(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
2022年9月29日(29.09.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/202066 A1

(51) 国際特許分類:
C01G 53/00 (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)
F27B 7/12 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
F27B 7/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/007418

(22) 国際出願日： 2022年2月22日(22.02.2022)

(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 2021-054392 2021年3月26日(26.03.2021) JP

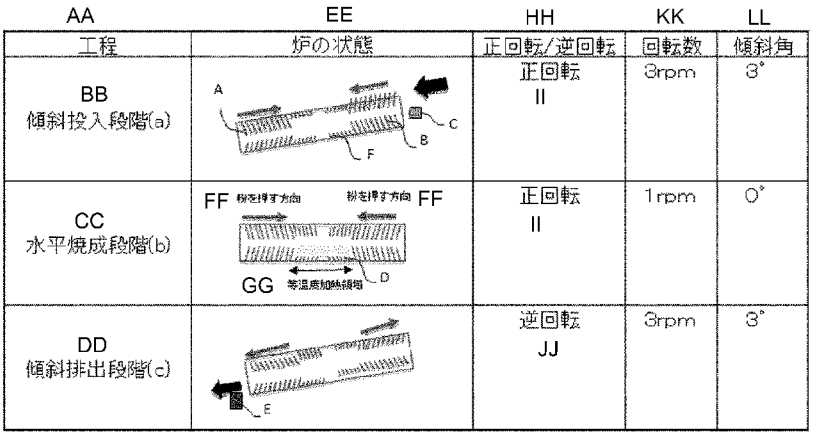
(71) 出願人: 日立金属株式会社 (**HITACHI METALS,LTD.**) [JP/JP]; 〒1088224 東京都港区港南一丁目２番７０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 高野秀一(**TAKANO Shuichi**); 〒1088224 東京都港区港南一丁目２番７０号 日立金属株式会社内 Tokyo (JP). 所久人(**TOKORO Hisato**); 〒1088224 東京都港区港南一丁目２番７０号 日立金属株式会社内 Tokyo (JP). 軍司章(**GUNJI Akira**); 〒1088224 東京都港区港南一丁目２番７０号 日立金属株式会社内 Tokyo (JP). 高橋心(**TAKAHASHI Shin**); 〒1088224 東京都港区港南一丁目２番７０号 日立金属株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) **Title:** METHOD FOR MANUFACTURING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称： リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法



AA Step
BB Tilted input stage (a)
CC Horizontal firing stage (b)
DD Tilted discharge stage (c)
EE State of furnace
FF Direction of pushing powder
GG Isothermal heating region
HH Forward rotation/reverse rotation
II Forward rotation
JJ Reverse rotation
KK Rotation speed
LL Tilt angle

(57) **Abstract:** [Problem] To provide a method which is for manufacturing a positive electrode active material for a lithium ion secondary battery, and by which the solid-phase reaction of a precursor is uniformly promoted to suppress the elution amount of lithium carbonate. [Solution] This method for manufacturing a positive electrode active material for a lithium ion secondary battery involves reacting at least 95 mass% of a lithium compound through a heat treatment step using a rotary firing furnace and having a batch firing process for heating a precursor while rolling the same in a heating region in a furnace tube, wherein the batch firing process has: a tilted input stage for tilting the furnace tube and inputting the precursor from an inlet of the firing furnace; a horizontal firing stage for performing firing while making the furnace tube horizontal; and a tilted discharge stage for tilting the furnace tube and discharging a fired body from an outlet of the firing furnace.

WO 2022/202066 A1

[続葉有]

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約:【課題】前駆体の固相反応が均一に促進されて炭酸リチウムの溶出量が抑制されるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法を提供する。【解決手段】回転焼成炉を用いた熱処理工程において、前駆体を炉心管内の加熱領域で転動させつつ加熱を行うバッチ焼成処理過程を有しており、前記バッチ焼成処理過程において、前記炉心管を傾けて、前記焼成炉の取入口から前駆体を投入する傾斜投入段階と、前記炉心管を水平となして、焼成する水平焼成段階と、前記炉心管を傾けて、前記焼成炉の取出口から焼成体を排出する傾斜排出段階と、を有することでリチウム化合物の９５質量%以上を反応させるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

明　細　書

発明の名称 ： リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 高いエネルギ密度を有し、小型軽量で省エネに寄与する二次電池として、リチウムイオン二次電池が広く普及している。リチウムイオン二次電池は、ニッケル・水素蓄電池や、ニッケル・カドミウム蓄電池等の他の二次電池と比較して、エネルギ密度が高く、メモリ効果が小さいといった特徴を有している。そのため、携帯電子機器、家庭用電気機器等の小型電源から、電力貯蔵装置、無停電電源装置、電力平準化装置等の定置用電源や、船舶、鉄道車両、ハイブリッド鉄道車両、ハイブリット自動車、電気自動車等の駆動電源等の中型・大型電源に至るまで、その用途が拡大している。

[0003] リチウムイオン二次電池は、用途の拡大等に伴って、更なる高容量化が求められるようになっている。リチウムイオン二次電池用正極活物質の一種に、α－ＮａＦｅO_2型の結晶構造を有するリチウム複合化合物がある。この種のリチウム複合化合物のうち、ニッケルの含有率が高いＬｉＮｉO_2系の酸化物は、高い充放電容量を示すため、各種の用途への応用が期待されている。

[0004] ＬｉＮｉO_2系の酸化物は遷移金属化合物とリチウム化合物とを反応させることにより得られる。このときリチウム化合物としては炭酸リチウム、水酸化リチウムなどが用いられる。

[0005] 製造コストの観点からは、安価な炭酸リチウムを用いる方がメリットがある。しかし、炭酸リチウムと遷移金属酸化物との反応で炭酸ガス（CO_2）が発生するため、反応が進んで炭酸ガスが発生すればするほど炉内の炭酸ガス濃度が上昇して、逆反応が起こり正反応が進まなくなる恐れがある。即ち、生成されたリチウム複合酸化物が遷移金属化合物と炭酸リチウムに分解する逆反応が進んでしまい、リチウム複合酸化物を生成する正反応が阻害される

ことが起こる。従って、リチウム化合物として炭酸リチウムを用いる場合は、発生した炭酸ガスを如何に炉外に排出させるかが重要になる。

[0006] 炉内で発生したガスを炉外に素早く排出するのに、回転式の焼成炉（以下、本発明ではロータリーキルンと言う。）が有効と考えられる。これは粉体を転動させながら熱処理できる炉であり、粉体が動かされることから発生した炭酸ガスが速やかに排出される。

[0007] 例えば、特許文献１には、傾斜可能あるいは水平可能に設置された筒状炉を備えたロータリーキルンが開示されている。

特許文献２では、リチウム複合酸化物の前駆体（粉体）をロータリーキルン内で転動させながら焼成するものであって、筒状炉の正逆回転方向を交互に切り替えることで、前駆体の昇温と降温を繰り返し、もって前駆体の温度を均一にして焼成を行うリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法が開示されている。

特許文献３では、リチウム複合酸化物の前駆体をロータリーキルン内で転動させながら焼成するものであって、筒状炉内で前進する前駆体に酸化性ガスを吹き付けると共に、前駆体から発生する炭酸ガスを酸化性ガスの気流で排気しながら焼成を行うリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法が開示されている。

また、特許文献４では、炉心管内に羽根が設けられ、炉心管と羽根が回転することにより、粉の転動と、羽根の衝撃とで付着現象の抑制をしながら焼成を行うリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開２００２－２７７１６６号公報

特許文献2：国際公開２００９／０９８８３５号公報

特許文献3：国際公開２０１７／２１３００２号公報

特許文献4：特開平１１－１３９８２９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 特許文献１～４は、共にロータリーキルンを用いて粉体の焼成を行っている。ロータリーキルンを用いた焼成では、傾斜状態、あるいは水平状態にある筒状炉を回転させて、炉心管内に投入した前駆体を転動させながら前進させて連続焼成を行っている。ここで前駆体は絶えず前進しているので、前駆体を長時間保持して十分な反応を得ることができ難いと言う問題があった。特許文献２のように筒状炉の回転を正逆切り替えることで前駆体を均一温度にして反応性を上げることは考えられるが、焼成の途中で炉の回転を交互に切り替えることはプロセス上の負担が大きい。また、回転を交互に切り替えて粉を前進及び後進させて、全体的には前進させながら運転を実施するということは、結局、前進速度を極端に遅くして長時間焼成を行っていることになり生産性を上げることが困難となる。

[0010] 一方で連続式として生産性を上げる場合、前駆体は絶えず前進しているので、炉内で均等に加熱された等温度加熱領域（以下、加熱領域と言う。）に長時間保持することが困難である。加熱領域での保持時間を確保するために傾斜角を小さくしたり、回転数を低くしたりする等の対応手段はあるが、前駆体の動きが悪くなり、前駆体の塊りが炉壁に付着して厚みが不均一な付着層を形成してしまう。一度付着が発生すると前駆体が塊りを越えづらくなり、さらに付着物が増加してしまう。結局、前進速度が遅くなった上に付着物の問題も生じ易く、生産性が悪くなる。

[0011] また、酸素ガスを流した気流下で固相反応を進めるにしても、酸素濃度が高い上流側では反応が進み、一方の下流側では発生した炭酸ガスが溜まってしまい反応が進まなくなる。結果、生成した焼成体の物性のバラツキが大きくなる。

[0012] 以上のことより、本発明は、回転炉（ロータリーキルン）を用いて焼成体を得る製造方法において、前駆体の固相反応が均一に促進されてリチウム化合物（主に炭酸リチウム）の溶出量が抑制されるリチウムイオン二次電池用

