

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7683680号
(P7683680)

(45)発行日 令和7年5月27日(2025.5.27)

(24)登録日 令和7年5月19日(2025.5.19)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 M	4/525(2010.01)	H 0 1 M	4/525
H 0 1 M	4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/505
C 0 1 G	53/506(2025.01)	C 0 1 G	53/506
F 2 7 B	7/12 (2006.01)	F 2 7 B	7/12
F 2 7 B	7/14 (2006.01)	F 2 7 B	7/14

請求項の数 5 (全21頁)

(21)出願番号	特願2023-508825(P2023-508825)	(73)特許権者	000005083 株式会社プロテリアル 東京都江東区豊洲五丁目6番36号
(86)(22)出願日	令和4年2月22日(2022.2.22)	(72)発明者	高野 秀一 東京都港区港南一丁目2番70号 日立 金属株式会社内
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/007418	(72)発明者	所 久人 東京都港区港南一丁目2番70号 日立 金属株式会社内
(87)国際公開番号	WO2022/202066	(72)発明者	軍司 章 東京都港区港南一丁目2番70号 日立 金属株式会社内
(87)国際公開日	令和4年9月29日(2022.9.29)	(72)発明者	高橋 心 東京都港区港南一丁目2番70号 日立 金属株式会社内
審査請求日	令和6年1月11日(2024.1.11)		
(31)優先権主張番号	特願2021-54392(P2021-54392)		
(32)優先日	令和3年3月26日(2021.3.26)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(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

(57)【特許請求の範囲】

【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、回転可能な炉心管を有した焼成炉を用いて、

前記前駆体を前記炉心管内の加熱領域で回転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、酸素雰囲気下で前記前駆体を酸化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、

前記炉心管は、

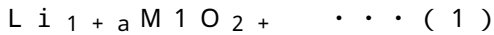
前記取入口から前記加熱領域の間に設けられた供給側らせん羽根と、

前記加熱領域から前記取出口の間に設けられた排出側らせん羽根と、

を備え、前記供給側らせん羽根と前記排出側らせん羽根は、逆向きのらせん溝が切られ

ており、

前記バッチ焼成処理過程において、前記加熱領域に前記前駆体を集約す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。



(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及びは、-0.1 a 0.2、-0.2 0.2、を満たす数である。)

【請求項2】

前記炉心管内の加熱領域内にはリフターを備え、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。

10

【請求項3】

前記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3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5】

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0.1 μm以上0.5 μm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5 μm以上20 μm以下とし、

20

前記焼成工程は、

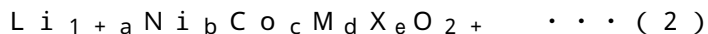
前記造粒粉体を200 以上500 以下の熱処理温度で0.5時間以上5時間以下に亘って熱処理して前記前駆体を得る第1熱処理工程を任意に有し、

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前記焼成体を得る第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前記リチウム複合化合物を得る第3熱処理工程と、

30

を有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。



[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 < 0.2を満たす数である。]

【発明の詳細な説明】

40

【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】

高いエネルギー密度を有し、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、エネルギー密度が高く、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

50

、鉄道車両、ハイブリッド鉄道車両、ハイブリッド自動車、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きている。リチウムイオン二次電池用正極活物質の一種に、 Li-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。

10

【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。

20

【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て、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。

30

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】

40

【0008】

【文献】特開2002-277166号公報

【文献】国際公開2009/098835号公報

【文献】国際公開2017/213002号公報

【文献】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

50

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事は、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。

10

【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とする。

20

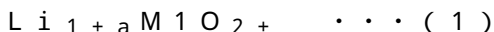
【課題を解決するための手段】

【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、回転可能な炉心管を有した焼成炉を用いて、前記前駆体を前記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、前記炉心管は、前記取入口から前記加熱領域の間に設けられた供給側らせん羽根と、前記加熱領域から前記取出口の間に設けられた排出側らせん羽根と、を備え、前記供給側らせん羽根と前記排出側らせん羽根は、逆向きのらせん溝が切られており、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。

30

40



（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bは、-0.1 ≤ a ≤ 0.2、-0.2 ≤ b ≤ 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、前記炉心管内の加熱領域内にはリフターを備え、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】

50

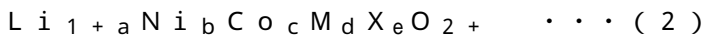
本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法において、前記加熱領域にあるリフターがらせん状の羽根であることは好ましい。

【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 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 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 $5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 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。



[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及びは、それぞれ、 $-0.1 < a < 0.2$ 、 $0 < b < 1.0$ 、 $0 < c < 0.20$ 、 $0 < d < 0.20$ 、 $0 < e < 0.20$ 、 $b + c + d + e = 1$ 、及び、 $-0.2 < < 0.2$ 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、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（攪拌羽根）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。

