(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 4 月 24 日(24.04.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/061579 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) *C01G 53/00* (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/077742

(22) 国際出願日: 2013 年 10 月 11 日(11.10.2013)

(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 2012-228450 2012 年 10 月 15 日(15.10.2012) JP
特願 2012-263072 2012 年 11 月 30 日(30.11.2012) JP
61/731,543 2012 年 11 月 30 日(30.11.2012) US
特願 2013-092628 2013 年 4 月 25 日(25.04.2013) JP
特願 2013-149070 2013 年 7 月 18 日(18.07.2013) JP

(71) 出願人: 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 Aichi (JP).

(72) 発明者: 横山 昌平 (YOKOYAMA Shohei); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 小林 伸行 (KOBAYASHI Nobuyuki); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 由良 幸信 (YURA Yukinobu); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

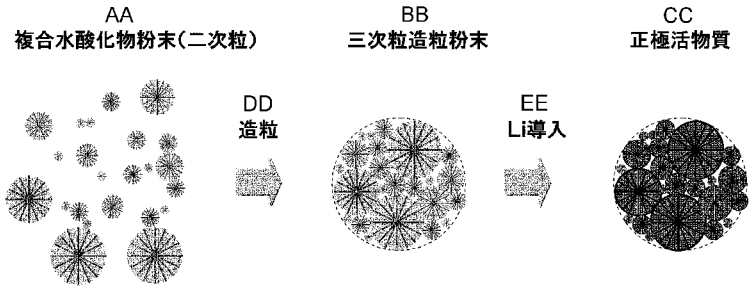
(74) 代理人: 高村 雅晴, 外 (TAKAMURA Masaharu et al.); 〒1760001 東京都練馬区練馬１丁目４番１号 ユニティフォーラムＩＩ ３階 マクスウェル国際特許事務所 Tokyo (JP).

(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, IR, 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, SA, 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.

[続葉有]

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND ACTIVE MATERIAL PRECURSOR POWDER USED THEREIN

(54) 発明の名称 : リチウム二次電池用正極活物質の製造方法及びそれに用いられる活物質前駆体粉末



AA Composite hydroxide powder (secondary particles)
BB Tertiary particle granulated powder
CC Positive electrode active material
DD Granulation
EE Introduction of Li

(57) **Abstract**: Disclosed is a method for producing, without using a pore-forming agent, positive electrode active material which has high battery characteristics, and which has a high open-pore ratio at a predetermined porosity. In this method, primary particles of a composition represented by $Ni_{1-y}M_y(OH)_2$ (in the formula, $0<y\leqq0.5$, and M is at least one type of metallic element selected from the group consisting of Co, Al, Mg, Mn, Ti, Fe, Cr, Zn and Ga) constitute agglomerated secondary particles. At least some of the primary particles are formed so as to be arranged radially, facing outwards from the centre of a secondary particle. A hydroxide raw material powder or an aggregate thereof is prepared, the hydroxide raw material powder is used or the aggregate is crushed and used, a slurry containing hydroxide raw material powder is processed, a spherical granulated powder is produced using the slurry, a lithium compound is mixed with the granulated powder, and a lithium mixed powder is obtained. The lithium mixed powder is calcinated, causing the granulated powder and the lithium compound to react, and thereby the positive electrode active material for a lithium secondary battery comprising open pores is obtained.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/061579 A1

(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)）

造孔剤を使用することなく、高い電池特性をもたらす、所望の空隙率で開気孔比率の高い正極活物質を製造する方法が開示される。この方法にあっては、$Ni_{1-y}M_y(OH)_2$（式中、$0<y\leqq 0.5$、MはＣｏ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｚｎ及びＧａからなる群から選択される少なくとも１種以上の金属元素）で表される組成の一次粒子が多数凝集した二次粒子からなり、一次粒子の少なくとも一部が二次粒子の中心から外方に向かって放射状に並んでなる、水酸化物原料粉末又はその凝集物を用意し、前記水酸化物原料粉末を用いて又は前記凝集物を解砕して用いて、水酸化物原料粉末を含むスラリーを調製し、スラリーを用いて略球状の造粒粉末を作製し、造粒粉末にリチウム化合物を混合してリチウム混合粉末を得る。リチウム混合粉末を焼成して造粒粉末とリチウム化合物を反応させ、それにより開気孔を備えたリチウム二次電池用正極活物質を得る。

明　細　書

発明の名称 ：

リチウム二次電池用正極活物質の製造方法及びそれに用いられる活物質前駆体粉末

技術分野

[0001] 本発明は、層状岩塩構造を有するリチウム二次電池用正極活物質の製造方法及びそれに用いられる活物質前駆体粉末に関する。

背景技術

[0002] リチウム二次電池（リチウムイオン二次電池と称されることもある）における正極活物質として、層状岩塩構造を有するリチウム複合酸化物（リチウム遷移金属酸化物）を用いたものが広く知られている（例えば、特許文献１（特開平５－２２６００４号公報）及び特許文献２（特開２００３－１３２８８７号公報）を参照）。

[0003] この種の正極活物質においては、その内部でのリチウムイオン（Ｌｉ$^{+}$）の拡散が（００３）面の面内方向（すなわち（００３）面と平行な平面内の任意の方向）で行われる一方、（００３）面以外の結晶面（例えば（１０１）面や（１０４）面）でリチウムイオンの出入りが生じることが知られている。

[0004] そこで、この種の正極活物質において、リチウムイオンの出入りが良好に行われる結晶面（（００３）面以外の面、例えば（１０１）面や（１０４）面）をより多く電解質と接触する表面に露出させることで、リチウム二次電池の電池特性を向上させる試みがなされている（例えば、特許文献３（国際公開第２０１０／０７４３０４号公報）を参照）。

[0005] また、この種の正極活物質において、内部に気孔（空孔あるいは空隙とも称される）を形成したものが知られている（例えば、特許文献４（特開２００２－７５３６５号公報）、特許文献５（特開２００４－０８３３８８号公報）及び特許文献６（特開２００９－１１７２４１号公報）を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平５－２２６００４号公報

特許文献2：特開２００３－１３２８８７号公報

特許文献3：国際公開第２０１０／０７４３０４号公報

特許文献4：特開２００２－７５３６５号公報

特許文献5：特開２００４－０８３３８８号公報

特許文献6：特開２００９－１１７２４１号公報

発明の概要

[0007] 所望の空隙率及び平均気孔径を実現するための手法の一つとして、原料に対して、添加剤としての造孔剤（空隙形成材）を配合することが考えられる。このような造孔剤の例としては、仮焼成工程において分解（主に蒸発あるいは炭化）される、有機合成樹脂からなる粒子状又は繊維状物質が考えられる。しかしながら、本発明者らの知見によれば、体積エネルギー密度を上げるために造孔剤を減量して空隙量を減らすと、空隙が連通しにくく、閉気孔化してしまい、電解液や導電助材が気孔内に進入できなくなることで出力特性が落ちることがある。したがって、このような造孔剤を使用することなく所望の空隙率及び平均気孔径を実現することができれば好都合である。

[0008] 本発明者らは、今般、略球状の二次粒子原料粉末を、空隙を含むよう造粒・球状化する（以下「三次粒化」と表記することがある）ことで、造孔剤を使用することなく、高い電池特性をもたらす、所望の空隙率で開気孔比率の高い正極活物質を製造できるとの知見を得た。

[0009] したがって、本発明の目的は、造孔剤を使用することなく、高い電池特性をもたらす、所望の空隙率で開気孔比率の高い正極活物質を製造することにある。

[0010] 本発明の一態様によれば、リチウムイオン電池用正極活物質の製造方法であって、

$Ni_{1-y}M_y(OH)_2$（式中、$0<y\leqq0.5$、MはＣｏ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｍ

ｎ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｚｎ及びＧａからなる群から選択される少なくとも１種以上の金属元素）で表される組成の一次粒子が多数凝集した二次粒子からなり、前記一次粒子の少なくとも一部が前記二次粒子の中心から外方に向かって放射状に並んでなる、水酸化物原料粉末又はその凝集物を用意する工程と、

前記水酸化物原料粉末を用いて又は前記凝集物を解砕して用いて、前記水酸化物原料粉末を含むスラリーを調製する工程と、

前記スラリーを用いて略球状の造粒粉末を作製する工程と、

前記造粒粉末にリチウム化合物を混合してリチウム混合粉末を得る工程と、

前記リチウム混合粉末を焼成して前記造粒粉末とリチウム化合物を反応させ、それにより開気孔を備えたリチウム二次電池用正極活物質を得る工程と、

を含んでなる方法が提供される。

[0011] 本発明の別の一態様によれば、リチウムイオン電池用正極活物質の製造方法であって、

$Ni_{1-y}M_y(OH)_2$（式中、$0<y\leqq0.5$、MはＣｏ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｚｎ及びＧａからなる群から選択される少なくとも１種以上の金属元素）で表される組成の一次粒子が多数凝集した二次粒子からなり、前記一次粒子の少なくとも一部が前記二次粒子の中心から外方に向かって放射状に並んでなる、水酸化物原料粉末又はその凝集物を用意する工程と、

前記水酸化物原料粉末を用いて又は前記凝集物を解砕して用いて、前記水酸化物原料粉末及び水酸化リチウムを含むスラリーを調製する工程と、

前記スラリーを用いて略球状の造粒粉末を作製する工程と、

前記造粒粉末を焼成して前記造粒粉末と前記水酸化リチウムを反応させ、それにより開気孔を備えたリチウム二次電池用正極活物質を得る工程と、

を含んでなる方法が提供される。

[0012] 本発明の更に別の一態様によれば、リチウムイオン電池用正極活物質の製造に用いられる活物質前駆体粉末であって、

$Ni_{1-y}M_y(OH)_2$（式中、０＜ｙ≦０．５、ＭはＣｏ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｚｎ及びＧａからなる群から選択される少なくとも１種以上の金属元素）で表される組成の一次粒子が多数凝集した二次粒子からなり、前記一次粒子の少なくとも一部が前記二次粒子の中心から外方に向かって放射状に並んでなる、水酸化物原料粉末と、

前記水酸化物原料粉末及び原料微粒子の合計量に対して０～２５質量％以下の量の、前記水酸化物原料粉末と同様の組成及び前記水酸化物原料粉末よりも小さい粒径を有する原料微粒子と、

前記二次粒子間及び／又は前記二次粒子及び前記原料微粒子間に介在する水溶性リチウム化合物と、

を含んでなる凝集粒子からなり、前記活物質前駆体粉末が、水中で超音波照射により解凝集された場合に、体積基準で、粒径１．０μｍ以下の粒子の割合が０～４０％であり、粒径１．０～５．０μｍの粒子の割合が６０～１００％である粒度分布を有し、かつ、焼成によるリチウム導入を経て正極活物質とされた場合に、１０～４０μｍの体積基準Ｄ５０平均粒径を有する、活物質前駆体粉末が提供される。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の方法における開気孔の形成を説明するための模式図である。

[図2]例２において本発明の範囲内の条件で製造された正極活物質のＳＥＭ画像である。

発明を実施するための形態

[0014] 定義

本明細書で使用される幾つかの用語についての定義を以下に示す。

[0015] 「一次粒子」とは、内部に結晶粒界を含まない単位粒子をいう。これに対し、一次粒子が凝集したものや、単結晶一次粒子が複数（多数）集合したものを、「二次粒子」という。なお、本明細書中に「三次粒子」なる用語が使

用されることがあるが、これは二次粒子が多数凝集された造粒粉末の粒子を表現するための便宜上の用語であり、あくまで定義上は「二次粒子」の範疇に含まれる。「平均粒子径」は、粒子の直径の平均値である。かかる「直径」は、典型的には、当該粒子を同体積あるいは同断面積を有する球形と仮定した場合の、当該球形における直径である。なお、「平均値」は、個数基準で算出されたものが適している。一次粒子の平均粒子径は、例えば、二次粒子の表面あるいは断面を走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察することで求めることが可能である。二次粒子の平均粒子径は、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置（例えば、日機装株式会社製、型番「ＭＴ３０００－ＩＩ」）を用いて、水を分散媒として測定される体積基準Ｄ５０平均粒子径（メディアン径）によって評価される。

