

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-175697

(P2019-175697A)

(43) 公開日 令和1年10月10日(2019.10.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	4 G O 4 8
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	5 H O 5 0
CO 1 G 53/00 (2006.01)	CO 1 G 53/00	A

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2018-62861 (P2018-62861)	(71) 出願人	000183303 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号
(22) 出願日	平成30年3月28日 (2018. 3. 28)	(74) 代理人	100107836 弁理士 西 和哉
		(74) 代理人	100185018 弁理士 宇佐美 亜矢
		(72) 発明者	永田 浩章 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
		(72) 発明者	永倉 俊彦 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

最終頁に続く

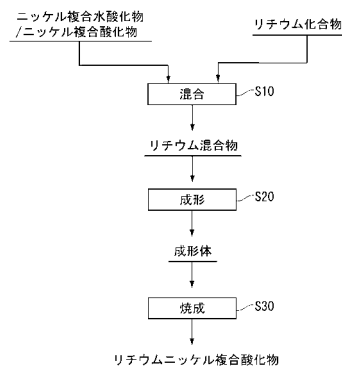
(54) 【発明の名称】 非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法、成形体、及び、非水系電解質二次電池の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 より生産性高く、高い結晶性を有する正極活物質の簡便な製造方法などを提供する。

【解決手段】 ニッケル複合水酸化物、及び、ニッケル複合酸化物の少なくとも一方と、リチウム化合物と、を含むリチウム混合物を成形して、厚さが10mm以上、厚さ方向に対して垂直な断面の長径が30mm以上であり、密度が1.6g/cm³以上である成形体を得ることS20と、成形体を、酸化性雰囲気下、730以上930以下、10時間未満で焼成して、リチウムニッケル複合酸化物を得ることS30と、を備える。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム (Li) とニッケル (Ni) とコバルト (Co) と任意に他の金属 (M) とを含み、各金属元素のモル比が、 $Li : Ni : Co : M = s : (1 - x - y) : x : y$ (ただし、 $0.95 \leq s \leq 1.30$ 、 $0 \leq x \leq 0.40$ 、 $0 \leq y \leq 0.40$ 、かつ、 $0.55 \leq (1 - x - y) \leq 1.0$ であり、M は、Mn、V、Mo、Nb、Ti、Zr、W、及び Al から選ばれる少なくとも 1 種の元素である。) で表されるリチウムニッケル複合酸化物を含む非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法であって、

ニッケル複合水酸化物、及び、ニッケル複合酸化物の少なくとも一方と、リチウム化合物と、を含むリチウム混合物を成形して、厚さが 10 mm 以上、前記厚さ方向に対して垂直な断面の長径が 30 mm 以上であり、密度が 1.6 g/cm^3 以上である成形体を得ることと、

前記成形体を、酸化性雰囲気下、730 以上 930 以下、10 時間未満で焼成して、リチウムニッケル複合酸化物を得ることと、を備える非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 2】

前記成形体の密度が、 1.8 g/cm^3 以上である、請求項 1 に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 3】

前記成形体を、焼成炉内に配置した板状部材の上に載置して、焼成する、請求項 1 または請求項 2 に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 4】

前記成形体が、前記ニッケル複合水酸化物、及び、前記ニッケル複合酸化物の少なくとも一方と、水酸化リチウムとを含み、バインダーを含まない、請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか一項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 5】

前記水酸化リチウムが水分率 5 % 以下の無水水酸化リチウムである、請求項 4 に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 6】

前記成形体が、前記ニッケル複合水酸化物、及び、前記ニッケル複合酸化物の少なくとも一方と、炭酸リチウムと、バインダーとを含む、請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか一項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 7】

前記バインダーが、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、及び、カルボキシメチルセルロースから選択される 1 種以上である、請求項 6 に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 8】

前記リチウム混合物を、酸化性雰囲気下、200 以上 800 以下、かつ、前記焼成温度よりも低い温度で仮焼すること、を備える、請求項 1 ~ 請求項 7 のいずれか一項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 9】

焼成して得られたリチウムニッケル複合酸化物を解砕すること、を備える、請求項 1 ~ 請求項 8 のいずれか一項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 10】

前記リチウムニッケル複合酸化物は、X 線回折パターンのリートベルト解析から得られるリチウム主体層のリチウム席占有率が 94 % 以上である、請求項 1 ~ 請求項 9 のいずれか一項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 11】

前記リチウムニッケル複合酸化物を純水に分散させて、静置後の上澄み液に溶出したりチウム量が、リチウムニッケル複合酸化物全量に対して 0.15 質量 % 以下である、請求

10

20

30

40

50

項 1 ~ 請求項 10 のいずれか一項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 12】

ニッケル (Ni) と、コバルト (Co) と、任意に他の金属 (M) とを含み、各元素のモル比が、 $Ni : Co : M = (1 - x - y) : x : y$ (ただし、 $0 < x < 0.40$ 、 $0 < y < 0.40$ 、かつ、 $0.55 < (1 - x - y) < 1.0$ であり、M は、Mn、V、Mo、Nb、Ti、Zr、W、及び Al から選ばれる少なくとも 1 種の元素である。) で表されるニッケル複合水酸化物、及び、前記ニッケル複合水酸化物を酸化して得られるニッケル複合酸化物の少なくとも一方と、水酸化リチウムとを含む成形体であって、

バインダーを含まず、

厚さ 10 mm 以上、前記厚さ方向に対して垂直な断面の長径が 30 mm 以上、密度 1.6 g/cm^3 以上であり、

非水系電解質二次電池用正極活物質の製造に用いられる、成形体。

【請求項 13】

正極と負極と非水電解質とを備える非水系電解質二次電池の製造方法であって、

請求項 1 ~ 請求項 11 のいずれか一項に記載の製造方法で得られた非水系電解質二次電池用正極活物質を用いて、正極を製造すること、を備える、非水系電解質二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法、成形体、及び、非水系電解質二次電池の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話や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の開発が強く望まれている。また、ハイブリット自動車を始めとする電気自動車用の電池として出力特性と充放電サイクル特性が優れた二次電池の開発が強く望まれている。

【0003】

このような要求を満たす二次電池として、非水系電解質二次電池用正極活物質があり、代表的な二次電池としてリチウムイオン二次電池がある。このリチウムイオン二次電池は、負極および正極と電解液等で構成され、負極および正極の活物質は、リチウムを脱離および挿入することの可能な材料が用いられている。

【0004】

このようなリチウムイオン二次電池は、現在、研究開発が盛んに行われているところであるが、中でも、層状またはスピネル型のリチウム金属複合酸化物を正極材料に用いたリチウムイオン二次電池は、4V 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。

【0005】

これまで主に提案されている材料としては、合成が比較的容易なリチウムコバルト複合酸化物 ($LiCoO_2$) や、リチウムニッケル複合酸化物 ($LiNiO_2$)、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 ($LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$)、マンガンを用いたリチウムマンガン複合酸化物 ($LiMn_2O_4$) などを挙げることができる。

【0006】

これらの中でも、リチウムニッケル複合酸化物 ($LiNiO_2$) は、コバルトよりも安価なニッケルが用いられ、かつ、二次電池の正極に用いられた場合、より高い放電容量を

10

20

30

40

50

有するといった観点から注目されている。

【0007】

リチウムニッケル複合酸化物は、ニッケルを含む化合物（前駆体）、リチウムを含む化合物（リチウム化合物）などの原料を混合してリチウム混合物を調製した後、リチウム混合物を焼成することで得ることができる。リチウム混合物の焼成は、通常、700 以上 900 以下程度の温度で、10時間以上で行われる。そして、焼成の際に、リチウム化合物と前駆体とが反応して、高い結晶性を有するリチウムニッケル複合酸化物が得られる。

【0008】

近年のリチウムイオン二次電池の需要のさらなる増加に伴い、高い結晶性を有するリチウムニッケル複合酸化物を、低コスト、かつ、生産性高く製造することが要求されている。

10

【0009】

リチウム混合物の焼成工程では、一般的に、リチウム混合物の粉末を、匣鉢等の容器に入れて、焼成炉で焼成する。また、リチウム混合物を造粒して成形体を形成した後、焼成してリチウムニッケル複合酸化物を得る方法がいくつか開示されている。

【0010】

例えば、下記の特許文献1には、少なくともニッケル塩とリチウム塩とを所定量混合して原料混合物とし、該原料混合物を焼成して $LiNiO_2$ を合成するに際して、前記原料混合物を造粒し得られた造粒物を焼成することを特徴とする $LiNiO_2$ 系層状複合酸化物の製造方法が記載されている。特許文献1によれば、上記製造方法により、所望の結晶構造を有する合成物を、作業面を含めて生産性よく製造できるとしている。また、特許文献1の実施例には、具体的には、造粒物の大きさとして、約0.5mmの造粒物をアルミナ容器に入れて700 まで昇温して、24時間保持して焼成することが記載されている。

20

【0011】

下記の特許文献2には、リチウム原料を含む原料混合物を造粒形成等の工程を経て成形体とした後、酸化性雰囲気下で700 ~ 1000 の温度で2 ~ 15時間保持してリチウム複合酸化物を合成することが記載されている。また、特許文献2の実施例には、Ni主成分原料粉末とLi原料とを混合し、金型プレスにより $2t/cm^2$ の圧力で形成してペレットにし、このペレットを800 で10時間、純酸素雰囲気中で焼成したことが記載されている。

30

【0012】

下記の特許文献3には、 $LiCoO_2$ あるいは $LiCoO_2$ を主成分とする組成物を合成する際に、混合粉末を $100kg/cm^2$ から $1000kg/cm^2$ の圧力でプレス成形するとともに、プレス成形体の厚みを2 ~ 10mmとし、かつプレス成形体の間隙を1mm以上として積層し、焼成することが記載されている。また、特許文献3の実施例には、原料を混合した混合粉末を直径50mm、厚さ5mmの成形体にプレス圧 $500kg/cm^2$ でプレス成形し、厚さ1mmのアルミナスペーサーの破片をプレス成形体の適当な所に挟み込み、740 で10時間、820 で20時間保持して焼成することが記載されている。

40

【0013】

下記の特許文献4には、リチウム化合物を含む原料をスラリー化して、噴霧又は凍結乾燥して得た乾燥品をプレス成形後焼成することが記載されている。特許文献4によれば、プレス成形は、分子間移動距離が短くなり、焼成時の結晶成長を促進するという点で極めて有用であるとしている。また、特許文献4の実施例には、乾燥ゲルを静的圧縮機を用いて $2t/cm^2$ 圧で形成し、14、厚み2mmのペレット状とし、アルミナ製ポートに入れ、管状炉にて酸素雰囲気中で750 で48時間焼成したことが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 1 4 】

【特許文献1】特開2000-72446号公報

【特許文献2】特開平11-135123号公報

【特許文献3】特開平06-290780号公報

【特許文献4】国際公開98/06670号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 5 】

しかしながら、従来のように、リチウム混合物の粉末を容器に入れて焼成した場合、熱伝導が悪く、高い結晶性を有するリチウムニッケル複合酸化物を製造するためには、長時間の焼成時間が必要となる。また、焼成効率を上げるため、焼成炉内の雰囲気ガスの流量を大きくした場合、容器から粉末が舞い上がり、排気ダクトに吸収されて収率が低下することがある。

10

【 0 0 1 6 】

また、上記特許文献1～4では、造粒物又は成形体を形成して焼成を行っており、焼成効率がある程度向上すると考えられる。しかしながら、上記特許文献1～4の実施例として具体的に開示される焼成条件は、10時間以上の焼成を必要としており、高い結晶性を有するリチウムニッケル複合酸化物を、より高い生産性で製造する方法が求められている。

