

(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
2018年3月22日(22.03.2018)



(10) 国際公開番号
WO 2018/052038 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
C01B 35/12 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
C01G 53/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/033117
- (22) 国際出願日: 2017年9月13日(13.09.2017)
- (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 2016-178217 2016年9月13日(13.09.2016) 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
1 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山内 充 (YAMAUCHI, Mitsuru);
〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 - 3 住友

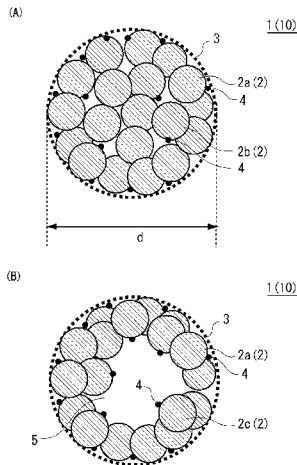
金属鉱山株式会社 電池研究所内 Ehime (JP). 小
向 哲史 (KOMUKAI, Tetsufumi); 〒7920002 愛
媛県新居浜市磯浦町 1 7 - 3 住友金属鉱山
株式会社 電池研究所内 Ehime (JP).

(74) 代理人: 西 和 哉, 外 (NISHI, Kazuya et al.);
〒1700013 東京都豊島区東池袋 3 - 9 - 7
東池袋織本ビル 6 F 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: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERIES, METHOD FOR PRODUCING SAME AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY USING SAID POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL

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



(57) Abstract: Provided are: a positive electrode active material which enables the achievement of high output characteristics and high battery capacity if used for a positive electrode of a nonaqueous electrolyte secondary battery, and which is capable of suppressing gelation of a positive electrode mixture paste; and a method for producing this positive electrode active material. A positive electrode active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries, which contains a lithium-nickel-cobalt-manganese composite oxide represented by general formula (1) $Li_{1+s}Ni_xCo_yMn_zB_tM1_uO_{2+\beta}$ and having a hexagonal lamellar crystal structure, and wherein: the lithium-nickel-cobalt-manganese composite oxide contains secondary particles, in each of which a plurality of primary particles aggregate, and a lithium-containing boron compound that is present on at least a part of the surface of each primary particle; and the amount of water-soluble Li present on the surface of each primary particle is 0.1% by mass or less relative to the total amount of the positive electrode active material.



WO 2018/052038 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: 非水系電解質二次電池の正極に用いられた際、高い出力特性と電池容量とを有し、かつ、正極合材ペーストのゲル化を抑制できる正極活物質とその製造方法を提供する。一般式(1): $Li_{1+s}Ni_xCo_yMn_zB_tM_1uO_{2+\beta}$ で表され、六方晶系の層状結晶構造を有するリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を含む非水系電解質二次電池用正極活物質であって、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、複数の一次粒子が凝集した二次粒子と、一次粒子表面の少なくとも一部に存在するリチウムを含むホウ素化合物と、を含み、一次粒子表面に存在する水溶性Li量が、正極活物質全量に対して、0.1質量%以下である、非水系電解質二次電池用正極活物質などによる。

明 細 書

発明の名称：

非水系電解質二次電池用正極活物質とその製造方法、および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とその製造方法、および該正極活物質を用いた非水系電解質二次電池に関する。

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伴い、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。また、ハイブリット自動車を始めとする電気自動車用の電池として高出力の二次電池の開発が強く望まれている。特に電気自動車用の電池は、高温から極低温までの広い温度域で用いられるため、このような広い温度域における高出力が必要である。

[0003] このような要求を満たす二次電池として、リチウムイオン二次電池などの非水系電解質二次電池がある。非水系電解質二次電池は、負極および正極と電解液等で構成され、負極および正極の活物質として、リチウムを脱離および挿入することが可能な材料が用いられている。

[0004] 非水系電解質二次電池については、現在研究開発が盛んに行われているところであるが、中でも、層状またはスピネル型のリチウム金属複合酸化物を正極材料に用いた非水系電解質二次電池は、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。

[0005] かかる非水系電解質二次電池の正極材料として、現在、合成が比較的容易なりチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2) や、コバルトよりも安価なニッケルを用いたリチウムニッケル複合酸化物 (LiNiO_2)、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)、マンガンを用いたリチウムマンガン複合酸化物 (LiMn_2O_4)、リチウムニッ

ケルマンガン複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$) などのリチウム複合酸化物が提案されている。

[0006] 上記正極材料中でも、近年、熱安定性に優れて高容量であるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$) が注目されている。リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、リチウムコバルト複合酸化物やリチウムニッケル複合酸化物などと同じく層状化合物であり、遷移金属サイトにおいてニッケルとコバルト、マンガンを基本的に組成比 1 : 1 : 1 の割合で含んでいる。

[0007] ところで、コバルトの比率が小さくなると、出力特性が低下する傾向にあり、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$) は、リチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2) と比較し、抵抗が高く、高出力を得にくいという問題があった。これまで、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物にホウ素などを含む化合物を添加することによって、電池特性を改善させることがいくつか提案されている。

[0008] 例えば、特許文献 1 には、少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、一次粒子およびその凝集体である二次粒子の一方または両方からなる粒子の形態で存在し、前記一次粒子のアスペクト比が 1 ~ 1.8 であり、前記粒子の少なくとも表面に、モリブデン、バナジウム、タングステン、ホウ素およびフッ素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を有する化合物を有する非水電解質二次電池用正極活物質が提案されている。粒子の表面にモリブデン、バナジウム、タングステン、ホウ素およびフッ素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を有する化合物を有することにより、導電性が向上するとされている。

[0009] 特許文献 2 には、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な機能を有するリチウム遷移金属系化合物を主成分とし、該主成分原料に、B 及び Bi から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含有する化合物と、Mo、W、Nb、Ta 及び Re から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含有する化合物をそれぞれ 1 種併

用添加した後、焼成されてなるリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体が提案されている。添加元素を併用添加した後、焼成することにより、粒成長及び焼結の抑えられた微細な粒子からなるリチウム遷移金属系化合物粉体が得られ、レートや出力特性が改善されるとともに、取り扱いや電極調製の容易なりチウム含有遷移金属系化合物粉体を得ることができるとしている。

[0010] 特許文献3には、一般式 $Li_a Ni_{1-x-y} Co_x M^1_y W_z M^2_w O_2$ ($1.0 \leq a \leq 1.5$ 、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.002 \leq z \leq 0.03$ 、 $0 \leq w \leq 0.02$ 、 $0 \leq x + y \leq 0.7$ 、 M^1 はMn及びAlからなる群より選択される少なくとも一種、 M^2 はZr、Ti、Mg、Ta、Nb及びMoからなる群より選択される少なくとも一種)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物と、少なくともホウ素元素及び酸素元素を含むホウ素化合物とを含む非水電解液二次電池用正極組成物が提案されている。ニッケル及びタングステンを必須とするリチウム遷移金属複合酸化物と、特定のホウ素化合物とを含む正極組成物を用いることにより、リチウム遷移金属複合酸化物を用いた正極組成物において出力特性及びサイクル特性を向上させることができるとしている。

[0011] 特許文献4には、少なくとも層状の結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解液二次電池用正極活物質であって、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、粒子であるとともに、少なくとも前記粒子の表面にホウ酸リチウムを有する、非水電解液二次電池用正極活物質が提案されている。粒子の表面にホウ酸リチウムを有することにより、初期放電容量および初期効率を同等に維持しつつ、熱安定性を向上させることができるとしている。

[0012] 特許文献5には、リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)およびコバルト(Co)のうちの少なくとも一方とを含む複合酸化物粒子に、硫酸塩およびホウ酸化合物のうちの少なくとも一方を被着する工程と、上記硫酸塩およびホウ酸化合物のうちの少なくとも一方の被着した上記複合酸化物粒子を酸化性雰囲気下で加熱処理する工程と、を有することを特徴とする正極活物質の

製造方法が提案されている。この提案によれば、二次電池の高容量化と、充放電効率の向上とを実現することが可能な正極活物質を製造することができるとしている。

[0013] 特許文献6には、 $Li_aNi_xCo_yAl_zO_2$ （但し、Niは、Ni全体の量を1としたときに、Niの0.1以下の範囲内で、Mn、Cr、Fe、V、Mg、Ti、Zr、Nb、Mo、W、Cu、Zn、Ga、In、Sn、La、Ceからなる群から選択される1種または2種以上の金属元素と置換可能である。また、式中a、x、y、zは、 $0.3 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.60 < x < 0.90$ 、 $0.10 < y < 0.40$ 、 $0.01 < z < 0.20$ の範囲内の値であり、x、yおよびzの間には $x + y + z = 1$ の関係がある。）で平均組成が表される複合酸化物粒子にホウ酸化合物を被着させて加熱処理を行ったもので、炭酸イオンの含有量が0.15重量%以下であり、かつホウ酸イオンの含有量が0.01重量%以上5.0重量%以下である正極活物質が提案されている。ホウ酸化合物を被着させることにより、複合酸化物粒子に含まれる炭酸根とホウ酸化合物とが置換され、二次電池の電池内部におけるガス発生量を低減させることができるとしている。

[0014] 一方、均一で適度な粒径を有し、かつ中空構造の粒子によって構成される正極を用いることで、電池として高い性能（高サイクル特性、低抵抗、高出力）を得る技術も提案されている。

[0015] 例えば、特許文献7には、一般式： $Li_{1+u}Ni_xMn_yCo_zM_tO_2$ （ $0.05 \leq u \leq 0.50$ 、 $x + y + z + t = 1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、Mは添加元素であり、Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Wから選択される1種以上の元素）で表され、層状構造を有する六方晶系リチウム含有複合酸化物により構成されるリチウムニッケルマンガン複合酸化物からなる正極活物質であって、平均粒径が2~8 μ mであり、粒度分布の広がりを示す指標である〔(d90-d10)/平均粒径〕が0.60以下であり、凝集した一次粒子が焼結している外殻部と、その内側に存在する中空部とからなる中

空構造を備え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が提案されている。この正極活物質は、非水系二次電池に用いた場合に高容量でサイクル特性が良好で、高出力を可能とするとされている。

先行技術文献

特許文献

- [0016] 特許文献1：特開2005-251716号公報
- 特許文献2：特開2011-108554号公報
- 特許文献3：特開2013-239434号公報
- 特許文献4：特開2004-335278号公報
- 特許文献5：特開2009-146739号公報
- 特許文献6：特開2010-040382号公報
- 特許文献7：国際公開第2012/131881号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0017] 上記提案は、いずれも出力特性などの電池特性が改善されるとされているが、ホウ素を添加することによって、電極作製時の正極合材ペーストのゲル化の問題が生じることがあり、出力特性や電池容量などの電池特性の改善とともに、ゲル化の改善が望まれている。

- [0018] 本発明は、これら事情を鑑みてなされたものであり、非水系電解質二次電池に用いられた際の出力特性及び電池容量を向上させ、かつ、電極作製時の正極合材ペーストのゲル化を抑制した正極活物質を提供することを目的とするものである。また、本発明は、このような正極活物質を、工業規模の生産において容易に製造することができる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

- [0019] 本発明者は、上記課題を解決するため、鋭意検討を重ねた結果、特定量のホウ素化合物を、正極活物質を構成するリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の一次粒子表面に存在させるとともに、一次粒子表面に存在する

水溶性Li量を特定の範囲とすることで、この正極活物質を正極に用いた二次電池の出力特性及び電池容量の向上と、正極合材ペーストのゲル化の抑制とを両立させることが可能であると知見を得て、本発明を完成するに至った。

[0020] 本発明の第1の態様では、一般式(1)： $Li_{1+s}Ni_xCo_yMn_zB_tM_{1-u}O_{2+\beta}$ （前記式(1)中、M1は、Li、Ni、Co、Mn、B以外の元素であり、 $-0.05 \leq s \leq 0.20$ 、 $0.1 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.5$ 、 $x+y+z+u=1$ 、 $0.02 \leq t \leq 0.04$ 、 $0 \leq u \leq 0.1$ 、及び、 $0 \leq \beta \leq 0.5$ を満たす。）で表され、六方晶系の層状結晶構造を有するリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を含む非水系電解質二次電池用正極活物質であって、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、複数の一次粒子が凝集した二次粒子と、一次粒子表面の少なくとも一部に存在するリチウムを含むホウ素化合物と、を含み、一次粒子表面に存在する水溶性Li量が、正極活物質全量に対して、0.1質量%以下である、非水系電解質二次電池用正極活物質が提供される。

[0021] また、二次粒子の平均粒径が $3 \mu m$ 以上 $20 \mu m$ 以下であることが好ましい。また、一次粒子の平均粒径が $0.2 \mu m$ 以上 $0.5 \mu m$ 以下であることが好ましい。また、二次粒子の粒度分布の広がりを示す指標である $[(d_{90}-d_{10})/\text{平均粒径}]$ が0.60以下であることが好ましい。また、二次粒子が、その内部に中空部を形成した中空構造を有することが好ましい。

[0022] 本発明の第2の態様では、一般式(1)： $Li_{1+s}Ni_xCo_yMn_zB_tM_{1-u}O_{2+\beta}$ （前記式(1)中、M1は、Li、Ni、Co、Mn、B以外の元素であり、 $-0.05 \leq s \leq 0.20$ 、 $0.1 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.5$ 、 $x+y+z+u=1$ 、 $0.02 \leq t \leq 0.04$ 、 $0 \leq u \leq 0.1$ 、及び、 $0 \leq \beta \leq 0.5$ を満たす。）で表され、六方晶系の層状結晶構造を有するリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物からな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、一般式(2)： $Ni_xCo_yMn_zM_2u(OH)_{2+\alpha}$ （前記式(2)中、M2は、Li、

