

(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
2020年7月30日(30.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/152770 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) C01G 53/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/001796

(22) 国際出願日: 2019年1月22日(22.01.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 住友金属鉱山株式会社
(SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/
JP]; 〒1058716 東京都港区新橋5丁目1
1番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大下 寛子(OSHITA Hiroko); 〒7920002
愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属
鉱山株式会社 電池研究所内 Ehime (JP). 漁

師 一臣(RYOSHI Kazuomi); 〒7920002 愛媛県
新居浜市磯浦町17-3 住友金属鉱山株
式会社 電池研究所内 Ehime (JP).

(74) 代理人: 小池 晃, 外 (KOIKE Akira et al.);
〒1050001 東京都港区虎ノ門5丁目13番7
号 虎ノ門A&K-1P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, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) Title: NICKEL-COBALT-ALUMINUM COMPOSITE HYDROXIDE, PRODUCTION METHOD FOR NICKEL-COBALT-ALUMINUM COMPOSITE HYDROXIDE, AND LITHIUM-NICKEL-COBALT-ALUMINUM COMPOSITE OXIDE

(54) 発明の名称: ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法及び、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物

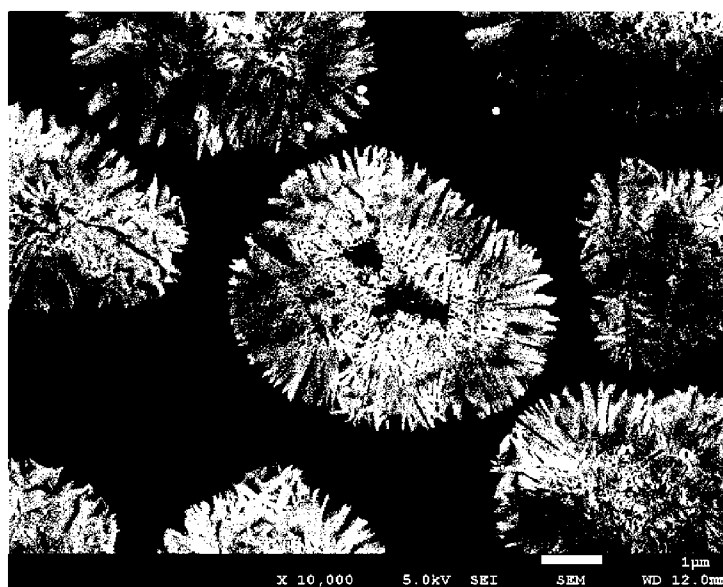


FIG.1

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to reliably reduce the sodium content, and to provide a precursor of a positive electrode active material for a lithium ion secondary battery with which it is possible to increase the battery capacity. Provided is a nickel-cobalt-aluminum composite hydroxide that is a precursor for a positive electrode active material and is composed of secondary particles obtained by aggregating primary particles containing nickel, cobalt and aluminum, or is composed of the primary particles and the secondary particles, said nickel-cobalt-aluminum composite



WO 2020/152770 A1

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

hydroxide being characterized in that the sodium content of the nickel-cobalt-aluminum composite hydroxide is less than 0.0005 mass%.

(57) 要約: 特にナトリウムの含有量を確実に低減させ、高容量化が可能なりチウムイオン二次電池の正極活物質の前駆体を提供することを目的とする。ニッケル、コバルト、アルミニウムを含む一次粒子が凝集した二次粒子、又は前記一次粒子と前記二次粒子で構成された、正極活物質の前駆体であるニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物であって、前記ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物に含まれるナトリウム含有量が、0.0005質量%未満であることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法及び、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物

技術分野

[0001] 本発明は、ニッケル、コバルト、アルミニウムを含む一次粒子が凝集した二次粒子、又は一次粒子と二次粒子で構成された、正極活物質の前駆体であるニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法及び、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物に関する。

背景技術

[0002] 近年、スマートフォンやタブレット端末及びノート型パソコンなどの携帯電子機器の普及に伴い、高いエネルギー密度を有する、小型で軽量の非水系電解質二次電池をはじめ、ハイブリッド自動車や電気自動車用の電池として、高出力の二次電池の開発ニーズが拡大している。

[0003] この様なニーズに対応出来る二次電池として、リチウムイオン二次電池が挙げられる。リチウムイオン二次電池は、正極及び負極のほか、電解液などで構成され、正極及び負極の活物質は、リチウムを脱離や挿入することの可能な材料が用いられている。リチウムイオン二次電池は、現在も、研究・開発が盛んに行われているが、このうち、層状又はスピネル型のリチウム金属複合酸化物を正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池では、4 V級の高い電圧が得られるため、高いエネルギー密度を有する電池として実用化が進んでいる。

[0004] この中でも、リチウムニッケルコバルト複合酸化物は、電池容量のサイクル特性が良く、低抵抗で高出力が得られる材料として注目されており、近年では、搭載スペースに制約を受ける電気自動車用電源やハイブリッド車用電

源にも好適であり、車載用電源として重要視されている。一般的に、リチウムニッケルコバルト複合酸化物は、前駆体となるニッケルコバルト複合水酸化物をリチウム化合物と混合し、焼成する工程によって製造する。

[0005] このニッケルコバルト複合水酸化物には、製造工程で用いる原料や薬剤由来の硫酸根、塩素根、ナトリウムなど不純物が含まれる。これらの不純物は、ニッケルコバルト複合水酸化物とリチウム化合物とを混合し、焼成する工程において、副反応などを誘発してリチウムとの反応を悪化させるために、層状構造であるリチウムニッケルコバルト複合酸化物の結晶性を低下させる。

[0006] 不純物の影響で、結晶性が低くなったりリチウムニッケルコバルト複合酸化物は、正極活物質として電池を構成する際、固相内でのリチウムの拡散を阻害して電池容量が低下する。また、これらの不純物は、充放電反応には殆ど寄与しないため、電池の構成において、正極材料の不可逆容量に相当する分は、負極材料を余計に電池に使用せざるを得ない。その結果、電池全体としての重量当り、若しくは体積当りの容量が小さくなり、不可逆容量として負極に余分なりチウムが蓄積されることから、安全性の面からも問題となっている。

[0007] 不純物としては、硫酸根や塩素根、ナトリウムなどが挙げられ、従来よりそれらの不純物を除去する技術が開示されている。

[0008] 例えば、特許文献1には、ニオブ含有遷移金属複合水酸化物を得る晶析工程を行い、得られたニオブ含有遷移金属複合水酸化物を、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウムなどの炭酸塩水溶液で洗浄することにより、硫酸根や塩素根を低減させることが開示されている。

[0009] また、特許文献2には、晶析反応からニッケルマンガンコバルト複合水酸化物を製造する工程において、pH調整に用いるアルカリ溶液を、アルカリ金属水酸化物と炭酸塩の混合溶液とすることで、不純物である硫酸根、塩素根、炭酸根を低減させることが開示されている。

[0010] また、特許文献3～4には、晶析工程で得られた粒子内部に空隙構造を有

するニッケルマンガン複合水酸化物粒子又はニッケル複合水酸化物粒子を、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム及び炭酸水素ナトリウムなどの炭酸塩水溶液で洗浄することにより、硫酸根や塩素根、ナトリウムを低減させることが開示されている。

- [0011] また、特許文献5には、ニッケルアンミン錯体、コバルトアンミン錯体及びM元素源を混合して得たニッケルーコバルトーM元素含有水溶液又は水性分散液を加熱して、ニッケルアンミン錯体及びコバルトアンミン錯体を熱分解させ、硫酸根、塩素根、ナトリウム、鉄などの不純物含有量が少ないニッケルーコバルトーM元素含有複合化合物を用いることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：特開2015-122269号公報
特許文献2：特開2016-117625号公報
特許文献3：国際公開第2015/146598号
特許文献4：特開2015-191848号公報
特許文献5：国際公開第2012/020768号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] しかしながら、特許文献1～2については、ナトリウムの除去について全く触れられていない。また、特許文献3～4については、空隙率が3%程度の中実レベルの前駆体においても、依然として、ナトリウムが0.001～0.015質量%残存しており、ナトリウム低減が不十分である。さらに特許文献5については、熱分解によってニッケルーコバルトーM元素含有複合化合物を得ているため、粒子の球状や粒度分布、比表面積の観点から、正極活物質とした際に、十分な電池特性となるかが疑問視される。特にアルミニウムを含むニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物に着眼したものではない。

[0014] そこで本発明の目的は、充放電反応にも殆ど寄与しない不純物のうち、特にナトリウムの含有量を確実に低減させ、高容量化が可能なリチウムイオン二次電池の正極活物質の前駆体である、ニッケル、コバルト、アルミニウムを含むニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法及び、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物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

[0015] 本発明の一態様に係るニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物は、ニッケル、コバルト、アルミニウムを含む一次粒子が凝集した二次粒子、又は前記一次粒子と前記二次粒子で構成された、正極活物質の前駆体であるニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物であって、前記ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物に含まれるナトリウム含有量が、0.0005質量%未満であることを特徴とする。

[0016] このようにすれば、ナトリウムの含有量を確実に低減させ、高容量化が可能なリチウムイオン二次電池の正極活物質の前駆体である、ニッケル、コバルト、アルミニウムを含むニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を提供することができる。

[0017] このとき、本発明の一態様では、前記ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の比表面積が、 $30 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ としてもよい。

[0018] このようにすれば、比表面積を大きくすることで、より高容量化が可能なリチウムイオン二次電池を得ることが可能な正極活物質の前駆体である、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を提供することができる。

[0019] このとき、本発明の一態様では、前記ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物に含まれる硫酸根含有量が、0.2質量%以下、かつ塩素根含有量が0.01質量%以下としてもよい。

[0020] このようにすれば、硫酸根、塩素根及びナトリウムの含有量を確実に低減させ、より高容量化が可能なリチウムイオン二次電池を得ることが可能な正極活物質の前駆体である、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を提

供することができる。

[0021] このとき、本発明の一態様では、前記ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の粒度分布の広がりを示す指標である〔 $(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}$ 〕が、0.55以下としてもよい。

[0022] このようにすれば、正極活物質とした際の微粒子や大径粒子の割合が少なくなるので、この正極活物質を正極に用いたりリチウムイオン二次電池では、安全性に優れ、良好なサイクル特性及び電池出力を得ることが出来る。

[0023] このとき、本発明の一態様では、前記ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物が、一般式： $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y(\text{OH})_{2+a}$ （但し、 $0.05 \leq x \leq 0.35$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.20$ 、 $x + y < 0.40$ 、 $0 \leq a \leq 0.5$ ）で表されることとしてもよい。

