

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-206554

(P2018-206554A)

(43) 公開日 平成30年12月27日(2018.12.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/505 (2010.01)	H O 1 M 4/505	4 G O 4 8
H O 1 M 4/525 (2010.01)	H O 1 M 4/525	5 H O 5 0
C O 1 G 53/00 (2006.01)	C O 1 G 53/00	A

審査請求 有 請求項の数 13 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2017-109342 (P2017-109342)	(71) 出願人	000226057
(22) 出願日	平成29年6月1日(2017.6.1)		日亜化学工業株式会社
			徳島県阿南市上中町岡491番地100
		(74) 代理人	100100158
			弁理士 鮫島 睦
		(74) 代理人	100138863
			弁理士 言上 恵一
		(74) 代理人	100131808
			弁理士 柳橋 泰雄
		(74) 代理人	100145104
			弁理士 膝舘 祥治
		(72) 発明者	川▲崎▼ 友興
			徳島県阿南市上中町岡491番地100
			日亜化学工業株式会社内

最終頁に続く

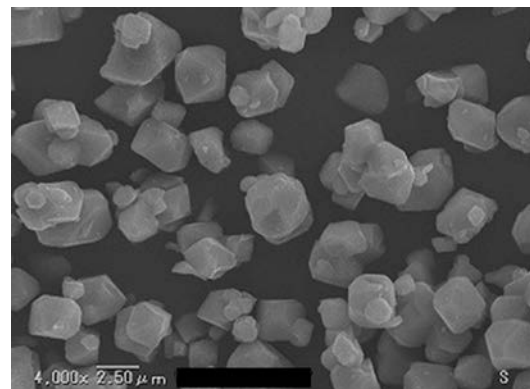
(54) 【発明の名称】 非水系電解質二次電池用正極活物質及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 耐久性と出力特性とを高いレベルで両立可能な非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法の提供。

【解決手段】 非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、ニッケル及びマンガンを含む溶液から得られた沈殿物を850℃以上1100℃未満の温度で熱処理して、第一熱処理物を得ること、前記第一熱処理物とリチウム化合物とを混合し、得られる混合物を550℃以上1000℃以下の温度で熱処理して、第二熱処理物を得ることを含む。前記第二熱処理物は、リチウム遷移金属複合酸化物粒子群を含み、前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子群は、平均粒径 D_{SEM} が0.5μm以上3μm未満であり、体積基準による累積粒度分布における50%粒径 D_{50} の電子顕微鏡観察に基づく平均粒径 D_{SEM} に対する比 D_{50}/D_{SEM} が1以上2.5以下であり、前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子は、ニッケル及びマンガンを含むスピネル構造を有する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ニッケル及びマンガンを含む溶液からニッケル及びマンガンを含む沈殿物を得ることと

、

得られる沈殿物を 850℃以上 1100℃未満の温度で熱処理して、第一熱処理物を得ることと、

前記第一熱処理物とリチウム化合物とを混合し、得られるリチウムを含む混合物を 550℃以上 1000℃以下の温度で熱処理して、第二熱処理物を得ることと、を含み、

前記第二熱処理物は、リチウム遷移金属複合酸化物粒子群を含み、

前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子群は、電子顕微鏡観察に基づく平均粒径 D_{SEM} が 0.5 μm 以上 3 μm 未満であり、体積基準による累積粒度分布における 50% 粒径 D_{50} の電子顕微鏡観察に基づく平均粒径 D_{SEM} に対する比 D_{50}/D_{SEM} が 1 以上 2.5 以下であり、

前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子は、ニッケル及びマンガンを含むスピネル構造を有する非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 2】

前記リチウムを含む混合物は、分散処理された前記第一熱処理物とリチウム化合物とを混合して得られる請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記第二熱処理物を分散処理して分散物を得ることを更に含む請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子群は、体積基準による累積粒度分布における 95% 粒径 D_{95} の 5% 粒径 D_5 に対する比 D_{95}/D_5 が 4 以下である請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 5】

