

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 11 月 1 日(01.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/147767 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/061036
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 25 日(25.04.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-102090 2011 年 4 月 28 日(28.04.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和
電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒
1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号
Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 河邊 功
(KABE Isao) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門
一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo
(JP). 白川 彰彦 (SHIRAKAWA Akihiko) [JP/JP]; 〒
1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号
昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 織地 学 (ORIJI
Gaku) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目
1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 利
根川 明央 (TONEGAWA Akihisa) [JP/JP]; 〒
1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号
昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA Masatake et al.); 〒
1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号
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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用正極活物質の製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a method for producing a positive electrode active material for a lithium secondary battery, whereby it is possible to configure a lithium secondary battery in which the discharge capacity is improved and the elution of lithium ions from a lithium metal phosphate is suppressed when washing the lithium metal phosphate after same was synthesized. This method for producing a positive electrode active material for a lithium secondary battery is characterized by synthesizing a lithium metal phosphate represented by compositional formula LiMPO_4 (wherein element M represents one or more transition metals selected from among Fe, Mn, Co and Ni) and by washing said lithium metal phosphate with a cleaning liquid containing lithium ions.

(57) 要約: リチウム金属リン酸塩を合成した後の洗浄時に該リチウム金属リン酸塩からのリチウムイオンの溶出が抑制され、放電容量が向上したリチウム二次電池を構成できる、リチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供することである。本発明のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法は、組成式 LiMPO_4 (元素 M は Fe、Mn、Co 又は Ni のいずれか一種又は二種以上の遷移金属である) で表されるリチウム金属リン酸塩を合成した後、前記リチウム金属リン酸塩をリチウムイオンを含む洗浄液で洗浄することを特徴とする。



WO 2012/147767 A1

明 細 書

発明の名称： リチウム二次電池用正極活物質の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池用正極活物質の製造方法に関する。

本願は、2011年4月28日に、日本に出願された特願2011-102090号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] オリビン型のリチウム金属リン酸塩である LiMPO_4 （Mは遷移金属）は、比較的大きな電気容量を有し、リチウム二次電池の正極活物質として従来広く用いられてきた LiCoO_2 よりも安価な電池が作れる可能性があることから、リチウム二次電池、特に自動車用などの大型のリチウム二次電池の正極活物質として期待されている（特許文献1、2参照）。

[0003] LiMPO_4 の合成法としては固相法、水熱法、共沈法などさまざまな合成法が提案されているが、得られた LiMPO_4 に含まれる不純物を除去して純度を上げるため、通常、合成後にそのリチウム金属リン酸塩（ LiMPO_4 ）を洗浄する（特許文献3、4参照）。

[0004] 特許文献3及び4には、リチウム金属リン酸塩を含むリチウム二次電池用正極活物質をpH緩衝液で洗浄することにより、不純物を除去して純度を上げることが開示されている。特に、リチウム金属リン酸塩が LiFePO_4 の場合、 LiFePO_4 のFeを溶解させず、 FeSO_4 、 FeO 、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ のような2価の鉄を含む不純物を低減することができ、また、 LiFePO_4 中に含まれる Li_3PO_4 や Li_2CO_3 などの不純物も低減させることができることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平9-171827号公報

特許文献2：特開平9-134725号公報

特許文献3：特開2009-32656号公報

特許文献4：特開2009-259807号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献3及び4には上記の通り、リチウム鉄リン酸塩 LiFePO_4 中の Fe の溶解を抑制する洗浄液については開示されているが、 LiFePO_4 中の Li の溶解を抑制する洗浄液については特に開示・示唆はされていない。

[0007] 一方、合成後のリチウム金属リン酸塩 LiMPO_4 を水で洗浄すると、洗浄時間が長くなるほど、それを正極活物質に用いて製造されたリチウム二次電池の放電容量が低下することがわかった。

表1の結果はリチウム鉄リン酸塩 LiFePO_4 についてのものである。

表1で示した放電容量は、温度25℃、0.1Cの電流で3.9Vまで定電流定電圧充電した後、0.1Cの電流で2.3Vまで定電流放電する充放電サイクルを2回繰り返し、2回目の放電容量の測定結果を示すものである。

[表1]

洗浄時間 (分)	0	1	2	3	4	5	6
2回目放電容量 (mAh/g)	114.5	144.8	146.3	143.8	140.4	136.6	130.4

表1から、水洗浄時間を1分間、2分間と延ばしていくと放電容量は増大しているものの、その後3分間以降は放電容量が低下していることがわかる。洗浄時間が長くなるほど放電容量が低下する原因は、水洗浄時間を延長した場合、リチウム鉄リン酸塩 LiFePO_4 の粉の色が薄緑から青に変わることから、洗浄時にリチウム鉄リン酸塩 LiFePO_4 の表面からリチウムイオンが溶出し、その表面に異質な層が形成され、この異質な層がリチウムイオンの拡散を阻害するからであると推測している。

[0008] 本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、オリビン型のリチウム金属リン酸塩を合成した後の洗浄時に該リチウム金属リン酸塩からのリチウム

イオンの溶出が抑制され、充放電容量及び放電レートが向上したリチウム二次電池を構成できる、オリビン型のリチウム金属リン酸塩からなるリチウム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とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記の目的を達成するために、本発明は以下の手段を提供する。

〔１〕組成式 LiMPO_4 （元素MはFe、Mn、Co又はNiのいずれか一種又は二種以上の遷移金属である）で表されるリチウム金属リン酸塩を合成した後、前記リチウム金属リン酸塩をリチウムイオンを含む洗浄液で洗浄するリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

〔２〕前記洗浄液の溶質が LiClO_4 、 Li_2CO_3 、 LiOH 、 LiPF_6 、 Li_3PO_4 、 LiH_2PO_4 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ の少なくとも一つを含んでいる上記〔１〕に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

〔３〕前記洗浄液の溶媒が水を含む液体である上記〔１〕又は〔２〕のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

〔４〕前記水を含む液体が水である上記〔３〕に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

〔５〕前記リチウムイオンを含む洗浄液のpHが5以上9以下である上記〔１〕乃至〔４〕のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

〔６〕前記洗浄を、前記リチウムイオンを含む洗浄液の温度を15℃以上にして行う上記〔１〕乃至〔５〕のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