【 0 0 1 7 】

なお、特許文献1では、容器に造粒物を詰めて焼成するため、熱伝導が悪く、例えば、焼成効率を上げるため、焼成炉内の雰囲気ガス流量を大きくした場合、粒径が1mm以下の造粒物では、上述した粉末の場合と同様に、容器から舞い上がり、収率が低下することがある。一方、特許文献3では、スペーサを用いて、プレス成形体間に間隙を設けることが記載されているが、焼成工程においては、二段階の焼成を必要としており、実施例では、合計30時間の焼成を行っている。

20

【 0 0 1 8 】

本発明は、上述の問題に鑑みて、高い結晶性を有する正極活物質を、より生産性高く製造する方法、及び、その製造方法に好適に用いることができる成形体等を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 9 】

本発明の第1の態様では、リチウム(Li)とニッケル(Ni)とコバルト(Co)と任意に他の金属(M)とを含み、各金属元素のモル比が、 $Li : Ni : Co : M = s : (1 - x - y) : x : y$ (ただし、 $0.95 \leq s \leq 1.30$ 、 $0 \leq x \leq 0.40$ 、 $0 \leq y \leq 0.40$ 、かつ、 $0.55 \leq (1 - x - y) \leq 1.0$ であり、Mは、Mn、V、Mo、Nb、Ti、Zr、W、及びAlから選ばれる少なくとも1種の元素である。)で表されるリチウムニッケル複合酸化物を含む非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法であって、

ニッケル複合水酸化物、及び、ニッケル複合酸化物の少なくとも一方と、リチウム化合物と、を含むリチウム混合物を成形して、厚さが10mm以上、厚さ方向に対して垂直な断面の長径が30mm以上であり、密度が 1.6 g/cm^3 以上である成形体を得ることと、成形体を、酸化性雰囲気下、730以上930以下、10時間未満で焼成して、リチウムニッケル複合酸化物を得ることと、を備える、非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法が提供される。

40

【 0 0 2 0 】

また、成形体の密度が、 1.8 g/cm^3 以上であることが好ましい。また、成形体を、焼成炉内に配置した板状部材の上に載置して、焼成することが好ましい。また、成形体が、ニッケル複合水酸化物、及び、ニッケル複合酸化物の少なくとも一方と、水酸化リチウムとを含み、バインダーを含まないことが好ましい。また、水酸化リチウムが水分率5

50

%以下の無水水酸化リチウムであることが好ましい。また、成形体が、ニッケル複合水酸化物、及び、ニッケル複合酸化物の少なくとも一方と、炭酸リチウムと、バインダーとを含むことが好ましい。また、バインダーが、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、及び、カルボキシメチルセルロースから選択される1種以上であることが好ましい。また、リチウム混合物を、酸化性雰囲気下、200以上800以下、かつ、焼成温度よりも低い温度で仮焼すること、を備えることが好ましい。また、焼成して得られたリチウムニッケル複合酸化物を解砕すること、を備えることが好ましい。また、リチウムニッケル複合酸化物は、X線回折パターンのリトベルト解析から得られるリチウム主体層のリチウム席占有率が94.0%以上であることが好ましい。また、リチウムニッケル複合酸化物5gを100mlの純水に分散させ、10分間静置後の上澄み液に溶出したリチウム量が、リチウムニッケル複合酸化物全量に対して0.15質量%以下であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0021】

本発明の第2の態様では、ニッケル(Ni)と、コバルト(Co)と、任意に他の金属(M)とを含み、各元素のモル比が、 $Ni : Co : M = (1 - x - y) : x : y$ (ただし、 $0 < x < 0.40$ 、 $0 < y < 0.40$ 、かつ、 $0.55 < (1 - x - y) < 1.0$ であり、Mは、Mn、V、Mo、Nb、Ti、Zr、W、及びAlから選ばれる少なくとも1種の元素である。)で表されるニッケル複合水酸化物、及び、ニッケル複合水酸化物を酸化して得られるニッケル複合酸化物の少なくとも一方と、水酸化リチウムとを含む成形体であって、バインダーを含まず、厚さ10mm以上、厚さ方向に対して垂直な断面の長径が30mm以上、密度 1.6 g/cm^3 以上であり、非水系電解質二次電池用正極活物質の製造に用いられる、成形体が提供される。

【0022】

本発明の第3の態様では、正極と負極と非水電解質とを備える非水系電解質二次電池の製造方法であって、上記の製造方法で得られた非水系電解質二次電池用正極活物質を用いて、正極を製造すること、を備える、非水系電解質二次電池の製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、高い結晶性を有する正極活物質を生産性高く、簡便に製造する方法、及び、その製造方法に好適に用いることができる成形体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】図1は、実施形態の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法の一例を示した図である。

【図2】図2は、実施形態の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法の一例を示した図である。

【図3】図3は、実施形態の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法の一例を示した図である。

【図4】図4は、実施形態の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法の一例を示した図である。

【図5】図5は、実施形態の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法の一例を示した図である。

【図6】図6(A)は、焼成炉内における成形体の配置の一例を示した図であり、図6(B)は、焼成炉内におけるリチウム混合物粉末の配置の一例を示した図である。

【図7】図7は、実施例で使用したコイン型電池の概略説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下、本発明の実施形態について図面を参照しながら説明する。ただし、本発明は以下説明する実施形態に限定されるものではない。図面においては、適宜、模式的に表現することや、縮尺を変更して表現することがある。

【0026】

1. 非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法

本実施形態は、リチウムニッケル複合酸化物を含む非水系電解質二次電池用正極活物質（以下、「正極活物質」ともいう。）の製造方法である。リチウムニッケル複合酸化物（以下、単に「複合酸化物」ともいう。）は、リチウム（Li）とニッケル（Ni）とコバルト（Co）と任意に他の金属（M）とを含み、各金属元素のモル比が、 $Li : Ni : Co : M = s : (1 - x - y) : x : y$ （ただし、 $0.95 \leq s \leq 1.30$ 、 $0 \leq x \leq 0.40$ 、 $0 \leq y \leq 0.40$ 、かつ、 $0.55 \leq (1 - x - y) \leq 1.0$ であり、Mは、Mn、V、Mo、Nb、Ti、Zr、W、及びAlから選ばれる少なくとも1種の元素である。）で表される。また、リチウムニッケル金属複合酸化物は、層状構造を有する六方晶系の結晶構造を有してもよく、複数の一次粒子が凝集した二次粒子を含んでもよい。

10

【0027】

図1～図5は、本実施形態に係る正極活物質の製造方法の一例を示す図である。図1等に示されるように、正極活物質の製造方法は、例えば、ニッケル複合水酸化物と、リチウム化合物と、を含むリチウム混合物を得ること（ステップS10）と、リチウム混合物を成形して、成形体を得ること（ステップS20）と、成形体を焼成して、リチウムニッケル複合酸化物を得ること（ステップS30）と、を備える。以下、各工程について説明する。

【0028】

[リチウム混合物を得る工程（ステップS10）]

リチウム混合物は、ニッケル複合水酸化物およびニッケル複合酸化物の少なくとも一方と、リチウム化合物と、を混合して得られる（ステップS10）。なお、リチウム混合物は、後述するように、粒子同士を決着するバインダーを含んでもよい（図3参照）。リチウム混合物がバインダーを含む場合、得られる成形体の強度を向上できる。なお、本明細書において、リチウム混合物に含まれるニッケル複合水酸化物及び/又はニッケル複合酸化物を、まとめて「前駆体」ともいう。

20

【0029】

(ニッケル複合水酸化物)

本実施形態で用いられるニッケル複合水酸化物は、特に限定されず、公知のニッケル複合水酸化物を用いることができ、例えば、晶析法によって得られたニッケル複合水酸化物（前駆体）を用いることができる。晶析法によって得られるニッケル複合水酸化物は、粒子全体で組成が均一となる。晶析法によって得られたニッケル複合水酸化物とリチウム化合物とを含む成形体は、非常に短時間の焼成で、高い結晶性を有するリチウムニッケル複合酸化物を製造することができる。

30

【0030】

ニッケル複合水酸化物は、例えば、ニッケル（Ni）、コバルト（Co）、及び、任意に金属Mを含む水溶液を攪拌しながら、アンモニウムイオン供給体などの錯化剤の存在下、アルカリ水溶液を用いて中和する、晶析反応を行うことで製造することができる。なお、Ni、Co及び金属元素Mのそれぞれの、上記水溶液を調整する際に用いる金属塩としては、例えば、硫酸塩、硝酸塩、塩化物などを用いることができる。

40

【0031】

晶析法により得られたニッケル複合水酸化物は、一次粒子が凝集した二次粒子で構成され、このニッケル複合水酸化物粒子を前駆体として用いて得られる正極活物質も一次粒子が凝集した二次粒子で構成されたものとなる。なお、ニッケル複合水酸化物は、二次粒子以外に、単独の一次粒子を少量含んでもよい。

【0032】

また、ニッケル複合水酸化物が金属元素Mを含む場合、例えば、晶析反応において、Ni及びCoと共に晶析させ、ニッケル複合水酸化物中に均一に分散させてもよいし、また、例えば、ニッケル複合水酸化物を晶析により形成した後、金属元素Mを含む化合物を、得られたニッケル複合水酸化物粒子の表面に被覆したり、リチウム化合物の添加と同時に添

50

加して混合したりしてもよい。

【0033】

ニッケル複合水酸化物は、例えば、ニッケル(Ni)と、コバルト(Co)と、任意に他の金属(M)とを含むことができ、各元素のモル比が、 $Ni : Co : W = (1 - x - y) : x : y$ (ただし、 $0 < x < 0.40$ 、 $0 < y < 0.40$ 、かつ、 $0.55 < (1 - x - y) < 1.0$ であり、Mは、Mn、V、Mo、Nb、Ti、Zr、W、及びAlから選ばれる少なくとも1種の元素である。)で表されてもよい。また、ニッケル複合水酸化物は、上記以外の他の金属元素を少量含んでもよい。

【0034】

ニッケル複合水酸化物は、例えば、一般式(2)： $Ni_{1-x-y}Co_xM_y(OH)_2$ (式(2)中、 $0 < x < 0.40$ 、 $0 < y < 0.40$ 、 $0.55 < (1 - x - y) < 1.0$ であり、かつ、 $-0.2 < x - y < 0.2$ であり、Mは、Mn、V、Mo、Nb、Ti、Zr、W、及びAlから選ばれる少なくとも1種の元素である。)で表されてもよい。

10

【0035】

ニッケル複合水酸化物に含まれる各金属元素の比率は、成形体、及び、リチウムニッケル複合酸化物まで継承される。よって、ニッケル複合水酸化物全体の組成は、得ようとするリチウムニッケル複合酸化物のリチウム以外の金属の組成と同様とすることができる。

【0036】

なお、晶析方法としては、特に限定されず、例えば、連続晶析法、バッチ法などを用いることができる。例えば、連続晶析法は、反応容器からオーバーフローしたニッケル複合水酸化物を連続的に回収する方法であり、組成が等しいニッケル複合水酸化物を大量にかつ簡便に作製できる。また、連続晶析法で得られたニッケル複合酸化物は、広い粒度分布を有するため、これを用いて得られる成形体の充填密度を向上させることができる。

