

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年3月8日(08.03.2018)



(10) 国際公開番号

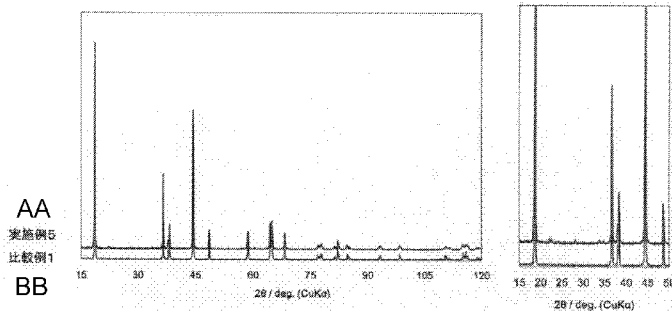
WO 2018/043190 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/029845
- (22) 国際出願日: 2017年8月22日(22.08.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-169924 2016年8月31日(31.08.2016) JP
- (71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番6-1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 青木 良憲 (AOKI Yoshinori). 齊藤 元治 (SAITOU Motoharu). 小笠原 毅 (OGASAWARA Takeshi).
- (74) 代理人: 鎌田 健司, 外 (KAMATA Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番6-1号 パナソニックIPマネジメント株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS RECHARGEABLE BATTERY, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE RECHARGEABLE BATTERY

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

[図1]



AA Example 5
BB Comparative example 1

(57) Abstract: The purpose of this invention is to provide a positive electrode active material with which it is possible to reduce DC resistance, while containing a nickel-containing lithium transition metal oxide having a high Ni content. This positive electrode active material for nonaqueous electrolyte rechargeable battery contains a Ni-containing lithium transition metal oxide (Ni ≥ 80 mol%) having a layered structure, and lithium borate, and the Ni-containing lithium transition metal oxide is made up of secondary particles obtained by aggregating primary particles. The lithium borate is adhered to the surface of the primary particles, and the ratio b of lithium borate with respect to the total molar quantity of metal elements aside from lithium in the Ni-containing lithium transition metal oxide falls within the range of 0 mol% < b ≤ 0.5 mol% when converted to elemental boron, and the void ratio h in the secondary particles is within the range of 2% < h < 6%.



WO 2018/043190 A1

ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本発明は、Ni含有量の高いニッケル含有リチウム遷移金属酸化物を含有していながら、直流抵抗値を低減させることが可能な非水電解質二次電池用正極活物質を提供することを目的とする。本発明の非水電解質二次電池用正極活物質は、層状構造を有するNi含有リチウム遷移金属酸化物（Ni \geq 80 mol%）と、ホウ酸リチウムとを含み、前記Ni含有リチウム遷移金属酸化物は一次粒子が凝集した二次粒子から構成される。前記ホウ酸リチウムは前記一次粒子表面に付着しており、前記Ni含有リチウム遷移金属酸化物中のリチウムを除く金属元素の総モル量に対するホウ酸リチウムの割合 b は、ホウ素元素換算で、 $0 \text{ mol}\% < b \leq 0.5 \text{ mol}\%$ の範囲であり、前記二次粒子中の空隙率 h は、 $2\% < h < 6\%$ の範囲である。

明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池用正極活物質及び非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、非水電解質二次電池用正極活物質及び非水電解質二次電池に関する。

背景技術

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

[0003] 特許文献1には、ニッケル酸リチウムの合成時、焼成材料に焼成助剤を添加することより、ニッケル酸リチウムが所望の結晶成長を得るために必要な焼成温度より低温で結晶成長が促され、構造安定性に寄与する元素の結晶内への置換が促進されること、また、合成時の結晶の歪みや酸素欠損が抑制され、サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を提供できることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2011/111377号

発明の概要

[0005] ところで、ニッケル含有リチウム遷移金属酸化物を正極活物質として使用する場合、ニッケル含有量の増加に伴い、充放電容量は増加するものの、直流抵抗値が高くなっていくという問題がある。特に低SOC領域（例えばSOC30%以下）の直流抵抗値が高くなる場合がある。

[0006] そこで、本開示は、Ni含有量の高いニッケル含有リチウム遷移金属酸化

物を含有していながら、直流抵抗値を低減させることが可能な非水電解質二次電池用正極活物質を提供することを目的とする。

[0007] 本開示の一態様である非水電解質二次電池用正極活物質は、層状構造を有するNi含有リチウム遷移金属酸化物 ($Ni \geq 80 \text{ mol} \%$) と、ホウ酸リチウムとを含み、前記Ni含有リチウム遷移金属酸化物は一次粒子が凝集した二次粒子から構成される。前記ホウ酸リチウムは前記一次粒子表面に付着しており、前記Ni含有リチウム遷移金属酸化物中のリチウムを除く金属元素の総モル量に対するホウ酸リチウムの割合 b は、ホウ素元素換算で、 $0 \text{ mol} \% < b \leq 0.5 \text{ mol} \%$ の範囲であり、前記二次粒子中の空隙率 h は、 $2 \% < h < 6 \%$ の範囲であることを特徴とする。

[0008] 本開示の一態様である非水電解質二次電池用正極活物質によれば、Ni含有量の高いニッケル含有リチウム遷移金属酸化物を含有していながら、直流抵抗値を低減させることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、実施例5及び比較例1の正極活物質のX線回折パターンと、 $15 - 50^\circ$ の拡大X線回折パターンを示す図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本開示の一態様である非水電解質二次電池用正極活物質は、層状構造を有する、Ni含有リチウム遷移金属酸化物 ($Ni \geq 80 \text{ mol} \%$) と、ホウ酸リチウムとを含み、前記Ni含有リチウム遷移金属酸化物は一次粒子が凝集した二次粒子から構成され、前記ホウ酸リチウムは前記一次粒子表面に付着しており、前記Ni含有リチウム遷移金属酸化物中のリチウムを除く金属元素の総モル量に対するホウ酸リチウムの割合 b は、ホウ素元素換算で、 $0 \text{ mol} \% < b \leq 0.5 \text{ mol} \%$ の範囲であり、前記二次粒子中の空隙率 h は、 $2 \% < h < 6 \%$ の範囲である。そして、上記構成を備えることにより、直流抵抗値の低減が可能となる。このメカニズムは十分に明らかになっていないが、以下のことが考えられる。

