

(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2020-47584

(P2020-47584A)

(43) 公開日 令和2年3月26日(2020.3.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/525 (2010.01)	H O 1 M 4/525	5 H O 5 0
H O 1 M 4/505 (2010.01)	H O 1 M 4/505	
H O 1 M 4/1391 (2010.01)	H O 1 M 4/1391	

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2019-123792 (P2019-123792)	(71) 出願人	000000918
(22) 出願日	令和1年7月2日 (2019.7.2)		花王株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2018-172816 (P2018-172816)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1 〇号
(32) 優先日	平成30年9月14日 (2018.9.14)	(74) 代理人	110000040
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		特許業務法人池内アンドパートナーズ
		(72) 発明者	赤木 隆一
			和歌山市湊1334番地 花王株式会社研 究所内
		(72) 発明者	平石 篤司
			和歌山市湊1334番地 花王株式会社研 究所内
		Fターム(参考)	5H050 AA01 AA08 BA16 BA17 CA08 CA09 DA04 DA10 DA18 EA02 EA04 EA09 EA10 EA28 GA02 GA10 GA11 GA22 HA02 HA11

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法

(57) 【要約】

【課題】一態様において、リチウムイオン二次電池の電池特性を向上できるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法の提供。

【解決手段】本開示は、一態様において、下記工程(1)及び(2)を有する、リチウム金属複合酸化物からなるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法に関する。

(1)(メタ)アクリル酸由来の構成単位と不飽和二塩基酸又はその無水物由来の構成単位とを含む共重合体である分散剤(成分A)と、ニッケル、コバルト、マンガン及びアルミニウムから選ばれる少なくとも1種の金属元素の塩(成分B)と、アルカリ(成分C)と、水性媒体とを混合し、ニッケル、コバルト、マンガン及びアルミニウムから選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む金属水酸化物を共沈物として析出させる工程。

(2)工程(1)で得られた金属水酸化物とリチウム化合物とを含む混合物を焼成し、リチウム金属複合酸化物を得る工程。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

下記工程 (1) 及び (2) を有する、リチウム金属複合酸化物からなるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

(1) (メタ) アクリル酸由来の構成単位 a 1 と不飽和二塩基酸又はその無水物由来の構成単位 a 2 とを含む共重合体である分散剤 (成分 A) と、ニッケル、コバルト、マンガン及びアルミニウムから選ばれる少なくとも 1 種の金属元素の塩 (成分 B) と、アルカリ (成分 C) と、水性媒体とを混合し、ニッケル、コバルト、マンガン及びアルミニウムから選ばれる少なくとも 1 種の金属元素を含む金属水酸化物を共沈物として析出させる工程。

10

(2) 工程 (1) で得られた金属水酸化物とリチウム化合物とを含む混合物を焼成し、リチウム金属複合酸化物を得る工程。

【請求項 2】

成分 A が、アンモニウム又は有機アミンで中和されたものである、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

成分 A の重量平均分子量が、25,000 以上 60,000 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

成分 A における構成単位 a 1 と構成単位 a 2 とのモル比 (a 1 / a 2) が 74 / 26 ~ 91 / 9 である、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の製造方法。

20

【請求項 5】

成分 A の平均カルボン酸濃度 (モル当量 / k g) が、14.0 モル当量 / k g 以上 16.0 モル当量 / k g 以下である、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 6】

下記工程 (3) 及び (4) を有するリチウムイオン二次電池用正極の製造方法。

(3) 請求項 1 から 5 のいずれかに記載の製造方法により得られるリチウムイオン二次電池用正極活物質、導電材及びバインダを混合して正極合材ペーストを得る工程。

(4) 正極集電体に正極合材ペーストを塗工する工程。

30

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本開示は、リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

リチウムイオン二次電池は、鉛蓄電池やニッケル水素電池等に比べ、重量や体積当たりのエネルギー密度が高いため、搭載電子機器の小型化、軽量化に寄与している。近年、自動車のゼロエミッションにむけた取り組みとして、ハイブリッド自動車や電機自動車が普及してきており、その燃費向上や走行距離の延長にリチウムイオン二次電池の性能アップが重要なカギとなっている。

40

【0003】

リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、リチウムコバルト複合酸化物やリチウムニッケル複合酸化物等のリチウム含有複合酸化物が広く用いられている。

電池特性を向上させる方法の 1 つとして、例えば、正極活物質の原料となる金属水酸化物粒子の粒子サイズを制御して高比表面積を有する正極活物質を用いることが提案されている。例えば、特許文献 1 では、コバルト化合物を含む溶液と、ポリアクリル酸ナトリウム等のアクリル系高分子分散剤及び中和剤を含む溶液とを混合することで、粒子サイズが小さく、粒度分布が狭い水酸化コバルト粒子が得られることが記載されている (同文献の段落 [0027]、[0037] 等) 。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2011-219328号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、従来の方法では、金属水酸化物粒子の粒子サイズの制御が十分ではない。電池特性をより向上するためには、微粒子や粗大粒子が少なく、粒度分布がより狭い粒径を有する金属水酸化物粒子を製造することが求められる。

【0006】

本開示は、一又は複数の実施形態において、リチウムイオン二次電池の電池特性を向上できるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法、及び、該正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池用正極の製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本開示は、一態様において、下記工程(1)及び(2)を有する、リチウム金属複合酸化物からなるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法(以下、「本開示の製造方法」ともいう)に関する。

(1)(メタ)アクリル酸由来の構成単位a1と不飽和二塩基酸又はその無水物由来の構成単位a2とを含む共重合体である分散剤(成分A)と、ニッケル、コバルト、マンガン及びアルミニウムから選ばれる少なくとも1種の金属元素の塩(成分B)と、アルカリ(成分C)と、水性媒体とを混合し、ニッケル、コバルト、マンガン及びアルミニウムから選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む金属水酸化物を共沈物として析出させる工程。

(2)工程(1)で得られた金属水酸化物とリチウム化合物とを含む混合物を焼成し、リチウム金属複合酸化物を得る工程。

【0008】

本開示は、その他の態様において、下記工程(3)及び(4)を有する、リチウムイオン二次電池用正極の製造方法に関する。

(3)本開示の製造方法により得られるリチウムイオン二次電池用正極活物質、導電材及びバインダを混合して正極合材ペーストを得る工程。

(4)正極集電体に正極合材ペーストを塗工する工程。

【発明の効果】

【0009】

本開示によれば、一態様において、リチウムイオン二次電池の電池特性を向上できるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法、又はリチウムイオン二次電池用正極の製造方法を提供できるという効果を奏し得る。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本開示は、一態様において、下記工程(1)及び(2)を有する、リチウム金属複合酸化物からなるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法に関する。

