

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2012年10月18日(18.10.2012)



(10) 国際公開番号  
WO 2012/141258 A1

- (51) 国際特許分類:  
C01G 53/00 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)  
H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/060058
- (22) 国際出願日: 2012年4月12日(12.04.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2011-089788 2011年4月14日(14.04.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 戸田工業株式会社(TODA KOGYO CORPORATION) [JP/JP]; 〒7390652 広島県大竹市明治新開1番4 Hiroshima (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 今橋大樹(IMAHASHI, Taiki) [JP/JP]; 〒8080021 福岡県北九州市若松区響町1-2-6 戸田マテリアル株式会社北九州工場内 Fukuoka (JP). 渡邊浩康(WATANABE, Hiroyasu) [JP/JP]; 〒8080021 福岡県北九州市若松区響町1-2-6 戸田マテリアル株式会社北九州工場内 Fukuoka (JP). 菊谷和彦(KIKUYA, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒8080021 福岡県北九州市若松区響町1-2-6 戸田マテリアル株式会社北九州工場内 Fukuoka (JP). 貞村英昭(SADAMURA, Hideaki) [JP/JP]; 〒7560847 山口県山陽小野田市新沖1丁目1番1号戸田工業株式会社小野田事業所内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 岡田数彦(OKADA, Kazuhiko); 〒1020073 東京都千代田区九段北一丁目10番1号 九段勤業ビル6階 岡田国際特許事務所 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: Li-Ni COMPOSITE OXIDE PARTICLE POWDER AND PROCESS FOR PRODUCING SAME, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: Li-Ni 複合酸化物粒子粉末及びその製造方法、並びに非水電解質二次電池

(57) Abstract: The present invention provides: a lithium composite compound particle powder which can be used as an active material for a non-aqueous electrolyte secondary battery and has good high-temperature storage properties and excellent cycle properties. A Li-Ni composite oxide powder for a non-aqueous electrolyte secondary battery, which has a BET specific surface area of 0.05-0.8 m<sup>2</sup>/g, wherein the atomic ratio of the concentration of an amphoteric metal to the concentration of Ni (i.e., Ma/Ni) on the outermost surface of each particle is 2-6, and wherein the concentration of the amphoteric metal on the outermost surface of each particle is higher than that at a position that is located at a depth of 50 nm as measured from the outermost surface of the particle toward the center of the particle.

(57) 要約: 本発明は非水電解質二次電池用活物質として、高温保存特性が良好でサイクル特性に優れたリチウム複合化合物粒子粉末及び該リチウム複合化合物粒子粉末を用いた二次電池を提供する。BET比表面積が0.05~0.8m<sup>2</sup>/gであり、粒子の最表面における両性金属の濃度とNiの濃度との原子比(Ma/Ni)が2~6であり、且つ粒子の最表面における両性金属の濃度は粒子の最表面から中心方向に向かって50nmの位置における両性金属の濃度よりも高い非水電解質二次電池用Li-Ni複合化合物粉末である。



WO 2012/141258 A1

## 明 細 書

発明の名称：

**Li-Ni 複合酸化物粒子粉末及びその製造方法、並びに非水電解質二次電池**

### 技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池の正極活物質として用いた場合に、ガス発生量が少なく、サイクル特性が良好な Li-Ni 複合酸化物粒子粉末に関するものである。

### 背景技術

[0002] 近年、AV機器やパソコン等の電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高くなっている。また、近年地球環境への配慮から、電気自動車、ハイブリッド自動車の開発及び実用化がなされ、大型用途として保存特性の優れたリチウムイオン二次電池への要求が高くなっている。このような状況下において、充放電容量が大きく、保存特性が良いという長所を有するリチウムイオン二次電池が注目されている。

[0003] 従来、4V級の電圧をもつ高エネルギー型のリチウムイオン二次電池に有用な正極活物質としては、スピネル型構造の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、ジグザグ層状構造の  $\text{LiMnO}_2$ 、層状岩塩型構造の  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$  等が一般的に知られており、なかでも  $\text{LiNiO}_2$  を用いたリチウムイオン二次電池は高い充放電容量を有する電池として注目されてきた。しかし、この材料は、充電時の熱安定性及び充放電サイクル耐久性に劣る為、更なる特性改善が求められている。

[0004] 即ち、 $\text{LiNiO}_2$  はリチウムを引き抜いた際に、 $\text{Ni}^{3+}$  が  $\text{Ni}^{4+}$  となりヤーンテラー歪を生じ、Li を 0.45 引き抜いた領域で六方晶から単斜晶へ、さらに引き抜くと単斜晶から六方晶へと結晶構造が変化する。そのため、充放電反応を繰り返すことによって、結晶構造が不安定となり、サイクル特

性が悪くなる、又酸素放出による電解液との反応などが起こり、電池の熱安定性及び保存特性が悪くなるといった特徴があった。この課題を解決する為に、 $\text{LiNiO}_2$ のNiの一部にCo及びAlを添加した材料の研究が行われてきたが、未だにこれらの課題を解決した材料は得られておらず、より結晶性の高いLi-Ni系複合酸化物が求められている。

[0005] 特性劣化の要因の一つに合成時における余剰のリチウムが粒子表面に残存しやすい点が挙げられる。余剰リチウムが多いと、電極作成時にゲル化を誘発したりする。また炭酸塩化すると高温保存状態では電池内部での反応によって炭酸ガスを発生しセルが膨れてしまい電池特性が悪化する。余剰リチウム成分の少ないLi-Ni複合酸化物を得るには水洗処理を行うことで余剰リチウム成分を取り除く必要がある。しかし、水洗処理時に洗浄液のpHが上昇してしまい、Li-Ni複合酸化物にAl等の両性金属が固溶している場合、両性金属が溶出する。両性金属の含有量が少ないとサイクル特性をはじめとする電池特性が低下するといった特徴がある。

[0006] 即ち、非水電解質二次電池用の正極活物質として余剰リチウムが少なく、サイクル特性が良好なLi-Ni複合酸化物が要求されている。

[0007] 従来、二次電池特性の改善のために、サイクル特性、保存特性、熱安定性を改善する技術がそれぞれ知られている。(特許文献1~13)

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0008] 特許文献1：特開平9-231963号公報  
特許文献2：特開平10-162830号公報  
特許文献3：特開2005-310744号公報  
特許文献4：特開2005-322616号公報  
特許文献5：特開2005-340056号公報  
特許文献6：特開2006-36545号公報  
特許文献7：国際公開2006/123572号  
特許文献8：特開2007-273106号公報

特許文献9：特開2008-123815号公報

特許文献10：特開2008-166269号公報

特許文献11：特開2008-251532号公報

特許文献12：特開2009-137834号公報

特許文献13：特開2009-230863号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0009] 非水電解質二次電池用の正極活物質として前記諸特性を満たすLi-Ni複合酸化物について、現在最も要求されているところであるが、未だ得られていない。

[0010] 即ち、特許文献1、2、8は、Li-Ni複合酸化物を水や有機溶剤で洗浄して余剰リチウムをはじめとする不純物を除去することでサイクル特性や保存特性を改善するものであるが、両性金属の存在量や濃度勾配に関する記述がなく、この技術のみでサイクル特性を改善させるには十分とは言い難い。

[0011] また、特許文献3、4、5、6、7は、正極活物質の表面に種々の金属元素の中から選ばれた1種以上の元素を付着もしくは添着させるか、表面の処理量を増やすといった被覆層を粒子表面に形成することでサイクル特性、高出力、内部特性の減少を改善するものであるが、正極活物質とは別の物質を被覆層としているため、本発明の水洗中におけるpH制御によりLi-Ni複合酸化物中の両性金属含有量を維持しつつ、両性金属の濃度勾配が変化して粒子表面に両性金属濃度の高い被覆層が生成するものとは異なる。

[0012] また、特許文献9では、正極活物質をアニール処理することでアルカリ残存度を低下させるものであるが、アニール処理のみで表面の結晶構造を改善するだけでは、サイクル特性を改善させるには十分とは言い難い。

[0013] また、特許文献10では、Li-Ni複合酸化物の前駆体にアルミン酸ナトリウムを表面被覆することで、高容量、充填性、保存特性を改善するものであるが、リチウム化合物と前駆体を混合、焼成を経て生成したLi-Ni

複合酸化物におけるAlの濃度勾配に関する記述がなく、サイクル特性を改善させるには十分とは言い難い。

[0014] また、特許文献11、12では、Li-Ni複合酸化物の表面に組成の異なるLi-Ni複合酸化物、及びLi-Mn複合酸化物を付着もしくは添着させるか、表面の処理量を増やすといった被覆層を粒子表面に形成することで熱安定性を改善するものであるが、これらの被覆層ではサイクル特性を改善させるには十分とは言い難い。

[0015] また、特許文献13では、pH3.0~6.0の酸性水溶液でLi-Ni複合酸化物を中和処理することで生成した中和生成物を水洗による除去を行うことで集電体の腐食や剥離、及び、サイクル特性を改善するものであるが、両性金属の存在量や濃度勾配に関する記述がなく、この技術のみでサイクル特性を改善させるには十分とは言い難い。

[0016] 即ち、非水電解質二次電池用の正極活物質としてサイクル特性が良好で、高温充電時のガス発生が少ないLi-Ni複合酸化物が要求されている。

[0017] そこで、本発明は、非水電解質二次電池の正極活物質として用いた場合に、高温充電時のガス発生量が少なく、サイクル特性が良好なLi-Ni複合酸化物粒子粉末を得ることを技術的課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0018] 前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

[0019] 即ち、本発明は、組成式が $Li_x(Ni_{1-y-w-z-v}Co_yMn_wMa_zMb_v)O_2$  ( $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.25$ 、 $0 \leq w \leq 0.25$ 、 $0 < z \leq 0.15$ 、 $0 \leq v \leq 0.03$ 、Maは両性金属であって、Al、Zn、Snから選ばれる少なくとも1種の金属であり、且つMbはBi、Sb、Zr、B、Mgから選ばれる少なくとも1種の金属)であるLi-Ni複合酸化物粒子粉末において、BET比表面積が $0.05 \sim 0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、粒子の最表面における両性金属の濃度とNiの濃度との原子比(Ma/Ni)が2~6であり、且つ粒子の最表面における両性金属の濃度は粒子の最表面から中心方向に向かって50nmの位置における両性金属の濃度よりも

高いことを特徴とするLi-Ni複合酸化物粒子粉末である（本発明1）。

[0020] また、本発明は、粒子の最表面における両性金属の濃度が、Ni、Co、Mn、両性金属（Ma）、Mb及び酸素の合計に対して5～60atm%である本発明1に記載のLi-Ni複合酸化物粒子粉末である（本発明2）。

[0021] また、本発明は、平均二次粒子径が1～30 $\mu$ mである本発明1又は2に記載のLi-Ni複合酸化物粒子粉末である（本発明3）。

[0022] また、本発明は、水酸化リチウムの含有量が0.25重量%以下であり、且つ炭酸リチウムの含有量が0.20重量%以下である本発明1～3のいずれかに記載のLi-Ni複合酸化物粒子粉末である（本発明4）。

[0023] また、本発明は、硫黄含有率が100ppm以下であり、且つナトリウム含有量が100ppm以下である本発明1～4のいずれかに記載のLi-Ni複合酸化物粒子粉末である（本発明5）。

