

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-531602

(P2013-531602A)

(43) 公表日 平成25年8月8日 (2013. 8. 8)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO 1 G 53/00 (2006. 01)	CO 1 G 53/00 A	4 G 0 4 8
HO 1 M 4/525 (2010. 01)	HO 1 M 4/525	5 H 0 5 0
HO 1 M 4/505 (2010. 01)	HO 1 M 4/505	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2013-515790 (P2013-515790)	(71) 出願人	501073862 エボニック デグサ ゲーエムベーハー Evonik Degussa GmbH ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハウザー シュトラッセ 1-11 Rellinghauser Strasse 1-11, D-45128 Essen, Germany
(86) (22) 出願日	平成23年5月24日 (2011. 5. 24)	(74) 代理人	100114890 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(85) 翻訳文提出日	平成25年2月21日 (2013. 2. 21)	(74) 代理人	100099483 弁理士 久野 琢也
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/058395		
(87) 国際公開番号	W02011/160907		
(87) 国際公開日	平成23年12月29日 (2011. 12. 29)		
(31) 優先権主張番号	10167337.4		
(32) 優先日	平成22年6月25日 (2010. 6. 25)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 元素のリチウム、マンガン、ニッケル、及びコバルトを含有する混合酸化物粉末、及び当該粉末の製造方法

(57) 【要約】

組成が $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5-a}\text{Ni}_{0.5-b}\text{Co}_{a+b}\text{O}_2$ の混合酸化物 ($0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $0.05 \leq a \leq 0.3$ 、 $0.05 \leq b < 0.3$ 、 $-0.1 \leq a-b \leq 0.02$ 、かつ $a+b < 0.5$) であって、当該混合酸化物は BET 比表面積が $3 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、多峰性の粒径分布を有し、 d_{50} 値が $5 \mu\text{m}$ 以下のものである。組成が $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5-a}\text{Ni}_{0.5-b}\text{Co}_{a+b}\text{O}_2$ の混合酸化物 ($0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $0.05 \leq a \leq 0.3$ 、 $0.05 \leq b < 0.3$ 、 $-0.1 \leq a-b \leq 0.02$ 、かつ $a+b < 0.5$) であって、当該混合酸化物は BET 比表面積が $0.05 \sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、 d_{50} 値が $10 \mu\text{m}$ 以下であり、X 線回折でシグナル強度の比の値 ($2\theta = 18.6 \pm 1^\circ : 2\theta = 44.1 \pm 1^\circ$) が、2.4 以上のものである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

組成が $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5-a}\text{Ni}_{0.5-b}\text{Co}_{a+b}\text{O}_2$ の混合酸化物において、

- a) $0.8 \leq x \leq 1.2$
 $0.05 \leq a \leq 0.3$
 $0.05 \leq b \leq 0.3$
 $-0.1 \leq a - b \leq 0.02$ 、かつ
 $a + b < 0.5$ であり、
 - b) BET 比表面積が $3 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、
 - c) 多峰性の粒径分布を有し、
 - d) d_{50} 値が $5 \mu\text{m}$ 以下である
- ことを特徴とする、前記混合酸化物。

10

【請求項 2】

前記多峰性粒径分布が、双峰性又は三峰性の粒径分布であることを特徴とする、請求項 1 に記載の混合酸化物。

【請求項 3】

前記粒径分布の 1 つの極大値が、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲であり、かつ 1 つ又は複数の極大値が、 $2 \sim 8 \mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の混合酸化物。

20

【請求項 4】

$0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲にある極大値が、体積平均粒径分布の 50% 未満であることを特徴とする、請求項 3 に記載の混合酸化物。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の混合酸化物を製造するための方法において、

a) リチウム、コバルト、マンガン、及びニッケルから成る混合酸化物成分の金属化合物をそれぞれ少なくとも 1 種、必要とされる化学量論比で含有する溶液流を、噴霧ガスで噴霧してエアロゾルにする工程、ここで、

a 1) 金属化合物溶液の濃度は、それぞれ金属酸化物として計算して少なくとも 10 質量%であり、

30

a 2) 溶液の質量流量 / 噴霧ガスの体積流量の比の値は、溶液の g / 噴霧ガスの Nm^3 で、少なくとも 500 であり、

a 3) 平均液滴径は、 $100 \mu\text{m}$ 以下であり、

b) 前記エアロゾルを反応室内で、燃焼ガスと酸素含有ガスとから得られる火炎によって反応させる工程、ここで酸素の全量は少なくとも、燃焼ガスと金属化合物との完全な反応のために充分であり、

c) 反応流を冷却する工程、及び

d) 引き続き、固体の生成物を反応流から分離する工程、を有する、前記製造方法。

40

【請求項 6】

反応室内へのエアロゾルの平均排出速度が、少なくとも 50 m s^{-1} であり、かつ反応混合物の平均速度が、反応室内で $0.1 \text{ m s}^{-1} \sim 10 \text{ m s}^{-1}$ であることを特徴とする、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

