

(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8月16日(16.08.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/108513 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/053004
- (22) 国際出願日: 2012年2月9日(09.02.2012)
- (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 2011-026273 2011年2月9日(09.02.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5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): 角崎 健太郎(TSUNOZAKI, Kentaro) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 曾 海生(ZENG, Haisheng) [CN/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A神田スクエア4階 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, 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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用の正極活物質の製造方法

[図1]

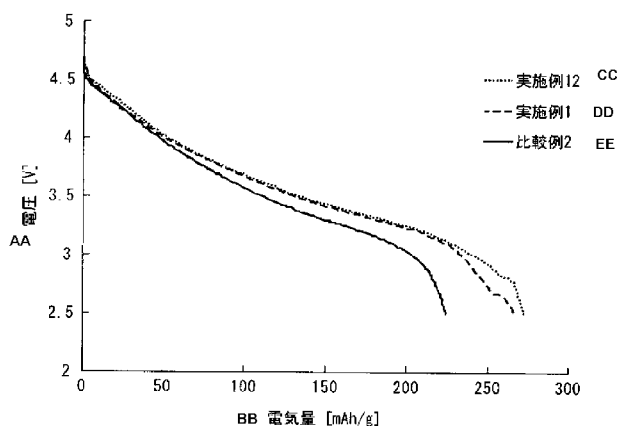


FIG. 1:
AA Voltage (V)
BB Quantity of electricity (mAh/g)
CC Example 12
DD Example 1
EE Comparative example 2

(57) Abstract: Provided are: a method for producing a positive electrode active material for lithium ion secondary batteries, which has excellent discharge capacity, excellent cycle characteristics and high durability; a lithium ion secondary battery; and a method for producing a positive electrode for lithium ion secondary batteries. A positive electrode active material for lithium ion secondary batteries is produced by bringing a lithium-containing complex oxide, which contains Li element and at least one transition metal element selected from the group consisting of Ni, Co and Mn (provided that the molar amount of the Li element is more than 1.2 times the total molar amount of the transition metal element(s)), into contact with a composition (1) (a composition that is obtained by dissolving or dispersing a compound (1), which essentially contains Mn element but does not contain Li element, in a solvent) and heating the resulting.

(57) 要約: 放電容量およびサイクル特性に優れるとともに、高い耐久性を備えるリチウムイオン二次電池用の正極活物質の製造方法、リチウムイオン二次電池およびリチウムイオン二次電池用正極の製造方法を提供する。Li元素と、N

i、Co、およびMnからなる群から選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素を含む(ただし、Li元素のモル量が該遷移金属元素の総モル量に対して1.2倍超である。)リチウム含有複合酸化物を、組成物(1){Li元素を含まず、Mn元素を必須とする化合物(1)を溶媒に溶解または分散させた組成物}と接触させて、加熱することでリチウムイオン二次電池用正極活物質を製造する。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： リチウムイオン二次電池用の正極活物質の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池用の正極活物質の製造方法に関する。
また本発明は、該正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、携帯電話やノート型パソコン等の携帯型電子機器に広く用いられている。リチウムイオン二次電池用の正極活物質には、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 等のリチウムと遷移金属等との複合酸化物が用いられている。

[0003] しかし、近年、携帯型電子機器や車載用のリチウムイオン二次電池として小型化・軽量化が求められ、単位質量あたりの放電容量、または充放電サイクルを繰り返した後に放電容量が低下しない特性（以下、サイクル特性と称することがある）の更なる向上が望まれている。

[0004] 特許文献1には、Li元素のモル量が遷移金属元素の総モル量に対して0.9～1.1倍モルである、次式 $\{\text{Li}_p\text{N}_x\text{M}_y\text{O}_z\text{F}_a$ ($0.9 \leq p \leq 1.1$) $\}$ で表わされるリチウム含有複合酸化物と、ジルコニウムを含む水溶液とを攪拌、混合し、酸素雰囲気下450℃以上で焼成することにより、酸化ジルコニウムが表面層に被覆されたリチウム含有複合酸化物を得る方法が記載されている。酸化ジルコニウムが表面層に被覆されたリチウム含有複合酸化物は、酸化ジルコニウムが電気化学的に不活性な材料を用いて被覆層を形成することから、表面の被覆材料の量が多くなった場合には初期容量が低下すると考えられる。

[0005] また、特許文献2には、LiおよびNi、Mn、Coを含む酸化物粒子から構成される $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等の前駆体材料に、硝酸マンガン溶液を接触させ、950℃で熱処理することで、前駆体材料の表面をMn

濃度の高いLiおよびNi, Mn, Coを含む酸化物で被覆することが記載されている。しかし、特許文献2においても、前記特許文献1と同様、十分な放電容量を得ることができない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2007/102407号

特許文献2：日本特許第4062169号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 放電容量を向上させるためには、リチウムイオン二次電池用の正極活物質として、Li元素と、Ni、Co、およびMnからなる群から選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素とを含む（ただし、Li元素のモル量が該遷移金属元素の総モル量に対して1.2倍超である）リチウム含有複合酸化物（以下、「Li-rich系正極材料」という場合がある）を用いることが考えられる。

[0008] しかし、従来のLi-rich系正極材料では、正極材中の遷移金属が、高電圧での充電によって分解した電解液と接触することで徐々に溶出するため、結晶構造が不安定になり、耐久性が低下する。このため、充放電の繰り返しとともに充放電容量が徐々に低下し、サイクル特性が劣化するという問題があった。また、従来のLi-rich系正極材料は、結晶内に取り込まれなかったLiが正極材表面に遊離Liとして残りやすい。遊離LiはLiOHやLi₂CO₃の形で存在すると考えられるが、遊離Liが多いと電解液が分解して、サイクル特性が劣化する問題がある。

[0009] 本発明は、放電容量およびサイクル特性に優れるとともに、高い耐久性を備えるリチウムイオン二次電池用の正極活物質の製造方法、リチウムイオン二次電池用正極の製造方法、およびリチウムイオン二次電池の製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、以下の構成を要旨とするものである。

[0011] [1] Li元素と、Ni、Co、およびMnからなる群から選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素とを含む（ただし、Li元素のモル量が該遷移金属元素の総モル量に対して1.2倍超である。）リチウム含有複合酸化物を、下記組成物（1）と接触させて、加熱することを特徴とする、リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

組成物（1）：Li元素を含まず、Mn元素を必須とする化合物（1）を溶媒に溶解または分散させた組成物。

[2] 前記組成物（1）が、さらに、Ni元素および／またはZr元素を含む、前記[1]に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

[3] 前記加熱を350～800℃で行う、前記[1]または[2]に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

[4] 前記リチウム含有複合酸化物に含まれる遷移金属元素の合計量に対して、前記化合物（1）に含まれる金属元素の合計量が、モル比で0.002～0.05%の範囲である、前記[1]～[3]のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

[5] 正極活物質に含まれる下記Mn複合酸化物の割合が、リチウム含有複合酸化物中の遷移金属元素のモル量に対するMn複合酸化物中の金属元素量として0.001～0.10倍モルとなる量である前記[1]～[4]のいずれかに記載の製造方法。

Mn複合酸化物：リチウム含有複合酸化物と組成物（1）との反応により生成するMnを必須とする複合酸化物。

[0012] [6] 前記組成物（1）における溶媒が水である、前記[1]～[5]のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

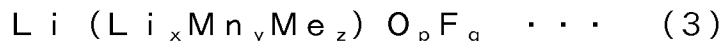
[7] 前記組成物（1）のpHが3～12の範囲である、前記[1]～[6]のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方

法。

[8] 前記リチウム含有複合酸化物と前記組成物 (1) との接触を、攪拌中の前記リチウム含有複合酸化物に前記組成物 (1) を添加して、前記リチウム含有複合酸化物と前記組成物 (1) とを混合することにより行う、前記 [1] ～ [7] のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

[9] 前記リチウム含有複合酸化物と前記組成物 (1) との接触を、スプレーコート法を用いて前記組成物 (1) を前記リチウム含有複合酸化物に噴霧することにより行う、前記 [1] ～ [8] のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

[0013] [1 0] 前記リチウム含有複合酸化物が、下記の式 (3) で表される化合物である [1] ～ [9] のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。



