

(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2月9日(09.02.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/017826 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/505 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/1391 (2010.01) H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/058 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/066514
- (22) 国際出願日: 2011年7月21日(21.07.2011)
- (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 2010-177432 2010年8月6日(06.08.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): TDK株式会社(TDK Corporation) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目13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): 加藤 友彦(KATO TOMOHIKO) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 佐野 篤史(SANO ATSUSHI) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目13

番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 蘇武 正樹(SOBU MASAKI) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 野島 昭信(NOJIMA AKINOBU) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP).

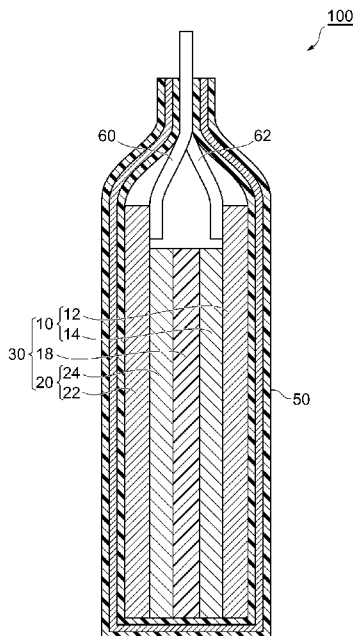
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 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,

[続葉有]

(54) Title: ACTIVE MATERIAL, PROCESS FOR PRODUCTION OF ACTIVE MATERIAL, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 活物質、活物質の製造方法及びリチウムイオン二次電池

[図1]



(57) Abstract: Provided is an active material which has high capacity and can exhibit excellent charge-discharge cycle durability at a high voltage. The active material has a layered structure and is represented by compositional formula (1). $\text{Li}_y\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}_d\text{O}_x\text{F}_{z1}\text{P}_{z2}$ (1) [In formula (1), the element M represents at least one element selected from the group consisting of Al, Si, Zr, Ti, Fe, Mg, Nb, Ba and V; $1.9 \leq (a+b+c+d+y) \leq 2.1$; $1.0 \leq y \leq 1.3$; $0 < a \leq 0.3$; $0 \leq b \leq 0.25$; $0.3 \leq c \leq 0.7$; $0 \leq d \leq 0.1$; $0.07 \leq z1 \leq 0.15$; $0.01 \leq z2 \leq 0.1$; and $1.9 \leq (x+z1) \leq 2.1$.]

(57) 要約: 高容量でかつ高電位での充放電サイクル耐久性に優れた活物質を提供する。活物質が層状構造を有し、下記組成式(1)で表される。 $\text{Li}_y\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}_d\text{O}_x\text{F}_{z1}\text{P}_{z2}$ (1) [上記式(1)中、元素MはAl, Si, Zr, Ti, Fe, Mg, Nb, Ba及びVからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $1.9 \leq (a+b+c+d+y) \leq 2.1$ 、 $1.0 \leq y \leq 1.3$ 、 $0 < a \leq 0.3$ 、 $0 \leq b \leq 0.25$ 、 $0.3 \leq c \leq 0.7$ 、 $0 \leq d \leq 0.1$ 、 $0.07 \leq z1 \leq 0.15$ 、 $0.01 \leq z2 \leq 0.1$ 、 $1.9 \leq (x+z1) \leq 2.1$ 。]

WO 2012/017826 A1

WO 2012/017826 A1



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：

活物質、活物質の製造方法及びリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、活物質、活物質の製造方法及びリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、環境・エネルギー問題の解決へ向けて、種々の電気自動車の普及が期待されている。これら電気自動車の実用化の鍵を握るモータ駆動用電源などの車載電源として、リチウムイオン二次電池の開発が鋭意行われている。しかしながら、車載電源として電池を広く普及するためには、電池を高性能にして、より安くする必要がある。また、電気自動車の一充電走行距離をガソリンエンジン車に近づける必要があり、より高エネルギーの電池が望まれている。

[0003] 電池のエネルギー密度を高めるためには、正極と負極の単位質量あたりに蓄えられる電気量を大きくする必要がある。この要請に応えられる可能性のある正極材料（正極用活物質）として、いわゆる固溶体系正極が検討されている。なかでも、電気化学的に不活性の層状の Li_2MnO_3 と、電気化学的に活性な層状の LiAO_2 （Aは、Co、Niなどの遷移金属）との固溶体は、 200mAh/g を超える大きな電気容量を示しうる高容量正極材料の候補として期待されている（下記特許文献1参照）。また、正極材料として、一般式 $\text{Li}_p\text{N}_x\text{M}_y\text{O}_z\text{P}_b\text{F}_a$ （但し、Nは、Co、Mn及びNiからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、Mは、少なくともAlを含有し、Co、Mn及びNi以外の遷移金属元素、及びアルカリ土類金属元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。）が知られている（下記特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平9－55211号公報

特許文献2：特開2007－145695号公報

発明の概要

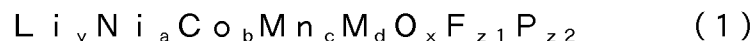
発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上記特許文献1に記載の Li_2MnO_3 を用いた固溶体系の正極では、放電容量は大きいものの、高い充放電電位で使用すると、サイクル特性が充放電の繰り返しで容易に劣化してしまうという問題があった。そのため、こうした固溶体系の正極を用いたリチウムイオン電池でも、高容量使用条件でのサイクル耐久性が悪く、高電位で充放電を行うとすぐに劣化してしまうという問題があった。また、上記特許文献2に記載の正極材料を用いた場合、電池の容量が小さいことが問題であった。

[0006] 本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、高容量でかつ高電位での充放電サイクル耐久性に優れた活物質、活物質の製造方法及びリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記目的を達成するために、本発明に係る活物質は、層状構造を有し、下記組成式(1)で表される。



上記式(1)中、元素MはAl, Si, Zr, Ti, Fe, Mg, Nb, Ba及びVからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $1.9 \leq (a + b + c + d + y) \leq 2.1$ 、 $1.0 \leq y \leq 1.3$ 、 $0 < a \leq 0.3$ 、 $0 \leq b \leq 0.25$ 、 $0.3 \leq c \leq 0.7$ 、 $0 \leq d \leq 0.1$ 、 $0.07 \leq z_1 \leq 0.15$ 、 $0.01 \leq z_2 \leq 0.1$ 、 $1.9 \leq (x + z_1) \leq 2.1$ 。

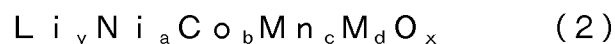
[0008] 本発明に係るリチウムイオン二次電池は、正極集電体と、正極活物質を含む正極活物質層と、を有する正極と、負極集電体と、負極活物質を含む負極活物質層と、を有する負極と、正極活物質層と負極活物質層との間に位置す

るセパレータと、負極、正極、及びセパレータに接触している電解質と、を備え、正極活物質が上記本発明に係る活物質を含む。

[0009] 上記本発明の活物質を正極活物質層に含む上記本発明のリチウムイオン二次電池は、高容量であり、かつ高電位での充放電サイクルにおいて劣化し難い。

[0010] 上記本発明に係るリチウムイオン二次電池が備える電解質としては、 LiPF_6 が溶解した非水電解質を用いればよい。上記本発明の活物質は LiPF_6 と反応し難く、劣化し難い。よって、上記本発明の活物質と LiPF_6 とを用いたリチウムイオン二次電池の容量及び充放電サイクル耐久性は、従来の活物質と LiPF_6 とを用いた電池に比べて、顕著に向上する。

[0011] 本発明に係る活物質の製造方法は、 LiPF_6 が溶解した非水電解質を備えるリチウムイオン二次電池の正極表面にリチウム化合物を配置し、リチウムイオン二次電池を1回以上充放電させることにより、リチウム化合物から活物質を形成する工程を備え、リチウム化合物が、層状構造を有し、下記組成式(2)で表される。