無機及び / 又は有機の金属化合物を使用することを特徴とする、請求項 5 又は 6 に記載の方法。

【請求項 8】

溶剤が、水、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{20}$ アルカン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{15}$ アルカンカルボン酸、及び / 又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{15}$ アルカノールからなる群から選択されることを特徴とする、請求項 5 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

50

【請求項 9】

存在する酸素 / 燃焼ガスの燃焼に必要な酸素の比の値として定義される λ が、 $1.8 \sim 4.0$ であることを特徴とする、請求項 5 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

組成が $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5-a}\text{Ni}_{0.5-b}\text{Co}_{a+b}\text{O}_2$ の混合酸化物において、

a) $0.8 < x < 1.2$

$0.05 < a < 0.3$

$0.05 < b < 0.3$

$-0.1 < a - b < 0.02$ 、かつ

$a + b < 0.5$ であり、

b) BET 比表面積が $0.05 \sim 1 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、

c) d_{50} 値が $10 \mu\text{m}$ 以下であり、かつ

d) X 線回折でシグナル強度の比の値 ($2\theta = 18.6 \pm 1^\circ$: $2\theta = 44.1 \pm 1^\circ$) が、 2.4 以上である、

前記混合酸化物。

【請求項 11】

シグナルの半値幅が、 $2\theta = 18.6 \pm 1^\circ$ で $> 0.20 \sim 0.40$ であり、 $2\theta = 44.1 \pm 1^\circ$ で $0.25 \sim 0.40$ であることを特徴とする、請求項 10 に記載の混合酸化物。

【請求項 12】

R 3 m 空間群を有し、格子定数 a 及び c が、 $2.860 < a < 2.900$ ()、かつ $14.200 < c < 14.320$ () である、六方晶結晶格子構造を有することを特徴とする、請求項 10 又は 11 に記載の混合酸化物。

【請求項 13】

直径が 50 nm 超の細孔体積を、 $0.30 \sim 1.20 \text{ ml} / \text{g}$ 有することを特徴とする、請求項 10 から 12 までのいずれか 1 項に記載の混合酸化物。

【請求項 14】

d_{50} 値が、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項 10 から 13 までのいずれか 1 項に記載の混合酸化物。

【請求項 15】

請求項 10 から 14 までのいずれか 1 項に記載の混合酸化物を製造する方法において、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の混合酸化物を、 $500 \sim 1100$ の温度で $2 \sim 36$ 時間にわたって熱処理することを特徴とする、前記製造方法。

【請求項 16】

請求項 12 から 15 までのいずれか 1 項に記載の混合酸化物粉末を、正極材料として含有する、二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、元素のリチウム、マンガン、ニッケル、及びコバルトを含有する混合酸化物粉末、スプレー熱分解法による当該混合酸化物粉末の製造方法、並びに当該混合酸化物粉末を含有する二次電池に関する。

【0002】

EP-A-944125 は、組成が $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Ni}_{1-b-c}\text{O}_2$ の粉末 (ただし、 $0 < a < 1.2$ 、 $0.01 < b < 0.4$ 、かつ $0.02 < b + c < 0.5$) を開示しており、その平均粒径は $3 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、ここで当該粒子の 10% が、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ 未満であり、その BET 比表面積は $0.15 \sim 2 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。この粉末は、リチウム、コバルト、及びニッケルの水酸化物の混合物と、二酸化マンガンとを混合し、 20 時間にわたって 750 の温度で熱処理し、こうして得られた混合物をその後、粉砕することによって得られる。

。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 3 】

EP-A-1295851は、組成が $\text{Li}_{1+x+\alpha} \text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2} \text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2} \text{Co}_y \text{O}_2$ の粉末（ただし、 $0 < x < 0.05$ 、 $-0.05 < x + \alpha < 0.05$ 、 $0 < y < 0.4$ ； $0 < y < 0.2$ の場合、 $-0.1 < \delta < 0.1$ 、若しくは $0.2 < y < 0.4$ の場合、 $-0.2 < \delta < 0.24$ ）を開示している。この粉末はX線回折で、硝酸リチウムから公知の層構造を示し、そのシグナルは 2θ の角度で約 18° （ $I_{(003)}$ ）、及び約 44° （ $I_{(104)}$ ）である。ここでシグナル強度の比の値（ $I_{(003)} / I_{(104)}$ ）は、 $0 < y < 0.2$ に対しては、 $0.83 \sim 1.11$ であり、 $0.2 < y < 0.4$ に対しては、 $1 \sim 1.43$ である。

【 0 0 0 4 】

EP-B-1390994には、リチウムイオン電池用カソード組成物として、組成が $\text{Li}(\text{Ni}_y \text{Co}_{1-2y} \text{Mn}_y) \text{O}_2$ （ただし、 $0.167 < y < 0.5$ ）の混合酸化物が開示されており、ここで当該組成物は03結晶構造を有する単一相の形で存在し、当該単一相はリチウムイオン電池に搭載され、100回の完全充放電サイクルを30で、最終容量130mAh/gで、最終負荷電流30mA/gを用いて行った場合、スピネル結晶構造への相転換を抑制しない。

