

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年1月16日(16.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/013281 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
C01G 53/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/025883
- (22) 国際出願日: 2023年7月13日(13.07.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 日本化学産業株式会社(NIHON KAGAKU SANGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1100015 東京都台東区東上野四丁目8-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 黒川 貴文(KUROKAWA Takafumi); 〒1100015 東京都台東区東上野四丁目8-1 日本化学産業株式会社内 Tokyo (JP). 横文彦(MAKI Fumihiko); 〒1100015 東京都台東区東上野四丁目8-1 日本化学産業株式会社内 Tokyo (JP). 角谷 博樹(KADOYA Hiroki); 〒1100015 東京都台東区東上野四丁目8-1 日本化学産業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 戸塚 朋之(TOTSUKA Tomoyuki); 〒1050003 東京都港区西新橋1-18-15 厚川ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY

(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) Abstract: [PROBLEM TO BE SOLVED] To provide a manufacturing technique for reducing the use amount of or not using caustic soda and ammonia in the manufacture of an Li-Ni-Co-Al-based or an Li-Ni-Co-Mn-based composite oxide which is a positive electrode active material constituting a lithium ion secondary battery having good cycle characteristics while suppressing as much as possible the use amount of Co which is a rare metal. [SOLUTION] A manufacturing method of a positive electrode active material for a lithium ion secondary battery, including: a first step of mixing a raw material containing a composite sulfuric acid compound and an auxiliary raw material containing at least one selected from an alkali metal salt and an alkaline earth metal salt to obtain a composite salt mixture; a second step of obtaining a composite metal oxide by heat-treating the composite salt mixture; a third step of mixing the composite metal oxide with a lithium compound to obtain a lithium mixture; and a fourth step of firing the lithium mixture to obtain a positive electrode active material for a lithium ion secondary battery.

(57) 要約: 【課題】希少金属であるCoの使用量を極力抑制しつつ、良好なサイクル特性を有するリチウムイオン二次電池を構成する正極活物質である、Li-Ni-Co-Al系、又はLi-Ni-Co-Mn系の複合酸化物の製造において苛性ソーダ及びアンモニアの使用量を低減もしくは不使用とする製造技術を提供すること。【解決手段】複合硫酸化合物を含む原料と、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1つを含む副原料と、を混合して複合塩混合物を得る第一工程と、前記複合塩混合物を熱処理することにより複合金属酸化物を得る第二工程と、前記複合金属酸化物とリチウム化合物とを混合しリチウム混合物を得る第三工程と、前記リチウム混合物を焼成してリチウムイオン二次電池用正極活物質を得る第四工程と、を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て：

- 一 発明者である旨の申立て（規則 4.17(iv)）

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

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 技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池用正極活物質である複合金属酸化物の製造方法に関する。更に詳しくは、リチウムイオン二次電池用正極活物質である $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Mn}$ 系複合金属酸化物及び $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Al}$ 系複合金属酸化物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、ノート型パソコンや携帯電話等のモバイル機器・パワーツール用電源等の様々な用途で使用されており、低炭素社会の構築やエネルギーセキュリティの面からその用途は今後もさらに拡大することが予想される。

[0003] 近年、リチウムイオン二次電池は、ハイブリッド自動車及び電気自動車用電源としての需要の拡大が著しい。このため、従来からリチウムイオン二次電池用正極活物質として使用され、かつ希少金属であるコバルト (Co) を主成分とする LiCoO_2 に代わる新たなリチウムイオン二次電池用正極活物質の開発が行われている。

[0004] LiCoO_2 に代わる正極活物質としては、 $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Mn}$ 系複合金属酸化物及び $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Al}$ 系複合金属酸化物が提案されている。これらの複合金属酸化物をリチウムイオン二次電池用正極活物質として用いることが検討され、既にその実用化が進んでいる。

[0005] しかしながら、リチウムイオン二次電池用正極活物質である $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Mn}$ 系複合金属酸化物の製造方法、又は $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Al}$ 系複合金属酸化物の製造方法において、リチウムイオン二次電池の正極活物質となる複合金属酸化物を製造するために必要な副原料として、苛性ソーダ及びアンモニアが使用されている。例えば、 $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Al}$ 系複合金属酸化物の製造方法として、リチウムイオン二次電池の正極材として用いたと

きに、高容量で充放電維持率に優れた非電解質リチウムイオン二次電池とすることができる上記正極活物質と、その製造方法が提案されている（例えば、特許文献１）。

特許文献１に記載された $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Al}$ 系複合金属酸化物の製造方法は、ニッケル化合物とコバルト化合物の水溶液を、窒素ガス雰囲気下でアルカリを添加しながら攪拌してニッケルとコバルトの共沈水酸化物を生成し、当該共沈水酸化物を脱水、乾燥した後、該共沈水酸化物と、リチウム化合物と、アルミニウム化合物を乾式混合し、該混合物を酸化性雰囲気下で焼成することを特徴とする。すなわち、特許文献１に記載された非水電解質リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法は、その実施例にもあるように $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Al}$ 系や $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Mn}$ 系正極活物質の需要拡大に伴い、副原料である苛性ソーダやアンモニアを大量に消費している。

[0006] ところで、苛性ソーダは、塩化ナトリウムの電解により製造されている。塩化ナトリウムの電解には、膨大な電力を必要とする。このため、苛性ソーダの製造には膨大な電力が必要となる。すなわち、リチウムイオン二次電池用正極活物質である $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Mn}$ 系および $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Al}$ 系複合金属酸化物等の製造に要する環境負荷を低減する観点から、 $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Mn}$ 系および $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Al}$ 系複合金属酸化物の副原料である苛性ソーダを使用しないことが望ましい。

一方、アンモニアについても、水質汚染の原因物質である。アンモニアの排出量は厳しく管理されている。このような技術的背景を勘案すると、 $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Mn}$ 系および $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Al}$ 系複合金属酸化物の製造方法において、副原料となるアンモニアを極力使用しないことが望ましい。リチウムイオン二次電池の需要拡大に起因するリチウムイオン二次電池用正極活物質の生産量の増加にともなって、アンモニアの排出による環境破壊の拡大が懸念されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開2016／第143844号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記課題を解決するものであって、リチウムイオン二次電池用正極活物質であるLi-Ni-Co-Mn系およびLi-Ni-Co-Al系複合金属酸化物の副原料として、苛性ソーダ及びアンモニアを使用することなく、優れた電池特性を示すリチウムイオン二次電池用正極活物質である複合金属酸化物を製造する方法を提供することにある。また、別の観点において、本発明は、リチウムイオン二次電池用正極活物質として優れた性能を有する複合金属酸化物を製造する方法を提供することにある。

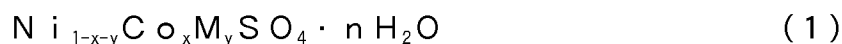
課題を解決するための手段

[0009] すなわち、上記課題を有利に解決する本発明に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法は、

[1] 複合硫酸化合物を含む原料と、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1つを含む副原料と、を混合して複合塩混合物を得る第一工程と、前記複合塩混合物を熱処理することにより複合金属酸化物を得る第二工程と、を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

[2] 前記硫酸化合物は、下記一般式(1)で表される複合硫酸塩又は硫酸塩であって、前記硫酸塩は、 NiSO_4 、 CoSO_4 、 MnSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 MgSO_4 、及び $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ から選ばれる1つ以上であることを特徴とする[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。

[化1]



(上記一般式(1)中、 $0.1 \leq x \leq 0.33$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.33$ 、 $0 \leq n \leq 7.0$ 、Mは、Mn、Al、Mg及びZrからなる群から選択されるいず

れか1つ以上の元素である。)

[3] 前記アルカリ金属塩を形成するアルカリ金属イオンが Li^+ 、 Na^+ 及び K^+ から選ばれるいずれか1つであり、前記アルカリ土類金属塩を形成するアルカリ土類金属イオンが Be^{2+} 、 Mg^{2+} 及び Ca^{2+} から選ばれるいずれか1つであり、前記アルカリ金属塩及び前記アルカリ土類金属塩を形成する陰イオンが CO_3^{2-} 、 OH^- 及び O^{2-} から選ばれるいずれか1つであることを特徴とする[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。

[4] 前記複合塩混合物を、 $200\sim 800^\circ\text{C}$ で熱処理することを特徴とする[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を要件とする。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、リチウムイオン二次電池用正極活物質である $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Mn}$ 系および $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Al}$ 系複合金属酸化物の副原料として、苛性ソーダ及びアンモニアを使用することなく、優れた電池特性を示すリチウムイオン二次電池用正極活物質を製造する方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1A]実施例1で得られたリチウム二次電池用正極活物質の原料に好適な複合金属酸化物の電子顕微鏡による1500倍拡大写真である。

