

(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
2015 年 12 月 30 日(30.12.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/198710 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 53/00 (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/062531
- (22) 国際出願日: 2015 年 4 月 24 日(24.04.2015)
- (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 2014-133399 2014 年 6 月 27 日(27.06.2014) JP
- (71) 出願人: 住友金属鉱山株式会社 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058716 東京都港区新橋 5 丁目 1 1 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山内 充 (YAMAUCHI, Mitsuru); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 - 3 住友金属鉱山株式会社 電池研究所内 Ehime (JP). 漁師 一臣 (RYOSHI, Kazuomi); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 - 3 住友金属鉱山株式会社 電池研究所内 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 小池 晃, 外 (KOIKE, Akira et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 5 丁目 1 3 番 7 号 虎ノ門 A & K - I P ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: MANGANESE-COBALT COMPOUND HYDROXIDE, METHOD FOR PRODUCING SAME, CATHODE ACTIVE MATERIAL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: マンガンコバルト複合水酸化物及びその製造方法、正極活物質及びその製造方法、並びに非水系電解質二次電池

(57) Abstract: Provided is a cathode active material that is for a non-aqueous electrolyte secondary battery able to achieve high electrode density and that obtains high output characteristics and battery capacity when used in a battery cathode, and provided is a non-aqueous electrolyte secondary battery that obtains a high output at a high capacity using the cathode active material. A lithium-manganese-cobalt complex oxide is prepared comprising plate-shaped secondary particles aggregated by means of the plate surfaces of a plurality of plate-shaped primary particles overlapping, the shape resulting from projecting in a direction perpendicular to the plate surface of the plate-shaped primary particles is a sphere, an ellipse, an oval, or the planar projection of a blocky object, the aspect ratio of the secondary particles is 3-20, and the volume average particle size (Mv) according to a laser diffraction scattering method measurement is 4-20 μm .

(57) 要約: 電池の正極に用いた際に高い出力特性と電池容量が得られ、高い電極密度の達成が可能な非水系電解質二次電池用の正極活物質を提供すると共に、この正極活物質を用いた高容量で高出力が得られる非水系電解質二次電池を提供する。複数の板状一次粒子の板面が重なることによって凝集した板状の二次粒子からなり、板状一次粒子の板面と垂直な方向から投影した形状が球形、楕円形、長円形又は塊状物の平面投影形の何れかであり、二次粒子のアスペクト比が 3~20 であり、レーザー回折散乱法測定による体積平均粒径 (Mv) が 4 μm ~20 μm であるリチウムマンガンコバルト複合酸化物を作製する。

WO 2015/198710 A1

明 細 書

発明の名称：

マンガンコバルト複合水酸化物及びその製造方法、正極活物質及びその製造方法、並びに非水系電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、マンガンコバルト複合水酸化物及びその製造方法、正極活物質及びその製造方法、並びに非水系電解質二次電池に関する。より詳しくは、リチウムイオン二次電池等の非水系電解質二次電池において、正極活物質として用いられるリチウムマンガンコバルト複合酸化物の前駆体用マンガンコバルト複合水酸化物及びその製造方法、正極活物質及び前駆体用マンガンコバルト複合水酸化物を用いたその製造方法、並びに正極活物質を用いた非水系電解質二次電池に関する。なお、本出願は、日本国において2014年6月27日に出願された日本特許出願番号特願2014-133399を基礎として優先権を主張するものであり、この出願は参照されることにより、本出願に援用される。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話やノート型パソコン等の携帯機器の普及に伴い、高いエネルギー密度を有する小型で軽量の二次電池の開発が強く望まれている。このような二次電池として、例えば、リチウム、リチウム合金、金属酸化物、カーボン等を負極として用いたリチウムイオン二次電池があり、盛んに研究開発が行われている。

[0003] リチウム金属複合酸化物、特にリチウムコバルト複合酸化物を正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池は、4V級の高い電圧が得られるため、高エネルギー密度を有する電池として期待され、実用化が進んでいる。リチウムコバルト複合酸化物を用いた電池では、優れた初期容量特性やサイクル特性を得るための開発が、これまで数多く行われてきており、既に様々な成果が得られている。

- [0004] これまで主に提案されている正極活物質としては、合成が比較的容易なりチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2)、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) や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) 等を挙げることができ、主に合成が容易な球状又は略球状の粒子が用いられている。
- [0005] これらの正極活物質を用いた電池の主な特性として、容量や出力密度が挙げられ、特に近年において需要が飛躍的に増加しつつあるハイブリッド車載用電池には、高い出力密度が求められる。
- [0006] 電池の出力密度を向上させる方法として、二次電池で用いられる電極膜の厚みを薄くすることが挙げられ、例えばハイブリッド車載用電池では、厚みが $50\text{ }\mu\text{m}$ 程度のものが用いられる。ハイブリッド車載用電池において、電極膜の厚みを薄くすることができる理由としては、リチウムイオンの移動距離が少なくなるためである。このように、薄い電極膜に用いられる正極活物質は、電極膜を突き破る恐れがあることから、粒径の揃った小粒径粒子に限られ、ハイブリッド車載用電池用の電極膜の場合には、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 程度の粒子が用いられる。
- [0007] しかしながら、このような小粒径粒子を電極膜に用いた場合には、電極密度が低くなるため、出力密度と共に重要な特性である体積エネルギー密度が低下するという欠点がある。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2012-84502号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] このようなトレードオフの関係を打破する方法としては、一般的に球状又は略球状である正極活物質粒子の形状を変化させる、具体的には、板状の形

状とすることが挙げられる。正極活物質粒子の形状を板状とすることで、同体積の球状粒子よりも表面積が増加し、また、電極作製時に板状粒子を配向させれば、高い電極密度を実現することができる。更に、このようにアスペクト比の高い粒子を配向させることで、電極の厚みを更に薄くすることが可能となり、更なる出力向上が可能となる。

[0010] このような板状の正極活物質粒子としては、例えば、特許文献1には、厚さ(μm)を t 、厚さ t を規定する厚さ方向と直交する方向における寸法である粒径を d 、アスペクト比を d/t とすると、 $t \leq 30$ 、 $d/t \geq 2$ であり、(003)面が板状粒子の板面と交差するように配向した一次結晶粒子(リチウム出入面配向粒子)が、(003)面が板状粒子の板面と平行となるように配向した一次結晶粒子(多数の(003)面配向粒子)の集合体内に、分散状態で配置された正極活物質用の板状粒子が開示されている。

[0011] しかしながら、特許文献1の記載通りに、二次粒子の外側にリチウム出入面を配向させても、正極活物質と電解質との接触が十分に行われない場合には、出力特性に悪影響を与える。また、特許文献1には、レート特性については記載されているものの、電池特性の重要な特性である電池容量そのものについては記載されていない。

[0012] 以上のように、高い電極密度を有した薄い電極膜を形成することができ、高容量で、且つ出力特性に優れる正極活物質を工業的に得ることは、従来技術においては困難である。

[0013] 本発明は、このような問題に鑑みて、薄い電極膜を形成することができ、電池の正極に用いた際に高い出力特性と電池容量が得られ、高い電極密度の達成が可能な非水系電解質二次電池用の正極活物質を提供すると共に、この正極活物質を用いた高容量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。

[0014] また、本発明は、このような非水系電解質二次電池用の正極活物質の提供を可能とする、正極活物質の前駆体であるマンガンコバルト複合水酸化物を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0015] そこで、本発明者らは、高い電極密度の達成が可能な形状を有する非水系電解質二次電池用の正極活物質及びその前駆体であるマンガンコバルト複合水酸化物に関して鋭意検討を行った。その結果、マンガンコバルト複合水酸化物の晶析時の組成と晶析条件を制御することにより、複数の板状一次粒子の板面が重なって凝集した板状の二次粒子が得られるとの知見を得た。
- [0016] 更に、本発明者らは、このようなマンガンコバルト複合水酸化物をリチウム化合物と混合して焼成することにより、マンガンコバルト複合水酸化物の形状を引き継いだ正極活物質が得られ、高い出力特性及び電池容量と高電極密度とを両立させることが可能であるとの知見を得て、本発明を完成した。
- [0017] 即ち、上記目的を達成するための本発明に係るマンガンコバルト複合水酸化物は、 $Ni_xCo_yMn_zM_t(OH)_{2+A}$ （但し、式中の x は $0 \leq x \leq 0.5$ 、 y は $0 < y \leq 0.5$ 、 z は $0.35 < z < 0.8$ 、 t は $0 \leq t \leq 0.1$ 、 A は $0 \leq A \leq 0.5$ の範囲内にあり、 $x + y + z + t = 1$ を満たす。また、式中の M は、 V 、 Mg 、 Al 、 Ti 、 Mo 、 Nb 、 Zr 及び W から選ばれる少なくとも1種の添加元素を示す。）で表されるマンガンコバルト複合水酸化物であって、複数の板状一次粒子の板面が重なることによって凝集した板状の二次粒子からなり、板状一次粒子の板面と垂直な方向から投影した形状が球形、楕円形、長円形又は塊状物の平面投影形の何れかであり、二次粒子のアスペクト比が3～20であり、レーザー回折散乱法測定による体積平均粒径（ M_v ）が $4 \mu m \sim 20 \mu m$ であることを特徴とする。
- [0018] マンガンコバルト複合水酸化物は、レーザー回折散乱法による粒度分布における D_{90} 及び D_{10} と、体積平均粒径（ M_v ）とによって算出される粒径のばらつき指数を示す $[(D_{90} - D_{10}) / M_v]$ が、0.70以下であることが好ましい。
- [0019] また、マンガンコバルト複合水酸化物は、二次粒子の板面と垂直な方向から投影した板状一次粒子の最大径の平均値が、 $1 \mu m \sim 5 \mu m$ であることが好ましい。

[0020] 更に、マンガンコバルト複合水酸化物は、板状一次粒子内部に少なくともコバルトの濃縮層を有することが好ましく、また、濃縮層の厚みが $0.01\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0021] 本発明に係るマンガンコバルト複合水酸化物の製造方法は、 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Mt}(\text{OH})_{2+A}$ （但し、式中の x は $0 \leq x \leq 0.5$ 、 y は $0 < y \leq 0.5$ 、 z は $0.35 < z < 0.8$ 、 t は $0 \leq t \leq 0.1$ 、 A は $0 \leq A \leq 0.5$ の範囲内にあり、 $x + y + z + t = 1$ を満たす。また、式中の M は、 V 、 Mg 、 Al 、 Ti 、 Mo 、 Nb 、 Zr 及び W から選ばれる少なくとも1種の添加元素を示す。）で表されるマンガンコバルト複合水酸化物を製造する製造方法であって、コバルトを含有する金属化合物を含み、全金属元素に対するコバルトの含有量が90原子%以上である核生成用水溶液を、液温 25°C 基準で pH 値が12.5以上となるように調整して板状結晶核の生成を行う核生成工程と、核生成工程において形成された板状結晶核を含有する粒子成長用スラリーを、液温 25°C 基準で pH 値が10.5～12.5、且つ核生成工程における pH 値より低くなるように調整し、粒子成長用スラリーに少なくともマンガン含有する金属化合物を含む混合水溶液を供給して板状結晶核を成長させる粒子成長工程とを有することを特徴とする。

[0022] マンガンコバルト複合水酸化物の製造方法では、核生成工程において、核生成を酸素濃度が5容量%以下の非酸化性雰囲気中で行うことが好ましく、また、粒子成長工程において、粒子成長用スラリーのアンモニア濃度を $5\text{g/L} \sim 20\text{g/L}$ に調整することが好ましい。

[0023] また、マンガンコバルト複合水酸化物の製造方法では、粒子成長用スラリーとして、核生成工程で得られた板状結晶核を含有する板状結晶核含有スラリーの pH 値を調整したものをを用いることが好ましい。

[0024] 本発明に係る非水系電解質二次電池用の正極活物質は、 $\text{Li}_{1+u}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{MtO}_{2+\alpha}$ （但し、式中の u は $-0.05 \leq u < 0.60$ 、 x は $0 \leq x \leq 0.5$ 、 y は $0 < y \leq 0.5$ 、 z は $0.35 < z < 0.8$ 、 t は $0 \leq t \leq 0.1$ 、 α は $0 \leq \alpha < 0.6$ の範囲内にあり、 $x + y + z + t = 1$ を満たす。

また、式中のMは、V、Mg、Al、Ti、Mo、Nb、Zr及びWから選ばれる少なくとも1種の添加元素を示す。)で表され、六方晶系の層状構造を有するリチウムマンガニコバルト複合酸化物により構成された非水系電解質二次電池用の正極活物質であって、リチウムマンガニコバルト複合酸化物は、複数の板状一次粒子の板面が重なることによって凝集した板状の二次粒子からなり、板状一次粒子の板面と垂直な方向から投影した形状が球形、楕円形、長円形又は塊状物の平面投影形の何れかであり、二次粒子のアスペクト比が3〜20であり、レーザー回折散乱法測定による体積平均粒径(Mv)が4 μm〜20 μmであることを特徴とする。

[0025] 非水系電解質二次電池用の正極活物質では、レーザー回折散乱法による粒度分布におけるD90及びD10と、体積平均粒径(Mv)とによって算出される粒径のばらつき指数を示す $[(D90 - D10) / Mv]$ が0.75以下であることが好ましい。

[0026] また、非水系電解質二次電池用の正極活物質では、リチウムマンガニコバルト複合酸化物は、 $Li_{1+u}Ni_xCo_yMn_zMtO_{2+\alpha}$ (但し、式中のuは $0.40 \leq u < 0.60$ 、 $z - x > 0.4$ の時に $z - x \leq u$ 、 $z < 0.6$ の時に $u \leq z$ 、xは $0 \leq x \leq 0.5$ 、yは $0 < y \leq 0.5$ 、zは $0.5 \leq z < 0.8$ 、 α は $0.4 \leq \alpha < 0.6$ の範囲内にあり、 $z - x < 0.6$ 、 $x + y + z + t = 1$ を満たす。また、式中のMは、V、Mg、Al、Ti、Mo、Nb、Zr及びWから選ばれる少なくとも1種の添加元素を示す。)で表されるものであることが好ましい。

[0027] 更に、非水系電解質二次電池用の正極活物質では、Li以外の金属元素をMe及びMe'とした一般式によって表される六方晶系の $LiMeO_2$ と単斜晶系の $Li_2Me'O_3$ とからなることが好ましい。

[0028] また更に、非水系電解質二次電池用の正極活物質では、X線回折における六方晶系のリチウムマンガニコバルト複合酸化物に相当するピークのリートベルト解析から得られる3aサイトのリチウム以外の金属イオンのサイト占有率が3%以下であることが好ましく、また、X線回折分析による六方晶系

のリチウムマンガニコバルト複合酸化物に相当する（003）面の配向指数が0.9～1.1であることが好ましい。

[0029] 本発明に係る非水系電解質二次電池用の正極活物質の製造方法は、 $\text{Li}_{1+u}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_t\text{O}_{2+\alpha}$ （但し、式中の u は $-0.05 \leq u < 0.60$ 、 x は $0 \leq x \leq 0.5$ 、 y は $0 < y \leq 0.5$ 、 z は $0.35 < z < 0.8$ 、 t は $0 \leq t \leq 0.1$ 、 α は $0 \leq \alpha < 0.6$ の範囲内にあり、 $x + y + z + t = 1$ を満たす。また、式中の M は、 V 、 Mg 、 Al 、 Ti 、 Mo 、 Nb 、 Zr 及び W から選ばれる少なくとも1種の添加元素を示す。）で表され、六方晶系の層状構造を有するリチウムマンガニコバルト複合酸化物により構成された非水系電解質二次電池用の正極活物質の製造方法であって、マンガニコバルト複合水酸化物とリチウム化合物とを混合してリチウム混合物を形成する混合工程と、リチウム混合物を、酸化性雰囲気中において $650^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度で焼成する焼成工程とを有することを特徴とする。

