

(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8日(08.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/162106 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/485* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/48 (2010.01) *H01M 10/0568* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/001913
- (22) 国際出願日: 2024年1月23日(23.01.2024)
- (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 2023-013533 2023年1月31日(31.01.2023) 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]; 〒5710057 大阪府門真市元町2番6号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 宮本 唯未 (MIYAMOTO Yumi), 村田 充弘 (MURATA Mitsuhiro), 大塚 友 (OTSUKA Yu).
- (74) 代理人: 弁理士法人青藍国際特許事務所 (SEIRAN IP FIRM); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満四丁目3番25号 梅田プラザビル別館8階 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, 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,

(54) Title: BATTERY

(54) 発明の名称: 電池

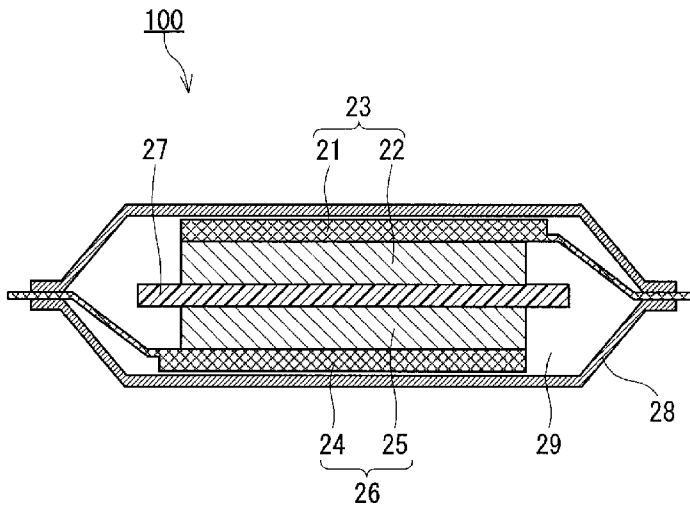


FIG. 1

(57) Abstract: A battery 100 according to the present disclosure is provided with a positive electrode 23, a negative electrode 26, a separator 27 and an electrolyte solution 29. The positive electrode 23 contains, as a positive electrode active material, a lithium oxide which has an antifluorite crystal structure and in which a transition metal is solid-solved. The electrolyte solution 29 contains two or more kinds of fluorine-containing lithium salts. The two or more kinds of fluorine-containing lithium salts may include a first lithium salt and a second lithium salt, and the first lithium salt may contain at least one compound that is selected from the group consisting of fluorinated lithium borate and fluorinated lithium phosphate.



WO 2024/162106 A1

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))

(57) 要約 : 本開示の電池 100 は、正極 23、負極 26、セパレータ 27 及び電解液 29 を備え、正極 23 は、逆ホタル石型結晶構造を有し、かつ、遷移金属が固溶した酸化リチウムを正極活物質として含み、電解液 29 は、2 種類以上のフッ素含有リチウム塩を含む。2 種類以上のフッ素含有リチウム塩は、第 1 リチウム塩及び第 2 リチウム塩を含んでいてもよく、第 1 リチウム塩は、フッ素化ホウ酸リチウム及びフッ素化リン酸リチウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 つを含んでいてもよい。

明 細 書

発明の名称：電池

技術分野

[0001] 本開示は、電池に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1に記載されているように、酸化リチウム (Li_2O) と過酸化リチウム (Li_2O_2) との間のレドックス反応を二次電池に応用できることは以前から知られている。ただし、酸化リチウム及び過酸化リチウムの電子伝導性が悪く、過電圧が大きいことが技術課題の1つであった。

[0003] 特許文献2は、酸化リチウムの結晶構造に遷移金属を固溶させることによって充電過電圧を低減できることを開示する。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第4554935号公報

特許文献2：特許第6179944号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 従来技術には、電池のサイクル特性の観点で改善の余地がある。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示は、
正極、負極、セパレータ及び電解液を備え、
前記正極は、逆ホタル石型結晶構造を有し、かつ、遷移金属が固溶した酸化リチウムを正極活物質として含み、
前記電解液は、2種類以上のフッ素含有リチウム塩を含む、
電池を提供する。

発明の効果

[0007] 本開示の技術によれば、電池のサイクル特性を改善することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、本開示の一実施形態に係る電池の概略構成を示す断面図である。

[図2A]図2Aは、遷移金属M1がCoの場合の正極活物質のX線回折パターンを示す。

[図2B]図2Bは、遷移金属M1がCuの場合の正極活物質のX線回折パターンを示す。

[図2C]図2Cは、遷移金属M1がFeの場合の正極活物質のX線回折パターンを示す。

[図3A]図3Aは、サンプル3の正極活物質のSEM像を示す。

[図3B]図3Bは、サンプル17の正極活物質のSEM像を示す。

[図4]図4は、サンプル1及びサンプル14の充放電曲線を示すグラフである。

[図5]図5は、サンプル1から28の正極活物質の積分強度の比 I_2/I_1 及び積分強度の比 I_3/I_1 の算出結果をプロットしたグラフである。

発明を実施するための形態

[0009] (本開示の基礎となった知見)

酸化リチウムと過酸化リチウムとの間のレドックス反応を活用することによって、従来のリチウムイオン電池と比べて高い理論容量を有する電池が得られる。理論容量は、1gの酸化リチウムあたり897mAhである。一方、充電時に生成する過酸化リチウムは過酸化物であるため不安定であり、電解液との反応によって分解する懸念がある。さらに、従来のリチウムイオン電池では2.5Vから4.5V (vs. Li/Li⁺)程度で充放電が行われるのに対し、酸化リチウムを正極活物質として用いた電池では1.8Vから3.4V (vs. Li/Li⁺)程度で充放電が行われる。充電電位がそれ以上上がると酸素ガスが発生するためである。つまり、酸化リチウムを正極活物質として用いた電池において使用する電位範囲は、従来のリチウムイオン

電池において使用する電位範囲と異なる。このように、酸化リチウムをベースとした正極活物質は、従来のリチウムイオン電池に用いられる正極活物質と異なる特徴を有する。そのため、電解液の組成など、サイクル特性を改善するための詳細な条件については殆ど明らかにされていない。

[0010] 以下、本開示の実施形態について、図面を参照しながら説明する。本開示は、以下の実施形態に限定されない。

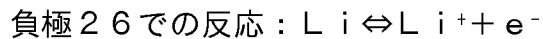
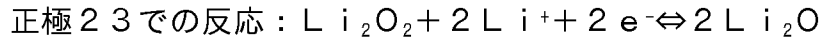
[0011] (実施形態)

図1は、本開示の一実施形態に係る電池100の概略構成を示す断面図である。電池100は、正極23、負極26、電解液29、セパレータ27及び外装28を備えている。正極23は、正極集電体21及び正極活物質層22を有する。正極活物質層22は、正極集電体21の上に配置されている。負極26は、負極集電体24及び負極活物質層25を有する。負極活物質層25は、負極集電体24の上に配置されている。正極23と負極26との間にセパレータ27が配置されている。セパレータ27を介して、正極23と負極26とが互いに向かい合っている。正極23、負極26、セパレータ27及び電解液29は、外装28に収められている。電池100は、典型的には二次電池である。

[0012] 正極活物質層22は、遷移金属M1が固溶した（ドーパされた）酸化リチウムを正極活物質として含む。遷移金属M1が固溶した酸化リチウムは、逆ホタル石型結晶構造を有する。逆ホタル石型結晶構造は、ホタル石型構造におけるカチオンとアニオンとの位置関係が逆転した構造である。遷移金属M1が固溶した酸化リチウムの電子伝導性が向上する理由は必ずしも明らかではないが、以下のように考えることができる。遷移金属M1が酸化リチウムに固溶すると、リチウムサイトに遷移金属M1が入り、遷移金属M1の周りに酸素原子が四面体配位して外軌道錯体が形成される。例えば、コバルトであれば、3d軌道に不対電子が複数存在することとなり、これらの不対電子によって、酸化リチウムに電子伝導性が付与される。また、遷移金属M1の価数を+3と仮定すると、リチウムの価数は+1なので、結晶内で電荷中性

を保つために、遷移金属M1と置換したリチウム原子以外に2つのリチウム原子が結晶内から放出され、2つの空孔が形成される。これら空孔がリチウムイオンの伝導経路となり、酸化リチウムのイオン伝導性が向上する。遷移金属M1が固溶した酸化リチウムは、置換型固溶体でありうる。

[0013] 電池100における充放電の反応式は以下の通りである。



[0014] 遷移金属M1は、酸化リチウムに固溶できる限りにおいて特に限定されない。遷移金属M1は、例えば、周期表の第4周期及び第5周期の第3族から第11族の元素群から選ばれる元素であってもよい。具体的には、遷移金属M1は、Fe、Co及びCuからなる群より選ばれる少なくとも1つを含んでいてもよい。遷移金属M1は、Fe、Co又はCuであってもよい。これらの元素は、電池100の充電電圧の上昇を抑制する観点、及び、電池100の放電容量を向上させる観点から望ましい。

[0015] 遷移金属M1が固溶した酸化リチウムは、放電状態において、下記式(1a)及び(1b)で表される組成を有していてもよい。量子科学計算によれば、遷移金属M1の価数が+3の場合、望ましくは、 α は、 $0.0327 \leq \alpha \leq 0.1484$ の関係を満たす。遷移金属M1の価数が+2の場合、望ましくは、 α は、 $0.0490 \leq \alpha \leq 0.2224$ の関係を満たす。

[0016] 遷移金属M1の価数が+3の場合： $(\text{Li}_{(1-3\alpha)}\text{M1}_\alpha)_2\text{O} \cdots$ (1a)

遷移金属M1の価数が+2の場合： $(\text{Li}_{(1-2\alpha)}\text{M1}_\alpha)_2\text{O} \cdots$ (1b)

[0017] 正極活物質に含まれるリチウムの物質量を m_0 (mol)と定義する。正極活物質に含まれる遷移金属M1の物質量を m_1 (mol)と定義する。比 $(m_1 / (m_0 + m_1))$ は、例えば、0.01以上0.34以下である。比 $(m_1 / (m_0 + m_1))$ を適切に調節することによって、電池100の充電電圧の上昇を抑制し、かつ、電池100の放電容量を向上させることができる。

[0018] 正極集電体21は、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、チタン、チタン合金などの金属材料で作られたシート又はフィルムで

ある。シート又はフィルムは、多孔質であってもよく、無孔であってもよい。シート又はフィルムとして、金属箔、金属メッシュなどが用いられる。正極集電体 2 1 の表面には、炭素材料が導電性補助材料として塗布されていてもよい。

[0019] 正極活物質層 2 2 は、導電助剤、イオン伝導体、バインダーなどの他の材料を含んでもよい。

[0020] 導電助剤及びイオン伝導体は、正極 2 3 の抵抗を低減するために用いられる。導電助剤としては、炭素材料、導電性高分子化合物などが挙げられる。炭素材料としては、カーボンブラック、グラファイト、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、グラフェン、フラーレン、酸化黒鉛などが挙げられる。導電性高分子化合物としては、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどが挙げられる。これらの導電助剤から選ばれる少なくとも 1 つを使用できる。

[0021] イオン伝導体としては、ポリメチルメタクリレート、ポリメタクリル酸メチルなどのゲル電解質、ポリエチレンオキシドなどの有機固体電解質、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ などの無機固体電解質などが挙げられる。これらのイオン伝導体から選ばれる少なくとも 1 つを使用できる。

[0022] バインダーは、負極 2 6 を構成する材料の結着性を向上させるために用いられる。バインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、スチレンーブタジエン共重合ゴム、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミドなどの高分子材料が挙げられる。これらのバインダーから選ばれる少なくとも 1 つを使用できる。

[0023] 負極集電体 2 4 は、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金などの金属材料で作られたシート又はフィルムである。シート又はフィルムは、多孔質であってもよく、無孔であってもよい。シート又はフィルムとして、金属箔、金属メッシュなどが用いられる。負極集電体 2 4 の表

面には、炭素材料が導電性補助材料として塗布されていてもよい。

[0024] 負極活物質層 25 は、リチウムを吸蔵及び放出可能な負極活物質を含んでいてもよい。リチウムを吸蔵及び放出可能な負極活物質としては、チタン酸リチウム、黒鉛、シリコン、シリコン含有酸化物、亜鉛合金、リチウム金属、リチウム合金などが挙げられる。これらの負極活物質から選ばれる少なくとも 1 つを使用できる。負極活物質としては、リチウム金属を用いることがより望ましい。本開示に係る正極活物質の理論容量は、1 g の酸化リチウムあたり 897 mAh であり、従来から用いられている他の正極活物質よりも 3 倍以上大きい。そのため、負極活物質としてリチウム金属が適している。

[0025] 負極活物質層 25 は、導電助剤、イオン伝導体、バインダーなどの他の材料を含んでいてもよい。導電助剤、イオン伝導体及びバインダーとして、正極活物質層 22 に使用可能な材料を負極活物質層 25 にも使用できる。

[0026] 電解液 29 は、正極 23、負極 26 及びセパレータ 27 に含浸されていてもよい。電解液 29 は、外装 28 の内部空間に満たされていてもよい。電解液 29 の働きによって、正極 23 と負極 26 との間をリチウムイオンが往來しうる。

[0027] 本実施形態において、電解液 29 は、2 種類以上のフッ素含有リチウム塩を含む。2 種類以上のフッ素含有リチウム塩を用いる場合、例えば、1 つのフッ素含有リチウム塩として、非水溶媒に溶解しやすく、電解液 29 におけるリチウムイオンの濃度を高めやすい材料を用いることができる。他の 1 つのフッ素含有リチウム塩として、例えば、活物質と電解液 29 との直接的な接触による電解液 29 の分解を抑制するのに適した材料を用いることができる。結果として、電池 100 のサイクル特性を改善することができる。リチウム塩の選択の自由度も高まる。

