

(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 9 月 13 日(13.09.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/121220 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)  
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/055588
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 5 日(05.03.2012)
- (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 2011-049214 2011 年 3 月 7 日(07.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 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): 角崎 健太郎(TSUNOZAKI, Kentaro) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 曾 海生(ZENG, Haisheng) [CN/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 河里 健(KAWASATO, Takeshi) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町 1 7 番地 S I A 神田スクエア 4 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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, AND PROCESS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用の正極活物質およびその製造方法

(57) Abstract: The present invention provides: a positive electrode active material for a lithium ion secondary battery that can exhibit excellent cycle properties and excellent rate properties even when charged at a high voltage; and a process for producing the positive electrode active material. A positive electrode active material for a lithium ion secondary battery, characterized by comprising particles (X) each produced by coating the surface of a lithium-containing composite oxide with an oxide (I) as mentioned below, wherein the lithium-containing composite oxide comprises a Li element and at least one transition metal element selected from the group consisting of Ni, Co and Mn (wherein the molar amount of the Li element is more than 1.2 times the total molar amount of the transition metal element). Oxide (I): an oxide containing at least one metal element selected from the group consisting of Nb and Mo.

(57) 要約: 本発明は、高電圧で充電を行ってもサイクル特性、レート特性に優れるリチウムイオン二次電池用の正極活物質およびその製造方法を提供する。Li 元素と、Ni、Co、および Mn からなる群から選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素とを含む (ただし、Li 元素のモル量が該遷移金属元素の総モル量に対して 1.2 倍超である。) リチウム含有複合酸化物の表面に、下記酸化物 (I) が被覆した粒子 (X) からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用の正極活物質。酸化物 (I): Nb および Mo からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素を含む酸化物。

WO 2012/121220 A1

## 明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池用の正極活物質およびその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池用の正極活物質およびその製造方法に関する。また、本発明の正極活物質を用いた正極およびリチウムイオン二次電池に関する。

### 背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、携帯電話やノート型パソコン等の携帯型電子機器に広く用いられている。リチウムイオン二次電池用の正極活物質には、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等のリチウムと遷移金属等との複合酸化物が用いられている。近年、携帯型電子機器や車載用のリチウムイオン二次電池として小型化・軽量化が求められ、単位質量あたりの放電容量、または充放電サイクルを繰り返した後に放電容量が低下しない特性（以下、サイクル特性ともいう。）の更なる向上が望まれている。また、特に車載用の用途においては高い放電レートで放電した際に放電容量が低下しない特性（以下、レート特性ともいう。）のさらなる向上が望まれている。

[0003] 特許文献1には、 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物の表面に、酸化ニオブまたは酸化チタンを被覆させた後に、前記リチウムニッケル複合酸化物を焼成する表面修飾リチウムニッケル複合酸化物の製造方法が示されている。

[0004] 特許文献2には、Li元素のモル量が遷移金属元素の総モル量に対して0.9-1.1倍モルである式 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Co}_{(1-y)}\text{M}_y\text{O}_{(2-z)}$ （ $-0.10 \leq x \leq 0.10$ 、 $0 \leq y < 0.50$ 、 $-0.10 \leq z \leq 0.20$ ）で表わされるリチウム含有複合酸化物の表面に、結晶相を有さないMoを含む金属酸化物からなる被覆層が存在する正極活物質が示されている。

[0005] 特許文献3には、一般式 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_p\text{O}_2$  ( $1.00 \leq a \leq 1.20$ 、 $0.20 \leq x < 0.50$ 、 $0.20 < y \leq 0.45$ 、 $0.20 \leq z \leq 0.50$ 、 $0.0005 \leq p \leq 0.05$ 、 $x + y + z + p = 1$ ) で表される正極活物質として、式 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.34}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_2$  で表わされる正極活物質の粒子が記載される。また該粒子は、粒子中心部のNbの存在量が少なく、粒子外側でのニオブの存在量が多いことが記載される。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：日本特許第3835412号公報

特許文献2：日本特開2008-140747号公報

特許文献3：日本特許第4109847号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、Liに対する遷移金属の割合が高いリチウムイオン二次電池用の正極活物質において、高電圧で充電を行ってもサイクル特性、レート特性に優れる正極活物質、およびその製造方法を提供する。また、本発明は該正極活物質を用いた正極、およびリチウムイオン二次電池を提供する。

## 課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、以下の構成を要旨とするものである。

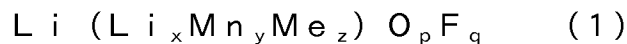
[1] Li元素と、Ni、Co、およびMnからなる群から選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素とを含む（ただし、Li元素のモル量が該遷移金属元素の総モル量に対して1.2倍超である。）リチウム含有複合酸化物の表面を、下記酸化物（I）で被覆した粒子（X）からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用の正極活物質。

[0009] 酸化物（I）：NbおよびMoからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素を含む酸化物。

[2] 前記酸化物(1)中のNbおよびMoの総モル量が、前記リチウム含有複合酸化物の遷移金属元素のモル量に対して0.0005~0.06倍モルである上記[1]に記載のリチウムイオン二次電池用の正極活物質。

[3] 前記粒子(X)が、酸化物(1)の非晶質層でリチウム含有複合酸化物の表面の一部または全部を被覆した粒子である上記[1]または[2]に記載のリチウムイオン二次電池用の正極活物質。

[4] 前記リチウム含有複合酸化物が、下記の式(1)で表される上記[1]~[3]のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用の正極活物質。



ただし、Meは、Co、Ni、Cr、Fe、Al、Ti、Zr、Mo、Nb、V、およびMgからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素である。また、 $0.09 < x < 0.3$ 、 $y > 0$ 、 $z > 0$ 、 $1.9 < p < 2.1$ 、 $0 \leq q \leq 0.1$ であり、かつ、 $0.4 \leq y / (y + z) \leq 0.8$ 、 $x + y + z = 1$ 、 $1.2 < (1 + x) / (y + z)$ である。

[5] Meが、CoおよびNiである上記[4]に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

[6] 上記[1]~[5]のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質と導電材とバインダーとを含む正極活物質層が、正極集電体上に形成されてなるリチウムイオン二次電池用の正極。

[7] 上記[6]に記載の正極と負極と非水電解質とを含むリチウムイオン二次電池。

[0010] [8] Li元素と、Ni、Co、およびMnからなる群から選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素とを含む(ただし、Li元素のモル量が該遷移金属元素の総モル量に対して1.2倍超である。)リチウム含有複合酸化物に、下記組成物(1)を接触させ、250~850℃で加熱することを特徴とする、リチウムイオン二次電池用の正極活物質の製造方法。

組成物(1)：NbおよびMoからなる群から選ばれる少なくとも一種の

金属元素を含む化合物が溶媒に溶解または分散してなる組成物。

[ 9 ] リチウム含有複合酸化物に、前記組成物 ( 1 ) を添加して攪拌することにより、リチウム含有複合酸化物と、前記組成物 ( 1 ) 、または前記組成物 ( 1 ) および前記組成物 ( 1 ) とを接触させる上記 [ 8 ] に記載の製造方法。

[ 1 0 ] リチウム含有複合酸化物に、前記組成物 ( 1 ) 、または前記組成物 ( 1 ) および前記組成物 ( 1 ) をスプレーコート法により噴霧することにより、リチウム含有複合酸化物と、前記組成物 ( 1 ) とを接触させる上記 [ 8 ] に記載の製造方法。

### 発明の効果

[0011] 本発明の正極活物質は、高電圧で充電を行ってもサイクル特性、およびレート特性に優れる。本発明の正極、およびリチウムイオン二次電池は、高電圧で充電を行ってもサイクル特性、レート特性に優れる。さらに、本発明の製造方法によれば、高電圧で充電を行ってもサイクル特性、レート特性に優れる正極活物質を製造することができる。

