

(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
2014年1月16日(16.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/010448 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/067990
- (22) 国際出願日: 2013年7月1日(01.07.2013)
- (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 2012-156632 2012年7月12日(12.07.2012) JP
- (71) 出願人: 住友金属鉱山株式会社 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058716 東京都港区新橋五丁目1番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 森 建作(MORI Kensaku); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属鉱山株式会社 電池研究所内 Ehime (JP). 高木 正徳(TAKAGI Masanori); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属鉱山株式会社 電池研究所内 Ehime (JP). 山地 浩司(YAMAJI Koji); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属鉱山株式会社 電池研究所内 Ehime (JP). 本間 剛秀(HONMA Takehide); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属鉱山株式会社 電池研究所内 Ehime (JP). 牛尾 亮三(USHIO Ryozo); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属鉱山株式会社 電池研究所内 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 河備 健二(KAWABI Kenji); 〒1700013 東京都豊島区東池袋三丁目9番7号 東池袋織本ビル6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, BN, 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, 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, PA, 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, 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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE SUBSTANCE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL USING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE SUBSTANCE

(54) 発明の名称: 非水系電解質二次電池用正極活物質およびその製造方法、ならびに該正極活物質を用いた非水系電解質二次電池

(57) Abstract: Provided is a positive electrode active substance having high capacity and low irreversible capacity, excellent initial charge-discharge efficiency, and good rate properties. The positive electrode active substance is represented by the general formula: $Li_xNi_{1-y-z}Co_yM_zO_2$ ($0.98 \leq x \leq 1.04$; $0.25 \leq y \leq 0.40$; $0 \leq z \leq 0.07$; and M is at least one element selected from among Al, Ti, Mn, Ga, Mg and Nb), and comprises a hexagonal lithium nickel compound oxide that has a laminated structure. The lithium occupancy rate of the lithium main layer is 98.7% or higher as obtained by Rietveld analysis of the X-ray diffraction pattern, and the crystallite diameter is 50 to 300 nm as calculated from the peak of a (003) plane in X-ray diffraction.

(57) 要約: 高容量かつ不可逆容量が低く、初期充放電効率に優れ、さらにレート特性が良好な正極活物質を提供する。一般式: $Li_xNi_{1-y-z}Co_yM_zO_2$ ($0.98 \leq x \leq 1.04$, $0.25 \leq y \leq 0.40$, $0 \leq z \leq 0.07$, MはAl、Ti、Mn、Ga、Mg、Nbの中から選択される少なくとも1種の元素)で表され、かつ層状構造を有する六方晶系のリチウムニッケル複合酸化物からなり、X線回折パターンでのリートベルト解析から得られるリチウム主体層のリチウム席占有率が98.7%以上であり、X線回折における(003)面のピークから計算される結晶子径が50~300nmである。

WO 2014/010448 A1

明 細 書

発明の名称：

非水系電解質二次電池用正極活物質およびその製造方法、ならびに該正極活物質を用いた非水系電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水系電解質二次電池用正極活物質、ならびに該正極活物質を用いた非水系電解質二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話やノート型パソコンなどの携帯電子機器の普及にともない、高いエネルギー密度を有する小型で軽量な非水系電解質二次電池の開発が強く望まれている。このような二次電池としてリチウムイオン二次電池がある。リチウムイオン二次電池の正極および負極材料には、リチウムを脱離・挿入することが可能な材料が用いられている。

[0003] このようなりチウムイオン二次電池については、その正極材料についても、現在、研究開発が盛んに行われているところである。中でもリチウム金属複合酸化物、特に合成が比較的容易なりチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2) を正極材料に用いたリチウムイオン二次電池は、4 V級の高い電圧が得られるため、高いエネルギー密度を有する電池として実用化が進んでいる。このリチウムコバルト複合酸化物を用いたリチウムイオン二次電池では、優れた初期容量特性やサイクル特性を得るための開発がこれまで数多く行われてきており、すでにさまざまな成果が得られている。

しかし、リチウムコバルト複合酸化物は、原料に希産で高価なコバルト化合物を用いているため、電池のコストアップの原因となる。このため、正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物以外のものを用いることが望まれている。

[0004] また、最近では、携帯電子機器用の小型二次電池だけではなく、電力貯蔵用や、電気自動車用などの大型二次電池としてリチウムイオン二次電池を適用

することへの期待も高まってきている。このため、活物質のコストを下げ、より安価なリチウムイオン二次電池の製造を可能とすることは、広範な分野への大きな波及効果が期待できる。

[0005] リチウムイオン二次電池用正極活物質として新たに提案されている材料としては、コバルトよりも安価なマンガンを用いたリチウムマンガン複合酸化物 (LiMn_2O_4) や、ニッケルを用いたリチウムニッケル複合酸化物 (LiNiO_2) を挙げることができる。

[0006] リチウムマンガン複合酸化物は、原料が安価である上、熱安定性、特に、発火などについての安全性に優れるため、リチウムコバルト複合酸化物の有力な代替材料であると言える。しかしながら、理論容量がリチウムコバルト複合酸化物のおよそ半分程度しかないため、年々高まるリチウムイオン二次電池の高容量化の要求に応えるのが難しいという欠点を持っている。また、 45°C 以上では、自己放電が激しく、充放電寿命も低下するという欠点も有している。

[0007] 一方、リチウムニッケル複合酸化物は、リチウムコバルト複合酸化物とほぼ同じ理論容量を持ち、リチウムコバルト複合酸化物よりもやや低い電池電圧を示す。このため、電解液の酸化による分解が問題になりにくく、より高容量が期待できることから、開発が盛んに行われている。しかし、ニッケルを他の元素で置換せずに、純粋にニッケルのみで構成したリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いてリチウムイオン二次電池を作製した場合、リチウムコバルト複合酸化物に比べサイクル特性が劣るという問題点がある。また、高温環境下で使用されたり保存されたりした場合に比較的電池性能を損ないやすいという欠点も有していた。

[0008] このような欠点を解決するために、例えば特許文献1～3では、高温環境下での保存や使用に際して良好な電池性能を維持するために、リチウムニッケル複合酸化物のニッケルの一部をホウ素やコバルト、アルミニウムなどの元素に置換したリチウム含有複合酸化物が提案されている。実際に置換元素として、例えばアルミニウムを選択した場合、ニッケルからアルミニウムへ

の置換量を多くすれば、正極活物質の分解反応は抑えられ、熱安定性が向上するなど、一定の効果のあることが確かめられている。またニッケルの一部をコバルトに置換することでサイクル特性が向上することも確かめられている。

[0009] これら置換元素がリチウムニッケル複合酸化物の持ついくつかの問題点を解決することに役立つことは間違いないが、リチウムニッケル複合酸化物の本来の性能を引き出すためには、その結晶構造を精密に制御することがもっとも重要であり、結晶構造の制御により電池特性を改善する提案がなされている。

例えば、特許文献4においては、結晶構造の中の3 aサイトのニッケルの席占有率が1.5～2.9%である正極活物質が開示されている。また、特許文献5では、3 aサイトのリチウム席占有率を98.5%以上とし、かつ、3 bサイトのメタル席占有率を95～98%とすることで高容量化と高出力化を同時に達成できるとした正極活物質が開示されている。

[0010] しかしながら、上記のように結晶構造が制御されたリチウムニッケル複合酸化物では、初期充電容量と初期放電容量の差である不可逆容量が大きいという問題点がある。不可逆容量が大きく、すなわち初期充放電効率が低いと、不可逆容量分を吸収するために負極の容量を高めなければならない、電池全体としての単位体積当たりの容量が低下してしまうために電池の高容量化への妨げとなっていた。

例えば、特許文献6では、X線回折によるリートベルト解析結果において3 aサイトのリチウムイオンの席占有率が97%以上であることを特徴とする正極活物質が開示されている。不可逆容量には、3 aサイトのリチウム席占有率が影響し、このリチウム席占有率を向上させることで、初期充放電容量は向上し、不可逆容量を低減できる可能性が示唆されている。しかしながら、初期充放電効率は90.0%を超えるものは得られておらず、リチウムニッケル複合酸化物の初期充放電における不可逆容量は依然として大きく、初期充放電効率において90%を超えることは困難であった。

[0011] また、電気自動車（EV）や2種類の駆動源（ガソリンエンジンとモーター）を組み合わせたハイブリッド車（HEV）などの車載用の電池としては、容量が高いだけでなく、高出力な特性、すなわち優れたレート特性を示すことも求められる。

例えば、特許文献7では、Ni含有量が多くかつ平均粒子径の大きい第1の正極活物質と、Ni含有量が少なくかつ平均粒子径の小さい第2の正極活物質と、平均粒子径が互いに異なる第1の導電助剤と第2の導電助剤を有し、出力特性に優れた非水電解質二次電池が開示されている。しかしながらリチウムニッケル複合酸化物自体のレート特性を改善するには至っていない。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：特開平8-45509号公報
特許文献2：特開平8-213015号公報
特許文献3：特開平5-242891号公報
特許文献4：特開平9-298062号公報
特許文献5：特開2008-218122号公報
特許文献6：特開2003-168428号公報
特許文献7：特開2012-243463号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] 本発明は、高容量かつ不可逆容量が低く、特に初期充放電効率に優れ、さらにはレート特性が良好な正極活物質とその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0014] 本発明者は、ニッケル複合酸化物の不可逆容量及び初期充放電効率およびレート特性の改善について鋭意研究した結果、組成におけるニッケルとコバルトの比率及び、リチウムとリチウム以外の金属元素との比率により、結晶

