

(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2017-100892

(P2017-100892A)

(43) 公開日 平成29年6月8日(2017.6.8)

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

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2015-233364 (P2015-233364)	(71) 出願人	511125995
(22) 出願日	平成27年11月30日 (2015.11.30)		C S エナジーマテリアルズ株式会社
			東京都千代田区大手町2-2-1
		(74) 代理人	100072039
			弁理士 井澤 洵
		(74) 代理人	100123722
			弁理士 井澤 幹
		(74) 代理人	100157738
			弁理士 茂木 康彦
		(74) 代理人	100158377
			弁理士 三谷 祥子
		(72) 発明者	西村 三和子
			熊本県水俣市野口町1-1 C S エナジー
			マテリアルズ株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ニッケルリチウム金属複合酸化物の製造方法

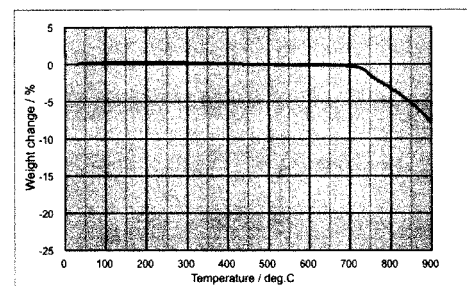
(57) 【要約】

【課題】 リチウムイオン電池正極活物質の高性能化と低コスト化

【解決手段】

原料及び前駆体の混合工程、炭酸リチウムの融点未満の温度で焼成する低温焼成工程、炭酸リチウムの融点以上の温度で焼成する高温焼成工程を含む、式 $Li_{1-x-y}Co_xM_yO_b$ で表されるニッケルリチウム金属複合酸化物の製造方法。焼成直後に凝集や固着の無い細粒状のニッケルリチウム金属複合酸化物が得られる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム源として炭酸リチウムを使用し、
以下の工程 1 及び／又は工程 1' と、工程 2 と、工程 3 とを含む、
以下の式 (1) で表されるニッケルリチウム金属複合酸化物の製造方法。

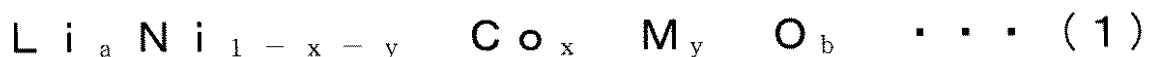
(工程 1) ニッケル水酸化物及び／又はニッケル酸化物と、コバルト水酸化物及び／又はコバルト酸化物とを含む前駆体に、金属 M の水酸化物及び／又は金属 M の酸化物と、炭酸リチウムとを混合することにより混合物を得る、混合工程。

(工程 1') ニッケル水酸化物及び／又はニッケル酸化物と、コバルト水酸化物及び／又はコバルト酸化物と、金属 M の水酸化物及び／又は金属 M の酸化物とを含む前駆体に、炭酸リチウムを混合することにより混合物を得る、混合工程。

(工程 2) 工程 1 及び／又は工程 1' で得られた混合物を炭酸リチウムの融点未満の温度で焼成することにより焼成物を得る、低温焼成工程。

(工程 3) 工程 2 を経た焼成物を炭酸リチウムの融点以上の温度で焼成することにより焼成物を得る、高温焼成工程。

【化 1】



(式 (1) 中、 $0.90 < a < 1.10$ 、 $1.7 < b < 2.2$ 、 $0.01 < x < 0.15$ 、かつ $0.005 < y < 0.10$ であり、M は Al を必須元素として含み、Mn、W、Nb、Mg、Zr、及び Zn から選ばれる元素を含んでもよい金属である。)

【請求項 2】

工程 2 で 400°C 以上 723°C 未満の温度域で焼成し、工程 3 で 723°C 以上 850°C 以下の温度域で焼成する、請求項 1 に記載のニッケルリチウム金属複合酸化物の製造方法。

【請求項 3】

工程 2 及び／又は工程 3 で連続式炉あるいはバッチ式炉を用いる、請求項 1 又は 2 に記載のニッケルリチウム金属複合酸化物の製造方法。

【請求項 4】

工程 2 及び／又は工程 3 でロータリーキルン、ローラーハースキルン、マッフル炉から選ばれる焼成炉を用いる、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のニッケルリチウム金属複合酸化物の製造方法。

【請求項 5】

工程 3 を経て JIS Z 8801-1:2006 に規定される公称目開き 1.00 mm の標準篩の非通過量が 1 重量% 以下であるニッケルリチウム金属複合酸化物焼成物が得られる、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のニッケルリチウム金属複合酸化物の製造方法。

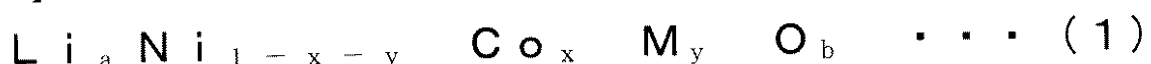
【請求項 6】

工程 3 の後に、工程 3 で得られた焼成物を解砕する工程及び／又は工程 3 を経た焼成物を篩う工程をさらに含む、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のニッケルリチウム金属複合酸化物の製造方法。

【請求項 7】

以下の式 (1) で表されるニッケルリチウム金属複合酸化物の粉体であって、

【化 2】



(式 (1) 中、 $0.90 < a < 1.10$ 、 $1.7 < b < 2.2$ 、 $0.01 < x < 0.15$ 、かつ $0.005 < y < 0.10$ であり、M は Al を必須元素として含み、Mn、W、N

b、Mg、Zr、及びZnから選ばれる元素を含んでもよい金属である。)

JIS Z 8801-1:2006に規定される公称目開き1.00mmの標準篩の非通過量が1重量%以下であり、

その2gを100gの水に分散させた際の上澄みの水素イオン濃度がpHで11.70以下であり、さらに、

該ニッケルリチウム金属複合酸化物の粉体とカーボンブラックとバインダーとを含む正極活物質合剤の塗膜乾燥物を備える正極と、リチウム金属からなる負極とを備えるリチウムイオン電池の0.1C放電容量が180mAh/g以上であり、かつ、

該ニッケルリチウム金属複合酸化物の粉体とカーボンブラックとバインダーとを含む正極活物質合剤の塗膜乾燥物を備える正極と、リチウム金属からなる負極とを備えるリチウムイオン電池の初回の充放電効率が83%以上であるリチウムイオン電池正極活物質として機能する、