[0016] 「空隙率（ｖｏｉｄａｇｅ）」は、本発明の正極活物質における、空隙（気孔：開気孔及び閉気孔を含む）の体積比率である。「空隙率」は、「気孔率（ｐｏｒｏｓｉｔｙ）」と称されることもある。この「空隙率」は、例えば、嵩密度と真密度とから計算上求められる。「開気孔」は、気孔のうち、外部と連通している気孔である。「閉気孔」は、気孔のうち、外部と連通していない気孔である。

[0017] 「開気孔比率」は、二次粒子中の全気孔に占める外気と連通する開気孔の比率である。即ち、開気孔比率は、（開気孔部分の面積）／（開気孔部分の面積＋閉気孔部分の面積）である。開気孔は外部と連通しているので外部から樹脂を注入することができ、閉気孔は外部と連通していないので外部から樹脂を注入することができない。そこで、開気孔比率は、真空含浸装置を用いて開気孔中に存在する空気を十分に排除しながら空隙内（従って、開気孔内）に樹脂を注入する樹脂埋めを行い、空隙のうち樹脂が含浸されている部分を開気孔として扱い、空隙のうち樹脂が含浸されていない部分を閉気孔として扱い、これらの面積を、例えば、前記二次粒子の断面のＳＥＭ写真の画像処理から求め、次いで、（開気孔部分の面積）／（開気孔部分の面積＋閉気孔部分の面積）を算出することによって求めることができる。

[0018] 「平均開気孔径」は、開気孔の平均気孔径を意味し、二次粒子内の開気孔の、直径の平均値である。この「直径」は、典型的には、開気孔を同体積あるいは同断面積を有する球形と仮定した場合の、当該球形における直径である。なお、「平均値」は、体積基準で算出したされたものが適している。また、平均開気孔径は、例えば、二次粒子の断面のＳＥＭ写真の画像処理や、水銀圧入法等の、周知の方法によって求めることが可能である。

[0019] 「タップ密度」は、粉体試料を入れた容器を機械的にタップした後に得られる、増大した嵩密度である。タップ密度は粉体試料を入れた測定用メスシリンダー又は容器を機械的にタップすることにより得られる。タップ密度の測定は、粉体の初期体積又は質量を測定した後、測定用メスシリンダー又は容器を機械的にタップし、体積又は質量変化が殆ど認められなくなるまで体積又は質量を読み取ることにより行われる。

[0020] 「プレス密度」は、粉体試料を金型等において一定のプレス圧で錠剤成形した際に得られる嵩密度である。

[0021] リチウム二次電池用正極活物質の製造方法

本発明は、層状岩塩構造を有するリチウム二次電池用正極活物質の製造方法に関するものである。「層状岩塩構造」とは、リチウム層とリチウム以外の遷移金属層とが酸素の層を挟んで交互に積層された結晶構造（典型的にはα－ＮａＦｅO_2型構造：立方晶岩塩型構造の［１１１］軸方向に遷移金属とリチウムとが規則配列した構造）をいう。本発明の方法は、一次粒子が多数凝集した略球状の二次粒子からなり、一次粒子の少なくとも一部が二次粒子の中心から外方に向かって並んでなる水酸化物原料粉末を作製し、水酸化物原料粉末を含むスラリーを用いて、空隙を含む略球状の造粒粉末を作製し、これをリチウム化合物と混合したのち焼成に付して造粒粉末をリチウム化合物と反応させることを含んでなる。このように本発明の方法にあっては、原料粉末の略球状の二次粒子原料を、空隙を含むよう造粒・球状化（三次粒化）することで、造孔剤を使用することなく、高い電池特性をもたらす、所望の空隙率で開気孔比率の高い正極活物質を製造することができる。

[0022] すなわち、本発明の方法においては、まず、ｐＨおよび温度を調整した槽内に、金属元素水溶液、苛性アルカリ水溶液、およびアンモニウムイオン供給体を、その濃度や流量を制御しながら連続的に供給することで、一次粒子が多数凝集した略球状の二次粒子からなり、一次粒子の少なくとも一部が二次粒子の中心から外方に向かって並んでなる水酸化物原料粉末を作製する。次いで、図１に模式的に示されるように、原料二次粒子を含むスラリーを調製し、これをスプレー乾燥等で乾燥させることで、略球状の造粒粉末を得る。こうして得られた造粒粉末は原料二次粒子が多数凝集してなる点でいわば三次粒粉末と表現することもできるものである。このような造粒粉末には、原料粉末の略球状に起因して、造粒粉末を構成する原料二次粒子粉末の粒子間に多数の隙間が形成されることになる。そして、このような造粒粉末を焼成すると、多数の隙間が、焼成体としての正極活物質の外部と細かく連通しやすい多数の空隙をもたらし、空隙量を減らした際も開気孔化しやすくなる。前述のとおり、造孔剤を内在させることにより焼成又は仮焼時に造孔剤の溶融又は気化を利用して空隙を形成する手法も考えられるが、その場合には、体積エネルギー密度を上げるべく造孔剤の減量により空隙量を減らすと、空隙が連通しにくく、閉気孔化してしまい、電解液や導電助材が気孔内に進入できなくなることで出力特性が落ちるという問題があった。また、焼成温度等の調整によっても孔は形成できるものの、空隙量が少ない領域では閉気孔化してしまうという問題もあった。閉気孔化しないまでも、開気孔が貫通孔でない（表面への出入り口が１つしかない）状態となってしまい、電解液の注液時、気孔内のガスが抜けにくくなることで、電解液が浸透しにくくなる問題もあった。開気孔を貫通孔としたい場合は、焼成時の緻密化を抑え、１次粒子間に細かい気孔（たとえば０．１μｍ以下）を形成することで、造孔剤由来の空隙を、３次元的に連結する方法が考えられるが、体積エネルギー密度が下がる問題や、粒界抵抗が上がり、電子伝導、及びリチウムイオン拡散の抵抗も増大するという問題もあった。このような問題が本発明の方法によれば効果的に解消ないし低減される。

[0023] 以下、本発明の方法における各工程について具体的に説明する。

[0024] （１）水酸化物原料粉末の作製

本発明の方法においては、$Ni_{1-y}M_y(OH)_2$（式中、０＜ｙ≦０．５、ＭはＣｏ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｚｎ及びＧａからなる群から選択される少なくとも１種以上の金属元素）で表される組成の一次粒子が多数凝集した二次粒子からなり、一次粒子の少なくとも一部が二次粒子の中心から外方に向かって放射状に並んでなる、水酸化物原料粉末又はその凝集物を用意する。好ましくは、０．１５≦ｙ≦０．４であり、好ましい金属元素ＭはＣｏ、Ａｌ、Ｍｇ及びＭｎからなる群から選択される少なくとも１種又は２種の金属元素であり、より好ましくはＡｌ、Ｍｇ及びＭｎからなる群から選択される少なくとも１種とＣｏとを含み、特に好ましい金属元素Ｍの組合せはＣｏ及びＡｌ、又はＣｏ及びＭｎである。

[0025] もっとも、これらの金属元素Ｍのうち、Ａｌ等の所定の元素を水酸化物原料粉末には含めないか又は不足させておき、後続の任意の工程で添加してもよい。この場合、Ｃｏ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｚｎ及びＧａからなる群から選択される少なくとも１種であって、水酸化物原料粉末に含まれないか又は水酸化物原料粉末において不足する元素を含む化合物（例えば酸化物、水酸化物及びその水和物等）を、後続のスラリー化工程及び／又はリチウム混合工程でスラリー及び／又は造粒粉末に添加するのが好ましい。この点、スラリー化工程の方が添加元素化合物を混合しやすい点でより好ましい。このように、最終的に所望の組成の正極活物質が得られるかぎり、金属元素Ｍの一部の元素はどの段階で添加されてもよい。特に、後続の任意の工程で添加される金属元素Ｍの一部は、主要添加元素（例えばＣｏ又はＭｎ）ではなく、微量添加元素（例えばＣｏ及びＭｎ以外の元素）であるのが好ましい。これは、複合水酸化物である水酸化物原料粉末を作製する際、元素の種類が少ない方が粒子形状や組成の制御が容易になるためである。すなわち、水酸化物原料粉末の作製時においては金属元素Ｍの種類を主要添加元素（例えばＣｏ又はＭｎ）のみに減らして粒子形状や組成の制御を容易に

する一方、水酸化物原料粉末を作製する溶液プロセスでは組成の制御が難しい微量添加元素（例えばＣｏ及びＭｎ以外の元素）を後続の任意の工程で添加して、所望の正極活物質組成をより正確に得ることができる。

[0026] 水酸化物原料粉末は、１．４０ｇ／ｃｃ以上のタップ密度を有するのが好ましく、より好ましくは１．５ｇ／ｃｃ以上であり、更に好ましくは１．６ｇ／ｃｃ以上である。タップ密度が高いほど後述する三次粒粉末中の空隙部と粒子部の粗密差が大きくなるため、少ない空隙率でも高い開気孔比率を実現することが可能となるが、１．９ｇ／ｃｃ以下であるのが現実的である。また、水酸化物原料粉末は、二次粒径として、１～５μｍの体積基準Ｄ５０平均粒径を有するのが好ましく、より好ましくは２～４μｍであり、更に好ましくは２～３μｍである。この程度の粒径であると三次粒粉末中に適切な大きさの隙間が多数形成され、少ない空隙率でも高い開気孔比率を達成するのに有利となる。上記範囲の二次粒径を有する粉末として、一次粒子が多数凝集した５μｍ以上の体積基準Ｄ５０平均粒径を有する二次粒子からなり、一次粒子の少なくとも一部が二次粒子の中心から外方に向かって放射状に並んでなる水酸化物原料粉末を軽く粉砕したものを用いてもよい。あるいは、上述した放射状配向を有する水酸化物原料粉末の凝集物を用いてもよく、そのような凝集物は５～３０μｍの体積基準Ｄ５０平均粒径を有するのが好ましく、より好ましくは１０～２０μｍである。

[0027] このような水酸化物原料粉末は公知の技術に従って作製することができる（例えば特許文献３及び４を参照）。例えば、ｐＨ及び温度を調整した槽内に、ニッケル塩水溶液、金属元素Ｍ含有水溶液、苛性アルカリ水溶液、及びアンモニウムイオン供給体を、その濃度及び流量を制御しながら連続的に供給して採取する方法が挙げられる。この時、上記タップ密度やＤ５０平均粒径を満たすためには、槽内のｐＨを１０．０～１２．０とし、温度を４０～７０℃とするのが好ましい。

[0028] （２）スラリー化工程

上記水酸化物原料粉末又は凝集物を用いてスラリーを形成する。このスラ

リーの調製は、たとえば水酸化物原料粉末（略球状の二次粒子）を水等の分散媒と混合することによって行うことができるが、上述した放射状配向を有する水酸化物原料粉末の凝集物を用いる場合には凝集物を解砕して、望ましくは上述した放射状配向を有する水酸化物原料粉末の形態にした上でスラリー調製に用いるのが好ましい。さらに、空隙率や空隙径を制御する目的で、原料粉末よりも小径の原料微粒子を原料粉末に混合してもよい。原料微粒子は水酸化物原料粉末と同様の組成を有するのが好ましく、水酸化物原料粉末を解砕することにより得られたものであってもよいし、水酸化物原料粉末とは別に作製されたものであってもよい。また、原料微粒子は水酸化物原料粉末と同様の放射状の配向を有していてもよいが、配向を有していなくてもよい。原料微粒子はスラリー中における原料粉末と原料微粒子の粒径比や配合割合を制御することによって、空隙率及び空隙径を適宜変化させることができる。また、原料微粒子の凝集力が高いことから、造粒粉末を壊れにくくすることもできる。原料微粒子の体積基準Ｄ５０平均粒径は１０ｎｍ～７００ｎｍが好ましく、５０ｎｍ～５００ｎｍがより好ましい。また、原料粉末及び原料微粒子の合計量に対する原料微粒子の比率は２５質量％以下であるのが好ましく、より好ましくは２０質量％以下である。また、バインダーや分散剤を加えてもよいし、加えなくてもよい。

