

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年11月23日 (23.11.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/123710 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01)
C01G 51/00 (2006.01) H01M 10/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/309849
- (22) 国際出願日: 2006年5月17日 (17.05.2006)
- (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2005-144506 2005年5月17日 (17.05.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セイミケミカル株式会社 (SEIMI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2538585 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目2番10号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 齊藤 尚 (SAITO, Naoshi) [JP/JP]; 〒2538585 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目2番10号 セイミケミカル株式会社内 Kanagawa (JP). 池村 政昭 (IKEMURA, Masaaki) [JP/JP]; 〒2538585 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目2番10号 セイミケミカル株式会社内 Kanagawa (JP). 加藤 徳光 (KATO, Tokumitsu) [JP/JP]; 〒2538585 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目2番10号 セイミケミカル株式会社内 Kanagawa (JP). 桑原 慶一 (KUWAHARA, Kei-ichi) [JP/JP]; 〒2538585 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目2番10号 セイミケミカル株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010042 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LITHIUM-CONTAINING COMPLEX OXIDE FOR POSITIVE ELECTRODE OF LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム二次電池正極用のリチウム含有複合酸化物の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a lithium-containing complex oxide such as a lithium-cobalt complex oxide for positive electrodes of lithium secondary batteries, which complex oxide is excellent in charge/discharge cycle durability and low temperature characteristics. Specifically disclosed is a method for producing a lithium-containing complex oxide represented by the following general formula: $\text{Li}_p\text{N}_x\text{M}_y\text{O}_z\text{F}_a$ (wherein N represents at least one element selected from the group consisting of Co, Mn and Ni; M represents at least one element selected from the group consisting of transition metal elements other than N, Al and alkaline earth metal elements; and $0.9 \leq p \leq 1.2$, $0.97 \leq x < 1.00$, $0 < y \leq 0.03$, $1.9 \leq z \leq 2.2$, $x + y = 1$, and $0 \leq a \leq 0.02$) by firing a mixture containing a lithium source, an element N source, an element M source, and if necessary a fluorine source in an oxygen-containing atmosphere. This method for producing a lithium-containing complex oxide for positive electrodes of lithium secondary batteries is characterized in that a substance obtained by spraying an element M source-containing solution over a powder containing an element N source while drying is used as the element N source and the element M source.

(57) 要約: 充放電サイクル耐久性に優れ、更には、低温特性に優れた、リチウム二次電池正極用リチウムコバルト複合酸化物などのリチウム含有複合酸化物の製造方法を提供する。リチウム源、N元素源、M元素源、並びに必要に応じてフッ素源を含む混合物を酸素含有雰囲気下で焼成し、一般式 $\text{Li}_p\text{N}_x\text{M}_y\text{O}_z\text{F}_a$ 。(但し、Nは、Co、Mn及びNiからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、Mは、N以外の遷移金属元素、Al及びアルカリ土類金属元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。 $0.9 \leq p \leq 1.2$ 、 $0.97 \leq x < 1.00$ 、 $0 < y \leq 0.03$ 、 $1.9 \leq z \leq 2.2$ 、 $x + y = 1$ 、 $0 \leq a \leq 0.02$)で表されるリチウム含有複合酸化物を製造する方法であって、上記N元素源及びM元素源として、N元素源を含む粉末に対してM元素源含有溶液を噴霧しながら乾燥処理したものを使用することを特徴とするリチウム二次電池正極用リチウム含有複合酸化物の製造方法。

WO 2006/123710 A1

明 細 書

リチウム二次電池正極用のリチウム含有複合酸化物の製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は体積容量密度が大きく、安全性が高く、充放電サイクル耐久性に優れ、高いプレス密度、及び高い生産性を有する、リチウム二次電池正極用リチウム含有複合酸化物の製造方法、製造されたリチウム含有複合酸化物を含むリチウム二次電池用正極、及びリチウム二次電池に関する。

背景技術

- [0002] 近年、機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれ、小型、軽量でかつ高エネルギー密度を有するリチウム二次電池などの非水電解液二次電池に対する要求がますます高まっている。かかる非水電解液二次電池用の正極活物質には、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 などのリチウムと遷移金属の複合酸化物が知られている。
- [0003] なかでも、リチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2) を正極活物質として用い、リチウム合金、グラファイト、カーボンファイバーなどのカーボンを負極として用いたリチウム二次電池は、4V級の高い電圧が得られるため、高エネルギー密度を有する電池として広く使用されている。
- [0004] しかしながら、 LiCoO_2 を正極活物質として用いた非水系二次電池の場合、正極電極層の単位体積当たりの容量密度及び安全性の更なる向上が望まれる。それとともに、充放電サイクルを繰り返し行うことにより、その電池放電容量が徐々に減少するというサイクル特性の劣化、重量容量密度の問題、あるいは低温での放電容量低下が大きいという問題などがあつた。
- [0005] これらの問題を解決するために、特許文献1では、原料成分を固相で混合焼成する、所謂固相法によりコバルト元素の一部をマンガン、銅などの元素で置換することにより、リチウムコバルト複合酸化物の結晶格子の安定化と特性の改善を行う報告がされている。しかしながら、この固相法においては、置換元素の効果によりサイクル特性を向上させることが可能な反面、充放電サイクルを繰り返すことによって徐々に電

池の厚みが大きくなることが確認された。

また、特許文献2では、コバルト元素の一部を共沈法により、マグネシウムなどの元素で置換することにより、リチウムコバルト複合酸化物の特性の改善を行う報告がされている。しかしながら、この共沈法においては、より均一な状態での元素置換が可能であるが、置換できる元素の種類や濃度の制約があり、期待通りの特性を有するリチウムコバルト複合酸化物が得ることが困難であるという問題がある。