正極活物質の製造方法を提供することを目的する。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法は、リチウム化合物と下記式（１）中のＬｉ以外の金属元素を含む化合物とを混合して混合粉体を得る混合工程と、前記混合粉体を熱処理して前駆体を得る第１熱処理工程と、前記前駆体を熱処理して焼成体を得る第２熱処理工程と、前記焼成体を熱処理して下記式（１）で表されるリチウム複合化合物を得る第３熱処理工程と、を有し、前記第２熱処理工程には、前記前駆体を炉心管内の加熱領域で転動させつつ加熱を行うバッチ焼成処理過程を有しており、前記バッチ焼成処理過程において、前記炉心管を傾けて、前記焼成炉の取入口から前駆体を投入する傾斜投入段階と、前記炉心管を水平となして、焼成する水平焼成段階と、前記炉心管を傾けて、前記焼成炉の取出口から焼成体を排出する傾斜排出段階と、を有することでリチウム化合物の９５質量％以上を反応させることを特徴とする。

$Li_{1+a}M1O_{2+\alpha}$ ・・・（１）

（但し、前記式（１）中、Ｍ１は、Ｌｉ以外の金属元素であって少なくともＮｉを含み、Ｍ１における前記Ｎｉの割合が７０原子％以上、ａ及びαは、－０．１≦ａ≦０．２、－０．２≦α≦０．２、を満たす数である。）

[0014] 本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法は、前記炉心管は、前記取入口から前記加熱領域にかけて供給側らせん羽根を備え、また、前記加熱領域から前記取出口にかけて排出側らせん羽根を備えており、前記バッチ焼成処理過程において、前記加熱領域に前駆体を集約することを特徴とするものである。

また、前記取入口から加熱領域入口まで供給側らせん羽根を備え、加熱領域内にはリフターを備え、また、加熱領域出口から前記取出口にかけて排出側らせん羽根を備えており、前記供給側らせん羽根および／または前記排出側らせん羽根の高さよりも前記リフターの高さが低いことにより、前記加熱領域にある前駆体を循環させながら焼成することを特徴とするものである。

[0015] 本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法において、前記加熱領域にあるリフターがらせん状の羽根であることは好ましい。

[0016] また、本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法において、前記傾斜投入段階および／または前記傾斜排出段階での炉心管の回転数は、前記水平焼成段階における炉心管の回転数よりも高くすることは好ましい。

[0017] 本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法において、前記組成式（１）は、下記組成式（２）で表され、前記混合工程におけるスラリーの平均粒径を０．１μｍ以上０．５μｍ以下とし、前記スラリーを造粒して得た造粒粉体の二次粒子の平均粒径を５μｍ以上２０μｍ以下とし、前記焼成工程は、前記造粒粉体を２００℃以上５００℃以下の熱処理温度で０．５時間以上５時間以下に亘って熱処理して前駆体を得る第１熱処理工程を任意に有し、前記前駆体を６００℃以上７５０℃未満の熱処理温度で１０時間以上１００時間以下に亘って酸化性雰囲気下で熱処理して焼成体を得る第２熱処理工程と、前記焼成体を７５０℃以上９００℃以下の熱処理温度で０．５時間以上５０時間以下に亘って酸化性雰囲気下で熱処理してリチウム複合化合物を得る第３熱処理工程と、を有し、前記第２熱処理工程は、前記バッチ焼成処理過程を実施することができる。

$$Li_{1+a}Ni_bCo_cM_dX_eO_{2+\alpha} \quad \cdots (2)$$

［但し、組成式（２）において、Ｍは、Ａｌ及びＭｎから選ばれる少なくとも１種を表し、ＸはＬｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ａｌ及びＭｎ以外の１種以上の金属元素を表し、ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ及びαは、それぞれ、$-0.1 \leqq a \leqq 0.2$、$0.7 \leqq b \leqq 1.0$、$0 \leqq c \leqq 0.20$、$0 \leqq d \leqq 0.20$、$0 \leqq e \leqq 0.20$、$b+c+d+e=1$、及び、$-0.2 < \alpha < 0.2$を満たす数である。］

発明の効果

[0018] 本発明によれば、回転炉（ロータリーキルン）を用いて焼成体を得る製造方法において、前駆体の固相反応が均一に促進されて、リチウム化合物（主

に炭酸リチウム）の溶出量が抑制されるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法の一例を示すフロー図である。

[図2]本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法において、バッチ焼成処理過程を説明する模式図である。（ａ）は傾斜投入段階、（ｂ）は水平焼成段階、（ｃ）は傾斜排出段階を示す。

[図3]実施例に係る焼成体における炭酸リチウムの溶出量の推移を示す図である。

[図4]リフターの構成例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法について詳細に説明する。先ず、一実施形態に係る正極活物質とリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法（以下、単に正極活物質の製造方法と言う。）について説明し、その後、バッチ焼成処理過程について説明を加える。なお、本発明において、水分除去後で焼成前の混合粉体を前駆体、炉内で焼成された前駆体を焼成体、全焼成工程後に得られた活物質をリチウム複合化合物と称している。また、以下の各図において共通する構成については同一の符号を付し、重複した説明を省略する。

[0021] 従来、ロータリーキルンを用いた焼成では、内部に投入した前駆体を転動させながら前進させて連続焼成を行っている。このとき焼成反応を高めるため取出口側から取入口側に向けて酸素を流すことが行われるが、炭酸ガス濃度は取入口側で高くなり炉内で濃度差が生じる。炭酸ガスの濃度差に起因して未反応の炭酸リチウム量が増え、結果として焼成体に残留する炭酸リチウム量を基準値以下に低減できなくなっていた。基準以下に低減しようとすると、焼成時間を長くとる必要があるがプロセス工程上好ましくない。そこで、本発明ではリチウム化合物の反応が最も促進される第２熱処理工程、すな

わち前駆体から焼成体を得る工程にロータリーキルンを用いる。このとき、炉内に前駆体を投入し、加熱領域に前駆体を集約して焼成し、焼成体を排出する、投入～焼成～排出を伴うバッチ焼成処理を行うことでリチウム化合物の反応率が高まる。さらに、取入口から加熱領域にかけて供給側らせん羽根を備え、また、加熱領域から取出口にかけて排出側らせん羽根を備えているので、これらのらせん羽根の回転により中央の加熱領域に前駆体を集約し易い。更に、供給側らせん羽根と排出側らせん羽根の高さよりも加熱領域にあるリフター（撹拌羽根）の高さが低いことにより、加熱領域にある前駆体を加熱領域内の軸方向に循環させることが出来て反応の効率が上がる。よって、炭酸ガス濃度の高い領域にある焼成体を炭酸ガス濃度の低い領域へ移動させることができ、全ての混合粉体を炭酸ガス濃度の低い領域で焼成することが可能になった。結果、未反応の炭酸リチウムが低減でき、固相反応が均一に促進される。これにより、未反応の炭酸リチウム量を効果的に低減でき、且つ生産性を維持できる。

[0022] ［正極活物質］

本実施形態に係る正極活物質は、結晶構造としてα－ＮａＦｅＯ$_2$型の層状構造を有し、リチウムと遷移金属とを含んで組成されるリチウム複合酸化物（以下、リチウム複合化合物と言う。）からなる。正極活物質の主相は、層状構造を有するリチウム複合化合物である。但し、正極活物質は、後記するように、製造条件に依存して、炭酸リチウムを不可避的不純物として含み得る。炭酸リチウムは、異相を形成した状態や、正極活物質の粒子に付着した状態で存在し得る。

[0023] 本実施形態に係る正極活物質は、次の式（１）

$Li_{1+a}M1O_{2+\alpha}$ ・・・（１）

（但し、前記式（１）中、Ｍ１は、Ｌｉ以外の金属元素であって少なくともＮｉを含み、Ｍ１における前記Ｎｉの割合が７０原子％以上、ａ及びαは、－０．１≦ａ≦０．２、－０．２≦α≦０．２、を満たす数である。）で表される。

[0024] 本実施形態に係る正極活物質は、リチウム（Ｌｉ）以外の金属元素（Ｍ１）当たりにおけるニッケル（Ｎｉ）の割合が７０原子％以上の組成を有することにより、高いエネルギ密度や高い充放電容量を実現することができる正極活物質である。なお、リチウム（Ｌｉ）以外の金属元素（Ｍ１）当たりにおけるニッケル（Ｎｉ）の割合は、７０原子％以上、１００原子％以下の範囲で適宜の値を採ることが可能である。このようにニッケルを高い割合で含む正極活物質であるが故にNi^{2+}をNi^{3+}へと酸化させる酸化反応が効率的に行われることは重要である。

[0025] 本実施形態に係る正極活物質は、より好ましい具体的な組成が次の式（２）：

$$Li_{1+a}Ni_bCo_cM_dX_eO_{2+\alpha} \quad \cdots (2)$$

［但し、組成式（２）において、Ｍは、Ａｌ及びＭｎから選ばれる少なくとも１種を表し、ＸはＬｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ａｌ及びＭｎ以外の１種以上の金属元素を表し、ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ及びαは、それぞれ、$-0.1 \leqq a \leqq 0.2$、$0.7 \leqq b \leqq 1.0$、$0 \leqq c \leqq 0.20$、$0 \leqq d \leqq 0.20$、$0 \leqq e \leqq 0.2$、$b+c+d+e=1$、及び、$-0.2 < \alpha < 0.2$を満たす数である。］で表される。

[0026] 前記式（２）で表される正極活物質は、ニッケルの含有率が高いため、４．３Ｖ付近までの範囲で、$LiCoO_2$等と比較して高い充放電容量を示すことができる。また、ニッケルの含有率が高いため、$LiCoO_2$等と比較して、原料費が安価であり、原料を入手し易い正極活物質である。

[0027] ここで、前記式（１）及び（２）におけるａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ及びαの数値範囲の意義について説明する。

[0028] 前記式におけるａは、－０．１以上、且つ、０．２以下とする。ａは、一般式：$LiM1O_2$で表されるリチウム複合化合物の量論比、すなわちＬｉ：Ｍ１：Ｏ＝１：１：２からのリチウムの過不足量を表している。リチウムが過度に少ないと、正極活物質の充放電容量が低くなる。一方、リチウムが過度に多いと、充放電サイクル特性が悪化する。ａが前記の数値範囲であれば

