

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年5月8日(08.05.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/069469 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/079294
- (22) 国際出願日: 2013年10月29日(29.10.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-238275 2012年10月29日(29.10.2012) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 酒井 智弘 (SAKAI, Tomohiro); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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), ユーロシヤ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL

(54) 発明の名称: 正極活物質の製造方法

(57) Abstract: Provided is a production method for a positive electrode active material, capable of readily producing a positive electrode active material having excellent cycle characteristics even when same is a Li-rich positive electrode active material. The production method for positive electrode active materials has: a step in which at least one type of sulfate (A) selected from a group comprising a Ni sulfate, a Co sulfate, and a Mn sulfate, an Al sulfate, and at least one type of carbonate (B) selected from a group comprising sodium carbonate and potassium carbonate are mixed in an aqueous salutation state, and a co-precipitation compound including at least one type of transition metal element (X) selected from a group comprising Ni, Co, and Mn, and Al is obtained; and a step in which the co-precipitation compound and lithium carbonate are mixed, and baked at 500-1,000°C.

(57) 要約: Liリッチ系正極活物質の場合でも優れたサイクル特性を有する正極活物質を簡便に製造できる、正極活物質の製造方法を提供する。Niの硫酸塩、Coの硫酸塩およびMnの硫酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の硫酸塩(A)と、Alの硫酸塩と、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の炭酸塩(B)とを、水溶液の状態では混合して、Ni、CoおよびMnからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素(X)とAlとを含む共沈化合物を得る工程と、前記共沈化合物と炭酸リチウムとを混合し、500~1000°Cで焼成する工程と、を有する正極活物質の製造方法。



WO 2014/069469 A1

明 細 書

発明の名称：正極活物質の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、正極活物質の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 携帯電話、ノート型パソコン等の携帯型電子機器等には、リチウムイオン二次電池が広く使用されている。リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、Liと遷移金属元素を含む複合酸化物からなる正極活物質（ LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 等。）が知られている。例えば、正極活物質として LiCoO_2 を用い、負極としてリチウム合金、グラファイト、カーボンファイバー等を用いたリチウムイオン二次電池は、約4Vの高い電圧が得られるため、高エネルギー密度を有する電池として広く使用されている。

[0003] 携帯型電子機器用、車載用等のリチウムイオン二次電池には、小型化、軽量化が求められている。そのため、リチウムイオン二次電池は、単位質量あたりの放電容量（以下、単に「放電容量」という。）、および、充放電サイクルを繰り返した後に放電容量および平均放電電圧を低下させ難い特性（以下、「サイクル特性」ともいう。）のさらなる向上が求められている。

[0004] 放電容量の高い正極活物質としては、下記の正極活物質（i）のような遷移金属元素に対するLi比が高い複合酸化物（以下、「Liリッチ系正極活物質」ともいう。）からなる正極活物質が注目されている。

（i） $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物の固溶体を含み、前記固溶体が含有するLiおよび遷移金属元素の組成比が、組成式 $\text{Li}_{1+1/3x}\text{Co}_{1-x-y}\text{Ni}_{y/2}\text{Mn}_{2x/3+y/2}$ （ $x+y \leq 1$ 、 $0 \leq y$ 、かつ、 $1/3 < x \leq 2/3$ ）を満たす正極活物質（特許文献1）。

[0005] しかし、正極活物質（i）は、高電圧での充電によって電解液から生じた分解物と接触することでMnが電解液中に溶出しやすい。そのため、正極活

物質 (i) の結晶構造が不安定になりやすく、十分なサイクル特性が得られない。

そこで、優れたサイクル特性を有するLiリッチ系正極活物質を得る方法として、以下の方法(ii)が提案されている。

- [0006] (ii) 炭酸塩共沈工程および焼成工程によって得られた、Liと、Co、NiおよびMnとを含有リチウム遷移金属複合酸化物を、硝酸アルミニウム溶液に加えて混合し、均質化した後にフッ化アンモニウムを加え、濾過して得られた固形分を焼成することで、前記リチウム遷移金属複合酸化物の表面にフッ化アルミニウムをコーティングする方法(特許文献2)。しかし、方法(ii)は、正極活物質の製造工程が増えるため、製造が煩雑になる。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：日本特開2009-152114号公報
特許文献2：日本特表2012-511809号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は、優れた放電容量およびサイクル特性を有する正極活物質を簡便に製造できる、正極活物質の製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明は、以下の構成を要旨とするものである。

(1) 下記の工程(I)および工程(II)を有することを特徴とする正極活物質の製造方法。

(I) Niの硫酸塩、Coの硫酸塩およびMnの硫酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の硫酸塩(A)と、

Alの硫酸塩と、

炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の炭酸塩(B)とを、

水溶液の状態では混合して、Ni、CoおよびMnからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素(X)とAlとを含む共沈化合物を得る工程。

(II) 前記共沈化合物と炭酸リチウムとを混合し、500~1000℃で焼成する工程。

(2) 前記工程(1)において、硫酸塩(A)と、Alの硫酸塩と、炭酸塩(B)とを混合する際の混合液のpHが7~12である、上記(1)に記載の正極活物質の製造方法。

(3) 前記工程(1)において、共沈化合物に含まれるAlの割合が、前記遷移金属元素(X)のモル数およびAlのモル数の合計モル数に対して、0.01~5mol%である、上記(1)または(2)に記載の正極活物質の製造方法。

[0010] (4) 前記工程(1)において、硫酸塩(A)の水溶液中における遷移金属元素(X)の濃度が、0.1~3mol/kgである、上記(1)~(3)のいずれか一項に記載の正極活物質の製造方法。

(5) 前記工程(1)において、Alの硫酸塩の水溶液中におけるAlの濃度が、0.001~0.15mol/kgである、上記(1)~(4)のいずれか一項に記載の正極活物質の製造方法。