[0028] 具体的には、2 種類以上のフッ素含有リチウム塩は、第 1 リチウム塩及び第 2 リチウム塩を含む。第 1 リチウム塩は、フッ素化ホウ酸リチウム及びフッ素化リン酸リチウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 つを含む。これらのフッ素含有リチウム塩には、電池 100 のサイクル特性を改善する効果

がある。その理由は必ずしも明らかではないが、フッ素化ホウ酸リチウム及びフッ素化リン酸リチウムが活物質の表面に被膜を形成し、活物質と電解液 29 との直接的な接触を妨げて電解液 29 の分解を抑制していると推測される。

[0029] フッ素化ホウ酸リチウムは、ホウ素原子に酸素及びフッ素原子がそれぞれ結合しており、かつ、リチウムイオンが配位して電荷補償されている化合物であってもよい。フッ素化リン酸リチウムは、リン原子に酸素及びフッ素原子がそれぞれ結合しており、かつ、リチウムイオンが配位して電荷補償されている化合物であってもよい。

[0030] フッ素化ホウ酸リチウムは、中心原子であるホウ素原子に少なくとも 1 つの酸素原子が結合した構造を有していてもよい。このような構成によれば、電池 100 のサイクル特性を改善する効果が得られやすい。

[0031] フッ素化ホウ酸リチウムは、ジフルオロ（オキサラト）ホウ酸リチウム（LiFOB）を含んでいてもよい。このような構成によれば、電池 100 のサイクル特性を改善する効果が得られやすい。

[0032] フッ素化ホウ酸リチウムが非水溶媒に溶解可能である限りにおいて、電解液 29 におけるフッ素化ホウ酸リチウムの濃度は特に限定されない。電解液 29 におけるフッ素化ホウ酸リチウムの濃度は、例えば、 0.32 mol/l / リットル以上 1.60 mol/l / リットル以下である。このような構成によれば、電池 100 のサイクル特性を改善する効果が得られやすい。電解液 29 におけるフッ素化ホウ酸リチウムの濃度は、 0.32 mol/l / リットル超 1.60 mol/l / リットル以下であってもよく、 0.50 mol/l / リットル以上 1.60 mol/l / リットル以下であってもよく、 0.80 mol/l / リットル以上 1.60 mol/l / リットル以下であってもよい。

[0033] フッ素化リン酸リチウムは、中心原子であるリン原子に少なくとも 1 つの酸素原子が結合した構造を有していてもよい。このような構成によれば、電池 100 のサイクル特性を改善する効果が得られやすい。

[0034] フッ素化リン酸リチウムとしては、モノフルオロリン酸リチウム（Li₂P

O₃F)、ジフルオロリン酸リチウム (LiPO₂F₂)、ジフルオロビスオキサラトリン酸リチウムなどが挙げられる。これらのフッ素化リン酸リチウムから選ばれる1つ又は2つ以上の混合物を用いることができる。これらの中でも、ジフルオロリン酸リチウムを好適に用いることができる。このような構成によれば、電池100のサイクル特性を改善する効果が得られやすい。

[0035] フッ素化リン酸リチウムが非水溶媒に溶解可能である限りにおいて、電解液29におけるフッ素化リン酸リチウムの濃度は特に限定されない。電解液29におけるフッ素化リン酸リチウムの濃度は、例えば、0.08mol/リットル以上0.32mol/リットル以下である。このような構成によれば、電池100のサイクル特性を改善する効果が得られやすい。

[0036] 第2リチウム塩は、第1リチウム塩と組み合わせて用いられるリチウム塩であり、特に限定されない。第2リチウム塩としては、ヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF₆)、テトラフルオロホウ酸リチウム (LiBF₄)、過塩素酸リチウム (LiClO₄)、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド (LiFSI)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (LiTFSI)、ビスパーフルオロエチルスルホニルイミドリチウム (LiN(SO₂C₂F₅)₂)、LiAsF₆、LiCF₃SO₃などが挙げられる。これらのリチウム塩から選ばれる少なくとも1つを第2リチウム塩として使用できる。これらの中でも、ヘキサフルオロリン酸リチウムを好適に用いることができる。ヘキサフルオロリン酸リチウムは各種の非水溶媒に溶解しやすいので、ヘキサフルオロリン酸リチウムを使用することによって電解液29におけるリチウムイオン濃度を高めることができる。このことは、電池100のサイクル特性の改善にとって有利である。

[0037] 第2リチウム塩が非水溶媒に溶解可能である限りにおいて、電解液29における第2リチウム塩の濃度は特に限定されない。電解液29における第2リチウム塩の濃度は、例えば、0.5mol/リットル以上3.0mol/リットル以下である。このような構成によれば、電池100のサイクル特性を改善する効果が得られやすい。

- [0038] 電解液 29 は、リチウム塩に加え、非水溶媒を含む。
- [0039] 非水溶媒としては、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状エーテル、鎖状エーテル、環状エステル、鎖状エステル、フッ素溶媒、ニトリルなどが用いられうる。環状炭酸エステルとしては、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などが挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどが挙げられる。環状エーテルとしては、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサランなどが挙げられる。鎖状エーテルとしては、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタンなどが挙げられる。環状エステルとしては、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。鎖状エステルとしては、酢酸メチルなどが挙げられる。フッ素溶媒としては、フルオロエチレンカーボネート、フルオロプロピオン酸メチル、フルオロベンゼン、フルオロエチルメチルカーボネート、フルオロジメチルカーボネートなどが挙げられる。ニトリルとしては、アセトニトリルなどが挙げられる。これらの非水溶媒から選ばれる少なくとも1つを使用できる。
- [0040] 電解液 29 は、ゲル電解質及び／又はイオン液体を含んでいてもよい。
- [0041] ゲル電解質は、ポリマー材料に電解液 29 を含浸させることによって得られる材料でありうる。ポリマー材料としては、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、エチレンオキシド結合を有するポリマーなどが挙げられる。
- [0042] イオン液体を構成するカチオンとしては、脂肪族鎖状4級カチオン、脂肪族環状アンモニウム、含窒素ヘテロ環芳香族カチオンなどが挙げられる。脂肪族鎖状4級カチオンとしては、テトラアルキルアンモニウム、テトラアルキルホスホニウムなどが挙げられる。脂肪族環状アンモニウムとしては、ピロリジニウム類、モルホリニウム類、イミダゾリニウム類、テトラヒドロピリミジニウム類、ピペラジニウム類、ピペリジニウム類などが挙げられる。含窒素ヘテロ環芳香族カチオンとしては、ピリジニウム類、イミダゾリウム

類などが挙げられる。イオン液体を構成するアニオンとしては、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 SO_3CF_3^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)^-$ 、 $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ などが挙げられる。イオン液体はリチウム塩を含有していてもよい。

[0043] セパレータ27は、リチウムイオン伝導性を有する電解質層である。リチウムイオンの通過が許容される限り、セパレータ27の材料は特に限定されない。セパレータ27の材料は、固体電解質、ゲル電解質、イオン交換樹脂膜、半透膜及び多孔質膜からなる群より選ばれる少なくとも1つでありうる。これらの材料でセパレータ27が作られていると、電池100の安全性を十分に確保できる。固体電解質としては、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ などの硫化物固体電解質、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)などの酸化物固体電解質などが挙げられる。ゲル電解質としては、PVdFなどのフッ素樹脂を含むゲル電解質が挙げられる。イオン交換樹脂膜としては、カチオン交換膜、アニオン交換膜などが挙げられる。多孔質膜としては、ポリオレフィン樹脂製の多孔質膜、ガラス繊維を不織布に織り込むことによって得られたガラスペーパーからなる多孔質膜などが挙げられる。

[0044] 外装28は、例えば、アルミニウム箔などの金属箔をPETフィルムなどの樹脂フィルムでラミネートすることによって得られた材料で作られている。外装28は、樹脂製又は金属製の容器であってもよい。

[0045] 電池100の形状は積層型に限定されない。電池100の他の形状としては、コイン型、円筒型、角型、シート型、ボタン型、扁平型などが挙げられる。

[0046] 次に、正極活物質について更に詳しく説明する。

[0047] 正極活物質は、遷移金属M1が固溶した酸化リチウムに加え、遷移金属M2を含む遷移金属酸化物を含んでいてもよい。正極活物質に遷移金属酸化物が含まれていることによって、電池100の充電電圧の上昇が抑制され、かつ、電池100の放電容量が向上する。

[0048] 遷移金属M2を含む遷移金属酸化物は、遷移金属M1が固溶した酸化リチ

ウムの結晶構造とは異なる結晶構造を有する。遷移金属M2を含む遷移金属酸化物は、リチウム及び遷移金属M2を含む複酸化物を含みうる。複酸化物の結晶構造は、酸化リチウムの結晶構造と異なってもよい。遷移金属M2を含む遷移金属酸化物は、リチウムを含まなくてもよい。遷移金属酸化物は、金属元素として遷移金属M2のみを含む金属酸化物を含みうる。遷移金属M2を含む遷移金属酸化物は、リチウム及び遷移金属M2を含む複酸化物と、金属元素として遷移金属M2のみを含む金属酸化物とからなる群より選ばれる少なくとも1つを含んでいてもよい。

[0049] 遷移金属M2は、例えば、周期表の第4周期及び第5周期の第3族から第11族の元素群から選ばれる元素であってもよい。遷移金属M2は、例えば、Fe、Co及びCuからなる群より選ばれる少なくとも1つを含む。遷移金属M2は、Fe、Co又はCuであってもよい。これらの元素は、電池100の充電電圧の上昇を抑制する観点、及び、電池100の放電容量を向上させる観点から望ましい。

[0050] 遷移金属M2は、酸化リチウムの結晶に固溶した遷移金属M1と同一であってもよく、異なってもよい。典型的には、遷移金属M1及び遷移金属M2は、同一の元素又は元素群である。遷移金属M1及び遷移金属M2は、同一の元素であってもよい。遷移金属M1及び遷移金属M2が同一元素である場合、正極活物質の組成を制御しやすい。また、製造が容易である、原料コストを低減できるといった利点もある。遷移金属酸化物は、遷移金属M1を酸化リチウムに固溶させるために使用した原料の残留物であってもよく、正極活物質の合成過程で生成した副生成物であってもよい。

[0051] 正極活物質が遷移金属M2を含む遷移金属酸化物を含む場合において、酸化リチウム並びに遷移金属酸化物に含まれるリチウムの物質量を m_0 (mol)と定義する。正極活物質に存在する遷移金属M1の物質量を m_1 (mol)と定義する。正極活物質に存在する遷移金属M2の物質量を m_2 (mol)と定義する。比 $(m_1+m_2) / (m_0+m_1+m_2)$ は、例えば、0.01以上0.34以下である。比 $(m_1+m_2) / (m_0+m_1+m_2)$ を適切に調節することに

よって、充電電圧の上昇を抑制する効果及び放電容量を向上させる効果が高まる。

[0052] 遷移金属M1と遷移金属M2とが同一の元素であるとき、物質量 m_1 は、正極活物質に存在する遷移金属M1の物質量である。上記の比は、 $(m_1 / (m_0 + m_1))$ で表される。

[0053] 遷移金属酸化物の存在は、X線回折測定によって確かめることができる。酸化リチウムへの遷移金属M1の固溶の度合い及び遷移金属酸化物の好適な量は、遷移金属M1が固溶した酸化リチウムに帰属される複数の回折ピーク、及び、遷移金属酸化物に帰属される少なくとも1つの回折ピークに基づいて特定されうる。

[0054] Cu-K α 線を用いて測定された正極活物質のX線回折パターンにおいて、 30° から 40° の回折角 2θ の範囲に存在する回折ピークを第1の回折ピークと定義する。 52° から 62° の回折角 2θ の範囲に存在する回折ピークを第2の回折ピークと定義する。 40° から 50° の回折角 2θ の範囲に存在する回折ピークを第3の回折ピークと定義する。第1の回折ピークは、酸化リチウムの(111)面に帰属される回折ピークである。第2の回折ピークは、酸化リチウムの(220)面に帰属される回折ピークである。第3の回折ピークは、遷移金属酸化物の結晶面に帰属される回折ピークである。第1の回折ピークの積分強度を I_1 、第2の回折ピークの積分強度を I_2 、第3の回折ピークの積分強度を I_3 と定義する。本実施形態において、積分強度の比 I_2 / I_1 が0.48以上であり、積分強度の比 I_3 / I_1 が0.10以上1.30以下である。このような条件を満たすことによって、電池100の充電電圧の上昇が抑制され、かつ、電池100の放電容量が向上しうる。充電電圧の上昇を抑制することは、酸素ガスの発生を抑制することにもつながる。

[0055] 積分強度の比 I_2 / I_1 は、酸化リチウムの結晶への遷移金属M1の固溶度合いを反映した指標である。遷移金属M1の価数が+3と仮定すると、リチウムの価数は+1なので、結晶内で電荷中性を保つために遷移金属M1と置換

されたりチウム原子以外に2つのリチウム原子が結晶から放出される。リチウム原子よりも大きい価数の遷移金属M1が結晶内に取り込まれること、及び、電荷中性を保つために2つのリチウム原子が結晶から放出されることから、母材である酸化リチウムの結晶構造に微小な歪みが生じる。その歪みが大きければ大きいほど積分強度の比 I_2/I_1 が増加する。量子科学計算によれば、酸化リチウムへの遷移金属M1のドーパ量と積分強度の比 I_2/I_1 の間には比例関係がある。遷移金属M1の固溶が十分である場合、充電電圧の上昇を抑制する効果及び放電容量を向上させる効果も高まる。なお、 Li_2O の結晶の理論上の積分強度の比 I_2/I_1 は約0.33である。

[0056] 積分強度の比 I_3/I_1 は、遷移金属M1を酸化リチウムに固溶させるために使用した原料の残留物及び／又は副生成物の量を反映した指標である。例えば、酸化コバルト又はリチウムコバルト酸化物を原料として用いてコバルトを酸化リチウムに固溶させる場合、 $LiCoO_2$ が残留物及び／又は副生成物として正極活物質に含まれる。この場合、 $LiCoO_2$ の(104)面からの反射が第3の回折ピークとして観測される。残留物及び／又は副生成物の量が減少するにつれて、第3の回折ピークの回折強度が減少するので、積分強度の比 I_3/I_1 も減少する。残留物及び／又は副生成物の量が増加するにつれて、第3の回折ピークの回折強度が増加するので、積分強度の比 I_3/I_1 も増加する。正極活物質に含まれる残留物及び／又は副生成物の組成及び構造は、第3の回折ピークを含むX線回折パターンの全体から判断できる。遷移金属酸化物の結晶が存在する場合、遷移金属の種類に依らず 40° から 50° の回折角 2θ の範囲に回折ピークが現れる。