[0011] 既述したように、Ni含有リチウム遷移金属酸化物は、ニッケル含有量の

増加に伴い、直流抵抗値が高くなる。これは、Ni含有量が高くなると、充放電に伴う結晶構造変化や結晶格子の伸縮による粒子破壊等に起因して、リチウムイオンの拡散性が低下するためであると考えられる。ここで、Ni含有リチウム遷移金属酸化物の一次粒子表面にホウ酸リチウムを所定量付着させることで、上記粒子破壊等が抑制され、リチウムイオンの拡散性の低下が抑制されると考えられる。但し、Ni含有リチウム遷移金属酸化物の二次粒子の空隙率 h が2%以下であると、二次粒子内への電解液の浸透性の低下に伴う、リチウムイオンの拡散性が低下し、6%以上であると、二次粒子を構成する一次粒子間の接触性低下に伴う導電性が低下すると考えられる。そのため、Ni含有リチウム遷移金属酸化物（Ni \geq 80mol%）に対して上記ホウ酸リチウムの添加効果が仮に発揮されているとしても、二次粒子の空隙率が2%以下または6%以上であると、結果として直流抵抗値が低減されるまでには至らないと考えられる。したがって、本開示の一態様である非水電解質二次電池用正極活物質のように、一次粒子表面に所定量のホウ酸リチウムを付着させること、二次粒子中の空隙率 h を $2\% < h < 6\%$ とすることの両方を満たすことにより初めて、Ni含有量の高いNi含有リチウム遷移金属酸化物を含む正極活物質においても、直流抵抗値を低減させることが可能となる。

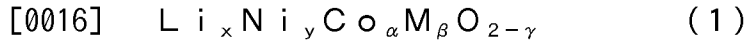
[0012] 以下、本開示の一態様である非水電解質二次電池用正極活物質の各材料について詳述する。

[0013] 非水電解質二次電池用正極活物質は、層状構造を有する、Ni含有リチウム遷移金属酸化物（Ni \geq 80mol%）を含む。Ni含有リチウム遷移金属酸化物（Ni \geq 80mol%）とは、当該遷移金属酸化物中のリチウムを除く金属元素の総モル量に対してNiの割合が80モル%以上であるものを意味している。以下、Ni含有リチウム遷移金属酸化物（Ni \geq 80mol%）を高Ni含有リチウム遷移金属酸化物と称する場合がある。

[0014] 高Ni含有リチウム遷移金属酸化物の層状構造は、例えば、空間群R-3mに属する層状構造、空間群C2/mに属する層状構造等が挙げられる。こ

れらの中では、結晶構造の安定性、高容量化等の点で、空間群R-3mに属する層状構造であることが好ましい。

[0015] 高Ni含有リチウム遷移金属酸化物は、上記の通りNiの割合が80モル%以上であれば特に制限されるものではないが、例えば、以下の組成式で表されるNi含有リチウム遷移金属酸化物であることが好ましい。



式中、 x 、 y 、 α 、 β 、及び γ はそれぞれ、 $0.95 < x < 1.05$ 、 $0.80 \leq y < 1$ 、 $0 < \alpha < 0.15$ 、 $0 < \beta < 0.05$ 、 $y + \alpha + \beta = 1$ 、及び $0 \leq \gamma < 0.05$ を満たす。また、式中Mは、結晶構造内に存在するNi、Co以外の添加金属元素であり、例えば、Al、Mg、Si、Ge、Sn、Mo、Ti、W、Nb、Zr、Cr、MnおよびFeから選ばれる1種以上の元素等が挙げられる。なお、組成式(1)においては、Ni、Co及びMの総量を1モルとして、即ち、 $y + \alpha + \beta = 1$ として、各元素のモル存在比を示している。

[0017] 組成式(1)の x は、Ni、Co及びMの総量に対するリチウム(Li)の含有量(モル比)を示す。非水電解質二次電池の充放電容量を向上することができる点で、リチウムの含有量は、 $0.95 < x < 1.05$ の範囲であることが好ましく、 $0.98 < x \leq 1$ の範囲であることがより好ましい。

[0018] 組成式(1)の y は、Ni、Co及びMの総量に対するニッケル(Ni)の含有量(モル比)を示す。非水電解質二次電池の充放電容量を向上することができる点で、ニッケルの含有量は、 $0.80 \leq y < 1$ の範囲であることが好ましく、 $0.85 < y < 1$ であることがより好ましい。

[0019] 組成式(1)の α は、Ni、Co及びMの総量に対するコバルト(Co)の含有量(モル比)を示す。コバルトの含有量を $0 < \alpha$ の範囲とすることで、非水電解質二次電池の耐久性を向上することができる。また、コバルトの含有量を $\alpha < 0.15$ の範囲とすることで、非水電解質二次電池の充放電容量を向上させることができる。より好ましいコバルトの含有量は $0.03 < \alpha < 0.12$ の範囲である。

