

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年7月5日(05.07.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/123604 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) *C01G 53/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/044813

(22) 国際出願日: 2017年12月14日(14.12.2017)

(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 2016-254117 2016年12月27日(27.12.2016) JP

(71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪府中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 青木 良憲 (AOKI Yoshinori). 齊藤 元治 (SAITOU Motoharu). 竹内 正信 (TAKEUCHI Masanobu).

(74) 代理人: 鎌田 健司, 外 (KAMATA Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪府中央区城見2丁目1番61号 パナソニックIPマネジメント株式会社内 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, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用正極活物質

(57) Abstract: A positive electrode active material for a non-aqueous electrolyte secondary cell contains an Ni-containing lithium transition metal oxide having a layered structure, and the Ni-containing lithium transition metal oxide contains B (boron) and Si (silicon). With respect to the total molar amount of the metal elements excluding lithium in the lithium transition metal oxide, the Ni proportion α is in the range of $80 \text{ mol}\% \leq \alpha$, the B proportion β is in the range of $0 \text{ mol}\% < \beta \leq 0.5 \text{ mol}\%$, and the Si proportion γ is in the range of $0 \text{ mol}\% < \gamma \leq 1 \text{ mol}\%$.

(57) 要約: 非水電解質二次電池用正極活物質は、層状構造を有するNi含有リチウム遷移金属酸化物を含み、前記Ni含有リチウム遷移金属酸化物は、B(ホウ素)及びSi(ケイ素)を含む。前記リチウム遷移金属酸化物中のリチウムを除く金属元素の総モル量に対して、前記Niの割合 α は、 $80 \text{ mol}\% \leq \alpha$ の範囲であり、前記Bの割合 β は、 $0 \text{ mol}\% < \beta \leq 0.5 \text{ mol}\%$ の範囲であり、前記Siの割合 γ は、 $0 \text{ mol}\% < \gamma \leq 1 \text{ mol}\%$ の範囲である。

WO 2018/123604 A1

明 細 書

発明の名称：非水電解質二次電池用正極活物質

技術分野

[0001] 本開示は、非水電解質二次電池用正極活物質に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池の正極活物質の一つであるNi含有リチウム遷移金属酸化物（例えば LiNiO_2 ）は、Co含有リチウム遷移金属酸化物（例えば LiCoO_2 ）と比べて、高容量であること、ニッケルがコバルトよりも安価であり、安定して入手可能であることなどの利点を有しているため、次世代の正極材料として期待されている。

[0003] 特許文献1には、リチウムを除く金属元素の総モル量に対するNiの割合が30モル%より多いリチウム遷移金属酸化物を含み、前記リチウム遷移金属酸化物は、平均粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以上の一次粒子が凝集して構成された粒子であり、当該粒子の表面にホウ素（B）及びリン（P）の少なくとも一方が固着している、非水電解質二次電池用正極活物質を用いることが開示されている。特許文献1の非水電解質二次電池用正極活物質によれば、熱安定性に優れた非水電解質二次電池を提供でき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2016-012500号公報

発明の概要

[0005] ところで、Ni含有リチウム遷移金属酸化物を正極活物質として使用する場合、ニッケル含有量の増加に伴い、充放電容量は増加するものの、初期充放電効率及び充放電サイクル特性が低下するという問題がある。初期充放電効率とは、初回の充電容量に対する初回の放電容量の割合である。

[0006] そこで、本開示は、Ni含有量の高いリチウム遷移金属酸化物を含有しているながら、初期充放電効率及び充放電サイクル特性を改善することが可能な

非水電解質二次電池用正極活物質を提供することを目的とする。

[0007] 本開示の一態様である非水電解質二次電池用正極活物質は、層状構造を有するNi含有リチウム遷移金属酸化物を含み、前記Ni含有リチウム遷移金属酸化物は、B（ホウ素）及びSi（ケイ素）を含む。前記リチウム遷移金属酸化物中のリチウムを除く金属元素の総モル量に対して、前記Niの割合 α は、 $80\text{mol}\% \leq \alpha$ の範囲であり、前記Bの割合 β 、 $0\text{mol}\% < \beta \leq 0.5\text{mol}\%$ の範囲であり、前記Siの割合 γ は、 $0\text{mol}\% < \gamma \leq 1\text{mol}\%$ の範囲である。

[0008] 本開示の一態様によれば、Ni含有量の高いリチウム遷移金属酸化物を含有していながら、初期充放電効率及び充放電サイクル特性を改善することが可能な非水電解質二次電池用正極活物質を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]各実施例及び各比較例におけるX線回折パターンを示す図である。

発明を実施するための形態

[0010] 既述したように、Ni含有リチウム遷移金属酸化物は、ニッケル含有量の増加に伴い、初期充放電効率及び充放電サイクル特性が低下する。これは、Ni含有量が高くなると、電池の充放電時において、リチウムの脱挿入に伴うNi含有リチウム遷移金属酸化物の結晶構造の変化や結晶格子の伸縮が大きくなること、またそれに伴う結晶構造の崩壊や粒子破壊等により、リチウム挿入サイトの消失やリチウムイオンの拡散性の低下等が引き起こされること等が原因であると考えられる。

[0011] そこで、本発明者らが鋭意検討した結果、リチウムを除く金属元素の総モル量に対するNiの割合が80モル%以上であるNi含有リチウム遷移金属酸化物に、以下で説明する所定量のB（ホウ素）及びSi（ケイ素）が存在することで、初期充放電効率及び充放電サイクル特性が改善されることを見出した。このメカニズムについては十分に明らかでないが、以下のことが推察される。