(1)(メタ)アクリル酸由来の構成単位a1と不飽和二塩基酸又はその無水物由来の構成単位a2とを含む共重合体である分散剤(成分A)と、ニッケル、コバルト、マンガン及びアルミニウムから選ばれる少なくとも1種の金属元素の塩(成分B)と、アルカリ(成分C)と、水性媒体とを混合し、ニッケル、コバルト、マンガン及びアルミニウムから選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む金属水酸化物を共沈物として析出させる工程。

(2)工程(1)で得られた金属水酸化物とリチウム化合物とを含む混合物を焼成し、リチウム金属複合酸化物を得る工程。

【0011】

本開示の効果発現のメカニズムの詳細は明らかではないが、以下のことが推定される。

本開示では、ニッケル、コバルト、マンガン及びアルミニウムから選ばれる少なくとも 1 種の金属元素の塩（成分 B）及びアルカリ（成分 C）と共に（メタ）アクリル酸由来の構成単位と不飽和二塩基酸又はその無水物由来の構成単位を含む共重合体のようなカルボン酸濃度の高い共重合体である分散剤（成分 A）を混合することで、金属水酸化物の析出速度が、ポリアクリル酸ナトリウム等のカルボン酸濃度の低いアクリル系重合体を分散剤として用いた場合に比べて遅くなり、一次粒子の粒子径がそろい、また、粒子間の凝集を抑制し、金属水酸化物粒子中に含まれる粗大粒子が低減し、金属水酸化物粒子の粒度分布をシャープにできると考えられる。このような金属水酸化物を正極活物質として用いると、充電・放電サイクルにおいて正極活物質の膨張・収縮が起こった際に活物質として作用しない粒子の発生が低減され、リチウムイオン二次電池の電池特性を向上できる。

10

但し、これらは推定であって、本開示はこれらメカニズムに限定して解釈されなくてもよい。

【0012】

[工程(1)]

工程(1)は、分散剤（成分 A）と塩（成分 B）とアルカリ（成分 C）と水性媒体とを混合し、金属水酸化物を共沈物として析出させる工程である。工程(1)において、後述するその他の成分をさらに混合してもよい。なお、成分 A、成分 B、成分 C、水性媒体及び必要に応じて任意成分を混合して得られる混合水溶液中で金属水酸化物を析出させることができれば、成分 A、成分 B、成分 C、水性媒体及びその他の成分を混合する順序は特に限定されなくてもよい。

20

例えば、工程(1)の一実施形態としては、成分 A を含む水溶液に、成分 B 及び成分 C を同時又は順次に添加し、それと同時に又はその後攪拌し、金属水酸化物を析出させる工程とすることができる。

工程(1)のその他の一実施形態としては、成分 B を含む水溶液に、成分 A 及び成分 C を同時又は順次に添加し、それと同時に又はその後攪拌し、金属水酸化物を析出させる工程とすることができる。

工程(1)のその他の実施形態としては、成分 A 及び成分 B を含む水溶液に、成分 C を添加し、それと同時にもしくはその後攪拌し、金属水酸化物を析出させる工程とすることができる。

30

【0013】

<分散剤（成分 A）>

工程(1)において混合される分散剤（成分 A）は、（メタ）アクリル酸由来の構成単位 a 1 と不飽和二塩基酸又はその無水物由来の構成単位 a 2 とを含む共重合体である。構成単位 a 1、a 2 は、それぞれ 1 種でもよいし、2 種以上の組合せであってもよい。また、成分 A は、1 種又は 2 種以上用いることができる。

（メタ）アクリル酸としては、一又は複数の実施形態において、アクリル酸、メタクリル酸、及びそれらの塩から選ばれる少なくとも 1 種が挙げられ、電池特性を向上させる観点から、アクリル酸又はその塩が好ましい。

不飽和二塩基酸又はその無水物としては、一又は複数の実施形態において、マレイン酸又はその塩、フマル酸又はその塩、イタコン酸又はその塩及び無水マレイン酸等が挙げられる。電池特性を向上させる観点から、マレイン酸又はその塩、及び無水マレイン酸から選ばれる少なくとも 1 種が好ましい。

40

上記の塩としては、アンモニウム塩、有機アミン塩、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも 1 種が挙げられる。

成分 A の具体例としては、金属水酸化物粒子の粒度分布を狭くする観点及び電池特性を向上させる観点から、アクリル酸 / マレイン酸共重合体又はその塩が好ましい。

【0014】

成分 A は、一又は複数の実施形態において、その他の構成単位を含むことができる。一又は複数の実施形態において、金属水酸化物粒子の粒度分布を狭くする観点及び電池特性

50

を向上させる観点から、成分 A である共重合体を構成する全構成単位中の構成単位 a 1 及び構成単位 a 2 の合計量は、好ましくは 90 モル % 以上、より好ましくは 95 モル % 以上、更に好ましくは 100 モル % である。

【0015】

成分 A における構成単位 a 1 と構成単位 a 2 とのモル比 (a 1 / a 2) は、共沈物の分散性の観点、金属水酸化物粒子の粒度分布を狭くする観点及び電池特性を向上させる観点から、74 / 26 ~ 91 / 9 が好ましく、74 / 26 ~ 90 / 10 がより好ましく、80 / 20 ~ 88 / 12 が更に好ましく、82 / 18 ~ 88 / 12 がより更に好ましい。

【0016】

分散剤 (成分 A) は、一又は複数の実施形態において、アンモニウム (塩) 又は有機アミン (塩) で中和されたものであってもよい。中和に用いるアンモニウム (塩) 又は有機アミン (塩) の具体例としては、アンモニア水溶液、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリブチルアミン、及び水酸化テトラメチルアンモニウム並びにこれらの塩から選ばれる少なくとも 1 種が挙げられる。成分 A の中和度は、特に限定されないが、共沈物の分散性の観点、金属水酸化物粒子の粒度分布を狭くする観点及び電池特性を向上させる観点から、成分 A に含まれる中和可能な官能基 (例えば、カルボキシ基) 100 モル % に対して、50 モル % ~ 200 モル % が好ましい。中和度は、例えば、pH 測定により算出できる。