- [0020] 組成式(1)の β は、Ni、Co及びMの総量に対するMの含有量(モル比)を示す。
- [0021] Mの含有量を $0 < \beta$ の範囲とすることで、非水電解質二次電池の耐久性を向上することができる。また、Mの含有量を $\beta < 0.05$ の範囲とすることで、非水電解質二次電池の充放電容量を向上させることができる。より好ましいMの含有量は $0.005 < \beta < 0.05$ の範囲である。
- [0022] 組成式(1)の「 $2 - \gamma$ 」は、Ni、Co及びMの総量に対する酸素原子(O)の含有量(モル比)を示す。ここで γ は酸素欠損量を示し、 γ の値が増加すると、それに応じて2価のNiの量が増加して、層状構造が岩塩型構造となるいわゆる「岩塩化」が生じ、充放電容量が低下すると考えられる。このため、充放電容量の向上の点で、岩塩化の促進因子である γ を $0 \leq \gamma < 0.05$ の範囲とすることが好ましい。
- [0023] なお、Ni含有リチウム遷移金属酸化物は、本開示の目的を損なわない範囲でLi、Ni、Co、M以外の金属元素を含有していてもよい。
- [0024] 非水電解質二次電池用正極活物質は、高Ni含有リチウム遷移金属酸化物の一次粒子表面に付着したホウ酸リチウムを含む。高Ni含有リチウム遷移金属酸化物中のリチウムを除く金属元素の総モル量に対するホウ酸リチウムの割合 b は、ホウ素元素換算で、 $0 \text{ mol} \% < b \leq 0.5 \text{ mol} \%$ 範囲であり、好ましくは $0.3 \text{ mol} \% \leq b \leq 0.5 \text{ mol} \%$ の範囲である。既述したように、一次粒子表面にホウ酸リチウムを付着させることにより、リチウムイオン伝導性が向上し、直流抵抗の低減が可能となる。一方、ホウ酸リチウムの固着量が多すぎると、すなわち、 b が $0.5 \text{ mol} \%$ 超であると、例えば、電池容量の低下につながる場合がある。
- [0025] ホウ酸リチウムは、例えば、 Li_3BO_3 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 LiBO_2 などが挙げられる、これらのうちでは、一次粒子への付着性、リチウムイオンの拡散性等の点で、 Li_3BO_3 が好ましい。
- [0026] 正極活物質を構成する元素の含有量は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)や電子線マイクロアナライザー(EPMA)、エネルギー

ギー分散型X線分析装置（EDX）等により測定することができる。

[0027] [空隙率と1次粒子径]

高Ni含有リチウム遷移金属酸化物の二次粒子の空隙率 h は、 $2\% < h < 6\%$ の範囲であることが好ましく、 $4.3 < h < 5.8$ の範囲であることがより好ましい。既述したように、空隙率が2%以下の場合、二次粒子内への電解液の浸透性が悪く、リチウムの拡散が低下する場合があります、6%以上の場合、1次粒子間の接触性の問題から電子伝導性が低下する場合があります。いずれにしても、空隙率が上記範囲を満たし、上記所定量のホウ酸リチウムを1次粒子表面に付着させることで、直流抵抗値の低減が可能となる。

[0028] 高Ni含有リチウム遷移金属酸化物の一次粒子径 R は、 $400\text{ nm} < R < 1300\text{ nm}$ の範囲であることが好ましい。一次粒子径 R が 400 nm 以下であると、表面積が大きくなり、電解液との反応性が高くなるため、電解液の分解生成物が堆積し易く、直流抵抗値の上昇に影響を与える場合がある。1次粒子径が 1300 nm 以上となると、表面積が小さくなり、リチウムイオンの脱挿入面積が小さくなるため、直流抵抗値に影響を与える場合がある。

[0029] 空隙率と一次粒子径の測定方法は以下の通りである。高Ni含有リチウム遷移金属酸化物と熱硬化性樹脂とを混合し、樹脂を硬化して高Ni含有リチウム遷移金属酸化物を樹脂中に埋め込み、機械研磨などを併用して粗断面を作製後、クロスセクションポリッシャー（CP）法による仕上げ断面加工し、研磨面をSIM（Scanning Ion Microscopy）で倍率1千～1万倍の条件で観察する。得られた画像から、Image-Plusの解析ソフトを用いて、高Ni含有リチウム遷移金属酸化物の1次粒子径の測定と空隙率を計算する。具体的には、二次粒子の空孔部分の色と二次粒子の空孔部分以外の部分の色とを、白色と黒色又は黒色と白色の部分に分割し、それぞれの面積を求め、その面積の比から空隙率を求める。

[0030] [圧縮破壊強度]

高Ni含有リチウム遷移金属酸化物の二次粒子の圧縮破壊強度 K は 50 M

$P a < K < 150 MP a$ の範囲であることが好ましく、 $70 MP a < K < 120 MP a$ の範囲であることがより好ましい。圧縮破壊強度 K が $50 MP a$ 以下であると、充放電サイクルに伴い二次粒子が崩壊し、サイクル特性が低下する場合があります、 $150 MP a$ 以上であると、充填性が低下し電池の体積容量密度の低下につながる場合がある。

[0031] 圧縮破壊強度は、微小圧縮試験機（株式会社島津製作所製 「MCT-W201」）を用いて、下記測定条件にて測定することにより得られる。具体的には、サンプル粒子1個に対し、下記負荷速度で荷重をかけたときのサンプル粒子の変形量と荷重とを測定する。そして、サンプル粒子が変形してその破壊点（急激に変位が増加を始める点）に達したときの荷重（N）と、変形前のサンプル粒子の粒子径（CCDカメラにより測長された粒子径）とを、次式（1）に代入することにより圧縮破壊強度を算出する。

$$\text{圧縮破壊強度 (MPa)} = 2.8 \times \text{荷重 (N)} / \{ \pi \times (\text{粒子径 (mm)})^2 \} \quad (1)$$

<圧縮強度の測定条件>

試験温度：常温（25℃）

上部加圧圧子：直径50μmの平面圧子（材質：ダイヤモンド）

下部加圧板：SKS平板

測定モード：圧縮試験

試験荷重：最小10mN、最大50mN

負荷速度：最小0.178mN/秒、最小0.221mN/秒

変位フルスケール：10μm

[X線回折パターン]