特許文献1:特開平5-242891号公報

特許文献2:特開2002-198051号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、リチウムコバルト複合酸化物などにおけるコバルトなどの元素を各種の置換元素で置換することにより、体積容量密度が大きく、安全性が高く、充放電サイクル耐久性に優れ、更には、低温特性に優れた、リチウム二次電池正極用のリチウムコバルト複合酸化物などのリチウム含有複合酸化物の製造方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 上記の課題を達成するために、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、リチウムコバルト複合酸化物などにおけるコバルトなどの被置換元素をアルミニウム、マグネシウム、ジルコニウムなどの置換元素で置換する場合、特定の手段を使用することにより、被置換元素が置換元素により均一に置換され、これにより高い充填性が保持され、かつ特性が顕著に改善されたリチウムコバルト複合酸化物などのリチウム含有複合酸化物が製造されることを見出した。なお、前記の被置換元素とは、具体的にはCo、Mn及びNiからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、以下、N元素ということがある。また、前記の置換元素とは、具体的にはN以外の遷移金属元素、Al及びアルカリ土類金属元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、以下、M元素ということがある。
- [0008] 本発明によれば、上記した従来の固相法に比べて、被置換元素であるN元素が、置換元素である各種のM元素により均一に各種の濃度にて置換されるので、得られ

るリチウム含有複合酸化物中には置換元素であるM元素が均一に存在し、期待通りの効果を得ることができる。また、本発明では、上記した従来の共沈法のように、置換するM元素の元素種や濃度が限定されるという制約もなく、N元素は、各種のM元素により適切な濃度にて置換できる。従って、得られるリチウム含有複合酸化物は、リチウム二次電池の正極として、体積容量密度、安全性、充放電サイクル耐久性、プレス密度、及び生産性の何れの点でも優れた特性を有する。

[0009] 本発明は以下の構成を要旨とするものである。

(1)リチウム源、N元素源、M元素源、及び必要に応じてフッ素源を含む混合物を酸素含有雰囲気下で焼成し、一般式 $\text{Li}_p \text{N}_x \text{M}_y \text{O}_z \text{F}_a$ (但し、Nは、Co、Mn及びNiからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、Mは、N以外の遷移金属元素、Al及びアルカリ土類金属元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。 $0.9 \leq p \leq 1.2$ 、 $0.97 \leq x < 1.00$ 、 $0 < y \leq 0.03$ 、 $1.9 \leq z \leq 2.2$ 、 $x + y = 1$ 、 $0 \leq a \leq 0.02$)で表されるリチウム含有複合酸化物を製造する方法であって、上記N元素源及びM元素源として、N元素源を含む粉末に対してM元素源含有溶液を噴霧しながら乾燥処理をしたものを使用することを特徴とするリチウム二次電池正極用リチウム含有複合酸化物の製造方法。

(2)M元素源含有溶液が、分子内にカルボン酸基又は水酸基を合計で2つ以上有する化合物を含む溶液である上記(1)に記載の製造方法。

(3)カルボン酸基又は水酸基を合計で2つ以上有する化合物のM元素源含有溶液中の濃度が30重量%以下である上記(1)又は(2)に記載の製造方法。

(4)乾燥処理が、温度80～150℃でなされる上記(1)～(3)のいずれかに記載の製造方法。

(5)前記焼成を250～700℃での前段焼成と、続く850～1100℃での後段焼成で行う上記(1)～(4)のいずれかに記載の製造方法。

(6)N元素がCo、Ni、CoとNi、MnとNi、又はCoとNiとMnである上記(1)～(5)のいずれかに記載の製造方法。

(7)M元素源含有溶液中のM元素が、Zr、Hf、Ti、Nb、Ta、Mg、Cu、Sn、Zn及びAlからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素である上記(1)～(6)のいずれか

に記載の製造方法。

(8) 前記噴霧しながらの乾燥処理を、攪拌加熱機能を併せもった装置中で行う上記(1)～(7)のいずれかに記載の製造方法。

(9) 前記攪拌加熱機能を併せもった装置が、水平軸型の攪拌機構とスプレー式注液機構と加熱機構とを有する上記(8)に記載の製造方法。

(10) 上記(1)～(9)のいずれかに記載の製造方法により製造されたリチウム含有複合酸化物を含むリチウム二次電池用正極。

(11) 上記(10)に記載された正極を使用したリチウム二次電池。

発明の効果

- [0010] 本発明によれば、被置換元素であるN元素を置換元素である各種のM元素により各種の適切な濃度にて均一に置換することができるので、体積容量密度が大きく、安全性が高く、充放電サイクル耐久性に優れ、更には、低温特性に優れた、リチウム二次電池正極用リチウムコバルト複合酸化物などのリチウム含有複合酸化物の製造方法が提供される。

発明を実施するための最良の形態

- [0011] 本発明に係るリチウム二次電池正極用のリチウム含有複合酸化物は、一般式 $\text{Li N}_{\text{p x}} \text{M}_{\text{y z a}} \text{O F}$ を有する。かかる一般式における、p、x、y、z及びaは上記に定義される。なかでも、p、x、y、z及びaは下記が好ましい。 $0.97 \leq p \leq 1.03$ 、 $0.99 \leq x < 1.00$ 、 $0.0005 \leq y \leq 0.025$ 、 $1.95 \leq z \leq 2.05$ 、 $x + y = 1$ 、 $0.001 \leq a \leq 0.01$ 。ここで、aが0より大きいときには、酸素原子の一部がフッ素原子で置換された複合酸化物になるが、この場合には、得られた正極活物質の安全性が向上する。本発明において、カチオンの原子数の総和がアニオンの原子数の総和と等しい、即ち、p、x、yの総和がzとaの総和と等しいことが好ましい。

- [0012] N元素は、Co、Mn及びNiからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、なかでも、Co、Ni、CoとNiの組み合わせ、MnとNiの組み合わせ、又はCoとNiとMnの組み合わせである場合が好ましい。

M元素は、N元素以外の遷移金属元素、アルミニウム及びアルカリ土類金属からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。ここで、遷移金属元素は周期表の4族

、5族、6族、7族、8族、9族、10族又は11族の遷移金属を表す。なかでも、M元素は、Zr、Hf、Ti、Nb、Ta、Mg、Cu、Sn、Zn及びAlからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素が好ましい。特に、容量発現性、安全性、サイクル耐久性などの見地より、Zr、Hf、Ti、Mg又はAlが好ましい。

