

(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
2015 年 11 月 19 日(19.11.2015)



(10) 国際公開番号

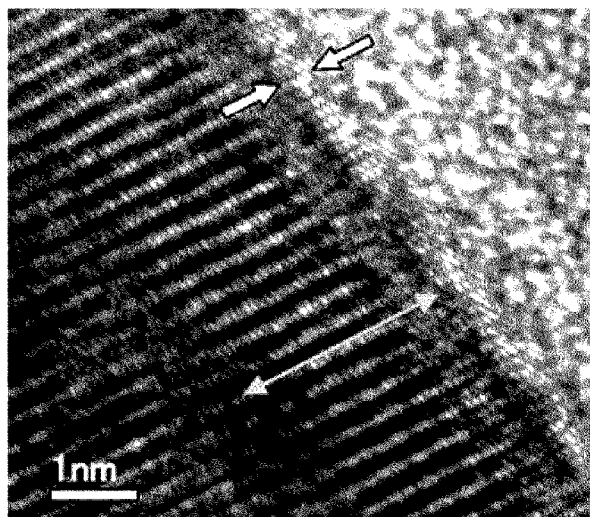
WO 2015/174009 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 53/00 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/001969
- (22) 国際出願日: 2015 年 4 月 7 日(07.04.2015)
- (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 2014-099169 2014 年 5 月 13 日(13.05.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社豊田自動織機 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 杉江 尚(SUGIE, Tsukasa); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 松代 大(MATSUSHIRO, Dai); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 原田 正則(HARATA, Masanori); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 共立(KYORITSU INTERNATIONAL); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅 3 丁目 2 番 5 号 Aichi (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).

[続葉有]

(54) Title: LITHIUM COMPOSITE METAL OXIDE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: リチウム複合金属酸化物及びその製造方法



(57) Abstract: Provided is a novel lithium composite metal oxide having excellent Li storage capacity even when used in a secondary battery driven by high voltage, i.e., used as an active material having excellent capacity retention. A lithium composite metal oxide represented by the general formula: $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_f$ ($0.2 \leq a \leq 1.5$, $b + c + d + e = 1$, $0 < e < 1$, D is at least one element selected from Fe, Cr, Cu, Zn, Ca, Mg, Zr, S, Si, Na, K, Al, Ti, P, Ga, Ge, V, Mo, Nb, W, La, Hf, and Rf, and $1.7 \leq f \leq 2.1$), wherein the lithium composite metal oxide is characterized in having a high-manganese component that is a metal oxide containing at least Ni, Co, and Mn, the high-manganese component being represented by a compositional ratio of Ni, Co, and Mn of $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=g:h:i$ (where $g + h + i = 1$, $0 < g < 1$, $0 < h < 1$, and $d < i < 1$), in the surface layer, and having a metal oxide component in the outermost layer of this high-manganese component.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/174009 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

高電圧で駆動される二次電池に使用した場合であっても良好な Li 貯蔵容量を保つ、すなわち良好な容量維持率を示す活物質として用いられる新たなリチウム複合金属酸化物を提供する。一般式: $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{D}_e\text{O}_f$ ($0.2 \leq a \leq 1.5$, $b+c+d+e=1$, $0 < e < 1$, D は Fe 、 Cr 、 Cu 、 Zn 、 Ca 、 Mg 、 Zr 、 S 、 Si 、 Na 、 K 、 Al 、 Ti 、 P 、 Ga 、 Ge 、 V 、 Mo 、 Nb 、 W 、 La 、 Hf 、 Rf から選ばれる少なくとも 1 の元素、 $1.7 \leq f \leq 2.1$) で表されるリチウム複合金属酸化物において、少なくとも Ni 、 Co 及び Mn を含む金属酸化物であって Ni 、 Co 及び Mn の組成比が $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn} = g : h : i$ (ただし、 $g+h+i=1$ 、 $0 < g < 1$ 、 $0 < h < c$ 、 $d < i < 1$) で表される高マンガン部を表層に有し、かつ、前記高マンガン部の最表層に金属酸化部を有することを特徴とするリチウム複合金属酸化物。

明 細 書

発明の名称： リチウム複合金属酸化物及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム複合金属酸化物及びその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 非水系電解質二次電池の活物質には種々の材料が用いられることが知られており、そのうち、層状岩塩構造の一般式： $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{D}_e\text{O}_f$ ($0.2 \leq a \leq 1.5$ 、 $b+c+d+e=1$ 、 $0 \leq e < 1$ 、DはFe、Cr、Cu、Zn、Ca、Mg、Zr、S、Si、Na、K、Al、Ti、P、Ga、Ge、V、Mo、Nb、W、La、Hf、Rfから選ばれる少なくとも1の元素、 $1.7 \leq f \leq 2.1$)で表されるリチウム複合金属酸化物は、リチウムイオン二次電池用活物質として汎用されている。

[0003] しかし、上記一般式で表されるリチウム複合金属酸化物を、例えば車載用二次電池に要求される高電圧で駆動される高容量二次電池の活物質として用いた場合には、当該材料の高電圧に対する耐性が不足したため、二次電池の容量維持率を満足する水準に保つことができなかった。

[0004] そのため、近年、活物質として用いられる種々の材料の高電圧に対する耐性を向上させる検討がさかんに行われている。この検討にあたり、一般的に以下の3つの手法が提言されている。

- 1) 活物質に異種元素をドーピングする
- 2) 活物質表面に保護膜を形成する
- 3) 活物質表層の組成を変える

[0005] 上記1)の手法及び効果について具体的に説明すると、AlやZrなどの活物質に存在しなかった元素を活物質にドーピングすることで、充放電、すなわちLiの吸放出に伴う活物質の劣化を抑制することができる。

[0006] 上記2)の手法及び効果について具体的に説明すると、下記特許文献1で

開示されるように、活物質表面にリン酸塩で保護膜を作り、電解液と活物質が直接に接することを防ぐことで、主に電解液との接触による活物質の劣化を抑制することができる。

[0007] 上記３)の手法について具体的に説明すると、下記特許文献２には、活物質表面をＡＩ化合物で被覆し、これを熱処理することで得られる、表層のＡＩ組成を増加させた活物質が開示されている。

[0008] 上記１)～３)の３つの手法には、それぞれ以下に挙げる欠点があり、必ずしも満足できる活物質を得るには至っていなかった。

[0009] 上記１)の手法の欠点は、電気化学的に駆動しない異種元素をドーピングすることにより、事実上、活物質における吸放出可能なＬｉが減少するため、活物質におけるＬｉ貯蔵容量が減少し、リチウムイオン二次電池自体の容量が低下することである。

[0010] 上記２)の手法の欠点は、活物質表面に形成した保護膜が電気抵抗となり電流が流れにくくなることである。この欠点を克服するためには保護膜を極薄膜とすれば良いが、そのような技術を確立することは工業化レベルでは非常に困難である。

[0011] 上記３)の手法は、１)の欠点である容量低下を招きにくく、２)の欠点である電気抵抗性保護膜を形成することもないため理論的には望ましい。しかし、特許文献２の開示によると、実質的にＡＩを活物質表層にドーピングする技術であり、１)と同様の欠点が観察されるのみならず、同文献に記載の処理方法で活物質表層のＡＩ組成を増加させた活物質と当該処理を行わない活物質を比較しても、特段の有利な効果が観察されていない。

[0012] すなわち、これらの活物質を改質する技術においては、必ずしも十分な水準の活物質を得られるとはいえなかった。

[0013] そこで、本発明者は、特許文献３にて、新たな表面改質方法によって得られる新規なりチウム複合金属酸化物を報告している。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：特開2006-127932号公報

特許文献2：特開2001-196063号公報

特許文献3：PCT/JP2014/000361

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] 上記のとおり、活物質として採用し得る新たなリチウム複合金属酸化物が次々と提供されている。

[0016] 本発明は、このような事情に鑑みて為されたものであり、高電圧で駆動される二次電池に使用した場合であっても良好なLi貯蔵容量を保つ、すなわち良好な容量維持率を示す活物質として用いられる新たなリチウム複合金属酸化物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

[0017] 本発明者が鋭意検討した結果、特許文献3に開示のリチウム複合金属酸化物のうち、ドーパ元素Dを必須とした、一般式： $Li_aNi_bCo_cMn_dD_eO_f$ ($0.2 \leq a \leq 1.5$ 、 $b+c+d+e=1$ 、 $0 < e < 1$ 、DはFe、Cr、Cu、Zn、Ca、Mg、Zr、S、Si、Na、K、Al、Ti、P、Ga、Ge、V、Mo、Nb、W、La、Hf、Rfから選ばれる少なくとも1の元素、 $1.7 \leq f \leq 2.1$)で表される材料が、特に優れた耐久性を示すことを発見した。

[0018] 本発明者のさらなる研究により、上記の材料は、少なくともNi、Co及びMnを含む金属酸化物であってNi、Co及びMnの組成比がNi:Co:Mn = g:h:i (ただし、 $g+h+i=1$ 、 $0 < g < 1$ 、 $0 < h < c$ 、 $d < i < 1$)で表される高マンガンを表層に有し、かつ、前記高マンガンの最表層に金属酸化部を有することを発見し、そして、本発明を完成させた。

[0019] すなわち、本発明のリチウム複合金属酸化物は、一般式： $Li_aNi_bCo_cMn_dD_eO_f$ ($0.2 \leq a \leq 1.5$ 、 $b+c+d+e=1$ 、 $0 < e < 1$ 、DはFe、Cr、Cu、Zn、Ca、Mg、Zr、S、Si、Na、K、Al、

Ti、P、Ga、Ge、V、Mo、Nb、W、La、Hf、Rfから選ばれる少なくとも1の元素、 $1.7 \leq f \leq 2.1$)で表されるリチウム複合金属酸化物において、少なくともNi、Co及びMnを含む金属酸化物であってNi、Co及びMnの組成比が $Ni : Co : Mn = g : h : i$ (ただし、 $g + h + i = 1$ 、 $0 < g < 1$ 、 $0 < h < c$ 、 $d < i < 1$)で表される高マンガン部を表層に有し、かつ、前記高マンガン部の最表層に金属酸化部を有することを特徴とする。

発明の効果

[0020] 本発明のリチウム複合金属酸化物は、高電圧で駆動される二次電池に活物質として使用した場合であっても良好なLi貯蔵容量を保つ、すなわち良好な容量維持率を示す。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]表1の結果につき、Co含有比 c 及び Δc の関係を示した散布図である。

[図2]表1の結果につき、Mn含有比 d 及び Δc の関係を示した散布図である。

[図3]d)工程の模式図である。

[図4]e)工程の模式図である。

[図5]実施例1の金属酸化物材料のSTEM-EDX像とNi、Co、Mnの元素マップを重ね合わせた写真に対し、各組成部を区分した図である。

[図6]実施例1の金属酸化物材料のHAADF-STEM像である。

[図7]実施例1の金属酸化物材料のHAADF-STEM像と、STEM-EDXで得られたCo、Mnの元素マップとを重ね合わせた図である。

[図8]実施例1の金属酸化物材料のHAADF-STEM像と、STEM-EDXで得られたCo、Mnの元素マップとを重ね合わせ、さらに、各組成部を実線で区分した図である。

[図9]実施例1の金属酸化物材料のLAADF-STEM像である。

[図10]実施例1の金属酸化物材料のBF-STEM像である。

[図11]実施例1の金属酸化物材料の第2組成部と第1組成部の界面箇所のA B F - S T E M像である。

[図12]実施例1の金属酸化物材料の第1組成部のA B F - S T E M像である。

[図13]実施例1のリチウム複合金属酸化物の第2組成部と第1組成部の界面箇所のA B F - S T E M像である。

[図14]実施例1のリチウム複合金属酸化物の第1組成部のA B F - S T E M像である。

[図15]実施例1のリチウム複合金属酸化物の断面のT E M像である。

[図16]実施例1のリチウム複合金属酸化物の断面の高分解能T E M像である。

[図17]実施例1のリチウム複合金属酸化物における高マンガン部のF F T図形である。

[図18]実施例1のリチウム複合金属酸化物における金属酸化部のF F T図形である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下に、本発明を実施するための最良の形態を説明する。なお、特に断らない限り、本明細書に記載された数値範囲「 $x \sim y$ 」は、下限 x および上限 y をその範囲に含む。そして、これらの上限値および下限値、ならびに実施例中に列記した数値も含めてそれらを任意に組み合わせることで数値範囲を構成し得る。さらに数値範囲内から任意に選択した数値を上限、下限の数値とすることができる。

[0023] 本発明のリチウム複合金属酸化物は、一般式： $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{D}_e\text{O}_f$ ($0.2 \leq a \leq 1.5$ 、 $b + c + d + e = 1$ 、 $0 < e < 1$ 、DはFe、Cr、Cu、Zn、Ca、Mg、Zr、S、Si、Na、K、Al、Ti、P、Ga、Ge、V、Mo、Nb、W、La、Hf、Rfから選ばれる少なくとも1の元素、 $1.7 \leq f \leq 2.1$)で表されるリチウム複合金属酸化物において、少なくともNi、Co及びMnを含む金属酸化物であってNi、Co及

びMnの組成比が $Ni : Co : Mn = g : h : i$ （ただし、 $g + h + i = 1$ 、 $0 < g < 1$ 、 $0 < h < c$ 、 $d < i < 1$ ）で表される高マンガン部を表層に有し、かつ、前記高マンガン部の最表層に金属酸化部を有することを特徴とする。

[0024] 本発明のリチウム複合金属酸化物は、層状岩塩構造の一般式： $Li_a Ni_b Co_c Mn_d D_e O_f$ ($0.2 \leq a \leq 1.5$ 、 $b + c + d + e = 1$ 、 $0 < e < 1$ 、DはFe、Cr、Cu、Zn、Ca、Mg、Zr、S、Si、Na、K、Al、Ti、P、Ga、Ge、V、Mo、Nb、W、La、Hf、Rfから選ばれる少なくとも1の元素、 $1.7 \leq f \leq 2.1$)で表される。好ましいb、c及びdとしては、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $0 < d < 1$ を挙げることができ、より好ましくは $0 < b < 80/100$ 、 $0 < c < 70/100$ 、 $10/100 < d < 1$ の範囲内であり、 $10/100 < b < 70/100$ 、 $12/100 < c < 60/100$ 、 $20/100 < d < 70/100$ の範囲であることがさらに好ましく、 $25/100 < b < 60/100$ 、 $15/100 < c < 50/100$ 、 $25/100 < d < 60/100$ の範囲であることが特に好ましい。

[0025] a、e、fについては一般式で規定する範囲内の数値であればよく、好ましくは $0.5 \leq a \leq 1.3$ 、 $0 < e < 0.2$ 、 $1.8 \leq f \leq 2.1$ 、より好ましくは $0.8 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 < e < 0.1$ 、 $1.9 \leq f \leq 2.05$ を例示することができる。

[0026] DはFe、Cr、Cu、Zn、Ca、Mg、Zr、S、Si、Na、K、Al、Ti、P、Ga、Ge、V、Mo、Nb、W、La、Hf、Rfから選ばれる少なくとも1の元素であり、好ましいDはZr、Si、Al、Ti、Ga、Ge、V、Nb、La、Hf、Rfから選ばれる少なくとも1の元素であり、より好ましいDはZr、Si、Ti、Ge、Hf、Rfから選ばれる少なくとも1の元素であり、さらに好ましいDはZr、Ti、Hf、Rfから選ばれる少なくとも1の元素である。

[0027] 本発明のリチウム複合金属酸化物のうち、高マンガン部及び金属酸化部以

外の部分（以下、「コア部」ということがある。）は、単一の組成のものでよいが、複数の組成の部分で構成されていてもよい。例えば、コア部が、一般式： $\text{Li}_{a1}\text{Ni}_{b1}\text{Co}_{c1}\text{Mn}_{d1}\text{D}_{e1}\text{O}_{f1}$ ($0.2 \leq a1 \leq 1.5$ 、 $b1 + c1 + d1 + e1 = 1$ 、 $0 < e1 < 1$ 、DはFe、Cr、Cu、Zn、Ca、Mg、Zr、S、Si、Na、K、Al、Ti、P、Ga、Ge、V、Mo、Nb、W、La、Hf、Rfから選ばれる少なくとも1の元素、 $1.7 \leq f1 \leq 2.1$)で表される第1組成部、及び、一般式： $\text{Li}_{a2}\text{Ni}_{b2}\text{Co}_{c2}\text{Mn}_{d2}\text{D}_{e2}\text{O}_{f2}$ ($0.2 \leq a2 \leq 1.5$ 、 $b2 + c2 + d2 + e2 = 1$ 、 $0 < e2 < 1$ 、DはFe、Cr、Cu、Zn、Ca、Mg、Zr、S、Si、Na、K、Al、Ti、P、Ga、Ge、V、Mo、Nb、W、La、Hf、Rfから選ばれる少なくとも1の元素、 $1.7 \leq f2 \leq 2.1$ 、ただし少なくとも $c2 < c1$ 又は $d2 > d1$ のいずれかを満足する)で表される第2組成部で構成されるものであってもよい。

- [0028] コア部が第1組成部及び第2組成部で構成される場合、第1組成部及び第2組成部のそれぞれが局在化していても良いし、非局在化していても良い。さらに、第1組成部及び第2組成部が単一の結晶構造体としての活物質1次粒子を形成していてもよい。ここで、単一の結晶構造体とは、第1組成部及び第2組成部が示す結晶構造が実質的に同じであって、さらに双方の結晶方位が実質的に同じ方向をとって連続して隣接し、組成が部分的に異なるものの、あたかも単結晶のような状態を示すもののことをいう。コア部は活物質1次粒子並びにそれ以外の第1組成部及び／又は第2組成部からなる粒子が多数結合した結合体である。活物質1次粒子の形状は特に限定されないが、扁平形状のものが多く観察される。本発明の活物質を顕微鏡で観察した際の活物質1次粒子の長径長さは概ね100～1200nmの範囲内であり、活物質1次粒子の短径長さは概ね100～500nmの範囲内である。なお、「活物質一次粒子の長径長さ」とは、活物質一次粒子観察時における、活物質一次粒子の最も長い箇所の長さを意味する。「活物質一次粒子の短径長さ」とは、活物質一次粒子観察時における活物質一次粒子において、長径の直

交方向のうち最も長い箇所の長さを意味する。

[0029] 第1組成部にかかる一般式： $\text{Li}_{a1}\text{Ni}_{b1}\text{Co}_{c1}\text{Mn}_{d1}\text{D}_{e1}\text{O}_{f1}$ ($0.2 \leq a1 \leq 1.5$ 、 $b1 + c1 + d1 + e1 = 1$ 、 $0 < e1 < 1$ 、DはFe、Cr、Cu、Zn、Ca、Mg、Zr、S、Si、Na、K、Al、Ti、P、Ga、Ge、V、Mo、Nb、W、La、Hf、Rfから選ばれる少なくとも1の元素、 $1.7 \leq f1 \leq 2.1$)において、 $b1$ 、 $c1$ 及び $d1$ の値は、上記条件を満足するものであれば特に制限はないが、 $0 < b1 < 1$ 、 $0 < c1 < 1$ 、 $0 < d1 < 1$ であるものが良く、また、 $b1$ 、 $c1$ 、 $d1$ の少なくともいずれか一つが $10/100 < b1 < 90/100$ 、 $10/100 < c1 < 90/100$ 、 $5/100 < d1 < 70/100$ の範囲であることが好ましく、 $12/100 < b1 < 80/100$ 、 $12/100 < c1 < 80/100$ 、 $10/100 < d1 < 60/100$ の範囲であることがより好ましく、 $15/100 < b1 < 70/100$ 、 $15/100 < c1 < 70/100$ 、 $12/100 < d1 < 50/100$ の範囲であることがさらに好ましい。

[0030] $a1$ 、 $e1$ 、 $f1$ については一般式で規定する範囲内の数値であればよく、好ましくは $0.5 \leq a1 \leq 1.3$ 、 $0 < e1 < 0.2$ 、 $1.8 \leq f1 \leq 2.1$ 、より好ましくは $0.8 \leq a1 \leq 1.2$ 、 $0 < e1 < 0.1$ 、 $1.9 \leq f1 \leq 2.05$ を例示することができる。

[0031] 第2組成部にかかる一般式： $\text{Li}_{a2}\text{Ni}_{b2}\text{Co}_{c2}\text{Mn}_{d2}\text{D}_{e2}\text{O}_{f2}$ ($0.2 \leq a2 \leq 1.5$ 、 $b2 + c2 + d2 + e2 = 1$ 、 $0 < e2 < 1$ 、DはFe、Cr、Cu、Zn、Ca、Mg、Zr、S、Si、Na、K、Al、Ti、P、Ga、Ge、V、Mo、Nb、W、La、Hf、Rfから選ばれる少なくとも1の元素、 $1.7 \leq f2 \leq 2.1$ 、ただし少なくとも $c2 < c1$ 又は $d2 > d1$ のいずれかを満足する)において、 $b2$ 、 $c2$ 及び $d2$ の値は、上記条件を満足するものであれば特に制限はないが、 $0 < b2 < 1$ 、 $0 < c2 < c1$ 、 $d1 < d2 < 1$ であるものが良く、 $c2 < c1$ 及び $d2 > d1$ の両者を満足するものでも良い。また、 $b2$ 、 $c2$ 、 $d2$ の少なくともいずれか

