

(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5月10日(10.05.2024)



(10) 国際公開番号  
**WO 2024/095975 A1**

(51) 国際特許分類:  
*H01M 4/525* (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)  
*C01G 53/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/039137

(22) 国際出願日: 2023年10月30日(30.10.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2022-175164 2022年10月31日(31.10.2022) JP

(71) 出願人: 住友金属鉱山株式会社  
(SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/  
JP]; 〒1058716 東京都港区新橋5丁目1  
1番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小鹿 裕希(KOSHIKA, Yuki); 〒7920002  
愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属  
鉱山株式会社 電池研究所内 Ehime (JP). 土  
田 将太(TSUCHIDA, Shota); 〒7920002 愛媛県

新居浜市磯浦町17-3 住友金属鉱山株  
式会社 電池研究所内 Ehime (JP).

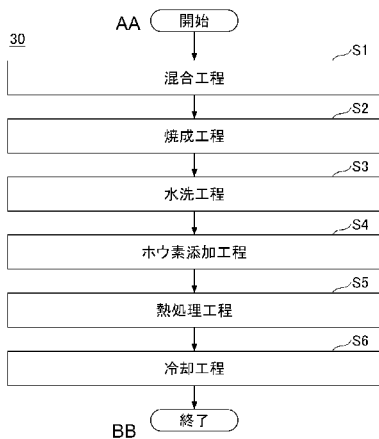
(74) 代理人: 伊東 忠重, 外(ITO, Tadashige et al.);  
〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1  
番1号 丸の内 M Y P L A Z A (明治安  
田生命ビル) 16階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,  
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,  
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,  
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,  
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH,  
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,  
MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ,  
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,  
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法

[図3]



S1 ... Mixing step  
S2 ... Firing step  
S3 ... Water washing step  
S4 ... Boron addition step  
S5 ... Heat treatment step  
S6 ... Cooling step  
AA ... Start  
BB ... End

(57) Abstract: This method for manufacturing a positive electrode active material for a lithium-ion secondary battery includes: a mixing step for mixing a lithium compound and a nickel-containing substance which contains at least nickel to prepare a first raw material mixture; a firing step for firing the first raw material mixture in an oxidizing atmosphere to obtain a fired product; a water washing step for washing with water the fired product obtained in the firing step to obtain a water-washed powder; a boron addition step for mixing the water-washed powder obtained in the water washing step and a boron-containing substance which is at least one selected from elemental boron and a boron compound to prepare a second raw material mixture; a heat treatment step for performing heat treatment on the second raw material mixture; and a cooling step for, after the heat treatment, cooling the mixture in an atmosphere which is used as a decarboxylation atmosphere in a temperature range that includes or is below a boundary temperature.

[続葉有]

WO 2024/095975 A1

(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: 少なくともニッケルを含有するニッケル含有物と、リチウム化合物とを混合し、第1原料混合物を調製する混合工程と、第1原料混合物を酸化性雰囲気下で焼成して焼成物を得る焼成工程と、前記焼成工程で得られた焼成物を水洗して水洗粉を得る水洗工程と、前記水洗工程で得られた水洗粉と、ホウ素単体およびホウ素化合物から選択された少なくとも1種であるホウ素含有物とを混合し、第2原料混合物を調製するホウ素添加工程と、第2原料混合物を熱処理する熱処理工程と、熱処理工程後、少なくとも境界温度以下の温度域での雰囲気脱炭酸雰囲気として冷却する冷却工程と、を有するリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

## 明 細 書

### 発明の名称：リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法に関するものである。

### 背景技術

[0002] 近年、携帯電話やノート型パソコンなどの携帯電子機器の普及に伴い、高いエネルギー密度や耐久性を有する小型で軽量の二次電池の開発が強く望まれている。また、電動工具やハイブリット自動車をはじめとする電気自動車用の電池として高出力の二次電池の開発が強く望まれている。さらに、上記の要求特性に加え、繰り返し使用しても劣化しにくい、高い耐久性をもつ二次電池の要望が高まっている。

[0003] このような要求を満たす二次電池として、リチウムイオン二次電池がある。リチウムイオン二次電池は、負極および正極と電解質等で構成され、負極および正極の活物質として、リチウムを脱離および挿入することが可能な材料が用いられている。リチウムイオン二次電池は、上述のように高いエネルギー密度、出力特性、耐久性を有している。

[0004] リチウムイオン二次電池については、現在研究開発が盛んに行われているところであるが、中でも、層状またはスピネル型のリチウム金属複合酸化物を正極材料に用いたリチウムイオン二次電池は、4 V級の高い電圧が得られるため、高いエネルギー密度を有する電池として実用化が進んでいる。

[0005] リチウムイオン二次電池の正極材料として、合成が比較的容易なリチウムコバルト複合酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) や、コバルトよりも安価なニッケルを用いたリチウムニッケル複合酸化物 ( $\text{LiNiO}_2$ )、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 ( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ )、マンガンを用いたリチウムマンガン複合酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、リチウムニッケルマンガン複合酸化物 ( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ) などのリチウム金属複合酸化物が

提案されている。

- [0006] 近年では、リチウムイオン二次電池について、更なる電池特性の向上が求められており、例えばサイクル特性の向上や（例えば特許文献1）、高出力化等について検討が進められている。

### 先行技術文献

### 特許文献

- [0007] 特許文献1：日本国特開2016-189320号公報

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0008] 近年ではリチウムイオン二次電池に用いた場合に、ガス発生を抑制できるリチウムイオン二次電池用正極活物質も求められるようになっている。
- [0009] そこで上記従来技術が有する問題に鑑み、本発明の一側面では、リチウムイオン二次電池に用いた場合に、ガス発生を抑制できるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法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

- [0010] 上記課題を解決するため本発明の一態様によれば、
- 六方晶系の層状構造を有し、複数の一次粒子が凝集した二次粒子を含むリチウムニッケル複合酸化物を含有するリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法であって、
- 少なくともニッケルを含有するニッケル含有物と、リチウム化合物とを混合し、第1原料混合物を調製する混合工程と、
- 前記第1原料混合物を酸化性雰囲気下で焼成して焼成物を得る焼成工程と、
- 、
- 前記焼成工程で得られた前記焼成物を水洗して水洗粉を得る水洗工程と、
- 前記水洗工程で得られた前記水洗粉と、ホウ素単体、およびホウ素含有化合物から選択された少なくとも1種であるホウ素含有物とを混合し、第2原料混合物を調製するホウ素添加工程と、

前記第2原料混合物を熱処理する熱処理工程と、  
前記熱処理工程後、少なくとも境界温度以下の温度域での雰囲気脱炭酸  
雰囲気として冷却する冷却工程と、を有し、  
前記境界温度は200℃以上300℃以下であり、  
前記リチウムニッケル複合酸化物は、リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)と、ホウ素(B)と、元素M(M)とを、物質量の比で、 $Li : Ni : B : M = a : b : c : d$  (ただし、 $0.95 \leq a \leq 1.10$ 、 $0.50 \leq b < 1.00$ 、 $0.00 < c \leq 0.03$ 、 $0.00 \leq d \leq 0.47$ 、 $b + c + d = 1$ 、前記元素MがMn、Co、V、Mg、Mo、Ca、Cr、Zr、Ta、Ti、Nb、Na、W、Fe、Zn、Si、Sn、Cu、PおよびAlからなる群から選択される少なくとも1種の元素)の割合で含有するリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法を提供する。

### 発明の効果

[0011] 本発明の一態様によれば、リチウムイオン二次電池に用いた場合に、ガス発生を抑制できるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、実施例、比較例で作製したラミネート型電池の説明図である。  
[図2]図2は、実施例2、比較例1の正極活物質の滴定曲線である。  
[図3]図3は、本開示の一態様に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法のフローである。

### 発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を実施するための形態について図面を参照して説明するが、本発明は、下記の実施形態に制限されることはなく、本発明の範囲を逸脱することなく、下記の実施形態に種々の変形および置換を加えることができる。

[リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法]

以下、本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極活物質(以下、単に「

正極活物質」とも記載する)の製造方法について説明する。

[0014] まず、本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法により得られる正極活物質について説明した後、本実施形態の正極活物質の製造方法の詳細について説明する。

(1) 正極活物質について

(1-1) リチウムニッケル複合酸化物について

本実施形態の正極活物質は、リチウムニッケル複合酸化物を含有する。本実施形態の正極活物質は、リチウムニッケル複合酸化物のみから構成されていても良いが、この場合でも、製造工程等で混入する不可避不純物を含有することを排除するものではない。

(1-1-1) 組成について

上記リチウムニッケル複合酸化物は、リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)と、ホウ素(B)とを含有できる。

[0015] リチウムニッケル複合酸化物は、リチウム、ニッケル、ホウ素以外の元素も含有でき、例えば以下に説明する元素Mを含有することもできる。

[0016] リチウムニッケル複合酸化物は、物質量の比で、リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)と、ホウ素(B)と、元素M(M)とを、 $Li : Ni : B : M = a : b : c : d$ の割合で含有することが好ましい。

[0017] 上記a、b、c、dは、 $0.95 \leq a \leq 1.10$ 、 $0.50 \leq b < 1.00$ 、 $0.00 < c \leq 0.03$ 、 $0.00 \leq d \leq 0.47$ 、 $b + c + d = 1$ を充足することが好ましい。また、元素Mは、Mn、Co、V、Mg、Mo、Ca、Cr、Zr、Ta、Ti、Nb、Na、W、Fe、Zn、Si、Sn、Cu、PおよびAlからなる群から選択される少なくとも1種の元素であることが好ましい。

[0018] リチウムニッケル複合酸化物は、例えば一般式： $Li_a Ni_b B_c M_d O_{2+\alpha}$ で表記できる。上記一般式中のa、b、c、d、元素Mについては既述のため、ここでは説明を省略する。 $\alpha$ は、例えば $-0.2 \leq \alpha \leq 0.2$ を充足することが好ましい。