ただし、Meは、Co、Ni、Cr、Fe、Al、Ti、Zr、Mo、Nb、V、およびMgからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素である。また、 $0.09 < x < 0.3$ 、 $y > 0$ 、 $z > 0$ 、 $0.4 \leq y / (y + z) \leq 0.8$ 、 $x + y + z = 1$ 、 $1.2 < (1 + x) / (y + z)$ 、 $1.9 < p < 2.1$ 、 $0 \leq q \leq 0.1$ である。

[1 1] Meが、CoおよびNiである [1 0] に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

[1 2] 前記 [1] ～ [1 1] のいずれか一項に記載の製造方法によりリチウムイオン二次電池用正極活物質を製造し、つぎに、前記リチウムイオン二次電池用正極活物質と導電材とバインダーとを含む正極活物質層を正極集電体上に形成させることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極の製造方法。

[1 3] 前記 [1 2] に記載の製造方法によりリチウムイオン二次電池用正極を製造し、前記正極と負極と非水電解質とを用いてリチウムイオン二次

電池を構成させることを特徴とするリチウムイオン二次電池の製造方法。

発明の効果

[0014] 本発明の製造方法によれば、構造が安定で、且つ、電気化学的に活性なMn複合化合物が表面に被覆されたリチウムイオン二次電池用の正極活物質が得られる。

[0015] 本発明の製造方法で得た正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池用正極は、正極活物質の表面に電気化学的に活性なMn複合酸化物の被覆膜を有するため、リチウムイオン二次電池における初期容量の低下が抑制され、サイクル特性を向上し、高い耐久性が実現できる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1は、本発明のリチウムイオン二次電池用の正極活物質の製造方法の実施例について説明する図であり、実施例1、実施例12、および比較例2における正極活物質を用いたリチウム電池における電圧および電氣量を測定して得られた放電曲線を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0017] 以下に、本発明を詳細に説明する。

[0018] <正極活物質の製造方法>

本発明の正極活物質の製造方法は、Li元素と、Ni、Co、およびMnからなる群から選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素とを含む（ただし、Li元素のモル量が該遷移金属元素の総モル量に対して1.2倍超である。）リチウム含有複合酸化物と、下記組成物（1）とを接触させて、加熱する方法により製造する。

[0019] 組成物（1）：Li元素を含まず、Mn元素を必須とする化合物（1）を溶媒に溶解または分散させた組成物。

[0020] （リチウム含有複合酸化物）

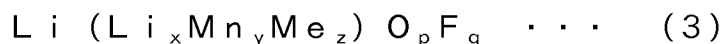
本発明におけるリチウム含有複合酸化物のLi元素のモル量は、該遷移金属元素の総モル量に対して1.2倍超、すなわち、（Li元素のモル量／遷移金属元素の総モル量）>1.2である。本発明においては、Liのモル量

が該遷移金属元素の総モル量に対して 1.2 倍超であれば、単位質量あたりの放電容量を向上させることができる。これにより、本発明における正極活物質を用いた正極を備えるリチウムイオン二次電池において、活性化後の単位質量あたりの放電容量を向上させることができる。

[0021] 遷移金属元素の総モル量に対する Li の比率は、リチウムイオン二次電池の単位質量あたりの放電容量をより一層増加させるために、1.25～1.75 倍モルであることが好ましく、1.25～1.65 倍モルがより好ましい。該比率とすることにより、リチウムイオン二次電池の単位質量あたりの放電容量をより一層増加せうる。

[0022] リチウム含有複合酸化物中の遷移金属元素は、Ni、Co、および Mn からなる群から選ばれる少なくとも一種であり、Mn 元素を必須とすることがより好ましく、Ni、Co、および Mn の全ての元素を含んでいることが特に好ましい。遷移金属元素としては、Ni、Co、Mn および Li 以外の金属元素（以下、他の金属元素という。）を含んでいてもよい。他の金属元素としては、Cr、Fe、Al、Ti、Zr、Mo、Nb、V、または Mg 等が挙げられる。他の金属元素の割合は、遷移金属元素の総量（1 モル）において、0.001～0.50 モルが好ましく、0.005～0.05 モルがより好ましい。

[0023] リチウム含有複合酸化物としては、下式（3）で表される化合物が好ましい。下式（3）で表される化合物の表記は、充放電や活性化等の処理を行う前の組成式で示す。ここで、活性化とは、酸化リチウム（Li₂O）、または、リチウムおよび酸化リチウムを、リチウム含有複合酸化物から取り除くことをいう。活性化方法としては、4.4 V もしくは 4.6 V（Li⁺/Li の酸化還元電位との電位差として表わされる値である。）より、大きな電圧で充電する電気化学的活性化法が挙げられる。また、硫酸、塩酸もしくは硝酸等の酸を用いた化学反応を行うことにより、化学的に行う活性化方法が挙げられる。



[0024] 式(3)において、Meは、Co、Ni、Cr、Fe、Al、Ti、Zr、Mo、Nb、V、およびMgからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素である。

式(3)においては、 $0.09 < x < 0.3$ 、 $y > 0$ 、 $z > 0$ 、 $0.4 \leq y / (y + z) \leq 0.8$ 、 $x + y + z = 1$ 、 $1.2 < (1 + x) / (y + z)$ 、 $1.9 < p < 2.1$ 、 $0 \leq q \leq 0.1$ である。Meとしては、Co、Ni、およびCrからなる群から選ばれる元素が好ましく、Coおよび/またはNiがさらに好ましく、CoおよびNiであるのが特に好ましい。式(3)においては、 $0.1 < x < 0.25$ が好ましく、 $0.11 < x < 0.22$ がより好ましく、 $0.5 \leq y / (y + z) \leq 0.8$ が好ましく、 $0.55 \leq y / (y + z) \leq 0.75$ がより好ましい。Meが、CoおよびNiである場合、Co/Niのモル比は、0~1が好ましく、0~0.5がさらに好ましい。

[0025] リチウム含有複合酸化物としては、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.26}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.52})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.56})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.53})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.55})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.16}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.59})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.49})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.21}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.54})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.14}\text{Co}_{0.14}\text{Mn}_{0.55})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.18}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.58})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.18}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.54})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.20}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.60})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.20}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.56})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.20}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.22}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.54})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.23}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.57})\text{O}_2$ 、が好ましい。さらに、リチウム含有複合酸化物としては、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.16}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.59})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.49})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.21}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.54})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.14}\text{Co}_{0.14}\text{Mn}_{0.55})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.18}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.58})\text{O}_2$

O_2 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.18}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.54})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.20}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.60})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.20}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.56})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.20}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54})\text{O}_2$ が特に好ましい。

[0026] 本発明におけるリチウム含有複合酸化物が式(3)で表される場合、前記遷移金属元素の総モル量に対するLi元素の比率を示す $(1+x)/(y+z)$ は、 $1.2 < (1+x)/(y+z)$ であり、 $1.25 \leq (1+x)/(y+z) \leq 1.75$ が好ましく、 $1.25 \leq (1+x)/(y+z) \leq 1.65$ がより好ましい。該比率が前記の範囲であれば、単位質量あたりの放電容量を増加させることができる。

[0027] リチウム含有複合酸化物は、粒子状であることが好ましく、平均粒子径(D50)は $3 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましく、 $4 \sim 25 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ が特に好ましい。本発明において、平均粒子径(D50)とは、体積基準で粒度分布を求め、全体積を100%とした累積カーブにおいて、その累積カーブが50%となる点の粒子径である、体積基準累積50%径を意味する。粒度分布は、レーザー散乱粒度分布測定装置で測定した頻度分布および累積体積分布曲線で求められる。粒子径の測定は、粉末を水媒体中に超音波処理などで十分に分散させて粒度分布を測定する(たとえば、HORIBA社製レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置Partica LA-950V11、などを用いる)ことで行なわれる。

[0028] リチウム含有複合酸化物の比表面積は、 $0.3 \sim 10 \text{m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $0.5 \sim 5 \text{m}^2/\text{g}$ が特に好ましい。該比表面積が、 $0.3 \sim 10 \text{m}^2/\text{g}$ であると容量が高く、緻密な正極電極層が形成できる。

