

(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3月28日(28.03.2024)



(10) 国際公開番号
WO 2024/062744 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
C01B 25/45 (2006.01) *H01M 4/66* (2006.01)
H01M 4/136 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/025739
- (22) 国際出願日: 2023年7月12日(12.07.2023)
- (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 2022-150910 2022年9月22日(22.09.2022) JP
- (71) 出願人: 住友金属鉱山株式会社
(SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/

JP]; 〒1058716 東京都港区新橋5丁目1
1番3号 Tokyo (JP).

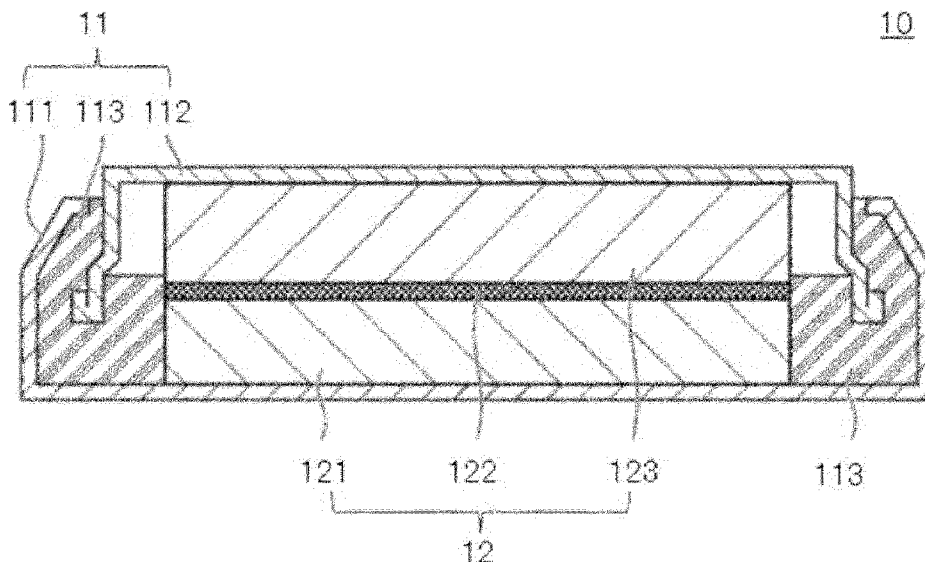
- (72) 発明者: 山屋 竜太(YAMAYA Ryuta); 〒1058716
東京都港区新橋5丁目1 1番3号 住友金属鉱
山株式会社 電池材料事業本部内 Tokyo (JP).
水沼 昌平(MIZUNUMA Shouhei); 〒1058716 東
京都港区新橋5丁目1 1番3号 住友金属鉱山
株式会社 電池材料事業本部内 Tokyo (JP). 忍
足 暁(OSHITARI Satoru); 〒2728588 千葉県市
川市中国分3丁目1 8番5号 住友金属鉱山株
式会社 市川研究センター内 Chiba (JP).

- (74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所(OHTANI
PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, PRODUCTION METHOD THEREFOR, POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用正極材料及びその製造方法、リチウムイオン二次電池用正極、ならびにリチウムイオン二次電池

[図1]



(57) Abstract: Provided is a positive electrode material for a lithium ion secondary battery, the positive electrode material comprising aggregated particles obtained by aggregating a plurality of primary particles of a positive electrode active material including lithium iron phosphate coated with a carbonaceous film, wherein: the positive electrode active material has a predetermined composition including lithium iron phosphate; and calcium phosphate particles and/or aluminum phosphate particles are present on the surfaces of the primary particles of the positive electrode active material, particle

ノ 門 三 丁 目 2 5 番 2 号 虎 ノ 門 E S
ビル7階 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, 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))

boundaries between the primary particles, or both the surfaces and the particle boundaries. The positive electrode material has high input and output characteristics when used as a positive electrode of a lithium ion secondary battery.

(57) 要約: 炭素質被膜で被覆されたリン酸鉄リチウムを含む正極活物質の一次粒子が複数個凝集した凝集粒子を含むリチウムイオン二次電池用正極材料であって、前記正極活物質はリン酸鉄リチウムを含む所定の組成であり、前記正極活物質の一次粒子の表面、一次粒子間の粒界、または前記表面と前記粒界の両方に、リン酸カルシウム粒子、及びリン酸アルミニウム粒子の少なくとも1種が存在する、リチウムイオン二次電池用正極材料を提供する。前記正極材料は、リチウムイオン二次電池の正極として用いられた際に、高い入出力特性を有する。

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池用正極材料及びその製造方法、リチウムイオン二次電池用正極、ならびに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正極材料及びその製造方法、リチウムイオン二次電池用正極、ならびにリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、鉛電池、ニッケル水素電池よりもエネルギー密度、出力密度が高く、スマートフォンなどの小型電子機器をはじめ、家庭用バックアップ電源、電動工具など、様々な用途に利用されている。また、電気自動車などの車載用や、太陽光発電、風力発電などの再生可能エネルギー貯蔵用として、大容量リチウムイオン二次電池の実用化が進んでいる。

[0003] リチウムイオン二次電池は、正極、負極、及び電解質を少なくとも備える。正極を構成する電極材料としては、酸化物系正極材料であるコバルト酸リチウム (LiCoO_2) やマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、オリビン系正極材料であるリン酸鉄リチウム (LiFePO_4) 等のリチウムイオンを可逆的に脱挿入可能な性質を有するリチウム金属複合酸化物が用いられ、電池の高容量化、長寿命化、安全性の向上、低コスト化など、様々な観点から改良が検討されている。

[0004] 前記リン酸鉄リチウム (LiFePO_4) は、資源的に豊富、且つ安価な鉄を使用しているため、低コスト化が容易な材料である。また、リン酸鉄リチウムは、リンと酸素の強固な共有結合により高温時の酸素放出がないため抜群の安全性を有するなど、コバルト酸リチウム等に代表される酸化物系正極材料にはない優れた特性を有している。

[0005] 一方、リン酸鉄リチウムは、オリビン構造を有するため、 Li イオンの拡散性、電子伝導性が低く、酸化物系正極材料よりも入出力特性が劣るという

問題がある。

[0006] リン酸鉄リチウムの入出力特性を改善するため、リン酸鉄リチウムの粒子を微細化し、且つその個々の粒子表面を導電性炭素質被膜で被覆することで Li イオンの拡散性、及び電子伝導性を改善することが提案されている。

[0007] 例えば特許文献 1 には、オリビン型結晶構造を有し且つ化学組成が下記一般式 (1) で表される多結晶粒子の結晶粒界の少なくとも一部に Al 化合物が存在してなる一次粒子を含有する非水電解質電池用の正極活物質が提案されている。



先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献 1：特開 2009-032678 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 特許文献 1 によれば、低率放電時に得られる放電容量に対する高率放電時に得られる放電容量の比率を高くすることができるとしている。

特許文献 1 が提案している多結晶粒子の結晶粒界の少なくとも一部に前記 Al 化合物が存在するように構成された一次粒子は、該一次粒子の生成過程において前記結晶構造を有する相の結晶成長が抑制されて複数の結晶粒が多数存在する状態となり、該結晶構造を有する相の表面積は従来のもより増大する。その結果、電気化学的反応性が増大し、放電容量の比率が改善されるとしている。

[0010] しかしながら、リン酸鉄リチウムは、一次粒子の成長を抑制しても、焼成による合成時、及び導電性炭素質被膜で被覆する際の熱処理時に一次粒子が焼結してしまい、粗大な凝集粒子が形成されやすいという問題がある。一方、導電性炭素質被膜で被覆したリン酸鉄リチウムを機械的に粉砕し微細化する手法もあるが、粉砕することによる結晶性の低下や一次粒子表面からの炭

素質被膜の剥離を引き起こし、十分な充放電特性を実現できないという問題が発生する。

[0011] 上記従来技術が有する課題に鑑み、本発明の一側面では、リチウムイオン二次電池の正極として用いられた際に、高い入出力特性を有するリン酸鉄リチウムを含む正極材料及びその製造方法、リチウムイオン二次電池用正極、並びに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

[0012] <1> 炭素質被膜で被覆された正極活物質の一次粒子が複数個凝集した凝集粒子を含むリチウムイオン二次電池用正極材料であって、

前記正極活物質はリン酸鉄リチウムを含み、リン酸鉄リチウムは、リチウム (Li) と、鉄 (Fe) と、金属元素 A (A) とを物質量の比で、 $Li : Fe : A = x : y : 1 - y$ の割合で含有し、 x は $0.9 < x < 1.1$ 、 y は $0.2 < y \leq 1.0$ 、金属元素 A は Mg、Zn、Co、Mn、Ni、Ti、及び V からなる群から選択される少なくとも 1 種の添加元素であり、

炭素質被膜で被覆された正極活物質の一次粒子の表面、一次粒子間の粒界、または前記表面と前記粒界の両方に、リン酸カルシウム ($Ca_3(PO_4)_2$) 粒子、及びリン酸アルミニウム ($AlPO_4$) 粒子の少なくとも 1 種が存在する、リチウムイオン二次電池用正極材料。