ニッケルリチウム金属複合酸化物粉体。

【請求項8】

粉碎装置あるいは破砕装置による解砕処理、篩掛のいずれもが施されていない、焼成直後の粉体である、請求項7に記載のニッケルリチウム金属複合酸化物粉体。

【請求項9】

請求項1～6のいずれか1項に記載のニッケルリチウム金属複合酸化物の製造方法で得られたものである、請求項7又は8に記載のニッケルリチウム金属複合酸化物粉体。

【請求項10】

請求項8又は9に記載のニッケルリチウム金属複合酸化物粉体を含む正極活物質。

【請求項11】

請求項10に記載の正極活物質を含むリチウムイオン電池用正極合剤。

【請求項12】

請求項11に記載のリチウムイオン電池用正極合剤を用いたリチウムイオン電池用正極。

【請求項13】

請求項12に記載のリチウムイオン電池用正極を備えるリチウムイオン電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ニッケルリチウム金属複合酸化物の製造方法、該製造方法により得られるニッケルリチウム金属複合酸化物、これからなる正極活物質、該正極活物質を用いたリチウムイオン電池正極及びリチウムイオン電池に関する。

【背景技術】

【0002】

パーソナルコンピュータ、携帯電話などの屋外で携帯使用できる情報端末機器の普及は、小型で軽量かつ高容量の電池の導入に因るところが大きい。ハイブリッド車の普及によって、高性能で安全性や耐久性の高い車両搭載用電池の需要も増している。更に搭載する電池の小型化と高容量化により電気自動車も実現されている。既に多くの企業・研究機関が情報端末機器や車輛に搭載される電池、特にリチウムイオン電池の技術開発に参入し、激しい競争が繰り広げられており、情報端末機器やハイブリッド車、EV車の市場競争の激化に伴い、現在、より低コストのリチウムイオン電池が強く求められており、品質とコストのバランスが課題となっている。

【0003】

最終的な工業製品の製造コストを下げるための手段としては、製品を構成する部材や材料の低コスト化がまず挙げられる。リチウムイオン電池においても、その必須構成部材である正極、負極、電解質、セパレータそれぞれの低コスト化が検討されている。このうち正極は正極活物質と呼ばれるリチウム含有金属酸化物を電極上に配置した部材である。正極活物質の低コスト化は、正極の低コスト化、さらに電池の低コスト化に欠かせない。

【0004】

現在、リチウムイオン電池の正極活物質として高容量が期待できるニッケル系活物質に注目が集まっている。典型的なニッケル系活物質の一つが、リチウムとニッケルの他にコバルトとアルミニウムを含む複合金属酸化物（L N C A O）である。L N C A Oをはじめとするニッケル系活物質のリチウム源としては、水酸化リチウムが用いられている。

【0005】

本発明者は既に特願2014-174149号、2014-174150号、特願2014-174151号にて水酸化リチウムを原料とするL N C A O系リチウムイオン電池正極活物質とその製造方法を提案している（エラー！参照元が見つかりません。、エラー！参照元が見つかりません。、エラー！参照元が見つかりません。）。上記製造方法の焼成工程では、主原料の水酸化ニッケルと水酸化リチウムとが以下の式で表される反応でリチウムとニッケルとの複合酸化物（L N O）が生成する。

【0006】

（水酸化ニッケルと水酸化リチウムを原料とするL N Oの製造）

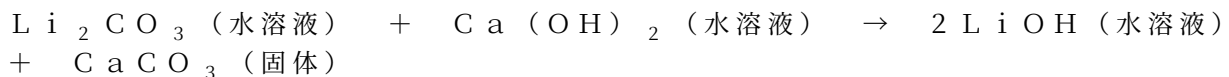


【0007】

ところで、L N C A Oを代表とするニッケル系活物質は、水酸化リチウムをリチウム源として製造されている（エラー！参照元が見つかりません。）。水酸化リチウムとしては、以下の式で表される反応で炭酸リチウムを原料として工業的に合成されたものが専ら用いられている（エラー！参照元が見つかりません。）。当然に、水酸化リチウムの価格はその原料である炭酸リチウムの価格よりも高い。

【0008】

（炭酸リチウムを原料とする水酸化リチウムの製造）



【0009】

上述のように、リチウムイオン電池の高性能化と低コスト化への要求はますます高まっており、リチウムイオン電池の各部材、各部材を構成する材料の高性能化と低コスト化が必要とされている。L N Oを含む正極活物質についても同様に、高品質化と低コスト化が求められている。

【0010】

より低価格の炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）から出発してL N Oを合成すれば、L N Oを含む正極活物質の製造コストが低減できると予想される。炭酸リチウムの酸化リチウム及び／又は水酸化リチウムへの分解反応と、酸化リチウム及び／又は水酸化リチウムとニッケル化合物との反応とを一貫して行うことは、理論上は可能である。炭酸リチウムの酸化リチウム及び／又は水酸化リチウムへの分解反応が可能なより高い温度で一連の反応を行えばよい。

【0011】

しかし、リチウムイオン電池用の正極活物質の製造では、コバルト系、マンガン系、ニッケル-コバルト-マンガン三元系（N C M）の活物質に限り、リチウム源として炭酸リチウムが用いられている（非特許文献1、特許文献4）。コバルト系正極活物質として典型的なコバルト酸リチウム（L C O）は、原料である炭酸リチウムと酸化コバルト及び／又は水酸化コバルトとを混合し、1000℃近傍の焼成温度で合成することにより製造することができる。この合成過程で、炭酸リチウムの酸化リチウム及び／又は水酸化リチウムへの分解反応が起こると考えられる。N C Mの場合は、炭酸リチウムの分解温度近くまで焼成温度を昇温する必要があることから、900℃以上の高温焼成でN C Mを製造している。

【0012】

また特許文献5には、リチウム源として水酸化リチウムと炭酸リチウムを併用する例が記載されている。特許文献5に記載された製造方法は、マンガン化合物、コバルト化合物

、ニッケル化合物、及びリチウム化合物を含有するスラリーを噴霧乾燥し、次いで焼成してリチウム遷移金属複合酸化物を製造する方法である。この方法は、リチウム化合物が水酸化リチウム及び炭酸リチウムを含み、全Li原子に対する炭酸リチウムに由来するLi原子の割合が5～95モル%であって、前記スラリーの噴霧乾燥後、600℃以上、炭酸リチウムの融点（723℃）未満の温度で保持した後、引き続き炭酸リチウムの融点以上の温度で焼成することを特徴とする。