本発明におけるリチウム含有複合酸化物は、層状岩塩型結晶構造(空間群 $R-3m$)をとるものであることが好ましい。また、本発明におけるリチウム含有複合酸化物は、遷移金属元素に対するLi元素の比率が高いため、XRD(X線回折)測定では層状 Li_2MnO_3 と同様に $2\theta = 20 \sim 25^\circ$ の範囲にピークが観察される。

[0029] リチウム含有複合酸化物の製造方法としては、共沈法により得られたリチウム含有複合酸化物の前駆体とリチウム化合物を混合して焼成する方法、水熱合成法、ゾルゲル法、乾式混合法、イオン交換法などが挙げられる。なお、リチウム含有複合酸化物中に遷移金属元素が均一に含有されると放電容量が向上するため、共沈法により得られたリチウム含有複合酸化物の前駆体（共沈組成物）とリチウム化合物とを混合して焼成する方法を用いることが好ましい。

[0030] （組成物（１））

本発明における組成物（１）は、Li元素を含まず、Mn元素を含む、少なくとも一種の金属元素を含有する化合物（１）を溶媒に溶解または分散させた溶液または分散液である。本発明における組成物（１）は、上述のリチウム含有複合酸化物と接触させて加熱する。その結果、リチウム含有複合酸化物の表面で、組成物（１）中に含まれる化合物（１）とリチウム含有複合金属化合物とが反応することにより、表面に被覆膜が形成された正極活物質が得られる。表面の被覆膜を形成するのは、Mn複合酸化物であり、電気化学的に活性なMn複合酸化物が好ましい。

[0031] 化合物（１）としては、マンガンを含む酸塩や錯体が挙げられる。たとえば、硝酸マンガン、硫酸マンガン、塩化マンガン、酢酸マンガン、クエン酸マンガン、マレイン酸マンガン、ギ酸マンガン、乳酸マンガン、シュウ酸マンガン等が挙げられる。

化合物（１）としては、熱により分解しやすく、溶媒への溶解性が高いことから、有機塩または有機錯体が好ましく、特に酢酸マンガン、クエン酸マンガン、マレイン酸マンガン、またはシュウ酸マンガンが好ましい。

[0032] 組成物（１）が分散液である場合、上記分散液における化合物（１）としては、炭酸マンガン、水酸化マンガン、酸化マンガン等のマンガン含有粒子であることが好ましい。

マンガン含有粒子はLiおよびMn以外の金属元素を含む複合炭酸塩、複合水酸化物または複合酸化物であっても良い。LiおよびMn以外の金属元

素としては、Zr、Ti、Al、Sn、Mg、Ba、Pb、Bi、Ta、Zn、Y、La、Sr、Ce、In、Ni、またはCoからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素が挙げられる。特に、サイクル特性やレート特性に優れることからZr、Ti、Al、Ni、またはCoが好ましい。

マンガン含有粒子がLiおよびMn以外の金属元素を含む場合、マンガン含有粒子中のMn元素の割合はマンガン含有粒子中の全金属元素の合計に対して25～99モル%が好ましく、33～95モル%がより好ましく、50～90モル%が特に好ましい。分散液中に含まれる化合物(1)の平均粒子径は、1～100nmが好ましく、2～50nmがより好ましく、3～30nmが特に好ましい。分散液中に含まれる化合物(1)の平均粒子径は動的光散乱法により測定される平均粒子径(D50)である。

[0033] 本発明における組成物(1)は、LiおよびMnを含有せず、LiおよびMn以外の金属元素を含有する化合物(以下、化合物(2)ともいう。)を含んでもよい。

LiおよびMn以外の金属元素としては、Zr、Ti、Al、Sn、Mg、Ba、Pb、Bi、Ta、Zn、Y、La、Sr、Ce、In、Ni、またはCoからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素が挙げられる。特に、サイクル特性やレート特性に優れることからZr、Ti、Al、Ni、またはCoが好ましく、Zrおよび／またはNiが最も好ましい。

[0034] Ni元素を含む化合物としては、酢酸ニッケル、クエン酸ニッケル、マレイン酸ニッケル、ギ酸ニッケル、乳酸ニッケル、シュウ酸ニッケル、ヘキサアンミンニッケル、炭酸ニッケル、水酸化ニッケル、および酸化ニッケルが挙げられる。

[0035] Zrを含む化合物としては、炭酸ジルコニウムアンモニウム、ハロゲン化ジルコニウムアンモニウム、酢酸ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、酸化ジルコニウムが挙げられる。

組成物(1)が、化合物(1)および化合物(2)を含有する場合、Mn元素の割合は、全金属元素の合計に対して、25～99モル%が好ましく、

33～95モル%がより好ましく、50～90モル%が特に好ましい。

[0036] リチウム含有複合酸化物と組成物(1)とを接触させて加熱することにより生成しうるMn複合酸化物は、Liの出し入れが可能で電気容量を発現する酸化物である。電気化学的に活性なMn複合酸化物としては、Liを含まない酸化物であっても、Liを含む酸化物であってもよい。Liを含む酸化物の場合は、組成物(1)に含まれるMnが、リチウム含有複合酸化物の表面の遊離Liやリチウム含有複合酸化物中のLiと反応することで生成する。

一方、Li-rich系正極材料ではないリチウム含有複合酸化物を用いて本発明の製造方法を実施した場合には、リチウム含有複合酸化物中のLiが被覆材料に奪われ、初期容量の低下やサイクル特性の劣化を招くおそれがある。

本発明においては、Li-rich系正極材料をリチウム含有複合酸化物として用いることにより、初期容量の低下やサイクル特性の劣化が起きにくい利点がある。

Mn複合酸化物としては、例えば、空間群Fd $\bar{3}$ -mの構造結晶を有するマンガンスピネルが挙げられる。

[0037] 本発明の製造方法で得られる正極活物質は、リチウム含有複合酸化物の表面に、前記の化合物(1)に由来する被覆膜が形成される。該被覆膜は、構造が安定で、かつMn複合酸化物から構成されうる。これにより、Li-rich系正極材料中の遷移金属元素、特にMn元素の溶出が抑制されるので、リチウムイオン二次電池用正極に適用することで、高電圧(特に4.5V以上)で充放電サイクルを行っても容量の低下が抑制され、優れたサイクル特性が得られる。また、Mn複合酸化物が、電池の充放電の際に容量を発現するため、被覆による初期容量の低下を抑制し、高い放電容量およびサイクル特性が得られる。

[0038] 本発明における正極活物質は、リチウム含有複合酸化物の表面に電気化学的に活性なMn複合酸化物で被覆される粒子であるものが好ましい。該粒子

としては、Mn元素を含む酸化物が、リチウム含有複合酸化物の中心よりも表面に多く含まれている状態にある粒子をいう。正極活物質において、上記のMn複合酸化物がリチウム含有複合酸化物の表面を被覆していることは、例えば、正極活物質の粒子を切断した後に断面を研磨し、X線マイクロアナライザー分析法（EPMA）で元素マッピングを行うことによって確認することができる。この評価方法によって、Mn複合酸化物が、リチウム含有複合酸化物の中心（ここで言う中心とは、リチウム含有複合酸化物の表面に接していない部分を言い、表面からの平均距離が最長である部分であるのが好ましい。）に対して、表面から100nmの範囲により多く存在することが確認できる。

[0039] 正極活物質の表面におけるMn複合酸化物の割合は、リチウム含有複合粒子と化合物（1）の仕込み量に基づいて算出する。

[0040] 正極活物質粒子に含まれるMn複合酸化物の割合は、リチウム含有複合酸化物中の遷移金属元素のモル量に対するMn複合酸化物中の金属元素量が0.001～0.10倍モルとなる量が好ましく、0.002～0.05倍モルとなる量がより好ましく、0.004～0.04倍モルとなる量が特に好ましい。

[0041] 本発明における正極活物質において、リチウム含有複合酸化物の表面を被覆するMn複合酸化物の形状は、SEM（走査形電子顕微鏡）、TEM（透過型電子顕微鏡）等の電子顕微鏡によって確認することができる。Mn複合酸化物の形状は、粒子状、膜状、塊状等であってもよい。Mn複合酸化物が粒子状である場合、Mn複合酸化物の平均粒子径は、1～100nmが好ましく、2～50nmがより好ましく、3～30nmが特に好ましい。Mn複合酸化物の平均粒子径は、SEM、TEM等の電子顕微鏡より観察される、リチウム含有複合酸化物の表面を被覆している粒子の粒子径の平均である。