20

【0037】

例えば、バッチ法は、より均一な粒径を有し、粒度分布の狭いニッケル複合水酸化物を得ることができる。バッチ法で得られたニッケル複合水酸化物を用いて得られる成形体は、焼成の際、より均一にリチウム化合物と反応することができる。また、バッチ法で得られたニッケル複合水酸化物は、二次電池に用いられた際にサイクル特性や出力特性を低下させる原因の一つとなる微粉の混入を減少させることができる。なお、ニッケル複合水酸物の平均粒径(D50)は、例えば、 $5 \mu m$ 以上 $30 \mu m$ 以下である。

30

【0038】

(ニッケル複合酸化物)

本実施形態で用いられるニッケル複合酸化物は、特に限定されず、公知のニッケル複合酸化物を用いることができる。図2は、ニッケル複合酸化物を用いた場合の製造方法の一例を示す図である。ニッケル複合酸化物は、図2に示すように、上記のニッケル複合水酸化物を酸化焙焼(熱処理)(ステップS1)することにより得てもよい。なお、ニッケル複合酸化物に含まれる金属元素の種類及び各金属元素のモル比は、それぞれ、上記したニッケル複合水酸化物と同様である。

【0039】

酸化焙焼(ステップS1)は、例えば、 350 以上 800 以下、2時間以上8時間以下で行うことが好ましく、 600 以上 800 以下、6時間以上8時間以下で行ってもよい。酸化焙焼の温度が 350 未満の場合、得られる前駆体(主にニッケル複合酸化物)に多くの水分が残留する場合がある。一方、酸化焙焼の温度が 800 超の場合、前駆体中の水分は除去されるが、コスト、処理時間等の観点から、工業的に適当でないだけでなく、ニッケル複合酸化物自身の結晶成長が進み、リチウム化合物との反応性が低下してしまうことがある。

40

【0040】

ニッケル複合酸化物と、リチウム化合物とを混合(ステップS10)して、成形(ステップS20)した後、焼成(ステップS30)した場合、より短時間の焼成(例えば、1

50

時間以上10時間未満)で結晶子径が十分に大きく、高い結晶性を有するリチウムニッケル複合酸化物を得ることができる。なお、本実施形態の製造方法では、酸化焙焼を行わなくても、後述するように、成形体の組成、焼成炉内の雰囲気ガス流量や成形体の配置等を適宜調整することにより、10時間未満の焼成で、リチウムニッケル複合酸化物を得ることができる。

【0041】

(リチウム化合物)

リチウム化合物としては、特に限定されず、公知のリチウム化合物を用いることができ、例えば、水酸化リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウム、酢酸リチウム、これらの2種以上を含む混合物などを用いることができる。これらの中でも、水酸化リチウム、又は、炭酸リチウムを用いることが好ましい。

10

【0042】

リチウム化合物として水酸化リチウムを用いた場合、後述するように、バインダーを用いなくても、十分な強度を有する成形体を得ることができ、正極活物質への不純物の混入をより抑制することができる(図4参照)。また、水酸化リチウムは反応性が高いため、これを用いて得られた成形体は、より早期に焼結し(より短時間で焼結でき)、焼成時間をより短くすることができる。

【0043】

また、水酸化リチウムは、水酸化リチウム一水和物($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)などの水酸化リチウム水和物であってよく、無水水酸化リチウム(LiOH)であってもよい。無水水酸化リチウムは、例えば、水酸化リチウム水和物を熱処理して得ることができる。無水水酸化リチウムを用いた場合、焼成工程における水分の発生をより抑制することができ、よりリチウムニッケル複合酸化物の合成反応が促進されるだけでなく、成形体中の金属成分が水分の減少分だけ増加することによる生産性の増加も見込まれる。無水水酸化リチウムとしては、水分率5%以下の水酸化リチウムを用いるのが好ましい。

20

【0044】

リチウム化合物として炭酸リチウムを用いた場合、炭酸リチウムは水酸化リチウムよりも安価であるため、コストの観点からより優れる。なお、リチウムニッケル複合酸化物の高結晶化に必要な温度は760程度以上とされており、炭酸リチウム(融点:723)の熔融温度と近い。このため、リチウム化合物として炭酸リチウムを用いた場合、リチウムニッケル複合酸化物の高結晶化は、水酸化リチウム(融点:462)を用いた場合と比較して難しい。さらに、リチウムニッケル複合酸化物の高結晶化の困難性は、前駆体(ニッケル複合水酸化物/ニッケル複合酸化物)中に含まれるNi比率が高くなるほどより顕著になる。しかしながら、本実施形態の製造方法においては、成形体を、後述するような適切な条件で焼成することにより、従来の製造方法よりもリチウム化合物の反応性を高めることができるため、リチウム化合物として炭酸リチウムを用いた場合においても、短時間の焼成で、高い結晶性を有するリチウムニッケル複合酸化物を製造することができる。

30

【0045】

(リチウム混合物)

前駆体(ニッケル複合水酸化物/ニッケル複合酸化物)とリチウム化合物とは、前駆体中のニッケル、コバルト及びMの原子数の和(M_e)とリチウムの原子数(Li)との比(Li/M_e 比)が、0.95以上1.30以下、好ましくは1.00以上1.10以下、より好ましくは1.00を超え1.05以下の範囲となるように混合されて、リチウム混合物となる。 Li/M_e は、後述する焼成(ステップS30)前後でほぼ変化しないので、リチウム混合物中の Li/M_e 比がリチウムニッケル複合酸化物中でもほぼ維持される。よって、前駆体とリチウム化合物との混合は、得ようとするリチウムニッケル複合酸化物粒子中の Li/M_e 比と同じになるように、混合することができる。 Li/M_e 比が0.95未満である場合、一部のニッケル複合酸化物が反応せずに残存して十分な電池性能が得られないことがある。また Li/M_e 比が1.30超である場合、焼結が促進され

40

50

、正極活物質の粒径や結晶子径が大きくなり十分な電池性能が得られないことがある。

【0046】

なお、リチウム混合物は、焼成前に十分に混合しておくことが好ましい。混合が十分でない場合には、個々の粒子間でLi/Me比がばらつき、十分な電池特性が得られない等の問題が生じる可能性がある。混合には、一般的な混合機（混合装置）を使用することができ、例えば、シェーカーミキサ、レーディゲミキサ、ジュリアミキサ、Vブレンダなどの混合機を用いることができる。また、この混合は、前駆体の形骸が破壊されない程度で、十分に混合されればよい。

【0047】

（バインダー）

リチウム混合物は、バインダーを含んでもよい。バインダーを含む場合、リチウム混合物の成形性が向上し、容易に種々の形状の成形体を形成することができる。図3に示すように、例えば、リチウム化合物として炭酸リチウムを用いる場合、リチウム混合物は、バインダーを含むことが好ましい。なお、図3に示すように、リチウム混合物にバインダーを含有させる場合のニッケル複合酸化物は、図2に示すステップS1の酸化焙焼により得られたニッケル複合酸化物でもよい。バインダーを含むリチウム混合物を成形することにより、十分な強度を有する成形体を容易に得ることができる。バインダーとしては、公知のバインダーを用いることができ、例えば、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリアクリルアミド（PAM）、カルボキシメチルセルロース（CMC）などを用いることができ、これらの中から選択される1種以上であってもよく、これらの中でもカルボキシメチルセルロースを用いることが好ましい。

10

20

【0048】

リチウム混合物におけるバインダーの含有量は、リチウム混合物全体（全質量）に対して、例えば、0.05質量%以上2.0質量%以下、好ましくは0.08質量%以上1.0質量%以下である。バインダーの含有量が上記範囲である場合、適度な強度を有する成形体を製造することができる。バインダーの含有量が多すぎる場合、成形体を構成するそれぞれの粒子の接着強度が強くなりすぎて、リチウムとニッケル複合酸化物との反応により生じる生成ガスの排出効率が低下したり、バインダーが分解して生じる炭酸ガス量が増加して、成形体内部で生成ガスが排出できずに、成形体の内圧が上昇して、成形体が破砕したりすることがある。

30

【0049】

なお、リチウム混合物は、バインダーを含まなくてもよい。図4に示すように、例えば、リチウム化合物として、水酸化リチウムを用いた場合、バインダーを用いずに、前駆体及び水酸化リチウムのみで成形体を形成することができる。特に、リチウム化合物として水分率5%以下の無水水酸化リチウムを用いた場合、リチウム混合物は、バインダーを含まなくとも、良好な強度を有する成形体を得ることができる。バインダーを用いない場合、得られるリチウムニッケル複合酸化物中の不純物（例えば、炭素など）の含有量を低減することができる。

【0050】

[仮焼（ステップS15）]

リチウム混合物は、図5に示すように、焼成前に、大気雰囲気下（酸化性雰囲気下）、200以上800以下、かつ、後述する焼成温度よりも低い温度で仮焼してもよい（ステップS15）。例えば、仮焼は、リチウム混合物を成形する前（ステップS20の前）に、実施する。なお、仮焼は、図5に示すようなリチウム混合物がバインダーを含有しない場合に実施してもよいし、図3に示すようなリチウム混合物がバインダーを含有する場合に実施してもよい。例えば、図3に示すようなリチウム混合物がバインダーを含有する場合、リチウム化合物とニッケル複合水酸化物とを混合した後に仮焼し、仮焼の後にバインダーを混合してリチウム混合物とし、そのリチウム混合物を成形（ステップS20）を行うようにしてもよい。すなわち、仮焼は、リチウム混合物がバインダーを含有する場合、リチウム混合物の調整の過程で実施してもよい。仮焼は、250以上800以下

40

50

、好ましくは300以上600以下の温度で、1時間以上8時間以下程度、好ましくは2時間以上6時間以下、保持して行うことが好ましい。なお、酸化性雰囲気とは、大気雰囲気又は大気中より高い酸素濃度を有する雰囲気をいい、コストの観点から大気雰囲気が好ましい。

【0051】

焼成前に仮焼した場合、リチウムの拡散が十分に行われ、より均一なリチウムニッケル複合酸化物を得ることができる。なお、本実施形態の製造方法では、仮焼を行わなくても、後述するように、成形体の組成、焼成炉内の雰囲気ガス流量や成形体の配置等を適宜調整することにより、10時間未満の焼成で、リチウムニッケル複合酸化物を得ることができる。

10

【0052】

[成形体の成形(ステップS20)]

次いで、リチウム混合物を成形して、成形体を得る(ステップS20)。例えば、リチウム混合物を加圧成形して、成形体を得る。図6(A)は、成形体20の一例を示す図である。成形体20は、厚さ t が10mm以上、厚さ方向に垂直な断面の長径 l が30mm以上、密度 1.6 g/cm^3 以上である。成形体20は、従来のリチウム混合物の粉末10(図6(B)参照)と比較して、高い密度を有する。よって、成形体20を焼成した場合、熱伝達率が増加することにより、非常に短時間の焼成で、リチウムニッケル複合酸化物を得ることができる。

20

【0053】

また、成形体20は、バインダーを用いずに成形する場合、ニッケル(Ni)と、コバルト(Co)と、任意に他の金属(M)とを含み、各元素のモル比が、 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{M}=(1-x-y):x:y$ (ただし、 $0 \leq x \leq 0.40$ 、 $0 \leq y \leq 0.40$ 、かつ、 $0 \leq 1-x-y \leq 1.0$ であり、Mは、Mn、V、Mo、Nb、Ti、Zr、W、及びAlから選ばれる少なくとも1種の元素である。)で表されるニッケル複合水酸化物、及び、ニッケル複合酸化物の少なくとも一方と、水酸化リチウムとを含み、バインダーを含まず、厚さ10mm以上、長径30mm以上、密度 1.6 g/cm^3 以上であることが好ましい。

