

(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  
2022年10月6日(06.10.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/209894 A1

(51) 国際特許分類:  
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)  
H01M 4/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/011852

(22) 国際出願日: 2022年3月16日(16.03.2022)

(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 2021-062506 2021年4月1日(01.04.2021) 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61号 Osaka (JP).

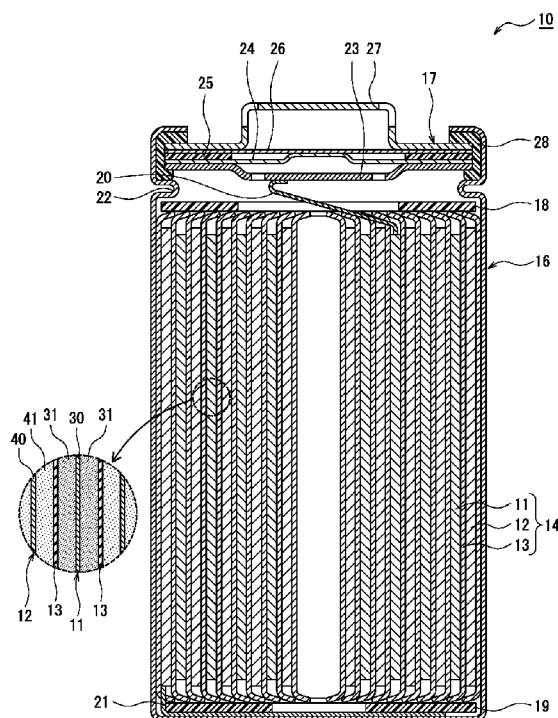
(72) 発明者: 藤谷 尚也 (FUJITANI Naoya), 青木良憲(AOKI Yoshinori), 井之上 勝哉(INOUE Katsuya), 小笠原 毅(OGASAWARA Takeshi).

(74) 代理人: 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所 (YKI INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目34番12号 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, 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, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERIES, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

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



(57) Abstract: A positive electrode active material for non-aqueous electrolyte secondary batteries according to an example embodiment of the present invention comprises a lithium transition metal composite oxide having a layered structure and containing not less than 75 mol% of Ni with respect to the total molar quantity of elements excluding Li and O. The lithium transition metal composite oxide is of secondary particles obtained by aggregation of primary particles. A compound represented by the general formula  $A_xB_yO_z$  (where  $1 \leq x \leq 2$ ,  $1 \leq y \leq 5$ ,  $4 \leq z \leq 9$ , A is at least one element selected from among Ca and Sr, and B is at least one element selected from among W, Mo, Ti, Si, Nb, and Zr) is adhered at at least the interface between primary particles inside the secondary particles.

(57) 要約: 実施形態の一例である非水電解質二次電池用正極活物質は、層状構造を有し、Li、Oを除く元素の総モル量に対して75モル%以上のNiを含有するリチウム遷移金属複合酸化物を含む。リチウム遷移金属複合酸化物は、一次粒子が凝集してなる二次粒子であり、少なくとも二次粒子の内部における一次粒子同士の界面には、一般式  $A_xB_yO_z$  (式中、 $1 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 5$ 、 $4 \leq z \leq 9$ 、AはCaおよびSrから選択される少なくとも1種、BはW、Mo、Ti、Si、Nb、およびZrから選択される少なくとも1種) で表される化合物が固着している。

WO 2022/209894 A1

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,  
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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))

## 明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池用正極活物質およ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および当該活物質を用いた非水電解質二次電池に関する。

### 背景技術

[0002] 非水電解質二次電池の正極を構成する正極活物質は、容量、サイクル特性等の電池性能に大きく影響することから、正極活物質について多くの検討が行われてきた。例えば、特許文献1には、遷移金属元素としてMn、Ni、およびCoから選択される1種以上を含むリチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子表面に、アルカリ土類金属およびWが存在する正極活物質が開示されている。また、特許文献2には、遷移金属元素としてMn、Ni、およびCoから選択される1種以上を含み、さらにCaおよびWが固溶したリチウム遷移金属複合酸化物を含む正極活物質が開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2018-129221号公報  
特許文献2：国際公開第2012/035664号

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、Ni含有量が多いリチウム遷移金属複合酸化物は、高容量の正極活物質として知られているが、粒子表層の構造が不安定であるため、充放電を繰り返すと表層から浸食が進み、材料が劣化して容量が低下するという課題がある。

[0005] 本開示の目的は、Ni含有量が多い正極活物質を用いた非水電解質二次電池において、充放電に伴う容量低下を抑制し、サイクル特性を向上させるこ

とである。

### 課題を解決するための手段

- [0006] 本開示に係る非水電解質二次電池用正極活物質は、層状構造を有し、Li、Oを除く元素の総モル量に対して75モル%以上のNiを含有するリチウム遷移金属複合酸化物を含み、リチウム遷移金属複合酸化物は、一次粒子が凝集してなる二次粒子であり、少なくとも二次粒子の内部における一次粒子同士の界面には、一般式 $A_x B_y O_z$ （式中、 $1 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 5$ 、 $4 \leq z \leq 9$ 、AはCaおよびSrから選択される少なくとも1種、BはW、Mo、Ti、Si、Nb、およびZrから選択される少なくとも1種）で表される化合物が固着していることを特徴とする。
- [0007] 本開示に係る非水電解質二次電池は、上記正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを備える。

### 発明の効果

- [0008] 本開示に係る正極活物質によれば、非水電解質二次電池のサイクル特性を向上させることができる。本開示に係る非水電解質二次電池は、充放電に伴う容量低下が小さく、サイクル特性に優れる。

### 図面の簡単な説明

- [0009] [図1]実施形態の一例である非水電解質二次電池の断面図である。

### 発明を実施するための形態

- [0010] 本発明者らは、Ni含有量の多い高容量のリチウム遷移金属複合酸化物において、複合酸化物の二次粒子の内部における一次粒子同士の界面に、上記 $A_x B_y O_z$ 化合物を固着させることにより、電池の充放電に伴う容量低下を効果的に抑制できることを見出した。Ni含有量の多いリチウム遷移金属複合酸化物は、上述のように、粒子表層の構造が不安定で浸食されやすいが、 $A_x B_y O_z$ 化合物が一次粒子同士の界面に存在する場合、粒子表面が効果的に保護され、かかる浸食が抑制されると考えられる。
- [0011]  $A_x B_y O_z$ 化合物は二次粒子の表面に存在していてもよいが、後述の比較例