構造の完全性が変化し、さらに初期の充放電における不可逆容量及び初期充放電効率も変化するとの知見を得た。さらに、組成比を厳密に制御するとともに、最適な焼成条件とすることにより、結晶構造の完全性の高いリチウムニッケル複合酸化物を得ることが可能となり、それにより、従来よりも不可逆容量及び初期充放電効率を大幅に改善できるとともに、さらにレート特性を改善できるとの知見を得て、本発明を完成した。

[0015] すなわち、本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質は、一般式： $Li_x Ni_{1-y-z} Co_y M_z O_2$ ($0.98 \leq x \leq 1.04$ 、 $0.25 \leq y \leq 0.40$ 、 $0 \leq z \leq 0.07$ 、MはAl、Ti、Mn、Ga、MgおよびNbの中から選択される少なくとも1種の元素)で表され、かつ層状構造を有する六方晶系のリチウムニッケル複合酸化物からなり、X線回折パターンのリートベルト解析から得られるリチウム主体層のリチウム席占有率が98.7%以上であり、X線回折パターンの(003)面のピークから計算される結晶子径が50~300nmであることを特徴とする。

[0016] 上記正極活物質においては、比表面積が $0.3 \sim 1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、該正極活物質を構成する一次粒子の平均粒径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ で、該一次粒子が複数集合して二次粒子を形成しており、かつ該二次粒子の形状が球状または楕円球状であることが好ましい。

[0017] 本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、少なくともニッケル塩とコバルト塩を含む混合水溶液にアルカリ溶液を加えて、それらを攪拌して共沈殿させ、少なくともコバルトを含むニッケル複合水酸化物を得る共沈殿工程と、得られたニッケル複合水酸化物を $450 \sim 750^\circ\text{C}$ の温度で熱処理してニッケル複合酸化物を得る熱処理工程と、得られたニッケル複合酸化物とリチウム化合物をそれぞれ所定量混合してリチウム混合物を得る混合工程と、得られたリチウム混合物を、酸素雰囲気中において $720 \sim 830^\circ\text{C}$ の温度で焼成してリチウムニッケル複合酸化物を得る焼成工程を具備すること特徴とする。

上記混合工程において、ニッケル複合酸化物とリチウム化合物を、ニッケ

ル複合酸化物中の金属元素の合計 (Me) とリチウム化合物中のリチウム (Li) の原子比 (Li/Me) が 0.98~1.04 となるように、混合することが好ましく、該リチウム化合物として、水酸化リチウムもしくはその水和物を用いることが好ましい。

また、上記焼成工程において、735~820℃の温度で焼成することが好ましく、焼成前に450~800℃の範囲で、かつ焼成する温度よりも低い温度で仮焼することが好ましい。

本発明が提供する非水系電解質二次電池は、上記正極活物質を用いた正極を具備することを特徴とするものである。

発明の効果

[0018] 本発明により、高容量かつ不可逆容量が低く、特に初期充放電効率に優れ、さらにレート特性が良好な非水系電解質二次電池用正極活物質が提供される。本発明の正極活物質は、リチウムイオン二次電池の正極活物質として好適である。

また、本発明による非水系電解質二次電池用正極活物質を非水系二次電池の正極活物質として用いることで、二次電池の初期充放電効率が高く、不可逆容量の小さく、さらにレート特性に優れた二次電池を提供することができる。このような電池は、最近の携帯電子機器等の小型二次電池に対する高容量化の要求を満足するとともに、ハイブリッド自動車用、電気自動車用大型二次電池に用いられる電源として求められる高い出力特性と安全性をも確保することが可能な非水系電解質二次電池を得ることができ、工業上極めて有用である。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]図1は、電池評価に用いたコイン電池の断面図である。

[図2]図2は、実施例1において得られた充放電曲線である。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質は、一般式： $Li_xNi_{1-y-z}Co_yM_zO_2$ ($0.98 \leq x \leq 1.04$ 、 $0.25 \leq y \leq 0.40$ 、 $0 \leq z \leq 0$

、O7、MはAl、Ti、Mn、Ga、MgおよびNbの中から選択される少なくとも1種の元素)で表され、かつ層状構造を有する六方晶系のリチウムニッケル複合酸化物からなり、X線回折パターンのリートベルト解析から得られるリチウム主体層のリチウム席占有率が98.7%以上であり、X線回折における(003)面のピークから計算される結晶子径が50~300nmであることを特徴とするものである。

[0021] 本発明の正極活物質においては、Coの含有率を示すyを $0.25 \leq y \leq 0.40$ の範囲とするとともにX線回折パターンのリートベルト解析から得られるリチウム主体層のリチウム席占有率が98.7%以上とすることが重要である。これにより、結晶構造の完全性を高めて、不可逆容量が低く、初期充放電効率が高い、優れた電池特性を実現できる正極活物質が得られる。

[0022] 結晶構造の完全性の検討は、X線回折によるリートベルト解析(例えば、R. A. Young, ed., "The Rietveld Method", Oxford University Press (1992).)を用いて行うことができ、指標としては各イオンの席占有率がある。六方晶系の化合物の場合には、3a、3b、6cのサイトがあり、LiNiO₂が完全な化学量論組成の場合には、3aサイトはリチウム(Li)、3bサイトはニッケル(Ni)、6cサイトは酸素(O)がそれぞれ100%のサイト占有率を示す。一般的に、リチウム主体層である3aサイトのLiイオンの席占有率が97%以上であるようなリチウムニッケル複合酸化物は結晶構造の完全性に優れていると言える。

[0023] 本発明は、結晶構造中のNiの一部を、コバルト(Co)で置換し、不可逆容量及び初期充放電効率を改善した活物質に関する。また、Niの一部を、金属元素M(MはAl、Ti、Mn、Ga、MgおよびNbの中から選択される少なくとも1種の元素)で置換することもでき、熱安定性や保存特性が改善される。

[0024] 二次電池の充放電反応は、3aサイトのリチウムイオンが可逆的に出入りすることで進行する。したがって、固相内でのLiの拡散パスとなる3aサ

イトに他の金属イオンが混入すると結晶構造の完全性が低下して拡散パスが阻害され、これが電池の充放電特性を悪化させる原因となりうる。

そこで、さまざまな方法で合成した正極活物質に対して検討を重ねた結果、本発明者は、粉末X線回折パターンのリートベルト解析より求めた3 aサイトのリチウム席占有率と不可逆容量に深い関係があり、X線回折パターンのリートベルト解析結果から得られた3 aサイトのリチウム席占有率が98.7%以上である結晶構造の完全性が非常に高い正極活物質を用いることで、固相内でのLiの拡散パスを確保し、不可逆容量を低減し、初期充放電効率をより改善できることを見出した。

[0025] すなわち、結晶構造の完全性が低いと、充電時に引き抜かれたリチウムイオンが、放電時に結晶内に戻ることができず、充電量と放電量の差である不可逆容量が大きくなる。結晶構造の完全性を高めることにより、放電時に戻れないリチウムイオンを減少させることができ、不可逆容量を低減し、初期充放電効率をさらに改善することができる。

このような3 aサイトのリチウム席占有率が高い正極活物質は、Coの含有比率に依存しており、上記一般式においてCoの含有率を示すyを0.25以上の範囲とすることにより、3 aサイトのリチウム席占有率を98.7%以上にすることができることを確認した。

[0026] 一方、リチウムニッケル複合酸化物は、結晶の安定性が高くないため、ニッケル主体層、すなわち3 bサイトがニッケルのみで構成されると、充放電により結晶構造の完全性が低下して不可逆容量が増加する。このため、リチウムニッケル複合酸化物にCoを添加することで結晶の安定性を改善することができ、結晶構造の完全性を維持して不可逆容量を低減し、充放電効率を改善することができる。

[0027] 以上のように、Coを添加するとともに3 aサイトのリチウム席占有率を98.7%以上とすることで、結晶構造が十分な完全性を有し、その完全性が安定する。これにより、リチウムニッケル複合酸化物の欠点である不可逆容量及び充放電効率を大幅に改善することができる。

[0028] 本発明者は、さらに検討を進めた結果、LiとLi以外の金属元素との比率 ($Li / (Ni + Co + M)$) を示すxを $0.98 \leq x \leq 1.04$ の範囲に制御すれば、上記結晶構造の完全性を保ちつつ高い充放電容量が得ることができることを見出した。

[0029] 以下、本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質およびその製造方法、ならびに該正極活物質を用いた非水系電解質二次電池に関して詳細に説明する。