なお、ここで用いた中和剤は成分 C とは異なり、成分 C には含まれない。

【0017】

分散剤 (成分 A) の製造方法は特に限定されなくてもよく、例えば、(メタ)アクリル酸と不飽和二塩基酸又はその無水物とを重合反応させることにより得られる。重合反応には、公知の重合開始剤や連鎖移動剤等を用いることができる。重合開始剤としては、例えば、過酸化水素等が挙げられる。連鎖移動剤としては、例えば、過酸化水素、メルカプトエタノール、イソプロピルアルコール、メルカプトプロピオン酸、四塩化炭素等が挙げられる。

【0018】

分散剤 (成分 A) の重量平均分子量は、金属水酸化物粒子の粒度分布を狭くする観点及び電池特性を向上させる観点から、25,000 以上が好ましく、30,000 以上がより好ましく、35,000 以上が更に好ましく、そして、60,000 以下が好ましく、58,000 以下がより好ましく、56,000 以下が更に好ましく、50,000 以下がより更に好ましく、45,000 以下がより更に好ましい。より具体的には、成分 A の重量平均分子量は、25,000 以上 60,000 以下が好ましく、30,000 以上 58,000 以下がより好ましく、35,000 以上 56,000 以下が更に好ましく、35,000 以上 50,000 以下がより更に好ましく、35,000 以上 45,000 以下がより更に好ましい。成分 A の重量平均分子量は、例えば、実施例に記載の方法により測定できる。

【0019】

分散剤 (成分 A) の分子中の平均カルボン酸濃度 (モル当量 / kg) は、共沈物の分散性の観点、金属水酸化物粒子の粒度分布を狭くする観点及び電池特性を向上させる観点から、14.0 モル当量 / kg 以上が好ましく、14.1 モル当量 / kg 以上がより好ましく、14.2 モル当量 / kg 以上が更に好ましく、また、同様の観点及び分散剤の製造の観点から、16.0 モル当量 / kg 以下が好ましく、15.5 モル当量 / kg 以下がより好ましく、15.0 モル当量 / kg 以下が更に好ましい。より具体的には、成分 A の分子中の平均カルボン酸濃度は、14.0 モル当量 / kg 以上 16.0 モル当量 / kg 以下が好ましく、14.0 モル当量 / kg 以上 15.5 モル当量 / kg 以下がより好ましく、14.1 モル当量 / kg 以上 15.0 モル当量 / kg 以下が更に好ましく、14.2 モル当量 / kg 以上 15.0 モル当量 / kg 以下がより更に好ましい。

分散剤 (成分 A) の分子中の平均カルボン酸濃度 (モル当量 / kg) は、分散剤の製造に用いた (メタ)アクリル酸及び不飽和二塩基酸の量から、計算により求めることができ

10

20

30

40

50

る。なお、(メタ)アクリル酸の塩、不飽和二塩基酸の塩、不飽和二塩基酸の無水物を用いた場合は、カルボン酸に換算して計算する。

【0020】

工程(1)において、分散剤(成分A)の配合量は、金属水酸化物粒子の粒度分布を狭くする観点及び電池特性を向上させる観点から、成分A、成分B、成分C、水性媒体及びその他の成分を混合して得られる混合水溶液中、0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上が更に好ましく、そして、過剰な分散剤の存在により金属元素の塩が凝集するのを防止する観点から、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、1質量%以下が更に好ましい。より具体的には、成分Aの配合量は、0.01質量%以上5質量%以下が好ましく、0.05質量%以上3質量%以下がより好ましく、0.1質量%以上1質量%以下が更に好ましい。成分Aが2種以上の組合せである場合、成分Aの配合量はそれらの合計配合量である。また、成分Aの配合量は酸換算の配合量である。

10

【0021】

<塩(成分B)>

工程(1)において混合される塩(成分B)は、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、マンガン(Mn)及びアルミニウム(Al)から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む塩である。塩としては、硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩、塩酸塩、酢酸塩等が挙げられ、共沈物の粒子径を制御しやすい観点から、硫酸塩、炭酸塩及び硝酸塩から選ばれる1種以上が好ましい。

20

共沈物の粒子径を制御しやすい観点から、Ni、Co、Mn及びAlから選ばれる少なくとも1種の硫酸塩、炭酸塩及び硫酸塩が好ましく、Ni、Co、Mn及びAlから選ばれる少なくとも1種の硫酸塩がより好ましい。成分Bは、1種でもよいし、2種以上の組合せであってもよい。

Niの硫酸塩としては、例えば、硫酸ニッケル(II)無水和物、硫酸ニッケル(II)・六水和物、硫酸ニッケル(II)・七水和物等が挙げられる。

Coの硫酸塩としては、例えば、硫酸コバルト(II)無水和物、硫酸コバルト(II)一水和物、硫酸コバルト(II)・七水和物等が挙げられる。

Mnの硫酸塩としては、例えば、硫酸マンガン(II)無水和物、硫酸マンガン(II)一水和物、硫酸マンガン(II)四水和物、硫酸マンガン(II)・五水和物、硫酸マンガン(II)・七水和物等が挙げられる。

30

Alの硫酸塩としては、例えば、硫酸アルミニウム(III)無水和物、硫酸アルミニウム(III)・十六水和物等が挙げられる。

【0022】

塩(成分B)の一実施形態としては、電池特性を向上させる観点から、Ni塩、Co塩及びAl塩を含むことが好ましい。すなわち、工程(1)で得られる金属水酸化物は、Ni、Co及びAlを含む3元系水酸化物であることが好ましい。

【0023】

塩(成分B)に含まれるNiの割合は、電池特性を向上させる観点から、成分Bに含まれるNi、Co、Mn及びAlの合計モル量に対してモル比で、0.5~0.9が好ましく、0.6~0.9がより好ましく、0.7~0.9が更に好ましい。

40

【0024】

工程(1)において、塩(成分B)の配合量は、粒度分布の制御と生産性の観点から、成分A、成分B、成分C、水性媒体及びその他の成分を混合して得られる混合水溶液中、5.0質量%以上が好ましく、8.0質量%以上がより好ましく、10.0質量%以上が更に好ましく、そして、30.0質量%以下が好ましく、20.0質量%以下がより好ましく、17.5質量%以下が更に好ましい。より具体的には、成分Bの配合量は、5.0質量%以上30.0質量%以下が好ましく、8.0質量%以上20.0質量%以下がより好ましく、10.0質量%以上17.5質量%以下が更に好ましい。成分Bが2種以上の組合せである場合、成分Bの配合量はそれらの合計配合量をいう。