上記式(2)中、元素MはAl, Si, Zr, Ti, Fe, Mg, Nb, Ba及びVからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $1.9 \leq (a + b + c + d + y) \leq 2.1$ 、 $0 \leq y \leq 1.3$ 、 $0 < a \leq 0.3$ 、 $0 \leq b \leq 0.25$ 、 $0.3 \leq c \leq 0.7$ 、 $0 \leq d \leq 0.1$ 、 $1.90 \leq x \leq 2.05$ 。

[0012] 上記本発明に係る活物質の製造方法によれば、上記組成式(1)で表される本発明に係る活物質を製造することが可能となる。

[0013] 上記本発明に係る活物質の製造方法では、充放電させるときのリチウムイオン二次電池の温度を $0 \sim 40^\circ\text{C}$ に維持することが好ましい。これにより得た活物質を用いた電池の容量及び充放電サイクル耐久性が向上し易くなる。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、高容量でかつ高電位での充放電サイクル耐久性に優れた

活物質、活物質の製造方法及びリチウムイオン二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係る前駆体から形成した活物質を含む正極活物質層を備えるリチウムイオン二次電池の模式断面図である。

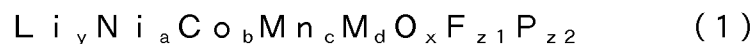
[図2]図2(a)は、本発明の実施例1の活物質を透過型電子顕微鏡(TEM)で撮影した写真であり、図2(b)は、図2(a)に示す活物質中に均一に分布する炭素のTEM-EDS像であり、図2(c)は、図2(a)に示す活物質中に均一に分布する酸素のTEM-EDS像であり、図2(d)は、図2(a)に示す活物質中に均一に分布するフッ素のTEM-EDS像であり、図2(e)は、図2(a)に示す活物質中に均一に分布するリンのTEM-EDS像であり、図2(f)は、図2(a)に示す活物質中に均一に分布するマンガンのTEM-EDS像であり、図2(g)は、図2(a)に示す活物質中に均一に分布するコバルトのTEM-EDS像であり、図2(h)は、図2(a)に示す活物質中に均一に分布するニッケルのTEM-EDS像である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の一実施形態に係る活物質、活物質の製造方法、リチウムイオン二次電池について説明する。なお、本発明は、下記の実施形態に限定されるものではない。

[0017] (活物質)

本実施形態の活物質は、層状構造を有し、下記組成式(1)で表されるリチウム含有複合酸化物である。



上記式(1)中、元素MはAl, Si, Zr, Ti, Fe, Mg, Nb, Ba及びVからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $1.9 \leq (a + b + c + d + y) \leq 2.1$ 、 $1.0 \leq y \leq 1.3$ 、 $0 < a \leq 0.3$ 、 $0 \leq b \leq 0.25$ 、 $0.3 \leq c \leq 0.7$ 、 $0 \leq d \leq 0.1$ 、 $0.07 \leq z1 \leq 0.$

15、 $0.01 \leq z \leq 0.1$ 、 $1.9 \leq (x + z) \leq 2.1$ 。

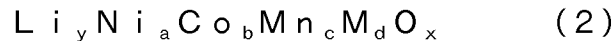
[0018] ここでいう層状構造とは一般的に LiAO_2 (Aは、Co、Ni、Mnなどの遷移金属) と表され、リチウム層、遷移金属層、酸素層が一軸方向に積層した構造である。代表的なものとして LiCoO_2 、 LiNiO_2 のような $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型に属するものがあり、これらは菱面体晶系であり、その対称性から空間群 $R(-3)m$ に帰属される。また、 LiMnO_2 は斜方晶系であり、その対称性から空間群 $Pm2m$ に帰属され、 Li_2MnO_3 は、 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ と表記でき、単斜晶系の空間群 $C2/m$ に帰属されるが、 Li 層と $[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]$ 層および酸素層が積層した層状化合物である。本実施形態の活物質は、 LiAO_2 で表されるリチウム遷移金属複合酸化物の固溶体であって、遷移金属サイトを占める金属元素として Li をも許容する系である。なお、「固溶体」とは、化合物の混合物とは区別される。例えば $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 粉末や $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_2$ 粉末等の混合物は、見かけ上、組成式(1)を満たすものとなったとしても、「固溶体」には含まれない。単なる混合物であれば、X線回折測定を行った場合に観察される各格子常数に対応するピーク位置がそれぞれ異なるため、1本のピークが2本又は3本にスプリットする。一方、「固溶体」では、1本のピークがスプリットしていない。したがって、X線回折測定のピークのスプリットの有無をもって、「固溶体」と混合物を識別できる。以下では、活物質が菱面体晶系の空間群 $R(-3)m$ 構造を有する場合について説明する。

[0019] 上記組成式(1)で表わされる活物質は、P及びFを含有し、その層状構造の内部にまでP及びFが拡散している。そのため、本実施形態に係る活物質は、 LiBF_4 、 LiAsF_6 又は LiPF_6 のようなFを含む非水電解質塩が溶解した電解質溶液と高電位で反応し難く、劣化し難い。したがって、本実施形態に係る活物質と非水電解質溶液とを用いたリチウムイオン二次電池は高容量を有し、且つ充放電サイクル耐久性に優れる。

[0020] (活物質の製造方法)

活物質の製造では、まず活物質の前駆体(第一前駆体)を調製する。前駆

体は、下記組成式（２）に対応する組成を有する。



上記式（２）中、元素MはAl, Si, Zr, Ti, Fe, Mg, Nb, Ba及びVからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素であり、 $1.9 \leq (a + b + c + d + y) \leq 2.1$ 、 $1.0 \leq y \leq 1.3$ 、 $0 < a \leq 0.3$ 、 $0 \leq b \leq 0.25$ 、 $0.3 \leq c \leq 0.7$ 、 $0 \leq d \leq 0.1$ 、 $1.90 \leq x \leq 2.05$ 。

[0021] 本実施形態の前駆体は、例えば、Li, Ni, Co, Mn, M及びOを含み、上記組成式（２）と同様に、Li, Ni, Co, Mn, M及びOのモル比が $y : a : b : c : d : x$ である物質である。前駆体の具体例としては、Li, Ni, Co, Mn, Mそれぞれの化合物（例えば塩）及びOを含む化合物を上記のモル比を満たすように配合し、必要に応じて加熱をして得られる混合物である。また、前駆体が含む化合物の一つが、Li, Ni, Co, Mn, M及びOからなる群より選ばれる複数の元素から構成されていてもよい。なお、前駆体の焼成条件（たとえば雰囲気、温度等）により前駆体におけるOのモル比が変化するため、前駆体におけるOのモル比は上記xの数値範囲外であってもよい。

[0022] 前駆体は、下記の化合物を上記組成式（２）に示すモル比を満たすように配合することにより得られる。具体的には、粉碎・混合、熱的な分解混合、沈殿反応、または加水分解等の方法により、下記化合物から前駆体を製造することができる。特に、Mn化合物、Ni化合物及びCo化合物とLi化合物とを水などの溶媒に溶解した液状の原料を混合・攪拌、熱処理する方法が好ましい。これを乾燥することにより、前駆体として、均一な組成を有し、低温で結晶化し易い複合酸化物（第一前駆体）を作製し易くなる。

[0023] Li化合物：水酸化リチウム一水和物、炭酸リチウム、硝酸リチウム、塩化リチウム等。

Ni化合物：硫酸ニッケル六水和物、硝酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物等。

C o 化合物：硫酸コバルト七水和物、硝酸コバルト六水和物、塩化コバルト六水和物等。

M n 化合物：硫酸マンガン五水和物、硝酸マンガン六水和物、塩化マンガン四水和物、酢酸マンガン四水和物等。

M 化合物：A l 源、S i 源、Z r 源、T i 源、F e 源、M g 源、N b 源、B a 源、V 源（酸化物、フッ化物等）。例えば、硝酸アルミニウム九水和物、フッ化アルミニウム、硫酸鉄七水和物、二酸化けい素、硝酸酸化ジルコニウム二水和物、硫酸チタン水和物、硝酸マグネシウム六水和物、酸化ニオブ、炭酸バリウム、酸化バナジウム等。

