

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B1)

(11) 特許番号

特許第4937405号
(P4937405)

(45) 発行日 平成24年5月23日 (2012.5.23)

(24) 登録日 平成24年3月2日 (2012.3.2)

(51) Int. Cl.	F I
CO 1 G 53/00 (2006.01)	C O 1 G 53/00 A
HO 1 M 4/505 (2010.01)	H O 1 M 4/50 1 O 2
HO 1 M 4/525 (2010.01)	H O 1 M 4/52 1 O 2

請求項の数 8 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2010-288311 (P2010-288311)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成22年12月24日 (2010.12.24)		住友化学株式会社
審査請求日	平成23年8月24日 (2011.8.24)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(31) 優先権主張番号	特願2009-298534 (P2009-298534)	(74) 代理人	100099508
(32) 優先日	平成21年12月28日 (2009.12.28)		弁理士 加藤 久
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100093285
(31) 優先権主張番号	特願2010-172602 (P2010-172602)		弁理士 久保山 隆
(32) 優先日	平成22年7月30日 (2010.7.30)	(72) 発明者	川上 義博
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2010-262510 (P2010-262510)	(72) 発明者	松下 竜二
(32) 優先日	平成22年11月25日 (2010.11.25)		愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
早期審査対象出願			
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム複合金属酸化物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム化合物と、Ni金属またはその化合物と、Mn及びFeからなる群から選ばれる1種以上の遷移金属元素からなる金属またはその化合物とを混合し、得られた原料混合物を二酸化炭素濃度1体積%以上15体積%以下の雰囲気下、630 以上で焼成することを特徴とするリチウム複合金属酸化物の製造方法。

【請求項 2】

リチウム化合物と、Ni金属またはその化合物と、Mn、Ti、Cr及びFeからなる群から選ばれる1種以上の遷移金属元素からなる金属またはその化合物とを混合し、得られた原料混合物を二酸化炭素濃度1体積%以上15体積%以下の雰囲気下、630 以上で、

【請求項 3】

リチウム化合物と、Ni金属またはその化合物と、Mn、Ti、Cr及びFeからなる群から選ばれる1種以上の遷移金属元素からなる金属またはその化合物とを混合し、得られた原料混合物を二酸化炭素濃度1体積%以上15体積%以下の雰囲気下、630 以上で焼成するリチウム複合金属酸化物の製造方法であって、

前記原料混合物が、Na、K、Rb、Cs、Ca、Mg、Sr及びBaからなる群から選ばれる1種以上の元素の炭酸塩、硫酸塩及び塩化物からなる群から選ばれる1種以上の化合物からなる反応促進剤を含有することを特徴とするリチウム複合金属酸化物の製造方

10

20

法。

【請求項 4】

遷移金属元素がMnおよびFeであり、反応促進剤が炭酸塩である請求項 3 に記載のリチウム複合金属酸化物の製造方法。

【請求項 5】

燃焼ガスの火炎を熱源としたガス炉で前記原料混合物を焼成する請求項 3 または請求項 4 に記載のリチウム複合金属酸化物の製造方法。

【請求項 6】

前記焼成における酸素濃度が、酸素濃度 1 体積%以上 50 体積%以下であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載のリチウム複合金属酸化物の製造方法。

10

【請求項 7】

630 以上での焼成時間が、0.5 時間以上 24 時間以下であることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかに記載のリチウム複合金属酸化物の製造方法。

【請求項 8】

さらに、焼成温度よりも 30 以上低い温度であって 600 以上の温度で保持する工程を含むことを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれかに記載のリチウム複合金属酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、リチウム複合金属酸化物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム複合金属酸化物は、リチウム二次電池などの非水電解質二次電池に正極活物質として用いられている。リチウム二次電池は、既に携帯電話やノートパソコン等の電源として実用化されており、更に自動車用途や電力貯蔵用途などの中・大型用途においても、適用が試みられている。

【0003】

リチウム二次電池の正極活物質としては、これまでリチウムとコバルト系酸化物の複合酸化物が使用されてきたが、コバルトの埋蔵量やコストの観点から、ニッケル系酸化物、マンガン系酸化物などのコバルト以外の遷移金属酸化物を使用することが検討されている。例えば、特許文献 1 にはニッケル化合物とリチウム化合物とを混合し、空気雰囲気下、600 で 20 時間加熱処理するリチウム - ニッケル複合酸化物の製造方法が開示されている。

30

【0004】

リチウム複合金属酸化物におけるリチウム原料として、水酸化リチウムが主に使用されている。しかしながら、水酸化リチウムは、空気中の二酸化炭素と反応して炭酸リチウム (Li_2CO_3) になりやすい。炭酸リチウムは、遷移金属原料との反応性が低いため、生成するリチウム複合金属酸化物の組成が不均一になるおそれがある。

【0005】

40

水酸化リチウムと、雰囲気中の二酸化炭素との反応を回避するために、従来のリチウム複合金属酸化物においては、二酸化炭素を含まない純酸素や合成空気を使用したり、二酸化炭素ガスを 0.01 体積%以下程度の空気雰囲気下での焼成が行われている（例えば、特許文献 2 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開平 5 - 290851 号公報

【特許文献 2】特開 2000 - 58053 号公報

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

このように、従来のリチウム複合金属酸化物の製造方法において、リチウム原料を十分に反応させるには、雰囲気制御可能な焼成炉を使用して、二酸化炭素を含まない純酸素や合成空気、あるいは特別な設備を設けて、二酸化炭素を除去した空気を使用する必要があり、高コスト化の一因となっていた。

【0008】

一方、非水電解質二次電池用正極活物質として需要が急増しているリチウム複合金属酸化物を多量に生産するにあたり、リチウム複合金属酸化物の量産性向上やコスト削減という観点から、リチウム複合金属酸化物を得るための焼成炉として、プロパン等の燃焼ガスの火炎を熱源とした汎用性のあるガス炉を使用することが望まれている。しかしながら、このようなガス炉は、プロパン等の炭化水素ガスを燃焼して加熱するため、炉内には高濃度の CO_2 （通常、10～15体積％、 CO_2 の除去手段を設けても5～10体積％程度）を含む。そのため、このようなガス炉を用いて従来の温度条件で焼成を行うと、上述のようにリチウム化合物（例えば水酸化リチウム）と二酸化炭素が容易に反応し、反応性の低い炭酸リチウムを生じてしまう。その結果、反応不十分なりチウム複合金属酸化物が合成され、該リチウム複合金属酸化物を正極活物質に用いて非水電解質二次電池を作製しても十分な電池性能を得ることが出来なかった。

【0009】

かかる状況下、本発明の目的は、空気中の二酸化炭素濃度より高濃度の二酸化炭素を含む焼成雰囲気においても、非水電解質二次電池の正極活物質として使用できるリチウム複合金属酸化物を安定に製造することのできる方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、下記の発明が上記目的に合致することを見出し、本発明に至った。

【0011】

すなわち、本発明は、以下の発明に係るものである。

<1> リチウム化合物と、Ni金属またはその化合物と、Mn、Co、Ti、Cr及びFeからなる群から選ばれる1種以上の遷移金属元素からなる金属またはその化合物とを混合し、得られた原料混合物を二酸化炭素濃度1体積％以上15体積％以下の雰囲気下、630以上で焼成するリチウム複合金属酸化物の製造方法。

<2> 前記焼成における酸素濃度が、酸素濃度1体積％以上50体積％以下である前記<1>記載のリチウム複合金属酸化物の製造方法。

<3> 630以上での焼成時間が、0.5時間以上24時間以下である前記<1>または<2>記載のリチウム複合金属酸化物の製造方法。

<4> さらに、焼成温度よりも30以上低い温度であって600以上の温度で保持する工程を含む前記<1>から<3>のいずれかに記載のリチウム複合金属酸化物の製造方法。

<5> 前記遷移金属元素が、Mnおよび/またはFeである前記<1>から<4>のいずれかに記載のリチウム複合金属酸化物の製造方法。

<6> 燃焼ガスの火炎を熱源としたガス炉で焼成する前記<1>から<5>のいずれかに記載のリチウム複合金属酸化物の製造方法。

<7> 前記原料混合物が、Na、K、Rb、Cs、Ca、Mg、Sr及びBaからなる群から選ばれる1種以上の元素の炭酸塩、硫酸塩及び塩化物からなる群から選ばれる1種以上の化合物からなる反応促進剤を含有する前記<1>から<6>のいずれかに記載のリチウム複合金属酸化物の製造方法。