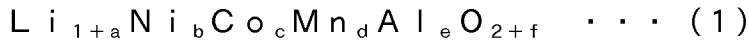
(6) 前記工程(1)において、炭酸塩(B)の水溶液中における炭酸塩(B)の濃度が、0.1~2mol/kgである、上記(1)~(5)のいずれか一項に記載の正極活物質の製造方法。

[0011] (7) 前記工程(1)における共沈化合物の粒子径(D50)が4~20μmであり、比表面積が50~300m²/gである、上記(1)~(6)のいずれか一項に記載の正極活物質の製造方法。

(8) 前記工程(II)において、炭酸リチウムに含まれるLiのモル数が、前記遷移金属元素(X)の合計モル数に対して、1.1倍以上である、上記(1)~(7)のいずれか一項に記載の正極活物質の製造方法。

(9) 得られる正極活物質が下式(1)で表される化合物(1)である、上

記(1)～(8)のいずれか一項に記載の正極活物質の製造方法。



(ただし、前記式(1)中、 $a \sim e$ はそれぞれ $0, 1 \leq a \leq 0.6, 0.095 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.3, 0.28 \leq d \leq 0.85, 0.9 \leq b+c+d \leq 1.05, 0.0001 \leq e \leq 0.05$ である。 f はLi、Ni、Co、MnおよびAlの価数によって決定される数値である。)

発明の効果

[0012] 本発明の正極活物質の製造方法によれば、優れた放電容量およびサイクル特性を有する正極活物質を簡便に製造できる。

発明を実施するための形態

[0013] 本明細書において、Liはリチウム元素を示す。また、Ni、Co、Mn、Al等も同様に各元素を示す。

[0014] <正極活物質の製造方法>

本発明の正極活物質の製造方法は、Liと、Ni、CoおよびMnからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素(X)と、Alとを含む正極活物質を製造する方法である。本発明の正極活物質の製造方法は、下記の工程(I)および工程(II)を有する。

[0015] [工程(I)]

本発明の製造方法における工程(I)では、硫酸塩(A)と、Alの硫酸塩と、炭酸塩(B)とを、水溶液の状態では混合する。必要に応じてさらに添加剤を用いてもよい。これにより、遷移金属元素(X)とAlとを含む共沈化合物が析出する。

硫酸塩(A)とAlの硫酸塩と炭酸塩(B)とを、水溶液の状態では混合する態様は、硫酸塩(A)とAlの硫酸塩と炭酸塩(B)とが、混合の際に水溶液の状態であれば特に限定されない。具体的には、共沈化合物が析出しやすく、かつ粒子径を制御しやすいことから、反応槽に硫酸塩(A)の水溶液、Alの硫酸塩の水溶液、および炭酸塩(B)の水溶液を連続的に添加することが好ましい。さらに、硫酸塩(A)とAlの硫酸塩がより均一に混合で

きることから、硫酸塩（A）およびA Iの硫酸塩を含む水溶液を調製した後、硫酸塩（A）およびA Iの硫酸塩を含む水溶液と炭酸塩（B）の水溶液とを連続的に添加することがより好ましい。反応槽には、予めイオン交換水、純水、蒸留水等を入れておくことが好ましく、さらに炭酸塩（B）や後述する添加剤等を用いてpHを制御しておくことがより好ましい。

硫酸塩（A）を2種以上使用する場合、硫酸塩（A）の水溶液としては、2種以上の硫酸塩（A）のそれぞれを別々に含む2種以上の水溶液としてもよく、2種以上の硫酸塩（A）を含む1種の水溶液としてもよい。また、1種の硫酸塩（A）を含む水溶液と、2種以上の硫酸塩（A）を含む水溶液とを併用してもよい。炭酸塩（B）を2種使用する場合も同様である。

硫酸塩（A）と、A Iの硫酸塩と、炭酸塩（B）とを混合する際の混合液のpHは、7～12が好ましく、7.5～10がより好ましい。前記pHが前記範囲内であれば、単相の炭酸塩の共沈化合物が析出しやすい。

[0016] 硫酸塩（A）は、Niの硫酸塩、Coの硫酸塩およびMnの硫酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の硫酸塩である。

Niの硫酸塩としては、硫酸ニッケル（II）・六水和物、硫酸ニッケル（I）・七水和物、硫酸ニッケル（II）アンモニウム・六水和物等が挙げられる。

Coの硫酸塩としては、硫酸コバルト（II）・七水和物、硫酸コバルト（I）アンモニウム・六水和物等が挙げられる。

Mnの硫酸塩としては、硫酸マンガン（II）・五水和物、硫酸マンガン（I）アンモニウム・六水和物等が挙げられる。

[0017] 硫酸塩（A）は、1種のみを単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

硫酸塩（A）としては、放電容量が高いリチウムイオン二次電池が得られやすい点から、Niの硫酸塩およびMnの硫酸塩を含むことが好ましく、Niの硫酸塩、Coの硫酸塩およびMnの硫酸塩を併用することがより好ましい。すなわち、遷移金属元素（X）としてNiおよびMnを含む共沈化合物

を析出させることが好ましく、遷移金属元素 (X) として Ni、Co および Mn を含む共沈化合物を析出させることがより好ましい。すなわち、共沈化合物は、遷移金属元素 (X) として Ni および Mn を含む炭酸塩であることが好ましく、遷移金属元素 (X) として Ni、Co および Mn を含む炭酸塩であることがより好ましい。

[0018] Al の硫酸塩としては、例えば、無水硫酸アルミニウム (III)、硫酸アルミニウム (III) ・十四～十八水和物、硫酸アルミニウム (III) カリウム ・十二水和物等が挙げられる。