前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子群は、体積基準による累積粒度分布における 90% 粒径 D_{90} の 10% 粒径 D_{10} に対する比 D_{90}/D_{10} が 2.5 以下である請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 6】

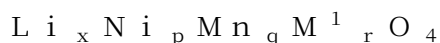
前記沈殿物は、水酸化物及び炭酸塩の少なくとも 1 種を含む請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 7】

前記第二熱処理物又は前記第二熱処理物の分散物と、ニオブ又はニオブ化合物とを混合し、得られるニオブを含む混合物を熱処理することを更に含む請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 8】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、下式で表される組成を有する請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の製造方法。



(式中、 x 、 p 、 q 及び r は、 $1 \leq x \leq 1.3$ 、 $0.3 \leq p \leq 0.6$ 、 $1.2 \leq q \leq 1.7$ 、 $0 \leq r \leq 0.2$ 、 $p + q + r \leq 2$ を満たし、 M^1 は Al、Mg、Si、Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Ga 及び Nb からなる群から選択される少なくとも 1 種である。)

【請求項 9】

電子顕微鏡観察に基づく平均粒径 D_{SEM} が 0.5 μm 以上 3 μm 未満であり、体積基準による累積粒度分布における 50% 粒径 D_{50} の電子顕微鏡観察に基づく平均粒径 D_{SEM} に対する比 D_{50}/D_{SEM} が 1 以上 2.5 以下であるリチウム遷移金属複合酸化物粒子群を含み、

前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子は、ニッケル及びマンガンを含むスピネル構造を

有する非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 10】

前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子群は、体積基準による累積粒度分布における 95% 粒径 D_{95} の 5% 粒径 D_5 に対する比 D_{95}/D_5 が 4 以下である請求項 9 に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 11】

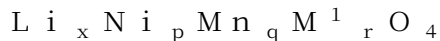
前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子群は、体積基準による累積粒度分布における 90% 粒径 D_{90} の 10% 粒径 D_{10} に対する比 D_{90}/D_{10} が 2.5 以下である請求項 9 又は 10 に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 12】

前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子群は、表面にニオブを含む付着物を有するリチウム遷移金属複合酸化物粒子を含む請求項 9 から 11 のいずれか 1 項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 13】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、下式で表される組成を有する請求項 9 から 12 のいずれか 1 項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。



(式中、 x 、 p 、 q 及び r は、 $1 \leq x \leq 1.3$ 、 $0.3 \leq p \leq 0.6$ 、 $1.2 \leq q \leq 1.7$ 、 $0 \leq r \leq 0.2$ 、 $p + q + r \leq 2$ を満たし、 M^1 は Al、Mg、Si、Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Ga 及び Nb からなる群から選択される少なくとも 1 種である。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水系電解質二次電池用正極活物質及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電気自動車等の大型動力機器用途の非水系電解質二次電池用正極活物質には、高い出力特性と高い耐久性が同時に求められている。高い出力特性を得るには、多くの一次粒子が凝集した二次粒子の構造を有する正極活物質であって、二次粒子内部を中空構造にして高 BET 化すること、凝集した二次粒子の一次粒子サイズを小さくすること等が有効である。しかしながら、そのような正極活物質では、電極を形成する際の加圧処理、充放電時の膨張収縮等により二次粒子に割れが生じる場合があり、耐久性に改良の余地があった。

【0003】

上記に関連して平均一次粒子径が 3 から 20 μm 、平均二次粒子径が 2.5 から 40 μm であり、平均一次粒子径と平均二次粒子径との比が 0.5 から 1.2 であるマンガン酸リチウム粒子粉末からなる正極活物質が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。また走査型電子顕微鏡（SEM）観察の平均一次粒径に対する体積基準粒度分布による D_{50} の比率が 1 から 6 であるスピネル型リチウムマンガンニッケル含有複合酸化物が提案されている（例えば、特許文献 2 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2003-272629 号公報