[0024] また、本発明は、本発明1～5のいずれかに記載のLi-Ni複合酸化物粒子粉末の製造方法であって、Li-Ni複合酸化物粒子粉末を水に分散させたスラリーを攪拌しつつ、スラリーのpHを5.0～11.0に制御する水洗工程、及び水洗工程を経た後、濾別、洗浄、乾燥を行って得られたLi-Ni複合酸化物粒子粉末を450～850 $^{\circ}$ Cの温度範囲で炭酸ガス濃度が100ppm以下の酸素含有雰囲気中でアニールする熱処理工程からなるLi-Ni複合酸化物粒子粉末の製造方法である（本発明6）。

[0025] また、本発明は、本発明1～5のいずれかに記載のLi-Ni複合酸化物粒子粉末からなる正極活物質を含有する正極を用いた非水電解質二次電池である（本発明7）。

### 発明の効果

[0026] 本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末は、粒子の表面に薄く均一な両性金属濃度の高い層が存在するため、高温充放電時の電解液の分解によるガス発生が抑制され、またサイクル特性が良好である。

[0027] また、本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末は、余剰リチウムの炭酸塩、水酸化物等といった不純物の含有量が少ないため、高温充放電時の電

解液の分解によるガス発生が抑制され、またサイクル特性が良好である。

[0028] 従って、本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末は、非水電解質二次電池用の正極活物質として好適である。

### 図面の簡単な説明

[0029] [図1]実施例1で得られたLi-Ni複合酸化物粒子粉末のSTEM-EDXで観察された粒子断面の画像である。

[図2]実施例1で得られたLi-Ni複合酸化物粒子粉末のSTEM-EDXで観察された粒子断面において最表面から粒子中心部に向けて50nmまでのNi、Co、Alにおけるメタル濃度の結果である。

[図3]比較例2で得られたLi-Ni複合酸化物粒子粉末のSTEM-EDXで観察された粒子断面の画像である。

[図4]比較例2で得られたLi-Ni複合酸化物粒子粉末のSTEM-EDXで観察された粒子断面において最表面から粒子中心部に向けて50nmまでのNi、Co、Alにおけるメタル濃度の結果である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0030] 本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。

[0031] 先ず、本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末について述べる。

[0032] 本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末の組成は $Li_x(Ni_{1-y-w-z}Co_yMn_wMa_zMb_v)O_2$  ( $0.9 \leq x \leq 1.1$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.25$ ,  $0 \leq w \leq 0.25$ ,  $0 < z \leq 0.15$ ,  $0 \leq v \leq 0.03$ , Maは両性金属であって、Al、Zn、Snから選ばれる少なくとも1種の金属であり、且つMbはBi、Sb、Zr、B、Mgから選ばれる少なくとも1種の金属)である。

[0033] より好ましい組成は $0.95 \leq x \leq 1.10$ ,  $0.07 \leq y \leq 0.23$ ,  $0 \leq w \leq 0.23$ ,  $0.01 \leq z \leq 0.13$ ,  $0 \leq v \leq 0.025$ 、さらにより好ましい組成は $0.98 \leq x \leq 1.05$ ,  $0.08 \leq y \leq 0.20$ ,  $0 \leq w \leq 0.20$ ,  $0.03 \leq z \leq 0.10$ ,  $0 \leq v \leq 0.02$ である。

[0034] 本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末は粒子の最表面における両性

金属の濃度とNiの濃度との原子比 ( $M_a/N_i$ ) が2~6であり、且つ粒子の最表面における両性金属の濃度は粒子の最表面から中心方向に向かって50nmの位置における両性金属の濃度よりも高い。粒子の最表面に両性金属濃度の高い層を設けることによって、ガスの発生を抑制することができる。粒子の最表面における両性金属の濃度とNiの濃度との原子比 ( $M_a/N_i$ ) が2未満であると、上記効果を十分に得ることができず、6を超える場合には、該Li-Ni複合酸化物粒子粉末を用いて作製した二次電池の放電容量が低下する。粒子の最表面における両性金属の濃度とNiの濃度との原子比 ( $M_a/N_i$ ) は、好ましくは2~5.5であり、より好ましくは2.3~5.0である。なお、粒子の最表面における両性金属の濃度、粒子の最表面から中心方向に向かって50nmの位置における両性金属の濃度、粒子の最表面における両性金属の濃度とNiの濃度との原子比は、例えば、後述する実施例において説明するように、電界放出型電子顕微鏡を用いてSTEM-EDX分析を行う方法により求めることが出来る。また、本発明におけるLi-Ni複合酸化物粒子粉末の粒子の最表面とは、STEM画像から判断される挙動粒子（二次粒子）の最表面に存在する一次粒子の表面のことを意味する。

[0035] 本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末は粒子の最表面における両性金属の濃度が、Ni、Co、Mn、両性金属 ( $M_a$ )、 $M_b$ 及び酸素の合計に対して5~60atm%であることが好ましい。粒子の最表面における両性金属の濃度が5atm%未満であると、上記効果を十分に得ることができず、60atm%を超える場合には、該Li-Ni複合酸化物粒子粉末を用いて作製した二次電池の放電容量が低下する。より好ましい両性金属の濃度は15~55atm%である。

[0036] 本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末の二次粒子を構成する一次粒子の平均一次粒子径は、0.1~4 $\mu$ mであることが好ましく、非水電解質二次電池においてガス発生が少ない良好な高温充放電特性が得られる。平均一次粒子径が4 $\mu$ mを超える場合、該Li-Ni複合酸化物粒子粉末を用い



て作製した二次電池において、リチウムイオンの拡散抵抗が高くなるため、初期の放電容量が低下する。0.1  $\mu\text{m}$ よりも小さい場合には、電極作成時のコンプレッションによる粒子破壊の際に、小さい一次粒子が発生し、その粒子界面での電解液との反応が激しくなる。より好ましい平均一次粒子径は1~3  $\mu\text{m}$ である。

[0037] 本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末の平均二次粒子径(D50)は1.0~30  $\mu\text{m}$ が好ましい。平均二次粒子径が1.0  $\mu\text{m}$ 未満の場合には、充填密度の低下や電解液との反応性が増加するため好ましくない。30  $\mu\text{m}$ を超える場合には、工業的に生産することが困難となる。より好ましい平均二次粒子径は3.0~28.0  $\mu\text{m}$ である。

[0038] 本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末のBET比表面積は0.05~0.8  $\text{m}^2/\text{g}$ である。BET比表面積値が0.05  $\text{m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、該Li-Ni複合酸化物粒子粉末を用いて作製した二次電池のサイクル特性が低下する。0.8  $\text{m}^2/\text{g}$ を超える場合には、該Li-Ni複合酸化物粒子粉末を用いて作製した二次電池の保存特性が低下する。好ましいBET比表面積は0.06~0.7  $\text{m}^2/\text{g}$ である。

[0039] 本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末の水酸化リチウムの含有量は0.25重量%以下であり、且つ炭酸リチウムの含有量は0.20重量%以下であることが好ましく、該Li-Ni複合酸化物粒子粉末を用いて作製した二次電池においてガス発生が少ない良好な高温充放電特性が得られる。水酸化リチウムの含有量が0.25重量%を越え、かつ炭酸リチウムの含有量が0.20重量%を超えた場合、高温充放電時のアルカリによる電解液の分解が促進され、ガス発生が激しくなる。より好ましくは水酸化リチウムの含有量が0.20重量%以下且つ炭酸リチウムの含有量が0.15重量%以下であり、少ないほどよい。

[0040] 本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末の硫黄含有率は100 ppm以下が好ましい。硫黄の含有率が100 ppmを超える場合、該Li-Ni複合酸化物粒子粉末を用いて作製した二次電池の保存特性が低下する。より

好ましい硫黄の含有率は50ppm以下である。

[0041] 本発明に係るLi-N複合酸化物粒子粉末のナトリウム含有量は100ppm以下が好ましい。ナトリウムの含有量が100ppmを超える場合、該Li-N複合酸化物粒子粉末を用いて作製した二次電池の保存特性が低下する。より好ましいナトリウムの含有量は50ppm以下である。

[0042] 本発明に係るLi-N複合酸化物粒子粉末の二次粒子の粒子形状は、球状であり鋭角部が少ないことが好ましい。

[0043] 次に、本発明に係るLi-N複合酸化物粒子粉末の製造法について述べる。

[0044] 本発明に係るLi-N複合酸化物粒子粉末は、あらかじめ作製したLi-N複合酸化物粒子粉末を水に分散させたスラリーを攪拌しつつ、スラリーのpHを5.0~11.0に制御する水洗工程、及び水洗工程を経た後、濾別、洗浄、乾燥を行って得られたLi-N複合酸化物粒子粉末を450~850℃の温度範囲で炭酸ガス濃度が100ppm以下の酸素含有雰囲気中でアニールする熱処理工程を経て得ることができる。

[0045] 本発明において、処理に用いるLi-N複合酸化物粒子粉末は、通常の方法で得られるものであって、例えばリチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、マンガン化合物、Ma化合物(MaはAl、Zn、Sn)、及びMb化合物(MbはBi、Sb、Zr、B、Mg)を混合して加熱処理して得る方法やあらかじめニッケル、コバルト、マンガン、Ma、及びMbからなる複合化合物を形成した後、該複合化合物とリチウム化合物を混合して加熱処理して得る方法、溶液中でリチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、マンガン化合物、Ma化合物、及びMb化合物を混合して加熱処理して得る方法等のいずれの方法で得られたものでも良い。

[0046] なお、処理に用いるLi-N複合酸化物粒子粉末はLi/(Ni+Co+Mn+Ma+Mb)のモル比が1.00~1.10であることが好ましい。前記比が1.00未満では反応が不十分で容量低下を引き起こす。1.10を超える場合は過剰のリチウム成分が存在して好ましくない。より好まし

い  $L i / (N i + C o + M n + M a + M b)$  の範囲は 1.02~1.08 である。

[0047] また、処理に用いる  $L i - N i$  複合酸化物粒子粉末は  $M a / (N i + C o + M n + M a + M b)$  のモル比が 0.03~0.1 であることが好ましい。0.03 未満ではサイクル特性が著しく低下する。また、0.1 を超えると容量低下を引き起こす。より好ましい  $M a / (N i + C o + M n + M a + M b)$  のモル比は 0.035~0.05 である。

[0048] 本発明においては、処理に用いる  $L i - N i$  複合酸化物粒子粉末を水洗前に解砕することが好ましい。

[0049] 本発明においては、水洗処理によって、処理に用いる  $L i - N i$  複合酸化物の焼成反応中に残った余剰の水酸化リチウム及び炭酸リチウムを除去することができ、且つ、水洗時のスラリーの pH を制御することで  $L i - N i$  複合酸化物粒子粉末中の両性金属の含有量の減少を抑制することができる。

[0050] 本発明においては、処理に用いる  $L i - N i$  複合酸化物粒子粉末を、粉末に対して 4~6 倍量の純水に懸濁させて水洗処理を行うことが好ましい。純水の量が 4 倍未満ではスラリーの pH が高いため pH を制御することが難しく、6 倍を超えると溶出するリチウムが増えて、得られた  $L i - N i$  複合酸化物粒子粉末を用いて二次電池としたときには容量が低下する。

