

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6492543号
(P6492543)

(45) 発行日 平成31年4月3日(2019.4.3)

(24) 登録日 平成31年3月15日(2019.3.15)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 G 53/00 (2006.01)
H O 1 M 4/525 (2010.01)C O 1 G 53/00 A
H O 1 M 4/525

請求項の数 3 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2014-221858 (P2014-221858)
 (22) 出願日 平成26年10月30日(2014.10.30)
 (65) 公開番号 特開2016-88776 (P2016-88776A)
 (43) 公開日 平成28年5月23日(2016.5.23)
 審査請求日 平成29年10月27日(2017.10.27)

(73) 特許権者 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
 (74) 代理人 100067736
 弁理士 小池 晃
 (74) 代理人 100096677
 弁理士 伊賀 誠司
 (72) 発明者 漁師 一臣
 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 山地 浩司
 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】 ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法及び非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

晶析反応により得られるニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を製造するニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法であって、

前記ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物は、一般式 $1 : \text{Ni}_{1-x-y} \text{Co}_x \text{Al}_y (\text{OH})_2 +$ (但し、式中において、 $0 < x < 0.3$ 、 $0 < y < 0.2$ 、 $x + y < 0.5$ 、 $0 < 0.5$ を満たす。) で表され、

ニッケルを含有する金属化合物、コバルトを含有する金属化合物、アンモニウムイオン供給体及びアルミニウム源を含む核生成用水溶液を、液温25℃基準におけるpH値が12.0～13.4となるように制御して核生成を行う核生成工程と、

前記核生成工程で得られた前記核生成用水溶液を、液温25℃基準におけるpH値が10.5～12.0となるように制御した粒子成長用水溶液中で粒子成長を行う粒子成長工程と

を有し、

前記核生成工程では、前記核生成用水溶液中の前記アルミニウム源としてアルミニウム及びナトリウムを含有する水溶液を用い、該アルミニウム及びナトリウムを含有する水溶液中のアルミニウムに対するナトリウムがモル比で1.5～3.0となるように調整し、

前記核生成工程及び前記粒子成長工程において、反応温度を20℃以上に維持し、

前記核生成工程及び前記粒子成長工程において、前記核生成用水溶液及び前記粒子成長用水溶液中のアンモニウムイオンの濃度を、3 g/L以上25 g/L以下の範囲内に維持

10

20

することを特徴とするニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法。

【請求項 2】

前記アルミニウム及びナトリウムを含有する水溶液は、アルミン酸ナトリウム水溶液であることを特徴とする請求項 1 に記載のニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法。

【請求項 3】

ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及び / 又はニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物からリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物からなる非水系電解質二次電池用正極活物質を製造する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、

前記ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物は、一般式 $1 : \text{Ni}_{1-x-y} \text{Co}_x \text{Al}_y (\text{OH})_2 +$ (但し、式中において、 $0 < x < 0.3$ 、 $0 < y < 0.2$ 、 $x + y < 0.5$ 、 $0 < t < 0.5$ を満たす。) で表され、

前記リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物は、層状構造を有する六方晶系リチウム含有複合酸化物により構成され、一般式 $2 : \text{Li}_t \text{Ni}_{1-x-y} \text{Co}_x \text{Al}_y \text{O}_2$ (但し、式中において、 $0.95 < t < 1.15$ 、 $0 < x < 0.3$ 、 $0 < y < 0.2$ 、 $x + y < 0.5$ を満たす。) で表され、

ニッケルを含有する金属化合物、コバルトを含有する金属化合物、アンモニウムイオン供給体及びアルミニウム源を含む核生成用水溶液を、液温 25 基準における pH 値が 12.0 ~ 13.4 となるように制御して核生成を行う核生成工程と、

前記核生成工程で得られた前記核生成用水溶液を、液温 25 基準における pH 値が 10.5 ~ 12.0 となるように制御した粒子成長用水溶液中で粒子成長を行う粒子成長工程と、

前記ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及び / 又は該ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を酸化雰囲気中で熱処理して得られる前記ニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物に対してリチウム化合物を混合して混合物を形成する混合工程と、

前記混合工程で得られた前記混合物を焼成する焼成工程とを有し、

前記核生成工程では、前記核生成用水溶液中の前記アルミニウム源としてアルミニウム及びナトリウムを含有する水溶液を用い、該アルミニウム及びナトリウムを含有する水溶液中のアルミニウムに対するナトリウムがモル比で 1.5 ~ 3.0 となるように調整し、

前記核生成工程及び前記粒子成長工程において、反応温度を 20 以上に維持し、

前記核生成工程及び前記粒子成長工程において、前記核生成用水溶液及び前記粒子成長用水溶液中のアンモニウムイオンの濃度を、3 g / L 以上 25 g / L 以下の範囲内に維持し、

前記焼成工程では、前記混合工程で得られた前記混合物を酸素濃度が 18 容量 % 以上 100 容量 % 以下の雰囲気において 700 以上 950 以下の温度で焼成することを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法及び非水系電解質二次電池用正極活物質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等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、モーター駆動用電源等の大型の電池として、高出力の二次電池の開発も強く望まれている。

【0003】

これらの要求を満たす二次電池として、リチウムイオン二次電池がある。リチウムイオ

10

20

30

40

50

ン二次電池は、負極、正極、電解液等で構成され、負極活物質及び正極活物質として、リチウムを脱離及び挿入することが可能な材料が用いられている。

【0004】

リチウムイオン二次電池については、現在、研究開発が盛んに行われているところであるが、その中でも、層状又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りリチウムイオン二次電池は、4 V級の高い電圧が得られるため、高いエネルギー密度を有する電池として実用化が進んでいる。

【0005】

かかるリチウムイオン二次電池の正極材料として、従来では、合成が比較的容易なリチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2) が主流であったが、コバルトよりも安価なニッケルを用いてより高容量が期待できるリチウムニッケル複合酸化物 (LiNiO_2) が注目されている。

10

【0006】

ところで、リチウムイオン二次電池が良好な性能（高サイクル特性、低抵抗、高出力）を得る条件として、正極材料には、均一で適度な粒径を有した粒子によって構成されていることが要求されている。

【0007】

これは、粒径が大きく比表面積が低い正極材料を使用すると、正極材料と電解液との反応面積が十分に確保できず、反応抵抗が上昇して高出力の電池が得られず、一方、粒度分布が広い正極材料を使用すると、電池容量が低下し反応抵抗が上昇する等の不具合が生じるためである。なお、電池容量が低下する理由は、電極内で粒子に印加される電圧が不均一となることで、充放電を繰り返すと微粒子が選択的に劣化するからである。

20

【0008】

また、リチウムイオン二次電池の高出力化を目指すためには、リチウムイオンの正極負極間移動距離を短くすることが有効であることから、正極板を薄く製造することが望まれており、このためにも小粒径の正極活物質粒子が有用である。

【0009】

従って、正極材料の性能を向上させるためには、上述したリチウムニッケル複合酸化物についても、小粒径で粒径が均一な粒子となるように製造することが必要である。

【0010】

30

また、リチウムニッケル複合酸化物は、通常、複合水酸化物から製造されるので、リチウムニッケル複合酸化物を小粒径で粒径が均一な粒子とするためには、その原料となる複合水酸化物についても、小粒径で粒径の均一なものを使用することが必要である。

【0011】

つまり、正極材料の性能を向上させて、最終製品である高性能のリチウムイオン二次電池を製造するためには、正極材料を形成するリチウムニッケル複合酸化物の原料となる複合水酸化物として、小粒径で狭い粒度分布を有する粒子からなる複合水酸化物を使用することが必要である。

【0012】

一方で、リチウムニッケル複合酸化物は先述のように高容量が期待できるが、充放電サイクル後の容量低下が大きく、安全性が低いという欠点がある。これらの欠点を改善する方法として、コバルトやアルミニウムの添加が有効であることが知られている。特に、アルミニウムを10モル%以上含んだリチウムニッケル複合酸化物は、これらの欠点を大きく改善することができる。

40

【0013】

例えば、アルミニウム含有リチウムニッケル複合酸化物に関する技術について記載された特許文献1では、ニッケル複合水酸化物と酸化アルミニウム又は水酸化アルミニウムを乾式混合して焼成する固相混合法により、リチウムニッケル複合酸化物を得ている。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 1 4 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 8 - 1 3 0 2 8 7 号公報

【特許文献 2】特許第 4 7 6 7 4 8 4 号

【特許文献 3】特開 2 0 1 1 - 1 1 6 6 0 8 号公報

【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、特許文献 1 に記載の固相混合法により得られたリチウムニッケル複合酸化物では、焼成後もアルミニウムが偏析しやすくなり、サイクル特性や安全性の向上効果が小さくなる。リチウムニッケル複合酸化物において、これらの効果を十分に発揮させるためには、ニッケル複合水酸化物の作製時にアルミニウムも共沈させ、前駆体の段階でアルミニウムを均一化しておくことが重要である。

10

【 0 0 1 6 】

ところで、コバルトは、ニッケルと性質が類似しており、均一に共沈させることは比較的容易である。しかしながら、アルミニウムは、ニッケルと性質が大きく異なるため、ニッケルと共沈させる場合、特に、アルミニウムの含有量の増加に伴って、水酸化アルミニウムが単独で析出しやすくなり、狭い粒度分布を有する複合水酸化物を得ることは困難である。

