

(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
2014 年 5 月 8 日(08.05.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/069466 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/079291
- (22) 国際出願日: 2013 年 10 月 29 日(29.10.2013)
- (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 2012-238274 2012 年 10 月 29 日(29.10.2012) JP
- (71) 出願人: 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: 酒井 智弘(SAKAI, Tomohiro); 〒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). 角崎 健太郎(TSUNOZAKI, Kentaro); 〒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). 末原 道教(SUEHARA, Michinori); 〒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).

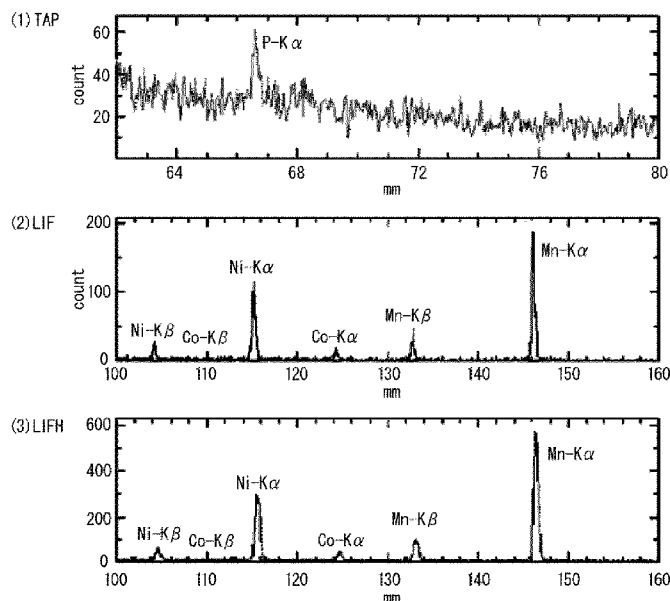
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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, 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: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 正極活物質およびその製造方法



a variation coefficient measurement method.

(57) 要約:

(57) Abstract: Provided are a positive electrode active material having excellent cycle characteristics and little reduction in discharge voltage, and a production method therefor. Provided is the production method for a positive electrode active material, having: a step in which at least one type of sulfate (A) selected from a group comprising a Ni sulfate, a Co sulfate, and a Mn sulfate, and at least one type of carbonate (B) selected from a group comprising sodium carbonate and potassium carbonate are mixed in an aqueous solution state and a co-precipitation compound is obtained; a step in which the co-precipitation compound is mixed with an aqueous phosphate solution; a step in which liquid from the co-precipitation compound and aqueous phosphate solution mixture is volatilized and a precursor compound is obtained; and a step in which the precursor compound and lithium carbonate are mixed and baked at 500-1,000°C. Also provided is a positive electrode active material obtained using said production method, that: includes Li, P, and at least one type of transition metal element (X) selected from Ni, Co, and Mn; and has an average value of 0%-20% for the coefficient of variation (CV value) for a conversion peak strength ratio (Ip/Ix) between P and the transition metal element (X), found using

[続葉有]

WO 2014/069466 A1



優れたサイクル特性を有し、放電電圧の低下が小さい正極活物質およびその製造方法の提供。Niの硫酸塩、Coの硫酸塩およびMnの硫酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の硫酸塩(A)と、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の炭酸塩(B)とを、水溶液の状態では混合して共沈化合物を得る工程と、前記共沈化合物とリン酸塩水溶液とを混合させる工程と、前記共沈化合物とリン酸塩水溶液との混合物から水分を揮発させ前駆体化合物を得る工程と、前記前駆体化合物と炭酸リチウムとを混合し、500～1000℃で焼成する工程と、を有する正極活物質の製造方法、及び該製造方法により得られる、Liと、Ni、CoおよびMnからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素(X)と、Pと、を含み、変動係数測定方法で求められるPと前記遷移金属元素(X)の換算ピーク強度比(I_p/I_x)の変動係数(CV値)の平均値が0～20%である正極活物質。

明 細 書

発明の名称：正極活物質およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、正極活物質およびその製造方法、リチウムイオン二次電池用正極、ならびにリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 携帯電話、ノート型パソコン等の携帯型電子機器等には、リチウムイオン二次電池が広く使用されている。リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、 Li と遷移金属元素を含む複合酸化物からなる正極活物質（ LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 等。）が知られている。例えば、正極活物質として LiCoO_2 を用い、負極としてリチウム合金、グラファイト、カーボンファイバー等を用いたリチウムイオン二次電池は、約4V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広く使用されている。

[0003] 携帯型電子機器用、車載用等のリチウムイオン二次電池には、小型化、軽量化が求められている。そのため、リチウムイオン二次電池は、単位質量あたりの放電容量（以下、単に「放電容量」という。）、および、充放電サイクルを繰り返した後に放電容量および平均放電電圧を低下させ難い特性（以下、「サイクル特性」ともいう。）のさらなる向上が求められている。

[0004] 放電容量の高い正極活物質としては、下記の正極活物質（i）のような遷移金属元素に対する Li 比が高い複合酸化物（以下、「 Li リッチ系正極活物質」ともいう。）からなる正極活物質が注目されている。

（i） $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物の固溶体を含み、前記固溶体が含有する Li および遷移金属元素の組成比が、組成式 $\text{Li}_{1+1/3x}\text{Co}_{1-x-y}\text{Ni}_{y/2}\text{Mn}_{2x/3+y/2}$ （ $x+y \leq 1$ 、 $0 \leq y$ 、かつ、 $1/3 < x \leq 2/3$ ）を満たす正極活物質（特許文献1）。

[0005] しかし、正極活物質（i）は、高電圧での充電によって電解液から生じた

分解物と接触することでMnが電解液中に溶出しやすい。そのため、正極活物質（i）の結晶構造が不安定になりやすく、十分なサイクル特性が得られない。

[0006] そこで、サイクル特性を高めるために、以下に示す正極活物質（ii）および（iii）が提案されている。

（ii）正極活物質に、リン酸二水素リチウム溶液またはリン酸水素二アンモニウム溶液を接触させ、該正極活物質の表層にPを含む層を形成させた正極活物質（特許文献2）。

（iii）遷移金属元素を含む酸化物または水酸化物と、リチウム塩と、 PO_3 および PO_4 の少なくとも一方を含むリン化合物と、を混合焼成し、リチウム複合酸化物の表面近傍にリン化合物を含有させた正極活物質（特許文献3）。

しかし、正極活物質（ii）および（iii）は、Liリッチ系正極活物質とする場合に、十分なサイクル特性を得ることが難しい。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2009-152114号公報

特許文献2：特表2008-530747号公報

特許文献3：特開2008-251434号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、優れたサイクル特性を有し、放電電圧の低下が小さい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、前記正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池用正極、および該リチウムイオン二次電池用正極を有する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

[0009] 本発明は、以下の構成を要旨とするものである。

(1) 下記の工程 (I) ~ (IV) を有することを特徴とする正極活物質の製造方法。

(I) Ni の硫酸塩、Co の硫酸塩および Mn の硫酸塩からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の硫酸塩 (A) と、

炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の炭酸塩 (B) とを、

水溶液の状態で混合して、

Ni、Co および Mn からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の遷移金属元素 (X) を含む共沈化合物を得る工程。

(II) 前記共沈化合物とリン酸塩水溶液とを混合せしめる工程。

(III) 前記共沈化合物とリン酸塩水溶液との混合物から水分を揮発させ前駆体化合物を得る工程。

(IV) 前記前駆体化合物と炭酸リチウムとを混合し、500~1000℃で焼成する工程。

(2) 前記工程 (I) において、硫酸塩 (A) の水溶液中における遷移金属元素 (X) の濃度が、0.1~3 mol/kg であり、かつ、炭酸塩 (B) の水溶液中における炭酸塩 (B) の濃度は、0.1~2 mol/kg である、上記 (1) に記載の正極活物質の製造方法。

[0010] (3) 前記工程 (I) において、硫酸塩 (A) の水溶液と炭酸塩 (B) の水溶液とを混合する際の混合液の pH が 7~12 である、上記 (1) または (2) に記載の正極活物質の製造方法。

(4) 前記工程 (I) における共沈化合物が、Ni および Mn を含む炭酸塩であるか、又は Ni、Co および Mn を含む炭酸塩である、上記 (1) ~ (3) のいずれか一項に記載の正極活物質の製造方法。

[0011] (5) 前記工程 (I) における共沈化合物の粒子径 (D50) が 5~20 μm であり、比表面積は、50~300 m²/g である、上記 (1) ~ (4) のいずれか一項に記載の正極活物質の製造方法。