〔７〕前記洗浄時間が1時間以内である上記〔１〕乃至〔６〕のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

〔８〕前記洗浄において、前記リチウムイオンを含む洗浄液を攪拌する工程を含む上記〔１〕乃至〔７〕のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

〔９〕前記合成後のリチウム金属リン酸塩にNb又はVのいずれか一種又は

二種が含まれている上記〔１〕乃至〔８〕のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

〔１０〕前記合成後のリチウム金属リン酸塩の粒径が２０～２００nmである上記〔１〕乃至〔９〕のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

〔１１〕前記合成後のリチウム金属リン酸塩の表面から深さ２nmまでの領域におけるMの原子数に対するLi原子数の比が０．７以上１．１未満である上記〔１〕乃至〔１０〕のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

〔１２〕前記洗浄の後、前記リチウム金属リン酸塩と炭素原子を含む物質が溶解した液とを混合する上記〔１〕乃至〔１１〕のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

〔１３〕前記混合の後、前記炭素原子を含む物質が溶解した液の溶媒を除去する上記〔１２〕に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

〔１４〕前記炭素原子を含む物質が溶解した液の溶媒を除去した後、リチウム金属リン酸塩と炭素原子を含む物質との混合物を酸素濃度が１％以下の雰囲気中で４００℃以上９００℃以下の温度で１時間以上２０時間以下加熱する上記〔１３〕のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

〔１５〕前記洗浄を行った後、リチウム金属リン酸塩の表面の少なくとも一部に炭素を含む層を形成する上記〔１〕乃至〔１１〕のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

〔１６〕前記 LiMPO_4 における前記遷移金属(M)が、Fe又はMnのいずれかである上記〔１〕乃至〔１５〕のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

〔１７〕前記 LiMPO_4 における前記遷移金属(M)が、Fe及びMnの両方を含むものである上記〔１〕乃至〔１５〕のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

〔１８〕前記合成が水熱合成によって行われる上記〔１〕乃至〔１７〕のい

いずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

〔１９〕前記水熱合成を、水を含む液体と、リチウム（ Li ）源と、一種又は二種以上の遷移金属（ M ）源と、リン酸（ PO_4 ）源とを原料として行う上記〔１８〕に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

〔２０〕前記水熱合成を、水を含む液体と、 Li_3PO_4 と、一種又は二種以上の遷移金属（ M ）源とを原料として行う上記〔１８〕に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

〔２１〕前記遷移金属（ M ）源が、 FeSO_4 及び／又は MnSO_4 である上記〔１９〕又は〔２０〕のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

〔２２〕前記遷移金属（ M ）源として、 FeSO_4 及び MnSO_4 の両方を含むものを用いる上記〔１９〕又は〔２０〕のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

〔２３〕前記リチウム（ Li ）源が LiOH である上記〔１９〕、〔２１〕又は〔２２〕のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

〔２４〕前記リン酸（ PO_4 ）源が H_3PO_4 である上記〔１９〕、〔２１〕乃至〔２３〕のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、オリビン型のリチウム金属リン酸塩を合成した後の洗浄時に該リチウム金属リン酸塩からのリチウムイオンの溶出が抑制され、充放電容量及び放電レートが向上したリチウム二次電池を構成できる、オリビン型のリチウム金属リン酸塩からなるリチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施形態であるリチウム二次電池用正極活物質の製造方法について説明する。

[0012] (リチウム二次電池用正極活物質の製造方法)

本発明の好ましい実施形態におけるリチウム二次電池用正極活物質の製造方法は、組成式 LiMPO_4 で表されるリチウム金属リン酸塩を合成した後、前記リチウム金属リン酸塩をリチウムイオンを含む洗浄液で洗浄することを特徴とする。ここで、 LiMPO_4 の元素 M は Fe、Mn、Co 又は Ni のいずれか一種又は二種以上の遷移金属である。

[0013] リチウム金属リン酸塩の合成方法は特に限定されないが、水熱合成法、固相合成法等を用いることができる。

[0014] リチウムイオンを含む洗浄液の溶質は溶解してリチウムイオンを生ずるものであれば特に限定されないが、 LiClO_4 、 Li_2CO_3 、 LiOH 、 LiPF_6 、 Li_3PO_4 、 LiH_2PO_4 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ の少なくとも一つを含んでいることが好ましい。

リチウムイオンを含む洗浄液の溶質としてリチウムイオンを生じないものが入っていてもよい。

[0015] リチウムイオンを含む洗浄液のリチウムイオン濃度は、 0.01mol/L 以上であることが好ましく、 1mol/L 以上であることがより好ましい。 0.01mol/L 未満では、リチウム金属リン酸塩 LiMPO_4 中からのリチウムイオン溶出の抑制効果が小さすぎて、充放電容量及び放電レートの増大を図ることが困難なことがあるからであり、 1mol/L 以上であれば、リチウムイオン溶出の抑制効果が大きく、充放電容量及び放電レートを十分増大できるからである。

[0016] 洗浄液の溶媒は水を含む液体であることが好ましく、水であることがより好ましい。リチウムイオンを含む洗浄液で洗浄する目的は、合成したリチウム金属リン酸塩に含まれる合成原料をイオンとして溶かし出して除去するためである。例えば、遷移金属 (M) 源として FeSO_4 を用いてリチウム金属リン酸塩 LiFePO_4 を合成した場合、合成後にリチウム金属リン酸塩 LiFePO_4 中に含まれている原料を硫酸イオン等として溶かし出して除去するためである。

[0017] リチウムイオンを含む洗浄液のpHは5以上9以下であることが好ましい。pHが5以下や9以上では LiMPO_4 から金属Mが溶け出しやすいためである。

pHの調整は洗浄液に硫酸やアンモニア水を添加することにより行うことができる。pHはガラス電極法を原理としたpHメーターにより測定できる。

[0018] リチウムイオンを含む洗浄液による洗浄は、その温度を15℃以上にして行うことが好ましい。15℃未満では LiMPO_4 に混在する不純物を除去する効率が低くなることがあるからである。

