <実施例2>

Li-Ni-Mn複合酸化物の合成工程において、Ni、Mnを1:1のモル比で含有する水酸化物と、水酸化リチウムとを、Ni:Mn:Li=0.5:0.5:1.11のモル比で混合し、得られた混合物を昇温速度1℃/分で加熱し、900℃で3時間、空气中で焼成したこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質および試験セルを作製した。

[0058] <実施例3>

Li-Ni-Mn複合酸化物の合成工程において、焼成温度を1000℃



に、焼成時間を10時間に変更したこと以外は、実施例2と同様にして正極活物質および試験セルを作製した。

[0059] <実施例4>

Li-Ni-Mn複合酸化物の合成工程において、Ni、Mnを6:4のモル比で含有する水酸化物と、水酸化リチウムとを、Ni:Mn:Li=0.6:0.4:1.00のモル比で混合し、得られた混合物を昇温速度1℃/分で加熱し、900℃で10時間、空气中で焼成したこと、および焼成物を十分な量の水で洗浄した後、真空中、180℃で2時間加熱処理したこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質および試験セルを作製した。

[0060] <実施例5>

Li-Ni-Mn複合酸化物の合成工程において、Ni、Mnを7:3のモル比で含有する水酸化物と、水酸化リチウムとを、Ni:Mn:Li=0.7:0.3:1.05のモル比で混合し、得られた混合物を昇温速度1℃/分で加熱し、800℃で3時間、空气中で焼成したこと、および焼成物を十分な量の水で洗浄した後、真空中、180℃で2時間加熱処理したこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質および試験セルを作製した。

[0061] <実施例6>

Li-Ni-Mn複合酸化物の合成工程において、Ni、Mnを7:3のモル比で含有する水酸化物と、水酸化リチウムとを、Ni:Mn:Li=0.7:0.3:1.09のモル比で混合し、得られた混合物を昇温速度1℃/分で加熱し、900℃で3時間、空气中で焼成したこと、および焼成物を十分な量の水で洗浄した後、真空中、180℃で2時間加熱処理したこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質および試験セルを作製した。

[0062] <実施例7>

Li-Ni-Mn複合酸化物の合成工程において、Ni、Mn、Coを60:35:5のモル比で含有する水酸化物と、水酸化リチウムとを、Ni:Mn:Co:Li=0.60:0.35:0.05:1.05のモル比で混合し、得られた混合物を昇温速度1℃/分で加熱し、850℃で3時間、空

気中で焼成したこと、および焼成物を十分な量の水で洗浄した後、真空中、 $180^{\circ}\text{C}$ で2時間加熱処理したこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質および試験セルを作製した。

[0063] <比較例1>

$\text{Li}-\text{Ni}-\text{Mn}$ 複合酸化物の合成工程において、焼成温度を $850^{\circ}\text{C}$ に、焼成時間を5時間に変更したこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質および試験セルを作製した。

[0064] <比較例2>

$\text{Li}-\text{Ni}-\text{Mn}$ 複合酸化物の合成工程において、焼成温度を $850^{\circ}\text{C}$ に、焼成時間を10時間に変更したこと以外は、実施例2と同様にして正極活物質および試験セルを作製した。

[0065] <比較例3>

$\text{Li}-\text{Ni}-\text{Mn}$ 複合酸化物の合成工程において、焼成温度を $850^{\circ}\text{C}$ に、焼成時間を3時間に変更したこと以外は、実施例2と同様にして正極活物質および試験セルを作製した。

[0066] 実施例および比較例の各 $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Mn}$ 複合酸化物について、上記の方法により、 $\text{Ni}$ のミキシング率 $\alpha$ および歪 $\beta$ を求め、その値および $\alpha \times \beta$ の値を表1に示す。

[0067] [放電容量の評価]