高Ni含有リチウム遷移金属酸化物のX線回折パターンは、粉末X線回折装置（株式会社リガク製、商品名「RINT-TTR」、線源Cu-Kα）を用いて、以下の条件による粉末X線回折法に基づく解析によって得られる。

測定範囲；15－120°

スキャン速度； $4^{\circ} / \text{min}$

リートベルト解析；PDXL 2（株式会社リガク）を使用。

解析範囲； $30 - 120^{\circ}$

バックグラウンド；B-スプライン

プロファイル関数；分割型擬Voigt関数

束縛条件； $L_i(3a) + N_i(3a) = 1$

$$N_i(3a) + N_i(3b) = y$$

ICSD No.；98-009-4814

高Ni含有リチウム遷移金属酸化物は、上記X線回折によって得られたX線回折パターンにおける(104)面の回折ピークの半値幅からシェラーの式(Scherrer equation)により算出される結晶子サイズsが、 $300 \text{ \AA} \leq s \leq 700 \text{ \AA}$ であることが好ましい。シェラーの式は、下式(2)で表される。

$$[0032] \quad D = K\lambda / B \cos \theta \quad (2)$$

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

[0033] 高Ni含有リチウム遷移金属酸化物の結晶子サイズsが 300 \AA より小さいと、結晶性が低下して、耐久性が低下する場合がある。また、高Ni含有リチウム遷移金属酸化物の結晶子サイズsが 700 \AA を越えると、レート特性が低下する場合がある。

[0034] また、高Ni含有リチウム遷移金属酸化物は、上記X線回折によって得られたX線回折パターンのリートベルト解析結果から得られた結晶構造中の3aサイト(リチウムサイト)に存在する遷移金属量mが、遷移金属の総モル量に対して $0 \text{ mol} \leq m < 2 \text{ mol} \%$ の範囲に含まれることが好ましい。結晶構造中の3aサイト(リチウムサイト)に存在する遷移金属量mが $2 \text{ mol} \%$ を超えると、結晶構造の歪みが生じリチウムイオンの拡散性を低下させ、電池特性の低下を招く場合がある。

[0035] また、高Ni含有リチウム遷移金属酸化物は、上記X線回折によって得られたX線回折パターンの解析結果によって得られた結晶構造のa軸長を示す格子定数aが $2.867 \text{ \AA} < a < 2.873 \text{ \AA}$ の範囲であり、c軸長を示す格子定数cが $14.17 \text{ \AA} < c < 14.19 \text{ \AA}$ の範囲であることが好ましい。格子定数aが 2.867 \AA 以下であると原子間距離が狭く不安定な構造になり、サイクル特性が低下する場合があります、 2.873 \AA 以上であると負荷特性が低下する場合があります。また、格子定数cが 14.17 \AA 以下であると原子間距離が狭く不安定な構造になり、サイクル特性が低下する場合があります、 14.19 \AA 以上であると構造内のリチウム量が少なく、放電容量の低下につながる場合があります。

[0036] 以下に、本実施形態の正極活物質の製造方法の一例について説明する。

[0037] 例えば、Li含有化合物(Li原料)、Niを含む金属含有化合物(Niを含む金属原料)、及びB含有化合物(B原料)を、目的とするNi含有リチウム遷移金属酸化物に基づく混合比率で混合し、当該混合物を焼成することにより、合成する方法が挙げられる。

[0038] Li原料とNiを含む金属原料とによりNi含有リチウム遷移金属酸化物を合成した後、ホウ酸リチウムを添加する方法も考えられるが、当該方法では、二次粒子の空隙率や一次粒子径等を上記範囲とすることが困難となる。したがって、Ni含有リチウム遷移金属酸化物の合成段階でB原料を添加する方法の方が、二次粒子の空隙率、一次粒子径等を上記範囲とする点で好ましい。

[0039] Li原料は、Liを除く金属に対するLiのモル比Lが、 $1.03 < L < 1.18$ の範囲となるように添加されることが好ましい。より好ましくは、 $1.04 \leq L \leq 1.15$ である。Liのモル比Lが 1.03 以下又は 1.18 以上である場合、二次粒子の空隙率や一次粒子径が上記範囲を満たさない場合がある。

[0040] 原料混合物の焼成方法は、2段階焼成が好ましい。1段階目の焼成では、主にNi含有リチウム遷移金属酸化物の合成においてホウ素を固溶させる温

度に設定されることが好ましく、650℃～730℃の範囲である。また、2段階目の焼成では、主に固溶したホウ素をNi含有リチウム遷移金属酸化物の一次粒子表面に析出させる温度に設定されることが好ましく、750℃～850℃の範囲である。焼成時間は、3～20時間である。原料混合物の焼成は、酸素気流中で行うことが好ましい。

[0041] 上記合成条件を満たすことで、二次粒子の空隙率、一次粒子径等を上記範囲とすることができ、ひいては、圧縮破壊強度や結晶子サイズ等のその他のパラメータも目的とする範囲に制御することができる。

[0042] 上記合成条件により生成される正極活物質は、上記の2段階目の焼成において、固溶したホウ素をNi含有リチウム遷移金属酸化物の一次粒子表面に析出させる際、一部はNi含有リチウム遷移金属酸化物に固溶したまま残ることがある。

[0043] 正極活物質の総量に対する、ホウ酸リチウムを備える高Ni含有リチウム遷移金属酸化物の割合は、好ましくは90質量%以上であり、より好ましくは99質量%以上である。

[0044] また、本実施形態の非水電解質二次電池用正極活物質は、ホウ酸リチウムを備える高Ni含有リチウム遷移金属酸化物以外に、その他のリチウム遷移金属酸化物を含んでいても良い。その他のリチウム遷移金属酸化物としては、例えば、Ni含有率が0モル%～80モル%未満のリチウム遷移金属酸化物、当該リチウム遷移金属酸化物にホウ素が含まれたホウ素含有酸化物等が挙げられる。