、高い充放電容量と、良好な充放電サイクル特性とを両立させることができる。

[0029] ａは、－０．０２以上、且つ、０．０５以下としてもよい。ａが－０．０２以上であれば、充放電に寄与するのに十分なリチウム量が確保されるため、正極活物質の充放電容量を高くすることができる。また、ａが０．０５以下であれば、遷移金属の価数変化による電荷補償が十分になされるので、高い充放電容量と、良好な充放電サイクル特性とを両立させることができる。

[0030] ニッケルの係数ｂは、０．７以上、且つ、１．０以下とする。ｂが０．７以上であると、他の遷移金属を用いる場合と比較して、十分に高い充放電容量が得られる。よって、ｂが前記の数値範囲であれば、高い充放電容量を示す正極活物質を、ＬｉＣｏＯ$_2$等と比較して安価に製造することができる。

[0031] ｂは、０．８以上、且つ、０．９５以下とすることが好ましく、０．８５以上、且つ、０．９５以下とすることがより好ましい。ｂが０．８以上で、より大きいほど、より高い充放電容量が得られる。また、ｂが０．９５以下で、より小さいほど、リチウムイオンの挿入や脱離に伴う格子歪みないし結晶構造変化が小さくなり、焼成時、リチウムサイトにニッケルが混入するカチオンミキシングや結晶性の低下が生じ難くなるため、充放電容量や充放電サイクル特性の悪化が抑制される。

[0032] コバルトの係数ｃは、０以上、且つ、０．２０以下とする。コバルトが添加されていると、結晶構造が安定化し、リチウムサイトにニッケルが混入するカチオンミキシングが抑制される等の効果が得られる。そのため、充放電容量を大きく損なわず、充放電サイクル特性を向上させることができる。一方、コバルトが過剰であると、原料費が高くなるので、正極活物質の製造コストが増大してしまう。ｃが前記の数値範囲であれば、良好な生産性をもって、高い充放電容量と、良好な充放電サイクル特性とを両立させることができる。

[0033] ｃは、０．０１以上、且つ、０．２０以下としてもよいし、０．０３以上、且つ、０．２０以下としてもよい。ｃが０．０１以上で大きいほど、コバ

ルトの元素置換による効果が十分に得られ、充放電サイクル特性がより向上する。また、ｃが０．２０以下であれば、原料費がより低廉となり、正極活物質の生産性がより良好になる。

[0034] Ｍの係数ｄは、０以上、且つ、０．２０以下とする。マンガン及びアルミニウムからなる群より選択される少なくとも一種の元素（Ｍ）が元素置換されていると、充電によってリチウムが脱離しても層状構造がより安定に保たれるようになる。一方、これらの元素（Ｍ）が過剰であると、ニッケル等の他の遷移金属の割合が低くなり、正極活物質の充放電容量が低下する。ｄが前記の数値範囲であれば、正極活物質の結晶構造を安定に保ち、高い充放電容量と共に、良好な充放電サイクル特性や、熱的安定性等を得ることができる。

[0035] Ｍで表される元素としては、マンガン、アルミニウムが好ましい。このような元素は、高いニッケル含有量を有する正極材の結晶構造安定化に寄与する。中でもマンガンが特に好ましい。マンガンが元素置換されていると、アルミニウムが元素置換される場合と比較して、より高い充放電容量が得られる。また、リチウム複合化合物の焼成時、マンガンも炭酸リチウムと下記式（３）に示すように反応する。このような反応により結晶粒の粗大化が抑制され、高温でニッケルの酸化反応を進めることができるため、高い充放電容量を示す正極活物質を効率的に得ることができる。

[0036] $Li_2CO_3+2M'O+0.5O_2\rightarrow 2LiM'O_2+CO_2$ ・・・（３）

（但し、前記式（３）中、Ｍ´は、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ等の金属元素を表す。）

[0037] Ｍの係数ｄは、０．０２以上であることが好ましく、０．０４以上であることがより好ましい。Ｍの係数ｄが大きいほど、マンガンの元素置換による効果が十分に得られる。すなわち、より高温でニッケルの酸化反応を進めることが可能になり、高い充放電容量を示す正極活物質をより効率的に得ることができる。また、Ｍの係数ｄは、０．１８以下であることが好ましい。Ｍの係数ｄが０．１８以下であれば、元素置換されていても充放電容量が高く

保たれる。

[0038] Xの係数eは、0以上、且つ、0．20以下とする。XはLi、Ni、Co、Al及びMn以外の1種以上の金属元素を表しているが、マグネシウム、チタン、ジルコニウム、モリブデン及びニオブからなる群より選択される少なくとも一種の元素が元素置換されていると、正極活物質の活性を維持しながらも、充放電サイクル特性等の諸性能を向上させることができる。一方、これらの元素（X）が過剰であると、ニッケル等の他の遷移金属の割合が低くなり、正極活物質の充放電容量が低下する。eが前記の数値範囲であれば、高い充放電容量と、良好な充放電サイクル特性等とを両立させることができる。

[0039] 前記式（1）（2）におけるαは、－0．2以上、且つ、0．2以下とする。αは、一般式：LiM´O_2で表されるリチウム複合化合物の量論比、すなわちLi：M´：O＝1：1：2からの酸素の過不足量を表している。αが前記の数値範囲であれば、結晶構造の欠陥が少ない状態であり、高い充放電容量と良好な充放電サイクル特性が得られる。

[0040] ［正極活物質の製造方法］

次に、正極活物質の製造方法について説明する。前記した正極活物質は、例えば、固相法、共沈法、ゾルゲル法、水熱法等の一般的な正極活物質の製造方法に準じて製造することができるものである。本発明は、これらの方法の中でも、リチウム化合物を原料として用いて固相法で合成する方法によるものである。リチウムを含む化合物としては、例えば、炭酸リチウム、酢酸リチウム、硝酸リチウム、水酸化リチウム、塩化リチウム、硫酸リチウム等が挙げられる。中でも炭酸リチウムを用いることが好ましく、リチウムを含む原料中、炭酸リチウムを80質量%以上の割合で用いることがより好ましい。炭酸リチウムは、リチウムを含む他の化合物と比較して供給安定性に優れ、安価であるため、容易に入手することができる。また、炭酸リチウムは、弱アルカリ性であるため、製造装置へのダメージが少なく、工業利用性や実用性に優れている。以下では炭酸リチウムを用いた製造方法を説明する。

[0041] 図１は、本発明の一実施形態に係る正極活物質の製造方法の一例を示すフロー図である。図１に示すように、本実施形態に係る正極活物質の製造方法は、混合工程Ｓ１と、焼成工程Ｓ２を有している。これらの工程を経ることにより、前記式（１）（２）で表されるリチウム複合化合物が合成される。以下では、組成式（２）の場合を例に説明する。

[0042] 混合工程Ｓ１では、炭酸リチウムと前記式（２）中のＬｉ以外の金属元素を含む化合物とを混合する。すなわち、正極活物質の原料として、炭酸リチウム、及び、ニッケルを含むニッケル化合物を混合する。また、前記式（２）で表されるリチウム複合化合物が、コバルトや、Ｍで表される元素や、Ｘで表される元素を含む場合には、これらの元素を含む化合物を加えて混合する。

[0043] 混合工程Ｓ１では、リチウムを含む原料として、少なくとも炭酸リチウムを用いる。上述したように、安価であり容易に入手することができるし、製造装置へのダメージが少なくなるので好ましい。また、炭酸リチウムは、融点が比較的高いため、固相法による合成時、液相が形成されて結晶粒が粗大化するのを避けることができる。

[0044] 混合工程Ｓ１では、ニッケルを含む原料として、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、酸化ニッケル、硫酸ニッケル、酢酸ニッケル等のニッケル化合物を用いることができる。ニッケル化合物としては、これらの中でも、特に、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル又は酸化ニッケルを用いることが好ましい。

[0045] 混合工程Ｓ１では、コバルトを含むコバルト化合物や、Ｍで表される元素を含む金属化合物や、Ｘで表される元素を含む金属化合物として、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、酸化物、水酸化物等を用いることができる。これらの中でも、特に、炭酸塩、酸化物、又は、水酸化物を用いることが好ましい。

[0046] 混合工程Ｓ１では、炭酸リチウム等の原料をそれぞれ秤量し、粉砕及び混合して粉末状の混合粉体を得る。原料を粉砕する粉砕機としては、例えば、ボールミル、ジェットミル、サンドミル等の一般的な精密粉砕機を用いるこ

とができる。原料の粉砕は、乾式粉砕及び湿式粉砕のいずれであってもよい。湿式粉砕して得た原料スラリーは、例えば、噴霧乾燥機、流動床乾燥機、エバポレータ等の各種の乾燥機を使用して乾燥させることができる。

[0047] 混合工程Ｓ１では、炭酸リチウム等の原料を平均粒径が０．５μｍ以下になるまで粉砕することが好ましく、スラリーの平均粒径を０．１μｍ以上０．３μｍ以下とし、平均粒径が０．２μｍ以下になるまで粉砕することがより好ましい。原料がこのような微小な粒径に粉砕されていると、炭酸リチウムとニッケル化合物等との反応性が向上し、炭酸リチウム等の原料から二酸化炭素等の成分が脱離し易くなる。また、粉砕物の混合度が高くなって焼成が均一に進み易くなり、リチウム複合化合物の一次粒子の平均粒径を、容易に適切な範囲に制御し得るようになる。

[0048] 混合工程Ｓ１では、湿式粉砕による混合でスラリーを調製し、得られたスラリーを噴霧乾燥により造粒することが好ましい。炭酸リチウム等の原料を、水等の媒体中で湿式粉砕して混合し、得られたスラリーを噴霧乾燥により造粒すると、焼成後、二次粒子の平均粒径が制御されており、アスペクト比が１に近似した二次粒子を安定して得ることができる。噴霧乾燥機としては、２流体ノズル式、４流体ノズル式、ディスク式等の各種の方式を用いることができる。

[0049] 噴霧乾燥により造粒する二次粒子の平均粒径は、５μｍ以上、且つ、２５μｍ以下とすることが好ましく、５μｍ以上２０μｍ以下とすることがより好ましい。このような粒径まで造粒すると、焼成後に得られるリチウム複合化合物の二次粒子の平均粒径を、容易に目的の範囲にすることができる。二次粒子の平均粒径は、例えば、スラリーの濃度、スラリーの粘度、スラリーの噴霧量、懸濁質の分散度、噴霧温度、噴霧圧力、送風速度等を調節して制御することができる。