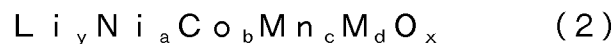
[0024] 上記化合物を溶解した溶媒に糖を加えて調製した原料混合物を、さらに混合・攪拌、熱処理してもよい。また、必要に応じて、pHを調整するために、酸を原料混合物に加えても良い。糖の種類は問わないが、入手のしやすさやコストを考えると、グルコース、フルクトース、スクロースなどが好ましい。また糖酸を加えてもよい。糖酸の種類は問わないが、入手のしやすさやコストを考えると、アスコルビン酸、グルクロン酸などが好ましい。糖と糖酸を同時に加えてもよい。さらに、ポリビニルアルコールのように、温水に可溶な合成樹脂を加えてもよい。

[0025] 本実施形態では、第一前駆体の原料混合物中の糖及び糖酸の含有量の合計値（M s）を、第一前駆体から得られる活物質のモル数に対して、0.08～2.20モル％に調整することが好ましい。すなわち、第一前駆体中の糖及び糖酸の含有量の合計値は、第一前駆体から得られる活物質のモル数に対して、0.08～2.20モル％であることが好ましい。第一前駆体の原料混合物中に加えた糖が、酸によって糖酸となり、第一前駆体の原料混合物中の金属イオンとの錯体を形成する。また、糖酸そのものを加えた場合も、糖酸が金属イオンとの錯体を形成する。糖又は糖酸を添加した原料混合物を加熱・攪拌することにより、各金属イオンが原料混合物中に均一に分散する。これを乾燥することにより、均一な組成分布を有する第一前駆体を得易くなる。M s が0.05%より小さい場合、第一前駆体の組成分布を均一にする

効果が小さくなる傾向がある。M s が 2. 2 0 % より大きい場合、糖又は糖酸の添加量に見合っただけの効果が得難くなる。よって、M s が大きい場合、単なる生産コストの増加を引き起こす。

[0026] 第一前駆体の比表面積は 0. 5 ~ 6. 0 m²/g であることが好ましい。これにより、第一前駆体の結晶化（焼結）が進行し易くなり、充放電サイクル耐久性が向上し易くなる。前駆体の比表面積が 0. 5 m²/g より小さい場合、焼成後の第一前駆体の粒径（リチウム化合物の粒径）が大きくなり、最終的に得られる活物質の組成分布が不均一になる傾向がある。また第一前駆体の比表面積が 6. 0 m²/g より大きい場合、第一前駆体の吸水量が多くなり、焼成工程が困難になる。第一前駆体の吸水量が多い場合、ドライ環境整備が必要となり、活物質製造のコストが増加する。なお、比表面積は、公知の B E T 式粉体比表面積測定装置によって測定できる。第一前駆体の比表面積が上記の範囲外である場合、第一前駆体が結晶化する温度が高くなる傾向がある。なお、第一前駆体の比表面積は、粉砕方法、粉砕用メディア、粉砕時間等により調整できる。

[0027] 上記の方法で製造した第一前駆体を焼成する。第一前駆体の焼成によって、層状構造を有し、下記組成式（2）で表されるリチウム化合物の固溶体（第二前駆体）を得ることができる。なお、下記組成式（2）で表されるリチウム化合物は、リチウムイオン二次電池の正極活物質として機能するが、P 及び F を含む本発明に係る活物質とは異なる。



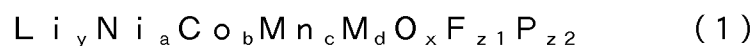
上記式（2）中、元素 M は Al, Si, Zr, Ti, Fe, Mg, Nb, Ba 及び V からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、 $1.9 \leq (a + b + c + d + y) \leq 2.1$ 、 $1.0 \leq y \leq 1.3$ 、 $0 < a \leq 0.3$ 、 $0 \leq b \leq 0.25$ 、 $0.3 \leq c \leq 0.7$ 、 $0 \leq d \leq 0.1$ 、 $1.90 \leq x \leq 2.05$ 。

[0028] 第一前駆体の焼成温度は、好ましくは 500 ~ 1000℃、より好ましくは 700 ~ 980℃である。第一前駆体の焼成温度が 500℃未満であると

、第一前駆体の焼結反応が十分進行せず、得られるリチウム化合物の結晶性が低くなるから、好ましくない。第一前駆体の焼成温度が1000℃を超えると、焼結体からのLiの蒸発量が大きくなる。その結果、リチウムが欠損した組成のリチウム化合物が生成し易くなる傾向があり、好ましくない。

[0029] 第一前駆体の焼成雰囲気としては、酸素を含む雰囲気が好ましい。具体的な雰囲気としては、不活性ガスと酸素との混合気体、空気等の酸素を含む雰囲気を挙げることができる。第一前駆体の焼成時間は、30分以上であることが好ましく、1時間以上であることがさらに好ましい。

[0030] リチウム化合物（第二前駆体）を、リチウムイオン二次電池の正極表面に塗布して、リチウム化合物の層を形成する。リチウムイオン二次電池は、電解質塩として LiPF_6 を溶解させた非水電解質を備える。このリチウムイオン二次電池を1回以上充放電させる。この充放電工程により、上記組成式（2）で表されるリチウム化合物（第二前駆体）の結晶構造の内部に、 LiPF_6 に由来するP及びFが拡散する。その結果、層状構造を有し、下記組成式（1）で表される本実施形態の活物質が得られる。つまり、上記組成式（2）で表される第二前駆体の層を備えるリチウムイオン二次電池に対して1回以上充放電工程を実施することにより、下記組成式（1）で表される活物質の層（正極活物質層）を備えるリチウムイオン二次電池が完成する。



上記式（1）中、元素MはAl, Si, Zr, Ti, Fe, Mg, Nb, Ba及びVからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $1.9 \leq (a + b + c + d + y) \leq 2.1$ 、 $0 \leq y \leq 1.3$ 、 $0 < a \leq 0.3$ 、 $0 \leq b \leq 0.25$ 、 $0.3 \leq c \leq 0.7$ 、 $0 \leq d \leq 0.1$ 、 $0.07 \leq z_1 \leq 0.15$ 、 $0.01 \leq z_2 \leq 0.1$ 、 $1.9 \leq (x + z_1) \leq 2.1$ 。

[0031] 活物質中のF及びPの含有率は、非水電解質中の LiPF_6 の濃度又は充放電の回数によって調整すればよい。非水電解質中の LiPF_6 の濃度は、例えば、0.1～5モル%程度であればよい。充放電回数は1～5回程度であればよい。

[0032] 上記の充放電工程では、リチウムイオン二次電池の温度を $0\sim 40^{\circ}\text{C}$ に維持することが好ましい。電池の温度が 0°C 未満である場合、リチウム化合物内部へのP及びFの拡散が十分に進まない傾向がある。電池の温度が 40°C よりも高い場合、過度のP及びFがリチウム化合物内部へ拡散する傾向がある。いずれの場合も、電池の容量及び充放電サイクル特性が向上し難くなる。ただし、充放電時の電池の温度が上記の数値範囲外であっても、本発明の活物質を得ることは可能である。

[0033] 活物質の粉体（正極材料及び負極材料）の平均粒子径は $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。特に、正極活物質の粉体の平均粒子径は $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。このような微小な正極活物質を用いた非水電解質電池では、高出力特性が向上する。

[0034] 所望の粒子径及び形状を有する活物質の粉体を得るためには、粉砕機や分級機が用いられる。例えば乳鉢、ボールミル、ビーズミル、サンドミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、カウンタージェットミル、旋回気流型ジェットミルや篩等が用いられる。粉砕時には、水又はヘキサン等の有機溶剤を共存させた湿式粉砕を用いることもできる。分級方法としては、特に限定はなく、ふるいや風力分級機などが、乾式、湿式ともに必要に応じて用いられる。

