

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年2月9日(09.02.2012)



PCT



(10) 国際公開番号

WO 2012/017811 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
C01G 53/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/066295
- (22) 国際出願日: 2011年7月19日(19.07.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-177424 2010年8月6日(06.08.2010) JP
特願 2010-177416 2010年8月6日(06.08.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): TDK株式会社(TDK Corporation) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 加藤 友彦(KATO TOMOHIKO) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 佐野 篤史(SANO ATSUSHI) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 蘇武

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

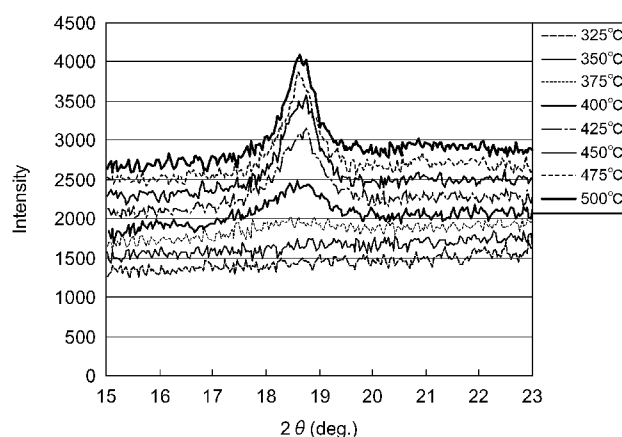
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,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

[続葉有]

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

(54) 発明の名称: 前駆体、前駆体の製造方法、活物質の製造方法及びリチウムイオン二次電池

[図4]



(57) Abstract: Provided is a precursor of an active material that has a high capacity and can exhibit excellent charge-discharge cycle durability at a high voltage. The active material produced by burning the precursor in the atmosphere has a layered structure and is represented by compositional formula (1). The temperature at which the precursor is burned in the atmosphere and is converted into a compound having a layered structure is 450°C or lower. Alternatively, the endothermic peak temperature of the precursor in the differential thermal analysis of the precursor in the atmosphere is 550°C or lower when the temperature of the precursor is raised from 300°C to 800°C. $\text{Li}_y\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}_d\text{O}_{x+z}\text{F}_z$ (1) [In formula (1), the element M represents at least one element selected from the group consisting of Al, Si, Zr, Ti, Fe, Mg, Nb, Ba and V; $1.9 \leq (a+b+c+d+y) \leq 2.1$; $1.0 \leq y \leq 1.3$; $0 < a \leq 0.3$; $0 \leq b \leq 0.25$; $0.3 \leq c \leq 0.7$; $0 \leq d \leq 0.1$; $1.9 \leq (x+z) \leq 2.0$; and $0 \leq z \leq 0.15$.]

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/017811 A1



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, 添付公開書類:

NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,

NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

高容量でかつ高電位での充放電サイクル耐久性に優れた活物質の前駆体を提供する。前駆体を大気中で焼成して得られる活物質が、層状構造を有し、下記組成式(1)で表される。前駆体を大気中で焼成した際、前駆体が層状構造化合物となる時の温度が450℃以下である。または、大気中における前駆体の示差熱分析において、前駆体の温度を300℃から800℃へ上昇させたときに前駆体を示す吸熱ピーク温度が550℃以下である。 $Li_xNi_yCo_zMn_dM_eO_xF_z$ (1) [上記式(1)中、元素MはAl, Si, Zr, Ti, Fe, Mg, Nb, Ba及びVからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $1.9 \leq (a+b+c+d+y) \leq 2.1$ 、 $1.0 \leq y \leq 1.3$ 、 $0 < a \leq 0.3$ 、 $0 \leq b \leq 0.25$ 、 $0.3 \leq c \leq 0.7$ 、 $0 \leq d \leq 0.1$ 、 $1.9 \leq (x+z) \leq 2.0$ 、 $0 \leq z \leq 0.15$ 。]

明 細 書

発明の名称：

前駆体、前駆体の製造方法、活物質の製造方法及びリチウムイオン二次電池

技術分野

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

背景技術

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

[0003] 電池のエネルギー密度を高めるためには、正極と負極の単位質量あたりに蓄えられる電気量を大きくする必要がある。この要請に応えられる可能性のある正極材料（正極用活物質）として、いわゆる固溶体系正極が検討されている。なかでも、電気化学的に不活性の層状の Li_2MnO_3 と、電気化学的に活性な層状の LiAO_2 （Aは、Co、Niなどの遷移金属）との固溶体は、 200mAh/g を超える大きな電気容量を示しうる高容量正極材料の候補として期待されている（例えば、下記特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平9-55211号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

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

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

課題を解決するための手段

[0007] 上記目的を達成するために、本発明の第 1 の側面に係る前駆体は、活物質の前駆体であって、前駆体を焼成して得られる活物質が、層状構造を有し、下記組成式 (1) で表され、前駆体を大気中で焼成した際、前駆体が層状構造化合物となる時の温度が 450°C 以下である。



上記式 (1) 中、元素 M は Al, Si, Zr, Ti, Fe, Mg, Nb, Ba 及び V からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、 $1.9 \leq (a + b + c + d + y) \leq 2.1$ 、 $1.0 \leq y \leq 1.3$ 、 $0 < a \leq 0.3$ 、 $0 \leq b \leq 0.25$ 、 $0.3 \leq c \leq 0.7$ 、 $0 \leq d \leq 0.1$ 、 $1.9 \leq (x + z) \leq 2.0$ 、 $0 \leq z \leq 0.15$ 。

[0008] 本発明の第 1 の側面に係る活物質の製造方法は、上記本発明の第 1 の側面の前駆体を $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ で加熱する工程を備える。

[0009] 本発明の第 1 の側面に係るリチウムイオン二次電池は、その正極活物質層が、上記本発明の第 1 の側面に係る活物質の製造方法によって得られる活物質を含有する。

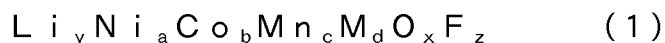
[0010] 上記本発明の第 1 の側面では、焼成過程の前駆体が結晶化し始める温度が

450℃以下である。このように低温で結晶化し始める前駆体を焼成して得られる活物質を正極活物質層に含むリチウムイオン二次電池は、高容量であり、かつ高電位での充放電サイクルにおける劣化が抑制される。

[0011] 上記本発明の第1の側面に係る前駆体の比表面積は0.5～6.0 m²/gであることが好ましい。これにより充放電サイクル耐久性が向上し易くなる。

[0012] 本発明の第1の側面に係る前駆体の製造方法は、前駆体の原料混合物中の糖及び糖酸の含有量の合計値を、前駆体から得られる活物質のモル数に対して、0.08～2.20モル%に調整する工程を備える。これにより、高容量で充放電サイクル耐久性に優れた活物質の製造に適した上記本発明の前駆体を得ることが可能となる。

[0013] また、上記目的を達成するために、本発明の第2の側面に係る前駆体は、活物質の前駆体であって、前駆体を焼成して得られる活物質が、層状構造を有し、下記組成式(1)で表され、大気中における前駆体の示差熱分析において、前駆体の温度を300℃から800℃へ上昇させたときに前駆体が表示吸熱ピーク温度が550℃以下である。



上記式(1)中、元素MはAl, Si, Zr, Ti, Fe, Mg, Nb, Ba及びVからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $1.9 \leq (a + b + c + d + y) \leq 2.1$ 、 $1.0 \leq y \leq 1.3$ 、 $0 < a \leq 0.3$ 、 $0 \leq b \leq 0.25$ 、 $0.3 \leq c \leq 0.7$ 、 $0 \leq d \leq 0.1$ 、 $1.9 \leq (x + z) \leq 2.0$ 、 $0 \leq z \leq 0.15$ 。

[0014] 本発明の第2の側面に係る活物質の製造方法は、上記本発明の第2の側面に係る前駆体を500～1000℃で加熱する工程を備える。

[0015] 本発明の第2の側面に係るリチウムイオン二次電池は、その正極活物質層が、上記本発明の第2の側面に係る活物質の製造方法によって得られる活物質を含有する。

[0016] 上記本発明の第2の側面では、300～800℃の温度範囲において前駆

体が吸熱ピークを示す温度の上限値が550℃である。このような温度特性を示す前駆体を焼成して得られる活物質を正極活物質層に含むリチウムイオン二次電池は、高容量であり、かつ高電位での充放電サイクルにおける劣化が抑制される。

[0017] 上記本発明の第2の側面に係る前駆体の比表面積は0.5～6.0 m²/gであることが好ましい。これにより充放電サイクル耐久性が向上し易くなる。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、高容量でかつ高電位での充放電サイクル耐久性に優れた活物質の前駆体、前駆体の製造方法、活物質の製造方法及びリチウムイオン二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]図1は、本発明の好適な実施形態に係る前駆体から形成した活物質を含む正極活物質層を備えるリチウムイオン二次電池の模式断面図である。

[図2]図2(a)は、本発明の実施例2の前駆体から形成した組成が均一な活物質を透過型電子顕微鏡(TEM)で撮影した写真であり、図2(b)は、TEM-EDSにより測定した図2(a)に示す領域における酸素の分布図であり、図2(c)は、TEM-EDSにより測定した図2(a)に示す領域におけるマンガンの分布図であり、図2(d)は、TEM-EDSにより測定した図2(a)に示す領域におけるコバルトの分布図であり、図2(e)は、TEM-EDSにより測定した図2(a)に示す領域におけるニッケルの分布図である。

[図3]図3(a)は、比較例4の前駆体から形成した組成が不均一な活物質をTEMで撮影した写真であり、図3(b)は、TEM-EDSにより測定した図3(a)に示す領域における炭素の分布図であり、図3(c)は、TEM-EDSにより測定した図3(a)に示す領域における酸素の分布図であり、図3(d)は、TEM-EDSにより測定した図3(a)に示す領域におけるマンガンの分布図であり、図3(e)は、TEM-EDSにより測

定した図3（a）に示す領域におけるコバルトの分布図であり、図3（f）は、TEM-EDSにより測定した図3（a）に示す領域におけるニッケルの分布図である。

[図4]図4は、本発明の実施例2の前駆体の各温度におけるX線回折パターンである。

[図5]図5は、本発明の実施例2の前駆体を900℃で10時間大気中において焼成することによって形成した実施例2の活物質のX線回折パターンである。

[図6]図6は、比較例4の前駆体の各温度におけるX線回折パターンである。

[図7]図7は、実施例102の前駆体の吸熱ピークである。

[図8]図8は、比較例103の前駆体の吸熱ピークである。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の好適な実施形態に係る活物質、活物質の前駆体、前駆体及び活物質の製造方法、リチウムイオン二次電池について説明する。なお、本発明は、下記の実施形態に限定されるものではない。

[0021] （第1の実施の形態）

以下に、本発明の第1の実施の形態について説明する。

[0022] （活物質）

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



上記式（1）中、元素MはAl, Si, Zr, Ti, Fe, Mg, Nb, Ba及びVからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $1.9 \leq (a + b + c + d + y) \leq 2.1$ 、 $1.0 \leq y \leq 1.3$ 、 $0 < a \leq 0.3$ 、 $0 \leq b \leq 0.25$ 、 $0.3 \leq c \leq 0.7$ 、 $0 \leq d \leq 0.1$ 、 $1.9 \leq (x + z) \leq 2.0$ 、 $0 \leq z \leq 0.15$ 。

[0023] ここでいう層状構造とは一般的に LiAO_2 （Aは、Co、Ni、Mnなどの遷移金属）と表され、リチウム層、遷移金属層、酸素層が一軸方向に積層

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

[0024] (前駆体)

本実施形態の前駆体は、上記本実施形態の活物質の前駆体である。つまり、本実施形態の前駆体を焼結させることにより、上記本実施形態の活物質が得られる。本実施形態の前駆体は、例えば、 Li 、 Ni 、 Co 、 Mn 、 M 、 O 及び F を含み、上記組成式 (1) と同様に、 Li 、 Ni 、 Co 、 Mn 、 M 、 O 及び F のモル比が $y : a : b : c : d : x : z$ である混合物である。前駆体の具体例としては、 Li 、 Ni 、 Co 、 Mn 、 M それぞれの化合物（例えば塩）、 O を含む化合物及び F を含む化合物を上記のモル比を満たすように配合し、必要に応じて加熱をして得られる混合物である。このようなモル比を満たすことにより、前駆体は 450°C 以下の低温で結晶化し始めることができる、と本発明者らは考える。また、前駆体は適切な混合状態を有する

ことにより、450℃以下の低温で結晶化し易くなる、と本発明者らは考える。また、前駆体が含む化合物の一つが、Li, Ni, Co, Mn, M, O 及びFからなる群より選ばれる複数の元素から構成されていてもよい。なお、前駆体の焼成条件（たとえば雰囲気、温度等）により前駆体におけるOおよびFのモル比が変化するため、前駆体におけるOおよびFのモル比は上記xおよびzの数値範囲外であってもよい。

[0025] 本実施形態の前駆体から得られるリチウム含有複合酸化物が、高容量でかつ高電位での充放電サイクル耐久性に優れる理由については必ずしも明らかではないが、本発明者らは以下のように考えられる。ただし、本発明の前駆体に係る作用効果は、下記のものに限定されない。

[0026] 本発明者らは、450℃以下の低温で結晶化する前駆体を焼結させることにより得た焼結体を正極活物質として用いることにより、電池の特性（放電容量、サイクル特性）が良好となることを見出した。すなわち、本実施形態の前駆体を大気中で焼成した際、前駆体が層状構造化合物となるときにの温度（結晶化温度）が450℃以下である。ここで、結晶化温度とは、大気中で前駆体を加熱しながら測定した前駆体のX線回折強度のパターンにおいて、回折角度 2θ が $18\sim 19^\circ$ 付近に、菱面体晶系の空間群 $R(-3)m$ 構造の(003)面のピークが確認される温度とする。「ピークが確認される」とは、X線回折強度をI、回折角度 2θ をt度とした場合に、一次微分値 dI/dt が負の値を持つことをいう。なお、本発明者らは、前駆体の組成、原材料（Li塩、金属塩）の種類、前駆体の比表面積や混合状態などの違いにより、大気中で加熱したときの結晶化温度が異なる、と考える。なお、上記組成式(1)で表される層状構造のリチウム含有複合酸化物を得るために、前駆体を5℃ステップで大気中で昇温させながら、各温度で前駆体のX線回折測定を行い、前駆体の結晶化温度を測定した結果、最も低い結晶化温度が395℃であることを本発明者らは確認した。よって、前駆体が層状構造化合物となるときにの温度の下限値は395℃程度である。

[0027] 上記本実施形態に係る前駆体の比表面積は $0.5\sim 6.0\text{ m}^2/\text{g}$ であるこ

とが好ましい。これにより、前駆体が450℃以下の低温で結晶化し易くなり、充放電サイクル耐久性が向上し易くなる。前駆体の比表面積が $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さい場合、焼成後の前駆体の粒径（活物質の粒径）が大きくなり、活物質の組成分布が不均一になる傾向がある。また前駆体の比表面積が $6.0 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい場合、前駆体の吸水量が多くなり、焼成工程が困難になる。前駆体の吸水量が多い場合、ドライ環境整備が必要となり、活物質製造のコストが増加する。なお、比表面積は、公知のBET式粉体比表面積測定装置によって測定できる。