[0013] <2> 前記正極材料中の Ca 含有量が 100 質量 ppm 以上 5000 質量 ppm 以下であり、前記正極材料中の Al 含有量が 100 質量 ppm 以上 5000 質量 ppm 以下である、<1>に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料。

<3> 前記正極材料は、結晶子径が 80 nm 以上 150 nm 以下であり、比表面積が $6.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $14.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、<1>または<2>に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料。

<4> 前記正極材料は、タップ密度が $0.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上、かつ、NMP 吸収量が $40 \text{ mL}/100 \text{ g}$ 以下であり、前記正極材料に対して直径 20 mm の円形に 16 kN の圧力を負荷して圧縮した際の圧粉体密度が $2.4 \text{ g}/$

cm^3 以上である、＜1＞または＜2＞に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料。

[0014] ＜5＞ ＜1＞または＜2＞に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料を製造する方法であって、

2価、3価、またはその両方の価数を有する金属源、及びリン酸源を用いて晶析反応により、晶析粒子を得る晶析工程と、

前記晶析粒子を水洗し、乾燥して前記正極活物質の前駆体を得る水洗工程と、

前記正極活物質の前駆体、リチウム源、及び炭素源を混合して原料混合物を得る混合工程と、

前記原料混合物を非酸化性雰囲気中にて焼成し、前記正極活物質を含む正極材料を得る焼成工程と、

を備え、

前記晶析工程において、Ca源及びAl源からなる群より選択される1つ以上を晶析中に添加し、得られる晶析粒子の一次粒子の表面、一次粒子間の粒界、または前記表面と前記粒界の両方に、リン酸カルシウム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) 粒子、及びリン酸アルミニウム (AlPO_4) 粒子の少なくとも1種を存在させる、リチウムイオン二次電池用正極材料の製造方法。

[0015] ＜6＞ アルミニウム集電体と、該アルミニウム集電体上に形成された正極合材層とを備えたリチウムイオン二次電池用正極であって、

前記正極合材層が＜1＞または＜2＞に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料を含有する、リチウムイオン二次電池用正極。

[0016] ＜7＞ 正極と、負極と、電解質とを少なくとも有するリチウムイオン二次電池であって、

前記正極は、＜6＞に記載のリチウムイオン二次電池用正極である、リチウムイオン二次電池。

発明の効果

[0017] 本発明の一態様によれば、リチウムイオン二次電池の正極として用いられ

た際に、高い入出力特性を有するリン酸鉄リチウムを含む正極材料及びその製造方法、リチウムイオン二次電池用正極、並びにリチウムイオン二次電池を提供できる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]実施例及び比較例において作製したコイン型電池の断面構成の概略図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明を実施するための形態について説明するが、本発明は、下記の実施形態に制限されることはなく、本発明の範囲を逸脱することなく、下記の実施形態に種々の変形および置換を加えることができる。また、以下の説明において、「A～B」との記載は、「A以上B以下」を意味する。

[0020] [リチウムイオン二次電池用正極材料]

本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極材料は、炭素質被膜で被覆された正極活物質の一次粒子が複数個凝集した凝集粒子を含むリチウムイオン二次電池用正極材料であって、

前記正極活物質はリン酸鉄リチウムを含み、リン酸鉄リチウムは、リチウム(Li)と、鉄(Fe)と、金属元素A(A)とを物質量の比で、 $Li : Fe : A = x : y : 1 - y$ の割合で含有し、 x は $0.9 < x < 1.1$ 、 y は $0.2 < y \leq 1.0$ 、金属元素AはMg、Zn、Co、Mn、Ni、Ti、及びVからなる群から選択される少なくとも1種の添加元素であり、

炭素質被膜で被覆された正極活物質の一次粒子の表面、一次粒子間の粒界、または前記表面と前記粒界の両方に、リン酸カルシウム($Ca_3(PO_4)_2$)粒子、及びリン酸アルミニウム($AlPO_4$)粒子の少なくとも1種が存在する。

[0021] 本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極材料は、正極活物質としてリン酸鉄リチウムを含み、正極材料の導電性を改善するための導電性炭素質被膜を有する構造となっている。

以下、リチウムイオン二次電池用正極材料を、単に「正極材料」と記載す

ることがある。また、リン酸鉄リチウムを、単に「LFP」と記載することがある。

[0022] LFPは、その製造工程において焼成などで加熱されることにより合成される。また、LFPの合成時に炭素質被膜を被覆することもできるが、別工程によって炭素質被膜を形成する場合には、炭素源とともに熱処理する必要がある。

[0023] LFPは、一次粒子が凝集して形成された二次粒子からなる粒子構造を有している。上述のような焼成や熱処理によって加熱されると、一次粒子内への添加元素や異相の形成によって一次粒子の成長を抑制しても、一次粒子間での焼結が進行し、一次粒子が強固に焼結するとともに粗大な凝集粒子（二次粒子）が形成されてしまう。

[0024] 焼結が進行した状態では、リチウムイオン二次電池の正極として用いた場合、電解質の接触面積が十分に得られず、また粗大粒子内での電子伝導やリチウム（Li）イオン伝導の距離が増加するため、電池の充放電特性が低下してしまう。

以下、リチウムイオン二次電池を、単に「電池」と記載することがある。

[0025] 焼成や熱処理が完了した後に機械的に粉砕して微細化する方法もあるが、一次粒子が強固に焼結した状態では、強力な粉砕が必要であり、粉砕により結晶性が低下するという問題が生じる。さらに導電性炭素質被膜の形成後の粉砕では、導電性炭素質被膜のない新生面の形成や被膜の剥離などが生じてしまい、さらに電池の充放電特性が低下してしまう可能性がある。

[0026] 本実施形態の正極材料では、前記正極活物質であるLFPの一次粒子の表面、一次粒子間の粒界、または前記表面と前記粒界の両方に、リン酸カルシウム（ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ）粒子、及びリン酸アルミニウム（ AlPO_4 ）粒子の少なくとも1種が存在する状態としている。以下、「リン酸カルシウム（ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ）粒子及びリン酸アルミニウム（ AlPO_4 ）粒子の少なくとも1種」を、単に「リン酸粒子」と記載することがある。

リン酸粒子が存在することで、焼成時にピラーとして作用し、前記一次粒

子同士の焼結の進行を遅延させることができ、粗大粒子の形成が抑制されたものとなる。

[0027] リン酸粒子は、L F Pの一次粒子の表面、一次粒子間の粒界、または前記表面と前記粒界の両方の一部に形成されていればよく、すべての表面と粒界に形成される必要はない。また、リン酸粒子は、正極活物質として作用するL F Pの表面に直接存在する状態、正極活物質を被覆している炭素質被膜上に存在している状態のいずれでもよい。

[0028] リン酸粒子は、特に限定されるものではなく、少なくとも一部の粒子の直径を10 nm～500 nm、好ましくは20 nm～300 nmとすることができる。このような大きさの粒子が存在することで、一次粒子同士の焼結の進行をより遅延させることができ、粗大粒子の形成がより抑制されたものとなる。

[0029] 一方、粗大なリン酸粒子が存在すると、二次粒子内で偏在し、一次粒子の表面や粒界に存在するリン酸粒子の数が少なくなり、焼結の進行を遅延させる効果が低下することがある。したがって、リン酸粒子の最大径は、1 μ m以下とすることが好ましい。

[0030] リン酸粒子の大きさは、L F P粒子の表面もしくは断面を、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡などで観察することにより確認できる。

[0031] 上記正極材料においては、正極材料中のCa含有量が、好ましくは100質量ppm～5000質量ppm、より好ましくは150質量ppm～3000質量ppm、更に好ましくは200質量ppm～2000質量ppm、より更に好ましくは450質量ppm～2000質量ppmである。また、正極材料中のAl含有量が、好ましくは100質量ppm～5000質量ppm、より好ましくは150質量ppm～3000質量ppm、更に好ましくは200質量ppm～2000質量ppm、より更に好ましくは450質量ppm～2000質量ppmである。正極材料中のCa含有量およびAl含有量を上記の範囲とすることで、一次粒子の表面及び界面に十分な量のリン酸粒子を形成することができ、一次粒子の焼結による粗大粒子の形成を抑

制することができる。

C a および A l は、その含有量の少なくとも一部がリン酸粒子を形成していればよく、L F P に固溶した状態など、リン酸粒子の形成以外の状態で存在してもよい。C a および A l の含有量は、例えば I C P 発光分光法により分析することができる。C a 及び A l の合計の含有量は、5 0 0 質量 p p m 以上であることが好ましく、1 0 0 0 質量 p p m 以上であることがより好ましく、1 1 5 0 質量 p p m 以上であることが更に好ましい。

[0032] 本実施形態の正極材料は、上述のような組成で表される L F P を含む正極活物質の一次粒子が複数個凝集した凝集粒子を含む。

[0033] L F P は、添加元素 A として M g 、 Z n 、 C o 、 M n 、 N i 、 T i 、 及び V からなる群から選択される少なくとも 1 種を含むことができる。添加元素 A を含むことで、正極材料を電池に用いた際の電池特性を向上させることができる。また、リチウム (L i) と、L i 以外の金属元素との比である x を、上記範囲とすることで、オリビン構造の結晶性を高めることができる。上記した L F P の組成には、リン酸粒子を形成する C a および A l は含まれないが、上述のように微量の C a および A l を添加元素 A に含むこともできる。