[0057] 遷移金属M1が酸化リチウムに適度に固溶し、かつ、残留物及び／又は副生成物が消失せずに適度に存在する場合、充電電圧の上昇を抑制する効果及び放電容量を向上させる効果が高まる理由は、必ずしも明らかではないが、本発明者らは、以下のように推測している。充電過程において、酸化リチウムからリチウム原子が抜け、酸素イオンが酸化されて過酸化物イオンに変化し、酸化リチウムが過酸化リチウムに変化する。ここで、正極活物質が酸化

リチウムに遷移金属M1が完全に固溶したもののみから構成されている場合、充電過程における正極活物質の体積収縮が大きくなり、正極活物質と導電助剤との間に空隙が生じ、電極全体の電子抵抗が増大し、充電電圧の上昇が引き起こされる。これに対し、本開示によれば、正極活物質に遷移金属M2を含む残留物及び／又は副生成物が適度に存在することで、遷移金属M2の価数変化による電荷補償を利用して、充電過程における正極活物質の体積収縮が抑制される。その結果、充電電圧の上昇を抑制する効果及び放電容量を向上させる効果が発揮される。これらの効果が得られることは、後述する実施例によって支持される。

[0058] 積分強度の比 I_2/I_1 の下限は0.50であってもよく、0.55であってもよい。積分強度の比 I_2/I_1 の上限は特に限定されず、1.00であってもよく、0.90であってもよい。積分強度の比 I_2/I_1 は、0.50以上1.00以下であってもよく、0.50以上0.90以下であってもよく、0.55以上1.00以下であってもよく、0.55以上0.90以下であってもよい。

[0059] 積分強度の比 I_3/I_1 は、望ましくは、0.20以上である。積分強度の比 I_3/I_1 は、1.10以下であってもよく、1.00以下であってもよい。

[0060] 積分強度の比 I_2/I_1 及び積分強度の比 I_3/I_1 の範囲は、上記した値の任意の組み合わせによって規定されうる。例えば、積分強度の比 I_2/I_1 が0.48以上、かつ、積分強度の比 I_3/I_1 が0.20以上1.10以下であってもよい。

[0061] 積分強度の比 I_2/I_1 が0.50以上1.00以下、かつ、積分強度の比 I_3/I_1 が0.10以上1.30以下であってもよい。積分強度の比 I_2/I_1 が0.50以上1.00以下、かつ、積分強度の比 I_3/I_1 が0.20以上1.10以下であってもよい。積分強度の比 I_2/I_1 が0.50以上1.00以下、かつ、積分強度の比 I_3/I_1 が0.20以上1.00以下であってもよい。

[0062] 積分強度の比 I_2/I_1 が0.50以上0.90以下、かつ、積分強度の比 I_3/I_1 が0.10以上1.30以下であってもよい。積分強度の比 I_2/I_1 が0

、50以上0.90以下、かつ、積分強度の比 I_3/I_1 が0.20以上1.10以下であってもよい。積分強度の比 I_2/I_1 が0.50以上0.90以下、かつ、積分強度の比 I_3/I_1 が0.20以上1.00以下であってもよい。

[0063] 積分強度の比 I_2/I_1 が0.55以上1.00以下、かつ、積分強度の比 I_3/I_1 が0.10以上1.30以下であってもよい。積分強度の比 I_2/I_1 が0.55以上1.00以下、かつ、積分強度の比 I_3/I_1 が0.20以上1.10以下であってもよい。積分強度の比 I_2/I_1 が0.55以上1.00以下、かつ、積分強度の比 I_3/I_1 が0.20以上1.00以下であってもよい。

[0064] 積分強度の比 I_2/I_1 が0.55以上0.90以下、かつ、積分強度の比 I_3/I_1 が0.10以上1.30以下であってもよい。積分強度の比 I_2/I_1 が0.55以上0.90以下、かつ、積分強度の比 I_3/I_1 が0.20以上1.10以下であってもよい。積分強度の比 I_2/I_1 が0.55以上0.90以下、かつ、積分強度の比 I_3/I_1 が0.20以上1.00以下であってもよい。

[0065] 遷移金属M1がドーピングされていない Li_2O の結晶の積分強度の比 I_2/I_1 は約0.33である。 Li_2O の逆ホタル石型結晶構造を維持しながら積分強度比 I_2/I_1 が0.33を超えた場合、酸化リチウムに遷移金属M1が固溶していると判断することができる。

[0066] 正極活物質は、例えば、酸化リチウムの複数の一次粒子及び遷移金属酸化物の複数の一次粒子から構成される二次粒子の構造を有する。このような構造を有する正極活物質はメカノケミカルミリングなどの合成方法によって効率的に製造されうる。一次粒子は、例えば、ナノメートルのオーダーの直径を有する。二次粒子は、例えば、マイクロメートルのオーダーの直径を有する。

[0067] 正極活物質の真密度は、例えば、 2.0 g/cm^3 以上 3.3 g/cm^3 以下である。真密度を適切に調節することによって、従来のリチウム二次電池と比較して、電池100のエネルギー密度を向上させることができる。真密度は、正極活物質を細かく粉砕したのち、ピクノメータ法によって測定することができる。

- [0068] 正極活物質の比表面積は、例えば、 $1.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積を適切に調節することによって、電池100のエネルギー密度を向上させることができる。比表面積は、BET法によって求められた値である。
- [0069] 正極活物質は、粒子状の形状を有していてもよい。正極活物質の各粒子は、 $0.01 \mu\text{m}^2$ 以上 $500 \mu\text{m}^2$ 以下の断面積を有しうる。正極活物質の粒子の大きさを適切に調節することによって、電池100のサイクル特性を改善することができる。正極活物質の各粒子の断面積は、正極23の断面SEM像を用いて算出することができる。正極活物質の全ての粒子が上記の範囲の断面積を有していてもよく、一部の粒子（例えば、個数基準で90%以上）が上記の範囲の断面積を有していてもよい。
- [0070] 正極活物質は、例えば、メカノケミカル法によって製造できる。まず、酸化リチウムの粉末と遷移金属M1の原料とを混合して混合物を調製する。先に説明した比（ $m_1 / (m_0 + m_1)$ ）が所望の範囲に収まるように、酸化リチウムと遷移金属M1の原料との比率を定めることができる。遷移金属M1の原料としては、遷移金属M1の酸化物、リチウム及び遷移金属M1を含む複酸化物、遷移金属M1の単体などが挙げられる。
- [0071] メカノケミカル法による正極活物質の合成は、ボールミル、ビーズミルなどのメカノケミカル効果を発揮しうる装置を用いて行われる。合成時の雰囲気は特に限定されず、大気雰囲気、不活性雰囲気、乾燥雰囲気、又は乾燥した不活性雰囲気であってもよい。酸素、水などの不可避不純物の混入を抑制するために、乾燥した不活性雰囲気で正極活物質の合成を行うことが望ましい。不活性雰囲気には、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガスが用いられる。
- [0072] 装置の回転数、処理時間、処理温度、原料の粒子の大きさ、遷移金属M1の原料の組成、粉碎メディアの大きさなどの条件を調整することによって、酸化リチウムへの遷移金属M1の固溶度合いを調節できる。つまり、積分強度の比 I_2 / I_1 及び積分強度の比 I_3 / I_1 を制御することができる。例えば、

回転数の増加及び処理時間の増加に応じて酸化リチウムへの遷移金属M1の固溶が進むので、比 I_2/I_1 が増加し、比 I_3/I_1 が減少する。積分強度の比 I_2/I_1 及び積分強度の比 I_3/I_1 が所望の範囲に収まるように製造条件を設定することによって、充電電圧の上昇を抑制し、かつ、放電容量を向上させる正極活物質が得られる。

[0073] (他の実施形態)

(付記)

以上の実施形態の記載により、下記の技術が開示される。

[0074] (技術1)

正極、負極、セパレータ及び電解液を備え、

前記正極は、逆ホタル石型結晶構造を有し、かつ、遷移金属が固溶した酸化リチウムを正極活物質として含み、

前記電解液は、2種類以上のフッ素含有リチウム塩を含む、
電池。

[0075] このような構成によれば、電池のサイクル特性を改善することができる。

[0076] (技術2)

前記2種類以上のフッ素含有リチウム塩が第1リチウム塩及び第2リチウム塩を含み、前記第1リチウム塩は、フッ素化ホウ酸リチウム及びフッ素化リン酸リチウムからなる群より選ばれる少なくとも1つを含む、技術1に記載の電池。これらのフッ素含有リチウム塩には、電池のサイクル特性を改善する効果がある。

[0077] (技術3)

前記フッ素化ホウ酸リチウムは、中心原子であるホウ素原子に少なくとも1つの酸素原子が結合した構造を有する、技術2に記載の電池。このような構成によれば、電池のサイクル特性を改善する効果が得られやすい。

[0078] (技術4)

前記フッ素化ホウ酸リチウムがジフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウムを含む、技術2又は3に記載の電池。このような構成によれば、電池のサイ

クル特性を改善する効果が得られやすい。

[0079] (技術5)

前記電解液におけるフッ素化ホウ酸リチウムの濃度が 0.32 mol/l 以上 1.60 mol/l 以下である、技術2から4のいずれか1項に記載の電池。このような構成によれば、電池のサイクル特性を改善する効果が得られやすい。

[0080] (技術6)

前記フッ素化リン酸リチウムは、中心原子であるリン原子に少なくとも1つの酸素原子が結合した構造を有する、技術2に記載の電池。このような構成によれば、電池のサイクル特性を改善する効果が得られやすい。

[0081] (技術7)

前記フッ素化リン酸リチウムがジフルオロリン酸リチウムを含む、技術2から6のいずれか1項に記載の電池。このような構成によれば、電池のサイクル特性を改善する効果が得られやすい。

[0082] (技術8)

前記電解液におけるフッ素化リン酸リチウムの濃度が 0.08 mol/l 以上 0.32 mol/l 以下である、技術2から7のいずれか1項に記載の電池。このような構成によれば、電池のサイクル特性を改善する効果が得られやすい。

[0083] (技術9)

前記第2リチウム塩がヘキサフルオロリン酸リチウムを含む、技術2から8のいずれか1項に記載の電池。ヘキサフルオロリン酸リチウムは各種の非水溶媒に溶解しやすいので、ヘキサフルオロリン酸リチウムを使用することによって電解液におけるリチウムイオン濃度を高めることができる。

[0084] (技術10)

前記正極活物質が粒子状の形状を有し、前記正極活物質の粒子が $0.01\text{ }\mu\text{m}^2$ 以上 $500\text{ }\mu\text{m}^2$ 以下の断面積を有する、技術1から9のいずれか1項に記載の電池。正極活物質の粒子の大きさを適切に調節することによって、電

池のサイクル特性を改善することができる。

[0085] (技術 1 1)

前記負極がリチウム金属を含む、技術 1 から 1 0 のいずれか 1 項に記載の電池。このような構成によれば、電池のエネルギー密度を高めることができる。

[0086] (技術 1 2)

前記正極活物質は、遷移金属 M 2 を含む遷移金属酸化物を更に含み、Cu-K α 線を用いて測定された前記正極活物質の X 線回折パターンにおいて、30° から 40° の回折角 2 θ の範囲に存在する前記酸化リチウムの (1 1 1) 面に帰属される第 1 の回折ピークの積分強度に対する、52° から 62° の前記回折角 2 θ の範囲に存在する前記酸化リチウムの (2 2 0) 面に帰属される第 2 の回折ピークの積分強度の比が 0.48 以上であり、前記第 1 の回折ピークの前記積分強度に対する、40° から 50° の前記回折角 2 θ の範囲に存在する前記遷移金属酸化物の結晶面に帰属される第 3 の回折ピークの積分強度の比が 0.10 以上 1.30 以下である、技術 1 から 1 1 のいずれか 1 項に記載の電池。このような構成によれば、充電電圧の上昇を抑制でき、かつ、放電容量を向上させることができる。

[0087] (技術 1 3)

前記正極活物質は、前記酸化リチウムの複数の一次粒子及び前記遷移金属酸化物の複数の一次粒子から構成される二次粒子の構造を有する、技術 1 2 に記載の電池。このような構造を有する正極活物質は各種の造粒方法によって効率的に製造されうる。

実施例

[0088] 以下、正極活物質の作製における各操作、及び、電池の作製における各操作は、乾燥雰囲気下又はアルゴン雰囲気下で行った。乾燥雰囲気は、露点 -40°C 以下の大気雰囲気である。実施例、比較例及びサンプルの中には、十分な量の試料を得るために、同じ操作を複数回行ったものが含まれる。

[0089] [電解液の調製]

(比較例1)

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを1:1の体積比で混合して混合溶媒を得た。混合溶媒に LiPF_6 を1mol/リットルの濃度で溶解させて比較例1の電解液を得た。

[0090] (実施例1から3)

比較例1の電解液にジフルオロ(オキサト)ホウ酸リチウム(LiFOB)を加えて実施例1から3の電解液を調製した。実施例1から3の電解液における LiFOB の濃度は、表1に示す通りであった。

[0091] (実施例4から6)

比較例1の電解液にジフルオロリン酸リチウム(LiPO_2F_2)を加えて実施例4から6の電解液を調製した。実施例4から6の電解液における LiPO_2F_2 の濃度は、表1に示す通りであった。実施例4から6の電解液における LiPO_2F_2 の濃度が低い理由は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒に対する LiPO_2F_2 の溶解度が小さいためである。

[0092] [正極活物質の作製]