[0024] このようにすれば、上記ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物のナトリウムの含有量を確実に低減させ、高容量化が可能なりチウムイオン二次電池を得ることが可能な正極活物質の前駆体である、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を提供することができる。

[0025] 本発明の一態様では、ニッケル、コバルト、アルミニウムを含む一次粒子が凝集した二次粒子、又は前記一次粒子と前記二次粒子で構成された、正極活物質の前駆体であるニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法であって、ニッケル、コバルト、アルミニウムを含む原料溶液と、アンモニウムイオン供給体を含む溶液と、アルカリ溶液とを添加して得られた反応溶液中で晶析し、遷移金属複合水酸化物を得る晶析工程と、前記晶析工程で得られた前記遷移金属複合水酸化物を、洗浄液で洗浄する洗浄工程とを有し、前記晶析工程における前記アルカリ溶液は、アルカリ金属水酸化物と炭酸塩との混合溶液であり、前記混合溶液の前記アルカリ金属水酸化物に対する前記炭酸塩の比である $[\text{CO}_3^{2-}] / [\text{OH}^-]$ が、0.002～0.050であり、前記晶析工程では、非酸化性雰囲気中で晶析を行い、前記洗浄工程における前記洗浄液は、濃度が0.05 mol/L以上の炭酸水素アンモニウム溶液であることを特徴とする。

- [0026] このようにすれば、ナトリウムの含有量を確実に低減させ、高容量化が可能なリチウムイオン二次電池の正極活物質の前駆体である、ニッケル、コバルト、アルミニウムを含むニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法を提供することができる。
- [0027] このとき、本発明の一態様では、前記晶析工程において、前記アルミニウムを含む原料溶液に、アルミニウム供給体であるアルミン酸ナトリウムと水酸化ナトリウムを含む溶液を添加してもよい。
- [0028] このようにすれば、粒度分布が狭く粒径が整ったニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を得ることができる。
- [0029] このとき、本発明の一態様では、前記アルミニウム供給体は、アルミニウムに対するナトリウムのモル比が1.0～3.0としてもよい。
- [0030] このようにすれば、粒度分布が狭く粒径が整った粒子かつ、アルミニウムの分散が均一化したニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を得ることができる。
- [0031] このとき、本発明の一態様では、前記晶析工程では、前記反応溶液のアンモニア濃度を、10～20 g/Lの範囲内に維持してもよい。
- [0032] このようにすれば、金属イオンの溶解度が大きくなり、一次粒子の成長が促進され、緻密な複合水酸化物粒子が得られ、また金属イオンの溶解度が安定するため形状及び粒径が整った複合水酸化物粒子を得ることができる。
- [0033] このとき、本発明の一態様では、前記晶析工程は、さらに核生成工程と粒子成長工程とを有し、前記核生成工程では、液温25℃を基準に測定するpHが、12.0～14.0となる様に、前記アルカリ溶液を前記反応溶液に添加して核生成を行い、前記粒子成長工程では、前記核生成工程で形成された核を含む前記反応溶液を、液温25℃を基準に測定するpHが、10.5～12.0となる様にアルカリ溶液を添加してもよい。
- [0034] このようにすれば、狭い粒度分布を持つニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物が得られる。
- [0035] このとき、本発明の一態様では、前記洗浄工程を経て得られた前記ニッケ

ルコバルトアルミニウム複合水酸化物は、ニッケル、コバルト、アルミニウムを含む一次粒子が凝集した二次粒子、又は前記一次粒子と前記二次粒子で構成された、正極活物質の前駆体であり、前記ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物に含まれるナトリウム含有量が、0.0005質量%未満としてもよい。

[0036] このようにすれば、ナトリウムの含有量を確実に低減させ、高容量化が可能なリチウムイオン二次電池の正極活物質の前駆体である、ニッケル、コバルト、アルミニウムを含むニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を提供することができる。

[0037] 本発明の一態様では、リチウム、ニッケル、コバルト、アルミニウムを含む一次粒子が凝集した二次粒子、又は前記一次粒子と前記二次粒子で構成されたリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物であって、前記リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物に含まれるナトリウム含有量が、0.0005質量%未満であることを特徴とする。

[0038] このようにすれば、ナトリウムの含有量を確実に低減させ、高容量化が可能なリチウムイオン二次電池の正極活物質である、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物を提供することができる。

[0039] このとき、本発明の一態様では、前記リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物に含まれる硫酸根含有量が0.15質量%以下、塩素根含有量が0.005質量%以下、かつLi席占有率が99.0%以上としてもよい。

[0040] このようにすれば、硫酸根、塩素根及びナトリウムの含有量を確実に低減させ、高容量化が可能なリチウムイオン二次電池の正極活物質である、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物を提供することができる。

発明の効果

[0041] 本発明によれば、特にナトリウムの含有量を確実に低減させ、高容量化が可能なリチウムイオン二次電池の正極活物質の前駆体である、ニッケル、コバルト、アルミニウムを含むニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物、

ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法及び、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0042] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係るニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の断面SEM写真であり、内部構造が中実構造であることを示す図である。

[図2]図2は、本発明の一実施形態に係るニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法の概略を示す工程図である。

発明を実施するための形態

[0043] 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討したところ、特にアルミニウムを含むニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造において、晶析工程における反応雰囲気を制御し、晶析工程で用いるアルカリ溶液をアルカリ金属水酸化物と炭酸塩との混合溶液とすることに加えて、晶析工程で得られた遷移金属複合水酸化物を、洗浄工程で炭酸水素塩（重炭酸塩）含有の洗浄液である炭酸水素アンモニウム溶液を用いて洗浄することによって、不純物である硫酸根、塩素根及びナトリウムを、より効率良く、より低濃度に低減出来るとの知見を得て、本発明を完成したものである。以下、本発明の好適な実施の形態について説明する。

[0044] なお、以下に説明する本実施形態は、特許請求の範囲に記載された本発明の内容を不当に限定するものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で変更が可能である。また、本実施形態で説明される構成の全てが本発明の解決手段として必須であるとは限らない。本発明の一実施形態に係るニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法及び、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物について、下記の順に説明する。

1. ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物
2. リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物
3. ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法

3-1. 晶析工程

3-1-1. 核生成工程

3-1-2. 粒子成長工程

3-2. 洗浄工程

[0045] <1. ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物>

本発明の一実施形態に係るニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物は、ニッケル、コバルト、アルミニウムを含む一次粒子が凝集した二次粒子、又は前記一次粒子と前記二次粒子で構成された、正極活物質の前駆体である。

[0046] そして、上記ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物に含まれるナトリウム含有量が、0.0005質量%未満であることを特徴とする。以下、本発明の一実施形態に係るニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物について具体的に説明する。

[0047] [粒子の組成]

ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物は、その組成が、一般式： $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y(\text{OH})_{2+a}$ （但し、 $0.05 \leq x \leq 0.35$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.20$ 、 $x+y < 0.40$ 、 $0 \leq a \leq 0.5$ ）で表される様に、調整されることが好ましい。

[0048] 上記一般式において、コバルト含有量を示す x は、 $0.05 \leq x \leq 0.35$ が好ましい。コバルトを適度に添加することで、サイクル特性の向上や充放電に伴うリチウムの脱離挿入による結晶格子の膨張収縮挙動をより低減出来る。コバルト含有量が少な過ぎて x が0.05未満であると、期待する効果を得ることが出来にくいため好ましくない。一方、コバルト含有量が多過ぎて x が0.35を超えると、初期放電容量の低下が大きくなる可能性があり、更に、コスト面で不利となる問題もあるため好ましくない。従って、コバルト含有量を示す x は、 $0.05 \leq x \leq 0.35$ が好ましく、電池特性やコストをより考慮すると、 $0.07 \leq x \leq 0.25$ が好ましく、実質的には、 $0.10 \leq x \leq 0.20$ とすることがより好ましい。

[0049] また、アルミニウム含有量を示す y は、 $0.01 \leq y \leq 0.2$ が好ましい。この範囲内で、アルミニウムを添加すると、電池が正極活物質として用いられた際に、耐久特性や安全性をより向上させることが出来る。特に、アルミニウムは、粒子内部へ均一に分布する様に調整されていれば、粒子全体で上記効果を得られるため、同じ添加量でより大きな効果が発揮され、容量低下を抑制出来るという利点がある。アルミニウム添加量が少な過ぎて、 y が 0.01 未満になると、期待する効果を得にくいため好ましくない。一方、 0.2 を超えると、アルミニウム添加量が多過ぎて、Redox 反応に貢献する金属元素が減少し、電池容量が低下する場合があるため好ましくない。

[0050] その他、粒子の組成に関する分析方法は、特に限定されないが、例えば、酸分解－ICP 発光分光分析法などによる、化学分析手法から求めることが出来る。

[0051] [粒子構造]

ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物は、複数の一次粒子が凝集して形成された、球状の二次粒子により構成される。二次粒子を構成する一次粒子の形状としては、板状、針状、直方体状、楕円状、菱面体状などの様々な形状を採り得る。また、複数の一次粒子の凝集状態も、ランダムな方向に凝集する場合のほか、中心から放射状に粒子の長径方向が凝集する場合も本発明に適用することは可能である。

[0052] 凝集状態としては、板状や針状の一次粒子が、ランダムな方向に凝集して二次粒子を形成していることが好ましい。このような構造の場合は、一次粒子間にほぼ均一な空隙が生じて、リチウム化合物と混合して焼成する際に、溶融したリチウム化合物が二次粒子内へ行き渡り、リチウムの拡散が十分に行われるからである。

[0053] なお、一次粒子及び二次粒子の形状観察方法は、特に限定されないが、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の断面を、走査型電子顕微鏡 (SEM) などを用いて観察することにより測定出来る。

[0054] [粒子内部構造]

本発明の一実施形態に係るニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物は、中実構造を有しており、二次粒子内部に中空構造や多孔構造を持たない。二次粒子内部に空隙が無いため、最も粒子強度に優れる。よって、正極活物質の長寿命化となる。

[0055] また、この中実構造は、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物粒子を、走査型電子顕微鏡（SEM）で断面を観察することによって確認出来る。

[0056] [平均粒径（MV）]

ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物は、粒子の平均粒径が3～20 μm に調整されていることが好ましい。平均粒径が3 μm 未満の場合には、正極を形成した時に、粒子の充填密度が低下して正極の容積当りの電池容量が低下する場合があるため好ましくない。その一方、平均粒径が20 μm を超えると、正極活物質の比表面積が低下し、電池の電解液との界面が減少することにより正極の抵抗が上昇して電池の出力特性が低下する場合があるため好ましくない。従って、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物は、粒子の平均粒径を3～20 μm 、好ましくは3～15 μm 、より好ましくは4～12 μm となる様に調整すれば、この正極活物質を正極材料に用いたりリチウムイオン二次電池において、容積当りの電池容量を大きくすることができ、安全性が高く、サイクル特性が良好である。