10

【0022】

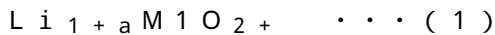
〔正極活物質〕

本実施形態に係る正極活物質は、結晶構造として $-NaFeO_2$ 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。

20

【0023】

本実施形態に係る正極活物質は、次の式（1）



（但し、前記式（1）中、 M_1 は、 Li 以外の金属元素であって少なくとも Ni を含み、 M_1 における前記 Ni の割合が70原子%以上、 a 及びは、 $-0.1 \leq a \leq 0.2$ 、 $-0.2 \leq \leq 0.2$ 、を満たす数である。）で表される。

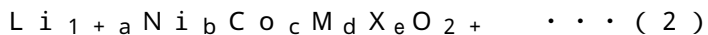
30

【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（ M_1 ）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、高いエネルギー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（ M_1 ）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）：



〔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 及びは、それぞれ、 $-0.1 \leq a \leq 0.2$ 、 $0.7 \leq b \leq 1.0$ 、 $0 \leq c \leq 0.20$ 、 $0 \leq d \leq 0.20$ 、 $0 \leq e \leq 0.2$ 、 $b + c + d + e = 1$ 、及び、 $-0.2 < < 0.2$ を満たす数である。〕で表される。

40

【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

50

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 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： LiM_1O_2 で表されるリチウム複合化合物の量論比、すなわち $Li:M_1:O=1:1:2$ 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。

10

【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。

20

【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。

30

【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。

40

【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。

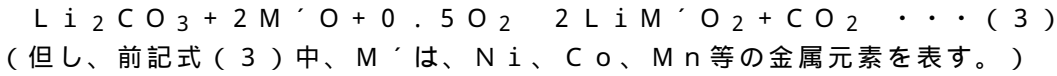
【0035】

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、

50

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】



【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が大きいくほど、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)におけるは、-0.2以上、且つ、0.2以下とする。は、一般式： $\text{LiM}'\text{O}_2$ 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。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

10

20

30

40

50

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。

10

【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、粉碎及び混合して粉末状の混合粉体を得る。原料を粉碎する粉碎機としては、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碎機を用いることができる。原料の粉碎は、乾式粉碎及び湿式粉碎のいずれであってもよい。湿式粉碎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。

20

【0047】

混合工程S1では、炭酸リチウム等の原料を平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下になるまで粉碎することが好ましく、スラリーの平均粒径を $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.3\mu\text{m}$ 以下とし、平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ 以下になるまで粉碎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碎されていると、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、粉碎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。

30

【0048】

混合工程S1では、湿式粉碎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碎して混合し、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】

40

噴霧乾燥により造粒する二次粒子の平均粒径は、 $5\mu\text{m}$ 以上、且つ、 $25\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 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

50

するリチウム複合化合物が形成される。なお、焼成工程 S 2 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。

【 0 0 5 1 】

焼成工程 S 2 は、図 1 に示すように、第 1 熱処理工程 S 2 1 と、第 2 熱処理工程 S 2 2 と、第 3 熱処理工程 S 2 3 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。

10

【 0 0 5 2 】

第 1 熱処理工程 S 2 1 では、混合工程 S 1 で得られた混合粉体を 2 0 0 以上、且つ、5 0 0 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 S 2 1 は、混合工程 S 1 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。

【 0 0 5 3 】

第 1 熱処理工程 S 2 1 において、熱処理温度が 2 0 0 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 5 0 0 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。

20

【 0 0 5 4 】

第 1 熱処理工程 S 2 1 における熱処理温度は、2 5 0 以上、且つ、4 0 0 以下であることが好ましく、2 5 0 以上、且つ、3 8 0 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 S 2 1 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。

30

【 0 0 5 5 】

第 1 熱処理工程 S 2 1 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。

【 0 0 5 6 】

第 1 熱処理工程 S 2 1 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。

40

【 0 0 5 7 】

第 2 熱処理工程 S 2 2 では、第 1 熱処理工程 S 2 1 で得られた前駆体を 6 0 0 以上、且つ、7 5 0 未満の熱処理温度で、1 0 時間以上、且つ、1 0 0 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 S 2 2 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。

【 0 0 5 8 】

50

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。

10

【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】

20

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。

30

【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。

40

【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。雰囲気中の酸素濃度は、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、雰囲気中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

50

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、雰囲気中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

10

20

30

40

50

理工程 S 2 3 は、同一の加熱装置を用いてもよいし、異なる加熱装置を用いてもよい。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 S 2 2 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。

