

(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
2019年10月3日(03.10.2019)



(10) 国際公開番号

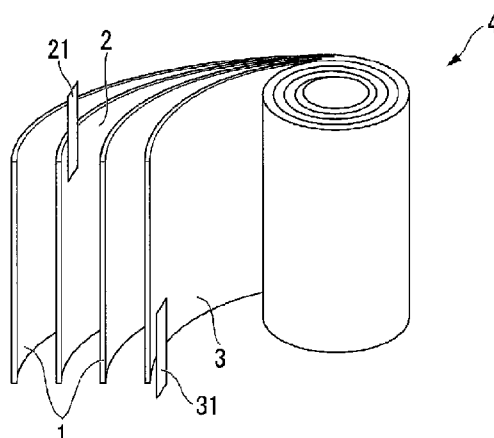
WO 2019/189425 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 53/00 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/013297
- (22) 国際出願日: 2019年3月27日(27.03.2019)
- (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 2018-064749 2018年3月29日(29.03.2018) JP
- (71) 出願人: 住友化学株式会社
(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 影浦 淳一 (KAGEURA Jun-ichi);
〒7928521 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学株式会社内 Ehime (JP). 長尾 大輔(NAGAO Daisuke); 〒7928521 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学株式会社内 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI Sumio et al.);
〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) **Title:** LITHIUM METAL COMPOSITE OXIDE POWDER, POSITIVE ELECTRODE ACTIVE SUBSTANCE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム金属複合酸化物粉末、リチウム二次電池用正極活物質、リチウム二次電池用正極、及びリチウム二次電池

[図1A]



(57) **Abstract:** This lithium metal composite oxide powder contains primary particles and secondary particles which are agglomerates of the primary particles, and has an α -NaFeO₂ crystal structure. When the lithium metal composite oxide powder is measured by powder X-ray diffraction measurement using CuK α radiation, the full width (A) at half maximum of a diffraction peak within the range of $2\theta = 18.7 \pm 1^\circ$ is 0.135° to 0.165° , and the c-axis lattice constant of the α -NaFeO₂ crystal structure is $14.178\text{\AA}$ to $14.235\text{\AA}$.

[続葉有]



WO 2019/189425 A1

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 一次粒子と、前記一次粒子の凝集体である二次粒子とを含有リチウム金属複合酸化物粉末であって、 α -NaFeO₂型結晶構造を有し、CuK α 線を使用した粉末X線回折測定において、 $2\theta = 18.7 \pm 1^\circ$ の範囲内の回折ピークの半値幅(A)が 0.135° 以上 0.165° 以下であり、 α -NaFeO₂型結晶構造の格子定数で、c軸が $14.178 \text{ \AA}$ 以上 $14.235 \text{ \AA}$ 以下である、リチウム金属複合酸化物粉末。

明 細 書

発明の名称：

リチウム金属複合酸化物粉末、リチウム二次電池用正極活物質、リチウム二次電池用正極、及びリチウム二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム金属複合酸化物粉末、リチウム二次電池用正極活物質、リチウム二次電池用正極、及びリチウム二次電池に関する。

本願は、2018年3月29日に、日本に出願された特願2018-064749号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] リチウム二次電池用正極活物質には、リチウム金属複合酸化物粉末が用いられている。

リチウム二次電池は、既に携帯電話用途やノートパソコン用途などの小型電源だけでなく、自動車用途や電力貯蔵用途などの中型又は大型電源においても、実用化が進んでいる。

[0003] リチウム金属複合酸化物粉末については、これまで種々の検討がなされている。例えば特許文献1には、充填密度及び熱安定性の向上を目的に、六方晶系結晶構造を持ち、X線回折スペクトルにおける(003)面のピークの半値幅を 0.120 ないし 0.125° に、c軸の長さを 14.228 ないし $14.229\text{ \AA}$ としたニッケル系リチウム遷移金属酸化物を含む正極活物質が記載されている。

また特許文献2には、Co、Ni及び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リチウムからなる複合酸化物において、リチウム二次電池の過充電安全性の良否判断手法として、X線回折測定における(003)面の半値幅を規定した発明が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2015-18803号公報

特許文献2：特開2001-110419号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1又は2に記載の発明では、充電状態で長期保存した際の自己放電抑制の観点からは検討がされておらず、さらなる改良の余地がある。

[0006] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであって、自己放電量が低いリチウム二次電池を得ることができるリチウム金属複合酸化物粉末、リチウム二次電池用正極活物質、リチウム二次電池用正極、及び自己放電量が低いリチウム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] すなわち、本発明は、下記[1]～[12]の発明を包含する。

[1] 一次粒子と、前記一次粒子の凝集体である二次粒子とを含むリチウム金属複合酸化物粉末であって、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有し、 $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した粉末X線回折測定において、 $2\theta = 18.7 \pm 1^\circ$ の範囲内の回折ピークの半値幅(A)が 0.135° 以上 0.165° 以下であり、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造の格子定数で、c軸が $14.178 \text{ \AA}$ 以上 $14.235 \text{ \AA}$ 以下である、リチウム金属複合酸化物粉末。

[2] $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した粉末X線回折測定において、 $2\theta = 44.4 \pm 1^\circ$ の範囲の回折ピークの半値幅(B)が 0.170° 以上 0.240° 以下である、[1]に記載のリチウム金属複合酸化物粉末。

[3] 下記式(1)を満たす[1]又は[2]に記載のリチウム金属複合酸化物粉末。

$$\text{Li}[\text{Li}_x(\text{Ni}_{(1-y-z-w)}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_w)_{1-x}]\text{O}_2 \quad \cdots (1)$$

($-0.1 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.1$ 、 $y+z+w < 1$ 、MはMg、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Al、Ga、Ti、Zr、Ge、Fe、Cu、Cr、V、W、Mo、Sc、Y、Nb、La、Ta、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、及びSnからな

る群より選択される１種以上の元素を表す。)

〔４〕前記式（１）の x が $0 < x \leq 0.2$ である、〔３〕に記載のリチウム金属複合酸化物粉末。

〔５〕前記式（１）の $y + z + w$ が $0 < y + z + w \leq 0.3$ である、〔３〕又は〔４〕に記載のリチウム金属複合酸化物粉末。

〔６〕さらに単粒子を含む、〔１〕～〔５〕のいずれか１つに記載のリチウム金属複合酸化物粉末。

〔７〕中和滴定の結果から換算値として求められる水酸化リチウム量がリチウム金属複合酸化物粉末の総質量に対して 0.3 質量％以下である〔１〕～〔６〕のいずれか１つに記載のリチウム金属複合酸化物粉末。

〔８〕粒度分布測定における平均粒子径（ D_{50} ）が 100 nm 以上 $10\text{ }\mu\text{ m}$ 以下である、〔１〕～〔７〕のいずれか１つに記載のリチウム金属複合酸化物粉末。

〔９〕粒度分布測定における最小粒子径（ D_{min} ）が 50 nm 以上 $2\text{ }\mu\text{ m}$ 以下である、〔１〕～〔８〕のいずれか１つに記載のリチウム金属複合酸化物粉末。

〔１０〕〔１〕～〔９〕のいずれか１つに記載のリチウム金属複合酸化物粉末を含有するリチウム二次電池用正極活物質。

〔１１〕〔１０〕に記載のリチウム二次電池用正極活物質を含有するリチウム二次電池用正極。

〔１２〕〔１１〕に記載のリチウム二次電池用正極を有するリチウム二次電池。

発明の効果

〔０００８〕 本発明によれば、自己放電量が低いリチウム二次電池を得ることができるリチウム金属複合酸化物粉末、リチウム二次電池用正極活物質、リチウム二次電池用正極、及び自己放電量が低いリチウム二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1A]リチウムイオン二次電池の一例を示す概略構成図である。

[図1B]リチウムイオン二次電池の一例を示す概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0010] <リチウム金属複合酸化物粉末>

本実施形態のリチウム金属複合酸化物粉末は、一次粒子と、前記一次粒子の凝集体である二次粒子とを含むリチウム金属複合酸化物粉末であって、 α -NaFeO₂型結晶構造を有し、CuK α 線を使用した粉末X線回折測定において、 $2\theta = 18.7 \pm 1^\circ$ の範囲内の回折ピークの半値幅(A)が 0.135° 以上 0.165° 以下であり、 α -NaFeO₂型結晶構造の格子定数で、c軸が $14.178 \text{ \AA}$ 以上 $14.235 \text{ \AA}$ 以下である。

[0011] α -NaFeO₂型結晶構造を有するリチウム金属複合酸化物は、リチウム原子、遷移金属原子及び酸素原子それぞれから形成された層が積層した結晶構造を有している。前記結晶構造における最小単位は単位格子と呼ばれる。この単位格子が連なることで一次粒子が形成される。単位格子の連なりが規則的であれば結晶性の高い一次粒子が形成され、単位格子の連なりの規則性に乏しければ結晶性の低い一次粒子が形成される。また単位格子の連なりが不連続な箇所には積層欠陥が生じる。

[0012] リチウム金属複合酸化物粉末をリチウム二次電池用正極活物質として用いたとき、リチウム金属複合酸化物粉末の粒子表面は電解液と接する。充電時にはリチウム金属複合酸化物粉末の粒子内部、つまりは前記 α -NaFeO₂型結晶構造からリチウムイオンの脱離が起こる。リチウム金属複合酸化物粉末の結晶構造は、リチウムイオンの脱離に影響を及ぼす。本実施形態のリチウム金属複合酸化物粉末は、 α -NaFeO₂型結晶構造の単位格子の結晶軸長や単位格子の連なりの規則性を制御し、充電状態での電池の安定性の向上を達成したものである。

[0013] 前記半値幅(A)は、 α -NaFeO₂型結晶構造におけるリチウム原子、遷移金属原子及び酸素原子それぞれから形成された層の積層方向の単位格子の連なりの規則性を反映する。前記半値幅(A)は 0.135° 以上であり

、 0.140° 以上が好ましく、 0.145° 以上がより好ましく、 0.150° 以上がさらに好ましい。また 0.165° 以下であり、 0.160° 以下が好ましく、 0.157° 以下がより好ましい。

上記上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。本実施形態においては、 0.135° 以上 0.165° 以下であり、 0.140° 以上 0.165° 以下が好ましく、 0.145° 以上 0.160° 以下がより好ましく、 0.150° 以上 0.157° 以下がさらに好ましい。

