

(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
2016 年 6 月 2 日(02.06.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/084931 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
C01G 41/00 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
C01G 53/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/083368
- (22) 国際出願日: 2015 年 11 月 27 日(27.11.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-241788 2014 年 11 月 28 日(28.11.2014) JP
特願 2015-212399 2015 年 10 月 28 日(28.10.2015) JP
- (71) 出願人: 住友金属鉱山株式会社 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058716 東京都港区新橋 5 丁目 1 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 尾崎 崇 (OZAKI Takashi); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 番 3 号 住友金属鉱山株式会社 電池研究所内 Ehime (JP). 古市 佑樹 (FURUICHI Yuki); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 番 3 号 住友金属鉱山株式会社 電池研究所内 Ehime (JP). 横山 潤 (YOKOYAMA Jun); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 番 3 号 住友金属鉱山株式会社 電池研究所内 Ehime (JP). 小向 哲史 (KOMUKAI Tetsufumi); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 番 3 号 住友金属鉱山株式会社 電池研究所内 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 押田 良隆 (OSHIDA Yoshitaka); 〒1040061 東京都中央区銀座 3 丁目 3 番 1 2 号 銀座ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL IN WHICH SAID POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL IS USED

(54) 発明の名称: 非水系電解質二次電池用正極活物質とその製造方法、および該正極活物質を用いた非水系電解質二次電池

(57) Abstract: Provided is a positive electrode active material for a nonaqueous electrolyte secondary cell with which high capacity and greater output is obtained when used as a positive electrode material. A method for manufacturing the positive electrode active material for a nonaqueous electrolyte secondary cell, the method having: a mixing step in which is obtained a W mixture of Li metal composite oxide particles comprising primary particles represented by the general formula $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ($0 < x \leq 0.35$, $0 \leq y \leq 0.35$, $0.95 \leq z \leq 1.30$, and M is at least one element selected from Mn, V, Mg, Mo, Nb, Ti, and Al) and secondary particles in which the primary particles are aggregated, 2 mass% or more of liquid in relation to the oxide particles, and a W compound or a W compound and an Li compound, the molar ratio of the total amount of Li contained in the W compound, or the W compound and Li compound, of the liquid and solid portions, in relation to the amount of W contained, being 3-5; and a heat treatment step for heat-treating the W mixture, and forming lithium tungstate on the surface of the primary particles of the Li metal composite oxide particles.

(57) 要約: 正極材に用いられた場合に高容量と共に、更なる高出力が得られる非水系電解質二次電池用正極活物質を提供する。一般式: $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (但し、 $0 < x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.95 \leq z \leq 1.30$ 、MはMn、V、Mg、Mo、Nb、Ti及びAlから選ばれる少なくとも1種の元素)で表される一次粒子及び一次粒子が凝集した二次粒子からなるLi金属複合酸化物粒子と、その酸化物粒子に対して2質量%以上の水分と、W化合物もしくはW化合物及びLi化合物との混合物で、含まれるW量に対する水分と固体分のW化合物もしくはW化合物及びLi化合物に含まれる合計のLi量のモル比が3~5であるW混合物を得る混合工程と、そのW混合物を熱処理して、Li金属複合酸化物粒子における一次粒子表面に、タングステン酸リチウムを形成させる熱処理工程を有する非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

WO 2016/084931 A1

明 細 書

発明の名称：

非水系電解質二次電池用正極活物質とその製造方法、および該正極活物質を用いた非水系電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水系電解質二次電池用正極活物質とその製造方法、および該正極活物質を用いた非水系電解質二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話やノート型パソコンなどの携帯電子機器の普及に伴い、高いエネルギー密度を有する小型で軽量の非水系電解質二次電池の開発が強く望まれている。また、ハイブリット自動車を始めとする電気自動車用の電池として高出力の二次電池の開発が強く望まれている。

[0003] このような要求を満たす二次電池として、リチウムイオン二次電池がある。

このリチウムイオン二次電池は、負極および正極と電解液等で構成され、負極および正極の活物質は、リチウムを脱離および挿入することの可能な材料が用いられている。このようなリチウムイオン二次電池は、現在研究、開発が盛んに行われているところであるが、中でも、層状またはスピネル型のリチウム金属複合酸化物を正極材料に用いたリチウムイオン二次電池は、4 V級の高い電圧が得られるため、高いエネルギー密度を有する電池として実用化が進んでいる。

[0004] これまで主に提案されている材料としては、合成が比較的容易なリチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2) や、コバルトよりも安価なニッケルを用いたリチウムニッケル複合酸化物 (LiNiO_2)、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)、マンガンを用いたリチウムマンガン複合酸化物 (LiMn_2O_4) などを挙げることができる。

このうちリチウムニッケル複合酸化物は、高い電池容量が得られる材料として注目されている。さらに、近年では高出力化に必要な低抵抗化が重要視されている。

上記低抵抗化を実現する方法として異元素の添加が用いられており、とりわけW、Mo、Nb、Ta、Reなどの高価数をとることができる遷移金属が有用とされている。

[0005] 例えば、特許文献1には、Mo、W、Nb、Ta及びReから選ばれる1種以上の元素が、Mn、Ni及びCoの合計モル量に対して0.1～5モル%含有されているリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体が提案され、一次粒子の表面部分のLi並びにMo、W、Nb、Ta及びRe以外の金属元素の合計に対するMo、W、Nb、Ta及びReの合計の原子比が、一次粒子全体の該原子比の5倍以上であることが好ましいとされている。

[0006] この提案によれば、リチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体の低コスト化及び高安全性化と高負荷特性、粉体取り扱い性向上の両立を図ることができる。

しかし、上記リチウム遷移金属系化合物粉体は、原料を液体媒体中で粉碎し、これらを均一に分散させたスラリーを噴霧乾燥し、得られた噴霧乾燥体を焼成することで得ている。そのため、Mo、W、Nb、Ta及びReなどの異元素の一部が層状に配置されているNiと置換してしまい、電池の容量やサイクル特性などの電池特性が低下してしまう問題があった。

[0007] また、特許文献2には、少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、そのリチウム遷移金属複合酸化物は、一次粒子およびその凝集体である二次粒子の一方または両方からなる粒子の形態で存在し、その粒子の少なくとも表面に、モリブデン、バナジウム、タングステン、ホウ素およびフッ素からなる群から選ばれる少なくとも1種を備える化合物を有する非水電解質二次電池用正極活物質が提案されている。

[0008] これにより、より一層厳しい使用環境下においても優れた電池特性を有する非水電解質二次電池用正極活物質が得られるとされ、特に、粒子の表面にモリブデン、バナジウム、タングステン、ホウ素およびフッ素からなる群から選ばれる少なくとも1種を有する化合物を有することにより、熱安定性、負荷特性および出力特性の向上を損なうことなく、初期特性が向上している。

[0009] しかしながら、モリブデン、バナジウム、タングステン、ホウ素およびフッ素からなる群から選ばれる少なくとも1種の添加元素による効果は、初期特性、すなわち初期放電容量および初期効率の向上にあるとされ、出力特性に言及したものではない。また、開示されている製造方法によれば、添加元素をリチウム化合物と同時に熱処理した水酸化物と混合して焼成するため、添加元素の一部が層状に配置されているニッケルと置換してしまい電池特性の低下を招く問題があった。

[0010] さらに、特許文献3には、正極活物質の周りにTi、Al、Sn、Bi、Cu、Si、Ga、W、Zr、B、Moから選ばれた少なくとも一種を含む金属及びまたはこれら複数個の組み合わせにより得られる金属間化合物、及びまたは酸化物を被覆した正極活物質が提案されている。

このような被覆により、酸素ガスを吸収させ安全性を確保できるとしているが、出力特性に関しては全く開示されていない。また、開示されている製造方法は、遊星ボールミルを用いて被覆するものであり、このような被覆方法では、正極活物質に物理的なダメージを与えてしまい、電池特性が低下してしまう。

[0011] また、特許文献4には、ニッケル酸リチウムを主体とする複合酸化物粒子にタングステン酸化合物を被着させて加熱処理を行ったもので、炭酸イオンの含有量が0.15重量%以下である正極活物質が提案されている。

この提案によれば、正極活物質の表面にタングステン酸化合物またはタングステン酸化合物の分解物が存在し、充電状態における複合酸化物粒子表面の酸化活性を抑制するため、非水電解液等の分解によるガス発生を抑制する

ことができるとしているが、出力特性に関しては全く開示されていない。

[0012] さらに、開示されている製造方法は、好ましくは被着成分を溶解した溶液の沸点以上に加熱した複合酸化物粒子に、タングステン酸化合物とともに硫酸化合物、硝酸化合物、ホウ酸化合物またはリン酸化合物を被着成分として溶媒に溶解した溶液を被着させるものであり、溶媒を短時間で除去するため、複合酸化物粒子表面にタングステン化合物が十分に分散されず、均一に被着されないという問題点がある。

[0013] また、リチウムニッケル複合酸化物の高出力化に関する改善が行われている。例えば特許文献5には、一次粒子および前記一次粒子が凝集して構成された二次粒子からなるリチウム金属複合酸化物であって、前記リチウム金属複合酸化物の表面に、 Li_2WO_4 、 Li_4WO_5 、 $\text{Li}_6\text{W}_2\text{O}_9$ のいずれかで表されるタングステン酸リチウムを含む微粒子を有する非水系電解質二次電池用正極活物質が提案され、高容量とともに高出力が得られるとされている。しかしながら、高容量が維持されながら高出力化されているものの、更なる高容量化が要求されている。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：特開2009-289726号公報

特許文献2：特開2005-251716号公報

特許文献3：特開平11-16566号公報

特許文献4：特開2010-40383号公報

特許文献5：特開2013-125732号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] 本発明は係る問題点に鑑み、正極材に用いられた場合に高容量とともに、ガス発生量の増加を抑制しながら、更なる高出力が得られる非水系電解質二次電池用正極活物質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

[0016] 本発明者らは、上記課題を解決するため、非水系電解質二次電池用正極活物質として用いられているリチウム金属複合酸化物の粉体特性、および電池の出力特性に対する影響について鋭意研究したところ、リチウム金属複合酸化物を構成する一次粒子および二次粒子の表面に、特定の形態を有するタングステン酸リチウムを形成させることで、正極活物質の正極抵抗を低減して電池の出力特性を向上させることが可能であることを見出した。さらに、その製造方法として、リチウム金属複合酸化物の粒子外のリチウムとタングステンを特定の比率に制御した混合物を熱処理することで、上記タングステン酸リチウムの形態を制御することが可能であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0017] 即ち、本発明の第1の発明は、一般式： $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ （ただし、 $0 < x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.95 \leq z \leq 1.30$ 、Mは、Mn、V、Mg、Mo、Nb、TiおよびAlから選ばれる少なくとも1種の元素）で表される一次粒子、および一次粒子が凝集して形成された二次粒子から構成された層状構造の結晶構造を有するリチウム金属複合酸化物粉末と、そのリチウム金属複合酸化物粉末に対して2質量%以上の水分と、タングステン化合物もしくはタングステン化合物およびリチウム化合物とのタングステン混合物であり、含有されるタングステン量に対する水分と固体分のタングステン化合物、もしくは水分と固体分のタングステン化合物およびリチウム化合物に含有される合計のリチウム量のモル比が3～5であるタングステン混合物を得る混合工程と、得られたタングステン混合物を熱処理してリチウム金属複合酸化物の一次粒子表面にタングステン酸リチウムを形成させる熱処理工程を有することを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。

[0018] 本発明の第2の発明は、第1の発明の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法において、リチウム金属複合酸化物粉末を水と混合してスラリーを形成して、リチウム金属複合酸化物粉末を水洗する水洗工程と、次いで、

水洗工程後に固液分離する固液分離工程を混合工程の前工程として備えることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。

[0019] 本発明の第3の発明は、第2の発明におけるスラリーに含まれるリチウム金属複合酸化物粉末の濃度が、水1Lに対して200～5000gであることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。

[0020] 本発明の第4の発明は、第2及び第3の発明の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法において、タングステン化合物を少なくとも前記水洗工程中、固液分離工程後に添加して前記タングステン混合物を得ることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。

[0021] 本発明の第5の発明は、第4の発明における水洗工程が、リチウム金属複合酸化物粉末をタングステン化合物の水溶液と混合したスラリーを形成することを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。

[0022] 本発明の第6の発明は、第4の発明におけるタングステン化合物が、粉末状態であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。

