

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5754416号
(P5754416)

(45) 発行日 平成27年7月29日(2015.7.29)

(24) 登録日 平成27年6月5日(2015.6.5)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 4/525 (2010.01)

H O 1 M 4/525

H O 1 M 4/505 (2010.01)

H O 1 M 4/505

C O 1 G 53/00 (2006.01)

C O 1 G 53/00

A

請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2012-120158 (P2012-120158)
 (22) 出願日 平成24年5月25日(2012.5.25)
 (65) 公開番号 特開2013-246983 (P2013-246983A)
 (43) 公開日 平成25年12月9日(2013.12.9)
 審査請求日 平成26年4月28日(2014.4.28)

(73) 特許権者 000183303
 住友金属鉱山株式会社
 東京都港区新橋5丁目11番3号
 (74) 代理人 100067736
 弁理士 小池 晃
 (74) 代理人 100096677
 弁理士 伊賀 誠司
 (74) 代理人 100106781
 弁理士 藤井 稔也
 (74) 代理人 100113424
 弁理士 野口 信博
 (74) 代理人 100150898
 弁理士 祐成 篤哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニッケルコバルト複合水酸化物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式： $Ni_{1-x-y-z}Co_xMn_yM_z(OH)_2$ ($0 < x < 1/2$ 、 $0 < y < 1/2$ 、 $0 < z < 0.1$ 、Mは、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Wから選択される1種以上の元素)で表され、レーザー散乱粒度分布測定による平均粒径D50が $4.0 \sim 25.0 \mu m$ であり、かつ窒素吸着BET法により測定される比表面積が $1.0 m^2/g$ 以上、 $8.0 m^2/g$ 未満であり、非水系電解質二次電池の正極活物質の前駆体となるニッケルコバルト複合水酸化物の製造方法であって、

少なくともニッケル塩、コバルト塩を含む混合水溶液と、アンモニウムイオン供給体を含む水溶液とを混合するとともに、苛性アルカリ水溶液を連続的に供給して反応溶液とし、上記反応溶液のpHを液温25基準で10.0～12.0の範囲に保持することで上記ニッケルコバルト複合水酸化物粒子を連続的に晶析させる晶析工程と、

上記晶析工程で連続的に排出される上記ニッケルコバルト複合水酸化物粒子を含む反応溶液に苛性アルカリ水溶液を連続的に供給し、上記反応溶液のpHが液温25基準で12.5以上となるように上昇させ、上記反応溶液中の遷移金属イオン濃度を低下させるpH調整工程と、

上記pH調整したニッケルコバルト複合水酸化物粒子を含む反応溶液を固液分離して、上記ニッケルコバルト複合水酸化物粒子を洗浄する固液分離工程と、

水洗した上記ニッケルコバルト複合水酸化物粒子を乾燥する乾燥工程とを有することを特徴とするニッケルコバルト複合水酸化物の製造方法。

10

20

【請求項 2】

上記晶析工程における反応溶液の温度を 20 ~ 70 、アンモニウムイオン濃度を 5 ~ 20 g / L の範囲に保持することを特徴とする請求項 1 記載のニッケルコバルト複合水酸化物の製造方法。

【請求項 3】

上記ニッケル塩及びコバルト塩は、硫酸塩、硝酸塩及び塩化物のうち少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載のニッケルコバルト複合水酸化物の製造方法。

【請求項 4】

pH 調整工程では、pH 調整後の上記反応溶液中の遷移金属イオン濃度を 100 ppm 以下とすることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項記載のニッケルコバルト複合水酸化物の製造方法。

【請求項 5】

上記アンモニウムイオン供給体は、アンモニア、硫酸アンモニウム及び塩化アンモニウムのうち少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項記載のニッケルコバルト複合水酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、目的の粒度分布及び比表面積をもつ非水系電解質二次電池の正極活物質の前駆体となるニッケルコバルト複合水酸化物を高い収率で得ることができるニッケルコバルト複合水酸化物の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、携帯電話やノート型パーソナルコンピュータなどの携帯機器の普及に伴い、高いエネルギー密度を有する小型、軽量の二次電池が必要とされている。このような用途に好適な二次電池としては、リチウムイオン二次電池があり、研究開発が盛んに行なわれている。

【0003】

また、自動車の分野でも、資源、環境問題から電気自動車に対する要望が高まり、電気自動車用やハイブリット自動車用の電源として、小型、軽量で放電容量が大きく、サイクル特性が良好なりチウムイオン二次電池が求められている。特に、自動車用の電源においては、出力特性が重要であり、出力特性が良好なりチウムイオン二次電池が求められている。

【0004】

リチウム含有複合酸化物、特に合成が比較的容易なりチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2) を正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池は、4V 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。そして、この種のリチウムコバルト複合酸化物を用いたリチウムイオン二次電池では、優れた初期容量特性やサイクル特性を得るための開発がこれまで数多く行なわれてきており、すでに様々な成果が得られている。

【0005】

しかしながら、リチウムコバルト複合酸化物は、原料に高価なコバルト化合物を用いるため、活物質さらには電池のコストアップの原因となり、活物質の改良が望まれている。このリチウムコバルト複合酸化物を用いる電池の容量あたりの単価は、ニッケル水素電池より大幅に高いため、適用される用途がかなり限定されている。したがって、現在普及している携帯機器用の小型二次電池についてだけでなく、電力貯蔵用や電気自動車用などの大型二次電池についても、活物質のコストを下げ、より安価なりチウムイオン二次電池の製造を可能とすることに対する期待は大きく、その実現は、工業的に大きな意義があるといえる。

10

20

30

40

50

【0006】

リチウムイオン二次電池用正極活物質の新たな材料として、リチウムコバルト複合酸化物よりも安価な4V級正極活物質、すなわち、リチウムニッケルコバルト複合酸化物が注目されている。リチウムニッケルコバルト複合酸化物としては、例えばマンガンを含み、ニッケル、コバルト及びマンガンの原子比が実質的に1:1:1である $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ なる組成を有するリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物等が挙げられる。リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、安価であるばかりか、リチウムコバルト複合酸化物やリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池よりも高い熱安定性を示すことから、開発が盛んに行なわれている。

