

(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
2021年9月2日(02.09.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/172444 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/007142

(22) 国際出願日: 2021年2月25日(25.02.2021)

(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 2020-033553 2020年2月28日(28.02.2020) 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: 浅野 和子(ASANO Kazuko). 沖雪 尋(OKI Yukihiro). 竹田 菜々美(TAKEDA Nanami). 日比野 光宏(HIBINO Mitsuhiro).

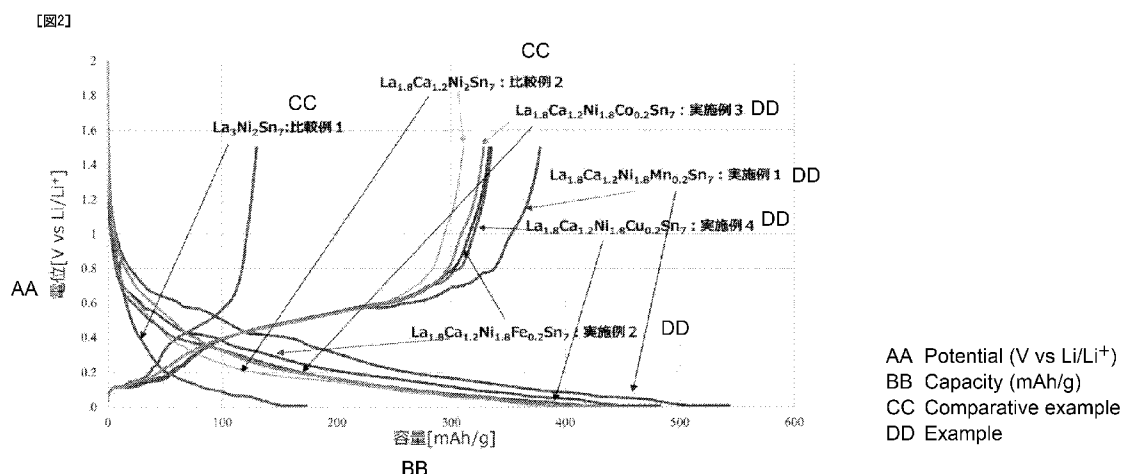
(74) 代理人: 鎌田 健司, 外(KAMATA Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 パナソニックIPマネジメント株式会社内 Osaka (JP).

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

(54) Title: LITHIUM ION BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン電池



(57) Abstract: The present invention provides a lithium ion battery which comprises a positive electrode having a positive electrode mixture layer that contains a positive electrode active material, and a negative electrode having a negative electrode mixture layer that contains a negative electrode active material, and which is charged and discharged by the movement of lithium ions between the positive electrode and the negative electrode. The negative electrode mixture layer contains a negative electrode active material represented by general formula La_{3(1-x)}M_{3x}Ni_{2(1-y)}Me_{2y}X₇ (wherein M contains at least one of Ca, Mg and Sr; Me contains at least one of Mn, Co, Cu and Fe; X contains at least one of Ge, Si, Sn and Al; 0.1 ≤ x < 0.5; and 0 < y ≤ 1).

[続葉有]

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

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：正極活物質を含む正極合剤層を有する正極と、負極活物質を含む負極合剤層を有する負極と、前記正極と前記負極間をリチウムイオンが移動することにより充放電が行われるリチウムイオン電池を提供する。負極合剤層は、一般式 $\text{La}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}\text{Ni}_{2(1-y)}\text{Me}_{2y}\text{X}_7$ （MはCa, Mg, Sr, の少なくとも1つを含み、MeはMn, Co, Cu, Feの少なくとも1つを含み、XはGe, Si, Sn, Alの少なくとも1つを含む）で表される負極活物質を含み、 $0.1 \leq x < 0.5$ であり、 $0 < y \leq 1$ である。

明 細 書

発明の名称： リチウムイオン電池

技術分野

[0001] 本開示は、正極活物質を含む正極合剤層を有する正極と、負極活物質を含む負極合剤層を有する負極と、前記正極と前記負極間をリチウムイオンが移動することにより充放電が行われる、リチウムイオン電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン（ Li イオン）が負極と正極間を移動することにより充放電が行われるリチウムイオン電池が広く普及している。このリチウムイオン電池における負極合剤層の負極活物質には、黒鉛系のものが多く用いられている。黒鉛系の負極活物質は Si と一緒に使用される場合があり、その場合充放電時の体積変化が大きく容量維持特性が悪化しやすく、また比較的成本が高くなる。

