



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I855032 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：109105446

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 02 月 20 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/36 (2006.01)**H01M4/505 (2010.01)**H01M4/525 (2010.01)*

(30)優先權：2019/02/22 日本

JP2019-031046

(71)申請人：日商住友金屬礦山股份有限公司 (日本) SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.

(JP)

日本

(72)發明人：金田治輝 KANEDA, HARUKI (JP)；小鹿裕希 KOSHIKA, YUKI (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

CN 107134564A

JP 2015-26456A

審查人員：陳子明

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：5 共 55 頁

(54)名稱

鋰離子二次電池用正極活性物質、鋰離子二次電池用正極活性物質之製造方法、鋰離子二次電池

(57)摘要

一種鋰離子二次電池用正極活性物質，其含有鋰複合氧化物的粒子，該鋰複合氧化物含有 Li、Ni、Mn、Zr、及添加元素 M(M)，以物量之比計，Li、Ni、Mn、Zr、及添加元素 M(M)的比例為 Li：Ni：Mn：Zr：M=a：b：c：d：e($0.95 \leq a \leq 1.20$ ， $0.70 \leq b \leq 0.98$ ， $0.01 \leq c \leq 0.20$ ， $0.0003 \leq d \leq 0.01$ ， $0.01 \leq e \leq 0.20$ ，添加元素 M 為從 Co、W、Mo、V、Mg、Ca、Al、Ti、及 Ta 中選出的 1 種以上的元素)，其中，鋰複合氧化物的根據基於 X 射線衍射圖譜而算出的晶格常數 a、c 所求出的單位晶格體積 $V(\text{\AA}^3)$ 為 $117.5\text{\AA}^3$ 以上且 $118.0\text{\AA}^3$ 以下，(003)面的峰強度與(104)面的峰強度之比為 1.70 以上。

指定代表圖：

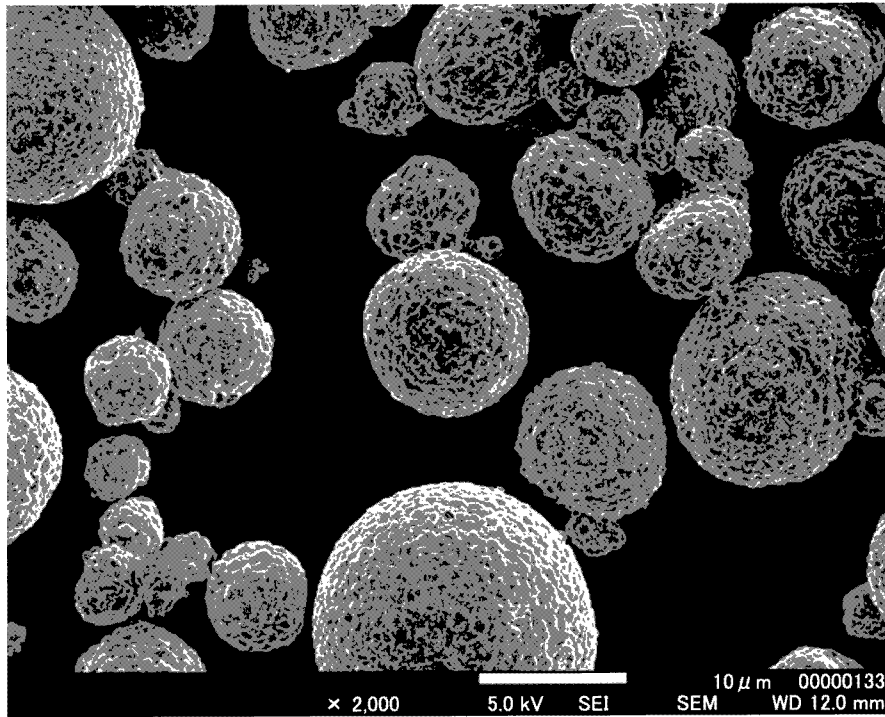


圖4A



I855032

【發明摘要】

【中文發明名稱】 鋰離子二次電池用正極活性物質、鋰離子二次電池用正極活性物質之製造方法、鋰離子二次電池

【英文發明名稱】 無

【中文】

一種鋰離子二次電池用正極活性物質，其含有鋰複合氧化物的粒子，該鋰複合氧化物含有Li、Ni、Mn、Zr、及添加元素M（M），以物量之比計，Li、Ni、Mn、Zr、及添加元素M（M）的比例為Li：Ni：Mn：Zr：M=a：b：c：d：e（ $0.95 \leq a \leq 1.20$ ， $0.70 \leq b \leq 0.98$ ， $0.01 \leq c \leq 0.20$ ， $0.0003 \leq d \leq 0.01$ ， $0.01 \leq e \leq 0.20$ ，添加元素M為從Co、W、Mo、V、Mg、Ca、Al、Ti、及Ta中選出的1種以上的元素），其中，鋰複合氧化物的根據基於X射線衍射圖譜而算出的晶格常數a、c所求出的單位晶格體積V（Å³）為117.5Å³以上且118.0Å³以下，（003）面的峰強度與（104）面的峰強度之比為1.70以上。

【英文】

無

【指定代表圖】 圖4A

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 鋰離子二次電池用正極活性物質、鋰離子二次電池用正極活性物質之製造方法、鋰離子二次電池

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本發明涉及鋰離子二次電池用正極活性物質、鋰離子二次電池用正極活性物質之製造方法、及鋰離子二次電池。

【先前技術】

【0002】 近年，隨著手機、手提電腦等的便攜式電子設備的普及，具有高能量密度和耐久性的小型且輕量的二次電池的開發的需求日益增加。此外，作為電動工具和以混合動力車為首的電動車用的電池，高輸出的二次電池的開發的需求也日益增加。另外，還期待一種除了上述所要求的特性之外即使反復使用也難以發生劣化且具有高耐久性的二次電池。

【0003】 作為可滿足這樣的要求的二次電池，存在鋰離子二次電池。就鋰離子二次電池而言，由負極、正極、電解質等構成，作為負極和正極的活性物質，使用了可使鋰脫離和插入的材料。鋰離子二次電池如上所述具有較高的能量密度、輸出特性、及耐久性。

【0004】 目前正在潛心地對鋰離子二次電池進行研究和開發，其中，將層狀或尖晶石型的鋰金屬複合氧化物使用為正極材料的鋰離子二次電池可獲得4V等級的較高的電壓，故正在作為具有高能量密度的電池而被實用化。

【0005】 作為這樣的鋰離子二次電池的正極材料，現在已經提出了比較容易進行合成的鋰鈷複合氧化物（ LiCoO_2 ）、使用了價格比鈷還便宜的鎳的鋰鎳複

合氧化物 (LiNiO_2)、鋰鎳鈷錳複合氧化物 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)、使用了錳的鋰錳複合氧化物 (LiMn_2O_4)、鋰鎳錳複合氧化物 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$) 等的鋰複合氧化物。

【0006】 另外，鋰離子二次電池還存在電池的使用過程中電解質的分解等會導致生成氣體的情況。故，已經對可將電池內部所生成的氣體排除至系統外的電池模組等進行了研究。

【0007】 例如，專利文獻1中提出了一種電池模組，具有內側含有電極、活性物質、電解質等的電池要素且被包覆膜進行了密封的電池、及對該電池進行收藏的外殼 (Case)，其特徵在於，上述外殼具有對電池的正面或一部分進行支撐的結構，並且上述外殼具有突起物，該突起物具有從前端通至外殼外部的貫通孔。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

【0008】 〔專利文獻1〕日本特開2003-168410號公報

【發明內容】

〔發明要解決的課題〕

【0009】 儘管對這樣地藉由在電池模組中增設部件以將電池內部所生成的氣體排除至系統外的方法進行了研究，但是，從降低成本並提高電池的穩定性的觀點出發，需要一種在應用於鋰離子二次電池的情況下可對該氣體的生成進行抑制的鋰離子二次電池用正極活性物質。

【0010】 此外，從鋰離子二次電池的高性能化的觀點來看，還需要一種在應用於鋰離子二次電池的情況下可提高循環特性 (Cycle characteristics) 的鋰離子二次電池用正極活性物質。為此，需要一種在應用於鋰離子二次電池的情況下

不僅可抑制氣體的生成而且還可提高循環特性的鋰離子二次電池用正極活性物質。

【0011】 因此，鑑於上述先前技術所具有的問題，於本發明的一方面，以提供一種在應用於鋰離子二次電池的情況下不僅可提高循環特性而且還可抑制氣體的生成的鋰離子二次電池用正極活性物質為目的。

〔用於解決課題的手段〕

【0012】 為了解決上述課題，根據本發明的一方面，提供一種含有鋰複合氧化物粒子的鋰離子二次電池用正極活性物質，

上述鋰複合氧化物粒子是含有鋰（Li）、鎳（Ni）、錳（Mn）、鋯（Zr）、及添加元素M（M）的鋰複合氧化物的粒子，以物量之比計，這些物質的比例Li：Ni：Mn：Zr：M=a：b：c：d：e（其中， $0.95 \leq a \leq 1.20$ ， $0.70 \leq b \leq 0.98$ ， $0.01 \leq c \leq 0.20$ ， $0.0003 \leq d \leq 0.01$ ， $0.01 \leq e \leq 0.20$ ，添加元素M為從Co、W、Mo、V、Mg、Ca、Al、Ti、及Ta中選出的1種以上的元素），其中，鋰複合氧化物的根據基於X射線衍射圖譜而算出的晶格常數a、c所求出的單位晶格體積V（Å³）為117.5Å³以上且118.0Å³以下，（003）面的峰強度I₍₀₀₃₎與（104）面的峰強度I₍₁₀₄₎之比I₍₀₀₃₎/I₍₁₀₄₎為1.70以上。

〔發明的效果〕

【0013】 根據本發明的一方面，能夠提供一種在應用於鋰離子二次電池的情況下不僅可提高循環特性而且還可抑制氣體的生成的鋰離子二次電池用正極活性物質。

【圖式簡單說明】

【0014】

[圖1]實驗例中製作的硬幣型電池的剖面結構的說明圖。

[圖2]實驗例中製作的層壓型電池的結構的說明圖。

[圖3A]阻抗評價的測定例。

[圖3B]分析中使用的等效電路的概略說明圖。

[圖4A]實驗例1的正極活性物質中所含的鋰複合氧化物粒子的SEM影像。

[圖4B]實驗例1的正極活性物質中所含的鋰複合氧化物粒子的SEM影像。

[圖5A]實驗例11的正極活性物質中所含的鋰複合氧化物粒子的SEM影像。

[圖5B]實驗例11的正極活性物質中所含的鋰複合氧化物粒子的SEM影像。

【實施方式】

【0015】 以下，參照圖示對用於實施本發明的形態進行說明，但本發明並不限定於下述實施方式，只要不脫離本發明的範圍，還可對下述實施方式進行各種各樣的變形和置換。

〔鋰離子二次電池用正極活性物質〕

本實施方式的鋰離子二次電池用正極活性物質（以下有時也簡稱為「正極活性物質」）含有鋰複合氧化物粒子。

【0016】 另外，鋰複合氧化物粒子可為含有鋰（Li）、鎳（Ni）、錳（Mn）、銦（Zr）、及添加元素M（M）的鋰複合氧化物的粒子，以物量之比計，這些物質的比例為Li：Ni：Mn：Zr：M=a：b：c：d：e。

【0017】 需要說明的是，a、b、c、d、及e優選滿足 $0.95 \leq a \leq 1.20$ ， $0.70 \leq b \leq 0.98$ ， $0.01 \leq c \leq 0.20$ ， $0.0003 \leq d \leq 0.01$ ， $0.01 \leq e \leq 0.20$ 。此外，添加元素M為從Co、W、Mo、V、Mg、Ca、Al、Ti、及Ta中選出的1種以上的元素。

【0018】 另外，就鋰複合氧化物而言，根據基於X射線衍射圖譜而算出的晶格常數a、c所求出的單位晶格體積 $V(\text{\AA}^3)$ 為 $117.5\text{\AA}^3$ 以上且 $118.0\text{\AA}^3$ 以下，(003)面的峰強度 $I_{(003)}$ 與(104)面的峰強度 $I_{(104)}$ 之比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 為1.70以上。

【0019】 本發明的發明人對在應用於鋰離子二次電池的情況下不僅可提高循環特性而且還可抑制氣體的生成的正極活性物質進行了潛心研究。其結果發現了，藉有含有添加了鋯（Zr）的鋰複合氧化物的粒子且使該鋰複合氧化物的單位晶格體積、以及、（003）面的峰強度 $I_{(003)}$ 與（104）面的峰強度 $I_{(104)}$ 之比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 位於預定的關係，在應用於鋰離子二次電池的情況下不僅可提高循環特性而且還可抑制氣體的生成，由此完成了本發明。

【0020】 本實施方式的正極活性物質如上所述可含有鋰複合氧化物的粒子，該鋰複合氧化物含有鋰（Li）、鎳（Ni）、錳（Mn）、鋯（Zr）、及添加元素M（M），以物量之比計，這些物質的比例為 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Zr}:\text{M}=\text{a}:\text{b}:\text{c}:\text{d}:\text{e}$ 。需要說明的是，本實施方式的正極活性物質也可由上述鋰複合氧化物的粒子構成。

【0021】 表示鋰複合氧化物的鋰的含有比例的a的範圍優選為 $0.95 \leq a \leq 1.20$ ，較佳為 $1.00 \leq a \leq 1.10$ 。

【0022】 表示鋰複合氧化物的鎳的含有比例的b的範圍優選為 $0.70 \leq b \leq 0.98$ ，較佳為 $0.75 \leq b \leq 0.95$ 。在b的值位於上述範圍的情況下，即，在鎳的含有比例較高的情況下，在將包含該鋰複合氧化物的粒子的正極活性物質應用於鋰離子二次電池時，可獲得較高的電池容量。另外，由於可減少鈷的含有量，故還可降低成本。

【0023】 表示鋰複合氧化物的錳的含有量的c的範圍優選為 $0.01 \leq c \leq 0.20$ ，較佳為 $0.02 \leq c \leq 0.15$ 。在c的值位於上述範圍的情況下，在將包含該鋰複合氧化物的粒子的正極活性物質應用於鋰離子二次電池時，可獲得較優的耐久性和較高的電池容量，另外還具有較高的穩定性。

【0024】 表示鋰複合氧化物的鋯的含有量的d的範圍優選為 $0.0003 \leq d \leq 0.01$ ，較佳為 $0.0005 \leq d \leq 0.008$ 。在d的值位於上述範圍的情況下，在將包含該鋰

