

(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 9 月 27 日(27.09.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/127796 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 45/00 (2006.01) *C01G 53/00* (2006.01)
C01D 15/00 (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)
C01G 51/00 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/001528
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 6 日(06.03.2012)
- (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 2011-062907 2011 年 3 月 22 日(22.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社豊田自動織機(KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中川 雄太 (NAKAGAWA, Yuta) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷

市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 安田 直人 (YASUDA, Naoto) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 阿部 徹 (ABE, Toru) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP).

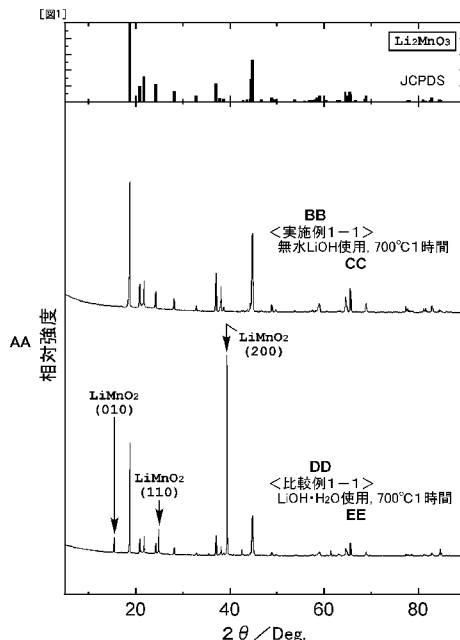
(74) 代理人: 大川 宏 (OHKAWA, Hiroshi); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅 3 丁目 2 番 5 号 Aichi (JP).

(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, JP, 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,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING LITHIUM-CONTAINING COMPOSITE OXIDE, POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム含有複合酸化物の製造方法、正極活物質および二次電池



AA RELATIVE INTENSITY
BB EXAMPLE 1-1
CC ANHYDROUS LiOH IS USED, 700°C, 1 HOUR
DD COMPARATIVE EXAMPLE 1-1
EE LiOH·H₂O IS USED, 700°C, 1 HOUR

(57) Abstract: A process for producing a lithium-containing composite oxide, whereby it becomes possible to synthesize a lithium-containing composite oxide that contains Li and at least one metal element other than Li and has a crystal structure belonging to a layered rock salt structure, and it becomes also possible to prevent the formation of impurities under high-temperature/high-oxidized reaction conditions. The process comprises: a melting reaction step of reacting a metal-containing raw material that contains a metal element in a molten salt, which is prepared by melting a molten salt raw material, at a reaction temperature that is equal to or higher than 350°C and is equal to or higher than the melting point of the molten salt raw material, wherein the molten salt raw material contains dehydrated lithium hydroxide, which comprises dehydrated lithium hydroxide, in an amount of 50 mol% or more relative to the total amount, i.e., 100 mol%, of the molten salt raw material, and also contains Li at a molar ratio larger than the theoretical content of Li in the lithium-containing composite oxide; and a collection step of collecting the lithium-containing composite oxide produced in the melting reaction step.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/127796 A1



SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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).

- (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,

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
- 補正された請求の範囲 (条約第 19 条(1))

Li および Li を除く一種以上の金属元素を含み結晶構造が層状岩塩構造に属するリチウム含有複合酸化物を合成可能な、高温かつ高酸化状態の反応条件において、不純物の生成を抑制することができるリチウム含有複合酸化物の製造方法であって、金属元素を含む金属含有原料を、全体を 100 モル%としたとき脱水された状態にある水酸化リチウムからなる脱水状態水酸化リチウムを 50 モル%以上含みリチウム含有複合酸化物に含まれる Li の理論組成を超えるモル比の Li を含む熔融塩原料を熔融した熔融塩中で、350℃以上かつ該熔融塩原料の融点以上の反応温度で反応させる熔融反応工程と、熔融反応工程で生成されたリチウム含有複合酸化物を回収する回収工程と、を含む。

明 細 書

発明の名称：

リチウム含有複合酸化物の製造方法、正極活物質および二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、主としてリチウムイオン二次電池の正極材料として使用される複合酸化物およびその複合酸化物を用いた二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話やノート型パソコンなどのポータブル電子機器の発達や、電気自動車の実用化などに伴い、小型軽量でかつ高容量の二次電池が必要とされている。たとえば、リチウムイオン二次電池は、リチウム(Li)を挿入および脱離することができる活物質を正極と負極にそれぞれ有する。そして、両極間に設けられた電解液内をLiイオンが移動することによって動作する。

[0003] リチウムイオン二次電池の性能は、二次電池を構成する正極、負極および電解質の材料に左右される。そのなかでも、活物質を形成する活物質材料の研究開発が活発に行われている。たとえば、リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 Li_2MnO_3 、 LiFeO_2 などの $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型の層状岩塩構造を有するリチウムおよび他の金属元素を含むリチウム含有複合酸化物が知られている。

[0004] なかでも、 Li_2MnO_3 については、正極活物質として Li_2MnO_3 を含む二次電池を使用する際、使用に先立ち正極活物質を活性化させる必要がある。しかし、 Li_2MnO_3 の粒径が大きい場合には、粒子の表層しか活性化されない。使用する Li_2MnO_3 のほぼ全量を電池として活性な材料とするためには、 Li_2MnO_3 の粒径を小さくすることが必要と考えられている。

[0005] 簡便な微粒子の合成プロセスとして、溶融塩法がある。たとえば、特許文献1には、ナノオーダーの酸化物粒子を合成する方法が開示されている。特許文献1の各実施例では、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と LiNO_3 とを1:1のモル比

で混合した溶融塩原料に乾燥添加剤として Li_2O_2 を添加して乾燥を行った後 300°C にした溶融塩を用いて、各種リチウム含有複合酸化物の微粒子を合成している。

[0006] また、特許文献2の実施例1では、ニッケル製るつぼにて $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉末を 600°C にした溶融塩中で Mn_2O_3 粉末を反応させて、マンガンの平均酸化数が3価の斜方晶系 o-LiMnO_2 の微粉末を得ている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2008-105912号公報

特許文献2：特開2001-192210号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献2の実施例1のように、水酸化リチウム一水和物を加熱して得られる溶融塩には、水和水に由来する水が存在する。高温の溶融塩に水が存在すると、水が沸騰して溶融塩が飛散する場合がある。また、水酸化リチウムを含む溶融塩中に存在する水は、非常にpHが高くなる。pHの高い水がニッケル製の坩堝と接触することで、坩堝からニッケルが溶け出す。つまり、本実施例で得られるリチウムマンガ系複合酸化物には、不純物としてニッケルが混入する可能性がある。さらに、pHの高い水の存在は、得られる複合酸化物の構造にも影響を及ぼす。pHの高い水が存在する水酸化リチウム溶融塩中でマンガ酸化物を反応させると、マンガが十分に酸化され難い。したがって、水の存在は、 Li_2MnO_3 のようなマンガの価数が高いリチウムマンガ系複合酸化物の製造において、酸化が不十分な LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 などが不純物として生成されるため、不利である。

[0009] また、特許文献1では、溶融塩の原料として水酸化リチウム一水和物を使用しているが、溶融する前に Li_2O_2 を添加して乾燥を行っている。この乾燥は、溶融塩から水分を除去することで酸化物イオンと水との平衡関係を偏

らせて、熔融塩中の酸化物イオン濃度を高めることを目的として行われている。つまり、引用文献1は、そもそも、熔融塩中に存在する水により不純物が生成されやすくなることに、着目していなかった。また、特許文献1に記載の各実施例は、比較的低い反応温度（300℃）で複合酸化物を合成している。そのうえ、熔融塩の原料は、その半分を硝酸リチウムが占めている。このような熔融塩は、酸化状態が低いため、実施例3においてもマンガンの価数が3.5価であるスピネル型リチウムマンガン酸化物は生成されるが、マンガンの価数が4価である層状岩塩型のリチウムマンガン酸化物は生成されない。このような低い反応温度かつ低い酸化状態である合成条件の下では、仮に乾燥工程を省略しても、不純物の混入はX線回折のような一般的な方法では検出できないほど僅かであると考えられる。そして、層状岩塩構造に比べてマンガン価数が低いスピネル構造のリチウムマンガン酸化物の合成を目的としているため、酸化状態が低くても大きな問題とはならない。したがって、熔融塩法を用いたリチウム含有複合酸化物の製造方法であっても、比較的低温で低い酸化状態の反応条件では、そもそも不純物の生成は問題視されないと言える。

[0010] 本発明は、上記の問題点に鑑み、層状岩塩構造に属するリチウム含有複合酸化物を合成可能な反応条件、すなわち比較的高温で高酸化状態の反応条件において、不純物の生成を抑制することができる複合酸化物の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明の複合酸化物の製造方法は、リチウム（Li）元素およびリチウムを除く一種以上の金属元素を含み結晶構造が層状岩塩構造に属するリチウム含有複合酸化物の製造方法であって、

前記金属元素を含む金属含有原料を、全体を100モル%としたとき脱水された状態にある水酸化リチウムからなる脱水状態水酸化リチウムを50モル%以上含み前記リチウム含有複合酸化物に含まれるリチウムの理論組成を超えるモル比のリチウムを含む熔融塩原料を熔融した熔融塩中で、350℃

以上かつ該溶融塩原料の融点以上の反応温度で反応させる溶融反応工程と、
前記溶融反応工程で生成された前記リチウム含有複合酸化物を回収する回収工程と、
を経ることを特徴とする。

[0012] 本発明の複合酸化物の製造方法では、水酸化リチウムを含む溶融塩原料を溶融した溶融塩中で、金属含有原料を反応させる。層状岩塩構造に属するリチウム含有複合酸化物を合成するには、高酸化状態で反応活性が高い必要がある。このような状態は、塩基性の溶融塩および高い反応温度によりもたらされると考えられる。水酸化リチウムの溶融塩は強い塩基性であり、水酸化リチウムの溶融塩では水酸化物イオンは酸素イオンと水とに分解し、水は高温の溶融塩から蒸発する。その結果、水酸化リチウムをモル比で50%以上含む350℃以上の溶融塩は、高塩基濃度と脱水環境が得られ、所望の複合酸化物の合成に適した高酸化状態が形成される。

[0013] しかし、溶融塩原料である水酸化リチウムに水が存在すると、溶融塩中での水のpHが非常に高くなる。そのため、溶融塩を収容する坩堝の種類によっては、pHの高い水と接触することで、坩堝の成分が溶融塩に溶出して不純物を形成する場合がある。それだけでなく、pHの高い水の存在下で金属含有原料を反応させると、金属含有原料に含まれる金属が十分に酸化されず、層状岩塩構造の複合酸化物以外の化合物が不純物として生成されやすくなる。また、溶融塩原料に水分が含まれることで、溶融塩原料を溶融する際に水が沸騰して溶融塩が飛散する場合がある。

