

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7610550号
(P7610550)

(45)発行日 令和7年1月8日(2025.1.8)

(24)登録日 令和6年12月24日(2024.12.24)

(51)国際特許分類

F I

C O 1 G 53/00 (2006.01)

C O 1 G 53/00 A

H O 1 M 4/505(2010.01)

H O 1 M 4/505

H O 1 M 4/525(2010.01)

H O 1 M 4/525

請求項の数 5 (全17頁)

(21)出願番号	特願2022-133229(P2022-133229)	(73)特許権者	520184767
(22)出願日	令和4年8月24日(2022.8.24)		プライムプラネットエナジー&ソリューションズ株式会社
(65)公開番号	特開2024-30378(P2024-30378A)		東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
(43)公開日	令和6年3月7日(2024.3.7)	(74)代理人	100117606
審査請求日	令和5年9月7日(2023.9.7)		弁理士 安部 誠
		(74)代理人	100121186
			弁理士 山根 広昭
		(74)代理人	100130605
			弁理士 天野 浩治
		(72)発明者	山本 雄治
			東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
			プライムプラネットエナジー&ソリューションズ株式会社内
		(72)発明者	鈴木 慎也
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム遷移金属複合酸化物に変換可能な粒子およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウム遷移金属複合水酸化物またはリチウム遷移金属複合炭酸塩の粒子であって、前記粒子は、正極活物質のリチウム含有前駆体粒子であり、
前記粒子は、一つの粒子内にリチウムと、遷移金属元素と、を含有し、
前記粒子の平均粒子径は、2.0 μm以上であり、
前記粒子の走査型電子顕微鏡による反射電子像を取得した場合に、前記粒子内に最も明るい領域として把握されるドメインの最大径が1 μm未満である、
粒子。

【請求項2】

前記遷移金属元素に対するリチウムの原子比が0.75以上1.25以下である、請求項1に記載の粒子。

【請求項3】

前記粒子が非晶質である、請求項1に記載の粒子。

【請求項4】

前記遷移金属元素が、少なくともNi、CoおよびMnを含む、請求項1に記載の粒子。

【請求項5】

リチウムの水溶性塩と、遷移金属の水溶性塩と、アンモニウムイオン供与体と、塩基性化合物と、が溶解した混合液を調製する工程と、
前記混合液から、リチウムと遷移金属とを含有する粒子を析出させる工程と、

を備え、

(a) 前記塩基性化合物が、アルカリ金属の水酸化物、またはアルカリ土類金属の水酸化物であり、かつ前記混合液における、前記遷移金属に対するリチウムのモル比が6.5以上11.0以下であるか、

(b) 前記塩基性化合物が、アルカリ金属の炭酸塩、またはアルカリ土類金属の炭酸塩であり、かつ前記混合液における、前記遷移金属に対するリチウムのモル比が5.0以上8.5以下であるか、または

(c) 前記塩基性化合物が、アルカリ金属の炭酸塩、またはアルカリ土類金属の炭酸塩であり、かつ前記粒子を析出させる工程において、前記混合液に、溶解度パラメータ δ が13.0以下、 P' が3.5以上の水溶性有機溶媒を添加する、

粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム遷移金属複合酸化物に変換可能な粒子に関する。本発明はまた、当該粒子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、リチウムイオン二次電池は、パソコン、携帯端末等のポータブル電源や、電気自動車(BEV)、ハイブリッド自動車(HEV)、プラグインハイブリッド自動車(PHEV)等の車両駆動用電源などに好適に用いられている。

【0003】

一般的なりチウムイオン二次電池には、リチウム遷移金属複合酸化物が正極活物質として用いられている。このリチウム遷移金属複合酸化物の製造方法として、リチウムを含まず遷移金属を含有する水酸化物を前駆体として作製し、この前駆体をリチウム塩と混合して焼成する方法(例えば、特許文献1および2参照)、リチウムを含まず遷移金属を含有する炭酸塩を前駆体として作製し、この前駆体をリチウム塩と混合して焼成する方法(例えば、特許文献3および4参照)、およびリチウムを含まず遷移金属を含有する水酸化物とリチウム塩とを噴霧乾燥によって造粒し、この造粒粒子を焼成する方法(例えば、特許文献5参照)などが挙げられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2021-153058号公報

【文献】特開2021-180191号公報

【文献】特開2019-21425号公報

【文献】特開2021-136096号公報

【文献】特開2018-129140号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、本発明者らが鋭意検討した結果、上記従来技術においては、得られたリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質としてリチウムイオン二次電池に用いた場合には、リチウムイオン二次電池の低抵抗化が不十分であるという課題があることを見出した。

【0006】

そこで本発明は、リチウムイオン二次電池の初期抵抗を低減することができるリチウム遷移金属複合酸化物に、変換可能な粒子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】

【0007】

ここに開示される粒子は、焼成によってリチウム遷移金属複合酸化物に変換される粒子

10

20

30

40

50

である。前記粒子は、一つの粒子内にリチウムと、遷移金属元素と、を含有する。前記粒子の平均粒子径は、 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。前記粒子の走査型電子顕微鏡による反射電子像を取得した場合に、前記粒子内に最も明るい領域として把握されるドメインの最大径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満である。

【0008】

ここに開示される粒子の製造方法は、リチウムの水溶性塩と、遷移金属の水溶性塩と、アンモニウムイオン供与体と、塩基性化合物と、が溶解した混合液を調製する工程と、

前記混合液から、リチウムと遷移金属とを含有する粒子を析出させる工程と、を備える。ここで、

(a) 前記塩基性化合物が、アルカリ金属の水酸化物、またはアルカリ土類金属の水酸化物であり、かつ前記混合液における、前記遷移金属に対するリチウムのモル比が65以上110以下であるか、

(b) 前記塩基性化合物が、アルカリ金属の炭酸塩、またはアルカリ土類金属の炭酸塩であり、かつ前記混合液における、前記遷移金属に対するリチウムのモル比が5.0以上8.5以下であるか、または

(c) 前記塩基性化合物が、アルカリ金属の炭酸塩、またはアルカリ土類金属の炭酸塩であり、かつ前記粒子を析出させる工程において、前記混合液に、溶解度パラメータ δ が13.0以下、 P' が3.5以上の水溶性有機溶媒を添加する。