【0013】

このように、炭酸リチウムを唯一のリチウム源として用いるニッケル系活物質（典型的にはLNO）の製造例は知られていない。このような製造方法が困難と言われる原因は、LNO型複合酸化物の層状構造がコバルト系等他のリチウムイオン電池用正極活物質の層状構造に比べて不安定であることと考えられる。高温下の反応では反応系の熱力学的エネルギーが増大するために、生成する各種複合酸化物の結晶構造が乱れると考えられる。具体的には、LNOの層状構造の3aサイト（リチウムイオンの層）と3bサイト（ニッケルイオンの層）が高温での熱振動によりイオン交換しリチウム層にニッケルが侵入するとともにニッケル層にリチウムが侵入する状態、いわゆるカチオンミックスが惹起される。それゆえ得られる正極活物質の性能が低下し、総合的には実用性の低い正極活物質しか得られないと予想されてきた。このような予想は当業者にとって説得力があったため、リチウムイオン電池正極活物質用LNO型複合酸化物の炭酸リチウムを原料とした製造法は、これまでほとんど検討されていなかった。

【0014】

出願人はこのような従来技術の限界に挑戦して、従来不可能と考えられてきた炭酸リチウムのみをリチウム源とするLNO系正極活物質の製造方法を探求した。その結果、焼成工程を高温焼成工程とこれに続く低温焼成工程の2段階で行うことにより要求に見合う性能のリチウムイオン電池用正極活物質を製造できることを発見し、既に特許出願を行っている（特許文献6）。

【0015】

しかしながら、特許文献6に開示した製造方法では、焼成工程で炭酸リチウムが溶融することによって反応効率の低下を引き起こしていた。また、焼成物を冷却して得られたニッケルリチウム金属複合酸化物粒子は未反応の炭酸リチウムを介して強く結着しているため、正極合剤に利用するためには強力な力で解砕し細粒化する必要がある、このことが製造工程の煩雑化を引き起こしていた。さらに、二次粒子の過解砕による微粉の発生や、電池特性の低下も問題となっていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0016】

【特許文献1】特願2014-174149号明細書

【特許文献2】特願2014-174150号明細書

【特許文献3】特願2014-174151号明細書

【特許文献4】国際公開2009/060603号公報

【特許文献5】特開2005-324973号公報

【特許文献6】特願2014-244059号明細書

【非特許文献】

【0017】

【非特許文献1】独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構 2012年報告書 148-154頁

【非特許文献2】「月刊ファインケミカル」2009年11月号 81-82頁、シーエムシー出版

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

このように、炭酸リチウムを唯一のリチウム源とするリチウムイオン電池用ニッケル系正極活物質の製造方法は十分な検討がなされておらず、多くの改良の余地がある。そこで、本発明者は引き続き、リチウムイオン電池正極活物質の高性能化と低コスト化を目指して炭酸リチウムを原料とするニッケル系正極材活物質とその製造方法の一層の改良を行った。

【0019】

すなわち、リチウム源として炭酸リチウムを使用した場合でも、正極活物質の性能が維持でき、且つ強固な凝集体を形成することの無いハンドリングの容易なニッケルリチウム金属複合酸化物の製造方法を求めて鋭意検討した。

【課題を解決するための手段】

【0020】

その結果、特殊な条件下で焼成することにより、唯一のリチウム源として炭酸リチウムを用いた場合でも、焼成、冷却を経たニッケルリチウム金属複合酸化物粉体の炭酸リチウムによる結着を抑制し、微粉を発生し易い過解砕の必要の無いニッケルリチウム金属複合酸化物粉体を製造することに成功した。

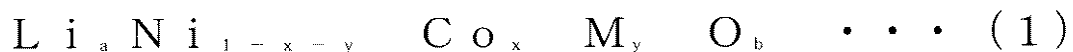
【0021】

すなわち本発明は以下のものである。

(発明1) 以下の、工程1及び／又は工程1'と、工程2と、工程3とを含む、以下の式(1)で表されるニッケルリチウム金属複合酸化物の製造方法。

【0022】

【化1】



(式(1)中、 $0.90 < a < 1.10$ 、 $1.7 < b < 2.2$ 、 $0.01 < x < 0.15$ 、かつ $0.005 < y < 0.10$ であり、MはAlを必須元素として含み、Mn、W、Nb、Mg、Zr、及びZnから選ばれる元素を含んでもよい金属である。)

(工程1) ニッケル水酸化物、ニッケル酸化物、コバルト水酸化物、及びコバルト酸化物から選ばれる少なくとも1つで構成される前駆体に、金属Mの水酸化物または酸化物と、炭酸リチウムとを混合することにより混合物を得る、混合工程。

(工程1') ニッケル水酸化物、ニッケル酸化物、コバルト水酸化物、またはコバルト酸化物、及び金属Mの水酸化物または酸化物で構成される前駆体に、炭酸リチウムを混合することにより混合物を得る、混合工程。

(工程2) 工程1または工程1'で得られた混合物を炭酸リチウムの融点未満の温度で焼成することにより焼成物を得る、低温焼成工程。

(工程3) 工程2を経た焼成物を炭酸リチウムの融点以上の温度で焼成することにより焼成物を得る、高温焼成工程。

【0023】

(発明2) 工程2で 400°C 以上 723°C 未満の温度域で焼成し、工程3で 723°C 以上 850°C 以下の温度域で焼成する、発明1のニッケルリチウム金属複合酸化物の製造方法。

【0024】

(発明3) 工程2及び／又は工程3で連続式炉あるいはバッチ式炉を用いる、発明1又は発明2のニッケルリチウム金属複合酸化物の製造方法。

【0025】

(発明4) 工程2及び／又は工程3でロータリーキルン、ローラーハースキルン、マッフル炉から選ばれる焼成炉を用いる、発明1～3のいずれか1の発明のニッケルリチウム金属複合酸化物の製造方法。

【0026】

10

20

30

40

50

(発明 5) 工程 3 を経て J I S Z 8801-1:2006 に規定される公称目開き 1.00 mm の標準篩の非通過量が 1 重量% 以下であるニッケルリチウム金属複合酸化物焼成物が得られる、発明 1～4 のいずれか 1 の発明のニッケルリチウム金属複合酸化物の製造方法。