<8> 遷移金属元素がMnおよびFeであり、反応促進剤が炭酸塩である請求項7に記載のリチウム複合金属酸化物の製造方法。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、空気中の二酸化炭素濃度より高濃度の二酸化炭素を含む焼成雰囲気においても、非水電解質二次電池の正極活物質として使用できるリチウム複合金属酸化物を安定に製造することができる。そのため、プロパン等の燃焼ガスの火炎を熱源とした安価なガス焼成炉を製造に利用することから、非水電解質二次電池用正極活物質を安価に、且つ多量に製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明は、リチウム化合物と、Ni金属またはその化合物と、Mn、Co、Ti、Cr及びFeからなる群から選ばれる1種以上の遷移金属元素からなる金属またはその化合物とを混合し、得られた原料混合物を二酸化炭素濃度1体積%以上15体積%以下の雰囲気下、630 以上で焼成するリチウム複合金属酸化物の製造方法（以下、「本発明の製造方法」と称す。）に係るものである。

10

【0014】

本発明の製造方法の特徴の一つは、焼成温度を630 以上としたことにある。焼成温度を630 以上としたことにより、反応性を向上させることができると共に1体積%以上15体積%以下という高い二酸化炭素濃度においても、副生物であるリチウムを含まない金属酸化物、例えばNiO、MnO₂、Mn₃O₄などの生成が抑制され、所望するリチウム複合金属酸化物を得ることができる。なお、副生物の生成を抑制しつつ、より反応性を高める観点からは、焼成温度は、好ましくは650 以上であり、より好ましくは750 以上、さらに好ましくは830 以上である。

20

630 以上の温度域で焼成することによって、副生物である上記リチウムを含まない金属酸化物の生成が抑制される理由は現時点では完全には明らかではないが、昇温工程において炭酸リチウムが生成した場合においても、630 以上の温度域で焼成することによって、反応性の低い炭酸リチウムが熱分解し、Ni、Mn、Fe等の遷移金属を含む他の原料と均一に反応できるものと推測される。

【0015】

以下、本発明の製造方法を更に詳細に説明する。

リチウム化合物としては、水酸化リチウム、酸化リチウム、塩化リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウムおよび炭酸リチウムからなる群より選ばれる1種以上の無水物および/または該1種以上の水和物を挙げるることができる。

30

この中でも、低コストであり、加熱の際に腐食性ガスが発生しない水酸化リチウムまたは炭酸リチウムが好適に使用される。また、硫酸リチウムは焼成時の反応の際、酸化剤として作用し反応促進効果があるので好適に使用することができる。

【0016】

Ni金属またはその化合物（以下、「Ni化合物」と呼ぶ場合がある。）としては、Ni金属単体、酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、ハロゲン化物、アンモニウム塩、シュウ酸塩、アルコキシドなどが挙げられる。

また、Mn、Co、Ti、Cr及びFeからなる群から選ばれる1種以上の遷移金属元素からなる金属またはその化合物（以下、「その他の遷移金属化合物」と呼ぶ場合がある。）としては、それぞれの元素の金属単体、酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、ハロゲン化物、アンモニウム塩、シュウ酸塩、アルコキシドなどが挙げられる。ここで、高容量な正極活物質が得られるという観点から、その他の遷移金属化合物における遷移金属元素は、Mnおよび/またはFeであることが好ましい。

40

【0017】

リチウム化合物、Ni化合物およびその他の遷移金属化合物を混合して得られる原料混合物（以下、単に「原料混合物」と呼ぶ場合がある。）は、乾式混合、湿式混合、液相混合、あるいはこれらの組み合わせのいずれの混合方法で得られてもよく、その混合順序も特に制限されない。また、原料であるリチウム化合物、Ni化合物およびその他の遷移金属化合物を単に物理的に混合するのみならず、これらの原料のうち一部を、混合したのち

50

に反応させて得られた反応生成物と、残りの原料とを混合してもよい。

ここで、焼成の際における反応性を高め、より均一なりチウム複合金属酸化物を合成できるという観点から、まず、Ni化合物とその他の遷移金属化合物とを混合して、複合遷移金属化合物を合成し、この複合遷移金属化合物とリチウム化合物とを混合する方法が好適である。なお、複合遷移金属化合物とリチウム化合物との混合は、乾式混合、湿式混合、液相混合のいずれによってもよいが、好適には液相混合である。

【0018】

上述のNi化合物とその他の遷移金属化合物から得られる複合遷移金属化合物は特に限定されないが、それぞれの元素を含有する水溶液とアルカリとを接触（液相混合）させて得た共沈物スラリーを固液分離したのちに、乾燥することにより製造された複合金属水酸化物であることが好ましい。

10

【0019】

以下、上記複合遷移金属化合物の代表的な製造方法として、Ni化合物と、MnおよびFeを含有する遷移金属化合物とから、Ni、MnおよびFeを含有する複合金属水酸化物を製造する場合を例として具体的に説明する。

【0020】

Ni、Mn及びFeを含有する水溶液としては、上記原料化合物のうち、水に溶解して水溶液となり得るものを好適に用いることができる。なお、前記金属単体または化合物が水に溶解し難い場合は、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸などを含有する水溶液に、前記それぞれの元素を溶解させた水溶液を用いることができる。この中でもそれぞれの塩化物を用い、Niの塩化物、Mnの塩化物およびFeの塩化物を水に溶解して得られる水溶液であることが好ましい。Feの塩化物としては、2価のFeの塩化物であることが好ましい。

20

【0021】

アルカリとしては、LiOH（水酸化リチウム）、NaOH（水酸化ナトリウム）、KOH（水酸化カリウム）、 Li_2CO_3 （炭酸リチウム）、 Na_2CO_3 （炭酸ナトリウム）、 K_2CO_3 （炭酸カリウム）および $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ （炭酸アンモニウム）からなる群より選ばれる1種以上の無水物および/または該1種以上の水和物を挙げることができ、上記アルカリの水溶液を用いることが好ましい。アルカリ水溶液として、アンモニア水を挙げることにもできる。アルカリ水溶液におけるアルカリの濃度は、通常0.5～10M程度、好ましくは1～8M程度である。また、製造コストの面から、用いるアルカリとしてNaOH、KOHを用いることが好ましい。また、上述のアルカリを2つ以上併用してもよい。

30

【0022】

上記Ni、MnおよびFeを含有する水溶液およびアルカリ水溶液の溶媒に用いられる水は、好ましくは純水および/またはイオン交換水である。また、本発明の効果をそこなわない範囲で、アルコールなど水以外の有機溶媒や、pH調整剤などを含んでもよい。

【0023】

Ni、MnおよびFeを含有する水溶液と、アルカリとを接触（液相混合）させることで、Ni、MnおよびFeを含有する複合金属水酸化物を含有する共沈物スラリーを得る。なお、「共沈物スラリー」とは、大部分が、Mn、NiおよびFeを含有する複合金属水酸化物からなる共沈物と水とからなるスラリーであり、共沈物作製の過程で残った原料、副生塩（例えば、KCl）添加剤、あるいは有機溶剤等を含んでもよいが、純水や有機溶媒等で洗浄し、除去しても良い。

40

接触（液相混合）の方法としては、Ni、MnおよびFeを含有する水溶液にアルカリ水溶液を添加して混合する方法、アルカリ水溶液にNi、Mn、Feを含有する水溶液を添加して混合する方法、水にNi、Mn、Feを含有する水溶液およびアルカリ水溶液を添加して混合する方法を挙げることができる。これらの混合時には、攪拌を伴うことが好ましい。また、上記の接触（液相混合）の方法の中では、アルカリ水溶液にNi、MnおよびFeを含有する水溶液を添加して混合する方法が、pHを一定範囲に保ちやすい点で

50

好ましく用いることができる。この場合、アルカリ水溶液に、Ni、MnおよびFeを含有する水溶液を添加混合していくに従い、混合された液のpHが低下していく傾向にあるが、このpHが9以上、好ましくは10以上となるように調節しながら、Ni、MnおよびFeを含有する水溶液を添加するのがよい。また、Ni、MnおよびFeを含有する水溶液およびアルカリ水溶液のうち、いずれか一方または両方の水溶液を40～80の温度に保持しながら接触（液相混合）させると、より均一な組成の共沈物を得ることができ、好ましい。