[0034] 本実施形態の正極材料は、結晶子径を 8 0 n m 以上 1 5 0 n m 以下とすることができる。結晶子径を上記範囲とすることで、結晶性を高めて充放電特性やサイクル特性などの電池特性を十分なものとすることができる。結晶子径は、上記観点から、8 0 n m 以上 1 3 0 n m 以下であることが好ましく、8 0 n m 以上 1 2 0 n m 以下であることがより好ましく、8 0 n m 以上 1 1 0 n m 以下であることが更に好ましい。

結晶子径は、X 線回折図形のピークからシェラーの式を用いて求めることができる。

[0035] 上記正極材料は、比表面積を $6.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $14.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下とすることができる。これにより、電解質と正極材料の接触を十分なものとして高い充放電特性を有するものとすることができ、微細粒子の発生を抑制して

電池内での充填密度を高めることができる。比表面積は、上記観点から、 $6.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $14.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $8.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $14.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $8.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $14.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが更に好ましい。

[0036] また、上記正極材料は、タップ密度を $0.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上とすることができる。タップ密度は、電池内における充填密度の指標であり、 $0.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上とすることで、単位体積当たりの充放電容量を十分に高めることができる。タップ密度は、 $1.1 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であることが好ましい。タップ密度の上限は、特に限定されないが、例えば $3.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下とすることができる。

タップ密度は、 $2.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下であることが好ましく、 $1.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下であることがより好ましい。

[0037] さらに、上記正極材料は、NMP（N-メチル-2-ピロリドン）吸収量を $40 \text{ mL}/100 \text{ g}$ 以下とすることができる。NMP吸収量は、正極材料中の空隙量を表す指標となり、NMP吸収量を $40 \text{ mL}/100 \text{ g}$ 以下とすることで、空隙量を制限して電池内での充填密度を高めることができる。NMP吸収量の下限は、特に限定されるものではないが、電解質との接触を良好なものとするとの観点から、 $20 \text{ mL}/100 \text{ g}$ 以上とすることができる。NMP吸収量は、上記観点から、 $26 \text{ mL}/100 \text{ g}$ 以上 $40 \text{ mL}/100 \text{ g}$ 以下であることが好ましく、 $33 \text{ mL}/100 \text{ g}$ 以上 $40 \text{ mL}/100 \text{ g}$ 以下であることがより好ましく、 $37 \text{ mL}/100 \text{ g}$ 以上 $40 \text{ mL}/100 \text{ g}$ 以下であることが更に好ましい。

NMP吸収量は、DBP（フタル酸ジブチル）に代えてNMPを用い、JIS K 6217-4：2017に準拠して測定することができる。

[0038] また、前記正極材料は、 16 kN の圧力で圧縮した際の圧粉体密度を $2.4 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上とすることができる。これにより、高い密度の正極を形成することができる。電池の単位体積当たりの充放電容量を十分に高めることができる。圧粉体密度は、特に限定されないが、 $3.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下とすること

ができる。

[0039] 前記圧粉体密度の測定方法は、特に限定されるものではないが、例えば内径が直径20mmの金型に一定量のサンプルを入れ、16kNの荷重を加える。荷重を加えた状態でのサンプル高さの測定値からサンプルの体積を算出し、サンプルの質量を体積で除することで圧粉体密度を求めることができる。

[0040] [リチウムイオン二次電池用正極材料の製造方法]

本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極材料の製造方法は、上述した本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極材料を製造する方法であって、晶析工程と、水洗工程と、混合工程と、焼成工程と、を備える。以下、本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極材料の製造方法を、単に「本製造方法」と記載することがある。

以下、本製造方法の各工程について説明するが、既述の部分については説明を省略することがある。

[0041] (晶析工程)

晶析工程では、2価、3価、またはその両方の価数を有する金属源、及びリン酸源を用いて晶析反応により、晶析粒子を得る。晶析粒子としては、通常、リン酸金属複合化合物が得られる。さらに、晶析工程においては、Ca源及びAl源からなる群より選択される1つ以上を晶析中に添加し、得られる晶析粒子の一次粒子の表面、一次粒子間の粒界、または表面と粒界の両方に、リン酸カルシウム($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)粒子、及びリン酸アルミニウム(AlPO_4)粒子の少なくとも1種を存在させる。CaおよびAlの一部は、晶析粒子中に固溶してもよい。

[0042] 前記金属源とリン酸源が溶解されイオンとして共存する原料溶液を、液温25℃基準におけるpH7～10の範囲に調整した反応水溶液中に、添加して共沈殿させる。原料溶液は、酸性を示すので、反応水溶液中にアルカリを滴下して、pHを上記範囲に維持しながら原料溶液を滴下することにより、共沈殿物である晶析粒子を得ることができる。

[0043] 金属源とリン酸源が溶解した原料溶液中では、均一な組成となり、これを液温 25℃基準における pH 7～10、好ましくは 7～9 に制御された反応水溶液中に滴下することにより、金属とリン酸の比が制御され、均一な組成の晶析粒子を得ることができる。

[0044] 本製造方法で得られる正極活物質、すなわち LFP における金属とリン酸の物質量の比は、晶析粒子とほぼ同じになる。また、晶析粒子の金属とリンの物質量の比は、原料溶液とほぼ同じになる。したがって、原料溶液の組成を制御することで、目的とする LFP の組成を制御できる。鉄とリン酸の物質量の比は、目的とする LFP の組成と同様に、1 とすることができるが、添加元素や不純物の影響を考慮して 0.9～1.1 程度とすることができる。

[0045] 金属源は、水溶性の 2 価、または 3 価の金属塩、好ましくは硫酸塩を用いることができる。例えば、硫酸鉄、硫酸マグネシウム、硫酸亜鉛、硫酸コバルト、硫酸ニッケル、硫酸チタン、硫酸バナジウムなどを金属源として用いることができる。また、酸に可溶の水酸化物も用いることができる。

金属源は、1 種のみ用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよいが、1 種のみ用いることが好ましい。

[0046] リン酸源は、水溶性であればよく、リン酸化合物を用いることができ、不純物混入のおそれが少ない正リン酸 (H_3PO_4)、リン酸二水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、リン酸水素二アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) 等を好ましく用いることができる。

リン酸源は、1 種のみ用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよいが、1 種のみ用いることが好ましい。

[0047] 原料溶液を調製する際に、原料溶液中における金属源の価数を調整するため、過酸化水素 (H_2O_2) 水溶液などの酸化剤反応水溶液に加えることができる。酸化剤の添加量は特に限定されないが、金属源の物質量に対して 0.3 倍量～3.0 倍量の範囲とすることができる。

酸化剤は、1 種のみ用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよい。

[0048] 反応水溶液のpH調整には、アルカリ源として水酸化ナトリウム及び水酸化リチウムからなる群より選択される一種以上を用いることができる。

アルカリ源は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

[0049] アルカリ源と併せて、錯化剤を反応水溶液に添加してもよい。錯化剤は、特に限定されず、水溶液中で鉄イオン、その他の金属イオン等と結合して錯体を形成可能なものであればよく、例えば、アンモニウムイオン供給体が挙げられる。

錯化剤は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

[0050] アンモニウムイオン供給体としては、とくに限定されないが、例えば、アンモニア、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム、フッ化アンモニウムなどを用いることができる。反応水溶液中のアンモニウムイオン濃度は、3 g/L～25 g/Lの範囲とすることができる。

アンモニウムイオン供給体は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

[0051] アルカリ源と、錯化剤とを混合し、緩衝剤溶液として反応水溶液に添加することもできる。

[0052] 晶析工程においては、Ca源、Al源、またはCa源及びAl源の両方を反応水溶液に添加する。これにより、得られる晶析粒子の一次粒子の表面、一次粒子間の粒界、または前記表面と前記粒界の両方に、リン酸カルシウム($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)粒子、及びリン酸アルミニウム(AlPO_4)粒子の少なくとも1種を存在させることができる。

[0053] Ca源は、水溶液として反応水溶液に個別に、もしくは原料溶液に添加してもよい。その場合、Ca源は、水酸化カルシウム等を用いることができる。リン酸源、あるいは金属源に不純物などとしてCaが含まれる場合には、リン酸源又は金属源に含まれるCaを利用してよい。すなわち、Ca源は、添加方法に制限されず、所望の量、例えば目的とするLFP中のCa含有量が100質量ppm～5000質量ppmとなるように晶析粒子中に含有さ

せることができる。

[0054] A l 源も、C a 源と同様に添加方法は制限されず、所望の量、例えば目的とするL F P中のA l 含有量が1 0 0質量p p m～5 0 0 0質量p p mとなるように晶析粒子中に含有させることができる。

A l 源は、水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム等を用いることができる。

C a 源とA l 源は、各々独立に、1 種のみ用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよい。