[0051] 特に、本発明においては、水洗処理において、処理に用いる  $L i - N i$  複合酸化物粒子粉末を純水に懸濁させてスラリーの pH の上昇がおだやかになった後にスラリーの pH を制御することが好ましい。これにより、 $L i - N i$  複合酸化物粒子からの両性金属の過度の流出を抑え、且つ、最表面の両性金属濃度を高くすることができる。すなわち、水洗処理において  $L i - N i$  複合酸化物粒子粉末を水に分散させることで溶出する両性金属を、pH 制御によって粒子表面に再析出させることで、粒子内の両性金属含有量を維持しつつ、粒子表面に両性金属濃度の高い層を薄く均一に存在させることが出来る。したがって、本発明における、粒子の最表面における両性金属の濃度と  $N i$  の濃度との原子比 ( $M a / N i$ ) 及び粒子の最表面における両性金属の

濃度と粒子の最表面から中心方向に向かって50nmの位置における両性金属の濃度との関係を満足させるには、例えばスラリーのpHを制御することによって行うことが出来る。

[0052] 本発明においては、スラリーのpHを5.0~11.0に制御して水洗処理を行うことが好ましい。スラリーのpHが前記範囲外の場合では両性金属が溶出したままとなり、Li-Ni複合酸化物粒子粉末中の両性金属の含有量が減少する。特に、スラリーのpHは所定の値に維持することが好ましい。

[0053] 本発明においては、pHの制御を行う時間は5~30分が好ましい。pH制御時間が5分未満では余剰リチウムを十分に除き取ることが難しく、30分を超えると粒子内のリチウムが多く溶出することから、得られたLi-Ni複合酸化物粒子粉末を用いて二次電池としたときには容量低下を引き起こす。

[0054] スラリーのpHの制御には、硫酸、リン酸、硝酸、塩酸などの酸性水溶液を用いることが好ましく、特に限定されないが、工業的生産性を考慮すると、硫酸溶液を用いることが好ましい。硫酸溶液の濃度は1/100N~1/10Nが好ましい。硫酸溶液の濃度が1/100Nよりも薄い場合には、pH調整に時間がかかり、処理に必要な溶液の量が増加するため好ましくなく、1/10Nをこえた場合、余剰リチウム除去の際に結晶中のLiの溶出が多くなり、結晶構造を破壊する。

[0055] さらにスラリーのpHの制御の前に、マイオンを含む酸性又はアルカリ性溶液を添加してもよい。マイオンを含む溶液をスラリーのpHの制御の前に添加することによって、Li-Ni複合酸化物粒子粉末表面のマイオン濃度の制御が容易になる。マイオンを含む酸性溶液は、硫酸、リン酸、硝酸、塩酸などの酸性水溶液を用いることが好ましく、特に限定されないが、工業的生産性を考慮すると、硫酸溶液を用いることが好ましい。マイオンを含む硫酸溶液の濃度は1/100N~1/10Nが好ましい。硫酸溶液の濃度が1/100Nよりも薄い場合には、pH調整に時間がかかり、処理

に必要な溶液の量が増加するため好ましくなく、 $1/10N$ をこえた場合、余剰リチウム除去の際に結晶中のLiの溶出が多くなり、結晶構造を破壊する。Mgイオンを含むアルカリ性溶液は、Mgの酸化物を水酸化ナトリウム溶液に溶かした溶液が好ましい。Mgイオンを含むアルカリ性溶液の濃度は、特に限定されない。

[0056] 本発明においては、水洗処理において $10\sim 25^{\circ}\text{C}$ の水温で処理することが好ましい。水温が $10^{\circ}\text{C}$ 未満では余剰リチウムの溶出速度が遅くなるため、十分に除きとるのに時間がかかり、 $25^{\circ}\text{C}$ を超えると粒子内のリチウムが短時間で多く溶出するため、得られたLi-Ni複合酸化物粒子粉末を用いて二次電池としたときには容量が低下する。

[0057] 水洗した後、濾別を経てさらにLi-Ni複合酸化物に対して $5\sim 12$ 倍量の純水で追加洗浄処理を行うことが好ましい。これはスラリーのpHを調整する際に使用する酸性成分と余剰リチウムの反応生成物を取り除くためである。

[0058] 追加洗浄を行ったLi-Ni複合酸化物は $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で $5\sim 20$ 時間乾燥することで残存している水分を十分に取り除くことが好ましい。

[0059] さらに、余剰リチウムを除去したLi-Ni複合酸化物を、 $450^{\circ}\text{C}\sim 850^{\circ}\text{C}$ で熱処理することが好ましい。 $450^{\circ}\text{C}$ 未満の場合にはBET比表面積が大きくなるため、高温保存時におけるガス発生量が増加する。本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末の組成においては、熱処理温度が $850^{\circ}\text{C}$ を超えると $\text{Ni}^{3+}$ が還元されて $\text{Ni}^{2+}$ となってLi相へ混入し、層状構造を維持できなくなる。より好ましい熱処理温度は $480^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ である。

[0060] 熱処理時間は $1\sim 10$ 時間が好ましい。 $1$ 時間未満では表面の結晶性の向上が不十分であり、 $10$ 時間を超える場合は生産性とコストの面から好ましくない。

[0061] 前記熱処理の際の雰囲気は炭酸濃度が $100\text{ppm}$ 以下の酸素含有雰囲気

とすることが好ましい。熱処理雰囲気中の炭酸濃度が100ppmを超えると、得られたLi-N複合酸化物粉末を用いて作製した二次電池はサイクル特性が低下する。また、窒素などの還元性雰囲気では処理時に酸素リリースするため好ましくない。熱処理時の雰囲気は酸化性ガス雰囲気が好ましく、より好ましくは雰囲気中の酸素濃度が70%以上である。

[0062] 次に、本発明に係るLi-N複合酸化物粒子粉末からなる正極活物質を用いた正極について述べる。

[0063] 本発明に係るLi-N複合酸化物粒子粉末を用いて正極を製造する場合には、常法に従って、導電剤と結着剤とを添加混合する。導電剤としてはアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等が好ましく、結着剤としてはポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等が好ましい。

[0064] 本発明に係るLi-N複合酸化物粒子粉末を用いて製造される二次電池は、前記正極、負極及び電解質から構成される。

[0065] 負極活物質としては、リチウム金属、リチウム／アルミニウム合金、リチウム／スズ合金、グラファイトや黒鉛等を用いることができる。

[0066] また、電解液の溶媒としては、炭酸エチレンと炭酸ジエチルの組み合わせ以外に、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル等のカーボネート類や、ジメトキシエタン等のエーテル類の少なくとも1種類を含む有機溶媒を用いることができる。

[0067] さらに、電解質としては、六フッ化リン酸リチウム以外に、過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム等のリチウム塩の少なくとも1種類を上記溶媒に溶解して用いることができる。

[0068] 本発明に係るLi-N複合酸化物粒子粉末を用いて製造した二次電池は、30サイクル後の容量維持率は95.0%以上であり、後述する評価法で測定した高温保存後のガス発生量が0.45ml/g以下の優れた特性を示す。

[0069] <作用>

二次電池のサイクル特性の改善には正極活物質を構成する非水電解質二次

電池のLi-N複合酸化物粒子粉末の組成が重要である。そのため、Li-N複合酸化物粒子粉末の合成時に両性金属を固溶させることで、サイクル特性の改善を図ってきた。また、高温保存特性は電池内部でガス発生をいかに抑制するかが重要である。ガス発生の要因としては正極活物質に存在する余剰リチウムが電池内に多く残存すると高温充放電時のアルカリによる電解液の分解が促進され、ガス発生量が増加して電池特性に大きく影響する。余剰リチウムを除去するためには水洗処理による除去が有効であるが、処理中にスラリーのpHが上昇するために両性金属であるAlが溶出するため、サイクル特性が劣化する。余剰リチウムを少なくでき、且つ、両性金属の溶出を抑制することが重要であり、先行技術文献に挙げられる技術のみでは高温保存特性が良好で、且つ、サイクル特性に優れるという2つの特性を両立させた非水電解質二次電池が実現できるには十分とは言い難い。

[0070] そこで、本発明においては、焼成により得られたLi-N複合酸化物の、焼成反応中に残った余剰の水酸化リチウム及び炭酸リチウムを水洗処理によって除去し、水酸化リチウム含有量と炭酸リチウム含有量の少ないLi-N複合酸化物粒子粉末を得ることができる。従って、高温充放電時のアルカリによる電解液の分解反応が抑制され、ガス発生量を少なくすることが可能になる。

[0071] また、水洗処理においてLi-N複合酸化物粒子粉末を水に分散させることで溶出する両性金属を、pH制御によって粒子表面に再析出させることで、粒子内の両性金属含有量を維持しつつ、粒子表面に両性金属濃度の高い層を薄く均一に存在させることができる。そのため、二次電池において優れたサイクル特性を示すことが可能になる。

[0072] また、水酸化リチウム及び炭酸リチウムが除去され、粒子表面に両性金属濃度の高い層が存在するLi-N複合酸化物粒子粉末を再度熱処理することによって、反応が均一に進行し、結晶性の高いLi-N複合酸化物粒子粉末が得られ、高温保存時のガス発生を抑制し、二次電池において高いサイクル特性を維持することが出来る。

## 実施例

- [0073] 本発明の代表的な実施の形態は次の通りである。
- [0074] 本発明に係るLi-N複合酸化物粒子粉末の組成は、該粉末を酸で溶解し、プラズマ発光分光分析装置ICPS-7500〔(株)島津製作所製〕で測定して求めた。
- [0075] 粒子内に存在する元素の濃度勾配や断面状態は電界放出型電子顕微鏡〔日本電子株式会社製〕を用いてSTEM-EDX分析を行った。なお、本発明におけるLi-N複合酸化物粒子粉末の粒子の最表面とは、STEM画像から判断される一次粒子の表面のことである。
- [0076] 平均一次粒子径はエネルギー分散型X線分析装置付き走査電子顕微鏡SEM-EDX〔(株)日立ハイテクノロジーズ製〕を用いて観察したときの二次粒子を構成する一次粒子の粒子径である。
- [0077] 平均二次粒子径はレーザー式粒度分布測定装置LMS-30〔セイシン企業(株)製〕を用いて湿式レーザー法で測定した体積基準の平均粒子径である。
- [0078] BET比表面積は窒素によるBET法に基づいて測定した。
- [0079] 余剰リチウムである水酸化リチウムと炭酸リチウムの含有量は、水100mlに対して、Li-N複合酸化物粒子粉末20gを添加し、20分間室温下で攪拌した後、固形分を濾別、除去して得られた上澄み液について、0.2Nの塩酸を用いて滴定して求めた。横軸に滴定量(ml)、縦軸に上澄み液のpHをプロットして描くことのできるpH曲線上で、傾きの最も大きくなる二つの点を、滴定量の少ない方から第一滴定点及び第二滴定点とし、それら点での滴定量からそれぞれの量を以下の計算式を用いて計算した。
- [0080] 水酸化リチウム含有量(重量%) = [ (第二滴定点までの滴定量 : ml) - 2 × { (第二滴定点までの滴定量) - (第一滴定点までの滴定量 : ml) } ] × (滴定に使用した塩酸の濃度 : mol/l) × (滴定に使用した塩酸のファクター) × (水酸化リチウムの分子量) × 2 × 100 / ( (粉末重量 : g) × 1000 )