[0003] そこで、黒鉛系ではない負極活物質も提案されており、例えば特許文献1には、負極活物質として、 $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sn}_7$ 型結晶構造を有する合金を利用することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第4127692号公報

発明の概要

[0005] 負極活物質として $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ 型結晶構造を有する金属間化合物を用いた二次電池では、その質量エネルギー密度が比較的低い傾向にある。

[0006] 本開示に係るリチウムイオン電池は、正極活物質を含む正極合剤層を有する正極と、負極活物質を含む負極合剤層を有する負極と、前記正極と前記負極間をリチウムイオンが移動することにより充放電が行われるリチウムイオン電池であって、前記負極合剤層は、一般式 $\text{La}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}\text{Ni}_{2(1-y)}\text{Me}_{2y}\text{X}_7$ （ M は Ca ， Mg ， Sr ，の少なくとも1つを含み、 Me は Mn ， C

o, Cu, Feの少なくとも1つを含み、XはGe, Si, Sn, Alの少なくとも1つを含む)で表される負極活物質を含み、 $0.1 \leq x < 0.5$ であり、 $0 < y \leq 1$ である。

[0007] 本開示では、負極活物質として、一般式 $La_{3(1-x)}M_{3x}Ni_{2(1-y)}Me_2$ _yX₇で表される負極活物質において、Laサイトの一部をCa, Mg, Srのうちの少なくとも1つで置換するとともに、Niサイトの一部をMn, Co, Cu, Feの少なくとも1つで置換することで、充放電容量を増加することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、実施形態の一例である円筒型の二次電池10の縦方向断面図である。

[図2]図2は、実施例1～5、比較例1についての充放電の際の電極電位を示したグラフである。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本開示の実施形態について、図面に基づいて説明する。なお、本開示は、ここに記載される実施形態に限定されるものではない。

[0010] 「負極材料について」

リチウムイオン電池の負極材料は、高エネルギー密度、低膨張を満たす材料が好ましい。そこで、各種の研究開発が行われており、負極活物質として、 $La_3Ni_2Sn_7$ 型結晶構造の金属間化合物を用いることが提案されている。このような金属間化合物は、インターカレーション反応によりLiの吸蔵放出を行うため、低膨張率であり、長寿命化が図れると考えられる。

[0011] しかし、 $La_3Ni_2Sn_7$ 型結晶構造の金属間化合物では、黒鉛系に比べ、その質量エネルギー密度が比較的低い。

[0012] 本開示においては、 $La_3Ni_2Sn_7$ 型結晶構造のLaサイトをLaサイトの一部をCa, Mg, Srのうちの少なくとも1つで置換するとともに、Niサイトの一部をMn, Co, Cu, Feの少なくとも1つで置換する。これによって、空孔が生じやすくなり、Liを吸蔵可能なサイトが増加するこ

とで、充放電容量が増加すると考えられる。

[0013] 「実施形態の構成」

図1は、実施形態の一例である円筒型の二次電池10の縦方向断面図である。図1に示す二次電池10は、電極体14および非水電解質が外装体15に收容されている。電極体14は、正極11および負極12がセパレータ13を介して巻回されてなる巻回型の構造を有する。非水電解質の非水溶媒（有機溶媒）としては、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、ケトン類、エステル類等を用いることができ、これらの溶媒は2種以上を混合して用いることができる。2種以上の溶媒を混合して用いる場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートを含む混合溶媒を用いることが好ましい。例えば、環状カーボネートとしてエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）等を用いることができ、鎖状カーボネートとしてジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、およびジエチルカーボネート（DEC）等を用いることができる。非水電解質の電解質塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 等およびこれらの混合物を用いることができる。非水溶媒に対する電解質塩の溶解量は、例えば0.5～2.0 mol/Lとすることができる。なお、以下では、説明の便宜上、封口体16側を「上」、外装体15の底部側を「下」として説明する。