[0042] Mn複合酸化物は、リチウム含有複合酸化物の表面に少なくとも一部の表面を覆う状態で存在するのが好ましい。

本発明における正極活物質は、リチウム比率の高いリチウム含有複合酸化

物を用いているため、放電容量が大きい。また、本発明の正極活物質は、リチウム含有複合酸化物の表面が、Mn複合酸化物で被覆された粒子からなるものであるため、被覆量を増やしてリチウム含有複合酸化物からの溶出物を抑制した場合であっても、リチウムイオン二次電池における初期容量が低下することがない。また、高電圧（特に4.5V以上）で充放電サイクルを行った場合でも容量の低下が抑制され、優れたサイクル特性と、高い耐久性が得られる。

[0043] 本発明の正極活物質の製造方法においては、前記リチウム含有複合酸化物と前記組成物（1）を接触させて加熱する。

[0044] 組成物（1）に用いられる溶媒としては、化合物（1）自身または微粒子となった化合物（1）の安定性や反応性の点で、水を含む溶媒を用いることが好ましく、水と水溶性アルコールおよび／またはポリオールとの混合溶媒がより好ましく、水が特に好ましい。水溶性アルコールとしては、たとえば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールが挙げられる。ポリオールとしては、たとえば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ブタンジオール、グリセリンが挙げられる。また、溶媒中に含まれる水溶性アルコールとポリオールの合計の含有量としては、各溶媒の合計量（溶媒全量）に対して0～90質量%が好ましく、0～30質量%がより好ましい。溶媒が水だけの場合は、安全面、環境面、取扱い性、コストの点で優れているため、特に好ましい。

[0045] さらに、組成物（1）には、pH調整剤が含まれていてもよい。pH調整剤としては、加熱時に揮発または分解するものが好ましい。具体的には、酢酸、クエン酸、乳酸、ギ酸、マレイン酸、シュウ酸などの有機酸やアンモニアが好ましい。

また、組成物（1）のpHとしては、3～12が好ましく、3.5～12がより好ましく、4～10が特に好ましい。pHが前記の範囲にあれば、リチウム含有複合酸化物と組成物（1）とを接触させたときのリチウム含有複

合酸化物からのLi元素の溶出が少なく、また、pH調整剤等の不純物が少ないため良好な電池特性が得られやすい。

[0046] 組成物(1)を調製する時には、必要に応じて加温しながら行うことが好ましい。加温温度としては、40℃～80℃が好ましく、50℃～70℃が特に好ましい。加温によって、金属含有化合物の溶媒への溶解が容易に進み、安定して溶解できる。

[0047] 組成物(1)中の化合物(1)の濃度は、後の工程において加熱によって溶媒を除去する必要がある点から高濃度であることが好ましい。しかし、この濃度が高すぎると粘度が高くなり、正極活物質を形成する他の元素源と、組成物(1)との均一混合性が低下するおそれがある。化合物(1)の濃度は、金属元素換算で0.5～24質量%が好ましく、2～16質量%が特に好ましい。

[0048] リチウム含有複合酸化物と組成物(1)との接触方法として、たとえば、スプレーコート法、浸漬法を適用でき、スプレーコート法により組成物(1)をリチウム含有複合酸化物に噴霧する方法が特に好ましい。浸漬法では、接触後にろ過または蒸発によって溶媒を除去する必要があることからプロセスが煩雑になる。スプレーコート法の場合は、プロセスが簡便であり、かつ、電気化学的に活性なMn複合酸化物をリチウム含有複合酸化物の表面に均一に付着させることができる。

[0049] リチウム含有複合酸化物に接触させる組成物(1)の量は、リチウム含有複合酸化物に対して、合計で1～50質量%が好ましく、2～40質量%がより好ましく、3～30質量%が特に好ましい。組成物(1)の量が前記の範囲であれば、リチウム含有複合酸化物の表面に組成物(1)を均一に付着させ易く、かつ、リチウム含有複合酸化物に組成物(1)をスプレーコートする際に、リチウム含有複合酸化物が塊にならず攪拌しやすい。

[0050] さらに、本発明の製造方法においては、攪拌下のリチウム含有複合酸化物に組成物(1)を添加して、リチウム含有複合酸化物と組成物(1)とを混合することにより、組成物(1)をリチウム含有複合酸化物に接触させるこ

とが好ましい。攪拌装置としては、ドラムミキサーまたはソリッドエアの低剪断力の攪拌機を用いることができる。攪拌混合しながら組成物（１）とリチウム含有複合酸化物を接触させることで、より均一に、電気化学的に活性なMn複合化合物がリチウム含有複合酸化物の表面に被覆された正極活物質を得ることができる。

[0051] 本発明においては、前記化合物（２）は、必ずしも前記組成物（１）に含有されることはなく、化合物（２）を溶媒に溶解または分散させた組成物（２）として用いることもできる。

[0052] 組成物（２）における化合物（２）の濃度は、金属元素換算で０．５～２４質量％が好ましく、２～１６質量％が特に好ましい。

リチウム含有複合酸化物に接触させる組成物（２）の量は、リチウム含有複合酸化物に対して、合計で１～５０質量％が好ましく、２～４０質量％がより好ましく、３～３０質量％が特に好ましい。

[0053] 本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法においては、リチウム含有複合酸化物と、組成物（１）とを接触させて加熱する。加熱により目的とする正極活物質を得るとともに、水や有機成分等の揮発性の不純物が除去できる。

[0054] 前記の加熱は、酸素含有雰囲気下で行うことが好ましい。加熱温度は、３５０～８００℃が好ましく、３５０～６５０℃がより好ましく、３５０～５００℃が特に好ましい。加熱温度が３５０℃以上であれば、化合物（１）が反応しやすくなる利点がある。さらに、残留水分等の揮発性の不純物が少なくなるので、サイクル特性が向上する利点がある。また、加熱温度が前記の範囲であれば、リチウム含有複合酸化物と化合物（１）との反応で生成するMn複合酸化物が、さらにリチウムやリチウム含有複合酸化物との間で反応を起こすことを防ぐことができ、Mn複合酸化物をリチウム含有複合酸化物の表面に効率よく被覆させることができ、サイクル特性が向上する。加熱温度が高すぎるとリチウム含有複合酸化物の表面積が減少して初期容量が低下するため、加熱温度の上限は８００℃が好ましい。

[0055] 加熱時間は、0.1～24時間が好ましく、0.5～18時間がより好ましく、1～12時間が特に好ましい。加熱時間を前記範囲とすることにより、リチウム含有複合酸化物の表面に、Mn複合酸化物を効率よく被覆できる。

加熱時の圧力は、特に限定されず、常圧または加圧が好ましく、常圧が特に好ましい。

[0056] <リチウムイオン二次電池用正極の製造方法>

本発明におけるリチウムイオン二次電池用正極は、前記の正極活物質、導電材、およびバインダーを含む正極活物質層が、正極集電体上に形成される。リチウムイオン二次電池用正極は、たとえば、本発明における正極活物質、導電材およびバインダーを、溶媒に溶解させる、分散媒に分散させる、又は溶媒と混練する、ことによって、スラリー又は混練物を調製し、調製したスラリー又は混練物を正極集電体に塗布等により担持させることで製造できる。正極集電体としては、例えばアルミニウム箔、ステンレス鋼箔等の金属箔を用いることができる。

[0057] 導電材としては、アセチレンブラック、黒鉛、ケッチェンブラックなどのカーボンブラック等が挙げられる。

バインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレングム、ブタジエンゴム等の不飽和結合を有する重合体およびその共重合体、アクリル酸共重合体、メタクリル酸共重合体等のアクリル酸系重合体およびその共重合体等が挙げられる。

[0058] <リチウムイオン二次電池の製造方法>

本発明におけるリチウムイオン二次電池は、正極と負極と非水電解質とを含み、活性化前の正極が、前記のリチウムイオン二次電池用正極であるものである。

負極は、負極集電体上に、負極活物質を含有する負極活物質層が形成されてなる。たとえば、負極活物質を有機溶媒と混練することによってスラリー

を調製し、調製したスラリーを負極集電体に塗布、乾燥、プレスすることによって製造できる。

[0059] 負極集電体としては、たとえばニッケル箔、銅箔等の金属箔を用いることができる。

負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料であり、たとえば、リチウム金属、リチウム合金、リチウム化合物、炭素材料、周期表14若しくは15族の金属を主体とする酸化物、炭素化合物、炭化ケイ素化合物、酸化ケイ素化合物、硫化チタン、炭化ホウ素化合物等を用いることができる。