[0057] また、平均粒径の測定方法は、特に限定されないが、例えば、レーザー回折・散乱法を用いて測定した体積基準分布から求めることが出来る。

[0058] [不純物含有量]

一般的に、ニッケルコバルト複合水酸化物やニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物は、不純物として硫酸根、塩素根、ナトリウムを含有する。これらの不純物は、リチウムとの反応を悪化させる原因となり、充放電反応にも殆ど寄与しないため、可能な限り除去し、その含有量を低減することが好ましい。また、詳細は後述するが、アルミニウムを含むニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を製造する際、硫酸塩ではなくアルミン酸ナトリ

ウムと水酸化ナトリウムを使用することが好ましく、アルミニウムを含まないニッケルコバルト複合水酸化物を製造する場合よりも、晶析時のナトリウム濃度が高くなり、洗浄によるナトリウムの除去が困難となる。従来から、それらの不純物を除去する技術が開示されているが、それらでは未だ不十分である。

[0059] そこで本発明の一実施形態に係るニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物に含まれるナトリウム含有量が、0.0005質量%未満であることを特徴とする。このようにすれば、ナトリウムの含有量を確実に低減させ、高容量化が可能なりチウムイオン二次電池の正極活物質の前駆体である、ニッケル、コバルト、アルミニウムを含むニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を提供することができる。

[0060] また、上記ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物に含まれる硫酸根含有量が、0.2質量%以下、かつ塩素根含有量が0.01質量%以下であることが好ましい。このようにすれば、硫酸根、塩素根及びナトリウムの含有量を確実に低減させ、電池特性の向上が可能なりチウムイオン二次電池の正極活物質の前駆体である、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を提供することができる。

[0061] 各不純物の含有量については、例えば、以下に示す分析方法を用いて求めることが出来る。ナトリウムは、酸分解－原子吸光分析法や、酸分解－ICP発光分光分析法などにより求めることが出来る。また、硫酸根は、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の全硫黄含有量を、燃焼赤外線吸収法や、酸分解－ICP発光分光分析法などで分析して、この全硫黄含有量を硫酸根(SO_4^{2-})に換算することにより求めることが出来る。また、塩素根は、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を直接、又は蒸留操作で含まれる塩素根を塩化銀などの形で分離し、蛍光X線(XRF)分析法で分析することにより求めることが出来る。

[0062] [粒度分布]

ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物は、その粒子の粒度分布の広

がりを示す指標である $[(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}]$ が、0.55 以下となる様に調整されていることが好ましい。

[0063] 仮に、粒度分布が広範囲になっており、その粒度分布の広がりを示す指標である $[(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}]$ が0.55を超える場合は、平均粒径に対して粒径が非常に小さい微粒子や、平均粒径に対して非常に粒径の大きい粒子（大径粒子）が、多く存在し易くなる。

[0064] この様な、前駆体の段階における粒度分布の特徴は、焼成工程後に得られる正極活物質にも、大きな影響を及ぼす。微粒子が多く存在する正極活物質を用いて正極を形成した場合は、微粒子の局所的反応に起因して発熱する恐れがあり、安全性が低下する場合があるだけでなく、比表面積が大きい微粒子が選択的に劣化するので、サイクル特性が悪化する場合があるため好ましくない。その一方、大径粒子が多く存在する正極活物質を用いて正極を形成した場合には、電解液と正極活物質との反応面積が十分に取れず、反応抵抗の増加による電池出力が低下する場合があるため好ましくない。

[0065] 故に、前駆体であるニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の粒度分布において、 $[(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}]$ が、0.55 以下であることが好ましく、正極活物質とした際の微粒子や大径粒子の割合が少なくなるので、この正極活物質を正極に用いたりリチウムイオン二次電池では、より安全性に優れ、良好なサイクル特性及び電池出力を得ることが出来る。

[0066] なお、粒度分布の広がりを示す指標 $[(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}]$ では、 d_{10} は各粒径における粒子数を粒径が小さいほうから累積した時、その累積体積が全粒子の合計体積の10%となる粒径を意味している。これに対して、 d_{90} は各粒径における粒子数を粒径が小さいほうから累積した時、その累積体積が全粒子の合計体積の90%となる粒径を意味している。平均粒径や、 d_{90} 、 d_{10} を求める方法は、特に限定されないが、例えば、レーザー回折・散乱法を用いて測定した体積基準分布から求めることが出来る。

[0067] [比表面積]

ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物は、比表面積が $15 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ となる様に調整されていることが好ましい。比表面積が $15 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であれば、リチウム化合物と混合して焼成する際に、溶融したリチウム化合物と接触出来る粒子表面積がより十分に得られるからである。

[0068] 一方、比表面積が $15 \text{ m}^2/\text{g}$ を下回ると、リチウム化合物と混合し焼成する際に溶融したリチウム化合物との接触が不十分となり、得られるリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物の結晶性が低下し、正極材料としてリチウムイオン二次電池を構成する際に、固相内でのリチウム拡散を阻害して容量が低下する懸念性がある。また、比表面積が $60 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、リチウム化合物と混合し焼成する際に、結晶成長が進み過ぎて、層状化合物であるリチウム遷移金属複合酸化物のリチウム層にニッケルが混入するカチオンミキシングが起こり、充放電容量が減少する場合があるため好ましくない。なお、もっと詳細に言うなら、上述した電池特性を更に安定させるため、比表面積が $30 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ となる様に、調整されていることがより好ましい。

[0069] 特にアルミニウムを含むニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物は、アルミニウムを含まない場合と比べ、粒子表面の凹凸状態の他、一次粒子の大きさや凝集具合が異なる。よって、本発明の一実施形態に係るニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の比表面積は、上記のように $30 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ とすることが好ましい。

[0070] 比表面積の測定方法は、特に限定されないが、例えば、BET多点法や、BET1点法による、窒素ガス吸着・脱離法などにより求めることが出来る。

[0071] 図1に、本発明の一実施形態に係るニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の断面SEM写真を示す。このように、本発明の一実施形態に係るニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物は、図1に示すように内部構造が中実構造となっている。

[0072] 本発明の一実施形態に係るニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物に

よれば、特にナトリウムの含有量を確実に低減させ、高容量化が可能なりチウムイオン二次電池の正極活物質の前駆体である、ニッケル、コバルト、アルミニウムを含むニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を提供することができる。

[0073] <2. リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物>

本発明の一実施形態に係るリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物は、リチウム、ニッケル、コバルト、アルミニウムを含む一次粒子が凝集した二次粒子、又は前記一次粒子と前記二次粒子で構成される。そして、上記リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物に含まれるナトリウム含有量が、0.0005質量%未満であることを特徴とする。

[0074] また、上記リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物に含まれる硫酸根含有量が0.15質量%以下、塩素根含有量が0.005質量%以下、かつLi席占有率が99.0%以上であることが好ましい。

[0075] ここでリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物は、後述する水洗処理により、若干量であるが、リチウムが洗い流される場合がある。また、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物に不純物が多いほど、リチウム原料との焼成反応のときに悪影響を及ぼし、結晶性が悪化すると共に、上記水洗処理時にリチウムがロスしやすくなる。従って、アルミニウムを含むリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物は、Liで席占有率を示す。ゆえに本発明の一実施形態に係るリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物のLi席占有率は、99.0%以上であることが好ましい。このようにすれば電池特性がより向上する。

[0076] 上記のニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物は、リチウム化合物と混合し焼成することでリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物を生成することが出来る。そして、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物は、リチウムイオン二次電池用の正極活物質の原料として用いることが出来る。

[0077] 正極活物質として用いられるリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合

酸化物は、前駆体であるニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物と、炭酸リチウム (Li_2CO_3 : 融点 723°C) や、水酸化リチウム (LiOH : 融点 462°C) のほか、硝酸リチウム (LiNO_3 : 融点 261°C)、塩化リチウム (LiCl : 融点 613°C)、硫酸リチウム (Li_2SO_4 : 融点 859°C) などのリチウム化合物との混合後、焼成工程を経ることで得られる。

[0078] リチウム化合物に関しては、取り扱いの容易さや品質の安定性を考慮すると、炭酸リチウム、又は水酸化リチウムを用いることが特に好ましい。

[0079] この焼成工程では、リチウム化合物の構成成分ともなる、炭酸根、水酸基、硝酸根、塩素根、硫酸根は揮発するが、ごく一部は正極活物質に残存する。その他、ナトリウムなどの不揮発成分や、粒度分布や、比表面積については、前駆体であるニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の特徴を、ほぼ引き継ぐこととなる。

[0080] また、上記の焼成工程後に、アルミニウムを含むリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物を水洗処理する。

[0081] 本発明の一実施形態に係るリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物によれば、特にナトリウムの含有量を確実に低減させ、高容量化が可能なりチウムイオン二次電池の正極活物質を提供することができる。

[0082] <3. ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法>

次に本発明の一実施形態に係るニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法について、図2を用いて説明する。本発明の一実施形態に係るニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法は、ニッケル、コバルト、アルミニウムを含む一次粒子が凝集した二次粒子、又は前記一次粒子と前記二次粒子で構成された、正極活物質の前駆体の製造方法である。そして、図2に示すように、晶析工程S10と洗浄工程S20とを有する。

[0083] 晶析工程S10では、ニッケル、コバルト、アルミニウムを含む原料溶液と、アンモニウムイオン供給体を含む溶液と、アルカリ溶液とを添加して得られた反応溶液中で晶析し、遷移金属複合水酸化物を得る。そして、洗浄工程S20では、上記晶析工程S10で得られた上記遷移金属複合水酸化物を

、洗浄液で洗浄する。

[0084] また、上記晶析工程 S 1 0 における上記アルカリ溶液は、アルカリ金属水酸化物と炭酸塩との混合溶液であり、上記混合溶液の上記アルカリ金属水酸化物に対する上記炭酸塩のモル比である $[\text{CO}_3^{2-}] / [\text{OH}^-]$ が、0.002～0.050であり、上記晶析工程 S 1 0 では、非酸化性雰囲気で晶析を行い、上記洗浄工程 S 2 0 における上記洗浄液は、濃度が 0.05 mol / L 以上の炭酸水素アンモニウム溶液であることを特徴とする。以下、工程ごとに詳細に説明する。

[0085] <3-1. 晶析工程>

晶析工程 S 1 0 では、ニッケル、コバルト、アルミニウムを含む原料溶液と、アンモニウムイオン供給体を含む溶液と、アルカリ溶液とを添加して得られた反応溶液中で晶析し、遷移金属複合水酸化物を得る。