[0014] 外装体15の開口端部が封口体16で塞がれることで、二次電池10の内部は、密閉される。電極体14の上下には、絶縁板17、18がそれぞれ設けられる。正極リード19は絶縁板17の貫通孔を通して上方に延び、封口体16の底板であるフィルタ22の下面に溶接される。二次電池10では、フィルタ22と電氣的に接続された封口体16の天板であるキャップ26が正極端子となる。他方、負極リード20は絶縁板18の貫通孔を通して、外装体15の底部側に延び、外装体15の底部内面に溶接される。二次電池10では、外装体15が負極端子となる。なお、負極リード20が終端部に設置されている場合は、負極リード20は絶縁板18の外側を通して、外装体

１５の底部側に延び、外装体１５の底部内面に溶接される。

[0015] 外装体１５は、例えば有底円筒形状の金属製外装缶である。外装体１５と封口体１６の間にはガスケット２７が設けられ、二次電池１０の内部の密閉性が確保されている。外装体１５は、例えば側面部を外側からプレスして形成された、封口体１６を支持する溝入部２１を有する。溝入部２１は、外装体１５の周方向に沿って環状に形成されることが好ましく、その上面でガスケット２７を介して封口体１６を支持する。

[0016] 封口体１６は、電極体１４側から順に積層された、フィルタ２２、下弁体２３、絶縁部材２４、上弁体２５、およびキャップ２６を有する。封口体１６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２４を除く各部材は互いに電氣的に接続されている。下弁体２３と上弁体２５とは各々の中央部で互いに接続され、各々の周縁部の間には絶縁部材２４が介在している。異常発熱で電池の内圧が上昇すると、例えば、下弁体２３が破断し、これにより上弁体２５がキャップ２６側に膨れて下弁体２３から離れることにより両者の電氣的接続が遮断される。さらに内圧が上昇すると、上弁体２５が破断し、キャップ２６の開口部２６aからガスが排出される。

[0017] 以下、電極体１４を構成する正極１１、負極１２、およびセパレータ１３について、特に負極１２を構成する負極活物質について説明する。

[0018] [正極]

正極１１は、正極芯体と、正極芯体の表面に設けられた正極合剤層とを有する。正極芯体には、アルミニウムなどの正極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。正極芯体の厚みは、例えば $10\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ である。正極合剤層は、正極活物質、結着剤、および導電材を含み、正極リード１９が接続される部分を除く正極芯体の両面に設けられることが好ましい。正極１１は、例えば正極芯体の表面に正極活物質、結着剤、および導電材等を含む正極合剤スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧縮して正極合剤層を正極芯体の両面に形成する

ことにより作製できる。

[0019] 正極活物質は、リチウム遷移金属酸化物を主成分として含む。正極活物質は、実質的にリチウム遷移金属酸化物のみから構成されていてもよく、リチウム遷移金属酸化物の粒子表面に酸化アルミニウム、ランタノイド含有化合物等の無機化合物粒子などが固着したものであってもよい。リチウム遷移金属酸化物は、1種類を用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0020] リチウム遷移金属酸化物に含有される金属元素としては、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、マンガン (Mn)、アルミニウム (Al)、ホウ素 (B)、マグネシウム (Mg)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ガリウム (Ga)、ストロンチウム (Sr)、ジルコニウム (Zr)、ニオブ (Nb)、インジウム (In)、錫 (Sn)、タンタル (Ta)、タングステン (W) 等が挙げられる。好適なりチウム遷移金属酸化物の一例は、一般式： $Li_{\alpha}Ni_xM_{(1-x)}O_2$ ($0.1 \leq \alpha \leq 1.2$, $0.3 \leq x < 1$, MはCo、Mn、Alの少なくとも1種を含む) で表される複合酸化物である。例えば、正極材料として、ニッケルの一部をコバルトで置換し、アルミニウムを添加したNCAなどが用いられる。

[0021] 正極合剤層に含まれる導電材としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、黒鉛等の炭素材料が例示できる。正極合剤層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)、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂などが例示できる。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) 等が併用されてもよい。

[0022] [負極]

負極12は、負極芯体と、負極芯体の表面に設けられた負極合剤層とを有する。負極芯体には、銅などの負極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。負極芯体の厚みは、例えば $5\ \mu\text{m} \sim 15\ \mu\text{m}$ である。負極合剤層は、負極活物質および結着剤を含み、例えば負極リード 20 が接続される部分を除く負極芯体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を負極芯体の両面に形成することにより作製できる。また、負極合剤スラリーに導電材を添加してもよい。導電材によって、導電パスを均一化することができる。また、負極合剤層には、正極合剤層と同様に、アセチレンブラック等の導電材が含まれていてもよい。