10

【0007】

リチウムイオン二次電池が良好な電池特性を発揮するためには、正極活物質であるリチウムニッケルコバルト複合酸化物が適度な粒径と粒度分布を持ち、比表面積と粒子密度に影響する結晶性が適当な値であることが必要である。粒径及び粒度分布は、極板製造時のスラリー性状や塗工性、極板の密度に影響し、製造した二次電池の体積容量を決定する一因となるし、充放電時の各粒子の充放電深度のバラツキに影響するため重要である。また、結晶性は、一般に結晶子及び一次結晶粒子の大きさを表されるが、結晶子及び一次結晶粒子が小さいと二次粒子の比表面積は大きくなり粒子密度は小さくなり、結晶子及び一次結晶粒子が大きいと二次粒子の比表面積は小さくなり粒子密度は大きくなる。

【0008】

20

ニッケルコバルト複合水酸化物の製造方法として一般的なのは、各金属塩を含む混合水溶液と、アンモニウムイオン供給体を含む水溶液とを混合するとともに、pHが一定の範囲に保持されるように苛性アルカリ水溶液を連続的に供給して反応溶液とし、該反応溶液中でニッケルコバルト複合水酸化物粒子を連続的に晶析させる製造方法である。この製造方法では、反応を連続的に行わせることにより正規分布に近い粒度分布を持ったニッケルコバルト複合水酸化物を効率的に得ることができる。

【0009】

連続晶析でニッケルコバルト複合水酸化物を得る場合には、その粒径制御はpHの調整により行うことができる。連続晶析反応によるニッケルコバルト複合水酸化物の製造方法は、析出した核生成と、個々の粒子の成長反応が同時に進行する。

30

【0010】

具体的には、原料溶液の中和反応により生成した結晶は、単独での核発生を起こすものと、他で発生した核を粒子成長させるものに分けられる。核発生のみで粒子成長が起これなければ、目的粒径の粒子は得られず、粒子成長が優勢になる程、大きな粒径の粒子が得られる。

【0011】

また、粒子成長のみで核発生が起これなければ連続的に一定の粒子を得ることができなくなる。連続的に粒子を製造する場合には、得られた粒子を連続的に取り出す必要があるため、反応系内の粒子数を一定に保ち連続的に反応を進ませるためには連続的な核発生が必要である。

40

【0012】

しかしながら、核発生が連続的に起こりなおかつ粒子成長が並行的に進んでいると、粒子成長の進み具合の異なる、即ち粒径の異なる粒子が得られることになる。そこで、pHを制御することで核生成と粒子成長の割合を制御することで目標とする粒径のニッケルコバルト複合水酸化物を得ることができる。一般に晶析反応時のpHが高いと核発生は粒子成長より優位になり、核発生数の増加により粒径は小さくなる。逆に晶析反応時のpHが低いと粒子成長が核発生より優位になり、粒径は大きくなる。

【0013】

一方で、晶析反応時の制御pHは、結晶子及び一次結晶粒子の大きさを表される粒子の結晶性に大きく影響する。制御pHが高い場合には、核発生数が多い、即ち微細な結晶子

50

が生成しやすく、粒子成長に使われる結晶も微細なため、生成する二次粒子の結晶子及び一次結晶粒子は小さくなる。逆に、制御pHが低い場合には、粒子成長が優先的になるため、生成する二次粒子の結晶子及び一次結晶粒子は大きくなる。

【0014】

先に述べたように、結晶子及び一次結晶粒子の大きさは、ニッケルコバルト複合水酸化物の重要な物性である比表面積に影響する。結晶子及び一次結晶の大きさが大きければ比表面積は小さくなる。つまり、一般的に晶析反応時の制御pHが低いと、得られるニッケルコバルト複合水酸化物の粒度分布は大きくなる傾向があり且つ比表面積は小さくなる傾向がある。

【0015】

ニッケルコバルト複合水酸化物を製造するにあたり、目的とするニッケルコバルト複合水酸化物の組成、また晶析反応を行う装置、温度、攪拌方法などによりpHと粒度分布、比表面積の関係は様々な値を取る。このため、目的の粒度分布と比表面積を持つニッケルコバルト複合水酸化物を得るための晶析反応時の制御pHを一義的に定めることはできない。一般に平均粒径が20μmを越えるような粒度分布を持つニッケルコバルト複合水酸化物を得るためには晶析反応時の制御pHを低くする必要がある。

【0016】

また、一般的にコバルト等の割合が高くなると、晶析反応中にコバルト等が酸化され溶解度が下がるため、同じ晶析反応時の制御pHでも粒径が小さくなりやすい。その場合は、目的とする粒度のニッケルコバルト複合水酸化物を得るために晶析反応時の制御pHを低くする必要がある。

【0017】

ここで、晶析反応時の制御pHを低くした場合、反応溶液中の遷移金属 - アンミン錯体の溶解度が大きくなり、固液分離工程での廃液中への遷移金属の流出が増加し、使用した原料からのニッケルコバルト複合水酸化物の収率、製品収率が低下してしまう。また、多量の遷移金属が溶解した排水は環境負荷が大きく、処理を行うためにはコストがかかってしまう。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0018】

【特許文献1】特開2003-59490号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

そこで、本発明は、遷移金属の流出を抑え、目標とする組成、粒度分布及び比表面積をもつニッケルコバルト複合水酸化物を高い収率で得ることが可能なニッケルコバルト複合水酸化物の製造方法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】

【0020】

上述した目的を達成する本発明に係るニッケルコバルト複合水酸化物の製造方法は、一般式： $Ni_{1-x-y-z}Co_xMn_yM_z(OH)_2$ ($0 < x < 1/2$ 、 $0 < y < 1/2$ 、 $0 < z < 0.1$ 、Mは、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Wから選択される1種以上の元素)で表され、レーザー散乱粒度分布測定による平均粒径D50が4.0~25.0μmであり、かつ窒素吸着BET法により測定される比表面積が1.0m²/g以上、8.0m²/g未満であり、非水系電解質二次電池の正極活物質の前駆体となるニッケルコバルト複合水酸化物を製造する方法である。ニッケルコバルト複合水酸化物の製造方法は、少なくともニッケル塩、コバルト塩を含む混合水溶液と、アンモニウムイオン供給体を含む水溶液とを混合するとともに、苛性アルカリ水溶液を連続的に供給して反応溶液とし、反応溶液のpHを液温25基準で10.0~12.0の範囲に保持することでニッケルコバルト複合水酸化物粒子を連続的に晶析させる晶析工程と、