Ni、Co、Mn以外の元素であり、 $0.1 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.5$ 、 $x + y + z + u = 1$ 、 $0 \leq u \leq 0.1$ 、及び、 $0 \leq \alpha \leq 0.5$ を満たす。)で表されるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を晶析により得る晶析工程と、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子に、リチウム以外の金属元素の原子数の合計に対するリチウムの原子数の比が0.95以上1.20以下となるように、リチウム化合物を混合してリチウム混合物を得るリチウム混合工程と、リチウム混合物を、酸化性雰囲気中において、800℃以上1000℃以下の温度で5時間以上20時間以下保持して焼成することにより、複数の一次粒子が凝集した二次粒子からなるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得る焼成工程と、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子とホウ素原料とを混合してホウ素混合物を得るホウ素混合工程と、ホウ素混合物を、酸化性雰囲気中において200℃以上300℃以下の温度で熱処理する熱処理工程と、を備え、熱処理工程において、前記一次粒子表面に存在する水溶性Li量が、前記熱処理前に対して、前記熱処理後に1.3倍以下となるように熱処理を行う、非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法が提供される。

[0023] また、ホウ素原料が、酸化ホウ素およびホウ素のオキソ酸の少なくとも一つであることが好ましい。また、ホウ素原料が、オルトホウ酸であることが好ましい。また、焼成工程で得られたリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粒子を解砕する解砕工程をさらに備えてもよい。

[0024] 本発明の第3の態様では、正極と、負極と、セパレータと、非水系電解質とを備え、正極は、前記非水系電解質二次電池用正極活物質を含む非水電解質二次電池が提供される。

発明の効果

[0025] 本発明の正極活物質は、非水電解質二次電池の正極に用いられた際に、優れた出力特性と高い電池容量が得られる。また、本発明の正極活物質は、電極作製の際、正極合材ペーストのゲル化を抑制でき、非水電解質二次電池の製造をより容易にすることができる。

[0026] さらに、本発明の正極活物質の製造方法は、工業的規模の生産においても容易に実施することができ、工業的に極めて有用である。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]図1 (A) 及び (B) は、本実施形態の正極活物質の一例を示した図である。

[図2]図2は、本実施形態の正極活物質の製造方法の一例を示した図である。

[図3]図3は、本実施形態の正極活物質の走査型電子顕微鏡による観察結果の一例を示す写真（観察倍率1000倍）である。

[図4]図4 (A) 及び (B) は、本実施形態の正極活物質断面の軟X線発光分光による分析結果の一例を示す写真である。

[図5]図5 (A) ~ (C) は、実施例及び比較例で得られた正極活物質の評価結果を示すグラフである。

[図6]図6は、評価に用いたコイン電池の構造を示す概略図である。

[図7]図7は、ナイキストプロットの一例を示す図である。

[図8]図8は、インピーダンス評価に用いた等価回路を示す図である。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、図面を参照して、本実施形態の非水系電解質二次電池用正極活物質とその製造方法、及び、非水系電解質二次電池用正極活物質について説明する。なお、図面においては、各構成をわかりやすくするために、一部を強調して、あるいは一部を簡略化して表しており、実際の構造または形状、縮尺等が異なっている場合がある。

[0029] 1. 非水系電解質二次電池用正極活物質

図1は、本実施形態に係る非水系電解質二次電池用正極活物質10（以下、「正極活物質10」ともいう。）の一例を示す模式図である。図1に示すように、正極活物質10は、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物1（以下、「リチウム金属複合酸化物1」ともいう。）を含む。

[0030] リチウム複合金属酸化物1は、一般式(1)： $Li_{1+s}Ni_xCo_yMn_zB_tM1_uO_{2+\beta}$ （式(1)中、M1は、Li、Ni、Co、Mn、B以外の元素

であり、 $-0.05 \leq s \leq 0.20$ 、 $0.1 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.5$ 、 $x + y + z + u = 1$ 、 $0.02 \leq t \leq 0.04$ 、 $0 \leq u \leq 0.1$ 、及び、 $0 \leq \beta \leq 0.5$ を満たす。)で表され、六方晶系の層状結晶構造を有する。また、リチウム複合金属酸化物1は、複数の一次粒子2が凝集した二次粒子3と、一次粒子2の表面の少なくとも一部に存在するリチウムを含むホウ素化合物4(以下、「リチウムホウ素化合物4」ともいう。)と、を含み、一次粒子2の表面に存在する水溶性Li量が、正極活物質全量に対して、0.1質量%以下である。

[0031] 正極活物質10は、一次粒子2の表面にリチウムホウ素化合物4を存在させることによって、正極活物質10を用いた非水系電解質二次電池(以下、「二次電池」ともいう。)において、正極の反応抵抗(以下、「正極抵抗」ともいう。)を低減させ、かつ、初期充電容量(以下、「電池容量」ともいう。)を向上させる。そして、二次電池の正極抵抗が低減されることで、二次電池内で損失される電圧が減少し、実際に負荷側に印加される電圧が相対的に高くなるため、高出力が得られる。また、負荷側への印加電圧が高くなることで、正極でのリチウムの挿抜が十分に行われるため、電池容量も向上されると考えられる。

[0032] 正極活物質10を用いた二次電池の正極抵抗が低下するメカニズムの詳細は不明であるが、一次粒子2表面に形成されるリチウムホウ素化合物4は、リチウムイオン伝導性が高く、リチウムイオンの移動を促す効果があるため、二次電池の正極において、電解液と正極活物質10との界面でLiの伝導パスを形成し、正極抵抗を低減して、電池の出力特性及び電池容量を向上させると考えられる。リチウムホウ素化合物4は、例えば、リチウムホウ素複合酸化物の形態を有する。

[0033] また、正極活物質10は、一次粒子2の表面にリチウムホウ素化合物4が存在し、かつ、一次粒子2の表面に存在する水溶性Li量が0.1質量%以下であることにより、この正極活物質10を用いた正極合材ペースト(以下、「ペースト」ともいう。)のゲル化を抑制することができる。ここで、一

次粒子2の表面に存在する水溶性Li量とは、正極活物質10を水に分散させた際、水に溶出するLiの量をいう。リチウムホウ素化合物4の少なくとも一部も、正極活物質10を水に分散させた際、水に溶出するため、水溶性Li量には、上述した一次粒子2の表面に存在する余剰リチウム化合物や、リチウムホウ素化合物4に由来するLiが含まれる。そして、本発明者らは、水溶性Li量が上記範囲となるように、リチウムホウ素化合物4を一次粒子2の表面に形成することにより、ペーストのゲル化が抑制されることを見出した。

[0034] 正極合材ペーストのゲル化は、リチウム複合金属酸化物の一次粒子の表面に存在する、水酸化リチウム、炭酸リチウムなどの余剰リチウム化合物が、正極合材ペースト中に含まれる水分中に溶出して、ペーストのpH値を上昇させ、引き起こされると考えられている。正極活物質10において、ペーストのゲル化が抑制されるメカニズムの詳細は不明であるが、リチウムホウ素化合物4の原料の一つであるホウ素原料が、正極活物質10の製造工程において、リチウム金属複合酸化物粒子（原料）中の一次粒子表面に存在する余剰リチウム化合物と反応して、リチウムホウ素化合物4を形成することにより、ペーストのゲルが抑制されると考えられる。

[0035] 一方、一次粒子2の表面の水溶性Liの量が、正極活物質10全量に対して、0.1質量%を超える場合、ペーストのゲル化の抑制効果を得られない。この原因の詳細は不明であるが、一次粒子2の表面にリチウムホウ素化合物4が過剰に形成されて、ゲル化に寄与する水溶性リチウム化合物が増加するためと考えられる。なお、正極活物質10の製造工程において、ホウ素原料は、リチウム金属複合酸化物粒子（原料）の一次粒子表面の余剰リチウム化合物と反応する以外にも、リチウム金属複合酸化物粒子（原料）の結晶内から引き抜かれたリチウムとも反応すると考えられる。よって、リチウムホウ素化合物4が過剰に形成された場合、充放電に寄与するリチウムイオンを減少させ、二次電池の電池容量の低下も引き起こす。

[0036] ここで、一次粒子2の表面とは、二次電池の正極において、電解液との接

触が可能な一次粒子2の表面をいう。リチウムホウ素化合物4は、電解液との接触が可能な一次粒子2の表面に形成されることにより、正極抵抗を低減させ、出力特性及び電池容量を向上させることが可能となる。一次粒子2の表面は、例えば、図1(A)に示すように、二次粒子3の外表面(表面)に露出する一次粒子2aの表面や、二次粒子3の表面と通じて電解液が浸透可能な二次粒子3内部の一次粒子2bの表面などを含む。また、一次粒子2の表面は、一次粒子2間の粒界であっても、一次粒子2の結合が不完全で電解液が浸透可能な状態であれば含む。また、一次粒子2の表面は、例えば、図1(B)に示すように、二次粒子3内部の中空部5(空隙)に露出している一次粒子2cの表面を含む。

[0037] 二次粒子3の表面に露出する一次粒子2aの表面のリチウムホウ素化合物4の存在は、例えばX線光電子分光分析(XPS)により確認することができる。また、二次粒子3内部の一次粒子2b、2cの表面のホウ素の存在は、例えば、電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)に取り付けた軟X線発光分光装置(Soft X-ray Emission Spectroscopy; SXES)により、確認することができる。なお、二次粒子内部に存在する微量のホウ素の存在形態は、直接、確認することは困難であるが、ホウ素と化合物を形成する元素としては、リチウムが考えられ、また、二次粒子3の表面に露出する一次粒子2aの表面においては、ホウ素の少なくとも一部は、リチウムホウ素化合物4の形態で存在することを考慮すると、二次粒子3の内部の一次粒子2b、2cの表面においても、リチウムホウ素化合物4(例えば、リチウムホウ素複合酸化物)を形成しているものと推定される。

[0038] なお、リチウムホウ素化合物4は、一次粒子2の表面の一部に存在してもよく、一次粒子2の表面全体を被覆してもよい。リチウムホウ素化合物4は、一次粒子2の表面の少なくとも一部に存在すれば、正極抵抗の低減効果が得られる。また、リチウムホウ素化合物4は、一次粒子2の表面に固着していることが好ましい。これにより、リチウムホウ素化合物4とリチウム複合

酸化物の一次粒子2との導電性をより高めることができ、正極抵抗の低減効果がより得られる。また、リチウムホウ素化合物4は、図1(A)及び(B)に示すように、二次粒子3の表面に存在する一次粒子2aの表面だけでなく、二次粒子3内部の一次粒子2b、2cの表面にも形成されることが好ましい。二次粒子3内部の一次粒子2b、2cの表面にリチウムホウ素化合物4を形成した場合、リチウムイオンの移動をより促すことができる。

[0039] なお、リチウム金属複合酸化物1中のホウ素(B)の一部は、リチウム金属複合酸化物1の結晶中に固溶してもよい。しかし、すべてのホウ素がリチウム金属複合酸化物1の結晶中に固溶してしまうと、正極抵抗の低減効果が得られない。また、ホウ素がリチウム金属複合酸化物1へ固溶した場合、電池容量の低下が大きくなることがある。

[0040] 正極活物質10は、一次粒子2の表面の水溶性Li量が、正極活物質10全量に対して、0.1質量%以下である。本実施形態の正極活物質10は、リチウムホウ素化合物4を一次粒子2の表面に形成させ、かつ、水溶性Li量が上記範囲であることにより、正極合材ペーストのゲル化を抑制することができる。ここで、正極活物質全量とは、一次粒子2、二次粒子3、リチウムホウ素化合物4、及び、一次粒子2の表面に存在するリチウムホウ素化合物以外のリチウムを含む化合物の合計量を意味する。なお、水溶性Li量の下限は、正極活物質全量に対して、例えば0.01質量%以上である。

[0041] 正極活物質10中の水溶性Li量は、例えば、後述する正極活物質10の製造工程において、ホウ素混合工程(ステップS40)で添加するホウ素原料の量や、熱処理工程(ステップS50)の熱処理温度を適宜調整することにより、上記範囲に制御することができる。なお、一次粒子2の表面に存在する水溶性Li量は、正極活物質10に純水を加えて一定時間攪拌した後、純水中に溶出した水溶性Li量を、塩酸などにより中和滴定することにより算出できる値である。

[0042] 正極活物質10は、リチウムホウ素化合物4を含まないリチウム金属複合酸化物と比較して、水溶性Li量が増加することがある。図5(A)~(C

)は、後述する実施例及び比較例で得られた正極活物質を用いた二次電池の初期放電容量(図5(A))、正極抵抗(図5(B))及び、水溶性Li量(図5(C))を示す図である。例えば、図5(C)に示すように、実施例で得られた正極活物質は、ホウ素(B)を含まない比較例1の正極活物質と比較して、水溶性Li量が増加している。これは、一次粒子2の表面に存在するリチウムホウ素化合物4の量の増加を反映していると考えられ、ホウ素原料が、余剰リチウムと反応するだけでなく、リチウム金属複合酸化物粒子(原料)中の結晶内から引き抜かれたリチウムと反応して、リチウムホウ素化合物4が形成されるためであると考えられる。