[0035] （リチウムイオン二次電池）

図1に示すように、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池100は、互いに対向する板状の負極20及び板状の正極10と、負極20と正極10との間に隣接して配置される板状のセパレータ18と、を備える発電要素30と、リチウムイオンを含む電解質溶液と、これらを密閉した状態で収容するケース50と、負極20に一方の端部が電氣的に接続されると共に他方の端部がケースの外部に突出される負極リード60と、正極10に一方の端部が電氣的に接続されると共に他方の端部がケースの外部に突出される正極リード62とを備える。

[0036] 負極20は、負極集電体22と、負極集電体22上に形成された負極活物

質層 24 と、を有する。また、正極 10 は、正極集電体 12 と、正極集電体 12 上に形成された正極活物質層 14 と、を有する。セパレータ 18 は、負極活物質層 24 と正極活物質層 14 との間に位置している。

[0037] 正極活物質層 14 が含有する正極活物質は、層状構造を有し、上記組成式 (1) で表される。

[0038] 非水電解質電池の負極に用いる負極活物質材料としては、リチウムイオンを析出又は吸蔵することのできる形態のものであればどれを選択してもよい。例えば、 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ に代表されるスピネル型結晶構造を有するチタン酸リチウム等のチタン系材料、Si や Sb, Sn 系などの合金系材料リチウム金属、リチウム合金（リチウム－シリコン、リチウム－アルミニウム、リチウム－鉛、リチウム－スズ、リチウム－アルミニウム－スズ、リチウム－ガリウム、及びウッド合金等のリチウム金属含有合金）、リチウム複合酸化物（リチウム－チタン）、酸化珪素の他、リチウムを吸蔵・放出可能な合金、炭素材料（例えばグラファイト、ハードカーボン、低温焼成炭素、非晶質カーボン等）等が挙げられる。

[0039] 正極活物質層 14 及び負極活物質層 24 には、前記主要構成成分の他に、導電剤、結着剤、増粘剤、フィラー等が、他の構成成分として含有されてもよい。

[0040] 導電剤としては、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば限定されないが、通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等）、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金等）粉、金属繊維、導電性セラミックス材料等の導電性材料が挙げられる。これらの導電剤を単独で用いてもよく、これらの混合物を用いてもよい。

[0041] 特に、導電剤としては、電子伝導性及び塗工性の観点よりアセチレンブラックが好ましい。導電剤の添加量は、正極活物質層または負極活物質層の総重量に対して 0.1 重量%～50 重量%が好ましく、0.5 重量%～30 重量%がより好ましい。特にアセチレンブラックを 0.1～0.5 μm の超微

粒子に粉碎して用いると、必要炭素量を削減できるため好ましい。これらの混合方法は、物理的な混合であり、その理想とするところは均一混合である。そのため、V型混合機、S型混合機、掻き機、ボールミル、遊星ボールミルといったような粉体混合機を乾式、あるいは湿式で混合することが可能である。

[0042] 結着剤としては、通常、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム等のゴム弾性を有するポリマーを1種または2種以上の混合物として用いることができる。結着剤の添加量は、正極活物質層または負極活物質層の総重量に対して1～50重量%が好ましく、2～30重量%がより好ましい。

[0043] 増粘剤としては、通常、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等の多糖類等を1種または2種以上の混合物として用いることができる。また、多糖類の様にリチウムと反応する官能基を有する増粘剤は、例えばメチル化等によりその官能基を失活させておくことが好ましい。増粘剤の添加量は、正極活物質層または負極活物質層の総重量に対して0.5～10重量%が好ましく、1～2重量%がより好ましい。

[0044] フィラーとしては、電池性能に悪影響を及ぼさない材料であれば何でも良い。通常、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、無定形シリカ、アルミナ、ゼオライト、ガラス、炭素等が用いられる。フィラーの添加量は、正極活物質層または負極活物質層の総重量に対して添加量は30重量%以下が好ましい。

[0045] 正極活物質層または負極活物質層は、主要構成成分およびその他の材料を混練して合剤とし、N-メチルピロリドン、トルエン等の有機溶媒に混合させた後、得られた混合液を集電体の上に塗布し、または圧着して50℃～250℃程度の温度で、2時間程度加熱処理することにより好適に作製される。塗布方法については、例えば、アプリケーションローラーなどのローラーコー

ティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンコーティング、バーコータ等の手段を用いて任意の厚さ及び任意の形状に塗布することが好ましいが、これらに限定されるものではない。

[0046] 電極の集電体としては、鉄、銅、ステンレス、ニッケルおよびアルミを用いることができる。また、その形状として、シート、発泡体、メッシュ、多孔体およびエキスパンド格子などを用いることができる。さらに、集電体には任意の形状で穴を開けて用いることができる。

[0047] 非水電解質は、一般にリチウム電池等への使用が提案されているものが使用可能である。非水電解質に用いる非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状炭酸エステル類； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状エステル類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酪酸メチル等の鎖状エステル類；テトラヒドロフランまたはその誘導体；1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 4-ジブトキシエタン、メチルジグリム等のエーテル類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジオキソランまたはその誘導体；エチレンスルフィド、スルホラン、スルトンまたはその誘導体等の単独またはそれら2種以上の混合物等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0048] さらに、電解液と固体電解質とを組み合わせることができる。固体電解質として、結晶質または非晶質の無機固体電解質を用いることができる。結晶質の無機固体電解質としては、 LiI 、 Li_3N 、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{Al}$ 、 Sc 、 Y 、 La)、 $\text{Li}_{0.5-3x}\text{R}_{0.5+x}\text{TiO}_3$ ($\text{R}=\text{La}$ 、 Pr 、 Nd 、 Sm)、または $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ に代表されるチオLISICONを用いることができる。非晶質の無機固体電解質としては、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_5$ 系、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 系、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$

系などを用いることができる。

[0049] 非水電解質に用いる電解質塩としては、例えば、 LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiSCN , LiBr , LiI , Li_2SO_4 , $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, NaClO_4 , NaI , NaSCN , NaBr , KClO_4 , KSCN 等のリチウム (Li)、ナトリウム (Na) またはカリウム (K) の1種を含む無機イオン塩、 LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$, $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$, $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-maleate}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-benzoate}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-phthalate}$ 、ステアリルスルホン酸リチウム、オクチルスルホン酸リチウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム等の有機イオン塩等が挙げられる。これらのイオン性化合物を単独、あるいは2種類以上混合して用いることが可能である。特に、本実施形態の活物質は、 LiBF_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 のようなFを含む電解質塩と化学反応し難く、耐久性が高い。

[0050] さらに、 LiPF_6 と $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ のようなパーフルオロアルキル基を有するリチウム塩とを混合して用いることが好ましい。これにより、さらに電解質の粘度を下げるので、低温特性をさらに高めることができ、また自己放電を抑制することができる。

[0051] 非水電解質には常温溶融塩あるいはイオン液体を用いてもよい。

[0052] 非水電解質における電解質塩の濃度としては、 $0.1\text{mol/l} \sim 5\text{mol/l}$ が好ましく、 $0.5\text{mol/l} \sim 2.5\text{mol/l}$ がさらに好ましい。これにより、高い電池特性を有する非水電解質電池を確実に得ることができる。

[0053] 非水電解質電池用セパレータとしては、優れた高率放電性能を示す多孔膜や不織布等を、単独あるいは併用することが好ましい。非水電解質電池用セパレータを構成する材料としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等

に代表されるポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等に代表されるポリエステル系樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンーパーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンートリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロアセトン共重合体、フッ化ビニリデンーエチレン共重合体、フッ化ビニリデンープロピレン共重合体、フッ化ビニリデンートリフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンーエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体等を挙げることができる。