【特許文献 2】国際公開第 2014/030764 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、従来技術の正極活物質においては、非水電解質二次電池における耐久性と出力特性とを十分に高いレベルで両立できない場合があった。本発明に係る一実施形態

10

20

30

40

50

の課題は、耐久性と出力特性とを高いレベルで両立可能な非水系電解質二次電池用正極活物質及びその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

前記課題を解決するための具体的手段は以下の通りであり、本発明は以下の態様を包含する。

第一態様は、ニッケル及びマンガンを含む溶液からニッケル及びマンガンを含む沈殿物を得ることと、得られる沈殿物を850℃以上1100℃未満の温度で熱処理して、第一熱処理物を得ることと、前記第一熱処理物とリチウム化合物とを混合し、得られるリチウムを含む混合物を550℃以上1000℃以下の温度で熱処理して、第二熱処理物を得ることと、を含む非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。前記第二熱処理物は、リチウム遷移金属複合酸化物粒子群を含み、前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子群は、電子顕微鏡観察に基づく平均粒径 D_{SEM} が0.5μm以上3μm未満であり、体積基準による累積粒度分布における50%粒径 D_{50} の電子顕微鏡観察に基づく平均粒径 D_{SEM} に対する比 D_{50}/D_{SEM} が1以上2.5以下であり、前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子は、ニッケル及びマンガンを含むスピネル構造を有する。

10

【0007】

第二態様は、電子顕微鏡観察に基づく平均粒径 D_{SEM} が0.5μm以上3μm未満であり、体積基準による累積粒度分布における50%粒径 D_{50} の電子顕微鏡観察に基づく平均粒径 D_{SEM} に対する比 D_{50}/D_{SEM} が1以上2.5以下であるリチウム遷移金属複合酸化物粒子群を含み、前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子は、ニッケル及びマンガンを含むスピネル構造を有する非水系電解質二次電池用正極活物質である。

20

【発明の効果】

【0008】

本発明に係る一実施形態によれば、耐久性と出力特性とを高いレベルで両立可能な非水系電解質二次電池用正極活物質及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】実施例1に係るリチウム遷移金属複合酸化物粒子のSEM画像の一例である。

【図2】比較例1に係るリチウム遷移金属複合酸化物粒子のSEM画像の一例である。

30

【図3】実施例2に係るリチウム遷移金属複合酸化物粒子のSEM画像の一例である。

【図4】比較例2に係るリチウム遷移金属複合酸化物粒子のSEM画像の一例である。

【図5】比較例3に係るリチウム遷移金属複合酸化物粒子のSEM画像の一例である。

【図6】比較例4に係るリチウム遷移金属複合酸化物粒子のSEM画像の一例である。

【図7】実施例3に係るリチウム遷移金属複合酸化物粒子のSEM画像の一例である。

【図8A】330℃で熱処理されたニッケルマンガン複合酸化物粒子のSEM画像の一例である。

【図8B】800℃で熱処理されたニッケルマンガン複合酸化物粒子のSEM画像の一例である。

【図8C】850℃で熱処理されたニッケルマンガン複合酸化物粒子のSEM画像の一例である。

40

【図8D】950℃で熱処理されたニッケルマンガン複合酸化物粒子のSEM画像の一例である。

【図8E】950℃で熱処理されたニッケルマンガン複合酸化物粒子のSEM画像の一例である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明の実施の形態について説明する。ただし、以下に示す実施の形態は、本発明の技術思想を具体化するためのものであって、本発明を以下の非水系電解質二次電池用正極活物質及びその製造方法に限定するものではない。なお、本明細書において組成物中

50

の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。また以下に記載される pH は 25℃において測定される値とする。