[0023] 本発明の第7の発明は、第1から第6の発明における熱処理が、100～600℃で行うことを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。

[0024] 本発明の第8の発明は、第1から第7の発明におけるタングステン混合物に含まれるタングステン量が、リチウム金属複合酸化物粉末に含まれるNi、CoおよびMの原子数の合計に対して、0.05～2.0原子%とすることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。

[0025] 本発明の第9の発明は、一次粒子及び、一次粒子が凝集して形成された二次粒子から構成された層状構造の結晶構造を有するリチウム金属複合酸化物粉末からなる非水系電解質二次電池用正極活物質であって、一般式： $Li_z Ni_{1-x-y} Co_x M_y W_a O_{2+\alpha}$ （ただし、 $0 < x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.95 \leq z \leq 1.30$ 、 $0 < a \leq 0.03$ 、 $0 \leq \alpha \leq 0.15$ 、Mは、Mn、V、Mg、Mo、Nb、TiおよびAlから選ばれる少なくとも1種

の元素)で表され、リチウム金属複合酸化物の一次粒子表面にタングステン酸リチウムを有し、タングステン酸リチウムに含まれる Li_4WO_5 の存在比率が50～90mol%であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質である。

[0026] 本発明の第10の発明は、第9の発明におけるリチウム金属複合酸化物粒子の表面に存在するタングステン酸リチウム以外のリチウム化合物に含有されるリチウム量が、正極活物質全量に対して0.08質量%以下であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質である。

[0027] 本発明の第11の発明は、第9及び第10の発明におけるタングステン酸リチウムに含有されるタングステン量が、リチウム金属複合酸化物に含まれるNi、CoおよびMの原子数の合計に対してWの原子数が0.05～2.0原子%であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質である。

[0028] 本発明の第12の発明は、第9から第11の発明におけるタングステン酸リチウムが、粒子径1～200nmの微粒子として前記リチウム金属複合酸化物の一次粒子表面に存在することを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質である。

[0029] 本発明の第13の発明は、第9から第11の発明におけるタングステン酸リチウムが、膜厚1～150nmの被膜として前記リチウム金属複合酸化物の一次粒子表面に存在することを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質である。

[0030] 本発明の第14の発明は、第9から第11の発明におけるタングステン酸リチウムが、粒子径1～200nmの微粒子及び膜厚1～150nmの被膜の両形態として前記リチウム金属複合酸化物の一次粒子表面に存在することを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質である。

[0031] 本発明の第15の発明は、第9～14の発明における非水系電解質二次電池用正極活物質を含む正極を有することを特徴とする非水系電解質二次電池である。

発明の効果

[0032] 本発明によれば、電池の正極材に用いた場合に、ガス発生量を抑制しつつ、高容量とともに高出力が実現可能な非水系電解質二次電池用正極活物質が得られる。

さらに、その製造方法は、容易で工業的規模での生産に適したものであり、その工業的価値は極めて大きい。

図面の簡単な説明

[0033] [図1]インピーダンス評価の測定例と解析に使用した等価回路の概略説明図である。

[図2]電池評価に使用した2032型コイン電池1の概略断面図である。

[図3]実施例で得られた正極活物質の走査顕微鏡による断面観察結果を示す一例である。

[図4]電池評価に使用したラミネートセル4の概略説明図である。

[図5]油圧プレス機PAによりラミネートセル4を加圧するガス発生量の評価方法を示す概略説明図である。

発明を実施するための形態

[0034] 以下、本発明について、まず本発明の正極活物質について説明した後、その製造方法と本発明による正極活物質を用いた非水系電解質二次電池について説明する。

[0035] (1) 正極活物質

本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質は、一次粒子、および一次粒子が凝集して形成された二次粒子から構成された層状構造の結晶構造を有するリチウム金属複合酸化物からなる非水系電解質二次電池用正極活物質であって、正極活物質の組成が一般式： $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{W}_a\text{O}_{2+\alpha}$ （ただし、 $0 < x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.95 \leq z \leq 1.30$ 、 $0 < a \leq 0.03$ 、 $0 \leq \alpha \leq 0.15$ 、Mは、Mn、V、Mg、Mo、Nb、TiおよびAlから選ばれる少なくとも1種の元素）で表され、そのリチウム金属複合酸化物の一次粒子表面にタングステン酸リチウムを有し、前記タ

ングステン酸リチウム中に含まれる Li_4WO_5 の存在比率が50～90mol%であることを特徴とするものである。

[0036] 本発明においては、母材として一般式 $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ （ただし、 $0 < x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.95 \leq z \leq 1.30$ 、Mは、Mn、V、Mg、Mo、Nb、TiおよびAlから選ばれる少なくとも1種の元素）で表されるリチウム金属複合酸化物を用いることにより、高い充放電容量を得るものである。より高い充放電容量を得るためには、上記一般式において、 $x + y \leq 0.2$ 、 $0.95 \leq z \leq 1.10$ とすることが好ましい。高い熱的安定性が要求される場合には、 $x + y > 0.2$ とすることが好ましい。

さらに、その母材が一次粒子と一次粒子が凝集して形成された二次粒子とから構成されたリチウム金属複合酸化物粉末（以下、二次粒子と単独で存在する一次粒子を合わせて「リチウム金属複合酸化物粒子」ということがある。）の形態を採り、その一次粒子表面に形成されたタングステン酸リチウム中に含まれる Li_4WO_5 の存在比率（以下、 Li_4WO_5 存在比率という）が50～90mol%であることにより、ガス発生量の増加を抑制するとともに充放電容量を維持しながら出力特性を向上させるものである。

[0037] 一般的に、正極活物質の表面が異種化合物により完全に被覆されてしまうと、リチウムイオンの移動（インターカレーション）が大きく制限されるため、結果的にリチウムニッケル複合酸化物の持つ高容量という長所が消されてしまう。

対して、本発明においては、リチウム金属複合酸化物粒子の表面及び内部の一次粒子表面にタングステン酸リチウムを形成させているが、このタングステン酸リチウムは、リチウムイオン伝導性が高く、リチウムイオンの移動を促す効果がある。このため、リチウム金属複合酸化物粒子の一次粒子表面に上記タングステン酸リチウムを形成させることで、電解液との界面でLiの伝導パスを形成することから、正極活物質の反応抵抗（以下、正極抵抗ということがある。）を低減して電池の出力特性を向上させるものである。

すなわち、正極抵抗が低減されることで、電池内で損失される電圧が減少し、実際に負荷側に印加される電圧が相対的に高くなるため、高出力が得られる。また、負荷側への印加電圧が高くなることで、正極でのリチウムの挿抜が十分に行われるため、電池の充放電容量（以下、「電池容量」ということがある。）も向上するものである。

[0038] ここで、このタングステン酸リチウムの中で、 Li_4WO_5 存在比率を50～90mol%とすることが重要である。

即ち、タングステン酸リチウムは Li_2WO_4 、 Li_4WO_5 、 $\text{Li}_6\text{W}_2\text{O}_9$ など多くの存在形態を有するが、 Li_4WO_5 は、リチウムイオン伝導性が高く、一次粒子の表面に Li_4WO_5 を存在させることで、正極活物質の反応抵抗がより大きく低減されるため、より大きな出力特性向上の効果が得られる。さらに、正極抵抗の低減により、電池容量の向上も可能となる。

[0039] しかしながら、タングステン酸リチウムを Li_4WO_5 のみとすると電池の高温保存時におけるガス発生量が増加するため、安全性上の問題が生じる。ガス発生量が増加する原因の詳細は不明であるが、 Li_4WO_5 は Li が溶媒、特に水分によって解離しやすいためと考えられる。

[0040] したがって、本発明においては、この Li_4WO_5 存在比率を50～90mol%、好ましくは50～80mol%とすることで、ガス発生量の増加を抑制しながら、反応抵抗の大きな低減効果を得ている。

一方、 Li_2WO_4 は、 Li_4WO_5 ほどは高くないが、高いリチウムイオン伝導率を有し、かつ水分によって解離しにくいいため、電池の高温保存時におけるガス発生量の抑制効果が高い。

[0041] したがって、一次粒子の表面に形成させたタングステン酸リチウム中に含まれる Li_2WO_4 の存在比率（以下、 Li_2WO_4 存在比率という）を10～50mol%とし、かつ Li_4WO_5 と Li_2WO_4 の合計の存在比率を90mol%以上とすることが好ましい。この状況により、ガス発生量の増加をさらに抑制しながら、反応抵抗の大きな低減効果が得られる。

[0042] タングステン酸リチウムの存在形態の測定は、存在形態がモル比で特定可

能であればよく、X線や電子線を用いた機器分析により可能である。また、塩酸によるpH滴定分析によって算出してもよい。

[0043] さらに、電解液との接触は、一次粒子表面で起こるため、一次粒子表面にタングステン酸リチウム（以下、「LWO」ということがある。）が形成されていることが重要である。ここで、本発明における一次粒子表面とは、二次粒子の外表面で露出している一次粒子の表面と二次粒子の外部と通じて電解液が浸透可能な二次粒子の表面近傍および内部の空隙に露出している一次粒子の表面を含むものである。さらに、一次粒子間の粒界であっても一次粒子の結合が不完全で電解液が浸透可能な状態となっていれば含まれるものである。

[0044] この電解液との接触は、一次粒子が凝集して形成された二次粒子の外表面のみでなく、上記二次粒子の表面近傍および内部の一次粒子間の空隙、さらには上記不完全な粒界でも生じるため、上記一次粒子表面にもLWOを形成させ、リチウムイオンの移動を促すことが必要である。したがって、電解液との接触が可能な一次粒子表面のより多くにLWOを形成させることで、正極活性物質の反応抵抗をより一層低減させることが可能となる。

[0045] さらに、LWOの一次粒子表面上における形態は、一次粒子表面を層状物で被覆した場合には、電解液との接触面積が小さくなってしまい、また、層状物を形成すると、化合物の形成が特定の一次粒子表面に集中するという結果になり易い。即ち、被覆物としての層状物が高いリチウムイオン伝導性を持っていることにより、充放電容量の向上、正極抵抗の低減という効果が得られるものの、十分ではなく改善の余地がある。

[0046] したがって、より高い効果を得るため、LWOは、粒子径1～200nmの微粒子としてリチウム金属複合酸化物の一次粒子表面に存在することが好ましい。

このような形態を採ることにより、電解液との接触面積を十分なものとして、リチウムイオン伝導性を効果的に向上できるため、充放電容量を向上させるとともに正極抵抗をより効果的に低減させることができる。その粒子径

が1 nm未満では、微細な粒子が十分なリチウムイオン伝導性を有しない場合がある。また、粒子径が200 nmを超えると、微粒子の一次粒子表面における形成が不均一になり、正極抵抗低減のより高い効果が得られない場合がある。

[0047] ここで、微粒子は完全に一次粒子表面の全面において形成されている必要はなく、点在している状態でもよい。点在している状態でも、リチウム金属複合酸化物粒子の外表面および内部の一次粒子表面に微粒子が形成されていれば、正極の反応抵抗の低減効果が得られる。

[0048] また、微粒子は、全てが粒子径1～200 nmの微粒子として存在する必要がなく、好ましくは一次粒子表面に形成された微粒子の個数で50%以上が、1～200 nmの粒子径範囲で形成されていれば高い効果が得られる。

[0049] 一方、一次粒子表面を薄膜で被覆すると、比表面積の低下を抑制しながら、電解液との界面でLiの伝導パスを形成させることができ、より高い充放電容量の向上、正極抵抗の低減という効果が得られる。このような薄膜状のLWOにより一次粒子表面を被覆する場合には、膜厚1～150 nmの被膜としてリチウム金属複合酸化物の一次粒子表面に存在することが好ましい。

その膜厚が1 nm未満では、被膜が十分なリチウムイオン伝導性を有しない場合がある。また、膜厚が150 nmを超えると、リチウムイオン伝導性が低下し、正極抵抗低減のより高い効果が得られない場合がある。

[0050] しかし、この被膜は、一次粒子表面上で部分的に形成されていてもよく、全ての被膜の膜厚範囲が1～150 nmでなくてもよい。一次粒子表面に少なくとも部分的に膜厚が1～150 nmの被膜が形成されていれば、高い効果が得られる。