半値幅（A）を上記範囲とすることで、単位格子が適切に連なりリチウム金属複合酸化物粉末となり、充電時の結晶構造の安定性に優れる。

[0014] 前記c軸は、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造の単位格子におけるリチウム原子、遷移金属原子及び酸素原子それぞれから形成された層の積層方向の長さである。前記c軸は $14.178\text{ \AA}$ であり、 $14.183\text{ \AA}$ 以上が好ましく、 $14.185\text{ \AA}$ 以上がより好ましく、 $14.188\text{ \AA}$ 以上がさらに好ましい。また $14.235\text{ \AA}$ 以下であり、 $14.230\text{ \AA}$ 以下が好ましく、 $14.227\text{ \AA}$ 以下がより好ましく、 $14.225\text{ \AA}$ 以下がさらに好ましい。

上記上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。本実施形態においては、 $14.178\text{ \AA}$ 以上 $14.235\text{ \AA}$ 以下であり、 $14.183\text{ \AA}$ 以上 $14.230\text{ \AA}$ 以下が好ましく、 $14.185\text{ \AA}$ 以上 $14.227\text{ \AA}$ 以下がより好ましく、 $14.188\text{ \AA}$ 以上 $14.225\text{ \AA}$ 以下が特に好ましい。

c軸を上記範囲とすることで、充電状態で保存された際のリチウム二次電池の抵抗増加を抑制できる。

[0015] 本実施形態のリチウム金属複合酸化物粉末は、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有し、CuK α 線を使用した粉末X線回折測定において、 $2\theta = 44.4 \pm 1^{\circ}$ の範囲の回折ピークの半値幅（B）が 0.170° 以上 0.240° 以下であることが好ましい。前記半値幅（B）は 0.172° 以上が好ましく、 0.174° 以上がより好ましく、 0.176° 以上がさらに好ましい。また 0.235° 以下が好ましく、 0.230° 以下がより好ましく、 0

、 22.5° 以下がさらに好ましい。

上記上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。

本実施形態においては、 0.170° 以上 0.240° 以下が好ましく、 0.172° 以上 0.235° 以下がより好ましく、 0.174° 以上 0.230° 以下がさらに好ましく、 0.176° 以上 0.225° 以下が特に好ましい。

半値幅（B）を上記範囲とすることで、単位格子が適切に連なりリチウム金属複合酸化物粉末となり、充電時の結晶構造の安定性に優れる。

本明細書において、前記半値幅（A）、前記c軸、及び前記半値幅（B）は後述の実施例に記載の粉末X線回折測定により得られたX線回折パターンから求めることができる。具体的にはX線解析ソフトウェア（例えば、統合粉末X線解析ソフトウェアJADE）を用い、前記X線回折パターンから $2\theta = 18.7 \pm 1^\circ$ の範囲内の回折ピークから半値幅（A）を、 $2\theta = 44.4 \pm 1^\circ$ の範囲の回折ピークから半値幅（B）を算出することができる。また、空間群R-3mに帰属される六方晶型の結晶構造（ $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型構造）で結晶構造精密化を行い、c軸を算出することができる。

[0016] <<組成式（I）>>

本実施形態のリチウム金属複合酸化物粉末は、下記組成式（I）で表されることが好ましい。

$$\text{Li} [\text{Li}_x (\text{Ni}_{(1-y-z-w)} \text{Co}_y \text{Mn}_z \text{M}_w)_{1-x}] \text{O}_2 \cdots (I)$$

（ただし、 $-0.1 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.1$ 、 $y + z + w < 1$ 、MはMg、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Al、Ga、Ti、Zr、Ge、Fe、Cu、Cr、V、W、Mo、Sc、Y、Nb、La、Ta、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、及びSnからなる群より選択される1種以上の元素を表す。）

[0017] サイクル特性がよいリチウム二次電池を得る観点から、前記組成式（I）におけるxは0を超えることが好ましく、0.01以上であることがより好ましく、0.02以上であることがさらに好ましい。また、初回クーロン効

率がより高いリチウム二次電池を得る観点から、前記組成式(1)における x は0.1以下であることが好ましく、0.08以下であることがより好ましく、0.06以下であることがさらに好ましい。

x の上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

本実施形態においては、 $0 < x \leq 0.2$ であることが好ましく、 $0 < x \leq 0.1$ であることがより好ましい。

本明細書において、「サイクル特性」とは、充放電の繰り返しにより、電池容量が低下する特性を意味し、初期容量に対する再測定時の容量比を意味する。

[0018] 放電容量が高いリチウム二次電池を得る観点から、前記組成式(1)において、 $0 < y + z + w \leq 0.3$ であることが好ましく、 $0 < y + z + w \leq 0.2$ であることがより好ましく、 $0 < y + z + w \leq 0.15$ であることがさらに好ましい。

[0019] また、電池の内部抵抗が低いリチウム二次電池を得る観点から、前記組成式(1)における y は0.005以上であることが好ましく、0.01以上であることがより好ましく、0.05以上であることがさらに好ましい。また、熱的安定性が高いリチウム二次電池を得る観点から、前記組成式(1)における y は0.35以下であることがより好ましく、0.33以下であることがさらに好ましい。

y の上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

本実施形態においては、 $0 < y \leq 0.4$ であることが好ましく、0.005以上0.35以下であることがより好ましく、0.01以上0.35以下であることがさらに好ましく、0.05以上0.33以下であることが特に好ましい。

[0020] また、サイクル特性が高いリチウム二次電池を得る観点から、前記組成式(1)における z は0.01以上であることが好ましく、0.02以上であることがより好ましく、0.1以上であることがさらに好ましい。また、高温(例えば60℃環境下)での保存性が高いリチウム二次電池を得る観点か

ら、前記組成式(1)における z は0.39以下であることが好ましく、0.38以下であることがより好ましく、0.35以下であることがさらに好ましい。

z の上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

例えば、前記 z は0.01以上0.39以下であることが好ましく、0.02以上0.38以下であることがより好ましく、0.1以上0.35以下であることがさらに好ましい。

[0021] また、電池の内部抵抗が低いリチウム二次電池を得る観点から、前記組成式(1)における w は0を超えることが好ましく、0.0005以上であることがより好ましく、0.001以上であることがさらに好ましい。また、高い電流レートにおいて放電容量が多いリチウム二次電池を得る観点から、前記組成式(1)における w は0.09以下であることが好ましく、0.08以下であることがより好ましく、0.07以下であることがさらに好ましい。

w の上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

例えば、前記 w は0超0.09以下であることが好ましく、0.0005以上0.08以下であることがより好ましく、0.001以上0.07以下であることがさらに好ましい。

[0022] 前記組成式(1)における M はMg、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Al、Ga、Ti、Zr、Ge、Fe、Cu、Cr、V、W、Mo、Sc、Y、Nb、La、Ta、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、及びSnからなる群より選択される1種以上の元素を表す。

[0023] サイクル特性が高いリチウム二次電池を得る観点から、組成式(1)における M は、Ti、Mg、Al、W、B、Zrからなる群より選択される1種以上の元素であることが好ましく、熱的安定性が高いリチウム二次電池を得る観点から、Al、W、B、Zrからなる群より選択される1種以上の元素であることが好ましい。

[0024] 本実施形態において、前記組成式(1)中の w 、 x 、 y 、 z は、リチウム

複合金属化合物の粉末を塩酸に溶解させた後、誘導結合プラズマ発光分析装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製、SPS3000）を用いて分析を行うことにより求めることができる。

[0025] 本実施形態において、リチウム金属複合酸化物粉末は単粒子を含むことが好ましい。

[0026] 本発明において、「一次粒子」とは、外観上に粒界が存在しない粒子であって、二次粒子を構成する粒子を意味する。

本発明において、「二次粒子」とは、前記一次粒子が凝集することにより形成された粒子である。すなわち、「二次粒子」とは、前記一次粒子の凝集体である。

本発明において、「単粒子」とは、前記二次粒子とは独立して存在し、外観上に粒界が存在しない粒子であって、粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以上の粒子を意味する。単粒子は単一の結晶核の成長によって生成した粒子である。通常、「単粒子」のアスペクト比は 1.5 以下である。

一次粒子は、二次粒子を構成するために凝集するため、粒子が大きく成長したものではなく、その粒子径は $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 未満程度である。本明細書において、粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 未満のものを一次粒子とし、 $0.5\mu\text{m}$ 以上のものを単粒子とする。

[0027] また前記単粒子は微小な一次粒子や一次粒子の凝集体である二次粒子と比べて表面エネルギーが小さく、安定性に優れる。よって、単粒子表面では電解液の分解等の不可逆な反応が抑制され、自己放電が起こり難いリチウム金属複合酸化物粉末となると推察される。

[0028] 本実施形態において、一次粒子、単粒子、二次粒子は下記の方法により確認することができる

まず、リチウム金属複合酸化物粉末を、サンプルステージ上に貼った導電性シート上に載せ、走査型電子顕微鏡（以下、「SEM」ともいう。例えば、日本電子株式会社製JSM-5510）を用いて、加速電圧が 20kV の電子線を照射してSEM観察を行う。SEM観察により、粒界が存在する粒

子を二次粒子と確認することができる。SEM観察により得られた画像（SEM写真）から粒界が存在しない粒子を抽出し、それぞれの粒子について、粒子の投影像を挟む2本の平行な直線の最大距離を粒子の粒子径として測定する。このとき、粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 未満のものを一次粒子とし、 $0.5\mu\text{m}$ 以上のものを単粒子と同定することができる。

また、本実施形態において、粒子のアスペクト比は、上述のSEM観察により確認される粒子の投影像を挟む2本の平行な直線の最大距離及び最小距離を測定し、前記最大距離を前記最小距離で除することにより得ることができる。

[0029] 本実施形態のリチウム金属複合酸化物粉末は、中和滴定の結果から換算値として求められる水酸化リチウム量がリチウム金属複合酸化物粉末の総質量に対して0.3質量%以下であることが好ましく、0.25質量%以下がより好ましく、0.20質量%以下が特に好ましく、0.15質量%以下がさらに好ましい。中和滴定の結果から換算値として求められる水酸化リチウム量を上記範囲とすることで、電池内でのガス発生を抑制できる。

リチウム金属複合酸化物粉末の総質量に対する水酸化リチウム量は0であることが好ましいが、通常は0.01質量%以上であり、0.02質量%以上が好ましく、0.04質量%がより好ましい。

水酸化リチウムの含有量の上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

例えば、前記水酸化リチウムの含有量は0質量%以上0.3質量%以下であることが好ましく、0.01質量%以上0.20質量%以下であることがより好ましく、0.02質量%以上0.15質量%以下であることがさらに好ましい。

リチウム金属複合酸化物粉末の総質量に対する水酸化リチウムの含有量は、後述の実施例に記載の方法によって測定することができる。

[0030] すなわち、本実施形態のリチウム金属酸化物粉末においては、上述のリチウム金属複合酸化物を主成分として含む。本実施形態のリチウム金属酸化物

粉末は、本実施形態のリチウム金属複合酸化物の他に、原料、溶媒等のリチウム金属複合酸化物粉末の製造工程で使用された物質由来の不純物を微量含むことがある。不純物としては、上述の水酸化リチウムや炭酸リチウムが例として挙げられる。

