



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107001071 B

(45)授权公告日 2019.05.07

(21)申请号 201580059272.1

(72)发明人 渔师一臣 山地浩司 森建作

(22)申请日 2015.10.20

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107001071 A

代理人 刘新宇 李茂家

(43)申请公布日 2017.08.01

(51)Int.Cl.

C01G 53/00(2006.01)

H01M 4/525(2006.01)

(30)优先权数据

2014-221858 2014.10.30 JP

(56)对比文件

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.04.28

CN 102869613 A, 2013.01.09, 说明书第0028-0073、0129-0013、0151-0175、0184-0248段.

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/079490 2015.10.20

CN 103562136 A, 2014.02.05, 说明书第0020-0080、0140-0303段.

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/067959 JA 2016.05.06

CN 103563137 A, 2014.02.05, 全文.

(73)专利权人 住友金属矿山株式会社

JP 2011057518 A, 2011.03.24, 全文.

地址 日本东京都

审查员 费良浩

权利要求书2页 说明书20页 附图2页

(54)发明名称

镍钴铝复合氢氧化物的制造方法和非水系
电解质二次电池用正极活性物质的制造方法

(57)摘要

提供：循环特性、安全性优异、小粒径且粒径均匀性高的镍钴铝复合氢氧化物的制造方法和非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法。首先，核生成工序中，将核生成用水溶液以使其在液温25℃基准下的pH值成为12.0～13.4的方式进行控制，进行核生成，所述核生成用水溶液包含：含有镍的金属化合物、含有钴的金属化合物、铵根离子供给体和铝源，接着，颗粒生长工序中，将核生成工序中得到的核生成用水溶液以使其在液温25℃基准下的pH值成为10.5～12.0的方式进行控制，在所得颗粒生长用水溶液中进行颗粒生长。另外，核生成工序中，作为核生成用水溶液中的铝源，使用含有铝和钠的水溶液，按照使含有铝和钠的水溶液中的钠相对于铝的摩尔比成为1.5～3.0的方式进行调整。

1. 一种镍钴铝复合氢氧化物的制造方法, 其特征在于, 其为制造通过析晶反应得到的镍钴铝复合氢氧化物的镍钴铝复合氢氧化物的制造方法,

所述镍钴铝复合氢氧化物如通式1: $Ni_{1-x-y}Co_xAl_y(OH)_{2+a}$ 所示, 其中, 式中, 满足 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.2$ 、 $x+y < 0.5$ 、 $0 \leq a \leq 0.5$,

所述制造方法具备如下工序:

核生成工序, 将核生成用水溶液以使其在液温25℃基准下的pH值成为12.0~13.4的方式进行控制, 进行核生成, 所述核生成用水溶液包含: 含有镍的金属化合物、含有钴的金属化合物、铵根离子供给体和铝源; 和,

颗粒生长工序, 将所述核生成工序中得到的所述核生成用水溶液以使其在液温25℃基准下的pH值成为10.5~12.0的方式进行控制, 在所得颗粒生长用水溶液中进行颗粒生长,

所述核生成工序中, 作为所述核生成用水溶液中的所述铝源, 使用含有铝和钠的水溶液, 按照使该含有铝和钠的水溶液中的钠相对于铝的摩尔比成为1.5~3.0的方式, 添加氢氧化钠进行调整。

2. 根据权利要求1所述的镍钴铝复合氢氧化物的制造方法, 其特征在于, 所述含有铝和钠的水溶液为铝酸钠水溶液。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的镍钴铝复合氢氧化物的制造方法, 其特征在于, 所述核生成工序和所述颗粒生长工序中, 将反应温度维持为20℃以上。

4. 根据权利要求1或权利要求2所述的镍钴铝复合氢氧化物的制造方法, 其特征在于, 所述核生成工序和所述颗粒生长工序中, 将所述核生成用水溶液和所述颗粒生长用水溶液中的铵根离子的浓度维持为3g/L~25g/L的范围内。

5. 根据权利要求3所述的镍钴铝复合氢氧化物的制造方法, 其特征在于, 所述核生成工序和所述颗粒生长工序中, 将所述核生成用水溶液和所述颗粒生长用水溶液中的铵根离子的浓度维持为3g/L~25g/L的范围内。

6. 一种非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法, 其特征在于, 其为由镍钴铝复合氢氧化物和/或镍钴铝复合氧化物制造包含锂镍钴铝复合氧化物的非水系电解质二次电池用正极活性物质的非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法,

所述镍钴铝复合氢氧化物如通式1: $Ni_{1-x-y}Co_xAl_y(OH)_{2+a}$ 所示, 其中, 式中, 满足 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.2$ 、 $x+y < 0.5$ 、 $0 \leq a \leq 0.5$,

所述锂镍钴铝复合氧化物由具有层状结构的六方晶系含锂复合氧化物构成, 如通式2: $Li_tNi_{1-x-y}Co_xAl_yO_2$ 所示, 其中, 式中, 满足 $0.95 \leq t \leq 1.15$ 、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.2$ 、 $x+y < 0.5$,

所述制造方法具备如下工序:

核生成工序, 将核生成用水溶液以使其在液温25℃基准下的pH值成为12.0~13.4的方式进行控制, 进行核生成, 所述核生成用水溶液包含: 含有镍的金属化合物、含有钴的金属化合物、铵根离子供给体和铝源;

颗粒生长工序, 将所述核生成工序中得到的所述核生成用水溶液以使其在液温25℃基准下的pH值成为10.5~12.0的方式进行控制, 在所得颗粒生长用水溶液中进行颗粒生长;

混合工序, 在所述镍钴铝复合氢氧化物和/或对该镍钴铝复合氢氧化物在氧化气氛中进行热处理而得到的所述镍钴铝复合氧化物中, 混合锂化合物而形成混合物; 和,

焙烧工序，将所述混合工序中得到的所述混合物进行焙烧，
所述核生成工序中，作为所述核生成用水溶液中的所述铝源，使用含有铝和钠的水溶液，按照使该含有铝和钠的水溶液中的钠相对于铝的摩尔比成为1.5~3.0的方式，添加氢氧化钠进行调整。

7. 根据权利要求6所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法，其特征在于，所述焙烧工序中，将所述混合工序中得到的所述混合物在700℃~950℃的温度下进行焙烧。

镍钴铝复合氢氧化物的制造方法和非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及镍钴铝复合氢氧化物的制造方法和非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法。本申请以日本国2014年10月30日申请的日本专利申请号特愿2014-221858为基础要求优先权，该申请通过参照引入至本申请中。

背景技术

[0002] 近年来，随着移动电话、笔记本型个人电脑等移动电子设备的普及，强烈期望开发出具有高能量密度的小型且轻量的非水系电解质二次电池。另外，作为电动机驱动用电源等大型的电池，也强烈期望开发出高输出功率的二次电池。

[0003] 作为满足这些要求的二次电池，有锂离子二次电池。锂离子二次电池由负极、正极、电解液等构成，作为负极活性物质和正极活性物质，使用了能够脱嵌和嵌入锂的材料。

[0004] 对于锂离子二次电池，目前研究开发正盛行，其中，将层状或尖晶石型的锂金属复合氧化物用于正极材料的锂离子二次电池可以得到4V级的高电压，因此作为具有高能量密度的电池，正推进实用化。

[0005] 作为上述锂离子二次电池的正极材料，以往，较容易合成的锂钴复合氧化物(LiCoO_2)是主流，但使用与钴相比廉价的镍可以期待更高容量的锂镍复合氧化物(LiNiO_2)受到关注。

[0006] 然而，作为锂离子二次电池得到良好的性能(高循环特性、低电阻、高输出功率)的条件，正极材料要求由均匀且具有适度的粒径的颗粒构成。

[0007] 这是由于，如果使用粒径大且比表面积低的正极材料，则无法充分确保正极材料与电解液的反应面积，反应电阻上升，无法得到高输出功率的电池，另一方面，如果使用粒度分布宽的正极材料，则产生电池容量降低、反应电阻上升等不良情况。需要说明的是，电池容量降低的理由是由于，在电极内对颗粒施加的电压变得不均匀，从而如果重复充放电则微粒选择性地发生劣化。

[0008] 另外，为了锂离子二次电池的高输出功率化，有效的是，缩短锂离子的正极负极间移动距离，因此期望减薄正极板而制造，为此小粒径的正极活性物质颗粒也是有用的。

[0009] 因此，为了提高正极材料的性能，对于上述锂镍复合氧化物，必须以成为小粒径且粒径均匀的颗粒的方式进行制造。

[0010] 另外，锂镍复合氧化物通常是由复合氢氧化物制造的，因此，为了使锂镍复合氧化物形成小粒径且粒径均匀的颗粒，对于作为其原料的复合氢氧化物，也必须使用小粒径且粒径均匀的物质。

[0011] 即，为了提高正极材料的性能来制造作为最终制品的高性能的锂离子二次电池，对于作为形成正极材料的锂镍复合氧化物的原料的复合氢氧化物，必须使用由小粒径且具有窄的粒度分布的颗粒形成的复合氢氧化物。

[0012] 另一方面，锂镍复合氧化物如上述那样可以期待高容量，但有充放电循环后的容

量降低大、安全性低的缺点。作为改善这些缺点的方法，已知有效的是添加钴、铝。特别是，包含10摩尔%以上的铝的锂镍复合氧化物可以大幅改善这些缺点。

[0013] 例如，对于涉及含铝的锂镍复合氧化物的技术中记载的专利文献1中，通过固相混合法，得到锂镍复合氧化物，所述固相混合法将镍复合氢氧化物与氧化铝或氢氧化铝进行干式混合并焙烧。

[0014] 现有技术文献

[0015] 专利文献

[0016] 专利文献1：日本特开2008-130287号公报

[0017] 专利文献2：日本专利第4767484号

[0018] 专利文献3：日本特开2011-116608号公报

发明内容

[0019] 发明要解决的问题

[0020] 然而，通过专利文献1中记载的固相混合法得到的锂镍复合氧化物中，焙烧后铝也容易发生偏析，循环特性、安全性的提高效果变小。锂镍复合氧化物中，为了充分发挥这些效果，重要的是，在制作镍复合氢氧化物时使铝也共沉，在前体阶段中事先将铝均匀化。