【 0 0 1 7 】

例えば、特許文献 2 では、硫酸ニッケルと共に、硫酸コバルトや硫酸アルミニウムを原料に使用して、 LiNiCoAlO_2 （リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物）の前駆体であるニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を作製している。しかしながら、本発明者等の研究結果によれば、アルミニウム源に硫酸アルミニウムを用いた場合、水酸化ニッケルや水酸化コバルトに比べて水酸化アルミニウムが低い pH で析出するため、水酸化アルミニウムが単独で析出しやすく、狭い粒度分布を有する複合水酸化物を得ることはできない。

20

【 0 0 1 8 】

特許文献 3 では、アルミニウム源にアルミン酸ナトリウムを使用してリチウムニッケル複合酸化物の前駆体であるニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を作製している。本発明者等の研究結果によれば、アルミニウム源にアルミン酸ナトリウムを使用することで、水酸化アルミニウムが水酸化ニッケルや水酸化コバルトに近い pH で析出するため、硫酸アルミニウムよりも共沈させることが容易となる。しかしながら、アルミン酸ナトリウムの水溶液は不安定であり、単独（ナトリウムとアルミニウムが同モル）で使用した場合、水酸化アルミニウムが安定して析出せず、粒径の均一な複合水酸化物を安定して得ることは困難である。

30

【 0 0 1 9 】

以上のごとく、サイクル特性や安全性に優れ、小粒径で粒径均一性の高いリチウムニッケル複合酸化物からなる非水系電解質二次電池用正極活物質の前駆体となるニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の安定的な供給は為されておらず、かかる複合水酸化物を製造する方法の開発が求められている。

40

【 0 0 2 0 】

本発明は掛かる問題点に鑑み、サイクル特性や安全性に優れ、小粒径で粒径均一性の高いニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法及び非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 2 1 】

上記目的を達成するための本発明にかかるニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法は、晶析反応により得られるニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を製造するニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法であって、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物は、一般式 $1 : \text{Ni}_{1-x-y} \text{Co}_x \text{Al}_y (\text{OH})_2 +$

50

(但し、式中において、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $x + y < 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ を満たす。)で表され、ニッケルを含有する金属化合物、コバルトを含有する金属化合物、アンモニウムイオン供給体及びアルミニウム源を含む核生成用水溶液を、液温25℃基準におけるpH値が12.0～13.4となるように制御して核生成を行う核生成工程と、核生成工程で得られた核生成用水溶液を、液温25℃基準におけるpH値が10.5～12.0となるように制御した粒子成長用水溶液中で粒子成長を行う粒子成長工程とを有し、核生成工程では、核生成用水溶液中のアルミニウム源としてアルミニウム及びナトリウムを含有する水溶液を用い、アルミニウム及びナトリウムを含有する水溶液中のアルミニウムに対するナトリウムがモル比で1.5～3.0となるように調整し、核生成工程及び粒子成長工程において、反応温度を20℃以上に維持し、核生成工程及び粒子成長工程において、核生成用水溶液及び粒子成長用水溶液中のアンモニウムイオンの濃度を、3 g/L以上25 g/L以下の範囲内に維持することを特徴とする。

10

【0022】

また、上記目的を達成するための本発明にかかる非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及び/又はニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物からリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物からなる非水系電解質二次電池用正極活物質を製造する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、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物は、一般式1： $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y(\text{OH})_2$ (但し、式中において、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $x + y < 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ を満たす。)で表され、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物は、層状構造を有する六方晶系リチウム含有複合酸化物により構成され、一般式2： $\text{Li}_t\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (但し、式中において、 $0.95 \leq t \leq 1.15$ 、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $x + y < 0.5$ を満たす。)で表され、ニッケルを含有する金属化合物、コバルトを含有する金属化合物、アンモニウムイオン供給体及びアルミニウム源を含む核生成用水溶液を、液温25℃基準におけるpH値が12.0～13.4となるように制御して核生成を行う核生成工程と、核生成工程で得られた核生成用水溶液を、液温25℃基準におけるpH値が10.5～12.0となるように制御した粒子成長用水溶液中で粒子成長を行う粒子成長工程と、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及び/又はニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を酸化雰囲気中で熱処理して得られるニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物に対してリチウム化合物を混合して混合物を形成する混合工程と、混合工程で得られた混合物を焼成する焼成工程とを有し、核生成工程では、核生成用水溶液中のアルミニウム源としてアルミニウム及びナトリウムを含有する水溶液を用い、アルミニウム及びナトリウムを含有する水溶液中のアルミニウムに対するナトリウムがモル比で1.5～3.0となるように調整し、核生成工程及び粒子成長工程において、反応温度を20℃以上に維持し、核生成工程及び粒子成長工程において、核生成用水溶液及び粒子成長用水溶液中のアンモニウムイオンの濃度を、3 g/L以上25 g/L以下の範囲内に維持し、焼成工程では、混合工程で得られた混合物を酸素濃度が18容量%以上100容量%以下の雰囲気において700℃以上950℃以下の温度で焼成することを特徴とする。

20

30

【発明の効果】

40

【0023】

本発明によれば、サイクル特性や安全性に優れ、小粒径で粒径均一性の高いニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を製造することができ、更に非水系電解質二次電池用正極活物質を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】実施例1の粒子成長工程で得られた粒子のSEM観察像を示す図である。

【図2】実施例1の正極活物質製造工程で得られた物質のSEM観察像を示す図である。

【図3】各実施例及び比較例で得られた正極活物質の電池評価に用いたコイン電池及びその断面を示す模式図である。

50

【発明を実施するための形態】

【0025】

本発明を適用した具体的な実施の形態（以下、「本実施の形態」という。）について、以下の順序で図面を参照して詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々の変更を加えることが可能である。

【0026】

1. ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物
 - 1 - 1. 粒子構造
 - 1 - 2. 粒度分布
 - 1 - 3. 平均粒径
 - 1 - 4. 組成
2. 非水系電解質二次電池用正極活物質
 - 2 - 1. 組成
 - 2 - 2. 平均粒径
 - 2 - 3. 粒度分布
3. ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法
 - 3 - 1. 核生成工程
 - 3 - 2. 粒子成長工程
 - 3 - 3. 共通条件
4. 非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法
 - 4 - 1. 熱処理工程
 - 4 - 2. 混合工程
 - 4 - 3. 焼成工程

10

20

【0027】

[1. ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物]

本実施の形態にかかるニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物（以下、単に「複合水酸化物」という。）は、複数の板状一次粒子が凝集して形成された球状の二次粒子から構成されている。複合水酸化物は、所定の平均粒径及び粒度分布の広がりを示す指標〔（ $D_{90} - D_{10}$ ）／平均粒径〕に調整され、後述する本実施の形態にかかる非水系電解質二次電池用正極活物質の原料として特に適したものである。以下では、正極活物質の原料に使用することを前提として、詳細に説明する。

30

【0028】

<1 - 1. 粒子構造>

複合水酸化物は、球状の粒子、具体的には、複数の板状一次粒子が凝集して形成された球状の二次粒子となるように調整されている。複合水酸化物では、かかる構造とすることにより、後述する正極活物質を形成する焼成工程において、粒子内へのリチウムの拡散が十分に行われることにより、リチウムの分布が均一で良好な正極活物質が得られる。

【0029】

複合水酸化物は、板状一次粒子がランダムな方向に凝集して、球状の二次粒子を形成したものであれば、より好ましい。その理由は、板状一次粒子がランダムな方向に凝集することで、一次粒子間にほぼ均一に空隙が生じて、複合水酸化物とリチウム化合物とを混合して焼成する際に、熔融したりチウム化合物が二次粒子内へ行き渡りリチウムの拡散が十分に行われるからである。

40

【0030】

<1 - 2. 粒度分布>

複合水酸化物は、その粒度分布の広がりを示す指標である〔（ $D_{90} - D_{10}$ ）／平均粒径〕が、0.50以下となるように調整されている。

【0031】

正極活物質の粒度分布は、原料である複合水酸化物の影響を強く受けるため、複合水酸

50

化物中に微粒子又は粗大粒子が混入していると、正極活物質にも同様の粒子が存在するようになる。即ち、 $[(D90 - D10) / \text{平均粒径}]$ が0.50を超え、粒度分布が広い状態であると、正極活物質にも微粒子又は粗大粒子が存在するようになる。

【0032】

複合水酸化物において、 $[(D90 - D10) / \text{平均粒径}]$ が0.50以下となるように調整しておけば、複合水酸化物を原料として得られる正極活物質も粒度分布の範囲が狭くなり、粒子径を均一化することができる。つまり、複合水酸化物では、得られる正極活物質の粒度分布を、 $[(D90 - D10) / \text{平均粒径}]$ が0.55以下とすることができ、複合水酸化物を原料として形成された正極活物質によって形成された電極を有する電池を、良好なサイクル特性及び出力を有するものとすることができる。

10

【0033】

< 1 - 3 . 平均粒径 >

複合水酸化物は、その平均粒径が、 $3 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ となるように調整されている。平均粒径を $3 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ とすることで、複合水酸化物を原料として得られる正極活物質を所定の平均粒径($3 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$)に調整することができ、複合水酸化物を原料として正極活物質を形成することができる。