実施例および比較例の各試験セルを、 $25^{\circ}\text{C}$ の条件下で、 $0.2\text{C}$ の定電流で電池電圧が $4.5\text{V}$ になるまで定電流充電した後、 $4.65\text{V}$ の電圧で電流値が $0.02\text{C}$ になるまで定電圧充電した。20分休止後、 $0.2\text{C}$ の定電流で電池電圧が $2.5\text{V}$ になるまで定電流放電し、放電容量を求めた。放電容量の測定結果は、正極活物質の組成、ミキシング率 $\alpha$ 、歪 $\beta$ と共に、表1に示す。

[0068]

[表1]

	組成	正極活物質			放電容量 mAh/g
		ミキシング率 $\alpha$	歪み $\beta$	$\alpha \times \beta$	
実施例 1	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2.11}$	0.191	0.270	0.0516	189.0
実施例 2	$\text{Li}_{1.11}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2.11}$	0.175	0.498	0.0872	174.0
実施例 3	$\text{Li}_{1.11}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2.11}$	0.162	0.261	0.0423	189.9
実施例 4	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{2.00}$	0.163	0.187	0.0305	189.6
実施例 5	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{2.05}$	0.129	0.131	0.0169	184.8
実施例 6	$\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{2.09}$	0.087	0.067	0.0058	211.0
実施例 7	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.60}\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{2.05}$	0.121	0.139	0.0168	203.1
比較例 1	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2.11}$	0.191	0.491	0.0938	163.9
比較例 2	$\text{Li}_{1.11}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2.11}$	0.164	0.558	0.0915	168.0
比較例 3	$\text{Li}_{1.11}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2.11}$	0.188	0.584	0.1100	153.9

[0069] 表 1 に示すように、実施例の試験セルはいずれも、比較例の試験セルと比べて高容量である。即ち、 $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Mn}$  複合酸化物の層状岩塩構造において、ミキシング率  $\alpha$  と歪み  $\beta$  とを掛け合わせた値 ( $\alpha \times \beta$ ) を 0.090 以下とした場合に、電池容量を大きく向上させることができる。比較例の正極活物質のように  $\alpha \times \beta$  の値が 0.090 を超える場合、実施例の正極活物質を用いた場合のような高容量化を実現できない。

[0070] また、 $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Mn}$  複合酸化物の  $\alpha \times \beta$  の値は、当該複合酸化物の合成条件によって大きく変化する。例えば、実施例 2 と比較例 3 から理解されるように、同一組成の  $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Mn}$  複合酸化物において、焼成温度が 50°C 変化すると、 $\alpha \times \beta$  の値が大きく変動する（実施例 2 : 0.0872、比較例 3 : 0.1100）。結果として、放電容量も大きく異なる（実施例 2 : 174.0 mAh/g、比較例 3 : 153.9 mAh/g）。さらに、焼成温度を 1000°C まで上げて焼成時間を延ばすと、 $\alpha \times \beta$  の値は 0.0423 となり、放電容量は 189.9 mAh/g となる（実施例 3 参照）。

[0071] 本開示は、以下の実施形態によりさらに説明される。

構成 1 : 空間群  $R-3m$  に属する結晶構造を有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、組成式  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{X}_d\text{O}_e$  で表され、式中、 $X$  は  $\text{Li}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$  以外の遷移金属元素および典型元素からなる群より選択される少なくとも 1 種であり、 $a \leq 1.15$ 、 $0.35 \leq b \leq 0.70$ 、 $0.30 \leq c \leq 0.65$ 、 $0 \leq d \leq 0.07$ 、 $e$  は電気的中性を満足する値であり、 $Rietveld$  解析により求められる  $\text{Ni}$  のミキシング率  $\alpha$  と、 $W$

Williamson-Hall法により求められる歪 $\beta$ とを掛け合わせた値 ( $\alpha \times \beta$ ) が0.090以下である、非水電解質二次電池用正極活物質。