[0029] 好ましいスラリーは、水を分散媒として含む水系スラリーである。この場合、水系スラリーに水溶性リチウム化合物を更に含ませてリチウム化合物水溶液とするのがより好ましい。水溶性リチウム化合物はリチウム源として機能するのみならず、後続の造粒工程において、水酸化物原料粉末の二次粒子同士を結着させて三次粒子とするためのバインダーとしても機能しうる。したがって、水溶性リチウム化合物の水系スラリー中での使用により、所望の粒径の造粒粉末を安定的に得やすくするとともに、必要に応じて後続のリチウム混合工程を不要にすることすら可能になる。その上、有機バインダーの使用も不要にすることができるので、有機バインダーを消失させるための脱脂工程を無くすこともできる。水溶性リチウム化合物の好ましい例としては

、水酸化リチウム、硝酸リチウム、塩化リチウム、酸化リチウム、及び過酸化リチウムが挙げられ、より好ましくは、バインダー効果が高く、かつ、反応性が高くリチウム導入しやすい点で水酸化リチウムである。

[0030] 水系スラリーは、水溶性リチウム化合物を、Ｌｉ／（Ｎｉ＋Ｍ）のモル比率で０．０１～０．２０の量で含むのが好ましく、より好ましくは、０．０２～０．１５であり、さらに好ましくは０．０４～０．１０である。この範囲のモル比であると電池特性において容量が高くなる。その理由は必ずしも明らかではないが、上記範囲において添加した水溶性リチウム化合物との反応性が良好になるためであると推察される。すなわち、Ｌｉ／（Ｎｉ＋Ｍ）比が０．０１以上であると、リチウムが造粒粉末内にも予め存在することになるため焼成時にリチウムを反応に十分に供給することができ、それにより活物質内部にリチウム不足の領域が形成されにくくなるものと考えられる。すなわち、造粒粉末内にリチウムが無い場合、造粒粉末の中心部をリチウムと十分に反応させるためには、リチウムを造粒粉末の外から中心部までの比較的長い距離を拡散させる必要があるが、リチウムが造粒粉末内に予め存在していれば、比較的短い拡散距離で中心部まで到達させることができるので、反応不足の領域が生じやすい中心付近においても十分にリチウムと反応させることができる。また、Ｌｉ／（Ｎｉ＋Ｍ）比が０．１０％以下であると、水溶性リチウム化合物の反応時に発生して造粒粉内に滞在しうるガス（水酸化リチウムの場合は下記式の如く水蒸気が発生）の量を低減して、反応に必要な酸素の相対的な濃度低下を抑制し、それにより酸素が欠損した領域が形成されにくくなるものと考えられる。

＜水酸化リチウムと水酸化物原料粉末との反応の一例＞

$$（NiCoAl）（OH）_2＋LiOH・H_2O＋1／4O_2 \rightarrow Li（NiCoAl）O_2＋5／2H_2O$$

[0031] また、前述したとおり、Ｃｏ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｚｎ及びＧａからなる群から選択される少なくとも１種であって、水酸化物原料粉末に含まれないか又は水酸化物原料粉末において不足する元素の化合物

が、スラリーに添加されてもよい。

[0032] （３）乾燥・造粒（三次粒化）工程

上記スラリーをスプレー乾燥等で乾燥し造粒することにより、空隙を含む略球状の造粒粉末を三次粒粉末として得ることができる。この造粒粉末の粒径は、正極活物質粒子の平均粒子径を決定する直接的な因子となることから、粒子の用途に合わせて適宜設定されるが、タップ密度、プレス密度、電極膜厚等の関係から、体積基準Ｄ５０平均粒径において５～４０μｍ、好ましくは７～４０μｍとするのが一般的である。乾燥・造粒方法としては、原料粉末が充填され、略球状に成形される限り、特に限定はない。

[0033] 乾燥時の雰囲気は、特に限定されず、大気雰囲気であっても不活性ガス雰囲気であってもよいが、前述のスラリー化工程において水溶性リチウム化合物を使用した場合においては、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気を用いるのが好ましい。これは、スプレー乾燥等による乾燥を大気中で行うと大気中の二酸化炭素に起因して反応性に劣る炭酸リチウムが析出しうるため、焼成工程（リチウム導入工程）におけるリチウム化合物との反応に長時間を要することがあるためである。なお、乾燥の際には、添加した水溶性リチウム化合物が造粒粉末を構成する二次粒子間に析出してバインダーとして機能しうる。

[0034] こうして得られる三次粒粉末としての造粒粉末は、活物質前駆体粉末というべきものであり、そのまま後続のリチウム混合工程（場合により省略可能）及び焼成工程（リチウム導入工程）に付されてもよいし、あるいは、その後購入者によって上記後続の工程が行われる前提の下、活物質前駆体粉末として又はリチウム化合物との混合粉末として商取引されてもよい。

[0035] （４）リチウム混合工程

造粒粉末はリチウム化合物と混合されてリチウム混合粉末とされる。リチウム化合物は正極活物質の組成ＬｉＭＯ$_2$を最終的に与えることが可能なあらゆるリチウム含有化合物が使用可能であり、好ましい例としては水酸化リチウム、炭酸リチウム等が挙げられる。反応に先立ち、解砕粉末はリチウム化

合物と、乾式混合、湿式混合等の手法により混合されるのが好ましい。リチウム化合物の平均粒子径は特に限定されないが、０．１～５μｍであることが吸湿性の観点からの取扱い容易性及び反応性の観点から好ましい。なお、反応性を高めるために、リチウム量を０．５～４０ｍｏｌ％程度過剰にしてもよい。なお、リチウム混合工程前に仮焼してもよいし、仮焼しなくてもよい。仮焼により、前駆体に含まれる水酸化物基等の熱分解成分を除去することができ、後の焼成工程において、リチウムとの反応性を高めることができる。仮焼温度は４００℃～１０００℃が好ましい。４００℃以上の温度であると十分な熱分解効果が得られる一方、１０００℃以下であると急激な粒成長の進行を抑制して、焼成工程におけるリチウムとの反応性の低下を回避できる。仮焼の雰囲気は、特に限定されず、大気雰囲気であってもよいし、酸素雰囲気であってもよい。

[0036] また、前述したとおり、Ｃｏ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｚｎ及びＧａからなる群から選択される少なくとも１種であって、水酸化物原料粉末に含まれないか又は水酸化物原料粉末において不足する元素の化合物が、造粒粉末に添加されてもよい。

[0037] なお、バインダーとして前述の水溶性リチウム化合物を使用した場合には、上記リチウム混合工程を不要にすることすら可能である。この場合には、スラリー化工程において全必要量の水溶性リチウム化合物を水系スラリーに加えておけばよい。もっとも、必要量の一部の水溶性リチウム化合物を水系スラリーに加えておき、残りの不足分の水溶性リチウム化合物をリチウム混合工程で補填するようにしてもよい。

[0038] （５）焼成工程（リチウム導入）

リチウム混合粉末は焼成されて造粒粉末をリチウム化合物と反応させ、それにより開気孔を備えたリチウム二次電池用正極活物質が得られる。このとき、上述の焼成前混合物を適宜の方法で焼成することで、正極活物質前駆体粒子にリチウムが導入され、それにより正極活物質粒子が得られる。例えば、上述の焼成前混合物を収容した鞘を炉中に投入することで、焼成が行われ

得る。この焼成により、正極活物質の合成、さらには粒子の焼結及び粒成長が行われると同時に、略球状の原料粉末二次粒子の粒子間隙間に起因する開気孔が形成される。

[0039] 焼成温度は、６００℃～１１００℃が好ましく、この範囲内であると、粒成長が十分となり、正極活物質の分解やリチウムの揮発を抑制して所望の組成が実現しやすくなる。焼成時間は１～５０時間とするのが好ましく、この範囲であると焼成のために消費されるエネルギーの過度の増大を防止できる。

[0040] また、昇温過程において混合したリチウムと前駆体との反応性を高める目的で、焼成温度より低温（例えば４００～６００℃）で１～２０時間の温度保持が行われてもよい。かかる温度保持工程を経ることで、リチウムが溶融するため、反応性を高めることができる。なお、この焼成（リチウム導入）工程における、ある温度域（例えば４００～６００℃）の昇温速度を調整することによっても、同様の効果が得られる。

[0041] 焼成雰囲気は、焼成中に分解が進まないように適宜設定する必要がある。リチウムの揮発が進むような場合は、炭酸リチウム等を同じ鞘内に配置してリチウム雰囲気とすることが好ましい。焼成中に酸素の放出や、さらには還元が進むような場合、酸素分圧の高い雰囲気で焼成することが好ましい。なお、焼成後に、正極活物質粒子同士の癒着や凝集を解したり、正極活物質粒子の平均粒子径を調整したりする目的で、適宜、解砕や分級が行われてもよい。

[0042] また、焼成後、もしくは解砕や分級工程を経た、正極材活物質において、１００～４００℃で後熱処理を行われても良い。かかる後熱処理工程を行うことで、一次粒子の表面層を改質することができ、以てレート特性及び出力特性が改善される。また、焼成後、もしくは解砕や分級工程を経た、正極活物質に水洗処理が行われてもよい。かかる水洗処理工程を行うことで、正極活物質粉末の表面に残留した未反応のリチウム原料、あるいは大気中の水分及び二酸化炭素が正極活物質粉末表面に吸着して生成する炭酸リチウムを除

去することができ、それにより高温保存特性（特にガス発生抑制）が改善される。

[0043] リチウム二次電池用正極活物質

上述した本発明の製造方法によれば、高い電池特性をもたらす開気孔比率の高い空隙を備えた、層状岩塩構造を有するリチウム二次電池用正極活物質が得られる。典型的には、本発明により得られる正極活物質は、多数の一次粒子からなる二次粒子が、１～３０％の空隙率及び５０％以上の開気孔比率を有する三次粒子を形成している。空隙率をこの範囲にすることで、容量を損なうことなく充放電特性の改善という効果を得ることができる。正極活物質粒子における開気孔比率は５０％以上であるのが好ましく、より好ましくは６０％以上であり、更に好ましくは７０％であり、特に好ましくは８０％以上であり、最も好ましくは９０％以上である。このように開気孔比率は高ければ高いほど好ましいことから上限値は特に設定されない。このような範囲の空隙率で開気孔比率を高くすることで、開気孔を通って三次粒子内に電解液が浸透しやすくなるためイオン伝導性が向上すると同時に、開気孔以外の部分は多数の一次粒子同士の緻密な結合に起因して電子伝導の経路となる一次粒子間の結合部を十分多く確保することができ、空隙形成に伴う電子伝導性の低下を抑制できる。その結果、本来はトレードオフの関係にある電子伝導性とイオン伝導性の両立が可能となり、改善したレート特性が得られるものと考えられる。

[0044] 本発明の正極活物質を構成する、層状岩塩構造を有するリチウム複合酸化物としては、典型的には、コバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）を用いることができる。もっとも、コバルトの他にニッケルやマンガン等を含有した固溶体を、本発明の正極活物質を構成するリチウム複合酸化物として用いることも可能である。具体的には、本発明の正極活物質を構成するリチウム複合酸化物として、下記の組成式：