[0043] また、例えば、図5(A)及び(C)の比較例5に示すように、正極活物質1がホウ素を過剰に含む場合、水溶性Li量が多くなり(図5(C))、かつ、初期放電容量が急激に減少することがある(図5(A))。これは、上述したように、リチウム金属複合酸化物粒子(原料)の結晶内のリチウムが過剰に引き抜かれ、充放電に寄与するリチウムイオンが減少したため、電池容量が低下したと考えられる。

[0044] リチウム金属複合酸化物1は、六方晶系の層状結晶構造を有し、その結晶性は、例えば、X線回折結果のリートベルト解析を行うことによって得られるc軸の長さ(以下、「c軸長」ともいう。)や、結晶中のリチウムサイトにおけるリチウム席占有率(以下、「Li席占有率」ということがある)などで評価することができる。

[0045] リチウム金属複合酸化物1のLi席占有率は、96%以上であることが好ましく、96.5%以上であることがより好ましい。Li席占有率を上記範囲に制御した場合、リチウムサイトでのリチウム欠損が抑制されてリチウム複合酸化物粒子の結晶性を高く維持することができる。これにより、得られる二次電池の出力特性を向上させるとともに、高い電池容量を維持することができる。

[0046] リチウム金属複合酸化物1は、一般式(1): $Li_{1+s}Ni_xCo_yMn_zB_tM_{1-u}O_{2+\beta}$ (前記式(1)中、M1は、Li、Ni、Co、Mn、B以外の

元素であり、 $-0.05 \leq s \leq 0.20$ 、 $0.1 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.5$ 、 $x + y + z + u = 1$ 、 $0.02 \leq t \leq 0.04$ 、 $0 \leq u \leq 0.1$ 、及び、 $0 \leq \beta \leq 0.5$ を満たす。)で表される。なお、上記一般式(1)は、二次粒子3と、一次粒子2の表面に存在するリチウムホウ素化合物4とを含む、正極活物質10全体の組成を示す。また、各元素の含有量は、ICP発光分光法により測定することができる。

[0047] 上記一般式(1)中、ホウ素の含有量を示す t の範囲は、 $0.02 \leq t \leq 0.04$ である。また、ホウ素の少なくとも一部は、上述したように、一次粒子2の表面に、リチウムホウ素化合物として存在する。 t が上記範囲である場合、正極活物質10を二次電池の正極に用いた際に、正極抵抗の十分な低減効果が得られるとともに、高い電池容量を得ることができ、ペーストのゲル化を抑制することができる。一方、 t が 0.02 未満の場合、正極抵抗の十分な低減効果が得られず、ペーストのゲル化を抑制することができない。また、 t が 0.04 を超える場合、二次電池の正極抵抗の低減の効果はあるものの、電池容量が急激に低下し、また、ペーストがゲル化することがある。より高い正極抵抗の低減効果と高い電池容量を得るという観点から、前記 t の範囲を $0.025 \leq t \leq 0.04$ とすることが好ましい。

[0048] 上記一般式(1)中、ニッケルの含有量を示す x は、 $0.1 \leq x \leq 0.5$ であり、好ましくは $0.20 \leq x \leq 0.50$ である。すなわち、リチウム金属複合酸化物1は、金属元素としてニッケル含み、リチウム以外の金属元素(Bを除く)の合計に対して、ニッケルの含有量が10原子%以上50原子%以下、好ましくは20原子%以上50原子%以下である。リチウム金属複合酸化物1を構成する一次粒子2は、層状岩塩型構造の結晶構造を有する。ニッケルの含有量が上記範囲である場合、正極活物質10を用いた二次電池は、高い電池容量を実現できる。

[0049] 上記一般式(1)中、コバルトの含有量を示す y は、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ であり、好ましくは、 $0.15 \leq y \leq 0.45$ である。すなわち、リチウム金属複合酸化物1は、リチウム以外の金属元素(Bを除く)の合計に対して

、コバルトの含有量が10原子%以上50原子%以下、好ましくは15原子%以上45原子%以下である。コバルト含有量が上記範囲である場合、高い結晶構造の安定性を有し、サイクル特性により優れる。

[0050] 上記一般式(1)中、マンガンの含有量を示す z は、 $0.1 \leq z \leq 0.5$ であり、好ましくは、 $0.15 \leq y \leq 0.45$ である。すなわち、リチウム以外の金属元素(Bを除く)の合計に対してマンガンの含有量が10原子%以上50原子%以下、好ましくは15原子%以上45原子%以下である。マンガンの含有量が上記範囲である場合、高い熱安定性を得ることができる。

[0051] さらに、電池特性を向上させるため、Li、Ni、Co、Mn、B以外の元素M1を添加してもよい。例えば、元素M1は、金属元素であってもよく、元素M1としてTi、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Fe、及びWから選択される1種以上の金属元素を含有させてもよい。この場合、上記一般式(1)中、元素Mの含有量を u として、 $0 \leq u \leq 0.1$ とすることが好ましく、 $x + y + z + u = 1$ である。なお、元素Mを添加しない場合、上記一般式(1)は、一般式(1)' : $\text{Li}_{1+s}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{B}_t\text{O}_{2+\beta}$ (前記式(1)'中、 $-0.05 \leq s \leq 0.20$ 、 $0.1 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.5$ 、 $x + y + z = 1$ 、 $0.02 \leq t \leq 0.04$ 、及び、 $0 \leq \beta \leq 0.5$ を満たす。)で表される。なお、上記式(1)又は一般式(1)'中、 β が0であってもよい。

[0052] 正極活物質10の平均粒径は、 $3 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $4 \mu\text{m}$ 以上 $15 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。平均粒径が上記範囲である場合、得られる二次電池は、高い出力特性および高い電池容量と、正極への高い充填性とをさらに両立させることができる。平均粒径が $3 \mu\text{m}$ 未満である場合、正極への高い充填性が得られないことがあり、平均粒径が $20 \mu\text{m}$ を超える場合、高い出力特性や電池容量が得られないことがある。

[0053] 一次粒子2の平均粒径は、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $1.0 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上 $0.7 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。これに

より、電池の正極に用いた際のより高い出力特性と電池容量、さらに高いサイクル特性を得ることができる。一次粒子の平均粒径が $0.2\ \mu\text{m}$ 未満になると、高いサイクル特性が得られないことがあり、平均粒径が $0.7\ \mu\text{m}$ を超えると、高い出力特性や電池容量が得られないことがある。

[0054] ここで、一次粒子2の平均粒径は、二次粒子3の断面を走査型電子顕微鏡（以下、「SEM」ともいう。）により観察することで計測できる。二次粒子3の断面観察は、まず、複合水酸化物1を樹脂などに埋め込んだものを切断等して、二次粒子3の断面の試料を作製し、複数の二次粒子3の断面を観察することにより行う。観察する二次粒子3は、複数の二次粒子3の断面において、1つの二次粒子3の断面の外周上で距離が最大となる2点間の距離 d （図1参照）が、レーザー光回折散乱式粒度分析計を用いて測定された体積平均粒径（MV）の80%以上となる二次粒子3を、任意（無作為）に20個以上選択したものである。そして、選択したそれぞれの二次粒子3から、さらに任意（無作為）に50個以上の一次粒子2を選択する。選択した一次粒子2の最長径を計測して粒径を求める。50個の一次粒子2について、求められたそれぞれの粒径（最長径）を個数平均して、1個の二次粒子3あたりの一次粒子2の粒径（平均）を算出する。さらに、選択した20個の二次粒子3について、算出されたそれぞれの一次粒子2の粒径（平均）を個数平均することで、正極活物質全体の一次粒子2の平均粒径を算出する。

[0055] 正極活物質10の粒度分布の広がりを示す指標である〔 $(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}$ 〕は、 0.60 以下であることが好ましい。これにより、微細粒子や粗大粒子の混入が抑制されて二次粒子の粒径が均一となり、高いサイクル特性が得られる。より高いサイクル特性を得るためには、〔 $(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}$ 〕が 0.55 以下であることが好ましい。〔 $(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}$ 〕は小さいほど二次粒子の粒径が均一となるが、製造上のばらつきが生じるため、〔 $(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}$ 〕の最小値は 0.25 程度である。粒度分布の広がり、例えば、後述する正極活物質の製造工程において、2段階の晶析工程により、晶析を行い、前駆体であるニッケ

ル複合水酸化物を得ることにより、上記範囲とすることができる。

[0056] なお、正極活物質 10 の粒径のばらつき指数を示す [(D 9 0 - D 1 0) / 平均粒径] において、D 1 0 は、各粒径における粒子数を粒径の小さい側から累積し、その累積体積が全粒子の合計体積の 1 0 % となる粒径を意味し、D 9 0 は、同様に粒子数を累積し、その累積体積が全粒子の合計体積の 9 0 % となる粒径を意味する。また、正極活物質の平均粒径は、体積平均粒径 (M v) を意味する。平均粒径、D 9 0 及び D 1 0 は、レーザー光回折散乱式粒度分析計を用いて測定することができる。

[0057] なお、正極活物質 10 は、例えば、図 1 (B) に示すように、二次粒子 3 が、粒内に中空部 5 を形成した中空構造を有してもよい。中空構造を有する二次粒子 3 は、例えば、特許文献 6 などに開示される方法により製造されたりリチウム金属複合酸化物粒子を原料として用いることにより、得ることができる。二次粒子 3 が中空構造を有する場合、二次粒子 3 の粒内への電解質の侵入がさらに容易となり、高い出力特性がさらに容易に得られる。なお、中空部 5 は、一つでもよく、複数あってもよい。また、中空構造は、二次粒子 3 の粒内に多数の空隙を有する多孔質構造も含まれる。

[0058] なお、正極活物質 10 は、複数の一次粒子 1 が凝集して形成される二次粒子 2 から構成される上記リチウム金属複合酸化物 1 を含むが、例えば、二次粒子 2 として凝集しなかった一次粒子 1 や、凝集後に二次粒子 2 から脱落した一次粒子 1 など少量の単独の一次粒子 1 を含んでもよい。また、正極活物質 10 は、本発明の効果を阻害しない範囲で上述したリチウム金属複合酸化物 1 以外のリチウム金属複合酸化物を含んでもよい。

[0059] 2. 非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法

本実施形態の正極活物質の製造方法（以下、「製造方法」ともいう。）は、一般式 (1) : $Li_{1+s}Ni_xCo_yMn_zB_tM1_uO_{2+\beta}$ (前記式 (1) 中、M1 は、Li、Ni、Co、Mn、B 以外の元素であり、 $-0.05 \leq s \leq 0.20$ 、 $0.1 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.5$ 、 $x + y + z + u = 1$ 、 $0.02 \leq t \leq 0.04$ 、 $0 \leq u \leq 0.1$ 、及び

、 $0 \leq \beta \leq 0.5$ を満たす。)で表され、六方晶系の層状結晶構造を有するリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物(以下、「リチウム金属複合酸化物」ともいう。)を含む非水系電解質二次電池用正極活物質(以下、「正極活物質」ともいう。)を製造することができる。本実施形態の製造方法により、上記正極活物質10を、工業的規模で簡便に生産性よく製造することができる。以下、本実施形態の製造方法について、図1及び図2を参照して説明する。

[0060] 本実施形態の製造方法は、図2に示すように、特定の組成を有するニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子(以下、「複合水酸化物粒子」ともいう。)を晶析により得る晶析工程(ステップS10)と、複合水酸化物粒子に、リチウム化合物を混合してリチウム混合物を得るリチウム混合工程(ステップS20)と、リチウム混合物を、焼成することにより、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粒子(以下、「リチウム金属複合酸化物粒子(原料)')ともいう。)を得る焼成工程(ステップS30)と、リチウム金属複合酸化物粒子(原料)にホウ素原料を混合してホウ素混合物を得るホウ素混合工程(ステップS40)と、ホウ素混合物を熱処理する熱処理工程(ステップS50)を備えることを特徴とするものである。以下、本発明の製造方法について詳細に説明する。

[0061] (晶析工程)

晶析工程(ステップS10)は、一般式(2): $Ni_xCo_yMn_zM2_u(OH)_{2+\alpha}$ (前記式(2)中、M2は、Li、Ni、Co、Mn以外の元素であり、 $0.1 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.5$ 、 $x + y + z + u = 1$ 、 $0 \leq u \leq 0.1$ 、及び、 $0 \leq \alpha \leq 0.5$ を満たす。)で表される複合水酸化物粒子を晶析により得る工程である。晶析の方法は、特に限定されず、公知の晶析方法を用いることができる。通常の方法によって得られる複合水酸化物粒子は、複数の一次粒子が凝集した二次粒子で構成され、この複合水酸化物粒子を用いて得られる正極活物質も複数の一次粒子が凝集した二次粒子で構成されたものとなる。

[0062] 晶析方法としては、例えば、複合水酸化物粒子を晶析法によって工業的に作製する場合、連続晶析法を用いることができる。連続晶析法は、組成の等しい複合水酸化物粒子を大量にかつ簡便に作製できる。しかしながら、連続晶析法は、得られた生成物の粒度分布が比較的幅広い正規分布になりやすく、必ずしも粒径の揃った粒子を得ることができないという課題がある。このような粒度分布が比較的幅広い複合水酸化物粒子を原料としてリチウムイオン二次電池の正極活物質を作製し、リチウムイオン二次電池を組み立てた場合、 $3\ \mu\text{m}$ 未満の微粉が混入していれば、サイクル特性悪化の要因となりやすい。また、粒度が揃っていないと正極抵抗が増大し、電池出力に悪影響を及ぼす可能性がある。