5のように、 $A_x B_y O_z$ 化合物が二次粒子の表面のみに存在し、二次粒子の内部において一次粒子の表面に存在しない場合は、サイクル特性の改善効果は得られない。また、元素A、Bの一方のみでは、二次粒子の内部において一次粒子の表面を有効に保護することができず、サイクル特性の改善効果は得られない。つまり、 $A_x B_y O_z$ 化合物が二次粒子の内部における一次粒子同士の界面に存在する場合にのみ、特異的に充放電に伴う容量低下が抑制され、サイクル特性が改善される。

[0012] 以下、図面を参照しながら、本開示に係る非水電解質二次電池用正極活物質および当該活物質を用いた非水電解質二次電池の実施形態の一例について詳細に説明する。なお、以下で説明する複数の実施形態、変形例の各構成要素を選択的に組み合わせることは本開示の範囲に含まれている。

[0013] 以下では、巻回型の電極体14が有底円筒形状の外装缶16に収容された円筒形電池を例示するが、外装体は円筒形の外装缶に限定されず、例えば角形の外装缶（角形電池）や、コイン形の外装缶（コイン形電池）であってもよく、金属層および樹脂層を含むラミネートシートで構成された外装体（ラミネート電池）であってもよい。また、電極体は巻回型に限定されず、複数の正極と複数の負極がセパレータを介して交互に積層された積層型の電極体であってもよい。

[0014] 図1は、実施形態の一例である非水電解質二次電池10の断面図である。図1に示すように、非水電解質二次電池10は、巻回型の電極体14と、非水電解質と、電極体14および非水電解質を収容する外装缶16とを備える。電極体14は、正極11、負極12、およびセパレータ13を有し、正極11と負極12がセパレータ13を介して渦巻き状に巻回された巻回構造を有する。外装缶16は、軸方向一方側が開口した有底円筒形状の金属製容器であって、外装缶16の開口部は封口体17によって塞がれている。以下では、説明の便宜上、電池の封口体17側を上、外装缶16の底部側を下とする。

[0015] 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

溶媒には、例えばエステル類、エーテル類、ニトリル類、アミド類、およびこれらの2種以上の混合溶媒等が用いられる。非水溶媒は、これら溶媒の水素の少なくとも一部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していてもよい。非水溶媒の一例としては、エチレンカーボネート（EC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジメチルカーボネート（DMC）、およびこれらの混合溶媒等が挙げられる。電解質塩には、例えばLiPF<sub>6</sub>等のリチウム塩が使用される。なお、非水電解質は液体電解質に限定されず、固体電解質であってもよい。

[0016] 電極体14を構成する正極11、負極12、およびセパレータ13は、いずれも帯状の長尺体であって、渦巻状に巻回されることで電極体14の径方向に交互に積層される。負極12は、リチウムの析出を防止するために、正極11よりも一回り大きな寸法で形成される。すなわち、負極12は、正極11よりも長手方向および幅方向（短手方向）に長く形成される。セパレータ13は、少なくとも正極11よりも一回り大きな寸法で形成され、例えば正極11を挟むように2枚配置される。電極体14は、溶接等により正極11に接続された正極リード20と、溶接等により負極12に接続された負極リード21とを有する。

[0017] 電極体14の上下には、絶縁板18、19がそれぞれ配置される。図1に示す例では、正極リード20が絶縁板18の貫通孔を通して封口体17側に延び、負極リード21が絶縁板19の外側を通して外装缶16の底部側に延びている。正極リード20は封口体17の内部端子板23の下面に溶接等で接続され、内部端子板23と電氣的に接続された封口体17の天板であるキャップ27が正極端子となる。負極リード21は外装缶16の底部内面に溶接等で接続され、外装缶16が負極端子となる。

[0018] 外装缶16と封口体17の間にはガスケット28が設けられ、電池内部の密閉性が確保される。外装缶16には、側面部の一部が内側に張り出した、封口体17を支持する溝入部22が形成されている。溝入部22は、外装缶16の周方向に沿って環状に形成されることが好ましく、その上面で封口体

17を支持する。封口体17は、溝入部22と、封口体17に対して加締められた外装缶16の開口端部とにより、外装缶16の上部に固定される。

[0019] 封口体17は、電極体14側から順に、内部端子板23、下弁体24、絶縁部材25、上弁体26、およびキャップ27が積層された構造を有する。封口体17を構成する各部材は、例えば円板形状またはリング形状を有し、絶縁部材25を除く各部材は互いに電氣的に接続されている。下弁体24と上弁体26は各々の中央部で接続され、各々の周縁部の間には絶縁部材25が介在している。異常発熱で電池の内圧が上昇すると、下弁体24が上弁体26をキャップ27側に押し上げるように変形して破断することにより、下弁体24と上弁体26の間の電流経路が遮断される。さらに内圧が上昇すると、上弁体26が破断し、キャップ27の開口部からガスが排出される。

[0020] 以下、電極体14を構成する正極11、負極12、セパレータ13について、特に正極11を構成する正極活物質について詳説する。

[0021] [正極]

正極11は、正極芯体30と、正極芯体30の表面に設けられた正極合剤層31とを備える。正極芯体30には、アルミニウム、アルミニウム合金など正極11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。正極合剤層31は、正極活物質、結着剤、および導電剤を含み、正極芯体30の両面に設けられることが好ましい。正極11は、例えば正極芯体30上に正極合剤のスラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧縮して正極合剤層31を正極芯体30の両面に形成することにより作製できる。

[0022] 正極合剤層31に含まれる結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）等のフッ素樹脂、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリオレフィンなどが例示できる。これらの樹脂と、カルボキシメチルセルロース（CMC）またはその塩等のセルロース誘導体、ポリエチレンオキシド（PEO）などが併用されてもよい。結着剤の含有量は、例えば、正極合剤層31の質量に

対して0.5～2質量%である。

[0023] 正極合剤層31に含まれる導電剤は、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、カーボンナノチューブ等の炭素材料が例示できる。導電剤の含有量は、例えば、正極合剤層31の質量に対して0.5～10質量%である。

[0024] 正極活物質は、Li、Oを除く元素の総モル量に対して75モル%以上のNiを含有するリチウム遷移金属複合酸化物を含む。当該リチウム遷移金属複合酸化物は、層状の結晶構造を有する。具体例としては、空間群R-3mに属する層状構造、または空間群C2/mに属する層状構造が挙げられる。また、当該リチウム遷移金属複合酸化物は、複数の一次粒子が凝集してなる二次粒子である。一次粒子の粒径は、例えば、0.05 $\mu$ m～1 $\mu$ mである。一次粒子の粒径は、走査型電子顕微鏡(SEM)により観察される粒子画像において外接円の直径として測定される。