さらに、微粒子形態と薄膜の被膜形態が混在して一次粒子表面にLWOが形成されている場合にも、電池特性に対する高い効果が得られる。

[0051] 一方、リチウム金属複合酸化物粒子間で不均一にタングステン酸リチウムが形成された場合は、リチウム金属複合酸化物粒子間でのリチウムイオンの移動が不均一となるため、特定のリチウム金属複合酸化物粒子に負荷がかか

り、サイクル特性や出力特性の悪化を招きやすい。

したがって、リチウム金属複合酸化物粒子間においても均一にタングステン酸リチウムが形成されていることが好ましい。

[0052] このようなリチウム金属複合酸化物の一次粒子表面の性状は、例えば、電界放射型走査電子顕微鏡（SEM）で観察することにより判断でき、本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質については、リチウム金属複合酸化物からなる一次粒子表面にタングステン酸リチウムが形成されていることを確認している。

したがって、このタングステン酸リチウムの形成量は、反応抵抗を低減させるために十分な量であって、かつ電解液との接触が可能な一次粒子表面を十分に確保できる量とすることが必要である。

[0053] このようなリチウム金属複合酸化物粒子の表面に存在するタングステン酸リチウム以外のリチウム化合物に含有されるリチウム量（以下、余剰リチウム量という。）は、正極活物質の全量に対して0.08質量%以下であることが好ましく、0.05質量%以下であることがより好ましい。

余剰リチウム量を0.08質量%以下とすることで、高温時のガス発生をより効果的に抑制することを可能としている。

即ち、リチウム金属複合酸化物の一次粒子表面には、タングステン酸リチウム以外にも水酸化リチウムおよび炭酸リチウムが存在し、リチウム金属複合酸化物表面に存在する余剰リチウム量を制御することで、水酸化リチウムおよび炭酸リチウムが原因として生じる電池の高温保存時のガス発生をより効果的に抑制することができる。

[0054] さらに、タングステン酸リチウムに含まれるタングステン量は、リチウム金属複合酸化物に含まれるNi、CoおよびMの原子数の合計に対して、3.0原子%以下、好ましくは0.05～2.0原子%である。これにより、出力特性の改善効果が得られる。さらに、0.05～2.0原子%とすることで、LWOの形成量を正極抵抗を低減させるために十分な量とするとともに、電解液との接触が可能な一次粒子表面を十分に確保できる量とすること

ができ、高い充放電容量と出力特性をさらに両立することができる。

タングステン量が0.05原子%未満では、出力特性の改善効果が十分に得られない場合があり、タングステン量が3.0原子%を超えると、形成されるタングステン酸リチウムが多くなり過ぎてリチウム金属複合酸化物と電解液のリチウム伝導が阻害され、充放電容量が低下することがある。

[0055] また、正極活物質全体のリチウム量は、タングステン酸リチウムに含まれるリチウム分だけ増加するが、正極活物質中のNi、CoおよびMの原子数の和(Me)とLiの原子数との比「 Li/Me 」が、0.95～1.30であり、0.97～1.25であることが好ましく、0.97～1.20であることがより好ましい。これにより、芯材としてのリチウム金属複合酸化物粒子の Li/Me を好ましくは0.95～1.25、より好ましくは0.95～1.20として高い電池容量を得るとともに、LW化合物の形成に十分な量のリチウムを確保することができる。より高い電池容量を得るためには、正極活物質全体の Li/Me を0.95～1.15、リチウム金属複合酸化物粒子の Li/Me を0.95～1.10とすることがさらに好ましい。ここで、芯材とはLW化合物を含まないリチウム金属複合酸化物粒子であり、リチウム金属複合酸化物粒子の一次粒子表面にLW化合物が形成されることで正極活物質となる。

その Li/Me が0.95未満であると、得られた正極活物質を用いた非水系電解質二次電池における正極の反応抵抗が大きくなるため、電池の出力が低くなってしまう。また、 Li/Me が1.30を超えると、正極活物質の初期放電容量が低下するとともに、正極の反応抵抗も増加してしまう。

[0056] 本発明の正極活物質は、リチウム金属複合酸化物の一次粒子表面にタングステン酸リチウム形成させて出力特性を改善したものであり、正極活物質としての粒径、タップ密度などの粉体特性は、通常に用いられる正極活物質の範囲内であればよい。

[0057] (2) 正極活物質の製造方法

以下、本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法を工程ごと

に詳細に説明する。

[0058] [混合工程]

混合工程は、一次粒子および一次粒子が凝集して形成された二次粒子から構成された層状構造の結晶構造を有するリチウム金属複合酸化物粉末と、そのリチウム金属複合酸化物粉末に対して2質量%以上の水分と、タングステン化合物、若しくはタングステン化合物およびリチウム化合物との混合物であり、含有されるタングステン(W)量に対するその水分と固体分のタングステン化合物、もしくはその水分と固体分のタングステン化合物およびリチウム化合物に含有される合計のリチウム(Li)量のモル比(以下、Liモル比という。)が3~5であるタングステン混合物を得る工程である。

[0059] タングステン混合物(以下、単に混合物という。)におけるリチウム金属複合酸化物粉末に対する水分は2質量%以上である。これにより、二次粒子外部と通じている一次粒子間の空隙や不完全な粒界まで水分とともにタングステン化合物に含まれるタングステンが浸透し、一次粒子表面に十分な量のWを分散させることができる。この水分の量は、2質量%以上であればよいが、過度に水分が多いと後工程の熱処理の効率が低下する、あるいは、リチウム金属複合酸化物粒子からのリチウムの溶出が増加して混合物中のLiモル比が高くなり過ぎるとともに、得られる正極活物質を電池の正極に用いた際の電池特性が悪化することがあるため、水分の量は20質量%以下とすることが好ましく、3~15質量%とすることがより好ましく、3~10質量%とすることがさらに好ましい。

水分の量を上記範囲とすることで、水分中に溶出したリチウム分によりpHが上昇して、過剰なリチウムの溶出を抑制する効果を示す。なお、リチウム金属複合酸化物粉末におけるCoおよびMのモル比は、正極活物質まで維持される。

[0060] 使用するタングステン化合物は、二次粒子内部の一次粒子表面まで浸透させるため、混合物に含有される水分に溶解する水溶性であることが好ましい。即ち、使用するタングステン化合物には、水溶液の状態のタングステン化

合物も含むものである。

[0061] この水溶液の状態で存在するタングステン化合物は、二次粒子内部の一次粒子表面まで浸透できる量があればよい、一部は固体の状態でも混合されていてもよい。また、常温では、水に溶解させることが困難であっても、熱処理時の加温で水に溶解する化合物であればよい。さらに、混合物中の水分は含有されるリチウムによってアルカリ性となるため、アルカリ性において溶解可能な化合物であってもよい。

[0062] このように、タングステン化合物は水に溶解可能であれば限定されるものではないが、酸化タングステン、タングステン酸リチウム、タングステン酸アンモニウム、タングステン酸ナトリウムなどが好ましく、不純物混入の可能性が低い酸化タングステン、タングステン酸リチウム、タングステン酸アンモニウムがより好ましく、酸化タングステン、タングステン酸リチウムがさらに好ましい。

[0063] この混合物のLiモル比は、3.0以上5.0以下とする。

これにより、得られる正極活物質の Li_4WO_5 存在比率を50～90mol%とすることができる。Liモル比が3.0未満になると、 Li_4WO_5 存在比率が50mol%未満になり、Liモル比が5.0を超えると、 Li_4WO_5 存在比率が90mol%を超えるとともに、余剰リチウム量が、正極活物質の全量に対して0.08質量%を超えてしまう。

そこで、 Li_4WO_5 存在比率の制御と余剰リチウム量低減の観点から、Liモル比は4.5未満であることが好ましく、4.0以下であることがより好ましい。なお、添加するタングステン化合物によっては、Liモル比が3.0未満になる場合があるが、その場合には、リチウム化合物を添加して不足分を補えばよく、リチウム化合物としては水酸化リチウム(LiOH)などの水溶性化合物が好ましい。

[0064] さらに、この混合物中に含まれるタングステン量を、リチウム金属複合酸化物粉末に含まれるNi、CoおよびMの原子数の合計に対して、3.0原子%以下とすることが好ましく、0.05～2.0原子%とすることがより

好ましい。これにより、正極活物質中におけるタングステン酸リチウムに含まれるタングステン量を好ましい範囲とすることができ、正極活物質の高い充放電容量と出力特性をさらに両立することができる。

[0065] この混合工程においては、混合物の水分が2質量%以上となるようにタングステン化合物とともに水分を供給して混合すればよく、タングステン化合物の水溶液やタングステン化合物と水を個別に供給してもよい。

一方、金属複合水酸化物、もしくは金属複合酸化物とリチウム化合物を焼成して得られたリチウム金属複合酸化物粉末は、二次粒子や一次粒子の表面に未反応のリチウム化合物が存在している。このため、この混合物を構成する水分に存在するリチウム量が多くなり過ぎ、Liモル比を制御することが困難になることがある。

[0066] したがって、混合物を得る前に、リチウム金属複合酸化物粉末を水と混合しスラリー化して水洗する水洗工程を備えることが好ましく、水分量を調整するため、水洗後に固液分離する固液分離工程を備えることが好ましい。

この水洗工程を備えることにより、混合物中の水分中に存在するリチウム量を低減してLiモル比の制御を容易にすることができる。

[0067] 水洗工程における水洗条件は、未反応のリチウム化合物を十分に低減、例えば、リチウム金属複合酸化物粒子の全量に対して好ましくは0.08質量%以下、より好ましくは0.05質量%以下に低減できればよく、スラリー化する際には、スラリーに含まれるリチウム金属複合酸化物粉末の濃度を、水1Lに対して200～5000gとして攪拌することが好ましい。

リチウム金属複合酸化物粉末の濃度をこの範囲とすることで、リチウム金属複合酸化物粒子からのリチウムの溶出による劣化を抑制しながら、未反応のリチウム化合物をより十分に低減することができる。

水洗時間、水洗温度も未反応のリチウム化合物を十分に低減可能な範囲とすればよく、例えば、水洗時間は5～60分間、水洗温度は10～40℃の範囲とすることが好ましい。

[0068] 本発明においては、上記のような混合物が得られれば、タングステン化合

物を添加する工程は制限されないが、水洗工程を備える場合、水洗工程後に混合工程を完了させることが好ましい。水洗工程前に混合物を得てしまうと、水洗によってタングステン化合物が洗い流されるため、混合物中のタングステン量が不足してしまうことがある。

したがって、水洗工程を備える場合、少なくとも水洗工程中、固液分離工程後のいずれかにおいてタングステン化合物を添加して、所定の混合物を得ることが好ましい。

[0069] そこで、タングステン化合物を水洗工程において添加する場合、予めリチウム金属複合酸化物粉末と混合する水にタングステン化合物を加えて水溶液や懸濁液としてもよく、スラリー化後に添加してもよい。また、合計リチウム量の制御を容易にするため、タングステン化合物は、水洗時のスラリーに全溶解するタングステン化合物が好ましい。また、水に難溶性のタングステン化合物、あるいはリチウムを含まない化合物を用いることが好ましい。

これらにより、混合物中の固体分のタングステン化合物から溶解するリチウムによる影響を小さくし、容易に混合物中の合計リチウム量を制御することが可能となる。

[0070] 一方、固液分離工程後にタングステン化合物を添加する場合においても、タングステン化合物は水溶液の状態でも、粉末の状態のいずれでもよい。固液分離工程後に添加する場合は、液成分とともに除去されるリチウムやタングステンがなく、タングステン化合物が全て混合物中に残留するため、Liモル比の制御が容易になる。

[0071] さらに、水洗工程中にタングステン化合物を添加する際には、タングステン化合物は水溶液の状態でも、粉末の状態のいずれでもよく、タングステン化合物をスラリーに添加して攪拌することにより、均一な混合物が得られる。

使用するタングステン化合物に、水溶液の状態、あるいは水溶性化合物を用いると、水洗後の固液分離工程でスラリー中に溶解したタングステン化合物がスラリーの液成分とともに除去される。しかしながら、混合物中の水分

に溶解しているタングステンにより、混合物中のタングステン量を充分なものとすることができる。

- [0072] 混合物中のタングステン量は、水洗条件や固液分離条件により、水分量とともに安定したものとなるので、予備試験により、タングステン化合物の種類、添加量とともにこれらの条件を決定すればよい。

混合物中のタングステンに対する前記水分中とタングステン化合物中に含有される合計のリチウム量（以下、合計リチウム量という。）もタングステン量と同様に予備試験によって決定することができる。