[0055] (水洗工程)

水洗工程では、晶析工程で得られた晶析粒子を水洗し、乾燥して前記正極活物質の前駆体を得る。

以下、正極活物質の前駆体を、単に「前駆体」と記載することがある。

[0056] 水洗は、不純物を低減できればよく、通常の方法で実施することができる。例えば、不純物混入のおそれがない純水、蒸留水、及びイオン交換水のいずれかと、晶析粒子を混合して攪拌した後、固液分離して晶析粒子を水洗することができる。

[0057] 乾燥についても、特に限定されるものではないが、晶析粒子の酸化を防止する観点から、真空雰囲気、不活性ガス雰囲気などの非酸化性雰囲気中で晶析粒子を乾燥することができる。

[0058] 水洗工程で得られる前駆体の金属元素とリン酸の組成比は、目的とする正極活物質の組成に継承されるため、目的の組成となるように晶析工程で使用する金属源、リン酸源の混合比を定めることができる。具体的には例えば、鉄 (F e)、元素A (A)、リン酸 (P O₄) を物質量の比で、F e : A : P O₄ = y : 1 - y : 1 + α の割合で含有し、y は 0. 2 < y ≤ 1. 0、α は - 0. 1 ≤ α ≤ 0. 1、元素A は、M g、Z n、C o、M n、N i、T i、及びV からなる群から選択される少なくとも1 種の添加元素であることが好ましい。また、前駆体の一次粒子の表面、一次粒子間の粒界、または前記表面と前記粒界の両方に、リン酸カルシウム (C a₃ (P O₄)₂) 粒子、リン酸

アルミニウム (AlPO_4) 粒子の少なくとも 1 種が存在している。Ca および Al の一部は、前駆体中に固溶してもよい。

[0059] 前記前駆体は、例えば一般式 $\text{Fe}_y \text{Al}_{1-y} (\text{PO}_4)_{1+\alpha}$ と表記することもできる。式中の y 、 α および元素 M については既に説明したため、ここでは説明を省略する。

[0060] (混合工程)

混合工程では、水洗工程で得られた正極活物質の前駆体、リチウム源、及び炭素源を混合して原料混合物を得る。

[0061] 前駆体と、リチウム源とは、得られる LFP 中のリチウム (Li) の原子数と、リチウム以外の金属の原子数 (Me) との比 x (Li/Me) が、0.9 を超え 1.1 未満となるように混合することが好ましい。

[0062] 後述する焼成工程の前後で x はほとんど変化しないので、焼成工程に供する原料混合物中の x が、得られる LFP における Li/Me とほぼ同じになる。このため、混合工程では、得られる LFP が目的とする x となるように混合することが好ましい。

[0063] 焼成工程中にリチウムの揮発等により、 x が僅かではあるが低下することがある。したがって、混合工程での x を、 x の低下分だけ、目的とする LFP における x よりも高くすることが好ましい。 x の低下分は、焼成条件によってほぼ一定となるため、予備試験などで容易に求めることができる。

[0064] リチウム源は、特に限定されず、炭酸リチウム、水酸化リチウム、硫酸リチウムなどを用いることができ、不純物混入がない炭酸リチウム、及び水酸化リチウムを好ましく用いることができる。

リチウム源は、1 種のみ用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよいが、1 種のみ用いることが好ましい。

[0065] 炭素源は、例えば、天然黒鉛、人工黒鉛等の黒鉛、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類、炭素繊維、スクロース、アスコルビン酸その他、分解によって炭素質を生じる有機化合物等が挙げられ、これらは 1 種又は 2 種以上で用いることができる。

炭素源は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

[0066] 炭素源の混合量は、特に限定されるものではなく、LFPが導電性炭素質被膜で被覆される量であればよく、LFPに対して炭素量として1質量～5質量%を混合することができる。

[0067] 混合工程において、前駆体と、リチウム化合物とを混合する際の混合手段としては、一般的な混合機を使用することができ、例えば、シェーカーミキサー、レーディゲミキサー、ジュリアミキサー、Vブレンダーなどを用いることができる。

[0068] (焼成工程)

焼成工程では、混合工程で得られた原料混合物を非酸化性雰囲気中にて焼成し、正極活物質を含む正極材料を得る。

[0069] 焼成工程において、原料混合物を焼成する焼成温度、すなわち焼成炉で設定される最高温度は特に限定されないが、例えば600℃～850℃であることが好ましく、600℃～750℃であることがより好ましい。

[0070] 焼成温度を600℃以上とすることで、前駆体中へのリチウムの拡散を十分に進行させることができ、得られるLFPの結晶構造を特に均一にすることができ、正極活物質として用いた場合に電池特性を十分に高めることができる。また、リチウム源と前駆体の反応を十分に進行させることができるため、余剰のリチウムが残留したり、未反応の前駆体粒子が残留することをさらに抑制できる。

[0071] 焼成温度での保持時間は、例えば0.5時間～12時間、好ましくは2時間～6時間とすることができる。

[0072] 本製造方法においては、前駆体の一次粒子の表面や粒界にリン酸粒子が存在しており、焼成中においてもリチウム源などと反応せず、リン酸粒子の状態で存在する。このため、リン酸粒子によって、一次粒子同士の焼結の進行を遅延させることができ、粗大粒子の形成を抑制することができる。

[0073] 焼成温度での保持時間は、特に限定されるものではないが、LFPの焼成における一般的な条件とすることができる。

[0074] 焼成時の雰囲気は、非酸化性雰囲気中であればよく、特に限定されるものではないが、例えば窒素などの不活性雰囲気、あるいは還元雰囲気とすることができる。

ここで、焼成時の雰囲気は、焼成時の反応により生成されたガスを除いた雰囲気であり、例えば焼成炉に供給する雰囲気ガスとすることができる。

[0075] 焼成工程では、焼成温度より低い温度で仮焼することができる。仮焼温度は、例えば350℃～550℃とすることができ、好ましくは400℃～500℃とすることができる。

仮焼温度での保持時間は、例えば0.5時間～12時間、好ましくは2時間～6時間とすることができる。

[0076] 仮焼後は、一旦冷却した後、焼成に供することもできるが、仮焼温度から、焼成温度まで昇温して連続して焼成工程を実施することもできる。

仮焼成を実施する際の雰囲気は特に限定されないが、例えば焼成工程と同様の雰囲気とすることができる。

[0077] 焼成炉は、特に限定されるものではなく、例えば不活性雰囲気、あるいは還元雰囲気中で原料混合物を焼成できるものであればよい。炉内の雰囲気を均一に保つ観点から、ガス発生がない電気炉が好ましく、バッチ式あるいは連続式の炉をいずれも用いることができる。また、原料混合物を焼成容器に充填して焼成する炉、あるいは流動させて焼成する炉をいずれも用いることができる。ただし、生産性を特に高める観点からは、焼成工程において連続式焼成炉を用いることが好ましい。

[0078] (解砕工程)

焼成工程によって得られた正極材料の粉体は、凝集もしくは軽度の焼結が生じている場合がある。この場合、本製造方法は、焼成工程の後、前記粉体を解砕する解砕工程を任意に有することもできる。

[0079] ここで、解砕とは、焼成時に二次粒子間の焼結ネッキングなどにより生じた複数の二次粒子からなる凝集体に、機械的エネルギーを投入して、二次粒子自体をほとんど破壊することなく二次粒子を分離させて、凝集体をほぐす

操作のことである。解砕工程では、解砕後の正極材料について、平均粒径や、粒度分布等が所望の範囲となるように解砕の条件を選択し、実施することが好ましい。解砕後、必要に応じて篩掛け等を行うこともできる。

[0080] (正極材料の組成について)

以上に説明した本製造方法により製造する正極材料の組成は、特に限定されない。正極材料は、炭素質被膜で被覆された一次粒子が複数個凝集した凝集粒子からなる正極活物質を含む正極材料であって、

前記正極活物質に含まれるLFPの一次粒子の表面、または一次粒子間の粒界、もしくは表面と粒界の両方に、リン酸カルシウム($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)粒子、リン酸アルミニウム(AlPO_4)粒子の少なくとも1種が存在し、

前記LFPの組成は、例えばリチウム(Li)と、鉄(Fe)と、元素A(A)と、リン酸(PO_4)とを物質量の比で、 $\text{Li}:\text{Fe}:A:\text{PO}_4=x:y:1-y:1+\beta$ の割合で含有できる。上記、 x 、 y 、 β について、 x は $0.9 < x < 1.1$ 、 y は $0.2 < y \leq 1.0$ 、 β は $-0.1 \leq \beta \leq 0.1$ を充足することが好ましい。元素AはMg、Zn、Co、Mn、Ni、Ti、及びVからなる群から選択される少なくとも1種の添加元素とすることができる。また、前記LFP中にCa、及びAlの一部が固溶していてもよい。

[0081] 正極活物質は、例えば一般式 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{A}_{1-y}(\text{PO}_4)_{1+\beta}$ と表記することもできる。式中の x 、 y 、 β 、および元素Aについては既に説明したため、ここでは説明を省略する。

