

(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
2021年8月5日(05.08.2021)



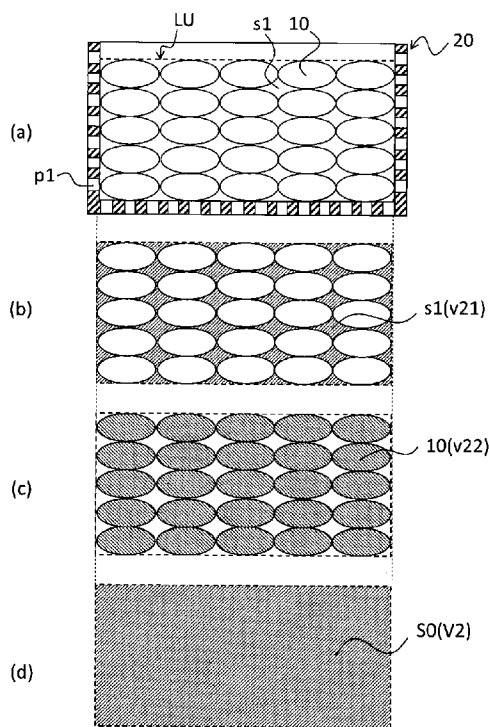
(10) 国際公開番号

WO 2021/153400 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/01 (2006.01) C04B 38/00 (2006.01)
C01G 53/00 (2006.01) H01M 4/485 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/001963
- (22) 国際出願日: 2021年1月21日(21.01.2021)
- (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 2020-014234 2020年1月30日(30.01.2020) JP
- (71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 加藤 大輔(KATOU Daisuke), 神 拓 弥(JIN Takuya), 岩井 充(IWAI Mitsuru), 高 山 朝大(TAKAYAMA Tomoo).
- (74) 代理人: 鎌田 健司, 外(KAMATA Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 パナソニックIPマネジメント株式会社内 Osaka (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, 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.
- (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,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LITHIUM TRANSITION METAL COMPLEX OXIDE

(54) 発明の名称: リチウム遷移金属複合酸化物の製造方法



(57) Abstract: This method for producing a lithium transition metal complex oxide comprises: a step for preparing a mixture that contains a lithium-containing compound and a transition metal compound; a step for obtaining a molded article of the mixture; and a step for calcining the molded article in a vessel having at least one ventilation hole to obtain a calcined article.

(57) 要約: リチウム遷移金属複合酸化物の製造方法は、リチウム含有化合物と遷移金属化合物とを含む混合物を準備する工程と、混合物の成形体を得る工程と、成形体を少なくとも1つの通気孔を有する容器内で焼成し、焼成体を得る工程と、を含む。



WO 2021/153400 A1

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))

明 細 書

発明の名称： リチウム遷移金属複合酸化物の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、リチウム遷移金属複合酸化物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池に代表される二次電池は、正極と、負極と、電解質とを備え、正極は、正極活物質として、例えばリチウム遷移金属複合酸化物を含む。リチウム遷移金属複合酸化物としては、例えば、高容量化に有利なリチウムニッケル複合酸化物もしくはニッケル酸リチウム (LiNiO_2) が用いられ、電池性能の更なる向上を目的としてニッケルの一部を異種金属で置換することが行われている。

[0003] 特許文献1は、リチウムニッケル複合酸化物から構成される非水系電解質二次電池用の正極活物質の製造方法であって、平均粒径が $8 \sim 20 \mu\text{m}$ であるニッケル複合化合物と、リチウム化合物とを混合して得られる、嵩密度が $1.0 \sim 2.2 \text{ g/mL}$ である混合物を、焼成容器に充填して焼成する工程において、該混合物を焼成容器に入れたときの厚さを $t \text{ (mm)}$ としたときに、該混合物の温度が 550°C 以上 650°C 以下の温度領域に保持される時間を、式：時間(分) = $0.026t^2 - 2.7$ により求められる最小保持時間以上として、酸素濃度が60容量%以上の酸化性雰囲気中で該混合物の焼成を行い、得られた焼成物を水洗することを特徴とする製造方法を教示している。

[0004] 特許文献2は、リチウム化合物と遷移金属化合物を含む混合物を焼成して、非水電解質二次電池の正極活物質として用いられるリチウム含有複合酸化物を合成する際に用いられる焼成用治具に、スカンジウム、チタン、バナジウム、マンガン、クロム、イットリウム、ジルコニウム及びニオブよりなる群から選択される少なくとも1種類の金属元素とリチウムを含ませることを教示している。また、耐久性の観点から、焼成用治具の空隙率を $0.5 \sim 4$

0%とすることを教示している。

[0005] 特許文献3は、リチウムニッケル複合酸化物を製造する方法として、ニッケルを含む化合物と、リチウムを含む化合物との粉末を含む混合物を成形して得られた複数の成形体を、竪型炉の上部から炉内へ、連続的又は間欠的に供給することと、竪型炉内にて、成形体を焼成することと、焼成済みの複数の成形体を、竪型炉内の下部から外部へ、連続的又は間欠的に排出すること、を備える方法を開示している。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2011-146309号公報
特許文献2：特開2008-103100号公報
特許文献3：特開2019-99406号公報

発明の概要

[0007] 特許文献1、2のように焼成容器もしくは焼成用治具を用いる場合、生産性を向上させる観点から、焼成容器もしくは焼成用治具への材料の充填量を増量すると、焼成により生成する複合酸化物の結晶性が低下する傾向がある。

[0008] 特許文献3のように混合物を成形し、成形体を焼成する場合、生成する複合酸化物の結晶性の向上に有利となる。しかし、多量の成形体を炉内に供給する場合、炉内でガスが対流しにくく、成形体に熱が伝達されにくいため、焼成体の結晶性が低下することがある。

[0009] 本開示の一側面は、リチウム含有化合物と遷移金属化合物とを含む混合物を準備する工程と、前記混合物の成形体を得る工程と、前記成形体を少なくとも1つの通気孔を有する容器内で焼成し、焼成体を得る工程と、を含む、リチウム遷移金属複合酸化物の製造方法に関する。

[0010] 本開示によれば、リチウム遷移金属複合酸化物の結晶性が向上する。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、通気孔を有する容器内に充填された成形体を概念的に示す図である。