【0024】

より容量を高める非水電解質二次電池を得る意味では、上記Ni、MnおよびFeを含有する水溶液において、Ni、MnおよびFeの合計量（モル）に対するMnの量（モル）を0.1以上0.7以下とすることが好ましい。

10

【0025】

また、より容量を高める非水電解質二次電池を得る意味では、Ni、MnおよびFeを含有する水溶液において、Ni、MnおよびFeの合計量（モル）に対するFeの量（モル）を0.01以上0.5以下とすることが好ましい。

【0026】

次いで、上記共沈物スラリーを固液分離して乾燥することにより、Mn、NiおよびFeを含有する複合金属水酸化物の乾燥物（以下、単に「乾燥物」と記載する場合がある。）を得る。

乾燥は、通常、熱処理によって行うが、送風乾燥、真空乾燥等によってもよい。また、乾燥の雰囲気としては、大気、酸素、窒素、アルゴンまたはそれらの混合ガスを用いることができるが、大気雰囲気が好ましい。乾燥を熱処理によって行う場合には、通常50～300で行い、好ましくは100～200程度である。

20

【0027】

乾燥物のBET比表面積は、通常、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下程度である。乾燥物のBET比表面積は、乾燥温度によって調節することができる。乾燥物のBET比表面積は、後述の焼成時の反応性を促進させる意味で、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましい。また、操作性の観点では、乾燥物のBET比表面積は、 $90\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $85\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。また、乾燥物は、通常、 $0.001\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒径の一次粒子と、一次粒子が凝集して形成された $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒径の二次粒子との混合物からなる。一次粒子、二次粒子の粒径は、走査型電子顕微鏡（以下、SEMということがある。）で観察することにより、測定することができる。二次粒子の粒径は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

30

【0028】

次いで、原料混合物を製造するために、上記複合金属水酸化物の乾燥物とリチウム化合物とは混合される。

乾燥物と、リチウム化合物との混合は、乾式混合、湿式混合のいずれによってもよいが、簡便性の観点では、乾式混合が好ましい。混合装置としては、攪拌混合、V型混合機、W型混合機、リボン混合機、ドラムミキサー、ボールミル等を挙げることができる。

40

【0029】

以下、本発明の製造方法における焼成工程について説明する。

上述のリチウム化合物、Ni化合物およびその他の遷移金属化合物を混合して得られる原料混合物を二酸化炭素濃度1体積%以上15体積%以下の雰囲気下、630以上で焼成する。

ここで、630以上の焼成は、630以上で保持されていればよく、一定の保持温度である必要はないが、焼成物であるリチウム複合金属酸化物を均質にするという観点からは、焼成温度は一定温度であるほうがよい。反応促進の観点より、焼成温度は、好ましくは650以上であり、より好ましくは750以上、さらに好ましくは830以

50

上である。なお、上限温度は、特に限定はないが、高温で焼成すると焼結しやすくなるため、通常、1100 以下、好ましくは1000 以下である。

【0030】

630 以上の温度での保持時間は、0.5 時間以上24 時間以下であることが好ましい。この時間範囲にて焼成を行うことによって、過焼成を防ぐことができ、高い性能を安定的に保持した非水電解質二次電池用正極材活物質となるリチウム複合金属酸化物を得ることができる。保持時間が、0.5 時間よりも短いと、リチウム化合物と、遷移金属複合化合物の反応が不十分となる場合があり、24 時間を超えると、リチウム複合金属酸化物の粒成長が起こり、性能が低下する場合がある。なお、過焼成による粒成長を抑制する観点から、保持時間は12 時間以下がより好ましく、8 時間以下がさらに好ましい。

10

【0031】

ここで、二酸化炭素濃度は、1～10 体積%であることが好ましい。上述のように本発明では二酸化炭素濃度が、1～15 体積%の領域においても、非水電解質二次電池用正極材活物質として使用に耐えうる、リチウム複合金属酸化物を製造することが可能であるが、二酸化炭素濃度を1～10 体積%とすることにより、副生物の生成をより少なくし、より均一性の高いリチウム複合金属酸化物を得ることができる。

【0032】

リチウム複合金属酸化物の製造に使用される焼成炉は、温度制御が可能であり、内部の雰囲気中の二酸化炭素濃度を1～15 体積%に制御できるものであればよく、電気炉や燃焼ガスの火炎を熱源としたガス炉が挙げられる。

20

【0033】

ここで、リチウム複合金属酸化物の生産性の観点からは、焼成炉としてガス炉を使用することが好ましい。ガス炉は、通常の運転条件で二酸化炭素濃度5～10 体積%となるため、本発明の製造方法に好適に使用できる。

ガス炉の形式としては、バッチ式や連続式のもの挙げられる。連続式のガス炉としては、ベルト炉、ロータリーキルン、ローラーハースキルンなどが挙げられるが、焼成容器を多段に積み重ねた台車を炉内で移動させて焼成する台車炉が生産性の観点で好ましい。

ガス炉の燃料ガスとして用いられるガス種としては、水素、メタン、エタン、プロパン、ブタン、アセチレン等や、これらのガスの混合物が挙げられる。また、ブタン及びプロパン等の炭化水素を主成分とし、圧縮することで容易に液化し、可搬性に優れた液化石油ガス(LPG)を用いることもできる。これらガス種の中でも、液化石油ガス(LPG)は、燃焼時の熱量が大きく、かつ、比較的安価であるため好適である。

30

【0034】

ガス炉での焼成において、焼成温度としては、630 以上で保持されていればよく、一定の保持温度である必要はないが、焼成物であるリチウム複合金属酸化物を均質にするという観点からは、焼成温度は一定温度であるほうがよい。反応促進の観点より、焼成温度は、好ましくは650 以上であり、より好ましくは750 以上、さらに好ましくは830 以上である。なお、上限温度は、特に限定はないが、高温で焼成すると焼結しやすくなるため、通常、1100 以下、好ましくは1000 以下である。

また、保持時間としては、0.5 時間以上24 時間以下であることが好ましい。この時間範囲にて焼成を行うことによって、過焼成を防ぐことができ、高い性能を安定的に保持した非水電解質二次電池用正極材活物質となるリチウム複合金属酸化物を得ることができる。保持時間が、0.5 時間よりも短いと、リチウム化合物と、遷移金属複合化合物の反応が不十分となる場合があり、24 時間を超えると、リチウム複合金属酸化物の粒成長が起こり、性能が低下する場合がある。なお、過焼成による粒成長を抑制する観点から、保持時間は12 時間以下がより好ましく、8 時間以下がさらに好ましい。

40

【0035】

焼成炉の雰囲気における二酸化炭素以外のガス成分については、本発明の原料及び生成物と反応し、副生成物を生成しないガスであれば特に限定されない。

一方で、リチウム複合金属酸化物を合成する際、酸素欠陥が少なく、結晶性の高いリチ

50

ウム複合金属酸化物を得るために、雰囲気ガスとして酸素を1～50体積%含むことが望ましく、通常、空気が使用される。雰囲気ガスが、1～50体積%の酸素を含むことにより、反応が十分に進行し、結晶性の高いリチウム複合金属酸化物を得ることができる。

なお、空気中の水分(水蒸気)は、リチウム複合金属酸化物およびその原料と反応するため、雰囲気ガスは、脱水処理されていることが望ましい。

【0036】

リチウム複合金属酸化物の結晶性、均一性をより向上させるという観点からは、本発明の製造方法において、上述した二酸化炭素濃度1～15体積%の雰囲気下、630以上で焼成する工程の他に、焼成温度よりも30以上低い温度であって600以上の温度で保持する工程を含むことが好ましい。また、この保持工程における保持温度は一定であるほうがよい。

10

なお、上記焼成温度よりも30以上低い温度であって600以上の温度域で保持する工程は、上記630以上で焼成する工程の前後のいずれに設けられていてもよく、また、前後の両方に設けられていることが好ましい。

【0037】

なお、本発明において、600未満での雰囲気ガスは、二酸化炭素を1～15体積%含む雰囲気ガスに限定されず、空気に酸素を含む酸化ガス、窒素、アルゴンなどの不活性ガスでもよい。具体的には、ガス炉の場合における、火災による加熱を止め、空気を流通した場合などが挙げられる。