### 発明を実施するための形態

[0012] <正極活物質>

本発明の正極活物質は、L i 元素と、N i 、C o 、およびM n からなる群から選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素とを含む（ただし、L i 元素のモル量が該遷移金属元素の総モル量に対して1. 2 倍超である。）リチウム含有複合酸化物の表面に、N b およびM o からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素を含む酸化物 ( I ) が被覆した粒子 ( X ) からなることを特徴とする。

[0013] ( リチウム含有複合酸化物 )

本発明におけるリチウム含有複合酸化物は、L i 元素と、N i 、C o 、およびM n からなる群から選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素と、を含む。ただし、L i 元素のモル量が該遷移金属元素の総モル量に対して1. 2 倍超 { ( L i 元素のモル量 / 遷移金属元素の総モル量 ) > 1. 2 } である。遷

移金属元素の総モル量に対するLi元素の比率（モル比）は、1.25～1.75であることが好ましく、1.25～1.65であることがより好ましい。該比率とすることにより、リチウムイオン二次電池の単位質量あたりの放電容量をより一層増加させうる。

[0014] リチウム含有複合酸化物に含まれる遷移金属元素は、Ni、Co、およびMnからなる群から選ばれる少なくとも一種であり、Mnを必須とすることがより好ましく、Ni、Co、およびMnの全ての元素を含んでいることが特に好ましい。遷移金属元素としては、Ni、Co、Mn、およびLi以外の金属元素（以下、他の金属元素という。）を含んでいてもよい。他の金属元素としては、Cr、Fe、Al、Ti、Zr、Mo、Nb、V、およびMgからなる群から選ばれる少なくとも一種が挙げられる。他の金属元素の割合は、遷移金属元素の総量（1モル）において、0.001～0.50モルが好ましく、0.005～0.05モルがより好ましい。

[0015] 本発明におけるリチウム含有複合酸化物は、下記式（1）で表されることが好ましい。かかる式（1）で表されるリチウム含有複合酸化物は、充放電や活性化の工程を経る前の組成である。ここで、活性化とは、酸化リチウム（ $\text{Li}_2\text{O}$ ）、または、リチウムおよび酸化リチウムを、リチウム含有複合酸化物から取り除くことをいう。好ましい活性化方法としては、4.4Vもしくは4.6V（ $\text{Li}^+/\text{Li}$ の酸化還元電位との電位差として表される。）より大きな電圧を加える電気化学的な活性化方法が挙げられる。また、硫酸、塩酸もしくは硝酸等の酸を用いた化学反応を行うことによる、化学的な活性化方法が挙げられる。

[0016]  $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Me}_z)\text{O}_p\text{F}_q$  (1)

式（1）において、Meは、Co、Ni、Cr、Fe、Al、Ti、Zr、Mo、Nb、V、およびMgからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素である。

式（1）において、 $0.09 < x < 0.3$ 、 $y > 0$ 、 $z > 0$ 、 $1.9 < p < 2.1$ 、 $0 \leq q \leq 0.1$ であり、かつ、 $0.4 \leq y / (y + z) \leq 0.8$

、 $x + y + z = 1$ 、 $1.2 < (1 + x) / (y + z)$  である。すなわち、 $Li$  の割合が、 $Mn$  と  $Me$  の合計に対して  $1.2$  倍モルを超える。また、式 (1) では  $Mn$  を特定量含む点も特徴であり、 $Mn$  と  $Me$  の総量に対する  $Mn$  の割合は、 $0.4 \sim 0.8$  が好ましく、 $0.55 \sim 0.75$  がより好ましい。 $Mn$  が前記の範囲であれば、放電容量が高容量となる。 $q$  は  $F$  の割合を示すが、 $F$  が存在しない場合、 $q$  は  $0$  である。 $p$  は、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  および  $q$  に応じて決まる値であり、 $1.9 \sim 2.1$  である。

[0017] 式 (1) における  $Me$  としては、 $Co$ 、 $Ni$ 、および  $Cr$  からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素が好ましく、 $Co$  および  $Ni$  であるのが特に好ましい。式 (1) においては、 $0.1 < x < 0.25$  が好ましく、 $0.11 < x < 0.22$  がより好ましく、 $0.5 \leq y / (y + z) \leq 0.8$  が好ましく、 $0.55 \leq y / (y + z) \leq 0.75$  がより好ましい。 $Me$  が、 $Co$  および  $Ni$  である場合、 $Co / Ni$  のモル比は、 $0 \sim 1$  が好ましく、 $0 \sim 0.5$  がさらに好ましい。

[0018] リチウム含有複合酸化物としては、 $Li(Li_{0.13}Ni_{0.26}Co_{0.09}Mn_{0.52})O_2$ 、 $Li(Li_{0.13}Ni_{0.22}Co_{0.09}Mn_{0.56})O_2$ 、 $Li(Li_{0.13}Ni_{0.17}Co_{0.17}Mn_{0.53})O_2$ 、 $Li(Li_{0.15}Ni_{0.17}Co_{0.13}Mn_{0.55})O_2$ 、 $Li(Li_{0.16}Ni_{0.17}Co_{0.08}Mn_{0.59})O_2$ 、 $Li(Li_{0.17}Ni_{0.17}Co_{0.17}Mn_{0.49})O_2$ 、 $Li(Li_{0.17}Ni_{0.21}Co_{0.08}Mn_{0.54})O_2$ 、 $Li(Li_{0.17}Ni_{0.14}Co_{0.14}Mn_{0.55})O_2$ 、 $Li(Li_{0.18}Ni_{0.12}Co_{0.12}Mn_{0.58})O_2$ 、 $Li(Li_{0.18}Ni_{0.16}Co_{0.12}Mn_{0.54})O_2$ 、 $Li(Li_{0.20}Ni_{0.12}Co_{0.08}Mn_{0.60})O_2$ 、 $Li(Li_{0.20}Ni_{0.16}Co_{0.08}Mn_{0.56})O_2$ 、 $Li(Li_{0.20}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54})O_2$ 、 $Li(Li_{0.22}Ni_{0.12}Co_{0.12}Mn_{0.54})O_2$ 、または  $Li(Li_{0.23}Ni_{0.12}Co_{0.08}Mn_{0.57})O_2$  が好ましい。

[0019] さらにリチウム含有複合酸化物としては、 $Li(Li_{0.16}Ni_{0.17}Co_{0.08}Mn_{0.59})O_2$ 、 $Li(Li_{0.17}Ni_{0.17}Co_{0.17}Mn_{0.49})O_2$ 、 $L$

$\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.21}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.54})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.14}\text{Co}_{0.14}\text{Mn}_{0.55})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.18}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.58})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.18}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.54})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.20}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.60})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.20}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.56})\text{O}_2$ 、または $\text{Li}(\text{Li}_{0.20}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54})\text{O}_2$ が特に好ましい。

[0020] 本発明におけるリチウム含有複合酸化物は、式(1)で表される場合、前記遷移金属元素の総モル量に対するLi元素の比率は、 $1.2 < (1+x)/(y+z)$ であり、 $1.25 \leq (1+x)/(y+z) \leq 1.75$ が好ましく、 $1.25 \leq (1+x)/(y+z) \leq 1.65$ がより好ましい。該比率が前記の範囲であれば、単位質量あたりの放電容量が高い正極材料が得られる。

[0021] リチウム含有複合酸化物の形状は、粒子状であることが好ましい。リチウム含有複合酸化物の平均粒子径(D50)は、 $3 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましく、 $4 \sim 25 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ が特に好ましい。ここで、平均粒子径(D50)とは、体積基準で粒度分布を求め、全体積を100%とした累積カーブにおいて、その累積カーブが50%となる点の粒子径である、体積基準累積50%径を意味する。粒度分布は、レーザー散乱粒度分布測定装置で測定した頻度分布および累積体積分布曲線で求められる。粒子径は、粉末を水媒体中に超音波処理などで十分に分散させて粒度分布を測定する(例えば、HORIBA社製レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置Particula LA-950VII、などを用いる)ことにより求められる。