10

20

30

40

50

晶析工程で連続的に排出されるニッケルコバルト複合水酸化物粒子を含む反応溶液に苛性アルカリ水溶液を連続的に供給し、反応溶液のpHが液温25℃基準で12.5以上となるように上昇させ、反応溶液中の遷移金属イオン濃度を低下させるpH調整工程と、pH調整したニッケルコバルト複合水酸化物粒子を含む反応溶液を固液分離して、ニッケルコバルト複合水酸化物粒子を洗浄する固液分離工程と、水洗したニッケルコバルト複合水酸化物粒子を乾燥する乾燥工程とを行う。

【発明の効果】

【0021】

本発明は、晶析工程で反応溶液のpHを一定範囲内に保持し、次のpH調整工程において反応溶液のpHを12.5以上に調整することで、遷移金属の流出を抑えることができ、目標とする組成、粒度分布及び比表面積をもつニッケルコバルト複合水酸化物を高い収率で得ることができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下に、本発明を適用したニッケルコバルト複合水酸化物の製造方法について詳細に説明する。なお、本発明は、特に限定がない限り、以下の詳細な説明に限定されるものではない。本発明に係る実施の形態の説明は、以下の順序で行う。

1. ニッケルコバルト複合水酸化物
2. ニッケルコバルト複合水酸化物の製造方法
 - 2-1. 晶析工程
 - 2-2. pH調整工程
 - 2-3. 固液分離工程
 - 2-4. 乾燥工程

20

【0023】

< 1. ニッケルコバルト複合水酸化物 >

ニッケルコバルト複合水酸化物は、 $Ni_{1-x-y-z}Co_xMn_yM_z(OH)_2$ ($0 < x < 1/3$, $0 < y < 1/3$, $0 < z < 0.1$, Mは、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Wから選択される1種以上の元素)で表される。このニッケルコバルト複合水酸化物は、レーザー散乱粒度分布測定による平均粒径D50が4.0~25.0μmであり、かつ窒素吸着BET法により測定される比表面積が1.0m²/g以上、8.0m²/g未満であることが好ましい。ニッケルコバルト複合水酸化物としては、高い熱安定性を示すニッケル、コバルト及びマンガンを含むニッケルコバルトマンガン複合水酸化物 ($0 < y$) が好ましい。

30

【0024】

ニッケルコバルト複合水酸化物の粒度分布、特にD50粒径で表される平均粒径が、4.0μmよりも小さくなると、比表面積が大きくなり十分な電池の安全性が得られず、ニッケルコバルト複合水酸化物のタップ密度、ひいては合成後に得られるリチウムニッケルコバルト複合水酸化物のタップ密度が小さくなり、電池容量が小さくなる。

【0025】

一方、D50粒径が25.0μmよりも大きくなると、電池製造時の極板製造時に極板表面の平滑性が悪化し、電池内部への充填性が悪化し、またリチウムイオン二次電池の出力特性が悪化する。したがって、D50粒径を4.0~25.0μmとすることによって、電池の十分な安全性及び出力特性を得ることができ、電池製造時の工程負荷を減らすことができる。

40

【0026】

ニッケルコバルト複合水酸化物の比表面積が8.0m²/gを超えると、最終的に得られる正極活物質の比表面積が大きくなり過ぎ、十分な安全性が得られない。また、比表面積が1.0m²/g未満になると、正極活物質の比表面積が小さくなり過ぎ、電池に用いた場合に電解液との接触が不十分となり、出力が十分に得られない。したがって、比表面積を1.0~8.0m²/g未満とすることによって、電池の十分な安全性及び出力を得

50

ることができる。

【0027】

添加元素Mは、サイクル特性や出力特性などの電池特性を向上させるために添加するものである。添加元素Mの原子比 z が0.1を超えると、酸化還元反応(Redox反応)に貢献する金属元素が減少し、電池容量が低下するため好ましくない。したがって、添加元素Mは、原子比 z で0 $\leq$ z $\leq$ 0.1の範囲内となるように調整する。

【0028】

添加元素Mをニッケルコバルト複合水酸化物の粒子に均一に分布させることで、粒子全体で電池特性を向上させる効果を得ることができる。このため、添加元素Mの添加量が少量であっても効果が得られるとともに容量の低下を抑制できる。さらに、より少ない添加量で効果を得るためには、ニッケルコバルト複合水酸化物の粒子内部より粒子表面における添加元素Mの濃度を高めることが好ましい。

10

【0029】

以上のようなニッケルコバルト複合水酸化物は、非水系電解質二次電池の正極活物質の前駆体として好適であり、レーザー散乱測定による平均粒径 D_{50} が4.0 ~ 25.0 μ mであり、かつ窒素吸着BET法により測定される比表面積が1.0 ~ 10.0 m^2/g であることによって、優れた熱安定性を示し、高密度化と高い電池特性を有する正極活物質を製造することができる。

【0030】

ニッケルコバルト複合水酸化物を用いて非水系電解質二次電池の正極活物質を製造する場合には、通常の正極活物質の製造方法により正極活物質とすることができる。例えば、ニッケルコバルト複合水酸化物をそのままの状態か、500 ~ 1000 以下の温度で熱処理した後、リチウム化合物を、好ましくは複合水酸化物の金属元素に対してリチウムを原子比で0.95 ~ 1.5となるように混合して800 ~ 1000 で焼成すればよい。得られた正極活物質を用いた非水系電解質二次電池では、高容量でサイクル特性がよく安全性にも優れたものにできる。

20

【0031】

<ニッケルコバルト複合水酸化物の製造方法>

以上のようなニッケルコバルト複合水酸化物の製造方法は、少なくともニッケル塩及びコバルト塩等を含む混合水溶液と、アンモニウムイオン供給体を含む水溶液とを混合するとともに、pHが一定の範囲内に保持されるように苛性アルカリ水溶液を供給したものを反応溶液とし、反応溶液中でニッケルコバルト複合水酸化物粒子を晶析させる晶析工程を行う。