【0038】

20

前記焼成の際に、原料混合物は、反応促進剤を含有していてもよい。

反応促進剤として、具体的には、 NaCl 、 KCl 、 RbCl 、 CsCl 、 CaCl_2 、 MgCl_2 、 SrCl_2 、 BaCl_2 及び NH_4Cl などの塩化物、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Rb_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 SrCO_3 及び BaCO_3 などの炭酸塩、 K_2SO_4 、 Na_2SO_4 などの硫酸塩、 NaF 、 KF 、 NH_4F などのフッ化物、が挙げられる。この中でも、好ましくは Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Ca 、 Mg 、 Sr 及び Ba からなる群から選ばれる1種以上の元素の塩化物、炭酸塩または硫酸塩を挙げることができ、炭酸塩または硫酸塩であることがより好ましい。また、上記原料混合物に含まれるその他の遷移金属化合物の遷移金属元素が、 Mn および Fe である場合には、特に反応促進剤が炭酸塩であることが好ましい。

30

反応促進剤の好適例としては、 NaCl 、 KCl 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 が挙げられ、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 がより好ましく、 K_2CO_3 が特に好ましい。また、反応促進剤を2種以上併用することもできる。

原料混合物が反応促進剤を含有することで、原料混合物の焼成時の反応性を向上させ、得られるリチウム複合金属酸化物のBET比表面積を調整することが可能な場合がある。

反応促進剤の原料混合物への添加の方法は、特に制限はないが、原料混合物を製造する際に上述のように液相混合により複合遷移金属化合物を合成する場合には、乾燥物とリチウム化合物との混合時に、添加して混合すればよい。

なお、液相混合時に生成した副生塩(例えば、 KCl 、 K_2SO_4)が複合遷移金属化合物中に残留する場合、これらの副生塩を反応促進剤として使用してもよく、この場合には、乾燥物とリチウム化合物との混合時に、反応促進剤の不足分を添加すればよい。

40

また、反応促進剤は、リチウム複合金属酸化物に残留していてもよいし、洗浄、蒸発等により除去されていてもよい。

なお、原料混合物と反応促進剤との混合割合は、原料混合物100重量部に対して0.1重量部以上100重量部以下が好ましく、1.0重量部以上40重量部以下がより好ましい。

【0039】

また、前記焼成後において、得られるリチウム複合金属酸化物を、ボールミルやジェットミルなどを用いて粉碎してもよい。粉碎によって、リチウム複合金属酸化物のBET比表面積を調整することが可能な場合がある。また、粉碎と焼成を2回以上繰り返してもよ

50

い。また、リチウム複合金属酸化物は必要に応じて洗浄あるいは分級することもできる。

【0040】

上記の本発明の製造方法により得られるリチウム複合金属酸化物は、充放電特性の優れた非水電解質二次電池に有用な正極活物質となる。

【0041】

本発明のリチウム複合金属酸化物は、通常、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の平均粒径の一次粒子から構成され、一次粒子と、一次粒子が凝集して形成された $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下の平均粒径の二次粒子との混合物からなる。一次粒子、二次粒子の平均粒径は、SEMで観察することにより、測定することができる。本発明の効果をより高める意味では、二次粒子の大きさは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

10

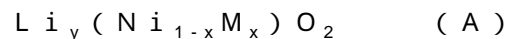
【0042】

本発明の効果をより高める意味で、本発明のリチウム複合金属酸化物は、その構造が NaFeO_2 型結晶構造、すなわち $R-3m$ の空間群に帰属される結晶構造であることが好ましい。結晶構造は、リチウム複合金属酸化物について、CuK α を線源とする粉末X線回折測定により得られる粉末X線回折図形から同定することができる。

【0043】

本発明のリチウム複合金属酸化物におけるLiの組成としては、Ni、Mn、Fe等の遷移金属元素Mの合計量(モル)に対し、Liの量(モル)は、通常、 0.5 以上 1.5 以下であり、容量維持率をより高める意味で、 0.95 以上 1.5 以下であることが好ましく、より好ましくは 1.0 以上 1.4 以下である。以下の式(A)として表したときには、yは、通常、 0.5 以上 1.5 以下であり、好ましくは 0.95 以上 1.5 以下、より好ましくは 1.0 以上 1.4 以下である。

20



(ここで、Mは、Mn、Co、Ti、Cr及びFeからなる群から選ばれる1種以上の遷移金属元素、 $0 < x < 1$ を表す。)

【0044】

また、本発明の効果を損なわない範囲で、本発明のリチウム複合金属酸化物におけるLi、Ni、Mn、Feの一部を、他元素で置換してもよい。ここで、他元素としては、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Mg、Sc、Y、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W、Tc、Ru、Rh、Ir、Pd、Cu、Ag、Zn等の元素を挙げることができる。

30

【0045】

また、本発明の効果を損なわない範囲で、本発明のリチウム複合金属酸化物を構成する粒子の表面に、該リチウム複合金属酸化物とは異なる化合物を付着させてもよい。該化合物としては、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Mgおよび遷移金属元素からなる群より選ばれる1種以上の元素を含有する化合物、好ましくはB、Al、Mg、Ga、InおよびSnからなる群より選ばれる1種以上の元素を含有する化合物、より好ましくはAlの化合物を挙げることができ、化合物として具体的には、前記元素の酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、有機酸塩を挙げることができ、好ましくは、酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物である。また、これらの化合物を混合して用いてもよい。これら化合物の中でも、特に好ましい化合物はアルミナである。また、付着後に加熱を行ってもよい。

40

【0046】

本発明のリチウム複合金属酸化物からなる非水電解質二次電池用正極活物質は、非水電解質二次電池に好適である。また、本発明において、非水電解質二次電池用正極活物質は、本発明のリチウム複合金属酸化物が主成分であればよい。

【0047】

非水電解質二次電池用正極活物質を用いて、例えば、次のようにして、非水電解質二次電池用正極を製造することができる。

50

【 0 0 4 8 】

非水電解質二次電池用正極は、正極活物質、導電材およびバインダーを含む正極合剤を正極集電体に担持させて製造する。前記導電材としては炭素質材料を用いることができ、炭素質材料として黒鉛粉末、カーボンブラック（例えばアセチレンブラック）、繊維状炭素材料などを挙げることができる。カーボンブラック（例えばアセチレンブラック）は、微粒で表面積が大きいいため、少量正極合剤中に添加することにより正極内部の導電性を高め、充放電効率及びレート特性を向上させることができるが、多く入れすぎるとバインダーによる正極合剤と正極集電体との結着性を低下させ、かえって内部抵抗を増加させる原因となる。通常、正極合剤中の導電材の割合は、正極活物質 1 0 0 重量部に対して 5 重量部以上 2 0 重量部以下である。導電材として黒鉛化炭素繊維、カーボンナノチューブなどの繊維状炭素材料を用いる場合には、この割合を下げることも可能である。

10

【 0 0 4 9 】

前記バインダーとしては、熱可塑性樹脂を用いることができ、具体的には、ポリフッ化ビニリデン（以下、P V d F ということがある。）、ポリテトラフルオロエチレン（以下、P T F E ということがある。）、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、四フッ化エチレン・パーフルオロビニルエーテル系共重合体などのフッ素樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂等が挙げられる。また、これらの二種以上を混合して用いてもよい。また、バインダーとしてフッ素樹脂およびポリオレフィン樹脂を用い、正極合剤に対する該フッ素樹脂の割合が 1 ~ 1 0 重量%、該ポリオレフィン樹脂の割合が 0 . 1 ~ 2 重量%となるように含有させることによって、正極集電体との結着性に優れた正極合剤を得ることができる。

20

【 0 0 5 0 】

前記正極集電体としては、A l、N i、ステンレスなどを用いることができるが、薄膜に加工しやすく、安価であるという点で A l が好ましい。正極集電体に正極合剤を担持させる方法としては、加圧成型する方法、または有機溶媒などを用いてペースト化し、正極集電体上に塗布、乾燥後プレスするなどして固着する方法が挙げられる。ペースト化する場合、正極活物質、導電材、バインダー、有機溶媒からなるスラリーを作製する。有機溶媒としては、N , N ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチレントリアミン等のアミン系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸メチル等のエステル系溶媒、ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン等のアミド系溶媒等が挙げられる。

30

【 0 0 5 1 】

正極合剤を正極集電体へ塗布する方法としては、例えば、スリットダイ塗工法、スクリーン塗工法、カーテン塗工法、ナイフ塗工法、グラビア塗工法、静電スプレー法等が挙げられる。以上に挙げた方法により、非水電解質二次電池用正極を製造することができる。

