

(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
2012年10月4日(04.10.2012)



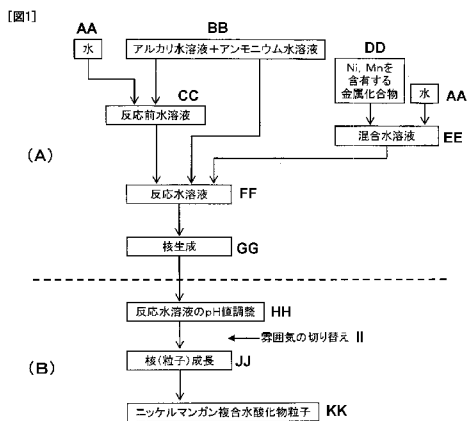
(10) 国際公開番号
WO 2012/131881 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 53/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/057694
- (22) 国際出願日: 2011年3月28日(28.03.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 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番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 戸屋 広将 (TOYA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属鉱山株式会社 電池研究所内 Ehime (JP). 森 建作(MORI, Kensaku) [JP/JP]; 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属鉱山株式会社 電池研究所内 Ehime (JP). 今泉 心(IMAIZUMI, Shin) [JP/JP]; 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属鉱山株式会社 電池研究所内 Ehime (JP). 池内 研二(IKEUCHI, Kenji) [JP/JP]; 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属鉱山株式会社 電池研究所内 Ehime (JP). 大迫 敏行(OSAKO, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒7920002 愛媛県新居
- 浜市磯浦町17-5 住友金属鉱山株式会社 電池研究所内 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人貴和特許事務所(Kiwa International); 〒1050003 東京都港区西新橋3-25-47 愛宕マークビル9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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: NICKEL-MANGANESE COMPOSITE HYDROXIDE PARTICLES, METHOD FOR PRODUCING SAME, POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERIES, METHOD FOR PRODUCING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERIES, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: ニッケルマンガン複合水酸化物粒子とその製造方法、非水系電解質二次電池用正極活物質とその製造方法、および非水系電解質二次電池



- AA Water
- BB Aqueous alkali solution + aqueous ammonium solution
- CC Aqueous solution before reaction
- DD Metal compound containing Ni and Mn
- EE Mixed aqueous solution
- FF Aqueous reaction solution
- GG Nucleation
- HH Adjustment of pH value of aqueous reaction solution
- II Switching of atmosphere
- JJ Nucleus (particle) growth
- KK Nickel-manganese composite hydroxide particles

(57) Abstract: [Problem] To provide: nickel-manganese composite hydroxide particles having a small and uniform particle diameter and a hollow structure; and a method for producing the nickel-manganese composite hydroxide particles. [Solution] When a nickel-manganese composite hydroxide is obtained by a crystallization reaction, an aqueous solution for nucleation, which contains a metal compound containing nickel, a metal compound containing manganese, and an ammonium ion donor, is controlled to have a pH value of 12.0-13.4 as measured at a reference liquid temperature of 25°C and nucleation is carried out in an oxidizing atmosphere, and then an aqueous solution for particle growth, which contains the thus-formed nuclei, is controlled to have a pH value of 10.5-12.0 as measured at a reference liquid temperature of 25°C and the nuclei are grown, while switching the atmosphere from the oxidizing atmosphere having an oxygen concentration of more than 1% by volume to a mixed atmosphere of an inert gas and oxygen with an oxygen concentration of 1% by volume or less.

(57) 要約: 【課題】小粒径で均一な粒径を有し、中空構造を有するニッケルマンガン複合水酸化物粒子、および、かかるニッケルマンガン複合水酸化物粒子を製造する方法を提供する。

[続葉有]

WO 2012/131881 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

— 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第 19 条(1))

【解決手段】晶析反応によってニッケルマンガン複合水酸化物を得る際に、ニッケルを含有する金属化合物およびマンガンを含有する金属化合物とアンモニウムイオン供給体とを含む核生成用水溶液を、液温 25℃基準の pH 値が 12.0~13.4 となるように制御して、酸化性雰囲気中で核生成を行った後、該形成された核を含有する粒子成長用水溶液を、液温 25℃基準の pH 値が 10.5~12.0 となるように制御するとともに、酸素濃度が 1 容量%を超える酸化性雰囲気から酸素濃度 1 容量%以下の酸素と不活性ガスの混合雰囲気に切り替えて、前記核を成長させる。

明 細 書

発明の名称：

ニッケルマンガン複合水酸化物粒子とその製造方法、非水系電解質二次電池用正極活物質とその製造方法、および非水系電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、ニッケルマンガン複合水酸化物粒子とその製造方法、このニッケルマンガン複合水酸化物粒子を原料とする非水系電解質二次電池用正極活物質とその製造方法、および、この非水系電解質二次電池用正極活物質を正極材料として用いる非水系電解質二次電池に関する。

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を有する小型で軽量の非水系電解質二次電池の開発が強く望まれている。また、モーター駆動用電源、特に輸送機器用電源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。

[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、正極、電解液などで構成され、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。

[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、その中でも、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] かかるリチウムイオン二次電池の正極材料として、現在、合成が比較的容易なリチウムコバルト複合酸化物 (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 (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 (LiMn_2O_4)、リチウムニッケルマ

ンガン複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$) などのリチウム複合酸化物が提案されている。

[0006] これらの正極活物質の中でも、近年、埋蔵量の少ないコバルトを用いずに熱安定性に優れて高容量であるリチウムニッケルマンガン複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$) が注目されている。リチウムニッケルマンガン複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$) は、リチウムコバルト複合酸化物やリチウムニッケル複合酸化物などと同じく層状化合物であり、遷移金属サイトにおいてニッケルとマンガンを基本的に組成比 1 : 1 の割合で含んでいる (非特許文献 1 参照)。

[0007] ところで、リチウムイオン二次電池が良好な性能 (高サイクル特性、低抵抗、高出力) を得る条件として、正極材料には、均一で適度な粒径を有する粒子によって構成されていることが要求される。

[0008] これは、粒径が大きく比表面積が低い正極材料を使用すると、電解液との反応面積が十分に確保できず、反応抵抗が上昇して高出力の電池が得られないためである。また、粒度分布が広い正極材料を使用すると、電極内で粒子に印加される電圧が不均一となることに起因して、充放電を繰り返すと微粒子が選択的に劣化し、容量が低下してしまうためである。

[0009] リチウムイオン二次電池の高出力化を目指すためには、リチウムイオンの正極負極間移動距離を短くすることが有効であることから、正極板を薄く製造することが望まれており、この観点からも小粒径の正極材料を用いることが有用である。

[0010] したがって、正極材料の性能を向上させるためには、正極活物質であるリチウムニッケルマンガン複合酸化物について、小粒径で粒径が均一な粒子となるように製造することが重要となる。

[0011] リチウムニッケルマンガン複合酸化物は、通常、複合水酸化物から製造されるので、リチウムニッケルマンガン複合酸化物を小粒径で粒径が均一な粒子とする上では、その原料となる複合水酸化物として、小粒径で粒径の均一なものを使用することが必要である。

- [0012] つまり、正極材料の性能を向上させて、最終製品である高性能のリチウムイオン二次電池を製造する上では、正極材料を形成するリチウムニッケルマンガン複合酸化物の原料となる複合水酸化物として、小粒径で狭い粒度分布を有する粒子からなる複合水酸化物を使用することが必要となる。
- [0013] リチウムニッケルマンガン複合酸化物の原料として用いるニッケルマンガン複合水酸化物としては、たとえば、特許文献1には、実質的にマンガン：ニッケルが1：1である複合水酸化物粒子であって、平均粒径が $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 、タップ密度が $0.6 \sim 1.4 \text{ g/ml}$ 、バルク密度が $0.4 \sim 1.0 \text{ g/ml}$ 、比表面積が $20 \sim 55 \text{ m}^2/\text{g}$ 、含有硫酸根が $0.25 \sim 0.45$ 質量%であり、かつ、X線回折において $15 \leq 2\theta \leq 25$ にあるピークの最大強度(I_0)と、 $30 \leq 2\theta \leq 40$ にあるピークの最大強度(I_1)との比(I_0/I_1)が、 $1 \sim 6$ であることを特徴とする、マンガンニッケル複合水酸化物粒子が提案されている。また、その二次粒子表面および内部の構造は、一次粒子によるひだ状壁により網状を形成し、そのひだ状壁で囲まれた空間が比較的大きいとされている。
- [0014] さらに、その製造方法として、マンガンイオンの酸化の程度を一定の範囲に制御しつつ、pH値が $9 \sim 13$ の水溶液中で、錯化剤の存在下、マンガンとニッケルの原子比が実質的に1：1であるマンガン塩とニッケル塩の混合水溶液を、アルカリ溶液と適当な攪拌条件下で反応させて生じる粒子を共沈殿させることが開示されている。
- [0015] しかしながら、特許文献1のリチウムマンガンニッケル複合酸化物とその製造方法においては、粒子の構造について検討されているものの、開示されている電子顕微鏡写真からも明らかなように、得られる粒子には粗大粒子と微粒子が混在しており、粒径の均一化についての検討はなされていない。
- [0016] 一方、リチウム複合酸化物の粒度分布に関して、たとえば、特許文献2には、粒度分布曲線において、その累積頻度が50%の粒径を意味する平均粒径 D_{50} が $3 \sim 15 \mu\text{m}$ 、最小粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 以上、最大粒径が $50 \mu\text{m}$ 以下の粒度分布を有する粒子であり、かつ、その累積頻度が10%の D_{10}

と90%のD90との関係において、D10/D50が0.60~0.90、D10/D90が0.30~0.70であるリチウム複合酸化物が開示されている。そして、このリチウム複合酸化物は、高い充填性を有し、充放電容量特性および高出力特性に優れ、充放電負荷の大きい条件下であっても劣化しにくいので、このリチウム複合酸化物を用いれば、優れた出力特性を持ち、かつ、サイクル特性の劣化の少ないリチウムイオン非水電解液二次電池を得ることができるとの記載もある。

[0017] しかしながら、特許文献2に開示されているリチウム複合酸化物は、平均粒径3~15 μm に対して、最小粒径が0.5 μm 以上、最大粒径が50 μm 以下となっていることから微細粒子および粗大粒子が含まれている。そして、上記D10/D50およびD10/D90で規定される粒度分布では、粒径分布の範囲が狭いとはいえない。つまり、特許文献2のリチウム複合酸化物は、粒径均一性が十分に高い粒子であるとはいえず、かかるリチウム複合酸化物を採用しても、正極材料の性能向上は望めず、十分な性能を有するリチウムイオン非水電解液二次電池を得ることは難しい。

[0018] また、粒度分布を改善することを目的とした、複合酸化物の原料となる複合水酸化物の製造方法についても、提案がなされている。特許文献3では、非水電解質電池用正極活物質の製造方法において、2種以上の遷移金属塩を含む水溶液を、または異なる遷移金属塩の2種以上の水溶液とアルカリ溶液とを同時に反応槽に投入し、還元剤を共存させながら、または不活性ガスを通気しながら共沈させることにより、前駆体である水酸化物または酸化物を得る方法が提案されている。

[0019] しかし、特許文献3の技術は、生成した結晶を分級しながら回収するものであるため、均一な粒径の生成物を得るためには、製造条件を厳密に管理する必要がありと考えられ、工業的規模の生産は難しい。しかも、大きな粒径の結晶粒子は得ることができても、小径の粒子を得ることは難しい。

[0020] さらに、電池を高出力化するためには、粒径を変えずに反応面積を大きくすることが効果的である。すなわち、粒子を多孔質あるいは粒子構造を中空

化することで、電池反応に寄与する表面積を大きくすることができ、反応抵抗を低減することが可能となる。

[0021] たとえば、特許文献4には、少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解液二次電池用正極活物質であって、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、外側の外殻部と、該外殻部の内側の空間部とを有する中空粒子からなるリチウム遷移金属複合酸化物であることを特徴とする非水電解液二次電池用正極活物質が開示されている。そして、この非水電解液二次電池用正極活物質は、サイクル特性、出力特性、熱安定性などの電池特性に優れ、リチウムイオン二次電池に好適に用いられるとの記載もある。

[0022] しかしながら、特許文献4に開示されている正極活物質は、中空粒子であることから、中実粒子より比表面積の増加は期待されるものの粒径に関する記載はない。したがって、比表面積の増加による電解液との反応性の向上は期待できるが、微粒子化による上記リチウムイオンの移動距離に対する効果は不明であり、十分な出力特性の改善は期待できない。さらに、粒度分布に関しては、従来の正極活物質と同等と考えられるため、電極内での印加電圧の不均一性による微粒子の選択的劣化が発生して、電池容量が低下する可能性が高い。

[0023] 以上のように、現在のところ、リチウムイオン二次電池の性能を十分に向上させ得るリチウム複合酸化物や、かかる複合酸化物の原材料となる複合水酸化物も開発されていない。また、複合水酸化物を製造する方法についても種々検討されているものの、現在のところ、工業的規模において、リチウムイオン二次電池の性能を十分に向上させ得る複合酸化物の原料となる複合水酸化物を製造することができる方法は開発されていない。つまり、小粒径で粒径均一性が高く、かつ、反応面積が大きい、たとえば中空構造を有する正極活物質は開発されておらず、このような正極活物質とその工業的な製造方法の開発が求められている。

先行技術文献

特許文献

- [0024] 特許文献1：特開2004-210560号公報
特許文献2：特開2008-147068号公報
特許文献3：特開2003-86182号公報
特許文献4：特開2004-253174号公報

非特許文献

- [0025] 非特許文献1：Chemistry Letters, Vol.30(2001), No.8, p.744

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0026] 本発明はかかる問題点に鑑み、原料として用いると、小粒径で粒径均一性が高く、中空構造により高比表面積となっているリチウムニッケルマンガン複合酸化物が得られる、ニッケルマンガン複合水酸化物粒子を提供することを目的とする。
- [0027] また、電池に用いた場合に測定される正極抵抗の値を低減することができる非水系二次電池用正極活物質とともに、該正極活物質を用いた高容量でサイクル特性が良好で、高出力が得られる非水系電解質二次電池を提供することを目的とする。
- [0028] さらに、本発明においては、上記ニッケルマンガン複合水酸化物粒子および正極活物質の工業的な製造方法を提供することも目的としている。

課題を解決するための手段

- [0029] 本発明者は、リチウムイオン二次電池の正極材料として用いた場合に、優れた電池特性を発揮できるリチウムニッケルマンガン複合酸化物について鋭意検討した結果、原料となるニッケルマンガン複合水酸化物を、粒度分布が制御され、微細一次粒子からなる中心部と中心部の外側に該一次粒子よりも大きな一次粒子からなる外殻部を有する構造とすることで、上記小粒径で粒径均一性が高く、中空構造を有したリチウムニッケルマンガン複合酸化物が得られるとの知見を得た。また、該ニッケルマンガン複合水酸化物は、晶析時のpH制御により核生成工程と粒子成長工程に分離するとともに各工程の

雰囲気を制御することで得られるとの知見を得た。本発明は、これらの知見に基づいて完成されたものである。

[0030] すなわち、本発明のニッケルマンガン複合水酸化物粒子の製造方法は、晶析反応によって一般式： $Ni_xMn_yCo_zM_t(OH)_{2+a}$ ($x+y+z+t=1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、Mは、Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Wから選択される1種以上の添加元素)で表されるニッケルマンガン複合水酸化物粒子を製造する製造方法であって、

少なくともニッケルを含有する金属化合物およびマンガンを含有する金属化合物とアンモニウムイオン供給体とを含む核生成用水溶液を、液温25℃基準で、pH値が12.0～14.0となるように制御して、酸素濃度が1容量%を超える酸化性雰囲気中で核生成を行う核生成工程と、

該核生成工程において形成された核を含有する粒子成長用水溶液を、液温25℃基準におけるpH値が10.5～12.0となるように制御するとともに、粒子成長工程の開始時から粒子成長工程時間の全体に対して0～40%の範囲で、前記酸化性雰囲気から酸素濃度1容量%以下の酸素と不活性ガスの混合雰囲気へ切り替えて、前記核を成長させる粒子成長工程とを備えることを特徴とする。

[0031] 前記酸化性雰囲気の酸素濃度を10容量%以上とすることが、一方、前記混合雰囲気の酸素濃度を0.5容量%以下とすることが、それぞれ好ましい。

[0032] 前記粒子成長工程において、大気雰囲気から不活性ガスの混合雰囲気への切り替えを、粒子成長工程の開始時から粒子成長工程時間の全体に対して0～30%の範囲で行うことが好ましい。

[0033] 前記粒子成長用水溶液として、前記核生成工程が終了した前記核生成用水溶液のpHを調整して形成されたものを用いることができる。または、前記粒子成長用水溶液として、前記核生成工程において形成された核を含有する水溶液を、該核を形成した核生成用水溶液とは異なる水溶液に対して添加し

たものを用いることもできる。

[0034] さらに、該粒子成長工程において、前記粒子成長用水溶液の液体部の一部を排出することが好ましい。

[0035] また、前記核生成工程および前記粒子成長工程において、前記核生成用および粒子成長用水溶液の温度を、 20°C 以上に維持することが好ましく、上記各水溶液のアンモニア濃度を $3\sim 25\text{ g/L}$ の範囲内に維持することが好ましい。

[0036] さらに、前記1種以上の添加元素を含むニッケルマンガン複合水酸化物を作製するには、前記核生成工程および粒子成長工程において、ニッケルを含有する金属化合物およびマンガン含有する金属化合物を含む混合水溶液に、前記1種以上の添加元素を含む塩を溶解させた水溶液を添加して、または、前記1種以上の添加元素を含む塩を溶解させた水溶液と前記混合水溶液とを同時に、前記アンモニア供給体を少なくとも含む反応前水溶液が貯留する晶析槽中に給液して、前記核生成用水溶液とすることが好ましい。あるいは、前記粒子成長工程で得られたニッケルマンガン複合水酸化物に、前記1種以上の添加元素を被覆することもできる。被覆の方法としては、ニッケルマンガン複合水酸化物を懸濁した液中に、所定のpHとなるように制御しつつ、前記1種以上の添加元素を含む水溶液を添加して、ニッケルマンガン複合水酸化物表面に析出させる方法、ニッケルマンガン複合水酸化物と前記1種以上の添加元素を含む塩を懸濁したスラリーを噴霧乾燥させる方法、あるいは、ニッケルマンガン複合水酸化物と前記1種以上の添加元素を含む塩を固相法で混合する方法などがある。

[0037] 本発明のニッケルマンガン複合水酸化物粒子は、一般式： $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t(\text{OH})_{2+2a}$ ($x+y+z+t=1$ 、 $0.3\leq x\leq 0.7$ 、 $0.1\leq y\leq 0.5$ 、 $0\leq z\leq 0.4$ 、 $0\leq t\leq 0.1$ 、 $0\leq a\leq 0.5$ 、Mは、Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Wから選択される1種以上の添加元素)で表され、複数の一次粒子が凝集して形成された略球状の二次粒子であり、該二次粒子は、平均粒径が $3\sim 7\mu\text{m}$ であり、粒度分布の広がりを示

す指標である $[(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}]$ が 0.55 以下であり、微細一次粒子からなる中心部を有し、中心部の外側に該微細一次粒子よりも大きな板状一次粒子からなる外殻部を有することを特徴とする。

[0038] 前記微細一次粒子は、平均粒径 0.01~0.3 μm であり、前記微細一次粒子よりも大きな板状一次粒子は、平均粒径 0.3~3 μm であることが好ましく、前記外殻部の厚さは、前記二次粒子の粒径に対する比率で 5~45% であることが好ましい。

[0039] また、前記 1 種以上の添加元素が、前記二次粒子の内部に均一に分布および/または該二次粒子の表面を均一に被覆していることが好ましい。

[0040] なお、この本発明のニッケルマンガン複合水酸化物粒子は、上記の本発明に係る複合水酸化物粒子の製造方法によって生成されたものであることが好ましい。

[0041] 本発明の正極活物質の製造方法は、一般式： $\text{Li}_{1+u}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t\text{O}_2$ ($-0.05 \leq u \leq 0.50$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、M は、Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、W から選択される 1 種以上の添加元素) で表され、層状構造を有する六方晶系の結晶構造を有するリチウムニッケルマンガン複合水酸化物からなる正極活物質の製造方法であって、