- [0081] 炭酸リチウム含有量（重量％）＝ {（第二滴定点までの滴定量：m l）－（第一滴定点までの滴定量：m l）} ×（滴定に使用した塩酸の濃度：m o l / l）×（滴定に使用した塩酸のファクター）×（炭酸リチウムの分子量）× 2 × 1 0 0 / {（粉末重量：g）× 1 0 0 0}
- [0082] 粉体 p H は 2 5 m l のイオン交換水に 0. 5 g の粉末を 1 分間懸濁したのちの上澄み液の p H 値を測定した。
- [0083] 硫黄含有率は、炭素・硫黄測定装置 E M I A - 5 2 0 [（株）堀場製作所製] を用いて試料を燃焼炉で酸素気流中にて燃焼させ、測定されたものである。
- [0084] ナトリウム含有量は前記プラズマ発光分光分析装置 I C P S - 7 5 0 0 [（株）島津製作所製] を用いた。
- [0085] L i - N i 複合酸化物粒子粉末を用いてコインセルによる初期充放電特性、サイクル特性及びラミネートセルによる高温保存特性評価を行った。
- [0086] まず、正極活物質として L i - N i 複合酸化物粒子粉末を 9 0 重量％、導電材としてアセチレンブラックを 3 重量％及びグラファイト K S - 1 6 を 3 重量％、バインダーとして N - メチルピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン 4 重量％とを混合した後、A l 金属箔に塗布し 1 5 0 ° C にて乾燥した。このシートを 1 6 m m φ に打ち抜いた後、1 t / c m <sup>2</sup> で圧着し、電極厚みを 5 0 μ m とした物を正極に用いた。負極は 1 6 m m φ に打ち抜いた金属リチウムとし、電解液は 1 m o l / l の L i P F <sub>6</sub> を溶解した E C と D M C を体積比で 1 : 2 に混合した溶液を用いて C R 2 0 3 2 型コインセルを作成した。
- [0087] 上記コインセルを用いて、二次電池の充放電試験を行った。測定条件としては、2 5 ° C で、カットオフ電圧は 3. 0 ~ 4. 3 V の間で充放電を 3 0 サイクル繰り返した。測定レートは初回のみ 0. 1 C で行い、2 サイクル目以降は 1. 0 C で行った。
- [0088] また、初期充放電特性の評価と同様の電極を用いて、4 0 × 1 0 0 m m の正極と同サイズのグラファイト負極を 4 セット対向するように組み合わせて

ラミネートセルを作成した。

[0089] 高温保存特性評価は、上記ラミネートセルにおいて、まず室温で初期の充放電を行った後、4.2Vまで充電を行い、この電圧でのラミネートセルの容積を測定した。次に、測定後のセルを85℃環境下で24時間保存した後、再度ラミネートセルの容積を測定し、高温保存前後の容積変化からガス発生量を評価した。

[0090] [実施例1]

2mol/lの硫酸ニッケルと硫酸コバルトをNi:Co=84:16となるように混合した水溶液と5.0mol/lアンモニア水溶液を、同時に反応槽内に供給した。

[0091] 反応槽は羽根型攪拌機で常に攪拌を行い、同時にpH=11.5±0.5となるように2mol/lの水酸化ナトリウム水溶液を自動供給した。生成したNi-Co水酸化物はオーバーフローされ、オーバーフロー管に連結された濃縮槽で濃縮し、濃縮液を反応槽へ循環を行い、反応槽と濃縮槽中のNi-Co水酸化物濃度が4mol/lになるまで40時間反応を行った。

[0092] 反応後、取り出した懸濁液を、フィルタープレスを用いてNi-Co水酸化物の重量に対して10倍の水により水洗を行った後、乾燥を行い、Ni:Co=84.2:15.8であり、平均二次粒子径は15.1μmの水酸化物粒子粉末を得た。

[0093] Ni-Co水酸化物と水酸化アルミニウムをモル比でAl/(Ni+Co+Al)=0.04、Ni-Co水酸化物と、水酸化アルミニウム、水酸化リチウム・1水塩をモル比でLi/(Ni+Co+Al)=1.02となるように計量・混合を行った。その後、酸素雰囲気中において770℃で20時間、焼成してLi-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。得られたLi-Ni複合酸化物粒子粉末の化学組成は $Li_{1.02}Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.04}O_2$ であった。

[0094] 解砕したLi-Ni複合酸化物粒子粉末1.5kgを7.5Lの純水に懸濁して得られたスラリーのpHが12.36に達し、pHの上昇がおだやかに

なった後、ただちに、該スラリーに1/50Nの硫酸水溶液を添加してpHを9.0に制御し続けながら9分間攪拌して水洗処理を行った。水洗処理を行ったスラリーを濾過し、15Lの純水で追加洗浄し、120℃で20時間乾燥してLi-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。得られたLi-Ni複合酸化物粒子粉末を再度解砕し、酸素雰囲気中において700℃で3時間熱処理を行った。

[0095] 得られたLi-Ni複合酸化物粒子粉末の組成はICP分析の結果、 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ であった。以上のことから、 $\text{Al}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al}) = 0.04$ を示し、Alの残存率は100.0%であることから、水洗処理前後でAl量に変化がないことを確認した。そして、STEM-EDX分析の結果、Li-Ni複合酸化物粒子の最表面(0nm)における両性金属の濃度が、Ni、Co、両性金属及び酸素の合計に対して43.3atm%であり、Li-Ni複合酸化物粒子の最表面における両性金属の濃度とNiの濃度との原子比(Ma/Ni)は4.16であり、且つ粒子の最表面(0nm)における両性金属の濃度は粒子の最表面から中心方向に向かって50nmの位置における両性金属の濃度よりも高かった。また、平均二次粒子径は12.7 $\mu\text{m}$ であり、BET比表面積は0.14 $\text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0096] 更に、上記Li-Ni複合酸化物粒子粉末20gを100mlの水に10分間懸濁攪拌した後、上澄み液を濾別し、その中の水酸化リチウムと炭酸リチウムの含有量を、滴定法を用いて評価した結果、水酸化リチウムの含有量は0.12重量%、炭酸リチウムの含有量は0.07重量%であった。硫黄含有率は18ppmであり、ナトリウム含有量は5ppm以下であった。

[0097] また、このLi-Ni複合酸化物粒子粉末を用いたセルの放電容量は187mAh/g、30サイクル後の容量維持率は95.3%であり、85℃、24時間保存後のガス発生量は0.19ml/gであった。

[0098] [実施例2]

Ni-Co水酸化物と水酸化アルミニウム、酸化ビスマスをもル比でAl

／ (Ni + Co + Al + Bi) = 0.04 となるように、水酸化リチウム・1水塩とそれ以外の金属のモル比で  $Li / (Ni + Co + Al + Bi) = 1.02$  となるように混合した以外は実施例1と同様に行って、化学組成の異なる Li-Ni 複合酸化物粒子粉末を得た。

[0099] [実施例3]

Ni-Co 水酸化物と水酸化アルミニウム、酸化ビスマス、酸化アンチモンをモル比で  $Al / (Ni + Co + Al + Bi + Sb) = 0.04$  となるように、水酸化リチウム・1水塩とそれ以外の金属のモル比で  $Li / (Ni + Co + Al + Bi + Sb) = 1.02$  となるように混合した以外は実施例1と同様に行って、化学組成の異なる Li-Ni 複合酸化物粒子粉末を得た。

[0100] [実施例4～5]

Li-Ni 複合酸化物粒子粉末の水洗時のスラリーの pH を 6.5、及び、10.5 に制御した以外は実施例1と同様に行って、Li-Ni 複合酸化物粒子粉末を得た。

[0101] [実施例6～7]

Ni-Co 水酸化物と水酸化アルミニウムをモル比で  $Al / (Ni + Co + Al) = 0.035$ 、及び、0.05 となるように計量・混合した以外は実施例1と同様に行って、Li-Ni 複合酸化物粒子粉末を得た。

[0102] [実施例8～10]

Li-Ni 複合酸化物粒子粉末の水洗処理において、スラリーの pH の調整にリン酸、硫酸コバルト・7水和物、及び、酢酸を 1/50N に希釈した酸性水溶液を使用した以外は実施例1と同様に行って、Li-Ni 複合酸化物粒子粉末を得た。

[0103] [実施例11～12]

Ni-Co 水酸化物として平均二次粒子径が  $5.3 \mu m$  と  $23.6 \mu m$  の水酸化物粒子粉末を使用して焼成した以外は実施例1と同様に行って、Li-Ni 複合酸化物粒子粉末を得た。

[0104] [実施例13～14]

アニール温度を500℃、600℃として処理した以外は実施例1と同様に行って、Li-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。

[0105] [実施例15]

実施例1において、Ni-Co水酸化物と水酸化アルミニウム、及び水酸化亜鉛をモル比で $Al / (Ni + Co + Al + Zn) = 0.04$ 、 $Zn / (Ni + Co + Al + Zn) = 0.01$ で水酸化リチウム・1水塩とそれ以外の金属のモル比で $Li / (Ni + Co + Al + Zn) = 1.02$ で焼成した以外は実施例1と同様に行って、Li-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。

[0106] [実施例16]

2mol/lの硫酸ニッケルと硫酸コバルト及び硫酸マンガンをもル比でNi:Co:Mn=80:10:10となるように混合した水溶液と5.0mol/lアンモニア水溶液を、同時に反応槽内に供給した。

反応槽は羽根型攪拌機で常に攪拌を行い、同時にpH=11.5±0.5となるように2mol/lの水酸化ナトリウム水溶液を自動供給した。生成したNi-Co-Mn水酸化物はオーバーフローされ、オーバーフロー管に連結された濃縮槽で濃縮し、濃縮液を反応槽へ循環を行い、反応槽と濃縮槽中のNi-Co-Mn水酸化物濃度が4mol/lになるまで40時間反応を行った。

[0107] 反応後、取り出した懸濁液を、フィルタープレスを用いてNi-Co水酸化物の重量に対して10倍の水により水洗を行った後、乾燥を行い、組成が、Ni:Co:Mn=80:10:10で、平均二次粒子径が15.1μmの水酸化物粒子粉末を得た。

[0108] Ni-Co-Mn水酸化物と水酸化アルミニウムをモル比で $Al / (Ni + Co + Mn + Al) = 0.01$ 、Ni-Co水酸化物と、水酸化アルミニウム、水酸化リチウム・1水塩をモル比で $Li / (Ni + Co + Mn + Al) = 1.04$ となるように計量・混合を行った。その後、酸素雰囲気中において770℃で20時間、焼成してLi-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。得られたLi-Ni複合酸化物粒子粉末の化学組成は $Li_{1.04}Ni_{0.792}Co$

$0.0.099\text{Mn}_{0.099}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ であった。

[0109] 解砕したLi-Ni複合酸化物粒子粉末1.5kgを7.5Lの純水に懸濁して得られたスラリーのpHが12.28に達し、pHの上昇がおだやかになった後、ただちに、該スラリーに1/50Nの硫酸水溶液を添加してpHを9.0に制御し続けながら9分間攪拌して水洗処理を行った。水洗処理を行ったスラリーを濾過し、15Lの純水で追加洗浄し、120℃で20時間乾燥してLi-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。得られたLi-Ni複合酸化物粒子粉末を再度解砕し、酸素雰囲気中において700℃で3時間熱処理を行った。