$Li_xNi_{1-z}M_zO_2$

（式中、$0.96 \leqq x \leqq 1.09$、$0 < z \leqq 0.5$）（式中、$0 < y \leqq 0.$

５、ＭはＣｏ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｚｎ及びＧａからなる群から選択される少なくとも１種以上の金属元素）で表されるものが好ましく利用可能である。ｘの好ましい値は０．９８～１．０６であり、より好ましくは１．００～１．０４である。ｚの好ましい値は０．１５～０．４であり、より好ましくは０．１５～０．２５である。好ましい金属元素ＭはＣｏ、Ａｌ、Ｍｇ及びＭｎからなる群から選択される少なくとも１種又は２種の金属元素であり、より好ましくはＡｌ、Ｍｇ及びＭｎからなる群から選択される少なくとも１種とＣｏとを含み、特に好ましい金属元素Ｍの組合せはＣｏ及びＡｌ、又はＣｏ及びＭｎである。

[0045] さらに、正極活物質の表面（気孔内壁も含む）に、活物質には含まれない金属元素を含む化合物、例えば、Ｗ、Ｍｏ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｒｅ等の高価数をとりうる遷移金属を含有する化合物が存在していてもよい。そのような化合物は、Ｗ、Ｍｏ、Ｎｂ、Ｔ　ａ、Ｒｅ等の高価数をとることができる遷移金属とＬｉとの化合物であってもよい。金属元素を含む化合物は、正極活物質内に固溶していてもよいし、第２相として存在していてもよい。こうすることにより、正極活物質と非水電解液との界面が改質され、電荷移動反応が促進されて、出力特性やレート特性が改善されるものと考えられる。

[0046] なお、粒成長の促進、あるいは、焼成中におけるリチウム揮発を考慮して、リチウムが０．１～４０ｍｏｌ％過剰になるように、原料粉末中にリチウム化合物が多めに投入されていてもよい。また、粒成長を促進する目的で、原料粉末に低融点酸化物（酸化ビスマス、酸化バナジウム等）、低融点ガラス（ホウケイ酸ガラス等）、フッ化リチウム塩化リチウム、酸化ホウ素等が、０．００１～３０質量％添加されてもよい。

[0047] 本発明の好ましい態様による正極活物質は、平均一次粒子径が０．０１～５μｍである多数の一次粒子（好ましくは層状岩塩構造を有するリチウム複合酸化物の単結晶一次粒子）からなる二次粒子が三次粒子を形成し、三次粒子が、１～１００μｍの体積基準Ｄ５０平均粒子径、１～３０％の空隙率、５０％以上の開気孔比率、及び０．１～５μｍの平均開気孔径を有し、平均

開気孔径で一次粒子の平均粒子径を除した値が０．１～５である。かかる構成を有する正極活物質においては、三次粒子中の気孔の周辺に多数の一次粒子が存在するとともに、隣り合う複数の一次粒子同士で電子伝導及びリチウムイオン拡散の方向（特に電子伝導の方向）が良好に揃う。このため、三次粒子中における電子伝導及びリチウムイオン拡散の経路（特に電子伝導の経路）が良好に確保される。したがって、本発明によれば、従来よりもさらにいっそう電池特性を向上させることが可能となる。特に、ハイレートでの放電電圧（以下、単に「出力特性」と称する）や、ハイレートでの放電容量（以下、単に「レート特性」と称する）を向上させることが可能となる。

[0048] なお、「平均一次粒子径／平均開気孔径」の値が上述のように好ましくは０．１以上５以下、より好ましくは０．２以上３以下、さらに好ましくは０．３以上１以下のとき、三次粒子におけるリチウムイオン伝導性及び電子伝導性が最大限に引き出される。すなわち、「平均一次粒子径／平均開気孔径」の値が０．１以上であると、気孔の周辺に存在する一次粒子の数が多くなり過ぎることによる粒界抵抗の過度の増大を防止して、出力特性やレート特性の低下を防止できる。また、「平均一次粒子径／平均開気孔径」の値が５以下であると、気孔の周辺に存在する一次粒子同士の接触点を多くして、電子伝導及びリチウムイオン拡散の経路（特に電子伝導の経路）を十分に確保して、出力特性の低下を防止できる。

[0049] また、正極活物質粒子は、多数の気孔、好ましくは開気孔を有している。すなわち、この正極活物質粒子においては、空隙率が１％以上３０％以下であり、平均開気孔径が０．１μｍ以上５μｍ以下である。さらに、この正極活物質粒子においては、単結晶一次粒子の平均粒子径を平均開気孔径で除した値が、０．１以上５以下である。

[0050] 本実施形態の正極活物質粒子においては、気孔の周辺に多数の単結晶一次粒子が（粒界抵抗が大きくなり過ぎない程度に）存在するとともに、隣り合う複数の単結晶一次粒子同士で電子伝導及びリチウムイオン拡散の方向が良好に揃うのが好ましい。これにより、電子伝導及びリチウムイオン拡散の経

路が良好に確保される。よって、単結晶一次粒子間での電子伝導及びリチウムイオン拡散の抵抗が低減され、リチウムイオン伝導性や電子伝導性が向上する。したがって、本実施形態の正極活物質粒子によれば、リチウム二次電池の充放電特性（特にレート特性や出力特性）を顕著に向上させることができる。

[0051] さらに、正極活物質粒子（三次粒子）を構成する二次粒子は、用いた水酸化物原料に由来して、電子伝導及びリチウムイオン拡散が行われる（００３）面が二次粒子の中心から外方に向かって並んでいる。このため、電解液と接する、外表面や開気孔により形成される内表面におけるリチウムイオン出入り面および電子伝導面の露出が増大するとともに、二次粒子内の電子伝導、及びリチウムイオン拡散の抵抗も低減されうる。特に、二次粒子は典型的には略球状であるため隣り合う二次粒子の接点で放射状配向が略同一方向に揃いやすく、それだけ電子伝導及びリチウムイオン拡散の方向（特に電子伝導の方向）が二次粒子同士間においても良好に揃いやすい。このような観点からも、三次粒子中における電子伝導及びリチウムイオン拡散の経路（特に電子伝導の経路）を確保しやすいといえる。

[0052] 単結晶一次粒子の平均粒子径は、０．０１μｍ以上５μｍ以下であるのが好ましく、０．０１μｍ以上３μｍ以下であることがより好ましく、０．０１μｍ以上１．５μｍ以下であることがさらに好ましい。単結晶一次粒子の平均粒子径を上記の範囲内とすることで、単結晶一次粒子の結晶性が確保される。この点、単結晶一次粒子の平均粒子径が０．１μｍ未満であると、単結晶一次粒子の結晶性が低下し、リチウム二次電池の出力特性やレート特性が低下する場合がある。しかしながら、本実施形態の正極活物質粒子においては、単結晶一次粒子の平均粒子径が０．１～０．０１μｍであっても、出力特性やレート特性の大きな低下は見られない。

[0053] 三次粒子としての正極活物質粒子の平均粒子径（体積基準Ｄ５０平均粒径）は、１μｍ以上１００μｍ以下であるのが好ましく、より好ましくは２μｍ以上７０μｍ以下であり、さらに好ましくは３μｍ以上５０μｍ以下であ

り、特に好ましくは５μｍ～４０μｍであり、最も好ましくは１０～２０μｍである。正極活物質粒子の平均粒子径をこの範囲内とすることで、正極活物質粒子内における正極活物質の充填性が確保される（充填率が向上する）。また、リチウム二次電池の出力特性やレート特性を維持しつつ、平坦な電極表面を形成することができる。一方、正極活物質粒子の平均粒子径が上記範囲内であると、正極活物質の充填率を高くすることができるとともに、リチウム二次電池の出力特性やレート特性の低下や電極表面の平坦性の低下を防止することができる。正極活物質粒子の平均粒子径の分布は、シャープであってもよく、ブロードであってもよく、ピークを複数有していてもよい。例えば、正極活物質粒子の平均粒子径の分布がシャープでない場合は、正極活物質層内の正極活物質の充填密度を高めたり、正極活物質層と正極集電体との密着力を高めたりすることができる。これにより、充放電特性をさらに改善することができる。特に、水溶性リチウム化合物を含むスラリーをバインダー兼リチウム源として使用した場合には、上記範囲内（特に５μｍ～４０μｍ）の平均粒径を有する正極活物質を安定的に得やすくなる。

[0054] 正極活物質粒子における空隙率（気孔の体積比率）は、１％以上３０％以下であるのが好ましい。空隙率をこの範囲にすることで、容量を損なうことなく充放電特性の改善という効果を得ることができる。特に、本発明の方法によれば低い空隙率（例えば１０％以下）でも高い開気孔比率を実現可能であるとの利点がある。正極活物質粒子における開気孔比率は５０％以上であるのが好ましく、より好ましくは６０％以上であり、更に好ましくは７０％以上であり、特に好ましくは８０％以上であり、最も好ましくは９０％以上である。正極活物質粒子における平均開気孔径（正極活物質粒子内の開気孔の直径の平均値）は、０．１μｍ以上５μｍ以下であるのが好ましく、より好ましくは０．２μｍ以上３μｍ以下、さらに好ましくは０．４μｍ以上３μｍ以下である。このような範囲であると、比較的大きな気孔の生成を防止して、充放電に寄与する正極活物質の体積あたりの量を十分に確保することができる。また、このような大きな気孔の局所において、応力集中が発生す

るのを防止して、内部で応力を均一に開放する効果が得られる。さらに、導電材や電解質を内在させやすくなり、気孔による応力開放効果を十分なものとすることができる。このため、高容量を維持しつつ充放電特性を改善するという効果が期待できる。

[0055] 正極活物質は、２．５～３．１ｇ／ｃｃのタップ密度を有するのが好ましく、より好ましくは２．６～３．０ｇ／ｃｃである。このような範囲のタップ密度は正極活物質として高密度であることを意味するため、体積エネルギー密度が高い正極活物質をもたらす。

[0056] 正極活物質は、１．０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の圧力で一軸プレスした際のプレス密度が、３．０～３．５ｇ／ｃｃであることが好ましく、より好ましくは３．２～３．４ｇ／ｃｃである。このような範囲のプレス密度は、電極形成した際に高密度であることを意味するため、体積エネルギー密度が高い正極活物質をもたらす。このプレス密度は、直径２０ｍｍの円筒ダイスに正極活物質を１．５ｇ秤量し、１．０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の荷重で一軸プレスした後、（粉末重量）／（プレス後の粉末の嵩体積）を算出することによって決定することができる。

[0057] 活物質前駆体粉末

本発明の一態様によれば、リチウムイオン電池用正極活物質の製造に用いられる活物質前駆体粉末が提供される。この活物質前駆体粉末は、製造方法に関して前述した、水酸化物原料粉末、水溶性リチウム化合物、及び所望により原料微粒子を含んでなる凝集粒子からなる粉末である。すなわち、水酸化物原料粉末は、$Ni_{1-y}M_y(OH)_2$（式中、$0<y\leqq0.5$、ＭはＣｏ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｚｎ及びＧａからなる群から選択される少なくとも１種以上の金属元素）で表される組成の一次粒子が多数凝集した二次粒子からなり、一次粒子の少なくとも一部が二次粒子の中心から外方に向かって放射状に並んでなるものである。原料微粒子は、水酸化物原料粉末及び微粒子の合計量に対して０～２５質量％以下の量の、水酸化物原料粉末と同様の組成及び水酸化物原料粉末よりも小さい粒径を有する任意成分

である。水溶性リチウム化合物は、二次粒子間及び／又は二次粒子及び原料微粒子間に介在し、リチウム源として機能するのみならず水酸化物原料粉末の二次粒子同士を結着させて三次粒子とするためのバインダーとしても機能する。このように、活物質前駆体粉末は、前述した正極活物質の製造方法における「（３）乾燥・造粒（三次粒化）工程」で得られる造粒粉末に相当する。したがって、「リチウム二次電池用正極活物質の製造方法」において述べた、水酸化物原料粉末、水溶性リチウム化合物、及び原料微粒子に関する記載は、本態様の活物質前駆体粉末にもそのまま援用するものとする。