- [0073] 水洗工程においてタングステン化合物を添加した際の混合物中のタングステン量は、ICP発光分光法によって求めることができる。また、混合物の水分に含まれるリチウム量は、水洗後に固液分離した液成分中のICP発光分光法によるリチウムの分析値と水分量から求めることができる。

一方、混合物の固体分のタングステン化合物に含有されるリチウム量は、水洗後の液成分と同濃度の水酸化リチウム水溶液中にタングステン化合物を加えて水洗時と同条件で攪拌し、残渣として残るタングステン化合物の比率から混合物に固体分として残る量を算出し、固体分として残るタングステン化合物から求めることができる。

- [0074] また、固液分離工程後にタングステン化合物を添加した際の混合物に含まれるタングステン量は、添加するタングステン化合物量から求めることができる。一方、混合物の合計リチウム量は、水洗後に固液分離した液成分のICP発光分光法によるリチウムの分析値と水分量から求めた水分に含まれるリチウム量と、添加するタングステン化合物、もしくはタングステン化合物量およびリチウム化合物量から求めたリチウム量の和として算出すればよい。

- [0075] 固液分離工程後にタングステン化合物を水溶液として添加した際、水分量は今まで述べてきたように好ましくは20質量%を超えることがないように、水溶液を調整する必要がある、タングステン濃度を0.05～2mol/Lとすることが好ましい。

これにより、混合物の水分を抑制しながら、必要なタングステン量を添加することができる。水分量が20質量%を超えた場合には、再度、固液分離して水分を調整すればよいが、除去した液成分のタングステン量とリチウム量を求め、混合物のLiモル比を確認することが必要となる。

[0076] 混合物に含まれる水分量を2質量%以上とするため、固液分離工程後の混合は、50℃以下の温度で行うことが好ましい。50℃を超える温度とすると、混合中の乾燥により水分量が2質量%未満となることがある。

[0077] タングステン化合物との混合は、均一に混合可能な装置であれば限定されず、一般的な混合機を使用することができる。例えばシェーカーミキサーやレーディゲミキサー、ジュリアミキサー、Vブレンダーなどを用いてリチウム金属複合酸化物粒子の形態が破壊されない程度でタングステン化合物と十分に混合してやればよい。

[0078] 本発明の製造方法においては、得られる正極活物質の組成は、母材とするリチウム金属複合酸化物から混合工程において添加して増加するタングステンと必要に応じて添加されるリチウム分のみであるため、母材のリチウム金属複合酸化物は、高容量と低反応抵抗の観点より、公知である組成が一般式 $Li_zNi_{1-x-y}Co_xM_yO_2$ (ただし、 $0 < x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.95 \leq z \leq 1.25$ 、Mは、Mn、V、Mg、Mo、Nb、TiおよびAlから選ばれる少なくとも1種の元素) で表されるリチウム金属複合酸化物を用いる。

[0079] 一方で、水洗する場合には、水洗時のリチウム溶出により、Li/Me (一般式におけるzに相当) が減少するため、予め予備試験によって減少量を確認しておき、水洗前の材料としてLi/Meを調整したリチウム金属複合酸化物を用いればよい。一般的な水洗条件によるLi/Meの減少量は0.03~0.08程度である。

また、混合工程で水分を供給した際にも少量であるがリチウムが溶出する。したがって、母材のリチウム金属複合酸化物のLi/Meを示すzは、 $0.95 \leq z \leq 1.30$ とし、 $0.97 \leq z \leq 1.20$ とすることが好ましい。

。

[0080] さらに、電解液との接触面積を多くすることが、出力特性の向上に有利であることから、一次粒子および一次粒子が凝集して形成された二次粒子から構成され、二次粒子に電解液の浸透可能な空隙および粒界を有するリチウム金属複合酸化物粉末を用いることが好ましい。

[0081] [熱処理工程]

熱処理工程は、作製した混合物を熱処理する工程である。

これにより、混合物の水分に含まれるリチウムとタングステンからタングステン酸リチウムがリチウム金属複合酸化物の一次粒子表面に形成され、非水系電解質二次電池用正極活物質が得られる。

LWOが形成されれば、その熱処理方法は特に限定されないが、非水系電解質二次電池用正極活物質として用いたときの電気特性の劣化を防止するため、雰囲気中の水分や炭酸との反応を避け、酸素雰囲気などのような酸化性雰囲気、あるいは真空雰囲気中で100～600℃の温度で熱処理することが好ましい。

[0082] 熱処理温度が100℃未満では、水分の蒸発が十分ではなく、LWOが十分に形成されない場合がある。一方、熱処理温度が600℃を超えると、リチウム金属複合酸化物の一次粒子が焼結を起こすとともに一部のタングステンがリチウム金属複合酸化物の層状構造に固溶してしまうために、電池の充放電容量が低下することがある。

[0083] 一方、混合物に含まれるタングステン化合物が固形物として残存している場合、特に固液分離工程後にタングステン化合物を粉末として添加した場合は、溶解が十分に行われる間、例えば90℃を超えるまでは昇温速度を0.8～1.2℃/分とすることが好ましい。混合工程においてもタングステン化合物の粉末は混合物中の水分に溶解されるが、このような昇温速度とすることで、昇温中に固体のタングステン化合物を十分に溶解させ、二次粒子内部の一次粒子表面まで浸透させることができる。

[0084] 固体のタングステン化合物を溶解させる場合には、溶解が十分に行われる

間は水分が揮発しないよう密閉された容器内で熱処理することが好ましい。

熱処理時間は、特に限定されないが、混合物中の水分を十分に蒸発させてLWOを形成するために3～20時間とすることが好ましく、5～15時間とすることがより好ましい。

[0085] (3) 非水系電解質二次電池

本発明の非水系電解質二次電池は、正極、負極および非水系電解液などからなり、一般の非水系電解質二次電池と同様の構成要素により構成される。なお、以下で説明する実施形態は例示に過ぎず、本発明の非水系電解質二次電池は、本明細書に記載されている実施形態を基に、当業者の知識に基づいて種々の変更、改良を施した形態で実施することができる。また、本発明の非水系電解質二次電池は、その用途を特に限定するものではない。

[0086] (a) 正極

先に述べた非水系電解質二次電池用正極活物質を用いて、例えば、以下のようにして、非水系電解質二次電池の正極を作製する。

まず、粉末状の正極活物質、導電材、結着剤を混合し、さらに必要に応じて活性炭、粘度調整等の目的の溶剤を添加し、これを混練して正極合材ペーストを作製する。

その正極合材ペースト中のそれぞれの混合比も、非水系電解質二次電池の性能を決定する重要な要素となる。溶剤を除いた正極合材の固形分の全質量を100質量部とした場合、一般の非水系電解質二次電池の正極と同様、正極活物質の含有量を60～95質量部とし、導電材の含有量を1～20質量部とし、結着剤の含有量を1～20質量部とすることが望ましい。

[0087] 得られた正極合材ペーストを、例えば、アルミニウム箔製の集電体の表面に塗布し、乾燥して、溶剤を飛散させる。必要に応じ、電極密度を高めるべく、ロールプレス等により加圧することもある。

このようにして、シート状の正極を作製することができる。シート状の正極は、目的とする電池に応じて適当な大きさに裁断等をして、電池の作製に供することができる。ただし、正極の作製方法は、例示のものに限られるこ

となく、他の方法によってもよい。

[0088] 正極の作製にあたって、導電剤としては、例えば、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛など）や、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）などのカーボンブラック系材料などを用いることができる。

結着剤は、活物質粒子をつなぎ止める役割を果たすもので、例えば、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、フッ素ゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、スチレンブタジエン、セルロース系樹脂、ポリアクリル酸などを用いることができる。

なお、必要に応じ、正極活物質、導電材、活性炭を分散させ、結着剤を溶解する溶剤を正極合材に添加する。溶剤としては、具体的には、N－メチルー２－ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。また

[0089] （b）負極

負極には、金属リチウムやリチウム合金等、あるいは、リチウムイオンを吸蔵および脱離できる負極活物質に、結着剤を混合し、適当な溶剤を加えてペースト状にした負極合材を、銅等の金属箔集電体の表面に塗布し、乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成したものを使用する。

その負極活物質としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、フェノール樹脂等の有機化合物焼成体、コークス等の炭素物質の粉状体を用いることができる。この場合、負極結着剤としては、正極同様、P V D F等の含フッ素樹脂等を用いることができ、これらの活物質および結着剤を分散させる溶剤としては、N－メチルー２－ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

[0090] （c）セパレータ

正極と負極との間には、セパレータを挟み込んで配置する。セパレータは、正極と負極とを分離し、電解質を保持するものであり、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い膜で、微少な孔を多数有する膜を用いることができる。

[0091] （d）非水系電解液

非水系電解液は、支持塩としてのリチウム塩を有機溶媒に溶解したもので

ある。

その有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート等の環状カーボネート、また、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート、さらに、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル化合物、エチルメチルスルホン、ブタンスルトン等の硫黄化合物、リン酸トリエチル、リン酸トリオクチル等のリン化合物等から選ばれる1種を単独で、あるいは2種以上を混合して用いることができる。

[0092] 支持塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等、およびそれらの複合塩を用いることができる。

さらに、非水系電解液は、ラジカル捕捉剤、界面活性剤および難燃剤等を含んでいてもよい。

[0093] (e) 電池の形状、構成

以上、説明した正極、負極、セパレータおよび非水系電解液で構成される本発明の非水系電解質二次電池の形状は、円筒型、積層型等、種々のものとすることができる。

いずれの形状を採る場合であっても、正極および負極を、セパレータを介して積層させて電極体とし、得られた電極体に、非水系電解液を含浸させ、正極集電体と外部に通ずる正極端子との間、および、負極集電体と外部に通ずる負極端子との間を、集電用リード等を用いて接続し、電池ケースに密閉して、非水系電解質二次電池を完成させる。

[0094] (f) 特性

本発明の正極活物質を用いた非水系電解質二次電池は、高容量で高出力となる。

特により好ましい形態で得られた本発明による正極活物質を用いた非水系電解質二次電池は、例えば、2032型コイン電池の正極に用いた場合、 165mAh/g 以上の高い初期放電容量と低い正極抵抗が得られ、さらに高

容量で高出力である。また、熱安定性が高く、安全性においても優れているといえる。

[0095] なお、本発明における正極抵抗の測定方法は、電気化学的評価手法として一般的な交流インピーダンス法にて電池反応の周波数依存性について測定を行うと、溶液抵抗、負極抵抗と負極容量、および正極抵抗と正極容量に基づくナイキスト線図が図1のように得られる。

[0096] 電極における電池反応は、電荷移動に伴う抵抗成分と電気二重層による容量成分とからなり、これらを電気回路で表すと抵抗と容量の並列回路となり、電池全体としては溶液抵抗と負極、正極の並列回路を直列に接続した等価回路で表される。この等価回路を用いて測定したナイキスト線図に対してフィッティング計算を行い、各抵抗成分、容量成分を見積もることができる。正極抵抗は、得られるナイキスト線図の低周波数側の半円の直径と等しい。

以上のことから、作製される正極について、交流インピーダンス測定を行い、得られたナイキスト線図に対し等価回路でフィッティング計算することで、正極抵抗を見積もることができる。

実施例

[0097] 本発明により得られた正極活物質を用いた正極を有する二次電池について、その性能（初期放電容量、正極抵抗）を測定した。

以下、本発明の実施例を用いて具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によって何ら限定されるものではない。

[0098] （電池の製造および評価）

正極活物質の初期放電容量および正極抵抗の評価には、図2に示す2032型コイン電池1（以下、コイン型電池と称す）を使用した。

図2に示すように、コイン型電池1は、ケース2と、このケース2内に収容された電極3とから構成されている。

ケース2は、中空かつ一端が開口された正極缶2aと、この正極缶2aの開口部に配置される負極缶2bとを有しており、負極缶2bを正極缶2aの開口部に配置すると、負極缶2bと正極缶2aとの間に電極3を収容する空

間が形成されるように構成されている。電極 3 は、正極 3 a、セパレータ 3 c および負極 3 b とからなり、この順で並ぶように積層されており、正極 3 a が正極缶 2 a の内面に接触し、負極 3 b が負極缶 2 b の内面に接触するようにケース 2 に收容されている。