[0012] 上記Ni含有リチウム遷移金属酸化物に所定量のB及びSiが存在するこ

とで、結晶構造が強固になることに加え、結晶構造の電子状態が変化して、リチウムイオンの脱挿入による結晶格子の伸縮等が抑えられると考えられる。また、それに伴う結晶構造の破壊や粒子破壊等が抑制され、リチウム挿入サイトの消失やリチウムイオンの拡散性の低下も抑えられると考えられる。これらのことから、初期充放電効率及び充放電サイクル特性が改善されるものと考えられる。ここで、Ni含有リチウム遷移金属酸化物に所定量のBのみが存在する場合、B及びSiを含まないNi含有リチウム遷移金属酸化物に比べ、初期充放電効率は改善されるが、充放電サイクル特性は低下する。これは、Ni含有リチウム遷移金属酸化物に所定量のBが存在するだけでは、例えばリチウムイオンの脱挿入性、リチウムイオンの拡散性は向上するが、その一方で、結晶構造の強度は低下すること等が原因であると考えられる。また、Ni含有リチウム遷移金属酸化物に所定量のSiのみが存在する場合、B及びSiを含まないNi含有リチウム遷移金属酸化物に比べ、充放電サイクル特性は改善されるが、初期充放電効率が低下する。これは、Ni含有リチウム遷移金属酸化物に所定量のSiが存在するだけでは、例えば結晶構造の強度は向上するが、その一方で、結晶構造内のLi拡散性が低下すること等が原因であると考えられる。すなわち、初期充放電効率の改善及び充放電サイクル特性の改善という両効果は、上記Ni含有リチウム遷移金属酸化物に所定量のB及びSiを共存させることにより初めてもたらされるものである。

[0013] 以下、本開示の一態様である非水電解質二次電池用正極活物質の構成について詳述する。

[0014] 本開示の一態様である非水電解質二次電池用正極活物質は、層状構造を有するNi（ニッケル）含有リチウム遷移金属酸化物を含む。そして、当該Ni含有リチウム遷移金属酸化物は、B（ホウ素）、Si（ケイ素）を含み、当該リチウム遷移金属酸化物中のリチウムを除く金属元素の総モル量に対するNiの割合 α は、 $80\text{mol}\% \leq \alpha$ の範囲であり、前記Bの割合 β は、 $0\text{mol}\% < \beta \leq 0.5\text{mol}\%$ の範囲であり、前記Siの割合 γ は、 $0\text{mol}\%$

$1\% < \gamma \leq 100\%$ の範囲である。以下、上記所定量のB、Si及びNi含有リチウム遷移金属酸化物を単にNi含有リチウム遷移金属酸化物と称する。

[0015] Ni含有リチウム遷移金属酸化物に含まるB及びSiは、例えば、Ni含有リチウム遷移金属酸化物の結晶構造内に均一に分散していてもよいし、結晶構造内の一部に存在していてもよい。また、Ni含有リチウム遷移金属酸化物の製造段階において、結晶構造内に含まれるBの一部が、ホウ酸リチウムとしてNi含有リチウム遷移金属酸化物の粒子表面に析出する場合があるが、この析出したホウ酸リチウム中のBも、Ni含有リチウム遷移金属酸化物に含まるBである。Siも同様に、リチウムケイ素酸化物として粒子表面に析出する場合があるが、この析出したリチウムケイ素酸化物中のSiも、Ni含有リチウム遷移金属酸化物に含まれるSiである。

[0016] Ni含有リチウム遷移金属酸化物中の上記Niの割合 α は、例えば、電池の高容量化、結晶構造の安定性等の点で、 $80\text{mol}\% \leq \alpha < 100\text{mol}\%$ の範囲であることが好ましく、 $85\text{mol}\% \leq \alpha < 100\text{mol}\%$ の範囲であることがより好ましい。

[0017] Ni含有リチウム遷移金属酸化物中の上記Bの割合 β は、例えば、初期充放電効率をさらに改善することが可能である等の点で、 $0\text{mol}\% < \beta \leq 0.5\text{mol}\%$ の範囲であることが好ましく、 $0\text{mol}\% < \beta \leq 0.3\text{mol}\%$ の範囲であることがより好ましい。

[0018] Ni含有リチウム遷移金属酸化物中の上記Siの割合 γ は、例えば、充放電サイクル特性をさらに改善することが可能である等の点で、 $0\text{mol}\% < \gamma \leq 1\text{mol}\%$ の範囲であることが好ましく、 $0\text{mol}\% < \gamma \leq 0.8\text{mol}\%$ の範囲であることがより好ましい。

[0019] Ni含有リチウム遷移金属酸化物の層状構造は、例えば、空間群 $R-3m$ に属する層状構造、空間群 $C2/m$ に属する層状構造等が挙げられる。これらの中では、高容量化、結晶構造の安定性等の点で、空間群 $R-3m$ に属する層状構造であることが好ましい。

[0020] Ni含有リチウム遷移金属酸化物は、上記所定量のNi、B、Siを含むリチウム遷移金属酸化物であれば特に制限されるものではないが、他の金属元素を含んでいても良く、例えば、以下の組成式で表されるNi含有リチウム遷移金属酸化物であることが好ましい。



式中、 x 、 α 、 p 、 q 、 β 、 γ 及び y はそれぞれ、 $0.95 < x < 1.05$ 、 $0.80 \leq \alpha < 1$ 、 $0 < p < 0.15$ 、 $0 < q < 0.15$ 、 $0 < \beta \leq 0.005$ 、 $0 < \gamma \leq 0.01$ 、及び $0 \leq y < 0.05$ を満たすことが好ましい。また、式中Mは、Ni、Co、B、Si以外の金属元素であり、例えば、Al、Mg、Ge、Sn、Mg、Cr、Mn、Ti、Nb、MoおよびFeから選ばれる1種以上の金属元素等が挙げられる。また、これらの金属元素以外の金属元素でもよい。

[0022] 組成式(1)の x は、Ni、Co、M、B、及びSiの総量に対するリチウム(Li)の含有量(モル比)を示す。組成式(1)におけるリチウムの含有量 x は、例えば、非水電解質二次電池の充放電容量を向上することができる点で、 $0.95 < x < 1.05$ の範囲であることが好ましく、 $0.98 < x \leq 1$ の範囲であることがより好ましい。