[図2]図2は、成形体のアスペクト比を求める方法を示す図である。

[図3]図3は、本開示の一実施形態に係るリチウム遷移金属複合酸化物の製造方法のフロー図である。

[図4]図4は、角形二次電池の一部を切り欠いた概略斜視図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本開示の実施形態に係るリチウム遷移金属複合酸化物の製造方法は、リチウム含有化合物と遷移金属化合物とを含む混合物（以下、原料混合物とも称する。）を準備する工程と、原料混合物の成形体を得る工程と、成形体を少なくとも1つの通気孔を有する容器内で焼成し、焼成体（すなわち、リチウム遷移金属複合酸化物）を得る工程とを含む。

[0013] リチウム含有化合物と遷移金属化合物との原料混合物から成形体を作成し、成形体を焼成することで、成形体中の粒子同士の接触点が増加し、成形体の熱伝導性が向上し、焼成の進行に有利となる。また、成形体同士の間に隙間が形成されるため、容器内におけるガス（例えば空気、酸素などの供給ガス）の流通性が改善することも焼成の進行に有利となる。よって、焼成で生成するリチウム遷移金属複合酸化物の結晶性が向上する。

[0014] しかし、成形体からは焼成時に生成する水分が水蒸気として放出される。水蒸気が容器内に滞留すると、供給ガスの流通性の向上効果は相殺される。成形体内部では水蒸気の流通が制限されやすいため、成形体から放出される際の水蒸気の圧力は高くなりやすい。また、成形体は焼成が進行しやすく、水蒸気の生成量が多いため、粉体のまま焼成する場合に比べて多くの水蒸気が発生する。そのため、成形体を焼成する場合には、水蒸気が容器内に滞留しやすくなるものと考えられる。その結果、特に容器への成形体の充填量を増量する場合には、リチウム遷移金属複合酸化物の結晶性を十分に向上させることが困難になり得る。

[0015] これに対し、成形体を収容する容器に通気孔を設ける場合、成形体から放

出される水蒸気が直ちに容器外部に放出されやすくなり、水蒸気が容器内に滞留しにくくなる。その結果、容器内における空気、酸素などの供給ガスの濃度が高められるため、成形体の焼成が促進される。よって、容器への成形体の充填量を多くする場合でも、リチウム遷移金属複合酸化物の結晶性を向上させることが容易となる。

[0016] 容器の材質は、リチウム含有化合物に対する耐腐食性や、高温に対する耐久性を考慮すると、セラミックスが好ましい。セラミックスとしては、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、窒化アルミニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ジルコニア、ムライト、コーディライトなどが挙げられる。

[0017] 成形体を収容する容器は、例えば、底部および底部の周縁から立ち上がる側壁を有する形状でもよい。この場合、底部および側壁の少なくとも一方が少なくとも1つの通気孔を有すればよい。容器は、通常、上方が開口した形状である。容器が概ね直方体の形状を有する場合、側壁を構成する4つの部分の少なくとも1つが、少なくとも1つの通気孔を有すればよい。

[0018] 容器の深さ（容器の内側の成形体を収容し得る空間の高さ）は、例えば、20mm以上、300mm以下であってもよく、100mm以上、300mm以下であってもよく、200mm以上、300mm以下であってもよい。成形体の焼成プロセスにおける成形体の取り扱いを容易にする観点から、容器の上方の開口は、例えば、縦100mm以上500mm以下、幅100mm以上500mm以下の四角形状を有してもよい。

[0019] リチウム遷移金属複合酸化物の結晶性を向上させる観点からは、容器の空隙率が大きいほど望ましい。空隙率とは、容器を構成する部材（例えば底部もしくは側壁）の見かけ体積 V_1 （部材が板状の場合、 $V_1 = \text{部材の主面の面積} \times \text{厚さ}$ ）に対する通気孔（すなわち空隙）が占める体積 v_1 の割合をいう。空隙率は、容器の材質に応じて、容器の強度を確保できる範囲で、できるだけ大きくなるように設定してもよい。

[0020] 容器が、底部および底部の周縁から立ち上がる側壁を有する場合、底部および側壁の少なくとも一方における空隙率は、例えば、51%以上、82%

以下であってもよい。空隙率を82%以下に設定する場合、容器の強度が高く維持されるため、容器の寿命を長くすることができる。

[0021] 容器の底部もしくは側壁は、連続気孔を有する多孔質材料であってもよい。このような多孔質材料として、海綿状（スポンジ状）材料、セラミックス粒子の焼結体などが挙げられる。連続気孔を有する多孔質材料で形成された底部もしくは側壁の場合、底部もしくは側壁のほぼ全体を介して水蒸気の放出と供給ガスの出入りが可能である。

[0022] 容器の底部もしくは側壁は、貫通孔を有する多孔質材料であってもよい。貫通孔を有する多孔質材料で形成された底部もしくは側壁は、比較的強度が高く、容器の寿命が長くなる。このとき、貫通孔（すなわち通気孔）の平均開口面積および貫通孔の数は、所望の空隙率に応じて適宜選択すればよい。通気孔の平均開口面積とは、底部もしくは側壁の外側面に開口する貫通孔の1つ当たりの開口面積の平均値と定義する。平均値は、例えば5つ以上の貫通孔の開口面積の平均値であってもよい。

[0023] 通気孔の平均開口面積は、成形体が通過できない面積であればよいが、成形体から生じる粉砕物の落下をできるだけ抑制できることが望ましい。通気孔の平均開口面積は、例えば、 0.7 mm^2 以上、 20 mm^2 以下に設定してもよく、 10 mm^2 以上、 20 mm^2 以下としてもよい。

[0024] 容器内において成形体の隙間が占める空間率は、例えば0.35以上であってもよく、0.4以上であってもよい。空間率が高いほど、水蒸気が容器内に滞留しにくく、容器内における空気、酸素などの供給ガスの濃度を高めやすい。ただし、空間率が高いほど、容器に充填される成形体の量が減少する。空間率の上限は、生産性との兼ね合いで決定すればよい。