【0054】

また、成形体20は、バインダーを用いて成形する場合、ニッケル(Ni)と、コバルト(Co)と、任意に他の金属(M)とを含み、各元素のモル比が、 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{M}=(1-x-y):x:y$ (ただし、 $0 \leq x \leq 0.40$ 、 $0 \leq y \leq 0.40$ 、かつ、 $0 \leq 1-x-y \leq 1.0$ であり、Mは、Mn、V、Mo、Nb、Ti、Zr、W、及びAlから選ばれる少なくとも1種の元素である。)で表されるニッケル複合水酸化物、及び、ニッケル複合酸化物の少なくとも一方と、炭酸リチウムとを含み、厚さ10mm以上、長径30mm以上、密度 1.6 g/cm^3 以上であることが好ましい。

30

【0055】

(成形体の厚さ)

成形体20の厚さ t は、10mm以上であり、生産性の観点から、好ましくは10mm以上200mm以下であり、より好ましくは10mm以上100mm以下であり、より好ましくは10mm以上50mm以下であり、さらに好ましくは20mm以上40mm以下である。成形体20の厚さ t が上記範囲である場合、高い結晶性を有する正極活物質を容易に、生産性高く製造することができる。なお、本実施形態において、成形体20の厚さ t は、加圧方向の厚さの最大とする。例えば、成形体20の厚さ t が一定でない形状の場合は、最も大きな厚さを、成形体20の厚さ t とする。なお、加圧方向が一方向に定まらない場合や、不明である場合などは、焼成の際の載置面に対して、垂直な方向の厚さの最大としてもよい。

40

【0056】

(成形体の長径)

成形体20の長径 l は、30mm以上であり、生産性の観点から、好ましくは70mm

50

以上であり、より好ましくは140 mm以上である。また、成形体20の長径lの上限は、焼成炉の炉内の大きさ等により適宜調整することができ、好ましくは400 mm以下であり、より好ましくは300 mm以下であり、200 mm以下であってもよい。長径が300 mm以上である場合、焼成工程において、大量のリチウム混合物を処理することができる。

【0057】

なお、成形体20の「長径」は、厚さ方向に対して垂直な断面（通常は加圧面）において、任意の2点間の距離が最大となる長さを意味し、成形体20が特殊な形状を有する場合、厚さ方向に垂直な断面の外縁に外接する円の直径の最大値をいう。また、厚さ方向に対して垂直な断面の形状が一定でない場合は、最も大きな断面の外縁に外接する円の直径をいう。なお、厚さ方向に対して垂直な断面の形状は、特に限定されず、円形、楕円形、矩形、多角形、及び、その他の形状（例、不定形）であってもよい。

10

【0058】

（成形体の l/t 比）

また、成形体20の厚さ t に対する長径 l の比率（ l/t 比）は、好ましくは1.5以上20以下であり、より好ましくは2以上15以下であり、より好ましくは3以上11以下である。

【0059】

（成形体の形状）

また、成形体20の形状は、上記大きさ（長径、厚さ）の範囲を満たすものであれば特に限定されず、板状、円柱状等の形状を用いることができ、成形の容易さ、生産性の観点から、図6（A）に示すように、板状の形状が好ましい。また、成形体20の形状が矩形板状の形状の場合、焼成時における炉への充填密度を高くすることができる。

20

【0060】

（成形体の密度）

成形体20の密度は、 1.6 g/cm^3 以上であり、好ましくは 1.8 g/cm^3 以上であり、より好ましくは 1.8 g/cm^3 以上 2.6 g/cm^3 以下であり、より好ましくは 1.8 g/cm^3 以上 2.3 g/cm^3 以下であり、さらに好ましくは 2.0 g/cm^3 以上 2.2 g/cm^3 以下である。成形体20の密度が上記範囲である場合、高い結晶性を有する正極活物質を、生産性高く製造することができる。一方、成形体20の密度が 1.6 g/cm^3 未満である場合、成形体の強度が低下し、成形体のハンドリング時や焼成中に成形体が崩壊し、熱伝達率の低下や収率の悪化を招くことがある。また、成形体20の密度が 2.6 g/cm^3 を超える場合、焼成時の焼結が進行しすぎ、後述する解砕工程において収率が大幅に悪化することがある。なお、成形体20の内部の密度や、複数の成形体20間の密度は、全体的に均一であることが好ましい。成形体の内部及び成形体間の密度が均一である場合、密度差による熱伝達率の差によって生じるいわゆる焼きむらの発生が抑制され、品質のパラツキを抑制することができる。

30

【0061】

（圧力）

成形体20は、例えば、リチウム混合物を加圧成形して製造される。成形体を製造する際の圧力（面圧）は、特に限定されず、狙いとする密度になるように面圧を制御すればよい。面圧は、好ましくは 300 kgf/cm^2 （ 29.4 MPa ）以上 1000 kgf/cm^2 （ 98.1 MPa ）以下であり、より好ましくは 500 kgf/cm^2 （ 49.0 MPa ）以上 800 kgf/cm^2 （ 78.5 MPa ）以下である。面圧が上記範囲である場合、前駆体の粒子が形状を保持しつつ、かつ、上記密度を有する成形体を容易に成形することができる。なお、面圧が 300 kgf/cm^2 （ 29.4 MPa ）未満である場合、リチウム混合物が成形されないことがある。一方、面圧が 1000 kgf/cm^2 （ 98.1 MPa ）を超える場合、成形体20は形成できるが、前駆体の粒子が破壊されることで、得られる正極活物質の品質が低下することがある。

40

【0062】

50

(摺切り)

成形体20は、例えば、所定の型枠(型)にリチウム混合物を投入した後、加圧成形して製造される。この場合、型枠に原料(リチウム混合物)を投入した後、加圧成形前に、摺切りを行ってもよいし、摺切りした後、型枠を振動させてもよい。これにより、リチウム混合物を型枠内に、より均一に安定して充填することができ、その結果、成形体20内部の密度が全体的により均一となる。また、複数の成形体20を製造する際、リチウム混合物の型枠への投入量を計量してもよい。これにより、型枠へのリチウム混合物の投入量が均一となり、成形体20間の密度のバラツキを抑制することができる。

【0063】

(成形体の製造装置)

成形体20を製造する装置としては、特に限定されず、リチウム混合物を加圧(加圧成形)できるものであればよく、例えば、粉体成形プレス機、タブレットマシン(打錠機)、ブリケットマシン、ローラコンパクター、油圧プレス等の装置等を用いることができ、油圧プレスを用いることが好ましい。また、成形体20を製造する際、ステアリン酸等の滑沢剤を併用することで、成形体20を製造する型枠への原料の付着を防止でき大量生産にも対応可能である。

【0064】

[焼成(ステップS30)]

次いで、得られた成形体を酸化性雰囲気中、730 以上930 以下で焼成する(ステップS30)。成形体20を焼成することにより、前駆体とリチウム化合物と反応し、リチウムニッケル複合酸化物が生成される。焼成温度が730 未満である場合、リチウムの拡散が十分に行われなくなり、未反応のリチウム化合物の粒子が残ったり、リチウムニッケル複合酸化物の結晶構造が十分整わなくなったりして、得られた正極活物質を用いた二次電池が十分な電池特性を有さないことがある。一方、焼成温度が930 超である場合、リチウムニッケル複合酸化物粒子間で激しく焼結が生じるとともに異常粒成長を生じて、比表面積が低下することがある。また、正極活物質の比表面積の低下により、正極の抵抗が上昇して電池容量が低下することがある。

【0065】

焼成の際、温度は室温から徐々に上げ、730 以上930 以下の温度範囲で10時間未満保持する。なお、焼成温度は、前駆体の組成、リチウム化合物の種類、成形体の形状等により、730 以上930 以下の範囲内で適宜調整することができ、例えば、750 以上900 以下であってもよく、800 以上900 以下であってもよい。また、焼成炉の昇温速度は、特に限定されず、例えば、3 /分以上であり、好ましくは5 /分以上、より好ましくは8 /分以上である。また、焼成炉の昇温速度の上限は、15 /分以下であり、好ましくは10 /分以下である。焼成炉の昇温速度が上記範囲である場合、より焼成効率に優れる。焼成炉の昇温速度が、15 /分を超える場合、成形体内の温度のばらつきが大きくなり、局所的な焼結が発生するおそれがある。なお、焼成の温度及び焼成炉の昇温速度は、一定でなくてもよく、例えば、段階的に変化させてもよい。

【0066】

焼成時間は、10時間未満であり、好ましくは8時間以下であり、より好ましくは7.5時間以下であり、さらに好ましくは6時間以下であり、2.2時間以下であってもよい。なお、本明細書において、焼成時間とは、上記の焼成温度で保持する時間をいう。従来、上記のリチウム混合物を焼成する際には、大気雰囲気又は酸化性雰囲気中、15~20時間程度で焼成を行っていたところ、本実施形態の製造方法では、上述の成形体20を焼成することにより、非常に短時間(例えば、従来の焼成時間の半分以下の時間)で、高い結晶性を有するリチウムニッケル複合酸化物を得ることができる。なお、焼成時間の下限は、前駆体とリチウム化合物との反応が十分に行われる範囲であればよいが、例えば、1時間以上であってもよく、2時間以上であってもよい。

【0067】

10

20

30

40

50

焼成時の雰囲気は、酸化性雰囲気であり、大気雰囲気（空気気流）よりも高い酸素濃度を有することが好ましい。本実施形態では、得られるリチウム金属複合酸化物であるニッケル（Ni）の割合が55原子%以上であり、ニッケルの割合が比較的高い。ニッケルの割合が高くなるにつれ、Ni価数が高くなり、Liとの層状化合物を生成するために、より多くの酸素が必要となり、成形体20の内部まで酸素を浸透させて反応させる必要がある。

【0068】

焼成時の雰囲気は、酸素濃度が25容量%以上を有することがより好ましく、酸素濃度が30容量%以上100容量%の雰囲気とすることがより好ましく、酸素濃度が100容量%であることがさらに好ましい。焼成時の雰囲気が上記範囲の酸素濃度である場合、成形体20の内部まで酸素を十分に浸透させて、層状の結晶構造を有するリチウムニッケル複合酸化物をより確実に形成することができる。

10

【0069】

雰囲気ガスの流量は、特に限定されず、コストの観点から、例えば、20L/分未満であってもよく、10L/分未満であってもよい。雰囲気ガスの流量が上記範囲であっても、リチウム化合物と前駆体とを反応させることができる。なお、雰囲気ガスの流量は、20L/分を超えてもよい。例えば、バッチ式の焼成炉の場合、上記範囲の雰囲気ガスの流量を好適に用いることができる。雰囲気ガスの流量の下限は、焼成炉内の大きさや、成形体20の形状などにより適宜調整することができるが、例えば、2L/分以上である。

20

【0070】

焼成に用いられる炉は、特に限定されるものでなく、酸素気流中で加熱できるものであればよく、縦型炉を用いてもよく、横型炉などを用いてもよい。これらの中でも、ガスの発生がない電気炉が好ましい。また、バッチ式の炉を用いてもよく、連続式の炉を用いてもよい。これらの中でも、より多くの成形体を効率よく搬送して、焼成できるという観点から、回転炉床炉やローラーハースキルンなどのような横型炉を用いることが好ましい。

【0071】

図6(A)は、焼成する際、板状部材1に成形体20を載置した状態を示す図であり、図6(B)は、焼成する際、容器2に粉末状態のリチウム混合物20を入れた状態を示す図である。従来、リチウム混合物の粉末10や、造粒物を焼成する場合、図6(B)に示すように、匣鉢等の容器2に粉末又は造粒物を入れて焼成している。