[0050] 焼成工程Ｓ２では、混合工程Ｓ１を経て得られた焼成前の混合粉体を焼成して前記式（２）で表されるリチウム複合化合物を得る。焼成工程Ｓ２において、混合工程Ｓ１を経て噴霧造粒等の適宜の処理を施された混合粉体が所

定の条件下で焼成されて、層状構造を有するリチウム複合化合物が形成される。なお、焼成工程Ｓ２は、熱処理温度が一定の範囲に制御される一段の熱処理で行ってもよいし、熱処理温度が互いに異なる範囲に制御される複数段の熱処理で行ってもよい。

[0051] 焼成工程Ｓ２は、図１に示すように、第１熱処理工程Ｓ２１と、第２熱処理工程Ｓ２２と、第３熱処理工程Ｓ２３と、を有することが好ましい。このような複数段の熱処理を行うと、熱処理温度、熱処理時間、雰囲気等の調節によって、リチウム複合化合物の粒径を適正な範囲に成長させつつ、焼成の終了時にリチウム複合化合物中に残留する炭酸リチウムの量を大きく低減することができるため、高い充放電容量と、良好な充放電サイクル特性等とを両立させることができる。

[0052] 第１熱処理工程Ｓ２１では、混合工程Ｓ１で得られた混合粉体を２００℃以上、且つ、５００℃以下の熱処理温度で、０．５時間以上、且つ、５時間以下にわたって熱処理して前駆体を得る。第１熱処理工程Ｓ２１は、混合工程Ｓ１で得られた混合粉体から、リチウム複合化合物の合成反応を妨げる水分等を除去することを主な目的として行われる。この目的を達成できる工程であれば上記第１熱処理工程は他の条件に代えることができる。第１熱処理工程は任意で行うことができる。

[0053] 第１熱処理工程Ｓ２１において、熱処理温度が２００℃以上であれば、不純物の燃焼反応や原料の熱分解等が十分に進むため、以降の熱処理で不活性な異相等が形成されるのを抑制することができる。また、熱処理温度が５００℃以下であれば、この工程でリチウム複合化合物の結晶が形成されることが略無いため、水分、不純物等が含まれるガスの存在下、純度が低い結晶相が形成されるのを防ぐことができる。

[0054] 第１熱処理工程Ｓ２１における熱処理温度は、２５０℃以上、且つ、４００℃以下であることが好ましく、２５０℃以上、且つ、３８０℃以下であることがより好ましい。熱処理温度がこの範囲であれば、水分、不純物等を効率的に除去する一方、この工程でリチウム複合化合物の結晶が形成されるの

を確実に防ぐことができる。なお、第１熱処理工程Ｓ２１における熱処理時間は、例えば、熱処理温度、混合粉体に含まれている水分や不純物等の量、水分や不純物等の除去目標、結晶化の度合い等に応じて、適宜の時間とすることができる。

[0055] 第１熱処理工程Ｓ２１は、雰囲気ガスの気流下や、ポンプによる排気下で行うことが好ましい。このような雰囲気下で熱処理を行うことにより、水分、不純物等が含まれているガスを効率的に排除することができる。雰囲気ガスの気流の流量や、ポンプによる時間当たりの排気量は、混合粉体から生じるガスの体積よりも多くすることが好ましい。混合粉体から生じるガスの体積は、例えば、原料の使用量や、燃焼や熱分解でガス化する成分の原料当たりのモル比等に基づいて求めることができる。

[0056] 第１熱処理工程Ｓ２１は、酸化性ガス雰囲気下で行ってもよいし、非酸化性ガス雰囲気下で行ってもよいし、減圧雰囲気下で行ってもよい。酸化性ガス雰囲気としては、酸素ガス雰囲気及び大気雰囲気のいずれであってもよい。また、減圧雰囲気としては、例えば、大気圧以下等、適宜の真空度の減圧条件であってもよい。

[0057] 第２熱処理工程Ｓ２２では、第１熱処理工程Ｓ２１で得られた前駆体を６００℃以上、且つ、７５０℃未満の熱処理温度で、１０時間以上、且つ、１００時間以下にわたって熱処理して焼成体を得る。第２熱処理工程Ｓ２２は、炭酸リチウムとニッケル化合物等との反応により、炭酸成分を除去すると共に、ニッケルを２価から３価へと酸化し、リチウム複合化合物の結晶を生成させることを主な目的として行われる。

[0058] 第２熱処理工程Ｓ２２では、原料として投入した炭酸リチウムの９５質量％以上を反応させる。９７質量％以上を反応させることが好ましく、９８質量％以上を反応させることがより好ましい。炭酸リチウムの反応が不十分であり、ニッケルの酸化が不足していると、２価のニッケルがリチウムサイトに置換し易くなり、正極活物質の充放電容量が低下する虞がある。また、第２熱処理工程Ｓ２２の終了時に炭酸リチウムが多量に残留していると、第３

熱処理工程Ｓ２３の雰囲気中に二酸化炭素が放出され、結晶を生成する反応が阻害されたり、炭酸成分がリチウム複合化合物の結晶に取り込まれたりし、粒子破壊強度や充放電容量が低下する虞がある。これに対し、第２熱処理工程Ｓ２２で炭酸リチウムの大部分を反応させると、第３熱処理工程Ｓ２３で高い充放電容量を示すリチウム複合化合物を焼成できる。

[0059] また、炭酸リチウムの反応が不十分であり、第２熱処理工程Ｓ２２の終了時に炭酸リチウムが多量に残留していると、第３熱処理工程Ｓ２３において炭酸リチウムが溶融し、液相を形成する可能性がある。液相中でリチウム複合化合物を焼成すると、結晶粒が粗大化し、リチウムイオン二次電池の出力特性が悪化する虞がある。これに対し、第２熱処理工程Ｓ２２で炭酸リチウムの大部分を反応させると、第３熱処理工程Ｓ２３で液相が生じ難くなるので、熱処理温度を高くしても、リチウム複合化合物の結晶粒が粗大化し難くなる。そのため、リチウムイオン二次電池の出力特性を確保しつつ、高温でニッケルの酸化を進めて、高い充放電容量を示すリチウム複合化合物を焼成できる。

[0060] 第２熱処理工程Ｓ２２において、熱処理温度が６００℃以上であれば、炭酸リチウムとニッケル化合物等との反応により、層状構造の形成が進むため、未反応の炭酸リチウムが残留するのを防止することができる。そのため、以降の熱処理で炭酸リチウムが液相を形成し難くなり、結晶粒の粗大化が抑制されて、高い粒子破壊強度や充放電容量を示す正極活物質が得られる。また、熱処理温度が７５０℃未満であれば、粒成長が過度に進行することが無いので、正極活物質の充放電容量が高くなる。

[0061] 第２熱処理工程Ｓ２２における熱処理温度は、６５０℃以上であることが好ましい。熱処理温度がこのように高いほど、炭酸リチウムの反応がより促進し、炭酸リチウムの残留がより確実に防止される。特に、前記式（２）中、Ｍで表される元素としてマンガンを元素置換するとき、マンガンの係数ｄが０を超え、且つ、０．０７５未満の場合は、６００℃以上とすることが好ましい。一方、マンガンの係数ｄが０．０７５以上の場合は、反応温度が下

がるため、５５０℃以上とすればよい。

[0062] 第２熱処理工程Ｓ２２における熱処理温度は、７００℃以下であることが好ましく、６８０℃以下であることがより好ましい。熱処理温度がこのように低いほど、粒成長がより抑制されるため、正極活物質の充放電容量が高くなる。また、炭酸リチウムが溶融し難くなり、液相が形成され難くなるため、結晶粒の粗大化をより確実に抑制することができる。

[0063] 第２熱処理工程Ｓ２２における熱処理時間は、１０時間以上、且つ、５０時間以下とすることが好ましく、２０時間以上、且つ、３０時間以下とすることがより好ましい。熱処理時間がこの範囲であると、炭酸リチウムの反応が十分に進むため、炭酸成分を確実に除去することができる。また、熱処理の所要時間が短縮されて、正極活物質の生産性が向上する。

[0064] 第２熱処理工程Ｓ２２は、酸化性雰囲気で行うことが好ましい。雰囲気の酸素濃度は、８０％以上とすることが好ましく、９０％以上とすることがより好ましく、９５％以上とすることがさらに好ましく、１００％とすることが特に好ましい。また、雰囲気の二酸化炭素濃度を、５％以下とすることが好ましく、１％以下とすることがより好ましく、０．１％以下とすることがさらに好ましい。また、第２熱処理工程Ｓ２２は、酸化性ガスの気流下で行うことが好ましい。酸化性ガスの気流下で熱処理を行うと、ニッケルを確実に酸化させることができるし、雰囲気中に放出された二酸化炭素を確実に排除することができる。第２熱処理工程Ｓ２２は、仮焼工程として複数回にわたって行ってもよい。

[0065] 第３熱処理工程Ｓ２３では、第２熱処理工程Ｓ２２で得られた焼成体を７５０℃以上、且つ、９００℃以下の熱処理温度で、０．５時間以上、且つ、５０時間以下にわたって熱処理してリチウム複合化合物を得る。第３熱処理工程Ｓ２３は、焼成体中のニッケルを２価から３価へと十分に酸化させると共に、層状構造を有するリチウム複合化合物の結晶粒を適切な大きさまで粒成長させることを主な目的として行われる。

[0066] 第３熱処理工程Ｓ２３において、熱処理温度が７５０℃以上であれば、ニ

ッケルを十分に酸化して、一次粒子を適切な粒径に成長させることができるので、結晶化度が高く、開気孔容積率が低いリチウム複合化合物が焼成される。そのため、炭酸リチウムの焼成時の残留量や焼成後の混入量が少なくなり、充放電容量が高い正極活物質を得ることができる。また、熱処理温度が９００℃以下であれば、リチウムが揮発し難く、層状構造を有するリチウム複合化合物の分解が抑制されるため、焼成後に得られる結晶の純度が低くなって充放電容量が低下するのを避けることができる。