[0045] 以下に、本実施形態の非水電解質二次電池用正極活物質を適用した非水電解質二次電池について説明する。

[0046] 実施形態の一例である非水電解質二次電池は、正極と、負極と、非水電解質とを備える。正極と負極との間には、セパレータを設けることが好適である。具体的には、正極及び負極がセパレータを介して巻回されてなる巻回型の電極体と、非水電解質とが外装体に収容された構造を有する。或いは、巻回型の電極体の代わりに、正極及び負極がセパレータを介して積層されてな

る積層型の電極体など、他の形態の電極体が適用されてもよい。また、非水電解質二次電池の形態としては、特に限定されず、円筒型、角型、コイン型、ボタン型、ラミネート型などが例示できる。

[0047] [正極]

正極は、例えば金属箔等の正極集電体と、正極集電体上に形成された正極活物質層とで構成される。正極集電体には、アルミニウムなどの正極の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。

[0048] 正極活物質層は、前述した非水電解質二次電池用正極活物質を含む。当該正極活物質の説明は既述の通りであり説明を省略する。また、正極活物質層は、正極活物質の他に、導電材及び結着剤を含むことが好適である。

[0049] 導電材としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛等の炭素材料が例示できる。これらは、1種類を使用してもよく、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。導電材の含有率は、正極活物質層の総質量に対して0.1～30質量%が好ましく、0.1～20質量%がより好ましく、0.1～10質量%が特に好ましい。

[0050] 結着剤は、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアセテート、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、又はこれらの2種以上の混合物等が用いられる。結着剤は、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリエチレンオキシド（PEO）等の増粘剤と併用されてもよい。これらは、1種類を使用してもよく、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。結着剤の含有率は、正極活物質層の総質量に対して0.1～30質量%が好ましく、0.1～20質量%がより好ましく、0.1～10質量%が特に好ましい。

[0051] [負極]

負極は、例えば金属箔等の負極集電体と、負極集電体の表面に形成された負極活物質層とを備える。負極集電体には、アルミニウムや銅などの負極の

電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。負極活物質層は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極活物質の他に、結着剤を含むことが好適である。また、必要により導電材を含んでいてもよい。

[0052] 負極活物質としては、天然黒鉛、人造黒鉛、リチウム、珪素、炭素、錫、ゲルマニウム、アルミニウム、鉛、インジウム、ガリウム、リチウム合金、予めリチウムを吸蔵させた炭素、珪素、及びこれらの合金並びに混合物等を用いることができる。結着剤としては、正極の場合と同様に P T F E 等を用いることもできるが、スチレン-ブタジエン共重合体 (S B R) 又はこの変性体等を用いることが好ましい。結着剤は、CMC等の増粘剤と併用されてもよい。

[0053] [非水電解質]

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

[0054] エステル類の例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状炭酸エステル、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン等のカルボン酸エステル類などが挙げられる。

[0055] エーテル類の例としては、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、1, 3-ジオキサソラン、1, 4-ジオキサソラン、1, 3, 5-トリオキサソラン、フラン、2-メチルフラン、1

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

[0056] 非水溶媒は、上記各種溶媒の水素をフッ素等のハロゲン原子で置換したハロゲン置換体を含有することが好適である。特に、フッ素化環状炭酸エステル、フッ素化鎖状炭酸エステルが好ましく、両者を混合して用いることがより好ましい。これにより、負極はもとより正極においても良好な保護被膜が形成されてサイクル特性が向上する。フッ素化環状炭酸エステルの好適な例としては、4-フルオロエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロエチレンカーボネート、4,4,5-トリフルオロエチレンカーボネート、4,4,5,5-テトラフルオロエチレンカーボネート等が挙げられる。フッ素化鎖状エステルの好適な例としては、2,2,2-トリフルオロ酢酸エチル、3,3,3-トリフルオロプロピオン酸メチル、ペンタフルオロプロピオン酸メチル等が挙げられる。

[0057] 電解質塩は、リチウム塩であることが好ましい。リチウム塩の例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_l\text{F}_{2l+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (l, m は1以上の整数)、 $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2)$ (p, q, r は1以上の整数)、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (

ビス（オキサレート）ホウ酸リチウム（ LiBOB ）、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2]$ 、 $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2]$ 、 $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2]$ 、 LiPO_2F_2 等が挙げられる。これらのリチウム塩は、1種類を使用してもよく、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0058] [セパレータ]

セパレータには、例えば、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔性シートが用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータの材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂、セルロースなどが好適である。セパレータは、セルロース繊維層及びオレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂繊維層を有する積層体であってもよい。

実施例

[0059] 以下、実施例により本開示をさらに説明するが、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。

[0060] <実施例1>

[正極活物質（高Ni含有リチウム遷移金属酸化物）の調製]

$\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ の組成式で表されるニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を共沈により得た後、 500°C で熱処理して複合酸化物を調製した。次に、 LiOH 、当該複合酸化物及び H_3BO_3 を、 Li 、遷移金属（ Ni 、 Co 及び Al ）の合計量及びBのモル比が $1.04 : 1 : 0.01$ となる量で混合した。その後、当該混合物を酸素気流中 670°C で1時間焼成し、 760°C で3時間焼成する二段階焼成を行った後、水洗により不純物を除去した。ICP発光分光分析装置（Thermo Fisher Scientific社製、商品名「iCAP6300」）を用いて、上記得られた高Ni含有リチウム遷移金属酸化物の組成を測定した。その結果、組成式 $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ にホウ酸リチウムが $0.1\text{mol}\%$ 付着した高Ni含有リチウム遷移金属酸化物が得られたことを確認した。これを実施例1の正極活物質とした。

[0061] [正極の作製]

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

[0062] [非水電解質の調製]

エチレンカーボネート（EC）と、メチルエチルカーボネート（MEC）と、ジメチルカーボネート（DMC）とを、3：3：4の体積比で混合した。当該混合溶媒に対して、六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を1.2モル／リットルの濃度となるように溶解させて、非水電解質を調製した。