【0009】

このような構成によれば、リチウムイオン二次電池の初期抵抗を低減することができるリチウム遷移金属複合酸化物に、変換可能な粒子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の一実施形態に係る粒子の焼成物を用いたリチウムイオン二次電池の構成を模式的に示す断面図である。

【図2】図1のリチウムイオン二次電池の捲回電極体の構成を示す模式分解図である。

【図3】比較例2の粒子の反射電子像である。

【図4】実施例1の粒子の反射電子像である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、図面を参照しながら本発明に係る実施の形態を説明する。なお、本明細書において言及していない事柄であって本発明の実施に必要な事柄は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。また、以下の図面においては、同じ作用を奏する部材・部位には同じ符号を付して説明している。また、各図における寸法関係（長さ、幅、厚さ等）は実際の寸法関係を反映するものではない。

【0012】

なお、本明細書において「二次電池」とは、繰り返し充放電可能な蓄電デバイスをいい、いわゆる蓄電池、および電気二重層キャパシタ等の蓄電素子を包含する用語である。また、本明細書において「リチウムイオン二次電池」とは、電荷担体としてリチウムイオンを利用し、正負極間におけるリチウムイオンに伴う電荷の移動により充放電が実現される二次電池をいう。

【0013】

本実施形態に係る粒子は、焼成によってリチウム遷移金属複合酸化物に変換される粒子である。当該粒子は、一つの粒子内にリチウムと、遷移金属元素と、を含有する。当該粒子の平均粒子径は、 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。当該粒子の走査型電子顕微鏡による反射電子像を取得した場合に、前記粒子内に最も明るい領域として把握されるドメインの最大径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満である。

【0014】

本実施形態に係る粒子は、焼成によってリチウム遷移金属複合酸化物に変換されること

により、リチウムイオン二次電池の正極活物質として使用することができる。したがって、本実施形態に係る粒子は、リチウムイオン二次電池の正極活物質の、リチウム含有前駆体粒子とも言える。本実施形態に係る粒子は、好ましくは、焼成によって層状岩塩型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物に変換される粒子である。

【0015】

本実施形態に係る粒子は、典型的には、600℃以上1000℃以下のうちのいずれかの温度で1時間以上熱処理をした場合に、リチウム遷移金属複合酸化物に変換される化合物の粒子である。そのような化合物の例としては、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩等が挙げられる。本実施形態に係る粒子は、典型的には、水酸化物、または炭酸塩である。

10

【0016】

本実施形態に係る粒子は、一つの粒子内にLiと遷移金属元素とを含有する。したがって、本実施形態に係る粒子は、Liを含有する粒子および遷移金属元素を含有する粒子の混合物とは異なる。なお、一つの粒子内にLiおよび遷移金属元素が含まれることは、公知方法（例えば、オージェ電子分光器を備える走査型電子顕微鏡によるオージェ電子分光（AES）分析など）により確認することができる。

【0017】

粒子に含有される遷移金属元素は、特に限定されず、その例としては、Zr、Mo、Co、Fe、Ni、Mn、Cu、Cr、V、Nb、Pt、Pd、Ru、Rh、Au、Ag、Ti、Nb、W等が挙げられる。本実施形態に係る粒子の焼成物を用いたリチウムイオン二次電池の諸特性の観点から、粒子に含有される遷移金属は、好ましくはNi、Co、およびMnからなる群より選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素を含有し、より好ましくは少なくともNi、Co、およびMnを含有する。

20

【0018】

本実施形態に係る粒子は、通常、酸素を含有し、さらに炭素または水素を含有し得る。本実施形態に係る粒子は、上記のように典型的には、水酸化物または炭酸塩であり、本実施形態に係る粒子が水酸化物である場合には、酸素、および水素をさらに含有する。本実施形態に係る粒子が炭酸塩である場合には、酸素および炭素をさらに含有する。

【0019】

本実施形態に係る粒子は、Na、Mg、Ca、Al、Zn、Sn等の遷移金属以外の金属元素、B、Si、P等の半金属元素、S、F、Cl、Br、I等の非金属元素などをさらに含有していてもよい。

30

【0020】

本実施形態に係る粒子の焼成物を用いたリチウムイオン二次電池の初期抵抗が特に小さくなることから、本実施形態に係る粒子において、遷移金属元素に対するリチウムの原子比は、好ましくは0.75以上1.25以下であり、より好ましくは0.80以上1.20以下であり、さらに好ましくは1.05以上1.10以下である。

【0021】

なお、本実施形態に係る粒子に含まれている元素の種類は、公知方法（例えば、高周波誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法など）により、確認することができる。また、遷移金属元素に対するリチウムの原子比も、公知方法（例えば、高周波誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法など）により、確認することができる。

40

【0022】

本実施形態に係る粒子は、典型的には、一次粒子が凝集した二次粒子から構成されるが、一次粒子から構成されていてもよい。本実施形態に係る粒子の平均粒子径は、2.0μm以上であり、好ましくは3.0μm以上である。本実施形態に係る粒子の平均粒子径の上限は、特に限定されないが、例えば、25.0μm以下であり、好ましくは20.0μm以下である。なお、粒子の平均粒子径は、レーザ回折散乱法により体積基準での粒子の粒度分布を測定し、当該粒度分布において累積度数が体積百分率で50%となる粒子径（すなわち、メジアン径：D50）を求めることにより、得ることができる。

50

【0023】

本実施形態に係る粒子の走査型電子顕微鏡（SEM）による反射電子像を取得した場合に、当該粒子内に最も明るい領域（典型的には、白色の領域）として把握されるドメインの最大径が1 μm 未満である。

【0024】

SEMによる反射電子像に関し、電子ビームが照射された試料からの反射電子の放出は、試料を構成する物質の平均原子番号に依存し、原子番号が大きいほど放出量が多くなる。そのため、反射電子像において、原子番号の小さな元素が多く含まれる部分は暗く見え、原子番号の大きな元素が多く含まれる部分は明るく見える。