[0013] 本発明で使用されるN元素源としては、N元素がコバルトの場合には、炭酸コバルト、水酸化コバルト、オキシ水酸化コバルト、酸化コバルト等が好ましく使用される。特に水酸化コバルトあるいはオキシ水酸化コバルトは、性能が発現しやすいので好ましい。また、N元素がニッケルの場合には、水酸化ニッケル、炭酸ニッケルが好ましく使用される。また、N元素がマンガンの場合には、炭酸マンガンが好ましく使用される。

[0014] N元素が2種以上の元素を含む場合は、共沈させることにより各元素が原子レベルで均一に分散していることが好ましい。共沈させるN元素源としては、共沈水酸化物、共沈オキシ水酸化物、共沈酸化物、共沈炭酸塩等が好ましい。N元素がニッケルとコバルトの組み合わせの場合は、ニッケルとコバルトの原子比は、90:10～70:30が好ましい。また、そのコバルトをアルミニウムやマンガンを一部を置換してもよい。N元素がニッケルとコバルトとマンガンの組み合わせの場合、ニッケルとコバルトとマンガンの原子比率は、それぞれ(10～50):(7～40):(20～70)が好ましい。また、N元素源がニッケル及びコバルトを含む化合物である場合は、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{OOH}$ 、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ などが、N元素源がニッケル及びマンガンを含む化合物である場合は $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{OOH}$ などが、N元素源がニッケル、コバルト及びマンガンを含む化合物である場合は、 $\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{OOH}$ 、 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{OOH}$ などがそれぞれ好ましく例示される。

[0015] 本発明で使用されるリチウム源としては、炭酸リチウムあるいは水酸化リチウムが好ましく使用される。特に炭酸リチウムが安価で好ましい。また、フッ素源としては、金属フッ化物が好ましく、 LiF 、 MgF_2 などが特に好ましい。

[0016] 本発明に係るリチウム含有複合酸化物の製造には、M元素源含有溶液、好ましくはM元素源含有水溶液が使用される。この場合、M元素源としては、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩等の無機塩；酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、乳酸塩、酒石酸塩、リンゴ酸塩、マロン酸塩等の有機塩；有機金属キレート錯体；又は金属アルコ

キシドをキレート等で安定化した化合物でもよい。しかし、本発明では、M元素源としては水溶液に均一に溶解するもの、例えば、水溶性の炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、乳酸塩、酒石酸塩、リンゴ酸塩、マロン酸塩、又はコハク酸塩がより好ましい。なかでも、クエン酸塩、酒石酸塩は溶解度が大きく、さらに好ましい。

[0017] 上記のM元素源含有溶液としては、溶液の安定化のために分子内にカルボン酸基又は水酸基を合計で2つ以上有する化合物を単独又は2種以上含む溶液が好ましくは使用される。2つ以上のカルボン酸基、更にはカルボン酸基の他に水酸基が共存すると、M元素の水溶液における溶解度を高くできるのでより好ましい。特にカルボン酸基が3～4個であったり、水酸基が1～4個共存したりする分子構造は溶解度を高くできるのでさらに好ましい。

[0018] 上記の分子内にカルボン酸基又は水酸基を合計で2つ以上有する化合物の有する炭素数としては2～8が好ましい。特に好ましい炭素数は2～6である。上記の分子内にカルボン酸基又は水酸基を合計で2つ以上有する化合物として、具体的にはクエン酸、酒石酸、蔞酸、マロン酸、リンゴ酸、葡萄糖、乳酸、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ブタンジオール、グリセリンが好ましい。特にクエン酸、酒石酸、及び蔞酸はM元素源の溶解度を高くでき、比較的安価であるので好ましい。蔞酸のように酸性度の高いカルボン酸を用いるときは、水溶液のpHが2未満であると、後に添加されるN元素源が溶解しやすくなるので、アンモニア等の塩基を添加してpHを2以上、12以下にすることが好ましい。pHが12を超えるとN元素源が溶解しやすくなるので好ましくない。

[0019] また、上記M元素源含有溶液中のカルボン酸基又は水酸基を合計で2つ以上有する化合物の濃度は高すぎると水溶液の粘度が高くなり、他の元素源粉末との均一混合性が低下するので、好ましくは0.1～30重量%、特には1～25重量%以下が好ましい。

[0020] 本発明においては、上記N元素源及びM元素源としては、上記M元素源含有溶液をN元素源を含む粉末に対して噴霧しながら乾燥処理したものが使用される。本発明では、N元素源を含む粉末に対してM元素源含有溶液の噴霧と乾燥を同時にす

ることが必要であり、このために、噴霧は、好ましくは80～150℃、特に好ましくは90～120℃で行うことが好適である。また、M元素源含有溶液の噴霧は、粒径が好ましくは0.1～250 μm 、特に好ましくは1～150 μm の霧状にして、攪拌しながらN元素源を含む粉末にスプレーするのが好適である。

上記M元素源含有溶液をN元素源を含む粉末に対して噴霧しながら乾燥処理する方法としては、各種の具体的手段を採り得る。例えば、N元素源を含む粉末をアキシアルミキサー、ドラムミキサー、タービュライザーなどで混合しながらM元素源含有水溶液を噴霧したり、N元素源を含む粉末を二軸ニーダーで混合しつつM元素源含有水溶液を噴霧したりすることで、得られるM元素源とN元素源とを含む湿潤粉末をスプレードライ法、棚段乾燥法などで乾燥して水分を除去する手段が挙げられる。

- [0021] 本発明では、上記した手段を使用し、上記M元素源含有溶液をN元素源を含む粉末に対して噴霧しながら乾燥処理して上記N元素源及びM元素源を予め製造し、かかるN元素源及びM元素源を、他の元素源と混合し、乾燥し、次いで焼成することによりリチウム含有複合酸化物が製造される。なかでも、次の(A)、(B)又は(C)の如き手段により、上記M元素源含有溶液をN元素源を含む粉末に対して噴霧しながら他の元素源と混合し、乾燥処理し、次いで、得られる混合物を焼成することが好ましい。
- (A) N元素源及び必要に応じてフッ素源を、混合乾燥機能を併せ持った装置中で混合攪拌しつつ、M元素源含有溶液を噴霧しながら混合乾燥し、次いでリチウム源を混合する。
- (B) N元素源及び必要に応じてフッ素源を、混合乾燥機能を併せ持った装置中で混合攪拌しつつ、リチウム源とM元素源とを含有する溶液を噴霧しながら混合乾燥する。
- (C) リチウム源、N元素源及び必要に応じてフッ素源を、混合乾燥機能を併せ持った装置中で混合攪拌しつつ、M元素源含有溶液を噴霧しながら混合乾燥する。