[0021] 然而，钴与镍的性质类似，较容易使其均匀地共沉。然而，铝与镍的性质有较大不同，因此与镍共沉时，特别是，伴随着铝含量的增加，氢氧化铝容易单独析出，难以得到具有窄的粒度分布的复合氢氧化物。

[0022] 例如，专利文献2中，原料中与硫酸镍一起使用硫酸钴、硫酸铝，来制作作为LiNiCoAlO₂(锂镍钴铝复合氧化物)的前体的镍钴铝复合氢氧化物。然而，根据本发明人等的研究结果，铝源中使用硫酸铝时，氢氧化铝以低于氢氧化镍、氢氧化钴的pH析出，因此，氢氧化铝容易单独析出，无法得到具有窄的粒度分布的复合氢氧化物。

[0023] 专利文献3中，铝源中使用铝酸钠来制作作为锂镍复合氧化物的前体的镍钴铝复合氢氧化物。根据本发明人等的研究结果，通过铝源中使用铝酸钠，从而氢氧化铝以与氢氧化镍、氢氧化钴相近的pH析出，因此，与硫酸铝相比容易共沉。然而，铝酸钠的水溶液不稳定，单独(钠与铝为等摩尔)使用时，氢氧化铝不会稳定地析出，难以稳定地得到粒径均匀的复合氢氧化物。

[0024] 如以上，尚未稳定地供给循环特性、安全性优异、小粒径且粒径均匀性高的作为包含锂镍复合氧化物的非水系电解质二次电池用正极活性物质的前体的镍钴铝复合氢氧化物，要求开发出制造上述复合氢氧化物的方法。

[0025] 鉴于上述问题，本发明的目的在于提供：循环特性、安全性优异、小粒径且粒径均匀性高的镍钴铝复合氢氧化物的制造方法和非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法。

[0026] 用于解决问题的方案

[0027] 用于达成上述目的的本发明的镍钴铝复合氢氧化物的制造方法的特征在于，其为制造通过析晶反应得到的镍钴铝复合氢氧化物的镍钴铝复合氢氧化物的制造方法，镍钴铝复合氢氧化物如通式1：Ni_{1-x-y}Co_xAl_y(OH)_{2+a}(其中，式中，满足0≤x≤0.3、0.1≤y≤0.2、x+y<0.5、0≤a≤0.5。)所示，所述制造方法具备如下工序：核生成工序，将核生成用水溶液以使

其在液温25℃基准下的pH值成为12.0~13.4的方式进行控制,进行核生成,所述核生成用水溶液包含:含有镍的金属化合物、含有钴的金属化合物、铵根离子供给体和铝源;和,颗粒生长工序,将核生成工序中得到的核生成用水溶液以使其在液温25℃基准下的pH值成为10.5~12.0的方式进行控制,在所得颗粒生长用水溶液中进行颗粒生长,核生成工序中,作为核生成用水溶液中的铝源,使用含有铝和钠的水溶液,按照使含有铝和钠的水溶液中的钠相对于铝的摩尔比成为1.5~3.0的方式进行调整。

[0028] 另外,用于达成上述目的的本发明的非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法的特征在于,其为由镍钴铝复合氢氧化物和/或镍钴铝复合氧化物制造包含锂镍钴铝复合氧化物的非水系电解质二次电池用正极活性物质的非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法,镍钴铝复合氢氧化物如通式1: $Ni_{1-x-y}Co_xAl_y(OH)_{2+a}$ (其中,式中,满足 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.2$ 、 $x+y < 0.5$ 、 $0 \leq a \leq 0.5$ 。)所示,锂镍钴铝复合氧化物由具有层状结构的六方晶系含锂复合氧化物构成,如通式2: $Li_tNi_{1-x-y}Co_xAl_yO_2$ (其中,式中,满足 $0.95 \leq t \leq 1.15$ 、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.2$ 、 $x+y < 0.5$ 。)所示,所述制造方法具备如下工序:核生成工序,将核生成用水溶液以使其在液温25℃基准下的pH值成为12.0~13.4的方式进行控制,进行核生成,所述核生成用水溶液包含:含有镍的金属化合物、含有钴的金属化合物、铵根离子供给体和铝源;颗粒生长工序,将核生成工序中得到的核生成用水溶液以使其在液温25℃基准下的pH值成为10.5~12.0的方式进行控制,在所得颗粒生长用水溶液中进行颗粒生长;混合工序,在镍钴铝复合氢氧化物和/或对镍钴铝复合氢氧化物在氧化气氛中进行热处理而得到的镍钴铝复合氧化物中,混合锂化合物而形成混合物;和,焙烧工序,将混合工序中得到的混合物进行焙烧,核生成工序中,作为核生成用水溶液中的铝源,使用含有铝和钠的水溶液,按照使含有铝和钠的水溶液中的钠相对于铝的摩尔比成为1.5~3.0的方式进行调整。

[0029] 发明的效果

[0030] 根据本发明,可以制造循环特性、安全性优异、小粒径且粒径均匀性高的镍钴铝复合氢氧化物,进而可以制造非水系电解质二次电池用正极活性物质。

附图说明

[0031] 图1为示出实施例1的颗粒生长工序中得到的颗粒的SEM观察图像的图。

[0032] 图2为示出实施例1的正极活性物质制造工序中得到的物质的SEM观察图像的图。

[0033] 图3为示出各实施例和比较例中得到的正极活性物质的电池评价中使用的硬币电池和其截面的示意图。

具体实施方式

[0034] 对于应用本发明的具体的实施方式(以下,称为“本实施方式”),按照以下的顺序参照附图进行详细说明。需要说明的是,本发明不限定于以下的实施方式,在不脱离本发明的主旨的范围内可以加以各种变更。

[0035] 1. 镍钴铝复合氢氧化物

[0036] 1-1. 颗粒结构

[0037] 1-2. 粒度分布

- [0038] 1-3. 平均粒径
- [0039] 1-4. 组成
- [0040] 2. 非水系电解质二次电池用正极活性物质
- [0041] 2-1. 组成
- [0042] 2-2. 平均粒径
- [0043] 2-3. 粒度分布
- [0044] 3. 镍钴铝复合氢氧化物的制造方法
- [0045] 3-1. 核生成工序
- [0046] 3-2. 颗粒生长工序
- [0047] 3-3. 共同条件
- [0048] 4. 非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法
- [0049] 4-1. 热处理工序
- [0050] 4-2. 混合工序
- [0051] 4-3. 焙烧工序
- [0052] [1. 镍钴铝复合氢氧化物]
 - [0053] 本实施方式的镍钴铝复合氢氧化物(以下,简单称为“复合氢氧化物”)由多个板状一次颗粒聚集而形成的球状的二次颗粒构成。复合氢氧化物调整为规定的平均粒径和示出粒度分布宽度的指标($(D90-D10) / \text{平均粒径}$),特别适合作为后述的本实施方式的非水系电解质二次电池用正极活性物质的原料。以下中,以用于正极活性物质的原料作为前提,进行详细说明。
 - [0054] <1-1. 颗粒结构>
 - [0055] 复合氢氧化物以成为球状的颗粒的方式进行调整,具体而言,以成为多个板状一次颗粒聚集而形成的球状的二次颗粒的方式进行调整。复合氢氧化物中,通过形成上述结构,形成后述的正极活性物质的焙烧工序中,锂向颗粒内的扩散充分进行,从而可以得到锂的分布均匀且良好的正极活性物质。
 - [0056] 复合氢氧化物如果板状一次颗粒沿随机的方向聚集而形成球状的二次颗粒则更优选。其理由是由于,通过板状一次颗粒沿随机的方向聚集,从而在一次颗粒间大致均匀地产生孔隙,将复合氢氧化物与锂化合物混合并焙烧时,熔融了的锂化合物向二次颗粒内遍及,锂的扩散充分进行。
 - [0057] <1-2. 粒度分布>
 - [0058] 复合氢氧化物以示出其粒度分布宽度的指标即($(D90-D10) / \text{平均粒径}$)成为0.50以下的方式进行调整。
 - [0059] 正极活性物质的粒度分布强烈受到作为原料的复合氢氧化物的影响,因此在复合氢氧化物中混入微粒或粗大颗粒时,正极活性物质中也存在同样的颗粒。即,($(D90-D10) / \text{平均粒径}$)超过0.50,为粒度分布宽的状态时,正极活性物质中也存在微粒或粗大颗粒。
 - [0060] 复合氢氧化物中,如果事先以($(D90-D10) / \text{平均粒径}$)成为0.50以下的方式进行调整,则以复合氢氧化物作为原料而得到的正极活性物质的粒度分布的范围也变窄,可以使粒径均匀化。即,复合氢氧化物中,对于所得正极活性物质的粒度分布,($(D90-D10) / \text{平均粒径}$)可以设为0.55以下,可以使具有由正极活性物质形成的电极的电池具有良好的循环特

性和输出功率,所述正极活性物质是以复合氢氧化物为原料而形成的。

[0061] <1-3. 平均粒径>

[0062] 复合氢氧化物以其平均粒径成为 $3\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 的方式进行调整。通过将平均粒径设为 $3\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$,可以将以复合氢氧化物为原料而得到的正极活性物质调整为规定的平均粒径($3\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$),可以以复合氢氧化物为原料形成正极活性物质。

[0063] 复合氢氧化物的平均粒径低于 $3\mu\text{m}$ 时,正极活性物质的平均粒径也变小,正极的填充密度降低,单位容积的电池容量降低。相反地,复合氢氧化物的平均粒径超过 $20\mu\text{m}$ 时,正极活性物质的比表面积降低,与电解液的界面减少,从而正极的电阻上升,电池的功率特性降低。

[0064] 因此,复合氢氧化物的平均粒径调整为 $3\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。上述情况下,以复合氢氧化物为原料可以得到正极活性物质,将使用正极活性物质的正极用于电池时,可以得到优异的电池特性。

[0065] <1-4. 组成>

[0066] 复合氢氧化物如通式1: $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y(\text{OH})_{2+a}$ (其中,式中,满足 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.2$ 、 $x+y < 0.5$ 、 $0 \leq a \leq 0.5$)所示。

