



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107615531 B

(45) 授权公告日 2021.04.30

(21) 申请号 201680032934.0

(72) 发明人 东间崇洋 相田平 小向哲史

(22) 申请日 2016.06.09

镰田康孝

(65) 同一申请的已公布的文献号

(74) 专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司

申请公布号 CN 107615531 A

72003

(43) 申请公布日 2018.01.19

代理人 李英艳 张永康

(30) 优先权数据

(51) Int.CI.

2015-129270 2015.06.26 JP

H01M 4/525 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C01G 53/00 (2006.01)

2017.12.06

H01M 4/505 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/JP2016/067255 2016.06.09

WO 2014181891 A1, 2014.11.13

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 103797623 A, 2014.05.14

W02016/208413 JA 2016.12.29

JP 3876115 B2, 2007.01.31

(73) 专利权人 住友金属矿山株式会社

JP 2013144625 A, 2013.07.25

地址 日本东京都

审查员 孙蕊

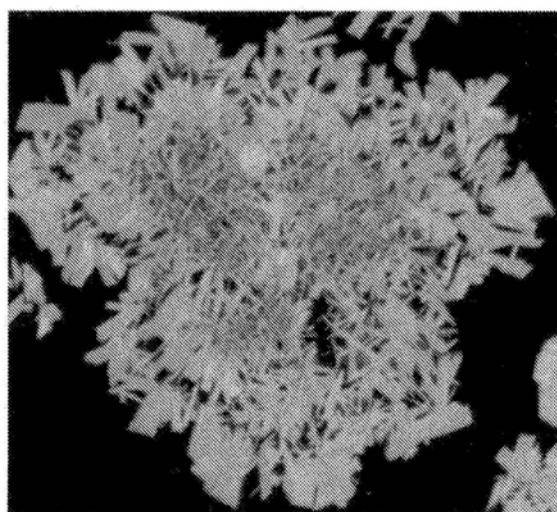
权利要求书3页 说明书37页 附图5页

(54) 发明名称

含过渡金属的复合氢氧化物及制造方法、非水电解质二次电池及其正极活性物质及制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种能同时改善二次电池的电池容量、输出特性和循环特性的正极活性物质。在将反应水溶液的pH值调节至12.0～14.0的范围进行核的生成后(核生成)，将反应水溶液的pH值调节至10.5～12.0的范围使核生长(粒子生长)，在此得到作为正极活性物质的前驱体的含过渡金属的复合氢氧化物的过程中，在核生成和粒子生长初期阶段将反应环境调节至非氧化性环境，在粒子生长的过程中至少进行一次下述的环境控制：一边持续原料水溶液的供给，一边向反应水溶液中直接导入氧化性气体从而切换至氧浓度超过5容量%的氧化性环境，进一步，通过一边持续原料水溶液的供给一边向反应水溶液中直接导入非活性气体从而切换至非氧化性环境。



1. 一种含过渡金属的复合氢氧化物，其是成为非水电解质二次电池用正极活性物质的前驱体的含过渡金属的复合氢氧化物，其中，

所述含过渡金属的复合氢氧化物由板状一次粒子和比该板状一次粒子小的微细一次粒子凝集形成的二次粒子构成；

所述二次粒子具有由所述板状一次粒子凝集形成的中心部，并且在该中心部的外侧至少具备一个由低密度层和高密度层层叠成的层叠结构，该低密度层由所述板状一次粒子和所述微细一次粒子凝集形成，该高密度层由所述板状一次粒子凝集形成；

所述高密度层通过在所述低密度层内由所述板状一次粒子凝集形成的高密度部与所述中心部和/或该高密度层以外的高密度层相连结；

所述二次粒子的平均粒径位于 $1\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ 的范围，并且，作为表示该二次粒子粒度分布的宽度的指标的 $(d_{90}-d_{10})/\text{平均粒径}$ 是0.65以下。

2. 根据权利要求1所述的含过渡金属的复合氢氧化物，其中，

所述含过渡金属的复合氢氧化物具有由通式(A)： $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t(\text{OH})_{2+a}$ 表示的组成，在该通式(A)中， $x+y+z+t=1$ ， $0.3 \leq x \leq 0.95$ ， $0.05 \leq y \leq 0.55$ ， $0 \leq z \leq 0.4$ ， $0 \leq t \leq 0.1$ ， $0 \leq a \leq 0.5$ ，M是从Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W中选择的1种以上的添加元素。

3. 根据权利要求2所述的含过渡金属的复合氢氧化物，其中，

所述添加元素M均匀地分布在所述二次粒子的内部和/或均匀地包覆该二次粒子的表面。

4. 一种含过渡金属的复合氢氧化物的制造方法，该方法通过向反应槽内供给至少含有过渡金属的原料水溶液和含铵离子供体的水溶液从而形成反应水溶液，通过晶析反应，制造成为非水电解质二次电池用正极活性物质的前驱体的含过渡金属的复合氢氧化物，其中，

所述含过渡金属的复合氢氧化物的制造方法具备：

核生成工序，该核生成工序将所述反应水溶液的以液温 $25^\circ\text{C}$ 时为基准的pH值调节至 $12.0 \sim 14.0$ 的范围，进行核的生成；和

粒子生长工序，该粒子生长工序将所述核生成工序中得到的含有所述核的反应水溶液的以液温 $25^\circ\text{C}$ 时为基准的pH值控制成比所述核生成工序的pH值低并且成为 $10.5 \sim 12.0$ 的范围，以使该核生长，

并且，将所述核生成工序和所述粒子生长工序的初期阶段的反应环境调节至氧浓度为5容量%以下的非氧化性环境，

并且，在所述粒子生长工序的初期阶段后，至少进行1次下述环境控制：通过一边持续所述原料水溶液的供给一边向反应水溶液中直接导入氧化性气体，将所述反应环境从所述非氧化性环境切换至氧浓度超过5容量%的氧化性环境，进一步，通过一边持续所述原料水溶液的供给一边向反应水溶液中直接导入非活性气体，从所述氧化性环境切换至氧浓度为5容量%以下的非氧化性环境。

5. 根据权利要求4所述的含过渡金属的复合氢氧化物的制造方法，其中，通过散气管导入所述氧化性气体和非活性气体。

6. 根据权利要求4所述的含过渡金属的复合氢氧化物的制造方法，其中，

在所述粒子生长工序中，相对于该粒子生长工序时间的总和，将导入所述氧化性气体

的时间的合计设为1%~25%的范围。

7. 根据权利要求5所述的含过渡金属的复合氢氧化物的制造方法,其中,

在所述粒子生长工序中,相对于该粒子生长工序时间的总和,将导入所述氧化性气体的时间的合计设为1%~25%的范围。

8. 根据权利要求4至7中任一项所述的含过渡金属的复合氢氧化物的制造方法,其中,

相对于该粒子生长工序时间的总和,将所述粒子生长工序的初期阶段的晶析反应时间设为0.5%~30%的范围。

9. 根据权利要求4至7中任一项所述的含过渡金属的复合氢氧化物的制造方法,其中,

所述含过渡金属的复合氢氧化物具有由通式(A): $Ni_xMnyCo_zM_t(OH)_{2+a}$ 表示的组成,在该通式(A)中, $x+y+z+t=1$ , $0.3 \leq x \leq 0.95$ , $0.05 \leq y \leq 0.55$ , $0 \leq z \leq 0.4$ , $0 \leq t \leq 0.1$ , $0 \leq a \leq 0.5$ ,M是从Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W中选择的1种以上的添加元素。

10. 根据权利要求8所述的含过渡金属的复合氢氧化物的制造方法,其中,

所述含过渡金属的复合氢氧化物具有由通式(A): $Ni_xMnyCo_zM_t(OH)_{2+a}$ 表示的组成,在该通式(A)中, $x+y+z+t=1$ , $0.3 \leq x \leq 0.95$ , $0.05 \leq y \leq 0.55$ , $0 \leq z \leq 0.4$ , $0 \leq t \leq 0.1$ , $0 \leq a \leq 0.5$ ,M是从Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W中选择的1种以上的添加元素。

11. 根据权利要求9所述的含过渡金属的复合氢氧化物的制造方法,其中,

进一步具备包覆工序,该包覆工序是在所述粒子生长工序后,使用包含所述添加元素M的至少一部分的化合物对所述含过渡金属的复合氢氧化物进行包覆。

12. 根据权利要求10所述的含过渡金属的复合氢氧化物的制造方法,其中,

进一步具备包覆工序,该包覆工序是在所述粒子生长工序后,使用包含所述添加元素M的至少一部分的化合物对所述含过渡金属的复合氢氧化物进行包覆。

13. 一种非水电解质二次电池用正极活性物质,其是由含锂过渡金属的复合氧化物构成的非水电解质二次电池用正极活性物质,其中,

所述正极活性物质是由一次粒子凝集形成的二次粒子构成;

该二次粒子具备:一次粒子凝集而成的外壳部、存在于所述外壳部的内侧并且与所述外壳部电连接且结构连接的至少一个由一次粒子凝集而成的凝集部、和存在于所述外壳部的内侧的至少一个不存在一次粒子的空间部,

所述二次粒子的平均粒径位于 $1\mu m \sim 15\mu m$ 的范围,作为表示该二次粒子粒度分布的宽度的指标的 $(d90-d10)/\text{平均粒径}$ 是0.7以下,并且,每单位体积的表面积是 $1.7m^2/cm^3$ 以上。

14. 根据权利要求13所述的非水电解质二次电池用正极活性物质,其中,

所述正极活性物质的BET比表面积位于 $0.7m^2/g \sim 5.0m^2/g$ 的范围。

15. 根据权利要求13或14所述的非水电解质二次电池用正极活性物质,其中,

所述正极活性物质具有由通式(B): $Li_{1+u}Ni_xMnyCo_zM_tO_2$ 表示的组成,并且由具有六方晶系的晶体结构的含锂过渡金属的复合氧化物构成,该六方晶系的晶体结构具有层状结构,在通式(B)中, $-0.05 \leq u \leq 0.50$ , $x+y+z+t=1$ , $0.3 \leq x \leq 0.95$ , $0.05 \leq y \leq 0.55$ , $0 \leq z \leq 0.4$ , $0 \leq t \leq 0.1$ ,M是从Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W中选择的1种以上的添加元素。

16. 一种非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法,其中,

其具备:

混合工序,该混合工序将权利要求1至3中任一项所述的含过渡金属的复合氢氧化物和

锂化合物混合来形成锂混合物；和

烧成工序，该烧成工序将所述混合工序中形成的所述锂混合物在氧化性环境中以650℃～980℃范围的温度进行烧成。

17. 根据权利要求16所述的非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法，其中，

在所述混合工序中，调节所述锂混合物，以使该锂混合物包含的锂以外的金属原子数的总和与锂原子数之比成为1:0.95～1.5的范围。

18. 根据权利要求16所述的非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法，其中，

进一步具有热处理工序，该热处理工序在所述混合工序之前以105℃～750℃的温度对所述含过渡金属的复合氢氧化物进行热处理。

19. 根据权利要求17所述的非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法，其中，

进一步具有热处理工序，该热处理工序在所述混合工序之前以105℃～750℃的温度对所述含过渡金属的复合氢氧化物进行热处理。

20. 根据权利要求16至19中任一项所述的非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法，其中，

所述非水电解质二次电池用正极活性物质由通式(B)： $Li_{1+u}Ni_xMn_yCo_zM_tO_2$ 表示，并且由具有层状结构的六方晶系的含锂过渡金属的复合氧化物构成，在通式(B)中， $-0.05 \leq u \leq 0.50$ 、 $x+y+z+t=1$ ， $0.3 \leq x \leq 0.95$ ， $0.05 \leq y \leq 0.55$ ， $0 \leq z \leq 0.4$ ， $0 \leq t \leq 0.1$ ，M是从Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W中选择的1种以上的添加元素。

21. 一种非水电解质二次电池，其具备正极、负极、间隔体和非水电解质，其中，

作为所述正极的正极材料使用了权利要求13至15中任一项所述的非水电解质二次电池用正极活性物质。

## 含过渡金属的复合氢氧化物及制造方法、非水电解质二次电池及其正极活性物质及制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及含过渡金属的复合氢氧化物及其制造方法、以该含过渡金属的复合氢氧化物作为前驱体的非水电解质二次电池用正极活性物质及其制造方法、以及将该非水电解质二次电池用正极活性物质作为正极材料使用的非水电解质二次电池。

### 背景技术

[0002] 近年来，伴随着便携式电话、笔记本型计算机等的便携式电子设备的普及，强烈期望开发具有高能量密度的小型且轻量化的二次电池。另外，强烈期望开发作为混合动力电动汽车、插电式混合动力电动汽车、电池式电动汽车等电动汽车用的电源的高输出的二次电池。

[0003] 作为非水电解质二次电池的一种的锂离子二次电池，其是满足上述要求的二次电池。该锂离子二次电池由负极、正极、电解液等构成，在作为其负极和正极的材料使用的活性物质中，使用能使锂脱出和嵌入的材料。

[0004] 在该锂离子二次电池中，在正极材料中采用了由层状或尖晶石型的锂过渡金属的复合氧化物形成的正极活性物质的锂离子二次电池，因为能得到4V级的电压，所以作为具有高能量密度的电池，现在其研究开发正在火热进行中，一部分正在走向实用化。

[0005] 作为在此种锂离子二次电池的正极材料中使用的正极活性物质，被提出的有比较易于合成的锂钴复合氧化物( $\text{LiCoO}_2$ )、使用了比钴廉价的镍的锂镍复合氧化物( $\text{LiNiO}_2$ )、锂镍钴锰复合氧化物( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ )、使用了锰的锂锰复合氧化物( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、锂镍锰复合氧化物( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ )等的含锂过渡金属的复合氧化物。

[0006] 另外，为了得到循环特性、输出特性优异的锂离子二次电池，优先于该正极材料的正极活性物质由小粒径且粒度分布窄的粒子构成。小粒径的粒子，其比表面积大，能充分确保与电解液的反应面积。另外，通过应用小粒径的粒子，能使正极构成的较薄，因此，锂离子在正极与负极之间的移动距离变短，能谋求正极电阻的降低。另一方面，通过应用粒度分布窄的粒子，使在电极内施加于粒子的电压被均一化，抑制了由微粒子的选择性劣化导致的电池容量的下降。

[0007] 为了更好的改善输出特性，在正极活性物质的内部形成电解液可侵入的空间部是有效的。对于具有这样的中空结构的正极活性物质，其与粒径是同等程度的实心结构的正极活性物质相比，因为与电解液的反应面积变大，所以能大幅度地降低正极电阻。此外，已知正极活性物质会延续作为其前驱体的含过渡金属的复合氢氧化物的粒子性状。即，为了得到这样的特性优异的正极活性物质，需要适当控制构成作为其前驱体的含过渡金属的复合氢氧化物的粒子的粒径、粒度分布、粒子结构等。

[0008] 例如，在日本特开2012-246199号公报、日本特开2013-147416号公报以及W02012/131881号公报中公开了制造成为正极活性物质的前驱体的含过渡金属的复合氢氧化物的方法，其是通过明确分成主要进行核生成的核生成工序和主要进行粒子生长的粒子生长工

序的两阶段的晶析反应来进行的。在这些方法中,通过适当调节核生成工序和粒子生长工序中的pH值、反应环境,能得到小粒径且粒度分布窄的由二次粒子形成的含过渡金属的复合氢氧化物,该二次粒子具有由微细一次粒子形成的低密度的中心部和由板状或针状一次粒子形成的高密度的外壳部构成的结构。

[0009] 另外,在W02014/181891号公报中公开了一种含过渡金属的复合氢氧化物的制造方法,其特征在于,其具备:将包含至少含有过渡金属的金属化合物和铵离子供体的核生成用水溶液的pH值控制为12.0~14.0以进行核生成的核生成工序;和将含有生成的核的粒子生长用水溶液的pH值控制为比核生成工序的pH值低并且成为10.5~12.0以使核生长的粒子生长工序,并且,将核生成工序和粒子生长工序的初期设为非氧化性环境,并且至少进行一次环境控制,该环境控制是在粒子生长工序中的规定的时刻切换成氧化性环境后、再次切换至非氧化性环境。基于该方法,能得到小粒径且粒度分布窄的由二次粒子形成的含过渡金属的复合氢氧化物,该二次粒子具有由板状或针状一次粒子凝集形成的中心部并且在中心部的外侧至少具备一个由微细一次粒子凝集形成的低密度层与板状一次粒子凝集形成的高密度层交互层叠而成的层叠结构。

[0010] 以这些含过渡金属的复合氢氧化物作前驱体的正极活性物质,由小粒径且粒度分布窄的具备具有中空结构或空间部的多层结构的粒子构成。因此,认为使用了这些正极活性物质的二次电池,能够同时改善电池容量、输出特性和循环特性。然而,上述文献中记载的制造方法,因为粒子生长工序中的反应环境的切换需要时间,所以期间需要暂时停止原料水溶液等的供给,从生产性的面来讲还有改善的余地。另外,对于以电动汽车等的电源为用途的二次电池中使用的正极活性物质,还要求在不损失二次电池的电池容量、循环特性的基础上,进一步提高其输出特性。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:日本特开2012-246199号公报;

[0014] 专利文献2:日本特开2013-147416号公报;

[0015] 专利文献3:W02012/131881号公报;

[0016] 专利文献4:W02014/181891号公报。

## 发明内容

[0017] 发明要解决的课题

[0018] 鉴于上述问题,本发明的目的是,提供一种能同时改善非水电解质二次电池的电池容量、输出特性和循环特性的正极活性物质、以及作为其前驱体的含过渡金属的复合氢氧化物、以及使这些正极活性物质以及含过渡金属的复合氢氧化物能够在工业规模的生产中被高效地制造。

[0019] 解决课题的方案

[0020] 本发明是非水电解质二次电池用正极活性物质的前驱体,其涉及作为以镍(Ni)、锰(Mn)和钴(Co)中的任一种为主要的过渡金属而含有的含过渡金属的复合氢氧化物。本发明的含过渡金属的复合氢氧化物优选是以镍、以镍和锰、或以镍和锰和钴为主体的复合氢氧化物,进一步还能够根据需要含有添加元素。