[図1B]実施例1で得られたリチウム二次電池用正極活物質の原料に好適な複合金属酸化物の電子顕微鏡による5000倍拡大写真である。

[図1C]実施例1で得られたリチウム二次電池用正極活物質の原料に好適な複合金属酸化物の電子顕微鏡による20000倍拡大写真である。

[図2A]実施例1で得られたリチウム二次電池用正極活物質の電子顕微鏡による1500倍拡大写真である。

[図2B]実施例1で得られたリチウム二次電池用正極活物質の電子顕微鏡による5000倍拡大写真である。

[図2C]実施例1で得られたリチウム二次電池用正極活物質の電子顕微鏡によ

る20000倍拡大写真である。

[図3]実施例1及び比較例1で得たサイクル数による放電容量維持率（サイクル特性）を示すグラフであり、（A）が実施例1で得たサイクル特性、（B）が比較例1で得たサイクル特性である。

[図4]実施例1及び比較例1で得たレート特性を示しており、（A-0.1C）が実施例1で得た0.1Cレート、（A-4C）が実施例1で得た4Cレートでの放電容量であり、（B-0.1C）が比較例1で得た0.1Cレートであり、（B-4C）が比較例1で得た4Cレートでの放電容量である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施の形態について具体的に説明する。なお、各図面は模式的なものであって、現実のものとは異なる場合がある。また、以下の実施形態は、本発明の技術的思想を具体化するための装置や方法を例示するものであり、構成を下記のものに特定するものでない。すなわち、本発明の技術的思想は、特許請求の範囲に記載された技術的範囲内において、種々の変更を加えることができる。

[0013] [第1実施形態]

第1実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法について説明する。すなわち、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法は、複合硫酸化合物を含む原料と、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1つを含む副原料と、を混合して複合塩混合物を得る第一工程と、前記複合塩混合物を熱処理することにより複合金属酸化物を得る第二工程と、を含むことを特徴とする。

以下、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法に含まれる各工程について説明する。

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法は、苛性ソーダの使用量の低減という効果を提供することができるものであって、複合硫酸化合物からなる原料とアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩からなる副原料を混合して複合塩混合物を得る工程と、前記複合塩混合物を熱処

理することで複合金属酸化物を含有する中間体を得る工程を経ることを特徴とする。

[0014] <複合塩混合物を得る第一工程>

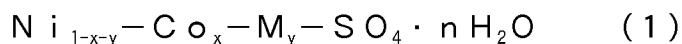
本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法は、複合硫酸化合物を含む原料と、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1つを含む副原料と、を混合して複合塩混合物を得る第一工程を含む。第一工程は、複合金属酸化物の前駆体である複合塩混合物の原料と、その副原料とを混合して複合塩混合物を得る工程である。

ここで、複合硫酸化合物とは、 NiSO_4 、 CoSO_4 、 MnSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ などの硫酸化合物が分子レベルで混ざり合ったもの、もしくは当該硫酸化合物から選択される1つ以上を混合した混合粉を混合硫酸化合物とし、これらを含めた化合物をいう。なお、硫酸化合物は、 NiSO_4 、 CoSO_4 、 MnSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 等の硫酸塩化合物が個別の状態であるものをいう。

[0015] (原料：硫酸化合物)

第一工程において得られる複合塩混合物は原料粉と副原料粉から構成される。原料粉は複合硫酸化合物又は硫酸化合物の混合物である。すなわち、複合塩混合物の原料は、硫酸イオンを含んでいる複合硫酸化合物又は硫酸化合物を含んでいる。複合硫酸化合物は、以下の一般式(1)で表される。

[化1]



($0.1 \leq x \leq 0.33$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.33$ 、 $0.0 \leq n \leq 7.0$ 、MはMn、Al、Mg及びZrから選択される1つの金属元素から表される。)

[0016] 複合硫酸塩は、ニッケル、コバルト及び金属Mを含む複合金属硫酸塩、又は当該複合金属硫酸塩水和物である。複合金属硫酸塩を構成する金属Mはニッケル及びコバルトと化合物を作ることができる金属であって、Mn、Al、Mg、Zr、から選択される1つの元素である。複合金属硫酸塩を構成する金属Mとしては、複合金属硫酸塩の化学的安定性の観点から、Mn又はAlであることが好ましい。また、上記一般式(1)において、xは、0.1

～0.33であることが好ましい。xが上記範囲にあれば、希少金属であるCoの使用量の低減と電池作製時の電池性能の両立が可能であるため好ましい。さらに、yは、0.1～0.33であることが好ましい。yが上記範囲にあれば、電池作製時の放電容量とサイクル特性の両立が可能であるため好ましい。

[0017] また、複合硫酸塩は、無水物であっても水和物であってもよい。すなわち、上記一般式(1)において、nは、0～7.0であることが好ましい。nが上記範囲にあれば、後述する第二工程の前に複合塩混合物が空気中の水分により化学反応してしまうことを抑止できるため好ましい。

[0018] 具体的に複合硫酸塩は、 $\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.04}\text{SO}_4$ 、 $\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.04}\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.04}\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.04}\text{SO}_4 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}_{0.87}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.03}\text{SO}_4$ 、 $\text{Ni}_{0.87}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.03}\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}_{0.87}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.03}\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}_{0.87}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.03}\text{SO}_4 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{SO}_4$ 、 $\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{SO}_4 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.30}\text{SO}_4$ 、 $\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.30}\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.30}\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.30}\text{SO}_4 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{SO}_4$ 、 $\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{SO}_4 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ 等であることが好ましい。

これらの複合硫酸塩の中でもこれら複合硫酸化合物を出発原料として後述する工程により正極活物質としたとき放電容量とサイクル特性の両立の観点から、 $\text{Ni}_{0.87}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.03}\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が好ましい。

[0019] 複合硫酸化合物を構成する硫酸化合物は、 NiSO_4 、 CoSO_4 、 MnSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 MgSO_4 及び $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ から選択される1つ以上の硫酸化合物を用いる。硫酸化合物は、金属元素と硫酸イオンから構成されている。複合硫酸化合物は、 NiSO_4 、 CoSO_4 、 MnSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、

MgSO_4 及び $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ から選択される単独の硫酸化合物、又は2種類以上を乾式混合することにより得た化合物であってもよいし、これらの硫酸化合物の中から選択される2種類以上の硫酸化合物を湿式混合して再結晶化することで得られる化合物であってもよい。具体的に NiSO_4 、 CoSO_4 及び MnSO_4 又は $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ からなる3種類の硫酸化合物を湿式で混合して再結晶化することで得られる複合硫酸化合物が好ましい。

[0020] なお、複合硫酸化合物の結晶を得る手段は、特に限定されるものではないが、例えば、 Ni 、 Co 、 Mn 、 Al 、 Mg 、 Zr から選択される2種類以上の硫酸化合物を乾式混合することにより混合硫酸化合物とすることで複合硫酸化合物を得る方法、 Ni 、 Co 、 Mn 、 Al 、 Mg 、 Zr から選択される2種類以上の金属もしくは合金に硫酸を添加することで複合硫酸化合物を得る方法、 Ni 、 Co 、 Mn 、 Al 、 Mg 、 Zr から選択される2種類以上の金属酸化物や水酸化物や炭酸塩に硫酸を添加することで複合硫酸化合物を得る方法等を挙げることができる。

また、複合硫酸化合物の結晶を得る手段は、特に指定しないが好ましくは NiSO_4 、 CoSO_4 、 MnSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 MgSO_4 、 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ から選択される1つ以上の硫酸化合物の水溶液を調製して、湿式で混合したのち水分の除去等による過飽和により再結晶させることで得ることができる。

[0021] 複合硫酸化合物および混合硫酸化合物を構成する硫酸化合物の平均粒径（ D_{50} ） r_1 は、粉碎工程の実施等の条件にもよるが、 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ であることが好ましい。前記複合硫酸化合物および混合硫酸化合物を構成する硫酸化合物の平均粒径 r_1 （ D_{50} ）が $10 \mu\text{m}$ 以上あれば、粉碎工程時の作業性を保持することができ、 $1000 \mu\text{m}$ 以下であれば、原料と副原料との反応性を向上させることにより、複合金属酸化物の歩留まりを十分に向上させることができるため好ましい。

[0022] （副原料：アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩）

第一工程において得られる複合塩混合物は、副原料として、アルカリ金属

塩及びアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1つを含む。アルカリ金属塩を形成するアルカリ金属イオンは、 Li^+ 、 Na^+ 及び K^+ から選ばれるいずれか1つである。また、アルカリ土類金属塩を形成するアルカリ土類金属イオンが Be^{2+} 、 Mg^{2+} 及び Ca^{2+} から選ばれるいずれか1つである。アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩を形成する陰イオンが CO_3^{2-} 、 OH^- 及び O^{2-} から選ばれるいずれか1つである。