[0067] 第３熱処理工程Ｓ２３における熱処理温度は、８００℃以上であることが好ましく、８４０℃以上であることがより好ましく、８５０℃以上であることがさらに好ましい。熱処理温度がこのように高いほど、ニッケルがより確実に酸化されるし、リチウム複合化合物の粒成長を促進させることができる。

[0068] 第３熱処理工程Ｓ２３における熱処理温度は、８９０℃以下であることが好ましい。熱処理温度がこのように低いほど、リチウムがより揮発し難くなるため、層状構造を有するリチウム複合化合物の分解をより確実に防止して、高い充放電容量を示すリチウム複合化合物を得ることができる。

[0069] 第３熱処理工程Ｓ２３における熱処理時間は、０．５時間以上、且つ、１５時間以下とすることが好ましい。熱処理時間がこの範囲であると、ニッケルを十分に酸化して、結晶の純度が高く、高い充放電容量を示すリチウム複合化合物を得ることができる。また、熱処理の所要時間が短縮されて、正極活物質の生産性が向上する。

[0070] 第３熱処理工程Ｓ２３は、酸化性雰囲気で行うことが好ましい。雰囲気の酸素濃度は、８０％以上とすることが好ましく、９０％以上とすることがより好ましく、９５％以上とすることがさらに好ましく、１００％とすることが特に好ましい。また、雰囲気の二酸化炭素濃度を、５％以下とすることが好ましく、１％以下とすることがより好ましく、０．１％以下とすることがさらに好ましい。また、第３熱処理工程Ｓ２３は、酸化性ガスの気流下で行うことが好ましい。酸化性ガスの気流下で熱処理を行うと、ニッケルを確実

に酸化させることができるし、雰囲気中に放出された二酸化炭素を確実に排除することができる。第３熱処理工程Ｓ２３は、本焼成工程として１回が好ましいが、複数回にわたって行ってもよい。

[0071] 以上の混合工程Ｓ１、焼成工程Ｓ２を経ることにより、前記式（２）で表されるリチウム複合化合物が得られる。リチウム複合化合物は、二次粒子の平均粒径が適切になるように、必要に応じて分級してもよい。

[0072] 焼成工程Ｓ２においては、熱処理の焼成炉として、ロータリーキルン等の回転炉、ローラーハースキルン、トンネル炉、プッシャー炉等の連続炉、バッチ炉等の適宜の加熱装置を用いることができる。第１熱処理工程Ｓ２１、第２熱処理工程Ｓ２２、及び、第３熱処理工程Ｓ２３は、同一の加熱装置を用いて行ってもよいし、異なる加熱装置を用いて行ってもよい。また、各熱処理工程は雰囲気を入れ替えて断続的に行ってもよいし、雰囲気中のガスを排気しながら熱処理を行う場合は連続的に行ってもよい。但し、本発明では、上記した第２熱処理工程Ｓ２２の焼成工程を、ロータリーキルン等の回転炉を用いて行うものである。以下、ロータリーキルンを用いたバッチ焼成処理過程について説明する。

[0073] ［バッチ焼成処理過程］

ロータリーキルンは、回転と傾斜が可能な炉心管と、前駆体を供給する取入口と、熱処理後の焼成体を排出する取出口とを有している。通常、ロータリーキルンでは、傾斜した炉心管が回転することにより粉体を転動させながら前進させて焼成を行っている。本発明では、焼成体の保持時間の確保と投入、排出作業を別々に行うバッチ式をロータリーキルンで採用したもので、これを本発明では、バッチ焼成処理過程と呼んでいる。この焼成過程には、図２で示すように、炉を傾斜状態として前駆体を加熱領域に投入する傾斜投入段階（ａ）と、炉を水平状態として、炉内の加熱領域に前駆体を長時間保持しながら均等に焼成する水平焼成段階（ｂ）と、炉を傾斜状態として、焼成反応の進んだ焼成体を排出する傾斜排出段階（ｃ）からなる。

[0074] 傾斜投入段階は、ロータリーキルンの炉心管内に前駆体（混合粉体）を投

入する。炉心管の内部には、炉の中央部に加熱領域を有し、中央部から炉の取出口にかけて排出側らせん羽根と、炉の取入口にかけて供給側らせん羽根をそれぞれ備えており、この供給側らせん羽根と排出側らせん羽根は、逆向きのらせん溝が切られている。これにより排出側らせん羽根と供給側らせん羽根を回転させると、それぞれ逆向きにらせん溝が回転し、らせん溝に載った粉体をそれぞれ逆向きに移動させることができるようになっている。ここでは、供給側らせん羽根と排出側らせん羽根を正回転することにより投入した前駆体を炉の中央部の加熱領域にかき集める、すなわち加熱領域に移動させて集約することができる。

[0075] 水平焼成段階は、炉心管の傾斜角０度の水平状態にし、炉心管を１～３ｒｐｍ程度の回転数で正回転させると共に加熱焼成を開始する。炉心管の回転方向を正回転方向とし、回転数を１ｒｐｍ程度としたとき、焼成時間は１５～５０時間程度行うことで、前駆体を転動させつつ、加熱領域内に焼成体を留ませながら焼成を進めることができる。

[0076] 傾斜排出段階は、水平焼成段階のバッチ焼成処理を所定時間行った後、炉心管の傾斜角を例えば３度に変更し、さらに排出側らせん羽根と供給側らせん羽根の回転方向を正回転から逆回転方向に変更する。これにより、それぞれ逆向きにらせん溝が回転し、排出側らせん羽根により炉内の焼成体が取出口側に移動し、排出される。一方でロータリーキルンの傾斜角度は例えば１～５度程度にすることが出来るが、好ましくは２～３度とし、より急角度とすることによって、取出口まで到達した焼成体を短時間で取出すことができる。このとき回転数を高くすることもできる。

[0077] 供給側らせん羽根と排出側らせん羽根は上述した様にそれぞれ逆向きのらせん溝が切られている。また、加熱領域にあるリフターとしては図４のような構成例がある。図４（ａ）は円柱状の凸片をらせん状に配置した例、（ｂ）は円柱状の凸片を軸方向と径方向に配置した例（ｃ）はらせん羽根状とした例である。いずれもリフターＦの高さＨＬは、それ以外の外側の領域の羽根の高さＨより低い構造としている。この理由は、加熱領域以外の領域の羽

根は、焼成粉を加熱領域に留める必要があるため、加熱領域外の供給側及び排出側のらせん羽根は、焼成粉の充填高さより高くして焼成粉が加熱領域の外側に漏れ出ることを抑制する必要がある。一方、加熱領域では焼成粉を循環させることが肝要であるため、撹拌作用のあるリフター（撹拌羽根）としている。リフターは、高さは必要ではなくむしろ低くして、小刻みに掻き揚げ易い形状にすることにより、加熱領域にある前駆体を加熱領域内の長手方向に循環させながら焼成することが出来る。

焼成時、加熱領域における酸素濃度は供給側より排出側が高くなっているので、循環がない場合だと加熱領域内でも焼成粉は常に酸素濃度に差がついた状態で焼成される。その結果、供給側と排出側の焼成粉において固相反応の進行度が異なる焼成体ができ易い。一方で循環がある場合は、酸素濃度が低い領域にある焼成体を酸素濃度が高い領域へ移動させることができ、全ての混合粉体を酸素濃度が高い（炭酸ガス濃度の低い）領域で焼成することが可能になる。その結果、未反応の炭酸リチウムが低減できる。

[0078] 上記した加熱領域にあるリフターは、上記した供給側らせん羽根および／または排出側らせん羽根に連続して一体的に形成したものであっても良いし、別体に形成したものであっても良い。但し、高さは焼成粉の充填高さの１／３から２／３程度の高さで十分である。また、リフターの形状としては掻き揚げて循環がし易い形状であれば良いが、上記らせん羽根と同じらせん状であることは好ましい。

実施例

[0079] 以下、実施例を示して本発明について具体的に説明する。なお、本発明の技術的範囲はこれに限定されるものではない。

[0080] ［実施例１］

正極活物質の出発原料として、炭酸リチウム、水酸化ニッケル、炭酸コバルト、炭酸マンガン、酸化チタンを用意した。これら出発原料を、原子比でＬｉ：Ｎｉ：Ｃｏ：Ｍｎ：Ｔｉが、１．０４：０．８５：０．０３：０．１０：０．０２となるように秤量し、混合工程Ｓ１を実施した。具体的には、

出発原料の総重量が２０ｍａｓｓ％となるようにイオン交換水を加えて混合し、ビーズミルにて粉砕混合を実施し、平均粒径０．１６μｍの粉砕粉とした。得られた固液混合物は、スプレードライヤを用いて乾燥し、平均粒径は１１．６μｍの原料混合粉を得た。

[0081] 次に、得られた原料混合粉をアルミナ製の焼成容器に充填し、ローラーハースキルンにより大気雰囲気下において３６０℃で１時間の熱処理（第１熱処理工程Ｓ２１）を行って前駆体（混合物）を得た。第１熱処理工程Ｓ２１により、原料混合粉が吸湿した水分の除去だけでなく、水酸化ニッケルの熱分解と、各炭酸塩の部分的な熱分解とがなされ、ある程度の炭酸ガスが除去された。