[0110] 得られたLi-Ni複合酸化物粒子粉末の組成はICP分析の結果、 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.792}\text{Co}_{0.099}\text{Mn}_{0.099}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ であった。以上のことから、 $\text{Al}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}+\text{Al})=0.01$ を示し、Alの残存率は100.0%であることから、水洗処理前後でAl量に変化がないことを確認した。そして、STEM-EDX分析の結果、Li-Ni複合酸化物粒子の最表面における両性金属の濃度が、Ni、Co、Mn、両性金属及び酸素の合計に対して40.5atm%であり、Li-Ni複合酸化物粒子の最表面における両性金属の濃度とNiの濃度との原子比(Ma/Ni)は3.75であり、且つ粒子の最表面(0nm)における両性金属の濃度は粒子の最表面から中心方向に向かって50nmの位置における両性金属の濃度よりも高かった。また、平均二次粒子径は9.9μmであり、BET比表面積は0.22m<sup>2</sup>/gであった。

[0111] 更に、上記Li-Ni複合酸化物粒子粉末20gを100mlの水に10分間懸濁攪拌した後、上澄み液を濾別し、その中の水酸化リチウムと炭酸リチウムの含有量を、滴定法を用いて評価した結果、水酸化リチウムの含有量は0.12重量%、炭酸リチウムの含有量は0.04重量%であった。硫黄含有率は19ppmであり、ナトリウム含有量は5ppm以下であった。

また、このLi-Ni複合酸化物粒子粉末を用いたセルの放電容量は204mAh/g、30サイクル後の容量維持率は95.3%であり、85℃、

24時間保存後のガス発生量は0.17ml/gであった。

[0112] [実施例17]

Ni-Co-Mn水酸化物と水酸化アルミニウムをモル比で $Al / (Ni + Co + Mn + Al) = 0.10$ となるように、水酸化リチウム・1水塩とそれ以外の金属のモル比で $Li / (Ni + Co + Mn + Al) = 1.04$ となるように混合した以外は実施例16と同様に行って、組成が $Li_{1.02}Ni_{0.72}Co_{0.09}Mn_{0.09}Al_{0.1}O_2$ のLi-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。

[0113] [実施例18]

Ni-Co-Mn水酸化物と水酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムをモル比で $Al / (Ni + Co + Mn + Al + Zr) = 0.01$ 、 $Zr / (Ni + Co + Mn + Al + Zr) = 0.02$ となるように、水酸化リチウム・1水塩とそれ以外の金属のモル比で $Li / (Ni + Co + Mn + Al + Zr) = 1.04$ となるように混合した以外は実施例16と同様に行って、組成が $Li_{1.01}Ni_{0.776}Co_{0.097}Mn_{0.097}Al_{0.01}Zr_{0.02}O_2$ のLi-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。

[0114] [実施例19]

Ni-Co-Mn水酸化物と水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムをモル比で $Al / (Ni + Co + Mn + Al + Mg) = 0.01$ 、 $Mg / (Ni + Co + Mn + Al + Mg) = 0.02$ となるように、水酸化リチウム・1水塩とそれ以外の金属のモル比で $Li / (Ni + Co + Mn + Al + Mg) = 1.04$ となるように混合した以外は実施例16と同様に行って、組成が $Li_{1.01}Ni_{0.776}Co_{0.097}Mn_{0.097}Al_{0.01}Mg_{0.02}O_2$ のLi-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。

[0115] [実施例20]

Ni-Co-Mn水酸化物と水酸化アルミニウムをモル比で $Al / (Ni + Co + Mn + Al) = 0.05$ となるように、水酸化リチウム・1水塩とそれ以外の金属のモル比で $Li / (Ni + Co + Mn + Al) = 1.04$ となるように混合した以外は実施例16と同様に行って、組成が $Li_{1.01}Ni_{0.72}Co_{0.09}Mn_{0.09}Al_{0.05}O_2$ のLi-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。

$.76\text{Co}_{0.095}\text{Mn}_{0.095}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ のLi-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。

[0116] [実施例21]

Ni-Co-Mn水酸化物と水酸化アルミニウム、酸化ビスマスをモル比で $\text{Al} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al} + \text{Bi}) = 0.01$ となるように、水酸化リチウム・1水塩とそれ以外の金属のモル比で $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al} + \text{Bi}) = 1.04$ となるように混合した以外は実施例16と同様に行って、化学組成の異なるLi-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。

[0117] [実施例22]

Ni-Co-Mn水酸化物と水酸化アルミニウム、酸化ビスマス、酸化アンチモンをモル比で $\text{Al} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al} + \text{Bi} + \text{Sb}) = 0.01$ となるように、水酸化リチウム・1水塩とそれ以外の金属のモル比で $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al} + \text{Bi} + \text{Sb}) = 1.04$ となるように混合した以外は実施例16と同様に行って、化学組成の異なるLi-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。

[0118] [実施例23]

Li-Ni複合酸化物粒子粉末の水洗処理において、スラリーのpHの調整前に所定量の $\text{NaAlO}_2$ を添加した以外は実施例16と同様に行って、組成が $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.7888}\text{Co}_{0.0986}\text{Mn}_{0.0986}\text{Al}_{0.014}\text{O}_2$ のLi-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。

[0119] [実施例24]

Li-Ni複合酸化物粒子粉末の水洗処理において、スラリーのpHの調整に硫酸アルミニウム・18水和物を添加した後、1/50Nに希釈した硫酸水溶液を使用した以外は実施例16と同様に行って、組成が $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.7888}\text{Co}_{0.0986}\text{Mn}_{0.0986}\text{Al}_{0.014}\text{O}_2$ のLi-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。

[0120] [実施例25]

Ni-Co-Mn水酸化物と水酸化アルミニウム、及び水酸化亜鉛をモル



比で  $Al / (Ni + Co + Al + Zn) = 0.01$ 、 $Zn / (Ni + Co + Al + Zn) = 0.01$  で水酸化リチウム・1水塩とそれ以外の金属のモル比で  $Li / (Ni + Co + Mn + Zn) = 1.04$  で焼成した以外は実施例 16 と同様に行って、組成が  $Li_{1.01}Ni_{0.784}Co_{0.098}Mn_{0.098}Al_{0.01}Zn_{0.01}O_2$  の  $Li-Ni$  複合酸化物粒子粉末を得た。

[0121] [実施例 26]

2 mol / l の硫酸ニッケルと硫酸コバルト及び硫酸マンガン  $Ni : Co : Mn = 60 : 20 : 20$  となるように混合した水溶液と 5.0 mol / l アンモニア水溶液を、同時に反応槽内に供給した以外は実施例 16 と同様に行って、組成が  $Li_{1.01}Ni_{0.594}Co_{0.198}Mn_{0.198}Al_{0.01}O_2$  の  $Li-Ni$  複合酸化物粒子を得た。

[0122] [実施例 27]

$Ni-Co-Mn$  水酸化物と水酸化アルミニウムをモル比で  $Al / (Ni + Co + Mn + Al) = 0.10$  となるように、水酸化リチウム・1水塩とそれ以外の金属のモル比で  $Li / (Ni + Co + Mn + Al) = 1.04$  となるように混合した以外は実施例 25 と同様に行って、組成が  $Li_{1.00}Ni_{0.54}Co_{0.18}Mn_{0.18}Al_{0.1}O_2$  の  $Li-Ni$  複合酸化物粒子粉末を得た。

[0123] [実施例 28]

$Ni-Co-Mn$  水酸化物と水酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムをモル比で  $Al / (Ni + Co + Mn + Al + Zr) = 0.01$ 、 $Zr / (Ni + Co + Mn + Al + Zr) = 0.02$  となるように、水酸化リチウム・1水塩とそれ以外の金属のモル比で  $Li / (Ni + Co + Mn + Al + Zr) = 1.04$  となるように混合した以外は実施例 25 と同様に行って、組成が  $Li_{1.01}Ni_{0.582}Co_{0.194}Mn_{0.194}Al_{0.01}Zr_{0.02}O_2$  の  $Li-Ni$  複合酸化物粒子粉末を得た。

[0124] [実施例 29]

$Ni-Co-Mn$  水酸化物と水酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムをモル比で  $Al / (Ni + Co + Mn + Al + Mg) = 0.01$ 、 $Mg / (Ni$

+Co+Mn+Al+Mg) = 0.02となるように、水酸化リチウム・1水塩とそれ以外の金属のモル比で  $Li / (Ni + Co + Mn + Al + Mg) = 1.04$  となるように混合した以外は実施例25と同様に行って、組成が  $Li_{1.01}Ni_{0.582}Co_{0.194}Mn_{0.194}Al_{0.01}Mg_{0.02}O_2$  のLi-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。

[0125] [実施例30]

Ni-Co-Mn水酸化物と水酸化アルミニウムをモル比で  $Al / (Ni + Co + Mn + Al) = 0.05$  となるように、水酸化リチウム・1水塩とそれ以外の金属のモル比で  $Li / (Ni + Co + Mn + Al) = 1.04$  となるように混合した以外は実施例25と同様に行って、組成が  $Li_{1.01}Ni_{0.57}Co_{0.19}Mn_{0.19}Al_{0.05}O_2$  のLi-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。

[0126] [実施例31]

Ni-Co-Mn水酸化物と水酸化アルミニウム、酸化ビスマスモをモル比で  $Al / (Ni + Co + Al + Bi) = 0.01$  となるように、水酸化リチウム・1水塩とそれ以外の金属のモル比で  $Li / (Ni + Co + Al + Bi) = 1.04$  となるように混合した以外は実施例25と同様に行って、化学組成の異なるLi-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。

[0127] [実施例32]

Ni-Co-Mn水酸化物と水酸化アルミニウム、酸化ビスマスモ、酸化アンチモンをモル比で  $Al / (Ni + Co + Al + Bi + Sb) = 0.01$  となるように、水酸化リチウム・1水塩とそれ以外の金属のモル比で  $Li / (Ni + Co + Al + Bi + Sb) = 1.04$  となるように混合した以外は実施例25と同様に行って、化学組成の異なるLi-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。

[0128] [実施例33]

Ni-Co-Mn水酸化物と水酸化アルミニウム、及び水酸化亜鉛をモル比で  $Al / (Ni + Co + Al + Zn) = 0.01$ 、 $Zn / (Ni + Co +$

$Al + Zn) = 0.01$  で水酸化リチウム・1水塩とそれ以外の金属のモル比で  $Li / (Ni + Co + Mn + Zn) = 1.04$  で焼成した以外は実施例 25 と同様に行って、組成が  $Li_{1.00}Ni_{0.588}Co_{0.196}Mn_{0.196}Al_{0.01}Zn_{0.01}O_2$  の Li-Ni 複合酸化物粒子粉末を得た。

[0129] [比較例 1]

実施例 1 において、焼成して得られた Li-Ni 複合酸化物粒子粉末に水洗処理を行っていないものである。この Li-Ni 複合酸化物粒子粉末 20 g を 100 ml の水に 10 分間懸濁攪拌した後、上澄み液を濾別し、その中の水酸化リチウムと炭酸リチウムの含有量を、滴定法を用いて評価した結果、水酸化リチウムの含有量は 0.46 重量%、炭酸リチウムの含有量は 0.40 重量%であった。また、この Li-Ni 複合酸化物粒子粉末を用いたセルの放電容量は 192 mAh/g、サイクル特性は 97.5%、85℃、24 時間保存後のガス発生量は 1.88 ml/g であった。

[0130] [比較例 2]