(ニッケル (Ni))

リチウムニッケル複合酸化物において、ニッケルの含有割合が高いほど、リチウムイオン二次電池の正極材料として使用した場合に高容量化が可能となる。

[0019] また、リチウムニッケル複合酸化物において、ニッケルの含有割合が高くなるほど、リチウムイオン二次電池に用いた場合に、電解質との反応によるガス発生が生じやすくなる。しかしながら、本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極活物質によれば、該ガス発生を抑制できるため、特に高い効果を発揮できる。

[0020] このため、上述のように、ニッケルの含有割合を示す  $b$  は、0.50 以上であることが好ましく、0.60 以上であることがより好ましく、0.70 以上であることがさらに好ましく、0.80 以上であることが特に好ましい。

[0021] ニッケルの含有割合を示す  $b$  の上限値は上述のように 1.00 未満であることが好ましく、0.97 以下であることがより好ましい。

(ホウ素 (B))

上述のように、本実施形態のリチウムニッケル複合酸化物はホウ素を含有できる。本発明の発明者らの検討によれば、リチウムニッケル複合酸化物がホウ素を含有することで、リチウムイオン二次電池に用いた場合に、ガスの発生を抑制できる。

[0022] ガスの発生を抑制できる正確なメカニズムは明らかではないが、リチウムニッケル複合酸化物がホウ素を含有することで、該ホウ素が該リチウムニッケル複合酸化物の粒子表面に付着したリチウム成分と、電解質と反応しにくい化合物を形成していると考えられる。このため、リチウムニッケル複合酸化物の粒子表面において、水酸化リチウムや、炭酸リチウム等の、電解質と反応してガス発生の原因となる成分の割合を抑制できるものと推認される。また、該化合物が電解質の分解によるガス発生をさらに抑制しているものと考えられる。

[0023] 上述のように、ホウ素の含有割合を示す  $c$  は、 $0.00$  より多いことが好ましく、 $0.001$  以上であることがより好ましく、 $0.002$  以上であることがさらに好ましく、 $0.003$  以上であることが特に好ましい。

[0024] ホウ素の含有割合を示す  $c$  の上限値は特に限定されないが、過度に添加しても効果が飽和すると考えられることから、 $0.03$  以下であることが好ましく、 $0.025$  以下であることがより好ましく、 $0.02$  以下であることが特に好ましい。

(元素M)

上述のように、本実施形態のリチウムニッケル複合酸化物は、任意の成分として元素Mを含有することもできる。元素Mに好適に用いることができる元素群は既に説明したため、ここでは説明を省略する。特に、リチウムニッケル複合酸化物の熱安定性を高め、例えばリチウムニッケル複合酸化物の熱分解を抑制する観点からは、元素Mとして、少なくともコバルト (Co)、マンガン (Mn)、チタン (Ti) から選択された少なくとも1種を含有することが好ましい。

[0025] 元素Mは、任意の含有成分であるため、元素Mの含有割合を示す  $d$  は、上述のように  $0.00$  以上であることが好ましく、 $0.05$  以上であることがより好ましく、 $0.10$  以上であることがさらに好ましい。

[0026] 元素Mの含有割合を示す  $d$  の上限値は、上述のように  $0.47$  以下であることが好ましく、 $0.25$  以下であることがより好ましく、 $0.20$  以下であることがさらに好ましい。

[0027] なお、リチウムニッケル複合酸化物が複数の種類の元素Mを含有する場合、該複数の種類の元素Mの含有割合の合計が、上記範囲を充足することが好ましい。

(1-1-2) 結晶構造について

リチウムニッケル複合酸化物は、六方晶系の層状構造を有していることが好ましい。リチウムニッケル複合酸化物が六方晶系の層状構造を含有することで、層間に容易にリチウムを挿入、脱離でき、リチウムイオン二次電池に

適用した場合に出力特性や、サイクル特性を特に高められる。

[0028] リチウムニッケル複合酸化物の結晶構造は、リートベルト解析を行うことで確認できる。

(1-1-3) 粒子の形態について

リチウムニッケル複合酸化物の粒子は、複数の一次粒子が凝集した二次粒子を含有できる。

[0029] なお、リチウムニッケル複合酸化物は、二次粒子以外に凝集していない一次粒子を含有していても良い。すなわち、リチウムニッケル複合酸化物は、一次粒子、二次粒子の両方を含むこともできる。

(1-2) 滴定曲線について

本実施形態の正極活物質は、純水と混合した後、ろ過することで得られたろ液について、中和滴定することで得られる滴定曲線において、pHが8.0以上11.0以下の領域におけるHCl滴下量に対する、pHが11.0よりも大きい領域におけるHCl滴下量の体積比が2.0以下であることが好ましい。

[0030] 上記滴定曲線の作成に供するろ液は、本実施形態の正極活物質10gを50mLの純水に添加後、該純水中で5分間攪拌した後、ろ過し、固液分離することで得られたろ液を用いることができる。純水は、中和滴定に影響に与える成分を極力除去した水であることが好ましく、蒸留水等を好適に用いることができる。また、上記滴定曲線を作成する際に、上記ろ過後のろ液を中和滴定する酸である塩酸(HCl)として、1.0M、すなわち1.0mol/dm<sup>3</sup>(1.0mol/L)の塩酸を用いることができる。

[0031] 本発明の発明者らの検討によると、上記滴定曲線におけるpHが11.0よりも大きい領域におけるHCl滴下量は、主に正極活物質が含有する水酸化リチウムとの反応に消費されたHClを意味する。

[0032] また、本実施形態の正極活物質の上記ろ液について中和滴定を行った場合、滴定曲線において、pHが8.0以上11.0以下の領域に、他のpHの領域と比較してpHの変動が抑制され、平坦に近くなる領域が現れる。具体

的には例えば、該滴定曲線において、pHが8.0以上11.0以下の領域において、pHが11.0よりも大きい領域よりも、HClの滴下量に対してpHの変動が小さくなる領域が現れる。

[0033] 既述のように、リチウムニッケル複合酸化物がホウ素を微量含有することで、該ホウ素が該リチウムニッケル複合酸化物の粒子表面に付着したリチウム成分と、電解質と反応しにくいリチウム-ホウ素含有化合物を形成していると考えられる。また、該リチウム-ホウ素含有化合物が電解質の分解によるガス発生をさらに抑制しているものと考えられる。

[0034] そして、上記滴定曲線において、pHが8.0以上11.0以下の領域におけるHCl滴下量は、主に上記リチウム-ホウ素含有化合物との反応に消費されたHClを意味すると推認される。

[0035] このため、pHが8.0以上11.0以下の領域におけるHCl滴下量に対する、pHが11.0よりも大きい領域におけるHCl滴下量の体積比（VR1）を2.0以下とすることで、水酸化リチウムの含有量を抑制し、上記リチウム-ホウ素含有化合物を十分に生成できていることを意味すると考えられる。従って、該正極活物質をリチウムイオン二次電池に適用した場合に、電解質との反応を抑制し、ガス発生を抑制できると考えられる。

[0036] なお、pHが8.0以上11.0以下の領域におけるHCl滴下量に対する、pHが11.0よりも大きい領域におけるHCl滴下量の体積比VR1は、以下の式（1）で算出できる。

[0037] 以下の式（1）中、pHが8.0以上11.0以下の領域におけるHCl滴下量を「V（8.0～11.0）」、pHが11.0よりも大きい領域におけるHCl滴下量を「V（11.0～）」と表記している。

[0038] 
$$VR1 = V(11.0\sim) \div V(8.0\sim 11.0) \quad \dots (1)$$

上記VR1は、上述のように2.0以下であることが好ましく、1.5以下であることがより好ましく、1.0以下であることがさらに好ましく、0.75以下であることが特に好ましい。

[0039] 上記VR1の下限値は特に限定されないが、水酸化リチウムを完全に除去

することは困難であることから、0.05以上であることが好ましく、0.1以上であることがより好ましい。

[0040] また、上記滴定曲線において、pHが8.0以上11.0以下の領域におけるHCl滴下量に対する、pHが5.0以上8.0未満の領域におけるHCl滴下量の体積比が、0.3以下であることが好ましい。

[0041] 本発明の発明者らの検討によると、上記滴定曲線におけるpHが5.0以上8.0未満の領域におけるHCl滴下量は、主に正極活物質が含有する炭酸リチウムとの反応に消費されたHClを意味する。

[0042] このため、pHが8.0以上11.0以下の領域におけるHCl滴下量に対する、pHが5.0以上8.0未満の領域におけるHCl滴下量の体積比を0.3以下とすることで、炭酸リチウムの含有量を抑制し、上記リチウム-ホウ素含有化合物を十分に生成できていることを意味すると考えられる。従って、該正極活物質をリチウムイオン二次電池に適用した場合に、電解質との反応を特に抑制し、ガス発生をさらに抑制できると考えられる。

[0043] pHが8.0以上11.0以下の領域におけるHCl滴下量に対する、pHが5.0以上8.0未満の領域におけるHCl滴下量の体積比VR2は、以下の式(2)で算出できる。

[0044] 以下の式(2)中、pHが8.0以上11.0以下の領域におけるHCl滴下量を「V(8.0~11.0)」、pHが5.0以上8.0未満の領域におけるHCl滴下量を「V(5.0~8.0)」と表記している。

[0045] 
$$VR2 = V(5.0 \sim 8.0) \div V(8.0 \sim 11.0) \quad \dots (2)$$

上記VR2は、上述のように、0.3以下とすることが好ましく、0.25以下とすることがより好ましく、0.2以下とすることがさらに好ましい。

[0046] 上記VR2の下限値は特に限定されないが、炭酸リチウムを完全に除去することは困難であることから、0.01以上であることが好ましく、0.05以上であることがより好ましい。