複合氧化物的粒子的正極活性物質應用於鋰離子二次電池時，可對氣體的生成進行抑制。其理由可被認為係，由於可使鋰複合氧化物的結構穩定並可抑制過量的鋰（溶出鋰），故可對電解質和該過量的鋰的反應等而導致的氣體的生成進行抑制。此外還可被認為係由於在鋰複合氧化物的晶體內可形成穩定的Zr-O結構，故在將包含該鋰複合氧化物的粒子的正極活性物質應用於鋰離子二次電池的情況下，可提高循環特性。

【0025】 表示鋰複合氧化物的添加元素M的含有量的 e 的範圍優選為 $0.01 \leq e \leq 0.20$ ，較佳為 $0.03 \leq e \leq 0.18$ 。藉由含有添加元素M，在將包含該鋰複合氧化物的粒子的正極活性物質應用於鋰離子二次電池的情況下，可進一步提高循環特性、輸出特性等。

【0026】 需要說明的是，由於上面已經對作為添加元素M而可優選使用的元素的種類進行了敘述，故這裡省略其說明。

【0027】 表示鋰複合氧化物的上述鎳、錳、鋯、及添加元素M的含有量的 b 、 c 、 d 、及 e 的合計優選為1。即，優選滿足 $b+c+d+e=1$ 。

【0028】 鋰複合氧化物如上所述只要以預定的比例含有鋰、鎳、錳、鋯、及添加元素M即可，對其具體組成並無特別限定，例如可由通式 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Zr}_d\text{M}_e\text{O}_{2+\alpha}$ 表示。需要說明的是，該通式中的 a 、 b 、 c 、 d 、及 e 優選分別滿足上述範圍。此外，表示氧的含有量的 $2+\alpha$ 中的 α 例如優選為 $-0.2 \leq \alpha \leq 0.2$ 。

【0029】 此外，本實施方式的正極活性物質所含有的鋰複合氧化物的根據基於X射線衍射圖譜而算出的晶格常數 a 和晶格常數 c 所求出的單位晶格體積 V （ $\text{\AA}^3$ ）優選為 $117.5\text{\AA}^3$ 以上且 $118.0\text{\AA}^3$ 以下，較佳為 $117.5\text{\AA}^3$ 以上且 $117.8\text{\AA}^3$ 以下。需要說明的是，單位晶格體積 V 可藉由使用晶格常數 a 和晶格常數 c 並根據 $V=a^2 \times c$ 的公式進行計算。

【0030】 此外，本實施方式的正極活性物質所含有的鋰複合氧化物的根據

X射線衍射圖譜而求出的(003)面的峰強度 $I_{(003)}$ 與(104)面的峰強度 $I_{(104)}$ 之比(峰強度比) $I_{(003)}/I_{(104)}$ 為1.70以上,較佳為1.75以上。

【0031】 在單位晶格體積和峰強度比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 位於上述範圍內的情況下,意味著該鋰複合氧化物具有較高的結晶性,可抑制過量的鋰(溶出鋰),進而可對電解質和該過量的鋰的反應所導致的氣體的生成進行抑制。此外,藉由提高鋰複合氧化物粒子的結晶性,當進行鋰的插入和脫離時還可使結構穩定,故在鋰離子二次電池中應用了包含該鋰複合氧化物的粒子的正極活性物質的情況下尤其可提高循環特性。另外,藉由使單位晶格體積位於上述範圍內,意味著鋯最適於進行固溶,可形成穩定的Zr-O結構。為此,也可將其作為是否獲得了具有較佳的循環特性和氣體生成抑制效果的活性物質的指標。

【0032】 本實施方式的正極活性物質的藉由Warder法而求得的溶出鋰量優選為0.02質量%以上且0.15質量%以下,較佳為0.02質量%以上且0.12質量%以下。溶出鋰量如上所述可藉由Warder法求得。具體而言例如是指,向正極活性物質中添加純水並進行一定時間的攪拌後,藉由對過濾後的濾液進行中和滴定而算出的鋰量。根據藉由一邊對上述濾液的pH進行測定一邊添加鹽酸而出現的中和點,對溶出的鋰的化合物的狀態進行了評價,由此可計算出溶出鋰量。

【0033】 溶出鋰量表示付著於本實施方式的正極活性物質所具有的鋰複合氧化物的粒子的表面上的過量鋰在正極活性物質中所占的比例。此外,藉由如上所述為0.15質量%以下,在將本實施方式的正極活性物質應用於鋰離子二次電池的情況下可對電解質等和過量鋰的反應進行抑制。為此,尤其可降低充放電反應時的碳酸氣體、碳酸氫氣、CO氣體等的各種氣體的生成,進而可抑制電池的膨脹等。

【0034】 此外,藉由使溶出鋰量為0.15質量%以下,製作極板時含有正極活性物質的漿體難以發生膠凝,可獲得能夠減少製造正極時的失敗的優點,即,

可獲得能夠改善良品率這樣的生產製程上的優點。

【0035】 然而，本實施方式的正極活性物質中，如果過度減少溶出鋰量，則粒子內部的鋰的含有比例降低，存在電池特性下降的可能性。為此，本實施方式的正極活性物質的溶出鋰量優選為0.02質量%以上。

【0036】 本實施方式的正極活性物質還可含有鋰-鋅複合氧化物。鋰-鋅複合氧化物為含有鋰和鋅的氧化物，例如可列舉出 Li_2ZrO_3 等。

【0037】 根據本發明的發明人的研究可知，藉由使本實施方式的正極活性物質含有鋰-鋅複合氧化物，尤其可對過量鋰量進行抑制，進而在應用於鋰離子二次電池的情況下可抑制電解質等和過量鋰的反應。為此，尤其可降低充放電反應時的碳酸氣體、碳酸氫氣、CO氣體等的各種氣體的生成，由此可對電池的膨脹等進行抑制。

【0038】 此外，由於可對過量鋰量進行抑制，故製作極板時含有正極活性物質的漿體難以發生膠凝，由此可獲得能夠較少製造正極時的失敗的效果，即，可獲得能夠提高良品率這樣的生產製程上的效果。

【0039】 需要說明的是，也存在本實施方式的正極活性物質的鋰-鋅複合氧化物的含有量為極微量的情況，此外還存在藉由使用一般常用的粉末X射線衍射裝置進行析時不能充分實施檢測的情況。為此，例如優選採用將高輝度的放射光等應用於光源而進行測定所獲得的衍射圖譜等來進行分析。

【0040】 本實施方式的正極活性物質的水分率優選為0.10質量%以下，較佳為0.08質量%以下。在本實施方式的正極活性物質的水分率為0.10質量%以下的情況下，尤其可抑制大氣中含有碳和硫的氣體成分與過量鋰等進行反應導致在粒子的表面上形成鋰化合物。為此，在應用於鋰離子二次電池的情況下，尤其可降低氣體的生成，進而可對電池的膨脹等進行抑制。

【0041】 此外，藉由使水分率位於上述範圍，製作極板時含有正極活性物

質的漿體難以發生膠凝，可獲得能夠減少製造正極時的失敗的優點，即，可獲得能夠改善良品率這樣的生產製程上的優點。

【0042】 對本實施方式的正極活性物質的上述水分率的下限值並無特別限定，例如可為0以上。

【0043】 需要說明的是，上述水分率的測定值是指，在氣化溫度為300℃的條件下由卡爾費休（Karl Fischer）水分測定儀進行測定的情況下的測定值。

【0044】 本實施方式的正極活性物質所含有的鋰複合氧化物的粒子可具有一次粒子凝聚而成的二次粒子。需要說明的是，該鋰複合氧化物的粒子也可由一次粒子凝聚而成的二次粒子構成。此外，該鋰複合氧化物的粒子的平均粒徑D50優選為10 μm 以上且15 μm 以下，較佳為10.5 μm 以上且14.5 μm 以下。藉由使鋰複合氧化物的粒子的平均粒徑D50位於上述範圍，當將本實施方式的正極活性物質應用於鋰離子二次電池的正極時，尤其可提高輸出特性和電池容量，此外同時還具有較高的至正極的填充性。具體而言，藉由使上述鋰複合氧化物的粒子的平均粒徑D50為10 μm 以上，可提高至正極的填充性。另外，藉由使上述鋰複合氧化物的粒子的平均粒徑為15 μm 以下，尤其可提高輸出特性和電池容量。

【0045】 需要說明的是，本說明書中的平均粒徑是指，藉由雷射衍射・散射法而求得的粒度分布中的累積值50%時的粒徑。

【0046】 此外，本實施方式的正極活性物質所含有的鋰複合氧化物的藉由BET法而測定的比表面積優選為0.1 m^2/g 以上且0.4 m^2/g 以下。

【0047】 藉由使本實施方式的正極活性物質所含有的鋰複合氧化物的比表面積位於上述範圍內，尤其可提高輸出特性和穩定性，為優選。

【0048】 具體而言，藉由使比表面積為0.4 m^2/g 以下，當製作正極時，可提高填充密度，由此可提高作為正極活性物質的能量密度。此外，藉由使比表面積為0.4 m^2/g 以下，由於可對粒子的表面上所存在的過量鋰量進行抑制，故可抑

制電解質等和過量鋰的反應。為此，可大幅降低充放電反應時的碳酸氣體、碳酸氫氣、CO氣體等的各種氣體的生成，藉此可對電池的膨脹等進行抑制。另外，由於還可對過量鋰量進行抑制，故製作極板時含有正極活性物質的漿體難以發生膠凝，由此可獲得能夠減少製造正極時的失敗的效果，即，可獲得能夠提高良品率這樣的生產製程上的效果。

此外，藉由使比表面積為 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上，可提高與電解質之間的接觸面積，由此可抑制正極電阻，故尤其可提高輸出特性。

【0049】 對本實施方式的正極活性物質的藉由使用了濕流式粒徑・形狀分析裝置的流式影像分析方法而求得的圓度並無特別限定，優選為0.92以上且0.97以下，較佳為0.935以上且0.97以下。其理由為，藉由使本實施方式的正極活性物質的圓度位於上述範圍，製作極板時的填充性較優，故可成為高能量密度的電極，由此可提高作為鋰離子二次電池的情況下的輸出特性。此外，本實施方式的正極活性物質的圓度位於上述範圍還表示燒結凝聚較少，未發生因缺氧而引起的異常晶粒的生長。為此，圓度可作為定量地對燒結凝聚的程度和是否發生了因缺氧而引起的異常粒子的生長進行判斷的指標。需要說明的是，在對複數個粒子進行圓度的測定的情況下，可使平均值（平均圓度）作為上述圓度，該平均值優選滿足上述範圍。此外，當對本實施方式的正極活性物質的圓度進行評價時，由於是對粒子具體而言例如是對鋰複合氧化物的粒子進行評價的，故也可將正極活性物質的圓度稱為鋰複合氧化物的粒子的圓度。

〔鋰離子二次電池用正極活性物質之製造方法〕

接下來對本實施方式的鋰離子二次電池用正極活性物質之製造方法（下面有時也簡稱為「正極活性物質之製造方法」）的一構成例進行說明。

【0050】 根據本實施方式的正極活性物質之製造方法，可製造上述正極活性物質。為此，對已經敘述了的事項的一部分的說明進行了省略。

【0051】 本實施方式的鋰離子二次電池用正極活性物質之製造方法可具有如下步驟。

對含有鎳、錳、及添加元素M的鎳錳複合化合物、鋰化合物、及平均粒徑為 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $5.0\mu\text{m}$ 以下的鋇化合物進行混合，進而調製原料混合物的混合步驟。

【0052】 對原料混合物在氧濃度為80容量%以上且97容量%以下的含氧環境下以 750°C 以上且 900°C 以下的溫度進行燒成的燒成步驟。

【0053】 混合步驟中調製的原料混合物可含有鋰(Li)、鎳(Ni)、錳(Mn)、鋇(Zr)、及添加元素M(M)，以物量之比計，這些物質的比例為 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Zr}:\text{M}=\text{a}:\text{b}:\text{c}:\text{d}:\text{e}$ 。需要說明的是，a、b、c、d、及e優選為 $0.95\leq\text{a}\leq 1.20$ ， $0.70\leq\text{b}\leq 0.98$ ， $0.01\leq\text{c}\leq 0.20$ ， $0.0003\leq\text{d}\leq 0.01$ ， $0.01\leq\text{e}\leq 0.20$ 。此外，添加元素M可為從Co、W、Mo、V、Mg、Ca、Al、Ti、及Ta中選出的1種以上的元素。

【0054】 以下對各步驟進行詳細說明。

【0055】 (A) 混合步驟

混合步驟中，對鎳錳複合化合物、鋰化合物、及鋇化合物進行混合，由此可獲得原料混合物。

【0056】 作為鎳錳複合化合物，只要含有鎳、錳、及添加元素M即可，並無特別限定，例如可優選使用從鎳錳複合氧化物和鎳錳複合氫氧化物中選出的1種以上。鎳錳複合氫氧化物可藉由晶析反應等來進行調製。此外，鎳錳複合氧化物可藉由對該鎳錳複合氫氧化物進行氧化焙燒而獲得。

【0057】 鎳錳複合化合物為鎳、錳、及添加元素M的供給源，故優選為，根據原料混合物的目標組成含有鎳(Ni)、錳(Mn)、及添加元素M(M)，以物量之比計，這些物質的比例為 $\text{Ni}:\text{Mn}:\text{M}=\text{b}:\text{c}:\text{e}$ 。該b、c、及e可位於對正極活性物質中的鋰複合氧化物進行說明時的範圍相同的範圍內，故這裡對其說明進行了省略。

【0058】 例如，在作為鎳錳複合化合物而使用鎳錳複合氧化物的情況下，可優選使用由 $\text{Ni}_{b'}\cdot\text{Mn}_{c'}\cdot\text{M}_{e'}\cdot\text{O}_{1+\beta}$ 表示的鎳錳複合氧化物。此外，在作為鎳錳複合化合物而使用鎳錳複合氫氧化物的情況下，可優選使用由 $\text{Ni}_{b'}\cdot\text{Mn}_{c'}\cdot\text{M}_{e'}\cdot(\text{OH})_{2+\gamma}$ 表示的鎳錳複合氫氧化物。需要說明的是，上述化學式中的 b' 、 c' 、及 e' 優選滿足上述的 b 、 c 、 e 和 $b':c':e'=b:c:e$ 的關係，且滿足 $b'+c'+e'=1$ 。此外， β 優選滿足 $-0.2\leq\beta\leq0.2$ ， γ 優選滿足 $-0.2\leq\gamma\leq0.2$ 。

【0059】 作為鋰化合物對其並無特別限定，例如可使用從碳酸鋰、氫氧化鋰等中選出的1種以上。需要說明的是，氫氧化鋰存在具有水合水的情況，盡管也可原樣地在具有水合水的狀態下進行使用，但優選預先進行焙燒，由此可降低水合水。