[0014] そこで、本発明の複合酸化物の製造方法では、脱水された状態にある水酸化リチウムからなる脱水状態水酸化リチウムを溶融塩原料として用い、その溶融塩原料を溶融した溶融塩中で、金属含有原料を反応させる。水酸化リチウムを加熱して溶融塩とする際に、溶融される水酸化リチウムが脱水された状態にあると、溶融塩中に存在する可能性のあるpHの高い水が低減され、前述の不純物の生成が抑制される。また、水が沸騰することによる溶融塩の飛散も抑制される。

[0015] なお、「脱水された状態にある水酸化リチウム」は、本質的に水和水を含まない状態の水酸化リチウムのことを指し、本発明の製造方法における製造工程において脱水を行ったかどうかは問わない。つまり、無水水酸化リチウムを使用する場合もこの範疇に含まれるが、市販の無水水酸化リチウムを使用する場合には、その無水水酸化リチウムの製造工程において脱水処理を行ったかどうかは、問題ではない。

[0016] 本発明の複合酸化物の製造方法は、 Li および Li を除く一種以上の金属元素を含み結晶構造が層状岩塩構造に属するリチウム含有複合酸化物の合成を目的としている。リチウム含有複合酸化物がリチウムマンガン系酸化物である場合、基本的に Mn の平均酸化数は4価である。本発明の製造方法により得られる複合酸化物においても4価に満たない Mn が存在する可能性はあるが、不純物の生成が抑制されることで Mn の平均酸化数は3.8価以上さらには3.9価以上と高くなり、ほぼ4価であるのが望ましい。リチウム含有複合酸化物がリチウムニッケル系酸化物である場合、基本的に Ni の平均酸化数は3価であるが、本発明の製造方法により不純物の生成が抑制されることで、得られる複合酸化物全体の Ni の平均酸化数は2.8価以上さらには2.9価以上と高くなり、ほぼ3価であるのが望ましい。リチウム含有複合酸化物にて基本的に3価をとる Co および Fe についても同様である。

[0017] また、結晶構造が層状岩塩構造に属する代表的なリチウム含有複合酸化物として、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 Li_2MnO_3 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、等が挙げられる。これらを組成式で表すのであれば、 $x\text{Li}_2\text{M}^1\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{LiM}^2\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$ であって、 M^1 は4価の Mn を必須とする一種以上の金属元素、 M^2 は3価の Co 、3価の Ni および3価の Fe の少なくとも一種を必須とする一種以上の金属元素あるいは4価の Mn を必須とする二種以上の金属元素) で表されるリチウム含有複合酸化物を基本組成とする。あるいは、組成式： $\text{Li}_{1.33-y}\text{M}^1_{0.67-z}\text{M}^2_{y+z}\text{O}_2$ (M^1 は4価の Mn を必須とする一種以上の金属元素、 M^2 は一種以上の金属元素、 $0 \leq y \leq 0.33$ 、 $0 \leq z \leq 0.67$)

、Liはその一部が水素で置換されてもよい）、で表されるリチウム含有複合酸化物を基本組成とする。いずれの記載方法であっても同様の結晶構造をもつ複合酸化物を示す。なお、言うまでもなく、不可避免的に生じるLi、M¹、M²またはOの欠損により、上記組成式からわずかにずれた複合酸化物をも含む。

[0018] 一方、本発明の複合酸化物の製造方法により生成が抑制される不純物としては、原料に由来する酸化の不十分な不純物、坩堝に由来する不純物、などがある。具体的には、NiO、LiMnO₂（斜方晶層状構造）、LiMn₂O₄（スピネル構造）、Mn₂O₃、Co₂O₃、NiMn₂O₄、CoMn₂O₄等が挙げられる。層状岩塩構造に属するリチウム含有複合酸化物に存在するこれらの不純物は、X線回折（XRD）、電子線回折、発光分光分析（ICP）等により確認可能である。

[0019] さらに、反応温度を350℃以上の高温とし、溶融塩中で原料を反応させることにより、微粒子状の複合酸化物が得られる。これは、溶融塩中で原料がアルカリ融解して均一に混合されるためである。特に、実質的に水酸化リチウムのみを溶融した溶融塩中であれば、反応温度が高温（たとえば500℃以上）であっても結晶成長は抑制され、一次粒子がナノオーダーの複合酸化物が得られる。

[0020] 本発明の複合酸化物の製造方法における溶融反応工程の前に少なくとも二種の金属元素を含む水溶液をアルカリ性にして沈殿物を得る前駆体合成工程を行い、金属含有原料の少なくとも一部として沈殿物を使用してもよい。沈殿物を前駆体として用いることで、リチウム含有複合酸化物が高純度で得られる。

[0021] 本発明の複合酸化物の製造方法により得られる複合酸化物は、リチウムイオン二次電池などの二次電池の正極活物質として使用することができる。すなわち、本発明は、本発明の複合酸化物の製造方法により得られた複合酸化物を含むことを特徴とする正極活物質と捉えることもできる。

発明の効果

[0022] 本発明の複合酸化物の製造方法によれば、層状岩塩構造に属するリチウム含有複合酸化物の合成時に起こりうる不純物の生成を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明の複合酸化物の製造方法により得られたリチウム含有複合酸化物 (Li_2MnO_3) および比較例の複合酸化物の製造方法により得られたリチウム含有複合酸化物のX線回折測定の結果を示す。

[図2]本発明の複合酸化物の製造方法により得られたリチウム含有複合酸化物 ($\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) および比較例の複合酸化物の製造方法により得られたリチウム含有複合酸化物のX線回折測定の結果を示す。

[図3]本発明の複合酸化物の製造方法により製造された各種リチウム含有複合酸化物のX線回折測定の結果を示す。

発明を実施するための形態

[0024] 以下に、本発明の複合酸化物の製造方法を実施するための形態を説明する。なお、特に断らない限り、本明細書に記載された数値範囲「a～b」は、下限aおよび上限bをその範囲に含む。そして、これらの上限値および下限値、ならびに実施例中に列記した数値も含めてそれらを任意に組み合わせることで数値範囲を構成し得る。

[0025] <複合酸化物>

以下に、本発明の複合酸化物の製造方法の各工程を説明する。本発明の複合酸化物の製造方法は、LiおよびLiを除く一種以上の金属元素を含み結晶構造が層状岩塩構造に属するリチウム含有酸化物の製造方法であって、主として、溶融反応工程および回収工程を含み、必要に応じて、原料調製工程（原料混合物調製工程を含む）、前駆体合成工程および／またはプロトン置換工程などを含む。

[0026] はじめに、金属含有原料と溶融塩原料とを調製する原料調製工程を行うとよい。原料調製工程では、金属含有原料と溶融塩原料とを混合するのが望ましい。この際、単体金属、金属化合物を粉碎するなどして得られる粉体状の

金属含有原料と溶融塩原料とを混合するとよい。金属含有原料は、合成する複合酸化物に含まれる金属元素を含む。溶融塩原料は、脱水された状態にある水酸化リチウムを含む。

[0027] 金属含有原料は、Liを除く一種以上の金属元素を供給する原料である。金属含有原料としては、金属元素を含む酸化物、水酸化物およびその他の金属塩から選ばれる一種以上の金属化合物（第一の金属化合物）を用いるとよい。この金属化合物は、金属含有原料に必須で含まれるのが好ましい。金属含有原料に含まれる金属元素の価数に特に限定はない。目的のリチウム含有複合酸化物に含まれる金属元素の価数以下であればよい。これは、本発明の複合酸化物の製造方法では、高酸化状態の溶融塩中で反応が進むため、たとえば2価や3価のMnであっても4価のMnになるためである。したがって、溶融塩法に使用される一般的な金属化合物であれば使用可能である。具体的には、Mn供給源であれば、二酸化マンガン (MnO_2)、三酸化二マンガ (Mn_2O_3)、一酸化マンガン (MnO)、四三酸化マンガン (Mn_3O_4)、水酸化マンガン ($Mn(OH)_2$)、オキシ水酸化マンガン ($MnOOH$)、等が挙げられる。Co供給源であれば、酸化コバルト (CoO 、 Co_3O_4)、硝酸コバルト ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)、水酸化コバルト ($Co(OH)_2$)、塩化コバルト ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)、硫酸コバルト ($Co(SO_4) \cdot 7H_2O$)、等が挙げられる。Ni供給源であれば、酸化ニッケル (NiO)、硝酸ニッケル ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)、硫酸ニッケル ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$)、塩化ニッケル ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)、等が挙げられる。Fe供給源であれば、水酸化鉄 ($Fe(OH)_3$)、塩化鉄 ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)、酸化鉄 (Fe_2O_3)、硝酸鉄 ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)、硫酸鉄 ($FeSO_4 \cdot 9H_2O$)、等が挙げられる。これらの酸化物、水酸化物または金属塩に含まれる金属元素の一部が他の金属元素（たとえば、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Al、Mgなど）で置換された金属化合物であってもよい。なかでも、Mn供給源であれば MnO_2 、Co供給源であれば $Co(OH)_2$ 、Ni供給源であれば $Ni(OH)_2$ 、Fe供給源であれば $Fe(O$

H)₃、が好ましく、入手が容易であるとともに、比較的高純度のものが入手しやすい。

[0028] 上記のMn供給源、Co供給源、Ni供給源およびFe供給源の他、さらに必要に応じて、他の金属元素の供給源となる第二の金属化合物を使用してもよい。第二の金属化合物を使用することで、たとえば、4価のMnが他の金属元素、遷移金属元素などの金属元素で置換された複合酸化物を製造することもできる。第二の金属化合物の具体例としては、上記の必須の金属含有原料に加え、水酸化アルミニウム(Al(OH)₃)、硝酸アルミニウム(Al(NO₃)₃・9H₂O)、酸化銅(CuO)、硝酸銅(Cu(NO₃)₂・3H₂O)、水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)などが挙げられる。また、これらの金属化合物のAl、CuおよびCaの一部が他の金属元素で置換されていてもよい。これらのうちの一種あるいは二種以上を第二の金属化合物として用いればよい。