[0067] 通过设为上述组成,可以形成适于用于制造正极活性物质的原料的复合氢氧化物。而且,如果以复合氢氧化物为原料制造正极活性物质,则将该正极活性物质用作电池的电极时,可以降低测定的正极电阻的值,可以使电池的功率特性良好。

[0068] [2. 非水系电解质二次电池用正极活性物质]

[0069] 本实施方式的非水系电解质二次电池用正极活性物质(以下,也有时简称为“正极活性物质”)包含锂镍钴铝复合氧化物,所述锂镍钴铝复合氧化物由具有层状结构的六方晶系含锂复合氧化物构成。锂镍钴铝复合氧化物具有规定的组成、平均粒径,且调整为规定的粒度分布,因此循环特性、安全性优异,小粒径且粒径均匀性高,适合作为非水系电解质二次电池的正极的材料。

[0070] <2-1. 组成>

[0071] 正极活性物质包含锂镍钴铝复合氧化物,其组成如通式2: $\text{Li}_t\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (其中,式中,满足 $0.95 \leq t \leq 1.15$ 、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.2$ 、 $x+y < 0.5$)所示。

[0072] 正极活性物质中,优选锂的原子比 t 处于上述范围($0.95 \leq t \leq 1.15$)内。锂的原子比 t 小于0.95时,使用所得正极活性物质的非水系电解质二次电池中的正极的反应电阻变大,因此,电池的输出功率变低。另一方面,锂的原子比 t 大于1.15时,正极活性物质的初始放电容量降低,并且正极的反应电阻也增加。因此,锂的原子比 t 优选设为 $0.95 \leq t \leq 1.15$,特别是,更优选将锂的原子比 t 设为1.0以上。

[0073] 需要说明的是,正极活性物质中的各金属的原子比中,也可以采用钴不存在的组成。然而,为了得到良好的循环特性,优选的是,在正极活性物质中含有钴。这是由于,通过将晶格的镍的一部分置换为钴,从而可以降低伴随着充放电的锂的脱嵌入所导致的晶格的膨胀收缩行为。另外,正极活性物质中含有钴的情况下,也更优选设为 $0.08 \leq x \leq 0.17$,考虑电池特性、安全性时,特别优选将镍与钴的原子比实质上设为 $\text{Ni}:\text{Co}=0.82:0.15$ 。

[0074] 正极活性物质中,优选以铝相对于除锂之外的全部金属的原子 x 的原子比 y 成为 $0.1 \sim 0.2$ 的方式进行调整。其理由是由于,通过在正极活性物质中添加铝,作为电池的正极

活性物质使用时,可以提高电池的耐久特性、安全性。特别是,正极活性物质中,如果以铝在颗粒的内部均匀分布的方式进行调整,则有如下优点:可以以颗粒整体得到提高电池的耐久性、安全性的效果,即使为相同添加量也可以得到更大的效果,可以抑制容量的降低。

[0075] 另一方面,正极活性物质中,铝相对于除锂之外的全部金属的原子x的原子比y低于0.1时,循环特性、安全性变得不充分,故不优选。另外,正极活性物质中的铝相对于除锂之外的全部金属的原子x的原子比y超过0.20时,对Redox反应有贡献的金属元素减少,电池容量降低,故不优选。

[0076] <2-2. 平均粒径>

[0077] 正极活性物质中,优选将其平均粒径调整为 $3\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ 。正极活性物质的平均粒径低于 $3\mu\text{m}$ 时,形成正极时颗粒的填充密度降低,正极的单位容积的电池容量降低。另一方面,正极活性物质的平均粒径超过 $25\mu\text{m}$ 时,正极活性物质的比表面积降低,与电池的电解液的界面减少,从而正极的电阻上升,电池的功率特性降低。

[0078] 因此,正极活性物质中,如果以其平均粒径成为 $3\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ 、优选成为 $3\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ 、更优选成为 $4\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$ 的方式进行调整,则将该正极活性物质用于正极的电池中,可以增大单位容积的电池容量,安全性高,循环特性也良好。

[0079] <2-3. 粒度分布>

[0080] 正极活性物质中,以示出其粒度分布的宽度的指标即($(D_{90}-D_{10}) / \text{平均粒径}$)成为0.55以下的方式进行调整。

[0081] 粒度分布变为宽范围时,正极活性物质中,粒径相对于平均粒径非常小的微粒、粒径相对于平均粒径非常大的颗粒(大径颗粒)大量存在。使用微粒大量存在的正极活性物质形成正极时,有由微粒的局部反应而导致放热的可能性,不仅安全性降低,而且微粒选择性地发生劣化,故循环特性恶化。另一方面,使用大径颗粒大量存在的正极活性物质形成正极时,无法充分获得电解液与正极活性物质的反应面积,由于反应电阻的增加而电池输出功率降低。

[0082] 因此,正极活性物质中,如果以示出其粒度分布的宽度的指标($(D_{90}-D_{10}) / \text{平均粒径}$)成为0.55以下的方式进行调整,则微粒、大径颗粒的比例少,因此将该正极活性物质用于正极的电池中,安全性优异,可以得到良好的循环特性和电池输出功率。

[0083] 需要说明的是,示出粒度分布的宽度的指标($(D_{90}-D_{10}) / \text{平均粒径}$)中,D10是指,将各粒径中的颗粒数从粒径小的一侧累积,其累积体积变为全部颗粒的总计体积的10%的粒径。另外,D90是指,与D10同样地累积颗粒数,其累积体积变为全部颗粒的总计体积的90%的粒径。

[0084] 此处,对求出平均粒径、D10和D90的方法没有特别限定,例如,可以由利用激光衍射散射式粒度分析计测定的算术平均直径(体积平均直径)、体积极积值而求出。

[0085] 以上那样的非水系电解质二次电池用正极活性物质包含锂镍钴铝复合氧化物,所述锂镍钴铝复合氧化物由具有层状结构的六方晶系含锂复合氧化物构成,可以形成循环特性、安全性优异,小粒径且粒径均匀性高的正极活性物质。因此,这样的非水系电解质二次电池用正极活性物质特别适合作为非水系电解质二次电池的正极活性物质的原料,具有优异的安全性,可以进行小型化、高输出功率化。

[0086] [3. 镍钴铝复合氢氧化物的制造方法]

[0087] 本实施方式中的镍钴铝复合氢氧化物的制造方法(以下,也有时简单称为“复合氢氧化物的制造方法”)中,通过析晶反应得到镍钴铝复合氢氧化物后,将该复合氢氧化物进行清洗和干燥,从而制造镍钴铝复合氢氧化物。更详细而言,复合氢氧化物的制造方法具备如下工序:核生成工序,进行镍钴铝复合氢氧化物的核生成;和,颗粒生长工序,使核生成工序中生成的核生长。

[0088] 以往的连续析晶法中,核生成反应和颗粒生长反应在相同的反应槽内同时进行,因此所得复合氢氧化物的粒度分布变为宽范围。相对于此,复合氢氧化物的制造方法有如下特征:通过明确地分为主要产生核生成反应的时间(核生成工序)和主要产生颗粒生长反应的时间(颗粒生长工序),从而即使在相同的反应槽内进行两个工序,也可以得到具有窄的粒度分布的复合氢氧化物。

[0089] <3-1.核生成工序>

[0090] 核生成工序中,首先,将含有镍、钴的金属化合物以规定的比例溶解于水,制作镍钴混合水溶液。另外,核生成工序中,另行将含有铝和钠的化合物溶解于规定量的水形成水溶液,进而,添加规定量的氢氧化钠制备含有铝和钠的水溶液。

[0091] 另一方面,核生成工序中,向反应槽中供给氢氧化钠水溶液等碱水溶液、包含铵根离子供给体的氨水溶液和水并进行混合,形成水溶液(以下,称为“反应前水溶液”)。核生成工序中,通过调整碱水溶液的供给量,从而将反应前水溶液的pH值按照以液温25℃为基准进行测定时的pH值计、成为12.0~13.4的范围的方式进行调节。另外,核生成工序中,以反应前水溶液中的铵根离子的浓度成为3g/L~25g/L,进而,反应前水溶液的温度成为20℃以上的方式,分别进行调节。需要说明的是,反应槽内的反应前水溶液的pH值、铵根离子的浓度分别利用一般的pH计、离子计进行测定。

[0092] 核生成工序中,调整反应前水溶液的温度和pH值后,边搅拌反应槽内的反应前水溶液,边向反应槽内供给镍钴混合水溶液和含有铝和钠的水溶液,形成混合有反应前水溶液与镍钴混合水溶液和含有铝和钠的水溶液的水溶液(以下,称为“反应水溶液”)。由此,核生成工序中,反应水溶液中可以生成复合氢氧化物的微细的核。此时,核生成工序中,反应水溶液的pH值处于12.0~13.4的范围,因此生成的核基本不生长,核的生成优先引起。

[0093] 核生成工序中,伴随着核生成,反应水溶液的pH值和铵根离子的浓度发生变化,因此向反应水溶液中供给镍钴混合水溶液以及碱水溶液、氨水溶液,以反应水溶液的pH值和铵根离子的浓度维持规定的值的方式进行控制。

[0094] 核生成工序中,对于反应水溶液连续地供给镍钴混合水溶液、碱水溶液和氨水溶液时,反应水溶液中连续地生成新的核,核生成工序继续。而且,核生成工序中,反应水溶液中生成规定的量的核时,结束核生成反应。需要说明的是,核生成工序中,反应水溶液中是否生成规定量的核根据向反应水溶液添加的金属盐的量来判断。

[0095] 核生成工序中,反应水溶液(即,混合有反应前水溶液、镍钴混合水溶液和含有铝和钠的水溶液的水溶液)、且以pH值成为12.0~13.4的范围的方式进行调节而得到的水溶液为核生成用水溶液。

[0096] (pH值)

[0097] 核生成工序中,反应前水溶液的pH值按照以液温25℃为基准进行测定时的pH值计、成为12.0~13.4的范围的方式进行调节,进而,对于反应水溶液,核生成中的pH值也按