構成2：前記ミキシング率 $\alpha$ と前記歪 $\beta$ とを掛け合わせた値 ( $\alpha \times \beta$ ) が、0.002以上0.072以下である、構成1に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

構成3：前記ミキシング率 $\alpha$ が0.05以上0.20以下である、構成1又は2に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

構成4：組成式 $Li_{1+a}Ni_bMn_cX_dO_e$ において、Niのモル比 ( $b$ ) は、 $0.50 \leq b \leq 0.60$ である、構成1～3のいずれか1つに記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

構成5：組成式 $Li_{1+a}Ni_bMn_cX_dO_e$ において、XはMg、Ca、Sr、Ba、Sn、Ti、Si、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Bi、Sb、B、Ga、In、P、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W、Co、およびAlから選択される少なくとも1種である、構成1～4のいずれか1つに記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

構成6：組成式 $Li_{1+a}Ni_bMn_cX_dO_e$ において、XはAlおよびCoから選択される少なくとも1種である、構成5に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

構成7：構成1～6のいずれか1つに記載の正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを備える、非水電解質二次電池。

## 符号の説明

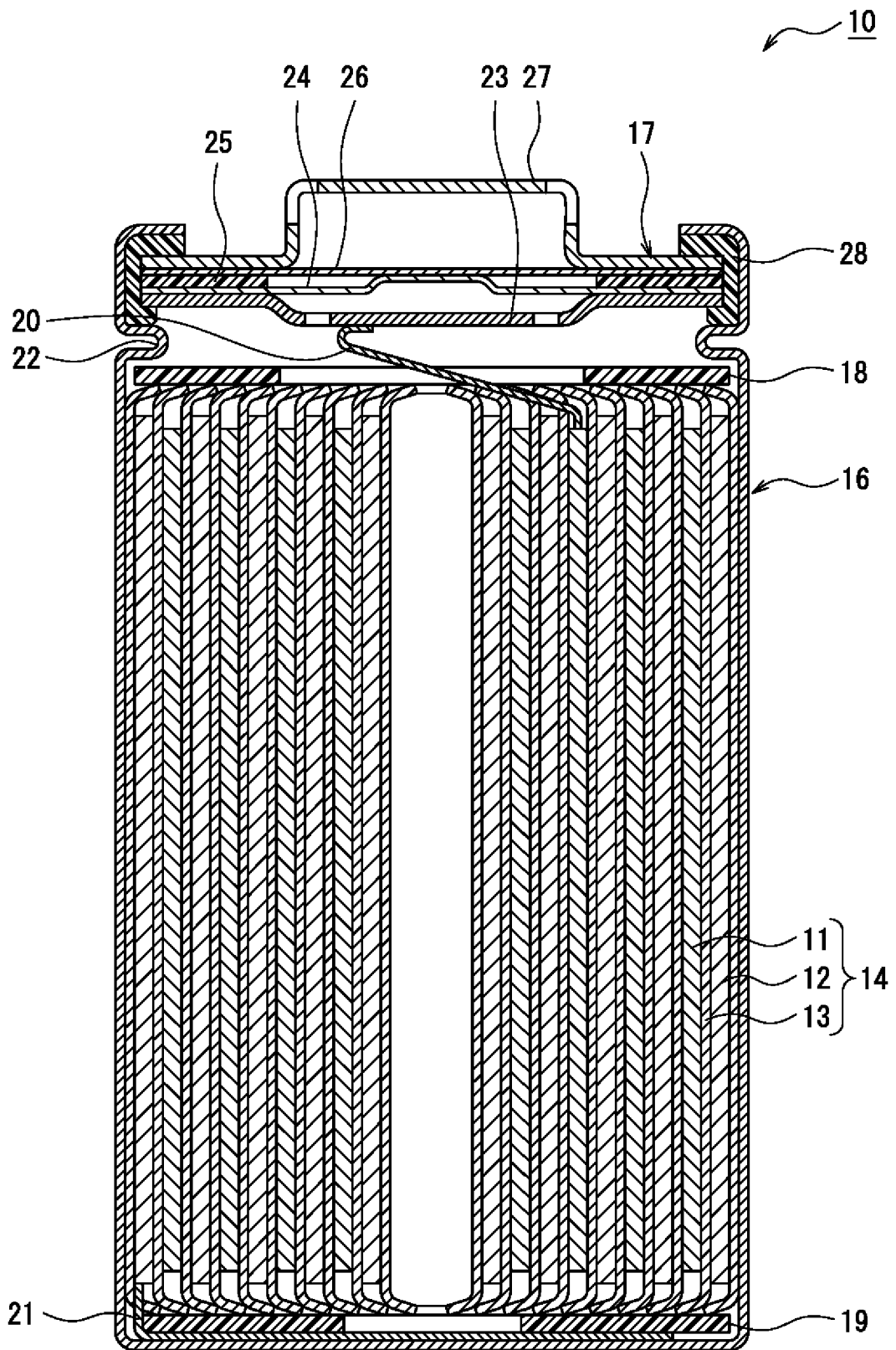
[0072] 10 非水電解質二次電池、11 正極、12 負極、13 セパレータ、14 電極体、16 外装缶、17 封口体、18, 19 絶縁板、20 正極リード、21 負極リード、22 溝入部、23 内部端子版、24 下弁体、25 絶縁部材、26 上弁体、27 キャップ、28 ガスケット