[0025] 以下、説明の便宜上、上記リチウム遷移金属複合酸化物を「複合酸化物(Z)」とする。正極活物質は、複合酸化物(Z)を主成分とする。ここで、主成分とは、正極活物質の構成成分のうち最も質量比率が高い成分を意味する。正極合剤層31には、正極活物質として、複合酸化物(Z)以外の複合酸化物が併用されてもよいが、複合酸化物(Z)の含有量は50質量%以上であることが好ましく、実質的に100質量%であってもよい。

[0026] 複合酸化物(Z)の体積基準のメジアン径(D50)は、例えば3 $\mu$ m～30 $\mu$ m、好ましくは5 $\mu$ m～25 $\mu$ mである。複合酸化物(Z)は一次粒子が凝集してなる二次粒子であるから、複合酸化物(Z)のD50は二次粒子のD50を意味する。D50は、体積基準の粒度分布において頻度の累積が粒径の小さい方から50%となる粒径を意味し、中位径とも呼ばれる。複合酸化物(Z)の粒度分布は、レーザー回折式の粒度分布測定装置(例えば、マイクロトラック・ベル株式会社製、MT3000II)を用い、水を分散媒として測定できる。

[0027] 複合酸化物（Z）のBET比表面積は、 $0.5 \sim 3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。BET比表面積が当該範囲内であれば、放電容量を減少させることなく、サイクル特性を改善することができる。BET比表面積が当該範囲より小さい場合は、反応面積が減少するため、放電容量が低下する場合がある。一方、BET比表面積が当該範囲よりも大きい場合は、 $A_x B_y O_z$ 化合物だけで表面を十分に被覆することができないため、サイクル特性の改善効果が小さくなる。BET比表面積は、JIS R1626記載のBET法（窒素吸着法）に従って測定される。

[0028] 複合酸化物（Z）は、上記の通り、Li、Oを除く元素の総モル数に対して75モル%のNiを含有する。Niの含有量を75モル%以上とすることで、高エネルギー密度の電池が得られる。Ni含有量の上限は、95モル%であることが好ましい。Niの含有量が95モル%を超えると、複合酸化物（Z）の層状構造の安定性を確保することが難しくなり、サイクル特性が低下する場合がある。Ni含有量の好適な範囲の一例は、80～95モル%、または85～95モル%である。

[0029] 複合酸化物（Z）に含有される元素としては、Li、O、Niの他に、Co、Mn、Al、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ge、Sn、Pb、Sb、Ti、Si、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ru、Rh、Re、Pd、Ir、Ag、Bi、Sb、B、Ga、In、P、Zr、Hf、Nb、Mo、W等が挙げられる。中でも、Mn、Al、Co、Fe、Ti、Si、Nb、Mo、W、およびZrから選択される少なくとも1種である元素Mを含有することが好ましい。元素Mの含有量は、Li、Oを除く元素の総モル量に対して5～25モル%が好ましい。

[0030] 好適な複合酸化物（Z）の一例は、一般式 $\text{Li}_a \text{Ni}_b \text{Mn}_c \text{Co}_d \text{Al}_e \text{M}_1 \text{f} \text{O}_{2-g}$ （式中、 $0.95 < a < 1.05$ 、 $0.75 \leq b \leq 0.95$ 、 $0 \leq c \leq 0.25$ 、 $0 \leq d \leq 0.15$ 、 $0 \leq e \leq 0.1$ 、 $0 \leq f < 0.1$ 、 $0 \leq g \leq 0.05$ 、 $b + c + d + e + f = 1$ 、M1は、Li、Ni、Mn、Co、

A l、Oを除く少なくとも1種の元素)で表される複合酸化物である。

[0031] 複合酸化物(Z)中のLiの割合を示すaは、 $0.95 \leq a < 1.05$ を満たすことがより好ましく、 $0.97 \leq a \leq 1.03$ を満たすことが特に好ましい。aが0.95未満の場合、aが上記範囲を満たす場合と比較して、容量が低下する場合がある。aが1.05以上の場合、aが上記範囲を満たす場合と比較して、Li化合物をより多く添加することになるため、製造コストの観点から経済的ではない場合がある。また、Coは高価であるため、製造コストを考慮すると、Coの含有量を抑えることが好ましい。

[0032] 複合酸化物(Z)にAlが含有される場合、Alの割合を示すeは $0.02 \leq e \leq 0.07$ を満たすことがより好ましい。Alは、充放電中にも酸化数変化が生じないため、遷移金属層に含有されることで遷移金属層の構造が安定化すると考えられる。一方、Alの含有量を多くし過ぎると、容量低下につながる。Alは、例えば、リチウム遷移金属複合酸化物の層状構造内に均一に分散していてもよいし、層状構造内の一部に存在していてもよい。

[0033] 複合酸化物(Z)の二次粒子の内部における一次粒子同士の界面には、一般式 $A_x B_y O_z$ (式中、 $1 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 5$ 、 $4 \leq z \leq 9$ 、AはCaおよびSrから選択される少なくとも1種、BはW、Mo、Ti、Si、Nb、およびZrから選択される少なくとも1種)で表される化合物(以下、「 $A_x B_y O_z$ 化合物」とする)が固着している。 $A_x B_y O_z$ 化合物が、複合酸化物(Z)の二次粒子の内部において、一次粒子の表面に存在する場合、複合酸化物(Z)の浸食、劣化が効果的に抑制され、電池のサイクル特性が特異的に改善される。

[0034]  $A_x B_y O_z$ 化合物の存在は、TEM-EDX(透過型顕微鏡-エネルギー分散型X線分光法)を用いて、二次粒子の断面を測定することにより確認できる。 $A_x B_y O_z$ 化合物は、例えば、一次粒子の表面に点在していてもよく、一次粒子の表面を広く覆うように層状に存在していてもよい。

[0035]  $A_x B_y O_z$ 化合物は、さらに、複合酸化物(Z)の二次粒子の表面に存在していてもよい。すなわち、 $A_x B_y O_z$ 化合物は、二次粒子の内部および表面に

において、一次粒子の表面に広く存在している。複合酸化物（Z）の二次粒子は、例えば、5個以上の一次粒子が凝集して形成されており、一次粒子の表面積は二次粒子の表面よりも内部で大きくなっている。そして、 $A_x B_y O_z$ 化合物は、二次粒子の表面よりも内部に多く含まれている。