[0023] すなわち、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1つを含む副原料と前記アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩は、 Li 、 Na 、 K 、 Be 、 Mg 、 Ca から選択される1つ以上の元素の炭酸塩、水酸化物、酸化物を用いることができる。

[0024] このように副原料がアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩であれば、原料である複合硫酸化合物に含まれる硫酸化合物の粒子がアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩からなる副原料粒子に接触した状態で熱処理を施すことにより、当該硫酸化合物から硫酸イオンが脱離し、副原料であるアルカリ金属塩を構成するアルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属塩を構成するアルカリ土類金属イオンと硫酸塩を形成するため好ましい。

[0025] 具体的に副原料であるアルカリ金属塩としては、原料である複合硫酸化合物又はそれを構成する硫酸化合物との反応性が高く、原料コストを軽減することができる観点から、 Na_2CO_3 が好ましい。また、副原料であるアルカリ土類金属塩としては、原料である複合硫酸化合物又は硫酸化合物との反応性が高く、原料コストを軽減することができる観点から、 CaCO_3 が好ましい。

[0026] アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩の平均粒径 (D_{50}) r_2 は、特に指定しないが好ましくは粉碎工程の実施等の条件により $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ であることが好ましい。前記アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩が $10 \mu\text{m}$ 以上あれば、これらの金属塩の粉碎工程時における作業性が保たれ、 $1000 \mu\text{m}$ 以下であれば、原料と副原料との反応性が向上し複合金属酸化物の歩留まりを十分に向上させることができる。

[0027] (原料と副原料との混合)

第一工程は、原料である複合硫酸化合物と、副原料であるアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩とを乾式もしくは湿式にて混合することによって、複合塩混合物を得る工程である。第一工程における原料である複合硫酸塩および混合硫酸化合物との混合は、原料である複合硫酸化合物を構成する粒子の平均粒径と副原料であるアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を構成する粒子の平均粒径を所定範囲に設定することによって行う。

[0028] 原料である複合硫酸化合物および硫酸化合物の平均粒径 (D_{50}) r_1 を $10 \sim 1000 \mu m$ の範囲に設定する。さらに、副原料であるアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を構成する粒子の平均粒径 (D_{50}) r_2 を $10 \sim 1000 \mu m$ の範囲に設定する。

[0029] 一般的には、 $Li-Ni-Co-Al$ 系、又は $Li-Ni-Co-Mn$ 系のリチウムイオン二次電池用正極活物質の粒子の形状制御は、その前駆体である複合金属水酸化物の製造工程において、苛性ソーダとアンモニアを用いた晶析制御により実施される。

しかしながら苛性ソーダは、主に塩化ナトリウムの電解により製造されており、生産過程において多量の電力を必要とする。またアンモニアについても河川の水質汚染の原因となりうる懸念物質として厳しく管理がなされている。このような技術的観点から、苛性ソーダ及びアンモニアの使用量を低減する製造技術とリチウムイオン二次電池の高容量化の両立を可能とする正極活物質の製造技術の開発検討を実施した。

[0030] その結果、 Ni 含量が高く高容量化が期待できる $Li-Ni-Co-Al$ 系及び $Li-Ni-Co-Mn$ 系の正極活物質でありながら、その製造工程において苛性ソーダの低減およびアンモニアを一切使用しない正極活物質の製造技術を見出した。

すなわち、複合金属酸化物を製造する第一工程において、原料である複合硫酸化合物の平均粒径 (D_{50}) r_1 、又は副原料であるアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を構成する粒子の平均粒径 (D_{50}) r_2 を制御して

熱処理により両化合物を反応させることで苛性ソーダおよびアンモニアを一切使用することなく、正極活物質の原料となる複合金属酸化物の前駆体となる複合塩混合物が得られることを見出した。

[0031] そして、複合塩混合物を熱処理することにより得られる複合金属酸化物とリチウム化合物とを混合し、得られるリチウム混合物を焼成してリチウムイオン二次電池用正極活物質をナノサイズの単結晶とすること、正極活物質を構成する全粒子が均一な組成・粒径であることを可能とする。

[0032] <複合塩混合物を得る第一工程>

このように、第一工程は、原料である複合硫酸化合物の平均粒径と副原料であるアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を構成する粒子の平均粒径を所定範囲に設定することによって、原料と副原料混合することができる。すなわち、原料である複合硫酸化合物と副原料であるアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を構成する粒子とが適度に分散し、接触面積が増加することによって、原料と副原料との反応が円滑に進行する。

すなわち、原料の平均粒径と副原料の平均粒径を制御し、複合塩混合物の粒径(原料と副原料の粒径)を制御することで脱硫酸イオン反応を進行させ複合硫酸化合物の分解温度以下の低温で直接複合金属酸化物を得ることができる。更に副原料(アルカリ金属やアルカリ土類金属)に本来複合硫酸化合物の熱分解反応で発生する SO_x (酸化硫黄)が化合することにより、 SO_x (酸化硫黄)を発生させることなく、直接複合金属酸化物を得ることができる。なお、複合硫酸化合物は、加熱されることにより熱分解を起こし、 SO_x を放出して金属酸化物となる。

[0033] すなわち、第一工程によれば、原料と副原料とから複合塩混合物を得る際にアンモニア等の有害物質、過剰な電量をその製造に必要とする苛性ソーダを用いることなく、原料である複合硫酸塩および混合硫酸化合物を構成する粒子の平均粒径及び副原料であるアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を構成する粒子の平均粒径を制御することにより、複合塩混合物を得ることができる。

[0034] 原料と副原料とを混合して得られる複合塩混合物の平均粒径（D50）は、粉碎工程等を実施した後において、10～1000 μm であることが好ましい。複合塩混合物の平均粒径（D50）が10 μm 以上あれば、複合塩混合物の粉碎工程時の作業性を保つことができるため好ましく、1000 μm 以下であれば、原料と副原料との反応性が向上し、複合金属酸化物の歩留まりを十分に向上させることができるため好ましい。すなわち、原料の平均粒径と副原料の平均粒径は、両者ともに粒径が小さいほど加熱処理時の反応性が高まり、歩留まり向上や不純物低減の効果が高まる結果が得られるため好ましい。

よって、原料の平均粒径と副原料の平均粒径とを小さく、かつ、ほぼ同一に制御することにより、原料を構成する粒子と副原料を構成する粒子との接触面積をできるだけ広くして、後述する第二工程での反応性が高くなり歩留まり向上や不純物低減を実現することができる。

[0035] 第一工程において、複合塩混合物に含まれる原料である硫酸化合物と副原料であるアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩との混合比率は、複合金属酸化物の歩留まりを十分に向上させることができる範囲であれば、特に限定されるものではないが、硫酸化合物を構成する硫酸イオンの物質量と、アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を構成する陽イオンの物質量との関係を考慮して、例えば、以下のように定めてもよい。

[0036] 原料である硫酸化合物と副原料であるアルカリ金属塩との混合比率は、硫酸化合物に含まれる硫酸イオン（ SO_4^{2-} ）の物質量 α_{SO_4} （mol）とし、アルカリ金属塩を構成するアルカリ金属イオンの物質量を α_{M^+} （mol）とすると、以下の関係式（1）ように設定することができる。

[0037] [数1]

$$\alpha_{\text{SO}_4} : \alpha_{\text{M}^+} = 1.0 : 1.8 \sim 4.8 \quad \cdots (1)$$

上記関係式（1）中、 α_{SO_4} は硫酸化合物に含まれる硫酸イオンの物質量であり、 α_{M^+} はアルカリ金属塩を構成するアルカリ金属イオンの物質量であり、 M^+ は、Li、Na、Kから選択される1つの元素である。

[0038] 原料である硫酸化合物と副原料であるアルカリ土類金属塩との混合比率は、硫酸化合物に含まれる硫酸イオン(SO_4^{2-})の物質量 α_{SO_4} (mol) とし、アルカリ土類金属塩を構成するアルカリ金属イオンの物質量を $\beta_{\text{M}^{2+}}$ (mol) とすると、以下の関係式(2)のように設定することができる。

[0039] [数2]

$$\alpha_{\text{SO}_4} : \beta_{\text{M}^{2+}} = 0.9 : 1.0 \sim 2.4 \quad \dots (2)$$

上記関係式(2)中、 α_{SO_4} は硫酸化合物に含まれる硫酸イオンの物質量であり、 $\beta_{\text{M}^{2+}}$ はアルカリ金属塩を構成するアルカリ金属イオンの物質量であり、 $\beta_{\text{M}^{2+}}$ は、Be、Mg、Caから選択される1つの元素である。