[0086] また、晶析工程 S 1 0 は、さらに核生成工程 S 1 1 と、粒子成長工程 S 1 2 とを有することが好ましい。核生成工程 S 1 1 では、液温 25℃を基準に測定する pH が 12.0～14.0 となる様、アルカリ溶液を添加し反応溶液中で核生成を行い、粒子成長工程 S 1 2 では、核生成工程 S 1 1 で形成された核を含有する反応溶液中に、液温 25℃を基準に測定する pH が 10.5～12.0 となる様、アルカリ溶液を添加することが好ましい。
詳細は後述する。

[0087] 従来の連続晶析法では、核生成反応と核成長反応とが、同じ反応槽内で同時に進行するため、得られる前駆体の粒度分布が広範囲となっていた。これに対して、本発明におけるニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法は、主として核生成反応が生じる時間（核生成工程）と、主として粒子成長反応が生じる時間（粒子成長工程）とを明確に分離することで、両工程を同じ反応槽内で行ったとしても、狭い粒度分布を持つ遷移金属複合水酸化物が得られる。また、アルカリ溶液を、アルカリ金属水酸化物と炭酸塩の混合溶液とすることで、不純物である硫酸根などを低減することが出来る。

[0088] 以下に、本発明におけるニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製

造方法で用いる材料や、条件について詳細に説明する。

[0089] [ニッケル、コバルト、アルミニウムを含む原料溶液]

ニッケル、コバルト、アルミニウムを含む原料溶液に用いられる、ニッケル塩、コバルト塩などの金属塩としては、水溶性の化合物であれば、特に限定するものではないが、硫酸塩、硝酸塩、塩化物などを使用することが出来る。例えば、硫酸ニッケル、硫酸コバルトを用いるのが好ましい。

[0090] 原料溶液の濃度は、金属塩の合計で $1.0 \sim 2.6 \text{ mol/L}$ とすることが好ましく、 $1.0 \sim 2.2 \text{ mol/L}$ とすることがより好ましい。 1.0 mol/L 未満であると、得られる水酸化物スラリー濃度が低く、生産性に劣る。一方、 2.6 mol/L を超えると、 -5°C 以下で結晶析出や凍結が起こり、設備の配管を詰まらせる恐れがあり、配管の保温若しくは加温を行わなければならない、コストが掛かる。

[0091] 更に、原料溶液を反応槽に供給する量は、晶析反応を終えた時点での晶析物濃度が、概ね $30 \sim 250 \text{ g/L}$ 、好ましくは $80 \sim 150 \text{ g/L}$ になるようにすることが好ましい。晶析物濃度が 30 g/L 未満の場合には、一次粒子の凝集が不十分になることがあり、 250 g/L を超える場合には、添加する混合水溶液の反応槽内での拡散が十分でなく、粒子成長に偏りが生じることがある。

[0092] [アルミニウム供給体]

晶析工程で用いるアルミニウム供給体には、アルミン酸ナトリウムと水酸化ナトリウムを含む溶液を使用することが好ましい。それ以外の化合物、例えば、硫酸アルミニウムを用いた場合には、水酸化ニッケルや水酸化コバルトに比べて、水酸化アルミニウムがより低い pH で析出するため、水酸化アルミニウムが単独で析出し易く、粒度分布が狭く粒径が整ったニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を得ることは出来ない。

[0093] アルミニウム供給体は、例えば、所定量のアルミン酸ナトリウムを水に溶解して水溶液とし、水酸化ナトリウムを所定量添加することで得られる。この時、アルミニウム供給体のナトリウムは、アルミニウムに対するモル比で

、 1.0～3.0であることがより好ましい。ナトリウム量、つまり水酸化ナトリウム量が、モル比で 1.0～3.0 の範囲を外れた場合には、アルミニウム供給体の安定性が低下し、反応槽に添加された直後、或いは、添加される前に、水酸化アルミニウムが微細粒子として析出し易くなる。その結果、水酸化ニッケル及び水酸化コバルトとの共沈反応が起こり難くなり、粒度分布が広く粒径がばらついたニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物が生成すると共に、粒子のアルミニウムの分散が不均一になるなどの問題が生じる可能性があるため好ましくない。

[0094] アルミニウムを、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物に、均一に分散させるためには、ニッケル及びコバルトを含む原料溶液と、アルミニウム供給体を反応槽に同時に添加すればよい。この際、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を、目標とする組成比にするべく、ニッケル、コバルト、アルミニウムの金属濃度と、原料溶液及びアルミニウム供給体の添加流量を調整する。

[0095] [アンモニウムイオン供給体]

反応溶液中のアンモニウムイオン供給体は、水溶性化合物ならば、特に限定するものではなく、アンモニア水、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム、フッ化アンモニウムなどを使用することができ、例えば、アンモニア水、硫酸アンモニウムを用いるのが好ましい。

[0096] 反応溶液中のアンモニウムイオン濃度は、好ましくは 3～25 g/L、より好ましくは 10～20 g/L、更に好ましくは 5～15 g/L となる様に調節する。反応溶液中にアンモニウムイオンが存在することにより、金属イオン、特にニッケルイオンはアンミン錯体を形成し、金属イオンの溶解度が大きくなり、一次粒子の成長が促進され、緻密なニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物粒子が得られ易い。更には、金属イオンの溶解度が安定するため、形状及び粒径が整ったニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物粒子が得られ易い。そして、反応溶液中のアンモニウムイオン濃度を 3～25 g/L とすることで、より緻密で形状及び粒径が整った複合水酸化物粒子

が得られ易い。

[0097] 反応溶液中のアンモニウムイオン濃度が 3 g/L 未満であると、金属イオンの溶解度が不安定になる場合があり、形状及び粒径が整った一次粒子が形成されず、ゲル状の核が生成して粒度分布が広くなることがある。これに対して、アンモニウムイオン濃度が 25 g/L を超える濃度では、金属イオンの溶解度が大きくなり過ぎ、反応溶液中に残存する金属イオン量が増えることにより、組成のずれが起きる場合がある。なお、アンモニウムイオンの濃度は、イオン電極法（イオンメータ）によって測定することが出来る。

[0098] [アルカリ溶液]

アルカリ溶液は、アルカリ金属水酸化物と炭酸塩の混合溶液で調整される。アルカリ溶液は、アルカリ金属水酸化物と炭酸塩のモル比を表す $[\text{CO}_3^{2-}] / [\text{OH}^-]$ が、 $0.002 \sim 0.050$ である。また、 $0.005 \sim 0.030$ であることがより好ましく、 $0.010 \sim 0.025$ であることが更に好ましい。

[0099] アルカリ溶液を、アルカリ金属水酸化物と炭酸塩の混合溶液とすることで、晶析工程において得られるニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物に、不純物として残留する硫酸根や塩素根などの陰イオンを、炭酸根と置換除去することが出来る。炭酸根は、硫酸根や塩素根などに比べて、強熱することで、より揮発し易く、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物とリチウム化合物を混合し、焼成する工程で優先的に揮発するため、正極材料であるリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物には、殆ど残留しない。

[0100] $[\text{CO}_3^{2-}] / [\text{OH}^-]$ が 0.002 未満であると、晶析工程において、原料由来の不純物である硫酸根や塩素と炭酸イオンの置換が不十分となり、これらの不純物をニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物中に取り込み易くなる。一方、 $[\text{CO}_3^{2-}] / [\text{OH}^-]$ が 0.050 を超えても、原料由来の不純物である硫酸根や塩素の低減は変わらず、過剰に加えた炭酸塩は、コストを増加させる。

[0101] アルカリ金属水酸化物は、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの中の１種以上であることが好ましく、水に溶解し易い化合物は添加量を制御し易く好ましい。

[0102] 炭酸塩は、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウムの中の１種以上であることが好ましく、水に溶解し易い化合物は添加量を制御し易く好ましい。

[0103] また、アルカリ溶液を反応槽に添加する方法については、特に限定されるものではなく、定量ポンプなど、流量制御が可能なポンプで、反応溶液のpHが後述する範囲に保持される様に、添加すればよい。

[0104] [pH制御]

晶析工程S10では、液温25℃を基準に測定する反応溶液のpHが12.0～14.0になる様に、アルカリ溶液を添加して、核生成を行う核生成工程S11と、この核生成工程S11において形成された核を含有する粒子成長用溶液を、液温25℃を基準に測定するpHが10.5～12.0となる様に、アルカリ溶液を添加して、核を成長させる粒子成長工程S12とからなることがより好ましい。

[0105] つまり、核生成反応と粒子成長反応とが、同じ槽内において同じ時期に進行するのではなく、主として核生成反応（核生成工程S11）が生じる時間と、主として粒子成長反応（粒子成長工程S12）が生じる時間とを明確に分離したことを特徴としている。以下に核生成工程S11及び粒子成長工程S12を詳細に説明する。

[0106] <3-1-1. 核生成工程>

核生成工程S11では、反応溶液のpHが、液温25℃基準で12.0～14.0の範囲となる様に制御することが好ましい。pHが14.0を超える場合、生成する核が微細になり過ぎ、反応溶液がゲル化する場合がある。また、pHが12.0未満では、核形成と共に、核の成長反応が生じるので、形成される核の粒度分布の範囲が広くなり、不均質なものになってしまう場合がある。

[0107] 即ち、核生成工程 S 1 1 において、12.0～14.0の範囲に反応溶液のpHを制御することで、核の成長を抑制して、ほぼ核生成のみを起こすことができ、形成される核も均質かつ粒度分布の範囲がより狭いものとする事が出来る。

[0108] <3-1-2. 粒子成長工程>

粒子成長工程 S 1 2 においては、反応溶液のpHが、液温25℃基準で10.5～12.0とすることが好ましく、より好ましくは11.0～12.0の範囲である。pHが12.0を超える場合は、新たに生成される核が多くなり、微細二次粒子が生成するため、粒度分布が良好な水酸化物が得られない場合がある。また、pHが10.5未満では、アンモニウムイオンによる溶解度が高く、析出せずに液中に残る金属イオンが増えるため、生産効率が悪化する場合がある。

[0109] つまり、粒子成長工程 S 1 2 において、10.5～12.0の範囲に反応溶液のpHを制御することで、核生成工程 S 1 1 で生成した核の成長のみを優先的に起こさせ、新たな核形成を抑制することができ、得られるニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を、均質かつ粒度分布の範囲をより狭いものとする事が出来る。

[0110] なお、pHが12.0の場合には、核生成と核成長の境界条件であるため、反応溶液中に存在する核の有無により、核生成工程若しくは粒子成長工程のいずれかの条件とすることが出来る。即ち、核生成工程 S 1 1 のpHを12.0より高くして多量に核生成させた後、粒子成長工程 S 1 2 でpHを12.0とすると、反応水溶液中に多量の核が存在するため、核の成長が優先して起こり、より粒度分布が狭く比較的大きな粒径の上記水酸化物が得られる。