[0025] ここで、空間率とは、容器の深さにかかわらず、成形体が占める「見かけ空間」の体積 V_2 に対する成形体の隙間が占める空間の体積 v_{21} の割合をいう。見かけ空間の体積 V_2 は、成形体の実際の体積 v_{22} と、隙間の体積 v_{21} との合計である。空間率 R_s は、以下の式で表される。ただし、 d は、見かけ空間の体積 V_2 で、容器に充填した成形体の総質量を除いた嵩密度で

あり、 D は成形体の真密度である。

$$[0026] \quad R_s = 1 - v_{22} / V_2 = 1 - d / D$$

図1(a)を参照すると、成形体が占める見かけ空間は、複数の通気孔 p_1 を有する容器20の底部内面から、成形体10の充填レベル L_U までの空間である。図1(b)の斜線部は、成形体10の隙間が占める空間 s_1 を示し、その体積が v_{21} である。図1(c)の斜線部は、成形体10が実際に占める空間を示し、その体積は v_{22} である。図1(d)の斜線部は、見かけ空間 S_0 を示し、その体積は $V_2 (= v_{21} + v_{22})$ である。

[0027] 成形体の最大長 L は、例えば6mm以上であってもよく、20mm以上であってもよく、25mm以上であってもよい。このような大粒の成形体を用いる場合、成形体同士の間隙におけるガスの流通が促進されやすい。一方、成形体の中心部の焼成をより速やかに進行させる観点から、成形体の最大長 L を、例えば、60mm以下としてもよく、40mm以下としてもよい。

[0028] 成形体の最大長 L に対する、成形体の最小長 h の比： h/L は0.4以上、1.0以下（もしくは1.0未満）であってもよく、0.4以上、0.9以下であってもよい。このような扁平形状（楕円球状（長球状）、アーモンド状など）の成形体は、成形体の中心部の焼成がより速やかに進行するとともに、より多くの量を容器に充填しやすく、生産性に優れている。

[0029] 成形体10の最大長 L および最小長 h は、成形体に外接する最小の直方体から求められる。最小の直方体を構成する6つの四角形が有する全ての辺のうち、最長の辺の長さが最大長 L である。一方、全ての辺のうち、最短の辺の長さが最小長 h である。図2に示すように、成形体10が外接する最小の直方体30が定義されると、最大長さ L 、幅 w および最小長さ（高さ） h が決まり、アスペクト比： h/L を算出することができる。

[0030] 成形体の最大長 L および最小長 h は、例えば、任意の10個の成形体について求められるそれぞれ10個の最大長 L および最小長 h の平均値であればよい。アスペクト比も、任意の10個の成形体について求められる10個のアスペクト比の平均値であればよい。

[0031] 以下、図3を参照しながら説明する。

[0032] 本実施形態に係るリチウム遷移金属複合酸化物の製造方法は、リチウム含有化合物と遷移金属化合物とを含む原料混合物を準備する第1工程（S1）と、原料混合物の成形体を得る第2工程（S2）と、成形体を少なくとも1つの通気孔を有する容器内で焼成し、焼成体（すなわち、リチウム遷移金属複合酸化物）を得る第3工程（S3）とを含む。

[0033] （1）第1工程（S1）

原料混合物を準備する第1工程（S1）では、リチウム遷移金属複合酸化物の原料であるリチウム含有化合物と遷移金属化合物とが準備され、これらが混合される。リチウム含有化合物と遷移金属化合物とを混合する方法は、特に限定されない。例えば、リチウム含有化合物と遷移金属化合物とを乾式で混合することで、その後の工程に供するのに有利な状態の原料混合物を得ることができる。リチウム含有化合物と遷移金属化合物との乾式混合では、水などの分散媒を用いることなくリチウム含有化合物と遷移金属化合物とが混合される。

[0034] （2）第2工程（S2）

原料混合物の成形体を得る第2工程（S2）では、原料混合物が少なくとも1回圧縮される。すなわち、原料混合物に、リチウム含有化合物と遷移金属化合物とを凝集させるための圧力が印加される。第2工程で得られる成形体は、遷移金属化合物の粒子が複数個（例えば1000個以上）凝集した塊状物であればよい。

[0035] 第2工程において、原料混合物を成形する方法は特に限定されない。原料混合物の成形は、例えば、ブリケット成形機、ペレット成形機、造粒機、打錠機などを用いて行い得る。

[0036] なお、予め、原料混合物を、例えば、ニップロールなどを用いて予備圧縮してもよい。一对のロール間のニップに原料混合物を通過させることにより、例えばフレーク状の圧縮体を得ることができる。その後、圧縮体を成形して成形体を得てもよい。

[0037] 原料混合物の成形は、乾式で行うことが好ましい。乾式の圧縮では、水などの分散媒を用いずに原料混合物を圧縮する。

[0038] 成形体の形状は、特に限定されないが、例えば、球状、楕円球状（長球状）、円柱状、楕円柱状、角柱状、円板状、アーモンド状などの形状でもよい。

[0039] (3) 第3工程 (S3)

焼成体（リチウム遷移金属複合酸化物）を得る第3工程 (S3) では、複数の成形体が所定の通気孔を有する容器内に充填され、容器内の成形体に酸化性ガスを供給しながら酸化性雰囲気中で成形体が、例えば600℃以上、850℃以下で焼成される。焼成時間は、例えば、2時間以上、30時間以下であればよい。酸化性ガスは、通常、酸素を含む。酸化性ガスは、空気でもよく、空気よりも酸素分圧の高い雰囲気でもよい。酸化性雰囲気の酸素濃度は、例えば20%以上であってもよい。

[0040] このとき、容器の底部内面から成形体の充填レベルL Uまでの高さは、例えば、容器の深さ（容器の内側の成形体を収容し得る空間の高さ）の90%以上としてもよい。このように成形体の充填量が多い場合でも、容器に通気孔を設けることで焼成が十分に進行する。

[0041] 焼成炉は、縦型でも横型でもよいが、例えば、トンネル形の横型焼成炉を用いることができる。

[0042] 次に、原料混合物の原料について説明する。

[0043] リチウム含有化合物としては、水酸化リチウム、酸化リチウム、炭酸リチウムなどを用い得る。中でも、水酸化リチウムは、遷移金属化合物との反応性が高く、リチウム遷移金属複合酸化物の結晶性の向上に有利である。水酸化リチウムを用いる場合、容器の材質にはムライトなどの高耐食性を有するセラミックスを用いることが望ましい。