- [0021] 特别地,本发明的含过渡金属的复合氢氧化物的特征在于,
- [0022] 由板状一次粒子和比该板状一次粒子小的微细一次粒子凝集形成的二次粒子构成;
- [0023] 前述二次粒子具有由前述板状一次粒子凝集形成的中心部,并且在该中心部的外侧至少具备一个由低密度层和高密度层层叠成的层叠结构,该低密度层由前述板状一次粒子和前述微细一次粒子凝集形成,该高密度层由前述板状一次粒子凝集形成;
- [0024] 前述高密度层通过在前述低密度层内由前述板状一次粒子凝集形成的高密度部与前述中心部和/或另外的高密度层相连结;
- [0025] 前述二次粒子的平均粒径位于 $1\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ 的范围,并且,作为表示该二次粒子粒度分布的宽度的指标的( $(d_{90}-d_{10})/\text{平均粒径}$ )是0.65以下。
- [0026] 优选,前述含过渡金属的复合氢氧化物具有由通式(A): $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t(\text{OH})_{2+a}$  ( $x+y+z+t=1, 0.3 \leq x \leq 0.95, 0.05 \leq y \leq 0.55, 0 \leq z \leq 0.4, 0 \leq t \leq 0.1, 0 \leq a \leq 0.5$ , M是从Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W中选择的1种以上的添加元素)表示的组成。
- [0027] 优选前述添加元素(M)均匀地分布在前述二次粒子内部、和/或均匀地包覆该二次粒子表面。
- [0028] 本发明的含过渡金属的复合氢氧化物的制造方法,涉及通过向反应槽内供给至少含有过渡金属的原料水溶液和含铵离子供体的水溶液从而形成反应水溶液,通过晶析反应,制造成为非水电解质二次电池用正极活性物质的前驱体的含过渡金属的复合氢氧化物。
- [0029] 特别地,本发明的含过渡金属的复合氢氧化物的制造方法的特征在于,
- [0030] 具备:
- [0031] 核生成工序,该核生成工序将前述反应水溶液的以液温 $25^\circ\text{C}$ 时为基准的pH值调节至 $12.0 \sim 14.0$ 的范围,进行核的生成;和
- [0032] 粒子生长工序,该粒子生长工序将前述核生成工序中得到的含有前述核的反应水溶液的以液温 $25^\circ\text{C}$ 时为基准的pH值,控制成比前述核生成工序的pH值低,并且成为 $10.5 \sim 12.0$ 的范围,以使该核生长,
- [0033] 并且,将前述核生成工序和前述粒子生长工序的初期阶段的反应环境调节至氧浓度为5容量%以下的非氧化性环境,
- [0034] 并且,在前述粒子生长工序的初期阶段后,至少进行1次下述环境控制:通过一边持续前述原料水溶液的供给一边向反应水溶液中直接导入氧化性气体,将前述反应环境从前述非氧化性环境切换至氧浓度超过5容量%的氧化性环境,进一步,通过一边持续前述原料水溶液的供给一边向反应水溶液中直接导入非活性气体,从前述氧化性环境切换至前述非氧化性环境。
- [0035] 优选通过散气管导入前述氧化性气体和非活性气体。
- [0036] 优选在前述粒子生长工序中,相对于该粒子生长工序的时间的总和,将导入前述氧化性气体的时间的合计设为 $1\% \sim 25\%$ 的范围。
- [0037] 另外,优选相对于该粒子生长工序的时间的总和,将前述粒子生长工序的初期阶段的晶析反应时间设为 $0.5\% \sim 30\%$ 的范围。即,优选在前述粒子生长工序中,从该粒子生长工序的开始时刻起在相对于该粒子生长工序的时间总和的 $0.5\% \sim 30\%$ 的范围,开始导

入前述氧化性气体。

[0038] 需要说明的是,本发明的含过渡金属的复合氢氧化物的制造方法,能够合适地应用于由通式(A): $Ni_xMn_yCo_zMt(OH)_{2+a}$ ( $x+y+z+t=1, 0.3 \leq x \leq 0.95, 0.05 \leq y \leq 0.55, 0 \leq z \leq 0.4, 0 \leq t \leq 0.1, 0 \leq a \leq 0.5, M$ 是从Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W中选择的1种以上的添加元素)表示的含过渡金属的复合氢氧化物的制造。

[0039] 此种情况下,优选进一步包括包覆工序,该包覆工序在前述粒子生长工序后,使用包含前述添加元素(M)的至少一部分的化合物对前述含过渡金属的复合氢氧化物进行包覆。

[0040] 本发明的非水电解质二次电池用正极活性物质是由含锂过渡金属的复合氧化物构成的非水电解质二次电池用正极活性物质,其特征在于,

[0041] 由一次粒子凝集而形成的二次粒子构成;

[0042] 该二次粒子具备:一次粒子凝集而形成的外壳部、存在于前述外壳部的内侧并且与前述外壳部电连接且结构连接的至少一个由一次粒子凝集而成的凝集部、和存在于前述外壳部的内侧的至少一个不存在一次粒子的空间部;

[0043] 前述二次粒子的平均粒径位于 $1\mu m \sim 15\mu m$ 的范围,作为表示该二次粒子粒度分布的宽度的指标的( $(d90-d10)/\text{平均粒径}$ )是0.7以下,并且,每单位体积的表面积是 $1.7m^2/cm^3$ 以上。

[0044] 优选前述正极活性物质的BET比表面积位于 $0.7m^2/g \sim 5.0m^2/g$ 的范围。

[0045] 优选前述正极活性物质具有由通式(B): $Li_{1+u}Ni_xMn_yCo_zMtO_2$ ( $-0.05 \leq u \leq 0.50, x+y+z+t=1, 0.3 \leq x \leq 0.95, 0.05 \leq y \leq 0.55, 0 \leq z \leq 0.4, 0 \leq t \leq 0.1, M$ 是从Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W中选择的1种以上的添加元素)表示的组成,并且由具有六方晶系的晶体结构的含锂过渡金属的复合氧化物构成,该六方晶系的晶体结构具有层状结构。

[0046] 本发明的非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法的特征在于,具备:

[0047] 混合工序,该混合工序将前述含过渡金属的复合氢氧化物和锂化合物混合来形成锂混合物;和

[0048] 烧成工序,该烧成工序将前述混合工序中形成的前述锂混合物在氧化性环境中以 $650^\circ C \sim 980^\circ C$ 范围的温度进行烧成。

[0049] 优选在前述混合工序中,调节前述锂混合物,以使该锂混合物包含的锂以外的金属原子数的总和与锂原子数之比成为 $1:0.95 \sim 1.5$ 的范围。

[0050] 优选进一步具有热处理工序,该热处理工序在前述混合工序前,以 $105^\circ C \sim 750^\circ C$ 范围的温度对前述含过渡金属的复合氢氧化物进行热处理。

[0051] 此外,本发明的非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法,适合应用于由通式(B): $Li_{1+u}Ni_xMn_yCo_zMtO_2$ ( $-0.05 \leq u \leq 0.50, x+y+z+t=1, 0.3 \leq x \leq 0.95, 0.05 \leq y \leq 0.55, 0 \leq z \leq 0.4, 0 \leq t \leq 0.1, M$ 是从Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W中选择的1种以上的添加元素)表示的并且由具有层状结构的六方晶系的含锂过渡金属的复合氧化物构成的正极活性物质的制造。需要说明的是,在前述混合工序中,能够将添加元素(M)与前述含过渡金属的复合氢氧化物和锂化合物一起添加混合。

[0052] 本发明的非水电解质二次电池,具备正极、负极、间隔体和非水电解质,其特征在于,作为该正极的正极材料使用了本发明的非水电解质二次电池用正极活性物质。

[0053] 发明效果

[0054] 根据本发明,能够提供能同时改善非水电解质二次电池的电池容量、输出特性和循环特性的正极活性物质、以及作为其前驱体的含过渡金属的复合氢氧化物。另外,根据本发明,能够在工业规模的生产中高效地制造这些正极活性物质以及含过渡金属的复合氢氧化物。因此,根据本发明,能够以低成本提供具有优异的电池特性的非水电解质二次电池。因此,本发明的工业意义极大。

### 附图说明

[0055] 图1是表示构成实施例1中得到的含过渡金属的复合氢氧化物的二次粒子的截面的FE-SEM照片(观察倍率5000倍)。

[0056] 图2是表示构成实施例1中得到的正极活性物质的二次粒子的截面的FE-SEM照片(观察倍率5000倍)。

[0057] 图3是表示构成实施例11中得到的正极活性物质的二次粒子的截面的FE-SEM照片(观察倍率5000倍)。

[0058] 图4是表示构成比较例1中得到的含过渡金属的复合氢氧化物的二次粒子的截面的FE-SEM照片(观察倍率5000倍)。

[0059] 图5是表示构成比较例1中得到的正极活性物质的二次粒子的截面的FE-SEM照片(观察倍率5000倍)。

[0060] 图6是表示构成比较例2中得到的含过渡金属的复合氢氧化物的二次粒子的截面的FE-SEM照片(观察倍率5000倍)。

[0061] 图7是表示构成比较例2中得到的正极活性物质的二次粒子的截面的FE-SEM照片(观察倍率5000倍)。

[0062] 图8是在电池评价中使用的2032型硬币型电池的概略剖面图。

[0063] 图9是在阻抗评价的测定例和解析中使用的等价电路的概略说明图。

### 具体实施方式

[0064] 本发明人等基于WO2014/181891号公报等现有技术,为了进一步改善非水电解质二次电池用正极活性物质(以下称为“正极活性物质”)的生产性和输出特性,进行了潜心研究。其结果是得到了以下认识:在粒子生长工序中的反应环境的切换过程中,通过一边持续原料水溶液的供给一边向反应水溶液中直接供给环境气体,从而能够在短时间切换反应环境;基于此,能得到由二次粒子构成的含过渡金属的复合氢氧化物,该二次粒子具有板状一次粒子凝集形成的中心部,并且在中心部的外侧至少具备一个由低密度层与高密度层层叠而成的层叠结构,该低密度层由板状一次粒子和微细一次粒子分别凝集而形成,该高密度层由板状一次粒子凝集形成。

[0065] 而且,构成该含过渡金属的复合氢氧化物的二次粒子的高密度层是通过在低密度层内由板状一次粒子凝集形成的高密度部与中心部和/或另外的高密度层相连接。因此,在将该含过渡金属的复合氢氧化物作为前驱体合成正极活性物质的情况下,外壳部与位于外壳部内侧的一次粒子的凝集部产生电导通,并且,能使该路径充分发达,因此,能够大幅度地降低正极活性物质的内部电阻。在上述认识的基础上完成了本发明。

[0066] 1. 含过渡金属的复合氢氧化物及其制造方法

[0067] 1-1. 含过渡金属的复合氢氧化物

[0068] (1) 粒子结构

[0069] a) 二次粒子的结构

[0070] 本发明的含过渡金属的复合氢氧化物(以下称为“复合氢氧化物”),由板状一次粒子和比该板状一次粒子小的微细一次粒子凝集形成的二次粒子构成。该二次粒子,具有板状一次粒子凝集形成的中心部,并且在中心部的外侧至少具备一个由低密度层和高密度层层叠成的层叠结构,该低密度层由板状一次粒子和微细一次粒子凝集形成,该高密度层由板状一次粒子凝集形成。进而,高密度层通过在低密度层内由板状一次粒子凝集形成的高密度部与中心部和/或另外的高密度层相连结。

[0071] 在对具备上述的粒子结构的复合氢氧化物进行烧成的情况下,在该二次粒子内,在保持借助位于低密度层内的高密度部而使高密度层与中心部和/或另外的高密度层相连结的状态下,低密度层伴随烧结收缩而向中心部、高密度层或高密度部收缩。因此,得到的正极活性物质,由一次粒子凝集形成的二次粒子构成,其结构至少具备:一次粒子凝集而成的外壳部、至少一个由一次粒子凝集而成的凝集部和至少一个存在于外壳部内侧且不存在一次粒子的空间部,该凝集部通过中心部和/或另外的高密度层烧结收缩而形成,存在于外壳部内侧并且与外壳部电导通。基本上,伴随低密度层内存在的低密度部的烧结收缩,在外壳部的内径侧形成了不存在一次粒子的空间部。另一方面,低密度层内的高密度部,在该烧结收缩的作用下一次粒子发生凝集,而以对外壳部与凝集部进行电连接且结构连接的连结部发挥功能。其结果,在构成本发明的正极活性物质的二次粒子中,基于空间部和连结部的存在,不仅能够充分确保二次粒子内部的表面积,而且因为具备外壳部与其内侧存在的凝集部相连接的结构,所以能够提高粒子密度以及粒子强度。因此,对于在正极材料中使用了上述的结构的正极活性物质的二次电池,能够同时改善其输出特性、电池容量和循环特性。

[0072] 在该复合氢氧化物中,在低密度层遍布整个中心部的外侧而形成的情况下,在正极活性物质中,在中心部的外侧形成了空间部,并形成了在该空间部的外侧存在的通过具有足够表面积的连结部与中心部电连接且结构连接的外壳部。在低密度层是多层形成的情况下,在正极活性物质中,在中心部与外壳部之间且在多层的空间部之间,形成了通过存在于这些空间部的连结部与中心部和外壳部电连接且结构连接的内壳部。即,基本上构成了,外壳部与内壳部通过连结部相互电连接且结构连接,并且与中心部电连接且结构连接的壳状结构。但是,在正极活性物质中,如后所述地根据烧结收缩的程度,包括中心部在内,这些一次粒子凝集成的结构体有时由复数个凝集体构成。

[0073] 另外,本发明也包括在中心部的外侧局部地形成低密度层的结构。此种情况下,正极活性物质成为,在中心部的外侧分散形成多个空间部,并进一步在其外侧形成外壳部的结构或形成内壳部和外壳部的结构。

[0074] 进一步,构成复合氢氧化物的二次粒子的中心部,也可以是板状一次粒子凝集形成的凝集粒子复数个相连结而成的状态。此种情况下的结构成为,在由相互连结成的凝集部形成的中心部的外侧形成高密度层和具有高密度部的低密度层。

[0075] b) 微细一次粒子

[0076] 在构成复合氢氧化物的二次粒子中,对于构成除去高密度部的低密度层的微细一

次粒子，其平均粒径优选位于 $0.01\mu\text{m}\sim0.3\mu\text{m}$ 的范围，更优选位于 $0.1\mu\text{m}\sim0.3\mu\text{m}$ 的范围。当微细一次粒子的平均粒径小于 $0.01\mu\text{m}$ 时，有时不能形成足够尺寸的低密度层。另一方面，当微细一次粒子的平均粒径超过 $0.3\mu\text{m}$ 时，因为烧成时的收缩不在低温区域进行而使低密度层与中心部及高密度层的收缩差变小，有时在正极活性物质的外壳部内侧不能形成具有足够尺寸的空间部。

[0077] 上述的微细一次粒子的形状优选为板状和/或针状。由此，能够使低密度层与中心部及高密度层的密度差足够大。但是，根据复合氢氧化物的组成，有时微细一次粒子也包含长方体状、椭圆状、菱形状等形状的粒子。

[0078] 需要说明的是，微细一次粒子和下述的板状一次粒子的平均粒径，能够在将复合氢氧化物埋入树脂等并通过横截面抛光机加工等制成可观察截面的状态的基础上，用扫描型电子显微镜(SEM)观察该截面，以以下的方式求出。首先，测定在二次粒子的截面中存在的10个以上的微细一次粒子或板状一次粒子的最大直径，求出其平均值，将该值作为该二次粒子中的微细一次粒子或板状一次粒子的粒径。接着，针对10个以上的二次粒子，同样地求出微细一次粒子或板状一次粒子的粒径。最后，通过对这些二次粒子中的微细一次粒子或板状一次粒子的粒径进行平均，能够求出微细一次粒子或板状一次粒子的平均粒径。

[0079] c) 板状一次粒子

[0080] 形成构成复合氢氧化物的二次粒子的中心部、高密度层和高密度部的板状一次粒子，优选平均粒径位于 $0.3\mu\text{m}\sim3\mu\text{m}$ 的范围，更优选位于 $0.4\mu\text{m}\sim1.5\mu\text{m}$ 的范围，进一步优选位于 $0.4\mu\text{m}\sim1.0\mu\text{m}$ 的范围。当板状一粒子的平均粒径小于 $0.3\mu\text{m}$ 时，因为烧成时的收缩从低温区域开始使这些层与低密度层的收缩差变小，所以有时在正极活性物质的外壳部内侧不能形成具有足够尺寸的空间部。另一方面，当板状一次粒子的平均粒径超过 $3\mu\text{m}$ 时，因为正极活性物质的结晶性很强而不得不在高温下进行烧成，所以二次粒子间产生烧结，难以将正极活性物质的平均粒径、粒度分布控制在规定的范围。需要说明的是，对于板状一次粒子，其基于复合氢氧化物的组成，有时也包含长方体状、椭圆状、菱形状等形状的粒子。但是，只要这些形状的一次粒子具备上述范围的平均粒径，也属于板状一次粒子。

[0081] d) 中心部、低密度层和高密度层的厚度

[0082] 在本发明的复合氢氧化物中，虽然二次粒子的中心部、高密度层自身的结构在正极活性物质中会变化，但是中心部的外径和高密度层的厚度相对于二次粒子粒径的比率，在以其作为前驱体的正极活性物质中大致保持稳定。因此，在复合氢氧化物阶段，通过适当控制中心部的外径和高密度层的厚度相对于二次粒子粒径的比率，能够容易地控制正极活性物质的基本粒子结构。

[0083] [仅具备一个层叠结构的情况下]

[0084] 在构成复合氢氧化物的二次粒子仅具备一个上述层叠结构的情况下，对于中心部的外径相对于二次粒子的粒径的比率的平均值(以下称为“中心部粒径比”)，优选将其设为 $30\%\sim80\%$ 的范围，更优选设为 $40\%\sim75\%$ 的范围。由此，能够充分确保二次粒子内部的表面积，同时使低密度层和高密度层有适宜的尺寸。

[0085] 另外，对于高密度层的厚度相对于二次粒子的粒径的比率的平均值(以下称为“高密度层粒径比”)，优选将其设为 $5\%\sim25\%$ 的范围，更优选设为 $5\%\sim20\%$ 的范围。由此，不仅能够确保低密度层的尺寸，而且能够抑制烧成时的高密度层的过度收缩。

[0086] 此外,在二次粒子仅具备一个层叠结构的情况下,中心部粒径比和高密度层粒径比,能够用二次粒子的截面SEM照片以下述方式求出。首先,在截面SEM照片上,测定每一粒子在3处以上的任意位置的高密度层的厚度,求出它们的平均值。此处,高密度层的厚度是从二次粒子的外周至高密度层与低密度层的交界处的距离为最短时的两点间的距离。同时,测定中心部的外周上的两点间和二次粒子的外周上的两点间的最大距离,将上述值分别作为中心部的外径和二次粒子的粒径。然后,通过中心部的外径和高密度层的径方向的厚度分别除以二次粒子的粒径,求出中心部的外径相对于该二次粒子的粒径的比率和高密度层的厚度相对于该二次粒子的粒径的比率。通过对10个以上的二次粒子进行相同的测定并算出它们的平均值,能够求出相对于二次粒子的粒径的中心部粒径比和高密度层粒径比。

[0087] [具备两个以上层叠结构的情况]

[0088] 在构成复合氢氧化物的二次粒子具备两个以上的上述层叠结构的情况下,优选将二次粒子的中心部粒径比设为15%~70%的范围,更优选设为20%~70%的范围,进一步优选设为25%~65%的范围。另外,对于二次粒子的高密度层粒径比,该情形下更具体而言是复数个高密度层的合计厚度相对于二次粒子的粒径的比率的平均值,优选将其设为10%~40%的范围,更优选设为15%~35%的范围。进一步,对于每一个高密度层单层的厚度相对于二次粒子粒径的比率(以下称为“高密度层单层粒径比”),优选将其设为5%~25%的范围,更优选设为5%~20%的范围。