一つが $0 < b_2 < b_1$ 、 $0 < c_2 < c_1$ 、 $d_1 < d_2 < 1$ の範囲であることが好ましく、 $10/100 < b_2 < b_1$ 、 $10/100 < c_2 < c_1$ 、 $d_1 < d_2 < 90/100$ の範囲であることがより好ましく、 $10/100 < b_2 < 90/100$ 、 $10/100 < c_2 < c_1 - (5/100)$ 、 $d_1 + (5/100) < d_2 < 90/100$ の範囲であることがさらに好ましく、 $12/100 < b_2 < 80/100$ 、 $10/100 < c_2 < c_1 - (10/100)$ 、 $d_1 + (10/100) < d_2 < 90/100$ の範囲が特に好ましい。

[0032] a_2 、 e_2 、 f_2 については一般式で規定する範囲内の数値であればよく、好ましくは $0.5 \leq a_2 \leq 1.3$ 、 $0 < e_2 < 0.2$ 、 $1.8 \leq f_2 \leq 2.1$ 、より好ましくは $0.8 \leq a_2 \leq 1.2$ 、 $0 < e_2 < 0.1$ 、 $1.9 \leq f_2 \leq 2.05$ を例示することができる。

[0033] コア部における第1組成部と第2組成部の質量比は、 $1:10 \sim 10:1$ の範囲内が良く、好ましい範囲として $1:5 \sim 5:1$ 、 $1:3 \sim 3:1$ 、 $2:5 \sim 5:2$ 、 $1:2 \sim 2:1$ 、 $3:5 \sim 5:3$ 、 $7:10 \sim 10:7$ 、 $4:5 \sim 5:4$ を例示することができ、 $9:10 \sim 10:9$ の範囲内が特に好ましい。

[0034] ここで、本発明者は、層状岩塩構造の $LiNi_bCo_cMn_dO_2$ で表わされるリチウム複合金属酸化物について、該リチウム複合金属酸化物から Li が 67% 脱離した時の c 軸の格子定数の変化量 Δc (Å) を、第1原理計算を用いて以下の条件で算出した。その結果を表1に示す。また、 Co 含有比 c 及び Δc の関係を示した散布図、並びに、 Mn 含有比 d 及び Δc の関係を示した散布図を、それぞれ図1及び図2に示す。

[0035] ソフトウエア：quantum espresso (PWscf)
 交換相関相互作用：GGAPBE汎関数
 計算手法：PAW (Project Augmented Wave) 法
 波動関数のカットオフ：50 Ry

[0036]

[表1]

Entry	Ni:b	Co:c	Mn:d	Δc
1	0.5	0.17	0.33	0.694
2	0.5	0.11	0.39	0.640
3	0.5	0.28	0.22	0.678
4	0.61	0.11	0.28	0.667
5	0.39	0.22	0.39	0.691
6	0.5	0	0.5	0.639
7	0.56	0.11	0.33	0.662
8	0.56	0.17	0.28	0.692
9	0.56	0.22	0.22	0.703
10	0.5	0.22	0.28	0.665
11	0.44	0.11	0.44	0.659
12	0.44	0.17	0.39	0.669
13	0.44	0.22	0.33	0.688
14	0.44	0.28	0.28	0.700
15	0.44	0.33	0.22	0.685
16	0.39	0.28	0.33	0.701
17	0.39	0.33	0.28	0.704
18	0.33	0.33	0.33	0.709
19	0.33	0.44	0.22	0.709

[0037] 図1から、リチウム複合金属酸化物のC o含有比cが小さいほど、より小さい Δc を示す傾向であることがわかる。図2から、リチウム複合金属酸化物のM n含有比dが大きいほど、より小さい Δc を示す傾向であることがわかる。

[0038] コア部の第2組成部は、第1組成部よりもC o含有比が小さい又は第1組成部よりもM n含有比が大きい。第1組成部と第2組成部との組成関係及び上記第1原理計算結果から、第2組成部は第1組成部よりも Δc が小さいといえる。そして、 Δc が小さいリチウム複合金属酸化物ほど、充放電におけるリチウム複合金属酸化物の結晶変形量が少なくなるため、充放電時の劣化が抑制される。したがって、第2組成部は第1組成部よりも充放電時に安定であることが、理論的に確認されたといえる。

[0039] コア部においては、第1組成部と前記第2組成部が非局在化していれば、第1組成部で生じるc軸膨張が過大なものとなることを抑制でき、しかも該c軸膨張が第2組成部で緩衝されるため、リチウム複合金属酸化物全体の劣化が緩和されると考えられる。

[0040] また、第1組成部及び第2組成部からなる活物質1次粒子は単一の結晶構造体であるため、第1組成部で生じる膨張が直接に第2組成部で緩衝され、活物質1次粒子の劣化が抑制される。その結果として、リチウム複合金属酸化物全体の劣化が好適に緩和され则认为られる。

[0041] また、本発明者は、コア部における第2組成部のマンガン組成比 Mn_{d2} が第1組成部のマンガン組成比 Mn_{d1} よりも高い場合には、ドーピング元素 D_{e1} 及び D_{e2} のドーピング比につき、第1組成部の方が高くなることを発見した。すなわち、 $d2 > d1$ の場合、 $e1 > e2$ となる。この関係を満足するリチウム複合金属酸化物を活物質として用いたリチウムイオン二次電池は寿命が長いことが判明した。

[0042] 次に、高マンガン部について説明する。高マンガン部は、本発明のリチウム複合金属酸化物の表層に存在し、少なくともNi、Co及びMnを含む金属酸化物であって、Ni、Co及びMnの組成比が $Ni : Co : Mn = g : h : i$ （ただし、 $g + h + i = 1$ 、 $0 < g < 1$ 、 $0 < h < c$ 、 $d < i < 1$ ）で表される箇所である。高マンガン部は、コア部に対し、マンガン組成比が高い。

[0043] ここで、一般に、Ni、Co及びMnを含有する層状岩塩構造のリチウム複合金属酸化物においては、該リチウム複合金属酸化物を二次電池用活物質として用いた場合、Ni、Co及びMnには以下の役割がある则认为られる。

[0044] Ni : Li 充放電反応時に最も活性である。活物質内にNi含有量が多いほど容量は増加するが、反面、活物質内にNi含有量が多いほど活物質は劣化し易い。

[0045] Mn : Li 充放電反応時に最も不活性である。活物質内にMn含有量が多いほど容量は低下するが、反面、活物質内にMn含有量が多いほど活物質の結晶構造は安定性に優れる。

[0046] Co : Li 充放電反応時の活性はNiとMnの間である。活物質内の含有量に対する容量及び安定性の程度も、NiとMnの間である。

[0047] そうすると、マンガン組成比が高い高マンガン部は、コア部よりも相対的に安定性が高いといえる。そして、マンガン組成比の高い高マンガン部が本発明のリチウム複合金属酸化物の表層に存在することにより、電解質とコア部との直接の接触を抑制できるため、活物質としての作用を発揮するコア部の安定性が向上する。

[0048] なお、「高マンガン部が本発明のリチウム複合金属酸化物の表層に存在する」とは、高マンガン部が量の多少に関わらず表層に存在することを意味する。高マンガン部が表層に存在しさえすれば、少なくとも高マンガン部の存在箇所よりも内部のリチウム複合金属酸化物の安定性は保たれ、結果として、容量を維持する効果が発揮される。高マンガン部はリチウム複合金属酸化物の表層全体に存在するのが容量の維持の面から好ましい。

[0049] 表層とは、本発明のリチウム複合金属酸化物の表面を含む層を意味する。表層の厚みは、本発明のリチウム複合金属酸化物及びコア部の安定性の面からみると厚いほうが好ましいといえるが、電解液とコア部との接触を妨げるのに足りる厚みがあれば実用上の問題はない。Li 充放電反応の進行のし易さを考慮すると、表層の厚みは薄いほうが好ましい。表層の厚み t (nm) は、例えば $0 < t < 20$ であり、 $0.01 < t < 10$ が好ましく、 $0.1 < t < 5$ がより好ましい。

[0050] 高マンガン部は表層において、点在してもよいし、層として存在してもよい。高マンガン部の層の厚み s_1 (nm) は、例えば $0 < s_1 < 20$ であり、 $0.01 < s_1 < 10$ が好ましく、 $0.1 < s_1 < 5$ がより好ましい。

[0051] また、高マンガン部は、リチウム複合金属酸化物の表面から中心方向に向かい、少なくとも 10 nm の範囲内に存在するのが好ましい。

[0052] コア部の安定性向上の点からみると、高マンガン部は層状にコア部の表面を被覆する状態が好ましく、高マンガン部はコア部の表面全体を被覆する状態がより好ましい。

[0053] 高マンガン部の上記 g 、 h 及び i の値は上記条件を満足するものであれば制限はない。

[0054] g は $0 < g < 80/100$ の範囲が好ましく、 $20/100 < g < 70/100$ の範囲がより好ましく、 $25/100 < g < 50/100$ の範囲がさらに好ましい。また、 g は $0.5 \times b < g < 2 \times b$ の範囲が好ましく、 $0.8 \times b < g < 1.4 \times b$ の範囲がより好ましく、 $0.85 \times b < g < 1.1 \times b$ の範囲がさらに好ましく、 $0.88 \times b < g \leq 0.96 \times b$ の範囲が特に好ましい。

[0055] h は $5/100 < h < c$ の範囲がより好ましく、 $10/100 < h < 25/100$ の範囲がさらに好ましい。また、 h は $0.2 \times c < h < 0.9 \times c$ の範囲が好ましく、 $0.5 \times c < h < 0.88 \times c$ の範囲がより好ましく、 $0.63 \times c \leq h \leq 0.85 \times c$ の範囲がさらに好ましい。

[0056] i は $35/100 < i < 85/100$ の範囲がより好ましく、 $36/100 < i < 65/100$ の範囲がさらに好ましい。また、 i は $d < i < 85/100$ の範囲が好ましく、 $d < i < 75/100$ の範囲がより好ましく、 $d < i < 65/100$ の範囲がさらに好ましい。さらに、 i は $d < i < 2 \times d$ の範囲が好ましく、 $1.1 \times d < i < 1.5 \times d$ の範囲がより好ましく、 $1.2 \times d < i \leq 1.41 \times d$ の範囲がさらに好ましい。

[0057] 金属酸化部について説明する。金属酸化部は前記高マンガン部の最表層に存在する金属酸化物の箇所である。後述する評価例5での分析結果から、金属酸化部はNi、Co、Mnから選択される金属Mを有する金属酸化物であり、高マンガン部と異なる組成式で表されると推定される。金属酸化部は $\text{Li}_q\text{M}_2\text{O}_{3+r}$ ($0 \leq q < 1$ 、 $0 \leq r < 1$) との組成式で表されると推定される。 r の範囲は $0 \leq r < 1$ と推定されるが、 $0 \leq r < 0.5$ 、若しくは $0 \leq r < 0.3$ の可能性がある。また、金属酸化部は高マンガン部に対する保護膜として作用すると推定される。

[0058] 金属酸化部は結晶若しくは非晶質のいずれであっても保護膜としての作用を発揮するが、金属酸化部が結晶の方が安定性に優れるため、好適に保護作用を発揮する。

[0059] なお、「金属酸化部は前記高マンガン部の最表層に存在する」とは、金属

酸化部が量の多少に関わらず高マンガン部の最表層に存在することを意味する。金属酸化部が高マンガン部の最表層に存在しさえすれば、少なくとも金属酸化部の存在箇所よりも内部の高マンガン部の安定性は保たれる。高マンガン部の安定性向上の点からみると、金属酸化部は層状に高マンガン部の表面を被覆する状態が好ましく、金属酸化部は高マンガン部の表面全体を被覆する状態であるのがより好ましい。

[0060] 金属酸化部が層状の場合、その厚みは安定性の面からみると厚いほうが好ましいといえるが、 Li 充放電反応の進行のし易さを考慮すると、その厚みは薄いほうが好ましい。金属酸化部の層の厚み t_3 (nm) は、例えば $0 < t_3 < 10$ であり、 $0.01 < t_3 < 5$ が好ましく、 $0.1 < t_3 < 3$ がより好ましく、 $0.3 < t_3 < 1$ がさらに好ましく、 $0.4 < t_3 < 0.8$ が最も好ましい。

[0061] 本発明のリチウム複合金属酸化物は形状が特に制限されるものではないが、平均粒子径でいうと、 $100\mu m$ 以下が好ましく、 $1\mu m$ 以上 $50\mu m$ 以下がより好ましく、 $1\mu m$ 以上 $30\mu m$ 以下がさらに好ましく、 $2\mu m$ 以上 $20\mu m$ 以下が特に好ましい。 $1\mu m$ 未満のリチウム複合金属酸化物では、電極を製造する際に集電体との密着性が損なわれやすいなどの不具合を生じることがある。 $100\mu m$ を超えるリチウム複合金属酸化物では、電極の大きさに影響を与えたり、二次電池を構成するセパレータを損傷するなどの不具合を生じることがある。なお、本明細書における平均粒子径とは、特に限定が無い限り、一般的なレーザー回折式粒度分布計で計測した場合の D_{50} を意味する。

[0062] 本発明のリチウム複合金属酸化物全体の体積と比較して、高マンガン部及び金属酸化部の占める体積はごくわずかである。そのため、高マンガン部及び金属酸化部が存在していても、本発明のリチウム複合金属酸化物を表す組成式は実質的には変化がない。

[0063] 次に、本発明のリチウム複合金属酸化物の製造方法について説明する。

本発明のリチウム複合金属酸化物は、層状岩塩構造の一般式： Li_aNi_b

$\text{Co}_a\text{Mn}_b\text{D}_e\text{O}_f$ ($0.2 \leq a \leq 1.5$, $b + c + d + e = 1$, $0 < e < 1$, DはFe、Cr、Cu、Zn、Ca、Mg、Zr、S、Si、Na、K、Al、Ti、P、Ga、Ge、V、Mo、Nb、W、La、Hf、Rfから選ばれる少なくとも1の元素、 $1.7 \leq f \leq 2.1$)で表される材料（以下、「金属酸化物材料」ということがある。）に対し、下記処理1～5のいずれかの処理（以下、金属酸化物材料に対し下記処理1～5のいずれかの処理を行うことを、「表面改質」ということがある。また、下記処理1～5のいずれかの処理で用いられる水溶液を「表面改質用水溶液」ということがある。）を行うことで製造される。

[0064] （処理1）

- 1-1) 酸性の金属塩水溶液を準備する工程、
- 1-2) 該金属塩水溶液と上記材料を混合する工程、
- 1-3) 前記1-2) 工程で得られた液とリン酸アンモニウム塩水溶液を混合する工程、
- 1-4) 前記1-3) 工程で得られた液からリチウム複合金属酸化物を単離する工程を含む処理。

[0065] （処理2）

- 2-1) リン酸アンモニウム塩水溶液を準備する工程、
- 2-2) 該リン酸アンモニウム塩水溶液と上記材料を混合する工程、
- 2-3) 前記2-2) 工程で得られた液と酸性の金属塩水溶液を混合する工程、
- 2-4) 前記2-3) 工程で得られた液からリチウム複合金属酸化物を単離する工程を含む処理。

[0066] （処理3）

- 3-1) リン酸アンモニウム塩の水溶液、又は金属塩及びリン酸アンモニウム塩の水溶液を準備する工程
- 3-2) 該水溶液と上記材料を混合する工程、
- 3-3) 前記3-2) 工程で得られた液からリチウム複合金属酸化物を単

離する工程を含む処理。

[0067] (処理4)

4-1) 酸性の金属塩水溶液とリン酸アンモニウム塩水溶液をそれぞれ準備する工程、

4-2) 水と上記材料を混合する工程、

4-3) 前記4-2)工程で得られた液、前記金属塩水溶液及び前記リン酸アンモニウム塩水溶液を混合する工程、

4-4) 前記4-3)工程で得られた液からリチウム複合金属酸化物を単離する工程を含む処理。

[0068] (処理5)

5-1) 金属リン酸塩水溶液又は金属ポリリン酸塩水溶液を準備する工程、

5-2) 該水溶液と上記材料を混合する工程

5-3) 前記5-2)工程で得られた液からリチウム複合金属酸化物を単離する工程を含む処理。

[0069] 処理1～5について、以下、より具体的に記述する。

[0070] 処理1：酸性の金属塩水溶液を準備し、金属酸化物材料を加え攪拌し混合分散溶液とする。次いで、上記の混合分散溶液を攪拌した状態でさらにリン酸アンモニウム塩水溶液を添加し攪拌する。攪拌は15分～1時間程度継続する。本発明のリチウム複合金属酸化物を濾過して単離する。

[0071] 処理2：リン酸アンモニウム塩水溶液を準備し、金属酸化物材料を加え攪拌し混合分散溶液とする。次いで、上記の混合分散溶液を攪拌した状態でさらに、酸性の金属塩水溶液を添加し攪拌する。攪拌は15分～1時間程度継続する。本発明のリチウム複合金属酸化物を濾過して単離する。

[0072] 処理3：リン酸アンモニウム塩の水溶液、又は金属塩及びリン酸アンモニウム塩の水溶液を準備し、金属酸化物材料を一度に加えて攪拌する。攪拌は15分～1時間程度継続する。本発明のリチウム複合金属酸化物を濾過して単離する。

- [0073] 処理4：酸性の金属塩水溶液とリン酸アンモニウム塩水溶液をそれぞれ準備する。金属酸化物材料をイオン交換水中で攪拌し混合分散溶液とする。上記混合分散溶液に対し、上記2種類の水溶液をそれぞれ又は同時に添加し攪拌する。本発明のリチウム複合金属酸化物を濾過して単離する。
- [0074] 処理5：金属リン酸塩水溶液又は金属ポリリン酸塩水溶液を準備する。該水溶液と金属酸化物材料を混合及び攪拌し、混合分散溶液とする。攪拌は15分～1時間程度継続する。本発明のリチウム複合金属酸化物を濾過して単離する。
- [0075] 処理1乃至処理4にて用いられる金属塩としては、活物質に残留したとしても電池に対する影響が少ない金属硝酸塩が好ましい。金属硝酸塩としては、硝酸マグネシウム、硝酸バリウム、硝酸ストロンチウム、硝酸アルミニウム、硝酸コバルトを例示することができる。
- [0076] 処理1乃至処理4にて用いられるリン酸アンモニウム塩としては、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸アンモニウムを例示することができ、特に、リン酸水素二アンモニウムが好ましい。また、リン酸アンモニウム塩水溶液を調製する方法としては、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム又はリン酸アンモニウムを水に溶解して調製する方法、リン酸及びアンモニアを混合する方法などを挙げることができる。処理1乃至処理4にて用いられるリン酸アンモニウム塩水溶液としては、弱アルカリ性のものが好ましい。
- [0077] 処理1乃至処理4で用いられる金属塩水溶液、リン酸アンモニウム塩水溶液、並びに金属塩及びリン酸アンモニウム塩を含有する水溶液は、その濃度が特に限定されるものではない。金属塩水溶液は金属塩が0.2～10質量%の範囲内のものが好ましい。また、リン酸アンモニウム塩水溶液はリン酸アンモニウム塩が0.2～50質量%の範囲内のものが好ましい。金属塩及びリン酸アンモニウム塩を含有する水溶液は、金属塩及びリン酸アンモニウム塩それぞれが0.2～10質量%の範囲内のものが好ましい。
- [0078] 処理5にて用いられる金属リン酸塩又は金属ポリリン酸塩の金属としては

、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム、アルミニウム、コバルトを例示することができる。金属リン酸塩を構成するリン酸アニオンとしては、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} を挙げることができる。ポリリン酸は $\text{HO}-\left(\text{HPO}_3\right)_n-\text{H}$ （ n は2以上の整数）で表される。好ましい金属ポリリン酸塩として、ピロリン酸 Mg を挙げることができる。

[0079] 処理5の金属リン酸塩水溶液又は金属ポリリン酸塩水溶液は、金属リン酸塩又は金属ポリリン酸塩を0.01～15質量%の濃度で含むものが好ましく、0.1～5質量%の濃度がより好ましく、0.2～1質量%の濃度がさらに好ましく、0.3～0.5質量%の濃度が特に好ましい。

[0080] 処理1乃至処理5における攪拌時間は適宜適切に設定すればよい。

[0081] 処理1乃至処理5の後に、本発明のリチウム複合金属酸化物を乾燥及び／又は焼成しても良い。乾燥は本発明のリチウム複合金属酸化物に付着した水分を除去するための工程であり、80～150℃の範囲内で1～24時間若しくは1～10時間程度行えば良く、減圧条件下で行うのも効果的である。焼成は本発明のリチウム複合金属酸化物の結晶性を整えるための工程であり、400～1200℃、500～1000℃又は600～900℃の範囲内で1～10時間若しくは1～5時間程度行えば良い。焼成工程後に粉砕処理を行い、所望の粒径にしても良い。なお、乾燥工程及び焼成工程は本発明のリチウム複合金属酸化物における組成比に特段の影響を与えない。