[0019] 炭酸塩 (B) は、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である。炭酸塩 (B) は、Ni、Co および Mn を共沈させるための pH 調整剤としての役割を果たす。

炭酸塩 (B) は、炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウム的一方を単独で使用してもよく、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムを併用してもよい。

[0020] Ni の硫酸塩に含まれる Ni のモル数の割合は、遷移金属元素 (X) および Al の合計モル数 (100 mol%) に対して、9.5～50 mol% が好ましく、14.2～45 mol% がより好ましく、19～40 mol% が特に好ましい。前記 Ni の量の割合が下限値以上であれば、高い放電電圧を示す正極活物質が得られる。前記 Ni の量の割合が上限値以下であれば、高い放電容量を示す正極活物質が得られる。

[0021] Co の硫酸塩に含まれる Co のモル数の割合は、遷移金属元素 (X) および Al の合計モル数 (100 mol%) に対して、0～30 mol% が好ましく、0～20 mol% がより好ましく、0～15 mol% が特に好ましい。前記 Co の量の割合が上限値以下であれば、優れたサイクル特性を示す正極活物質が得られる。

[0022] Mn の硫酸塩に含まれる Mn のモル数の割合は、遷移金属元素 (X) および Al の合計モル数 (100 mol%) に対して、28.5～85 mol% が好ましく、38～80 mol% がより好ましく、38～70 mol% が特に好ましい。前記 Mn の量の割合が下限値以上であれば、高い放電容量を示

す正極活物質が得られる。前記Mnの量の割合が上限値以下であれば、高い放電電圧を示す正極活物質が得られる。

[0023] Alの硫酸塩に含まれるAlのモル数の割合は、遷移金属元素(X)およびAlの合計モル数(100mol%)に対して、0.01~5mol%が好ましく、0.1~5mol%がより好ましく、0.1~2mol%が特に好ましい。前記Alの量の割合が下限値以上であれば、優れたサイクル特性を示す正極活物質が得られる。前記Alの量の割合が上限値以下であれば、不純物相が出にくくなる。

[0024] 硫酸塩(A)の水溶液中における遷移金属元素(X)の濃度は、0.1~3mol/kgが好ましく、0.5~2.5mol/kgがより好ましい。前記濃度が下限値以上であれば、生産性が高い。前記濃度が上限値以下であれば、硫酸塩(A)を十分に溶解させられる。

硫酸塩(A)を含む水溶液を2種以上使用する場合は、それぞれの水溶液について遷移金属元素(X)の濃度を前記範囲内とすることが好ましい。

[0025] Alの硫酸塩の水溶液中におけるAlの濃度は、0.001~0.15mol/kgが好ましく、0.005~0.125mol/kgがより好ましい。前記濃度が下限値以上であれば、生産性が高い。前記濃度が上限値以下であれば、Alの硫酸塩を十分に溶解させられる。

硫酸塩(A)とAlの硫酸塩の両方を含む水溶液とする場合は、硫酸塩(A)とAlの硫酸塩のそれぞれの濃度を前記範囲とすることが好ましい。

工程(I)で得られる共沈化合物としては、Ni、MnおよびAlを含む共沈炭酸塩であるか、又はNi、Co、MnおよびAlを含む共沈炭酸塩であることが好ましい。

[0026] 炭酸塩(B)の水溶液中における炭酸塩(B)の濃度は、0.1~2mol/kgが好ましく、0.5~2mol/kgがより好ましい。前記炭酸塩(B)の濃度が前記範囲内であれば、共沈化合物が析出しやすい。

硫酸塩(B)を含む水溶液を2種以上使用する場合は、それぞれの水溶液について硫酸塩(B)の濃度を前記範囲内とすることが好ましい。

[0027] 硫酸塩（A）、A Iの硫酸塩および炭酸塩（B）の水溶液に使用する溶媒としては、硫酸塩（A）、A Iの硫酸塩および炭酸塩（B）が溶解する範囲であれば、水のみであってもよく、水に加えて水以外の成分を含む水性媒体であってもよい。

前記水以外の成分としては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ポリオール等が挙げられる。ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ブタンジオール、グリセリン等が挙げられる。

水性媒体中の水以外の成分の割合は、0～20質量%が好ましく、0～10質量%がより好ましく、0～1質量%が特に好ましく、含まないことが最も好ましい。前記水以外の成分の割合が上限値以下であれば、環境面、取扱い性、コストの点で優れている。

[0028] 硫酸塩（A）と、A Iの硫酸塩と、炭酸塩（B）とを、水溶液の状態に混合する際は、反応槽中で攪拌しながら行うことが好ましい。

攪拌装置としては、例えば、スリーワンモータ等が挙げられる。攪拌翼としては、例えば、アンカー型、プロペラ型、パドル型等の攪拌翼が挙げられる。

[0029] 硫酸塩（A）と、A Iの硫酸塩と、炭酸塩（B）とを、水溶液の状態に混合する際の混合液の温度は、共沈化合物が析出しやすいことから、20～80℃が好ましく、25～60℃がより好ましい。

また、硫酸塩（A）と、A Iの硫酸塩と、炭酸塩（B）とを、水溶液の状態に混合する際は、析出した共沈化合物の酸化を抑制する点から、窒素雰囲気下またはアルゴン雰囲気下で混合を行うことが好ましく、コストの面から、窒素雰囲気下で混合を行うことが特に好ましい。

[0030] 添加剤としては、例えば、pHや遷移金属元素（X）の溶解度を調整するために、アンモニア、またはアンモニウム塩を用いてもよい。アンモニウム塩としては、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム等が

挙げられる。

アンモニアまたはアンモニウム塩は、硫酸塩（A）およびA Iの硫酸塩の供給と同時に混合液に供給されることが好ましい。

[0031] 得られた共沈化合物中のNi、CoおよびMnのそれぞれの割合の好ましい範囲は、前述の硫酸塩（A）およびA Iの硫酸塩中のNi、CoおよびMnのそれぞれの割合の好ましい範囲と同じである。これにより、適度な粒子径および球形の共沈化合物が得られやすい。