(1-3) 粒径のばらつき指数、体積平均粒径について

本実施形態の正極活物質は、粒径のばらつき指数を示す  $[(D_{90} - D_{10}) / \text{体積平均粒径} M_v]$  が 0.70 以上 1.20 以下であることが好ましく、0.80 以上 1.00 以下であることがより好ましい。

[0047] 本明細書において  $D_{10}$  は累積 10% 粒子径であり、レーザー回折・散乱法によって求めた粒度分布における体積基準の 10% 径、すなわち体積積算値 10% での粒径を意味する。 $D_{90}$  は累積 90% 粒子径であり、レーザー回折・散乱法によって求めた粒度分布における体積基準の 90% 径、すなわち体積積算値 90% での粒径を意味する。本明細書の他の部分においても  $D_{10}$ 、 $D_{90}$  は同様の意味を有する。

[0048] 体積平均粒径  $M_v$  は、粒子体積で重み付けした平均粒径であり、粒子の集合において、個々の粒子の直径にその粒子の体積を乗じたものの総和を粒子の総体積で割ったものである。体積平均粒径についても、レーザー回折式粒度分布計を用いたレーザー回折・散乱法によって、測定、算出できる。

[0049] 正極活物質の粒径のばらつき指数を 0.70 以上とすることで、例えば正極を作製する際等に、比較的大きな粒径の粒子の間に比較的小きな粒径の粒子が配置することになり、正極活物質の充填密度を大きくすることができるからである。

[0050] 正極活物質の粒径のばらつき指数を 1.20 以下とすることで、過度に粗大な粒子や、微小な粒子が混入することを抑制でき、係る正極活物質を、リチウムイオン二次電池に用いた場合に、特に出力特性を高めることができるからである。

[0051] 本実施形態の正極活物質の体積平均粒径  $M_v$  は特に限定されないが、例えば  $8 \mu\text{m}$  以上  $20 \mu\text{m}$  以下であることが好ましく、 $10 \mu\text{m}$  以上  $18 \mu\text{m}$  以下であることがより好ましい。

[0052] 本実施形態の正極活物質の体積平均粒径  $M_v$  を上記範囲とすることで、本実施形態の正極活物質をリチウムイオン二次電池の正極に用いた際に、出力特性および電池容量を特に高め、さらに正極への高い充填性を両立させることができる。具体的には本実施形態の正極活物質の体積平均粒径  $M_v$  を  $8 \mu$

m以上とすることで、正極への充填性を高めることができる。また、本実施形態の正極活物質の体積平均粒径 $M_v$ を $20\mu\text{m}$ 以下とすることで、出力特性および電池容量を特に高めることができる。

## (2) リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法

本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法について説明する。本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法によれば、既述の正極活物質を製造できる。このため、既に説明した事項については一部説明を省略する。

[0053] 本実施形態の正極活物質の製造方法は、図3に示したフロー30に示すように、以下の混合工程(S1)、焼成工程(S2)、水洗工程(S3)、ホウ素添加工程(S4)、熱処理工程(S5)、冷却工程(S6)を有することができる。

[0054] 混合工程では、リチウムニッケル複合酸化物が含有する元素のうち、リチウム(Li)、ホウ素(B)、酸素(O)以外の元素、例えばニッケル(Ni)や、必要に応じて元素M(M)を含有するニッケル含有物と、リチウム化合物とを混合し、第1原料混合物を調製できる。

[0055] 焼成工程では、上記第1原料混合物を、酸化性雰囲気下で焼成し、焼成物を生成できる。

[0056] 水洗工程では、上記焼成工程で得られた焼成物を水により水洗して水洗粉を得ることができる。

[0057] ホウ素添加工程では、水洗粉と、ホウ素含有物とを混合し、第2原料混合物を調製できる。

[0058] 熱処理工程では、第2原料混合物を熱処理できる。

[0059] 冷却工程では、熱処理工程後、少なくとも境界温度以下の温度域での雰囲気を脱炭酸雰囲気として冷却できる。

[0060] 以下に各工程について説明する。

### (2-1) 混合工程

混合工程では、上述のように少なくともニッケルを含有するニッケル含有

物と、リチウム化合物とを混合し、第1原料混合物を調製できる。以下、用いる原料について説明する。

(2-1-1) ニッケル含有物

混合工程に供するニッケル含有物は、上述のように目的とするリチウムニッケル複合酸化物が含有する元素のうち、リチウム、ホウ素、酸素以外の元素であるニッケルや、必要に応じて元素Mを含有できる。なお、上記ニッケル含有物においては、元素Mは任意の添加成分であるため、含有しなくても良い。

[0061] ニッケル含有物はリチウムニッケル複合酸化物の目的組成に対応した元素を含有していればよく、その組成等は特に限定されない。例えばニッケル含有物は、ニッケル複合水酸化物や、ニッケル複合水酸化物の焙焼物であるニッケル複合化合物を好適に含有できる。なお、ニッケル含有物は、上記ニッケル複合化合物から構成することもできる。ニッケル複合水酸化物の焙焼物としては、ニッケル複合酸化物や、ニッケル複合酸化物とニッケル複合水酸化物との混合物が挙げられる。

[0062] また、ニッケル含有物は、例えば酸化ニッケルや水酸化ニッケル等の表面に元素Mを含有するコート層を有する材料、および酸化ニッケルや水酸化ニッケル等と元素Mの化合物との混合物から選択された1種類以上であっても良い。

[0063] リチウムニッケル複合酸化物が、元素Mを複数種類含有する場合、一部の元素Mを含有するニッケル複合化合物と、残部の元素Mの化合物との混合物をニッケル含有物とすることもできる。この場合、上記ニッケル複合化合物はニッケル複合酸化物や、ニッケル複合水酸化物から選択された1種類以上が好ましい。

[0064] なお、ニッケル含有物が元素Mの化合物を含有する場合、該元素Mの化合物の形態は特に限定されず、水酸化物、酸化物、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩等から選択された1種類以上を用いることができる。

[0065] ニッケル含有物は、ニッケル (Ni)、および元素M (M) を、物質量の

比で、 $Ni : M = b : d$ の割合で含有することが好ましい。上記式中の $b$ 、 $d$ 、元素 $M$ については、正極活物質の「(1-1)リチウムニッケル複合酸化物について」の「(1-1-1)組成について」で説明した同じ好適な範囲、材料にできるため、ここでは説明を省略する。

[0066] ニッケル含有物がニッケル複合酸化物の場合、ニッケル含有物は、例えば一般式： $Ni_b \cdot M_d \cdot O_{1+\beta}$ で表すことができる。

[0067] ニッケル含有物がニッケル複合水酸化物の場合、ニッケル含有物は、例えば一般式： $Ni_b \cdot M_d \cdot (OH)_{2+\gamma}$ で表すことができる。

[0068] なお、 $b'$ 、 $d'$ は、既述の $b$ 、 $d$ と $b' : d' = b : d$ との関係にあり、 $b' + d' = 1$ を充足する。 $b$ 、 $d$ 、および元素 $M$ については既に説明したため、ここでは説明を省略する。 $\beta$ 、 $\gamma$ は、例えば $-0.2 \leq \beta \leq 0.2$ 、 $-0.2 \leq \gamma \leq 0.2$ であることが好ましい。

[0069] ニッケル含有物がニッケル複合水酸化物を含有する場合、該ニッケル複合水酸化物の製造方法等は特に限定されず、例えば、共沈法、均一沈殿法などの晶析法等で得られたニッケル複合水酸化物を使用することができる。

[0070] 混合工程では、ニッケル含有物の一部または全部として、上記のニッケル複合水酸化物をそのまま用いることもできるが、ニッケル複合水酸化物を酸化焙焼して焙焼物としてから使用しても良い。

[0071] ニッケル複合水酸化物を酸化焙焼する際の条件は特に限定されないが、既述のニッケル複合水酸化物を、酸化性雰囲気において、 $500^\circ\text{C}$ 以上 $800^\circ\text{C}$ 以下の温度で酸化焙焼することが好ましい。

[0072] ニッケル複合化合物として、ニッケル複合水酸化物の焙焼物を用いると、リチウム化合物と混合した第1原料混合物を焼成してリチウムニッケル複合酸化物を得た際に、リチウムニッケル複合酸化物中の $Li$ と、 $Ni$ や元素 $M$ との組成比を特に安定させることができる。

[0073] 酸化焙焼を行う際の雰囲気は特に制限されるものではなく、上述のように酸化性雰囲気を実施することが好ましく、簡易的に行える大気雰囲気（空気雰囲気）や、空気気流中において行うことがより好ましい。

(2-1-2) リチウム化合物

リチウム化合物としては特に限定されないが、例えば水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、塩化リチウム、および酸化リチウムから選択された1種類以上を好ましく用いることができる。リチウム化合物としては、より好ましくは水酸化リチウム、および炭酸リチウムから選択された1種類以上を用いることができる。水酸化リチウムは、ニッケル複合化合物との反応性が高く、反応温度が低いことから、リチウム化合物としては水酸化リチウムを用いることがさらに好ましい。

[0074] そして、本実施形態の正極活物質の製造方法では、既述の様にニッケル含有物とリチウム化合物とを混合し、第1原料混合物を調製することができる。

[0075] ニッケル含有物とリチウム化合物の混合比は特に限定されないが、焼成後に得られる焼成物におけるリチウムと、ニッケルや元素Mとの組成は、ニッケル含有物とリチウム化合物とを混合して得られた第1原料混合物中の組成がほぼ維持される。

[0076] ただし、後述する水洗工程を実施した際等に、リチウムが若干減少する場合があることから、ニッケル含有物中の例えばニッケル、および元素Mの合計量 (Me) に対して、リチウム化合物中のリチウム量 (Li) が物質量の比 (Li/Me) で1.005以上1.100以下になるように調整することが好ましい。