[0063] 晶析の方法としては、粒度分布の制御が容易であるという観点から、例えば、特許文献5に開示されているような、晶析工程（ステップS10）を、核生成工程と粒子成長工程に明確に分離し、二次粒子径の均一化をはかり、粒度分布の狭い複合水酸化物粒子を得ること好ましい。以下、核生成工程と粒子成長工程に分離した晶析方法を説明する。

[0064] （核生成工程）

まず、ニッケル、コバルト、マンガン及び、任意に添加元素M、を含む混合水溶液（以下、「混合水溶液」ともいう。）を作製する。混合水溶液は、例えば、易水溶性のニッケル塩、コバルト塩、マンガン塩及び、任意に添加元素Mの塩を所定の割合で水に溶解させて作製する。ニッケル塩、コバルト塩、マンガン塩としては、硫酸塩を用いることが好ましい。なお、添加元素のMの塩を含む水溶液を混合水溶液に添加すると析出が生じる場合は、添加元素のMの塩を含む水溶液を準備して、混合水溶液とは別に、後述する反応液に供給してもよい。

[0065] 次いで、反応槽内へ、混合水溶液と、アンモニウムイオン供給体を含む水溶液と攪拌しながら供給して、反応槽内に反応液を形成し、同時に、アルカリ水溶液を供給して、反応液のpH値が一定となるように制御する。反応液を一定のpH値になるようにアルカリ水溶液量を調節することで、反応中に

複合水酸化物粒子の微小な核を選択的に生成させることができる。

[0066] 反応液のpH値は、液温25℃基準におけるpH値として12.0以上、好ましくは12.0以上14.0以下となるように調節する。pHの値が上記範囲である場合、反応液中に複合水酸化物粒子の微小な核を選択的に生成させることができる。pH値が12.0未満である場合、核成長も同時に起こってしまうため、粒度分布も広がりやすく、また、核の総数が不足して粒径が粗大化しやすい。なお、核の総数は、核生成工程におけるpHやアンモニア濃度、及び供給される混合水溶液の量によって制御できる。

[0067] 反応液中アンモニア濃度は、3g/L以上15g/L以下の範囲内の一定値に保持されることが好ましい。アンモニア濃度が上記範囲に保持される場合、金属イオンの溶解度を一定に保持することができるため、整った水酸化物粒子を形成することができ、ゲル状の核の生成も抑制される。また、粒度分布も所定の範囲に制御できる。一方、アンモニア濃度が15g/Lを超える場合、複合水酸化物粒子が緻密に形成されるため、最終的に得られる正極活物質も緻密な構造になり、比表面積が低くなってしまうことがある。

[0068] 反応液の温度は、35℃以上60℃以下に設定することが好ましい。反応液の温度が35℃未満の場合、温度が低くて供給する金属イオンの溶解度が十分に得られず、核発生が起こりやすくなり、核発生を制御することが容易でなくなる。また、反応液の温度が60℃を越える場合、アンモニアの揮発が促進されることにより錯形成するためのアンモニアが不足し、同じように金属イオンの溶解度が減少しやすくなる。なお、核生成工程（ステップS11）におけるpH値と晶析時間については、目的とする複合水酸化物粒子の平均粒径によって任意に設定することができる。

[0069] （粒子成長工程）

粒子成長工程では、反応液を液温25℃基準におけるpH値として10.5以上12.0以下、かつ核生成工程より低いpH値に制御する。核形成後にpH値をこの範囲に制御することで、核生成工程で生成した核の成長のみを優先的に起こさせて新たな核形成を抑制することにより、複合水酸化物粒

子の粒度の均一性を大幅に向上させることができる。pH値が12.0より高い場合には、粒子成長のみでなく、核生成も生じるため、粒度の均一性を大幅に向上させることが難しくなる。一方、pH値が10.5未満では、反応液中に残存する金属イオンが増加するため、生産効率が悪化する。また、硫酸塩を原料として用いた場合には、複合水酸化物粒子中に残留する硫黄（S）分が多くなるため、好ましくない。反応液のアンモニア濃度、温度については、核生成工程と同様の範囲に設定すればよい。

[0070] 核生成後あるいは粒子成長段階の途中で、反応液中の液成分の一部を反応槽外に排出することにより、反応液中の複合水酸化物粒子濃度を高めた後、引き続き粒子成長を行うことも可能である。こうすることで、より粒子の粒度分布を狭めることができ、粒子密度も高めることができる。

[0071] 核生成工程及び粒子成長工程における反応槽内の雰囲気制御することにより、複合水酸化物粒子を用いて得られる正極活物質の粒子構造を制御することが可能となる。すなわち、雰囲気酸素濃度を制御することで、複合水酸化物粒子を構成する一次粒子の大きさを制御することが可能であり、複合水酸化物粒子の緻密性を制御することが可能である。したがって、反応槽内の酸素濃度を低減して非酸化性雰囲気とすることにより、複合水酸化物粒子の緻密性が高くなり、得られる正極活物質も緻密性が高くなり中実構造を有するようになる。一方、反応槽内の酸素濃度を高めることで、複合水酸化物粒子の緻密性が低下して、得られる正極活物質は中空構造や多孔質構造を有するようになる。特に、核生成工程と粒子成長工程の初期において反応槽内を酸化性雰囲気とし、その後、非酸化性雰囲気に制御することで、複合水酸化物粒子の中心部の緻密性を低く、外周部の緻密性を高くすることができる。このような複合水酸化物粒子から得られる正極活物質は十分な大きさの中空部を有する中空構造となる。中空部の大きさは、酸化性雰囲気とする時間と非酸化性雰囲気とする時間を調整することにより制御することができる。

[0072] 上記晶析方法で得られる複合水酸化物粒子は、一般式(2)： $Ni_xCo_yMn_zM_{2u}(OH)_{2+\alpha}$ （M2は、Li、Ni、Co、Mn以外の元素であり

、 $x + y + z + u = 1$ 、 $0.1 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq u \leq 0.1$ 、 $0 \leq \alpha \leq 0.5$) で表されるものである。一般式(2)中、M2は、Bを含んでもよいし、含まなくてもよい。また、M2は、金属元素であってもよく、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Fe、及びWから選択される1種以上の金属元素であってもよい。なお、上記式(2)中、 α は、複合水酸化物に含まれる金属元素の価数に応じて変化する係数である。複合水酸化物粒子における金属元素の組成比は、正極活物質を構成するリチウム複合酸化物粒子、すなわち、リチウムホウ素化合物をその一次粒子表面に存在させるリチウム金属複合酸化物粒子(原料)の金属元素の組成比まで維持される。したがって、リチウム複合酸化物粒子の組成比となるように複合水酸化物粒子の組成比を調整する。

[0073] (リチウム混合工程)

リチウム混合工程(ステップS20)は、上記複合水酸化物粒子と、リチウム化合物とを混合してリチウム混合物を得る工程である。リチウム混合物中のリチウム化合物の含有量は、上記一般式(2)におけるリチウム以外の金属元素の原子数(Me)の合計に対するリチウム(Li)の原子数の比(Li/Me)が0.95以上1.20以下となるように、混合する。Li/Meが0.95未満である場合、二次電池における正極抵抗が大きくなり、出力特性が低下してしまう。また、Li/Meが1.20を超えると、二次電池の初期放電容量が低下するとともに、正極抵抗も増加してしまう。高い放電容量と優れた出力特性を得るという観点から、Li/Meは、1.00以上1.15以下となるように混合することが好ましい。

[0074] リチウム化合物は、特に限定されず、公知のものを用いることができ、例えば、水酸化リチウム、炭酸リチウム、又は、その混合物を好適に用いることができる。取り扱いの容易さ、品質の安定性の観点から、リチウム化合物としては、炭酸リチウムを用いることがより好ましい。

[0075] 複合水酸化物粒子とリチウム化合物は、これらを十分混合することが好ましい。混合には、一般的な混合機を使用することができ、例えば、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ることができ、複合酸水化物粒子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すればよい。

[0076] また、リチウム混合物のLi/Meを正確に制御するため、リチウム化合物と混合する前に複合水酸化物粒子を熱処理して、複合水酸化物粒子の少なくとも一部を複合酸化物粒子に転換してもよい。複合酸化物粒子に転換することで、リチウム化合物と混合する際に含まれる水分量が一定となり、Li/Meが安定する。

[0077] なお、本実施形態の製造方法は、リチウム混合工程（ステップS20）の前に、複合水酸化物粒子を加熱して、複合水酸化物粒子中に残留する水分の一部を除去する工程を含んでもよい。この際の、加熱温度は、例えば、105℃以上700℃以下である。複合水酸化物粒子中に残留する水分の少なくとも一部を除去することにより、焼成工程（ステップS30）で得られる正極活物質のLi/Meがばらつくことを防ぐことができる。また、上記加熱により、複合水酸化物粒子の少なくとも一部が、複合酸化物粒子に変換されてもよい。また、リチウム混合工程（ステップS20）は、上記複合水酸化物粒子及び/又は複合酸化物粒子と、リチウム化合物とを混合してもよい。

[0078] （焼成工程）

次いで、上記リチウム混合物を、酸化性雰囲気中において、800℃以上1000℃以下の温度で5時間以上20時間以下保持して焼成して、複数の一次粒子2が凝集した二次粒子3からなるリチウム金属複合酸化物粒子（原料）を得る（ステップS30）。

[0079] リチウム混合物の焼成温度は、800℃以上1000℃以下である。焼成温度が800℃未満である場合、複合水酸化物粒子とリチウム化合物との反応が十分に進まず、複合水酸化物粒子中へのリチウムの拡散が十分でなく、余剰のリチウムや未反応の複合酸化物粒子が残ったり、一次粒子中に結晶構造が十分に形成されなかったりして、二次電池の出力特性や電池容量の低下が生じることがある。一方、焼成温度が1000℃を超えると、二次粒子（

原料)間で激しく焼結が生じ、異常粒成長を生じることから粒子が粗大となり、出力特性や電池容量の低下が生じることがある。

[0080] 上記の焼成温度での保持時間は、5時間以上20時間以下、好ましくは5時間以上10時間以下である。保持時間が5時間未満である場合、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物からなる二次粒子(原料)の生成が十分に行われな。一方、保持時間が20時間を超える場合、二次粒子(原料)間で激しく焼結が生じ、異常粒成長を生じ、粒子が粗大となることがある。

[0081] 焼成時の雰囲気は、酸化性雰囲気であればよいが、酸素濃度が18容量%以上100容量%以下であることが好ましい。すなわち、焼成工程(ステップS30)は、大気~酸素気流中に行なうことが好ましく、コストの観点から、空気気流中に行なうことが、より好ましい。酸素濃度が18容量%未満である場合、酸化が十分でなく、リチウム金属複合酸化物粒子の結晶性が十分でない場合がある。また、焼成に用いられる炉は、特に限定されず、大気~酸素気流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、バッチ式又は連続式の炉が用いられる。

[0082] 焼成工程(ステップS30)は、さらに、得られたリチウム金属複合酸化物粒子(原料)を解砕する工程を備えてもよい。上記焼成条件では、得られるリチウム金属複合酸化物粒子(原料)の激しい焼結や異常粒成長は抑制されるが、リチウム金属複合酸化物粒子(原料)間で、軽微な焼結が生じることがある。そこで、焼成後のリチウム金属複合酸化物粒子(原料)を解砕することにより、軽微に凝集(焼結)した二次粒子3同士を分離することができる。解砕は、通常に行われる方法でよく、リチウム金属複合酸化物粒子の二次粒子3を破壊しない程度に行えばよい。

[0083] (ホウ素混合工程)

次いで、上記リチウム複合酸化物粒子(原料)と、ホウ素原料とを混合してホウ素混合物を得る(ステップS40)。ホウ素原料の少なくとも一部は、後の熱処理工程(ステップS40)において、リチウム金属複合酸化物粒子(原料)中のリチウムと反応して、一次粒子2の表面に、リチウムホウ素

化合物を形成する。

[0084] ホウ素混合物中のホウ素含有量は、熱処理工程（ステップS40）後に得られる正極活物質10中でもほぼ維持される。したがって、ホウ素原料は、目的とする正極活物質10のホウ素の含有量に見合った量を混合すればよく、例えば、リチウム金属複合酸化物粒子（原料）中のNi、Co、Mnの原子数に対して、2at%以上4at%以下の範囲で含有される。すなわち、上記一般式(1)： $Li_{1+s}Ni_xCo_yMn_zB_tM1_uO_{2+\beta}$ において、ホウ素(B)の含有量を示すtの範囲が $0.02 \leq t \leq 0.04$ となるようにホウ素原料を混合することにより、出力特性の向上と正極合材ペーストのゲル化の抑制とを両立させることができる。また、ホウ素原料をtが0.04を超えるように混合する場合、リチウム複合酸化物粒子の結晶中に固溶するホウ素が多くなり過ぎて、電池特性が低下することがある。

[0085] 用いられるホウ素原料は、ホウ素を含む原料であれば、特に限定されないが、余剰リチウム量の増加を制御して、ペーストのゲル化をより抑制するという観点から、リチウムを含まないホウ素原料を用いることが好ましい。ホウ素原料としては、例えば、ホウ素及び酸素を含む化合物を用いることができ、取扱いが容易であり、品質の安定性に優れるという観点から、好ましくは、酸化ホウ素、ホウ素のオキソ酸及びこれらの混合物を用いることが好ましく、オルトホウ酸を用いることがより好ましい。