[0023] 組成式(1)の α は、Ni、Co、M、B、及びSiの総量に対するニッケル(Ni)の含有量(モル比)を示す。組成式(1)におけるニッケルの含有量 α は、例えば、非水電解質二次電池の充放電容量を向上させることができる点で、 $0.80 \leq \alpha < 1$ の範囲であることが好ましく、 $0.85 < \alpha < 1$ であることがより好ましい。

[0024] 組成式(1)の p は、Ni、Co、M、B、及びSiの総量に対するコバルト(Co)の含有量(モル比)を示す。組成式(1)におけるコバルトの含有量 p は、例えば、非水電解質二次電池の充放電サイクル特性及び充放電容量を向上させることができる点で、 $0 < p < 0.15$ の範囲であることが好ましく、 $0.03 < p < 0.12$ の範囲であることがより好ましい。

[0025] 組成式(1)の q は、Ni、Co、M、B、及びSiの総量に対するMの

含有量（モル比）を示す。組成式（１）におけるMの含有量 q は、例えば、非水電解質二次電池の充放電サイクル特性及び充放電容量を向上させることができる点で、 $0 < q < 0.15$ の範囲であることが好ましく、 $0.005 < q < 0.1$ の範囲であることがより好ましい。

[0026] 組成式（１）の β 及び γ は、Ni、Co、M、B、及びSiの総量に対するホウ素（B）の含有量（モル比）及びケイ素（Si）の含有量（モル比）を示す。組成式（１）におけるホウ素の含有量 β 及びケイ素の含有量 γ は、非水電解質二次電池の充放電サイクル及び初期充放電効率を改善することができる点で、 $0 < \beta \leq 0.005$ の範囲、及び $0 < \gamma \leq 0.01$ の範囲であることが好ましく、 $0 < \beta \leq 0.003$ の範囲、及び $0 < \gamma \leq 0.008$ の範囲であることがより好ましい。なお、ホウ素の含有量が多過ぎると、場合によっては、粒子上にホウ酸リチウムが生成して充放電容量が低下する場合がある。また、ケイ素の含有量が多すぎると、多量のリチウムケイ素酸化物が生成して、充放電容量が低下する場合がある。

[0027] 組成式（１）の「 $2-y$ 」は、Ni、Co、M、B、及びSiの総量に対する酸素原子（O）の含有量（モル比）を示す。ここで y は酸素欠損量を示し、 y の値が増加すると、それに応じて2価のNiの量が増加して、層状構造が岩塩型構造となるいわゆる「岩塩化」が生じ、充放電容量が低下する場合がある。このため、充放電容量の向上の点で、岩塩化の促進因子である y は、例えば、 $0 \leq y < 0.05$ の範囲とすることが好ましい。

[0028] Ni含有リチウム遷移金属酸化物を構成する元素の含有量は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-AES）や電子線マイクロアナライザー（EPMA）、エネルギー分散型X線分析装置（EDX）等により測定することができる。

[0029] Ni含有リチウム遷移金属酸化物は、X線回折によるX線回折パターンの結果から得られる結晶構造の a 軸長を示す格子定数 a が $2.866 \text{ \AA} < a < 2.873 \text{ \AA}$ の範囲であり、 c 軸長を示す格子定数 c が $14.17 \text{ \AA} < c < 14.20 \text{ \AA}$ の範囲であることが好ましい。上記格子定数 a が $2.866 \text{ \AA}$ 以下

であると、結晶構造中の原子間距離が狭く不安定な結晶構造になり、上記範囲を満たす場合と比較して、非水電解質二次電池の充放電サイクル特性が低下する場合がある。また、上記格子定数 a が $2.873 \text{ \AA}$ 以上であると、結晶構造中の原子間距離が広く不安定な結晶構造になり、上記範囲を満たす場合と比較して、非水電解質二次電池の出力特性が低下する場合がある。また、上記格子定数 c が $14.17 \text{ \AA}$ 以下であると、結晶構造中の原子間距離が狭く不安定な結晶構造になり、上記範囲を満たす場合と比較して、非水電解質二次電池の充放電サイクル特性が低下する場合がある。また、上記格子定数 c が $14.20 \text{ \AA}$ 以上であると、結晶構造中の原子間距離が広く不安定な結晶構造になり、上記範囲を満たす場合と比較して、非水電解質二次電池の充放電サイクル特性が低下する場合がある。

[0030] Ni 含有リチウム遷移金属酸化物の X 線回折パターンは、粉末 X 線回折装置（株式会社リガク製、商品名「RINT-TTR」、線源 $\text{Cu-K}\alpha$ ）を用いて、以下の条件による粉末 X 線回折法によって得られる。

測定範囲； $15 - 120^\circ$

スキャン速度； $4^\circ / \text{min}$

解析範囲； $30 - 120^\circ$

バックグラウンド；ベースライン

プロファイル関数；分割型擬 Voigt 関数

束縛条件； $L i (3a) + N i (3a) = 1$

$N i (3a) + N i (3b) = y$

ICSD No.； $98 - 009 - 4814$

また、Ni 含有リチウム遷移金属酸化物は、X 線回折による X 線回折パターンのリートベルト解析結果から得られた結晶構造中の $3a$ サイト（リチウムサイト）に存在する遷移金属量 m が、遷移金属の総モル量に対して $0 \text{ mol} \leq m < 2 \text{ mol} \%$ の範囲に含まれることが好ましい。結晶構造中の $3a$ サイト（リチウムサイト）に存在する遷移金属量 m が、遷移金属の総モル量に対して $2 \text{ mol} \%$ を超えると、結晶構造に歪みが生じ、Ni 含有リチウム遷

移金属酸化物におけるリチウムイオンの拡散性が低下する場合がある。

[0031] X線回折パターンのリートベルト解析結果は、リートベルト解析ソフトであるPDXL2（株式会社リガク）を使用することによって得られる。

[0032] Ni含有リチウム遷移金属酸化物は、X線回折によるX線回折パターンの（104）面の回折ピークの半値幅からシェラーの式（Scherre equation）により算出される結晶子サイズsが、 $300\text{Å} \leq s \leq 800\text{Å}$ であることが好ましい。Ni含有リチウム遷移金属酸化物の上記結晶子サイズsが 300Å より小さいと、結晶性が低下して、上記範囲を満たす場合と比較して、非水電解質二次電池の充放電サイクル特性が低下する場合がある。また、Ni含有リチウム遷移金属酸化物の上記結晶子サイズsが 800Å を越えると、Liの拡散性が悪くなり、上記範囲を満たす場合と比較して、非水電解質二次電池の出力特性が低下する場合がある。シェラーの式は、下式（2）で表される。