[0022] リチウム含有複合酸化物の比表面積は、 $0.3 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ が特に好ましい。該比表面積が、 $0.3 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ であると容量が高く、緻密な正極電極層が形成できる。

[0023] 本発明におけるリチウム含有複合酸化物は、層状岩塩型結晶構造(空間群R-3m)であることが好ましい。また、本発明におけるリチウム含有複合酸化物は、遷移金属元素に対するLi元素の比率が高いため、XRD(X線

回折)測定では層状 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ と同様に $2\theta = 20 \sim 25^\circ$ の範囲にピークが観察される。

[0024] (酸化物(1))

酸化物(1)は、NbおよびMoからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素を含む酸化物である。酸化物(1)としては、NbO、 $\text{Nb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 等のNb酸化物； $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ 等のNbの複合酸化物； $\text{MoO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 等のMo酸化物； $\text{Li}_2\text{MoO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 等のMoの複合酸化物が挙げられる。

[0025] 本発明の正極活物質は、前記酸化物(1)を被覆することでリチウム含有複合酸化物と電解液との接触を減らすことができるため、リチウム含有複合酸化物の表面から電解液へのMn等の遷移金属元素の溶出が抑制でき、サイクル特性が向上すると考えられる。また、前記酸化物(1)が導電性またはLiイオン拡散性を有することから、前記リチウム含有複合酸化物表面の導電性やLiイオン拡散性が向上してレート特性が向上すると考えられる。

[0026] 酸化物(1)は、結晶性であっても良く、非晶質であってもよく、非晶質であることが好ましい。ここで、非晶質とはX線回折測定(以下、XRDとも言う。)において酸化物(1)に帰属されるピークが観察されないことをいう。理由は明確ではないが、酸化物(1)が非晶質である場合、酸化物(1)が電解液へ溶出しやすく、酸化物(1)が犠牲層として働いていると考えられる。これによって、リチウム含有複合酸化物表面のMn等の遷移金属元素が電解液へ溶出することを抑制でき、サイクル特性が向上するものと考えられる。

[0027] リチウム含有複合酸化物の表面に被覆する酸化物(1)の形状は、粒子状、膜状、繊維状、塊状等であってもよい。酸化物(1)が粒子状である場合、酸化物(1)の平均粒子径は、 $0.1 \sim 100 \text{ nm}$ が好ましく、 $0.1 \sim 50 \text{ nm}$ がより好ましく、 $0.1 \sim 30 \text{ nm}$ が特に好ましい。酸化物(1)の形状および平均粒子径は、SEM(走査型電子顕微鏡)またはTEM(透過型電子顕微鏡)等の電子顕微鏡より評価することができる。平均粒子径は

、リチウム含有複合酸化物の表面を被覆している粒子の粒子径の平均として表される。

[0028] (粒子(X))

本発明における粒子(X)は、リチウム含有複合酸化物の表面を前記酸化物(1)が被覆した粒子である。ここで、被覆とは、前記酸化物(1)がリチウム含有複合酸化物の表面の一部または全部に、化学吸着、または物理吸着している状態をいう。

[0029] 粒子(X)の形状は、粒子状、繊維状、塊状等であってもよい。粒子(X)が粒子状である場合、粒子(X)の平均粒子径は、 $3 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましく、 $4 \sim 25 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

粒子(X)において、酸化物(1)はリチウム含有複合酸化物の表面に少なくとも一部に被覆していればよい。なかでも、粒子(X)は、酸化物(1)の非晶質層が、リチウム含有複合酸化物の表面の一部または全部を被覆した粒子であることが好ましい。

[0030] 前記粒子(X)において、酸化物(1)がリチウム含有複合酸化物の表面に被覆していることは、例えば、粒子(X)を切断した後に断面を研磨し、X線マイクロアナライザー分析法(EPM)で元素マッピングを行うことにより評価することができる。該評価方法によって前記酸化物(1)がリチウム含有複合酸化物の中心(ここで、中心とは、リチウム含有複合酸化物の表面に接していない部分をいい、表面からの平均距離が最長である部分であるのが好ましい。)に対して、表面から $30 \text{ nm}$ の範囲により多く存在することが確認できる。

[0031] 粒子(X)における酸化物(1)中のNbおよびMoの総モル量は、リチウム含有複合酸化物の粒子(X)中の遷移金属元素のモル量に対して $0.0005 \sim 0.06$ 倍が好ましく、 $0.001 \sim 0.04$ 倍がより好ましく、 $0.0025 \sim 0.03$ 倍が特に好ましい。前記範囲であれば、放電容量が大きく、レート特性およびサイクル特性に優れる。

[0032] 粒子(X)における酸化物(1)中に存在する金属元素の割合は、正極活物

質を酸に溶解して ICP（高周波誘導結合プラズマ）測定を行うことによって測定することができる。なお、ICP測定によって金属元素の割合を求めることができない場合には、リチウム含有複合酸化物と酸化物（I）の仕込み量に基づいて算出してもよい。

本発明の正極活物質は、リチウム含有複合酸化物の表面に少なくとも一部に酸化物（I）が被覆するため、放電容量が大きく、レート特性およびサイクル特性に優れる。

[0033] <正極活物質の製造方法>

本発明の製造方法は、Li元素と、Ni、Co、およびMnからなる群から選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素と、を含む（ただし、Li元素のモル量が該遷移金属元素の総モル量に対して1.2倍超である。）リチウム含有複合酸化物に、上記組成物（I）と接触させ、250～850℃で加熱することにより前記リチウム含有複合酸化物の表面に、酸化物（I）が被覆した粒子（X）からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用の正極活物質を得る方法である。

組成物（I）：NbおよびMoからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素を含む化合物が溶媒に溶解または分散してなる組成物。

[0034] ここにおけるリチウム含有複合酸化物は、前記リチウム含有複合酸化物を用いることができ、好ましい態様も同様である。

リチウム含有複合酸化物の製造方法としては、共沈法により得られたリチウム含有複合酸化物の前駆体とリチウム化合物を混合して焼成する方法、水熱合成法、ゾルゲル法、乾式混合法、イオン交換法などが挙げられる。含有される遷移金属元素が均一に混ざることによって放電容量が優れるため、共沈法により得られたリチウム含有複合酸化物の前駆体（共沈組成物）とリチウム化合物を混合して焼成する方法が好ましい。

[0035] 組成物（I）は、NbおよびMoからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素を含む化合物を溶媒に溶解または分散してなる組成物、特に、金属元素を含む化合物を溶媒に溶解させた組成物が好ましい。

Nbを含む化合物としては、硝酸ニオブ、硫酸ニオブ、塩化ニオブ、酢酸ニオブ、クエン酸ニオブ、マレイン酸ニオブ、ギ酸ニオブ、乳酸ニオブ、乳酸ニオブアンモニウム、シュウ酸ニオブ、シュウ酸ニオブアンモニウム、ニオブ酸ナトリウム、ニオブ酸カリウム、ニオブ酸リチウム、ニオブ酸アンモニウム等の有機塩若しくは有機錯体、酸化ニオブ、または水酸化ニオブが好ましい。Nbを含む化合物としては、熱により分解して酸化物を生成しやすく、溶媒への溶解性が高いことから、前記有機塩または有機錯体が好ましく、特にシュウ酸ニオブが好ましい。

[0036] Moを含む化合物としては、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸カリウム、モリブデン酸リチウム、モリブデン酸アンモニウム、酸化モリブデン、または水酸化モリブデンが好ましく、熱により分解して酸化物を生成しやすく、溶媒への溶解性が高いことから、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ で表わされるモリブデン酸アンモニウムが特に好ましい。