[0040] このように、関係式(1)及び(2)に基づいて、硫酸化合物を構成する硫酸イオンの物質量とアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を構成する陽イオンの物質量との関係を考慮して、各物質量を定めることにより、第一工程により得られた複合塩混合物の加熱工程後に複合金属酸化物の十分な収率が得られる。

[0041] <複合金属酸化物を得る第二工程>

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法は、複合塩混合物を熱処理することにより複合金属酸化物を得る第二工程を含む。第二工程は、リチウムイオン二次電池用正極活物質の原料となる複合金属酸化物を得る工程である。

[0042] 第二工程における複合塩混合物を熱処理する条件は、前記複合塩混合物を $200^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ で加熱するが好ましくは 640°C で行う。第二工程で使用する加熱炉の種類は特に指定しないが、例えばロータリーキルンやローラーハースキルンなどの連続式の焼成炉や昇降式や角型台車式のようなバッチ式の焼成炉を上げることができる。加熱時間については $1 \sim 10$ 時間の範囲であれば特に指定しないが好ましくは3時間行う。加熱雰囲気は特に指定しないが好ましくは大気雰囲気で行う。このような複合塩混合物を熱処理をするための加熱条件であれば、複合塩混合物に対する十分な収率を以って複合金属酸化物を得ることができる。

[0043] 第二工程において、複合塩混合物を所定の加熱条件で加熱処理することで得られる複合金属酸化物は $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}$ ($0.1 \leq x \leq 0.33$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.33$ 、MはMn、Al、Mg及びZrから選択される1つ以上の元素)であることが好ましい。

[0044] 第二工程において得られる複合金属酸化物には、副生成物としてアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属からなる硫酸化合物 (Li_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 BeSO_4 、 MgSO_4 、 CaSO_4 、から選択される1つ以上の化合物)が含まれる。第二工程において、副生成物の除去の手法や除去の有無は、特に指定しないが例えば、複合金属酸化物を水洗することによって除去してもよい。

[0045] 第二工程において得られる複合金属酸化物の含水の有無は特に指定しないが、好ましくは200℃以上での加熱による乾燥工程を実施する。

[0046] <リチウム混合物を得る第三工程>

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法は、複合金属酸化物とリチウム化合物を混合しリチウム混合物を得る第三工程を含む。第三工程は、リチウムイオン二次電池用正極活物質の前駆体となるリチウム混合物を得る工程である。

[0047] 第三工程において、複合金属酸化物に混合されるリチウム化合物としては、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ や LiOH や Li_2CO_3 を例示することができるが、好ましくは LiOH を用いることが好ましい。複合金属酸化物にリチウム化合物が混合されることによって、後述する第四工程における焼成においてリチウム化合物中のリチウムイオンが複合金属酸化物に付加する。

[0048] 第三工程において、複合金属酸化物へのリチウム化合物への混合は、湿式混合であっても、乾式混合であってもよい。乾式混合は、常温・常圧・閉鎖（粉体混合装置の原料投入部等を閉じる等の）条件下、0.05～1.5時間程度行うことが望ましい。

[0049] <リチウムイオン二次電池用正極活物質を得る第四工程>

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法は、リ

チウム混合物を焼成してリチウムイオン二次電池用正極活物質を得る第四工程を含む。第四工程は、リチウムイオン二次電池用正極活物質を得る工程である。

[0050] 第二工程で得られた複合金属酸化物は、リチウムイオン二次電池の原料として好適である。さらに、第三工程において、第二工程で得られた複合金属酸化物とリチウム化合物とを混合してリチウム混合物を得る。そして、第四工程において、第三工程で得られたリチウム混合物を焼成する工程によりリチウムイオン二次電池用正極活物質を得ることができる。

[0051] すなわち、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法は、第三工程で得られたリチウム混合物を焼成する第四工程を実施することで行われる。第四工程では、上記のようにして調製した原料混合物を、酸化性雰囲気下、700～800℃、5～20時間焼成する。リチウム混合物を焼成終了後、焼成炉外で急冷、又は炉内で徐冷する。なお、リチウム混合物を焼成する際の昇温条件は、特に制限しないが、例えば炉の昇温開始から5～15時間、好ましくは8～12時間程度で昇温する。

このように、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法は、第一工程～第四工程を含むことにより、リチウムイオン二次電池用正極活物質を製造することができる。

[0052] 従来型のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法(現在、最も主流である湿式の製造プロセス)にてアンモニアと苛性ソーダが使用されている。苛性ソーダは、水溶液中に正極活物質の原料となるNiなどからなる金属水酸化物粒子を発生させるために使用し、更にアンモニアも併せて用いることで平均粒径や粒子形状の制御を行っています。一方、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法は、原料の平均粒径と副原料の平均粒径を制御し、平均粒径が制御された複合塩混合物を製造することにより、アンモニア及び苛性ソーダを使用することなくリチウムイオン二次電池用正極活物質を製造することができる。

[0053] 以上、本実施形態に係る製造方法によりリチウムイオン二次電池用正極活

物質を得ることにより、苛性ソーダ使用量の低減を達成し且つサイクル特性およびレート特性を向上することができるリチウムイオン二次電池を提供することができる。

[0054] [他の実施形態]

以上、実施形態を参照して本願発明を説明したが、本願発明は上記実施形態に限定されるものではない。本願発明の構成や詳細には、本願発明の技術的範囲で当業者が理解し得る様々な変更をすることができる。

[0055] (実施例1)

<複合硫酸化合物の製造と分析>

市販の $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 483.08g、市販の $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 56.22g、市販の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: 13.68g、を1100mLの純水に溶解させて硫酸化合物の混合水溶液を調製した。

[0056] 上記硫酸化合物の水溶液を、エバポレータを用いて80℃で水分を除去する濃縮操作を行い $\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.04}\text{SO}_4 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ 結晶を得た。なお、 $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Al}$ のモル比（各元素のグラム原子数の比）は、誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析装置（Thermo Fisher Scientific株式会社製商品名“ICAP6500”）によって測定した。また、水和水は示差熱-熱重量同時測定装置（株式会社リガク製商品名TG-DTA8122）によって算出した。

[0057] <複合塩混合物の製造>

前記 $\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.04}\text{SO}_4 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ 結晶を乳鉢にて粉碎を行いD50で72 μm の $\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.04}\text{SO}_4 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ 結晶を原料とした。

[0058] 市販の Na_2CO_3 を乳鉢にて粉碎を行いD50で70 μm の Na_2CO_3 結晶を用意した。上記 $\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.04}\text{SO}_4 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ 結晶を500gと Na_2CO_3 結晶を、234gをナイロン製のポリ袋内でも揉み込むように5分間乾式混合することで複合塩混合物を得た。

[0059] <複合金属酸化物を含む中間体の製造>

上記複合塩混合物をアルミナ製匣鉢に全量充填して乾燥空気を2L/mi

n 供給しながら大気雰囲気にて 640℃まで3時間かけ昇温し、640℃で3時間保持する加熱処理を行い自然放冷することで複合金属酸化物を含む中間体を得た。

[0060] <複合金属酸化物の製造>

上記中間体に対し純水を125g/Lの濃度になるよう加え5分攪拌と30分静置とデカンテーションを水洗水の電導度が300μS/cm以下になった時点を水洗完了の終点とし繰り返した。水洗完了後濾紙を用いた減圧脱水を行い110℃で16h熱風乾燥を行うことでリチウムイオン二次電池用正極活物質の原料として好適な複合金属酸化物を得た。

[0061] <リチウム混合物の製造>

上記金属酸化物150gに対し市販のLiOH(D50:30μm)を49g添加しナイロン製のポリ袋内でもみ込むように5分間乾式混合することでリチウム混合物を得た。

[0062] <リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造及び分析>

上記リチウム混合物全量をアルミナ製匣鉢に充填し、酸素雰囲気下、730℃で、15.3時間焼成して、組成式 $\text{LiNi}_{0.86}\text{Co}_{0.11}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、であるリチウムイオン二次電池用正極活物質を得た。なお、Ni:Co:Alのモル比(各元素のグラム原子数の比)は、誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析装置(Thermo Fisher Scientific株式会社製商品名“ICAP6500”)によって測定した。

[0063] 上記のようにして得た正極活物質を使用して電極箔を作製した。正極活物質:導電助剤:バインダー:分散媒=45:2.5:2.5:50の比率で混合した。導電助剤にはデンカ製デンカブラックを使用し、バインダー及び分散媒にはソルベイジャパン製Solef5130を使用した。混合はプライミックス社製ホモディスペーを用いて6000rpmで5分間行いペースト状にした。このペーストをアルミニウム箔上ヘドクターブレード法にて10mil厚で塗工した。塗工した電極箔は110℃で4時間ホットプレートを用いて加熱し、NMPの除去を行い0.04mmでロールプレスを実施する