[0089] 需要说明的是,在二次粒子具备两个以上层叠结构的情况下,要对复数个高密度层的各个高密度层进行厚度测定,除此以外,能够同样地求出相对于二次粒子的粒径的中心部粒径比、高密度层粒径比和高密度层单层粒径比。

[0090] (2) 平均粒径

[0091] 在本发明的复合氢氧化物中,二次粒子的平均粒径被调节至 $1\mu\text{m}$ ~ $15\mu\text{m}$ 的范围,优选 $3\mu\text{m}$ ~ $12\mu\text{m}$ 的范围,更优选 $3\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ 的范围。二次粒子的平均粒径与以该复合氢氧化物为前驱体的正极活性物质的平均粒径相关联。因此,通过将复合氢氧化物的二次粒子的平均粒径控制在上述范围,能够将以该复合氢氧化物为前驱体的正极活性物质的平均粒径控制在规定的范围。

[0092] 需要说明的是,在本发明中,二次粒子的平均粒径是指体积基准的平均粒径(MV),例如能够根据通过激光衍射散射式粒度分析计测定的体积累计值求出。

[0093] (3) 粒度分布

[0094] 在本发明的复合氢氧化物中,对于作为表示二次粒子的粒度分布的宽度的指标 $((d_{90}-d_{10})/\text{平均粒径})$ ,调节至0.65以下,优选0.55以下,更优选0.50以下。

[0095] 正极活性物质的粒度分布强烈受到作为其前驱体的复合氢氧化物的粉体特性的影响。因此,在以包含微细粒子、粗大粒子较多的复合氢氧化物为前驱体的情况下,正极活性物质中也会包含较多的微细粒子、粗大粒子,而不能充分改善使用其的二次电池的安全性、循环特性和输出特性。针对此,在复合氢氧化物阶段,只要将 $((d_{90}-d_{10})/\text{平均粒径})$ 调节至0.65以下,就能够使以其为前驱体的正极活性物质的粒度分布变窄,从而能够避免上述问题。但是,在以工业规模的生产为前提的情况下,使用 $((d_{90}-d_{10})/\text{平均粒径})$ 过小的复合氢氧化物不现实。因此,考虑到成本、生产性,优选将复合氢氧化物的 $((d_{90}-d_{10})/\text{平均粒径})$

径)的下限值控制在0.25左右。

[0096] 需要说明的是,d10是指从粒径小的一侧累积各个粒径的粒子数,其累积体积达到总粒子的合计体积的10%时的粒径;d90是指同样地累积粒子数,其累积体积达到总粒子的合计体积的90%时的粒径。与平均粒径同样地根据用激光衍射散射式粒度分析计测定的体积累计值能够求出d10和d90。

[0097] (4) 组成

[0098] 对于本发明的复合氢氧化物,只要其二次粒子具有上述的粒子结构、平均粒径和粒度分布,其组成就不受限制。即,在本发明中,在复合氢氧化物的粒子结构、平均粒径和粒度分布上具有特征,本发明能够广泛地适用于至少含有过渡金属的复合氢氧化物,具体而言适用于含有以镍(Ni)、锰(Mn)和钴(Co)中的任一种作为主要的过渡金属的复合氢氧化物。另外,本发明的复合氢氧化物在含有上述的主要的过渡金属之外,还能含有其之外的过渡金属、其他的金属作为添加元素。

[0099] 其中,本发明的复合氢氧化物,优选是以镍、以镍和锰、或以镍和锰和钴为主体的复合氢氧化物,特别优选其具有由通式(A): $Ni_xMnyCo_zM_t(OH)_{2+a}$  ( $x+y+z+t=1, 0.3 \leq x \leq 0.95, 0.05 \leq y \leq 0.55, 0 \leq z \leq 0.4, 0 \leq t \leq 0.1, 0 \leq a \leq 0.5$ , M是从Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W中选择的1种以上的添加元素)表示的组成。通过以该组成的复合氢氧化物作为前驱体,能够容易地得到由后述通式(B)表示的正极活性物质,能够到达更高的电池性能。

[0100] 在由该通式(A)表示的组成的复合氢氧化物中,能够在如后所述的晶析工序中使添加元素(M)与主要的过渡金属(镍、锰、以及钴)一起晶析,使其均匀地分散在复合氢氧化物的二次粒子中;也可以在晶析工序后使添加元素(M)包覆在复合氢氧化物的二次粒子表面。另外,也能够在混合工序中将添加元素(M)的化合物与复合氢氧化物一起和锂化合物混合。另外,还可以任意地联用晶析工序中的添加元素(M)的添加、包覆工序中的添加元素(M)的包覆、以及混合工序中的添加元素(M)的添加。无论基于哪一种方法的情况下,都需要以成为通式(A)的组成的方式调节主要的过渡金属和添加元素(M)的含量。

[0101] 需要说明的是,在由通式(A)表示的复合氢氧化物中,构成其的镍、锰、钴以及添加元素(M)的组成范围及其临界的意义,与通式(B)表示的正极活性物质相同。因此,此处省略关于这些事项的说明。

[0102] 1-2. 复合氢氧化物的制造方法

[0103] (1) 晶析反应

[0104] 在本发明的复合氢氧化物的制造方法中,通过向反应槽内供给至少含过渡金属、优选含以镍、以镍和锰、或以镍和锰和钴为主体的过渡金属的原料水溶液、和含铵离子供体的水溶液,形成反应水溶液,基于晶析反应,从而得到复合氢氧化物。

[0105] 特别地,在本发明的复合氢氧化物的制造方法中,将晶析反应明确地分成两阶段:主要进行核生成的核生成工序和主要进行核的生长也就是说进行粒子生长的粒子生长工序,调节各个工序中的晶析条件,并且在粒子生长工序中,一边持续原料水溶液的供给,一边将反应环境即与反应水溶液接触的环境在非氧化性环境和氧化性环境之间适当切换,并且,在环境切换时,将环境气体即氧化性气体或非活性气体直接送入反应水溶液中来切换反应环境,以此能够高效得到由具备了上述的粒子结构、平均粒径和粒度分布的二次粒子形成的复合氢氧化物。也就是说在本发明中,因为能在短时间内控制作为反应场所的环境

的反应水溶液中的溶解氧量,以及能在持续原料水溶液的供给的同时切换反应场所的环境,因此能够得到具备上述二次粒子的粒子结构的复合氢氧化物。

[0106] [核生成工序]

[0107] 在核生成工序中,首先,将作为该工序中的原料的过渡金属的化合物溶解于水,制备成原料水溶液。同时,向反应槽内供给碱水溶液和含铵离子供体的水溶液并混合,制备成以液温25℃时为基准测定的pH值位于12.0~14.0的范围并且铵离子浓度位于3g/L~25g/L的范围的反应前水溶液。需要说明的是,反应前水溶液的pH值能够通过pH计测定,铵离子浓度则能够通过离子计测定。

[0108] 接着,一边搅拌该反应前水溶液,一边供给原料水溶液。由此,在反应槽内形成作为核生成工序中的反应水溶液的核生成用水溶液。因为该核生成用水溶液的pH值位于上述范围,所以在核生成工序中核几乎不生长而优先发生核的生成。需要说明的是,在核生成工序中,伴随核的生成,因为核生成用水溶液的pH值和铵离子浓度会变化,所以要适时供给碱水溶液和氨水溶液来进行控制,以便将反应槽内液的pH值维持在以液温25℃时为基准的pH值为12.0~14.0的范围,并将铵离子的浓度维持在3g/L~25g/L的范围。

[0109] 此外,在核生成工序中,使非活性气体在反应槽内流通,将反应环境调节成氧浓度为5容量%以下的非氧化性环境。

[0110] 在此,当注重二次电池的高容量化的情况下,优选将反应槽内液的pH值以液温25℃时为基准控制为pH12.5以下,并且在开始原料水溶液的供给之前进行反应环境的调节。由此,能够使以该复合氢氧化物为前驱体的正极活性物质的中心部成为实心结构,抑制因形成空间部带来的粒子密度的下降。

[0111] 与此相对,在注重二次电池的更高输出化的情况下,优选在向非氧化性环境的调节过程被结束之前,就开始原料水溶液的供给而使核生成工序开始。由此,能在复合氢氧化物的二次粒子的中心部内形成微细一次粒子凝集成的低密度部,在得到的正极活性物质中,因为能够在中心部的内部也形成空间部,所以能够更进一步增大与电解液的反应面积。此种情况下,优选从核生成工序开始时刻起在相对于核生成工序时间的总和的10%~25%的范围内,完成反应环境向非氧化性环境的调节。

[0112] 另外,即使将核生成工序中的pH值控制在超过12.5的高pH的范围,也能够在中心部的内部形成微细一次粒子凝集成的低密度部。即,在高pH侧,形成核的一次粒子具有更微细化的趋势,通过将pH值控制在超过12.5且14.0以下的范围,能够抑制核的生长并且形成微细一次粒子凝集成的核,进而,通过在粒子生长工序使核生长,能够形成在其内部有低密度部的中心部。

[0113] 需要说明的是,在核生成工序中,向反应槽内供给非活性气体的方法,可以采用供给至反应槽内的空间部和直接供给至反应前水溶液中的任一种方法。前者的情况下,通过从核生成前起将反应环境调节至非氧化性环境,能够形成高密度的中心部。后者的情况下,能够在核生成工序的初期阶段中将反应场所的环境从氧化性环境切换至非氧化性环境,在该过程中因为能够缩短其切换时间,所以无论中心部的尺寸如何,都能够在其内部形成低密度部。

[0114] 在核生成工序中,通过向核生成用水溶液中供给原料水溶液、碱水溶液以及含铵离子供体的水溶液,从而能够连续地持续进行新核的生成。然后,在核生成用水溶液中生成

规定量的核的时间点,结束核生成工序。

[0115] 该过程中,核的生成量能够根据向核生成用水溶液供给的原料水溶液所包含的金属化合物的量来判断。对核生成工序中的核的生成量没有特别限制,为了得到粒度分布窄的复合氢氧化物的二次粒子,相对于向核生成工序和粒子生长工序全程中总供给的原料水溶液所包含的金属化合物中的金属元素,优选核的生成量为0.1原子%~2原子%的范围,更优选为0.1原子%~1.5原子%的范围。

[0116] [粒子生长工序]

[0117] 核生成工序结束后,将反应槽内的核生成用水溶液的pH值以液温25°C时为基准调节至10.5~12.0的范围,形成作为粒子生长工序中的反应水溶液的粒子生长用水溶液。通过停止碱水溶液的供给也能进行pH值的调节,为了得到粒度分布窄的复合氢氧化物的二次粒子,优选暂时停止所有水溶液的供给并调节pH值。具体而言,优选停止所有水溶液的供给后,通过将与构成作为原料的金属化合物的酸同种的无机酸供给至核生成用水溶液,从而调节pH值。

[0118] 接着,一边搅拌该粒子生长用水溶液,一边再次开始原料水溶液的供给。此时,因为粒子生长用水溶液的pH值位于上述范围,所以几乎不生成新核而进行粒子生长,形成具有规定粒径的复合氢氧化物的二次粒子。需要说明的是,在粒子生长工序中,因为伴随粒子生长,粒子生长用水溶液的pH值和铵离子浓度也会变化,所以需要适时供给碱水溶液和氨水溶液,从而将pH值和铵离子浓度维持在上述范围。

[0119] 特别地,在本发明的复合氢氧化物的制造方法中,在保持核生成工序的非氧化性环境下,就那样在粒子生长工序的初期阶段形成复合氢氧化物的二次粒子的中心部。接着,在粒子生长工序的初期阶段结束后,通过一边持续原料水溶液的供给,一边向反应水溶液中直接供给氧化性气体,从而将反应环境从非氧化性环境切换至氧浓度超过5容量%的氧化性环境。由此,在复合氢氧化物的二次粒子的中心部的周围形成低密度层。进一步,通过一边持续原料水溶液的供给一边向反应水溶液中直接供给非活性气体,从而从氧化性环境再次切换至氧浓度为5容量%以下的非氧化性环境。由此,在复合氢氧化物的二次粒子的中心部以及低密度层的周围形成高密度层。在本发明中,至少进行一次上述环境控制。之后,同样地进行从非氧化性环境向氧化性环境的切换,以及从氧化性环境向非氧化性环境切换,从而能够反复进行反应环境的控制。通过上述控制,能够得到由具有上述粒子结构的二次粒子形成的复合氢氧化物。

[0120] 此外,在上述复合氢氧化物的制造方法中,金属离子在核生成工序和粒子生长工序中成为核或一次粒子而析出。因此,核生成用水溶液和粒子生长用水溶液中,液体成分相对于金属成分的比例会增加。其结果,表观上原料水溶液的浓度下降,特别是在粒子生长工序中复合氢氧化物的二次粒子的生长有可能停滞。因此,为了抑制液体成分的增加,优选从核生成工序结束后向粒子生长工序的途中,将粒子生长用水溶液的液体成分的一部分排出到反应槽外。具体而言,优选暂时停止原料水溶液、碱水溶液和含铵离子供体的水溶液的供给和搅拌,使粒子生长用水溶液中的核、二次粒子沉降,而将粒子生长用水溶液的上清液排出。因为通过上述操作能够提高粒子生长用水溶液中的混合水溶液的相对浓度,所以不仅能够防止粒子生长的停滞,将得到的复合氢氧化物的二次粒子的粒度分布控制在合适的范围,而且还能够提高二次粒子整体的密度。

[0121] [复合氢氧化物的二次粒子的粒径控制]

[0122] 对于上述那样得到的复合氢氧化物的二次粒子的粒径,能够通过粒子生长工序的时间、核生成工序的时间、核生成用水溶液的pH值、粒子生长用水溶液的pH值、原料水溶液的供给量进行控制。例如,通过在高pH值进行核生成工序,或者通过将核生成工序的时间变长,从而能够增加供给的原料水溶液所包含的金属化合物的量,使核的生成量增加,使得到的复合氢氧化物的二次粒子粒径变小。相反地,通过抑制核生成工序中的核的生成量,从而能够使得到的复合氢氧化物的二次粒子的粒径变大。

[0123] [晶析反应的其他实施方式]

[0124] 在本发明的复合氢氧化物的制造方法中,也可以在核生成用水溶液之外,另外准备成分调节水溶液,将该成分调节水溶液调节成适用于粒子生长工序的pH值和铵离子浓度,将核生成工序后的核生成用水溶液、优选是从核生成工序后的核生成用水溶液中去除了一部分液体成分的溶液,添加并混合于该成分调节用水溶液,将其作为粒子生长用水溶液进行粒子生长工序。

[0125] 此种情况下,因为能够更准确地分开核生成工序和粒子生长工序,所以能够将各个工序的反应水溶液控制到最合适的状态。特别是,因为从粒子生长工序开始时刻起就能够将粒子生长用水溶液的pH值控制到最合适范围,所以能够使得到的复合氢氧化物的二次粒子的粒度分布更窄。此外,此种情况下,优选在粒子生长工序开始前向反应槽内供给非活性气体,以便从粒子生长工序的初期阶段开始时刻起就成为氧浓度为5容量%以下的非氧化性环境。

[0126] (2) 供水溶液

[0127] a) 原料水溶液

[0128] 在本发明中,原料水溶液中的金属元素的比率大致是得到的复合氢氧化物的组成。因此,根据目标复合氢氧化物的组成,适当调节原料水溶液的各个金属元素的含量。例如,在要得到由通式(A)表示的复合氢氧化物的情况下,将原料水溶液中的金属元素的比率调节成 $Ni:Mn:Co:M=x:y:z:t$  (其中, $x+y+z+t=1$ , $0.3 \leq x \leq 0.95$ , $0.05 \leq y \leq 0.55$ , $0 \leq z \leq 0.4$ , $0 \leq t \leq 0.1$ )。

[0129] 对于用于制备原料水溶液的过渡金属的化合物没有特别限定,从处理的容易性出发,优选水溶性的硝酸盐、硫酸盐、盐酸盐等,从成本、防止混入卤素的观点出发,特别优选适合使用的硫酸盐。

[0130] 另外,在使复合氢氧化物中含有添加元素(M)即从Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W中选择的1种以上的元素的情况下,作为用于提供添加元素(M)的化合物,同样优选水溶性的化合物,例如,能够适合使用硫酸镁、硫酸钙、硫酸铝、硫酸钛、过氧钛酸铵、草酸钛钾、硫酸钒、钒酸铵、硫酸铬、铬酸钾、硫酸锆、草酸铌、钼酸铵、硫酸铪、钽酸钠、钨酸钠、钨酸铵等。

[0131] 原料水溶液的浓度以金属化合物的总和计,优选设为 $1mol/L \sim 2.6mol/L$ 的范围,更优选设为 $1.5mol/L \sim 2.2mol/L$ 的范围。当原料水溶液的浓度小于 $1mol/L$ 时,因为单位反应槽的晶析物量变少,所以生产性下降。另一方面,当混合水溶液的浓度超过 $2.6mol/L$ 时,因为超过了常温下的饱和浓度,所以各个金属化合物的结晶会再析出,而有可能堵塞配管等。

[0132] 上述金属化合物可以不必以原料水溶液的方式供给至反应槽。例如,在使用一旦混合就反应而生成目标化合物以外的化合物的金属化合物来进行晶析反应的情况下,也可以使总金属化合物水溶液的合计浓度成为上述范围的方式,单独分别制备金属化合物水溶液,作为单个的金属化合物的水溶液以规定的比例供给至反应槽内。

[0133] 另外,对于原料水溶液的供给量,在粒子生长工序的结束时间点,优选其能使粒子生长水溶液中的生成物的浓度成为30g/L~200g/L的范围,更优选成为80g/L~150g/L的范围。当生成物的浓度小于30g/L,有时一次粒子的凝集变得不充分。另一方面,当超过200g/L时,核生成用金属盐水溶液或粒子生长用金属盐水溶液在反应槽内未充分扩散,有时产生粒子生长的偏集。

[0134] b) 碱水溶液

[0135] 对调节反应水溶液中的pH值的碱水溶液,没有特别限定,能够使用氢氧化钠、氢氧化钙等一般的碱金属氢氧化物水溶液。需要说明的是,虽然也能够将碱金属氢氧化物直接添加至反应水溶液,但是从pH控制的难易度出发,优选作为水溶液来添加。此种情况下,优选将碱金属氢氧化物水溶液的浓度设为20质量%~50质量%的范围,更优选设为20质量%~30质量%的范围。因为通过将碱金属水溶液的浓度限制在上述范围,能够抑制向反应体系供给的溶剂量(水量),同时能够防止在添加位置处pH值局部变高,所以能够有效得到由粒度分布窄的二次粒子形成的复合氢氧化物。

[0136] 需要说明的是,对于碱水溶液的供给方法,只要不使反应水溶液的pH值局部升高,并且保持在规定的范围,就没有特别限定。例如,只要一边充分搅拌反应水溶液,一边通过用定量泵等的能进行流量控制的泵进行供给即可。