照以液温25℃为基准进行测定时的pH值计、维持12.0~13.4的范围的方式进行调节。

[0098] pH值高于13.4时,生成的核变得过微细,有反应水溶液发生凝胶化的问题。另一方面,pH值低于12.0时,与核形成一起产生核的生长反应,因此形成的核的粒度分布的范围变宽,成为不均质的物质。

[0099] 因此,核生成工序中,必须将反应水溶液的pH值设为12.0~13.4,如果为上述范围内,则可以抑制核的生长,基本仅引起核生成,形成的核也可以形成均质且粒度分布的范围窄的物质。

[0100] (核生成量)

[0101] 核生成工序中,对生成的核的量没有特别限定,为了得到粒度分布良好的复合氢氧化物,优选设为整体量、即为了得到复合氢氧化物而供给的全部金属盐的0.1%~2%,更优选设为1.5%以下。

[0102] (粒径控制)

[0103] 复合氢氧化物的粒径不仅可以根据后述的颗粒生长工序,而且可以根据核生成工序中的反应水溶液的pH值和为了核生成而投入的原料的量来控制。

[0104] 即,核生成工序中,通过将核生成时的反应水溶液的pH值设为高pH值侧,或延长核生成时间,从而增加投入的原料量,或者增大生成的核的数量。如此,核生成工序中,使后述的颗粒生长工序为同一条件的情况下,也可以减小复合氢氧化物的粒径。

[0105] 另一方面,核生成工序中,如果以核生成数减小的方式进行控制,则可以增大所得复合氢氧化物的粒径。

[0106] <3-2.颗粒生长工序>

[0107] 颗粒生长工序中,核生成工序中得到的反应水溶液(核生成用水溶液)的pH值按照以液温25℃为基准进行测定时的pH值计、成为10.5~12.0的范围的方式进行调整,从而进行颗粒生长反应,得到复合氢氧化物的颗粒(复合氢氧化物颗粒)。更详细而言,添加与构成金属化合物的酸同种的无机酸、例如硫酸等,或调整碱水溶液的供给量,从而控制反应水溶液的pH值。

[0108] 颗粒生长工序中,反应水溶液的pH值变为12.0以下时,反应水溶液中形成具有规定的粒径的复合氢氧化物。颗粒生长工序中,反应水溶液的pH值处于10.5~12.0的范围,与核的生成反应相比,核的生长反应优先产生,因此,反应水溶液中基本不生成新的核。

[0109] 而且,颗粒生长工序中,反应水溶液中仅以规定的量生成具有规定的粒径的复合氢氧化物时,结束颗粒生长反应。需要说明的是,颗粒生长工序中,具有规定的粒径的复合氢氧化物的生成量根据添加至反应水溶液中的金属盐的量来判断。

[0110] 颗粒生长工序中,反应水溶液(即,混合有反应前水溶液、镍钴混合水溶液和含有铝和钠的水溶液的水溶液)、且以pH值成为10.5~12.0的范围的方式进行调节而得到的水溶液为颗粒生长用水溶液。

[0111] (pH值)

[0112] 颗粒生长工序中,对于反应水溶液,核生长中的pH值按照以液温25℃为基准进行测定时的pH值计、维持10.5~12.0的范围的方式进行调节。

[0113] pH值高于12.0时,新生成的核多,无法得到粒径分布良好的复合氢氧化物。另一方面,pH值低于10.5时,镍与钴难以共沉,分别单独析出,粒度分布变宽,故不优选。

[0114] 因此,颗粒生长工序中,必须将反应水溶液的pH值设为10.5~12.0,如果为上述范围,则仅核生成工序中生成的核的生长优先引起,可以抑制新的核形成,可以使形成的复合氢氧化物为均质且粒度分布的范围窄的物质。

[0115] 需要说明的是,复合氢氧化物的制造方法中,反应水溶液的pH值为12时,为核生成与核生长的边界条件,因此可以根据反应水溶液中有无存在的核,来设为核生成工序或颗粒生长工序中的任一个条件。

[0116] 即,复合氢氧化物的制造方法中,使核生成工序中的反应水溶液的pH值高于12且大量地进行核生成后,将颗粒生长工序中的反应水溶液的pH值设为12的情况下,反应水溶液中存在大量的核,因此核的生长优先引起,可以得到粒径分布窄且较大粒径的复合氢氧化物。

[0117] 另一方面,复合氢氧化物的制造方法中,反应水溶液中不存在核的状态,即,将核生成工序中的反应水溶液的pH值设为12的情况下,生长的核不存在,因此,核生成优先引起,通过将颗粒生长工序中的反应水溶液的pH值设为小于12,生成的核生长,可以得到良好的复合氢氧化物。

[0118] 复合氢氧化物的制造方法中,任意情况下,均只要以低于核生成工序中的反应水溶液的pH值的值控制颗粒生长工序中的反应水溶液的pH值即可。

[0119] (粒径控制)

[0120] 复合氢氧化物的粒径不仅可以根据核生成工序的时间而且可以根据颗粒生长工序的时间来控制。因此,颗粒生长工序中,如果使颗粒生长反应继续直至生长成期望的粒径,则可以得到具有期望的粒径的复合氢氧化物。

[0121] <3-3. 共同条件>

[0122] 接着,对于上述核生成工序和颗粒生长工序中的两个工序中共同的条件进行详细说明。核生成工序与颗粒生长工序的不同之处仅在于,用于将反应水溶液的pH值控制为规定的范围内的条件,以下中说明的共同条件在两个工序中实质上是同样的。

[0123] (镍钴混合水溶液)

[0124] 作为制作目标镍钴铝复合氢氧化物所需的含有金属的金属化合物,优选使用水溶性的金属化合物,作为水溶性的金属化合物,可以举出硝酸盐、硫酸盐、盐酸盐等,例如可以适合利用硫酸镍、硫酸钴等。

[0125] 复合氢氧化物中的各金属的组成比与镍钴混合水溶液中的各金属的组成比为同样。由此,以复合氢氧化物的制造方法中,镍钴混合水溶液中的各金属离子的原子数比与复合氢氧化物中的各金属离子的原子数比一致的方式,调节溶解于水的各金属化合物的比例,生成镍钴混合水溶液。

[0126] (含有铝和钠的水溶液)

[0127] 作为含有铝和钠的水溶液,可以举出:将钠(Na)相对于铝(Al)的摩尔比(Na/Al)为1.5~3.0的、铝酸钠等含有铝和钠的化合物溶解于规定量的水形成水溶液的铝酸钠水溶液等。

[0128] 例如,使用硫酸铝等来代替含有铝和钠的化合物时,利用共沉法,氢氧化铝以低于氢氧化镍、氢氧化钴的pH析出,因此氢氧化铝容易单独析出,无法得到具有窄的粒度分布的复合氢氧化物。因此,为了得到具有窄的粒度分布的复合氢氧化物,需要如下作业:使镍化

合物与钴化合物预先共沉，制作复合氢氧化物，之后，将铝包覆于复合氢氧化物。

[0129] 相对于此，复合氢氧化物的制造方法中，通过使用钠相对于铝的摩尔比为1.5～3.0的含有铝和钠的化合物，从而可以使氢氧化镍和氢氧化钴与氢氧化铝均匀地共沉。由此，复合氢氧化物的制造方法中，可以与镍钴混合水溶液同时添加，因此可以使工序简略化。进而，复合氢氧化物的制造方法中，也可以使铝均匀地分散于复合氢氧化物的内部。

[0130] 钠量、即氢氧化钠量相对于铝量以摩尔比计超过1.5～3.0的范围时，与核生成工序同样的，铝酸钠水溶液等含有铝和钠的水溶液的稳定性降低，在刚刚添加至反应槽后、或添加前，氢氧化铝容易以微细颗粒的形式析出。其结果，复合氢氧化物的制造方法中，难以引起与氢氧化镍、氢氧化钴的共沉反应，产生如下问题：生成具有宽的粒度分布的复合氢氧化物，或者复合氢氧化物内部的铝浓度中产生变不均匀的分布，故不优选。

[0131] (反应液温度)

[0132] 复合氢氧化物的制造方法中，反应槽内的反应水溶液的温度优选设定为20℃以上，更优选设定为20℃～60℃。反应水溶液的温度低于20℃时，温度低，因此容易引起核产生，难以控制。另一方面，反应水溶液的温度超过60℃时，氨的挥发得到促进，因此为了保持规定的铵根离子的浓度，必须添加过剩的铵根离子供给体。

[0133] 因此，复合氢氧化物的制造方法中，通过将反应槽内的反应水溶液的温度设为20℃以上，从而核产生的控制变容易，可以形成适于制造粒度分布的范围窄且均质的复合氢氧化物的核。

[0134] (铵根离子浓度)

[0135] 复合氢氧化物的制造方法中，反应槽内的反应水溶液中的铵根离子的浓度优选在3g/L～25g/L的范围内保持为一定值。

[0136] 复合氢氧化物的制造方法中，氨作为螯合剂发挥作用，反应水溶液中的铵根离子的浓度低于3g/L时，无法保持金属离子的溶解度为一定，因此无法形成形状和粒径整齐的板状的复合氢氧化物的一次颗粒，容易生成凝胶状的核，故粒度分布也容易宽。

[0137] 另一方面，对于反应水溶液中的铵根离子的浓度超过25g/L的浓度，金属离子的溶解度变得过大，反应水溶液中残留的金属离子量增加，引起组成波动等问题。

[0138] 因此，复合氢氧化物的制造方法中，通过将反应槽内的反应水溶液中的铵根离子的浓度在3g/L～25g/L的范围内保持为一定值，从而可以将金属离子的溶解度调整为规定的范围，因此可以形成形状和粒径整齐的复合氢氧化物，也可以使其粒度分布变窄。

[0139] 另外，复合氢氧化物的制造方法中，反应水溶液中的铵根离子的浓度发生变动时，金属离子的溶解度发生变动，无法形成粒径均匀的氢氧化物颗粒，因此优选保持为一定值。例如，复合氢氧化物的制造方法中，优选以上限与下限的幅度为5g/L左右，将反应水溶液中的铵根离子的浓度保持为期望的浓度。