原料として、本発明のニッケルマンガン複合水酸化物粒子を用い、該ニッケルマンガン複合水酸化物粒子を、105~750°C の温度で熱処理する工程と、前記熱処理後の粒子に対してリチウム化合物を混合して、リチウム混合物を形成する混合工程と、該混合工程で形成された前記混合物を、酸化性雰囲気中 800~980°C の温度で焼成する焼成工程とを備えることを特徴とする。

[0042] 前記リチウム混合物は、該リチウム混合物に含まれるリチウム以外の金属の原子数の和とリチウムの原子数との比が、1:0.95~1.5 となるように調整されることが好ましい。

[0043] また、前記焼成工程において、焼成前に予め 350~800°C の温度で仮

焼を行うことが好ましい。

[0044] さらに、前記焼成工程における酸化性雰囲気を用いた容量%の酸素を含有する雰囲気とすることが好ましい。

[0045] 本発明の正極活物質は、一般式： $Li_{1+u}Ni_xMn_yCo_zM_tO_2$ ($-0.05 \leq u \leq 0.50$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、Mは、Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Wから選択される1種以上の添加元素) で表され、層状構造を有する六方晶系リチウム含有複合酸化物により構成されるリチウムニッケルマンガン複合酸化物からなる正極活物質であって、平均粒径が $2 \sim 8 \mu m$ であり、粒度分布の広がりを示す指標である $[(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}]$ が 0.60 以下であり、粒子内部の中空部とその外側の外殻部で構成される中空構造を有することを特徴とする。

[0046] 前記外殻部の厚さは、前記リチウムニッケルマンガン複合酸化物粒子の粒径に対する比率で $5 \sim 45\%$ であることが好ましい。

[0047] なお、この本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質は、上記の本発明に係る正極活物質の製造方法によって生成されたものであることが好ましい。

[0048] 本発明の非水系電解質二次電池は、正極が、上記の本発明に係る非水系電解質二次電池用正極活物質によって形成されていることを特徴とするものである。

発明の効果

[0049] 本発明により、小粒径で粒径均一性が高く、原料として用いた場合に得られるリチウムニッケルマンガン複合酸化物が中空構造により高比表面積となるニッケルマンガン複合水酸化物粒子が得られる。また、該リチウムニッケルマンガン複合酸化物からなる正極活物質は、非水系二次電池に用いた場合に高容量でサイクル特性が良好で、高出力を可能とするものであり、該正極活物質を含む正極で構成された非水系二次電池は、優れた電池特性を備えたものとなる。

[0050] 本発明が提供する上記ニッケルマンガン複合水酸化物粒子および正極活物質の製造方法は、いずれも容易で大規模生産に適したものであり、その工業的価値はきわめて大きい。

図面の簡単な説明

[0051] [図1] 図1は、本発明のニッケルマンガン複合水酸化物を製造する工程の概略フローチャートである。

[図2] 図2は、本発明のニッケルマンガン複合水酸化物を製造する他の工程の概略フローチャートである。

[図3] 図3は、本発明のニッケルマンガン複合水酸化物から正極活物質であるリチウムニッケルマンガン複合酸化物を製造する工程の概略フローチャートである。

[図4] 図4は、本発明のニッケルマンガン複合水酸化物を製造してから、非水系電解質二次電池を製造するまでの概略フローチャートである。

[図5] 図5は、本発明のニッケルマンガン複合水酸化物のSEM写真（観察倍率1,000倍）である。

[図6] 図6は、本発明のニッケルマンガン複合水酸化物の断面SEM写真（観察倍率10,000倍）である。

[図7] 図7は、本発明の正極活物質であるリチウムニッケルマンガン複合酸化物のSEM写真（観察倍率1,000倍）である。

[図8] 図8は、本発明の正極活物質であるリチウムニッケルマンガン複合酸化物の断面SEM写真（観察倍率10,000倍）である。

[図9] 図9は、電池評価に使用したコイン型電池の概略断面図である。

[図10] 図10は、インピーダンス評価の測定例と解析に使用した等価回路の概略説明図である。

発明を実施するための形態

[0052] 本発明は、（1）非水系電解質二次電池用正極活物質の原料となるニッケルマンガン複合水酸化物粒子とその製造方法、（2）該ニッケルマンガン複合水酸化物粒子を用いた非水系電解質二次電池用正極活物質とその製造方法

、（３）該非水系電解質二次電池用正極活物質を正極に用いた非水系電解質二次電池に関するものである。

[0053] 非水系電解質二次電池の性能を向上させるためには、正極に採用される非水系電解質二次電池用正極活物質の影響が大きい。かかる優れた電池特性が得られる非水系電解質二次電池用正極活物質を得るためには、その粒径と粒度分布、および比表面積が重要な要因であり、所望の粒子構造を有し、かつ、所望の粒径と粒度分布に調整された正極活物質が好ましい。かかる正極活物質を得るためには、その原料であるニッケルマンガン複合水酸化物粒子として、所望の粒子構造を有し、かつ、所望の粒径と粒度分布のものを使用する必要がある。

[0054] 以下、上記（１）～（３）の発明のそれぞれについて詳細に説明するが、最初に、本発明の最大の特徴である、ニッケルマンガン複合水酸化物粒子とその製造方法について説明する。

[0055] （１－１）ニッケルマンガン複合水酸化物粒子

本発明のニッケルマンガン複合水酸化物粒子は、一般式 $Ni_xMn_yCo_zMt(OH)_{2+a}$ ($x + y + z + t = 1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、Mは、Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Wから選択される１種以上の添加元素)で表され、複数の板状一次粒子が凝集して形成された略球状の二次粒子であり、該二次粒子は、平均粒径が $3 \sim 7 \mu m$ であり、粒度分布の広がりを示す指標である $[(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}]$ が 0.55 以下であり、微細一次粒子からなる中心部を有し、中心部の外側に該微細一次粒子よりも大きな板状一次粒子からなる外殻部を有するものである。

[0056] そして、上記複合水酸化物粒子は、本発明の中空構造を有する正極活物質の原料として特に適したものであるので、以下、本発明の正極活物質の原料に使用することを前提として説明する。

[0057] （粒子構造）

本発明の複合水酸化物粒子は、図５に例示されるように、略球状の粒子で

ある。具体的には、図6に例示されるように、複数の板状一次粒子が凝集して形成された略球状の二次粒子となっており、さらに詳細には、粒子内部は微細一次粒子からなる中心部を有し、中心部の外側に該微細一次粒子よりも大きな板状一次粒子からなる外殻部を有する構造を備えている。かかる構造により、本発明の正極活物質であるリチウムニッケルマンガン複合酸化物を形成する焼結工程において、粒子内へのリチウムの拡散が十分に行われるため、リチウムの分布が均一で良好な正極活物質が得られる。

[0058] ここで、上記中心部は、微細な一次粒子が連なった隙間の多い構造であるため、より大きく厚みのある板状一次粒子からなる外殻部と比べると、上記焼成工程において焼結による収縮が低温から発生する。このため、焼成時に低温から焼結が進行して、粒子の中心から焼結の進行が遅い外殻部側に収縮して、中心部に空間が生じる。また、中心部は低密度と考えられ、収縮率も大きいことから、中心部は十分な大きさを有する空間となる。これにより、焼成後に得られる正極活物質が中空構造となる。

[0059] また、板状一次粒子がランダムな方向に凝集して二次粒子を形成したものであれば、より好ましい。板状一次粒子がランダムな方向に凝集することで、一次粒子間にほぼ均一に空隙が生じて、リチウム化合物と混合して焼成するとき、熔融したリチウム化合物が二次粒子内へ行きわたり、リチウムの拡散が十分に行われるからである。

[0060] さらに、ランダムな方向に凝集していることで、上記焼成工程における中心部の収縮も均等に生じることから、正極活物質内部に十分な大きさを有する空間を形成することができ、好ましい。

[0061] 上記焼成時の空間形成のため、上記微細一次粒子は、その平均粒径が0.01~0.3 μm であることが好ましく、0.1~0.3 μm であることがさらに好ましい。また、この微細一次粒子よりも大きな板状一次粒子は、その平均粒径が0.3~3 μm であることが好ましく、0.4~1.5 μm であることがさらに好ましく、0.4~1.0 μm であることが特に好ましい。前記微細一次粒子の平均粒径0.01 μm 未満であると、複合水酸化物粒

子において十分な大きさの中心部が形成されないことがあり、 $0.3\ \mu\text{m}$ を超えると、上記焼結開始の低温化および収縮が十分でなく、焼成後に十分な大きさの空間が得られないことがある。一方、前記外殻部の板状一次粒子の平均粒径が、 $0.3\ \mu\text{m}$ 未満であると、焼成時の焼結が低温化して焼成後に十分な大きさの空間が得られないことがあり、 $3\ \mu\text{m}$ を超えると、得られる正極活物質の結晶性を十分なものとするために、焼成温度を高くする必要があり、上記二次粒子間で焼結が発生して、得られる正極活物質の粒径が上記範囲を超えることがある。

[0062] さらに、前記微細一次粒子は、板状および／または針状であることが好ましい。前記微細一次粒子が、これらの形状となることで、上記中心部は十分に低密度となり、焼成によって大きな収縮が発生して十分な量の空間が生じる。

[0063] また、上記二次粒子においては、前記外殻部の厚さは、該二次粒子の粒径に対する比率で $5\sim 45\%$ であることが好ましく、 $7\sim 35\%$ であることがより好ましい。上記複合水酸化物を原料として得られる正極活物質粒子は、中空構造を有し、該粒径に対する外殻部の厚さの比率は、上記複合水酸化物二次粒子の該比率が概ね維持される。したがって、上記二次粒径に対する外殻部の厚さの比率を上記範囲とすることで、リチウムニッケルマンガン複合酸化物粒子に十分な中空部を形成することができる。該外殻部の厚さが、二次粒子の粒径に対する比率で 5% 未満と薄すぎると、正極活物質の製造時の焼成工程において、複合水酸化物粒子の収縮が大きくなり、かつ、リチウムニッケルマンガン複合酸化物の二次粒子間に焼結が生じて、正極活物質の粒度分布が悪化することがある。一方、 45% を超えると、十分な大きさの中心部が形成されないなどの問題を生ずる場合がある。

[0064] なお、上記微細一次粒子および板状一次粒子の粒径ならびに上記二次粒径に対する外殻部の厚さの比率は、ニッケルマンガン複合水酸化物粒子の断面を、走査型電子顕微鏡を用いて観察することによって測定できる。

[0065] たとえば、複数のニッケルマンガン複合水酸化物粒子（二次粒子）を樹脂

などに埋め込み、クロスセクションポリリッシャ加工などにより該粒子の断面観察が可能な状態とする。上記微細一次粒子および板状一次粒子の粒径は、該二次粒子中の、好ましくは10個以上の上記一次粒子断面の最大径を粒径として測定し、平均値を計算することで求めることができる。

[0066] また、上記外殻部の厚さの二次粒子径に対する比率は、以下のように求めることができる。上記樹脂中の二次粒子から、ほぼ粒子中心の断面観察が可能な粒子を選択して、3箇所以上の任意の箇所で、外殻部の外周上と中心部側の内周上の距離が最短となる2点間の距離を測定して、粒子ごとの外殻部の平均厚みを求める。二次粒子外周上で距離が最大となる任意の2点間の距離を二次粒子径として該平均厚みを除することで、粒子ごとの外殻部の厚さの上記比率を求める。さらに、10個以上の粒子について求めた粒子ごとの該比率を平均することで、上記ニッケルマンガン複合水酸化物粒子における、二次粒子径に対する外殻部の厚さの比率を求めることができる。

[0067] (平均粒径)

本発明の複合水酸化物粒子は、その平均粒径が、 $3 \sim 7 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3.5 \sim 6.5 \mu\text{m}$ に調整されている。平均粒径を $3 \sim 7 \mu\text{m}$ とすることで、本発明の複合水酸化物粒子を原料として得られる正極活物質を所定の平均粒径($2 \sim 8 \mu\text{m}$)に調整することができる。このように、複合水酸化物粒子の粒径は、得られる正極活物質の粒径と相関するため、この正極活物質を正極材料に用いた電池の特性に影響するものである。

[0068] 具体的には、この複合水酸化物粒子の平均粒径が $3 \mu\text{m}$ 未満であると、得られる正極活物質の平均粒径も小さくなり、正極の充填密度が低下して、容積あたりの電池容量が低下する。逆に、上記複合水酸化物粒子の平均粒径が $7 \mu\text{m}$ を超えると、正極活物質の比表面積が低下して、電解液との界面が減少することにより、正極の抵抗が上昇して電池の出力特性が低下する。

[0069] (粒度分布)

本発明の複合水酸化物粒子は、その粒度分布の広がりを示す指標である〔 $(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}$ 〕が、0.55以下、好ましくは0.52以

下となるように調整されている。

[0070] 正極活物質の粒度分布は、原料である複合水酸化物粒子の影響を強く受けるため、複合水酸化物粒子に微粒子あるいは粗大粒子が混入していると、正極活物質にも同様の粒子が存在するようになる。すなわち、 $[(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}]$ が0.55を超え、粒度分布が広い状態であると、正極活物質にも微粒子あるいは粗大粒子が存在するようになる。

[0071] 微粒子が多く存在する正極活物質を用いて正極を形成した場合、微粒子の局所的な反応に起因して発熱する可能性があり、電池の安全性が低下するとともに、微粒子が選択的に劣化するため、電池のサイクル特性が悪化してしまう。一方、大径粒子が多く存在する正極活物質を用いて正極を形成した場合、電解液と正極活物質との反応面積が十分に取れず、反応抵抗の増加により電池出力が低下する。

[0072] よって、本発明の複合水酸化物粒子において、 $[(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}]$ が0.55以下となるように調整しておけば、これを原料として用いて得られる正極活物質も粒度分布の範囲が狭いものとなり、その粒子径を均一化することができる。すなわち、正極活物質の粒度分布について、 $[(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}]$ が0.60以下となるようにすることができる。これにより、本発明の複合水酸化物粒子を原料として形成された正極活物質を正極材料として用いた電池において、良好なサイクル特性および高出力を達成することができる。

[0073] なお、粒度分布の広がりを示す指標 $[(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}]$ において、 d_{10} は、各粒径における粒子数を粒径の小さい側から累積し、その累積体積が全粒子の合計体積の10%となる粒径を意味している。また、 d_{90} は、同様に粒子数を累積し、その累積体積が全粒子の合計体積の90%となる粒径を意味している。

[0074] 平均粒径や、 d_{90} 、 d_{10} を求める方法は特に限定されないが、たとえば、レーザ光回折散乱式粒度分析計で測定した体積積算値から求めることができる。平均粒径として d_{50} を用いる場合には、 d_{90} と同様に累積体積

が全粒子体積の50%となる粒径を用いればよい。

[0075] (粒子の組成)

本発明の複合水酸化物粒子は、その組成が、以下の一般式で表されるように調整される。このような組成を有するニッケルマンガン複合水酸化物を原料として、リチウムニッケルマンガン複合酸化物を製造すれば、このリチウムニッケルマンガン複合酸化物を正極活物質とする電極を電池に用いた場合に、測定される正極抵抗の値を低くできるとともに、電池性能を良好なものとすることができる。

[0076] 一般式： $Ni_xMn_yCo_zM_t(OH)_{2+a}$

($x + y + z + t = 1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、Mは、Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Wから選択される1種以上の添加元素)

[0077] 複合水酸化物粒子を原料として正極活物質を得た場合、この複合水酸化物粒子の組成比(Ni:Mn:Co:M)は、得られる正極活物質においても維持される。したがって、本発明の複合水酸化物粒子の組成比は、得ようとする正極活物質に要求される組成比と同様となるように調整される。

[0078] (1-2) ニッケルマンガン複合水酸化物粒子の製造方法

本発明の複合水酸化物粒子の製造方法は、晶析反応によってニッケルマンガン複合水酸化物粒子を製造する方法であって、a)核生成を行う核生成工程と、b)核生成工程において生成された核を成長させる粒子成長工程とから構成されている。

[0079] すなわち、従来の連続晶析法では、核生成反応と粒子成長反応とが同じ槽内において同時に進行するため、得られる複合水酸化物粒子の粒度分布が広範囲となってしまふ。これに対して、本発明の複合水酸化物粒子の製造方法では、主として核生成反応が生じる時間(核生成工程)と、主として粒子成長反応が生じる時間(粒子成長工程)とを明確に分離することにより、得られる複合水酸化物粒子において狭い粒度分布を達成している点に特徴がある。さらに、晶析反応時の雰囲気制御することにより、得られる複合水酸化

物粒子の粒子構造を、微粒一次粒子からなる中心部と、中心部より大きな一次粒子からなる外殻部で構成されたものとする点に特徴がある。

[0080] 最初に、本発明の複合水酸化物粒子の製造方法の概略を、図1に基づいて説明する。なお、図1および図2では、(A)が核生成工程に相当し、(B)が粒子成長工程に相当する。

[0081] (核生成工程)

図1に示すように、まず、ニッケルおよびマンガンを含有する複数の金属化合物を所定の割合で水に溶解させ、混合水溶液を作製する。本発明の複合水酸化物粒子の製造方法では、得られる複合水酸化物粒子における上記各金属の組成比は、混合水溶液における各金属の組成比と同様となる。

[0082] よって、混合水溶液中における各金属の組成比が、本発明の複合水酸化物粒子中における各金属の組成比と同じ組成比となるように、水に溶解させる金属化合物の割合を調節して、混合水溶液を作製する。

[0083] 一方、反応槽には、水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリ水溶液、アンモニウムイオン供給体を含むアンモニア水溶液、および水を供給して混合して水溶液を形成する。この水溶液（以下、「反応前水溶液」という）について、そのpH値を、アルカリ水溶液の供給量を調整することにより、液温25℃基準で12.0～14.0、好ましくは12.3～13.5、より好ましくは12.5～13.0の範囲となるように調節する。また、反応前水溶液中のアンモニウムイオンの濃度を、アンモニア水溶液の供給量を調整することにより、3～25g/L、好ましくは5～20g/Lとなるように調節する。なお、反応前水溶液の温度についても、好ましくは20℃以上、より好ましくは20～60℃となるように調節する。反応槽内の水溶液のpH値、アンモニウムイオンの濃度については、それぞれ一般的なpH計、イオンメータによって測定可能である。

[0084] 反応槽内において反応前水溶液の温度およびpHが調整されると、反応前水溶液を攪拌しながら混合水溶液を反応槽内に供給する。これにより、反応槽内には、反応前水溶液と混合水溶液とが混合した、核生成工程における反

応水溶液である核生成用水溶液が形成され、核生成用水溶液中において複合水酸化物の微細な核が生成されることになる。このとき、核生成用水溶液のpH値は上記範囲にあるので、生成した核はほとんど成長することなく、核の生成が優先的に生じる。

[0085] なお、混合水溶液の供給による核生成に伴って、核生成用水溶液のpH値およびアンモニウムイオンの濃度が変化するので、核生成用水溶液には、混合水溶液とともに、アルカリ水溶液、アンモニア水溶液を供給して、核生成用水溶液のpH値が液温25℃基準で12.0～14.0の範囲、アンモニウムイオンの濃度が3～25g/Lの範囲をそれぞれ維持するように制御する。

[0086] 上記核生成用水溶液に対する混合水溶液、アルカリ水溶液およびアンモニア水溶液の供給により、核生成用水溶液中には、連続して新しい核の生成が継続される。そして、核生成用水溶液中に、所定の量の核が生成されると、核生成工程を終了する。所定量の核が生成したか否かは、核生成用水溶液に添加した金属塩の量によって判断する。