[0044] 水酸化リチウムは、通常、粉末状であり、水酸化リチウムの平均粒径（D50：レーザ回折式粒度分布測定装置で測定される累積体積50%における粒径）は、例えば、10μm以上、500μm以下である。

- [0045] 水酸化リチウムを用いる場合、水酸化リチウムを予め加熱乾燥することが好ましい。水酸化リチウムの加熱乾燥を行う場合、成形体の焼成時に水の放出が抑制され、結晶性の高いリチウム遷移金属複合酸化物が得られやすい。
- [0046] 水酸化リチウムの加熱温度は、100℃以上、融点以下であることが好ましい。100℃以上では、水酸化リチウムに含まれる水分を効率良く除去することができる。また、加熱温度が融点以下である場合、水酸化リチウムの粒子形状が維持され、作業性が向上し、リチウム含有化合物と遷移金属化合物との均質な原料混合物を得やすい。水酸化リチウムの加熱時間は、例えば、1時間以上、10時間以下である。水酸化リチウムの加熱は、大気中で行ってもよいが、窒素やアルゴンなどを含む非酸化性雰囲気で行うことが好ましい。
- [0047] 遷移金属化合物としては、遷移金属水酸化物、遷移金属酸化物、遷移金属硫酸塩、遷移金属硝酸塩、遷移金属炭酸塩、遷移金属シュウ酸塩などが挙げられる。
- [0048] 遷移金属化合物に含まれる金属としては、Ni、Co、Al、Mn、Nb、Zr、B、Mg、Fe、Cu、Zn、Sn、Na、K、Ba、Sr、Ca、W、Mo、Si、Ti、Fe、Crなどが挙げられる。遷移金属化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。また、2種以上の金属を含む複合遷移金属化合物を用いてもよい。中でも、高容量の正極活物質を得る上では、少なくともNiを用いることが好ましい。よって、遷移金属化合物としてニッケル含有化合物を用いることが好ましい。
- [0049] ニッケル含有化合物は、水酸化ニッケル、酸化ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、炭酸ニッケル、シュウ酸ニッケルなどが挙げられる。ニッケル含有化合物は、リチウムおよびニッケル以外の金属M1を含んでもよい。例えば、ニッケルと金属M1とを含む複合水酸化物（以下、複合水酸化物Aとも称する。）、ニッケルと金属M1とを含む複合酸化物（以下、複合酸化物Bとも称する。）を用い得る。
- [0050] 複合酸化物Bは、例えば、複合水酸化物Aを300℃以上、800℃以下

に加熱すれば得ることができる。複合水酸化物Aに熱処理を施して得られた複合酸化物Bを成形体の材料に用いることにより、焼成時に成形体からの水の生成が抑制される。よって、リチウム含有化合物と複合酸化物Bとの接触度合いの低下および成形体の熱伝導性の低下が抑制され、焼成体（リチウムニッケル複合酸化物）の結晶性が向上しやすい。中でも、水酸化リチウムと複合酸化物Bとの原料混合物を成形体の製造に用いることが好ましい。

[0051] 複合酸化物Bは、酸化ニッケルの結晶格子におけるNiサイトの一部が金属M1で置換された状態または酸化ニッケル中に金属M1が固溶している状態を含む。複合水酸化物Aの加熱温度が上記範囲内である場合、複合酸化物Bを効率良く得ることができる。複合水酸化物Aの加熱時間は、例えば、30分間以上、10時間以下である。複合水酸化物Aの加熱は、窒素などを含む非酸化性雰囲気中で行ってもよく、酸素などを含む酸化性雰囲気中に行ってもよい。酸化性雰囲気は、空気でもよく、空気より酸素分圧の高い雰囲気でもよい。酸化性雰囲気の酸素濃度は、例えば20%以上である。

[0052] 複合水酸化物Aは、共沈法などの公知の手法を用いて製造することができる。共沈法では、ニッケル塩および金属M1の塩を含む水溶液にアルカリを加えて、複合水酸化物Aを共沈させる。ニッケル塩としては、硫酸ニッケルなどを用いることができる。金属M1がコバルトおよびアルミニウムを含む場合、金属M1の塩としては、硫酸コバルトおよび硫酸アルミニウムなどを用いることができる。アルカリには、水酸化ナトリウムなどを用いることができる。ただし、塩やアルカリは上記に限定されない。

[0053] ニッケルは、高容量化および低コスト化に有利である。金属M1は、コバルトを含んでもよく、コバルト以外の金属M2を含んでもよい。コバルトは、電池の長寿命化などに有利である。金属M2は、少なくともアルミニウムを含むことが好ましい。アルミニウムは、熱的安定性の向上などに有利である。ニッケルとアルミニウムとを含むリチウム含有複合酸化物や、ニッケルとコバルトとアルミニウムとを含むリチウム含有複合酸化物を正極活物質に用いることにより、二次電池の高容量化および長寿命化が可能となる。

- [0054] 結晶構造の安定化などの観点から、金属M2は、更に、マンガン、タンゲステン、ニオブ、マグネシウム、ジルコニウムおよび亜鉛からなる群より選択される少なくとも1種を含んでもよい。
- [0055] 複合水酸化物Aは、ニッケルとコバルトと金属M2とを含む複合水酸化物を含むことが好ましい。このような複合水酸化物を用いる場合、成形体中にニッケルとコバルトと金属M2とを均一に分散させ易い。
- [0056] 複合水酸化物Aに含まれるニッケルとコバルトと金属M2との原子比が、 $Ni : Co : M2 = (1 - x - y) : x : y$ である場合、 x は、 $0 \leq x < 0.15$ 、更には $0.01 < x < 0.15$ を満たし、 y は、 $0.001 < y < 0.1$ を満たすことが好ましい。この場合、ニッケル、コバルト、金属M2（もしくは、ニッケルと金属M2）を用いることによる効果がバランス良く得られる。
- [0057] 共沈法により得られる複合水酸化物は、一次粒子が凝集した二次粒子を形成し得る。複合水酸化物の二次粒子の平均粒径（D50：レーザ回折式粒度分布測定装置で測定される累積体積50%における粒径）は、例えば、 $2 \mu m$ 以上、 $20 \mu m$ 以下である。
- [0058] 水酸化リチウムと複合酸化物Bとを含む原料混合物から得られた成形体を $600^\circ C$ 以上、 $850^\circ C$ 以下で焼成し、リチウムニッケル複合酸化物（焼成体）を得る場合、ニッケル酸リチウム（ $LiNiO_2$ ）におけるニッケルの一部を金属M1で置換した層状岩塩型のリチウムニッケル複合酸化物を得ることができる。ニッケルの一部を金属M1で置換することにより、電池性能の更なる向上が可能となる。
- [0059] リチウムニッケル複合酸化物は、式： $Li_a Ni_{1-x-y} Co_x M2_y O_2$ で表される組成を有することが好ましい。式中、 a は、 $0.9 < a < 1.1$ を満たし、 x は、 $0 \leq x < 0.15$ 、更には $0.01 < x < 0.15$ を満たし、 y は、 $0.001 < y < 0.1$ を満たす。上記組成のリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用いることで、高容量および長寿命の二次電池が得られる。