【0027】

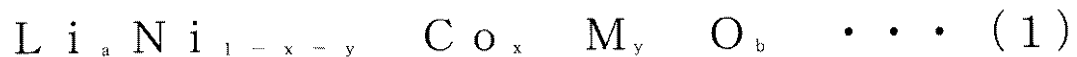
(発明 6) 工程 3 の後に、工程 3 で得られた焼成物を解砕する工程及び／又は工程 3 を経た焼成物を篩う工程をさらに含む、発明 1～5 のいずれか 1 の発明のニッケルリチウム金属複合酸化物の製造方法。

【0028】

(発明 7) 以下の式 (1) で表されるニッケルリチウム金属複合酸化物の粉体であって、

【0029】

【化 2】



(式 (1) 中、 $0.90 < a < 1.10$ 、 $1.7 < b < 2.2$ 、 $0.01 < x < 0.15$ 、かつ $0.005 < y < 0.10$ であり、M は Al を必須元素として含み、Mn、W、Nb、Mg、Zr、及び Zn から選ばれる元素を含んでもよい金属である。)

J I S Z 8801-1:2006 に規定される公称目開き 1.00 mm の標準篩の非通過量が 1 重量% 以下であり、

その 2 g を 100 g の水に分散させた際の上澄みの水素イオン濃度が pH で 11.70 以下であり、さらに、

該ニッケルリチウム金属複合酸化物の粉体とカーボンブラックとバインダーとを含む正極活物質合剤の塗膜乾燥物を備える正極と、リチウム金属からなる負極とを備えるリチウムイオン電池の 0.1 C 放電容量が 180 mAh/g 以上であり、かつ、

該ニッケルリチウム金属複合酸化物の粉体とカーボンブラックとバインダーとを含む正極活物質合剤の塗膜乾燥物を備える正極と、リチウム金属からなる負極とを備えるリチウムイオン電池の初回の充放電効率が 83% 以上であるリチウムイオン電池正極活物質として機能する、

ニッケルリチウム金属複合酸化物粉体。

【0030】

(発明 8) 粉砕装置あるいは破砕装置による解砕処理、篩掛のいずれもが施されていない、焼成直後の粉体である、発明 7 のニッケルリチウム金属複合酸化物粉体。

【0031】

(発明 9) 発明 1～6 のいずれか 1 の発明のニッケルリチウム金属複合酸化物の製造方法で得られたものである、発明 7 又は発明 8 のニッケルリチウム金属複合酸化物粉体。

【0032】

(発明 10) 発明 8 又は発明 9 のニッケルリチウム金属複合酸化物粉体を含む正極活物質。

【0033】

(発明 11) 発明 10 の正極活物質を含むリチウムイオン電池用正極合剤。

【0034】

(発明 12) 発明 11 のリチウムイオン電池用正極合剤を用いたリチウムイオン電池用正極。

【0035】

(発明 13) 発明 12 に記載のリチウムイオン電池用正極を備えるリチウムイオン電池。

【発明の効果】

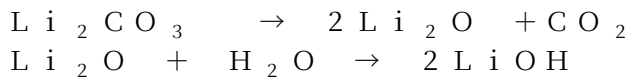
【0036】

本発明は、焼成工程を２段階で行い、１段階目（低温焼成工程）を炭酸リチウムの融点（ 723°C ）より低い温度で行い、２段階目（高温焼成工程）を炭酸リチウムの融点以上の温度で行うことを特徴とする。このような、低温域で焼成する焼成工程が有効であることは驚くべき発見である。

【００３７】

炭酸リチウムをリチウム源としてニッケルリチウム金属複合酸化物を製造する場合、以下のような経路で反応が起こると推測できる。すなわち、以下の反応式が示すように、まず炭酸リチウムが熱分解して酸化リチウム（ Li_2O ）が生じ、さらにこの酸化リチウムが水和して水酸化リチウム（ LiOH ）が生じる。

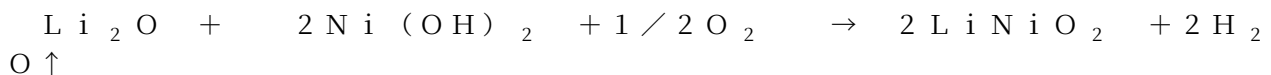
【００３８】



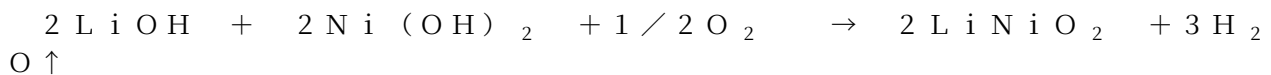
【００３９】

次に、以下の反応式が示すように、こうして生じた酸化リチウム（ Li_2O ）あるいは水酸化リチウム（ LiOH ）が水酸化ニッケルと反応して、リチウムニッケル金属複合酸化物を形成する。

【００４０】



又は、



【００４１】

このことから、焼成工程では、炭酸リチウムが熱分解する温度域で、酸化リチウム及び／又は炭酸リチウムの発生、酸化リチウム及び／又は炭酸リチウムとニッケル等の遷移金属との反応が連続的に平衡反応的に進行すると推測される。

【００４２】

ここで、昇温に伴う炭酸リチウムの挙動を見る。図１は炭酸リチウムを焼成した場合の熱重量分析結果（ＴＧ）を示す。図１が示すように、炭酸リチウムの重量はその融点に近い 700°C 以上の温度域で減少する。図２は炭酸リチウムの焼成における温度変化と発生する排気中の炭酸ガス濃度とを焼成時間に沿って示したものである。図２が示すように、温度が約 700°C に達した約４、５時間経過時に急激な炭酸ガスの発生が観察される。

【００４３】

このような炭酸リチウムの熱分解反応の知識に基づいて、正極活物質用のニッケルリチウム金属複合酸化物の焼成工程では温度を炭酸リチウムの熱分解開始温度よりも十分に高い範囲、例えば 800°C 前後に維持する必要があると従来は考えられてきた。

【００４４】

ところが、焼成工程において比較的低温すなわち炭酸リチウムの融点（ 723°C ）より低い温度域で焼成を行う期間を設けると、溶融した炭酸リチウムによる粒子の結着がなく、しかも、炭酸リチウムの熱分解物とニッケルなどの遷移金属との反応を進行させて最終的に目的とするニッケルリチウム金属複合酸化物を合成できることが判明した。