[0082] 表面改質による高マンガン部及び金属酸化部の生成並びにこれらの層の厚みは、本発明のリチウム複合金属酸化物を切断した切断面を、例えば、透過型電子顕微鏡とエネルギー分散型X線分光分析装置を組み合わせたTEM-EDXで測定し組成分析することで確認及び測定できる。本発明のリチウム複合金属酸化物の切断面を観察すると、表層側から、金属酸化部、高マンガン部、コア部の順に存在することがわかる。

[0083] 各部が結晶であるか若しくは非晶質であるかを確認するには、例えばTEMで得られた電子線回折パターンを高速フーリエ変換して表したFFT図形で確認できる。また、TEM像の観察から、各部が結晶性か否かを判断でき

る場合もある。

[0084] 本発明のリチウム複合金属酸化物の製造方法においては、上記処理 1～5 にて Mn を添加していないに関わらず、組成比が Mn リッチな高マンガン部を得ることができる。よって、本発明の技術は、単に Mn 又は Mn 含有化合物を材料に添加して材料表面又はその付近に付着させる技術とは全く別のものである。また、上記処理 1～5 にて表面改質用水溶液とリチウム複合金属酸化物を分離していること及び下記参考例の活物質から表面改質用水溶液に由来する P や Mg などが検出されなかったことから明らかなように、本発明のリチウム複合金属酸化物及び製造方法は、例えば特開 2003-7299 号公報に開示のリン含有層でコーティングした活物質及びその製造方法とは全く別個のものである。

[0085] 上記処理 1～5 を行うことで、高マンガン部の Mn 組成比はコア部の Mn 組成比よりも高くなるが、反面、Co 組成比は低くなる。Ni 組成比は高くなる場合もあれば、低くなる場合もある。そして、処理 1～5 にて Mn を添加していないことを鑑みると、上記処理 1～5 により、金属酸化物材料の表層付近の Co が水溶液に溶出し（場合によっては Ni も水溶液に溶出し）、その結果として、表層組成比の変化が生じたと推定できる。水溶液に対する溶出し易さは Co、Ni、Mn の順と思われる。

[0086] そうであるとすれば、高マンガン部は、一般式： $Li_{a3}Ni_{b3}Co_{c3}Mn_{d3}D_{e3}O_{f3}$ ($0.2 \leq a3 \leq 1.5$, $b3 + c3 + d3 + e3 < 1$, $0 < b3 \leq b$, $0 < c3 < c$, $0 < d3 \leq d$, $0 < e3 < 1$, D は Li、Fe、Cr、Cu、Zn、Ca、Mg、Zr、S、Si、Na、K、Al から選ばれる少なくとも 1 の元素、 $1.7 \leq f3 \leq 2.1$) で表すこともできる。

[0087] 本発明のリチウム複合金属酸化物は、原料の金属酸化物材料の表層を新たに高マンガン部及び金属酸化部なるものに変化させたもの、すなわち金属酸化物材料の表面改質をしたものと把握できる。

[0088] 金属酸化物材料は、金属酸化物、金属水酸化物若しくは金属炭酸塩などの金属塩、及びドーパ元素 D 含有化合物を用いて従来の公知の製造方法に従い

製造しても良いし、市販されているものを用いても良い。

[0089] 炭酸リチウム、硫酸ニッケル、硫酸マンガン及び硫酸コバルトを用いて金属酸化物材料を製造する場合には、例えば、次のようにすればよい（共沈法）。硫酸ニッケル、硫酸コバルト及び硫酸マンガンを所定量含有する硫酸塩水溶液をアルカリ性にして共沈スラリーを得、これを乾燥することにより、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を得る。ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物に所定量の炭酸リチウム及びドーパ元素D含有化合物を混合し、焼成することにより、金属酸化物材料が得られる。金属酸化物材料につき、適宜、粉碎処理を行い、所望の粒径にしても良い。

[0090] 金属酸化物材料は、Liを含有するリチウム原料と、Ni、Mn、Coの中から選ばれる1種以上を含む金属原料、並びに、ドーパ元素D含有化合物とからなる混合原料に対し、固相法、スプレードライ法、水熱法、溶融塩法などの既知の方法を用いても製造することができる。

[0091] 固相法は、混合原料の粉末を混合・粉碎して、必要に応じて乾燥・圧粉成型して、加熱焼成することにより金属酸化物材料を得る方法である。通常行われる固相法は、各原料を、製造しようとする金属酸化物材料の組成に応じた割合で混合するものである。固相法での原料混合物の加熱温度は、900℃以上1000℃以下であって、加熱時間は8時間以上24時間以下であることが好ましい。

[0092] スプレードライ法は、混合原料の粉末を液体に溶かして溶液とし、溶液を空中に噴霧しミストとし、ミストとした溶液を加熱する方法である。スプレードライ法での加熱温度は500℃以上1000℃以下が好ましく、加熱時間は3時間以上8時間以下であることが好ましい。

[0093] 水熱法は、原料を水と混合して混合液とし、該混合液を高温高圧下で加熱する方法である。水熱法での加熱温度は120℃以上200℃以下が好ましく、加熱時間は2時間以上24時間以下であることが好ましい。

[0094] 溶融塩法は、リチウム原料を含む混合原料を加熱することにより、リチウム原料を溶融させて溶融塩とし、この溶融液中で金属酸化物材料を合成する

方法である。熔融塩法では、リチウム原料はLiの供給源となるが、そのみならず、熔融塩の酸化力を調整する役割を果たす。リチウム原料のLiに対する、金属酸化物材料のLiの比（金属酸化物材料のLi／リチウム原料のLi）は、モル比で1未満であればよいが、0.02以上0.7未満であることが好ましく、更には0.03～0.5、0.04～0.25であることがより好ましい。

[0095] コア部が第1組成部及び第2組成部で構成される場合の金属酸化物材料の製造方法を説明する。

[0096] まず、第1組成部及び第2組成部が局在化している場合の金属酸化物材料は、特開2013-182782号公報又は特開2013-182783号公報に開示の製造方法を参考に、適宜ドーブ元素D含有化合物を添加して製造すればよい。なお、本明細書の「第1組成部及び第2組成部の非局在化」とは、上述の特開2013-182782号公報又は特開2013-182783号公報に開示の活物質のように、第1組成部及び第2組成部がそれぞれ1か所に局在化したもので無いことを意味する。

[0097] 次に、第1組成部及び第2組成部が非局在化している場合の金属酸化物材料は、以下の2通りの製造方法で製造できる。

[0098] 第1の製造方法は、以下のa)～f)工程及びD1)工程を含む。

a) ニッケル塩、コバルト塩及びマンガン塩を水に溶解し、ニッケル、コバルト及びマンガンのモル比が $b1' : c1' : d1'$ ($b1' + c1' + d1' = 10$) である第1水溶液を調製する工程

b) ニッケル塩、コバルト塩及びマンガン塩を水に溶解し、ニッケル、コバルト及びマンガンのモル比が $b2' : c2' : d2'$ ($b2' + c2' + d2' = 10$ 、ただし少なくとも $c2' < c1'$ 又は $d2' > d1'$ のいずれかを満足する) である第2水溶液を調製する工程

c) 塩基性水溶液を調製する工程

d) 前記塩基性水溶液に前記第1水溶液及び前記第2水溶液を同時に供給し、ニッケル、コバルト及びマンガンをモル比 $b1' : c1' : d1'$ で含

む第1の1次粒子、並びに、ニッケル、コバルト及びマンガンをもル比 $b_2' : c_2' : d_2'$ で含む第2の1次粒子を形成させる工程

e) 前記第1の1次粒子及び前記第2の1次粒子が互いに結合した結合粒子を形成させる工程

f) 前記結合粒子及びリチウム塩を混合し、焼成する焼成工程

D1) a) ~ e) 工程のうちいずれかの工程、又は f) 工程の焼成以前の時点で、ドーパ元素D含有化合物を添加する工程

[0099] 第2の製造方法は、以下の a) ~ c) 及び g) ~ l) 工程並びに D2) 工程を含む。

a) ニッケル塩、コバルト塩及びマンガン塩を水に溶解し、ニッケル、コバルト及びマンガンのモル比が $b_1' : c_1' : d_1'$ ($b_1' + c_1' + d_1' = 10$) である第1水溶液を調製する工程

b) ニッケル塩、コバルト塩及びマンガン塩を水に溶解し、ニッケル、コバルト及びマンガンのモル比が $b_2' : c_2' : d_2'$ ($b_2' + c_2' + d_2' = 10$ 、ただし少なくとも $c_2' < c_1'$ 又は $d_2' > d_1'$ のいずれかを満足する) である第2水溶液を調製する工程

c) 塩基性水溶液を調製する工程

g) 前記塩基性水溶液に前記第1水溶液を供給し、ニッケル、コバルト及びマンガンをモル比 $b_1' : c_1' : d_1'$ で含む第1の1次粒子を形成させる工程

h) 前記第1の1次粒子を加熱し、第1脱水物とする工程

i) 前記塩基性水溶液に前記第2水溶液を供給し、ニッケル、コバルト及びマンガンをモル比 $b_2' : c_2' : d_2'$ で含む第2の1次粒子を形成させる工程

j) 前記第2の1次粒子を加熱し、第2脱水物とする工程

k) 粒子複合化装置にて、前記第1脱水物及び前記第2脱水物を混合し、前記第1脱水物及び前記第2脱水物が互いに結合した脱水結合粒子を製造する工程

l) 前記脱水結合粒子及びリチウム塩を混合し、焼成する焼成工程

D 2) a) ~ c) 工程及び g) ~ k) 工程のうちいずれかの工程、又は l) 工程の焼成以前の時点で、ドーパ元素 D 含有化合物を添加する工程

[0100] ここで、a) 工程の第 1 水溶液、d) 工程の第 1 の 1 次粒子、g) 工程の第 1 の 1 次粒子、h) 工程の第 1 脱水物が、本発明のリチウム複合金属酸化物における第 1 組成部のニッケル、コバルト及びマンガン組成の基礎となる。そして、b) 工程の第 2 水溶液、d) 工程の第 2 の 1 次粒子、i) 工程の第 2 の 1 次粒子、j) 工程の第 2 脱水物が、本発明のリチウム複合金属酸化物における第 2 組成部のニッケル、コバルト及びマンガン組成の基礎となる。よって、a) 工程又は b) 工程のニッケル、コバルト及びマンガンのモル比は、目標とする第 1 組成部又は第 2 組成部のニッケル、コバルト及びマンガンのモル比に合わせて設定すればよい。なお、第 1 組成部又は第 2 組成部のニッケル、コバルト及びマンガンのモル比は、焼成等の製造過程でゆるやかに変化する場合がありますため、第 1 水溶液又は第 2 水溶液のニッケル、コバルト及びマンガンのモル比と、第 1 組成部又は第 2 組成部のニッケル、コバルト及びマンガンのモル比とは、必ずしも一致しない。

[0101] また、e) 工程の結合粒子、及び、k) 工程の脱水結合粒子が、活物質 1 次粒子の基礎となる。

[0102] a) 工程及び b) 工程で用いるニッケル塩としては、例えば、硫酸ニッケル、炭酸ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル、塩化ニッケルを挙げることができる。同工程で用いるコバルト塩としては、例えば、硫酸コバルト、炭酸コバルト、硝酸コバルト、酢酸コバルト、塩化コバルトを挙げることができる。同工程で用いるマンガン塩としては、例えば、硫酸マンガン、炭酸マンガン、硝酸マンガン、酢酸マンガン、塩化マンガンを挙げることができる。

[0103] 第 1 水溶液又は第 2 水溶液の好ましい金属濃度範囲は $0.01 \sim 4 \text{ mol/L}$ であり、より好ましくは $0.05 \sim 3 \text{ mol/L}$ であり、さらに好ましくは $0.1 \sim 2 \text{ mol/L}$ であり、特に好ましくは $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ である。

しである。第1の製造方法においては、第1水溶液及び第2水溶液の金属濃度を同程度とすれば、d)工程での両1次粒子形成速度が同程度となるので、好ましい。また、第1水溶液又は第2水溶液は、後の工程でこれらの水溶液に含まれる金属が析出されることを鑑みると、高濃度の方が好ましい。

[0104] c)工程の塩基性水溶液のpHは9～14の範囲が好ましく、10～13.5の範囲がより好ましく、11～13の範囲がさらに好ましい。なお、本明細書で規定するpHは25℃で測定した場合の値をいう。使用し得る塩基性化合物としては水に溶解して塩基性を示すものであれば良く、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウムなどのアルカリ金属炭酸塩、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸三リチウムなどのアルカリ金属リン酸塩、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウムなどのアルカリ金属酢酸塩を挙げることができる。塩基性化合物は単独で用いても良いし、複数を併用しても良い。d)工程、e)工程、g)工程、i)工程の水溶液においては、それぞれ好適なpHの範囲に保たれることが好ましいため、c)工程の塩基性水溶液には、少なくとも緩衝能を有する塩基性化合物が含まれるのが好ましい。緩衝能を有する塩基性化合物としては、例えば、アンモニア、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属リン酸塩、アルカリ金属酢酸塩を挙げることができる。

[0105] c)工程は、攪拌装置を備えた反応槽で行われるのが好ましく、さらに窒素やアルゴンなどの不活性ガスを導入できる装置を備えた反応槽で行われるのが好ましい。また、恒温条件となる装置を備えた反応槽がより好ましい。c)工程の具体例を以下に挙げる。攪拌装置、窒素ガス導入装置及び加熱装置を備えた反応槽に、水を投入し、40℃に加熱する。反応槽に窒素ガスを導入し、窒素ガス雰囲気下とする。水酸化ナトリウム水溶液とアンモニア水を反応槽に投入し、塩基性水溶液を調製する。

[0106] 以下、第1の製造方法のd)～f)工程について説明する。

[0107] d)工程は、前記塩基性水溶液に前記第1水溶液及び第2水溶液を同時に

別箇所から供給し、第1の1次粒子及び第2の1次粒子を、それぞれ同時に形成させる工程である。第1の1次粒子及び第2の1次粒子は、それぞれ第1水溶液及び第2水溶液に含まれる金属の水酸化物からなる。d)工程においては、第1水溶液又は第2水溶液に含まれる金属イオンの水酸化物が生じ、これらの水酸化物がそれぞれ粒子核を形成し、そして、それぞれ一定の大きさの1次粒子を形成する。各1次粒子は単結晶の状態にあると推定される。第1の1次粒子及び第2の1次粒子は顕微鏡で観察した際の粒子長が概ね1000nm以下であり、その範囲は概ね80～1000nmである。なお、本明細書にて「粒子長」とは、観察時における各粒子の最も長い箇所の長さを意味する。

[0108] d)工程の模式図を図3に示す。図3に示すように、第1水溶液1及び第2水溶液2が塩基性水溶液3に対しそれぞれ同時に供給される。そして、第1水溶液1に含まれる金属イオンが塩基性水溶液3中で水酸化物となり、第1粒子核11が形成され、そして、一定の大きさの第1の1次粒子12が形成される。同様に、第2水溶液2に含まれる金属イオンが塩基性水溶液3中で水酸化物となり、第2粒子核21が形成され、そして、一定の大きさの第2の1次粒子22が形成される。

[0109] d)工程は、c)工程で述べたのと同様の条件下で行われるのが好ましい。攪拌速度や温度条件は、核発生及び1次粒子形成に好適な範囲に適宜設定すればよい。好ましい攪拌速度として50～10000rpmを挙げることができ、より好ましくは100～3000rpm、さらに好ましくは200～1500rpmを挙げることができる。第1水溶液及び第2水溶液の供給に伴い塩基性水溶液のpHが変動する場合や気化によりアンモニアなどの塩基性化合物が反応槽から失われる場合には、c)工程で採用した塩基性化合物を含む水溶液を適宜供給して、核発生及び1次粒子形成に好適なpHやアンモニア濃度を維持すればよい。工程の安定性の観点から、第1水溶液の供給速度及び第2水溶液の供給速度は一定であることが好ましい。好ましい供給速度として1～30mL/min.を挙げることができ、より好ましくは

1. 5～15 mL/min.、さらに好ましくは2～8 mL/min.を挙げることができる。

[0110] e) 工程は、第1の1次粒子及び第2の1次粒子が互いに結合した結合粒子を形成させる工程である。具体的には、d) 工程の液を必要により減じつつ、継続して保持及び／又は攪拌する工程である。e) 工程はd) 工程と連続して行われるのが好ましい。さらには、e) 工程において、d) 工程と同様に、第1水溶液、第2水溶液、塩基性化合物を含む水溶液を適宜供給してもよい。e) 工程とd) 工程とを厳密に区別するのは困難な場合もある。各粒子の溶解度の関係から、e) 工程はd) 工程よりも液の量を減じて実施することが好ましい。また、e) 工程においては所望の結合粒子の大きさになるまで液を保持及び／又は攪拌するのが好ましい。結合粒子は顕微鏡で観察した際の粒子長が概ね20 μ m以下であり、粒子長の範囲は概ね2～20 μ mである。得られた結合粒子は濾過で分離できる。分離後の結合粒子は必要に応じて再度e) 工程に供してもよい。分離後の結合粒子は加熱条件下にて脱水されるのが良い。加熱条件としては100～400℃、1～50時間を挙げることができる。なお、e) 工程では、第1の1次粒子及び第2の1次粒子が互いに結合した結合粒子に加え、第1の1次粒子同士又は第2の1次粒子同士が結合した結合粒子も得られる場合がある。また、複数の結合粒子が結合した結合粒子が得られる場合がある。

[0111] e) 工程の模式図を図4に示す。図4に示すように、第1の1次粒子12及び第2の1次粒子22が攪拌により衝突することによって、第1の1次粒子12及び第2の1次粒子22が互いに結合した結合粒子4が形成される。

[0112] f) 工程は、e) 工程で得られた結合粒子及びリチウム塩を混合し、焼成して、金属酸化物材料を得る工程である。リチウム塩としては、炭酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、シュウ酸リチウム、ハロゲン化リチウムを例示することができる。リチウム塩の配合量は、所望のリチウム組成の活物質となるように適宜決定すればよい。一例を挙げると、f) 工程で用いられる原料全体において、リチウムとニッケル、コバルト及

びマンガンの合計とのモル比が0.2 : 1 ~ 1.2 : 1の範囲内になるように、リチウム塩の配合量を決定すればよい。

[0113] 混合装置としては、乳鉢及び乳棒、攪拌混合機、V型混合機、W型混合機、リボン型混合機、ドラムミキサー、ボールミルを例示できる。

[0114] 焼成条件は、例えば、500 ~ 1000℃、1 ~ 20時間の範囲内で適宜設定すればよい。焼成途中に焼成温度を変化させ、複数の温度で焼成しても良い。好適な焼成条件として、600 ~ 800℃、8 ~ 12時間の条件下で第1次焼成を行い、次いで、800 ~ 1000℃、3 ~ 7時間の条件下で第2次焼成を行うことを例示できる。焼成後に得られた金属酸化物材料は、粉碎工程、分級工程を経て、一定の粒度分布のものとするのが好ましい。粒度分布の範囲としては、一般的なレーザー散乱回折式粒度分布計での測定において、平均粒子径(D50)が100 μm以下が好ましく、1 μm以上50 μm以下がより好ましく、1 μm以上30 μm以下がさらに好ましく、2 μm以上20 μm以下が特に好ましい。

[0115] D1)工程は、a) ~ e)工程のうちいずれかの工程、又はf)工程の焼成以前の時点で、ドーピング元素D含有化合物を添加する工程である。ドーピング元素D含有化合物の配合量は、所望のドーピング量(D₀)となるように適宜決定すればよい。ドーピング元素D含有化合物としては、ドーピング元素D酸化物、ドーピング元素D水酸化物、ドーピング元素D硫酸塩、ドーピング元素D硝酸塩、ドーピング元素Dリン酸塩、ドーピング元素Dハロゲン化物を挙げることができる。例えば、ドーピング元素Dがジルコニウムの場合には、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、リン酸ジルコニウム、ハロゲン化ジルコニウムを具体的に挙げることができる。

[0116] 以下、第2の製造方法のg) ~ l)工程及びD2)工程について説明する。

[0117] g)工程は、塩基性水溶液に第1水溶液を供給し、第1の1次粒子を形成させる工程である。g)工程の各条件は、上記d)工程の説明から第2水溶液及び第2の1次粒子に関する箇所を除いた条件でよい。