[0087] (粒子成長工程)

核生成工程の終了後、前記核生成用水溶液のpH値を、液温25℃基準で、10.5～12.0、好ましくは11.0～12.0となるように調整して、粒子成長工程における反応水溶液である粒子成長用水溶液を得る。具体的には、この調整時のpHの制御は、アルカリ水溶液の供給量を調節することにより行う。

[0088] 粒子成長用水溶液のpH値を上記範囲とすることにより、核の生成反応よりも核の成長反応の方が優先して生じるから、粒子成長工程において、粒子成長用水溶液には、新たな核はほとんど生成することなく、核が成長(粒子成長)して、所定の粒子径を有する複合水酸化物粒子が形成される。

[0089] 同様に、混合水溶液の供給による粒子成長に伴って、粒子成長用水溶液のpH値およびアンモニウムイオンの濃度が変化するので、粒子成長用水溶液にも、混合水溶液とともに、アルカリ水溶液、アンモニア水溶液を供給して

、粒子成長用水溶液のpH値が液温25℃基準で10.5～12.0の範囲、アンモニウムイオンの濃度が3～25g/L、の範囲を維持するように制御する。

[0090] その後、上記複合水酸化物粒子が所定の粒径まで成長した時点で、粒子成長工程を終了する。複合水酸化物粒子の粒径は、予備試験により核生成工程と粒子成長工程の各工程におけるそれぞれの反応水溶液への金属塩の添加量と得られる粒子の関係を求めておけば、各工程での金属塩の添加量から容易に判断できる。

[0091] 以上のように、上記複合水酸化物粒子の製造方法の場合、核生成工程では核生成が優先して起こり、核の成長はほとんど生じず、逆に、粒子成長工程では核成長のみが生じ、ほとんど新しい核は生成されない。このため、核生成工程では、粒度分布の範囲が狭く均質な核を形成させることができ、また、粒子成長工程では、均質に核を成長させることができる。したがって、上記複合水酸化物粒子の製造方法では、粒度分布の範囲が狭く、均質なニッケルマンガン複合水酸化物粒子を得ることができる。

[0092] なお、上記製造方法の場合、両工程において、金属イオンは、核または複合水酸化物粒子となって晶出するので、それぞれの反応水溶液中の金属成分に対する液体成分の割合が増加する。この場合、見かけ上、供給する混合水溶液の濃度が低下したようになり、特に粒子成長工程において、複合水酸化物粒子が十分に成長しない可能性がある。

[0093] したがって、上記液体成分の増加を抑制するため、核生成工程終了後から粒子成長工程の途中で、粒子成長用水溶液中の液体成分の一部を反応槽外に排出することが好ましい。具体的には、粒子成長用水溶液に対する混合水溶液、アルカリ水溶液およびアンモニア水溶液の供給および攪拌を停止して、核や複合水酸化物粒子を沈降させて、粒子成長用水溶液の上澄み液を排出する。これにより、粒子成長用水溶液における混合水溶液の相対的な濃度を高めることができる。そして、混合水溶液の相対的な濃度が高い状態で、複合水酸化物粒子を成長させることができるので、複合水酸化物粒子の粒度分布

をより狭めることができ、複合水酸化物粒子の二次粒子全体としての密度も高めることができる。

[0094] また、図1に示す実施形態では、核生成工程が終了した核生成用水溶液のpHを調整して粒子成長用水溶液を形成して、核生成工程から引き続いて粒子成長工程を行っているので、粒子成長工程への移行を迅速に行うことができるという利点がある。さらに、核生成工程から粒子成長工程への移行は、反応水溶液のpHを調整するだけで移行でき、pHの調整も一時的にアルカリ水溶液の供給を停止することで容易に行うことができるという利点がある。なお、反応水溶液のpHは、金属化合物を構成する酸と同種の無機酸、たとえば、硫酸塩の場合、硫酸を反応水溶液に添加することでも調整することができる。

[0095] しかしながら、図2に示す別実施形態のように、核生成用水溶液とは別に、粒子成長工程に適したpH、アンモニウムイオン濃度に調整された成分調整水溶液を形成しておき、この成分調整水溶液に、別の反応槽で核生成工程を行って生成した核を含有する水溶液（核生成用水溶液、好ましくは核生成用水溶液から液体成分の一部を除去したもの）を添加して反応水溶液とし、この反応水溶液を粒子成長用水溶液として粒子成長工程を行ってもよい。

[0096] この場合、核生成工程と粒子成長工程の分離を、より確実に行うことができるので、各工程における反応水溶液の状態を、各工程に最適な条件とすることができる。特に、粒子成長工程の開始時点から、粒子成長用水溶液のpHを最適な条件とすることができる。粒子成長工程で形成されるニッケルマンガン複合水酸化物粒子を、より粒度分布の範囲が狭く、かつ、均質なものとすることができる。

[0097] （反応雰囲気）

次に、各工程における反応雰囲気の制御、各工程において使用する物質や溶液、反応条件について、詳細に説明する。

[0098] 本発明のニッケルマンガン複合水酸化物粒子が有する粒子構造は、核生成工程および粒子成長工程における反応槽内の雰囲気制御により形成される。

したがって、上記製造方法の各工程における上記雰囲気制御が、重要な意義を有する。晶析反応中の反応槽内の雰囲気により、ニッケルマンガン複合水酸化物粒子を形成する一次粒子の成長が制御され、酸化性雰囲気では、微細な一次粒子により形成され空隙が多い低密度の粒子が形成され、弱酸化性雰囲気から非酸化性雰囲気では、一次粒子が大きく緻密で高密度の粒子が形成される。

[0099] すなわち、核生成工程と粒子成長工程の初期の一部を酸化性雰囲気とすることで、微細一次粒子からなる中心部が形成され、その後の粒子成長工程において酸化性雰囲気から切り替えて弱酸化性から非酸化性の範囲の雰囲気とすることで、該中心部の外側に該微細一次粒子よりも大きな板状一次粒子からなる外殻部を有する上記粒子構造を形成することができる。

[0100] 上記雰囲気制御された晶析反応においては、通常、上記中心部の一次粒子は微細な板状および／または針状となり、外殻部の一次粒子は板状となる。しかしながら、上記ニッケルマンガン複合水酸化物の一次粒子は、その組成により、直方体、楕円、稜面体などの形状となることもある。

[0101] 本発明における上記中心部を形成するための酸化性雰囲気は、反応槽内空間の酸素濃度が1容量%を超える雰囲気と定義される。酸素濃度が2容量%を超える酸化性雰囲気が好ましく、酸素濃度が10容量%を超える酸化性雰囲気がさらに好ましく、制御が容易な大気雰囲気（酸素濃度：21容量%）とすることが特に好ましい。酸素濃度が1容量%を超える雰囲気とすることで、一次粒子の平均粒径を0.01~0.3 μm とすることができる。酸素濃度が1容量%以下では、中心部の一次粒子の平均粒径が0.3 μm を超えることがある。酸素濃度の上限は、特に限定されるものではないが、30容量%を超えると、上記一次粒子の平均粒径が0.01 μm 未満となる場合があり、好ましくない。

[0102] 一方、本発明における上記外殻部を形成するための弱酸化性から非酸化性の範囲の雰囲気は、反応槽内空間の酸素濃度が1容量%以下である雰囲気と定義される。好ましくは酸素濃度が0.5容量%以下、より好ましくは0.

2容量%以下となるように、酸素と不活性ガスの混合雰囲気制御する。反応槽内空間の酸素濃度を1容量%以下にして粒子成長させることで、粒子の不要な酸化を抑制し、一次粒子の成長を促して、平均粒径0.3~3 μm の中心部より大きい一次粒子径で粒度が揃った、緻密で高密度の外殻部を有する二次粒子を得ることができる。このような雰囲気に反応槽内空間を保つための手段としては、窒素などの不活性ガスを反応槽内空間部へ流通させること、さらには反応液中に不活性ガスをバブリングさせることがあげられる。

[0103] 上記粒子成長工程における雰囲気の切り替えは、最終的に得られる正極活性物質において、微粒子が発生してサイクル特性が悪化しない程度の中空部が得られるように、ニッケルマンガン複合水酸化物粒子の中心部の大きさを考慮して、そのタイミングが決定される。たとえば、粒子成長工程時間の全体に対して、粒子成長工程の開始時から0~40%、好ましくは0~30%、さら好ましくは0~25%の時間の範囲で行う。粒子成長工程時間の全体に対して40%を超える時点で上記切り替えを行うと、形成される中心部が大きくなり、上記二次粒子の粒径に対する外殻部の厚さが薄くなり過ぎる。一方、粒子成長工程の開始前、すなわち、核生成工程中に上記切り替えを行うと、中心部が小さくなり過ぎるか、上記構造を有する二次粒子が形成されない。

[0104] (pH制御)

上述のように、核生成工程においては、反応水溶液のpH値が、液温25 $^{\circ}\text{C}$ 基準で12.0~14.0、好ましくは12.3~13.5の範囲となるように制御する必要がある。pH値が14.0を超える場合、生成する核が微細になり過ぎ、反応水溶液がゲル化する問題がある。また、pH値が12.0未満では、核形成とともに核の成長反応が生じるので、形成される核の粒度分布の範囲が広くなり不均質なものになってしまう。すなわち、核生成工程において、上述の範囲に反応水溶液のpH値を制御することで、核の成長を抑制してほぼ核生成のみを起こすことができ、形成される核も均質かつ粒度分布の範囲が狭いものとすることができる。

- [0105] 一方、粒子成長工程においては、反応水溶液のpH値が、液温25℃基準で10.5~12.0、好ましくは11.0~12.0の範囲となるように制御する必要がある。pH値が12.0を超える場合、あらたに生成される核が多くなり、微細2次粒子が生成するため、粒径分布が良好な水酸化物粒子が得られない。また、pH値が10.5未満では、アンモニアイオンによる溶解度が高く、析出せずに液中に残る金属イオンが増えるため、生産効率が悪化する。すなわち、粒子成長工程において、上述の範囲に反応水溶液のpHを制御することで、核生成工程で生成した核の成長のみを優先的に起こさせ、新たな核形成を抑制することができ、得られるニッケルマンガン複合水酸化物粒子を均質かつ粒度分布の範囲が狭いものとすることができる。
- [0106] 核生成工程および粒子成長工程のいずれにおいても、pHの変動幅は、設定値の上下0.2以内とすることが好ましい。pHの変動幅が大きい場合、核生成と粒子成長が一定とならず、粒度分布の範囲の狭い均一なマンガン複合水酸化物粒子が得られない場合がある。
- [0107] なお、pH値が12の場合は、核生成と核成長の境界条件であるため、反応水溶液中に存在する核の有無により、核生成工程もしくは粒子成長工程のいずれかの条件とすることができる。
- [0108] すなわち、核生成工程のpH値を12より高くして多量に核生成させた後、粒子成長工程でpH値を12とすると、反応水溶液中に多量の核が存在するため、核の成長が優先して起こり、粒径分布が狭く比較的大きな粒径の前記水酸化物粒子が得られる。
- [0109] 一方、反応水溶液中に核が存在しない状態、すなわち、核生成工程においてpH値を12とした場合、成長する核が存在しないため、核生成が優先して起こり、粒子成長工程のpH値を12より小さくすることで、生成した核が成長して良好な前記水酸化物粒子が得られる。
- [0110] いずれの場合においても、粒子成長工程のpH値を核生成工程のpH値より低い値で制御すればよく、核生成と粒子成長を明確に分離するためには、粒子成長工程のpH値を核生成工程のpH値より0.5以上低くすることが

好ましく、1.0以上低くすることがより好ましい。

[0111] (核生成量)

核生成工程において生成する核の量は、特に限定されるものではないが、粒度分布の良好な複合水酸化物粒子を得るためには、全体量、つまり、複合水酸化物粒子を得るために供給する全金属塩の0.1%から2%とすることが好ましく、1.5%以下とすることがより好ましい。

[0112] (複合水酸化物粒子の粒径制御)

上記複合水酸化物粒子の粒径は、粒子成長工程の時間により制御できるので、所望の粒径に成長するまで粒子成長工程を継続すれば、所望の粒径を有する複合水酸化物粒子を得ることができる。

[0113] また、複合水酸化物粒子の粒径は、粒子成長工程のみならず、核生成工程のpH値と核生成のために投入した原料量でも制御することができる。

[0114] すなわち、核生成時のpHを高pH値側とすることにより、あるいは核生成時間を長くすることにより投入する原料量を増やし、生成する核の数を多くする。これにより、粒子成長工程を同条件とした場合でも、複合水酸化物粒子の粒径を小さくできる。

[0115] 一方、核生成数が少なくするように制御すれば、得られる前記複合水酸化物粒子の粒径を大きくすることができる。

[0116] 以下、金属化合物、反応水溶液中アンモニア濃度、反応温度などの条件を説明するが、核生成工程と粒子成長工程との相違点は、反応水溶液のpHおよび反応槽内の雰囲気制御する範囲のみであり、金属化合物、反応液中アンモニア濃度、反応温度などの条件は、両工程において実質的に同様である。

[0117] (金属化合物)

金属化合物としては、目的とする金属を含有する化合物を用いる。使用する化合物は、水溶性の化合物を用いることが好ましく、硝酸塩、硫酸塩、塩酸塩などがあげられる。たとえば、硫酸ニッケル、硫酸マンガン、硫酸コバルトが好ましく用いられる。

[0118] (添加元素)

添加元素 (Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Wから選択される1種以上の元素)は、水溶性の化合物を用いることが好ましく、たとえば、硫酸チタン、ペルオキシチタン酸アンモニウム、シュウ酸チタンカリウム、硫酸バナジウム、バナジン酸アンモニウム、硫酸クロム、クロム酸カリウム、硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、シュウ酸ニオブ、モリブデン酸アンモニウム、タングステン酸ナトリウム、タングステン酸アンモニウムなどを用いることができる。

[0119] かかる添加元素を複合水酸化物粒子の内部に均一に分散させる場合には、混合水溶液に、添加元素を含有する添加物を添加すればよく、複合水酸化物粒子の内部に添加元素を均一に分散させた状態で共沈させることができる。

[0120] また、上記複合水酸化物粒子の表面を添加元素で被覆する場合には、たとえば、添加元素を含んだ水溶液で該複合水酸化物粒子をスラリー化し、所定のpHとなるように制御しつつ、前記1種以上の添加元素を含む水溶液を添加して、晶析反応により添加元素を複合水酸化物粒子表面に析出させれば、その表面を添加元素で均一に被覆することができる。この場合、添加元素を含んだ水溶液に替えて、添加元素のアルコキシド溶液を用いてもよい。さらに、上記複合水酸化物粒子に対して、添加元素を含んだ水溶液あるいはスラリーを吹き付けて乾燥させることによっても、複合水酸化物粒子の表面を添加元素で被覆することができる。また、複合水酸化物粒子と前記1種以上の添加元素を含む塩が懸濁したスラリーを噴霧乾燥させる、あるいは複合水酸化物と前記1種以上の添加元素を含む塩を固相法で混合するなどの方法により被覆することができる。

[0121] なお、表面を添加元素で被覆する場合、混合水溶液中に存在する添加元素イオンの原子数比を被覆する量だけ少なくしておくことで、得られる複合水酸化物粒子の金属イオンの原子数比と一致させることができる。また、粒子の表面を添加元素で被覆する工程は、複合水酸化物粒子を加熱した後の粒子に対して行ってもよい。

[0122] (混合水溶液の濃度)

混合水溶液の濃度は、金属化合物の合計で1~2.6 mol/L、好ましくは1.5~2.2 mol/Lとすることが好ましい。混合水溶液の濃度が1 mol/L未満では、反応槽当たりの晶析物量が少なくなるために生産性が低下して好ましくない。

[0123] 一方、混合水溶液の塩濃度が2.6 mol/Lを超えると、常温での飽和濃度を超えるため、結晶が再析出して設備の配管を詰まらせるなどの危険がある。

[0124] また、金属化合物は、必ずしも混合水溶液として反応槽に供給しなくてもよく、たとえば、混合すると反応して化合物が生成される金属化合物を用いる場合、全金属化合物水溶液の合計の濃度が上記範囲となるように、個別に金属化合物水溶液を調製して、個々の金属化合物の水溶液として所定の割合で同時に反応槽内に供給してもよい。

[0125] さらに、混合水溶液などや個々の金属化合物の水溶液を反応槽に供給する量は、晶析反応を終えた時点での晶析物濃度が、概ね30~200 g/L、好ましくは80~150 g/Lになるようにすることが望ましい。晶析物濃度が30 g/L未満の場合には、一次粒子の凝集が不十分になることがあり、200 g/Lを超える場合には、添加する混合水溶液の反応槽内での拡散が十分でなく、粒子成長に偏りが生じることがあるからである。

[0126] (アンモニア濃度)

反応水溶液中のアンモニア濃度は、以下の問題を生じさせないために、好ましくは3~25 g/L、好ましくは5~20 g/Lの範囲内で一定値に保持する。

[0127] アンモニアは錯化剤として作用するため、アンモニア濃度が3 g/L未満であると、金属イオンの溶解度を一定に保持することができず、形状および粒径が整った板状の水酸化物一次粒子が形成されず、ゲル状の核が生成しやすいため粒度分布も広がりやすい。

[0128] 一方、上記アンモニア濃度が25 g/Lを超える濃度では、金属イオンの

溶解度が大きくなり過ぎ、反応水溶液中に残存する金属イオン量が増えて、組成のずれなどが起きる。

[0129] また、アンモニア濃度が変動すると、金属イオンの溶解度が変動し、均一な水酸化物粒子が形成されないため、一定値に保持することが好ましい。たとえば、アンモニア濃度は、上限と下限の幅を 5 g/L 程度として所望の濃度に保持することが好ましい。

[0130] なお、アンモニウムイオン供給体については、特に限定されないが、たとえば、アンモニア、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム、フッ化アンモニウムなどを使用することができる。

[0131] (反応液温度)

反応槽内において、反応液の温度は、好ましくは 20℃以上、特に好ましくは 20～60℃に設定する。反応液の温度が 20℃未満の場合、溶解度が低いため核発生が起こりやすく制御が難しくなる。一方、60℃を超えると、アンモニアの揮発が促進されるため、所定のアンモニア濃度を保つために、過剰のアンモニウムイオン供給体を添加しなければならず、コスト高となる。

[0132] (アルカリ水溶液)

反応水溶液中の pH を調整するアルカリ水溶液については、特に限定されるものではなく、たとえば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物水溶液を用いることができる。かかるアルカリ金属水酸化物の場合、直接、反応水溶液中に供給してもよいが、反応槽内における反応水溶液の pH 制御の容易さから、水溶液として反応槽内の反応水溶液に添加することが好ましい。

[0133] また、アルカリ水溶液を反応槽に添加する方法についても、特に限定されるものではなく、反応水溶液を十分に攪拌しながら、定量ポンプなど、流量制御が可能なポンプで、反応水溶液の pH 値が所定の範囲に保持されるように、添加すればよい。

[0134] (製造設備)

本発明の複合水酸化物粒子の製造方法では、反応が完了するまで生成物を回収しない方式の装置を用いる。たとえば、攪拌機が設置された通常に用いられるバッチ反応槽などである。かかる装置を採用すると、一般的なオーバーフローによって生成物を回収する連続晶析装置のように、成長中の粒子がオーバーフロー液と同時に回収されるという問題が生じないため、粒度分布が狭く粒径の揃った粒子を得ることができる。

[0135] また、反応雰囲気制御が必要があるため、密閉式の装置などの雰囲気制御可能な装置を用いる。このような装置を用いることで、得られる複合水酸化物粒子を上記構造のものとすることができるとともに、核生成反応や粒子成長反応をほぼ均一に進めることができるので、粒径分布の優れた粒子、すなわち粒度分布の範囲の狭い粒子を得ることができる。