【0034】

複合水酸化物の平均粒径が $3 \mu\text{m}$ 未満であると、正極活物質の平均粒径も小さくなり、正極の充填密度が低下して、容積あたりの電池容量が低下する。逆に、複合水酸化物の平均粒径が $20 \mu\text{m}$ を超えると、正極活物質の比表面積が低下して電解液との界面が減少することにより、正極の抵抗が上昇して電池の出力特性が低下する。

20

【0035】

従って、複合水酸化物は、その平均粒径が $3 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ に調整されている。この場合には、複合水酸化物を原料として正極活物質を得ることができ、正極活物質を用いた正極を電池に使用したときに、優れた電池特性を得ることができる。

【0036】

< 1 - 4 . 組成 >

複合水酸化物は、一般式 $1 : \text{Ni}_{1-x-y} \text{Co}_x \text{Al}_y (\text{OH})_2 +$ (但し、式中において、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $x + y < 0.5$ 、 $0 \leq$ 0.5を満たす。)で表される。

30

【0037】

かかる組成とすることで、正極活物質を製造するための原料に適した複合水酸化物を形成することができる。そして、複合水酸化物を原料として正極活物質を製造すれば、この正極活物質を電池の電極として用いた場合、測定される正極抵抗の値を低くすることができる、電池の出力特性を良好なものとするすることができる。

【0038】

[2 . 非水系電解質二次電池用正極活物質]

本実施の形態にかかる非水系電解質二次電池用正極活物質(以下、単に「正極活物質」と称する場合もある。)は、層状構造を有する六方晶系リチウム含有複合酸化物により構成されるリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物からなるものである。リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物は、所定の組成や平均粒径を有し、且つ所定の粒度分布に調整されているため、サイクル特性や安全性に優れ、小粒径で粒径均一性が高く、非水系電解質二次電池の正極の材料として適したものである。

40

【0039】

< 2 - 1 . 組成 >

正極活物質は、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物からなり、その組成は、一般式 $2 : \text{Li}_t \text{Ni}_{1-x-y} \text{Co}_x \text{Al}_y \text{O}_2$ (但し、式中において、 $0.95 \leq t \leq 1.15$ 、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $x + y < 0.5$ を満たす。)で表される。

【0040】

50

正極活物質においては、リチウムの原子比 t が上記範囲 ($0.95 < t < 1.15$) 内にあることが好ましい。リチウムの原子比 t が 0.95 よりも少ない場合には、得られた正極活物質を用いた非水系電解質二次電池における正極の反応抵抗が大きくなるため、電池の出力が低くなってしまう。一方、リチウムの原子比 t が 1.15 よりも多い場合には、正極活物質の初期放電容量が低下すると共に、正極の反応抵抗も増加してしまう。従って、リチウムの原子比 t は、 $0.95 < t < 1.15$ とすることが好ましく、特に、リチウムの原子比 t を 1.0 以上とすることがより好ましい。

【0041】

なお、正極活物質における各金属の原子比において、コバルトが存在しない組成をとることも可能である。しかしながら、良好なサイクル特性を得るためには、正極活物質中にコバルトを含有していることが好ましい。これは、結晶格子のニッケルの一部をコバルトに置換することにより、充放電に伴うリチウムの脱挿入による結晶格子の膨張収縮挙動を低減できるためである。また、正極活物質中にコバルトを含有している場合であっても、 $0.08 < x < 0.17$ とすることがより好ましく、電池特性や安全性を考慮すると、ニッケルとコバルトの原子比を実質的に、 $Ni : Co = 0.82 : 0.15$ とすることが好ましい。

【0042】

正極活物質では、リチウム以外の全金属の原子 x に対するアルミニウムの原子比 y が、 $0.1 \sim 0.2$ となるように調整されていることが好ましい。その理由は、正極活物質中にアルミニウムを添加することにより、電池の正極活物質として用いた場合において、電池の耐久特性や安全性を向上させることができるからである。特に、正極活物質では、アルミニウムが粒子の内部に均一に分布するように調整されていれば、粒子全体で電池の耐久性や安全性を向上させる効果を得ることができ、同じ添加量であっても、より大きな効果が得られ、容量の低下を抑制できるという利点がある。

【0043】

一方、正極活物質では、リチウム以外の全金属の原子 x に対するアルミニウムの原子比 y が、 0.1 を下回ると、サイクル特性や安全性が不十分となるため好ましくない。また、正極活物質におけるリチウム以外の全金属の原子 x に対するアルミニウムの原子比 y が、 0.20 を超えると、 $Redox$ 反応に貢献する金属元素が減少し、電池容量が低下するため好ましくない。

【0044】

< 2 - 2 . 平均粒径 >

正極活物質では、その平均粒径が $3 \mu m \sim 25 \mu m$ に調整されていることが好ましい。正極活物質の平均粒径が $3 \mu m$ 未満の場合には、正極を形成したときに粒子の充填密度が低下して正極の容積あたりの電池容量が低下する。一方、正極活物質の平均粒径が $25 \mu m$ を超えた場合には、正極活物質の比表面積が低下して電池の電解液との界面が減少することにより、正極の抵抗が上昇して電池の出力特性が低下する。

【0045】

従って、正極活物質では、その平均粒径が $3 \mu m \sim 25 \mu m$ 、好ましくは $3 \mu m \sim 15 \mu m$ 、より好ましくは $4 \mu m \sim 12 \mu m$ となるように調整すれば、この正極活物質を正極に用いた電池において、容積あたりの電池容量を大きくすることができ、安全性が高く、サイクル特性も良好である。

【0046】

< 2 - 3 . 粒度分布 >

正極活物質では、その粒度分布の広がりを示す指標である $[(D90 - D10) / \text{平均粒径}]$ が、 0.55 以下となるように調整されている。

【0047】

粒度分布が広範囲になっている場合、正極活物質に、平均粒径に対して粒径が非常に小さい微粒子や、平均粒径に対して非常に粒径の大きい粒子（大径粒子）が多く存在することになる。微粒子が多く存在する正極活物質を用いて正極を形成した場合には、微粒子の

10

20

30

40

50

局所的な反応に起因して発熱する可能性があり、安全性が低下するだけでなく、微粒子が選択的に劣化するのでサイクル特性が悪化してしまう。一方、大径粒子が多く存在する正極活物質を用いて正極を形成した場合には、電解液と正極活物質との反応面積が十分に取れず、反応抵抗の増加により電池出力が低下する。

【 0 0 4 8 】

従って、正極活物質において、その粒度分布の広がりを示す指標〔(D 9 0 - D 1 0) / 平均粒径〕が 0 . 5 5 以下となるように調整されていれば、微粒子や大径粒子の割合が少ないので、この正極活物質を正極に用いた電池では、安全性に優れ、良好なサイクル特性及び電池出力を得ることができる。

【 0 0 4 9 】

なお、粒度分布の広がりを示す指標〔(D 9 0 - D 1 0) / 平均粒径〕において、D 1 0 は、各粒径における粒子数を粒径の小さい側から累積し、その累積体積が全粒子の合計体積の 1 0 % となる粒径を意味している。また、D 9 0 は、D 1 0 と同様に粒子数を累積し、その累積体積が全粒子の合計体積の 9 0 % となる粒径を意味している。

【 0 0 5 0 】

ここでは、平均粒径、D 1 0 及び D 9 0 を求める方法は特に限定されないが、例えば、レーザー光回折散乱式粒度分析計で測定した算術平均径（体積平均径）や体積積算値から求めることができる。

【 0 0 5 1 】

以上のような非水系電解質二次電池用正極活物質は、層状構造を有する六方晶系リチウム含有複合酸化物により構成されるリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物からなり、サイクル特性や安全性に優れ、小粒径で粒径均一性が高いものとすることができる。従って、このような非水系電解質二次電池用正極活物質は、非水系電解質二次電池の正極活物質の原料として特に適しており、優れた安全性を有し、小型化、高出力化が可能となる。

【 0 0 5 2 】

〔 3 . ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法 〕

本実施の形態にかかるニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の製造方法（以下、単に「複合水酸化物の製造方法」と呼称する場合もある。）では、晶析反応によってニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を得た後に、その複合水酸化物を洗浄及び乾燥することで、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を製造する。より詳細には、複合水酸化物の製造方法は、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の核生成を行う核生成工程と、核生成工程において生成された核を成長させる粒子成長工程とを有している。

【 0 0 5 3 】

従来の連続晶析法では、核生成反応と粒子成長反応とが同じ反応槽内において同時に進行するため、得られる複合水酸化物の粒度分布が広範囲となっていた。これに対して、複合水酸化物の製造方法は、主として核生成反応が生じる時間（核生成工程）と、主として粒子成長反応が生じる時間（粒子成長工程）とを明確に分離することにより、両工程を同じ反応槽内で行ったとしても、狭い粒度分布を持つ複合水酸化物を得ることができる点に特徴がある。

【 0 0 5 4 】

< 3 - 1 . 核生成工程 >

核生成工程では、まず、ニッケル、コバルトを含有する金属化合物を所定の割合で水に溶解して、ニッケルコバルト混合水溶液を作製する。また、核生成工程では、別途アルミニウム及びナトリウムを含有する化合物を所定量の水に溶解して水溶液とし、更に、所定量の水酸化ナトリウムを添加してアルミニウム及びナトリウムを含有する水溶液を調製する。