## 請求の範囲

- [請求項1] 空間群  $R-3m$  に属する結晶構造を有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、
- 組成式  $Li_{1+a}Ni_bMn_cX_dO_e$  で表され、
- 式中、 $X$  は  $Li$ 、 $Ni$ 、 $Mn$  以外の遷移金属元素および典型元素からなる群より選択される少なくとも1種であり、 $a \leq 1.15$ 、 $0.35 \leq b \leq 0.70$ 、 $0.30 \leq c \leq 0.65$ 、 $0 \leq d \leq 0.07$ 、 $e$  は電気的中性を満足する値であり、
- $Rietveld$  解析により求められる  $Ni$  のミキシング率  $\alpha$  と、 $Williamson-Hall$  法により求められる歪  $\beta$  とを掛け合わせた値 ( $\alpha \times \beta$ ) が  $0.090$  以下である、非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項2] 前記ミキシング率  $\alpha$  と前記歪  $\beta$  とを掛け合わせた値 ( $\alpha \times \beta$ ) が、 $0.002$  以上  $0.072$  以下である、請求項1に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項3] 前記ミキシング率  $\alpha$  が  $0.05$  以上  $0.20$  以下である、請求項2に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項4] 組成式  $Li_{1+a}Ni_bMn_cX_dO_e$  において、 $Ni$  のモル比 ( $b$ ) は、 $0.50 \leq b \leq 0.60$  である、請求項3に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項5] 組成式  $Li_{1+a}Ni_bMn_cX_dO_e$  において、 $X$  は  $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ 、 $Ba$ 、 $Sn$ 、 $Ti$ 、 $Si$ 、 $V$ 、 $Cr$ 、 $Fe$ 、 $Cu$ 、 $Zn$ 、 $Bi$ 、 $Sb$ 、 $B$ 、 $Ga$ 、 $In$ 、 $P$ 、 $Zr$ 、 $Hf$ 、 $Nb$ 、 $Ta$ 、 $Mo$ 、 $W$ 、 $Co$ 、および  $Al$  から選択される少なくとも1種である、請求項3に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項6] 組成式  $Li_{1+a}Ni_bMn_cX_dO_e$  において、 $X$  は  $Al$  および  $Co$  から選択される少なくとも1種である、請求項5に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項7]           請求項1～6のいずれか一項に記載の正極活物質を含む正極と、  
負極と、  
非水電解質と、  
を備える、非水電解質二次電池。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/001565