[0030] 非水系電解質二次電池用の正極活物質の製造方法では、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（ ME ）に対するリチウムの原子数（ Li ）の比（ Li/ME ）が、 $0.95 \sim 1.6$ であることが好ましい。

[0031] また、混合工程の前に、非水系電解質二次電池用の正極活物質の製造方法では、マンガニコバルト複合水酸化物を非還元性雰囲気中において $300^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ の温度で熱処理する熱処理工程を更に有することが好ましい。

[0032] 更に、非水系電解質二次電池用の正極活物質の製造方法では、焼成工程における酸化性雰囲気は、 $18\text{容量}\% \sim 100\text{容量}\%$ の酸素を含有する雰囲気であることが好ましい。

[0033] 本発明に係る非水系電解質二次電池は、正極と、負極と、非水系電解質と、セパレータとを有し、正極は、上記非水系電解質二次電池用の正極活物質によって形成されたものであることを特徴とする。

発明の効果

[0034] 本発明によれば、非水系電解質二次電池用の正極活物質用の前駆体として

好適なマンガンコバルト複合水酸化物を得ることができる。

[0035] 本発明によれば、マンガンコバルト複合水酸化物を非水系電解質二次電池の正極活物質の前駆体として用いた場合に、高い出力特性と電池容量が得られ、高い電極密度の達成が可能となる正極活物質を得ることができる。

[0036] 本発明によれば、正極活物質を非水系電解質二次電池に適用した場合に、薄い電極膜を形成することができ、高い出力特性と電池容量とを両立した非水系電解質二次電池を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0037] [図1]図1は、本発明を適用したマンガンコバルト複合水酸化物の製造方法を示すフローチャートである。

[図2]図2は、本発明を適用したマンガンコバルト複合水酸化物の製造方法であって、図1に示す製造方法と核生成工程が異なる製造方法を示すフローチャートである。

[図3]図3は、本発明を適用したマンガンコバルト複合水酸化物の製造方法であって、図1に示す製造方法と粒子成長工程が異なる製造方法を示すフローチャートである。

[図4]図4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5]図5は、実施例1において得られたマンガンコバルト複合水酸化物の走査型電子顕微鏡写真（観察倍率1000倍）である。

発明を実施するための形態

[0038] 本発明を適用した具体的な実施の形態（以下、「本実施の形態」という。）について、図面を参照して以下に示す項目に沿って詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々の変更を加えることが可能である。

[0039] [1] マンガンコバルト複合水酸化物とその製造方法
[2] 非水系電解質二次電池用の正極活物質とその製造方法
[3] 非水系電解質二次電池

[0040] [1] マンガンコバルト複合水酸化物とその製造方法

< 1 - 1 > マンガンコバルト複合水酸化物

本実施の形態に係るマンガンコバルト複合水酸化物は、複数の板状一次粒子の板面が重なることによって凝集した板状の二次粒子からなり、板状一次粒子の板面と垂直な方向から投影した形状が球形、楕円形、長円形又は塊状物の平面投影形の何れかであり、二次粒子のアスペクト比が3～20であり、レーザー回折散乱法測定による体積平均粒径（M_v）が4 μm～20 μmである。

[0041] 本発明者らは、正極活物質の正極内における充填密度と、電解液との接触面積を検討した結果、板状一次粒子の板面が重なることによって凝集した板状の二次粒子からなる正極活物質を用いることによって、充填密度の改善と、電解液との接触面積を大きくすることとの両立が可能との知見を得た。即ち、板面と垂直な方向から投影した形状が球形、楕円形、長円形、塊状物の平面投影形の何れかである板状一次粒子が、その板面が重なることによって凝集した板状の二次粒子を用いることで、二次粒子内への十分な量の電解液の侵入と、電解液との接触面積の増加と、更に板状粒子による充填密度の向上という効果が同時に得られるとの知見を得た。

[0042] （粒子形状・構造）

マンガンコバルト複合水酸化物は、複数の板状一次粒子の板面が重なることによって凝集した板状の二次粒子からなり、更にその板状一次粒子の板面と垂直な方向から投影した形状が球形、楕円形、長円形、塊状物の平面投影形の何れかとなっている。ここで、板面とは、粒子の投影面積が最大となる投影方向と垂直な面を意味する。また、板面の重なりは、板状一次粒子が互いに凝集が容易となる程度に板面同士が平行となる方向から傾いていてもよい。

[0043] 正極活物質粒子の形状は、その前駆体であるマンガンコバルト複合水酸化物粒子（以下、「前駆体粒子」とも称する。）の形状を引き継ぐものである。従って、前駆体粒子の形状を、板状一次粒子の板面が重なることによって凝集した板状の二次粒子に制御することで、得られる正極活物質粒子の形状

も同様の特徴を持つ形状とすることができる。なお、従来のように小粒径、又は板状の前駆体粒子を用いた場合には、従来の前駆体粒子の形状を引き継いだ正極活物質粒子となり、後述する正極活物質を得ることはできない。

[0044] また、二次粒子はアスペクト比が3～20、好ましくは4.5～20、より好ましくは5～15、さらに好ましくは5～12であり、マンガンコバルト複合水酸化物のレーザー回折散乱法測定による体積平均粒径(M_v)が4 μm～20 μmである。更に、マンガンコバルト複合水酸化物は、板状一次粒子の板面と垂直な方向から投影した最大径(二次粒子の板面と垂直な方向から投影した板状一次粒子の最大径)の平均値(R₁)が、1 μm～5 μmであることが好ましい。マンガンコバルト複合水酸化物の形状を特定するアスペクト比、M_v(以下、これらを「形状特定値」ともいう。)がそれぞれの範囲を超えると、得られる正極活物質の形状特定値もそれぞれの範囲から外れ得るので、後述するような高い出力特性と電池容量を得て、高い電極密度を得ることができるという効果が得られなくなってしまう。従って、マンガンコバルト複合水酸化物において、形状特定値(アスペクト比、M_v)をそれぞれの範囲内とする必要がある。また、より高い出力特性と電池容量を得るためにR₁を上記範囲内とすることが好ましい。

[0045] ここで、アスペクト比は、二次粒子の板面と垂直な方向の最大厚みの平均値(t)に対する、板面と垂直な方向から投影した二次粒子の最大径の平均値(R₂)の比(R₂/t)を意味する。最大厚みの平均値(t)は、走査型電子顕微鏡による外観観察において、板面と平行方向から観察可能な任意の20個以上の二次粒子について測定し平均することにより求める。また、最大径の平均値(R₂)は、走査型電子顕微鏡による外観観察において、板面と垂直方向から観察可能な任意の20個以上の二次粒子の観察から測定し平均することにより求める。それぞれ求めた最大厚み(t)及び最大径の平均値(R₂)からR₂/tを求め、二次粒子のアスペクト比とする。また、板状一次粒子の最大径の平均値(R₁)は、板面と垂直方向から全形の観察可能な任意の50個以上の一次粒子をR₂と同様に測定し平均することによ

り求める。

[0046] マンガンコバルト複合水酸化物は、複数の板状一次粒子が、板面が重なることによって凝集した板状の二次粒子からなっているため、二次粒子内に十分な空隙が生じる。特に板状一次粒子の板面と垂直な方向から投影した形状が球形、楕円形、長円形、塊状物の平面投影形の何れかとなっていることから、板面と平行な面内にも十分な空隙を有する構造となっている。これにより、正極活物質を作製する際に、マンガンコバルト複合水酸化物とリチウム化合物とを混合して焼成すると、溶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、結晶性が良好な正極活物質を得ることができる。一方、一次粒子による多結晶体として形成された板状の二次粒子では、一次粒子間に十分な空隙を有する構造とならないため、溶融したリチウム化合物が二次粒子内へ十分に行きわたらない。マンガンコバルト複合水酸化物における二次粒子内の空隙は、正極活物質とした後も残るため、正極活物質において二次粒子内に電解質を十分に行きわたらせることが可能となる。

[0047] 更に、後述するマンガンコバルト複合水酸化物の製造方法による場合、マンガンコバルト複合水酸化物は、一次粒子内部にコバルトの濃縮層を有する。二次粒子は、コバルトを含有する金属化合物から生成される板状結晶核を成長させて形成される。従って、形成されたマンガンコバルト複合水酸化物の一次粒子の内部には、板状結晶核に基づくコバルトの高濃度層が存在するようになる。その高濃度層が形成される程度に板状結晶核を発達させれば、一次粒子を所望の形状に発達させ、更に一次粒子の板面が重なることによって凝集した板状の二次粒子が形成される。一方、高濃度層がない場合には、板状結晶核が未発達であったといえ、得られる二次粒子が所望の形状とならない場合がある。しかしながら、粒子成長中に破壊されない程度の強度を有し、板状結晶核と同等の形状を有する板状粒子であれば、板状結晶核として用いて一次粒子を発達させ、二次粒子を形成させることができるため、所望の組成、形状の板状粒子を別途準備してマンガンコバルト複合水酸化物を得

た場合には、高濃度層がないものが得られる。

[0048] 一次粒子を発達させ、二次粒子の形状を十分なものとするためには、高濃度層の厚みが $0.01\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ であることが好ましい。厚みが $0.01\mu\text{m}$ 未満では、板状結晶核が核生成中や粒子成長中に破壊されて、一次粒子の発達が不十分になることがある。一方、厚みが $1\mu\text{m}$ を超えると、得られる正極活物質の組成が粒子内で不均一になったり、一次粒子が板状に発達しなかったりすることがある。

[0049] 板状結晶核からの結晶の成長は、板状核の両面に発達させることで、一次粒子をアスペクト比が高い板状に発達させることができるため、一次粒子の厚み方向の中央部に有することが好ましい。

[0050] (組成)

本実施の形態に係るマンガンコバルト複合水酸化物は、一般式(1)： $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_t(\text{OH})_{2+A}$ （但し、式中の x は $0 \leq x \leq 0.5$ 、 y は $0 < y \leq 0.5$ 、 z は $0.35 < z < 0.8$ 、 t は $0 \leq t \leq 0.1$ 、 A は $0 \leq A \leq 0.5$ の範囲内にあり、 $x + y + z + t = 1$ を満たす。また、式中の M は、 V 、 Mg 、 Al 、 Ti 、 Mo 、 Nb 、 Zr 及び W から選ばれる少なくとも1種の添加元素を示す。）で表される組成を有する。

[0051] マンガンコバルト複合水酸化物は、上述のように少なくともコバルトを含有する。コバルト含有量を示す一般式(1)における y は、 $0 < y \leq 0.50$ であり、板状結晶核を十分に発達させるためには、 $0.05 \leq y \leq 0.50$ とすることが好ましく、 $0.1 \leq y \leq 0.50$ とすることがより好ましい。

[0052] 上述したマンガンコバルト複合水酸化物を原料として正極活物質を得た場合、この複合水酸化物の組成比($\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn} : \text{M}$)は、得られる正極活物質においても維持される。従って、マンガンコバルト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じになるようにする。一般式(1)に示した組成とすることで、得られる非水系電解質二次電池用の正極活物質を電池に用いた場合に、電池として優れた性能を発揮

させることができる。

[0053] (粒度分布)

マンガンコバルト複合水酸化物は、レーザー回折散乱法による粒度分布におけるD90及びD10と体積平均粒径(Mv)とによって算出される粒径のばらつき指数を示す $[(D90 - D10) / Mv]$ が0.70以下であることが好ましい。

[0054] 正極活物質の粒度分布は、前駆体であるマンガンコバルト複合水酸化物の影響を強く受けるため、マンガンコバルト複合水酸化物に微粒子や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。即ち、マンガンコバルト複合水酸化物のばらつき指数が0.70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又は粗大粒子が存在するようになることがある。

[0055] 従って、マンガンコバルト複合水酸化物のばらつき指数を0.70以下とすることで、得られる正極活物質のばらつき指数を小さくすることができ、サイクル特性や出力特性を向上させることができる。ばらつき指数が小さければ、正極活物質の特性を向上させることができるが、完全に粒径のばらつきを抑制することは困難であるため、現実的なばらつき指数の下限は、0.30程度である。

[0056] 粒径のばらつき指数を示す $[(D90 - D10) / Mv]$ において、D10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、D90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。体積平均粒径Mvや、D90及びD10は、レーザー光回折散乱式粒度分析計を用いて測定することができる。

[0057] 以上のようなマンガンコバルト複合水酸化物は、複数の板状一次粒子の板面が重なることによって凝集した板状の二次粒子からなり、板状一次粒子の板面と垂直な方向から投影した形状が球形、楕円形、長円形又は塊状物の平面投影形の何れかであり、二次粒子のアスペクト比が3~20であり、レー

ザー回折散乱法測定による体積平均粒径（ M_v ）が $4\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ であるという特徴的なものである。

[0058] このようなマンガニコバルト複合水酸化物は、非水系電解質二次電池の正極活物質の前駆体として、好適である。即ち、マンガニコバルト複合水酸化物を正極活物質の前駆体として用いると、上述した通りの特徴を有しているので、電解液との接触面積が増加し、充填密度の高い正極活物質を得ることができる。その結果、このマンガニコバルト複合水酸化物は、薄い電極膜を形成でき、高い出力特性と電池容量が得られ、高い電極密度を有する非水系電解質二次電池の正極活物質を得ることができる。

[0059] <1-2>マンガニコバルト複合水酸化物の製造方法

本発明のマンガニコバルト複合水酸化物の製造方法は、晶析反応によって、一般式（1）： $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_t(\text{OH})_{2+A}$ （但し、式中の x は $0 \leq x \leq 0.5$ 、 y は $0 < y \leq 0.5$ 、 z は $0.35 < z < 0.8$ 、 t は $0 \leq t \leq 0.1$ 、 A は $0 \leq A \leq 0.5$ の範囲内にあり、 $x + y + z + t = 1$ を満たす。また、式中の M は、 V 、 Mg 、 Al 、 Ti 、 Mo 、 Nb 、 Zr 及び W から選ばれる少なくとも1種の添加元素を示す。）で表されるマンガニコバルト複合水酸化物を製造するものである。

[0060] <1-2-1>核生成工程・粒子成長工程

マンガニコバルト複合水酸化物の製造方法は、図1に示すように、コバルトを含有する金属化合物を含み、全金属元素に対するコバルトの含有量が90原子%以上である核生成用水溶液から板状結晶核の生成を行う核生成工程と、核生成工程において形成された板状結晶核を成長させる粒子成長工程とを有する。

[0061] ここで、従来の晶析法は、核生成反応と粒子成長反応とを同じ槽内において同時に進行させている。このため、従来の晶析法では、得られる複合水酸化物粒子が等方性の成長となり、粒子形状を制御することが困難であった。

[0062] これに対して、マンガニコバルト複合水酸化物の製造方法は、主として核生成反応によって板状結晶核を生成させる核生成工程と、主として板状結晶

核の両面に粒子を成長させる粒子成長工程とを明確に分離して行う。これにより、マンガンコバルト複合水酸化物の製造方法では、得られるマンガンコバルト複合水酸化物の粒子形状を制御することができる。分離する方法としては、後述するように、核生成工程のpH値と粒子成長工程のpH値を変える方法、核生成工程の反応槽と粒子成長工程の反応槽を変える方法等を挙げることができる。