[0054] 非水電解質電池用セパレータの空孔率は強度の観点から98体積%以下が好ましい。また、充放電特性の観点から空孔率は20体積%以上が好ましい。

[0055] 非水電解質電池用セパレータとしては、例えばアクリロニトリル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、メチルメタアクリレート、ビニルアセテート、ビニルピロリドン、ポリフッ化ビニリデン等のポリマーと電解質とで構成されるポリマーゲルを用いてもよい。ゲル状態の非水電解質を用いると、漏液を防止する効果がある。

[0056] 以上、本発明の好適な一実施形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

[0057] 例えば、非水電解質二次電池の形状は、図1に示すものに限定されない。例えば、非水電解質二次電池の形状が角形、楕円形、コイン形、ボタン形、シート形等であってもよい。

[0058] 本実施形態の活物質は、リチウムイオン二次電池以外の電気化学素子の電極材料としても用いることができる。このような、電気化学素子としては、金属リチウム二次電池（本発明により得られた活物質を含む電極を正極として用い、金属リチウムを負極として用いたもの）等のリチウムイオン二次電

池以外の二次電池や、リチウムキャパシタ等の電気化学キャパシタ等が挙げられる。これらの電気化学素子は、自走式のマイクロマシン、ICカードなどの電源や、プリント基板上又はプリント基板内に配置される分散電源の用途に使用することが可能である。

実施例

[0059] 以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0060] (実施例1)

[第一前駆体の作製]

硝酸リチウム12.80g、硝酸コバルト六水和物3.50g、硝酸マンガ六水和物24.20g、硝酸ニッケル六水和物7.55gを蒸留水に溶解させた第一前駆体の原料混合物に、グルコース0.3g及び硝酸1mlを加え、さらにポリビニルアルコール(1wt%水溶液)15mlを加えた。この原料混合物を200℃に加熱したホットプレート上で、蒸留水が蒸発するまで攪拌することにより、黒色の粉末(実施例1の第一前駆体)が得られた。つまり、原料混合物の蒸発乾固により、実施例1の第一前駆体を得た。なお、原料混合物における硝酸リチウム、硝酸ニッケル六水和物、硝酸コバルト及び硝酸マンガ六水和物の配合量の調整により、第一前駆体が含有するLi, Ni, Co及びMnのモル数を、0.15molの $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ に相当するように調整した。つまり、実施例1の第一前駆体から、0.15molの $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ が生成するように、原料混合物中の各元素のモル数を調整した。原料混合物に添加したグルコース0.3g(0.00167mol)は、実施例1の第一前駆体から得られる活物質のモル数0.15molに対して、1.11モル%とした。

[0061] [第二前駆体の作製]

第一前駆体を乳鉢で10分程度粉碎した後、900℃で10時間大気中において焼成して、実施例1のリチウム化合物(第二前駆体)を得た。実施例

1のリチウム化合物の結晶構造を粉体X線回折法により解析した。実施例2の活物質は、菱面体晶系の空間群 $R(-3)m$ 構造の主相を有することが確認された。また、実施例2の活物質のX線回折パターンにおいて 2θ が $20\sim 25^\circ$ 付近に、 Li_2MnO_3 型の単斜晶系の空間群 $C2/m$ 構造に特有の回折ピークが観察された。

[0062] 誘導結合プラズマ法（ICP法）による組成分析の結果、実施例1のリチウム化合物（第二前駆体）の組成は、 $Li_{1.2}Ni_{0.17}Co_{0.08}Mn_{0.55}O_2$ であることが確認された。実施例1の第二前駆体中の各金属元素のモル比は、実施例1の第一前駆体における各金属元素のモル比に一致していることが確認された。つまり、第一前駆体中の金属元素のモル比の調整により、第一前駆体から得られるリチウム化合物（第二前駆体）の組成が正確に制御できることが確認された。

[0063] [正極の作製]

実施例1のリチウム化合物（第二前駆体）と、導電助剤と、バインダーを含む溶媒とを混合して、正極用塗料を調製した。正極用塗料を正極集電体であるアルミニウム箔（厚み $20\mu m$ ）にドクターブレード法で塗布後、 $100^\circ C$ で乾燥し、圧延した。これにより、リチウム化合物（第二前駆体）の層及び正極集電体から構成される正極を得た。導電助剤としては、カーボンブラック（電気化学工業（株）製、DAB50）及び黒鉛（ティムカル（株）製、KS-6）を用いた。バインダーを含む溶媒としては、PVDFを溶解したN-メチル-2-ピロリジノン（呉羽化学工業（株）製、KF7305）を用いた。

[0064] [負極の作製]

実施例1の第二前駆体の代わりに天然黒鉛を用い、導電助剤としてカーボンブラックだけを用いたこと以外は、正極用塗料と同様の方法で、負極用塗料を調製した。負極用塗料を負極集電体である銅箔（厚み $16\mu m$ ）にドクターブレード法で塗布後、 $100^\circ C$ で乾燥し、圧延した。これにより、負極活物質層及び負極集電体から構成される負極を得た。

[0065] [リチウムイオン二次電池の作製]

上で作製した正極、負極とセパレータ（ポリオレフィン製の微多孔質膜）を所定の寸法に切断した。正極、負極には、外部引き出し端子を溶接するために電極用塗料を塗布しない部分を設けておいた。正極、負極、セパレータをこの順序で積層した。積層するときには、正極、負極、セパレータがずれないようにホットメルト接着剤（エチレンメタアクリル酸共重合体、E M A A）を少量塗布し固定した。正極、負極には、それぞれ、外部引き出し端子としてアルミニウム箔（幅4 mm、長さ40 mm、厚み100 μ m）、ニッケル箔（幅4 mm、長さ40 mm、厚み100 μ m）を超音波溶接した。この外部引き出し端子に、無水マレイン酸をグラフト化したポリプロピレン（P P）を巻き付け熱接着させた。これは外部端子と外装体とのシール性を向上させるためである。正極、負極、セパレータを積層した電池要素を封入する電池外装体として、P E T層、A I層及びP P層から構成されるアルミニウムラミネート材料を用いた。P E T層の厚さは12 μ mであった。A I層の厚さは40 μ mであった。P P層の厚さは50 μ mであった。なお、P E Tはポリエチレンテレフタレート、P Pはポリプロピレンである。電池外装体の作製では、P P層を外装体の内側に配置させた。この外装体の中に電池要素を入れ電解液を適量添加し、外装体を真空密封した。これにより、実施例1のリチウム化合物を用いたリチウムイオン二次電池を作製した。なお、電解液としては、エチレンカーボネート（E C）とジメチルカーボネート（D M C）の混合溶媒にL i P F₆を濃度1 M（1 m o l / L）で溶解させたものを用いた。混合溶媒におけるE CとD M Cとの体積比は、E C : D M C = 30 : 70とした。

[0066] [活物質の作製]

上記の電池を、電流値30 m A / gで4.6 Vまで定電流で充電した後、電流値30 m A / gで2.0 Vまで定電流放電した。充放電工程における電池の温度を25℃に調整した。充放電工程後、正極集電体の表面に形成された活物質に対して、I C P分析及び蛍光X線分析を行った。分析の結果、充

放電工程後の正極集電体の表面には、 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.08}\text{P}_{0.08}$ で表される実施例1の活物質が形成されていることが確認された。つまり、充放電工程により、実施例1のリチウム化合物（第二前駆体）内に、電解質中のP及びFが導入されることにより、実施例1の活物質が形成されたことが確認された。

[0067] [電気特性の測定]

上記の充放電工程後の実施例1の電池を、電流値 30mA/g で 4.6V まで定電流で充電した後、電流値 30mA/g で 2.0V まで定電流放電した。実施例1の放電容量は 230mAh/g であった。この充放電サイクルを100サイクル繰返すサイクル試験を行った。試験は 25°C で行った。実施例1の電池の初期放電容量を100%とすると、100サイクル後の放電容量は92%であった。以下では、初期放電容量を100%としたときの、100サイクル後の放電容量の割合をサイクル特性という。サイクル特性が高いことは、電池が充放電サイクル耐久性に優れていることを示す。