【 0 0 5 5 】

一方、核生成工程では、反応槽には、水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ水溶液、アンモニウムイオン供給体を含むアンモニア水溶液、及び水を供給して混合し、水溶液（以

10

20

30

40

50

下、「反応前水溶液」と称する。)を形成する。核生成工程では、アルカリ水溶液の供給量を調整することで、反応前水溶液のpH値を、液温25を基準として測定したときのpH値として、12.0～13.4の範囲になるように調節する。また、核生成工程では、反応前水溶液中のアンモニウムイオンの濃度が3g/L～25g/Lとなるように、更に、反応前水溶液の温度が20以上となるように、それぞれ調節する。なお、反応槽内の反応前水溶液のpH値、アンモニウムイオンの濃度は、それぞれ一般的なpH計、イオンメーターによって測定することができる。

【0056】

核生成工程では、反応前水溶液の温度及びpH値を調整した後に、反応槽内の反応前水溶液を攪拌しながら、ニッケルコバルト混合水溶液とアルミニウム及びナトリウムを含有する水溶液を反応槽内に供給し、反応前水溶液と、ニッケルコバルト混合水溶液及びアルミニウム及びナトリウムを含有する水溶液とが混合した水溶液(以下、「反応水溶液」と称する。)を形成する。これにより、核生成工程では、反応水溶液中に複合水酸化物の微細な核を生成することができる。このとき、核生成工程では、反応水溶液のpH値は12.0～13.4の範囲にあるので、生成した核は殆ど成長せず、核の生成が優先的に起こる。

10

【0057】

核生成工程では、核生成に伴って、反応水溶液のpH値及びアンモニウムイオンの濃度が変わるので、反応水溶液に、ニッケルコバルト混合水溶液と共に、アルカリ水溶液やアンモニア水溶液を供給して、反応水溶液のpH値及びアンモニウムイオンの濃度が所定の値を維持するように制御する。

20

【0058】

核生成工程では、反応水溶液に対して、ニッケルコバルト混合水溶液、アルカリ水溶液及びアンモニア水溶液を連続して供給すると、反応水溶液中に連続して新しい核が生成し、それが継続する。そして、核生成工程では、反応水溶液中に、所定の量の核が生成すると、核生成反応を終了する。なお、核生成工程では、反応水溶液中に所定量の核が生成したか否かは、反応水溶液に添加した金属塩の量によって判断する。

【0059】

核生成工程において、反応水溶液、つまり、反応前水溶液、ニッケルコバルト混合水溶液及びアルミニウム及びナトリウムを含有する水溶液を混合した水溶液であって、pH値が12.0～13.4の範囲になるように調節した水溶液が、核生成用水溶液である。

30

【0060】

(pH値)

核生成工程では、反応前水溶液のpH値が、液温25を基準として測定したときのpH値として、12.0～13.4の範囲になるように調節し、更に、反応水溶液についても、核生成中のpH値が、液温25を基準として測定したときのpH値として、12.0～13.4の範囲を維持するように調節する。

【0061】

pH値が13.4より高い場合には、生成する核が微細になり過ぎ、反応水溶液がゲル化する問題がある。一方、pH値が12.0未満の場合では、核形成と共に核の成長反応が生じるので、形成される核の粒度分布の範囲が広くなり不均質なものになってしまう。

40

【0062】

従って、核生成工程では、反応水溶液のpH値を12.0～13.4とすることが必要であり、かかる範囲内であれば、核の成長を抑制して略核生成のみを起こすことができ、形成する核も均質且つ粒度分布の範囲が狭いものとする事ができる。

【0063】

(核生成量)

核生成工程では、生成する核の量は特に限定するものではないが、粒度分布の良好な複合水酸化物を得るためには、全体量、つまり、複合水酸化物を得るために供給する全金属塩の0.1%～2%とすることが好ましく、1.5%以下とすることがより好ましい。

50

【 0 0 6 4 】

(粒 径 制 御)

複合水酸化物の粒径は、後述する粒子成長工程のみならず、核生成工程における反応水溶液のpH値と核生成のために投入した原料の量により制御することができる。

【 0 0 6 5 】

即ち、核生成工程では、核生成時の反応水溶液のpH値を高pH値側とすることにより、又は核生成時間を長くすることにより、投入する原料量を増やし、生成する核の数を多くする。すると、核生成工程では、後述する粒子成長工程を同条件とした場合でも、複合水酸化物の粒径を小さくすることができる。

【 0 0 6 6 】

一方、核生成工程では、核生成数が少なくするように制御すれば、得られる複合水酸化物の粒径を大きくすることができる。

【 0 0 6 7 】

< 3 - 2 . 粒子成長工程 >

粒子成長工程では、核生成工程で得られた反応水溶液(核生成用水溶液)のpH値が、液温25を基準として測定したときのpH値として、10.5~12.0の範囲となるように調整することにより粒子成長反応を行い、複合水酸化物の粒子(複合水酸化物粒子)を得る。より詳細には、金属化合物を構成する酸と同種の無機酸、例えば硫酸等を添加して、又はアルカリ水溶液の供給量を調整して、反応水溶液のpH値を制御する。

【 0 0 6 8 】

粒子成長工程では、反応水溶液のpH値が12.0以下となると、反応水溶液中に所定の粒子径を有する複合水酸化物を形成する。粒子成長工程では、反応水溶液のpH値が10.5~12.0の範囲にあり、核の生成反応よりも核の成長反応が優先して生じるので、反応水溶液中に新たな核は殆ど生成しない。

【 0 0 6 9 】

そして、粒子成長工程では、反応水溶液中に、所定の粒径を有する複合水酸化物が所定の量だけ生成すると、粒子成長反応を終了する。なお、粒子成長工程では、所定の粒径を有する複合水酸化物の生成量は、反応水溶液に添加した金属塩の量によって判断する。

【 0 0 7 0 】

粒子成長工程において、反応水溶液、つまり、反応前水溶液、ニッケルコバルト混合水溶液及びアルミニウム及びナトリウムを含有する水溶液を混合した水溶液であって、pH値が10.5~12.0の範囲になるように調節した水溶液が、粒子成長用水溶液である。

【 0 0 7 1 】

(pH 値)

粒子成長工程では、反応水溶液について、核成長中のpH値が、液温25を基準として測定したときのpH値として、10.5~12.0の範囲を維持するように調節する。

【 0 0 7 2 】

pH値が12.0より高い場合には、新たに生成される核が多く粒径分布が良好な複合水酸化物が得られない。一方、pH値が10.5未満の場合では、ニッケルとコバルトが共沈し難くなり、それぞれが単独で析出して粒度分布が広くなるため好ましくない。

【 0 0 7 3 】

従って、粒子成長工程では、反応水溶液のpH値を10.5~12.0とすることが必要であり、かかる範囲であれば、核生成工程で生成した核の成長のみが優先的に起こり、新たな核形成を抑制することができ、形成する複合水酸化物を均質且つ粒度分布の範囲が狭いものとすることができる。

【 0 0 7 4 】

なお、複合水酸化物の製造方法では、反応水溶液のpH値が12の場合、核生成と核成長の境界条件であるため、反応水溶液中に存在する核の有無により、核生成工程又は粒子成長工程の何れかの条件とすることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 5 】

即ち、複合水酸化物の製造方法では、核生成工程における反応水溶液のpH値を12より高くして多量に核生成した後、粒子成長工程における反応水溶液のpH値を12とした場合、反応水溶液中に多量の核が存在するため、核の成長が優先して起こり、粒径分布が狭く比較的大きな粒径の複合水酸化物が得られる。

【 0 0 7 6 】

一方、複合水酸化物の製造方法では、反応水溶液中に核が存在しない状態、即ち、核生成工程における反応水溶液のpH値を12とした場合、成長する核が存在しないため、核生成が優先して起こり、粒子成長工程における反応水溶液のpH値を12より小さくすることで、生成した核が成長して良好な複合水酸化物が得られる。

10

【 0 0 7 7 】

複合水酸化物の製造方法では、何れの場合においても、粒子成長工程における反応水溶液のpH値を、核生成工程における反応水溶液のpH値より低い値で制御すればよい。

【 0 0 7 8 】

(粒径制御)

複合水酸化物の粒径は、核生成工程のみならず、粒子成長工程の時間により制御できる。従って、粒子成長工程では、所望の粒径に成長するまで粒子成長反応を継続すれば、所望の粒径を有する複合水酸化物を得ることができる。

【 0 0 7 9 】

< 3 - 3 . 共通条件 >

20

次に、上述した核生成工程と粒子成長工程における両工程に共通する条件について詳細に説明する。核生成工程と粒子成長工程との相違点は、反応水溶液のpH値を所定の範囲内に制御するための条件のみであり、以下で説明する共通条件は、両工程において実質的に同様である。

【 0 0 8 0 】

(ニッケルコバルト混合水溶液)

目的とするニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の作製に必要な金属を含有する金属化合物としては、水溶性の金属化合物を用いることが好ましく、水溶性の金属化合物としては、硝酸塩、硫酸塩、塩酸塩等が挙げられ、例えば、硫酸ニッケル、硫酸コバルト等を好適に利用することができる。