[0063] (核生成工程)

核生成工程では、コバルトを含有する金属化合物を所定の割合で水に溶解させて得た核生成用水溶液を、液温25℃基準のpH値が12.5以上となるように制御して板状結晶核の生成を行う。

[0064] 結晶核は、上述のコバルトの濃縮層、即ちコバルトが高濃度に含有される層に相当する部分となるが、コバルト以外の金属元素を含有させることもできる。板状の微細な結晶核に発達させるため、結晶核中に含まれるコバルトの含有量を全金属元素に対して90原子%以上とするが、95原子%以上にするのがより好ましい。微細な板状結晶核を十分に発達させるためには、コバルトの水酸化物のみからなる結晶核とすることが好ましい。

[0065] 核生成工程では、先ず、結晶核の組成となるようにコバルトを含有する金属化合物とその他金属化合物を水に溶解して核生成用水溶液を作製する。

[0066] 次に、作製した核生成用水溶液に無機アルカリ水溶液を加えることで、核生成用水溶液のpH値を液温25℃基準で12.5以上、且つ核生成工程におけるpHより低くなるように制御する。核生成用水溶液のpH値は、一般的なpH計によって測定可能である。

[0067] 核生成工程では、核生成用水溶液の組成を所望の組成とし、pH値を液温25℃で12.5以上とすることによって、板状に核が発達して微細な板状結晶核の生成が優先的に生じる。これにより、核生成工程では、核生成用水溶液中にコバルトを含む複合水酸化物の微細な板状結晶核が生成され、板状結晶核スラリーが得られる。

[0068] 核生成工程は、図1に示す方法に限定されず、例えば図2に示す方法で行

ってもよい。図1に示す核生成工程では、核生成用水溶液に無機アルカリ水溶液を直接添加して板状結晶核を生成させている。

[0069] 一方、図2に示す核生成工程は、予め、無機アルカリ水溶液に水を加えることによりpH値を12.5以上に調整したものを反応水溶液とし、反応水溶液を反応槽内で攪拌しながら核生成用水溶液を供給し、無機アルカリ水溶液を添加してpH値を維持しながら板状結晶核を生成させて、板状結晶核スラリーを得る。反応水溶液のpH値を維持しながら核生成用水溶液を供給する方法は、pH値の制御を厳密に行うことができ、板状結晶核の生成が容易であり、好ましい。

[0070] 図1及び図2に示す核生成工程において、核生成用水溶液及び無機アルカリ水溶液により、板状結晶核スラリー中に、所定の量の結晶核が生成されると、核生成工程は終了する。所定量の結晶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。

[0071] 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、上述の形状特定値がそれぞれの範囲内であるマンガコバルト複合水酸化物粒子を得るためには、全体量、つまり、マンガコバルト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%以上2%以下とすることが好ましく、0.1%以上1.5%以下とすることがより好ましい。

[0072] (粒子成長工程)

次に、粒子成長工程に進む。粒子成長工程は、核生成工程の終了後、反応槽内の板状結晶核スラリーのpH値を、液温25℃基準で10.5～12.5、好ましくは11.0～12.0、且つ核生成工程におけるpHより低くなるように調整して、粒子成長工程における粒子成長用スラリーを得る。具体的に、pH値の制御は、無機アルカリ水溶液の供給量を調節することにより行う。なお、図1及び図2に示す粒子成長工程は同様の方法で行う。

[0073] 粒子成長工程では、少なくともマンガンを含有する金属化合物を含む混合水溶液を粒子成長用スラリーに供給する。混合水溶液には、マンガンを含有する金属化合物の他に、所定の組成比のマンガコバルト複合水酸化物が得

られるように、必要に応じて、ニッケルを含有する金属化合物、コバルトを含有する金属化合物、又は添加元素を含有する金属化合物を含有させる。粒子成長工程において、板状結晶核を核として成長する一次粒子の金属の組成比は、混合水溶液における各金属の組成比と同様となる。一方、核生成工程においても、板状結晶核における金属の組成比は、核生成用水溶液における各金属の組成比と同様となる。従って、核生成工程で用いた金属塩と粒子成長工程で用いる混合水溶液中の金属塩の合計でマンガコバルト複合水酸化物の各金属の組成比となるように調節する。

[0074] 粒子成長工程では、粒子成長用スラリーのpH値を液温25℃基準で10.5～12.5、好ましくは11.0～12.0の範囲とし、且つ核生成工程におけるpHより低くすることにより、結晶核の生成反応よりも結晶核の成長反応の方が優先して生じるようになる。これにより、粒子成長工程では、粒子成長用スラリーに新たな核は殆ど生成されず、板状結晶核が粒子成長するようになる。

[0075] 粒子成長工程では、生成させるマンガコバルト複合水酸化物を上述の一般式(1)で示す組成とするため、混合水溶液中のコバルトの含有量が核生成用水溶液よりも少なくなっており、微細な板状結晶核が生成しない。これにより、板状結晶核が粒子成長して、中央部にコバルトを含有する高濃度層を有する板状一次粒子が形成され、更に一次粒子が重なるように凝集してマンガコバルト複合水酸化物粒子が得られる。

[0076] 混合水溶液の供給による粒子成長に伴って、粒子成長用スラリーのpH値が変化するので、粒子成長用スラリーにも、混合水溶液と共に、無機アルカリ水溶液を供給して、粒子成長用スラリーのpH値が液温25℃基準で10.5～12.5の範囲を維持するように制御する。

[0077] その後、マンガコバルト複合水酸化物粒子が所定の粒径、アスペクト比まで成長した時点で、粒子成長工程を終了する。マンガコバルト複合水酸化物粒子の粒径、アスペクト比は、予備試験を行い、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いてそれぞれ用いられる金属塩の添加量と

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。

[0078] 以上のように、マンガンコバルト複合水酸化物の製造方法では、核生成工程で板状結晶核が優先して生成され、その後、粒子成長工程で板状一次粒子への成長と板状一次粒子の凝集による二次粒子生成のみが生じ、殆ど新しい結晶核は生成されない。これにより、核生成工程では、均質な板状結晶核を形成し、粒子成長工程では、板状結晶核を均質に粒子成長させることができる。また、核生成が生じずに板状一次粒子への成長が均質に進むため、板状一次粒子の凝集も均質に進む。従って、上述のマンガンコバルト複合水酸化物の製造方法では、粒度分布の範囲が狭く所望の形状に制御された、均質なマンガンコバルト複合水酸化物粒子を得ることができる。

[0079] なお、マンガンコバルト複合水酸化物の製造方法では、両工程において、金属イオンが板状結晶核又は複合水酸化物粒子となって晶出するので、それぞれのスラリー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、供給する金属塩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。

[0080] そこで、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の間で、粒子成長用スラリー中の液体成分の一部を反応槽外に排出する作業を行うことが好ましい。具体的には、例えば粒子成長用スラリーに対する無機アルカリ水溶液及び混合水溶液の供給、及び攪拌を一旦停止して、板状結晶核やマンガンコバルト複合水酸化物粒子を沈降させて、粒子成長用スラリーの上澄み液を排出する。これにより、粒子成長用スラリー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、マンガンコバルト複合水酸化物粒子を成長させることができるので、マンガンコバルト複合水酸化物粒子の粒度分布をより狭めることができ、マンガンコバルト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。

[0081] また、図1及び図2に示す粒子成長工程では、核生成工程で得られた板状

結晶核スラリーのpH値を調整して粒子成長用スラリーを得て、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を有する。更に、核生成工程から粒子成長工程への移行は、板状結晶核スラリーのpH値を調整するだけで移行でき、pH値の調整も一時的に無機アルカリ水溶液への供給の停止、或いは、金属化合物を構成する酸と同種の無機酸、例えば、硫酸塩の場合、板状結晶核スラリーへの硫酸の添加のみで容易に行うことができるという利点がある。

[0082] ここで、粒子成長工程は、図1及び図2に示す方法に限定されず、図3に示す方法であってもよい。図3に示す核生成工程は、図1に示す核生成工程と同様に、核生成用水溶液に直接、無機アルカリ水溶液を添加して得るか、図2に示す核生成工程と同様に、pH値を調整しながら反応水溶液を攪拌し、核生成用水溶液を供給して得ることができる。

[0083] 図3に示す粒子成長工程では、板状結晶核スラリーとは別に、無機アルカリ水溶液で粒子成長工程に適したpH値に調整したpH値調整水溶液を作製する。そして、このpH値調整水溶液に、別の反応槽で核生成工程を行って生成した板状結晶核スラリー、好ましくは上述したように板状結晶核スラリーから液体成分の一部を除去したものを添加して粒子成長用スラリーとする。この粒子成長用スラリーを用いて図1や図2に示す粒子成長工程と同様に粒子成長工程を行う。

[0084] 図3に示すマンガコバルト複合水酸化物の製造方法では、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、粒子成長用スラリーのpH値を最適な条件とすることができる。粒子成長工程で得られるマンガコバルト複合水酸化物を、より粒度分布の範囲が狭く、且つ、均質なものとすることができる。

[0085] <1-2-2> pH及び反応雰囲気制御、粒径、アンモニア濃度

次に、各工程におけるpH及び反応雰囲気制御、マンガコバルト複合水酸化物の粒径、アンモニア濃度について詳細に説明する。

[0086] (核生成工程のpH制御)

上述のように、図1～図3の核生成工程においては、核生成用水溶液のpH値が、液温25℃基準で12.5以上の範囲となるように制御する必要がある。液温25℃を基準としたpH値が12.5未満の場合、板状結晶核が生成されるものの結晶核自体が大きくなるため、その後の粒子成長工程で板状一次粒子が凝集した板状二次粒子が得られない。一方、pH値が高いほど微細な板状結晶核が得られるが、14.0を超える場合、反応液がゲル化して晶析が困難となったり、マンガンコバルト複合水酸化物の板状一次粒子が小さくなり過ぎたりする等の問題が生じることがある。即ち、核生成工程において、核生成用水溶液のpH値を12.5以上、好ましくは12.5～14.0、より好ましくは12.5～13.5の範囲内とすることによって、板状結晶核を十分に生成することができる。

[0087] (粒子成長工程のpH制御)

粒子成長工程では、粒子成長用スラリーのpH値が、液温25℃基準で10.5～12.5、好ましくは11.0～12.0の範囲、且つ核生成工程におけるpHより低くなるように制御する必要がある。液温25℃を基準としたpH値が10.5未満の場合、得られるマンガンコバルト複合水酸化物中に含まれる不純物、例えば、金属塩に含まれるアニオン構成元素等が多くなる。また、pH12.5を超える場合、粒子成長工程で新たな結晶核が生成し、粒度分布も悪化してしまう。即ち、粒子成長工程において、粒子成長用スラリーのpH値を10.5～12.5の範囲、且つ核生成工程におけるpHより低く制御することで、核生成工程で生成した板状結晶核の板状一次粒子への成長と板状一次粒子の凝集のみを優先的に起こさせ、新たな結晶核形成を抑制することができ、得られるマンガンコバルト複合水酸化物を均質且つ粒度分布の範囲が狭く、形状が制御されたものとすることができる。核生成と粒子成長をより明確に分離するためには、粒子成長用スラリーのpH値を核生成工程におけるpHより0.5以上低く制御することが好ましく、1.0以上低く制御することがより好ましい。

[0088] 核生成工程及び粒子成長工程の何れにおいても、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には、核生成と粒子成長が一定とならず、粒度分布の範囲が狭い均一なマンガンコバルト複合水酸化物粒子が得られない場合がある。

[0089] (核生成工程の反応雰囲気)

核生成工程においては、核生成を酸素濃度が5容量%以下の非酸化性雰囲気中で行うことが好ましい。これにより、コバルトの酸化が抑制され、板状単結晶の水酸化物の生成が促進されて微細な板状結晶核が生成される。酸素濃度が高くなると板状結晶核が厚くなる傾向があり、酸素濃度が5容量%を超えると、微細な結晶が凝集した球状又は塊状の核となり、板状結晶核が得られない場合がある。板状結晶核が厚くなると、得られる複合水酸化物のアスペクト比が低下する。非酸化性雰囲気は、結晶核生成中の水溶液、或いは板状結晶核スラリーと接する雰囲気の酸素濃度で定義されるものである。結晶核を板状に発達させるためには、酸素濃度を2容量%以下とすることが好ましく、酸素濃度を1容量%以下とすることがより好ましい。

[0090] (粒子成長工程の反応雰囲気)

粒子成長工程においても、酸化性雰囲気にすると板状結晶核が成長した一次粒子が緻密とならず、得られるマンガンコバルト複合水酸化物粒子の緻密性が低下することがある。従って、粒子成長時の雰囲気、即ち粒子成長用スラリーと接する雰囲気を酸素濃度が10容量%以下の雰囲気とすることが好ましく、核生成工程と同様に酸素濃度が2容量%以下の雰囲気とすることがより好ましい。

[0091] 各工程において、反応槽内空間を上述の反応雰囲気に保つための手段としては、窒素等の不活性ガスを反応槽内空間部へ流通させること、更には反応液中に不活性ガスをバブリングさせることが挙げられる。

[0092] (マンガンコバルト複合水酸化物の粒径)

生成されたマンガンコバルト複合水酸化物のアスペクト比は、結晶核の大きさと相関があるため、核生成工程におけるpH値、反応雰囲気、攪拌力等

を調整することにより制御できる。酸化を抑制して攪拌を弱めることにより、板状結晶核を発達させることで、一次粒子のアスペクト比を大きくすることができ、マンガンコバルト複合水酸化物のアスペクト比も大きくすることができる。また、板状結晶核を発達させることで、板状一次粒子を大きくすることができる。

[0093] また、体積平均粒径（ M_v ）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マンガンコバルト複合水酸化物粒子を得ることができる。即ち、核生成工程においてアスペクト比を制御すると共に、粒子成長工程で一次粒子の凝集を調整することによって、上記形状特定値をそれぞれの範囲内に制御することができる。

[0094] （アンモニア濃度）

粒子成長工程における粒子成長用スラリーには、錯化剤としてアンモニアを添加することが好ましい。その際の粒子成長用スラリー中のアンモニア濃度は、 $5\text{ g/L} \sim 20\text{ g/L}$ に制御することが好ましい。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 5 g/L 未満の場合、金属イオンの溶解度を一定に保持することができず、板状結晶核が発達した板状一次粒子が不均一となり、マンガンコバルト複合水酸化物の粒径の幅がばらつく原因となることがある。アンモニア濃度が 20 g/L を超える場合、金属イオンの溶解度が大きくなり過ぎ、粒子成長用スラリーに残存する金属イオン量が増えて、組成のずれ等が起きる場合がある。

[0095] 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、均一なマンガンコバルト複合水酸化物が形成されないため、一定値に保持することが好ましい。例えば、アンモニア濃度の変動は、設定濃度に対して増加又は減少の幅が 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。

[0096] アンモニアの添加は、アンモニウムイオン供給体によって行うが、アンモニウムイオン供給体は特に限定されないが、例えば、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等を

使用することができる。

[0097] <1-2-3>使用する金属化合物、反応条件等

次に、使用する金属化合物（金属塩）、反応温度等の条件を説明する。なお、これらの条件における核生成工程と粒子成長工程との相違点は、上述したpH値、及び核生成用水溶液、混合水溶液の組成を制御する範囲のみであり、金属化合物、反応温度等の条件は、両工程において実質的に同様である。