[0063] [試験セルの作製]

上記正極と、リチウム金属箔からなる負極とを、セパレータを介して互いに対向するように積層し、巻回して、巻回電極体を作製した。次いで、巻回電極体及び上記非水電解質をアルミニウム製の外装体に挿入し、非水電解質二次電池（試験セルA1）を作製した。

[0064] <実施例2>

正極活物質の調製において、LiOH、上記複合酸化物及びH₃BO₃を、Li、遷移金属（Ni、Co及びAl）の合計量及びBのモル比が1.1：1：0.03となる量で混合したこと以外は、実施例1と同様にして、組成式Li_{0.96}Ni_{0.88}Co_{0.09}Al_{0.03}O₂にホウ酸リチウムが0.3mol%付着した高Ni含有リチウム遷移金属酸化物を得た。これを実施例2の正極活物質として、実施例1と同様に非水電解質二次電池（試験セルA2）を作製した。

[0065] <実施例3>

正極活物質の調製において、LiOH、上記複合酸化物及びH₃BO₃を、Li、遷移金属（Ni、Co及びAl）の合計量及びBのモル比が1.15

: 1 : 0.03となる量で混合したこと以外は、実施例1と同様にして、組成式 $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ にホウ酸リチウムが0.3mol%付着した高Ni含有リチウム遷移金属酸化物を得た。これを実施例3の正極活物質として、実施例1と同様に非水電解質二次電池（試験セルA3）を作製した。

[0066] <実施例4>

正極活物質の調製において、 LiOH 、上記複合酸化物及び H_3BO_3 を、 Li 、遷移金属（ Ni 、 Co 及び Al ）の合計量及びBのモル比が1.1 : 1 : 0.05となる量で混合したこと以外は、実施例1と同様にして、組成式 $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ にホウ酸リチウムが0.5mol%付着した高Ni含有リチウム遷移金属酸化物を得た。これを実施例4の正極活物質として、実施例1と同様に非水電解質二次電池（試験セルA4）を作製した。

[0067] <実施例5>

正極活物質の調製において、 LiOH 、上記複合酸化物及び H_3BO_3 を、 Li 、遷移金属（ Ni 、 Co 及び Al ）の合計量及びBのモル比が1.15 : 1 : 0.05となる量で混合したこと以外は、実施例1と同様にして、組成式 $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ にホウ酸リチウムが0.5mol%付着した高Ni含有リチウム遷移金属酸化物を得た。これを実施例5の正極活物質として、実施例1と同様に非水電解質二次電池（試験セルA5）を作製した。

[0068] <比較例1>

正極活物質の調製において、 H_3BO_3 を使用せず、 LiOH 及び上記複合酸化物を、 Li 及び遷移金属（ Ni 、 Co 及び Al ）の合計量が1.03 : 1となる量で混合したこと以外は、実施例1と同様にして、組成式 $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表される高Ni含有リチウム遷移金属酸化物を得た。これを比較例1の正極活物質として、非水電解質二次電池（試験セルB1）を作製した。

[0069] <比較例 2>

正極活物質の調製において、 H_3BO_3 を使用せず、 $LiOH$ 及び上記複合酸化物を、 Li 及び遷移金属(Ni 、 Co 及び Al)の合計量が1.1:1となる量で混合したこと以外は、実施例1と同様にして、組成式 $Li_{0.98}Ni_{0.88}Co_{0.09}Al_{0.03}O_2$ で表される高 Ni 含有リチウム遷移金属酸化物を得た。これを比較例2の正極活物質として、非水電解質二次電池(試験セルB2)を作製した。

[0070] <比較例 3>

正極活物質の調製において、 $LiOH$ 、上記複合酸化物及び H_3BO_3 を、 Li 、遷移金属(Ni 、 Co 及び Al)の合計量及びBのモル比が1.03:1:0.05となる量で混合したこと以外は、実施例1と同様にして、組成式 $Li_{0.84}Ni_{0.88}Co_{0.09}Al_{0.03}O_2$ にホウ酸リチウムが0.5mol%付着した高 Ni 含有リチウム遷移金属酸化物を得た。これを比較例3の正極活物質として、非水電解質二次電池(試験セルB3)を作製した。

[0071] 図1に、実施例5及び比較例1の正極活物質のX線回折パターンと、 $15-50^\circ$ の拡大X線回折パターンを示す。実施例5及び比較例1ともに、層状構造を示す回折線が確認された。

[0072] H_3BO_3 を混合して合成した実施例5では、層状構造の回折線に加え、 $20-35^\circ$ にホウ酸リチウムによる回折線が確認された。また、不図示であるが、その他の実施例及び比較例も同様であった。

[0073] [直流抵抗値の測定]

上記で作製した電池容量30mAh程度の試験セルA1~A5(実施例1~5)及び試験セルB1~B3(比較例1~3)をそれぞれ用いて、 $25^\circ C$ の温度条件下、所定のSOC状態になるまで電流値3mAで定電流充電を行い、次いで、電流値が0.3mAになるまで定電圧充電を行った。その後、2時間の休止後、6mAで15秒間電流を流し、その時の電圧変化を ΔV とした。その ΔV の値を電流値で割り直流抵抗値を求めた。

[0074] 表1に、各実施例及び比較例のホウ酸リチウムの含有量(ホウ素元素換算

）、二次粒子の空隙率、及び各SOC状態での直流抵抗値の結果をまとめた。二次粒子の空隙率の測定方法は前述した通りである。

[0075] [表1]