[0028] （前駆体の製造方法）

前駆体は、下記の化合物を上記組成式（1）に示すモル比を満たすように配合することにより得られる。具体的には、粉碎・混合、熱的な分解混合、沈殿反応、または加水分解等の方法により、下記化合物から前駆体を製造することができる。特に、Mn化合物、Ni化合物及びCo化合物とLi化合物とを水などの溶媒に溶解した液状の原料を混合・攪拌、熱処理する方法が好ましい。これを乾燥することにより、均一な組成分布を有する前駆体を作製し易くなる。

[0029] Li化合物：水酸化リチウム一水和物、炭酸リチウム、硝酸リチウム、塩化リチウム等。

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

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

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

M化合物：Al源、Si源、Zr源、Ti源、Fe源、Mg源、Nb源、Ba源、V源（酸化物、フッ化物等）。例えば、硝酸アルミニウム九水和物、フッ化アルミニウム、硫酸鉄七水和物、二酸化けい素、硝酸酸化ジルコニウム二水和物、硫酸チタン水和物、硝酸マグネシウム六水和物、酸化ニオブ、

炭酸バリウム、酸化バナジウム等。

なお、必要に応じて、前駆体の原料混合物にフッ化リチウム、フッ化アルミニウム等のフッ素源を加えてもよい。

[0030] 上記化合物を溶解した溶媒に糖を加えて調製した原料混合物を、さらに混合・攪拌、熱処理してもよい。また、必要に応じて、pHを調整するために、酸を原料混合物に加えても良い。糖の種類は問わないが、入手のしやすさやコストを考えると、グルコース、フルクトース、スクロースなどが好ましい。また糖酸を加えてもよい。糖酸の種類は問わないが、入手のしやすさやコストを考えると、アスコルビン酸、グルクロン酸などが好ましい。糖と糖酸を同時に加えてもよい。さらに、ポリビニルアルコールのように、温水に可溶な合成樹脂を加えてもよい。

[0031] 本実施形態では、前駆体の原料混合物中の糖及び糖酸の含有量の合計値（ M_s ）を、前駆体から得られる活物質のモル数に対して、0.08～2.20モル％に調整することが好ましい。すなわち、前駆体中の糖及び糖酸の含有量の合計値は、前駆体から得られる活物質のモル数に対して、0.08～2.20モル％であることが好ましい。前駆体の原料混合物中に加えた糖が、酸によって糖酸となり、前駆体の原料混合物中の金属イオンとの錯体を形成する。また、糖酸そのものを加えた場合も、糖酸が金属イオンとの錯体を形成する。糖又は糖酸を添加した原料混合物を加熱・攪拌することにより、各金属イオンが原料混合物中に均一に分散する。これを乾燥することにより、均一な組成分布を有する前駆体を得易くなる。 M_s が0.05%より小さい場合、前駆体の組成分布を均一にする効果が小さくなる傾向がある。 M_s が2.20%より大きい場合、糖又は糖酸の添加量に見合っただけの効果が得難くなる。よって、 M_s が大きい場合、単なる生産コストの増加を引き起こす。

[0032] （活物質の製造方法）

上記の方法で製造した前駆体を500～1000℃程度で焼成することにより、上記本実施形態の活物質を得ることができる。前駆体の焼成温度は、好

ましくは700℃以上980℃以下である。前駆体の焼成温度が500℃未満であると、前駆体の焼結反応が十分進行せず、得られる活物質の結晶性が低くなるから、好ましくない。前駆体の焼成温度が1000℃を超えると、焼結体（活物質）からのLiの蒸発量が大きくなる。その結果、リチウムが欠損した組成の活物質が生成し易くなる傾向があり、好ましくない。

[0033] 前駆体の焼成雰囲気としては、酸素を含む雰囲気が好ましい。具体的な雰囲気としては、不活性ガスと酸素との混合気体、空気等の酸素を含む雰囲気を挙げることができる。前駆体の焼成時間は、30分以上であることが好ましく、1時間以上であることがさらに好ましい。

[0034] 活物質の粉体（正極材料及び負極材料）の平均粒子径は100μm以下であることが好ましい。特に、正極活物質の粉体の平均粒子径は10μm以下であることが好ましい。このような微小な正極活物質を用いた非水電解質電池では、高出力特性が向上する。

[0035] 所望の粒子径及び形状を有する活物質の粉体を得るためには、粉砕機や分級機が用いられる。例えば乳鉢、ボールミル、ビーズミル、サンドミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、カウンタージェットミル、旋回気流型ジェットミルや篩等が用いられる。粉砕時には、水又はヘキサン等の有機溶剤を共存させた湿式粉砕を用いることもできる。分級方法としては、特に限定はなく、ふるいや風力分級機などが、乾式、湿式ともに必要に応じて用いられる。

[0036] （リチウムイオン二次電池）

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

ード62とを備える。

- [0037] 負極20は、負極集電体22と、負極集電体22上に形成された負極活物質層24と、を有する。また、正極10は、正極集電体12と、正極集電体12上に形成された正極活物質層14と、を有する。セパレータ18は、負極活物質層24と正極活物質層14との間に位置している。
- [0038] 正極活物質層14が含有する正極活物質は、層状構造を有し、上記組成式(1)で表される。この正極活物質は、上記本実施形態の前駆体を焼成することにより形成される。また、正極活物質層14が含有する正極活物質として、上記本実施形態の前駆体を焼成することにより形成される活物質に、スピネル構造を有する LiMn_2O_4 や、オリビン構造を有する LiFePO_4 などの他の結晶構造を有する材料を混合したものを用いてもよい。
- [0039] 非水電解質電池の負極に用いる負極活物質材料としては、リチウムイオンを析出又は吸蔵することのできる形態のものであればどれを選択してもよい。例えば、 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ に代表されるスピネル型結晶構造を有するチタン酸リチウム等のチタン系材料、SiやSb, Sn系などの合金系材料リチウム金属、リチウム合金（リチウム－シリコン、リチウム－アルミニウム、リチウム－鉛、リチウム－スズ、リチウム－アルミニウム－スズ、リチウム－ガリウム、及びウッド合金等のリチウム金属含有合金）、リチウム複合酸化物（リチウム－チタン）、酸化珪素の他、リチウムを吸蔵・放出可能な合金、炭素材料（例えばグラファイト、ハードカーボン、低温焼成炭素、非晶質カーボン等）等が挙げられる。
- [0040] 正極活物質層14及び負極活物質層24には、前記主要構成成分の他に、導電剤、結着剤、増粘剤、フィラー等が、他の構成成分として含有されてもよい。
- [0041] 導電剤としては、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば限定されないが、通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等）、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀、

金等)粉、金属繊維、導電性セラミックス材料等の導電性材料が挙げられる。これらの導電剤を単独で用いてもよく、これらの混合物を用いてもよい。

[0042] 特に、導電剤としては、電子伝導性及び塗工性の観点よりアセチレンブラックが好ましい。導電剤の添加量は、正極活物質層または負極活物質層の総重量に対して0.1重量%~50重量%が好ましく、0.5重量%~30重量%がより好ましい。特にアセチレンブラックを0.1~0.5 μm の超微粒子に粉碎して用いると、必要炭素量を削減できるため好ましい。これらの混合方法は、物理的な混合であり、その理想とするところは均一混合である。そのため、V型混合機、S型混合機、掻き機、ボールミル、遊星ボールミルといったような粉体混合機を乾式、あるいは湿式で混合することが可能である。

[0043] 結着剤としては、通常、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム(SBR)、フッ素ゴム等のゴム弾性を有するポリマーを1種または2種以上の混合物として用いることができる。結着剤の添加量は、正極活物質層または負極活物質層の総重量に対して1~50重量%が好ましく、2~30重量%がより好ましい。

[0044] 増粘剤としては、通常、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等の多糖類等を1種または2種以上の混合物として用いることができる。また、多糖類の様にリチウムと反応する官能基を有する増粘剤は、例えばメチル化等によりその官能基を失活させておくことが好ましい。増粘剤の添加量は、正極活物質層または負極活物質層の総重量に対して0.5~10重量%が好ましく、1~2重量%がより好ましい。

[0045] フィラーとしては、電池性能に悪影響を及ぼさない材料であれば何でも良い。通常、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、無定形シリカ、アルミナ、ゼオライト、ガラス、炭素等が用いられる。フィラーの添加量は、正極活物質層または負極活物質層の総重量に対して添加量は3

0重量%以下が好ましい。

[0046] 正極活物質層または負極活物質層は、主要構成成分およびその他の材料を混練して合剤とし、N-メチルピロリドン、トルエン等の有機溶媒に混合させた後、得られた混合液を集電体の上に塗布し、または圧着して50℃～250℃程度の温度で、2時間程度加熱処理することにより好適に作製される。塗布方法については、例えば、アプリケーターロールなどのローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンコーティング、バーコータ等の手段を用いて任意の厚さ及び任意の形状に塗布することが好ましいが、これらに限定されるものではない。

[0047] 電極の集電体としては、鉄、銅、ステンレス、ニッケルおよびアルミを用いることができる。また、その形状として、シート、発泡体、メッシュ、多孔体およびエキスパンド格子などを用いることができる。さらに、集電体には任意の形状で穴を開けて用いることができる。

[0048] 非水電解質は、一般にリチウム電池等への使用が提案されているものが使用可能である。非水電解質に用いる非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状炭酸エステル類； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状エステル類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酪酸メチル等の鎖状エステル類；テトラヒドロフランまたはその誘導体；1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,4-ジブトキシエタン、メチルジグリム等のエーテル類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジオキソランまたはその誘導体；エチレンスルフィド、スルホラン、スルトンまたはその誘導体等の単独またはそれら2種以上の混合物等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0049] さらに、電解液と固体電解質とを組み合わせ使用することができる。固体電解質として、結晶質または非晶質の無機固体電解質を用いることができ

る。結晶質の無機固体電解質としては、 LiI 、 Li_3N 、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{Al}$ 、 Sc 、 Y 、 La)、 $\text{Li}_{0.5-3x}\text{R}_{0.5+x}\text{TiO}_3$ ($\text{R}=\text{La}$ 、 Pr 、 Nd 、 Sm)、または $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ に代表されるチオLISICONを用いることができる。非晶質の無機固体電解質としては、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_5$ 系、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 系、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 系などを用いることができる。

[0050] 非水電解質に用いる電解質塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 NaClO_4 、 NaI 、 NaSCN 、 NaBr 、 KClO_4 、 KSCN 等のリチウム(Li)、ナトリウム(Na)またはカリウム(K)の1種を含む無機イオン塩、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-maleate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-benzoate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-phthalate}$ 、ステアリルスルホン酸リチウム、オクチルスルホン酸リチウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム等の有機イオン塩等が挙げられる。これらのイオン性化合物を単独、あるいは2種類以上混合して用いることが可能である。

[0051] さらに、 LiPF_6 と $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ のようなパーフルオロアルキル基を有するリチウム塩とを混合して用いることが好ましい。これにより、さらに電解質の粘度を下げるので、低温特性をさらに高めることができ、また自己放電を抑制することができる。

[0052] 非水電解質には常温溶融塩あるいはイオン液体を用いてもよい。

[0053] 非水電解質における電解質塩の濃度としては、 $0.1\text{mol/l} \sim 5\text{mol/l}$ が好ましく、 $0.5\text{mol/l} \sim 2.5\text{mol/l}$ がさらに好ましい。

。これにより、高い電池特性を有する非水電解質電池を確実に得ることができる。

[0054] 非水電解質電池用セパレータとしては、優れた高率放電性能を示す多孔膜や不織布等を、単独あるいは併用することが好ましい。非水電解質電池用セパレータを構成する材料としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等に代表されるポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等に代表されるポリエステル系樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンーパーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンートリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロアセトン共重合体、フッ化ビニリデンーエチレン共重合体、フッ化ビニリデンープロピレン共重合体、フッ化ビニリデンートリフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンーエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体等を挙げることができる。

[0055] 非水電解質電池用セパレータの空孔率は強度の観点から 98 体積%以下が好ましい。また、充放電特性の観点から空孔率は 20 体積%以上が好ましい。

[0056] 非水電解質電池用セパレータとしては、例えばアクリロニトリル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、メチルメタアクリレート、ビニルアセテート、ビニルピロリドン、ポリフッ化ビニリデン等のポリマーと電解質とで構成されるポリマーゲルを用いてもよい。ゲル状態の非水電解質を用いると、漏液を防止する効果がある。

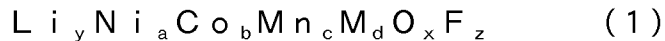
[0057] (第2の実施の形態)

以下に、本発明の第2の実施の形態について説明する。

[0058] (活物質)

本実施形態の活物質は、層状構造を有し、下記組成式(1)で表されるリ

チウム含有複合酸化物である。



上記式(1)中、元素MはAl, Si, Zr, Ti, Fe, Mg, Nb, Ba及びVからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $1.9 \leq (a + b + c + d + y) \leq 2.1$ 、 $0 \leq y \leq 1.3$ 、 $0 < a \leq 0.3$ 、 $0 \leq b \leq 0.25$ 、 $0.3 \leq c \leq 0.7$ 、 $0 \leq d \leq 0.1$ 、 $1.9 \leq (x + z) \leq 2.0$ 、 $0 \leq z \leq 0.15$ 。

[0059] ここでいう層状構造とは一般的に LiAO_2 (Aは、Co、Ni、Mnなどの遷移金属)と表され、リチウム層、遷移金属層、酸素層が一軸方向に積層した構造である。代表的なものとして LiCoO_2 、 LiNiO_2 のような $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型に属するものがあり、これらは菱面体晶系であり、その対称性から空間群 $R(-3)m$ に帰属される。また、 LiMnO_2 は斜方晶系であり、その対称性から空間群 $Pm2m$ に帰属され、 Li_2MnO_3 は、 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ とも表記でき、単斜晶系の空間群 $C2/m$ に帰属されるが、 Li 層と $[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]$ 層および酸素層が積層した層状化合物である。本実施形態の活物質は、 LiAO_2 で表されるリチウム遷移金属複合酸化物の固溶体であって、遷移金属サイトを占める金属元素として Li をも許容する系である。なお、「固溶体」とは、化合物の混合物とは区別される。例えば $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 粉末や $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_2$ 粉末等の混合物は、見かけ上、組成式(1)を満たすものとなったとしても、「固溶体」には含まれない。単なる混合物であれば、X線回折測定を行った場合に観察される各格子常数に対応するピーク位置がそれぞれ異なるため、1本のピークが2本又は3本にスプリットする。一方、「固溶体」では、1本のピークがスプリットしていない。したがって、X線回折測定のピークのスプリットの有無をもって、「固溶体」と混合物を識別できる。以下では、活物質が菱面体晶系の空間群 $R(-3)m$ 構造を有する場合について説明する。

[0060] (前駆体)

本実施形態の前駆体は、上記本実施形態の活物質の前駆体である。つまり

、本実施形態の前駆体を焼結させることにより、上記本実施形態の活物質が得られる。本実施形態の前駆体は、例えば、Li, Ni, Co, Mn, M, O及びFを含み、上記組成式(1)と同様に、Li, Ni, Co, Mn, M, O及びFのモル比が $y : a : b : c : d : x : z$ である混合物である。前駆体の具体例としては、Li, Ni, Co, Mn, Mそれぞれの化合物(例えば塩)、Oを含む化合物及びFを含む化合物を上記のモル比を満たすように配合し、必要に応じて加熱をして得られる混合物である。また、前駆体を含む化合物の一つが、Li, Ni, Co, Mn, M, O及びFからなる群より選ばれる複数の元素から構成されていてもよい。なお、前駆体の焼成条件(たとえば雰囲気、温度等)により前駆体におけるOおよびFのモル比が変化するため、前駆体におけるOおよびFのモル比は上記 x および z の数値範囲外であってもよい。