[0140] 需要说明的是，复合氢氧化物的制造方法中，对氨水溶液中所含的铵根离子供给体没有特别限定，例如可以使用氨、硫酸铵、氯化铵、碳酸铵、氟化铵等。

[0141] 另外，按照后述的正极活性物质的制造方法得到正极活性物质时，复合氢氧化物的组成比(Ni:Co:Al)在正极活性物质中也得以维持，因此必须事先以复合氢氧化物的组成比与想要得到的正极活性物质为同样的方式进行调整。

[0142] 如上述，复合氢氧化物的制造方法中，优选以铝相对于除锂之外的全部金属的原

子x的原子比y成为0.1~0.2的方式进行调整,因此,正极活性物质中的铝的含量也优选以与复合氢氧化物为相同原子比的方式进行调整。

[0143] 另外,复合氢氧化物的制造方法中,为了使铝均匀地分布于包含复合氢氧化物的正极活性物质的颗粒内部,在作为原料的复合氢氧化物的阶段中,期望事先使铝均匀地分布于颗粒的内部。

[0144] [4. 非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法]

[0145] 本实施方式的非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法(以下,也有时简单称为“正极活性物质的制造方法”)只要可以成为包含上述锂镍钴铝复合氧化物的非水系电解质二次电池用正极活性物质的晶体结构、组成、平均粒径和粒度分布的方式进行制造,就没有特别限定,如果采用后述的正极活性物质的制造方法,则可以更确实地制造正极活性物质,故优选。

[0146] 正极活性物质的制造方法具备如下工序:热处理工序,对作为正极活性物质的原料的镍钴铝复合氢氧化物进行热处理;混合工序,在热处理后的颗粒中混合锂化合物而形成混合物;和,焙烧工序,将混合工序中形成的混合物进行焙烧。而且,正极活性物质的制造方法中,通过将经过焙烧的焙烧物进行粉碎,从而可以得到锂镍复合氧化物、即、正极活性物质。

[0147] 此处,粉碎是指如下操作,向在焙烧时由于二次颗粒间的烧结缩颈等而产生的包含多个二次颗粒的聚集体中投入机械能量,使二次颗粒分离而基本不破坏二次颗粒,解开聚集体。

[0148] <4-1. 热处理工序>

[0149] 热处理工序为如下工序:将镍钴铝复合氢氧化物(以下,也简单称为“复合氢氧化物”)加热而进行热处理,从而除去复合氢氧化物中含有的水分。正极活性物质的制造方法中,也可以省略该热处理工序,但通过对颗粒实施热处理,从而直至焙烧工序使颗粒中残留的水分减少,将复合氢氧化物转化为复合氧化物,可以防止制造的正极活性物质中的金属的原子数、锂的原子数的比例的波动。

[0150] 热处理工序中,只要能够以正极活性物质中的金属的原子数、锂的原子数的比例不产生波动的程度除去水分即可,因此无需将全部复合氢氧化物转化为复合氧化物。

[0151] 热处理工序中,复合氢氧化物只要加热至残留水分被除去的温度即可,对该热处理温度没有特别限定,优选设为300℃~800℃。热处理温度低于300℃时,复合氢氧化物的分解不会充分进行,进行热处理工序的意义低,因此工业上是不适当的。另一方面,热处理温度超过800℃时,有时转化为复合氧化物的颗粒烧结并聚集。

[0152] 热处理工序中,对进行热处理的气氛没有特别限制,优选在能够简易地进行的空气气流中进行。

[0153] 热处理工序中,对热处理时间没有特别限制,热处理时间低于1小时时,复合氢氧化物中的残留水分的除去有时无法充分进行,因此,优选至少1小时以上,更优选2小时~15小时。

[0154] 热处理工序中,对热处理中使用的设备没有特别限定,只要能够将复合氢氧化物在空气气流中加热即可,适合使用送风干燥器、没有气体产生的电炉等。

[0155] <4-2. 混合工序>

[0156] 混合工序为如下工序:将热处理工序中热处理过的颗粒(以下,也简单称为“热处理颗粒”)与含有锂的物质(以下,也简单称为“含锂物”)、例如锂化合物混合,得到锂混合物。

[0157] 此处,热处理颗粒是指,热处理工序中除去了残留水分的镍复合氢氧化物颗粒、热处理工序中转化为氧化物的镍复合氧化物颗粒、或它们的混合颗粒。

[0158] 热处理颗粒与含锂物以锂混合物中的除锂之外的金属的原子数,即,镍、钴和添加元素的原子数之和(Me)与锂的原子数(Li)之比(Li/Me)成为0.95~1.15,更优选成为1.0~1.10的方式进行混合。即,混合工序中,以锂混合物中的Li/Me与正极活性物质中的Li/Me相同的方式进行混合。这是由于,在焙烧工序前后,Li/Me不会发生变化,因此该混合工序中混合的Li/Me成为正极活性物质中的Li/Me。

[0159] 混合工序中,对为了形成锂混合物而使用的含锂物没有特别限定,只要为锂化合物即可,例如,从容易获得的方面出发,优选氢氧化锂、硝酸锂、碳酸锂、或它们的混合物等。特别是,考虑操作的容易性、品质的稳定性时,混合工序中,更优选使用氢氧化锂。

[0160] 混合工序中,锂混合物优选在焙烧前事先充分混合。混合不充分时,在各个颗粒间Li/Me发生波动,有可能产生无法得到充分的电池特性等问题。

[0161] 混合工序中,混合处理中可以使用一般的混合机,例如可以使用:摆动式混合机、Loedige混合机、Julia混合机、V型混合机等。使用这些混合机时,只要以复合氢氧化物颗粒等的骨架不被破坏的程度,将热处理颗粒与含锂物充分地混合即可。

[0162] <4-3. 焙烧工序>

[0163] 焙烧工序为如下工序:将混合工序中得到的锂混合物焙烧,得到焙烧物。而且,正极活性物质的制造方法中,通过将焙烧工序中得到的焙烧物粉碎,从而可以得到锂镍复合氧化物。焙烧工序中将锂混合物焙烧时,含有锂的物质中的锂向热处理颗粒扩散,因此形成锂镍复合氧化物。

[0164] 焙烧工序中,在700℃~950℃下进行锂混合物的焙烧,特别优选在720℃~820℃下进行。锂混合物的焙烧温度低于700℃时,产生如下问题:锂向热处理颗粒中的扩散不会充分进行,剩余的锂、未反应的颗粒残留,或者晶体结构不会充分整齐,无法得到充分的电池特性。

[0165] 另一方面,锂混合物的焙烧温度超过950℃时,烧结在热处理颗粒间急剧产生,并且有产生异常颗粒生长的可能性。其结果,焙烧工序中,焙烧后的颗粒变粗大,有无法保持颗粒形态(球状二次颗粒的形态)的可能性,形成正极活性物质时,产生如下问题:比表面积降低,正极的电阻上升,电池容量降低。

[0166] 因此,焙烧工序中,在700℃~950℃下进行锂混合物的焙烧,特别优选在720℃~820℃下进行。

[0167] 焙烧工序中,将锂混合物的焙烧时间优选设为至少3小时以上,更优选为6小时~24小时。这是由于,锂混合物的焙烧时间低于3小时时,锂镍复合氧化物的生成有时不会充分进行。

[0168] 作为含锂物,使用氢氧化锂、碳酸锂等时,特别优选的是,在700℃~950℃的温度下进行焙烧前,在350℃~550℃的温度下保持1小时~10小时左右进行预焙烧。即,上述情况下,优选在氢氧化锂、碳酸锂等的熔点或反应温度下,将锂混合物进行预焙烧。预焙烧中,

如果将锂混合物保持在氢氧化锂、碳酸锂等的熔点附近或反应温度附近，则可以得到如下优点：锂向热处理颗粒的扩散充分进行，可以得到均匀的锂镍复合氧化物。

[0169] 焙烧工序中，锂混合物焙烧时的气氛优选设为氧化性气氛，特别是，更优选设为氧气浓度为18体积%～100体积%的气氛。即，锂混合物的焙烧优选在大气或氧气气流中进行。这是由于，氧气浓度低于18体积%时，无法使经过热处理的颗粒中所含的镍复合氢氧化物充分氧化，有锂镍复合氧化物的结晶性变为不充分的状态的可能性。特别是，焙烧工序中，考虑电池特性时，优选在氧气气流中进行锂混合物的焙烧。

[0170] 需要说明的是，对锂混合物的焙烧中使用的炉没有特别限定，只要能够在大气或氧气气流中加热锂混合物即可，例如，优选没有气体产生的电炉，可以使用间歇式或连续式的炉，均可。

[0171] 如以上所说明那样，核生成工序中，核生成优先引起，核的生长基本不产生。相反地，颗粒生长工序中，仅产生核生长，基本不生成新的核。因此，核生成工序中，可以形成粒度分布的范围窄且均质的核，另外，颗粒生长工序中，可以使核均质地生长。由此，正极活性物质的制造方法中，可以得到粒度分布的范围窄且均质的正极活性物质。

[0172] 另外，正极活性物质的制造方法中，仅通过调整反应水溶液的pH，从而可以在1个反应槽内将核生成工序和颗粒生长工序分开进行。因此，正极活性物质的制造方法容易且适于大规模生产，因此可以说其工业价值极其大。

[0173] 实施例

[0174] 以下，利用实施例和比较例对本发明进一步进行详细说明，但本发明不限定于这些实施例和比较例。需要说明的是，实施例和比较例中，复合氢氧化物的制造、正极活性物质和二次电池的制作中使用和光纯药工业株式会社制的试剂(特级)的各试样。

[0175] 另外，实施例和比较例中，对于复合氢氧化物、以及以该复合氢氧化物为原料制作的正极活性物质，如以下那样确认平均粒径和粒度分布。

[0176] <平均粒径和粒度分布的测定>

[0177] 复合氢氧化物、正极活性物质的平均粒径和粒度分布($(D90-D10)/\text{平均粒径}$)值由利用激光衍射散射式粒度分布测定装置(日机装株式会社制, Microtrac HRA)测定的体积极积值算出。