[0136] (2-1) 非水系電解質二次電池用正極活物質

本発明の正極活物質は、一般式： $Li_{1+u}Ni_xMn_yCo_zM_tO_2$ ($-0.05 \leq u \leq 0.50$ 、 $x+y+z+t=1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、Mは、Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Wから選択される1種以上の添加元素)で表されるリチウムニッケルマンガン複合酸化物粒子であって、層状構造を有する六方晶系の結晶構造を有するものである。

[0137] (組成)

本発明の正極活物質は、リチウムニッケルマンガン複合酸化物粒子であるが、その組成が、以下の一般式で表されるように調整されるものである。

[0138] 一般式： $Li_{1+u}Ni_xMn_yCo_zM_tO_2$

($-0.05 \leq u \leq 0.50$ 、 $x+y+z+t=1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、Mは、Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Wから選択される1種以上の添加元素)

[0139] 本発明の正極活物質においては、リチウムの過剰量を示すuが、 -0.05 から 0.50 までの範囲である。リチウムの過剰量uが -0.05 未満の

場合、得られた正極活物質を用いた非水系電解質二次電池における正極の反応抵抗が大きくなるため、電池の出力が低くなってしまふ。一方、リチウムの過剰量 u が 0.50 を超える場合、上記正極活物質を電池の正極に用いた場合の初期放電容量が低下するとともに、正極の反応抵抗も増加してしまふ。リチウムの過剰量 u は、該反応抵抗をより低減させるためには 0.10 以上とすることが好ましく、0.35 以下とすることが好ましい。

[0140] また、上記一般式で表されるように、本発明の正極活物質は、リチウムニッケルマンガン複合酸化物粒子に添加元素を含有するように調整されていることが、より好ましい。上記添加元素を含有させることで、これを正極活物質として用いた電池の耐久特性や出力特性を向上させることができる。

[0141] 特に、添加元素が粒子の表面または内部に均一に分布することで、粒子全体で上記効果を得ることができ、少量の添加で上記効果が得られるとともに容量の低下を抑制できる。

[0142] さらに、より少ない添加量で効果を得るためには、粒子内部より粒子表面における添加元素の濃度を高めることが好ましい。

[0143] 全原子に対する添加元素 M の原子比 y が 0.05 を超えると、Redox 反応に貢献する金属元素が減少するため、電池容量が低下するため好ましくない。したがって、添加元素 M は、上記原子比 y で上記範囲となるように調整する。

[0144] (平均粒径)

図 7 に示されるように、本発明の正極活物質は、平均粒径が $2 \sim 8 \mu\text{m}$ である。平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 未満の場合には、正極を形成したときに粒子の充填密度が低下して、正極の容積あたりの電池容量が低下する。一方、平均粒径が $8 \mu\text{m}$ を超えると、正極活物質の比表面積が低下して、電池の電解液との界面が減少することにより、正極の抵抗が上昇して電池の出力特性が低下する。

[0145] したがって、本発明の正極活物質を、平均粒径が $2 \sim 8 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 8 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $3 \sim 6.5 \mu\text{m}$ となるように調整すれば、この

正極活物質を正極に用いた電池では、容積あたりの電池容量を大きくすることができるとともに、高安全性、高出力などに優れた電池特性が得られる。

[0146] (粒度分布)

図7に例示されるように、本発明の正極活物質は、粒度分布の広がりを示す指標である〔 $(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}$ 〕が0.60以下、好ましくは0.55以下である、きわめて均質性が高いリチウムニッケルマンガン複合酸化物の二次粒子により構成される。

[0147] 粒度分布が広範囲になっている場合、正極活物質に、平均粒径に対して粒径が非常に小さい微粒子や、平均粒径に対して非常に粒径の大きい粗大粒子が多く存在することになる。微粒子が多く存在する正極活物質を用いて正極を形成した場合には、微粒子の局所的な反応に起因して発熱する可能性があり、安全性が低下するとともに、微粒子が選択的に劣化するのでサイクル特性が悪化してしまう。一方、粗大粒子が多く存在する正極活物質を用いて正極を形成した場合には、電解液と正極活物質との反応面積が十分に取れず、反応抵抗の増加による電池出力が低下する。

[0148] したがって、正極活物質の粒度分布を前記指標〔 $(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}$ 〕で0.60以下とすることで、微粒子や粗大粒子の割合を少なくすることができ、この正極活物質を正極に用いた電池は、安全性に優れ、良好なサイクル特性および電池出力を有するものとなる。なお、上記平均粒径や、 d_{90} 、 d_{10} は、上述した複合水酸化物粒子に用いられているものと同様のものであり、測定も同様にして行うことができる。

[0149] (粒子構造)

本発明の正極活物質は、図8に例示するように、二次粒子内部の中空部とその外側の外殻部で構成される中空構造を有する点に特徴がある。このような中空構造とすることにより、反応表面積を大きくすることができ、かつ、外殻部の一次粒子間の粒界あるいは空隙から電解液が浸入して、粒子内部の中空側の一次粒子表面における反応界面でもリチウムの挿脱入が行われるため、 Li^+ イオン、電子の移動が妨げられず、出力特性を高くすることができ

る。

[0150] ここで、前記外殻部の厚さは、上記リチウムニッケルマンガン複合酸化物粒子の粒径に対する比率において5～45%であることが好ましく、8～38%であることがより好ましい。また、絶対値においては0.5～2.5 μm の範囲にあることがより好ましく、0.4～2.0 μm の範囲にあることが特に好ましい。外殻部の厚さの比率が5%未満であると、該リチウムニッケルマンガン複合酸化物粒子の強度が低下するため、粉体取扱時および電池の正極とするときに粒子が破壊され微粒子が発生し、特性を悪化させる。一方、外殻部の厚さの比率が45%を超えると、粒子内部の中空部へ電解液が侵入可能な上記粒界あるいは空隙から電解液が少なくなり、電池反応に寄与する表面積が小さくなるため、正極抵抗が上がり、出力特性が低下してしまう。なお、リチウムニッケルマンガン複合酸化物粒子径に対する外殻部の厚さの比率は、上記複合水酸化物粒子と同様にして求めることができる。

[0151] (特性)

上記正極活物質は、たとえば、2032型コイン電池の正極に用いた場合、コバルトを添加しない場合において200mAh/g以上、コバルトを原子比でリチウム以外の全金属元素の30%程度添加した場合においても150mAh/g以上の高い初期放電容量と、低い正極抵抗および高いサイクル容量維持率が得られるものとなり、非水系電解質二次電池用正極活物質として優れた特性を示すものである。

[0152] (2-2) 非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法

本発明の正極活物質の製造方法は、上記平均粒径、粒度分布、粒子構造および組成となるように正極活物質を製造できるのであれば、特に限定されないが、以下の方法を採用すれば、該正極活物質をより確実に製造できるので、好ましい。

[0153] 本発明の正極活物質の製造方法は、図3に示すように、a) 本発明の正極活物質の原料となるニッケルマンガン複合水酸化物粒子を熱処理する工程と、b) 熱処理後の粒子に対してリチウム化合物を混合して混合物を形成する

混合工程、c) 混合工程で形成された混合物を焼成する焼成工程を含むものである。以下、各工程を説明する。

[0154] a) 熱処理工程

熱処理工程は、ニッケルマンガン複合水酸化物粒子（以下、単に「複合水酸化物粒子」という）を105～750℃の温度に加熱して熱処理する工程であり、複合水酸化物粒子に含有されている水分を除去している。この熱処理工程を行うことによって、粒子中に焼成工程まで残留している水分を一定量まで減少させることができる。これにより、得られる製造される正極活物質中の金属の原子数やリチウムの原子数の割合がばらつくことを防ぐことができる。

[0155] なお、正極活物質中の金属の原子数やリチウムの原子数の割合にばらつきが生じない程度に水分が除去できればよいので、必ずしもすべての複合水酸化物粒子をニッケルマンガン複合酸化物粒子（以下、単に「複合酸化物粒子」という）に転換する必要はない。しかしながら、上記ばらつきをより少なくするためには、加熱温度を500℃以上として複合水酸化物粒子を複合酸化物粒子にすべて転換することが好ましい。

[0156] 熱処理工程において、加熱温度が105℃未満の場合、複合水酸化物粒子中の余剰水分が除去できず、上記ばらつきを抑制することができない。一方、加熱温度が750℃を超えると、熱処理により粒子が焼結して均一な粒径の複合酸化物粒子が得られない。熱処理条件による複合水酸化物粒子中に含有される金属成分を分析によって予め求めておき、リチウム化合物との比を決めておくことで、上記ばらつきを抑制することができる。

[0157] 熱処理を行う雰囲気は特に制限されるものではなく、非還元性雰囲気であればよいが、簡易的に行える空気気流中において行うことが好ましい。

[0158] また、熱処理時間は、特に制限されないが、1時間未満では複合水酸化物粒子の余剰水分の除去が十分に行われない場合があるので、少なくとも1時間以上が好ましく、5～15時間がより好ましい。

[0159] そして、熱処理に用いられる設備は、特に限定されるものではなく、複合

水酸化物粒子を非還元性雰囲気中、好ましくは、空気気流中で加熱できるものであればよく、ガス発生がない電気炉などが好適に用いられる。

[0160] b) 混合工程

混合工程は、上記熱処理工程において熱処理された複合水酸化物粒子（以下、「熱処理粒子」という）などと、リチウムを含有する物質、たとえば、リチウム化合物とを混合して、リチウム混合物を得る工程である。

[0161] ここで、上記熱処理粒子には、熱処理工程において残留水分を除去された複合水酸化物粒子のみならず、熱処理工程で酸化物に転換された複合酸化物粒子、もしくはこれらの混合粒子も含まれる。

[0162] 熱処理粒子とリチウム化合物とは、リチウム混合物中のリチウム以外の金属の原子数、すなわち、ニッケル、マンガン、コバルトおよび添加元素の原子数の和 (M_e) と、リチウムの原子数 (Li) との比 (Li/M_e) が、 $0.95 \sim 1.5$ 、好ましくは $1 \sim 1.5$ 、より好ましくは $1.1 \sim 1.35$ となるように、混合される。すなわち、焼成工程前後で Li/M_e は変化しないので、この混合工程で混合する Li/M_e が正極活物質における Li/M_e となるため、リチウム混合物における Li/M_e が、得ようとする正極活物質における Li/M_e と同じになるように混合される。

[0163] リチウム混合物を形成するために使用されるリチウム化合物は、特に限定されるものではないが、たとえば、水酸化リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウム、もしくはこれらの混合物が、入手が容易であるという点で好ましい。特に、取り扱いの容易さ、品質の安定性を考慮すると、水酸化リチウムもしくは炭酸リチウムを用いることがより好ましい。

[0164] なお、リチウム混合物は、焼成前に十分混合しておくことが好ましい。混合が十分でない場合には、個々の粒子間で Li/M_e がばらつき、十分な電池特性が得られない間などの問題が生じる可能性がある。

[0165] また、混合には、一般的な混合機を使用することができ、たとえば、シェーカーミキサ、レーディゲミキサ、ジュリアミキサ、Vブレンダーなどを用いることができ、熱処理粒子などの形骸が破壊されない程度で、複合酸化物粒

子とリチウムを含有する物質とが十分に混合されればよい。

[0166] c) 焼成工程

焼成工程は、上記混合工程で得られたリチウム混合物を焼成して、リチウムニッケルマンガン複合酸化物を形成する工程である。焼成工程においてリチウム混合物を焼成すると、熱処理粒子に、リチウムを含有する物質中のリチウムが拡散するので、リチウムニッケルマンガン複合酸化物が形成される。

[0167] (焼成温度)

リチウム混合物の焼成は、 $800\sim 980^{\circ}\text{C}$ で、より好ましくは $820\sim 960^{\circ}\text{C}$ で行われる。

[0168] 焼成温度が 800°C 未満であると、熱処理粒子中へのリチウムの拡散が十分に行われず、余剰のリチウムや未反応の粒子が残ったり、結晶構造が十分整わなくなったりして、電池に用いられた場合に十分な電池特性が得られない。

[0169] また、焼成温度が 980°C を超えると、複合酸化物粒子間で激しく焼結が生じるとともに、異常粒成長を生じる可能性があり、このため、焼成後の粒子が粗大となって粒子形態（後述する球状二次粒子の形態）を保持できなくなる可能性がある。このような正極活物質は、比表面積が低下するため、電池に用いた場合、正極の抵抗が上昇して電池容量が低下するという問題が生じる。

[0170] なお、熱処理粒子とリチウム化合物との反応を均一に行わせる観点から、昇温速度を $3\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ として上記温度まで昇温することが好ましい。さらには、リチウム化合物の融点付近の温度にて $1\sim 5$ 時間程度保持することで、より反応を均一に行わせることができる。

[0171] (焼成時間)

焼成時間のうち、所定温度での保持時間は、少なくとも2時間以上とすることが好ましく、より好ましくは、 $4\sim 24$ 時間である。2時間未満では、リチウムニッケルマンガン複合酸化物の生成が十分に行われなことがある。

。保持時間終了後、特に限定されるものではないが、リチウム混合物を匣鉢に積載して焼成する場合には匣鉢の劣化を抑止するため、降下速度を2～10°C/minとして、200°C以下になるまで雰囲気を冷却することが好ましい。

[0172] (仮焼)

特に、リチウム化合物として、水酸化リチウムや炭酸リチウムを使用した場合には、焼成する前に、焼成温度より低く、かつ、350～800°C、好ましくは450～780°Cの温度で1～10時間程度、好ましくは3～6時間、保持して仮焼することが好ましい。すなわち、水酸化リチウムや炭酸リチウムと熱処理粒子の反応温度において仮焼することが好ましい。この場合、水酸化リチウムや炭酸リチウムの上記反応温度付近で保持すれば、熱処理粒子へのリチウムの拡散が十分に行われ、均一なリチウムニッケルマンガン複合酸化物を得ることができる。

[0173] なお、リチウムニッケルマンガン複合酸化物粒子の表面の添加元素Mの濃度を高めたい場合には、原料である熱処理粒子として、添加元素Mによって粒子表面が均一に被覆されたものを用いればよい。かかる熱処理粒子を含むリチウム混合物を、適度な条件で焼成することで、前記リチウムニッケルマンガン複合酸化物粒子表面の添加元素Mの濃度を高めることができる。より具体的には、添加元素Mによって被覆された熱処理粒子を含むリチウム混合物を、焼成温度を低く、かつ、焼成時間を短くして焼成すれば、粒子表面の添加元素Mの濃度を高めたりチウムニッケルマンガン複合酸化物粒子を得ることができる。

[0174] そして、添加元素Mによって被覆された熱処理粒子を含むリチウム混合物を焼成した場合であっても、焼成温度を高く、焼成時間を長くすると、添加元素が粒子内に均一に分布したりチウムニッケルマンガン複合酸化物粒子を得ることができる。すなわち、原料とする熱処理粒子および焼成条件を調整すれば、目的とする濃度分布を有するリチウムニッケルマンガン複合酸化物粒子を得ることができる。

[0175] (焼成雰囲気)

焼成時の雰囲気は、酸化性雰囲気とすることが好ましく、酸素濃度を18～100容量%とすることがより好ましく、上記酸素濃度の酸素と不活性ガスの混合雰囲気とすることが特に好ましい。すなわち、焼成は、大気ないしは酸素気流中で行うことが好ましい。酸素濃度が18容量%未満であると、リチウムニッケルマンガン複合酸化物の結晶性が十分でない状態になる可能性がある。特に電池特性を考慮すると、酸素気流中に行うことが好ましい。

[0176] 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、大気ないしは酸素気流中でリチウム混合物を加熱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。

[0177] (解砕)

焼成によって得られたリチウムニッケルマンガン複合酸化物粒子は、凝集もしくは軽度の焼結が生じている場合がある。この場合には、解砕してもよく、これにより、リチウムニッケルマンガン複合酸化物、つまり、本発明の正極活物質を得ることができる。なお、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のことである。

[0178] (3) 非水系電解質二次電池

本発明の非水系電解質二次電池は、上記非水系電解質二次電池用正極活物質を正極材料に用いた正極を採用したものである。まず、本発明の非水系電解質二次電池の構造を説明する。

[0179] 本発明の非水系電解質二次電池は、正極材料に本発明の正極活物質を用いたこと以外は、一般的な非水系電解質二次電池と実質的に同様の構造を備えている。

[0180] 具体的には、本発明の二次電池は、ケースと、このケース内に收容された正極、負極、非水系電解液およびセパレータを備えた構造を有している。よ

り具体的にいえば、セパレータを介して正極と負極とを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、正極の正極集電体と外部に通ずる正極端子との間、および、負極の負極集電体と外部に通ずる負極端子との間を、それぞれ集電用リードなどを用いて接続し、ケースに密閉することによって、本発明の二次電池は形成される。

[0181] なお、本発明の二次電池の構造は、上記例に限定されないのはいうまでもなく、また、その外形も筒形や積層形など、種々の形状を採用することができる。

[0182] (正極)

まず、本発明の二次電池の特徴である正極について説明する。正極は、シート状の部材であり、本発明の正極活物質を含有する正極合材ペーストを、たとえば、アルミニウム箔製の集電体の表面に塗布乾燥して形成されている。

[0183] なお、正極は、使用する電池にあわせて適宜処理される。たとえば、目的とする電池に応じて適当な大きさに形成する裁断処理や、電極密度を高めるためにロールプレスなどによる加圧圧縮処理等が行われる。

[0184] 前記正極合材ペーストは、正極合材に、溶剤を添加して混練して形成されたものである。正極合材は、粉末状になっている本発明の正極活物質と、導電材および結着剤とを混合して形成されたものである。

[0185] 導電材は、電極に適当な導電性を与えるために添加されるものである。この導電材は、特に限定されないが、たとえば、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などのカーボンブラック系材料を用いることができる。

[0186] 結着剤は、正極活物質粒子をつなぎ止める役割を果たすものである。この正極合材に使用される結着剤は、特に限定されないが、たとえば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、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、ポリアクリル酸などを用いることができる。

[0187] なお、正極合材には、活性炭などを添加してもよく、活性炭などを添加することによって、正極の電気二重層容量を増加させることができる。

[0188] 溶剤は、結着剤を溶解して、正極活物質、導電材および活性炭などを結着剤中に分散させるものである。この溶剤は特に限定されないが、たとえば、N-メチルー2-ピロリドンなどの有機溶剤を用いることができる。

[0189] また、正極合材ペースト中における各物質の混合比は、特に限定されない。たとえば、溶剤を除いた正極合材の固形分を100質量部とした場合、一般の非水系電解質二次電池の正極と同様、正極活物質の含有量を60~95質量部、導電材の含有量を1~20質量部、結着剤の含有量を1~20質量部とすることができる。

[0190] (負極)

負極は、銅などの金属箔集電体の表面に、負極合材ペーストを塗布し、乾燥して形成されたシート状の部材である。この負極は、負極合材ペーストを構成する成分やその配合、集電体の素材などは異なるものの、実質的に前記正極と同様の方法によって形成され、正極と同様に、必要に応じて各種処理が行われる。

[0191] 負極合材ペーストは、負極活物質と結着剤とを混合した負極合材に、適当な溶剤を加えてペースト状にしたものである。

[0192] 負極活物質は、たとえば、金属リチウムやリチウム合金などのリチウムを含有する物質や、リチウムイオンを吸蔵および脱離できる吸蔵物質を採用することができる。

[0193] 吸蔵物質は、特に限定されないが、たとえば、天然黒鉛、人造黒鉛、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。かかる吸蔵物質を負極活物質に採用した場合には、正極同様に、結着剤として、PVDfなどの含フッ素樹脂を用いることができ、負極活物質を結着剤中に分散させる溶剤としては、N-メチルー2-ピロリドンなどの有機溶剤を用いることができる。

[0194] (セパレータ)

セパレータは、正極と負極との間に挟み込んで配置されるものであり、正極と負極とを分離し、電解質を保持する機能を有している。かかるセパレータは、たとえば、ポリエチレンやポリプロピレンなどの薄い膜で、微細な孔を多数有する膜を用いることができるが、上記機能を有するものであれば、特に限定されない。

[0195] (非水系電解液)