[0019] 洗浄時間は1時間以内であることが好ましい。1時間より長いと洗浄液に溶けた酸素により LiMPO_4 が酸化するおそれがあるからである。

[0020] 洗浄において、リチウムイオンを含む洗浄液を攪拌する工程を含むことが好ましい。攪拌することにより、 LiMPO_4 と混在する不純物が洗浄液によく溶け、不純物が残存するのを抑制できるからである。

[0021] 合成後のリチウム金属リン酸塩にNb又はVのいずれか一種又は二種が含まれているのが好ましい。Nb又はVが含まれる充放電を繰り返したとき容量の低下が抑制されるからである。

リチウム金属リン酸塩の合成原料中にNb又はVが含まれる物質を添加することにより、Nb又はVが含まれるリチウム金属リン酸塩を製造することができる。Nbが含まれる物質として例えばニオブフェノキシド($\text{Nb}(\text{OC}_6\text{H}_5)_5$)、塩化ニオブ NbCl_5 、Vが含まれる物質として例えばバナジウム酸アンモニウム(NH_4VO_3)を挙げられる。

[0022] 合成後のリチウム金属リン酸塩の粒径が20～200nmであることが好ましい。20nmより小さいと結晶性が低下し、容量が低下するおそれがあるからであり、200nmより大きいと充放電の速度が低下するからである。

合成後の液のpHを調整することにより、リチウム金属リン酸塩の粒径を20～200nmに調整できる。ただし、リチウム(Li)源、遷移金属(M)源、リン酸(PO_4)源のそれぞれの濃度、遷移金属(M)源の種類、合成

温度、合成時間、攪拌強度により調整すべき pH の範囲が変わる。pH を調整する方法として例えば原料への硫酸やアンモニア水の添加が挙げられる。

[0023] 合成後のリチウム金属リン酸塩の表面から深さ 2 nm までの領域における M の原子数に対する Li 原子数の比が 0.7 以上 1.1 未満であることが好ましい。

M の原子数に対する Li 原子数の比は例えば、TEM-EDS（電子エネルギー損失分光法）によって測定することができる。

通常行われる方法で合成したリチウム金属リン酸塩においては、M の原子数に対する Li 原子数の比は 1 に近い。しかしながら、合成後のリチウム金属リン酸塩の洗浄を従来通り、水で行うと、リチウム金属リン酸塩の表面近傍から Li 原子が溶出し、金属原子 M に対する Li 原子の数が減って、リチウム金属リン酸塩の表面から深さ 5 nm までの領域における M の原子数に対する Li 原子数の比が 1 より小さくなる。これに対して、本発明のリチウムイオンを含む洗浄液による洗浄が適切に行われると、表面近傍からの Li 原子の溶出が抑制される結果、M の原子数に対する Li 原子数の比の変動する範囲（表面から深さ方向の範囲）が小さくなるものと考えられる。なお、組成比のずれが 1 より大きい場合（1～1.1）があるのは洗浄以外の要因によるものと考えられる。また、リチウム金属リン酸塩の合成後、洗浄前の M の原子数に対する Li 原子数の比は通常、0.9～1.1 の範囲である。

[0024] 洗浄の後、リチウム金属リン酸塩と炭素原子を含む物質が溶解した液とを混合することが好ましい。

リチウム金属リン酸塩の表面の少なくとも一部に炭素を含む層を形成でき、導電性を向上させることができるからである。

炭素原子を含む物質を溶解する液としては、 LiMPO_4 との反応性が低い液であれば特に限定はないが、例えば、水、エタノール、アセトンを用いることができる。

その混合の後、炭素原子を含む物質が溶解した液の溶媒を除去することがより好ましい。

リチウム金属リン酸塩の表面の少なくとも一部に、不純物の少ない炭素を含む層を形成でき、より導電性を向上させることができるからである。

炭素原子を含む物質が溶解した液の溶媒を除去した後、リチウム金属リン酸塩と炭素原子を含む物質との混合物を酸素濃度が1%以下の雰囲気中で400℃以上900℃以下の温度で1時間以上20時間以下加熱することがさらに好ましい。

酸素濃度が1%より高いと LiMPO_4 が酸化するからである。また、400℃より低いとリチウム金属リン酸塩の表面に形成される炭素を含む層の炭素原子の含有率が低下して、導電率が低下するからであり、900℃より高いと LiMPO_4 の結晶粒が成長し、充放電の速度が低下するからである。1時間より短いとリチウム金属リン酸塩の表面に形成される炭素を含む層の炭素原子の含有率が低下し、導電率が低下するからであり、20時間より長いと炉を加熱するエネルギーが無駄になるからである。

[0025] 洗浄を行った後、リチウム金属リン酸塩の表面の少なくとも一部に炭素を含む層を形成することが好ましい。

導電性を向上させることができるからである。

[0026] リチウム金属リン酸塩 LiMPO_4 を構成する遷移金属(M)としてはFe、Mn、Co、又はNiのいずれか一種又は二種以上をとることができるが、特に、Fe又はMnのいずれかであることが好ましい。すなわち、リチウム金属リン酸塩としては LiFePO_4 又は LiMnPO_4 のいずれか、又は、 $\text{LiFeM}'\text{PO}_4$ (M'はFeではない他の遷移金属) 又は $\text{LiMnM}'\text{PO}_4$ (M'はMnではない他の遷移金属) のいずれかであることが好ましい。また、リチウム金属リン酸塩 LiMPO_4 を構成する遷移金属(M)として、Fe及びMnの両方を含むことも好ましい。すなわち、リチウム金属リン酸塩としては LiFeMnPO_4 、又は、 $\text{LiFeMnM}'\text{PO}_4$ (M'はFe及びMnのいずれでもない他の遷移金属) のいずれかであることが好ましい。

LiFePO_4 及び LiMnPO_4 はいずれも理論容量が高いので(LiF

FePO_4 は 170mAh/g 、 LiMnPO_4 は 171mAh/g ）、 LiFePO_4 又は LiMnPO_4 のいずれか、又は、 $\text{LiFeM}'\text{PO}_4$ （ M' は Fe ではない他の遷移金属）又は $\text{LiMnM}'\text{PO}_4$ （ M' は Mn ではない他の遷移金属）のいずれか、又は、 LiFeMnPO_4 、又は、 $\text{LiFeMnM}'\text{PO}_4$ （ M' は Fe 及び Mn のいずれでもない他の遷移金属）を用いることにより、単位質量あたりの電池容量を大きくすることができる。