【 0 0 5 2 】

上記の非水電解質二次電池用正極を用いて、次のようにして、非水電解質二次電池を製造することができる。すなわち、セパレータ、負極、および上記の正極を、積層および巻回することにより得られる電極群を、電池缶内に収納した後、電解質を含有する有機溶媒からなる電解液を含浸させて製造することができる。

40

【 0 0 5 3 】

前記の電極群の形状としては、例えば、該電極群を巻回の軸と垂直方向に切断したときの断面が、円、楕円、長方形、角がとれたような長方形等となるような形状を挙げることができる。また、電池の形状としては、例えば、ペーパー型、コイン型、円筒型、角型などの形状を挙げることができる。

【 0 0 5 4 】

前記負極は、正極よりも低い電位でリチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能であればよく、負極材料を含む負極合剤が負極集電体に担持されてなる電極、または負極材料単独からなる電極を挙げることができる。負極材料としては、炭素質材料、カルコゲン化合物

50

(酸化物、硫化物など)、窒化物、金属または合金で、正極よりも低い電位でリチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な材料が挙げられる。また、これらの負極材料を混合して用いてもよい。

【0055】

前記の負極材料につき、以下に例示する。前記炭素質材料として、具体的には、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛、コークス類、カーボンブラック、熱分解炭素類、炭素繊維、有機高分子化合物焼成体などを挙げることができる。前記酸化物として、具体的には、 SiO_2 、 SiO など式 SiO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるケイ素の酸化物、 TiO_2 、 TiO など式 TiO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるチタンの酸化物、 V_2O_5 、 VO_2 など式 VO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるバナジウムの酸化物、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO など式 FeO_x （ここで、 x は正の実数）で表される鉄の酸化物、 SnO_2 、 SnO など式 SnO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるスズの酸化物、 WO_3 、 WO_2 など一般式 WO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるタングステンの酸化物、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiVO_2 （たとえば $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ ）などのリチウムとチタンおよび/またはバナジウムとを含有する複合金属酸化物などを挙げることができる。前記硫化物として、具体的には、 Ti_2S_3 、 TiS_2 、 TiS など式 TiS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるチタンの硫化物、 V_3S_4 、 VS_2 、 VS など式 VS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるバナジウムの硫化物、 Fe_3S_4 、 FeS_2 、 FeS など式 FeS_x （ここで、 x は正の実数）で表される鉄の硫化物、 Mo_2S_3 、 MoS_2 など式 MoS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるモリブデンの硫化物、 SnS_2 、 SnS など式 SnS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるスズの硫化物、 WS_2 など式 WS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるタングステンの硫化物、 Sb_2S_3 など式 SbS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるアンチモンの硫化物、 Se_5S_3 、 SeS_2 、 SeS など式 SeS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるセレンの硫化物などを挙げることができる。前記窒化物として、具体的には、 Li_3N 、 $\text{Li}_{3-x}\text{A}_x\text{N}$ （ここで、 A は Ni および/または Co であり、 $0 < x < 3$ である。）などのリチウム含有窒化物を挙げることができる。これらの炭素質材料、酸化物、硫化物、窒化物は、併用して用いてもよく、結晶質または非晶質のいずれでもよい。また、これらの炭素質材料、酸化物、硫化物、窒化物は、主に、負極集電体に担持して、電極として用いられる。

【0056】

また、前記金属として、具体的には、リチウム金属、シリコン金属、スズ金属が挙げられる。また、前記合金としては、 Li-Al 、 Li-Ni 、 Li-Si などのリチウム合金、 Si-Zn などのシリコン合金、 Sn-Mn 、 Sn-Co 、 Sn-Ni 、 Sn-Cu 、 Sn-La などのスズ合金のほか、 Cu_2Sb 、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ などの合金を挙げることにもできる。これらの金属、合金は、主に、単独で電極として用いられる（例えば箔状で用いられる）。

【0057】

上記負極材料の中で、電位平坦性が高い、平均放電電位が低い、サイクル性が良いなどの観点からは、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛を主成分とする炭素質材料が好ましく用いられる。炭素質材料の形状としては、例えば天然黒鉛のような薄片状、メソカーボンマイクロビーズのような球状、黒鉛化炭素繊維のような繊維状、または微粉末の凝集体などのいずれでもよい。

【0058】

前記の負極合剤は、必要に応じて、バインダーを含有してもよい。バインダーとしては、熱可塑性樹脂を挙げることができ、具体的には、 PVdF 、熱可塑性ポリイミド、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレンなどを挙げることができる。

【0059】

前記の負極集電体としては、 Cu 、 Ni 、ステンレスなどを挙げることができ、リチウムと合金を作り難い点、薄膜に加工しやすいという点で、 Cu を用いればよい。該負極集電体に負極合剤を担持させる方法としては、正極の場合と同様であり、加圧成型による方

法、溶媒などを用いてペースト化し負極集電体上に塗布、乾燥後プレスし圧着する方法等が挙げられる。

【0060】

前記セパレータとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂、含窒素芳香族重合体などの材質からなる、多孔質膜、不織布、織布などの形態を有する材料を用いることができ、また、前記の材質を2種以上用いてセパレータとしてもよいし、前記の材料が積層されていてもよい。セパレータとしては、例えば特開2000-30686号公報、特開平10-324758号公報等に記載のセパレータを挙げることができる。セパレータの厚みは電池の体積エネルギー密度が上がり、内部抵抗が小さくなるという点で、機械的強度が保たれる限り薄くした方がよく、通常5～2000μm程度、好ましくは5～40μm程度である。

10

【0061】

セパレータは、好ましくは、熱可塑性樹脂を含有する多孔質フィルムを有する。非水電解質二次電池においては、通常、正極-負極間の短絡等が原因で電池内に異常電流が流れた際に、電流を遮断して、過大電流が流れることを阻止(シャットダウン)する機能を有することが好ましい。ここで、シャットダウンは、通常の使用温度を越えた場合に、セパレータにおける多孔質フィルムの微細孔を閉塞することによりなされる。そしてシャットダウンした後、ある程度の高温度まで電池内の温度が上昇しても、その温度により破膜することなく、シャットダウンした状態を維持することが好ましい。かかるセパレータとしては、耐熱多孔層と多孔質フィルムとが積層されてなる積層フィルムが挙げられ、該フィルムをセパレータとして用いることにより、本発明における二次電池の耐熱性をより高めることが可能となる。ここで、耐熱多孔層は、多孔質フィルムの両面に積層されていてもよい。

20

【0062】

以下、前記の耐熱多孔層と多孔質フィルムとが積層されてなる積層フィルムについて説明する。

【0063】

前記積層フィルムにおいて、耐熱多孔層は、多孔質フィルムよりも耐熱性の高い層であり、該耐熱多孔層は、無機粉末から形成されていてもよいし、耐熱樹脂を含有していてもよい。耐熱多孔層が、耐熱樹脂を含有することにより、塗工などの容易な手法で、耐熱多孔層を形成することができる。耐熱樹脂としては、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリサルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルケトン、芳香族ポリエステル、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミドを挙げることができ、耐熱性をより高める観点で、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミドが好ましく、より好ましくは、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミドである。さらにより好ましくは、芳香族ポリアミド(パラ配向芳香族ポリアミド、メタ配向芳香族ポリアミド)、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミド等の含窒素芳香族重合体であり、とりわけ好ましくは芳香族ポリアミド、製造面で、特に好ましいのは、パラ配向芳香族ポリアミド(以下、「パラアラミド」ということがある。)である。また、耐熱樹脂として、ポリ-4-メチルペンテン-1、環状オレフィン系重合体を挙げることにもできる。これらの耐熱樹脂を用いることにより、積層フィルムの耐熱性、すなわち、積層フィルムの熱破膜温度をより高めることができる。これらの耐熱樹脂のうち、含窒素芳香族重合体を用いる場合には、その分子内の極性によるためか、電解液との相性、すなわち、耐熱多孔層における保液性も向上する場合があり、非水電解質二次電池製造時における電解液の含浸の速度も高く、非水電解質二次電池の充放電容量もより高まる。

30

40

【0064】

かかる積層フィルムの熱破膜温度は、耐熱樹脂の種類に依存し、使用場面、使用目的に応じ、選択使用される。より具体的には、耐熱樹脂として、上記含窒素芳香族重合体を用いる場合は400程度に、また、ポリ-4-メチルペンテン-1を用いる場合は250