【００４５】

このような本発明の焼成工程の温度設定は従来の知識に反するように見える。おそらくは、炭酸リチウムと遷移金属など他の金属化合物とが共存した状態で焼成した場合には、炭酸リチウムの挙動は上述のその単独の焼成時と大きく異なるのであろう。何らかの複合的な要因で、従来は焼成温度としては低すぎると考えられてきた温度域で実際には炭酸リチウムの熱分解が開始していると考えてよい。このため、本発明の焼成工程では、粒子結着や反応効率低下を引き起こす溶融炭酸リチウムを蓄積することなく炭酸リチウムの熱分解を進行させ、リチウム化合物とニッケル化合物との反応を完了させることができる。

【００４６】

本発明のニッケルリチウム金属複合酸化物の製造方法では、焼成工程を経て、J I S Z 8801-1:2006に規定される標準篩のうち公称目開き1.00mmの篩を用いて篩掛けを行った際の篩上の残量が1重量%以下の、細粒状のリチウムニッケル金属複合酸化物が得られる。このような本発明のニッケルリチウム金属複合酸化物は取扱性に優れる。

【0047】

本発明のリチウムニッケル金属複合酸化物の製造方法は、リチウム源として従来専ら使用されていた水酸化リチウムよりも安価な炭酸リチウムを用いる。このため本発明のニッケルリチウム金属複合酸化物の製造コストは大幅に低減されている。しかも、本発明の製造方法で得られた正極活物質の性能は、驚くべきことに、従来の方法により得られた正極活物質の性能と同等かあるいはそれ以上である。

10

【0048】

このように、本発明は、炭酸リチウムを唯一のリチウム源に用いて、しかも特別な焼成条件を用いることによって、強固な凝集の無い低コストの正極活物質としての性能が良好なニッケル系正極活物質を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0049】

【図1】炭酸リチウムの熱重量分析結果を示す。

【図2】炭酸リチウム単独を焼成した場合の温度、排気中の炭酸ガス濃度を焼成時間に沿って示す。

20

【発明を実施するための形態】

【0050】

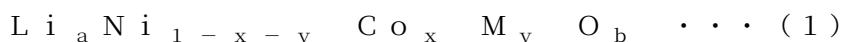
本発明の製造方法によって、以下の式(1)で表されるニッケルリチウム金属複合酸化物が得られる。式(1)中のMはAlを必須元素として含み、Mn、W、Nb、Mg、Zr、およびZnから選ばれる金属を含んでもよい金属元素である。任意の構成元素である上記Mn、W、Nb、Mg、Zr、Znから選ばれる1種類以上の金属の量は、式(1)で表されるニッケルリチウム金属複合酸化物のニッケル系正極活物質としての機能を損なわない範囲であれば如何様であってもよい。

【0051】

上記Mn、W、Nb、Mg、Zr、Znから選ばれる1種類以上の金属が上記ニッケルリチウム金属複合酸化物に供給される時点は、本発明の製造方法のいずれの工程であっても良い。例えば原料に含まれる不純物として供給されてもよく、必須の工程である後述の工程1あるいは工程1'に副成分として供給されてもよく、あるいは、任意の工程で供給されてもよい。

30

【0052】



(ただし式(1)中、 $0.90 < a < 1.10$ 、 $1.7 < b < 2.2$ 、 $0.01 < x < 0.15$ 、 $0.005 < y < 0.10$ であり、Mは、Alであるか、あるいは、Mn、W、Nb、Mg、Zr、Znから選ばれる1種類以上の微量の金属を含むAlである。)

【0053】

本発明ではまず、工程1及び／又は工程1'でニッケルリチウム金属複合酸化物を構成する金属の原料を混合する。得られた混合物を、工程2で炭酸リチウムの融点よりも低い低温域で焼成し、さらに工程3で炭酸リチウムの融点よりも高い高温域で焼成して、目的のニッケルリチウム金属複合酸化物を得る。以下に本発明の製造方法の各工程について説明する。各工程の操作と各工程で起こる化学反応を簡潔に説明するために、式(1)中のMがAlである例について記載する。式(1)中のMがAl以外の金属を含む場合の製造方法はこの例に準じる。

40

【0054】

(工程1) ニッケル水酸化物及び／又はニッケル酸化物と、コバルト水酸化物及び／又はコバルト酸化物とを含む前駆体に、金属Mの水酸化物及び／又は金属Mの酸化物と、炭

50

酸リチウムを混合する混合工程である。炭酸リチウムは水酸化リチウム（通常は水酸化リチウム 1 水和物）の原料である。前述の通り、従来技術ではニッケルリチウム金属複合酸化物の原料として水酸化リチウムが用いられてきた。単位重量あたりの価格で比較すると炭酸リチウムは水酸化リチウムより安価である点、単位重量あたりのリチウム含有量で比べると炭酸リチウムは水酸化リチウム 1 水和物に比べてより高濃度のリチウムを含有する点で、炭酸リチウムの使用は有利である。混合は各種ミキサーを用い、せん断力をかけて行う。

【0055】

（工程 1'）ニッケル水酸化物及び／又はニッケル酸化物と、コバルト水酸化物及び／又はコバルト酸化物と、金属 M の水酸化物及び／又は金属 M の酸化物とを含む前駆体に、炭酸リチウムを混合する混合工程である。工程 1 で説明したように炭酸リチウムの使用は製造コストの面で有利である。混合は各種ミキサーを用い、せん断力をかけて行う。

10

【0056】

本発明の混合工程で得られた原料混合物を後述の工程 2 に用いる。工程 2 に用いる焼成材料は、工程 1 で準備された混合物のみであっても、工程 1' で準備された混合物のみであっても、工程 1 で準備された混合物と工程 1' で準備された混合物をさらに混合したものであっても良い。

【0057】

（工程 2）工程 1 又は 1' で得られた混合物を炭酸リチウムの融点である 723℃より低い温度域、好ましくは 400℃以上 723℃未満、より好ましくは 550℃以上 723℃未満の温度域で焼成する、低温焼成工程である。工程 2 の焼成は酸素存在下で行う事が好ましい。焼成雰囲気ガスとして、純酸素、空気、空気に酸素を加えた混合気体、もしくは窒素等の不活性ガスに酸素を加えたガスを用いることができる。工程 2 の焼成時間は通常は 3～40 時間、好ましくは 5～35 時間である。