[0137] c) 含铵供体的水溶液

[0138] 对于含铵离子供体的水溶液,也没有特别限定,例如,能够使用氨水、或者硫酸铵、氯化铵、碳酸铵或氟化铵等的水溶液。

[0139] 在使用氨水作为铵离子供体的情况下,其浓度优选设为20质量%~30质量%的范围,更优选设为22质量%~28质量%的范围。因为通过将氨水的浓度限制在上述范围,能将因挥发等引起的氨损失抑制到最小限度,所以能够实现生产效率的提高。

[0140] 此外,含铵离子供体的水溶液的供给方法也能够与碱水溶液同样地通过能进行流量控制的泵来供给。

[0141] (3) pH值

[0142] a) 核生成工序

[0143] 在核生成工序中,需要将作为反应水溶液的核生成用水溶液的pH值以液温25℃时为基准控制在12.0~14.0的范围,优选是12.3~13.5的范围,更优选是超过12.5且13.3以下的范围。由此,能够抑制核的生长而使核生成优先发生,能够使该工序中生成的核成为均质且粒度分布窄的核。另外,如上所述,通过使pH值超过12.5,能够在复合氢氧化物的二次粒子的中心部的内部形成低密度部。当pH值小于12.0时,因为粒子生长与核生成一起进行,所以得到的复合氢氧化物的二次粒子的粒径变得不均匀,粒度分布劣化。另外,当pH值超过14.0时,因为生成的核变的过于微细,所以产生核生成用水溶液凝胶化的问题。

[0144] b) 粒子生长工序

[0145] 在粒子生长工序中,需要将作为反应水溶液的粒子生长水溶液的pH值以液温25℃

时为基准控制在10.5~12.0的范围,优选11.0~12.0的范围,更优选11.5~12.0的范围。由此,能够抑制新核的生成而使粒子生长优先,能够将得到的复合氢氧化物的二次粒子制成均质且粒度分布窄的粒子。另一方面,当pH值小于10.5时,因为铵离子浓度上升,金属离子的溶解度变高,所以不仅晶析反应的速度变慢,而且反应水溶液中残存的金属离子量增加,生产性恶化。另外,当pH值超过12.0时,粒子生长工序中的核生成量增加,得到的复合氢氧化物的二次粒子的粒径变得不均匀,二次粒子的粒度分布劣化。

[0146] 需要说明的是,在任一个工序中,优选将晶析反应中的pH值的变动幅度控制在±0.2以内。在pH值的变动幅度较大的情况下,核生成量或粒子生长的比例不固定,难以得到由粒度分布窄的二次粒子形成的复合氢氧化物。

[0147] 另外,pH值为12.0时,因为其是核生成和核生长的边界条件,所以能够根据反应水溶液中是否存在核,设置核生成工序或粒子生长工序的任一者的条件。也就是说,将核生成工序的pH值设为高于12.0使核大量生成后,并将粒子生长工序的pH值设为12.0时,因为反应水溶液中存在大量的核,所以优先发生粒子生长,能够得到粒径分布窄的复合氢氧化物的二次粒子。另一方面,将核生成工序的pH值设为12.0时,因为反应水溶液中不存在生长的核,所以优先发生核生成,并通过将粒子生长工序的pH值设为小于12.0,能够使生成的核生长而得到具有良好粒子性状的复合氢氧化物的二次粒子。在任一种情况下,只要将粒子生长工序的pH值控制在比核生成工序的pH值更低的值即可,为了明确地分开了核生成和粒子生长,优选将粒子生长工序的pH值设为比核生成工序的pH值低0.5以上,更优选低1.0以上。

#### [0148] (4) 反应环境

[0149] 在本发明的复合氢氧化物的制造方法中,各个工序中的pH值控制,以及反应环境的控制具有重要意义。也就是说,在控制各个工序中的pH值的基础上,通过将核生成工序和粒子生长工序的初期阶段的反应环境调节成非氧化性环境,从而生成了核,其后,基于各个核的粒子生长,从而形成板状一次粒子凝集成的中心部。另外,在粒子生长工序过程中,通过一边持续原料水溶液的供给,一边向反应水溶液中直接供给氧化性气体,迅速地将反应场所的反应环境从非氧化性环境切换至氧化性环境,从而在中心部的外侧形成板状一次粒子和微细一次粒子凝集成的低密度层,进一步,通过一边持续原料水溶液的供给,一边向反应水溶液中直接供给非活性气体,迅速地将反应场所的反应环境从氧化性环境切换至非氧化性环境,从而能够在中心部和低密度层的外侧形成板状一次粒子凝集成的高密度层。

##### [0150] a) 非氧化性环境

[0151] 在本发明的制造方法中,将复合氢氧化物的二次粒子的中心部中的至少最外部以及高密度层的形成阶段的反应环境控制为非氧化性环境。具体而言,需要控制成氧和非活性气体的混合环境,并使反应环境中的氧浓度成为5容量%以下,优选2容量%以下,更优选1容量%以下。由此,因为能够使反应场所的环境中的氧浓度充分降低而抑制不需要的氧化并同时使核生成工序中生成的核生长到一定的范围,所以能够使复合氢氧化物的二次粒子的中心部以及高密度层形成为平均粒径位于0.3μm~3μm的范围、粒度分布较窄的板状一次粒子凝集成的结构。

##### [0152] b) 氧化性环境

[0153] 另一方面,在形成构成复合氢氧化物的二次粒子的低密度层的阶段,将反应环境控制成氧化性环境。具体而言,控制成反应环境中的氧浓度超过5容量%,优选10容量%以

上,更优选是大气环境(氧浓度:21容量%)。通过将反应环境中的氧浓度控制在上述范围,使反应场所环境中的氧浓度充分变高来抑制一次粒子的生长,从而能够使一次粒子的平均粒径成为 $0.01\mu\text{m}\sim0.3\mu\text{m}$ 的范围,而形成与上述的中心部以及高密度层具有足够的密度差的低密度层。

[0154] 此外,对该阶段的反应环境中的氧浓度的上限,没有特别限定;当氧浓度过高时,一次粒子的平均粒径小于 $0.01\mu\text{m}$ ,有时低密度层不具有足够的尺寸。因此,氧浓度优选为30容量%以下。另外,为了将低密度层和中心部和高密度层明确地分开,优选环境切换前后的氧浓度的差为3容量%以上。

[0155] 在粒子生长工序中,将导入氧化性气体的时间以总和计,优选设为相对于粒子生长工序总时间的1%~25%的范围,更优选1%~20%的范围。当在氧化性环境中的晶析反应时间以总和计小于相对于粒子生长工序总时间的1%时,在复合氢氧化物的二次粒子中没有充分形成低密度层,对于以该复合氢氧化物为前驱体的正极活性物质有时其空间部的尺寸没有形成足够的尺寸。另一方面,当超过25%时,在复合氢氧化物的二次粒子中没有充分形成高密度层,正极活性物质的内壳部或外壳部的厚度过薄,而产生正极活性物质在强度方面的问题。

[0156] c) 环境控制的时刻

[0157] 在粒子生长工序中,需要以适宜的时刻进行上述环境控制,以便能形成具有目标粒子结构的复合氢氧化物的二次粒子。

[0158] [仅进行一次环境控制的情况下]

[0159] 在仅进行一次环境控制来得到由中心部、低密度层和高密度层构成的复合氢氧化物的二次粒子的情况下,对于粒子生长工序的初期阶段的晶析反应时间,优选将其设为相对于粒子生长工序总时间的0.5%~30%的范围,更优选1%~20%的范围。即,优选在从粒子生长工序开始时刻起相对于粒子生长工序总时间的0.5%~30%的范围内、更优选1%~20%的范围内,开始导入氧化性气体,从非氧化性环境切换至氧化性环境。

[0160] 因为氧化性气体的导入是直接在反应水溶液中进行,所以从非氧化性环境至氧化性环境的切换时间是相对于粒子生长工序总时间的0.5%~2%左右。

[0161] 在本发明的制造方法中,因为将环境气体直接供给至反应水溶液中,所以反应场所的环境也就是说反应水溶液的氧溶解量,追随反应槽内的氧浓度而变化并且几乎没有时间差。因此,能够根据反应槽内的氧浓度测定确认环境切换时间。另一方面,对于将环境气体供给至反应槽内的空间部的情况,因为反应水溶液的氧溶解量与反应槽内的氧浓度的变化产生时间差,所以在反应槽内的氧浓度达到稳定以前,无法确认反应水溶液的氧溶解量。在本发明中是将环境气体直接供给至反应水溶液中,能够将根据反应槽内的氧浓度确认的环境切换时间看作是作为反应场所的环境的反应水溶液的氧溶解量的切换时间。

[0162] 另外,对于在切换后的氧化性环境下的晶析反应时间,优选将其设为相对于粒子生长工序总时间的1%~25%的范围,更优选1%~20%的范围。即,优选在氧化性气体的导入开始时刻起相对于粒子生长工序总时间的1%~25%的范围内、更优选1%~20%的范围内,开始向反应水溶液中直接导入非活性气体,从氧化性环境切换至非氧化性环境。

[0163] 从氧化性环境至非氧化性环境的反应环境切换时间,是相对于粒子生长工序总体的1%~5%左右。另外,在最终切换后的非氧化性环境下的粒子生长工序结束(晶析反应结

束)为止的晶析反应时间,优选是相对于粒子生长工序总时间的50%~98.5%的范围,优选50%~80%的范围。通过以上述时刻顺次切换反应环境,能够将中心部的尺寸、高密度层的厚度控制在合适的范围。

[0164] [进行2次以上环境控制的情况下]

[0165] 在进行2次以上环境控制来得到具有由中心部、复数个低密度层和高密度层组合而构成的结构的复合氢氧化物的二次粒子的情况下,对于粒子生长工序的初期阶段的晶析反应时间,优选将其设为相对于粒子生长工序总时间的0.5%~30%的范围,更优选1%~20%的范围。即,优选是在从粒子生长工序开始时刻起相对于粒子生长工序总时间的0.5%~30%的范围内、更优选1%~20%的范围内,开始直接导入氧化性气体而从非氧化性环境切换至氧化性环境;其后,优选在开始直接导入氧化性气体时刻起相对于粒子生长工序总时间的0.5%~20%的范围内、更优选0.5%~15%的范围内,开始非活性气体的直接导入而从氧化性环境切换至非氧化性环境;进一步,优选在从非活性气体的直接导入开始时刻起相对于粒子生长工序总时间的5%~40%的范围内、更优选5%~35%的范围内,再次开始直接导入氧化性气体而从非氧化性环境切换至氧化性环境;其后,优选在从再次开始直接导入氧化性气体时刻起相对于粒子生长工序总时间的0.5%~20%的范围内、更优选0.5%~15%的范围内,再次开始非活性气体的直接导入而从氧化性环境切换至非氧化性环境。在最终切换后的非氧化性环境下的粒子生长工序的结束即晶析反应结束为止的晶析反应时间,优选是相对于粒子生长工序总时间的40%~80%的范围,更优选50%~70%的范围。

[0166] 该情况下,对于粒子生长工序中的氧化性环境下的总晶析反应时间,也优选将其设为相对于粒子生长工序总时间的1%~25%的范围,更优选1%~20%的范围。通过以上述时刻切换反应环境,能够将中心部的尺寸、高密度层的厚度控制在合适的范围。

[0167] d) 切换方法

[0168] 以往,析晶工序中的反应环境的切换,通常是,使环境气体在反应槽内、更具体而言在反应槽内的气相部分流通,或将内径为1mm~50mm左右的导管插入反应水溶液,通过环境气体进行鼓泡,由此来进行。在上述现有技术中,因为很难以在如本发明的制造方法一样的短时间内切换反应水溶液的氧溶解量,所以需要在粒子生长工序中的从非氧化性环境切换至氧化性环境时,停止原料水溶液的供给。其原因是,如果不间断原料水溶液的供给,在复合氢氧化物的二次粒子内部就会形成缓缓的密度梯度,不能使低密度层具有足够的尺寸。

[0169] 与此相对,在本发明的复合氢氧化物的制造方法中,其特征在于,在粒子生长工序中的从非氧化性环境至氧化性环境的切换之际、以及从氧化性环境至非氧化性环境的切换之际,一边持续原料水溶液的供给一边向反应水溶液中直接供给环境气体来切换环境。在上述方法中,在切换反应环境时,反应水溶液中的反应场所的环境是非氧化性环境区域与氧化性环境区域混合存在的状态,或者成为非氧化性与氧化性的临界环境,成为非氧化性环境与氧化性环境往来的状态。其结果是,能够得到复合氢氧化物的二次粒子,其具有的粒子结构是,在中心部的外侧且高密度层的内侧或高密度层之间能够以足够尺寸形成低密度层,并且特别是在低密度层的形成阶段能生成板状一次粒子和微细一次粒子两者,使低密度层的内部存在高密度部。另外,因为切换反应环境时无需停止原料水溶液的供给,所以能

够谋求改善生产效率。

[0170] 此外,对于将氧化性气体或非活性气体直接导入反应水溶液内需要的切换反应环境所需的时间(切换时间),只要能得到具备上述结构的复合氢氧化物的二次粒子就没有限制,如上所述,通常,直接导入氧化性气体需要的从非氧化性环境向氧化性环境的切换时间,是相对于粒子生长工序总时间的0.5%~2%左右,直接导入非活性气体需要的从氧化性环境向非氧化性环境的切换时间,是相对于粒子生长工序总时间的1%~5%左右。

[0171] 此处,向反应水溶液中供给环境气体的供给手段,需要是能向反应水溶液中直接供给环境气体的手段。作为上述手段,例如优选使用散气管。因为散气管由表面具有很多微细的孔(网孔)的导管构成,能够在液体中大量释放微细的气体(气泡),所以反应水溶液与气泡的接触面积变大,能够根据环境气体的供给量容易地进行切换时间的控制。

[0172] 作为上述散气管,优选使用在高pH环境下的耐受性优异的陶瓷制的散气管。另外,对于散气管,因为其孔径越小越能释放微细的气泡,所以能够高效切换反应环境。本发明中,优选使用网孔的孔径是100μm以下的散气管,更优选使用网孔的孔径是50μm以下的散气管。

[0173] 此外,对于环境气体的供给,因为只要如上所述地产生微细的气泡以使反应水溶液与气泡的接触面积变大即可,所以即使是上述散气管以外的手段,只要能够从导管的孔产生气泡并通过搅拌翼等使气泡微细地粉碎并分散的手段,也能够同样地高效地切换环境。

#### [0174] (5) 铵离子浓度

[0175] 反应水溶液中的铵离子浓度优选位于3g/L~25g/L的范围中、更优选位于5g/L~20g/L的范围中,并保持在固定值。因为铵离子在反应水溶液中作为络合剂发挥功能,所以当铵离子浓度小于3g/L时,不能使金属离子的溶解度保持固定,进而反应水溶液容易凝胶化,以致难以得到形状、粒径整体的复合氢氧化物的二次粒子。另一方面,当铵离子浓度超过25g/L时,因为金属离子的溶解度变得过大,所以反应水溶液中残存的金属离子量增加,成为组成偏移等的起因。

[0176] 此外,一旦在晶析反应中铵离子浓度发生变动,金属离子的溶解度就会变动,就不能形成具有均一组成的复合氢氧化物的二次粒子。因此,在贯穿核生成工序和粒子生长工序的全过程中,优选将铵离子浓度的变动幅度控制在固定的范围,具体而言,优选控制在±5g/L的变动幅度。

#### [0177] (6) 反应温度

[0178] 在贯穿核生成工序和粒子生长工序的全过程中,反应水溶液的温度(反应温度)需要优选控制在20℃以上、更优选在20℃~60℃的范围。当反应温度小于20℃时,因反应水溶液的溶解度变低使得核生成更易发生,难以控制得到的复合氢氧化物的二次粒子的平均粒径、粒度分布。此外,对反应温度的上限没有特别限定,如果超过60℃,氨的挥发会加剧,为了将反应水溶液中的铵离子控制在规定范围就要增加供给的含铵离子供体的水溶液的量,会导致生产成本。

#### [0179] (7) 包覆工序

[0180] 在本发明的复合氢氧化物的制造方法中,通过在原料水溶液中添加含有添加元素(M)的化合物,从而能够得到添加元素(M)在二次粒子内部均匀分散的复合氢氧化物。然而,

在要以更少的添加量得到添加元素(M)的添加所带来的效果的情况下,优选在粒子生长工序后进行用含有添加元素(M)的化合物包覆复合氢氧化物的二次粒子表面的包覆工序。

[0181] 对于包覆方法,只要能通过含有添加元素(M)的化合物对复合氢氧化物的二次粒子进行均匀地包覆,就没有特别限定。例如,通过将复合氢氧化物浆料化并将其pH值控制在规定的范围后,在复合氢氧化物浆料中,添加溶解了含有添加元素(M)的化合物的水溶液(包覆用水溶液),使含有添加元素(M)的化合物在二次粒子表面析出,以此能够得到被含有添加元素(M)的化合物均匀包覆的复合氢氧化物的二次粒子。此种情况下,作为包覆用水溶液的替代,也可以将添加元素(M)的醇盐溶液添加于复合氢氧化物浆料中。另外,也可以不将复合氢氧化物浆料化,而通过将溶解了含有添加元素(M)的化合物的水溶液或浆料吹附于复合氢氧化物并使其干燥,由此对二次粒子进行包覆。进一步,也能够通过对复合氢氧化物与含有添加元素(M)的化合物悬浊而成的浆料进行喷雾干燥的方法,或者通过对复合氢氧化物与含有添加元素(M)的化合物以固相法进行混合等的方法进行包覆。

[0182] 此外,在用添加元素(M)包覆复合氢氧化物的二次粒子表面的情况下,需要适当调节原料水溶液和包覆用水溶液的组成,以使包覆工序后的复合氢氧化物的组成与目标复合氢氧化物的组成一致。另外,也可以对复合氢氧化物进行热处理后的热处理粒子进行包覆工序。

### [0183] (8) 制造装置

[0184] 作为用于制造本发明的复合氢氧化物的晶析装置(反应槽),只要能够通过上述散气管进行反应环境的切换,就没有特别限定。但是,优选使用在晶析反应结束以前,不回收析出的生成物的批次式晶析装置。只要是这样的晶析装置,因为其与以溢流方式回收生成物的连续晶析装置不同,没有生长中的粒子与溢流液同时回收的情形,所以能够容易地得到粒度分布窄的二次粒子形成的复合氢氧化物。另外,在本发明的复合氢氧化物的制造方法中,因为需要适当控制晶析反应中的反应环境,所以优选密闭式晶析装置。

[0185] 2. 非水电解质二次电池用正极活性物质

[0186] 2-1. 非水电解质二次电池用正极活性物质

[0187] (1) 粒子结构

[0188] a) 二次粒子的结构

[0189] 本发明的正极活性物质由复数个一次粒子凝集形成的二次粒子构成。该二次粒子的特征在于,其具备:一次粒子凝集成的外壳部;至少一个由一次粒子凝集成的凝集部,该凝集部存在于前述外壳部的内侧并且与前述外壳部电连接且结构连接;至少一个不存在一次粒子的空间部,该空间部存在于前述外壳部内侧。此处,“电连接且结构连接”是指外壳部与一次粒子的凝集部以及一次粒子的凝集部彼此间,通过它们之间形成的连结部等的结构体在结构上相连接并处于电可导通的状态。另外,“一次粒子的凝集部”是指形成作为前驱体的复合氢氧化物的二次粒子的中心部和外壳部以外的高密度层烧结收缩成的部分,“连结部”是指低密度层中的高密度部烧结收缩成的部分。