【0025】

Liと遷移金属元素とを含有する一つの粒子内において、Liの分布（言い換えると、分散状態）が不均一である場合には、遷移金属元素が集まって存在する領域が生成し、反射電子像では、粒子内に最も明るい領域を形成する。この領域を、本明細書では、「ドメイン」と称する。したがって、このドメインの大きさは、粒子内でのLiの分散状態と密接に関係する。

【0026】

本実施形態において、このドメインの最大径が1 μm 未満であることは、Liが粒子内で高度に分散していることを意味する。このような粒子を焼成してリチウム遷移金属複合酸化物を得、これをチウムイオン二次電池の正極活物質に用いた場合には、リチウムイオン二次電池の初期抵抗を低減することができる。この理由は次のように考えられる。このドメインの最大径が1 μm 未満の粒子、すなわち、Liが粒子内で高度に分散した粒子を焼成した場合には、Li含有ドメインと遷移金属含有ドメインとの反応が促進されて、Liと遷移金属元素の配列状態が改善された（具体的には、Li席占有率の高い）リチウム遷移金属複合酸化物を得ることができる。この改善されたLiと遷移金属元素の配列状態が、リチウムイオン二次電池の低抵抗化に寄与する。

【0027】

加えて、本実施形態に係る粒子は、Liと遷移金属元素とを含有している。したがって、従来一般的に採用されている正極活物質の製造方法においては、水酸化物または炭酸塩である正極活物質前駆体に、粉碎、乾燥等の前処理を施したLi塩を混合して焼成しているが、本実施形態に係る粒子を用いる場合には、Li塩を混合する必要がなく、簡便に正極活物質を製造することができる。すなわち、本実施形態に係る粒子によれば、正極活物質の生産性に優れる。

【0028】

本実施形態に係る粒子は、結晶質であっても非晶質であってもよく、非晶質であることが好ましい。本実施形態に係る粒子が非晶質である場合には、当該粒子の焼成物をリチウムイオン二次電池に使用した場合に、リチウムイオン二次電池を繰り返し充放電した際の抵抗上昇を抑制することができる。したがって、リチウムイオン二次電池の耐久性が高くなる。これは、粒子が非晶質であることによって、焼成時の遷移金属元素の再配列が容易となって、組成ムラの少ないリチウム遷移金属複合酸化物が得られるためと考えられる。なお、本実施形態に係る粒子を炭酸塩とする場合には、粒子を非晶質とすることができる。一方で、本実施形態に係る粒子を水酸化物とする場合には、粒子を結晶質とすることができる。

【0029】

粒子の結晶性については、粒子に対してX線回折法（XRD）による測定を行い、X線回折スペクトルにおいて金属水酸化物由来のR3m相の（003）面のピークを観察することで確認することができる。粒子が結晶質である場合には、R3m相の（003）面にシャープなピークが見られる。粒子が非晶質である場合には、X線回折スペクトルにおいて、ピークがブロードなハローパターンとなる。

【0030】

次に、本実施形態に係る粒子の製造方法について説明する。本実施形態に係る粒子の製

10

20

30

40

50

造方法は、共沈法を利用するものであり、以下の三つの方法（a）～（c）に分けられる。

【0031】

すなわち、当該製造方法は、リチウムの水溶性塩と、遷移金属の水溶性塩と、アンモニウムイオン供与体と、塩基性化合物と、が溶解した混合液を調製する工程（以下、「混合液調製工程S1」ともいう）と、当該混合液から、リチウムと遷移金属とを含有する粒子を析出させる工程（以下、「析出工程S2」ともいう）と、を備える。ここで、方法（a）として、当該塩基性化合物が、アルカリ金属の水酸化物、またはアルカリ土類金属の水酸化物であり、かつ当該混合液における、遷移金属に対するリチウムのモル比が65以上105以下である。方法（b）として、当該塩基性化合物が、アルカリ金属の炭酸塩、またはアルカリ土類金属の炭酸塩であり、かつ当該混合液における、遷移金属に対するリチウムのモル比が5.0以上8.5以下である。方法（c）として、当該塩基性化合物が、アルカリ金属の炭酸塩、またはアルカリ土類金属の炭酸塩であり、かつ析出工程A2において、前記混合液に、溶解度パラメータ δ が13.0以下、 P' が3.5以上の水溶性有機溶媒を添加する。まず、混合液調製工程S1について説明する。

10

【0032】

Li源として、リチウムの水溶性塩が用いられる。リチウムの水溶性塩の例としては、硫酸リチウム、硝酸リチウム、ハロゲン化リチウム（例、塩化リチウムなど）等が挙げられる。リチウムの水溶性塩は水和物であってもよい。なかでも、資源由来のものを使用可能であることから、硫酸リチウムおよび塩化リチウムが好ましく、硫酸リチウムがより好ましい。

20

【0033】

遷移金属源として、遷移金属の水溶性塩が用いられる。遷移金属の水溶性塩としては、遷移金属の、硫酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩等が挙げられ、なかでも遷移金属の硫酸塩が好ましい。遷移金属の水溶性塩は水和物であってもよい。

【0034】

アンモニウムイオン供与体の例としては、水酸化アンモニウム（ NH_4OH ）、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、ハロゲン化アンモニウム、アンモニア水などが挙げられ、なかでも、水酸化アンモニウムが好ましい。

【0035】

方法（a）においては、塩基性化合物には、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物が用いられる。これにより、得られる粒子は、結晶質の水酸化物粒子となる。アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物の例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等が挙げられ、なかでも、水酸化ナトリウムが好ましい。

30

【0036】

方法（b）および（c）においては、塩基性化合物には、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩が用いられる。これにより、得られる粒子は、非晶質の炭酸塩となる。アルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩の例としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム等が挙げられ、なかでも、炭酸ナトリウムが好ましい。

【0037】

水としては、不純物の混入を防止する観点から、イオン交換水、蒸留水、限外濾過水、逆浸透水等を好適に用いることができる。

40

【0038】

混合液調製工程S1においては、例えば、これらの原料を容器中で混合する。容器には、公知の共沈法で使用される容器、反応器等を用いてよい。リチウムの水溶性塩、遷移金属の水溶性塩、水酸化アンモニウム、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、および水の添加順には特に制限はない。リチウムの水溶性塩、遷移金属の水溶性塩、水酸化アンモニウム、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物はそれぞれ、固体の形態で容器に加えてもよいし、水溶液の形態で容器に加えてもよい。