[0178] 另外，通过X射线衍射测定装置(PANalytical株式会社制, X'Pert PRO)确认晶体结构，对于所得复合氢氧化物和正极活性物质的组成，溶解试样后，利用ICP发射光谱分析法来确认。

[0179] [实施例1]

[0180] <复合氢氧化物制造工序>

[0181] 复合氢氧化物如以下制成。

[0182] 首先，实施例1中，向反应槽(5L)内加入水0.9L，边搅拌边将槽内温度设定为50℃，在反应槽中使氮气气体流通形成氮气气氛。此时的反应槽内空间的氧气浓度为2.0%。

[0183] 接着，实施例1中，向反应槽内的水中加入适量的25%氢氧化钠水溶液和25%氨水，按照以液温25℃为基准测定的pH值计、槽内的反应液的pH成为12.6的方式进行调整，制作反应前水溶液。另外，以反应前水溶液中的铵根离子的浓度成为10g/L的方式进行调节。

[0184] (核生成工序)

[0185] 接着,实施例1中,将硫酸镍和硫酸钴溶于水,制作2.0mol/L的镍钴混合水溶液,以镍钴混合水溶液中的各金属的元素摩尔比成为Ni:Co=0.82:0.15的方式进行调整。另外,实施例1中,另行将铝酸钠溶解于规定量的水制作铝酸钠水溶液(含有铝和钠的水溶液),以钠相对于铝之比(Na/Al)成为1.7的方式添加25%氢氧化钠水溶液。

[0186] 接着,实施例1中,向反应槽内的反应前水溶液中以12.9mL/分钟加入镍钴混合水溶液,同时,向反应槽内的反应前水溶液中以一定速度也加入铝酸钠水溶液、25%氨水(氨水溶液)、25%氢氧化钠水溶液(碱水溶液)制作反应水溶液。然后,实施例1中,在将反应水溶液中的铵根离子的浓度保持为10g/L的状态下,边将pH值控制为12.6(核生成pH值),边进行2分钟30秒的析晶,进行核生成。需要说明的是,实施例1中,铝酸钠水溶液的添加速度以反应水溶液的浆料中的金属元素摩尔比成为Ni:Co:Al=0.76:0.14:0.10的方式进行调整。

[0187] (颗粒生长工序)

[0188] 之后,实施例1中,添加64%硫酸直至反应水溶液的pH值按照以液温25℃为基准测定的pH值计、变为11.6(颗粒生长pH值)。

[0189] 接着,实施例1中,按照以液温25℃为基准测定的pH值计、反应水溶液的pH值达到11.6后,使镍钴混合水溶液、铝酸钠水溶液、25%氨水、25%氢氧化钠水溶液的供给再次开始,将pH值控制为11.6不变地,继续析晶4小时,进行颗粒生长。然后,实施例1中,如果使所得产物水洗、过滤、干燥,则可以得到颗粒。

[0190] 实施例1中,将所得颗粒水洗,对水洗后的颗粒进行化学分析,结果,其组成为 $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.10}(\text{OH})_{2+\alpha}$ ($0 \leq \alpha \leq 0.5$)。实施例1中,测定所得镍钴铝复合氢氧化物的粒度分布,结果平均粒径为 $6.9\mu\text{m}$,($(\text{D}90-\text{D}10)/\text{平均粒径}$)值为0.48。

[0191] 另外,实施例1中,对于所得镍钴铝复合氢氧化物,使用扫描电子显微镜(SEM: Scanning Electron Microscope)(Hitachi High-Technologies Co., Ltd.制,S-4700)进行观察,结果由图1所示的观察图像确认,镍钴铝复合氢氧化物大致为球状,粒径大致均匀地排列。

[0192] <正极活性物质制造工序>

[0193] 实施例1中,将所得镍钴铝复合氢氧化物在空气气流中(氧气:21体积%)、以温度700℃进行6小时的热处理,回收颗粒。

[0194] 另外,实施例1中,称量氢氧化锂使得 $\text{Li}/\text{Me}=1.02$,与回收的颗粒混合形成混合物。混合使用摆动式混合机装置(WAB株式会社制,TURBULA TypeT2C)进行。

[0195] 实施例1中,将所得混合物在氧气气流中(氧气:100体积%)、以500℃进行4小时预焙烧,然后以730℃进行24小时焙烧,冷却后进行粉碎,得到正极活性物质。

[0196] 实施例1中,测定所得正极活性物质的粒度分布,结果平均粒径为 $6.4\mu\text{m}$,($(\text{D}90-\text{D}10)/\text{平均粒径}$)值为0.47。

[0197] 另外,实施例1中,利用与镍钴铝复合氢氧化物同样的方法,进行所得正极活性物质的SEM观察,结果由图2所示的观察图像确认,正极活性物质大致为球状,粒径大致均匀地排列。

[0198] 另外,实施例1中,利用基于Cu-K α 射线的粉末X射线衍射对所得正极活性物质进行分析,结果确认了,为六方晶的层状晶体锂镍钴复合氧化物单相。

[0199] 另外,实施例1中,进行所得正极活性物质的化学分析,结果,是Li为7.6质量%、Ni

为46质量%、Co为8.7质量%、Al为2.9质量%的组成,确认为 $\text{Li}_{1.016}\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$ (锂镍钴铝复合氧化物)。

[0200] <电池评价>

[0201] 接着,实施例1中,如以下进行所得正极活性物质的初始容量评价。

[0202] 首先,实施例1中,在正极活性物质的粉末70质量%中混合乙炔黑20质量%和PTFE(聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene))10质量%,从其中取出150mg,制作粒料形成正极。实施例1中,作为负极,使用锂金属,电解液使用的是,以1M的 LiClO_4 作为支持盐的碳酸亚乙酯(EC)与碳酸二乙酯(DEC)的等量混合溶液(富山药品工业株式会社制)。接着,实施例1中,在露点管理为-80℃的Ar气氛的手套箱中,使用所得正极、负极和等量混合溶液,制作图3所示那样的2032型的硬币电池。

[0203] 接着,实施例1中,将制作的硬币电池放置24小时左右,开路电压OCV(open circuit voltage)稳定后,将对于正极的电流密度设为 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$,进行充电直至切断电压4.3V,作为初始充电容量,休止1小时后,将进行放电直至切断电压3.0V时的容量作为初始放电容量。

[0204] 需要说明的是,实施例1中,将反应条件、铝酸钠中的钠相对于铝之比、所得镍钴铝复合氢氧化物的组成、粒度分布示于表1,将所得正极活性物质的组成、初始放电容量、200个循环后的放电容量、通过DSC测定得到的最大放热峰高示于表2。另外,对于后述的实施例2~实施例11和比较例1~比较例10,也与实施例1同样地归纳。

[0205] [实施例2]

[0206] 实施例2中,制作铝酸钠水溶液时,以钠相对于铝之比成为2.7的方式添加25%氢氧化钠水溶液,除此之外,与实施例1同样地,得到镍钴铝复合氢氧化物和以其为原料的正极活性物质,并且对它们进行评价,将其结果归纳于表1和表2。

[0207] [实施例3]

[0208] 实施例3中,将核生成工序的核生成pH值设为13.2,除此之外,与实施例1同样地,得到镍钴铝复合氢氧化物和以其为原料的正极活性物质,并且对它们进行评价,将其结果归纳于表1和表2。

[0209] [实施例4]

[0210] 实施例4中,将颗粒生长工序的颗粒生长pH值设为10.8,除此之外,与实施例1同样地,得到镍钴铝复合氢氧化物和以其为原料的正极活性物质,并且对它们进行评价,将其结果归纳于表1和表2。

[0211] [实施例5]

[0212] 实施例5中,复合氢氧化物制造工序中,按照金属元素以摩尔比计成为 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}=0.69:0.13:0.18$ 的方式制备反应水溶液并进行析晶,除此之外,与实施例1同样地,得到镍钴铝复合氢氧化物和以其为原料的正极活性物质,并且对它们进行评价,将其结果归纳于表1和表2。

[0213] [实施例6]

[0214] 实施例6中,将槽内温度设定为30℃,除此之外,与实施例1同样地,得到镍钴铝复合氢氧化物和以其为原料的正极活性物质,并且对它们进行评价,将其结果归纳于表1和表2。

[0215] [实施例7]

[0216] 实施例7中,复合氢氧化物制造工序中,将铵根离子的浓度设为20g/L,除此之外,与实施例1同样地,得到镍钴铝复合氢氧化物和以其为原料的正极活性物质,并且对它们进行评价,将其结果归纳于表1和表2。

[0217] [实施例8]

[0218] 实施例8中,正极活性物质制造工序中,将焙烧温度设为820℃,除此之外,与实施例1同样地,得到镍钴铝复合氢氧化物和以其为原料的正极活性物质,并且对它们进行评价,将其结果归纳于表1和表2。

[0219] [实施例9]

[0220] 实施例9中,正极活性物质制造工序中,将热处理温度设为350℃,除此之外,与实施例1同样地,得到镍钴铝复合氢氧化物和以其为原料的正极活性物质,并且对它们进行评价,将其结果归纳于表1和表2。

[0221] [实施例10]

[0222] 实施例10中,正极活性物质制造工序中,不进行热处理,除此之外,与实施例1同样地,得到镍钴铝复合氢氧化物和以其为原料的正极活性物质,并且对它们进行评价,将其结果归纳于表1和表2。

[0223] [实施例11]

[0224] 实施例11中,正极活性物质制造工序中,将焙烧温度设为900℃,除此之外,与实施例1同样地,得到镍钴铝复合氢氧化物和以其为原料的正极活性物质,并且对它们进行评价,将其结果归纳于表1和表2。

[0225] [比较例1]

[0226] 比较例1中,制作铝酸钠水溶液时,以钠相对于铝之比成为1.0的方式添加25%氢氧化钠水溶液,除此之外,与实施例1同样地,得到镍钴铝复合氢氧化物和以其为原料的正极活性物质,并且对它们进行评价,将其结果归纳于表1和表2。

[0227] [比较例2]