[0023] 負極合剤層には、負極活物質として、一般式 $\text{La}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}\text{Ni}_{2(1-y)}\text{Me}_{2y}\text{X}_7$ (M は La, Ca, Mg, Sr, の少なくとも 1 つを含み、Me は Mn, Co, Cu, Fe の少なくとも 1 つを含み、X は Ge, Si, Sn, Al の少なくとも 1 つを含む) で表される負極活物質を含む。

[0024] 負極活物質である $\text{La}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}\text{Ni}_{2(1-y)}\text{Me}_{2y}\text{X}_7$ の粒径は、 $1 \sim 30\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $2 \sim 20\ \mu\text{m}$ がより好ましく、 $2 \sim 10\ \mu\text{m}$ が特に好ましい。負極活物質の粒径が大きくなり過ぎると、Li との反応性が低下し、また粒子間の接触面積が小さくなって抵抗が上昇する。他方、粒径が小さくなり過ぎると、負極活物質の充填密度が下がり、容量が低下することが想定される。負極活物質の平均粒径は、例えば、 $3 \sim 15\ \mu\text{m}$ 、または $5 \sim 10\ \mu\text{m}$ である。負極活物質の粒径は、走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察される負極合剤層の断面画像において負極活物質粒子の外接円の直径として計測される。平均粒径は、任意の粒子 100 個の粒径を平均化して算出される。

[0025] $\text{La}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}\text{Ni}_{2(1-y)}\text{Me}_{2y}\text{X}_7$ で表される金属間化合物は、アーク溶解により形成することができ、アーク溶解後にアニールすることが好適である。

[0026] また、La、Ni についての置換率については、 $0.1 \leq x < 0.5$ 、 $0 < y \leq 1$ が好適である。置換率が低いと効果が少なく、置換率が大きくなる

と不純物が生成し、合金化反応により、不可逆容量が大きくなると推察される。また、 $L a$ は $C a$ に置換することが好適であり、 $N i$ は $M n$ に置換することが好適である。また、 X は $S n$ を利用することが良い結果が得られている。

[0027] 負極活物質は、 $L a_{3(1-x)} M_{3x} N i_{2(1-y)} M e_{2y} X_7$ を主成分（最も質量比率が高い成分）として含み、実質的に $L a_{3(1-x)} M_{3x} N i_{2(1-y)} M e_{2y} X_7$ のみで構成されていてもよい。他方、負極活物質には、 $L a_{3(1-x)} M_{3x} N i_{2(1-y)} M e_{2y} X_7$ 以外の金属化合物、黒鉛等の炭素系活物質、または $S i$ を含有する $S i$ 系活物質など、他の活物質が併用されてもよい。例えば、黒鉛を併用する場合、黒鉛の含有量は負極活物質の質量に対して50～90質量%であってもよい。

[0028] 負極合剤層に含まれる結着剤には、各種のものが採用可能であるが、例えばシアノ基を含有する化合物が採用される。負極活物質として上記 $L a_{3(1-x)} M_{3x} N i_{2(1-y)} M e_{2y} X_7$ を用いた場合に、一般的によく使用されるポリフッ化ビニリデン（P V D F）等の結着剤を用いると、負極合剤スラリーがゲル化してスラリーの塗工が困難になりやすい。一方、シアノ基を含有する結着剤を用いることにより、負極活物質の分散性が改善され、スラリーのゲル化が抑制される。

[0029] シアノ基を含有する結着剤の具体例としては、ポリアクリロニトリル（P A N）、ポリメタクロニトリル、ポリ α -クロロアクリロニトリル、ポリ α -エチルアクリロニトリル等が挙げられる。中でも、P A Nまたはポリメタクロニトリルが好ましく、P A Nが特に好ましい。

[0030] ここで、シアノ基を含有する結着剤は溶媒系であり、塗工に溶媒を用いる必要がある。水系の結着剤を用いたいという要求があり、例えばカルボキシメチルセルロース（C M C）などが使用できる。特に、アンモニウムカルボキシメチルセルロース（ $N H_4$ -C M C）が好適であり、S B Rと併用することが好ましい。