- [0060] 上記組成のリチウムニッケル複合酸化物を作製する場合、複合水酸化物Aとして、 $Ni_{1-x-y}Co_xM_2y(OH)_2$ を用いてもよい。また、成形体の製造に用いる原料混合物において、複合酸化物B中のニッケルおよび金属M1の合計に対するリチウムの原子比： $Li / (Ni + M1)$ が、例えば0.9を超え、1.1未満となるように、水酸化リチウムと複合酸化物Bとを混合すればよい。
- [0061] 得られた焼成体は解砕して粉体にしてもよい。また、粉体を所望の粒度分布を有するように分級してもよい。焼成体の解砕には、ボールミル、乳鉢などが用いられる。分級には、篩などが用いられる。
- [0062] リチウム遷移金属複合酸化物は、一次粒子が凝集した二次粒子を形成し得る。リチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子の平均粒径（D50：レーザ回折式粒度分布測定装置で測定される累積体積50%における粒径）は、例えば、 $2\mu m$ 以上、 $20\mu m$ 以下である。
- [0063] 上記製造方法により得られるリチウム遷移金属複合酸化物は、二次電池の正極活物質として好適に用いられる。二次電池は、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵および放出可能な正極活物質を含む正極と、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵および放出可能な負極活物質を含む負極と、電解質とを備える。
- [0064] 正極は、例えば、正極集電体と、正極集電体の表面に形成された正極合剤層と、を具備する。正極合剤は、必須成分として正極活物質を含み、任意成分として、結着剤、導電剤などを含むことができる。
- [0065] 負極は、例えば、負極集電体と、負極集電体の表面に形成された負極合剤層と、を具備する。負極合剤は、必須成分として負極活物質を含み、任意成分として、結着剤、増粘剤などを含むことができる。
- [0066] 負極活物質としては、炭素材料、ケイ素、ケイ素化合物、金属リチウム、リチウム合金などが例示できる。炭素材料としては、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛など）、非晶質炭素などが例示できる。
- [0067] 電解質は、リチウム塩などの溶質を溶媒に溶解させた液状の電解質でもよ

い。溶媒としては、非水溶媒を用いることができ、水を用いてもよい。また、電解質は、固体電解質でもよい。

[0068] 通常、正極と負極との間にはセパレータを介在させる。セパレータは、イオン透過度が高く、適度な機械的強度および絶縁性を備えている。セパレータとしては、微多孔薄膜、織布、不織布などを用いることができる。セパレータの材質としては、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンが好ましい。

[0069] 図4は、角形の二次電池の一部を切り欠いた概略斜視図である。電池は、有底角形の電池ケース4と、電池ケース4内に收容された電極群1および電解液とを備えている。電極群1は、長尺帯状の負極と、長尺帯状の正極と、これらの間に介在するセパレータとを有する捲回型である。

[0070] 負極の負極集電体には負極リード3の一端部が取り付けられ、他端部は封口板5に設けられた負極端子6に接続されている。負極端子6は、樹脂製ガasket7により封口板5から絶縁されている。正極の正極集電体には正極リード2の一端部が取り付けられ、他端部は封口板5の裏面に接続されている。電池ケース4の開口部は、封口板5の周縁を開口端部にレーザ溶接することで封口される。封口板5に設けられた電解液の注入孔は、封栓8により塞がれる。

[0071] 以下、本開示を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。

[0072] 《実施例1》

<第1工程>

水酸化リチウム一水和物（平均粒径（D50） $50\mu\text{m}$ ）を 150°C で1時間加熱乾燥し、水酸化リチウムを準備した。共沈法を用いて複合水酸化物Aとして $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ （二次粒子の平均粒径（D50）約 $15\mu\text{m}$ ）を得た。 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ を空気中において 700°C で2時間加熱し、複合酸化物Bとして $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.03}\text{O}$ を得た。水酸化リチウムと $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.03}\text{O}$ とを、Ni

、CoおよびAlの合計に対するLiの原子比： $Li / (Ni + Co + Al)$ が1.05/1となるように乾式混合し、原料混合物を得た。

[0073] <第2工程>

ブリケット成形機を用いて原料混合物を乾式で圧縮成形し、アーモンド状の成形体A1（最大長L=28mm、最小長h=14mm、アスペクト比： $h/L=0.5$ ）を得た。成形体A1の密度は概ね1.75g/cm³であった。

[0074] <第3工程>

成形体A1を、外寸が縦330mm×幅330mm×深さ220mmであり、底部および側壁の厚みが10mmのセラミックス（ムライトコーディライト）製の直方体の容器に充填した。

[0075] このとき、底部および側壁には、直径4mmの複数の貫通孔を通気孔として設け、底部および側壁の空隙率を51%に設定した。また、成形体A1の隙間が占める空間率R_sは0.42であった。また、容器に充填された成形体A1の質量は18kgであり、底部内面から成形体A1の充填レベルLUまでの高さは190mm（容器の深さ210mmの90.5%）であった。

[0076] 次に、酸化性雰囲気（酸素濃度99%）中で、容器内の成形体A1を、750℃で5時間焼成し、焼成体（リチウムニッケル複合酸化物）A1を得た。

[0077] 得られたリチウムニッケル複合酸化物の組成は、 $Li_{1.05}Ni_{0.85}Co_{0.12}Al_{0.03}O_2$ であった。リチウムニッケル複合酸化物の組成はICP発光分光分析により確認した。