【0060】 作為鋯化合物可使用氧化鋯（Zirconia）等。需要說明的是，藉由不將鋯預先添加至鎳錳複合化合物內而是使其作為鋯化合物而進行添加，可生成極微量的鋰-鋯複合氧化物。此外，藉由含有鋰-鋯複合氧化物，還可對藉由本實施方式的正極活性物質之製造方法而獲得的正極活性物質的溶出鋰量進行抑制。

【0061】 就鎳錳複合化合物、鋰化合物、及鋯化合物而言，優選以可在燒成步驟後獲得預期的鋰複合氧化物的方式預先對其粒徑等進行調整。

【0062】 例如，鋯化合物的粒子的平均粒徑優選為 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $5.0\mu\text{m}$ 以下，較佳為 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $3.0\mu\text{m}$ 以下。其理由為，根據本發明的發明人的研究可知，藉由預先將鋯化合物的平均粒徑調整為位於上述範圍內，尤其可提高所獲得的正極活性物質內的鋯的分布的均勻性。

【0063】 鎳錳複合化合物、鋰化合物、及鋯化合物的混合可使用一般常用的攪拌機，例如可使用從搖床攪拌機、Loedige攪拌機、Julia攪拌機、V型攪拌機等中選出的1種以上。對混合步驟中的混合條件並無特別限定，優選採用可使作

為原料的成份充分混合並不會破壞鎳錳複合化合物等的原料的粒子等的骨架的方式對條件進行選擇。

【0064】 原料混合物優選在被供給至燒成步驟之前預先在混合步驟中充分混合。在混合不充分的情況下，各個粒子間的Li／Me出現偏差，存在會發生難以獲得足夠的電池特性等的問題的可能性。需要說明的是，Li／Me是指原料混合物中所含的鋰與鋰之外的金屬之間的原子數之比。

【0065】 就鎳錳複合化合物、鋰化合物、及鋇化合物而言，優選採用混合後的原料混合物含有鋰（Li）、鎳（Ni）、錳（Mn）、鋇（Zr）、及添加元素M（M）且以物量之比計這些物質的比例為Li：Ni：Mn：Zr：M=a：b：c：d：e的方式進行秤量和混合。該式中的a、b、c、d、及e的優選範圍可為對正極活性物質中的鋰複合氧化物進行說明時的範圍相同的範圍，故這裡對其說明進行了省略。

【0066】 其理由為，燒成步驟前後各種金屬的含有比例基本上不發生變化，故優選為，採用原料混合物中的各種金屬的含有比例與將成為藉由本實施方式的正極活性物質之製造方法而獲得的正極活性物質的目標的各種金屬的含有比例相同的方式進行混合。

（B）燒成步驟

燒成步驟中，對混合步驟中得到的原料混合物在氧濃度為80容量%以上且97容量%以下的含氧環境下以750℃以上且900℃以下的溫度進行燒成，藉此可獲得鋰複合氧化物。

【0067】 燒成步驟中對原料混合物進行燒成後，鋰化合物中的鋰和鋇化合物中的鋇會擴散至鎳錳複合化合物的粒子，故可形成由多晶體結構的粒子構成的鋰複合氧化物。

【0068】 燒成步驟中，如上所述優選對原料混合物在氧濃度為80容量%以上且97容量%以下的含氧環境中進行燒成。

【0069】 根據本發明的發明人的研究可知，燒成步驟中的氧濃度會對所獲得的鋰複合氧化物的結晶性產生影響。此外，藉由使燒成步驟中的氧濃度位於上述範圍，可充分提高結晶性，並可使所獲得的鋰複合氧化物的基於X射線衍射圖譜所算出的單位晶格體積和峰強度比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 位於預期的範圍內。

【0070】 燒成步驟的環境中的氧濃度優選為80容量%以上且95容量%以下。需要說明的是，對燒成步驟的環境中的氧之外的剩餘部分的成分並無特別限定，例如優選為氮氣、稀有氣體等的非活性氣體。

【0071】 此外，燒成步驟中，如上所述優選對原料混合物以750℃以上且900℃以下進行燒成，較佳以780℃以上且900℃以下進行燒成。

【0072】 藉由使燒成溫度為750℃以上，可充分進行鋰和鋇的向鎳錳複合化合物的粒子中的擴散。為此，例如可防止過量的鋰和未反應的粒子的殘留，進而可獲得具有預期組成且晶體結構明晰的鋰複合氧化物，據此，在將包含該鋰複合氧化物的粒子的正極活性物質應用於鋰離子二次電池的情況下可獲得預期的電池特性。

【0073】 此外，藉由使燒成溫度為900℃以下，可對所形成的鋰複合氧化物的粒子間的燒結進行抑制，由此可防止異常粒子生長的發生。需要說明的是，一旦發生異常粒子的生長，則存在燒成後的粒子變粗變大進而導致無法保持粒子形態的可能性，此外當形成正極時，還存在比表面積減小導致正極的電阻上昇進而引起電池容量下降的可能性。

【0074】 燒成時間優選為3小時以上，較佳為6小時以上且24小時以下。其原因在於，藉由為3小時以上，可充分進行鋰複合氧化物的生成。

【0075】 燒成步驟中，在燒成溫度為750℃以上且900℃以下的溫度下進行燒成之前，優選在低於燒成溫度的105℃以上且未達750℃的、可使鋰化合物、鎳錳複合化合物、及鋇化合物的粒子進行反應的溫度下進行煅燒。煅燒溫度較佳為

400°C 以上且700°C 以下。藉由在這樣的溫度下對原料混合物進行保持和煅燒，可充分進行鋰和鎢的向鎳錳複合化合物的粒子中的擴散，尤其可獲得均勻的鋰複合氧化物。例如，在作為鋰化合物使用氫氧化鋰的情況下，優選在400°C 以上且550°C 以下的溫度下進行1小時以上且10小時以下左右的保持和煅燒。

【0076】 對燒成步驟中用於燒成的爐子並無特別限定，例如只要可在預定的氧濃度的氣體環境或預定的氧濃度的氣體的氣流中對原料混合物進行燒成即可，優選為不會產生氣體的電爐，還可使用批次式爐或連續式爐。

【0077】 就藉由燒成而獲得的鋰複合氧化物的粒子而言，儘管粒子間的燒結被進行了抑制，但弱燒結和／或凝聚也會導致形成粗大粒子。在這樣的情況下，優選藉由粉碎處理消除上述燒結和凝聚，由此對粒度分布進行調整。

【0078】 可將燒成後獲得的鋰複合氧化物的粒子作為本實施方式的正極活性物質。

【0079】 需要說明的是，本實施方式的正極活性物質之製造方法並不限定於上述步驟，還可具有任意的步驟。

【0080】 例如，還可具有使用晶析法對作為供給至混合步驟的鎳錳複合化合物的一種的鎳錳複合氫氧化物進行調製的晶析步驟、對晶析步驟中獲得的鎳錳複合氫氧化物進行氧化焙燒的氧化焙燒步驟。

（C）晶析步驟

晶析步驟可具有對含有鎳、錳、及添加元素M的鎳錳複合氫氧化物的粒子進行晶析的晶析步驟。

【0081】 對晶析步驟的具體工序並無特別限定，例如可先使包含鎳（Ni）、錳（Mn）、及添加元素M的混合水溶液與鹼性水溶液進行混合，然後再對鎳錳複合氫氧化物的粒子進行晶析。具體而言，例如優選採用如下工序實施晶析。

【0082】 首先，在反應槽內放入水並控制成預定的環境和溫度。需要說明

的是，晶析步驟期間，對反應槽內的環境並無特別限定，例如可為氮氣環境等的非活性氣體環境。此外，除了非活性氣體之外，還可一起供給空氣等的含有氧的氣體，並對反應槽內的溶液的溶解氧濃度進行調整。反應槽內除了水之外，還可添加後述的鹼性水溶液和／或錯合劑，由此成為初始水溶液。

【0083】 然後，向反應槽內加入至少包含鎳、錳、及添加元素M的混合水溶液和鹼性水溶液，由此成為反應水溶液。接下來，藉由對反應水溶液以一定的速度進行攪拌並對pH進行控制，可在反應槽內使鎳錳複合氫氧化物的粒子進行共沉澱，由此可對其進行晶析。

【0084】 需要說明的是，也可不形成包含鎳、錳、及添加元素M的混合水溶液，而是供給包含一部分的金屬的混合水溶液和包含剩餘部分的金屬的水溶液。具體而言，例如可供給包含鎳和錳的混合水溶液和包含添加元素M的水溶液。此外，還可分別調製各種金屬的水溶液，然後將含有各種金屬的水溶液供給至反應槽。

【0085】 包含鎳、錳、及添加元素M的混合水溶液可藉由向作為溶劑的水中添加各種金屬的鹽而進行調製。對鹽的種類並無特別限定，例如作為鎳和錳的鹽可使用從硫酸鹽、硝酸鹽、及氯化物中選出的1種以上的鹽。需要說明的是，儘管各種金屬的鹽的種類可以不同，但從防止雜質混入的觀點來看，優選為相同種類的鹽。

【0086】 此外，作為包含添加元素M的鹽，例如可使用從硫酸鈷、氯化鈷、硫酸鈦、氧化鎢、氧化鉬、硫化鉬、五氧化二釩、氯化鈣、硫酸鋁、鋁酸鈉、硫酸鎂、氯化鎂、碳酸鎂等中選出的1種以上。

【0087】 鹼性水溶液可藉由向作為溶劑的水中添加鹼性成分而進行調製。對鹼性成分的種類並無特別限定，例如可使用從氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉等中選出的1種以上。

【0088】 混合水溶液中所含的金屬元素的組成和所獲得的鎳錳複合氫氧化物中所含的金屬元素的組成基本一致。因此，優選採用與作為目標的鎳錳複合氫氧化物的金屬元素的組成相同的方式，對混合水溶液的金屬元素的組成進行調整。

【0089】 晶析步驟中，除了含有上述金屬成分的水溶液（混合水溶液）和鹼性水溶液之外，還可向反應水溶液中添加任意的成分。

【0090】 例如，還可與鹼性水溶液一起將錯合劑添加至反應水溶液。

【0091】 對錯合劑並無特別限定，只要可在水溶液中與鎳離子和／或其他金屬離子進行結合以形成錯合物即可。作為錯合劑，例如可列舉出銨離子供體。作為銨離子供體，對其並無特別限定，例如可使用從氨、硫酸銨、氯化銨、碳酸銨、氟化銨等中選出的1種以上。

【0092】 對晶析步驟中的反應水溶液的溫度和pH並無特別限定，例如在不使用錯合劑的情況下，優選使反應水溶液的溫度位於大於60℃且80℃以下的範圍內，並且反應水溶液的pH優選為10以上且12以下。需要說明的是，就本說明書中的反應水溶液的pH而言，在沒有特別聲明的情況下，係指該反應水溶液的溫度下的pH。

【0093】 在晶析步驟中不使用錯合劑的情況下，藉由使反應水溶液的pH為12以下，可防止鎳錳複合氫氧化物的粒子變為微細粒子，從而可提高過濾性。此外，還可更切實地獲得球狀粒子。

【0094】 另外，藉由使反應水溶液的pH為10以上，可提高鎳錳複合氫氧化物的粒子的生成速度，例如可防止Ni等的一部分成分殘留在濾液中等。為此，可更切實地獲得具有預期組成的鎳錳複合氫氧化物的粒子。

【0095】 在晶析步驟中不使用錯合劑的情況下，藉由使反應水溶液的溫度超過60℃，可提高Ni的溶解度，故可更切實地避免因Ni的沉澱量偏離目標組成而

導致無法進行共沉澱的現象。

【0096】 此外，藉由使反應水溶液的溫度為 80°C 以下，可對水的蒸發量進行抑制，故可防止漿體濃度變高。藉由防止漿體濃度變高，例如可對反應水溶液內的硫酸鈉等的意外的晶體的析出所導致的雜質濃度變高進行抑制。

【0097】 另一方面，在將氨等的銨離子供體作為錯合劑而使用的情況下，Ni的溶解度上昇，故晶析步驟中的反應水溶液的pH優選為10以上且13.5以下。此外，該情況下，反應水溶液的溫度優選為 30°C 以上且 60°C 以下。

【0098】 在反應水溶液中作為錯合劑而添加銨離子供體的情況下，反應槽內，反應水溶液中的氨濃度優選保持在 3g/L 以上且 25g/L 以下的一定的範圍。

【0099】 藉由使反應水溶液中的氨濃度為 3g/L 以上，尤其可將金屬離子的溶解度保持為一定，故可形成形狀和粒徑都很整齊的鎳錳複合氫氧化物的一次粒子。為此，就所獲得的鎳錳複合氫氧化物的粒子而言，可抑制粒度分布的擴展。

【0100】 藉由使反應水溶液中的氨濃度為 25g/L 以下，可防止金屬離子的溶解度過大，進而可對殘存在反應水溶液中的金屬離子量進行抑制，故可更切實地獲得具有預期組成的鎳錳複合氫氧化物的粒子。

【0101】 此外，如果氨濃度發生變動（波動），則金屬離子的溶解度也會發生變動，存在不能形成均勻的氫氧化物粒子的可能性，故優選保持在一定的範圍。例如，晶析步驟期間，就氨濃度而言，優選將上限和下限的寬度設定為大約 5g/L 以內，由此可保持為預期的濃度。

【0102】 另外，達到穩定狀態後，對沉澱物進行收集、過濾、及洗滌，由此可獲得鎳錳複合氫氧化物粒子。或者，將包含混合水溶液和鹼性水溶液有時還包含銨離子供體的水溶液連續供給至反應槽，並從反應槽使其進行溢流，然後對沉澱物進行收集、過濾、及洗滌，由此也可獲得鎳錳複合氫氧化物粒子。

【0103】 需要說明的是，就添加元素M而言，藉由使晶析條件最優化可容易地進行組成比的控制，故也可採用在鎳錳複合氫氧化物的粒子的表面上包覆添加元素M的方式而進行添加。此情況下，晶析步驟還可具有在所獲得的鎳錳複合氫氧化物的粒子的表面上包覆添加元素M的包覆步驟。

【0104】 包覆步驟中，對在鎳錳複合氫氧化物的粒子的表面上包覆添加元素M的方法並無特別限定，例如可採用已知的各種方法。

【0105】 例如，可使鎳錳複合氫氧化物的粒子分散到純水中以成為漿體。然後在該漿體內對含有符合目標包覆量的添加元素M的溶液進行混合，並滴入酸以變成預定的pH，由此可對pH值進行調整。此時，作為酸，對其並無特別限定，例如優選可使用從硫酸、鹽酸、硝酸等中選出的1種以上。