実施例 1 において、焼成して得られた Li-Ni 複合酸化物粒子粉末に純水に懸濁し、10 分間攪拌して水洗処理を行った。処理中にスラリーの pH を調整せずに濾過、追加洗浄を行った。この時、スラリーの pH は 12.6 であった。その後、酸素含有雰囲気中で 700℃、3 時間アニール処理を行った。得られた Li-Ni 複合酸化物粒子粉末の Al 量は ICP 分析の結果、 $Al / (Ni + Co + Al) = 0.035$  を示し、Al の残存率は 87.5% であることから、水洗処理前と比較して大幅に低下する傾向が見られた。この Li-Ni 複合酸化物粒子粉末 20 g を 100 ml の水に 10 分間懸濁攪拌した後、上澄み液を濾別し、その中の水酸化リチウムと炭酸リチウムの含有量を、滴定法を用いて評価した結果、水酸化リチウムの含有量は 0.14 重量%、炭酸リチウムの含有量は 0.06 重量%であった。また、この Li-Ni 複合酸化物粒子粉末を用いたセルの放電容量は 189 mAh/g、30 サイクル後の容量維持率は 91.1% であり、85℃、24 時間保存後のガス発生量は 0.39 ml/g であった。

## [0131] [比較例 3]

実施例 1 において、焼成して得られた Li-Ni 複合酸化物粒子粉末に水洗処理を行った。処理中にスラリーの pH を 3.0 に制御し、濾過を経て、10 倍の水で追加洗浄を行った後に酸素含有雰囲気中で 700°C、3 時間アニール処理を行った。

## [0132] [比較例 4]

実施例 1 において、焼成して得られた Li-Ni 複合酸化物粒子粉末に水洗処理を行った。処理中にスラリーの pH を 11.5 に制御し、濾過を経て、10 倍の水で追加洗浄を行った後に酸素含有雰囲気中で 700°C、3 時間アニール処理を行った。

## [0133] [比較例 5]

実施例 1 において、焼成して得られた Li-Ni 複合酸化物粒子粉末に水洗処理を行った。処理中にスラリーの pH を 9.0 に制御し、濾過を経て、10 倍の水で追加洗浄を行った後に 120°C で乾燥してアニール処理を行っていないものである。

## [0134] [比較例 6]

実施例 1 において、焼成して得られた Li-Ni 複合酸化物粒子粉末に水洗処理を行った。処理中にスラリーの pH を 9.0 に制御し、濾過を経て、10 倍の水で追加洗浄を行った後に 120°C で乾燥して、酸素含有雰囲気中で 300°C、3 時間アニール処理を行った。

## [0135] [比較例 7]

実施例 16 において、焼成して得られた Li-Ni 複合酸化物粒子粉末に水洗処理を行っていないものである。この Li-Ni 複合酸化物粒子粉末 20 g を 100 ml の水に 10 分間懸濁攪拌した後、上澄み液を濾別し、その中の水酸化リチウムと炭酸リチウムの含有量を、滴定法を用いて評価した結果、水酸化リチウムの含有量は 0.38 重量%、炭酸リチウムの含有量は 0.42 重量%であった。また、この Li-Ni 複合酸化物粒子粉末を用いたセルの放電容量は 206 mAh/g、サイクル特性は 97.2%、85°C、

24時間保存後のガス発生量は1.55 ml/gであった。

[0136] [比較例8]

実施例16において、焼成して得られたLi-Ni複合酸化物粒子粉末に純水に懸濁し、10分間攪拌して水洗処理を行った。処理中にスラリーのpHを調整せずに濾過、追加洗浄を行った。この時、スラリーのpHは12.41であった。その後、酸素含有雰囲気中で700℃、3時間アニール処理を行った。得られたLi-Ni複合酸化物粒子粉末のAl量はICP分析の結果、 $Al / (Ni + Co + Mn + Al) = 0.008$ を示し、Alの残存率は80.0%であることから、水洗処理前と比較して大幅に低下する傾向が見られた。このLi-Ni複合酸化物粒子粉末20gを100mlの水に10分間懸濁攪拌した後、上澄み液を濾別し、その中の水酸化リチウムと炭酸リチウムの含有量を、滴定法を用いて評価した結果、水酸化リチウムの含有量は0.12重量%、炭酸リチウムの含有量は0.10重量%であった。また、このLi-Ni複合酸化物粒子粉末を用いたセルの放電容量は202 mAh/g、30サイクル後の容量維持率は90.2%であり、85℃、24時間保存後のガス発生量は0.23 ml/gであった。

[0137] [比較例9]

実施例25において、焼成して得られたLi-Ni複合酸化物粒子粉末に水洗処理を行っていないものである。このLi-Ni複合酸化物粒子粉末20gを100mlの水に10分間懸濁攪拌した後、上澄み液を濾別し、その中の水酸化リチウムと炭酸リチウムの含有量を、滴定法を用いて評価した結果、水酸化リチウムの含有量は0.18重量%、炭酸リチウムの含有量は0.19重量%であった。また、このLi-Ni複合酸化物粒子粉末を用いたセルの放電容量は178 mAh/g、サイクル特性は98.6%、85℃、24時間保存後のガス発生量は0.74 ml/gであった。

[0138] [比較例10]

実施例25において、焼成して得られたLi-Ni複合酸化物粒子粉末に純水に懸濁し、10分間攪拌して水洗処理を行った。処理中にスラリーのp

Hを調整せずに濾過、追加洗浄を行った。この時、スラリーのpHは11.78であった。その後、酸素含有雰囲気中で700℃、3時間アニール処理を行った。得られたLi-Ni複合酸化物粒子粉末のAl量はICP分析の結果、 $Al / (Ni + Co + Mn + Al) = 0.007$ を示し、Alの残存率は70.0%であることから、水洗処理前と比較して大幅に低下する傾向が見られた。このLi-Ni複合酸化物粒子粉末20gを100mlの水に10分間懸濁攪拌した後、上澄み液を濾別し、その中の水酸化リチウムと炭酸リチウムの含有量を、滴定法を用いて評価した結果、水酸化リチウムの含有量は0.05重量%、炭酸リチウムの含有量は0.06重量%であった。また、このLi-Ni複合酸化物粒子粉末を用いたセルの放電容量は174mAh/g、30サイクル後の容量維持率は92.3%であり、85℃、24時間保存後のガス発生量は0.13ml/gであった。

[0139] 前記実施例及び比較例におけるLi-Ni複合酸化物粒子粉末の製造条件を表1に、得られたLi-Ni複合酸化物粒子粉末の諸特性を表2に示す。

[0140]

[表1]

水素群組成	水素群組成	水素群組成						水素群組成				乾燥			アーク処理	
		質量	水素	水素	水素	水素	水素	添加液	pH	温度	雰囲気	時間	温度	時間		
(kg)	(%)	(mm)	(%)	(%)	(%)	(%)	(L)	(-)	(°C)	(°C)	(hr)	(°C)	(hr)			
比較例1	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例2	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}B_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例3	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}B_{0.0}Sb_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例4	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	6.50	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例5	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	10.50	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例6	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例7	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例8	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例9	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例10	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$CH_3COOH$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例11	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例12	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例13	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	500	3	500	3		
比較例14	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	500	3	500	3		
比較例15	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例16	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例17	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例18	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例19	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例20	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例21	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例22	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例23	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例24	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例25	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例26	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例27	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例28	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例29	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例30	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例31	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例32	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例33	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例34	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例35	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例36	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例37	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例38	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例39	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		
比較例40	$Li_{1.0}Ni_{0.9}Co_{0.1}Al_{0.0}O_2$	1.5	7.5	15	9	$H_2SO_4$	9.00	15	120	$O_2$	700	3	700	3		

[0141]

[表2]

	処理後の Li/Me	両性金属 残存率	STEM-EDX						D50	BET	余剰リチウム含有量		pH	硫酸 含有率	ナトリウム 含有量	電池特性		
			Ma (0nm)	Ma (50nm)	Ni (0nm)	Co (0nm)	Ma/Ni (0nm)	LiOH			Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	放電容量 (mAh/g)				30サイクル 容量維持率 (%)	ガス発生量 (ml/g)	
			(atm%)	(atm%)	(atm%)	(atm%)	(%)	(wt%)			(wt%)							
実施例1	0.99	100.0	43.3	1.2	10.4	3.0	4.2	12.7	0.14	0.12	0.07	10.77	18	<5	187	95.7	0.18	
実施例2	1.00	100.0	41.1	1.5	13.0	3.9	3.2	14.0	0.12	0.13	0.12	10.75	16	<5	190	95.8	0.18	
実施例3	0.99	100.0	43.0	3.2	11.1	4.9	3.9	13.9	0.17	0.12	0.07	10.92	26	<5	196	95.2	0.20	
実施例4	0.98	97.5	47.6	1.2	13.4	2.8	3.6	12.8	0.16	0.13	0.05	10.82	18	<5	186	95.3	0.21	
実施例5	0.99	100.0	41.3	2.0	12.0	3.1	3.4	13.1	0.20	0.12	0.06	10.77	21	<5	189	95.6	0.22	
実施例6	0.97	100.0	36.7	2.3	14.7	5.2	2.5	12.8	0.19	0.14	0.07	10.73	17	<5	194	95.3	0.26	
実施例7	0.99	98.0	54.0	0.9	11.9	4.0	4.5	14.4	0.13	0.10	0.04	10.79	23	<5	186	97.1	0.17	
実施例8	0.98	97.5	43.9	3.2	12.5	5.1	3.5	12.9	0.19	0.08	0.04	10.71	7	<5	194	95.7	0.22	
実施例9	0.99	97.5	19.2	2.6	4.4	51.0	4.4	13.0	0.24	0.14	0.06	10.89	20	<5	189	95.8	0.22	
実施例10	1.00	97.5	41.8	0.8	9.0	2.9	4.6	12.5	0.16	0.15	0.07	10.83	8	<5	188	95.9	0.25	
実施例11	0.98	97.5	45.7	2.7	11.2	2.9	4.1	6.4	0.39	0.11	0.10	10.84	13	<5	185	97.0	0.31	
実施例12	0.99	100.0	43.8	2.0	13.4	4.6	3.3	23.2	0.09	0.15	0.10	10.67	27	<5	198	95.2	0.16	
実施例13	0.99	97.5	43.2	2.8	12.7	5.2	3.4	13.3	0.75	0.10	0.13	10.55	15	<5	187	95.5	0.27	
実施例14	0.98	97.5	48.0	1.7	13.8	3.0	3.3	13.1	0.45	0.12	0.09	10.85	23	<5	187	96.5	0.23	
実施例15	0.97	98.0	40.1	2.3	12.4	3.1	3.2	13.9	0.15	0.14	0.10	10.88	14	<5	193	96.7	0.38	
実施例16	1.01	100.0	40.5	1.3	10.8	3.3	3.6	9.9	0.22	0.12	0.04	10.68	19	<5	204	95.3	0.17	
実施例17	1.02	100.0	62.5	5.5	11.1	3.4	5.6	10.0	0.23	0.11	0.06	10.69	17	<5	185	97.6	0.18	
実施例18	1.00	100.0	46.0	3.8	12.3	3.9	3.8	10.2	0.23	0.10	0.03	10.71	20	<5	202	95.1	0.18	
実施例19	1.02	100.0	58.9	4.3	13.9	5.0	4.2	9.7	0.24	0.09	0.04	10.74	21	<5	195	97.2	0.16	
実施例20	1.02	100.0	59.2	4.5	14.2	5.1	4.2	9.5	0.25	0.08	0.04	10.73	22	<5	194	96.5	0.15	
実施例21	1.01	100.0	42.0	3.2	10.5	6.2	4.0	9.5	0.26	0.14	0.05	10.69	24	<5	203	95.5	0.17	
実施例22	1.02	100.0	41.5	3.1	9.8	4.8	4.2	9.9	0.22	0.18	0.05	10.75	19	<5	204	95.1	0.18	
実施例23	1.01	140.0	70.3	1.4	12.1	3.8	5.8	9.8	0.24	0.16	0.07	10.76	19	<5	202	95.9	0.18	
実施例24	1.01	140.0	70.5	1.8	11.9	4.1	5.9	10.0	0.25	0.18	0.08	10.79	18	<5	201	98.1	0.18	
実施例25	1.01	100.0	42.0	2.8	11.1	5.2	3.8	10.1	0.28	0.11	0.06	10.80	23	<5	203	95.3	0.16	
実施例26	1.01	100.0	42.3	1.3	10.8	6.0	3.9	9.8	0.22	0.14	0.08	10.45	24	<5	179	95.9	0.11	
実施例27	1.00	100.0	60.6	5.9	10.9	5.5	5.0	10.0	0.26	0.07	0.05	10.49	25	<5	160	97.0	0.11	
実施例28	1.01	100.0	45.9	3.3	13.9	5.2	3.3	10.6	0.22	0.08	0.04	10.38	20	<5	178	95.8	0.10	
実施例29	1.01	100.0	45.1	3.2	13.2	5.0	3.4	10.4	0.23	0.07	0.05	10.41	22	<5	177	96.1	0.11	
実施例30	1.01	100.0	57.9	4.2	12.9	4.9	4.5	10.2	0.25	0.08	0.06	10.39	19	<5	172	96.9	0.13	
実施例31	1.02	100.0	45.9	1.5	11.8	5.0	3.9	9.9	0.23	0.06	0.07	10.42	16	<5	177	95.8	0.12	
実施例32	1.02	100.0	44.0	1.8	12.4	5.5	3.5	10.0	0.28	0.05	0.05	10.44	13	<5	176	95.7	0.11	
実施例33	1.00	100.0	42.0	1.3	12.9	5.4	3.3	9.9	0.25	0.06	0.06	10.50	11	<5	177	95.5	0.10	
比較例1	1.02	100.0	1.0	1.0	46.0	7.6	0.0	12.1	0.15	0.46	0.40	11.42	583	240	192	97.5	1.88	
比較例2	0.97	87.5	2.5	3.1	29.7	6.7	0.1	12.8	0.13	0.14	0.06	10.74	9	<5	189	91.1	0.39	
比較例3	0.96	85.0	2.1	3.4	42.8	8.7	0.0	13.0	0.16	0.13	0.08	10.68	50	<5	188	90.3	0.38	
比較例4	0.98	82.5	1.9	2.7	43.9	8.1	0.0	12.7	0.15	0.12	0.07	10.74	10	<5	191	90.0	0.40	
比較例5	0.99	100.0	41.5	1.5	18.0	6.0	2.3	12.6	1.85	0.05	0.32	10.40	87	<5	192	98.0	0.50	
比較例6	0.97	97.5	42.3	1.9	16.1	5.2	2.8	13.2	1.57	0.04	0.14	10.50	19	<5	197	93.6	0.46	
比較例7	1.04	100.0	1.0	1.3	44.0	7.6	0.0	10.2	0.24	0.38	0.42	11.40	458	228	206	97.2	1.55	
比較例8	1.00	78.0	2.6	2.3	27.8	6.9	0.1	10.3	0.25	0.12	0.10	11.02	7	<5	202	90.2	0.23	
比較例9	1.04	100.0	1.5	1.5	58.2	8.1	0.0	9.9	0.27	0.18	0.19	11.35	706	256	178	98.6	0.74	
比較例10	1.01	76.0	2.7	2.6	42.1	7.1	0.1	9.7	0.26	0.05	0.06	10.60	9	<5	174	94.3	0.13	