非水系電解液は、支持塩としてのリチウム塩を有機溶媒に溶解したものである。

[0196] 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、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；また、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、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、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やブタンスルトンなどの硫黄化合物；リン酸トリエチルやリン酸トリオクチルなどのリン化合物などから選ばれる1種を、単独で、あるいは2種以上を混合して、用いることができる。

[0197] 支持塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 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。

[0198] なお、非水系電解液は、電池特性改善のため、ラジカル捕捉剤、界面活性剤、難燃剤などを含んでもよい。

[0199] (本発明の非水系電解質二次電池の特性)

本発明の非水系電解質二次電池は、上記構成であり、本発明の正極活物質を用いた正極を有しているので、高い初期放電容量、低い正極抵抗が得られ、高容量で高出力となる。しかも、従来のリチウムニッケル系酸化物の正極活物質との比較においても、熱安定性が高く、安全性においても優れているといえる。

[0200] (本発明の二次電池の用途)

本発明の二次電池は、上記性質を有するので、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）の電源に好適である。

[0201] また、本発明の二次電池は、高出力が要求されるモーター駆動用電源としての電池にも好適である。電池は、大型化すると安全性の確保が困難になり、高価な保護回路が必要不可欠であるが、本発明の二次電池は、優れた安全性を有しているため、安全性の確保が容易になるばかりでなく、高価な保護回路を簡略化し、より低コストにできる。そして、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輸送機器用の電源として好適である。

実施例

[0202] （実施例 1）

[複合水酸化物粒子の製造]

複合水酸化物粒子を、以下のようにして作製した。なお、すべての実施例を通じて、複合水酸化物粒子、正極活物質および二次電池の作製には、和光純薬工業株式会社製試薬特級の各試料を使用した。

[0203] （核生成工程）

まず、反応槽（3.4 L）内に、水を半分の量まで入れて攪拌しながら、槽内温度を 4.0℃に設定した。このときの反応槽内は、大気雰囲気（酸素濃度：2.1 容量%）とした。この反応槽内の水に、2.5 質量%水酸化ナトリウム水溶液と 2.5 質量%アンモニア水を適量加えて、液温 2.5℃基準で、槽内の反応液の pH 値が 13.0 となるように調整した。さらに、該反応液中のアンモニア濃度を 1.5 g/L に調節して反応前水溶液とした。

[0204] 次に、硫酸ニッケルと硫酸マンガン水を水に溶かして 1.8 mol/L の混合水溶液を調製した。この混合水溶液では、各金属の元素モル比が、Ni : Mn = 5.0 : 5.0 となるように調整した。

[0205] この混合水溶液を、反応槽内の反応前水溶液に 8.8 ml/min の割合で加えて、反応水溶液とした。同時に、2.5 質量%アンモニア水および 2.5 質

量%水酸化ナトリウム水溶液も、この反応水溶液に一定速度で加えていき、反応水溶液（核生成用水溶液）中のアンモニア濃度を上記値に保持した状態で、pH値を13.0（核生成pH値）に制御しながら、2分30秒間晶析させて核生成を行った。

[0206] （粒子成長工程）

核生成終了後、反応水溶液のpH値が液温25℃基準で11.6になるまで、25質量%水酸化ナトリウム水溶液の供給のみを一時停止した。

[0207] 反応水溶液のpH値が11.6に到達した後、反応水溶液（粒子成長用水溶液）に、再度、25質量%水酸化ナトリウム水溶液の供給を再開し、アンモニア濃度を上記値に保持して、pH値を液温25℃基準で11.6に制御したまま、30分間の晶析を継続し粒子成長を行った後、給液を一旦停止し、反応槽内空間の酸素濃度が0.2容量%以下となるまで窒素ガスを5L/minで流通させた。その後、給液を再開し、成長開始からあわせて2時間晶析を行った。

[0208] 反応槽内が満液になったところで、晶析を停止するとともに、攪拌を止めて静置することで、生成物の沈殿を促した。その後、反応槽から上澄み液を半量抜き出した後、晶析を再開し、2時間晶析を行った後（計4時間）、晶析を終了させた。

[0209] そして、生成物を水洗、濾過、乾燥させて複合水酸化物粒子を得た。なお、上記大気雰囲気から窒素雰囲気への切り替えは、粒子成長工程の開始時から粒子成長工程時間の全体に対して12.5%の時点で行ったことになる。

[0210] 上記晶析において、pHは、pHコントローラにより水酸化ナトリウム水溶液の供給流量を調整することで制御され、変動幅は設定値の上下0.2の範囲内であった。

[0211] [複合水酸化物の分析]

得られた複合水酸化物について、その試料を無機酸により溶解した後、ICP発光分光法により化学分析を行ったところ、その組成は、 $Ni_{0.5}Mn_{0.5}(OH)_{2+a}$ ($0 \leq a \leq 0.5$) であった。

- [0212] また、この複合水酸化物について、平均粒径および粒度分布を示す〔 $(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}$ 〕値を、レーザ回折散乱式粒度分布測定装置（日機装株式会社製、マイクロトラックHRA）を用いて測定した体積積算値から算出して求めた。その結果、平均粒径は $5.3 \mu\text{m}$ であり、〔 $(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}$ 〕値は、 0.49 であった。
- [0213] 次に、得られた複合水酸化物粒子のSEM（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、走査電子顕微鏡S-4700）観察（倍率：1000倍）を行ったところ、この複合水酸化物粒子は、略球状であり、粒径がほぼ均一に揃っていることが確認された。SEM観察結果を図5に示す。
- [0214] また、得られた複合水酸化物粒子の試料を、樹脂に埋め込み、クロスセクションポリリッシャ加工を行ったものについて、倍率を10,000倍としたSEM観察結果を行ったところ、この複合水酸化物粒子が二次粒子により構成され、該二次粒子は、針状、薄片状の微細一次粒子（粒径およそ $0.3 \mu\text{m}$ ）からなる中心部と、該中心部の外側にこの微細一次粒子よりも大きい板状の一次粒子（粒径およそ $0.6 \mu\text{m}$ ）からなる外殻部とにより構成されていることが確認された。この断面のSEM観察結果を、図6に示す。この断面のSEM観察から求めた、二次粒子径に対する外殻部の厚さは、 11% であった。
- [0215] [正極活物質の製造]
- 上記複合水酸化物粒子を、空気（酸素：21容量%）気流中にて、 700°C で6時間の熱処理を行って、複合酸化物粒子に転換して回収した。
- [0216] $\text{Li} / \text{Me} = 1.35$ となるように水酸化リチウムを秤量し、上記複合酸化物粒子と混合してリチウム混合物を調製した。混合は、シェーカーミキサ装置（ウィリー・エ・バッコーフエン（WAB）社製、TURBULA Type T2C）を用いて行った。
- [0217] 得られたリチウム混合物を大気中（酸素：21容量%）にて、 500°C で4時間仮焼した後、 900°C で4時間焼成し、冷却した後、解砕して正極活物質を得た。

[0218] [正極活物質の分析]

複合水酸化物粒子と同様の方法で、得られた正極活物質の粒度分布を測定したところ、平均粒径は $4.8 \mu\text{m}$ であり、 $[(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}]$ 値は、 0.49 であった。

[0219] また、複合水酸化物粒子と同様の方法で、正極活物質のSEM観察および断面SEM観察を行ったところ、得られた正極活物質は、略球状であり、粒径がほぼ均一に揃っていることが確認された。この正極活物質のSEM観察結果を図7に示す。一方、断面SEM観察により、この正極活物質が、一次粒子が焼結して構成された外殻部と、その内部に中空部を備える中空構造となっていることを確認した。この正極活物質の断面SEM観察結果を図8に示す。この観察から求めた、正極活物質の粒子径に対する外殻部の厚さの比率は、 12% であった。

[0220] 得られた正極活物質について、流動方式ガス吸着法比表面積測定装置（ユアサイオニクス社製、マルチソープ）により比表面積を求めたところ、 $1.5 \text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0221] また、得られた正極活物質について、X線回折装置（パナリティカル社製、X'Pert PRO）を用いて、Cu-K α 線による粉末X線回折で分析したところ、この正極活物質の結晶構造が、六方晶の層状結晶リチウムニッケルマンガン複合酸化物単相からなることを確認した。

[0222] さらに、同様にICP発光分光法により、正極活物質の組成分析を行ったところ、Liが 9.55 質量%、Niが 29.7 質量%、Mnが 27.8 質量%の組成であり、 $\text{Li}_{1.36}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ であることが確認された。

[0223] [二次電池の製造]

得られた正極活物質の評価には、2032型コイン電池を使用した。図9に示すように、このコイン型電池1は、ケース2と、このケース2内に収容された電極3とから構成されている。

[0224] ケース2は、中空かつ一端が開口された正極缶2aと、この正極缶2aの開口部に配置される負極缶2bとを有しており、負極缶2bを正極缶2aの

開口部に配置すると、負極缶 2 b と正極缶 2 a との間に電極 3 を收容する空間が形成されるように構成されている。

[0225] 電極 3 は、正極 3 a、セパレータ 3 c および負極 3 b とからなり、この順で並ぶように積層されており、正極 3 a が正極缶 2 a の内面に接触し、負極 3 b が負極缶 2 b の内面に接触するようにケース 2 に收容されている。

[0226] なお、ケース 2 は、ガスケット 2 c を備えており、このガスケット 2 c によって、正極缶 2 a と負極缶 2 b との間が電氣的に絶縁状態を維持するように固定されている。また、ガスケット 2 c は、正極缶 2 a と負極缶 2 b との隙間を密封して、ケース 2 内と外部との間を気密液密に遮断する機能も有している。

[0227] このコイン型電池 1 を、以下のようにして作製した。まず、得られた正極活物質 5.2. 5 mg、アセチレンブラック 15 mg、およびポリテトラフッ化エチレン樹脂 (PTFE) 7. 5 mg を混合し、100 MPa の圧力で直径 11 mm、厚さ 100 μ m にプレス成形して、正極 3 a を作製した。作製した正極 3 a を、真空乾燥機中、120°C で 12 時間乾燥した。この正極 3 a と、負極 3 b、セパレータ 3 c および電解液とを用いて、コイン型電池 1 を、露点が -80°C に管理された Ar 雰囲気グローブボックス内で作製した。

[0228] なお、負極 3 b には、直径 14 mm の円盤状に打ち抜かれた平均粒径 20 μ m 程度の黒鉛粉末と、ポリフッ化ビニリデンが銅箔に塗布された負極シートを用いた。また、セパレータ 3 c には、膜厚 25 μ m のポリエチレン多孔膜を用いた。電解液には、1 M の LiClO_4 を支持電解質とするエチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) の等量混合液 (富山薬品工業株式会社製) を用いた。

[0229] [電池評価]

得られたコイン型電池 1 の性能を評価する、初期放電容量、サイクル容量維持率、正極抵抗は、以下のように定義した。

[0230] 初期放電容量は、コイン型電池 1 を作製してから 24 時間程度放置し、開

回路電圧 OCV (open circuit voltage) が安定した後、正極に対する電流密度を 0.1 mA/cm^2 としてカットオフ電圧 4.8 V まで充電し、1 時間の休止後、カットオフ電圧 2.5 V まで放電したときの容量を初期放電容量とした。

[0231] サイクル容量維持率は、正極に対する電流密度を 2 mA/cm^2 として、 4.5 V まで充電して 3.0 V まで放電を行うサイクルを 200 回繰り返して、充放電を繰り返した後の放電容量と初期放電容量の比を計算して容量維持率とした。充放電容量の測定には、マルチチャンネル電圧/電流発生器 (株式会社アドバンテスト製、R6741A) を用いた。

[0232] また、正極抵抗は、以下のようにして評価した。コイン型電池 1 を充電電位 4.1 V で充電して、周波数応答アナライザおよびポテンショガルバノスタット (ソーラトロン製、1255B) を使用して、交流インピーダンス法により測定すると、図 10 に示すナイキストプロットが得られる。このナイキストプロットは、溶液抵抗、負極抵抗とその容量、および、正極抵抗とその容量を示す特性曲線の和として表しているため、このナイキストプロットに基づき等価回路を用いてフィッティング計算して、正極抵抗の値を算出した。

[0233] 上記正極活物質を用いて形成された正極を有するコイン型電池について、電池評価を行ったところ、初期放電容量は 208.7 mAh/g であり、正極抵抗は 8.2Ω であった。また、200 サイクル後の容量維持率は 85% であった。

[0234] 本実施例により得られた複合水酸化物の特性を表 1 に、正極活物質の特性およびこの正極活物質を用いて製造したコイン型電池の各評価を表 2 に、それぞれ示す。また、以下の実施例 2~8 および比較例 1~5 についても、同様の内容について、表 1 および表 2 に示す。

[0235] (実施例 2)

$\text{Li/Me} = 1.25$ となるように水酸化リチウムと複合酸化物粒子を混合したこと、焼成温度を 850°C としたこと以外は、実施例 1 と同様にして

、非水系電解質二次電池用正極活物質を得るとともに評価を行った。得られた正極活物質の組成は、Liが8.84質量%、Niが29.9質量%、Mnが28.0質量%の組成であり、 $Li_{1.25}Ni_{0.50}Mn_{0.50}O_2$ であることが確認された。

[0236] (実施例3)

複合水酸化物粒子製造工程における粒子成長工程において、大気雰囲気から窒素雰囲気への切り替えを、粒子成長工程時間全体に対して6.25%の時点で行ったこと以外は、実施例1と同様にして、非水系電解質二次電池用正極活物質を得るとともに評価した。なお、得られた複合水酸化物粒子および正極活物質の組成は、実施例1と同様であり、複合水酸化物粒子は実施例1と同様に針状の微細一次粒子(粒径およそ $0.3\mu m$)からなる中心部と、該中心部の外側にこの微細一次粒子よりも大きい板状の一次粒子(粒径 $0.7\mu m$)からなる外殻部とにより構成されていた。

[0237] (実施例4)

複合水酸化物粒子製造工程において、硫酸ニッケルと硫酸マンガンに加えて、タングステン酸ナトリウムを水に溶かして 1.8mol/L の混合水溶液を形成したこと以外は、実施例1と同様にして、非水系電解質二次電池用正極活物質を得るとともに評価した。なお、この混合水溶液では、各金属の元素モル比が、 $Ni:Mn:W=49.25:49.25:0.5$ となるように調整した。得られた複合水酸化物の組成は、 $Ni_{0.4925}Mn_{0.4925}W_{0.005}(OH)_{2+a}$ ($0 \leq a \leq 0.5$)であった。また、得られた正極活物質の組成は、Liが9.54質量%、Niが29.2質量%、Mnが27.3質量%、Wが0.93質量%の組成であり、 $Li_{1.36}Ni_{0.4925}Mn_{0.4925}W_{0.005}O_2$ であることが確認された。

[0238] (実施例5)

複合水酸化物粒子製造工程において、硫酸ニッケルと硫酸マンガンに加えて、硫酸ジルコニウムを水に溶かして 1.8mol/L の混合水溶液を形成したこと以外は、実施例1と同様にして、非水系電解質二次電池用正極活物

質を得るとともに評価した。なお、この混合水溶液では、各金属の元素モル比が、 $Ni : Mn : Zr = 49.25 : 49.25 : 0.5$ となるように調整した。得られた複合水酸化物の組成は、 $Ni_{0.4925}Mn_{0.4925}Zr_{0.005}(OH)_{2+a}$ ($0 \leq a \leq 0.5$)であった。また、得られた正極活物質の組成は、 Li が9.58質量%、 Ni が29.3質量%、 Mn が27.5質量%、 Zr が0.46質量%の組成であり、 $Li_{1.36}Ni_{0.4925}Mn_{0.4925}Zr_{0.005}O_2$ であることが確認された。

[0239] (実施例6)

$Li/Me = 1.10$ となるように、水酸化リチウムと複合酸化物粒子を混合したこと以外は実施例1と同様にして、非水系電解質二次電池用正極活物質を得るとともに評価した。なお、得られた正極活物質の組成は、 Li が7.86質量%、 Ni が30.2質量%、 Mn が28.3質量%の組成であり、 $Li_{1.10}Ni_{0.50}Mn_{0.50}O_2$ であることが確認された。

[0240] (実施例7)

複合水酸化物粒子製造工程において、槽内温度を $50^{\circ}C$ 、アンモニア濃度を 20 g/L としたこと以外は、実施例1と同様にして、非水系電解質二次電池用正極活物質を得るとともに評価した。なお、得られた複合水酸化物および正極活物質の組成は、実施例1と同様であり、複合水酸化物粒子は実施例1と同様に針状の微細一次粒子（粒径およそ $0.3\mu\text{m}$ ）からなる中心部と、該中心部の外側にこの微細一次粒子よりも大きい板状の一次粒子（粒径およそ $0.7\mu\text{m}$ ）からなる外殻部とにより構成されていた。

[0241] (実施例8)

複合水酸化物粒子製造工程において、粒子成長工程における、大気雰囲気から窒素雰囲気への切り替えを、粒子成長工程時間全体に対して25%の時点で行ったこと以外は、実施例1と同様にして、非水系電解質二次電池用正極活物質を得るとともに評価した。なお、得られた複合水酸化物および正極活物質の組成は、実施例1と同様であり、複合水酸化物粒子は実施例1と同様に針状の微細一次粒子（粒径 $0.3\mu\text{m}$ ）からなる中心部と、該中心部の

外側にこの微細一次粒子よりも大きい板状の一次粒子（粒径 $0.5\mu\text{m}$ ）からなる外殻部とにより構成されていた。

[0242] （比較例 1）

上部にオーバーフロー用配管を備えた連続晶析用の反応槽を用いて、大気雰囲気中で、反応水溶液の pH 値を液温 25°C 基準で 11.0 の一定値に保ちながら、実施例 1 と同様の混合水溶液とアンモニア水溶液および水酸化ナトリウム溶液を一定流量で連続的に加えて、オーバーフローするスラリーを連続的に回収する、一般的な方法により晶析を行った。反応槽内の平均滞留時間を 10 時間として、連続槽内が平衡状態になってから、スラリーを回収して、固液分離して、晶析物を得たこと以外は、実施例 1 と同様にして、非水系電解質二次電池用正極活物質を得るとともに評価した。なお、得られた複合水酸化物および正極活物質の組成は、実施例 1 と同様であった。複合水酸化物粒子全体が実施例 1 の外殻部と同様な一次粒子で構成されたため、正極活物質は緻密な中実構造の粒子となった。

[0243] （比較例 2）

核生成時と粒子成長時の pH 値を、いずれも液温 25°C 基準で 11.6 の一定値に保ったこと以外は、実施例 1 と同様にして、非水系電解質二次電池用正極活物質を得るとともに評価した。晶析中は、反応槽内空間に窒素ガスを $5\text{L}/\text{min}$ で流通させて、酸素濃度が 0.2 容量% 以下となるように保持した。なお、得られた複合水酸化物および正極活物質の組成は、実施例 1 と同様であった。複合水酸化物粒子全体が実施例 1 の外殻部と同様な一次粒子で構成されたため、正極活物質は緻密な中実構造の粒子となった。

[0244] （比較例 3）

核生成時と粒子成長時の pH 値を、いずれも液温 25°C 基準で 12.6 の一定値に保ったこと以外は、実施例 1 と同様にして、ニッケルマンガン複合水酸化物を得た。晶析中は、反応槽内空間に窒素ガスを $5\text{L}/\text{min}$ で流通させて、酸素濃度が 0.2 容量% 以下となるように保持した。しかしながら、晶析反応全期間において新たな核が生成したために、粒度分布が広くゲル状

の析出物を含む不定形の粒子となり、固液分離が困難であり処理を中止した。

[0245] (比較例 4)

焼成温度を 1000℃としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、非水系電解質二次電池用正極活物質を得るとともに評価した。なお、得られた複合水酸化物および正極活物質の組成は、実施例 1 と同様であった。ただし、X線回折測定の結果から、六方晶の結晶構造が崩れており、正極活物質としての性能が期待できないため電池評価は行わなかった。