(6) 前記工程 (II) および工程 (III) におけるリン酸塩水溶液が、リン酸

、リン酸二水素アンモニウムおよびリン酸水素二アンモニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の水溶液である、上記(1)～(5)のいずれか一項に記載の正極活物質の製造方法。

[0012] (7) 前記工程(II)において、共沈化合物に含まれる前記遷移金属元素(X)の合計モル数に対してリン酸塩に含まれるPの合計モル数の比(P/X)が、0.01～10mol%である、上記(1)～(6)のいずれか一項に記載の正極活物質の製造方法。

(8) 前記工程(IV)において、前駆体化合物に含まれる前記遷移金属元素(X)の合計モル数に対して炭酸リチウムに含まれるLiの合計モル数の比(Li/X)が、1.1倍以上である、上記(1)～(7)のいずれか一項に記載の正極活物質の製造方法。

[0013] (9) Liと、Ni、CoおよびMnからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素(X)と、Pと、を含む正極活物質であって、

下記変動係数測定方法で求められるPと前記遷移金属元素(X)の換算ピーク強度比(I_p/I_x)の変動係数(CV値)の平均値が0～20%であることを特徴とする正極活物質。

(変動係数測定方法)

3個の正極活物質について、電子線マイクロアナライザにより、各正極活物質の断面を直径方向に2 μ m間隔、スポット径2 μ mで走査して、Pの換算ピーク強度(I_p)と前記遷移金属元素(X)の換算ピーク強度(I_x)とを測定する。次いで、各測定スポットのPと前記遷移金属元素(X)の換算ピーク強度比(I_p/I_x)を求め、各正極活物質の前記換算ピーク強度比(I_p/I_x)の変動係数(CV値)を算出し、平均値を求める。

(10) 前記変動係数測定方法で求められる各正極活物質の換算ピーク強度比(I_p/I_x)の平均値が0.001～0.1である、上記(9)に記載の正極活物質。

(11) 遷移金属元素(X)のモル数に対するLiのモル数の比(Li/X)は、1.1倍以上であり、遷移金属元素(X)のモル数に対するPのモル

数の比 (P/X) は、 $0.01 \sim 10 \text{ mol}\%$ である、上記 (9) または (10) に記載の正極活物質。

[0014] (12) 下式 (1) で表される化合物 (1) である、上記 (9) ~ (11) のいずれか一項に記載の正極活物質。



(ただし、 $0.1 \leq a \leq 0.6$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.3$ 、 $0.2 \leq e \leq 0.9$ 、 $0.9 \leq c+d+e \leq 1.05$ 、 f は Li 、 P 、 Ni 、 Co および Mn の価数によって決定される数値。)

(13) 正極集電体と、該正極集電体上に設けられた正極活物質層と、を有し、

前記正極活物質層が、上記 (9) ~ (12) のいずれか一項に記載の正極活物質と、導電材と、バインダーと、を含有する、リチウムイオン二次電池用正極。

(14) 上記 (13) に記載のリチウムイオン二次電池用正極と、負極と、非水電解質と、を有するリチウムイオン二次電池。

発明の効果

[0015] 本発明の正極活物質は、優れたサイクル特性を有し、放電電圧の低下が小さい。

本発明の正極活物質の製造方法によれば、優れたサイクル特性を有し、放電電圧の低下が小さい正極活物質が得られる。

本発明のリチウムイオン二次電池用正極を用いれば、優れたサイクル特性を有し、放電電圧の低下が小さいリチウムイオン二次電池が得られる。

本発明のリチウムイオン二次電池は、優れたサイクル特性を有し、放電電圧の低下が小さい。

図面の簡単な説明

[0016] [図1] 例 12 における E P M A による測定で得られたスペクトルチャートである。

発明を実施するための形態

[0017] 本明細書において、Liはリチウム元素を示す。また、Ni、Co、Mn、P等も同様に各元素を示す。

[0018] <正極活物質>

本発明の正極活物質は、Liと、Ni、CoおよびMnからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素(X)と、Pとを含む複合酸化物からなる正極活物質である。

本発明における正極活物質は粒子状である。正極活物質の粒子形状は、特に限定されず、例えば、球状、針状、板状等が挙げられる。なかでも、正極の製造時に正極活物質の充填性が高くなることから、正極活物質の粒子形状は球状がより好ましい。

[0019] 本発明の正極活物質の粒子径(D50)は、4~20 μ mが好ましく、5~18 μ mがより好ましく、6~15 μ mが特に好ましい。前記粒子径(D50)が前記範囲内であれば、高い放電容量が得られる。

なお、粒子径(D50)は、体積基準で求めた粒度分布の、全体積を100%とした累積体積分布曲線において50%となる点の粒子径、すなわち体積基準累積50%径を意味する。粒子径(D50)は、実施例に記載の方法で測定される。

[0020] 本発明の正極活物質は、粒子径(D50)が10~500nmの一次粒子が凝集した二次粒子であることが好ましい。これにより、リチウムイオン二次電池を製造したときに、電解液が正極における正極活物質間に充分に行き渡りやすくなる。放電電圧の低下を充分に抑制できる点から、Pは二次粒子内に均一に分布していることが好ましい。

[0021] 本発明の正極活物質の比表面積は、0.1~15m²/gが好ましく、2~10m²/gがより好ましく、4~8m²/gが特に好ましい。比表面積が下限値以上であれば、高い放電容量が得られる。前記比表面積が上限値以下であれば、優れたサイクル特性が得られる。

前記比表面積は、実施例に記載の方法で測定される。

[0022] 本発明の正極活物質は、下記変動係数測定方法で求められるPと前記遷移金属元素(X)の換算ピーク強度比(I_p/I_x)の変動係数(CV値)の平均値が0~20%である。変動係数(CV値)の平均値が前記範囲内であれば、Pが正極活物質の粒子内に均一に存在し、優れたサイクル特性を示す正極活物質が得られる。

(変動係数測定方法)

3個の正極活物質について、電子線マイクロアナライザ(以下、「EPMA」という。)により、各正極活物質の断面を直径方向に2 μ m間隔、スポット径2 μ mで走査して、Pの換算ピーク強度(I_p)と遷移金属元素(X)の換算ピーク強度(I_x)とを測定する。次いで、各測定スポットのPと前記遷移金属元素(X)の換算ピーク強度比(I_p/I_x)を求め、各正極活物質の前記換算ピーク強度比(I_p/I_x)の変動係数(CV値)を算出し、平均値を求める。

[0023] 変動係数測定方法における正極活物質の断面は、例えば、正極活物質をエポキシ樹脂に包埋させ、機械研磨によって正極活物質の平滑な断面を露出させることで得ることができる。導電性を付与することから、得られた断面に厚さ10~50nmでカーボンをコートすることが好ましい。

EPMAは、加速された電子線を、対象とする物質に照射することによって得られる特性X線を観測することにより、電子線を当てた微小領域(スポット)の組成分析を行う装置である。EPMAによって、正極活物質の断面について、その直径方向に沿って線分析を行うことで、正極活物質の断面の直径方向に沿った各スポットにおいて、特定の元素の濃度分布を測定できる。

EPMAによる測定における換算ピーク強度とは、ピーク強度からバックグラウンド強度を差し引き、電流値で除した値を示し、単位はcps/ μ Aである。また、1個の正極活物質についての換算ピーク強度比(I_p/I_x)の変動係数(%)は、当該1個の正極活物質における各測定スポットの換算ピーク強度比(I_p/I_x)の平均値の標準偏差を、該換算ピーク強度比(

I_p / I_x) の平均値で除して 100 倍することで算出される。

[0024] 本発明の正極活物質における前記変動係数測定方法で求めた変動係数 (CV 値) の平均値は、0～20%であり、0～15%が好ましく、0～10%が特に好ましい。前記変動係数の平均値が上限値以下であれば、P が正極活物質内に均一に分布しており、高い放電容量および優れたサイクル特性が得られる。

[0025] 各正極活物質の換算ピーク強度比 (I_p / I_x) の平均値は、0.001～0.1が好ましく、0.001～0.07がより好ましく、0.001～0.05が特に好ましい。前記換算ピーク強度比 (I_p / I_x) の平均値が下限値以上であれば、優れたサイクル特性が得られる。前記換算ピーク強度比 (I_p / I_x) の平均値が上限値以下であれば、P に起因する不純物相による放電容量低下を抑制できる。

[0026] 本発明の正極活物質における、遷移金属元素 (X) のモル数に対する Li のモル数の比 (Li / X) は、1.1倍以上が好ましく、1.1倍以上 1.6倍以下がより好ましく、1.1倍以上 1.4倍以下が特に好ましい。前記 Li / X が 1.1倍以上 1.6倍以下であれば、より高い放電容量が得られる。