30

【0072】

焼成の際、従来と同様、容器2に成形体20を入れて焼成してもよいが、図6(A)に示すように、容器2を用いずに、セッターなどの板状部材1に直接、成形体20を載せて焼成してもよい。セッターは、成形体が焼成炉内で接触する部材（炉材）であり、図6(A)に示すように、成形体を載置可能な棚板、敷板等の板状部材1であることが好ましい。容器2を用いずに、板状部材1を用いる場合、成形体20と雰囲気ガスとの接触面積をより大きくして、前駆体とリチウム化合物との反応をより促進することができる。なお、焼成の際、プレート状の成形体20は、図7(A)に示すように、単独で板状部材1に載せて焼成してもよいし、複数のプレート状の成形体20を重ねたもの（集合体）を板状部材1に載せて焼成してもよい。

40

【0073】

（リチウム混合物の処理量）

本実施形態の製造方法では、リチウム混合物を成形して得られた成形体20を焼成することにより、リチウム混合物の粉末10を焼成する場合と比べて密度が大きいため、焼成炉の炉床面積当たりの生産量を増加させることができる。例えば、本実施形態の製造方法では、本実施形態に係る成形体20を焼成する場合、リチウム混合物の粉末10を焼成する場合と比較して、例えば、下記式で算出されるリチウム混合物の処理量が、2倍以上、好ましくは2.5倍以上、より好ましくは3倍以上、さらに好ましくは5倍以上とすることができる。

処理量： $(T_{(粉末)} / T_{(成形体)}) \times (L_{(成形体)} / L_{(粉末)}) \times \text{ロス係数}$

50

・・・(式)

(上記式中、 $T_{(成形体)}$ は、成形体の焼成時の炉内保持時間(焼成温度まで昇温する際の時間(昇温時間)と焼成温度での保持時間(焼成時間)との合計)を示し、 $T_{(粉末)}$ は、粉末の焼成時の炉内保持時間(焼成温度まで昇温する際の時間(昇温時間)と焼成温度での保持時間(焼成時間)との合計)を示し、 $L_{(成形体)}$ は、焼成の際の単位体積あたりの成形体の重量(「焼成の際の単位体積」に「成形体の密度」を乗じた値)を示し、 $L_{(粉末)}$ は、焼成の際の単位体積あたりの粉末のリチウム混合物の重量(「焼成の際の単位体積」に「粉末の密度」を乗じた値)を示す。ロス係数は、粉末を1.0としたときの成形体の相対的な充填率であり、上記の「焼成の際の単位体積」に占めるリチウム混合物(成形体)の体積割合に応じた値である。)

10

なお、上記の処理量は、本実施形態に係る成形体20の場合(例、実施例1~23)、比較例3に記載する粉末における処理量を1.0としたときの値である。

上記処理量における($T_{(粉末)} / T_{(成形体)}$)は、成形体20の焼成の時間に対するリチウム混合物粉末(粉末)の昇温時間及び焼成時間の合計の時間を示し、換言すれば、粉末に対して成形体20を焼成する際の焼成時間に関する効果を示している。

また、上記処理量における($L_{(成形体)} / L_{(粉末)} \times \text{ロス係数}$)は、リチウム混合物粉末(粉末)を焼成する際の単位体積当たりの投入重量に対する、成形体20を焼成する際の単位体積当たりの投入重量を示し、換言すれば、粉末に対して成形体20を焼成する際の単位体積当たりの投入重量に関する効果を示している。

焼成する際の単位体積は、任意に設定される値であり、例えば、1つの成形体20の体積よりも大きい値に設定されてもよいし、1つの成形体20の体積よりも小さい値に設定されてもよい。例えば、焼成する際の単位体積が1つの成形体20の体積よりも大きい値に設定される場合、焼成する際の単位体積当たりの成形体20の投入重量は、その単位体積に複数の成形体20(集合体30)を充填したときの値(すなわち、 $L_{(成形体)} \times \text{ロス係数}$)となる。

20

なお、ロス係数は、成形体20の形状、あるいは成形体20の配置の態様(複数の成形体20からなる集合体30における各成形体20の配置の態様)等により、変動する値であり、特に限定されず、任意に設定可能である。ロス係数は、成形体の20の形状、成形体の20の配置の態様を変えること等により、目的とする任意の値に調節することができる。例えば、本実施形態の実施例に示す成形体20(矩形柱状の形状)からなる集合体30の場合、例えば、0.9に設定されるが、ロス係数はこれらの例に限定されない。

30

本実施形態の製造方法では、上記の処理量において、($T_{(粉末)} / T_{(成形体)}$) > 1、且つ、($L_{(成形体)} / L_{(粉末)} \times \text{ロス係数}$) > 1を示し、粉末を焼成する場合と比較して、焼成時間及び焼成時の単位体積当たりの重量を向上させることができる。

【0074】

[解砕]

焼成(ステップS30)後のリチウムニッケル複合酸化物は、焼成前の成形体20の形状を保持している場合がある。また、焼成(ステップS30)によって得られたリチウムニッケル複合酸化物の粒子は、凝集または軽度の焼結が生じている場合がある。このような場合には、本実施形態の製造方法は、リチウムニッケル複合酸化物粒子の凝集体または焼結体を解砕する、解砕工程を備えてもよい。解砕により、得られる正極活物質の平均粒径や粒度分布を好適な範囲に調整することができる。なお、解砕とは、焼成時に二次粒子間の焼結ネッキングなどにより生じた複数の二次粒子からなる凝集体に、機械的エネルギーを投入して、二次粒子自体をほとんど破壊することなく分離させて、凝集体をほぐす操作をいう。

40

【0075】

解砕の方法としては、公知の手段を用いることができ、例えば、ピンミルやハンマーミルなどを使用することができる。なお、この際、二次粒子を破壊しないように解砕力を適切な範囲に調整することが好ましい。

【0076】

50

2. 非水系電解質二次電池用正極活物質

上記した本実施形態に係る製造方法により、短時間の焼成で、結晶性に優れるリチウムニッケル複合酸化物（正極活物質）を生産性高く得ることができる。以下、本実施形態に係る製造方法により得られるリチウムニッケル複合酸化物の特性について説明する。

【0077】

（組成）

リチウムニッケル複合酸化物は、リチウム（Li）とニッケル（Ni）とコバルト（Co）と任意に他の金属（M）とを含み、各金属元素のモル比が、 $Li : Ni : Co : M = s : (1 - x - y) : x : y$ （ただし、 $0.95 \leq s \leq 1.30$ 、 $0 \leq x \leq 0.40$ 、 $0 \leq y \leq 0.40$ 、かつ、 $0.55 \leq (1 - x - y) \leq 1.0$ であり、Mは、Mn、V、Mo、Nb、Ti、Zr、W、及びAlから選ばれる少なくとも1種の元素である。）で表される。

10

【0078】

リチウムニッケル複合酸化物は、例えば、層状構造を有する六方晶系の結晶構造を有し、一般式(1)： $Li_s Ni_{1-x-y} Co_x M_y O_2$ （式(1)中、 $0.95 \leq s \leq 1.30$ 、 $0 \leq x \leq 0.40$ 、 $0 \leq y \leq 0.40$ 、 $0.55 \leq (1 - x - y) \leq 1.0$ 、かつ、であり、Mは、Mn、V、Mo、Nb、Ti、Zr、W、及びAlから選ばれる少なくとも1種の元素である。）で表されてもよい。また、ニッケル（Ni）の含有量に対応する $(1 - x - y)$ は、1未満であってもよい。

20

【0079】

（リチウム席占有率）

リチウムニッケル複合酸化物は、例えば、X線回折パターンのリートベルト解析から得られるリチウム主体層である3aサイトのリチウム席占有率が94%以上であり、好ましくは95%以上であり、より好ましくは96%以上である。リチウム席占有率が上記範囲である場合、焼成工程（ステップS30）において、前駆体とリチウム化合物との焼結反応が十分に行われており、リチウムニッケル複合酸化物が高い結晶性を有することを示す。結晶性の高いリチウムニッケル複合酸化物を二次電池の正極活物質として用いた場合、優れた電池特性（高い電池容量等）を示す。

【0080】

（溶出リチウム量）

リチウムニッケル複合酸化物は、リチウムニッケル複合酸化物を純水に分散させ、静置後の上澄み液に溶出したリチウム量（溶出リチウム量）が、リチウムニッケル複合酸化物全量に対して0.15質量%以下であり、好ましくは0.14質量%以下であり、より好ましくは0.13質量%以下であり、さらに好ましくは0.12質量%以下である。なお、溶出リチウム量は、中和滴定法により測定することができる。例えば、リチウムニッケル複合酸化物の粉末10gに対して超純水を100mLまで添加して攪拌し、粉末を分散させ、10分間静置した後の上澄み液を、1mol/Lの濃度の塩酸で滴定して第二中和点まで測定し、塩酸で中和されたアルカリ分をリチウムニッケル複合酸化物から溶出したリチウムとし、滴定結果からリチウムニッケル複合酸化物に対するリチウムの質量比を求め、この値を溶出リチウム量とすることができる。

30

40

【0081】

溶出リチウムは、正極活物質の粒子表面に存在する、未反応のリチウム化合物や、結晶中に過剰に存在するリチウム等に由来すると考えられる。すなわち、溶出リチウム量は、原料に由来する未反応のリチウム化合物の残存量を示す指標の一つとして用いることができ、溶出リチウム量が少ないほど、未反応のリチウム化合物の残存量が少なく、前駆体とリチウム化合物との焼結反応が進行しているといえる。また、溶出リチウム量が少ないほど、後述する正極合材ペーストのゲル化を抑制することができる。

【0082】

（初期充放電効率）

リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いて作製された評価用の2032型

50

コイン型電池 C B A (図 7 参照) における、初期充放電効率 (初期放電容量 / 初期充電容量) は、例えば、87% 以上であり、好ましくは 88% 以上、より好ましくは 90% 以上である。初期充放電効率が上記範囲である場合、焼成工程 (ステップ S 30) において、前駆体とリチウム化合物との焼結反応が十分に行われており、リチウムニッケル複合酸化物が高い結晶性を有することを示す。なお、初期放電効率率は、実施例で使用したコイン型電池 C B A を製作してから 24 時間程度放置し、開回路電圧 O C V (O p e n C i r c u i t V o l t a g e) が安定した後、正極に対する電流密度を $0.1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ としてカットオフ電圧 4.3 V まで充電し、1 時間の休止後、カットオフ電圧 3.0 V まで放電したときの容量を測定した値である。

【 0083】

3. 非水系電解質二次電池

本実施形態に係る非水系電解質二次電池の製造方法 (以下、「二次電池の製造方法」ともいう) は、正極、負極、及び、非水系電解質を用いて非水系電解質二次電池を得ること、を備え、正極は、上述の製造方法で得られた正極活物質を用いて得られる。なお、本実施形態に係る製造方法により得られる二次電池は、例えば、正極、負極、セパレータおよび非水系電解液を備えてもよく、正極、負極、および固体電解質を備えてもよい。また、二次電池は、公知のリチウムイオン二次電池と同様の構成要素により構成されてもよい。

【 0084】

以下、本実施形態に係る二次電池の製造方法の一例として、非水系電解液を用いた二次電池の各構成材料と、その製造方法について説明する。なお、以下で説明する実施形態は例示に過ぎず、二次電池の製造方法は、本明細書に記載されている実施形態を基に、当業者の知識に基づいて種々の変更、改良を施した形態で実施することができる。また、本実施形態に係る製造方法により得られる二次電池は、その用途を特に限定するものではない。