【0039】

混合液中における、遷移金属に対するリチウムのモル比（Li／遷移金属）が、小さ過

50

ぎると、得られる粒子に含まれる Li 量が少なすぎて、得られる粒子において、正極活物質に適した Li / 遷移金属のモル比が得られなくなる。一方、混合液中における、遷移金属に対するリチウムのモル比 (Li / 遷移金属) が、多き過ぎると、沈殿する粒子に析出したリチウム塩の粒子が混入する。なお、遷移金属に対するリチウムのモル比は、遷移金属のモル濃度に対するリチウムのモル濃度比と一致する。

【0040】

方法 (a) においては、 Li を大過剰に使用する。したがって、上記モル比 (Li / 遷移金属) は、65 以上 105 以下である。本実施形態に係る粒子の焼成物を用いたリチウムイオン二次電池のさらなる低抵抗化の観点から、上記モル比 (Li / 遷移金属) は、好ましくは 80 以上 100 以下であり、より好ましくは 85 以上 95 以下である。

10

【0041】

方法 (b) においては、 Li を過剰に使用する。上記モル比 (Li / 遷移金属) は、5.0 以上 8.5 以下である。本実施形態に係る粒子の焼成物を用いたリチウムイオン二次電池のさらなる低抵抗化の観点から、上記モル比 (Li / 遷移金属) は、好ましくは 6.0 以上 8.0 以下であり、より好ましくは 6.5 以上 7.5 以下である。

【0042】

方法 (c) では、析出工程 S2 において、水溶性有機溶媒を使用する。これにより、方法 (b) よりもリチウムの水溶性塩の使用量を減らすことができる。よって、方法 (c) では、上記モル比 (Li / 遷移金属) は、上記方法 (b) より少なくてもよく、水溶性有機溶媒の種類と量によって適宜設定される。上記モル比 (Li / 遷移金属) は、例えば、2.0 以上 7.5 以下であり、好ましくは 3.0 以上 6.0 以下である。

20

【0043】

混合液中の遷移金属の濃度は、特に限定されない。方法 (a) においては、例えば、0.070 モル / L 以上 0.12 モル / L 以下である。方法 (b) および方法 (c) においては、例えば、0.70 モル / L 以上 1.2 モル / L 以下である。混合液中のリチウムの水溶性塩の濃度については、この混合液中の遷移金属の濃度と上記モル比 (Li / 遷移金属) より決定してよい。

【0044】

アンモニウムイオン供与体から供与されるアンモニウムイオンは、遷移金属と錯体を形成する。アンモニウムイオン供与体の濃度としては、遷移金属に対するアンモニウムイオンのモル比 (NH_4^+ / 遷移金属) が 0.5 程度 (例えば、0.1 以上 1 以下) となる濃度が好ましい。

30

【0045】

塩基性化合物の濃度は、好ましくは 1.0 モル / L 以上 10.0 モル / L 以下であり、より好ましくは 3.0 モル / L 以上 7.0 モル / L 以下である。

【0046】

次に析出工程 S2 について説明する。析出工程 S2 は、混合液を、晶析反応させることで、行うことができる。例えば、混合液を、所定時間攪拌することで行うことができる。攪拌によって、晶析反応を促進することができる。

【0047】

方法 (c) においては、当該析出工程 S2 において、混合液に、溶解度パラメータ δ が 13.0 以下、 P' が 3.5 以上の水溶性有機溶媒を添加する。一方で、方法 (a) および (b) においては、基本的に、この水溶性有機溶媒を添加しない。方法 (a) および (b) においては、通常、工程 S1 で調製した混合液が、そのまま析出工程 S2 に供される。

40

【0048】

方法 (c) では、溶解度パラメータ δ が 13.0 以下、 P' が 3.5 以上である水溶性有機溶媒を添加することによって、得られた粒子の焼成物 (すなわち、リチウム遷移金属複合酸化物) をリチウムイオン二次電池に用いた場合に、リチウムイオン二次電池の初期抵抗を大きく低減することができる。これは、当該水溶性有機溶媒によって、 Li の核生成が促進され、 Li を含有するドメインのサイズを小さくできるためであると考えられる。

50

【0049】

当該水溶性有機溶媒の例としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサンなどが挙げられる。なかでも、メタノール、エタノール、またはテトラヒドロフランが好ましく、エタノールがより好ましい。なお、溶解度パラメータ δ および P' の値については、ハンドブック等を参考にすることができる。

【0050】

当該水溶性有機溶媒の添加量は、特に限定されない。当該水溶性有機溶媒は、混合液において、好ましくは1モル/L以上50モル/L以下、より好ましくは5モル/L以上40モル/L以下、さらに好ましくは10モル/L以上30モル/L以下の濃度になるように添加する。

10

【0051】

水溶性有機溶媒の混合液への添加時期は特に限定されず、晶析反応前、晶析反応中、または晶析反応後のいずれであってもよい。水溶性有機溶媒は、遷移金属成分の核生成も促進する。よって、Li成分のみの核形成を促進する観点から、水溶性有機溶媒の添加時期は好ましくは、晶析反応後である。水溶性有機溶媒の混合液の添加後は、好ましくは10分以上5時間以下（特に30分以上3時間以下）、Li成分を析出させることが好ましい。

【0052】

反応温度は特に限定されない。使用する原料の溶解度等の観点から、10℃以上が好ましく、25℃以上が好ましい。一方、 NH_3 の揮発の抑制等の観点から、50℃以下が好ましく、35℃以下が好ましい。反応時間は、混合液中の遷移金属の濃度、反応温度等に応じて適宜決定してよい。反応時間は、好ましくは0.5時間以上72時間以下であり、より好ましくは1時間以上24時間以下である。

20

【0053】

析出工程S2は、大気雰囲気下で行ってもよいし、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。

【0054】

析出工程S2を行うことで、本実施形態に係る粒子を沈殿物として得ることができる。沈殿物は、公知方法に従い、回収することができる。例えば、沈殿物を、濾過等の固液分離法によって回収し、水等によって洗浄後、乾燥することで、本実施形態に係る粒子を得ることができる。