- [0022] 上記(A)、(B)又は(C)などの手段において、N元素源などの各元素源を粉末として使用する場合は、該粉末の平均粒径は、特に制限されるものではないが、良好な混合を達成するためには、0.1～25 μm が好ましく、特に0.5～20 μm が好ましい。また、各元素源の混合比率は、本発明で製造する正極活物質の一般式である上記

$\text{Li}_p \text{N}_x \text{M}_y \text{O}_z \text{F}_a$ の範囲内で所望とする元素の比率になるように選択される。

- [0023] 上記(A)、(B)又は(C)などの手段におけるM元素源含有溶液と、他の元素源粉末との混合乾燥は、レーディゲミキサー、ソリッドエアーなどのスプレー型注液機能、及び混合・乾燥機能を持った装置を使用するのが好ましく、これにより1段で均一な混合と乾燥ができる。それにより、生産性が高く、また過度の凝集や粉砕を来すことがない適切な粒度を有し、かつ、均一にM元素が分布したN元素及びM元素を含有するリチウム含有複合酸化物が得られる。また、乾燥装置としては、添加元素の均一性と粒子制御のために、水平軸型の攪拌機構とスプレー型注液機構と加熱機構とを併せ持った装置、例えば、レーディゲミキサーが特に好ましい。
- [0024] 上記(A)、(B)又は(C)などの手段におけるM元素源含有溶液と、他の元素源粉末との混合乾燥時の温度は、好ましくは80～150℃、特に好ましくは90～120℃である。各元素源の混合物中の溶媒は、後の焼成工程で除去されるために、この段階で必ずしも完全に除去する必要はないが、溶媒が水の場合、焼成工程で水分を除去するのに多量のエネルギーが必要になるので、水分はできる限り除去しておくのが好ましい。
- [0025] 本発明では、上記N元素源及びM元素源、及びリチウム含有複合酸化物の他の元素源は、製造する正極活物質の一般式である上記 $\text{Li}_p \text{N}_x \text{M}_y \text{O}_z \text{F}_a$ の範囲内で所望する元素の比率になるように混合し、乾燥される。得られるリチウム含有複合酸化物の元素源を混合した乾燥物は、必要に応じて他原料と混合した後、酸素含有雰囲気中で焼成される。この焼成は、800～1100℃、2～24時間の条件にて行われることが好ましい。
- さらに本発明において、上記の酸素含有雰囲気中での焼成は複数段で行うのが好ましく、さらには2段に行うのがより好ましい。2段焼成の場合、250～700℃で前段焼成し、更にその焼成物を850～1100℃で後段焼成するのが好ましい。特に好ましくは前段の焼成温度は400～600℃、後段の焼成温度は900～1050℃である。焼成における各焼成温度への昇温速度は大きくても小さくてもよいが、生産効率上、好ましくは0.1～20℃/分、特に好ましくは0.5～10℃/分にて昇温される。
- [0026] 上記のようにして焼成し、次いで解砕して得られるリチウム含有複合酸化物は、特

にN元素がコバルトである場合、その平均粒径D50が好ましくは $5\sim 15\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $8\sim 12\mu\text{m}$ であり、かつ比表面積が好ましくは $0.2\sim 0.6\text{m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $0.3\sim 0.5\text{m}^2/\text{g}$ である。またCuK α を線源とするX線回折によって測定される $2\theta = 66.5\pm 1^\circ$ の(110)面回折ピークの積分幅が好ましくは $0.08\sim 0.14^\circ$ 、特に好ましくは $0.08\sim 0.12^\circ$ であり、かつプレス密度が好ましくは $3.05\sim 3.50\text{g}/\text{cm}^3$ 、特に好ましくは $3.10\sim 3.40\text{g}/\text{cm}^3$ である。本発明において、プレス密度とは、リチウム含有複合酸化物粉末を $0.3\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力でプレスしたときの見かけ密度である。

[0027] かかるリチウム含有複合酸化物からリチウム二次電池用の正極を製造する場合には、該リチウム含有複合酸化物の粉末に、アセチレンブラック、黒鉛、ケッチェンブラックなどのカーボン系導電材と結合材が混合される。上記結合材には、好ましくは、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド、カルボキシメチルセルロース、アクリル樹脂等が用いられる。本発明のリチウム含有複合酸化物の粉末、導電材及び結合材を溶媒又は分散媒を使用して、スラリー又は混練物とし、これをアルミニウム箔、ステンレス箔などの正極集電体に塗布などにより担持せしめてリチウム二次電池用の正極が製造される。

[0028] 本発明に係るリチウム含有複合酸化物を正極活物質に用いるリチウム二次電池において、セパレータとしては、多孔質ポリエチレン、多孔質ポリプロピレンのフィルムなどが使用される。また、電池の電解質溶液の溶媒としては、種々の溶媒が使用できるが、なかでも炭酸エステルが好ましい。炭酸エステルは環状、鎖状いずれも使用できる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート(EC)などが例示される。鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネートなどが例示される。

[0029] 本発明では、上記炭酸エステルを単独又は2種以上を混合して使用できる。また、他の溶媒と混合して使用してもよい。また、負極活物質の材料によっては、鎖状炭酸エステルと環状炭酸エステルとを併用すると、放電特性、サイクル耐久性、充放電効率が改良できる場合がある。