[0061] 本実施形態の前駆体から得られるリチウム含有複合酸化物が、高容量でかつ高電位での充放電サイクル耐久性に優れる理由については必ずしも明らかではないが、本発明者らは以下のように考えられる。ただし、本発明の前駆体に係る作用効果は、下記のものに限定されない。

[0062] 本発明者らは、300℃から800℃に昇温させた際に550℃以下で吸熱ピークを示す前駆体を焼結させることにより得た焼結体を正極活物質として用いることにより、電池の特性(放電容量、充放電サイクル特性)が良好となることを見出した。すなわち、本実施形態の前駆体は、大気中における示差熱分析において、300℃から800℃へ昇温するときに550℃以下で吸熱ピークを示す。なお、上記組成式(1)で表される層状構造のリチウム含有複合酸化物を得るために、前駆体を5℃ステップで大気中で昇温させながら、各温度で前駆体のX線回折測定を行い、前駆体の結晶化温度を測定した結果、最も低い結晶化温度が395℃であることを本発明者らは確認した。よって、前駆体が層状構造化合物となるときに温度の下限值は395℃程度である。

[0063] 示差熱分析(DTA: Differential Thermal An

analysis)とは、一般的に、試料及び基準物質の温度を一定のプログラムによって変化させながら、試料と基準物質との温度差を温度の関数として測定する方法である。試料と基準物質との温度差は、示差熱電対によって、温度差に対応する起電力として測定される。示差熱分析では、試料において化学反応が起こる場合、試料と基準物質との温度差が大きくなる。したがって、試料において化学反応が起こる温度を、試料と基準物質との温度差の極大値（吸熱ピーク）として検出することができる。

[0064] 示差熱分析における前駆体の昇温速度は $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 程度である。示差熱分析における前駆体の雰囲気は大気である。示差熱分析に用いる標準試料としては、アルミナ粉末を用いる。示差熱分析における前駆体の温度範囲は、前駆体の焼結反応が進行することが想定される温度範囲であることが必要であるため、 $300\sim 800^{\circ}\text{C}$ 程度である。本実施形態において、前駆体の吸熱ピークとは、 $5\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mg}$ 以上の大きさを有する吸熱ピークを意味する。

[0065] 本実施形態において 300°C から 800°C へ昇温するとき前駆体を示す吸熱ピーク温度が 550°C 以下であることは、前駆体の結晶化が 550°C 以下の低温で進行することを意味していると考えられる。例えば前駆体が原料化合物として水酸化物や硝酸塩を含む場合、前駆体の温度が 550°C 以下であっても、前駆体中に含まれる水酸基の脱水反応やNO基の酸化反応等が進行して、生成した水や NO_2 等が前駆体中から脱離することにより、前駆体の結晶化が進行する、と考えられる。なお、本発明者らは、前駆体の組成、原材料（Li塩、金属塩）の種類、前駆体の比表面積や混合状態などの違いにより、吸熱ピーク温度が異なる、と考える。そして、本発明者らは、前駆体が上記組成式（1）で表される組成を有することによりはじめて、前駆体の吸熱ピーク温度が 550°C 以下となる、と考える。また、本発明者らは、前駆体が適切な比表面積や混合状態を有することにより、前駆体の吸熱ピーク温度が 550°C 以下になり易い、と考える。前駆体の吸熱ピーク温度が 550°C 以下となる場合、前駆体を焼成することにより、組成分布が均一で偏析

の少ない活物質が得られる。このような活物質を用いることにより、電池の放電容量及び充放電サイクル耐久性が向上する。

[0066] 前駆体の吸熱ピーク温度が 550°C よりも大きい場合、前駆体から得られる活物質を用いた電池の放電容量が低くなり、充放電サイクル耐久性が劣化したりする。

[0067] 上記本発明に係る前駆体の比表面積は $0.5 \sim 6.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。これにより、前駆体の吸熱ピーク温度が 550°C 以下になり易く、充放電サイクル耐久性が向上し易くなる。前駆体の比表面積が $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さい場合、焼成後の前駆体の粒径（活物質の粒径）が大きくなり、活物質の組成分布が不均一になる傾向がある。また前駆体の比表面積が $6.0 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい場合、前駆体の吸水量が多くなり、焼成工程が困難になる。前駆体の吸水量が多い場合、ドライ環境整備が必要となり、活物質製造のコストが増加する。なお、比表面積は、公知のBET式粉体比表面積測定装置によって測定できる。

[0068] （前駆体の製造方法）

前駆体は、下記の化合物を上記組成式（1）に示すモル比を満たすように配合することにより得られる。具体的には、粉碎・混合、熱的な分解混合、沈殿反応、または加水分解等の方法により、下記化合物から前駆体を製造することができる。特に、Mn化合物、Ni化合物及びCo化合物とLi化合物とを水などの溶媒に溶解した液状の原料を混合・攪拌、熱処理する方法が好ましい。これを乾燥することにより、前駆体として、均一な組成を有し、吸熱ピーク温度が 550°C 以下となる複合酸化物（前駆体）を作製し易くなる。

[0069] Li化合物：水酸化リチウム一水和物、炭酸リチウム、硝酸リチウム、塩化リチウム等。

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

Co化合物：硫酸コバルト七水和物、硝酸コバルト六水和物、塩化コバルト

六水和物等。

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

M化合物：Al源、Si源、Zr源、Ti源、Fe源、Mg源、Nb源、Ba源、V源（酸化物、フッ化物等）。例えば、硝酸アルミニウム九水和物、フッ化アルミニウム、硫酸鉄七水和物、二酸化けい素、硝酸酸化ジルコニウム二水和物、硫酸チタン水和物、硝酸マグネシウム六水和物、酸化ニオブ、炭酸バリウム、酸化バナジウム等。

なお、必要に応じて、前駆体の原料混合物にフッ化リチウム、フッ化アルミニウム等のフッ素源を加えてもよい。

[0070] 上記化合物を溶解した溶媒に糖を加えて調製した原料混合物を、さらに混合・攪拌、熱処理してもよい。また、必要に応じて、pHを調整するために、酸を原料混合物に加えても良い。糖の種類は問わないが、入手のしやすさやコストを考えると、グルコース、フルクトース、スクロースなどが好ましい。また糖酸を加えてもよい。糖酸の種類は問わないが、入手のしやすさやコストを考えると、アスコルビン酸、グルクロン酸などが好ましい。糖と糖酸を同時に加えてもよい。さらに、ポリビニルアルコールのように、温水に可溶な合成樹脂を加えてもよい。

[0071] 本実施形態では、前駆体の原料混合物中の糖及び糖酸の含有量の合計値（Ms）を、前駆体から得られる活物質のモル数に対して、0.08～2.20モル％に調整することが好ましい。すなわち、前駆体中の糖及び糖酸の含有量の合計値は、前駆体から得られる活物質のモル数に対して、0.08～2.20モル％であることが好ましい。前駆体の原料混合物中に加えた糖が、酸によって糖酸となり、前駆体の原料混合物中の金属イオンとの錯体を形成する。また、糖酸そのものを加えた場合も、糖酸が金属イオンとの錯体を形成する。糖又は糖酸を添加した原料混合物を加熱・攪拌することにより、各金属イオンが原料混合物中に均一に分散する。これを乾燥することにより、均一な組成分布を有する前駆体を得易くなる。Msが0.05%より小さ

い場合、前駆体の組成分布を均一にする効果が小さくなる傾向がある。M s が 2.20%より大きい場合、糖又は糖酸の添加量に見合っただけの効果が得難くなる。よって、M s が大きい場合、単なる生産コストの増加を引き起こす。

[0072] (活物質の製造方法)

上記の方法で製造した前駆体を 500～1000℃程度で焼成することにより、上記本実施形態の活物質を得ることができる。前駆体の焼成温度は、好ましくは 700℃以上 980℃以下である。前駆体の焼成温度が 500℃未満であると、前駆体の焼結反応が十分進行せず、得られる活物質の結晶性が低くなるから、好ましくない。前駆体の焼成温度が 1000℃を超えると、焼結体（活物質）からの Li の蒸発量が大きくなる。その結果、リチウムが欠損した組成の活物質が生成し易くなる傾向があり、好ましくない。

[0073] 前駆体の焼成雰囲気としては、酸素を含む雰囲気が好ましい。具体的な雰囲気としては、不活性ガスと酸素との混合気体、空気等の酸素を含む雰囲気を挙げることができる。前駆体の焼成時間は、30分以上であることが好ましく、1時間以上であることがさらに好ましい。

[0074] 活物質の粉体（正極材料及び負極材料）の平均粒子径は 100 μm 以下であることが好ましい。特に、正極活物質の粉体の平均粒子径は 10 μm 以下であることが好ましい。このような微小な正極活物質を用いた非水電解質電池では、高出力特性が向上する。

[0075] 所望の粒子径及び形状を有する活物質の粉体を得るためには、粉碎機や分級機が用いられる。例えば乳鉢、ボールミル、ビーズミル、サンドミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、カウンタージェットミル、旋回気流型ジェットミルや篩等が用いられる。粉碎時には、水又はヘキサン等の有機溶剤を共存させた湿式粉碎を用いることもできる。分級方法としては、特に限定はなく、ふるいや風力分級機などが、乾式、湿式ともに必要に応じて用いられる。

[0076] (リチウムイオン二次電池)

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

[0077] 負極 20 は、負極集電体 22 と、負極集電体 22 上に形成された負極活物質層 24 と、を有する。また、正極 10 は、正極集電体 12 と、正極集電体 12 上に形成された正極活物質層 14 と、を有する。セパレータ 18 は、負極活物質層 24 と正極活物質層 14 との間に位置している。

[0078] 正極活物質層 14 が含有する正極活物質は、層状構造を有し、下記組成式 (1) で表される。この正極活物質は、上記本実施形態の前駆体を焼成することにより形成される。また、正極活物質層 14 が含有する正極活物質として、上記本実施形態の前駆体を焼成することにより形成される活物質に、スピネル構造を有する LiMn_2O_4 や、オリビン構造を有する LiFePO_4 などの他の結晶構造を有する材料を混合したものを用いてもよい。

[0079] 非水電解質電池の負極に用いる負極活物質材料としては、リチウムイオンを析出又は吸蔵することのできる形態のものであればどれを選択してもよい。例えば、 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ に代表されるスピネル型結晶構造を有するチタン酸リチウム等のチタン系材料、Si や Sb, Sn 系などの合金系材料リチウム金属、リチウム合金（リチウム－シリコン、リチウム－アルミニウム、リチウム－鉛、リチウム－スズ、リチウム－アルミニウム－スズ、リチウム－ガリウム、及びウッド合金等のリチウム金属含有合金）、リチウム複合酸化物（リチウム－チタン）、酸化珪素の他、リチウムを吸蔵・放出可能な合金、炭素材料（例えばグラファイト、ハードカーボン、低温焼成炭素、非晶質カーボン等）等が挙げられる。

- [0080] 正極活物質層 1 4 及び負極活物質層 2 4 には、前記主要構成成分の他に、導電剤、結着剤、増粘剤、フィラー等が、他の構成成分として含有されてもよい。
- [0081] 導電剤としては、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば限定されないが、通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛，鱗片状黒鉛，土状黒鉛等）、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、金属（銅，ニッケル，アルミニウム，銀，金等）粉、金属繊維、導電性セラミックス材料等の導電性材料が挙げられる。これらの導電剤を単独で用いてもよく、これらの混合物を用いてもよい。
- [0082] 特に、導電剤としては、電子伝導性及び塗工性の観点よりアセチレンブラックが好ましい。導電剤の添加量は、正極活物質層または負極活物質層の総重量に対して 0.1 重量%～50 重量%が好ましく、0.5 重量%～30 重量%がより好ましい。特にアセチレンブラックを 0.1～0.5 μm の超微粒子に粉碎して用いると、必要炭素量を削減できるため好ましい。これらの混合方法は、物理的な混合であり、その理想とするところは均一混合である。そのため、V 型混合機、S 型混合機、掻き機、ボールミル、遊星ボールミルといったような粉体混合機を乾式、あるいは湿式で混合することが可能である。
- [0083] 結着剤としては、通常、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE），ポリフッ化ビニリデン（PVDF），ポリエチレン，ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレンープロピレンージエンターポリマー（EPDM），スルホン化 EPDM，スチレンブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム等のゴム弾性を有するポリマーを 1 種または 2 種以上の混合物として用いることができる。結着剤の添加量は、正極活物質層または負極活物質層の総重量に対して 1～50 重量%が好ましく、2～30 重量%がより好ましい。
- [0084] 増粘剤としては、通常、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等の多糖類等を 1 種または 2 種以上の混合物として用いることができる。また、多糖類の様にリチウムと反応する官能基を有する増粘剤は、例えばメチ

ル化等によりその官能基を失活させておくことが好ましい。増粘剤の添加量は、正極活物質層または負極活物質層の総重量に対して0.5～10重量%が好ましく、1～2重量%がより好ましい。

[0085] フィラーとしては、電池性能に悪影響を及ぼさない材料であれば何でも良い。通常、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、無定形シリカ、アルミナ、ゼオライト、ガラス、炭素等が用いられる。フィラーの添加量は、正極活物質層または負極活物質層の総重量に対して添加量は30重量%以下が好ましい。

[0086] 正極活物質層または負極活物質層は、主要構成成分およびその他の材料を混練して合剤とし、N-メチルピロリドン、トルエン等の有機溶媒に混合させた後、得られた混合液を集電体の上に塗布し、または圧着して50℃～250℃程度の温度で、2時間程度加熱処理することにより好適に作製される。塗布方法については、例えば、アプリケーションローラーなどのローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンコーティング、バーコータ等の手段を用いて任意の厚さ及び任意の形状に塗布することが好ましいが、これらに限定されるものではない。

[0087] 電極の集電体としては、鉄、銅、ステンレス、ニッケルおよびアルミを用いることができる。また、その形状として、シート、発泡体、メッシュ、多孔体およびエキスパンド格子などを用いることができる。さらに、集電体には任意の形状で穴を開けて用いることができる。

[0088] 非水電解質は、一般にリチウム電池等への使用が提案されているものが使用可能である。非水電解質に用いる非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状炭酸エステル類； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状エステル類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酪酸メチル等の鎖状エステル類；テトラヒドロフランまたはその誘導体；1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、1,2

ージメトキシエタン、1, 4-ジブトキシエタン、メチルジグリム等のエーテル類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジオキソランまたはその誘導体；エチレンスルフィド、スルホラン、スルトンまたはその誘導体等の単独またはそれら2種以上の混合物等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0089] さらに、電解液と固体電解質とを組み合わせ使用することができる。固体電解質として、結晶質または非晶質の無機固体電解質を用いることができる。結晶質の無機固体電解質としては、 LiI 、 Li_3N 、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{Al}$ 、 Sc 、 Y 、 La)、 $\text{Li}_{0.5-3x}\text{R}_{0.5+x}\text{TiO}_3$ ($\text{R}=\text{La}$ 、 Pr 、 Nd 、 Sm)、または $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ に代表されるチオLISICONを用いることができる。非晶質の無機固体電解質としては、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_5$ 系、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 系、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 系などを用いることができる。