[0027] 本発明の正極活物質における、遷移金属元素 (X) のモル数に対する P のモル数の割合 (P / X) は、0.01～10mol%が好ましく、0.1～5mol%がより好ましく、0.5～3mol%が特に好ましい。前記 P / X が下限値以上であれば、優れたサイクル特性が得られやすい。前記 P / X が上限値以下であれば、優れた電気特性が得られやすい。

[0028] 本発明の正極活物質としては、下式 (1) で表される化合物 (1) が好ましい。



ただし、前記式 (1) 中、 $a \sim e$ はそれぞれ $0.1 \leq a \leq 0.6$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.3$ 、 $0.2 \leq e \leq 0.9$ 、 $0.9 \leq c + d + e \leq 1.05$ であり、 f は Li、P、Ni、Co お

よびMnの価数によって決定される数値である。

化合物(1)は、 $0.001 \leq b \leq 0.1$ であることで、サイクルによる放電電圧の低下が抑制される効果が高い。該効果が得られる要因は明確ではないが、Pが正極活物質の結晶界面に析出することで、サイクルによる結晶構造変化が抑制されているためと推察される。

[0029] 化合物(1)のaは、初期放電容量および初期放電電圧が高い正極活物質となることから、 $0.1 \leq a \leq 0.4$ であることがより好ましい。

化合物(1)のbは、初期放電容量とサイクル特性を両立できることから、 $0.005 \leq b \leq 0.03$ であることがより好ましい。

化合物(1)のcは、aと同様の理由で、 $0.15 \leq c \leq 0.45$ であることがより好ましく、 $0.2 \leq c \leq 0.4$ であることが特に好ましい。

化合物(1)のdは、aと同様の理由で、 $0 \leq d \leq 0.2$ であることがより好ましく、 $0 \leq d \leq 0.15$ であることが特に好ましい。

化合物(1)のeは、aと同様の理由で、 $0.35 \leq e \leq 0.85$ であることがより好ましく、 $0.4 \leq e \leq 0.8$ であることが特に好ましい。

[0030] 本発明の正極活物質は、Pが正極活物質の内部まで均一に分布しているため、Pによる効果が効率的に発現し、優れたサイクル特性が得られ、放電電圧の低下が小さくなると考えられる。これに対して、特許文献2、3のような従来のPを含む正極活物質は、正極活物質の表面にPが偏在しているためにPによる効果が小さく、優れたサイクル特性が得られ難かったと考えられる。

本発明の正極活物質の放電電圧維持率は、94%以上であることが好ましく、95%以上であることがより好ましく、96%以上であることが特に好ましい。放電電圧維持率は、実施例に記載の条件で測定される。

[0031] <正極活物質の製造方法>

本発明の正極活物質の製造方法は、下記の工程(I)～(IV)を有する。

[0032] [工程(I)]

工程(I)では、硫酸塩(A)と炭酸塩(B)とを、水溶液の状態で混合

する。必要に応じてさらに添加剤を用いてもよい。これにより、遷移金属元素（X）を含む共沈化合物が析出する。

硫酸塩（A）と炭酸塩（B）とを、水溶液の状態で混合する態様は、硫酸塩（A）と炭酸塩（B）とが混合の際に水溶液の状態であれば特に限定されない。

具体的には、共沈化合物が析出しやすく、かつ粒子径を制御しやすいことから、反応槽に硫酸塩（A）の水溶液と、炭酸塩（B）の水溶液とを連続的に添加することが好ましい。反応槽には、予めイオン交換水、純水、蒸留水等を入れておくことが好ましく、さらに炭酸塩（B）や後述する添加剤等を用いてpHを制御しておくことがより好ましい。

硫酸塩（A）を2種以上使用する場合、硫酸塩（A）の水溶液としては、それら2種以上の硫酸塩（A）のそれぞれを別々に含む2種以上の水溶液としてもよく、2種以上の硫酸塩（A）を含む1種の水溶液としてもよい。また、1種の硫酸塩（A）を含む水溶液と、2種以上の硫酸塩（A）を含む水溶液とを併用してもよい。2種の炭酸塩（B）を使用する場合も同様である。

[0033] 硫酸塩（A）は、Niの硫酸塩、Coの硫酸塩およびMnの硫酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の硫酸塩である。

Niの硫酸塩としては、例えば、硫酸ニッケル（II）・六水和物、硫酸ニッケル（II）・七水和物、硫酸ニッケル（II）アンモニウム・六水和物等が挙げられる。

Coの硫酸塩としては、例えば、硫酸コバルト（II）・七水和物、硫酸コバルト（II）アンモニウム・六水和物等が挙げられる。

Mnの硫酸塩としては、例えば、硫酸マンガン（II）・五水和物、硫酸マンガン（II）アンモニウム・六水和物等が挙げられる。

[0034] 硫酸塩（A）は、1種のみを単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

硫酸塩（A）としては、放電容量が高いリチウムイオン二次電池が得られ

やすい点から、Niの硫酸塩およびMnの硫酸塩を含むことが好ましく、Niの硫酸塩、Coの硫酸塩およびMnの硫酸塩を併用することがより好ましい。すなわち、共沈化合物は、遷移金属元素（X）としてNiおよびMnを含む炭酸塩であることが好ましく、遷移金属元素（X）としてNi、CoおよびMnを含む炭酸塩であることがより好ましい。

[0035] 炭酸塩（B）は、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種である。炭酸塩（B）は、Ni、Co、Mnを共沈させるためのpH調整剤としての役割も果たす。

炭酸塩（B）は、炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムの一方を単独で使用してもよく、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムを併用してもよい。

[0036] Niの硫酸塩に含まれるNiの量は、硫酸塩（A）に含まれるNi、CoおよびMnの合計量（100mol%）に対して、10～50mol%が好ましく、15～45mol%がより好ましく、20～45mol%が特に好ましい。前記Niの量の割合が下限値以上であれば、高い放電電圧を示す正極活物質が得られる。前記Niの量の割合が上限値以下であれば、高い放電容量を示す正極活物質が得られる。

[0037] Coの硫酸塩に含まれるCoの量は、硫酸塩（A）に含まれるNi、CoおよびMnの合計量（100mol%）に対して、0～30mol%が好ましく、0～20mol%がより好ましく、0～15mol%が特に好ましい。前記Coの量の割合が上限値以下であれば、優れたサイクル特性を示す正極活物質が得られる。

[0038] Mnの硫酸塩に含まれるMnの量は、硫酸塩（A）に含まれるNi、CoおよびMnの合計量（100mol%）に対して、20～90mol%が好ましく、35～85mol%がより好ましく、40～80mol%が特に好ましい。前記Mnの量の割合が下限値以上であれば、高い放電容量を示す正極活物質が得られる。前記Mnの量の割合が上限値以下であれば、高い放電電圧を示す正極活物質が得られる。

[0039] 硫酸塩（A）の水溶液中における遷移金属元素（X）の濃度は、0.1～

3 mol/kg が好ましく、0.5～2.5 mol/kg がより好ましい。
前記濃度が下限値以上であれば、生産性が高い。前記濃度が上限値以下であれば、硫酸塩（A）を十分に溶解させることができる。

硫酸塩（A）を含む水溶液を2種以上使用する場合は、それぞれの水溶液について遷移金属元素（X）の濃度を前記範囲内とすることが好ましい。

[0040] 炭酸塩（B）の水溶液中における炭酸塩（B）の濃度は、0.1～2 mol/kg が好ましく、0.5～2 mol/kg がより好ましい。前記炭酸塩（B）の濃度が前記範囲内であれば、共沈化合物が析出しやすい。

硫酸塩（B）を含む水溶液を2種以上使用する場合は、それぞれの水溶液について硫酸塩（B）の濃度を前記範囲内とすることが好ましい。

[0041] 硫酸塩（A）の水溶液および炭酸塩（B）の水溶液の溶媒としては、硫酸塩（A）および炭酸塩（B）が溶解する範囲であれば、水のみであってもよく、水に加えて水以外の成分を含む水性媒体であってもよい。

前記水以外の成分としては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ポリオール等が挙げられる。ポリオールとしては、例えば、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、グリセリン等が挙げられる。

水性媒体中の水以外の成分の割合は、0～20質量%が好ましく、0～10質量%がより好ましく、0～1質量%が特に好ましく、含まないことが最も好ましい。前記水以外の成分の割合が上限値以下であれば、環境面、取扱い性、コストの点で優れている。