[0030] また上記電解質溶液の溶媒に、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体(例えばアトケム社製:商品名カイナー)あるいはフッ化ビニリデンーパーフルオロプロピルビニルエーテル共重合体を含むゲルポリマー電解質を混合して使用してもよい。上記の電解質溶媒又はポリマー電解質に添加される電解質としては、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ などをアニオンとするリチウム塩のいずれか1種以上が好ましく使用される。この電解質の量は、電解質溶液又はポリマー電解質に対して、0.2~2.0mol/l(リットル)の濃度で添加するのが好ましい。この範囲を逸脱すると、イオン伝導度が低下し、電解質の電気伝導度が低下する。さらには0.5~1.5mol/lがより好ましい。

[0031] 本発明に係るリチウム含有複合酸化物を正極活物質に用いるリチウム電池において、負極活物質には、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料が用いられる。この負極活物質を形成する材料は特に限定されない。例えばリチウム金属、リチウム合金、炭素材料、炭素化合物、炭化ケイ素化合物、酸化ケイ素化合物、硫化チタン、炭化ホウ素化合物、周期表14又は15族の金属を主体とした酸化物などが挙げられる。炭素材料としては、種々の熱分解条件で有機物を熱分解したものや人造黒鉛、天然黒鉛、土壌黒鉛、膨張黒鉛、鱗片状黒鉛などが使用できる。また、酸化物としては、酸化スズを主体とする化合物が使用できる。負極集電体としては、銅箔、ニッケル箔などが用いられる。かかる負極は、上記負極活物質を有機溶媒と混練してスラリーとし、該スラリーを金属箔集電体に塗布、乾燥、プレスすることにより好ましくは製造される。

[0032] 本発明のリチウム含有複合酸化物を正極活物質に用いるリチウム電池の形状には特に制約はない。シート状、フィルム状、折り畳み状、巻回型有底円筒形、ボタン形などが用途に応じて選択される。

実施例

[0033] 以下に実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されないことはもちろんである。

[実施例1]

市販の水酸化コバルト(コバルト含量:61.5重量%、平均粒径D50:13.1 μm)5000gと炭酸リチウム(比表面積1.2m²/g)1956gを計量し、レーディゲミキサー装

置M20(マツボー社製)に投入した。

一方、市販の炭酸マグネシウム粉末51gとクエン酸74gを水3000gに添加し、次いでアンモニアを39g添加することにより、pH9.5のマグネシウムが均一に溶解したカルボン酸塩水溶液(カルボン酸塩の濃度:2.4重量%)を得た。上記水酸化コバルトと炭酸リチウムとの混合物を上記レーディゲミキサー装置内で250rpmで攪拌し、105°Cで混合乾燥しながら、上記カルボン酸塩水溶液をスプレーノズルで均一に噴霧して加え、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}$ の組成比をもつ前駆体を得た。

[0034] この前駆体を空气中、950°Cで12時間焼成し、焼成物を解砕することにより、1次粒子が凝集した略球状の、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ の組成を有するリチウム含有複合酸化物粉末を得た。この粉末の粒度分布をレーザー散乱式粒度分布測定装置を用いて水中にて測定した結果、平均粒径D50が13.3 μm 、D10が7.2 μm 、D90が18.6 μm であり、また、BET法により求めた比表面積は0.34 m^2/g であった。

[0035] このリチウム含有複合酸化物粉末について、X線回折装置(理学電機社製RINT 2100型)を用いてX線回折スペクトルを測定した。CuK α 線を使用した粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ の(110)面の回折ピークの積分幅は0.114°であった。この粉末のプレス密度は3.07 g/cm^3 であった。この粉末10gを純水100g中に分散し、濾過後0.1N HClで電位差滴定して残存アルカリ量を求めたところ、0.02重量%であった。

[0036] 上記のリチウム含有複合酸化物粉末と、アセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデン粉末とを90/5/5の重量比で混合し、N-メチルピロリドンを添加してスラリーを作製し、厚さ20 μm のアルミニウム箔にドクターブレードを用いて片面塗工した。次いで、塗工物を乾燥し、ロールプレス圧延を5回行うことによりリチウム電池用の正極体シートを作製した。

[0037] 上記正極体シートを打ち抜いたものを正極に用い、厚さ500 μm の金属リチウム箔を負極に用い、負極集電体にニッケル箔20 μm を使用し、セパレータには厚さ25 μm の多孔質ポリプロピレンを用い、さらに電解液には、濃度1Mの $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DEC}$ (1:1)溶液(LiPF_6 を溶質とするECとDEC(重量比で1:1)との混合溶液を意味する。後記する溶媒もこれに準じる。)を用いてステンレス製簡易密閉セル型リチウム電

池をアルゴングローブボックス内で2個組み立てた。

[0038] 上記1個の電池については、25℃にて正極活物質1gにつき75mAの負荷電流で4.3Vまで充電し、正極活物質1gにつき75mAの負荷電流にて2.5Vまで放電して初期放電容量を求めた。さらに電極層の密度を求めた。また、この電池について、引き続き充放電サイクル試験を30回行なった。その結果、25℃、2.5～4.3Vにおける正極電極層の初期重量容量密度は、160mAh/gであり、30回充放電サイクル後の容量維持率は98.3%であった。

[0039] また、他方の電池については、4.3Vで10時間充電し、アルゴングローブボックス内で解体し、充電後の正極体シートを取り出し、その正極体シートを洗滌後、直径3mmに打ち抜き、ECとともにアルミカプセルに密閉し、走査型差動熱量計にて5℃/分の速度で昇温して発熱開始温度を測定した。その結果、4.3V充電品の発熱開始温度は163℃であった。

[0040] [実施例2]

市販の硝酸マグネシウム6水和物134.6gにジエチレングリコール44.5gとトリエチレングリコール62.9gを加え完全に溶解した後、エタノール1404gを加え、さらに攪拌して添加溶液として得た。溶液中の水酸基を2つ以上有する化合物の濃度は6.5重量%であった。

実施例1と同様に、水酸化コバルト5000gと炭酸リチウム1956gを計量し、レーディゲミキサー装置M20(マツボー社製)に投入し、250rpmで攪拌し、105℃で混合乾燥しながら、上記添加溶液をスプレーノズルで均一に噴霧して加え、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ の組成比である前駆体を得た。