[0190] 对于具有上述粒子结构的正极活性物质,因为电解液经由一次粒子间的粒界或空间部浸入二次粒子内部,所以不仅在二次粒子表面而且在二次粒子内部,也能够发生锂的脱出和嵌入。而且,该正极活性物质的外壳部与凝集部电连接且结构连接,二次粒子内部的表面积十分大,因此,与WO2014/181891号公报等中记载的正极活性物质相比,能够使粒子

内部的电阻(内部电阻)大幅度地降低。另外,借助连结部的存在,能够提高粒子强度并同时增大粒子密度。因此,对于使用了该正极活性物质的二次电池,能够同时改善输出特性、电池容量和循环特性。

[0191] 此外,本发明的正极活性物质的中心部,不一定与复合氢氧化物的二次粒子中的中心部一致。该理由尚不明确,但是推测的原因是因为高密度层彼此之间存在接点(连结部)、将高密度层彼此间连接的高密度部随机存在于复合氢氧化物的二次粒子中,从而使烧成时二次粒子的收缩不均匀。另外,推测的原因是,因为在复合氢氧化物的二次粒子中,其中心部与高密度层以及高密度部相连接,所以中心部容易受到烧成时的二次粒子的变形的影响。因此,在本发明的正极活性物质中存在各种结构,a)具备外壳部、和至少一个的一次粒子的凝集部、和至少一个空间部、和连接外壳部与凝集部的连结部的结构,b)具备由一次粒子的凝集部构成的中心部、和外壳部、和连接中心部与外壳部的连结部的结构,c)具备外壳部、和位于其内侧的内壳部、和位于内壳部内侧的至少一个的一次粒子的凝集部、和外壳部与内壳部之间的空间部、和位于内壳部的内侧的空间部、和连接外壳部与内壳部与一次粒子的凝集部的连结部的结构等。另外,在此种情况下,也能够是中心部、内壳部、外壳部中的任一者都通过相互电连接且结构连接的复数个凝集部构成。进一步,具有如连结部与外壳部或凝集部(包括中心部、内壳部)一体化而外壳部与凝集部实质上被直接连结而电连接的结构的正极活性物质,也在本发明的范围内。此种情况下,可解释为外壳部与凝集部的连接部是连结部。

[0192] 需要说明的是,在以下的说明中,针对正极活性物质的粒子性状,省略了涉及作为二次粒子的内容。

[0193] b) 外壳部

[0194] 在本发明的正极活性物质中,外壳部的厚度相对于其粒径的比率(以下,称为“外壳部粒径比”),优选是5%~25%的范围,更优选是5%~20%的范围,进一步优选是5%~15%的范围。由此,对于使用了该正极活性物质的二次电池,能够不损失电池容量、循环特性,并改善输出特性。与此相对,当外壳部粒径比小于5%时,难以确保正极活性物质的粒子强度、耐久性,有时二次电池的循环特性会下降。另一方面,当外壳部粒径比超过25%时,因为空间部的比率下降,所以有时难以改善二次电池的输出特性。

[0195] 此处,外壳部粒径比能够用正极活性物质的截面SEM照片以以下的方式求出。首先,在截面SEM照片上,对每一个粒子在3个位置以上的任意位置测定外壳部的厚度,求出其平均值。此处,外壳部的厚度设定为从正极活性物质的外周至外壳部与空间部的交界处为止的距离成为最短时的两点间的距离。同时,测定正极活性物质的外周上的两点间的最大距离,将该值作为该正极活性物质的粒径。然后,通过外壳部的厚度除以正极活性物质的粒径,求出外壳部的厚度相对于该正极活性物质的粒径的比率。通过对10个以上的正极活性物质进行相同的测定并算出其平均值,能够求出外壳部粒径比。需要说明的是,对于本发明的正极活性物质,其有时会成为由于烧成时的收缩释放了一部分的外壳部而使内部的空间部露出到外部的状态。此种情况下,对被释放的部分连结成的部分进行推定并将其判断为外壳部,只要在能测定的部分对外壳部的厚度进行测定即可。

[0196] c) 空间部

[0197] 本发明的正极活性物质的特征在于,外壳部的内侧分散有空间部,在正极活性物

质的任意的截面中,空间部的面积相对于外壳部和一次粒子的凝集部的面积的比率(以下称为空间部比),优选是20%~60%的范围,更优选是30%~50%的范围。由此,对于使用了该正极活性物质的二次电池,能够同时改善输出特性、电池容量和循环特性。与此相对,当空间部比小于20%时,有可能不能改善二次电池的输出特性。另一方面,当空间部比超过60%时,因为粒子密度、粒子强度下降,所以有时不能确保二次电池的电池容量、循环特性。

[0198] 需要说明的是,对于空间部比,通过基于截面的SEM观察,对任意的10个以上的正极活性物质求出外壳部和一次粒子的凝集部(图2中的白色部或薄灰色部)相对于空间部(图2中的黑色部)的面积比,算出它们的平均值,以此能够求出空间部比。

[0199] (2) 平均粒径

[0200] 对于本发明的正极活性物质,将其平均粒径调节成 $1\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ 的范围,优选 $3\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$ 的范围,更优选 $3\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 的范围。只要正极活性物质的平均粒径位于上述范围,就不仅能够使采用了该正极活性物质的二次电池的每单位体积的电池容量增加,而且还能够改善安全性、输出特性。与此相对,当平均粒径小于 $1\mu\text{m}$ 时,正极活性物质的填充性下降,不能使每单位体积的电池容量增加。另一方面,当平均粒径超过 $15\mu\text{m}$ 时,因为正极活性物质的反应面积下降,与电解液的界面减少,所以难以改善输出特性。

[0201] 需要说明的是,正极活性物质的平均粒径是指与上述的复合氢氧化物的二次粒子同样的体积基准平均粒径(MV),例如,能够根据通过激光衍射散射式粒度分析计测定的体积累计值求出。

[0202] (3) 粒度分布

[0203] 表示本发明的正极活性物质的粒度分布的宽度的指标( $(d_{90}-d_{10})/\text{平均粒径}$ ),是0.7以下,优选是0.6以下,更优选是0.55以下,本发明的正极活性物质粒度分布非常窄。对于这样的正极活性物质,其微细粒子、粗大粒子的比例较少,使用其的二次电池具有优异的安全性、循环特性和输出特性。

[0204] 与此相对,当( $(d_{90}-d_{10})/\text{平均粒径}$ )超过0.7时,正极活性物质中的微细粒子、粗大粒子的比例增加。例如,对于使用了微细粒子比例较多的正极活性物质的二次电池,由于微细粒子的局部反应,二次电池容易发热,不仅安全性下降,而且由于微细粒子的选择性劣化,循环特性劣化。另外,对于使用了粗大粒子比例较多的正极活性物质的二次电池,因不能充分确保电解液与正极活性物质的反应面积,输出特性劣化。需要说明的是,在以工业规模的生产为前提的情况下,使用( $(d_{90}-d_{10})/\text{平均粒径}$ )过小的物质作为正极活性物质,不现实。因此,若考虑成本、生产性的话,优选将( $(d_{90}-d_{10})/\text{平均粒径}$ )的下限值设为0.25左右。

[0205] 表示粒度分布的宽度的指标( $(d_{90}-d_{10})/\text{平均粒径}$ )中的 $d_{10}$ 和 $d_{90}$ 的含义及其求算方法,因为与上述的复合氢氧化物的二次粒子相同,所以此处省略其说明。

[0206] (4) 每单位体积的表面积

[0207] 对于本发明的正极活性物质,需要使其每单位体积的表面积为 $1.7\text{m}^2/\text{cm}^3$ 以上,优选是 $2.1\text{m}^2/\text{cm}^3$ 以上。由此,因为能够在确保正极活性物质的填充性的同时,使其与电解液的接触面积增大,所以能够同时改善输出特性和电池容量。需要说明的是,能够通过后述的BET比表面积与振实密度的乘积求出每单位体积的表面积。

[0208] 一般,当振实密度变大时,BET比表面积会变小,而当振实密度变小时,BET比表面

积会变大。因此,不使振实密度下降而增加BET比表面积,这很困难。相对地,本发明的正极活性物质基于具备上述粒子结构,从而能够不使振实密度下降而增大BET比表面积。

[0209] (5) 组成

[0210] 本发明的正极活性物质只要具有上述粒子结构,对其组成就没有限制。即,在本发明中,在正极活性物质的粒子结构、平均粒径和粒度分布上具有特征,本发明能广泛地适用于由至少包含过渡金属、具体而言以作为主要的过渡金属含有镍(Ni)、锰(Mn)和钴(Co)中的任一种的复合氧化物构成的正极活性物质。另外,本发明的正极活性物质在包含上述主要的过渡金属之外,还能够含有它们以外的过渡金属、其他的金属作为添加元素。

[0211] 但是,本发明的正极活性物质优选由以镍、以镍和锰、或以镍和锰和钴为主体的复合氧化物构成,特别地,本发明能够适合适用于由通式(B): $\text{Li}_{1+u}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t\text{O}_2$ ( $-0.05 \leq u \leq 0.50$ 、 $x+y+z+t=1$ , $0.3 \leq x \leq 0.95$ , $0.05 \leq y \leq 0.55$ , $0 \leq z \leq 0.4$ , $0 \leq t \leq 0.1$ ,M是从Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W中选择的1种以上的添加元素)表示的正极活性物质。

[0212] 在该正极活性物质中,表示锂(Li)的过剩量的u值,优选是-0.05以上且0.50以下,更优选是0以上且0.50以下,进一步优选是0以上且0.35以下。通过将u值限定在上述范围,能够提高作为正极材料使用了该正极活性物质的二次电池的输出特性以及电池容量。与此相对,当u值小于-0.05时,因为二次电池的正极电阻变大,所以不能提高输出特性。另一方面,当超过0.50时,不仅初期放电容量下降,而且导致正极电阻也变大。

[0213] 镍(Ni)是有助于二次电池的高电位化以及高容量化的元素,表示其含量的x值,优选是0.3以上且0.95以下,更优选是0.3以上且0.9以下。当x值小于0.3时,不能够提高使用了该正极活性物质的二次电池的电池容量。另一方面,当x值超过0.95时,其他的元素的含量减少,得不到其效果。

[0214] 锰(Mn)是有助于提高热稳定性的元素,表示其含量的y值,优选是0.05以上且0.55以下,更优选是0.10以上且0.40以下。当y值小于0.05时,不能提高使用了该正极活性物质的二次电池的热稳定性。另一方面,当y值超过0.55时,高温工作时Mn从正极活性物质溶出,导致充放电循环特性劣化。

[0215] 钴(Co)是有助于提高充放电循环特性的元素,表示其含量的z值,优选是0以上且0.4以下,更优选是0.10以上且0.35以下。当z值超过0.4时,会导致使用了该正极活性物质的二次电池的初期放电容量大幅下降。

[0216] 对于本发明的正极活性物质,为了进一步改善二次电池的耐久性、输出特性,在上述金属元素的基础上,也可以还含有添加元素(M)。作为上述添加元素(M),能够使用从镁(Mg)、钙(Ca)、铝(Al)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、锆(Zr)、铌(Nb)、钼(Mo)、铪(Hf)、钽(Ta)、钨(W)中选择的1种以上的元素。

[0217] 表示添加元素(M)的含量的t值,优选是0以上且0.1以下,更优选是0.001以上且0.05以下。当t值超过0.1时,因为有助于氧化还原(Redox)反应的金属元素减少,所以电池容量下降。

[0218] 可以使上述添加元素(M)均匀地分散在正极活性物质的粒子内部,也可以使其包覆在正极活性物质的粒子表面。进一步,也可在使其均匀地分散于粒子内部的基础上,使包覆其表面。任一种方式下,都需要将添加元素(M)的含量控制在上述范围。

[0219] 此外,对于上述正极活性物质,在谋求进一步改善使用其的二次电池的电池容量

的情况下,优选将其组成调节至由通式(B1): $\text{Li}_{1+u}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t\text{O}_2$ ( $-0.05 \leq u \leq 0.20$ , $x+y+z+t=1$ , $0.7 < x \leq 0.95$ , $0.05 \leq y \leq 0.1$ , $0 \leq z \leq 0.2$ , $0 \leq t \leq 0.1$ ,M是从Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、W中选择的1种以上的添加元素)表示。特别是,谋求兼顾热稳定性的情况下,更优选将通式(B1)中的x值设为 $0.7 < x \leq 0.9$ ,更优选设为 $0.7 < x \leq 0.85$ 。

[0220] 另一方面,在谋求进一步改善热稳定性的情况下,优选将其组成调节成由通式(B2): $\text{Li}_{1+u}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t\text{O}_2$ ( $-0.05 \leq u \leq 0.50$ , $x+y+z+t=1$ , $0.3 \leq x \leq 0.7$ , $0.1 \leq y \leq 0.55$ , $0 \leq z \leq 0.4$ , $0 \leq t \leq 0.1$ ,M是从Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W中选择的1种以上的添加元素)表示。

#### [0221] (6) BET比表面积

[0222] 在本发明的正极活性物质中,优选使BET比表面积位于 $0.7\text{m}^2/\text{g} \sim 5.0\text{m}^2/\text{g}$ 的范围,更优选位于 $1.8\text{m}^2/\text{g} \sim 5.0\text{m}^2/\text{g}$ 的范围。对于BET比表面积位于上述范围的正极活性物质,其与电解液的接触面积较大,能够大幅改善使用其的二次电池的输出特性。相应地,当正极活性物质的BET比表面积小于 $0.7\text{m}^2/\text{g}$ 时,用其构成二次电池的情况下,不能确保与电解液的反应面积,而难以充分提高输出特性。另一方面,当正极活性物质的BET比表面积超过 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 时,因为与电解液的反应性变得过高,所以有时热稳定性会下降。

[0223] 需要说明的是,例如能够通过基于氮气吸附的BET法来测定正极活性物质的BET比表面积。

#### [0224] (7) 振实密度

[0225] 为了延长便携式电子设备的使用时间、电动汽车的行走距离,二次电池的高容量化是重要的课题。另一方面,从电池整体的包装、电子传导性的问题出发,要求二次电池的电极的厚度是几微米左右。因此,作为正极活性物质,不仅使用高容量的物质,而且需要提高正极活性物质的填充性,谋求作为二次电池整体的高容量化。从上述观点出发,对于本发明的正极活性物质,将作为填充性的指标的振实密度优选设为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,更优选设为 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。当振实密度小于 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 时,填充性降低,有时不能充分改善二次电池整体的电池容量。另一方面,对于振实密度的上限值,没有特别的限定,在通常的制造条件下的上限是 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 左右。

[0226] 需要说明的是,振实密度表示基于JIS Z-2504,将采集到容器的试样粉末轻敲100次后的体积密度,能够用振动比重测定仪来测定。

#### [0227] 2-2. 非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法

[0228] 对于本发明的正极活性物质的制造方法,只要能够以上述的复合氢氧化物作为前驱体来合成具备规定的粒子结构、平均粒径和粒度分布的正极活性物质,就没有特别限定。但是,在以工业规模的生产为前提的情况下,优选通过下述制造方法,合成正极活性物质,该制造方法具备:将上述的复合氢氧化物与锂化合物混合,得到锂混合物的混合工序;将得到的锂混合物在氧化性环境中以 $650^\circ\text{C} \sim 980^\circ\text{C}$ 范围的温度进行烧成的烧成工序。需要说明的是,根据需要,也可以在上述的工序中追加热处理工序、预烧工序等工序。只要根据上述制造方法,就能够容易得到上述的正极活性物质,特别是由通式(B)表示的正极活性物质。

#### [0229] (1) 热处理工序

[0230] 在本发明的正极活性物质的制造方法中,也可以任意的在混合工序之前设置热处理工序,将复合氢氧化物变成热处理粒子后,与锂化合物混合。此处,热处理粒子不仅包含

在热处理工序中去除了多余水分的复合氢氧化物,还包括通过热处理工序从氢氧化物转化成氧化物的含过渡金属的复合氧化物(以下,称为“复合氧化物”)或它们的混合物。

[0231] 热处理工序是通过将复合氢氧化物加热至105℃～750℃范围的温度进行热处理,由此,去除复合氢氧化物中含有的多余水分的工序。由此,能够使残留至烧成工序后为止的水分减少至一定量,能够抑制得到的正极活性物质的组成的偏差。

[0232] 热处理工序中的加热温度设为105℃～750℃的范围。加热温度小于105℃时,复合氢氧化物中的多余水分不能被去除,有时不能充分抑制偏差。另一方面,加热温度超过750℃时,不仅达不到期望的750℃以上的效果,而且还会导致生产成本增加。

[0233] 此外,对于热处理工序,只要能够将水分去除至不会导致正极活性物质中的各个金属成分的原子数、Li原子数的比例产生偏差的程度即可,无需将全部的复合氢氧化物转化成复合氧化物。然而,为了制成各个金属成分的原子数、Li原子数的比例的偏差更少的物质,优选加热至400℃以上,将全部的复合氢氧化物转化成复合氧化物。此外,通过根据分析预先求出基于热处理条件的复合氢氧化物中含有的金属成分,并预先确定与锂化合物的混合比,能够进一步抑制上述偏差。

[0234] 对进行热处理的环境,没有特别的限定,只要是非还原性环境即可,优选在简便易行的空气气流中进行。

[0235] 另外,对热处理时间,没有特别的限定,从充分去除复合氢氧化物中的多余水分的观点出发,优选至少设为1小时,更优选设为5小时～15小时的范围。

#### [0236] (2) 混合工序

[0237] 混合工序是在上述的复合氢氧化物或热处理粒子中混合锂化合物,得到锂混合物的工序。

[0238] 在混合工序中,需要以使锂混合物中的锂以外的金属原子、具体而言镍、钴、锰和添加元素(M)的原子数的和(Me)与锂原子数(Li)两者之比(Li/Me)成为0.95～1.5的范围、优选为1.0～1.5的范围、更优选为1.0～1.35的范围、进一步优选为1.0～1.2的范围的方式,对复合氢氧化物或热处理粒子与锂化合物进行混合。即,在烧成工序的前后,因为Li/Me没有变化,所以需要以使混合工序中的Li/Me成为目标正极活性物质的Li/Me的方式,对复合氢氧化物或热处理粒子与锂化合物进行混合。

[0239] 对混合工序中使用的锂化合物,没有特别限定,从入手容易性来讲,优选使用氢氧化锂、硝酸锂、碳酸锂或它们的混合物。特别地,如果考虑处理的难易度、品质稳定性的话,优选使用氢氧化锂或碳酸锂。

[0240] 优选将复合氢氧化物或热处理粒子与锂化合物,充分混合至不产生微粉的程度。如果混合不充分,各个粒子间Li/Me会产生偏差,有时不能得到足够的电池特性。此外,在混合中能够使用一般的混合机。例如,能够使用振动式混合机(シェーカーミキサ)、罗杰混合机(レーディグミキサー)、朱丽叶混合机(ジュリアミキサ)、V型搅拌机等。