[0246] (比較例 5)

粒成長工程における大気雰囲気から窒素雰囲気への切り替えを、粒子成長工程開始時から粒子成長工程時間全体に対して 50%の時点で行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして、非水系電解質二次電池用正極活物質を得るとともに評価した。複合水酸化物の外殻部の厚さが不足していたため、正極活物質とする焼成段階において二次粒子同士の焼結が進み、粗大粒を含む活物質となった。なお、得られた複合水酸化物および正極活物質の組成は、実施例 1 と同様であった。

[0247]

[表1]

(複合水酸化物粒子の製造条件および特性)

	添加元素M	アンモニア濃度 (g/L)	槽内温度 (°C)	核生成時 pH	粒子成長時 pH	雰囲気切換時 (%)	平均粒径 (μm)	(d90-d10)/平均粒径	外殻部の厚さ (%)
実施例 1	—	15	40	13.0	11.6	12.5	5.3	0.49	11
実施例 2	—	15	40	13.0	11.6	12.5	5.3	0.49	11
実施例 3	—	15	40	13.0	11.6	6.25	4.9	0.48	13
実施例 4	W	15	40	13.0	11.6	12.5	5.0	0.48	10
実施例 5	Zr	15	40	13.0	11.6	12.5	5.1	0.49	10
実施例 6	—	15	40	13.0	11.6	12.5	5.3	0.49	10
実施例 7	—	20	50	13.0	11.6	12.5	6.5	0.51	10
実施例 8	—	15	40	13.0	11.6	25	5.8	0.52	8
比較例 1	—	15	40	11.0 (連続)		—	10.2	0.70	中実構造
比較例 2	—	15	40	11.6	11.6	—	9.2	0.63	中実構造
比較例 3	—	15	40	12.6	12.6	—	—	—	—
比較例 4	—	15	40	13.0	11.6	12.5	5.3	0.49	11
比較例 5	—	15	40	13.0	11.6	50	5.1	0.48	4

[0248]

[表2]

(正極活物質の製造条件および特性)

	Li/Me	焼成温度 (°C)	組成	平均粒径 (μm)	(d90-d10)/平均粒径	外部部の厚さ (%)	比表面積 (m ² g ⁻¹)	初期放電容量 (mAhg ⁻¹)	正極抵抗 (Ω)	200 サイクル容量維持率 (%)
実施例 1	1.35	900	Li _{1.38} Ni _{0.50} Mn _{0.50} O ₂	4.8	0.49	12	1.5	208.7	8.2	85
実施例 2	1.25	850	Li _{1.22} Ni _{0.50} Mn _{0.50} O ₂	4.8	0.49	12	1.6	202.3	8.9	84
実施例 3	1.35	900	Li _{1.38} Ni _{0.50} Mn _{0.50} O ₂	4.5	0.49	13	1.3	204.4	8.6	84
実施例 4	1.35	900	Li _{1.36} Ni _{0.4925} Mn _{0.4925} W _{0.005} O ₂	4.7	0.50	11	1.4	205.6	7.2	85
実施例 5	1.35	900	Li _{1.36} Ni _{0.4925} Mn _{0.4925} Zr _{0.005} O ₂	4.7	0.51	11	1.4	206.8	8.4	87
実施例 6	1.10	900	Li _{1.10} Ni _{0.50} Mn _{0.50} O ₂	4.8	0.50	10	1.5	201.9	10.2	85
実施例 7	1.35	900	Li _{1.38} Ni _{0.50} Mn _{0.50} O ₂	5.9	0.53	11	1.5	205.8	8.4	85
実施例 8	1.35	900	Li _{1.38} Ni _{0.50} Mn _{0.50} O ₂	5.0	0.55	9.6	1.7	206.6	8.3	83
比較例 1	1.35	900	Li _{1.38} Ni _{0.50} Mn _{0.50} O ₂	10.5	0.73	中実	1.4	208.2	30.5	78
比較例 2	1.35	900	Li _{1.38} Ni _{0.50} Mn _{0.50} O ₂	8.5	0.68	中実	1.4	207.1	18.3	81
比較例 3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 4	1.35	1000	Li _{1.38} Ni _{0.50} Mn _{0.50} O ₂	12.7	0.72	10	1.2	—	—	—
比較例 5	1.35	900	Li _{1.38} Ni _{0.50} Mn _{0.50} O ₂	8.5	0.74	5.4	1.8	175.3	12.8	—

[0249] (評価)

実施例 1 ~ 7 の複合水酸化物粒子および正極活物質は、本発明に従って製造されたため、平均粒径および粒度分布の広がりを示す指標である [(d90-d10)/平均粒径] 値のいずれもが、好ましい範囲にあり、粒度分布が良好で粒径がほぼ揃った粒子となっている。また、いずれの正極活物質も

、凝集した一次粒子が焼結している外殻部と、その内側の中空部とからなる構造を備えている。これらの正極活物質を用いたコイン型電池は、初期放電容量が高く、サイクル特性に優れ、正極抵抗も低いものとなっており、優れた特性を有した電池となっている。

[0250] 比較例 1 は、連続晶析法を用いたため、核生成と粒子成長の分離ができず、粒子成長時間が一定でないため、粒度分布が広いものとなっている。このため、コイン型電池 1 は、初期放電容量は高いものの、サイクル特性が悪くなっている。

[0251] 比較例 2 では、核成長時と粒子成長時の pH 値をいずれも 12 以下としたため、核生成量が不足し、複合水酸化物粒子、正極活物質ともに大粒径となっている。このため、この正極活物質を用いたコイン型電池 1 は、反応表面積が不足して実施例より高い正極抵抗となっている。

[0252] 比較例 3 では、核成長時と粒子成長時の pH 値をいずれも 12 以上としたため、晶析反応全期間において新たな核が生成し、粒子が微細化して凝集したために、粒度分布が広くなり、正極活物質の製造も困難となってしまっている。

[0253] 比較例 4 は、正極活物質の製造工程が、本発明に従っていないため、良好な特性の正極活物質を得ることが不可能となっている。

[0254] 比較例 5 は、粒子成長工程における大気雰囲気なが長いために、低密度部が大きくなり過ぎ、正極活物質作製時に粗大粒が生成して電池特性が大幅に悪化していた。放電特性が低いため、サイクル特性については測定しなかった。

[0255] 以上の結果より、本発明の製造方法を用いて、ニッケル複合水酸化物粒子および正極活物質を製造すれば、この正極活物質を用いた非水系電解質二次電池は、初期放電容量が高く、サイクル特性に優れ、正極抵抗も低いものとなり、優れた特性を有した電池となることが確認できる。

[0256] (実施例 9)

反応前水溶液の pH 値を、液温 25°C 基準で 12.8 に、液中アンモニア

濃度を10 g/Lに調節するとともに、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸マンガン、硫酸ジルコニウムを水に溶かして、各金属の元素モル比が、Ni : Co : Mn : Zr = 33.2 : 33.1 : 33.3 : 0.5となるようにして得た1.8 mol/Lの混合水溶液を用い、核生成時の反応水溶液のpH値を12.8に制御して、かつ、粒子成長工程開始時に窒素流通を開始し、大気雰囲気から窒素雰囲気に切り替える（粒子成長工程開始時から粒子成長工程時間全体に対して0%）とともに、アンモニア濃度を上記値に保持して、粒子成長時の反応水溶液のpH値を11.6に制御しつつ、2時間晶析し、上澄み液の半量抜き出し後、さらに2時間晶析したことを除き、実施例1と同様にして、 $Ni_{0.332}Co_{0.331}Mn_{0.332}Zr_{0.005}(OH)_{2+a}$ ($0 \leq a \leq 0.5$) で表されるニッケルマンガン複合水酸化物を得た。

[0257] 次に、得られた複合水酸化物を、150°C、12時間熱処理した後、リチウム化合物として炭酸リチウムを用い、Li/M=1.15となるようにリチウム混合物を得て、得られたリチウム混合物を、大気中にて、760°C、4時間で仮焼し、950°C、10時間で焼成したこと以外は、実施例1と同様にして、Liが7.93質量%、Niが19.2質量%、Coが19.3質量%、Mnが18.0質量%、Zrが0.45質量%の組成で、 $Li_{1.15}Ni_{0.332}Co_{0.331}Mn_{0.332}Zr_{0.005}O_2$ で表される正極活物質を得た。

[0258] また、得られた複合水酸化物および非水系電解質二次電池用正極活物質を、実施例1と同様に評価した。

[0259] 本実施例により得られた複合水酸化物の特性を表3に、正極活物質の特性およびこの正極活物質を用いて製造したコイン型電池の各評価を表4に、それぞれ示す。また、以下の実施例9~12および比較例6~8についても、同様の内容について、表3および表4に示す。

[0260] (実施例10)

晶析反応時に、タングステン酸ナトリウム水溶液を同時に連続的に添加したこと以外は、実施例9と同様にして、 $Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}Zr_{0.005}W_{0.005}(OH)_{2+a}$ ($0 \leq a \leq 0.5$) で表されるニッケルマンガン複合水酸化物を得て

、かつ、加熱処理を行った。焼成温度を 930°C としたこと以外は、実施例9と同様にして、Liが8.07質量%、Niが19.6質量%、Coが19.7質量%、Mnが18.3質量%、Zrが0.46質量%、Wが0.93質量%の組成で、 $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Zr}_{0.005}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$ で表される正極活物質を得た。

[0261] (実施例11)

核生成工程でのpH値を12.6、混合水溶液の添加時間を2分30秒から30秒に変更し、粒子成長工程を開始して60分後から窒素流通を開始し、大気雰囲気から窒素雰囲気に切り替え（粒子成長工程開始時から粒子成長工程時間全体に対して25%）、核生成工程および粒子成長工程におけるアンモニア濃度を5g/Lに保持したこと以外は、実施例10と同様にして、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を得た。また、得られた複合水酸化物を用いて、実施例10と同様にして、加熱処理と焼成を行い、正極活物質を得た。なお、得られた複合水酸化物および正極活物質の組成は、実施例10と同様であった。

[0262] (実施例12)

Ni、Co、Mnの組成を、それぞれ $x=0.50$ 、 $y=0.25$ 、 $z=0.25$ となるように複合水酸化物の調製を行ったこと以外は、実施例11と同様にして、ニッケルマンガン複合水酸化物を得た。Li/M比を1.05、焼成条件を 850°C 、10時間としたこと以外は、実施例1と同様にして、Liが7.19質量%、Niが28.7質量%、Coが14.4質量%、Mnが13.4質量%、Zrが0.45質量%、Wが0.91質量%の組成で、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.495}\text{Co}_{0.248}\text{Mn}_{0.247}\text{Zr}_{0.005}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$ で表される正極活物質を得た。

[0263] (実施例13)

実施例9と同様にして得られた正極活物質を流動乾燥装置（株式会社パウレック製、MP-01）にて 180°C の熱風を送りながら乾燥させると共に、タングステン酸リチウム水溶液を噴霧せしめ、正極活物質表面にタンクス

テン酸リチウムを被覆させた正極活物質を得た。なお、得られた活物質の組成は実施例 10 と同様であり、断面 SEM 観察の EDX 分析によりタングステンが活物質粒子の表面付近に多く存在することが確認された。

[0264] (実施例 14)

実施例 9 と同様にして得られた複合水酸化物をタングステン酸アンモニウム溶液に 150 g/L となるように分散し、スラリー化したのち、該スラリーをマイクロミストドライヤ（藤崎電機株式会社製、MDL-050M）を用いて噴霧乾燥し、タングステン酸アンモニウム塩を被覆させた複合水酸化物を得た以外は、実施例 10 と同様にして正極活物質を得た。なお、得られた活物質の組成は実施例 10 と同様であり、断面 SEM 観察の EDX 分析によりタングステンが活物質粒子の表面付近に多く存在することが確認された。

[0265] (比較例 6)

焼成条件を 1050°C、10 時間としたこと以外は、実施例 9 と同様にして、複合酸化物正極活物質を得た。焼成温度が高く焼結が進んだために、比表面積が低く、正極抵抗値が高くなっていた。

[0266] (比較例 7)

核生成工程および粒子成長工程における晶析反応中に窒素を流通させて、非酸化性雰囲気（酸素：0.2 容量%以下）としたこと以外は、実施例 10 と同様にして、正極活物質を得た。

[0267] 複合水酸化物粒子全体が実施例 10 の外殻部と同様な一次粒子で構成され、正極活物質は緻密な構造の粒子となったために、比表面積が低く、正極抵抗値が高くなっていた。

[0268] (比較例 8)

核生成工程および粒子成長工程における晶析反応中に窒素を流通させて、非酸化性雰囲気（酸素：0.2 容量%以下）としたこと以外は、実施例 12 と同様にして、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を得た。

[0269] 複合水酸化物粒子全体が実施例 10 の外殻部と同様な一次粒子で構成され

、正極活物質は緻密な構造の粒子となったために、比表面積が低く、正極抵抗値が高くなっていった。

[0270] [表3]

(複合水酸化物粒子の製造条件および特性)

	添加元素M	アンモニア濃度 (g/L)	槽内温度 (°C)	核生成時 pH	粒子成長時 pH	雰囲気切換時 (%)	平均粒径 (μm)	(d90-d10)/平均粒径	外殻部の厚さ (%)
実施例 9	Zr	10	40	12.8	11.6	0	3.9	0.49	35
実施例 10	Zr, W	10	40	12.8	11.6	0	4.3	0.46	35
実施例 11	Zr, W	5	40	12.6	11.6	25	4.6	0.46	11
実施例 12	Zr, W	5	40	12.6	11.6	25	6.1	0.51	13
実施例 13	Zr, W	10	40	12.8	11.6	0	3.9	0.49	35
実施例 14	Zr, W	10	40	12.8	11.6	0	3.9	0.49	35
比較例 6	Zr	10	40	12.8	11.6	0	3.9	0.49	35
比較例 7	Zr, W	10	40	12.8	11.6	—	4.2	0.50	均質構造
比較例 8	Zr, W	5	40	12.6	11.6	—	6.5	0.53	均質構造

[0271]

[表4]

(正極活物質の製造条件および特性)

	Li/Me	焼成温度 (°C)	組成	平均粒径 (μm)	(d90-d10)/平均粒径	外殻部の厚さ (%)	比表面積 (m ² g ⁻¹)	初期放電容量 (mAhg ⁻¹)	正極抵抗 (Ω)	200 サイクル容量維持率 (%)
実施例 9	1.15	950	Li _{1.15} Ni _{0.332} Co _{0.331} Mn _{0.332} Zr _{0.005} O ₂	4.5	0.51	36	1.2	155.1	4.4	91
実施例 10	1.15	930	Li _{1.15} Ni _{0.33} Co _{0.33} Mn _{0.33} Zr _{0.005} W _{0.005} O ₂	4.6	0.46	36	1.6	154.7	4.0	92
実施例 11	1.15	900	Li _{1.15} Ni _{0.33} Co _{0.33} Mn _{0.33} Zr _{0.005} W _{0.005} O ₂	4.7	0.49	12	1.8	156.7	3.9	93
実施例 12	1.05	850	Li _{1.05} Ni _{0.485} Co _{0.247} Mn _{0.247} Zr _{0.005} W _{0.005} O ₂	6.2	0.50	14	1.1	170.2	4.4	88
実施例 13	1.15	950	Li _{1.15} Ni _{0.33} Co _{0.33} Mn _{0.33} Zr _{0.005} W _{0.005} O ₂	4.5	0.50	36	1.3	155.0	4.1	92
実施例 14	1.15	950	Li _{1.15} Ni _{0.33} Co _{0.33} Mn _{0.33} Zr _{0.005} W _{0.005} O ₂	4.4	0.51	36	1.2	155.3	4.2	91
比較例 6	1.15	1050	Li _{1.15} Ni _{0.332} Co _{0.331} Mn _{0.332} Zr _{0.005} O ₂	11.5	0.92	45	0.42	141.4	8.6	-
比較例 7	1.15	930	Li _{1.15} Ni _{0.33} Co _{0.33} Mn _{0.33} Zr _{0.005} W _{0.005} O ₂	4.4	0.51	中表	0.85	155.6	5.1	90
比較例 8	1.05	850	Li _{1.05} Ni _{0.485} Co _{0.247} Mn _{0.247} Zr _{0.005} W _{0.005} O ₂	6.2	0.51	中表	0.6	170.7	5.5	89

産業上の利用可能性

[0272] 本発明の非水系電解質二次電池は、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）の電源に好適である。

[0273] また、本発明の非水系電解質二次電池は、優れた安全性を有し、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輸送用機器の電源として好適である。

符号の説明

- [0274]
- 1 コイン型電池
 - 2 ケース
 - 2 a 正極缶
 - 2 b 負極缶
 - 2 c ガスケット
 - 3 電極
 - 3 a 正極
 - 3 b 負極
 - 3 c セパレータ

請求の範囲

[請求項1] 晶析反応によって一般式： $Ni_xMn_yCo_zM_t(OH)_{2+a}$ ($x+y+z+t=1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、Mは添加元素であり、Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Wから選択される1種以上の元素) で表されるニッケルマンガン複合水酸化物粒子を製造する製造方法であって、

少なくともニッケルを含有する金属化合物およびマンガンを含有する金属化合物とアンモニウムイオン供給体とを含む核生成用水溶液を、液温25℃基準で、pH値が12.0～14.0となるように制御して、酸素濃度が1容量%を超える酸化性雰囲気中で核生成を行う核生成工程と、

該核生成工程において形成された核を含有する粒子成長用水溶液を、液温25℃基準におけるpH値が10.5～12.0となるように制御するとともに、粒子成長工程の開始時から粒子成長工程時間の全体に対して0～40%の範囲で前記酸化性雰囲気から酸素濃度1容量%以下の酸素と不活性ガスの混合雰囲気に切り替えて、前記核を成長させる粒子成長工程と、
を備えることを特徴とするニッケルマンガン複合水酸化物粒子の製造方法。

[請求項2] 前記酸化性雰囲気の酸素濃度が10容量%以上である、請求項1に記載のニッケルマンガン複合水酸化物粒子の製造方法。

[請求項3] 前記混合雰囲気の酸素濃度が、0.5容量%以下である、請求項1に記載のニッケルマンガン複合水酸化物粒子の製造方法。

[請求項4] 前記粒子成長工程において、大気雰囲気から不活性ガスの混合雰囲気への切り替えを、粒子成長工程の開始時から粒子成長工程時間の全体に対して0～30%の範囲で行うことを特徴とする、請求項1に記載のニッケルマンガン複合水酸化物粒子の製造方法。

- [請求項5] 前記粒子成長用水溶液として、前記核生成工程が終了した前記核生成用水溶液のpHを調整して形成されたものを用いることを特徴とする、請求項1記載のニッケルマンガン複合水酸化物粒子の製造方法。
- [請求項6] 前記粒子成長用水溶液は、前記核生成工程において形成された核を含有する水溶液を、該核を形成した核生成用水溶液とは異なる水溶液に対して添加したものであることを特徴とする、請求項1記載のニッケルマンガン複合水酸化物粒子の製造方法。
- [請求項7] 前記粒子成長工程において、前記粒子成長用水溶液の液体部の一部を排出することを特徴とする、請求項1に記載のニッケルマンガン複合水酸化物粒子の製造方法。
- [請求項8] 前記核生成工程および前記粒子成長工程において、前記核生成および粒子成長用水溶液の温度を、20℃以上に維持することを特徴とする、請求項1に記載のニッケルマンガン複合水酸化物粒子の製造方法。
- [請求項9] 前記核生成工程および前記粒子成長工程において、各水溶液のアンモニア濃度を3～25g/Lの範囲内に維持することを特徴とする、請求項1に記載のニッケル複合水酸化物粒子の製造方法。
- [請求項10] 前記粒子成長工程で得られたニッケルマンガン複合水酸化物に、前記1種以上の添加元素を含む化合物を被覆することを特徴とする、請求項1に記載のニッケルマンガン複合水酸化物粒子の製造方法。
- [請求項11] 一般式： $Ni_xMn_yCo_zM_t(OH)_{2+a}$ ($x+y+z+t=1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、Mは添加元素であり、Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Wから選択される1種以上の元素)で表され、複数の一次粒子が凝集して形成された略球状の二次粒子であり、該二次粒子は、平均粒径が3～7μmであり、粒度分布の広がりを示す指標である〔(d90-d10)/平均粒径〕が0.55以下であり、微細一次粒子からなる中心部を有し、中心部の外側に