[0098] （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、塩酸塩等の金属塩があげられる。例えば、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。

[0099] （添加元素）

一般式（1）中の添加元素（V、Mg、Al、Ti、Mo、Nb、Zr及びWから選ばれる少なくとも1種の添加元素）は、水溶性の化合物を用いることが好ましく、例えば、硫酸バナジウム、バナジン酸アンモニウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、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等を用いることができる。

[0100] 添加元素の添加は、核生成用水溶液或いは混合水溶液に、添加元素を含有する添加物を添加すればよく、マンガンコバルト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。

[0101] 添加元素は、得られたマンガンコバルト複合水酸化物の表面を、添加元素を含む化合物で被覆することでも添加できる。なお、表面を添加元素で被覆する場合、晶析による複合水酸化物の形成時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、マンガンコバルト複合水酸化物の金属イオンの原子数比を最終的な組成比と一致させることができる。

また、マンガンコバルト複合水酸化物の表面を添加元素で被覆する工程は、複合水酸化物を加熱した後の粒子に対して行ってもよい。

[0102] (粒子成長工程における混合水溶液の濃度)

混合水溶液の濃度は、金属化合物の合計で $1.0 \text{ mol/L} \sim 2.6 \text{ mol/L}$ 、好ましくは $1.5 \text{ mol/L} \sim 2.2 \text{ mol/L}$ とすることが好ましい。混合水溶液の濃度が 1.0 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。

[0103] 一方、混合水溶液の濃度が 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等の危険がある。

[0104] また、混合水溶液は、必ずしも反応に必要な全ての金属化合物を含有する混合水溶液として反応槽に供給しなくてもよい。例えば、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 $1.0 \text{ mol/L} \sim 2.6 \text{ mol/L}$ 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。核生成工程における核生成用水溶液も混合水溶液と同様にすればよい。

[0105] (核生成工程及び粒子成長工程における反応液温度)

各工程における反応時の反応液の液温は、好ましくは 20°C 以上、特に好ましくは $20^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ に設定する。液温が 20°C 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の困難性が増す。また、粒子成長工程においては新たな核生成による微粒子が発生することがある。一方、 70°C を超えると、アンモニアを添加した場合には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。アンモニアを添加しない場合には、金属イオンの溶解度を十分なものとするため、 $40^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ とすることが好ましい。

[0106] (核生成工程及び粒子成長工程における無機アルカリ水溶液)

pH値を調整する無機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、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等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、供給してもよいが、晶析時のpH制御の容易さから、水溶液として添加することが好ましい。

[0107] また、無機アルカリ水溶液を添加する方法についても、特に限定されるものではなく、反応水溶液及び板状結晶核スラリーを十分に攪拌しながら、定量ポンプ等、流量制御が可能なポンプで、pH値が所定の範囲に保持されるように、添加すればよい。

[0108] (製造設備)

マンガンコバルト複合水酸化物の製造方法では、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。例えば、攪拌機が設置された通常に用いられるバッチ反応槽等である。反応が完了するまで生成物を回収しない方式の装置を採用すると、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。

[0109] また、反応雰囲気を制御する場合には、密閉式の装置等の雰囲気制御可能な装置を用いることが好ましい。このような装置を用いることで、上述したように板状一次粒子が凝集した板状の二次粒子からなるマンガンコバルト複合水酸化物を容易に得ることができる。

[0110] 以上のようなマンガンコバルト複合水酸化物を製造する製造方法は、コバルトを含有する金属化合物を含み、全金属元素に対するコバルトの含有量が90原子%以上である核生成用水溶液を、液温25℃基準でpH値が12.5以上となるように調整して板状結晶核の生成を行う核生成工程と、核生成工程において形成された板状結晶核を含有する粒子成長用スラリーを、液温25℃基準でpH値が10.5～12.5、且つ核生成工程におけるpH値より低くなるように調整し、粒子成長用スラリーに少なくともマンガンを含

有する金属化合物を含む混合水溶液を供給して板状結晶核を成長させる粒子成長工程とを有することによって、上述した通りの特徴的なマンガニコバルト複合水酸化物を得ることができる。

[0111] マングニコバルト複合水酸化物の製造方法は、核生成工程と粒子成長工程とを明確に分離して行うことで、上述した通りの特徴的なマンガニコバルト複合水酸化物を得ることができ、実施が容易で生産性が高く、工業的規模での生産に適したものであり、その工業的価値はきわめて高いものである。

[0112] [2] 非水系電解質二次電池用の正極活物質とその製造方法

(2-1) 非水系電解質二次電池用の正極活物質

本実施の形態に係る非水系電解質二次電池用の正極活物質は、一般式(2) : $Li_{1+u}Ni_xCo_yMn_zM_tO_{2+\alpha}$ (但し、式中の u は $-0.05 \leq u < 0.60$ 、 x は $0 \leq x \leq 0.5$ 、 y は $0 < y \leq 0.5$ 、 z は $0.35 < z < 0.8$ 、 t は $0 \leq t \leq 0.1$ 、 α は $0 \leq \alpha < 0.6$ の範囲内にあり、 $x + y + z + t = 1$ を満たす。また、式中の M は、 V 、 Mg 、 Al 、 Ti 、 Mo 、 Nb 、 Zr 及び W から選ばれる少なくとも1種の添加元素を示す。) で表され、六方晶系の層状構造を有するリチウムマンガニコバルト複合酸化物により構成される。この正極活物質は、リチウムマンガニコバルト複合酸化物が複数の板状一次粒子の板面が重なることによって凝集した板状の二次粒子からなり、板状一次粒子の板面と垂直な方向から投影した形状が球形、楕円形、長円形又は塊状物の平面投影形の何れかであり、二次粒子のアスペクト比が $3 \sim 20$ であり、レーザー回折散乱法測定による体積平均粒径 (M_v) が $4 \mu m \sim 20 \mu m$ である。

[0113] 上記のような組成とすることで、非水系電解質二次電池用の正極活物質として優れた性能を発揮することができる。また、この正極活物質は、複数のリチウムマンガニコバルト複合酸化物の板状一次粒子が、板面が重なることによって凝集した板状の二次粒子からなるため、電解液との接触面積の増加と、板状であるがための高い充填密度を得ることができる。これにより、この正極活物質を電池の正極に用いた場合には、高い出力特性と電池容量が得

られ、高い電極密度を得ることができる。

[0114] (組成)

正極活物質において、リチウムの過剰量を示す u は、 $-0.05 \leq u < 0.60$ である。リチウムの過剰量 u が -0.05 未満、即ちリチウムの含有量が 0.95 よりも小さい場合は、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う。

[0115] 一方、リチウムの過剰量 u が 0.60 を超える場合、即ちリチウムの含有量が 1.60 よりも大きい場合は、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共に、正極の反応抵抗も増加してしまう。

[0116] ニッケルの含有量を示す x は、 $0 \leq x \leq 0.50$ である。ニッケルは、初期放電容量の向上に寄与する元素である。 x の値が 0.50 を超えると、熱安定性の低下が大きくなってしまう。

[0117] コバルトの含有量を示す y は、 $0 < y \leq 0.5$ である。コバルトは、サイクル特性の向上に寄与する元素である。 y の値が 0.50 を超えると、初期放電容量の低下が大きくなってしまう。上述のように、正極活物質の製造に用いられる前駆体であるマンガンコバルト複合水酸化物は、少なくともコバルトを含有する水酸化物からなる板状結晶核から発達させたものであるため、 $0 < y$ となり、 $0.05 \leq y \leq 0.50$ とすることが好ましく、 $0.1 \leq y \leq 0.50$ とすることがより好ましい。

[0118] マンガンの含有量を示す z は、 $0.35 < z < 0.8$ である。マンガンは、熱安定性の向上に寄与すると共に後述の $Li_2M'O_3$ を形成して初期放電容量を向上させる元素である。 z の値が 0.8 以上になると、高温における保存時や電池の作動中にマンガンが電解液中に溶出するため特性が劣化してしまう。

[0119] 一般式(2)で表されるように、正極活物質は、リチウム遷移金属複合酸化物に添加元素 M を含有するように調整されていることがより好ましい。添加元素 M 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。特に、添加元素Mが粒子の表面又は内部に均一に分布することで、粒子全体でこれらの効果を得ることができ、少量の添加でこれらの効果が得られると共に容量の低下を抑制できる。

[0120] 全原子に対する添加元素Mの原子比 t が 0.1 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。従って、添加元素Mの原子比は、 $0 \leq t \leq 0.1$ の範囲となるように調整する。

[0121] (粒子形状・構造)

正極活物質は、前駆体として、上述した複数のマンガンコバルト複合水酸化物の板状一次粒子が、板面が重なることによって凝集した板状の二次粒子からなり、板状一次粒子の板面と垂直な方向から投影した形状が球形、楕円形、長円形、或いは馬鈴薯状の塊状物の平面投影形の何れかであるマンガンコバルト複合水酸化物を用いている。従って、正極活物質は、マンガンコバルト複合水酸化物と同様の粒子構造を有している。

[0122] このような構造を有する正極活物質では、マンガンコバルト複合水酸化物と同様に二次粒子内の一次粒子表面にも十分な空隙が生じる。従って、一次粒子による多結晶体として形成された板状の二次粒子からなる一般的な板状粒子と比べると比表面積が増加する。また、個々の一次粒子は、小粒径であるため、リチウムの挿抜が容易となり挿抜速度が高くなる。更に、二次粒子は、一次粒子が凝集した構成粒子から形成されているため、二次粒子内に電解質を十分に行きわたらせることが可能であり、一次粒子間に存在する隙間や粒界でリチウムの挿抜が行われるため、挿抜速度を更に高めることができる。これらの効果により、出力特性が小粒径粒子に近いものとなり、板状粒子より大きく向上する。

[0123] 一方、個々の二次粒子は、板面が重なることによって凝集して二次元的に成長しているため、電極作製時に配向させて充填すれば、小粒径粒子を充填した時のような粒子間の隙間を減少させることができ、高い充填密度を得ることが可能であり、高い体積エネルギー密度が得られる。また、電極の薄膜

化も可能となる。従って、上述のように複数のマンガンコバルト複合水酸化物の板状一次粒子が、板面が重なることによって凝集した板状の二次粒子からなる正極活物質を用いることで、高い出力特性及び電池容量と、高電極密度とを両立させることが可能である。

[0124] 正極活物質は、二次粒子はアスペクト比が3～20、好ましくは4.5～20、より好ましくは5～15、さらに好ましくは5～12であり、正極活物質のレーザー回折散乱法測定による体積平均粒径(Mv)が4 μm ～20 μm である。

[0125] アスペクト比が3未満になると、板状性が低下し、電極作製時に配向させて高い充填密度を得ることができない。また、粒子内部までリチウムが拡散するのに抵抗が大きくなり、出力特性が低下する。一方、アスペクト比が20を超えると、二次粒子の粒子強度が低下して電極作製用スラリーの混練時に容易に粒子が崩壊し、板状の形状による効果が十分に発揮されない。また、電極への充填密度も低下して体積エネルギー密度が低下する。

[0126] 体積平均粒径(Mv)が4 μm 未満では、板状の形状を有していても充填時に二次粒子間に隙間が増加するため、体積エネルギー密度が低下する。また、電極作製用スラリーの混練時に粘度が上昇してハンドリング性の悪化が生じる。体積平均粒径(Mv)が20 μm を超えると、電極膜作製時の筋引きやセパレータ貫通による短絡の原因となる。体積平均粒径(Mv)を4 μm ～20 μm の範囲とすることで、電極での体積エネルギー密度が高く、電極膜作製時の筋引きやセパレータ貫通による短絡が抑制された正極活物質を得ることができる。

[0127] 更に、正極活物質は、板状一次粒子の板面と垂直な方向から投影した形状の最大径(二次粒子の板面と垂直な方向から投影した板状一次粒子の最大径)の平均値が、1 μm ～5 μm であることが好ましい。これにより、板状一次粒子間に存在する隙間や粒界でリチウムの挿抜が行われるため、出力特性が小粒径粒子に近いものとなり、板状粒子より大きく向上する。板状一次粒子の最大径の平均値が1 μm 未満では、板状一次粒子間の空隙が大きくなり

過ぎて二次粒子の緻密性が低下するため、十分な充填密度を得ることができないことがある。一方、最大径の平均値が $5\ \mu\text{m}$ を超えると、小粒径粒子を充填した時のような効果が十分に得られないことがある。形状特定値（アスペクト比、 M_v ）及び板状一次粒子の最大径の平均値は、前駆体となるマンガコバルト複合水酸化物と同様に求めることができる。

[0128] （粒度分布）

正極活物質は、レーザー回折散乱法による粒度分布における D_{90} 及び D_{10} と体積平均粒径（ M_v ）とによって算出される粒径のばらつき指数を示す $[(D_{90}-D_{10})/M_v]$ が 0.75 以下であることが好ましい。

[0129] 正極活物質の粒度分布が広範囲になっている場合には、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共に、微粒子が選択的に劣化しやすいのでサイクル特性が悪化することがある。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、粗大粒子は電解液と正極活物質との反応面積が減少するため、反応抵抗の増加により電池出力が低下することがある。ばらつき指数が小さければ、正極活物質の特性を向上させることができるが、現実的なばらつき指数の下限は、 0.30 程度である。

[0130] 従って、正極活物質の粒度分布を粒径のばらつき指数を示す $[(D_{90}-D_{10})/M_v]$ で 0.75 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る。このような正極活物質を正極に用いた電池は、更に安全性に優れ、より良好なサイクル特性及び電池出力を有するものとなる。なお、平均粒径や、 D_{90} 及び D_{10} は、上述した複合水酸化物粒子の場合と同様であり、測定方法も同様にして行うことができる。

[0131] 正極活物質は、リチウムマンガコバルト複合酸化物は、 $\text{Li}_{1+u}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_t\text{O}_{2+\alpha}$ （但し、式中の u は $0.40 \leq u < 0.60$ 、 $z-x > 0.4$ の時に $z-x \leq u$ 、 $z < 0.6$ の時に $u \leq z$ 、 x は $0 \leq x \leq 0.5$ 、 y

は $0 < y \leq 0.5$ 、 z は $0.5 \leq z < 0.8$ 、 α は $0.4 \leq \alpha < 0.6$ の範囲内にあり、 $z - x < 0.6$ 、 $x + y + z + t = 1$ を満たす。また、式中の M は、 V 、 Mg 、 Al 、 Ti 、 Mo 、 Nb 、 Zr 及び W から選ばれる少なくとも 1 種の添加元素を示す。) で表されるものであることが好ましい。

[0132] このような組成とすることで、 Li 以外の金属元素を Me 及び Me' とした一般式によって表される六方晶系の $LiMeO_2$ と単斜晶系の $Li_2Me'O_3$ が生成し、更に高容量が得られる。これは組成比によって、高容量に寄与する単斜晶系の $Li_2Me'O_3$ 、特に Li_2MnO_3 が生成し、 Li が挿抜され充放電反応を起こす層状化合物である $LiMeO_2$ が周囲に存在することで、通常は Li の挿抜反応が起こりにくい $Li_2Me'O_3$ においても Li の挿抜反応が促進されて電池容量が増加すると考えられる。従って、理論容量的には $Li_2Me'O_3$ の割合が多いほど放電容量は大きくなると考えられるが、 $Li_2Me'O_3$ の割合が多くなり過ぎると、 $Li_2Me'O_3$ の周囲に存在する $LiMeO_2$ が少なくなり、 Li 挿抜に対する促進効果が低下して不活性な $Li_2Me'O_3$ が増えることで、電池容量の低下を示す。また、促進効果を高めるためには、 $Li_2Me'O_3$ と $LiMeO_2$ の接触界面が多いことが有利であり、 $Li_2Me'O_3$ と $LiMeO_2$ が微細に混在する組織であることが好ましい。