30

【0032】

そして、晶析工程が生成されたニッケルコバルト複合水酸化物粒子を含有する反応溶液に、苛性アルカリ水溶液を連続的に供給し、ニッケルコバルト複合水酸化物粒子を含有する反応溶液のpHが液温25 基準で12.5以上となるように上昇させ、反応溶液中の遷移金属イオン濃度を低下させるpH調整工程を行う。

【0033】

pH調整工程後は、ニッケルコバルト複合水酸化物粒子を固液分離し、水洗する固液分離工程と、水洗したニッケルコバルト複合水酸化物粒子を乾燥させる乾燥工程とを行う。以下、各工程を詳細に説明する。

40

【0034】

(2-1. 晶析工程)

晶析工程は、少なくともニッケル塩及びコバルト塩、更に必要に応じてマンガン塩、添加金属元素の塩を含む混合水溶液と、アンモニウムイオン供給体を含む水溶液を混合するとともに、反応溶液のpHを一定範囲内、好ましくはpHが液温25 基準で10.0 ~ 12.0の範囲に保持されるように苛性アルカリ水溶液を供給して反応溶液とし、反応溶液中でニッケルコバルト複合水酸化物粒子を晶析させる。

【0035】

50

晶析工程では、反応溶液の温度を20～70 に保持することが好ましい。これにより、ニッケルコバルト複合水酸化物の結晶が成長する。反応溶液の温度が20 未満では、反応溶液における塩の溶解度が低く塩濃度が低いため、ニッケルコバルト複合水酸化物の結晶が十分に成長しない。また、反応溶液の温度が70 を超えると、結晶核の発生が多く微細な粒子が多くなるため、ニッケルコバルト複合水酸化物粒子が高密度とならない。したがって、結晶が十分に成長させ、粒子を高密度とするため、反応溶液の温度を20～70 とすることが好ましい。

【0036】

また、晶析工程では、反応溶液のpHを液温25 基準で10.0～12.0の範囲に制御することが好ましい。pHが10.0未満では、ニッケルコバルト複合水酸化物粒子が粗大になり緻密な二次粒子を得ることが難しくなる。また、反応溶液のpHが低いと、反応溶液中の遷移金属-アンミン錯体の溶解度が大きくなりすぎ、固液分離工程でニッケルコバルト複合水酸化物と反応溶液を分離する際に反応容器中に残存する遷移金属量が増加し、原料の金属塩からのニッケルコバルト複合水酸化物の収率を悪化させると共に、廃棄する反応溶液から遷移金属分を分離回収するコストが大きくなる。

【0037】

一方、晶析工程における反応溶液のpHが12.0を超えると、ニッケルコバルト複合水酸化物の晶析速度が速くなり、微細な粒子が多くなってしまう。微細な粒子が多過ぎると、これらが正極活物質製造時に焼結して凝集粉を生ずるという問題がある。

【0038】

したがって、遷移金属のロスが少なく、ニッケルコバルト複合水酸化物粒子が粗大にも微細にもならず、適度な大きさにし、凝集粉の発生を抑えるため、反応溶液のpHを液温25 基準で10.0～12.0の範囲にすることが好ましく、さらにはpH調整工程でpHを12.5以上に調整することで、反応溶液中の遷移金属-アンミン錯体の溶解度を小さくする。

【0039】

反応溶液のpHは、苛性アルカリ水溶液を供給することにより制御することができる。苛性アルカリ水溶液は、特に限定されるものではなく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物水溶液を用いることができる。アルカリ金属水酸化物を、直接、反応溶液に添加することもできるが、pH制御の容易さから、水溶液として添加することが好ましい。苛性アルカリ水溶液の添加方法も特に限定されるものではなく、反応溶液を十分に攪拌しながら、定量ポンプなどの流量制御が可能なポンプで、pHが10.0～12.0の範囲となるように添加すればよい。

【0040】

更に、晶析工程では、共沈によるニッケルコバルト複合水酸化物粒子の生成を酸素含有量が少ない環境下で行うことが好ましい。不活性雰囲気あるいは還元剤の存在下で晶析を行った場合には、コバルト、マンガンが酸化しないものの、上述した反応溶液の温度及びpHの条件では反応溶液中におけるコバルト、マンガンの溶解度が大きくなり過ぎ、板状の一次粒子が発達し、球状の二次粒子が成長せず、高いタップ密度のニッケルコバルト複合水酸化物粒子が得られない場合がある。したがって、晶析工程は、不活性雰囲気あるいは還元剤の存在下ではなく、酸素含有量が少ない環境下で行うことが好ましい。

【0041】

上述した晶析工程では、微粉が少な過ぎたり多過ぎたりすることなく、高密度、好ましくはタップ密度が2.0 g/cm³以上、より好ましくはタップ密度が2.0～3.0 g/cm³であるニッケルコバルト複合水酸化物粒子が得られる。タップ密度が3.0 g/cm³よりも大きいと、粒径が大きくなり過ぎて得られる正極活物質が電解液と接触する面積が低下するため、好ましい電池特性が得られにくくなることがある。したがって、タップ密度を2.0 g/cm³以上、好ましくはタップ密度を2.0～3.0 g/cm³、さらに好ましくは2.0～2.5 g/cm³とすることによって、高密度にでき、電池性能を向上させることができる。

10

20

30

40

50

【0042】

得られるニッケルコバルト複合水酸化物は、上述したように一般式： $\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{M}_z(\text{OH})_2$ ($0 < x < 1/3$ 、 $0 < y < 1/3$ 、 $0 < z < 0.1$ 、Mは、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Wから選択される1種以上の元素)で表されるものであり、供給する混合水溶液の原子比とほぼ一致する。したがって、混合水溶液の原子比を上記一般式の原子比に調整することで、ニッケル、コバルト、マンガン及び添加元素Mの原子比を上記一般式に示す範囲とすることができる。