	ホウ酸 リチウム量	二次粒子 の空隙率	SOC10% の直流抵抗値	SOC50%の 直流抵抗値
	mol%	%	Ω	Ω
比較例1	0	1.7	0.0192	0.0041
比較例2	0	1.5	0.0185	0.0072
比較例3	0.5	6.7	0.0223	0.0050
実施例1	0.1	2.5	0.0160	0.0039
実施例2	0.3	5.6	0.0139	0.0034
実施例3	0.3	5.1	0.0107	0.0029
実施例4	0.5	5.8	0.0111	0.0042
実施例5	0.5	4.3	0.0116	0.0032

[0076] 実施例1～5は、比較例1～3と比較して、直流抵抗値が低い値となった。この結果から、高Ni含有リチウム遷移金属酸化物の一次粒子の表面に所定量のホウ酸リチウムを付着させ、二次粒子の空隙率 h を $2\% < h < 6\%$ の範囲とすることで、直流抵抗値を低減させることが可能であると言える。

[0077] 実施例1～5の中では、実施例3～5が、実施例1～2と比較して、直流抵抗値をより低減させることができた。したがって、リチウムニッケル複合酸化物のリチウムを除く金属元素の総モル量に対するホウ酸リチウムの割合 b は、ホウ素元素換算で $0.3\text{mol}\% \leq b \leq 0.5\text{mol}\%$ の範囲であり、二次粒子の空隙率 h は、 $4.3\% \leq h \leq 5.8\%$ の範囲がより好ましい。

[0078] 表2に、各実施例及び比較例の1次粒子径、圧縮破壊強度、結晶子サイズ、3aサイトの遷移金属量、格子定数の測定値をまとめた。各測定値の測定方法は既述の通りである。

[0079]

[表2]

	一次粒子径	圧縮破壊 強度	結晶子 サイズ	3 aサイトの 遷移金属量	格子定数 a	格子定数 c
	nm	MPa	Å	mol%	Å	Å
比較例1	500-1200	114	531	1.0	2.871	14.185
比較例2	500-1300	-	580	0.3	2.871	14.182
比較例3	100-400	68.8	374	5.4	2.875	14.199
実施例1	500-1200	76.4	510	1.1	2.871	14.181
実施例2	500-1200	64.5	577	1.1	2.8706	14.185
実施例3	500-1300	55.9	570	0.7	2.8704	14.176
実施例4	400-1000	80.5	465	2.5	2.8715	14.191
実施例5	500-1200	78.4	542	1.8	2.8702	14.184

[0080] 試験セルA1～A5（実施例1～5）及び試験セルB1～B3（比較例1～3）を、25℃の温度条件下、電圧が4.3Vになるまで電流値6mAで定電流充電を行い、次いで、電流値が1.5mAになるまで4.3Vで定電圧充電を行い、その後、電圧が2.5Vになるまで6mAで定電流放電を行った結果、試験セルA4（実施例4）の充放電容量は、他の試験セルと比較して、若干低下し、また、試験セルB3（比較例3）の放電容量は、他の試験セルと比較して大きく低下した。これは、結晶構造中の3aサイト（リチウムサイト）に存在する遷移金属量mが遷移金属の総モル量に対して2mol%以上となっているため、結晶構造の歪みが生じ、リチウムイオンの拡散性の低下したため、充放電容量が低下したと考えられる。

請求の範囲

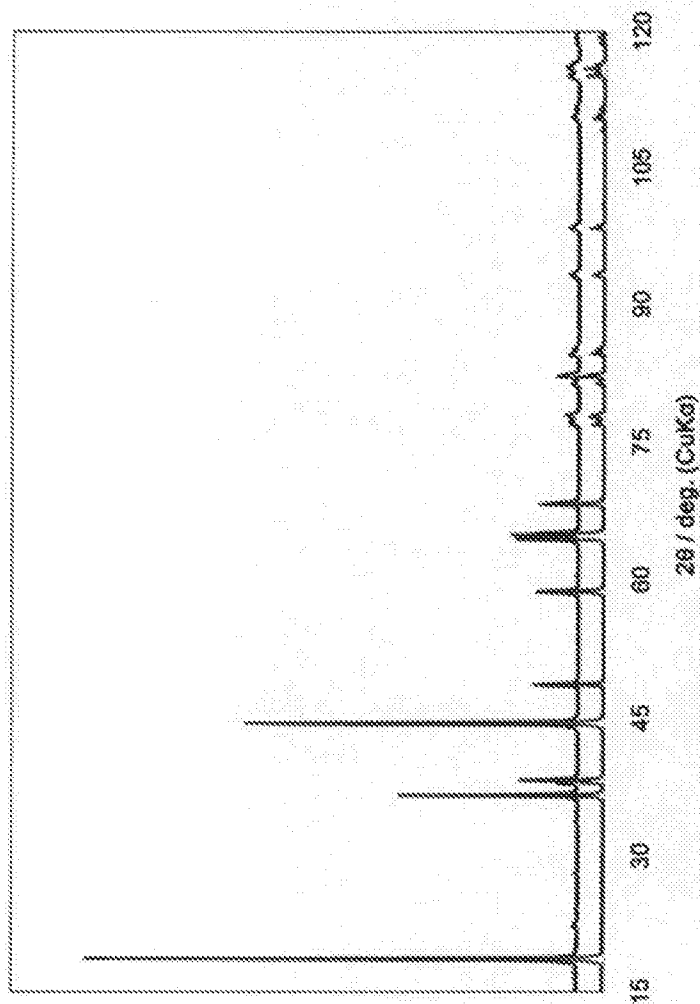
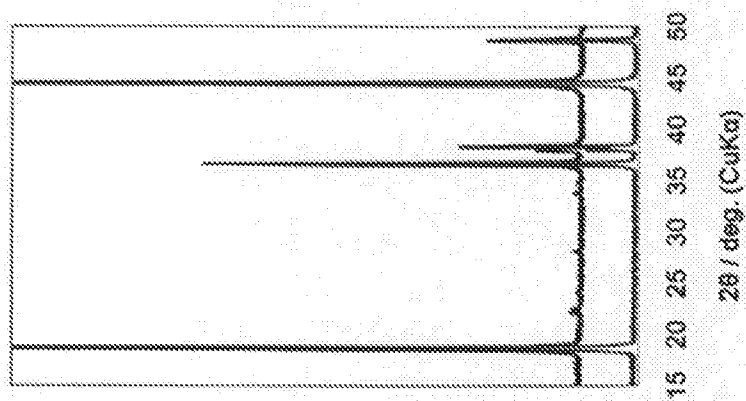
- [請求項1] 層状構造を有するNi含有リチウム遷移金属酸化物 ($Ni \geq 80 \text{ mol} \%$) と、ホウ酸リチウムとを含み、
前記Ni含有リチウム遷移金属酸化物は一次粒子が凝集した二次粒子から構成され、
前記ホウ酸リチウムは前記一次粒子表面に付着しており、前記Ni含有リチウム遷移金属酸化物中のリチウムを除く金属元素の総モル量に対するホウ酸リチウムの割合 b は、ホウ素元素換算で、 $0 \text{ mol} \% < b \leq 0.5 \text{ mol} \%$ の範囲であり、
前記二次粒子中の空隙率 h は、 $2 \% < h < 6 \%$ の範囲である、非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項2] 前記一次粒子の径 R は、 $400 \text{ nm} < R < 1300 \text{ nm}$ の範囲である、請求項1に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項3] 前記二次粒子の圧縮破壊強度 K は、 $50 \text{ MPa} < K < 150 \text{ MPa}$ の範囲である、請求項1又は2に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項4] 前記Ni含有リチウム遷移金属酸化物は、X線回折により得られたX線回折パターンの(104)面の回折ピークの半値幅からシェラーの式により算出された結晶子サイズ s が、 $300 \text{ \AA} \leq s \leq 700 \text{ \AA}$ の範囲である、請求項1～3のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項5] 前記Ni含有リチウム遷移金属酸化物は、X線回折により得られたX線回折パターンのリートベルト解析結果から得られた結晶構造中の3aサイトに存在する遷移金属量 m が、遷移金属の総モル量に対して、 $0 \text{ mol} \% \leq m < 2 \text{ mol} \%$ の範囲である、請求項1～4のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項6] 前記Ni含有リチウム遷移金属酸化物は、X線回折により得られたX線回折パターンの解析結果から得られた結晶構造のa軸長を示す格