[0030] (1) 非水系電解質二次電池用正極活物質

本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質は、一般式： $Li_x Ni_{1-y-z} Co_y M_z O_2$ ($0.98 \leq x \leq 1.04$ 、 $0.25 \leq y \leq 0.40$ 、 $0 \leq z \leq 0.07$ 、MはAl、Ti、Mn、Ga、MgおよびNbの中から選択される少なくとも1種の元素) で表され、かつ層状構造を有する六方晶系のリチウムニッケル複合酸化物からなるものである。

[0031] xは、LiとLi以外の金属元素との比率 ($Li / (Ni + Co + M)$) を示す。xが0.98未満であると、リチウムニッケル複合酸化物中のLiが不足して、3aサイトに混入するLi以外の金属元素が多くなり、3aサイトのリチウム席占有率を98.7%以上とすることができない。一方、xが1.04を超えると、リチウム席占有率を98.7%以上とすることができるが、3bサイトに混入するLiが多くなって、充放電反応に寄与する3bサイト中のNiが少なくなるため、充放電容量が減少する。

上記xの範囲を $0.98 \leq x \leq 1.04$ 、好ましくは $1.00 \leq x \leq 1.04$ とすることで、3aサイトに入るLiを十分なものとして結晶構造の完全性を確保するとともに、3bサイトに混入するLiを抑制して高い充放電容量を得ることができる。

[0032] また、結晶構造の完全性と安定化を確保するためには、Coの含有率を示すyを0.25以上とすることが必要である。yが0.25未満であると、結晶構造の完全性と安定化を十分なものとするすることができない。一方、yが0.40を超えると、Coに置換されるNiが多くなり過ぎ、正極活物質と

して用いられた場合に十分な電池容量が得られなくなる。

上記 y の範囲を $0.25 \leq y \leq 0.40$ 、好ましくは $0.25 \leq y \leq 0.35$ とすることで、結晶構造の完全性および安定化による高い初期充放電効率と高電池容量とのバランスを確保することができる。

[0033] 以上のように、上記 x ならびに y を上記範囲に制御することで、不可逆容量及び初期充放電効率を大幅に改善するとともに高い充放電容量を得ることができる。

[0034] また、金属元素 M は、 Al 、 Ti 、 Mn 、 Ga 、 Mg 、 Nb の中から選択される少なくとも1種の元素であり、熱安定性や保存特性改善及び電池特性を改善するために任意に添加することができる。中でも、 Al 、 Ti 、 Mn 、 Mg が好ましい。

金属元素 M を多量に添加すると、リチウム席占有率や充放電容量が低下することがあるため、添加量を示す z は 0.07 以下とし、好ましくは、 0.05 以下、より好ましくは 0.03 以下である。前記 z を 0.03 以下とすることで、さらに高い初期充放電効率と電池特性の改善効果を得ることができる。金属元素 M は、その目的に応じてリチウムニッケル複合酸化物に均一に固溶する形態、粒子表面付近への濃縮や表面を被覆する形態のいずれも採ることができる。

[0035] さらに、本発明の正極活物質は、不可逆容量をさらに低減するために、 X 線回折における (003) 面のピークから計算される結晶子径が $50 \sim 300$ nm、好ましくは $100 \sim 250$ nm であることを特徴とする。

[0036] 正極活物質が、小さな一次粒子が集合して二次粒子を形成している場合、個々の一次粒子をある程度成長させることによって二次粒子内部の一次粒子間に細かなすき間を作り出すことができる。その一次粒子間のすき間に電解液がしみ込んで、二次粒子内部まで電解液を通じて Li イオンを供給することが可能となる。その結果、二次粒子全体に Li イオンが拡散する速度が速くなり、不可逆容量が低減すると考えられる。

[0037] 一次粒子がどの程度成長しているかは、 X 線回折における (003) 面の

ピークから計算される結晶子径で判断することができる。本発明者らは、結晶子径を50～300 nmとすることで充填性と不可逆容量の低減を両立させた正極活物質を得ることができることを見出した。正極活物質を構成する一次粒子は、小さい方が電解液との接触面積の観点からは好ましいが、結晶子径が50 nm未満では、一次粒子が微細になり過ぎ、正極の成型密度が低くなり過ぎて、高い充放電特性が得られない。一方、結晶子径が300 nmを超えると、二次粒子内部の一次粒子間への電解液のしみ込みが十分でなく、不可逆容量を低減することができない。また、そのような正極活物質を用いた場合、充電状態で温度を高くしたときの酸素放出特性が悪化するという懸念もあるため、好ましくない。

[0038] さらに、結晶子径は、レート特性向上の観点から、より好ましくは120～200 nmである。結晶子径を上記範囲とすることにより、一次粒子同士が十分接触し、Liイオン伝導が良好となり、また、二次粒子内部の一次粒子間への電解液のしみ込みも十分となるため、レート特性をさらに向上させることが可能となる。

[0039] 上記正極活物質においては、比表面積が好ましくは0.3～1.0 m²/g、である。これにより、正極活物質と電解液の接触を十分なものとしてでき、Liイオンの拡散速度を速めて、不可逆容量をより低減することが可能となる。比表面積が0.3 m²/g未満では、正極活物質と電解液の接触が少なくなり、不可逆容量の低減効果が得られないことがある。一方、比表面積が1.0 m²/gを超えると、一次粒子が微細になり過ぎることがある。

[0040] さらに、上記正極活物質においては、正極活物質を構成する一次粒子の平均粒径が好ましくは0.1～1 μm、である。一次粒子の平均粒径が0.1 μm未満では、正極における充填性が低下することがあり、一方、1 μmを超えると、正極活物質と電解液の接触が少なくなり、不可逆容量の低減効果が得られないことがある。

なお、一次粒子の平均粒径は、走査型電子顕微鏡（SEM）などにより、100個以上の一次粒子の最大径（μm）を個々の粒径として測定したのち

、その粒径の個数平均値を算出することで求められる。

また、該一次粒子が複数集合して二次粒子を形成しており、かつ該二次粒子の形状が球状または楕円球状であることが好ましい。これにより、適度な一次粒子間の隙間を形成し、正極における充填性と不可逆容量の低減をより高次元で両立することができる。

[0041] 本発明に係る非水系電解質二次電池とは、前記記載の非水系電解質二次電池用正極活物質を正極に用いたことを特徴とするものである。

電池における正極の充填密度を高めるため、一次粒子径の平均粒径は0.1 μm 以上であることが好ましい。また、該一次粒子は複数集合して二次粒子を形成していることが好ましい。二次粒子を形成することにより、充填性が上がり、電極の成型上好ましいからである。特に高い充填性を確保するためには、二次粒子の形状は球状または楕円球状であることが好ましい。

[0042] また、充填性等の正極材としての適合性の観点から、上記正極活物質の二次粒子の平均粒径を示す粒度分布における体積積算50%径であるD50は、3.5~15.0 μm であることが好ましく、タップ密度は2.0 g/ml 以上であることが好ましい。タップ密度は、充填性の観点から高い方が好ましいが、現実的な上限としては3.5 g/ml 程度である。

なお、二次粒子の平均粒径は、例えば、レーザー回折散乱法を用いて測定することができる。

[0043] 本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質は、たとえば、本願実施態様に示す2032型コイン電池の正極に用いられた場合、170 mAh/g 以上の高い初期放電容量、92%以上のレート特性と94%以上の初期充放電効率を示し、高容量で初期充放電効率に優れた電池となる。さらに、最適化することにより、高い初期放電容量を維持しながらレート特性を94%以上、より好ましくは95%以上に高めることができ、高容量で高出力が得られる正極材料となる。ここで、レート特性は、電流密度0.2 Cのときの電池容量に対する電流密度1 Cのときの電池容量の比により算出されたものである。

さらに、本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質は、従来のリチウムニッケル系酸化物の正極活物質との比較においても、熱安定性が高く、安全性においても優れているといえる。

[0044] (2) 非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法

上記正極活物質に係る製造方法は、少なくともニッケル塩とコバルト塩を含む混合水溶液にアルカリ溶液を加えて、それらを攪拌して共沈殿反応により晶析させ、少なくともコバルトを含むニッケル複合水酸化物を得る共沈殿工程と、得られたニッケル複合水酸化物を450～750℃の温度で熱処理してニッケル複合酸化物を得る熱処理工程と、得られたニッケル複合酸化物とリチウム化合物をそれぞれ所定量混合してリチウム混合物を得る混合工程と、得られたリチウム混合物を、酸素雰囲気中において720℃～830℃の温度で焼成してリチウムニッケル複合酸化物を得る焼成工程を具備することと特徴とする。

[0045] 上記製造方法では、不可逆容量の低減効果を十分に発揮させ、高い初期充放電効率を達成するため、NiとCoの組成が均質で十分に固溶した状態のリチウムニッケル複合酸化物を得ることが必要であり、各工程においてNiとCoを均一に分布させるとともに固溶させることが必要となる。