[0058] また、本態様の活物質前駆体粉末は、焼成によるリチウム導入を経て正極活物質とされた場合に、１０～４０μｍ、好ましくは１０～２０μｍの体積基準Ｄ５０平均粒径を有する。この焼成によるリチウム導入の手法は、一般的なリチウム導入及び焼成手法に従えばよいが、より正確な評価を行うためには、必要に応じてリチウム化合物を添加した後、高純度アルミナ製のるつぼ内に投入し、酸素雰囲気中（０．１ＭＰａ）にて５０℃／ｈで昇温し、７６５℃で２４時間加熱処理することにより行うのが好ましい。こうして得られた正極活物質の体積基準Ｄ５０平均粒径をレーザ回折／散乱式粒度分布測定装置により水を分散媒として測定すればよい。

[0059] さらに、本態様の活物質前駆体粉末は、水中で超音波照射により解凝集された場合に、体積基準で、粒径１．０μｍ以下の粒子の割合が０～４０％、好ましくは１０～３０％であり、粒径１．０～５．０μｍの粒子の割合が６０～１００％、好ましくは７０～９０％である粒度分布を有する。この解凝集は、水中での超音波照射による一般的な解凝集手法に従えばよいが、より正確な評価を行うためには、活物質前駆体粉末を水中に投入後、超音波ホモジナイザーにより６００Ｗで３分間超音波照射を行い、水酸化物原料粉末及び原料微粒子の状態にほぐすことにより行うのが好ましい。こうして得られた試料スラリーの粒度分布をレーザ回折／散乱式粒度分布測定装置を用いて測定すればよい。

[0060] 上記のように焼成ないし解凝集して粒度分布特性を評価しているのは、活

物質前駆体粉末は焼成に付される前の前駆体粉末であるため、そのままの形態で平均粒径や粒度分布を一義的に決定することは容易ではないため、より客観的な評価手法が望ましいとの考えに基づくものである。そして、上記範囲内の粒度分布特性によって特性付けられる本態様の活物質前駆体粉末は、（所望によるリチウム化合物との混合後）焼成によりリチウム導入するだけで、造孔剤を使用することなく、高い電池特性をもたらす、所望の空隙率で開気孔比率の高い正極活物質を極めて簡便に得ることができる。

[0061] 水溶性リチウム化合物の好ましい例としては、水酸化リチウム、硝酸リチウム、塩化リチウム、酸化リチウム、及び過酸化リチウムが挙げられ、より好ましくは、バインダー効果が高く、かつ、反応性が高くリチウム導入しやすい点で水酸化リチウムである。

[0062] 凝集粒子は、水溶性リチウム化合物をＬｉ／（Ｎｉ＋Ｍ）のモル比率で０．０１～０．２０の量で含むのが好ましく、より好ましくは、０．０２～０．１５であり、さらに好ましくは０．０４～０．１０である。前述したように、この範囲のモル比であると電池特性において容量が高くなる。

[0063] 活物質前駆体粉末は、焼成によるリチウム導入を経て正極活物質とされた場合に、１～３０％の空隙率及び５０％以上の開気孔比率を有するのが好ましい。より好ましい空隙率は３～２０％であり、さらに好ましくは５～１５％である。より好ましい開気孔比率は６０％以上であり、更に好ましくは７０％以上であり、特に好ましくは８０％以上であり、最も好ましくは９０％以上である。活物質前駆体粉末は、焼成によるリチウム導入を経て正極活物質とされた場合に、０．２～３μｍの平均開気孔径を有するのが好ましく、より好ましくは０．４～３μｍである。活物質前駆体粉末は、正極活物質を構成する一次粒子の平均粒子径を平均開気孔径で除した値が０．２～３であるのが好ましく、より好ましくは０．３～１である。これらの数値範囲内であることの利点は正極活物質に関して前述したとおりである。

実施例

[0064] 本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。また、各種物性値の

測定方法、及び諸特性の評価方法は、以下に示す通りである。

[0065] ＜Ｄ５０粒径＞

水酸化物原料粉末、造粒粉末（活物質前駆体粉末）及び正極活物質の平均粒子径は、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置（例えば、日機装株式会社製　型番「ＭＴ３０００－ＩＩ」）を用いて、水を分散媒として測定される体積基準Ｄ５０平均粒子径（メディアン径）を測定した。

[0066] ＜粒径１．０μｍ以下の粒子の割合＞

造粒粉末（活物質前駆体粉末）を水中に投入後、超音波ホモジナイザー（株式会社日本精機製作所製、ＵＳ－６００Ｔ）により６００Ｗで３分間超音波照射を行い、水酸化物原料粉末及び原料微粒子の状態にほぐした。こうして得られた試料スラリーの粒度分布を、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置（例えば、日機装株式会社製　型番「ＭＴ３０００－ＩＩ」）を用いて測定し、全構成粒子中に占める粒径１．０μｍ以下の粒子の割合を決定した。

[0067] ＜空隙率＞

正極材料活物質を樹脂埋めし、クロスセクションポリッシャ（ＣＰ）により正極活物質の断面研磨面が観察できるように研磨し、ＳＥＭ（走査型子顕微鏡、「ＪＳＭ－６３９０ＬＡ」日本電子社製）により、断面イメージを取得する。このイメージを画像処理により、断面中の空隙部分と正極材料部分を分け、（空隙部分の面積）／（空隙部分の面積＋正極材料の面積）を求める。これを、１０個の２次粒子に対して行い、その平均値を求め、空隙率（％）とした。

[0068] ＜開気孔比率＞

上述の空隙率の評価法において、空隙部分のうち樹脂が含浸されている部分を開気孔、空隙部分のうち樹脂が含浸されていない部分を閉気孔とし（開気孔部分の面積）／（開気孔部分の面積＋閉機構部分の面積）によって求める。これを、１０個の２次粒子に対して行い、その平均値を求め、開気孔比率とした。なお、樹脂埋めの際には、開気孔中に十分に樹脂が含浸されるよう、真空含浸装置（ストルアス社製　装置名「シトバック」）を用いて気孔

中に存在する空気を十分に追い出しながら樹脂埋めを行った。

[0069] ＜平均開気孔径＞

平均開気孔径（平均開気孔径）は、水銀圧入式細孔分布測定装置（株式会社島津製作所製、装置名「オートポアＩＶ９５１０」）を用いた水銀圧入法によって測定した。

[0070] ＜一次粒子径／平均開気孔径＞

ＦＥ－ＳＥＭ（電界放射型走査型電子顕微鏡：日本電子株式会社製、製品名「ＪＳＭ－７０００Ｆ」）を用いて、単結晶一次粒子が視野内に１０個以上入る倍率を選択して、ＳＥＭ画像を撮影した。このＳＥＭ画像において、１０個の一次粒子のそれぞれについて、外接円を描いたときの当該外接円の直径を求めた。そして、得られた１０個の直径の平均値を、一次粒子径とした。この一次粒子径を平均開気孔径で除して、一次粒子径／平均開気孔径の比率を得た。

[0071] ＜タップ密度＞

正極活物質粒子の粉末試料を入れたメスシリンダーを市販のタップ密度測定装置を用いて２００回タッピングした後、（粉末重量）／（粉末の嵩体積）を算出することによって、タップ密度を求めた。

[0072] ＜放電容量及びＳＯＣ１０％電圧＞

電池特性の評価のために、次のようにしてコインセル型電池を作製した。具体的には、得られた三次粒粉末、アセチレンブラック、及びポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）を、質量比で９０：５：５となるように混合し、Ｎ－メチル－２－ピロリドンに分散させることで、正極活物質ペーストを作製した。このペーストを正極集電体としての厚さ２０μｍのアルミニウム箔上に均一な厚さ（乾燥後の厚さ５０μｍ）となるように塗布し、乾燥後のシートから直径１４ｍｍの円板状に打ち抜いたものを２０００ｋｇ／ｃｍ^{2}の圧力でプレスすることで、正極板を作製した。このようにして作製した正極板を用いてコインセルを作製した。なお、電解液は、エチレンカーボネート（ＥＣ）及びジエチルカーボネート（ＤＥＣ）を等体積比で混合した有機溶媒に、

$LiPF_6$を１ｍｏｌ／Ｌの濃度となるように溶解することで調製した。

[0073] 上述のように作製した特性評価用電池（コインセル）を用いて、以下のように充放電操作を行うことで、出力特性の評価を行った。具体的には、０．１Ｃレートの電流値で電池電圧が４．３Ｖとなるまで定電流充電した。その後、電池電圧を４．３Ｖに維持する電流条件で、その電流値が１／２０に低下するまで定電圧充電した。１０分間休止した後、５Ｃレートの電流値で電池電圧が２．５Ｖになるまで定電流放電し、その後１０分間休止した。これらの充放電操作を１サイクルとし、２５℃の条件下で合計２サイクル繰り返した。２サイクル目の放電容量の値を測定結果として採用した。２サイクル目の放電容量を１００％とした際の９０％時の放電電圧（ＳＯＣ１０％電圧：ＳＯＣは「Ｓｔａｔｅ　Ｏｆ　Ｃｈａｒｇｅ」の略であって充電状態を意味する）を放電曲線から読み取った。この数値を出力特性の指標とした。この数値が高いほど、出力特性が高く、好ましい。

[0074] 例１：造孔剤を使用した比較例

（１）水酸化物原料粉末の作製

組成が$(Ni_{0.844}Co_{0.156})(OH)_2$であり、二次粒子がほぼ球状且つ一次粒子の一部が二次粒子の中心から外方向へ放射状に並んだ、表１に示される二次粒子径（Ｄ５０）を有するニッケル・コバルト複合水酸化物粉末を用意した。このニッケル・コバルト複合水酸化物粉末は公知の技術に従って作製可能なものであり、例えば以下のようにして作製した。すなわち、純水２０Ｌを入れた反応槽へ、モル比でＮｉ：Ｃｏ＝８４．４：１５．６である濃度１ｍｏｌ／Ｌの硫酸ニッケルと硫酸コバルトの混合水溶液を投入速度５０ｍｌ／ｍｉｎで、また濃度３ｍｏｌ／Ｌの硫酸アンモニウムを投入速度２ｍｌ／ｍｉｎで同時に連続投入した。一方、濃度１０ｍｏｌ／Ｌの水酸化ナトリウム水溶液を、反応槽内のｐＨが自動的に１２．５に維持されるように投入した。反応槽内の温度は７０℃に維持し、攪拌機により常に攪拌した。生成したニッケル・コバルト複合水酸化物は、オーバーフロー管からオーバーフローさせて取り出し、水洗、脱水、乾燥処理した。

[0075] （２）スラリー調製工程

上述のように作製した水酸化物原料粉末に対し、モル比でＮｉ：Ｃｏ：Ａｌ＝８１：１５：４となるようにＡｌ原料であるベーマイトを加えた後、分散媒として純水４００部を加え、ボールミルにより２４時間粉砕し、一次粒子とした。これに対し、造孔剤（球状：エアウォーター株式会社製、商品名「ベルパールＲ１００」）を、添加後の粉末総重量に対する割合が２％となるよう添加し、さらにバインダー（ポリビニルアルコール：品番ＶＰ－１８、日本酢ビ・ポバール株式会社製）１部と、分散剤（製品名「マリアリムＫＭ－０５２１」、日油株式会社製）１部と、消泡剤（１－オクタノール：和光純薬工業株式会社製）０．５部を添加後、ボールミルにより２４時間混合した。この混合物を、減圧下で撹拌することで脱泡するとともに、粘度を０．５Ｐａ・ｓ（ブルックフィールド社製ＬＶＴ型粘度計を用いて測定）に調整することで、スラリーを調製した。