[0077] 上記Li/Meを1.005以上とすることで、得られるリチウムニッケル複合酸化物の結晶性を高め、得られるリチウムニッケル複合酸化物中のリチウムの、酸素以外の元素に対する含有割合を目的組成とすることができる。

[0078] また、上記Li/Meを1.100以下とすることで、焼成が過度に進み、例えば得られるリチウムニッケル複合酸化物中の二次粒子同士の焼結等が進行することを抑制できる。

[0079] ニッケル含有物とリチウム化合物を混合する装置や方法は、両者を均一に

混合することができるものであればよく、特に限定されない。例えば、Vブレンダー等の乾式混合機または混合造粒装置等を使用することができる。

#### (2-2) 焼成工程

焼成工程では、第1原料混合物を酸化性雰囲気中で焼成して焼成物を得ることができる。焼成工程において第1原料混合物を焼成すると、ニッケル含有物に、リチウム化合物中のリチウムが拡散して反応した焼成物が得られる。

[0080] 焼成工程において、第1原料混合物を焼成する焼成温度は特に限定されないが、例えば600℃以上1000℃以下であることが好ましく、より好ましくは650℃以上950℃以下、さらに好ましくは680℃以上900℃以下とすることができる。

[0081] 焼成温度を、600℃以上とすることで、ニッケル含有物中へのリチウムの拡散を十分に進行させることができる。

[0082] また、焼成温度を1000℃以下とすることで、生成する焼成物の粒子間で焼結が進行することを抑制することができる。また、異常粒成長の発生を抑制し、得られる焼成物の粒子が粗大化することを抑制することができる。

[0083] 焼成温度まで昇温する過程で、用いたリチウム化合物の融点付近から焼成温度までの温度領域、例えば400℃以上550℃以下の温度領域にて1時間以上5時間以下程度保持することもできる。上記温度領域で保持することにより反応を特に均一に行わせることができる。

[0084] 焼成時の雰囲気は酸化性雰囲気とすることが好ましい。酸化性雰囲気としては、特に限定されないが、酸素含有ガス雰囲気を用いることができ、例えば酸素濃度が18容量%以上100容量%以下の雰囲気とすることがより好ましい。

[0085] これは焼成時の雰囲気中の酸素濃度を18容量%以上とすることで、リチウム化合物とニッケル含有物との反応を促進し、リチウムニッケル複合酸化物の結晶性を高めることができるからである。

[0086] 酸素含有ガス雰囲気とする場合、該雰囲気を構成する気体としては、例え

ば大気や、酸素、酸素と不活性ガスとの混合気体等を用いることができる。

[0087] なお、酸素含有ガス雰囲気構成する気体として、例えば上述のように酸素と不活性ガスとの混合気体を用いる場合、該混合気体中の酸素濃度は上述の範囲を満たすことが好ましい。

[0088] 特に、焼成工程は、酸素含有ガス気流中で実施することが好ましく、大気、または酸素気流中で行うことがより好ましい。電池特性を考慮すると、焼成工程は、酸素気流中で行うことがさらに好ましい。

[0089] なお、焼成に用いられる炉は、特に限定されるものではなく、所定の雰囲気中で第1原料混合物を焼成できるものであればよいが、炉内の雰囲気を均一に保つ観点から、ガス発生がない電気炉が好ましく、バッチ式あるいは連続式の炉をいずれも用いることができる。

[0090] 本実施形態の正極活物質の製造方法においては、焼成工程で焼成物の粒子に凝集が発生している場合、焼成物を解砕する解砕工程（第1解砕工程）を有することができる。

[0091] ここで、解砕とは、焼成時に二次粒子間の焼結ネッキングなどにより生じた複数の二次粒子からなる凝集体に、機械的エネルギーを投入して、二次粒子自体をほとんど破壊することなく二次粒子を分離させて、凝集体をほぐす操作を意味する。例えば、ピンミル、ハンマーミル、パルペライザーなどを用いて、二次粒子が破壊されない程度に解砕すればよい。

[0092] なお、焼成工程で調製した焼成物の製造方法は、上記方法に限定されない。例えば、所望の金属元素を含有する水溶液を全て混合した液を噴霧熱分解処理する方法や、ボールミルなど機械粉砕により所望の元素の化合物を全て粉砕混合した後焼成する方法等により調製することもできる。

### （2-3）水洗工程

水洗工程では、焼成工程で得られた焼成物を水洗して水洗粉を得ることができる。

[0093] 水洗工程は、例えば以下に説明するスラリー化工程と、固液分離工程と、乾燥工程と、を有することができる。

- [0094] 具体的には、水洗工程では、焼成工程で得た焼成物と、水とを混合してスラリーとして水洗できる（スラリー化工程）。焼成物を水洗する際のスラリー濃度としては、特に限定されるものではなく、例えば200g/L以上5000g/L以下であることが好ましく、より好ましくは500g/L以上2000g/L以下とすることができる。スラリー濃度を5000g/L以下とすることで、スラリーの攪拌を容易にすることができ、付着物の溶解速度を向上させることができる。
- [0095] 一方、スラリー濃度を200g/L以上とすることで、焼成物の結晶格子中からのリチウムの脱離を防止し、結晶の崩れを抑制することができる。また、スラリー濃度を5000g/L以下とすることで、高pHの水溶液が大気中の炭酸ガスを吸収することによる炭酸リチウムの再析出を防止することができる。
- [0096] また、水洗は、例えばスラリーの温度が10℃以上40℃以下の温度範囲で、かつスラリーの液体部の電気伝導度を30mS/cm以上90mS/cm以下となるように制御して実施することができる。
- [0097] 水洗工程で調製したスラリーの電気伝導度を上記範囲とすることで、焼成物の粒子の表面に付着した余剰成分、例えば余剰リチウム等を選択的、かつ十分に低減することができる。
- [0098] 水洗工程で用いる水は特に限定されないが、例えば電気伝導度が10 $\mu$ S/cm未満、好ましくは1 $\mu$ S/cm以下の水を用いることができる。
- [0099] 水洗時間については特に限定されないが、焼成物の粒子の表面に付着した余剰成分を十分に除去しつつ、生産性も高める観点から、例えば3分間以上2時間以下とすることができる。なお、水洗の間、作製したスラリーを攪拌しておくことが好ましい。
- [0100] 水洗工程において、スラリー化後は、スラリーを固液分離、すなわちろ過および脱水をして水洗粉を回収できる（固液分離工程）。ろ過および脱水は、特に限定されるものではなく、例えば、フィルタープレス式固液分離装置を用いることができる。

- [0101] 水洗工程において、固液分離後に得られた水分を含む水洗粉は乾燥してから、ホウ素添加工程に供することが好ましい。このため、水洗粉を乾燥することができる（乾燥工程）。乾燥条件は特に限定されない。
- [0102] 乾燥は、例えば酸化性雰囲気、または真空雰囲気中で100℃以上250℃以下の温度で実施することが好ましい。乾燥温度を100℃以上とすることで、水洗粉中の水分を十分に蒸発させることができる。また、乾燥温度を250℃以下とすることで、乾燥に要するエネルギーを抑制し、コストを低減できる。
- [0103] 乾燥時の雰囲気は、雰囲気中の水分や炭酸と、水洗粉との反応を避けるため、水蒸気や二酸化炭素が抑制されているか、含まない雰囲気が好ましく、具体的には酸素雰囲気などのような酸化性雰囲気、または真空雰囲気とすることが好ましい。また、乾燥により発生する水蒸気を速やかに排出できるという観点から、乾燥装置に排気機構を付加するのが好ましい。
- [0104] 乾燥時間についても特に限定されないが、例えば0.5時間以上48時間以下であることが好ましい。乾燥時間、すなわち、乾燥時の最高到達温度における保持時間を0.5時間以上とすることで、水洗粉中の水分を十分に低減、除去できる。また、乾燥時間を48時間以下とすることで、生産性を高められる。

#### (2-4) ホウ素添加工程

ホウ素添加工程では、水洗粉と、ホウ素含有物とを混合し、第2原料混合物を調製できる。

- [0105] 添加するホウ素含有物としては、特に限定されないが、例えばホウ素単体であっても良く、ホウ素を含有するホウ素含有化合物であっても良い。すなわち、ホウ素含有物はホウ素単体、およびホウ素含有化合物から選択された少なくとも1種であることが好ましい。ホウ素含有化合物としては、ホウ素以外の成分が、後述する熱処理工程で系外に排出できる成分であることが好ましく、例えば、オルトホウ酸 ( $\text{H}_3\text{B}\text{O}_3$ )、酸化ホウ素 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )、窒化ホウ素 (BN) 等のB以外の成分が水素、酸素、窒素から選択された1種類

以上である化合物を好適に用いることができる。

[0106] 水洗粉とホウ素含有物の混合比は特に限定されず、熱処理後に得られるリチウムニッケル複合酸化物が目的組成となるように、予め試験等を行い、混合比を選択できる。

[0107] ただし、通常、熱処理後に得られるリチウムニッケル複合酸化物における組成は、第2原料混合物中の組成がほぼ維持される。このため、第2原料混合物の組成が、目的とするリチウムニッケル複合酸化物における組成と同じになるように第2原料混合物を調製することが好ましい。

[0108] ここで、後の熱処理工程においてホウ素と水洗粉を均一に反応させるために、添加するホウ素含有物を細かく粉砕することが好ましい。具体的には、表面SEM像において観測されるホウ素含有物の二次粒子の長軸方向の平均径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。この長軸方向の平均径は、表面SEM像で観察されるホウ素含有物の二次粒子を任意に30個以上抽出し、各二次粒子について測定した長軸方向の粒径の平均値をとることで算出される。なお、長軸方向の粒径を測定する二次粒子の数の上限値は特に限定されないが、評価に要する時間を抑制する観点から100個以下とすることが好ましい。