50

【 0 0 2 5 】

工程 (1) において、成分 A、成分 B、成分 C、水性媒体及びその他の成分を混合して得られる混合水溶液中の分散剤 (成分 A) と塩 (成分 B) との質量比 (A / B) は、共沈物の分散性の観点、金属水酸化物粒子の粒度分布を狭くする観点及び電池特性を向上させる観点から、0 . 1 / 1 0 0 以上が好ましく、0 . 5 / 1 0 0 以上がより好ましく、1 . 0 / 1 0 0 以上が更に好ましく、そして、5 . 0 / 1 0 0 以下が好ましく、4 . 0 / 1 0 0 以下がより好ましく、2 . 0 / 1 0 0 以下が更に好ましい。より具体的には、質量比 A / B は、0 . 1 / 1 0 0 以上 5 . 0 / 1 0 0 以下が好ましく、0 . 5 / 1 0 0 以上 4 . 0 / 1 0 0 以下がより好ましく、1 . 0 / 1 0 0 以上 2 . 0 / 1 0 0 以下が更に好ましい。

【 0 0 2 6 】

< アルカリ (成分 C) >

工程 (1) において混合されるアルカリ (成分 C) としては、例えば、アンモニア、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。成分 C は、1 種単独でもよいし、2 種以上を併用してもよい。成分 C の配合量は、成分 A の配合量、各成分を混合して得られる混合水溶液の pH 等を考慮して適宜設定すればよい。成分 C の配合量は、具体的には、共沈物の粒子径を制御しやすい観点から、好ましくは 4 . 0 質量 % 以上、より好ましくは 6 . 0 質量 % 以上、更に好ましくは 7 . 0 質量 % 以上であり、同様の観点から好ましくは 2 5 . 0 質量 % 以下、より好ましくは 1 6 . 0 質量 % 以下、更に好ましくは 1 2 . 0 質量 % 以下である。より具体的には成分 C の配合量は、4 . 0 質量 % 以上 2 5 . 0 質量 % 以下が好ましく、6 . 0 質量 % 以上 1 6 . 0 質量 % 以下がより好ましく、6 . 0 質量 % 以上 1 2 . 0 質量 % 以下が更に好ましい。

【 0 0 2 7 】

< 水性媒体 >

工程 (1) において混合される水性媒体としては、例えば、イオン交換水、蒸留水、超純水等の水が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

< その他の成分 >

工程 (1) において混合されてもよいその他の成分としては、成分 A の中和剤、成分 B 以外の塩、pH 調整剤等が挙げられる。成分 A の中和剤としては、例えば、アンモニア水が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

工程 (1) において、成分 A、成分 B、成分 C、水性媒体及び必要に応じて任意成分を混合して得られる混合水溶液の温度は、共沈物を析出させやすい観点から、5 ~ 9 0 が好ましく、2 0 ~ 8 0 がより好ましく、2 5 ~ 7 0 が更に好ましく、3 0 ~ 6 5 がより更に好ましい。

【 0 0 3 0 】

工程 (1) は、一又は複数の実施形態において、析出させた金属水酸化物をろ過洗浄する工程と、洗浄後の金属水酸化物を乾燥する工程をさらに含んでもよい。

ろ過方法としては、例えば、加圧ろ過、減圧ろ過、ロータリーフィルタ、遠心分離、フィルタープレス、クロスフローろ過等が挙げられる。

洗浄方法としては、金属水酸化物に含まれる不純物を取り除く観点から、例えば、水、好ましくはイオン交換水で洗浄する。

乾燥条件としては、例えば、乾燥温度は 3 0 ~ 1 0 0 、乾燥時間は 1 時間 ~ 3 0 時間とすることができる。

【 0 0 3 1 】

工程 (1) で得られる金属水酸化物の比表面積は、電池特性を向上させる観点から、0 . 0 5 m² / g 以上好ましく、0 . 1 m² / g 以上がより好ましく、0 . 2 m² / g 以上が更に好ましく、そして、1 . 5 m² / g 以下が好ましく、1 . 3 m² / g 以下がより好ましく、1 . 0 m² / g 以下が更に好ましく、0 . 8 m² / g 以下がより更に好ましい。より具体的には、金属水酸化物の比表面積は、0 . 0 5 m² / g 以上 1 . 5 m² / g 以下が好まし

10

20

30

40

50

く、 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が更に好ましく、 $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより更に好ましい。本開示において、金属水酸化物の比表面積は、BET法を用いて測定でき、具体的には実施例に記載の方法を用いて測定できる。

【0032】

工程(1)で得られる金属水酸化物の体積平均粒径(D50)は、電池特性を向上させる観点から、 $1 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $5 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $8 \mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、そして、 $20 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $15 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $11 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。より具体的には、金属水酸化物の体積平均粒径(D50)は、 $1 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $5 \mu\text{m}$ 以上 $15 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $8 \mu\text{m}$ 以上 $11 \mu\text{m}$ 以下がより更に好ましい。本開示において、体積平均粒径(D50)は、レーザー回折散乱法によって測定される体積平均粒径であり、体積基準で求めた粒度分布の全体積を100%とした累積体積分布曲線において、累積体積が50%となる点の粒子径を意味する。体積平均粒径(D50)は、レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置を用いて測定でき、具体的には実施例に記載の方法で測定できる。

10

【0033】

工程(1)で得られる金属水酸化物のレーザー回折散乱法によって測定される粒度分布は、電池特性を向上させる観点から、狭い(シャープである)ことが好ましい。すなわち、金属水酸化物粒子は、レーザー回折散乱法によって測定される粒度分布において、粒径の小さい側から体積累積が10%に相当する粒径をD10とし、粒径の小さい側から体積累積が50%に相当する粒径をD50とし、粒径の小さい側から体積累積が90%に相当する粒径をD90とした場合、式： $(D90 - D10) / D50$ により算出される値が、1以下であることが好ましく、0.9以下がより好ましく、0.8以下が更に好ましい。

20

本開示において、式 $(D90 - D10) / D50$ により算出される値は、粒径のバラツキを示すものである。該数値が1を超えると、粒度分布が広い状態で微粒子又は粗大粒子が存在することを示し、該数値が1以下であると、粒度分布が狭い状態(シャープ)で微粒子や粗大粒子の混入が少ないことを示す。粒径D10及びD90は、レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置を用いて測定でき、具体的には実施例に記載の方法で測定できる。