[0099] なお、ケース 2 はガスケット 2 c を備えており、このガスケット 2 c によって、正極缶 2 a と負極缶 2 b との間が非接触の状態を維持するように相対的な移動が固定されている。また、ガスケット 2 c は、正極缶 2 a と負極缶 2 b との隙間を密封してケース 2 内と外部との間を気密液密に遮断する機能も有している。

[0100] 図 2 に示すコイン型電池 1 は、以下のようにして製作した。

まず、非水系電解質二次電池用正極活物質 5 2. 5 m g、アセチレンブラック 1 5 m g、およびポリテトラフッ化エチレン樹脂 (P T F E) 7. 5 m g を混合し、1 0 0 M P a の圧力で直径 1 1 m m、厚さ 1 0 0 μ m にプレス成形して、正極 3 a を作製した。その作製した正極 3 a を真空乾燥機中 1 2 0 °C で 1 2 時間乾燥した。

この正極 3 a と、負極 3 b、セパレータ 3 c および電解液とを用いて、図 2 に示すコイン型電池 1 を、露点が - 8 0 °C に管理された A r 雰囲気グローブボックス内で作製した。

[0101] なお、負極 3 b には、直径 1 4 m m の円盤状に打ち抜かれた平均粒径 2 0 μ m 程度の黒鉛粉末とポリフッ化ビニリデンが銅箔に塗布された負極シートを用いた。

セパレータ 3 c には膜厚 2 5 μ m のポリエチレン多孔膜を用いた。

電解液には、1 M の L i C l O₄ を支持電解質とするエチレンカーボネート (E C) とジエチルカーボネート (D E C) の等量混合液 (富山薬品工業株式会社製) を用いた。

[0102] 製造したコイン型電池 1 の性能を示す初期放電容量、正極抵抗は、以下のように評価した。

初期放電容量は、コイン型電池 1 を製作してから 2 4 時間程度放置し、開

回路電圧OCV (Open Circuit Voltage) が安定した後、正極に対する電流密度を 0.1 mA/cm^2 としてカットオフ電圧 4.3 V まで充電し、1時間の休止後、カットオフ電圧 3.0 V まで放電したときの容量を初期放電容量とした。

[0103] 正極抵抗は、コイン型電池1を充電電位 4.1 V で充電して、周波数応答アナライザおよびポテンショガルバナスタット（ソーラトロン社製、1255B）を使用して交流インピーダンス法により測定すると、図1に示すナイキストプロットが得られる。このナイキストプロットは、溶液抵抗、負極抵抗とその容量、および、正極抵抗とその容量を示す特性曲線の和として表しているため、このナイキストプロットに基づき等価回路を用いてフィッティング計算を行い、正極抵抗の値を算出した。

[0104] また、正極活物質のガス発生量の評価には、図4の概略説明図に示すラミネートセル4を使用した。

ラミネートセル4の作製は、アルミニウム製集電箔（厚さ 0.02 mm ）に、正極活物質をペースト化し、外部と接続する導電部を残して塗布し、乾燥させ、正極活物質の目付が 7 mg/cm^2 の正極活物質層が形成された正極シート5を作製した。

また、銅製集電箔（厚さ 0.02 mm ）に負極活物質としてカーボン粉（アセチレンブラック）をペースト化し、同様にして負極活物質の目付が 5 mg/cm^2 の負極活物質層が形成された負極シート6を作製した。

[0105] 作製された正極シート5および負極シート6の間に、ポリプロピレン製微多孔膜（厚さ $20.7 \mu\text{m}$ 、空孔率密度 43.9% ）からなるセパレータ7を介挿して積層シートを形成した。そして、この積層シートを2枚のアルミラミネートシート8（厚さ 0.05 mm ）によって挟み、アルミラミネートシートの3辺を熱融着して密封し、図4に示すような構成のラミネートセルを組み立てた。

[0106] その後、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒（容量比 $3:3:4$ ）に LiPF_6 (1 mol/L)

とシクロヘキシルベンゼン(2 w t %)を溶解した宇部興産株式会社製の電解液を260 μ l 注入し、残りの一辺を熱融着して、図4に示すガス発生量を評価するガス発生試験用のラミネートセル4を作製した。作製したラミネートセル4のサイズは、縦60 mm、幅90 mmであった。

[0107] (ガス発生試験)

作製したラミネートセル4を25℃に設定された日立アプライアンス株式会社製の恒温槽(コスモピア)に12時間保存した。

12時間保存した後、恒温槽内に収容した状態のまま、充放電装置(北斗電工株式会社製:HJ1001SD8)を用いて、3.0-4.3Vの範囲で、0.2Cの一定電流モードで3回充放電させた。充放電の後に、4.6Vまで1Cの一定電流モードで充電したのち、恒温槽内に72時間放置して、ガスをラミネートセル4内に発生させた。

この際、ラミネートセル4は一对の板状部材(ステンレス製)の間に挟んで保持し、一对の板状部材からラミネートセルの端から幅1cm分を露出させて露出部とした。

[0108] (発生したガス量の評価)

ガス発生試験を終えたガス発生試験済ラミネートセル(以下、試験済ラミネートセルと称す)4aを恒温槽から取り出して、試験済ラミネートセル4aの端から幅1cm分の所に油性マジックでマーキングを行った。

その後、図5のガス発生量の評価方法の概略説明図に示すように試験済ラミネートセル4aを、手動油圧プレス機PA4(エヌピーエーシステム株式会社製:型番TB-50H)のテーブルT上に載せて、この試験済ラミネートセル4aの上に、その端から幅1cm分(マーキングした部分から試験済ラミネートセル4aの端までの部分、幅 L_1 の非加圧部UPA)を残して、加圧部材PPとなる直方体の押さえ板(ステンレス製)を置いた。

また、非加圧部UPAには、載置部材MPとして直方体の測定板(ステンレス製)を配置し、測定板における一端部(非加圧部に載せられている部分)の上面にダイヤルゲージGa(CITIZEN社製:2A-104)を設置

した。

[0109] その後、図5示すように手動油圧プレス機PAによって加圧部材PPをプレスして4kNの圧力を試験済ラミネートセル4aに掛け、試験済ラミネートセル4a内のガスは非加圧部UPAに集められ、集められたガスにより非加圧部UPAが膨らみ、載置部材MPにおける一端部が上方に移動した。

最後に、ダイヤルゲージGaの値を読んで、載置部材MPの一端部の移動量を測定し、発生ガス量を評価した。

[0110] なお、本実施例では、複合水酸化物製造、正極活物質および二次電池の作製には、和光純薬工業株式会社製試薬特級の各試料を使用した。

実施例 1

[0111] Niを主成分とする酸化物粉末と水酸化リチウムを混合して焼成する公知技術で得られた $\text{Li}_{1.030}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるリチウム金属複合酸化物粒子の粉末を母材とした。このリチウム金属複合酸化物粉末の平均粒径は $12.4\mu\text{m}$ であり、比表面積は $0.3\text{m}^2/\text{g}$ であった。なお、平均粒径はレーザー回折散乱法における体積積算平均値を用い、比表面積は窒素ガス吸着によるBET法を用いて評価した。

[0112] 100mlの純水に5.6gの水酸化リチウム(LiOH)を溶解した水溶液中に、15.6gの酸化タングステン(WO_3)を添加して攪拌することにより、タングステン化合物の水溶液を得た。

[0113] 次に、母材とするリチウム金属複合酸化物粉末75gを前記水溶液に浸漬し、さらに10分間攪拌することで十分に混合すると同時にリチウム金属複合酸化物粉末を水洗した。その後、ヌッチェを用いて吸引ろ過することで固液分離し、リチウム金属複合酸化物粒子と、液成分と、タングステン化合物からなるタングステン混合物を得た。

[0114] この混合物を乾燥させ、乾燥前後の質量から求めたリチウム金属複合酸化物粒子に対する水分量は7.6質量%であった。

また、ICP発光分光法により分析したところ、液成分のLi濃度は 2.62mol/L 、混合物のタングステン含有量は 0.0039mol であり

、 Li モル比は 3.9 であった。

[0115] 得られた混合物を、ステンレス (SUS) 製焼成容器に入れ、真空雰囲気中において、昇温速度 $2.8^\circ\text{C}/\text{分}$ で 210°C まで昇温して 13 時間熱処理し、その後室温まで炉冷した。

最後に目開き $38\ \mu\text{m}$ の篩にかけ解砕することにより、一次粒子表面にタングステン酸リチウムを有する正極活物質を得た。

[0116] 得られた正極活物質のタングステン含有量および Li/Me を ICP 発光分光法により分析したところ、 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}$ は、原子数比で $82:15:3$ であり、タングステン含有量は Ni 、 Co および M の原子数の合計に対して 0.5 原子% の組成であることが確認され、その Li/Me は 0.994 であり、芯材の Li/Me は 0.992 であった。

Li/Me は、水洗時と同濃度の Li を含む水酸化リチウム溶液を用い、同条件で水洗したリチウム金属複合酸化物粉末を ICP 発光分光法により分析することにより求めた。

[0117] [タングステン酸リチウムおよび余剰リチウム分析]

得られた正極活物質中のタングステン酸リチウムの存在状態について、正極活物質から溶出してくる Li を滴定することにより評価した。得られた正極活物質に純水を加えて一定時間攪拌後、ろ過したろ液の pH を測定しながら塩酸を加えていくことにより出現する中和点から溶出するリチウムの化合物状態を評価したところ、タングステン酸リチウム中には Li_4WO_5 の存在が確認され、含まれる Li_4WO_5 の存在比率を算出したところ、60 mol % であった。

[0118] 一方、酸化タングステン中の W と水酸化リチウム中の Li が同じ Li モル比 (3.9) になるように混合してタングステン酸リチウムを生成させ、X 線回折で生成したタングステン酸リチウムを確認したところ、 Li_4WO_5 と Li_2WO_4 のみが確認されたことから、正極活物質中のタングステン酸リチウムは、 Li_4WO_5 の存在比率は 60 mol % であり、 Li_2WO_4 の存在比率は 40 mol % であると考えられた。また、余剰リチウムは、正極活物質

の全量に対して0.03質量%であった。

[0119] [タングステン酸リチウムの形態分析]

得られた正極活物質を、樹脂に埋め込み、クロスセクションポリッシャ加工を行い観察用試料を作製した。その試料を用いて倍率を5000倍としたSEMによる断面観察を行ったところ、一次粒子および一次粒子が凝集して形成された二次粒子からなり、一次粒子表面にタングステン酸リチウムの微粒子が形成されていることが確認され、微粒子の粒子径は20～145nmであった。

また、一次粒子表面にタングステン酸リチウムが形成されている二次粒子は、観察した二次粒子数の90%であり、二次粒子間で均一にタングステン酸リチウムが形成されていることが確認された。

[0120] さらに、得られた正極活物質の一次粒子の表面付近を透過型電子顕微鏡（TEM）により観察したところ、一次粒子の表面に膜厚2～85nmのタングステン酸リチウムの被膜が形成され、被覆はタングステン酸リチウムであることを確認した。

[0121] [電池評価]

得られた正極活物質を使用して作製された正極を有する図2に示すコイン型電池1の電池特性を評価した。なお、正極抵抗は実施例1を100とした相対値を評価値とした。初期放電容量は204.6mAh/gであった。

[0122] [ガス発生量の評価]

得られた正極活物質を正極材として用いてラミネートセル4を作製し、ガス発生試験を行い、そのガス発生量を評価した。評価は、実施例1を100とした相対値にて、ガスの発生量を評価した。

[0123] 以下、実施例2～6および比較例1～5については、上記実施例1と変更した物質、条件のみを示す。

測定した実施例1～6および比較例1～5のタングステン酸リチウムの形態分析結果及び初期放電容量および正極抵抗の評価値を表1に示す。

実施例 2

[0124] 用いた LiOH を 3.5 g、 WO_3 を 10.5 g とした以外は実施例 1 と同様の条件にて、非水系電解質二次電池用正極活物質を得た。

固液分離後のタングステン混合物を乾燥後、その乾燥前後における質量から求めたリチウム金属複合酸化物粒子に対する水分量は 6.8 質量%であった。

また、ICP 発光分光法により分析したところ、液成分の Li 濃度は 1.74 mol/L、タングステン混合物のタングステン含有量は 0.0023 mol であり、 Li モル比は 3.8 であった。

[0125] 得られた正極活物質のタングステン含有量および Li/Me を ICP 発光分光法により分析したところ、タングステン含有量は Ni 、 Co および M の原子数の合計に対して 0.3 原子%の組成であることを確認し、その Li/Me は 0.994 であり、芯材の Li/Me は 0.992 であった。