10

【 0 0 0 5 】

EP-A-1391950には、正極材料として、組成が $\text{Li}_x \text{Mn}_{0.5-a} \text{Ni}_{0.5-b} \text{O}_2$ （ただし、 $0 < x < 1.3$ 、 $0.05 < a < 0.3$ 、 $0.05 < b < 0.3$ 、 $0.1 < a - b < 0.2$ 、及び $a + b < 0.5$ ）の混合酸化物が開示されており、そのBET比表面積は、 $0.3 \sim 1.6 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、シグナル強度の比の値（ $I_{(003)} / I_{(104)}$ ）は、 $0.95 \sim 1.54$ である。

20

【 0 0 0 6 】

Li et al.は、Trans. Nonferrous Met. Soc. China 17 (2007) 897-901で、組成が $\text{LiNi}_{1/3} \text{Co}_{1/3} \text{Mn}_{1/3} \text{O}_2$ の混合酸化物粉末を開示しており、このシグナル強度の比の値（ $I_{(003)} / I_{(104)}$ ）は、最大で1.62である。

【 0 0 0 7 】

Periasamy et al.は、Int. J. Electrochem. Sci. 2 (2007) 689-699で、組成が $\text{LiNi}_{1/3} \text{Co}_{1/3} \text{Mn}_{1/3} \text{O}_2$ の混合酸化物粉末を開示しており、このシグナル強度の比の値（ $I_{(003)} / I_{(104)}$ ）は、最大で1.347である。

30

【 0 0 0 8 】

Huang et al.は、Asia-Pac. J. Chem. Eng. 3 (2008) 527-530で、組成が $\text{LiNi}_{1/3} \text{Co}_{1/3} \text{Mn}_{1/3} \text{O}_2$ の混合酸化物粉末を開示しており、このシグナル強度の比の値（ $I_{(003)} / I_{(104)}$ ）は、1.48である。

【 0 0 0 9 】

Jeong et al.は、Bull. Korean Chem. Soc. 30 (2009) 2603-2607で、組成が $\text{LiNi}_{1/3} \text{Co}_{1/3} \text{Mn}_{1/3} \text{O}_2$ の混合酸化物粉末を開示しており、このシグナル強度の比の値（ $I_{(003)} / I_{(104)}$ ）は、最大で1.38である。

【 0 0 1 0 】

Rambabu et al.は、Int. J. Elektrochem. Sci. 4 (2009) 1770-1778で、組成が $\text{Li}_{1.10} \text{Ni}_{1/3} \text{Co}_{1/3} \text{Mn}_{1/3} \text{O}_2$ の混合酸化物粉末を開示しており、このシグナル強度の比の値（ $I_{(003)} / I_{(104)}$ ）は、1.2未満である。

40

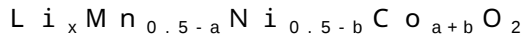
【 0 0 1 1 】

上述の粉末は、リチウム、コバルト、及びニッケルの水酸化物の混合物と、二酸化マンガンを混合し、20時間にわたって750の温度で熱処理し、こうして得られた混合物を引き続き粉砕することによって得られる。上述の粉末は基本的に二次電池のカソード材料として使用できるが、達成可能な容量と放電サイクルの点で弱い。従って本発明の技術的課題は、改善された材料、並びにその製造方法を提供することであった。

【 0 0 1 2 】

本発明の対象は、組成が

50



の混合酸化物であって、当該式中、

a) $0.8 \leq x \leq 1.2$ 、好ましくは $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、特に好ましくは $x = 1$ であり、

$0.05 \leq a \leq 0.3$ 、好ましくは $0.1 \leq a \leq 0.2$ 、特に好ましくは $a = 1/6$ であり、

$0.05 \leq b < 0.3$ 、好ましくは $0.1 \leq b \leq 0.2$ 、特に好ましくは $b = 1/6$ であり、

$-0.1 \leq a - b \leq 0.02$ 、好ましくは $a = b$ であり、

$a + b < 0.5$ 、好ましくは $0.15 \leq a + b \leq 0.4$ であり、

b) BET 比表面積が $3 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $4 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、

c) 多峰性の粒径分布を有し、かつ

d) d_{50} 値が $5 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.5 \sim 4 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.8 \sim 2 \mu\text{m}$ である。

【0013】

この混合酸化物は本発明の範囲において、混合酸化物 A と呼ぶ。混合酸化物とは、全ての混合酸化物成分を緊密に混合したものと理解されるべきである。従ってこれは、広範囲にわたる原子レベルでの混合物であり、酸化物の物理的な混合物ではない。本発明の範囲において混合酸化物、混合酸化物粉末、及び混合酸化物粒子という用語は、同じ意味で用いる。混合酸化物粒子は通常、凝集した一次粒子の形で存在する。