30

【0034】

[工程(2)：焼成]

工程(2)は、工程(1)で得られた金属水酸化物とリチウム化合物とを含む混合物を焼成し、リチウム金属複合酸化物を得る工程である。

【0035】

工程(2)で用いられるリチウム化合物としては、水酸化リチウム、炭酸リチウム等が挙げられる。

【0036】

工程(2)において、金属水酸化物に含まれるNi、Co、Mn及びAlの合計モル量に対するリチウム化合物に含まれるLiのモル量の比(混合比)は、化合物の安定性の観点から、0.80以上が好ましく、0.90以上がより好ましく、0.95以上が更に好ましく、また、1.20以下が好ましく、1.10以下がより好ましく、1.05以下がさらに好ましい。より具体的には、金属水酸化物に含まれるNi、Co、Mn及びAlの合計モル量に対するリチウム化合物に含まれるLiのモル量の比(混合比)は、0.80~1.20が好ましく、0.90~1.10がより好ましく、0.95~1.05が更に好ましい。

40

【0037】

工程(2)の焼成条件としては、焼成温度は、結晶化反応を促進する観点から、 $650 \sim 1000$ が好ましく、 $700 \sim 950$ がより好ましく、 $750 \sim 900$ が更に好ましい。焼成時間は、結晶化反応の完結と生産性の観点から、3時間~20時間が好ましく、5時間~15時間がより好ましく、6時間~12時間が更に好ましい。

50

【0038】

工程(2)で得られるリチウム金属複合酸化物(正極活物質)としては、例えば、式(I)で表される化合物が挙げられる。



式(I)中、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 α は、 $0.9 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $0 \leq e \leq 1$ 、 $b + c + d + e = 1$ 、 $-0.2 \leq \alpha \leq 0.2$ を満たす。電池特性を向上させる観点から、 b は、 $0.5 \leq b \leq 0.9$ が好ましく、 $0.6 \leq b \leq 0.9$ がより好ましく、 $0.7 \leq b \leq 0.9$ 以下が更に好ましい。

式(I)中、 Me は、 F 、 P 、 Mg 、 Ca 、 Ba 、 Sr 、 Al 、 Cr 、 Fe 、 Ti 、 Zr 、 Y 、 Nb 、 Mo 、 Ta 、 W 、 Ce 及び La から選ばれる少なくとも1種である。リチウムイオン二次電池の放電容量を高くする観点から、 Me は、 F 、 Mg 、 Al 、 Cr 、 Fe 、 Ti 及び Zr から選ばれる1種以上が好ましく、 Al がより好ましい。

工程(2)で得られるリチウム金属複合酸化物(正極活物質)の具体例としては、例えば、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 等が挙げられる。

【0039】

[リチウムイオン電池用正極]

本開示は、その他の態様において、正極集電体と、前記正極集電体上に形成された合材層とを含むリチウムイオン電池用正極であって、前記合材層が、本開示の製造方法により製造された正極活物質、及び、バインダを含む、リチウムイオン二次電池用正極に関する。前記合材層は、必要に応じて導電材、増粘剤等の任意成分を含有することができる。

【0040】

正極集電体としては、例えば、銅箔、アルミニウム箔、ステンレス箔等の金属箔が挙げられる。

バインダは、活物質を集電体の表面につなぎとめる役割を果たすものである。バインダとしては、公知のバインダを用いることができ、具体的には、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ポリマー粒子等が挙げられる。

導電材は、充放電反応を効率的に行い、導電性を高めるためのものである。導電材としては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛等の炭素材料が挙げられる。

増粘剤としては、例えば、増粘多糖類、アルギン酸、カルボキシメチルセルロース、でんぷん、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。

【0041】

本開示の正極は、例えば、正極集電体上に本開示の製造方法で得られる正極活物質、導電材及びバインダを含む混合物を塗布した後、乾燥することにより得ることができる。

したがって、本開示は、その他の態様において、下記工程(3)及び(4)を有するリチウムイオン二次電池用正極の製造方法に関する。

(3) 本開示の製造方法により得られるリチウムイオン二次電池用正極活物質、導電材及びバインダを混合して正極合材ペーストを得る工程。

(4) 正極集電体に正極合材ペーストを塗工する工程。

【0042】

[リチウムイオン二次電池]

本開示は、一態様において、本開示の正極を含む、リチウムイオン二次電池に関する。本開示のリチウムイオン二次電池の一実施形態としては、本開示の正極、負極、電解液及びセパレータを有するものが挙げられる。負極、電解液及びセパレータは特に限定されなくてもよく、公知のものを用いることができる。

【0043】

上述した実施形態に関し、本発明はさらに以下の実施態様を開示する。

<1> 下記工程(1)及び(2)を有する、リチウム金属複合酸化物からなるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

10

20

30

40

50

(1) (メタ)アクリル酸由来の構成単位 a 1 と不飽和二塩基酸又はその無水物由来の構成単位 a 2 とを含む共重合体である分散剤 (成分 A) と、ニッケル、コバルト、マンガン及びアルミニウムから選ばれる少なくとも 1 種の金属元素の塩 (成分 B) と、アルカリ (成分 C) と、水性媒体とを混合し、ニッケル、コバルト、マンガン及びアルミニウムから選ばれる少なくとも 1 種の金属元素を含む金属水酸化物を共沈物として析出させる工程。

(2) 工程 (1) で得られた金属水酸化物とリチウム化合物とを含む混合物を焼成し、リチウム金属複合酸化物を得る工程。

< 2 > 下記工程 (1) 及び (2) を有する、< 1 > に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

10

(1) (メタ)アクリル酸由来の構成単位 a 1 とマレイン酸、フマル酸、イタコン酸及び無水マレイン酸から選ばれる 1 種以上由来の構成単位 a 2 とを含み、共重合体を構成する全構成単位中の構成単位 a 1 及び構成単位 a 2 の合計量が 90 モル % 以上であり、重量平均分子量が 25,000 以上 60,000 以下であり、平均カルボン酸濃度が 14.0 モル当量 / kg 以上 16.0 モル当量 / kg 以下である共重合体である分散剤 (成分 A) と、ニッケル、コバルト、マンガン及びアルミニウムから選ばれる少なくとも 1 種の金属元素の塩 (成分 B) と、アルカリ (成分 C) と、水性媒体とを混合し、ニッケル、コバルト、マンガン及びアルミニウムから選ばれる少なくとも 1 種の金属元素を含む金属水酸化物を共沈物として析出させる工程。