[0078] 《実施例2》

第3工程において、容器の側壁だけに直径4mmの複数の貫通孔を設け、側壁の空隙率を51%に設定したこと以外、実施例1と同様に焼成体A2を得た。

[0079] 《実施例3》

第3工程において、底部および側壁が直径2～3mmの連続気孔を有する

スポンジ状のセラミックスフォーム（ムライトコーディライト）で形成された容器を用い、底部および側壁の空隙率を82%に設定したこと以外、実施例1と同様に焼成体A3を得た。

[0080] 《実施例4》

第3工程において、貫通孔の直径を1mmに変更し、底部および側壁の空隙率を51%に設定したこと以外、実施例1と同様に焼成体A4を得た。

[0081] 《実施例5》

第3工程において、底部および側壁が短径3mm、長径5mmの楕円形の連続気孔を有するスポンジ状のセラミックスフォーム（ムライトコーディライト）で形成された容器を用い、底部および側壁の空隙率を52%に設定したこと以外、実施例1と同様に焼成体A5を得た。

[0082] 《実施例6》

第3工程において、容器の底部だけに直径4mmの複数の貫通孔を設け、底部の空隙率を51%に設定したこと以外、実施例1と同様に焼成体A6を得た。

[0083] 《実施例7》

第2工程において、原料混合物を直径6mmの球状に成形し、成形体A2を得た。成形体A2の密度は概ね 1.75 g/cm^3 であった。成形体A2を用い、成形体A2の隙間が占める空間率 R_s を0.37とし、容器に充填する成形体A2の質量を13kgに減量したこと以外、実施例1と同様に焼成体A7を得た。

[0084] 《比較例1》

第3工程において、底部および側壁のいずれにも貫通孔を設けず、無孔の板材を用い（空隙率0%）、かつ容器に充填する成形体A1の質量を13kgに減量したこと以外、実施例1と同様に焼成体B1を得た。

[0085] 《参考例1》

第2工程を省き、原料混合物を粉末のまま容器に充填し、底部および側壁のいずれにも貫通孔を設けず、無孔の板材を用い（空隙率0%）、かつ容

器に充填する原料混合物の質量を 8 k g に減量したこと以外、実施例 1 と同様に焼成体 C 1 を得た。

[0086] [評価]

実施例 1 ～ 7、比較例 1 および参考例 1 で得られた焼成体 A 1 ～ A 7、B 1 および C 1 の結晶子サイズを求めた。具体的には、各焼成体について X 線回折 (XRD) 測定を行い、X 線回折パターンを得た。得られた X 線回折パターンについて、 $2\theta = 10^\circ \sim 120^\circ$ の間に存在する全ての回折ピークを利用して、WPPF (Whole-powder-pattern fitting) 法によりフィッティングを行い、その結果に基づいて結晶子サイズを算出した。求められた結晶子サイズの値を、参考例 1 を 100 とした場合の相対値で表 1 に示す。数値が大きく、100 に近いほど、優れた結晶性を有するといえる。

[0087] [表1]

焼成体	底部	側壁	空間率 R _s	空隙率 (%)	充填質量 (k g)	結晶性
A 1	貫通孔	貫通孔	0.42	51	18	99.9
A 2	-	貫通孔	0.42	51	18	96.3
A 3	スポンジ状	スポンジ状	0.42	82	18	97.3
A 4	貫通孔	貫通孔	0.42	51	18	97.6
A 5	スポンジ状	スポンジ状	0.42	52	18	98.0
A 6	貫通孔	-	0.42	51	18	85.8
A 7	貫通孔	貫通孔	0.37	51	13	100
B 1	-	-	0.42	-	13	79.9
C 1	-	-	-	-	8	100

[0088] 実施例の焼成体 A 1 ～ A 7 と比較例 1 の焼成体 B 1 とを対比すると、容器に通気孔を設けることで、容器への成形体の充填質量が多くなった場合でも、焼成体の結晶性が顕著に向上することが理解できる。

[0089] 参考例 1 の焼成体 C 1 は、容器への原料混合物の充填質量が相当に少なくなっている。この場合、容器に通気孔を設けることなく、十分な結晶性が得られる。しかし、生産性を考慮すると、上記実施例で用いたのと同程度のサイズの容器を用いる場合、1つの容器に少なくとも 13 k g 以上の原料混合

物を充填することが求められる。その場合、原料混合物を成形体にすることが必須となることが理解できる。

[0090] 実施例の焼成体 A 1 ~ A 6 と A 7 とを対比すると、容器への成形体の充填質量が、結晶性に大きく影響することが理解できる。また、容器に通気孔を設けることで、焼成体の結晶性の高さを維持しつつ、容器への成形体の充填質量を顕著に増量できるようになることが理解できる。