【 0085】

(正極)

正極は、上記の正極活物質を含む。正極は、例えば、以下のようにして、製造することができる。なお、正極の作製方法は、以下のものに限られることなく、他の方法によってもよい。

【 0086】

まず、上記の正極活物質、導電材、及びバインダー (結着剤) を混合し、さらに必要に応じて活性炭や、粘度調整等の用途の溶剤を添加し、これを混練して正極合材ペーストを作製する。なお、正極合材ペーストの構成材料は、特に限定されず、公知の正極合材ペーストと同等なものを用いてもよい。

【 0087】

正極合材ペースト中のそれぞれの材料の混合比は、特に限定されず、要求される二次電池の性能に応じて、適宜、調整される。材料の混合比は、公知の二次電池の正極合材ペーストと同様の範囲とすることができ、例えば、溶剤を除いた正極合材の固形分の全質量を 100 質量部とした場合、正極活物質の含有量を 60 質量部以上 95 質量部以下とし、導電材の含有量を 1 質量部以上 20 質量部以下とし、バインダーの含有量を 1 質量部以上 20 質量部以下としてもよい。

【 0088】

導電剤としては、例えば、黒鉛 (天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛など) や、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラック系材料などを用いることができる。

【 0089】

バインダー (結着剤) は、活物質粒子をつなぎ止める役割を果たすもので、例えば、ポリフッ化ビニリデン (P V D F)、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E)、フッ素ゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、スチレンブタジエン、セルロース系樹脂、ポリアクリル酸などを用いることができる。

10

20

30

40

50

【0090】

なお、必要に応じ、正極活物質、導電材、活性炭を分散させ、バインダー（結着剤）を溶解する溶剤を正極合材ペーストに添加してもよい。溶剤としては、具体的には、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等の有機溶剤を用いてもよい。また、正極合材には、電気二重層容量を増加させるために、活性炭を添加してもよい。

【0091】

次いで、得られた正極合材ペーストを、例えば、アルミニウム箔製の集電体の表面に塗布し、乾燥して、溶剤を飛散させて、シート状の正極を作製する。必要に応じ、電極密度を高めるため、ロールプレス等により加圧してもよい。シート状の正極は、目的とする電池に応じて適当な大きさに裁断等をして、電池の作製に供することができる。

10

【0092】

(負極)

負極には、金属リチウムやリチウム合金等を用いてもよい。また、負極には、リチウムイオンを吸蔵および脱離できる負極活物質に、結着剤を混合し、適当な溶剤を加えてペースト状にした負極合材を、銅等の金属箔集電体の表面に塗布し、乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成したものをを用いてもよい。

【0093】

負極活物質としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、フェノール樹脂等の有機化合物焼成体、コークス等の炭素物質の粉状体を用いることができる。負極結着剤としては、正極同様、PVD F等の含フッ素樹脂等を用いることができる。また、これらの活物質および結着剤を分散させる溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

20

【0094】

(セパレータ)

正極と負極との間には、セパレータを挟み込んで配置する。セパレータは、正極と負極とを分離し、電解質を保持するものであり、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い膜で、微少な孔を多数有する膜を用いることができる。

【0095】

(非水系電解液)

非水系電解液は、支持塩としてのリチウム塩を有機溶媒に溶解したものである。有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート等の環状カーボネート、また、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート、さらに、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル化合物、エチルメチルスルホン、ブタンスルホン等の硫黄化合物、リン酸トリエチル、リン酸トリオクチル等のリン化合物等から選ばれる1種を単独で、あるいは2種以上を混合して用いることができる。

30

【0096】

支持塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等、およびそれらの複合塩を用いることができる。さらに、非水系電解液は、ラジカル捕捉剤、界面活性剤および難燃剤等を含んでいてもよい。

40

【0097】

(電池の形状、構成)

以上のように説明してきた正極、負極、及び、非水系電解質で構成される本実施形態の非水系電解質二次電池の形状は、円筒型、積層型等、種々のものとしてすることができる。いずれの形状を採る場合であっても、正極および負極を、セパレータを介して積層させて電極体とし、得られた電極体に、非水系電解液を含浸させ、正極集電体と外部に通ずる正極端子との間、および、負極集電体と外部に通ずる負極端子との間を、集電用リード等を用いて接続し、電池ケースに密閉して、非水系電解質二次電池を完成させる。なお、固体電解質を採用する場合、固体電解質がセパレータを兼ねていてもよい。

50

【実施例】

【0098】

以下、本発明の実施例を用いて具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によって何ら限定されるものではない。以下、得られた正極活物質およびこの正極活物質を用いた非水系電解質二次電池の特性の評価方法について説明する。なお、本実施例における、ニッケル複合水酸化物の製造、並びに、正極活物質および二次電池の作製には、和光純薬工業株式会社製試薬特級の各試料を使用した。

【0099】

[落下強度]

成形体の落下強度を以下の方法で評価した。

得られた成形体を100cmの高さから、厚さ0.5mmの鉄板上に落下させ、割れの有無を観察した。成形体の割れが観察されなかった場合を「○」、成形体の割れが観察された場合を「×」と評価した。

【0100】

[リチウム混合物の処理量]

リチウム混合物の処理量(焼成量)を、下記式により求め、比較例3の値を1.0として換算することにより評価した。

リチウム混合物の処理量(「処理量」と略すこともある)を評価した。リチウム混合物の処理量は、下記式により求めた。

処理量： $(T_{(粉末)} / T_{(成形体)}) \times (L_{(成形体)} / L_{(粉末)} \times \text{ロス係数})$
 ・ ・ ・ (式)

(上記式中、 $T_{(成形体)}$ は、成形体の焼成時の炉内保持時間(焼成温度まで昇温する際の時間(昇温時間)と焼成温度での保持時間(焼成時間)との合計)を示し、 $T_{(粉末)}$ は、粉末の焼成時の炉内保持時間(焼成温度まで昇温する際の時間(昇温時間)と焼成温度での保持時間(焼成時間)との合計)を示し、 $L_{(成形体)}$ は、焼成の際の単位体積あたりの成形体の重量(「焼成の際の単位体積」に「成形体の密度」を乗じた値)を示し、 $L_{(粉末)}$ は、焼成の際の単位体積あたりの粉末のリチウム混合物の重量(「焼成の際の単位体積」に「粉末の密度」を乗じた値)を示す。ロス係数は、粉末を1.0としたときの成形体の相対的な充填率であり、上記の「焼成の際の単位体積」に占めるリチウム混合物(成形体)の体積割合に応じた値である。)

成形体(実施例1~23、比較例1、4~5)の例では、上記式において、比較例3(粉末、炉内保持時間：15時間)の処理量を1.0とし、「焼成の際の単位体積」を縦100cm、横100cm、高さ(高さ)30mmの直方体の空間(縦100cm、横100cmの単位炉床面積(1m²)における30mmの高さ)に成形体または粉体を投入した時の体積(100cm×100cm×3cm=30000[cm³])とし、成形体のロス係数を0.9とした。

例えば、実施例3の処理量は、上記式において、 $T_{(粉末)}$ (比較例3)=15時間(昇温時間：2.7時間、焼成時間：12.3時間)、 $T_{(成形体)}$ =8時間(昇温時間：2.8時間、焼成時間：5.2時間)、 $L_{(成形体)} \times \text{ロス係数} = 30000 \text{ cm}^3$ (単位体積)×1.74(密度)×0.9(ロス係数)=47.0[kg]であり、 $L_{(粉末)}$ (比較例3)=30000cm³(単位体積)×1.00(密度)=30.0[kg]であり、これらの値から処理量として2.9が算出される。なお、本実施例および比較例のロス係数は、実施例および比較例において平均的な値として算出され、設定された値である。

【0101】

[溶出リチウム量]

溶出リチウム(Li)量は、正極活物質を水に分散させた際に、水に溶けるリチウム量をいい、以下の方法により測定した。まず、得られた正極活物質(複合酸化物)の粉末10gに対して超純水を100mlまで添加して攪拌し、粉末を分散させた後、1mol/リットルの濃度の塩酸で滴定し第二中和点まで測定した。塩酸で中和されたアルカリ分を

10

20

30

40

50

複合酸化物粉末表面のリチウムとして、滴定結果から複合酸化物に対するリチウムの質量比を求め、この値を溶出リチウム量とした。表 1 ~ 3 に、正極活物質全体に対する、純水に溶出したリチウム量（溶出リチウム量）を示す。

【0102】

[リチウム席占有率]

得られた正極活物質について、X線回折測定を行った。X線回折測定は、粉末X線回折装置（PANalytical社製、X'Pert PRO）を用い、Cu-K線による粉末X線回折法により実施した。得られた粉末X線回折パターンについて、リートベルト解析を行い、3aサイトのリチウム席占有率を求めた。

【0103】

[評価用二次電池の製造および評価]

以下の方法により2032型のコイン型電池CBA（図7参照）を作製し、正極活物質の電池特性の評価を行った。

【0104】

(コイン型電池の作製)

正極活物質52.5mg、アセチレンブラック15mg、およびポリテトラフッ化エチレン樹脂（PTFE）7.5mgを混合し、100MPaの圧力で直径11mm、厚さ100μmにプレス成形して正極PE（評価用電極）を作製した。その作製した正極PEを真空乾燥機中120℃で12時間乾燥した。乾燥した正極PE、負極NE、セパレータSE、および、電解液を用いて、図6に示すコイン型電池CBAを、露点が-80℃に管理されたAr雰囲気グローブボックス内で作製した。

【0105】

負極NEには、リチウム金属を用い、電解液には、1MのLiPF₆を支持電解質とするエチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の等量混合液（富山薬品工業株式会社製）を用いた。セパレータSEには膜厚25μmのポリエチレン多孔膜を用いた。また、コイン型電池CBAは、ガスカートケットGAとウェーブワッシャーWWを有し、正極缶PCと負極缶NCとでコイン状の電池に組み立てられた。

【0106】

(初期充放電容量の評価)

作製したコイン型電池CBAを24時間程度放置し、開回路電圧OCV（Open Circuit Voltage）が安定した後、正極に対する電流密度を0.1mA/cm²としてカットオフ電圧4.3Vまで充電したときの容量を初期充電容量とし、1時間の休止後、カットオフ電圧3.0Vまで放電したときの容量を初期放電容量とした。

【0107】

[電池効率]

電池効率（初期充放電効率）は、初期充電容量に対する、初期放電容量の割合〔（初期放電容量/初期充電容量）×100〕により算出した。また、電池効率（初期充放電効率）が87%以上の場合を「○」と評価し、電池効率が87%未満の場合を「×」と評価した。

【0108】

[実施例1]

(リチウム混合物の製造工程)

前駆体として、晶析法により得られたNi_{0.70}Co_{0.15}Mn_{0.15}(OH)₂で表されるニッケル複合水酸化物と、Li/Me比=1.05となるように秤量した水酸化リチウムとを、シェーカーミキサ装置（ウィリー・エ・パッコーフエン（WAB）社製TURBULA Type T2C）を用いて十分に混合し、リチウム混合物を得た。得られたリチウム混合物の組成を表1に示す。

【0109】

(成形工程)

得られたリチウム混合物を型枠へ投入し、プレス機（「テーブルプレス」型番：TB -

10

20

30

40

50

50H、アズワン株式会社)を用いて面圧(圧力)600kgf/cm²(58.8MPa)で加圧して、表6に示す密度、大きさ(縦、横、厚さ、長径等)の成形体を得た。得られた成形体の特性を表1に示す。成形体の形状は、縦×横:30mm×30mm、厚さ:10mmの矩形板状(直方体状)とした。長径は、厚さ方向に対して垂直な断面(加圧面)において、任意の2点間の距離が最大となる長さとして、縦×横:30mm×30mmの正方形の断面における正方形の対角線の長さ($30^2 + 30^2$)^{1/2}mm=42.4mmと算出した。