[0037] 組成物(1)として分散液を用いる場合、NbおよびMoからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素を含む化合物は、微粒子であることが好ましい。微粒子の平均粒子径は、1～100nmであることが好ましく、2～50nmがより好ましく、3～30nmが特に好ましい。平均粒子径は動的光散乱法により求めることができる。

[0038] 組成物(1)の溶媒としては、金属元素を含む化合物の安定性や反応性の点で水を含む溶媒が好ましく、水と水溶性アルコールおよび／またはポリオールとの混合溶媒がより好ましく、水のみが特に好ましい。水溶性アルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールが挙げられる。ポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ブタンジオール、グリセリンが挙げられる。溶媒中に含まれる水溶性アルコールとポリオールの合計の含有量としては、溶媒の量に対して0～20質量%が好ましく、0～10質量%がより好ましい。溶媒が水だけの場合は、安全面、環境面、取扱い性、コストの点で優れているため特に好

ましい。

- [0039] さらに組成物（１）にはｐＨ調整剤が含まれていても良い。ｐＨ調整剤としては、加熱時に揮発または分解するものが好ましい。具体的には、酢酸、クエン酸、乳酸、ギ酸、マレイン酸、シュウ酸などの有機酸やアンモニアが好ましい。揮発または分解するｐＨ調整剤を用いると不純物が残留しにくい、ため、良好な電池特性が得られやすい。
- [0040] 組成物（１）中に含まれる金属元素を含む化合物の濃度は、後の工程で加熱により溶媒を除去する必要がある点から高い方が好ましい。しかし、該濃度が高すぎると粘度が高くなり、正極活物質を形成する他の元素源と組成物（１）との均一混合性が低下するため、かかる濃度は、金属元素の酸化物（１）換算で０．５～３０質量％が好ましく、４～２０質量％が特に好ましい。
- [0041] リチウム含有複合酸化物と組成物（１）との接触方法として、スプレーコート法、浸漬法等を適用でき、スプレーコート法により組成物（１）をリチウム含有複合酸化物に噴霧する方法が特に好ましい。浸漬法の場合は接触後にろ過または蒸発により溶媒を除去する必要があるためプロセスが煩雑になるおそれがある。スプレーコート法の場合はプロセスが簡便であり、かつ酸化物（１）をリチウム含有複合酸化物の表面に均一に被覆させることができる。
- [0042] リチウム含有複合酸化物に接触させる組成物（１）の量は、リチウム含有複合酸化物に対して１～５０質量％が好ましく、２～４０質量％がより好ましく、３～３０質量％が特に好ましい。前記の範囲であればリチウム含有複合酸化物の表面に酸化物（１）を均一に被覆させやすく、かつリチウム含有複合酸化物に組成物（１）をスプレーコートする際にリチウム含有複合酸化物が塊にならず攪拌しやすい。
- [0043] さらに、本発明の製造方法においては、攪拌下のリチウム含有複合酸化物に組成物（１）を添加して、リチウム含有複合酸化物と組成物（１）とを混合することにより、組成物（１）をリチウム含有複合酸化物に接触させるこ

とが好ましい。攪拌装置としては、ドラムミキサーまたはソリッドエアの低剪断力の攪拌機を用いることができる。攪拌混合しながら組成物（１）とリチウム含有複合酸化物を接触させることで、より均一に酸化物（１）がリチウム含有複合酸化物の表面に被覆した粒子（X）を得ることができる。

[0044] さらに、本発明の製造方法においては、リチウム含有複合酸化物と、組成物（１）とを接触させて、250～850℃で加熱する。加熱は、NbおよびMoからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素を含む化合物から酸化物（１）を形成させやすいため、酸素含有雰囲気下で行うことが好ましい。

[0045] 加熱温度は、250℃～850℃であり、350～700℃がより好ましい。加熱温度が250℃以上であれば、NbおよびMoからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素を含む化合物から酸化物（１）を形成させやすく、さらに残留水分等の揮発性の不純物が少なくなるためサイクル特性の低下が抑制できる。加熱温度が850℃以下であれば粒子（X）の内部にNbが拡散して容量が下がることを防ぐことができる。

[0046] リチウム含有複合酸化物の表面に非晶質である酸化物（１）を被覆させる場合、加熱温度は、250℃～550℃が好ましく、300～500℃がより好ましく、350～480℃が特に好ましい。加熱温度が550℃未満であれば酸化物（１）が結晶化しにくい。

[0047] 加熱時間は、0.1～24時間が好ましく、0.5～18時間がより好ましく、1～12時間が特に好ましい。

[0048] <正極>

本発明のリチウムイオン二次電池用正極は、本発明の正極活物質と導電材とバインダーとを含む正極活物質層が、正極集電体上に形成されてなる。リチウムイオン二次電池用正極の製造方法としては、本発明の正極活物質、導電材およびバインダーを正極集電体上に担持させる方法が挙げられる。導電材およびバインダーは溶媒および／または分散媒中に分散することによってスラリーを調製し、または溶媒および／または分散媒と混練した混練物を調

製し、つぎに塗布法等の方法により正極集電体に担持させうる。

[0049] 導電材としては、アセチレンブラック、黒鉛、ケッチェンブラックなどのカーボンブラック等が挙げられる。

[0050] バインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム等の不飽和結合を有する重合体およびその共重合体、アクリル酸共重合体、メタクリル酸共重合体等のアクリル酸系重合体およびその共重合体等が挙げられる。

[0051] 正極集電体としては、アルミニウムまたはアルミニウム合金が挙げられる。

[0052] <リチウムイオン二次電池>

本発明のリチウムイオン二次電池は、前記のリチウムイオン二次電池用正極、負極、および非水電解質を含む。

[0053] 負極は、負極集電体上に、負極活物質を含有する負極活物質層が形成されてなる。例えば、負極活物質を有機溶媒と混練することによってスラリーを調製し、調製したスラリーを負極集電体に塗布、乾燥、プレスすることによって、製造することができる。

[0054] 負極集電体としては、例えばニッケル箔、銅箔等の金属箔を用いることができる。

負極活物質としては、比較的低い電位でリチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料であればよく、例えば、リチウム金属、リチウム合金、リチウム化合物、炭素材料、周期表14、15族の金属を主体とする酸化物、炭素化合物、炭化ケイ素化合物、酸化ケイ素化合物、硫化チタンおよび炭化ホウ素化合物等を用いることができる。

[0055] リチウム合金およびリチウム化合物としては、リチウムと、リチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属とにより構成されるリチウム合金およびリチウム化合物を用いることができる。

[0056] 負極活物質の炭素材料としては、例えば、難黒鉛化性炭素、人造黒鉛、天

然黒鉛、熱分解炭素類、ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等のコークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、フェノール樹脂やフラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化した有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭、カーボンブラック類等を用いることができる。

周期表 14 族の金属としては、ケイ素あるいはスズであり、ケイ素が好ましい。

その他に負極活物質として用いることができる材料としては酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化チタン、酸化スズ等の酸化物や  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  等の窒化物が挙げられる。

[0057] 非水電解質としては、非水溶媒に電解質塩を溶解させた非水電解液を用いることが好ましい。

非水電解液としては、有機溶媒と電解質とを適宜組み合わせて調製されたものを用いることができる。有機溶媒としては、電解液用の有機溶媒として公知のものが使用でき、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、ジグリム、トリグリム、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、酢酸エステル、酪酸エステル、プロピオン酸エステル等を用いることができる。特に、電圧安定性の点からは、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート類を使用することが好ましい。有機溶媒は、1 種類を単独で用いてもよく、2 種類以上を混合して用いてもよい。

[0058] 非水電解質としては、電解質塩を含有させた固体電解質、高分子電解質、高分子化合物などに電解質を混合または溶解させた固体状もしくはゲル状電解質等を用いることができる。