【0014】

BET 比表面積は、DIN ISO 9277 に従って測定する。マクロ細孔体積 (Hg 細孔計) は、DIN 66133 に従って測定する。

【0015】

d_{50} 値は、体積平均の大きさ分布を合計して平均した分布曲線から算出される。これは通常、レーザー回折法により測定される。このために本発明では、Cilas 社の Cilas 1064 という装置を使用する。 d_{50} 値とは、混合酸化物粒子 A の 50% が、所定の大きさの範囲内にあると理解される。 d_{90} 値とは、混合酸化物粒子 A の 90% が、所定の大きさの範囲内にあると理解される。 d_{99} 値とは、混合酸化物粒子 A の 99% が、所定の大きさの範囲内にあると理解される。本発明による混合酸化物 A の d_{90} 値は、好適には $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $2 \sim 5 \mu\text{m}$ であり得る。本発明による混合酸化物 A の d_{99} 値は、好適には $3 \sim 15 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $4 \sim 8 \mu\text{m}$ であり得る。

【0016】

本発明の範囲において多峰性とは、ヒストグラム中で明らかに顕著な極大値を 2 つ以上有する粒径分布であると理解される。双峰性の粒径分布とは、丁度 2 つの極大値を有する頻度分布である。本発明の特別な実施態様では、混合酸化物 A は双峰性又は三峰性の粒径分布を有する。

【0017】

この際に、1 つの極大値が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲にあり、かつ双峰性の粒径分布の場合には、もう 1 つの極大値が、又は多峰性の粒径分布の場合にはそれ以外の複数の極大値が、それぞれ $2 \sim 8 \mu\text{m}$ の範囲にあれば、有利である。

【0018】

さらに、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲にある極大値が、体積平均大きさ分布の 50% 未満であれば、有利であり得る。

【0019】

本発明のさらなる対象は、混合酸化物 A の製造方法であって、

a) リチウム、コバルト、マンガン、及びニッケルから成る混合酸化物成分の金属化合物をそれぞれ少なくとも 1 種、必要とされる化学量論比で含有する溶液流を、噴霧ガスで噴霧してエアロゾルにする工程、ここで、

a 1) 金属化合物溶液の濃度は、それぞれ金属酸化物として計算して少なくとも 10

10

20

30

40

50

質量%、好ましくは10～20質量%、特に好ましくは12～18質量%であり、

a2) 溶液の質量流量 / 噴霧ガスの体積流量の比の値は、溶液のg / 噴霧ガスのNm³で、少なくとも500、好ましくは500～3,000、特に好ましくは600～1,000であり、

a3) 平均液滴径は、100μm以下、好ましくは30～100μmであり、

b) 前記エアロゾルを反応室内で、燃焼ガスと酸素含有ガス(通常は空気又は酸素リッチな空気)とから得られる火炎によって反応させる工程、ここで酸素の全量は少なくとも、燃焼ガスと金属化合物との完全な反応のために充分であり、

c) 反応流を冷却する工程、及び

d) 引き続き、固体の生成物を反応流から分離する工程、
を有するものである。

10

【0020】

さらに、容量と達成すべき充放電サイクルの点で、二次電池における使用のために特に良好な混合酸化物Aは、以下のようにして得られることが判明した：

・反応室内へのエアロゾルの平均排出速度が、少なくとも50ms⁻¹、特に好ましくは100～300ms⁻¹と高く、かつ / 又は

・反応室内での反応混合物の平均速度が、0.1～10ms⁻¹、特に好ましくは1～5ms⁻¹と低い。

【0021】

本発明にとって重要なのは、金属化合物が溶液中で存在することである。この溶解性を達成するため、及び溶液噴霧のために適切な粘度を得るために、溶液を加熱することができる。原則的には、酸化可能なあらゆる可溶性金属化合物が使用できる。これは無機金属化合物、例えば硝酸塩、塩化物、臭化物であるか、又は有機金属化合物、例えば無機金属化合物及び / 若しくは有機金属化合物のアルコキシド又はカルボキシレートであり得る。アルコキシドとして好ましくは、エチレート、n-プロピレート、イソ-プロピレート、n-ブチレート、及び / 又はt-ブチレートを使用できる。カルボキシレートとしては、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ヘキサン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、バレリアン酸、カプリン酸、及び / 又はラウリン酸をベースとする化合物が使用できる。特に有利には、2-エチルヘキサノエート又はラウレートを使用できる。前記溶液は、1種以上の無機金属化合物、1種以上の有機金属化合物、又は有機と無機の金属化合物の混合物を含有し得る。

20

30

【0022】

溶剤については、好ましくは水、C₅～C₂₀アルカン、C₁～C₁₅アルカンカルボン酸、及び / 又はC₁～C₁₅アルカノールから成る群から選択することができる。特に好ましくは水、又は水と有機溶剤との混合物を使用できる。