- [0118] h) 工程は、g) 工程で得られた金属の水酸化物からなる第1の1次粒子を加熱し、第1脱水物とする工程である。加熱条件としては、例えば、100～400℃、1～50時間を挙げることができる。
- [0119] i) 工程はc) 工程で調製した塩基性水溶液に第2水溶液を供給し、第2の1次粒子を形成させる工程である。i) 工程の各条件は、上記d) 工程の説明から第1水溶液及び第1の1次粒子に関する箇所を除いた条件でよい。
- [0120] j) 工程は、i) 工程で得られた金属の水酸化物からなる第2の1次粒子を加熱し、第2脱水物とする工程である。加熱条件としては、例えば、100～400℃、1～50時間を挙げることができる。
- [0121] k) 工程は、粒子複合化装置にて、第1脱水物及び第2脱水物を混合し、第1脱水物及び第2脱水物が互いに結合した脱水結合粒子を製造する工程である。粒子複合化装置としては、株式会社奈良機械製作所のハイブリダイゼーションシステム（NHS）及びミラーロ（MIRALO）、ホソカワミクロン株式会社のメカノフュージョン及びノビルタ、株式会社徳寿工作所のシータ・コンポーザを例示することができる。
- [0122] l) 工程は、脱水結合粒子及びリチウム塩を混合し、焼成し、金属酸化物材料を得る工程であって、具体的な条件は、f) 工程と同様である。
- [0123] D2) 工程は、a)～c) 工程及びg)～k) 工程のうちいずれかの工程、又はl) 工程の焼成以前の時点で、ドーパ元素D含有化合物を添加する工程である。具体的な条件は、D1) 工程と同様である。
- [0124] 本発明のリチウム複合金属酸化物を用いて、リチウムイオン二次電池を製造できる。以下、本発明のリチウム複合金属酸化物を具備するリチウムイオン二次電池を、「本発明のリチウムイオン二次電池」ということがある。本発明のリチウムイオン二次電池は、電池構成要素として、本発明のリチウム複合金属酸化物を有する電極（例えば正極）に加えて、負極、セパレータ及び電解液を含む。
- [0125] 正極は、集電体と、本発明のリチウム複合金属酸化物を活物質として含む活物質層で構成される。なお、活物質層には、本発明のリチウム複合金属酸

化物以外の活物質を含んでも良い。

[0126] 集電体は、リチウムイオン二次電池の放電又は充電の間、電極に電流を流し続けるための化学的に不活性な電子高伝導体をいう。集電体としては、銀、銅、金、アルミニウム、マグネシウム、タングステン、コバルト、亜鉛、ニッケル、鉄、白金、錫、インジウム、チタン、ルテニウム、タンタル、クロム、モリブデンから選ばれる少なくとも一種、並びにステンレス鋼などの金属材料を例示することができる。集電体は公知の保護層で被覆されていても良い。

[0127] 集電体は箔、シート、フィルム、線状、棒状などの形態をとることができる。そのため、集電体として、例えば銅箔、ニッケル箔、アルミニウム箔、ステンレス箔などの金属箔を好適に用いることができる。集電体が箔、シート、フィルム形態の場合は、その厚みが $10\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

[0128] 集電体の表面に活物質層を形成することで正極とすることができる。

[0129] 活物質層は導電助剤を含んでもよい。導電助剤は、電極の導電性を高めるために添加される。導電助剤としては、炭素質微粒子であるカーボンブラック、黒鉛、アセチレンブラック（AB）、ケッチェンブラック（登録商標）（KB）、気相法炭素繊維（Vapor Grown Carbon Fiber：VGCF）が例示される。これらの導電助剤を単独または二種以上組み合わせて活物質層に添加することができる。また、導電助剤で活物質を被覆してもよい。導電助剤の使用量については特に制限はないが、例えば、活物質100質量部に対して1～50質量部又は1～30質量部とすることができる。

[0130] 活物質層は結着剤を含んでもよい。結着剤は活物質及び導電助剤を集電体の表面に繋ぎ止める役割を果たすものである。結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド等のイミド系樹脂、アルコキシシリル基含有樹脂を例示することができる。結着剤の使用量については特に制限はないが、例えば、活物質100

質量部に対して5～50質量部とすることができる。

[0131] 集電体の表面に活物質層を形成させる方法としては、ロールコート法、ディップコート法、ドクターブレード法、スプレーコート法、カーテンコート法などの従来から公知の方法を用いて、集電体の表面に活物質を塗布すればよい。具体的には、活物質、並びに必要なに応じて結着剤及び導電助剤を含む活物質層形成用組成物を調製し、この組成物に適当な溶剤を加えてペースト状にしてから、集電体の表面に塗布後、乾燥する。必要に応じて電極密度を高めるべく、乾燥後のものを圧縮しても良い。

[0132] 溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、メタノール、メチルイソブチルケトン（MIBK）を例示できる。

[0133] 負極は、集電体と、集電体の表面に結着させた負極活物質層を有する。

[0134] 負極活物質層は負極活物質、並びに必要なに応じて結着剤及び／又は導電助剤を含む。

[0135] 集電体、結着剤及び導電助剤は正極で説明したものと同様である。

[0136] 負極活物質としては、リチウムを吸蔵及び放出可能な炭素系材料、リチウムと合金化可能な元素、リチウムと合金化可能な元素を有する化合物、あるいは高分子材料などを例示することができる。

[0137] 炭素系材料としては、難黒鉛化性炭素、人造黒鉛、コークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭あるいはカーボンブラック類が例示できる。ここで、有機高分子化合物焼成体とは、フェノール類やフラン類などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。

[0138] リチウムと合金化可能な元素としては、具体的にNa、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Ti、Ag、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Biが例示でき、特に、Si又はSnが好ましい。

[0139] リチウムと合金化可能な元素を有する化合物としては、具体的に $ZnLi$ 、 Al 、 $AlSb$ 、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Mg_2Sn 、 Ni_2Si 、 T

iSi_2 、 $MoSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 Cu_5Si 、 $FeSi_2$ 、 $MnSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 VS_i_2 、 WS_i_2 、 $ZnSi_2$ 、 SiC 、 Si_3N_4 、 Si_2N_2O 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$)、 SnO_w ($0 < w \leq 2$)、 $SnSiO_3$ 、 $LiSiO$ あるいは $LiSnO$ を例示でき、特に、 SiO_x ($0.3 \leq x \leq 1.6$ 、又は $0.5 \leq x \leq 1.5$) が好ましい。

[0140] 中でも、負極活物質は、 Si を有する Si 系材料を含むものがよい。 Si 系材料は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な珪素又は／及び珪素化合物からなるとよく、例えば、 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.5$) がよい。珪素は理論充放電容量が大きいものの、珪素は充放電時の体積変化が大きい。そこで、負極活物質を珪素を含む SiO_x とすることで珪素の体積変化を緩和することができる。

[0141] また、 Si 系材料は、 Si 相と、 SiO_2 相とをもつことが好ましい。 Si 相は、珪素単体からなり、 Li イオンを吸蔵・放出し得る相であり、 Li イオンの吸蔵及び放出に伴って膨張及び収縮する。 SiO_2 相は、 SiO_2 からなり、 Si 相の膨張及び収縮を吸収する緩衝相となる。 Si 相が SiO_2 相により被覆される Si 系材料が好ましい。さらには、微細化された複数の Si 相が SiO_2 相により被覆されて一体となって粒子を形成しているものがよい。この場合には、 Si 系材料全体の体積変化を効果的に抑えることができる。

[0142] Si 系材料での Si 相に対する SiO_2 相の質量比は、1～3であることが好ましい。前記質量比が1未満の場合には、 Si 系材料の膨張及び収縮が大きくなり、 Si 系材料を含む負極活物質層にクラックが生じるおそれがある。一方、前記質量比が3を超える場合には、負極活物質の Li イオンの吸蔵及び放出量が少なくなり、電池の負極単位質量あたりの電気容量が低くなる。

[0143] また、リチウムと合金化反応可能な元素を有する化合物として、スズ合金 ($Cu-Sn$ 合金、 $Co-Sn$ 合金等) などの錫化合物を例示できる。

- [0144] 高分子材料としては、具体的にポリアセチレン、ポリピロールを例示できる。
- [0145] セパレータは、正極と負極とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。セパレータとしては、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン若しくはポリエチレンなどの合成樹脂を1種又は複数用いた多孔質膜、またはセラミックス製の多孔質膜を例示できる。
- [0146] 電解液は、非水溶媒と非水溶媒に溶解した電解質とを含んでいる。
- [0147] 非水溶媒としては、環状エステル類、鎖状エステル類、エーテル類等が使用できる。環状エステル類としては、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、ガンマブチロラクトン、ビニレンカーボネート、2-メチルガンマブチロラクトン、アセチルガンマブチロラクトン、ガンマバレロラクトンを例示できる。鎖状エステル類としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステル等を例示できる。エーテル類としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタンを例示できる。
- [0148] 電解質としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を例示できる。
- [0149] 電解液としては、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネートなどの非水溶媒に、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 などのリチウム塩を 0.5mol/l から 1.7mol/l 程度の濃度で溶解させた溶液を例示できる。
- [0150] 本発明のリチウムイオン二次電池は、活物質として作用するコア部の表面に安定な高マンガン部を有し、さらに、高マンガン部を保護する金属酸化部を有するので劣化しにくく、好適な容量維持率を示す。その結果として、本

発明のリチウムイオン二次電池は、高電位駆動条件下でも良好な容量維持率を示すことができる。そのため、本発明のリチウムイオン二次電池は、大きな充放電容量を維持し、かつ優れたサイクル性能を有するものである。ここで、高電位駆動条件とは、リチウム金属に対するリチウムイオンの作動電位が4.3 V以上、さらには4.4 V～4.6 V又は4.5 V～5.5 Vのことをいう。本発明のリチウムイオン二次電池は、正極の充電電位をリチウム基準で4.3 V以上、さらには4.4 V～4.6 V又は4.5 V～5.5 Vとすることができる。なお、一般的なりチウムイオン二次電池の駆動条件においては、リチウム金属に対するリチウムイオンの作動電位は4.3 V未満である。

[0151] 本発明のリチウムイオン二次電池の型は特に限定されるものでなく、円筒型、角型、コイン型、ラミネート型等、種々の型を採用することができる。

[0152] 本発明のリチウムイオン二次電池は車両に搭載することができる。本発明のリチウムイオン二次電池は、大きな充放電容量を維持し、かつ優れたサイクル性能を有するため、これを搭載した車両は、高性能の車両となる。

[0153] 車両としては、電池による電気エネルギーを動力源の全部または一部に使用する車両であればよく、例えば、電気自動車、ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車、ハイブリッド鉄道車両、電動フォークリフト、電気車椅子、電動アシスト自転車、電動二輪車が挙げられる。

[0154] 以上、本発明の実施形態を説明したが、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。本発明の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。

実施例

[0155] 以下に、実施例および比較例を示し、本発明をより具体的に説明する。なお、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。以下において、特に断らない限り、「部」とは質量部を意味し、「%」とは質量%を意味する。

[0156] (実施例1)

実施例 1 のリチウム複合金属酸化物を以下のとおり製造した。

硫酸ニッケル、硫酸コバルト及び硫酸マンガンに水を溶解し、ニッケル、コバルト及びマンガンのモル比が 6 : 2 : 2 である第 1 水溶液を調製した。第 1 水溶液におけるニッケル、コバルト及びマンガンの合計濃度は、0.9 mol/L であった。

[0157] 硫酸ニッケル、硫酸コバルト及び硫酸マンガンに水を溶解し、ニッケル、コバルト及びマンガンのモル比が 4 : 2 : 4 である第 2 水溶液を調製した。第 2 水溶液におけるニッケル、コバルト及びマンガンの合計濃度は、0.9 mol/L であった。

[0158] 攪拌装置及び窒素導入管を備えた反応槽に水を入れ、攪拌しながら 40℃ に加熱した。窒素導入管から窒素を供給し続けて、該反応槽を窒素雰囲気下に維持した。水酸化ナトリウム 16 質量%水溶液及びアンモニア 28 質量%水溶液を反応槽に供給し、アンモニア濃度 9 g/L であって、pH が 11.6 の塩基性水溶液を調製した。なお、上述したように、本明細書で規定する pH は 25℃ で測定した場合の値である。

[0159] 速度 1000 rpm での攪拌条件下とした塩基性水溶液に対し、前記第 1 水溶液及び前記第 2 水溶液を同時に供給した。第 1 水溶液及び第 2 水溶液の供給速度は 0.4 mL/min. であった。また、塩基性水溶液のアンモニア濃度を 9 g/L 程度、塩基性水溶液の pH を 11.6 ~ 11.8 程度に維持するために、水酸化ナトリウム 16 質量%水溶液及びアンモニア 3 質量%水溶液を反応槽に適宜供給した。そして、ニッケル、コバルト及びマンガンをモル比 6 : 2 : 2 で含む第 1 の 1 次粒子並びにニッケル、コバルト及びマンガンをモル比 4 : 2 : 4 で含む第 2 の 1 次粒子を形成させた。

[0160] 反応槽の水溶液の量を減じ、水溶液のアンモニア濃度を 9 g/L 程度、水溶液の pH を 11.2 ~ 11.3 程度に維持しつつ攪拌を続けて、第 1 の 1 次粒子及び第 2 の 1 次粒子が互いに結合した結合粒子を形成させた。結合粒子を濾過した後、再び反応槽の水溶液の量を減じ、該結合粒子を水溶液に投入して結合粒子を成長させた。成長後の結合粒子を濾過で分離し、水で洗浄

した。洗浄後の結合粒子を300℃で20時間加熱し、脱水した。

[0161] リチウムとニッケル、コバルト及びマンガンの合計とのモル比が1.1 : 1となるように、脱水後の結合粒子と炭酸リチウムを混合し混合物を得た。該混合物に対し、ドーパ元素D含有化合物として0.5質量%のリン酸ジルコニウムを加え、混合した。得られた混合物に対し、650℃、10時間の条件下で、第1次焼成を行った。次いで、850℃、5時間の条件下で、第2次焼成を行い、焼成物を得た。焼成物を冷却し、粉碎及び分級を行って、平均粒子径6 μ mの金属酸化物材料を得た。該金属酸化物材料は、平均組成が $\text{Li}_{1.13}\text{Ni}_{4.97/10}\text{Co}_{1.99/10}\text{Mn}_{2.98/10}\text{Zr}_{0.05/10}\text{O}_2$ で表される。これを実施例1の金属酸化物材料とした。

[0162] 上記処理5に従い、上記金属酸化物材料に以下の表面改質を行った。

表面改質用水溶液として、ピロリン酸Mgを0.4質量%含むピロリン酸Mg水溶液を準備した。ピロリン酸Mg水溶液と上記金属酸化物材料を混合し、室温で1時間攪拌した。攪拌後、リチウム複合金属酸化物を濾過して分離した。次いで、リチウム複合金属酸化物を、130℃で6時間乾燥した。乾燥後のリチウム複合金属酸化物を、700℃、大気雰囲気下で、5時間加熱した。これらの処理により得られた生成物を実施例1のリチウム複合金属酸化物とした。該リチウム複合金属酸化物は、上記金属酸化物材料と同様に、平均組成が $\text{Li}_{1.13}\text{Ni}_{4.97/10}\text{Co}_{1.99/10}\text{Mn}_{2.98/10}\text{Zr}_{0.05/10}\text{O}_2$ で表される。

[0163] (実施例2)

表面改質用水溶液として、ピロリン酸Mgを0.8質量%含むピロリン酸Mg水溶液を用いた以外は、実施例1と同様の方法で、実施例2のリチウム複合金属酸化物を得た。

[0164] (実施例3)

表面改質用水溶液として、ピロリン酸Mgを12.6質量%含むピロリン酸Mg水溶液を用いた以外は、実施例1と同様の方法で、実施例3のリチウム複合金属酸化物を得た。

[0165] (比較例 1)

金属酸化物材料として、ジルコニウムをドーピングしていない市販の $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{5/10}\text{Co}_{2/10}\text{Mn}_{3/10}\text{O}_2$ を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で、比較例 1 のリチウム複合金属酸化物を得た。

[0166] (比較例 2)

表面改質を行っていない市販の $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{5/10}\text{Co}_{2/10}\text{Mn}_{3/10}\text{O}_2$ を比較例 2 のリチウム複合金属酸化物とした。

[0167] (実施例 4)

実施例 4 のリチウムイオン二次電池を以下のとおり作製した。

[0168] 正極は以下のように作成した。

正極用集電体として厚み $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔を準備した。活物質として実施例 1 のリチウム複合金属酸化物を 94 質量部、導電助剤として 3 質量部のアセチレンブラック、および結着剤として 3 質量部のポリフッ化ビニリデン (PVDF) を混合した。この混合物を適量の N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に分散させて、スラリーを作製した。上記アルミニウム箔の表面に上記スラリーをのせ、ドクターブレードを用いてスラリーが膜状になるように塗布した。スラリーを塗布したアルミニウム箔を 80°C で 20 分間乾燥することで、NMP を揮発により除去し、アルミニウム箔表面に活物質層を形成させた。表面に活物質層を形成させたアルミニウム箔を、ロールプレス機を用いて圧縮し、アルミニウム箔と活物質層とを強固に密着接合させた。接合物を 120°C で 6 時間、真空乾燥機で加熱し、所定の形状 ($25\ \text{mm} \times 30\ \text{mm}$ の矩形状) に切り取り、厚さ $60\ \mu\text{m}$ 程度の正極を得た。

[0169] 負極は以下のように作製した。

カーボンコートした SiO_x ($0.3 \leq x \leq 1.6$) 32 質量部、グラファイト 50 質量部、導電助剤としてアセチレンブラック 8 質量部と、結着剤としてポリアミドイミド 10 質量部とを混合し、この混合物を適量のイオン交換水に分散させてスラリーを作製した。このスラリーを負極用集電体である厚み $20\ \mu\text{m}$ の銅箔にドクターブレードを用いて膜状になるように塗布し、

スラリーを塗布した集電体を乾燥後プレスし、接合物を120℃で6時間、真空乾燥機で加熱し、所定の形状（25mm×30mmの矩形状）に切り取り、厚さ85μm程度の負極とした。

[0170] 上記の正極および負極を用いて、ラミネート型リチウムイオン二次電池を製作した。詳しくは、正極および負極の間に、セパレータとしてポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレンの3層構造の樹脂膜からなる矩形状シート（27×32mm、厚さ25μm）を挟装して極板群とした。この極板群を二枚一組のラミネートフィルムで覆い、三辺をシールした後、袋状となったラミネートフィルムに電解液を注入した。電解液としては、エチレンカーボネート、メチルエチルカーボネート及びジエチルカーボネートを体積比3：3：4で混合した溶媒にLiPF₆を1モル／Lとなるよう溶解した溶液を用いた。その後、残りの一辺をシールすることで、四辺が気密にシールされ、極板群および電解液が密閉された実施例4のラミネート型リチウムイオン二次電池を得た。なお、正極および負極は外部と電氣的に接続可能なタブを備え、このタブの一部はラミネート型リチウムイオン二次電池の外側に延出している。

[0171] 以上の工程で、実施例4のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0172] （実施例5）

活物質として実施例2のリチウム複合金属酸化物を用いた以外は、実施例4と同様の方法で、実施例5のリチウムイオン二次電池を作製した。

[0173] （実施例6）

活物質として実施例3のリチウム複合金属酸化物を用いた以外は、実施例4と同様の方法で、実施例6のリチウムイオン二次電池を作製した。

[0174] （比較例3）

活物質として比較例1のリチウム複合金属酸化物を用いた以外は、実施例4と同様の方法で、比較例3のリチウムイオン二次電池を作製した。

[0175] （比較例4）

活物質として比較例2のリチウム複合金属酸化物を用いた以外は、実施例4と同様の方法で、比較例4のリチウムイオン二次電池を作製した。

[0176] <評価例1>金属酸化物材料の分析1

実施例1の金属酸化物材料につき、走査透過型電子顕微鏡とエネルギー分散型X線分光分析装置を組み合わせたSTEM-EDXを用い、Ni、Co及びMn、又はNi、Co、Mn及びZrを測定対象として、第1組成部及び第2組成部を特定するための分析を行った。図5に、STEM-EDXで得られた像とNi、Co、Mnの元素マップを重ね合わせた写真に対し、第1組成部及び第2組成部を区分したものを示す。図5において、100が第1組成部を表し、200が第2組成部を表す。

[0177] 図5の第1組成部及び第2組成部の各点につき、Ni、Co、Mn及びZrを測定対象として分析を行い、得られた金属原子組成比(%)を表2に示す。

[0178] [表2]

	第1組成部	第2組成部
Ni	50.70	47.17
Co	19.50	18.40
Mn	29.22	34.37
Zr	0.58	0.06

[0179] 表2の結果から、Zrは第1組成部に多くドーピングされたことがわかる。

[0180] この理由は、ドーピングされる組成部(母材)を構成する金属元素の価数と、ドーピング金属元素の価数との関連にあると考えられる。具体的には、上記第1組成部及び第2組成部の金属元素であるNiは2価又は3価、Coは3価、Mnは4価となり、ドーピング金属元素であるZrは4価となり易い。ここで、4価の電荷を有する金属元素がドーピングされやすい母材の環境とは、同じ4価の電荷を有する母材の金属元素、すなわちMnが過剰に存在せず、かつ、4価の電荷を有する金属元素が母材にドーピングされた時に母材全体の金属の電荷を調整し得る金属元素が十分に存在する状態、すなわち4価のZrがドーピングされた時に母材全体の金属の電荷(価数)を3価に調整し得るNiが十分に

存在する状態だと考えられる。なお、N i が3価から2価となり得ることは上述のとおりである。よって、M n 組成比が相対的に低く、M n 組成比に対しN i 組成比が相対的に十分大きい第1組成部は、第2組成部と比較して、4価の電荷をもつドープ元素であるZ r が結晶内に侵入しやすかったと考えられる。