[0042] 硫酸塩（A）の水溶液と炭酸塩（B）の水溶液との混合は、反応槽中で攪拌しながら行うことが好ましい。

攪拌装置としては、例えば、スリーワンモーター等が挙げられる。攪拌翼としては、例えば、アンカー型、プロペラ型、パドル型等の攪拌翼が挙げられる。

[0043] 硫酸塩（A）の水溶液と炭酸塩（B）の水溶液とを混合する際の混合液の

温度は、共沈化合物が析出しやすいことから、 $20 \sim 80^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $25 \sim 60^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。

また、硫酸塩（A）の水溶液と炭酸塩（B）の水溶液との混合は、析出した共沈化合物の酸化を抑制する点から、窒素雰囲気下またはアルゴン雰囲気下で行うことが好ましく、コストの面から、窒素雰囲気下で行うことが特に好ましい。

[0044] 硫酸塩（A）の水溶液と炭酸塩（B）の水溶液とを混合する際の混合液のpHは、 $7 \sim 12$ が好ましく、 $7.5 \sim 10$ がより好ましい。前記pHが前記範囲内であれば、共沈化合物が析出しやすい。

上記の混合液には、例えば、pHや遷移金属元素（X）の溶解度を調整するために、アンモニア、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム等を添加してもよい。

[0045] 得られた共沈化合物中のNi、CoおよびMnのそれぞれの割合の好ましい範囲は、前述した使用する全ての硫酸塩（A）中のNi、CoおよびMnのそれぞれの割合の好ましい範囲と同じである。これにより、適度な粒子径の球形の共沈化合物が得られやすい。

[0046] 共沈化合物の粒子径（D50）は、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましく、 $5 \sim 18 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $7 \sim 15 \mu\text{m}$ が特に好ましい。共沈化合物の粒子径（D50）が前記範囲内であれば、後述する工程（IV）において得られる正極活物質の粒子径（D50）を好ましい範囲に制御しやすく、十分な電池特性を示す正極活物質が得られやすい。

共沈化合物の粒子径（D50）は、正極活物質の粒子径（D50）と同様に実施例に記載の方法で測定される。

[0047] 共沈化合物の比表面積は、 $50 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $100 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましい。共沈化合物の比表面積が前記範囲内であれば、後述する工程（II）におけるリン酸塩水溶液が粒子内部まで浸透しやすく、高い放電容量およびサイクル特性を示す正極活物質が得られやすい。

共沈化合物の比表面積は、正極活物質の比表面積と同様にして測定される

。

[0048] 工程（I）は、共沈化合物が析出したのちに、ろ過、または遠心分離によって水溶液を取り除く工程を有することが好ましい。ろ過または遠心分離としては、加圧ろ過機、減圧濾過機、遠心分級機、フィルタープレス、スクリーンプレス、回転型脱水機等を用いることができる。

得られた共沈化合物は、不純物イオンを取り除くために、洗浄することが好ましい。共沈化合物の洗浄方法としては、例えば、加圧ろ過と蒸留水への分散を繰り返す方法等が挙げられる。

共沈化合物は、洗浄後に、必要に応じて乾燥してもよい。

共沈化合物の乾燥温度は、60～200℃が好ましく、80℃～130℃がより好ましい。前記乾燥温度が下限値以上であれば、共沈化合物を短時間で乾燥できる。前記乾燥温度が上限値以下であれば、共沈化合物の酸化を抑制できる。

共沈化合物の乾燥時間は、1～300時間が好ましく、5～120時間がより好ましい。

[0049] [工程（II）]

工程（II）では、工程（I）で得られた共沈化合物と、リン酸塩水溶液とを混合する。

[0050] 共沈化合物と、リン酸塩水溶液とを混合する方法としては、例えば、スプレーコート法、浸漬法等が挙げられる。なかでも、共沈化合物にリン酸塩がより均一に付与されることから、スプレーコート法が好ましい。

共沈化合物にリン酸塩水溶液をスプレーコートする場合、攪拌しながら共沈化合物にリン酸塩水溶液をスプレーコートする、または、共沈化合物にリン酸塩水溶液をスプレーコートした後にそれらを攪拌することがより好ましい。

共沈化合物とリン酸塩水溶液との攪拌には、レーディゲミキサ、ロックングミキサ、ナウタミキサ、スパイラルミキサ、スプレードライ、Vミキサ等が使用できる。

なお、共沈化合物を薄く広げた状態にして、リン酸塩水溶液をスプレーコートしてもよい。

[0051] リン酸塩水溶液としては、工程（IV）の焼成によってP以外の成分が揮発し、正極活物質中に残存しにくいことから、リン酸またはリン酸アンモニウム塩の水溶液が好ましく、リン酸、リン酸二水素アンモニウムおよびリン酸水素二アンモニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の水溶液がより好ましく、リン酸二水素アンモニウムの水溶液が特に好ましい。

リン酸塩水溶液中のリン酸塩の濃度は、0.1～50質量%が好ましく、1～30質量%がより好ましく、1～20質量%が特に好ましい。前記リン酸塩の濃度が下限値以上であれば、共沈化合物にリン酸塩を均一に付与しやすい。前記リン酸塩の濃度が上限値以下であれば、水溶液にリン酸塩を十分に溶解させやすい。

[0052] 工程（II）においては、共沈化合物に含まれる前記遷移金属元素（X）の合計モル数に対してリン酸塩に含まれるPの合計モル数の割合（ P/X ）は、0.01～10mol%が好ましく、0.1～5mol%がより好ましく、0.5～3mol%が特に好ましい。前記 P/X が下限値以上であれば、優れたサイクル特性を示す正極活物質が得られやすい。前記 P/X が上限値以下であれば、工程（IV）の焼成後に不純物が発生し難く、優れた電気特性が得られやすい。

[0053] [工程（III）]

工程（III）では、工程（II）で得られる、共沈化合物とリン酸塩水溶液との混合物から水分を揮発させて前駆体化合物を得る。

工程（III）は、前述の工程（II）と同時に実施してもよく、工程（II）の後に工程（III）を実施してもよい。工程（III）を実施しない場合、前駆体化合物には水分が多く残存してしまう。前駆体化合物に水分が多く残存してしまうと、後述する工程（IV）において炭酸リチウムは水分に溶解しやすく、工程（IV）における焼成によって炭酸リチウムの凝集が生じやすくなる。炭酸リチウムの凝集が生じると、正極活物質中のLiおよびPの分布が不均

一になり、十分なサイクル特性を有する正極活物質が得られなくなる。

なお、前記した悪影響が小さいことから、工程（III）で得られた前駆体化合物の残存する水分量は、前駆体化合物の全質量に対して30質量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることがより好ましく、5質量%以下であることが特に好ましい。

残存する水分量は、カールフィッシャー法によって測定することができる。

[0054] 水分を揮発させる方法は、例えば、加熱によって乾燥する方法が挙げられる。

工程（III）における加熱温度は、60～200℃が好ましく、80～130℃がより好ましい。加熱温度が下限値以上であれば、得られた前駆体化合物中の水分量が少なくなり、優れたサイクル特性を示す正極活物質が得られやすい。加熱温度が上限値以下であれば、前駆体化合物が熱劣化し難い。

加熱時間は、加熱温度によっても異なるが、1～300時間が好ましく、1～120時間がより好ましい。

[0055] [工程（IV）]

工程（IV）では、工程（III）で得られた前駆体化合物と、炭酸リチウムとを混合し、500～1000℃で焼成する。

前駆体化合物と炭酸リチウムとを混合する方法は、例えば、ロッキングミキサ、ナウタミキサ、スパイラルミキサ、カッターミル、Vミキサ等を使用する方法等が挙げられる。

[0056] 工程（IV）においては、前駆体化合物に含まれる前記遷移金属元素（X）の合計モル数に対して炭酸リチウムに含まれるLiの合計モル数の比（Li/X）が、1.1倍以上となるように、前駆体化合物と炭酸リチウムとを混合することが好ましい。前記割合が下限値以上であれば、高い放電容量が得られる。

炭酸リチウムに含まれるLiの合計モル数の比（Li/X）は、1.1倍以上1.6倍以下がより好ましく、1.1倍以上1.4倍以下が特に好まし

い。前記 Li/X が上限値以下であれば、高い放電容量が得られる。

[0057] 焼成装置には、電気炉、連続焼成炉、ロータリーキルン等を使用できる。焼成時に前駆体化合物は酸化されることから、焼成は大気下で行うことが好ましく、空気を供給しながら行うことが特に好ましい。