本実施形態のリチウム金属複合酸化物粉末が上記不純物を含む場合、本実施形態のリチウム金属酸化物粉末の総質量に対する、前記式(1)で表される化合物の含有量は、98質量%以上100質量%未満であることが好ましく、99質量%以上100質量%未満であることがより好ましく、99.5質量%以上100質量%未満であることがさらに好ましい。

[0031] リチウム金属複合酸化物粉末の粒度分布は、レーザー回折散乱法によって測定される。まず、リチウム金属複合酸化物粉末0.1gを、0.2質量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液50mlに投入し、前記粉末を分散させた分散液を得る。

次に、得られた分散液についてレーザー回折散乱粒度分布測定装置（マイクロトラック・ベル株式会社製マイクロトラックMT3300EXII）を用いて、粒度分布を測定し、体積基準の累積粒度分布曲線を得る。

そして、得られた累積粒度分布曲線において、全体を100%としたときに、微小粒子側からの累積体積が50%となる点の粒子径の値が50%累積体積粒度 D_{50} (μm)、最小の粒子径の値が最小累積体積粒度 $D_{\min}$ (μm)である。

[0032] 本実施形態のリチウム金属複合酸化物粉末は、50%累積体積粒度 D_{50} が100nm以上10 μm 以下であることが好ましい。 D_{50} は200nm以上が好ましく、0.5 μm 以上がより好ましく、1 μm 以上がさらに好ましい。

また D_{50} は8 μm 以下がさらに好ましく、6 μm 以下が特に好ましく、5 μm 以下が殊更好ましい。

上記上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。本実施形態においては、中でもリチウム金属複合酸化物粉末の D_{50} が、0.5 μm 以上5

、 $0\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 D_{50} を上記範囲とすることで、リチウム金属複合酸化物粉末をリチウム電池用正極活物質として用いた際、電極密度の高いリチウム二次電池用正極が得られやすい。

[0033] 本実施形態のリチウム金属複合酸化物粉末は、最小累積体積粒度 D_{min} が $50\ \text{nm}$ 以上 $2\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 D_{min} は $100\ \text{nm}$ 以上がより好ましく、 $150\ \text{nm}$ 以上が特に好ましく、 $200\ \text{nm}$ 以上が殊更好ましい。

また D_{min} は $1.5\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $1.2\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが殊更好ましい。

上記上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。本実施形態においては、中でもリチウム金属複合酸化物粉末の D_{min} が、 $10\ \text{nm}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 D_{min} を上記範囲とすることで、リチウム金属複合酸化物粉末をリチウム電池用正極活物質として用いた際、正極活物質上での電解液の分解等の不可逆な反応を抑制できる。

[0034] (層状構造)

本実施形態において、リチウム金属複合酸化物粉末の結晶構造は、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有する。 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造は、層状構造であり、六方晶型の結晶構造であり、 $R-3m$ の空間群に帰属される。

[0035] 本実施形態のリチウム金属複合酸化物粉末は上記結晶構造を有するため、放電容量が高いリチウム二次電池を得ることができる。

[0036] 本実施形態のリチウム金属複合酸化物粉末は、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造の格子定数における、 c 軸長が特定の範囲である。これは、一次粒子の層状構造が発達したリチウム金属複合酸化物であることを意味する。 c 軸長が特定の範囲であると、母格子を崩すことなく、充電時のリチウムイオンの脱離と放電時のリチウムイオンの挿入が進行すると推察される。

さらに、本実施形態のリチウム金属複合酸化物粉末は、 $2\theta = 18.7 \pm 1^\circ$ の範囲の回折ピークの半値幅(A)が特定の範囲内である。これは、一次粒子の結晶構造が規則的に成長し、劣化の起点となりうる積層欠陥が少な

いことを意味する。

このような結晶構造を有する本実施形態のリチウム金属複合酸化物粉末は、充電状態での結晶構造の安定性に優れ、また放電時には結晶構造内にリチウムイオンが挿入しやすいと推察される。このような理由から、本実施形態のリチウム金属複合酸化物粉末によれば、自己放電を抑制できると考えられる。

[0037] 本実施形態のリチウム金属複合酸化物粉末の自己放電の抑制効果は、後述の実施例に記載の方法にしたがって得られる自己放電率（％）により評価を行うことができる。

本実施形態のリチウム金属複合酸化物粉末の自己放電率としては、0～15％が好ましく、0～10％がより好ましく、0～7％がさらに好ましい。

[0038] <リチウム二次電池用正極活物質>

本実施形態は、前記本発明のリチウム金属複合酸化物粉末を含有するリチウム二次電池用正極活物質である。

[0039] <リチウム金属複合酸化物粉末の製造方法>

本実施形態のリチウム金属複合酸化物粉末を製造するにあたって、まず、リチウム以外の金属、すなわち、必須金属であるNiと、任意金属であるCo、Mn、並びにMg、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Al、Ga、Ti、Zr、Ge、Fe、Cu、Cr、V、W、Mo、Sc、Y、Nb、La、Ta、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、及びSnからなる群より選択される1種以上の元素を含む金属複合化合物を調製し、前記金属複合化合物を適当なリチウム塩と、不活性溶融剤と焼成することが好ましい。金属複合化合物としては、金属複合水酸化物又は金属複合酸化物が好ましい。以下に、リチウム金属複合酸化物粉末の製造方法の一例を、金属複合化合物の製造工程と、リチウム金属複合酸化物の製造工程とに分けて説明する。

[0040] （金属複合化合物の製造工程）

金属複合化合物は、通常公知のバッチ共沈殿法又は連続共沈殿法により製造することが可能である。以下、金属として、ニッケル、コバルト及びマン

ガンを含む金属複合水酸化物を例に、その製造方法を詳述する。

[0041] まず共沈殿法により、ニッケル塩溶液、コバルト塩溶液、マンガン塩溶液、及び錯化剤を反応させ、 $\text{Ni}_{(1-y-z-w)}\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$ （式中、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.1$ ）で表されるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を製造する。特に特開2002-201028号公報に記載された連続法を好適に用いることができる。

[0042] 上記ニッケル塩溶液の溶質であるニッケル塩としては、特に限定されないが、例えば硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、塩化ニッケル及び酢酸ニッケルのうちの何れか1種又は2種以上を使用することができる。上記コバルト塩溶液の溶質であるコバルト塩としては、例えば硫酸コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルト、及び酢酸コバルトのうちの何れか1種又は2種以上を使用することができる。上記マンガン塩溶液の溶質であるマンガン塩としては、例えば硫酸マンガン、硝酸マンガン、塩化マンガン、及び酢酸マンガンのうちの何れか1種又は2種以上を使用することができる。以上の金属塩は、上記 $\text{Ni}_{(1-y-z-w)}\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$ の組成比に対応する割合で用いられる。すなわち、上記金属塩を含む混合溶液中におけるニッケル、コバルト、マンガンのモル比が、リチウム金属複合酸化物の組成式(1)の $(1-y-z-w) : y : z$ と対応するように各金属塩の量を規定する。

また、溶媒として水が使用される。

[0043] 錯化剤としては、水溶液中で、ニッケル、コバルト、及びマンガンのイオンと錯体を形成可能なものであり、例えばアンモニウムイオン供給体（水酸化アンモニウム、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム、弗化アンモニウム等のアンモニウム塩）、ヒドラジン、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ウラシル二酢酸、及びグリシンが挙げられる。錯化剤は、所望により含まれていなくてもよく、錯化剤が含まれる場合、ニッケル塩溶液、コバルト塩溶液、マンガン塩溶液、及び錯化剤を含む混合液に含まれる錯化剤の量は、例えば金属塩のモル数の合計に対するモル比が0より大きく2.0以下である。

- [0044] 沈殿に際しては、水溶液のpH値を調整するため、必要ならばアルカリ金属水酸化物（例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム）を添加する。
- [0045] 上記ニッケル塩溶液、コバルト塩溶液、及びマンガン塩溶液のほか、錯化剤を反応槽に連続して供給させると、ニッケル、コバルト、及びマンガンが反応し、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物が製造される。反応に際しては、反応槽の温度が例えば20℃以上80℃以下、好ましくは30～70℃の範囲内で制御される。
- [0046] 反応槽内のpH値は例えば40℃においてpH9以上pH12.5以下が好ましく、pH9.5以上pH12.5以下の範囲内で制御することがより好ましい。反応槽内のpHを上記の範囲に制御することにより、層状構造が十分に発達し、規則的な結晶構造を有する金属複合化合物を製造できる。このような金属複合化合物をリチウム化合物と混合して製造することにより、本発明の特定の結晶構造を有するリチウム金属複合酸化物粉末を得ることができる。
- [0047] 反応槽内の物質は適宜攪拌される。反応槽は、形成された反応沈殿物を分離のためオーバーフローさせるタイプのものを用いることができる。
- [0048] 反応槽に供給する金属塩の濃度、攪拌速度、反応温度、反応pH、及び後述する焼成条件等を適宜制御することにより、下記工程で最終的に得られるリチウム金属複合酸化物の二次粒子径、細孔半径等の各種物性を制御することが出来る。上記の条件の制御に加えて、各種気体、例えば、窒素、アルゴン、二酸化炭素等の不活性ガス、空気、酸素等の酸化性ガス、あるいはそれらの混合ガスを反応槽内に供給してもよい。気体以外に酸化状態を促すものとして、過酸化水素などの過酸化物、過マンガン酸塩などの過酸化物塩、過塩素酸塩、次亜塩素酸塩、硝酸、ハロゲン、オゾンなどを使用することができる。気体以外に還元状態を促すものとして、シュウ酸、ギ酸などの有機酸、亜硫酸塩、ヒドラジンなどを使用する事ができる。
- [0049] 以上の反応後、得られた反応沈殿物を水で洗浄した後、乾燥し、ニッケルコバルトマンガン複合化合物としてのニッケルコバルトマンガン水酸化物を

単離する。また、必要に応じて得られた反応沈殿物を弱酸水や、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムを含むアルカリ溶液で洗浄してもよい。なお、上記の例では、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を製造しているが、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を熱処理することでニッケルコバルトマンガン複合酸化物を調製してもよい。

[0050] (リチウム金属複合酸化物の製造工程)

上記金属複合化合物（金属複合酸化物又は金属複合水酸化物）を乾燥した後、前記金属複合酸化物又は金属複合水酸化物に含まれる金属原子の数に対するリチウム原子の数の比が1.0より大きくなるようにリチウム塩と混合する。金属原子の数に対するリチウム原子の数の比は、1.10以上が好ましく、1.15以上がより好ましい。また、本実施形態において、この混合と同時に不活性溶融剤を混合することが好ましい。