[0109] 水洗粉とホウ素含有物を混合する装置や方法は、両者を均一に混合することができるものであればよく、特に限定されない。例えば、Vブレンダー等の乾式混合機または混合造粒装置等を使用することができる。

#### (2-5) 熱処理工程

熱処理工程では、第2原料混合物を熱処理できる。

[0110] 熱処理工程を実施することで、ホウ素と、水洗粉の表面に付着していたリチウム成分との反応による、リチウム-ホウ素含有化合物の生成を促進できると考えられる。

[0111] 熱処理工程において、第2原料混合物を熱処理する熱処理温度は特に限定されず、添加したホウ素含有物等に応じて選択できる。熱処理工程においては、例えば $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下で熱処理することが好ましく、 $200$

℃以上400℃以下で熱処理を行うことがより好ましい。

- [0112] 熱処理温度を、200℃以上とすることで、上記ホウ素と、リチウム成分との反応を十分に進行させることができる。
- [0113] また、熱処理温度を500℃以下とすることで、ホウ素がリチウム成分と反応する前に、雰囲気中に飛散等することを防止できる。
- [0114] 熱処理工程における熱処理時の雰囲気は特に限定されず、例えば酸化性雰囲気下または不活性ガス雰囲気下で実施できる。
- [0115] 酸化性雰囲気としては、特に限定されないが、酸素含有ガス雰囲気を用いることができ、例えば酸素濃度が18容量%以上100容量%以下の雰囲気とすることが好ましい。
- [0116] 酸素含有ガス雰囲気とする場合、該雰囲気を構成する気体としては、例えば大気や、酸素、酸素と不活性ガスとの混合気体等を用いることができる。
- [0117] なお、熱処理に用いられる炉は、特に限定されるものではなく、所定の雰囲気中で第2原料混合物を熱処理できるものであればよいが、炉内の雰囲気を均一に保つ観点から、ガス発生がない電気炉が好ましく、バッチ式あるいは連続式の炉をいずれも用いることができる。

#### (2-6) 冷却工程

冷却工程では、熱処理工程後、少なくとも境界温度以下の温度域での雰囲気を脱炭酸雰囲気として冷却できる。

- [0118] 熱処理工程後、室温近傍まで冷却する過程で、得られたリチウムニッケル複合酸化物が、熱処理雰囲気中に含まれる炭酸ガスにより炭酸化する可能性がある。炭酸化することで、リチウムニッケル複合酸化物の粒子表面に炭酸リチウムが生じたり、比表面積が低下したりする恐れがある。このため、冷却工程では、少なくとも炭酸ガスとの反応が生じる境界温度以下の温度域での雰囲気を脱炭酸雰囲気とすることが好ましい。
- [0119] 例えば、熱処理工程で炭酸ガスが十分に低減できていない雰囲気を用いる場合、最高到達温度に到達後、降温している過程で生成物を取り出し、脱炭酸雰囲気下で冷却することが好ましい。上記の場合、境界温度において、熱処

理炉から生成物を取り出し、脱炭酸雰囲気下で冷却できる。また、境界温度の近くまで熱処理炉の温度が下がった際に、熱処理炉の雰囲気を置換し、脱炭酸雰囲気下で冷却してもよい。

[0120] 境界温度は、製造するリチウムニッケル複合酸化物等に応じて選択でき、特に限定されないが、200℃以上300℃以下であることが好ましい。すなわち、境界温度は、200℃以上300℃以下の温度範囲から選択できる。

[0121] 熱処理工程において脱炭酸雰囲気を用いた場合には、境界温度で雰囲気を切り替えることなく、そのまま冷却してもよい。

[0122] 脱炭酸雰囲気中の炭酸ガス濃度は特に限定されず、通常の大気よりも炭酸ガス濃度が低減されていればいい。このため、脱炭酸雰囲気中の二酸化炭素濃度は、0.03体積%未満であることが好ましく、0.02体積%以下であることがより好ましく、0.01体積%以下であることがさらに好ましく、0.008体積%以下であることが特に好ましい。

[0123] なお、脱炭酸雰囲気は、炭酸ガス濃度が抑制されていればよく、その他の成分は特に限定されないが、例えば熱処理工程と同様に、酸化性雰囲気または不活性ガス雰囲気とすることができる。

[0124] 本実施形態の正極活物質の製造方法は、熱処理工程や、冷却工程後、リチウムニッケル複合酸化物の粒子に凝集が発生している場合、リチウムニッケル複合酸化物を解砕する解砕工程（第2解砕工程）を有することもできる。解砕については、既述の第1解砕工程の場合と同様に実施できるため、説明を省略する。

#### [リチウムイオン二次電池]

本実施形態のリチウムイオン二次電池（以下、「二次電池」ともいう。）は、正極、負極、および非水系電解質を少なくとも備え、正極は、既述のリチウムイオン二次電池用正極活物質を含むことができる。

[0125] 以下、本実施形態の二次電池の一構成例について、構成要素ごとにそれぞれ説明する。本実施形態の二次電池は、例えば正極、負極および非水系電解

質を含み、一般のリチウムイオン二次電池と同様の構成要素から構成される。なお、以下で説明する実施形態は例示に過ぎず、本実施形態のリチウムイオン二次電池は、下記実施形態をはじめとして、当業者の知識に基づいて種々の変更、改良を施した形態で実施することができる。また、二次電池は、その用途を特に限定するものではない。

(正極)

本実施形態の二次電池が有する正極は、既述の正極活物質を含むことができる。

[0126] 以下に正極の製造方法の一例を説明する。まず、既述の正極活物質（粉末状）、導電材および結着剤（バインダー）を混合して正極合材とし、さらに必要に応じて活性炭や、粘度調整などの目的の溶剤を添加し、これを混練して正極合材ペーストを作製することができる。

[0127] 正極合材中のそれぞれの材料の混合比は、リチウムイオン二次電池の性能を決定する要素となるため、用途に応じて、調整することができる。材料の混合比は、公知のリチウムイオン二次電池の正極と同様とすることができ、例えば、溶剤を除いた正極合材の固形分の全質量を100質量%とした場合、正極活物質を60質量%以上95質量%以下、導電材を1質量%以上20質量%以下、結着剤を1質量%以上20質量%以下の割合で含有することができる。

[0128] 得られた正極合材ペーストを、例えば、アルミニウム箔製の集電体の表面に塗布し、乾燥して溶剤を飛散させ、シート状の正極が作製される。必要に応じて、電極密度を高めるべくロールプレス等により加圧することもできる。このようにして得られたシート状の正極は、目的とする電池に応じて適当な大きさに裁断等し、電池の作製に供することができる。

[0129] 導電材としては、例えば、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛および膨張黒鉛など）や、アセチレンブラックやケッチェンブラック（登録商標）などのカーボンブラック系材料などを用いることができる。

[0130] 結着剤（バインダー）としては、活物質粒子をつなぎ止める役割を果たす

もので、例えば、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、フッ素ゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、スチレンブタジエン、セルロース系樹脂およびポリアクリル酸等から選択された1種類以上を用いることができる。

[0131] 必要に応じ、正極活物質、導電材等を分散させて、結着剤を溶解する溶剤を正極合材に添加することもできる。溶剤としては、具体的には、N-メチル-2-ピロリドンなどの有機溶剤を用いることができる。また、正極合材には、電気二重層容量を増加させるために、活性炭を添加することもできる。

[0132] 正極の作製方法は、上述した例示のものに限られることなく、他の方法によってもよい。例えば正極合材をプレス成形した後、真空雰囲気下で乾燥することで製造することもできる。

（負極）

負極は、金属リチウム、リチウム合金等を用いることができる。また、負極は、リチウムイオンを吸蔵・脱離できる負極活物質に結着剤を混合し、適当な溶剤を加えてペースト状にした負極合材を、銅等の金属箔集電体の表面に塗布、乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成したものをを用いてもよい。

[0133] 負極活物質としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛およびフェノール樹脂などの有機化合物焼成体、およびコークスなどの炭素物質の粉状体を用いることができる。この場合、負極結着剤としては、正極同様、P V D Fなどの含フッ素樹脂を用いることができ、これらの活物質および結着剤を分散させる溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドンなどの有機溶剤を用いることができる。

（セパレータ）

正極と負極との間には、必要に応じてセパレータを挟み込んで配置することができる。セパレータは、正極と負極とを分離し、電解質を保持するものであり、公知のものを用いることができ、例えば、ポリエチレンやポリプロ

ピレンなどの薄い膜で、微小な孔を多数有する膜を用いることができる。

(非水系電解質)

非水系電解質としては、例えば非水系電解液を用いることができる。

[0134] 非水系電解液としては、例えば支持塩としてのリチウム塩を有機溶媒に溶解したものをを用いることができる。また、非水系電解液として、イオン液体にリチウム塩が溶解したものをを用いてもよい。なお、イオン液体とは、リチウムイオン以外のカチオンおよびアニオンから構成され、常温でも液体状の塩をいう。

[0135] 有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、およびトリフルオロプロピレンカーボネートなどの環状カーボネートや、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートおよびジプロピルカーボネートなどの鎖状カーボネート、さらにテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランおよびジメトキシエタンなどのエーテル化合物、エチルメチルスルホン、ブタンスルホンなどの硫黄化合物、リン酸トリエチル、リン酸トリオクチルなどのリン化合物等から選ばれる1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いることもできる。

[0136] 支持塩としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、およびそれらの複合塩などを用いることができる。さらに、非水系電解液は、ラジカル捕捉剤、界面活性剤および難燃剤などを含んでいてもよい。

[0137] また、非水系電解質としては、固体電解質を用いてもよい。固体電解質は、高電圧に耐えうる性質を有する。固体電解質としては、無機固体電解質、有機固体電解質が挙げられる。

[0138] 無機固体電解質としては、酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質等が挙げられる。