空気の供給速度は、炉の内容積に 1 L あたり対して 10 ~ 200 mL / 分が好ましく、40 ~ 150 mL / 分がより好ましい。

焼成時に空気を供給することで、前駆体化合物中の遷移金属元素 (X) が十分に酸化され、結晶性が高く、かつ目的とする結晶相を有する正極活物質が得られる。

[0058] 焼成温度は、500 ~ 1000 °C であり、600 ~ 1000 °C が好ましく、800 ~ 950 °C が特に好ましい。焼成温度が、前記範囲内であれば、結晶性の高い正極活物質が得られる。

焼成時間は、4 ~ 40 時間が好ましく、4 ~ 20 時間がより好ましい。

[0059] 焼成は、500 ~ 1000 °C での 1 段焼成でもよく、400 ~ 700 °C の仮焼成を行った後に、700 ~ 1000 °C で本焼成を行う 2 段焼成でもよい。なかでも、 Li が正極活物質中に均一に拡散しやすいことから 2 段焼成が好ましい。

2 段焼成の場合の仮焼成の温度は、400 ~ 700 °C が好ましく、500 ~ 650 °C がより好ましい。また、2 段焼成の場合の本焼成の温度は、700 ~ 1000 °C が好ましく、800 ~ 950 °C がより好ましい。

[0060] 本発明の製造方法で得られた正極活物質が、優れたサイクル特性を有し、放電電圧の低下が小さい要因は明確ではないが、工程 (I) で得られる共沈化合物の比表面積が大きく、工程 (II) において共沈化合物とリン酸塩水溶液を混合させる際に、共沈化合物の細孔の内部まで均一に水溶液が浸透できるものと考えられる。従って、工程 (IV) における焼成によって粒子内部まで P が均一に拡散・分布された正極活物質が得られるためと考えられる。

[0061] <リチウムイオン二次電池用正極>

本発明のリチウムイオン二次電池用正極は、正極集電体と、該正極集電体

上に設けられた正極活物質層と、を有する。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を用いる以外は、公知の態様を採用できる。

[0062] [正極集電体]

正極集電体としては、例えば、アルミニウム箔、ステンレス鋼箔等が挙げられる。

[0063] [正極活物質層]

本発明のリチウムイオン二次電池用正極における正極活物質層は、前記した本発明の正極活物質と、導電材と、バインダーと、を含む層である。正極活物質層には、必要に応じて増粘剤等の他の成分が含まれていてもよい。

導電材としては、例えば、アセチレンブラック、黒鉛、ケッチェンブラック等のカーボンブラック等が挙げられる。導電材は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

バインダーとしては、例えば、フッ素系樹脂（ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等。）、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン等。）、不飽和結合を有する重合体および共重合体（スチレン・ブタジエンゴム、イソプレングム、ブタジエンゴム等。）、アクリル酸系重合体および共重合体（アクリル酸共重合体、メタクリル酸共重合体等。）等が挙げられる。バインダーは、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の正極活物質は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0064] 増粘剤としては、例えば、カルボキシルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、ガゼイン、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。増粘剤は1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0065] [リチウムイオン二次電池用正極の製造方法]

本発明のリチウムイオン二次電池用正極の製造方法は、本発明の正極活物質を用いる以外は、公知の製造方法を採用できる。例えば、本発明のリチウムイオン二次電池用正極の製造方法としては、以下の方法が挙げられる。

本発明の正極活物質、導電材およびバインダーを、媒体に溶解もしくは分散させてスラリーを得る、または本発明の正極活物質、導電材およびバインダーを、媒体と混練して混練物を得る。次いで、得られたスラリーまたは混練物を正極集電体上に塗工等によって正極活物質層を形成させる。

[0066] <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、前記した本発明のリチウムイオン二次電池用正極と、負極と、非水電解質とを有する。

[0067] [負極]

負極は、負極集電体上に、負極活物質を含む負極活物質層が形成されてなる。

負極集電体としては、例えばニッケル箔、銅箔等の金属箔が挙げられる。

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、炭素材料、周期表14、15族の金属を主体とする酸化物、炭化ケイ素化合物、酸化ケイ素化合物、硫化チタン、炭化ホウ素化合物等が挙げられる。また、負極活物質としては、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およびその他の窒化物等を使用してもよい。

[0068] 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、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等。）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物（フェノール樹脂、フラン樹脂等。）を適当な温度で焼成して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が挙げられる。

周期表14族の金属としては、例えば、Si、Sn等が挙げられる。なか

でも、周期表 14 族の金属としては、Si が好ましい。

[0069] 負極は、例えば、負極活物質を有機溶媒と混合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得られる。

[0070] 非水電解質としては、例えば、有機溶媒に電解質塩を溶解させた非水電解液、電解質塩を含有させた固体電解質、高分子電解質、高分子化合物等に電解質塩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が挙げられる。

[0071] 有機溶媒としては、非水電解液用の有機溶媒として公知のものを採用でき、例えば、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-ジオキシエタン、γ-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が挙げられる。なかでも、電圧安定性の点からは、有機溶媒としては、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が好ましい。有機溶媒は、1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0072] 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のいずれを使用してもよい。

無機固体電解質としては、例えば、窒化リチウム、ヨウ化リチウム等が挙げられる。

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を含む電解質が挙げられる。電解質塩を溶解する高分子化合物としては、エーテル系高分子化合物（ポリ（エチレンオキサイド）、ポリ（エチレンオキサイド）の架橋体等。）、エステル系高分子化合物（ポリ（メタクリレート）、ポリ（アクリレート等。））等が挙げられる。

[0073] ゲル状電解質のマトリックスとしては、前記非水電解液を吸収してゲル化するものであればよく、種々の高分子化合物を使用できる。前記高分子化合

物としては、例えば、フッ素系高分子化合物（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-*c o*-ヘキサフルオロプロピレン）等。）、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、エーテル系高分子化合物（ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンオキサールの共重合体、ならびに該共重合体の架橋体等。）等が挙げられる。前記共重合体としてポリエチレンオキサイドに共重合させるモノマーとしては、例えば、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が挙げられる。

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点から、前記高分子化合物のうち、特にフッ素系高分子化合物が好ましい。

[0074] 電解質塩は、リチウムイオン二次電池に使用されている公知のものが使用でき、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等が挙げられる。

[0075] 本発明のリチウムイオン二次電池の形状は、特に限定されず、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できる。

実施例

[0076] 以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の記載によつては限定されない。例1～9が実施例、例10～16が比較例である。

[粒子径（D10、50、90）]

正極活物質を水中に超音波処理によって十分に分散させ、レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置（日機装社製；MT-3300EX）により測定を行い、頻度分布および累積体積分布曲線を得ることで体積基準の粒度分布を得た。得られた累積体積分布曲線における50%となる点の粒子径を粒子径（D50）とした。また、得られた累積体積分布曲線において、10%となる点の粒子径である粒子径（D10）と、90%となる点の粒子径である粒子径（D90）も算出した。

[0077] [比表面積]

共沈化合物および正極活物質の比表面積は、BET (Brunauer, Emmett, Teller) 法を用いて、比表面積測定装置 (マウンテック社製; HM model-1208) により測定した。

[0078] [組成分析 (Ni、Co、Mn、P、Li)]

正極活物質の組成分析は、プラズマ発光分析装置 (SIIナノテクノロジー社製、型式名: SPS3100H) により行った。

[0079] [変動係数測定]

正極活物質をエポキシ樹脂に包埋させ、機械研磨によって正極活物質において平滑な断面を露出させ、露出した断面に厚さ30nmのカーボンコートを行い、正極活物質の断面を形成した。JEOL社製のFE-EPMA (JXA-8500F) を使用し、加速電圧15kV、照射電流30nA、スポット径2 μ mの条件で、正極活物質断面を直径方向に2 μ m間隔で走査し、各測定スポットにおける、遷移金属元素 (X) の換算ピーク強度 (I_x) とPの換算ピーク強度 (I_p) とを測定した。NiのK α 1特性X線およびMnのK α 1特性X線の分光には、分光結晶としてJEOL社製LIFHを使用した。CoのK α 1特性X線の分光には、JEOL社製LIFを使用した。また、PのK α 1特性X線の分光には、JEOL社製TAPを使用した。結果を図1に下記例12を用いて測定した場合の一例を示す。

図1より、NiのK α 1特性X線を115.600mm、CoのK α 1特性X線を124.300mm、MnのK α 1特性X線を146.450mm、PのK α 1特性X線を66.650mmのカウント値をピーク強度として使用した。