金属複合酸化物若しくは金属複合水酸化物、リチウム塩及び不活性溶融剤を含む、不活性溶融剤含有混合物を焼成することにより、不活性溶融剤の存在下で、混合物を焼成することになる。不活性溶融剤の存在下で焼成することにより、一次粒子同士が焼結して二次粒子が生成することを抑制できる。また、単粒子の成長を促進できる。

[0051] 本実施形態において、乾燥条件は特に制限されないが、例えば、金属複合酸化物又は金属複合水酸化物が酸化・還元されない条件（すなわち酸化物が酸化物のまま維持される、水酸化物が水酸化物のまま維持される条件）、金属複合水酸化物が酸化される条件（すなわち水酸化物が酸化物に酸化される条件）、金属複合酸化物が還元される条件（すなわち酸化物が水酸化物に還元される条件）のいずれの条件でもよい。酸化・還元がされない条件のためには、窒素、ヘリウム及びアルゴン等の不活性ガスを使用すればよく、金属複合水酸化物が酸化される条件では、酸素又は空気を使用すればよい。また、金属複合酸化物が還元される条件としては、不活性ガス雰囲気下、水素、亜硫酸ナトリウム等の還元剤を使用すればよい。リチウム塩としては、炭酸リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、水酸化リチウム、水酸化リ

チウム水和物、酸化リチウムのうち何れか一つ、又は、二つ以上を混合して使用することができる。

[0052] 金属複合酸化物又は金属複合水酸化物の乾燥後に、適宜分級を行ってもよい。以上のリチウム塩と金属複合化合物とは、最終目的物の組成比を勘案して用いられる。例えば、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を用いる場合、リチウム塩と前記金属複合水酸化物は、前記式（１）の組成比に対応する割合で用いられる。ニッケルコバルトマンガン金属複合水酸化物及びリチウム塩の混合物を焼成することによって、リチウム－ニッケルコバルトマンガン複合酸化物が得られる。なお、焼成には、所望の組成に応じて乾燥空気、酸素雰囲気、不活性雰囲気等が用いられ、必要ならば複数の加熱工程が実施される。

[0053] 本実施形態においては、不活性溶融剤の存在下で混合物の焼成を行うことで、混合物の結晶化反応を促進させることができる。不活性溶融剤は、焼成後のリチウム金属複合酸化物粉末に残留していてもよいし、焼成後に洗浄液で洗浄すること等により除去されていてもよい。本実施形態においては、焼成後のリチウム金属複合酸化物粉末は純水やアルカリ性洗浄液などを用いて洗浄することが好ましい。

[0054] 焼成における保持温度を調整することにより、得られるリチウム金属複合酸化物の粒度分布（ D_{50} 等）を本実施形態の好ましい範囲に制御できる。

通常、保持温度が高くなればなるほど、リチウム金属複合酸化物の粒子径は大きくなり、BET比表面積は小さくなる傾向にある。焼成における保持温度は、用いる遷移金属元素の種類、沈殿剤、不活性溶融剤の種類、量に応じて適宜調整すればよい。

本実施形態においては、保持温度の設定は、後述する不活性溶融剤の融点を考慮すればよく、不活性溶融剤の融点マイナス 100°C 以上不活性溶融剤の融点プラス 100°C 以下の範囲で行うことが好ましい。

保持温度として、具体的には、 200°C 以上 1150°C 以下の範囲を挙げることができ、 300°C 以上 1050°C 以下が好ましく、 500°C 以上 10

00℃以下がより好ましい。

[0055] また、前記保持温度で保持する時間は、0.1時間以上20時間以下が挙げられ、0.5時間以上10時間以下が好ましい。前記保持温度までの昇温速度は、通常50℃/時間以上400℃/時間以下であり、前記保持温度から室温までの降温速度は、通常10℃/時間以上400℃/時間以下である。また、焼成の雰囲気としては、大気、酸素、窒素、アルゴン又はこれらの混合ガスを用いることができる。

[0056] 焼成によって得たりチウム金属複合酸化物は、粉碎後に適宜分級され、リチウム二次電池に適用可能な正極活物質とされる。

[0057] 本実施形態に使用することができる不活性溶融剤は、焼成の際に混合物と反応し難いものであれば特に限定されない。本実施形態においては、Na、K、Rb、Cs、Ca、Mg、Sr及びBaからなる群より選ばれる1種以上の元素（以下、「A」と称する。）のフッ化物、Aの塩化物、Aの炭酸塩、Aの硫酸塩、Aの硝酸塩、Aのリン酸塩、Aの水酸化物、Aのモリブデン酸塩及びAのタングステン酸塩からなる群より選ばれる1種以上が挙げられる。

[0058] Aのフッ化物としては、NaF（融点：993℃）、KF（融点：858℃）、RbF（融点：795℃）、CsF（融点：682℃）、CaF₂（融点：1402℃）、MgF₂（融点：1263℃）、SrF₂（融点：1473℃）及びBaF₂（融点：1355℃）を挙げることができる。

[0059] Aの塩化物としては、NaCl（融点：801℃）、KCl（融点：770℃）、RbCl（融点：718℃）、CsCl（融点：645℃）、CaCl₂（融点：782℃）、MgCl₂（融点：714℃）、SrCl₂（融点：857℃）及びBaCl₂（融点：963℃）を挙げることができる。

[0060] Aの炭酸塩としては、Na₂CO₃（融点：854℃）、K₂CO₃（融点：899℃）、Rb₂CO₃（融点：837℃）、Cs₂CO₃（融点：793℃）、CaCO₃（融点：825℃）、MgCO₃（融点：990℃）、SrCO₃（融点：1497℃）及びBaCO₃（融点：1380℃）を挙げるこ

ができる。

- [0061] Aの硫酸塩としては、 Na_2SO_4 （融点：884℃）、 K_2SO_4 （融点：1069℃）、 Rb_2SO_4 （融点：1066℃）、 Cs_2SO_4 （融点：1005℃）、 CaSO_4 （融点：1460℃）、 MgSO_4 （融点：1137℃）、 SrSO_4 （融点：1605℃）及び BaSO_4 （融点：1580℃）を挙げることができる。
- [0062] Aの硝酸塩としては、 NaNO_3 （融点：310℃）、 KNO_3 （融点：337℃）、 RbNO_3 （融点：316℃）、 CsNO_3 （融点：417℃）、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ （融点：561℃）、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ （融点：645℃）及び $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ （融点：596℃）を挙げることができる。
- [0063] Aのリン酸塩としては、 Na_3PO_4 （融点：75℃）、 K_3PO_4 （融点：1340℃）、 Rb_3PO_4 、 Cs_3PO_4 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ （融点：1670℃）、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ （融点：1184℃）、 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ （融点：1727℃）及び $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ （融点：1767℃）を挙げることができる。
- [0064] Aの水酸化物としては、 NaOH （融点：318℃）、 KOH （融点：360℃）、 RbOH （融点：301℃）、 CsOH （融点：272℃）、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ （融点：408℃）、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ （融点：350℃）、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ （融点：375℃）及び $\text{Ba}(\text{OH})_2$ （融点：853℃）を挙げることができる。
- [0065] Aのモリブデン酸塩としては、 Na_2MoO_4 （融点：698℃）、 K_2MoO_4 （融点：919℃）、 Rb_2MoO_4 （融点：958℃）、 Cs_2MoO_4 （融点：956℃）、 CaMoO_4 （融点：1520℃）、 MgMoO_4 （融点：1060℃）、 SrMoO_4 （融点：1040℃）及び BaMoO_4 （融点：1460℃）を挙げることができる。
- [0066] Aのタングステン酸塩としては、 Na_2WO_4 （融点：687℃）、 K_2WO_4 （融点：933℃）、 Rb_2WO_4 、 Cs_2WO_4 、 CaWO_4 （融点1620

°)、 MgWO_4 、 SrWO_4 （融点：1400℃）及び BaWO_4 を挙げることができる。

[0067] 本実施形態においては、これらの不活性溶融剤を2種以上用いることもできる。2種以上用いる場合は、融点が下がることもある。また、これらの不活性溶融剤の中でも、より結晶性が高いリチウム金属複合酸化物粉末を得るための不活性溶融剤としては、Aの水酸化物、Aの炭酸塩、硫酸塩、Aの塩化物のいずれか又はその組み合わせであることが好ましい。また、Aとしては、ナトリウム（Na）及びカリウム（K）のいずれか一方又は両方であることが好ましい。すなわち、上記の中で、とりわけ好ましい不活性溶融剤は、 NaOH 、 KOH 、 NaCl 、 KCl 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Na_2SO_4 、及び K_2SO_4 からなる群より選ばれる1種以上である。

これらの不活性溶融剤を用いることにより、リチウム金属複合酸化物粉末の半値幅（A）、半値幅（B）を制御することができる。

[0068] 本実施形態において、不活性溶融剤として、 K_2SO_4 及び Na_2SO_4 のいずれか一方又は両方を用いた場合には、得られるリチウム金属複合酸化物粉末の半値幅（A）、半値幅（B）を本実施形態の好ましい範囲に制御できる。

[0069] 本実施形態において、焼成時の不活性溶融剤の存在量は適宜選択すればよい。得られるリチウム金属複合酸化物の半値幅（A）を本実施形態の範囲とするためには、焼成時の不活性溶融剤の存在量はリチウム化合物100質量部に対して0.1質量部以上であることが好ましく、1質量部以上であることがより好ましい。また、必要に応じて、上記に挙げた不活性溶融剤以外の不活性溶融剤を併せて用いてもよい。前記溶融剤としては、 NH_4Cl 、 NH_4F などのアンモニウム塩等を挙げることができる。

[0070] 焼成後のリチウム金属複合酸化物粉末に残留する不活性溶融剤の洗浄には、純水やアルカリ性洗浄液を用いることができる。

アルカリ性洗浄液としては、例えば、 LiOH （水酸化リチウム）、 NaOH （水酸化ナトリウム）、 KOH （水酸化カリウム）、 Li_2CO_3 （炭酸

リチウム)、 Na_2CO_3 (炭酸ナトリウム)、 K_2CO_3 (炭酸カリウム) 及び $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (炭酸アンモニウム) からなる群より選ばれる 1 種以上の無水物並びにその水和物の水溶液を挙げることができる。また、アルカリとして、アンモニアを使用することもできる。

[0071] 洗浄に用いる洗浄液の温度は、 15°C 以下が好ましく、 10°C 以下がより好ましく、 8°C 以下がさらに好ましい。洗浄液の温度を凍結しない範囲で上記範囲に制御することで、洗浄時にリチウム金属複合酸化物粉末の結晶構造中から洗浄液中へのリチウムイオンの過度な溶出が抑制でき、リチウム金属複合酸化物粉末の c 軸を本実施形態の好ましい範囲に制御できる。