産業上の利用可能性

[0091] 本開示に係る製造方法により得られるリチウム遷移金属複合酸化物は、例えば、高容量が要求される二次電池の正極活物質として好適に用いられる。

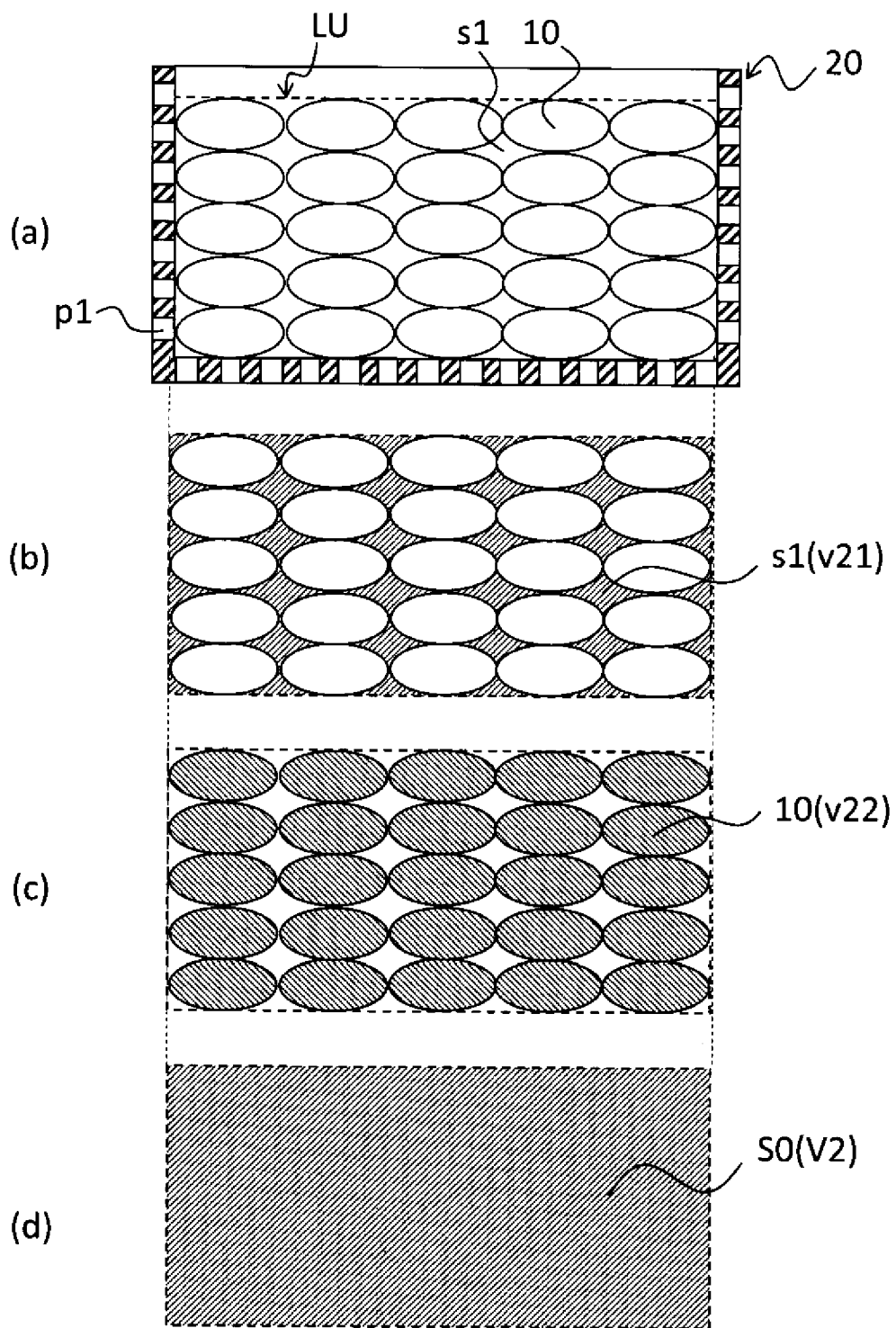
符号の説明

- [0092]
- 1 電極群
 - 2 正極リード
 - 3 負極リード
 - 4 電池ケース
 - 5 封口板
 - 6 負極端子
 - 7 ガスケット
 - 8 封栓

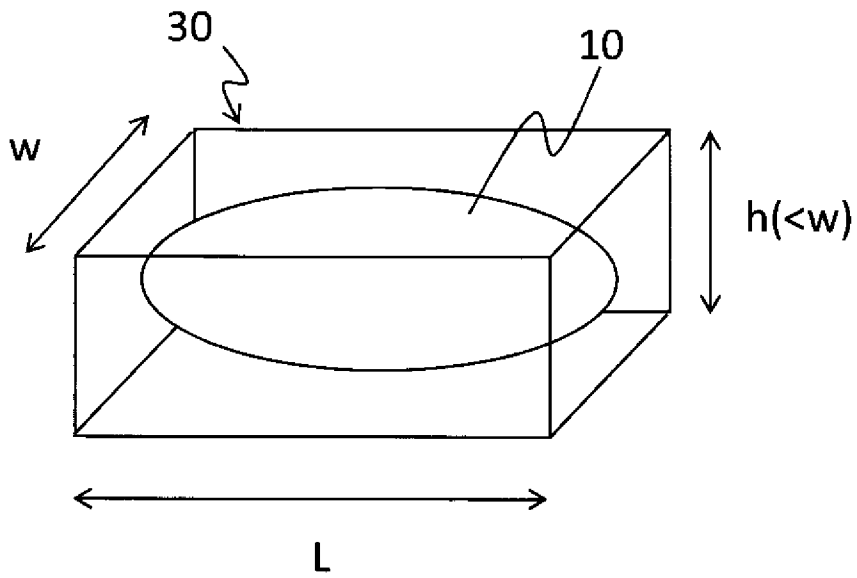
請求の範囲

- [請求項1] リチウム含有化合物と遷移金属化合物とを含む混合物を準備する工程と、
前記混合物の成形体を得る工程と、
前記成形体を少なくとも1つの通気孔を有する容器内で焼成し、焼成体を得る工程と、を含む、リチウム遷移金属複合酸化物の製造方法。
- [請求項2] 前記容器が、底部および前記底部の周縁から立ち上がる側壁を有し、
前記底部および前記側壁の少なくとも一方が、前記少なくとも1つの通気孔を有する、請求項1に記載のリチウム遷移金属複合酸化物の製造方法。
- [請求項3] 前記底部および前記側壁の少なくとも一方の空隙率が、51%以上、82%以下である、請求項2に記載のリチウム遷移金属複合酸化物の製造方法。
- [請求項4] 前記通気孔の平均開口面積が、 0.7 mm^2 以上、 20 mm^2 以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウム遷移金属複合酸化物の製造方法。
- [請求項5] 前記成形体の最大長 L が6 mm以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載のリチウム遷移金属複合酸化物の製造方法。
- [請求項6] 前記成形体の最大長 L に対する、前記成形体の最小長 h の比： h/L が0.4以上、1.0以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載のリチウム遷移金属複合酸化物の製造方法。
- [請求項7] 前記容器内において前記成形体の隙間が占める空間率が0.35以上である、請求項1～6のいずれか1項に記載のリチウム遷移金属複合酸化物の製造方法。