[0111] その一方、反応溶液中に核が存在しない状態、つまり、核生成工程 S 1 1 においてpHを12.0とした場合には、成長する核が存在しないため、核生成が優先して起こり、粒子成長工程 S 1 2 のpHを12.0より小さくすることで、生成した核が成長してより良好な水酸化物が得られる。

[0112] いずれの場合においても、粒子成長工程 S 1 2 の pH を、核生成工程 S 1 1 の pH より低い値で制御すればよく、核生成と粒子成長を明確に分離するためには、粒子成長工程 S 1 2 の pH を、核生成工程 S 1 1 の pH より 0.5 以上低くすることが好ましく、1.0 以上低くすることがより好ましい。

[0113] 以上の様に、核生成工程 S 1 1 と粒子成長工程 S 1 2 を pH により明確に分離することで、核生成工程 S 1 1 では核生成が優先して起こり、核の成長は殆ど生じず、逆に、粒子成長工程 S 1 2 では核成長のみが生じ、殆ど新しい核は生成されない。これにより、核生成工程 S 1 1 では、粒度分布の範囲が狭く均質な核を形成させることができ、また、粒子成長工程 S 1 2 では、均質に核を成長させることが出来る。従って、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法では、粒度分布の範囲がより狭く均質なニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物粒子を得ることが出来る。

[0114] [反応溶液温度]

反応槽内において、反応溶液の温度は、好ましくは 20～80℃、より好ましくは 30～70℃、更に好ましくは 35～60℃に設定する。反応溶液の温度が 20℃未満の場合には、金属イオンの溶解度が低いため、核発生が起こり易く制御が難しくなる。その一方、80℃を超える場合は、アンモニアの揮発が促進されるので、所定のアンモニア濃度を保つために、過剰のアンモニウムイオン供給体を添加しなければならならず、コスト高となる。

[0115] [反応雰囲気]

ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の粒径及び粒子構造は、晶析工程 S 1 0 における反応雰囲気にによっても制御される。従って、晶析工程 S 1 0 では、非酸化性雰囲気で晶析を行う。晶析工程 S 1 0 中の反応槽内の雰囲気を非酸化性雰囲気に制御した場合、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を形成する一次粒子の成長が促進されて、一次粒子が大きく緻密で、粒径が適度に大きな二次粒子が形成される。特に、晶析工程 S 1 0 において、酸素濃度が 5.0 容量%以下、好ましくは 2.5 容量%以下、より好ましくは 1.0 容量%以下の非酸化性雰囲気とすることで、比較的大きな一次

粒子からなる核生成されると共に、一次粒子の凝集により粒子成長が促進され、適度な大きさの二次粒子を得ることが出来る。よって、図1に示すような中実型のニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物となる。一方、晶析工程中の反応槽内の雰囲気気を酸化性雰囲気気に制御した場合、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を形成する一次粒子の成長が抑制され、微細一次粒子からなり、粒子中心部に空間、若しくは微細な空隙が多数分散する二次粒子が形成される。

[0116] ところで、非酸化性雰囲気気とは、酸素濃度が5.0容量%以下、好ましくは2.5容量%以下、より好ましくは1.0容量%以下の酸素と、不活性ガスの混合雰囲気気を示す。この様な非酸化性雰囲気気に、反応槽内空間を保つための手段としては、窒素などの不活性ガスを、反応槽内空間部へ流通させること、更には反応溶液中に不活性ガスをバブリングさせることが挙げられる。なお晶析工程S10における、バブリングの好ましい流量は、3～7L/分であり、より好ましくは5L/分程度である。

[0117] 一方、酸化性雰囲気気とは、酸素濃度が5.0容量%を超える、好ましくは10.0容量%以上、より好ましくは15.0容量%以上の雰囲気気を示す。

[0118] 本発明の一実施形態に係るニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物のような中実構造を造り込む場合には、晶析工程S10の間、反応槽内の雰囲気気を不活性雰囲気気又は酸素濃度を0.2容量%以下に制御した非酸化性雰囲気気とすることが好ましい。

[0119] なお、上記に核生成工程S11及び粒子成長工程S12を説明したが、核生成及び粒子成長をさせながら、反応雰囲気気の制御を同時進行で行う。

[0120] <2-2. 洗浄工程>

洗浄工程S20では、上記晶析工程S10で得られた遷移金属複合水酸化物を、洗浄液で洗浄する。

[0121] [洗浄液種類]

洗浄工程S20では、炭酸塩、炭酸水素塩（重炭酸塩）、水酸化物のアルカリ金属塩やアンモニウム塩を基とした洗浄液で洗浄する。好ましくは、炭

酸塩、炭酸水素塩（重炭酸塩）、若しくは、それらの混合物を、水で溶解した洗浄液を用いて、遷移金属複合水酸化物を洗浄する。

[0122] そのようにすることで、不純物である硫酸根や塩素根などの陰イオンを、洗浄液中の炭酸イオンや炭酸水素イオン（重炭酸イオン）との置換反応を利用して、効率良く除去することが出来る。また、炭酸塩や炭酸水素塩（重炭酸塩）を用いることで、水酸化物を用いた場合に比べて、ナトリウムなどのアルカリ金属の混入も抑制することが出来る。その他、空隙構造を有する遷移金属複合水酸化物において、水酸化物を用いた場合は、粒子内部の不純物を除去することが困難であり、この点でも、炭酸塩や炭酸水素塩（重炭酸塩）を用いたほうが効果的である。

[0123] 炭酸塩としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウムを選択するのが好ましく、炭酸水素塩（重炭酸塩）としては、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウムを選択するのが好ましい。また、炭酸塩や炭酸水素塩（重炭酸塩）のうち、アンモニウム塩を選択することによって、不純物であるナトリウムなどの陽イオンを、洗浄液中のアンモニウムイオンとの置換反応を利用して、効率良く除去することが出来る。更に、アンモニウム塩のうち、炭酸水素アンモニウム（重炭安）を選択することによって、ナトリウムなどの陽イオンを、最も効率良く除去することが出来る。

[0124] 何故なら、ナトリウムなどの陽イオンとアンモニウムイオンとの置換反応のみならず、これに加えて、炭酸水素アンモニウム（重炭安）が持つ、他の塩よりも優れた性質、即ち、洗浄液とした際の炭酸ガスの発泡効率の高さが、ナトリウムなどの陽イオンを除去するのに、大きく寄与しているものと考えられる。

[0125] [濃度及びpH]

洗浄液である炭酸水素アンモニウム溶液の濃度は、 0.05 mol/L 以上とする。濃度が 0.05 mol/L 未満の場合、不純物である硫酸根、塩素根、ナトリウムの除去効果が低下する恐れがある。また、濃度が 0.05

mol/L以上なら、これらの不純物の除去効果は変わらない。それ故に、炭酸水素アンモニウム（重炭安）を過剰に加えると、コスト増加や排水基準などの環境負荷にも影響を及ぼすので、上限濃度を1.0 mol/L程度に設定することが好ましい。

[0126] なお、炭酸水素アンモニウム溶液のpHは、濃度が0.05 mol/L以上ならば、特に調整する必要は無く、成り行きのpHで構わない。仮に、濃度が0.05～1.0 mol/Lであるなら、そのpHは、およそ8.0～9.0の範囲内となる。

[0127] [液温]

洗浄液である炭酸水素アンモニウム溶液の液温は、特に限定されないが、15～50℃が好ましい。液温が上記範囲であれば、不純物との置換反応や、炭酸水素アンモニウムから発生する炭酸ガスの発泡効果がより良好であり、不純物の除去が効率的に進む。

[0128] [液量]

洗浄液である炭酸水素アンモニウム溶液の液量は、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物が1 kgに対し、1～20 Lである（スラリー濃度としては、50～1000 g/Lである）ことが好ましい。1 L未満では、十分な不純物の除去効果が得られない場合がある。また、20 Lを超える液量を用いても、不純物の除去効果は変わらず、過剰な液量では、コスト増加や排水基準などの環境負荷にも影響を及ぼし、排水処理における排水量の負荷増加の要因ともなる。

[0129] [洗浄時間]

炭酸水素アンモニウム溶液による洗浄時間は、不純物を十分除去出来れば、特に限定されないが、通常は0.5～2時間である。

[0130] [洗浄方法]

洗浄方法としては、1) 炭酸水素アンモニウム溶液にニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を添加し、スラリー化して攪拌洗浄を行った後、濾過する一般的な洗浄方法や、若しくは、2) 中和晶析により生成したニッケ

ルコバルトアルミニウム複合水酸化物を含むスラリーを、フィルタープレスなどの濾過機に供給して、炭酸水素アンモニウム溶液を通液する、通液洗浄を行うことが出来る。通液洗浄は、不純物の除去効果が高く、濾過と洗浄を同一の設備で連続的に行うことが可能で、生産性が高いため、より好ましい。

[0131] また、炭酸水素アンモニウム溶液での洗浄後は、置換反応によって洗い出された不純物を含む洗浄液が、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物に付着している場合があるため、最後に水洗することが好ましい。更に、水洗した後は、濾過したニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の付着水を乾燥する、乾燥工程（不図示）を行うことが好ましい。

[0132] 上記洗浄工程S20を経て得られた上記ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物は、ニッケル、コバルト、アルミニウムを含む一次粒子が凝集した二次粒子、又は上記一次粒子と上記二次粒子で構成された、正極活物質の前駆体であり、上記ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物に含まれるナトリウム含有量が、0.0005質量%未満であることを特徴とする。

[0133] 本発明の一実施形態に係るニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法によれば、特にナトリウムの含有量を確実に低減させ、高容量化が可能なりチウムイオン二次電池の正極活物質の前駆体である、ニッケル、コバルト、アルミニウムを含むニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法を提供することができる。

実施例

[0134] 次に、本発明の一実施形態に係るニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法及びリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物について、実施例により詳しく説明する。なお、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

[0135] 実施例1～16、比較例1～8について、晶析工程で得られた遷移金属複合水酸化物を、洗浄、濾過、乾燥操作を経て、前駆体であるニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物として回収した後、以下の方法で各種分析を行

った。

[0136] [組成]

組成は、酸分解－ＩＣＰ発光分光分析法で分析し、測定にはマルチ型ＩＣＰ発光分光分析装置である、ＩＣＰＥ－９０００（島津製作所社製）を用いた。

[0137] [ナトリウム含有量]

ナトリウム含有量は、酸分解－原子吸光分析法で分析し、測定には原子吸光分析装置である、原子吸光分光光度計２４０ＡＡ（アジレント・テクノロジー株式会社製）を用いた。

[0138] [硫酸根含有量]