[0068] （実施例2～16，29，30、比較例1，3及び17）

実施例2～16，29，30、比較例1，3及び17では、第一前駆体の原料混合物の組成を調整することにより、下記表1～3に示す組成式（2）で表される各リチウム化合物（第二前駆体）を作製した。

[0069] 実施例2では、充放電工程前に、リチウムイオン二次電池が備える電解液中の LiPF_6 の濃度を 1.5M に調整した。

[0070] 実施例3では、充放電工程前に、リチウムイオン二次電池が備える電解質として、ECとDMCの混合溶媒に LiPF_6 を濃度 1M （ 1mol/L ）で溶解させたもの（電解液A）と、ECとDMCの混合溶媒に LiBF_4 を濃度 1M （ 1mol/L ）で溶解させたもの（電解液B）とを、電解液A：電解液B＝70：30の体積比で配合したものを調製した。

[0071] 比較例1では、充放電工程前に、リチウムイオン二次電池が備える電解質として、ECとDMCの混合溶媒に LiPF_6 を濃度 1M （ 1mol/L ）で溶解させたもの（電解液A）と、ECとDMCの混合溶媒に LiBF_4 を濃度

1 M (1 m o l / L) で溶解させたもの (電解液 B) と、E C と D M C の混合溶媒に L i C l O₄ を濃度 1 M (1 m o l / L) で溶解させたもの (電解液 C) とを、電解液 A : 電解液 B : 電解液 C = 4 0 : 3 0 : 3 0 の体積比で配合したものを調製した。

[0072] 実施例 4 では、第一前駆体の原料混合物に A l 源として硝酸アルミ九水和物を用いた。実施例 5 では、第一前駆体の原料混合物に S i 源として二酸化けい素を用いた。実施例 6 では、第一前駆体の原料混合物に Z r 源として硝酸酸化ジルコニウム二水和物を用いた。実施例 7 では、第一前駆体の原料混合物に T i 源として硫酸チタン水和物を用いた。実施例 8 では、第一前駆体の原料混合物に M g 源として硝酸マグネシウム六水和物を用いた。実施例 9 では、第一前駆体の原料混合物に N b 源として酸化ニオブを用いた。実施例 1 0 では、第一前駆体の原料混合物に B a 源として炭酸バリウムを用いた。実施例 1 1 では、第一前駆体の原料混合物に V 源として酸化バナジウムを用いた。実施例 3 0 では、前駆体の原料混合物に F e 源として硫酸鉄七水和物を用いた。

[0073] 以上の事項以外は、実施例 1 と同様の方法で、実施例 2 ~ 1 6, 2 9, 3 0、比較例 1, 3 及び 1 7 の第一前駆体、リチウム化合物 (第二前駆体)、活物質及びリチウムイオン二次電池を作製した。

[0074] 実施例 1 と同様の方法で、実施例 2 ~ 1 6, 2 9, 3 0、比較例 1, 3 及び 1 7 の第二前駆体及び活物質の組成及び結晶構造を分析した。実施例 1 と同様の方法で、実施例 2 ~ 1 6, 2 9, 3 0、比較例 1, 3 及び 1 7 の電池の放電容量及びサイクル特性を評価した。結果を表 1 ~ 3 に示す。下記の表において、容量が 2 1 5 m A h / g 以上であり、且つサイクル特性が 8 8 % 以上である電池を「A」と評価する。容量が 2 1 5 m A h / g 未満である電池、又はサイクル特性が 8 8 % 未満である電池を「F」と評価する。

[0075]

[表1]

表 1	組成式		容量 mAh/g	サイクル特性 %	評価
	(2):リチウム化合物 (第二前駆体)	(1): 活物質			
実施例 1	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_{2.0}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.08}\text{P}_{0.08}$	230	92	A
実施例 2	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_{2.0}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_{1.88}\text{F}_{0.14}\text{P}_{0.1}$	223	93	A
実施例 3	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_{2.0}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.07}\text{P}_{0.02}$	230	92	A
比較例 1	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_{2.0}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.05}\text{P}_{0.008}$	220	86	F

[0076]

[表2]

表2	組成式		容量 mAh/g	サイクル特性 %	評価
	(2):リチウム化合物 (第二前駆体)	(1):活物質			
実施例4	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{2.0}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.08}\text{P}_{0.08}$	225	93	A
実施例5	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{Si}_{0.01}\text{O}_{2.0}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{Si}_{0.01}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.08}\text{P}_{0.08}$	228	93	A
実施例6	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_{2.0}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.08}\text{P}_{0.08}$	225	93	A
実施例7	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_{2.0}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.08}\text{P}_{0.08}$	225	93	A
実施例8	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{2.0}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.08}\text{P}_{0.08}$	225	93	A
実施例9	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_{2.0}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.08}\text{P}_{0.08}$	225	93	A
実施例10	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{Ba}_{0.01}\text{O}_{2.0}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{Ba}_{0.01}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.08}\text{P}_{0.08}$	225	93	A
実施例11	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{V}_{0.01}\text{O}_{2.0}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{V}_{0.01}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.08}\text{P}_{0.08}$	228	93	A
実施例30	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{2.0}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.08}\text{P}_{0.08}$	227	93	A

[0077]

[表3]

表3	組成式		容量 mAh/g	サイクル特性 %	評価
	(2): リチウム化合物 (第二前駆体)	(1): 活物質			
実施例29	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.0}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.08}\text{P}_{0.08}$	218	90	A
実施例12	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.0}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.08}\text{P}_{0.08}$	230	93	A
実施例13	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_{2.0}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.08}\text{P}_{0.08}$	230	93	A
実施例14	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_{2.0}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.08}\text{P}_{0.08}$	220	93	A
実施例15	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_{2.0}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.08}\text{P}_{0.08}$	215	93	A
実施例16	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.43}\text{O}_{2.0}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.43}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.08}\text{P}_{0.08}$	215	93	A
比較例17	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.10}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{2.0}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.10}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.08}\text{P}_{0.08}$	210	85	F
比較例3	$\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2.0}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.08}\text{P}_{0.08}$	180	88	F

[0078] (実施例19～24)

実施例19～24では、リチウム化合物（第二前駆体）にP及びFを導入するための充放電工程において、電池の温度を表4に示す値に調整した。この事項以外は、実施例1と同様の方法で、実施例19～24の第一前駆体、

リチウム化合物（第二前駆体）、活物質及びリチウムイオン二次電池を作製した。

[0079] 実施例 1 と同様の方法で、実施例 19～24 の第二前駆体及び活物質の組成及び結晶構造を分析した。実施例 1 と同様の方法で、実施例 19～24 の電池の放電容量及びサイクル特性を評価した。結果を表 4 に示す。

[0080] [表4]

表4	組成式		温度 °C	容量 mAh/g	サイクル特性 %	評価
	(2):リチウム化合物 (第二前駆体)	(1):活物質				
実施例23	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_{2.0}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.07}\text{P}_{0.04}$	-5	215	88	A
実施例19	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_{2.0}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.08}\text{P}_{0.06}$	0	220	93	A
実施例20	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_{2.0}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.08}\text{P}_{0.07}$	10	230	92	A
実施例1	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_{2.0}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.08}\text{P}_{0.08}$	25	230	92	A
実施例21	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_{2.0}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.09}\text{P}_{0.08}$	30	230	92	A
実施例22	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_{2.0}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.11}\text{P}_{0.09}$	40	220	93	A
実施例24	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_{2.0}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.12}\text{P}_{0.09}$	50	215	92	A

[0081] 表 1 ～ 4 に示す各実施例の第二前駆体の組成及び活物質の組成は、表 1 ～ 4 に示すものであることが確認された。各実施例の第二前駆体の組成はいずれも、下記組成式 (2) の範囲内であることが確認された。各実施例の活物質の組成はいずれも、下記組成式 (1) の範囲内であることが確認された。各実施例の第二前駆体及び活物質はいずれも層状構造を有することが確認された。