[0139] 酸化物系固体電解質としては、特に限定されず、例えば酸素(O)を含有し、かつリチウムイオン伝導性と電子絶縁性とを有するものを好適に用いる

ことができる。酸化物系固体電解質としては、例えば、リン酸リチウム ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{N}_x$ 、 $\text{LiBO}_2\text{N}_x$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{Li}_3\text{VO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ )、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ )、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 2/3$ )、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 等から選択された1種類以上を用いることができる。

[0140] 硫化物系固体電解質としては、特に限定されず、例えば硫黄 (S) を含有し、かつリチウムイオン伝導性と電子絶縁性とを有するものを好適に用いることができる。硫化物系固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{Si}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiPO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 等から選択された1種類以上を用いることができる。

[0141] なお、無機固体電解質としては、上記以外のものを用いてもよく、例えば、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 等を用いてもよい。

[0142] 有機固体電解質としては、イオン伝導性を示す高分子化合物であれば、特に限定されず、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、これらの共重合体などを用いることができる。また、有機固体電解質は、支持塩 (リチウム塩) を含んでいてもよい。

(二次電池の形状、構成)

以上のように説明してきた本実施形態のリチウムイオン二次電池は、円筒形や積層形など、種々の形状にすることができる。いずれの形状を採る場合であっても、本実施形態の二次電池が非水系電解質として非水系電解液を用いる場合であれば、正極および負極を、セパレータを介して積層させて電極

体とし、得られた電極体に、非水系電解液を含浸させ、正極集電体と外部に通ずる正極端子との間、および、負極集電体と外部に通ずる負極端子との間を、集電用リードなどを用いて接続し、電池ケースに密閉した構造とすることができる。

[0143] なお、既述の様に本実施形態の二次電池は非水系電解質として非水系電解液を用いた形態に限定されるものではなく、例えば固体の非水系電解質を用いた二次電池、すなわち全固体電池とすることもできる。全固体電池とする場合、正極活物質以外の構成は必要に応じて変更することができる。

[0144] 本実施形態の二次電池は、各種用途に用いることができる。本実施形態の二次電池は、高容量、高出力な二次電池とすることができるため、例えば常に高容量を要求される小型携帯電子機器（ノート型パーソナルコンピュータや携帯電話端末など）の電源に好適であり、高出力が要求される電気自動車用電源にも好適である。

[0145] また、本実施形態の二次電池は、小型化、高出力化が可能であることから、搭載スペースに制約を受ける電気自動車用電源として好適である。なお、本実施形態の二次電池は、純粹に電気エネルギーで駆動する電気自動車用の電源のみならず、ガソリンエンジンやディーゼルエンジンなどの燃焼機関と併用するいわゆるハイブリッド車用の電源としても用いることができる。

## 実施例

[0146] 以下に、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例によってなんら限定されるものではない。

[0147] ここではまず、以下の実施例、比較例で得られた正極活物質、二次電池の評価方法について説明する。

（正極活物質の評価）

得られた正極活物質について以下の評価を行った。

[0148] （a）組成、結晶構造、粒子構造の評価

ICP発光分光分析装置（株式会社島津製作所製、ICPE-9000）を用いて、組成の分析を行った。

[0149] また、得られた正極活物質について粉末X線回折パターンを測定し、リートベルト解析により結晶構造等を特定した。その結果、以下の実施例、比較例で作製した正極活物質は、リチウムニッケル複合酸化物からなり、リチウムニッケル複合酸化物は、六方晶系の層状構造を有していることを確認できた。

[0150] さらに、正極活物質について、走査型電子顕微鏡を用いて粒子を観察したところ、以下の実施例、比較例で作製した正極活物質は、複数の一次粒子が凝集した二次粒子を含むことを確認できた。

[0151] (b) 滴定曲線

以下の実施例、比較例で得られた正極活物質10gを50mLの純水中で5分間攪拌し、ろ過後のろ液を1.0MのHClを用いて中和滴定することで滴定曲線を測定した。なお、純水には蒸留水を用いた。

[0152] 得られた滴定曲線から、表1の「中和滴定 HCl滴下量」の欄に示した各pH領域におけるHClの滴下量を求めた。また、既述の式(1)、式(2)によりHCl滴下量比であるVR1、VR2を算出した。

[0153] 図2に、実施例2、比較例1で得られた正極活物質の滴定曲線を示す。

[0154] (c) 粒径のばらつき指数

レーザー回折散乱式粒度分布測定装置(マイクロトラック・ベル株式会社製、マイクロトラックMT3300EXII)により、体積基準の粒度分布を測定した。粒度分布からD10、D90、体積平均粒径Mvを算出した。

[0155] そして、粒径のばらつき指数である $[(D90 - D10) / \text{体積平均粒径 } Mv]$ を算出した。

[0156] (電池特性の評価)

(a) 充電容量、ガス発生量

以下の実施例、比較例で作製したラミネート型電池の体積をアルキメデス法により測定した後、25℃に保持された恒温槽内で12時間程度放置し、開回路電圧OCV(open circuit voltage)が安定した後、カットオフ電圧2.5-4.3V、電流密度を23mA/cm<sup>2</sup>で充放

電を5サイクル繰り返すコンディショニングを行った。

[0157] 次いで、温度25℃にて、4.2Vまで定電流定電圧(CCCV)充電した。このときの容量を充電容量とした。

[0158] 充電後、60℃に設定された恒温槽内で12日間保管し、12日経過後、2.5Vまで放電を行い、放電後、ラミネート型電池の体積をアルキメデス法により測定し、コンディショニング前に測定したラミネート型電池の体積との差からセル内に発生したガス量を評価し、ガス発生量とした。

[実施例1]

(1) 正極活物質の製造

[0159] 図3に示したフロー30に従って、正極活物質を製造した。

(1-1) 混合工程

(ニッケル含有物)

[0160] まず、中和晶析法により調製したニッケル複合水酸化物を、大気雰囲気下で、600℃の温度で3時間酸化焙焼したニッケル複合酸化物を用意した。なお、ニッケル複合酸化物は、Ni:Mn:Coの物質量の比が85:10:5である $Ni_{0.85}Mn_{0.10}Co_{0.05}O$ であった。

[0161] そして、上記ニッケル複合酸化物と、 $TiO_2$ との混合物をニッケル含有物として用いた。ニッケル複合酸化物と、 $TiO_2$ とは、Ni、Mn、Co、Tiの物質量の比が表1に示した比、すなわちNi:Mn:Co:Ti=0.829:0.098:0.049:0.024に対応した値となるように混合した。

(リチウム化合物)

リチウム化合物としては、水酸化リチウム無水物を用いた。

[0162]  $Li / (Ni + Mn + Co + Ti)$  が1.06となるように、上記ニッケル含有物と水酸化リチウムを秤量し、混合して、第1原料混合物を得た。

(1-2) 焼成工程

得られた第1原料混合物を、電気炉を用いて酸素雰囲気下において、840℃まで昇温し、840℃で2時間保持して焼成した。その後、室温まで炉

内で冷却した。得られた焼成物について、解砕処理を行った。

(1-3) 水洗工程

次に、得られた焼成物に20℃の純水を加えて、水1Lに対して焼成物が1250g含まれるスラリーとし（スラリー化工程）、このスラリーを20分間攪拌後、フィルタープレスに通液し、脱水を行うことで水洗粉を含む洗浄ケーキを作製した（固液分離工程）。なお、純水としては、電気伝導度が $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の水を用いた。

[0163] 得られた洗浄ケーキについて、真空雰囲気下、190℃で10時間乾燥を行い、水洗粉を得た（乾燥工程）。

(1-4) ホウ素添加工程

水洗粉と、ホウ素含有物であるオルトホウ酸（ $\text{H}_3\text{BO}_3$ ）とを混合し、第2原料混合物を調製した。ここで、表面SEM像で観察されたオルトホウ酸の二次粒子を任意に40個抽出して算出した長軸方向の平均径は、 $3\mu\text{m}$ であった。

[0164] 水洗粉と、オルトホウ酸とは、熱処理工程後に得られるリチウムニッケル複合酸化物において、含有する以下の元素の物質量の比が、表1に示した割合、すなわち $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co}:\text{Ti}:\text{B}=1.04:0.825:0.097:0.049:0.024:0.005$ となるように混合した。

(1-5) 熱処理工程

熱処理工程では、第2原料混合物を、大気気流下、305℃で10時間熱処理した。

(1-6) 冷却工程

なお、305℃で10時間保持した後、境界温度である200℃まで降温した時点で熱処理炉から取り出し、炭酸濃度が0.008体積%以下に制御された脱炭酸大気雰囲気下で降温を行った。

[0165] 得られた正極活物質であるリチウムニッケル複合酸化物について既述の評価を行った。評価結果を表1に示す。

(2) 二次電池の作製

以下の手順により、図1に示す構造のラミネート型電池を作製し、該電池について既述の評価を行った。評価結果を表1に示す。

- [0166] 図1に示すように、ラミネート型電池10は、正極膜11と、セパレータ12と、負極膜13との積層物に電解液を含浸させたものを、ラミネート14により封止した構造を有している。なお、正極膜11には正極タブ15が、負極膜13には負極タブ16がそれぞれ接続されており、正極タブ15、負極タブ16はラミネート14の外に露出している。
- [0167] 得られた正極活物質20.0gと、アセチレンブラック0.64gとポリフッ化ビニリデン0.64gとN-メチル-2-ピロリドン(NMP)とを混合したスラリーをA1箔上に1cm<sup>2</sup>あたり正極活物質が16.5mg存在するように塗布した。次いで、係るA1箔上に正極活物質を含有するスラリーを塗布したものを、120℃で30分間、大気中で乾燥し、NMPを除去した。正極活物質が塗布されたA1箔を幅66mmの短冊状に切り取り、荷重4tでロールプレスして正極膜を作製した。そして、正極膜を50mm×30mmの長方形に切り抜き、真空乾燥機中120℃で12時間乾燥したものをラミネート型電池10の正極膜11として用いた。
- [0168] また、負極活物質である人造黒鉛、バインダーであるPVDFを、質量比で、負極活物質：バインダーが97：3となる様、混合し、NMP中に分散させてスラリー化した。得られた負極スラリーを、アプリケーションターを用い、単位面積当り4mg/cm<sup>2</sup>となる様、厚さ18μmの銅箔(負極集電体)に塗工後、乾燥およびロールプレスを行うことで作製した負極膜13を用意した。
- [0169] セパレータ12には、膜厚20μmのポリエチレン多孔膜を、電解液には、1.2MのLiPF<sub>6</sub>を支持電解質とするエチレンカーボネート(EC)とフルオロエチレンカーボネート(FEC)とエチルメチルカーボネート(EMC)とジメチルカーボネート(DMC)の20：5：25：50混合液にビニレンカーボネート(VC)を2wt%加えた混合液(宇部興産株式会社製)を用いた。