[0036]  $A_x B_y O_z$ 化合物の具体例としては、 $CaWO_4$ 、 $CaMoO_3$ 、 $CaMoO_4$ 、 $CaTiO_3$ 、 $Ca_2TiO_4$ 、 $CaSiO_3$ 、 $Ca_2SiO_4$ 、 $CaNbO_3$ 、 $CaNb_2O_6$ 、 $CaZrO_3$ 、 $CaZr_4O_9$ 、 $SrWO_4$ 、 $SrMoO_3$ 、 $SrMoO_4$ 、 $SrTiO_3$ 、 $Sr_2TiO_4$ 、 $SrSiO_3$ 、 $Sr_2SiO_4$ 、 $SrNbO_3$ 、 $SrNb_2O_6$ 、 $SrZrO_3$ 、 $SrZr_4O_9$ が挙げられる。

[0037]  $A_x B_y O_z$ 化合物中の元素Aの含有量は、複合酸化物（Z）および $A_x B_y O_z$ 化合物中のLi、Oを除く元素の総モル量に対して3モル%以下であることが好ましい。この場合、抵抗上昇等の不具合を生じることなく、サイクル特性を効率良く改善できる。 $A_x B_y O_z$ 化合物中の元素Bの含有量についても同様に、複合酸化物（Z）および $A_x B_y O_z$ 化合物中のLi、Oを除く元素の総モル量に対して3モル%以下であることが好ましい。 $A_x B_y O_z$ 化合物中の元素A、Bの含有量は、例えば、0.1モル%以上である。なお、 $A_x B_y O_z$ 化合物を形成するために添加された元素A、Bの一部は、複合酸化物（Z）中に固溶していてもよい。

[0038] 以下、一次粒子同士の界面に $A_x B_y O_z$ 化合物が固着した複合酸化物（Z）の製造方法の一例について説明する。

[0039] 複合酸化物（Z）の製造工程には、例えば、Ni等を含有する複合酸化物を得る第1工程と、当該複合酸化物とリチウム化合物とを混合して混合物を得る第2工程と、当該混合物を焼成する第3工程と、焼成物を水洗して加熱乾燥する第4工程とが含まれる。 $A_x B_y O_z$ 化合物は、元素Aを含有する化合物と、元素Bを含有する化合物とを複合酸化物（Z）の製造工程中に添加することにより、複合酸化物（Z）の二次粒子の内部において一次粒子同士の界面に固着させることができる。元素Bを含有する化合物は、上記第2工程または第4工程で添加される。元素Aを含有する化合物も同様に、第4工程

で添加されてもよいが、好ましくは第2工程で添加される。

[0040] 第1工程では、例えば、Niおよび上記元素Mを含有する金属塩の溶液を攪拌しながら、水酸化ナトリウム等のアルカリ溶液を滴下し、pHをアルカリ側（例えば、8.5～12.5）に調整することにより、Niおよび元素Mを含有する複合水酸化物を析出（共沈）させる。当該複合水酸化物を焼成することにより、Niおよび元素Mを含有する複合酸化物が得られる。焼成温度は、特に制限されないが、一例としては300℃～600℃である。

[0041] 第2工程では、例えば、第1工程で得られた複合酸化物と、リチウム化合物と、元素Aを含有する化合物と、元素Bを含有する化合物とを混合する。元素Bを含有する化合物は、上述の通り、第4工程で添加されてもよい。リチウム化合物の一例としては、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiNO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiH}$ 、 $\text{LiF}$ 等が挙げられる。複合酸化物とリチウム化合物は、例えば、Niおよび元素Mの総量と、Liとのモル比が、1:0.98～1:1.12となる比率で混合されることが好ましい。

[0042] 元素Aを含有する化合物の一例としては、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{SrSO}_4$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 等が挙げられるが、焼成時に発生する水分量を少なくするために、乾燥および脱水してから使用してもよい。また、これらの化合物は粉砕等をして粒子径を0.1～20 $\mu\text{m}$ にしてもよい。元素Bを含有する化合物についても同様に、元素Bの水酸化物、酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩等が挙げられるが、焼成時に発生する水分量を少なくするために、乾燥および脱水してから使用してもよい。また、これらの化合物は粉砕等をして粒子径を0.1～20 $\mu\text{m}$ にしてもよい。

[0043] 複合酸化物と元素Aを含有する化合物は、例えば、Niおよび元素Mの総量と、元素Aとのモル比が、1:0.0005～1:0.03となる比率で混合されることが好ましい。元素Aを含有する化合物を複数種用いる場合、

化合物中に含まれる元素Aの総量が当該比率を満たすように混合される。複合酸化物との好適な混合比率は、元素Bを含有する化合物についても同様である。また元素AとBは、段落0036に記載の $A_x B_y O_z$ 化合物の化学量論比に合わせて、混合することが好ましい。

- [0044] 第3工程における混合物の焼成工程は、例えば、酸素気流下、 $450^{\circ}\text{C}$ ～ $680^{\circ}\text{C}$ で焼成する第1焼成工程と、第1焼成工程により得られた焼成物を、酸素気流下、 $680^{\circ}\text{C}$ を超える温度で焼成する第2焼成工程とを少なくとも含む、多段階焼成工程である。第1焼成工程では、 $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ～ $5.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の第1の昇温速度で、 $680^{\circ}\text{C}$ 以下の第1設定温度まで昇温する。第2焼成工程では、 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ～ $3.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で、且つ第1の昇温速度より遅い第2の昇温速度で、 $900^{\circ}\text{C}$ 以下の第2設定温度まで昇温する。なお、第1および第2の昇温速度は、上記範囲内において所定の温度領域毎に複数設定してもよい。
- [0045] 第1焼成工程における第1設定温度の保持時間は、5時間以下が好ましく、3時間以下がより好ましい。第1設定温度の保持時間とは、第1設定温度に達した後、第1設定温度を維持する時間であり、保持時間はゼロであってもよい。第2焼成工程における第2設定温度の保持時間は、1時間～10時間が好ましく、1時間～5時間がより好ましい。第2設定温度の保持時間とは、第2設定温度に達した後、第2設定温度を維持する時間である。混合物の焼成は、例えば、酸素濃度60%以上の酸素気流中で行い、酸素気流の流量を、焼成炉 $10\text{cm}^3$ あたり、 $0.2\text{mL}/\text{min}$ ～ $4\text{mL}/\text{min}$ および混合物 $1\text{kg}$ あたり $0.3\text{L}/\text{min}$ 以上とする。
- [0046] 第4工程では、第3工程で得られた焼成物を水洗して不純物を除去し、水洗した焼成物を加熱乾燥する。必要により、焼成物の粉碎、分級等を行い、正極活物質のD50を目的とする範囲に調整する。元素Bを含有する化合物が上記第2工程で添加されていない場合は、例えば、水洗した焼成物に、元素Bを含有する化合物を添加して混合する。水洗後の焼成物の乾燥は、 $100^{\circ}\text{C}$ 未満の温度で行われてもよいが、第4工程で元素Bを含有する化合物を