(2) 工程 (1) で得られた金属水酸化物とリチウム化合物とを含む混合物を焼成し、リチウム金属複合酸化物を得る工程。

20

< 3 > 下記工程 (1) 及び (2) を有する、< 1 > 又は < 2 > の何れか 1 つに記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

(1) (メタ)アクリル酸由来の構成単位 a 1 とマレイン酸、フマル酸、イタコン酸及び無水マレイン酸から選ばれる 1 種以上由来の構成単位 a 2 とを含み、共重合体を構成する全構成単位中の構成単位 a 1 及び構成単位 a 2 の合計量が 90 モル % 以上であり、重量平均分子量が 25,000 以上 60,000 以下であり、平均カルボン酸濃度が 14.0 モル当量 / kg 以上 16.0 モル当量 / kg 以下である共重合体である分散剤 (成分 A) 0.01 質量 % 以上 5 質量 % 以下と、ニッケル、コバルト、マンガン及びアルミニウムから選ばれる少なくとも 1 種の硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩からなる群から選ばれる 1 種以上 (成分 B) 5.0 質量 % 以上 30.0 質量 % 以下と、アンモニア、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムから選ばれる 1 種以上のアルカリ剤 (成分 C) 4.0 質量 % 以上 25.0 質量 % 以下と、水性媒体とを 5 以上 90 以下において混合し、ニッケル、コバルト、マンガン及びアルミニウムから選ばれる少なくとも 1 種の金属元素を含む、体積平均粒径 (D50) が 1 µm 以上 20 µm 以下であり、比表面積が 0.1 m² / g 以上 1.3 m² / g 以下である金属水酸化物を共沈物として析出させる工程。

30

(2) 工程 (1) で得られた金属水酸化物とリチウム化合物とを含み、金属水酸化物に含まれる Ni、Co、Mn 及び Al の合計モル量に対するリチウム化合物に含まれる Li のモル量の比が 0.80 以上 1.20 以下である混合物を焼成し、リチウム金属複合酸化物を得る工程。

40

< 4 > 下記工程 (1) 及び (2) を有する、< 1 > 乃至 < 3 > の何れか 1 つに記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

(1) (メタ)アクリル酸由来の構成単位 a 1 とマレイン酸、フマル酸、イタコン酸及び無水マレイン酸から選ばれる 1 種以上由来の構成単位 a 2 とを含み、構成単位 a 1 と構成単位 a 2 とのモル比が 74 / 26 ~ 91 / 9 であり、共重合体を構成する全構成単位中の構成単位 a 1 及び構成単位 a 2 の合計量が 90 モル % 以上であり、重量平均分子量が 30,000 以上 58,000 以下であり、平均カルボン酸濃度が 14.1 モル当量 / kg 以上 15.0 モル当量 / kg 以下である共重合体である分散剤 (成分 A) 0.1 質量 % 以上 1 質量 % 以下と、ニッケル、コバルト、マンガン及びアルミニウムから選ばれる少なくとも 1 種の硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩からなる群から選ばれる 1 種以上 (成分 B) 5.0 質

50

量%以上30.0質量%以下と、アンモニア、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムから選ばれる1種以上のアルカリ剤(成分C)4.0質量%以上25.0質量%以下と、水性媒体とを20以上80以下において混合し、ニッケル、コバルト、マンガン及びアルミニウムから選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む、体積平均粒径(D50)が5 μ m以上15 μ m以下であり、(D90-D10)/D50が0.8以下であり、比表面積が0.1m²/g以上1.0m²/g以下である金属水酸化物を共沈物として析出させる工程。

(2)工程(1)で得られた金属水酸化物とリチウム化合物とを含み、金属水酸化物に含まれるNi、Co、Mn及びAlの合計モル量に対するリチウム化合物に含まれるLiのモル量の比が0.90以上1.10以下である混合物を焼成し、リチウム金属複合酸化物を得る工程。

10

<5> 成分Bの配合量が8.0質量%以上20.0質量%以下であり、成分Cの配合量が6.0質量%以上16.0質量%以下である、<1>乃至<4>の何れか一つに記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

<6> 工程(2)で得られるリチウム金属複合酸化物(正極活物質)が、式(I)で表される化合物である、前記<1>乃至<5>の何れか一つに記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

$Li_aNi_bCo_cMn_dMeO_{2+\alpha} \cdots$ (I)

(式(I)中、a、b、c、d、e、 α は、0.9 a 1.2、0 b 1、0 c 1、0 d 1、0 e 1、b+c+d+e=1、-0.2 α 0.2を満たす。)

20

<7> 下記工程(3)及び(4)を有するリチウムイオン二次電池用正極の製造方法。

(3)前記<1>から<6>のいずれかに記載の製造方法により得られるリチウムイオン二次電池用正極活物質、導電材及びバインダを混合して正極合材ペーストを得る工程。

(4)正極集電体に正極合材ペーストを塗工する工程。

【実施例】

【0044】

以下、実施例により本開示を説明するが、本開示はこれに限定されるものではない。

【0045】

1. 分散剤(成分A)の調製

[分散剤A1]

30

攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素導入管、滴下ロートを備えた反応容器に、マレイン酸無水物 78.5g及びイオン交換水 80.0gを仕込み、55に加熱後、28質量%アンモニア水溶液 33.9gを滴下し、マレイン酸アンモニウム塩水溶液とした。このときのマレイン酸/アンモニア=100/70(モル比)である。

次に、窒素気流下で100まで加熱した後、この温度を維持しながら、80質量%アクリル酸水溶液 360.5g及び35質量%過酸化水素水溶液 209.9gをそれぞれ別の滴下ルートから3.5時間かけて滴下し重合反応を行った。滴下終了後、100で10時間熟成し、重合反応を完結させた。

反応終了後、冷却し、約40を保持しながらpHが6~8となるように28質量%アンモニア水溶液で中和後、イオン交換水をアクリル酸-マレイン酸共重合体が40質量%になるまで追加し、アクリル酸-マレイン酸共重合体[アクリル酸/マレイン酸=83/17(モル比)]のアンモニウム塩(分散剤A1)(中和度100モル%)を得た。分散剤A1の重量平均分子量は40000、平均カルボン酸濃度は14.7モル当量/kgである。

40

【0046】

[分散剤A2及びA3]

アクリル酸/マレイン酸のモル比が分散剤A2は80/20、分散剤A3は91/9になるように、マレイン酸無水物の量、80質量%アクリル酸水溶液の量、35質量%過酸化水素水溶液の量を適宜変更したこと以外、分散剤A1と同様にして、分散剤A2及びA3を調製した。分散剤A2の重量平均分子量は39000、平均カルボン酸濃度は14.