【0043】

ニッケル、コバルト塩、及びマンガン塩を混合した混合水溶液における塩濃度は、各塩の合計で $1\text{mol/L} \sim 2.6\text{mol/L}$ とすることが好ましい。 1mol/L 未満であると、塩濃度が低く、ニッケルコバルト複合水酸化物の結晶が十分に成長しない。一方、 2.6mol/L を超えると、常温での飽和濃度を超えるため、結晶が再析出して配管を詰まらせるなどの危険がある上、結晶核の発生が多く微細な粒子が多くなってしまう。したがって、混合水溶液中における塩濃度は、ニッケルコバルト複合水酸化物の結晶を成長させ、再析出させず、微細粒子の発生を抑えるため、各塩の合計が $1\text{mol/L} \sim 2.6\text{mol/L}$ となるようにすることが好ましい。但し、常温での飽和濃度は各遷移金属塩の割合によっても変わるため、一概に上限は 2.6mol/L と定めることはできない。

10

【0044】

ここで使用可能なニッケル塩、コバルト塩及びマンガン塩は、特に限定されるものではないが、硫酸塩、硝酸塩または塩化物の少なくとも1種であることが好ましい。

20

【0045】

アンモニウムイオン供給体は、特に限定されるものではないが、アンモニア、硫酸アンモニウム又は塩化アンモニウムの少なくとも1種であることが好ましい。

【0046】

アンモニウムイオン供給体の添加量は、反応溶液中のアンモニウムイオン濃度で $5 \sim 20\text{g/L}$ の範囲とすることが好ましい。アンモニウムイオン濃度で 5g/L 未満では、反応溶液中のニッケル、コバルト及びマンガンの溶解度が低く、結晶成長が十分でないため、高密度のニッケルコバルト複合水酸化物が得られない。また、アンモニウムイオン濃度が 20g/L を超えると、晶析速度が低下して生産性が悪化するとともに、液中残留するニッケルなどの金属イオンが多くなり、コストが増加する。したがって、アンモニウムイオン供給体の添加量は、生産性が良く、高密度のニッケルコバルト複合水酸化物を得るために $5 \sim 20\text{g/L}$ の範囲とすることが好ましい。

30

【0047】

添加元素Mは、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Wから選択される1種以上の元素であり、晶析工程中の混合水溶液に添加するか、個別に反応溶液に添加することで、ニッケルコバルト複合水酸化物を一般式の組成とすることが出来る。添加元素Mは、水溶性の化合物として添加することが好ましく、例えば、硫酸チタン、ペロキシチタン酸アンモニウム、シュウ酸チタンカリウム、硫酸バナジウム、バナジン酸アンモニウム、硫酸クロム、クロム酸カリウム、硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、シュウ酸ニオブ、モリブデン酸アンモニウム、タングステン酸ナトリウム、タングステン酸アンモニウムなどを用いることができる。

40

【0048】

添加元素Mをニッケルコバルト複合水酸化物粒子の内部に均一に分散させる場合には、混合水溶液に添加元素を含有する添加物を添加すればよく、ニッケルコバルト複合水酸化物粒子の内部に添加元素を均一に分散させた状態で共沈させることができる。

【0049】

また、ニッケルコバルト複合水酸化物粒子の内部に添加元素を添加するだけでなく表面を添加元素で被覆してもよく、その場合には、例えば添加元素を含んだ水溶液でニッケルコバルト複合水酸化物粒子をスラリー化し、所定のpHとなるように制御しつつ、1種以上の添加元素を含む水溶液を添加して、晶析反応により添加元素をニッケルコバルト複

50

合水酸化物粒子表面に析出させれば、その表面を添加元素で均一に被覆することができる。この場合、添加元素を含んだ水溶液に替えて、添加元素のアルコキシド溶液を用いてもよい。

【0050】

他の方法としては、ニッケルコバルト複合水酸化物粒子に対して、添加元素を含んだ水溶液あるいはスラリーを吹き付けて乾燥させることによっても、ニッケルコバルト複合水酸化物粒子の表面を添加元素で被覆することができる。または、ニッケルコバルト複合水酸化物粒子と1種以上の添加元素を含む塩が懸濁したスラリーを噴霧乾燥させる、あるいはニッケルコバルト複合水酸化物粒子と前記1種以上の添加元素を含む塩を固相法で混合するなどの方法により被覆することができる。

10

【0051】

なお、ニッケルコバルト複合水酸化物粒子の表面に添加元素を被覆する場合には、混合水溶液中に存在する添加元素イオンの原子数比を被覆する量だけ少なくしておくことで、得られる複合水酸化物粒子の金属イオンの原子数比と一致させることができる。また、ニッケルコバルト複合水酸化物粒子の表面に添加元素を被覆する工程は、ニッケルコバルト複合水酸化物を熱処理する場合においては熱処理後の粒子に対して行ってもよい。ニッケルコバルト複合水酸化物粒子の表面に添加元素を被覆することで、正極活物質の粒子内部より粒子表面における添加元素の濃度を高めることができる。

【0052】

晶析工程における反応方式は、特に限定されるものではなく、バッチ方式を採ってもよいが、混合水溶液、アンモニウムイオン供給体を含む水溶液及び苛性アルカリ水溶液をそれぞれ連続的に供給して、反応槽からニッケルコバルト複合水酸化物粒子を含む反応溶液を連続的にオーバーフローさせてニッケルコバルト複合水酸化物粒子を回収する連続方式を採ることが、生産性、安定性の面から好ましい。

20

【0053】

連続方式の場合には、温度を一定に保持しながら、混合水溶液とアンモニウムイオン供給体を反応槽に一定量供給するとともに、苛性アルカリ水溶液を添加してpHを制御し、反応槽内が定常状態になった後、オーバーフローパイプより生成粒子を連続的に採取することが好ましい。また、混合水溶液と苛性アルカリ水溶液を予め混合してから反応槽に供給することも可能であるが、苛性アルカリ水溶液との混合時に混合水溶液中にニッケルコバルト複合水酸化物が生成することを防止するため、混合水溶液と苛性アルカリ水溶液は、個別に反応槽に供給することが好ましい。また、ニッケルやコバルトなどの金属塩は、必ずしも混合水溶液として反応槽に供給しなくてもよく、例えば、混合すると反応して化合物が生成される金属塩を用いる場合、全金属塩水溶液の合計の濃度が1mol/L~2.6mol/Lの範囲となるように、個別に金属塩水溶液を調製して、個々の金属塩の水溶液として所定の割合で同時に反応槽内に供給してもよい。