【0023】

有機溶剤、又は有機溶剤混合物の成分として好ましくは、アルコール、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソ-プロパノール、n-ブタノール、又はt-ブタノール、ジオール、例えばエタンジオール、ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、C₁～C₁₂カルボン酸、例えば酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ヘキサン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、オクタン酸、2-エチル-ヘキサン酸、バレリアン酸、カプリン酸、ラウリン酸が使用できる。さらに、ベンゼン、トルエン、ナフサ、及び / 又はベンジンが使用できる。

40

【0024】

本発明による方法では、少なくとも燃焼ガスと金属化合物との完全な反応が起こるのに充分なように、酸素の量を選択する。通常は、過剰量の酸素を用いることが有利である。この過剰量は適切には、存在する酸素と、燃焼ガスの燃焼に必要な酸素との比の値として表現され、λと呼ばれる。λは、好ましくは1.8～4.0である。適切な燃焼ガスは、水素、メタン、エタン、プロパン、ブタン、及びこれらの混合物であり得る。好ましくは、水素を用いる。

50

【0025】

本発明のさらなる対象は、組成が $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5-a}\text{Ni}_{0.5-b}\text{Co}_{a+b}\text{O}_2$ の混合酸化物であって、

a) $0.8 \leq x \leq 1.2$ 、好ましくは $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、特に好ましくは $x = 1$ であり、

$0.05 \leq a \leq 0.3$ 、好ましくは $0.1 \leq a \leq 0.2$ 、特に好ましくは $a = 1/6$ であり、

$0.05 \leq b \leq 0.3$ 、好ましくは $0.1 \leq b \leq 0.2$ 、特に好ましくは $b = 1/6$ であり、

$-0.1 \leq a - b \leq 0.02$ 、好ましくは $a = b$ であり、

$a + b < 0.5$ 、好ましくは $0.15 \leq a + b \leq 0.4$ であり、

b) BET比表面積が $0.05 \sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $0.1 \sim 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、

c) d_{50} 値が $10 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.5 \sim 6 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $1 \sim 4 \mu\text{m}$ であり、ここで

d) X線回折でシグナル強度の比の値 ($2\theta = 18.6 \pm 1^\circ$: $2\theta = 44.1 \pm 1^\circ$) が、2.4以上、好ましくは $2.4 \sim 5$ である。

【0026】

この混合酸化物は本発明の範囲において、混合酸化物Bと呼ぶ。混合酸化物Aとの違いはとりわけ、結晶性が高いことである。

【0027】

本発明による混合酸化物粒子Bの d_{90} 値は、好ましくは $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $3 \sim 10 \mu\text{m}$ であり得る。本発明による混合酸化物粒子Bの d_{99} 値は、好ましくは $3 \sim 30 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $4 \sim 20 \mu\text{m}$ であり得る。

【0028】

混合酸化物Bは、シグナル強度の比の値 ($2\theta = 18.6 \pm 1^\circ$: $2\theta = 44.1 \pm 1^\circ$) が、2.4以上であることを特徴とする。従来技術で公知の値と比べて高いこの値は、二次電池成分としての混合酸化物Bの良好な特性にとって重要であると考えられる。X線データは回折計を用いて、PANalytical X'Pert PROの $\text{Cu-K}\alpha$ 照射により、 $10 \sim 100^\circ$ の 2θ (2θ シータ) の範囲で、スキャン速度は $0.017^\circ/\text{工程}$ 、測定時間 $80 \text{ 秒}/\text{工程}$ で測定する ($0.0265^\circ/\text{秒}$ に相当)。その評価は、リートフェルト改善 (Rietveld-Verfeinerung) により行った。

【0029】

混合酸化物Bは好ましくは、X'Pert Data Viewerというソフトウェアで測定したシグナルの半値幅が、

$2\theta = 18.6 \pm 1^\circ$ で $> 0.20 \sim 0.40$ 、好ましくは $0.22 \sim 0.32$ であり、

$2\theta = 44.1 \pm 1^\circ$ で $0.25 \sim 0.40$ 、好ましくは $0.27 \sim 0.35$ である。

【0030】

さらに混合酸化物Bは好ましくは、R3m空間群を有する立方晶結晶構造を示す。格子定数aには、

$2.860 \leq a \leq 2.900$ 、好ましくは $2.865 \leq a \leq 2.890$ が当てはまり、かつ格子定数cには、

$14.200 \leq c \leq 14.320$ 、好ましくは $14.250 \leq c \leq 14.280$ が当てはまり、

すべての記載は であり、ここではさらに、

$1.650 \leq c/3a \leq 1.660$ 、好ましくは $1.662 \leq c/3a \leq 1.658$ が当てはまる。

【0031】

さらに混合酸化物Bは、直径が 50 nm 超の細孔体積が、好ましくは $0.3 \sim 1.2 \text{ ml/g}$ 、特に好ましくは $0.4 \sim 0.9 \text{ ml/g}$ である。細孔体積の測定は、Hg注入により行う。

10

20

30

40

50

【0032】

本発明のさらなる対象は、混合酸化物 A を 500 ~ 1100 の温度、好ましくは 900 ~ 1050 の温度で、2 ~ 36 時間にわたって熱処理する、混合酸化物 B の製造方法である。