添加する場合は、元素Bを含有する化合物と焼成物の混合物を、100℃以上の温度に加熱することが好ましい。この場合の好適な温度範囲の一例は、150℃～250℃である。乾燥処理は、真空下および大気下のいずれで行われてもよい。乾燥処理時間の一例は、1時間～5時間である。

[0047] なお、複合酸化物（Z）の二次粒子の内部において一次粒子同士の界面に $A_x B_y O_z$ 化合物を固着させるためには、元素Aを含有する化合物と、元素Bの含有する化合物とをそれぞれ添加する必要がある。すなわち、元素A、Bの両方を含有する化合物を用いても、二次粒子の内部の一次粒子の表面に $A_x B_y O_z$ 化合物を存在させることはできない。また、 $A_x B_y O_z$ 化合物は、元素Aが熔融して元素Bを取り込むことにより生成すると考えられ、元素Aを含有する化合物および元素Bの含有する化合物の存在下で、少なくとも100℃以上の温度で熱処理を行わなければ、二次粒子の内部の一次粒子の表面に $A_x B_y O_z$ 化合物を存在させることはできない。

[0048] [負極]

負極12は、負極芯体40と、負極芯体40の表面に設けられた負極合剤層41とを備える。負極芯体40には、銅、銅合金などの負極12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。負極合剤層41は、負極活物質および結着剤を含み、負極芯体40の両面に設けられることが好ましい。負極12は、例えば、負極芯体40の表面に負極活物質および結着剤等を含む負極合剤スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧縮して負極合剤層41を負極芯体40の両面に形成することにより作製できる。負極合剤層41には、正極11の場合と同様の導電剤が含まれていてもよい。

[0049] 負極合剤層41には、負極活物質として、例えばリチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出する炭素材料が含まれる。炭素材料の好適な一例は、鱗片状黒鉛、塊状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、塊状人造黒鉛（MAG）、黒鉛化メソフェーズカーボンマイクロビーズ（MCMB）等の人造黒鉛などの黒鉛である。また、負極活物質として、Si、Sn等のLiと合金化する元素、お

よび当該元素を含有する化合物の少なくとも一方を含む活物質が用いられてもよい。当該活物質の好適な一例は、酸化ケイ素相またはリチウムシリケート等のシリケート相中にSi微粒子が分散したシリコン材料である。負極活物質には、例えば、黒鉛などの炭素材料とシリコン材料が併用される。

[0050] 負極合剤層41に含まれる結着剤には、正極11の場合と同様に、フッ素樹脂、PAN、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリオレフィン等を用いることもできるが、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)を用いることが好ましい。また、負極合剤層41は、さらに、CMCまたはその塩、ポリアクリル酸(PAA)またはその塩、ポリビニルアルコール(PVA)などを含むことが好ましい。中でも、SBRと、CMCまたはその塩、PAAまたはその塩を併用することが好適である。なお、負極合剤層41には、導電剤が含まれていてもよい。

[0051] [セパレータ]

セパレータ13には、イオン透過性およ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13の材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンと $\alpha$ オレフィンの共重合体等のポリオレフィン、セルロースなどが好適である。セパレータ13は、単層構造、積層構造のいずれであってもよい。セパレータ13の表面には、無機粒子を含む耐熱層、アラミド樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド等の耐熱性の高い樹脂で構成される耐熱層などが形成されていてもよい。

## 実施例

[0052] 以下、実施例により本開示をさらに説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0053] <実施例1>

[正極活物質の合成]

共沈法により得られた $[Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}](OH)_2$ で表される複合水酸化物を、500°Cで8時間焼成して複合酸化物を得た。当該複合酸化物

物と、水酸化リチウムと、水酸化カルシウムと、酸化モリブデンと、酸化タングステンとを、Liと、Ni、Mn、およびCoの総量と、Caと、Moと、Wとのモル比が1.05 : 1.00 : 0.01 : 0.01 : 0.01となるように混合した。当該混合物を、酸素濃度95%の酸素気流下（10 cm<sup>3</sup>あたり2 mL/minおよび混合物1 kgあたり5 L/minの流量）、昇温速度2.0°C/minで室温から650°Cまで昇温して焼成した後、昇温速度0.5°C/minで750°Cまで昇温して焼成した。この焼成物を水洗して不純物を除去し、180°Cで2時間真空乾燥することにより正極活物質を得た。

[0054] ICP発光分光分析装置（Thermo Fisher Scientific製、iCAP6300）により、得られた正極活物質を測定した結果、Li、O、および不純物元素を除く元素として、後述の表1に示す元素が確認された。また、放射光X線回折測定により、正極活物質中に存在する化合物を同定した結果、CaMoO<sub>3</sub>およびCaWO<sub>4</sub>の存在が確認された。またTEM-EDXにより、Ca、Mo、およびWが二次粒子の内部における一次粒子同士の界面に存在することが確認できた。

[0055] [正極の作製]

上記正極活物質と、アセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデンとを、91 : 7 : 2の質量比で混合し、分散媒としてN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を用いて、正極合剤スラリーを調製した。次に、アルミニウム箔からなる正極芯体上に正極合剤スラリーを塗布し、塗膜を乾燥、圧縮した後、正極芯体を所定の電極サイズに切断して、正極芯体の両面に正極合剤層が形成された正極を得た。なお、正極の一部に正極芯体の表面が露出した露出部を設けた。

[0056] [非水電解液の調製]

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（25°C）で混合した。当該混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1.2モル/リットルの濃度となる

ように溶解させて、非水電解液を調製した。

[0057] [試験セルの作製]

上記正極の露出部にアルミニウムリードを、負極としてリチウム金属箔にニッケルリードをそれぞれ取り付け、ポリオレフィン製のセパレータを介して正極と負極を渦巻き状に巻回した後、径方向にプレス成形して扁平状の巻回型電極体を作製した。この電極体をアルミラミネートシートで構成される外装体内に收容し、上記非水電解液を注入した後、外装体の開口部を封止して試験セルA1を得た。

[0058] <実施例2>

正極活物質の合成において、水酸化カルシウム、酸化モリブデンおよび酸化タングステンの代わりに、水酸化ストロンチウムおよび水酸化チタンを添加したこと以外は、実施例1と同様にして試験セルA2を作製した。