[0041] この前駆体を空气中、950℃で12時間焼成した後、解砕し、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ の組成の略球状のリチウム含有複合酸化物粉末を得た。この粉末について、レーザー散乱式粒度分布測定装置を用いて測定した平均粒径D50は、13.5μm、D10が7.5μm、D90が18.8μmであり、かつBET法により求めた比表面積が0.33m²/gであった。粉末X線回折において、2θ=66.5±1°の(110)面の回折ピークの積分幅は0.112°であった。この粉末は、プレス密度3.09g/cm³を有し、残存アルカリ量を電位差滴定により求めたところ、0.02重量%であった。

[0042] 上記のリチウム含有複合酸化物粉末を使用し、実施例1と同様にして、正極体を製造し、電池を組み立てて、その特性を測定した。25℃、2.5～4.3Vにおける正極電極層の初期重量容量密度は、160mAh/gであり、30回充放電サイクル後の容量維持率は98.2%であった。また、4.3V充電品の発熱開始温度は164℃であった。

[0043] [実施例3]

炭酸マグネシウム25g、市販のクエン酸アルミニウム62g、クエン酸64gを純水3000gに加えて溶解せしめ、pH2.9のマグネシウム及びアルミニウムが均一に溶解したカルボン酸塩水溶液(カルボン酸塩の濃度:3.8重量%)を得た。実施例1と同様に、水酸化コバルト5000gと炭酸リチウム1956gとの混合物をレーディゲミキサー装置内で250rpmで攪拌し、100℃で混合乾燥しながら、上記カルボン酸塩水溶液をスプレーノズルで均一に噴霧して加え、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.005}$ の組成比をもつ前駆体を得た。

[0044] この前駆体を空气中、950℃で12時間焼成した後、解砕して、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ の組成をもつ略球状のリチウム含有複合酸化物粉末を得た。この粉末について、レーザー散乱式粒度分布測定装置を用いた測定では、平均粒径D50は、13.2 μm、D10が7.2 μm、D90が18.6 μmであり、かつBET法により求めた比表面積が0.34m²/gであった。また、粉末X線回折において、2θ=66.5±1°の(110)面の回折ピークの積分幅は0.114°であった。この粉末のプレス密度は3.07g/cm³であり、残存アルカリ量を電位差滴定により求めたところ、0.02重量%であった。

[0045] 上記のリチウム含有複合酸化物粉末を使用し、実施例1と同様にして、正極体を製造し、電池を組み立てて、その特性を測定した。25℃、2.5～4.3Vにおける正極電極層の初期重量容量密度は、160mAh/gであり、30回充放電サイクル後の容量維持率は98.9%であった。また、4.3V充電品の発熱開始温度は166℃であった。

[0046] [実施例4]

実施例3と同じ条件であるが、水酸化コバルト粉末のみをレーディゲミキサー内に投入し、250rpmで攪拌し、110℃で混合乾燥しながら、カルボン酸塩水溶液をスプ

レーノズルで噴霧して加え、 $\text{Co}_{0.99}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.005}$ の組成比である前駆体を得た。得られた前駆体に炭酸リチウム粉末1917gとフッ化リチウム粉末27.5gを秤量混合した後、実施例1と同じ条件で焼成し、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.005}\text{O}_{1.995}\text{F}_{0.005}$ の組成比の焼成物を得た。

- [0047] 焼成物を解砕して得られた1次粒子が凝集してなるリチウム含有複合酸化物粉末の粒度分布を、レーザー散乱式粒度分布測定装置を用いて水中にて測定した。その結果、平均粒径D50が $13.4\mu\text{m}$ 、D10が $7.3\mu\text{m}$ 、D90が $18.7\mu\text{m}$ であり、かつBET法により求めた比表面積は $0.37\text{m}^2/\text{g}$ であった。

この粉末について、X線回折装置(理学電機社製RINT 2100型)を用いてX線回折スペクトルを測定した。CuK α 線を使用した粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ の(110)面の回折ピークの積分幅は 0.110° であった。この粉末のプレス密度は $3.09\text{g}/\text{cm}^3$ であった。また、この粉末10gを純水100g中に分散し、濾過後0.1NHClで電位差滴定して残存アルカリ量を求めたところ、0.01重量%であった。

- [0048] 上記のリチウム含有複合酸化物粉末を使用し、実施例1と同様にして、正極体を製造し、電池を組み立てて、その特性を測定した。正極電極層の初期重量容量密度は、 $161\text{mAh}/\text{g}$ であり、30回充放電サイクル後の容量維持率は99.4%であった。4.3V充電品の発熱開始温度は 171°C であった。

- [0049] [実施例5]

水酸化コバルト5000gと、炭酸リチウム粉末1986gとをレーディゲミキサー装置に投入し、クエン酸アルミニウム127gと炭酸マグネシウム51gとクエン酸206gとを水1000gに溶かしたカルボン酸塩水溶液に、Zr含量15.1重量%の炭酸ジルコニルアンモニウム $(\text{NH}_4)_2[\text{Zr}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$ 水溶液を162g添加したpH9.4のカルボン酸塩水溶液(カルボン酸塩の濃度:16重量%)を用いた他は実施例3と同様に実施し、 $\text{Li}_{0.01}\text{Al}_{0.975}\text{Co}_{0.01}\text{Mg}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$ の組成のリチウム含有複合酸化物粉末を得た。この粉末のプレス密度は $3.11\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

また、この粉末を用いて実施例1と同様にして、正極体を製造し、電池を組み立てて、その特性を測定した。正極電極層の初期重量容量密度は $161\text{mAh}/\text{g}$ 、30回サイクル後の容量維持率は99.1%、発熱開始温度 171°C であった。

[0050] [実施例6]

水酸化コバルト粉末5000gをレーディゲミキサー装置に投入し、水溶液として、市販の乳酸アルミニウム158gと炭酸マグネシウム52gとクエン酸283gを水1000gに溶かした溶液に、Zr含量15.1重量%の炭酸ジルコニルアンモニウム $(\text{NH}_4)_2[\text{Zr}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$ 水溶液を325g添加したpH9.5のカルボン酸塩水溶液(カルボン酸塩の濃度:19重量%)を用いた他は実施例5と同様に行った。得られた前駆体と炭酸リチウム1997gを混合し、950℃で12時間焼成し、 $\text{LiAl}_{0.01}\text{Co}_{0.97}\text{Mg}_{0.01}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ の組成のリチウム含有複合酸化物粉末を得た。この粉末のプレス密度は3.11g/cm³であった。