[0029] また、金属含有原料が二種以上の金属元素を含む場合は、それらを含む化合物を前駆体としてあらかじめ合成するとよい。すなわち、原料を調製する前に、少なくとも二種の金属元素を含む水溶液をアルカリ性にして沈殿物を得る前駆体合成工程を行うとよい。溶融反応工程においては、得られた沈殿物を含む金属含有原料を使用可能である。水溶液としては、水溶性の無機塩、具体的には金属元素の硝酸塩、硫酸塩、塩化物塩などを水に溶解し、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水などで水溶液をアルカリ性にする、と、前駆体は沈殿物として生成される。合成するリチウム含有複合酸化物がNiを含むリチウムニッケル系複合酸化物である場合には、前駆体を用いた製造方法を採用することで、除去が困難な副生成物(NiO)の生成が抑制されるため好ましい。

[0030] 溶融塩原料は、水酸化リチウムを含む。水酸化リチウムは、無水物(LiOH)を用いても水和物(LiOH・H₂O)を用いてもよいが、後述の溶融反応工程に供される水酸化リチウムは、脱水された状態にある必要がある。すなわち、無水物であればそのまま使用可能であるが、水和物であれば脱水

が必要である。脱水が必要な場合には、少なくとも溶融反応工程の前までに、換言すれば、原料調製工程の前または原料調製工程の間に、水酸化リチウムは脱水される必要がある。

[0031] 溶融塩原料は、溶融塩原料全体を100モル%としたとき、50モル%以上の水酸化リチウムを含む。水酸化リチウムは、Liを供給する原料として用いられる。水酸化リチウムは、リチウム塩のうち最も塩基性が高いため、溶融塩の酸化力を高めることを目的としても使用される。したがって、結晶構造が層状岩塩構造に属するリチウム含有複合酸化物を高品質で効率よく製造するには、溶融塩原料に占める水酸化リチウムの割合を、好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上とする。

[0032] 溶融塩原料は、主として水酸化リチウムを含むが、溶融塩の融点を下げるために、その残部に硝酸リチウムを含んでもよい。硝酸リチウムは低融点のリチウム塩であり、製造される複合酸化物に不純物を残存させにくいため、採用される。溶融塩原料は、硝酸リチウムに対する水酸化リチウムの割合（水酸化リチウム／硝酸リチウム）がモル比で1を越えるさらには10を越えるように硝酸リチウムおよび水酸化リチウムを含むとよい。硝酸リチウムに対する水酸化リチウムの割合が1を越える、1.25以上さらには1.5以上であれば、溶融塩の酸化力を十分に高めることができ、層状岩塩構造を有するリチウム含有複合酸化物の合成に好適である。溶融塩原料に占める水酸化リチウムの含有割合が多いほど、溶融塩の酸化力は高まる。そのため、実質的に水酸化リチウムのみからなる溶融塩原料を使用してもよい。ただし、溶融塩原料に占める他の成分（たとえば硝酸リチウム）の占める割合が少なくなると、溶融塩の融点は上昇する。

[0033] また、溶融塩原料の配合割合を変化させることで得られる複合酸化物の粒子径を変化させることも可能である。たとえば、同一温度の溶融塩反応においては水酸化リチウム／硝酸リチウムのモル比が大きくなるほど合成される粒子の粒子径を小さくすることが可能である。また、粒子径については、後述の溶融反応工程での酸素濃度を高くするほど合成される粒子の粒子径を小

さくすることが出来る。

[0034] 上述の通り、溶融塩原料は、水酸化リチウムが上記の含有割合にあることにより所望の複合酸化物の生成に望ましい高酸化状態をもたらす。そのため、言うまでもなく、溶融塩原料および金属含有原料には、水酸化リチウムおよび硝酸リチウム以外の溶融塩の酸化状態に影響するような化合物の使用は避けるのが望ましい。たとえば、過酸化リチウム (Li_2O_2) は、大気中で不安定であり、強い酸化剤であることから水酸化リチウムの配合割合によって調整される酸化状態を大きく変化させてしまうため望ましくない。

[0035] 上記の金属含有原料および溶融塩原料の配合割合は、製造する複合酸化物に含まれる Li および金属元素の割合に応じて適宜選択すればよい。敢えて規定するのであれば、溶融塩原料に含まれるリチウム金属に対する金属含有原料に含まれる金属元素の割合（金属含有原料の金属元素／溶融塩原料の Li ）がモル比で 0.01 以上 0.2 以下とするとよい。0.01 未満であると、使用する溶融塩原料の量に対して生成する複合酸化物の量が少なくなるため、製造効率の面で望ましくない。また、0.2 を超えると金属含有原料を分散させる溶融塩の量が不足し、溶融塩中で複合酸化物が凝集したり粒成長したりすることがあるため望ましくない。さらに望ましい（金属含有原料の金属元素／溶融塩原料の Li ）割合は、モル比で 0.01～0.1、0.013～0.05 さらには 0.015～0.045 である。

[0036] また、上記の溶融塩原料の配合割合は、溶融塩原料に含まれるリチウムに対する、目的の複合酸化物に含まれるリチウムの理論組成（複合酸化物の Li ／溶融塩原料の Li ）で規定することも可能である。溶融塩原料は、リチウムの供給源のみならず、溶融塩の酸化状態を調整する役割を果たす。そのため、溶融塩原料は、製造される複合酸化物に含まれるリチウムの理論組成を超えるリチウムを含む。複合酸化物の Li ／溶融塩原料の Li は、モル比で 1 未満であればよいが、0.01～0.4 が好ましく、さらに好ましくは、0.013～0.3、0.02～0.2 である。0.01 未満であると、使用する溶融塩原料の量に対して生成する複合酸化物の量が少なくなるため

、製造効率の面で望ましくない。また、0.4を超えると、金属含有原料を分散させる溶融塩の量が不足し、溶融塩中で複合酸化物が凝集したり粒成長したりすることがあるため望ましくない。

[0037] 溶融反応工程においては、脱水された状態にある水酸化リチウムを使用する。つまり、水酸化リチウムとして、市販の無水水酸化リチウムを用いる、または、市販の水酸化リチウム一水和物を脱水してから用いることができる。水和物を用いる場合は、水和物を単独で乾燥してもよいが、原料調製工程の後に金属含有原料とともに乾燥を行ってもよい。つまり、溶融反応工程の前に、金属含有原料と、水酸化リチウム一水和物を少なくとも含む水酸化リチウム一水和物含有溶融塩原料と、を混合して原料混合物を調製する原料混合物調製工程と、原料混合物を乾燥する乾燥工程と、を含むとよい。乾燥は、真空乾燥器を用いて行うのが好ましく、80～150℃で2～24時間真空乾燥するとよい。乾燥した原料は、そのまま次の溶融反応工程に供されるとよい。原料混合物に含まれる溶融塩原料が、無水水酸化リチウムを少なくとも含む無水水酸化リチウム含有溶融塩原料であれば、乾燥工程を省略できる。

[0038] 上述の通り、無水水酸化リチウムを使用する場合には、基本的に、乾燥工程は省略可能である。ただし、無水水酸化リチウムを用いる場合であっても、他の溶融塩原料および金属含有原料として吸湿性の高い化合物を使用する場合には、乾燥を行うとよい。

[0039] 溶融反応工程は、溶融塩原料からなる溶融塩中で金属含有原料を350℃以上かつ溶融塩原料の融点以上の反応温度で反応させる工程である。反応温度は溶融反応工程における溶融塩の温度であり、溶融塩原料の融点以上であればよいが、350℃未満では溶融塩の反応活性が十分ではなく層状岩塩構造を有する所望の複合酸化物を高純度で製造することが困難である。また、反応温度が350℃以上であれば、得られる複合酸化物の結晶構造が安定する。したがって、水酸化リチウムと硝酸リチウムとの混合溶融塩であって融点が350℃未満であっても、反応温度は350℃以上とする。好ましい反

応温度の下限は、400℃以上、450℃以上、500℃以上さらには550℃以上である。反応温度が高いほど、層状岩塩構造をもつ複合酸化物を選択率よく製造することができ、また、結晶性の高い複合酸化物が得られるが、硝酸リチウムは高温（約600℃）になると激しく分解する。そのため、硝酸リチウムを含む溶融塩原料を使用する場合には、500℃以下であれば比較的安定した条件の下で複合酸化物の合成を行うことができる。この反応温度で30分以上さらに望ましくは1～6時間保持すれば、溶融塩および金属化合物は十分に反応する。また、溶融反応工程を酸素含有雰囲気、たとえば大気中、酸素ガスおよび／またはオゾンガスを含む雰囲気中で行うと、層状岩塩構造を有するリチウム含有複合酸化物が単相で得られやすい。酸素ガスを含有する雰囲気であれば、酸素ガス濃度を20～100体積%さらには50～100体積%とするのがよい。なお、酸素濃度を高くするほど、合成される複合酸化物の粒子径は小さくなる傾向にある。

[0040] なお、溶融塩原料に含まれる水酸化リチウムの割合が高い、具体的に規定するのであれば90モル%以上さらには95モル%以上を占める場合には、溶融塩の塩基性が高く反応温度も高いことから、反応には、溶融塩中に成分が溶出しにくい金などの坩堝を使用するのが望ましい。しかし、本発明の複合酸化物の製造方法によれば、Niが溶融塩中に溶出しやすいニッケル坩堝を使用しても、Niの溶出の原因となるpHの高い水が溶融塩中にほとんど存在しないため、NiOなどの不純物の生成が抑制される。

[0041] また、溶融反応工程は、反応雰囲気を調湿して該反応雰囲気の湿度を下げる調湿工程を含むとよい。本発明の複合酸化物の製造方法では、脱水された水酸化リチウムを使用することで溶融塩中に存在する水分を低減させられる。しかし、溶融塩と金属化合物とが反応する際に、水酸化リチウムのOH基由来の水が水蒸気となって溶融塩から脱離する。このような水の脱離をさらに促進させるため、反応雰囲気の湿度を調整するとよい。たとえば、溶融反応工程における溶融塩原料の昇温時および／または溶融塩の高温保持時に、反応雰囲気よりも湿度の低い気体を反応雰囲気に導入するとよい。具体的に

は、溶融反応工程を行う炉内に、調湿ガス（たとえば炉外の空気）を所定の速度で導入するとよい。調湿ガスとしては、空気、酸素ガスなどの酸素含有ガスが好ましく、あらかじめ乾燥させて湿度を低減させてから炉内に導入してもよい。調湿ガスの導入速度は、炉の容量（単位：L）に対する1分あたりの導入量（単位：L）の割合が、0.03～0.15さらには0.07～0.09となるようにするとよい。

[0042] 回収工程は、生成した複合酸化物を回収する工程である。回収方法に特に限定はないが、溶融反応工程にて生成した複合酸化物は水に不溶であるため、溶融塩を十分に冷却して凝固させて固体とし、固体を水に溶解することで複合酸化物が不溶物として得られる。水溶液を濾過して得られた濾物を乾燥して、複合酸化物を取り出せばよい。

[0043] また、回収工程は、溶融反応工程後に徐冷してから複合酸化物を回収する工程であるとよい。すなわち、反応終了後の高温の溶融塩を、加熱炉の中に放置して炉冷してもよいし、加熱炉から取り出して室温にて空冷してもよい。

[0044] また、回収工程の後に、複合酸化物のLiの一部を水素（H）に置換するプロトン置換工程を行ってもよい。プロトン置換工程では、回収工程後の複合酸化物を希釈した酸などの溶媒に接触させることで、Liの一部が容易にHに置換する。

[0045] 本発明の複合酸化物の製造方法によれば、単結晶性の一次粒子を含む複合酸化物が得られる。一次粒子がほぼ単結晶であることは、透過型電子顕微鏡（TEM）の高分解能像により確認することができる。また、得られる複合酸化物は非常に微細であり、複合酸化物の一次粒子の粒径は、500nm以下さらには10～200nmであるとよい。粒径は、TEMの高分解能像を用いて測定可能である。また、一次粒子径は、XRDから規定することもできる。複合酸化物は、シェラーの式より算出されるc軸方向の粒径が100nm以下である単結晶性の一次粒子を含むとよい。好ましい複合酸化物の一次粒子のc軸方向の粒径は、シェラーの式より、5～50nmさらには5.