また、得られた共沈化合物中の遷移金属元素（X）およびA Iの合計量に対するA Iの割合の好ましい範囲は、前述の硫酸塩（A）およびA Iの硫酸塩中の遷移金属元素（X）およびA Iの合計量に対する、A Iの硫酸塩中のA Iの割合の好ましい範囲と同じである。これにより、優れたサイクル特性を示す正極活物質が得られる。

[0032] 共沈化合物の粒子径（D50）は、4～20 μmが好ましく、5～18 μmがより好ましく、6～15 μmが特に好ましい。共沈化合物の粒子径が前記範囲内であれば、後述する正極活物質の粒子径を好ましい範囲に制御しやすく、十分な電池特性を示す正極活物質が得られやすい。

なお、粒子径（D50）は、体積基準で求めた粒度分布の、全体積を100%とした累積体積分布曲線において50%となる点の粒子径、すなわち体積基準累積50%径を意味する。共沈化合物の粒子径（D50）は、後述する正極活物質の粒子径（D50）と同様にして測定される。

[0033] 共沈化合物の比表面積は、50～300 m²/gが好ましく、100～250 m²/gがより好ましい。共沈化合物の比表面積が前記範囲内であれば、後述する正極活物質の比表面積を好ましい範囲に制御しやすく、高い放電容量を示す正極活物質が得られやすい。

共沈化合物の比表面積は、後述する正極活物質の比表面積と同様にして測定される。

[0034] 工程（1）は、共沈化合物が析出した後に、濾過、または遠心分離によって水溶液を取り除く工程を有することが好ましい。濾過または遠心分離とし

ては、加圧濾過機、減圧濾過機、遠心分級機、フィルタープレス、スクリープレス、回転型脱水機等を用いることができる。

得られた共沈化合物は、不純物イオンを取り除くために、洗浄することが好ましい。共沈化合物の洗浄方法としては、例えば、加圧濾過と蒸留水への分散を繰り返す方法等が挙げられる。

[0035] 得られた共沈化合物は乾燥することが好ましい。特に、洗浄を行う場合は、洗浄を行った後に共沈化合物を乾燥することが好ましい。

共沈化合物の乾燥温度は、60～200℃が好ましく、80～130℃がより好ましい。前記乾燥温度が下限値以上であれば、共沈化合物を短時間で乾燥できる。前記乾燥温度が上限値以下であれば、共沈化合物が酸化することを抑制できる。

共沈化合物の乾燥時間は、1～300時間が好ましく、5～120時間がより好ましい。

[0036] [工程 (II)]

工程 (II) では、工程 (I) で得られた共沈化合物と、炭酸リチウムとを混合し、500～1000℃で焼成する。

共沈化合物と炭酸リチウムとを混合する方法は、例えば、ロッキングミキサ、ナウタミキサ、スパイラルミキサ、カッターミル、Vミキサ等を使用する方法等が挙げられる。

[0037] 工程 (II) において、炭酸リチウムに含まれるLiのモル数は、共沈化合物に含まれる遷移金属元素 (X) の合計モル数に対して、1.1倍以上であることが好ましい。前記割合が下限値以上であれば、高い放電容量が得られる。

炭酸リチウムに含まれるLiの合計量のモル数は、遷移金属元素 (X) の合計モル数に対して、1.1倍以上1.6倍以下がより好ましく、1.1倍以上1.4倍以下が特に好ましい。前記割合が前記範囲内であれば、高い放電容量が得られる。

[0038] 焼成装置には、電気炉、連続焼成炉、ロータリーキルン等を使用できる。

焼成時に共沈化合物は酸化されることから、焼成は大気下で行うことが好ましく、空気を供給しながら行うことが特に好ましい。

空気の供給速度は、炉の内容積1 Lあたり、10～200 mL/分が好ましく、40～150 mL/分がより好ましい。

焼成時に空気を供給することで、共沈化合物中の遷移金属元素(X)が十分に酸化され、結晶性が高く、かつ目的とする結晶相を有する正極活物質が得られる。

[0039] 焼成温度は、500～1000℃であり、600～1000℃が好ましく、800～950℃が特に好ましい。焼成温度が、前記範囲内であれば、結晶性の高い正極活物質が得られる。

焼成時間は、4～40時間が好ましく、4～20時間がより好ましい。

[0040] 焼成は、500～1000℃での1段焼成でもよく、400～700℃の仮焼成を行った後に、700～1000℃で本焼成を行う2段焼成でもよい。なかでも、Liが正極活物質中に均一に拡散しやすいことから2段焼成が好ましい。

2段焼成の場合の仮焼成の温度は、400～700℃が好ましく、500～650℃がより好ましい。また、2段焼成の場合の本焼成の温度は、700～1000℃が好ましく、800～950℃がより好ましい。

[0041] [正極活物質]

本発明の製造方法により製造される正極活物質は粒子状である。正極活物質の粒子形状は、特に限定されず、例えば、球状、針状、板状等が挙げられる。なかでも、正極の製造時に正極活物質の充填性が高くなることから、正極活物質の粒子形状は球状がより好ましい。

[0042] 本発明の製造方法により得られる正極活物質の粒子径(D50)は、4～20 μmが好ましく、5～18 μmがより好ましく、6～15 μmが特に好ましい。前記粒子径(D50)が前記範囲内であれば、高い放電容量が得られる。