30

【0055】

本実施形態に係る粒子は、焼成によりリチウム遷移金属複合酸化物に変換することができる。このリチウム遷移金属複合酸化物は、リチウムイオン二次電池の正極活物質として好適に用いることができる。

【0056】

焼成は、公知の焼成炉を用いて、例えば、600℃以上1000℃以下の温度で、1時間以上（例えば1時間以上48時間以下、好ましくは5時間以上24時間以下）熱処理することにより、行うことができる。

【0057】

得られる酸化物の結晶性を高める観点から、焼成は酸素含有雰囲気下で行うことが好ましい。酸素含有雰囲気は、例えば、大気雰囲気、酸素を含有するガス雰囲気などである。雰囲気の酸素濃度は10体積%以上100体積%以下が好ましく、18体積%以上100体積%以下がより好ましい。

40

【0058】

焼成によって得られたリチウム遷移金属複合酸化物を用いてリチウムイオン二次電池を構築した場合には、当該リチウムイオン二次電池は、初期抵抗が小さいものとなり、よって、出力特性に優れたものとなる。以下、リチウムイオン二次電池の具体的な構成例を、図面を参照しながら説明する。

【0059】

50

図 1 に示すリチウムイオン二次電池 100 は、扁平形状の捲回電極体 20 と非水電解質（図示せず）とが扁平な角形の電池ケース（即ち外装容器）30 に収容されることにより構築される密閉型電池である。電池ケース 30 には、外部接続用の正極端子 42 および負極端子 44 と、電池ケース 30 の内圧が所定レベル以上に上昇した場合に該内圧を開放するように設定された薄肉の安全弁 36 とが設けられている。正負極端子 42, 44 はそれぞれ正負極集電板 42a, 44a と電氣的に接続されている。電池ケース 30 の材質には、例えば、アルミニウム等の軽量で熱伝導性の良い金属材料が用いられる。

【0060】

捲回電極体 20 は、図 1 および図 2 に示すように、正極シート 50 と、負極シート 60 とが、2 枚の長尺状のセパレータシート 70 を介して重ね合わされて長手方向に捲回された形態を有する。正極シート 50 は、長尺状の正極集電体 52 の片面または両面（ここでは両面）に長手方向に沿って正極活物質層 54 が形成された構成を有する。負極シート 60 は、長尺状の負極集電体 62 の片面または両面（ここでは両面）に長手方向に沿って負極活物質層 64 が形成されている構成を有する。正極活物質層非形成部分 52a（すなわち、正極活物質層 54 が形成されずに正極集電体 52 が露出した部分）および負極活物質層非形成部分 62a（すなわち、負極活物質層 64 が形成されずに負極集電体 62 が露出した部分）は、捲回電極体 20 の捲回軸方向（すなわち、上記長手方向に直交するシート幅方向）の両端から外方にはみ出すように形成されている。正極活物質層非形成部分 52a および負極活物質層非形成部分 62a には、それぞれ正極集電板 42a および負極集電板 44a が接合されている。

【0061】

正極シート 50 を構成する正極集電体 52 としては、例えばアルミニウム箔等が挙げられる。正極活物質層 54 は、正極活物質として、上述の本実施形態に係る粒子の焼成物であるリチウム遷移金属複合酸化物を少なくとも含む。また正極活物質層 54 は、導電材、バインダ等をさらに含み得る。導電材としては、例えばアセチレンブラック（AB）等のカーボンブラックやその他（グラファイト等）の炭素材料を好適に使用し得る。バインダとしては、例えばポリフッ化ビニリデン（PVDF）等を使用し得る。

【0062】

負極シート 60 を構成する負極集電体 62 としては、例えば銅箔等が挙げられる。負極活物質層 64 は、負極活物質を含む。負極活物質としては、例えば黒鉛、ハードカーボン、ソフトカーボン等の炭素材料を使用し得る。負極活物質層 64 は、バインダ、増粘剤等をさらに含み得る。バインダとしては、例えばスチレンブタジエンラバー（SBR）等を使用し得る。増粘剤としては、例えばカルボキシメチルセルロース（CMC）等を使用し得る。

【0063】

セパレータ 70 としては、従来からリチウムイオン二次電池に用いられるものと同様の各種多孔質シートを用いることができ、その例としては、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）等の樹脂から成る多孔質樹脂シートが挙げられる。かかる多孔質樹脂シートは、単層構造であってもよく、二層以上の複層構造（例えば、PE 層の両面に PP 層が積層された三層構造）であってもよい。セパレータ 70 は、耐熱層（HRL）を備えていてもよい。

【0064】

非水電解質は従来のリチウムイオン二次電池と同様のものを使用可能であり、典型的には有機溶媒（非水溶媒）中に、支持塩を含有させたものを用いることができる。非水溶媒としては、カーボネート類、エステル類、エーテル類等の非プロトン性溶媒を用いることができる。なかでも、正極材料による低温抵抗の低減効果が特に高くなることから、カーボネート類が好ましい。カーボネート類の例としては、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、モノフルオロエチレンカーボネート（M FEC）、ジフルオロエチレンカーボネート（DFEC）、モノフルオロメチルジフルオロメチルカーボネート（F

ーDMC)、トリフルオロジメチルカーボネート(TFDMC)等が挙げられる。このような非水溶媒は、1種を単独で、あるいは2種以上を適宜組み合わせる用いることができる。支持塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiFSI)等のリチウム塩を好適に用いることができる。支持塩の濃度は、 0.7mol/L 以上 1.3mol/L 以下が好ましい。

【0065】

なお、上記非水電解質は、本発明の効果を著しく損なわない限りにおいて、上述した非水溶媒および支持塩以外の成分、例えば、ガス発生剤、被膜形成剤、分散剤、増粘剤等の各種添加剤を含み得る。

【0066】

リチウムイオン二次電池100は、初期抵抗が小さく、出力特性に優れるという利点を有する。リチウムイオン二次電池100は、各種用途に利用可能である。好適な用途としては、電気自動車(BEV)、ハイブリッド自動車(HEV)、プラグインハイブリッド自動車(PHEV)等の車両に搭載される駆動用電源が挙げられる。また、リチウムイオン二次電池100は、小型電力貯蔵装置等の蓄電池として使用することができる。リチウムイオン二次電池100は、典型的には複数個を直列および／または並列に接続してなる組電池の形態でも使用され得る。