【0033】

よって混合酸化物 B の製造は、混合酸化物 A を製造する方法の工程を包含する。まとめると、混合酸化物 B の製造は、以下の方法を含む：

a) リチウム、コバルト、マンガン、及びニッケルから成る混合酸化物成分の金属化合物をそれぞれ少なくとも 1 種、必要とされる化学量論比で含有する溶液流を、噴霧ガスで噴霧してエアロゾルにする工程、ここで、

a 1) 金属化合物溶液の濃度は、それぞれ金属酸化物として計算して少なくとも 10 質量%、好ましくは 10 ~ 20 質量%、特に好ましくは 12 ~ 18 質量%であり、

a 2) 溶液の質量流量 / 噴霧ガスの体積流量の比の値は、溶液の g / 噴霧ガスの Nm^3 で、少なくとも 500、好ましくは 500 ~ 3,000、特に好ましくは 600 ~ 1,000 であり、

a 3) 平均液滴径は、100 μm 以下、好ましくは 30 ~ 100 μm であり、

b) 前記エアロゾルを反応室内で、燃焼ガスと酸素含有ガス（通常は、空気又は酸素リッチな空気）とから得られる火炎によって反応させる工程、ここで酸素の全量は少なくとも、燃焼ガスと金属化合物との完全な反応のために充分であり、

c) 反応流を冷却する工程、及び

d) 引き続き、固体の生成物を反応流から分離する工程、及び

e) 2 ~ 36 時間にわたって、500 ~ 1100 で熱処理する工程。

【0034】

本発明のさらなる対象は、本発明による混合酸化物粉末を、正極材料として含有する二次電池である。

【0035】

実施例

混合酸化物粉末 A

使用する溶液：実施例 1 ~ 6 のためにそれぞれ、溶剤として水若しくは 2 - エチルヘキサン酸（2 - EHA）を用いて、表 1 に挙げた塩を含有する溶液を製造する。

【0036】

前記溶液と噴霧空気から、ノズルを用いてエアロゾルを生成させ、このエアロゾルを反応室中に噴霧した。ここで水素と空気から爆鳴気が燃焼し、この爆鳴気中でエアロゾルを反応させる。冷却後に混合酸化物粉末 A を、フィルターで気体物質から分離する。

【0037】

混合酸化物粉末 B

混合酸化物粉末 A を引き続き、炉内で特定の時間にわたって、熱処理する。

【0038】

表 1 には、混合酸化物粉末の製造に関するすべてのパラメーターと、得られる粉末の重要な物質特性が記載されている。

10

20

30

40

【表 1】

表 1 : 組成が $\text{Li}_x \text{Mn}_{0,5-a} \text{Ni}_{0,5-b} \text{Co}_{a+b} \text{O}_2$ の混合酸化物粉末 A

実施例		1	2	3	4	5	6
x		1,10	0,96	0,93	0,96	1,00	0,85
a		0,15	0,19	0,16	0,17	0,18	0,15
b		0,23	0,17	0,17	0,10	0,09	0,23
酢酸リチウム	質量%	1,08	1,15	1,15	1,21	1,21	-
リチウムオクトレート	質量%	-	-	-	-	-	4,68
酢酸ニッケル (II)	質量%	3,03	-	-	-	-	-
硝酸ニッケル (II)	質量%	-	3,20	3,20	4,02	4,02	-
ニッケル (II) オクトレート	質量%	-	-	-	-	-	6,94
酢酸マンガン (II)	質量%	2,84	-	-	-	-	-
硝酸マンガン (II)	質量%	-	2,99	2,99	2,89	2,89	-
マンガン (II) オクトレート	質量%	-	-	-	-	-	6,47
酢酸コバルト (II)	質量%	3,04	-	-	-	-	-
硝酸コバルト (II)	質量%	-	3,21	3,21	2,17	2,17	-
コバルト (II) オクトレート	質量%	-	-	-	-	-	7,75
溶剤		H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	2-EHA
粘度 ¹⁾	mPas	5	6,5	6,5	8,0	7,5	290
$\Sigma \text{MeX}^{2)}$	質量%	14,47	15,18	15,18	14,91	14,91	10,71
$m'_{\text{LSG}}^{3)}$	g/h	2500	2000	1500	1500	1800	2000
$m'_{\text{ZSL}}^{4)}$	Nm ³ /h	1,0	2,5	2,5	2,5	2,5	2,0
$m'_{\text{LSG}} / m'_{\text{ZSL}}$	g/Nm ³	2500	800	600	600	720	1000
$v_1^{5)}$	m/s	88,4	221,0	221,0	221,0	221,0	176,8
$d_{90}^{6)}$	μm	87	92	91	89	93	96
水素	Nm ³ /h	4,6	5,5	5,5	5,5	5,5	8
空気	Nm ³ /h	26	25	25	25	25	28
λ		2,37	1,87	1,87	1,87	1,87	1,47
$v_2^{7)}$	m/s	2,44	2,44	2,39	2,39	2,42	2,46
$t_2^{8)}$	s	1,23	1,23	1,26	1,26	1,24	1,22
$T_{\text{FI1}}^{9)} / T_{\text{FI2}}^{10)}$	°C	826/571	874/602	912/635	907/614	896/632	1005/751
BET 比表面積	m ² /g	8,0	5,3	5,2	4,0	8,0	16,0
粒子分布 Max ₁ / 割合 Max ₂ / 割合 Max ₃ / 割合	μm/%	三峰性 0,7/22,7 1,8/30,0 7,0/47,3	双峰性 1,9/48,8 8,0/51,2 -/	双峰性 1,9/56,2 8,5/43,8 -/	三峰性 0,7/23,2 1,8/31,1 7,3/45,7	三峰性 0,8/23,0 1,9/30,8 7,5/46,2	双峰性 2,1/51,6 7,5/48,4 -/
d ₅₀ d ₉₀ d ₉₉	μm	0,967 2,435 5,311	1,421 4,112 6,037	1,371 3,945 5,783	1,621 4,057 6,372	0,927 2,654 5,112	1,05 2,43 6,01