[0133] ここで、 Li 過剰量を示す u が多くなることにより、 $Li_2Me'O_3$ の存在が増加して電池の容量が増加する。このため、 u は 0.40 以上とすることが好ましい。一方、 u が 0.60 を超えると、活性が極端に落ちて電気を取り出せなくなり正極活物質の初期放電容量が低下すると共に、正極の反応抵抗が増加することがある。

[0134] また、 Ni に対する Mn の過剰量、即ち、「 $z - x$ 」が 0.4 より大きい場合、 u を $(z - x)$ 以上とする必要がある。 u が $(z - x)$ 未満になると、 Li_2MnO_3 の形成量が少なくなり、電池容量が低下することがある。また、 Mn 量を示す z が 0.6 未満の場合、 Li 過剰量が Mn 量を超えると、 Mn と Li_2MnO_3 を形成しない過剰の Li が増加するため、電池容量が低

下することがある。

[0135] Ni 及び Co は、少なくとも 1 種が含まれることが好ましく、Ni 量を示す x は $0 \leq x \leq 0.5$ であり、Co 量を示す y は $0 < y \leq 0.5$ である。 x 及び y の何れかが 0.5 を超えると Li_2MnO_3 の形成量が少なくなり、電池容量が低下する。一方、 x 及び y の両方が 0 になると、 LiMeO_2 が形成されずに電池容量が低下する。

[0136] Mn 量を示す z は、 $0.5 \leq z < 0.8$ であることが好ましく、 z が 0.5 未満になると、 Li_2MnO_3 が十分に生成されなくなると共に未反応の Li が存在するようになるため電池特性が低下することがある。一方、 z が 0.8 以上となると、 Li_2MnO_3 と LiMnO_2 を形成するために必要な Li が不足してしまうため、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ といったスピネル相が発生してしまい、電池特性が低下する。スピネル相の発生を抑制するためには、この「 $x - z$ 」を 0.6 以下とすることが好ましい。

[0137] 更に一般式における α は、O（酸素）の過剰量を示す数値であり、 $\text{Li}_2\text{Me}'\text{O}_3$ と LiMeO_2 を形成させるためには u と同様の数値範囲とすることが好ましい。

[0138] 以上のように、更に高容量を得るためには、正極活物質は、六方晶系の LiMeO_2 と単斜晶系の $\text{Li}_2\text{Me}'\text{O}_3$ とからなることが好ましい。

[0139] 更に、正極活物質は、X線回折分析における六方晶系のリチウム遷移金属複合酸化物に相当するピークのリートベルト解析から得られる $3a$ サイトのリチウム以外の金属イオンのサイト占有率が 3% 以下であることが好ましい。 $3a$ サイトのサイト占有率がこの範囲であることにより、リチウムマンガン複合酸化物にカチオンミキシングを生じず、結晶性が高い状態となっており、電池特性、特に充放電容量や出力特性がより高くなる。結晶性が低い場合には、 $3a$ サイトの金属イオンによるリチウムイオン移動の妨害が生じて、電池特性が低下することがある。

[0140] また、正極活物質は、X線回折分析による上記六方晶系のリチウム遷移金属複合酸化物に相当する (003) 面の配向指数が $0.9 \sim 1.1$ であるこ

とが好ましい。このような配向指数を示すことは、結晶が無配向でランダムに並んでいるということである。結晶が無配向で並ぶことにより、リチウムの挿抜性に影響を受ける電池容量や出力特性と層状構造の耐久性に影響を受けるサイクル特性や安全性を両立させることができる。(003)面の配向指数が何れかに偏ると、電池として要求される特性を高い次元で両立させることができず、電池特性の何れかが不十分になることがある。

[0141] 以上のような正極活物質は、リチウムマンガンコバルト複合酸化物が複数の板状一次粒子の板面が重なることによって凝集した板状の二次粒子からなり、板状一次粒子の板面と垂直な方向から投影した形状が球形、楕円形、長円形又は塊状物の平面投影形の何れかであり、二次粒子のアスペクト比が3〜20であり、レーザー回折散乱法測定による体積平均粒径(Mv)が4 μ m〜20 μ mであるという特徴的なものである。

[0142] 即ち、正極活物質は、上述した通りの特徴的なマンガンコバルト複合水酸化物とリチウム化合物から生成されるものであるので、マンガンコバルト複合水酸化物の構成及び特性を引き継ぐものとなる。従って、このような正極活物質は、電解液との接触面積が増加し、正極に対する充填密度が高くなる。その結果、上述した通りの正極活物質では、薄い電極膜を形成することができ、高い出力特性と電池容量が得られ、高い電極密度を有する非水系電解質二次電池を得ることができる。

[0143] (2-2) 非水系電解質二次電池用の正極活物質の製造方法

上記正極活物質の製造方法は、上述したマンガンコバルト複合水酸化物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と、混合工程で形成された混合物を焼成する焼成工程とを少なくとも有する。

[0144] 正極活物質の製造方法は、上述した二次粒子の形状・構造及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、製造方法は特に限定されないが、以下の方法を採用すれば、正極活物質をより確実に製造できるので、好ましい。以下、各工程を説明する。

[0145] (a) 熱処理工程

まず、上述のようにして作製したマンガンコバルト複合水酸化物を必要に応じて熱処理する。

[0146] 熱処理工程は、マンガンコバルト複合水酸化物を酸化性雰囲気中において 300℃～750℃の温度に加熱して熱処理する工程であり、マンガンコバルト複合水酸化物に含有されている水分を除去する。この熱処理工程を行うことによって、焼成工程まで残留している粒子中の水分を一定量まで減少させることができる。これにより、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比がばらつくことを防ぐことができる。従って、正極活物質中の金属の原子数とリチウムの原子数の比を正確に制御できれば、本工程を省略することができる。

[0147] 熱処理工程では、正極活物質中の金属の原子数とリチウムの原子数の比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、必ずしも全てのマンガンコバルト複合水酸化物をマンガンコバルト複合酸化物に転換する必要はない。しかしながら、原子数の比のばらつきをより少なくするためには、加熱温度を500℃以上としてマンガンコバルト複合水酸化物をマンガンコバルト複合酸化物にすべて転換することが好ましい。

[0148] 熱処理工程において、加熱温度が300℃未満の場合、マンガンコバルト複合水酸化物中の余剰水分が十分に除去できず、原子数の比のばらつきを抑制することが不十分となることがある。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マンガンコバルト複合酸化物が得られないことがある。熱処理条件によるマンガンコバルト複合水酸化物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、原子数の比のばらつきを抑制することができる。

[0149] 熱処理を行う雰囲気は、特に制限されるものではなく、還元されない雰囲気、即ち非還元性雰囲気であればよいが、酸化性雰囲気中、特に簡易的に行う空気気流中において行うことが好ましい。

[0150] また、熱処理時間は、特に制限されないが、1時間未満ではマンガンコバルト複合水酸化物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時間～15時間がより好ましい。

[0151] 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、マンガコバルト複合水酸化物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等が好適に用いられる。

[0152] (b) 混合工程

混合工程は、マンガコバルト複合水酸化物、又は熱処理工程において熱処理されたマンガコバルト複合水酸化物（以下、「熱処理粒子」という。）と、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。

[0153] ここで、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マンガコバルト複合水酸化物のみならず、熱処理工程で酸化物に転換されたマンガコバルト複合水酸化物、又はこれらの混合粒子も含まれる。

[0154] マンガンコバルト又は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、即ち、ニッケル、マンガ、コバルト及び添加元素の原子数の和（ME）と、リチウムの原子数（Li）との比（ Li/ME ）が、0.95～1.60、好ましくは1～1.60、より好ましくは1～1.50となるように、混合する。即ち、焼成工程前後で Li/ME は変化しないので、この混合工程で混合する Li/Me が正極活物質における Li/ME となるため、リチウム混合物における Li/ME が、得ようとする正極活物質における Li/ME と同じになるように混合される。

[0155] 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、例えば水酸化リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウム、又はこれらの混合物は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、水酸化リチウム又は炭酸リチウムを用いることがより好ましい。

[0156] 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/ME がばらつき、十分な電池特性が得られない等の問題が生じる可能性がある。

[0157] また、混合には、一般的な混合機を使用することができ、例えば、シェーカーミキサ、レーディゲミキサ、ジュリアミキサ、Vブレンダー等を用いることができる。混合は、マンガンコバルト複合水酸化物や熱処理粒子の形骸が破壊されない程度で、マンガンコバルト複合水酸化物や熱処理粒子とリチウム化合物とが十分に混合されればよい。

[0158] (c) 焼成工程

焼成工程は、混合工程で得られたリチウム混合物を焼成して、リチウムマンガンコバルト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、マンガンコバルト複合水酸化物や熱処理粒子に、リチウム化合物中のリチウムが拡散するので、リチウムマンガンコバルト複合酸化物粒子が形成される。また、マンガンコバルト複合水酸化物にコバルトの高濃度層が存在する場合でも、拡散により高濃度層は消失して構造的な層状物は存在しなくなる。

[0159] (焼成温度)

リチウム混合物は、650℃～1000℃で、より好ましくは750℃～980℃で焼成される。焼成温度が650℃未満であると、マンガンコバルト複合水酸化物や熱処理粒子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。また、焼成温度が1000℃を超えると、リチウムマンガンコバルト複合酸化物の粒子間で激しく焼結が生じると共に、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上述の二次粒の粒子形状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、上述した二次粒子の形状による効果が得られない。

[0160] なお、マンガンコバルト複合水酸化物や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℃/分～10℃/分として焼成温度まで昇温することが好ましい。更には、リチウム化合物の融点付近の温度にて1時間～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。

[0161] (焼成時間)

焼成時間のうち焼成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時間～24時間である。2時間未満では、リチウムマンガンコバルト複合酸化物の結晶性が不十分となることがある。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充填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℃/分～10℃/分として、200℃以下になるまで雰囲気を冷却することが好ましい。

[0162] (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、且つ、350℃～800℃、好ましくは450℃～780℃の温度で1時間～10時間程度、好ましくは3時間～6時間、保持して仮焼することが好ましい。即ち、水酸化リチウムや炭酸リチウムと、マンガンコバルト複合水酸化物や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反応温度付近で保持すれば、マンガンコバルト複合水酸化物や熱処理粒子へのリチウムの拡散が十分に行われ、均一なリチウムマンガンコバルト複合酸化物を得ることができる。

[0163] (焼成雰囲気)

焼成時の雰囲気は、酸化性雰囲気であり、酸素濃度が18容量%～100容量%とすることが好ましく、酸素と不活性ガスの混合雰囲気とすることがより好ましい。即ち、焼成は、大気乃至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、リチウムマンガンコバルト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。

[0164] なお、焼成に用いる炉は、特に限定されるものではなく、大気乃至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、バッチ式或いは連

続式の炉を何れも用いることができる。

[0165] (解砕)

焼成によって得られたリチウムマンガニコバルト複合酸化物は、凝集又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、リチウムマンガニコバルト複合酸化物、つまり、正極活物質を得ることができる。

[0166] なお、解砕とは、焼成時に二次粒子間の焼結ネッキング等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、二次粒子自体を殆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。これにより、二次粒子の構造を維持したままの状態、粒度分布の狭いリチウムマンガニコバルト複合酸化物を得ることができる。

[0167] 以上のような正極活物質の製造方法は、マンガニコバルト複合水酸化物とリチウム化合物とを混合してリチウム混合物を形成する混合工程と、リチウム混合物を、酸化性雰囲気中において650℃～1000℃の温度で焼成する焼成工程とを有することによって、上述した通りの特徴的な正極活物質を得ることができる。

[0168] 正極活物質の製造方法は、実施が容易で生産性が高く、工業的規模での生産に適したものであり、その工業的価値はきわめて高いものである。

[0169] [3] 非水系電解質二次電池

非水系電解質二次電池は、上述の正極活物質を用いた正極を採用したものである。まず、非水系電解質二次電池の構造を説明する。

[0170] 本実施の形態に係る非水系電解質二次電池（以下、単に「二次電池」という。）は、正極材料に上述した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ため、簡単に説明する。

[0171] 二次電池の構成は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等の一般的な公知のものであってもよい。例えば、円筒型の二次電池の場合には、ケースと、このケース内に収容された正極、負極、非水系電解質及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質を含浸させ、正極の正極集電体と外部に通ずる正極端子との間、及び、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等を用いて接続し、ケースに密閉することによって、二次電池は形成される。

[0172] なお、二次電池の構造は、上記の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等、種々の形状を採用することができる。

[0173] (正極)

正極は、シート状の部材であり、正極活物質を含有する正極合材ペーストを、例えばアルミニウム箔製の集電体の表面に塗布し乾燥して形成することができる。また、正極合材ペーストを集電体の表面に塗布し乾燥して得られたものを、「電極膜」と称することがある。

[0174] なお、正極は、使用する電池にあわせて適宜処理される。例えば、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等による加圧圧縮処理等が行われる。

[0175] 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正極活物質と、導電材及び結着剤とを混合して形成されたものである。

[0176] 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、例えば、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛及び膨張黒鉛等）や、アセチレンブラックやケッチェンブラック等のカーボンブラック系材料を用いることができる。

[0177] 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、例えばポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、フッ素ゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、スチレンブタジエン、セルロース系樹脂、ポリアクリル酸等を用いることができる。

[0178] なお、正極合材には、活性炭等を添加してもよく、活性炭等を添加するこ

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。

[0179] 溶剤は、結着剤を溶解して、正極活物質、導電材及び活性炭等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、例えばN-メチルー2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

[0180] 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。例えば、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であればよく、正極活物質の含有量を60質量部～95質量部、導電材の含有量を1質量部～20質量部、結着剤の含有量を1質量部～20質量部とすることができる。

[0181] (負極)

負極は、銅等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、集電体の素材等は異なるものの、実質的に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。

[0182] 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。

[0183] 負極活物質は、例えば金属リチウムやリチウム合金等のリチウムを含有する物質や、リチウムイオンを吸蔵及び脱離できる吸蔵物質を採用することができる。

[0184] 吸蔵物質は、特に限定されないが、例えば天然黒鉛、人造黒鉛、フェノール樹脂等の有機化合物焼成体、及びコークス等の炭素物質の粉状体等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、正極と同様に、結着剤として、P V D F等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-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

[0185] (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、例えばポリエチレンやポリプロピレン等の薄い膜で、微細な孔を多数有する膜を用いることができる。なお、セパレータの機能を有するものであれば、特に限定されない。

[0186] (非水系電解質)

非水系電解質は、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。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等の環状カーボネート；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等の鎖状カーボネート；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル化合物；エチルメチルスルホンやブタンスルトン等の硫黄化合物；リン酸トリエチルやリン酸トリオクチル等のリン化合物等から選ばれる1種を、単独で、或いは2種以上を混合して用いることができる。

[0187] 支持塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、及びそれらの複合塩等を用いることができる。