[0031] 負極合剤層における結着剤の質量比率は、0.5質量%～7.0質量%程

度がよい。

[0032] [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、ポリプロピレン等のオレフィン樹脂、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、耐熱性材料を含む耐熱層が形成されていてもよい。耐熱性材料としては、脂肪族系ポリアミド、芳香族系ポリアミド（アラミド）等のポリアミド樹脂、ポリアミドイミド、ポリイミド等のポリイミド樹脂などが例示できる。

[0033] <実施例>

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。

[0034] [負極の作製]

負極活物質として、粒子径 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ の $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ 型結晶構造の金属間化合物 ($\text{La}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}\text{Ni}_{2(1-y)}\text{Me}_{2y}\text{X}_7$) を用い、結着剤として、 $\text{NH}_4\text{-CMC}$ および SBR (CMC/SBR と記す) を、導電材として、人造黒鉛粉末をそれぞれ用いた。負極活物質と、結着剤とを、導電材とを、 $85.5 : 3 : 1.5 : 10$ 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、負極合剤スラリーを調製した。次に、銅箔からなる負極芯体上に負極合剤スラリーを塗布し、塗膜を乾燥、圧縮した後、所定の電極サイズに切断して負極を得た。

[0035] [試験セルの作製]

セパレータを介して上記負極とリチウム金属箔からなる正極を対向配置して電極体を構成し、コイン形の外装缶に電極体を収容した。外装缶に所定の非水電解液を注入した後、外装缶を封止してコイン形の試験セル（非水電解質二次電池）を得た。

[0036] [充放電試験]

得られた試験セルを、常温環境下、定電流で充放電し、正負電極電位（V（vs. Li/Li⁺））、および充放電容量を調べた。

[0037] <比較例 1>

負極活物質として、 $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ を用いた。

[0038] <比較例 2>

負極活物質として、 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ を用いた。

[0039] <実施例 1>

負極活物質として、 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Sn}_7$ を用いた。

[0040] <実施例 2>

負極活物質として、 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Sn}_7$ を用いた。

[0041] <実施例 3>

負極活物質として、 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{Sn}_7$ を用いた。

[0042] <実施例 4>

負極活物質として、 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Sn}_7$ を用いた。

[0043] <比較例 3－6>

比較例 3－6 では、 $\text{La}_{3(1-x)}\text{Ca}_{3x}\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ を用い、Ca 置換率 x を変更して、Ca 置換の効果について調べた。具体的には、比較例 3 は Ca 置換量 0 %、比較例 4 は Ca 置換量 10 %、比較例 5 は Ca 置換量 40 %、比較例 6 は Ca 置換量 50 %とした。

[0044] 「結果」

図 2 は、実施例 1－4 および比較例 1－2 の充放電試験による正負電極電位を示す図であり、表 1 はこれらの充放電容量を示すものである。

[0045]

[表1]

	NiサイトのMe置換組成	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)
比較例1	Ref.La ₃ -Ni ₂ -Sn ₇	173	129
比較例2	La _{1.8} -Ca _{1.2} -Ni ₂ -Sn ₇	418	311
実施例1	La _{1.8} -Ca _{1.2} -Ni _{1.8} -Mn _{0.2} -Sn ₇	543	378
実施例2	La _{1.8} -Ca _{1.2} -Ni _{1.8} -Fe _{0.2} -Sn ₇	482	333
実施例3	La _{1.8} -Ca _{1.2} -Ni _{1.8} -Co _{0.2} -Sn ₇	443	328
実施例4	La _{1.8} -Ca _{1.2} -Ni _{1.8} -Cu _{0.2} -Sn ₇	480	335

[0046] 実施例1－4においては、比較例1に比べ、充放電容量が大きく（2倍以上）増加していることがわかる。また、比較例2では、比較例1に比較して充放電容量が大きい、実施例1－4に比べると、容量は小さい。また、実施例1のNiサイトをMnで置換したものが特に容量が大きいことがわかる。このように、Laサイトの置換に加え、Niサイトの他の3d金属元素への置換によってLiの貯蔵量が改善され、充放電容量が大きくなることがわかった。

[0047] 表2は、比較例3－6の初回放電容量及び効率を示す。効率は、初回放電容量を初回充電容量で除した値である。

[0048]

[表2]

	Ca 置換量	初回放電容量 (mAh/g)	効率
比較例3	0%	85	63%
比較例4	10%	145	74%
比較例5	40%	223	74%
比較例6	50%	205	46%