[0072] 洗浄工程において、洗浄液とリチウム金属複合酸化物粉末とを接触させる方法としては、各洗浄液の水溶液中に、リチウム金属複合酸化物粉末を投入して攪拌する方法や、各洗浄液の水溶液をシャワー水として、リチウム金属複合酸化物にける方法や、前記洗浄液の水溶液中に、リチウム金属複合酸化物粉末を投入して攪拌した後、各洗浄液の水溶液からリチウム金属複合酸化物粉末を分離し、次いで、各洗浄液の水溶液をシャワー水として、分離後のリチウム金属複合酸化物粉末にける方法が挙げられる。

[0073] 洗浄後は、ろ過等により洗浄液からリチウム正極活物質を分離し、乾燥する工程を実施してもよい。

[0074] <リチウム二次電池>

次いで、リチウム二次電池の構成を説明しながら、本実施形態のリチウム金属複合酸化物粉末を含有するリチウム二次電池用正極活物質を用いた正極、及びこの正極を有するリチウム二次電池について説明する。

[0075] 本実施形態のリチウム二次電池の一例は、正極及び負極、正極と負極との間に挟持されるセパレータ、正極と負極との間に配置される電解液を有する。

[0076] 図 1 A 及び図 1 B は、本実施形態のリチウム二次電池の一例を示す模式図である。本実施形態の円筒型のリチウム二次電池 10 は、次のようにして製造する。

[0077] まず、図 1 A に示すように、帯状を呈する一对のセパレータ 1、一端に正極リード 2 1 を有する帯状の正極 2、及び一端に負極リード 3 1 を有する帯状の負極 3 を、セパレータ 1、正極 2、セパレータ 1、負極 3 の順に積層し、巻回することにより電極群 4 とする。

[0078] 次に、図 1 B に示すように、電池缶 5 に電極群 4 及び不図示のインシュレーターを收容した後、缶底を封止し、電極群 4 に電解液 6 を含浸させ、正極 2 と負極 3 との間に電解質を配置する。さらに、電池缶 5 の上部をトップインシュレーター 7 及び封口体 8 で封止することで、リチウム二次電池 1 0 を製造することができる。

[0079] 電極群 4 の形状としては、例えば、電極群 4 を巻回の軸に対して垂直方向に切断したときの断面形状が、円、楕円、長方形、角を丸めた長方形となるような柱状の形状を挙げることができる。

[0080] また、このような電極群 4 を有するリチウム二次電池の形状としては、国際電気標準会議（IEC）が定めた電池に対する規格である IEC 60086、又は JIS C 8500 で定められる形状を採用することができる。例えば、円筒型、角型などの形状を挙げることができる。

[0081] さらに、リチウム二次電池は、上記巻回型の構成に限らず、正極、セパレータ、負極、セパレータの積層構造を繰り返し重ねた積層型の構成であってもよい。積層型のリチウム二次電池としては、いわゆるコイン型電池、ボタン型電池、ペーパー型（又はシート型）電池を例示することができる。

[0082] 以下、各構成について順に説明する。

（正極）

本実施形態の正極は、まず正極活物質、導電材及びバインダーを含む正極合剤を調整し、正極合剤を正極集電体に担持させることで製造することができる。

[0083] （導電材）

本実施形態の正極が有する導電材としては、炭素材料を用いることができる。炭素材料として黒鉛粉末、カーボンブラック（例えばアセチレンブラッ

ク)、繊維状炭素材料などを挙げることができる。カーボンブラックは、微粒で表面積が大きいため、少量を正極合剤中に添加することにより正極内部の導電性を高め、充放電効率及び出力特性を向上させることができるが、多く入れすぎるとバインダーによる正極合剤と正極集電体との結着力、及び正極合剤内部の結着力がいずれも低下し、かえって内部抵抗を増加させる原因となる。

[0084] 正極合剤中の導電材の割合は、正極活物質 100 質量部に対して 5 質量部以上 20 質量部以下であると好ましい。導電材として黒鉛化炭素繊維、カーボンナノチューブなどの繊維状炭素材料を用いる場合には、この割合を下げることも可能である。

[0085] (バインダー)

本実施形態の正極が有するバインダーとしては、熱可塑性樹脂を用いることができる。

この熱可塑性樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン（以下、PVdFということがある。）、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEということがある。）、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、四フッ化エチレン・パーフルオロビニルエーテル系共重合体などのフッ素樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂；を挙げることができる。

[0086] これらの熱可塑性樹脂は、2 種以上を混合して用いてもよい。バインダーとしてフッ素樹脂及びポリオレフィン樹脂を用い、正極合剤全体に対するフッ素樹脂の割合を 1 質量%以上 10 質量%以下、ポリオレフィン樹脂の割合を 0.1 質量%以上 2 質量%以下とすることによって、正極集電体との密着力及び正極合剤内部の結合力がいずれも高い正極合剤を得ることができる。

[0087] (正極集電体)

本実施形態の正極が有する正極集電体としては、Al、Ni、ステンレスなどの金属材料を形成材料とする帯状の部材を用いることができる。なかで

も、加工しやすく、安価であるという点でA Iを形成材料とし、薄膜状に加工したものが好ましい。

[0088] 正極集電体に正極合剤を担持させる方法としては、正極合剤を正極集電体上で加圧成型する方法が挙げられる。また、有機溶媒を用いて正極合剤をペースト化し、得られる正極合剤のペーストを正極集電体の少なくとも一面側に塗布して乾燥させ、プレスし固着することで、正極集電体に正極合剤を担持させてもよい。

[0089] 正極合剤をペースト化する場合、用いることができる有機溶媒としては、N，N－ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチレントリアミンなどのアミン系溶媒；テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒；酢酸メチルなどのエステル系溶媒；ジメチルアセトアミド、N－メチル－2－ピロリドン（以下、NMPということがある。）などのアミド系溶媒；が挙げられる。

[0090] 正極合剤のペーストを正極集電体へ塗布する方法としては、例えば、スリットダイ塗工法、スクリーン塗工法、カーテン塗工法、ナイフ塗工法、グラビア塗工法及び静電スプレー法が挙げられる。

[0091] 以上に挙げられた方法により、正極を製造することができる。

（負極）

本実施形態のリチウム二次電池が有する負極は、正極よりも低い電位でリチウムイオンのドーピングかつ脱ドーピングが可能であればよく、負極活物質を含む負極合剤が負極集電体に担持されてなる電極、及び負極活物質単独からなる電極を挙げることができる。

[0092] （負極活物質）

負極が有する負極活物質としては、炭素材料、カルコゲン化合物（酸化物、硫化物など）、窒化物、金属又は合金で、正極よりも低い電位でリチウムイオンのドーピングかつ脱ドーピングが可能な材料が挙げられる。

[0093] 負極活物質として使用可能な炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛、コークス類、カーボンブラック、熱分解炭素類、炭素繊維及び有機

高分子化合物焼成体を挙げることができる。

[0094] 負極活物質として使用可能な酸化物としては、 SiO_2 、 SiO など式 SiO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるケイ素の酸化物； TiO_2 、 TiO など式 TiO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるチタンの酸化物； V_2O_5 、 VO_2 など式 VO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるバナジウムの酸化物； Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO など式 FeO_x （ここで、 x は正の実数）で表される鉄の酸化物； SnO_2 、 SnO など式 SnO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるスズの酸化物； WO_3 、 WO_2 など一般式 WO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるタングステンの酸化物； $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiVO_2 などのリチウムとチタン又はバナジウムとを含有する複合金属酸化物；を挙げることができる。

[0095] 負極活物質として使用可能な硫化物としては、 Ti_2S_3 、 TiS_2 、 TiS など式 TiS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるチタンの硫化物； V_3S_4 、 VS_2 、 VS など式 VS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるバナジウムの硫化物； Fe_3S_4 、 FeS_2 、 FeS など式 FeS_x （ここで、 x は正の実数）で表される鉄の硫化物； Mo_2S_3 、 MoS_2 など式 MoS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるモリブデンの硫化物； SnS_2 、 SnS など式 SnS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるスズの硫化物； WS_2 など式 WS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるタングステンの硫化物； Sb_2S_3 など式 SbS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるアンチモンの硫化物； Se_5S_3 、 SeS_2 、 SeS など式 SeS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるセレンの硫化物；を挙げることができる。

[0096] 負極活物質として使用可能な窒化物としては、 Li_3N 、 $\text{Li}_{3-x}\text{A}_x\text{N}$ （ここで、 A は Ni 及び Co のいずれか一方又は両方であり、 $0 < x < 3$ である。）などのリチウム含有窒化物を挙げることができる。

[0097] これらの炭素材料、酸化物、硫化物、窒化物は、1種のみ用いてもよく2種以上を併用して用いてもよい。また、これらの炭素材料、酸化物、硫化物、窒化物は、結晶質又は非晶質のいずれでもよい。

- [0098] また、負極活物質として使用可能な金属としては、リチウム金属、シリコン金属及びスズ金属などを挙げることができる。
- [0099] 負極活物質として使用可能な合金としては、 $\text{Li}-\text{Al}$ 、 $\text{Li}-\text{Ni}$ 、 $\text{Li}-\text{Si}$ 、 $\text{Li}-\text{Sn}$ 、 $\text{Li}-\text{Sn}-\text{Ni}$ などのリチウム合金； $\text{Si}-\text{Zn}$ などのシリコン合金； $\text{Sn}-\text{Mn}$ 、 $\text{Sn}-\text{Co}$ 、 $\text{Sn}-\text{Ni}$ 、 $\text{Sn}-\text{Cu}$ 、 $\text{Sn}-\text{La}$ などのスズ合金； Cu_2Sb 、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ などの合金；を挙げることができる。
- [0100] これらの金属や合金は、例えば箔状に加工された後、主に単独で電極として用いられる。
- [0101] 上記負極活物質の中では、充電時に未充電状態から満充電状態にかけて負極の電位がほとんど変化しない（電位平坦性がよい）、平均放電電位が低い、繰り返し充放電させたときの容量維持率が高い（サイクル特性がよい）などの理由から、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛を主成分とする炭素材料が好ましく用いられる。炭素材料の形状としては、例えば天然黒鉛のような薄片状、メソカーボンマイクロビーズのような球状、黒鉛化炭素繊維のような繊維状、又は微粉末の凝集体などのいずれでもよい。
- [0102] 前記の負極合剤は、必要に応じて、バインダーを含有してもよい。バインダーとしては、熱可塑性樹脂を挙げることができ、具体的には、 PVdF 、熱可塑性ポリイミド、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレン及びポリプロピレンを挙げることができる。
- [0103] （負極集電体）
- 負極が有する負極集電体としては、 Cu 、 Ni 、ステンレスなどの金属材料を形成材料とする帯状の部材を挙げることができる。なかでも、リチウムと合金を作り難く、加工しやすいという点で、 Cu を形成材料とし、薄膜状に加工したものが好ましい。
- [0104] このような負極集電体に負極合剤を担持させる方法としては、正極の場合と同様に、加圧成型による方法、溶媒などを用いてペースト化し負極集電体上に塗布、乾燥後プレスし圧着する方法が挙げられる。