[0082] 次に、図２で説明したロータリーキルンの炉を傾斜角３度の傾斜状態にして充填率３０％相当の前駆体Ｃを投入した（傾斜投入段階）。次に、傾斜角０度の水平状態にして、回転数１ｒｐｍで正回転する炉心管内で、取出口側から取入口側に向けて酸素気流を流しながら酸素濃度９５％以上の酸化性雰囲気で７００℃、１５時間のバッチ熱処理を実施した。ここで本構成のロータリーキルンにおいて、らせん羽根は炉心管の内周面に沿うように取り付けられ、供給側らせん羽根Ｂと排出側らせん羽根Ａは逆向きに巻かれたらせん羽根からなる。正回転時は供給（取入口）側と排出（取出口）側のらせん羽根は前駆体を加熱領域Ｄへ移動させる。ここで、加熱領域以外の領域のらせん羽根は焼成体を加熱領域Ｄに留めるために、らせん羽根の高さを焼成粉の充填高さ以上の高さとしており、他方、加熱領域の焼成体を循環させるために加熱領域に設置したリフターＦの高さは供給側及び排出側のらせん羽根より低く、他の部分の約半分程度の高さにしている。このように加熱領域とそれ以外の領域で異なる高さの羽根を備えているため、加熱領域にある焼成体は加熱領域内を循環できている（水平焼成段階）。

[0083] バッチ熱処理の後、炉心管を傾斜角３度に傾け、回転数３ｒｐｍ、炉心管の回転方向を逆回転にし、焼成された前駆体（すなわち焼成体）Ｅを排出した（傾斜排出段階）。逆回転時は供給側のらせん羽根Ｂは取入口側に焼成体

を移動させ、排出側らせん羽根Ａは取出口側に焼成体を移動させることになる。そしてバッチ運転後に焼成粉を排出する際、投入総量の１０％に相当する重量毎に回収し、排出側から供給側にかけて均一に焼成されていることを確認するため、それぞれの回収粉の炭酸リチウム溶出量を測定した。なお、最初に排出された粉体は加熱領域内の取出口側にあった焼成体で、最後に排出される粉体は加熱領域内の取入口側にあった焼成体と言える。よって、分割回収することによってバッチ運転時の炉内の焼成バラツキをみることができる。その結果を図３に併記して示す。

[0084] 次に、得られた焼成体をローラーハースキルンを用いて、酸素濃度９５％以上の酸化雰囲気中で８４０℃、１０時間の熱処理（第３熱処理工程Ｓ２３）を実施し、$Li_{1.0}Ni_{0.85}Co_{0.03}Mn_{0.10}Ti_{0.02}O_2$の組成を有するリチウム複合化合物の焼成粉を得た。得られたリチウム複合化合物の焼成粉は、目開き４５μｍ以下に分級して正極活物質とした。

[0085] 実施例１においてバッチ焼成処理で得られた焼成体について、焼成体からの炭酸リチウムの溶出量と炭酸リチウムの反応率を表１に、また累積回収重量に対する溶出量の推移を図３に示す。また、正極活物質（リチウム複合化合物）の炭酸リチウムの溶出量を表１に示す。尚、測定方法については下記する。

[0086] ［実施例２］

第２熱処理工程に、加熱領域にリフターが無いロータリーキルンを用いた点、及び保持時間を３０時間とした点以外は実施例１と同様にして焼成体を得た。尚、バッチ運転では、充填率３０％相当の前駆体を投入して酸素濃度９５％以上の酸化性雰囲気で７００℃、３０時間運転した。その後、炉内の焼成体を全て排出させた。このときも第２熱処理工程が終了した際、実施例１と同様に焼成体を分割して回収し、それぞれの焼成体の炭酸リチウムの溶出量を測定した。その結果を図３に併記して示す。また、実施例１と同様にして焼成体の炭酸リチウムの溶出量と反応率を測定した。結果を表１に示す。

次に、上記焼成体を用いて実施例１と同様にして正極活物質を得た。この正極活物質の炭酸リチウムの溶出量を実施例１と同様にして測定した。この結果を表１に示す。

[0087] ［実施例３］

第２熱処理工程の運転時間を１８時間実施した以外は実施例２と同様にして焼成体を得た。このときも焼成体を実施例１と同様に分割回収して、それぞれの焼成体の炭酸リチウムの溶出量を測定した。その結果を図３に併記して示す。また、実施例１と同様にして焼成体の炭酸リチウムの溶出量と反応率を測定した。結果を表１に示す。

次に、上記焼成体を用いて実施例１と同様にして正極活物質を得た。この正極活物質の炭酸リチウムの溶出量を実施例１と同様にして測定した。この結果を表１に示す。

[0088] ［比較例１］

出発原料を、原子比でＬｉ：Ｎｉ：Ｃｏ：Ｍｎ：Ｔｉが、１．０４：０．９０：０．０３：０．０５：０．０２となるように秤量した以外は実施例１と同様に原料混合粉を作製し、第１熱処理を施した。第２熱処理工程を、炉心管の回転数１ｒｐｍ、傾斜角１度で傾斜させた状態で連続的に原料粉末を供給して加熱帯を通過させる、連続運転式のロータリーキルンを用いて実施した。それ以外は実施例１と同様にして焼成体を得た。連続運転での投入速度は１２０ｇ／ｈｒ（充填率３％相当）で実施した。尚、連続運転式は炉心管を傾斜させた状態で前駆体の供給を行い、そのまま転動させながら前進させて焼成し、焼成体の排出を連続的に行う方式である。しかし、第２熱処理工程において焼成体が内壁に付着して焼成体を排出することが出来なかった。

[0089] [比較例２]

第２熱処理工程の熱処理温度を６５０℃とした以外は比較例１と同様に熱処理を行なった。尚、比較例２では焼成体を回収できた。ここで連続運転の場合は、ロータリーキルン１回の通過で保持時間が１時間となり、合計５回

通過させて５時間相当の熱処理を実施した。焼成体の回収は実施例１と同様に投入総量の１０％相当重量ずつ分割回収し、得られた焼成体の炭酸リチウム溶出量を測定した。更にその結果から反応率を算出した。結果を表１に示す。低温化により付着は回避できたものの、炭酸リチウム溶出量が多く、反応率は９５％未満であった。また、連続式のロータリーキルンで第３熱処理工程を実施したところ、炭酸リチウムの溶出量は０．４０％と多く、十分に炭酸リチウムを反応させることが出来なかった。

[0090]（炭酸リチウムの溶出量）

焼成体あるいは正極活物質から溶出する炭酸リチウムの量を自動滴定装置「ＣＯＭ－１７００Ａ」（平沼産業社製）を用いて中和滴定によって測定した。はじめに、アルゴンガスでバブリングした３０ｍＬの純水中に０．５ｇの正極活物質を分散させた。そして、分散液を６０分間にわたって攪拌した後、吸引濾過により濾液を回収し、その濾液を塩酸で滴定した。滴定曲線は２段階となり、第一等量点までが水酸化リチウムの水酸化物イオンと炭酸リチウムの炭酸イオンの合計量に対応しており、第一等量点から第二等量点までが炭酸イオンから生成した炭酸水素イオンの量に対応している。そのため、第一等量点から第二等量点までの滴定量から炭酸リチウムの量（質量%）を算出した。

[0091]（炭酸リチウムの反応率）

反応率については下記式(４)に基づき算出した。

反応率（%）＝［（Ｌ１－Ｌ２）÷ Ｌ１］×１００・・・（４）

Ｌ１：第１熱処理後（前駆体）の炭酸リチウム溶出量

Ｌ２：第２熱処理後（焼成体）の炭酸リチウム溶出量

[0092]（正極活物質の放電容量）

次に、実施例で得られた正極活物質を用いて正極及びリチウムイオン二次電池を作製し、リチウムイオン二次電池の放電容量を評価した。尚、比較例１では正極活物質を回収できず、比較例２では回収できたものの反応が不十分であったため評価は行っていない。

はじめに、正極活物質と、結着剤と、導電材とを混合し、正極合剤スラリーを調製した。そして、調製した正極合剤スラリーを、厚さ２０μｍのアルミ箔からなる集電体に塗布し、１２０℃で乾燥させて正極合剤層を形成した後、電極密度が２．６ｇ／ｃｍ^{3}となるようにプレスで圧縮成形し、直径１５ｍｍの円盤状に打ち抜いて正極を作製した。

[0093] また、負極活物質として金属リチウムを用いて負極を作製した。その後、作製した正極と負極を用いて、リチウムイオン二次電池を作製した。非水電解液としては、体積比が３：７となるようにエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを混合した溶媒に、濃度が１．０ｍｏｌ／Ｌとなるように$LiPF_6$を溶解させた溶液を用いた。作製したリチウムイオン二次電池のそれぞれについて、充電は、充電電流を０．２ＣＡとして、充電終止電圧（４．３Ｖ）まで定電流、定電圧で行い、放電は、放電電流を０．２ＣＡとして、放電終止電圧（３．３Ｖ又は２．５Ｖ）まで定電流で行って放電容量を測定した。

[0094] 以上の実施例及び比較例に係る正極活物質の化学組成、焼成温度と焼成時間（第２、第３熱処理工程の熱処理温度と熱処理時間）等と、炭酸リチウムの溶出量と反応率、放電容量の測定結果を表１に示す。

また、図３に、実施例１、実施例２、実施例３の焼成体における炭酸リチウムの溶出量の推移を示した。

[0095]

[表1-1]

	化学組成	第2熱処理工程			
		焼成温度 [℃]	焼成時間 [h]	充填率 [%]	方式
実施例1	$Li_{1.04}Ni_{0.85}Mn_{0.10}Co_{0.03}Ti_{0.02}$	700	15	30	バッチ
実施例2		700	30	30	バッチ
実施例3		700	18	30	バッチ
比較例1	$Li_{1.04}Ni_{0.90}Mn_{0.05}Co_{0.03}Ti_{0.02}$	700	–	–	連続
比較例2	$Li_{1.04}Ni_{0.90}Mn_{0.05}Co_{0.03}Ti_{0.02}$	650	5	3	連続

[0096]

[表1-2]

第2熱処理工程		第3熱処理工程			放電容量 [Ah/kg]
炭酸リチウム溶出量 [質量%]	炭酸リチウム反応率 [%]	焼成温度 [℃]	焼成時間 [h]	炭酸リチウム溶出量 [質量%]	4.3-2.5V 0.2CA
0.7～0.8	97～98	840	10	0.19	195
0.6～0.8	97～98	840	10	0.2	194
0.7～1.6	95～98	840	10	0.23	183
–	–	–	–	–	–
3.2～3.7	87～89	820	1	0.40	–