【0067】

以上、例として扁平形状の捲回電極体を備える角型のリチウムイオン二次電池について説明した。しかしながら、本実施形態に係る粒子の焼成物であるリチウム遷移金属複合酸化物は、公知方法に従い、他の種類のリチウムイオン二次電池にも使用可能である。例えば、本実施形態に係る粒子の焼成物であるリチウム遷移金属複合酸化物を用いて、積層型電極体(すなわち、複数の正極と、複数の負極とが交互に積層された電極体)を備えるリチウムイオン二次電池を構築することもできる。また、本実施形態に係る粒子の焼成物であるリチウム遷移金属複合酸化物を用いて、円筒型リチウムイオン二次電池、コイン型リチウムイオン二次電池、ラミネート型リチウムイオン二次電池等を構築することもできる。さらに、電解質を固体電解質とした全固体二次電池を構築することもできる。

【0068】

以下、本発明に関する実施例を説明するが、本発明をかかる実施例に示すものに限定することを意図したものではない。

【0069】

<粒子の作製>

〔実施例1〕

容器中に、硫酸リチウム一水和物($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、遷移金属硫酸塩の水和物、水酸化ナトリウム(NaOH)、水酸化アンモニウム(NH_4OH)、およびイオン交換水を、硫酸リチウムの濃度が 3.7mol/L 、遷移金属硫酸塩の濃度が 0.083mol/L 、 NaOH の濃度が 5.1mol/L 、 NH_4OH の濃度が 0.042mol/L となるように混合した。なお、各実施例および各比較例において、遷移金属硫酸塩の水和物としては、硫酸ニッケル六水和物、硫酸コバルト七水和物、硫酸マンガン五水和物を、 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=1:1:1$ のモル比で含有する混合物を用いた。

【0070】

5時間、晶析反応を行い、濾過により沈殿物を回収した。漏斗上で沈殿物をイオン交換水で洗浄後、さらに水に浸漬して洗浄した。再度濾過によって沈殿物を回収し、沈殿物を乾燥した。これにより、実施例1の粒子を得た。

【0071】

〔実施例2〕

上記の混合を、硫酸リチウムの濃度が 3.7mol/L 、遷移金属硫酸塩の濃度が 0.080mol/L 、 NaOH の濃度が 5.1mol/L 、 NH_4OH の濃度が 0.040mol/L となるように行った以外は、実施例1と同様の方法によって、実施例2の粒子を得た。

【0072】

〔実施例3〕

上記の混合を、硫酸リチウムの濃度が 3.7 mol/L 、遷移金属硫酸塩の濃度が 0.11 mol/L 、 NaOH の濃度が 5.1 mol/L 、 NH_4OH の濃度が 0.055 mol/L となるように行った以外は、実施例1と同様の方法によって、実施例3の粒子を得た。

【0073】

〔実施例4〕

上記の混合を、硫酸リチウムの濃度が 3.8 mol/L 、遷移金属硫酸塩の濃度が 0.074 mol/L 、 NaOH の濃度が 5.1 mol/L 、 NH_4OH の濃度が 0.037 mol/L となるように行った以外は、実施例1と同様の方法によって、実施例4の粒子を得た。

【0074】

〔実施例5〕

容器中に、硫酸リチウム一水和物 ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、遷移金属硫酸塩の水和物、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、水酸化アンモニウム (NH_4OH)、およびイオン交換水を、硫酸リチウムの濃度が 3.0 mol/L 、遷移金属硫酸塩の濃度が 0.85 mol/L 、 Na_2CO_3 の濃度が 5.1 mol/L 、 NH_4OH の濃度が 0.43 mol/L となるように混合した。

【0075】

5時間、晶析反応を行い、濾過により沈殿物を回収した。漏斗上で沈殿物をイオン交換水で洗浄後、さらに水に浸漬して洗浄した。再度濾過によって沈殿物を回収し、沈殿物を乾燥した。これにより、実施例5の粒子を得た。

【0076】

〔実施例6〕

容器中に、硫酸リチウム一水和物 ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、遷移金属硫酸塩の水和物、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、水酸化アンモニウム (NH_4OH)、およびイオン交換水を、硫酸リチウムの濃度が 2.4 mol/L 、遷移金属硫酸塩の濃度が 1.4 mol/L 、 Na_2CO_3 の濃度が 5.1 mol/L 、 NH_4OH の濃度が 0.7 mol/L となるように混合した。

【0077】

5時間、晶析反応を行い、エタノールを 20 mol/L の濃度となるように添加した。その後、濾過により沈殿物を回収した。漏斗上で沈殿物をイオン交換水で洗浄後、さらに水に浸漬して洗浄した。再度濾過によって沈殿物を回収し、沈殿物を乾燥した。これにより、実施例6の粒子を得た。

【0078】

〔実施例7〕

容器中に、硫酸リチウム一水和物 ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、遷移金属硫酸塩の水和物、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、水酸化アンモニウム (NH_4OH)、およびイオン交換水を、硫酸リチウムの濃度が 2.9 mol/L 、遷移金属硫酸塩の濃度が 0.9 mol/L 、 Na_2CO_3 の濃度が 5.1 mol/L 、 NH_4OH の濃度が 0.45 mol/L となるように混合した。

【0079】

5時間、晶析反応を行い、テトラヒドロフラン (THF) を 13 mol/L の濃度となるように添加した。その後、濾過により沈殿物を回収した。漏斗上で沈殿物をイオン交換水で洗浄後、さらに水に浸漬して洗浄した。再度濾過によって沈殿物を回収し、沈殿物を乾燥した。これにより、実施例7の粒子を得た。

【0080】

〔実施例8〕

テトラヒドロフランを 13 mol/L の濃度で添加する代わりに、メタノールを 29 mol/L

10

20

30

40

50

o l / L の濃度で添加した以外は、実施例 7 と同様の方法によって、実施例 8 の粒子を得た。

【0081】

〔比較例 1〕

容器中で、遷移金属硫酸塩の水和物、水酸化ナトリウム (NaOH)、水酸化アンモニウム (NH₄OH)、およびイオン交換水を混合し、5 時間、晶析反応を行い、濾過により沈殿物を回収した。漏斗上で沈殿物をイオン交換水で洗浄後、さらに水に浸漬して洗浄した。再度濾過によって沈殿物を回収し、沈殿物を乾燥した。これにより比較例 1 の粒子を得た。