[0027] 洗浄前のリチウム金属リン酸塩 LiMPO_4 の合成は、水熱合成によって行われることが好ましい。水熱合成法は、比較的低温、短時間で粒径が小さい LiMPO_4 が得られるからである。

洗浄前のリチウム金属リン酸塩 LiMPO_4 の水熱合成は、水を含む液体と、リチウム（ Li ）源と、一種又は二種以上の遷移金属（ M ）源と、リン酸（ PO_4 ）源とを原料として行うことができる。

また、洗浄前のリチウム金属リン酸塩 LiMPO_4 の水熱合成は、水を含む液体と、 Li_3PO_4 と、一種又は二種以上の遷移金属（ M ）源とを原料として行うことができる。

上記水熱合成の際、遷移金属（ M ）源として、 FeSO_4 又は MnSO_4 のいずれかを含むものを用いることができる。これにより、リチウム金属リン酸塩として LiFePO_4 又は LiMnPO_4 、又は、 $\text{LiFeM}'\text{PO}_4$ （ M' は Fe ではない他の遷移金属）又は $\text{LiMnM}'\text{PO}_4$ （ M' は Mn ではない他の遷移金属）を合成することができる。

上記水熱合成の際、遷移金属（ M ）源として、 FeSO_4 及び MnSO_4 の両方を含むものを用いることができる。これにより、リチウム金属リン酸塩として LiFeMnPO_4 、又は、 $\text{LiFeMnM}'\text{PO}_4$ （ M' は Fe 及び Mn のいずれでもない他の遷移金属）を合成することができる。

また、上記水熱合成の際、リチウム（ Li ）源として LiOH を用いることができる。

また、上記水熱合成の際、リン酸（ PO_4 ）源として H_3PO_4 を用いることができる。

[0028] (リチウム二次電池)

本発明の実施形態に係るリチウム二次電池は、正極と負極と非水電解質とを具備して構成されている。このリチウム二次電池においては、正極に含まれる正極活物質として、上記の方法によって製造されたものが用いられる。このような正極活物質が備えられることによって、リチウム二次電池の容量及び放電レートを向上させることが可能になる。以下、リチウム二次電池を構成する正極、負極及び非水電解質について順次説明する。

[0029] (正極)

本実施形態のリチウム二次電池では、正極として、正極活物質と導電助材と結着剤とが含有されてなる正極合材と、正極合材に接合される正極集電体とからなるシート状の電極を用いることができる。また、正極として、上記の正極合材を円板状に成形させてなるペレット型若しくはシート状の正極も用いることができる。

[0030] 正極活物質には、上記の方法によって製造されたりチウム金属リン酸塩が用いられるが、このリチウム金属リン酸塩に、従来公知の正極活物質を混合して用いても良い。

[0031] 結着剤としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンコポリマー、エチレンプロピレンターポリマー、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブチルゴム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ(メタ)アクリレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリエピクロルヒドリン、ポリファスファゼン、ポリアクリロニトリル、等を例示できる。

[0032] 更に導電助材としては、銀粉などの導電性金属粉；ファーネスブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラックなどの導電性カーボン粉；カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、気相法炭素繊維などが挙げられる。導電性助剤としては気相法炭素繊維が好ましい。気相法炭素繊維は、その繊維径が5 nm以上0.2 μm以下であることが好ましい。繊維長さ／繊維径の比が5～1000であることが好ましい。気相法炭素繊維の含有量は

正極合材の乾燥質量に対して0.1～10質量%であることが好ましい。

[0033] 更に正極集電体としては、導電性金属の箔、導電性金属の網、導電性金属のパンチングメタルなどが挙げられる。導電性金属としては、アルミニウムまたはアルミニウム合金が好ましい。

[0034] 更に、正極合材には、必要に応じて、イオン伝導性化合物、増粘剤、分散剤、滑材などが含まれていてもよい。イオン伝導性化合物としては、キチン、キトサンなどの多糖類、または該多糖類の架橋物などが挙げられる。増粘剤としては、カルボキシルメチルセルロース、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。

[0035] 正極は、例えば、ペースト状の正極合材を正極集電体に塗布し、乾燥させ、加圧成形することによって、または粉粒状の正極合材を正極集電体上で加圧成形することによって得られる。正極の厚さは、通常、0.04 mm以上0.15 mm以下である。成形時に加える圧力を調整することによって任意の電極密度の正極を得ることができる。成形時に加える圧力は1 t / cm²～3 t / cm²程度が好ましい。

[0036] (負極)

負極は、負極活物質、結着剤及び必要に応じて添加される導電助材が含有されてなる負極合材と、負極合材に接合される負極集電体とからなるシート状の電極を用いることができる。また、負極として、上記の負極合材を円板状に成形させてなるペレット型若しくはシート状の負極も用いることができる。

[0037] 負極活物質としては、従来公知の負極活物質を用いることができ、例えば、人造黒鉛、天然黒鉛などの炭素材料や、Sn、Si等の金属または半金属材料を用いることができる。

[0038] 結着剤としては、正極で使用する結着剤と同様のものを用いることができる。

更に導電助材は、必要に応じて添加してもよく、添加しなくても良い。例えば、ファーネスブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラックなど

の導電性カーボン粉；カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、気相法炭素繊維などを用いることができる。導電助剤としては気相法炭素繊維が特に好ましい。気相法炭素繊維は、その繊維径が5 nm以上0.2 μm以下であることが好ましい。繊維長さ／繊維径の比が5～1000であることが好ましい。気相法炭素繊維の含有量は負極合材の乾燥質量に対して0.1～10質量％であることが好ましい。

[0039] 更に負極集電体としては、導電性金属の箔、導電性金属の網、導電性金属のパンチングメタルなどが挙げられる。導電性金属としては銅または銅の合金が好ましい。

[0040] 負極は、例えば、ペースト状の負極合材を負集電体に塗布し、乾燥させ、加圧成形することによって、または粉粒状の負極合材を負極集電体上で加圧成形することによって得られる。負極の厚さは、通常、0.04 mm以上0.15 mm以下である。成形時に加える圧力を調整することによって任意の電極密度の負極を得ることができる。成形時に加える圧力は1 t/cm²～3 t/cm²程度が好ましい。