[0059] 固体電解質としては、リチウムイオン伝導性を有する材料であればよく、無機固体電解質および高分子固体電解質を用いることができる。

無機固体電解質としては、窒化リチウム、ヨウ化リチウム等を用いること

ができる。

高分子固体電解質としては、電解質塩と該電解質塩を溶解する高分子化合物等を用いることができる。電解質塩と該電解質塩を溶解する高分子化合物としては、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、およびポリヘキサフルオロプロピレン、もしくはこれらの誘導体、混合物、および複合体を用いることができる。

[0060] ゲル状電解質等としては、前記の非水電解液を吸収してゲル化する種々の高分子化合物を用いることができる。ゲル状電解質に用いられる高分子化合物としては、ポリ（ビニリデンフルオロライド）、ポリ（ビニリデンフルオロライドーヘキサフルオロプロピレン）コポリマーなどのフッ素系高分子等を用いることができる。また、ゲル状電解質に用いられる高分子化合物としては、ポリアクリロニトリル、ポリアクリロニトリルの共重合体、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンオキサライドの共重合体、同架橋体などのエーテル系高分子を用いることができる。前記共重合体に用いるモノマーとしては、ポリプロピレンオキサイド、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル等を挙げることができる。

ゲル状電解質のマトリックスとしては、酸化還元反応に対する安定性の観点から、特にフッ素系高分子が好ましい。

[0061] 前記の電解質中で用いられる電解質塩としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、等を用いることができる。

本発明のリチウムイオン二次電池の形状は、コイン型、シート状（フィルム状）、折り畳み状、巻回型有底円筒型、ボタン型等の形状を、用途に応じて適宜選択することができる。

## 実施例

[0062] 以下に、本発明の更に詳しい説明を実施例によって行うが、本発明は、これら実施例にのみ限定されるものではない。

（リチウム含有複合酸化物の合成例）

硫酸ニッケル（ⅠⅠ）六水和物（140.6 g）、硫酸コバルト（ⅠⅠ）七水和物（131.4 g）、および硫酸マンガン（ⅠⅠ）五水和物（482.2 g）に蒸留水（1245.9 g）を加えて均一に溶解させて原料溶液とした。硫酸アンモニウム（79.2 g）に蒸留水（320.8 g）を加えて均一に溶解させてアンモニア源溶液とした。硫酸アンモニウム（79.2 g）に蒸留水（1920.8 g）を加えて均一に溶解させて母液とした。水酸化ナトリウム（400 g）に蒸留水（600 g）を加えて均一に溶解させてpH調整液とした。

2 Lのバッフル付きガラス製反応槽に母液を入れてマントルヒーターで50℃に加熱し、pHが11.0となるようにpH調整液を加えた。反応槽内の溶液をアンカー型の攪拌翼で攪拌しながら原料溶液を5.0 g/分、アンモニア源溶液を1.0 g/分の速度で添加し、ニッケル、コバルト、マンガンの複合水酸化物を析出させた。原料溶液を添加している間、反応槽内のpHを11.0に保つようにpH調整液を添加した。また、析出した水酸化物が酸化しないように反応槽内に窒素ガスを流量0.5 L/分で流した。また、反応槽内の液量が2 Lを超えないように連続的に液の抜き出しを行った。

[0063] 得られたニッケル、コバルト、マンガンの複合水酸化物から不純物イオンを取り除くため、加圧ろ過と蒸留水への分散を繰返して洗浄した。ろ液の電気伝導度が $25 \mu\text{S}/\text{cm}$ となった時点で洗浄を終了し、120℃で15時間乾燥させて前駆体とした。

ICPで前駆体のニッケル、コバルト、マンガンの含有量を測定したところ、それぞれ11.6質量%、10.5質量%、42.3質量%であった（モル比でニッケル：コバルト：マンガン=0.172：0.156：0.672）。

前駆体（20 g）とリチウム含有量が $26.9 \text{ mol}/\text{kg}$ の炭酸リチウム（12.6 g）を混合して酸素含有雰囲気下900℃で12時間焼成し、リチウム含有複合酸化物を得た。得られたリチウム含有複合酸化物（以下、合成例のリチウム含有複合酸化物という。）の組成は $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}$

$_{3.7}\text{Co}_{0.125}\text{Mn}_{0.538})\text{O}_2$ となる。リチウム含有複合酸化物の平均粒子径  $D_{50}$  は  $5.9\ \mu\text{m}$  であり、BET (Brunauer, Emmett, Teller) 法を用いて測定した比表面積は  $2.6\ \text{m}^2/\text{g}$  であった。

[0064] (実施例1) Nbで被覆したリチウム含有複合酸化物の製造例

シュウ酸ニオブ水溶液 (Nb濃度  $\text{Nb}_2\text{O}_3$  換算で  $8.0\ \text{質量}\%$ 、シュウ酸濃度  $22.8\ \%$ 、比重  $1.16\ \text{g/cc}$ )  $7.3\ \text{g}$  に蒸留水  $7.7\ \text{g}$  を加えて Nb 水溶液 (組成物 (1)) を調製した。

次に、攪拌下の合成例のリチウム含有複合酸化物  $15\ \text{g}$  に対して、調製した Nb 水溶液  $3\ \text{g}$  を噴霧して添加し、合成例のリチウム含有複合酸化物と Nb 水溶液とを混合させながら接触させた。次いで、得られた混合物を  $90^\circ\text{C}$  で2時間乾燥した後に酸素含有雰囲気下  $400^\circ\text{C}$  で8時間加熱し、リチウム含有複合酸化物の表面に Nb 元素を含む酸化物 (I) が被覆する粒子 (X) からなる実施例1の正極活物質を得た。

得られた正極活物質の表面に被覆したニオブの量と、被覆前のリチウム含有複合酸化物に含まれていたニッケル、コバルトおよびマンガンの合計量と、のモル比率、 $\{(\text{被覆した Nb のモル数}) / (\text{被覆前のリチウム含有複合酸化物の Ni、Co、Mn の合計モル数})\}$  は、 $0.0063$  である。

[0065] そして、得られた正極活物質の粉末の断面を樹脂で包埋し、酸化セリウム微粒子で研磨した後、正極活物質の粒子断面をEPMA (X線マイクロアナライザ) でNbマッピングした結果、粒子内部よりも、粒子外表面により多くのNbが検出できた。

得られた正極活物質について、X線源として  $\text{Cu K}\alpha$  線を用いるXRD測定を行った。XRD測定には、リガク社製の製品名RINT-TTR-IIIを用いた。XRD測定は、電圧  $50\ \text{kV}$ 、管電流  $300\ \text{mA}$ 、走査軸  $2\theta / \theta$  で、測定範囲  $2\theta = 10 \sim 80^\circ$ 、サンプリング幅  $0.02^\circ$ 、スキャンスピード  $1^\circ / \text{分}$  で行った。XRDスペクトルから正極活物質は層状岩塩型結晶構造 (空間群  $R-3m$ ) であることが確認された。また、 $2\theta = 20 \sim 25^\circ$  の範囲に層状  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ピークが観察された。XRDスペクトル

では酸化物（１）のピークが観察されないことから、酸化物（１）は非晶質である。

[0066] （実施例２）Nbで被覆したリチウム含有複合酸化物の製造例

加熱温度を600℃としたこと以外は実施例１と同様にして実施例２の正極活物質を得た。

得られた正極活物質についてXRD測定を行った。XRDスペクトルから正極活物質は層状岩塩型結晶構造（空間群R-3m）であることが確認された。また、 $2\theta = 20 \sim 25^\circ$ の範囲に層状 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ピークが観察された。 $2\theta = 42.9^\circ$ 付近と $2\theta = 62.4^\circ$ 付近に酸化物（１）由来のピークが観察されたことから、酸化物（１）は結晶質である。