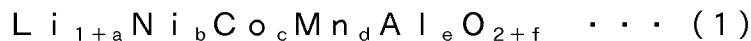
粒子径(D50)は、実施例に記載の方法で測定される。

[0043] 正極活物質は、粒子径（D50）が10～500nmの一次粒子が凝集した二次粒子であることが好ましい。これにより、リチウムイオン二次電池を製造したときに、電解液が正極における正極活物質間に充分に行き渡りやすくなる。

[0044] 正極活物質の比表面積は、0.1～15m²/gが好ましく、2～10m²/gがより好ましく、4～8m²/gが特に好ましい。比表面積が下限値以上であれば、高い放電容量が得られる。前記比表面積が上限値以下であれば、優れたサイクル特性が得られる。

前記比表面積は、実施例に記載の方法で測定される。

[0045] 本発明における正極活物質としては、下式（1）で表される化合物（1）が好ましい。



ただし、前記式（1）中、a～eはそれぞれ0.1≦a≦0.6、0.095≦b≦0.5、0≦c≦0.3、0.28≦d≦0.85、0.9≦b+c+d≦1.05、0.0001≦e≦0.05であり、fはLi、Ni、Co、MnおよびAlの価数によって決定される数値である。

化合物（1）のaは、初期放電容量および初期放電電圧が高い正極活物質となることから、0.1≦a≦0.4がより好ましい。

化合物（1）のbは、aと同様の理由で、0.142≦b≦0.45がより好ましく、0.19≦b≦0.4が特に好ましい。

化合物（1）のcは、aと同様の理由で、0≦c≦0.2がより好ましく、0≦c≦0.15が特に好ましい。

化合物（1）のdは、aと同様の理由で、0.38≦d≦0.85がより好ましく、0.38≦d≦0.7が特に好ましい。

化合物（1）のeは、初期放電容量とサイクル特性を両立できることから、0.001≦e≦0.05がより好ましく、0.001≦e≦0.02が特に好ましい。

[0046] 以上説明した本発明の正極活物質の製造方法によれば、特許文献2のよう

な、リチウム遷移金属複合酸化物の表面にフッ化アルミニウムをコーティングする方法に比べて、工程数の少ない簡便な方法で優れたサイクル特性を有する正極活物質を製造できる。

[0047] 本発明の製造方法で得られる正極活物質は、リチウムイオン二次電池におけるリチウムイオン二次電池用正極の形成に使用できる。本発明の製造方法で得られる正極活物質を使用するリチウムイオン二次電池およびリチウムイオン二次電池用正極は、本発明の製造方法で得られる正極活物質を使用する以外は、公知の形態を制限なく採用できる。

リチウムイオン二次電池としては、例えば、リチウムイオン二次電池用正極と、負極と、非水電解質とを有するものが挙げられる。リチウムイオン二次電池の形状は、特に限定されず、コイン型、シート状（フィルム状）、折り畳み状、巻回型有底円筒型、ボタン型等の形状を、用途に応じて適宜選択できる。

[0048] リチウムイオン二次電池用正極は、例えば、正極集電体と、該正極集電体上に設けられた正極活物質層と、を有するものが挙げられる。

正極集電体としては、例えば、アルミニウム箔、ステンレス鋼箔等が挙げられる。

[0049] 正極活物質層は、前記した本発明の製造方法で得られた正極活物質と、導電材と、バインダと、を含む層である。さらに、必要に応じて増粘剤等の他の成分が含まれていてもよい。

導電材としては、例えば、アセチレンブラック、黒鉛、ケッチェンブラック等のカーボンブラック等が挙げられる。導電材は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

バインダとしては、例えば、フッ素系樹脂（ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等。）、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン等。）、不飽和結合を有する重合体（スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム等。）、アクリル酸系重合体（アクリル酸共重合体、メタクリル酸共重合体等。）等が挙げられる。バインダは、1種を

単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

正極活物質は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0050] 増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、ガゼイン、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。増粘剤は1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0051] リチウムイオン二次電池用正極の製造方法としては、例えば、以下に示す方法が挙げられる。正極活物質、導電材およびバインダを、媒体に溶解もしくは分散させてスラリーを得るか、または正極活物質、導電材およびバインダを、媒体と混練して混練物を得る。次いで、得られたスラリーまたは混練物を正極集電体上に塗工すること等によって正極活物質層を形成させる。

[0052] 負極は、負極集電体上に、負極活物質を含む負極活物質層が形成されてなる。

負極集電体としては、例えばニッケル箔、銅箔等の金属箔が挙げられる。

負極活物質としては、比較的低い電位でリチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料であればよく、例えば、リチウム金属、リチウム合金、炭素材料、周期表14、15族の金属を主体とする酸化物、炭素化合物、炭化ケイ素化合物、酸化ケイ素化合物、硫化チタン、炭化ホウ素化合物等が挙げられる。また、負極活物質としては、酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化チタン、酸化スズ等の酸化物およびその他の窒化物等を使用してもよい。

[0053] 負極活物質の炭素材料としては、例えば、難黒鉛化性炭素、人造黒鉛、天然黒鉛、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等。）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物（フェノール樹脂、フラン樹脂等。）を適当な温度で焼成して炭素化した有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭、カーボンブラック類等が挙げら

れる。

周期表14族の金属としては、例えば、Si、Sn等が挙げられる。なかでも、周期表14族の金属としては、Siが好ましい。

[0054] 負極は、例えば、負極活物質を有機溶媒と混合することによってスラリを調製し、調製したスラリを負極集電体に塗布、乾燥、プレスすることによって得られる。

[0055] 非水電解質としては、例えば、有機溶媒に電解質塩を溶解させた非水電解液、電解質塩を含有させた固体電解質、高分子電解質、高分子化合物等に電解質塩を混合または溶解させた固体状もしくはゲル状電解質等が挙げられる。