【0011】

非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法

本実施形態に係る非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、ニッケル及びマンガンを含む溶液からニッケル及びマンガンを含む沈殿物を得ること（以下、「沈殿物生成工程」ともいう）と、得られる沈殿物を 850℃以上 1100℃未満の温度で熱処理して、第一熱処理物を得ること（以下、第一熱処理工程ともいう）と、前記第一熱処理物とリチウム化合物とを混合し、得られるリチウムを含む混合物を 550℃以上 1000℃以下の温度で熱処理して、第二熱処理物を得ること（以下、第二熱処理工程ともいう）と、を含む製造方法である。前記第二熱処理物は、リチウム遷移金属複合酸化物粒子群を含み、前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子群は、電子顕微鏡観察に基づく平均粒径 D_{SEM} が 0.5 μm 以上 3 μm 未満であり、体積基準による累積粒度分布における 50% 粒径 D_{50} の電子顕微鏡観察に基づく平均粒径 D_{SEM} に対する比 D_{50}/D_{SEM} が 1 以上 2.5 以下である。前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子は、ニッケル及びマンガンを含み、スピネル構造を有する。

10

【0012】

ニッケル及びマンガンを含む沈殿物を特定の温度で熱処理して、第一熱処理物を得てから、第一熱処理物をリチウム化合物とともに特定の温度で熱処理して、リチウム遷移金属複合酸化物粒子群を含む第二熱処理物を製造することで、平均粒径 D_{SEM} が 0.5 μm 以上 3 μm 未満と従来技術に比べて小さく、 D_{50}/D_{SEM} が 1 以上 2.5 以下と 1 個の一次粒子からなるか、少ない数の一次粒子からなるリチウム遷移金属複合酸化物粒子を効率的に製造することができる。ニッケル及びマンガンを含む沈殿物は、複数の一次粒子が集合した二次粒子からできており、これら沈殿物を熱処理することで粒子同士が焼結し、構成する一次粒子の数が減少した二次粒子であって、一次粒子が大きくなった複合酸化物粒子群を得ることができる。本実施形態においては、第一熱処理工程の熱処理温度を特定の範囲にすることにより、目的とする平均粒径のリチウム遷移金属複合酸化物粒子群を得るのに適した大きさの一次粒子を含む複合酸化物粒子群を得ることができる。また、第一熱処理工程で得られた複合水酸化物粒子は粒子同士の焼結度合が弱く、リチウム遷移金属複合酸化物粒子を形成した際に、得られる第二熱処理物の解砕性が向上し、 D_{50}/D_{SEM} が特定の範囲になり易くなると考えられる。

20

30

【0013】

本実施形態に係るリチウム遷移金属複合酸化物粒子は、一次粒子間の接触粒界が少なく粒子径が揃っていることで、電極を作製する際に、高圧でプレスした場合でも粒子が崩壊することが抑制され、粒子間の空隙を均質化することができると考えられる。また二次電池を構成した場合、粒子間の空隙には電解質が充填されてリチウムイオンの拡散経路となるが、その拡散経路の大きさが揃うことで粒子ごとの充放電ムラを抑えることができると考えられる。これらにより一次粒子間の接触粒界が少ないリチウム遷移金属複合酸化物粒子でも極板充填性を担保しつつ優れた出力特性を達成することができると考えられる。さらに接触粒界が少ないことから、充放電サイクルに伴う粒子の崩壊が抑制されるため、優れた耐久性を示すと考えられる。

40

【0014】

ここで、電子顕微鏡観察に基づく平均粒径 D_{SEM} は、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用い、粒径に応じて 1000 から 10000 倍の範囲で観察し、粒子の輪郭が確認できる粒子を 100 個選択し、選択された粒子について画像処理ソフトウェアを用いて球換算径を算出し、得られた球換算径の算術平均値として求められる。また、50% 粒径 D_{50} は、レーザー回折式粒径分布測定装置を用いて、湿式条件で測定される体積基準の累積粒度分布において、小径側からの累積 50% に対応する粒径として求められる。同様に、後述する 95% 粒径 D_{95} 、90% 粒径 D_{90} 、10% 粒径 D_{10} 及び 5% 粒径 D_5 は、それ