【0082】

〔比較例 2〕

炭酸リチウム (Li₂CO₃) と、水酸化ニッケル (Ni(OH)₂) と、炭酸コバルト (CoCO₃) と、炭酸マンガン (MnCO₃) とを、水に分散させ、原料分散液を得た。この原料分散液を、スプレードライ装置を用いて噴霧乾燥して、粒子を得た。

【0083】

なお、各実施例および各比較例で得られた粒子の平均粒子径は、約 5 μm であった。

【0084】

<AES-SEM 評価>

オージェ電子分光器を備える走査型電子顕微鏡を用いて、各実施例および各比較例で得られた粒子について AES 分析を行った。比較例 2 および各実施例の粒子においては、一つの粒子内に Li と遷移金属元素 (Ni, Co, Mn) とが共存していることを確認した。

【0085】

<SEM 評価>

各実施例および各比較例で得られた粒子について、SEM を用いて反射電子像を取得した。粒子内に最も明るい領域として把握されるドメインの最大径を評価した。結果を表 1 に示す。参考として、比較例 2 と実施例 1 の反射電子像をそれぞれ図 3 および図 4 に示す。矢印で示した部分がドメインに該当する。比較例 2 の反射電子像 (図 3) において、最大径が 1 μm をはるかに超える白色のドメインが形成されているのがわかる。一方、実施例 1 の反射電子像 (図 4) では、白色のドメインが粒子状に多く存在し、そのサイズが 1 μm よりもはるかに小さいのがわかる。

【0086】

<ICP 分析>

各実施例および各比較例で得られた粒子について、ICP 分析を行い、遷移金属元素に対する Li の原子比を求めた。結果を表 1 に示す。

【0087】

<XRD 測定による結晶性評価>

各実施例および各比較例で得られた粒子について、XRD 測定を行い、X 線回折スペクトルを取得した。比較例 1 および 2 ならびに実施例 1 ~ 4 においては、金属水酸化物由来の R3m 相の (003) 面にシャープなピークが観測され、結晶質の粒子に典型的なスペクトルであった。実施例 5 ~ 8 においては、スペクトル全体でピークがブロードとなった。これは、非晶質の粒子に典型的なスペクトルであった。

【0088】

<評価用リチウムイオン二次電池の作製>

比較例 1 の粒子と、水酸化リチウムを Li / 遷移金属元素のモル比が 1.05 となるように混合した。これを、酸素雰囲気下で 850℃ で 10 時間焼成することにより、リチウム遷移金属複合酸化物を得た。比較例 2 の粒子を酸素雰囲気下で 900℃ で 10 時間焼成することにより、リチウム遷移金属複合酸化物を得た。各実施例の粒子を、酸素雰囲気下で 850℃ で 10 時間焼成することにより、リチウム遷移金属複合酸化物を得た。

【0089】

得られたリチウム遷移金属複合酸化物 (正極活物質) と、導電材としてのアセチレンブ

10

20

30

40

50

ラック（ＡＢ）と、バインダとしてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）とを、正極活物質：ＡＢ：ＰＶＤＦ＝８５：１０：５の質量比でＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）中で混合し、正極活物質層形成用ペーストを調製した。このペーストを、厚さ１５μｍのアルミニウム箔上に塗布し乾燥することにより正極シートを作製した。

【００９０】

負極活物質としての天然黒鉛（Ｃ）と、バインダとしてのスチレンブタジエンラバー（ＳＢＲ）と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）とを、Ｃ：ＳＢＲ：ＣＭＣ＝９８：１：１の質量比でイオン交換水中で混合して、負極活物質層形成用ペーストを調製した。このペーストを、厚さ１０μｍの銅箔上に塗布し、乾燥することにより負極シートを作製した。

10

【００９１】

また、セパレータシートとして、ＰＰ／ＰＥ／ＰＰの三層構造を有する厚さ２０μｍの多孔性ポリオレフィンシートを用意した。

【００９２】

上記の正極シートと、負極シートと、セパレータシートとを重ね合わせ、電極端子を取り付けてラミネートケースに収容した。続いて、ラミネートケース内に非水電解液を注入し、ラミネートケースを気密に封止した。なお、非水電解液には、エチレンカーボネート（ＥＣ）とジメチルカーボネート（ＤＭＣ）とエチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）とを３：４：３の体積比で含む混合溶媒に、支持塩としてのＬｉＰＦ_６を１．０ｍｏｌ／Ｌの濃度で溶解させたものを用いた。以上のようにして、容量１０ｍＡｈの各実施例および各比較例の評価用リチウムイオン二次電池を得た。

20

【００９３】

<初期抵抗測定>

各評価用リチウムイオン二次電池を、ＳＯＣ（Ｓｔａｔｅ ｏｆ ｃｈａｒｇｅ）５０％に調整した後、２５℃の環境下に置いた。１００ｍＡの電流値で１０秒間の放電を行い、放電開始から１０秒後の電圧値を測定し、初期の電池抵抗を算出した。そして、比較例１の評価用リチウムイオン二次電池の抵抗を１００とした場合の、他の評価用リチウムイオン二次電池の抵抗の比を求めた。結果を表１に示す。

【００９４】

<サイクル後抵抗増加率評価>

各評価用リチウムイオン二次電池を６０℃の環境下に置き、１Ｃで４．１Ｖまで定電流充電および１Ｃで３．０Ｖまで定電流放電を１サイクルとする充放電を２００サイクル繰り返した。その後、初期抵抗測定と同じ方法で、２００サイクル後の電池抵抗を求めた。（充放電２００サイクル後の電池抵抗／初期抵抗）×１００より、抵抗増加率（％）を求めた。そして、比較例１の評価用リチウムイオン二次電池の抵抗増加率を１００とした場合の、他の評価用リチウムイオン二次電池の抵抗増加率の比を求めた。結果を表１に示す。結果を表に示す。