[0188] なお、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、難燃剤等を含んでいてもよい。

[0189] (非水系電解質二次電池の電池特性)

上述の構成を有する二次電池は、上述した通りの特徴的な構造及び特性を有する正極活物質を用いた正極を有しているので、正極活物質と非水系電解質との接触面積が増加すると共に、正極活物質の充填密度が高くなるため、薄い電極膜でありながら、高い出力特性と電池容量が得られ、高い電極密度を得ることができる。これにより、二次電池では、薄い電極膜を形成することができ、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。また、二次電池は、高い体積エネルギー密度を有する。更に、従来のリチウムマンガニコバルト系酸化物の正極活物質と比較して、熱安定性が高く、安全性においても優れている。

[0190] (二次電池の用途)

二次電池は、優れた電池特性を有するので、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等）の電源に好適である。

[0191] また、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。一般に、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。しかしながら、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

[0192] 以下、実施例及び比較例によって、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。本実施例における評価は以下のようにして行った。なお、特に断りがない限り、マンガコバルト複合水酸化物、正極活物質の製造及び二次電池の製造には、和光純薬工業株式会社製試薬特級の各試料を使用した。

[0193] (1) 体積平均粒径及び粒度分布測定

レーザー回折式粒度分布計（商品名マイクロトラック、日機装株式会社製）の測定結果より評価した。

[0194] (2) 粒子の外観

走査型電子顕微鏡（SEM（Scanning Electron Microscope）：商品名S-4700、株式会社日立ハイテクノロジーズ製）により観察した。アスペクト比はSEM観察において任意に20個の粒子を選んで測定し、平均値を算出した。板状一次粒子の最大径の平均値は、SEM観察において任意に50個の粒子を選んで測定し、平均値を算出した。

[0195] (3) 金属成分の分析

試料を溶解した後、ICP（Inductively Coupled Plasma）発光分光分析

法により確認した。

[0196] (4) 電池の作製及び評価

(評価用電池)

図4に示す2032型コイン電池(以下、「コイン型電池1」という)を使用した。図4に示すように、コイン型電池1は、ケース2と、このケース2内に收容された電極3とから構成されている。ケース2は、中空且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2bと正極缶2a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。電極3は、正極3a、セパレータ3c及び負極3bとからなり、この順で並ぶように積層されており、正極3aが正極缶2aの内面に接触し、負極3bが負極缶2bの内面に接触するようにケース2に收容されている。なお、ケース2はガスケット2cを備えており、このガスケット2cによって、正極缶2aと負極缶2bとの間が非接触の状態を維持するように相対的な移動が固定されている。また、ガスケット2cは、正極缶2aと負極缶2b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。

[0197] (電池の作製)

まず、正極活物質52.5mg、アセチレンブラック15mg、及びポリテトラフッ化エチレン樹脂(PTFE)7.5mgを混合し、100MPaの圧力で直径11mm、厚さ100 μ mにプレス成形して、正極3aを作製した。作製した正極3aを真空乾燥機中120℃で12時間乾燥した。この正極3aと、負極3b、セパレータ3c及び電解液とを用いて、上述したコイン型電池1を、露点が-80℃に管理されたAr雰囲気グローブボックス内で作製した。なお、負極3bには、直径14mm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3c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、1MのLiClO₄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。

[0198] （初期放電容量）

コイン型電池 1 を製作してから 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 3a に対する電流密度を 0.1 mA/cm^2 としてカットオフ電圧 4.3 V まで充電し、1 時間の休止後、カットオフ電圧 3.0 V まで放電したときの容量を初期放電容量とした。

[0199] （サイクル容量維持率）

コイン型電池 1 の正極に対する電流密度を 2 mA/cm^2 として、4.2 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、充放電を繰り返した後の放電容量と初期の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。

[0200] （レート特性）

コイン型電池 1 の 0.2 C から 5 C に放電速度を上昇させた際の放電容量維持率で評価した。

[0201] （実施例 1）

[核生成工程]

実施例 1 では、邪魔板を 4 枚取り付け付けた容積 5 L の晶析反応容器に、硫酸コバルト七水和物（Co モル濃度： 1.38 mol/L ）と純水 900 mL を投入して、6 枚羽根傾斜パドルで 1000 rpm の回転数で攪拌しながら恒温槽及び加温ジャケットにて 60℃ に加温し、反応前水溶液を得た。反応容器に窒素ガスを流通させて窒素雰囲気とし、このときの反応槽内空間の酸素濃度は 1.0% であった。6.25 質量% 水酸化ナトリウム水溶液を 42 mL/分 で供給し、反応前水溶液の pH を液温 25℃ 基準で 13 まで上昇させた後、30 分攪拌を継続して板状結晶核含有スラリーを得た。

[0202] [粒子成長工程]

実施例 1 では、混合水溶液として、硫酸ニッケル（Ni モル濃度： 0.4

0 mol/L)、硫酸コバルト (Coモル濃度: 0.20 mol/L)、及び硫酸マンガン (Mnモル濃度 1.40 mol/L) を含む水溶液を用意した。核生成工程と同様に窒素雰囲気中にて板状結晶核含有スラリーに、25質量%アンモニア水を槽内のアンモニア濃度が10 g/Lとなるように添加し、更に64質量%硫酸水溶液を添加してpHを液温25℃基準で11.6に調整して粒子成長用スラリーを得た。粒子成長用スラリーに上記混合水溶液を12.9 mL/分で供給し、併せて錯化剤としての25質量%アンモニア水を供給しつつ、25質量%水酸化ナトリウム水溶液を供給し、アンモニア濃度が10 g/L、液温25℃基準のpHが11.6で一定になるように制御して、複合水酸化物を生成させた。その後、水洗、ろ過して、大気雰囲気中120℃で24時間乾燥させた。得られた複合水酸化物の組成は $Ni_{0.2}Co_{0.1}Mn_{0.7}(OH)_2$ であった。また、体積平均粒径(Mv)は10.6 μm であり、粒径のばらつき指数を示す $[(D90-D10)/Mv]$ は0.65であった。

[0203] 実施例1におけるSEM観察結果を図5に示す。SEM観察から測定されたアスペクト比は6.3であり、板状一次粒子の板面と垂直な方向から投影した形状の最大径(二次粒子の板面と垂直な方向から投影した板状一次粒子の最大径)の平均値は2.7 μm であった。また、得られたリチウムマンガンコバルト複合水酸化物(二次粒子)の断面をエネルギー分散型X線分析装置により分析したところ、二次粒子の幅方向の中央部にコバルトを含有する高濃度層が形成されていることが確認され、高濃度層の平均厚みは0.5 μm であった。

[0204] [正極活物質の製造]

実施例1では、得られた複合水酸化物と、 $Li/Me = 1.50$ となるように秤量した水酸化リチウムを混合してリチウム混合物を形成した。混合は、シェーカーミキサ装置(ウィリー・エ・バッコフエン(WAB)社製、TURBULA Typet2C)を用いて行った。

[0205] 実施例1では、得られたリチウム混合物を空気気流中にて、900℃で5

時間焼成し、冷却した後に解砕して正極活物質を得た。得られた正極活物質は、X線回折装置（パナリティカル社製、X'Pert PRO）による分析で六方晶系の LiMeO_2 と単斜晶系の $\text{Li}_2\text{Me}'\text{O}_3$ とからなることが確認された。また、X線回折波形から求めた（003）面の配向指数は0.97であり、リートベルト解析により得られた3aサイトのリチウム以外の金属イオンのサイト占有率は2.5%であった。更に、2032型コイン電池（コイン型電池1）を作製して初期放電容量、サイクル容量維持率、レート特性を評価した。

[0206]（実施例2）

実施例2では、実施例1の粒子成長工程における混合水溶液として、硫酸ニッケル（Niモル濃度：0.8mol/L）、硫酸コバルト（Coモル濃度：0.2mol/L）、及び硫酸マンガン（Mnモル濃度1.0mol/L）との複合溶液を使用した以外は実施例1と同様にして複合水酸化物を得た。得られた複合水酸化物の二次粒子の体積平均粒径（Mv）は11.2 μm 、アスペクト比は5.4、板状一次粒子の板面と垂直な方向から投影した最大径の平均値は1.5 μm であった。

[0207]（実施例3）

実施例3では、実施例2の粒子成長工程における混合水溶液として、硫酸ニッケル（Niモル濃度：0.4mol/L）、硫酸コバルト（Coモル濃度：0.8mol/L）、及び硫酸マンガン（Mnモル濃度0.8mol/L）との複合溶液を使用した以外は実施例1と同様にして複合水酸化物を得た。得られた複合水酸化物の二次粒子の体積平均粒径（Mv）は10.9 μm 、アスペクト比は7.0、板状一次粒子の板面と垂直な方向から投影した最大径の平均値は3.3 μm であった。

[0208]（実施例4）

実施例4では、実施例1の核生成工程におけるpHを液温25℃基準で13.7とした以外は、実施例1と同様にして複合水酸化物を得た。得られた複合水酸化物の二次粒子の体積平均粒径（Mv）は8.7 μm 、アスペクト比

は 13.2、板状一次粒子の板面と垂直な方向から投影した最大径の平均値は 2.4 μm であった。

[0209] (実施例 5)

実施例 5 では、実施例 1 の粒子成長工程における pH を液温 25℃基準で 10.7 とした以外は、実施例 1 と同様にして複合水酸化物を得た。得られた複合水酸化物の二次粒子の体積平均粒径 (Mv) は 13.7 μm 、アスペクト比は 5.8、板状一次粒子の板面と垂直な方向から投影した最大径の平均値は 3.8 μm であった。

[0210] (実施例 6)

実施例 6 では、実施例 1 の反応槽内空間の酸素濃度を 3.0% とした以外は、実施例 1 と同様にして複合水酸化物を得た。得られた複合水酸化物の二次粒子の体積平均粒径 (Mv) は 10.3 μm 、アスペクト比は 4.0、板状一次粒子の板面と垂直な方向から投影した最大径の平均値は 2.7 μm であった。

[0211] (実施例 7)

実施例 7 では、粒子成長工程のアンモニア濃度を 15 g/L とした以外は、実施例 1 と同様にして複合水酸化物を得た。得られた複合水酸化物の二次粒子の体積平均粒径 (Mv) は 10.4 μm 、アスペクト比は 5.6、板状一次粒子の板面と垂直な方向から投影した最大径の平均値は 2.6 μm であった。

[0212] (比較例 1)

比較例 1 では、実施例 1 の核生成工程の pH を液温 25℃基準で 12.0 とした以外は、実施例 1 と同様にして複合水酸化物を得た。得られた複合水酸化物の二次粒子の体積平均粒径 (Mv) は 11.3 μm 、アスペクト比は 2.5、板状一次粒子の板面と垂直な方向から投影した最大径の平均値は 1.6 μm であった。

[0213] (比較例 2)

比較例 2 では、実施例 1 の粒子成長工程の pH を液温 25℃基準 12.7

とした以外は、実施例 1 と同様にして複合水酸化物を得た。得られた複合水酸化物の二次粒子の体積平均粒径 (M_v) は $6.7 \mu m$ 、アスペクト比は 2.1 、板状一次粒子の板面と垂直な方向から投影した最大径の平均値は $0.8 \mu m$ であった。

[0214] (比較例 3)

比較例 3 では、実施例 1 の反応槽内空間を大気雰囲気に変更した以外は、実施例 1 と同様にして複合水酸化物を得た。得られた複合水酸化物の二次粒子の体積平均粒径 (M_v) は $3.4 \mu m$ 、アスペクト比は 1.3 、板状一次粒子の板面と垂直な方向から投影した最大径の平均値は $0.4 \mu m$ であった。

[0215] (比較例 4)

比較例 4 では、粒子成長工程のアンモニア濃度を $3 g/L$ とした以外は、実施例 1 と同様にして複合水酸化物を得た。得られた複合水酸化物の二次粒子の体積平均粒径 (M_v) は $7.8 \mu m$ 、アスペクト比は 2.5 、板状一次粒子の板面と垂直な方向から投影した最大径の平均値は $2.0 \mu m$ であった。

[0216] [評価]

複合水酸化物と同様にして評価した体積平均粒径 (M_v)、アスペクト比、板状一次粒子の板面と垂直な方向から投影した最大径の平均値、組成比と共に、これらの評価結果を表 1 に示した。

[0217] 複合水酸化物と同様にして評価した体積平均粒径 (M_v)、アスペクト比、組成比、3a サイトへの非リチウムイオン混入率、(003) 面配向指数を表 1 に、電池評価結果を表 2 にそれぞれ示した。

[0218] 実施例 1 ～実施例 7 では、液温 $25^\circ C$ 基準で pH 値が 12.5 以上となるように調整して板状結晶核の生成を行う核生成工程と、核生成工程において形成された板状結晶核を含有する粒子成長用スラリーを、液温 $25^\circ C$ 基準で pH 値が $10.5 \sim 12.5$ 、且つ核生成工程における pH 値より低くなるように調整し、粒子成長用スラリーに少なくともマンガンを含む金属化

合物を含む混合水溶液を供給して板状結晶核を成長させる粒子成長工程とを経ることにより、リチウムマンガニコバルト複合水酸化物が得られた。また、核生成工程において、核生成を酸素濃度が5容量%以下の非酸化性雰囲気中で行い、粒子成長工程において、粒子成長用スラリーのアンモニア濃度を5 g/L ~ 20 g/L に調整した。

[0219] このようにして得られたリチウムマンガニコバルト複合水酸化物は、アスペクト比が3 ~ 20であり、レーザー回折散乱法測定による体積平均粒径 (M_v) が4 μm ~ 20 μm であり、粒径のばらつき指数を示す $[(D_{90} - D_{10}) / M_v]$ が0.75以下であった。この複合水酸化物を前駆体として用いた板状のLi過剰型リチウム複合酸化物のアスペクト比及び体積平均粒径も上述の複合水酸化物と同等の値であった。このLi過剰型リチウム複合酸化物を正極活物質として用いたコイン電池においては、電池特性（初期放電容量、サイクル容量維持率、レート特性）に優れていることがわかった。

[0220] 実施例3では、Mn量が少ないため、組成に応じて電池容量が他の実施例より低下しているが、粒子構造により高い出力特性とサイクル特性が得られている。また、実施例4では、核生成工程におけるpHが高く、アスペクト比が高くなっているため、高い出力特性が得られているものの、サイクル特性がやや低下している。一方、実施例6では、アスペクト比が低下しているため、比較例よりは高い出力特性が得られているものの他の実施例よりやや低下している。

[0221] 一方、比較例1 ~ 比較例4では、Li過剰型リチウム複合酸化物の作製条件の一部が異なっており、アスペクト比3 ~ 20及び/又は体積平均粒径4 μm ~ 20 μm を満たさないLi過剰型リチウム複合酸化物が得られた。また、得られたLi過剰型リチウム複合酸化物を正極活物質として用いたコイン電池は、電気特性、特に出力特性とサイクル特性が劣ることがわかった。

[0222]

[表1]