まず、共沈殿工程において、一般式： $Ni_{1-y-z}Co_yM_z(OH)_2$ ($0.25 \leq y \leq 0.40$ 、 $0 \leq z \leq 0.07$ 、MはAl、Ti、Mn、Ga、MgおよびNbの中から選択される少なくとも1種の元素) で表されるニッケル複合水酸化物を得る。ここで、混合水溶液として、少なくともニッケル塩とコバルト塩を含む混合水溶液を用いることが必要である。混合水溶液の段階でニッケルとコバルトを均一に混合しておくことで、両元素の原子比で一定で、かつ均一に分布した複合水酸化物が得られ、最終的に得られる正極活物質においてもニッケルとコバルトの組成が均質で十分に固溶した状態となる。

[0046] 共沈殿工程では、上記アルカリ溶液の添加により、混合水溶液のpHを11～13の範囲に制御することが好ましい。pHが11未満では、晶析する

ニッケル複合水酸化物の粒子が粗大になり、その二次粒子の平均粒子径が15 μm を超えてしまうことがある。また、反応後の液中にニッケルが残留し、組成がずれるおそれがある。一方、pHが13を超えると、ニッケル複合水酸化物の晶析速度が速くなり、微細な粒子が多くなってしまうことがある。微細な粒子が多過ぎると、これらが焼結して凝集粉を生ずるという問題がある。

[0047] 混合水溶液に添加するアルカリ溶液は、特に限定されるものではなく、たとえば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物水溶液を用いることができる。アルカリ金属水酸化物を、直接、混合水溶液に添加することもできるが、pH制御の容易さから、水溶液として添加することが好ましい。アルカリ溶液の添加方法も特に限定されるものではなく、混合水溶液を十分に攪拌しながら、定量ポンプなどの流量制御が可能なポンプで添加すればよい。

[0048] また、共沈殿時の混合水溶液の温度は、30～60℃に保持することが好ましい。混合水溶液の温度が30℃未満では、混合水溶液における塩の溶解度が低く塩濃度が低いため、ニッケル複合水酸化物の結晶が十分に成長しないことがある。また、混合水溶液の温度が60℃を超えると、結晶核の発生が多く微細な粒子が多くなるため、ニッケル複合水酸化物の粒子が高密度とならないことがある。水酸化物の結晶性は、最終的に得られるリチウムニッケル複合酸化物の一次粒子径や結晶子径に影響するため、適度な結晶性が得られるよう晶析条件を調整する。

ニッケル塩とコバルト塩の混合水溶液の塩濃度は、各塩の合計で1.0～2.2 mol/Lとすることが好ましい。1.0 mol/L未満であると、塩濃度が低く、ニッケル複合水酸化物の結晶が十分に成長しないことがある。一方、2.2 mol/Lを超えると、常温での飽和濃度を超えるため、結晶が再析出して配管を詰まらせるなどの危険がある上、結晶核の発生が多く微細な粒子が多くなってしまうことがある。

[0049] ここで使用可能なニッケル塩およびコバルト塩は、水溶性の塩であれば特

に限定されるものではなく、硫酸塩、硝酸塩、塩化物が好ましく用いられる。これらの塩の中で硫酸塩は、混入する不純物が少なく、特に好ましい。

[0050] 共沈殿工程においては、錯化剤を用いてもよい。錯化剤を用いることにより、混合水溶液中でのニッケルの溶解度が安定するため、組成や粉体特性が安定したニッケル複合水酸化物が得られる。共沈殿工程において用いられる錯化剤は、特に限定されるものではなく、水溶液中でニッケルイオン、コバルトイオンと結合して錯体を形成可能なものであればよい。たとえば、アンモニウムイオン供給体（アンモニア、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム、フッ化アンモニウムなど）、エチレンジアミン四酢酸、ニトリト三酢酸、ウラシル二酢酸およびグリシンが挙げられる。

[0051] 錯化剤の添加量は、混合水溶液中のニッケルイオンおよびコバルトイオンと結合して錯体を形成するのに十分な量であればよく、混合水溶液の塩濃度が1.0～2.2 mol/Lの場合には、反応後液中の濃度で5～25 g/Lとすることが好ましい。

金属元素Mは、上記共沈殿時の添加、複合水酸化物を得た後の添加のいずれの方法でも添加することができる。すなわち、金属元素Mを複合水酸化物の内部に均一に分散させる場合には、上記共沈殿工程において、混合水溶液にMを含む塩を溶解させた水溶液を添加して、または、Mを含む塩を溶解させた水溶液と混合水溶液とを同時に反応槽中に給液して、複合水酸化物の内部にMを均一に分散させた状態で共沈殿させることができる。

[0052] また、上記複合水酸化物の表面を金属元素Mで被覆する場合には、たとえば、該複合水酸化物をスラリー化し、所定のpH値となるように制御しつつ、Mを含む水溶液を添加して、晶析反応によりMを複合水酸化物表面に析出させれば、その表面を金属元素Mで均一に被覆することができる。この場合、Mを含んだ水溶液に替えて、Mのアルコキシド溶液を用いてもよい。

[0053] なお、表面を金属元素Mで被覆する場合、混合水溶液中に存在するMイオンの原子数比を被覆する量だけ少なくしておくことで、得られる複合水酸化物の金属イオンの原子数比と一致させることができる。また、粒子の表面を

金属元素Mで被覆する工程は、複合水酸化物を熱処理した後の粒子に対して行ってもよい。

[0054] 金属元素M (Al、Ti、Mn、Ga、Mg、Nbの中から選択される少なくとも1種の元素)は、水溶性の化合物を用いることが好ましく、たとえば、硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、硫酸チタン、ペルオキシチタン酸アンモニウム、シュウ酸チタンカリウム、硫酸マンガン、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、水酸化ニオブ、五塩化ニオブなどを用いることができる。

[0055] 共沈殿工程における生産方式は、特に限定されるものではなく、バッチ方式を採ってもよいが、オーバーフローパイプを備えた反応槽に原料を供給して連続的に生成粒子を採取できる連続方式を採ることが、生産性、安定性の面から好ましい。

連続方式の場合、温度を一定に保持しながら、混合水溶液を反応槽に一定量供給するとともに、アルカリ溶液を添加してpHを制御し、反応槽内が定常状態になった後、オーバーフローパイプより生成粒子を連続的に採取することが好ましい。また、混合水溶液と錯化剤を予め混合してから反応槽に供給することも可能であるが、錯化剤との混合時に、混合水溶液中にニッケル複合水酸化物が生成することを防止するため、混合水溶液と錯化剤は、個別に反応槽に供給することが好ましい。

[0056] いずれの生産方式を用いる場合においても、共沈殿中は均一な反応を維持するために、一定速度で十分に攪拌することが好ましい。しかしながら、過度に攪拌すると、大気雰囲気を多量に巻き込み、水溶液中の塩が酸化することがあるので、反応を十分均一に維持できる程度に攪拌することが好ましい。また、共沈殿工程に用いる水は、不純物混入防止のため、純水などの可能な限り不純物含有量が少ない水を用いることが好ましい。

共沈殿によって得られたニッケル複合水酸化物は、濾過した後、水洗、乾燥される。濾過は、通常用いられる方法でよく、たとえば、遠心機、吸引濾過機が用いられる。また、水洗は、通常行なわれる方法でよく、ニッケル複

合水酸化物に含まれる余剰の塩基、不純物を除去できればよい。水洗で用いる水は、不純物混入防止のため、可能な限り不純物含有量が少ない水を用いることが好ましい。

[0057] 次に熱処理工程により、得られた複合水酸化物を450～750℃、好ましくは600℃～750℃の温度で熱処理してニッケル複合酸化物を得る。熱処理工程の主な目的は、複合水酸化物中のニッケルとコバルトの分布を均一化するとともに、二次粒子を形成している一次粒子の粒成長を促進して比表面積を低減させ、さらに、一次粒子同士の隙間を低減してタップ密度を向上させる効果を最大限発揮するために行われる。

熱処理温度が450℃未満であると、一次粒子の粒成長を促進できなばかりか、ニッケルとコバルトの分布を均一化する効果が十分に得られないことがある。一方、750℃を超えると、複合水酸化物が酸化物に変化した後の粒成長が著しく、リチウム化合物との反応性が悪化し、リチウム席占有率が低下する。また、熱処理時間は、少なくとも1時間以上が好ましく、より好ましくは、5～15時間である。1時間未満では、残留水分の除去、あるいは水酸化物から酸化物への転換が十分に行われない場合がある。

[0058] 熱処理は、酸化物への転換を十分なものとするため、非還元性雰囲気、特に大気雰囲気中で行うことが好ましい。熱処理に用いられる炉は、特に限定されるものではなく、非還元性雰囲気中で加熱できるものであれば良いが、ガス発生がない電気炉が好ましく、バッチ式あるいは連続式の炉が好適に使用できる。

[0059] 次に、混合工程により、上記熱処置工程で得られたニッケル複合酸化物とリチウム化合物とを所定量混合し、リチウム混合物を得る。

最終的に得られるリチウムニッケル複合酸化物の上記一般式における x は、混合工程において混合されるニッケル複合酸化物とリチウム化合物をニッケル複合酸化物中の金属元素の合計 (Me) とリチウム化合物中のリチウム (Li) の原子比 (Li/Me 比) とほぼ一致する。したがって、混合工程における Li/Me 比は、上記 x の範囲と一致させればよく、 Li/Me 比