【0106】 對pH值進行調整後，進行預定時間的混合，接下來進行過濾・乾燥，由此可獲得包覆了添加元素M的鎳錳複合氫氧化物的粒子。

【0107】 在鎳錳複合氫氧化物的粒子的表面上包覆添加元素M的方法並不限定於上述方法。例如，也可採用藉由噴霧乾燥而使包含添加元素M的化合物的溶液和含有鎳錳複合氫氧化物的粒子的溶液進行乾燥的方法、將包含添加元素M的化合物的溶液浸漬於鎳錳複合氫氧化物的粒子的方法等。

【0108】 需要說明的是，就供給至包覆步驟的鎳錳複合氫氧化物的粒子而言，可為預先添加了一部分的添加元素M的粒子，也可為不含添加元素M的粒子。在預先添加一部分的添加元素M的情況下，如上所述例如當進行晶析時，可預先向混合水溶液中加入包含添加元素M的水溶液等。如此，在鎳錳複合氫氧化物的粒子包含一部分的添加元素M的情況下，優選以變為目標組成的方式對包覆步驟中添加的添加元素M的量進行調整。

(D) 氧化焙燒步驟

在實施氧化焙燒步驟的情況下，對晶析步驟中獲得的鎳錳複合氫氧化物在

含氧環境中進行燒成，之後將其冷卻至室溫，由此可獲得鎳錳複合氧化物。需要說明的是，氧化焙燒步驟中，藉由對鎳錳複合氫氧化物進行燒成，可減少水分，由此可使其至少一部分如上所述成為鎳錳複合氧化物。但是，氧化焙燒步驟中不必將鎳錳複合氫氧化物完全轉化為鎳錳複合氧化物，此外這裡所說的鎳錳複合氧化物例如可含有鎳錳複合氫氧化物和／或其中間體。

【0109】 對氧化焙燒步驟中的焙燒條件並無特別限定，優選在含氧環境中例如在空氣環境中以350℃以上且1000℃以下的溫度進行5小時以上且24小時以下的燒成。

【0110】 其理由為，藉由使燒成溫度為350℃以上，可防止所獲得的鎳錳複合氧化物的比表面積過大，為優選。此外，藉由使燒成溫度為1000℃以下，可避免鎳錳複合氧化物的比表面積過小，也為優選。

【0111】 藉由使燒成時間為5小時以上，尤其可使燒成容器內的溫度變得均勻，由此可均勻地進行反應，為優選。此外，即使進行了長於24小時的時間的燒成，所獲得的鎳錳複合氧化物也無較大的變化，故從能量效率的觀點來看，燒成時間優選為24小時以下。

【0112】 對熱處理時的含氧環境中的氧濃度並無特別限定，例如氧濃度優選為20容量%以上。另外由於也可為氧氣環境，故含氧環境的氧濃度的上限值可為100容量%。

〔 鋰離子二次電池 〕

本實施方式的鋰離子二次電池（以下有時也稱「二次電池」）可具有包含上述正極活性物質的正極。

【0113】 以下，對本實施方式的二次電池的一構成例按照各構成要素分別進行說明。本實施方式的二次電池例如包含正極、負極及非水類電解質，可藉由與一般常用的鋰離子二次電池同樣的構成要素而進行構成。需要說明的是，下述

實施方式僅為例示，本實施方式的鋰離子二次電池以該實施方式為基礎，但還可根據本技術領域的技術人員的知識對其進行各種各樣的變更和改良。此外，對二次電池的用途也無特別限定。

（正極）

本實施方式的二次電池所具有的正極可包含上述正極活性物質。

【0114】 以下對正極之製造方法的一例進行說明。首先，對上述正極活性物質（粉末狀）、導電材料、及黏結劑（binder）進行混合以形成正極混合物，另外根據需要還可添加活性碳和／或用於黏度調整等的溶劑，然後對其進行混煉，由此可製作正極混合物膏。

【0115】 正極混合物中的各種材料的混合比為決定鋰離子二次電池的性能的要素，故可根據用途對其進行調整。材料的混合比可與已知的鋰離子二次電池的正極一樣，例如，在使除了溶劑的正極混合物的固形物的總質量為100質量％的情況下，以60質量％以上且95質量％以下的比例含有正極活性物質，以1質量％以上且20質量％以下的比例含有導電材料，並以1質量％以上且20質量％以下的比例含有黏結劑。

【0116】 將所獲得的正極混合物膏例如塗敷在鋁箔集電體的表面上，然後進行乾燥以使溶劑飛散，由此可製作片狀的正極。根據需要還可藉由輥壓等進行加壓以提高電極密度。如此獲得的片狀正極可根據所期望的電池被切割成適當的尺寸，以用於電池的製作。

【0117】 作為導電材料，例如可使用石墨（天然石墨、人造石墨、及膨脹石墨等）、乙炔黑、科琴黑（Ketjen Black）（註冊商標）等的碳黑類材料等。

【0118】 作為黏結劑（binder），可發揮對活性物質粒子進行黏結的作用，故例如可使用從聚偏二氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、氟橡膠（Fluorine rubber）、乙烯丙烯二烯橡膠（Ethylene propylene diene rubber）、苯乙烯丁二烯

(Styrene butadiene)、纖維素類樹脂 (Cellulosic resin)、聚丙烯酸 (Polyacrylic acid) 等中選出的1種以上。

【0119】 根據需要，還可將分散有正極活性物質、導電材料等並用於使黏結劑溶解的溶劑添加至正極混合物。作為溶劑，具體而言可使用N-甲基-2-吡咯烷酮 (N-methyl-2-pyrrolidone) 等的有機溶劑。此外，為了增加雙電層容量，還可將活性碳添加至正極混合物。

【0120】 正極的製作方法並不限定於上述例示的方法，也可採用其他方法。例如，也可在對正極混合物進行壓力成形後再藉由在真空環境下進行乾燥而進行製造。

(負極)

負極可使用金屬鋰、鋰合金等。此外，負極也可使用藉由如下方式所形成的負極，即，使黏結劑與可對鋰離子進行吸藏和脫離的負極活性物質進行混合，再添加適當的溶劑，由此獲得膏狀的負極混合物，之後將該負極混合物塗敷在銅等的金屬箔集電體的表面上並對其進行乾燥，根據需要還可對其進行壓縮以提高電極密度。

【0121】 作為負極活性物質，例如可使用天然石墨、人造石墨、苯酚樹脂等的有機化合物燒成體、焦炭等的碳素物質的粉狀體等。此情況下，作為負極黏結劑，可與正極同樣地使用PVDF等的含氟樹脂，作為可對這些活性物質和黏結劑進行分散的溶劑，可使用N-甲基-2-吡咯烷酮等的有機溶劑。

(隔膜)

正極和負極之間根據需要可夾設隔膜。隔膜對正極和負極進行分離，並對電解質進行保持，可使用已知的隔膜，例如，可使用聚乙烯、聚丙烯等的具有大量微孔的薄膜。

(非水類電解質)

作為非水類電解質，例如可使用非水類電解液。

【0122】 作為非水類電解液，例如可使用將作為支持鹽的鋰鹽溶解於有機溶劑的非水類電解液。此外，作為非水類電解液，還可使用將鋰鹽溶解於離子液體的非水類電解液。需要說明的是，離子液體是指，由鋰離子之外的陽離子和陰離子構成的、即使在常溫下也為液體狀的鹽。

【0123】 作為有機溶劑，可單獨使用從碳酸亞乙酯（Ethylene carbonate）、碳酸亞丙酯（Propylene carbonate）、碳酸三氟丙烯酯（Trifluoro propylene carbonate）、碳酸三氟丙烯酯（Trifluoropropylene carbonate）等的環狀碳酸鹽；碳酸二乙酯（Diethyl carbonate）、碳酸二甲酯（Dimethyl carbonate）、碳酸甲乙酯（Ethyl methyl carbonate）、碳酸二丙酯（Dipropyl carbonate）等的鏈狀碳酸鹽；四氫呋喃（Tetrahydrofuran）、2-甲基四氫呋喃（2-methyltetrahydrofuran）、二甲氧基乙烷（Dimethoxyethane）等的醚化合物；乙基甲基磺（Ethyl methyl sulfone）、丁烷磺內酯（Butane sultone）等的硫黃化合物；磷酸三乙酯（Triethyl phosphate）、磷酸三辛酯（Trioctyl phosphate）等的磷化合物等中選出的一種，或者混合使用其中的兩種以上。

【0124】 作為支持鹽，可使用 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 及其複合鹽等。此外，非水類電解液還可包含自由基捕獲劑、界面活性劑、難燃劑等。

【0125】 另外，作為非水類電解質，可使用固體電解質。固體電解質具有耐高電壓的性質。作為固體電解質，可列舉出無機固體電解質和有機固體電解質。

【0126】 作為無機固體電解質，可列舉出氧化物類固體電解質、硫化物類固體電解質等。

【0127】 作為氧化物類固體電解質，對其並無特別限定，例如可優選使用

含有氧(O)且具有鋰離子傳導性和電子絕緣性的氧化物類固體電解質。作為氧化物類固體電解質,例如可使用從磷酸鋰(Li_3PO_4)、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{N}_x$ 、 LiBO_2N_x 、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 - Li_3PO_4 、 Li_4SiO_4 - Li_3VO_4 、 Li_2O - B_2O_3 - P_2O_5 、 Li_2O - SiO_2 、 Li_2O - B_2O_3 - ZnO 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 2/3$)、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 等中選出的一種以上。

【0128】 作為硫化物類固體電解質,對其並無特別限定,例如可優選使用含有硫黃(S)且具有鋰離子傳導性和電子絕緣性的硫化物類固體電解質。作為硫化物類固體電解質,例如可使用從 Li_2S - P_2S_5 、 Li_2S - SiS_2 、 LiI - Li_2S - SiS_2 、 LiI - Li_2S - P_2S_5 、 LiI - Li_2S - B_2S_3 、 Li_3PO_4 - Li_2S - SiS_2 、 Li_3PO_4 - Li_2S - SiS_2 、 LiPO_4 - Li_2S - SiS_2 、 LiI - Li_2S - P_2O_5 、 LiI - Li_3PO_4 - P_2S_5 等中選出的一種以上。

【0129】 需要說明的是,作為無機固體電解質,還可使用上述之外的物質,例如可使用 Li_3N 、 LiI 、 Li_3N - LiI - LiOH 等。

【0130】 作為有機固體電解質,只要是具有離子傳導性的高分子化合物即可,對其並無特別限定,例如可使用聚乙炔氧化物、聚丙烯氧化物及其共聚物等。此外,有機固體電解質還可包含支持鹽(鋰鹽)。

(二次電池的形狀和結構)

以上所說明的本實施方式的鋰離子二次電池可為圓筒形、層疊形等的各種各樣的形狀。無論採用哪種形狀,只要是在本實施方式的二次電池將非水類電解液使用為非水類電解質的情況下,藉由使正極和負極經由隔膜進行層疊而形成電極體、使所獲得的電極體浸漬非水類電解液、並使用集電用引線等對正極集電體和通向外部的正極端子之間、及負極集電體和通向外部的負極端子之間進行連接,都可獲得密封於電池外殼的結構。

【0131】 需要說明的是,如上所述本實施方式的二次電池並不限定於作為

非水類電解質而使用了非水類電解液的形態，例如也可為使用了固體非水類電解質的二次電池、即全固體電池。在為全固體電池的情況下，可根據需要對正極活性物質之外的構成進行變更。

【0132】 本實施方式的二次電池可抑制氣體的生成，故保存穩定性較優。為此，尤其適用於諸如層壓型電池等的容易受到所生成的氣體的影響的電池。此外，本實施方式的二次電池藉由抑制氣體的生成，還可使電池特性保持穩定，故也優選應用於層壓型之外的電池。

【0133】 另外，本實施方式的二次電池盡管可應用於各種用途，但其為高容量和高輸出的二次電池，故例如優選適用於總是需要高容量的小型便攜式電子設備（手提電腦、手機終端等）的電源，也適用於需要高輸出的電動車的電源。

【0134】 此外，本實施方式的二次電池還可實現小型化和高輸出化，故優選作為安裝空間受限制的電動車用電源而使用。需要說明的是，本實施方式的二次電池不僅可作為純粹藉由電能進行驅動的電動車的電源而使用，而且還可作為與汽油機、柴油機等的內燃機一起使用的所謂的混合動力車的電源而使用。

〔實施例〕

【0135】 以下根據實施例和比較例對本發明進行更詳細的說明，但本發明並不限定於下述實施例。

【0136】 需要說明的是，下面的實驗例中，除非另有說明，製作鎳錳複合化合物和正極活性物質時使用了和光純藥工業公司製試藥特級的各種試料。

【0137】 這裡首先對下述實驗例中獲得的正極活性物質和二次電池的評價方法進行說明。

（正極活性物質的評價）

對所獲得的正極活性物質進行了如下評價。

【0138】 （a）組成

藉由使用了ICP發光分光分析裝置（VARIAN社製，725ES）的分析，對正極活性物質的組成進行了評價。需要說明的是，以下的實驗例中，盡管存在正極活性物質包含作為異物相的鋰-鋅複合氧化物的情況，但其含有量為極微量，基本上由鋰複合氧化物構成，故可將所求得的正極活性物質的組成看作為鋰複合氧化物的組成。此外，就下面的平均粒徑和比表面積而言，出於同樣的理由，對正極活性物質進行了評價的結果也可作為鋰複合氧化物粒子的評價結果。

【0139】 （b）單位晶格體積及、峰強度比、異物相的確認

使用X射線衍射裝置（BRUKER公司製，D8 DISCOVER），並使用被進行了單色化的 $\text{CuK}\alpha_1$ 作為X射線源，然後根據所獲得的XRD圖譜進行了Rietveld解析，由此計算出了鋰複合酸化物粒子的晶格常數 a 和 c 。之後，使用該些晶格常數並根據公式 $V=a^2 \times c$ ，計算出了鋰複合酸化物粒子的單位晶格體積 V （ $\text{\AA}^3$ ）。

【0140】 另外，還根據所獲得的XRD圖譜的 $2\theta=18^\circ$ 附近所存在的（003）面的峰強度 $I_{(003)}$ 和 $2\theta=44^\circ$ 附近所存在的（104）面的峰強度 $I_{(104)}$ 求出了峰強度比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 。

【0141】 此外，還對所獲得的XRD圖譜進行了相鑑定（Phase identification），據此，對除了鋰複合氧化物之外是否還包含鋰-鋅複合氧化物等的異物相進行了確認。在確認到了異物相的情況下，進行相鑑定，由此對異物相的組成進行了確認。