[0033]
$$s = K\lambda / B \cos \theta \quad (2)$$

式（2）において、sは結晶子サイズ、 λ はX線の波長、Bは（104）面の回折ピークの半値幅、 θ は回折角（rad）、KはScherre定数である。本実施形態においてKは0.9とする。

[0034] Ni含有リチウム遷移金属酸化物の含有量は、例えば、非水電解質二次電池の充放電容量を向上させることができる点で、非水電解質二次電池用正極活物質の総質量に対して90質量%以上であることが好ましく、99質量%以上であることが好ましい。

[0035] また、本実施形態の非水電解質二次電池用正極活物質は、Ni含有リチウム遷移金属酸化物以外に、その他のリチウム遷移金属酸化物を含んでいても良い。その他のリチウム遷移金属酸化物としては、例えば、Ni含有率が0モル%～80モル%未満のリチウム遷移金属酸化物、当該リチウム遷移金属酸化物にBやSiやその他の金属元素等が含まれたリチウム遷移金属酸化物等が挙げられる。

[0036] Ni含有リチウム遷移金属酸化物の合成方法の一例について説明する。例

例えば、Li含有化合物（以下、Li原料と称する場合がある）、Niを含む金属含有化合物（以下、Niを含む金属原料と称する場合がある）、B含有化合物（以下、B原料と称する場合がある）及びSi含有化合物（以下、Si原料と称する場合がある）を、目的とする混合比率で混合し、当該混合物を焼成する方法が挙げられる。当該混合物の焼成は、例えば大気中又は酸素気流中で行われる。焼成温度は、例えば650℃～800℃程度であり、焼成時間は、例えば、1～10時間程度である。

[0037] Ni含有リチウム遷移金属酸化物における上記格子定数 a 、上記格子定数 c 、結晶構造中の3 a サイト（リチウムサイト）に存在する上記遷移金属量 m 、上記結晶子サイズ s 等の各パラメータは、例えば、各原料を混合した混合物中の各金属元素のモル比、焼成温度、焼成時間等を制御することにより調整される。特に、上記各パラメータの調整が容易である点で、混合物中の各金属元素のモル比を制御することが好ましい。具体的には、混合物中のLiを除く金原元素に対するLiのモル比 L が、 $1.03 < L < 1.3$ の範囲となるようにLi原料を添加することが好ましく、 $1.04 \leq L \leq 1.2$ の範囲となるようにLi原料を添加することがより好ましい。混合物中のLiを除く金原元素に対するLiのモル比 L が1.03以下、又は1.3以上である場合、上記各パラメータを上記規定した範囲に調整することが困難となる場合がある。

[0038] Ni含有リチウム遷移金属酸化物の合成方法の他の例としては、例えば、Li原料とNiを含む金属原料とを混合した混合物Aを焼成した後、得られた焼成物、B原料、Si原料を混合し、当該混合物Bを焼成する方法が挙げられる。しかし、当該方法は、前述した、Li原料、Niを含む金属原料、B原料、Si原料を混合した混合物を焼成する方法と比較して、上記各パラメータを上記規定した範囲に調整することが困難となる場合がある。

[0039] 以下に、前述のNi含有リチウム遷移金属酸化物を含む非水電解質二次電池用正極活物質を適用した非水電解質二次電池の一例について説明する。

[0040] 非水電解質二次電池は、例えば、正極及び負極がセパレータを介して巻回

又は積層されてなる電極体と、非水電解質と、電極体及び非水電解質が収容される外装体と、を備える。非水電解質二次電池の形態としては、特に限定されず、円筒型、角型、コイン型、ボタン型、ラミネート型などが例示できる。

[0041] [正極]

正極は、例えば金属箔等の正極集電体と、正極集電体上に形成された正極活物質層とで構成される。正極集電体には、アルミニウムなどの正極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。

[0042] 正極活物質層は、例えば、前述のN i 含有リチウム遷移金属酸化物を含む非水電解質二次電池用正極活物質、導電材及び結着剤を含む。N i 含有リチウム遷移金属酸化物を含む非水電解質二次電池用正極活物質は上記記載した通りであり、その説明を省略する。

[0043] 導電材としては、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛等の炭素材料等が用いられる。導電材の含有率は、例えば、正極活物質層の導電性を向上させる点で、正極活物質層の総質量に対して0. 1～30質量%が好ましく、0. 1～20質量%がより好ましく、0. 1～10質量%が特に好ましい。

[0044] 結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアセテート、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール等が用いられる。結着剤は、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリエチレンオキシド（PEO）等の増粘剤と併用されてもよい。結着剤の含有率は、例えば、正極活物質層と正極集電体との接着性を向上させる点で、正極活物質層の総質量に対して0. 1～30質量%が好ましく、0. 1～20質量%がより好ましく、0. 1～10質量%が特に好ましい。

[0045] [負極]

負極は、例えば金属箔等の負極集電体と、負極集電体の表面に形成された

負極活物質層とを備える。負極集電体には、アルミニウムや銅などの負極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。負極活物質層は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極活物質の他に、結着剤を含むことが好適である。また、必要により導電材を含んでいてもよい。

[0046] 負極活物質としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、リチウム、珪素、炭素、錫、ゲルマニウム、アルミニウム、鉛、インジウム、ガリウム、リチウム合金、予めリチウムを吸蔵させた炭素、珪素、及びこれらの合金等が挙げられる。結着剤は、正極の場合と同様の物質を用いてもよいが、スチレンーブタジエン共重合体（SBR）又はこの変性体等を用いることが好ましい。結着剤は、CMC等の増粘剤と併用されてもよい。