該微細一次粒子よりも大きな板状一次粒子からなる外殻部を有することを特徴とする、ニッケルマンガン複合水酸化物粒子。

[請求項12] 前記微細一次粒子は、平均粒径 $0.01 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であり、前記微細一次粒子よりも大きな板状一次粒子は、平均粒径 $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項11に記載のニッケルマンガン複合水酸化物粒子。

[請求項13] 前記外殻部の厚さは、前記二次粒子の粒径に対する比率で $5 \sim 45\%$ であることを特徴とする、請求項11に記載のニッケルマンガン複合水酸化物粒子。

[請求項14] 前記1種以上の添加元素が、前記二次粒子の内部に均一に分布および/または該二次粒子の表面を均一に被覆していることを特徴とする、請求項11に記載のニッケルマンガン複合水酸化物粒子。

[請求項15] 一般式： $\text{Li}_{1+u}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t\text{O}_2$ ($-0.05 \leq u \leq 0.50$ 、 $x + y + z + t = 1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、Mは添加元素であり、Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Wから選択される1種以上の元素)で表され、層状構造を有する六方晶系の結晶構造を有するリチウムニッケルマンガン複合酸化物からなる正極活物質の製造方法であって、

請求項11～14のいずれかに記載の前記ニッケルマンガン複合水酸化物粒子を、 $105 \sim 750^\circ\text{C}$ の温度で熱処理する工程と、前記熱処理後の粒子に対してリチウム化合物を混合してリチウム混合物を形成する混合工程と、該混合工程で形成された前記混合物を、酸化性雰囲気中、 $800^\circ\text{C} \sim 980^\circ\text{C}$ の温度で焼成する焼成工程とを備えることを特徴とする、非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項16] 前記リチウム混合物は、該リチウム混合物に含まれるリチウム以外の金属の原子数の和とリチウムの原子数との比が、 $1 : 0.95 \sim 1.5$ となるように調整されることを特徴とする、請求項15に記載の

非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項17] 前記焼成工程において、焼成前に予め350°C~800°Cの温度で仮焼を行うことを特徴とする、請求項15に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項18] 前記焼成工程における酸化性雰囲気、18容量%~100容量%の酸素を含有する雰囲気とすることを特徴とする、請求項15に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項19] 一般式： $Li_{1+u}Ni_xMn_yCo_zM_tO_2$ ($-0.05 \leq u \leq 0.50$ 、 $x+y+z+t=1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、Mは添加元素であり、Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Wから選択される1種以上の元素)で表され、層状構造を有する六方晶系リチウム含有複合酸化物により構成されるリチウムニッケルマンガン複合酸化物からなる正極活物質であって、平均粒径が2~8 μm であり、粒度分布の広がりを示す指標である $[(d_{90}-d_{10})/\text{平均粒径}]$ が0.60以下であり、凝集した一次粒子が焼結している外殻部と、その内側に存在する中空部とからなる中空構造を備えることを特徴とする、非水系電解質二次電池用正極活物質。

[請求項20] 前記外殻部の厚さは、前記リチウムニッケルマンガン複合酸化物粒子の粒径に対する比率で5~45%であることを特徴とする、請求項19に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

[請求項21] 正極が、請求項19または20に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質によって形成されていることを特徴とする、非水系電解質二次電池。

補正された請求の範囲
[2011年7月15日(15.07.2011)国際事務局受理]

- [1] 晶析反応によって一般式： $Ni_xMn_yCo_zM_t(OH)_{2+a}$ ($x + y + z + t = 1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、Mは添加元素であり、Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Wから選択される1種以上の元素)で表されるニッケルマンガン複合水酸化物粒子を製造する製造方法であって、
- 少なくともニッケルを含有する金属化合物およびマンガンを含有する金属化合物とアンモニウムイオン供給体とを含む核生成用水溶液を、液温25℃基準で、pH値が12.0～14.0となるように制御して、酸素濃度が1容量%を超える酸化性雰囲気中で核生成を行う核生成工程と、
- 該核生成工程において形成された核を含有する粒子成長用水溶液を、液温25℃基準におけるpH値が10.5～12.0となるように制御するとともに、粒子成長工程の開始時から粒子成長工程時間の全体に対して0～40%の範囲で前記酸化性雰囲気から酸素濃度1容量%以下の酸素と不活性ガスの混合雰囲気へ切り替えて、前記核を成長させる粒子成長工程と、
- を備えることを特徴とするニッケルマンガン複合水酸化物粒子の製造方法。
- [2] 前記酸化性雰囲気の酸素濃度が10容量%以上である、請求項1に記載のニッケルマンガン複合水酸化物粒子の製造方法。
- [3] 前記混合雰囲気中の酸素濃度が、0.5容量%以下である、請求項1に記載のニッケルマンガン複合水酸化物粒子の製造方法。
- [4] 前記粒子成長工程において、大気雰囲気から不活性ガスの混合雰囲気への切り替えを、粒子成長工程の開始時から粒子成長工程時間の全体に対して0～30%の範囲で行うことを特徴とする、請求項1に記載のニッケルマンガン複合水酸化物粒子の製造方法。
- [5] 前記粒子成長用水溶液として、前記核生成工程が終了した前記核生成用水溶液のpHを調整して形成されたものを用いることを特徴とする、請求項1に記載のニッケルマンガン複合水酸化物粒子の製造方法。
- [6] 前記粒子成長用水溶液は、前記核生成工程において形成された核を含有する水溶液を、該核を形成した核生成用水溶液とは異なる水溶液に対して添加したものであることを特徴とする、請求項1に記載のニッケルマンガン複合水酸化物粒子の製造方法。
- [7] 前記粒子成長工程において、前記粒子成長用水溶液の液体部の一部を排出することを

特徴とする、請求項1に記載のニッケルマンガン複合水酸化物粒子の製造方法。

- [8] 前記核生成工程および前記粒子成長工程において、前記核生成用および粒子成長用水溶液の温度を、 20°C 以上に維持することを特徴とする、請求項1に記載のニッケルマンガン複合水酸化物粒子の製造方法。
- [9] (補正後) 前記核生成工程および前記粒子成長工程において、各水溶液のアンモニア濃度を $3\sim 25\text{ g/L}$ の範囲内に維持することを特徴とする、請求項1に記載のニッケルマンガン複合水酸化物粒子の製造方法。
- [10] 前記粒子成長工程で得られたニッケルマンガン複合水酸化物に、前記1種以上の添加元素を含む化合物を被覆することを特徴とする、請求項1に記載のニッケルマンガン複合水酸化物粒子の製造方法。
- [11] 一般式： $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t(\text{OH})_{2+a}$ ($x+y+z+t=1$ 、 $0.3\leq x\leq 0.7$ 、 $0.1\leq y\leq 0.55$ 、 $0\leq z\leq 0.4$ 、 $0\leq t\leq 0.1$ 、 $0\leq a\leq 0.5$ 、Mは添加元素であり、Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Wから選択される1種以上の元素)で表され、複数の一次粒子が凝集して形成された略球状の二次粒子であり、該二次粒子は、平均粒径が $3\sim 7\mu\text{m}$ であり、粒度分布の広がりを示す指標である $[(d_{90}-d_{10})/\text{平均粒径}]$ が 0.55 以下であり、微細一次粒子からなる中心部を有し、中心部の外側に該微細一次粒子よりも大きな板状一次粒子からなる外殻部を有することを特徴とする、ニッケルマンガン複合水酸化物粒子。
- [12] 前記微細一次粒子は、平均粒径 $0.01\sim 0.3\mu\text{m}$ であり、前記微細一次粒子よりも大きな板状一次粒子は、平均粒径 $0.3\sim 3\mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項11に記載のニッケルマンガン複合水酸化物粒子。
- [13] 前記外殻部の厚さは、前記二次粒子の粒径に対する比率で $5\sim 45\%$ であることを特徴とする、請求項11に記載のニッケルマンガン複合水酸化物粒子。
- [14] 前記1種以上の添加元素が、前記二次粒子の内部に均一に分布および/または該二次粒子の表面を均一に被覆していることを特徴とする、請求項11に記載のニッケルマンガン複合水酸化物粒子。
- [15] 一般式： $\text{Li}_{1-u}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t\text{O}_2$ ($-0.05\leq u\leq 0.50$ 、 $x+y+z+t=1$ 、 $0.3\leq x\leq 0.7$ 、 $0.1\leq y\leq 0.55$ 、 $0\leq z\leq 0.4$ 、 $0\leq t\leq 0.1$ 、Mは添加元素であり、Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Wから選択される1種以上の元素)で表され、層状構造を有する六方晶系の結晶構造を有

するリチウムニッケルマンガン複合酸化物からなる正極活物質の製造方法であって、請求項11～14のいずれかに記載の前記ニッケルマンガン複合水酸化物粒子を、105～750℃の温度で熱処理する工程と、前記熱処理後の粒子に対してリチウム化合物を混合してリチウム混合物を形成する混合工程と、該混合工程で形成された前記混合物を、酸化性雰囲気中、800℃～980℃の温度で焼成する焼成工程とを備えることを特徴とする、非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[16] 前記リチウム混合物は、該リチウム混合物に含まれるリチウム以外の金属の原子数の和とリチウムの原子数との比が、1:0.95～1.5となるように調整されることを特徴とする、請求項15に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[17] 前記焼成工程において、焼成前に予め350℃～800℃の温度で仮焼を行うことを特徴とする、請求項15に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[18] 前記焼成工程における酸化性雰囲気を、18容量%～100容量%の酸素を含有する雰囲気とすることを特徴とする、請求項15に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[19] 一般式： $Li_{1+u}Ni_xMn_yCo_zM_tO_2$ ($-0.05 \leq u \leq 0.50$ 、 $x + y + z + t = 1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、Mは添加元素であり、Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Wから選択される1種以上の元素)で表され、層状構造を有する六方晶系リチウム含有複合酸化物により構成されるリチウムニッケルマンガン複合酸化物からなる正極活物質であって、平均粒径が2～8μmであり、粒度分布の広がりを示す指標である $[(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}]$ が0.60以下であり、凝集した一次粒子が焼結している外殻部と、その内側に存在する中空部とからなる中空構造を備えることを特徴とする、非水系電解質二次電池用正極活物質。

[20] 前記外殻部の厚さは、前記リチウムニッケルマンガン複合酸化物粒子の粒径に対する比率で5～45%であることを特徴とする、請求項19に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

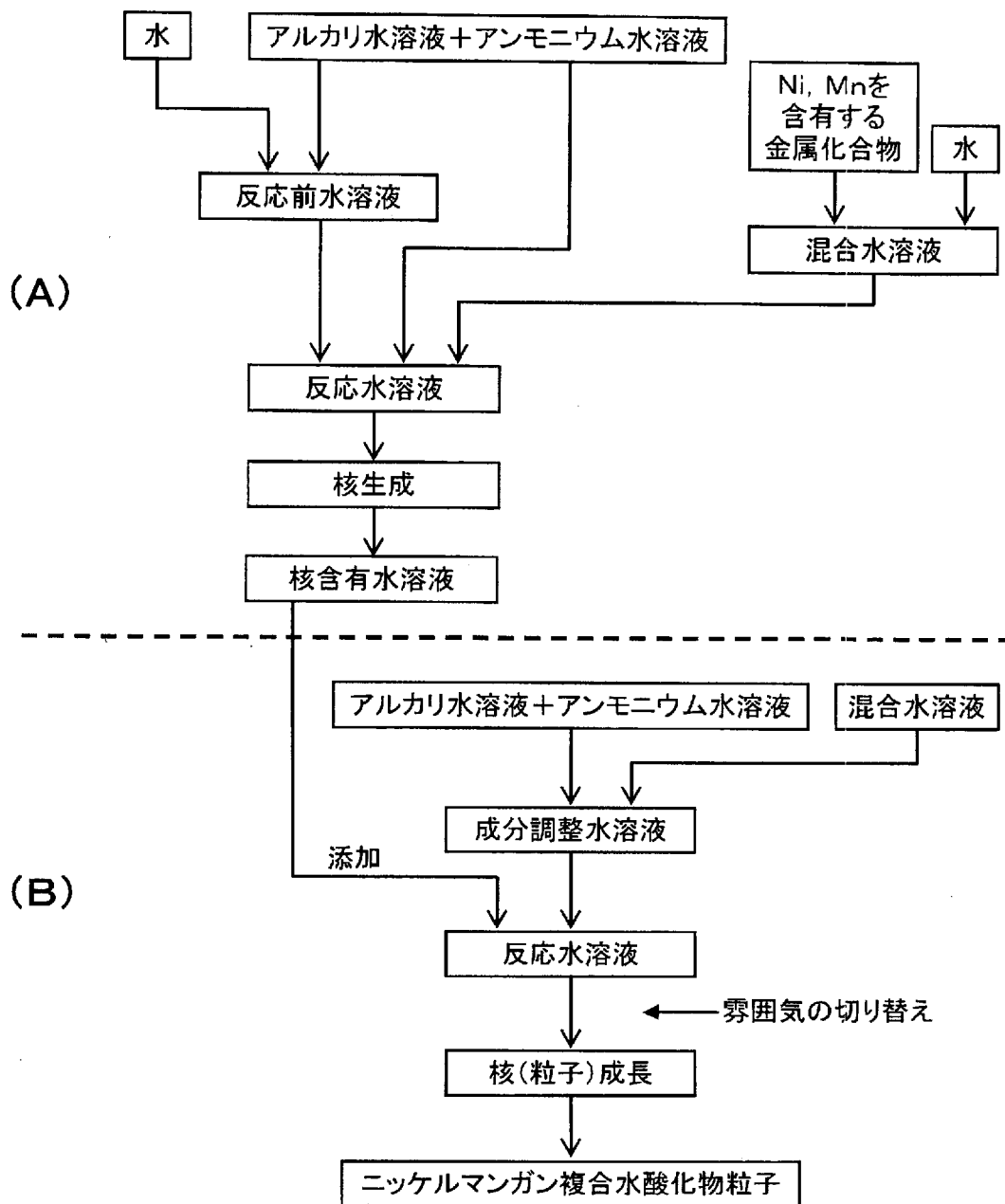
[21] 正極が、請求項19または20に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質によって形成されていることを特徴とする、非水系電解質二次電池。

条約第 19 条 (1) に基づく説明書

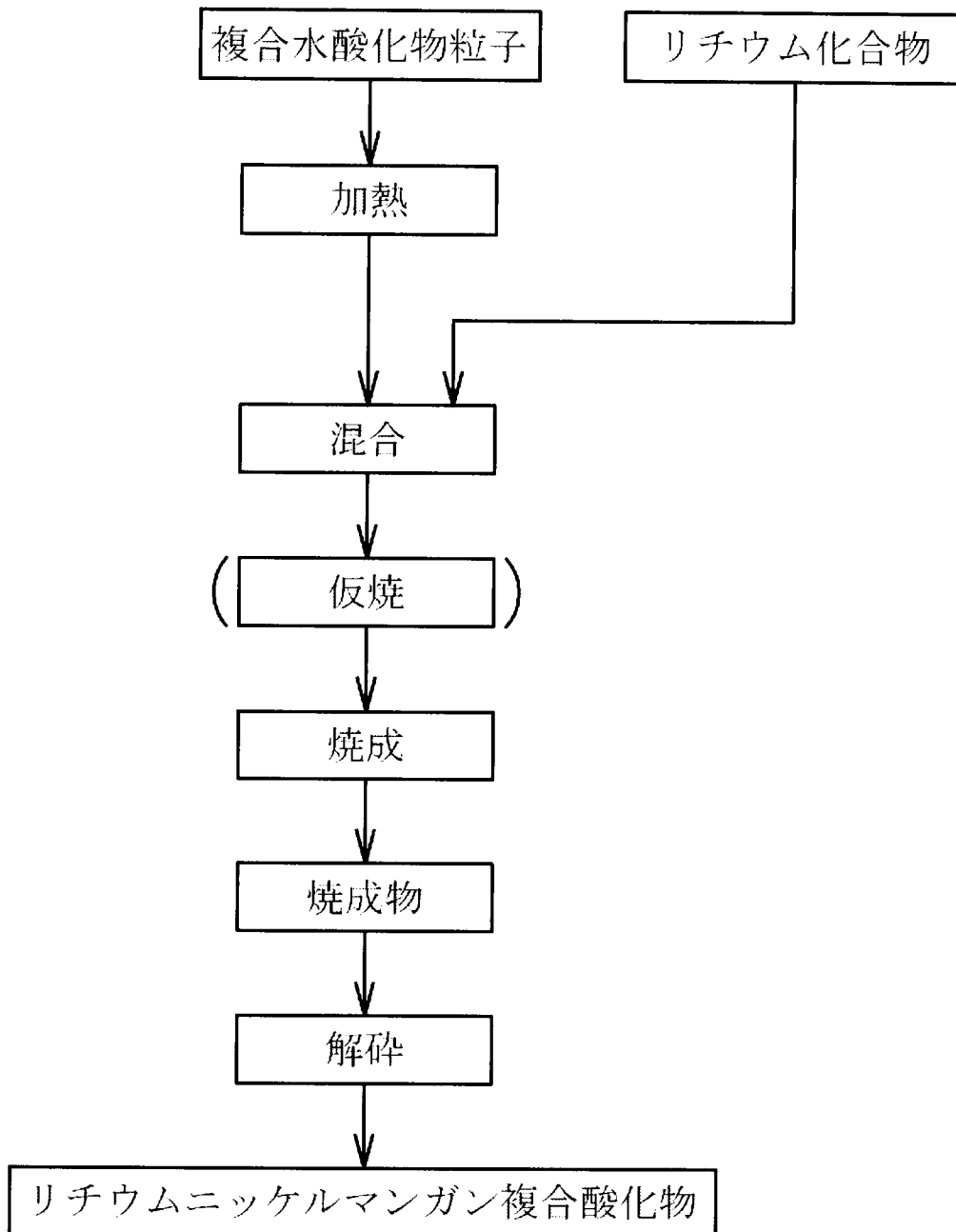
請求の範囲第 9 項の補正は、国際調査報告書において、審査官により指摘された誤記を訂正したものである。

具体的には、「ニッケル複合水酸化物粒子」を「ニッケルマンガン複合水酸化物粒子」と訂正したものであり、出願時の明細書の段落 [0078] 及び [0083] に基づくものである。