[0082] 以上に説明した本製造方法によれば、リチウムイオン二次電池の正極として用いられた際に、高い入出力特性を有するリン酸鉄リチウムを含む正極材料を提供することができる。

[0083] [リチウムイオン二次電池用正極]

本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極は、アルミニウム集電体と、該アルミニウム集電体上に形成された正極合材層とを備えたリチウムイオン二次電池用正極であって、

前記正極合材層が上述の本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極材料を含有する。

[0084] 正極は、シート状の部材であり、例えば、正極活物質として既述の正極材料を含有する正極合材ペーストを、アルミニウム箔製の集電体（アルミニウム集電体）の表面に塗布乾燥して形成されている。

なお、正極は、使用する電池にあわせて適宜処理される。例えば、目的とする二次電池に応じて適当な大きさに形成する裁断処理や、電極密度を高めるためにロールプレスなどによる加圧圧縮処理等が行われる。

[0085] 正極合材ペーストは、正極合材に、溶剤を添加して混練して形成されたものである。正極合材は、粉末状になっている既述の正極材料と、導電材および結着剤とを混合して形成されたものである。

[0086] 導電材は、電極に適当な導電性を与えるために添加されるものである。この導電材は、特に限定されないが、例えば黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛および膨張黒鉛など）；アセチレンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）などのカーボンブラック系材料等を用いることができる。

導電材は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

[0087] 結着剤は、正極活物質粒子をつなぎ止める役割を果たすものである。この正極合材に使用される結着剤は、特に限定されないが、たとえば、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、フッ素ゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、スチレンブタジエン、セルロース系樹脂、ポリアクリル酸などを用いることができる。

結着剤は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

[0088] なお、正極合材には、活性炭などを添加してもよい。正極合材に活性炭などを添加することによって、正極の電気二重層容量を増加させることができる。

[0089] 溶剤は、結着剤を溶解して、正極活物質、導電材および活性炭などを結着剤中に分散させるものである。この溶剤は特に限定されないが、たとえば、N－メチルー２－ピロリドンなどの有機溶剤を用いることができる。

溶剤は、１種のみ用いてもよいし、２種以上を混合して用いてもよい。

[0090] また、正極合材ペースト中における各物質の混合比は、特に限定されない。例えば溶剤を除いた正極合材の固形分を１００質量部とした場合、一般のリチウムイオン二次電池の正極と同様、正極活物質の含有量を６０質量部～９８質量部、導電材の含有量を１質量部～２０質量部、結着剤の含有量を１質量部～２０質量部とすることができる。

[0091] [リチウムイオン二次電池]

本実施形態のリチウムイオン二次電池は、正極が、上記の本実施形態の正極材料を含むことができる。以下、本実施形態の電池の一構成例について、構成要素ごとにそれぞれ説明する。

[0092] 本実施形態の電池は、正極の正極材料、より具体的には正極活物質として既述のリチウムイオン二次電池用正極材料の製造方法によって得られた正極材料を用いたこと以外は、一般的なりチウムイオン二次電池と実質的に同様の構造を備えている。

[0093] 具体的には、本実施形態の電池は、ケースと、このケース内に収容された正極、負極、非水系電解質、および必要に応じてセパレータを備えた構造を有している。より具体的にいえば、例えば非水系電解液を用いる場合であれば、セパレータを介して正極と負極とを積層させて電極体とし、得られた電極体に非水系電解液を含浸させ、正極の正極集電体と外部に通ずる正極端子との間、および、負極の負極集電体と外部に通ずる負極端子との間を、それぞれ集電用リードなどを用いて接続し、ケースに密閉することによって、本実施形態の二次電池は形成される。

[0094] なお、本実施形態の二次電池の構造は、上記例に限定されないのはいうまでもなく、また、その外形も筒形や積層形など、種々の形状を採用することができる。正極については、既述のため説明を省略する。

[0095] (負極)

負極は、銅などの金属箔集電体の表面に、負極合材ペーストを塗布し、乾燥して形成されたシート状の部材である。この負極は、負極合材ペーストを

構成する成分やその配合、集電体の素材などは異なるものの、実質的に前記正極と同様の方法によって形成され、正極と同様に、必要に応じて各種処理が行われる。

[0096] 負極合材ペーストは、負極活物質と結着剤とを混合した負極合材に、適当な溶剤を加えてペースト状にしたものである。

[0097] 負極活物質は、例えば、金属リチウムやリチウム合金などのリチウムを含有する物質や、リチウムイオンを吸蔵および脱離できる吸蔵物質を採用することができる。

[0098] 吸蔵物質は、特に限定されないが、たとえば、天然黒鉛、人造黒鉛、フェノール樹脂などの有機化合物焼成体、およびコークスなどの炭素物質の粉状体を用いることができる。係る吸蔵物質を負極活物質に採用した場合には、正極同様に、結着剤として、P V D Fなどの含フッ素樹脂を用いることができ、負極活物質を結着剤中に分散させる溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドンなどの有機溶剤を用いることができる。

[0099] (セパレータ)

セパレータは、非水系電解液を用いる場合に正極と負極との間に挟み込んで配置されるものであり、正極と負極とを分離し、電解質を保持する機能を有している。セパレータは、たとえば、ポリエチレンやポリプロピレンなどの薄い膜で、微細な孔を多数有する膜を用いることができるが、上記機能を有するものであれば、特に限定されない。

[0100] (非水系電解質)

非水系電解質としては、例えば非水系電解液を用いることができる。

非水系電解液としては、例えば支持塩としてのリチウム塩を有機溶媒に溶解したものを用いることができる。また、非水系電解液として、イオン液体にリチウム塩が溶解したものを用いてもよい。なお、イオン液体とは、リチウムイオン以外のカチオンおよびアニオンから構成され、常温（25℃）でも液体状の塩をいう。

[0101] 有機溶媒としては、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およびトリフルオロプロピレンカーボネートなどの環状カーボネート；ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートおよびジプロピルカーボネートなどの鎖状カーボネート；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランおよびジメトキシエタンなどのエーテル化合物；エチルメチルスルホン、ブタンスルトンなどの硫黄化合物；リン酸トリエチル、リン酸トリオクチルなどのリン化合物等を用いることができる。

有機溶媒は、上記化合物群から選ばれる1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いることもできる。

[0102] 支持塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、およびそれらの複合塩などを用いることができる。さらに、非水系電解液は、ラジカル捕捉剤、界面活性剤および難燃剤などを含んでいてもよい。

支持塩は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

[0103] また、非水系電解質としては、固体電解質を用いてもよい。固体電解質は、高電圧に耐えうる性質を有する。固体電解質としては、無機固体電解質、及び有機固体電解質が挙げられる。

[0104] 無機固体電解質としては、酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質等が挙げられる。

[0105] 酸化物系固体電解質としては、特に限定されず、例えば酸素(O)を含有し、かつリチウムイオン伝導性と電子絶縁性とを有するものを好適に用いることができる。具体的には、酸化物系固体電解質としては、たとえば、リン酸リチウム(Li_3PO_4)、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{N}_x$ 、 LiBO_2N_x 、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 – Li_3PO_4 、 Li_4SiO_4 – Li_3VO_4 、 Li_2O – B_2O_3 – P_2O_5 、 Li_2O – SiO_2 、 Li_2O – B_2O_3 – ZnO 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 2/3$)、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}$

O_{12} 、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 等が挙げられる。酸化物系固体電解質はこれらの中から選択された1種類以上を用いることができる。

[0106] 硫化物系固体電解質としては、特に限定されず、例えば硫黄（S）を含有し、かつリチウムイオン伝導性と電子絶縁性とを有するものを好適に用いることができる。具体的には、硫化物系固体電解質としては、たとえば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{Si}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiPO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 等が挙げられる。硫化物系固体電解質はこれらの中から選択された1種類以上を用いることができる。

[0107] なお、無機固体電解質としては、上記以外のものを用いてよく、例えば、 Li_3N 、 LiI 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 等を用いてもよい。

[0108] 有機固体電解質としては、イオン電導性を示す高分子化合物であれば、特に限定されず、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、これらの共重合体などを用いることができる。また、有機固体電解質は、支持塩（リチウム塩）を含んでいてもよい。

有機固体電解質は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

[0109] （二次電池の形状、構成）

以上のように、本実施形態の電池は、円筒形や積層形等、種々の形状にすることができる。いずれの形状を採る場合であっても、本実施形態の二次電池が非水系電解質として非水系電解液を用いる場合は、セパレータを介して正極、および負極を積層させて電極体とする。得られた電極体に非水系電解液を含浸させ、正極集電体と外部に通ずる正極端子との間、および負極集電体と外部に通ずる負極端子との間を、集電用リード等を用いて接続し、電池ケースに密閉した構造とすることができる。