5～20 nmである。なお、半値幅は、回折角度（ 2θ 、CuK α 線）18.5度付近に見られる Li_2MnO_3 の（001）の最大強度を I_{max} としたときに、 $I_{\text{max}}/2$ で算出される強度のところで測定される値とする。前述のように、一次粒子径が小さい方が活性化されやすいが、小さすぎると、充放電により結晶構造が崩れやすくなり、電池特性が低下することがあるため好ましくない。

[0046] 本発明の複合酸化物の製造方法は、LiおよびLiを除く一種以上の金属元素を含み結晶構造が層状岩塩構造に属するリチウム含有複合酸化物を合成することができ、不純物の生成が抑制される。前述の通り、層状岩塩構造を主体とし、不純物の生成が抑制されたことは、XRD、電子線回折、ICPなどにより確認することができる。また、高分解能の透過電子顕微鏡（TEM）を用いた高分解能像で、層状構造を観察可能である。

[0047] 得られる複合酸化物を組成式で表すのであれば、 $x\text{Li}_2\text{M}^1\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{LiM}^2\text{O}_2$ （ $0 \leq x \leq 1$ であって、 M^1 は4価のMnを必須とする一種以上の金属元素、 M^2 は3価のCo、3価のNiおよび3価のFeの少なくとも一種を必須とする一種以上の金属元素あるいは4価のMnを必須とする二種以上の金属元素）である。なお、Liは、原子比で60%以下さらには45%以下がHに置換されてもよい。また、 M^1 はほとんどが4価のMnであるのが好ましいが、50%未満さらには80%未満が他の金属元素で置換されていてもよい。 M^2 はほとんどが3価のCo、3価のNiまたは3価のFeであるのが好ましいが、50%未満さらには80%未満が他の金属元素で置換されていてもよい。また、 M^2 に4価のMnが含まれる場合には、 M^2 の平均価数が3価となるようにNi、Co等の他の金属元素で置換される必要がある。 M^2 のうちの50%未満さらには80%未満がMn以外の金属元素で置換されているのがよい。置換元素としては、電極材料とした場合の充放電可能な容量の観点から、Ni、Al、Co、Fe、Mg、Tiから選ばれる少なくとも一種の金属元素が好ましい。なお、言うまでもなく、不可避免的に生じるLi、 M^1 、 M^2 またはOの欠損により、上記組成式からわずかにずれた複

合酸化物をも含む。

[0048] なお、本発明の複合酸化物の製造方法により得られるリチウム含有複合酸化物は、組成式： $\text{Li}_{1.33-y}\text{M}^1_{0.67-z}\text{M}^2_{y+z}\text{O}_2$ (M^1 は4価のMnを必須とする一種以上の金属元素、 M^2 は3価のCo、3価のNiおよび3価のFeの少なくとも一種を必須とする一種以上の金属元素あるいは4価のMnを必須とする二種以上の金属元素、 $0 \leq y \leq 0.33$ 、 $0 \leq z \leq 0.67$)とも表される。いずれの表記方法であっても、同じ組成物を表す。

[0049] 具体的には、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 Li_2MnO_3 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、または、これらのうちの2種以上を含む固溶体などが挙げられる。前述の通り、これらを基本組成とすればよく、Mn、Fe、CoおよびNiの一部は、他の金属元素で置換されていてもよい。また、不可避免的に生じる金属元素または酸素の欠損により、上記組成式から僅かに外れていてもよい。

[0050] <二次電池>

本発明の複合酸化物の製造方法により得られた複合酸化物は、非水電解質二次電池のような二次電池、たとえばリチウムイオン二次電池用正極活物質として用いることができる。以下に、上記複合酸化物を含む正極活物質を用いた非水電解質二次電池を説明する。非水電解質二次電池は、主として、正極、負極および非水電解質を備える。また、一般の非水電解質二次電池と同様に、正極と負極の間に挟装されるセパレータを備える。

[0051] 正極は、リチウムイオンを挿入・脱離可能な正極活物質と、正極活物質を結着する結着剤と、を含む。さらに、導電助材を含んでもよい。正極活物質は、上記の複合酸化物を単独、あるいは上記の複合酸化物とともに、一般の非水電解質二次電池に用いられる一種以上の他の正極活物質を含んでもよい。

[0052] また、結着剤および導電助材にも特に限定はなく、一般の非水電解質二次電池で使用可能なものであればよい。導電助材は、電極の電気伝導性を確保するためのものであり、たとえば、カーボンブラック、アセチレンブラック

、黒鉛などの炭素物質粉状体の1種または2種以上を混合したものを用いることができる。結着剤は、正極活物質および導電助材を繋ぎ止める役割を果たすもので、たとえば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂などを用いることができる。

[0053] 正極に対向させる負極は、負極活物質である金属リチウムをシート状にして、あるいはシート状にしたものをニッケル、ステンレス等の集電体網に圧着して形成することができる。金属リチウムのかわりに、リチウム合金またはリチウム化合物をも用いることができる。また、正極同様、リチウムイオンを吸蔵・脱離できる負極活物質と結着剤とからなる負極を使用してもよい。負極活物質としては、たとえば、天然黒鉛、人造黒鉛、フェノール樹脂等の有機化合物焼成体、コークス等の炭素物質の粉状体を用いることができる。結着剤としては、正極同様、含フッ素樹脂、熱可塑性樹脂などを用いることができる。

[0054] 正極および負極は、少なくとも正極活物質または負極活物質が結着剤で結着されてなる活物質層が、集電体に付着してなるのが一般的である。そのため、正極および負極は、活物質および結着剤、必要に応じて導電助材を含む電極合材層形成用組成物を調製し、さらに適当な溶剤を加えてペースト状にしてから集電体の表面に塗布後、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することができる。

[0055] 集電体は、金属製のメッシュや金属箔を用いることができる。集電体としては、ステンレス鋼、チタン、ニッケル、アルミニウム、銅などの金属材料または導電性樹脂からなる多孔性または無孔の導電性基板が挙げられる。多孔性導電性基板としては、たとえば、メッシュ体、ネット体、パンチングシート、ラス体、多孔質体、発泡体、不織布などの繊維群成形体、などが挙げられる。無孔の導電性基板としては、たとえば、箔、シート、フィルムなどが挙げられる。電極合材層形成用組成物の塗布方法としては、ドクターブレード、バーコーターなどの従来から公知の方法を用いればよい。

[0056] 粘度調整のための溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、メタノール、メチルイソブチルケトン（MIBK）などが使用可能である。

[0057] 電解質としては、有機溶媒に電解質を溶解させた有機溶媒系の電解液や、電解液をポリマー中に保持させたポリマー電解質などを用いることができる。その電解液あるいはポリマー電解質に含まれる有機溶媒は特に限定されるものではないが、負荷特性の点からは鎖状エステルを含んでいることが好ましい。そのような鎖状エステルとしては、たとえば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートに代表される鎖状のカーボネートや、酢酸エチル、プロピオン酸メチルなどの有機溶媒が挙げられる。これらの鎖状エステルは、単独でもあるいは2種以上を混合して用いてもよく、特に、低温特性の改善のためには、上記鎖状エステルが全有機溶媒中の50体積%以上を占めることが好ましく、特に鎖状エステルが全有機溶媒中の65体積%以上を占めることが好ましい。

[0058] ただし、有機溶媒としては、上記鎖状エステルのみで構成するよりも、放電容量の向上をはかるために、上記鎖状エステルに誘導率の高い（誘導率：30以上）エステルを混合して用いることが好ましい。このようなエステルの具体例としては、たとえば、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、ビニレンカーボネートに代表される環状のカーボネートや、γ-ブチロラクトン、エチレングリコールサルファイトなどが挙げられ、特にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状構造のエステルが好ましい。そのような誘電率の高いエステルは、放電容量の点から、全有機溶媒中10体積%以上、特に20体積%以上含有されることが好ましい。また、負荷特性の点からは、40体積%以下が好ましく、30体積%以下がより好ましい。

[0059] 有機溶媒に溶解させる電解質としては、たとえば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、

$\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiCnF}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$) などが単独でまたは2種以上混合して用いられる。中でも、良好な充放電特性が得られる LiPF_6 や $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ などが好ましく用いられる。

[0060] 電解液中における電解質の濃度は、特に限定されるものではないが、 $0.3 \sim 1.7 \text{ mol/dm}^3$ 、特に $0.4 \sim 1.5 \text{ mol/dm}^3$ 程度が好ましい。

[0061] また、電池の安全性や貯蔵特性を向上させるために、非水電解液に芳香族化合物を含有させてもよい。芳香族化合物としては、シクロヘキシルベンゼンや α -ブチルベンゼンなどのアルキル基を有するベンゼン類、ビフェニル、あるいはフルオロベンゼン類が好ましく用いられる。

[0062] セパレータとしては、強度が充分でしかも電解液を多く保持できるものがよく、そのような観点から、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の厚さで、ポリプロピレン製、ポリエチレン製、プロピレンとエチレンとの共重合体などポリオレフィン製の微孔性フィルムや不織布などが好ましく用いられる。特に、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ と薄いセパレータを用いた場合には、充放電サイクルや高温貯蔵などにおいて電池の特性が劣化しやすく、安全性も低下するが、上記の複合酸化物を正極活物質として用いたリチウムイオン二次電池は安定性と安全性に優れているため、このような薄いセパレータを用いても安定して電池を機能させることができる。