#### [0241] (3) 预烧工序

[0242] 作为锂化合物使用氢氧化锂、碳酸锂的情况,在混合工序后,烧成工序前,也可以进行对锂混合物以比后述的烧成温度低的温度,并且在350℃～800℃范围的温度、优选450℃～780℃范围的温度进行预烧的预烧工序。由此,能够使锂在复合氢氧化物的二次粒子或热处理粒子中充分地扩散,能够得到具有更均匀的组成的锂复合氧化物。

[0243] 此外,在上述温度下的保持时间优选设为1小时~10小时的范围,更优选设为3小时~6小时的范围。另外,优选将预烧工序中的环境与后述的烧成工序同样地设为氧化性环境,更优选设为氧浓度为18容量%~100容量%的范围的环境。

[0244] (4) 烧成工序

[0245] 烧成工序是对混合工序中得到的锂混合物在规定条件下进行烧成,使锂在复合氢氧化物的二次粒子中或热处理粒子中扩散,得到锂复合氧化物构成的正极活性物质的工序。

[0246] 在该烧成工序中,复合氢氧化物的二次粒子以及热处理粒子的中心部和高密度层,烧结收缩而形成正极活性物质的外壳部和一次粒子的凝集部。另一方面,因为低密度层由微细一次粒子构成,所以从比该微细一次粒子大的板状一粒子构成的中心部、高密度层低的温度区域开始烧结。而且,低密度层与中心部、高密度层相比,收缩量更大。因此,构成低密度层的微细一次粒子朝烧结进展迟缓的中心部、高密度层侧收缩,而形成适度尺寸的空间部。该过程中,因为低密度层内的高密度部在保持着与中心部、高密度层的连结的状态下进行烧结收缩,所以在得到的正极活性物质中,外壳部与一次粒子的凝集部能够电导通,并且能充分确保其路径的截面积。其结果,正极活性物质的内部电阻大幅度减小,在构成二次电池时,能够不损失电池容量、循环特性,并改善输出特性。

[0247] 上述正极活性物质的粒子结构,基本上对应于作为前驱体的复合氢氧化物的二次粒子的粒子结构而被规定,因为受到其组成、烧成条件等的影响,所以优选在进行预备试验的基础上,与其组成相对应地适当调节烧成条件以便得到所期望的结构。

[0248] 此外,对烧成工序中使用的炉,没有特别限定,只要在大气或氧气流中能够对锂混合物进行加热即可。但是,从均匀地保持炉内的环境的观点来看,优选不产生气体的电炉,批次式或连续式的电炉的任一者都能适合使用。关于此点,热处理工序以及预烧工序中使用的炉也相同。

[0249] a) 烧成温度

[0250] 锂混合物的烧成温度需要设为650℃~980℃的范围。烧成温度小于650℃时,锂在复合氢氧化物或热处理粒子中扩散不充分,剩余的锂、未反应的复合氢氧化物或热处理粒子有时会残存,得到的锂复合氧化物的结晶性有时不足。另一方面,烧成温度超过980℃时,锂复合氧化物的粒子间剧烈烧结,而引起异常的粒生长,使无定形粗大粒子的比例增加。

[0251] 此外,在要得到上述通式(B1)表示的正极活性物质的情况下,优选将烧成温度设为650℃~900℃的范围。另一方面,在要得到由通式(B2)表示的正极活性物质情况下,优选将烧成温度设为800℃~980℃的范围。

[0252] 另外,将烧成工序中的升温速度优选设为2℃/分钟~10℃/分钟的范围,更优选设为5℃/分钟~10℃/分钟的范围。进一步,在烧成工序中,优选在锂化合物的熔点附近的温度保持1小时~5小时、更优选2小时~5小时。由此,能够使复合氢氧化物或热处理粒子与锂化合物更均匀地反应。

[0253] b) 烧成时间

[0254] 在烧成时间中,在上述烧成温度下的保持时间,优选设为至少2小时,更优选设为4小时~24小时。烧成温度的保持时间小于2小时时,锂在复合氢氧化物或热处理粒子中扩散不充分,剩余的锂、未反应的复合氢氧化物或热处理粒子有时会残存,有可能导致得到的锂

复合氧化物的结晶性不足。

[0255] 此外,保持时间结束后,从烧成温度至至少200℃为止的冷却速度优选设为2℃/分钟~10℃/分钟的范围,更优选设为3℃/分钟~7℃/分钟的范围。通过将冷却速度控制在上述范围,能够确保生产性,同时能够防止匣钵等设备因急冷而导致破损。

[0256] c) 烧成环境

[0257] 烧成时的环境优选设为氧化性环境,更优选设为氧浓度位于18容量%~100容量%的范围的环境,特别优选设为上述氧浓度的氧与非活性气体的混合环境。即,烧成优选在大气或氧气流中进行。氧浓度小于18容量%时,有可能导致锂复合氧化物的结晶性不足。

[0258] (5) 破碎工序

[0259] 对于通过烧成工序得到的锂复合氧化物,有时其粒子间会产生凝集或轻度烧结。此种情况下,优选对锂复合氧化物的凝集体或烧结体进行破碎。基于此,能够将得到的正极活性物质的平均粒径、粒度分布调节至合适的范围。需要说明的是,破碎是指对在烧成时粒子间的烧结颈等作用下生成的凝集体施加机械能,使其分离而基本不破坏粒子自身,从而松开凝集体的操作。

[0260] 作为破碎方法,能够使用公知的手段,例如,能够使用销棒式粉碎机、锤式粉碎机等。此外,在该过程中,优选将破碎力调节至适宜的范围以使不破坏粒子自身。

[0261] 3. 非水电解质二次电池

[0262] 本发明的非水电解质二次电池具备正极、负极、间隔体、非水电解液等的与一般的非水电解质二次电池相同的构成部件。需要说明的是,以下说明的实施方式不过是示例,基于本说明书记载的实施方式,能够将本发明适用于实施了各种变形、改良的方式的非水电解质二次电池。

[0263] (1) 构成部件

[0264] a) 正极

[0265] 使用上述的正极活性物质,例如如下所述地进行制作,从而制造了非水电解质二次电池的正极。

[0266] 首先,在本发明的正极活性物质中混合导电材料以及粘结剂,进一步根据需要添加活性炭、粘度调节等溶剂,将它们混炼而制作了正极复合材料膏。该过程中,正极复合材料膏中的各个成分的混合比也是决定非水电解质二次电池性能的重要因素。例如,在以已去除溶剂的正极复合材料的固体成分作为100质量份时,能够与一般的非水电解质二次电池的正极同样地,将正极活性物质的含量设在60质量份~95质量份的范围,将导电材料的含量设在1质量份~20质量份的范围,以及将粘结剂的含量设在1质量份~20质量份的范围。

[0267] 将得到的正极复合材料膏,例如涂布在铝箔制的集电体的表面,进行干燥,使溶剂飞散。根据需要,也有为了提高电极密度而通过辊压机等进行加压的情形。如此地,能够制作片状的正极。将片状的正极,相应于目标电池,进行裁剪等形成适当的尺寸,能够供给电池的制作。需要说明的是,正极的制作方法不限于前述示例的方法,也可以利用其他的方法。

[0268] 作为导电材料,例如,能够使用石墨(天然石墨、人造石墨、膨胀石墨等)、乙炔黑、科琴黑等的炭黑系材料。

[0269] 对于粘结剂,因为其起到将活性物质粒子连结而防脱的作用,能够使用例如,聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、氟橡胶、乙烯-丙烯-二烯烃橡胶、苯乙烯-丁二烯、纤维素系树脂、或聚丙烯酸。

[0270] 除此外,根据需要,能够在正极复合材料中添加使正极活性物质、导电材料以及活性炭分散并溶解粘结剂的溶剂。作为溶剂,具体能够使用N-甲基-2-吡咯烷酮等有机溶剂。另外,在正极复合材料中,为了使双电层容量增加,也能够添加活性炭。

[0271] b) 负极

[0272] 在负极中,能够使用金属锂、锂合金等。另外,能够使用下述材料:在能够吸存和脱出锂离子的负极活性物质中混合粘结剂并加入适当溶剂而制成膏状的负极复合材料,将该负极该复合材料涂布在铜等金属箔集电体的表面,进行干燥,并根据需要,进行为了提高电极密度的压缩,由此形成的材料。

[0273] 作为负极活性物质,能够使用例如,金属锂、锂合金等的含有锂的物质、能吸存以及脱出锂离子的天然石墨、人造石墨以及酚醛树脂等的有机化合物烧成体、以及等碳物质的粉状体。此种情况下,作为负极粘结剂,能够使用与正极同样的PVDF等含氟树脂,作为使这些活性物质以及粘结剂分散的溶剂,能够使用N-甲基-2-吡咯烷酮等有机溶剂。

[0274] c) 间隔体

[0275] 间隔体被夹持配置在正极与负极之间,具有将正极与负极分开,保持电解质的功能。作为上述间隔体,能够使用例如,聚乙烯、聚丙烯等薄的且具有大量微细孔的膜,但是,只要具有上述功能,就没有特别限定。

[0276] d) 非水电解液

[0277] 非水电解液是将作为支持盐的锂盐溶解于有机溶剂而成的。

[0278] 作为有机溶剂,能够从a) 碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸三氟丙烯酯等的环状碳酸酯,b) 碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二丙酯等的链状碳酸酯,c) 四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二甲氧基乙烷等的醚化合物,d) 甲基乙基砜、丁磺酸内酯等的硫黄化合物,e) 磷酸三乙酯、磷酸三辛酯等的磷化合物等中选出1种单独使用,或2种以上混合使用。

[0279] 作为支持盐,能够使用LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、以及它们的复合盐等。

[0280] 此外,非水电解液也可以包含自由基捕捉剂、界面活性剂、阻燃剂等。

[0281] (2) 非水电解质二次电池

[0282] 由以上的正极、负极、间隔体以及非水电解液构成的本发明的非水电解质二次电池,能够制成圆筒形、层叠形等各种形状。

[0283] 在采用任一种形状的情况下,都能通过使正极和负极间隔间隔体而层叠作为电极体,使非水电解液含浸入得到的电极体,正极集电体与连通外部的正极端子之间、以及负极集电体与连通外部的负极端子之间,用集电用引线等连接,密封入电池盒,从而制成非水电解质二次电池。

[0284] (3) 非水电解质二次电池的特性

[0285] 本发明的非水电解质二次电池,因为如上述地使用本发明的正极活性物质作为正极材料,所以具有优异的电池容量、输出特性和循环特性。而且,与使用了现有的含锂过渡

金属的复合氧化物构成的正极活性物质的二次电池相比较,在热稳定性、安全性方面也很优异。

[0286] 例如,使用本发明的正极活性物质构成图8所示的2032型硬币型电池时,能够同时达到150mAh/g以上、优选158mAh/g以上的初期放电容量;1.10Ω以下、优选1.05Ω以下的正极电阻;以及75%以上、优选80%以上的500次循环的容量保持率。

[0287] (4) 用途

[0288] 本发明的非水电解质二次电池,如上所述地,电池容量、输出特性和循环特性的任一者都优异,因此能够适合利用于对这些特性有高层次要求的小型便携式电子设备(笔记本型个人计算机、便携式电话等)的电源。另外,本发明的非水电解质二次电池,因为安全性也很优异,不仅能够小型化和高输出化,而且能够简略价格昂贵的保护电路,因此,也适合利用于受到搭载空间制约的传输用设备的电源。

[0289] 实施例

[0290] 以下,使用实施例以及比较例详细地说明本发明。需要说明的是,在以下的实施例以及比较例中,除非有特殊说明,在复合氢氧化物以及正极活性物质的制作中,各试样均使用和光纯药工业株式会社生产的试药特级。另外,在贯穿核生成工序和粒子生长工序的全过程中,通过用pH控制器(日伸理化公司制,NPH-690D)测定反应水溶液的pH值,并基于该测定值调节氢氧化钠水溶液的供给量,从而将各个工序中的反应水溶液的pH值的变动幅度控制在±0.2的范围。

[0291] (实施例1)

[0292] a) 复合氢氧化物的制造

[0293] [核生成工序]

[0294] 首先,在60L反应槽内,加入14L水进行搅拌,同时将槽内温度设定为40℃。此时,使氮气在反应槽内流通30分钟,将反应环境设成氧浓度为2容量%以下的非氧化性环境。接着,向反应槽内适量供给25质量%的氢氧化钠水溶液和25质量%的氨水,将pH值以液温25℃时为基准调节至12.8并将铵离子浓度调节至10g/L,由此,形成了反应前水溶液。

[0295] 同时将硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰、硫酸锆溶解于水,并使各个金属元素的摩尔比成为Ni:Mn:Co:Zr=33.1:33.1:33.1:0.2,制备了2mol/L的原料水溶液。

[0296] 接着,通过将该原料水溶液以100ml/分钟的方式供给至反应前水溶液,从而形成核生成工序用水溶液,进行了1分钟的核生成。该过程中,适时供给25质量%的氢氧化钠水溶液和25质量%的氨水,以使核生成用水溶液的pH值和铵离子浓度保持在上述范围。

[0297] [粒子生长工序]

[0298] 核生成结束后,暂时,将所有的水溶液的供给暂时停止,并且加入硫酸,以便将pH值以液温25℃时为基准调节成11.6,从而形成粒子生长用水溶液。确认pH值是规定的值以后,供给原料水溶液和钨酸钠水溶液,使核生成工序中生成的核进行生长。

[0299] 经过粒子生长工序的初期阶段后即从粒子生长工序开始时起经过60分钟(相对于粒子生长工序总时间的25%)后,在持续原料水溶液的供给的状态下,使用网孔的孔径位于20μm~30μm的范围的陶瓷制散气管(木下理化工业株式会社制)向反应水溶液中直接导入空气,将反应环境调节成氧浓度为21容量%的氧化性环境(切换操作1)。根据反应槽内的氧浓度测定确认了,在切换操作1中,达到氧浓度超过5容量%的氧化性环境的切换时间,是相

对于粒子生长工序总时间的0.3% (约0.7分钟),达到氧浓度为21容量%的氧化性环境的切换时间是相对于粒子生长工序总时间的2% (约4.8分钟)。

[0300] 从切换操作1起经过10分钟(相对于粒子生长工序总时间的4.2%)后,同样地在持续原料水溶液的供给的状态下,向反应水溶液中直接导入氮气,将反应环境调节成氧浓度为2容量%以下的非氧化性环境(切换操作2)。在切换操作2中确认了,达到氧浓度为5容量%以下的非氧化性环境的环境切换时间,是相对于粒子生长工序总时间的1%,达到氧浓度为2容量%以下的非氧化性环境的环境切换时间是相对于粒子生长工序总时间的2%。

[0301] 从切换操作2起经过170分钟(相对于粒子生长工序总时间的70.8%)后,通过停止所有的水溶液的供给,结束粒子生长工序。此时,粒子生长水溶液中的生成物的浓度是86g/L。然后,通过对得到的生成物进行水洗、过滤以及干燥,从而得到了粉末状的复合氢氧化物。

[0302] 需要说明的是,在粒子生长工序中,在该工序的全过程中,适时供给25质量%的氢氧化钠水溶液和25质量%的氨水,从而将粒子生长用水溶液的pH值和铵离子浓度保持在上述范围。

[0303] b) 复合氢氧化物的评价

[0304] [组成]

[0305] 通过使用ICP发光分光分析装置(株式会社岛津制作所制,ICPE-9000)分析,确认了该复合氢氧化物由通式: $\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}(\text{OH})_2$ 表示。

[0306] [粒子结构]

[0307] 将一部分的复合氢氧化物埋入树脂,通过横截面抛光加工制成可进行截面观察的状态,在此基础上,用SEM(日本电子株式会社制,JSM-6360LA)进行观察(参照图1)。其结果确认了,构成该复合氢氧化物的二次粒子,具有由板状一次粒子凝集形成的中心部,在中心部的外侧具备一个由低密度层与高密度层层叠成的层叠结构,该低密度层由板状一次粒子和微细一次粒子凝集形成,该高密度层由板状一次粒子凝集形成,高密度层通过在低密度层内的由板状一次粒子凝集形成的高密度部与中心部相连结。此外,在本实施例中,因为核生成工序的pH值是12.8,所以对于复合氢氧化物的二次粒子的中心部,在其内部具有由微细一次粒子构成的低密度部。另外,确认了微细一次粒子的平均粒径是0.2μm,板状一次粒子的平均粒径是0.5μm。进一步,确认了中心部粒径比是62%,高密度层粒径比是13%。

[0308] [平均粒径和粒度分布]

[0309] 使用激光衍射散射式粒度分析计(日机装株式会社制,Microtrack HRA(マイクロ トラックHRA)),测定了复合氢氧化物的二次粒子的平均粒径,并且测定了d10和d90,算出了表示粒度分布的宽度的指标( $(\text{d}90-\text{d}10)/\text{平均粒径}$ )。其结果确认了,二次粒子的平均粒径是5.1μm,((d90-d10)/平均粒径)是0.42。

[0310] c) 正极活性物质的制作

[0311] 将如上述地得到的复合氢氧化物在空气(氧浓度:21容量%)气流中,以120°C进行12小时热处理后(热处理工序),以使Li/Me为1.14的方式,使用振动式混合机装置(瑞士WAB公司(ウイリー・エ・バッコーフェン社)制TURBULA TypeT2C)与碳酸锂充分混合,得到了锂混合物(混合工序)。

[0312] 通过将该锂混合物在空气(氧浓度:21容量%)气流中,以2.5°C/分钟的升温速度

升温至950℃，该温度下保持4小时进行烧成，以约4℃/分钟的冷却速度冷却至室温(烧成工序)。如此地得到的正极活性物质发生了粒子间凝集或轻度的烧结。因此，将该正极活性物质破碎，调节平均粒径和粒度分布(破碎工序)。

[0313] d) 正极活性物质的评价

[0314] [组成]

[0315] 通过采用了ICP发光分光分析装置的分析，确认了该正极活性物质是由通式： $\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$ 表示。

[0316] [粒子结构]

[0317] 在将一部分正极活性物质埋入树脂通过横截面抛光加工制成可进行截面观察的状态的基础上，利用SEM进行观察(参照图2)。其结果确认了，该正极活性物质由复数个一次粒子凝集形成的二次粒子构成，该二次粒子具备外壳部、复数个的一次粒子的凝集部和不存在一次粒子的空间部，该复数个的一次粒子的凝集部分散存在于外壳部内侧，外壳部与一次粒子的凝集部以及一次粒子的凝集部彼此之间通过连结部在结构上相连接，并且与外壳部电导通。另外，确认了外壳部粒径比是16%，空间部比是35%。

[0318] [平均粒径和粒度分布]