1. 00gの Li_2O 及び0.82gの LiCoO_2 を乳鉢で粉碎及び混合して混合物を得た。混合物を45gのジルコニアボール(直径5mm)とともに遊星型ボールミル(フリッチュ社製、P-7型、45mL容器)に入れ、420rpm、100時間の条件で混合物をミリング処理した。これにより、正極活物質を得た。

[0093] [電池の作製]

上記の正極活物質を用いてCR2016規格のコイン電池を作製した。正極には、正極活物質、アセチレンブラック及びポリテトラフルオロエチレンを7:2:1の質量比で含む正極合材を用いた。負極にはリチウム金属を用いた。セパレータにはポリオレフィン多孔質膜を用いた。電解液として、実施例及び比較例の電解液を120 μL 用いた。

[0094] [充放電試験]

上限電圧を3.4V、充電容量の上限を600mAh/gに定め、実施例

及び比較例の電池を0.40mAの電流値にて充電した。20分間休止した後、電圧が1.8Vに達するまで0.40mAで定電流放電を行った。定電流放電の後、5mA/gの電流値に達するまで1.8Vで定電圧放電を行った。電流値の単位「mA/g」は、1gのLi₂Oあたりの電流値を表す。このような充放電サイクルを10回繰り返した。1サイクル目及び5サイクル目の充電容量及び放電容量を表1に示す。表1において、容量の単位「mAh/g」は、1gのLi₂Oあたりの容量を表す。

[0095] [表1]

	第1 リチウム塩	第1リチウム 塩の濃度 (mol/L)	1サイクル目		5サイクル目	
			充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)
実施例1	LiFOB	0.32	232	345	325	318
実施例2	LiFOB	0.80	600	663	600	571
実施例3	LiFOB	1.60	600	666	600	571
実施例4	LiPO ₂ F ₂	0.08	600	665	600	584
実施例5	LiPO ₂ F ₂	0.16	600	651	587	532
実施例6	LiPO ₂ F ₂	0.32	600	675	600	582
比較例1	—	0	600	658	600	234

[0096] 表1に示すように、比較例1の電池は、5サイクル目で放電容量の大幅な減少を示した。これに対し、実施例2から6の電池は、5サイクル目まで高い放電容量を示した。実施例1の電池の5サイクル目の放電容量は、比較例1の電池の5サイクル目の放電容量を上回った。5サイクル目の充電容量に対する5サイクル目の放電容量の比率の観点において、実施例1から6の電池は比較例1の電池よりも優れていた。

[0097] 実施例及び比較例において、1サイクル目の放電容量が充電容量を上回った理由は、必ずしも明らかではない。Coの価数変化による容量、正極活物質の結晶構造の変化による容量などが現れたものと推測される。

[0098] 次に、製造条件及び／又は原料が互いに異なる複数の正極活物質を作製し、それらの正極活物質を用いた電池の充電電圧及び放電容量を調べた。

[0099] [正極活物質の作製：Co系]

(サンプル1)

1. 0.0 gの Li_2O 及び0.82 gの LiCoO_2 を乳鉢で粉碎及び混合して混合物を得た。混合物を45 gのジルコニアボール（直径5 mm）とともに遊星型ボールミル（フリッチュ社製、P-7型、45 mL容器）に入れ、420 rpm、100時間の条件で混合物をミリング処理した。これにより、サンプル1の正極活物質を得た。

[0100] (サンプル2)

600 rpm、36時間の条件で混合物をミリング処理したことを除き、サンプル1と同じ方法でサンプル2の正極活物質を作製した。

[0101] (サンプル3)

遊星型ボールミル（フリッチュ社製、PL-7型、45 mL容器）を用いたことを除き、サンプル1と同じ方法でサンプル3の正極活物質を作製した。

[0102] (サンプル4)

サンプル3の正極活物質と同一の方法で別の日時にサンプル4の正極活物質を作製した。後述するように、サンプル3とサンプル4との主な相違点は、電池の電解液におけるビニレンカーボネートの体積比率及び正極合材の量である。

[0103] (サンプル5)

2. 0.0 gの Li_2O 及び1.63 gの LiCoO_2 を用いたこと、600 rpm、100時間の条件で混合物をミリング処理したことを除き、サンプル1と同じ方法でサンプル5の正極活物質を作製した。

[0104] (サンプル6)

2. 0.0 gの Li_2O 及び1.63 gの LiCoO_2 を用いたこと、600 rpm、100時間の条件で混合物をミリング処理した後、生成物を熱処理したことを除き、サンプル1と同じ方法でサンプル6の正極活物質を作製した。熱処理は、アルゴン雰囲気、250°C（周囲温度）、6時間の条件で行った。昇温に1時間かけ、熱処理後は自然放冷によって徐冷した。

[0105] (サンプル7)

2.00gの Li_2O 及び1.34gの Co_3O_4 を乳鉢で粉碎及び混合して混合物を得た。混合物を45gのジルコニアボール（直径5mm）とともに遊星型ボールミル（フリッチュ社製、P-7型、45mL容器）に入れ、420rpm、100時間の条件で混合物をミリング処理した。これにより、サンプル7の正極活物質を得た。

[0106]（サンプル8）

2.00gの Li_2O 及び1.64gの LiCoO_2 を用いたことを除き、サンプル1と同じ方法でサンプル8の正極活物質を作製した。

[0107]（サンプル9）

5.00gの Li_2O 及び4.08gの LiCoO_2 を乳鉢で粉碎及び混合して混合物を得た。混合物を98gのジルコニアボール（直径5mm）とともに遊星型ボールミル（フリッチュ社製、PL-7型、80mL容器）に入れ、420rpm、100時間の条件で混合物をミリング処理した。これにより、サンプル9の正極活物質を得た。

[0108]（サンプル10）

処理時間を150時間に変更したことを除き、サンプル9と同じ方法でサンプル10の正極活物質を作製した。

[0109]（サンプル11）

サンプル3の正極活物質と同一の方法でサンプル11の正極活物質を作製した。後述するように、サンプル3とサンプル11との主な相違点は、電池の電解液におけるビニレンカーボネートの体積比率及び正極合材の量である。

[0110]（サンプル12）

サンプル12の正極活物質は、サンプル11の正極活物質と同一材料かつ同時に作製したものである。具体的には、遊星型ボールミルの1つの位置にサンプル11の容器をセットし、遊星型ボールミルの他の位置にサンプル12の容器をセットした。ただし、後述するように、サンプル12の電池に用いた正極合材の量は、サンプル11の電池に用いた正極合材の量と異なって

いた。

[0111] (サンプル13)

サンプル13の正極活物質は、サンプル4の正極活物質と同一材料かつ同時に作製したものである。具体的には、遊星型ボールミルの1つの位置にサンプル4の容器をセットし、遊星型ボールミルの他の位置にサンプル13の容器をセットした。ただし、後述するように、サンプル13の電池に用いた電解液の種類及び正極合材の量は、サンプル4の電池に用いた電解液の種類及び正極合材の量と異なっていた。

[0112] (サンプル14)

2.00gの Li_2O 及び1.64gの LiCoO_2 を用いたこと、及び、処理時間を10時間に変更したことを除き、サンプル1と同じ方法でサンプル14の正極活物質を作製した。

[0113] (サンプル15)

2.00gの Li_2O 及び1.63gの LiCoO_2 を用いたこと、600rpm、100時間の条件で混合物をミリング処理した後、生成物を熱処理したことを除き、サンプル1と同じ方法でサンプル15の正極活物質を作製した。熱処理は、アルゴン雰囲気、350℃(周囲温度)、6時間の条件で行った。昇温に1時間かけ、熱処理後は自然放冷によって徐冷した。

[0114] (サンプル16)

2.00gの Li_2O 及び1.63gの LiCoO_2 を用いたこと、600rpm、100時間の条件で混合物をミリング処理した後、生成物を熱処理したことを除き、サンプル1と同じ方法でサンプル16の正極活物質を作製した。熱処理は、アルゴン雰囲気、450℃(周囲温度)、6時間の条件で行った。昇温に1時間かけ、熱処理後は自然放冷によって徐冷した。

[0115] [正極活物質の作製：Cu系]

(サンプル17)

2.00gの Li_2O 及び1.78gの CuO を乳鉢で粉碎及び混合して混合物を得た。混合物を45gのジルコニアボール(直径5mm)とともに遊

星型ボールミル（フリッチュ社製、P-7型、45 mL 容器）に入れ、600 rpm、100時間の条件で混合物をミリング処理した。これにより、サンプル17の正極活物質を得た。

[0116] (サンプル18)

2.00 gの Li_2O 及び0.67 gの CuO を用いたことを除き、サンプル17と同じ方法でサンプル18の正極活物質を作製した。

[0117] (サンプル19)

1.99 gの Li_2O 及び1.14 gの CuO を用いたことを除き、サンプル17と同じ方法でサンプル19の正極活物質を作製した。

[0118] (サンプル20)

2.00 gの Li_2O 及び1.43 gの CuO を用いたことを除き、サンプル17と同じ方法でサンプル20の正極活物質を作製した。

[0119] (サンプル21)

1.99 gの Li_2O 及び0.66 gの CuO を用いたこと、処理時間を48時間に変更したことを除き、サンプル17と同じ方法でサンプル21の正極活物質を作製した。

[0120] (サンプル22)

2.00 gの Li_2O 及び0.47 gの CuO を用いたことを除き、サンプル17と同じ方法でサンプル22の正極活物質を作製した。

[0121] [正極活物質の作製：Fe系]

(サンプル23)

2.00 gの Li_2O 及び1.19 gの Fe_2O_3 を乳鉢で粉碎及び混合して混合物を得た。混合物を45 gのジルコニアボール（直径5 mm）とともに遊星型ボールミル（フリッチュ社製、P-7型、45 mL 容器）に入れ、600 rpm、100時間の条件で混合物をミリング処理した。これにより、サンプル23の正極活物質を得た。

[0122] (サンプル24)

2.00 gの Li_2O 及び0.89 gの Fe_2O_3 を用いたことを除き、サン

ル23と同じ方法でサンプル24の正極活物質を作製した。

[0123] (サンプル25)

2.00gの Li_2O 及び1.29gの Fe_3O_4 を乳鉢で粉碎及び混合して混合物を得た。混合物を45gのジルコニアボール(直径5mm)とともに遊星型ボールミル(フリッチュ社製、P-7型、45mL容器)に入れ、420rpm、100時間の条件で混合物をミリング処理した。これにより、サンプル25の正極活物質を得た。

[0124] (サンプル26)

5.00gの Li_2O 及び4.01gの FeO を乳鉢で粉碎及び混合して混合物を得た。混合物を98gのジルコニアボール(直径5mm)とともに遊星型ボールミル(フリッチュ社製、PL-7型、80mL容器)に入れ、420rpm、150時間の条件で混合物をミリング処理した。これにより、サンプル26の正極活物質を得た。

[0125] (サンプル27)

420rpm、72時間の条件で混合物をミリング処理したことを除き、サンプル23と同じ方法でサンプル27の正極活物質を作製した。

[0126] (サンプル28)

2.00gの Li_2O 及び0.63gの Fe_2O_3 を用いたことを除き、サンプル23と同じ方法でサンプル28の正極活物質を作製した。

[0127] [X線回折測定]

正極活物質の粉末X線回折測定を行った。X線回折測定には、粉末X線回折装置(リガク社製、MiniFlex600)を用いた。測定条件を以下に記す。

[0128] Cu Ka線

検出器 : HyPix400MF

Scan step : 0.02deg

Scan speed : 2 deg/min

2θ : 10-80deg

8回測定の平均スペクトルを採用

[0129] 図2Aは、遷移金属M1がCoの場合の正極活物質のX線回折パターンを示す。図2Bは、遷移金属M1がCuの場合の正極活物質のX線回折パターンを示す。図2Cは、遷移金属M1がFeの場合の正極活物質のX線回折パターンを示す。

[0130] [積分強度の比の算出]

解析用ソフトウェア (OriginLab社製、OriginPro2022) を用い、各正極活物質のX線回折パターンを解析した。すなわち、第1の回折ピークの積分強度 I_1 、第2の回折ピークの積分強度 I_2 及び第3の回折ピークの積分強度 I_3 を算出した。第3の回折ピークに相当するピークが複数存在する場合、Lorentz関数又はVoigt関数を用いてピーク分離を行った。分離された各ピークの積分強度を求め、それらの合計を第3の回折ピークの積分強度 I_3 とみなした。例えば、遷移金属M1としてCuを用いた場合、空間群 $I\ mmm$ に分類される Li_2CuO_2 結晶の $(0\ 1\ 3)$ 面からの反射に帰属される回折ピークと Li_2CuO_2 結晶 $(1\ 0\ 3)$ 面からの反射に帰属される回折ピークとが 40° から 50° の回折角 2θ の範囲に現れる。各ピークの積分強度の合計を第3の回折ピークの積分強度 I_3 とみなした。

[0131] Li_2CuO_2 (空間群 $I\ mmm$) の回折ピークは 49.94° にも現れるが、この回折ピークは、 40° から 45° の範囲に現れる回折ピークと比例関係にあって、強度も弱い。そのため、酸化リチウムに対する Li_2CuO_2 の存在比率を示す指標として、 40° から 45° の範囲に現れる回折ピークの積分強度のみを計算に用いた。

[0132] 遷移金属M1としてCoを用いた場合、空間群 $R-3m$ に分類される $LiCoO_2$ 結晶の $(1\ 0\ 4)$ 面からの反射に帰属される回折ピークを第3の回折ピークとみなし、積分強度 I_3 を算出した。遷移金属M1としてFeを用いた場合、 Li_5FeO_4 の $(2\ 0\ 4)$ 面及び $(3\ 2\ 3)$ 面からの反射に帰属される回折ピークを第3の回折ピークとみなし、積分強度 I_3 を算出した。積分強度の比 I_2/I_1 及び積分強度の比 I_3/I_1 の算出結果を表2Aに示す。