また、得られた正極活物質について滴定分析したところ、タングステン酸リチウム中には Li_4WO_5 の存在が確認され、タングステン酸リチウムに含まれる Li_4WO_5 の存在比率を算出したところ、60 mol% であった。

[0126] 一方、酸化タングステン中の W と水酸化リチウム中の Li が同じ Li モル比 (3.8) になるように混合してタングステン酸リチウムを生成させ、X 線回折で生成したタングステン酸リチウムを確認したところ、 Li_4WO_5 と Li_2WO_4 のみが確認されたことから、正極活物質中のタングステン酸リチウムは、 Li_4WO_5 の存在比率は 60 mol% であり、 Li_2WO_4 の存在比率は 40 mol% であると考えられた。

さらに、余剰リチウムは、正極活物質の全量に対して 0.02 質量%であった。

実施例 1 と同様にタングステン酸リチウムの形態分析や評価を行い、その評価結果を電池特性とともに表 1 に示す。

実施例 3

[0127] 用いた LiOH を 7.0 g、 WO_3 を 19.3 g とした以外は、実施例 1 と同様の条件にて、非水系電解質二次電池用正極活物質を得た。

固液分離後のタングステン混合物を乾燥後、その乾燥前後の質量から求めたりチウム金属複合酸化物粒子に対する水分量は7.3質量%であった。

また、ICP発光分光法により分析したところ、液成分のLi濃度は3.19 mol/L、混合物のタングステン含有量は0.0046 molであり、Liモル比は3.8であった。

[0128] 得られた正極活物質のタングステン含有量およびLi/MeをICP発光分光法により分析したところ、タングステン含有量はNi、CoおよびMの原子数の合計に対して0.6原子%の組成であることを確認し、そのLi/Meは0.995であり、芯材のLi/Meは0.993であった。

また、得られた正極活物質について滴定分析したところ、タングステン酸リチウム中には Li_4WO_5 の存在が確認され、タングステン酸リチウムに含まれる Li_4WO_5 の存在比率を算出したところ、60 mol%であった。

[0129] 一方、酸化タングステン中のWと水酸化リチウム中のLiが同じLiモル比(3.8)になるように混合してタングステン酸リチウムを生成させ、X線回折で生成したタングステン酸リチウムを確認したところ、 Li_4WO_5 と Li_2WO_4 のみが確認されたことから、正極活物質中のタングステン酸リチウムは、 Li_4WO_5 の存在比率は60 mol%であり、 Li_2WO_4 の存在比率は40 mol%であると考えられた。

さらに、余剰リチウムは、正極活物質の全量に対して0.04質量%であった。

実施例1と同様にタングステン酸リチウムの形態分析や評価を行い、評価結果を電池特性とともに表1に示す。

実施例 4

[0130] 400 mlの純水に母材とするリチウム金属複合酸化物粉末300 gを浸漬して水洗したところ、固液分離後、水酸化リチウム(LiOH) 4.6 g、酸化タングステン(WO_3) 1.44 gを添加してシェーカーミキサー装置(ウィリー・エ・バックコーフェン(WAB)社製TURBULA Type T 2 C)を用いて30°Cで十分に混合し、タングステン混合物を得たこと、及

び熱処理工程において混合物の温度が90℃になるまで1℃/分で昇温したこと以外は、実施例1と同様の条件にて、非水系電解質二次電池用正極活物質を得た。

[0131] タングステン混合物を乾燥させ、乾燥前後の質量から求めたリチウム金属複合酸化物粒子に対する水分量は7.5質量%であった。

また、ICP発光分光法により分析したところ、固液分離時の液成分のLi濃度は0.31mol/L、混合物のタングステン含有量は0.062molであり、Liモル比は3.2であった。

[0132] 得られた正極活物質のタングステン含有量およびLi/MeをICP発光分光法により分析したところ、タングステン含有量はNi、CoおよびMの原子数の合計に対して2.0原子%の組成であることが確認され、そのLi/Meは0.990であり、芯材のLi/Meは0.988であった。

また、得られた正極活物質について滴定分析したところ、タングステン酸リチウム中には Li_4WO_5 の存在が確認され、タングステン酸リチウムに含まれる Li_4WO_5 の存在比率を算出したところ、55mol%であった。

[0133] 一方、酸化タングステン中のWと水酸化リチウム中のLiが同じLiモル比(3.2)になるように混合してタングステン酸リチウムを生成させ、X線回折で生成したタングステン酸リチウムを確認したところ、 Li_4WO_5 と Li_2WO_4 のみが確認されたことから、正極活物質中のタングステン酸リチウムは、 Li_4WO_5 の存在比率は55mol%であり、 Li_2WO_4 の存在比率は45mol%であると考えられた。また、余剰リチウムは、正極活物質の全量に対して0.03質量%であった。

実施例1と同様にタングステン酸リチウムの形態分析や評価を行い、評価結果を電池特性とともに表1に示す。

実施例 5

[0134] 400mlの純水に母材とするリチウム金属複合酸化物粉末300gを浸漬して水洗したこと、固液分離後、そのまま吸引ろ過しながら400mlの純水に31.2gのタングステン酸リチウム(Li_4WO_5)を溶解した水溶

液を添加し、タングステン混合物を得たこと以外は実施例 1 と同様の条件にて、非水系電解質二次電池用正極活物質を得た。

[0135] タングステン混合物を乾燥させ、乾燥前後の質量から求めたリチウム金属複合酸化物粒子に対する水分量は 6.4 質量%であった。

また、ICP 発光分光法により分析したところ、タングステン酸リチウムを添加した後の固液分離時の液成分の Li 濃度は 1.36 mol/L、その混合物のタングステン含有量は 0.0065 mol であり、Li モル比は 4.0 であった。

[0136] 得られた正極活物質のタングステン含有量および Li/Me を ICP 発光分光法により分析したところ、タングステン含有量は Ni、Co および Mn の原子数の合計に対して 0.2 原子%の組成であることを確認し、その Li/Me は 0.992 であり、芯材の Li/Me は 0.989 であった。

また、得られた正極活物質について滴定分析したところ、タングステン酸リチウム中には Li_4WO_5 の存在が確認され、タングステン酸リチウムに含まれる Li_4WO_5 の存在比率を算出したところ、75 mol% であった。

[0137] 一方、酸化タングステン中の W と水酸化リチウム中の Li が同じ Li モル比 (4.0) になるように混合してタングステン酸リチウムを生成させ、X 線回折で生成したタングステン酸リチウムを確認したところ、 Li_4WO_5 と Li_2WO_4 のみが確認されたことから、正極活物質中のタングステン酸リチウムは、 Li_4WO_5 の存在比率は 75 mol% であり、 Li_2WO_4 の存在比率は 25 mol% であると考えられた。

さらに、余剰リチウムは、正極活物質の全量に対して 0.02 質量%であった。

実施例 1 と同様にタングステン酸リチウムの形態分析や評価を行い、その評価結果を電池特性とともに表 1 に示す。

実施例 6

[0138] Ni と Co および Mn からなる酸化物粉末と水酸化リチウムを混合して焼成する公知技術で得られた平均粒径が 5.6 μm であり、比表面積が 0.7

m^2/g であり、 $\text{Li}_{1.175}\text{Ni}_{0.34}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ で表されるリチウム金属複合酸化物粒子の粉末を母材とした以外は実施例1と同様にして、非水系電解質二次電池用正極活物質を得た。固液分離後の混合物を乾燥させ、乾燥前後の質量から求めたリチウム金属複合酸化物粒子に対する水分量は7.8質量%であった。

また、ICP発光分光法により分析したところ、液成分のLi濃度は2.24 mol/L、混合物のタングステン含有量は0.0039 molであり、Liモル比は3.8であった。

[0139] 得られた正極活物質のタングステン含有量およびLi/MeをICP発光分光法により分析したところ、タングステン含有量はNi、CoおよびMの原子数の合計に対して0.5原子%の組成であることが確認され、そのLi/Meは1.146であり、芯材のLi/Meは1.144であった。

また、得られた正極活物質について滴定分析したところ、タングステン酸リチウム中には Li_4WO_5 と Li_2WO_4 の存在が確認され、タングステン酸リチウム中に含まれる Li_2WO_4 の存在比率を算出したところ、 Li_4WO_5 の存在比率は60 mol%であり、 Li_2WO_4 の存在比率は40 mol%であると考えられた。

さらに、余剰リチウムは、正極活物質の全量に対して0.02質量%であった。

実施例1と同様にタングステン酸リチウムの形態分析や評価を行い、その評価結果を電池特性とともに表1に示す。

[0140] (比較例1)

タングステン化合物の水溶液を純水に変更して水洗したこと以外は、実施例1と同様の条件にて、非水系電解質二次電池用正極活物質を得た。

得られた正極活物質のLi/MeをICP発光分光法により分析したところ、Li/Meは0.991であった。余剰リチウムは、正極活物質の全量に対して0.03質量%であった。

実施例1と同様にタングステン酸リチウムの形態分析や評価を行い、その

評価結果を電池特性とともに表 1 に示す。

[0141] (比較例 2)

用いた LiOH を 9.5 g、 WO_3 を 15.6 g とした以外は、実施例 1 と同様の条件にて、非水系電解質二次電池用正極活物質を得た。

固液分離後のタングステン混合物を乾燥後、その乾燥前後の質量から求めたりチウム金属複合酸化物粒子に対する水分量は 7.6 質量%であった。

また、ICP 発光分光法により分析したところ、液成分の Li 濃度は 4.22 mol/L、混合物のタングステン含有量は 0.0039 mol であり、 Li モル比は 6.3 であった。

[0142] 得られた正極活物質のタングステン含有量および Li/Me を ICP 発光分光法により分析したところ、タングステン含有量は Ni 、 Co および M の原子数の合計に対して 0.5 原子%の組成であることを確認し、その Li/Me は 0.996 であり、芯材の Li/Me は 0.993 であった。

また、得られた正極活物質について滴定分析したところ、タングステン酸リチウム中には Li_4WO_5 の存在が確認され、タングステン酸リチウムに含まれる Li_4WO_5 の存在比率を算出したところ、95 mol% であった。

[0143] 一方、酸化タングステン中の W と水酸化リチウム中の Li が同じ Li モル比 (6.3) になるように混合してタングステン酸リチウムを生成させ、X 線回折で生成したタングステン酸リチウムを確認したところ、 Li_4WO_5 のみが確認されたことから、正極活物質中のタングステン酸リチウムは、 Li_4WO_5 の存在比率は 95 mol% であり、 Li_2WO_4 の存在比率は 0 mol% であると考えられた。

さらに、余剰リチウムは、正極活物質の全量に対して 0.08 質量%であった。

実施例 1 と同様にタングステン酸リチウムの形態分析や評価を行い、評価結果を電池特性とともに表 1 に示す。

[0144] (比較例 3)

用いた LiOH を 4.0 g、 WO_3 を 15.6 g とした以外は、実施例 1 と

同様の条件にて、非水系電解質二次電池用正極活物質を得た。

固液分離後のタングステン混合物を乾燥後、その乾燥前後の質量から求めたりチウム金属複合酸化物粒子に対する水分量は7.6質量%であった。

また、ICP発光分光法により分析したところ、液成分のLi濃度は1.95 mol/L、混合物のタングステン含有量は0.0039 molであり、Liモル比は2.9であった。

[0145] 得られた正極活物質のタングステン含有量およびLi/MeをICP発光分光法により分析したところ、タングステン含有量はNi、CoおよびMの原子数の合計に対して0.5原子%の組成であることを確認し、そのLi/Meは0.994であり、芯材のLi/Meは0.992であった。

また、得られた正極活物質について滴定分析したところ、タングステン酸リチウム中には Li_4WO_5 の存在が確認され、そのタングステン酸リチウムに含まれる Li_4WO_5 の存在比率を算出したところ、35 mol%であった。

[0146] 一方、酸化タングステン中のWと水酸化リチウム中のLiが同じLiモル比(2.9)になるように混合してタングステン酸リチウムを生成させ、X線回折で生成したタングステン酸リチウムを確認したところ、 Li_4WO_5 と Li_2WO_4 のみが確認されたことから、正極活物質中のタングステン酸リチウムは、 Li_4WO_5 の存在比率は35 mol%であり、 Li_2WO_4 の存在比率は65 mol%であると考えられた。