[0076] （３）乾燥・造粒工程

上述のようにして調製したスラリーをスプレードライヤー（大川原化工機株式会社製、型式「ＦＯＣ－１６」、熱風入り口温度１２０℃、アトマイザ回転数２４０００ｒｐｍ）で乾燥・造粒することにより、略球状の二次粒造粒粉末作製した。乾燥後のＤ５０粒径は、１７μｍであった。造粒した粉末を５０℃／ｈで５００℃まで昇温し、５００℃で３時間保持することにより仮焼成を行った。

[0077] （４）リチウム化合物との混合

仮焼した粉末と、ＬｉＯＨ・H_2O粉末（和光純薬工業株式会社製）とを、ｍｏｌ比率でＬｉ／（$Ni_{0.81}Co_{0.15}Al_{0.04}$）＝１．０４となるように混合した。

[0078] （５）焼成工程（リチウム導入工程）

上述の混合粉末を、高純度アルミナ製のるつぼ内に投入し、酸素雰囲気中（０．１ＭＰａ）にて５０℃／ｈで昇温し、７６５℃で２４時間加熱処理することで、Ｌｉ（$Ni_{0.81}Co_{0.15}Al_{0.04}$）$O_2$粉末を得た。こうして得

られた正極活物質について各種測定を行ったところ表１に示されるとおりの結果が得られた。

[0079] 例２～７：造孔剤を使用しない例（三次粒化）

（１）水酸化物原料粉末の作製

例１と同様の方法に準拠しつつ諸条件を適宜変えることにより、組成が（$Ni_{0.844}Co_{0.156}$）（ＯＨ）$_2$であり、二次粒子がほぼ球状且つ一次粒子の一部が二次粒子の中心から外方向へ放射状に並んだ、表１に示される二次粒子径（Ｄ５０）を有する各種のニッケル・コバルト複合水酸化物粉末を用意した。

[0080] （２）スラリー調製工程

例２～４においては、得られた水酸化物原料粉末にＡｌ原料であるベーマイトを加えた粉末１００部を分散媒としての純水３００部と、二次粒子が粉砕されないように攪拌混合した。一方、例５～７においては、得られた水酸化物原料粉末及びその原料微粉末を表１に示される混合比で含んでなる混合粉末にＡｌ原料であるベーマイトを加えた粉末１００部を分散媒としての純水３００部と混合した。なお、例５～７で用いた原料微粉末は、水酸化物原料粉末を例１と同様にボールミルにより２４時間粉砕して得たものである。また、例２～７において、ベーマイトの添加量は、混合粉末におけるモル比でＮｉ：Ｃｏ：Ａｌ＝８１：１５：４となるような量とした。こうして得られた混合物を、減圧下で撹拌することで脱泡するとともに、粘度を０．５Ｐａ・ｓ（ブルックフィールド社製ＬＶＴ型粘度計を用いて測定）に調整することで、スラリーを調製した。

[0081] （３）乾燥・造粒工程（三次粒化工程）

上述のようにして調製したスラリーを例１と同様の方法により、乾燥・造粒することにより、略球状の三次粒造粒粉末を得た。乾燥後のＤ５０粒径は、１７μｍであった。

[0082] （４）リチウム化合物との混合および（５）焼成工程（リチウム導入工程）は例１と同様の方法により行った。こうして得られた正極活物質について各

種測定を行ったところ表１に示されるとおりの結果が得られた。

[0083] 例２～７で得られた正極活物質はいずれも、平均一次粒子径が０．０１～５μｍである多数の一次粒子からなる三次粒子を含んでなり、三次粒子が、１０～４０μｍの体積基準Ｄ５０平均粒子径、１～３０％の空隙率、５０％以上の開気孔比率、及び０．２～３μｍの平均開気孔径を有し、平均開気孔径で一次粒子の平均粒子径を除した値が０．２～３、タップ密度２．５ｇ／ｃｃ以上であった。

[0084] 例８及び９：造孔剤を使用しない例（三次粒化、スラリー調製工程でリチウム化合物を添加）

（１）水酸化物原料粉末の作製

例１と同様の方法に準拠しつつ諸条件を適宜変えることにより、組成が（$Ni_{0.844}Co_{0.156}$）（ＯＨ）$_2$であり、二次粒子がほぼ球状且つ一次粒子の一部が二次粒子の中心から外方向へ放射状に並んだ、表１に示される二次粒子径（Ｄ５０）を有する各種のニッケル・コバルト複合水酸化物粉末を用意した。

[0085] （２）スラリー調製工程

得られた水酸化物原料粉末にＡｌ原料であるベーマイトを加えた粉末１００部を、分散媒としての純水３００部と二次粒子が粉砕されないように攪拌混合した後、ＬｉＯＨ・H_2O粉末（和光純薬工業株式会社製）を混合及び溶解した。なお、ベーマイトの添加量は混合粉末におけるモル比でＮｉ：Ｃｏ：Ａｌ＝８１：１５：４となるような量とした。また、例８においては、ｍｏｌ比率でＬｉ／（$Ni_{0.81}Co_{0.15}Al_{0.04}$）＝０．４０となるように、例９においては、ｍｏｌ比率でＬｉ／（$Ni_{0.81}Co_{0.15}Al_{0.04}$）＝１．０４となるようにＬｉＯＨ・$H_2O$粉末を用いた。こうして得られた混合物を、減圧下で撹拌することで脱泡するとともに、粘度を０．５Ｐａ・ｓ（ブルックフィールド社製ＬＶＴ型粘度計を用いて測定）に調整することで、スラリーを調製した。

[0086] （３）乾燥・造粒工程（三次粒化工程）

上述のようにして調製したスラリーを例１と同様の方法により、乾燥・造粒することにより、略球状の三次粒造粒粉末を得た。乾燥後のＤ５０粒径は、１７μｍであった。

[0087] （４）リチウム化合物との混合

例８においては、乾燥した造粒粉末と、ＬｉＯＨ・H_2O粉末（和光純薬工業株式会社製）とを、混合後のｍｏｌ比率でＬｉ／（$Ni_{0.81}Co_{0.15}Al_{0.04}$）＝１．０４となるように、Ｌｉ／（$Ni_{0.81}Co_{0.15}Al_{0.04}$）＝０．６４の比率で混合した。例９においては、ＬｉＯＨ・H_2O粉末をスラリー調製工程において、ｍｏｌ比率でＬｉ／（$Ni_{0.81}Co_{0.15}Al_{0.04}$）＝１．０４となるよう混合したため、乾燥した造粒粉末とリチウム化合物の混合は行わなかった。

[0088] （５）焼成工程（リチウム導入工程）は例１と同様の方法により行った。こうして得られた正極活物質について各種測定を行ったところ表１に示されるとおりの結果が得られた。

[0089] 例８及び９で得られた正極活物質はいずれも、平均一次粒子径が０．０１～５μｍである多数の一次粒子からなる三次粒子を含んでなり、三次粒子が、１０～４０μｍの体積基準Ｄ５０平均粒子径、１～３０％の空隙率、５０％以上の開気孔比率、及び０．２～３μｍの平均開気孔径を有し、平均開気孔径で一次粒子の平均粒子径を除した値が０．２～３、タップ密度２．５ｇ／ｃｃ以上であった。

[0090] 例１０～１３：造孔剤を使用しない例（三次粒化、スラリー調製工程でリチウム化合物を添加）

例８において「（２）スラリー調製工程」において、ＬｉＯＨ・H_2O粉末（和光純薬工業株式会社製）の混合量を、ｍｏｌ比率でＬｉ／（$Ni_{0.81}Co_{0.15}Al_{0.04}$）が０．０１（例１０）、０．０５（例１１）、０．１０（例１２）又は０．１５（例１３）となるように、さらに「（４）リチウム化合物との混合」において、乾燥した造粒粉末と、ＬｉＯＨ・H_2O粉末（和光純薬工業株式会社製）とを、Ｌｉ／（$Ni_{0.81}Co_{0.15}Al_{0.04}$）が１．

０３（例１０）、０．９９（例１１）、０．９４（例１２）又は０．８９（例１３）の比率で混合した以外は、例８と同様の方法で正極活物質の作製及び評価を行った。結果は表１に示されるとおりであった。

[0091] 例１０～１３で得られた正極活物質はいずれも、平均一次粒子径が０．０１～５μｍである多数の一次粒子からなる三次粒子を含んでなり、三次粒子が、１０～４０μｍの体積基準Ｄ５０平均粒子径、１～３０％の空隙率、５０％以上の開気孔比率、及び０．２～３μｍの平均開気孔径を有し、平均開気孔径で一次粒子の平均粒子径を除した値が０．２～３、タップ密度２．５ｇ／ｃｃ以上であった。

[0092]

[表1]

表 1

	水酸化物原料粉末		造粒粉末(活物質前駆体粉末)				正極活物質							
	形態	D50粒径(μm)	造孔剤比率(%)	粒径1.0μm以下の粒子の割合(%)	D50粒径(μm)	リチウム化合物添加モル比率 Li/(Ni+M)	空隙率(%)	開気孔比率(%)	平均開気孔径(μm)	一次粒子径/平均開気孔径	D50粒径(μm)	タップ密度(g/cc)	SOC10%電圧(V)	放電容量(mAh/g)
例1*	一次粒	0.2	2	100	17	0	4	35	3.3	0.2	13	2.9	3.50	194
例2	二次粒	2	0	0	17	0	9	88	2.4	0.4	14	2.8	3.57	195
例3	二次粒	4	0	0	17	0	15	95	2.6	0.3	14	2.7	3.59	195
例4	二次粒	6	0	0	17	0	25	99	2.9	0.3	15	2.5	3.60	196
例5	二次粒	4	0	10	17	0	8	84	2.3	0.4	14	2.8	3.57	195
例6	二次粒	4	0	20	17	0	6	78	1.2	0.8	13	2.8	3.56	194
例7	二次粒	4	0	30	17	0	3	55	0.4	2.6	13	2.9	3.53	194
例8	二次粒	2	0	0	17	0.40	10	89	2.5	0.3	14	2.8	3.58	195
例9	二次粒	2	0	0	17	1.04	11	92	2.5	0.3	15	2.8	3.58	195
例10	二次粒	2	0	0	17	0.01	9	90	2.3	0.4	15	2.8	3.58	199
例11	二次粒	2	0	0	17	0.05	8	88	2.2	0.4	14	2.8	3.59	201
例12	二次粒	2	0	0	17	0.10	11	87	2.3	0.4	15	2.8	3.59	200
例13	二次粒	2	0	0	17	0.15	12	88	2.4	0.4	15	2.8	3.58	196

＊は比較例を示す。

[0093] 例１４：造孔剤を使用した比較例

（１）水酸化物原料粉末の作製

組成が（$Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}$）（ＯＨ）$_2$であり、二次粒子がほぼ球状且つ一次粒子の一部が二次粒子の中心から外方向へ放射状に並んだ、表２に示される二次粒子径（Ｄ５０）を有するニッケル・コバルト・マンガン複合水酸化物粉末を用意した。このニッケル・コバルト・マンガン複合水酸化物粉末は公知の技術に従って作製可能なものであり、例えば以下のようにして作製した。すなわち、純水２０Ｌを入れた反応槽へ、モル比でＮｉ：Ｃｏ：Ｍｎ＝５０：２０：３０である濃度１ｍｏｌ／Ｌの硫酸ニッケル、硫酸コバルト及び硫酸マンガンの混合水溶液を投入速度５０ｍｌ／ｍｉｎで、また濃度３ｍｏｌ／Ｌの硫酸アンモニウムを投入速度２ｍｌ／ｍｉｎで同時に連続投入した。一方、濃度１０ｍｏｌ／Ｌの水酸化ナトリウム水溶液を、反応槽内のｐＨが自動的に１２．５に維持されるように投入した。反応槽内の温度は７０℃に維持し、攪拌機により常に攪拌した。生成したニッケル・コバルト・マンガン複合水酸化物は、オーバーフロー管からオーバーフローさせて取り出し、水洗、脱水、乾燥処理した。なお、反応槽への上記各化合物の投入から水酸化物の取り出しに至るまでの一連の工程（すなわち水洗、脱水及び乾燥処理を除く一連の工程）はいずれも不活性雰囲気中で行った。