[0105] (セパレータ)

本実施形態のリチウム二次電池が有するセパレータとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂、含窒素芳香族重合体などの材質からなる、多孔質膜、不織布、織布などの形態を有する材料を用いることができる。また、これらの材質を2種以上用いてセパレータを形成してもよいし、これらの材料を積層してセパレータを形成してもよい。

[0106] 本実施形態において、セパレータは、電池使用時（充放電時）に電解質を良好に透過させるため、JIS P 8117:2009で定められるガーレー法による透気抵抗度が、50秒/100cc以上、300秒/100cc以下であることが好ましく、50秒/100cc以上、200秒/100cc以下であることがより好ましい。

[0107] また、セパレータの空孔率は、セパレータの総体積に対して好ましくは30体積%以上80体積%以下、より好ましくは40体積%以上70体積%以下である。セパレータは空孔率の異なるセパレータを積層したものであってもよい。

[0108] (電解液)

本実施形態のリチウム二次電池が有する電解液は、電解質及び有機溶媒を含有する。

[0109] 電解液に含まれる電解質としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{COCF}_3)$ 、 $\text{Li}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiBOB （ここで、BOBは、bis(oxalato)borateのことである。）、 LiFSI （ここで、FSIはbis(fluorosulfonyl)imideのことである）、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、 LiAlCl_4 などのリチウム塩が挙げられ、これらの2種以上の混合物を使用してもよい。なかでも電解質としては、フッ素を含む LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSb

F_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 及び $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含むものを用いることが好ましい。

[0110] また前記電解液に含まれる有機溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、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、4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキサソラン-2-オン、1,2-ジ(メトキシカルボニルオキシ)エタンなどのカーボネート類；1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；ギ酸メチル、酢酸メチル、 γ -ブチロラクトンなどのエステル類；アセトニトリル、ブチロニトリルなどのニトリル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；3-メチル-2-オキサゾリドンなどのカーバメート類；スルホラン、ジメチルスルホキシド、1,3-プロパンサルトンなどの含硫黄化合物、又はこれらの有機溶媒にさらにフルオロ基を導入したもの（有機溶媒が有する水素原子のうち 1 以上をフッ素原子で置換したもの）を用いることができる。

[0111] 有機溶媒としては、これらのうちの 2 種以上を混合して用いることが好ましい。中でもカーボネート類を含む混合溶媒が好ましく、環状カーボネートと非環状カーボネートとの混合溶媒及び環状カーボネートとエーテル類との混合溶媒がさらに好ましい。環状カーボネートと非環状カーボネートとの混合溶媒としては、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート及びエチルメチルカーボネートを含む混合溶媒が好ましい。このような混合溶媒を用いた電解液は、動作温度範囲が広く、高い電流レートにおける充放電を行っても劣化し難く、長時間使用しても劣化し難く、かつ負極の活物質として天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛材料を用いた場合でも難分解性であるという多くの特長を有する。

[0112] また、電解液としては、得られるリチウム二次電池の安全性が高まるため、 LiPF_6 などのフッ素を含むリチウム塩及びフッ素置換基を有する有機溶媒を含む電解液を用いることが好ましい。ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテルなどのフッ素置換基を有するエーテル類とジメチルカーボネートとを含む混合溶媒は、高い電流レートにおける充放電を行っても容量維持率が高いため、さらに好ましい。

[0113] 上記の電解液の代わりに固体電解質を用いてもよい。固体電解質としては、例えばポリエチレンオキサイド系の高分子化合物、ポリオルガノシロキサン鎖又はポリオキシアルキレン鎖の少なくとも一種以上を含む高分子化合物などの有機系高分子電解質を用いることができる。また、高分子化合物に非水電解液を保持させた、いわゆるゲルタイプのもので用いることもできる。また $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ などの硫化物を含む無機系固体電解質が挙げられ、これらの2種以上の混合物を用いてもよい。これら固体電解質を用いることで、リチウム二次電池の安全性をより高めることができることがある。

[0114] また、本実施形態のリチウム二次電池において、固体電解質を用いる場合には、固体電解質がセパレータの役割を果たす場合もあり、その場合には、セパレータを必要としないこともある。

実施例

[0115] 次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

[0116] <粉末X線回折測定>

粉末X線回折測定は、X線回折装置（株式会社リガク製Ultima IV）を用いて行った。リチウム複合金属化合物粉末を専用の基板に充填し、Cu-K α 線源を用いて、回折角 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$ 、サンプリング幅 0.02° 、スキャンスピード $4^\circ/\text{min}$ の条件にて測定を行うことで、粉末X線回折パターンを得た。

統合粉末X線解析ソフトウェアJADEを用い、前記粉末X線回折パターンから $2\theta = 18.7 \pm 1^\circ$ の範囲内の回折ピークから半値幅(A)を、 $2\theta = 44.4 \pm 1^\circ$ の範囲の回折ピークから半値幅(B)を算出した。また空間群R-3mに帰属される六方晶型の結晶構造(α -NaFeO₂型構造)で結晶構造精密化を行い、c軸を算出した。

[0117] <累積粒度の測定>

リチウム金属複合酸化物粉末0.1gを、0.2質量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液50mLに投入し、前記粉末を分散させた分散液を得た。次に、得られた分散液についてレーザー回折散乱粒度分布測定装置(マイクロトラック・ベル株式会社製マイクロトラックMT3300EXII)を用いて、粒度分布を測定し、体積基準の累積粒度分布曲線を得た。そして、得られた累積粒度分布曲線において、全体を100%としたときに、微小粒子側からの累積体積が50%となる点の粒子径の値を50%累積体積粒度D₅₀(μm)、最小の粒子径の値を最小累積体積粒度D_{min}(μm)として求めた。

[0118] <組成分析>

後述の方法で製造されるリチウム複合金属酸化物の組成分析は、得られたリチウム複合金属酸化物の粉末を塩酸に溶解させた後、誘導結合プラズマ発光分析装置(エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製、SPS3000)を用いて行った。

[0119] <リチウム金属複合酸化物粉末に含まれる水酸化リチウム量>

リチウム金属複合酸化物粉末20gと純水100gを100mLビーカーに入れ、5分間攪拌した。攪拌後、リチウム金属複合酸化物を濾過し、残った濾液の60gに0.1mol/L塩酸を滴下し、pHメーターにて濾液のpHを測定した。pH=8.3±0.1時の塩酸の滴定量をAmL、pH=4.5±0.1時の塩酸の滴定量をBmLとして、下記の計算式より、リチウム金属複合酸化物中に含まれる水酸化リチウム濃度を算出した。

下記の式中、水酸化リチウムの分子量は、各原子量を、Li; 6.941

、C ; 12、O ; 16、として算出した。

$$\text{水酸化リチウム量 (質量\%)} = 0.1 \times (2A - B) / 1000 \times 23.941 / (20 \times 60 / 100) \times 100$$

[0120] <単粒子の観察>

リチウム金属複合酸化物粉末を、サンプルステージ上に貼った導電性シート上に載せ、SEM（日本電子株式会社製JSM-5510）を用いて、加速電圧が20kVの電子線を照射してSEM観察を行った。SEM観察により、粒界が存在する粒子を二次粒子と確認した。SEM観察により得られた画像（SEM写真）から粒界が存在しない粒子を抽出し、それぞれの粒子について、粒子の投影像を挟む2本の平行な直線の最大距離を粒子の粒子径として測定した。このとき、粒子径が0.5μm未満のものを一次粒子、0.5μm以上のものを単粒子とした。

[0121] <<自己放電割合の測定>>

自己放電割合は、以下の方法により測定した。

後述の方法により得られた正極活物質を用いてリチウム二次電池（コイン型セル）を作製した。正極は、後述の方法により得られた正極活物質と導電材（アセチレンブラック）とバインダー（PVdF）とを、リチウム二次電池用正極活物質：導電材：バインダー＝92：5：3（質量比）の組成となるように加えて混練することにより、ペースト状の正極合剤を調製した。

得られたペースト状の正極合剤を、集電体となる厚さ40μmのAl箔に塗布して150℃で8時間真空乾燥を行い、リチウム二次電池用正極を得た。このリチウム二次電池用正極の電極面積は1.65cm²とした。

[0122] 次いでコイン型電池R2032用のコインセル（宝泉株式会社製）の下蓋に前記リチウム二次電池用正極のアルミ箔面を下に向けて置き、その上に積層フィルムセパレータ（ポリプロピレン製多孔質フィルムの上に、耐熱多孔層を積層（厚み25μm））を置いた。そして、ここに電解液を300μL注入した。用いる電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートとの30：35：35（体積比）混合液に、L

i P F₆を1.0 mol/Lとなるように溶解して調製した。

次に、負極として金属リチウムを用いて、前記負極を積層フィルムセパレータの上側に置き、ガスケットを介して上蓋をし、かしめ機でかしめてリチウム二次電池（コイン型電池R2032。以下、「コイン型電池」と称することがある。）を作製した。

[0123] さらに、得られたコイン型セルを用いて次のように試験を行った。

即ち、試験温度25℃で、充電最大電圧4.35V、充電電流0.2CA、定電流定電圧モードで電流値が0.05CAになるまで充電した。その後、25℃で2.8Vまで放電電流値0.2CAで定電流放電を行い、保存前放電容量を測定した。

次いで、試験温度25℃で、充電最大電圧4.35V、充電電流0.2CA、定電流定電圧モードで電流値が0.05CAになるまで充電後、充電状態のコイン型セルを試験温度60℃で14日間保存した。保存後、25℃で2.8Vまで放電電流値0.2CAで定電流放電を行い、保存容量を測定した。自己放電率は以下の式から算出した。

$$\text{自己放電率 (\%)} = (\text{自己放電容量} / \text{保存前放電容量}) \times 100$$

[0124] ≪実施例1≫

1. 正極活物質A1の製造

攪拌器及びオーバーフローパイプを備えた反応槽内に水を入れた後、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、液温を50℃に保持した。

[0125] 硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液とを、ニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子との原子比が0.88:0.08:0.04となるように混合して、混合原料液を調製した。

[0126] 次に、反応槽内に、攪拌下、この混合原料溶液と硫酸アンモニウム水溶液を錯化剤として連続的に添加した。反応槽内の溶液のpHが12.4になるよう水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下し、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得て、洗浄した後、遠心分離機で脱水し、洗浄、脱水、単離して105℃で乾燥することにより、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化