[0133] $LiCoO_2$ (空間群 $R-3m$) の回折ピークは 49.77° にも現れるが

、この回折ピークは、 40° から 45° の範囲に現れる回折ピークと比例関係にあって、強度も弱い。そのため、酸化リチウムに対する LiCoO_2 の存在比率を示す指標として、 40° から 45° の範囲に現れる回折ピークの積分強度のみを計算に用いた。

[0134] [表2A]

	遷移金属M1 の原料	k/λ_1	k/λ_1	真密度 (g/cm^3)	比表面積 (m^2/g)
サンプル1	LiCoO_2	0.5090	0.6209	2.58	—
サンプル2	LiCoO_2	0.5166	0.9280	3.32	—
サンプル3	LiCoO_2	0.5536	0.2600	2.43	5.1647
サンプル4	LiCoO_2	0.6021	0.2788	2.43	6.7207
サンプル5	LiCoO_2	0.5520	0.9065	—	—
サンプル6	LiCoO_2	0.5768	1.0757	—	—
サンプル7	Co_3O_4	0.5056	0.4040	—	—
サンプル8	LiCoO_2	0.5637	0.7782	—	—
サンプル9	LiCoO_2	0.5246	0.7914	—	—
サンプル10	LiCoO_2	0.5972	0.6393	—	—
サンプル11	LiCoO_2	0.5835	0.3261	—	5.4201
サンプル12	LiCoO_2	0.5764	0.3131	—	6.2619
サンプル13	LiCoO_2	0.4850	0.6492	2.48	—
サンプル14	LiCoO_2	0.4901	1.3017	—	—
サンプル15	LiCoO_2	0.5504	1.3193	—	—
サンプル16	LiCoO_2	0.5962	1.4902	—	—
サンプル17	CuO	0.9523	1.2036	2.65	—
サンプル18	CuO	0.7490	0.1230	2.31	—
サンプル19	CuO	0.8099	0.9957	2.61	—
サンプル20	CuO	0.9319	0.8366	2.66	—
サンプル21	CuO	0.5894	0.0748	—	—
サンプル22	CuO	0.5683	0.0931	2.15	—
サンプル23	Fe_2O_3	0.7639	0.1326	—	—
サンプル24	Fe_2O_3	0.6349	0.1888	—	—
サンプル25	Fe_3O_4	0.7055	0.3699	—	—
サンプル26	FeO	0.5731	0.3161	—	—
サンプル27	Fe_2O_3	0.5160	0.0707	—	—
サンプル28	Fe_2O_3	0.5870	0.0657	—	—

[0135] [走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察]

図3Aは、サンプル3の正極活物質のSEM像を示す。図3Bは、サンプル17の正極活物質のSEM像を示す。これらのSEM像から理解できるように、サンプル3及びサンプル17の正極活物質は、二次粒子の構造を有し

ていた。他のサンプルの正極活物質についても同様の二次粒子の構造を有していた。

[0136] [真密度の測定]

サンプル1から4、サンプル13、サンプル17から20及びサンプル22の正極活物質の真密度をピクノメータ法で測定した。

[0137] [比表面積の測定]

サンプル3、サンプル4、サンプル11及びサンプル12の正極活物質の比表面積をBET法で測定した。

[0138] [電池の作製]

サンプル1から28の正極活物質を用いてサンプル1から28のCR2016規格のコイン電池を作製した。正極には、正極活物質、アセチレンブラック及びポリテトラフルオロエチレンを7：2：1の質量比で含む正極合材を用いた。負極には厚さ0.3mmのリチウム金属箔を用いた。セパレータには、不織布／ポリオレフィン樹脂フィルム／不織布の三層セパレータを用いた。サンプル13-1、サンプル13-2及びサンプル13-3の電池は、サンプル13の正極活物質を用いた同一のコイン電池であり、充放電試験の条件を互いに異ならせたものである。

[0139] サンプル1の電池に用いた電解液Aは次の方法で調製した。エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを1：1の体積比で混合した。エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物にビニレンカーボネートを1体積%の比率で混合して混合溶媒を得た。得られた混合溶媒にLiPF₆を1mol／リットルの濃度で溶解させることによって電解液Aを調製した。

[0140] 混合溶媒におけるビニレンカーボネートの体積比率を5体積%に変更したことを除き、電解液Aと同じ方法で電解液Bを調製した。混合溶媒におけるビニレンカーボネートの体積比率を10体積%に変更したことを除き、電解液Aと同じ方法で電解液Cを調製した。ビニレンカーボネートを使用しなかったことを除き、電解液Aと同じ方法で電解液Dを調製した。ビニレンカーボネートの量によって電池の性能は若干変化する。しかし、ビニレンカーボ

ネートによる効果は1体積%程度で飽和するので、ビニレンカーボネートの量による電池の性能の差は小さい。

[0141] サンプル1から28の電池に用いた電解液の種類及び正極合材の量を表2Bに示す。

[0142] [表2B]

	電解液の種類	正極合材の量(mg)
サンプル1	A	24.3
サンプル2	A	14.6
サンプル3	B	24.6
サンプル4	C	20.8
サンプル5	A	13.0
サンプル6	A	11.7
サンプル7	A	17.6
サンプル8	B	12.7
サンプル9	B	14.7
サンプル10	B	18.5
サンプル11	C	17.8
サンプル12	C	21.6
サンプル13	B	16.6
サンプル14	A	18.5
サンプル15	A	12.2
サンプル16	A	18.4
サンプル17	A	12.7
サンプル18	A	10.6
サンプル19	A	11.2
サンプル20	A	14.3
サンプル21	A	15.6
サンプル22	A	13.2
サンプル23	A	14.4
サンプル24	A	11.3
サンプル25	A	14.8
サンプル26	D	21.2
サンプル27	A	16.2
サンプル28	A	16.1

[0143] [充放電試験]

(サンプル1)

上限電圧を3.5V、充電容量の上限を647mAh/gに定め、64.7mA/gの電流値にて、サンプル1の電池を充電した。充電容量、500

mAh/gでの電圧、及び、600mAh/gでの電圧を表3に示す。20分間休止した後、64.7mA/gの電流値で1.0Vまで定電流放電を行った。2.2V、2.0V、1.8V、1.5Vの各電圧での放電容量を表3に示す。

[0144] なお、容量の単位「mAh/g」は、1gのLi₂Oあたりの容量を表す。電流値の単位「mA/g」は、1gのLi₂Oあたりの電流値を表す。

[0145] (サンプル14)

上限電圧を3.5V、充電容量の上限を647mAh/gに定め、64.7mA/gの電流値にて、サンプル14の電池を充電した。充電容量、500mAh/gでの電圧、及び、600mAh/gでの電圧を表3に示す。20分間休止した後、64.7mA/gの電流値で1.5Vまで定電流放電を行った。2.2V、2.0V、1.8V、1.5Vの各電圧での放電容量を表3に示す。

[0146] 図4は、サンプル1及びサンプル14の充放電曲線を示すグラフである。

[0147] [表3]

	充電容量 (mAh/g)	充電電圧(V) @500mAh/g	充電電圧(V) @600mAh/g	放電容量 (mAh/g) @2.2V	放電容量 (mAh/g) @2.0V	放電容量 (mAh/g) @1.8V	放電容量 (mAh/g) @1.5V
サンプル1	647.0	3.229	3.247	440.4	559.6	640.2	676.8
サンプル14	622.5	3.387	3.478	78.5	93.6	112.0	127.2

[0148] サンプル1とサンプル14との違いは、原材料の仕込み量とミリング処理の時間である。サンプル14の電池の充電電圧は、充電容量が647mAh/gに達する前に3.5Vに達した。そのため、サンプル14の電池の放電容量は少なかった。これに対し、サンプル1の電池の充電電圧は、充電容量の上限647mAh/gに達するまで平坦であった。また、サンプル1の電池は、大きい放電容量を示した。つまり、サンプル1の電池では、充電電圧の上昇が抑制され、かつ、放電容量が向上していた。サンプル14の正極活物質には原料の残留物が過剰に含まれていたと考えられる。なお、サンプル1の電池とサンプル14の電池とでは用いた正極合材の量も異なるが、正極合材の量の差が充電電圧及び放電容量に与える影響は、正極活物質の物性の

違いと比較して非常に小さい。

[0149] サンプル1及びサンプル14の電池の充放電を上記した条件で繰り返した。サンプル1及びサンプル14の電池について、2サイクル目の充電容量に対する2サイクル目の放電容量の比率をクーロン効率（単位：％）として算出した。その結果、サンプル1の電池のクーロン効率は99.7％であった。サンプル14の電池のクーロン効率は84.1％であった。サンプル1の電池は、クーロン効率においても優れていた。

[0150] (サンプル2)

サンプル1と同じ条件でサンプル2の電池の充放電試験を行った。結果を表4に示す。

[0151] (サンプル3)

上限電圧を3.4V、充電容量の上限を600mAh/gに定め、50.0mA/gの電流値にて、サンプル3の電池を充電した。充電容量、500mAh/gでの電圧、及び、600mAh/gでの電圧を表4に示す。20分間休止した後、50.0mA/gの電流値で1.8Vまで定電流放電を行った。その後、1.8Vの定電圧で電流値が5mA/gに達するまで放電を行った。2.2V、2.0V、1.8Vの各電圧での放電容量を表4に示す。

[0152] (サンプル4)

上限電圧を3.4V、充電容量の上限を600mAh/gに定め、50.0mA/gの電流値にて、サンプル4の電池を充電した。充電容量、500mAh/gでの電圧、及び、600mAh/gでの電圧を表4に示す。20分間休止した後、50.0mA/gの電流値で1.5Vまで定電流放電を行った。その後、1.5Vでの定電圧放電を66時間行った。2.2V、2.0V、1.8V、1.5Vの各電圧での放電容量を表4に示す。

[0153]

[表4]

	充電容量 (mAh/g)	充電電圧(V) @500mAh/g	充電電圧(V) @600mAh/g	放電容量 (mAh/g) @2.2V	放電容量 (mAh/g) @2.0V	放電容量 (mAh/g) @1.8V	放電容量 (mAh/g) @1.5V
サンプル2	647.2	3.246	3.270	378.4	493.1	570.1	607.7
サンプル3	600.6	3.208	3.216	465.8	574.3	675.4	—
サンプル4	599.4	3.183	3.187	499.3	620.1	705.4	733.4

[0154] サンプル2は、サンプル1よりも回転数が高く、処理時間が短いサンプルである。回転数を上げることによって、サンプル1と同様に、充電電圧の上昇が抑制され、かつ、放電容量が向上した。

[0155] サンプル3及びサンプル4は、ボールミルの型式がサンプル1と異なるサンプルである。ボールミルの型式を変更しても、サンプル1と同様に、充電電圧の上昇が抑制され、かつ、放電容量が向上した。

[0156] サンプル2の電池の充放電を上記した条件で繰り返した。サンプル2の電池について、2サイクル目の充電容量に対する2サイクル目の放電容量の比率をクーロン効率（単位：％）として算出した。その結果、サンプル2の電池のクーロン効率は94.8％であった。

[0157] (サンプル5から7、サンプル15及びサンプル16)

上限電圧を3.4V、下限電圧を1.5V、1サイクル目の充放電容量の上限を300mAh/g、2サイクル目の充放電容量の上限を400mAh/g、3サイクル目の充放電容量の上限を500mAh/gに定め、50.0mA/gの電流値にて、サンプル5から7、サンプル15及びサンプル16の電池を充放電させた。充電過程から放電過程に移行する際の休止時間は20分間であった。放電過程において所定容量に到達する前に1.5Vに到達した場合、1.5Vでの定電圧放電を1時間行った。3サイクル目の充電容量、及び、3サイクル目の充電時の500mAh/gでの電圧を表5に示す。3サイクル目の放電時における2.5V、2.2V、2.0V、1.8V、1.5Vの各電圧での放電容量を表5に示す。

[0158] (サンプル8)

上限電圧を3.4V、下限電圧を1.8V、1サイクル目の充放電容量の

上限を300mAh/g、2サイクル目の充放電容量の上限を400mAh/g、3サイクル目の充放電容量の上限を500mAh/gに定め、50.0mA/gの電流値にて、サンプル8の電池を充放電させた。充電過程から放電過程に移行する際の休止時間は20分間であった。放電過程において所定容量に到達する前に電圧は1.8Vに到達しなかった。3サイクル目の充電容量、及び、3サイクル目の充電時の500mAh/gでの電圧を表5に示す。3サイクル目の放電時における2.5V、2.2V、2.0V、1.8Vの各電圧での放電容量を表5に示す。

[0159] (サンプル9)

上限電圧を3.4V、下限電圧を1.8V、1サイクル目の充放電容量の上限を300mAh/g、2サイクル目の充放電容量の上限を400mAh/g、3サイクル目の充放電容量の上限を500mAh/gに定め、50.0mA/gの電流値にて、サンプル9の電池を充放電させた。充電過程から放電過程に移行する際の休止時間は20分間であった。放電過程において所定容量に到達する前に1.8Vに到達した場合、1.8Vでの定電圧放電を実施し、電流値5mA/gの電流値に達するまで放電を行った。3サイクル目の充電容量、及び、3サイクル目の充電時の500mAh/gでの電圧を表5に示す。3サイクル目の放電時における2.5V、2.2V、2.0V、1.8Vの各電圧での放電容量を表5に示す。

[0160] (サンプル10)

上限電圧を3.4V、下限電圧を1.8V、1サイクル目の充放電容量の上限を300mAh/g、2サイクル目の充放電容量の上限を400mAh/g、3サイクル目の充放電容量の上限を500mAh/gに定め、50.0mA/gの電流値にて、サンプル10の電池を充放電させた。充電過程から放電過程に移行する際の休止時間は20分間であった。放電過程において所定容量に到達する前に電圧は1.8Vに到達しなかった。3サイクル目の充電容量、及び、3サイクル目の充電時の500mAh/gでの電圧を表5に示す。3サイクル目の放電時における2.5V、2.2V、2.0V、1

． 8 V の各電圧での放電容量を表 5 に示す。

[0161] (サンプル 1 1 及び 1 2)