	体積 平均粒径 (μm)	アスペクト比	一次粒子 最大平均値 (μm)	組成比	3aサイト 非Liイオン混入 率 (%)	(003)面 配向指数
実施例1	10.6	6.3	2.7	$\text{Li}_{1.51}\text{Ni}_{0.20}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.70}(\text{OH})_2$	2.5	0.97
実施例2	11.2	5.4	1.5	$\text{Li}_{1.51}\text{Ni}_{0.40}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.50}(\text{OH})_2$	2.7	1.01
実施例3	10.9	7.0	3.3	$\text{Li}_{1.51}\text{Ni}_{0.20}\text{Co}_{0.40}\text{Mn}_{0.40}(\text{OH})_2$	2.6	0.96
実施例4	8.7	10.2	2.4	$\text{Li}_{1.51}\text{Ni}_{0.20}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.70}(\text{OH})_2$	2.1	0.94
実施例5	13.7	5.8	3.8	$\text{Li}_{1.51}\text{Ni}_{0.20}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.70}(\text{OH})_2$	3.1	0.99
実施例6	10.3	4.0	2.7	$\text{Li}_{1.51}\text{Ni}_{0.20}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.70}(\text{OH})_2$	2.5	1.01
実施例7	10.4	5.6	2.6	$\text{Li}_{1.51}\text{Ni}_{0.20}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.70}(\text{OH})_2$	2.7	1.01
比較例1	11.3	2.5	1.6	$\text{Li}_{1.51}\text{Ni}_{0.20}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.70}(\text{OH})_2$	2.9	1.01
比較例2	6.7	2.1	0.8	$\text{Li}_{1.51}\text{Ni}_{0.20}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.70}(\text{OH})_2$	2.4	1.03
比較例3	3.4	1.3	0.4	$\text{Li}_{1.51}\text{Ni}_{0.20}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.70}(\text{OH})_2$	3.0	1.15
比較例4	7.8	2.5	2.0	$\text{Li}_{1.51}\text{Ni}_{0.20}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.70}(\text{OH})_2$	2.8	1.08

[0223] [表2]

	初期放電容量 (mAh/g)	5Cにおける放電容量 /0.2Cにおける放電容量 (%)	200サイクル後 容量維持率 (%)
実施例1	261	40.7	64
実施例2	211	39.4	58
実施例3	170	38.8	66
実施例4	250	43.4	61
実施例5	260	38.5	63
実施例6	260	35.7	62
実施例7	258	36.5	64
比較例1	255	29.3	57
比較例2	256	23.4	58
比較例3	254	19.9	51
比較例4	257	28.1	55

符号の説明

[0224] 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] $Ni_xCo_yMn_zM_t(OH)_{2+A}$ (但し、式中の x は $0 \leq x \leq 0.5$ 、 y は $0 < y \leq 0.5$ 、 z は $0.35 < z < 0.8$ 、 t は $0 \leq t \leq 0.1$ 、 A は $0 \leq A \leq 0.5$ の範囲内にあり、 $x + y + z + t = 1$ を満たす。また、式中の M は、 V 、 Mg 、 Al 、 Ti 、 Mo 、 Nb 、 Zr 及び W から選ばれる少なくとも 1 種の添加元素を示す。) で表されるマンガンコバルト複合水酸化物であって、
- 複数の板状一次粒子の板面が重なることによって凝集した板状の二次粒子からなり、
- 上記板状一次粒子の板面と垂直な方向から投影した形状が球形、楕円形、長円形又は塊状物の平面投影形の何れかであり、上記二次粒子のアスペクト比が $3 \sim 20$ であり、レーザー回折散乱法測定による体積平均粒径 (M_v) が $4 \mu m \sim 20 \mu m$ であることを特徴とするマンガンコバルト複合水酸化物。
- [請求項2] レーザー回折散乱法による粒度分布における D_{90} 及び D_{10} と、上記体積平均粒径 (M_v) とによって算出される粒径のばらつき指数を示す $[(D_{90} - D_{10}) / M_v]$ が、 0.70 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のマンガンコバルト複合水酸化物。
- [請求項3] 上記二次粒子の板面と垂直な方向から投影した上記板状一次粒子の最大径の平均値が、 $1 \mu m \sim 5 \mu m$ であることを特徴とする請求項 1 に記載のマンガンコバルト複合水酸化物。
- [請求項4] 上記板状一次粒子内部に少なくともコバルトの濃縮層を有することを特徴とする請求項 1 に記載のマンガンコバルト複合水酸化物。
- [請求項5] 上記濃縮層の厚みが $0.01 \mu m \sim 1 \mu m$ であることを特徴とする請求項 4 に記載のマンガンコバルト複合水酸化物。
- [請求項6] $Ni_xCo_yMn_zM_t(OH)_{2+A}$ (但し、式中の x は $0 \leq x \leq 0.5$ 、 y は $0 < y \leq 0.5$ 、 z は $0.35 < z < 0.8$ 、 t は $0 \leq t \leq 0.1$ 、 A は $0 \leq A \leq 0.5$ の範囲内にあり、 $x + y + z + t = 1$ を

満たす。また、式中のMは、V、Mg、Al、Ti、Mo、Nb、Zr及びWから選ばれる少なくとも1種の添加元素を示す。)で表されるマンガニコバルト複合水酸化物を製造する製造方法であって、

コバルトを含有する金属化合物を含み、全金属元素に対するコバルトの含有量が90原子%以上である核生成用水溶液を、液温25℃基準でpH値が12.5以上となるように調整して板状結晶核の生成を行う核生成工程と、

上記核生成工程において形成された板状結晶核を含有する粒子成長用スラリーを、液温25℃基準でpH値が10.5～12.5、且つ該核生成工程におけるpH値より低くなるように調整し、該粒子成長用スラリーに少なくともマンガンを含有する金属化合物を含む混合水溶液を供給して該板状結晶核を成長させる粒子成長工程と

を有することを特徴とするマンガニコバルト複合水酸化物の製造方法。

[請求項7] 上記核生成工程において、核生成を酸素濃度が5容量%以下の非酸化性雰囲気中で行うことを特徴とする請求項6に記載のマンガニコバルト複合水酸化物の製造方法。

[請求項8] 上記粒子成長工程において、上記粒子成長用スラリーのアンモニア濃度を5g/L～20g/Lに調整することを特徴とする請求項6に記載のマンガニコバルト複合水酸化物の製造方法。

[請求項9] 上記粒子成長用スラリーとして、上記核生成工程で得られた上記板状結晶核を含有する板状結晶核含有スラリーのpH値を調整したものをを用いることを特徴とする請求項6に記載のマンガニコバルト複合水酸化物の製造方法。

[請求項10] $Li_{1+u}Ni_xCo_yMn_zM_tO_{2+\alpha}$ (但し、式中のuは $-0.05 \leq u < 0.60$ 、xは $0 \leq x \leq 0.5$ 、yは $0 < y \leq 0.5$ 、zは $0.35 < z < 0.8$ 、tは $0 \leq t \leq 0.1$ 、 α は $0 \leq \alpha < 0.6$ の範囲内にあり、 $x + y + z + t = 1$ を満たす。また、式中のMは、V、

Mg、Al、Ti、Mo、Nb、Zr及びWから選ばれる少なくとも1種の添加元素を示す。)で表され、六方晶系の層状構造を有するリチウムマンガニコバルト複合酸化物により構成された非水系電解質二次電池用の正極活物質であって、

上記リチウムマンガニコバルト複合酸化物は、複数の板状一次粒子の板面が重なることによって凝集した板状の二次粒子からなり、

上記板状一次粒子の板面と垂直な方向から投影した形状が球形、楕円形、長円形又は塊状物の平面投影形の何れかであり、上記二次粒子のアスペクト比が3～20であり、レーザー回折散乱法測定による体積平均粒径(Mv)が4 μm～20 μmであることを特徴とする非水系電解質二次電池用の正極活物質。

[請求項11] レーザー回折散乱法による粒度分布におけるD90及びD10と、上記体積平均粒径(Mv)とによって算出される粒径のばらつき指数を示す $[(D90 - D10) / Mv]$ が0.75以下であることを特徴とする請求項10に記載の非水系電解質二次電池用の正極活物質。

[請求項12] 上記リチウムマンガニコバルト複合酸化物は、 $Li_{1+u}Ni_xCo_yMn_zMtO_{2+\alpha}$ (但し、式中のuは $0.40 \leq u < 0.60$ 、 $z - x > 0.4$ の時に $z - x \leq u$ 、 $z < 0.6$ の時に $u \leq z$ 、xは $0 \leq x \leq 0.5$ 、yは $0 < y \leq 0.5$ 、zは $0.5 \leq z < 0.8$ 、 α は $0.4 \leq \alpha < 0.6$ の範囲内にあり、 $z - x < 0.6$ 、 $x + y + z + t = 1$ を満たす。また、式中のMは、V、Mg、Al、Ti、Mo、Nb、Zr及びWから選ばれる少なくとも1種の添加元素を示す。)で表されるものであることを特徴とする請求項10に記載の非水系電解質二次電池用の正極活物質。

[請求項13] Li 以外の金属元素をMe及びMe'とした一般式によって表される六方晶系の $LiMeO_2$ と単斜晶系の $Li_2Me'O_3$ とからなることを特徴とする請求項10に記載の非水系電解質二次電池用の正極活物質。

- [請求項14] X線回折における六方晶系のリチウムマンガニコバルト複合酸化物に相当するピークのリートベルト解析から得られる3 aサイトのリチウム以外の金属イオンのサイト占有率が3%以下であることを特徴とする請求項10に記載の非水系電解質二次電池用の正極活物質。
- [請求項15] X線回折分析による六方晶系のリチウムマンガニコバルト複合酸化物に相当する(003)面の配向指数が0.9~1.1であることを特徴とする請求項10に記載の非水系電解質二次電池用の正極活物質。
- [請求項16] $Li_{1+u}Ni_xCo_yMn_zM_tO_{2+\alpha}$ (但し、式中のuは $-0.05 \leq u < 0.60$ 、xは $0 \leq x \leq 0.5$ 、yは $0 < y \leq 0.5$ 、zは $0.35 < z < 0.8$ 、tは $0 \leq t \leq 0.1$ 、 α は $0 \leq \alpha < 0.6$ の範囲内にあり、 $x + y + z + t = 1$ を満たす。また、式中のMは、V、Mg、Al、Ti、Mo、Nb、Zr及びWから選ばれる少なくとも1種の添加元素を示す。)で表され、六方晶系の層状構造を有するリチウムマンガニコバルト複合酸化物により構成された非水系電解質二次電池用の正極活物質の製造方法であって、
請求項1乃至請求項5の何れか1項に記載のマンガニコバルト複合水酸化物とリチウム化合物とを混合してリチウム混合物を形成する混合工程と、
上記リチウム混合物を、酸化性雰囲気中において650℃~1000℃の温度で焼成する焼成工程と
を有することを特徴とする非水系電解質二次電池用の正極活物質の製造方法。
- [請求項17] 上記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(ME)に対するリチウムの原子数(Li)の比(Li/ME)が、0.95~1.6であることを特徴とする請求項16に記載の非水系電解質二次電池用の正極活物質の製造方法。
- [請求項18] 上記混合工程の前に、上記マンガニコバルト複合水酸化物を非還元

性雰囲気中において300℃～750℃の温度で熱処理する熱処理工程を更に有することを特徴とする請求項16に記載の非水系電解質二次電池用の正極活物質の製造方法。

[請求項19] 上記焼成工程における酸化性雰囲気は、18容量%～100容量%の酸素を含有する雰囲気であることを特徴とする請求項16に記載の非水系電解質二次電池用の正極活物質の製造方法。

[請求項20] 正極と、負極と、非水系電解質と、セパレータとを有し、
上記正極は、請求項10乃至請求項15の何れか1項に記載の非水系電解質二次電池用の正極活物質によって形成されたものであることを特徴とする非水系電解質二次電池。

[図1]

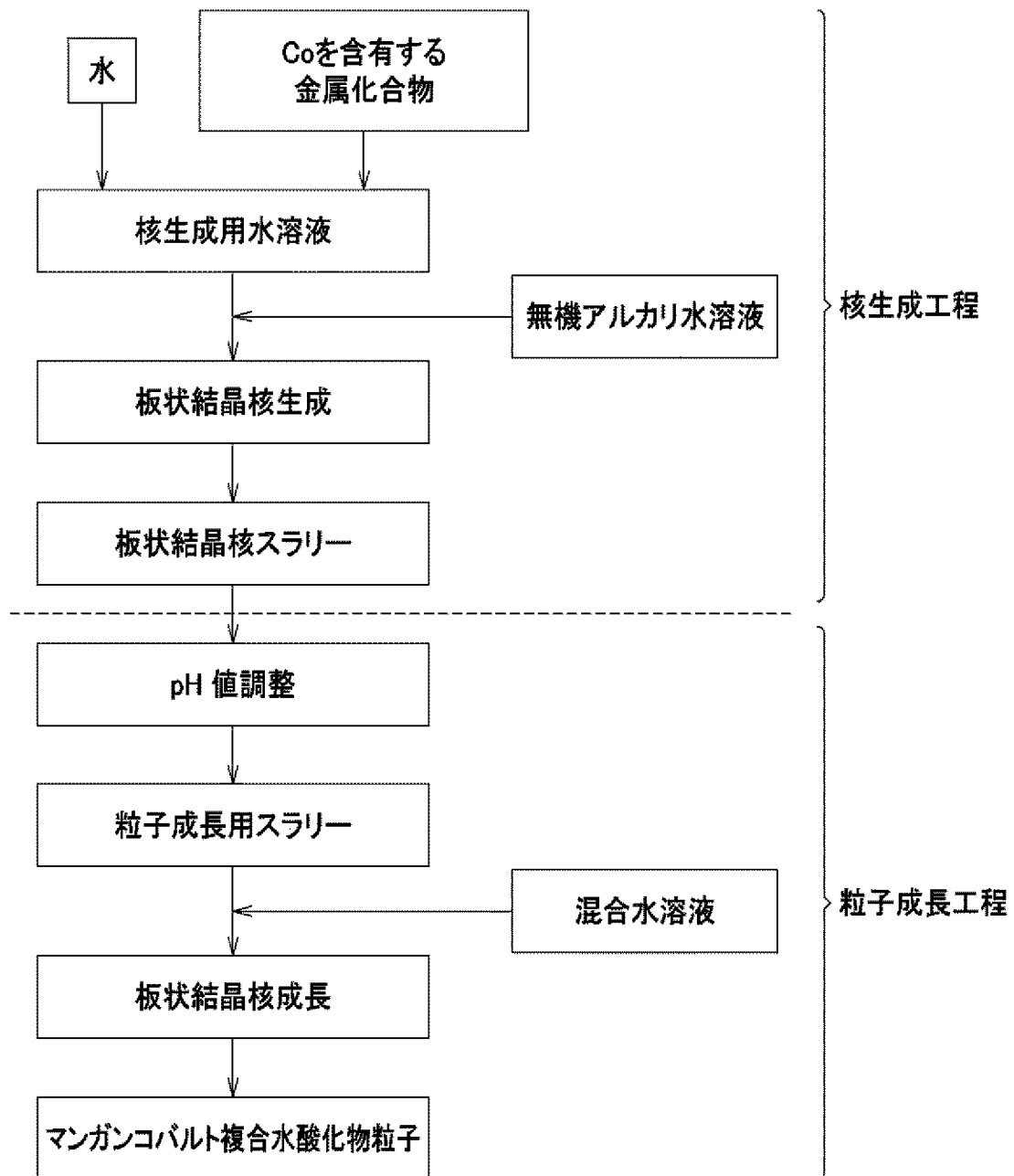


FIG.1

[図2]