[0041] (非水電解質)

次に、非水電解質としては、例えば、非プロトン性溶媒にリチウム塩が溶解されてなる非水電解質を例示できる。

[0042] 非プロトン性溶媒は、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、およびビニレンカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種または2種以上の混合溶媒が好ましい。

また、リチウム塩には、LiClO₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiBF₄、LiSO₃CF₃、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li等が挙げられる。

[0043] また非水電解質として、いわゆる固体電解質またはゲル電解質を用いることもできる。

固体電解質またはゲル電解質としては、スルホン化スチレン-オレフィン共

重合体などの高分子電解質、ポリエチレンオキシドと $MgClO_4$ を用いた高分子電解質、トリメチレンオキシド構造を有する高分子電解質などが挙げられる。高分子電解質に用いられる非水系溶媒としては、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、およびビニレンカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0044] 更に、本実施形態のリチウム二次電池は、正極、負極、非水電解質のみに限られず、必要に応じて他の部材等を備えていても良く、例えば正極と負極を隔離するセパレータを具備しても良い。セパレータは、非水電解質がポリマー電解質でない場合には必須であり、例えば、不織布、織布、微細孔質フィルムなどや、それらを組み合わせたものなどが挙げられ、より具体的には、多孔質のポリプロピレンフィルム、多孔質のポリエチレンフィルム等を適宜使用できる。

[0045] 本実施形態に係るリチウム二次電池は、種々な分野において用いることができる。例えば、パーソナルコンピュータ、タブレット型コンピュータ、ノート型コンピュータ、携帯電話、無線機、電子手帳、電子辞書、PDA (Personal Digital Assistant)、電子メーター、電子キー、電子タグ、電力貯蔵装置、電動工具、玩具、デジタルカメラ、デジタルビデオ、AV機器、掃除機などの電気・電子機器；電気自動車、ハイブリッド自動車、電動バイク、ハイブリッドバイク、電動自転車、電動アシスト自転車、鉄道機関、航空機、船舶などの交通機関；太陽光発電システム、風力発電システム、潮力発電システム、地熱発電システム、熱差発電システム、振動発電システムなどの発電システムなどが挙げられる。

実施例

[0046] (実施例1)

(1) 水熱合成

酸素濃度を0.5%以下に制御した窒素雰囲気グローブ・ボックスの中

で、水 700 mL に $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ （関東化学株式会社製 鹿特級）を 123 g 溶解した後、攪拌した。さらに濃度 85% H_3PO_4 113 g（関東化学株式会社製 特級 85.0% 水溶液）を徐々に加えつつ、攪拌した。これを A 液と呼ぶ。次にグローブ・ボックスの中で、水 700 mL にアスコルビン酸 1.82 g を溶解した後、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ （関東化学株式会社製 特級）272 g を溶解した。これを B 液と呼ぶ。続いてグローブ・ボックスの中で A 液と B 液を混合し、攪拌した後、オートクレーブに入れ、密閉した。オートクレーブを室温から 200℃ まで 1 時間で昇温した後、200℃ で 3 時間加熱し、 LiFePO_4 粉を合成した。その後自然冷却した。

（2）洗浄

次に、オートクレーブが室温まで冷却された後、生成した LiFePO_4 を取り出し、イオン交換水 100 g に対し Li_2SO_4 を 5.498 g の比率で溶解した液（ Li 濃度 1 mol/L）で 3 分間かけて濾過、洗浄した。

（3）乾燥

次に、洗浄した粉を真空中で 100℃ に加熱し、5 時間乾燥した。

（4）炭素被覆

次に、水 100 g にスクロース 25 g を溶解したスクロース溶液を準備し、乾燥した LiFePO_4 粉 100 g にスクロース溶液を 50 g 加え、攪拌した。スクロース溶液を添加した LiFePO_4 粉を真空中で 100℃ に 5 時間加熱し、乾燥した。乾燥した LiFePO_4 粉を窒素中で室温から 700℃ まで 90 分で昇温した後、5 時間加熱し、その後自然冷却することにより、 LiFePO_4 粒子の周囲に炭素を被覆した。炭素を被覆した LiFePO_4 粉を粉砕機（IKA 社製 A10）で粉砕した。

（5）正極板作製

次に、粉砕した LiFePO_4 粉 90 g に、導電助剤としてアセチレンブラック（電気化学工業株式会社製）を 5 g、結着剤として PVDF（ポリフッ化ビニリデン）（呉羽化学工業株式会社製）を 5 g、溶剤として NMP（N-メチル-2-ピロリドン）（キシダ化学株式会社製）を 300 g 添加し、均一になる

まで練った。練った混合物をA l箔に30 μm の厚さで塗布し、90℃で乾燥した後、正極材の密度が2.2 g/cm^3 となるようにプレスし、正極板を得た。

(6) 負極板作製

次に、負極材としてメソカーボンマイクロビーズ黒鉛（大阪ガス株式会社製）95 gに、導電助剤としてアセチレンブラック（電気化学工業株式会社製）を5 g、結着剤としてPVDF（呉羽化学工業株式会社製）を5 g、溶剤としてNMP（キシダ化学株式会社製）を50 g添加し、均一になるまで練った。練った混合物をCu箔に35 μm の厚さで塗布し、90℃で乾燥した後、負極材の密度が1.5 g/cm^3 となるようにプレスし、負極板を得た。

(7) 電池作製

次に、試作した正極板にセパレータとしてポリプロピレン製マイクロポラスフィルム（セルガード2400（ヘキストセラニーズ社製））と、負極板を重ね、電解液として体積比が2：3のEC（エチレンカーボネート）とEMC（エチルメチルカーボネート）の混合液にLiPF₆を1.0 mol/L溶かした液を入れ、コイン電池に封入した。