[0142] 得られたLi-Ni複合酸化物粒子（実施例1、比較例2）について粒子を切断して断面のメタル濃度をSTEM-EDXで測定した。pH制御なし（比較例2）では図4に示す通り、水洗処理における粒子表面のメタル濃度は最表面からの距離による変化は見られなかったが、pH制御品では図2に示す通り、粒子表面のAlメタル濃度が上昇している。また、画像では図1のように最表面にはAl濃度の高い層が形成されていることが確認されたのに対して、pH制御なしでは図3からは最表面において被膜が確認されな



った。

[0143] 実施例 1-33 で得られた Li-Ni 複合酸化物粒子粉末は、水洗処理時に pH を制御することで、両性金属含有量を維持しつつ、粒子表面に両性金属濃度の高い層を存在させることで結晶構造が安定する。その結果、二次電池におけるサイクル特性が改善された優れた正極材料である。

[0144] また、本発明に係る Li-Ni 複合酸化物粒子粉末は、該粉末 20 g を 100 ml の水に 10 分間懸濁攪拌したときの、上澄み液中の水酸化リチウムの含有量は 0.25 重量%以下、炭酸リチウムの含有量は 0.20 重量%以下であり、高温環境下でのアルカリ成分による電解液の分解反応が抑制され、ガス発生が改善された優れた正極材料である。

[0145] 更に、Li-Ni 複合酸化物粒子粉末を正極活物質に用いた非水電解質二次電池において、85℃、24 時間保存後のガス発生量は 0.45 ml/g 以下であり、高温環境下での電解液との反応性が抑制されガス発生が改善された優れた正極材料であるということが言える。

[0146] 以上の結果から、本発明に係る Li-Ni 複合酸化物粒子粉末はガス発生量が少なく、二次電池としたときのサイクル特性と高温充放電特性に優れたものであるから、非水電解質二次電池用正極活物質として有効であることが確認された。

### 産業上の利用可能性

[0147] 本発明に係る Li-Ni 複合酸化物粒子粉末は、水洗処理において水に分散させたスラリーを得た後に pH を 5.0~11.0 に制御することによって得られる、両性金属含有量を維持しつつ、粒子表面に両性金属濃度の高い層が存在する Li-Ni 複合酸化物粒子粉末であることから、サイクル特性に優れ、且つガス発生量の少ない高温充放電特性に優れた非水電解質二次電池を得ることができる。

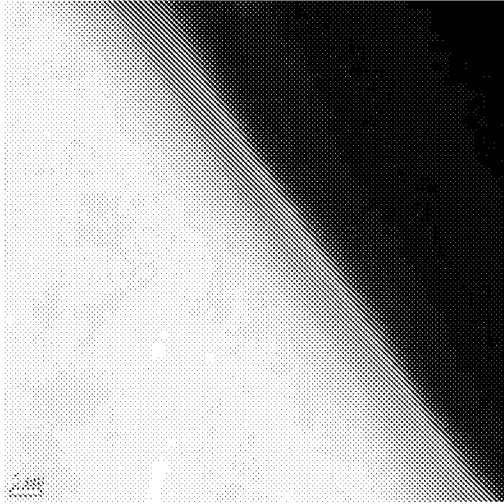
## 請求の範囲

- [請求項1] 組成式が  $Li_x(Ni_{1-y-w-z-v}Co_yMn_wMa_zMb_v)O_2$  ( $0.9 \leq x \leq 1.1$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.25$ ,  $0 \leq w \leq 0.25$ ,  $0 < z \leq 0.15$ ,  $0 \leq v \leq 0.03$ ,  $Ma$  は両性金属であって、 $Al$ 、 $Zn$ 、 $Sn$  から選ばれる少なくとも1種の金属であり、且つ  $Mb$  は  $Bi$ 、 $Sb$ 、 $Zr$ 、 $B$ 、 $Mg$  から選ばれる少なくとも1種の金属) である  $Li-Ni$  複合酸化物粒子粉末において、 $BET$  比表面積が  $0.05 \sim 0.8 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、粒子の最表面における両性金属の濃度と  $Ni$  の濃度との原子比 ( $Ma/Ni$ ) が  $2 \sim 6$  であり、且つ粒子の最表面における両性金属の濃度は粒子の最表面から中心方向に向かって  $50 \text{ nm}$  の位置における両性金属の濃度よりも高いことを特徴とする  $Li-Ni$  複合酸化物粒子粉末。
- [請求項2] 粒子の最表面における両性金属の濃度が、 $Ni$ 、 $Co$ 、 $Mn$ 、両性金属 ( $Ma$ )、 $Mb$  及び酸素の合計に対して  $5 \sim 60 \text{ at}\%$  である請求項1に記載の  $Li-Ni$  複合酸化物粒子粉末。
- [請求項3] 平均二次粒子径が  $1 \sim 30 \mu\text{m}$  である請求項1又は2に記載の  $Li-Ni$  複合酸化物粒子粉末。
- [請求項4] 水酸化リチウムの含有量が  $0.25$  重量%以下であり、且つ炭酸リチウムの含有量が  $0.20$  重量%以下である請求項1～3のいずれかに記載の  $Li-Ni$  複合酸化物粒子粉末。
- [請求項5] 硫黄含有率が  $100 \text{ ppm}$  以下であり、且つナトリウム含有量が  $100 \text{ ppm}$  以下である請求項1～4のいずれかに記載の  $Li-Ni$  複合酸化物粒子粉末。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載の  $Li-Ni$  複合酸化物粒子粉末の製造方法であって、 $Li-Ni$  複合酸化物粒子粉末を水に分散させたスラリーを攪拌しつつ、スラリーの  $\text{pH}$  を  $5.0 \sim 11.0$  に制御する水洗工程、及び水洗工程を経た後、濾別、洗浄、乾燥を行って得られた  $Li-Ni$  複合酸化物粒子粉末を  $450 \sim 850^\circ\text{C}$  の温度範囲で

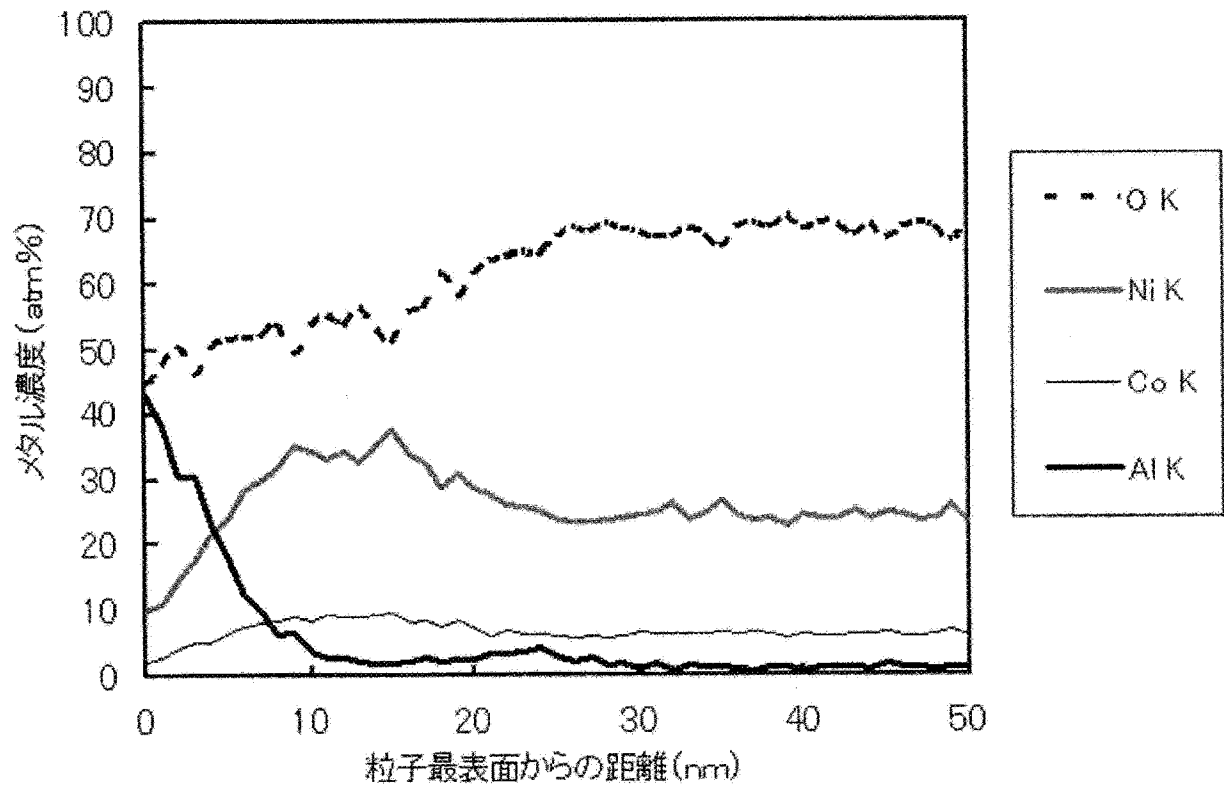
炭酸ガス濃度が100ppm以下の酸素含有雰囲気中でアニールする熱処理工程からなるLi-Ni複合酸化物粒子粉末の製造方法。