[0170] 露点 $-60^{\circ}\text{C}$ に管理されたドライルームで、上記正極膜11と、セパレータ12と、負極膜13との積層物に電解液を含浸させ、ラミネート14により封止して、ラミネート型電池10を作製した。得られたリチウムイオン二次電池であるラミネート型電池10について、既述の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0171] [実施例2～実施例4]

ホウ素添加工程において、水洗粉と、オルトホウ酸とを、熱処理工程後に得られるリチウムニッケル複合酸化物において、含有するLi、Ni、Mn、Co、Ti、Bの物質量の比が表1に示した値となるように混合した。以上の点以外は、実施例1と同じ条件で正極活物質、リチウムイオン二次電池を製造し、評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0172] [実施例5、実施例6]

熱処理工程において、熱処理温度を表1に示した温度に変更した点以外は、実施例2と同じ条件で正極活物質、リチウムイオン二次電池を製造し、評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0173] [比較例1]

焼成工程後に得られた焼成物を正極活物質とした。すなわち、正極活物質を製造する際、水洗工程以降の工程は実施しなかった。以上の点以外は、実施例1と同じ条件で正極活物質、リチウムイオン二次電池を製造し、評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0174] [比較例2]

水洗工程を実施しなかった点以外は実施例2と同じ条件で正極活物質、リチウムイオン二次電池を製造し、評価を行った。すなわち、正極活物質を製造する際、焼成工程で得られた焼成物をそのままホウ素添加工程に供した。評価結果を表1に示す。

[0175]

[表1]

	熱処理温度 °C	正極活物質										電池評価			
		物質量比(モル比)			中和滴定 HCl滴下量			HCl滴下量比		Mv	(D90-D10) /Mv	充電容量 mAh/g	ガス発生量 mL		
		Li	Ni	B	M	(1) 8.0 ≤ pH ≤ 11.0	(2) pH > 11.0	(3) 5.0 ≤ pH < 8.0	VR1 ((2)/(1))					VR2 ((3)/(1))	
		a	b	c	d	mL	mL	mL	-	-	μm	-	mL		
実施例1	305	1.04	0.825	0.005	Mn Co Ti	0.097 0.049 0.024	0.75	0.22	0.13	0.29	0.17	13.5	0.94	185	0.75
実施例2	305	1.04	0.822	0.009	Mn Co Ti	0.097 0.048 0.024	0.93	0.21	0.11	0.23	0.12	13.7	0.92	184	0.66
実施例3	305	1.04	0.819	0.012	Mn Co Ti	0.097 0.048 0.024	1.02	0.22	0.12	0.22	0.12	13.5	0.94	183	0.63
実施例4	305	1.04	0.817	0.015	Mn Co Ti	0.096 0.048 0.024	1.12	0.22	0.14	0.20	0.13	13.4	0.93	182	0.59
実施例5	325	1.04	0.822	0.009	Mn Co Ti	0.097 0.048 0.024	1.01	0.20	0.12	0.20	0.12	13.6	0.95	185	0.62
実施例6	355	1.04	0.822	0.009	Mn Co Ti	0.097 0.048 0.024	1.10	0.21	0.13	0.19	0.12	13.5	0.94	183	0.57
比較例1	-	1.06	0.829	-	Mn Co Ti	0.098 0.049 0.024	0.59	3.54	0.48	6.03	0.81	13.5	0.93	181	1.76
比較例2	305	1.06	0.822	0.009	Mn Co Ti	0.097 0.048 0.024	1.28	2.83	0.45	2.21	0.35	13.7	0.91	180	1.55

表1に示した結果によると、本開示に係る正極活物質の製造方法により製造した実施例1～実施例6の正極活物質は、ガス発生量を抑制できることを確認できた。

[0176] 本出願は、2022年10月31日に日本国特許庁に出願された特願2022-175164号に基づく優先権を主張するものであり、特願2022-175164号の全内容を本国際出願に援用する。

### 符号の説明

- [0177] 10 ラミネート型電池
- 11 正極膜
- 12 セパレータ
- 13 負極膜
- 14 ラミネート
- 15 正極タブ
- 16 負極タブ
- 30 フロー
- S1 混合工程
- S2 焼成工程
- S3 水洗工程
- S4 ホウ素添加工程
- S5 熱処理工程
- S6 冷却工程

## 請求の範囲

### [請求項1]

六方晶系の層状構造を有し、複数の一次粒子が凝集した二次粒子を含むリチウムニッケル複合酸化物を含有するリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法であって、

少なくともニッケルを含有するニッケル含有物と、リチウム化合物とを混合し、第1原料混合物を調製する混合工程と、

前記第1原料混合物を酸化性雰囲気下で焼成して焼成物を得る焼成工程と、

前記焼成工程で得られた前記焼成物を水洗して水洗粉を得る水洗工程と、

前記水洗工程で得られた前記水洗粉と、ホウ素単体、およびホウ素含有化合物から選択された少なくとも1種であるホウ素含有物とを混合し、第2原料混合物を調製するホウ素添加工程と、

前記第2原料混合物を熱処理する熱処理工程と、

前記熱処理工程後、少なくとも境界温度以下の温度域での雰囲気を脱炭酸雰囲気として冷却する冷却工程と、を有し、

前記境界温度は200℃以上300℃以下であり、

前記リチウムニッケル複合酸化物は、リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)と、ホウ素(B)と、元素M(M)とを、物質量の比で、 $Li : Ni : B : M = a : b : c : d$  (ただし、 $0.95 \leq a \leq 1.10$ 、 $0.50 \leq b < 1.00$ 、 $0.00 < c \leq 0.03$ 、 $0.00 \leq d \leq 0.47$ 、 $b + c + d = 1$ 、前記元素MがMn、Co、V、Mg、Mo、Ca、Cr、Zr、Ta、Ti、Nb、Na、W、Fe、Zn、Si、Sn、Cu、PおよびAlからなる群から選択される少なくとも1種の元素)の割合で含有するリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

### [請求項2]

前記熱処理工程において、200℃以上500℃以下、酸化性雰囲気下または不活性ガス雰囲気下で前記第2原料混合物の熱処理を行う

請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項3]

前記水洗工程は、

前記焼成物と水とを混合し、スラリーとするスラリー化工程と、

前記スラリーを固液分離し、前記水洗粉を回収する固液分離工程と

、

前記水洗粉を乾燥する乾燥工程と、を有する請求項1または請求項2に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

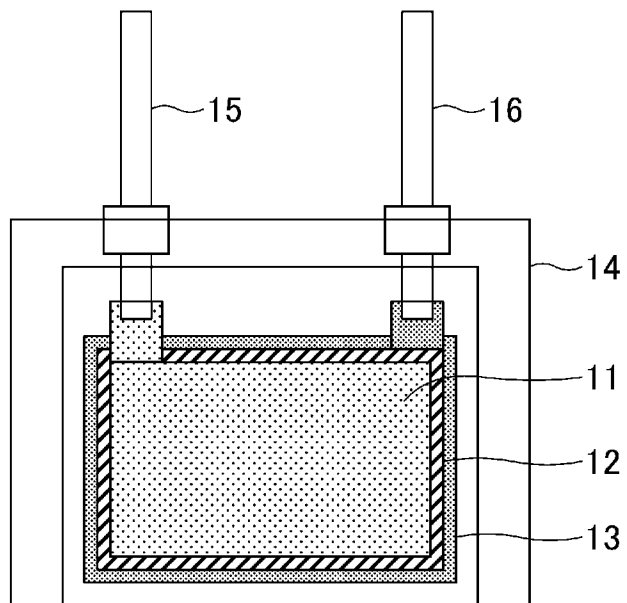
[請求項4]

前記冷却工程後に得られた前記リチウムイオン二次電池用正極活物質10gを50mLの純水中で5分間攪拌し、ろ過後のろ液を1.0MのHClを用いて中和滴定することで得られる滴定曲線において、pHが8.0以上11.0以下の領域におけるHCl滴下量に対する、pHが11.0よりも大きい領域におけるHCl滴下量の体積比が2.0以下である、請求項1または請求項2に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