【0110】

(焼成工程)

得られた成形体を、焼成炉として日本ガイシ株式会社製のローラーハースキルンを用いて焼成した。複数の成形体からなる集合体を形成し、形成した集合体をアルミナセッターに載せ、焼成炉内に導入し焼成を実施した。集合体は、複数の成形体を、集合体の内部に雰囲気ガスが通過するように複数の成形体を上下左右方向に配置し積み重ねて集合体の外形を直方体状に形成し、その集合体の単位体積(縦×横×高さ:100cm×100cm×3cm=30000[cm³])当たりの充填の程度を示す「ロス係数」が0.9程度となるように形成した。焼成は、酸素雰囲気(酸素濃度100容量%)にて、室温から焼成温度まで昇温し(昇温時間2.8時間)、焼成を870(焼成温度)で5.2時間(焼成時間)で、雰囲気ガス流量(10L/min)で焼成し、その後解砕して、リチウムニッケル複合酸化物(正極活物質)の粒子を得た。炉内保持時間は、昇温時間(2.8時間)と焼成時間(5.2時間)とを合計した8時間であった。製造条件、及び、得られた正極活物質の評価結果を表1に示す。

10

20

【0111】

[実施例2~6]

成形工程において、面圧(圧力)、得られた成形体の密度、大きさ(厚さ、長径)を表1に示すようにした以外は、実施例1と同様の条件で成形体及び正極活物質を得るとともに、評価した。製造条件、及び、得られた成形体及び正極活物質の評価結果を表1に示す。

【0112】

[実施例7]

金属Mとして、表1に示す金属元素をそれぞれ用いて、成形工程において、面圧(圧力)を調整して、得られた成形体の密度を表1に示すようにし、かつ、成形体の大きさ(厚さ、長径)を表1に示すようにし、焼成を850で行った以外は、実施例1と同様の条件で正極活物質を得るとともに、評価した。製造条件、及び、得られた正極活物質の評価結果を表1に示す。

30

【0113】

[比較例1]

成形工程において、面圧(圧力)を調整して、得られた成形体の密度を1.6g/cm³未満とし、かつ、成形体の大きさ(厚さ、長径)を表1に示すようにし、焼成を850で9.8時間で行った以外は、実施例1と同様の条件で成形体及び正極活物質を得るとともに、評価した。製造条件、及び、得られた成形体及び正極活物質の評価結果を表1に示す。

40

【0114】

[比較例2、3]

リチウム混合物(粉体)を、縦100mm、横100mm、高さ100mmの匣鉢に、その投入重量がほぼ同様となるように厚さ30mmとして投入し、表1に示す焼成温度及び焼成時間で焼成した以外は、実施例1と同様に成形体及び正極活物質を得るとともに評価した。製造条件、及び、得られた成形体及び正極活物質の評価結果を表1に示す。

【0115】

【 表 1 】

	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6		実施例7		比較例1		比較例2		比較例3		
	Ni	原子%	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
リチウム混合物	Co	原子%	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	M	種類	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn,Nb,Zr	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn
Li化合物		種類	水酸化Li	水酸化Li	水酸化Li	水酸化Li	水酸化Li	水酸化Li	水酸化Li	水酸化Li	水酸化Li	水酸化Li	水酸化Li	水酸化Li	水酸化Li	水酸化Li	水酸化Li	水酸化Li	水酸化Li	水酸化Li	水酸化Li
	Li/Me比	-	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
成形体	圧力	Pa	58.8	58.8	39.2	29.4	29.4	29.4	98.1	98.1	78.5	78.5	58.8	28.4	28.4	-	-	-	-	-	-
	密度	g/cm ³	2.00	2.12	1.74	1.60	1.60	1.60	2.28	2.28	2.05	2.05	1.89	1.59	1.59	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
焼成	長さ	mm	10	10	30	30	30	30	30	30	100	100	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	大きさ 縦×横	mm	30 x 30	100 x 100	300 x 300	100 x 100	100 x 100	100 x 100	100 x 100	100 x 100	300 x 300	300 x 300	100 x 100	100 x 100	100 x 100	100 x 100	100 x 100	100 x 100	100 x 100	100 x 100	100 x 100
正極活物質	長径/厚さ	-	4.2	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	4.7	4.7	4.2	4.2	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
	落下強度	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
焼成	焼成温度	°C	870	870	870	870	870	870	870	870	870	870	870	850	850	850	850	850	850	850	850
	焼成時間	h	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.3	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1
正極活物質	雰囲気	-	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂
	処理量	-	3.4	3.6	2.9	2.7	2.7	2.7	3.8	3.8	3.5	3.5	3.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
正極活物質	Li溶出	wt%	0.132	0.124	0.135	0.148	0.148	0.148	0.122	0.122	0.124	0.124	0.111	0.152	0.152	0.152	0.152	0.152	0.152	0.152	0.152
	Li席占有率	%	95.9	95.2	95.8	94.9	94.9	94.9	96.2	96.2	96.2	96.2	95.1	93.1	93.1	93.1	93.1	93.1	93.1	93.1	93.1
正極活物質	電池効率	%	90.4	90.5	91.5	87.1	87.1	87.1	88.8	88.8	89.0	89.0	91.2	84.3	84.3	84.3	84.3	84.3	84.3	84.3	84.3
	評価		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×

【 0 1 1 6 】

10

20

30

40

50

【評価結果 1】

実施例では、リチウム混合物を用いて、厚さが10mm以上、長径が30mm以上であり、密度が 1.6 g/cm^3 以上の成形体を製造した後、焼成を行い、正極活物質を得た。実施例で得られた正極活物質は、10時間未満の焼成時間で、溶出リチウム量が少なく、高いリチウム席占有率を有する。また、実施例で得られた正極活物質を用いた二次電池では、高い電池効率を有することが示された。また、実施例では、焼成工程における処理量が多く、生産効率が高いことが示された。また、実施例では、バインダーを含まないリチウム混合物を用いても、強度の高い成形体が製造できることが示された。

【0117】

一方、成形体の密度が 1.6 g/cm^3 未満である比較例1では、実施例と比較して、得られた正極活物質の溶出リチウム量が多く、リチウム席占有率が低かった。また、比較例で得られた正極活物質を用いた二次電池では、電池効率が低かった。また、焼成工程における処理量も少なかった。

10

【0118】

また、リチウム混合物を成形せず、従来と同様に、粉体の状態で、10時間未満の焼成を行った比較例2では、実施例と比較して、得られた正極活物質の溶出リチウム量が多く、リチウム席占有率が低く、電池効率も低かった。また、焼成工程における処理量も少なかった。

【0119】

また、比較例2と同様に粉体の状態で、12.3時間の焼成を行った比較例3では、得られた正極活物質の溶出リチウム量、リチウム席占有率、及び、電池効率が実施例と同程度であった。また、実施例と比較して、焼成工程における処理量は少なかった。

20

【0120】

以上から、従来のようにリチウム混合物の粉体を焼成した場合、10時間以上の焼成時間が必要であるところ、特定の条件を満たす成形体を形成して焼成することにより、10時間未満の焼成時間で、高い結晶性を有するリチウムニッケル複合酸化物（正極活物質）を生産性高く得られることが示された。

【0121】

次に、実施例7等と比較して、主にリチウム化合物の種類、混合量（Li/Me比）などが異なる実施例及び比較例について、以下に説明する。

30

【0122】

【実施例8～12、比較例4、5】

表2に示す製造条件とした以外は、実施例7と同様の条件で成形体及び正極活物質を得るとともに、評価した。製造条件、及び、得られた成形体及び正極活物質の評価結果を表2に示す。

【0123】

なお、実施例8では、リチウム化合物として、水分率4.8%の乾燥水酸化リチウム（無水水酸化リチウムを用いた）。

【0124】

また、実施例9、10、比較例4では、表2に示すように、バインダーを含むリチウム混合物を用いた。バインダーとしては、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリアクリルアミド（PAM）、カルボキシメチルセルロース（CMC）を用いた。実施例9及び比較例4では、バインダーとして、カルボキシメチルセルロース（CMC）を、リチウム混合物の全質量に対して、2.0質量%含み、実施例10では、バインダーとして、リチウム混合物の全質量に対して、ポリビニルアルコール（PVA）を0.5質量%、ポリアクリルアミド（PAM）を0.5質量%、及び、カルボキシメチルセルロース（CMC）を1.0質量%含む。

40

【0125】

【表 2】

			実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例4	比較例5
リチウム混合物	Ni	原子%	70	70	70	70	70	70	70
	Co	原子%	15	15	15	15	15	15	15
	M	種類	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn,Mo,Ti	Mn	Mn,Al
		原子%	15	15	15	15	15(10,3,2)	15	15(10,5)
	Li化合物	種類	乾燥水酸化Li (水分4.8%)	炭酸Li	炭酸Li	水酸化Li	水酸化Li	水酸化Li	炭酸Li
	Li/Me比	—	1.05	1.05	1.05	0.95	1.15	0.93	1.32
	バインダー	種類	—	CMC	CMC,PVA, PAM	—	—	—	CMC
成形体	圧力	Pa	58.8	58.8	58.8	58.8	58.8	58.8	58.8
	密度	g/cm ³	2.10	1.94	1.93	2.07	1.82	1.90	1.94
	厚さ	mm	30	30	30	30	30	30	30
	大きさ 縦×横	mm	100 x 100	100 x 100	100 x 100	100 x 100	100 x 100	100 x 100	100 x 100
	長径	mm	141.4	141.4	141.4	141.4	141.4	141.4	141.4
	長径/厚さ	—	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
	落下強度	—	○	○	○	○	○	○	○
焼成	焼成温度	°C	870	870	870	870	870	850	830
	焼成時間	h	2.2	7.0	7.0	5.2	5.2	7.1	7.1
	雰囲気	—	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂
	処理量	—	5.7	2.7	2.7	3.5	3.1	2.6	2.7
正極活物質	Li溶出	wt%	0.118	0.130	0.131	0.126	0.133	0.173	0.181
	Li席占有率	%	96.9	96.1	96.1	94.0	95.1	93.4	92.8
	電池効率	%	92.8	90.0	89.9	87.8	89.2	86.3	83.1
		評価	○	○	○	○	○	×	×

10

20

30

【0126】

[評価結果2]

実施例8では、リチウム化合物として、水分率5%以下の水酸化リチウム（無水水酸化リチウム）を用いて成形体を成形しており、2.2時間の焼成時間で、溶出リチウム量が非常に低減され、かつ、電池効率に優れる正極活物質が得られた。よって、無水水酸化リチウムを用いる場合、焼成効率が非常向上することが示された。また、

【0127】

また、実施例9、10では、リチウム化合物として炭酸リチウムを用いて成形体を成形しており、10時間未満の焼成時間で、溶出リチウム量が少なく、高いリチウム席占有率を有し、かつ、高い電池効率を有することが示された。よって、水酸化リチウムと比較して、コストに優れるものの、高い結晶性を有するリチウムニッケル複合酸化物を得ることが難しい炭酸リチウムを用いた場合においても、高い結晶性を有するリチウムニッケル複合酸化物が得られることが示された。