20

【0058】

400℃以上 723℃未満の温度域では炭酸リチウムは溶融しない。しかし、炭酸リチウムの熱分解は開始し、熱分解生成物はニッケル化合物及びコバルト化合物、金属 M の化合物と反応してニッケルリチウム金属複合酸化物を形成する。このように工程 2 で炭酸リチウムが固体状態のまま消費される。驚くべきことに、工程 1 及び／又は工程 1' で得られた混合物に含まれる炭酸リチウムのほぼ全量が工程 2 で熱分解すると考えられる。こうして唯一のリチウム源である炭酸リチウムが他の原料と反応して式（1）で表される複合酸化物が合成される。

30

【0059】

上記工程 2 の焼成温度範囲は得られるニッケルリチウム金属複合酸化物の細粒度を確保するために必要な条件である。本発明の工程 2 で所定の焼成温度域を外れる高い温度、すなわち炭酸リチウムの融点以上の温度域で焼成すると、炭酸リチウムが溶融する。焼成後も残存する炭酸リチウムは、冷却過程でニッケルリチウム金属複合酸化物粒子間を結着させる接着剤となって強固な凝集体を形成する。この強固な凝集体を解砕する場合、解砕には非常に大きな解砕力が必要である上、その強力な解砕力のため、一部凝集していない正常なニッケルリチウム複合酸化物粒子まで破壊される過解砕が発生してしまう。過解砕が発生すると、正常な粒子が壊れ本来の正極活物質としての性能が発揮できない上、過解砕により発生した微粉が電池性能に悪影響を及ぼす恐れがある。

40

【0060】

（工程 3）工程 2 で得られた焼成物を炭酸リチウムの融点である 723℃より高い温度域、好ましくは 723℃以上 850℃以下、より好ましくは 730℃以上 810℃以下の温度域で焼成する高温焼成工程である。工程 3 の焼成は酸素存在下で行う事が好ましい。焼成雰囲気ガスとして、純酸素、空気、空気に酸素を加えた混合気体、もしくは窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスに酸素を加えたガスを用いることができる。工程 3 の焼成時間は通常は 1～15 時間、好ましくは 3～10 時間である。

【0061】

50

工程 2 と工程 3 で用いる焼成炉は焼成温度を工程 2、工程 3 のそれぞれに適した範囲に調節できるものであれば制限されない。工程 2 と工程 3 とで焼成設備を変えても構わない。このような焼成炉として連続式あるいはバッチ式炉のいずれもが用いられる。例えば、ロータリーキルン、ローラーハースキルン、マッフル炉などを使用することができる。

【0062】

工程 3 の開始時に炭酸リチウムはほとんど残存していない。このため工程 3 では溶融炭酸リチウムはほとんど生成しない。工程 3 では、工程 2 で形成されたニッケルリチウム金属複合酸化物の結晶成長が温度上昇により促進される。工程 3 で十分な時間をかけて高温焼成を行うことによって正極活物質として有用なニッケルリチウム金属複合酸化物が得られる。工程 3 を経て得られたニッケルリチウム金属複合酸化物は凝固しておらず取扱性に優れると共に、正極活物質としての性能にも優れる。このような本発明のニッケルリチウム金属複合酸化物の性能は、以下の評価によって確認することができる。

10

【0063】

(粒子の非密着性)

本発明のニッケルリチウム金属複合酸化物の製造方法では粉体状のニッケルリチウム金属複合酸化物が得られる。本発明のニッケルリチウム金属複合酸化物の製造方法では、早くも工程 3 の直後で取扱性に優れた細粒状のニッケルリチウム金属複合酸化物が得られている。この細粒状のニッケルリチウム金属複合酸化物は、JIS Z 8801-1:2006 に規定される公称目開き 1.00 mm の標準篩をほぼ通過する。すなわち工程 3 を経た焼成物の 100 g を JIS Z 8801-1:2006 に規定される公称目開き 1.00 mm の標準篩にかけた際の非通過量は 1 重量% 以下である。本発明のニッケルリチウム金属複合酸化物の製造方法に任意に設ける後述の解砕工程、篩掛工程を経て、上記細粒状のニッケルリチウム金属複合酸化物は上記標準篩通過割合がさらに高い、より均一で小粒径の粉体形状に加工される。

20

【0064】

(低アルカリ性)

本発明のニッケルリチウム金属複合酸化物 2 g を 100 g の水に分散させた際の上澄みの水素イオン濃度が pH で 11.65 以下である。このような低アルカリ性のニッケルリチウム金属複合酸化物はリチウムイオン電池正極材スラリーにバインダーとして含まれる PVDf との反応性が低い。このため、本発明のニッケルリチウム金属複合酸化物を正極活物質として使用した場合、正極製造時の正極材スラリーのゲル化が起こりにくく、塗工工程における問題が発生しにくい。

30

【0065】

(放電容量)

本発明のニッケルリチウム金属複合酸化物の粉体、カーボンブラック、PVDf 等のバインダーを配合した正極活物質合剤を塗布し、乾燥して製造される正極と、リチウム金属からなる負極とを備えるリチウムイオン電池の 0.1 C 放電容量は 180 mAh/g 以上である。

【0066】

(充放電特性)

本発明のニッケルリチウム金属複合酸化物の粉体、カーボンブラック、PVDf 等のバインダーを配合した正極活物質合剤を塗布し、乾燥して製造される正極と、リチウム金属からなる負極とを備えるリチウムイオン電池の初回充放電効率は 83% 以上である。

40

【0067】

工程 3 の後に、工程 3 で得られた焼成物をボールミル、ジェットミル、乳鉢など用いて解砕する工程を設けることができる。またさらに工程 3 の後に、工程 3 で得られた焼成物粒子を篩う工程を設けることもできる。このような解砕工程、篩工程の両方を行っても良い。このような解砕工程及び／又は篩工程によって、充填性や粒度分布が調整された微細粒子状のニッケルリチウム金属複合酸化物を製造することができる。本発明のニッケルリチウム金属複合酸化物は、最終的にはメジアン径が好ましくは 20 μm 以下、さらに好ま

50

しくは3～15 μmの範囲に調整される。

【0068】

本発明により低コストで解砕時に微粉が発生しにくい、リチウムイオン電池の正極活物質として好適なニッケルリチウム金属複合酸化物が提供される。本発明のニッケルリチウム金属複合酸化物粉体のみでリチウムイオン電池の正極活物質を構成してもよいし、本発明のニッケルリチウム金属複合酸化物粉体に他のリチウムイオン二次電池用正極活物質を混合してもよい。例えば、本発明のニッケルリチウム金属複合酸化物粉体50重量部と、本発明以外のリチウムイオン二次電池用正極活物質50重量部とを混合したものを正極活物質として用いることもできる。リチウムイオン二次電池の正極を製造する場合には、上述の本発明のニッケルリチウム金属複合酸化物粉体を含む正極活物質、導電助剤、バインダー、分散用有機溶媒を加えて正極用合剤スラリーを調製し、電極に塗布し、リチウムイオン二次電池用正極を製造する。