[0090] 非水電解質に用いる電解質塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 NaClO_4 、 NaI 、 NaSCN 、 NaBr 、 KClO_4 、 KSCN 等のリチウム(Li)、ナトリウム(Na)またはカリウム(K)の1種を含む無機イオン塩、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$ 、 $(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 、 $(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-maleate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-benzoate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-phthalate}$ 、ステアリルスルホン酸リチウム、オクチルスルホン酸リチウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム等の有機イオン塩等が挙げられる。これらのイオン性化合物を単独、あるいは2種類以上混合して用いることが可能である。

- [0091] さらに、 LiPF_6 と $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ のようなパーフルオロアルキル基を有するリチウム塩とを混合して用いることが好ましい。これにより、さらに電解質の粘度を下げるができるので、低温特性をさらに高めることができ、また自己放電を抑制することができる。
- [0092] 非水電解質には常温溶融塩あるいはイオン液体を用いてもよい。
- [0093] 非水電解質における電解質塩の濃度としては、 $0.1\text{ mol/l} \sim 5\text{ mol/l}$ が好ましく、 $0.5\text{ mol/l} \sim 2.5\text{ mol/l}$ がさらに好ましい。これにより、高い電池特性を有する非水電解質電池を確実に得ることができる。
- [0094] 非水電解質電池用セパレータとしては、優れた高率放電性能を示す多孔膜や不織布等を、単独あるいは併用することが好ましい。非水電解質電池用セパレータを構成する材料としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等に代表されるポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等に代表されるポリエステル系樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンーパーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンートリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロアセトン共重合体、フッ化ビニリデンーエチレン共重合体、フッ化ビニリデンープロピレン共重合体、フッ化ビニリデンートリフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンーエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体等を挙げることができる。
- [0095] 非水電解質電池用セパレータの空孔率は強度の観点から98体積%以下が好ましい。また、充放電特性の観点から空孔率は20体積%以上が好ましい。
- [0096] 非水電解質電池用セパレータとしては、例えばアクリロニトリル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、メチルメタアクリレート、ビニルアセテ

ート、ビニルピロリドン、ポリフッ化ビニリデン等のポリマーと電解質とで構成されるポリマーゲルを用いてもよい。ゲル状態の非水電解質を用いると、漏液を防止する効果がある。

[0097] 以上、本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

[0098] 例えば、非水電解質二次電池の形状は、図1に示すものに限定されない。例えば、非水電解質二次電池の形状が角形、楕円形、コイン形、ボタン形、シート形等であってもよい。

[0099] 本実施形態の活物質は、リチウムイオン二次電池以外の電気化学素子の電極材料としても用いることができる。このような、電気化学素子としては、金属リチウム二次電池（本発明により得られた活物質を含む電極を正極として用い、金属リチウムを負極として用いたもの）等のリチウムイオン二次電池以外の二次電池や、リチウムキャパシタ等の電気化学キャパシタ等が挙げられる。これらの電気化学素子は、自走式のマイクロマシン、ICカードなどの電源や、プリント基板上又はプリント基板内に配置される分散電源の用途に使用することが可能である。

実施例

[0100] 以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0101] （第1の実施の形態に係る実施例）

以下に、本発明の第1の実施の形態に係る実施例を説明する。

[0102] （実施例2）

〔前駆体の作製〕

硝酸リチウム12.70g、硝酸コバルト六水和物3.10g、硝酸マンガ六水和物24.60g、硝酸ニッケル六水和物7.55gを蒸留水に溶解させた前駆体の原料混合物に、グルコース0.3g及び硝酸1mlを加え、さらにポリビニルアルコール（1wt%水溶液）15mlを加えた。この原料混合物を200℃に加熱したホットプレート上で、蒸留水が蒸発するま

で攪拌することにより、黒色の粉末（実施例2の前駆体）が得られた。つまり、原料混合物の蒸発乾固により、実施例2の前駆体を得た。なお、原料混合物における硝酸リチウム、硝酸ニッケル六水和物、硝酸コバルト及び酸マンガニ六水和物の配合量の調整により、前駆体が含有するLi, Ni, Co及びMnのモル数を、 0.15 mol の $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ に相当するように調整した。つまり、実施例2の前駆体から、 0.15 mol の $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ が生成するように、前駆体中の各元素のモル数を調整した。原料混合物に添加したグルコース 0.3 g (0.00167 mol)は、実施例2の前駆体から得られる活物質のモル数 0.15 mol に対して、 $1.11 \text{ mol\%}$ とした。

[0103] [前駆体のBET比表面積]

実施例2の前駆体を乳鉢で10分程度粉砕することにより、前駆体の比表面積を調整した。粉砕後の実施例2の前駆体のBET比表面積は $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。なお、BET比表面積は、大倉理研製のAMS8000型全自動粉体比表面積測定装置を用いて測定した。測定では、吸着ガスに窒素、キャリアガスにヘリウムを使用し、連続流動法によるBET1点式法を採用した。具体的には、粉体状の前駆体を混合ガスにより 150°C の温度で加熱脱気した。次いで前駆体を液体窒素温度まで冷却して混合ガスを前駆体に吸着させた。混合ガスの吸着後、前駆体を水により室温まで加温した。この加温により、吸着した窒素ガスを脱着させ、脱着した窒素ガス量を熱伝導度検出器によって検出し、これから前駆体の比表面積を算出した。

[0104] [前駆体の結晶化温度]

室温から 5°C ステップで前駆体を大気中で昇温させながら、各温度で前駆体のX線回折測定を行い、実施例2の前駆体の結晶化温度を測定した。前駆体が 400°C に達したとき、回折角 2θ が $18\sim 19^\circ$ 付近に、菱面体晶系の空間群 $R(-3)m$ 構造の (003) 面に対応するピークが確認された（図4参照）。つまり、実施例2の前駆体は結晶化していることが分かった。

[0105] なお、X線回折測定装置としては、PANalytical社製のMPD

を用いた。X線回折測定は、以下の条件で行った。

ステップサイズ[° 2 θ .]: 0.0334

スキャンステップ時間[s]: 10.160

発散スリット(DS)タイプ: 自動

照射領域[mm²]: 15 x 10

測定温度領域[°C]: 25.00~950

温度ステップ[°C]: 5

測定雰囲気: 大気中

昇温スピード: 50°C/min

Filter: Ni

ターゲット: Cu K-Alpha

[Å]: 1.54060

X線出力設定: 40 mA, 45 kV

[0106] [活物質の作製]

前駆体を900°Cで10時間大気中において焼成して、実施例2の活物質を得た。実施例2の活物質の結晶構造を粉体X線回折法により解析した。実施例2の活物質は、菱面体晶系の空間群R(-3)m構造の主相を有することが確認された。また、実施例2の活物質のX線回折パターンにおいて2 θ が20~25°付近に、Li₂MnO₃型の単斜晶系の空間群C2/m構造に特有の回折ピークが観察された(図5参照)。

[0107] 誘導結合プラズマ法(ICP法)による組成分析の結果、実施例2の活物質の組成は、Li_{1.2}Ni_{0.17}Co_{0.08}Mn_{0.55}O₂であることが確認された。実施例2の活物質中の各金属元素のモル比は、実施例2の前駆体における各金属元素のモル比に一致していることが確認された。つまり、前駆体中の金属元素のモル比の調整により、前駆体から得られる活物質の組成が正確に制御できることが確認された。

[0108] [正極の作製]

実施例2の活物質と、導電助剤と、バインダーを含む溶媒とを混合して、

正極用塗料を調製した。正極用塗料を集電体であるアルミニウム箔（厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ ）にドクターブレード法で塗布後、 100°C で乾燥し、圧延した。これにより、正極活物質層及び集電体から構成される正極を得た。導電助剤としては、カーボンブラック（電気化学工業（株）製、DAB50）及び黒鉛を用いた。バインダーを含む溶媒としては、PVDFを溶解したN-メチル-2-ピロリジノン（呉羽化学工業（株）製、KF7305）を用いた。

[0109] [負極の作製]

実施例2の活物質の代わりに天然黒鉛を用い、導電助剤としてカーボンブラックだけを用いたこと以外は、正極用塗料と同様の方法で、負極用塗料を調製した。負極用塗料を集電体である銅箔（厚み $16\text{ }\mu\text{m}$ ）にドクターブレード法で塗布後、 100°C で乾燥し、圧延した。これにより、負極活物質層及び集電体から構成される負極を得た。

[0110] [リチウムイオン二次電池の作製]

上で作製した正極、負極とセパレータ（ポリオレフィン製の微多孔質膜）を所定の寸法に切断した。正極、負極には、外部引き出し端子を溶接するために電極用塗料を塗布しない部分を設けておいた。正極、負極、セパレータをこの順序で積層した。積層するときには、正極、負極、セパレータがずれないようにホットメルト接着剤（エチレン-メタアクリル酸共重合体、EMAA）を少量塗布し固定した。正極、負極には、それぞれ、外部引き出し端子としてアルミニウム箔（幅 4 mm 、長さ 40 mm 、厚み $100\text{ }\mu\text{m}$ ）、ニッケル箔（幅 4 mm 、長さ 40 mm 、厚み $100\text{ }\mu\text{m}$ ）を超音波溶接した。この外部引き出し端子に、無水マレイン酸をグラフト化したポリプロピレン（PP）を巻き付け熱接着させた。これは外部端子と外装体とのシール性を向上させるためである。正極、負極、セパレータを積層した電池要素を封入する電池外装体として、PET層、Al層及びPP層から構成されるアルミニウムラミネート材料を用いた。PET層の厚さは $12\text{ }\mu\text{m}$ であった。Al層の厚さは $40\text{ }\mu\text{m}$ であった。PP層の厚さは $50\text{ }\mu\text{m}$ であった。なお、PETはポリエチレンテレフタレート、PPはポリプロピレンである。電池外

装体の作製では、PP層を外装体の内側に配置させた。この外装体の中に電池要素を入れ電解液を適当量添加し、外装体を真空密封し、実施例2のリチウムイオン2次電池を作製した。なお、電解液としては、エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）の混合溶媒に LiPF_6 を濃度1Mで溶解させたものを用いた。混合溶媒におけるECとDMCとの体積比は、EC：DMC＝30：70とした。

[0111] [電気特性の測定]

実施例2の電池を、電流値 30 mA/g で4.6Vまで定電流で充電した後、電流値 30 mA/g で2.0Vまで定電流放電した。このとき、実施例2の放電容量は 230 mAh/g であった。この充放電サイクルを100サイクル繰返すサイクル試験を行った。試験は 25°C で行った。実施例2の電池の初期放電容量を100%とすると、100サイクル後の放電容量は90%であった。以下では、初期放電容量を100%としたときの、100サイクル後の放電容量の割合をサイクル特性という。サイクル特性が高いことは、電池が充放電サイクル耐久性に優れていることを示す。

[0112] （実施例1，3～5、比較例2，3）

実施例1，3～5、比較例2，3では、焼成後に得られる活物質の組成が表1に示すものとなるように、前駆体の原料混合物を調製した。この事項以外は、実施例2と同様の方法で、実施例1，3～5、比較例2，3の前駆体、活物質及びリチウムイオン2次電池を作製した。

[0113] 実施例2と同様の方法で、実施例1，3～5、比較例2，3の前駆体の結晶化温度を測定した。実施例2と同様の方法で、実施例1，3～5、比較例2，3の活物質の組成及び結晶構造を分析した。実施例2と同様の方法で、実施例1，3～5、比較例2，3の電池の放電容量及びサイクル特性を評価した。結果を表1に示す。なお、下記の表に示す組成は、各活物質の組成である。また、下記の表において、容量が 210 mAh/g 以上であり、且つサイクル特性が85%以上である電池を「A」と評価する。容量が 210 mAh/g 未満である電池、又はサイクル特性が85%未満である電池を「F

」と評価する。

[0114] (実施例 29)

実施例 29 では、焼成後に得られる活物質の組成が表 1 に示すものとなるように、前駆体の原料混合物を調製した。つまり、実施例 29 では、前駆体の原料混合物に含有させる金属塩として、硝酸リチウム 12.70 g、硝酸マンガン六水和物 26.20 g 及び硝酸ニッケル六水和物 8.80 g だけを用いた。また、実施例 29 では、得られた前駆体を乳鉢で 10 分程度粉砕することにより、前駆体の比表面積を $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ に調整した。

[0115] 以上の事項以外は、実施例 2 と同様の方法で、実施例 29 の前駆体、活物質及びリチウムイオン二次電池を作製した。

[0116] 実施例 2 と同様の方法で、実施例 29 の前駆体の結晶化温度を測定した。実施例 2 と同様の方法で、実施例 29 の活物質の組成及び結晶構造を分析した。実施例 2 と同様の方法で、実施例 29 の電池の放電容量及びサイクル特性を評価した。結果を表 1 に示す。

[0117] (比較例 4)

比較例 4 では、以下に示す共沈法により、 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ で表される活物質に対応する組成を有する前駆体を作製した。

[0118] 共沈法では、まず、反応槽に水を 0.5 リットル入れた。さらに pH が 11 ~ 11.5 となるように、水に 32 % 水酸化ナトリウム水溶液を加えた。次に水を攪拌しながら外部ヒーターにより加熱し、反応槽内の溶液の温度を 50°C に保った。別途、Ni、Co 及び Mn のモル比が 0.17 : 0.08 : 0.55 となるように、硫酸ニッケル 6 水和物と硫酸コバルト 7 水和物と硫酸マンガン・5 水和物とを溶解させた原料溶液を調整した。この原料溶液を約 $3 \text{ ml}/\text{分}$ の流量で反応槽に連続的に滴下した。また、pH を 11 ~ 11.5 に維持するよう、32 % 水酸化ナトリウム水溶液を断続的に反応槽内に投入した。また、反応槽内の溶液温度が 50°C で一定になるよう断続的にヒーターで制御した。原料溶液全量の滴下後、攪拌及び加熱を停止して反応槽の内容物を一晩静置した。次いで、反応槽内から沈殿物のスラリーを採取

した。採取したスラリーを水洗、ろ過し、110℃で一晩乾燥させ、共沈水酸化物の乾燥粉末を得た。得られた乾燥粉末と、所定量はかりとった水酸化リチウム水和物粉末とを混合して、比較例4の前駆体を得た。

[0119] 以上の事項以外は、実施例2と同様の方法で、比較例4の前駆体、活物質及びリチウムイオン二次電池を作製した。

[0120] 実施例2と同様の方法で、比較例4の前駆体の結晶化温度を測定した。実施例2と同様の方法で、比較例4の活物質の組成及び結晶構造を分析した。実施例2と同様の方法で、比較例4の電池の放電容量及びサイクル特性を評価した。結果を表1に示す。なお、下記表1に示すように、比較例4の結晶化温度は実施例よりも高かった。これは、比較例4の前駆体を実施例とは異なる共沈法で作製したため、比較例4の前駆体中のLi, Ni, Co, Mnの組成分布が不均一になったことに起因している、と本発明者らは考える。

[0121]

[表1]

表 1	組成式	結晶化温度 °C	容量 mAh/g	サイクル特性 %	評価
実施例29	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	425	220	88	A
実施例1	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	400	230	90	A
実施例2	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$	400	230	90	A
実施例3	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$	420	220	90	A
実施例4	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$	430	210	88	A
実施例5	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.43}\text{O}_2$	445	210	90	A
比較例2	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.10}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	455	210	80	F
比較例3	$\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	460	180	85	F
比較例4	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$	500	190	85	F

[0122] (実施例 6, 7, 27, 28)