50

程度に、環状オレフィン系重合体を用いる場合は300程度に、夫々、熱破膜温度をコントロールすることができる。また、耐熱多孔層が、無機粉末からなる場合には、熱破膜温度を、例えば、500以上にコントロールすることも可能である。

【0065】

上記パラアラミドは、パラ配向芳香族ジアミンとパラ配向芳香族ジカルボン酸ハライドの縮合重合により得られるものであり、アミド結合が芳香族環のパラ位またはそれに準じた配向位（例えば、4,4'-ビフェニレン、1,5-ナフタレン、2,6-ナフタレン等のような反対方向に同軸または平行に延びる配向位）で結合される繰り返し単位から実質的になるものである。具体的には、ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）、ポリ（パラベンズアミド）、ポリ（4,4'-ベンズアニリドテレフタルアミド）、ポリ（パラフェニレン-4,4'-ビフェニレンジカルボン酸アミド）、ポリ（パラフェニレン-2,6-ナフタレンジカルボン酸アミド）、ポリ（2-クロロ-パラフェニレンテレフタルアミド）、パラフェニレンテレフタルアミド/2,6-ジクロロパラフェニレンテレフタルアミド共重合体等のパラ配向型またはパラ配向型に準じた構造を有するパラアラミドが例示される。

10

【0066】

前記の芳香族ポリイミドとしては、芳香族の二酸無水物とジアミンの縮重合で製造される全芳香族ポリイミドが好ましい。該二酸無水物の具体例としては、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。該ジアミンの具体例としては、オキシジアニリン、パラフェニレンジアミン、ベンゾフェノンジアミン、3,3'-メチレンジアニリン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、1,5-ナフタレンジアミンなどが挙げられる。また、溶媒に可溶なポリイミドが好適に使用できる。このようなポリイミドとしては、例えば、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物と、芳香族ジアミンとの重縮合物のポリイミドが挙げられる。

20

【0067】

前記の芳香族ポリアミドイミドとしては、芳香族ジカルボン酸および芳香族ジイソシアネートを用いてこれらの縮合重合から得られるもの、芳香族二酸無水物および芳香族ジイソシアネートを用いてこれらの縮合重合から得られるものが挙げられる。芳香族ジカルボン酸の具体例としてはイソフタル酸、テレフタル酸などが挙げられる。また芳香族二酸無水物の具体例としては無水トリメリット酸などが挙げられる。芳香族ジイソシアネートの具体例としては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、オルソトリレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネートなどが挙げられる。

30

【0068】

また、イオン透過性をより高める意味で、耐熱多孔層の厚みは、1μm以上10μm以下、さらには1μm以上5μm以下、特に1μm以上4μm以下という薄い耐熱多孔層であることが好ましい。また、耐熱多孔層は微細孔を有し、その孔のサイズ（直径）は通常3μm以下、好ましくは1μm以下である。また、耐熱多孔層が、耐熱樹脂を含有する場合には、さらに、耐熱多孔層は、後述のフィラーを含有することもできる。

40

【0069】

前記積層フィルムにおいて、多孔質フィルムは、微細孔を有し、シャットダウン機能を有することが好ましい。この場合、多孔質フィルムは、熱可塑性樹脂を含有する。多孔質フィルムにおける微細孔のサイズは通常3μm以下、好ましくは1μm以下である。多孔質フィルムの空孔率は、通常30～80体積%、好ましくは40～70体積%である。非水電解質二次電池において、通常の使用温度を越えた場合には、熱可塑性樹脂を含有する多孔質フィルムは、それを構成する熱可塑性樹脂の軟化により、微細孔を閉塞することができる。

50

【0070】

前記熱可塑性樹脂は、非水電解質二次電池における電解液に溶解しないものを選択すればよい。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂を挙げることができ、これらの2種以上の混合物を用いてもよい。より低温で軟化してシャットダウンさせる意味で、ポリエチレンを含有することが好ましい。ポリエチレンとして、具体的には、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状ポリエチレン等のポリエチレンを挙げることができ、分子量が100万以上の超高分子量ポリエチレンを挙げることができる。多孔質フィルムの突刺し強度をより高める意味では、該フィルムを構成する熱可塑性樹脂は、少なくとも超高分子量ポリエチレンを含有することが好ましい。また、多孔質フィルムの製造面において、熱可塑性樹脂は、低分子量（重量平均分子量1万以下）のポリオレフィンからなるワックスを含有することが好ましい場合もある。

10

【0071】

また、積層フィルムにおける多孔質フィルムの厚みは、通常、3～30 μm であり、さらに好ましくは3～25 μm である。また、本発明において、積層フィルムの厚みとしては、通常40 μm 以下、好ましくは、20 μm 以下である。また、耐熱多孔層の厚みをA（ μm ）、多孔質フィルムの厚みをB（ μm ）としたときには、A/Bの値が、0.1以上1以下であることが好ましい。

【0072】

また、耐熱多孔層が、耐熱樹脂を含有する場合には、耐熱多孔層は、1種以上のフィラーを含有していてもよい。フィラーは、その材質として、有機粉末、無機粉末またはこれらの混合物のいずれから選ばれるものであってもよい。フィラーを構成する粒子は、その平均粒子径が、0.01 μm 以上1 μm 以下であることが好ましい。

20

【0073】

前記有機粉末としては、例えば、スチレン、ビニルケトン、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アクリル酸メチル等の単独あるいは2種類以上の共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、4フッ化エチレン-6フッ化プロピレン共重合体、4フッ化エチレン-エチレン共重合体、ポリビニリデンフルオライド等のフッ素系樹脂；メラミン樹脂；尿素樹脂；ポリオレフィン；ポリメタクリレート等の有機物からなる粉末が挙げられる。該有機粉末は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いることもできる。これらの有機粉末の中でも、化学的安定性の点で、ポリテトラフルオロエチレン粉末が好ましい。

30

【0074】

前記無機粉末としては、例えば、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属水酸化物、炭酸塩、硫酸塩等の無機物からなる粉末が挙げられ、これらの中でも、導電性の低い無機物からなる粉末が好ましく用いられる。具体的に例示すると、アルミナ、シリカ、二酸化チタン、または炭酸カルシウム等からなる粉末が挙げられる。該無機粉末は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いることもできる。これらの無機粉末の中でも、化学的安定性の点で、アルミナ粉末が好ましい。ここで、フィラーを構成する粒子のすべてがアルミナ粒子であることがより好ましく、さらにより好ましいのは、フィラーを構成する粒子のすべてがアルミナ粒子であり、その一部または全部が略球状のアルミナ粒子である実施形態である。因みに、耐熱多孔層が、無機粉末から形成される場合には、上記例示の無機粉末を用いればよく、必要に応じてバインダーと混ぜて用いればよい。

40

【0075】

耐熱多孔層が耐熱樹脂を含有する場合のフィラーの含有量としては、フィラーの材質の比重にもよるが、例えば、フィラーを構成する粒子のすべてがアルミナ粒子である場合には、耐熱多孔層の総重量を100としたとき、フィラーの重量は、通常5以上95以下であり、20以上95以下であることが好ましく、より好ましくは30以上90以下である。これらの範囲は、フィラーの材質の比重により、適宜設定できる。

【0076】

50

フィラーの形状については、略球状、板状、柱状、針状、ウィスカー状、繊維状等が挙げられ、いずれの粒子も用いることができるが、均一な孔を形成しやすいことから、略球状粒子であることが好ましい。略球状粒子としては、粒子のアスペクト比（粒子の長径／粒子の短径）が1以上1.5以下の範囲の値である粒子が挙げられる。粒子のアスペクト比は、電子顕微鏡写真により測定することができる。

【0077】

本発明において、セパレータは、イオン透過性との観点から、ガーレー法による透気度において、透気度が50～300秒/100ccであることが好ましく、50～200秒/100ccであることがさらに好ましい。また、セパレータの空孔率は、通常30～80体積%、好ましくは40～70体積%である。セパレータは空孔率の異なるセパレータを積層したものであってもよい。

10

【0078】

二次電池において、電解液は、通常、電解質を含有する有機溶媒からなる。電解質としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{COCF}_3)$ 、 $\text{Li}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiBOB （ここで、BOBは、bis(oxalato)borateのことである。）、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、 LiAlCl_4 などのリチウム塩が挙げられ、これらの2種以上の混合物を使用してもよい。リチウム塩として、通常、これらの中でもフッ素を含む LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ および $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ からなる群から選ばれた少なくとも1種を含むものを用いる。