[0060] リチウム合金およびリチウム化合物としては、リチウムと、リチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属とにより構成されるリチウム合金若しくはリチウム化合物を用いることができる。

炭素材料としては、たとえば、難黒鉛化性炭素、人造黒鉛、天然黒鉛、熱分解炭素類、ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等のコークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、フェノール樹脂やフラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化した有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭、カーボンブラック類等を用いることができる。

周期表14族の金属としては、たとえば、ケイ素またはスズであり、最も好ましくはケイ素である。また、比較的低い電位でリチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料であれば、たとえば、酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化チタン、酸化スズ等の酸化物やその他の窒化物等も同様に用いることができる。

[0061] 非水電解質としては、非水溶媒に電解質塩を溶解させた非水電解液を用いることが好ましい。

非水電解液としては、有機溶媒と電解質とを適宜組み合わせて調製されたものを用いることができる。有機溶媒としては、この種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。たとえば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、

1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、酢酸エステル、酪酸エステル、プロピオン酸エステル等を用いることができる。特に、電圧安定性の点からは、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート類を使用することが好ましい。また、このような有機溶媒は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。

[0062] また、その他、非水電解質として、電解質塩を含有させた固体電解質、高分子電解質、高分子化合物などに電解質を混合または溶解させた固体状もしくはゲル状電解質等を用いることができる。

固体電解質としては、リチウムイオン伝導性を有する材料であればよく、たとえば、無機固体電解質および高分子固体電解質のいずれをも用いることができる。

[0063] 無機固体電解質としては、窒化リチウム、ヨウ化リチウム等を用いることができる。

高分子固体電解質としては、電解質塩と該電解質塩を溶解する高分子化合物を用いることができる。そして、この高分子化合物としては、ポリ（エチレンオキサイド）やその架橋体などのエーテル系高分子、ポリ（メタクリレート）エステル系、アクリレート系等を、単独あるいは分子中に共重合、または混合して用いることができる。

[0064] ゲル状電解質のマトリックスとしては、前記の非水電解液を吸収してゲル化するものであればよく、種々の高分子を用いることができる。また、ゲル状電解質に用いられる高分子材料としては、たとえば、ポリ（ビニリデンフルオロライド）、ポリ（ビニリデンフルオロライド-ヘキサフルオロプロピレン）コポリマーなどのフッ素系高分子等を使用できる。また、ゲル状電解質に用いられる高分子材料としては、たとえば、ポリアクリロニトリルまたはポリアクリロニトリルの共重合体を使用できる。また、ゲル状電解質に用いられる高分子材料としては、たとえば、ポリエチレンオキサイドまたはポ

リエチレンオキサイドの共重合体、その架橋体などのエーテル系高分子を使用できる。共重合モノマーとしては、たとえば、ポリプロピレンオキサイド、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル等を挙げることができる。

また、酸化還元反応に対する安定性の観点により、前記した高分子のうち、特にフッ素系高分子を用いることが好ましい。

[0065] 電解質塩は、この種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。電解質塩としては、たとえば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等を用いることができる。

本発明のリチウムイオン二次電池の形状は、コイン型、シート状（フィルム状）、折り畳み状、巻回型有底円筒型、ボタン型等の形状を、用途に応じて適宜選択できる。

[0066] 本発明のリチウムイオン二次電池用の正極活物質の製造方法によれば、構造が安定であり、且つ、電気化学的に活性なMn複合化合物が表面に被覆されたリチウムイオン二次電池用の正極活物質が得られる。

該正極活物質を用いてリチウムイオン二次電池用正極を構成することにより、リチウムイオン二次電池における初期容量を低下させることなくサイクル特性を向上させることができ、併せて、高い耐久性が実現できる。

実施例

[0067] 以下に、本発明の更に詳しい説明を実施例によって行うが、本発明は、これら実施例にのみ限定されるものではない。

[0068] <リチウム含有複合酸化物の合成>

硫酸ニッケル（II）六水和物（140.6 g）、硫酸コバルト（II）七水和物（131.4 g）、および硫酸マンガン（II）五水和物（482.2 g）に蒸留水（1245.9 g）を加えて均一に溶解させて原料溶液とした。硫酸アンモニウム（79.2 g）に蒸留水（320.8 g）を加えて均一に溶解させてアンモニア源溶液とした。硫酸アンモニウム（79.2 g）に蒸留水（1920.8 g）を加えて均一に溶解させて母液とした。水酸

化ナトリウム（４００ｇ）に蒸留水（６００ｇ）を加えて均一に溶解させてｐＨ調整液とした。

[0069] ２Ｌのバッフル付きガラス製反応槽に母液を入れてマントルヒーターで５０℃に加熱し、ｐＨが１１．０となるようにｐＨ調整液を加えた。反応槽内の溶液をアンカー型の攪拌翼で攪拌しながら原料溶液を５．０ｇ／分、アンモニア源溶液を１．０ｇ／分の速度で添加し、ニッケル、コバルト、マンガンの複合水酸化物を析出させた。原料溶液を添加している間、反応槽内のｐＨを１１．０に保つようにｐＨ調整液を添加した。また、析出した水酸化物が酸化しないように反応槽内に窒素ガスを流量０．５Ｌ／分で流した。また、反応槽内の液量が２Ｌを超えないように連続的に液の抜き出しを行った。

[0070] 得られたニッケル、コバルト、マンガンの複合水酸化物から不純物イオンを取り除くため、加圧ろ過と蒸留水への分散を繰返して洗浄した。ろ液の電気伝導度が $25\mu\text{S}/\text{cm}$ となった時点で洗浄を終了し、１２０℃で１５時間乾燥させて前駆体とした。

ＩＣＰ（高周波誘導結合プラズマ）で前駆体のニッケル、コバルト、マンガンの含有量を測定したところ、それぞれ１１．６質量％、１０．５質量％、４２．３質量％であった（モル比でニッケル：コバルト：マンガン＝０．１７２：０．１５６：０．６７２）。

[0071] この前駆体（２０ｇ）とリチウム含有量が $26.9\text{mol}/\text{kg}$ の炭酸リチウム１２．６ｇとを混合して、酸素含有雰囲気下８００℃で１２時間焼成し、実施例のリチウム含有複合酸化物を得た。得られた実施例のリチウム含有複合酸化物の組成は $\text{Li}_{1.2}(\text{Ni}_{0.172}\text{Co}_{0.156}\text{Mn}_{0.672})_{0.8}\text{O}_2$ となる。実施例のリチウム含有複合酸化物の平均粒子径 D_{50} は $5.3\mu\text{m}$ であり、ＢＥＴ（Brunauer, Emmett, Teller）法を用いて測定した比表面積は $4.4\text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0072] （実施例１）＜リチウム含有複合酸化物へのマンガン被覆＞

酢酸マンガンの４水和物（化学式： $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、分子量：２４５．０９）７．２ｇに、蒸留水１７．８ｇを加えて、ｐＨ７．０の

Mn 溶液（組成物（１））を調製した。

次に、攪拌している実施例のリチウム含有複合酸化物 15 g に対して、調製した Mn 水溶液 3.6 g を噴霧して添加し、実施例のリチウム含有複合酸化物と Mn 水溶液とを混合させながら接触させた。次いで、得られた混合物を酸素含有雰囲気下 600℃ で 3 時間加熱し、リチウム含有複合酸化物の表面に Mn 元素を含む酸化物が偏在する粒子からなる実施例 1 の正極活物質を得た。

[0073] 正極活物質において、前記 Mn 水溶液によって被覆したマンガンは、本実施例のリチウム含有複合酸化物の遷移金属元素であるニッケル、コバルト、マンガンの合計に対して、モル比（被覆量）で $\{ (\text{被覆した Mn のモル数}) / (\text{付加する前のリチウム含有複合酸化物の Ni、Co、Mn の合計モル数}) \} = 0.03$ である。