[0063] 以上の構成要素によって構成される非水電解質二次電池の形状は円筒型、積層型、コイン型等、種々のものとすることができる。いずれの形状を採る場合であっても、正極と負極との間にセパレータを挟装させ電極体とする。そして正極集電体および負極集電体から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間を集電用リードなどで接続し、この電極体に上記電解液を含浸させ電池ケースに密閉し、非水電解質二次電池が完成する。

[0064] 特に、本発明の製造方法により得られる複合酸化物のうち4価のMnを含む複合酸化物を正極活物質として使用する非水電解質二次電池であれば、はじめに充電を行い、正極活物質を活性化させる。ただし、上記の複合酸化物

を正極活物質として用いる場合には、初回の充電時にリチウムイオンが放出されるとともに酸素が発生する。そのため、電池ケースを密閉する前に充電を行うのが望ましい。

[0065] 以上説明した本発明の製造方法により得られる複合酸化物を用いた二次電池は、携帯電話、パソコン等の通信機器、情報関連機器の分野の他、自動車の分野においても好適に利用できる。たとえば、この二次電池を車両に搭載すれば、二次電池を電気自動車用の電源として使用できる。

[0066] 以上、本発明の複合酸化物の製造方法、さらには二次電池の実施形態を説明したが、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。本発明の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。

実施例

[0067] 以下に、本発明の複合酸化物の製造方法の実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

[0068] <実施例 1 - 1 : Li_2MnO_3 の合成>

溶融塩原料として 0.20 mol の無水水酸化リチウム (LiOH 、4.79 g) と、金属含有原料として 0.010 mol の二酸化マンガン (MnO_2 、0.87 g) と、を混合して原料混合物を調製した。このとき、目的生成物が Li_2MnO_3 であることから、二酸化マンガンの Mn が全て Li_2MnO_3 に供給されたと仮定して、(目的生成物の Li 量) / (溶融塩原料の Li 量) は、 $0.020 \text{ mol} / 0.2 \text{ mol} = 0.1$ であった。

[0069] 原料混合物を坩堝にいれて 700℃ の電気炉に移し、700℃ の電気炉内で 1 時間加熱した。このとき、坩堝の中の原料混合物は融解して溶融塩となり、茶色の生成物が沈殿していた。また、溶融塩が炉内で飛散することはなかった。

[0070] 次に、溶融塩の入った坩堝を電気炉から取り出して、室温にて冷却した。溶融塩が十分に冷却されて固体化した後、坩堝ごと 200 mL のイオン交換水に浸し、攪拌することで、固体化した溶融塩を水に溶解した。生成物は水

に不溶性であるため、水は黒色の懸濁液となった。黒色の懸濁液を濾過すると、透明な濾液と、濾紙上に黒色固体の濾物と、が得られた。

[0071] 得られた濾物をさらにアセトンを用いて十分に洗浄しながら濾過した。洗浄後の黒色固体を 120°C で 12 時間、真空乾燥した後、乳鉢と乳棒を用いて粉碎した。

[0072] 得られた黒色粉末について $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いた X 線回折 (XRD) 測定を行った。測定結果を図 1 に示した。XRD によれば、得られた化合物は $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型の層状岩塩構造であることがわかった。また、発光分光分析 (ICP) および酸化還元滴定による Mn の平均価数分析から得られた組成は Li_2MnO_3 であると確認された。XRD 測定結果にも不純物の存在を示すピークは検出されなかったため、 LiMnO_2 等の不純物は含まれなかった。

[0073] なお、Mn の価数評価は、次のように行った。0.05 g の試料を三角フラスコに取り、シュウ酸ナトリウム水溶液 (1%) 40 mL を正確に加え、さらに H_2SO_4 を 50 mL 加えて窒素ガス雰囲気中 90°C 水浴中で試料を溶解した。この溶液に、過マンガン酸カリウム (0.1 N) を滴定し、微紅色にかわる終点 (滴定量: V1) まで行った。別のフラスコに、シュウ酸ナトリウム水溶液 (1%) 20 mL を正確に取り、上記と同様に過マンガン酸カリウム (0.1 N) を終点まで滴定した (滴定量: V2)。V1 および V2 から下記の式により、高価数の Mn が Mn^{2+} に還元された時のシュウ酸の消費量を酸素量 (活性酸素量) として算出した。

[0074] 活性酸素量 (%) = $\{ (2 \times V2 - V1) \times 0.00080 / \text{試料量} \} \times 100$

上記の式において、V1 および V2 の単位は mL、試料量の単位は g である。そして、試料中の Mn 量 (ICP 測定値) と活性酸素量から Mn の平均価数を算出した。

[0075] <比較例 1-1: Li_2MnO_3 の合成>

溶融塩原料の水酸化リチウムとして、無水水酸化リチウムのかわりに 0.20 mol の水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、8.4 g) を脱水

せずに用いた他は、実施例 1-1 と同様にして Li_2MnO_3 を合成した。

[0076] 得られた黒色粉末について $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた X 線回折 (XRD) 測定を行った。測定結果を図 1 に示した。XRD によれば、実施例 1-1 と同様の $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型の層状岩塩構造に特有のピークが見られたが、 $2\theta = 18^\circ$ 付近に斜方晶 LiMnO_2 に特有なピークが検出された。さらに、 $2\theta = 23^\circ$ および 40° 付近に見られるピークも、斜方晶 LiMnO_2 に特有なピークである。つまり、水酸化リチウム一水和物を脱水せずに溶融塩原料として使用したことで、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型の層状岩塩構造に属する Li_2MnO_3 に、酸化が不十分な LiMnO_2 が不純物として混入した複合酸化物が得られたことがわかった。

[0077] なお、反応に用いた電気炉の壁面には溶融塩の固化物が付着しており、反応中に溶融塩が飛散したことがわかった。

[0078] <実施例 1-2 : $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の合成>

以下の手順により、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の混合相を合成した。

[0079] 溶融塩原料として 0.30 mol の無水水酸化リチウム (LiOH 、7.2 g) に、金属含有原料として前駆体 (1.0 g) を加えて原料混合物を調製した。以下に、前駆体の合成手順を説明する。

[0080] 0.16 mol の $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (45.9 g) と 0.16 mol の $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (46.6 g) 0.16 mol の $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (46.5 g) とを 500 mL の蒸留水に溶解させて金属塩含有水溶液を作製した。この水溶液を氷浴中でスターラーを用いて攪拌しながら、50 g (1.2 mol) の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を 300 mL の蒸留水に溶解させたものを 2 時間かけて滴下して水溶液をアルカリ性とし、金属水酸化物の沈殿を析出させた。この沈殿溶液を 5°C に保持したまま酸素雰囲気下で 1 日熟成を行った。得られた沈殿物を濾過、蒸留水を用いて洗浄することにより $\text{Mn} : \text{Co} : \text{Ni} = 0.16 : 0.16 : 0.16$ の前駆体を得た。

[0081] なお、得られた前駆体は、X 線回折測定により、 Mn_3O_4 、 Co_3O_4 および NiO の混合相からなることが確認された。そのため、この前駆体 1 g の

遷移金属元素含有量は 0.013 mol である。つまり、（目的化合物の Li 量）／（溶融塩原料の Li 量）は、 $0.013\text{ mol} / 0.3\text{ mol} = 0.043$ であった。

[0082] 原料混合物を坩堝にいれて、 700°C にした電気炉に移し、酸素雰囲気中 700°C で2時間加熱した。このとき原料混合物は融解して溶融塩となり、黒茶色の生成物が沈殿していた。また、溶融塩が炉内で飛散することはなかった。

[0083] 次に、溶融塩の入った坩堝を電気炉から取り出して、室温にて冷却した。溶融塩が十分に冷却されて固体化した後、坩堝ごと 200 mL のイオン交換水に浸し、攪拌することで、固体化した溶融塩を水に溶解した。生成物は水に不溶性であるため、水は黒色の懸濁液となった。黒色の懸濁液を濾過すると、透明な濾液と、濾紙上に黒色固体の濾物と、が得られた。

[0084] 得られた濾物をさらにアセトンを用いて十分に洗浄しながら濾過した。洗浄後の黒色固体を 120°C で6時間、真空乾燥した後、乳鉢と乳棒を用いて粉砕した。

[0085] 得られた黒色粉末について $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いたX線回折（XRD）測定を行った。測定結果を図2に示した。XRDによれば、得られた化合物は $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型の層状岩塩構造であることがわかった。また、発光分光分析（ICP）および酸化還元滴定による Mn の平均価数分析から得られた組成は $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ であると確認された。XRD測定結果にも不純物の存在を示すピークは検出されなかったため、 NiO 等の不純物は含まれなかった。

[0086] <比較例1－2： $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の合成>

溶融塩原料の水酸化リチウムとして、無水水酸化リチウムのかわりに 0.3 mol の水酸化リチウム一水和物（ $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 12.6 g ）を脱水せずに用いた他は、実施例1－2と同様にして $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を合成した。

[0087] 得られた黒色粉末について $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いたX線回折（XRD）測定を

行った。測定結果を図2に示した。XRDによれば、実施例1-2と同様の $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型の層状岩塩構造に特有のピークが見られたが、NiOに特有なピークが幾つも検出された。さらに、 $2\theta = 18^\circ$ 付近に斜方晶 LiMnO_2 に特有なピークも検出された。つまり、水酸化リチウム一水和物を脱水せずに熔融塩原料として使用したことで、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型の層状岩塩構造に属する $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ に、酸化が不十分なNiOおよび LiMnO_2 が不純物として混入した複合酸化物が得られたことがわかった。

[0088] なお、反応に用いた電気炉の壁面には熔融塩の固化物が付着しており、反応中に熔融塩が飛散したことがわかった。

[0089] <実施例2-1： Li_2MnO_3 の合成>

0.15molの水酸化リチウム一水和物($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、6.3g)と0.10molの硝酸リチウム(LiNO_3 、6.9g)とを混合して熔融塩原料を調製した。ここに金属含有原料として0.010molの二酸化マンガンを(MnO_2 、0.87g)を加えて、原料混合物を調製した。

[0090] 原料混合物において、(金属含有原料の遷移金属/熔融塩原料のリチウム金属)は、 $0.01\text{mol} / 0.25\text{mol} = 0.04$ であった。また、目的生成物が Li_2MnO_3 であることから、二酸化マンガンのMnが全て Li_2MnO_3 に供給されたと仮定して、(目的生成物のLi/熔融塩原料のLi)は、 $0.02\text{mol} / 0.25\text{mol} = 0.08$ であった。