ことで正極箔を得た。

[0064] 得た電極箔を使用しリチウムイオン二次電池を作製した。なお、作製した電池は正極、セパレータ(ガラス繊維濾紙)、金属リチウム負極、電解液($1\text{ mol/L LiPF}_6/\text{PC}$)、から構成されておりアルゴン雰囲気中で作製した。この電池を測定温度 20°C 、電圧範囲 $4.25\sim 2.5\text{ V}$ の間、電圧レート 1 C で、 80 回の充放電を繰り返しサイクル特性(各サイクルごとの放電容量、及び放電容量維持率)を評価した。レート特性試験は電圧範囲 $4.25\sim 2.5\text{ V}$ の間、電圧レート $0.1\text{ C}\sim 5\text{ C}$ で実施した。

[0065] 図3～図4に、実施例1で得られたリチウムイオン二次電池の充放電時のサイクル特性(各サイクル毎の放電容量または初期放電時の放電容量に対する各サイクル毎の容量低下割合)及びレート特性の測定結果を示す。図3中●印は、実施例1のデータである。図4中、実線Aが実施例1のデータである。

[0066] (実施例2)

<複合硫酸化合物の製造と分析>

市販の $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 483.08 g 、市販の $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 51.66 g 、市販の $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 41.00 g 、を 1300 mL の純水に溶解させて硫酸化合物の混合水溶液を調整した。

[0067] 上記硫酸化合物の水溶液をエバポレータを用いて 80°C で水分を除去する濃縮操作を行い $\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{SO}_4 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ 結晶を得た。なお、 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}$ のモル比(各元素のグラム原子数の比)は、誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析装置(Thermo Fisher Scientific株式会社製商品名“ICAP6500”)によって測定した。また、水和水は示差熱-熱重量同時測定装置(株式会社リガク製商品名TGA-DTA8122)によって算出した。

[0068] <複合塩混合物の製造>

前記 $\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{SO}_4 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ 結晶を乳鉢にて粉碎を行い $D50$ で $72\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{SO}_4 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ 結晶を原料とした。市

販の Na_2CO_3 を乳鉢にて粉碎を行い $\text{D}50$ で $70\text{ }\mu\text{m}$ の Na_2CO_3 結晶を用意した。

[0069] 上記 $\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{SO}_4 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ 結晶を 500g と Na_2CO_3 結晶を 234g とをナイロン製のポリ袋内でも揉み込むように5分間乾式混合することで複合塩混合物を得た。

[0070] <複合金属酸化物を含む中間体の製造>

上記複合塩混合物をアルミナ製匣鉢に全量充填して乾燥空気を $2\text{L}/\text{min}$ 供給しながら大気雰囲気にて 640°C まで3時間かけ昇温し、 640°C で3時間保持する加熱処理を行い自然放冷することで複合金属酸化物を含む中間体を得た。

[0071] <複合金属酸化物の製造>

上記中間体に対し純水を $125\text{g}/\text{L}$ の濃度になるよう加え、5分攪拌と30分静置とデカンテーションとを水洗水の電導度が $300\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下になった時点を水洗完了の終点とし繰り返した。水洗完了後濾紙を用いた減圧脱水を行い、 110°C で16h熱風乾燥を行うことでリチウムイオン二次電池用正極活物質の原料として好適な複合金属酸化物を得た。

[0072] <リチウム混合物の製造>

上記金属酸化物 150g に対し市販の LiOH ($\text{D}50:30\text{ }\mu\text{m}$) を 49g 添加しナイロン製のポリ袋内で揉み込むように5分間乾式混合することでリチウム混合物を得た。

[0073] <リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造及び分析>

上記リチウム混合物全量をアルミナ製匣鉢に充填し、酸素雰囲気下、 745°C で、15.3時間焼成して、組成式 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ 、であるリチウムイオン二次電池用正極活物質を得た。なお、 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}$ のモル比（各元素のグラム原子数の比）は、誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析装置（Thermo Fisher Scientific 株式会社製、商品名“ICAP6500”）によって測定した。

[0074] 上記のようにして得た正極活物質を用いる以外は実施例1と同様にしてリ

チウムイオン二次電池が備える正極である電極箔およびそれを備えるリチウムイオン二次電池を作製した。このリチウムイオン二次電池を実施例1と同じ条件で、初期容量（放電容量）、サイクル特性（各サイクル毎の放電容量または初期放電時の放電容量に対する各サイクル毎の容量低下割合）及びレート特性を測定した。測定結果を表1に示す

[0075]（比較例1）（WO2016-143844A1公報の実施例1と同じ）

室温下で NiSO_4 と CoSO_4 の $\text{Ni}:\text{Co}$ のモル比を89:11として $\text{Ni}-\text{Co}$ 水溶液を調製した。一方、蓋付・オーバーフロー口付のSUS製反応槽（内容量50L）に純水を入れ、60℃で、攪拌機を稼働させた。この状態を保持しつつ、 N_2 ガスを導入し、上記の $\text{Ni}-\text{Co}$ 水溶液と、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と NaOH 水溶液を滴下し、攪拌翼の先端速度4.1m/sで攪拌を10時間継続した。

[0076] この攪拌中、反応槽内に通気している N_2 ガスが、継続して上記 $\text{Ni}-\text{Co}$ 水溶液中に巻き込まれるのが確認できた。また、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は、上記槽内の $\text{Ni}-\text{Co}$ 水溶液がアンモニア濃度12.0g/Lとなるように、 NaOH は、上記槽内の $\text{Ni}-\text{Co}$ 水溶液がpH12.0となるように滴下を調整した。得られた沈殿物を、スラリー状態で取り出し、脱水後、110℃で16時間乾燥し、 $\text{Ni}-\text{Co}$ 共沈水酸化物を得た。

[0077] 950g（モル比0.97）の上記 $\text{Ni}-\text{Co}$ 共沈水酸化物、160g（モル比0.03）のアルミナ（平均粒径：10 μm ）及び445g（モル比1.03）の水酸化リチウム一水和物粉碎品（D50：30 μm ）の各原料粉体をブレンダーで1時間乾式混合した。混合後、電気炉にて、750℃で昇温時間を含めて20時間、酸化性雰囲気下で $\text{Ni}-\text{Co}$ 共沈水酸化物、アルミナ、水酸化リチウムの各原料粉体を乾式混合した原料を焼成した。当該原料を焼成した後、炉内温度が200℃になった時点で、炉外に取り出し、室温まで放冷した後、リチウムイオン二次電池用正極活物質を得た。リチウムイオン二次電池用正極活物質は、ほぼ球状の二次粒子状の正極活物質であることが判明した。

[0078] 上記の正極活物質を用いる以外は、実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池が備える正極である電極箔を作製した。さらにこの電極箔を用いてリチウムイオン二次電池を作製した。この電池を実施例 1 と同じ条件で、初期容量（放電容量）、放電容量維持率すなわちサイクル特性（初期放電時の放電容量に対する 80 回後の放電時の放電容量の割合）、及びレート特性を測定し、結果を表 1 及び図 3～4 に併せて示す。図 3 中、○が比較例 1 のデータであり、図 4 中（B）の破線が比較例 1 のデータである。

[0079] 図 3 によれば、実施例 1 の正極活物質から得られるリチウムイオン二次電池は、比較例 1 の正極活物質から得られるリチウムイオン二次電池と比べサイクル特性に優れることがわかる。図 4 によれば、実施例 1 の正極活物質から得られるリチウムイオン二次電池は、比較例 1 の正極活物質から得られるリチウムイオン二次電池と比べ初期容量および 4 C 以上の高レート特性に優れることがわかる。

[0080] これらの実施例及び比較例で得られたリチウムイオン二次電池の特性から、本発明に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法から製造されたリチウムイオン二次電池用正極活物質は、当該正極物質を構成する粒子が単結晶状の一次粒子なので充放電の繰り返しによる体積変化によるクラック発生が抑制されるためサイクル特性に優れることが判明した。さらに、本発明に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法から製造されたリチウムイオン二次電池用正極活物質は、当該正極物質を構成する粒子の粒径が $10\ \mu\text{m}$ 程度の従来品と比較して、粒径が $30\ \text{nm}$ と極めて小さい。

このため、本発明に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法から製造されたリチウムイオン二次電池用正極活物質は、表面積が広く、 Li イオンが速やかに挿入脱離できる。

産業上の利用可能性

[0081] 本発明の技術はリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造工程において苛性ソーダ及びアンモニアの使用量を大幅に削減もしくは不使用とすることが可能でありリチウムイオン二次電池用正極活物質製造にともなう環境負荷