1個の正極活物質における各測定スポットのPと遷移金属元素 (X) の換算ピーク強度比 (I_p/I_x) を求め、それらの平均値と標準偏差を求めた。その後、換算ピーク強度比 (I_p/I_x) の平均値の標準偏差を、換算ピーク強度比 (I_p/I_x) の平均値で除して100倍することで、換算ピーク強度比 (I_p/I_x) の変動係数 (CV値) (%) を算出した。

同様に合計3個の正極活物質について換算ピーク強度比 (I_p/I_x)

)の変動係数(CV値)を算出し、その平均値を求めた。

また、各正極活物質において求めた換算ピーク強度比(I_p/I_x)の平均値を求めた。

[0080] [例1]

工程(I)：

硫酸ニッケル(II)・六水和物、硫酸コバルト(II)・七水和物、および硫酸マンガン(II)・五水和物を、Ni、CoおよびMnのモル比が表1に示すとおりになるように、かつ硫酸塩の合計量が 1.5 mol/kg となるように蒸留水に溶解させて、硫酸塩水溶液を 2 kg 調製した。また、硫酸アンモニウム 99.1 g を蒸留水 900.9 g に溶解させ、 0.75 mol/kg のアンモニア水溶液を調製した。また、炭酸ナトリウム 381.2 g を蒸留水 2018.8 g に溶解させ、炭酸塩水溶液(pH調整液)を調製した。

次いで、2Lのバッフル付きガラス製反応槽に蒸留水を入れ、マントルヒータで 50°C に加熱し、パドル型の攪拌翼で攪拌しながら、前記硫酸塩水溶液を 5.0 g/分 、前記アンモニア水溶液を 0.5 g/分 の速度でそれぞれ6時間添加し、Ni、Co、およびMnを含む共沈化合物を析出させた。なお、前記硫酸塩水溶液の添加中は、反応槽内のpHを8.0に保つように炭酸塩水溶液(pH調整液)を添加した。また、析出反応中は、反応槽内の液量が2Lを超えないように、ろ布を用いて連続的に液の抜き出しを行った。

得られた共沈化合物から不純物イオンを取り除くために、加圧ろ過と蒸留水への分散を繰り返し、共沈化合物の洗浄を行った。ろ液の電気伝導度が 20 mS/m となった時点で洗浄を終了し、 120°C で15時間乾燥させて共沈化合物を得た。得られた共沈化合物の比表面積と、Ni、CoおよびMnの組成分析結果を表1に示す。

[0081] 工程(II)および工程(III)：

得られた共沈化合物 18 g に、該共沈化合物に含まれる遷移金属元素(X)の合計量($100\text{ mol}\%$)に対する、リン酸塩に含まれるPの合計量の

割合が1 mol %になるように、リン酸二水素アンモニウム0.17 gを3.6 gの蒸留水に溶解させた水溶液をスプレーコートした。その後、90℃で3時間乾燥して前駆体化合物を得た。

[0082] 工程 (IV) :

前記前駆体化合物に含まれる遷移金属元素 (X) の合計量に対する、炭酸リチウムに含まれるLiの合計量のモル比 (Li/X) が1.275になるように、前記前駆体化合物と炭酸リチウム7.15 gとを混合した。さらに、電気炉 (FO510、ヤマト科学社製) を用いて、大気を内容積1 Lあたり133 mL/分でフローしながら、600℃で5時間仮焼成し、ついで850℃で16時間本焼成して正極活物質を得た。

得られた正極活物質の粒子径 (D50) と比表面積を表1に示す。

[0083] [例2～9]

工程 (I) において硫酸ニッケル (II) ・六水和物、硫酸コバルト (II) ・七水和物、および硫酸マンガン (II) ・五水和物の仕込み量を、Ni、CoおよびMnのモル比が表1に示すとおりとなるように変更した以外は、例1と同様にして共沈化合物を得た。また、共沈化合物に含まれる遷移金属元素 (X) の合計量 (100 mol %) に対する、リン酸塩に含まれるPの合計量の割合を表1に示すとおりに変更した以外は、例1と同様にして前駆体化合物を得た。また、前駆体化合物に含まれる遷移金属元素 (X) の合計量に対する、炭酸リチウムに含まれるLiの合計量のモル比を表1に示すとおりに変更した以外は、例1と同様にして正極活物質を得た。

得られた正極活物質の粒子径 (D50) と比表面積を表1に示す。また、例2、3、5における、換算ピーク強度比 (I_p/I_x) の平均値と、換算ピーク強度比 (I_p/I_x) の変動係数 (CV値) の平均値を表1に示す。

[0084] [例10～12、16]

工程 (I) において硫酸ニッケル (II) ・六水和物、硫酸コバルト (II) ・七水和物、および硫酸マンガン (II) ・五水和物の仕込み量を、Ni、CoおよびMnのモル比が表1に示すとおりとなるように変更した以外は、例

1と同様にして共沈化合物を得た。また、共沈化合物に含まれる遷移金属元素(X)の合計量(100mol%)に対する、リン酸塩に含まれるPの合計量の割合を表1に示すとおりに変更し、工程(III)の乾燥を行わなかった以外は、例1と同様にして前駆体化合物を得た。また、前駆体化合物に含まれる遷移金属元素(X)の合計量に対する、炭酸リチウムに含まれるLiの合計量のモル比を表1に示すとおりに変更した以外は、例1と同様にして正極活物質を得た。

得られた正極活物質の粒子径(D50)と比表面積を表1に示す。

[0085] [例13、15]

工程(I)において硫酸ニッケル(II)・六水和物、硫酸コバルト(II)・七水和物、および硫酸マンガン(II)・五水和物の仕込み量を、Ni、CoおよびMnのモル比が表1に示すとおりとなるように変更した以外は、例1と同様にして共沈化合物を得た。次いで、工程(II)および工程(III)を実施せず、共沈化合物に含まれる遷移金属元素(X)の合計量に対する、炭酸リチウムに含まれるLiの合計量のモル比を表1に示すとおりにした以外は、例1と同様に炭酸リチウムの混合および焼成を行って正極活物質を得た。

得られた正極活物質の粒子径(D50)と比表面積を表1に示す。また、例15の換算ピーク強度比(I_p/I_x)の平均値を表1に示す。

[0086] [例14]

工程(I)において硫酸ニッケル(II)・六水和物、硫酸コバルト(II)・七水和物、および硫酸マンガン(II)・五水和物の仕込み量を、Ni、CoおよびMnのモル比が表1に示すとおりとなるように変更した以外は、例1と同様にして共沈化合物を得た。次いで、工程(II)および工程(III)を実施せず、共沈化合物に含まれる遷移金属元素(X)の合計量に対する、炭酸リチウムに含まれるLiの合計量のモル比を表1に示すとおりにした以外は、例1と同様に炭酸リチウムの混合および焼成を行って正極活物質を得た。

さらに、得られた正極活物質 18 g に、該正極活物質に含まれる遷移金属元素 (X) の合計量 (100 mol %) に対する、リン酸塩に含まれる P の合計量の割合が 1.15 mol % になるように、リン酸二水素アンモニウムを 3.6 g の蒸留水に溶解させた水溶液をスプレーコートした。その後、90℃で2時間乾燥してから電気炉 (FO510、ヤマト科学社製) を用いて、大気を 1.5 L / 分でフローしながら、450℃で8時間焼成することで P が粒子表面にコートされた正極活物質を得た。

得られた P が粒子表面にコートされた正極活物質の粒子径 (D50) と比表面積を表 1 に示す。また、換算ピーク強度比 (I_p / I_x) の平均値と、換算ピーク強度比 (I_p / I_x) の変動係数 (CV 値) の平均値を表 1 に示す。

[0087] 表 1 における「 P / X 」は、工程 (II) における、共沈化合物に含まれる遷移金属元素 (X) の合計量 (100 mol %) に対する、リン酸塩に含まれる P の合計量の割合 (mol %) を意味する。なお、例 14 においては、「 P / X 」は、正極活物質に含まれる遷移金属元素 (X) の合計量 (100 mol %) に対する、コートしたリン酸塩に含まれる P の合計量の割合 (mol %) を意味する。また、「 Li / X 」は、工程 (III) における、前駆体化合物に含まれる遷移金属元素 (X) の合計量に対する、炭酸リチウムに含まれる Li の合計量のモル比 (mol 倍) を意味する。なお、例 13～15 においては、「 Li / X 」は、共沈化合物に含まれる遷移金属元素 (X) の合計量に対する、炭酸リチウムに含まれる Li の合計量のモル比 (mol 倍) を意味する。

[0088]

[表1]