10

【実施例】

【0069】

（実施例1）

以下の工程1、工程2、工程3を経て本発明のニッケルリチウム金属複合酸化物を製造した。

（工程1）硫酸ニッケルと硫酸コバルトの水溶液から調製した水酸化ニッケルおよび水酸化コバルトで構成される平均粒径13.6 μmの前駆体に水酸化アルミニウムと炭酸リチウムをミキサーでせん断をかけて混合した。なお、水酸化アルミニウムは前駆体量に対してアルミニウムが2モル%となるように、炭酸リチウムはニッケル・コバルト・アルミニウムの合計に対するモル比が1.025となるように各々調製した。

20

（工程2）工程1で得られた混合物を乾燥酸素中690℃で35時間焼成した。

（工程3）工程2を経た焼成物を引き続き乾燥酸素中810℃で5時間焼成した。

こうして本発明のニッケルリチウム金属複合酸化物が得られた。

【0070】

（実施例2）

以下の工程1、工程2、工程3を経て本発明のニッケルリチウム金属複合酸化物を製造した。

（工程1）実施例1と同じに行った。

30

（工程2）工程1で得られた混合物を乾燥酸素中690℃で10時間焼成した。

（工程3）実施例1と同じに行った。

【0071】

（実施例3）

以下の工程1'、工程2、工程3を経て本発明のニッケルリチウム金属複合酸化物を製造した。

（工程1'）硫酸ニッケル、硫酸コバルト及び硫酸アルミニウムの水溶液から調製した水酸化ニッケル、水酸化コバルト及び水酸化アルミニウムで構成される前駆体（平均粒径12.7 μm）に炭酸リチウムをミキサーでせん断をかけて混合した。

（工程2）工程1で得られた混合物を乾燥酸素中690℃で10時間焼成した。

40

（工程3）実施例1と同じに行った。

【0072】

（実施例4）

以下の工程1、工程2、工程3を経て本発明のニッケルリチウム金属複合酸化物を製造した。

（工程1）実施例1と同じに行った。

（工程2）工程1で得られた混合物を乾燥酸素中690℃で10時間焼成した。

（工程3）工程2を経た焼成物を引き続き乾燥酸素中780℃で10時間焼成した。

【0073】

（比較例1）

50

本発明の工程 2 を行わなかった例である。以下の工程を経てニッケルリチウム金属複合酸化物を製造した。

(工程 1) 硫酸ニッケルと硫酸コバルトの水溶液から調製した水酸化ニッケルおよび水酸化コバルトで構成される平均粒径 $13.6 \mu\text{m}$ の前駆体に水酸化アルミニウムと炭酸リチウムをミキサーでせん断をかけて混合した。なお、水酸化アルミニウムは前駆体量に対してアルミニウムが 2 モル % となるように、炭酸リチウムはニッケルコバルトアルミニウムの合計に対するモル比が 1.025 となるように各々調製した。

(焼成工程) 工程 1 で得られた混合物を乾燥酸素中 810°C で 10 時間焼成した。

【0074】

(比較例 2)

本発明の工程 3 を行わなかった例である。以下の工程を経てニッケルリチウム金属複合酸化物を製造した。

(工程 1) 硫酸ニッケルと硫酸コバルトの水溶液から調製した水酸化ニッケルおよび水酸化コバルトで構成される平均粒径 $13.6 \mu\text{m}$ の前駆体に水酸化アルミニウムと炭酸リチウムをミキサーでせん断をかけて混合した。なお、水酸化アルミニウムは前駆体量に対してアルミニウムが 2 モル % となるように、炭酸リチウムはニッケルコバルトアルミニウムの合計に対するモル比が 1.025 となるように各々調製した。

(焼成工程) 工程 1 で得られた混合物を乾燥酸素中 690°C で 35 時間焼成した。ここで焼成を完了した。

【0075】

実施例、比較例で得られたニッケルリチウム金属複合酸化物を以下の点で評価した。評価結果を表 1 に示す。

(粒子の非密着性)

焼成工程 (実施例では工程 3) を経た焼成物 60 g を解砕、粉碎等の処理を行わずにそのまま、JIS Z 8801-1:2006 に規定される公称目開き 1.00mm の標準篩にかけた。篩った全量に対する篩上に残存した焼成物の割合 (重量 %) を測定した。

【0076】

(25°C における pH)

得られたニッケルリチウム金属複合酸化物 2 g を 25°C 100ml の水に分散し、3 分間マグネチックスターラー上で攪拌させた後、吸引濾過した。濾液の水素イオン濃度 (pH) を測定した。

【0077】

(水酸化リチウム及び炭酸リチウムの溶出量)

得られたニッケルリチウム金属複合酸化物 2 g を 25°C 100ml の水に分散し、3 分間マグネチックスターラー上で攪拌させた後、吸引濾過した。濾液の一部を取り、Wardner 法により水酸化リチウム及び炭酸リチウムの溶出量を測定した。溶出量を元のニッケルリチウム金属複合酸化物中の重量パーセントで表す。

【0078】

(平均粒径)

得られたニッケルリチウム金属複合酸化物を JIS Z 8801-1:2006 に規定される公称目開き $53 \mu\text{m}$ の標準篩を通過させた。ただし、粒子の凝集がない場合はそのまま篩にかけ、粒子の凝集が見られた場合には乳鉢による解砕を行ってから篩にかけた。篩を通過したニッケルリチウム金属複合酸化物粒子の平均粒子径 (D_{50}) を堀場製作所製レーザー散乱型粒度分布測定装置 LA-950 を用いて測定した。

【0079】

(電池性能)

得られたニッケルリチウム金属複合酸化物 100 重量部に対し、デンカ製アセチレンブラック 1 重量部、日本黒鉛製グラファイトカーボン 5 重量部、クレハ製ポリフッ化ビニリデン 4 重量部となるように調製し、N-メチルピロリドンを分散溶媒としてスラリーを調製した。このスラリーを集電体であるアルミニウム箔に塗工し、乾燥、プレスを行ったも