[0067] （実施例３）Nbで被覆したリチウム含有複合酸化物の製造例

加熱温度を800℃としたこと以外は実施例１と同様にして実施例３の正極活物質を得た。

得られた正極活物質についてXRD測定を行った。XRDスペクトルから正極活物質は層状岩塩型結晶構造（空間群R-3m）であることが確認された。また、 $2\theta = 20 \sim 25^\circ$ の範囲に層状 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ピークが観察された。 $2\theta = 42.9^\circ$ 付近と $2\theta = 62.4^\circ$ 付近に酸化物（１）由来のピークが観察されたことから、酸化物（１）は結晶質である。

[0068] （実施例４）Nbで被覆したリチウム含有複合酸化物の製造例

Nb水溶液（組成物（１））を調製する際に、シュウ酸ニオブ水溶液14.6gと蒸留水0.4gを用いたこと以外は実施例１と同様にして、実施例４の正極活物質を得た。

得られた正極活物質の表面に被覆したニオブの量と、被覆前のリチウム含有複合酸化物に含まれていたニッケル、コバルトおよびマンガンの合計量と、のモル比率、 $\{ (\text{被覆したNbのモル数}) / (\text{被覆前のリチウム含有複合酸化物のNi、Co、Mnの合計モル数}) \}$ は、0.0125である。

得られた正極活物質についてXRD測定では、酸化物（１）由来のピークは観察されないことから、酸化物（１）は非晶質である。XRDスペクトル

から正極活物質は層状岩塩型結晶構造（空間群  $R-3m$ ）であることが確認された。また、 $2\theta = 20 \sim 25^\circ$  の範囲に層状  $Li_2MnO_3$  ピークが観察された。

[0069] （実施例 5）Nb で被覆したリチウム含有複合酸化物の製造例

Nb 水溶液（組成物（1））を調製する際に、シュウ酸ニオブ水溶液 14.6 g と蒸留水 0.4 g を用いて、噴霧する Nb 水溶液量を 6 g としたこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 5 の正極活物質を得た。

得られた正極活物質の表面に被覆したニオブの量と、被覆前のリチウム含有複合酸化物に含まれていたニッケル、コバルトおよびマンガンの合計量と、のモル比率、 $\{ (\text{被覆した Nb のモル数}) / (\text{被覆前のリチウム含有複合酸化物の Ni、Co、Mn の合計モル数}) \}$  は、0.0250 である。

得られた正極活物質について XRD 測定では、酸化物（1）由来のピークは観察されないことから、酸化物（1）は非晶質である。XRD スペクトルから正極活物質は層状岩塩型結晶構造（空間群  $R-3m$ ）であることが確認された。また、 $2\theta = 20 \sim 25^\circ$  の範囲に層状  $Li_2MnO_3$  ピークが観察された。

[0070] （実施例 6）Nb で被覆したリチウム含有複合酸化物の製造例

加熱温度を  $600^\circ\text{C}$  としたこと以外は実施例 4 と同様にして、実施例 6 の正極活物質を得た。

得られた正極活物質について XRD 測定では、 $2\theta = 42.9^\circ$  付近と  $2\theta = 62.4^\circ$  付近に酸化物（1）由来のピークが観察されたことから、酸化物（1）は結晶質である。XRD スペクトルから正極活物質は層状岩塩型結晶構造（空間群  $R-3m$ ）であることが確認された。また、 $2\theta = 20 \sim 25^\circ$  の範囲に層状  $Li_2MnO_3$  ピークが観察された。

[0071] （実施例 7）Nb で被覆したリチウム含有複合酸化物の製造例

加熱温度を  $600^\circ\text{C}$  としたこと以外は実施例 5 と同様にして、実施例 7 の正極活物質を得た。

得られた正極活物質について XRD 測定では、 $2\theta = 42.9^\circ$  付近と 2

$\theta = 62.4^\circ$  付近に酸化物 (I) 由来のピークが観察されたことから、酸化物 (I) は結晶質である。XRD スペクトルから正極活物質は層状岩塩型結晶構造 (空間群  $R-3m$ ) であることが確認された。また、 $2\theta = 20 \sim 25^\circ$  の範囲に層状  $Li_2MnO_3$  ピークが観察された。

[0072] (実施例 8) Nb で被覆したリチウム含有複合酸化物の製造例

Nb 水溶液 (組成物 (1)) を調製する際に、シュウ酸ニオブ水溶液 1.46 g と蒸留水 13.54 g を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 8 の正極活物質を得た。

得られた正極活物質の表面に被覆したニオブの量と、被覆前のリチウム含有複合酸化物に含まれていたニッケル、コバルトおよびマンガンの合計量と、のモル比率、 $\{(\text{被覆した Nb のモル数}) / (\text{被覆前のリチウム含有複合酸化物の Ni、Co、Mn の合計モル数})\}$  は、0.0013 である。

得られた正極活物質について XRD 測定では、酸化物 (I) 由来のピークは観察されないことから、酸化物 (I) は非晶質である。XRD スペクトルから正極活物質は層状岩塩型結晶構造 (空間群  $R-3m$ ) であることが確認された。また、 $2\theta = 20 \sim 25^\circ$  の範囲に層状  $Li_2MnO_3$  ピークが観察された。

[0073] (実施例 9) Nb で被覆したリチウム含有複合酸化物の製造例

Nb 水溶液 (組成物 (1)) を調製する際に、シュウ酸ニオブ水溶液 14.6 g と蒸留水 0.4 g を用いて、噴霧する Nb 水溶液量を 12 g としたこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 9 の正極活物質を得た。

得られた正極活物質の表面に被覆したニオブの量と、被覆前のリチウム含有複合酸化物に含まれていたニッケル、コバルトおよびマンガンの合計量と、のモル比率、 $\{(\text{被覆した Nb のモル数}) / (\text{被覆前のリチウム含有複合酸化物の Ni、Co、Mn の合計モル数})\}$  は、0.050 である。

得られた正極活物質について XRD 測定では、酸化物 (I) 由来のピークは観察されなかった。XRD スペクトルから正極活物質は層状岩塩型結晶構造 (空間群  $R-3m$ ) であることが確認された。また、 $2\theta = 20 \sim 25^\circ$

の範囲に層状  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ピークが観察された。

[0074] (実施例 10) Mo で被覆したリチウム含有複合酸化物の製造例

モリブデン酸アンモニウム (組成式  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 0.78 g を蒸留水 14.22 g に溶解して Mo 溶液 (組成物 (1)) を調製した。

次に、攪拌下の合成例のリチウム含有複合酸化物 15 g に対して、調製した Mo 水溶液 3 g を噴霧して添加し、合成例のリチウム含有複合酸化物と Mo 水溶液とを混合させながら接触させた。次いで、得られた混合物を 90℃ で 2 時間乾燥した後に酸素含有雰囲気下 500℃ で 8 時間加熱し、リチウム含有複合酸化物の表面に Mo 元素を含む酸化物 (1) が被覆する粒子 (X) からなる実施例 10 の正極活物質を得た。

[0075] 得られた正極活物質の表面に被覆したニオブの量と、被覆前のリチウム含有複合酸化物に含まれていたニッケル、コバルトおよびマンガンの合計量と、のモル比率、 $\{(\text{被覆した Nb のモル数}) / (\text{被覆前のリチウム含有複合酸化物の Ni、Co、Mn の合計モル数})\}$  は、0.0063 である。

そして、得られた正極活物質の粉末の断面を樹脂で包埋し、酸化セリウム微粒子で研磨した後、正極活物質の粒子断面を EPMA (X 線マイクロアナライザ) で Mo マッピングした結果、粒子内部よりも、粒子外表面により多くの Mo が検出できた。