物 1 を得た。

[0127] ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物 1 と水酸化リチウム一水和物粉末と硫酸カリウム粉末を、 $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn}) = 1.10$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4 / (\text{LiOH} + \text{K}_2\text{SO}_4) = 0.1$ (mol/mol) となるように秤量して混合した後、酸素雰囲気下 840°C で 10 時間焼成して、リチウム金属複合酸化物粉末を得た。上記粉末と液温を 5°C に調整した純水とを、全体量に対して上記粉末重量の割合が 0.3 になるように混合し作製したスラリーを 20 分間攪拌させた後、脱水し、さらに上記粉末の 2 倍の重量の液温を 5°C に調整した純水でリンス後、単離し、 150°C で乾燥することで正極活物質 A1 を得た。

[0128] 2. 正極活物質 A1 の評価

正極活物質 A1 の分析結果及び自己放電割合測定結果を表 1 に示す。正極活物質 A1 の半値幅 (A) は 0.149° 、c 軸長は $14.193 \text{ \AA}$ であり、一次粒子又は二次粒子とは独立した単粒子の存在を確認した。また自己放電割合は 12.1% であった。

[0129] <<実施例 2>>

1. 正極活物質 A2 の製造

攪拌器及びオーバーフローパイプを備えた反応槽内に水を入れた後、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、液温を 40°C に保持した。

[0130] 硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液を、ニッケル原子とコバルト原子の原子比が $0.90 : 0.07$ となるように混合して、混合原料液を調製した。

[0131] 次に、反応槽内に、攪拌下、この混合原料溶液と 24.2 質量%の硫酸アルミニウム水溶液と、硫酸アンモニウム水溶液を錯化剤として連続的に添加した。硫酸アルミニウム水溶液はニッケル原子とコバルト原子とアルミニウム原子の原子比が $0.90 : 0.07 : 0.03$ となるように流量を調整した。反応槽内の溶液の pH が 12.03 になるよう水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下し、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物粒子を得て、洗

浄した後、遠心分離機で脱水し、洗浄、脱水、単離して105℃で乾燥することにより、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物1を得た。

[0132] ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物1と水酸化リチウム一水和物粉末と硫酸カリウム粉末を、 $Li / (Ni + Co + Al) = 1.15$ 、 $K_2SO_4 / (LiOH + K_2SO_4) = 0.1$ (mol/mol) となるように秤量して混合した後、酸素雰囲気下760℃で10時間焼成して、リチウム金属複合酸化物粉末を得た。上記粉末と液温を5℃に調整した純水とを、全体量に対して上記粉末重量の割合が0.3になるように混合し作製したスラリーを10分間攪拌させた後、脱水し、さらに上記粉末の2倍の重量の液温を5℃に調整した純水でリンス後、単離し、150℃で乾燥することで正極活物質A2を得た。

[0133] 2. 正極活物質A2の評価

正極活物質A2の分析結果及び自己放電割合測定結果を表1に示す。正極活物質A2の半値幅(A)は 0.154° 、c軸長は $14.188 \text{ \AA}$ であり、一次粒子又は二次粒子とは独立した単粒子の存在を確認した。また自己放電割合は10.7%であった。

[0134] <<実施例3>>

1. 正極活物質A3の製造

実施例2に記載のニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物1と水酸化リチウム一水和物粉末と硫酸カリウム粉末を、 $Li / (Ni + Co + Al) = 1.26$ 、 $K_2SO_4 / (LiOH + K_2SO_4) = 0.1$ (mol/mol) となるように秤量した以外は、実施例2と同様の方法で、正極活物質A3を得た。

[0135] 2. 正極活物質A3の評価

正極活物質A3の分析結果及び自己放電割合測定結果を表1に示す。正極活物質A3の半値幅(A)は 0.152° 、c軸長は $14.188 \text{ \AA}$ であり、一次粒子又は二次粒子とは独立した単粒子の存在を確認した。また自己放電割合は6.9%であった。

[0136] 《実施例 4》

1. 正極活物質 A 4 の製造

実施例 2 に記載のニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物 1 と水酸化リチウム一水和物粉末を、 $Li / (Ni + Co + Al) = 1.26$ 、 K_2SO_4 を未添加として秤量した以外は、実施例 2 と同様の方法で、正極活物質 A 4 を得た。

[0137] 2. 正極活物質 A 4 の評価

正極活物質 A 4 の分析結果及び自己放電割合測定結果を表 1 に示す。正極活物質 A 4 の半値幅 (A) は 0.156° 、c 軸長は $14.187 \text{ \AA}$ であり、一次粒子又は二次粒子とは独立した単粒子の存在を確認した。また自己放電割合は 11.9% であった。

[0138] 《実施例 5》

1. 正極活物質 A 5 の製造

実施例 2 に記載のニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物 1 と水酸化リチウム一水和物粉末を、 $Li / (Ni + Co + Al) = 1.46$ 、 K_2SO_4 を未添加として秤量した以外は、実施例 2 と同様の方法で、正極活物質 A 5 を得た。

[0139] 2. 正極活物質 A 5 の評価

正極活物質 A 5 の分析結果及び自己放電割合測定結果を表 1 に示す。正極活物質 A 5 の半値幅 (A) は 0.158° 、c 軸長は $14.188 \text{ \AA}$ であり、一次粒子又は二次粒子とは独立した単粒子の存在を確認した。また自己放電割合は 13.6% であった。

[0140] 《実施例 6》

1. 正極活物質 A 6 の製造

攪拌器及びオーバーフローパイプを備えた反応槽内に水を入れた後、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、液温を 30°C に保持した。

[0141] 硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液とを、ニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子との原子比が $0.60 : 0.20$

: 0.20 となるように混合して、混合原料液を調製した。

[0142] 次に、反応槽内に、攪拌下、この混合原料溶液と硫酸アンモニウム水溶液を錯化剤として連続的に添加した。反応槽内の溶液の pH が 11.90 になるよう水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下し、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得て、洗浄した後、遠心分離機で脱水し、洗浄、脱水、単離して 105℃ で乾燥することにより、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物 2 を得た。

[0143] ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物 2 と炭酸リチウム粉末と硫酸カリウム粉末を、 $Li / (Ni + Co + Mn) = 1.15$ 、 $K_2SO_4 / (Li_2CO_3 + K_2SO_4) = 0.1$ (mol / mol) となるように秤量して混合した後、酸素雰囲気下 940℃ で 5 時間焼成して、リチウム金属複合酸化物粉末を得た。上記粉末と液温を 5℃ に調整した純水とを、全体量に対して上記粉末重量の割合が 0.3 になるように混合し作製したスラリーを 10 分間攪拌させた後、脱水し、さらに上記粉末の 2 倍の重量の液温を 5℃ に調整した純水でリンス後、単離し、150℃ で乾燥することで正極活物質 A6 を得た。

[0144] 2. 正極活物質 A6 の評価

正極活物質 A6 の分析結果及び自己放電割合測定結果を表 1 に示す。正極活物質 A6 の半値幅 (A) は 0.161°、c 軸長は 14.235 Å であり、一次粒子又は二次粒子とは独立した単粒子の存在を確認した。また自己放電割合は 11.3% であった。

[0145] << 比較例 1 >>

1. 正極活物質 C1 の製造

ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物 1 と水酸化リチウム一水和物粉末を、 $Li / (Ni + Co + Mn) = 1.10$ 、 K_2SO_4 を未添加として秤量して混合した後、酸素雰囲気下 760℃ で 6 時間焼成して、リチウム金属複合酸化物粉末を得た。上記粉末と液温を 5℃ に調整した純水とを、全体量に対して上記粉末重量の割合が 0.25 になるように混合し作製したスラリーを 20 分間攪拌させた後、脱水し、単離し、150℃ で乾燥することで正極

活物質 C 1 を得た。

[0146] 2. 正極活物質 C 1 の評価

正極活物質 C 1 の分析結果及び自己放電割合測定結果を表 1 に示す。正極活物質 C 1 の半値幅 (A) は 0.180° 、c 軸長は $14.196 \text{ \AA}$ であり、一次粒子又は二次粒子とは独立した単粒子の存在を確認した。また自己放電割合は 38.1% であった。

[0147] <<比較例 2>>

1. 正極活物質 C 2 の製造

ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物 1 と水酸化リチウム一水和物粉末を、 $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al}) = 1.26$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4 / (\text{LiOH} + \text{K}_2\text{SO}_4) = 0.1$ (mol/mol) となるように秤量して混合した後、酸素雰囲気下 780°C で 10 時間焼成して、リチウム金属複合酸化物粉末を得た。上記粉末と液温を 25°C に調整した純水とを、全体量に対して上記粉末重量の割合が 0.3 になるように混合し作製したスラリーを 10 分間攪拌させた後、脱水し、さらに上記粉末の 10 倍の重量の液温を 25°C に調整した純水でリンス後、単離し、 150°C で乾燥することで正極活物質 C 2 を得た。

[0148] 2. 正極活物質 C 2 の評価

正極活物質 C 2 の分析結果及び自己放電割合測定結果を表 1 に示す。正極活物質 C 2 の半値幅 (A) は 0.132° 、c 軸長は $14.178 \text{ \AA}$ であり、一次粒子又は二次粒子とは独立した単粒子の存在を確認した。また自己放電割合は 22.2% であった。

[0149] <<比較例 3>>

1. 正極活物質 C 3 の製造

攪拌器及びオーバーフローパイプを備えた反応槽内に水を入れた後、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、液温を 60°C に保持した。

[0150] 硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液と硫酸アルミニウム水溶液とを、ニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子とアル

ミニウム原子との原子比が0.90 : 0.07 : 0.02 : 0.01となるように混合して、混合原料液を調製した。

[0151] 次に、反応槽内に、攪拌下、この混合原料溶液と硫酸アンモニウム水溶液を錯化剤として連続的に添加した。反応槽内の溶液のpHが11.35になるよう水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下し、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得て、洗浄した後、遠心分離機で脱水し、洗浄、脱水、単離して105℃で乾燥することにより、ニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物1を得た。

ニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物1と水酸化リチウム一水和物粉末を、 $Li / (Ni + Co + Mn + Al) = 1.10$ 、 K_2SO_4 を未添加として秤量して混合した後、酸素雰囲気下750℃で10時間焼成して、リチウム金属複合酸化物粉末を得た。上記粉末と液温を25℃に調整した純水とを、全体量に対して上記粉末重量の割合が0.3になるように混合し作製したスラリーを10分間攪拌させた後、脱水、単離し、150℃で乾燥することで正極活物質C3を得た。

[0152] 2. 正極活物質C3の評価

正極活物質C3の分析結果及び自己放電割合測定結果を表1に示す。正極活物質C3の半値幅(A)は0.169°、c軸長は14.175 Åであり、一次粒子又は二次粒子とは独立した単粒子の存在を確認した。また自己放電割合は16.2%であった。