[0086] リチウム複合酸化物粒子（原料）と、ホウ素原料との混合には、一般的な混合機を使用することができ、例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ることができる。混合は、リチウム複合酸化物粒子の形骸が破壊されない程度でリチウム複合酸化物粒子（原料）とホウ素原料と十分に混合してやればよい。また、焼成工程（ステップS40）において、リチウム複合酸化物粒子（原料）間で均一にホウ素を含有させるため、ホウ素混合物中にリチウム複合酸化物粒子とホウ素原料とが均一に分散されるように、十分混合することが好ましい。

[0087] （熱処理工程）

次いで、上記ホウ素混合物を、大気雰囲気中において200℃以上300℃以下の温度で、熱処理し、リチウム金属複合酸化物1を得る（ステップS50）。上記温度範囲で熱処理する場合、ホウ素原料と、リチウム金属複合酸化物粒子（原料）の一次粒子の表面に存在する未反応のリチウム化合物や一次粒子の結晶内の過剰なリチウムと、を反応させて、二次粒子3内にホウ素を拡散させ、一次粒子の表面にリチウムホウ素化合物4が形成される。得られたリチウム金属複合酸化物1を用いた正極活物質10は、二次電池の正極抵抗が低減されるとともに、正極合材ペーストのゲル化を抑制することができる。

[0088] 一方、200℃未満の温度で熱処理した場合、ホウ素原料と、リチウム金属複合酸化物粒子中のリチウムとの反応が十分でなく、未反応のホウ素原料が残存する、あるいはリチウムホウ素化合物が十分に形成されず、上述のような正極抵抗の低減効果が得られない。また、300℃を超える温度で熱処理した場合、得られた正極活物質を用いた正極合材ペーストのゲル化が十分抑制されず、二次電池の電池容量も低下する。この理由は、特に限定されないが、例えば、ホウ素が一次粒子表面の未反応リチウム（余剰リチウム）と反応するだけでなく、一次粒子の結晶内のリチウムとも過剰に反応して、一次粒子内のリチウムが引き抜かれ過ぎる状態となり、充放電に寄与するリチウムイオンが減少し、かつ、一次粒子の表面に正極合材ペーストのゲル化に寄与する水溶性Liの量が増加するためと考えられる。

[0089] 熱処理工程（ステップS50）では、上記温度範囲で熱処理するとともに、一次粒子2の表面（全体）に存在する水溶性Li量が、熱処理前に対して、熱処理後に1.3倍以下となるように、熱処理条件を調整して熱処理を行う。水溶性Li量が上記範囲である場合、一次粒子の結晶内のリチウムが過剰に引き抜かれることが抑制され、リチウム複合酸化物粒子の結晶性を維持することができる。また、リチウムホウ素化合物の過剰な生成を抑制し、正極合材ペーストのゲル化を抑制することができる。一方、水溶性Li量が上記範囲を超える場合、リチウム複合酸化物粒子の結晶内のリチウムが過剰に

引き抜かれてリチウムホウ素化合物が形成されることで、検出される余剰リチウム量が増加する。水溶性Li量は、例えば、ホウ素原料の添加量に合わせて、熱処理時間を調整することで制御することができる。なお、熱処理後の水溶性Li量の下限値は、熱処理前に対して、1倍以上であり、1.3倍以下であることが好ましい。なお、熱処理後の水溶性Li量の増加量は、上述したように、一次粒子2の表面のリチウムホウ素化合物4の形成された量を反映していると考えられる。

[0090] 熱処理時間は、余剰リチウムの形成量に合わせて適宜調整できるが、好ましくは5時間以上20時間以下であり、より好ましくは5時間以上10時間以下である。熱処理時間が上記範囲である場合、リチウムホウ素化合物4を十分に生成させ、二次電池の出力特性をさらに向上することができる。一方、熱処理時間が5時間未満の場合、リチウムホウ素化合物が十分に生成されないことがある。また、熱処理時間が20時間を超える場合、リチウム複合酸化物粒子の結晶内のリチウムが引き抜かれ過ぎることがある。

[0091] 熱処理時の雰囲気は、酸化性雰囲気であればよいが、酸素濃度が18容量%以上100容量%以下であることが好ましい。すなわち、熱処理工程（ステップS50）は、大気～酸素気流中に行なうことが好ましく、コストの観点から、空気気流中に行なうことが、より好ましい。酸素濃度が18容量%未満である場合、リチウムホウ素化合物の形成が十分でないことがある。また、熱処理に用いられる炉は、上記焼成工程で用いられる炉と同様の炉を用いることができる。

[0092] 3. 非水系電解質二次電池

本実施形態の非水系電解質二次電池（以下、「二次電池」ともいう。）は、上述の正極活物質を正極に用いることにより、出力特性及び電池量の向上と、二次電池を作製する際の正極合材ペーストのゲル化の抑制と、を両立することができる。以下、本実施形態の二次電池の一例について、構成要素ごとにそれぞれ説明する。本実施形態の二次電池は、公知のリチウムイオン二次電池と同様の構成要素から構成されることができ、例えば、正極、負極及

び非水電解液を含む。なお、以下で説明する実施形態は例示に過ぎず、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、本実施形態の二次電池は、その用途を特に限定するものではない。

[0093] (正極)

上記の正極活物質を用いて、二次電池の正極を作製する。以下に正極の製造方法の一例を説明する。まず、上記の正極活物質（粉末状）、導電材および結着剤（バインダー）を混合し、さらに必要に応じて、活性炭や、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。

[0094] 正極合材中のそれぞれの材料の混合比は、リチウム二次電池の性能を決定する要素となるため、用途に応じて、調整することができる。材料の混合比は、公知のリチウム二次電池の正極と同様とすることができ、例えば、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、正極活物質を60～95質量%、導電材を1～20質量%、結着剤を1～20質量%含有することができる。

[0095] 導電材としては、例えば、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛および膨張黒鉛など）や、アセチレンブラックや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。

[0096] 結着剤（バインダー）としては、活物質粒子をつなぎ止める役割を果たすもので、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、フッ素ゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、スチレンブタジエン、セルロース系樹脂およびポリアクリル酸などを用いることができる。

[0097] 正極合材ペーストは、必要に応じて、活性炭や溶剤を添加することができる。例えば、正極活物質、導電材および活性炭を分散させて、結着剤を溶解する溶剤を正極合材に添加して、正極合材ペーストを得ることができる。正極合材に活性炭を添加することにより、電気二重層容量を増加させることができる。また、溶剤は、結着剤を溶解し、正極合材ペーストの粘度等を調整す

ることができる。溶剤は、例えば、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）などの有機溶剤を用いることができる。

[0098] 次いで、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、シート状の正極が作成される。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。このようにして得られたシート状の正極は、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。なお、正極の作製方法は、上記のものに限られることなく、他の製造方法を用いてもよい。

[0099] （負極）

負極は、金属リチウム、リチウム合金等を用いることができる。また、負極は、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を用いてもよい。

[0100] 負極活物質としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛およびフェノール樹脂などの有機化合物焼成体、およびコークスなど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、P V D Fなどの含フッ素樹脂を用いることができ、これらの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-ピロリドンなどの有機溶剤を用いることができる。

[0101] （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、公知のものを用いることができ、例えば、ポリエチレンやポリプロピレンなどの薄い膜で、微小な孔を多数有する膜を用いることができる。

[0102] （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およびトリフルオロプロピレンカーボネートなど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およびジプロピルカーボネートなど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およびジメトキシエタンなどのエーテル化合物、エチルメチルスルホンやブタンスルトンなどの硫黄化合物、リン酸トリエチルやリン酸トリオクチルなどのリン化合物などから選ばれる1種を単独、又は2種以上を混合して用いることができる。

[0103] 支持塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、およびそれらの複合塩などを用いることができる。さらに、非水系電解液は、ラジカル捕捉剤、界面活性剤および難燃剤などを含んでいてもよい。

[0104] (電池の形状、構成)

以上のように説明してきた正極、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の非水系電解質二次電池は、円筒形や積層形など、種々の形状にすることができる。

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、得られた電極体に、非水系電解液を含浸させ、正極集電体と外部に通ずる正極端子との間、および、負極集電体と外部に通ずる負極端子との間を、集電用リードなどを用いて接続し、電池ケースに密閉して、非水系電解質二次電池を完成させる。

[0105] (二次電池の形状、構成)

本実施形態の二次電池の形状は、特に限定されず円筒形や積層形など、種々の形状にすることができる。いずれの形状を採る場合であっても、二次電池は、上述した正極、負極、セパレータおよび非水系電解液で構成されることができる。二次電池の製造方法は、特に限定されず、例えば、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、得られた電極体に、非

水系電解液を含浸させ、正極集電体と外部に通ずる正極端子との間、および、負極集電体と外部に通ずる負極端子との間を、集電用リードなどを用いて接続し、電池ケースに密閉して、製造される。

[0106] (二次電池の特性)

本実施形態の二次電池は、上記正極活物質 10 を用いた正極を有するため、高容量であり、かつ、出力特性に優れる。また、二次電池に用いられる正極活物質 10 は、工業的な製造方法で得ることができるため、生産性に非常に優れる。本実施形態の二次電池の用途は特に限定されないが、例えば、常に高容量を要求される小型携帯電子機器（ノート型パーソナルコンピュータや携帯電話端末など）の電源に好適に用いることができる。

[0107] また、本実施形態の二次電池は、従来のリチウムコバルト系酸化物あるいはリチウムニッケル系酸化物の正極活物質を正極に用いた二次電池と比較した場合、熱安定性がより高く、安全性に優れており、かつ、高容量で出力特性に優れている。そのため、上記の正極活物質 10 を用いた二次電池は、小型化、高出力化が可能であり、例えば、搭載スペースに制約を受ける電気自動車用電源として好適に用いることができる。

[0108] さらに、本実施形態の二次電池は、純粋に電気エネルギーで駆動する電気自動車用の電源のみならず、例えば、ガソリンエンジンやディーゼルエンジンなど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も用いることができる。

実施例

[0109] 以下に、本発明の実施例及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。なお、実施例及び比較例における正極活物質に含有される金属の分析方法及び評価方法は、以下の通りである。

[0110] (1) 組成の分析：ICP 発光分析法で測定した。

(2) 平均粒径、および $[(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}]$:

正極活物質の平均粒径、および $[(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}]$ の測定

は、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置（日機装株式会社製、マイクロトラックHRA）により行なった。正極活物質の平均粒径は、体積平均粒径MVを用いた。また、一次粒子の平均粒径は、レーザー光回折散乱式粒度分析計を用いて測定された体積平均粒径MVの80%以上となる二次粒子（任意に20個選択）の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察し、各二次粒子あたり、任意に50個の一次粒子の粒径（最長径）を測定した。測定された粒径を個数平均して、各二次粒子あたりの一次粒子の粒径（平均）を算出した。さらに、20個の二次粒子について、算出された各二次粒子あたりの一次粒子の粒径（平均）を個数平均して、正極活物質全体の一次粒子の平均粒径を求めた。

（3）初期放電容量：

初期放電容量は、コイン型電池を作製してから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 0.1 mA/cm^2 としてカットオフ電圧4.3Vまで充電し、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とした。放電容量の測定には、マルチチャンネル電圧／電流発生器（株式会社アドバンテスト製、R6741A）を用いた。

（4）反応抵抗：

反応抵抗は、測定温度に温度調節したコイン型電池を充電電位4.1Vで充電して、交流インピーダンス法により抵抗値を測定した。測定には、周波数応答アナライザおよびポテンショガルバナスタット（ソーラトロン製、1255B）を使用して、図7に示すナイキストプロットを作成し、図8に示した等価回路を用いてフィッティング計算して、正極抵抗（反応抵抗）の値を算出した。

（5）水溶性のLi量の測定：

得られた正極活物質の一次粒子表面に存在する水溶性のLi量について、正極活物質から溶出してくるLiの量を中和滴定することにより評価した。得られた正極活物質に純水を加えて一定時間攪拌後、ろ過したろ液のpHを

測定しながら塩酸を加えていくことにより測定し、加えた塩酸の量から水溶性Li量を算出した。

(6) 正極合材ペーストの粘度安定性

正極活物質25.0gと、導電材のカーボン粉1.5gと、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)2.9gと、N-メチル-2ピロリドン(NMP)とを遊星運動混練機により混合し正極合材ペーストを得た。N-メチル-2ピロリドン(NMP)は、JIS Z 8803:2011に規定される振動粘度計による粘度測定方法により、粘度が1.5~2.5Pa·sとなるように添加量を調整した。得られたペーストを76時間保管してゲル化の発生状況を目視で評価し、ゲル化が発生していないものを○、ゲル化が発生したものを×とした。

(7) リチウムホウ素化合物の検出

正極活物質の表面をXPS(アルバック・ファイ社製、VersaProbe II)で分析した。ホウ素のピークにリチウムとの化合物を示す波形が確認された場合、正極活物質(一次粒子)の表面にリチウムホウ素化合物が形成されていると判断した。

[0111] (実施例1)

(晶析工程)

まず、反応槽(60L)内に水を半分の量まで入れて大気雰囲気中で攪拌しながら、槽内温度を40℃に設定し、そこへ25質量%水酸化ナトリウム水溶液と25質量%アンモニア水を適量加えて、槽内の液のpH値を、液温25℃基準で12.8に、液中のアンモニア濃度を10g/Lに調節した。ここに、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸マンガンの2.0mol/Lの混合水溶液(金属元素モル比でNi:Co:Mn=38:32:30)を130ml/分の割合で加えて反応水溶液とした。同時に、25質量%アンモニア水および25質量%水酸化ナトリウム水溶液を一定速度で加えていき、pH値を12.8(核生成pH)に制御しながら2分30秒間晶析を行った。その後、窒素ガスを流通させ反応槽内の酸素濃度を2容量%以下まで低下