得られた正極活物質について XRD 測定を行った。XRD スペクトルから正極活物質は層状岩塩型結晶構造 (空間群  $R-3m$ ) であることが確認された。また、 $2\theta = 20 \sim 25^\circ$  の範囲に層状  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ピークが観察された。酸化物 (1) 由来のピークが観察されなかったことから、酸化物 (1) は非晶質である。

[0076] (比較例 1)

合成例のリチウム含有複合酸化物に対して被覆処理は行わず、比較例 1 の正極活物質とした。

[0077] (比較例 2)

比表面積が  $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$  の  $\text{Li Mn}_{1.5} \text{Ni}_{0.5} \text{O}_4$  を比較例 2 の正極活物質とする。XRD スペクトルから正極活物質はスピネル構造（空間群  $F\bar{d}3m$ ）であることが確認される。また、 $2\theta = 20 \sim 25^\circ$  の範囲に層状  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ピークは観察されない。

[0078] （比較例 3）Nb で被覆した  $\text{Li Mn}_{1.5} \text{Ni}_{0.5} \text{O}_4$  の製造例

シュウ酸ニオブ水溶液  $8.5 \text{ g}$  に蒸留水  $6.5 \text{ g}$  を加えて Nb 水溶液（組成物（1））を調製する。

次に、攪拌下の  $\text{Li Mn}_{1.5} \text{Ni}_{0.5} \text{O}_4$   $15 \text{ g}$  に対して、調製した Nb 水溶液  $3 \text{ g}$  を噴霧して添加し、リチウム含有複合酸化物と Nb 水溶液とを混合させながら接触させる。次いで、得られた混合物を  $90^\circ\text{C}$  で 2 時間乾燥した後、酸素含有雰囲気下  $400^\circ\text{C}$  で 8 時間加熱し、リチウム含有複合酸化物の表面に Nb 元素を含む酸化物（1）が被覆する粒子からなる比較例 3 の正極活物質を得る。

得られた正極活物質の表面に被覆したニオブの量と、被覆前の  $\text{Li Mn}_{1.5} \text{Ni}_{0.5} \text{O}_4$  に含まれていたニッケルおよびマンガンの合計量と、のモル比率、 $\{ (\text{被覆した Nb のモル数}) / (\text{被覆前のリチウム含有複合酸化物の Ni、Mn の合計モル数}) \}$  は、 $0.0063$  である。

[0079] （正極の製造例）

正極活物質として、それぞれ実施例 1～実施例 10、比較例 1～3 の正極活物質と、アセチレンブラック（導電材）と、ポリフッ化ビニリデン（バインダー）を  $12.1$  質量%含むポリフッ化ビニリデン溶液（溶媒 N-メチルピロリドン）と、を混合し、さらに N-メチルピロリドンを添加してスラリーを作製した。正極活物質と、アセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデンは質量比で  $82/10/8$  とした。スラリーを厚さ  $20 \mu\text{m}$  のアルミニウム箔（正極集電体）にドクターブレードを用いて片面塗工した。 $120^\circ\text{C}$  で乾燥し、ロールプレス圧延を 2 回行うことにより正極体シートを作製した。実施例 1～実施例 10 の正極活物質から得た正極体シートを、それぞれ正極体シート 1～10 と、比較例 1～3 の正極活物質から得た正極体シートを、

それぞれ正極体シート 11～13とする。

[0080] (電池の製造例)

前記で製造した正極体シート 1～13を正極に用い、ステンレス製簡易密閉セル型のリチウム電池をアルゴングローブボックス内で組み立てた。厚さ  $500\mu\text{m}$  の金属リチウム箔を負極に用い、負極集電体に厚さ  $1\text{mm}$  のステンレス板を使用し、セパレータには厚さ  $25\mu\text{m}$  の多孔質ポリプロピレンを用い、さらに電解液には、濃度  $1(\text{mol}/\text{dm}^3)$  の  $\text{LiPF}_6/\text{EC}$  (エチレンカーボネート) +  $\text{DEC}$  (ジエチルカーボネート) (1:1) 溶液 ( $\text{LiPF}_6$  を溶質とする  $\text{EC}$  と  $\text{DEC}$  との体積比 ( $\text{EC}:\text{DEC}=1:1$ ) の混合溶液を意味する。) を用いた。

正極体シート 1～10を用いたリチウム電池をリチウム電池 1～10、比較正極体シート 1～3を用いた電池をリチウム電池 11～13とする。

[0081] (電池特性評価例 1～13) 初期容量、レート特性、およびサイクル特性の評価例

前記で製造したリチウム電池 1～13を用いて下記評価を行った。すなわち、正極活物質  $1\text{g}$  につき  $200\text{mA}$  の負荷電流で  $4.7\text{V}$  まで充電し、正極活物質  $1\text{g}$  につき  $50\text{mA}$  の負荷電流にて  $2.5\text{V}$  まで放電した。続いて正極活物質  $1\text{g}$  につき  $200\text{mA}$  の負荷電流で  $4.3\text{V}$  まで充電し、正極活物質  $1\text{g}$  につき  $100\text{mA}$  の負荷電流にて  $2.5\text{V}$  まで放電した。

このような充放電を行った実施例 1～実施例 10、比較例 1～3 リチウム電池について引き続き充放電正極活物質  $1\text{g}$  につき  $200\text{mA}$  の負荷電流で  $4.6\text{V}$  まで充電し、正極活物質  $1\text{g}$  につき  $100\text{mA}$  の負荷電流にて  $2.5\text{V}$  まで放電した。 $4.6\sim 2.5\text{V}$  における正極活物質の放電容量を  $4.6\text{V}$  初期容量とする。

[0082] 次いで充放電正極活物質  $1\text{g}$  につき  $200\text{mA}$  の負荷電流で  $4.6\text{V}$  まで充電し、正極活物質  $1\text{g}$  につき  $2000\text{mA}$  の負荷電流にて  $2.5\text{V}$  まで高レート放電した。高レート放電での  $4.6\sim 2.5\text{V}$  における正極活物質の放電容量を  $4.6\text{V}$  初期容量で割った値をレート維持率とする。

次いで充放電正極活物質 1 g につき 200 mA の負荷電流で 4.6 V まで充電し、正極活物質 1 g につき 100 mA の負荷電流にて 2.5 V まで高レート放電する充放電サイクルを 100 回繰返した。4.6 V 充放電サイクル 100 回目の放電容量を 4.6 V 初期容量で割った値をサイクル維持率とする。

4.6 V 初期容量、レート維持率、サイクル維持率を表 1 にまとめる。

[0083] [表1]