上限電圧を 3.4 V、下限電圧を 1.8 V、1 サイクル目の充放電容量の上限を 300 mAh/g、2 サイクル目の充放電容量の上限を 500 mAh/g、3 サイクル目の充放電容量の上限を 600 mAh/g、4 サイクル目の充放電容量の上限を 700 mAh/g に定め、50.0 mA/g の電流値にて、サンプル 1 1 及び 1 2 の電池を充放電させた。充電過程から放電過程に移行する際の休止時間は 20 分間であった。放電過程において所定容量に到達する前に電圧は 1.8 V に到達しなかった。2 サイクル目の充電容量、及び、2 サイクル目の充電時の 500 mAh/g での電圧を表 5 に示す。2 サイクル目の放電時における 2.5 V、2.2 V、2.0 V、1.8 V の各電圧での放電容量を表 5 に示す。

[0162] [表 5]

	充電容量 (mAh/g)	充電電圧(V) @500mAh/g	放電容量 (mAh/g) @2.5V	放電容量 (mAh/g) @2.2V	放電容量 (mAh/g) @2.0V	放電容量 (mAh/g) @1.8V	放電容量 (mAh/g) @1.5V
サンプル 5	499.4	3.225	236.7	340.1	439.3	499.1	>500
サンプル 6	499.9	3.224	190.6	269.6	347.8	404.5	436.8
サンプル 15	500.3	3.262	137.7	185.0	236.2	275.3	301.3
サンプル 16	82.2	3.400	34.2	40.9	45.8	50.9	56.8
サンプル 7	499.5	3.222	193.0	266.5	335.0	381.1	394.6
サンプル 8	499.9	3.186	235.9	353.3	464.0	499.6	—
サンプル 9	500.4	3.240	168.0	249.3	319.9	385.6	—
サンプル 10	500.2	3.189	247.6	390.4	473.6	500.1	—
サンプル 11	499.1	3.182	253.4	407.9	473.1	>500	—
サンプル 12	499.2	3.183	249.6	404.7	473.5	>500	—

[0163] サンプル 5、サンプル 6、サンプル 1 5 及びサンプル 1 6 の正極活物質は、処理温度を除き、同じ条件で製造されたものである。サンプル 1 5 の電池の充電電圧はやや高く、放電容量は少なかった。サンプル 1 6 の電池の充電容量及び放電容量は少なかった。これに対し、サンプル 5 及びサンプル 6 の電池は、低い充電電圧及び大きい放電容量を示した。

[0164] サンプル 7 の電池は、遷移金属 M 1 の原料として Co_3O_4 を用いて作製された正極活物質を含む。サンプル 8 の電池は、遷移金属 M 1 の原料として L i

C_oO₂を用いて製造された正極活物質を含む。遷移金属M1の原料としてC_oのみを含む酸化物を用いても複酸化物を用いても、充電電圧の上昇を抑制する効果及び放電容量を向上させる効果が得られた。

[0165] サンプル9から12は、ボールミルの型式がサンプル5から8と異なるサンプルである。ボールミルの型式を変更しても、サンプル5から8と同様に、充電電圧の上昇が抑制され、かつ、放電容量が向上した。

[0166] サンプル11及びサンプル12の電池について、4サイクル目の充電容量に対する4サイクル目の放電容量の比率をクーロン効率（単位：％）として算出した。その結果、サンプル11及びサンプル12の電池のクーロン効率はともに100.0％であった。

[0167] (サンプル13-1)

上限電圧を3.4V、充電容量の上限を600mAh/gに定め、50.0mA/gの電流値にて、サンプル13-1の電池を充電した。充電容量、500mAh/gでの電圧、及び、600mAh/gでの電圧を表6Aに示す。20分間休止した後、50.0mA/gの電流値で1.5Vまで定電流放電を行った。その後、5mA/gに達するまで、又は、24時間経過するまで1.5Vで定電圧放電を行った。2.2V、2.0V、1.8V、1.5Vの各電圧での放電容量を表6Aに示す。

[0168] (サンプル13-2)

上限電圧を3.4V、充電容量の上限を647mAh/gに定め、64.7mA/gの電流値にて、サンプル13-1の電池を充電した。充電容量、500mAh/gでの電圧、及び、600mAh/gでの電圧を表6Aに示す。20分間休止した後、50.0mA/gの電流値で1.5Vまで定電流放電を行った。その後、5mA/gに達するまで、又は、24時間経過するまで1.5Vで定電圧放電を行った。2.2V、2.0V、1.8V、1.5Vの各電圧での放電容量を表6Aに示す。

[0169]

[表6A]

	充電容量 (mAh/g)	充電電圧(V) @500mAh/g	充電電圧(V) @600mAh/g	放電容量 (mAh/g) @2.2V	放電容量 (mAh/g) @2.0V	放電容量 (mAh/g) @1.8V	放電容量 (mAh/g) @1.5V
サンプル 13-1	600.2	3.169	3.171	583.7	702.9	800.0	821.6
サンプル 13-2	646.3	3.173	3.175	575.2	682.8	787.4	813.5

[0170] サンプル13-1の電池及びサンプル13-2の電池に用いた正極活物質は、同一のものである。表6Aに示すように、サンプル13-1の条件からサンプル13-2の条件へと充放電試験の条件を変更したとしても、サンプル1と同様に、充電電圧の上昇が抑制され、かつ、放電容量が向上した。

[0171] (サンプル13-3)

上限電圧を3.4V、下限電圧を1.8V、1サイクル目の充放電容量の上限を300mAh/g、2サイクル目の充放電容量の上限を400mAh/g、3サイクル目の充放電容量の上限を500mAh/g、4サイクル目の充放電容量の上限を600mAh/g、5サイクル目の充放電容量の上限を700mAh/gに定め、50.0mA/gの電流値にて、サンプル13-3の電池を充放電させた。充電過程から放電過程に移行する際の休止時間は20分間であった。3サイクル目の充電容量、3サイクル目の充電時の500mAh/gでの電圧、3サイクル目の放電時における2.5V、2.2V、2.0V、1.8Vの各電圧での放電容量を表6Bに示す。5サイクル目の充電容量、5サイクル目の充電時の700mAh/gでの電圧、5サイクル目の放電時における2.5V、2.2V、2.0V、1.8Vの各電圧での放電容量を表6Cに示す。

[0172] [表6B]

	充電容量 (mAh/g)	充電電圧(V) @500mAh/g	放電容量 (mAh/g) @2.5V	放電容量 (mAh/g) @2.2V	放電容量 (mAh/g) @2.0V	放電容量 (mAh/g) @1.8V
サンプル 13-3	500.1	3.173	324.0	>500	>500	>500

[0173]

[表6C]

	充電容量 (mAh/g)	充電電圧(V) @700mAh/g	放電容量 (mAh/g) @2.5V	放電容量 (mAh/g) @2.2V	放電容量 (mAh/g) @2.0V	放電容量 (mAh/g) @1.8V
サンプル 13-3	700.4	3.196	559.6	683.3	>700	>700

[0174] 表6B及び表6Cに示すように、サンプル13-3の電池は、3サイクル目及び5サイクル目のいずれにおいても低い充電電圧及び大きい放電容量を示した。

[0175] (サンプル21)

上限電圧を3.4V、充電容量の上限を533mAh/gに定め、53.3mA/gの電流値にて、サンプル20の電池を充電した。20分間休止した後、53.3mA/gの電流値で1.0Vまで定電流放電を行った。このサイクルを3回繰り返した。3サイクル目の充電容量、及び、3サイクル目の充電時の200mAh/gでの電圧を表7Aに示す。3サイクル目の放電時における2.2V、2.0V、1.8V、1.5Vの各電圧での放電容量を表7Aに示す。

[0176] (サンプル17から20及びサンプル22)

上限電圧を3.4V、下限電圧を1.5V、1サイクル目の充放電容量の上限を300mAh/g、2サイクル目の充放電容量の上限を400mAh/g、3サイクル目の充放電容量の上限を500mAh/gに定め、50.0mA/gの電流値にて、サンプル17から20及びサンプル22の電池を充放電させた。充電過程から放電過程に移行する際の休止時間は20分間であった。放電過程において所定容量に到達する前に1.5Vに到達した場合、1.5Vでの定電圧放電を1時間行った。3サイクル目の充電容量、及び、3サイクル目の各容量での電圧を表7Aに示す。3サイクル目の放電時における2.5V、2.2V、2.0V、1.8V、1.5Vの各電圧での放電容量を表7Bに示す。

[0177]

[表7A]

	充電容量 (mAh/g)	充電電圧(V) @200mAh/g	充電電圧(V) @300mAh/g	充電電圧(V) @400mAh/g	充電電圧(V) @500mAh/g
サンプル21	240.8	3.368	>3.4	>3.4	>3.4
サンプル17	499.8	3.098	3.214	3.246	3.259
サンプル22	261.1	3.369	>3.4	>3.4	>3.4
サンプル18	500.3	3.243	3.266	3.282	3.308
サンプル19	499.9	3.177	3.245	3.279	3.310
サンプル20	499.2	3.157	3.240	3.280	3.306

[0178] [表7B]

	放電容量 (mAh/g) @2.2V	放電容量 (mAh/g) @2.0V	放電容量 (mAh/g) @1.8V	放電容量 (mAh/g) @1.5V
サンプル21	165.0	180.8	184.9	188.5
サンプル17	374.3	406.9	419.4	429.2
サンプル22	126.8	130.1	132.2	135.1
サンプル18	201.7	208.1	211.3	215.7
サンプル19	311.1	326.6	333.2	340.8
サンプル20	367.7	385.9	393.9	403.2

[0179] サンプル21及びサンプル22の電池は、それぞれ、240.8mAh/g及び261.1mAh/gの充電容量で上限電圧3.4Vに到達した。また、サンプル21及びサンプル22の電池の放電容量は少なかった。これに対し、サンプル17から20の電池は、低い充電電圧及び大きい放電容量を示した。

[0180] サンプル21及びサンプル22の電池において、充電電圧が高く及び放電容量が少なかった理由としては、処理時間が短かったこと、及び、CuOの量が少なかったことが挙げられる。

[0181] サンプル17から20の結果が示すように、遷移金属M1がCuの場合にもCoの場合と同じように充電電圧の上昇を抑制する効果及び放電容量を向上させる効果が得られた。

[0182] (サンプル23から28)

上限電圧を3.4V、充電容量の上限を300mAh/gに定め、50.

0 mA/gの電流値にて、サンプル23から28の電池を充電した。充電容量、200 mAh/gでの電圧、及び、300 mAh/gでの電圧を表8に示す。20分間休止した後、50.0 mA/gの電流値で1.5 V（サンプル26では1.8 V）まで定電流放電を行った。その後、1.5 V（サンプル26では1.8 V）での定電圧放電を1時間行った。2.2 V、2.0 V、1.8 V、1.5 Vの各電圧での放電容量を表8に示す。

[0183] [表8]

	充電容量 (mAh/g)	充電電圧(V) @200mAh/g	充電電圧(V) @300mAh/g	放電容量 (mAh/g) @2.2V	放電容量 (mAh/g) @2.0V	放電容量 (mAh/g) @1.8V	放電容量 (mAh/g) @1.5V
サンプル27	300.1	3.306	3.361	87.5	89.3	91.0	94.5
サンプル23	299.5	3.242	3.244	159.8	161.0	162.2	164.6
サンプル28	299.5	3.280	3.292	92.4	93.4	94.4	96.8
サンプル24	299.6	3.262	3.268	136.9	138.0	139.1	141.8
サンプル25	299.8	3.217	3.218	151.8	152.9	154.1	156.9
サンプル26	299.4	3.221	3.224	148.6	149.5	150.7	—

[0184] サンプル23から26の電池の充電電圧は、サンプル27及びサンプル28の電池の充電電圧よりも低かった。サンプル27及びサンプル28の電池の放電容量は少なかった。これに対し、サンプル23から26の電池は、大きい放電容量を示した。

[0185] サンプル27及びサンプル28の電池において、充電電圧が高く及び放電容量が少なかった理由としては、装置の回転数が低かったこと、処理時間が短かったこと、Feの量が少なかったことが挙げられる。

[0186] サンプル23から26の結果が示すように、遷移金属M1がFeの場合にもCo及びCuの場合と同じように充電電圧の上昇を抑制する効果及び放電容量を向上させる効果が得られた。また、遷移金属M1としてのFeの原料として、Fe₂O₃（サンプル23及びサンプル24）、Fe₃O₄（サンプル25）及びFeO（サンプル26）のいずれも使用可能であった。

[0187] 図5は、サンプル1から28の正極活物質の積分強度の比 I_2/I_1 及び積分強度の比 I_3/I_1 の算出結果をプロットしたグラフである。横軸が積分強度の比 I_2/I_1 を表す。縦軸が積分強度の比 I_3/I_1 を表す。「1、2、3…28

」の番号は、それぞれ、サンプル1からサンプル28を表す。Li₂O単結晶における積分強度の比I₂/I₁は、約0.33である。

[0188] 積分強度の比I₂/I₁が小さいことは、遷移金属M1の固溶度合いが低いことを示す。積分強度の比I₂/I₁が大きいことは、遷移金属M1の固溶度合いが高いことを示す。サンプル1から13、17から20、及び23から26の電池の積分強度の比I₂/I₁は0.48以上であった。これらのサンプルにおいては、酸化リチウムへの遷移金属M1の固溶が十分に進み、電子伝導性及びイオン伝導性を向上させる効果が十分に得られたと考えられる。

[0189] 積分強度の比I₃/I₁が小さいことは、残留物及び／又は副生成物の量が少ないことを示す。積分強度の比I₃/I₁が大きいことは、残留物及び／又は副生成物の量が多いことを示す。サンプル1から13、17から20、及び23から26の電池の積分強度の比I₃/I₁は0.10以上1.30以下の範囲に収まっていた。つまり、これらの電池に用いた正極活物質には、残留物及び／又は副生成物が適度に含まれていた。