20

【0079】

また前記電解液において、有機溶媒としては、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、4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、1,2-ジ(メトキシカルボニルオキシ)エタンなどのカーボネート類；1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；ギ酸メチル、酢酸メチル、 γ -ブチロラクトンなどのエステル類；アセトニトリル、ブチロニトリルなどのニトリル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；3-メチル-2-オキサゾリドンなどのカーバメート類；スルホラン、ジメチルスルホキシド、1,3-プロパンサルトンなどの含硫黄化合物、または上記の有機溶媒にさらにフッ素置換基を導入したものを用いることができるが、通常はこれらのうちの二種以上を混合して用いる。中でもカーボネート類を含む混合溶媒が好ましく、環状カーボネートと非環状カーボネート、または環状カーボネートとエーテル類の混合溶媒がさらに好ましい。環状カーボネートと非環状カーボネートの混合溶媒としては、動作温度範囲が広く、負荷特性に優れ、かつ負極の活物質として天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛材料を用いた場合でも難分解性であるという点で、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートを含む混合溶媒が好ましい。また、特に優れた安全性向上効果が得られる点で、 LiPF_6 等のフッ素を含むリチウム塩およびフッ素置換基を有する有機溶媒を含む電解液を用いることが好ましい。ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル等のフッ素置換基を有するエーテル類とジメチルカーボネートとを含む混合溶媒は、大電流放電特性にも優れており、さらに好ましい。

30

40

【0080】

上記の電解液の代わりに固体電解質を用いてもよい。固体電解質としては、例えばポリエチレンオキサライド系の高分子化合物、ポリオルガノシロキサン鎖もしくはポリオキシアルキレン鎖の少なくとも1種以上を含む高分子化合物などの有機系高分子電解質を用いることができる。また、高分子化合物に非水電解質溶液を保持させた、いわゆるゲルタイプのものを用いることもできる。また $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2$

50

S_5 、 $Li_2S - B_2S_3$ 、 $Li_2S - SiS_2 - Li_3PO_4$ 、 $Li_2S - SiS_2 - Li_2SO_4$ などの硫化物を含む無機系固体電解質を用いてもよい。これら固体電解質を用いて、安全性をより高めることができることがある。また、本発明の非水電解質二次電池において、固体電解質を用いる場合には、固体電解質がセパレータの役割を果たす場合もあり、その場合には、セパレータを必要としないこともある。

【実施例】

【0081】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明の要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0082】

<粉末X線回折測定>

粉末X線回折測定(XRD)は、株式会社リガク製Ultima IVASC-10を用いて行った。測定は、粉末試料を専用の基板に充填し、CuK α 線源を用いて、電圧40kV、電流40mAの条件で回折角 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$ の範囲にて行い、粉末X線回折図形を得た。

<BET比表面積測定>

粉末1gを窒素雰囲気中150 $^\circ$ 、15分間乾燥した後、マイクロメトリックス製フローソープII2300を用いて測定した。

【0083】

(実施例1)

ポリプロピレン製ビーカー内で、蒸留水930mlに、水酸化カリウム71.00gを添加、攪拌により溶解し、水酸化カリウムを完全に溶解させ、水酸化カリウム水溶液(アルカリ水溶液)を調製した。また、ガラス製ビーカー内で、蒸留水150mlに、塩化ニッケル(II)六水和物55.86g、塩化マンガン(II)四水和物47.50gおよび塩化鉄(II)4水和物4.97gを添加、攪拌により溶解し、ニッケル-マンガン-鉄混合水溶液を得た。前記水酸化カリウム水溶液を攪拌しながら、これに前記ニッケル-マンガン-鉄混合水溶液を滴下することにより、共沈物を生成させ、共沈物スラリーを得た。また、反応終点のpHを測定したところpHは13であった。

次いで、共沈物スラリーについて、ろ過・蒸留水洗浄を行ない、アルカリ分(KOH)や副生した塩成分(KCl)を除去した後、120 $^\circ$ で乾燥させて乾燥物P₁を得た。また、乾燥物P₁の組成分析の結果、Ni:Mn:Feのモル比は0.47:0.48:0.05であった。

前記乾燥物(P₁)40.00gと水酸化リチウム一水和物21.66gと塩化カリウム12.62gとをボールミルを用いて乾式混合して原料混合物M₁を得た。次いで、該原料混合物(M₁)40gをアルミナ製焼成容器に入れ、電気管状炉を用いて二酸化炭素濃度6体積%になるよう調整した空気を1L/min供給し、800 $^\circ$ で3.5時間保持し、次いで950 $^\circ$ で1時間焼成を行い、室温まで冷却し、焼成品を得た。次いで、焼成品を粉碎し、蒸留水でデカンテーションによる洗浄を行い、ろ過した後、300 $^\circ$ で6時間乾燥して、粉末B₁を得た。

粉末B₁のBET比表面積は、8.7m²/gであった。また、粉末X線回折測定の結果、粉末B₁の結晶構造は、R-3mの空間群に帰属される結晶構造であることがわかった。

【0084】

(実施例2)

実施例1にて作製した原料混合物(M₁)40gをアルミナ製焼成容器に入れ、電気管状炉を用いて二酸化炭素濃度6体積%になるよう調整した空気を1L/min供給し、950 $^\circ$ で1時間焼成し、次いで800 $^\circ$ で3.5時間保持を行い、室温まで冷却し、焼成品を得た。次いで、焼成品を粉碎し、蒸留水でデカンテーションによる洗浄を行い、ろ過した後、300 $^\circ$ で6時間乾燥して、粉末B₂を得た。

粉末B₂のBET比表面積は、8.2m²/gであった。また、粉末X線回折測定の結果、粉末B₂の結晶構造は、R-3mの空間群に帰属される結晶構造であることがわかった。

。

【 0 0 8 5 】

(実施例 3)

実施例 1 にて作製した原料混合物 (M_1) 4 0 g をアルミナ製焼成容器に入れ、電気管状炉を用いて二酸化炭素濃度 6 体積 % になるよう調整した空気を 1 L / m i n 供給し、8 0 0 で 6 時間焼成を行い、室温まで冷却し、焼成品を得た。次いで、焼成品を粉碎し、蒸留水でデカンテーションによる洗浄を行い、ろ過した後に、3 0 0 で 6 時間乾燥して、粉末 B_3 を得た。

粉末 B_3 の B E T 比表面積は、 $19.8 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。また、粉末 X 線回折測定の結果、粉末 B_3 の結晶構造は、R - 3 m の空間群に帰属される結晶構造であることがわかった。

10

【 0 0 8 6 】

(実施例 4)

実施例 1 にて作製した原料混合物 (M_1) 4 0 g をアルミナ製焼成容器に入れ、電気管状炉を用いて二酸化炭素濃度 6 体積 % になるよう調整した空気を 1 L / m i n 供給し、7 0 0 で 6 時間焼成を行い、室温まで冷却し、焼成品を得た。次いで、焼成品を粉碎し、蒸留水でデカンテーションによる洗浄を行い、ろ過した後に、3 0 0 で 6 時間乾燥して、粉末 B_4 を得た。

粉末 B_4 の B E T 比表面積は、 $22.4 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。また、粉末 X 線回折測定の結果、粉末 B_4 の結晶構造は、R - 3 m の空間群に帰属される結晶構造であることがわかった。

20

【 0 0 8 7 】

(比較例 1)

実施例 1 にて作製した原料混合物 (M_1) 4 0 g をアルミナ製焼成容器に入れ、電気管状炉を用いて二酸化炭素濃度 6 体積 % になるよう調整した空気を 1 L / m i n 供給し、6 0 0 で 6 時間焼成を行い、室温まで冷却し、焼成品を得た。次いで、焼成品を粉碎し、蒸留水でデカンテーションによる洗浄を行い、ろ過した後に、3 0 0 で 6 時間乾燥して、粉末 B_5 を得た。

粉末 B_5 の B E T 比表面積は、 $30.7 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。また、粉末 X 線回折測定の結果、粉末 B_5 の結晶構造は、R - 3 m の空間群に帰属される結晶構造であることがわかった。

30

【 0 0 8 8 】

(参考例 1)