40

【0128】

また、Li/Me比が0.95以上1.30以下である実施例11、12では、溶出リチウム量が低減され、かつ、電池効率に優れる正極活物質が得られることが示された。一方、Li/Me比が0.95未満である比較例4では、リチウム席占有率が低く、溶出リチウム量も多く、かつ、電池効率も低かった。また、Li/Me比が1.30超である比較例5では、リチウム席占有率が低く、溶出リチウム量も多く、かつ、電池効率も低かつ

50

た。

【 0 1 2 9 】

次に、実施例 7 等と比較して、主にニッケル複合水酸化物の組成などが異なる実施例、及び、仮焼工程を追加した実施例について、以下に説明する。

【 0 1 3 0 】

[実施例 1 3 ~ 2 3]

表 3 に示す製造条件とした以外は、実施例 7 と同様の条件で成形体及び正極活物質を得るとともに、評価した。

【 0 1 3 1 】

なお、実施例 1 4、1 5、1 7、及び、2 3 では、表 3 に示すように、バインダーを含むリチウム混合物を用いた。バインダーの含有量は、実施例 1 3、1 5、1 7 では、実施例 9 と同様であり、実施例 2 3 では、実施例 1 0 と同様である。

10

【 0 1 3 2 】

また、実施例 2 1 ~ 2 3 では、焼成前に、それぞれ、大気雰囲気下で、2 5 0 (8 時間)、5 0 0 (4 時間)、8 0 0 (1 時間) の条件で仮焼を行った。製造条件、及び、得られた成形体及び正極活物質の評価結果を表 3 に示す。

【 0 1 3 3 】

【 表 3 】

		実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23
リチウム混合物	Ni	55	55	60	60	60	80	80	90	70	70	70
	原子%	5	5	0	20	40	10	20	5	15	15	15
M	種類	Mn	Mn	Mn	Mn,Zr	Mn	Mn,Mo,V	Mn	Al,W	Mn	Mn	Mn
	原子%	40	40	40	20(15,5)	0	10(5,3,2)	0	5(4,1)	15	15	15
Li化合物	種類	水酸化Li	炭酸Li	炭酸Li	水酸化Li	炭酸Li	水酸化Li	水酸化Li	水酸化Li	水酸化Li	水酸化Li	炭酸Li
	Li/Me比	1.05	1.05	1.29	1.2	1.15	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
仮焼	バインダー	—	CMC	CMC	—	CMC	—	—	—	—	—	CMC,PVA, PAM
	温度	—	—	—	—	—	—	—	—	250	500	800
成形体	圧力	58.8	58.8	58.8	58.8	58.8	58.8	58.8	58.8	58.8	58.8	58.8
	密度	1.94	1.98	1.74	1.78	1.85	1.85	1.97	1.88	2.02	2.00	1.97
焼成	厚さ	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	大きさ 縦×横	100×100	100×100	100×100	100×100	100×100	100×100	100×100	100×100	100×100	100×100	100×100
正極活物質	長径/厚さ	141.4	141.4	141.4	141.4	141.4	141.4	141.4	141.4	141.4	141.4	141.4
	落下強度	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
焼成	焼成温度	930	930	910	910	900	850	800	730	870	870	870
	焼成時間	5.0	6.8	5.1	5.1	6.9	5.3	5.4	5.7	5.2	5.2	7.0
正極活物質	雰囲気	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂
	処理量	—	2.7	2.9	3.0	2.5	3.1	3.3	3.2	3.4	3.4	2.7
電池効率	Li溶出	0.134	0.132	0.146	0.131	0.127	0.116	0.131	0.115	0.114	0.110	0.109
	Li席占有率	95.6	95.5	94.9	95.5	95.8	95.8	95.7	96.2	96.1	96.2	96.1
電池効率	電池効率	90.3	87.2	88.9	88.5	87.9	91.0	87.9	91.3	90.8	93.4	90.1
	評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

10

20

30

40

【 0 1 3 4 】

50

[評価結果 3]

実施例 13 ~ 23 では、ニッケルの含有量が 55 原子% 以上 100 原子% 以下の範囲であり、いずれも、10 時間未満の焼成時間で、溶出リチウム量が少なく、高いリチウム席占有率を有し、かつ、高い電池効率を有する正極活物質が得られることが示された。

【 0135 】

また、焼成前に、仮焼を行った実施例 21 ~ 23 では、溶出リチウム量が非常に低減され高い、リチウム席占有率を有し、かつ、電池効率に優れる正極活物質が得られることが示された。

【 0136 】

以上から、本実施形態に係る製造方法により得られた正極活物質では、焼成工程において、成形体（リチウム混合物）中の前駆体とリチウム化合物との焼結反応が非常に効率よく進行するため、短時間の焼成でも、結晶性が高く、電池特性に優れた正極活物質が得られることが明らかである。

10

【 0137 】

なお、本発明の技術範囲は、上述の実施形態などで説明した態様に限定されるものではない。上述の実施形態などで説明した要件の 1 つ以上は、省略されることがある。また、上述の実施形態などで説明した要件は、適宜組み合わせることができる。また、法令で許容される限りにおいて、上述の実施形態などで引用した全ての文献の開示を援用して本文の記載の一部とする。

【 符号の説明 】

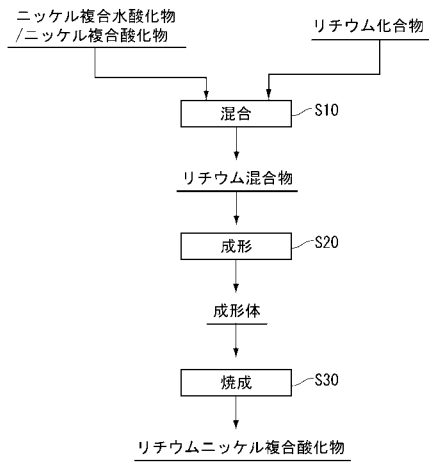
20

【 0138 】

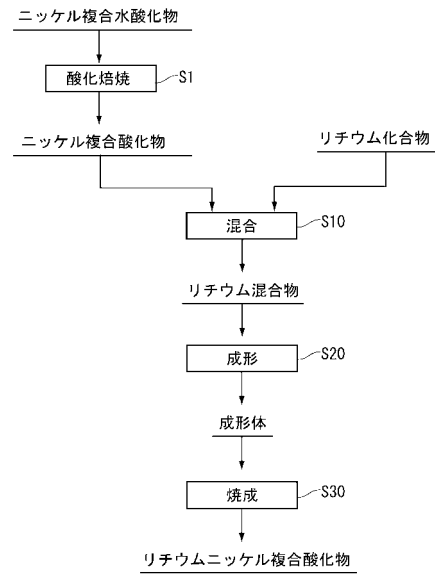
- 1 ... 板状部材
- 2 ... 容器
- 10 ... リチウム混合物（粉体）
- 20 ... 成形体
- 30 ... 集合体
- CBA ... コイン型電池
- NC ... 負極缶
- NE ... 負極
- PC ... 正極缶
- PE ... 正極
- SE ... セパレータ
- GA ... ガスケット
- WW ... ウェーブワッシャー

30

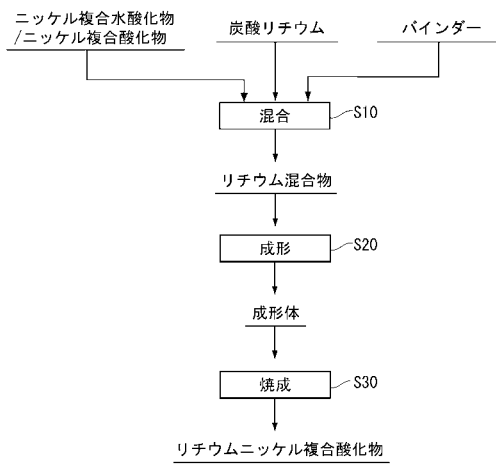
【 図 1 】



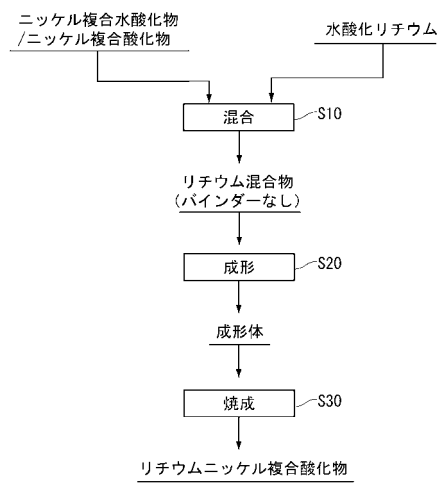
【 図 2 】



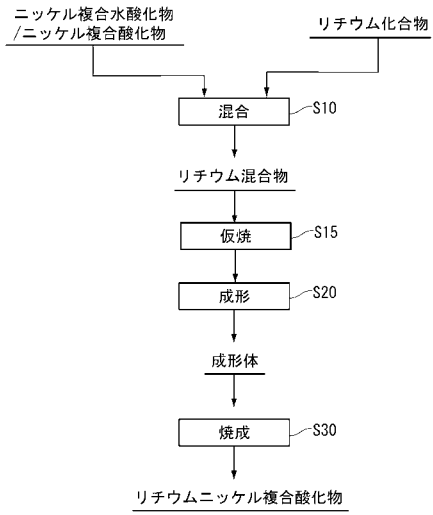
【 図 3 】



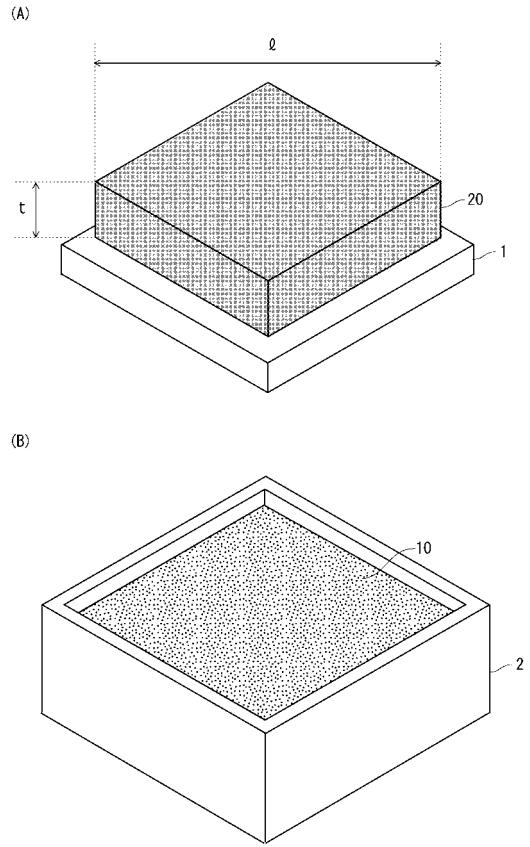
【 図 4 】



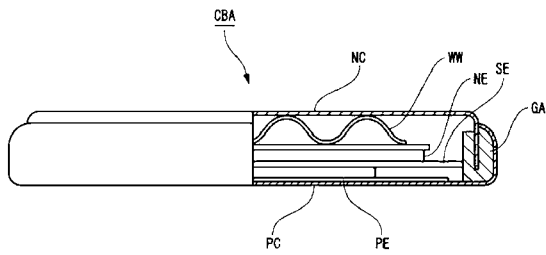
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

(72)発明者 東間 崇洋

愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 - 3 住友金属鉱山株式会社 電池研究所内

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB02 AB05 AC06 AD03 AE05

5H050 AA19 BA16 BA17 CA08 CB07 CB08 CB09 CB11 CB12 GA02

GA05 GA08 GA27 HA01 HA02 HA04 HA08 HA13 HA14 HA20