【0142】 （c）平均粒徑

使用雷射衍射散射式粒度分析計（日機裝公司製，型號：Microtrac HRA）對鋰複合氧化物粒子的平均粒徑D50進行了測定。

【0143】 （d）溶出鋰量

對溶出鋰量藉由中和滴定法的一種的Warder法進行了評價。然後根據評價結果，計算出了氫氧化鋰（ LiOH ）和碳酸鋰（ Li_2CO_3 ）的量，並將這些的鋰量的

和作為溶出鋰量。

【0144】 具體而言，向所獲得的正極活性物質加入純水並進行攪拌後，根據藉由一邊對過濾後的濾液的pH進行測定一邊添加鹽酸而出現的中和點，對溶出的鋰的化合物的狀態進行了評價和計算。

【0145】 需要說明的是，上述滴定至第2中和點為止進行了測定。將至第2中和點為止被鹽酸進行了中和的鹼量作為源自氫氧化鋰（LiOH）和碳酸鋰（Li₂CO₃）的鋰量（Li），並根據至第2中和點為止而滴下的鹽酸的量和鹽酸的濃度，計算出了濾液內的鋰量。

【0146】 之後，將計算出的濾液內的鋰量除以調製濾液時所使用的正極活性物質的試料的量，並將單位換算為質量%，由此求得了溶出鋰量。

【0147】 （e）水分率

藉由卡爾費休水分測定儀（三菱Chemical Analytech公司製，型號：CA-200）在氣化溫度為300℃的條件下對所獲得的正極活性物質的水分率的測定。

【0148】 （f）比表面積

藉由流動式氣體吸著法比表面積測定裝置（YUASA-IONICS公司製，MULTISORB）對鋰複合氧化物粒子的比表面積進行了測定。

（g）圓度

使用濕流式粒徑・形狀分析裝置（SYSMEX公司製，型號：FPIA-3000）對所獲得的正極活性物質的圓度進行了評價。藉由標準試料對焦點進行調整後，使用藉由超音波處理將試料粉末分散至作為分散介質的水中而成的分散液，由此進行了測定。需要說明的是，分散液的液溫為25℃。此外，分散液的濃度被調整為能夠被濕流式粒徑・形狀分析裝置進行測定。

【0149】 進行測定時，將計數粒子數設定為10000個。對所拍攝的影像進行分析，將與投影面積相等的圓的周長除以投影影像的周長，由此計算出了圓

度。具體而言，採用如下公式（1）進行了算出。

$$\text{【0150】 } C=2 \times (S \times \pi)^{1/2} / L \cdots (1)$$

其中，C：圓度，S：根據投影面積求得的圓的面積，L：粒子周長。

在分析條件為 $0.250\mu\text{m} \leq \text{當量圓直徑 (Equivalent circle diameter)} < 100\mu\text{m}$ 和 $0.200 \leq \text{圓度} < 1.00$ 的條件下進行了測定。即，對被進行了測定的10000個粒子中的、當量圓直徑和圓度位於上述分析條件的範圍內粒子進行了選擇，由此進行了圓度的分析。需要說明的是，被進行了測定的粒子都滿足上述分析條件。

【0151】 之後，將滿足上述分析條件的粒子的圓度的平均值作為該正極活性物質的圓度。

（電池特性的評價）

使用下面的實驗例中製作的圖1所示的硬幣型電池，對充電容量、放電容量、效率、及正極電阻進行了評價。此外，還使用圖2所示的層壓型電池對循環特性、循環後正極電阻及保存氣體量進行了評價。

（a）充電容量、放電容量、及效率

各實驗例中製作的硬幣型電池從製成時起被放置了12小時左右，待開路電壓OCV（open circuit voltage）穩定後，使相對於正極的電流密度為 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ ，並將至截止電壓4.3V為止進行了充電時的容量作為充電容量。此外，充電後，休息1小時，然後將至截止電壓3.0V為止進行了放電時容量作為放電容量。

【0152】 之後，計算出了放電容量相對於充電容量的比例、即、效率。

（b）正極電阻

進行了（a）的充放電容量的測定後，以0.2C的速率進行至4.1V（SOC80%）為止的定電流定電壓（CCCV）充電，然後藉由交流阻抗法對充電後的硬幣型電池的電阻值進行了測定。測定時，使用了頻率響應分析儀和恆電位儀（Solartron公司製），並獲得了如圖3A所示的奈奎斯特圖（Nyquist plot）。該圖示出了表示

溶液電阻、負極電阻和容量、以及、正極電阻和容量的特性曲線之和，故藉由使用圖3B所示的等效電路並進行擬合（Fitting）計算可算出正極電阻的值。

（c）循環特性

對執行了500次循環充放電時的容量維持率進行了測定，由此對循環特性進行了評價。具體而言，在被保持為25℃的恆溫槽內，使電流密度為0.3mA/cm²，並對層壓型電池至截止電壓4.2V為止進行了充電，休息10分鐘後，執行了調整（conditioning）即進行了反復5次的至截止電壓2.5V為止進行放電的循環，之後，在被保持為45℃的恆溫槽內，使電流密度為2.0mA/cm²，並進行了至截止電壓4.2V為止的充電，休息10分鐘後，反復進行了500次至截止電壓2.5V為止的放電的循環，由此計算出了調整後的第500次循環時的放電容量的相對於第1次循環時的放電容量的比例、即、容量維持率，並進行了評價。

（d）循環後正極電阻

進行（c）的循環特性評價中的500次循環充放電後的定電流定電壓（CCCV）充電，由此進行了充電容量的測定。之後，以所測定的充電容量為標準，採用0.2C的速率至SOC20%和SOC80%為止進行了充電，然後與（b）正極電阻時同樣地，藉由交流阻抗法對電阻值進行了測定。需要說明的是，此情況下，也根據測定後所獲得的奈奎斯特圖並使用等效電路進行了擬合計算，由此計算出了循環後的正極電阻的值。評價結果記載在表2的循環後SOC20%和循環後SOC80%的欄中。

（e）保存氣體量

製作層壓型電池後，在被保持為25℃的恆溫槽內，使電流密度為0.3mA/cm²，並對層壓型電池至截止電壓4.2V為止進行了充電，休息10分鐘後，執行了調整即進行了5次至截止電壓2.5V為止的放電的循環。然後，使此時所生成的氣體從層壓型電池內放出，並藉由阿基米德法（Archimedes method）對此時的層壓型電池的體積進行了測定（保存氣體量的評價標準）。

【0153】 接下來，對充放電容量進行測定，然後以該值為標準並以充電深度（SOC）變為100%的方式，在25℃的溫度下進行了至4.2V為止的定電流定電壓（CCCV）充電。

【0154】 充電後，在被保持為60℃的恆溫槽內進行了7天（一週）的保管，7天後，進行了至2.5V為止的放電，放電後，藉由阿基米德法對層壓型電池的體積進行了測定，之後，根據與調整後所測定的層壓型電池的體積（保存氣體量的評價標準）之差，對電池內所生成的氣體量進行了評價。

【0155】 將實驗例6中的保存氣體量設為1.00，據此，採用相對比例的方式對結果進行了表示。

【0156】 以下，對各實驗例中的正極活性物質等的製造條件和評價結果進行說明。實驗例1～實驗例5和實驗例11為實施例，實驗例6～實驗例10和實驗例12為比較例。

〔實驗例1〕

（1）鎳錳複合化合物的製造

（晶析步驟）

首先，在反應槽（60L）內放入一半量的水，一邊進行攪拌，一邊將槽內溫度設定為49℃。此時，向反應槽內進行氮氣氣體（N₂）和大氣（Air）的供給，並以反應槽液中的溶解氧濃度變為1.5mg/L以上且2.5mg/L以下的方式對N₂/Air的流量進行了調整。

【0157】 向該反應槽內的水中添加適量的鹼性水溶液即25質量%的氫氧化鈉水溶液和錯合劑即25質量%的氨水，並以pH值在液溫49℃的標準下變為12.4且氨濃度變為12g/L的方式調製了初始水溶液。

【0158】 同時，將硫酸鎳、硫酸錳、及硫酸鈷以鎳、錳、及鈷的物量之比變為Ni：Mn：Co＝85.0：10.0：5.0的方式溶解於純水，由此調製了金屬成分的

濃度為 2.0mol/L 的混合水溶液。

【0159】 將該混合水溶液以一定速度滴入反應槽的初始水溶液內，由此形成反應水溶液。此時，鹼性水溶液即25質量%的氫氧化鈉水溶液和錯合劑即25質量%的氨水也以一定速度被滴入初始水溶液，並以反應水溶液的pH值在液溫 49°C 的標準下被維持為12.4以上12.5以下且氨濃度被維持為 12.0g/L 的方式進行了控制。藉由該操作，對鎳錳複合氫氧化物粒子進行了晶析（晶析步驟）。

【0160】 之後，對包含從設置在反應槽上的溢流口所回收的鎳錳複合氫氧化物粒子的漿體進行過濾，並藉由離子交換水，對水溶性的雜質進行了洗滌和除去，然後進行了乾燥。

（氧化焙燒步驟）

對所獲得的鎳錳複合氫氧化物粒子在空氣（氧濃度：21容量%）氣流中以 500°C 進行了5小時的氧化焙燒。據此，獲得了以物量之比計包含 $\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co}=85.0:10.0:5.0$ 的比例的鎳、錳、及鈷的鎳錳複合氧化物粒子。

（2）正極活性物質的製造

（混合步驟）

使用搖床攪拌機裝置（WAB公式製，型號：TURBULA TypeT2C）對所獲得的鎳錳複合氧化物粒子、作為鋰化合物的平均粒徑為 $25\mu\text{m}$ 的氫氧化鋰、及平均粒徑為 $1.5\mu\text{m}$ 的氧化鋯進行充分混合，由此調製了原料混合物。此時，以所獲得的原料混合物中所含的鋰（Li）和鋰之外的金屬（Me）的原子數之比即 Li/Me 變為1.015、以及、鎳錳複合氧化物粒子中的金屬成分和氧化鋯中的鋯的原子數的合計中的鋯的原子數的比例變為0.10at.%的方式，對各種原料進行了秤量和混合。

（燒成步驟）

對混合步驟中獲得的原料混合物在氧濃度為87容量%且剩餘部分為氮氣的

含氧環境下以800℃進行了8小時的燒成。

【0161】 使用針磨機，在可保持二次粒子的形狀的強度下，對所獲得的燒成物進行了粉碎。

【0162】 藉由以上的工序，獲得了由鋰複合氧化物粒子（鋰複合氧化物粉末）構成的正極活性物質。

【0163】 對所獲得的正極活性物質的組成和異物相進行了確認，由此確認到了，本實驗例中獲得的正極活性物質由通式： $\text{Li}_{1.015}\text{Ni}_{0.849}\text{Mn}_{0.10}\text{Zr}_{0.0010}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ 所表示的鋰複合氧化物構成。此外，從本活性物質的XDR圖譜中也沒有確認到異物相。

【0164】 另外，所獲得的正極活性物質中所含的鋰複合氧化物粒子的SEM影像示於圖4A和圖4B。如圖4A和圖4B和所示，可確認到，鋰複合氧化物的粒子由一次粒子凝聚而成的二次粒子構成。

【0165】 其他評價結果示於表1。

（3）二次電池的製作

藉由如下工序製作了圖1所示的結構的硬幣型電池或圖2所示的結構的層壓型電池，並對該電池進行了上述的評價。

（硬幣型電池）

如圖1所示，硬幣型電池10由外殼11和收藏於該外殼11內的電極12構成。

【0166】 外殼11具有中空且一端開口的正極罐111和配置在該正極罐111的開口部處的負極罐112，將負極罐112配置在正極罐111的開口部處後，負極罐112和正極罐111之間可形成對電極12進行容納的空間。

【0167】 電極12由正極121、隔膜122、及負極123構成，並按此順序進行了層疊，電極12以正極121與正極罐111的內表面接觸且負極123與負極罐112的內表面接觸的方式被收藏在外殼11內。

【0168】 需要說明的是，外殼11具有墊片113，藉由該墊片113，正極罐111和負極罐112之間以維持非接觸狀態、即、電絕緣狀態的方式相對移動被進行了限制，並被進行了固定。此外，墊片113還可對正極罐111和負極罐112的間隙進行密封，據此也具有對外殼11的內部和外部之間進行氣密液密遮斷的功能。

【0169】 採用如下方式製作了硬幣型電池10。首先，對所獲得的52.5mg的正極活性物質、15mg的乙炔黑、及7.5mg的聚四氟乙烯（PTFE）樹脂進行了混合，然後至直徑變為11mm且重量變為75mg左右為止進行了薄膜化，由此製作了正極121，之後將其在真空乾燥機中以100℃進行了12小時的乾燥。

【0170】 接下來，使用該正極121、負極123、隔膜122、及電解液，在露點被控制為-60℃的Ar環境的手套箱內製作了硬幣型電池10。

【0171】 負極123使用了被打拔成直徑為13mm的圓盤狀的鋰金屬。

【0172】 隔膜122使用了膜厚為25μm的聚乙烯多孔膜。電解液使用了將1M的LiClO₄作為支持電解質的碳酸乙烯酯（EC）和碳酸二乙酯（DEC）的混合比以體積標準計為1：1的混合液（富山藥品工業公司製）。

【0173】 評價結果示於表2。

（層壓型電池）

如圖2所示，層壓型電池20具有使正極膜21、隔膜22、及負極膜23的層疊物浸漬電解液並被層壓板24進行了密封的結構。需要說明的是，正極膜21與正極片25連接，負極膜23與負極片26連接，正極片25和負極片26露出至層壓板24的外部。

【0174】 使20.0g的所獲得的正極活性物質、2.35g的乙炔黑、及1.18g的聚偏二氟乙烯分散至N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP），由此獲得漿體，然後以每1cm²內存在7.0mg的正極活性物質的方式將該漿體塗敷在Al箔上。接下來，對在該Al箔上塗敷了含有正極活性物質的漿體後的Al箔以120℃在大氣中進行了30分鐘的

乾燥，藉此去除了NMP。將塗敷了正極活性物質的Al箔剪切為寬66mm的條帶狀，然後藉由1.2t的負荷進行了輥壓，由此製作了正極膜。之後，將正極膜剪切成50mm×30mm的長方形，並在真空乾燥機中以120℃進行了12小時的乾燥，乾燥後的正極膜被作為層壓型電池20的正極膜21而進行了使用。

【0175】 此外，還準備了將平均粒徑為20μm左右的的石墨粉末和聚偏二氟乙烯的混合物即負極混合物膏塗敷至銅箔而成的負極膜23。隔膜22使用了膜厚為20μm的聚乙烯多孔膜，電解液使用了將1M的LiPF₆作為支持撐電解質的碳酸乙烯酯（EC）和碳酸二乙酯（DEC）的3：7的混合液（宇部興產公司製）。