[0056] 有機溶媒としては、非水電解液用の有機溶媒として公知のものを採用でき、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジオキシエタン、γ-ブチロラクトン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、酢酸エステル、酪酸エステル、プロピオン酸エステル等が挙げられる。なかでも、電圧安定性の点からは、有機溶媒としては、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート類が好ましい。有機溶媒は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0057] 固体電解質としては、リチウムイオン伝導性を有する材料であればよく、無機固体電解質および高分子固体電解質のいずれを使用してもよい。

無機固体電解質としては、例えば、窒化リチウム、ヨウ化リチウム等が挙げられる。

高分子固体電解質としては、電解質塩と該電解質塩を溶解する高分子化合物を含む電解質が挙げられる。電解質塩を溶解する高分子化合物としては、エーテル系高分子化合物（ポリ（エチレンオキサイド）、ポリ（エチレンオキサイド）の架橋体等。）、ポリ（メタクリレート）エステル系高分子化合物、アクリレート系高分子化合物等が挙げられる。

[0058] ゲル状電解質のマトリックスとしては、前記非水電解液を吸収してゲル化するものであればよく、種々の高分子化合物を使用できる。前記高分子化合物としては、例えば、フッ素系高分子化合物（ポリ（ビニリデンフルオロライド）、ポリ（ビニリデンフルオロライド-*c o*-ヘキサフルオロプロピレン）等。）、ポリアクリロニトリル、ポリアクリロニトリルの共重合体、エーテル系高分子化合物（ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンオキサールの共重合体、ならびに該共重合体の架橋体等。）等が挙げられる。前記共重合体としてポリエチレンオキサイドに共重合させるモノマーとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル等が挙げられる。

ゲル状電解質のマトリックスとしては、酸化還元反応に対する安定性の点から、前記高分子化合物のうち、特にフッ素系高分子化合物が好ましい。

[0059] 電解質塩は、リチウムイオン二次電池に使用されている公知のものが使用でき、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等が挙げられる。

実施例

[0060] 以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の記載によっても限定されない。例1、2、4、5が実施例、例3、6が比較例である。

[粒子径 (D50)]

共沈化合物および正極活物質を水中に超音波処理によって十分に分散させ、日機装社製レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置（装置名；MT-3300EX）により測定を行い、頻度分布および累積体積分布曲線を得ることで体積基準の粒度分布を得た。得られた累積体積分布曲線における50%となる点の粒子径を粒子径 (D50) とした。また、得られた累積体積分布曲線において、10%となる点の粒子径である粒子径 (D10) と、90%となる点の粒子径である粒子径 (D90) も算出した。

[0061] [比表面積]

共沈化合物および正極活物質の比表面積は、マウンテック社製比表面積測定装置（装置名；HM model-1208）によりBET（Brunauer, Emmett, Teller）法を用いて測定した。

[0062] [組成分析（Ni、Co、Mn、Al）]

共沈化合物の組成分析は、プラズマ発光分析装置（SIIナノテクノロジー社製、型式名：SPS3100H）により行った。

[0063] [サイクル特性の評価]

（正極体シートの製造）

各例で得られた正極活物質と、導電材であるアセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデン（バインダ）とを、質量比が80：10：10でN-メチルピロリドンに加え、スラリを調製した。

次いで、該スラリを、厚さ20 μ mのアルミニウム箔（正極集電体）の片面上にドクターブレードにより塗工し、120 $^{\circ}$ Cで乾燥した後、ロールプレス圧延を2回行い、正極体シートを作製した。

（リチウムイオン二次電池の製造）

得られた正極体シートを直径18mmの円形に打ち抜いたものを正極とし、ステンレス鋼製簡易密閉セル型のリチウムイオン二次電池をアルゴングローブボックス内で組み立てた。なお、負極集電体として厚さ1mmのステンレス鋼板を使用し、該負極集電体上に厚さ500 μ mの金属リチウム箔を形成して負極とした。セパレータには厚さ25 μ mの多孔質ポリプロピレンを用いた。また、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の質量比1：1の混合溶媒に、濃度が1mol/dm³となるようにLiPF₆を溶解させた液を電解液として使用した。

（放電容量維持率の測定）

得られたリチウムイオン二次電池を、充放電評価装置（東洋システム社製、装置名：TOSCAT-3000）に接続し、活物質1g当たり0.1Cの負荷電流で4.6Vまで充電し、活物質1g当たり0.1Cの負荷電流にて2Vまで放電して活性化処理を行った。その後、活物質1g当たり1Cの

負荷電流で4.5 Vまで充電し、活物質1 g当たり1 Cの負荷電流で2 Vまで放電する充放電サイクルを100回繰り返した。なお、1 Cとは、正極の理論容量を1時間で放電できる電流量を意味する。

活性化処理時の充電容量、放電容量および平均放電電圧を、それぞれ初期の充電容量、放電容量および平均放電電圧とした。また、3サイクル目の放電容量に対する、100サイクル目の放電容量の割合を放電容量維持率とした。

[0064] [例1]

工程(1) :

硫酸ニッケル(II)・六水和物、硫酸コバルト(II)・七水和物、硫酸マンガン(II)・五水和物および硫酸アルミニウム(III)・十四~十八水和物を、Ni、Co、MnおよびAlのモル比が表1に示すとおりになるように、かつ硫酸塩の合計量が1.5 mol/kgとなるように蒸留水に溶解させて、硫酸塩水溶液を2 kg調製した。また、炭酸ナトリウム381.2 gを蒸留水2018.8 gに溶解させ、2.4 kgの炭酸塩水溶液(pH調整液)を調製した。