[0097] 図３によれば、実施例１、実施例２では、らせん羽根の働きにより炭酸リチウムの溶出量に変動は少ない。特に、実施例１では、加熱領域のリフター

（らせん羽根）の高さを他より低くすることにより、加熱領域にある焼成体を効果的に循環させることが可能になった。その結果、従来は炭酸ガス濃度の高い領域にある焼成体は焼成中、炭酸ガス濃度の高い領域でしか焼成されなかったが、より循環されることにより、焼成時間が短いにもかかわらず高酸素濃度のガスに触れて反応を進めることが出来たものである。実施例１は、得られる全ての粉体特性が優れることから、効率的に粉体特性の優れた焼成体が得られると言える。実施例２では焼成時間を長めにとることにより、反応を進めることが出来たものである。実施例３では、保持時間が実施例２（３０時間）に比べて１８時間と短いものである。但し、炭酸リチウムの溶出量にもバラツキがみられ、焼成時間が足りないことを示唆しており、保持時間は１８時間より３０時間とすることで回収ロット間の炭酸リチウム量は均一となると言える。

[0098] また、表１に示すように、第２熱処理工程で炭酸リチウムの反応率を上げることが出来ており、溶出量のバラツキを抑制できている。そして、第３熱処理工程で得られる正極活物質の放電容量は高くなった。これは第２熱処理工程で炭酸リチウムの溶出量を低減できた、すなわち炭酸リチウムの反応率を向上することができたため、第３熱処理工程で炭酸リチウムが溶融し難くなり、液相が形成され難くなるため、粒成長がより抑制され、結果、正極活物質の充放電容量が高くなったと考えられる。

[0099] 一方、比較例のロータリーキルンを連続運転式で用いた場合は、回収率が低下してしまうし、炭酸リチウムの溶出量が多くなった。また、第２熱処理工程においては焼成体が排出されなくなった。これは炭酸リチウムの融点を迎えるあたりで粉体の粘性が上昇するので、粘性が上昇した粉体を低回転数、低傾斜角で運転したため、粉体の付着が発生したものである。一度付着が発生すると、付着物の塊りによる段差を粉体が越えづらくなり付着が増加してしまい行き詰ったものと考える。尚、高回転数、高傾斜角としたとしても、加熱領域での焼成時間の確保が困難となり、固相反応を進めることが出来ないことを確認している。

符号の説明

[0100] Ｓ１：混合工程、Ｓ２：焼成工程、Ｓ２１：第１熱処理工程、Ｓ２２：第２熱処理工程、Ｓ２３：第３熱処理工程

Ａ：排出側らせん羽根、Ｂ：供給側らせん羽根、Ｃ：投入する前駆体、Ｄ：焼成体、Ｅ：排出した焼成体、Ｆ：リフター

請求の範囲

[請求項1] リチウム化合物と下記式（１）中のＬｉ以外の金属元素を含む化合物とを混合して混合粉体を得る混合工程と、

前記混合粉体を熱処理して前駆体を得る第１熱処理工程と、前記前駆体を熱処理して焼成体を得る第２熱処理工程と、前記焼成体を熱処理して下記式（１）で表されるリチウム複合化合物を得る第３熱処理工程と、を有し、

前記第２熱処理工程には、

前記前駆体を炉心管内の加熱領域で転動させつつ加熱を行うバッチ焼成処理過程を有しており、

前記バッチ焼成処理過程において、

前記炉心管を傾けて、前記焼成炉の取入口から前駆体を投入する傾斜投入段階と、

前記炉心管を水平となして、焼成する水平焼成段階と、

前記炉心管を傾けて、前記焼成炉の取出口から焼成体を排出する傾斜排出段階と、

を有することでリチウム化合物の９５質量％以上を反応させることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

$Li_{1+a}M1O_{2+\alpha}$ ・・・（１）

（但し、前記式（１）中、Ｍ１は、Ｌｉ以外の金属元素であって少なくともＮｉを含み、Ｍ１における前記Ｎｉの割合が７０原子％以上、ａ及びαは、－０．１≦ａ≦０．２、－０．２≦α≦０．２、を満たす数である。）

[請求項2] 前記炉心管は、前記取入口から前記加熱領域にかけて供給側らせん羽根を備え、また、前記加熱領域から前記取出口にかけて排出側らせん羽根を備えており、前記バッチ焼成処理過程において、前記加熱領域に前駆体を集約することを特徴とする請求項１に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項3] 前記取入口から加熱領域入口まで供給側らせん羽根を備え、加熱領域内にはリフターを備え、また、加熱領域出口から前記取出口にかけて排出側らせん羽根を備えており、前記供給側らせん羽根および／または前記排出側らせん羽根の高さよりも前記リフターの高さが低いことにより、前記加熱領域にある前駆体を循環させながら焼成することを特徴とする請求項１または請求項２に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項4] 前記加熱領域にあるリフターがらせん状の羽根であることを特徴とする請求項３に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項5] 前記傾斜投入段階および／または前記傾斜排出段階での前記炉心管の回転数は、前記水平焼成段階における炉心管の回転数よりも高くする、ことを特徴とする請求項１から請求項４のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項6] 前記組成式（１）は、下記組成式（２）で表され、

前記混合工程におけるスラリーの平均粒径を０．１μｍ以上０．５μｍ以下とし、

前記スラリーを造粒して得た造粒粉体の二次粒子の平均粒径を５μｍ以上２０μｍ以下とし、

前記焼成工程は、

前記造粒粉体を２００℃以上５００℃以下の熱処理温度で０．５時間以上５時間以下に亘って熱処理して前駆体を得る第１熱処理工程を任意に有し、

前記前駆体を６００℃以上７５０℃未満の熱処理温度で１０時間以上１００時間以下に亘って酸化性雰囲気下で熱処理して焼成体を得る第２熱処理工程と、

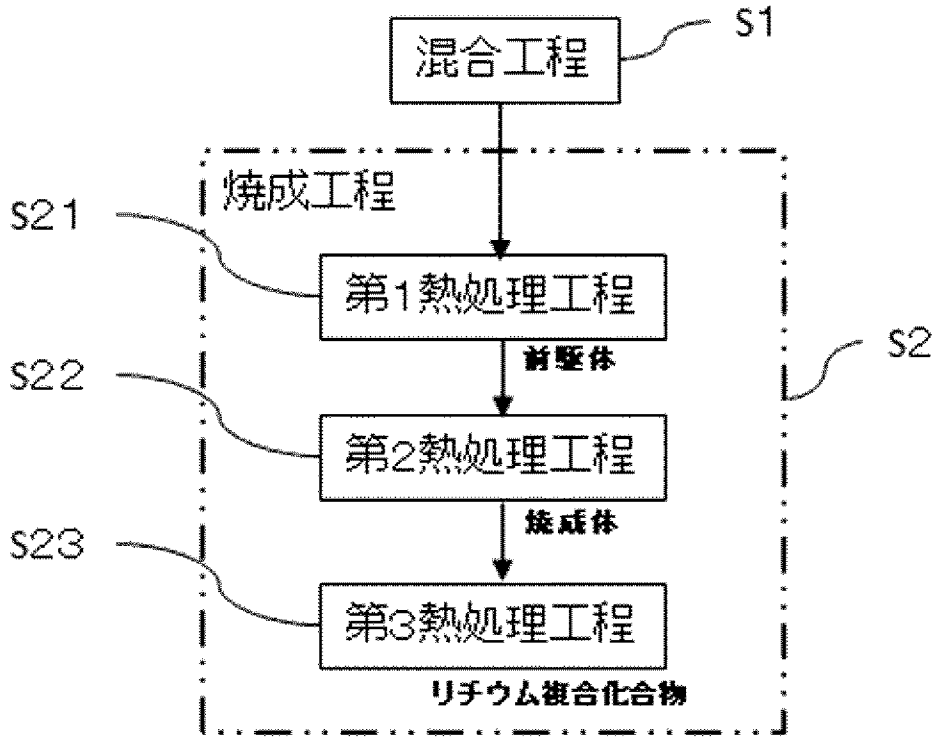
前記焼成体を７５０℃以上９００℃以下の熱処理温度で０．５時間以上５０時間以下に亘って酸化性雰囲気下で熱処理してリチウム複合

化合物を得る第３熱処理工程と、を有することを特徴とする請求項１から請求項５のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

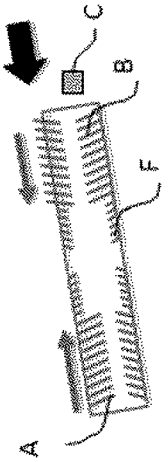
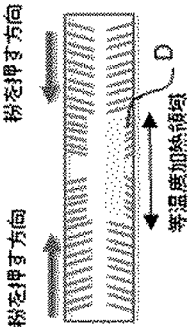
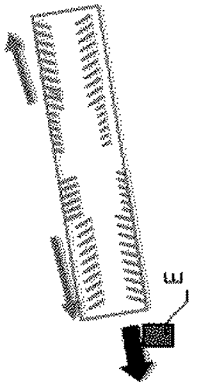
$Li_{1+a}Ni_bCo_cM_dX_eO_{2+\alpha}$ ・・・（２）

［但し、組成式（２）において、Ｍは、Ａｌ及びＭｎから選ばれる少なくとも１種を表し、ＸはＬｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ａｌ及びＭｎ以外の１種以上の金属元素を表し、ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ及びαは、それぞれ、－０．１≦ａ≦０．２、０．７≦ｂ≦１．０、０≦ｃ≦０．２０、０≦ｄ≦０．２０、０≦ｅ≦０．２０、ｂ＋ｃ＋ｄ＋ｅ＝１、及び、－０．２＜α＜０．２を満たす数である。］