50

ぞれ小径側からの累積 95%、累積 90%、累積 10% 及び累積 5% に対応する粒径として求められる。

【0015】

沈殿物生成工程

沈殿物生成工程では、ニッケル及びマンガンを含む溶液からニッケル及びマンガンを含む沈殿物を、共沈法を用いて得る。沈殿物生成工程で得られる沈殿物は、ニッケル及びマンガンをも所望の比率で含む複合水酸化物及び複合炭酸塩の少なくとも 1 種を含むことが好ましい。沈殿物生成工程は例えば、種生成工程と晶析工程とを含むことができる。なお、沈殿物生成工程については、例えば、特開 2003-292322 号公報、特開 2011-116580 号公報等の記載を参照することができる。

10

【0016】

種生成工程では、所望の構成でニッケルイオン及びマンガンイオンを含む混合溶液の pH を、例えば 11 から 13 に調整することで種晶を含む液媒体を調製する。種晶は例えば、ニッケル及びマンガンをも所望の比率で含む水酸化物粒子を含むことができる。混合溶液は、ニッケル塩とマンガン塩とをも所望の割合で水に溶解することで調製できる。ニッケル塩及びマンガン塩としては例えば、硫酸塩、硝酸塩、塩酸塩等を挙げることができる。混合溶液は、ニッケル塩及びマンガン塩に加えて、必要に応じて他の金属塩を含んでもよい。種生成工程における温度は例えば 40℃ から 80℃ とすることができる。種生成工程における雰囲気は、低酸化性雰囲気とすることができ、例えば酸素濃度を 10 体積% 以下に維持することが好ましい。

20

【0017】

晶析工程では、生成した種晶を成長させて所望の特性を有するニッケル及びマンガンを含む粒子群として沈殿物を得る。種晶の成長は例えば、種晶を含む液媒体に、その pH を例えば 7 から 12、好ましくは 7.5 から 11.5 に維持しつつ、ニッケルイオン及びマンガンイオンを含む混合溶液を添加することで行うことができる。混合溶液の添加時間は例えば 1 から 24 時間であり、好ましくは 3 から 18 時間である。晶析工程における温度は例えば 40℃ から 80℃ とすることができる。晶析工程における雰囲気は種生成工程と同様である。

【0018】

沈殿物生成工程における pH の調整は、硫酸水溶液、硝酸水溶液等の酸性水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、アンモニア水等のアルカリ性水溶液などを用いて行うことができる。

30

【0019】

また沈殿物生成工程では pH の調整に加えて炭酸を導入してもよい。炭酸を導入することで一次粒子がより小さいニッケル及びマンガンを含む炭酸塩を沈殿物として得ることができるため、 D_{SEM} が小さい第二熱処理物を得やすい。炭酸の導入は例えば、炭酸ガスの導入で行ってもよく、炭酸塩又はその水溶液を添加することで行ってもよい。炭酸の導入量は目的とする沈殿物の量に応じて適宜選択すればよい。

【0020】

晶析工程は、ニッケル及びマンガンを含む沈殿物の平均粒径が所望の範囲になるように行うことが好ましい。沈殿物の平均粒径は例えば、0.1 μm 以上であり、好ましくは 1 μm 以上である。また沈殿物の平均粒径は例えば、10 μm 以下であり、好ましくは 6 μm 以下である。沈殿物の平均粒径は、体積基準の累積粒度分布における小径側からの累積 50% に対応する D_{50} として測定される。

40

【0021】

第一熱処理工程

第一熱処理工程では、沈殿物生成工程で得られる沈殿物を 850℃ 以上 1100℃ 未満の温度で熱処理して第一熱処理物を得る。熱処理の温度は、好ましくは 900℃ 以上又は 950℃ 以上である。また好ましくは 1080℃ 以下又は 1060℃ 以下である。前記温度範囲で熱処理することで、リチウム遷移金属複合酸化物粒子の製造に好適な複合酸化物

50

粒子を得ることができる。

【0022】

熱処理は、例えば室温から所定の温度にまで昇温した後、所定時間その温度を維持することで行うことができる。所定温度までの昇温速度は、例えば1. 5℃/分から10℃/分とすることができる。