[0110] なお、本実施形態に係る電池は、非水系電解質として非水系電解液を用いた形態に限定されるものではなく、例えば、固体の非水系電解質を用いた二

次電池、すなわち全固体電池とすることもできる。全固体電池とする場合、正極材料以外の構成は必要に応じて適宜変更することができる。

[0111] 本実施形態に係る電池は、上述したように、本実施形態に係る正極材料を正極の材料として用いているため、電池容量、および入出力特性に優れる。そのため、本実施形態に係る電池は、携帯電話、スマートフォン、タブレット、ノート型パソコン等の携帯情報端末、携帯音楽プレーヤー、デジタルカメラ、医療機器、HEV (Hybrid Electric Vehicle)、EV (Electric Vehicle)、PHEV (Plug-in Hybrid Electric Vehicle) 等のクリーンエネルギー自動車等の充放電可能な電池として好適に用いることができる。

実施例

[0112] 以下、実施例を参照しながら本実施形態をより具体的に説明する。但し、本実施形態は以下の実施例に限定されるものではない。

[0113] 1. 評価方法について

以下の実施例及び比較例においては、下記の方法で評価した。

[0114] (1) 組成の分析：正極材料の組成は、ICP発光分析法で測定した。

[0115] (2) 正極材料の結晶子径：X線回折装置を用いて以下の測定条件で回折パターンを測定した。

線源：Cu-K α

ステップサイズ：0.01° / step

スキャン速度：3秒 / step

測定した回折パターンにおいて、 2θ が28.8°～30.8°の範囲にあるピークの半値幅(B)を用い、下記式(i)及び(ii)から結晶子径を算出した。

$$\text{結晶子径 (nm)} = \{0.9 \times 1.5418 \times 0.1\} / \{\beta \times \cos([29.78/2] \times \pi/2)\} \quad (i)$$

$$\beta = (B - b) \quad (ii)$$

式中、Bは正極活物質粒子について測定した回折パターンにおいて、 2θ が28.8°～30.8°の範囲にあるピークの半値幅であり、bは基準試料

S i の半値幅 ($2\theta = 47.3^\circ$) である。

[0116] (3) 比表面積：正極材料の比表面積は、窒素ガス吸着による B E T 一点法により求めた。

[0117] (4) タップ密度：正極材料のタップ密度は、タッピングマシン（株式会社蔵持科学器械製作所製、K R S - 4 0 9）により正極材料を含む試料容器を 5 0 0 回振とうして測定した。

[0118] (5) 正極材料の N M P 吸収量：J I S K 6 2 1 7 - 4 : 2 0 1 7 に準拠し、D B P（フタル酸ジブチル）に代えて N M P を用いて測定した。

[0119] (6) 正極材料の圧粉体密度：内径が直径 2 0 m m の金型にサンプル 3 g 入れ、金型を数回振動させてサンプル表面を平らにした。プレ荷重として 1 0 k N を金型に掛けて開放する動作を 3 回行った後、さらに 1 6 k N の荷重を金型に加えた。荷重を加えた状態と荷重を解放した状態でのサンプル高さの測定値からサンプルの体積を算出し、加圧時と抜圧時の圧縮密度をそれぞれ求めた。

[0120] (7) 評価用電池の製造および電池特性の評価

評価用のコイン型二次電池 1 0（図 1 参照）を作製し、電池特性（負荷特性、及び直流抵抗）を評価した。コイン型二次電池 1 0 の作製方法、および電池特性の評価方法は以下の通りである。

[0121] (正極の作製)

正極材料と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (P V d F) と、導電助剤としてアセチレンブラック (A B) とを、質量比が、正極材料 : P V d F : A B = 9 0 : 5 : 5 となるように混合し、混合物を得た。さらに溶媒として N - メチルー 2 - ピロリドン (N M P) を混合物に加えて流動性を付与し、スラリーを作製した。

[0122] 次に、このスラリーを厚み 3 0 μ m のアルミニウム (A l) 箔（集電体）上に塗布し、1 2 0 $^\circ$ C で 1 2 時間真空乾燥した。その後、塗布幅 3 5 m m の短冊状に切り抜き、ロールプレス機にてロールギャップ : 5 μ m、ロール送り速度 : 0. 5 m / 分で 2 回繰り返し加圧し、各実施例及び比較例の正極を

作製した。

[0123] (リチウムイオン二次電池の作製)

図1に示すように、コイン型二次電池10は、ケース11と、このケース11内に收容された電極12とから構成されている。

[0124] ケース11は、中空かつ一端が開口された正極缶111と、この正極缶111の開口部に配置される負極缶112とを有しており、負極缶112を正極缶111の開口部に配置すると、負極缶112と正極缶111との間に電極12を收容する空間が形成されるように構成されている。

[0125] 電極12は、正極121、セパレータ122および負極123からなり、この順で並ぶように積層されており、正極121が正極缶111の内面に接触し、負極123が負極缶112の内面に接触するようにケース11に收容されている。

[0126] なお、ケース11は、ガスケット113を備えており、このガスケット113によって、正極缶111と負極缶112との間が非接触の状態、すなわち電氣的に絶縁状態を維持するように相対的な移動を規制し、固定されている。また、ガスケット113は、正極缶111と負極缶112との隙間を密封して、ケース11内と外部との間を気密液密に遮断する機能も有している。

[0127] このコイン型二次電池10を、以下のようにして作製した。

まず、得られた正極より 2 cm^2 の円板状に打ち抜いて正極121とした。また、リチウム金属板を正極121と同様に打ち抜いて負極123とした。

[0128] 次に、露点が -80°C に管理されたArガス雰囲気グローブボックス中で、正極と負極の間に $25\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有する多孔質ポリプロピレンからなるセパレータ122を挟み、直径 2 cm 、厚み 3.2 mm のコインセル容器11内に配置した。

[0129] その後、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを $\text{EC}:\text{DEC}=50:50$ (容積%)となるように混合した溶液に、 LiPF_6 を濃度 1 mol/dm^3 となるように溶解した電解液をコインセル容

器 1 1 内に注入、封止し、電池特性評価用リチウムイオン二次電池（コイン型二次電池 1 0）を作製した。

[0130] （リチウムイオン二次電池の評価）

以下の方法により、得られたコイン型二次電池 1 0 について評価した。

[0131] （負荷特性（放電容量比））

コイン型二次電池 1 0 の充放電試験を、室温（2 5℃）にて、カットオフ電圧 2. 0 V～4. 1 V、0. 1 C の定電流で 3 回繰り返し充放電を行い、3 回目の放電容量を 0. 1 C の放電容量とした。次に、カットオフ電圧 2. 0 V～4. 1 V、0. 1 C で充電を行い、3 C で放電した。

[0132] 測定した 3 C の放電容量と 0. 1 C の放電容量との比を負荷特性とし、下記の式（2）により算出した。

$$\text{負荷特性（\%）} = \left(3 \text{ C 放電容量} / 0. 1 \text{ C 放電容量} \right) \times 100 \cdots \cdots (2)$$

[0133] （直流抵抗（DCR；Direct Current Resistance））

室温（2 5℃）にて、充電レート 0. 1 C で充電深度（SOC）を 5 0％に調整したコイン型電池 1 0 を、1 C、3 C、5 C および 1 0 C レートで充電側、放電側に交互に各 1 0 秒間通電し、各レートの 1 0 秒後における電流値を横軸に、電圧値を縦軸にプロットし、最小二乗法による近似直線の傾きを「充電側＝入力 DCR」、「放電側＝出力 DCR」とした。各電流での通電方向変更時と通電電流の変更時にそれぞれ 1 0 分の休止時間を設けた。

[0134] [実施例 1]

（正極活物質の前駆体の作製）

Fe 源として 2 7 9 g の $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ を純水に溶解した。これに P 源として 1 3 1 g の H_3PO_4 （7 5％水溶液）と、0. 4 2 g の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と、を混合し、溶解した。次に、前記混合水溶液に酸化剤として 1 7 0 g の H_2O_2 （3 0 W／V％水溶液）と濃度調整用の純水を加え原料溶液とした。また、水酸化ナトリウム（3 0 質量％水溶液）とアンモニア水（2 8 質量

%水溶液)をモル比で1:1となるよう混合し、緩衝剤溶液とした。

[0135] 次に、攪拌機とpHセンサーを備えた反応容器に純水を入れ、容器内の反応水溶液の25℃基準におけるpHが8.0～8.5の範囲となるように、緩衝剤溶液と、原料水溶液と、を攪拌しながらそれぞれ添加した。準備した原料溶液を全量添加した後、30分間攪拌を継続し、完全に反応を進行させた。

[0136] 反応終了後、前記反応水溶液を濾過し、蒸留水で複数回脱水洗浄し、ケーキ状の晶析粒子を得た。この晶析粒子を50℃で24時間真空乾燥し、正極活物質の前駆体粉(FePO_4)を得た。

[0137] 得られた前駆体を走査型電子顕微鏡で観察したところ、 FePO_4 の一次粒子が凝集して形成した二次粒子から構成されており、一次粒子の粒子表面には10nm～300nmの微細な $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 粒子が存在することが確認された。

[0138] (正極材料の作製と評価)

得られた前駆体粉と、Li源として水酸化リチウム(LiOH)を、LiとFeの物質量の比で $\text{Li}/\text{Fe}=1.02$ となるよう混合した。さらに合成する正極材料に対し、炭素量換算で2.5質量%のスクロース粉体を混合し、原料混合物を得た。