[0228] 比较例2中,制作铝酸钠水溶液时,以钠相对于铝之比成为3.5的方式添加25%氢氧化钠水溶液,除此之外,与实施例1同样地,得到镍钴铝复合氢氧化物和以其为原料的正极活性物质,并且对它们进行评价,将其结果归纳于表1和表2。

[0229] [比较例3]

[0230] 比较例3中,将核生成工序的核生成pH值设为13.6,除此之外,与实施例1同样地,得到镍钴铝复合氢氧化物和以其为原料的正极活性物质,并且对它们进行评价,将其结果归纳于表1和表2。

[0231] [比较例4]

[0232] 比较例4中,将核生成工序的核生成pH值设为11.8,除此之外,与实施例1同样地,得到镍钴铝复合氢氧化物和以其为原料的正极活性物质,并且对它们进行评价,将其结果归纳于表1和表2。

[0233] [比较例5]

[0234] 比较例5中,将颗粒生长工序的颗粒生长pH值设为12.2,除此之外,与实施例1同样地,得到镍钴铝复合氢氧化物和以其为原料的正极活性物质,并且对它们进行评价,将其结

果归纳于表1和表2。

[0235] [比较例6]

[0236] 比较例6中,将颗粒生长工序的颗粒生长pH值设为10.3,除此之外,与实施例1同样地,得到镍钴铝复合氢氧化物和以其为原料的正极活性物质,并且对它们进行评价,将其结果归纳于表1和表2。

[0237] [比较例7]

[0238] 比较例7中,复合氢氧化物制造工序中,按照金属元素以摩尔比计成为Ni:Co:Al=0.82:0.15:0.03的方式制备反应水溶液并进行析晶,除此之外,与实施例1同样地,得到镍钴铝复合氢氧化物和以其为原料的正极活性物质,并且对它们进行评价,将其结果归纳于表1和表2。

[0239] [比较例8]

[0240] 比较例8中,复合氢氧化物制造工序中,按照金属元素以摩尔比计成为Ni:Co:Al=0.65:0.12:0.23的方式制备反应水溶液并进行析晶,除此之外,与实施例1同样地,得到镍钴铝复合氢氧化物和以其为原料的正极活性物质,并且对它们进行评价,将其结果归纳于表1和表2。

[0241] [比较例9]

[0242] 比较例9中,复合氢氧化物制造工序中,不添加氨水溶液,除此之外,与实施例1同样地,得到镍钴铝复合氢氧化物和以其为原料的正极活性物质,并且对它们进行评价,将其结果归纳于表1和表2。

[0243] [比较例10]

[0244] 比较例10中,复合氢氧化物制造工序中,作为铝源,使用0.1mol/L的硫酸铝水溶液而不使用铝酸钠水溶液,除此之外,与实施例1同样地,得到镍钴铝复合氢氧化物和以其为原料的正极活性物质,并且对它们进行评价,将其结果归纳于表1和表2。

[0245] [表1]

[0246]

	核生成 pH值	颗粒生长 pH值	反应温度 [°C]	NH ₃ 浓度 [g/L]	Na/Al	Ni:Co:Al	平均粒径 [μm]	(D90-D10) /平均粒径
实施例 1	12.6	11.6	50	10	1.7	76:14:10	6.9	0.48
实施例 2	12.6	11.6	50	10	2.7	76:14:10	7.1	0.47
实施例 3	13.2	11.6	50	10	1.7	76:14:10	5.6	0.48
实施例 4	12.6	10.8	50	10	1.7	76:14:10	6.5	0.48
实施例 5	12.6	11.6	50	10	1.7	69:13:18	6.1	0.49
实施例 6	12.6	11.6	30	10	1.7	76:14:10	4.9	0.49
实施例 7	12.6	11.6	50	20	1.7	76:14:10	7.3	0.48
实施例 8	12.6	11.6	50	10	1.7	76:14:10	6.9	0.48
实施例 9	12.6	11.6	50	10	1.7	76:14:10	6.9	0.48
实施例 10	12.6	11.6	50	10	1.7	76:14:10	6.9	0.48
实施例 11	12.6	11.6	50	10	1.7	76:14:10	6.9	0.48
比较例 1	12.6	11.6	50	10	1.0	76:14:10	7.0	0.53
比较例 2	12.6	11.6	50	10	3.5	76:14:10	6.7	0.53
比较例 3	13.6	11.6	50	10	1.7	76:14:10	5.9	0.55
比较例 4	11.8	11.6	50	10	1.7	76:14:10	7.6	0.56
比较例 5	12.6	12.2	50	10	1.7	76:14:10	5.0	0.54
比较例 6	12.6	10.3	50	10	1.7	76:14:10	6.2	0.53
比较例 7	12.6	11.6	50	10	1.7	82:15:3	7.3	0.46
比较例 8	12.6	11.6	50	10	1.7	65:12:23	5.9	0.52
比较例 9	12.6	11.6	50	0	1.7	76:14:10	3.5	0.67
比较例 10	12.6	11.6	50	10	—	76:14:10	3.3	0.77

[0247] [表2]

[0248]

	组成	初始放电容量 [mAh/g]	200个循环后放电容量 [mAh/g]	最大放热峰高 [cal/sec/g]	平均粒径 [μm]	(D90-D10)/平均粒径
实施例 1	$\text{Li}_{1.016}\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$	185	97	1.4	6.4	0.47
实施例 2	$\text{Li}_{1.018}\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$	183	96	1.4	6.8	0.47
实施例 3	$\text{Li}_{1.018}\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$	186	97	1.5	5.4	0.48
实施例 4	$\text{Li}_{1.018}\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$	184	97	1.4	6.1	0.46
实施例 5	$\text{Li}_{1.018}\text{Ni}_{0.69}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.18}\text{O}_2$	167	98	1.0	5.9	0.49
实施例 6	$\text{Li}_{1.020}\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$	188	95	1.5	4.6	0.50
实施例 7	$\text{Li}_{1.019}\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$	183	96	1.3	7.0	0.47
实施例 8	$\text{Li}_{1.017}\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$	179	94	1.5	7.1	0.50
实施例 9	$\text{Li}_{1.018}\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$	184	97	1.4	6.4	0.47
实施例 10	$\text{Li}_{1.008}\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$	182	94	1.6	6.3	0.47
实施例 11	$\text{Li}_{1.019}\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$	183	95	1.6	6.6	0.50
比较例 1	$\text{Li}_{1.017}\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$	183	88	1.7	6.7	0.57
比较例 2	$\text{Li}_{1.018}\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$	182	89	1.8	6.6	0.56
比较例 3	$\text{Li}_{1.020}\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$	183	88	1.7	6.0	0.57
比较例 4	$\text{Li}_{1.017}\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$	181	87	1.7	7.6	0.57
比较例 5	$\text{Li}_{1.016}\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$	182	88	1.6	5.6	0.58
比较例 6	$\text{Li}_{1.019}\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$	178	86	1.8	7.0	0.58
比较例 7	$\text{Li}_{1.016}\text{Ni}_{0.62}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	195	87	2.1	7.0	0.49
比较例 8	$\text{Li}_{1.018}\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.23}\text{O}_2$	152	78	0.5	5.8	0.52
比较例 9	$\text{Li}_{1.019}\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$	181	84	1.7	5.3	0.76
比较例 10	$\text{Li}_{1.019}\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$	184	87	1.8	3.8	0.80

[0249] (评价)

[0250] 对于实施例1～实施例11中得到的镍钴铝复合氢氧化物和正极活性物质，平均粒径和示出粒度分布的宽度的指标即($(\text{D90}-\text{D10})/\text{平均粒径}$)值均处于优选的范围，成为粒径分布良好，且粒径大致排列的颗粒。对于使用这些正极活性物质的硬币型电池，初始放电容量高，循环特性优异，安全性也高，成为具有优异的特性的电池。

[0251] 另一方面，对于比较例1和比较例2中得到的镍钴铝复合氢氧化物和正极活性物质，铝酸钠中的钠相对于铝之比不处于适合的范围，因此镍、钴与铝不会均匀地共沉，生成微粒、聚集颗粒，粒度分布变宽。另外，比较例1和比较例2中，微细的正极活性物质的表面积大，因此电池反应优先引起，劣化急剧推进，因此使用所得正极活性物质而制作的硬币电池的循环特性恶化。

[0252] 对于比较例3中得到的镍钴铝复合氢氧化物和正极活性物质，核生成工序的pH值高于13.4，因此反应水溶液发生凝胶化，粒度分布变宽。另外，比较例3中，与比较例1和比较例2同样地，使用所得正极活性物质而制作的硬币电池的循环特性恶化。

[0253] 对于比较例4中得到的镍钴铝复合氢氧化物和正极活性物质，核生成工序的pH值低于12.0，因此与核生成一起产生核的生长反应，形成的核的粒度分布的范围变宽，其结果，粒度分布变宽。另外，比较例4中，与比较例1和比较例2同样地，使用所得正极活性物质而制作的硬币电池的循环特性恶化。

[0254] 对于比较例5中得到的镍钴铝复合氢氧化物和正极活性物质，颗粒生长工序的pH值高于12.0，因此颗粒生长工序中生成新的核，粒度分布变宽。另外，比较例5中，与比较例1和比较例2同样地，使用所得正极活性物质而制作的硬币电池的循环特性恶化。

[0255] 对于比较例6中得到的镍钴铝复合氢氧化物和正极活性物质，颗粒生长工序的pH值低于10.5，因此镍与钴难以共沉，分别单独析出，粒度分布变宽。另外，比较例6中，与比较例1和比较例2同样地，使用所得正极活性物质而制作的硬币电池的循环特性恶化。

[0256] 对于比较例7中得到的镍钴铝复合氢氧化物和正极活性物质，正极活性物质中的铝相对于除锂之外的全部金属原子的原子比低于0.1，因此，使用所得正极活性物质而制作的硬币电池的循环特性、安全性变低。

[0257] 对于比较例8中得到的镍钴铝复合氢氧化物和正极活性物质，正极活性物质中的铝相对于除锂之外的全部金属原子的原子比高于0.20，因此无法维持层状结构，使用所得正极活性物质而制作的硬币电池的放电容量、循环特性均大幅恶化。