産業上の利用可能性

[0190] 本開示の技術は、リチウム二次電池などの電池に有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 正極、負極、セパレータ及び電解液を備え、
前記正極は、逆ホタル石型結晶構造を有し、かつ、遷移金属が固溶した酸化リチウムを正極活物質として含み、
前記電解液は、2種類以上のフッ素含有リチウム塩を含む、
電池。
- [請求項2] 前記2種類以上のフッ素含有リチウム塩が第1リチウム塩及び第2リチウム塩を含み、
前記第1リチウム塩は、フッ素化ホウ酸リチウム及びフッ素化リン酸リチウムからなる群より選ばれる少なくとも1つを含む、
請求項1に記載の電池。
- [請求項3] 前記フッ素化ホウ酸リチウムは、中心原子であるホウ素原子に少なくとも1つの酸素原子が結合した構造を有する、
請求項2に記載の電池。
- [請求項4] 前記フッ素化ホウ酸リチウムがジフルオロ（オキサラト）ホウ酸リチウムを含む、
請求項2に記載の電池。
- [請求項5] 前記電解液におけるフッ素化ホウ酸リチウムの濃度が0.32mol/lリットル以上1.60mol/lリットル以下である、
請求項2に記載の電池。
- [請求項6] 前記フッ素化リン酸リチウムは、中心原子であるリン原子に少なくとも1つの酸素原子が結合した構造を有する、
請求項2に記載の電池。
- [請求項7] 前記フッ素化リン酸リチウムがジフルオロリン酸リチウムを含む、
請求項2に記載の電池。
- [請求項8] 前記電解液におけるフッ素化リン酸リチウムの濃度が0.08mol/lリットル以上0.32mol/lリットル以下である、
請求項2に記載の電池。

- [請求項9] 前記第2リチウム塩がヘキサフルオロリン酸リチウムを含む、請求項2に記載の電池。
- [請求項10] 前記正極活物質が粒子状の形状を有し、前記正極活物質の粒子が $0.01\ \mu\text{m}^2$ 以上 $500\ \mu\text{m}^2$ 以下の断面積を有する、請求項1に記載の電池。
- [請求項11] 前記負極がリチウム金属を含む、請求項1に記載の電池。
- [請求項12] 前記正極活物質は、遷移金属M2を含む遷移金属酸化物を更に含み、
Cu-K α 線を用いて測定された前記正極活物質のX線回折パターンにおいて、
 30° から 40° の回折角 2θ の範囲に存在する前記酸化リチウムの(111)面に帰属される第1の回折ピークの積分強度に対する、
 52° から 62° の前記回折角 2θ の範囲に存在する前記酸化リチウムの(220)面に帰属される第2の回折ピークの積分強度の比が0.48以上であり、
前記第1の回折ピークの前記積分強度に対する、 40° から 50° の前記回折角 2θ の範囲に存在する前記遷移金属酸化物の結晶面に帰属される第3の回折ピークの積分強度の比が0.10以上1.30以下である、
請求項1に記載の電池。
- [請求項13] 前記正極活物質は、前記酸化リチウムの複数の一次粒子及び前記遷移金属酸化物の複数の一次粒子から構成される二次粒子の構造を有する、
請求項12に記載の電池。

[図1]

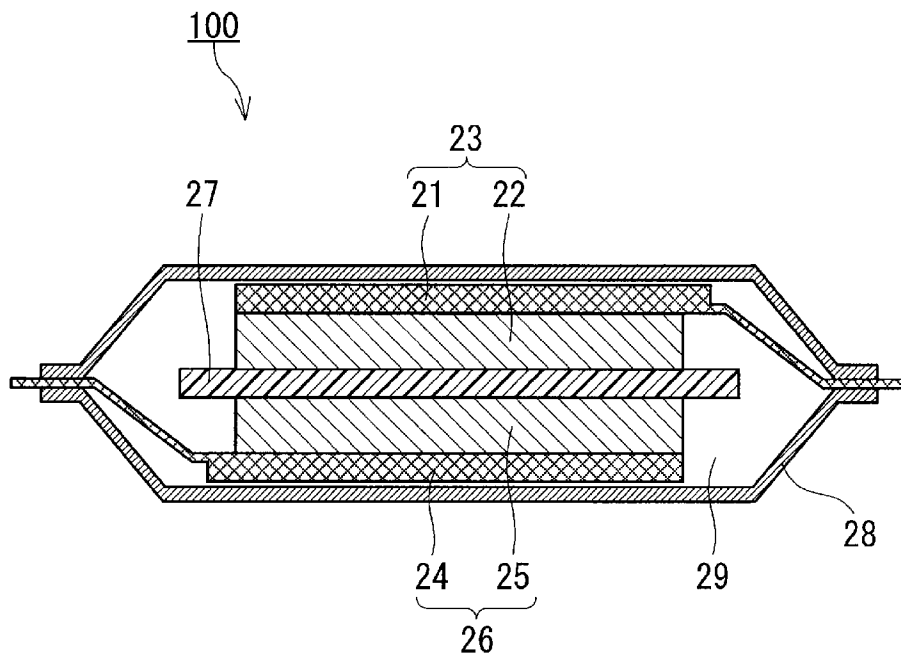


FIG.1

[図2A]

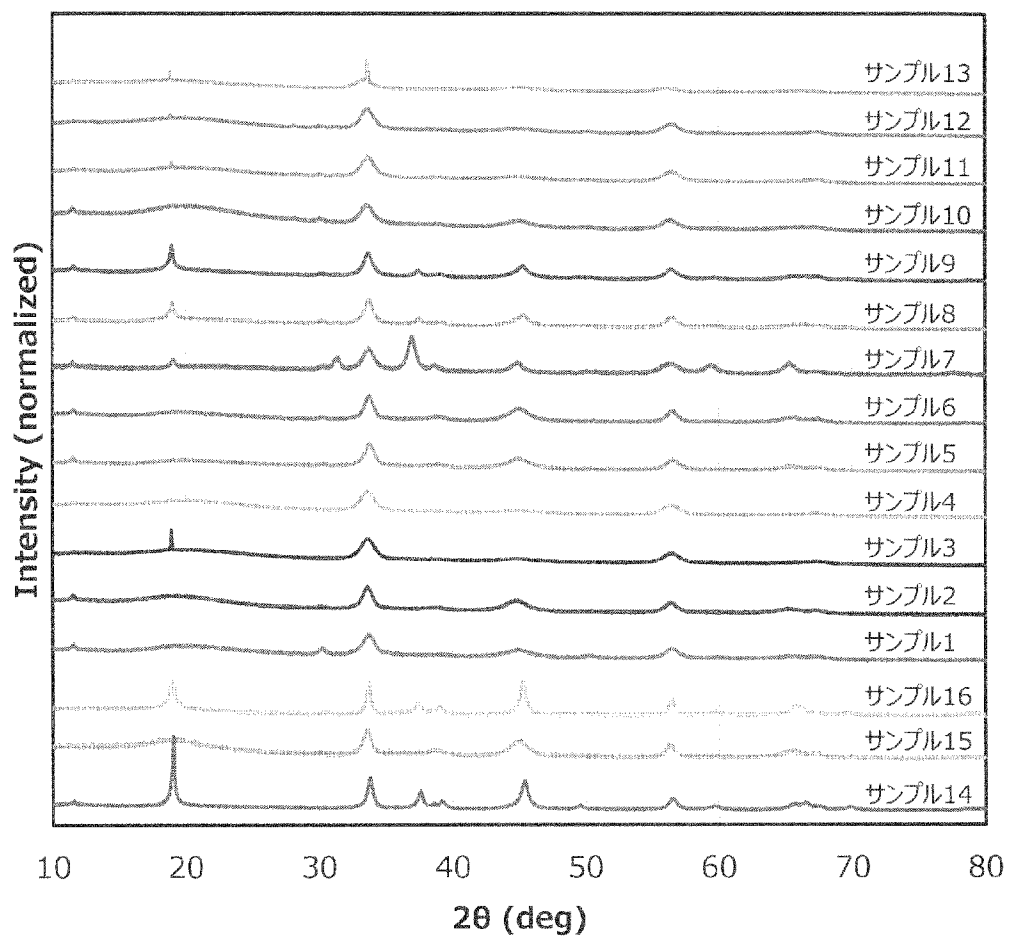


FIG.2A

[図2B]

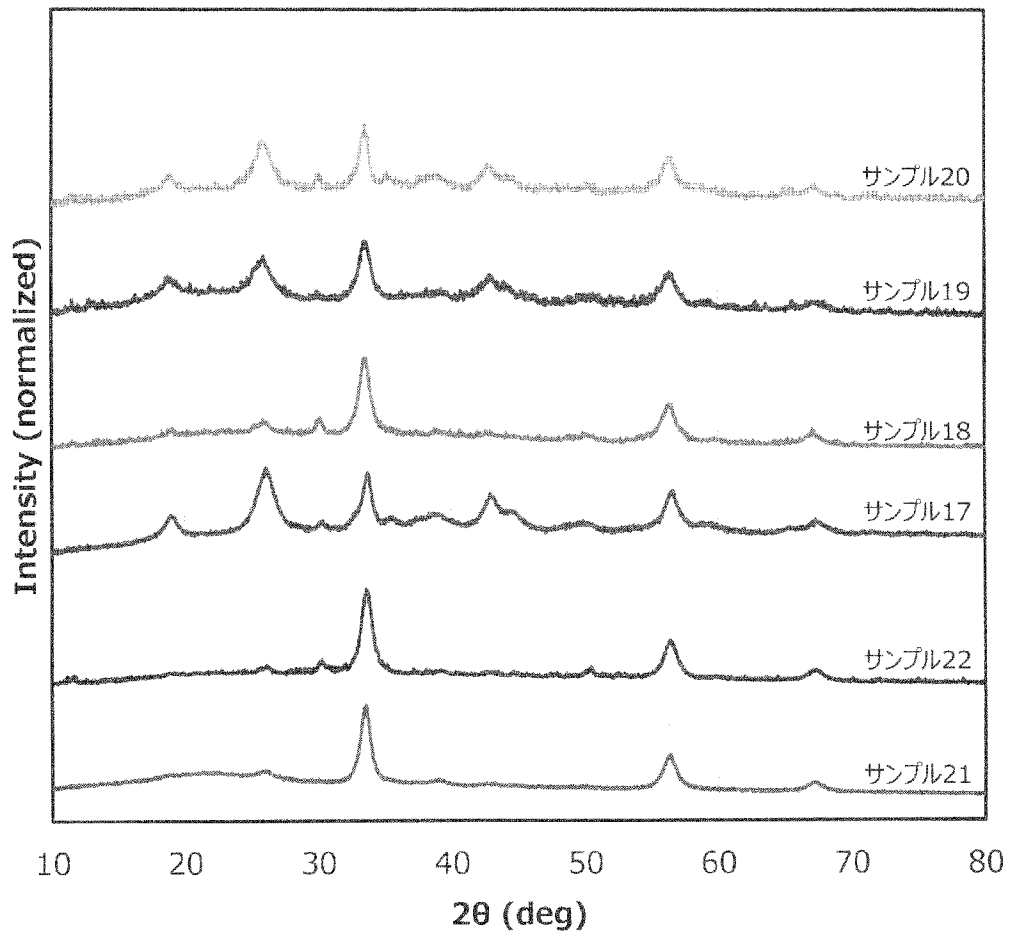


FIG.2B

[図2C]

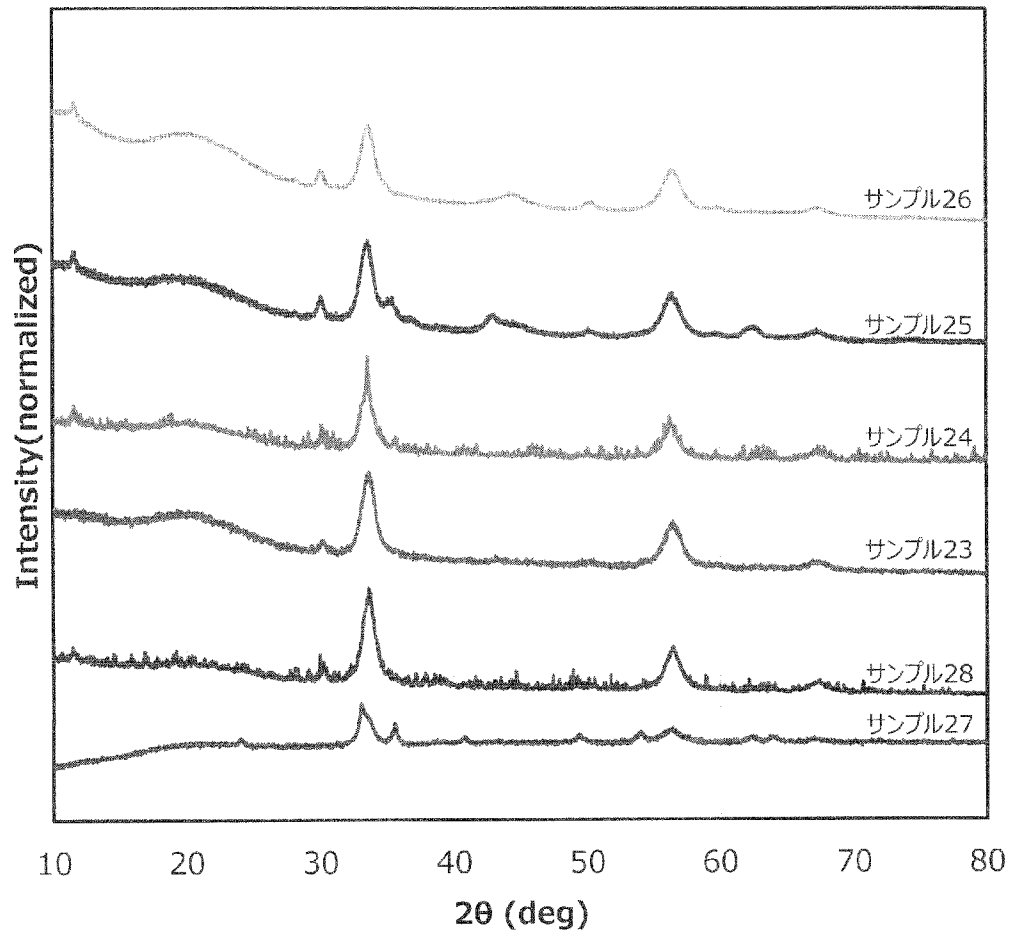


FIG.2C

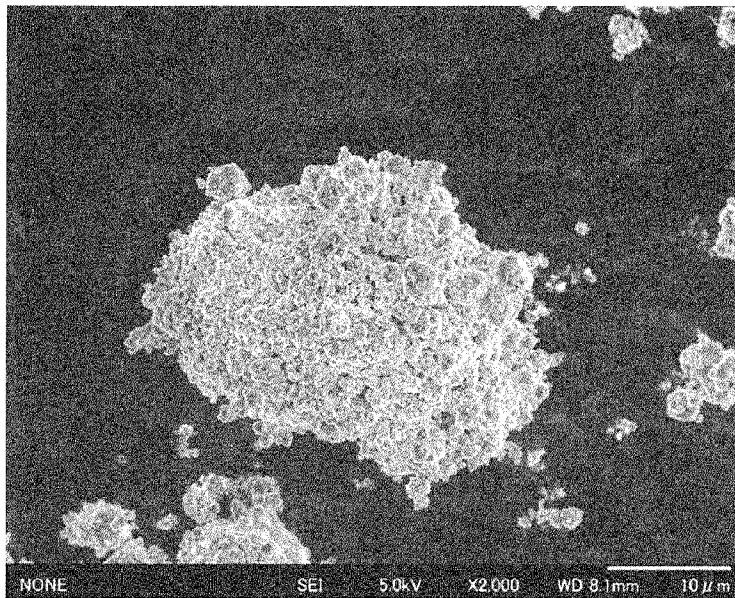
[3A]