させながら、pH値が液温25℃基準で11.6（核成長pH）になるまで、25質量%水酸化ナトリウム水溶液の供給のみを一時停止し、pH値が11.6に到達した後、再度25質量%水酸化ナトリウム水溶液の供給を再開し、pH値を11.6に制御したまま、4時間晶析を継続し、晶析を終了させた。晶析の終了後、生成物を水洗、濾過、乾燥させ、 $Ni_{0.38}Co_{0.32}Mn_{0.30}(OH)_{2+\alpha}$ ($0 \leq \alpha \leq 0.5$) で表されるニッケルコバルトマンガ複合水酸化物粒子を得た。

[0112] (リチウム混合工程、焼成工程)

得られた複合水酸化物粒子と、 $Li/Me = 1.07$ となるように秤量した炭酸リチウムを、シェーカーミキサー装置（ウィリー・エ・バッコーフエン（WAB）社製TURBULA Type T2C）を用いて十分に混合し、リチウム混合物を得た。このリチウム混合物を空気（酸素：21容量%）気流中にて900℃で10時間保持して焼成し、その後、解砕してリチウムニッケルコバルトマンガ複合酸化物粒子を得た。

[0113] (ホウ素混合工程、熱処理工程)

さらに、得られた前記リチウム複合酸化物粒子と、オルトホウ酸を、熱処理後の正極活物質の組成を示す一般式（1）において、 $t = 0.03$ となるように秤量したオルトホウ酸を、シェーカーミキサー装置（ウィリー・エ・バッコーフエン（WAB）社製TURBULA Type T2C）を用いて十分に混合し、ホウ素混合物を得た。このホウ素混合物を空気（酸素：21容量%）気流中にて250℃で10時間保持して熱処理し、正極活物質を得た。

[0114] 得られた正極活物質の平均粒径、および〔 $(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}$ 〕値、一次粒子の平均粒径、水溶性Liの測定結果等を表1に示す。また、正極活物質の走査電子顕微鏡（SEM：日本電子株式会社製、JSM-6360LA）による正極活物質の観察結果を図3に示す。得られた正極活物質をXPS（アルバック・ファイ社製、VersaProbe II）で分析したところ、ホウ素のピークにリチウムとの化合を示す波形が確認され、一

次粒子の表面にリチウムホウ素化合物が存在することが確認された。また、二次粒子内部のホウ素の存在について、FE-SEMに取り付けた軟X線発光分光装置 (Soft X-ray Emission Spectroscopy; SXES) によって分析した結果の一例を図4に示す。図4 (A) に示すように、一次粒子の中心部では、ホウ素の明確なピークが観察されなかったが、図4 (B) に示すように、二次粒子内の粒界 (一次粒子の表面) にホウ素を示すピークが観察され、ホウ素が存在することが確認された。

[0115] (電池作成)

得られた正極活物質52.5mg、アセチレンブラック15mg、およびポリテトラフッ化エチレン樹脂 (PTFE) 7.5mgを混合し、100MPaの圧力で直径11mm、厚さ100 μ mにプレス成形し、図6に示す正極 (評価用電極) PEを作製した。作製した正極PEを真空乾燥機中120 $^{\circ}$ Cで12時間乾燥した後、この正極PEを用いて2032型コイン電池CBAを、露点が-80 $^{\circ}$ Cに管理されたAr雰囲気グローブボックス内で作製した。負極NEには、直径17mm厚さ1mmのリチウム (Li) 金属を用い、電解液には、1MのLiClO₄を支持電解質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) の等量混合液 (富山薬品工業株式会社製) を用いた。セパレータSEには膜厚25 μ mのポリエチレン多孔膜を用いた。また、コイン電池は、ガスケットGAとウェーブワッシャーWWを有し、正極缶PCと負極缶NCとでコイン型の電池に組み立てた。得られた正極活物質の初期充放電容量および正極抵抗値の測定結果を表2に示す。

[0116] (実施例2)

ホウ酸添加の熱処理温度を210 $^{\circ}$ Cとしたこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質を得るとともに評価した。評価結果を表1および表2に示す。

[0117] (実施例3)

ホウ酸添加の熱処理温度を290 $^{\circ}$ Cとしたこと以外は、実施例1と同様に

して正極活物質を得るとともに評価した。評価結果を表 1 および表 2 に示す。

[0118] (実施例 4)

熱処理後の活物質を示す一般式 (1) において、 $t = 0.02$ となるように秤量したオルトホウ酸をリチウム複合酸化物粒子と混合した以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を得るとともに評価した。評価結果を表 1 および表 2 に示す。

[0119] (実施例 5)

熱処理後の活物質を示す一般式 (1) において、 $t = 0.04$ となるように秤量したオルトホウ酸をリチウム複合酸化物粒子と混合した以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を得るとともに評価した。評価結果を表 1 および表 2 に示す。

[0120] (比較例 1)

ホウ酸添加しない以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を得るとともに評価した。評価結果を表 1 および表 2 に示す。

[0121] (比較例 2)

ホウ酸添加の熱処理温度を 150°C としたこと以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を得るとともに評価した。評価結果を表 1 および表 2 に示す。得られた正極活物質を XPS (アルバック・ファイ社製、VersaProbe II) で分析したところ、ホウ素のピークにリチウムとの化合物を示す波形が確認されなかった。この結果から、リチウムを含むホウ酸化合物が形成していないと考えられる。

[0122] (比較例 3)

ホウ酸添加の熱処理温度を 350°C としたこと以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を得るとともに評価した。評価結果を表 1 および表 2 に示す。

[0123] (比較例 4)

熱処理後の活物質を示す一般式 (1) において、 $t = 0.015$ となるよ

うに秤量したオルトホウ酸をリチウム複合酸化物粒子と混合した以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を得るとともに評価した。評価結果を表 1 および表 2 に示す。

[0124] (比較例 5)

熱処理後の活物質を示す一般式 (1) において、 $t = 0.045$ となるように秤量したオルトホウ酸をリチウム複合酸化物粒子と混合した以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を得るとともに評価した。評価結果を表 1 および表 2 に示す。

[0125]

[表1]

製造条件		リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物											
		組成(全体)						二次粒子		一次粒子表面			Li席占有率
水素素添加量	熱処理温度	$Li_{1+s}Ni_xCo_yMn_zB_tO_{2+\beta}$						平均粒径	(d90-d10)/平均粒径	一次粒子平均粒径	LIB化合物	水溶性Li量	
t	°C	1+s	x	y	z	t	μm	-	nm	-	倍	%	
実施例1	250	1.07	0.38	0.32	0.3	0.03	5.8	0.45	510	○	1.17	0.084	
実施例2	210	1.07	0.38	0.32	0.3	0.03	5.7	0.43	500	○	1.12	0.081	
実施例3	290	1.07	0.38	0.32	0.3	0.03	6	0.44	510	○	1.22	0.088	
実施例4	250	1.07	0.38	0.32	0.3	0.02	5.9	0.43	470	○	1.16	0.083	
実施例5	250	1.07	0.38	0.32	0.3	0.04	5.8	0.44	490	○	1.2	0.089	
比較例1	-	1.07	0.38	0.32	0.3	-	6.1	0.45	490	-	1	0.072	
比較例2	150	1.07	0.38	0.32	0.3	0.03	5.8	0.45	500	×	1.08	0.078	
比較例3	350	1.07	0.38	0.32	0.3	0.03	5.8	0.43	510	-	1.73	0.125	
比較例4	250	1.07	0.38	0.32	0.3	0.015	5.7	0.44	460	-	1.11	0.08	
比較例5	250	1.07	0.38	0.32	0.3	0.045	5.8	0.44	520	-	1.52	0.113	

[0126]

[表2]

	ペースト	二次電池	
	ゲル化 評価	初期 放電容量	正極 抵抗
	—	$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	Ω/cm^2
実施例1	○	165.5	0.98
実施例2	○	165.9	1.01
実施例3	○	165.3	0.96
実施例4	○	164.9	1.04
実施例5	○	166.5	0.96
比較例1	×	162.4	1.22
比較例2	×	162.6	1.2
比較例3	×	161.9	0.97
比較例4	×	162.8	1.16
比較例5	×	162.2	0.99

[0127] (評価結果)

実施例で得られた正極活物質は、ホウ素を含まない比較例1の正極活物質と比較して、二次電池の正極に用いた際、いずれも正極抵抗が低減され、高い電池容量が得られる。また、実施例で得られた正極活物質は、いずれもペーストのゲル化が抑制される。

[0128] また、図5は、ホウ素原料の添加量以外は、同様の条件で製造した実施例1、4、5及び比較例1、4、5の初期放電容量(A)、正極抵抗(B)及び水溶性Li量(C)の評価/測定結果について、示したグラフである。図5に示されるように、ホウ素の添加量が少ない場合(比較例1、2)、正極抵抗の低減が少なく、スラリーのゲル化が生じる。一方、ホウ素の添加量が多すぎる場合(比較例5)、正極抵抗の低減はみられるものの水溶性リチウム量が多くなり、スラリーのゲル化が生じる。また、ホウ素添加量が多い場合、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物からのリチウムの引き抜きが多くなり、Li席占有率が低下して初期放電容量が低下している。

[0129] また、比較例2で得られた正極活物質（熱処理温度：150℃）は、二次粒子表面の一次粒子にリチウムホウ素化合物が確認されず、スラリーのゲル化が生じている。また、比較例3で得られた正極活物質（熱処理温度：350℃）は、水溶性Li量の増加と、ペーストのゲル化が見られる。さらに、熱処理温度が高いため、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物からのリチウムの引き抜きが多くなり、Li席占有率が低下して初期放電容量が低下している。以上の結果から、本実施形態の正極活物質は、熱処理温度とホウ素原料の添加量を、適正な範囲に設定することにより、良好な出力特性及び高い電池容量と電極作製時のペーストのゲル化抑制とを両立した活物質が得られることがわかる。

産業上の利用可能性

[0130] 本実施形態の正極活物質を用いた非水系二次電池は、高出力及び高い電池容量を有するという優れた電気特性を示すことから、携帯電話やノート型パソコンなどの携帯電子機器、パワーツールなどに搭載される小型二次電池として好適に用いることができる。

[0131] なお、本発明の技術範囲は、上述の実施形態などで説明した態様に限定されるものではない。上述の実施形態などで説明した要件の1つ以上は、省略されることがある。また、上述の実施形態などで説明した要件は、適宜組み合わせることができる。また、法令で許容される限りにおいて、日本特許出願である特願2016-178217、及び本明細書で引用した全ての文献の内容を援用して本文の記載の一部とする。

符号の説明

- [0132] 10…正極活物質
- 1…リチウム金属複合酸化物
 - 2…一次粒子
 - 3…二次粒子
 - 4…リチウムホウ素化合物
 - 5…中空部

P E …正極（評価用電極）

N E …負極

S E …セパレータ

G A …ガスケット

W W …ウェーブワッシャー

P C …正極缶

N C …負極缶

請求の範囲

- [請求項1] 一般式 (1) : $Li_{1+s}Ni_xCo_yMn_zB_tM1_uO_{2+\beta}$ (前記式 (1) 中、M1は、Li、Ni、Co、Mn、B以外の元素であり、 $0.05 \leq s \leq 0.20$ 、 $0.1 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.5$ 、 $x + y + z + u = 1$ 、 $0.02 \leq t \leq 0.04$ 、 $0 \leq u \leq 0.1$ 、及び、 $0 \leq \beta \leq 0.5$ を満たす。) で表され、六方晶系の層状結晶構造を有するリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を含む非水系電解質二次電池用正極活物質であって、
- 前記リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、複数の一次粒子が凝集した二次粒子と、前記一次粒子表面の少なくとも一部に存在するリチウムを含むホウ素化合物と、を含み、前記一次粒子表面に存在する水溶性Li量が、前記正極活物質全量に対して、0.1質量%以下である、非水系電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項2] 前記正極活物質の平均粒径が $3 \mu m$ 以上 $20 \mu m$ 以下である請求項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] 前記一次粒子の平均粒径が $0.2 \mu m$ 以上 $1.0 \mu m$ 以下である請求項1または請求項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] 前記正極活物質の粒度分布の広がりを示す指標である〔 $(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}$ 〕が0.60以下である請求項1～請求項3のいずれか一項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項5] 前記二次粒子が、その内部に中空部を形成した中空構造を有する請求項1～4のいずれか一項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項6] 一般式 (1) : $Li_{1+s}Ni_xCo_yMn_zB_tM1_uO_{2+\beta}$ (前記式 (1) 中、M1は、Li、Ni、Co、Mn、B以外の元素であり、 $0.05 \leq s \leq 0.20$ 、 $0.1 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.5$ 、 $x + y + z + u = 1$ 、 $0.02 \leq t \leq 0.04$ 、 $0 \leq u \leq 0.1$ 、及び、 $0 \leq \beta \leq 0.5$ を満たす。) で表され、

六方晶系の層状結晶構造を有するリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を含む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、

一般式 (2) : $Ni_xCo_yMn_zM2_u(OH)_{2+\alpha}$ (前記式 (2) 中、M2 は、Li、Ni、Co、Mn 以外の元素であり、 $0.1 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.5$ 、 $x + y + z + u = 1$ 、 $0 \leq u \leq 0.1$ 、及び、 $0 \leq \alpha \leq 0.5$ を満たす。) で表されるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を晶析により得る晶析工程と、