【0176】 在露點被控制為-60℃的乾燥室內，使電解液浸漬於上述正極膜21、隔膜22、及負極膜23的層疊物，並藉由層壓板24進行了密封，據此製作了層壓型電池20。

【0177】 需要說明的是，製作了循環特性評價用和保存氣體量評價用的2個層壓型電池。評價結果示於表2。

〔實驗例2〕

製造正極活性物質時，混合步驟中，以所獲得的原料混合物中所含的鋰（Li）和鋰之外的金屬（Me）的原子數之比即Li／Me變為1.015、以及、鎳錳複合氧化物粒子中的金屬成分和氧化鋯中的鋯的原子數的合計中的鋯的原子數的比例變為0.35at.%的方式，秤量並混合與實驗例1相同的各種原料。

【0178】 除此之外與實驗例1同樣地製作了正極活性物質並對其進行了評價，另外還使用該該正極活性物質製造了二次電池並對其進行了評價。

【0179】 對所獲得的正極活性物質的組成和異物相進行了確認，由此確認到了，本實驗例中獲得的正極活性物質由通式： $\text{Li}_{1.015}\text{Ni}_{0.8475}\text{Mn}_{0.0990}\text{Zr}_{0.0035}\text{Co}_{0.0500}\text{O}_2$ 所表示的鋰複合氧化物構成，不含異物相。

【0180】 另外，藉由SEM對粒子進行了觀察，由此可確認到，鋰複合氧化

物的粒子由一次粒子凝聚而成的二次粒子構成。

【0181】 其他評價結果示於表1和表2。

〔實驗例3〕

製造正極活性物質時，混合步驟中，以所獲得的原料混合物中所含的鋰(Li)和鋰之外的金屬(Me)的原子數之比即Li/Me變為1.015、以及、鎳錳複合氧化物粒子中的金屬成分和氧化鋯中的鋯的原子數的合計中的鋯的原子數的比例變為0.50at.%的方式，秤量並混合了與實驗例1相同的各種原料。

【0182】 除此之外與實驗例1同樣地對正極活性物質進行了製造和評價，此外還使用該正極活性物質對二次電池進行了製造和評價。

【0183】 對所獲得的正極活性物質的組成和異物相進行了確認，由此確認到了，本實驗例中獲得的正極活性物質包含由通式： $\text{Li}_{1.015}\text{Ni}_{0.8468}\text{Mn}_{0.0987}\text{Zr}_{0.0050}\text{Co}_{0.0495}\text{O}_2$ 表示的鋰複合氧化物。此外也確認到了，還包含作為異物相的極微量的鋰-鋯複合氧化物即 Li_2ZrO_3 。

【0184】 藉由SEM對粒子進行了觀察，由此確認到了，鋰複合氧化物的粒子由一次粒子凝聚而成的二次粒子構成。

【0185】 其他評價結果示於表1和表2。

〔實驗例4〕

製造正極活性物質時，混合步驟中，以所獲得的原料混合物中所含的鋰(Li)和鋰之外的金屬(Me)的原子數之比即Li/Me變為1.015、以及、鎳錳複合氧化物粒子中的金屬成分和氧化鋯中的鋯的原子數的合計中的鋯的原子數的比例變為1.00at.%的方式，秤量並混合了與實驗例1相同的各種原料。

【0186】 除此之外與實驗例1同樣地對正極活性物質進行了製造和評價，此外還使用該正極活性物質對二次電池進行了製造和評價。

【0187】 對所獲得的正極活性物質的組成和異物相進行了確認，由此確認

到了，本實驗例中所獲得的正極活性物質包含由通式： $\text{Li}_{1.015}\text{Ni}_{0.8430}\text{Mn}_{0.0980}\text{Zr}_{0.0100}\text{Co}_{0.0490}\text{O}_2$ 表示的鋰複合氧化物。此外也確認到了，還包含作為異物相的極微量的鋰-鋯複合氧化物即 Li_2ZrO_3 。

【0188】 藉由SEM進行了粒子觀察，由此可確認到，鋰複合氧化物的粒子由一次粒子凝聚而成的二次粒子構成。

【0189】 其他評價結果示於表1和表2。

〔實驗例5〕

製造正極活性物質時，燒成步驟中使燒成溫度為 830°C ，除此之外與實驗例3同樣地對正極活性物質進行了製造和評價，另外還使用該正極活性物質對二次電池進行了製造和評價。

【0190】 對所獲得的正極活性物質的組成和異物相進行了確認，由此可確認到，本實驗例中所獲得的正極活性物質包含由通式： $\text{Li}_{1.015}\text{Ni}_{0.8468}\text{Mn}_{0.0987}\text{Zr}_{0.0050}\text{Co}_{0.0495}\text{O}_2$ 表示的鋰複合氧化物。此外也確認到了，還包含作為異物相的極微量的鋰-鋯複合氧化物即 Li_2ZrO_3 。

【0191】 藉由SEM進行了粒子觀察，由此可確認到，鋰複合氧化物的粒子由一次粒子凝聚而成的二次粒子構成。

【0192】 其他評價結果示於表1和表2。

〔實驗例6〕

製造正極活性物質時，混合步驟中，以所獲得的原料混合物中所含的鋰(Li)和鋰之外的金屬(Me)的原子數之比即 Li/Me 變為1.015的方式，秤量和混合了與實驗例1相同的鎳錳複合氧化物粒子和氫氧化鋰。需要說明的是，沒有進行氧化鋯的添加。

【0193】 除此之外與實驗例1同樣地對正極活性物質進行了製造和評價，另外還使用該正極活性物質對二次電池進行了製造和評價。

【0194】 對所獲得的正極活性物質的組成和異物相進行了確認，由此可確認到，本實驗例中獲得的正極活性物質由鋰複合氧化物構成，該鋰複合氧化物由通式： $\text{Li}_{1.015}\text{Ni}_{0.8500}\text{Mn}_{0.1000}\text{Co}_{0.0500}\text{O}_2$ 表示，且不含異物相。

【0195】 藉由SEM進行了粒子觀察，由此可確認到，鋰複合氧化物的粒子由一次粒子凝聚而成的二次粒子構成。

【0196】 其他評價結果示於表1和表2。

〔實驗例7〕

製造正極活性物質時，混合步驟中，以所獲得的原料混合物中所含的鋰(Li)和鋰之外的金屬(Me)的原子數之比即Li/Me變為1.015、以及、鎳錳複合氧化物粒子中的金屬成分和氧化鋯中的鋯的原子數的合計中的鋯的原子數的比例變為0.02at.%的方式，秤量並混合了與實驗例1相同的各種原料。

【0197】 除此之外與實驗例1同樣地對正極活性物質進行了製造和評價，另外還使用該正極活性物質對二次電池進行了製造和評價。

【0198】 對所獲得的正極活性物質的組成和異物相進行了確認，由此確認到了，本實驗例中獲得的正極活性物質包含由通式： $\text{Li}_{1.015}\text{Ni}_{0.8498}\text{Mn}_{0.1000}\text{Zr}_{0.0002}\text{Co}_{0.0500}\text{O}_2$ 所表示的鋰複合氧化物構成，不含異物相。

【0199】 藉由SEM進行了粒子觀察，由此可確認到，鋰複合氧化物的粒子由一次粒子凝聚而成的二次粒子構成。

【0200】 其他評價結果示於表1和表2。

〔實驗例8〕

製造正極活性物質時，混合步驟中，以所獲得的原料混合物中所含的鋰(Li)和鋰之外的金屬(Me)的原子數之比即Li/Me變為1.015、以及、鎳錳複合氧化物粒子中的金屬成分和氧化鋯中的鋯的原子數的合計中的鋯的原子數的比例變為1.50at.%的方式，秤量並混合了與實驗例1相同的各種原料。

【0201】 除此之外與實驗例1同樣地對正極活性物質進行了製造和評價，另外還使用該正極活性物質對二次電池進行了製造和評價。

【0202】 對所獲得的正極活性物質的組成進行了評價，由此可確認到，本實驗例中獲得的正極活性物質包含由通式： $\text{Li}_{1.015}\text{Ni}_{0.8400}\text{Mn}_{0.0970}\text{Zr}_{0.0150}\text{Co}_{0.0480}\text{O}_2$ 表示的鋰複合氧化物。此外也確認到了，還包含作為異物相的極微量的鋰-鋯複合氧化物即 Li_2ZrO_3 。

【0203】 藉由SEM進行了粒子觀察，由此可確認到，鋰複合氧化物的粒子由一次粒子凝聚而成的二次粒子構成。

【0204】 其他評價結果示於表1和表2。

〔實驗例9〕

製造正極活性物質時，混合步驟中，作為鋯源，使用了平均粒徑為 $5.2\mu\text{m}$ 的氧化鋯，而其他原料則使用與實驗例1相同的各種原料。另外，混合步驟中，以所獲得的原料混合物中所含的鋰（Li）和鋰之外的金屬（Me）的原子數之比即Li／Me變為1.015、以及、鎳錳複合氧化物粒子中的金屬成分和氧化鋯中的鋯的原子數的合計中的鋯的原子數的比例變為0.35at.%的方式秤量並混合了各種原料。

【0205】 除此之外與實驗例1同樣地對正極活性物質進行了製造和評價，另外還使用該正極活性物質對二次電池進行了製造和評價。

【0206】 對所獲得的正極活性物質的組成和異物相進行了確認，由此確認到了，本實驗例中獲得的正極活性物質包含由通式： $\text{Li}_{1.015}\text{Ni}_{0.8475}\text{Mn}_{0.0990}\text{Zr}_{0.0035}\text{Co}_{0.0500}\text{O}_2$ 表示的鋰複合氧化物。此外，也確認到了，還包含作為異物相的極微量的 ZrO_2 和鋰-鋯複合氧化物即 Li_2ZrO_3 。

【0207】 藉由SEM進行了粒子觀察，由此可確認到，鋰複合氧化物的粒子由一次粒子凝聚而成的二次粒子構成。

【0208】 其他評價結果示於表1和表2。

〔實驗例10〕

製造正極活性物質時，燒成步驟中在氧濃度為65容量%且剩餘部分為氮氣的含氧環境下進行了燒成，除此之外與實驗例2同樣地對正極活性物質進行了製造和評價，另外還使用該正極活性物質對二次電池進行了製造和評價。

【0209】 對所獲得的正極活性物質的組成和異物相進行了確認，由此確認到了，本實驗例中獲得的正極活性物質包含由通式： $\text{Li}_{1.015}\text{Ni}_{0.8475}\text{Mn}_{0.0990}\text{Zr}_{0.0035}\text{Co}_{0.0500}\text{O}_2$ 表示的鋰複合氧化物。此外，也確認到了，還包含作為異物相的極微量的 ZrO_2 和鋰-鋯複合氧化物即 Li_2ZrO_3 。

【0210】 藉由SEM進行了粒子觀察，由此可確認到，鋰複合氧化物的粒子由一次粒子凝聚而成的二次粒子構成。

【0211】 其他評價結果示於表1和表2。

〔實驗例11〕

(1) 鎳錳複合化合物的製造

(晶析步驟)

首先，在反應槽（60L）內放入一半量的水，一邊進行攪拌，一邊將槽內溫度設定為49℃。此時，向反應槽內進行氮氣氣體（ N_2 ）和大氣（Air）的供給，並以反應槽液中的溶解氧濃度變為1.7mg/L以上且2.7mg/L以下的方式對 N_2 /Air的流量進行了調整。

【0212】 向該反應槽內的水中添加適量的鹼性水溶液即25質量%的氫氧化鈉水溶液和錯合劑即25質量%的氨水，並以pH值在液溫49℃的標準下變為12.5且氨濃度變為12g/L的方式調製了初始水溶液。

【0213】 同時，將硫酸鎳、硫酸錳、及硫酸鈷以鎳、錳、及鈷的物量之比變為 $\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co}=90.0:5.0:5.0$ 的方式溶解於純水，由此調製了金屬成分的濃度為2.0mol/L的混合水溶液。

【0214】 將該混合水溶液以一定速度滴入反應槽的初始水溶液內，由此形成反應水溶液。此時，鹼性水溶液即25質量%的氫氧化鈉水溶液和錯合劑即25質量%的氨水也以一定速度被滴入初始水溶液，並以反應水溶液的pH值在液溫49℃的標準下被維持為12.5以上12.6以下且氨濃度被維持為12.0g/L的方式進行了控制。藉由該操作，對鎳錳複合氫氧化物粒子進行了晶析（晶析步驟）。

【0215】 之後，對包含從設置在反應槽上的溢流口所回收的鎳錳複合氫氧化物粒子的漿體進行過濾，並藉由離子交換水，對水溶性的雜質進行了洗滌和除去，然後進行了乾燥。

（氧化焙燒步驟）

對所獲得的鎳錳複合氫氧化物粒子在空氣（氧濃度：21容量%）氣流中以500℃進行了5小時的氧化焙燒。據此，獲得了以物量之比計包含Ni：Mn：Co＝90.0：5.0：5.0的比例的鎳、錳、及鈷的鎳錳複合氧化物粒子。

（2）正極活性物質的製造

（混合步驟）

使用搖床攪拌機裝置（WAB公式製，型號：TURBULA TypeT2C）對所獲得的鎳錳複合氧化物粒子、作為鋰化合物的平均粒徑為25 μm 的氫氧化鋰、及平均粒徑為1.5 μm 的氧化鋯進行充分混合，由此調製了原料混合物。此時，以所獲得的原料混合物中所含的鋰（Li）和鋰之外的金屬（Me）的原子數之比即Li/Me變為1.010、以及、鎳錳複合氧化物粒子中的金屬成分和氧化鋯中的鋯的原子數的合計中的鋯的原子數的比例變為0.50at.%的方式，對各種原料進行了秤量和混合。

（燒成步驟）

對混合步驟中獲得的原料混合物在氧濃度為87容量%且剩餘部分為氮氣的含氧環境下以780℃進行了8小時的燒成。

【0216】 使用針磨機，在可保持二次粒子的形狀的強度下，對所獲得的燒成物進行了粉碎。

【0217】 藉由以上的工序，獲得了由鋰複合氧化物粒子（鋰複合氧化物粉末）構成的正極活性物質。

【0218】 對所獲得的正極活性物質的組成和異物相進行了確認，由此確認到了，本實驗例中獲得的正極活性物質包含由通式： $\text{Li}_{1.010}\text{Ni}_{0.8958}\text{Mn}_{0.0495}\text{Zr}_{0.0050}\text{Co}_{0.497}\text{O}_2$ 表示的鋰複合氧化物。此外，也確認到了，還包含作為異物相的極微量的鋰-鋯複合氧化物即 Li_2ZrO_3 。