次いで、2 Lのバッフル付きガラス製反応槽に蒸留水を入れ、マントルヒータで50℃に加熱し、パドル型の攪拌翼で攪拌しながら、前記硫酸塩水溶液を5.0 g/分の速度で6時間添加し、Ni、Co、MnおよびAlを含む共沈化合物を析出させた。なお、前記硫酸塩水溶液の添加中は、反応槽内のpHを8.0に保つように炭酸塩水溶液(pH調整液)を添加して混合した。また、析出反応中は、反応槽内の液量が2 Lを超えないように、ろ布を用いて連続的に液の抜き出しを行った。

得られた共沈化合物から不純物イオンを取り除くために、遠心分離と蒸留水への分散を繰り返し、共沈化合物の洗浄を行った。上澄液の電気伝導度が20 mS/mとなった時点で洗浄を終了し、120℃で15時間乾燥させて共沈化合物を得た。得られた共沈化合物におけるNi、Co、MnおよびAlの組成分析結果を表1に示す。

[0065] 工程 (II) :

前記共沈化合物に含まれる遷移金属元素 (X) の合計モル数に対する、炭酸リチウムに含まれるLiのモル数の比が1.28になるように、前記共沈化合物18gと炭酸リチウム7.31gとを混合した。さらに、電気炉 (FO510、ヤマト科学社製) を用いて、炉の内容積1Lあたり大気を133mL/分でフローしながら、600°Cで5時間仮焼成し、ついで850°Cで16時間本焼成して正極活物質を得た。

得られた正極活物質の粒子径 (D10、D50、D90) と比表面積を表1に示す。

[0066] [例2]

工程 (II) において、共沈化合物に含まれる遷移金属元素 (X) の合計モル数に対する、炭酸リチウムに含まれるLiのモル数の比を表1に示すように変更した以外は、例1と同様にして正極活物質を得た。

得られた正極活物質の粒子径 (D10、D50、D90) と比表面積を表1に示す。

[0067] [例3]

工程 (I) において、硫酸アルミニウム (III) ・十四~十八水和物を使用せず、硫酸ニッケル (II) ・六水和物、硫酸コバルト (II) ・七水和物、および硫酸マンガン (II) ・五水和物の仕込み量を、Ni、CoおよびMnのモル比が表1に示すとおりとなるように変更した以外は、例1と同様にして正極活物質を得た。

得られた正極活物質の粒子径 (D10、D50、D90) と比表面積を表1に示す。

[0068] [例4]

工程 (I) において、硫酸ニッケル (II) ・六水和物、硫酸コバルト (II) ・七水和物、硫酸マンガン (II) ・五水和物および硫酸アルミニウム (III) ・十四~十八水和物を、Ni、Co、MnおよびAlのモル比が表1に示すとおりになるようにする以外は、例1と同様にして、共沈化合物を得た。

工程 (II) において、前記共沈化合物に含まれる遷移金属元素 (X) の合計モル数に対する、炭酸リチウムに含まれる Li のモル数の比を 1.13 に変更した以外は、例 1 と同様にして正極活物質を得た。

得られた正極活物質の粒子径 (D10、D50、D90) と比表面積を表 1 に示す。

[0069] [例 5]

工程 (II) において、前記共沈化合物に含まれる遷移金属元素 (X) の合計モル数に対する、炭酸リチウムに含まれる Li のモル数の比を 1.15 に変更した以外は、例 4 と同様にして正極活物質を得た。

得られた正極活物質の粒子径 (D10、D50、D90) と比表面積を表 1 に示す。

[0070] [例 6]

工程 (I) において、硫酸アルミニウム (III) ・十四～十八水和物を使用せず、硫酸ニッケル (II) ・六水和物、硫酸コバルト (II) ・七水和物、および硫酸マンガン (II) ・五水和物の仕込み量を、Ni、Co および Mn のモル比が表 1 に示すとおりとなるように変更した以外は、例 5 と同様にして正極活物質を得た。

得られた正極活物質の粒子径 (D10、D50、D90) と比表面積を表 1 に示す。

[0071] 表 1 における「Li/X」は、工程 (II) における、共沈化合物に含まれる遷移金属元素 (X) の合計モル数に対する、炭酸リチウムに含まれる Li のモル数の比 (mol 倍) を意味する。また、リチウムイオン二次電池の初期特性における「効率」は、初期の充電容量に対する放電容量の割合である。

[0072]

[表1]

		例1	例2	例3	例4	例5	例6	
工程(I)	仕込み組成 [mol%]	Ni	32.7	32.7	33.0	39.7	39.7	40.0
		Co	4.0	4.0	4.0	5.8	5.8	5.7
		Mn	62.3	62.3	63.0	54.6	54.6	54.3
		Al	1.0	1.0	0.0	1.0	1.0	0.0
	共沈化合物の分析組成[mol%]	Ni	32.5	32.5	33.1	39.6	39.6	40.0
		Co	4.1	4.1	4.0	5.6	5.6	5.7
		Mn	62.4	62.4	62.9	53.8	53.8	54.2
		Al	1.0	1.0	0.0	1.0	1.0	0.0
共沈化合物	比表面積 [m ² /g]	118.1	118.1	146.7	154.8	154.8	210.8	
	平均粒径 [μm]	D50	11.9	11.9	9.9	11.6	11.6	11.1
工程(II)	Li/X	1.28	1.30	1.28	1.13	1.15	1.15	
正極活物質	平均粒径 [μm]	D10	6.1	6.2	6.3	6.1	6.1	5.5
		D50	9.5	9.5	9.8	9.9	9.9	10.5
		D90	14.4	14.6	15.7	16.8	16.8	16.0
	比表面積 [m ² /g]	9.20	6.42	8.43	10.80	8.65	7.71	
初期特性	充電容量 [mAh/g]	293.4	297.2	293.8	257.2	258.2	260.8	
	放電容量 [mAh/g]	270.2	264.4	268.6	237.5	232.8	231.6	
	効率 [%]	92.1	88.9	91.4	92.3	90.2	88.8	
	平均放電電圧 [V]	3.66	3.67	3.67	3.76	3.78	3.79	
放電容量維持率 [%]		80.6	84.4	52.3	79.5	75.2	63.8	