[0074] そして、得られた正極活物質の粉末の断面を樹脂で包埋し、酸化セリウム微粒子で研磨した後、正極活物質の粒子断面を EPMA（X線マイクロアナライザ）で Mn マッピングした結果、粒子内部よりも、粒子外表面により多くの Mn が検出できた。

[0075] （実施例 2 ～実施例 5）＜リチウム含有複合酸化物へのマンガン被覆＞

リチウム含有複合酸化物の表面へのマンガンの被覆条件を、下記表 1 に示すような条件とした点を除き、前記の実施例 1 と同様の手順で正極活物質を得た。

[0076] （実施例 6）＜リチウム含有複合酸化物へのマンガンおよびニッケル被覆＞

リチウム含有複合酸化物の表面へのマンガン化合物の被覆条件を、下記表 1 に示すような、酢酸マンガンおよび酢酸ニッケルの混合溶液を使用する条件とした点を除き、実施例 1 と同様の手順で正極活物質を得た。ここで、 $\{ (\text{被覆した Mn と Ni の合計モル数}) / (\text{付加する前のリチウム含有複合酸化物の Ni、Co、Mn の合計モル数}) \} = 0.03$ であり、被覆した Mn と Ni のモル比は $\text{Mn} : \text{Ni} = 75 : 25$ である。

[0077] （実施例 7）＜リチウム含有複合酸化物へのマンガン、ニッケルおよびコバ

ルト被覆＞

リチウム含有複合酸化物の表面へのマンガン化合物の被覆条件を、下記表 1 に示すような、酢酸マンガン、酢酸ニッケルおよび酢酸コバルトの混合溶液を使用する条件とした点を除き、実施例 1 と同様の手順で正極活物質を得た。この際、 $\{(\text{被覆した Ni、Co、Mn の合計モル数}) / (\text{付加する前のリチウム含有複合酸化物の Ni、Co、Mn の合計モル数})\} = 0.03$ であり、被覆した Mn と Ni と Co のモル比は $\text{Mn} : \text{Ni} : \text{Co} = 65 : 25 : 10$ である。

[0078] (実施例 8) <リチウム含有複合酸化物へのマンガンおよびジルコニウム被覆＞

実施例 1 と同様の酢酸マンガン・4 水和物の Mn 溶液を調製するとともに、ジルコニウム含量が ZrO_2 換算で 20.7 質量%の炭酸ジルコニウムアンモニウム (化学式: $(\text{NH}_4)_2[\text{Zr}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$) 水溶液 2.18 g に、蒸留水 22.82 g を加えて、pH 6.0 の Zr 水溶液を調製した。そして、リチウム含有複合酸化物に対して、まず、Mn 溶液を噴霧した後に Zr 溶液を噴霧した点を除き、その他の条件については実施例 1 と同様として、リチウム含有複合酸化物の表面に Mn 元素および Zr 元素の酸化物が偏在する粒子からなる実施例 8 の正極活物質を得た。ここで、 $\{(\text{被覆した Mn と Zr の合計モル数}) / (\text{付加する前のリチウム含有複合酸化物の Ni、Co、Mn の合計モル数})\} = 0.03$ であり、被覆した Mn と Zr のモル比は $\text{Mn} : \text{Zr} = 75 : 25$ である。

[0079] (実施例 9) <リチウム含有複合酸化物へのマンガンおよびチタン被覆＞

実施例 1 と同様の酢酸マンガン・4 水和物の Mn 溶液を調製するとともに、乳酸チタン溶液を調製した。そして、リチウム含有複合酸化物に対して、まず、Mn 溶液を噴霧した後に Ti 溶液を噴霧した点を除き、その他の条件については実施例 1 と同様として、リチウム含有複合酸化物の表面に Mn 元素および Ti 元素の酸化物が偏在する粒子からなる実施例 9 の正極活物質を得た。この際、 $\{(\text{被覆した Mn と Ti の合計モル数}) / (\text{付加する前のリ$

チウム含有複合酸化物のNi、Co、Mnの合計モル数) $\}$ = 0.03であり、被覆したMnとTiのモル比はMn : Ti = 75 : 25である。

[0080] (実施例10) <リチウム含有複合酸化物へのマンガンおよびアルミニウム被覆>

実施例1と同様の酢酸マンガンの4水和物のMn溶液を調製するとともに、アルミニウム含量がAl₂O₃換算で8.5質量%の塩基性乳酸アルミニウム水溶液2.20gに蒸留水22.80gを加えて、pH5.5のAl水溶液を調製した。そして、リチウム含有複合酸化物に対して、まず、Mn溶液を噴霧した後にAl溶液を噴霧した点を除き、その他の条件については実施例1と同様として、リチウム含有複合酸化物の表面にMn元素およびAl元素の酸化物が偏在する粒子からなる実施例10の正極活物質を得た。この際、 $\{(\text{被覆したMnとAlの合計モル数}) / (\text{付加する前のリチウム含有複合酸化物のNi、Co、Mnの合計モル数})\} = 0.03$ であり、被覆したMnとAlのモル比はMn : Al = 75 : 25である。

[0081] (実施例11) <リチウム含有複合酸化物へのマンガン被覆>

リチウム含有複合酸化物の表面へのマンガンの被覆条件を、下記表1に示すような熱処理条件(400℃)とした点を除き、実施例1と同様の手順で正極活物質を得た。

[0082] (実施例12) <リチウム含有複合酸化物へのマンガンおよびニッケル被覆>

リチウム含有複合酸化物の表面へのマンガンの被覆条件を、下記表1に示すように、熱処理温度が400℃の条件とした点を除き、上記の実施例6と同様の手順で正極活物質を得た。

[0083] (実施例13) <リチウム含有複合酸化物へのマンガンおよびジルコニウム被覆>

リチウム含有複合酸化物の表面へのマンガンの被覆条件を、下記表1に示すような熱処理条件(400℃)とした点を除き、上記の実施例8と同様の手順で正極活物質を得た。

[0084] (実施例 1 4) <リチウム含有複合酸化物へのマンガン被覆>

リチウム含有複合酸化物の表面へのマンガン被覆にあたり、クエン酸溶液に炭酸マンガンを溶解させたクエン酸マンガン水溶液をリチウム含有複合酸化物に噴射し、下記表 1 に示すような条件とした点を除き、実施例 1 と同様の手順で正極活物質を得た。

[0085] (実施例 1 5) <リチウム含有複合酸化物へのマンガン被覆>

リチウム含有複合酸化物の表面へのマンガン被覆にあたり、マレイン酸溶液に炭酸マンガンを溶解させたマレイン酸マンガン水溶液をリチウム含有複合酸化物に噴射し、下記表 1 に示すような条件とした点を除き、実施例 1 と同様の手順で正極活物質を得た。

[0086] (実施例 1 6) <リチウム含有複合酸化物へのマンガン被覆>

リチウム含有複合酸化物の表面へのマンガン被覆にあたり、平均粒子径 D_{50} が 50 nm の炭酸マンガン微粒子が溶媒中に分散された分散液を使用し、この Mn 分散液をリチウム含有複合酸化物に噴射し、下記表 1 に示すような条件とする点を除き、実施例 1 と同様の手順で正極活物質を得る。

[0087] (実施例 1 7) <リチウム含有複合酸化物へのマンガン被覆>

リチウム含有複合酸化物の表面へのマンガン被覆にあたり、平均粒子径 D_{50} が 50 nm の水酸化マンガン微粒子が溶媒中に分散された分散液を使用し、この Mn 分散液をリチウム含有複合酸化物に噴射し、下記表 1 に示すような条件とする点を除き、実施例 1 と同様の手順で正極活物質を得る。

[0088] (比較例 1) <被覆なし>

実施例のリチウム含有複合酸化物に対して被覆処理は行わず、比較例 1 の正極活物質とした。

[0089] (比較例 2) <リチウム含有複合酸化物への多量のジルコニウム被覆>

ジルコニウム含量が ZrO_2 換算で $20.7\text{ 質量\%}$ の炭酸ジルコニウムアンモニウム (化学式: $(NH_4)_2[Zr(CO_3)_2(OH)_2]$) 水溶液 13.1 g に、蒸留水 11.9 g を加えて、 $pH 6.0$ の Zr 水溶液を調製した。