[0047] [非水電解質]

非水電解質は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む。非水電解質は、液体電解質（非水電解液）に限定されず、ゲル状ポリマー等を用いた固体電解質であってもよい。非水溶媒には、例えばエステル類、エーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、及びこれらの2種以上の混合溶媒等を用いることができる。

[0048] エステル類の例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状炭酸エステル、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン等のカルボン酸エステル類などが挙げられる。

[0049] エーテル類の例としては、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、1, 3, 5-トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、1

、8-シネオール、クラウンエーテル等の環状エーテル、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、o-ジメトキシベンゼン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1,1-ジメトキシメタン、1,1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチル等の鎖状エーテル類などが挙げられる。

[0050] 非水溶媒は、上記各種溶媒の水素をフッ素等のハロゲン原子で置換したハロゲン置換体を含有することが好適である。特に、フッ素化環状炭酸エステル、フッ素化鎖状炭酸エステルが好ましく、両者を混合して用いることがより好ましい。これにより、負極はもとより正極においても良好な保護被膜が形成されてサイクル特性が向上する。フッ素化環状炭酸エステルの好適な例としては、4-フルオロエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロエチレンカーボネート、4,4,5-トリフルオロエチレンカーボネート、4,4,5,5-テトラフルオロエチレンカーボネート等が挙げられる。フッ素化鎖状エステルの好適な例としては、2,2,2-トリフルオロ酢酸エチル、3,3,3-トリフルオロプロピオン酸メチル、ペンタフルオロプロピオン酸メチル等が挙げられる。

[0051] 電解質塩は、リチウム塩であることが好ましい。リチウム塩の例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_l\text{F}_{2l+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (l, m は1以上の整数)、 $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2)$ (p, q, r は1以上の整数)、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (

ビス（オキサレート）ホウ酸リチウム（ LiBOB ）、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2]$ 、 $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2]$ 、 $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2]$ 、 LiPO_2F_2 等が挙げられる。

[0052] [セパレータ]

セパレータには、例えば、イオン透過性及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。セパレータの材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂、セルロースなどが好適である。セパレータは、セルロース繊維層及びオレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂繊維層を有する積層体であってもよい。

実施例

[0053] 以下、実施例により本開示をさらに説明するが、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。

[0054] <実施例 1>

 [正極活物質（ Ni 含有リチウム遷移金属酸化物）の調製]

$\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ の組成式で表されるニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を共沈により得た後、 500°C で熱処理して複合酸化物を調製した。次に、 LiOH 、当該複合酸化物、 H_3BO_3 及び SiO を、 Li 、遷移金属（ Ni 、 Co 及び Al ）の合計、 B 及び Si のモル比が $1 : 1 : 0.01 : 0.01$ となる量で混合した。その後、当該混合物を酸素気流中 670°C で1時間焼成した後、 710°C で3時間焼成する二段階焼成を行った後、水洗により不純物を除去し、 Ni 含有リチウム遷移金属酸化物を得た。ICP発光分光分析装置（Thermo Fisher Scientific社製、商品名「iCAP6300」）を用いて、上記得られた Ni 含有リチウム遷移金属酸化物の組成を測定した。その結果、上記得られた Ni 含有リチウム遷移金属酸化物の組成式は $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{B}_{0.001}\text{Si}_{0.002}\text{O}_2$ であった。すなわち、 Ni 含有リチウム遷移金属酸化物中のリチウムを除く金属元素の総モル量に対する B の割

合（以下、単にBの割合と称する）は0.1モル％であり、Ni含有リチウム遷移金属酸化物中のリチウムを除く金属元素の総モル量に対するSiの割合（以下、単にSiの割合と称する）は0.2モル％であった。これを実施例1の正極活物質とした。

[0055] [正極の作製]

上記正極活物質を91質量部、導電材としてアセチレンブラックを7質量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを2質量部の割合で混合した。当該混合物を混練機（T. K. ハイビスミックス、プライミクス株式会社製）を用いて混練し、正極合材スラリーを調製した。次いで、正極合材スラリーを厚さ15 μm のアルミニウム箔に塗布し、塗膜を乾燥してアルミニウム箔に正極活物質層を形成した。これを正極とした。

[0056] [非水電解質の調製]

エチレンカーボネート（EC）と、メチルエチルカーボネート（MEC）と、ジメチルカーボネート（DMC）とを、3：3：4の体積比で混合した。当該混合溶媒に対して、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を1.2モル／リットルの濃度となるように溶解させて、非水電解質を調製した。

[0057] [試験セルの作製]

上記正極と、リチウム金属箔からなる負極とを、セパレータを介して互いに対向するように積層し、これを巻回して、電極体を作製した。次いで、電極体及び上記非水電解質をアルミニウム製の外装体に挿入し、試験セルを作製した。

[0058] <実施例2>

正極活物質の調製において、 LiOH 、上記複合酸化物、 H_3BO_3 及び SiO を、 Li 、遷移金属（ Ni 、 Co 及び Al ）の合計、 B 、 Si のモル比が1.15：1：0.03：0.01となる量で混合したこと以外は、実施例1と同様にしてNi含有リチウム遷移金属酸化物を作製した。当該Ni含有リチウム遷移金属酸化物の組成式は、 $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{B}_{0.002}\text{Si}_{0.003}\text{O}_2$ であった。すなわち、Bの割合は0.2モル％であ

り、S i の割合は0. 3モル%であった。これを実施例2の正極活物質として、実施例1と同様に試験セルを作製した。

[0059] <実施例3>

正極活物質の調製において、L i O H、上記複合酸化物、H₃B O₃及びS i Oを、L i、遷移金属（N i、C o及びA l）の合計、B、S iのモル比が1. 13 : 1 : 0. 01 : 0. 015となる量で混合したこと以外は、実施例1と同様にしてN i含有リチウム遷移金属酸化物を作製した。当該N i含有リチウム遷移金属酸化物の組成式は、L i_{0. 98}N i_{0. 88}C o_{0. 09}A l_{0. 03}B_{0. 001}S i_{0. 007}O₂であった。すなわち、Bの割合は0. 1モル%であり、S iの割合は0. 7モル%であった。これを実施例3の正極活物質として、実施例1と同様に試験セルを作製した。