の低減が期待できる。また本発明の製造技術により製造されるリチウム二次電池用正極活物質は、使用時において、常に高容量が要求されるEV用電源、パソコン用電源、携帯電話用電源、バックアップ電源等をはじめとする公知の各種の用途に用いることが可能であり、産業上有用である。

請求の範囲

[請求項1] 複合硫酸化合物を含む原料と、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1つを含む副原料と、を混合して複合塩混合物を得る第一工程と、

前記複合塩混合物を熱処理することにより複合金属酸化物を得る第二工程と、

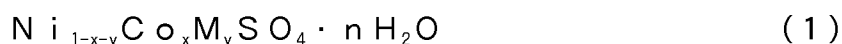
前記複合金属酸化物とリチウム化合物とを混合しリチウム混合物を得る第三工程と、

前記リチウム混合物を焼成してリチウムイオン二次電池用正極活物質を得る第四工程と、を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項2] 前記硫酸化合物は、下記一般式(1)で表される硫酸塩又は複合硫酸塩であって、前記硫酸塩は、

NiSO_4 、 CoSO_4 、 MnSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 MgSO_4 、及び $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ から選ばれる1つ以上であることを特徴とする請求項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。

[化1]



(上記一般式(1)中、 $0.1 \leq x \leq 0.33$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.33$ 、 $0 \leq n \leq 7.0$ 、Mは、Mn、Al、Mg及びZrからなる群から選択されるいずれか1つ以上の元素である。)

[請求項3] 前記アルカリ金属塩を形成するアルカリ金属イオンが Li^+ 、 Na^+ 及び K^+ から選ばれるいずれか1つ、又は、

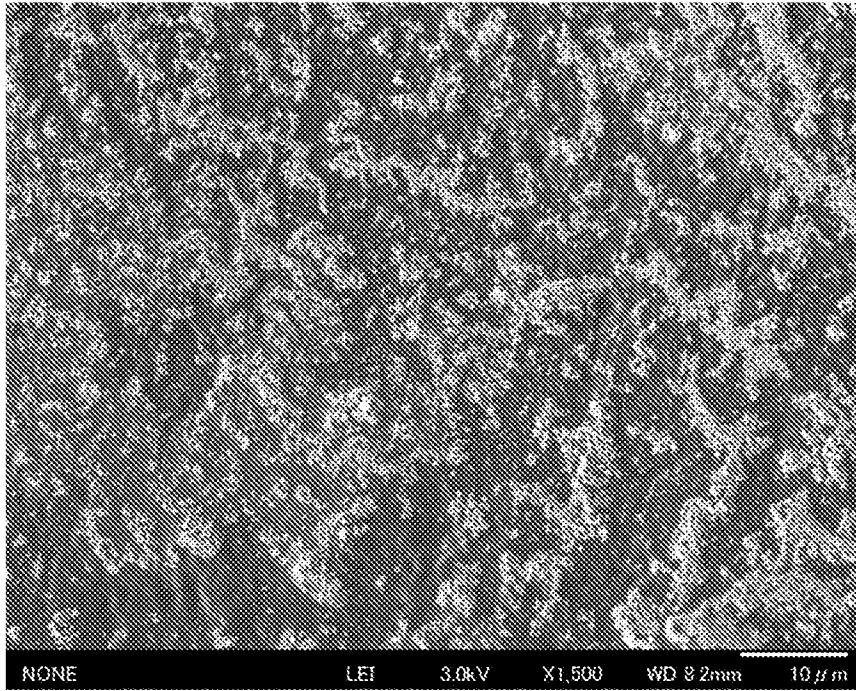
前記アルカリ土類金属塩を形成するアルカリ土類金属イオンが Be^{2+} 、 Mg^{2+} 及び Ca^{2+} から選ばれるいずれか1つであり、

前記アルカリ金属塩及び前記アルカリ土類金属塩を形成する陰イオンが CO_3^{2-} 、 OH^- 及び O^{2-} から選ばれるいずれか1つであることを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製

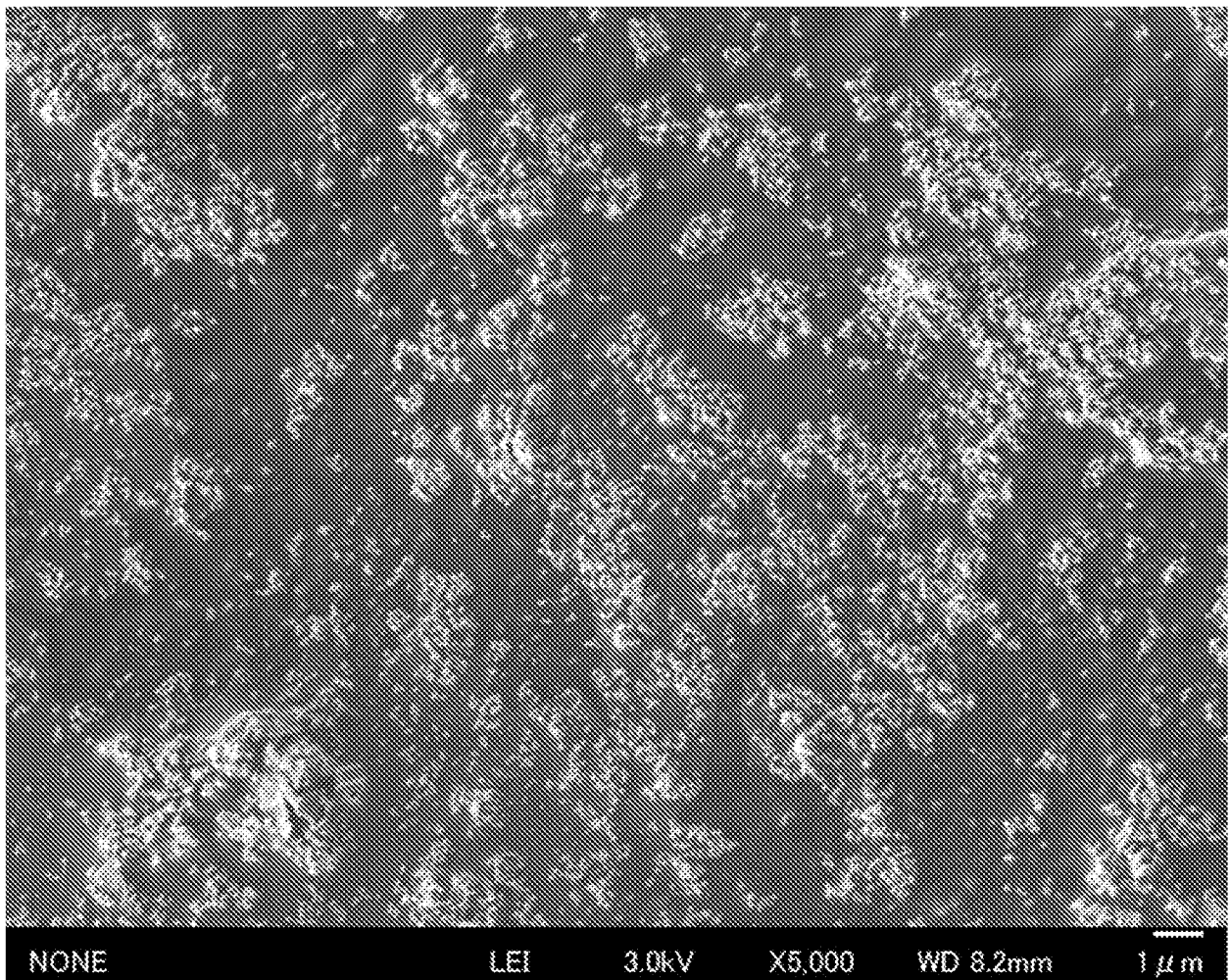
造方法。

[請求項4] 前記複合塩混合物を、200～800℃で熱処理することを特徴とする請求項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。