硫酸根含有量は、酸分解－ＩＣＰ発光分光分析法で全硫黄含有量を分析し、この全硫黄含有量を、硫酸根（ SO_4^{2-} ）に換算することにより求めた。なお、測定にはマルチ型ＩＣＰ発光分光分析装置である、ＩＣＰＥ－９０００（島津製作所社製）を用いた。

[0139] [塩素根含有量]

塩素根含有量は、試料を直接、又は蒸留操作で含まれる塩素根を塩化銀の形で分離して、蛍光Ｘ線分析法（ＸＲＦ）で分析した。なお、測定には蛍光Ｘ線分析装置である、Ａｘｉｏｓ（スペクトリス株式会社製）を用いた。

[0140] [平均粒径及び粒度分布]

平均粒径（ＭＶ）及び粒度分布〔（ $d_{90}-d_{10}$ ）／平均粒径〕は、レーザー回折・散乱法を用いて測定した体積基準分布から求めた。なお、測定にはレーザー回折・散乱方式の粒度分布測定装置である、マイクロトラックＭＴ３３００ＥＸＩＩ（マイクロトラック・ベル株式会社製）を用いた。

[0141] [比表面積]

比表面積は、ＢＥＴ１点法による、窒素ガス吸着・脱離法で分析し、測定にはガス流動方式の比表面積測定装置である、マックスオブ１２００シリーズ（株式会社マウンテック製）を用いた。

[0142] [正極活物質の製造及び評価]

また、本発明のニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を原料とした正極活物質である、リチウム金属複合酸化物、もっと詳しく言えば、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物は、以下の方法で製造及び評価を行った。

[0143] [A、正極活物質の製造]

前駆体であるニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を、空気（酸素：21容量%）気流中において、700℃で6時間の熱処理を行い、金属複合酸化物を回収した。更に、 $Li/Me = 1.025$ となる様に、リチウム化合物である水酸化リチウムを秤量し、回収した金属複合酸化物と混合して、リチウム混合物を作製した。なお、混合操作にはシェーカーミキサー装置（ウィリー・エ・バックコーフェン（WAB）社製TURBULA-Type T2C）を用いた。

[0144] 次に、作製したリチウム混合物を、酸素（酸素：100容量%）気流中において、500℃で4時間仮焼し、更に730℃で24時間焼成し、冷却後に解砕して、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物を得た。

[0145] [B、正極活物質の評価]

得られたリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物において、ナトリウム含有量、硫酸根含有量、塩素根含有量の分析には、上述の分析方法及び分析機器を用いた。また、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物の結晶性を示すLi席占有率は、X線回折分析装置（XRD）を用いて測定した回折パターンから、リートベルト解析を行うことで算出した。なお、測定にはX線回折分析装置X'Pert-PRO（スペクトリス株式会社製）を用いた。Li席占有率は、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物のリチウム元素が、層状構造のリチウム層（Li席）中に占めるリチウム元素の存在割合を示す。Li席占有率は、電池特性と相関があり、Li席占有率が高い程、良好な電池特性を示す。

[0146] 以下、実施例及び比較例の各条件について、説明する。

[0147] （実施例1）

実施例 1 では、晶析工程における晶析の反応槽（5 L）内に、水を 0.9 L 入れて攪拌しながら、槽内温度を 50℃に設定し、反応槽に窒素ガスを流通させて窒素雰囲気とした。この時の反応槽内空間の酸素濃度は 2.0 容量％であった。

[0148] 反応槽内の水中に、25%水酸化ナトリウム水溶液と、アンモニウムイオン供給体である 25%アンモニア水を適量加えて、液温 25℃を基準に測定する pH として、槽内の反応溶液の pH が 12.8 となる様に調整した。また、反応溶液のアンモニウムイオン濃度は、10 g/L に調整した。

[0149] 次に、硫酸ニッケル、塩化コバルトを水に溶かして、2.0 mol/L の原料溶液を作製した。この原料溶液では、各金属の元素モル比が、Ni : Co = 0.84 : 0.16 となる様に調整した。別途、アルミン酸ナトリウムの所定量を水に溶かして、その溶液に 25%水酸化ナトリウム溶液を、アルミニウムに対するナトリウムのモル比が 1.7 となる様に添加し、アルミニウム供給体を作製した。更に、アルカリ金属水酸化物である水酸化ナトリウムと、炭酸塩である炭酸ナトリウムを、 $[CO_3^{2-}] / [OH^-]$ が 0.025 となる様、水に溶解してアルカリ溶液を作製した。

[0150] 原料溶液を、反応槽内の反応溶液に 12.9 ml/分で加え、それと共にアンモニウムイオン供給体やアルカリ溶液も、反応溶液に一定速度で加えていき、反応溶液中のアンモニウムイオン濃度を 10 g/L に保持した状態において、pH を 12.8（核生成工程 pH）に制御し、晶析を 2 分 30 秒間実施することで、核生成を行った。アルミニウム供給体の添加速度は、スラリーの金属元素モル比が、Ni : Co : Al = 81 : 16 : 3 となる様に調整した。

[0151] その後、反応溶液の pH が、液温 25℃を基準に測定する pH として 11.6（粒子成長工程 pH）になるまで、64%硫酸を添加した。液温 25℃を基準に測定する pH として、反応溶液の pH が 11.6 に到達した後に、原料溶液、アルミニウム供給体、アンモニウムイオン供給体、アルカリ溶液の供給を再開し、pH を 11.6 に制御したまま、晶析を 4 時間継続し粒子

成長を行うことにより、遷移金属複合水酸化物を得た。

[0152] 得られた遷移金属複合水酸化物を、フィルタープレス濾過機によって固液分離した後、濃度が 0.05 mol/L の炭酸水素アンモニウム溶液を洗浄液に用い、遷移金属複合水酸化物 1 kg に対し、洗浄液を 5 L の割合で、フィルタープレス濾過機に通液することにより不純物を除去し、その後、更に水を通液して水洗した。そして、水洗した遷移金属複合水酸化物の付着水を乾燥し、前駆体となるニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を得た。

[0153] (実施例2)

実施例2では、アルミニウム供給体の添加速度を、スラリーの金属元素モル比が、 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}=78:15:7$ となる様に調整した以外は、実施例1と同様にしてニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を得た。

[0154] (実施例3)

実施例3では、アルミニウム供給体の添加速度を、スラリーの金属元素モル比が、 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}=74:14:12$ となる様に調整した以外は、実施例1と同様にしてニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を得た。

[0155] (実施例4)

実施例4では、アルミニウム供給体の添加速度を、スラリーの金属元素モル比が、 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}=69:13:18$ となる様に調整した以外は、実施例1と同様にしてニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を得た。

[0156] (実施例5)

実施例5では、アルカリ溶液を作製する際に、 $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{OH}^-]$ が 0.003 となる様に調整した以外は、実施例1と同様にして、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を得た。

[0157] (実施例6)

実施例6では、アルカリ溶液を調整する際に、 $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{OH}^-]$ が 0.048 となる様に調整した以外は、実施例1と同様にして、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を得た。

[0158] (実施例7)

実施例 7 では、アルミニウム供給体作製において、アルミン酸ナトリウムを水に溶かした溶液に、25%水酸化ナトリウム溶液を、アルミニウムに対するナトリウムの比が1.0となる様に添加した以外は、実施例 1 と同様にしてニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を得た。

[0159] (実施例 8)

実施例 8 では、アルミニウム供給体作製において、アルミン酸ナトリウムを水に溶かした溶液に、25%水酸化ナトリウム水溶液を、アルミニウムに対するナトリウムの比が3.0となる様に添加した以外は、実施例 1 と同様にしてニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を得た。

[0160] (実施例 9)

実施例 9 では、核生成工程の pH を 13.6 とした以外は、実施例 1 と同様にして、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を得た。

[0161] (実施例 10)

実施例 10 では、核生成工程の pH を 12.3 とした以外は、実施例 1 と同様にして、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を得た。

[0162] (実施例 11)

実施例 11 では、粒子成長工程の pH を 11.8 とした以外は、実施例 1 と同様にして、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を得た。

[0163] (実施例 12)

実施例 12 では、粒子成長工程の pH を 10.6 とした以外は、実施例 1 と同様にして、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を得た。

[0164] (実施例 13)

実施例 13 では、アルカリ溶液を調整する際に、アルカリ金属水酸化物を水酸化カリウムとし、炭酸塩を炭酸カリウムとした以外は、実施例 1 と同様にして、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を得た。

[0165] (実施例 14)

実施例 14 では、アルカリ溶液を調整する際に、炭酸塩を炭酸アンモニウムとし、アンモニウムイオン濃度を 20 g/L に調整した以外は、実施例 1

と同様にして、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を得た。

[0166] (実施例 15)

実施例 15 では、槽内温度を 35℃ に設定した以外は、実施例 1 と同様にして、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を得た。

[0167] (実施例 16)

実施例 16 では、濃度が 1.00 mol/L の炭酸水素アンモニウム溶液を洗浄液とした以外は、実施例 1 と同様にして、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を得た。

[0168] (比較例 1)

比較例 1 では、アルカリ溶液の調整に水酸化ナトリウムのみを用い、 $[\text{CO}_3^{2-}] / [\text{OH}^-]$ を考慮しない様にした以外は、実施例 1 と同様にして、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を得た。

[0169] (比較例 2)

比較例 2 では、アルカリ溶液を調整する際に、 $[\text{CO}_3^{2-}] / [\text{OH}^-]$ が 0.001 となる様に調整した以外は、実施例 1 と同様にして、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を得た。

[0170] (比較例 3)

比較例 3 では、アルカリ溶液を調整する際に、 $[\text{CO}_3^{2-}] / [\text{OH}^-]$ が 0.055 となる様に調整した以外は、実施例 1 と同様にして、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を得た。

[0171] (比較例 4)

比較例 4 では、洗浄工程を省いて、炭酸水素アンモニウム溶液による洗浄を行わない様にした以外は、実施例 1 と同様にして、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を得た。

[0172] (比較例 5)

比較例 5 では、濃度が 0.02 mol/L の炭酸水素アンモニウム溶液を洗浄液とした以外は、実施例 1 と同様にして、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を得た。

[0173] (比較例 6)

比較例 6 では、炭酸アンモニウム溶液を洗浄液とした以外は、実施例 1 と同様に、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を得た。

[0174] (比較例 7)

比較例 7 では、炭酸水素ナトリウム溶液を洗浄液とした以外は、実施例 1 と同様に、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を得た。

[0175] (比較例 8)