が0.98~1.04、好ましくは1.00~1.04となるように混合することが好ましい。

[0060] 本発明に係る非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法において使用可能なリチウム化合物は、水酸化リチウムもしくはその水和物、炭酸リチウムのいずれかあるいはその混合物を好適に使用することができる。しかしながら、上記リチウム席占有率を98.7%以上とするため、水酸化リチウムもしくはその水和物を用いることが特に好ましい。水酸化リチウムは、次工程の焼成中に熔融するため、均一にニッケル複合水酸化物と反応するため、リチウム席占有率を向上させることができる。また、リチウムニッケル複合水酸化物の粒子間の組成を均質化するため、水酸化リチウムを粉砕して用いることが好ましく、20 μ m以下に粉砕することがより好ましい。一方、取り扱いの容易性の観点から、その下限は2 μ mとすることが好ましい。

[0061] ニッケル複合酸化物とリチウム化合物は、焼成する前にこれらを十分混合しておくことが好ましい。混合には、一般的な混合機を使用することができ、たとえば、シェーカーミキサーやレーディゲミキサー、ジュリアミキサー、Vブレンダーなどを用いてニッケル複合酸化物の形骸が破壊されない程度でリチウム化合物と十分に混合してやればよい。

[0062] 混合工程に次いで行われる焼成工程は、混合工程で得られたリチウム混合物を、酸素雰囲気中において720 $^{\circ}$ C~830 $^{\circ}$ Cの温度で焼成してリチウムニッケル複合酸化物を得るものである。焼成工程における焼成温度は、720 $^{\circ}$ C~830 $^{\circ}$ Cの範囲とするが、結晶子径を好ましい大きさとするためには、735~820 $^{\circ}$ Cの範囲で行うことがよりに好ましく、組成の均質化を向上させるためには、760~820 $^{\circ}$ Cの範囲で行うことがさらに好ましい。焼成温度が720 $^{\circ}$ C未満であると、ニッケル複合酸化物とリチウム化合物との反応による結晶化が十分に進まず、上記層状構造を有するリチウムニッケル複合酸化物を合成することが困難となる。また、焼成温度が735 $^{\circ}$ C未満であると、結晶子径が120nm以上とならない場合がある。一方、830 $^{\circ}$ Cを超えると、リチウム主体層である3aサイトにLi以外の金属元素が、ニ

ッケル主体層である3 bサイトにLiが混入して層状構造が乱れ、3 aサイトにおけるリチウム席占有率が98.7%未満となる。このため、3 aサイトへの金属イオンの混入率が高くなり、リチウムイオンの拡散パスが阻害され、その正極を用いた電池は初期容量の低下や不可逆容量の増加が生じる。

[0063] 焼成時間は、5～50時間とすることが好ましく、より好ましくは、5～25時間である。5時間未満では、リチウムニッケル複合酸化物の生成が十分に行われなことがある。

[0064] 焼成工程では、さらに、焼成前に450～800℃の範囲で、かつ焼成する温度よりも低い温度に保持して仮焼することが好ましい。これにより、リチウム化合物との反応温度付近で保持してリチウムとの反応を促進させ、均一なりチウムニッケル複合酸化物を得ることができる。仮焼における保持時間は、仮焼の効果を十分に得るため、1時間～10時間程度とすることが好ましい。

[0065] 焼成時の雰囲気は、酸素雰囲気とする。上記リチウム化合物とニッケル複合酸化物の反応は、酸素を消費する反応であり、反応場に十分に酸素を供給することで、結晶性に優れたリチウムニッケル複合酸化物が得られる。

焼成に用いられる炉は、特に限定されるものではなく、酸素雰囲気中で加熱できるものであればよいが、ガス発生がない電気炉が好ましく、バッチ式あるいは連続式の炉が用いられる。

[0066] (3) 非水系電解質二次電池

本発明の非水系電解質二次電池は、正極、負極および非水系電解液などからなり、一般の非水系電解質二次電池と同様の構成要素により構成される。なお、以下で説明する実施形態は例示に過ぎず、本発明の非水系電解質二次電池は、下記実施形態をはじめとして、当業者の知識に基づいて種々の変更、改良を施した形態で実施することができる。また、本発明の非水系電解質二次電池は、その用途を特に限定するものではない。次に、各構成要素について説明する。

[0067] (正極)

本発明の正極活物質として用いた正極は、例えば、次のようにして作製する。

粉末状の正極活物質、導電材、結着剤とを混合し、さらに必要に応じて活性炭、粘度調整等の目的の溶剤を添加し、これを混練して正極合材ペーストを作製する。正極合材中のそれぞれの混合比も、リチウム二次電池の性能を決定する重要な要素となる。溶剤を除いた正極合材の固形分の全質量を100質量%とした場合、一般のリチウム二次電池の正極と同様、それぞれ、正極活物質の含有量を60～95質量%、導電材の含有量を1～20質量%、結着剤の含有量を1～20質量%とすることが望ましい。得られた正極合材ペーストを、例えば、アルミニウム箔製の集電体の表面に塗布し、乾燥して溶剤を飛散させる。必要に応じ、電極密度を高めるべくロールプレス等により加圧することもある。このようにしてシート状の正極を作製することができる。シート状の正極は、目的とする電池に応じて適当な大きさに裁断等し、電池の作製に供することができる。ただし、正極の作製方法は、前記例示のものに限られることなく、他の方法に依ってもよい。

前記正極の作製にあたって、導電剤としては、例えば、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛など）やアセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラック系材料などを用いることができる。

[0068] 結着剤は、活物質粒子をつなぎ止める役割を果たすもので、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、エチレンプロピレンジエンゴム、スチレンブタジエン、セルロース系樹脂、ポリアクリル酸等を用いることができる。必要に応じ、正極活物質、導電材、活性炭を分散させ、結着剤を溶解する溶剤を正極合材に添加する。溶剤としては、具体的にはN-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。また、正極合材には電気二重層容量を増加させるために活性炭を添加することができる。

[0069] (負極)

負極には、金属リチウム、リチウム合金等、また、リチウムイオンを吸蔵・脱離できる負極活物質に結着剤を混合し、適当な溶剤を加えてペースト状にした負極合材を、銅等の金属箔集電体の表面に塗布、乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成したものを使用する。

[0070] 負極活物質としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、フェノール樹脂等の有機化合物焼成体、コークス等の炭素物質の粉状体を用いることができる。この場合、負極結着剤としては、正極同様、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂等を用いることができ、これら活物質および結着剤を分散させる溶剤としてはN-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

[0071] (セパレータ)

正極と負極との間にはセパレータを挟み込んで配置する。セパレータは、正極と負極とを分離し電解質を保持するものであり、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い膜で、微少な穴を多数有する膜を用いることができる。

[0072] (非水系電解液)

非水系電解液は、支持塩としてのリチウム塩を有機溶媒に溶解したものである。

有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート等の環状カーボネート、また、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート、さらに、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル化合物、エチルメチルスルホン、ブタンスルトン等の硫黄化合物、リン酸トリエチル、リン酸トリオクチル等のリン化合物等から選ばれる1種を単独で、あるいは2種以上を混合して用いることができる。

支持塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等、およびそれらの複合塩を用いることができる。さらに、非水系電解液は、ラジカル補足剤、界面活性剤および難燃剤等を含んで

いてもよい。

[0073] (電池の形状、構成)

以上説明してきた正極、負極、セパレータおよび非水系電解液で構成される本発明に係るリチウム二次電池の形状は、円筒型、積層型等、種々のものとすることができる。

いずれの形状を採る場合であっても、正極および負極を、セパレータを介して積層させて電極体とし、この電極体に上記非水電解液を含浸させる。正極集電体と外部に通ずる正極端子との間、並びに負極集電体と外部に通ずる負極端子との間を、集電用リード等を用いて接続する。以上の構成のものを電池ケースに密閉して電池を完成させることができる。

実施例

[0074] 以下に、本発明の実施例および比較例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。

[0075] (実施例1)

Niの30原子%をCoに置換した $Li_{1.02}Ni_{0.70}Co_{0.30}O_2$ を合成するために、硫酸ニッケル、硫酸コバルトの混合物を、ニッケルとコバルトのモル比が70:30になるよう純水に適宜溶解させ、混合水溶液を得た。次に前記混合水溶液を反応槽中、50℃にて攪拌翼の回転数を500rpmとして攪拌しながら、25質量%水酸化ナトリウム水溶液を添加して反応槽内のpH値を12.6、塩濃度をニッケル塩とコバルト塩の合計で2.0mol/lに調整し、共沈澱法により $Ni_{0.70}Co_{0.30}(OH)_2$ で表されるニッケル複合水酸化物を得た。この複合水酸化物の沈殿をろ過後、さらに水洗・ろ過し、大気雰囲気中で乾燥させた。