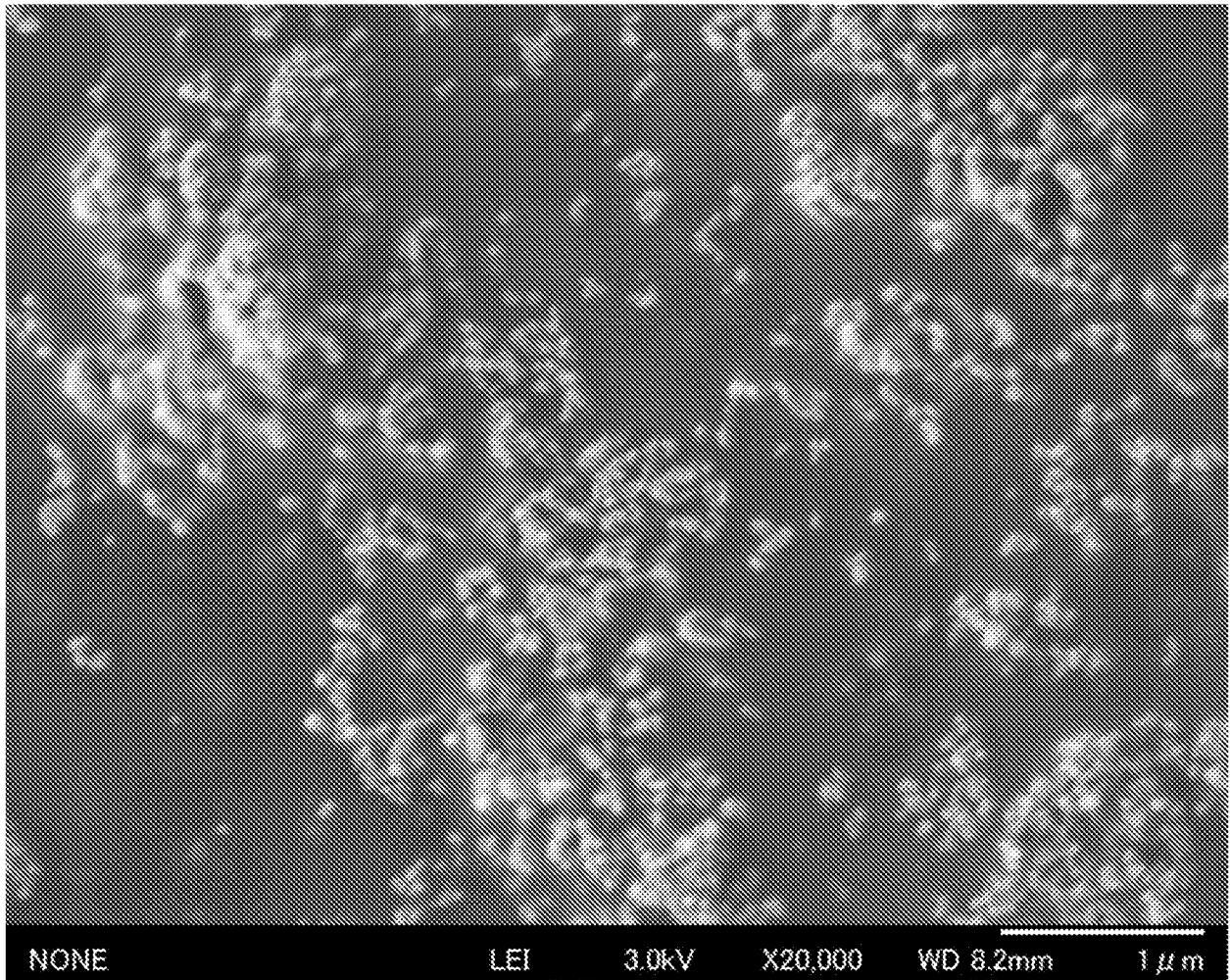
[図1A]



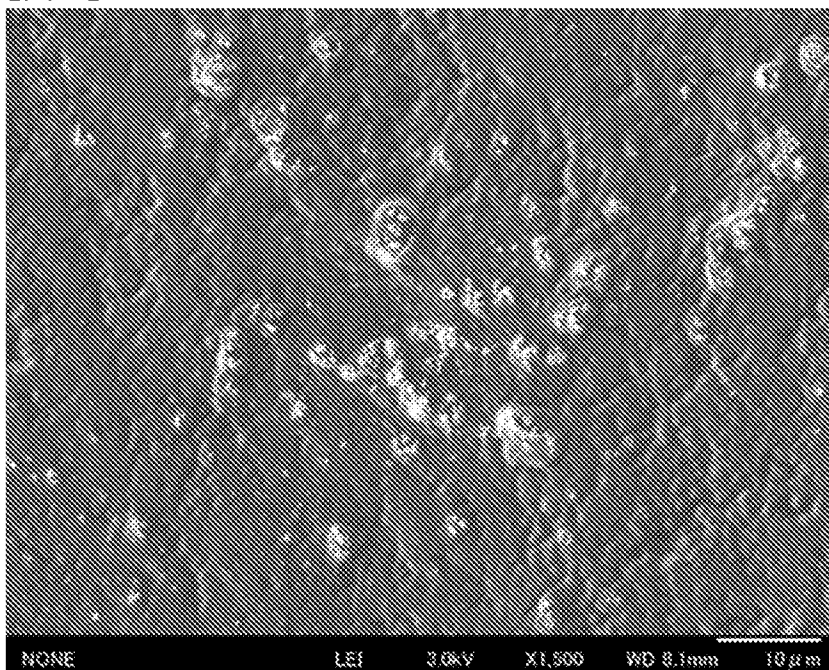
[図1B]



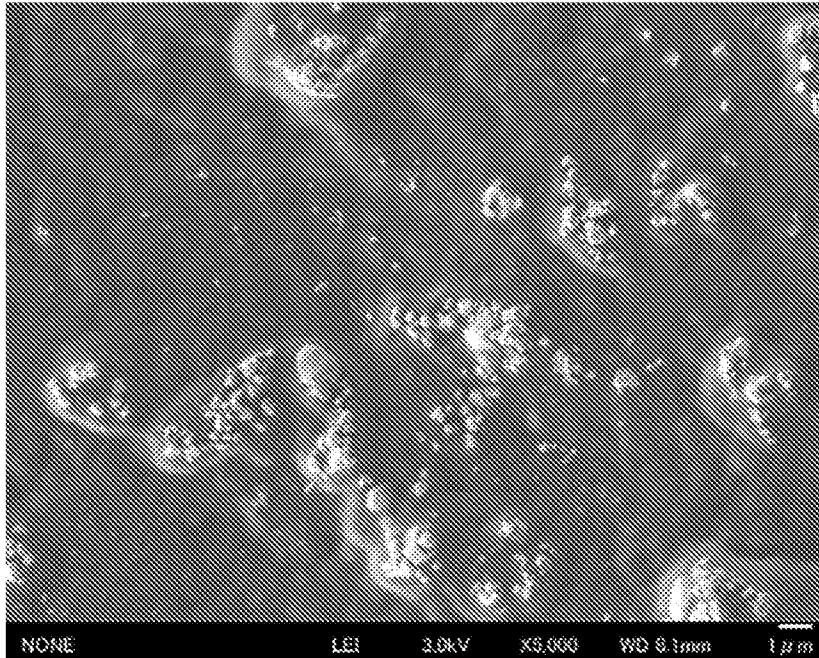
[図1C]



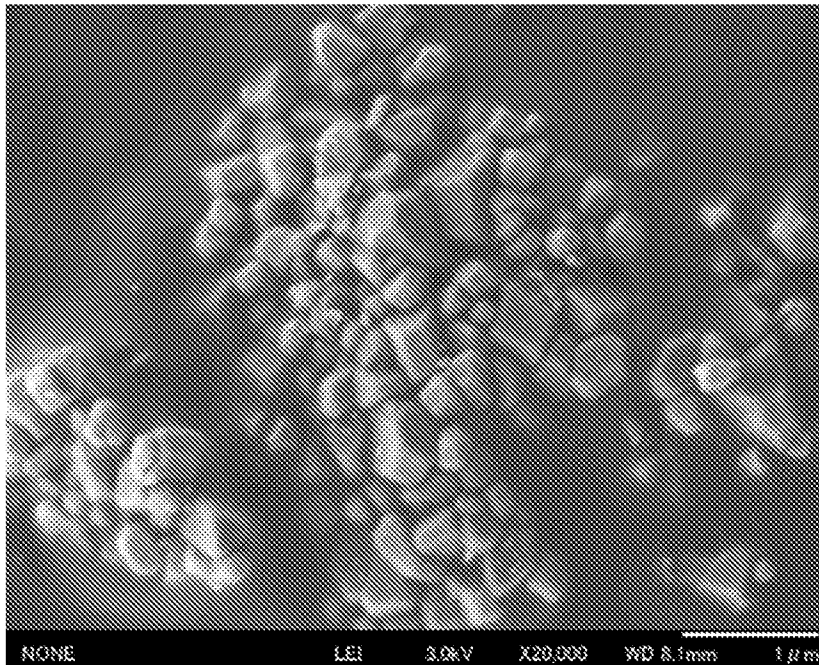
[図2A]