(8) 充放電試験

温度25℃、0.02Cの電流で3.9Vまで定電流定電圧充電した後、0.1C、0.2C、0.5C、1C、2Cの電流のそれぞれで2.3Vまで定電流放電する充放電サイクルを2回繰り返し、2回目の放電容量を測定した。0.1C、0.2C、0.5C、1C、2Cにおける放電容量はそれぞれ156.4 mAh/g、155.6 mAh/g、152.1 mAh/g、147.3 mAh/g、139.5 mAh/gであった。評価結果を表2に示す。

[0047] (実施例2)

実施例2では、洗浄工程以外は実施例1と同じ条件で評価用電池を作製した。

具体的な洗浄工程の内容及び充放電試験の結果は以下の通りである。

(1) 洗浄

オートクレーブが室温まで冷却された後、生成した LiFePO_4 を取り出し、イオン交換水100gに対し Li_2CO_3 を0.370gの比率で溶解した液(Li濃度0.1mol/L)で3分間かけて濾過、洗浄した。

(2) 充放電試験

実施例1と同様に、温度25℃、0.02Cの電流で3.9Vまで定電流定電圧充電した後、0.1C、0.2C、0.5C、1C、2Cの電流のそれぞれで2.3Vまで定電流放電する充放電サイクルを2回繰り返し、2回目の放電容量を測定した。0.1C、0.2C、0.5C、1C、2Cにおける放電容量はそれぞれ152.6mAh/g、150.8mAh/g、146.6mAh/g、142.4mAh/g、134.9mAh/gであった。評価結果を表2に示す。

[0048] (実施例3)

実施例3では、洗浄工程以外は実施例1と同じ条件で評価用電池を作製した。

具体的な洗浄工程の内容及び充放電試験の結果は以下の通りである。

(1) 洗浄

オートクレーブが室温まで冷却された後、生成した LiFePO_4 を取り出し、イオン交換水100gに対し Li_3PO_4 を0.0386gの比率で溶解した液(Li濃度0.01mol/L)で3分間かけて濾過、洗浄した。

(2) 充放電試験

実施例1と同様に、温度25℃、0.02Cの電流で3.9Vまで定電流定電圧充電した後、0.1C、0.2C、0.5C、1C、2Cの電流のそれぞれで2.3Vまで定電流放電する充放電サイクルを2回繰り返し、2回目の放電容量を測定した。0.1C、0.2C、0.5C、1C、2Cにおける放電容量はそれぞれ149.7mAh/g、147.3mAh/g、145.6mAh/g、139.5mAh/g、132.2mAh/gであった。評価結果を表2に示す。

[0049] (実施例4)

実施例4では、洗浄工程以外は実施例1と同じ条件で評価用電池を作製した。

具体的な洗浄工程の内容及び充放電試験の結果は以下の通りである。

(1) 洗浄

オートクレーブが室温まで冷却された後、生成した LiFePO_4 を取り出し、イオン交換水100gに対し Li_3PO_4 を0.00386gの比率で溶解した液(Li濃度0.001mol/L)で3分間かけて濾過、洗浄した。

(2) 充放電試験

実施例1と同様に、温度25℃、0.02Cの電流で3.9Vまで定電流定電圧充電した後、0.1C、0.2C、0.5C、1C、2Cの電流のそれぞれで2.3Vまで定電流放電する充放電サイクルを2回繰り返し、2回目の放電容量を測定した。0.1C、0.2C、0.5C、1C、2Cにおける放電容量はそれぞれ146.4mAh/g、144.4mAh/g、140.8mAh/g、133.9mAh/g、124.4mAh/gであった。評価結果を表2に示す。

[0050] (比較例1)

比較例1では、洗浄工程以外は実施例1と同じ条件で評価用電池を作製した。

具体的な洗浄工程の内容及び充放電試験の結果は以下の通りである。

(1) 洗浄

オートクレーブが室温まで冷却された後、生成した LiFePO_4 を取り出し、イオン交換水で3分間かけて濾過、洗浄した。

(2) 充放電試験

実施例1と同様に、温度25℃、0.02Cの電流で3.9Vまで定電流定電圧充電した後、0.02C、0.05C、0.1C、0.2C、0.5C、1Cの電流のそれぞれで2.3Vまで定電流放電する充放電サイクルを2回繰り返

し、2回目の放電容量を測定した。0.02C、0.05C、0.1C、0.2C、0.5C、1Cにおける放電容量はそれぞれ144.7mAh/g、140.6mAh/g、132.2mAh/g、122.3mAh/g、111.8mAh/gであった。評価結果を表2に示す。

[0051] (比較例2)

比較例2では、炭素被覆工程以外は実施例1と同じ条件で評価用電池を製作した。

具体的な炭素被覆工程の内容及び充放電試験の結果は以下の通りである。

(1) 炭素被覆

乾燥した LiFePO_4 粉を窒素98.8%と酸素1.2%の混合ガス中で室温から700℃まで90分で昇温した後、5時間加熱し、その後自然冷却することにより、 LiFePO_4 粒子の周囲に炭素を被覆した点が実施例1と異なる。

(2) 充放電試験

実施例1と同様に、温度25℃、0.02Cの電流で3.9Vまで定電流定電圧充電した後、0.02C、0.05C、0.1C、0.2C、0.5C、1Cの電流のそれぞれで2.3Vまで定電流放電する充放電サイクルを2回繰り返し、2回目の放電容量を測定した。0.02C、0.05C、0.1C、0.2C、0.5C、1Cにおける放電容量はそれぞれ45.2mAh/g、43.2mAh/g、39.3mAh/g、28.0mAh/g、18.2mAh/gであった。評価結果を表2に示す。

[0052] (比較例3)

比較例3では、炭素被覆工程以外は実施例1と同じ条件で評価用電池を製作した。

具体的な炭素被覆工程の内容及び充放電試験の結果は以下の通りである。

(1) 炭素被覆

乾燥した LiFePO_4 粉を窒素中で室温から350℃まで90分で昇温した後、5時間加熱し、その後自然冷却することにより、 LiFePO_4 粒子の

周囲に炭素を被覆した点が実施例 1 と異なる。

(2) 充放電試験

実施例 1 と同様に、温度 25℃、0.02C の電流で 3.9V まで定電流定電圧充電した後、0.02C、0.05C、0.1C、0.2C、0.5C、1C の電流のそれぞれで 2.3V まで定電流放電する充放電サイクルを 2 回繰り返し、2 回目の放電容量を測定した。0.02C、0.05C、0.1C、0.2C、0.5C、1C における放電容量はそれぞれ 114.8mAh/g、109.3mAh/g、98.7mAh/g、81.0mAh/g、57.0mAh/g であった。評価結果を表 2 に示す。