	工程(I)							工程(II)	工程(III)	工程(IV)	正極活物質					
	硫酸塩(A)の 仕込み組成 [mol%]			遷移金属元素(X) の分析組成 [mol%]			比表 面積 [m ² /g]	P/X [mol%]	乾燥の 有無	Li/X [mol倍]	平均粒径 [μm]			比表 面積 [m ² /g]	I _p /I _x (平均値)	変動係数 (平均値) [%]
Ni	Co	Mn	Ni	Co	Mn						D10	D50	D90			
例1	33	4	63	33	4.1	62.9	158.3	1	有	1.275	7.7	10.5	15.2	10.68	-	-
例2	33	4	63	33	4.1	62.9	158.3	0.5	有	1.275	7.7	10.8	18.0	8.31	0.011	6.5
例3	33	4	63	33	4.1	62.9	158.3	1	有	1.275	7.7	10.5	15.2	8.92	0.016	7.5
例4	33	4	63	33	4.1	62.9	158.3	1.5	有	1.275	7.7	10.6	15.3	11.88	-	-
例5	33	4	63	33	4.1	62.9	158.3	3	有	1.275	7.7	10.6	15.3	12.65	0.036	10.8
例6	33	4	63	33	4.1	62.9	158.3	1	有	1.260	7.7	10.5	15.2	4.04	-	-
例7	33	4	63	33	4.1	62.9	158.3	1	有	1.306	7.8	10.7	15.4	6.45	-	-
例8	33	4	63	33	4.1	62.9	158.3	1	有	1.320	7.7	10.6	15.4	6.95	-	-
例9	20	15	65	19.3	15	65.7	91.3	1	有	1.460	7.9	10.5	14.7	6.27	-	-
例10	33	2	65	33.2	2.1	64.8	144.1	1	無	1.290	6.9	10.3	18.4	9.35	-	-
例11	25	12.5	62.5	25.8	12.4	62.8	115.1	1	無	1.335	8.7	12.4	18.5	6.65	-	-
例12	20	15	65	19.3	15	65.7	91.3	1	無	1.430	7.9	10.4	14.3	7.45	-	-
例13	33	2	65	33.2	2.1	64.8	144.1	-	-	1.290	6.9	10.2	17.7	9.36	-	-
例14	33	2	65	33.2	2.1	64.8	144.1	-	-	1.290	6.9	10.1	17.8	3.72	0.012	115.3
例15	33	4	63	33	4.1	62.9	158.3	-	-	1.275	7.6	10.6	15.6	7.62	0.000	-
例16	33	4	63	33	4.1	62.9	158.3	1	無	1.275	7.6	10.7	17.4	9.45	-	-

[0089] [サイクル特性の評価]

(正極体シートの製造)

各例で得られた正極活物質と、導電材であるアセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデン（バインダー）とを、それぞれ、質量比で80：10：10でN-メチルピロリドンに加え、スラリーを調製した。

次いで、該スラリーを、厚さ20 μm のアルミニウム箔（正極集電体）の片面上にドクターブレードにより塗工し、120℃で乾燥した後、ロールプレス圧延を2回行い、正極体シートを作製した。

[0090] （リチウムイオン二次電池の製造）

得られた正極体シートを直径18mmの円形に打ち抜いたものを正極とし、ステンレス鋼製簡易密閉セル型のリチウムイオン二次電池をアルゴン下のグローブボックス内で組み立てた。なお、負極集電体として厚さ1mmのステンレス鋼板を使用し、該負極集電体上に厚さ500 μm の金属リチウム箔を形成して負極とした。セパレータには厚さ25 μm の多孔質ポリプロピレンを用いた。また、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の質量比1：1の混合溶媒に、濃度が1mol/dm³となるようにLiPF₆を溶解させた液を電解液として使用した。

[0091] （放電容量維持率および放電電圧維持率の測定）

得られたリチウムイオン二次電池を、充放電評価装置（東洋システム社製、装置名：TOSCAT-3000）に接続し、正極活物質1gにつき20mAの負荷電流で充放電を行い、活性化処理をした。その後、正極活物質1gにつき200mAの負荷電流で4.5Vまで充電し、正極活物質1gにつき200mAの負荷電流にて2Vまで放電する充放電サイクルを100回繰り返した。

[0092] 活性化処理時の放電容量を「初期放電容量」、100サイクル目の放電容量を「サイクル後放電容量」とし、3サイクル目の放電容量に対するサイクル後放電容量の割合を「放電容量維持率」とした。また、活性化処理時の平均放電電圧を「初期放電電圧」、100サイクル目の平均放電電圧を「サイクル後放電電圧」とし、3サイクル目の放電電圧に対するサイクル後放電電圧の割合を「放電電圧維持率」とした。

各例における初期放電容量および放電電圧、サイクル後放電容量および放電電圧、ならびに放電容量維持率および放電電圧維持率の測定結果を表 2 に示す。

[0093] [表2]

	初期		サイクル後		放電容量 維持率 [%]	放電電圧 維持率 [%]
	放電 容量 [mAh/g]	放電 電圧 [V]	放電 容量 [mAh/g]	放電 電圧 [V]		
例1	194.5	3.63	158.2	3.38	81.3	96.3
例2	198.1	3.65	162.4	3.40	82.0	96.0
例3	192.0	3.64	157.2	3.38	81.9	96.2
例4	185.5	3.60	148.6	3.34	80.1	96.1
例5	168.8	3.56	136.1	3.28	80.6	96.0
例6	188.2	3.61	151.1	3.35	80.3	96.1
例7	189.4	3.65	157.6	3.39	83.3	96.1
例8	195.1	3.65	162.1	3.40	83.1	96.2
例9	211.1	3.60	171.0	3.30	81.0	95.6
例10	186.9	3.65	151.8	3.36	81.2	93.6
例11	196.8	3.61	161.6	3.33	82.1	92.6
例12	211.0	3.58	168.8	3.29	80.0	95.3
例13	200.0	3.60	155.9	3.39	78.0	90.6
例14	186.6	3.62	150.4	3.26	80.6	94.3
例15	196.5	3.68	152.7	3.40	77.7	92.0
例16	191.7	3.62	147.5	3.36	77.0	92.7

[0094] 表 2 に示すように、例 1 ～ 9 のリチウムイオン二次電池は、例 10 ～ 16 のリチウムイオン二次電池と比較して放電電圧維持率が高く、放電容量維持率も同等以上であり、サイクル特性に優れていた。

産業上の利用可能性

[0095] 本発明によれば、放電容量が高く、かつ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、携帯電話等の電子機器、車載用の小型・軽量なりチウムイオン二次電池に用いるリチウムイオン二次電池用正極の形成に好適に利用できる。

なお、2012年10月29日に出願された日本特許出願2012-238

274号の明細書、特許請求の範囲、図面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] 下記の工程（I）～（IV）を有することを特徴とする正極活物質の製造方法。

（I）Niの硫酸塩、Coの硫酸塩およびMnの硫酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の硫酸塩（A）と、

炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の炭酸塩（B）とを、

水溶液の状態で混合して、

Ni、CoおよびMnからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素（X）を含む共沈化合物を得る工程。

（II）前記共沈化合物とリン酸塩水溶液とを混合せしめる工程。

（III）前記共沈化合物とリン酸塩水溶液との混合物から水分を揮発させ前駆体化合物を得る工程。

（IV）前記前駆体化合物と炭酸リチウムとを混合し、500～1000℃で焼成する工程。

[請求項2] 前記工程（I）において、硫酸塩（A）の水溶液中における遷移金属元素（X）の濃度が、0.1～3mol/kgであり、かつ、炭酸塩（B）の水溶液中における炭酸塩（B）の濃度は、0.1～2mol/kgである、請求項1に記載の正極活物質の製造方法。

[請求項3] 前記工程（I）において、硫酸塩（A）の水溶液と炭酸塩（B）の水溶液とを混合する際の混合液のpHが7～12である、請求項または2に記載の正極活物質の製造方法。

[請求項4] 前記工程（I）における共沈化合物が、NiおよびMnを含む炭酸塩であるか、又はNi、CoおよびMnを含む炭酸塩である、請求項1～3のいずれか一項に記載の正極活物質の製造方法。

[請求項5] 前記工程（II）において、共沈化合物とリン酸塩水溶液との混合をスプレーコート法で行う、請求項1～4のいずれか一項に記載の正

極活物質の製造方法。

[請求項6] 前記工程 (II) および工程 (III) におけるリン酸塩水溶液が、リン酸、リン酸二水素アンモニウムおよびリン酸水素二アンモニウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の水溶液である、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の正極活物質の製造方法。