[0094] （２）スラリー調製工程

上述のように作製した水酸化物原料粉末に対し、分散媒として純水４００部を加え、ボールミルにより２４時間粉砕し、一次粒子とした。これに対し、造孔剤（球状：エアウォーター株式会社製、商品名「ベルパールＲ１００」）を、添加後の粉末総重量に対する割合が２％となるよう添加し、さらにバインダー（ポリビニルアルコール：品番ＶＰ－１８、日本酢ビ・ポバール株式会社製）１部と、分散剤（製品名「マリアリムＫＭ－０５２１」、日油株式会社製）１部と、消泡剤（１－オクタノール：和光純薬工業株式会社製）０．５部を添加後、ボールミルにより２４時間混合した。この混合物を、減圧下で撹拌することで脱泡するとともに、粘度を０．５Ｐａ・ｓ（ブルッ

クフィールド社製ＬＶＴ型粘度計を用いて測定）に調整することで、スラリーを調製した。

[0095] （３）乾燥・造粒工程

上述のようにして調製したスラリーをスプレードライヤー（大川原化工機株式会社製、型式「ＦＯＣ－１６」、熱風入り口温度１２０℃、アトマイザ回転数２４０００ｒｐｍ）で乾燥・造粒することにより、略球状の二次粒造粒粉末作製した。造粒した粉末を５０℃／ｈで５００℃まで昇温し、５００℃で３時間保持することにより仮焼成を行った。

[0096] （４）リチウム化合物との混合

仮焼した粉末と、ＬｉＯＨ・H_2O粉末（和光純薬工業株式会社製）とを、ｍｏｌ比率でＬｉ／（$Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}$）＝１．０４となるように混合した。

[0097] （５）焼成工程（リチウム導入工程）

上述の混合粉末を、高純度アルミナ製のるつぼ内に投入し、大気雰囲気中で５０℃／ｈで昇温し、８５０℃で２４時間加熱処理することで、Ｌｉ（（$Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}$）O_2粉末を得た。こうして得られた正極活物質について各種測定を行ったところ表２に示されるとおりの結果が得られた。

[0098] 例１５～２０：造孔剤を使用しない例（三次粒化）

（１）水酸化物原料粉末の作製

例１４と同様の方法に準拠しつつ諸条件を適宜変えることにより、組成が（$Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}$）（ＯＨ）$_2$であり、二次粒子がほぼ球状且つ一次粒子の一部が二次粒子の中心から外方向へ放射状に並んだ、表２に示される二次粒子径（Ｄ５０）を有する各種のニッケル・コバルト・マンガン複合水酸化物粉末を用意した。

[0099] （２）スラリー調製工程

例１５～１７においては、得られた水酸化物原料粉末１００部を分散媒としての純水３００部と、二次粒子が粉砕されないように攪拌混合した。一方、例１８～２０においては、得られた水酸化物原料粉末及びその原料微粉末

を表２に示される混合比で含んでなる混合粉末１００部を分散媒としての純水３００部と混合した。なお、例１８～２０で用いた原料微粉末は、水酸化物原料粉末を例１４と同様にボールミルにより２４時間粉砕して得たものである。こうして得られた混合物を、減圧下で撹拌することで脱泡するとともに、粘度を０．５Ｐａ・ｓ（ブルックフィールド社製ＬＶＴ型粘度計を用いて測定）に調整することで、スラリーを調製した。

[0100] （３）乾燥・造粒工程（三次粒化工程）

上述のようにして調製したスラリーを例１４と同様の方法により、乾燥・造粒することにより、略球状の三次粒造粒粉末を得た。

[0101] （４）リチウム化合物との混合および（５）焼成工程（リチウム導入工程）は例１４と同様の方法により行った。こうして得られた正極活物質について各種測定を行ったところ表２に示されるとおりの結果が得られた。

[0102] 例２１～２６：造孔剤を使用しない例（三次粒化、スラリー調製工程でリチウム化合物を添加）

（１）水酸化物原料粉末の作製

例１４と同様の方法に準拠しつつ諸条件を適宜変えることにより、組成が（$Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}$）（ＯＨ）$_2$であり、二次粒子がほぼ球状且つ一次粒子の一部が二次粒子の中心から外方向へ放射状に並んだ、表２に示される二次粒子径（Ｄ５０）を有する各種のニッケル・コバルト・マンガン複合水酸化物粉末を用意した。

[0103] （２）スラリー調製工程

得られた水酸化物原料粉末１００部を、分散媒としての純水３００部と二次粒子が粉砕されないように攪拌混合した後、ＬｉＯＨ・H_2O粉末（和光純薬工業株式会社製）を混合及び溶解した。このとき、ｍｏｌ比率でＬｉ／（$Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}$）＝０．０１（例２１）、０．０５（例２２）、０．１０（例２３）、０．１５（例２４）、０．４０（例２５）又は１．０４（例２６）となるように、ＬｉＯＨ・H_2O粉末を用いた。こうして得られた混合物を、減圧下で撹拌することで脱泡するとともに、粘度を０．５Ｐａ・ｓ

（ブルックフィールド社製ＬＶＴ型粘度計を用いて測定）に調整することで、スラリーを調製した。

[0104] （３）乾燥・造粒工程（三次粒化工程）

上述のようにして調製したスラリーを例１４と同様の方法により、乾燥・造粒することにより、略球状の三次粒造粒粉末を得た。

[0105] （４）リチウム化合物との混合

乾燥した造粒粉末と、ＬｉＯＨ・H_2O粉末（和光純薬工業株式会社製）とを、混合後のｍｏｌ比率で（Ｌｉ／（$Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}$）＝１．０４となるように、Ｌｉ／（$Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}$）＝１．０３（例２１）、０．９９（例２２）、０．９４（例２３）、０．８９（例２４）又は０．６４（例２５）の比率で混合した。例２６においては、ＬｉＯＨ・H_2O粉末をスラリー調製工程において、ｍｏｌ比率でＬｉ／（$Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}$）＝１．０４となるよう混合したため、乾燥した造粒粉末とリチウム化合物の混合は行わなかった。

[0106] （５）焼成工程（リチウム導入工程）は例１４と同様の方法により行った。こうして得られた正極活物質について各種測定を行ったところ表２に示されるとおりの結果が得られた。

[0107] 例１５～２６で得られた正極活物質はいずれも、平均一次粒子径が０．０１～５μｍである多数の一次粒子からなる三次粒子を含んでなり、三次粒子が、１０～４０μｍの体積基準Ｄ５０平均粒子径、１～３０％の空隙率、５０％以上の開気孔比率、及び０．２～３μｍの平均開気孔径を有し、平均開気孔径で一次粒子の平均粒子径を除した値が０．２～３、タップ密度２．５ｇ／ｃｃ以上であった。

[0108]

[表2]

表 2

	水酸化物原料粉末		造粒粉末(活物質前駆体粉末)				正極活物質							
	形態	D50粒径(μm)	造孔剤比率(%)	粒径1.0μm以下の粒子の割合(%)	D50粒径(μm)	リチウム化合物添加モル比率 Li/(Ni+M)	空隙率(%)	開気孔比率(%)	平均開気孔径(μm)	一次粒子径/平均開気孔径	D50粒径(μm)	タップ密度(g/cc)	SOC10%電圧(V)	放電容量(mAh/g)
例14*	一次粒	0.3	2	100	15	0	6	38	2.9	0.3	13	2.8	3.51	165
例15	二次粒	2	0	0	15	0	10	90	2.2	0.4	13	2.7	3.58	168
例16	二次粒	5	0	0	16	0	15	94	2.5	0.3	14	2.7	3.59	168
例17	二次粒	7	0	0	15	0	27	98	2.9	0.3	15	2.5	3.59	169
例18	二次粒	5	0	10	15	0	10	84	2.2	0.4	13	2.7	3.58	168
例19	二次粒	5	0	20	16	0	7	77	1.2	0.7	14	2.8	3.56	169
例20	二次粒	5	0	30	16	0	3	58	0.4	2.3	13	2.9	3.54	168
例21	二次粒	2	0	0	15	0.01	20	89	2.3	0.3	14	2.8	3.57	171
例22	二次粒	2	0	0	15	0.05	8	88	2.3	0.3	14	2.8	3.59	173
例23	二次粒	2	0	0	16	0.10	10	88	2.3	0.4	15	2.8	3.59	172
例24	二次粒	2	0	0	15	0.15	12	89	2.2	0.4	15	2.7	3.58	168
例25	二次粒	2	0	0	16	0.40	12	89	2.7	0.3	14	2.7	3.58	168
例26	二次粒	2	0	0	16	1.04	14	93	2.6	0.3	14	2.6	3.57	168

*は比較例を示す。

請求の範囲

[請求項1] リチウムイオン電池用正極活物質の製造方法であって、

$Ni_{1-y}M_y(OH)_2$（式中、0＜y≦0．5、MはＣｏ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｚｎ及びＧａからなる群から選択される少なくとも１種以上の金属元素）で表される組成の一次粒子が多数凝集した二次粒子からなり、前記一次粒子の少なくとも一部が前記二次粒子の中心から外方に向かって放射状に並んでなる、水酸化物原料粉末又はその凝集物を用意する工程と、

前記水酸化物原料粉末を用いて又は前記凝集物を解砕して用いて、前記水酸化物原料粉末を含むスラリーを調製する工程と、

前記スラリーを用いて略球状の造粒粉末を作製する工程と、

前記造粒粉末にリチウム化合物を混合してリチウム混合粉末を得る工程と、

前記リチウム混合粉末を焼成して前記造粒粉末とリチウム化合物を反応させ、それにより開気孔を備えたリチウム二次電池用正極活物質を得る工程と、

を含んでなる方法。

[請求項2] 前記水酸化物原料粉末が、１～５μｍの体積基準Ｄ５０平均粒径を有する、請求項１に記載の方法。

[請求項3] 前記スラリーが、１０ｎｍ～７００ｎｍの体積基準Ｄ５０平均粒径を有する原料微粒子を更に含む、請求項１又は２に記載の方法。

[請求項4] 前記原料粉末及び前記原料微粒子の合計量に対する前記原料微粒子の比率が、２５質量％以下である、請求項３に記載の方法。

[請求項5] 前記造粒粉末及び前記リチウム混合粉末が、造孔剤を含まない、請求項１～４のいずれか一項に記載の方法。

[請求項6] 前記リチウム二次電池用正極活物質が、多数の一次粒子からなる二次粒子を含んでなり、前記二次粒子が、１～３０％の空隙率及び５０％以上の開気孔比率を有する、請求項１～５のいずれか一項に記載の

方法。

[請求項7] 前記スラリーが、水系スラリーである、請求項１～６のいずれか一項に記載の方法。

[請求項8] 前記水系スラリーが、水溶性リチウム化合物を更に含む、請求項７に記載の方法。

[請求項9] 前記水溶性リチウム化合物が、水酸化リチウムである、請求項８に記載の方法。

[請求項10] 前記水系スラリーが、前記水溶性リチウム化合物を、Ｌｉ／（Ｎｉ＋Ｍ）のモル比率で０．０１～０．１０の量で含む、請求項８又は９に記載の方法。

[請求項11] 前記正極活物質が、１０～４０μｍの体積基準Ｄ５０平均粒径を有する、請求項１～１０のいずれか一項に記載の方法。

[請求項12] リチウムイオン電池用正極活物質の製造方法であって、

$Ni_{1-y}M_y(OH)_2$（式中、０＜ｙ≦０．５、ＭはＣｏ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｚｎ及びＧａからなる群から選択される少なくとも１種以上の金属元素）で表される組成の一次粒子が多数凝集した二次粒子からなり、前記一次粒子の少なくとも一部が前記二次粒子の中心から外方に向かって放射状に並んでなる、水酸化物原料粉末又はその凝集物を用意する工程と、