30

【0054】

いずれの反応方式を用いる場合においても、晶析中は均一な反応を維持するために、十分に攪拌することが好ましい。しかしながら、過度に攪拌すると、雰囲気中の酸素を多量に巻き込み、水溶液中の塩が酸化し過ぎることがあるので、反応を十分均一に維持できる程度に攪拌することが好ましい。また、晶析工程に用いる水は、不純物混入防止のため、純水などの可能な限り不純物含有量が少ない水を用いることが好ましい。酸化を抑制するため、混合水溶液は、例えば、反応溶液中に供給口となる注入ノズルを差込み、混合水溶液が反応溶液中に直接供給されるようにすることが好ましい。

40

【0055】

(1-2) pH調整工程

次に、晶析によって得られたニッケルコバルト複合水酸化物粒子を含有する反応溶液のpHを12.5以上に調整するpH調整工程を行う。pH調整工程では、晶析工程における反応溶液のpHよりもpHが高くなるように調整し、反応溶液中の遷移金属イオンの溶解度を低くする。このpH調整工程を設けることによって、晶析工程において所望の粒径

50

となるように反応溶液のpHを調整でき、その後のpH調整工程で反応溶液のpHを高くすることによって遷移金属イオンの溶解度を低下させ、反応溶液に含まれる遷移金属成分を少なくし、後の固液分離工程で遷移金属が流出することを防止できる。

【0056】

pH調整工程では、例えば、晶析装置の晶析反応槽からニッケルコバルト複合水酸化物粒子を含む反応溶液のスラリーをpH調整装置のpH調整槽に連続的に供給する。pH調整装置は、晶析装置の晶析反応槽から連続的に反応溶液がpH調整槽に供給されるように接続されている。なお、これは連続方式の場合であるが、バッチ方式として、晶析装置とpH調整装置として同一の反応槽を用い、晶析後に反応槽内のpHをpH調整工程のpHに調整することもできる。

10

【0057】

pH調整工程では、pH調整槽内に供給された反応溶液に苛性アルカリ水溶液を連続的に供給することによって反応溶液のpHを制御する。苛性アルカリ水溶液は、特に限定されるものではなく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物水溶液を用いることができる。アルカリ金属水酸化物を、直接、反応溶液に添加することもできるが、pH制御の容易さから、水溶液として添加することが好ましい。苛性アルカリ水溶液の添加方法も特に限定されるものではなく、反応溶液を十分に攪拌しながら、定量ポンプなどの流量制御が可能なポンプで、目的とするpHの範囲となるように添加すればよい。

【0058】

20

具体的に、pH調整工程では、ニッケル等の遷移金属の流出を抑えるために、反応溶液のpHを液温25℃基準で12.5以上とする。pHを12.5以上とすることで、反応溶液中の遷移金属イオンの溶解度は数ppm以下となり、固液分離時の反応溶液に遷移金属成分が含有されて流出することをほぼなくすることができる。この時、晶析反応時に添加したアンモニウムイオン供給体により生成する遷移金属-アンミン錯体濃度は、pHが高いほど小さくなり、アンモニウムイオン供給体濃度が低いほど小さくなる。よって、アンモニウムイオン供給体濃度が高いほど、pH調整工程における反応溶液のpHを高くする必要がある。また、必要以上にpHを高くすることは、使用する苛性アルカリ量を不必要に増加させるため、コスト的に望ましくない。したがって、pH調整工程において、反応溶液のpHの上限を13.0とすることが好ましい。

30

【0059】

(1-3) 固液分離工程

次に、晶析によって得られたニッケルコバルト複合水酸化物粒子を固液分離した後、水洗する固液分離工程を行う。この固液分離工程では、例えば、ニッケルコバルト複合水酸化物粒子を濾過した後、水洗し、濾過物を得る。なお、ニッケルコバルト複合水酸化物粒子を洗浄した後に濾過を行ってもよい。

【0060】

固液分離の方法としては、通常用いられる方法でよく、例えば、遠心機、吸引濾過機等を用いることができる。また、水洗は、通常行なわれる方法でよく、ニッケルコバルト複合水酸化物粒子に含まれる余剰の塩基、アンモニアを除去できればよい。水洗で用いる水は、不純物の混入を防止するため、可能な限り不純物含有量が少ない水を用いることが好ましく、純水を用いることがより好ましい。

40

【0061】

(1-4) 乾燥工程

次に、固液分離工程後のニッケルコバルト複合水酸化物粒子を乾燥させる乾燥工程を行う。乾燥工程では、乾燥温度を100～230℃とし乾燥する。

【0062】

乾燥温度が100℃未満であると、表面に微細な水酸化物粒子が新たに生成されるため、比表面積が $8.0\text{ m}^2/\text{g}$ を超えてしまい、ニッケルコバルト複合水酸化物に残存水分量が多くなってリチウムニッケルコバルト複合酸化物の合成反応時に未反応部分を生じる

50

おそれがある。また、乾燥温度が230を超えると、ニッケルコバルト複合水酸化物の分解が進み、酸化物との混合物となってしまう。酸化物が混在すると、酸化物の混在量により質量あたりのニッケルなどの金属含有量の変動するため、正極活物質の製造工程においてリチウム化合物と正確に配合することが困難となり、得られる正極活物質の電池特性を十分なものとするのが困難となる。したがって、乾燥温度は、酸化物が混入せず、比表面積が $8.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下となるように、100～230とする必要がある。

【0063】

乾燥装置は、上記乾燥条件を満たすことができれば通常用いられる乾燥装置でよく、静置式、流動式、気流式のいずれの乾燥装置も用いることができる。加熱方式については雰囲気中の炭素含有ガスが増加しない電気加熱方式が好ましい。