次に、攪拌している実施例のリチウム含有複合酸化物 15 g に対して、調製した Zr 水溶液 3 g を噴霧して添加し、実施例のリチウム含有複合酸化物と Zr 水溶液とを混合させながら接触させた。次いで、得られた混合物を 90℃ で 3 時間乾燥した後に酸素含有雰囲気下 500℃ で 5 時間加熱し、リチウム含有複合酸化物の表面に Zr 元素の酸化物が偏在する粒子からなる比較例 2 の正極活物質を得た。この際、 $\{(\text{被覆した Zr のモル数}) / (\text{付加する前のリチウム含有複合酸化物の Ni、Co、Mn の合計モル数})\} = 0.019$ である。

[0090] <正極体シートの作製>

正極活物質として、実施例 1～17、比較例 1、2 の正極活物質 (A)～(D) をそれぞれ用い、正極活物質とアセチレンブラック (導電材) とポリフッ化ビニリデン (バインダー) を 12.1 質量% 含むポリフッ化ビニリデン溶液 (溶媒 N-メチルピロリドン) を混合し、さらに N-メチルピロリドンを添加してスラリーを作製した。正極活物質と、アセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデンは質量比で 80/12/8 とした。スラリーを厚さ 20 μm のアルミニウム箔 (正極集電体) にドクターブレードを用いて片面塗工した。120℃ で乾燥し、ロールプレス圧延を 2 回行うことによりリチウム電池用の正極となる実施例 1～17、比較例 1、2 の正極体シートを作製した。

[0091] <電池の組み立て>

前記の実施例 1～17、比較例 1、2 の正極体シートを打ち抜いたものを正極に用い、厚さ 500 μm の金属リチウム箔を負極に用い、負極集電体に厚さ 1 mm のステンレス板を使用し、セパレータには厚さ 25 μm の多孔質ポリプロピレンを用い、さらに電解液には、濃度 1 (mol/dm³) の LiPF₆/EC (エチレンカーボネート) + DEC (ジエチルカーボネート) (1:1) 溶液 (LiPF₆ を溶質とする EC と DEC との質量比 (EC:DEC = 1:1) の混合溶液を意味する。) を用いてステンレス製簡易密閉セル型の実施例 1～17、比較例 1、2 の正極活物質を用いたリチウム電池をア

ルゴングローブボックス内で組み立てた。

[0092] <初期容量の評価><サイクル特性の評価>

このようにして得られた実施例 1～17、比較例 1、2 の正極活物質を用いたリチウム電池について、25℃にて電池評価を行った。

正極活物質 1 g につき 150 mA の負荷電流で 4.8 V まで充電し、正極活物質 1 g につき 37.5 mA の負荷電流にて 2.5 V まで放電した。4.8～2.5 V における正極活物質の放電容量を 4.8 V 初期容量とする。続いて正極活物質 1 g につき 150 mA の負荷電流で 4.3 V まで充電し、正極活物質 1 g につき 37.5 mA の負荷電流にて 2.5 V まで放電した。

[0093] このような充放電を行った実施例 1～17、比較例 1、2 の正極活物質を用いたリチウム電池について引き続き充放電正極活物質 1 g につき 200 mA の負荷電流で 4.5 V まで充電し、正極活物質 1 g につき 100 mA の負荷電流にて 2.5 V まで放電する充放電サイクルを 100 回繰返した。4.5 V 充放電サイクル 1 回目の放電容量を 4.5 V 初期容量とする。4.5 V 充放電サイクル 100 回目の放電容量を 4.5 V 充放電サイクル 1 回目の放電容量で割った値をサイクル維持率とする。

実施例 1～17、比較例 1、2 の正極活物質を用いたリチウム電池について、リチウム含有複合酸化物の表面への被覆条件、4.8 V 初期容量、4.5 V 初期容量、サイクル維持率の一覧を下記表 1 に示す。また、実施例 1、12、比較例 2 の正極活物質を用いたリチウム電池における放電曲線を図 1 のグラフに示す。

[0094]

[表1]

種別	第1の 金属化合物	第2の 金属化合物	熱処理 温度	被覆量	4.8V 初期容量 [mAh/g]	4.5V 初期容量 [mAh/g]	100 サイクル目の 容量維持率
実施例1	酢酸マンガン	なし	600°C	0.03	266	209	79%
実施例2	酢酸マンガン	なし	300°C	0.03	266	212	71%
実施例3	酢酸マンガン	なし	900°C	0.03	249	195	82%
実施例4	酢酸マンガン	なし	600°C	0.01	270	211	79%
実施例5	酢酸マンガン	なし	600°C	0.06	249	192	65%
実施例6	酢酸マンガン(75mol%)	酢酸ニッケル(25mol%)	600°C	0.03	265	211	77%
実施例7	酢酸マンガン(65mol%)	酢酸ニッケル(25mol%) +酢酸コバルト(10mol%)	600°C	0.03	265	211	77%
実施例8	酢酸マンガン(75mol%)	炭酸ジルコニウムアンモニウム(25mol%)	600°C	0.03	264	210	80%
実施例9	酢酸マンガン(75mol%)	乳酸チタン(25mol%)	600°C	0.03	264	210	80%
実施例10	酢酸マンガン(75mol%)	塩基性乳酸アルミニウム(25mol%)	600°C	0.03	265	210	79%
実施例11	酢酸マンガン	なし	400°C	0.03	270	218	80%
実施例12	酢酸マンガン(75mol%)	酢酸ニッケル(25mol%)	400°C	0.03	272	219	82%
実施例13	酢酸マンガン(75mol%)	炭酸ジルコニウムアンモニウム(25mol%)	400°C	0.03	271	218	78%
実施例14	クエン酸マンガン	なし	600°C	0.03	269	210	79%
実施例15	マレイン酸マンガン	なし	600°C	0.03	268	212	79%
実施例16	炭酸マンガン微粒子	なし	500°C	0.03	269	210	80%
実施例17	水酸化マンガン微粒子	なし	500°C	0.03	268	209	81%
比較例1	なし	なし	—	—	264	209	27%
比較例2	炭酸ジルコニウム アンモニウム	なし	500°C	0.019	225	176	83%

[0095] 表1に示すように、実施例1～17の正極活物質を用いたリチウム電池は、比較例1の正極活物質を用いたリチウム電池と比較して、サイクル維持率

が高かった。また、図1のグラフに示す実施例1および実施例12のリチウム電池の放電曲線においては、マンガンの酸化還元由来する低電位でのピークが観察された。また、図1に示すように、MnおよびNiを被覆した実施例12は、Mn単独で被覆した実施例1とほぼ同様の放電曲線を有することがわかる。このことから、容量の増加は、熱処理温度の影響が大きいことが明らかである。

[0096] 一方、表1に示すように、リチウム含有複合酸化物の表面を被覆せずに正極活物質を作製し、この正極活物質を用いてなる正極を採用して作製した比較例1のリチウム電池は、サイクル維持率が27%と非常に低いものとなった。また、図1のグラフに示すように、比較例1のリチウム電池は、特に低電位における電気量が低いことが明らかとなった。

また、比較例2では、リチウム含有複合酸化物の表面に被覆した ZrO_2 の被覆量が、リチウム含有複合酸化物に含まれるニッケル、コバルト、マンガンの合計に対してモル比で0.019と多すぎるため、放電容量が非常に低いものとなった。このことから、Zr元素を含有する化合物をリチウム含有複合酸化物の表面に被覆した場合、この被覆量が多いほど、容量が低下することが明らかである。

[0097] 実施例1～17、および比較例1、2の結果より、本発明の製造方法によって得られるリチウムイオン二次電池用の正極活物質を用いて正極を作製し、この正極を適用してリチウムイオン二次電池を構成した場合には、優れた放電容量およびサイクル特性が得られるとともに、高い耐久性が得られることが明らかとなった。

産業上の利用可能性

[0098] 本発明によれば、単位質量あたりの放電容量が高く、かつサイクル特性に優れるリチウムイオン二次電池用の正極活物質を得ることができる。該正極活物質は、携帯電話等の電子機器、車載用の小型・軽量なリチウムイオン二次電池用に利用できる。