前記ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子に、リチウム以外の金属元素の原子数の合計に対するリチウムの原子数の比が 0.95 以上 1.20 以下となるように、リチウム化合物を混合してリチウム混合物を得るリチウム混合工程と、

前記リチウム混合物を、酸化性雰囲気中において、800℃以上 1000℃以下の温度で 5 時間以上 20 時間以下保持して焼成することにより、複数の一次粒子が凝集した二次粒子からなるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粒子を得る焼成工程と、

前記リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粒子とホウ素原料とを混合してホウ素混合物を得るホウ素混合工程と、

前記ホウ素混合物を、酸化性雰囲気中において 200℃以上 300℃以下の温度で熱処理する熱処理工程と、を備え、

前記熱処理工程において、前記一次粒子表面に存在する水溶性 Li 量が、前記熱処理前に対して、前記熱処理後に 1.3 倍以下となるように熱処理を行う、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]

前記ホウ素原料が、酸化ホウ素およびホウ素のオキソ酸の少なくとも一つであることを特徴とする請求項 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]

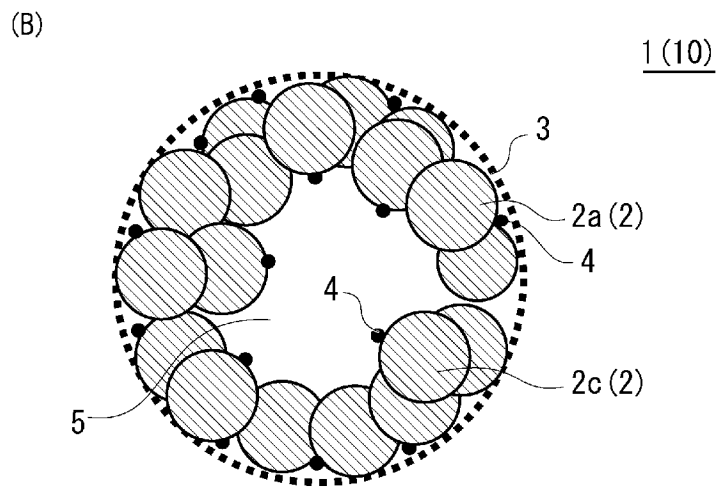
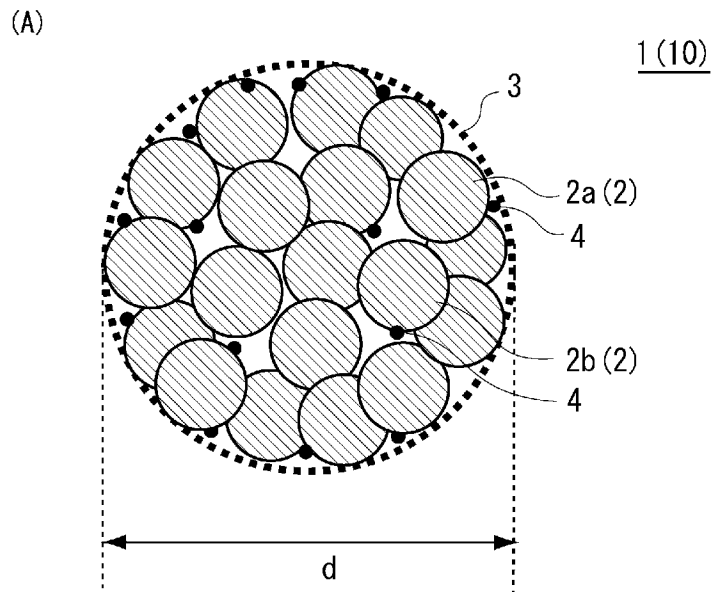
前記ホウ素原料が、オルトホウ酸である請求項 7 に記載の非水系電

解質二次電池用正極活物質の製造方法。

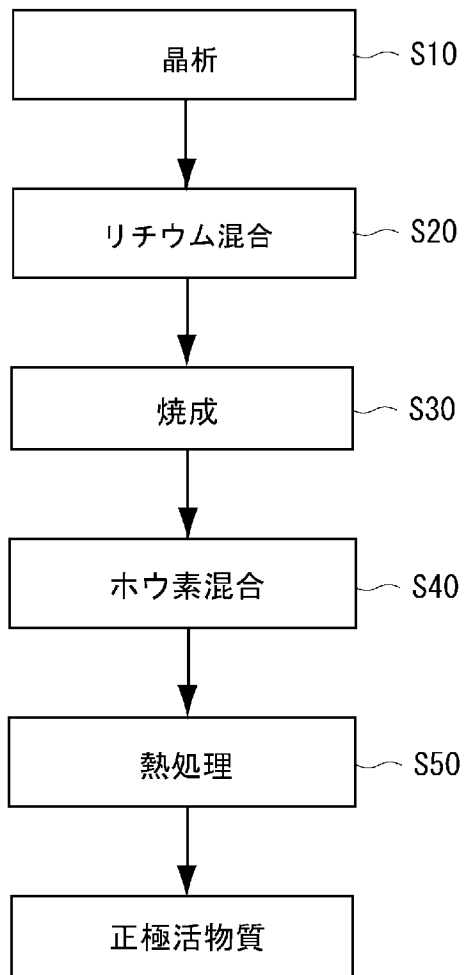
[請求項9] 前記焼成工程で得られたリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粒子を解砕する解砕工程をさらに備えることを特徴とする請求項6～8のいずれか一項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項10] 正極と、負極と、セパレータと、非水系電解質とを備え、前記正極は、請求項1～5のいずれか一項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質を含む非水電解質二次電池。

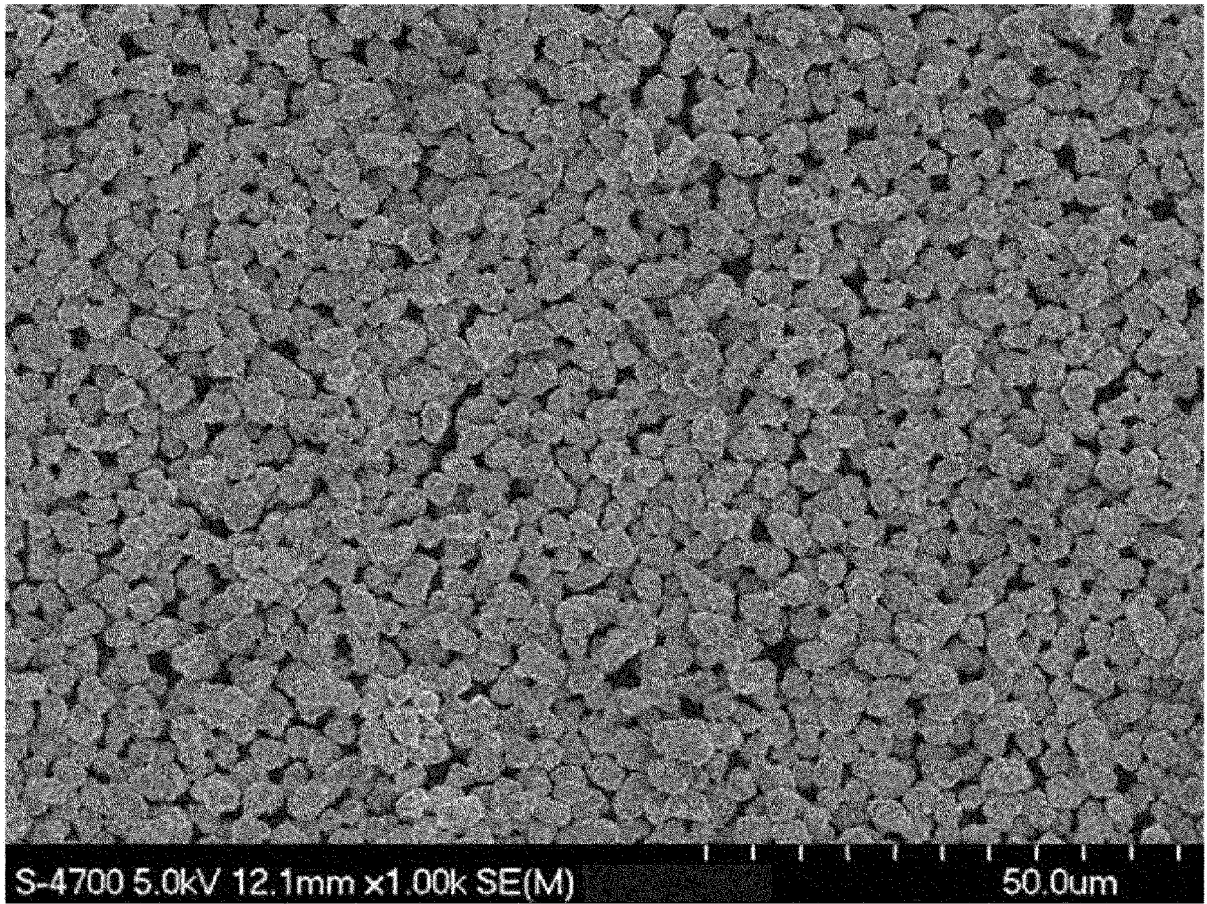
[図1]



[図2]

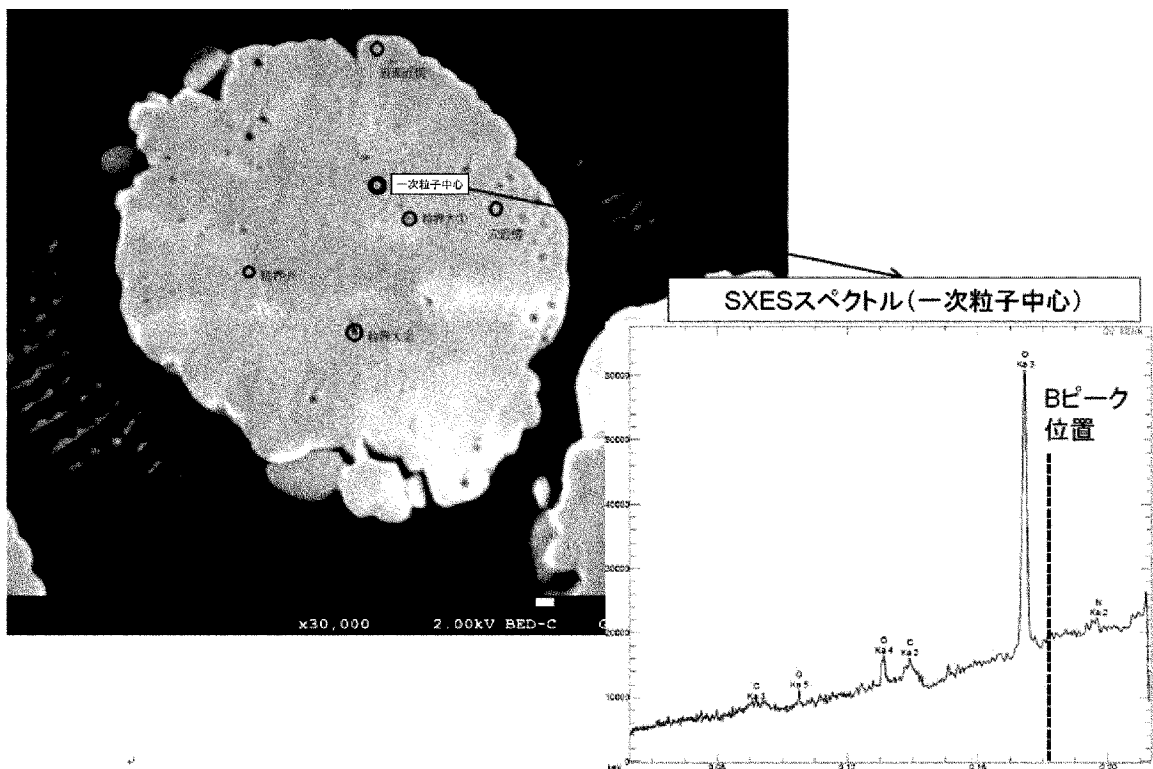


[図3]

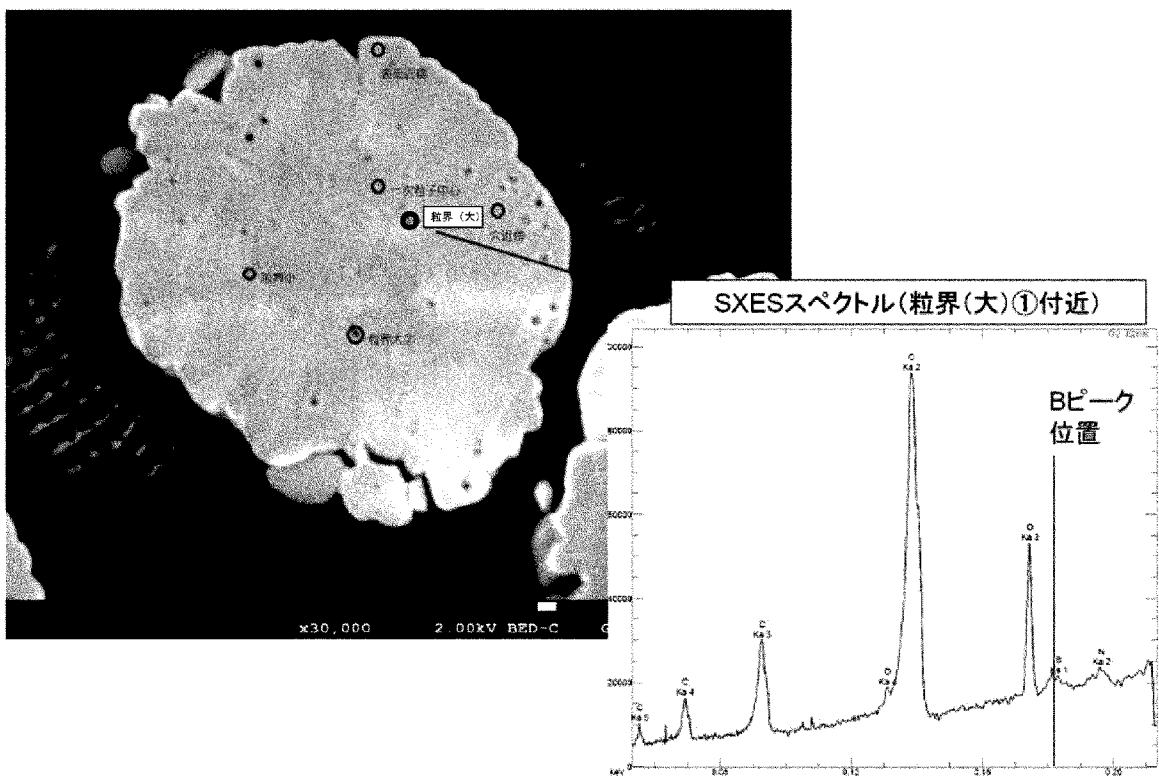


[図4]