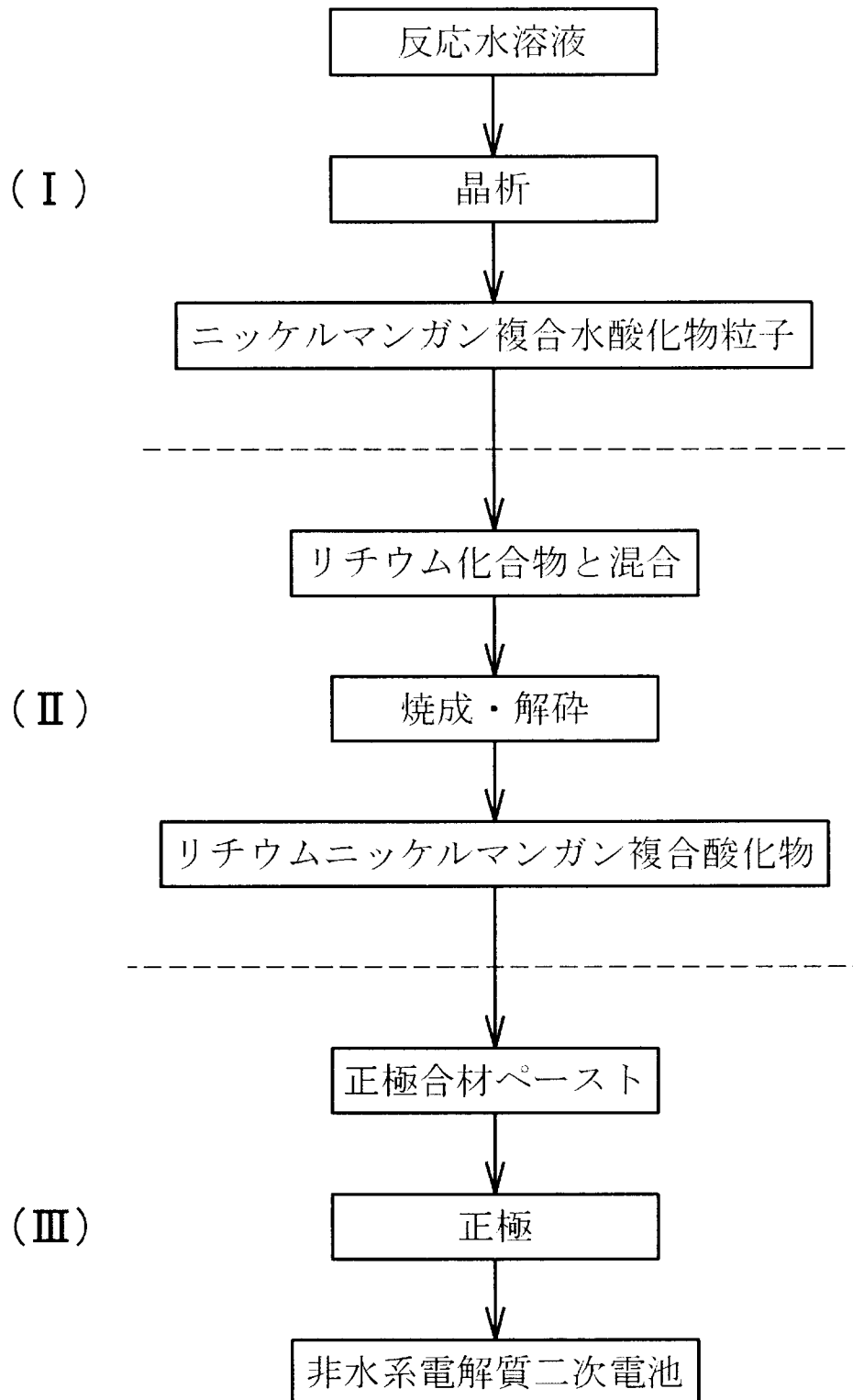
[図2]



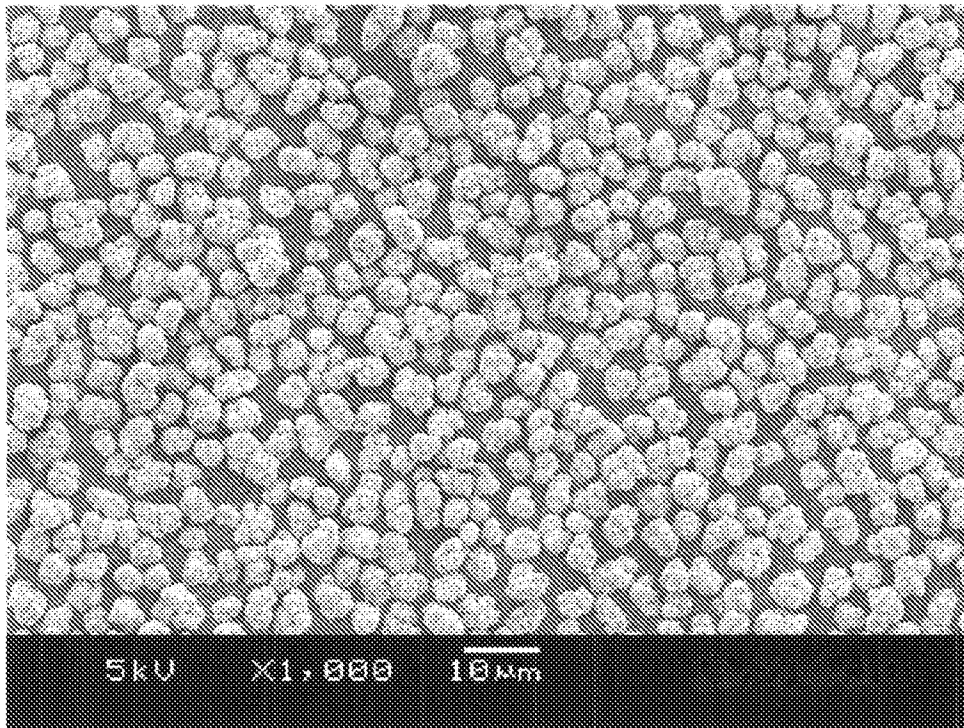
[図3]



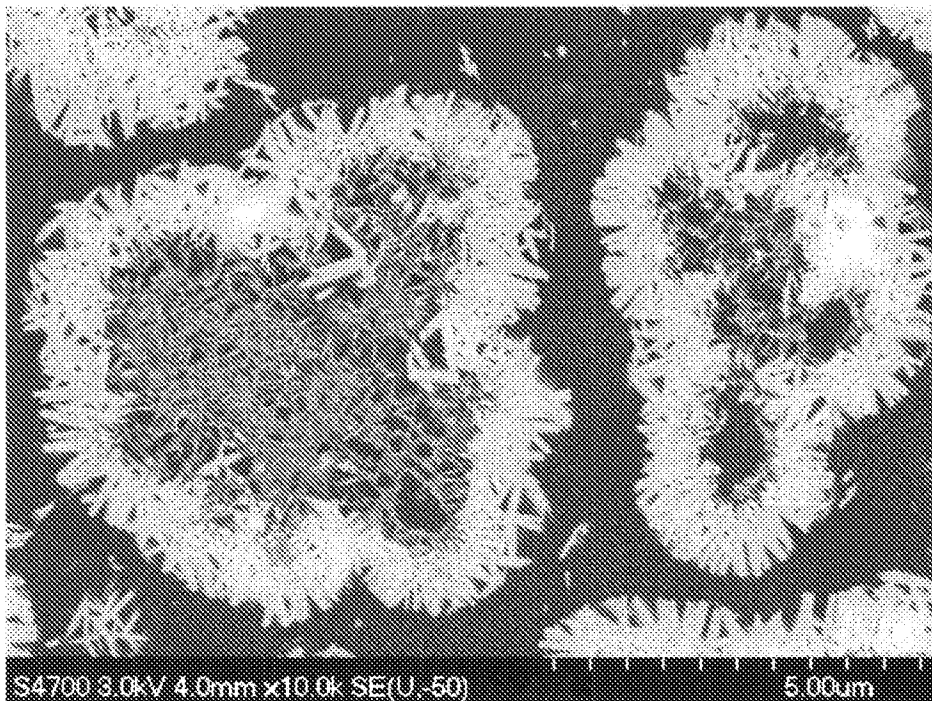
[図4]



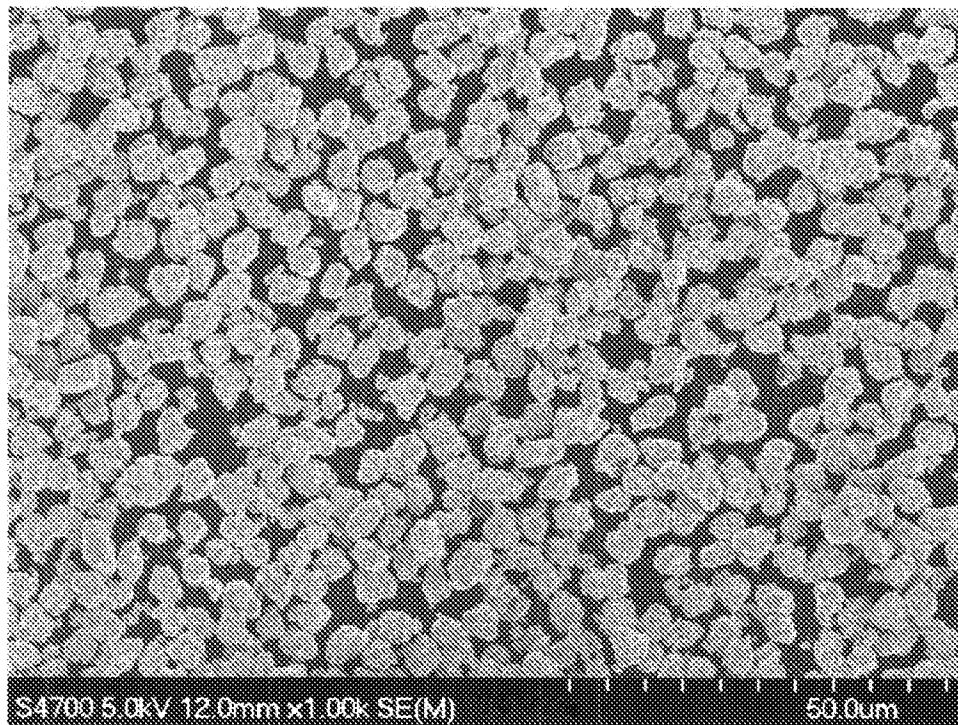
[图5]



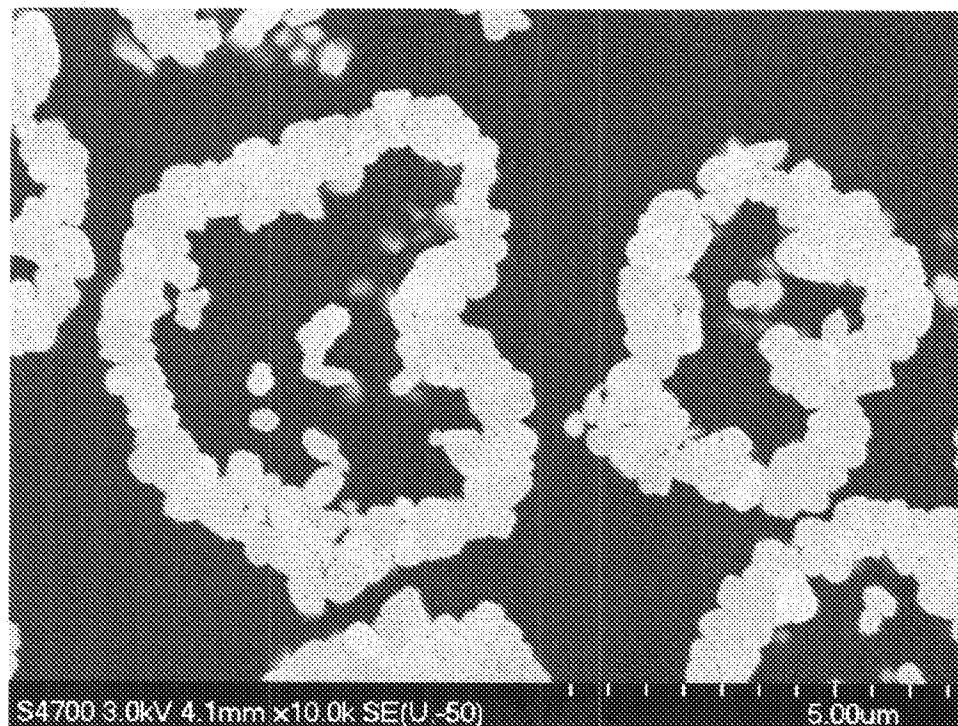
[图6]



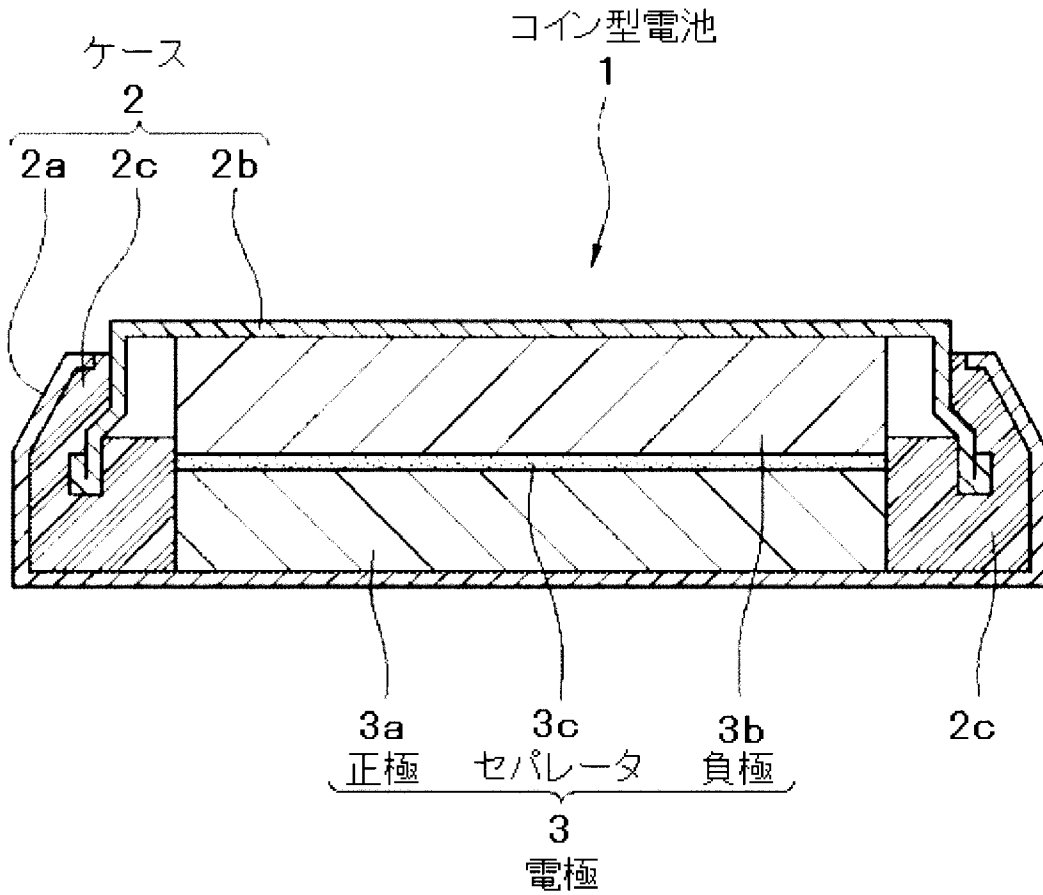
[图7]



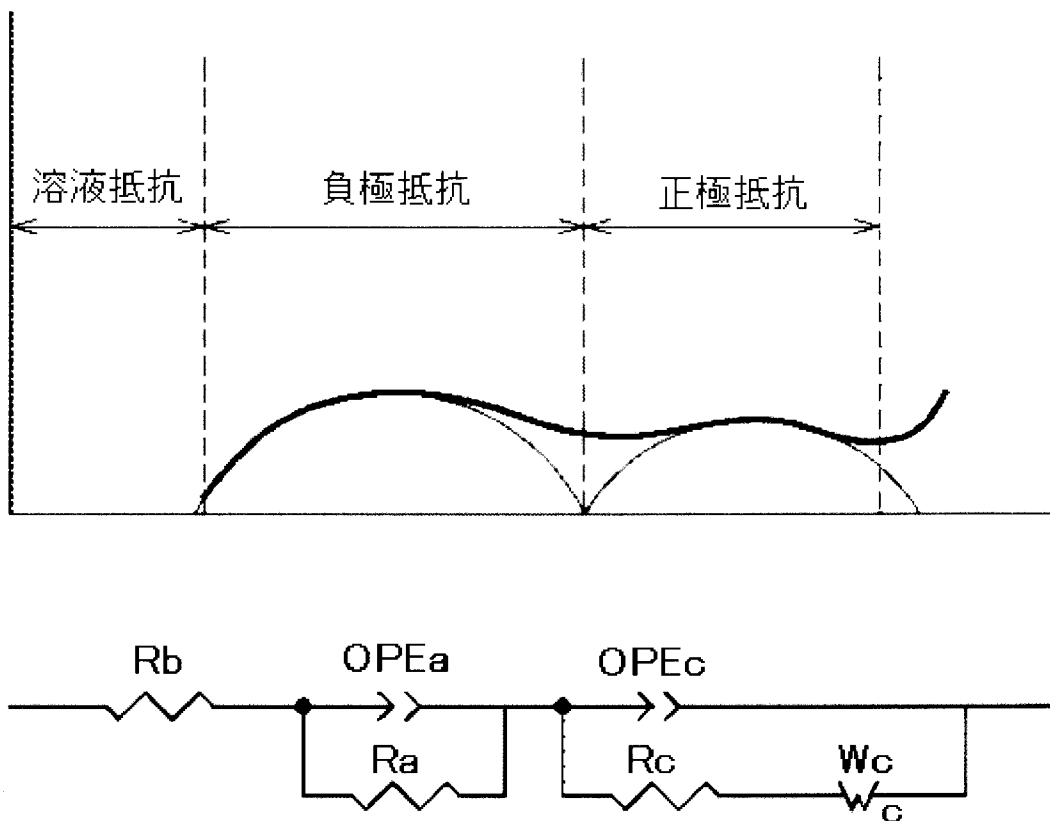
[图8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057694

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G53/00 (2006.01) i

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)

C01G53/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-120679 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 29 May 2008 (29.05.2008), claims; examples & US 2003/0082452 A1 & US 2005/0260496 A1 & US 2008/0121841 A1 & EP 1295851 A1 & WO 2002/040404 A1 & AU 1428902 A & KR 10-2005-0096191 A & CN 1418174 A & CN 1741308 A & CN 101887972 A	1-21
A	JP 2003-017049 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 17 January 2003 (17.01.2003), claims; examples (Family: none)	1-21

 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
20 June, 2011 (20.06.11)Date of mailing of the international search report
28 June, 2011 (28.06.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057694

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-210560 A (Tanaka Chemical Corp.), 29 July 2004 (29.07.2004), claims; examples (Family: none)	1-21
A	JP 8-315822 A (Japan Energy Corp.), 29 November 1996 (29.11.1996), claims; examples (Family: none)	1-21
A	JP 2008-235157 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 02 October 2008 (02.10.2008), claims; examples (Family: none)	1-21
A	WO 2008/013208 A1 (AGC Seimi Chemical Co., Ltd.), 31 January 2008 (31.01.2008), examples (Family: none)	1-21
A	JP 2004-193115 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 08 July 2004 (08.07.2004), claims; paragraphs [0094], [0095]; examples (Family: none)	1-21

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01G53/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01G53/00

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	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011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)

JSTPlus(JDreamII)

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 2008-120679 A (日立マクセル株式会社) 2008.05.29, 【特許請求の範囲】、【実施例】 & US 2003/0082452 A1 & US 2005/0260496 A1 & US 2008/0121841 A1 & EP 1295851 A1 & WO 2002/040404 A1 & AU 1428902 A & KR 10-2005-0096191 A & CN 1418174 A & CN 1741308 A & CN 101887972 A	1-21
A	JP 2003-017049 A (株式会社豊田中央研究所) 2003.01.17, 【特許請求の範囲】、【実施例】 (ファミリーなし)	1-21

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。

* 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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.06.2011

国際調査報告の発送日

28.06.2011

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 哲

4G

3947

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 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 2004-210560 A (株式会社田中化学研究所) 2004.07.29, 【特許請求の範囲】, 【実施例】 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 8-315822 A (株式会社ジャパンエナジー) 1996.11.29, 【特許請求の範囲】, 【実施例】 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2008-235157 A (松下電器産業株式会社) 2008.10.02, 【特許請求の範囲】, 【実施例】 (ファミリーなし)	1-21
A	WO 2008/013208 A1 (AGCセイミケミカル株式会社) 2008.01.31, 実施例 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2004-193115 A (日亜化学工業株式会社) 2004.07.08, 【特許請求の範囲】, 【0094】, 【0095】, 【実施例】 (ファミリーなし)	1-21