[請求項7] 請求項1～5のいずれかに記載のLi-Ni複合酸化物粒子粉末からなる正極活物質を含有する正極を用いた非水電解質二次電池。

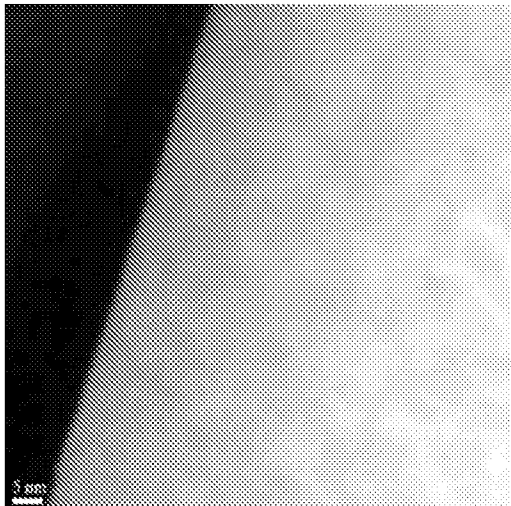
[図1]



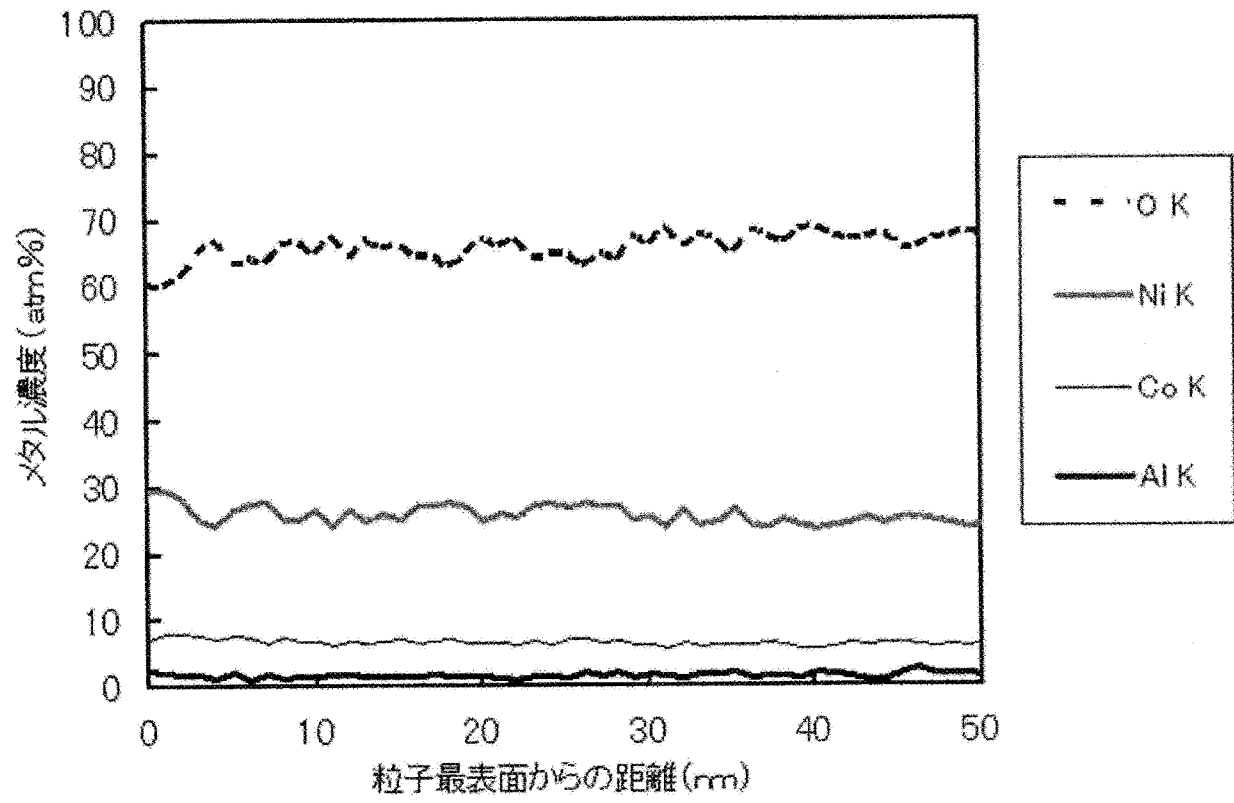
[図2]



[図3]



[図4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060058

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G53/00, H01M4/505, H01M4/525

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

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

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

WPI, Science Direct, Scopus, JSTPlus/JST7580(JDreamII), CiNii

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2007/142275 A1 (AGC Seimi Chemical Co., Ltd.), 13 December 2007 (13.12.2007), claims 1 to 11; paragraphs [0025] to [0027], [0044] & US 2008/0248391 A1 & CN 101356671 A & KR 10-2008-0038163 A & TW 200822424 A	1-3, 7 4-6
Y	JP 2010-155775 A (Toda Kogyo Corp.), 15 July 2010 (15.07.2010), claims 5, 8, 9; paragraphs [0034] to [0039] & EP 2368851 A1 & WO 2010/064440 A1 & CN 102239118 A & KR 10-2011-0094023 A	4-6

 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
02 May, 2012 (02.05.12)Date of mailing of the international search report  
22 May, 2012 (22.05.12)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060058

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-44963 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 25 February 2010 (25.02.2010), claims 1 to 5 (Family: none)	1-7
A	JP 2005-310744 A (Hitachi Metals, Ltd.), 04 November 2005 (04.11.2005), claims 1 to 9 (Family: none)	1-7
A	JP 2003-331841 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 21 November 2003 (21.11.2003), claims 1 to 5 (Family: none)	1-7
A	JP 2008-251390 A (Toda Kogyo Corp.), 16 October 2008 (16.10.2008), claims 1 to 8 & US 2010/0207059 A1 & EP 2157640 A1 & WO 2008/126364 A1 & CA 2682942 A & CN 101652883 A & KR 10-2009-0126276 A	1-7
A	JP 2008-166269 A (Toda Kogyo Corp.), 17 July 2008 (17.07.2008), claims 1 to 5 & US 2009/0272940 A1 & EP 2104163 A1 & WO 2008/068905 A1 & KR 10-2009-0086198 A & CA 2672072 A & CN 101595581 A	1-7
A	JP 2009-81130 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 16 April 2009 (16.04.2009), claims 1 to 35 & US 2010/0209771 A1 & EP 2202828 A1 & WO 2009/031619 A1 & KR 10-2010-0063041 A & CN 101796672 A	1-7
A	JP 2005-322616 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 17 November 2005 (17.11.2005), claims 1 to 8 & US 2005/0227147 A1 & KR 10-2006-0045560 A & CN 1658414 A	1-7

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/060058

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Since the document 1 discloses powder of Li-Ni composite oxide particle which satisfies the definition in claim 1, the invention of claim 1 cannot be considered to be novel in the light of the inventions disclosed in the document 1 and does not have a special technical feature.

Therefore, three inventions (invention groups) comprising the inventions of claims 1-5, the invention of claim 6 and the invention of claim 7 are involved in claims.

Meanwhile, the invention of claim 1 having no special technical feature is classified into invention 1.

(Continued to extra sheet)

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/060058

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Document 1: WO 2007/142275 A1 (AGC Seimi Chemical Co., Ltd.), 13  
December 2007 (13.12.2007)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. C01G53/00(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. C01G53/00, H01M4/505, H01M4/525

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2012年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2012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）  
 WPI, Science Direct, Scopus, JSTPlus/JST7580(JDreamII), CiNii

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	WO 2007/142275 A1 (AGCセイミケミカル株式会社) 2007. 12. 13, 請求項 1-11, [0025]-[0027], [0044] & US 2008/0248391 A1 & CN 101356671 A & KR 10-2008-0038163 A & TW 200822424 A	1-3, 7 4-6
Y	JP 2010-155775 A (戸田工業株式会社) 2010. 07. 15, 請求項 5, 8, 9, [0034]-[0039] & EP 2368851 A1 & WO 2010/064440 A1 & CN 102239118 A & KR 10-2011-0094023 A	4-6

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 02.05.2012	国際調査報告の発送日 22.05.2012
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） 横山 敏志 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	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
A	JP 2010-44963 A (住友金属鉱山株式会社) 2010. 02. 25, 請求項 1-5 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2005-310744 A (日立金属株式会社) 2005. 11. 04, 請求項 1-9 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2003-331841 A (株式会社豊田中央研究所) 2003. 11. 21, 請求項 1-5 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2008-251390 A (戸田工業株式会社) 2008. 10. 16, 請求項 1-8 & US 2010/0207059 A1 & EP 2157640 A1 & WO 2008/126364 A1 & CA 2682942 A & CN 101652883 A & KR 10-2009-0126276 A	1-7
A	JP 2008-166269 A (戸田工業株式会社) 2008. 07. 17, 請求項 1-5 & US 2009/0272940 A1 & EP 2104163 A1 & WO 2008/068905 A1 & KR 10-2009-0086198 A & CA 2672072 A & CN 101595581 A	1-7
A	JP 2009-81130 A (三菱化学株式会社) 2009. 04. 16, 請求項 1-35 & US 2010/0209771 A1 & EP 2202828 A1 & WO 2009/031619 A1 & KR 10-2010-0063041 A & CN 101796672 A	1-7
A	JP 2005-322616 A (松下電器産業株式会社) 2005. 11. 17, 請求項 1-8 & US 2005/0227147 A1 & KR 10-2006-0045560 A & CN 1658414 A	1-7

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求項 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
  
2.  請求項 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
  
3.  請求項 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

文献1には、請求項1の規定を満たすLi-Ni複合酸化物粒子粉末が記載されているから、請求項1に係る発明は、文献1に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。

したがって、請求の範囲には、請求項1-5に係る発明、請求項6に係る発明、請求項7に係る発明の3の発明(群)が含まれる。

なお、特別な技術的特徴を有しない請求項1に係る発明は、発明1に区分する。

文献1: WO 2007/142275 A1 (AGCセイミケミカル株式会社) 2007. 12. 13

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。