[0153] <<比較例4>>

1. 正極活物質C4の製造

ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物2と水酸化リチウム一水和物粉末を、 $Li / (Ni + Co + Mn) = 1.05$ 、 K_2SO_4 を未添加として秤量して混合した後、酸素雰囲気下940℃で5時間焼成して、正極活物質C4を得た。

[0154] 2. 正極活物質C4の評価

正極活物質C4の分析結果及び自己放電割合測定結果を表1に示す。正極

活物質C4の半値幅(A)は0.161°、c軸長は14.244Åであり、一次粒子又は二次粒子とは独立した単粒子の存在を確認した。また自己放電割合は17.6%であった。

[0155] [表1]

	c 軸				半値幅 (A)	半値幅 (B)	LiOH 量 質量%	D ₅₀ μm	D _{min}	自己放電率 %
	x	y	z	w						
実施例 1	0.029	0.078	0.038	0.000	14.193	0.149	0.174	4.5	1.1 μm	12.1
実施例 2	-0.006	0.069	0.000	0.027	14.188	0.154	0.175	5.9	1.1 μm	10.7
実施例 3	0.022	0.069	0.000	0.027	14.188	0.152	0.174	4.2	1.1 μm	6.9
実施例 4	0.083	0.069	0.000	0.027	14.187	0.156	0.196	4.2	38 nm	11.9
実施例 5	0.129	0.069	0.000	0.027	14.188	0.158	0.197	4.3	38 nm	13.6
実施例 6	0.070	0.198	0.198	0.000	14.235	0.161	0.207	6.7	1.5 μm	11.3
比較例 1	0.033	0.078	0.038	0.000	14.196	0.180	0.213	5.0	1.2 μm	38.1
比較例 2	0.000	0.069	0.000	0.027	14.178	0.132	0.168	5.1	1.1 μm	22.2
比較例 3	0.016	0.070	0.020	0.010	14.175	0.169	0.205	11.4	4.2 μm	16.2
比較例 4	0.070	0.198	0.198	0.000	14.244	0.161	0.229	4.9	1.5 μm	17.6

[0156] 上記結果に示した通り、本発明を適用した実施例1～6の正極活物質は、自己放電率が小さいことが確認できた。

符号の説明

[0157] 1…セパレータ、2…正極、3…負極、4…電極群、5…電池缶、6…電解液、7…トップインシュレーター、8…封口体、10…リチウム二次電池

、 2 1 …正極リード、 3 1 …負極リード

請求の範囲

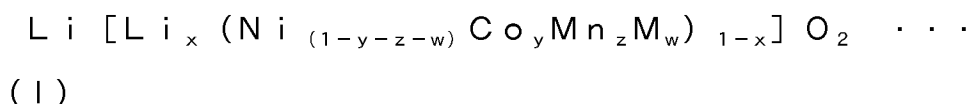
[請求項1] 一次粒子と、前記一次粒子の凝集体である二次粒子とを含むリチウム金属複合酸化物粉末であって、

α -NaFeO₂型結晶構造を有し、CuK α 線を使用した粉末X線回折測定において、 $2\theta = 18.7 \pm 1^\circ$ の範囲内の回折ピークの半値幅(A)が 0.135° 以上 0.165° 以下であり、

α -NaFeO₂型結晶構造の格子定数で、c軸が $14.178 \text{ \AA}$ 以上 $14.235 \text{ \AA}$ 以下である、リチウム金属複合酸化物粉末。

[請求項2] CuK α 線を使用した粉末X線回折測定において、 $2\theta = 44.4 \pm 1^\circ$ の範囲の回折ピークの半値幅(B)が 0.170° 以上 0.240° 以下である、請求項1に記載のリチウム金属複合酸化物粉末。

[請求項3] 下記式(1)を満たす請求項1又は2に記載のリチウム金属複合酸化物粉末。



($-0.1 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.1$ 、 $y+z+w < 1$ 、MはMg、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Al、Ga、Ti、Zr、Ge、Fe、Cu、Cr、V、W、Mo、Sc、Y、Nb、La、Ta、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、及びSnからなる群より選択される1種以上の元素を表す。)

[請求項4] 前記式(1)のxが $0 < x \leq 0.2$ である、請求項3に記載のリチウム金属複合酸化物粉末。

[請求項5] 前記式(1)の $y+z+w$ が $0 < y+z+w \leq 0.3$ である、請求項3又は4に記載のリチウム金属複合酸化物粉末。

[請求項6] さらに単粒子を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載のリチウム金属複合酸化物粉末。

[請求項7] 中和滴定の結果から換算値として求められる水酸化リチウム量がリ

チウム金属複合酸化物粉末の総質量に対して0.3質量%以下である請求項1～6のいずれか1項に記載のリチウム金属複合酸化物粉末。

[請求項8] 粒度分布測定における平均粒子径 (D_{50}) が100nm以上10 μ m以下である、請求項1～7のいずれか1項に記載のリチウム金属複合酸化物粉末。

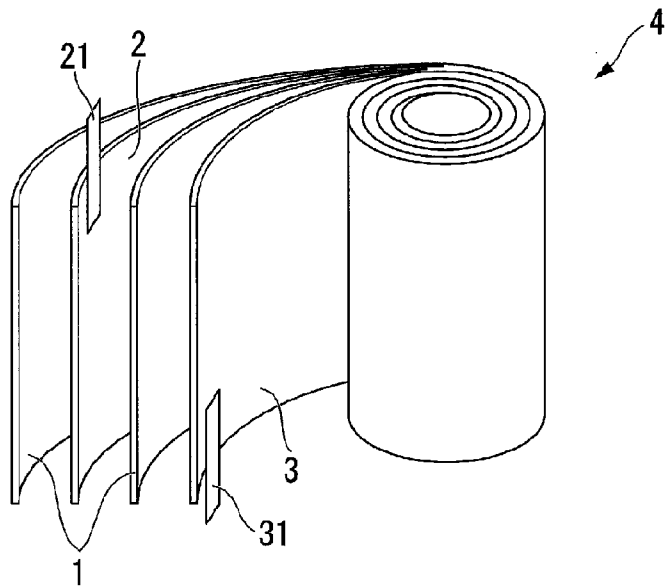
[請求項9] 粒度分布測定における最小粒子径 (D_{min}) が50nm以上2 μ m以下である、請求項1～8のいずれか1項に記載のリチウム金属複合酸化物粉末。

[請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載のリチウム金属複合酸化物粉末を含有するリチウム二次電池用正極活物質。

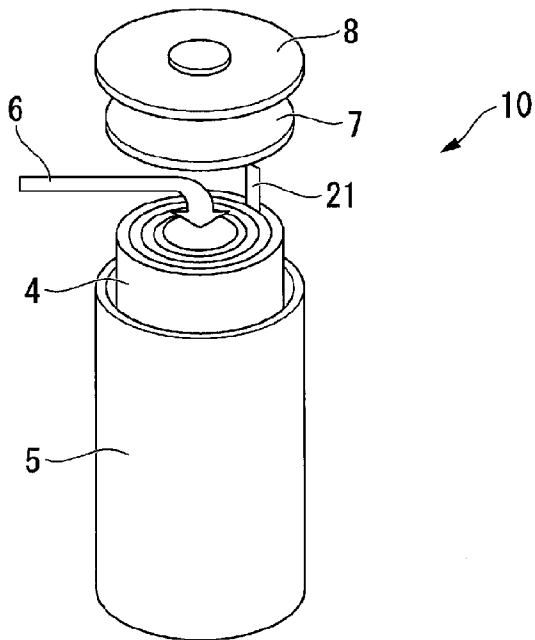
[請求項11] 請求項10に記載のリチウム二次電池用正極活物質を含有するリチウム二次電池用正極。

[請求項12] 請求項11に記載のリチウム二次電池用正極を有するリチウム二次電池。

[図1A]



[図1B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/013297

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

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

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 A	WO 02/086993 A1 (YUASA CORPORATION) 31 October 2002, claims 1, 7, 8, table 5 & JP 2008-293988 A & EP 1391950 A1, claims 1, 7, 8, table 5	1, 6, 8-12 3-5, 7 2
Y	WO 2017/078136 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 11 May 2017, claims 1, 3, examples & US 2018/0316008 A1, claims 1, 3, examples & EP 3373369 A1 & KR 10-2018-0069830 A & CN 108352528 A	3-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" 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

11 June 2019 (11.06.2019)

Date of mailing of the international search report

25 June 2019 (25.06.2019)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/013297

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2015-18803 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 29 January 2015, claims 1, 3, 5, paragraphs [0037], [0042]-[0044], [0123], [0127], table 2 & US 2015/0010819 A1, claims 1, 3, 5, paragraphs [0053], [0058]-[0060], [0141], [0146], table 2 & EP 2824735 A2 & KR 10-2015-0006283 A & CN 104282903 A	1, 3, 6-12 4-5, 7 2
X Y A	JP 9-298061 A (SHARP CORP.) 18 November 1997, claim 1, table 1, examples 1, 3, 8, comparative examples 1, 7 & US 5792574 A, claim 1, table 1, examples 1, 3, 8, comparative examples 1, 7 & EP 794586 A1	1, 3, 6, 8-12 4-5, 7 2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

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

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で利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 A	WO 02/086993 A1（株式会社ユアサコーポレーション）2002.10.31, 請求項1, 7, 8、表5 & JP 2008-293988 A & EP 1391950 A1, 請 求項1, 7, 8、表5	1, 6, 8-12 3-5, 7 2
Y	WO 2017/078136 A1（住友化学株式会社）2017.05.11, 請求項1, 3、 実施例 & US 2018/0316008 A1, 請求項1, 3、実施例 & EP 3373369 A1 & KR 10-2018-0069830 A & CN 108352528 A	3-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.06.2019

国際調査報告の発送日

25.06.2019

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）

手島 理

4G

5083

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 A	JP 2015-18803 A (三星エスディアイ株式会社) 2015.01.29, 請求項 1, 3, 5, [0037], [0042] - [0044], [0123], [0127], 表 2 & US 2015/0010819 A1, 請求項 1, 3, 5, [0053], [0058] - [0060], [0141], [0146], 表 2 & EP 2824735 A2 & KR 10-2015-0006283 A & CN 104282903 A	1, 3, 6-12 4-5, 7 2
X Y A	JP 9-298061 A (シャープ株式会社) 1997.11.18, 請求項 1、表 1、実施例 1, 3, 8, 比較例 1, 7 & US 5792574 A, 請求項 1、表 1、実施例 1, 3, 8, 比較例 1, 7 & EP 794586 A1	1, 3, 6, 8-12 4-5, 7 2