50

8 モル当量 / k g であり、分散剤 A 3 の重量平均分子量は 3 3 0 0 0、平均カルボン酸濃度は 1 4 . 3 モル当量 / k g である。

【 0 0 4 7 】

[分散剤 A 4]

反応容器に、マレイン酸無水物を添加せず、イオン交換水 8 0 . 0 g を仕込み、5 5 に加熱後、2 8 質量%アンモニア水溶液 3 3 . 9 g 加えたこと以外、分散剤 A 1 と同様に、分散剤 A 4 を調製した。分散剤 A 4 の重量平均分子量は 2 6 0 0 0、平均カルボン酸濃度は 1 3 . 9 モル当量 / k g である。

【 0 0 4 8 】

< 分散剤の重量平均分子量の測定 >

分散剤の重量平均分子量を、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) により下記条件で測定した。結果を表 1 に示した。

カラム: T S K P W X L + G 4000 P W X L + G 2500 P W X L (いずれも東ソー株式会社製)

カラム温度: 4 0

検出器: R I

溶離液: 0 . 2 m o l / L リン酸緩衝液 / アセトニトリル (9 / 1)

流速: 1 . 0 m L / m i n

注入量: 0 . 1 m L

標準: ポリエチレングリコール

【 0 0 4 9 】

2 . 金属水酸化物粒子の調製

[実施例 1]

分散剤 A 1 (重量平均分子量 4 0 , 0 0 0、濃度 4 0 質量%) 7 . 5 g と、濃度 2 5 質量%アンモニア水 1 4 9 . 6 g (アンモニア 2 . 2 モル) とを混合し、成分 A 水溶液を調製した。ここで用いたアンモニア水は中和剤であり、成分 C ではない。

成分 B として、硫酸ニッケル $NiSO_4$ 1 2 4 . 6 g (ニッケル換算 0 . 8 1 モル)、硫酸コバルト $CoSO_4$ 3 5 . 6 g (コバルト換算 0 . 2 3 モル)、及び硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)_3$ 1 9 . 7 g (アルミニウム換算 0 . 1 2 モル) と、イオン交換水 6 9 8 g とを混合し、成分 B 水溶液を調製した。

固形の水酸化ナトリウムを水に溶解して、水酸化ナトリウム水溶液 (水酸化ナトリウム濃度 2 5 質量%) 5 8 8 . 8 g (水酸化ナトリウム 3 . 6 8 モル) を成分 C 水溶液として調製した。

そして、成分 B 水溶液を高速攪拌装置を用いて攪拌しながら、そこに成分 A 水溶液を添加し、成分 C 水溶液を添加した。得られた混合水溶液 (温度 6 5) 中で共沈物が生じたのを確認した後、3 0 分間攪拌を継続した。

次に、共沈物を、減圧ろ過器を用いてろ過し、水で洗浄した後、8 0 で 1 0 時間乾燥し、実施例 1 の金属水酸化物粒子 (比表面積 0 . 3 m^2 / g) を得た。

【 0 0 5 0 】

[実施例 2]

分散剤 A 1 に代えて、分散剤 A 2 (重量平均分子量 3 9 , 0 0 0、濃度 4 0 質量%) を用いたこと以外、実施例 1 と同様に、実施例 2 の金属水酸化物粒子 (比表面積 0 . 3 m^2 / g) を得た。

【 0 0 5 1 】

[実施例 3]

分散剤 A 1 に代えて、分散剤 A 3 (重量平均分子量 3 3 , 0 0 0、濃度 4 0 質量%) を用いたこと以外、実施例 1 と同様に、実施例 3 の金属水酸化物粒子 (比表面積 0 . 3 m^2 / g) を得た。

【 0 0 5 2 】

[比較例 1]

10

20

30

40

50

分散剤 A 1 を添加しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 1 の金属水酸化物粒子（比表面積 $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ）を得た。

【0053】

[比較例 2]

分散剤 A 1 に代えて、分散剤 A 4（重量平均分子量 26,000、濃度 40 質量%）を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、比較例 2 の金属水酸化物粒子（比表面積 $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ）を得た。

【0054】

<金属水酸化物粒子の粒径の測定>

金属水酸化物粒子の粒度分布を、動的光散乱法による粒度分布測定装置（堀場製作所レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置 LA-920）を用いて測定した。測定は室温（25）下で実施した。測定された粒度分布において、粒径の小さい側から体積累積が 10% に相当する粒径（D10）、粒径の小さい側から体積累積が 50% に相当する粒径（D50、体積平均粒径）、粒径の小さい側から体積累積が 90% に相当する粒径（D90）を得た。結果を表 1 に示した。

また、（D90 - D10）/ D50 をそれぞれ算出し、結果を表 1 に示した。（D90 - D10）/ D50 の値が小さいほど粒度分布がシャープであることを示し、値が大きくなるほど粒度分布がブロードであることを示す。

【0055】

<金属水酸化物粒子の比表面積の測定>

比表面積測定装置（Micromeritics 社製、FlowSorbIII 2310）を用いて、窒素吸着法により測定した。

【0056】

3. 正極活物質の調製

乾燥後の金属水酸化物粒子（実施例 1～3 及び比較例 1～2） 130 g と水酸化リチウム一水和物 58.8 g からなる混合物を、ヘンシェルミキサーでせん断力をかけながら混合し、粉体混合物を得た。粉体混合物をマッフル炉で 900 で 10 時間の焼成を行い、正極活物質（リチウム金属複合酸化物： $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ ）を得た。焼成後の粉末を軽く解砕した後に、電池用評価に供した。