比較例 8 では、炭酸ナトリウム溶液を洗浄液とした以外は、実施例 1 と同様に、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を得た。

[0176] 以上の条件及び結果を表 1 及び表 2 に示す。

[0177]

[表1]

ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物（前駆体）									
	晶析工程					洗浄工程			
	Ni:Co:Al	アルミニウム 供給体 Na:Al	[CO ₃ ²⁻]/[OH ⁻]	核生成 pH	粒子成長 pH	アルカリ金属 水酸化物	炭酸塩	アモンイオン 濃度 (g/L)	反応 温度 (°C)
実施例 1	84:16:3	1.7	0.025	12.8	11.3	水酸化ナトリウム	炭酸ナトリウム	10	50
実施例 2	78:15:7	1.7	0.025	12.8	11.6	水酸化ナトリウム	炭酸ナトリウム	10	50
実施例 3	74:14:12	1.7	0.025	12.8	11.6	水酸化ナトリウム	炭酸ナトリウム	10	50
実施例 4	69:13:18	1.7	0.025	12.8	11.6	水酸化ナトリウム	炭酸ナトリウム	10	50
実施例 5	84:16:3	1.7	0.003	12.8	11.6	水酸化ナトリウム	炭酸ナトリウム	10	50
実施例 6	84:16:3	1.7	0.048	12.8	11.6	水酸化ナトリウム	炭酸ナトリウム	10	50
実施例 7	84:16:3	1.0	0.025	12.8	11.6	水酸化ナトリウム	炭酸ナトリウム	10	50
実施例 8	84:16:3	3.0	0.025	12.8	11.6	水酸化ナトリウム	炭酸ナトリウム	10	50
実施例 9	84:16:3	1.7	0.025	13.6	11.6	水酸化ナトリウム	炭酸ナトリウム	10	50
実施例 10	84:16:3	1.7	0.025	12.3	11.3	水酸化ナトリウム	炭酸ナトリウム	10	50
実施例 11	84:16:3	1.7	0.025	12.8	11.8	水酸化ナトリウム	炭酸ナトリウム	10	50
実施例 12	84:16:3	1.7	0.025	12.8	10.6	水酸化ナトリウム	炭酸ナトリウム	10	50
実施例 13	84:16:3	1.7	0.025	12.8	11.6	水酸化ナトリウム	炭酸ナトリウム	10	50
実施例 14	84:16:3	1.7	0.025	12.8	11.6	水酸化ナトリウム	炭酸ナトリウム	20	50
実施例 15	84:16:3	1.7	0.025	12.8	11.6	水酸化ナトリウム	炭酸ナトリウム	10	35
実施例 16	84:16:3	1.7	0.025	12.8	11.6	水酸化ナトリウム	炭酸ナトリウム	10	50
比較例 1	84:16:3	1.7	-	12.8	11.6	水酸化ナトリウム	-	10	50
比較例 2	84:16:3	1.7	0.001	12.8	11.6	水酸化ナトリウム	炭酸ナトリウム	10	50
比較例 3	84:16:3	1.7	0.055	12.8	11.6	水酸化ナトリウム	炭酸ナトリウム	10	50
比較例 4	84:16:3	1.7	0.025	12.8	11.6	水酸化ナトリウム	炭酸ナトリウム	10	50
比較例 5	84:16:3	1.7	0.025	12.8	11.6	水酸化ナトリウム	炭酸ナトリウム	10	50
比較例 6	84:16:3	1.7	0.025	12.8	11.6	水酸化ナトリウム	炭酸ナトリウム	10	50
比較例 7	84:16:3	1.7	0.025	12.8	11.6	水酸化ナトリウム	炭酸ナトリウム	10	50
比較例 8	84:16:3	1.7	0.025	12.8	11.6	水酸化ナトリウム	炭酸ナトリウム	10	50

[0178]

[表2]

	ニッケルコバルトアルミニウム 複合水酸化物 (前駆体)							リチウムニッケルコバルトアルミニウム 複合酸化物 (正極活物質)				
	ナトリウム (質量%)	硫酸根 (質量%)	塩素根 (質量%)	平均粒径 (μm)	(d90-d10) / 平均粒径	比表面積 (m^2/g)		ナトリウム (質量%)	硫酸根 (質量%)	塩素根 (質量%)	Li 占有率 (%)	
実施例 1	<0.0005	0.15	0.006	7.0	0.51	35		<0.0005	0.12	0.001	99.2	
実施例 2	<0.0005	0.16	0.005	6.9	0.52	39		<0.0005	0.12	0.001	99.1	
実施例 3	<0.0005	0.17	0.006	7.2	0.51	33		<0.0005	0.13	0.001	99.3	
実施例 4	<0.0005	0.16	0.007	7.1	0.49	36		<0.0005	0.12	0.003	99.1	
実施例 5	<0.0005	0.17	0.007	6.8	0.49	47		<0.0005	0.12	0.003	99.1	
実施例 6	<0.0005	0.18	0.006	6.9	0.51	36		<0.0005	0.14	0.002	99.2	
実施例 7	<0.0005	0.16	0.008	6.7	0.50	50		<0.0005	0.12	0.003	99.4	
実施例 8	<0.0005	0.19	0.007	7.1	0.48	38		<0.0005	0.15	0.002	99.3	
実施例 9	<0.0005	0.16	0.006	7.2	0.49	31		<0.0005	0.12	0.003	99.2	
実施例 10	<0.0005	0.17	0.005	6.9	0.50	42		<0.0005	0.13	0.002	99.4	
実施例 11	<0.0005	0.15	0.006	7.0	0.51	44		<0.0005	0.12	0.002	99.1	
実施例 12	<0.0005	0.16	0.007	7.1	0.52	37		<0.0005	0.12	0.002	99.1	
実施例 13	<0.0005	0.16	0.005	7.3	0.49	30		<0.0005	0.12	0.001	99.2	
実施例 14	<0.0005	0.15	0.008	6.9	0.48	46		<0.0005	0.12	0.002	99.3	
実施例 15	<0.0005	0.17	0.007	6.8	0.50	49		<0.0005	0.13	0.001	99.2	
実施例 16	<0.0005	0.17	0.006	7.0	0.51	43		<0.0005	0.13	0.002	99.4	
比較例 1	0.0011	0.26	0.014	7.1	0.52	40		0.0010	0.15	0.008	98.1	
比較例 2	0.0016	0.27	0.015	7.2	0.53	32		0.0013	0.16	0.008	98.3	
比較例 3	0.0013	0.25	0.014	7.1	0.55	38		0.0012	0.15	0.007	98.1	
比較例 4	0.2500	0.35	0.100	6.8	0.54	49		0.2300	0.25	0.052	98.2	
比較例 5	0.0007	0.22	0.011	6.9	0.53	47		0.0006	0.13	0.007	98.0	
比較例 6	0.0018	0.21	0.012	7.3	0.52	29		0.0015	0.12	0.008	98.3	
比較例 7	0.0230	0.26	0.011	7.0	0.55	43		0.0200	0.14	0.007	98.2	
比較例 8	0.0360	0.25	0.014	7.1	0.53	40		0.0320	0.14	0.009	98.1	

[0179] (総合評価)

表 1 及び表 2 に示す通り、実施例 1 ～ 16 では、前駆体であるニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物において、晶析工程及び洗浄工程の各条件が、全て好ましい範囲内であった。それ故、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物だけに限らず、正極活物質であるリチウムニッケルコバルトア

ルミニウム複合酸化物に関しても、不純物除去において、ナトリウム含有量をはじめ、硫酸根含有量や塩素根含有量が、十分に低減されていた。更に、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物では、Li 席占有率が99.0%を超えており、結晶性にも優れた結果となり、電池特性が向上した。

[0180] 特に、ナトリウム含有量については、前駆体及び正極活物質のどちらも、全ての実施例データが、定量（分析）（0.0005質量%）未満という、非常に良好な結果を示した。

[0181] ここで、定量下限とは、ある分析方法による、目的成分の分析（定量）が可能な最小量、又は最小濃度を意味する。また、測定における目的成分の信号検出が可能な最小量（値）を検出限界、測定で得られる目的成分の信号において、信頼性が担保される最小量（値）を測定下限と言う。更に、分析試料を測定検体液に調製する過程で、元の分析試料から、どれだけ濃縮若しくは希釈されたかを示す希釈倍率を、測定下限に乗ずることにより、定量下限が求められる。

[0182] つまり、本発明でのナトリウム含有量は、原子吸光分析装置の測定下限0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ に対し、分析試料1gを酸分解して測定検体液100mLに調製（希釈倍率は100倍）したことから、定量下限は5ppm（ $\mu\text{g}/\text{g}$ ）であり、即ち、0.0005質量%となる。

[0183] これに対して、比較例1～8では、アルカリ溶液を作製する際の $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{OH}^-]$ や、洗浄液である炭酸水素アンモニウム溶液の濃度が、好ましい範囲で無かったり、炭酸水素アンモニウム溶液以外の洗浄液を用いたり、最適条件から逸脱していたことから、実施例の様な優れた効果は得られなかった。

[0184] 以上より、特にナトリウムの含有量を確実に低減させ、高容量化が可能なリチウムイオン二次電池の正極活物質の前駆体である、ニッケル、コバルト、アルミニウムを含むニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法及び、リチウムニッケルコ

バルトアルミニウム複合酸化物を提供することができた。更には、優れた特性を有するリチウムイオン二次電池を提供することにも繋がると期待される。

[0185] なお、上記のように本発明の各実施形態及び各実施例について詳細に説明したが、本発明の新規事項及び効果から実体的に逸脱しない多くの変形が可能であることは、当業者には、容易に理解できるであろう。従って、このような変形例は、全て本発明の範囲に含まれるものとする。

[0186] 例えば、明細書又は図面において、少なくとも一度、より広義又は同義な異なる用語と共に記載された用語は、明細書又は図面のいかなる箇所においても、その異なる用語に置き換えることができる。またニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法及び、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物の構成、動作も本発明の各実施形態及び各実施例で説明したものに限定されず、種々の変形実施が可能である。