【0219】 另外，所獲得的正極活性物質中所含的鋰複合氧化物粒子的SEM影像示於圖5A和圖5B。如圖5A和圖5B和所示，可確認到，鋰複合氧化物的粒子由一次粒子凝聚而成的二次粒子構成。

【0220】 其他評價結果示於表1。

【0221】 此外，使用所獲得的正極活性物質，與實驗例1同樣地對二次電池進行了製造和評價。評價結果示於表2。

〔實驗例12〕

製造正極活性物質時，混合步驟中，以所獲得的原料混合物中所含的鋰（Li）和鋰之外的金屬（Me）的原子數之比即Li／Me變為1.010的方式，秤量並混合了與實驗例1相同的鎳錳複合氧化物粒子和氫氧化鋰。需要說明的是，沒有添加氧化鋯。

【0222】 除此之外與實驗例11同樣地對正極活性物質進行了製造和評價，另外還使用該正極活性物質對二次電池進行了製造和評價。

【0223】 對所獲得的正極活性物質的組成和異物相進行了確認，由此確認到了，本實驗例中獲得的正極活性物質由通式： $\text{Li}_{1.010}\text{Ni}_{0.9000}\text{Mn}_{0.0500}\text{Co}_{0.0500}\text{O}_2$ 所表示的鋰複合氧化物構成，不含異物相。

【0224】 另外，藉由SEM進行了粒子觀察，由此可確認到，鋰複合氧化物的粒子由一次粒子凝聚而成的二次粒子構成。

【0225】 其他評價結果示於表1和表2。

【0226】 〔表1〕

評價結果																			
	混合步驟的 條件	燒成步驟的 條件		組成						平均 粒徑 D50	晶格 常數 a	晶格 常數 c	單位 晶格 體積	I ₍₀₀₃₎ / I ₍₁₀₄₎	比表 面積	溶出 鋰量	水分 率	異物相	圓度
		燒成 溫度	氧 濃度	Ni	Mn	Zr	Co	合計	Li/Me 比										
	μm	℃	容量 %	at. %						μm	Å	Å	Å ³	-	m ² /g	質量 %	質量 %	-	-
實驗例 1	1.5	800	87	84.90	10.00	0.10	5.00	100.0	1.015	13.0	2.8751	14.2145	117.50	1.77	0.23	0.12	0.04	-	0.962
實驗例 2	1.5	800	87	84.75	9.90	0.35	5.00	100.0	1.015	13.1	2.8752	14.2154	117.52	1.79	0.22	0.11	0.04	-	0.952
實驗例 3	1.5	800	87	84.68	9.87	0.50	4.95	100.0	1.015	13.4	2.8754	14.2167	117.54	1.83	0.26	0.12	0.03	Li ₂ ZrO ₃	0.948
實驗例 4	1.5	800	87	84.30	9.80	1.00	4.90	100.0	1.015	13.2	2.8760	14.2170	117.59	1.81	0.29	0.15	0.05	Li ₂ ZrO ₃	0.939
實驗例 5	1.5	830	87	84.68	9.87	0.50	4.95	100.0	1.015	13.8	2.8756	14.2128	117.53	1.76	0.24	0.09	0.035	Li ₂ ZrO ₃	0.927
實驗例 6	-	800	87	85.00	10.00	0.00	5.00	100.0	1.015	12.8	2.8748	14.2121	117.46	1.73	0.22	0.14	0.06	-	0.924
實驗例 7	1.5	800	87	84.98	10.00	0.02	5.00	100.0	1.015	12.8	2.8748	14.2138	117.47	1.74	0.22	0.13	0.04	-	0.935
實驗例 8	1.5	800	87	84.00	9.70	1.50	4.80	100.0	1.015	13.2	2.8765	14.2180	117.64	1.69	0.32	0.19	0.06	Li ₂ ZrO ₃	0.910
實驗例 9	5.2	800	87	84.75	9.90	0.35	5.00	100.0	1.015	13.0	2.8749	14.2145	117.48	1.75	0.48	0.28	0.13	ZrO ₂ Li ₂ ZrO ₃	0.912
實驗例 10	1.5	800	65	84.75	9.90	0.35	5.00	100.0	1.015	15.8	2.8751	14.2183	117.53	1.67	0.31	0.31	0.15	ZrO ₂ Li ₂ ZrO ₃	0.896
實驗例 11	1.5	780	90	89.58	4.95	0.50	4.97	100.0	1.010	11.9	2.8758	14.2091	117.51	1.75	0.25	0.12	0.05	Li ₂ ZrO ₃	0.935
實驗例 12	1.5	780	90	90.00	5.00	0.00	5.00	100.0	1.010	11.7	2.8750	14.2038	117.41	1.69	0.23	0.17	0.06	-	0.921

【0227】〔表2〕

	充電容量	放電容量	效率	正極電阻	500次循環後 的容量維持率	循環後 SOC20%	循環後 SOC80%	保存氣體 量 (1週後)
	mAh/g	mAh/g	%	Ω	%	Ω	Ω	-
實驗例1	235.8	209.7	88.9	3.2	68.5	9.5	10.1	0.86
實驗例2	233.5	208.2	89.2	3.0	71.6	6.4	6.7	0.81
實驗例3	232.8	207.4	89.1	2.9	70.2	6.2	6.4	0.80
實驗例4	232.0	205.0	88.4	2.8	69.1	6.1	6.3	0.93
實驗例5	234.0	208.4	89.1	2.8	69.4	6.0	6.3	0.74
實驗例6	236.3	210.8	89.2	3.6	63.5	12.0	13.7	1.00
實驗例7	235.0	209.5	89.1	3.5	64.0	11.2	12.8	0.98
實驗例8	231.1	203.0	87.8	3.5	64.4	10.3	11.2	1.04
實驗例9	232.0	205.3	88.5	3.8	67.2	9.2	10.6	1.12
實驗例10	225.0	199.4	88.6	3.7	70.0	13.4	14.5	1.40
實驗例11	242.4	222.1	91.6	2.5	62.0	7.5	7.9	0.87
實驗例12	244.0	223.8	91.7	2.8	58.1	14.3	15.3	1.00

從表1和表2所示的結果可確認到，在包含含有預定量的Zr的鋰複合氧化物的粒子、且單位晶格體積V（Å³）和峰強度比I₍₀₀₃₎／I₍₁₀₄₎位於預定範圍的正極

活性物質、即、實驗例1～實驗例5和實驗例11中，不僅可提高循環特性而且還可抑制氣體的生成。

【0228】 以上藉由實施方式和實施例等對鋰離子二次電池用正極活性物質、鋰離子二次電池用正極活性物質之製造方法、及鋰離子二次電池進行了說明，但本發明並不限定於上述實施方式和實施例等。在申請專利範圍記載的本發明的主旨的範圍內，還可進行各種各樣的變形和變更。

【0229】 本申請主張基於2019年2月22日向日本專利廳申請的特願2019-031046號的優先權，並將特願2019-031046號的內容全部援引於本申請。

【符號說明】

【0230】

10:硬幣型電池

11:外殼

111:正極罐

112:負極罐

113:墊片

12:電極

121:正極

122:隔膜

123:負極

20:層壓型電池

21:正極膜

22:隔膜

23:負極膜

24:層壓板

25:正極片

26:負極片

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種鋰離子二次電池用正極活性物質，其含有鋰複合氧化物粒子，

上述鋰複合氧化物粒子為含有鋰（Li）、鎳（Ni）、錳（Mn）、鋯（Zr）、及添加元素M（M）的鋰複合氧化物的粒子，以物量之比計，上述鋰（Li）、上述鎳（Ni）、上述錳（Mn）、上述鋯（Zr）、及上述添加元素M（M）的比例為Li：Ni：Mn：Zr：M=a：b：c：d：e（其中， $0.95 \leq a \leq 1.20$ ， $0.70 \leq b \leq 0.98$ ， $0.01 \leq c \leq 0.20$ ， $0.0003 \leq d \leq 0.01$ ， $0.01 \leq e \leq 0.20$ ，上述添加元素M為從Co、W、Mo、V、Mg、Ca、Al、Ti、及Ta中選出的1種以上的元素），

上述鋰複合氧化物的根據基於X射線衍射圖譜而算出的晶格常數a、c所求出的單位晶格體積V（Å³）為117.5Å³以上且118.0Å³以下，（003）面的峰強度I_{（003）}與（104）面的峰強度I_{（104）}之比I_{（003）}/I_{（104）}為1.70以上。

【請求項2】如請求項1之鋰離子二次電池用正極活性物質，其藉由Warder法而求得的溶出鋰量為0.02質量%以上且0.15質量%以下。

【請求項3】如請求項1之鋰離子二次電池用正極活性物質，其還含有鋰-鋯複合氧化物。

【請求項4】如請求項2之鋰離子二次電池用正極活性物質，其還含有鋰-鋯複合氧化物。

【請求項5】如請求項1至4中任一項之鋰離子二次電池用正極活性物質，其水分率為0.10質量%以下。

【請求項6】如請求項1至4中任一項之鋰離子二次電池用正極活性物質，其藉由使用了濕流式粒徑・形狀分析裝置的流式影像分析方法而求得的圓度為0.92以上且0.97以下。

【請求項7】如請求項5之鋰離子二次電池用正極活性物質，其藉由使用了濕

流式粒徑・形狀分析裝置的流式影像分析方法而求得的圓度為0.92以上且0.97以下。

【請求項8】一種鋰離子二次電池用正極活性物質之製造方法，其具有：

混合步驟，對含有鎳、錳、及添加元素M的鎳錳複合化合物、鋰化合物、及平均粒徑為 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $5.0\mu\text{m}$ 以下的鋯化合物進行混合，進而調製含有鋰(Li)、鎳(Ni)、錳(Mn)、鋯(Zr)、及上述添加元素M(M)的原料混合物，以物量之比計，上述鋰(Li)、上述鎳(Ni)、上述錳(Mn)、上述鋯(Zr)、及上述添加元素M(M)的比例為 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Zr}:\text{M}=\text{a}:\text{b}:\text{c}:\text{d}:\text{e}$ (其中， $0.95\leq\text{a}\leq 1.20$ ， $0.70\leq\text{b}\leq 0.98$ ， $0.01\leq\text{c}\leq 0.20$ ， $0.0003\leq\text{d}\leq 0.01$ ， $0.01\leq\text{e}\leq 0.20$ ，上述添加元素M為從Co、W、Mo、V、Mg、Ca、Al、Ti、及Ta中選出的1種以上的元素)；及