30

【 0 0 8 1 】

複合水酸化物中の各金属の組成比は、ニッケルコバルト混合水溶液中の各金属の組成比と同様となる。よって、複合水酸化物の製造方法では、ニッケルコバルト混合水溶液中の各金属イオンの原子数比が、複合水酸化物中における各金属イオンの原子数比と一致するように、水に溶解させる各金属化合物の割合を調節して、ニッケルコバルト混合水溶液を生成する。

【 0 0 8 2 】

(アルミニウム及びナトリウムを含有する水溶液)

アルミニウム及びナトリウムを含有する水溶液としては、アルミニウム (Al) に対するナトリウム (Na) のモル比 (Na / Al) が 1 . 5 ~ 3 . 0 である、アルミン酸ナトリウム等のアルミニウム及びナトリウムを含有する化合物を、所定量の水に溶解して水溶液としたアルミン酸ナトリウム水溶液等が挙げられる。

40

【 0 0 8 3 】

例えば、硫酸アルミニウム等のアルミニウム及びナトリウムを含有する化合物を用いた場合には、共沈法では、水酸化ニッケルや水酸化コバルトに比べて水酸化アルミニウムが低いpHで析出するため、水酸化アルミニウムが単独で析出しやすく、狭い粒度分布を有する複合水酸化物を得ることはできない。そのため、狭い粒度分布を有する複合水酸化物を得るためには、ニッケル化合物とコバルト化合物を予め共沈させて複合水酸化物を作製し、その後、アルミニウムを複合水酸化物にコートするような作業が必要となる。

【 0 0 8 4 】

50

それに対し、複合水酸化物の製造方法では、アルミニウムに対するナトリウムのモル比が 1.5 ~ 3.0 であるアルミニウム及びナトリウムを含有する化合物を用いることで、水酸化ニッケル及び水酸化コバルトと水酸化アルミニウムとを均一に共沈させることができる。これにより、複合水酸化物の製造方法では、ニッケルコバルト混合水溶液と同時に添加できるため、工程を簡略化することができる。更に、複合水酸化物の製造方法では、アルミニウムを複合水酸化物の内部に均一に分散させることもできる。

【0085】

アルミニウム量に対するナトリウム量、つまり水酸化ナトリウム量がモル比で 1.5 ~ 3.0 の範囲から外れる場合には、核生成工程と同様にアルミン酸ナトリウム水溶液等のアルミニウム及びナトリウムを含有する水溶液の安定性が低下し、反応槽に添加された直後、又は添加される前に、水酸化アルミニウムが微細粒子として析出し易くなる。その結果、複合水酸化物の製造方法では、水酸化ニッケル、水酸化コバルトとの共沈反応が起こり難くなり、広い粒度分布を持つ複合水酸化物が生成したり、複合水酸化物内部のアルミニウム濃度に、不均一となる分布が生じるといった問題が生じるため好ましくない。

【0086】

(反応液温度)

複合水酸化物の製造方法では、反応槽内における反応水溶液の温度は、好ましくは 20 以上、より好ましくは 20 ~ 60 に設定する。反応水溶液の温度が 20 未満の場合には、温度が低いいため、核発生が起こりやすく制御が難しくなる。一方、反応水溶液の温度が 60 を越えた場合には、アンモニアの揮発が促進されるため、所定のアンモニウムイオンの濃度を保つために過剰のアンモニウムイオン供給体を添加しなければならない。

【0087】

従って、複合水酸化物の製造方法では、反応槽内における反応水溶液の温度を 20 以上にすることで、核発生が制御が容易になり、粒度分布の範囲が狭く均質な複合水酸化物の製造に適した核を形成することができる。

【0088】

(アンモニウムイオン濃度)

複合水酸化物の製造方法では、反応槽内における反応水溶液中のアンモニウムイオンの濃度は、好ましくは 3 g / L ~ 25 g / L の範囲内で一定値に保持する。

【0089】

複合水酸化物の製造方法では、アンモニアは錯化剤として作用し、反応水溶液中のアンモニウムイオンの濃度が 3 g / L 未満であると、金属イオンの溶解度を一定に保持することができないため、形状及び粒径が整った板状の複合水酸化物の一次粒子が形成されず、ゲル状の核が生成しやすいため粒度分布も広がりやすい。

【0090】

一方、反応水溶液中のアンモニウムイオンの濃度が 25 g / L を越える濃度では、金属イオンの溶解度が大きくなりすぎ、反応水溶液中に残存する金属イオン量が増えて、組成のずれ等の問題が起こる。

【0091】

従って、複合水酸化物の製造方法では、反応槽内における反応水溶液中のアンモニウムイオンの濃度を 3 g / L ~ 25 g / L の範囲内で一定値に保持することにより、金属イオンの溶解度を所定の範囲に調整することができるので、形状及び粒径が整った複合水酸化物を形成することができ、その粒度分布も狭くすることができる。

【0092】

また、複合水酸化物の製造方法では、反応水溶液中のアンモニウムイオンの濃度が変動すると、金属イオンの溶解度が変動し、粒径の均一な水酸化物粒子が形成されないため、一定値に保持することが好ましい。例えば、複合水酸化物の製造方法では、反応水溶液中のアンモニウムイオンの濃度を、上限と下限の幅を 5 g / L 程度として所望の濃度に保持することが好ましい。

【 0 0 9 3 】

なお、複合水酸化物の製造方法では、アンモニア水溶液に含まれるアンモニウムイオン供給体は特に限定されないが、例えば、アンモニア、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム、フッ化アンモニウム等を使用することができる。

【 0 0 9 4 】

また、後述する正極活物質の製造方法に従って正極活物質を得た場合には、複合水酸化物の組成比 (N i : C o : A l) は、正極活物質においても維持されるため、複合水酸化物の組成比は、得ようとする正極活物質と同様となるように調整しておく必要がある。

【 0 0 9 5 】

上述した通り、複合水酸化物の製造方法では、リチウム以外の全金属の原子 x に対するアルミニウムの原子比 y が、0 . 1 ~ 0 . 2 となるように調整されていることが好ましいため、正極活物質中のアルミニウムの含有量も、複合水酸化物と同じ原子比となるように調整されていることが好ましい。

【 0 0 9 6 】

また、複合水酸化物の製造方法では、アルミニウムを複合水酸化物からなる正極活物質の粒子の内部に均一に分布させるためには、原料となる複合水酸化物の段階で、アルミニウムを粒子の内部に均一に分布させておくことが望ましい。

【 0 0 9 7 】

[4 . 非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法]

本実施の形態にかかる非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法 (以下、単に「正極活物質の製造方法」と呼称する場合もある。) は、上述したリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物からなる非水系電解質二次電池用正極活物質の結晶構造、組成、平均粒径及び粒度分布となるように製造できるのであれば、特に限定されないが、後述する正極活物質の製造方法を採用すれば、より確実に正極活物質を製造できるので、好ましい。

【 0 0 9 8 】

正極活物質の製造方法は、正極活物質の原料となるニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を熱処理する熱処理工程と、熱処理後の粒子に対してリチウム化合物を混合して混合物を形成する混合工程と、混合工程で形成された混合物を焼成する焼成工程とを有している。そして、正極活物質の製造方法では、焼成された焼成物を解砕することによってリチウムニッケル複合酸化物、つまり、正極活物質を得ることができる。

【 0 0 9 9 】

ここで、解砕とは、焼成時に二次粒子間の焼結ネッキング等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、二次粒子を殆ど破壊することなく二次粒子を分離させて凝集体をほぐす操作のことである。

【 0 1 0 0 】

< 4 - 1 . 熱処理工程 >

熱処理工程は、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物 (以下、単に「複合水酸化物」ともいう。) を加熱して熱処理を行うことで、複合水酸化物に含有されている水分を除去する工程である。正極活物質の製造方法では、この熱処理工程を省略することもできるが、粒子に熱処理を施すことで、焼成工程まで粒子中に残留している水分を減少させて複合水酸化物を複合酸化物に転換し、製造される正極活物質中の金属の原子数やリチウムの原子数の割合のばらつきを防ぐことができる。

【 0 1 0 1 】

熱処理工程では、正極活物質中の金属の原子数やリチウムの原子数の割合にばらつきが生じない程度に水分が除去できればよいので、必ずしも全ての複合水酸化物を複合酸化物に転換する必要はない。

【 0 1 0 2 】

熱処理工程において、複合水酸化物は残留水分が除去される温度まで加熱されればよく、その熱処理温度は特に限定されないが、300 ~ 800 とすることが好ましい。熱

10

20

30

40

50

処理温度が300 未満では、複合水酸化物の分解が十分に進行せず、熱処理工程を行った意義が薄れるため工業的に適当でない。一方、熱処理温度が800 を超えると、複合水酸化物に転換された粒子が焼結して凝集することがある。

【0103】

熱処理工程において、熱処理を行う雰囲気は特に制限されるものではなく、簡易的に与える空気気流中において行うことが好ましい。

【0104】

熱処理工程において、熱処理時間は特に制限されないが、熱処理時間が1 時間未満では、複合水酸化物中の残留水分の除去が十分に行われない場合があるので、少なくとも1 時間以上が好ましく、2 時間～15 時間がより好ましい。