[請求項7] 前記工程 (II) において、共沈化合物に含まれる前記遷移金属元素 (X) の合計モル数に対してリン酸塩に含まれる P の合計モル数の割合 (P/X) が、0.01～10mol%である、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の正極活物質の製造方法。

[請求項8] 前記工程 (IV) において、前駆体化合物に含まれる前記遷移金属元素 (X) の合計モル数に対して炭酸リチウムに含まれる Li の合計モル数の比 (Li/X) が、1.1 倍以上である、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の正極活物質の製造方法。

[請求項9] Li と、Ni、Co および Mn からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の遷移金属元素 (X) と、P と、を含む正極活物質であって、
下記変動係数測定方法で求められる P と前記遷移金属元素 (X) の換算ピーク強度比 (I_p/I_x) の変動係数 (CV 値) の平均値が 0～20%であることを特徴とする正極活物質。

(変動係数測定方法)

3 個の正極活物質について、電子線マイクロアナライザにより、各正極活物質の断面を直径方向に 2 μ m 間隔、スポット径 2 μ m で走査して、P の換算ピーク強度 (I_p) と前記遷移金属元素 (X) の換算ピーク強度 (I_x) とを測定する。次いで、各測定スポットの P と前記遷移金属元素 (X) の換算ピーク強度比 (I_p/I_x) を求め、各正極活物質の前記換算ピーク強度比 (I_p/I_x) の変動係数 (CV 値) を算出し、平均値を求める。

[請求項10] 前記変動係数測定方法で求められる各正極活物質の換算ピーク強度比 (I_p/I_x) の平均値が 0.001～0.1 である、請求項 9 に

記載の正極活物質。

[請求項11] 遷移金属元素 (X) のモル数に対する Li のモル数の比 (Li / X) は、1.1 倍以上であり、遷移金属元素 (X) のモル数に対する P のモル数の比 (P / X) は、0.01 ~ 10 mol % である、請求項 9 または 10 に記載の正極活物質。

[請求項12] 下式 (1) で表される化合物 (1) である、請求項 9 ~ 11 のいずれか一項に記載の正極活物質。



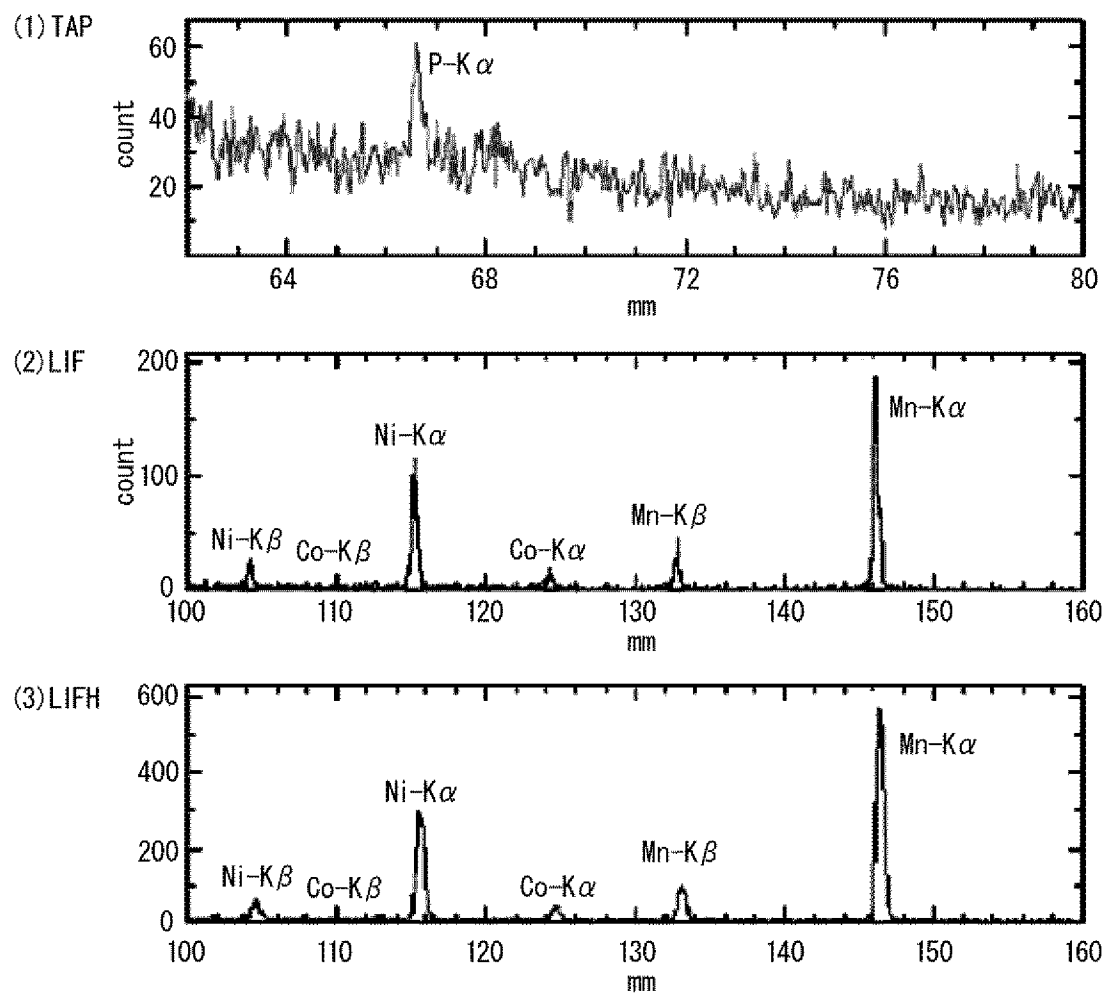
(ただし、 $0.1 \leq a \leq 0.6$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.3$ 、 $0.2 \leq e \leq 0.9$ 、 $0.9 \leq c + d + e \leq 1.05$ 、f は Li、P、Ni、Co および Mn の価数によって決定される数値。)

[請求項13] 正極集電体と、該正極集電体上に設けられた正極活物質層と、を有し、

前記正極活物質層が、請求項 9 ~ 12 のいずれか一項に記載の正極活物質と、導電材と、バインダーと、を含有する、リチウムイオン二次電池用正極。

[請求項14] 請求項 13 に記載のリチウムイオン二次電池用正極と、負極と、非水電解質と、を有するリチウムイオン二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/079291

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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)

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 A	WO 2012/124256 A1 (Panasonic Corp.), 20 September 2012 (20.09.2012), paragraphs [0009] to [0026], [0036], [0039] to [0059], [0074] to [0083] (Family: none)	9, 10, 13, 14 1-8, 11, 12
A	JP 2008-530747 A (Commissariat A L'energie Atomique), 07 August 2008 (07.08.2008), paragraphs [0017] to [0026] & US 2008/0113267 A1 & EP 1846331 A & WO 2006/085036 A1	1-14
A	JP 2008-251434 A (Sony Corp.), 16 October 2008 (16.10.2008), paragraphs [0022] to [0039], [0094], [0095] & US 2008/0254368 A1	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 January, 2014 (20.01.14)

Date of mailing of the international search report
04 February, 2014 (04.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/079291

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 2007-335331 A (Sony Corp.), 27 December 2007 (27.12.2007), paragraphs [0008] to [0017], [0030], [0098] & US 2007/0292764 A1	1-14
A	JP 2011-187190 A (Hitachi, Ltd.), 22 September 2011 (22.09.2011), paragraphs [0031], [0032] & US 2011/0217592 A1	1-14

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, H01M4/525(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, H01M4/525

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2012/124256 A1（パナソニック株式会社）2012.09.20, 段落 [0 0 0 9] - [0 0 2 6]、[0 0 3 6]、[0 0 3 9] - [0 0 5 9]、[0 0 7 4] - [0 0 8 3]（ファミリーなし）	9, 10, 13, 14 1-8, 11, 12
A	JP 2008-530747 A（コミツサリア タ レネルジー アトミック） 2008.08.07, 段落【0 0 1 7】 - 【0 0 2 6】 & US 2008/0113267 A1 & EP 1846331 A & WO 2006/085036 A1	1-14

☒ 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 0 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 2 . 2 0 1 4

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）

川村 裕二

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

3 3 4 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-251434 A (ソニー株式会社) 2008. 10. 16, 段落【0022】－【0039】、【0094】、【0095】 & US 2008/0254368 A1	1-14
A	JP 2007-335331 A (ソニー株式会社) 2007. 12. 27, 段落【0008】－【0017】、【0030】、【0098】 & US 2007/0292764 A1	1-14
A	JP 2011-187190 A (株式会社日立製作所) 2011. 09. 22, 段落【0031】、【0032】 & US 2011/0217592 A1	1-14