[0082] $L i_y N i_a C o_b M n_c M_d O_x$ (2)

[上記式 (2) 中、元素 M は Al, Si, Zr, Ti, Fe, Mg, Nb, Ba 及び V からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、 $1.9 \leq (a + b + c + d + y) \leq 2.1$ 、 $1.0 \leq y \leq 1.3$ 、 $0 < a \leq 0.3$ 、 $0 \leq b \leq 0.25$ 、 $0.3 \leq c \leq 0.7$ 、 $0 \leq d \leq 0.1$ 、 $1.90 \leq x \leq 2.05$ 。]

[0083] $L i_y N i_a C o_b M n_c M_d O_x F_{z1} P_{z2}$ (1)

[上記式 (1) 中、元素 M は Al, Si, Zr, Ti, Fe, Mg, Nb, Ba 及び V からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、 $1.9 \leq (a + b + c + d + y) \leq 2.1$ 、 $1.0 \leq y \leq 1.3$ 、 $0 < a \leq 0.3$ 、 $0 \leq b \leq 0.25$ 、 $0.3 \leq c \leq 0.7$ 、 $0 \leq d \leq 0.1$ 、 $0.07 \leq z1 \leq 0.15$ 、 $0.01 \leq z2 \leq 0.1$ 、 $1.9 \leq (x + z1) \leq 2.1$ 。]

[0084] いずれの実施例の電池でも、放電容量が 215 mAh/g 以上であり、且つサイクル特性が 88% 以上であることが確認された。

[0085] 各比較例の第二前駆体及び活物質はいずれも層状構造を有することが確認された。しかし、各比較例の活物質の組成はいずれも上記組成式 (1) の範囲を外れていることが確認された。その結果、比較例の電池のいずれも、容量が 215 mAh/g 未満であるか、又はサイクル特性が 88% 未満であることが確認された。

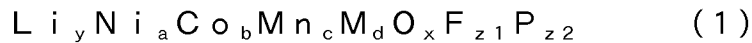
[0086] 表 4 の実施例 19 ～ 22 と実施例 23, 24 の比較から、充放電工程における電池の温度を $0 \sim 40^\circ\text{C}$ に維持することにより、電池の容量及びサイクル特性が向上することが確認された。

符号の説明

[0087] 10・・・正極、20・・・負極、12・・・正極集電体、14・・・正極活物質層、18・・・セパレータ、22・・・負極集電体、24・・・負極活物質層、30・・・発電要素、50・・・ケース、60, 62・・・リード、100・・・リチウムイオン二次電池。

請求の範囲

[請求項1] 層状構造を有し、下記組成式（１）で表される、活物質。

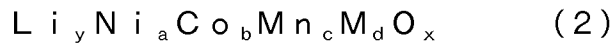


[上記式（１）中、元素MはAl, Si, Zr, Ti, Fe, Mg, Nb, Ba及びVからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素であり、 $1.9 \leq (a+b+c+d+y) \leq 2.1$ 、 $0 \leq y \leq 1.3$ 、 $0 < a \leq 0.3$ 、 $0 \leq b \leq 0.25$ 、 $0.3 \leq c \leq 0.7$ 、 $0 \leq d \leq 0.1$ 、 $0.07 \leq z1 \leq 0.15$ 、 $0.01 \leq z2 \leq 0.1$ 、 $1.9 \leq (x+z1) \leq 2.1$ 。]

[請求項2] 正極集電体と、正極活物質を含む正極活物質層と、を有する正極と、
負極集電体と、負極活物質を含む負極活物質層と、を有する負極と、
前記正極活物質層と前記負極活物質層との間に位置するセパレータと、
前記負極、前記正極、及び前記セパレータに接触している電解質と、
を備え、
前記正極活物質が請求項１に記載の活物質を含む、
リチウムイオン二次電池。

[請求項3] 前記電解質は、 LiPF_6 が溶解した非水電解質である、
請求項２に記載のリチウムイオン二次電池。

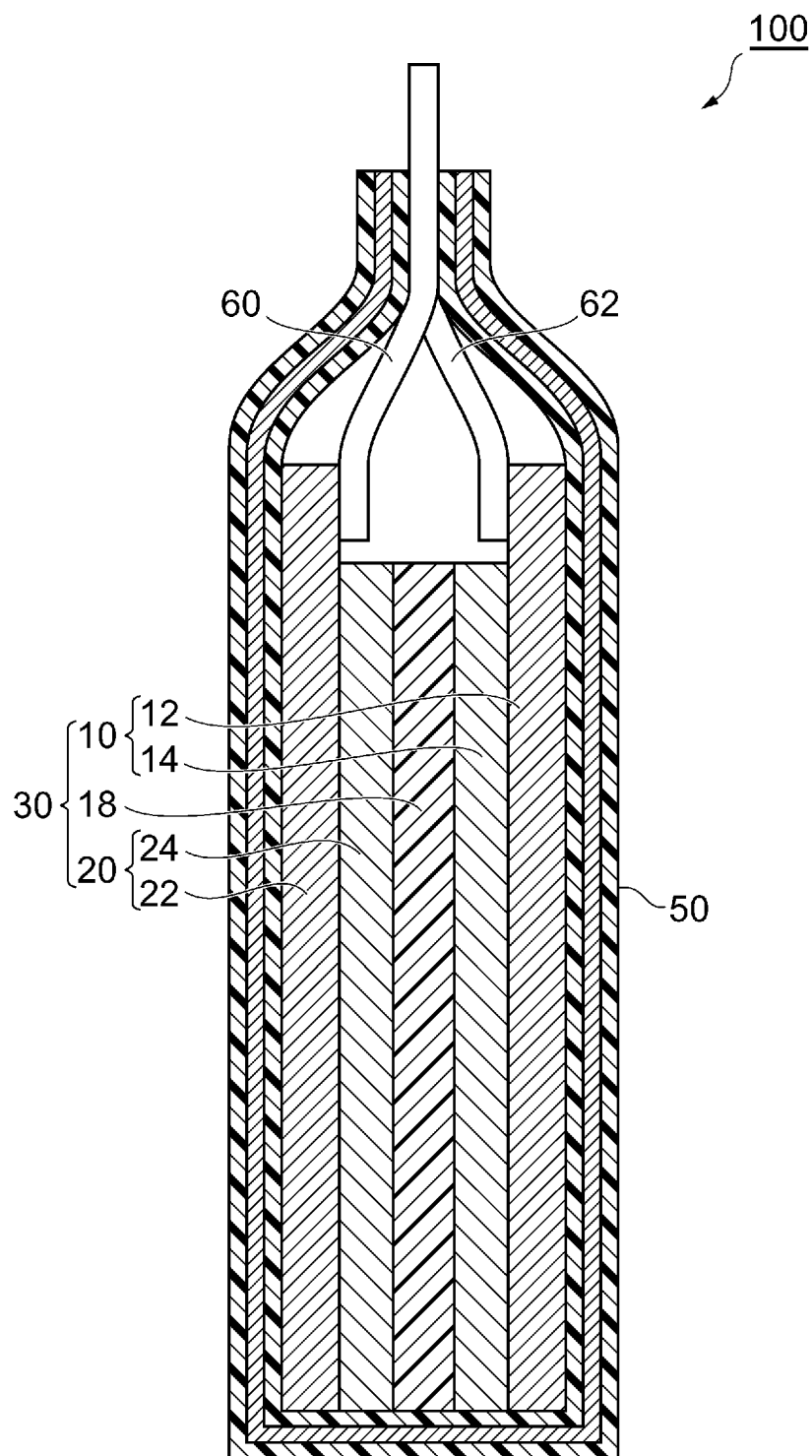
[請求項4] LiPF_6 が溶解した非水電解質を備えるリチウムイオン二次電池
の正極表面にリチウム化合物を配置し、前記リチウムイオン二次電池
を１回以上充放電させることにより、前記リチウム化合物から活物質
を形成する工程を備え、
前記リチウム化合物が、層状構造を有し、下記組成式（２）で表さ
れる、
活物質の製造方法。