[0059] <実施例3>

正極活物質の合成において、 $[Ni_{0.86}Mn_{0.14}](OH)_2$ で表される複合水酸化物を用い、当該複合水酸化物を焼成して得られる複合酸化物と、水酸化リチウムと、水酸化カルシウムと、酸化タングステンを、Liと、NiおよびMnの総量と、Caと、Wとのモル比が1.03:1.00:0.005:0.005となるように混合した。当該混合物を、酸素濃度95%の酸素気流下(10cm<sup>3</sup>あたり2mL/minおよび混合物1kgあたり5L/minの流量)、昇温速度3.0°C/minで室温から650°Cまで昇温して焼成した後、昇温速度1.0°C/minで780°Cまで昇温して焼成した。この焼成物を水洗して不純物を除去し、200°Cで2時間、真空乾燥することにより正極活物質を得たこと以外は、実施例1と同様にして試験セルA3を作製した。

[0060] <実施例4>

正極活物質の合成において、酸化タングステンの代わりに、酸化ジルコニウムを添加したこと以外は、実施例3と同様にして試験セルA4を作製した。

## [0061] &lt;実施例5&gt;

正極活物質の合成において、 $[\text{Ni}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}](\text{OH})_2$ で表される複合水酸化物を用い、当該複合水酸化物を焼成して得られる複合酸化物と、水酸化リチウムと、水酸化ストロンチウムと、水酸化チタンとを、Liと、NiおよびMnの総量と、Srと、Tiとのモル比が1.05 : 1.00 : 0.025 : 0.025となるように混合したこと以外は、実施例1と同様にして試験セルA5を作製した。

## [0062] &lt;実施例6&gt;

正極活物質の合成において、水酸化ストロンチウムおよび水酸化チタンの代わりに、水酸化カルシウムおよび酸化モリブデンを添加したこと以外は、実施例5と同様にして試験セルA6を作製した。

## [0063] &lt;実施例7&gt;

正極活物質の合成において、水酸化ストロンチウムの代わりに、水酸化カルシウムを添加したこと以外は、実施例5と同様にして試験セルA7を作製した。

## [0064] &lt;実施例8&gt;

正極活物質の合成において、水酸化ストロンチウムおよび水酸化チタンの代わりに、水酸化カルシウムおよび酸化タングステンを添加したこと以外は、実施例5と同様にして試験セルA8を作製した。

## [0065] &lt;実施例9&gt;

共沈法により得られた $[\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}](\text{OH})_2$ で表される複合水酸化物を、500℃で8時間焼成して複合酸化物を得た。当該複合酸化物と、水酸化リチウムと、水酸化カルシウムとを、Liと、Ni、Co、およびAlの総量と、Caとのモル比が1.03 : 1.00 : 0.005となるように混合した。当該混合物を、酸素濃度95%の酸素気流下(10cm<sup>3</sup>あたり2mL/minおよび混合物1kgあたり5L/minの流量)、昇温速度3.0℃/minで室温から650℃まで昇温して焼成した後、昇温速度0.5℃/minで730℃まで昇温して焼成した。この焼成物を

水洗して不純物を除去し、所定量の酸化タングステンを添加してから、180℃で2時間真空乾燥することにより正極活物質を得た。正極に当該正極活物質を用いたこと以外は、実施例1と同様にして試験セルA9を作製した。

[0066] <実施例10>

正極活物質の合成において、 $[\text{Ni}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}](\text{OH})_2$ で表される複合水酸化物を用い、当該複合水酸化物を焼成して得られる複合酸化物と、水酸化リチウムと、水酸化ストロンチウムと、酸化モリブデンとを、Liと、NiおよびMnの総量と、Srと、Moとのモル比が1.05 : 1.00 : 0.005 : 0.005となるように混合したこと以外は、実施例1と同様にして試験セルA10を作製した。

[0067] <実施例11>

正極活物質の合成において、水酸化ストロンチウムおよび酸化モリブデンの代わりに、水酸化カルシウムおよび酸化ジルコニウムを添加したこと以外は、実施例10と同様にして試験セルA11を作製した。

[0068] <比較例1>

正極活物質の合成において、水酸化カルシウム、酸化モリブデン、および酸化タングステンを添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にして試験セルB1を作製した。

[0069] <比較例2>

正極活物質の合成において、水酸化カルシウムおよび酸化タングステンを添加しなかったこと以外は、実施例3と同様にして試験セルB2を作製した。

[0070] <比較例3>

正極活物質の合成において、水酸化ストロンチウムおよび水酸化チタンを添加しなかったこと以外は、実施例5と同様にして試験セルB3を作製した。

[0071] <比較例4>

正極活物質の合成において、水酸化ストロンチウムおよび酸化モリブデン

を添加しなかったこと以外は、実施例 9 と同様にして試験セル B 4 を作製した。

[0072] <比較例 5 >

正極活物質の合成において、酸化タングステンの添加のタイミングを焼成物の水洗後に変更し、水洗後の乾燥を大気圧下、80℃の条件で行ったこと以外は、実施例 3 と同様にして試験セル B 5 を作製した。比較例 5 の正極活物質は、CaWO<sub>4</sub>が二次粒子の表面のみに存在し、二次粒子の内部における一次粒子同士の界面にCaWO<sub>4</sub>は確認されなかった。

[0073] <比較例 6 >

正極活物質の合成において、水酸化カルシウムを添加しなかったこと以外は、実施例 3 と同様にして試験セル B 6 を作製した。

[0074] <比較例 7 >

正極活物質の合成において、酸化モリブデンを添加しなかったこと以外は、実施例 9 と同様にして試験セル B 7 を作製した。

[0075] [容量維持率の評価]

実施例および比較例の各試験セルについて、サイクル試験を行なった。サイクル試験の1サイクル目の放電容量と、30サイクル目の放電容量を求め、下記式により容量維持率を算出した。

$$\text{容量維持率 (\%)} = (\text{30サイクル目放電容量} \div \text{1サイクル目放電容量}) \times 100$$

<サイクル試験>

試験セル A 1 ~ 4、B 1, 2, 5, 6 を、25℃の温度環境下、0.2 l t の定電流で電池電圧が4.4 V になるまで定電流充電を行い、4.4 V で電流値が1 / 100 l t になるまで定電圧充電を行った。その後、0.2 l t の定電流で電池電圧が2.5 V になるまで定電流放電を行った。この充放電サイクルを30サイクル繰り返した。試験セル A 5 ~ 9、B 3, 4, 7 については、0.2 l t の定電流で電池電圧が4.3 V になるまで定電流充電を行い、4.3 V で電流値が1 / 100 l t になるまで定電圧充電を行った