[0073] 表1に示すように、例1、2、4、5のリチウムイオン二次電池は、例3、6のリチウムイオン二次電池と比較して放電容量維持率が高く、サイクル特性に優れていた。

産業上の利用可能性

[0074] 本発明によれば、工程数の少ない簡便な方法でサイクル特性に優れるリチウムイオン二次電池用の正極活物質が得られる。該正極活物質は、携帯電話等の電子機器、車載用の小型・軽量なりチウムイオン二次電池に用いるリチウムイオン二次電池用正極の形成に好適に利用できる。

なお、2012年10月29日に出願された日本特許出願2012-238275号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

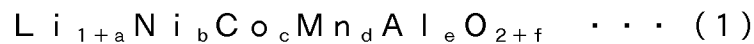
- [請求項1] 下記の工程（I）および工程（II）を有することを特徴とする正極活物質の製造方法。
- （I）Niの硫酸塩、Coの硫酸塩およびMnの硫酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の硫酸塩（A）と、
- Alの硫酸塩と、
- 炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の炭酸塩（B）とを、
- 水溶液の状態では混合して、Ni、CoおよびMnからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素（X）とAlとを含む共沈化合物を得る工程。
- （II）前記共沈化合物と炭酸リチウムとを混合し、500～1000℃で焼成する工程。
- [請求項2] 前記工程（I）において、硫酸塩（A）と、Alの硫酸塩と、炭酸塩（B）とを混合する際の混合液のpHが7～12である、請求項1に記載の正極活物質の製造方法。
- [請求項3] 前記工程（I）において、共沈化合物に含まれるAlの割合が、前記遷移金属元素（X）のモル数およびAlのモル数の合計モル数に対して、0.01～5mol%である、請求項1または2に記載の正極活物質の製造方法。
- [請求項4] 前記工程（I）において、硫酸塩（A）の水溶液中における遷移金属元素（X）の濃度が、0.1～3mol/kgである、請求項1～3のいずれか一項に記載の正極活物質の製造方法。
- [請求項5] 前記工程（I）において、Alの硫酸塩の水溶液中におけるAlの濃度が、0.001～0.15mol/kgである、請求項1～4のいずれか一項に記載の正極活物質の製造方法。
- [請求項6] 前記工程（I）において、炭酸塩（B）の水溶液中における炭酸塩（B）の濃度が、0.1～2mol/kgである、請求項1～5のい

ずれか一項に記載の正極活物質の製造方法。

[請求項7] 前記工程 (I) における共沈化合物の粒子径 (D50) が4~20 μm であり、比表面積が50~300 m^2/g である、請求項1~6のいずれか一項に記載の正極活物質の製造方法。

[請求項8] 前記工程 (II) において、炭酸リチウムに含まれるLiのモル数が、前記遷移金属元素 (X) の合計モル数に対して、1.1倍以上である、請求項1~7のいずれか一項に記載の正極活物質の製造方法。

[請求項9] 得られる正極活物質が下式 (1) で表される化合物 (1) である、請求項1~8のいずれか一項に記載の正極活物質の製造方法。



(ただし、前記式 (1) 中、 $a \sim e$ はそれぞれ $0.1 \leq a \leq 0.6$ 、 $0.095 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.3$ 、 $0.28 \leq d \leq 0.85$ 、 $0.9 \leq b+c+d \leq 1.05$ 、 $0.0001 \leq e \leq 0.05$ である。 f はLi、Ni、Co、MnおよびAlの価数によって決定される数値である。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/079294

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
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)
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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2005-015282 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 20 January 2005 (20.01.2005), paragraphs [0022], [0023], [0030], [0033], [0065], [0066] (Family: none)	1-6, 8 1-6, 8, 9 7
Y A	JP 2006-294597 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 October 2006 (26.10.2006), paragraphs [0014], [0070], [0071], [0119] to [0121] & US 2008/0160412 A1 & WO 2006/098216 A1	1-6, 8, 9 7
A	JP 2008-293988 A (GS Yuasa Corp.), 04 December 2008 (04.12.2008), paragraphs [0989] to [1052] & EP 1391950 A1 & WO 2002/086993 A1	7

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 22 January, 2014 (22.01.14)	Date of mailing of the international search report 04 February, 2014 (04.02.14)
--	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/079294

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 2008-514534 A (LG Chem, Ltd.), 08 May 2008 (08.05.2008), paragraphs [0023] to [0041] & US 2006/0068289 A1 & EP 1805834 A & WO 2006/033525 A1	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. 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. 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 1971-2014年
 日本国実用新案登録公報 1996-2014年
 日本国登録実用新案公報 1994-2014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	JP 2005-015282 A (三菱化学株式会社) 2005. 01. 20,	1-6, 8
Y	段落【0022】、【0023】、【0030】、【0033】、【006	1-6, 8, 9
A	5】、【0066】 (ファミリーなし)	7
Y	JP 2006-294597 A (松下電器産業株式会社) 2006. 10. 26,	1-6, 8, 9
A	段落【0014】、【0070】、【0071】、【0119】 - 【01	7
	21】 & US 2008/0160412 A1 & WO 2006/098216 A1	

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 22. 01. 2014	国際調査報告の発送日 04. 02. 2014
----------------------------	----------------------------

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) 川村 裕二 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X	3349
---	--	-----	------

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 2008-293988 A (株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション) 2008.12.04, 段落【0989】－【1052】 & EP 1391950 A1 & WO 2002/086993 A1	7
A	JP 2008-514534 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2008.05.08, 段落【0023】－【0041】 & US 2006/0068289 A1 & EP 1805834 A & WO 2006/033525 A1	1-9