[0181] <評価例2>リチウム複合金属酸化物の分析1

実施例1のリチウム複合金属酸化物につき、評価例1と同様の方法で、N i、C o、M n 及びZ r を測定対象として分析を行った。得られた金属原子組成比(%)を表3に示す。

[0182] [表3]

	第1組成部	第2組成部
N i	50.13	45.85
C o	20.86	18.22
M n	28.71	35.86
Z r	0.31	0.07

[0183] 表3の結果から、表面改質後のリチウム複合金属酸化物においても、第1組成部及び第2組成部の存在が確認できた。

[0184] <評価例3>金属酸化物材料の分析2

実施例1の金属酸化物材料における活物質1次粒子につき、イオンスライサー(EM-091001S、日本電子株式会社製)を用いたA rイオンミリング法にて断面を形成させ、該断面を、高角度散乱環状暗視野走査透過電子顕微鏡(HAADF-STEM):JEM-ARM200F(JEOL:日本電子株式会社製)を用い、球面収差補正を行いつつ、加速電圧200kVにて測定した。得られたHAADF-STEM像を図6に示す。図6のHAADF-STEM像では、結晶方位が異なることを示す結晶粒界が観察されなかった。

[0185] 上記と同じ活物質1次粒子の断面に対し、走査透過型電子顕微鏡とエネルギー分散型X線分光分析装置を組み合わせたSTEM-EDXを用い、C o、M n を測定対象として分析を行った。図7に、STEM-EDXで得られ

たCo、Mnの元素マップと、上記HAADF-STEM像とを重ね合わせた図を示す。さらに、各組成部を実線で区分した図を図8に示す。図8にて実線で区分した組成部は、上から順に、第2組成部、第1組成部、第2組成部、第1組成部、第2組成部である。

[0186] 上記と同じ活物質1次粒子の断面を、低角度散乱環状暗視野走査透過電子顕微鏡(LAADF-STEM)で測定した。LAADF-STEM像はHAADF-STEM像と比較して、回折コントラストを鮮明に表示し、結晶に内在する歪みを可視化できる。得られたLAADF-STEM像を図9に示す。図9には、図6では観察されなかった白線が観察された。この粒子中央を横切る白線箇所は、第2組成部と第1組成部の界面箇所に該当する。

[0187] 上記と同じ活物質1次粒子の断面を、明視野走査透過電子顕微鏡(BF-STEM)で測定した。得られたBF-STEM像を図10に示す。図10のBF-STEM像において、縦方向が方位 $\langle 0001 \rangle$ であり、横方向が方位 $\langle 11-20 \rangle$ である。なお、 $\langle 11-20 \rangle$ において、「-2」は上線を付した2を表したものである。図10の像と図9の像は、像のコントラストが反転関係にあり、図9で初めて確認された白線は図10では黒線で観察されている。

[0188] 続いて、図10のBF-STEM像において、中央を横切る黒線箇所を、環状明視野走査透過電子顕微鏡(ABF-STEM)で測定した。この黒線箇所は、第2組成部と第1組成部の界面箇所に該当する。得られたABF-STEM像を図11に示す。比較対照として、第1組成部の中央付近を環状明視野走査透過電子顕微鏡で測定したABF-STEM像を図12に示す。

[0189] 図11及び図12において、各斑点は元素を示し、横方向の斑点層が元素層を示す。そして、最も濃い黒斑点層は遷移金属層を示す。図11及び図12の各像は、最も濃い黒斑点層である遷移金属層、以下、縦方向に、酸素層、リチウム層、酸素層、遷移金属層の順に規則的に繰り返されていることがわかる。図11と図12を詳細に観察し比較すると、図12では各元素で構成される層が一直線状に乱れなく配列しているのに対し、図11の各層はご

く僅かな配列の乱れを有するのがわかる。しかしながら、図7及び図8で確認されたように組成が切り替わる部分であるにも関わらず、図11の周期的な元素配列に特段の境界が観察されなかった。これは、図11の像が、単一の結晶構造であることを意味する。つまり、活物質1次粒子の第2組成部と第1組成部の界面箇所は、結晶格子の観点からは他の箇所と実質的に差異を生じず、遷移金属の組成のみが切り替わる箇所であることを意味する。図11に結晶の境界を示す像が観察されなかったことから、図9及び図10で新たに観察された回折コントラストによる線は、結晶粒を示すものではなく、活物質1次粒子のごく僅かな配列の乱れが像となって観察されたものと考えられ、その原因は、組成の切り替わりに因り発生する歪みにあると推察される。

[0190] 図6～図12で示した結果から、金属酸化物材料における第1組成部及び第2組成部からなる活物質1次粒子は、組成が部分的に異なる箇所があるものの、あたかも単結晶のような状態を示す単一の結晶構造体であることが裏付けられた。

[0191] また、活物質1次粒子の断面に対し、STEM-EDXを用い、Zrを測定対象として分析を行った。その結果、粒子の内部側と比較して表層側に高濃度でZrが存在することが確認できた。

[0192] <評価例4>リチウム複合金属酸化物の分析2

評価例3と同様の方法で、実施例1のリチウム複合金属酸化物の断面を、BF-STEMで測定した。次いで、評価例3と同様に、得られたBF-STEM像における第2組成部と第1組成部の界面箇所を、ABF-STEMで測定した。得られたABF-STEM像を図13に示す。比較対照として、第1組成部の中央付近をABF-STEMで測定したABF-STEM像を図14に示す。

[0193] 図13及び図14の観察から、両像は明暗比や鮮明度が異なるものの、同じ結晶構造を示している。リチウム複合金属酸化物における第1組成部及び第2組成部からなる活物質1次粒子は、その前駆体である金属酸化物材料と

同様に、組成が部分的に異なる箇所があるものの、あたかも単結晶のような状態を示す単一の結晶構造体であることが裏付けられた。

[0194] <評価例 5> リチウム複合金属酸化物の分析 3

実施例 1 のリチウム複合金属酸化物につき、イオンスライサー（EM-9100IS、日本電子株式会社製）を用いたアーイオンミリング法にて断面を形成させた。上記断面を、TEM-EDXを用い、Ni、Co及びMnを測定対象として分析を行った。その結果、リチウム複合金属酸化物の表面から約3nmの範囲のMn組成比が内部（コア部）の組成比と比較して高くなっていることが判明した。リチウム複合金属酸化物の表面から約3nmの範囲に、高マンガン部が存在するといえる。得られたTEM像を図15に示す。図15の上部から右下にかけて観察される境界線がリチウム複合金属酸化物の表面箇所に該当し、境界線よりも左側がリチウム複合金属酸化物に該当する。図15において、上記境界線付近の矢印の範囲の層が高マンガン部に該当する。

[0195] 次に、上記断面の表面箇所付近を高分解能TEMで測定した。そうすると、最表面に0.5～0.7nm程度の幅で、コア部及び高マンガン部と異なる結晶状態の層、すなわち、金属酸化部が層状に存在することが判明した。得られた高分解能TEM像を図16に示す。図16において、上部の2つの矢印で挟まれた範囲の層が金属酸化部に該当し、中央下の矢印の範囲の層が高マンガン部に該当する。

[0196] さらに、高分解能TEMで得られた高マンガン部及び金属酸化部の電子線回折パターンをそれぞれ高速フーリエ変換し、FFT図形を得た。高マンガンのFFT図形を図17に示し、金属酸化部のFFT図形を図18に示す。それぞれのFFT図形は別の回折パターンを示しており、両者は別個の結晶構造であることが裏付けられた。

[0197] そして、金属酸化部をTEM-EDX分析したところ、金属酸化部は高マンガン部と比較して、Ni及びCo組成比が同等であり、わずかにMn組成が高く、わずかに酸素組成が低いことが判明した。

[0198] 実施例3のリチウム複合金属酸化物につき、上記と同様にして分析を行ったところ、リチウム複合金属酸化物の表面から約15nmの範囲のMn組成比が内部の組成比と比較して高くなっていることが判明した。リチウム複合金属酸化物の表面から約15nmの範囲に、高マンガン部が存在するといえる。また、最表面に3～5nm程度の幅で金属酸化部が存在することが判明した。ただし、金属酸化部に規則的な結晶状態は観察されなかった。さらに、高分解能TEMで得られたコア部、高マンガン部及び金属酸化部の電子線回折パターンをそれぞれ高速フーリエ変換したFFT図形を得たところ、コア部、高マンガン部のFFT図形はそれぞれ特定の回折パターンを示すものであり、コア部及び高マンガン部が結晶であることが裏付けられたが、金属酸化部のFFT図形からは回折パターンが観察されず、金属酸化部が非晶質であることが裏付けられた。

[0199] <評価例6>リチウムイオン二次電池の評価

実施例4～6、比較例3～4のラミネート型リチウムイオン二次電池の初期容量を測定した。測定する電池に対し、25℃、1Cレート、電圧4.5VでCCCV充電（定電流定電圧充電）し、そして、電圧3.0V、0.3Cレートで5時間CC放電（定電流放電）を行ったときの放電容量を測定し、これを初期容量とした。

[0200] 次に、測定する電池に対し、60℃、1Cレート、電圧4.32Vまで充電を行い、60℃で6日間保存した。保存後、室温に5時間以上放置し、初期容量の測定と同じ条件で放電容量を測定した。これを6日間保存後容量とした。

[0201] さらに、6日間保存した電池に対し、再び60℃、1Cレート、電圧4.32Vまで充電を行い、さらに60℃で6日間保存した。保存後、室温に5時間以上放置し、初期容量の測定と同じ条件で放電容量を測定した。これを12日間保存後容量とした。

[0202] 各電池に対し、同様の保存及び測定をさらに2回繰り返し、それぞれ、18日間保存後容量及び24日間保存後容量を得た。

[0203] 容量維持率（％）は以下の式で求めた。

$$\text{容量維持率（％）} = (\text{保存後容量} / \text{初期容量}) \times 100$$

[0204] なお、例えば１時間で放電する電流レートを１Ｃという。

[0205] これらの結果を表４及び表５に示す。

[0206] [表４]

	ドーピング元素	表面改質用水溶液の金属塩濃度	初期容量 (mAh/g)
実施例 4	有り	0.4 質量％	143.4
実施例 5	有り	0.8 質量％	149.3
実施例 6	有り	12.6 質量％	120.3
比較例 3	無し	0.4 質量％	150.1
比較例 4	無し	表面改質せず	150.0

[0207] [表５]

	容量維持率			
	6 日間保存後	12 日間保存後	18 日間保存後	24 日間保存後
実施例 4	95.9%	91.4%	88.0%	84.8%
実施例 5	91.7%	84.5%	77.5%	74.0%
実施例 6	94.1%	87.1%	82.0%	76.9%
比較例 3	92.5%	84.1%	77.7%	73.3%
比較例 4	92.4%	84.7%	75.3%	71.4%

[0208] 比較例３と比較例４の対比では、表面改質を行ったことにより、２４日間保存後容量維持率が向上することがわかる。そして、実施例４～６と比較例３～４の対比では、表面改質とドーピングの両者によって、２４日間保存後容量維持率が好適に向上することがわかる。実施例４～６の対比では、表面改質用水溶液の濃度により、初期容量及び保存後容量維持率が変化することがわかる。

[0209] （参考例１）

上記処理１に従い、出発物質としてのリチウム複合金属酸化物に以下の処理を行った。

共沈法で作成された $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ で表わされるリチウム複合金属酸化物を準備した。水溶液全体を１００質量％としたときに、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を４．０質量％、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ を５．８質量％含む表面改質用水溶液をそれぞれ調製した。リチウム複合金属酸化物を表面改質用水溶液

に浸漬し、室温で攪拌混合した。浸漬時間は1時間とした。

[0210] 浸漬後に濾過を行い、次いで、表面改質されたりチウム複合金属酸化物を、130℃で6時間乾燥した。その後、得られたりチウム複合金属酸化物を、700℃、大気雰囲気下で、5時間加熱した。これらの処理により得られた生成物を参考例1の活物質とした。

[0211] 参考例1のりチウムイオン二次電池を以下のとおり作製した。

[0212] 正極は以下のように作成した。

正極用集電体として厚み20 μ mのアルミニウム箔を準備した。参考例1の活物質を94質量部、導電助剤として3質量部のアセチレンブラック、および結着剤として3質量部のポリフッ化ビニリデン(PVDF)を混合した。この混合物を適量のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に分散させて、スラリーを作製した。上記アルミニウム箔の表面に上記スラリーをのせ、ドクターブレードを用いてスラリーが膜状になるように塗布した。スラリーを塗布したアルミニウム箔を80℃で20分間乾燥することで、NMPを揮発により除去し、アルミニウム箔表面に活物質層を形成させた。表面に活物質層を形成させたアルミニウム箔を、ロールプレス機を用いて圧縮し、アルミニウム箔と活物質層とを強固に密着接合させた。接合物を120℃で6時間、真空乾燥機で加熱し、所定の形状(25mm×30mmの矩形状)に切り取り、正極を得た。

[0213] 負極は以下のように作製した。

グラファイト97質量部と、導電助剤としてKB1質量部と、結着剤としてスチレン-ブタジエンゴム(SBR)1質量部及びカルボキシメチルセルロース(CMC)1質量部とを混合し、この混合物を適量のイオン交換水に分散させてスラリーを作製した。このスラリーを負極用集電体である厚み20 μ mの銅箔にドクターブレードを用いて膜状になるように塗布し、スラリーを塗布した集電体を乾燥後プレスし、接合物を120℃で6時間、真空乾燥機で加熱し、所定の形状(25mm×30mmの矩形状)に切り取り、厚さ85 μ m程度の負極とした。

[0214] 上記の正極および負極を用いて、ラミネート型リチウムイオン二次電池を製作した。詳しくは、正極および負極の間に、セパレータとしてポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレンの3層構造の樹脂膜からなる矩形状シート（ $27 \times 32 \text{ mm}$ 、厚さ $25 \mu\text{m}$ ）を挟装して極板群とした。この極板群を二枚一組のラミネートフィルムで覆い、三辺をシールした後、袋状となったラミネートフィルムに電解液を注入した。電解液としては、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）を $\text{EC} : \text{DEC} = 3 : 7$ （体積比）で混合した溶媒に LiPF_6 を 1 mol/L となるよう溶解した溶液を用いた。その後、残りの一辺をシールすることで、四辺が気密にシールされ、極板群および電解液が密閉されたラミネート型リチウムイオン二次電池を得た。なお、正極および負極は外部と電氣的に接続可能なタブを備え、このタブの一部はラミネート型リチウムイオン二次電池の外側に延出している。

[0215] 以上の工程で、参考例1のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0216] （参考例2）

リチウム複合金属酸化物を表面改質用水溶液に浸漬した時間を36時間に変更した以外は、参考例1と同様の方法で、参考例2の活物質及びラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0217] （参考例3）

各表面改質用水溶液を、水溶液全体を100質量%としたときに、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を2.1質量%、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ を3.0質量%含むものにそれぞれ変更した以外は、参考例1と同様の方法で、参考例3の活物質及びラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0218] （参考例4）

表面改質用水溶液を、水溶液全体を100質量%としたときに、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を5.4質量%含むものに変更した以外は、参考例1と同様の方法で、参考例4の活物質及びラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

。

[0219] (参考比較例 1)

活物質に $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ そのもの（以下「参考比較例 1 の未処理品」ということがある。）を用いた以外は、参考例 1 と同様の方法で、ラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0220] <参考評価例 1>

参考例 1 ～ 4、参考比較例 1 のラミネート型リチウムイオン二次電池の初期容量を測定した。測定する電池に対し、25℃、0.33C レート、電圧 4.5V で C C C V 充電（定電流定電圧充電）し、そして、電圧 3.0V、0.33C レートで C C 放電（定電流放電）を行ったときの放電容量を測定し、これを初期容量とした。

[0221] さらに、55℃、1C レート、電圧 4.5V で C C C V 充電（定電流定電圧充電）を行い、2.5 時間保持後、電圧 3.0V、0.33C レートで C C 放電（定電流放電）を行う 4.5V – 3.0V の充放電サイクルを、測定する電池に対して 25 サイクル行い、その後、0.33C レートでの放電容量を測定して、容量維持率を算出した。

[0222] 容量維持率（％）は以下の式で求めた。

$$\text{容量維持率（％）} = (\text{サイクル後容量} / \text{初期容量}) \times 100$$

[0223] なお、例えば 1 時間で放電する電流レートを 1C という。

[0224] 活物質の表層の Ni、Co 及び Mn 組成比、初期容量、25 サイクル後の容量、並びに容量維持率の結果を表 6 に示す。

[0225] [表6]

	表層組成比			初期容量 (mA・h/g)	サイクル後 容量 (mA・h/g)	容量 維持率 (%)
	Ni (g)	Co (h)	Mn (i)			
参考例 1	0.32	0.21	0.47	172.7	135.6	78.5
参考例 2	0.28	0.10	0.62	157.5	125.0	79.4
参考例 3	0.45	0.17	0.38	160.2	116.3	72.6
参考例 4	0.31	0.25	0.44	165.8	100.5	60.6
参考比較例 1	0.33	0.33	0.33	177.3	85.7	48.3

[0226] 活物質の表層の Ni、Co 及び Mn 組成比は、活物質の表面を X 線光電子

分光法で測定することにより算出した。活物質の内部組成比が変化していないことはTEM-EDXで粒子断面方向からの内部組成を分析して確認した。またこのとき、活物質の表層及び内部において、表面改質で用いたMgやPの信号はTEM-EDX分析の検出限界以下であった。つまり、表面改質で得られる活物質の表層は、外部から添加された元素により新たな性能が発現するのではなく、はじめから活物質に含まれる元素によりなされた改質により、その機能改善が発揮されるものといえる。

[0227] 活物質の表層のNi、Co及びMn組成比について各参考例と参考比較例とを比較すると、いずれの参考例においても、Mn組成比が高くなっており、反面、Co組成比が低くなっていることがわかる。

[0228] 容量維持率について参考例1～4と参考比較例1とを比較すると、いずれの参考例においても、参考比較例1よりも容量維持率が格段に向上していることがわかる。

[0229] これらの結果から、活物質の表層のMn組成比を、元の（又は内部の）活物質のMn組成比よりも高くすることで、良好な容量維持率を示す活物質になるといえる。

[0230] （参考例5）

共沈法で作成された $\text{LiNi}_{5/10}\text{Co}_{2/10}\text{Mn}_{3/10}\text{O}_2$ で表わされるリチウム複合金属酸化物を準備した。以下、各表面改質用水溶液につき、水溶液全体を100質量%としたときに、それぞれ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を0.4質量%、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ を1.4質量%含むものに変更した以外は、参考例1と同様の方法を用い、参考例5の活物質を得た。

[0231] この活物質を用い、以下の方法で参考例5のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0232] 正極は、活物質として参考例5の活物質を用いた以外は、上記参考例1と同様に作成した。

[0233] 負極は以下のように作製した。

カーボンコートした SiO_x ($0.3 \leq x \leq 1.6$) 32質量部、グラファ

イト50質量部、導電助剤としてアセチレンブラック8質量部と、結着剤としてポリアミドイミド10質量部とを混合し、この混合物を適量のイオン交換水に分散させてスラリーを作製した。このスラリーを負極用集電体である厚み20 μ mの銅箔にドクターブレードを用いて膜状になるように塗布し、スラリーを塗布した集電体を乾燥後プレスし、接合物を120℃で6時間、真空乾燥機で加熱し、所定の形状(25mm×30mmの矩形状)に切り取り、厚さ85 μ m程度の負極とした。

[0234] 上記の正極および負極を用いて、ラミネート型リチウムイオン二次電池を製作した。詳しくは、正極および負極の間に、セパレータとしてポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレンの3層構造の樹脂膜からなる矩形状シート(27×32mm、厚さ25 μ m)を挟装して極板群とした。この極板群を二枚一組のラミネートフィルムで覆い、三辺をシールした後、袋状となったラミネートフィルムに電解液を注入した。電解液としては、エチレンカーボネート、メチルエチルカーボネート及びジエチルカーボネートを体積比3:3:4で混合した溶媒にLiPF₆を1モル/Lとなるよう溶解した溶液を用いた。その後、残りの一辺をシールすることで、四辺が気密にシールされ、極板群および電解液が密閉された参考例5のラミネート型リチウムイオン二次電池を得た。なお、正極および負極は外部と電氣的に接続可能なタブを備え、このタブの一部はラミネート型リチウムイオン二次電池の外側に延出している。

[0235] (参考例6)

各表面改質用水溶液につき、水溶液全体を100質量%としたときに、それぞれ(NH₄)₂HPO₄を4.0質量%、Mg(NO₃)₂を14.0質量%含むものに変更した以外は、参考例5と同様の方法を用い、参考例6の活物質を得た。

[0236] この活物質を用い、参考例5と同様の方法で、参考例6のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0237] (参考例7)

各表面改質用水溶液につき、水溶液全体を100質量%としたときに、それぞれ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を0.4質量%、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ を1.4質量%含むものに変更した以外は、参考例5と同様の方法を用い、参考例7の活物質を得た。

[0238] この活物質を用い、参考例5と同様の方法で、参考例7のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0239] (参考例8)