[0049] このように、LaについてCaに置換することによって、充放電容量が増加することがわかる。特に、Ca置換10%~40%で充放電容量が増加し、50%では充放電容量が減少する。

符号の説明

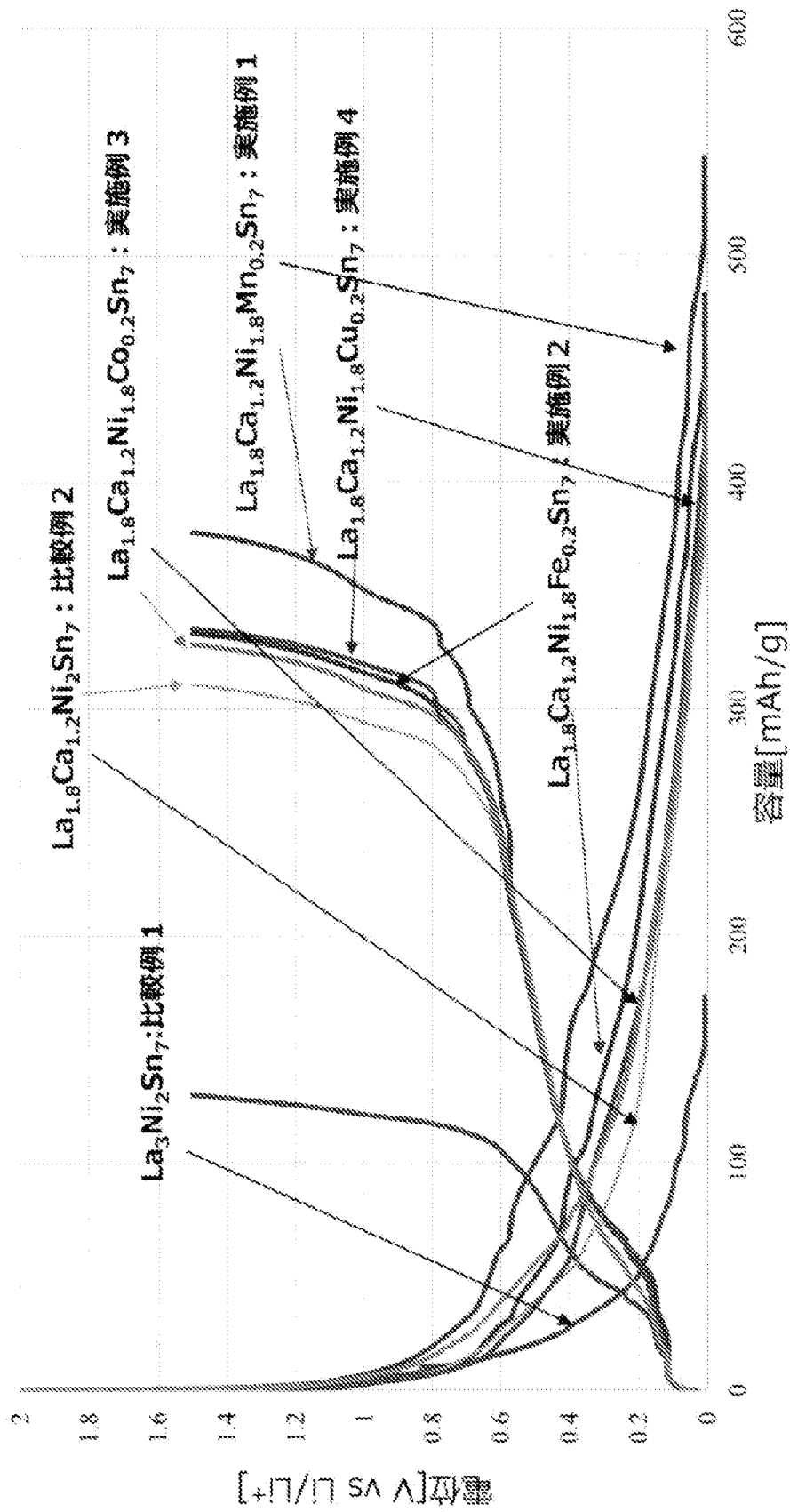
[0050] 10 二次電池
 11 正極
 12 負極
 13 セパレータ
 14 電極体
 15 外装体
 16 封口体
 17, 18 絶縁板
 19 正極リード
 20 負極リード
 21 溝入部
 22 フィルタ
 23 下弁体