子定数 a 及び c 軸長を示す格子定数 c が、 $2.867 \text{ \AA} < a < 2.873 \text{ \AA}$ 、 $14.17 \text{ \AA} < c < 14.19 \text{ \AA}$ の範囲である、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項7] 前記 Ni 含有リチウム遷移金属酸化物内にはホウ素が固溶している、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項8] 正極及び負極を備える非水電解質二次電池であって、前記正極は、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質を含む、非水電解質二次電池。

[図1]



実施例5
比較例1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/029845

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/525(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)j

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)

H01M4/525, H01M4/36

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

Japanese Published Examined Utility Model Applications	1922-1996
Japanese Published Unexamined Utility Model Applications	1971-2017
Japanese Examined Utility Model Registrations	1996-2017
Japanese Registered Utility Model Specifications	1994-2017

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.
Y A	WO 2015/008582 A1 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 22 January 2015, claim 1, paragraphs [0011], [0034]-[0039] & US 2016/0372748 A1, claim 1, paragraphs [0016], [0086]-[0093] & EP 3024068 A1 & CN 105247711 A & KR 10-2016-0030878 A	1-5, 7, 8 6
Y	JP 2013-137947 A (PANASONIC CORPORATION) 11 July 2013, claim 1, embodiment 1, table 1 (Family: none)	1-5, 7, 8
Y	JP 2002-42811 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 08 February 2002, paragraph [0020] (Family: none)	2-4, 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

16 November 2017

Date of mailing of the international search report

28 November 2017

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

Authorized officer

 Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2017/029845

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2009/141991 A1 (PANASONIC CORPORATION) 26 November 2009, paragraph [0042] & US 2010/0209763 A1, paragraph [0053] & EP 2296207 A1 & CN 101816083 A	3, 4, 7
Y	JP 2013-73833 A (COSMO OIL CO., LTD.) 22 April 2013, paragraph [0044] (Family: none)	4, 7
Y	JP 10-50314 A (SONY CORPORATION) 20 February 1998, paragraph [0010] & US 5989744 A, column 2, lines 11-16 & CN 1175098 A	7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M4/525(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M4/525, H01M4/36		
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 1971-2017年 日本国実用新案登録公報 1996-2017年 日本国登録実用新案公報 1994-2017年		
国際調査で利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
Y A	WO 2015/008582 A1 (住友金属鉱山株式会社) 2015.01.22, [請求項1][0011][0034]-[0039] & US 2016/0372748 A1, claim1, [0016][0086]-[0093] & EP 3024068 A1 & CN 105247711 A & KR 10-2016-0030878 A	1-5, 7, 8 6
Y	JP 2013-137947 A (パナソニック株式会社) 2013.07.11, 請求項1, 実施例1, 表1 (ファミリーなし)	1-5, 7, 8
Y	JP 2002-42811 A (住友金属鉱山株式会社) 2002.02.08,	2-4, 7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 16.11.2017	国際調査報告の発送日 28.11.2017	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 青木 千歌子 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4X 9351

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	【0020】 (ファミリーなし)	
Y	WO 2009/141991 A1 (パナソニック株式会社) 2009. 11. 26, 【0042】 & US 2010/0209763 A1, [0053] & EP 2296207 A1 & CN 101816083 A	3, 4, 7
Y	JP 2013-73833 A (コスモ石油株式会社) 2013. 04. 22, 【0044】 (ファミリーなし)	4, 7
Y	JP 10-50314 A (ソニー株式会社) 1998. 02. 20, 【0010】 & US 5989744 A, column2 line11-16 & CN 1175098 A	7