各表面改質用水溶液につき、水溶液全体を100質量%としたときに、それぞれ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を0.9質量%、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ を3.5質量%含むものに変更した以外は、参考例5と同様の方法を用い、参考例8の活物質を得た。

[0240] この活物質を用い、参考例5と同様の方法で、参考例8のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0241] (参考例9)

各表面改質用水溶液につき、水溶液全体を100質量%としたときに、それぞれ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を0.9質量%、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ を3.5質量%含むものに変更した以外は、参考例5と同様の方法を用い、参考例9の活物質を得た。

[0242] この活物質を用い、参考例5と同様の方法で、参考例9のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0243] (参考例10)

各表面改質用水溶液につき、水溶液全体を100質量%としたときに、それぞれ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を0.2質量%、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ を0.7質量%含むものに変更した以外は、参考例5と同様の方法を用い、参考例10の活物質を得た。

[0244] この活物質を用い、参考例5と同様の方法で、参考例10のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0245] (参考例11)

各表面改質用水溶液につき、水溶液全体を100質量%としたときに、それぞれ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を0.4質量%、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ を1.4質量%含むものに変更した以外は、参考例5と同様の方法を用い、参考例11の活物質を得た。

[0246] この活物質を用い、参考例5と同様の方法で、参考例11のラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0247] (参考比較例2)

活物質に $\text{LiNi}_{5/10}\text{Co}_{2/10}\text{Mn}_{3/10}\text{O}_2$ そのもの(市販品。以下「参考比較例2の未処理品」ということがある。)を用いた以外は、参考例5と同様の方法で、ラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0248] <参考評価例2>

参考例5～11、参考比較例2のラミネート型リチウムイオン二次電池の初期容量を測定した。測定する電池に対し、25℃、0.33Cレート、電圧4.5VでCCCV充電(定電流定電圧充電)し、そして、電圧3.0V、0.33CレートでCC放電(定電流放電)を行ったときの放電容量を測定し、これを初期容量とした。

[0249] さらに、測定する電池に対し、60℃、1Cレートで電圧4.32Vから3.0Vの範囲の充放電サイクルを200サイクル行い、その後、室温に5時間以上放置後、初期容量測定と同じ条件で放電容量を測定した。これをサイクル後容量とした。

[0250] 容量維持率(%)は以下の式で求めた。

$$\text{容量維持率}(\%) = \text{サイクル後容量} / \text{初期容量} \times 100$$

[0251] 活物質の表層のNi、Co及びMn組成比、初期容量、200サイクル後の容量、並びに容量維持率の結果を表7に示す。

[0252]

[表7]

	表層組成比			初期容量 (mA・h/g)	サイクル後 容量 (mA・h/g)	容量 維持率 (%)
	N i (g)	C o (h)	M n (i)			
参考例 5	0.45	0.16	0.39	141.9	111.2	78.2
参考例 6	0.34	0.11	0.55	112.3	85.9	76.8
参考例 7	0.46	0.17	0.37	141.6	107.6	76.1
参考例 8	0.43	0.16	0.41	138.3	106.4	76.8
参考例 9	0.45	0.17	0.39	141.3	108.6	76.9
参考例 10	0.47	0.15	0.38	145.2	112.4	77.2
参考例 11	0.48	0.15	0.38	144.0	109.6	76.4
参考比較例 2	0.50	0.20	0.30	146.9	111.6	76.0

[0253] 活物質の表層のN i、C o及びM n組成比は、活物質の表面をX線光電子分光法で測定することにより算出した。また、TEM-EDX分析を用い、活物質の内部組成比が変化していないこと、並びに、活物質の表層及び内部において表面改質で用いたMg、Ba、Sr、Al及びPの信号がTEM-EDX分析の検出限界以下であったことも確認した。参考例5～11においても、表面改質で得られる活物質の表層は、外部から添加された元素により新たな性能が発現するのではなく、はじめから活物質に含まれる元素による改質により、その機能改善が発揮されるものといえる。

[0254] 活物質の表層のN i、C o及びM n組成比について参考例5～11と参考比較例2とを比較すると、いずれの参考例においても、参考比較例2よりもM n組成比が高くなっており、反面、C o組成比が低くなっていることがわかる。そして、容量維持率について参考例5～11と参考比較例2とを比較すると、いずれの参考例においても、参考比較例よりも容量維持率が向上していることがわかる。これらの結果から、活物質の表層のM n組成比を、元の（又は内部の）活物質のM n組成比よりも高くすることで、良好な容量維持率を示す活物質になるといえる。

[0255] なお、参考例7のように参考例の二次電池には、参考比較例2の二次電池と比べ、200サイクル後の時点でわずかな容量維持率の改善しか観察されなかった二次電池が存在するが、200サイクルを超える充放電サイクル後においては、容量維持率の改善がさらに拡大することが予測される。そして

、実用の二次電池は200サイクルを超える充放電サイクル後においても満足できる容量が維持されることが期待されるから、参考例7で観察された程度の容量維持率の改善であっても有利な効果である。

[0256] 表6及び表7で示された試験結果は、活物質におけるMnの「Li充放電反応時に最も不活性であり、活物質内にMn含有量が多いほど容量が低下するが、反面、活物質内にMn含有量が多いほど安定性に優れる。」との特性と矛盾しない。

[0257] ここで、層状岩塩構造の $\text{LiNi}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$ で表わされるリチウム複合金属酸化物につき、以下の条件で第一原理計算を用い、Ni、Co及びMnの各組成における初期の格子エネルギー差（初期 $-\Delta H$ ）と、リチウム複合金属酸化物から2/3のリチウムが離脱したときの格子エネルギー差（Li離脱 $-\Delta H$ ）を算出した。結果を表8に示す。なお、格子エネルギー差（ $-\Delta H$ ）とは、層状岩塩構造の $\text{LiNi}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$ のエネルギーと、リチウムが離脱しNi、Co及びMnのそれぞれが酸化されて層状岩塩構造が崩壊した時のエネルギーとの差を意味する。

[0258] ソフトウェア：quantum espresso (PWscf)
交換相関相互作用：GGAPBE汎関数
計算手法：PAW (Project Augmented Wave) 法
波動関数のカットオフ：50 Ry

[0259]

[表8]

Entry	N i : b	C o : c	M n : d	初期-ΔH	L i 離脱-ΔH
Entry 1-1	0.56	0.11	0.33	87.41	51.49
Entry 1-2	0.56	0.17	0.28	86.73	50.82
Entry 1-3	0.56	0.22	0.22	86.14	50.25
Entry 2-1	0.50	0	0.50	89.26	53.99
Entry 2-2	0.50	0.11	0.39	88.34	52.75
Entry 2-3	0.50	0.17	0.33	87.88	52.15
Entry 2-4	0.50	0.22	0.28	87.29	51.60
Entry 2-5	0.50	0.28	0.22	86.70	51.03
Entry 3-1	0.44	0.11	0.44	89.21	54.06
Entry 3-2	0.44	0.17	0.39	88.76	53.46
Entry 3-3	0.44	0.22	0.33	88.33	52.81
Entry 3-4	0.44	0.28	0.28	87.73	52.25
Entry 3-5	0.44	0.33	0.22	87.24	51.68
Entry 4-1	0.39	0.22	0.39	89.17	54.12
Entry 4-2	0.39	0.28	0.33	88.75	53.48
Entry 4-3	0.39	0.33	0.28	88.26	52.90
Entry 5-1	0.33	0.33	0.33	89.16	54.17
Entry 5-2	0.33	0.44	0.22	88.19	53.01

[0260] Entry1-1～Entry1-3の結果から、N i 組成一定の場合、M n が高い組成の方が低い組成よりも、L i 離脱-ΔHの値が大きいことがわかる。Entry2-1～Entry2-5、Entry3-1～Entry3-5、Entry4-1～Entry4-3、Entry5-1～Entry5-2の結果からも同様のことがわかる。ここで、L i 離脱-ΔHの値が大きい方が層状岩塩構造は安定であるから、層状岩塩構造の $\text{LiNi}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$ で表わされるリチウム複合金属酸化物においては、N i が一定の場合、M n が高い組成のものが安定と理論的に確認された。

[0261] 第一原理計算の結果からみて、参考例で示された容量維持率の改善効果は、活物質の表層のM n 組成が高くなったことに因り、活物質表層の層状岩塩構造がより安定化され、充放電サイクル後においても、活物質の層状岩塩構造が好適に維持された結果といえる。

[0262] したがって、参考例で示した結果は、実際に用いた $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 及び $\text{LiNi}_{5/10}\text{Co}_{2/10}\text{Mn}_{3/10}\text{O}_2$ だけでなく、一般式： $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{D}_e\text{O}_f$ ($0.2 \leq a \leq 1.5$, $b+c+d+e=1$, $0 \leq e < 1$, DはFe、Cr、Cu、Zn、Ca、Mg、Zr、S、Si、Na

、K、Al、Ti、P、Ga、Ge、V、Mo、Nb、W、La、Hf、Rfから選ばれる少なくとも1の元素、 $1.7 \leq f \leq 2.1$)で表される材料すべてにわたり妥当すると考えられる。

[0263] 次に、好適な高マンガン部について検討する。参考例1～11の結果につき、表面改質前後のNi、Co及びMn組成の関係について、表9に示す。表層組成比の欄の下段は表面改質前の組成との関係を示す。例えば、参考例1のNi(g)は、表面改質前の組成0.33に0.96を乗じたものであることを意味する。

[0264] [表9]

	表層組成比			初期容量 (mA・h/g)	容量 維持率 (%)
	Ni (g)	Co (h)	Mn (i)		
参考例 1	0.32 (0.33×0.96)	0.21 (0.33×0.63)	0.47 (0.33×1.41)	172.7	78.5
参考例 2	0.28 (0.33×0.84)	0.10 (0.33×0.3)	0.62 (0.33×1.86)	157.5	79.4
参考例 3	0.45 (0.33×1.35)	0.17 (0.33×0.51)	0.38 (0.33×1.14)	160.2	72.6
参考例 4	0.31 (0.33×0.93)	0.25 (0.33×0.75)	0.44 (0.33×1.32)	165.8	60.6
参考比較例 1	0.33	0.33	0.33	177.3	48.3
参考例 5	0.45 (0.5×0.9)	0.16 (0.2×0.8)	0.39 (0.3×1.3)	141.9	78.2
参考例 6	0.34 (0.5×0.68)	0.11 (0.2×0.55)	0.55 (0.3×1.8)	112.3	76.8
参考例 7	0.46 (0.5×0.92)	0.17 (0.2×0.85)	0.37 (0.3×1.23)	141.6	76.1
参考例 8	0.43 (0.5×0.86)	0.16 (0.2×0.8)	0.41 (0.3×1.37)	138.3	76.8
参考例 9	0.45 (0.5×0.9)	0.17 (0.2×0.85)	0.39 (0.3×1.3)	141.3	76.9
参考例 10	0.47 (0.5×0.94)	0.15 (0.2×0.75)	0.38 (0.3×1.27)	145.2	77.2
参考例 11	0.48 (0.5×0.96)	0.15 (0.2×0.75)	0.38 (0.3×1.27)	144.0	76.4
参考比較例 2	0.5	0.2	0.3	146.9	76.0

[0265] 表面改質前のNi、Co、Mnの組成をそれぞれb、c、dとする。

[0266] 表9にて、gは $0.68 \times b \leq g \leq 1.35 \times b$ の範囲内にある。初期容量及び容量維持率の両者が好適なgは、 $0.88 \times b < g \leq 0.96 \times b$ の

範囲内と推定される。

[0267] 表9にて、 h は $0.3 \times c \leq h \leq 0.85 \times c$ の範囲内にある。初期容量及び容量維持率の両者が好適な h は、 $0.63 \times c \leq h \leq 0.85 \times c$ の範囲内と推定される。

[0268] 表9にて、 i は $1.14 \times d \leq i \leq 1.86 \times d$ の範囲内にある。初期容量及び容量維持率の両者が好適な i は、 $1.2 \times d < i \leq 1.41 \times d$ の範囲内と推定される。

[0269] <参考評価例3>

参考例1の活物質の粒子及び参考比較例1の未処理品の粒子につき、イオンスライサー（EM-09100IS、日本電子株式会社製）を用いたAryoionミリング法にて断面を形成させ、TEM-EDXによる該断面の分析を実施した。活物質表層からの距離が5nm及び20nmの地点における分析結果を表10に載せる。なお、表10のNi、Co、Mnの値は、Ni、Co及びMnの合計量に対する各金属の%である。また、Oの値は、Ni、Co、Mn及びOの合計量に対するOの%である。

[0270] [表10]

		5 nm	20 nm
参考例 1	Ni	32.66%	31.74%
	Co	24.32%	35.18%
	Mn	43.02%	33.08%
	O	62.44%	51.92%
未処理品	Ni	34.14%	34.50%
	Co	33.64%	34.23%
	Mn	33.22%	31.27%
	O	49.71%	49.59%

[0271] 参考例1の活物質は、表層付近でCo比が低く、Mn比が高いことが裏付けられた。また、表層付近の酸素比が高いことが裏付けられた。

[0272] (参考例12)

上記処理1に従い、出発物質としてのリチウム複合金属酸化物に以下の処理を行った。

[0273] 共沈法で作成された $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ で表わされるリチウム

複合金属酸化物を準備した。水溶液全体を100質量%としたときに、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を4.0質量%、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ を5.8質量%含む表面改質用水溶液をそれぞれ調製した。リチウム複合金属酸化物を表面改質用水溶液に浸漬し、室温で攪拌混合した。浸漬時間は30分間とした。

[0274] 浸漬後に濾過を行い、次いで、表面改質されたりチウム複合金属酸化物を、130℃で6時間乾燥した。その後、得られたリチウム複合金属酸化物を、700℃、大気雰囲気下で、5時間加熱した。これらの処理により得られた生成物を参考例12の活物質とした。

[0275] 参考例12のリチウムイオン二次電池を以下のとおり作製した。

[0276] 正極は以下のように作成した。

正極用集電体として厚み20 μm のアルミニウム箔を準備した。参考例12の活物質を94質量部、導電助剤として3質量部のアセチレンブラック、および結着剤として3質量部のポリフッ化ビニリデン(PVDF)を混合した。この混合物を適量のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に分散させて、スラリーを作製した。上記アルミニウム箔の表面に上記スラリーをのせ、ドクターブレードを用いてスラリーが膜状になるように塗布した。スラリーを塗布したアルミニウム箔を80℃で20分間乾燥することで、NMPを揮発により除去し、アルミニウム箔表面に活物質層を形成させた。表面に活物質層を形成させたアルミニウム箔を、ロールプレス機を用いて圧縮し、アルミニウム箔と活物質層とを強固に密着接合させた。接合物を120℃で12時間以上、真空乾燥機で加熱し、所定の形状(直径14mmの円状)に切り取り、正極を得た。

[0277] 負極は以下のように作製した。

グラファイト97質量部と、導電助剤としてKB1質量部と、結着剤としてスチレン-ブタジエンゴム(SBR)20/17質量部及びカルボキシメチルセルロース(CMC)14/17質量部とを混合し、この混合物を適量のイオン交換水に分散させてスラリーを作製した。このスラリーを負極用集電体である厚み20 μm の銅箔にドクターブレードを用いて膜状になるよう

に塗布し、スラリーを塗布した集電体を乾燥後プレスし、接合物を200℃で2時間、真空乾燥機で加熱し、所定の形状（直径14mmの円状）に切り取り、負極とした。

[0278] 上記の正極および負極を用いて、コイン型リチウムイオン二次電池を製作した。詳しくは、正極および負極の間に、セパレータとしてポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレンの3層構造の樹脂膜からなる矩形状シートを挟装して極板群とした。この極板群をコイン型ケースに入れ、電解液を注入し、密閉した。電解液としては、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）をEC：DEC＝3：7（体積比）で混合した溶媒に LiPF_6 を1モル／Lとなるよう溶解した溶液を用いた。

[0279] 以上の工程で、参考例12のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0280] （参考例13）

上記処理2に従い、出発物質としてのリチウム複合金属酸化物に以下の処理を行った。

[0281] 共沈法で作成された $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ で表わされるリチウム複合金属酸化物を準備した。 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を37質量%含む表面改質用水溶液を調製した。リチウム複合金属酸化物を表面改質用水溶液に浸漬し、室温で攪拌混合した。浸漬時間は30分間とした。

[0282] 浸漬後に濾過を行い、次いで、表面改質されたりチウム複合金属酸化物を、130℃で6時間乾燥した。その後、得られたリチウム複合金属酸化物を、700℃、大気雰囲気下で、5時間加熱した。これらの処理により得られた生成物を参考例13の活物質とした。

[0283] 以下、活物質として参考例13の活物質を採用した以外は、参考例12と同様の製造方法で、参考例13のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0284] （参考比較例3）

活物質に $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ そのもの（市販品。以下「参考比

較例 3 の未処理品」ということがある) を用いた以外は、参考例 1 2 と同様の方法で、コイン型リチウムイオン二次電池を作製した。市販品には本発明の処理をしていない。

[0285] (参考比較例 4)

表面改質用水溶液として、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を 5.4 質量% 含む水溶液を採用した以外は、参考例 1 3 と同様の製造方法で、参考比較例 4 の活物質及びコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0286] <参考評価例 4>

参考例 1 2 の活物質、参考比較例 3 の未処理品につき、SEM-EDX 法にて、組成分析を行った。その結果、参考例 1 2 の活物質及び参考比較例 3 の未処理品の両者の組成は実質的に同じであった。ただし、参考例 1 2 の活物質には、参考比較例 3 の未処理品で観察された不純物 (S、Al、Zr) に由来するピークがほとんど観察されなかった。

[0287] <参考評価例 5>

参考例 1 2 ~ 1 3、参考比較例 3 ~ 4 のリチウムイオン二次電池について、参考評価例 1 と同様の方法で評価した。ただし、充放電サイクルは 50 サイクルとした。

結果を表 1 1 に示す。

[0288] [表11]

	初期容量 (mA・h/g)	サイクル後容量 (mA・h/g)	容量維持率 (%)
参考例 1 2	1 6 5	1 3 6	8 2 %
参考例 1 3	1 6 0	1 0 5	6 6 %
参考比較例 3	1 6 8	7 8	4 6 %
参考比較例 4	1 7 2	7 2	4 2 %

[0289] 参考例 1 2 及び 1 3 の容量維持率が、参考比較例 3 及び 4 の容量維持率と比較して、著しく優れていることがわかる。

符号の説明

[0290] 1 : 第 1 水溶液、1 1 : 第 1 粒子核、1 2 : 第 1 の 1 次粒子、

- 2 : 第2水溶液、 2 1 : 第2粒子核、 2 2 : 第2の1次粒子、
- 3 : 塩基性水溶液、
- 4 : 第1の1次粒子及び第2の1次粒子が互いに結合した結合粒子
- 1 0 0 : 第1組成部、
- 2 0 0 : 第2組成部

請求の範囲

[請求項1] 一般式： $Li_aNi_bCo_cMn_dD_eO_f$ ($0.2 \leq a \leq 1.5$ 、 $b + c + d + e = 1$ 、 $0 < e < 1$ 、DはFe、Cr、Cu、Zn、Ca、Mg、Zr、S、Si、Na、K、Al、Ti、P、Ga、Ge、V、Mo、Nb、W、La、Hf、Rfから選ばれる少なくとも1の元素、 $1.7 \leq f \leq 2.1$)で表されるリチウム複合金属酸化物において、

少なくともNi、Co及びMnを含む金属酸化物であってNi、Co及びMnの組成比が $Ni : Co : Mn = g : h : i$ (ただし、 $g + h + i = 1$ 、 $0 < g < 1$ 、 $0 < h < c$ 、 $d < i < 1$)で表される高マンガン部を表層に有し、かつ、前記高マンガン部の最表層に金属酸化部を有することを特徴とするリチウム複合金属酸化物。

[請求項2] 前記金属酸化部が結晶を含む請求項1に記載のリチウム複合金属酸化物。

[請求項3] リチウム複合金属酸化物が、一般式： $Li_{a1}Ni_{b1}Co_{c1}Mn_{d1}D_{e1}O_{f1}$ ($0.2 \leq a1 \leq 1.5$ 、 $b1 + c1 + d1 + e1 = 1$ 、 $0 < e1 < 1$ 、DはFe、Cr、Cu、Zn、Ca、Mg、Zr、S、Si、Na、K、Al、Ti、P、Ga、Ge、V、Mo、Nb、W、La、Hf、Rfから選ばれる少なくとも1の元素、 $1.7 \leq f1 \leq 2.1$)で表される第1組成部、及び、一般式： $Li_{a2}Ni_{b2}Co_{c2}Mn_{d2}D_{e2}O_{f2}$ ($0.2 \leq a2 \leq 1.5$ 、 $b2 + c2 + d2 + e2 = 1$ 、 $0 < e2 < 1$ 、DはFe、Cr、Cu、Zn、Ca、Mg、Zr、S、Si、Na、K、Al、Ti、P、Ga、Ge、V、Mo、Nb、W、La、Hf、Rfから選ばれる少なくとも1の元素、 $1.7 \leq f2 \leq 2.1$ 、ただし少なくとも $c2 < c1$ 又は $d2 > d1$ のいずれかを満足する)で表される第2組成部を有する請求項1又は2に記載のリチウム複合金属酸化物。