10

【0064】

以上のように、ニッケルコバルト複合水酸化物の製造方法は、晶析工程において、反応溶液のpHが一定範囲に保持されるように苛性アルカリ水溶液を供給してニッケルコバルト複合水酸化物粒子を連続的に晶析させて、次に、pH調整工程において反応溶液に苛性アルカリ水溶液を添加して反応溶液のpHを晶析工程におけるpHよりも高い12.5以上に調整する。即ち、このニッケルコバルト複合水酸化物の製造方法では、晶析工程において反応溶液のpHを一定の範囲内で保持し、次のpH調整工程で反応溶液のpHを高くすることで、固液分離する前に反応溶液中の遷移金属イオン濃度を低下させ、固液分離の際に反応溶液に遷移金属成分が含有されて流出することを抑制するとともに、目的とするレーザー散乱粒度分布測定による平均粒径D50及び窒素吸着BET法により測定される比表面積のニッケルコバルト複合水酸化物を得ることができる。

20

【0065】

また、このニッケルコバルト複合水酸化物の製造方法では、晶析工程における反応溶液のpHを10.0～12.0の範囲とすることによって、遷移金属の流出を抑制しつつ、レーザー散乱粒度分布測定による平均粒径D50が $4.0 \sim 25.0 \mu\text{m}$ で、窒素吸着BET法により測定される比表面積が $1.0 \sim 8.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるニッケルコバルト複合水酸化物を得ることができる。このようなニッケルコバルト複合水酸化物は、優れた熱安定性を示し、高密度化と電池特性を向上させることができる正極活物質の製造を可能とするものである。

【実施例】

30

【0066】

以下、本発明を適用した具体的な実施例について説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例で用いたニッケルコバルト水酸化物の評価方法は、以下の通りである。

【0067】

(1) 金属成分の分析：

ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分析装置 (VARIAN社製、725ES) を用いて、ICP発光分析法により分析した。

(2) アンモニウムイオン濃度の分析：

JIS-K0102標準による蒸留法によって測定した。

40

(3) BET比表面積の測定：

比表面積測定装置 (ユアサアイオニクス社製、マルチソープ16) を用いて、窒素吸着によるBET1点法により測定した。

(4) 炭素含有量の測定：

炭素硫黄分析装置 (LECO社製、CS-600) を用いて、高周波燃焼 - 赤外吸収法により測定した。

(5) 平均粒径の測定及び粒度分布幅の評価：

レーザー回折式粒度分布計 (日機装株式会社製、マイクロトラックHRA) を用いて、平均粒径の測定及び粒度分布幅の評価を行った。

(6) 形態の観察評価：

50

走査型電子顕微鏡（日本電子株式会社製、J S M - 6 3 6 0 L A、以下、S E Mと記載）を用いて、形状と外観の観察評価を行った。

【 0 0 6 8 】

〔 サンプル 1 〕

サンプル 1 では、邪魔板を 4 枚取り付け付けた槽容積 3 4 L のオーバーフロー式晶析反応槽に、工業用水 3 2 L、2 5 質量 % アンモニア水を 1 3 0 0 m L 投入して、恒温槽及び加温ジャケットにて 5 0 に加温し、2 4 質量 % 苛性ソーダ溶液を添加して、反応槽内の反応溶液の p H を 1 0 . 9 ~ 1 1 . 1 に調整した。この p H は、5 0 における p H であるため、p H 管理を正確に行うため、反応溶液を採取し 2 5 に冷却して p H を測定し、2 5 での p H が 1 1 . 7 ~ 1 1 . 9 になるように、5 0 での p H を調整した。

10

【 0 0 6 9 】

次に、5 0 に保持した反応溶液を攪拌しつつ、定量ポンプを用いて、ニッケル濃度 0 . 8 m o l / L、コバルト濃度 0 . 8 m o l / L、マンガン濃度 0 . 8 m o l / L の硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸マンガンの混合水溶液（金属元素モル比で、N i : C o : M n = 1 : 1 : 1、以下、混合水溶液と記載する。）を 3 0 m l / 分で、併せて 2 5 質量 % アンモニア水を 2 . 5 m l / 分で連続的に供給するとともに、2 4 質量 % 苛性ソーダ溶液を添加して、2 5 での p H が 1 1 . 7 ~ 1 1 . 9、アンモニウムイオン濃度を 5 ~ 1 5 g / L となるように制御して、晶析反応を行った。

【 0 0 7 0 】

この際の攪拌は、直径 1 0 c m の 6 枚羽根タービン翼を用いて、1 2 0 0 r p m の回転速度で水平に回転させることにより行った。また、混合水溶液の反応系内への供給方法としては、反応溶液中に供給口となる注入ノズルを差込み、混合水溶液が反応溶液中に直接供給されるようにして行った。

20

【 0 0 7 1 】

晶析反応によって生成したニッケルコバルト複合水酸化物粒子は、オーバーフローにて連続的に吐出口より排出され、p H 調整槽へと導入される。p H 調整槽では、2 4 質量 % 苛性ソーダ溶液を添加して、2 5 での p H が 1 2 . 7 ~ 1 2 . 9 となるように制御して p H 調整を行った。p H 調整槽からニッケルコバルト複合水酸化物粒子は、オーバーフローにて連続的に、吐出口より排出された。晶析反応が安定した反応開始から 4 8 ~ 7 2 時間にかけて p H 調整槽より取り出されたニッケルコバルト複合水酸化物粒子をブフナー漏斗及び吸引瓶を用いて固液分離した後、水洗し濾過物を得た。固液分離された反応溶液中のニッケル、コバルト、マンガン濃度を、測定したところ、全て 1 0 p p m 以下であった。また濾過物の水分率を 1 2 0 で 2 4 時間の乾燥減量法にて測定したところ、1 6 . 8 質量 % であった。

30

【 0 0 7 2 】

この濾過物をバットに移して乾燥温度 1 1 0 に保持した大気乾燥機にセットした。乾燥温度に到達するまでの時間を含めて 1 時間の乾燥を行い、得られた乾燥物を回収した。

【 0 0 7 3 】

得られたニッケルコバルト複合水酸化物のニッケルの含有量は 1 9 . 1 質量 %、コバルトの含有量は 1 9 . 1 質量 %、マンガンの含有量は 1 7 . 9 質量 % で、各元素比は 3 3 . 4 : 3 3 : 2 : 3 3 . 4 でほぼ原料水溶液の組成比に等しかった。また、比表面積は 7 . 1 m ² / g、平均粒径 D 5 0 は、1 4 . 6 μ m であり、粒子を S E M にて観察したところ、略球状の粒子であり、該断面も同様に観察したところ、緻密な結晶からなる粒子であることが確認された。晶析反応時の晶析反応槽の p H、p H 調整時の調整槽の p H、固液分離後の反応溶液中のニッケル濃度を表 1 に示し、ニッケルコバルト複合水酸化物の D 5 0 粒径、比表面積、ニッケル、コバルト、マンガンの元素比を表 2 に示す。