また、余剰リチウムは、正極活物質の全量に対して0.02質量%であった。

実施例1と同様にタングステン酸リチウムの形態分析や評価を行い、その評価結果を電池特性とともに表1に示す。

[0147] (比較例4)

タングステン化合物の水溶液を純水に変更して水洗し、固液分離し、乾燥させたこと、乾燥後に15.1 gのタングステン酸リチウム(Li_4WO_5)を添加してシェーカーミキサー装置(ウィリー・エ・バッコフエン(WA

B) 社製TURBULA Type T2C) を用いて十分に混合し攪拌し、熱処理したこと以外は、実施例1と同様の条件にて、非水系電解質二次電池用正極活物質を得た。固液分離し、乾燥した後の水分量は1.0質量%未満であった。

[0148] 得られた正極活物質のタングステン含有量およびLi/MeをICP発光分光法により分析したところ、タングステン含有量はNi、CoおよびMの原子数の合計に対して0.5原子%の組成であることを確認し、そのLi/Meは0.992であり、芯材のLi/Meは0.991であった。

[0149] また、得られた正極活物質について滴定分析したところ、タングステン酸リチウム中には Li_4WO_5 の存在が確認され、タングステン酸リチウムに含まれる Li_4WO_5 の存在比率を算出したところ、98mol%であり、余剰リチウムは、正極活物質の全量に対して0.03質量%であった。

[0150] SEMおよびTEMの観察により、タングステン酸リチウムは、正極活物質粒子の表面のみに付着しており、内部の一次粒子表面には存在しないことが確認された。

実施例1と同様にタングステン酸リチウムの形態分析や評価を行い、その評価結果を電池特性とともに表1に示す。

[0151] (比較例5)

タングステン化合物の水溶液を使用せずに、純水に変更して水洗したこと以外は、実施例6と同様にして、非水系電解質二次電池用正極活物質を得た。

得られた正極活物質のLi/MeをICP発光分光法により分析したところ、Li/Meは1.138であった。

余剰リチウムは、正極活物質の全量に対して0.04質量%であった。

実施例1と同様にタングステン酸リチウムの形態分析や評価を行い、その評価結果を電池特性とともに表1に示す。

[0152]

[表1]

	混合物の 水分量 [質量%]	Li モル比	正極活物質 のW濃度 [原子%]	Li ₄ WO ₅ 比率 [mol%]	余剰Li [質量%]	一次粒子表面化合物			初期 放電容量 [mAh/g]	正極 抵抗	ガス 発生量
						形態	粒子径 [nm]	膜厚 [nm]			
実施例1	7.6	3.9	0.5	60	0.03	薄膜+ 微粒子	20~145	2~85	204.6	100	100
実施例2	6.8	3.8	0.3	60	0.02	薄膜	—	1~65	205.5	116	95
実施例3	7.3	3.8	0.6	60	0.04	薄膜+ 微粒子	30~165	2~90	200.0	108	110
実施例4	7.5	3.2	2.0	55	0.03	薄膜+ 微粒子	20~185	2~120	199.8	112	120
実施例5	6.4	4.0	0.2	75	0.02	薄膜	—	2~70	206.2	108	101
実施例6	7.8	3.8	0.5	60	0.02	薄膜+ 微粒子	20~140	2~70	170.1	70	65
比較例1	—	—	0.0	—	0.03	—	—	—	198.2	235	62
比較例2	7.6	6.3	0.5	95	0.08	薄膜+ 微粒子	20~160	2~90	199.3	105	157
比較例3	7.6	2.9	0.5	35	0.02	薄膜+ 微粒子	20~155	2~85	201.7	134	83
比較例4	<1.0	4.0	0.5	98	0.03	—	—	—	199.7	157	169
比較例5	—	—	0.0	—	0.04	—	—	—	158.9	175	38

[0153] [評価]

表 1 から明らかなように、実施例 1 ～ 6 の正極活物質は、本発明に従って製造されたため、正極抵抗が低く、タングステン酸リチウムが形成されていない比較例 1 および 5 に比べて初期放電容量も高いものとなっており、優れた特性を有した電池となっている。

また、図 3 に本発明の実施例で得られた正極活物質の走査顕微鏡による断面観察結果の一例を示すが、得られた正極活物質は一次粒子および一次粒子が凝集して構成された二次粒子からなり、一次粒子表面にタングステン酸リチウムを含む微粒子が形成されていることが確認された。タングステン酸リチウムを含む微粒子を図 3 において矢印で示す。

[0154] 比較例 1 は、一次粒子表面にタングステン酸リチウムが形成されていないため、正極抵抗が大幅に高く、高出力化の要求に対応することは困難である。

比較例 2 および 3 では、正極活物質に含まれる Ni 、 Co および M の原子数に対するタングステンの量が実施例 1 と同程度であるが、比較例 2 は Li_4WO_5 の割合が多いため、正極抵抗は実施例と同程度であるが、ガス発生量が多くなっている。一方、比較例 3 は Li_4WO_5 の割合が少ないため、ガス発生量は少ないが、正極抵抗が高くなっている。

比較例 4 は、乾燥状態でタングステン化合物と混合したため、タングステン酸リチウムが二次粒子内部の一次粒子表面に形成されず、正極抵抗が高く、また、タングステン酸リチウムが Li_4WO_5 であるため、ガス発生量も多くなっているのが判る。

比較例 5 は、一次粒子表面にタングステン酸リチウムが形成されていないため、正極抵抗が大幅に高く、高出力化の要求に対応することは困難である。

産業上の利用可能性

[0155] 本発明の非水系電解質二次電池は、常に高容量を要求される小型携帯電子機器（ノート型パーソナルコンピュータや携帯電話端末など）の電源に好適

であり、高出力が要求される電気自動車用電池にも好適である。

また、本発明の非水系電解質二次電池は、優れた安全性を有し、小型化、高出力化が可能であることから、搭載スペースに制約を受ける電気自動車用電源として好適である。なお、本発明は、純粹に電気エネルギーで駆動する電気自動車用の電源のみならず、ガソリンエンジンやディーゼルエンジンなどの燃焼機関と併用するいわゆるハイブリッド車用の電源としても用いることができる。

符号の説明

- [0156]
- 1 コイン型電池
 - 2 ケース
 - 2 a 正極缶
 - 2 b 負極缶
 - 2 c ガスケット
 - 3 電極
 - 3 a 正極
 - 3 b 負極
 - 3 c セパレータ
 - 4 ラミネートセル
 - 4 a ガス発生試験済ラミネートセル
 - 5 正極シート
 - 6 負極シート
 - 7 セパレータ
 - 8 アルミラミネートシート
 - P A 手動油圧プレス機
 - U P A 非加圧部
 - L₁ (非加圧部の) 幅
 - P P 加圧部材
 - M P 載置部材

G a ダイヤルゲージ

T テーブル

請求の範囲

[請求項1] 一般式： $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ （ただし、 $0 < x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.95 \leq z \leq 1.30$ 、Mは、Mn、V、Mg、Mo、Nb、Ti およびAl から選ばれる少なくとも1種の元素）で表される一次粒子および一次粒子が凝集して形成された二次粒子から構成された層状構造の結晶構造を有するリチウム金属複合酸化物粉末と、リチウム金属複合酸化物粉末に対して2質量%以上の水分と、タングステン化合物もしくはタングステン化合物およびリチウム化合物とのタングステン混合物であり、

含有されるタングステン量に対する前記水分と固体分のタングステン化合物、もしくは前記水分と固体分のタングステン化合物およびリチウム化合物に含有される合計のリチウム量のモル比が3～5であるタングステン混合物を得る混合工程と、

得られた前記タングステン混合物を熱処理して、前記リチウム金属複合酸化物の一次粒子表面に、タングステン酸リチウムを形成させる熱処理工程を有することを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項2] 前記請求項1記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法において、前記リチウム金属複合酸化物粉末を水と混合してスラリーを形成して、前記リチウム金属複合酸化物粉末を水洗する水洗工程と、次いで、前記水洗工程後に固液分離する固液分離工程を前記混合工程の前工程として備えることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項3] 前記スラリーに含まれるリチウム金属複合酸化物粉末の濃度が、水1Lに対して200～5000gであることを特徴とする請求項2に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項4] 前記請求項2及び3に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法において、タングステン化合物を少なくとも前記水洗工程中

、もしくは固液分離工程後に添加して前記タングステン混合物を得ることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項5] 前記水洗工程は、リチウム金属複合酸化物粉末を、タングステン化合物の水溶液と混合したスラリーを形成することを特徴とする請求項4に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項6] 前記タングステン化合物が粉末状態であることを特徴とする請求項4に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項7] 前記熱処理を100～600℃で行うことを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項8] 前記タングステン混合物に含まれるタングステン量を、前記リチウム金属複合酸化物粒子に含まれるNi、CoおよびMの原子数の合計に対して、0.05～2.0原子%とすることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項9] 一次粒子および一次粒子が凝集して形成された二次粒子から構成された層状構造の結晶構造を有するリチウム金属複合酸化物粉末からなる非水系電解質二次電池用正極活物質であって、

一般式： $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{W}_a\text{O}_{2+\alpha}$ （ただし、 $0 < x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.95 \leq z \leq 1.30$ 、 $0 < a \leq 0.03$ 、 $0 \leq \alpha \leq 0.15$ 、Mは、Mn、V、Mg、Mo、Nb、TiおよびAlから選ばれる少なくとも1種の元素）で表され、前記リチウム金属複合酸化物の一次粒子表面にタングステン酸リチウムを有し、前記タングステン酸リチウムに含まれる Li_4WO_5 の存在比率が50～90mol%であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質。

[請求項10] 前記リチウム金属複合酸化物の表面に存在するタングステン酸リチウム以外のリチウム化合物に含有されるリチウム量が、正極活物質全

量に対して0.08質量%以下であることを特徴とする請求項9に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

[請求項11] 前記タングステン酸リチウムに含有されるタングステン量が、リチウム金属複合酸化物に含まれるNi、CoおよびMの原子数の合計に対してWの原子数が0.05～2.0原子%であることを特徴とする請求項9及び10に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

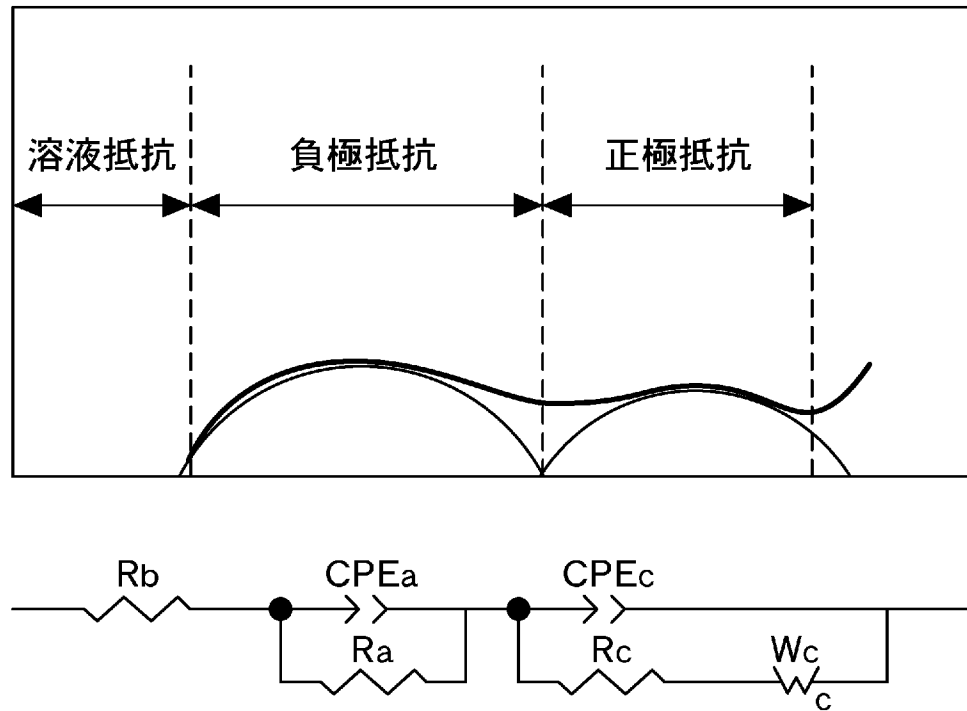
[請求項12] 前記タングステン酸リチウムが、粒子径1～200nmの微粒子として前記リチウム金属複合酸化物の一次粒子表面に存在することを特徴とする請求項9～11のいずれか1項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