[請求項4] 前記第2組成部が $d2 > d1$ 及び $e2 < e1$ の両者を満足する請求

項3に記載のリチウム複合金属酸化物。

[請求項5]

一般式： $Li_aNi_bCo_cMn_dD_eO_f$ ($0.2 \leq a \leq 1.5$ 、 $b + c + d + e = 1$ 、 $0 < e < 1$ 、DはFe、Cr、Cu、Zn、Ca、Mg、Zr、S、Si、Na、K、Al、Ti、P、Ga、Ge、V、Mo、Nb、W、La、Hf、Rfから選ばれる少なくとも1の元素、 $1.7 \leq f \leq 2.1$)で表される材料に対し、下記処理1～5のいずれかの処理を行うことを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のリチウム複合金属酸化物の製造方法。

(処理1)

1-1) 酸性の金属塩水溶液を準備する工程、

1-2) 該金属塩水溶液と上記材料を混合する工程、

1-3) 前記1-2)工程で得られた液とリン酸アンモニウム塩水溶液を混合する工程、

1-4) 前記1-3)工程で得られた液からリチウム複合金属酸化物を単離する工程を含む処理。

(処理2)

2-1) リン酸アンモニウム塩水溶液を準備する工程、

2-2) 該リン酸アンモニウム塩水溶液と上記材料を混合する工程、

2-3) 前記2-2)工程で得られた液と酸性の金属塩水溶液を混合する工程、

2-4) 前記2-3)工程で得られた液からリチウム複合金属酸化物を単離する工程を含む処理。

(処理3)

3-1) リン酸アンモニウム塩の水溶液、又は金属塩及びリン酸アンモニウム塩の水溶液を準備する工程

3-2) 該水溶液と上記材料を混合する工程、

3-3) 前記3-2)工程で得られた液からリチウム複合金属酸化

物を単離する工程を含む処理。

(処理4)

4-1) 酸性の金属塩水溶液とリン酸アンモニウム塩水溶液をそれぞれ準備する工程、

4-2) 水と上記材料を混合する工程、

4-3) 前記4-2) 工程で得られた液、前記金属塩水溶液及び前記リン酸アンモニウム塩水溶液を混合する工程、

4-4) 前記4-3) 工程で得られた液からリチウム複合金属酸化物を単離する工程を含む処理。

(処理5)

5-1) 金属リン酸塩水溶液又は金属ポリリン酸塩水溶液を準備する工程、

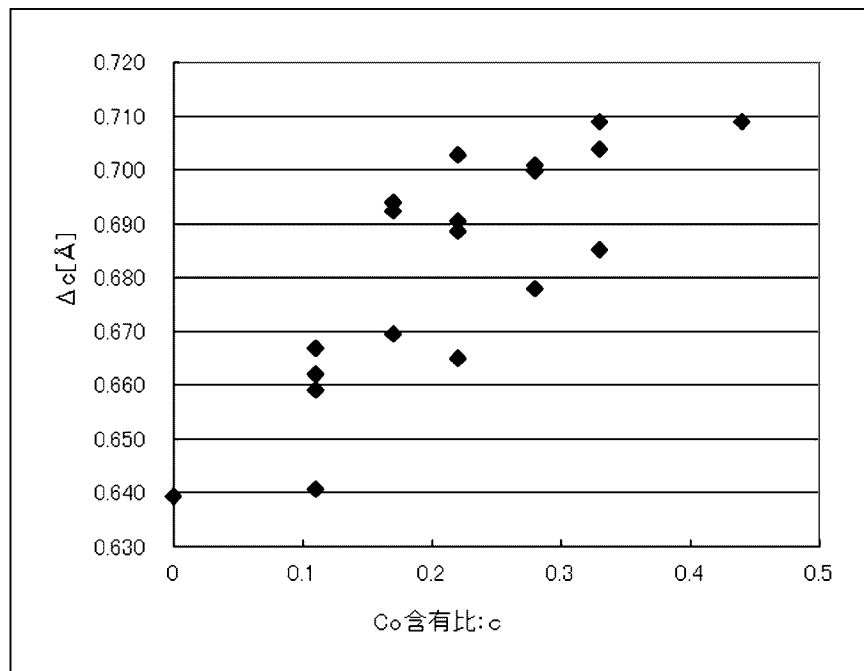
5-2) 該水溶液と上記材料を混合する工程

5-3) 前記5-2) 工程で得られた液からリチウム複合金属酸化物を単離する工程を含む処理。

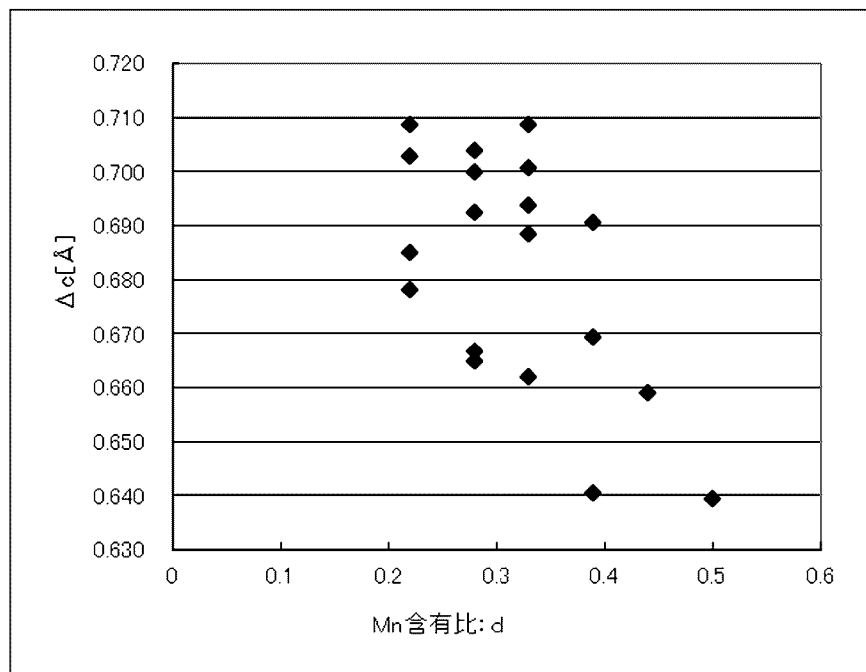
[請求項6]

請求項1～4に記載のリチウム複合金属酸化物又は請求項5に記載の製造方法で得られるリチウム複合金属酸化物を具備するリチウムイオン二次電池。

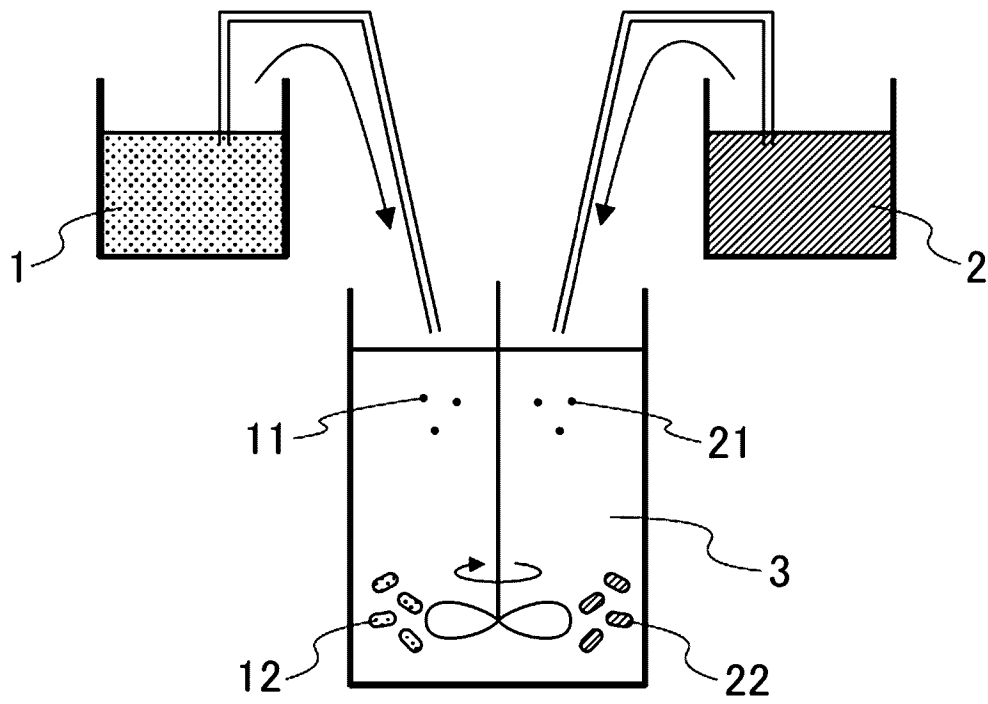
[図1]



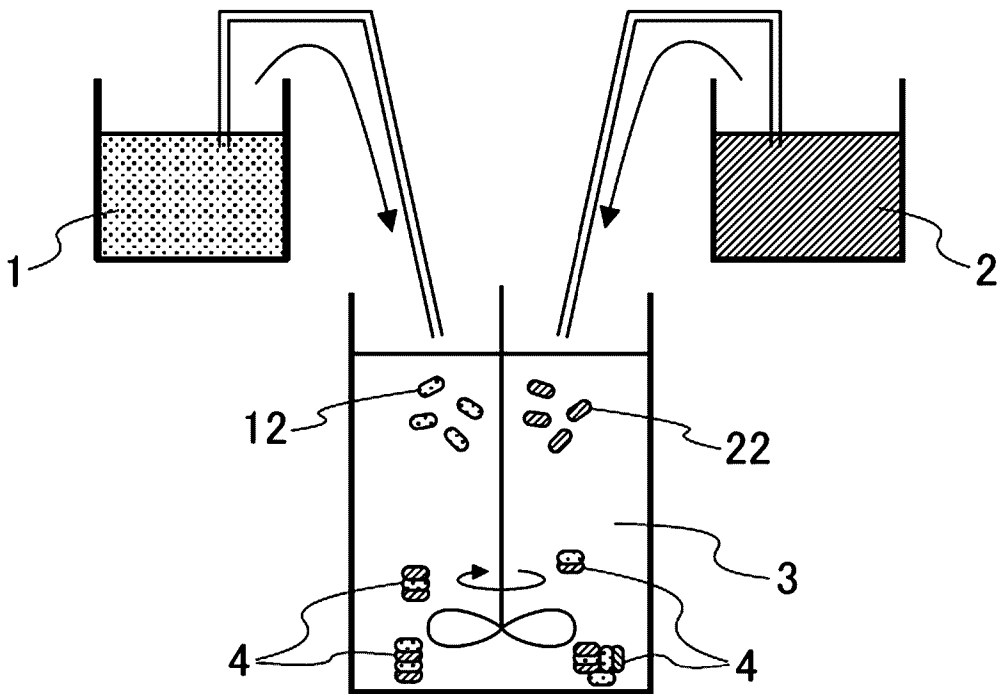
[図2]



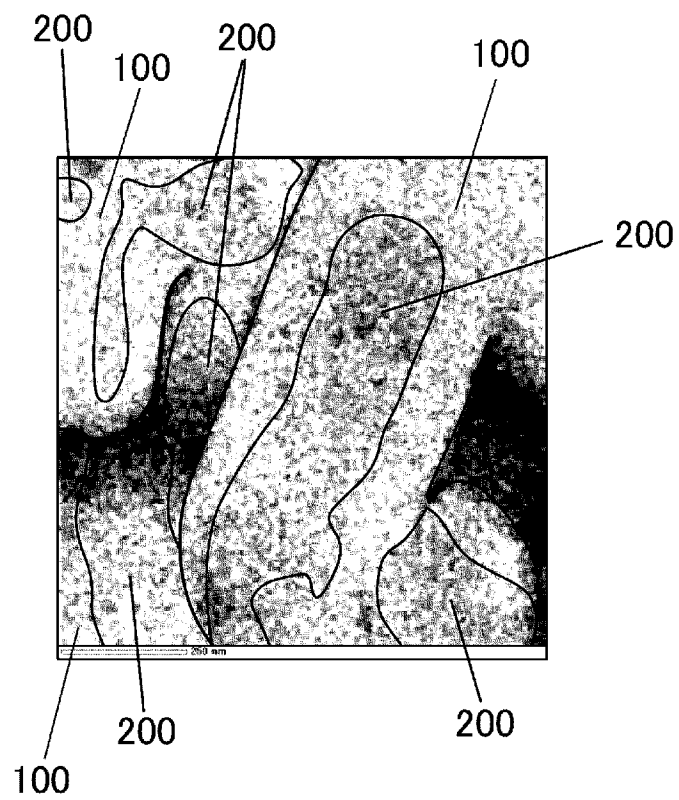
[図3]



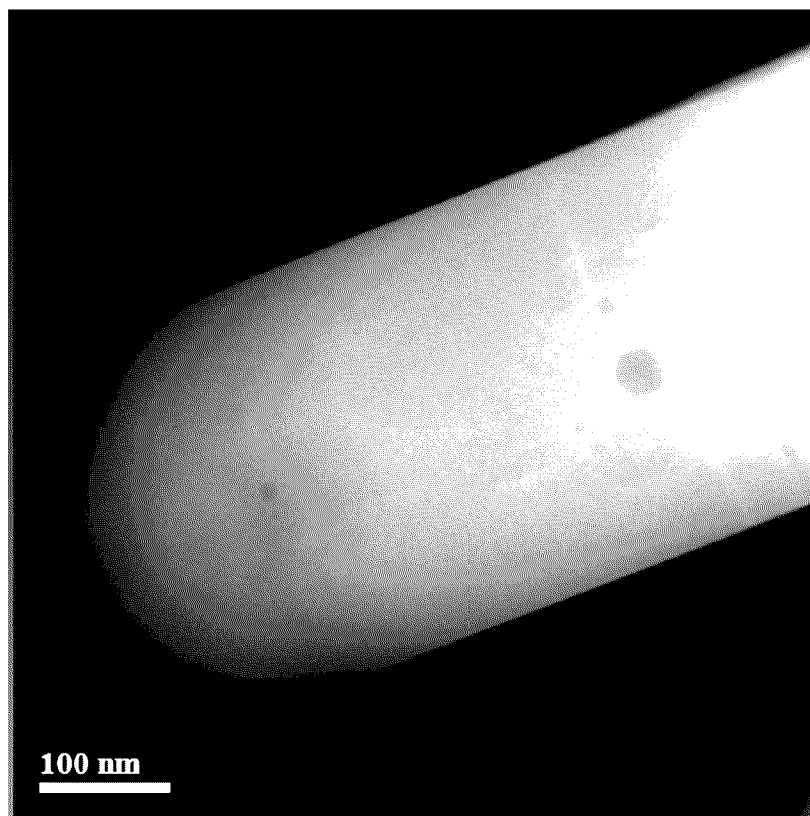
[図4]



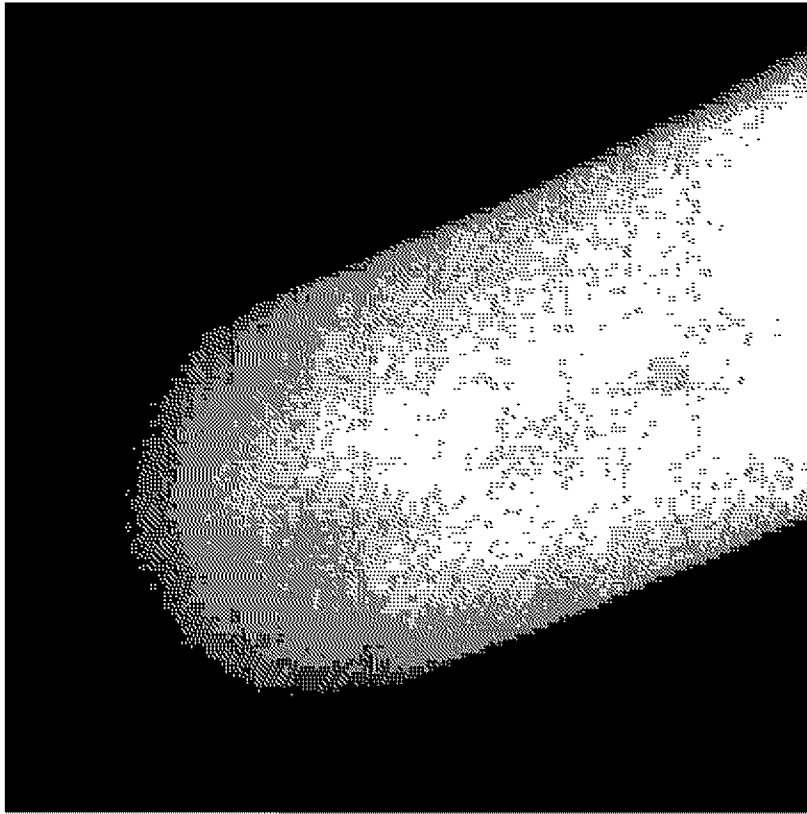
[図5]



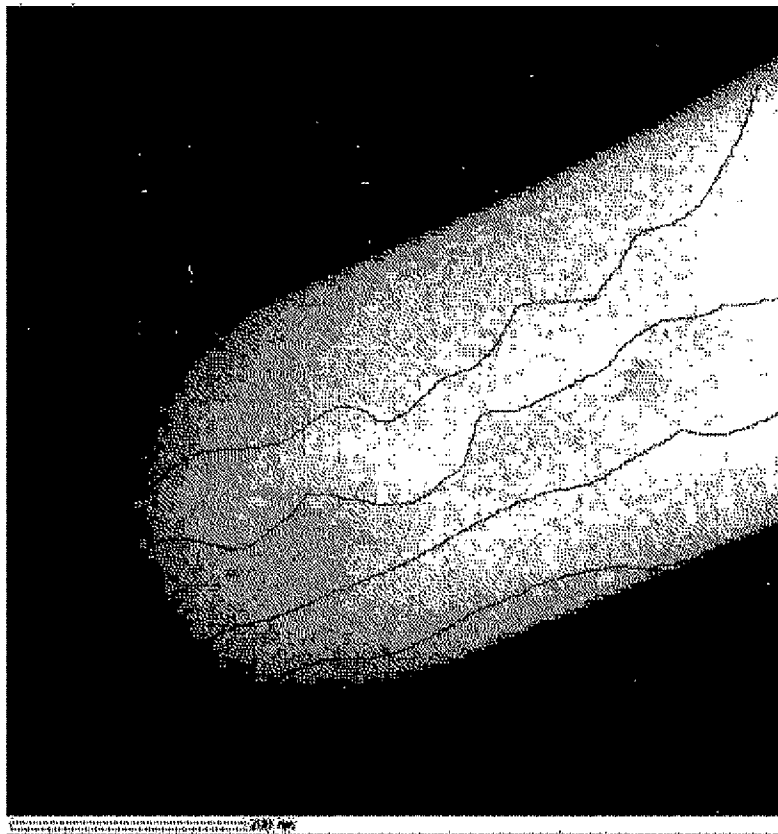
[図6]



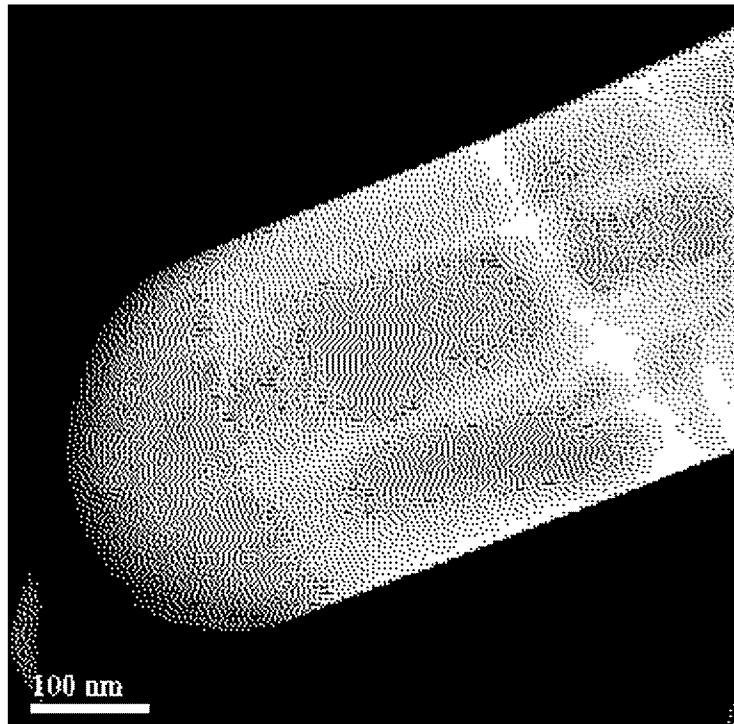
[図7]