燒成步驟，在氧濃度為80容量%以上且97容量%以下的含氧環境下以 750°C 以上且 900°C 以下的溫度對上述原料混合物進行燒成。

【請求項9】一種鋰離子二次電池，具有正極，該正極包含請求項1至7中任一項之鋰離子二次電池用正極活性物質。

【發明圖式】

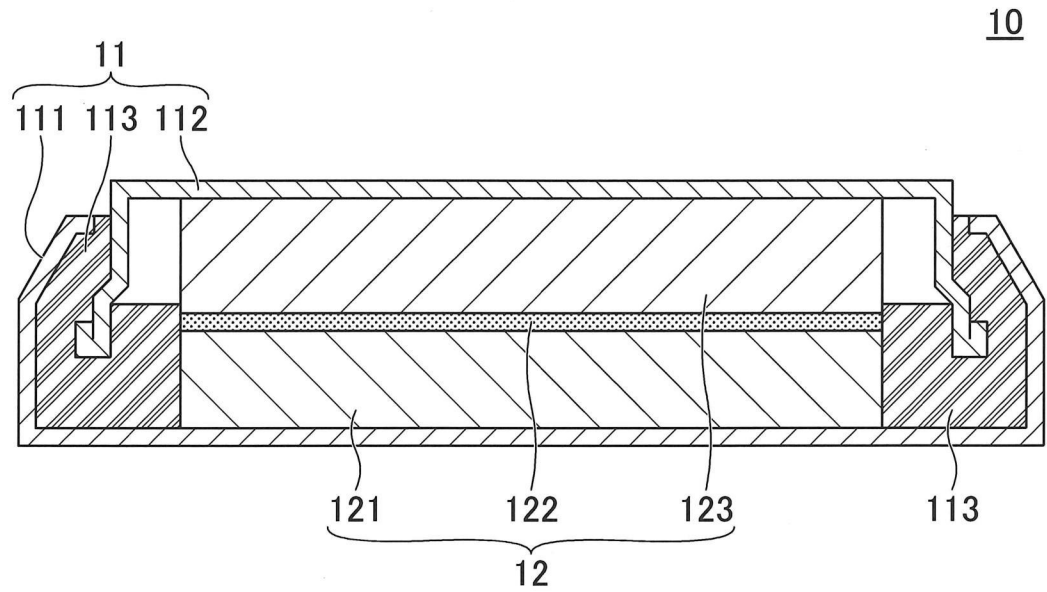


圖1

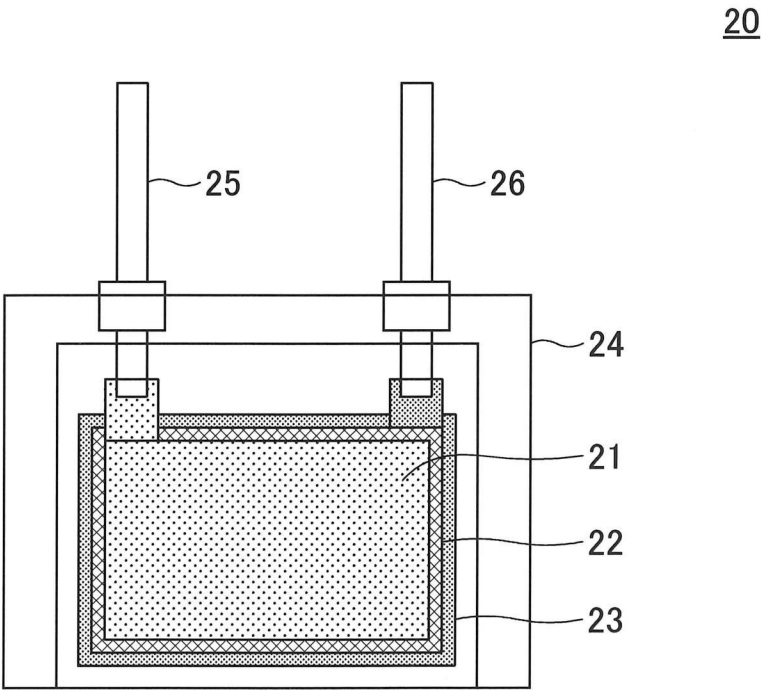


圖2

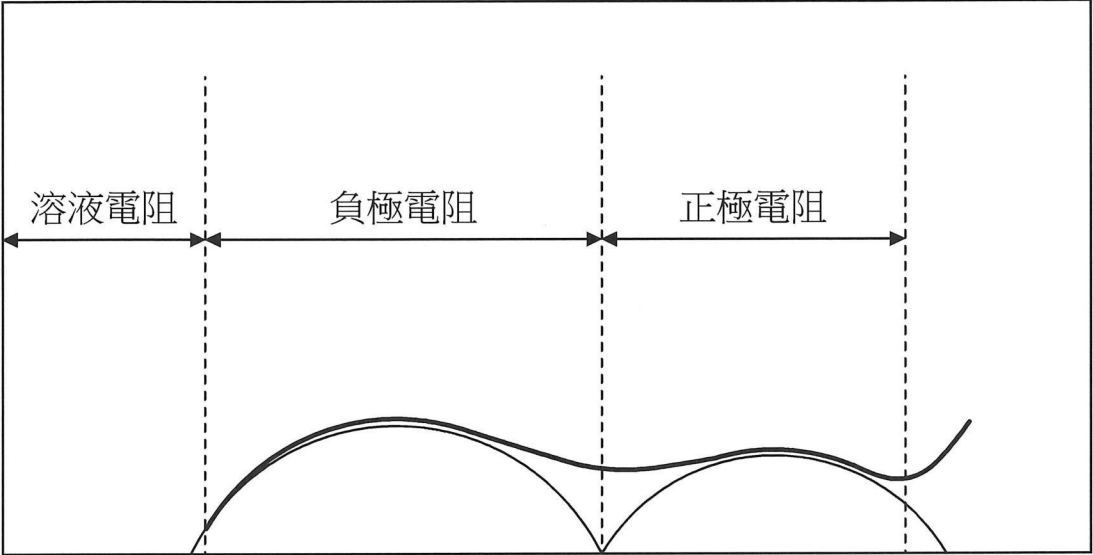


圖3A

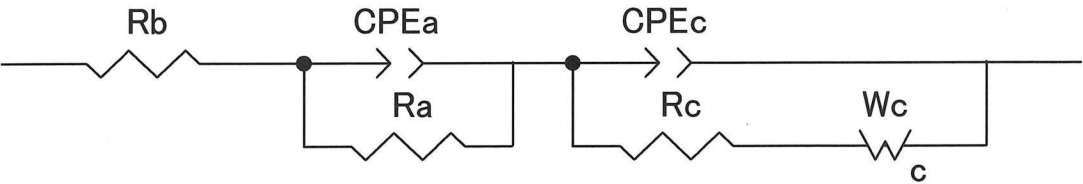


圖3B

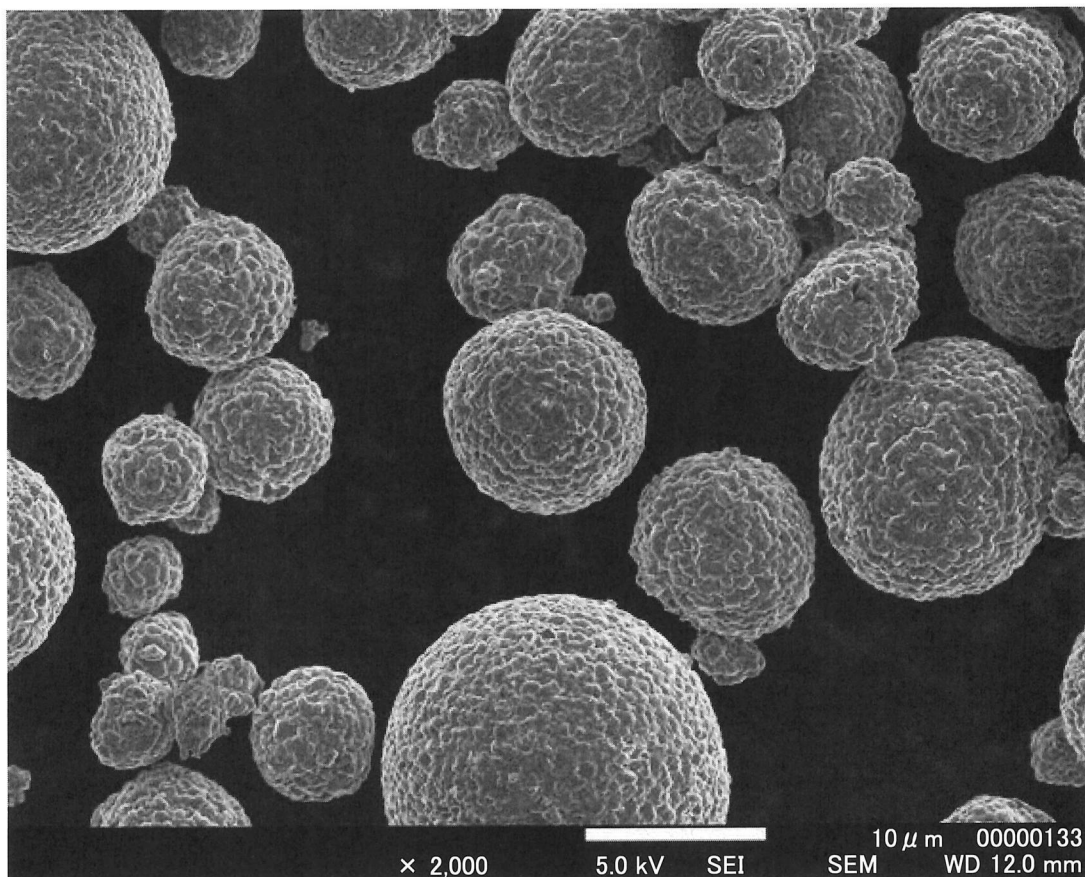


圖4A

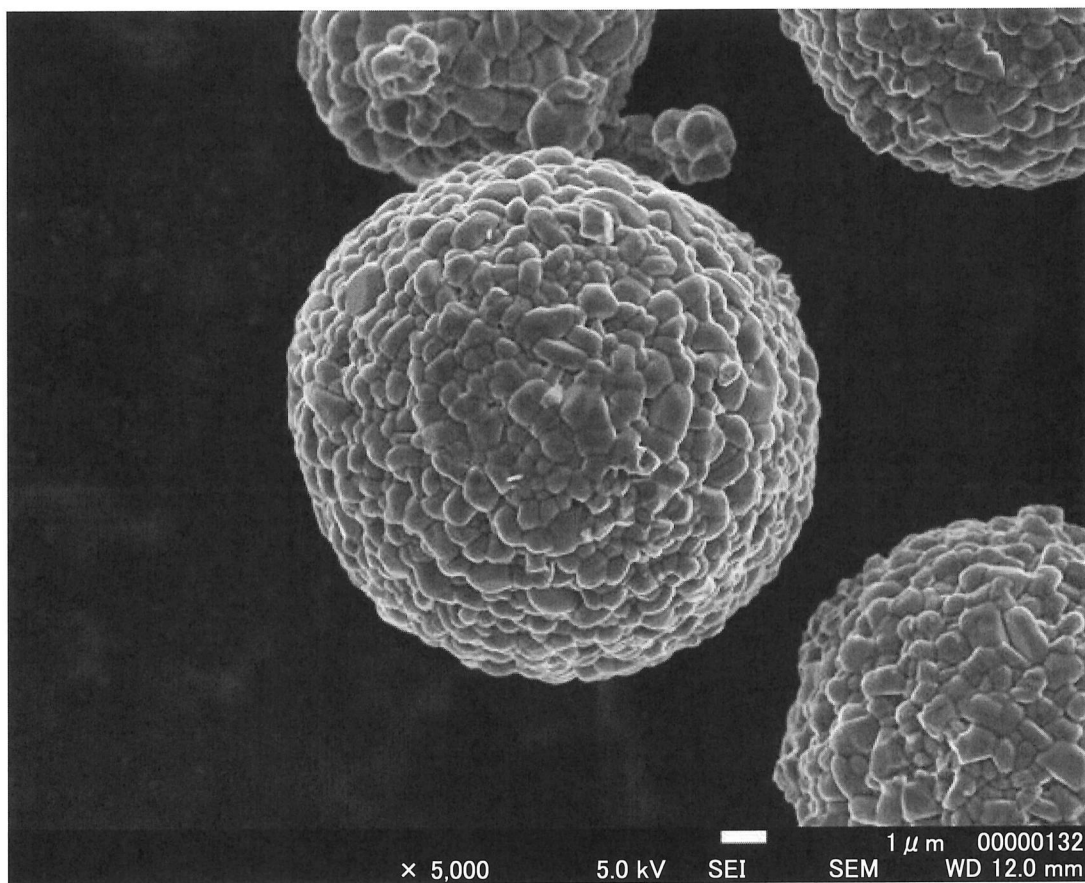


圖4B

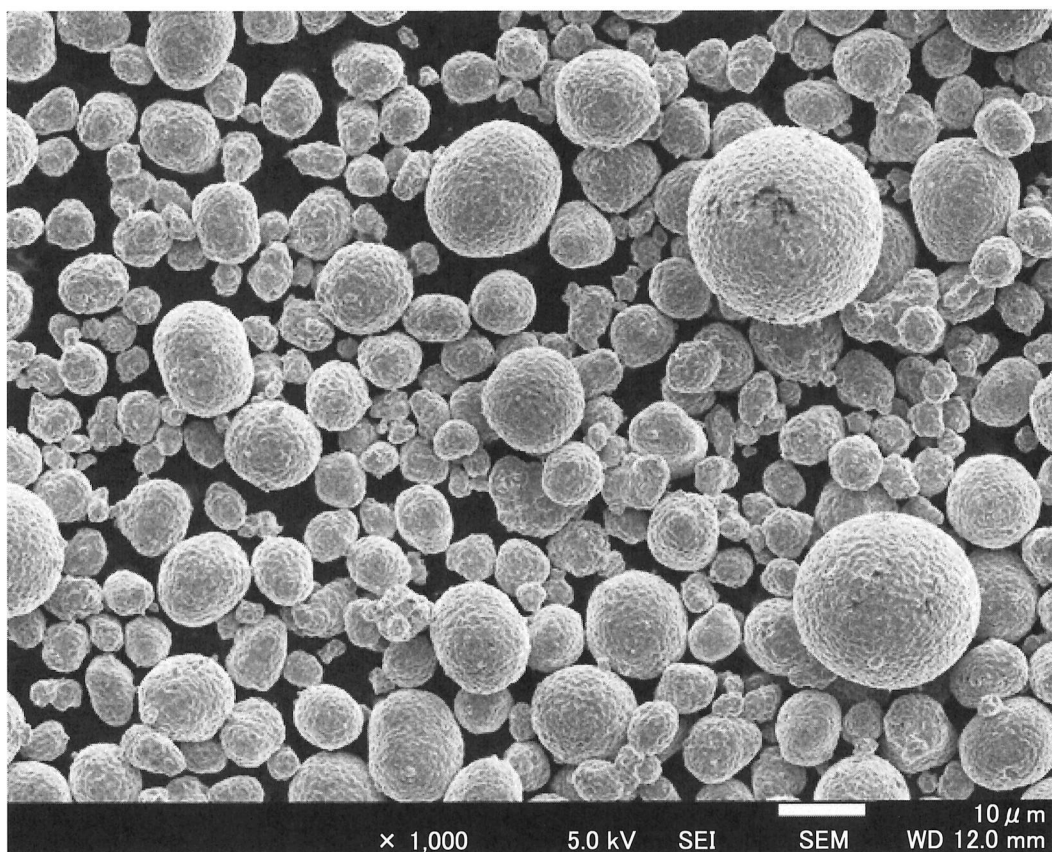


圖5A

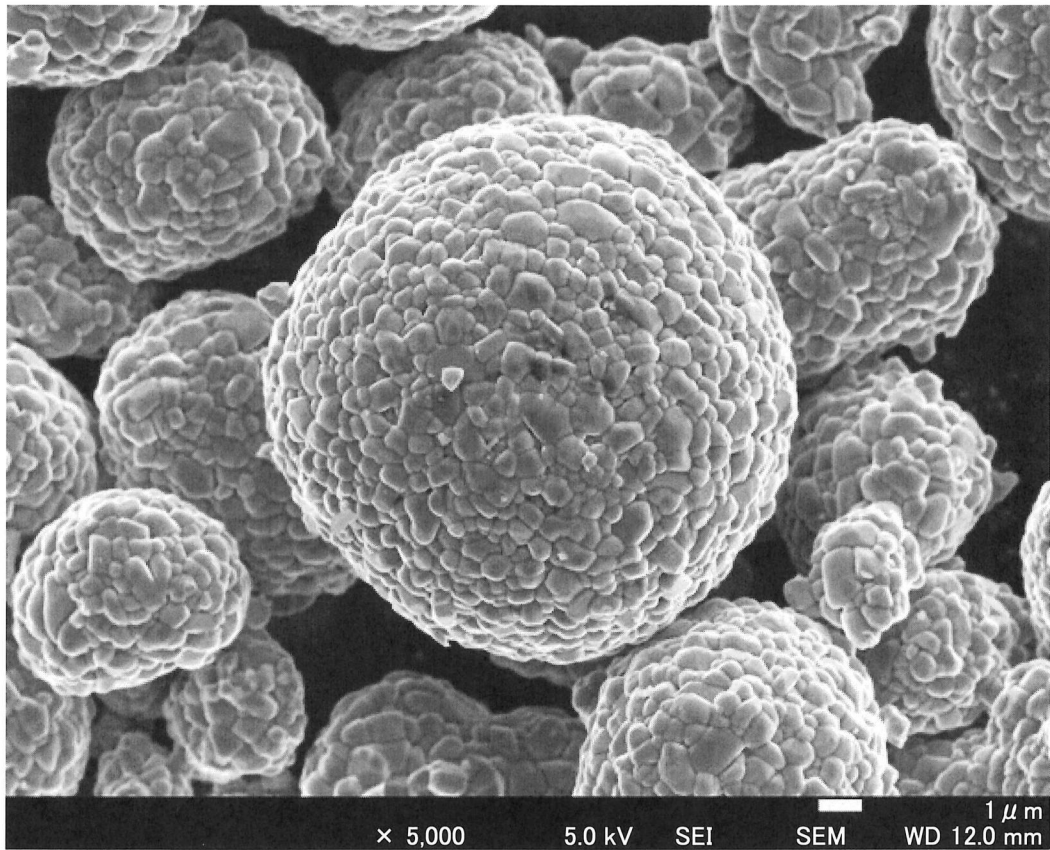


圖5B