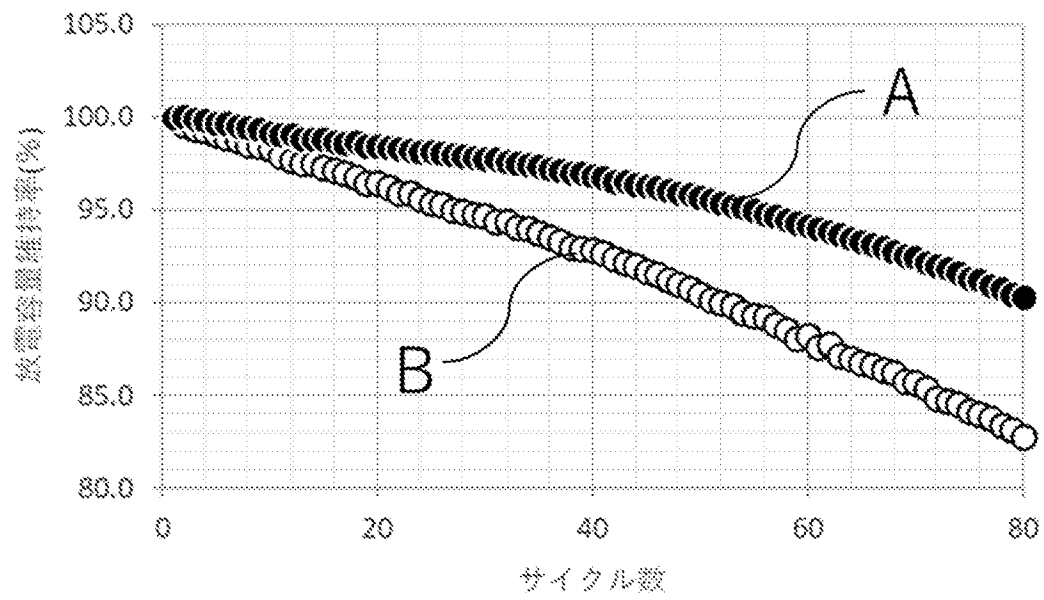
[図2B]



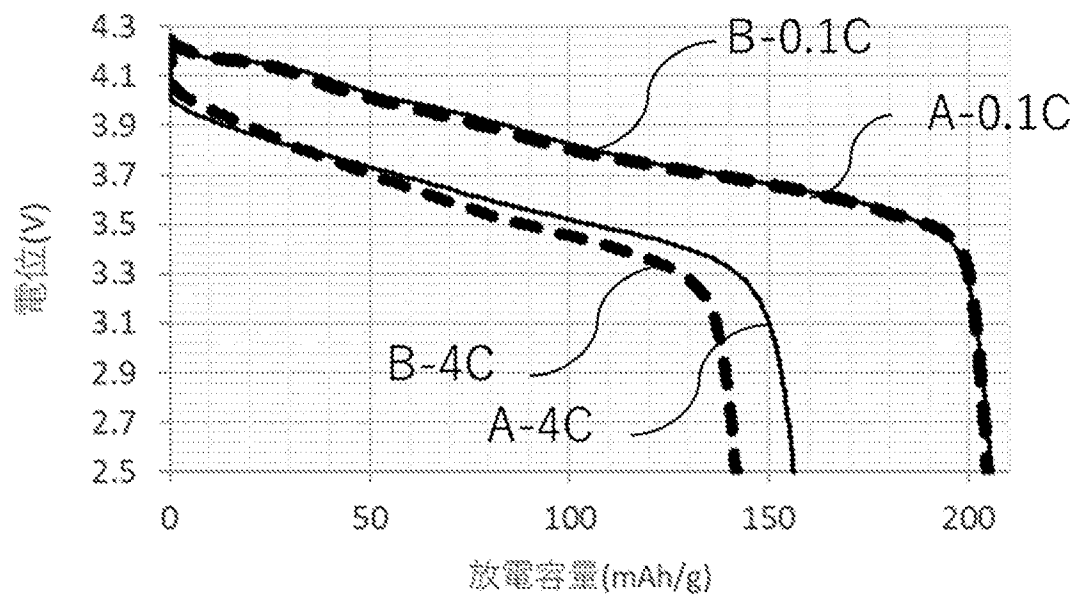
[図2C]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/025883

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 4/525**(2010.01)i; **C01G 53/00**(2006.01)i; **H01M 4/505**(2010.01)i

FI: H01M4/525; H01M4/505; C01G53/00 A

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/525; C01G53/00; H01M4/505

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2021-068701 A (ECOPRO BM CO., LTD.) 30 April 2021 (2021-04-30) paragraphs [0001], [0115]-[0120], example 1	1-4
A	JP 2001-006672 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 12 January 2001 (2001-01-12)	1-4
A	JP 9-245787 A (KANSAI SHOKUBAI KAGAKU K.K.) 19 September 1997 (1997-09-19)	1-4
A	JP 2021-054717 A (UMICORE N.V.; UMICORE KOREA LTD.) 08 April 2021 (2021-04-08)	1-4
A	JP 2017-527963 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 21 September 2017 (2017-09-21)	1-4
A	JP 2014-116162 A (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 26 June 2014 (2014-06-26)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 October 2023

Date of mailing of the international search report

10 October 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/025883**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-236886 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 07 September 2006 (2006-09-07)	1-4
A	JP 2005-015282 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 20 January 2005 (2005-01-20)	1-4
A	JP 2001-328818 A (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE; TODA KOGYO CORP.; JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.; DENKI KAGAKU KOGYO K.K.) 27 November 2001 (2001-11-27)	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/025883

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2021-068701	A	30 April 2021	EP 3819262 A1 paragraphs [0001], [0114]- [0119], example 1 US 2021/0119208 A1 CN 112687866 A KR 10-2022-0088401 A	
JP	2001-006672	A	12 January 2001	US 6368749 B1	
JP	9-245787	A	19 September 1997	(Family: none)	
JP	2021-054717	A	08 April 2021	WO 2018/162165 A1 US 2020/0006771 A1 CN 110475752 A KR 10-2019-0122257 A	
JP	2017-527963	A	21 September 2017	WO 2016/022620 A1 US 2017/0229707 A1 CN 106575752 A KR 10-2017-0039707 A	
JP	2014-116162	A	26 June 2014	(Family: none)	
JP	2006-236886	A	07 September 2006	US 2006/0194114 A1	
JP	2005-015282	A	20 January 2005	(Family: none)	
JP	2001-328818	A	27 November 2001	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/525(2010.01)i; C01G 53/00(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i FI: H01M4/525; H01M4/505; C01G53/00 A		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/525; C01G53/00; H01M4/505		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2021-068701 A (エコプロ ビーエム カンパニー リミテッド) 30.04.2021 (2021 - 04 - 30) 段落0001, 0115-0120, 実施例1	1-4
A	JP 2001-006672 A (三洋電機株式会社) 12.01.2001 (2001 - 01 - 12)	1-4
A	JP 9-245787 A (関西触媒化学株式会社) 19.09.1997 (1997 - 09 - 19)	1-4
A	JP 2021-054717 A (ユミコア; ユミコア・コリア・リミテッド) 08.04.2021 (2021 - 04 - 08)	1-4
A	JP 2017-527963 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 21.09.2017 (2017 - 09 - 21)	1-4
A	JP 2014-116162 A (旭硝子株式会社) 26.06.2014 (2014 - 06 - 26)	1-4
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 02.10.2023		国際調査報告の発送日 10.10.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 小川 進 4X 8414 電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-236886 A (松下電器産業株式会社) 07.09.2006 (2006 - 09 - 07)	1-4
A	JP 2005-015282 A (三菱化学株式会社) 20.01.2005 (2005 - 01 - 20)	1-4
A	JP 2001-328818 A (独立行政法人物質・材料研究機構； 戸田工業株式会社； 日本電池株式会社) 27.11.2001 (2001 - 11 - 27)	1-4

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/025883

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2021-068701	A	30.04.2021	EP	3819262	A1	
				段落0001, 0114-0119, 実施例1			
				US	2021/0119208	A1	
				CN	112687866	A	
				KR	10-2022-0088401	A	
JP	2001-006672	A	12.01.2001	US	6368749	B1	
JP	9-245787	A	19.09.1997	(ファミリーなし)			
JP	2021-054717	A	08.04.2021	WO	2018/162165	A1	
				US	2020/0006771	A1	
				CN	110475752	A	
				KR	10-2019-0122257	A	
JP	2017-527963	A	21.09.2017	WO	2016/022620	A1	
				US	2017/0229707	A1	
				CN	106575752	A	
				KR	10-2017-0039707	A	
JP	2014-116162	A	26.06.2014	(ファミリーなし)			
JP	2006-236886	A	07.09.2006	US	2006/0194114	A1	
JP	2005-015282	A	20.01.2005	(ファミリーなし)			
JP	2001-328818	A	27.11.2001	(ファミリーなし)			