[0060] <実施例4>

正極活物質の調製において、L i O H、上記複合酸化物、H₃B O₃及びS i Oを、L i、遷移金属（N i、C o及びA l）の合計、B、S iのモル比が1. 15 : 1 : 0. 02 : 0. 015となる量で混合したこと以外は、実施例1と同様にしてN i含有リチウム遷移金属酸化物を作製した。当該N i含有リチウム遷移金属酸化物の組成式は、L i_{0. 98}N i_{0. 88}C o_{0. 09}A l_{0. 03}B_{0. 002}S i_{0. 007}O₂であった。すなわち、Bの割合は0. 2モル%であり、S iの割合は0. 7モル%であった。これを実施例4の正極活物質として、実施例1と同様に試験セルを作製した。

[0061] <実施例5>

正極活物質の調製において、L i O H、上記複合酸化物、H₃B O₃及びS i Oを、L i、遷移金属（N i、C o及びA l）の合計、B、S iのモル比が1. 18 : 1 : 0. 03 : 0. 015となる量で混合したこと以外は、実施例1と同様にしてN i含有リチウム遷移金属酸化物を作製した。当該N i含有リチウム遷移金属酸化物の組成式は、L i_{0. 98}N i_{0. 88}C o_{0. 09}A l_{0. 03}B_{0. 003}S i_{0. 007}O₂であった。すなわち、Bの割合は0. 3モル%であり、S iの割合は0. 7モル%であった。これを実施例5の正極活物質と

して、実施例 1 と同様に試験セルを作製した。

[0062] <比較例 1>

正極活物質の調製において、 H_3BO_3 、 SiO を使用せず、 LiOH 及び上記複合酸化物を、 Li 及び遷移金属 (Ni 、 Co 及び Al) の合計が 1.03 : 1 となる量で混合したこと以外は、実施例 1 と同様にして Ni 含有リチウム遷移金属酸化物を作成した。当該 Ni 含有リチウム遷移金属酸化物の組成式は、 $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ であった。これを比較例 1 の正極活物質として、実施例 1 と同様に試験セルを作製した。

[0063] <比較例 2>

正極活物質の調製において、 SiO を使用せず、 LiOH 、上記複合酸化物及び H_3BO_3 を、 Li 、遷移金属 (Ni 、 Co 及び Al) の合計、 B のモル比が 1.07 : 1 : 0.01 となる量で混合したこと以外は、実施例 1 と同様にして Ni 含有リチウム遷移金属酸化物を作成した。当該 Ni 含有リチウム遷移金属酸化物の組成式は、 $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{B}_{0.001}\text{O}_2$ であった。すなわち、 B の割合は 0.1 モル% (Si の割合は 0 モル%) であった。これを比較例 2 の正極活物質として、実施例 1 と同様に試験セルを作製した。

[0064] <比較例 3>

正極活物質の調製において、 SiO を使用せず、 LiOH 、上記複合酸化物及び H_3BO_3 を、 Li 、遷移金属 (Ni 、 Co 及び Al) の合計、 B のモル比が 1.1 : 1 : 0.03 となる量で混合したこと以外は、実施例 1 と同様にして Ni 含有リチウム遷移金属酸化物を作成した。当該 Ni 含有リチウム遷移金属酸化物の組成式は、 $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{B}_{0.003}\text{O}_2$ であった。すなわち、 B の割合は 0.3 モル% (Si の割合は 0 モル%) であった。これを比較例 3 の正極活物質として、実施例 1 と同様に試験セルを作製した。

[0065] <比較例 4>

正極活物質の調製において、 H_3BO_3 を使用せず、 LiOH 、上記複合酸

化物及びSiOを、Li、遷移金属（Ni、Co及びAl）の合計、Siのモル比が1.03 : 1 : 0.01となる量で混合したこと以外は、実施例1と同様にしてNi含有リチウム遷移金属酸化物を作成した。当該Ni含有リチウム遷移金属酸化物の組成式は、 $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{Si}_{0.002}\text{O}_2$ であった。すなわち、Siの割合は0.2モル%（Bの割合は0モル%）であった。これを比較例4の正極活物質として、実施例1と同様に試験セルを作製した。

[0066] <比較例5>

正極活物質の調製において、 H_3BO_3 を使用せず、LiOH、上記複合酸化物及びSiOを、Li、遷移金属（Ni、Co及びAl）の合計、Siのモル比が1.05 : 1 : 0.015となる量で混合したこと以外は、実施例1と同様にしてNi含有リチウム遷移金属酸化物を作成した。当該Ni含有リチウム遷移金属酸化物の組成式は、 $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{B}_{0.001}\text{Si}_{0.003}\text{O}_2$ であった。すなわち、Siの割合は0.3モル%（Bの割合は0モル%）であった。これを比較例5の正極活物質として、実施例1と同様に試験セルを作製した。

[0067] [初期充放電試験]

実施例1～5及び比較例1～5の試験セル（容量55mAh）を用いて、25℃の温度条件下で、電圧が4.3Vになるまで電流値11mAで定電流充電を行い、次いで、電流値が2.75mAになるまで4.3Vで定電圧充電を行った。その後、電圧が2.5Vになるまで11mAで定電流放電を行った。この1サイクルの充放電試験により試験セルから得られた充電容量及び放電容量を初回充電容量、初回放電容量（mAh/g）とし、初回充電容量に対する初回放電容量の百分率の値を初期充放電効率とした。

[0068] [充放電サイクル試験]

充放電サイクル試験に用いた実施例1～5及び比較例1～5の試験セルは、負極のリチウム金属箔を黒鉛電極に代えたものである。黒鉛電極は、黒鉛を98質量部、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（CMC）を1質