【0023】

第一熱処理工程における熱処理時間は、例えば0. 5時間以上であり、好ましくは5時間以上である。また例えば72時間以下であり、好ましくは48時間以下である。熱処理の雰囲気は例えば、大気雰囲気とすることができる。第一熱処理工程は、例えばボックス炉やロータリーキルン炉、プッシャー炉、ローラーハースキルン炉等を用いて行うことができる。

10

【0024】

第一熱処理工程に供される沈殿物は、乾燥処理されていてもよい。乾燥処理は、沈殿物に含まれる水分の少なくとも一部を除去できればよく、好ましくは沈殿物の水分含量を10重量%以下とする。乾燥処理は例えば850℃未満の温度で加熱して行うことができ、好ましくは500℃以下、より好ましくは350℃以下で加熱することができる。また乾燥処理の温度は例えば100℃以上であり、好ましくは200℃以上である、乾燥処理の時間は例えば0. 5時間から48時間とすることができる、好ましくは5時間から24時間である。熱処理の雰囲気は例えば、大気雰囲気とすることができる。また減圧下で乾燥処理を行ってもよい。

20

【0025】

熱処理して得られる第一熱処理物には、必要に応じて解砕処理、分散処理、分級処理等を行ってもよい。第一熱処理物が少なくとも分散処理されていることで、所望の粒度分布等を有するリチウム遷移金属複合酸化物粒子をより効率的に製造することができる。第一熱処理物に分散処理を行う場合、第一熱処理物に含まれる複合酸化物粒子を構成する一次粒子が破碎されないように行うことが好ましい。分散処理は、ジェットミル、樹脂製ボールミル、ローラーミル、ピンミル、遊星ミル等を用いて行うことができる。分散処理をジェットミルで行う場合、分散条件としては供給圧を0. 1MPaから0. 6MPaとし、粉碎圧を0. 1MPaから0. 6MPaとして行うことができる。また分級処理を行う場合、例えば、所望の目開きを有する乾式篩いを用いることができる。

30

【0026】

第一熱処理物は例えば、ニッケル及びマンガンを含む複合酸化物粒子群を含む。複合酸化物粒子群の、体積基準の累積粒度分布における50%粒径 D_{50} は、例えば1μm以上5μm以下であり、好ましくは1. 1μm以上4μm以下である。また体積基準の累積粒度分布における10%粒径 D_{10} 及び90%粒径 D_{90} は、 D_{10} が例えば0. 5μm以上3μm以下であり、好ましくは0. 6μm以上2μm以下であり、 D_{90} が例えば2μm以上7μm以下であり、好ましくは2. 1μm以上5μm以下である。また、10%粒径 D_{10} に対する90%粒径 D_{90} の比 D_{90}/D_{10} は、粒度分布の広がりを示し、値が小さいほど粒子の粒径がそろっていることを示す。 D_{90}/D_{10} は、例えば3以下であり、好ましくは2. 5以下である。複合酸化物粒子群の粒度分布が上記範囲であると良好な特性を有するリチウム遷移金属複合酸化物粒子をより効率的に製造することができる。 D_{90}/D_{10} の下限は、例えば1. 2以上である。

40

【0027】

第二熱処理工程

第二熱処理工程では、第一熱処理物とリチウム化合物とを混合して得られるリチウムを含む混合物（以下、「第一混合物」ともいう）を、550℃以上1000℃以下の温度で熱処理して第二熱処理物を得る。得られる第二熱処理物は、リチウム遷移金属複合酸化物粒子群を含み、リチウム遷移金属複合酸化物粒子群は、電子顕微鏡観察に基づく平均粒径 D_{SEM} が0. 5μm以上3μm未満であり、体積基準による累積粒度分布における50%粒径 D_{50} の電子顕微鏡観察に基づく平均粒径 D_{SEM} に対する比 D_{50}/D_{SEM} が