[0076] さらにこの複合水酸化物を電気炉を用いて大気雰囲気中、700℃で10時間熱処理し、ニッケル:コバルトのモル比が70:30で固溶してなるニッケル複合酸化物を得た。このニッケル複合酸化物と、市販の水酸化リチウム一水和物(FMC社製)とを、リチウムとリチウム以外の金属元素の合計(Ni+Co=Me)の原子比(Li/Me比)が1.02となるように秤

量した後、混合機（不二パウダル社製スパルタンリユージャー）を用いて十分混合してリチウム混合物を得た。

[0077] 得られたリチウム混合物をコージェライト製の匣鉢に充填し、昇温速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温して、酸素雰囲気中 500°C で5時間保持して仮焼した後、続けて同様に昇温して 790°C で12時間焼成した後、室温まで炉冷した。得られたリチウムニッケル複合酸化物を解砕、分級して、正極活物質を得た。

[0078] 得られた正極活物質について、ICP発光分光法による化学分析により組成を求めるとともに、BET法を用いて比表面積を測定した。また、得られた正極活物質のSEM観察を実施したところ、一次粒子の平均粒径（計測粒子数：100個）が $0.2\ \mu\text{m}$ であり、これら一次粒子が複数集合して球状の二次粒子となっていることを確認した。また、レーザー回折散乱法による粒度分測定結果から求めた二次粒子の平均粒径（D50）は、 $10.5\ \mu\text{m}$ であった。この正極活物質をCuの $K\alpha$ 線を用いたX線回折で分析したところ、六方晶型層状構造を有した所望の正極活物質であることが確認できた。この粉末X線回折パターンのリートベルト解析から、3aサイトのリチウム席占有率を求めるとともに、X線回折における（003）面のピークからScherrer式を用いて結晶子径を算出した。

[0079] 得られた正極活物質の電池評価は以下のようにして行った。正極活物質70質量%にアセチレンブラック20質量%及びPTFE10質量%を混合し、ここから150mgを取り出してペレットを作製し正極とした。負極としてリチウム金属を用い、電解液には1Mの LiClO_4 を支持塩とするエチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の等量混合溶液（富山薬品工業製）を用いた。露点が -80°C に管理されたAr雰囲気のグローブボックス中で、図1に示すような2032型のコイン電池を作製した。

[0080] 作製した電池は24時間程度放置し、開回路電圧OCV（Open Circuit Voltage）が安定した後、正極に対する電流密度を $0.5\ \text{mA}$

A/cm^2 としてカットオフ電圧4.3Vまで充電して初期充電容量とし、1時間の休止後カットオフ電圧3.0Vまで放電したときの容量を初期放電容量とした。初期充電容量および初期放電容量から不可逆容量（初期充電容量－初期放電容量）、初期充放電効率（初期放電容量×100／初期充電容量）を算出した。測定時に得られた充放電曲線を図2に示す。

得られた正極活物質の組成、比表面積、リチウム（Li）席占有率、結晶子径を表1に、初期充電容量、初期放電容量、初期充放電効率を表2にそれぞれ示す。

[0081] また、レート特性を測定する場合は、正極活物質75質量%にアセチレンブラック17質量%及びPTFE8質量%を混合し、ここから15mgを取り出してペレットを作製し正極とし、それ以外は上記手順と同様に2032型のコイン電池を作製した。電流密度0.2Cのときの電池容量に対する電流密度1Cのときの、電池容量の比を算出してレート特性を得た。これらの結果を表3に示す。

以下の実施例2～9および比較例1～3については、実施例1と異なる条件のみを記載し、実施例1と同様の方法で評価した内容を、表1および表2に示す。またレート特性に関しては、実施例の評価結果のみ表3に示す。

なお、実施例2～9、比較例1～3においても、一次粒子が複数集合して球状の二次粒子となっていること、及び六方晶型層状構造を有した所望の正極活物質であることを確認した。

[0082] （実施例2）

ニッケルとコバルトのモル比が70：27となるように硫酸ニッケルと硫酸コバルトを溶解して混合水溶液を得たこと、ニッケルとコバルトとアルミニウムのモル比が70：27：3となるようにアルミン酸ナトリウムを溶解させた水溶液と混合水溶液とを同時に反応槽中に給液したこと、Li/Me比が1.01となるようにニッケル複合水酸化物と水酸化リチウム一水和物を混合したこと、焼成温度を800℃としたこと以外は実施例1と同様な方法で正極活物質を得るとともに評価した。一次粒子の平均粒径は0.2μm

であり、二次粒子の平均粒径（D50）は10.7 μm であった。

[0083] （実施例3）

ニッケルとコバルトのモル比が67：30となるように硫酸ニッケルと硫酸コバルトを溶解して混合水溶液を得たこと、ニッケルとコバルトとアルミニウムのモル比が67：30：3となるようにアルミン酸ナトリウムを溶解させた水溶液と混合水溶液とを同時に反応槽中に給液したこと、Li/Me比が1.03となるようにニッケル複合水酸化物と水酸化リチウム一水和物を混合したこと以外は実施例1と同様な方法で正極活物質を得るとともに評価した。一次粒子の平均粒径は0.2 μm であり、二次粒子の平均粒径（D50）は10.6 μm であった。

[0084] （実施例4）

ニッケルとコバルトとマンガンのモル比が72：25：3となるように硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸マンガン溶解して混合水溶液を得たこと、焼成温度を810℃としたこと以外は実施例1と同様な方法で正極活物質を得るとともに評価した。一次粒子の平均粒径は0.2 μm であり、二次粒子の平均粒径（D50）は9.8 μm であった。

[0085] （実施例5）

ニッケルとコバルトとチタンのモル比が70：27：3となるように硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸チタンを溶解して混合水溶液を得たこと、焼成温度を820℃としたこと以外は実施例1と同様な方法で正極活物質を得るとともに評価した。一次粒子の平均粒径は0.2 μm であり、二次粒子の平均粒径（D50）は9.7 μm であった。

[0086] （実施例6）

ニッケルとコバルトとマグネシウムのモル比が67：30：3となるように硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸マグネシウムを溶解して混合水溶液を得たこと、Li/Me比が1.00となるようにニッケル複合水酸化物と水酸化リチウム一水和物を混合したこと以外は実施例1と同様な方法で正極活物質を得るとともに評価した。一次粒子の平均粒径は0.2 μm であり、

二次粒子の平均粒径（D50）は10.5 μm であった。

[0087] （実施例7）

ニッケルとコバルトのモル比が60：37となるように硫酸ニッケルと硫酸コバルトを溶解して混合水溶液を得たこと、ニッケルとコバルトとアルミニウムのモル比が60：37：3となるようにアルミン酸ナトリウムを溶解させた水溶液と混合水溶液とを同時に反応槽中に給液したこと、Li/Me比が1.01となるようにニッケル複合水酸化物と水酸化リチウム一水和物を混合したこと、焼成温度を810 $^{\circ}\text{C}$ としたこと以外は実施例1と同様な方法で正極活物質を得るとともに評価した。一次粒子の平均粒径は0.2 μm であり、二次粒子の平均粒径（D50）は10.7 μm であった。

[0088] （実施例8）

ニッケルとコバルトのモル比が65：30となるように硫酸ニッケルと硫酸コバルトを溶解して混合水溶液を得たこと、ニッケルとコバルトとアルミニウムのモル比が65：30：5となるようにアルミン酸ナトリウムを溶解させた水溶液と混合水溶液とを同時に反応槽中に給液したこと、Li/Me比が1.01となるようにニッケル複合水酸化物と水酸化リチウム一水和物を混合したこと以外は実施例1と同様な方法で正極活物質を得るとともに評価した。一次粒子の平均粒径は0.2 μm であり、二次粒子の平均粒径（D50）は10.9 μm であった。

[0089] （実施例9）

12時間焼成する時の温度を720 $^{\circ}\text{C}$ で以外は実施例1と同様な方法で正極活物質を得るとともに評価した。一次粒子の平均粒径は0.1 μm であり、二次粒子の平均粒径（D50）は11.2 μm であった。

[0090] （比較例1）

ニッケルとコバルトのモル比が80：20となるように硫酸ニッケルと硫酸コバルトを溶解して混合水溶液を得たこと、Li/Me比が1.01となるようにニッケル複合水酸化物と水酸化リチウム一水和物を混合したこと以外は実施例1と同様な方法で正極活物質を得るとともに評価した。一次粒子

の平均粒径は $0.3\ \mu\text{m}$ であり、二次粒子の平均粒径 ($D50$) は $11.5\ \mu\text{m}$ であった。

[0091] (比較例2)

Li/Me 比が 0.97 となるようにニッケル複合水酸化物と水酸化リチウム一水和物を混合した以外は実施例1と同様な方法で正極活物質を得るとともに評価した。一次粒子の平均粒径は $0.2\ \mu\text{m}$ であり、二次粒子の平均粒径 ($D50$) は $10.6\ \mu\text{m}$ であった。

[0092] (比較例3)