30

【００９５】

40

50

【表 1】

表 1

	製造条件		粒子			特性評価	
	Li/遷移金属比	水溶性有機溶媒	ドメインサイズ	結晶性	Li/遷移金属比	初期抵抗比	抵抗増加率比
比較例 1	—	—	—	結晶質	Li含有せず	100	100
比較例 2	—	—	1 μm 以上	結晶質	1.05	100	100
実施例 1	89.2	—	1 μm 未満	結晶質	1.05	80	100
実施例 2	92.5	—	1 μm 未満	結晶質	1.1	80	100
実施例 3	67.3	—	1 μm 未満	結晶質	0.8	90	100
実施例 4	102.7	—	1 μm 未満	結晶質	1.2	90	100
実施例 5	7.1	—	1 μm 未満	非晶質	1.05	80	80
実施例 6	3.4	エタノール	1 μm 未満	非晶質	1.05	60	80
実施例 7	6.4	THF	1 μm 未満	非晶質	1.05	70	80
実施例 8	6.4	メタノール	1 μm 未満	非晶質	1.05	75	80

【0096】

表 1 の結果より、ここに開示される粒子によれば、リチウムイオン二次電池の初期抵抗を低減することができるリチウム遷移金属複合酸化物に、変換可能な粒子を提供できることがわかる。また、粒子が非晶質の場合には、リチウムイオン二次電池が耐久性にも優れることがわかる。

【0097】

以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、請求の範囲を限定するものではない。請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

【0098】

すなわち、ここに開示される粒子およびその製造方法は、以下の項 [1] ～ [6] であ

10

20

30

40

50

る。

〔１〕焼成によってリチウム遷移金属複合酸化物に変換される粒子であって、
前記粒子は、一つの粒子内にリチウムと、遷移金属元素と、を含有し、
前記粒子の平均粒子径は、 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、
前記粒子の走査型電子顕微鏡による反射電子像を取得した場合に、前記粒子内に最も明るい領域として把握されるドメインの最大径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満である、
粒子。

〔２〕前記遷移金属元素に対するリチウムの原子比が 0.75 以上 1.25 以下である、
項〔１〕に記載の粒子。

〔３〕前記粒子が、水酸化物、または炭酸塩である、項〔１〕または〔２〕に記載の粒子。

〔４〕前記粒子が非晶質である、項〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の粒子。

〔５〕前記遷移金属元素が、少なくとも Ni 、 Co および Mn を含む、項〔１〕～〔４〕
のいずれかに記載の粒子。

〔６〕リチウムの水溶性塩と、遷移金属の水溶性塩と、アンモニウムイオン供与体と、塩
基性化合物と、が溶解した混合液を調製する工程と、

前記混合液から、リチウムと遷移金属とを含有する粒子を析出させる工程と、
を備え、

（ａ）前記塩基性化合物が、アルカリ金属の水酸化物、またはアルカリ土類金属の水酸化
物であり、かつ前記混合液における、前記遷移金属に対するリチウムのモル比が 6.5 以上
 11.0 以下であるか、

（ｂ）前記塩基性化合物が、アルカリ金属の炭酸塩、またはアルカリ土類金属の炭酸塩で
あり、かつ前記混合液における、前記遷移金属に対するリチウムのモル比が 5.0 以上 8
 $.5$ 以下であるか、または

（ｃ）前記塩基性化合物が、アルカリ金属の炭酸塩、またはアルカリ土類金属の炭酸塩で
あり、かつ前記粒子を析出させる工程において、前記混合液に、溶解度パラメータ δ が 1
 3.0 以下、 P' が 3.5 以上の水溶性有機溶媒を添加する、

粒子の製造方法。

【符号の説明】

【００９９】

２０ 捲回電極体

３０ 電池ケース

３６ 安全弁

４２ 正極端子

４２ａ 正極集電板

４４ 負極端子

４４ａ 負極集電板

５０ 正極シート（正極）

５２ 正極集電体

５２ａ 正極活物質層非形成部分

５４ 正極活物質層

６０ 負極シート（負極）

６２ 負極集電体

６２ａ 負極活物質層非形成部分

６４ 負極活物質層

７０ セパレータシート（セパレータ）

１００ リチウムイオン二次電池

10

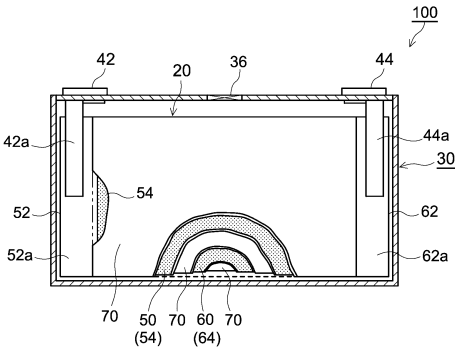
20

30

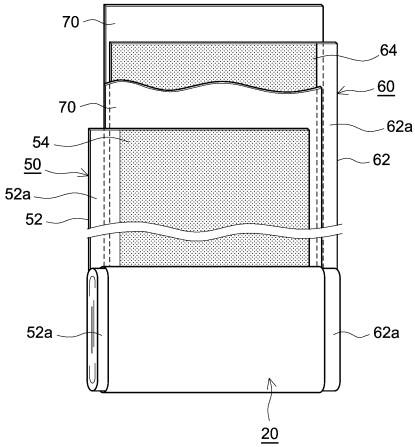
40

50

【図面】
【図 1】

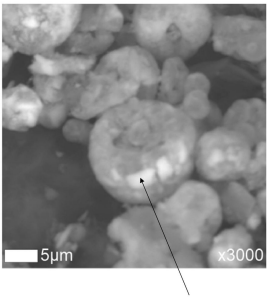


【図 2】

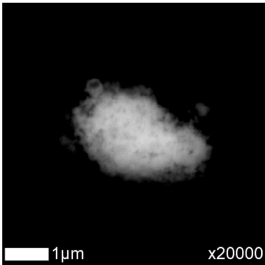


10

【図 3】



【図 4】



20

30

40

50

フロントページの続き

東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 プライムプラネットエナジー&ソリューションズ株式会
社内

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 国際公開第2022/124801 (WO, A1)

特開2013-056801 (JP, A)

特開2001-028265 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C01G 53/00

H01M 4/505

H01M 4/525