実施例 6 では、前駆体を乳鉢で粉砕する代わりに、蒸発乾固後の前駆体の塊を粗粉砕することにより、前駆体の比表面積を表 2 に示す値に調整した。

実施例 7 では、前駆体を乳鉢で粉砕する代わりに、ビーズミルで粉砕することにより、前駆体の比表面積を表 2 に示す値に調整した。実施例 27 では、

蒸発乾固後の前駆体を粉砕しなかったため、前駆体の比表面積が表 2 に示す値であった。実施例 28 では、前駆体を乳鉢で粉砕する代わりに、遊星ボールミルで粉砕することにより、前駆体の比表面積を表 2 に示す値に調整した。

[0123] 以上の事項以外は、実施例 2 と同様の方法で、実施例 6, 7, 27, 28 の前駆体、活物質及びリチウムイオン二次電池を作製した。実施例 2 と同様の方法で、実施例 6, 7, 27, 28 の前駆体の結晶化温度を測定した。実施例 2 と同様の方法で、実施例 6, 7, 27, 28 の活物質の組成及び結晶構造を分析した。実施例 2 と同様の方法で、実施例 6, 7, 27, 28 の電池の放電容量及びサイクル特性を評価した。結果を表 2 に示す。なお、実施例 6, 7, 27, 28 の活物質の組成は、いずれも実施例 2 と同様の $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ である。

[0124]

[表2]

表2	BET比表面積 m ² /g	結晶化温度 °C	容量 mAh/g	サイクル特性 %	評価
実施例27	0.3	440	215	88	A
実施例6	0.5	430	220	92	A
実施例2	2.0	400	230	90	A
実施例7	6.0	400	230	90	A
実施例28	7.0	400	234	85	A

[0125] (実施例 8, 9、比較例 7, 8)

実施例 8, 9 及び比較例 7, 8 では、前駆体の原料混合物に対するグルコースの添加量を表 3 に示す値に調整した。つまり、実施例 8, 9 及び比較例 7, 8 では、前駆体から得られる活物質のモル数 0.15 mol に対するグルコースの比率 (mol %) を表 3 に示す値に調製した。

[0126] 以上の事項以外は、実施例 2 と同様の方法で、実施例 8, 9 及び比較例 7, 8 の前駆体、活物質及びリチウムイオン二次電池を作製した。実施例 2 と同様の方法で、実施例 8, 9 及び比較例 7, 8 の前駆体の結晶化温度を測定した。実施例 2 と同様の方法で、実施例 8, 9 及び比較例 7, 8 の活物質の

組成及び結晶構造を分析した。実施例 2 と同様の方法で、実施例 8, 9 及び比較例 7, 8 の電池の放電容量及びサイクル特性を評価した。結果を表 3 に示す。なお、実施例 8, 9 及び比較例 7, 8 の活物質の組成は、いずれも実施例 2 と同様の $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ である。

[0127] [表3]

表 3	グルコース			結晶化温度 °C	容量 mAh/g	サイクル特性 %	評価
	g	mol	mol%				
実施例 8	0.595	0.00330	2.20	405	230	90	A
実施例 2	0.3	0.00167	1.11	400	230	90	A
実施例 9	0.022	0.00012	0.08	405	220	88	A
比較例 7	0.014	0.00008	0.05	455	200	80	F
比較例 8	0	0	0.00	455	195	80	F

[0128] (実施例 10 ~ 13)

実施例 10 では、前駆体の原料混合物に対するスクロースの添加量を表 4

に示す値に調整した。実施例 11 では、前駆体の原料混合物に対するフルクトースの添加量を表 4 に示す値に調整した。実施例 12 では前駆体の原料混合物に対するアスコルビン酸の添加量を表 4 に示す値に調整した。実施例 13 では前駆体の原料混合物に対するグルクロン酸の添加量を表 4 に示す値に調整した。つまり、実施例 10, 11、12 及び 13 では、前駆体から得られる活物質のモル数 0.15 mol に対する糖及び糖酸の比率 ($\text{mol}\%$) を表 4 に示す値に調製した。

[0129] 以上の事項以外は、実施例 2 と同様の方法で、実施例 10, 11、12 及び 13 の前駆体、活物質及びリチウムイオン二次電池を作製した。実施例 2 と同様の方法で、実施例 10, 11、12 及び 13 の前駆体の結晶化温度を測定した。実施例 2 と同様の方法で、実施例 10, 11、12 及び 13 の活物質の組成及び結晶構造を分析した。実施例 2 と同様の方法で、実施例 10, 11、12 及び 13 の電池の放電容量及びサイクル特性を評価した。結果を表 4 に示す。なお、実施例 10, 11、12 及び 13 の各前駆体の比表面積は全て $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、実施例 10, 11、12 及び 13 の活物質の組成は、いずれも実施例 2 と同様の $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ であった。

[0130]

[表4]

表4	糖および糖酸	比率 mol%	結晶化温度 °C	容量 mAh/g	サイクル特性		評価
						%	
実施例10	スクロース	1.11	405	228		91	A
実施例11	フルクトース	1.11	400	230		88	A
実施例12	アスコルビン酸	1.11	405	227		90	A
実施例13	グルクロン酸	1.11	405	228		90	A

[0131] (実施例14～26, 30、比較例9)

実施例14では、前駆体の原料混合物にAl源として硝酸アルミ九水和物を用いた。実施例15では、前駆体の原料混合物にSi源として二酸化けい素を用いた。実施例16では、前駆体の原料混合物にZr源として硝酸酸化ジルコニウム二水和物を用いた。実施例17では、前駆体の原料混合物にTi源として硫酸チタン水和物を用いた。実施例18では、前駆体の原料混合物にMg源として硝酸マグネシウム六水和物を用いた。実施例19では、前

駆体の原料混合物にNb源として酸化ニオブを用いた。実施例20では、前駆体の原料混合物にBa源として炭酸バリウムを用いた。実施例21では、前駆体の原料混合物にV源として酸化バナジウムを用いた。実施例30では、前駆体の原料混合物にFe源として硫酸鉄七水和物を用いた。実施例26、比較例9では、前駆体の原料混合物にF源としてフッ化リチウムを用いた。

[0132] そして実施例14～26、30及び比較例9では、焼成後に得られる活物質の組成が表5に示すものとなるように、前駆体の原料混合物を調製した。上記の事項以外は、実施例2と同様の方法で、実施例14～26、30及び比較例9の前駆体、活物質及びリチウムイオン二次電池を作製した。

[0133] 実施例2と同様の方法で、実施例14～26、30及び比較例9の前駆体の結晶化温度を測定した。実施例2と同様の方法で、実施例14～26、30及び比較例9の活物質の組成及び結晶構造を分析した。実施例2と同様の方法で、実施例14～26、30及び比較例9の電池の放電容量及びサイクル特性を評価した。結果を表5に示す。

[0134]

[表5]

表5	組成式	結晶化温度 °C	容量 mAh/g	サイクル特性 %	評価
実施例14	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.6}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	400	230	92	A
実施例15	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.6}\text{Si}_{0.01}\text{O}_2$	395	230	92	A
実施例16	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.6}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$	395	230	92	A
実施例17	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.6}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$	400	230	92	A
実施例18	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.6}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	400	230	92	A
実施例19	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.6}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_2$	400	230	92	A
実施例20	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.6}\text{Ba}_{0.01}\text{O}_2$	400	230	92	A
実施例21	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.6}\text{V}_{0.01}\text{O}_2$	400	230	92	A
実施例22	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$	405	215	90	A
実施例23	$\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$	415	210	90	A
実施例24	$\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	425	210	90	A
実施例25	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	425	220	90	A
実施例26	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.15}$	400	230	93	A
比較例9	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$	400	190	95	F
実施例30	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_2$	400	230	92	A

[0135] 表1～5に示す各実施例の活物質の組成はいずれも、下記組成式(1)の範囲内であることが確認された。各実施例の前駆体の結晶化温度はいずれも、450℃以下であることが確認された。各実施例の前駆体から形成される各活物質はいずれも菱面体晶系の空間群R(−3)m構造を有することが確認された。



上記式（１）中、元素MはAl, Si, Zr, Ti, Fe, Mg, Nb, Ba及びVからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素であり、 $1.9 \leq (a + b + c + d + y) \leq 2.1$ 、 $0 \leq y \leq 1.3$ 、 $0 < a \leq 0.3$ 、 $0 \leq b \leq 0.25$ 、 $0.3 \leq c \leq 0.7$ 、 $0 \leq d \leq 0.1$ 、 $1.9 \leq (x + z) \leq 2.0$ 、 $0 \leq z \leq 0.15$ 。

[0136] そして、いずれの実施例の電池でも、放電容量が210mAh/g以上であり、且つサイクル特性が85%以上であることが確認された。

[0137] 各比較例の前駆体から形成される各活物質はいずれも菱面体晶系の空間群R(-3)m構造を有することが確認された。しかし、比較例の場合、前駆体の結晶化温度が450℃を超えたり、その前駆体から得た活物質の組成が上記組成式（１）の範囲を外れたりしていることが確認された。その結果、比較例の電池のいずれも、容量が210mAh/g未満であるか、又はサイクル特性が85%未満であることが確認された。

[0138] （第２の実施の形態に係る実施例）

以下に、本発明の第２の実施の形態に係る実施例を説明する。

[0139] （実施例１０２）

〔前駆体の作製〕

硝酸リチウム12.70g、硝酸コバルト六水和物3.10g、硝酸マンガ六水和物24.60g、硝酸ニッケル六水和物7.55gを蒸留水に溶解させた前駆体の原料混合物に、グルコース0.3g及び硝酸1mlを加え、さらにポリビニルアルコール（1wt%水溶液）15mlを加えた。この原料混合物を200℃に加熱したホットプレート上で、蒸留水が蒸発するまで攪拌することにより、黒色の粉末（実施例１０２の前駆体）が得られた。つまり、原料混合物の蒸発乾固により、実施例１０２の前駆体を得た。なお、原料混合物における硝酸リチウム、硝酸ニッケル六水和物、硝酸コバルト及び酸マンガ六水和物の配合量の調整により、前駆体が含有するLi, Ni, Co及びMnのモル数を、0.15molの $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ に相当するように調整した。つまり、実施例１０２の前駆体から

、 0.15 mol の $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ が生成するように、前駆体中の各元素のモル数を調整した。原料混合物に添加したグルコース 0.3 g (0.00167 mol)は、実施例102の前駆体から得られる活物質のモル数 0.15 mol に対して、 $1.11 \text{ mol}\%$ とした。

[0140] [前駆体のBET比表面積]

実施例102の前駆体を乳鉢で10分程度粉砕することにより、前駆体の比表面積を調整した。粉砕後の実施例102の前駆体のBET比表面積は $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。なお、BET比表面積は、大倉理研製のAMS8000型全自動粉体比表面積測定装置を用いて測定した。測定では、吸着ガスに窒素、キャリアガスにヘリウムを使用し、連続流動法によるBET1点式法を採用した。具体的には、粉体状の前駆体を混合ガスにより 150°C の温度で加熱脱気した。次いで前駆体を液体窒素温度まで冷却して混合ガスを前駆体に吸着させた。混合ガスの吸着後、前駆体を水により室温まで加温した。この加温により、吸着した窒素ガスを脱着させ、脱着した窒素ガス量を熱伝導度検出器によって検出し、これから前駆体の比表面積を算出した。

[0141] [前駆体の示差熱分析]

示差熱分析により、実施例102の前駆体の吸熱ピーク温度を測定した。実施例102の前駆体の吸熱ピーク温度は 470°C であった。

[0142] なお、示差熱分析装置としては、リガク社製のTG-8120を用いた。

示差熱分析は、以下の条件で行った。

示差熱分析に用いた実施例102の前駆体の質量： 30 mg 。

測定温度範囲： $25.00 \sim 950^\circ\text{C}$ 。

測定雰囲気：大気の気流。

前駆体の昇温速度： $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

標準試料：アルミナ粉末。

[0143] [活物質の作製]

前駆体を 900°C で10時間大気中において焼成して、実施例102の活物質を得た。実施例102の活物質の結晶構造を粉体X線回折法により解析

した。実施例 102 の活物質は、菱面体晶系の空間群 $R(-3)m$ 構造の主相を有することが確認された。また、実施例 102 の活物質の X 線回折パターンにおいて 2θ が $20 \sim 25^\circ$ 付近に、 Li_2MnO_3 型の単斜晶系の空間群 $C2/m$ 構造に特有の回折ピークが観察された（図 5 参照）。

[0144] 誘導結合プラズマ法（ICP 法）による組成分析の結果、実施例 102 の活物質の組成は、 $Li_{1.2}Ni_{0.17}Co_{0.08}Mn_{0.55}O_2$ であることが確認された。実施例 102 の活物質中の各金属元素のモル比は、実施例 102 の前駆体における各金属元素のモル比に一致していることが確認された。つまり、前駆体中の金属元素のモル比の調整により、前駆体から得られる活物質の組成が正確に制御できることが確認された。

[0145] [正極の作製]

実施例 102 の活物質と、導電助剤と、バインダーを含む溶媒とを混合して、正極用塗料を調製した。正極用塗料を集電体であるアルミニウム箔（厚み $20\mu m$ ）にドクターブレード法で塗布後、 $100^\circ C$ で乾燥し、圧延した。これにより、正極活物質層及び集電体から構成される正極を得た。導電助剤としては、カーボンブラック（電気化学工業（株）製、DAB50）及び黒鉛を用いた。バインダーを含む溶媒としては、PVDF を溶解した N-メチル-2-ピロリジノン（呉羽化学工業（株）製、KF7305）を用いた。

[0146] [負極の作製]

実施例 102 の活物質の代わりに天然黒鉛を用い、導電助剤としてカーボンブラックだけを用いたこと以外は、正極用塗料と同様の方法で、負極用塗料を調製した。負極用塗料を集電体である銅箔（厚み $16\mu m$ ）にドクターブレード法で塗布後、 $100^\circ C$ で乾燥し、圧延した。これにより、負極活物質層及び集電体から構成される負極を得た。

[0147] [リチウムイオン二次電池の作製]

上で作製した正極、負極とセパレータ（ポリオレフィン製の微多孔質膜）を所定の寸法に切断した。正極、負極には、外部引き出し端子を溶接するた

めに電極用塗料を塗布しない部分を設けておいた。正極、負極、セパレータをこの順序で積層した。積層するときには、正極、負極、セパレータがずれないようにホットメルト接着剤（エチレンーメタアクリル酸共重合体、E M A A）を少量塗布し固定した。正極、負極には、それぞれ、外部引き出し端子としてアルミニウム箔（幅4 mm、長さ40 mm、厚み100 μ m）、ニッケル箔（幅4 mm、長さ40 mm、厚み100 μ m）を超音波溶接した。この外部引き出し端子に、無水マレイン酸をグラフト化したポリプロピレン（P P）を巻き付け熱接着させた。これは外部端子と外装体とのシール性を向上させるためである。正極、負極、セパレータを積層した電池要素を封入する電池外装体として、P E T層、A l層及びP P層から構成されるアルミニウムラミネート材料を用いた。P E T層の厚さは12 μ mであった。A l層の厚さは40 μ mであった。P P層の厚さは50 μ mであった。なお、P E Tはポリエチレンテレフタレート、P Pはポリプロピレンである。電池外装体を作製では、P P層を外装体の内側に配置させた。この外装体の中に電池要素を入れ電解液を適量添加し、外装体を真空密封し、実施例102のリチウムイオン2次電池を作製した。なお、電解液としては、エチレンカーボネート（E C）とジメチルカーボネート（D M C）の混合溶媒にL i P F₆を濃度1 Mで溶解させたものを用いた。混合溶媒におけるE CとD M Cとの体積比は、E C : D M C = 30 : 70とした。