[0091] 原料混合物をムライト製坩堝にいれて、真空乾燥器にて 120°C で12時間真空乾燥した。

[0092] その後、乾燥器を大気圧に戻し、原料混合物の入った坩堝を取り出し、直ちに 350°C に熱せられた電気炉に移し、酸素雰囲気(酸素ガス濃度100%)中 350°C で2時間加熱した。このとき原料混合物は融解して熔融塩となり、黒色の生成物が沈殿していた。また、熔融塩が炉内で飛散することはなかった。

[0093] 次に、熔融塩の入った坩堝を電気炉から取り出し、室温にて冷却した。熔融塩が十分に冷却されて固体化した後、坩堝ごと200mLのイオン交換水

に浸し、攪拌することで、固体化した溶融塩を水に溶解した。黒色の生成物は水に不溶性であるため、水は黒色の懸濁液となった。黒色の懸濁液を濾過すると、透明な濾液と、濾紙上に黒色固体の濾物と、が得られた。得られた濾物をさらにイオン交換水を用いて十分に洗浄しながら濾過した。洗浄後の黒色固体を120℃で6時間、真空乾燥した後、乳鉢と乳棒を用いて粉碎した。

[0094] 得られた黒色粉末についてCu K α 線を用いたX線回折(XRD)測定を行った。測定結果を図3に示した。XRDによれば、得られた化合物は α -NaFeO₂型の層状岩塩構造であることがわかった。また、発光分光分析(ICP)および酸化還元滴定によるMnの平均価数分析から得られた組成はLi₂MnO₃であると確認された。XRD測定結果にも不純物の存在を示すピークは検出されなかったため、LiMnO₂等の不純物は含まれなかった。

[0095] <実施例2-2: Li₂MnO₃の合成>

水酸化リチウム一水和物(LiOH $\cdot$ H₂O)と硝酸リチウム(LiNO₃)とのモル比を5:1とし、溶融塩反応工程の温度と時間を大気中500℃で3時間とした他は、実施例2-1と同様にしてマンガン酸リチウムを合成した。具体的には、0.5molの水酸化リチウム一水和物(LiOH $\cdot$ H₂O、21.0g)と0.10molの硝酸リチウム(LiNO₃、6.9g)とを混合し、ここに0.010molの二酸化マンガン(MnO₂、0.87g)を加えて、原料混合物を調製した。

[0096] 原料混合物において、(金属含有原料の遷移金属/溶融塩原料のリチウム金属)は、0.01mol/0.60mol=0.017であった。また、目的生成物がLi₂MnO₃であることから、二酸化マンガンのMnが全てLi₂MnO₃に供給されたと仮定して、(目的生成物のLi/溶融塩原料のLi)は、0.02mol/0.60mol=0.03であった。

[0097] 得られた黒色粉末についてXRD測定を行った。測定結果を図3に示した。XRD、ICPおよびMnの平均価数分析によれば、得られたマンガン酸リチウムは α -NaFeO₂型の層状岩塩構造のLi₂MnO₃であることがわ

かった。XRD測定結果にも不純物の存在を示すピークは検出されなかったため、 LiMnO_2 等の不純物は含まれなかった。

[0098] <実施例2-3： $0.5(\text{Li}_2\text{MnO}_3) \cdot 0.5(\text{LiCoO}_2)$ の合成>

以下の手順により、 Li_2MnO_3 と LiCoO_2 の混合相を合成した。

[0099] 0.20mol の水酸化リチウム一水和物($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 8.4g)と 0.10mol の硝酸リチウム(LiNO_3 、 6.9g)とを混合して熔融塩原料を調製した。ここに金属含有原料として前駆体(1.0g)を加えて原料混合物を調製した。以下に、前駆体の合成手順を説明する。

[0100] 0.5mol の $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (143.5g)と 0.5mol の $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (145.5g)とを 500mL の蒸留水に溶解させて金属塩含有水溶液を作製した。この水溶液を氷浴中でスターラーを用いて攪拌しながら、 50g (1.2mol)の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を 300mL の蒸留水に溶解させたものを2時間かけて滴下して水溶液をアルカリ性とし、金属水酸化物の沈殿を析出させた。この沈殿溶液を 5°C に保持したまま酸素雰囲気下で1日熟成を行った。得られた沈殿物を濾過、蒸留水を用いて洗浄することにより $\text{Mn}:\text{Co}=0.5:0.5$ の前駆体を得た。

[0101] なお、得られた前駆体は、X線回折測定により、 Mn_3O_4 と Co_3O_4 との混合相からなることが確認された。そのため、この前駆体 1g の遷移金属元素含有量は 0.0128mol である。

[0102] 原料混合物において、(金属含有原料の遷移金属/熔融塩原料のリチウム金属)は、 $0.0128\text{mol}/0.3\text{mol}=0.0427$ であった。また、目的生成物が $0.5(\text{Li}_2\text{MnO}_3) \cdot 0.5(\text{LiCoO}_2)$ であることから、二酸化マンガンの Mn が全て目的生成物に供給されたと仮定して、(目的生成物の Li /熔融塩原料の Li)は、 $0.0192\text{mol}/0.3\text{mol}=0.064$ であった。

[0103] 原料混合物はムライト製坩堝にいて、真空乾燥器内で 120°C で24時間真空乾燥した。

[0104] その後、乾燥器を大気圧に戻し、原料混合物の入った坩堝を取り出し、直ちに350℃に熱せられた電気炉に移し、酸素雰囲気中350℃で2時間加熱した。このとき原料混合物は融解して熔融塩となり、黒色の生成物が沈殿していた。また、熔融塩が炉内で飛散することはなかった。

[0105] 次に、熔融塩の入った坩堝を電気炉から取り出し、室温にて冷却した。熔融塩が十分に冷却されて固体化した後、坩堝ごと200mLのイオン交換水に浸し、攪拌することで、固体化した熔融塩を水に溶解した。黒色の生成物は水に不溶性であるため、水は黒色の懸濁液となった。黒色の懸濁液を濾過すると、透明な濾液と、濾紙上に黒色固体の濾物と、が得られた。得られた濾物をさらにイオン交換水を用いて十分に洗浄しながら濾過した。洗浄後の黒色固体を120℃で6時間、真空乾燥した後、乳鉢と乳棒を用いて粉碎した。

[0106] 得られた黒色粉末についてCuK α 線を用いたXRD測定を行った。測定結果を図3に示した。XRDによれば、得られた化合物は α -NaFeO₂型の層状岩塩構造であることがわかった。また、ICPおよびMnの平均価数分析によれば、組成は0.5Li₂MnO₃・0.5LiCoO₂であると確認された。XRD測定結果にも不純物の存在を示すピークは検出されなかったため、LiMnO₂等の不純物は含まれなかった。

[0107] <実施例2-4：0.5(Li₂MnO₃)・0.5(LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂)の合成>

以下の手順により、Li₂MnO₃とLiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂の混合相を合成した。

[0108] 0.30molの水酸化リチウム一水和物(LiOH・H₂O、12.6g)と0.10molの硝酸リチウム(LiNO₃、6.9g)とを混合して熔融塩原料を調製した。ここに金属含有原料として前駆体(1.0g)を加えて原料混合物を調製した。以下に、前駆体の合成手順を説明する。

[0109] 0.67molのMn(NO₃)₂・6H₂O(192.3g)と0.16molのCo(NO₃)₂・6H₂O(46.6g)0.16molのNi(NO

$3)_2 \cdot 6H_2O$ (46.5 g) とを 500 mL の蒸留水に溶解させて金属塩含有水溶液を作製した。この水溶液を氷浴中でスターラーを用いて攪拌しながら、50 g (1.2 mol) の $LiOH \cdot H_2O$ を 300 mL の蒸留水に溶解させたものを 2 時間かけて滴下して水溶液をアルカリ性とし、金属水酸化物の沈殿を析出させた。この沈殿溶液を 5℃ に保持したまま酸素雰囲気下で 1 日熟成を行った。得られた沈殿物を濾過、蒸留水を用いて洗浄することにより $Mn : Co : Ni = 0.67 : 0.16 : 0.16$ の前駆体を得た。

[0110] なお、得られた前駆体は、X線回折測定により、 Mn_3O_4 、 Co_3O_4 および NiO の混合相からなることが確認された。そのため、この前駆体 1 g の遷移金属元素含有量は 0.013 mol である。

[0111] 原料混合物において、(金属含有原料の遷移金属／溶融塩原料のリチウム金属) は、 $0.013 \text{ mol} / 0.40 \text{ mol} = 0.0325$ であった。また、目的生成物が $0.5 (Li_2MnO_3) \cdot 0.5 (LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2)$ であることから、二酸化マンガンの Mn が全て目的生成物に供給されたと仮定して、(目的生成物の Li／溶融塩原料の Li) は、 $0.0195 \text{ mol} / 0.40 \text{ mol} = 0.04875$ であった。

[0112] 原料混合物はムライト製坩堝にいて、真空乾燥器内で 120℃ で 12 時間真空乾燥した。

[0113] その後、乾燥器を大気圧に戻し、原料混合物の入った坩堝を取り出し、直ちに 450℃ に熱せられた電気炉に移し、酸素雰囲気中 450℃ で 4 時間加熱した。このとき原料混合物は融解して溶融塩となり、黒色の生成物が沈殿していた。また、溶融塩が炉内で飛散することはなかった。

[0114] 次に、溶融塩の入った坩堝を電気炉から取り出し、室温にて冷却した。溶融塩が十分に冷却されて固体化した後、坩堝ごと 200 mL のイオン交換水に浸し、攪拌することで、固体化した溶融塩を水に溶解した。黒色の生成物は水に不溶性であるため、水は黒色の懸濁液となった。黒色の懸濁液を濾過すると、透明な濾液と、濾紙上に黒色固体の濾物と、が得られた。得られた濾物をさらにイオン交換水を用いて十分に洗浄しながら濾過した。洗浄後の

黒色固体を120℃で6時間、真空乾燥した後、乳鉢と乳棒を用いて粉碎した。得られた黒色粉末についてCuK α 線を用いたXRD測定を行った。測定結果を図3に示した。XRDによれば、得られた化合物は α -NaFeO₂型の層状岩塩構造であることがわかった。また、ICPおよびMnの平均価数分析によれば、組成は0.5(Li₂MnO₃)・0.5(LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂)であると確認された。XRD測定結果にも不純物の存在を示すピークは検出されなかったため、LiMnO₂等の不純物は含まれなかった。

[0115] <評価>

実施例1-1および1-2は、溶融塩原料として無水水酸化リチウムを用いた。実施例2-1～2-4は、溶融塩原料として水酸化リチウム一水和物を用いたが、乾燥させてから加熱して溶融塩とした。つまり、これらの実施例では、脱水された状態にある水酸化リチウムを加熱して溶融塩とした溶融塩中で反応を行った。水和水を含まない水酸化リチウムを使用したことで、溶融塩の飛散が抑制されるだけでなく、不純物の生成も抑制することができた。