[0139] 次に、得られた原料混合物を窒素雰囲気中、700℃にて5時間熱処理を行うことにより、正極活物質の合成と正極活物質の粒子表面への炭素担持を行い、実施例1のリチウムイオン二次電池用正極材料を作製した。

[0140] 得られた正極材料は、X線回折分析により正極活物質としてLFPが生成されていることが確認された。また、得られた正極材料を走査型電子顕微鏡で観察したところ、LFPの一次粒子が凝集して形成した二次粒子からなる正極活物質で構成されており、一次粒子の粒子表面には10nm～300nmの微細なリン酸カルシウム($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)粒子が前駆体から維持されて存在することが確認された。

[0141] また、得られた正極材料の組成は、物質量の比で $\text{Li}:\text{Fe}:\text{PO}_4=1.$

0.2 : 1 : 1 であることが確認された。正極材料の評価結果を表 1 にまとめて示す。

[0142] [実施例 2]

正極活物質の前駆体を作製する際に、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の代わりに 0.65 g の $\text{Al}(\text{OH})_3$ を混合すること以外は、実施例 1 と同様にして実施例 2 のリチウムイオン二次電池用正極材料を作製するとともに評価した。

[0143] 得られた正極材料は、X線回折分析により正極活物質として LFP が生成されていることが確認された。また、得られた正極材料を走査型電子顕微鏡で観察したところ、LFP の一次粒子が凝集して形成した二次粒子からなる正極活物質で構成されており、一次粒子の粒子表面には 10 nm ~ 400 nm の微細なリン酸アルミニウム (AlPO_4) 粒子が前駆体から維持されて存在することが確認された。

[0144] また、得られた正極材料の組成は、物質量の比で $\text{Li} : \text{Fe} : \text{PO}_4 = 1.02 : 1 : 1$ であることが確認された。正極材料の評価結果を表 1 にまとめて示す。

[0145] [実施例 3]

正極活物質の前駆体を作製する際に、0.14 g の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と 0.22 g の $\text{Al}(\text{OH})_3$ を混合すること以外は、実施例 1 と同様にして実施例 3 のリチウムイオン二次電池用正極材料を作製するとともに評価した。

[0146] 得られた正極材料は、X線回折分析により正極活物質として LFP が生成されていることが確認された。また、得られた正極材料を走査型電子顕微鏡で観察したところ、LFP の一次粒子が凝集して形成した二次粒子からなる正極活物質で構成されており、一次粒子の粒子表面には 10 nm ~ 350 nm の微細なリン酸カルシウム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) 粒子とリン酸アルミニウム (AlPO_4) 粒子が前駆体から維持されて存在することが確認された。

[0147] また、得られた正極材料の組成は、物質量の比で $\text{Li} : \text{Fe} : \text{PO}_4 = 1.02 : 1 : 1$ であることが確認された。正極材料の評価結果を表 1 にまとめて示す。

[0148] [実施例 4]

正極活物質の前駆体を作製する際に、 0.70 g の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を混合すること以外は、実施例 1 と同様にして実施例 4 のリチウムイオン二次電池用正極材料を作製するとともに評価した。

[0149] 得られた正極材料は、X線回折分析により正極活物質としてLFPが生成されていることが確認された。また、得られた正極材料を走査型電子顕微鏡で観察したところ、LFPの一次粒子が凝集して形成した二次粒子からなる正極活物質で構成されており、一次粒子の粒子表面には $10\text{ nm}\sim 400\text{ nm}$ の微細なリン酸カルシウム($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)粒子が前駆体から維持されて存在することが確認された。

また、得られた正極材料の組成は、物質量の比で $\text{Li}:\text{Fe}:\text{PO}_4=1.02:1:1$ であることが確認された。正極材料の評価結果を表 1 にまとめて示す。

[0150] [実施例 5]

正極活物質の前駆体を作製する際に、 0.42 g の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と 0.22 g の $\text{Al}(\text{OH})_3$ を混合すること以外は、実施例 1 と同様にして実施例 5 のリチウムイオン二次電池用正極材料を作製するとともに評価した。

得られた正極材料は、X線回折分析により正極活物質としてLFPが生成されていることが確認された。また、得られた正極材料を走査型電子顕微鏡で観察したところ、LFPの一次粒子が凝集して形成した二次粒子からなる正極活物質で構成されており、一次粒子の粒子表面には $10\text{ nm}\sim 400\text{ nm}$ の微細なリン酸カルシウム($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)粒子とリン酸アルミニウム(AlPO_4)粒子が前駆体から維持されて存在することが確認された。

[0151] また、得られた正極材料の組成は、物質量の比で $\text{Li}:\text{Fe}:\text{PO}_4=1.02:1:1$ であることが確認された。正極材料の評価結果を表 1 にまとめて示す。

[0152] [比較例 1]

正極活物質の前駆体を作製する際に、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を混合しないこと以外

は、実施例 1 と同様にして比較例 1 のリチウムイオン二次電池用正極材料を作製するとともに評価した。

[0153] 得られた正極材料は、X線回折分析により正極活物質として L F P が生成されていることが確認された。また、得られた正極材料を走査型電子顕微鏡で観察したところ、L F P の一次粒子が凝集して形成した二次粒子からなる正極活物質で構成されていることが確認された。

[0154] また、得られた正極材料の組成は、物質量の比で $\text{Li} : \text{Fe} : \text{PO}_4 = 1.02 : 1 : 1$ であることが確認された。正極材料の評価結果を表 1 にまとめて示す。

[0155]

[表1]

表1

	正極材料							リチウムイオン二次電池		
	Ca含有量 [質量ppm]	Al含有量 [質量ppm]	結晶子径 [nm]	比表面積 [m ² /g]	タップ密度 [g/cm ³]	NMP吸収量 [mL/100g]	圧粉体密度 [g/cm ³]	負荷特性 [%]	入力DCR [Ω]	出力DCR [Ω]
実施例1	1,120	0	112	8.6	1.2	32	2.5	89	8.9	6.7
実施例2	0	1,200	110	9.1	1.2	33	2.4	91	8.7	6.9
実施例3	380	430	132	6.3	1.2	28	2.5	88	9.3	7.7
実施例4	1,940	0	85	13.5	1.1	38	2.4	94	8.2	6.4
実施例5	1,130	450	105	11.3	1.2	36	2.4	92	8.6	6.7
比較例1	0	0	163	5.0	1.3	25	2.5	75	10.7	8.8

[0156] 表 1 に示したように、実施例 1 ～実施例 5 では、比較例 1 より負荷特性および直流抵抗で優れていることが確認される。比較例 1 は、微細なリン酸カルシウム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) 粒子及びリン酸アルミニウム (AlPO_4) 粒子が存在せず、比表面積が実施例 1 ～実施例 5 より低下していることから、一次粒子の焼結が進行していると考えられる。以上のように、本実施形態の正極材料と製造方法により、リチウムイオン二次電池の正極として用いられ、高い入出力特性を有するリン酸鉄リチウムを含む正極材料を提供することが可能であることが確認される。

符号の説明

[0157]	1 0	コイン型二次電池
	1 1	ケース
	1 1 1	正極缶
	1 1 2	負極缶
	1 1 3	ガスケット
	1 2	電極
	1 2 1	正極
	1 2 2	セパレータ
	1 2 3	負極

請求の範囲

- [請求項1] 炭素質被膜で被覆された正極活物質の一次粒子が複数個凝集した凝集粒子を含むリチウムイオン二次電池用正極材料であって、
- 前記正極活物質はリン酸鉄リチウムを含み、リン酸鉄リチウムは、リチウム (L i) と、鉄 (F e) と、金属元素 A (A) とを物質量の比で、 $L i : F e : A = x : y : 1 - y$ の割合で含有し、 x は $0.9 < x < 1.1$ 、 y は $0.2 < y \leq 1.0$ 、金属元素 A は M g、Z n、C o、M n、N i、T i、及び V からなる群から選択される少なくとも 1 種の添加元素であり、
- 前記正極活物質の一次粒子の表面、一次粒子間の粒界、または前記表面と前記粒界の両方に、リン酸カルシウム ($C a_3 (P O_4)_2$) 粒子、及びリン酸アルミニウム ($A l P O_4$) 粒子の少なくとも 1 種が存在する、リチウムイオン二次電池用正極材料。
- [請求項2] 前記正極材料中の C a 含有量が 100 質量 p p m 以上 5000 質量 p p m 以下であり、前記正極材料中の A l 含有量が 100 質量 p p m 以上 5000 質量 p p m 以下である、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料。
- [請求項3] 前記正極材料は、結晶子径が 80 n m 以上 150 n m 以下であり、比表面積が $6.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $14.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である、請求項 1 または 2 に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料。
- [請求項4] 前記正極材料は、タップ密度が $0.8 \text{ g} / \text{c m}^3$ 以上、かつ、N M P 吸収量が $40 \text{ m L} / 100 \text{ g}$ 以下であり、前記正極材料に対して直径 20 m m の円形に 16 k N の圧力を負荷して圧縮した際の圧粉体密度が $2.4 \text{ g} / \text{c m}^3$ 以上である、請求項 1 または 2 に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料。
- [請求項5] 請求項 1 または 2 に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料を製造する方法であって、
- 2 価、3 価、またはその両方の価数を有する金属源、及びリン酸源