10

【0105】

熱処理工程において、熱処理に用いられる設備は特に限定されるものではなく、複合水酸化物を空気気流中で加熱できるものであれば良く、送風乾燥器、ガス発生がない電気炉等が好適に使用される。

【0106】

< 4 - 2 . 混合工程 >

混合工程は、熱処理工程において熱処理された粒子（以下、単に「熱処理粒子」ともいう。）と、リチウムを含有する物質（以下、単に「リチウム含有物」ともいう。）例えば、リチウム化合物とを混合して、リチウム混合物を得る工程である。

【0107】

20

ここで、熱処理粒子とは、熱処理工程において残留水分を除去されたニッケル複合水酸化物や、熱処理工程で酸化物に転換されたニッケル複合酸化物粒子、又はそれらの混合粒子である。

【0108】

熱処理粒子とリチウム含有物とは、リチウム混合物中のリチウム以外の金属の原子数、即ち、ニッケル、コバルト及び添加元素の原子数の和（ Me ）と、リチウムの原子数（ Li ）との比（ Li / Me ）が、 $0.95 \sim 1.15$ 、より好ましくは $1.0 \sim 1.10$ となるように混合される。つまり、混合工程では、リチウム混合物における Li / Me が、正極活物質における Li / Me と同じになるように混合される。これは、焼成工程前後で、 Li / Me は変化しないので、この混合工程で混合する Li / Me が正極活物質における Li / Me となるからである。

30

【0109】

混合工程では、リチウム混合物を形成するために使用されるリチウム含有物は特に限定されるものではないが、リチウム化合物であれば、例えば、水酸化リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウム、又はそれらの混合物等が、入手が容易であるという点で好ましい。特に、取り扱いの容易さ、品質の安定性を考慮すると、混合工程では、水酸化リチウムを用いることがより好ましい。

【0110】

混合工程では、リチウム混合物は、焼成前に十分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 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。

40

【0111】

混合工程では、混合処理に一般的な混合機を使用することができ、例えば、シェーカーミキサー、レーディゲミキサー、ジュリアミキサー、Vブレンダー等を用いることができる。これらの混合機を用いる場合には、複合水酸化物粒子等の形骸が破壊されない程度で、熱処理粒子とリチウム含有物とが十分に混合されればよい。

【0112】

< 4 - 3 . 焼成工程 >

焼成工程は、混合工程で得られたリチウム混合物を焼成して、焼成物を得る工程である。そして、正極活物質の製造方法では、焼成工程で得られた焼成物を解砕することにより

50

、リチウムニッケル複合酸化物を得ることができる。焼成工程においてリチウム混合物を焼成すると、熱処理粒子に、リチウムを含有する物質中のリチウムが拡散するので、リチウムニッケル複合酸化物が形成される。

【0113】

焼成工程では、リチウム混合物の焼成を700 ～ 950 で行い、特に720 ～ 820 で行うことが好ましい。リチウム混合物の焼成温度が700 未満であると、熱処理粒子中へのリチウムの拡散が十分に行われなくなり、余剰のリチウムや未反応の粒子が残ったり、結晶構造が十分整わなくなったりして、十分な電池特性が得られないという問題が生じる。

【0114】

一方、リチウム混合物の焼成温度が950 を超えると、熱処理粒子間で激しく焼結が生じると共に、異常粒成長を生じる可能性がある。その結果、焼成工程では、焼成後の粒子が粗大となってしまう粒子形態（球状二次粒子の形態）を保持できなくなる可能性があり、正極活物質を形成したときに、比表面積が低下して正極の抵抗が上昇して電池容量が低下するという問題が生じる。

【0115】

従って、焼成工程では、リチウム混合物の焼成を700 ～ 950 で行い、特に720 ～ 820 で行うことが好ましい。

【0116】

焼成工程では、リチウム混合物の焼成時間を少なくとも3時間以上とすることが好ましく、より好ましくは、6時間～24時間である。リチウム混合物の焼成時間が3時間未満では、リチウムニッケル複合酸化物の生成が十分に行われないことがあるからである。

【0117】

特に、リチウム含有物として、水酸化リチウムや炭酸リチウム等を使用した場合には、700 ～ 950 の温度で焼成する前に、350 ～ 550 の温度で1時間～10時間程度保持して仮焼することが好ましい。つまり、この場合には、水酸化リチウムや炭酸リチウム等の融点又は反応温度において、リチウム混合物を仮焼することが好ましい。仮焼では、リチウム混合物を、水酸化リチウムや炭酸リチウム等の融点付近又は反応温度付近で保持すれば、熱処理粒子へのリチウムの拡散が十分に行われ、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という利点が得られる。

【0118】

焼成工程では、リチウム混合物の焼成時の雰囲気は、酸化性雰囲気とすることが好ましく、特に、酸素濃度が18容量%～100容量%の雰囲気とすることがより好ましい。即ち、リチウム混合物の焼成は、大気又は酸素気流中で行うことが好ましい。これは、酸素濃度が18容量%未満であると、熱処理された粒子に含まれるニッケル複合水酸化物を十分に酸化できず、リチウムニッケル複合酸化物の結晶性が十分でない状態になる可能性があるからである。特に、焼成工程では、電池特性を考慮すると、リチウム混合物の焼成を、酸素気流中で行うことが好ましい。

【0119】

なお、リチウム混合物の焼成に用いられる炉は、特に限定されるものではなく、大気又は酸素気流中でリチウム混合物を加熱できるものであれば良く、例えば、ガス発生がない電気炉が好ましく、バッチ式又は連続式の炉を何れも用いることができる。

【0120】

以上で説明した通り、核生成工程では、核生成が優先して起こり、核の成長は殆ど生じない。逆に、粒子成長工程では、核成長のみが生じ、殆ど新しい核は生成しない。このため、核生成工程では、粒度分布の範囲が狭く、均質な核を形成させることができ、また、粒子成長工程では、均質に核を成長させることができる。よって、正極活物質の製造方法では、粒度分布の範囲が狭く、均質な正極活物質を得ることができる。

【0121】

また、正極活物質の製造方法では、反応水溶液のpHの調整をするだけで、1つの反応

10

20

30

40

50

槽内において核生成工程と粒子成長工程を分離して行うことができる。従って、正極活物質の製造方法は、容易で且つ大規模生産に適したものであることから、その工業的価値はきわめて大きいといえる。

【実施例】

【0122】

以下、実施例及び比較例を用いて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例及び比較例に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例では、複合水酸化物の製造、正極活物質及び二次電池の作製には、和光純薬工業株式会社製の試薬（特級）の各試料を使用した。

【0123】

また、実施例及び比較例では、複合水酸化物、また、この複合水酸化物を原料として作製した正極活物質について、以下の通りに平均粒径及び粒度分布を確認した。

【0124】

<平均粒径及び粒度分布の測定>

複合水酸化物、正極活物質の平均粒径及び粒度分布（ $\{ (D_{90} - D_{10}) / \text{平均粒径} \}$ 値）は、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置（日機装株式会社製、マイクロトラックHRA）を用いて測定した体積積算値から算出した。

【0125】

また、X線回折測定装置（パナリティカル社製、X'Pert PRO）により結晶構造を確認し、得られた複合水酸化物及び正極活物質の組成は、試料を溶解した後、ICP発光分光分析法により確認した。

【0126】

[実施例1]

<複合水酸化物製造工程>

複合水酸化物は、以下のように作成した。

【0127】

まず、実施例1では、反応槽（5L）内に水を0.9L入れて攪拌しながら、槽内温度を50℃に設定し、反応槽に窒素ガスを流通させて窒素雰囲気とした。このときの反応槽内空間の酸素濃度は、2.0%であった。

【0128】

次に、実施例1では、反応槽内の水に、25%水酸化ナトリウム水溶液と25%アンモニア水を適量加えて、液温25℃を基準として測定するpH値として、槽内の反応液のpHが12.6となるように調整し、反応前水溶液を作製した。また、反応前水溶液中のアンモニウムイオンの濃度は、10g/Lとなるように調節した。

【0129】

（核生成工程）

次に、実施例1では、硫酸ニッケルと硫酸コバルトを水に溶かして、2.0mol/Lのニッケルコバルト混合水溶液を作製し、ニッケルコバルト混合水溶液中の各金属の元素モル比が、Ni : Co = 0.82 : 0.15となるように調整した。また、実施例1では、別途、アルミン酸ナトリウムを所定量の水に溶解してアルミン酸ナトリウム水溶液（アルミニウム及びナトリウムを含有する水溶液）を作製し、25%水酸化ナトリウム水溶液をアルミニウムに対するナトリウムの比（Na / Al）が1.7となるように添加した。

【0130】

次に、実施例1では、ニッケルコバルト混合水溶液を、反応槽内の反応前水溶液に、12.9mL/分で加え、同時に、アルミン酸ナトリウム水溶液、25%アンモニア水（アンモニア水溶液）、25%水酸化ナトリウム水溶液（アルカリ水溶液）も、反応槽内の反応前水溶液に一定速度で加えて反応水溶液を作製した。そして、実施例1では、反応水溶液中のアンモニウムイオンの濃度を10g/Lに保持した状態で、pH値を12.6（核生成pH値）に制御しながら、2分30秒間晶析を行って、核生成を行った。なお、実施例1では、アルミン酸ナトリウム水溶液の添加速度は、反応水溶液のスラリー中の金属元