【 0 0 7 3 】

[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。

10

【 0 0 7 4 】

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。

20

【 0 0 7 5 】

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 ~ 3 r p m 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 1 r p m 程度としたとき、焼成時間は 1 5 ~ 5 0 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。

30

【 0 0 7 6 】

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。

【 0 0 7 7 】

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 H L 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、攪拌作用のあるリフター (攪拌羽根) 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。

40

50

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ため、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。

10

【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、ビーズミルにて粉碎混合を実施し、平均粒径0.16μmの粉碎粉とした。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。

20

【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。

30

【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中で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）。

40

【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

50

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。

10

【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中で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。

20

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。

30

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。

40

【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

50

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、アルゴンガスでパブリングした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。

10

【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。

20

$$\text{反応率}(\%) = [(L1 - L2) \div L1] \times 100 \dots (4)$$

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/cm³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。

30

【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LiPF₆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。

40

【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】

50

【表 1 - 1】

	化学組成	第2熱処理工程			
		焼成温度 [°C]	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

【 0 0 9 6 】

10

20

30

40

50

【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 [°C]	焼成時間 [h]	炭酸リチウム溶出量 [質量%]	
0.7~0.8	97~98	840	10	0.19	4.3-2.5V 0.2CA
0.6~0.8	97~98	840	10	0.2	195
0.7~1.6	95~98	840	10	0.23	194
-	-	-	-	-	183
3.2~3.7	87~89	820	1	0.40	-

10

20

30

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

50

である。実施例 3 では、保持時間が実施例 2 (3 0 時間) に比べて 1 8 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 1 8 時間より 3 0 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。

【 0 0 9 8 】

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。

10

【 0 0 9 9 】

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する。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。

20

【 符号の説明 】

【 0 1 0 0 】

S 1 : 混合工程、S 2 : 焼成工程、S 2 1 : 第 1 熱処理工程、S 2 2 : 第 2 熱処理工程、S 2 3 : 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

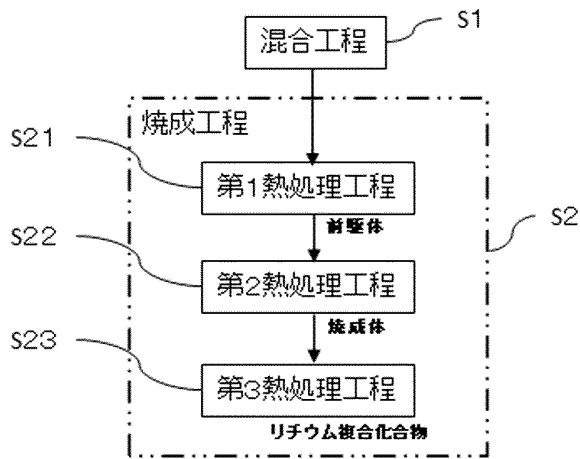
30

40

50

【図面】

【図 1】



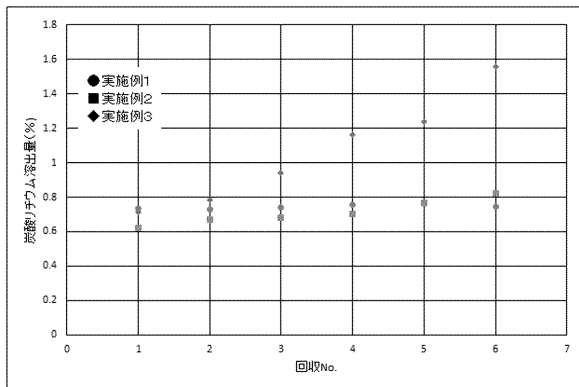
【図 2】

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°

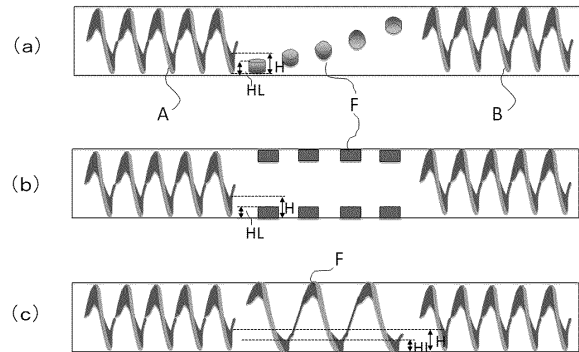
10

20

【図 3】



【図 4】



30

40

50

フロントページの続き

審査官 式部 玲

- (56)参考文献 特開2019-160801(JP,A)
特開2013-155989(JP,A)
特開平11-255541(JP,A)
特開2005-067972(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|---------------|
| H01M | 4/00 - 4/62 |
| C01G | 53/00 - 53/84 |
| F27B | 7/12 |
| F27B | 7/14 |