また、この粉末を用いて実施例1と同様にして、正極体を製造し、電池を組み立てて、その特性を測定した。正極電極層の初期重量容量密度は159mAh/g、30回サイクル後の容量維持率は99.0%、発熱開始温度169℃であった。

[0051] [実施例7]

水酸化コバルトの代わりに、市販のオキシ水酸化コバルト(コバルト含量:61.5重量%、平均粒径D50:14.7μm)を5108g用いた他は実施例6と同様に実施した。得られた $\text{LiAl}_{0.01}\text{Co}_{0.97}\text{Mg}_{0.01}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ の組成のリチウム含有複合酸化物粉末の平均粒径D50は14.9μmであり、プレス密度は3.15g/cm³であった。

また、この粉末を用いて実施例1と同様にして、正極体を製造し、電池を組み立てて、その特性を測定した。

正極電極層の初期重量容量密度は159mAh/g、30回サイクル後の容量維持率は99.2%、発熱開始温度170℃であった。

[0052] [実施例8]

水酸化コバルトの代わりに、市販の四三酸化コバルト(コバルト含量:73.1重量%、平均粒径D50:15.7μm)を4207g用いた他は実施例6と同様に実施した。得られた $\text{LiAl}_{0.01}\text{Co}_{0.97}\text{Mg}_{0.01}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ の組成のリチウム含有複合酸化物粉末の平均粒径D50は15.2μmであり、プレス密度は3.07g/cm³であった。

また、この粉末を用いて実施例1と同様にして、正極体を製造し、電池を組み立てて、その特性を測定した。

正極電極層の初期重量容量密度は159mAh/g、30回サイクル後の容量維持率は99.1%、発熱開始温度169℃であった。

[0053] [実施例9]

水酸化コバルト5000gをレーディゲミキサー装置に投入し、かつ水溶液として、市販の乳酸アルミニウム158gと炭酸マグネシウム52gとグリオキシル酸91gを水1000gに溶かした溶液に、チタン含量8.1重量%のチタンラクテート $[(\text{OH})_2\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2]$ 水溶液61gを添加した水溶液を使用した他は実施例6と同様に行った。

得られた前駆体と炭酸リチウム1997gを混合し、大気中で500℃まで7℃/分の速度で昇温した後、500℃で5時間一段目の焼成を行った。引き続き解砕や粉碎を行わず、そのままの状態950℃まで7℃/分の速度で昇温した後、大気中950℃で14時間二段目の焼成を行った。得られた $\text{LiAl}_{0.01}\text{Co}_{0.978}\text{Mg}_{0.01}\text{Ti}_{0.002}\text{O}_2$ の組成のリチウム含有複合酸化物粉末のプレス密度は3.16g/cm³であった。

また、この粉末を用いて実施例1と同様にして、正極体を製造し、電池を組み立てて、その特性を測定した。正極電極層の初期重量容量密度は159mAh/g、30回充放電サイクル後の容量維持率は98.9%、発熱開始温度167℃であった。

[0054] [実施例10]

実施例1の水酸化コバルトの代わりにNiCoMn共沈オキシ水酸化物(Ni/Co/Mn=1/1/1、平均粒径D50:10.3μm)4724gを用いた以外は同様に実施し、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ の組成比である前駆体を得た。この前駆体を空気中で950℃12時間焼成することにより、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ の組成のリチウム含有複合酸化物粉末を得た。

焼成物を解砕し得られた粉末の平均粒径D50は10.2μmであり、BET法により求めた比表面積は0.50m²/gであった。プレス密度は2.90g/cm³であった。

リチウム二次電池の正極活物質としての特性を求めた結果、25℃、2.5~4.3Vにおける初期重量容量密度は、160mAh/gであり、30回充放電サイクル後の容量維持率は97.0%であった。また4.3V充電品の発熱開始温度は193℃であった。

[0055] [比較例1]

実施例1と同じ条件であるが、カルボン酸塩水溶液を加えずに水酸化コバルト500

0gと炭酸リチウム1956gと炭酸マグネシウム51gをドラム型ミキサーを用いて乾式混合した後、空气中、950℃で12時間焼成し、次いで解砕することにより、 LiCoO_2 の組成のリチウム含有複合酸化物粉末を得た。この粉末の平均粒径D50は13.2 μm であり、プレス密度は3.01g/cm³であった。

また、この粉末を用いて実施例1と同様にして、正極体を製造し、電池を組み立てて、その特性を測定した。正極電極層の初期重量容量密度は160mAh/g、30回サイクル後の容量維持率は95.1%、発熱開始温度161℃であった。

[0056] [比較例2]

実施例6と同じ条件であるが、レーディゲミキサー装置を使用する代りにドラム型ミキサーを使用した。すなわち、水酸化コバルト粉末5000gをドラム型ミキサー装置に投入した。一方、市販の乳酸アルミニウム158gと炭酸マグネシウム52gとクエン酸283gを水1000gに溶かした溶液に、Zr含量15.1重量%の炭酸ジルコニルアンモニウム $(\text{NH}_4)_2[\text{Zr}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$ 水溶液を325g添加したpH9.5のカルボン酸塩水溶液(カルボン酸塩の濃度:19重量%)を、装置内の水酸化コバルト粉末に室温で滴下し、混合した。滴下後の湿粉を棚段型乾燥機で乾燥し、 $\text{Al}_{0.01}\text{Co}_{0.97}\text{Mg}_{0.01}\text{Zr}_{0.01}$ 前駆体を得た。前駆体は乾燥時に凝集体を形成していた。