10

20

30

40

50

素モル比が、 $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Al} = 0.76 : 0.14 : 0.10$ となるように調整した。

【0131】

(粒子成長工程)

その後、実施例1では、反応水溶液のpH値が、液温25を基準として測定するpH値として11.6(粒子成長pH値)になるまで、64%硫酸を添加した。

【0132】

次に、実施例1では、液温25を基準として測定するpH値として、反応水溶液のpH値が11.6に到達した後、ニッケルコバルト混合水溶液、アルミン酸ナトリウム水溶液、25%アンモニア水、25%水酸化ナトリウム水溶液の供給を再開し、pH値を11.6に制御したまま、4時間晶析を継続し粒子成長を行った。そして、実施例1では、得られた生成物を水洗、濾過、乾燥させると、粒子が得られた。

10

【0133】

実施例1では、得られた粒子を水洗し、水洗後の粒子を化学分析したところ、その組成は、 $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.10}(\text{OH})_2 \cdot (0.5)$ であった。実施例1では、得られたニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の粒度分布を測定したところ、平均粒径は6.9 μm であり、 $[(D_{90} - D_{10}) / \text{平均粒径}]$ 値は0.48であった。

【0134】

また、実施例1では、得られたニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物について、走査電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)(株式会社日立ハイテクノロジース製、S-4700)で観察したところ、図1に示した観察像から明らかなように、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物は略球状であり、粒径が略均一に揃っていることが確認された。

20

【0135】

<正極活物質製造工程>

実施例1では、得られたニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を、空気気流中(酸素:21容量%)にて、温度700で6時間の熱処理を行い、粒子を回収した。

【0136】

また、実施例1では、 $\text{Li} / \text{Me} = 1.02$ となるように水酸化リチウムを秤量し、回収した粒子と混合して混合物を形成した。混合は、シェーカーミキサー装置(ウィリー・エ・パッコーフェン(WAB)社製、TURBULA Type T2C)を用いて行った。

30

【0137】

実施例1では、得られた混合物を酸素気流中(酸素:100容量%)にて、500で4時間仮焼した後、730で24時間焼成し、冷却した後に解砕して正極活物質を得た。

【0138】

実施例1では、得られた正極活物質の粒度分布を測定したところ、平均粒径は6.4 μm であり、 $[(D_{90} - D_{10}) / \text{平均粒径}]$ 値は0.47であった。

【0139】

また、実施例1では、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物と同様の方法で、得られた正極活物質のSEM観察したところ、図2に示した観察像から明らかなように、正極活物質は略球状であり、粒径が略均一に揃っていることが確認された。

40

【0140】

また、実施例1では、得られた正極活物質を、Cu-K線による粉末X線回折で分析したところ、六方晶の層状結晶リチウムニッケルコバルト複合酸化物単相であることが確認された。

【0141】

また、実施例1では、得られた正極活物質の化学分析を行ったところ、Liが7.6質量%、Niが46質量%、Coが8.7質量%、Alが2.9質量%の組成であり、Li

50

$1.016\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$ （リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物）であることが確認された。

【0142】

<電池評価>

次に、実施例1では、得られた正極活物質の初期容量評価を、以下のようにして行った。

【0143】

まず、実施例1では、正極活物質の粉末70質量%に、アセチレンブラック20質量%及びPTFE（polytetrafluoroethylene）10質量%を混合し、ここから150mgを取り出して、ペレットを作製し正極とした。実施例1では、負極としてリチウム金属を用い、電解液には1Mの LiClO_4 を支持塩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）の等量混合溶液（富山薬品工業製）を用いた。次に、実施例1では、露点が-80℃に管理されたAr雰囲気グローブボックス中で、得られた正極、負極及び等量混合溶液を用いて、図3に示すような2032型のコイン電池を作製した。

【0144】

次に、実施例1では、作製したコイン電池を24時間程度放置し、開路電圧OCV（open circuit voltage）が安定した後、正極に対する電流密度を $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ として、カットオフ電圧4.3Vまで充電して初期充電容量とし、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。

【0145】

なお、実施例1では、反応条件、アルミン酸ナトリウム中のアルミニウムに対するナトリウム比、得られたニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の組成、粒度分布を表1に、得られた正極活物質の組成、初期放電容量、200サイクル後の放電容量、DSC測定によって得られた最大発熱ピーク高さを表2に示した。また、後述する実施例2～実施例11及び比較例1～比較例10についても、実施例1と同様にまとめてまとめた。

【0146】

[実施例2]

実施例2では、アルミン酸ナトリウム水溶液を作製する際に、25%水酸化ナトリウム水溶液を、アルミニウムに対するナトリウムの比が2.7となるように添加した以外は実施例1と同様に、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及びそれを原料とした正極活物質を得ると共に、それらを評価して、その結果を表1及び表2にまとめた。

【0147】

[実施例3]

実施例3では、核生成工程の核生成pH値を13.2とした以外は実施例1と同様に、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及びそれを原料とした正極活物質を得ると共に、それらを評価して、その結果を表1及び表2にまとめた。

【0148】

[実施例4]

実施例4では、粒子成長工程の粒子成長pH値を10.8とした以外は実施例1と同様に、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及びそれを原料とした正極活物質を得ると共に、それらを評価して、その結果を表1及び表2にまとめた。

【0149】

[実施例5]

実施例5では、複合水酸化物製造工程において、金属元素がモル比で $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}=0.69:0.13:0.18$ となるように反応水溶液を調製して晶析した以外は実施例1と同様に、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及びそれを原料とした正極活物質を得ると共に、それらを評価して、その結果を表1及び表2にまとめた。

【0150】

[実施例6]

実施例 6 では、槽内温度を 30 に設定した以外は実施例 1 と同様にして、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及びそれを原料とした正極活物質を得ると共に、それら
を評価して、その結果を表 1 及び表 2 にまとめた。

【0151】

[実施例 7]

実施例 7 では、複合水酸化物製造工程において、アンモニウムイオンの濃度を 20 g / L にした以外は実施例 1 と同様にして、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及びそれを原料とした正極活物質を得ると共に、それら
を評価して、その結果を表 1 及び表 2 にまとめた。

【0152】

[実施例 8]

実施例 8 では、正極活物質製造工程において、焼成温度を 820 にした以外は実施例 1 と同様にして、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及びそれを原料とした正極活物質を得ると共に、それら
を評価して、その結果を表 1 及び表 2 にまとめた。

【0153】

[実施例 9]

実施例 9 では、正極活物質製造工程において、熱処理温度を 350 にした以外は実施例 1 と同様にして、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及びそれを原料とした正極活物質を得ると共に、それら
を評価して、その結果を表 1 及び表 2 にまとめた。

【0154】

[実施例 10]

実施例 10 では、正極活物質製造工程において、熱処理を行わなかったこと以外は実施例 1 と同様にして、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及びそれを原料とした正極活物質を得ると共に、それら
を評価して、その結果を表 1 及び表 2 にまとめた。

【0155】

[実施例 11]

実施例 11 では、正極活物質製造工程において、焼成温度を 900 とした以外は実施例 1 と同様にして、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及びそれを原料とした正極活物質を得ると共に、それら
を評価して、その結果を表 1 及び表 2 にまとめた。

【0156】

[比較例 1]

比較例 1 では、アルミン酸ナトリウム水溶液を作製する際に、25 % 水酸化ナトリウム水溶液を、アルミニウムに対するナトリウムの比が 1 . 0 となるように添加した以外は実施例 1 と同様にして、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及びそれを原料とした正極活物質を得ると共に、それら
を評価して、その結果を表 1 及び表 2 にまとめた。

【0157】

[比較例 2]

比較例 2 では、アルミン酸ナトリウム水溶液を作製する際に、25 % 水酸化ナトリウム水溶液を、アルミニウムに対するナトリウムの比が 3 . 5 とした以外は実施例 1 と同様にして、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及びそれを原料とした正極活物質を得ると共に、それら
を評価して、その結果を表 1 及び表 2 にまとめた。

【0158】

[比較例 3]

比較例 3 では、核生成工程の核生成 pH 値を 13 . 6 とした以外は実施例 1 と同様にして、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及びそれを原料とした正極活物質を得ると共に、それら
を評価して、その結果を表 1 及び表 2 にまとめた。

【0159】

[比較例 4]

比較例 4 では、核生成工程の核生成 pH 値を 11 . 8 とした以外は実施例 1 と同様にして、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及びそれを原料とした正極活物質を得る

10

20

30

40

50

と共に、それらを評価して、その結果を表 1 及び表 2 にまとめた。

【 0 1 6 0 】

[比較例 5]

比較例 5 では、粒子成長工程の粒子成長 pH 値を 12.2 とした以外は実施例 1 と同様に、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及びそれを原料とした正極活物質を得ると共に、それらを評価して、その結果を表 1 及び表 2 にまとめた。

【 0 1 6 1 】

[比較例 6]

比較例 6 では、粒子成長工程の粒子成長 pH 値を 10.3 とした以外は実施例 1 と同様に、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及びそれを原料とした正極活物質を得ると共に、それらを評価して、その結果を表 1 及び表 2 にまとめた。

【 0 1 6 2 】

[比較例 7]