[0116] また、実施例1-1および1-2、比較例1-1および1-2で合成した複合酸化物は、いずれも、非水電解質二次電池の正極活物質として使用可能である。しかしながら、実施例1-1および1-2で合成された複合酸化物と比較して、比較例1-1および1-2で合成された複合酸化物は、不純物の存在により、正極活物質として使用した場合に電池性能が低下することが推測される。

請求の範囲

- [請求項1] リチウム（Li）元素およびリチウムを除く一種以上の金属元素を含み結晶構造が層状岩塩構造に属するリチウム含有複合酸化物の製造方法であって、
- 前記金属元素を含む金属含有原料を、全体を100モル%としたとき脱水された状態にある水酸化リチウムからなる脱水状態水酸化リチウムを50モル%以上含み前記リチウム含有複合酸化物に含まれるリチウムの理論組成を超えるモル比のリチウムを含む溶融塩原料を溶融した溶融塩中で、350℃以上かつ該溶融塩原料の融点以上の反応温度で反応させる溶融反応工程と、
- 前記溶融反応工程で生成された前記リチウム含有複合酸化物を回収する回収工程と、
- を経ることを特徴とするリチウム含有複合酸化物の製造方法。
- [請求項2] 前記溶融反応工程の前に、水酸化リチウム一水和物を脱水して前記脱水状態水酸化リチウムを得る脱水工程を含む請求項1に記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。
- [請求項3] 前記溶融反応工程の前に、
- 前記金属含有原料と、水酸化リチウム一水和物を少なくとも含む水酸化リチウム一水和物含有溶融塩原料と、を混合して原料混合物を調製する原料混合物調製工程と、
- 前記原料混合物を乾燥する乾燥工程と、
- を含む請求項1または2に記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。
- [請求項4] 前記溶融反応工程は、反応雰囲気気を調湿して該反応雰囲気気の湿度を下げる調湿工程を含む請求項1～3のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。
- [請求項5] 前記調湿工程は、前記反応雰囲気気に該反応雰囲気気よりも湿度の低い気体を導入する工程である請求項4記載のリチウム含有複合酸化物の

製造方法。

- [請求項6] 前記溶融塩原料は、硝酸リチウムに対する水酸化リチウムの割合（水酸化リチウム／硝酸リチウム）がモル比で1を越えるように硝酸リチウムおよび水酸化リチウムを含む請求項1～5のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。
- [請求項7] 前記溶融反応工程は、前記溶融塩原料全体を100モル%としたとき、前記脱水状態水酸化リチウムが90モル%以上となるように調製された該溶融塩原料の溶融塩中で前記金属含有原料を500℃以上の反応温度で反応させる工程である、請求項1～6のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。
- [請求項8] 前記金属元素は、4価のマンガン（Mn）を必須とする一種以上の金属元素である請求項1～7のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。
- [請求項9] 前記金属元素は、3価のコバルト（Co）、3価のニッケル（Ni）および3価の鉄（Fe）の少なくとも一種を必須とする一種以上の金属元素である請求項1～7のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法により得られたリチウム含有複合酸化物を含むことを特徴とする正極活物質。
- [請求項11] 請求項10に記載の正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質と、を備えることを特徴とする二次電池。
- [請求項12] 請求項11に記載の二次電池を搭載したことを特徴とする車両。

補正された請求の範囲

[2012年7月17日 (17.07.2012) 国際事務局受理]

[請求項 1] (補正後)リチウム (Li) 元素およびリチウムを除く一種以上の金属元素を含み結晶構造が層状岩塩構造に属するリチウム含有複合酸化物の製造方法であって、

前記金属元素を含む金属含有原料を、溶融塩原料全体を 100 モル%としたとき脱水された状態にある水酸化リチウムからなる脱水状態水酸化リチウムを 50 モル%以上含み前記リチウム含有複合酸化物に含まれるリチウムの理論組成を超えるモル比のリチウムを含む溶融塩原料を溶融した溶融塩中で、350℃以上かつ該溶融塩原料の融点以上の反応温度で反応させる溶融反応工程と、

前記溶融反応工程で生成された前記リチウム含有複合酸化物を回収する回収工程と、を順に実施し、

前記溶融反応工程では、該溶融塩原料に含まれるリチウムに対する該金属含有原料に含まれる該金属元素の割合 (金属含有原料の金属元素/溶融塩原料の Li) がモル比で 0.01 以上 0.2 以下となるように該金属含有原料及び該溶融塩原料を配合することを特徴とするリチウム含有複合酸化物の製造方法。

[請求項 2] 前記溶融反応工程の前に、水酸化リチウム一水和物を脱水して前記脱水状態水酸化リチウムを得る脱水工程を含む請求項 1 に記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

[請求項 3] 前記溶融反応工程の前に、

前記金属含有原料と、水酸化リチウム一水和物を少なくとも含む水酸化リチウム一水和物含有溶融塩原料と、を混合して原料混合物を調製する原料混合物調製工程と、

前記原料混合物を乾燥する乾燥工程と、

を含む請求項 1 または 2 に記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

[請求項 4] 前記溶融反応工程は、反応雰囲気調湿して該反応雰囲気の湿度を下

げる調湿工程を含む請求項 1～3 のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

〔請求項 5〕 前記調湿工程は、前記反応雰囲気中に該反応雰囲気よりも湿度の低い気体を導入する工程である請求項 4 記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

〔請求項 6〕 前記溶融塩原料は、硝酸リチウムに対する水酸化リチウムの割合（水酸化リチウム／硝酸リチウム）がモル比で 1 を越えるように硝酸リチウムおよび水酸化リチウムを含む請求項 1～5 のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

〔請求項 7〕 前記溶融反応工程は、前記溶融塩原料全体を 100 モル%としたとき、前記脱水状態水酸化リチウムが 90 モル%以上となるように調製された該溶融塩原料の溶融塩中で前記金属含有原料を 500℃以上の反応温度で反応させる工程である、請求項 1～6 のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

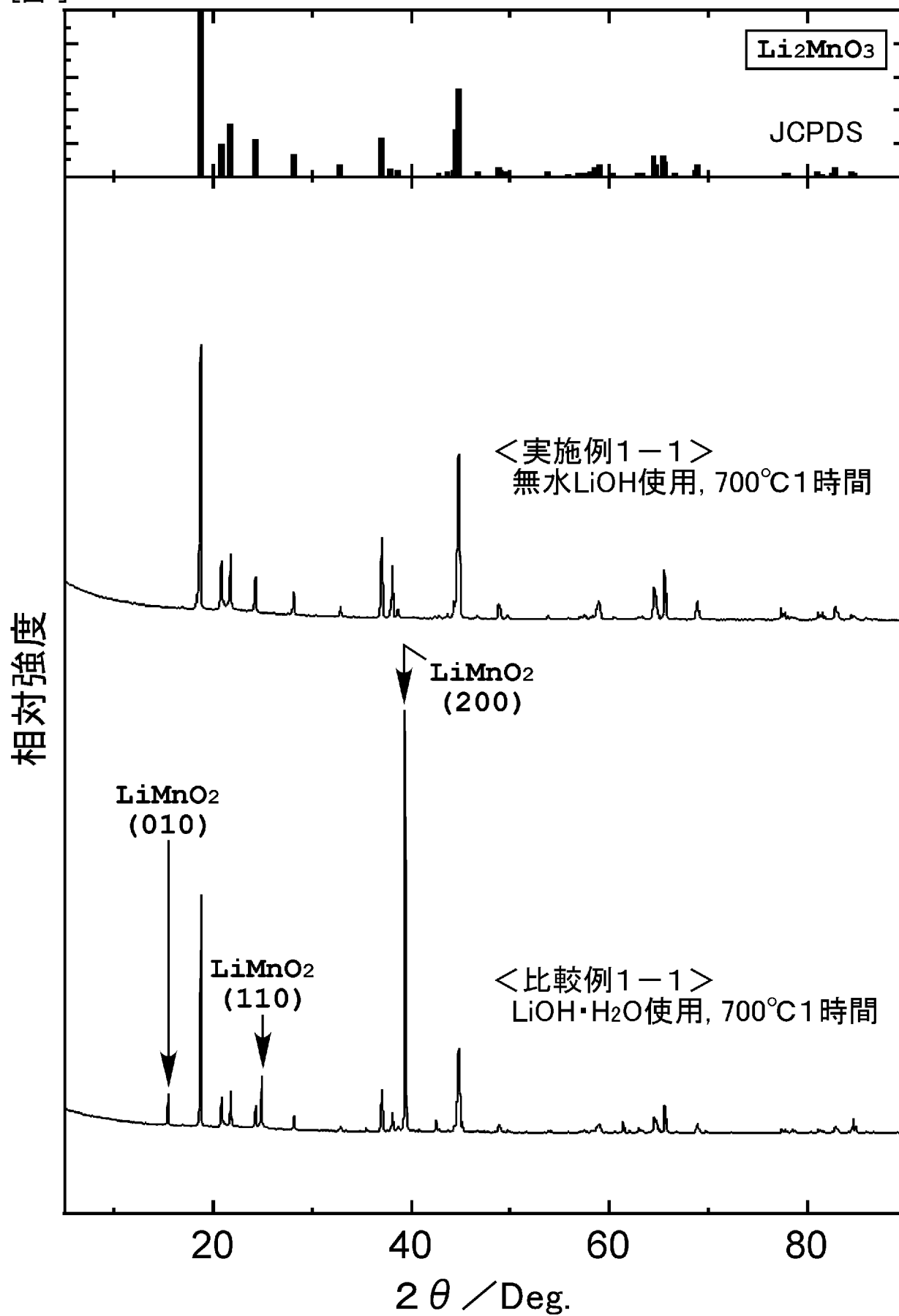
〔請求項 8〕 前記金属元素は、4 価のマンガン（Mn）を必須とする一種以上の金属元素である請求項 1～7 のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

〔請求項 9〕 前記金属元素は、3 価のコバルト（Co）、3 価のニッケル（Ni）および 3 価の鉄（Fe）の少なくとも一種を必須とする一種以上の金属元素である請求項 1～7 のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