符号の説明

[0187] S 1 0 晶析工程、S 1 1 核生成工程、S 1 2 粒子成長工程、S 2 0 洗浄工程

請求の範囲

- [請求項1] ニッケル、コバルト、アルミニウムを含む一次粒子が凝集した二次粒子、又は前記一次粒子と前記二次粒子で構成された、正極活物質の前駆体であるニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物であって、
前記ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物に含まれるナトリウム含有量が、0.0005質量%未満であることを特徴とするニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物。
- [請求項2] 前記ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の比表面積が、30～50 m²/gであることを特徴とする請求項1に記載のニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物。
- [請求項3] 前記ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物に含まれる硫酸根含有量が、0.2質量%以下、かつ塩素根含有量が0.01質量%以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載のニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物。
- [請求項4] 前記ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の粒度分布の広がりを示す指標である〔(d₉₀ - d₁₀) / 平均粒径〕が、0.55以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載のニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物。
- [請求項5] 前記ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物が、一般式： $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y(\text{OH})_{2+a}$ （但し、 $0.05 \leq x \leq 0.35$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.20$ 、 $x + y < 0.40$ 、 $0 \leq a \leq 0.5$ ）で表されることを特徴とする請求項1又は2に記載のニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物。
- [請求項6] ニッケル、コバルト、アルミニウムを含む一次粒子が凝集した二次粒子、又は前記一次粒子と前記二次粒子で構成された、正極活物質の前駆体であるニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法であって、
ニッケル、コバルト、アルミニウムを含む原料溶液と、アンモニウ

ムイオン供給体を含む溶液と、アルカリ溶液とを添加して得られた反応溶液中で晶析し、遷移金属複合水酸化物を得る晶析工程と、

前記晶析工程で得られた前記遷移金属複合水酸化物を、洗浄液で洗浄する洗浄工程とを有し、

前記晶析工程における前記アルカリ溶液は、アルカリ金属水酸化物と炭酸塩との混合溶液であり、

前記混合溶液の前記アルカリ金属水酸化物に対する前記炭酸塩の比である $[\text{CO}_3^{2-}] / [\text{OH}^-]$ が、 $0.002 \sim 0.050$ であり、

前記晶析工程では、非酸化性雰囲気中で晶析を行い、

前記洗浄工程における前記洗浄液は、濃度が 0.05 mol/L 以上の炭酸水素アンモニウム溶液であることを特徴とするニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法。

[請求項7] 前記晶析工程において、前記アルミニウムを含む原料溶液に、アルミニウム供給体であるアルミン酸ナトリウムと水酸化ナトリウムを含む溶液を添加することを特徴とする請求項6に記載のニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法。

[請求項8] 前記アルミニウム供給体は、アルミニウムに対するナトリウムのモル比が $1.0 \sim 3.0$ であることを特徴とする請求項7に記載のニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法。

[請求項9] 前記晶析工程では、前記反応溶液のアンモニア濃度を、 $10 \sim 20 \text{ g/L}$ の範囲内に維持することを特徴とする請求項6に記載のニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法。

[請求項10] 前記晶析工程は、さらに核生成工程と粒子成長工程とを有し、
前記核生成工程では、液温 25°C を基準に測定する pH が、 $12.0 \sim 14.0$ となる様に、前記アルカリ溶液を前記反応溶液に添加して核生成を行い、

前記粒子成長工程では、前記核生成工程で形成された核を含む前記反応溶液を、液温 25℃を基準に測定する pH が、10.5～12.0 となる様にアルカリ溶液を添加することを特徴とする請求項 6 に記載のニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法。

[請求項11] 前記洗浄工程を経て得られた前記ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物は、ニッケル、コバルト、アルミニウムを含む一次粒子が凝集した二次粒子、又は前記一次粒子と前記二次粒子で構成された、正極活物質の前駆体であり、

前記ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物に含まれるナトリウム含有量が、0.0005 質量%未満であることを特徴とする請求項 6 に記載のニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法。

[請求項12] リチウム、ニッケル、コバルト、アルミニウムを含む一次粒子が凝集した二次粒子、又は前記一次粒子と前記二次粒子で構成されたりチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物であって、

前記リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物に含まれるナトリウム含有量が、0.0005 質量%未満であることを特徴とするリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物。

[請求項13] 前記リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物に含まれる硫酸根含有量が 0.15 質量%以下、塩素根含有量が 0.005 質量%以下、かつ Li 席占有率が 99.0%以上であることを特徴とする請求項 12 に記載のリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物。

[図1]

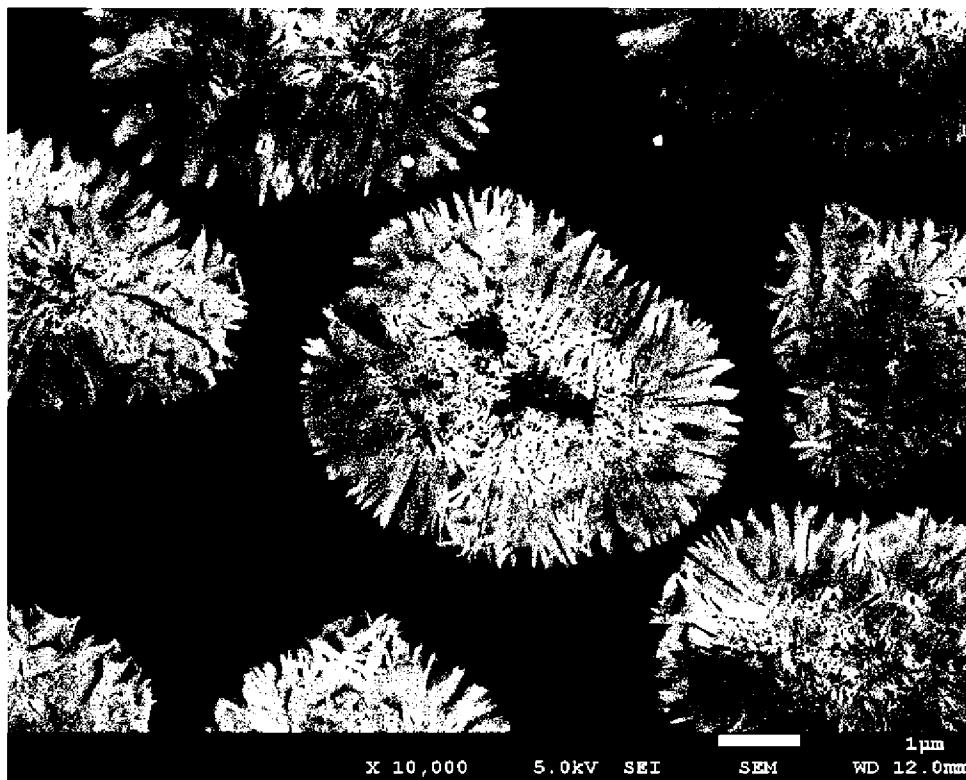


FIG.1

[図2]

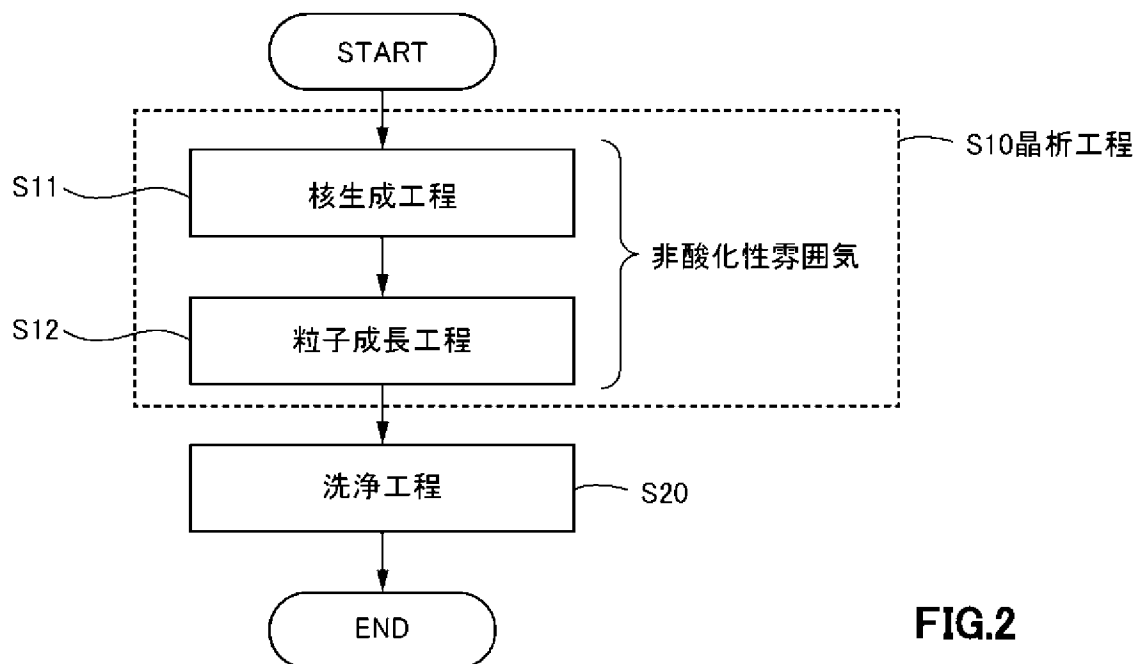


FIG.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/001796

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M4/525 (2010.01) i, C01G53/00 (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)

Int.Cl. H01M4/525, C01G53/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 A	JP 2015-128004 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 09 July 2015, claims, paragraphs [0009]-[0075] (Family: none)	1, 3, 5, 12 2, 4, 13 6-11
X Y A	JP 2015-191848 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 02 November 2015, claims, paragraphs [0010]-[0100] (Family: none)	1, 3, 5, 12 2, 4, 13 6-11
Y A	JP 2016-88834 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 23 May 2016, claims, paragraphs [0014]-[0150] & US 2017/0305757 A1, claims, paragraphs [0015]-[0174] & WO 2016/067960 A1 & EP 3225591 A1	2, 4, 13 6-11
A	JP 2016-162601 A (JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION) 05 September 2016 (Family: none)	1-13

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

☐ See patent family annex.

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

Date of the actual completion of the international search
22 March 2019 (22.03.2019)

Date of mailing of the international search report
02 April 2019 (02.04.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/525 (2010.01)i, C01G53/00 (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 (IPC))

Int.Cl. H01M4/525, C01G53/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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 A	JP 2015-128004 A (住友金属鉱山株式会社) 2015.07.09, 特許請求の範囲、段落 0009-0075 (ファミリーなし)	1, 3, 5, 12 2, 4, 13 6-11
X Y A	JP 2015-191848 A (住友金属鉱山株式会社) 2015.11.02, 特許請求の範囲、段落 0010-0100 (ファミリーなし)	1, 3, 5, 12 2, 4, 13 6-11
Y	JP 2016-88834 A (住友金属鉱山株式会社) 2016.05.23, 特許請求の	2, 4, 13

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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

22.03.2019

国際調査報告の発送日

02.04.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

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)

小森 利永子

4 X

4 4 9 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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
A	範囲、段落 0014-0150 & US 2017/0305757 A1, 特許請求の範囲, [0015]-[0174] & WO 2016/067960 A1 & EP 3225591 A1	6-11
A	JP 2016-162601 A (J X金属株式会社) 2016.09.05, (ファミリーなし)	1-13