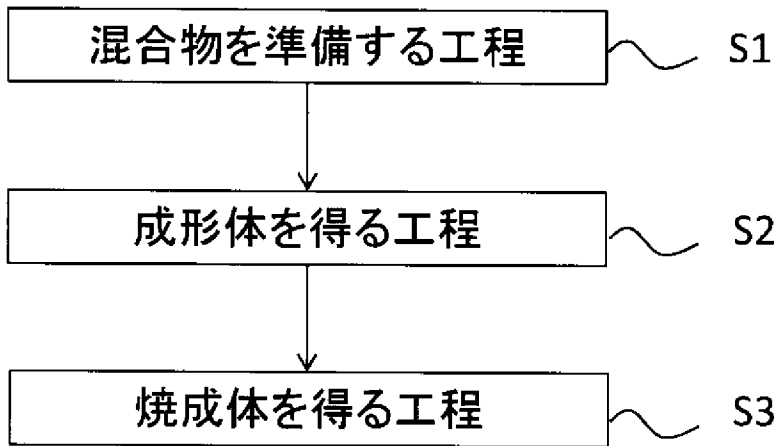
[図1]



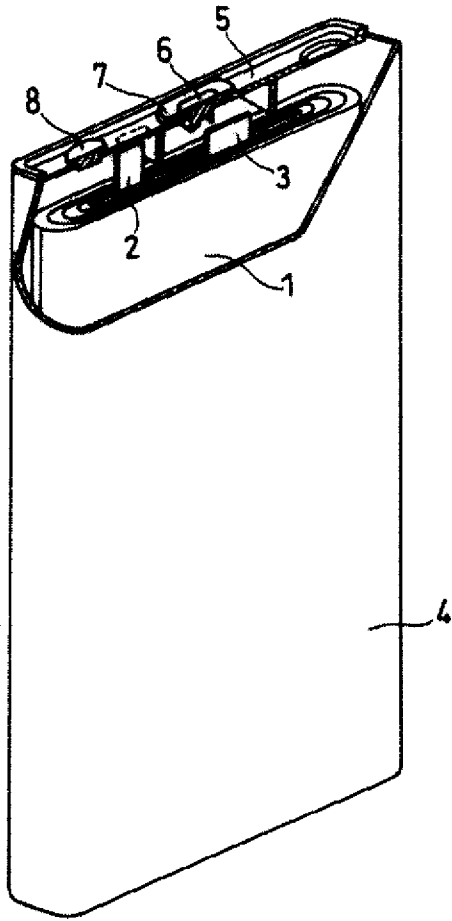
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/001963

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 C04B 35/01(2006.01)i; C01G 53/00(2006.01)i; C04B 38/00(2006.01)i; H01M 4/485(2010.01)i
 FI: C04B35/01; C01G53/00 A; C04B38/00 303Z; H01M4/485
 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)
 C04B35/01; C01G53/00; C04B38/00; H01M4/485

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 11-135118 A (DOWA MINING CO., LTD.) 21 May 1999 (1999-05-21) claims 4, 5, paragraphs [0014], [0016], fig. 1	1, 2, 5, 6 3, 4, 7
A	JP 2005-257171 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 22 September 2005 (2005-09-22) claims 1, 2	1-7
A	JP 2000-123829 A (SUMITOMO CHEMICAL INDUSTRY COMPANY LIMITED) 28 April 2000 (2000-04-28) paragraph [0002]	1-7
A	JP 2000-203950 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 25 July 2000 (2000-07-25) claims 3, 4	1-7

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

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

Date of the actual completion of the international search 22 March 2021 (22.03.2021)	Date of mailing of the international search report 06 April 2021 (06.04.2021)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/001963

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-241626 A (MARUEI SANGYO GOUSAKUSHA) 28 October 2010 (2010-10-28) claim 1	1-7
A	WO 2012/133525 A1 (KYOCERA CORP.) 04 October 2012 (2012-10-04) claim 17	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/001963

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 11-135118 A	21 May 1999	US 6077496 A claims 4, 5, column 7, lines 8-58, fig. 1 EP 845437 A2	
JP 2005-257171 A	22 Sep. 2005	(Family: none)	
JP 2000-123829 A	28 Apr. 2000	(Family: none)	
JP 2000-203950 A	25 Jul. 2000	(Family: none)	
JP 2010-241626 A	28 Oct. 2010	(Family: none)	
WO 2012/133525 A1	04 Oct. 2012	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C04B 35/01(2006.01)i; C01G 53/00(2006.01)i; C04B 38/00(2006.01)i; H01M 4/485(2010.01)i FI: C04B35/01; C01G53/00 A; C04B38/00 303Z; H01M4/485		
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）） C04B35/01; C01G53/00; C04B38/00; H01M4/485 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 - 2021年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2021年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2021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/JST7580/JSTChina (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 A	JP 11-135118 A (同和鋳業株式会社) 21.05.1999 (1999 - 05 - 21) 請求項 4、5、段落 0014、0016、図1	1, 2, 5, 6 3, 4, 7
A	JP 2005-257171 A (三菱化学株式会社) 22.09.2005 (2005 - 09 - 22) 請求項 1、2	1 - 7
A	JP 2000-123829 A (住友化学工業株式会社) 28.04.2000 (2000 - 04 - 28) 段落 0002	1 - 7
A	JP 2000-203950 A (日本特殊陶業株式会社) 25.07.2000 (2000 - 07 - 25) 請求項 3、4	1 - 7
A	JP 2010-241626 A (株式会社丸栄産業合作社) 28.10.2010 (2010 - 10 - 28) 請求項 1	1 - 7
A	WO 2012/133525 A1 (京セラ株式会社) 04.10.2012 (2012 - 10 - 04) 請求項 17	1 - 7
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 22.03.2021	国際調査報告の発送日 06.04.2021	
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） 神▲崎▼ 賢一 4T 6109 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

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/JP2021/001963

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 11-135118 A	21.05.1999	US 6077496 A 請求項4、5、7カラム8 – 5 8行目、図1 EP 845437 A2	
JP 2005-257171 A	22.09.2005	(ファミリーなし)	
JP 2000-123829 A	28.04.2000	(ファミリーなし)	
JP 2000-203950 A	25.07.2000	(ファミリーなし)	
JP 2010-241626 A	28.10.2010	(ファミリーなし)	
WO 2012/133525 A1	04.10.2012	(ファミリーなし)	