量部、結着剤としてスチレン・ブタジエンラバー（SBR）を1質量部の割合で混合した負極合材スラリーを厚さ10 μ mの銅箔に塗布、乾燥することにより形成したものである。当該実施例1～5及び比較例1～5の試験セルを用いて、45℃の温度条件で、電圧が4.1Vになるまで電流値20mAで定電流充電を行い、次いで、電流値が0.2mAになるまで4.2Vで定電圧充電を行った。その後、電圧が3.0Vになるまで20mAで定電流放電を行った。この充放電を60サイクル行った。そして、初回放電容量に対する60サイクル目の放電容量の百分率の値を容量維持率とした。容量維持率の値が高いほど、充放電サイクル特性の低下が抑制されたことを示す。

[0069] [直流抵抗値の測定]

直流抵抗値の測定に用いた実施例1～5及び比較例1～5の試験セルは、負極のリチウム金属箔を黒鉛電極に代えたものである。当該実施例1～5及び比較例1～7の試験セルを用いて、25℃の温度条件下で、電流値8mAの定電流で、SOC10%まで充電を行った。SOC10%まで充電するとは、試験セルの満充電を100%としたとき、10%まで充電することである。次いで、電流値が0.4mAになるまで4.3Vで定電圧充電を行った。その後、2時間休止した後、20mAで10秒間電流を流し、電流を流す前の試験セルの電圧と10秒間電流を流した試験セルの電圧との差 ΔV を測定した。そして、 ΔV を20mAの電流値で割ることにより、SOC10%での直流抵抗値を求めた。

[0070] また、上記実施例1～5及び比較例1～5の試験セルを用いて、25℃の温度条件下で、電流値8mAの定電流で、SOC100%まで充電を行った。次いで、電流値が0.4mAになるまで4.3Vで定電圧充電を行った。その後、2時間休止した後、20mAで10秒間電流を流し、電流を流す前の試験セルの電圧と10秒間電流を流した試験セルの電圧との差 ΔV を測定した。そして、 ΔV を20mA電流値で割り、SOC100%での直流抵抗値を求めた。

[0071] 表1に、各実施例及び比較例で用いたNi含有遷移金属酸化物中のBの割

合及びS i の割合をまとめた。また、表 1 に、各実施例及び各比較例の試験セルにおける初期充放電効率、容量維持率、SOC 10%及びSOC 100%での直流抵抗値をまとめた。

[0072] 実施例及び比較例で用いたNi含有遷移金属酸化物に対して、上述の測定条件及び粉末X線回折装置による粉末X線回折測定を行い、X線回折パターンを得た。図 1 は、各実施例及び各比較例におけるX線回折パターンを示す図である。全ての実施例及び比較例において、層状構造を示す回折線が確認された。

[0073] 得られたX線回折パターンから、各実施例及び比較例で用いたNi含有遷移金属酸化物の格子定数a、格子定数c、3aサイトに存在する遷移金属量m、結晶子サイズsを求めた。その結果を表 2 にまとめた。

[0074] [表1]

	B の割合	S i の割合	初期充放電効率	容量維持率	直流抵抗値	
	mol %	mol %	%	%	SOC 10%	SOC 100%
実施例 1	0.1	0.2	91	96.1	4.4	3.4
実施例 2	0.2	0.3	93	96.5	3.8	3.0
実施例 3	0.1	0.7	92	96.8	4.4	3.3
実施例 4	0.2	0.7	93	96.8	4.3	3.1
実施例 5	0.3	0.7	94	97.0	3.4	2.9
比較例 1	0	0	88	95.1	7.2	4.1
比較例 2	0.1	0	89	94.9	5.7	3.7
比較例 3	0.3	0	89	94.7	4.4	3.4
比較例 4	0	0.2	87	95.4	4.8	3.2
比較例 5	0	0.3	87	95.5	5.4	3.3

[0075] [表2]

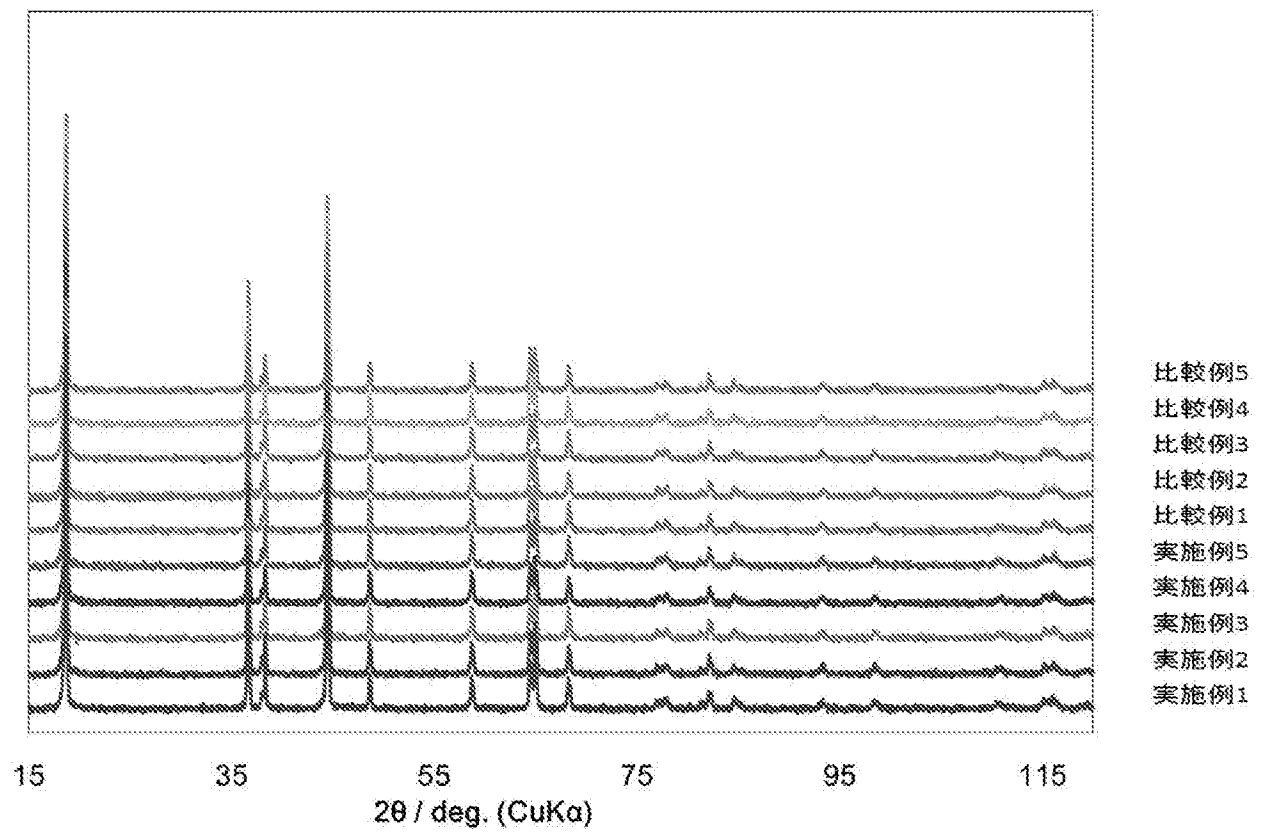
	格子定数 a	格子定数 c	3 a サイトの 遷移金属量	結晶子サイズ
	Å	Å	mol %	Å
実施例 1	2.8688	14.188	0.9	519
実施例 2	2.8688	14.188	0.6	466
実施例 3	2.8687	14.188	0.9	519
実施例 4	2.8681	14.188	0.5	487
実施例 5	2.8681	14.189	0.8	489
比較例 1	2.8692	14.184	1.0	467
比較例 2	2.8693	14.185	0.8	497
比較例 3	2.8694	14.184	0.9	475
比較例 4	2.8687	14.185	0.6	432
比較例 5	2.8684	14.185	1.1	420