[0148] [電気特性の測定]

実施例102の電池を、電流値30 mA / gで4.6 Vまで定電流で充電した後、電流値30 mA / gで2.0 Vまで定電流放電した。このとき、実施例102の放電容量は230 mAh / gであった。この充放電サイクルを100サイクル繰返すサイクル試験を行った。試験は25℃で行った。実施例102の電池の初期放電容量を100%とすると、100サイクル後の放電容量は90%であった。以下では、初期放電容量を100%としたときの、100サイクル後の放電容量の割合をサイクル特性という。サイクル特性が高いことは、電池が充放電サイクル耐久性に優れていることを示す。

[0149] (実施例101, 103~105、比較例102, 103)

実施例101, 103~105、比較例102, 103では、焼成後に得られる活物質の組成が表6に示すものとなるように、前駆体の原料混合物を調製した。この事項以外は、実施例102と同様の方法で、実施例101, 103~105、比較例102, 103の前駆体、活物質及びリチウムイオン二次電池を作製した。

[0150] 実施例102と同様の方法で、実施例101, 103~105、比較例102, 103の前駆体の吸熱ピーク温度を測定した。実施例102と同様の方法で、実施例101, 103~105、比較例102, 103の活物質の組成及び結晶構造を分析した。実施例102と同様の方法で、実施例101, 103~105、比較例102, 103の電池の放電容量及びサイクル特性を評価した。結果を表6に示す。なお、下記の表に示す組成は、各活物質の組成であり、各活物質の前駆体の全体的な平均組成（仕込み組成）である。また、下記の表において、容量が 210mAh/g 以上であり、且つサイクル特性が85%以上である電池を「A」と評価する。容量が 210mAh/g 未満である電池、又はサイクル特性が85%未満である電池を「F」と評価する。

[0151] (実施例129)

実施例129では、焼成後に得られる活物質の組成が表6に示すものとなるように、前駆体の原料混合物を調製した。つまり、実施例129では、前駆体の原料混合物に含有させる金属塩として、硝酸リチウム12.70g、硝酸マンガン六水和物26.20g及び硝酸ニッケル六水和物8.80gだけを用いた。また、実施例129では、得られた前駆体を乳鉢で10分程度粉砕することにより、前駆体の比表面積を $2.0\text{m}^2/\text{g}$ に調整した。

[0152] 以上の事項以外は、実施例102と同様の方法で、実施例129の前駆体、活物質及びリチウムイオン二次電池を作製した。

[0153] 実施例102と同様の方法で、実施例129の前駆体の吸熱ピーク温度を測定した。実施例102と同様の方法で、実施例129の活物質の組成及び

結晶構造を分析した。実施例 102 と同様の方法で、実施例 129 の電池の放電容量及びサイクル特性を評価した。結果を表 6 に示す。

[0154] (比較例 104)

比較例 104 では、以下に示す共沈法により、 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ で表される活物質に対応する組成を有する前駆体を作製した。

[0155] 共沈法では、まず、反応槽に水を 0.5 リットル入れた。さらに pH が 11 ~ 11.5 となるように、水に 32% 水酸化ナトリウム水溶液を加えた。次に水を攪拌しながら外部ヒーターにより加熱し、反応槽内の溶液の温度を 50℃ に保った。別途、Ni、Co 及び Mn のモル比が 0.17 : 0.08 : 0.55 となるように、硫酸ニッケル 6 水和物と硫酸コバルト 7 水和物と硫酸マンガン・5 水和物とを溶解させた原料溶液を調整した。この原料溶液を約 3 ml / 分の流量で反応槽に連続的に滴下した。また、pH を 11 ~ 11.5 に維持するよう、32% 水酸化ナトリウム水溶液を断続的に反応槽内に投入した。また、反応槽内の溶液温度が 50℃ で一定になるよう断続的にヒーターで制御した。原料溶液全量の滴下後、攪拌及び加熱を停止して反応槽の内容物を一晩静置した。次いで、反応槽内から沈殿物のスラリーを採取した。採取したスラリーを水洗、ろ過し、110℃ で一晩乾燥させ、共沈水酸化物の乾燥粉末を得た。得られた乾燥粉末と、所定量はかりとった水酸化リチウム水和物粉末と混合して、比較例 104 の前駆体を得た。

[0156] 以上の事項以外は、実施例 102 と同様の方法で、比較例 104 の前駆体、活物質及びリチウムイオン二次電池を作製した。

[0157] 実施例 102 と同様の方法で、比較例 104 の前駆体の吸熱ピーク温度を測定した。実施例 102 と同様の方法で、比較例 104 の活物質の組成及び結晶構造を分析した。実施例 102 と同様の方法で、比較例 104 の電池の放電容量及びサイクル特性を評価した。結果を表 6 に示す。なお、下記表 6 に示すように、比較例 104 の吸熱ピーク温度は実施例よりも高かった。これは、比較例 104 の前駆体を実施例とは異なる共沈法で作製したため、比較例 104 の前駆体中の Li, Ni, Co, Mn の組成分布が不均一になっ

たことに起因している、と本発明者らは考える。

[0158]

[表6]

表6	組成式	吸熱ピーク温度	容量	サイクル特性	評価
		°C	mAh/g	%	
実施例129	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	480	220	88	A
実施例101	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	480	230	90	A
実施例102	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$	470	230	90	A
実施例103	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$	500	220	90	A
実施例104	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$	510	210	88	A
実施例105	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.43}\text{O}_2$	520	210	90	A
比較例102	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.10}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	555	210	80	F
比較例103	$\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	560	180	85	F
比較例104	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$	610	190	85	F

[0159] (実施例 106, 107, 127, 128)

実施例 106 では、前駆体を乳鉢で粉砕する代わりに、蒸発乾固後の前駆体の塊を粗粉砕することにより、前駆体の比表面積を表 7 に示す値に調整した。実施例 107 では、前駆体を乳鉢で粉砕する代わりに、ビーズミルで粉砕することにより、前駆体の比表面積を表 7 に示す値に調整した。実施例 127 では、蒸発乾固後の前駆体を粉砕しなかったため、前駆体の比表面積が表 7 に示す値であった。実施例 128 では、前駆体を乳鉢で粉砕する代わりに、遊星ボールミルで粉砕することにより、前駆体の比表面積を表 7 に示す値に調整した。

[0160] 以上の事項以外は、実施例 102 と同様の方法で、実施例 106, 107, 127, 128 の前駆体、活物質及びリチウムイオン二次電池を作製した。実施例 102 と同様の方法で、実施例 106, 107, 127, 128 の前駆体の吸熱ピーク温度を測定した。実施例 102 と同様の方法で、実施例 106, 107, 127, 128 の活物質の組成及び結晶構造を分析した。実施例 102 と同様の方法で、実施例 106, 107, 127, 128 の電池の放電容量及びサイクル特性を評価した。結果を表 7 に示す。なお、実施例 106, 107, 127, 128 の活物質の組成は、いずれも実施例 102 と同様の $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ である。

[0161]

[表7]

表7	BET比表面積 m ² /g	吸熱ピーク温度 °C	容量 mAh/g	サイクル特性		評価
					%	
実施例127	0.3	505	215		88	A
実施例106	0.5	480	220		92	A
実施例102	2.0	470	230		90	A
実施例107	6.0	465	230		90	A
実施例128	7.0	460	234		85	A

[0162] (実施例108～119, 130、比較例107)

実施例108では、前駆体の原料混合物にAl源として硝酸アルミニウム水和物を用いた。実施例109では、前駆体の原料混合物にSi源として二酸化けい素を用いた。実施例110では、前駆体の原料混合物にZr源として硝酸酸化ジルコニウム二水和物を用いた。実施例111では、前駆体の原料混

合物にT i 源として硫酸チタン水和物を用いた。実施例112では、前駆体の原料混合物にM g 源として硝酸マグネシウム六水和物を用いた。実施例113では、前駆体の原料混合物にN b 源として酸化ニオブを用いた。実施例114では、前駆体の原料混合物にB a 源として炭酸バリウムを用いた。実施例115では、前駆体の原料混合物にV 源として酸化バナジウムを用いた。実施例130では、前駆体の原料混合物にF e 源として硫酸鉄七水和物を用いた。実施例119, 比較例107では、前駆体の原料混合物にF 源としてフッ化リチウムを用いた。

[0163] そして実施例108～119, 130及び比較例107では、焼成後に得られる活物質の組成が表8に示すものとなるように、前駆体の原料混合物を調製した。上記の事項以外は、実施例102と同様の方法で、実施例108～119, 130及び比較例107の前駆体、活物質及びリチウムイオン二次電池を作製した。

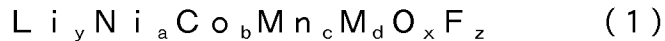
[0164] 実施例102と同様の方法で、実施例108～119, 130及び比較例107の前駆体の吸熱ピーク温度を測定した。実施例102と同様の方法で、実施例108～119, 130及び比較例107の活物質の組成及び結晶構造を分析した。実施例102と同様の方法で、実施例108～119, 130及び比較例107の電池の放電容量及びサイクル特性を評価した。結果を表8に示す。

[0165]

[表8]

表8	組成式	吸熱ピーク温度	容量	サイクル特性		評価
		°C	mAh/g		%	
実施例108	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.6}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	480	230		92	A
実施例109	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.6}\text{Si}_{0.01}\text{O}_2$	480	230		92	A
実施例110	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.6}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$	480	230		92	A
実施例111	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.6}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$	480	230		92	A
実施例112	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.6}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	480	230		92	A
実施例113	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.6}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_2$	480	230		92	A
実施例114	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.6}\text{Ba}_{0.01}\text{O}_2$	480	230		92	A
実施例115	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.6}\text{V}_{0.01}\text{O}_2$	480	230		92	A
実施例116	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$	480	215		90	A
実施例117	$\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	480	210		90	A
実施例118	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	480	220		90	A
実施例119	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.15}$	480	230		93	A
比較例107	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$	480	190		95	F
実施例130	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_2$	480	230		92	A

[0166] 表 6～8 に示す各実施例の活物質の組成はいずれも、下記組成式 (1) の範囲内であることが確認された。各実施例の前駆体の吸熱ピーク温度はいずれも、550℃以下であることが確認された。各実施例の前駆体から形成される各活物質はいずれも菱面体晶系の空間群 R (−3) m 構造を有することが確認された。



上記式 (1) 中、元素 M は Al, Si, Zr, Ti, Fe, Mg, Nb, Ba 及び V からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、 $1.9 \leq (a + b + c + d + y) \leq 2.1$ 、 $1.0 \leq y \leq 1.3$ 、 $0 < a \leq 0.3$ 、 $0 \leq b \leq 0.25$ 、 $0.3 \leq c \leq 0.7$ 、 $0 \leq d \leq 0.1$ 、 $1.9 \leq (x + z) \leq 2.0$ 、 $0 \leq z \leq 0.15$ 。

[0167] そして、いずれの実施例の電池でも、放電容量が 210 mAh/g 以上であり、且つサイクル特性が 85% 以上であることが確認された。

[0168] 各比較例の前駆体から形成される各活物質はいずれも菱面体晶系の空間群 R (−3) m 構造を有することが確認された。しかし、比較例の場合、前駆体の吸熱ピーク温度が 550℃を超えたり、その前駆体から得た活物質の組成が上記組成式 (1) の範囲を外れたりしていることが確認された。その結果、比較例の電池のいずれも、容量が 210 mAh/g 未満であるか、又はサイクル特性が 85% 未満であることが確認された。

符号の説明

[0169] 10・・・正極、20・・・負極、12・・・正極集電体、14・・・正極活物質層、18・・・セパレータ、22・・・負極集電体、24・・・負極活物質層、30・・・発電要素、50・・・ケース、60, 62・・・リード、100・・・リチウムイオン二次電池。

請求の範囲

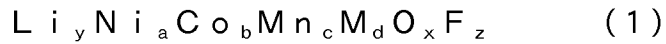
- [請求項1] 活物質の前駆体であって、
前記前駆体を焼成して得られる前記活物質が、層状構造を有し、下記組成式（１）で表され、
前記前駆体を大気中で焼成した際、前記前駆体が層状構造化合物となる時の温度が450℃以下である、
前駆体。

$$L i_y N i_a C o_b M n_c M_d O_x F_z \quad (1)$$
 [上記式（１）中、元素MはAl, Si, Zr, Ti, Fe, Mg, Nb, Ba及びVからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素であり、
 $1.9 \leq (a + b + c + d + y) \leq 2.1$ 、 $0 \leq y \leq 1.3$ 、
 $0 < a \leq 0.3$ 、 $0 \leq b \leq 0.25$ 、 $0.3 \leq c \leq 0.7$ 、 $0 \leq d \leq 0.1$ 、 $1.9 \leq (x + z) \leq 2.0$ 、 $0 \leq z \leq 0.15$ 。]
- [請求項2] 比表面積が0.5～6.0 m²/gであることを特徴とする、
請求項1に記載の前駆体。
- [請求項3] 請求項1に記載の前駆体の製造方法であって、
前記前駆体の原料混合物中の糖及び糖酸の含有量の合計値を、前記前駆体から得られる前記活物質のモル数に対して、0.08～2.20モル％に調整する工程を備える、
前駆体の製造方法。
- [請求項4] 請求項1に記載の前駆体を500～1000℃で加熱する工程を備える、
活物質の製造方法。
- [請求項5] 正極活物質層が、請求項4に記載の活物質の製造方法によって得られる活物質を含有する、
リチウムイオン二次電池。
- [請求項6] 活物質の前駆体であって、
前記前駆体を焼成して得られる前記活物質が、層状構造を有し、下

記組成式 (1) で表され、

大気中における前記前駆体の示差熱分析において、前記前駆体の温度を 300℃ から 800℃ へ上昇させたときに前記前駆体が見出す吸熱ピーク温度が 550℃ 以下である、

前駆体。



[上記式 (1) 中、元素 M は Al, Si, Zr, Ti, Fe, Mg, Nb, Ba 及び V からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、 $1.9 \leq (a + b + c + d + y) \leq 2.1$ 、 $1.0 \leq y \leq 1.3$ 、 $0 < a \leq 0.3$ 、 $0 \leq b \leq 0.25$ 、 $0.3 \leq c \leq 0.7$ 、 $0 \leq d \leq 0.1$ 、 $1.9 \leq (x + z) \leq 2.0$ 、 $0 \leq z \leq 0.15$ 。]