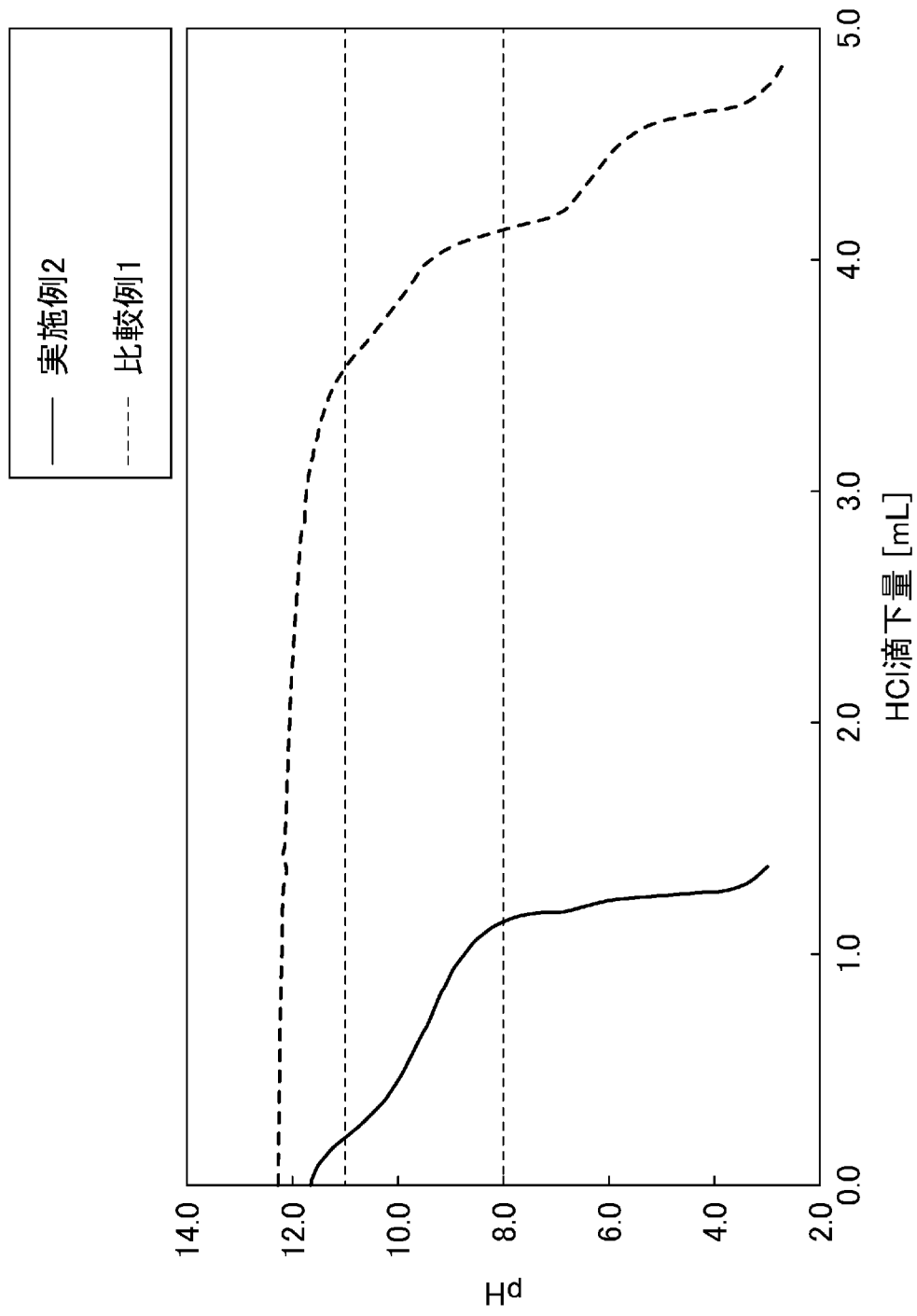
[請求項5]

前記滴定曲線において、pHが8.0以上11.0以下の領域におけるHCl滴下量に対する、pHが5.0以上8.0未満の領域におけるHCl滴下量の体積比が、0.3以下である、請求項4に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

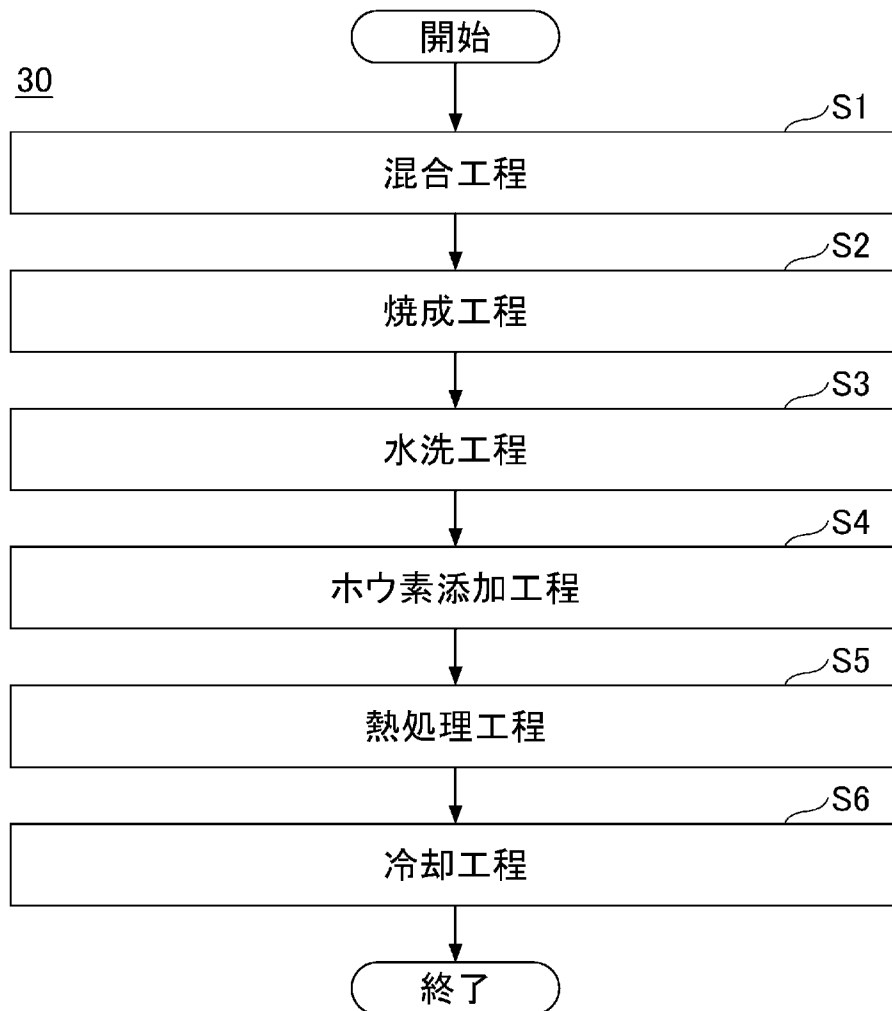
[図1]

10

[図2]



[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/039137

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01M 4/525</i> (2010.01)i; <i>C01G 53/00</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/505</i> (2010.01)i FI: H01M4/525; H01M4/505; C01G53/00 A		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/525; C01G53/00; H01M4/505		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2015-225741 A (SUMITOMO METAL MINING CO) 14 December 2015 (2015-12-14) paragraphs [0018]-[0019], [0022]	1-2 3-5
Y A	JP 2020-166931 A (SUMITOMO METAL MINING CO) 08 October 2020 (2020-10-08) paragraphs [0016]-[0019]	1-2 3-5
Y A	JP 2017-134996 A (SUMITOMO METAL MINING CO) 03 August 2017 (2017-08-03) paragraph [0093]	1-2 3-5
A	JP 2004-335278 A (NICHIA CHEM IND LTD) 25 November 2004 (2004-11-25) paragraphs [0037]-[0041]	1-5
A	JP 2021-150129 A (TAIHEIYO CEMENT CORP) 27 September 2021 (2021-09-27) paragraph [0055]	1-5
<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 "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 <b>19 December 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>09 January 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2023/039137</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2015-225741 A	14 December 2015	US 2017/0187065 A1 paragraphs [0024]-[0025], [0030] WO 2015/182595 A1 EP 3151317 A1 CN 106415900 A KR 10-2017-0012248 A	
-----	-----	-----	-----
JP 2020-166931 A	08 October 2020	(Family: none)	
-----	-----	-----	-----
JP 2017-134996 A	03 August 2017	(Family: none)	
-----	-----	-----	-----
JP 2004-335278 A	25 November 2004	(Family: none)	
-----	-----	-----	-----
JP 2021-150129 A	27 September 2021	(Family: none)	
-----	-----	-----	-----

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））                  H01M 4/525(2010.01)i; C01G 53/00(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i                  FI: H01M4/525; H01M4/505; C01G53/00 A</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））                  H01M4/525; C01G53/00; H01M4/505</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 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年									
<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>										
<p>C. 関連すると認められる文献</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								
Y A	JP 2015-225741 A（住友金属鉱山株式会社）14.12.2015（2015 - 12 - 14） 段落0018 - 0019、0022	1-2 3-5								
Y A	JP 2020-166931 A（住友金属鉱山株式会社）08.10.2020（2020 - 10 - 08） 段落0016 - 0019	1-2 3-5								
Y A	JP 2017-134996 A（住友金属鉱山株式会社）03.08.2017（2017 - 08 - 03） 段落0093	1-2 3-5								
A	JP 2004-335278 A（日亜化学工業株式会社）25.11.2004（2004 - 11 - 25） 段落0037 - 0041	1-5								
A	JP 2021-150129 A（太平洋セメント株式会社）27.09.2021（2021 - 09 - 27） 段落0055	1-5								
<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                  “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                  “&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>										
国際調査を完了した日	19.12.2023	国際調査報告の発送日 09.01.2024								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  儀同 孝信 4X 3566  電話番号 03-3581-1101 内線 3477									

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/039137

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2015-225741 A	14.12.2015	US 2017/0187065 A1 段落0024-0025、 0030 WO 2015/182595 A1 EP 3151317 A1 CN 106415900 A KR 10-2017-0012248 A	
JP 2020-166931 A	08.10.2020	(ファミリーなし)	
JP 2017-134996 A	03.08.2017	(ファミリーなし)	
JP 2004-335278 A	25.11.2004	(ファミリーなし)	
JP 2021-150129 A	27.09.2021	(ファミリーなし)	