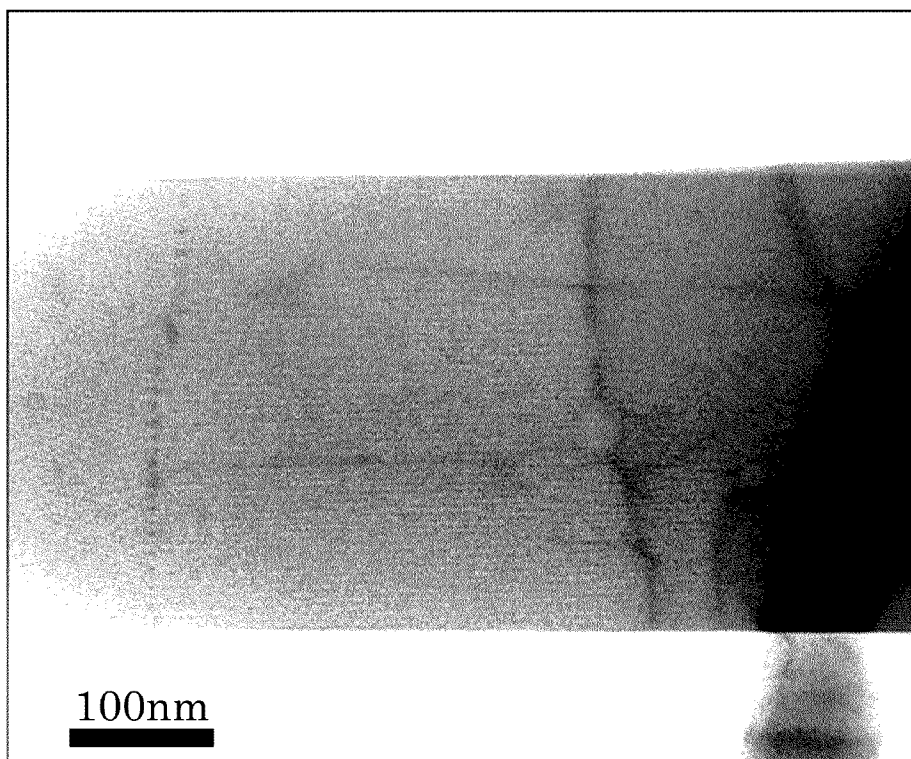
[図8]



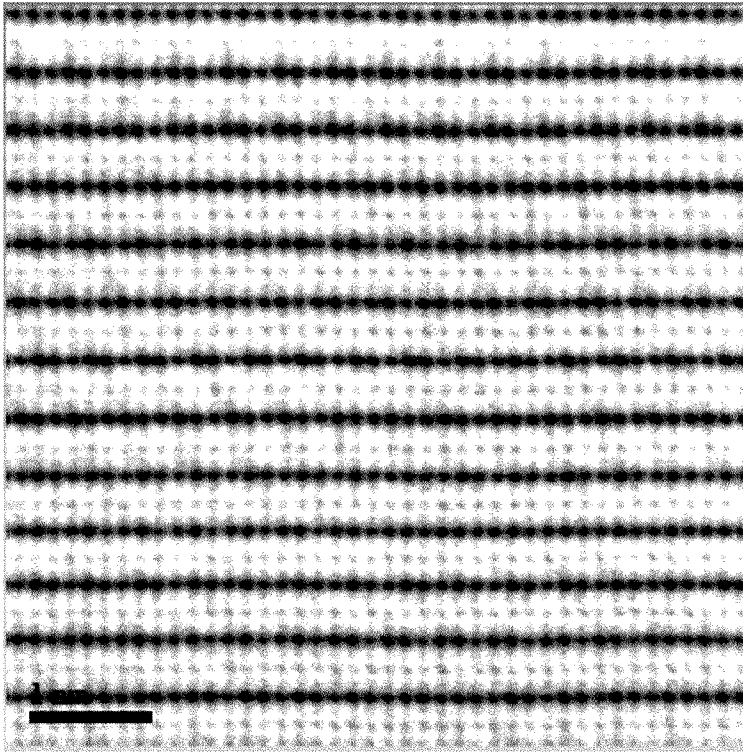
[図9]



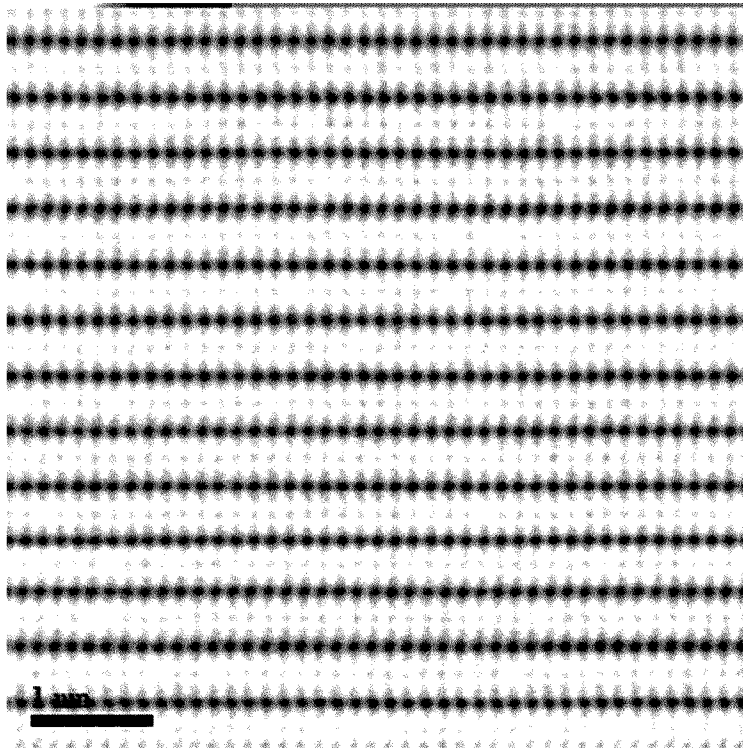
[図10]



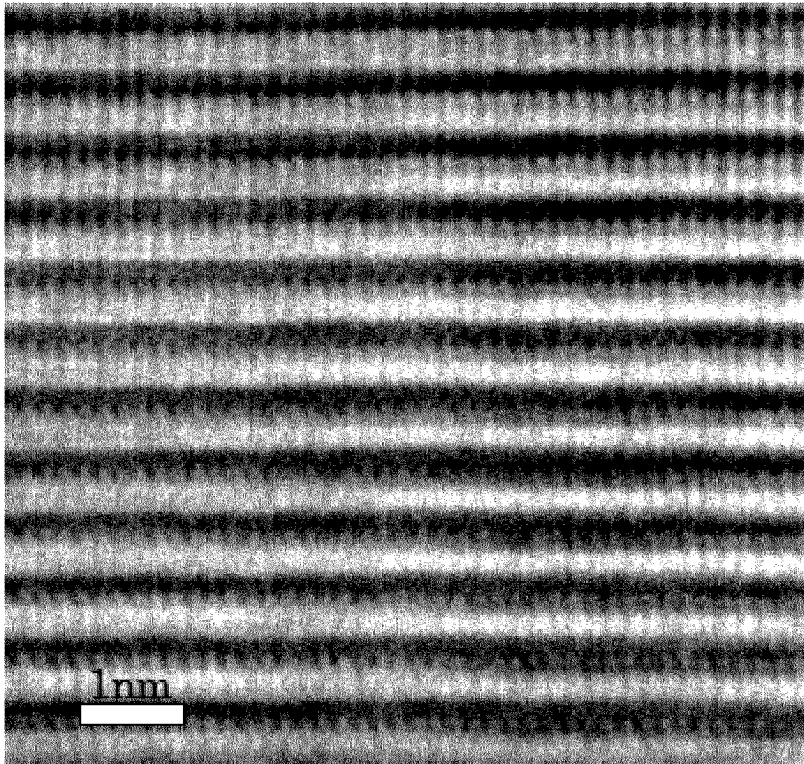
[図11]



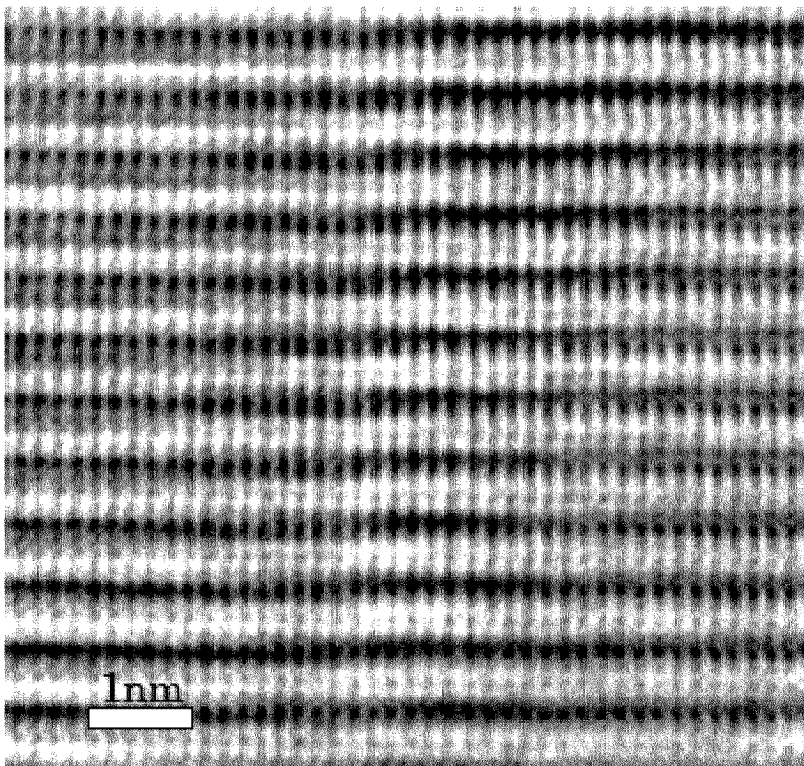
[図12]



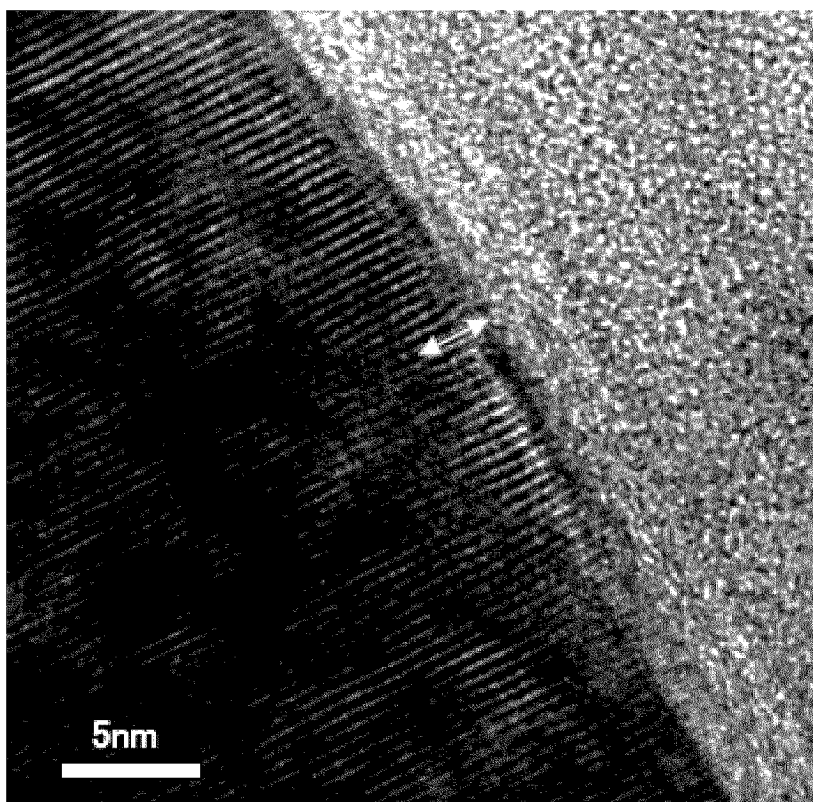
[図13]



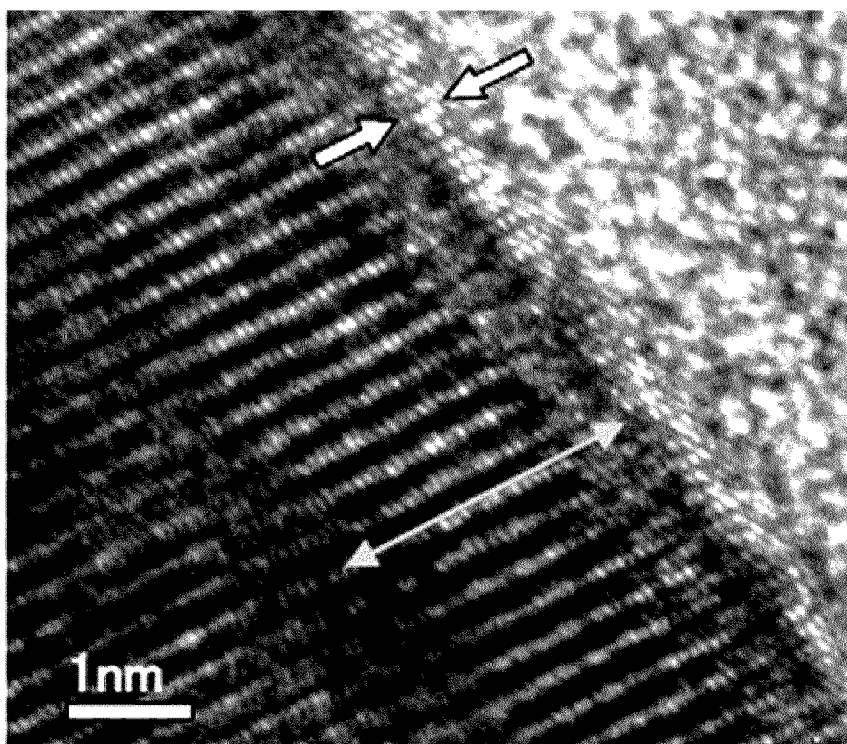
[図14]



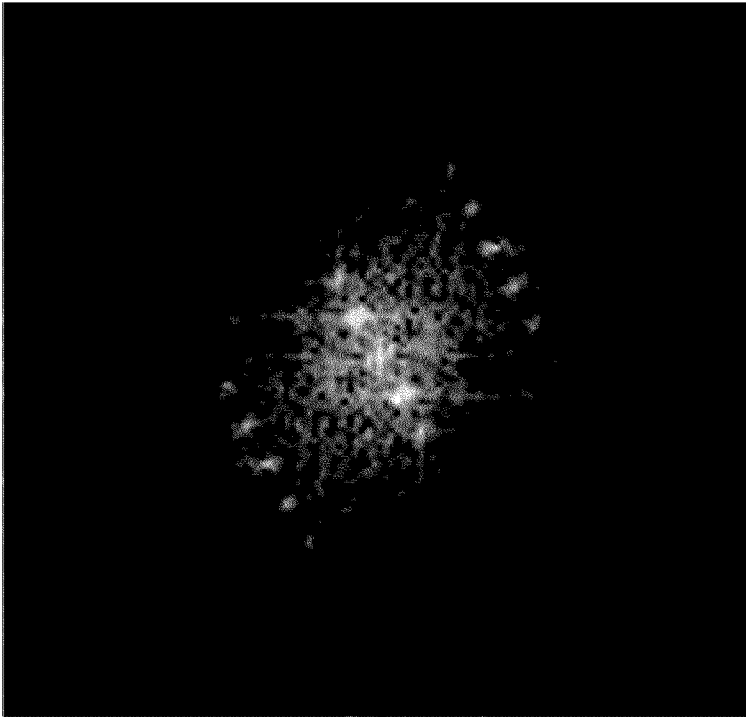
[図15]



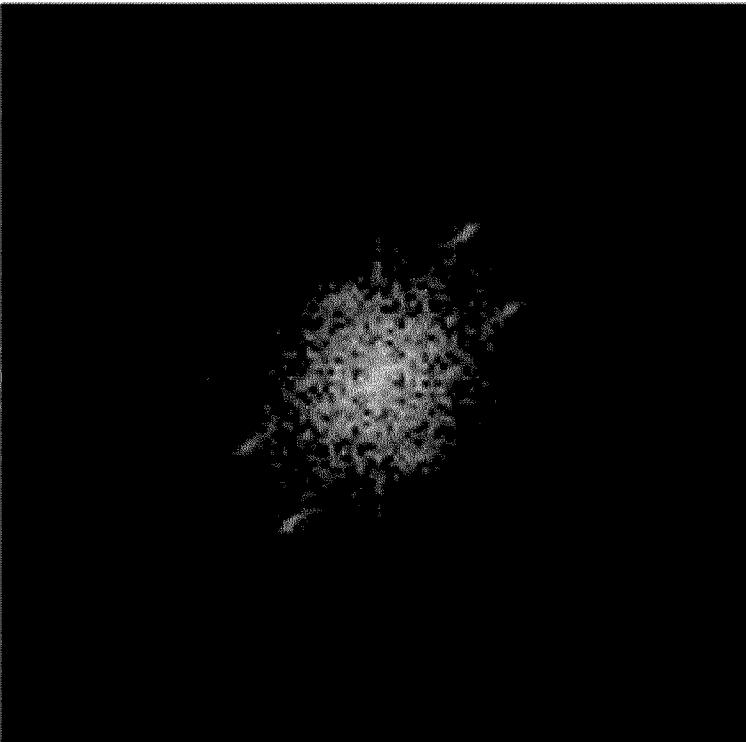
[図16]



[図17]



[図18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/001969

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

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

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
Y A	JP 2013-517599 A (Ecopro Co., Ltd.), 16 May 2013 (16.05.2013), paragraphs [0067] to [0072] & US 2013/0202966 A1 & WO 2011/087309 A & KR 10-2011-0083383 A & CN 102714311 A	1, 2, 6 3-5
Y A	JP 2014-505334 A (Industry-University Cooperation Foundation Hanyang University), 27 February 2014 (27.02.2014), claims; paragraphs [0052] to [0080] & US 2014/0027670 A1 & WO 2012/093797 A & EP 2662914 A2 & KR 10-2012-0079801 A & CN 103354958 A	1, 2, 6 3-5

☒ 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
19 June 2015 (19.06.15)

Date of mailing of the international search report
30 June 2015 (30.06.15)

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/JP2015/001969

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2007-48711 A (Sony Corp.), 22 February 2007 (22.02.2007), claims; each example (Family: none)	1, 2, 6 3-5
Y A	JP 2008-135279 A (Sony Corp.), 12 June 2008 (12.06.2008), claims; each example & US 2008/0138708 A1 & KR 10-2008-0048397 A & CN 101192668 A & TW 200838010 A	1, 2, 6 3-5
Y	JP 2001-196063 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 19 July 2001 (19.07.2001), claims; examples & US 6730435 B1 & EP 1096585 A2 & CA 2324088 A & KR 10-2001-0040161 A & CN 1294417 A	1, 2, 6
Y	JP 2003-7299 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 10 January 2003 (10.01.2003), claims & US 2003/0082448 A1 & EP 1267431 A1 & KR 10-2002-0095421 A & CN 1399364 A	1, 2, 6
P, X P, A	JP 2014-112476 A (Sony Corp.), 19 June 2014 (19.06.2014), examples & US 2014/0154555 A1 & CN 103855422 A	1, 2, 5, 6 3, 4
E, X E, A	JP 2015-82428 A (Toyota Industries Corp.), 27 April 2015 (27.04.2015), paragraphs [0024] to [0185] (Family: none)	1, 2, 5, 6 3, 4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

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

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
Y A	JP 2013-517599 A（株式会社エコプロ）2013.05.16, 段落 0067-0072 & US 2013/0202966 A1 & WO 2011/087309 A & KR 10-2011-0083383 A & CN 102714311 A	1, 2, 6 3-5
Y A	JP 2014-505334 A（漢陽大学校産学協力団）2014.02.27, 特許請求 の範囲, 段落 0052-0080 & US 2014/0027670 A1 & WO 2012/093797 A & EP 2662914 A2 & KR 10-2012-0079801 A & CN 103354958 A	1, 2, 6 3-5

☒ 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

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

1 9 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

3 0 . 0 6 . 2 0 1 5

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）

村岡 一磨

4 G

3 4 4 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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
Y A	JP 2007-48711 A (ソニー株式会社) 2007. 02. 22, 特許請求の範囲, 各実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 6 3-5
Y A	JP 2008-135279 A (ソニー株式会社) 2008. 06. 12, 特許請求の範囲, 各実施例 & US 2008/0138708 A1 & KR 10-2008-0048397 A & CN 101192668 A & TW 200838010 A	1, 2, 6 3-5
Y	JP 2001-196063 A (住友化学工業株式会社) 2001. 07. 19, 特許請求 の範囲, 実施例 & US 6730435 B1 & EP 1096585 A2 & CA 2324088 A & KR 10-2001-0040161 A & CN 1294417 A	1, 2, 6
Y	JP 2003-7299 A (三星エスディアイ株式会社) 2003. 01. 10, 特許請 求の範囲 & US 2003/0082448 A1 & EP 1267431 A1 & KR 10-2002-0095421 A & CN 1399364 A	1, 2, 6
P, X P, A	JP 2014-112476 A (ソニー株式会社) 2014. 06. 19, 実施例 & US 2014/0154555 A1 & CN 103855422 A	1, 2, 5, 6 3, 4
E, X E, A	JP 2015-82428 A (株式会社豊田自動織機) 2015. 04. 27, 段落 0024-0185 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 6 3, 4