10

20

30

40

50

のを正極、対極にリチウム金属箔を負極として2032型コイン電池を作成した。この電池の0.1Cでの放電容量及び初回効率を測定した。

【0080】

【表1】

	工程2 温度 時間	工程3 温度 時間	1.00mm 標準篩 残量 (重量%)	乳鉢 解砕	平均 粒子径 D50 (μm)	pH (25°C)	LiOH (重量%)	Li ₂ CO ₃ (重量%)	0.1C 放電容量 (mAh/g)	初回効率
実施例 1	690°C 35時間	810°C 5時間	0	なし	16.1	11.69	0.60	0.21	195	90%
実施例 2	690°C 10時間	810°C 5時間	0	なし	18.3	11.65	0.58	0.62	194	90%
実施例 3	690°C 10時間	810°C 5時間	0	なし	15.5	11.41	0.41	0.37	193	89%
実施例 4	690°C 10時間	780°C 10時間	0	なし	17.8	11.39	0.34	0.26	195	90%
比較例 1	---	810°C 10時間	99.5	あり	23.9	11.82	0.99	0.94	187	89%
比較例 2	690°C 35時間	---	0	なし	14.8	11.66	0.62	0.20	173	89%

【0081】

実施例1～4のニッケルリチウム金属複合酸化物はその全量が公称目開き1.00mmの標準篩を通過し、細粒状である。これらは、さらに乳鉢で解砕しなくとも公称目開き53 μm の標準篩を通過した。実施例1～4のニッケルリチウム金属複合酸化物の平均粒径は工程1又は工程1'で使用した前駆体の平均粒径(13.6 μm または12.7 μm)に近い。このように実施例1～4のニッケルリチウム金属複合酸化物では粒子が凝集しておらず、均一な分散スラリーのための強力な解砕を必要としない。

【0082】

これに対して比較例1のニッケルリチウム金属複合酸化物は塊状であるため、ほぼ全量が公称目開き1.00mmの標準篩を通過しなかった。これを乳鉢で解砕しても平均粒径(23.9 μm)は工程1又で使用した前駆体の平均粒径(13.6 μm または12.7 μm)よりもかなり大きいことから、粒子が強固に密着していることがわかる。また比較例1のニッケルリチウム金属複合酸化物は低アルカリ性度、充放電特性でも実施例1のニッケルリチウム金属複合酸化物より劣る。

【0083】

比較例2のニッケルリチウム金属複合酸化物は細粒状であるが、充放電特性で実施例1のニッケルリチウム金属複合酸化物より劣る。

【0084】

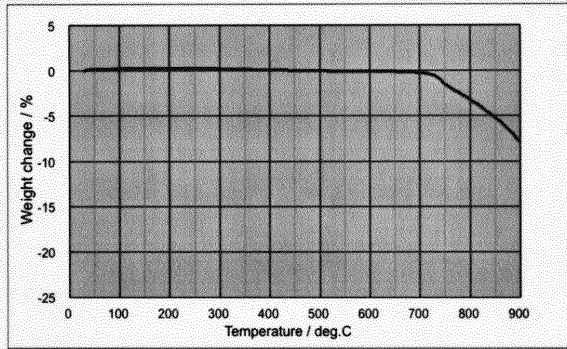
このように本発明のニッケルリチウム金属複合酸化物は低凝集性、低アルカリ性、充放電特性をバランスよく備えている。このようなバランスのとれた性能は、本発明以外の製造方法、例えば焼成条件が異なる方法では達成できない。

【産業上の利用可能性】

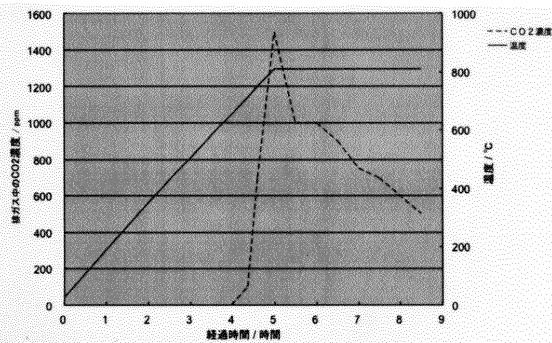
【0085】

本発明は、低コストで高性能のリチウムイオン電池を供給する手段として有益である。本発明で得られたニッケルリチウム金属複合酸化物とこれを利用したリチウムイオン電池は、携帯情報端末や電池搭載車両の一層の低コスト化に貢献する。

【図 1】



【図 2】



【手続補正書】

【提出日】平成28年10月28日(2016.10.28)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

本発明者は既に特願2014-174149号、特願2014-174150号、特願2014-174151号にて水酸化リチウムを原料とするLNCAO系リチウムイオン電池正極活物質とその製造方法を提案している。上記製造方法の焼成工程では、主原料の水酸化ニッケルと水酸化リチウムとが以下の式で表される反応でリチウムとニッケルとの複合酸化物(LNO)が生成する。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

ところで、LNCAOを代表とするニッケル系活物質は、水酸化リチウムをリチウム源として製造されている。水酸化リチウムとしては、以下の式で表される反応で炭酸リチウムを原料として工業的に合成されたものが専ら用いられている。当然に、水酸化リチウムの価格はその原料である炭酸リチウムの価格よりも高い。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 8 2

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 8 2 】

これに対して比較例1のニッケルリチウム金属複合酸化物は塊状であるため、ほぼ全量が公称目開き 1 . 0 0 mm の標準篩を通過しなかった。これを乳鉢で解砕しても平均粒径 (2 3 . 9 μ m) は工程 1 又で使用了前駆体の平均粒径 (1 3 . 6 μ m) よりもかなり大きいことから、粒子が強固に密着していることがわかる。また比較例 1 のニッケルリチウム金属複合酸化物は低アルカリ性度、充放電特性でも実施例 1 のニッケルリチウム金属複合酸化物より劣る。

フロントページの続き

(72)発明者 福浦 知巳
熊本県水俣市野口町 1-1 C S エナジーマテリアルズ株式会社内

(72)発明者 石塚 弘顕
熊本県水俣市野口町 1-1 C S エナジーマテリアルズ株式会社内

(72)発明者 石黒 弘規
熊本県水俣市野口町 1-1 C S エナジーマテリアルズ株式会社内

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AC06 AD03
5H050 AA02 AA19 BA16 BA17 CA08 CA09 CB11 GA02 GA05 GA10
HA01 HA02 HA10 HA14 HA19