10

20

30

40

【表 2】

表 2：組成が $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5-a}\text{Ni}_{0.5-b}\text{Co}_{a+b}\text{O}_2$ の混合酸化物粉末 B

実施例		1	2	3	4	5	6	7 ¹¹⁾	8 ¹¹⁾
T _炉	°C	1050	925	925	950	950	1020	-	-
t _{温度処理}	h	20	4	4	4	4	12	-	-
BET	m ² /g	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,7	0,4	0,27
I _{18,6°}		8470	13540	12380	18800	12130	4430	15020	12230
I _{44,1°}		3080	4960	5130	4100	4090	1750	7200	7110
I _{18,6°} /I _{44,1°} ¹²⁾		2,75	2,73	2,41	4,59	2,97	2,57	2,09	1,72
HW _{18,6°} ¹³⁾		0,31	0,24	0,22	0,22	0,26	n.b. ¹⁴⁾	n.b.	n.b.
HW _{44,1°} ¹³⁾		0,31	0,27	0,25	0,33	0,34	n.b.	n.b.	n.b.
a	Å	2,854	2,868	2,874	2,889	2,872	2,850	2,859	2,858
c	Å	14,212	14,264	14,275	14,319	14,264	14,226	14,233	14,227
c/3a		1,656	1,658	1,656	1,652	1,656	1,664	1,659	1,659
V _{マクロ孔}	ml/g	0,30	0,43	0,64	0,43	0,50	0,89	n.b.	n.b.
d ₅₀	μm	5,5	1,4	2,2	3,6	1,2	3,5	6,66	8,52
d ₉₀		10,0	3,0	4,99	6,2	2,7	8,0	9,53	12,44
d ₉₉		14,7	4,5	8,6	8,4	4,0	16,1	12,65	16,82

表 1 及び 2 についての説明

1) 粘度は 20°C で、DIN ISO 3219 による

2) 酸化物として

3) m'_{LSG} = 溶液の質量流量4) m'_{ZSL} = 噴霧空気の体積流量5) v₁ = 反応室へのエアロゾル平均排出速度6) エアロゾル生成時の液滴の d₉₀ 値7) v₂ = 反応器内での平均速度8) t₂ = 反応器内での平均滞留時間9) T_{F11} = バーナー口径 50 cm10) T_{F12} = バーナー口径 200 cm11) 市販で得られる、組成が $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ の混合酸化物粉末

12) シグナル強度比 2θ = 18,6 ± 1° : 2θ = 44,1 ± 1°;

13) 2θ = 18,6 ± 1° 又は 2θ = 44,1 ± 1° でのシグナルの半値幅

14) n. b. = 検出せず

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/058395

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01G53/00
ADD.

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)

C01G

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 391 950 A1 (YUASA BATTERY CO LTD [JP] GS YUASA CORP [JP]) 25 February 2004 (2004-02-25)	1-4
A	paragraphs [0020], [0027], [0039], [0045], [0051], [0069] - [0086], [0098] - [0101], [0129] - [0155]; compounds C1,C2,C4-C10,C12	5-16
Y	WO 2007/116971 A1 (MITSUBISHI CHEM CORP [JP]; SHIZUKA KENJI [JP]; OKAHARA KENJI [JP]; IMU) 18 October 2007 (2007-10-18)	1-4
A		5-16
Y	& EP 2 006 937 A2 (MITSUBISHI CHEM CORP [JP]) 24 December 2008 (2008-12-24)	1-4
A	page 51, line 1 - page 52, line 29; examples 8-11, comp. 7 paragraphs [0089] - [0094], [0100], [0139] - [0151]	5-16
	----- -/-	

☒ 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 document 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