以外は、試験セルA 1～4、B 1, 2, 5, 6と同様にして行った。

[0076] 算出した容量維持率を表1～4に示す。なお、表1に示す容量維持率は、比較例1の試験セルB 1の容量維持率を100としたときの相対値である。表2に示す容量維持率は、比較例2の試験セルB 2の容量維持率を100としたときの相対値である。表3に示す容量維持率は、比較例3の試験セルB 3の容量維持率を100としたときの相対値である。表4に示す容量維持率は、比較例4の試験セルB 4の容量維持率を100としたときの相対値である。

[0077] [表1]

	正極活物質 構成元素 (mol%)		A <sub>x</sub> B <sub>y</sub> O <sub>z</sub> 化合物	容量維持率
	Ni	他成分		
A1	77.6	Mn9.7, Co9.7, Ca1, Mo1, W1	CaMoO <sub>3</sub> CaWO <sub>4</sub>	103
A2	78.4	Mn9.8, Co9.8, Sr1, Ti1	Sr <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	102
B1	80	Mn10, Co10	-	100

[0078] [表2]

	正極活物質 構成元素 (mol%)		A <sub>x</sub> B <sub>y</sub> O <sub>z</sub> 化合物	容量維持率
	Ni	他成分		
A3	85.1	Mn13.9, Ca0.5, W0.5	CaWO <sub>4</sub>	103
A4	85.1	Mn13.9, Ca0.5, Zr0.5	CaZrO <sub>3</sub>	103
A5	86.5	Mn8.5, Sr2.5, Ti2.5	Sr <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	102
B2	86	Mn14	-	100
B5	84.3	Mn13.7, Ca1, W1	CaWO <sub>4</sub> (二次粒子表面)	100
B6	85.5	Mn14, W0.5	-	100

[0079] [表3]

	正極活物質 構成元素 (mol%)		A <sub>x</sub> B <sub>y</sub> O <sub>z</sub> 化合物	容量維持率
	Ni	他成分		
A6	90.8	Mn9, Ca0.1, Mo0.1	CaMoO <sub>3</sub>	102
A7	87.5	Mn8.5, Ca2, Ti2	Ca <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	102
A8	90.1	Mn8.9, Ca0.5, W0.5	CaWO <sub>4</sub>	104
A9	89	Co5, Al5, Ca0.5, W0.5	CaWO <sub>4</sub>	102
B3	91	Mn9	-	100

[0080]

[表4]

	正極活物質 構成元素 (mol%)		A <sub>x</sub> B <sub>y</sub> O <sub>z</sub> 化合物	容量維持率
	Ni	他成分		
A10	92	Mn7,Sr0.5,Mo0.5	SrMoO <sub>3</sub>	105
A11	92	Mn7,Ca0.5,Zr0.5	CaZrO <sub>3</sub>	105
B4	93	Mn7	-	100
B7	90.3	Mn6.7,Sr3	-	97

[0081] 表1～表4に示すように、実施例の試験セルはいずれも、対応する比較例の試験セルと比べて、サイクル試験後の容量維持率が高く、サイクル特性に優れる。正極活物質の合成において、元素A（Ca、Sr）および元素B（W、Mo、Ti、Si、Nb、Zr）を添加しない場合（比較例1～4）、元素A、Bの一方のみを添加する場合（比較例6、7）、およびA<sub>x</sub>B<sub>y</sub>O<sub>z</sub>化合物が二次粒子の表面のみに存在する場合（比較例5）は、サイクル特性の改善効果は得られなかった。