比較例 7 では、複合水酸化物製造工程において、金属元素がモル比で $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Al} = 0.82 : 0.15 : 0.03$ となるように反応水溶液を調製して晶析した以外は実施例 1 と同様に、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及びそれを原料とした正極活物質を得ると共に、それらを評価して、その結果を表 1 及び表 2 にまとめた。

【 0 1 6 3 】

[比較例 8]

比較例 8 では、複合水酸化物製造工程において、金属元素がモル比で $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Al} = 0.65 : 0.12 : 0.23$ となるように反応水溶液を調製して晶析した以外は実施例 1 と同様に、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及びそれを原料とした正極活物質を得ると共に、それらを評価して、その結果を表 1 及び表 2 にまとめた。

【 0 1 6 4 】

[比較例 9]

比較例 9 では、複合水酸化物製造工程において、アンモニア水溶液を添加しなかった以外は実施例 1 と同様に、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及びそれを原料とした正極活物質を得ると共に、それらを評価して、その結果を表 1 及び表 2 にまとめた。

【 0 1 6 5 】

[比較例 10]

比較例 10 では、複合水酸化物製造工程において、アルミニウム源としてアルミン酸ナトリウム水溶液ではなく、0.1 mol/L の硫酸アルミニウム水溶液を使用した以外は実施例 1 と同様に、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及びそれを原料とした正極活物質を得ると共に、それらを評価して、その結果を表 1 及び表 2 にまとめた。

【 0 1 6 6 】

10

20

30

40

【表 1】

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

【表 2】

	組成	初期 放電容量 [mAh/g]	200 サイクル後 放電容量 [mAh/g]	最大発熱 ピーク高さ [cal/sec/g]	平均粒径 [μm]	(D90-D10) /平均粒径
実施例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
実施例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
実施例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
実施例4	$\text{Li}_{1.019}\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$	184	97	1.4	6.1	0.46
実施例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
実施例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
実施例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
実施例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
実施例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
実施例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
実施例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
比較例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
比較例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
比較例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
比較例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
比較例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
比較例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
比較例7	$\text{Li}_{1.016}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	195	87	2.1	7.0	0.49
比較例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
比較例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
比較例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

【0168】

(評価)

実施例1～実施例11で得られたニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及び正極活物質は、平均粒径及び粒度分布の広がりを示す指標である〔(D90-D10)/平均粒径〕値のいずれもが好ましい範囲にあり、粒径分布が良好で粒径がほぼ揃った粒子となっていた。これらの正極活物質を用いたコイン型電池は、初期放電容量が高く、サイクル特性に優れ、安全性も高いものとなっており、優れた特性を有した電池となっていた。

【0169】

一方、比較例1及び比較例2で得られたニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及び正極活物質は、アルミン酸ナトリウム中のアルミニウムに対するナトリウムの比が好適な範囲に無いため、ニッケル、コバルトとアルミニウムが均一に共沈せず、微粒や凝集粒子が生成し、粒度分布が広がっていた。また、比較例1及び比較例2では、微細な正極活物質は表面積が大きいため優先的に電池反応が起こり、急激に劣化が進むことから、得られた正極活物質を用いて作製したコイン電池はサイクル特性が悪化した。

【0170】

比較例3で得られたニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及び正極活物質は、核生成工程のpH値が13.4より高いため、反応水溶液がゲル化し、粒度分布が広がっていた。また、比較例3では、比較例1及び比較例2と同様にして、得られた正極活物質

を用いて作製したコイン電池のサイクル特性が悪化した。

【0171】

比較例4で得られたニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及び正極活物質は、核生成工程のpH値が12.0より低いため、核生成と共に核の成長反応が生じ、形成される核の粒度分布の範囲が広くなり、その結果粒度分布が広がっていた。また、比較例4では、比較例1及び比較例2と同様にして、得られた正極活物質を用いて作製したコイン電池のサイクル特性が悪化した。

【0172】

比較例5で得られたニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及び正極活物質は、粒子成長工程のpH値が12.0より高いため、粒子成長行程中に新たな核が生成し粒度分布が広がっていた。また、比較例5では、比較例1及び比較例2と同様にして、得られた正極活物質を用いて作製したコイン電池のサイクル特性が悪化した。

10

【0173】

比較例6で得られたニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及び正極活物質は、粒子成長工程のpH値が10.5より低いため、ニッケルとコバルトが共沈しにくくなり、それぞれが単独析出して粒度分布が広がっていた。また、比較例6では、比較例1及び比較例2と同様にして、得られた正極活物質を用いて作製したコイン電池のサイクル特性が悪化した。

【0174】

比較例7で得られたニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及び正極活物質は、正極活物質中のリチウム以外の全金属原子に対するアルミニウムの原子比が0.1よりも低いため、得られた正極活物質を用いて作製したコイン電池のサイクル特性、安全性が低くなった。

20

【0175】

比較例8で得られたニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及び正極活物質は、正極活物質中のリチウム以外の全金属原子に対するアルミニウムの原子比が0.20よりも高いため、層状構造を維持できず、得られた正極活物質を用いて作製したコイン電池の放電容量、サイクル特性が共に大幅に悪化した。

【0176】

比較例9で得られたニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及び正極活物質は、アンモニア水を添加していないため、複合水酸化物の溶解度が減少して粒子成長行程中に新たな核が生成し粒度分布が広がっていた。また、比較例9では、比較例1及び比較例2と同様にして、得られた正極活物質を用いて作製したコイン電池のサイクル特性が悪化した。

30

【0177】

比較例10で得られたニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及び正極活物質は、アルミニウム源として硫酸アルミニウム水溶液を用いたため、水酸化アルミニウムが単独で析出しまい、粒度分布が広がっていた。また、比較例10では、比較例1及び比較例2と同様にして、得られた正極活物質を用いて作製したコイン電池のサイクル特性が悪化した。

40

【0178】

以上の結果より、実施例1～実施例11の製法によりニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物及び正極活物質を製造すれば、この正極活物質を用いた非水系電解質二次電池は、初期放電容量が高く、サイクル特性に優れ、安全性も高いものとなり、優れた特性を有した電池となることが確認できた。

【産業上の利用可能性】

【0179】

本発明にかかる正極活物質を非水系電解質二次電池の材料として使用すると、優れたサイクル特性と安全性を有し、小型化、高出力化が可能であることから、搭載スペースに制約を受ける電気自動車用電池材料として好適である。

50

【 0 1 8 0 】

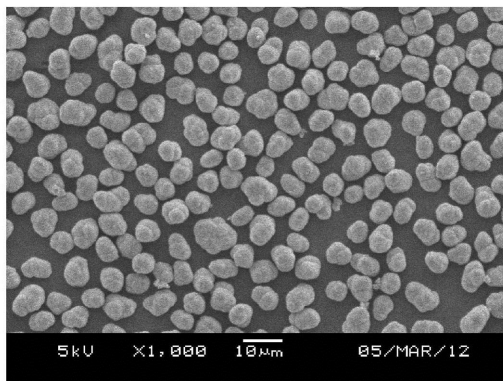
なお、本発明にかかる正極活物質は、純粹に電気エネルギーで駆動する電気自動車用のみならず、ガソリンエンジンやディーゼルエンジンなどの燃焼機関と併用するいわゆるハイブリッド車用の電池材料としても用いることができる。

【符号の説明】

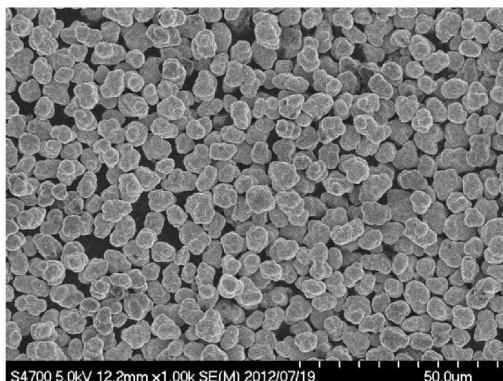
【 0 1 8 1 】

1 リチウム金属負極、2 セパレータ（電解液含浸）、3 正極（評価用電極）、4 ガasket、5 負極缶、6 正極缶、7 集電体

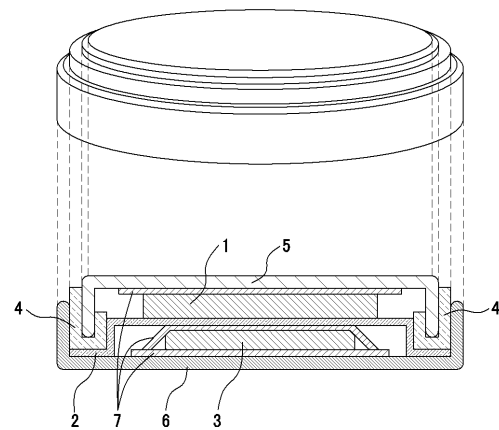
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 森 建作

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

審査官 壺内 信吾

(56)参考文献 特開 2 0 1 3 - 1 4 7 4 1 6 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 1 / 0 9 9 4 9 4 (W O , A 1)

特開 2 0 0 9 - 2 9 8 6 7 9 (J P , A)

特開平 1 1 - 0 6 0 2 4 4 (J P , A)

特開 2 0 1 0 - 2 5 7 6 2 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 1 G 1 / 0 0 - 9 9 / 0 0

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2

H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 3 9