[0076] 実施例 1 ～ 5 は、比較例 1 ～ 5 と比較して、初期充放電効率及び容量維持率がいずれも高い値となった。この結果から、層状構造を有する N i（ニッケル）含有リチウム遷移金属酸化物に B（ホウ素）及び S i（ケイ素）を存在させ、N i 含有リチウム遷移金属酸化物中のリチウムを除く金属元素の総モル量に対して、前記 N i の割合 α を $80\text{mol}\% \leq \alpha$ の範囲、前記 B の割合 β を $0\text{mol}\% < \beta \leq 0.5\text{mol}\%$ の範囲、前記 S i の割合 γ を $0\text{mol}\% < \gamma \leq 1\text{mol}\%$ の範囲とすることで、初期充放電効率及び充放電サイクル特性を改善することが可能であると言える。

請求の範囲

- [請求項1] 層状構造を有するNi（ニッケル）含有リチウム遷移金属酸化物を含む非水電解質二次電池用正極活物質であって、
前記Ni含有リチウム酸化物は、B（ホウ素）及びSi（ケイ素）を含み、
前記Ni含有リチウム遷移金属酸化物中のリチウムを除く金属元素の総モル量に対して、
前記Niの割合 α は、 $80\text{ mol}\% \leq \alpha$ の範囲であり、
前記Bの割合 β は、 $0\text{ mol}\% < \beta \leq 0.5\text{ mol}\%$ の範囲であり、
前記Siの割合 γ は、 $0\text{ mol}\% < \gamma \leq 1\text{ mol}\%$ の範囲である、
非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項2] 前記Ni含有リチウム遷移金属酸化物は、X線回折によるX線回折パターンの解析結果から得られた結晶構造のa軸長を示す格子定数a及びc軸長を示す格子定数cが、 $2.866\text{ \AA} < a < 2.873\text{ \AA}$ 、 $14.17\text{ \AA} < c < 14.20\text{ \AA}$ の範囲である、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Ni含有リチウム遷移金属酸化物は、X線回折によるX線回折パターンのリートベルト解析結果から得られた結晶構造中の3aサイトに存在する遷移金属量mが、遷移金属の総モル量に対して、 $0\text{ mol}\% \leq m < 2\text{ mol}\%$ の範囲である、請求項1又は2に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項4] 前記Ni含有リチウム遷移金属酸化物は、X線回折によるX線回折パターンの(104)面の回折ピークの半値幅からシェラーの式により算出された結晶子サイズsが、 $300\text{ \AA} \leq s \leq 800\text{ \AA}$ の範囲である、請求項1～3のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/044813

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M4/525 (2010.01) i, C01G53/00 (2006.01) 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)

Int.Cl. H01M4/525, C01G53/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-40154 A (HITACHI, LTD.) 12 February 1999, claims, paragraphs [0016]-[0020], [0027]-[0029], examples (Family: none)	1-4
A	WO 2013/08581 A1 (NEC CORP.) 17 January 2013 & US 2014/0138575 A1 & CN 103703593 A	1-4
A	JP 2004-303673 A (HITACHI, LTD.) 28 October 2004 (Family: none)	1-4
A	JP 8-213052 A (SEIKO INSTRUMENTS & ELECTRONICS LTD.) 20 August 1996 & US 5620812 A & EP 696075 A2	1-4
A	JP 2001-196062 A (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 19 July 2001 (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 January 2018 (11.01.2018)

Date of mailing of the international search report
23 January 2018 (23.01.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/525 (2010.01)i, C01G53/00 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/525, C01G53/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

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	JP 11-40154 A (株式会社日立製作所) 1999.02.12, 特許請求の範囲、 [0016] - [0020] [0027] - [0029]、実施例 (ファミリーなし)	1-4
A	WO 2013/08581 A1 (日本電気株式会社) 2013.01.17 & US 2014/0138575 A1 & CN 103703593 A	1-4
A	JP 2004-303673 A (株式会社日立製作所) 2004.10.28 (ファミリーなし)	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

11.01.2018

国際調査報告の発送日

23.01.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 知宏

4 X

3 3 4 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 8-213052 A (セイコー電子工業株式会社) 1996. 08. 20 & US 5620812 A & EP 696075 A2	1-4
A	JP 2001-196062 A (三井金属鉱業株式会社) 2001. 07. 19 (ファミリーなし)	1-4