【0057】

4. バインダの調製

まず、MMA（メチルメタクリレート、和光純薬工業製） 74 g、EA（エチルアクリレート、和光純薬工業製） 120 g、AA（アクリル酸、和光純薬工業製） 6 g、及び、イオン交換水 340 g を、内容量 1 L のガラス製 4 つ口セパラブルフラスコに入れ、窒素雰囲気下で一定時間（0.5 時間）攪拌した。そして、フラスコ内の反応溶液を 70 付近まで昇温した後、イオン交換水 10 g に APS（過硫酸アンモニウム） 1 g を溶解した重合開始剤溶液をフラスコ内に添加し、フラスコ内の反応溶液を 70～75 付近で 6 時間保持することで重合・熟成し、ポリマー粒子分散体を得た。その後、フラスコ内のポリマー粒子分散体を室温（25）まで冷却し、1 N の NaOH 水溶液 29.14 g を加えて中和した後、200 メッシュ濾布を用いて凝集物を除去し、濃度が 40 質量% 程度になるまで濃縮し、バインダであるポリマー粒子分散体を得た。

【0058】

5. リチウムイオン二次電池用正極の作製

導電材（アセチレンブラック、デンカ社製、「Li-100」） 0.33 g と 1.5 質量% の増粘剤（カルボキシメチルセルロースナトリウム、和光純薬社製）水溶液 4.4 g と正極活物質（実施例 1～3 及び比較例 1～2 の金属水酸化物粒子を用いて調製されたリチウム金属複合酸化物） 10.23 g とを混合し、スラリー [1] を調製した。

次いで、スラリー [1] と、1.5 質量% カルボキシメチルセルロースナトリウム（和光純薬社製） 2.93 g および水 1.52 g とを混合し、スラリー [2] を調製した。

。

10

20

30

40

50

次いで、スラリー〔２〕と調製したバインダ（ポリマー粒子分散体） 0.83 g（固形分換算）を混合し、正極合材ペーストを調製した。正極合材ペースト中の各成分の含有量（固形分換算）は、バインダ 3 質量％、正極活物質 93 質量％、導電材 3 質量％、増粘剤 1 質量％であった。各成分の混合には、「あわとり練太郎（ARV-310）」を用いた。

次に厚さ 10 μm のステンレス箔（アズワン製）上に、正極容量密度が 1.0 mAh/cm² となるように、正極合材ペーストを塗工し、真空乾燥器を用いて 100℃ で 12 時間乾燥し、集電体上に合材層が形成された正極（実施例 1～3 及び比較例 1～2）を作製した。

【0059】

10

6. コインセルの作製

実施例 1～3 及び比較例 1～2 の正極をそれぞれ直径 13 mm に打ち抜きプレスした。そして、プレスした各正極上に、直径 19 mm のセパレータ〔宝泉製〕、直径 15 mm 厚さ 0.5 mm のコイン状の金属リチウム箔を負極として配置し、2032 型コインセルを作製した。電解液には、1 M LiPF₆・EC/DEC（体積比）= 3/7 を用いた。

【0060】

7. 電池評価

実施例 1～3 及び比較例 1～2 の充放電特性を、以下の充放電試験により評価した。

〔充放電試験〕

作製したコインセルを用いて、30℃ の環境下で、充放電試験を行った。充電は、4.2 V まで 0.1 C（4 サイクル目以降は 0.5 C）で定電流充電をした後、10 分間定電圧充電することとした。放電は、3.0 V まで 0.1 C（4 サイクル目以降は 0.5 C）で定電流放電することとした。この充放電を 50 サイクル繰り返した。下記式により容量維持率を求め、下記基準で評価した。結果を表 1 に示した。

容量維持率（％）＝（50 サイクル目の放電容量）／（1 サイクル目の放電容量）

< 評価基準 >

A：容量維持率が 95％超 100％以下

B：容量維持率が 90％超 95％以下

C：容量維持率が 85％超 90％以下

D：容量維持率が 85％以下

20

30

【0061】

【表 1】

表1				実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
工程 (1)	成分B 水溶液	硫酸ニッケルNiSO ₄	含有量(g)	124.6	124.6	124.6	124.6	124.6
		硫酸コバルトCoSO ₄	含有量(g)	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6
		硫酸アルミニウム Al ₂ (SO ₄) ₃	含有量(g)	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7
		イオン交換水	含有量(g)	698	698	698	698	698
	成分A 水溶液	分散剤A1 (アクリル酸／マレイン酸 モル比83／17、 重量平均分子量40000、平均カルボン酸 濃度14.7モル当量/kg)(40質量%)	含有量(g)	7.5	0	0	0	0
		分散剤A2 (アクリル酸／マレイン酸 モル比80／20、 重量平均分子量39000、平均カルボン酸 濃度14.8モル当量/kg)(40質量%)	含有量(g)	0	7.5	0	0	0
		分散剤A3 (アクリル酸／マレイン酸 モル比91／9、 重量平均分子量33000、平均カルボン酸 濃度14.3モル当量/kg)(40質量%)	含有量(g)	0	0	7.5	0	0
		分散剤A4 (アクリル酸／マレイン酸 モル比100／0、 重量平均分子量26000、平均カルボン酸 濃度13.9モル当量/kg)(40質量%)	含有量(g)	0	0	0	0	7.5
		アンモニア水(25質量%)	含有量(g)	149.6	149.6	149.6	149.6	149.6
	成分C 水溶液	苛性ソーダ(25質量%)	含有量(g)	588.8	588.8	588.8	588.8	588.8
金属水酸化物 粒子	粒径D10(μm)			5	6	6	6	6
	粒径D50(μm)			10	12	12	20	18
	粒径D90(μm)			12	15	15	30	28
	(D90－D10)／D50			0.70	0.75	0.75	1.20	1.22
電池評価	容量維持率			A	B	B	D	C

【0062】

表1の結果から、実施例1～3の金属水酸化物粒子は、粒度分布がシャープな粒径を有していることが分かった。また、実施例1～3の金属水酸化物粒子は、D90の値が小さく、比較例1～2に比べて粗大粒子が少ないことが分かった。

一方、比較例1～2の金属水酸化物粒子は、粒度分布範囲が広い(ブロード)粒径を有していることが分かった。また、比較例1～2の金属水酸化物粒子は、D10、D90の値が大きく、微粒子及び粗大粒子ともに比較的多く含んでいることが分かった。

そして、実施例1～3の金属水酸化物粒子を用いて製造された正極活物質を使用した電池は、比較例1～2の金属水酸化物粒子を用いて製造された正極活物質を使用した電池に比べて、容量維持率が高く、電池特性が向上していることが分かった。

【産業上の利用可能性】

【0063】

本開示の製造方法により得られる正極活物質は、リチウムイオン二次電池の正極活物質として有用である。