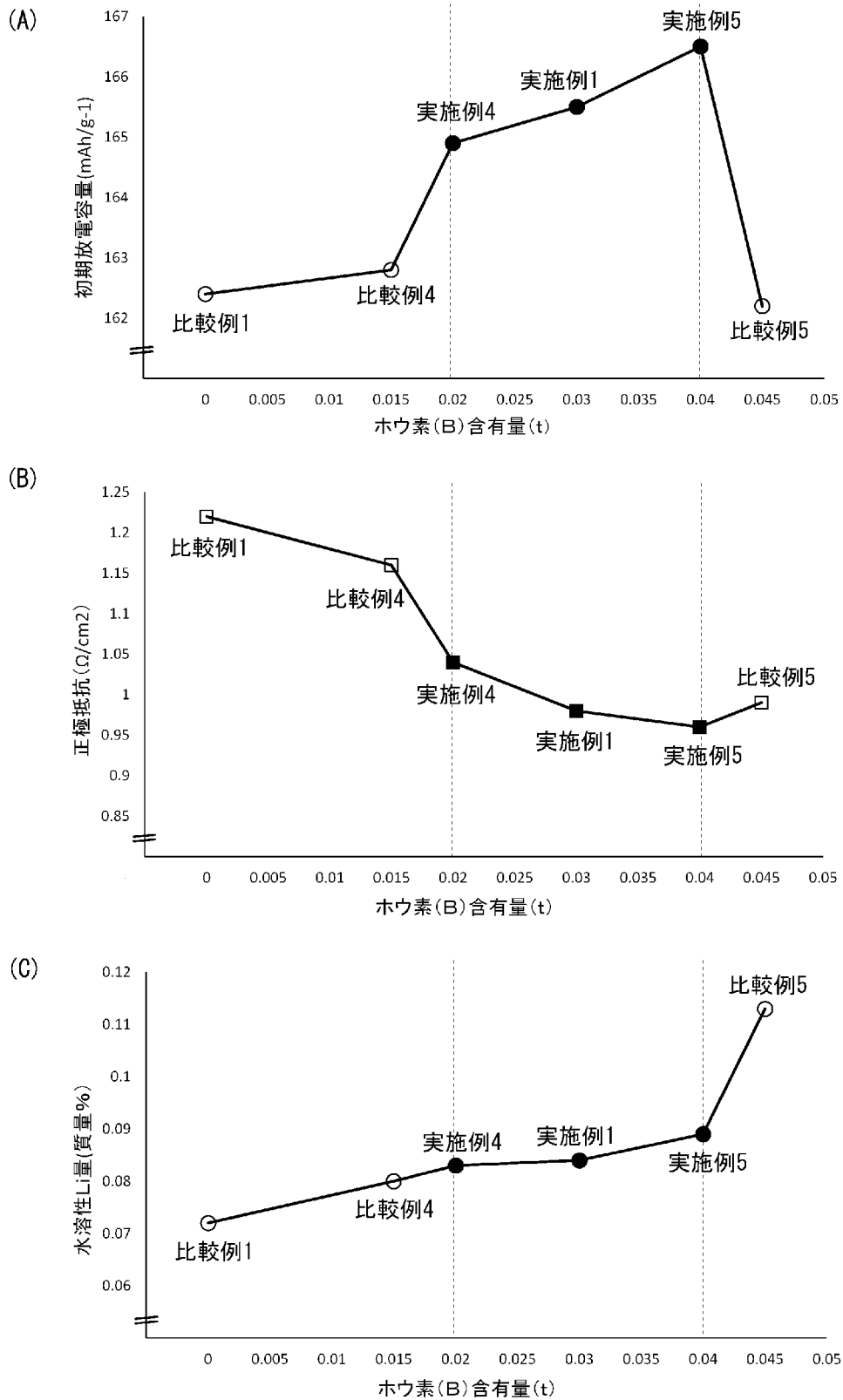
(A)



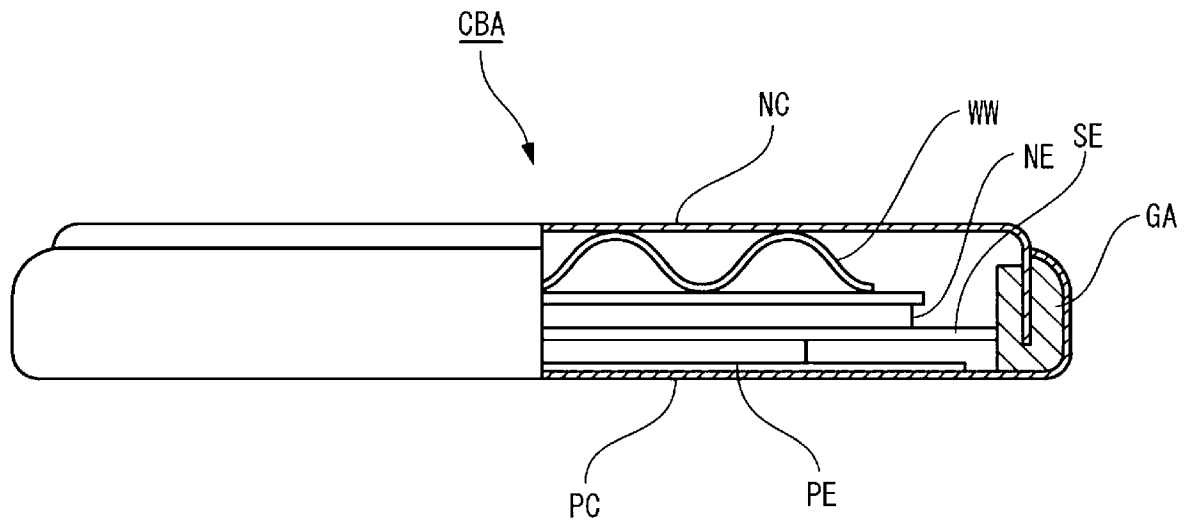
(B)



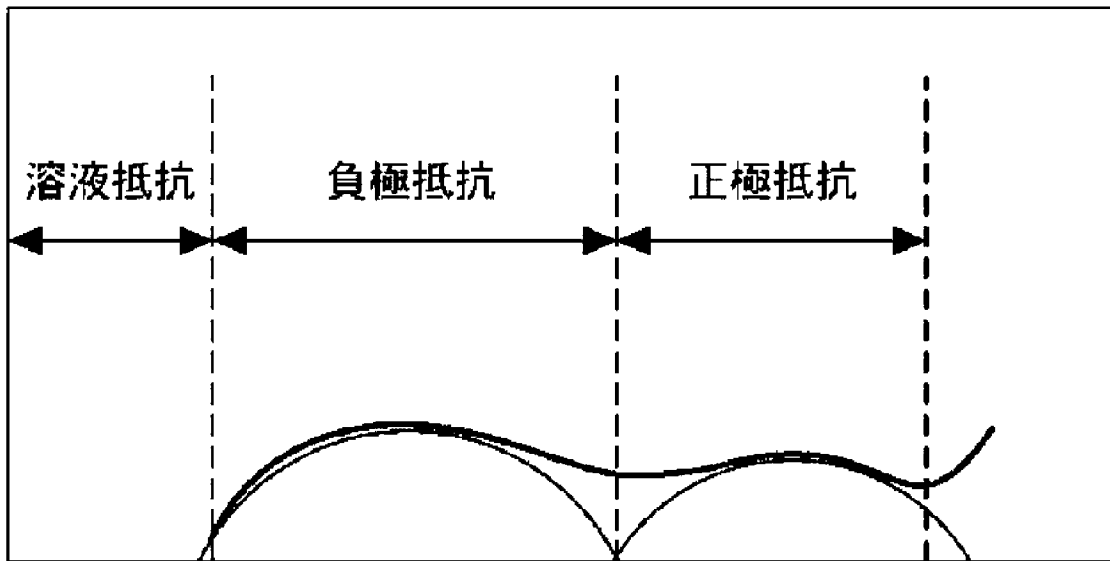
[図5]



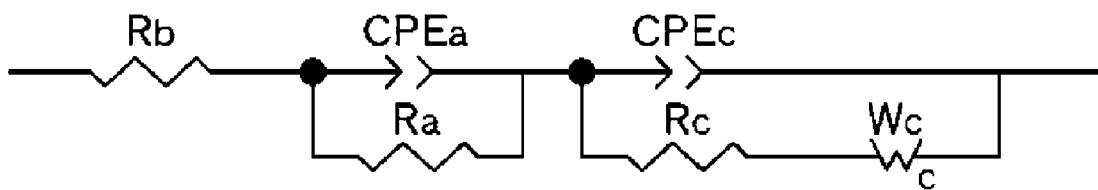
[圖6]



[圖7]



[圖8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/033117

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl. H01M4/525 (2010.01)i, C01B35/12 (2006.01)i, C01G53/00 (2006.01)i,
 H01M4/36 (2006.01)i, H01M4/505 (2010.01)i
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 Int.Cl. H01M4/525, C01B35/12, C01G53/00, H01M4/36, H01M4/505

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

Japanese Published Examined Utility Model Applications	1922-1996
Japanese Published Unexamined Utility Model Applications	1971-2017
Japanese Examined Utility Model Registrations	1996-2017
Japanese Registered Utility Model Specifications	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2015-99767 A (NICHIA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 28 May 2015, claim 1, paragraphs [0016], [0024]-[0027], [0029], [0031]-[0032], [0033]-[0036], [0039], [0046]-[0049], table 1, fig. 1 & US 2015/0108397 A1, claim 1, paragraphs [0033]-[0050], [0052]-[0058], [0066]-[0072], table 1, fig. 1	1, 10 1-10
Y	JP 2006-294469 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 26 October 2006, paragraphs [0115]-[0116] & US 2008/0118837 A1, paragraphs [0169]-[0173]	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 28 November 2017 (28.11.2017)	Date of mailing of the international search report 12 December 2017 (12.12.2017)
--	---

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/JP2017/033117

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	WO 2015/072359 A1 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 21 May 2015, paragraphs [0038]-[0039], [0051], [0157]-[0163] & US 2016/0301063 A1, paragraphs [0060]-[0061], [0073], [0175]-[0181]	1-3, 5, 10 4
Y	JP 2015-225741 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 14 December 2015, claims 1-10 & US 2017/0187065 A1, claims 1-10 & EP 3151317 A1	2-9
A	WO 2015/186321 A1 (TOYOTA INDUSTRIES CORP.) 10 December 2015, entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2013-239434 A (NICHIA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 28 November 2013, entire text & US 2013/0277604 A1, entire text & EP 2654109 A1 & CN 103456916 A	1-10
A	JP 2004-335278 A (NICHIA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 25 November 2004, entire text (Family: none)	1-10

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, C01B35/12(2006.01)i, C01G53/00(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/525, C01B35/12, C01G53/00, H01M4/36, 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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2015-99767 A (日亜化学工業株式会社) 2015.05.28, 請求項1、段落0016、0024-0027、0029、0031-0032、0033-0036、0039、0046-0049、表1、図1 & US 2015/0108397 A1, 請求項1, 段落0033-0050, 0052-0058, 0066-0072, 表1, 図1	1, 10 1-10
Y	JP 2006-294469 A (松下電器産業株式会社) 2006.10.26, 段落0115-0116 & US 2008/0118837 A1, 段落0169-0173	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

28.11.2017

国際調査報告の発送日

12.12.2017

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)

瀧 恭子

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

3559

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
X Y	WO 2015/072359 A1 (住友金属鉱山株式会社) 2015.05.21, 段落 0038-0039, 0051, 0157-0163 & US 2016/0301063 A1, 段落 0060-0061, 0073, 0175-0181	1-3, 5, 10 4
Y	JP 2015-225741 A (住友金属鉱山株式会社) 2015.12.14, 請求項 1-10 & US 2017/0187065 A1, 請求項 1-10 & EP 3151317 A1	2-9
A	WO 2015/186321 A1 (株式会社豊田自動織機) 2015.12.10, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2013-239434 A (日亜化学工業株式会社) 2013.11.28, 全文 & US 2013/0277604 A1, 全文 & EP 2654109 A1 & CN 103456916 A	1-10
A	JP 2004-335278 A (日亜化学工業株式会社) 2004.11.25, 全文 (ファミリーなし)	1-10