を用いて晶析反応により、晶析粒子を得る晶析工程と、

前記晶析粒子を水洗し、乾燥して前記正極活物質の前駆体を得る水洗工程と、

前記正極活物質の前駆体、リチウム源、及び炭素源を混合して原料混合物を得る混合工程と、

前記原料混合物を非酸化性雰囲気中にて焼成し、前記正極活物質を含む正極材料を得る焼成工程と、

を備え、

前記晶析工程において、Ca源及びAl源からなる群より選択される1つ以上を晶析中に添加し、得られる晶析粒子の一次粒子の表面、一次粒子間の粒界、または表面と粒界の両方に、リン酸カルシウム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) 粒子、及びリン酸アルミニウム (AlPO_4) 粒子の少なくとも1種を存在させる、リチウムイオン二次電池用正極材料の製造方法。

[請求項6]

アルミニウム集電体と、該アルミニウム集電体上に形成された正極合材層とを備えたリチウムイオン二次電池用正極であって、

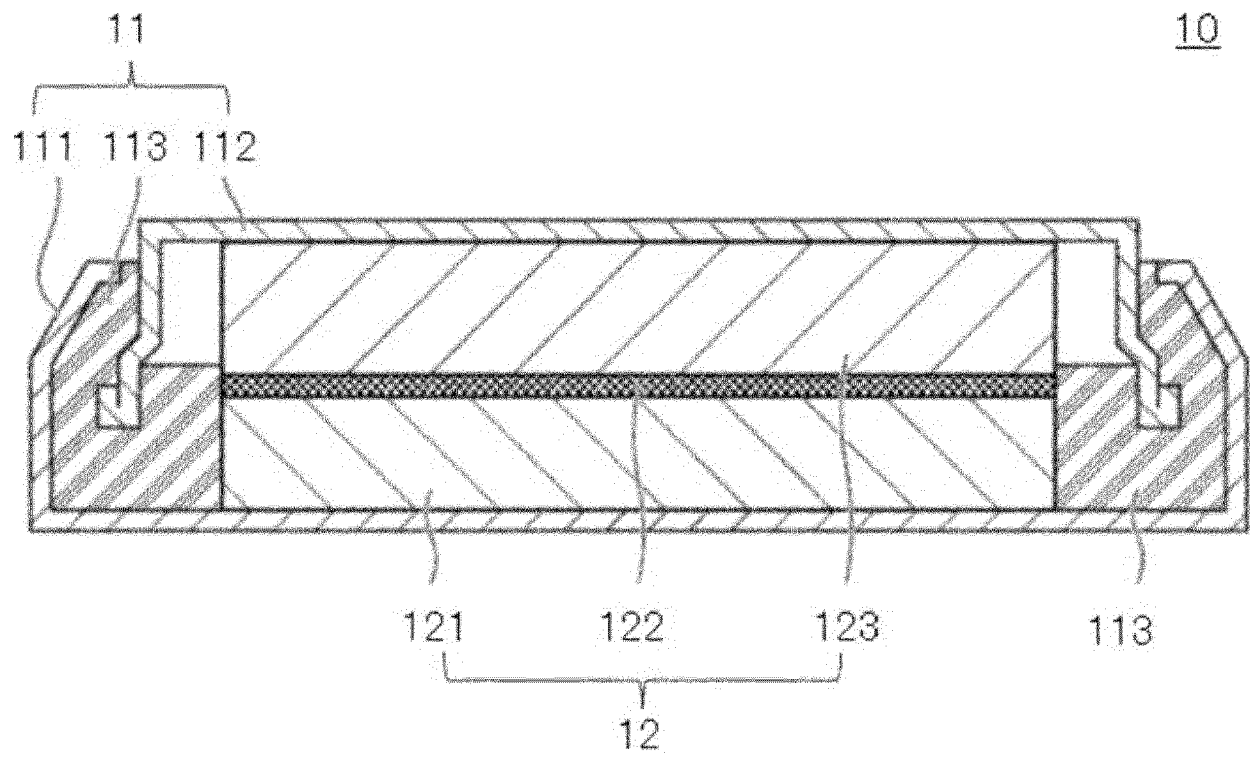
前記正極合材層が請求項1または2に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料を含有する、リチウムイオン二次電池用正極。

[請求項7]

正極と、負極と、電解質とを少なくとも有するリチウムイオン二次電池であって、

前記正極は、請求項6に記載のリチウムイオン二次電池用正極である、リチウムイオン二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/025739

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 4/58**(2010.01)i; **C01B 25/45**(2006.01)i; **H01M 4/136**(2010.01)i; **H01M 4/36**(2006.01)i; **H01M 4/66**(2006.01)i

FI: H01M4/58; C01B25/45 T; C01B25/45 Z; H01M4/136; H01M4/36 C; H01M4/66 A

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)

H01M4/58; C01B25/45; H01M4/136; H01M4/36; H01M4/66

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 1971-2023

Registered utility model specifications of Japan 1996-2023

Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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 2013-518372 A (PHOSTECH LITHIUM INC) 20 May 2013 (2013-05-20) claims 1, 5-8, 17, paragraphs [0062], [0068], tables 1-2	1-4, 6-7
A	claims 1, 5-8, 17, paragraphs [0062], [0068], tables 1-2	5
X	CN 108448070 A (SICHUAN UNIVERSITY) 24 August 2018 (2018-08-24) claims 3, 6, paragraph [0032], example 16	1, 3-7
A	claims 3, 6, paragraph [0032], example 16	2
A	CN 103165882 A (HENAN KELONG GROUP CO., LTD.) 19 June 2013 (2013-06-19) claims 1-4	1-7
A	JP 2012-33481 A (QINGHUA UNIV) 16 February 2012 (2012-02-16) claim 1	1-7
A	JP 2022-528497 A (JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY) 13 June 2022 (2022-06-13) claims 1, 8-9	1-7

☐ 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 September 2023

Date of mailing of the international search report

03 October 2023

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/JP2023/025739

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2013-518372	A	20 May 2013	US 2013/0095390 A1 claims 1, 5-8, 17, paragraphs [0073], [0077], tables 1-2 WO 2011/091525 A1 EP 2529431 A1 CA 2691265 A1 KR 10-2013-0002319 A TW 201232899 A	
CN	108448070	A	24 August 2018	(Family: none)	
CN	103165882	A	19 June 2013	(Family: none)	
JP	2012-33481	A	16 February 2012	US 2012/0028118 A1 claims 1, 10-11 CN 102347473 A	
JP	2022-528497	A	13 June 2022	US 2022/0158188 A1 claims 1, 8-9 WO 2020/208331 A1 EP 3953985 A1 CN 113692660 A KR 10-2021-0151811 A CA 3135333 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/58(2010.01)i; C01B 25/45(2006.01)i; H01M 4/136(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/66(2006.01)i FI: H01M4/58; C01B25/45 T; C01B25/45 Z; H01M4/136; H01M4/36 C; H01M4/66 A		
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）） H01M4/58; C01B25/45; H01M4/136; H01M4/36; H01M4/66 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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 2013-518372 A（フォステック リチウム インコーポレイテッド）20.05.2013 (2013-05-20) 請求項 1, 5-8, 17, 段落 0062, 0068, 表 1-2	1-4, 6-7
A	請求項 1, 5-8, 17, 段落 0062, 0068, 表 1-2	5
X	CN 108448070 A (SICHUAN UNIVERSITY) 24.08.2018 (2018-08-24) 請求項 3, 6, 段落 0032, 実施例 16	1, 3-7
A	請求項 3, 6, 段落 0032, 実施例 16	2
A	CN 103165882 A (HENAN KELONG GROUP CO., LTD.) 19.06.2013 (2013-06-19) 請求項 1-4	1-7
A	JP 2012-33481 A（ツインファ ユニバーシティ）16.02.2012 (2012-02-16) 請求項 1	1-7
A	JP 2022-528497 A（ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミテッド、カンパニー） 13.06.2022 (2022-06-13) 請求項 1, 8-9	1-7
☐ 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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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 11.09.2023		国際調査報告の発送日 03.10.2023
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） 松嶋 秀忠 4X 9836 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/JP2023/025739

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2013-518372	A	20.05.2013	US 2013/0095390 A1 請求項 1, 5 - 8, 17, 段落 0073, 0077, 表 1 - 2 WO 2011/091525 A1 EP 2529431 A1 CA 2691265 A1 KR 10-2013-0002319 A TW 201232899 A	
CN	108448070	A	24.08.2018	(ファミリーなし)	
CN	103165882	A	19.06.2013	(ファミリーなし)	
JP	2012-33481	A	16.02.2012	US 2012/0028118 A1 請求項 1, 10 - 11 CN 102347473 A	
JP	2022-528497	A	13.06.2022	US 2022/0158188 A1 請求項 1, 8 - 9 WO 2020/208331 A1 EP 3953985 A1 CN 113692660 A KR 10-2021-0151811 A CA 3135333 A1	