前記水酸化物原料粉末を用いて又は前記凝集物を解砕して用いて、前記水酸化物原料粉末及び水酸化リチウムを含むスラリーを調製する工程と、

前記スラリーを用いて略球状の造粒粉末を作製する工程と、

前記造粒粉末を焼成して前記造粒粉末と前記水酸化リチウムを反応させ、それにより開気孔を備えたリチウム二次電池用正極活物質を得る工程と、

を含んでなる方法。

[請求項13] Ｃｏ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｚｎ及びＧａからな

る群から選択される少なくとも１種であって、前記水酸化物原料粉末に含まれないか又は前記水酸化物原料粉末において不足する元素を含む化合物が、前記スラリー及び／又は前記造粒粉末に添加される、請求項１～１２のいずれか一項に記載の方法。

[請求項14] リチウムイオン電池用正極活物質の製造に用いられる活物質前駆体粉末であって、

$Ni_{1-y}M_y(OH)_2$（式中、０＜ｙ≦０．５、ＭはＣｏ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｚｎ及びＧａからなる群から選択される少なくとも１種以上の金属元素）で表される組成の一次粒子が多数凝集した二次粒子からなり、前記一次粒子の少なくとも一部が前記二次粒子の中心から外方に向かって放射状に並んでなる、水酸化物原料粉末と、

前記水酸化物原料粉末及び原料微粒子の合計量に対して０～２５質量％以下の量の、前記水酸化物原料粉末と同様の組成及び前記水酸化物原料粉末よりも小さい粒径を有する原料微粒子と、

前記二次粒子間及び／又は前記二次粒子及び前記原料微粒子間に介在する水溶性リチウム化合物と、

を含んでなる凝集粒子からなり、前記活物質前駆体粉末が、水中で超音波照射により解凝集された場合に、体積基準で、粒径１．０μｍ以下の粒子の割合が０～４０％であり、粒径１．０～５．０μｍの粒子の割合が６０～１００％である粒度分布を有し、かつ、焼成によるリチウム導入を経て正極活物質とされた場合に、１０～４０μｍの体積基準Ｄ５０平均粒径を有する、活物質前駆体粉末。

[請求項15] 前記水溶性リチウム化合物が、水酸化リチウムである、請求項１４に記載の活物質前駆体粉末。

[請求項16] 前記凝集粒子が、前記水溶性リチウム化合物をＬｉ／（Ｎｉ＋Ｍ）のモル比率で０．０１～０．１０の量で含む、請求項１４又は１５に記載の活物質前駆体粉末。

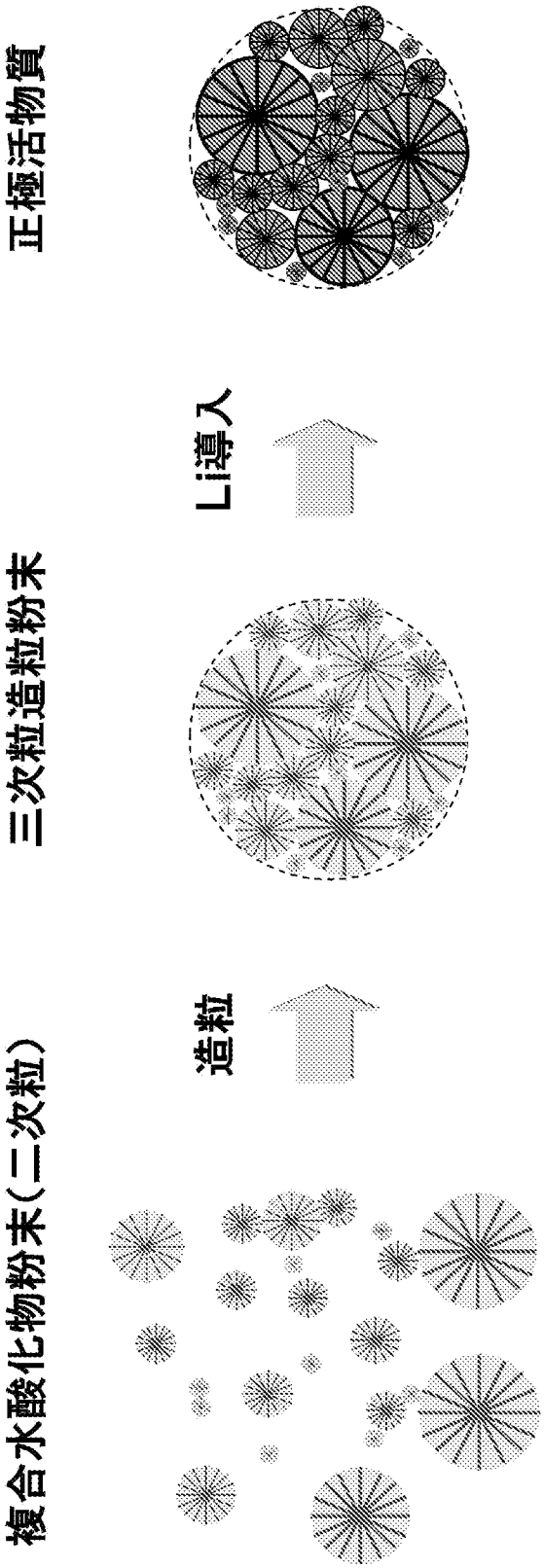
[請求項17] 造孔剤を含まない、請求項１４～１６のいずれか一項に記載の活物質前駆体粉末。

[請求項18] 焼成によるリチウム導入を経て正極活物質とされた場合に、１～３０％の空隙率及び５０％以上の開気孔比率を有する、請求項１４～１７のいずれか一項に記載の活物質前駆体粉末。

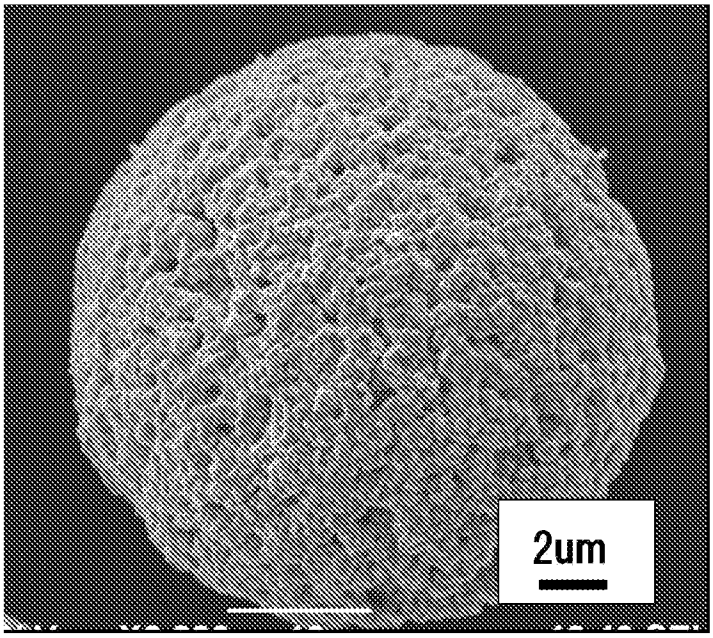
[請求項19] 焼成によるリチウム導入を経て正極活物質とされた場合に、０．２～３μｍの平均開気孔径を有する、請求項１４～１８のいずれか一項に記載の活物質前駆体粉末。

[請求項20] 前記正極活物質を構成する一次粒子の平均粒子径を前記平均開気孔径で除した値が０．２～３である、請求項１９に記載の活物質前駆体粉末。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/077742

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/525(2010.01)i, *H01M4/505*(2010.01)i, *C01G53/00*(2006.01)n

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, C01G53/00

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 A	JP 2009-99418 A (Hitachi Vehicle Energy, Ltd.), 07 May 2009 (07.05.2009), claims 10 to 12; paragraphs [0041] to [0045], [0073]; fig. 3 & US 2009/0104517 A1 & EP 2051319 A2 & CN 101414675 A	1-4,6-16, 18-20 5,17
Y A	JP 2007-242288 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 20 September 2007 (20.09.2007), paragraphs [0018] to [0019]; fig. 1 (Family: none)	1-4,6-16, 18-20 5,17

☒ 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 29 October, 2013 (29.10.13)	Date of mailing of the international search report 12 November, 2013 (12.11.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/077742

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 2004-79297 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 11 March 2004 (11.03.2004), claims; paragraph [0011] (Family: none)	3,4
Y	JP 2006-151707 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 15 June 2006 (15.06.2006), paragraphs [0009], [0024], [0069] to [0072] (Family: none)	8-10,14-16, 18-20
Y	JP 2002-184403 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 28 June 2002 (28.06.2002), paragraphs [0059] to [0062] (Family: none)	12,13
Y	WO 2007/037235 A1 (Seimi Chemical Co., Ltd.), 05 April 2007 (05.04.2007), paragraphs [0022] to [0023], [0033], [0049] & US 2007/0264573 A1 & FI 20070556 A & CN 101146746 A & KR 10-2008-0048986 A & KR 10-1144027 B	13
Y	WO 2012/137391 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 11 October 2012 (11.10.2012), paragraphs [0028] to [0030] & US 2012/0258358 A1	19,20
A	WO 2009/099158 A1 (AGC Seimi Chemical Co., Ltd.), 13 August 2009 (13.08.2009), paragraphs [0063] to [0068], [0075] to [0078] (Family: none)	1-20
A	WO 2012/137534 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 11 October 2012 (11.10.2012), paragraphs [0069], [0086] to [0087] & US 2012/0258365 A1	1-20
P,A	WO 2012/169274 A1 (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 13 December 2012 (13.12.2012), paragraph [0117] (Family: none)	1-20

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７７７４２

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, C01G53/00(2006.01)n

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, C01G53/00

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 2009-99418 A（日立ビークルエナジー株式会社）2009.05.07, 請求項10-12,【0041】-【0045】,【0073】,図3 & US 2009/0104517 A1	1-4,6-16,18-20
A	& EP 2051319 A2 & CN 101414675 A	5,17
Y	JP 2007-242288 A（住友金属鉱山株式会社）2007.09.20, 【0018】-【0019】,図1（ファミリーなし）	1-4,6-16,18-20
A		5,17

☑　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	国際調査報告の発送日
２９．１０．２０１３	１２．１１．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｘ　９８３６
松嶋　秀忠
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 2004-79297 A（新神戸電機株式会社）2004.03.11，特許請求の範囲，【0011】（ファミリーなし）	3,4
Y	JP 2006-151707 A（三菱化学株式会社）2006.06.15，【0009】,【0024】,【0069】-【0072】（ファミリーなし）	8-10,14-16,18-20
Y	JP 2002-184403 A（株式会社豊田中央研究所）2002.06.28，【0059】-【0062】（ファミリーなし）	12,13
Y	WO 2007/037235 A1（セイミケミカル株式会社）2007.04.05，［0022］-［0023］，［0033］，［0049］ & US 2007/0264573 A1 & FI 20070556 A & CN 101146746 A & KR 10-2008-0048986 A & KR 10-1144027 B	13
Y	WO 2012/137391 A1（日本碍子株式会社）2012.10.11，［0028］-［0030］& US 2012/0258358 A1	19,20
A	WO 2009/099158 A1（ＡＧＣセイミケミカル株式会社）2009.08.13，［0063］-［0068］，［0075］-［0078］（ファミリーなし）	1-20
A	WO 2012/137534 A1（日本碍子株式会社）2012.10.11，［0069］,［0086］-［0087］ & US 2012/0258365 A1	1-20
Ｐ，Ａ	WO 2012/169274 A1（住友金属鉱山株式会社）2012.12.13，［0117］（ファミリーなし）	1-20