40

【 0 0 7 4 】

〔 サンプル 2 ~ 1 0 〕

サンプル 2 ~ 5 では、サンプル 1 と同様の方法にて、表 1 に示すように晶析反応槽の p H、p H 調整槽の p H を変更した。各々の固液分離後の反応溶液中のニッケル濃度は表 1

50

に示すとおり、及び得られたニッケルコバルト複合水酸化物のD50粒径、比表面積、ニッケル、コバルト、マンガンの元素比は表2に示すとおりであった。

【0075】

サンプル6、8、10においては、pH調整工程を行わず、晶析装置からオーバーフローで得られたニッケルコバルト複合水酸化物粒子に対してそのまま固液分離工程以降の処理を行いニッケルコバルト複合水酸化物を得た。

【0076】

【表1】

	晶析pH (25°C)	調整槽pH	固液分離後の反応溶液中のニッケル濃度 (ppm)
サンプル1	11.8	12.8	<10
サンプル2	10.3	12.8	<10
サンプル3	10.8	12.8	<10
サンプル4	11.3	12.8	<10
サンプル5	12.3	12.8	<10
サンプル6	11.8	無し	250
サンプル7	11.8	11.9	170
サンプル8	9.8	無し	2300
サンプル9	9.8	11.8	160
サンプル10	12.8	無し	<10

10

20

30

【0077】

【表 2】

	D50粒径 (μm)	比表面積 (m^2/g)	ニッケル元素比 (%)	コバルト元素比 (%)	マンガン元素比 (%)
サンプル1	14.6	7.1	33.4	33.2	33.4
サンプル2	18.2	4.3	33.3	33.4	33.3
サンプル3	16.3	5.6	33.3	33.2	33.5
サンプル4	15.8	6.5	33.4	33.4	33.2
サンプル5	7.2	17.2	33.4	33.3	33.3
サンプル6	15.2	5.9	33	33.5	33.5
サンプル7	14.8	6.2	33.1	33.5	33.4
サンプル8	25.6	3.6	32.6	33.6	33.8
サンプル9	26.5	4.1	33.1	33.4	33.5
サンプル10	3.2	23.6	33.3	33.2	33.5

【0078】

表1及び表2に示す結果から、晶析工程において反応溶液のpHを一定範囲に保持し、次にpH調整工程において反応溶液のpHを12.5以上に調整したサンプル1～5では、固液分離後の反応溶液中のニッケルの濃度が10ppm未満であり、ニッケルの流出を抑えることができ、ニッケル、コバルト、マンガンの元素比が混合水溶液の元素比、即ち目的とする元素比とほぼ一致した。また、サンプル1～5は、晶析工程の次に行うpH調整工程で反応溶液のpHを12.5以上とすることで、目的の粒度分布及び比表面積をもつニッケルコバルト複合水酸化物が得られた。

【0079】

サンプル1～5の中でもサンプル1～4は、晶析工程においてpH10.0～12.0の範囲に調整されていることによって、固液分離後の反応溶液中のニッケル濃度が10ppm未満であり、且つニッケルコバルト複合水酸化物のD50粒径が4.0～25 μm の範囲内であり、比表面積が1.0～8.0 m^2/g の範囲となった。

【0080】

サンプル5は、晶析工程における反応溶液のpHが12.3であり、12.0よりもやや大きいため、ニッケルコバルト複合水酸化物の晶析速度が少し速くなり、微細な粒子が多くなり、サンプル1～4と比べて比表面積が大きくなった。

【0081】

pH調整工程において反応溶液のpHが12.5より低い、またはpH調整を行っていないサンプル6～9では、固液分離後の反応溶液中のニッケル濃度が非常に高くなり、ニッケルのロスが大きいくことがわかる。また得られたニッケルコバルト複合水酸化物中のニッケル、コバルト、マンガンの元素比が混合水溶液の元素比、即ち目的とする元素比から大きく異なった。また、これらの中でもサンプル8及び9は、晶析工程における反応溶液のpHが10.0よりも低く、ニッケルコバルト複合水酸化物粒子が粗大となった。

【0082】

また、サンプル10は、晶析工程における反応溶液のpHが12.8であるため、反応溶液中のニッケル濃度が低かったものの、ニッケルコバルト複合水酸化物粒子が粗大と

なり、比表面積も大きくなった。

【 0 0 8 3 】

以上の結果から、ニッケルコバルト複合水酸化物の製造にあたり、反応溶液のpHを一定の範囲にして晶析工程を行い、次にニッケル等の遷移金属の溶解度が低くなるように反応溶液中のpHを12.5以上に調整するpH調整工程を行うことで、固液分離後の反応溶液中のニッケル濃度を低くでき、ニッケルのロスを少なくしてニッケルコバルト複合水酸化物の収率を高くできることがわかる。更に、晶析工程における反応溶液のpHを10.0～12.0とすることによって、ニッケルコバルト複合水酸化物のD50粒径及び比表面積を目的の範囲でできることがわかる。

フロントページの続き

- (72)発明者 加瀬 克也
愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 - 3 住友金属鉱山株式会社 機能性材料事業部内
- (72)発明者 鎌田 康孝
愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 - 3 住友金属鉱山株式会社 機能性材料事業部内
- (72)発明者 笹岡 英雄
愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 - 3 住友金属鉱山株式会社 機能性材料事業部内
- (72)発明者 二瓶 知倫
愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 - 3 住友金属鉱山株式会社 機能性材料事業部内
- (72)発明者 山内 巧也
愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 - 3 住友金属鉱山株式会社 機能性材料事業部内

審査官 石井 徹

- (56)参考文献 特開 2 0 1 1 - 2 0 1 7 6 4 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 1 8 1 1 9 3 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 1 1 6 5 8 0 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 2 6 5 0 8 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 4 / 5 2 5
C 0 1 G 5 3 / 0 0
H 0 1 M 4 / 5 0 5
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)