22 July 2011

Date of mailing of the international search report

01/08/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siebel, Eric

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/058395

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	N. TRAN, L. CROGUENNEC, C. JORDY, PH. BIENSAN, C. DELMAS: "Influence of the synthesis route on the electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.1502}$ ", SOLID STATE IONICS, vol. 176, 2005, pages 1539-1547, XP002610850,	1-4
A	page 1546, paragraph 3.4; figures 2,7; table 5	5-16
A	----- S.H. JU, D.Y. KIM, Y.C. KANG: "The characteristics of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ particles prepared from precursor particles with spherical shape obtained", CERAMICS INTERNATIONAL, vol. 33, no. 6, 2007, pages 1093-1098, XP002610851, page 1094, paragraph experimental; figure 7	1-16
A	----- WO 2005/105673 A1 (DEGUSSA [DE]; KATUSIC STIPAN [DE]; PETRAT FRANK-MARTIN [DE]; KRAEMER M) 10 November 2005 (2005-11-10) claims 1,12	5-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/058395

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1391950	A1	25-02-2004	EP 2144314 A2 13-01-2010
			WO 02086993 A1 31-10-2002
			JP 4556377 B2 06-10-2010
			JP 2008293988 A 04-12-2008
WO 2007116971	A1	18-10-2007	CN 102044672 A 04-05-2011
			CN 102044673 A 04-05-2011
			EP 2006937 A2 24-12-2008
			KR 20080108222 A 12-12-2008
			US 2009104530 A1 23-04-2009
WO 2005105673	A1	10-11-2005	DE 102004022064 A1 24-11-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/058395

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C01G53/00
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C01G

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 391 950 A1 (YUASA BATTERY CO LTD [JP] GS YUASA CORP [JP]) 25. Februar 2004 (2004-02-25)	1-4
A	Absätze [0020], [0027], [0039], [0045], [0051], [0069] - [0086], [0098] - [0101], [0129] - [0155]; Verbindungen C1, C2, C4-C10, C12	5-16
Y	WO 2007/116971 A1 (MITSUBISHI CHEM CORP [JP]; SHIZUKA KENJI [JP]; OKAHARA KENJI [JP]; IMU) 18. Oktober 2007 (2007-10-18)	1-4
A		5-16
Y	& EP 2 006 937 A2 (MITSUBISHI CHEM CORP [JP]) 24. Dezember 2008 (2008-12-24)	1-4
A	Seite 51, Zeile 1 - Seite 52, Zeile 29; Beispiele 8-11, comp. 7 Absätze [0089] - [0094], [0100], [0139] - [0151]	5-16
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
 ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Juli 2011

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/08/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siebel, Eric

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/058395

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	N. TRAN, L. CROGUENNEC, C. JORDY, PH. BIENSAN, C. DELMAS: "Influence of the synthesis route on the electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.1502}$ ", SOLID STATE IONICS, Bd. 176, 2005, Seiten 1539-1547, XP002610850,	1-4
A	Seite 1546, Absatz 3.4; Abbildungen 2,7; Tabelle 5	5-16
A	----- S.H. JU, D.Y. KIM, Y.C. KANG: "The characteristics of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ particles prepared from precursor particles with spherical shape obtained", CERAMICS INTERNATIONAL, Bd. 33, Nr. 6, 2007, Seiten 1093-1098, XP002610851, Seite 1094, Absatz experimental; Abbildung 7	1-16
A	----- WO 2005/105673 A1 (DEGUSSA [DE]; KATUSIC STIPAN [DE]; PETRAT FRANK-MARTIN [DE]; KRAEMER M) 10. November 2005 (2005-11-10) Ansprüche 1,12	5-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/058395

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1391950	A1	25-02-2004	EP	2144314 A2		13-01-2010
			WO	02086993 A1		31-10-2002
			JP	4556377 B2		06-10-2010
			JP	2008293988 A		04-12-2008

WO 2007116971	A1	18-10-2007	CN	102044672 A		04-05-2011
			CN	102044673 A		04-05-2011
			EP	2006937 A2		24-12-2008
			KR	20080108222 A		12-12-2008
			US	2009104530 A1		23-04-2009

WO 2005105673	A1	10-11-2005	DE	102004022064 A1		24-11-2005

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 シュティバン カトゥジック

ドイツ連邦共和国 パート ゾーデン ケーニヒシュタイナー シュトラーセ 1 4 2

(72)発明者 ペーター クレス

ドイツ連邦共和国 カールシュタイン シュペサートシュトラーセ 2 6

(72)発明者 ユタ ツィンマーマン

ドイツ連邦共和国 アルツェナウ ウーラントシュトラーセ 8 アー

(72)発明者 ユルゲン マイヤー

ドイツ連邦共和国 シュトックシュタット グロースオストハイマー シュトラーセ 5 1

(72)発明者 ハルク - オルフ アスパー

ドイツ連邦共和国 ゲンハイム ライファイゼンシュトラーセ 3

F ターム(参考) 4G048 AA04 AB02 AC06 AD04 AD06 AE07 AE08

5H050 AA07 AA08 BA17 CA08 CA09 GA02 HA02 HA05 HA06 HA13

HA14