[請求項13] 前記タングステン酸リチウムが、膜厚1～150nmの被膜として前記リチウム金属複合酸化物の一次粒子表面に存在することを特徴とする請求項9～11のいずれか1項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

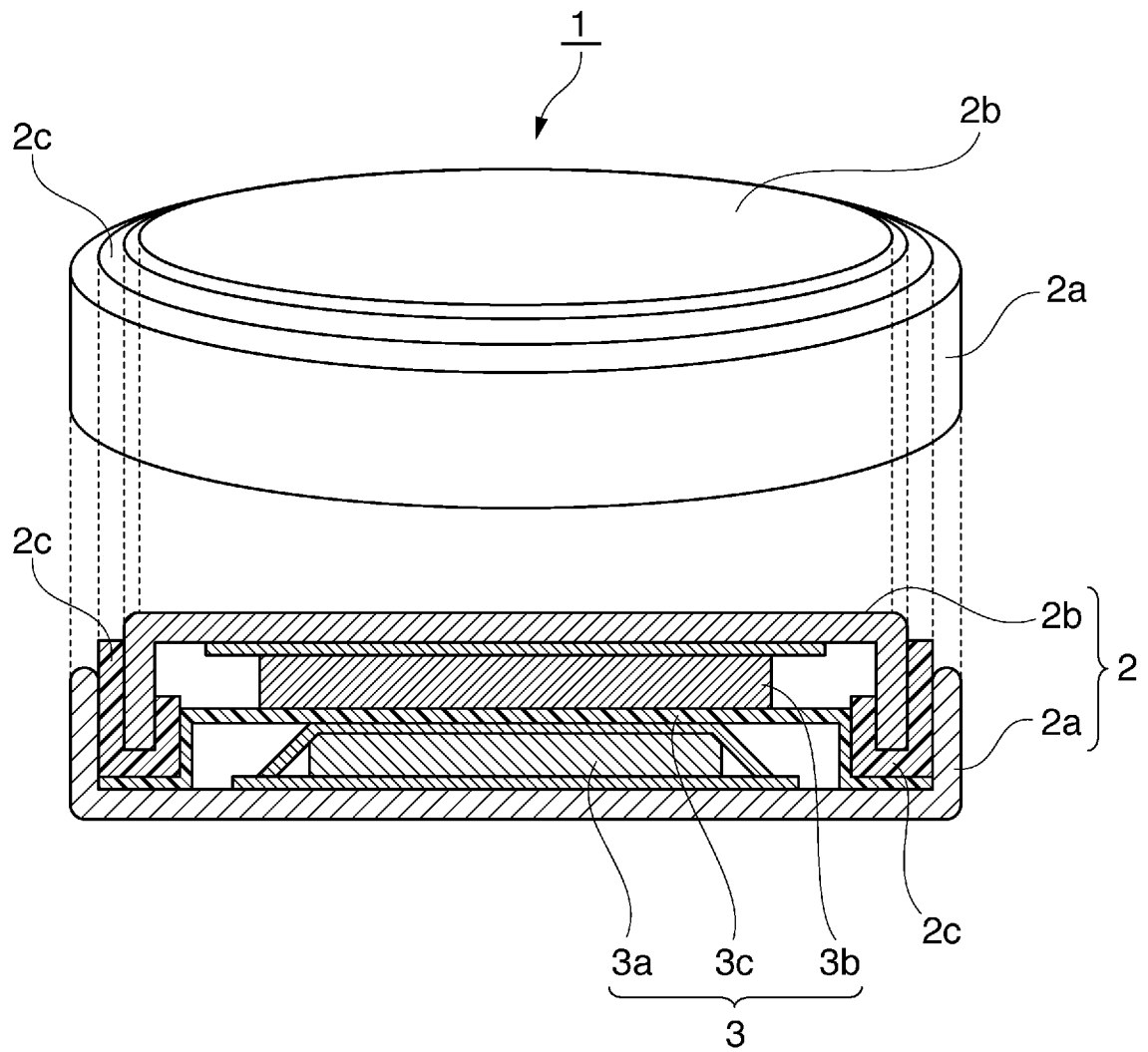
[請求項14] 前記タングステン酸リチウムが、粒子径1～200nmの微粒子及び膜厚1～150nmの被膜の両形態として前記リチウム金属複合酸化物の一次粒子表面に存在することを特徴とする請求項9～11のいずれか1項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

[請求項15] 請求項9～14のいずれか1項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質を含む正極を有することを特徴とする非水系電解質二次電池。

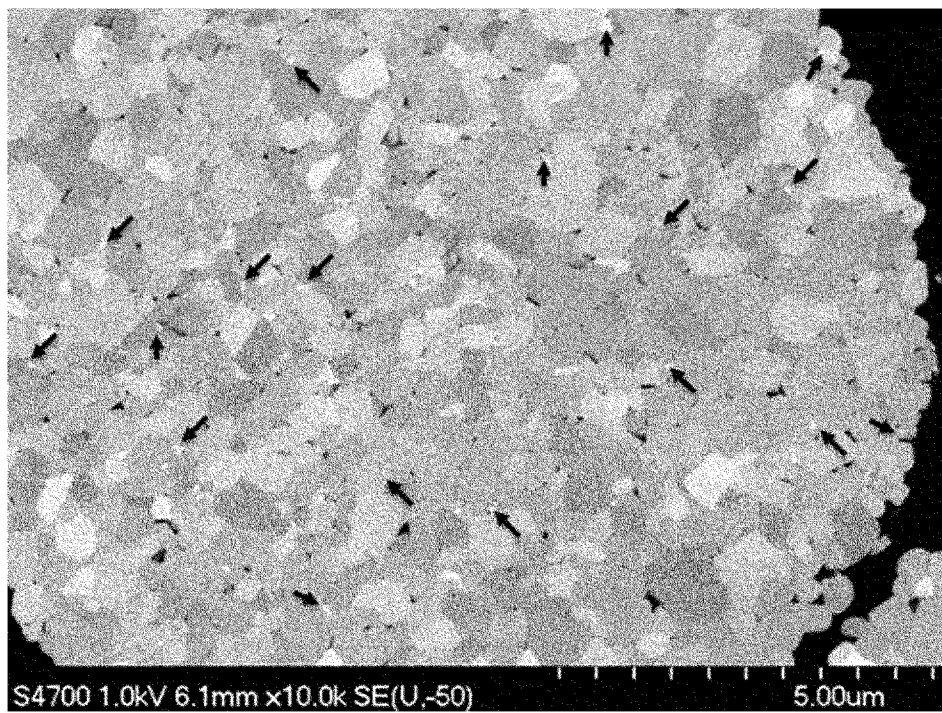
[図1]



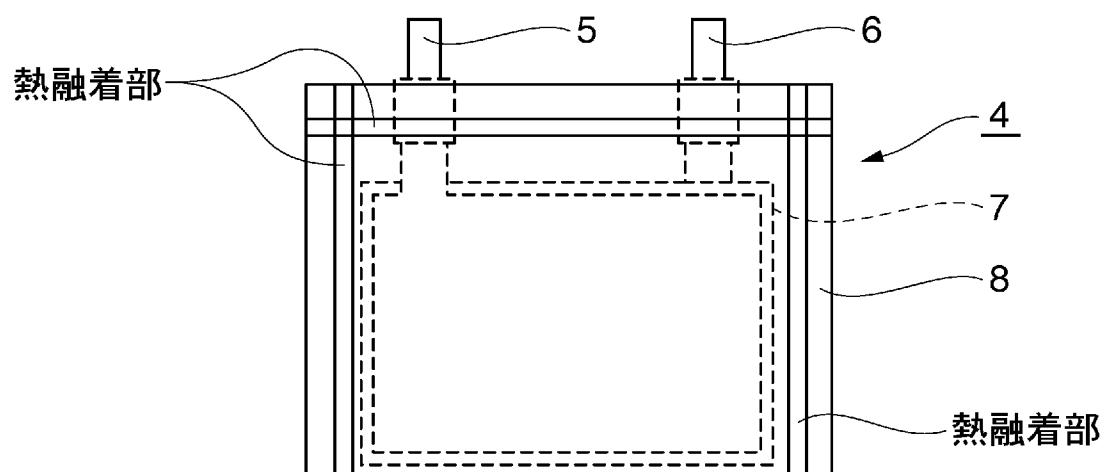
[図2]



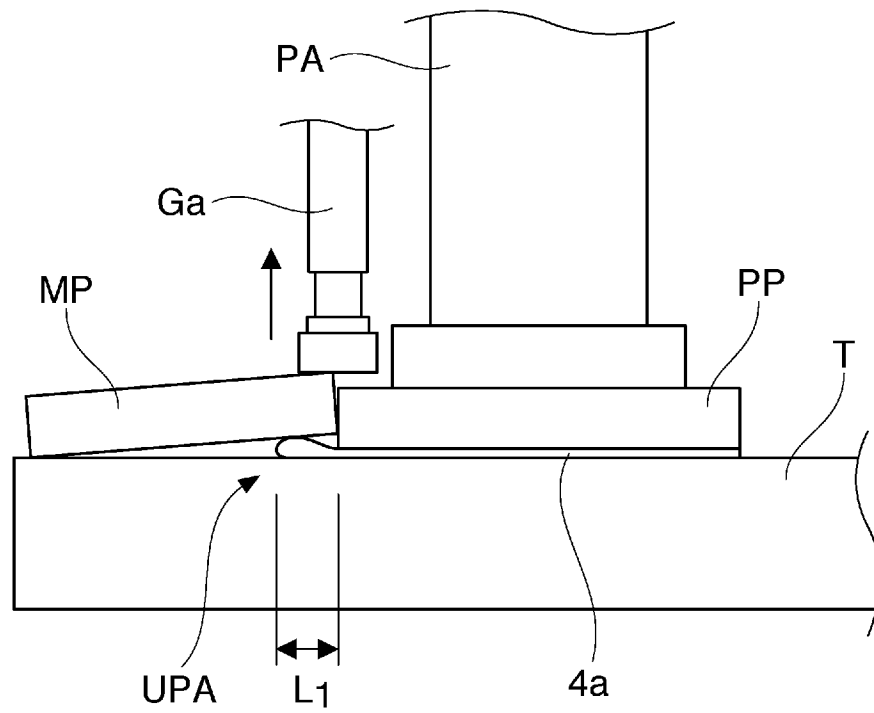
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/083368

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/525(2010.01)i, C01G41/00(2006.01)i, C01G53/00(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(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)

H01M4/525, C01G41/00, C01G53/00, H01M4/36, H01M4/505

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

JSTPlus(JDreamIII), The ECS Digital Library

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-125732 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 24 June 2013 (24.06.2013), claims 1 to 11; paragraphs [0026] to [0053]; examples (Family: none)	1-15
A	JP 2013-084395 A (Toyota Motor Corp.), 09 May 2013 (09.05.2013), (Family: none)	1-15
A	WO 2012/105048 A1 (Toyota Motor Corp.), 09 August 2012 (09.08.2012), & US 2013/0309580 A1 & CN 103339768 A	1-15

☒ 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
09 February 2016 (09.02.16)

Date of mailing of the international search report
23 February 2016 (23.02.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/083368

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/029111 A1 (MIDWEST RESEARCH INSTITUTE), 05 March 2009 (05.03.2009), & US 2009/0057137 A1	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/525 (2010.01)i, C01G41/00 (2006.01)i, C01G53/00 (2006.01)i, H01M4/36 (2006.01)i,
H01M4/505 (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 (IPC))

Int.Cl. H01M4/525, C01G41/00, C01G53/00, H01M4/36, H01M4/505

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

JSTPlus (JDreamIII), The ECS Digital Library

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	JP 2013-125732 A (住友金属鉱山株式会社) 2013.06.24, 請求項 1-11, 段落[0026]-[0053], 実施例 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2013-084395 A (トヨタ自動車株式会社) 2013.05.09, (ファミリーなし)	1-15
A	WO 2012/105048 A1 (トヨタ自動車株式会社) 2012.08.09, & US 2013/0309580 A1 & CN 103339768 A	1-15

☑ 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

09.02.2016

国際調査報告の発送日

23.02.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮田 透

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

4863

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	WO 2009/029111 A1 (MIDWEST RESEARCH INSTITUTE) 2009.03.05, & US 2009/0057137 A1	1-15