|      | 正極活物質  | 母材                                                   | 被覆に用いた化合物    | 被覆量    | 加熱温度  | 酸化物 (I) 由来の XRD ピーク | 4.6V 初期容量 [mAh/g] | サイクル維持率 | レート維持率 |
|------|--------|------------------------------------------------------|--------------|--------|-------|---------------------|-------------------|---------|--------|
| 例 1  | 実施例 1  | リチウム含有複合酸化物                                          | シュウ酸ニオブ      | 0.0063 | 400°C | なし                  | 234               | 76%     | 46%    |
| 例 2  | 実施例 2  | リチウム含有複合酸化物                                          | シュウ酸ニオブ      | 0.0063 | 600°C | あり                  | 233               | 70%     | 49%    |
| 例 3  | 実施例 3  | リチウム含有複合酸化物                                          | シュウ酸ニオブ      | 0.0063 | 800°C | あり                  | 226               | 64%     | 41%    |
| 例 4  | 実施例 4  | リチウム含有複合酸化物                                          | シュウ酸ニオブ      | 0.0125 | 400°C | なし                  | 236               | 80%     | 53%    |
| 例 5  | 実施例 5  | リチウム含有複合酸化物                                          | シュウ酸ニオブ      | 0.025  | 400°C | なし                  | 230               | 76%     | 51%    |
| 例 6  | 実施例 6  | リチウム含有複合酸化物                                          | シュウ酸ニオブ      | 0.0125 | 600°C | あり                  | 229               | 71%     | 56%    |
| 例 7  | 実施例 7  | リチウム含有複合酸化物                                          | シュウ酸ニオブ      | 0.025  | 600°C | あり                  | 226               | 69%     | 42%    |
| 例 8  | 実施例 8  | リチウム含有複合酸化物                                          | シュウ酸ニオブ      | 0.0013 | 400°C | なし                  | 230               | 69%     | 38%    |
| 例 9  | 実施例 9  | リチウム含有複合酸化物                                          | シュウ酸ニオブ      | 0.05   | 400°C | なし                  | 219               | 74%     | 42%    |
| 例 10 | 実施例 10 | リチウム含有複合酸化物                                          | モリブデン酸アンモニウム | 0.0063 | 500°C | なし                  | 232               | 71%     | 48%    |
| 例 11 | 比較例 1  | リチウム含有複合酸化物                                          | —            | —      | —     | —                   | 226               | 63%     | 25%    |
| 例 12 | 比較例 2  | LiMn <sub>1.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> O <sub>4</sub> | —            | —      | —     | —                   | 125               | 59%     | 20%    |
| 例 13 | 比較例 3  | LiMn <sub>1.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> O <sub>4</sub> | シュウ酸ニオブ      | 0.0063 | 400°C | なし                  | 122               | 67%     | 35%    |

[0084] 表 1 に示すように、酸化物 (I) で被覆した正極活物質を用いたリチウム電池 1 ~ 10 は、優れたサイクル維持率とレート維持率を発揮する。特にリチウム電池 1、4、および 5 におけるサイクル維持率は、顕著に良好である。

## 産業上の利用可能性

[0085] 本発明によれば、単位質量あたりの放電容量が高く、かつレート特性とサイクル特性に優れるリチウムイオン二次電池用の正極活物質が得られる。該正極活物質は、小型・軽量の携帯電話等の電子機器、車載用のバッテリー等へのリチウムイオン二次電池に利用することができる。

なお、2011 年 3 月 7 日に出願された日本特許出願 2011-049214 号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

## 請求の範囲

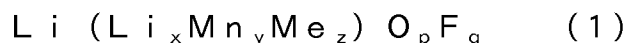
[請求項1]         $\text{Li}$  元素と、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、および  $\text{Mn}$  からなる群から選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素と、を含む（ただし、 $\text{Li}$  元素のモル量が該遷移金属元素の総モル量に対して 1.2 倍超である。）リチウム含有複合酸化物の表面を、下記酸化物（I）が被覆した粒子（X）からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用の正極活物質。

酸化物（I）： $\text{Nb}$  および  $\text{Mo}$  からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素を含む酸化物。

[請求項2]        前記酸化物（I）中の  $\text{Nb}$  および  $\text{Mo}$  の総モル量が、前記リチウム含有複合酸化物の遷移金属元素のモル量に対して 0.0005～0.06 倍モルである請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用の正極活物質。

[請求項3]        前記粒子（X）が、酸化物（I）の非晶質層でリチウム含有複合酸化物の表面の一部または全部を被覆した粒子である請求項 1 または請求項 2 に記載のリチウムイオン二次電池用の正極活物質。

[請求項4]        前記リチウム含有複合酸化物が、下記の式（1）で表される請求項 1～3 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用の正極活物質。



ただし、 $\text{Me}$  は、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{V}$ 、および  $\text{Mg}$  からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素である。また、 $0.09 < x < 0.3$ 、 $y > 0$ 、 $z > 0$ 、 $1.9 < p < 2.1$ 、 $0 \leq q \leq 0.1$  であり、かつ、 $0.4 \leq y / (y + z) \leq 0.8$ 、 $x + y + z = 1$ 、 $1.2 < (1 + x) / (y + z)$  である。

[請求項5]         $\text{Me}$  が、 $\text{Co}$  および  $\text{Ni}$  である請求項 4 に記載のリチウムイオン二次電池用の正極活物質。

[請求項6]        請求項 1～5 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用の

正極活物質と導電材とバインダーとを含む正極活物質層が、正極集電体上に形成されてなるリチウムイオン二次電池用の正極。

[請求項7] 請求項6に記載の正極と負極と非水電解質とを含むリチウムイオン二次電池。

[請求項8] Li元素と、Ni、Co、およびMnからなる群から選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素と、を含む（ただし、Li元素のモル量が該遷移金属元素の総モル量に対して1.2倍超である。）リチウム含有複合酸化物に、下記組成物（1）を接触させ、250～850℃で加熱することを特徴とする、リチウムイオン二次電池用の正極活物質の製造方法。

組成物（1）：NbおよびMoからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素を含む化合物が溶媒に溶解または分散してなる組成物。

[請求項9] リチウム含有複合酸化物に、前記組成物（1）を添加して攪拌することにより、リチウム含有複合酸化物と、前記組成物（1）とを接触させる請求項8に記載の製造方法。

[請求項10] リチウム含有複合酸化物に、前記組成物（1）をスプレーコート法により噴霧することにより、リチウム含有複合酸化物と、前記組成物（1）とを接触させる請求項8に記載の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055588

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/505(2010.01) i, H01M4/36(2006.01) 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)

H01M4/505, H01M4/36, 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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                         | Relevant to claim No.   |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| X<br>A    | JP 2008-71622 A (Sony Corp.),<br>27 March 2008 (27.03.2008),<br>claims 1, 7; paragraphs [0113] to [0120]<br>(Family: none) | 1, 2, 6, 7<br>3-5, 8-10 |
| A         | JP 2010-55778 A (Sony Corp.),<br>11 March 2010 (11.03.2010),<br>entire text<br>(Family: none)                              | 1-10                    |
| A         | JP 2008-140747 A (Sony Corp.),<br>19 June 2008 (19.06.2008),<br>entire text<br>(Family: none)                              | 1-10                    |



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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 May, 2012 (21.05.12)

Date of mailing of the international search report

29 May, 2012 (29.05.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/055588

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 2004-253305 A (Mitsubishi Chemical Corp.),<br>09 September 2004 (09.09.2004),<br>entire text<br>(Family: none) | 1-10                  |
| A         | JP 2003-68298 A (Seimi Chemical Co., Ltd.),<br>07 March 2003 (07.03.2003),<br>entire text<br>(Family: none)       | 1-10                  |
| A         | JP 2000-149948 A (Toshiba Corp.),<br>30 May 2000 (30.05.2000),<br>entire text<br>(Family: none)                   | 1-10                  |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/505(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)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. H01M4/505, H01M4/36, 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 2 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 2 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 2 年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|--------------------------------------|----------------|
| X               | JP 2008-71622 A（ソニー株式会社）2008.03.27,  | 1, 2, 6, 7     |
| A               | 請求項1、請求項7、段落【0113】－【0120】（ファミリーなし）   | 3-5, 8-10      |
| A               | JP 2010-55778 A（ソニー株式会社）2010.03.11,  | 1-10           |
| A               | 全文（ファミリーなし）                          |                |
| A               | JP 2008-140747 A（ソニー株式会社）2008.06.19, | 1-10           |
| A               | 全文（ファミリーなし）                          |                |

☒ 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

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

2 1 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 5 . 2 0 1 2

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）

小森 利永子

4 X

4 4 9 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                             |                |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2004-253305 A (三菱化学株式会社) 2004. 09. 09,<br>全文 (ファミリーなし)   | 1-10           |
| A                     | JP 2003-68298 A (セイミケミカル株式会社) 2003. 03. 07,<br>全文 (ファミリーなし) | 1-10           |
| A                     | JP 2000-149948 A (株式会社東芝) 2000. 05. 30,<br>全文 (ファミリーなし)     | 1-10           |