- 2 4 絶縁部材
- 2 5 上弁体
- 2 6 キャップ
- 2 6 a 開口部
- 2 7 ガスケット

請求の範囲

- [請求項1] 正極活物質を含む正極合剤層を有する正極と、負極活物質を含む負極合剤層を有する負極と、前記正極と前記負極間をリチウムイオンが移動することにより充放電が行われるリチウムイオン電池であって、
前記負極合剤層は、一般式 $\text{La}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}\text{Ni}_{2(1-y)}\text{Me}_{2y}\text{X}_7$ (MはCa, Mg, Sr, の少なくとも1つを含み、MeはMn, Co, Cu, Feの少なくとも1つを含み、XはGe, Si, Sn, Alの少なくとも1つを含む) で表される負極活物質を含み、 $0.1 \leq x < 0.5$ であり、 $0 < y \leq 1$ である、
リチウムイオン電池。
- [請求項2] 前記負極活物質は、一般式 $\text{La}_{3(1-x)}\text{Ca}_{3x}\text{Ni}_{2(1-y)}\text{Me}_{2y}\text{Sn}_7$ (MeはMn, Co, Cu, Feの少なくとも1つを含む) で表される、
請求項1に記載のリチウムイオン電池。

[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/007142

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/38 (2006.01) i; H01M 10/052 (2010.01) i
FI: H01M4/38 Z; H01M10/052

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/38; H01M10/052

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-73215 A (TOSHIBA CORP.) 22 March 2007 (2007-03-22) paragraphs [0021]-[0046], table 1	1-2
X	JP 2005-310739 A (TOSHIBA CORP.) 04 November 2005 (2005-11-04) claims	1
A	松野 真輔 MATSUNO, Shinsuke, リチウムインサージョン可能な La ₃ Ni ₂ Sn ₇ 合金負極の高容量化 “Development of high capacity lithium inserted La ₃ Ni ₂ Sn ₇ anode”, 電池討論会講演要旨集, vol. 46, 2005, pp. 482-483, (Lecture abstracts of the battery symposium in Japan)	1-2
A	松野 真輔 MATSUNO, Shinsuke, リチウムインサージョン可能な La-Ni-Sn 系金属間化合物の電気化学特性 “Electrochemical lithium insertion for La ₃ Ni ₂ Sn ₇ intermetallic compounds”, 電池討論会講演要旨集, vol. 46, 2005, pp. 220-221,	1-2



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 May 2021 (07.05.2021)

Date of mailing of the international search report
18 May 2021 (18.05.2021)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/007142

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2007-73215 A	22 Mar 2007	US 2007/0054189 A1 paragraphs [0028]- [0055], table 1	
JP 2005-310739 A	04 Nov. 2005	US 2005/0214643 A1 claims KR 10-2006-0044562 A CN 1716662 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/38(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i FI: H01M4/38 Z; H01M10/052														
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）） H01M4/38; H01M10/052														
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 <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 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021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 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021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 - 2021年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021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												
X	JP 2007-73215 A（株式会社東芝）22.03.2007（2007 - 03 - 22） 段落0021-0046、表1	1-2												
X	JP 2005-310739 A（株式会社東芝）04.11.2005（2005 - 11 - 04） 特許請求の範囲	1												
A	松野 真輔 Shinsuke Matsuno, リチウムインサージョン可能な La ₃ Ni ₂ Sn ₇ 合金負極の高容量化 Development of high capacity lithium inserted La ₃ Ni ₂ Sn ₇ anode, 電池討論会講演要旨集, Vol.46, 2005 p.482-483	1-2												
A	松野 真輔 Shinsuke Matsuno, リチウムインサージョン可能な La-Ni-Sn 系 金属間化合物の電気化学特性 Electrochemical lithium insertion for La ₃ Ni ₂ Sn ₇ intermetallic compounds, 電池討論会講演要旨集, Vol.46, 2005 p.220-221	1-2												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 07.05.2021	国際調査報告の発送日 18.05.2021													
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） 高木 康晴 4X 9275 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/JP2021/007142

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2007-73215	A	22.03.2007	US	2007/0054189	A1	
				[0028]-[0055], 表1			
JP	2005-310739	A	04.11.2005	US	2005/0214643	A1	
				特許請求の範囲			
				KR	10-2006-0044562	A	
				CN	1716662	A	