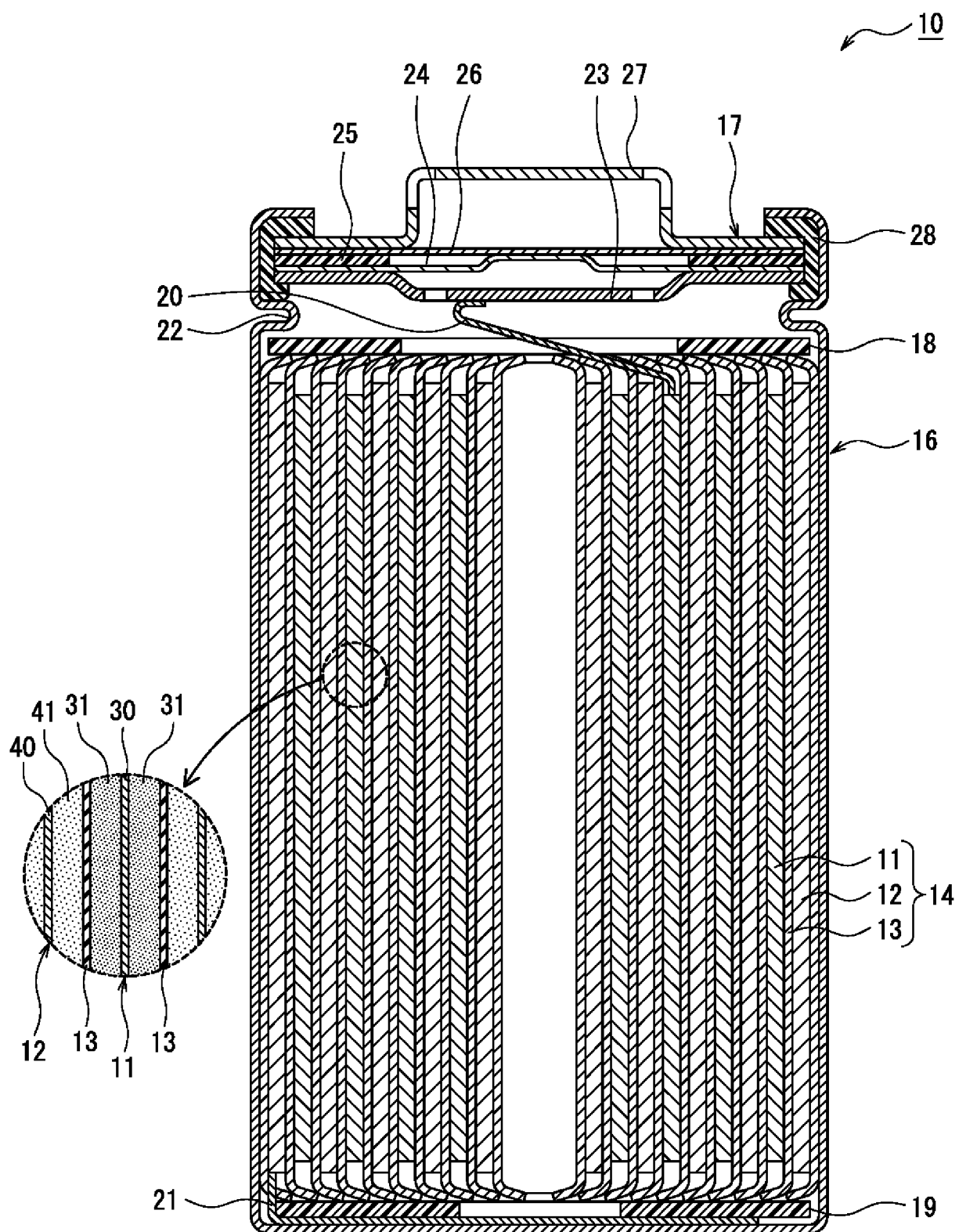
### 符号の説明

[0082] 10 非水電解質二次電池、11 正極、12 負極、13 セパレータ、14 電極体、16 外装缶、17 封口体、18、19 絶縁板、20 正極リード、21 負極リード、22 溝入部、23 内部端子板、24 下弁体、25 絶縁部材、26 上弁体、27 キャップ、28 ガスケット、30 正極芯体、31 正極合剤層、40 負極芯体、41 負極合剤層

## 請求の範囲

- [請求項1] 層状構造を有し、Li、Oを除く元素の総モル量に対して75モル%以上のNiを含有するリチウム遷移金属複合酸化物を含み、
- 前記リチウム遷移金属複合酸化物は、一次粒子が凝集してなる二次粒子であり、少なくとも前記二次粒子の内部における前記一次粒子同士の界面には、一般式 $A_xB_yO_z$ （式中、 $1 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 5$ 、 $4 \leq z \leq 9$ 、AはCaおよびSrから選択される少なくとも1種、BはW、Mo、Ti、Si、Nb、およびZrから選択される少なくとも1種）で表される化合物が固着している、非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項2] 前記化合物中の元素Aの含有量は、前記リチウム遷移金属複合酸化物および前記化合物中のLi、Oを除く元素の総モル量に対して3モル%以下である、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] 前記リチウム遷移金属複合酸化物は、Mn、Al、Co、Fe、Ti、Si、Nb、Mo、W、およびZrから選択される少なくとも1種である元素Mを含有し、
- 元素Mの含有量は、Li、Oを除く元素の総モル量に対して5～25モル%である、請求項1または2に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項4] 前記リチウム遷移金属複合酸化物は、BET比表面積が $0.5 \sim 3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ である、請求項1～3のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載の正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを備える、非水電解質二次電池。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/011852

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01M 4/525</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/505</i> (2010.01)i FI: H01M4/525; H01M4/505; H01M4/36 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; H01M4/36; 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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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.
A	JP 2012-252807 A (TOYOTA MOTOR CORP) 20 December 2012 (2012-12-20)	1-5
A	JP 2006-351378 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 28 December 2006 (2006-12-28)	1-5
A	CN 110931738 A (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) 27 March 2020 (2020-03-27)	1-5
A	JP 2020-515010 A (LG CHEMICAL LTD) 21 May 2020 (2020-05-21)	1-5
A	JP 2017-188428 A (BASF TODA BATTERY MATERIALS LLC) 12 October 2017 (2017-10-12)	1-5
A	JP 2018-185884 A (PANASONIC IP MAN CORP) 22 November 2018 (2018-11-22)	1-5
<input checked="" 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>13 May 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>24 May 2022</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.

**PCT/JP2022/011852**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2012-252807	A	20 December 2012	(Family: none)	
JP	2006-351378	A	28 December 2006	US	2009/0081548 A1
				WO	2006/134851 A1
				CN	101199065 A
				KR	10-2008-0015034 A
CN	110931738	A	27 March 2020	(Family: none)	
JP	2020-515010	A	21 May 2020	US	2020/0161650 A1
				WO	2019/103488 A1
				EP	3595060 A1
				KR	10-2019-0059249 A
				CN	110431695 A
JP	2017-188428	A	12 October 2017	US	2019/0115596 A1
				WO	2017/170548 A1
				EP	3439084 A1
				CN	108886144 A
				KR	10-2018-0124996 A
JP	2018-185884	A	22 November 2018	WO	2017/056423 A1
WO	2021/241075	A1	02 December 2021	(Family: none)	

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; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i FI: H01M4/525; H01M4/505; H01M4/36 A		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/525; H01M4/36; H01M4/505 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-252807 A (トヨタ自動車株式会社) 20.12.2012 (2012-12-20)	1-5
A	JP 2006-351378 A (松下電器産業株式会社) 28.12.2006 (2006-12-28)	1-5
A	CN 110931738 A (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) 27.03.2020 (2020-03-27)	1-5
A	JP 2020-515010 A (エルジー・ケム・リミテッド) 21.05.2020 (2020-05-21)	1-5
A	JP 2017-188428 A (BASF戸田バッテリーマテリアルズ合同会社) 12.10.2017 (2017-10-12)	1-5
A	JP 2018-185884 A (パナソニックIPマネジメント株式会社) 22.11.2018 (2018-11-22)	1-5
<input checked="" 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。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 13.05.2022	国際調査報告の発送日 24.05.2022	
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） 小森 利永子 4X 4491 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

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
P, X	WO 2021/241075 A1 (パナソニック IP マネジメント株式会社) 02.12.2021 (2021 - 12 - 02) 請求の範囲、実施例	1-5
.....		

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/JP2022/011852

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2012-252807 A	20.12.2012	(ファミリーなし)	
JP 2006-351378 A	28.12.2006	US 2009/0081548 A1	
		WO 2006/134851 A1	
		CN 101199065 A	
		KR 10-2008-0015034 A	
CN 110931738 A	27.03.2020	(ファミリーなし)	
JP 2020-515010 A	21.05.2020	US 2020/0161650 A1	
		WO 2019/103488 A1	
		EP 3595060 A1	
		KR 10-2019-0059249 A	
		CN 110431695 A	
JP 2017-188428 A	12.10.2017	US 2019/0115596 A1	
		WO 2017/170548 A1	
		EP 3439084 A1	
		CN 108886144 A	
		KR 10-2018-0124996 A	
JP 2018-185884 A	22.11.2018	WO 2017/056423 A1	
WO 2021/241075 A1	02.12.2021	(ファミリーなし)	