ニッケルとコバルトのモル比が $67:30$ となるように硫酸ニッケルと硫酸コバルトを溶解して混合水溶液を得たこと、ニッケルとコバルトとアルミニウムのモル比が $67:30:3$ となるようにアルミン酸ナトリウムを溶解させた水溶液と混合水溶液とを同時に反応槽中に給液したこと、 Li/Me 比が 1.07 となるようにニッケル複合水酸化物と水酸化リチウム一水和物を混合したこと以外は実施例1と同様な方法で正極活物質を得るとともに評価した。一次粒子の平均粒径は $0.2\ \mu\text{m}$ であり、二次粒子の平均粒径 ($D50$) は $10.5\ \mu\text{m}$ であった。

[0093] (比較例4)

ニッケルとコバルトのモル比が $50:50$ となるように硫酸ニッケルと硫酸コバルトを溶解して混合水溶液を得たこと、 Li/Me 比が 1.03 となるようにニッケル複合水酸化物と水酸化リチウム一水和物を混合したこと、焼成温度を 810°C としたこと以外は実施例1と同様な方法で正極活物質を得るとともに評価した。一次粒子の平均粒径は $0.3\ \mu\text{m}$ であり、二次粒子の平均粒径 ($D50$) は $10.9\ \mu\text{m}$ であった。

[0094]

[表1]

	Li _x Ni _{1-y-z} Co _y M _z O ₂ 組成				焼成温度 (°C)	比表面積 (m ² /g)	Li 席 占有率 (%)	結晶子径 (nm)
	x	y	元素M	z				
実施例 1	1.02	0.30	—	0	790	0.42	99.5	160
実施例 2	1.01	0.27	Al	0.03	800	0.50	99.2	150
実施例 3	1.03	0.30	Al	0.03	790	0.48	99.3	162
実施例 4	1.02	0.25	Mn	0.03	810	0.40	99.0	143
実施例 5	1.02	0.27	Ti	0.03	820	0.60	98.9	130
実施例 6	1.00	0.30	Mg	0.03	790	0.52	99.0	169
実施例 7	1.01	0.37	Al	0.03	810	0.43	99.2	140
実施例 8	1.01	0.30	Al	0.05	790	0.58	99.0	128
実施例 9	1.02	0.30	—	0	720	0.67	99.1	110
比較例 1	1.01	0.20	—	0	790	0.39	98.6	185
比較例 2	0.97	0.30	—	0	790	0.65	98.3	130
比較例 3	1.07	0.30	Al	0.03	790	0.31	99.2	171
比較例 4	1.03	0.50	—	0	810	0.28	99.1	181

[0095]

[表2]

	初期充電 容量 (mAh/g)	初期放電 容量 (mAh/g)	初期充放電 効率 (%)
実施例1	195.8	187.5	95.7
実施例2	194.1	184.1	94.8
実施例3	186.6	177.3	95.0
実施例4	201.4	190.8	94.7
実施例5	196.2	185.0	94.3
実施例6	188.3	177.5	94.3
実施例7	185.5	174.4	94.2
実施例8	183.1	172.1	94.0
実施例9	197	188.2	95.5
比較例1	201.3	180.2	89.5
比較例2	189.8	170.2	89.7
比較例3	178.3	167.4	93.8
比較例4	177.2	169.2	95.5

[0096] [表3]

	結晶子径 (nm)	レート特性 (%)
実施例1	160	97.0
実施例2	150	95.4
実施例3	162	95.8
実施例4	143	96.6
実施例5	130	95.4
実施例6	169	95.2
実施例7	140	95.1
実施例8	128	95.0
実施例9	110	92.0

[0097] [評価]

表2に示すように、実施例1～9で得られたリチウムニッケル複合酸化物は、 170mAh/g 以上の高い放電容量を示し、初期充放電効率が94%以上を示す。また、不可逆容量は、 $8.3\sim 11.2\text{mAh/g}$ であった。よって、本願のリチウムニッケル複合酸化物は、不可逆容量が極めて低く、初期充放電効率が非常に高い、新たな高容量正極材料として使用可能な材料であることがわかる。さらに、表3に示す通り、実施例1～9で得られたリチウムニッケル複合酸化物は、レート特性が92%以上を示し、高出力用途としても好ましいことがわかる。ここで、実施例8は、添加元素Mが多いため、初期充放電効率が他の実施例より低い傾向にある。また、実施例9は、焼成温度が本発明の範囲であるが 720°C と低いため、結晶子径が 110nm 、レート特性が94%未満となっており、他の実施例より結晶子径及びレート特性ともに低くなっている。

一方、比較例1は、Coの含有率が低いため、比較例2は、Li/Me比が低いため、リチウム席占有率が98.7%未満となっている。このため、不可逆容量が 19mAh/g を超え、初期充放電効率が非常に低い。また、比較例3では、Li/Me比が高いため、リチウム席占有率が高い。このため、不可逆容量は比較的小さいが、充放電容量が低くなり、初期充放電効率も94%未満と、実施例と比較して低くなっている。さらに、比較例3では、過剰なLiが電池作製時にゲル化等の問題を引き起こす可能性がある。比較例4では、Coの含有率が高いため、初期充放電効率は高いが初期充放電容量が低くなっている。

産業上の利用可能性

[0098] 本発明による正極活物質は、組成が最適な範囲内に制御され、結晶の完全性が高く、高容量かつ不可逆容量が低い。このような正極活物質を用いた電池は、常に高容量を要求される小型携帯電子機器の電源や、電気自動車用の電源としての用途に好適である。なお、電気自動車用電源とは、純粋に電気エネルギーで駆動する電気自動車のみならず、ガソリンエンジン、ディーゼ

ルエンジン等の燃焼機関と併用するいわゆるハイブリッド車用の電源として用い得る。

符号の説明

- [0099]
- 1 リチウム金属負極
 - 2 セパレータ（電解液含浸）
 - 3 正極（評価用電極）
 - 4 ガスケット
 - 5 負極缶
 - 6 正極缶
 - 7 集電体

請求の範囲

- [請求項1] 一般式： $Li_xNi_{1-y-z}Co_yM_zO_2$ ($0.98 \leq x \leq 1.04$ 、 $0.25 \leq y \leq 0.40$ 、 $0 \leq z \leq 0.07$ 、MはAl、Ti、Mn、Ga、MgおよびNbの中から選択される少なくとも1種の元素)で表され、かつ層状構造を有する六方晶系のリチウムニッケル複合酸化物からなり、
- X線回折パターンのリートベルト解析から得られるリチウム主体層のリチウム席占有率が98.7%以上であり、X線回折における(003)面のピークから計算される結晶子径が50~300nmであることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項2] 前記結晶子径が120~200nmであることを特徴とする請求項1に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項3] 比表面積が0.3~1.0m²/gであることを特徴とする請求項1または2に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項4] 正極活物質を構成する一次粒子の平均粒径が0.1~1μmであり、該一次粒子が複数集合して二次粒子を形成しており、かつ該二次粒子の形状が球状または楕円球状であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項5] 一般式： $Li_xNi_{1-y-z}Co_yM_zO_2$ ($0.98 \leq x \leq 1.04$ 、 $0.25 \leq y \leq 0.40$ 、 $0 \leq z \leq 0.07$ 、MはAl、Ti、Mn、Ga、MgおよびNbの中から選択される少なくとも1種の元素)で表される非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法であって、
- 少なくともニッケル塩とコバルト塩を含む混合水溶液にアルカリ溶液を加えて、それらを攪拌して共沈殿させ、少なくともコバルトを含むニッケル複合水酸化物を得る共沈殿工程と、
- 得られたニッケル複合水酸化物を450~750℃の温度で熱処理してニッケル複合酸化物を得る熱処理工程と、
- 得られたニッケル複合酸化物とリチウム化合物をそれぞれ所定量混

合してリチウム混合物を得る混合工程と、

得られたリチウム混合物を、酸素雰囲気中において720～830℃の温度で焼成してリチウムニッケル複合酸化物を得る焼成工程とを具備すること特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項6] 上記混合工程において、ニッケル複合酸化物とリチウム化合物をニッケル複合酸化物中の金属元素の合計 (Me) とリチウム化合物中のリチウム (Li) の原子比 (Li/Me) が0.98～1.04となるように混合することを特徴とする請求項5に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