[0053] (比較例 4)

比較例 4 では、炭素被覆工程以外は実施例 1 と同じ条件で評価用電池を製作した。

具体的な炭素被覆工程の内容及び充放電試験の結果は以下の通りである。

(1) 炭素被覆

乾燥した LiFePO_4 粉を窒素中で室温から 950℃ まで 90 分で昇温した後、5 時間加熱し、その後自然冷却することにより、 LiFePO_4 粒子の周囲に炭素を被覆した点が実施例 1 と異なる。

(2) 充放電試験

実施例 1 と同様に、温度 25℃、0.02C の電流で 3.9V まで定電流定電圧充電した後、0.02C、0.05C、0.1C、0.2C、0.5C、1C の電流のそれぞれで 2.3V まで定電流放電する充放電サイクルを 2 回繰り返し、2 回目の放電容量を測定した。0.02C、0.05C、0.1C、0.2C、0.5C、1C における放電容量はそれぞれ 127.4mAh/g、124.5mAh/g、116.4mAh/g、105.4mAh/g、88.7mAh/g であった。評価結果を表 2 に示す。

[0054] (比較例 5)

比較例 5 では、炭素被覆工程以外は実施例 1 と同じ条件で評価用電池を製作した。

具体的な炭素被覆工程の内容及び充放電試験の結果は以下の通りである。

(1) 炭素被覆

乾燥した LiFePO_4 粉を窒素中で室温から 700°C まで90分で昇温した後、0.5時間加熱し、その後自然冷却することにより、 LiFePO_4 粒子の周囲に炭素を被覆した点が実施例1と異なる。

(2) 充放電試験

実施例1と同様に、温度 25°C 、 0.02C の電流で 3.9V まで定電流定電圧充電した後、 0.02C 、 0.05C 、 0.1C 、 0.2C 、 0.5C 、 1C の電流のそれぞれで 2.3V まで定電流放電する充放電サイクルを2回繰り返し、2回目の放電容量を測定した。 0.02C 、 0.05C 、 0.1C 、 0.2C 、 0.5C 、 1C における放電容量はそれぞれ 135.5mAh/g 、 131.1mAh/g 、 123.2mAh/g 、 113.9mAh/g 、 96.2mAh/g であった。評価結果を表2に示す。

[0055] [表2]

放電 レート	2回目放電容量 (mAh/g)								
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
0.1C	156.4	152.6	149.7	146.4	144.7	45.2	114.8	127.4	135.5
0.2C	155.6	150.8	147.3	144.4	140.6	43.2	109.3	124.5	131.1
0.5C	152.1	146.6	145.6	140.8	132.2	39.3	98.7	116.4	123.2
1C	147.3	142.4	139.5	133.9	122.3	28.0	81.0	105.4	113.9
2C	139.5	134.9	132.2	124.4	111.8	18.2	57.0	88.7	96.2

[0056] 以上の結果より、実施例1～4の放電容量は比較例に比較して高く、特に高レート側（ 2C ）においてその差が大きいことが確認された。これは、リチウム金属リン酸塩を合成した後の洗浄の際にリチウムイオンを含む洗浄液で洗浄したことにより、該リチウム金属リン酸塩からのリチウムイオンの溶出が抑制された効果によるものと考えられる。

請求の範囲

- [請求項1] 組成式 LiMPO_4 （元素MはFe、Mn、Co又はNiのいずれか一種又は二種以上の遷移金属である）で表されるリチウム金属リン酸塩を合成した後、前記リチウム金属リン酸塩をリチウムイオンを含む洗浄液で洗浄するリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。
- [請求項2] 前記洗浄液の溶質が LiClO_4 、 Li_2CO_3 、 LiOH 、 LiPF_6 、 Li_3PO_4 、 LiH_2PO_4 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ の少なくとも一つを含んでいる請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。
- [請求項3] 前記洗浄液の溶媒が水を含む液体又は水である請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。
- [請求項4] 前記リチウムイオンを含む洗浄液のpHが5以上9以下である請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。
- [請求項5] 前記洗浄を、前記リチウムイオンを含む洗浄液の温度を15℃以上にして行う請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。
- [請求項6] 前記洗浄時間が1時間以内である請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。
- [請求項7] 前記合成後のリチウム金属リン酸塩にNb又はVのいずれか一種又は二種が含まれている請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。
- [請求項8] 前記合成後のリチウム金属リン酸塩の粒径が20～200nmである請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。
- [請求項9] 前記合成後のリチウム金属リン酸塩の表面から深さ2nmまでの領域におけるMの原子数に対するLi原子数の比が0.7以上1.1未満である請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。
- [請求項10] 前記洗浄を行った後、リチウム金属リン酸塩の表面の少なくとも一

部に炭素を含む層を形成する請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項11] 前記洗浄を行った後、リチウム金属リン酸塩の表面の少なくとも一部に炭素を含む層を形成する工程であって、

前記洗浄の後、前記リチウム金属リン酸塩と炭素原子を含む物質が溶解した液とを混合し、

前記混合の後、前記炭素原子を含む物質が溶解した液の溶媒を除去し、

前記炭素原子を含む物質が溶解した液の溶媒を除去した後、リチウム金属リン酸塩と炭素原子を含む物質との混合物を酸素濃度が 1 % 以下の雰囲気中で 400℃以上 900℃以下の温度で 1 時間以上 20 時間以下加熱する請求項 10 に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項12] 前記 LiMPO_4 における前記遷移金属 (M) が、Fe 又は Mn のいずれかである請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項13] 前記 LiMPO_4 における前記遷移金属 (M) が、Fe 及び Mn の両方を含むものである請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項14] 前記合成が水熱合成によって行われる請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項15] 前記水熱合成を、水を含む液体と、リチウム (Li) 源と、一種又は二種以上の遷移金属 (M) 源と、リン酸 (PO_4) 源とを原料として行う請求項 14 に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項16] 前記水熱合成を、水を含む液体と、 Li_3PO_4 と、一種又は二種以上の遷移金属 (M) 源とを原料として行う請求項 14 に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