得られた前駆体と炭酸リチウム1997gを混合した後、950℃で12時間焼成し、解砕し、 $\text{LiAl}_{0.01}\text{Co}_{0.97}\text{Mg}_{0.01}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ の組成のリチウム含有複合酸化物粉末を得た。この粉末について、レーザー散乱式粒度分布測定装置を用いて測定した平均粒径D50は20.5 μm であり、プレス密度は3.01g/cm³であった。この粉末の残存アルカリ量を電位差滴定により求めたところ、0.06重量%であった。

また、この粉体を用いて実施例1と同様にして、正極体を製造し、電池を組み立てて、その特性を測定した。正極電極層の初期重量容量密度は156mAh/g、30回サイクル後の容量維持率は97.0%、発熱開始温度163℃であった。

[0057] [比較例3]

実施例6と同じ条件であるが、水酸化コバルト5000gをレーディゲミキサーに投入し、水溶液として市販の乳酸アルミニウム158gと炭酸マグネシウム52gとクエン酸283gを水1000gに溶かした溶液に、Zr含量15.1重量%の炭酸ジルコニルアンモニウム

$(\text{NH})_4[\text{Zr}(\text{CO})_3(\text{OH})_2]$ 水溶液を325g添加したpH9.5のカルボン酸の塩からなる水溶液(溶液中のカルボン酸化合物の濃度:19重量%)をスプレー装置を用いずに滴下して混合した。滴下後の湿粉を250rpmで攪拌しながら、100℃で乾燥した。乾燥後の前駆体は乾燥時に造粒体を形成しており、その後のリチウム塩化を行うことができなかった。

産業上の利用可能性

[0058] 本発明によって得られるリチウム含有複合酸化物は、リチウム二次電池正極用の正極活物質などとして広く使用される。リチウム二次電池正極用の正極活物質として使用された場合、体積容量密度が大きく、安全性が高く、充放電サイクル耐久性に優れ、更には、低温特性に優れた正極を有するリチウム二次電池が提供される。

なお、2005年5月17日に出願された日本特許出願2005-144506号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [1] リチウム源、N元素源、M元素源、及び必要に応じてフッ素源を含む混合物を酸素含有雰囲気下で焼成を行い、一般式 $\text{Li}_p \text{N}_x \text{M}_y \text{O}_z \text{F}_a$ (但し、Nは、Co、Mn及びNiからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、Mは、N以外の遷移金属元素、Al及びアルカリ土類金属元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。 $0.9 \leq p \leq 1.2$ 、 $0.97 \leq x < 1.00$ 、 $0 < y \leq 0.03$ 、 $1.9 \leq z \leq 2.2$ 、 $x + y = 1$ 、 $0 \leq a \leq 0.02$) で表されるリチウム含有複合酸化物を製造する方法であって、上記N元素源及びM元素源として、N元素源を含む粉末に対してM元素源含有溶液を噴霧しながら乾燥処理をしたものを使用することを特徴とするリチウム二次電池正極用リチウム含有複合酸化物の製造方法。
- [2] M元素源含有溶液が、分子内にカルボン酸基又は水酸基を合計で2つ以上有する化合物を含む溶液である請求項1に記載の製造方法。
- [3] カルボン酸基又は水酸基を合計で2つ以上有する化合物のM元素源含有溶液中の濃度が30重量%以下である請求項1又は2に記載の製造方法。
- [4] 乾燥処理が温度80～150℃でなされる請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。
- [5] 前記焼成を250～700℃での前段焼成と、続く850～1100℃での後段焼成とで行う請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。
- [6] N元素がCo、Ni、CoとNi、MnとNi、又はCoとNiとMnである請求項1～5のいずれかに記載の製造方法。
- [7] M元素源含有溶液中のM元素が、Zr、Hf、Ti、Nb、Ta、Mg、Cu、Sn、Zn及びAlからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素である請求項1～6のいずれかに記載の製造方法。
- [8] 前記噴霧しながらの乾燥処理を、攪拌加熱機能を併せもった装置中で行う請求項1～7のいずれかに記載の製造方法。
- [9] 前記攪拌加熱機能を併せもった装置が、水平軸型の攪拌機構とスプレー式注液機構と加熱機構とを有する請求項8に記載の製造方法。
- [10] 請求項1～9のいずれかに記載の製造方法により製造されたリチウム含有複合酸化

物を含むリチウム二次電池用正極。

[11] 請求項10に記載された正極を使用したリチウム二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/309849

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/58(2006.01)i, C01G51/00(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M10/40(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, C01G51/00, H01M4/02, H01M10/40

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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 A	JP 2004/051771 A1 (Seimi Chemical Co., Ltd.), 17 June, 2004 (17.06.04), Page 2, lines 16 to 19; page 10, line 10 to page 11, line 38 & US 2005/021645 A1	10-11 1-9
X A	JP 2004-220897 A (Seimi Chemical Co., Ltd.), 05 August, 2004 (05.08.04), Par. Nos. [0010], [0044] to [0052] (Family: none)	10-11 1-9
A	JP 9-50811 A (Denso Corp.), 18 February, 1997 (18.02.97), Full text & US 5742070 A	1-11

☒ 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
11 August, 2006 (11.08.06)

Date of mailing of the international search report
22 August, 2006 (22.08.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/309849

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 2003-272628 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 26 September, 2003 (26.09.03), Full text (Family: none)	1-11

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(2006.01)i, C01G51/00(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M10/40(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, C01G51/00, H01M4/02, H01M10/40

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 0 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 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 請求の範囲の番号
X A	WO 2004/051771 A1(セイミケミカル株式会社) 2004.06.17, 第2頁, 第16-19行, 及び, 第10頁, 第10行-第11頁, 第38行 &US 2005/021645 A1	1 0 - 1 1 1 - 9
X A	JP 2004-220897 A(セイミケミカル株式会社) 2004.08.05, 【0010】, 【0044】 - 【0052】 (ファミリーなし)	1 0 - 1 1 1 - 9

☒ 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

1 1 . 0 8 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 8 . 2 0 0 6

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)

青木 千歌子

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

4 X

9 3 5 1

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 請求の範囲の番号
A	JP 9-50811 A(株式会社デンソー) 1997. 02. 18, 全文 &US 5742070 A	1 - 1 1
A	JP 2003-272628 A(三菱化学株式会社) 2003. 09. 26, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 1