[0258] 对于比较例9中得到的镍钴铝复合氢氧化物和正极活性物质，不添加氨水，因此复合氢氧化物的溶解度减少，颗粒生长工序中生成新的核，粒度分布变宽。另外，比较例9中，与比较例1和比较例2同样地，使用所得正极活性物质而制作的硬币电池的循环特性恶化。

[0259] 对于比较例10中得到的镍钴铝复合氢氧化物和正极活性物质，作为铝源，使用硫酸铝水溶液，因此氢氧化铝单独析出，粒度分布变宽。另外，比较例10中，与比较例1和比较例2同样地，使用所得正极活性物质而制作的硬币电池的循环特性恶化。

[0260] 由以上的结果可以确认：如果通过实施例1～实施例11的制法而制造镍钴铝复合氢氧化物和正极活性物质，则使用该正极活性物质的非水系电解质二次电池的初始放电容量高，循环特性优异，安全性也变高，可以成为具有优异的特性的电池。

[0261] 产业上的可利用性

[0262] 使用本发明的正极活性物质作为非水系电解质二次电池的材料时，具有优异的循环特性和安全性，可以进行小型化、高输出功率化，因此，适合作为搭载空间受到限制的电动汽车用电池材料。

[0263] 需要说明的是，本发明的正极活性物质不仅可以作为纯粹以电能驱动的电动汽车用，也可以作为与汽油发动机、柴油发动机等燃烧机构组合使用的所谓混合动力车用的电池材料使用。

[0264] 附图标记说明

[0265] 1锂金属负极、2隔膜(电解液浸渗)、3正极(评价用电极)、4垫片、5负极罐、6正极罐、7集电体。

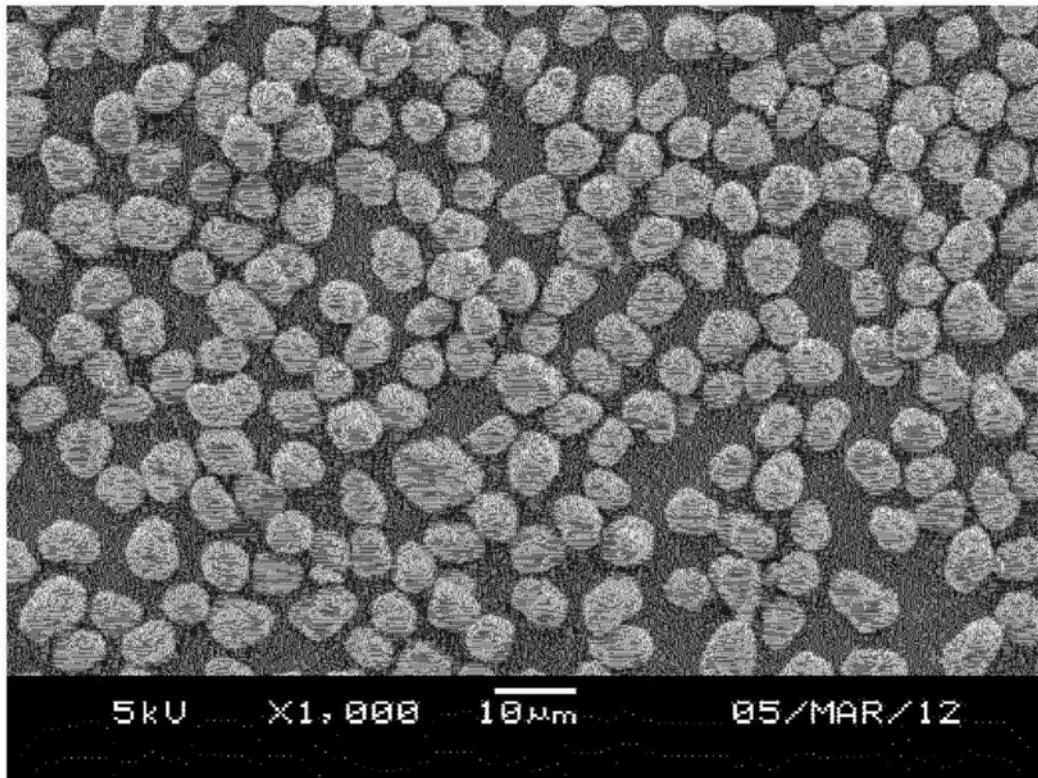


图1

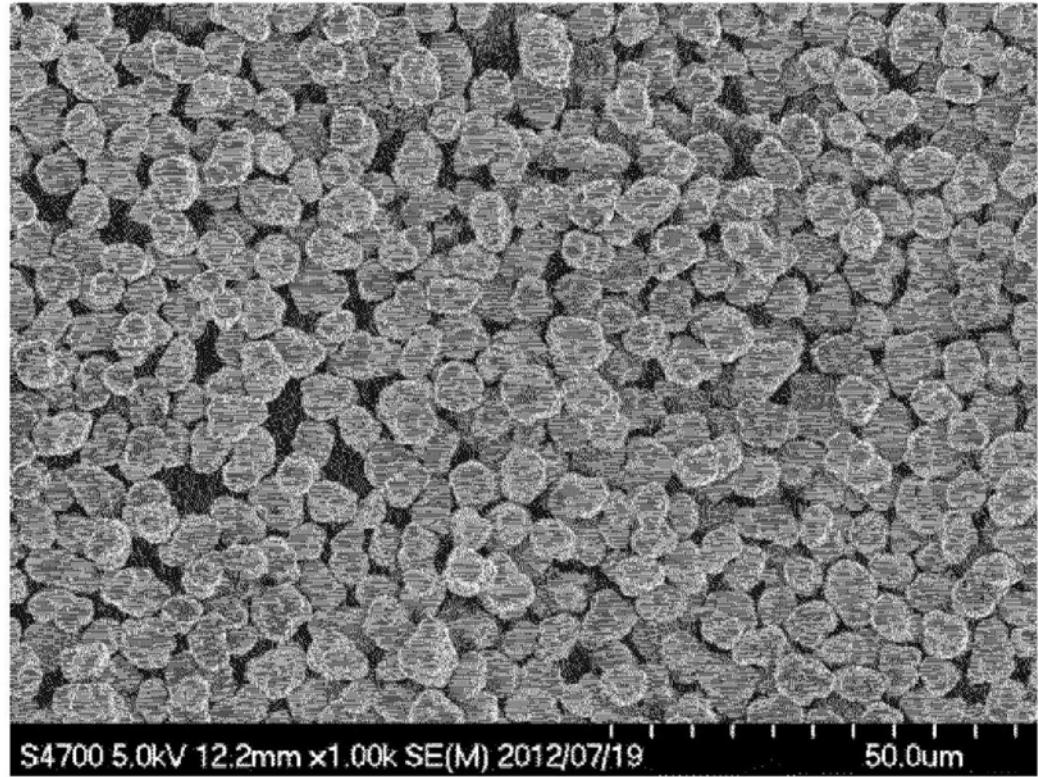


图2

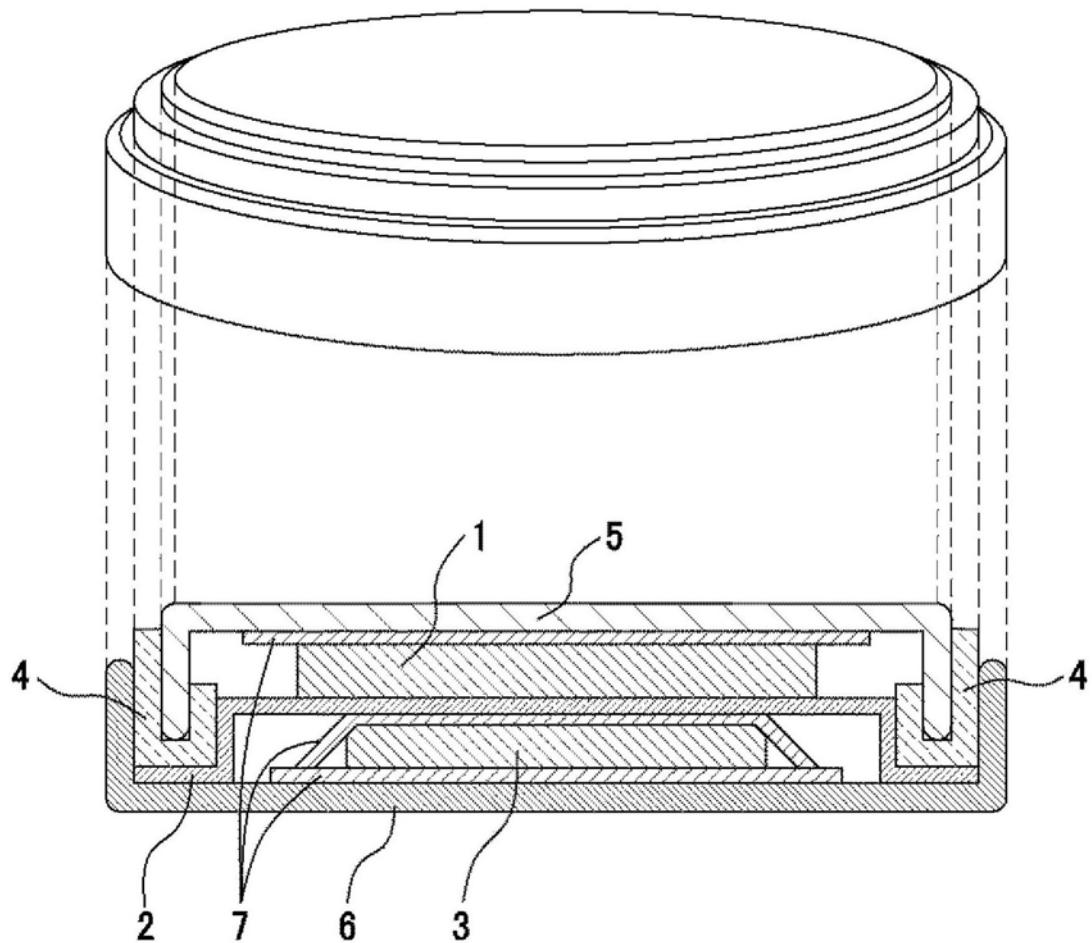


图3