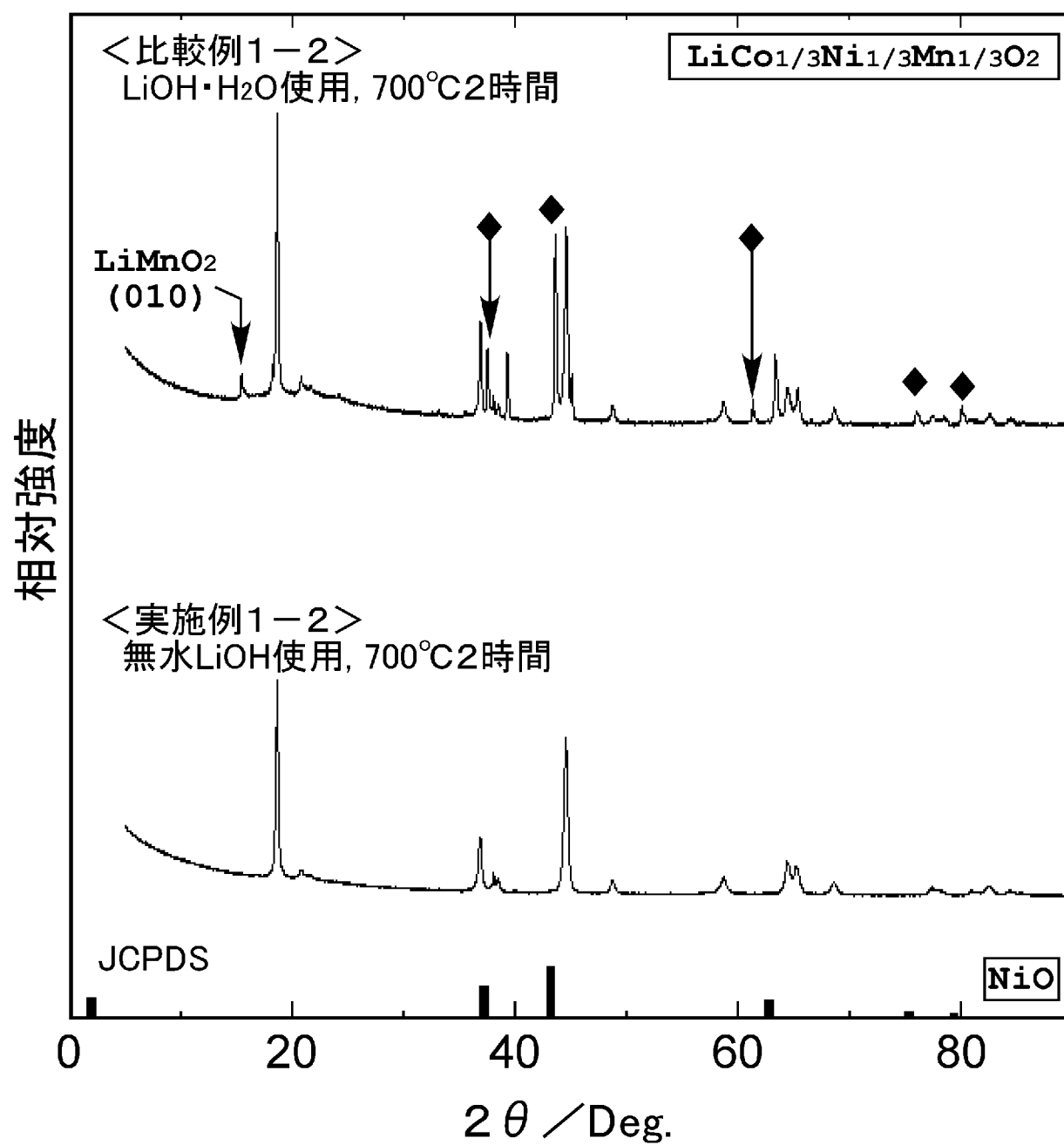
〔請求項 10〕 請求項 1～9 のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法により得られたリチウム含有複合酸化物を含むことを特徴とする正極活物質。

〔請求項 11〕 請求項 10 に記載の正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質と、を備えることを特徴とする二次電池。

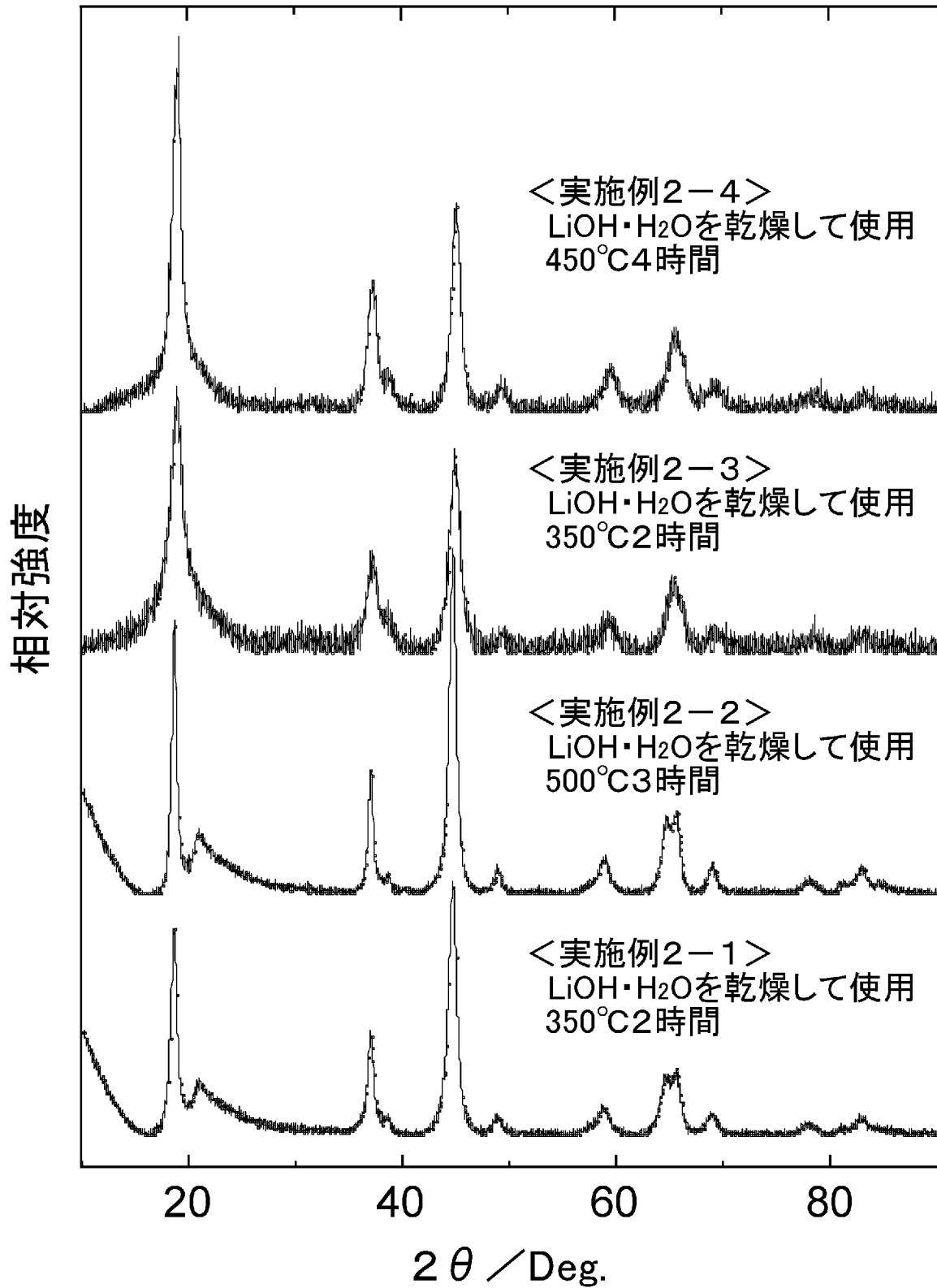
〔請求項 12〕 請求項 11 に記載の二次電池を搭載したことを特徴とする車両。



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/001528

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G45/00(2006.01)i, C01D15/00(2006.01)i, C01G51/00(2006.01)i, 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)

C01G1/00-99/00, C01D1/00-17/00, H01M4/00-4/98

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)

JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-151707 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 15 June 2006 (15.06.2006), claims 4 to 7; paragraphs [0002] to [0004], [0006] to [0008], [0015], [0023], [0031] to [0043], [0047]; examples (Family: none)	1-5, 7-12
X	JP 2002-124261 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 26 April 2002 (26.04.2002), claims; paragraphs [0023], [0027], [0032], [0033]; examples 5, 14 (Family: none)	1-5, 7-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 May, 2012 (08.05.12)

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/JP2012/001528

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 07-153466 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 16 June 1995 (16.06.1995), claims; paragraphs [0004] to [0012]; examples 1 to 5 (Family: none)	1-7, 9-11
P, X	WO 2011/078389 A1 (Toyota Industries Corp.), 30 June 2011 (30.06.2011), claims; examples (Family: none)	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/001528

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:

The invention of claim 1 cannot be considered to be novel in the light of the inventions disclosed in the following documents 1 - 3, and does not have a special technical feature.

Among the inventions of claims 1-12, the inventions of claims 1-9 are relevant to a main invention group.

Document 1: JP 2006-151707 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 15 June 2006 (15.06.2006)

(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/JP2012/001528

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

Document 2: JP 2002-124261 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 26 April 2002
(26.04.2002)

Document 3: JP 07-153466 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 16 June
1995 (16.06.1995)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01G45/00(2006.01)i, C01D15/00(2006.01)i, C01G51/00(2006.01)i, 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 (I P C))

Int.Cl. C01G1/00-99/00, C01D1/00-17/00, H01M4/00-4/98

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

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 2006-151707 A (三菱化学株式会社) 2006.06.15, 請求項 4-7, 段落【0002】-【0004】,【0006】-【0008】,【0015】,【0023】,【0031】-【0043】,【0047】, 実施例 (ファミリーなし)	1-5, 7-12
X	JP 2002-124261 A (三井化学株式会社) 2002.04.26, 特許請求の範囲, 段落【0023】,【0027】,【0032】,【0033】, 実施例 5, 14 (ファミリーなし)	1-5, 7-11

☒ 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

0 8 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

田澤 俊樹

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

3 8 3 6

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	JP 07-153466 A (三井東圧化学株式会社) 1995. 06. 16, 特許請求の範囲, 段落【0004】 - 【0012】, 実施例 1-5 (ファミリーなし)	1-7, 9-11
P, X	WO 2011/078389 A1 (株式会社豊田自動織機) 2011. 06. 30, 請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-12

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。

請求項1に係る発明は、以下の文献1-3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さない。

そして、請求項1-12に係る発明のうち、主発明は請求項1-9に係る発明である。

文献1：JP 2006-151707 A（三菱化学株式会社）2006.06.15

文献2：JP 2002-124261 A（三井化学株式会社）2002.04.26

文献3：JP 07-153466 A（三井東圧化学株式会社）1995.06.16

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。