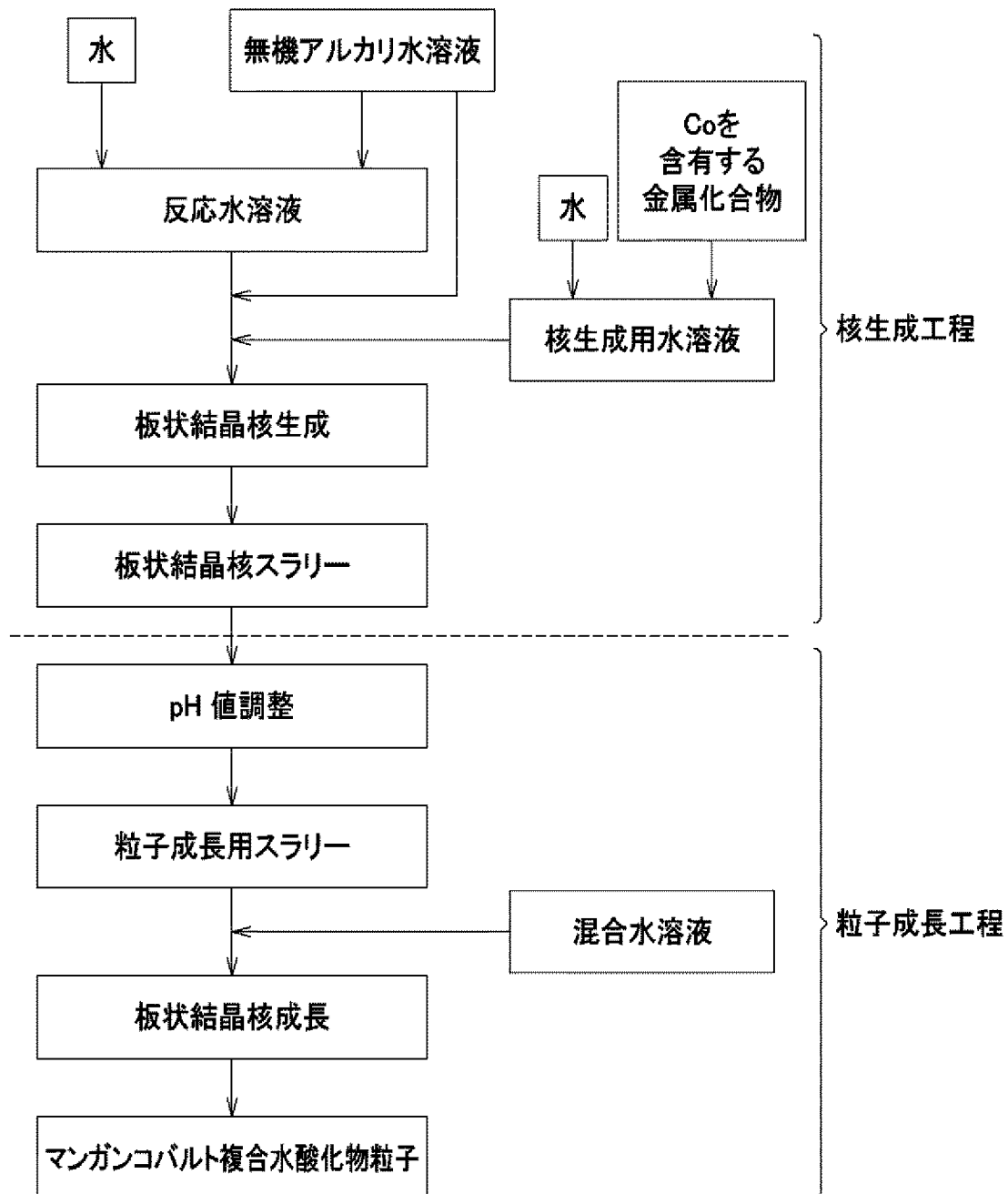


FIG.2

[図3]

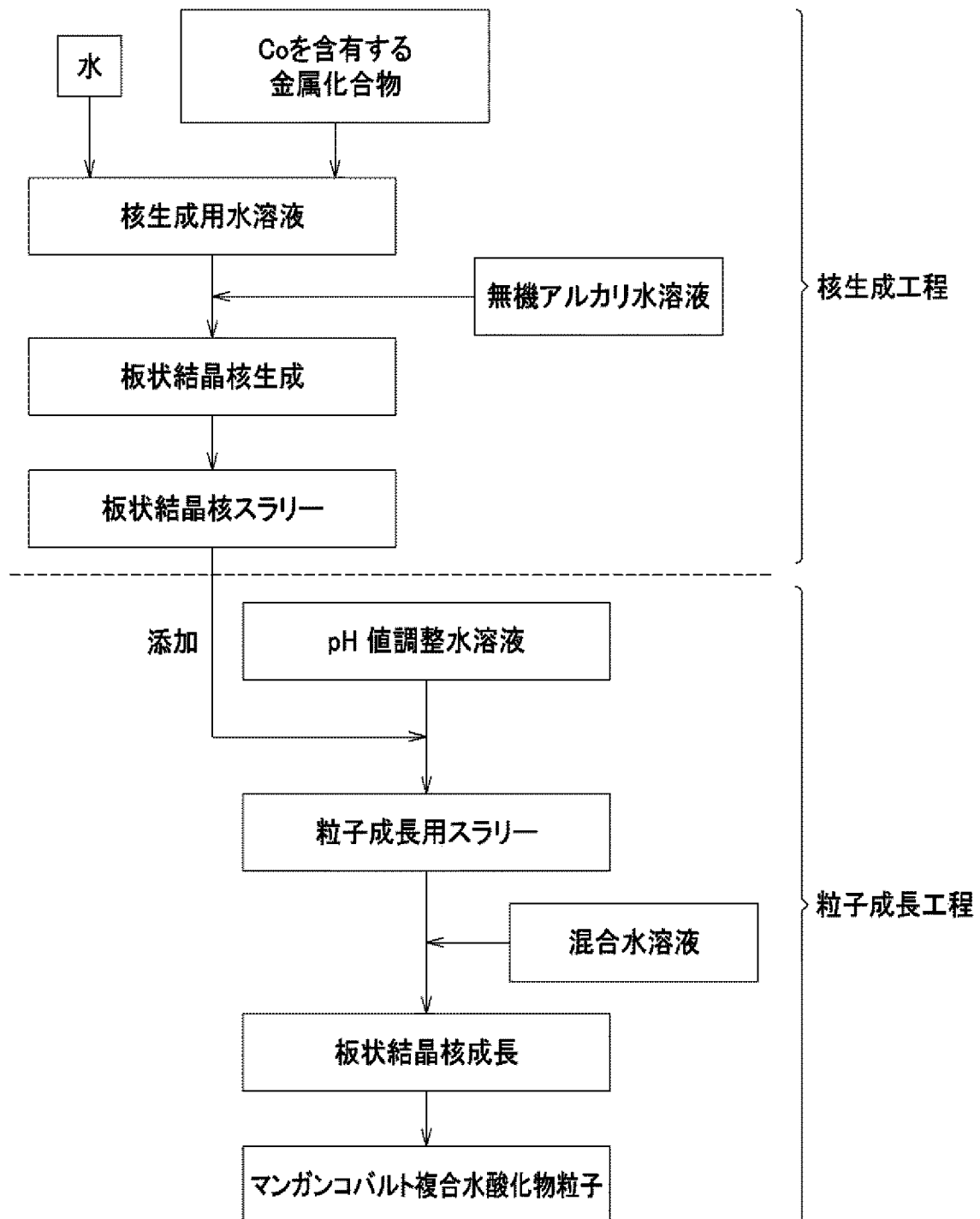


FIG.3

[図4]

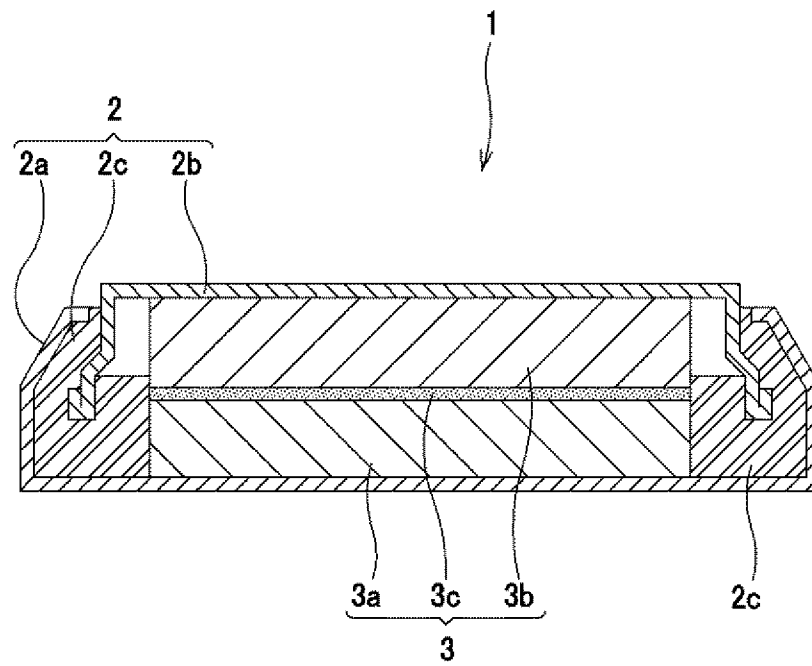


FIG.4

[図5]

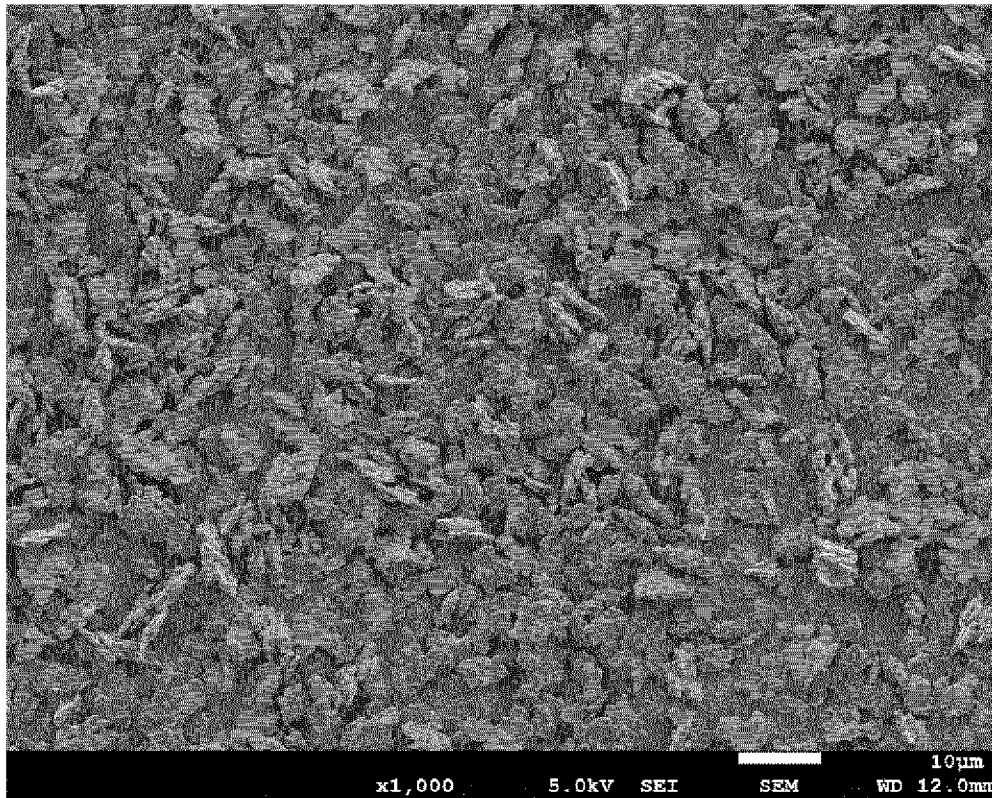


FIG.5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/062531

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01G53/00(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)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, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/525 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 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Mitsuru YAMAUCHI et al., "Li(Ni,Mn,Co)O ₂ no Keitai Seigyo ni yoru Kessho Kozo·Denchi Tokusei eno Eikyo", The Ceramic Society of Japan 2014 Nenkai Koen Yokoshu (CD-ROM), 7 March 2014 (07.03.2014), 3I12	1-20
A	WO 2014/061399 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 24 April 2014 (24.04.2014), entire text; all drawings (Family: none)	1-20
☒ 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 04 June 2015 (04.06.15)		Date of mailing of the international search report 16 June 2015 (16.06.15)
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

International application No.

PCT/JP2015/062531

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/165654 A1 (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 06 December 2012 (06.12.2012), entire text; all drawings & JP 2013-229339 A & JP 2014-197556 A & US 2014/0087263 A1 & WO 2012/164752 A1 & EP 2752923 A1	1-20
A	JP 2003-178756 A (Toshiba Corp.), 27 June 2003 (27.06.2003), entire text; all drawings (Family: none)	1-20
A	JP 11-060246 A (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), 02 March 1999 (02.03.1999), entire text; all drawings & WO 1999/064355 A1 & US 6306787 B1 & EP 1044927 A1	1-20
A	JP 11-001324 A (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), 06 January 1999 (06.01.1999), entire text; all drawings (Family: none)	1-20
A	JP 11-246225 A (Samsung Display Devices Co., Ltd.), 14 September 1999 (14.09.1999), entire text; all drawings & US 2001/0028874 A1 & US 6241959 B1 & DE 19849343 A1 & KR 10-0261508 B1 & KR 10-0261509 B1 & CN 1216289 A	1-20
P,X P,A	JP 2014-129188 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 10 July 2014 (10.07.2014), examples; fig. 6, 8 & US 2014/0186710 A1 & EP 2749537 A1	1-5, 10-20 6-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C01G53/00(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)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（I P C）） Int.Cl. C01G53/00, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/525		
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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 5 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 5 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 5 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/JMEDPlus/JST7580 (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
X	山内充ほか, Li(Ni,Mn,Co)O ₂ の形態制御による結晶構造・電池特性への影響, 日本セラミックス協会 2014 年年会講演予稿集 (CD-ROM), 2014.03.07, 3I12	1-20
A	WO 2014/061399 A1 (日本碍子株式会社) 2014.04.24, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-20
☒ 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 0 4 . 0 6 . 2 0 1 5	国際調査報告の発送日 1 6 . 0 6 . 2 0 1 5	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (I S A / J P) 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 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） 壺内 信吾 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6	4 G 3 7 7 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	WO 2012/165654 A1 (住友金属鉱山株式会社) 2012.12.06, 全文、全図 & JP 2013-229339 A & JP 2014-197556 A & US 2014/0087263 A1 & WO 2012/164752 A1 & EP 2752923 A1	1-20
A	JP 2003-178756 A (株式会社東芝) 2003.06.27, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 11-060246 A (堺化学工業株式会社) 1999.03.02, 全文、全図 & WO 1999/064355 A1 & US 6306787 B1 & EP 1044927 A1	1-20
A	JP 11-001324 A (堺化学工業株式会社) 1999.01.06, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 11-246225 A (三星電管株式會社) 1999.09.14, 全文、全図 & US 2001/0028874 A1 & US 6241959 B1 & DE 19849343 A1 & KR 10-0261508 B1 & KR 10-0261509 B1 & CN 1216289 A	1-20
P, X P, A	JP 2014-129188 A (住友金属鉱山株式会社) 2014.07.10 実施例、【図 6】、【図 8】 & US 2014/0186710 A1 & EP 2749537 A1	1-5, 10-20 6-9