[請求項7] 比表面積が 0.5～6.0 m²/g であることを特徴とする、請求項 6 に記載の前駆体。

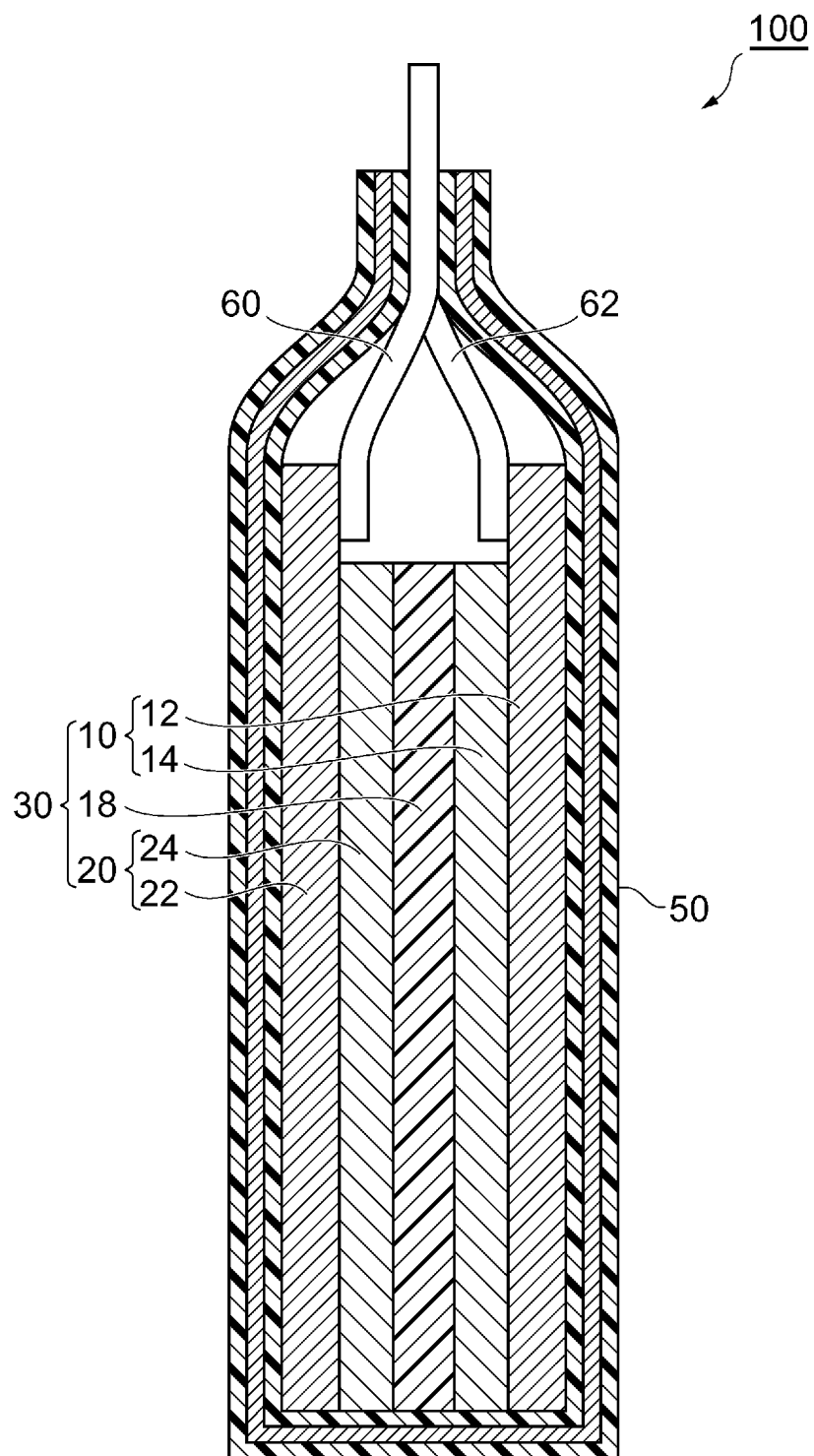
[請求項8] 請求項 6 に記載の前駆体を 500～1000℃ で加熱する工程を備える、

活物質の製造方法。

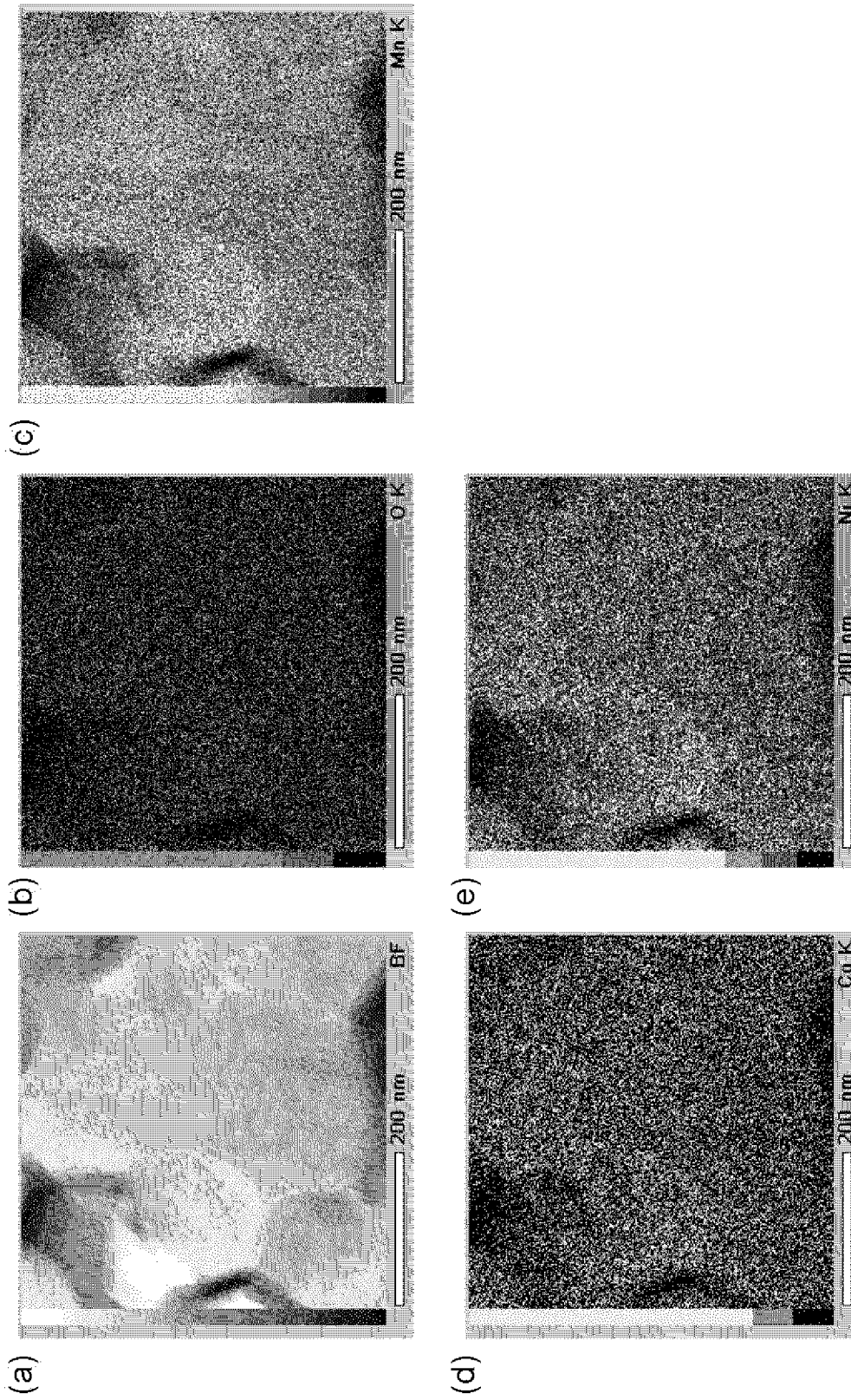
[請求項9] 正極活物質層が、請求項 8 に記載の活物質の製造方法によって得られる活物質を含有する、

リチウムイオン二次電池。

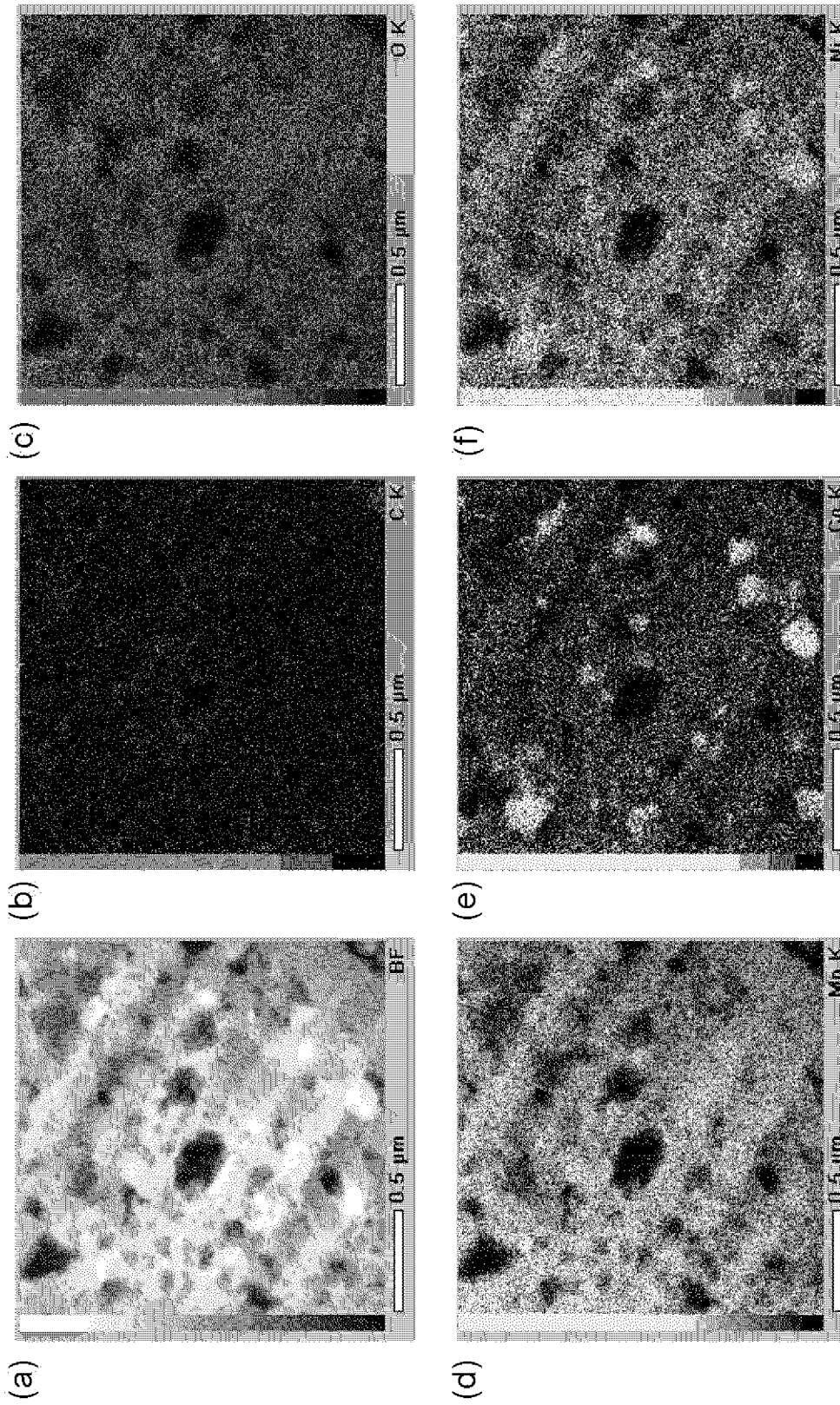
[図1]



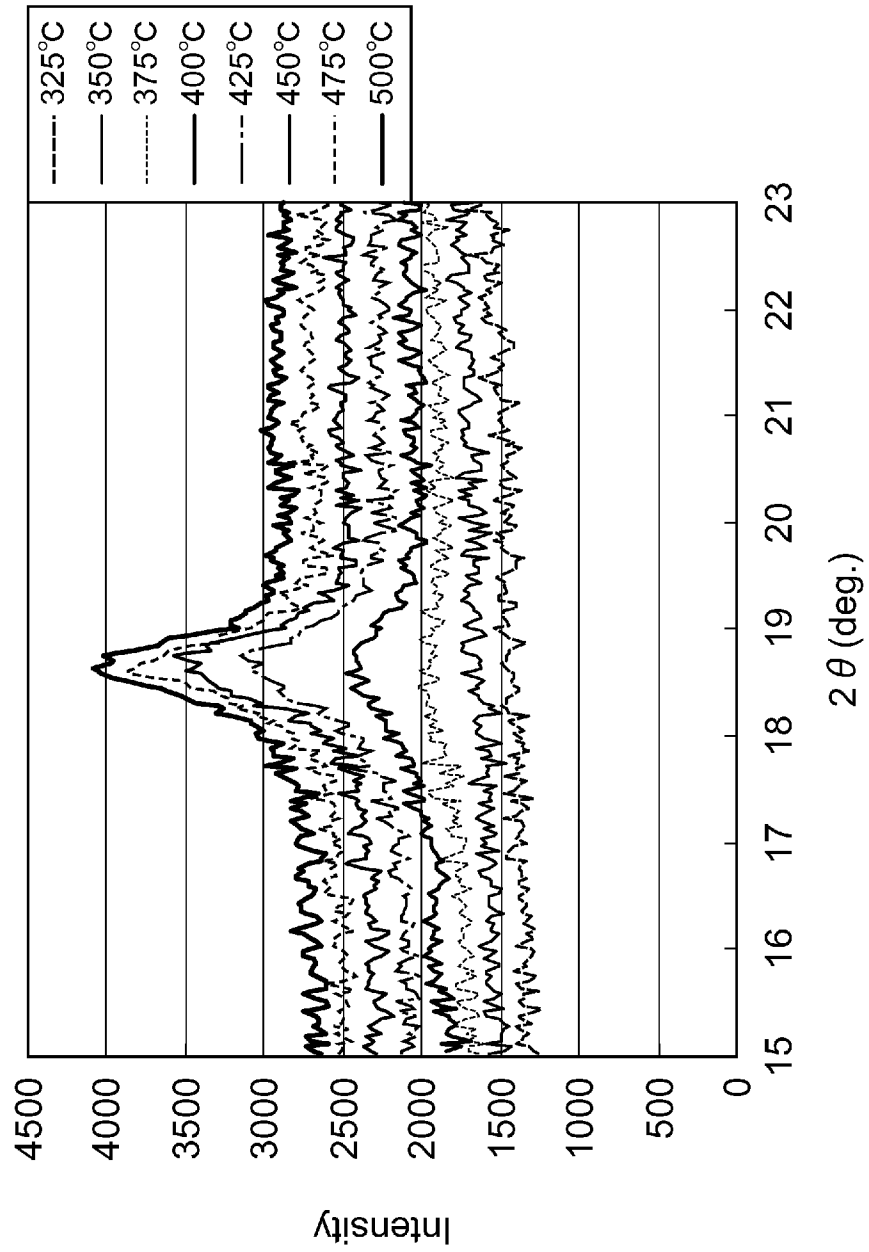
[図2]