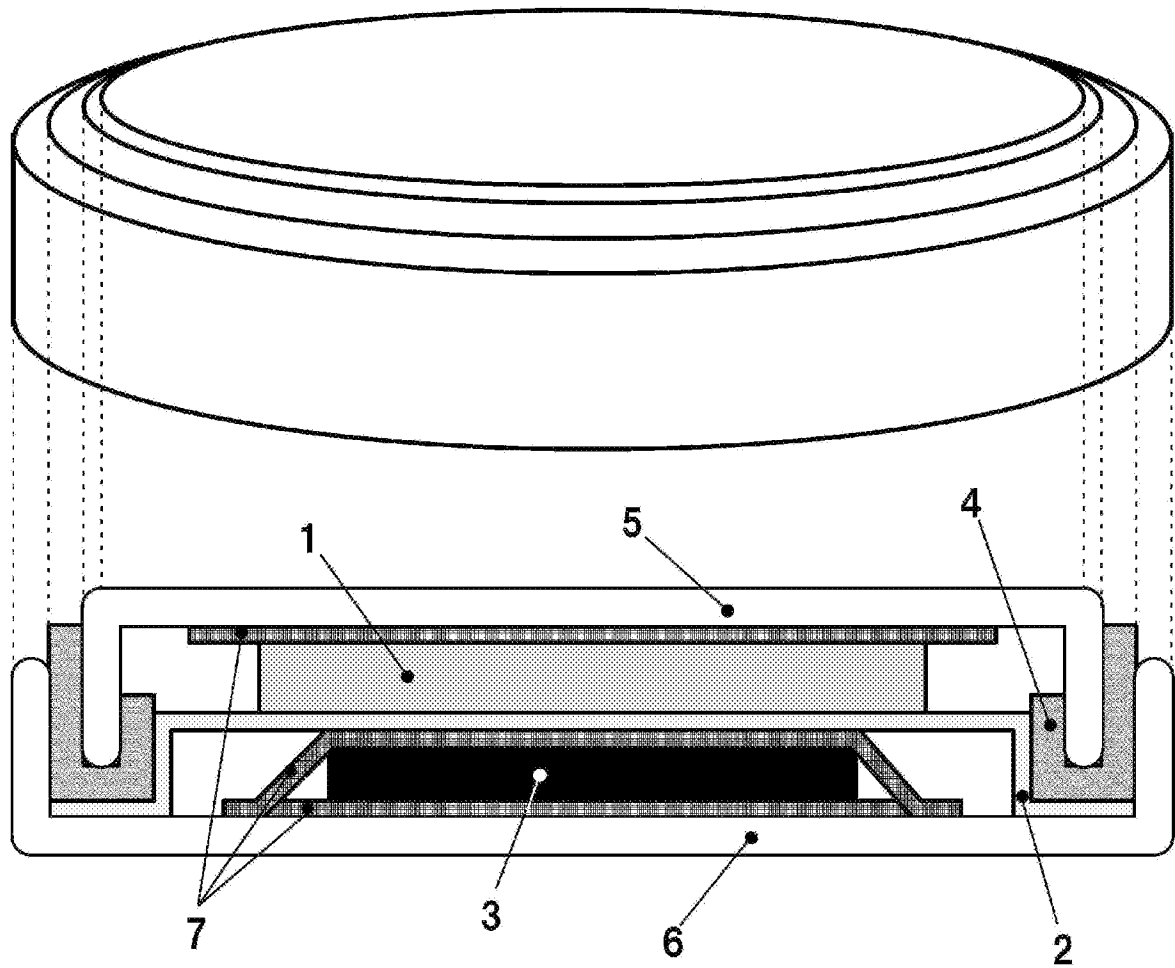
[請求項7] 上記リチウム化合物として、水酸化リチウムもしくはその水和物を用いることを特徴とする請求項5または6に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項8] 上記焼成工程において、735～820℃の温度で焼成することを特徴とする請求項5～7のいずれかに記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

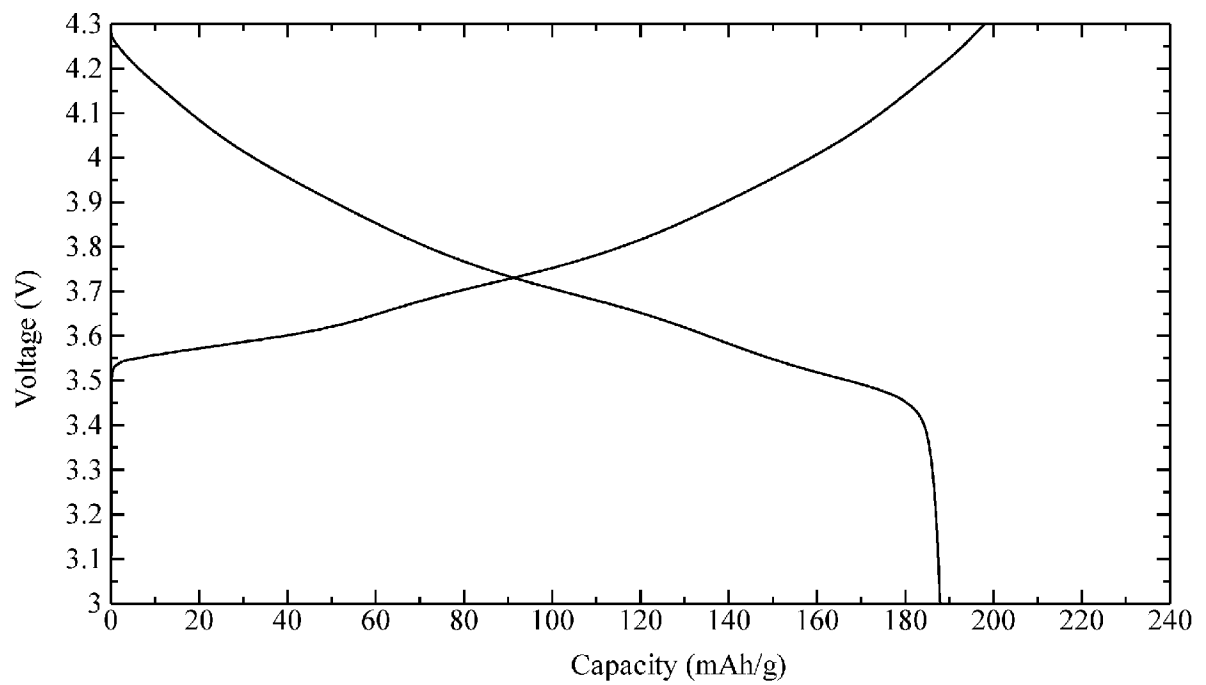
[請求項9] 上記焼成工程において、焼成前に450～800℃の範囲で、かつ焼成する温度よりも低い温度で仮焼することを特徴とする請求項5～8のいずれかに記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項10] 請求項1～4のいずれかに記載の正極活物質を用いた正極を具備することを特徴とする非水系電解質二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/067990

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/525(2010.01) 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, 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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 2012-028163 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 09 February 2012 (09.02.2012), paragraphs [0019] to [0033], [0105] to [0119]; fig. 6 & JP 4807467 B & WO 2012/011212 A & CN 103098272 A	1-10
Y	JP 2006-310181 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 09 November 2006 (09.11.2006), paragraphs [0033] to [0035], [0059] to [0065]; table 1A & US 2009/0035659 A1 & WO 2006/118013 A1 & KR 10-2007-0097115 A & CN 101120464 A & KR 10-0935987 B1	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 09 September, 2013 (09.09.13)	Date of mailing of the international search report 17 September, 2013 (17.09.13)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067990

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 2009-176533 A (Toyota Motor Corp.), 06 August 2009 (06.08.2009), paragraphs [0030], [0068] to [0069]; fig. 3A (Family: none)	1-10
A	JP 2004-171961 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 17 June 2004 (17.06.2004), entire text; all drawings & US 2004/0161668 A1 & EP 1422199 A1 & DE 60325820 D & KR 10-2004-0044170 A & CN 1503386 A	1-10
A	JP 2004-273451 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 30 September 2004 (30.09.2004), entire text & US 2004/0197658 A1 & EP 1450423 A1 & DE 602004017798 D & KR 10-0592572 B1 & CN 1531122 A	1-10
A	JP 11-025980 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 29 January 1999 (29.01.1999), entire text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 2008-234926 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 02 October 2008 (02.10.2008), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2005-251756 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 15 September 2005 (15.09.2005), entire text; all drawings (Family: none)	1-4,10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/525(2010.01)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 (IPC))

Int.Cl. H01M4/525, 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013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 2012-028163 A (住友金属鉱山株式会社) 2012. 02. 09, [0019]-[0033], [0105]-[0119], 図 6 & JP 4807467 B & WO 2012/011212 A & CN 103098272 A	1-10
Y	JP 2006-310181 A (松下電器産業株式会社) 2006. 11. 09, [0033]-[0035], [0059]-[0065], 表 1A & US 2009/0035659 A1 & WO 2006/118013 A1 & KR 10-2007-0097115 A & CN 101120464 A & KR 10-0935987 B1	1-10

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

09. 09. 2013

国際調査報告の発送日

17. 09. 2013

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

吉田 安子

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

4494

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 2009-176533 A (トヨタ自動車株式会社) 2009. 08. 06, [0030], [0068]-[0069], 図 3A (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2004-171961 A (住友金属鉱山株式会社) 2004. 06. 17, 全文, 全図 & US 2004/0161668 A1 & EP 1422199 A1 & DE 60325820 D & KR 10-2004-0044170 A & CN 1503386 A	1-10
A	JP 2004-273451 A (住友金属鉱山株式会社) 2004. 09. 30, 全文 & US 2004/0197658 A1 & EP 1450423 A1 & DE 602004017798 D & KR 10-0592572 B1 & CN 1531122 A	1-10
A	JP 11-025980 A (住友金属鉱山株式会社) 1999. 01. 29, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2008-234926 A (住友金属鉱山株式会社) 2008. 10. 02, 全文 (フ ァミリーなし)	1-10
A	JP 2005-251756 A (日本化学工業株式会社) 2005. 09. 15, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-4, 10