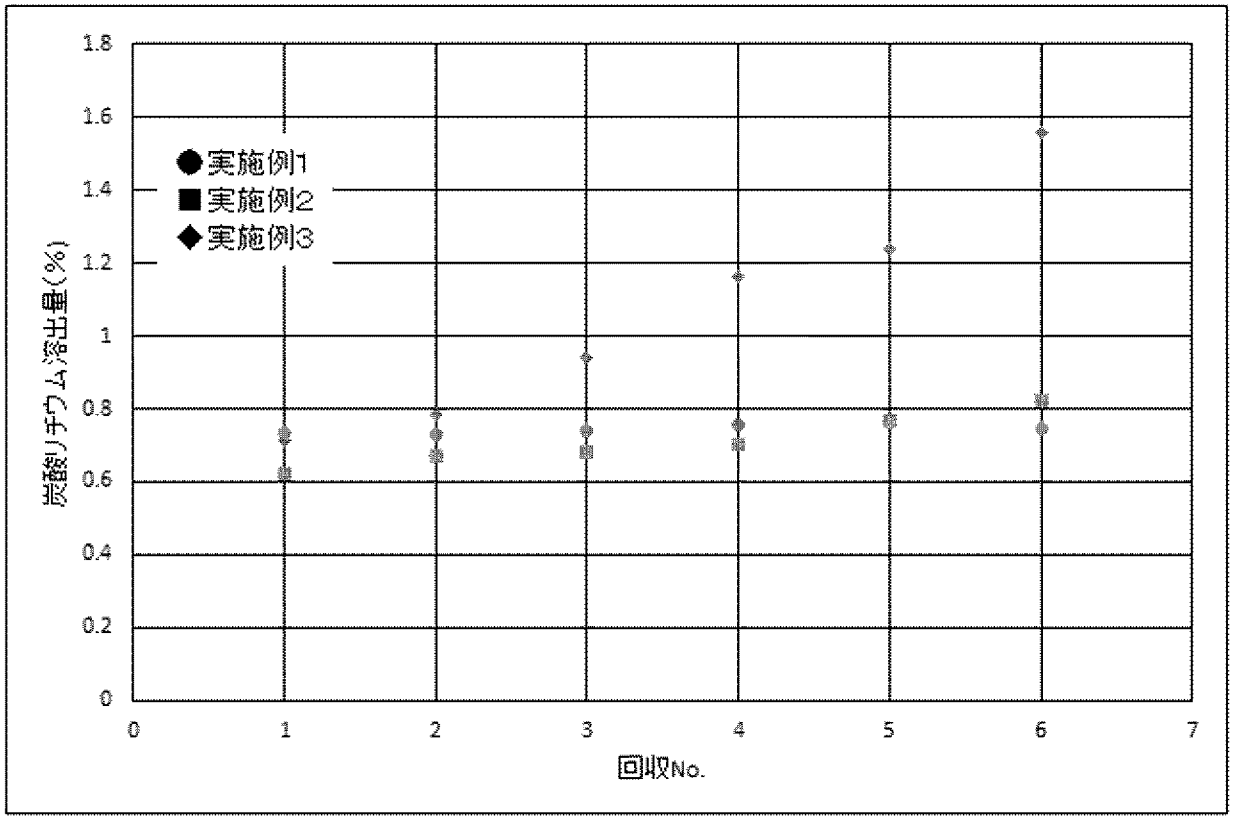
[図1]


混合工程
S1
焼成工程
S21
第1熱処理工程
前駆体
S22
第2熱処理工程
焼成体
S23
第3熱処理工程
リチウム複合化合物
S2

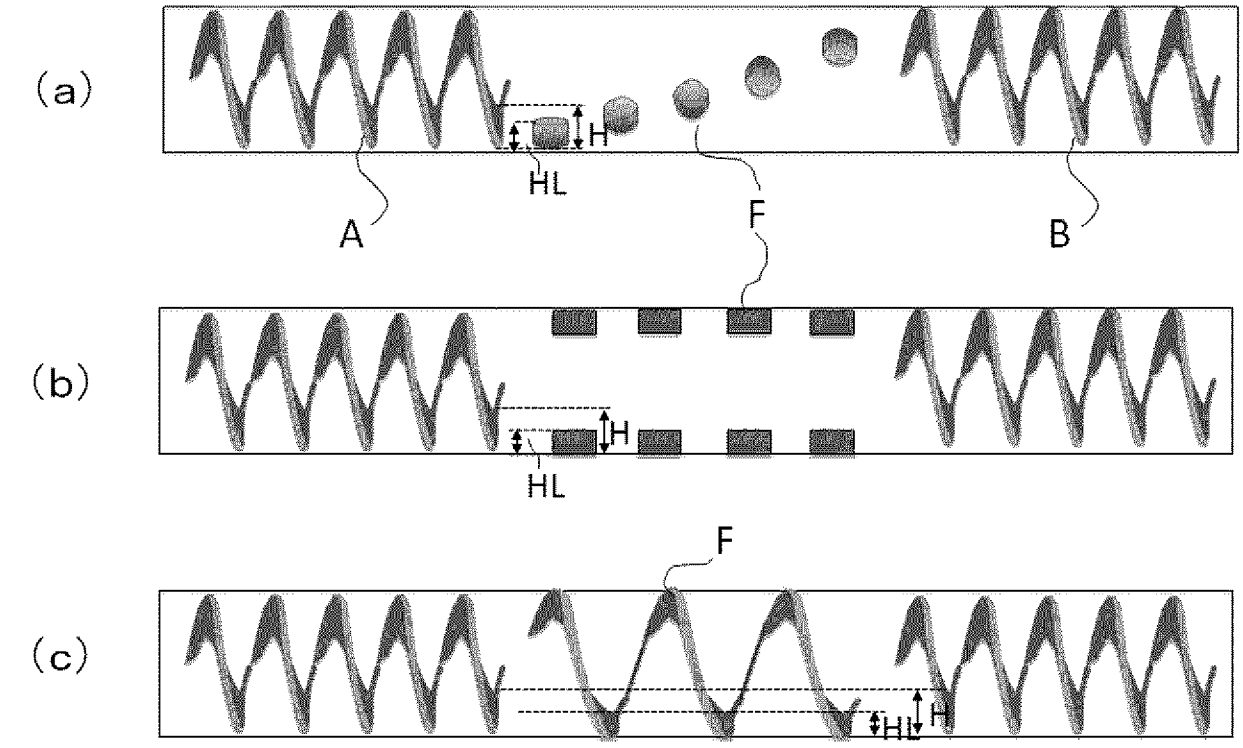
[図2]

工程	炉の状態	正回転/逆回転	回転数	傾斜角
傾斜投入段階(a)		正回転	3rpm	3°
水平焼成段階(b)		正回転	1rpm	0°
傾斜排出段階(c)		逆回転	3rpm	3°

[図3]


1.8
1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
炭酸リチウム溶出量(%)
●実施例1
■実施例2
◆実施例3
0
1
2
3
4
5
6
7
回収No.

[図4]


(a)
H
HL
A
F
B
(b)
H
HL
F
(c)
H
HL

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/007418

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 53/00(2006.01)i; ***F27B 7/12***(2006.01)i; ***F27B 7/14***(2006.01)i; ***H01M 4/505***(2010.01)i; ***H01M 4/525***(2010.01)i
FI: H01M4/525; C01G53/00 A; F27B7/12; F27B7/14; H01M4/505

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G53/00; F27B7/12; F27B7/14; H01M4/505; H01M4/525

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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.
Y	JP 2019-160801 A (HITACHI METALS, LTD) 19 September 2019 (2019-09-19) claims, paragraphs [0056]-[0089]	1-6
Y	JP 2013-155989 A (YOSHIDA, Shigeru) 15 August 2013 (2013-08-15) paragraphs [0002], [0004]	1-6
Y	JP 11-255541 A (ASEA BROWN BOVERI AG) 21 September 1999 (1999-09-21) paragraph [0021]	1-6
Y	JP 2005-67972 A (MET KK) 17 March 2005 (2005-03-17) paragraph [0023]	2-6
P, X	JP 2021-153028 A (HITACHI METALS, LTD) 30 September 2021 (2021-09-30) claims, paragraphs [0039]-[0076]	1-2, 5-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 April 2022	**26 April 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/007418

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2019-160801 A	19 September 2019	US 2021/0336260 A1 claims, paragraphs [0067]-[0100] WO 2019/171623 A1 EP 3579311 A1 CN 110462894 A KR 10-2020-0128626 A	
JP 2013-155989 A	15 August 2013	(Family: none)	
JP 11-255541 A	21 September 1999	EP 922679 A1 KR 10-1999-0062968 A	
JP 2005-67972 A	17 March 2005	(Family: none)	
JP 2021-153028 A	30 September 2021	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/007418

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01G 53/00(2006.01)i; F27B 7/12(2006.01)i; F27B 7/14(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i
FI: H01M4/525; C01G53/00 A; F27B7/12; F27B7/14; H01M4/505

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））

C01G53/00; F27B7/12; F27B7/14; 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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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
Y	JP 2019-160801 A (日立金属株式会社) 19.09.2019 (2019-09-19) 特許請求の範囲、段落0056-0089	1-6
Y	JP 2013-155989 A (吉田 茂) 15.08.2013 (2013-08-15) 段落0002,0004	1-6
Y	JP 11-255541 A (アセア ブラウン ボヴエリ アクチエンゲゼルシヤフト) 21.09.1999 (1999-09-21) 段落0021	1-6
Y	JP 2005-67972 A (有限会社エム・イー・ティー) 17.03.2005 (2005-03-17) 段落0023	2-6
P, X	JP 2021-153028 A (日立金属株式会社) 30.09.2021 (2021-09-30) 特許請求の範囲、段落0039-00076	1-2,5-6

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
13.04.2022	26.04.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
松村　駿一 4X 7878
電話番号 03-3581-1101 内線 3425

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/007418

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-160801 A	19.09.2019	US 2021/0336260 A1 Claims, Paragraphs0067-0100 WO 2019/171623 A1 EP 3579311 A1 CN 110462894 A KR 10-2020-0128626 A	
JP 2013-155989 A	15.08.2013	（ファミリーなし）	
JP 11-255541 A	21.09.1999	EP 922679 A1 KR 10-1999-0062968 A	
JP 2005-67972 A	17.03.2005	（ファミリーなし）	
JP 2021-153028 A	30.09.2021	（ファミリーなし）	