FIG.3A

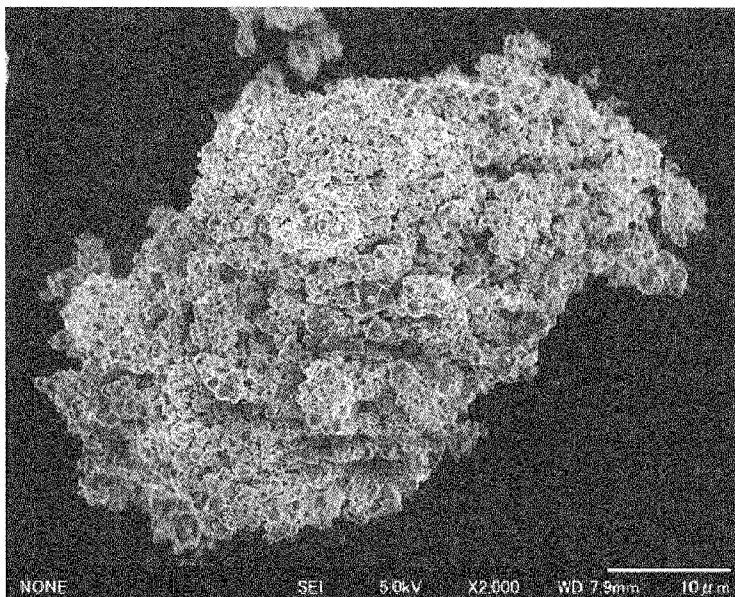
[3B]

FIG.3B

[図4]

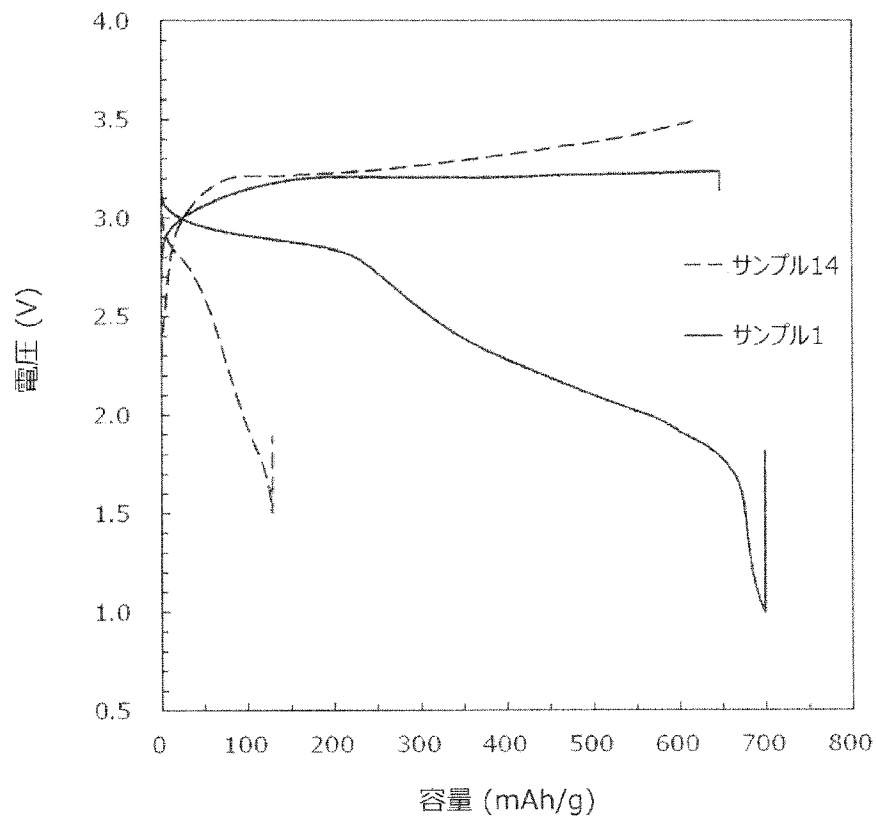


FIG.4

[図5]

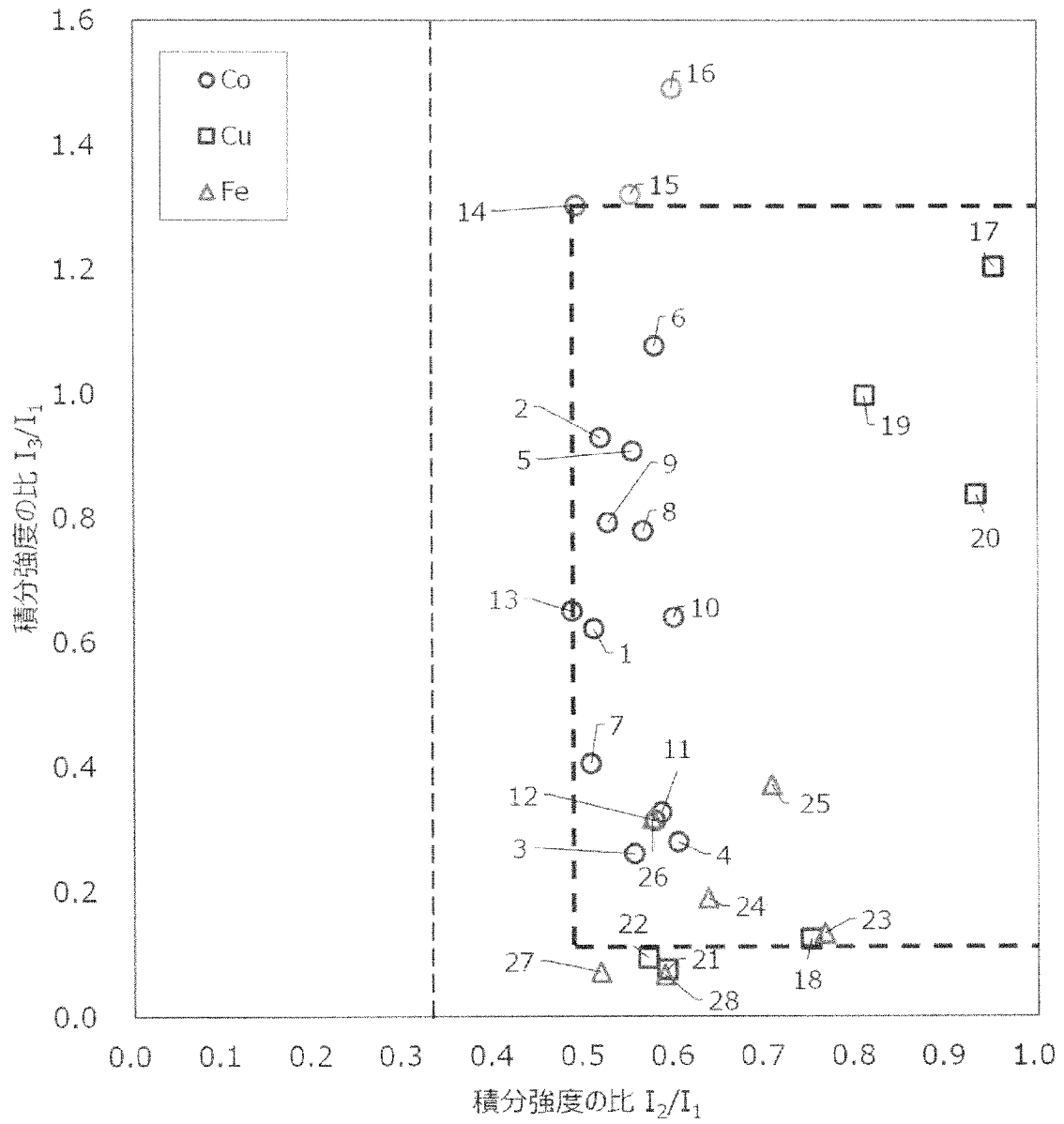


FIG.5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/001913

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 10/052</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/48</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/485</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/525</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0568</i> (2010.01)i FI: H01M10/052; H01M10/0568; H01M4/36 E; H01M4/485; H01M4/525; H01M4/48		
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) H01M10/052; H01M4/36; H01M4/48; H01M4/485; H01M4/525; H01M10/0568		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-539464 A (SCHOTT AG) 15 December 2016 (2016-12-15)	1-13
A	JP 2005-506272 A (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) 03 March 2005 (2005-03-03)	1-13
A	JP 2001-345118 A (YUASA CORP.) 14 December 2001 (2001-12-14)	1-13
A	WO 2013/051309 A1 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 11 April 2013 (2013-04-11)	1-13
A	WO 2020/202844 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 08 October 2020 (2020-10-08)	1-13
<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 04 April 2024		Date of mailing of the international search report 16 April 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/001913

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2016-539464	A	15 December 2016	EP 3063807 A1 KR 10-2016-0081951 A	

JP	2005-506272	A	03 March 2005	US 2005/0026041 A1 EP 1438761 A1 CN 1575527 A KR 10-0874417 B1	

JP	2001-345118	A	14 December 2001	(Family: none)	

WO	2013/051309	A1	11 April 2013	US 2014/0212772 A1 EP 2765645 A1 CN 103843191 A	

WO	2020/202844	A1	08 October 2020	US 2022/0190379 A1 CN 113632259 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 4/485(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 10/0568(2010.01)i FI: H01M10/052; H01M10/0568; H01M4/36 E; H01M4/485; H01M4/525; H01M4/48</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M10/052; H01M4/36; H01M4/48; H01M4/485; H01M4/525; H01M10/0568</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			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										
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																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2016-539464 A (ショット アクチエンゲゼルシャフト) 15.12.2016 (2016 - 12 - 15)</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2005-506272 A (ソントル ナショナル ド ラ ルシエルシュ ションティフィーク) 03.03.2005 (2005 - 03 - 03)</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2001-345118 A (株式会社ユアサコーポレーション) 14.12.2001 (2001 - 12 - 14)</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2013/051309 A1 (トヨタ自動車株式会社) 11.04.2013 (2013 - 04 - 11)</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2020/202844 A1 (パナソニック IPマネジメント株式会社) 08.10.2020 (2020 - 10 - 08)</td> <td>1-13</td> </tr> </tbody> </table> <p><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。</p> <p>* 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 “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</p>			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 2016-539464 A (ショット アクチエンゲゼルシャフト) 15.12.2016 (2016 - 12 - 15)	1-13	A	JP 2005-506272 A (ソントル ナショナル ド ラ ルシエルシュ ションティフィーク) 03.03.2005 (2005 - 03 - 03)	1-13	A	JP 2001-345118 A (株式会社ユアサコーポレーション) 14.12.2001 (2001 - 12 - 14)	1-13	A	WO 2013/051309 A1 (トヨタ自動車株式会社) 11.04.2013 (2013 - 04 - 11)	1-13	A	WO 2020/202844 A1 (パナソニック IPマネジメント株式会社) 08.10.2020 (2020 - 10 - 08)	1-13
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 2016-539464 A (ショット アクチエンゲゼルシャフト) 15.12.2016 (2016 - 12 - 15)	1-13																		
A	JP 2005-506272 A (ソントル ナショナル ド ラ ルシエルシュ ションティフィーク) 03.03.2005 (2005 - 03 - 03)	1-13																		
A	JP 2001-345118 A (株式会社ユアサコーポレーション) 14.12.2001 (2001 - 12 - 14)	1-13																		
A	WO 2013/051309 A1 (トヨタ自動車株式会社) 11.04.2013 (2013 - 04 - 11)	1-13																		
A	WO 2020/202844 A1 (パナソニック IPマネジメント株式会社) 08.10.2020 (2020 - 10 - 08)	1-13																		
<p>国際調査を完了した日</p> <p>04.04.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>16.04.2024</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>結城 佐織 4X 3132</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3435</p>																			

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/JP2024/001913

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2016-539464	A	15.12.2016	EP	3063807	A1	
				KR	10-2016-0081951	A	

JP	2005-506272	A	03.03.2005	US	2005/0026041	A1	
				EP	1438761	A1	
				CN	1575527	A	
				KR	10-0874417	B1	

JP	2001-345118	A	14.12.2001	(ファミリーなし)			

WO	2013/051309	A1	11.04.2013	US	2014/0212772	A1	
				EP	2765645	A1	
				CN	103843191	A	

WO	2020/202844	A1	08.10.2020	US	2022/0190379	A1	
				CN	113632259	A	