実施例 1 にて作製した原料混合物 (M_1) 4 0 g をアルミナ製焼成容器に入れ、電気管状炉を用いて、二酸化炭素濃度の調整を行っていない空気を 1 L / m i n 供給し、8 0 0 で 6 時間焼成を行い、室温まで冷却し、焼成品を得た。次いで、焼成品を粉碎し、蒸留水でデカンテーションによる洗浄を行い、ろ過した後に、3 0 0 で 6 時間乾燥して、粉末 B_6 を得た。

粉末 B_6 の B E T 比表面積は、 $6.4 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。また、粉末 X 線回折測定の結果、粉末 B_6 の結晶構造は、R - 3 m の空間群に帰属される結晶構造であることがわかった。

40

【 0 0 8 9 】

(実施例 5)

攪拌槽内で、水酸化カリウム 1 0 0 重量部を、蒸留水 5 3 8 重量部に、添加、攪拌により溶解し、水酸化カリウムを完全に溶解させ、水酸化カリウム水溶液 (アルカリ水溶液) を調整した。

また、別の攪拌槽内で、蒸留水 1 3 8 重量部に、塩化ニッケル (I I) 六水和物 5 1 . 5 重量部、塩化マンガン (I I) 四水和物 4 3 . 9 重量部および塩化鉄 (I I) 四水和物 4 . 6 重量部を添加、攪拌により溶解し、ニッケル - マンガン - 鉄混合水溶液を得た。

次いで、別の攪拌槽に、蒸留水 2 1 5 重量部と前記水酸化カリウム水溶液 2 4 . 7 重量

50

部を仕込んだ後、液温度を30℃にて、攪拌しながら、前記水酸化カリウム水溶液165重量部と前記ニッケル-マンガン-鉄混合水溶液100重量部を滴下することにより、共沈物が生成し、共沈物スラリーを得た。反応終点のpHを測定したところ、pHは13であった。

次いで、共沈物スラリー100重量部をフィルタープレス（「ロールフィット フィルタープレス ドライヤー」、販売元：株式会社 ユーロテック）にて、圧力0.4 MPa G、室温下で、ろ過を50分間掛けて行なった後、蒸留水を室温下、洗浄圧力0.4～0.6 MPa Gにて供給し、水洗を行った。水洗後、圧搾圧力0.7 MPa Gにて、15分間の圧搾を行った。次いで、フィルタープレス内を圧力10 kPaの真空とし、フィルタープレスの各ろ室のジャケットに90℃温水を通水して、170分間、予備乾燥を行ない、ウェットケーキ3.73重量部を回収した。この時のウェットケーキの含水率は湿潤基準で13.3%であった。

10

なお、「湿潤基準」の含水率は、ウェットケーキ中に含まれる水の重量を、ウェットケーキの重量（水と固形分の合計重量）で除して算出されるもの（＝水重量 / （水重量 + 固形分重量）× 100）である。

【0090】

前記ウェットケーキを棚段乾燥機にて120℃で乾燥後、解砕機にて解砕して、乾燥物P₂を得た。また、P₂の組成分析の結果、Ni : Mn : Feのモル比は0.47 : 0.48 : 0.05であった。

前記乾燥物（P₂）100重量部と炭酸リチウム52.1重量部と炭酸カリウム14.3重量部とをボールミルを用いて、乾式混合して、原料混合物M₂を得た。次いで、該混合物M₂を多孔質セラミック製焼成容器に1.8 kg入れ、LPGを燃料とし、その火炎を炉内に導入し熱源としたガス焼成炉（高砂工業製 2 m³シャトルキルン）を用いて860℃、6時間保持で焼成を行った。焼成時の雰囲気は、酸素濃度11～13体積%、二酸化炭素6～8体積%であった。

20

焼成終了後、室温まで冷却して、焼成品を得た。これを粉砕し、蒸留水でろ過ならびに洗浄を行ない、300℃で6時間乾燥して、粉末B₇を得た。

粉末B₇のBET比表面積は10.4 m² / gであった。粉末B₇の結晶構造は、R-3mの空間群に帰属される結晶構造であることが分かった。

【0091】

30

< 非水電解質二次電池の作製 >

作製した粉末B₁～B₇を正極活物質として使用したコイン型の非水電解質二次電池を作製し、充放電試験を実施した。

正極活物質（粉末B₁～B₇）と導電材（アセチレンブラックと黒鉛を9 : 1（重量比）で混合したもの）の混合物に、バインダーとしてPVdFのN-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPということがある。）溶液を、活物質 : 導電材 : バインダー = 87 : 10 : 3（重量比）の組成となるように加えて混練することによりペーストとし、集電体となる厚さ40 μmのAl箔に該ペーストを塗布して150℃で8時間真空乾燥を行い、正極を得た。

得られた正極に、電解液としてエチレンカーボネート（以下、ECということがある。）とジメチルカーボネート（以下、DMCということがある。）とエチルメチルカーボネート（以下、EMCということがある。）の30 : 35 : 35（体積比）混合液にLiPF₆を1モル/リットルとなるように溶解したもの（以下、LiPF₆ / EC + DMC + EMCと表すことがある。）、セパレータとして積層フィルムを、また、負極として金属リチウムを組み合わせてコイン型電池（R2032）を作製した。

40

上記のコイン型電池を用いて、25℃保持下、以下に示す条件で充放電試験を実施した。結果を表1に示す。

【0092】

< 充放電試験 >

充電最大電圧4.3 V、充電時間8時間、充電電流0.176 mA / cm²

50

放電時は放電最小電圧を 3.0 V で一定とし、各サイクルにおける放電電流を下記のように変えて放電を行った。各サイクルにおける放電による放電容量が高ければ高いほど、高出力を示すことを意味する。

1 サイクル目の放電 (0.2 C) : 放電電流 0.176 mA / cm²

2 サイクル目の放電 (1 C) : 放電電流 0.879 mA / cm²

3 サイクル目の放電 (5 C) : 放電電流 4.40 mA / cm²

【0093】

【表 1】

	正極活物質	放電容量[mAh/g]			焼成条件	焼成雰囲気
		0.2C	1C	5C		
実施例1	B ₁	139	123	94	800°C × 3.5h 保持後、 950°C × 1h 焼成	6体積%CO ₂ 含有空気
実施例2	B ₂	141	124	92	950°C × 1h 焼成後、 800°C × 3.5h 保持	
実施例3	B ₃	133	122	92	800°C × 6h 焼成	
実施例4	B ₄	136	123	91	700°C × 6h 焼成	
比較例1	B ₅	124	105	71	600°C × 6h 焼成	
参考例1	B ₆	132	116	94	800°C × 6h 焼成	空気
実施例5	B ₇	139	120	90	860°C × 6h 焼成 (ガス焼成炉)	6~8体積%CO ₂ 11~13体積%O ₂

10

20

【産業上の利用可能性】

【0094】

本発明の製造方法によれば、空気中の二酸化炭素濃度より高濃度の二酸化炭素を含む焼成雰囲気においても、非水電解質二次電池の正極活物質として好適に使用できるリチウム複合金属酸化物を製造することができる。製造されたりチウム複合金属酸化物を正極活物質に使用した非水電解質二次電池は充放電特性に優れ極めて有用となる。

【要約】

【課題】空気より高濃度の二酸化炭素を含む焼成雰囲気においても、非水電解質二次電池の正極活物質として使用できるリチウム複合金属酸化物を安定に製造することのできる方法を提供する。

30

【解決手段】リチウム化合物と、Ni 金属またはその化合物と、Mn、Co、Ti、Cr 及び Fe からなる群から選ばれる 1 種以上の遷移金属元素からなる金属またはその化合物とを混合し、得られた原料混合物を二酸化炭素濃度 1 体積% 以上 15 体積% 以下の雰囲気下、630 以上で焼成するリチウム複合金属酸化物の製造方法。該製造方法で得られたリチウム複合金属酸化物を正極活物質に使用した非水電解質二次電池は、二酸化炭素を含まない空気雰囲気で製造した正極活物質に使用した非水電解質二次電池に匹敵する充放電特性を示す。

【選択図】なし

40

フロントページの続き

(72)発明者 島野 哲
茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社内

審査官 佐藤 哲

(56)参考文献 特開平05-182667(JP,A)
特開2001-085009(JP,A)
特開2001-041658(JP,A)
国際公開第2009/041722(WO,A1)
特開2006-134852(JP,A)
特開2006-001781(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01G 49/10 - 99/00
H01M 4/505
H01M 4/525