- [請求項17] 前記遷移金属（M）源が、 FeSO_4 及び／又は MnSO_4 である請求項15に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。
- [請求項18] 前記リチウム（Li）源として LiOH を用いる請求項15に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。
- [請求項19] 前記リン酸（ PO_4 ）源として H_3PO_4 を用いる請求項15に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061036

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/58(2010.01) i, H01M4/36(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/58, H01M4/36

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-244723 A (Toyota Motor Corp.), 28 October 2010 (28.10.2010), claims; paragraphs [0003] to [0018]; examples (Family: none)	1-6, 9, 12-13 7-8, 10-11, 14-19
X Y	JP 2010-218970 A (Toyota Motor Corp.), 30 September 2010 (30.09.2010), claims; paragraphs [0020] to [0021]; examples (Family: none)	1-6, 9, 12-13 7-8, 10-11, 14-19
Y	WO 2008/105490 A1 (Santoku Corp.), 04 September 2008 (04.09.2008), paragraphs [0009] to [0010] & US 2010/0133467 A1 & CN 101636351 A	7, 10-11

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 June, 2012 (22.06.12)

Date of mailing of the international search report
10 July, 2012 (10.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061036

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-47412 A (Nagaoka University of Technology), 28 February 2008 (28.02.2008), paragraphs [0013] to [0026] (Family: none)	7
Y	JP 2010-251302 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 04 November 2010 (04.11.2010), claim 1; examples & EP 2413402 A1 & WO 2010/109869 A1 & CA 2755802 A & KR 10-2011-0132566 A & CN 102356488 A	8,14-19
Y	JP 2005-123107 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 12 May 2005 (12.05.2005), examples (Family: none)	8,14-19
Y	JP 2011-9190 A (TDK Corp.), 13 January 2011 (13.01.2011), examples & US 2010/0304217 A1 & CN 101901909 A	8,14-19
Y	JP 2008-532910 A (Sud-Chemie AG.), 21 August 2008 (21.08.2008), paragraphs [0049] to [0051] & US 2009/0117022 A1 & EP 1858804 A & WO 2006/097324 A2 & DE 102005012640 A & DE 502006005841 D & CA 2599481 A & KR 10-2007-0112278 A & CN 101142138 A & AT 454355 T & DK 1858804 T & ES 2339380 T & KR 10-0973534 B	10-11
Y	JP 2011-77036 A (Tsinghua University), 14 April 2011 (14.04.2011), claims; examples & US 2011/0073803 A1 & CN 102034962 A	10-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061036

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The common technical matter among claims 1-19, i.e., "a process for producing a positive electrode active material for a lithium secondary battery, which comprises synthesizing a phosphoric acid lithium metal salt represented by the compositional formula LiMPO_4 (wherein the element M represents at least one transition metal element selected from Fe, Mn, Co and Ni) and then washing the phosphoric acid lithium metal salt with a washing solution containing a lithium ion", is disclosed in documents 1 and 2 which are cited in the international search report. Therefore, the common technical matter is not a novel matter and therefore cannot be regarded as a special technical feature.
(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061036

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

Thus, there is no "special technical feature" in claims 1-19, and therefore it is obvious that the present international application does not comply with the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/58(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/58, H01M4/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

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 Y	JP 2010-244723 A（トヨタ自動車株式会社）2010. 10. 28, 特許請求の範囲, 段落 0 0 0 3 - 0 0 1 8, 実施例 (ファミリーなし)	1-6, 9, 12-13 7-8, 10-11, 14-19
X Y	JP 2010-218970 A（トヨタ自動車株式会社）2010. 09. 30, 特許請求の範囲, 段落 0 0 2 0 - 0 0 2 1, 実施例 (ファミリーなし)	1-6, 9, 12-13 7-8, 10-11, 14-19

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 2 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

山下 裕久

4 X

3 9 5 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2008/105490 A1 (株式会社三徳) 2008. 09. 04, 段落 0 0 0 9 - 0 0 1 0 & US 2010/0133467 A1 & CN 101636351 A	7, 10-11
Y	JP 2008-47412 A (国立大学法人長岡技術科学大学) 2008. 02. 28, 段落 0 0 1 3 - 0 0 2 6 (ファミリーなし)	7
Y	JP 2010-251302 A (住友大阪セメント株式会社) 2010. 11. 04, 請求項 1, 実施例 & EP 2413402 A1 & WO 2010/109869 A1 & CA 2755802 A & KR 10-2011-0132566 A & CN 102356488 A	8, 14-19
Y	JP 2005-123107 A (日立マクセル株式会社) 2005. 05. 12, 実施例 (ファミリーなし)	8, 14-19
Y	JP 2011-9190 A (TDK株式会社) 2011. 01. 13, 実施例 & US 2010/0304217 A1 & CN 101901909 A	8, 14-19
Y	JP 2008-532910 A (ジューターヒュミー アクチェンゲゼルシャフ ト) 2008. 08. 21, 段落 0 0 4 9 - 0 0 5 1 & US 2009/0117022 A1 & EP 1858804 A & WO 2006/097324 A2 & DE 102005012640 A & DE 502006005841 D & CA 2599481 A & KR 10-2007-0112278 A & CN 101142138 A & AT 454355 T & DK 1858804 T & ES 2339380 T & KR 10-0973534 B	10-11
Y	JP 2011-77036 A (ツインファ ユニバーシティ) 2011. 04. 14, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2011/0073803 A1 & CN 102034962 A	10-11

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1－19に共通する技術的事項である、「組成式LiMPO₄（元素MはFe、Mn、Co又はNiのいずれか一種又は二種以上の遷移金属である）で表されるリチウム金属リン酸塩を合成した後、前記リチウム金属リン酸塩をリチウムイオンを含む洗浄液で洗浄するリチウム二次電池用正極活物質の製造方法」は、国際調査報告で引用された文献1、2に記載されており、新規な事項ではないから、特別な技術的特徴とはなり得ない。

そうすると、請求項1－19には、「特別な技術的特徴」は存在しないから、この国際出願が発明の単一性の要件を満足しないことは明らかである。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。