[0319] 使用激光衍射散射式粒度分析计(日机装株式会社制, MicrotrackHRA(マイクロトراكHRA))测定了正极活性物质的平均粒径，并且测定了d10和d90，算出了表示粒度分布的宽度的指标( $(\text{d}90-\text{d}10)/\text{平均粒径}$ )。其结果确认了，平均粒径是 $4.6\mu\text{m}$ ， $((\text{d}90-\text{d}10)/\text{平均粒径})$ 是0.41。

[0320] [比表面积、振实密度以及每单位体积的表面积]

[0321] 通过流动式气体吸附法比表面积测定装置(汤浅离子株式会社(Yuasa Ionics, ユアサイアイオニクス)制, Multi sorb(マルチソーブ))测定了比表面积，通过叩拍机(tapping machine)(株式会社藏持科学器械制作所制, KRS-406)测定了振实密度。其结果确认了，BET比表面积是 $1.92\text{m}^2/\text{g}$ ，振实密度是 $1.42\text{g}/\text{cm}^3$ 。根据这些结果，每单位体积的表面积是 $2.73\text{m}^2/\text{cm}^3$ 。

[0322] e) 二次电池的制作

[0323] 将如上述地得到的正极活性物质：52.5mg、乙炔黑：15mg、和PTEE：7.5mg混合，在100MPa的压力下，压制成型为直径11mm、厚度 $100\mu\text{m}$ 后，在真空干燥机中以120℃干燥12小时，以此制作了正极(1)。

[0324] 接着，使用该正极(1)在露点管理在-80℃的Ar环境的手套箱内制作了2032型硬币型电池(B)。该2032型硬币型电池的负极(2)使用直径17mm、厚度1mm的锂金属，电解液使用以1M的LiClO<sub>4</sub>作为支持电解质的碳酸乙烯酯(EC)与碳酸二乙酯(DEC)的等量混合液(富山药品工业株式会社制)。另外，间隔体(3)使用膜厚 $25\mu\text{m}$ 的聚乙烯多孔膜。此外，2032型硬币型电池(B)有密封垫(4)，并且是以正极罐(5)与负极罐(6)组装成的硬币状的电池。

[0325] f) 电池评价

[0326] [初期放电容量]

[0327] 2032型硬币型电池制作完成后，放置24小时左右，开路电压OCV(Open Circuit Voltage)稳定后，进行充放电试验求出初期放电容量，即以相对于正极的电流密度为 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 充电至截止电压成为4.3V，停止1小时后，测量放电至截止电压成为3.0V时的放

电容量。其结果确认了，初期放电容量是159.6mAh/g。需要说明的是，初期放电容量的测定使用了多通道电压/电流发生器（株式会社爱德邦斯（株式会社アドバンテスト）制，R6741A）。

[0328] [正极电阻]

[0329] 使用以充电电位4.1V充电的2032型硬币型电池，通过交流阻抗法测定了电阻值。测定中，使用了频率响应分析仪以及恒电位仪（希而科公司（ソーラトロン）制），得到了图9所示的奈奎斯特曲线。因为曲线是以表示溶液电阻、负极电阻与容量、以及正极电阻与容量的特性曲线之和的方式表示，所以用等价电路来拟合计算，算出了正极电阻值。其结果确认了，正极电阻是0.932Ω。

[0330] [循环特性]

[0331] 通过重复上述充放电试验，测定相对于初期放电容量的500次的放电容量，从而算出了500次循环的容量保持率。其结果确认了，500次循环的容量保持率是82.0%。

[0332] (实施例2)

[0333] 在粒子生长工序中，从粒子生长工序开始时刻起经过60分钟（相对于粒子生长工序总时间的25%）后进行切换操作1，从切换操作1经过5分钟（相对于粒子生长工序总时间的2.1%）后进行切换操作2，其后，持续进行175分钟（相对于粒子生长工序总时间的72.9%）的晶析反应，除此以外，与实施例1同样地操作，得到了复合氢氧化物、正极活性物质以及二次电池，并进行评价。其结果表示于表2～表4。

[0334] (实施例3)

[0335] 在粒子生长工序中，从粒子生长工序开始时刻起经过60分钟（相对于粒子生长工序总时间的25%）后进行切换操作1，从切换操作1经过15分钟（相对于粒子生长工序总时间的6.3%）后进行切换操作2，然后，持续进行165分钟（相对于粒子生长工序总时间的68.8%）的晶析反应，除此以外，与实施例1同样地操作，得到了复合氢氧化物、正极活性物质以及二次电池，并进行评价。其结果表示于表2～表4。

[0336] (实施例4)

[0337] 首先，向60L反应槽内加入14L的水并搅拌，同时将槽内温度设定为40℃。接着，向反应槽内适量供给25质量%的氢氧化钠水溶液和25质量%的氨水，将pH值以液温25℃时为基准调节成12.8，将铵离子浓度调节成10g/L，由此，形成了反应前水溶液。该过程中，使氮气在反应槽内流通5分钟以使反应环境成为氧浓度为13容量%的氧化性环境。接着，通过向反应槽内适量供给25质量%的氢氧化钠水溶液和25质量%的氨水以便将pH值以液温25℃时为基准调节成12.8并将铵离子浓度调节成10g/L，由此，形成了反应前水溶液。

[0338] 同时，将硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰、硫酸锆溶解于水并使各金属元素的摩尔比成为Ni:Mn:Co:Zr=33.1:33.1:33.1:0.2，制成2mol/L的原料水溶液。

[0339] 接着，在反应前水溶液中与实施例1同样地用散气管导入氮气，将反应环境调节成2容量%以下的非氧化性环境，并将原料水溶液以100ml/分钟供给至反应前水溶液，由此，形成了核生成工序用水溶液，进行了1分钟的核生成。该过程中，适时供给25质量%的氢氧化钠水溶液和25质量%的氨水，将核生成用水溶液的pH值和铵离子浓度保持在上述范围。另外，确认了，在核生成工序结束时，反应环境被调节为氧浓度为2容量%以下的非氧化性环境。

[0340] 然后,在与实施例1相同的条件下进行粒子生长工序,得到复合氢氧化物并进行了评价。另外,使用该复合氢氧化物作为前驱体,除此以外,与实施例1同样地操作,得到正极活性物质以及二次电池并进行了评价。其结果表示于表2~表4。

[0341] 此外,实施例4的正极活性物质,具备在一次粒子的凝集部的内侧进一步形成了空间部的粒子结构。

[0342] (实施例5)

[0343] 在粒子生长工序中,从粒子生长工序开始时刻起经过48分钟(相对于粒子生长工序总时间的20%)后进行切换操作1,从切换操作1经过5分钟(相对于粒子生长工序总时间的2.1%)进行切换操作2,然后,持续经过187分钟(相对于粒子生长工序总时间的77.9%)的晶析反应,除此以外,与实施例1同样地操作,得到了复合氢氧化物、正极活性物质以及二次电池,并进行了评价。其结果表示于表2~表4。

[0344] (实施例6)

[0345] 在粒子生长工序中,从粒子生长工序开始时刻起经过48分钟(相对于粒子生长工序总时间的20%)后进行切换操作1,从切换操作1经过10分钟(相对于粒子生长工序总时间的4.2%)后进行切换操作2,然后,持续进行182分钟(相对于粒子生长工序总时间的75.8%)的晶析反应,除此以外,与实施例1同样地操作,得到了复合氢氧化物、正极活性物质以及二次电池,并进行了评价。其结果表示于表2~表4。

[0346] (实施例7)

[0347] 在粒子生长工序中,从粒子生长工序开始时刻起经过1.2分钟(相对于粒子生长工序总时间的0.5%)后进行切换操作1,从切换操作1经过10分钟(相对于粒子生长工序总时间的4.2%)进行切换操作2,然后,持续经过228分钟(相对于粒子生长工序总时间的95.3%)的晶析反应,除此以外,与实施例1同样地操作,得到了复合氢氧化物、正极活性物质以及二次电池,并进行了评价。其结果表示于表2~表4。

[0348] (实施例8)

[0349] 在粒子生长工序中,从粒子生长工序开始时刻起经过72分钟(相对于粒子生长工序总时间的30%)后进行切换操作1,从切换操作1经过10分钟(相对于粒子生长工序总时间的4.2%)进行切换操作2,然后,持续经过158分钟(相对于粒子生长工序总时间的65.8%)的晶析反应,除此以外,与实施例1同样地操作,得到了复合氢氧化物、正极活性物质以及二次电池,并进行了评价。其结果表示于表2~表4。

[0350] (实施例9)

[0351] 在粒子生长工序中,从粒子生长工序开始时起经过60分钟(相对于粒子生长工序总时间的25%)后进行切换操作1,从切换操作1经过3分钟(相对于粒子生长工序总时间的1.25%)进行切换操作2,然后,持续经过177分钟(相对于粒子生长工序总时间的73.8%)的晶析反应,除此以外,与实施例1同样地操作,得到了复合氢氧化物、正极活性物质以及二次电池,并进行了评价。其结果表示于表2~表4。

[0352] (实施例10)

[0353] 在粒子生长工序中,从粒子生长工序开始时刻起经过60分钟(相对于粒子生长工序总时间的25%)后进行切换操作1,从切换操作1经过50分钟(相对于粒子生长工序总时间的20.8%)进行切换操作2,然后,持续经过130分钟(相对于粒子生长工序总时间的54.2%)

的晶析反应,除此以外,与实施例1同样地操作,得到了复合氢氧化物、正极活性物质以及二次电池,并进行了评价。其结果表示于表2~表4。

[0354] (实施例11)

[0355] 在粒子生长工序中,以规定的时刻分别进行2次切换操作1和2,除此以外,与实施例1同样地操作,得到了复合氢氧化物。具体而言,从粒子生长工序开始时刻起经过30分钟后(相对于粒子生长工序总时间的12.5%)进行切换操作1,持续进行氧化性环境下的晶析反应15分钟(相对于粒子生长工序总时间的6.3%)后,进行切换操作2,持续进行在非氧化性环境下的晶析反应40分钟(相对于粒子生长工序总时间的16.7%)。接着,再次进行切换操作1,持续进行氧化性环境下的晶析反应15分钟(相对于粒子生长工序总时间的6.3%)后,进行切换操作2,持续进行非氧化性环境下的晶析反应140分钟(相对于粒子生长工序总时间的58.3%)。对如此地得到的复合氢氧化物,与实施例1同样地进行评价。其结果表示于表2。另外,以该复合氢氧化物作为前驱体,除此以外,与实施例1同样地操作,得到正极活性物质以及二次电池并进行了评价。其结果表示于表2~表4以及图3。

[0356] (比较例1)

[0357] 在粒子生长工序中,在进行反应环境的切换操作1和2时,暂时停止原料水溶液的供给,除此以外,与实施例1同样地操作,得到了复合氢氧化物,并进行了评价。其结果表示于表2以及图4。另外,以该复合氢氧化物作为前驱体,除此以外,与实施例1同样地操作,得到正极活性物质以及二次电池并进行了评价。其结果表示于表3、表4以及图5。

[0358] (比较例2)

[0359] 首先,向60L反应槽内加入14L的水并搅拌,同时将槽内温度设定为40℃。该过程中,使氮气在反应槽内流通5分钟以使反应环境成为氧浓度为13容量%的氧化性环境。接着,向反应槽内适量供给25质量%的氢氧化钠水溶液和25质量%的氨水以便将pH值以液温25℃时为基准调节成12.8并将铵离子浓度调节成10g/L,由此,形成了反应前水溶液。

[0360] 同时,将硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰、硫酸锆溶解于水并使各金属元素的摩尔比成为Ni:Mn:Co:Zr=33.1:33.1:33.1:0.2,制备了2mol/L的原料水溶液。

[0361] 接着,在保持氧化性环境的状态下,通过将原料水溶液以100ml/分钟供给至反应前水溶液,形成核生成工序用水溶液,进行1分钟的核生成。该过程中,适时供给25质量%的氢氧化钠水溶液和25质量%的氨水,以便将核生成用水溶液的pH值和铵离子浓度保持在上述范围。

[0362] 然后,在粒子生长工序中,从粒子生长工序开始时刻起经过60分钟(相对于粒子生长工序总时间的25%)后,暂时停止原料水溶液的供给来将反应环境调节成氧浓度为2容量%以下的非氧化性环境。调节环境后,再次开始原料水溶液的供给,持续进行180分钟(相对于粒子生长工序总时间的75%)的晶析反应。调节环境以外,与实施例1在相同的条件下得到了复合氢氧化物,并进行了评价。其结果表示于表2以及图6。得到的复合氢氧化物的二次粒子,成为具有由微细一次粒子构成的中心部和在其外侧由板状一次粒子构成的高密度层的粒子结构。另外,使用该复合氢氧化物作为前驱体,除此以外,与实施例1同样地操作,得到正极活性物质以及二次电池并进行了评价。其结果表示于表3、表4以及图7。

[0363] (比较例3)

[0364] 将氢氧化镍、氢氧化钴、四氧化三锰、硫酸锆、氧化钨、碳酸锂混合,并使各金属元

素的摩尔比为Ni:Mn:Co:Zr:W=33.1:33.1:33.1:0.2:0.005，并且Li/Me为1.14，然后，向其中加入纯水使其浆料化。接着，用球磨机，进行湿式粉碎以使浆料中的固体成分的平均粒径成为 $0.2\mu\text{m}$ 。将该浆料通过喷雾干燥机进行喷雾干燥，得到了复合氢氧化物，与实施例1同样地操作并进行了评价。其结果表示于表2。另外，以该复合氢氧化物作为前驱体，除此以外，与实施例1同样地操作，得到正极活性物质以及二次电池并进行了评价。其结果表示于表3以及表4。

[0365] 此外，比较例3中得到的正极活性物质由具有复数个的一次粒子凝集形成的凝集结构的二次粒子构成，在该粒子结构中未确认到外壳部。另外，其仅由一次粒子的凝集部彼此间相接而形成二次粒子，未确认到如实施例1那样的连结部。

[0366]

表 1

	核生成工序 O <sub>2</sub> 浓度 (容量%)	粒子生长工序				切换操作 1~2	切换操作 2~1	切换操作 1~2	切换时的 原料水溶液 的供给
		开始~ 切换操作 1 切换时 (%)	O <sub>2</sub> 浓度 (容量%)	切换操作 1~2 切换时 (%)	O <sub>2</sub> 浓度 (容量%)				
实施例 1	2 以下	25	21	4.2	2 以下	—	—	—	持续
实施例 2	2 以下	25	21	2.1	2 以下	—	—	—	持续
实施例 3	2 以下	25	21	6.3	2 以下	—	—	—	持续
实施例 4	13→2 以下	25	21	8.3	2 以下	—	—	—	持续
实施例 5	2 以下	20	21	2.1	2 以下	—	—	—	持续
实施例 6	2 以下	20	21	4.3	2 以下	—	—	—	持续
实施例 7	2 以下	0.5	21	4.2	2 以下	—	—	—	持续
实施例 8	2 以下	30	21	4.2	2 以下	—	—	—	持续
实施例 9	2 以下	25	21	1.25	2 以下	—	—	—	持续
实施例 10	2 以下	25	21	20.8	2 以下	—	—	—	持续
实施例 11	2 以下	12.5	21	6.3	2 以下	16.7	21	6.3	持续
比较例 1	2 以下	25	21	4.2	2 以下	—	—	—	停止。
比较例 2	13	—	—	25	2 以下	—	—	—	持续
比较例 3	—	—	—	—	—	—	—	—	—

表 2

	通式	粒子结构	微细 一次粒子 (μm)	板状 一次粒子 (μm)	中心部 粒径比 (%)	高密度层 粒径比 (%)	高密度层 单层粒径比 (%)	平均 粒径 (μm)	(d90-d10) /平均粒径
实施例 1	$\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{C}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}(\text{OH})_2$	层叠结构/连结	0.2	0.5	62	13	13	5.1	0.42
实施例 2	$\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{C}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}(\text{OH})_2$	层叠结构/连结	0.2	0.6	54	15	15	4.9	0.42
实施例 3	$\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{C}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}(\text{OH})_2$	层叠结构/连结	0.3	0.6	54	14	14	4.9	0.41
实施例 4	$\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{C}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}(\text{OH})_2$	层叠结构/连结	0.2	0.5	68	8	8	5.6	0.46
实施例 5	$\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{C}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}(\text{OH})_2$	层叠结构/连结	0.2	0.5	58	12	12	4.6	0.42
实施例 6	$\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{C}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}(\text{OH})_2$	层叠结构/连结	0.2	0.6	65	15	15	4.8	0.41
实施例 7	$\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{C}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}(\text{OH})_2$	层叠结构/连结	0.2	0.5	35	16	10	5.2	0.42
实施例 8	$\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{C}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}(\text{OH})_2$	层叠结构/连结	0.2	0.7	72	13	13	5.1	0.46
实施例 9	$\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{C}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}(\text{OH})_2$	层叠结构/连结	0.2	0.5	65	11	11	5.8	0.40
实施例 10	$\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{C}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}(\text{OH})_2$	层叠结构/连结	0.3	0.5	68	8	12	5.2	0.41
实施例 11	$\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{C}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}(\text{OH})_2$	层叠结构/连结	0.2	0.4	41	25	12	4.9	0.43
比较例 1	$\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{C}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}(\text{OH})_2$	层叠结构	0.3	0.5	64	12	12	4.6	0.41
比较例 2	$\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{C}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}(\text{OH})_2$	微细/板状	0.4	0.6	—	—	—	4.9	0.41
比较例 3	$\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{C}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}(\text{OH})_2$	凝集结构	—	—	—	—	—	—	—

[0367]

表3

表4

	通式	粒子结构(*)	外壳部粒径比(%)	空间部比(%)	平均粒径(μm)	(d90-d10)/平均粒径	每单位体积的表面积(m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )	比表面积(m <sup>2</sup> /g)	振实密度(g/cm <sup>3</sup> )
实施例 1	$\text{Li}_{14}\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.002}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	A	16	35	4.6	0.41	2.73	1.92	1.42
实施例 2	$\text{Li}_{14}\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.002}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	A	17	38	4.4	0.41	2.40	1.53	1.56
实施例 3	$\text{Li}_{14}\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.002}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	A	16	42	4.4	0.40	2.38	1.64	1.45
实施例 4	$\text{Li}_{14}\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.002}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	A	10	58	5.1	0.41	2.03	1.42	1.43
实施例 5	$\text{Li}_{14}\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.002}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	A	14	28	4.1	0.40	3.53	1.96	1.83
实施例 6	$\text{Li}_{14}\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.002}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	A	18	36	4.5	0.42	4.33	2.52	1.72
实施例 7	$\text{Li}_{14}\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.002}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	A	18	30	4.8	0.43	2.93	1.81	1.62
实施例 8	$\text{Li}_{14}\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.002}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	A	14	26	4.9	0.41	2.70	1.58	1.71
实施例 9	$\text{Li}_{14}\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.002}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	A	12	46	5.2	0.41	3.00	1.66	1.81
实施例 10	$\text{Li}_{14}\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.002}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	A	9	48	4.4	0.42	3.86	2.33	1.68
实施例 11	$\text{Li}_{14}\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.002}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	A	14	54	4.4	0.43	4.84	3.51	1.38
比较例 1	$\text{Li}_{14}\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.002}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	B	13	42	4.7	0.39	1.64	1.38	1.19
比较例 2	$\text{Li}_{14}\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.002}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	C	35	71	5.1	0.41	1.60	0.82	1.95
比较例 3	$\text{Li}_{14}\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.002}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	D	-	68	4.6	0.67	1.64	2.02	0.81