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01M 4/525</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/505</i> (2010.01)i FI: H01M4/525; H01M4/505		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) 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 1971-2024 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)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/115088 A1 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 06 August 2015 (2015-08-06) claims 1, 4, paragraphs [0012], [0017]-[0019], [0030], [0055]-[0057]	1-2, 5-7
A		3-4
A	WO 2018/163518 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 13 September 2018 (2018-09-13) entire text	1-7
A	JP 2018-529195 A (UMICORE) 04 October 2018 (2018-10-04) entire text	1-7
A	WO 2015/076376 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 28 May 2015 (2015-05-28) entire text	1-7
A	WO 2012/132155 A1 (TODA KOGYO CORP.) 04 October 2012 (2012-10-04) entire text	1-7
<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 <b>25 March 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>09 April 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2024/001565**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2015/115088	A1	06 August 2015	(Family: none)	
WO	2018/163518	A1	13 September 2018	US 2020/0006749	A1
				entire text	
				US 2020/0020943	A1
				WO 2018/163519	A1
				EP 3595059	A1
				EP 3595058	A1
				CN 110214390	A
				CN 110199419	A
JP	2018-529195	A	04 October 2018	US 2018/0351174	A1
				entire text	
				WO 2017/042654	A1
				EP 3347934	B1
				KR 10-2018-0038580	A
				CN 108140828	A
WO	2015/076376	A1	28 May 2015	US 2016/0276665	A1
				entire text	
				CN 105745174	A
				KR 10-2016-0088857	A
				JP 2016-188168	A
WO	2012/132155	A1	04 October 2012	US 2014/0034872	A1
				entire text	
				US 2018/0347068	A1
				EP 2693534	A1
				CN 103460455	A
				KR 10-2014-0008408	A
				JP 2013-20736	A
				JP 2012-216547	A
				JP 2012-216548	A
				JP 2012-216549	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; H01M 4/505(2010.01)i FI: H01M4/525; H01M4/505		
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; 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 1971-2024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 2015/115088 A1（三洋電機株式会社）06.08.2015（2015-08-06） 請求項1, 4, [0012], [0017]-[0019], [0030], [0055]-[0057]	1-2, 5-7
A		3-4
A	WO 2018/163518 A1（パナソニックIPマネジメント株式会社）13.09.2018（2018-09-13） 全文	1-7
A	JP 2018-529195 A（ユミコア）04.10.2018（2018-10-04） 全文	1-7
A	WO 2015/076376 A1（三井金属鉱業株式会社）28.05.2015（2015-05-28） 全文	1-7
A	WO 2012/132155 A1（戸田工業株式会社）04.10.2012（2012-10-04） 全文	1-7
<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、一般的技術水準を示すもの “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 25.03.2024	国際調査報告の発送日 09.04.2024	
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） 磯部 香 4X 3637 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

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/JP2024/001565

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2015/115088 A1	06.08.2015	(ファミリーなし)	
WO 2018/163518 A1	13.09.2018	US 2020/0006749 A1 全文 US 2020/0020943 A1 WO 2018/163519 A1 EP 3595059 A1 EP 3595058 A1 CN 110214390 A CN 110199419 A	
JP 2018-529195 A	04.10.2018	US 2018/0351174 A1 全文 WO 2017/042654 A1 EP 3347934 B1 KR 10-2018-0038580 A CN 108140828 A	
WO 2015/076376 A1	28.05.2015	US 2016/0276665 A1 全文 CN 105745174 A KR 10-2016-0088857 A JP 2016-188168 A	
WO 2012/132155 A1	04.10.2012	US 2014/0034872 A1 全文 US 2018/0347068 A1 EP 2693534 A1 CN 103460455 A KR 10-2014-0008408 A JP 2013-20736 A JP 2012-216547 A JP 2012-216548 A JP 2012-216549 A	