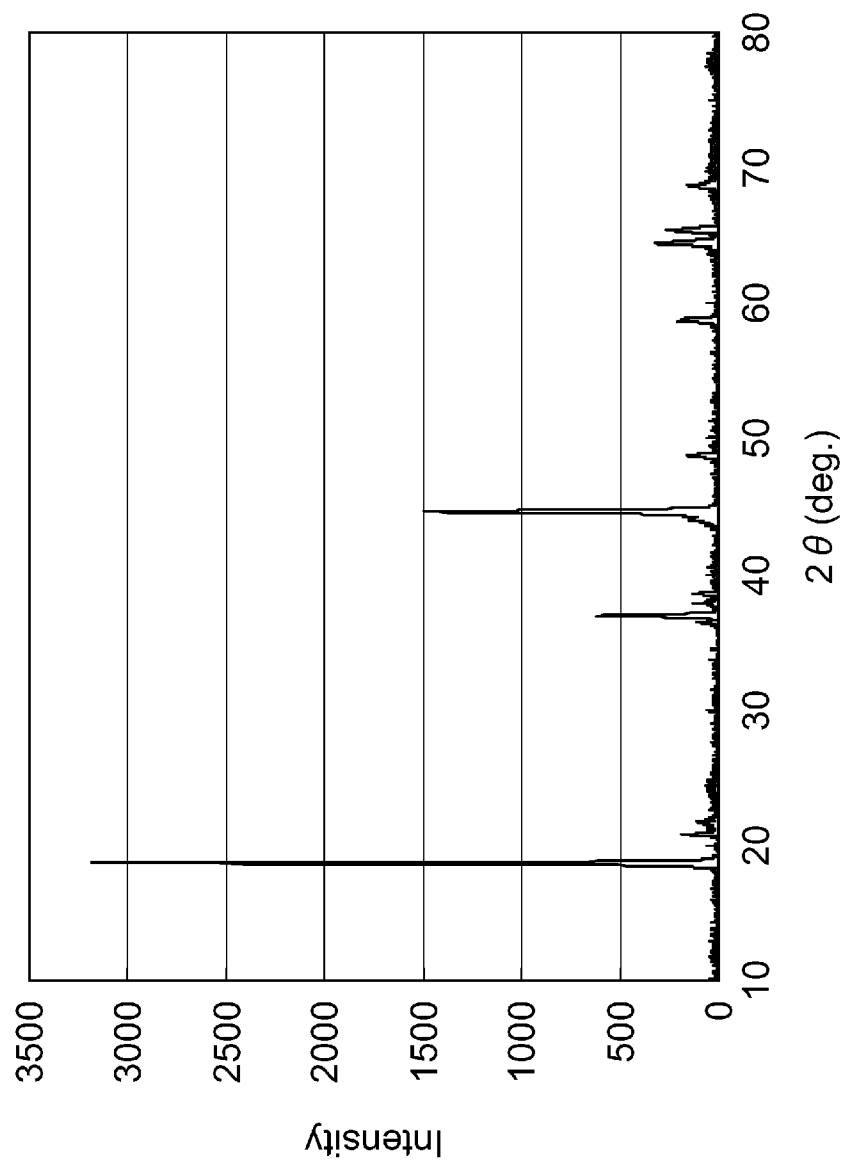
[図3]



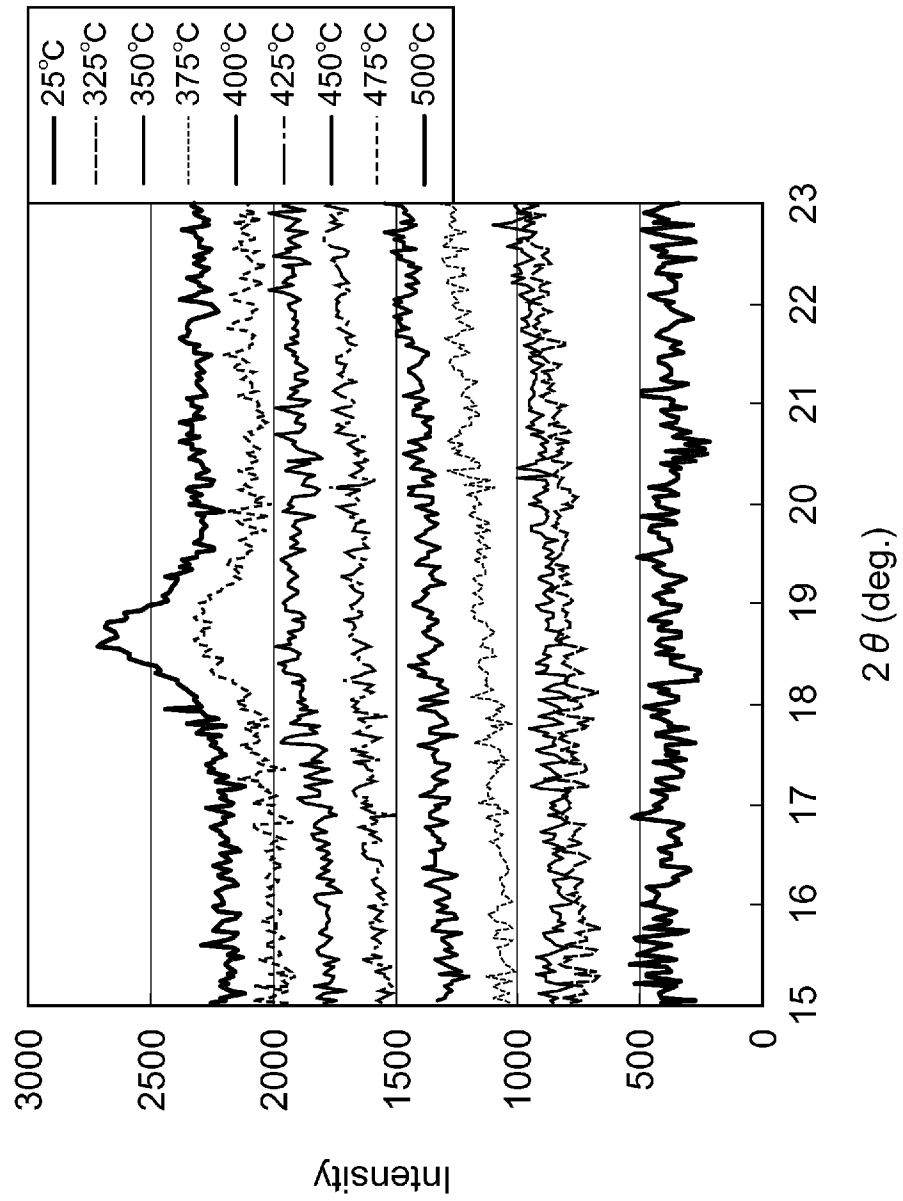
[図4]



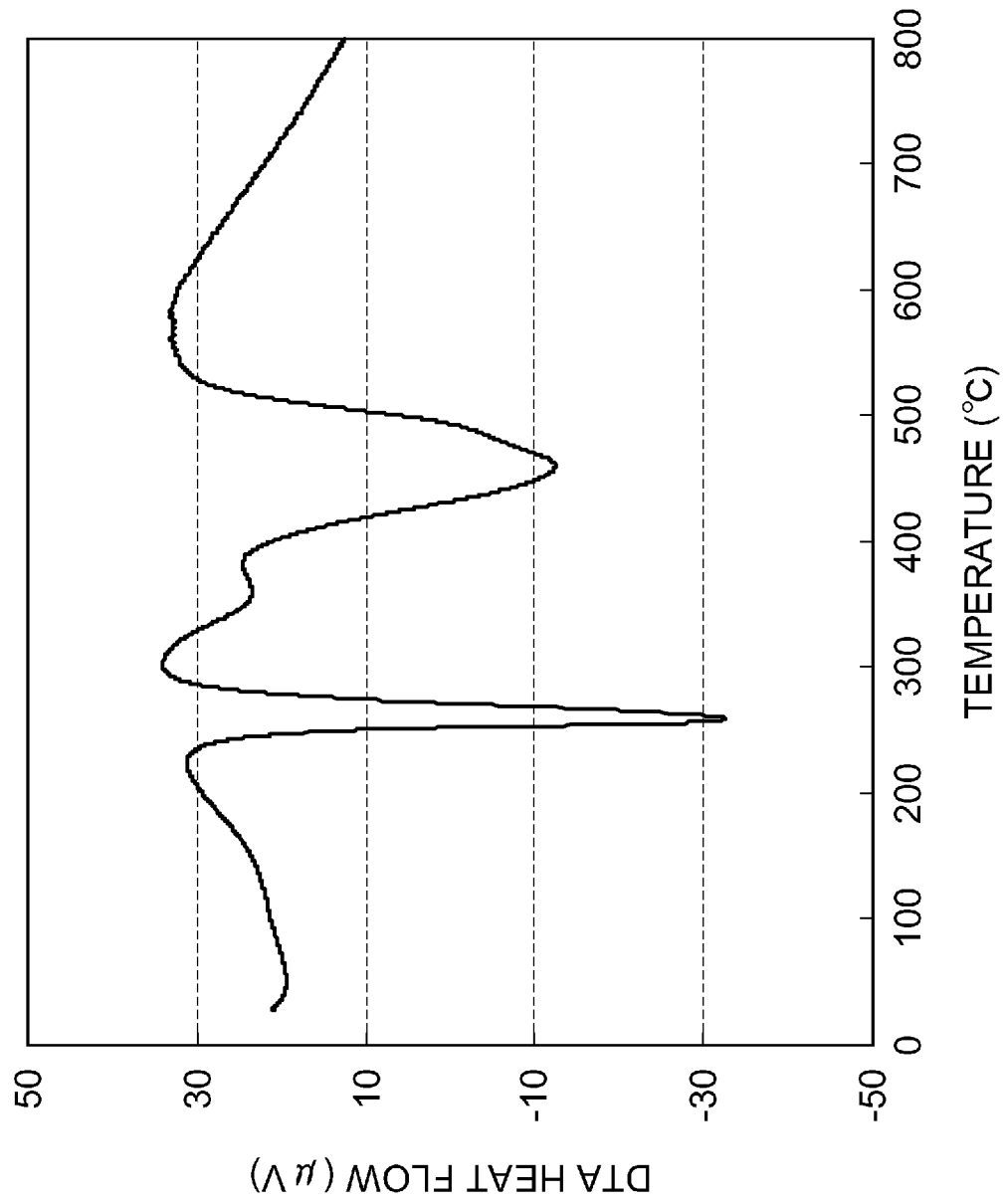
[図5]



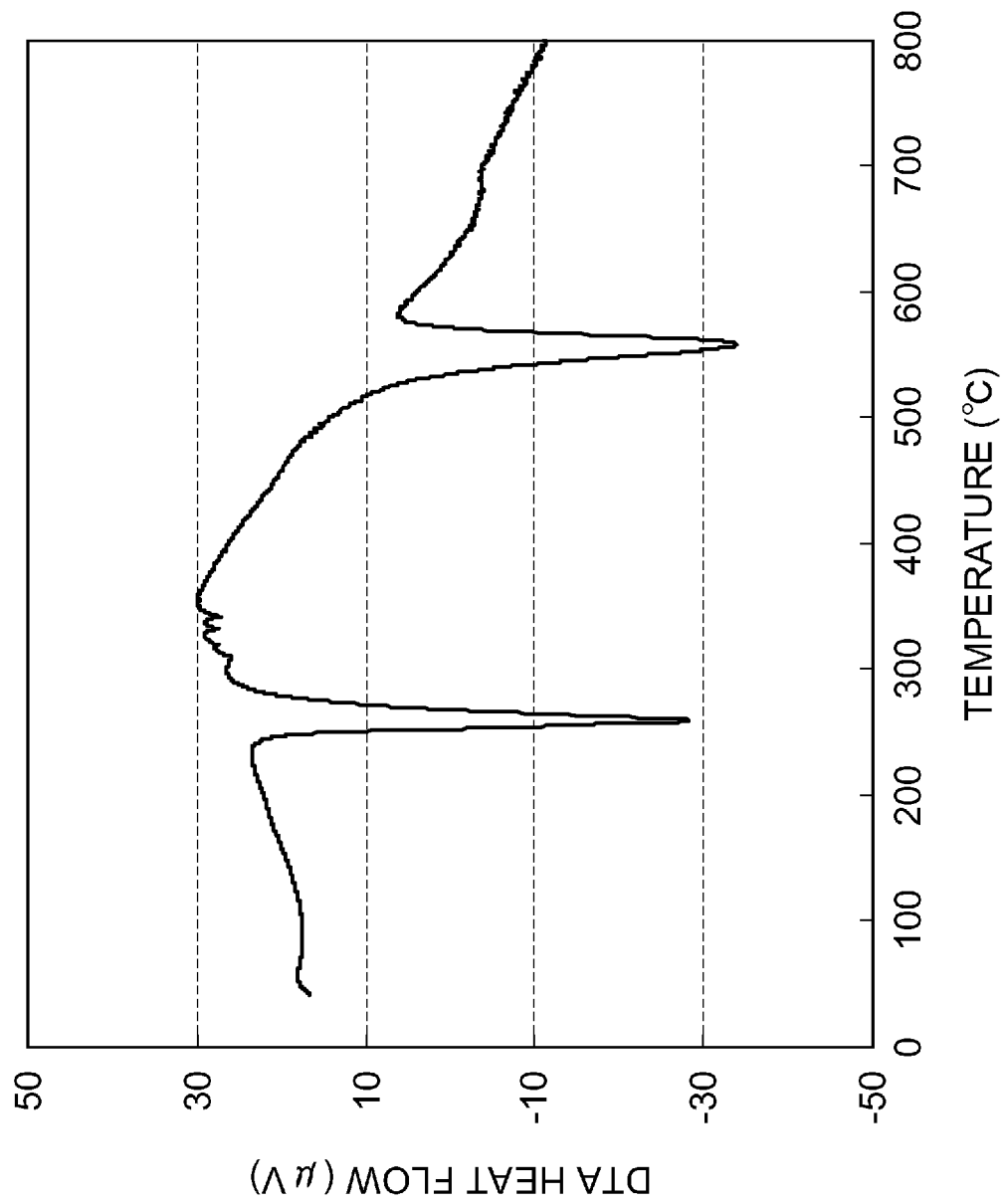
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/066295

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/525, C01G53/00, H01M4/505

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-197004 A (Hitachi, Ltd.), 21 July 2005 (21.07.2005), claims 1 to 3; paragraphs [0028], [0035] & US 2005/0142442 A1 & CN 1638173 A	1-9
Y	JP 9-320603 A (Aichi Steel Works Ltd.), 12 December 1997 (12.12.1997), claims 2 to 4; paragraphs [0026] to [0040] & US 5958362 A	1-5
Y	JP 6-290780 A (Mitsubishi Electric Corp.), 18 October 1994 (18.10.1994), paragraph [0119] (Family: none)	6-9

☒ 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
12 October, 2011 (12.10.11)

Date of mailing of the international search report
25 October, 2011 (25.10.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/066295

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-526735 A (LG Chem, Ltd.), 23 July 2009 (23.07.2009), paragraph [0036] & US 2010/0227221 A1 & WO 2007/094644 A1 & KR 10-2007-0082900 A & KR 10-2008-0083237 A & CN 101443273 A & KR 10-2010-0041721 A	3
A	JP 2008-251191 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 16 October 2008 (16.10.2008), entire text (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

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

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2005-197004 A (株式会社日立製作所) 2005.07.21, 【請求項 1】 - 【請求項 3】、【0028】、【0035】 & US 2005/0142442 A1 & CN 1638173 A	1-9
Y	JP 9-320603 A (愛知製鋼株式会社) 1997.12.12, 【請求項 2】 - 【請求項 4】、【0026】 - 【0040】 & US 5958362 A	1-5
Y	JP 6-290780 A (三菱電機株式会社) 1994.10.18, 【0119】 (ファミリーなし)	6-9

☒ 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 2 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 5 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

富士 美香

4 X

9 2 7 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

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	JP 2009-526735 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2009.07.23, 【0036】 & US 2010/0227221 A1 & WO 2007/094644 A1 & KR 10-2007-0082900 A & KR 10-2008-0083237 A & CN 101443273 A & KR 10-2010-0041721 A	3
A	JP 2008-251191 A (住友金属鉱山株式会社) 2008.10.16, 全文 (ファミリーなし)	1-9