\*.粒子结构

A: 在外壳部的内侧分散有凝集部和空间部的结构;

C: 中空结构;  
D: 凝集结构。

B: 空间部以及外壳部在中心部的外侧层叠的结构;

[0368]

	初期放电容量 (mAh/g)	正极电阻 (Ω)	容量保持率 (%)
[0370]	实施例 1	159.6	0.932
	实施例 2	158.8	1.014
	实施例 3	158.5	1.032
	实施例 4	158.0	1.063
	实施例 5	158.1	0.985
	实施例 6	157.7	0.904
	实施例 7	158.0	1.044
	实施例 8	157.9	1.087
	实施例 9	158.5	1.026
	实施例 10	158.6	0.961
	实施例 11	158.4	0.892
	比较例 1	158.8	1.118
	比较例 2	157.6	1.370
	比较例 3	157.1	1.492

[0371] 附图标记的说明

[0372] 1 正极(评价用电极)；

[0373] 2 负极；

[0374] 3 间隔体；

[0375] 4 密封垫；

[0376] 5 正极罐；

[0377] 6 负极罐；

[0378] B 2032型硬币型电池。

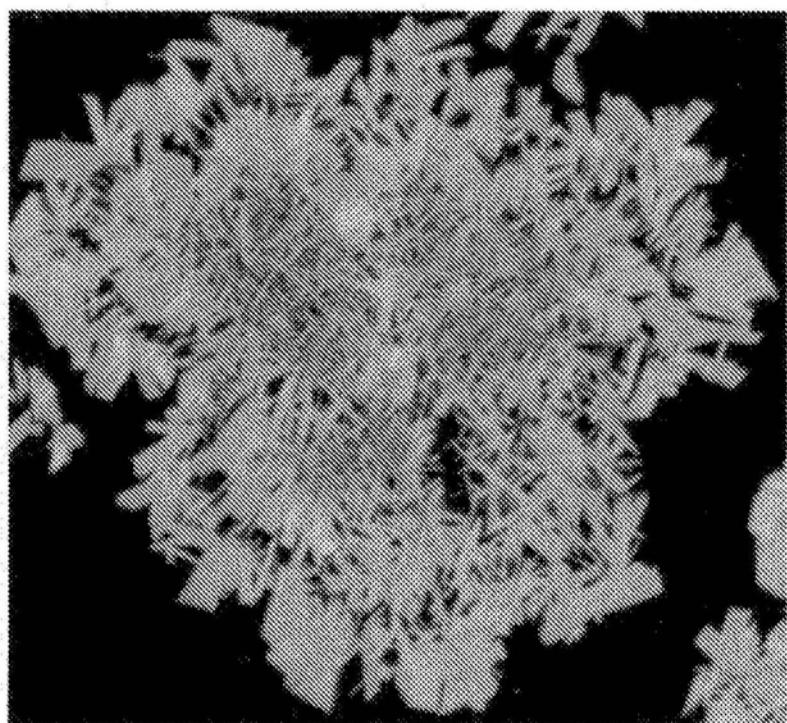


图1

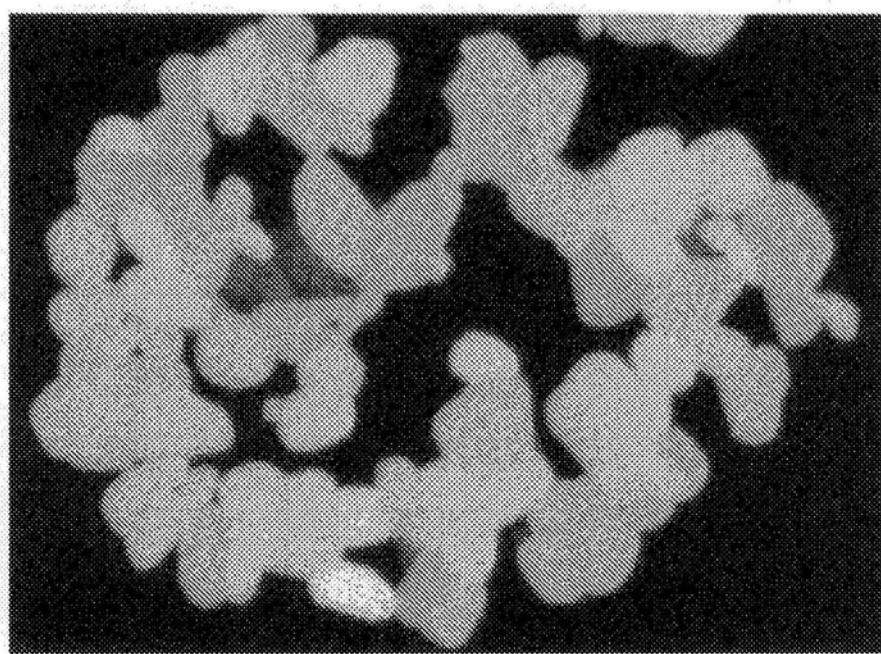


图2

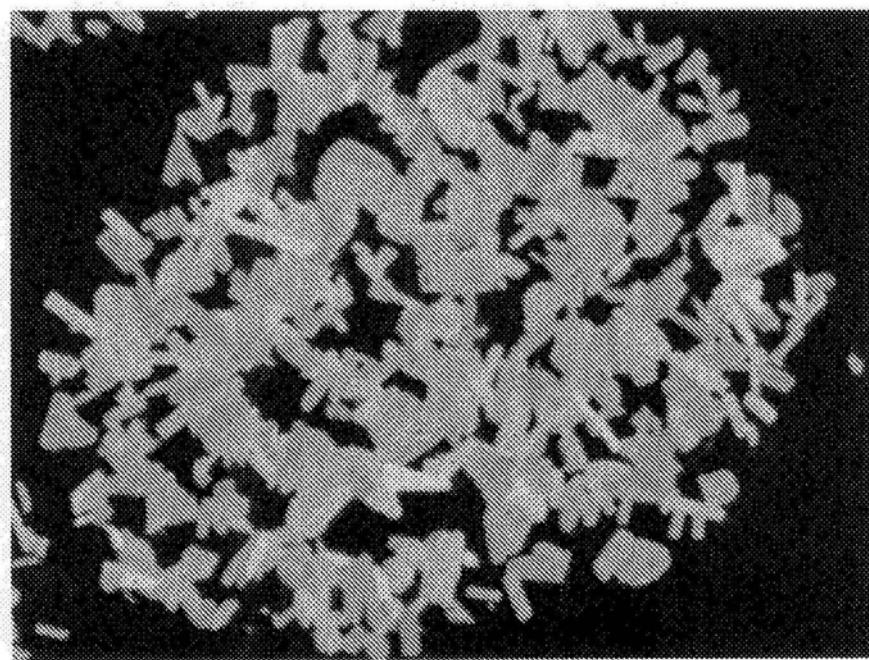


图3

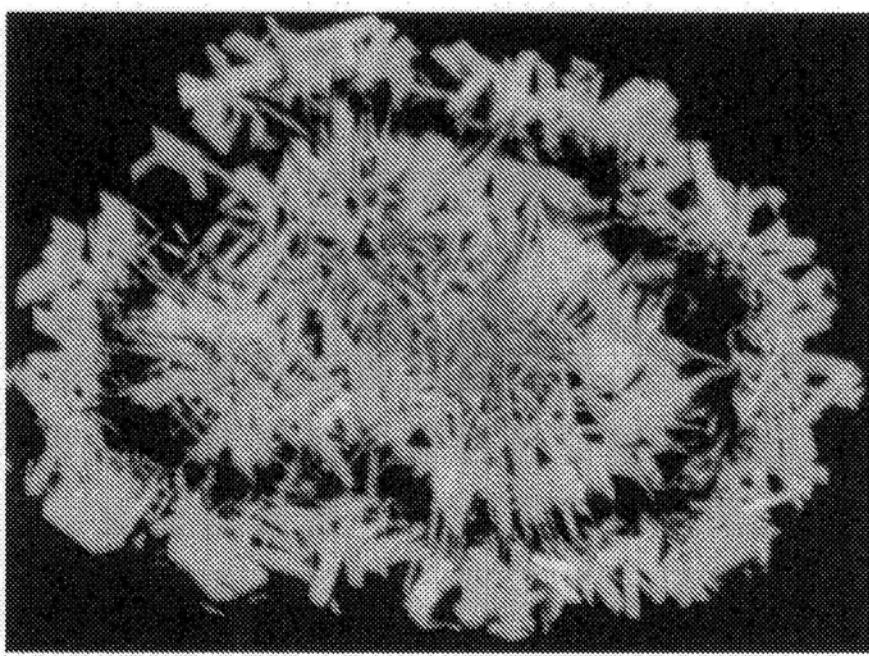


图4

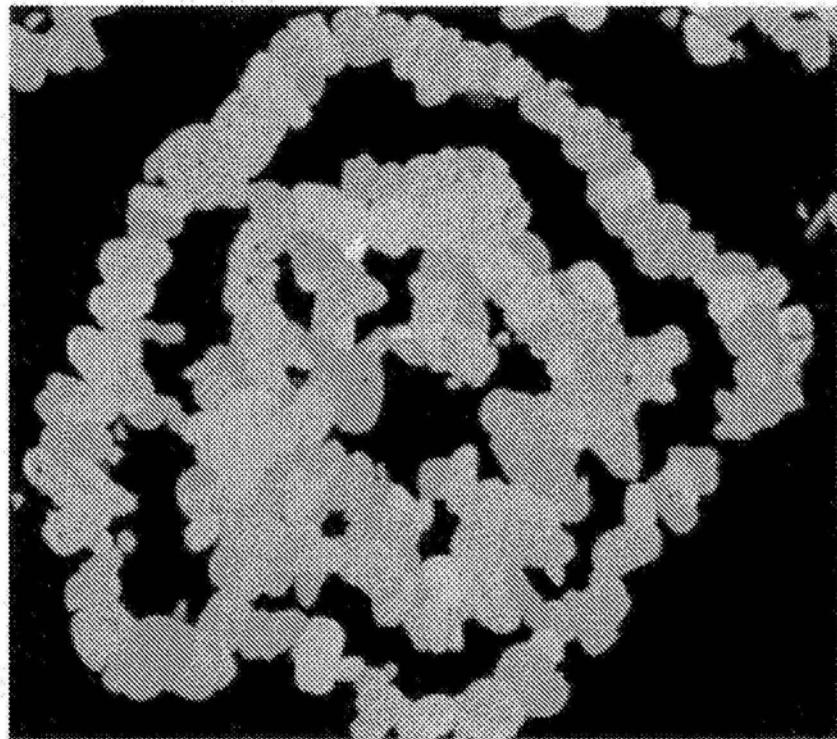


图5

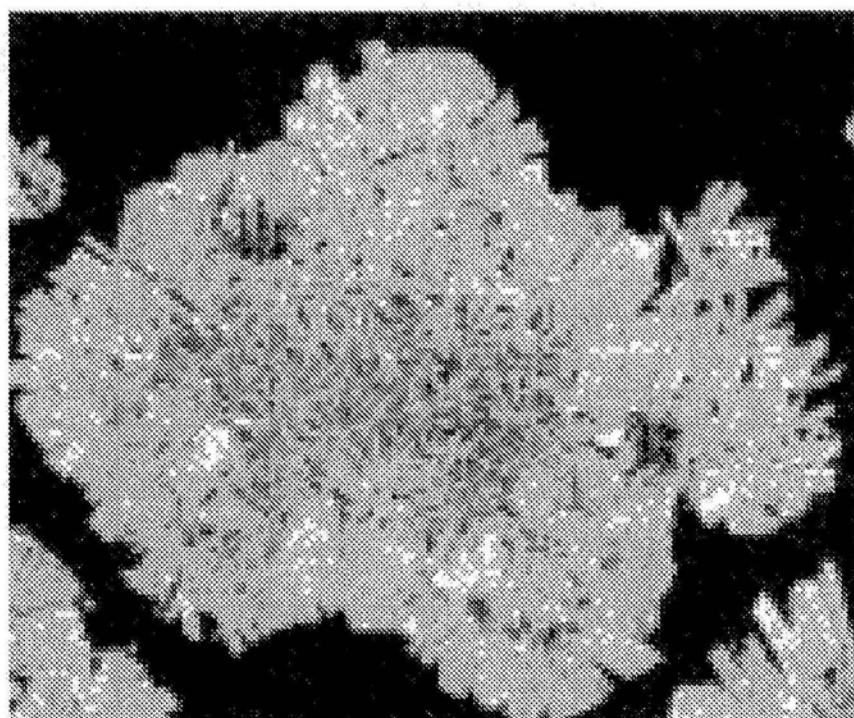


图6

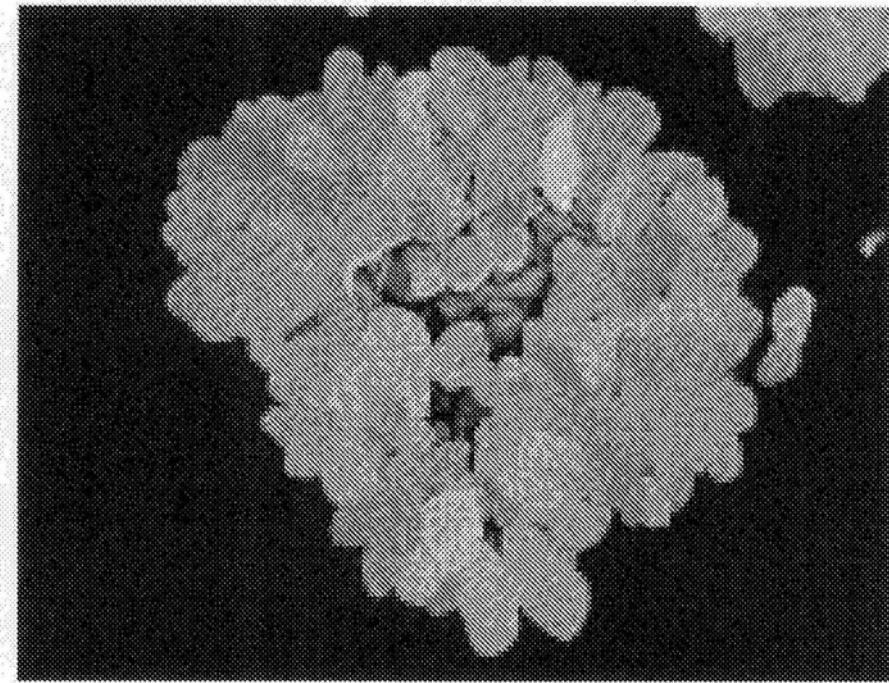


图7

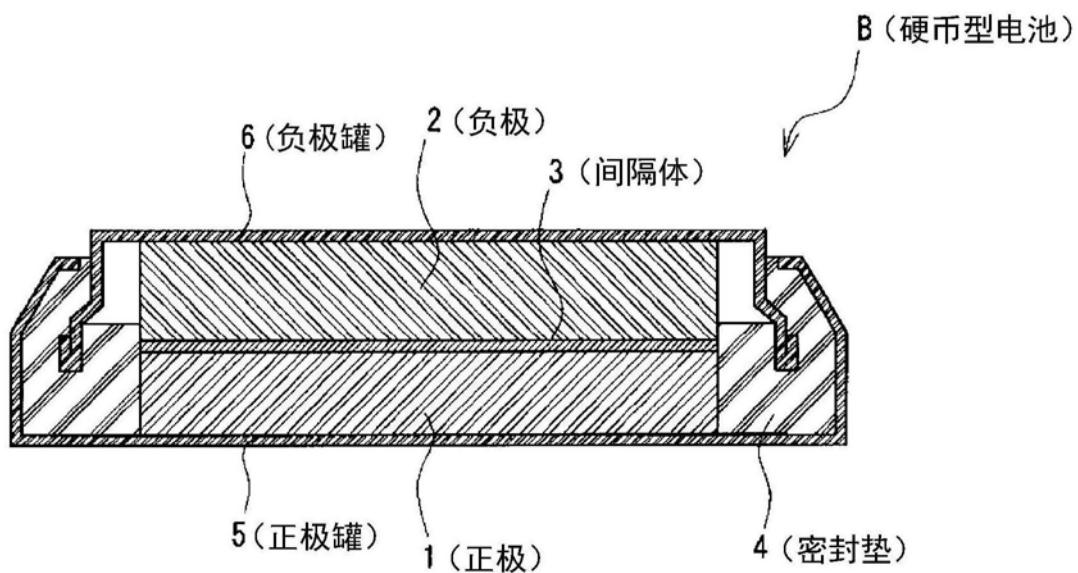


图8

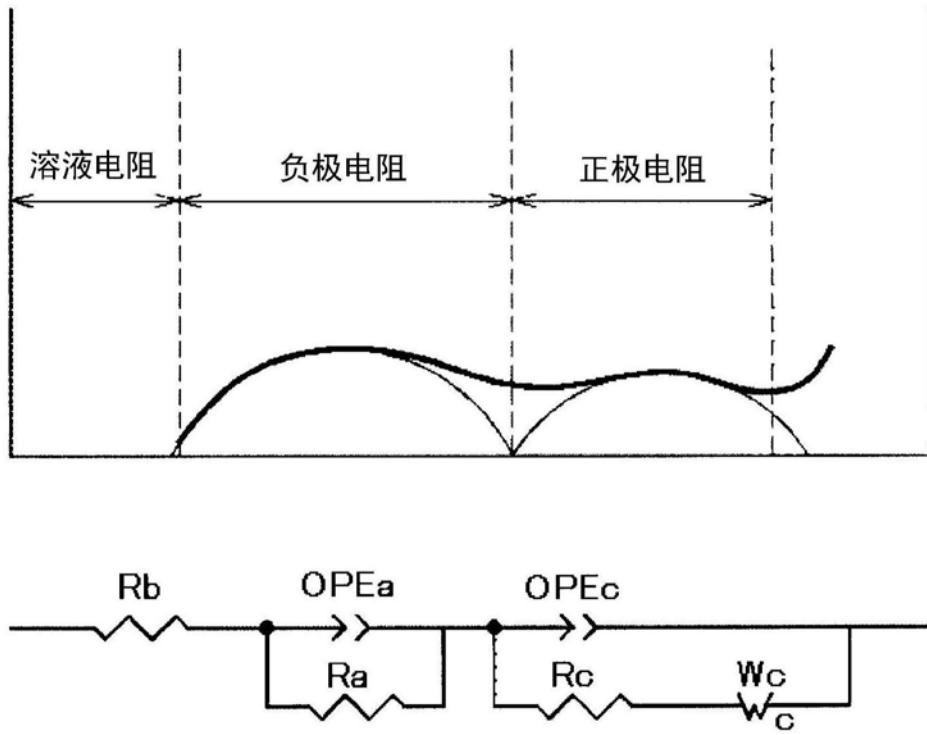


图9