なお、2011年2月9日に出願された日本特許出願2011-0262

73号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

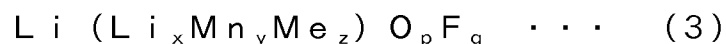
- [請求項1] L i 元素と、 N i、 C o、 および M n からなる群から選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素とを含む（ただし、 L i 元素のモル量が該遷移金属元素の総モル量に対して 1. 2 倍超である。）リチウム含有複合酸化物を、下記組成物（1）と接触させて、加熱することを特徴とする、リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。
- 組成物（1）： L i 元素を含まず、 M n 元素を必須とする化合物（1）を溶媒に溶解または分散させた組成物。
- [請求項2] 前記組成物（1）が、さらに、 N i 元素および／または Z r 元素を含む化合物（2）を含有する、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。
- [請求項3] 前記加熱を 3 5 0 ～ 8 0 0 ℃で行う、請求項 1 または 2 に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。
- [請求項4] 前記リチウム含有複合酸化物に含まれる遷移金属元素の量に対して、前記化合物（1）に含まれる金属元素の量が、モル比で 0. 0 0 2 ～ 0. 0 5 % の範囲である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。
- [請求項5] 正極活物質に含まれる下記 M n 複合酸化物の割合が、リチウム含有複合酸化物中の遷移金属元素のモル量に対する M n 複合酸化物中の金属元素量として 0. 0 0 1 ～ 0. 1 0 倍モルとなる量である請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。
- M n 複合酸化物：リチウム含有複合酸化物と組成物（1）との反応により生成する M n を必須とする複合酸化物。
- [請求項6] 前記組成物（1）における溶媒が水である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。
- [請求項7] 前記組成物（1）の p H が 3 ～ 1 2 の範囲である、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方

法。

[請求項8] 前記リチウム含有複合酸化物と前記組成物（１）との接触を、攪拌中の前記リチウム含有複合酸化物に前記組成物（１）を添加して、前記リチウム含有複合酸化物と前記組成物（１）とを混合することにより行う、請求項１～７のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項9] 前記リチウム含有複合酸化物と前記組成物（１）との接触を、スプレーコート法を用いて前記組成物（１）を前記リチウム含有複合酸化物に噴霧することにより行う、請求項１～８のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項10] 前記リチウム含有複合酸化物が、下記の式（３）で表される化合物である請求項１～９のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。



ただし、Meは、Co、Ni、Cr、Fe、Al、Ti、Zr、Mo、Nb、V、およびMgからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素である。また、 $0.09 < x < 0.3$ 、 $y > 0$ 、 $z > 0$ 、 $0.4 \leq y / (y + z) \leq 0.8$ 、 $x + y + z = 1$ 、 $1.2 < (1 + x) / (y + z)$ 、 $1.9 < p < 2.1$ 、 $0 \leq q \leq 0.1$ である。

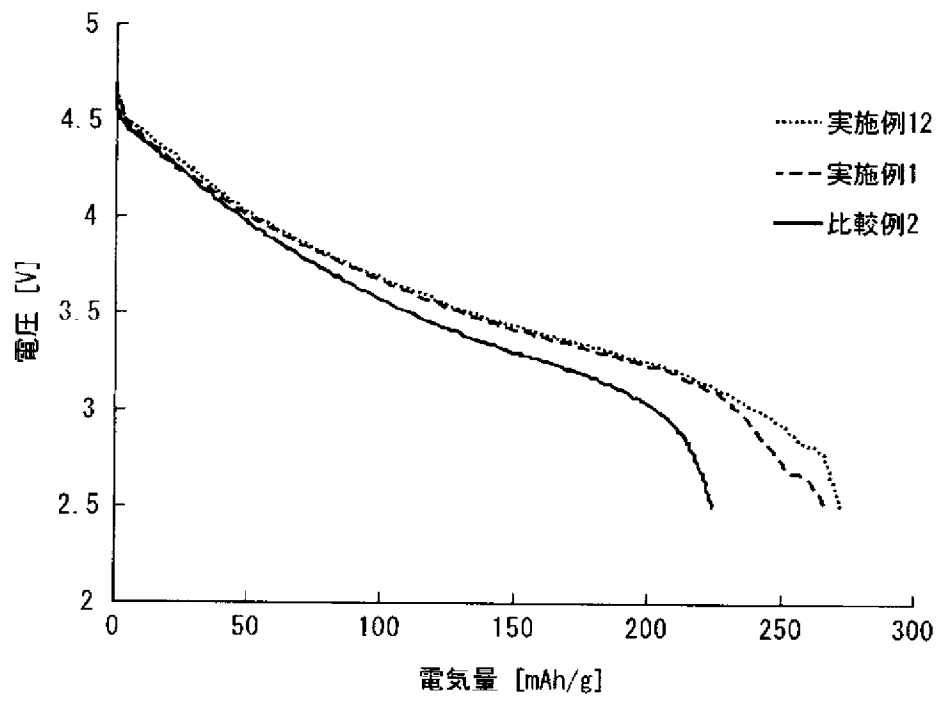
[請求項11] Meが、CoおよびNiである請求項１０に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項12] 請求項１～１１のいずれか一項に記載の製造方法によりリチウムイオン二次電池用正極活物質を製造し、つぎに、前記リチウムイオン二次電池用正極活物質と導電材とバインダーとを含む正極活物質層を正極集電体上に形成させることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極の製造方法。

[請求項13] 請求項１２に記載の製造方法によりリチウムイオン二次電池用正極を製造し、前記正極と負極と非水電解質とを用いてリチウムイオンニ

次電池を構成させることを特徴とするリチウムイオン二次電池の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/053004

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/505, H01M4/36, H01M4/525

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
X Y	JP 2008-71622 A (Sony Corp.), 27 March 2008 (27.03.2008), claims 1 to 9; paragraphs [0015], [0018] to [0049], [0098] to [0109], [0113], [0115] to [0124] (Family: none)	1-8, 12, 13 9-11
Y	JP 2008-305775 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 18 December 2008 (18.12.2008), paragraph [0082]; table 1 & JP 2009-38036 A & US 2010/0233543 A1 & WO 2008/038798 A1 & DE 112007002296 T & KR 10-2009-0029301 A & CN 101501920 A	9-11

☒ 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
17 April, 2012 (17.04.12)

Date of mailing of the international search report
24 April, 2012 (24.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/053004

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 2010-103086 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 06 May 2010 (06.05.2010), examples 1, 4 (Family: none)	9-11
Y	JP 2008-300180 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 11 December 2008 (11.12.2008), paragraph [0031] (Family: none)	9-11
P,A	JP 2011-96626 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 12 May 2011 (12.05.2011), entire text & US 2011/0076564 A1 & CN 102034976 A	1-13
P,A	JP 2011-34943 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 17 February 2011 (17.02.2011), entire text & US 2010/0233550 A1 & CN 101841066 A & KR 10-2010-0105387 A	1-13
A	JP 2009-152197 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 09 July 2009 (09.07.2009), entire text & US 2009/0155694 A1 & KR 10-2009-0066021 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

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

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
X Y	JP 2008-71622 A（ソニー株式会社）2008.03.27, 【請求項1】－【請求項9】、【0015】、【0018】－【0049】、【0098】－【0109】、【0113】、【0115】－【0124】（ファミリーなし）	1-8, 12, 13 9-11
Y	JP 2008-305775 A（三井金属鉱業株式会社）2008.12.18, 【0082】、表1 & JP 2009-38036 A & US 2010/0233543 A1 & WO 2008/038798 A1 & DE 112007002296 T & KR 10-2009-0029301 A & CN 101501920 A	9-11

☒ 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 7 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 4 . 2 0 1 2

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100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

瀧 恭子

4 X

3 5 5 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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 2010-103086 A (日産自動車株式会社) 2010.05.06, 実施例 1、 実施例 4 (ファミリーなし)	9-11
Y	JP 2008-300180 A (三洋電機株式会社) 2008.12.11, 【0031】 (フ ァミリーなし)	9-11
P, A	JP 2011-96626 A (三洋電機株式会社) 2011.05.12, 全文 & US 2011/0076564 A1 & CN 102034976 A	1-13
P, A	JP 2011-34943 A (三洋電機株式会社) 2011.02.17, 全文 & US 2010/0233550 A1 & CN 101841066 A & KR 10-2010-0105387 A	1-13
A	JP 2009-152197 A (三星エスディアイ株式会社) 2009.07.09, 全文 & US 2009/0155694 A1 & KR 10-2009-0066021 A	1-13