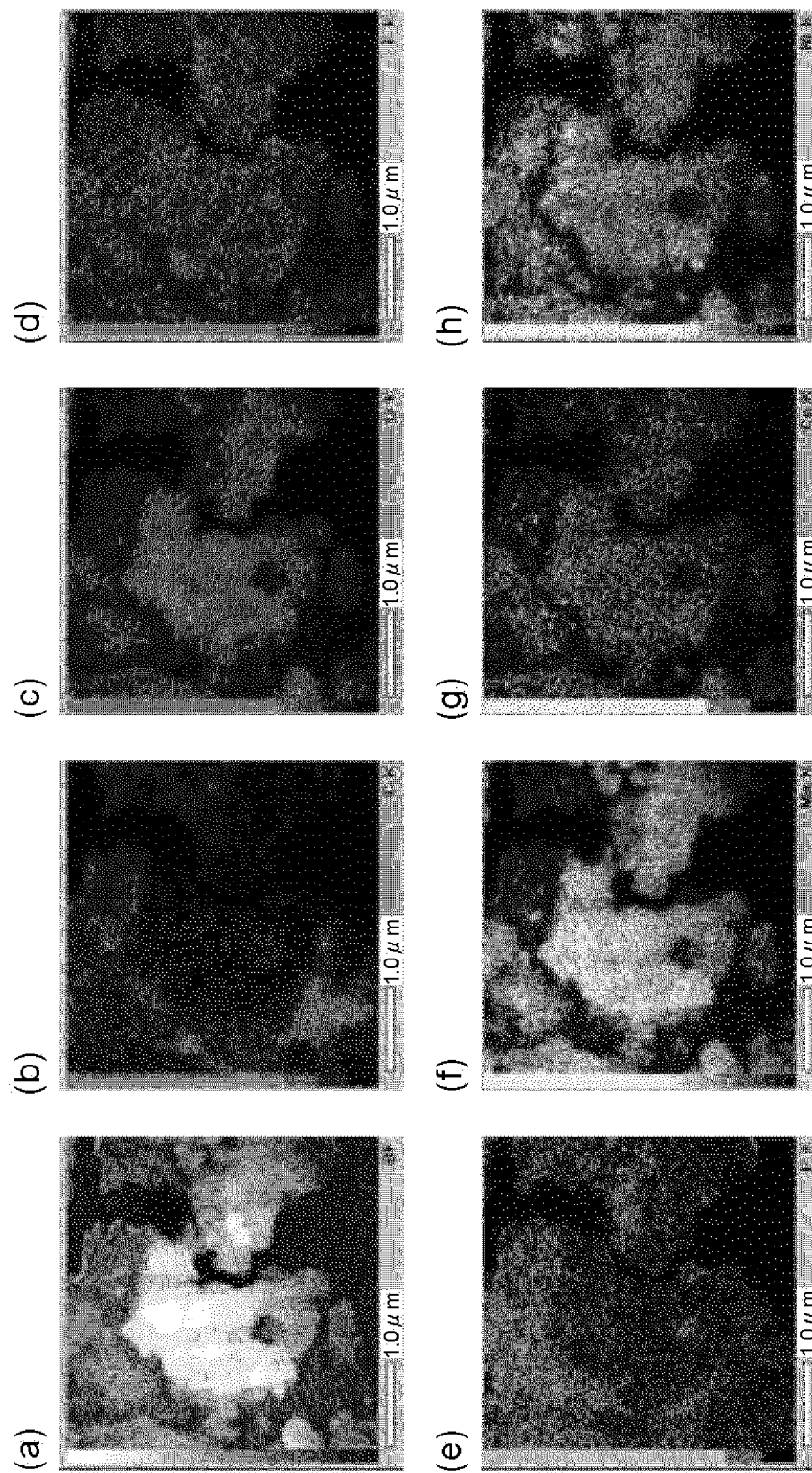
[上記式(2)中、元素MはAl, Si, Zr, Ti, Fe, Mg, Nb, Ba及びVからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $1.9 \leq (a + b + c + d + y) \leq 2.1$ 、 $1.0 \leq y \leq 1.3$ 、 $0 < a \leq 0.3$ 、 $0 \leq b \leq 0.25$ 、 $0.3 \leq c \leq 0.7$ 、 $0 \leq d \leq 0.1$ 、 $1.90 \leq x \leq 2.05$ 。]

[請求項5] 充放電させるときの前記リチウムイオン二次電池の温度を0～40℃に維持する、
請求項4に記載の活物質の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/066514

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/505(2010.01)i, H01M4/1391(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i,
H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i, H01M10/058(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, H01M4/1391, H01M4/525, H01M10/052, H01M10/0568, H01M10/058

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2009/128289 A1 (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 22 October 2009 (22.10.2009), claims 1 to 4; examples 1 to 8 & US 2011/0031437 A1 & EP 2264814 A1 & CN 102007626 A & KR 10-2010-0133421 A	1-4 5
X Y	JP 2004-006267 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 08 January 2004 (08.01.2004), claims 1 to 3; paragraphs [0008], [0033], [0037] & US 7429435 B2 & US 2008/0206643 A1 & US 2003/0180620 A1 & EP 1357616 A1 & CA 2423051 A & CN 1447462 A & CN 101241991 A & KR 10-2010-0133324 A	1-4 5



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
07 October, 2011 (07.10.11)

Date of mailing of the international search report
18 October, 2011 (18.10.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/066514

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-142101 A (NEC Corp.), 16 May 2003 (16.05.2003), paragraph [0012] & US 2003/0082453 A1	5
A	JP 2002-128526 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 09 May 2002 (09.05.2002), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2008-127233 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 05 June 2008 (05.06.2008), entire text & US 2008/0116418 A1 & EP 1927581 A2 & DE 602007012402 D & AT 497934 T	1-5
A	JP 2008-226693 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 25 September 2008 (25.09.2008), entire text (Family: none)	1-5

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, H01M4/1391(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i, H01M10/058(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, H01M4/1391, H01M4/525, H01M10/052, H01M10/0568, H01M10/058			
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 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2－1 9 9 6 年 1 9 7 1－2 0 1 1 年 1 9 9 6－2 0 1 1 年 1 9 9 4－2 0 1 1 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	WO 2009/128289 A1（日鉱金属株式会社）2009.10.22, 請求の範囲 [1] - [4],（実施例 1 - 8）		1-4
Y	& US 2011/0031437 A1 & EP 2264814 A1 & CN 102007626 A & KR 10-2010-0133421 A		5
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 0 7 . 1 0 . 2 0 1 1		国際調査報告の発送日 1 8 . 1 0 . 2 0 1 1	
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） 富士 美香 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7	4 X 9 2 7 1

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
X	JP 2004-006267 A (住友化学工業株式会社) 2004. 01. 08, 【請求項 1】 - 【請求項 3】 , 【0008】 , 【0033】 , 【0037】	1-4
Y	& US 7429435 B2 & US 2008/0206643 A1 & US 2003/0180620 A1 & EP 1357616 A1 & CA 2423051 A & CN 1447462 A & CN 101241991 A & KR 10-2010-0133324 A	5
Y	JP 2003-142101 A (日本電気株式会社) 2003. 05. 16, 【0012】 & US 2003/0082453 A1	5
A	JP 2002-128526 A (株式会社豊田中央研究所) 2002. 05. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2008-127233 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2008. 06. 05, 全文 & US 2008/0116418 A1 & EP 1927581 A2 & DE 602007012402 D & AT 497934 T	1-5
A	JP 2008-226693 A (松下電器産業株式会社) 2008. 09. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-5