50

1以上2.5以下である。またリチウム遷移金属複合酸化物粒子群を構成するリチウム遷移金属複合酸化物粒子は、ニッケル及びマンガンを含むスピネル構造を有する。特定の粒子特性を有するリチウム遷移金属複合酸化物粒子群を含む非水系電解質二次電池用正極活物質を用いて非水系電解質二次電池を構成することで、耐久性と出力特性とを高いレベルで両立することが可能になる。

【0028】

第一熱処理物と混合するリチウム化合物リチウム化合物としては、例えば、水酸化リチウム、炭酸リチウム、酸化リチウム等を挙げることができる。混合に用いるリチウム化合物の粒径は、体積基準による累積粒度分布の50%粒径として例えば、0.1 μm 以上100 μm 以下であり、2 μm 以上20 μm 以下が好ましい。

10

【0029】

第一混合物における第一熱処理物を構成する金属元素の総モル数に対するリチウムの総モル数の比は例えば、0.5以上0.65以下であり、0.55以上0.63以下が好ましい。第一熱処理物とリチウム化合物との混合は、例えば、高速せん断ミキサー等を用いて行うことができる。

【0030】

第一混合物は、リチウム、ニッケル及びマンガン以外の他の金属をさらに含んでもよい。他の金属としては、Al、Mg、Si、Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Nb等が挙げられ、これらからなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、Al、Ti、Cr、Fe、Coからなる群から選択される少なくとも1種がより好ましい。第一混合物が、他の金属を含む場合、他の金属の単体又は金属化合物を第一熱処理物及びリチウム化合物と共に混合することで、第一混合物を得ることができる。他の金属を含む金属化合物としては、酸化物、水酸化物、塩化物、窒化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、蔞酸塩等を挙げることができる。

20

【0031】

第一混合物が、他の金属を含む場合、第一熱処理物を構成する金属元素の総モル数と他の金属の総モル数との比は例えば、1:0.015から1:0.1であり、1:0.025から1:0.05が好ましい。

【0032】

第一混合物の熱処理温度は、550 $^{\circ}\text{C}$ 以上1000 $^{\circ}\text{C}$ 以下であるが、600 $^{\circ}\text{C}$ 以上950 $^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましく、750 $^{\circ}\text{C}$ 以上950 $^{\circ}\text{C}$ 以下がより好ましい。リチウムを含む混合物の熱処理は、単一の温度で行ってもよいが、高電圧時における放電容量の点から複数の温度で行うほうがより好ましい。複数の温度で熱処理する場合、例えば750 $^{\circ}\text{C}$ 以上1000 $^{\circ}\text{C}$ 以下で熱処理を行い、次いで550 $^{\circ}\text{C}$ 以上750 $^{\circ}\text{C}$ 未満で熱処理を行うことができる。熱処理の時間は例えば、0.5時間から48時間であり、複数の温度で熱処理を行う場合は、それぞれ0.2時間から47時間とすることができる。

30

【0033】

熱処理の雰囲気は、大気中であっても、酸素を含む雰囲気中であってもよい。熱処理は、例えばボックス炉やロータリーキルン炉、プッシュャー炉、ローラーハースキルン炉等を用いて行うことができる。

40

【0034】

熱処理して得られる第二熱処理物には、必要に応じて解砕処理、分散処理、分級処理等を行ってもよい。これにより所望のリチウム遷移金属複合酸化物粒子群を得ることができる。第二熱処理物に分散処理を行う場合、第二熱処理物に含まれるリチウム遷移金属複合酸化物粒子を構成する一次粒子が破碎されないように行うことが好ましい。分散処理は、ジェットミル、樹脂製ボールミル、ローラーミル、ピンミル、遊星ミル等を用いて行うことができる。分散処理をジェットミルで行う場合、分散条件としては供給圧を0.1MPaから0.6MPaとし、粉碎圧を0.1MPaから0.6MPaとして行うことができる。また分級処理を行う場合、例えば、所望の目開きを有する乾式篩を用いることができる。

50

【0035】

第二熱処理物に含まれるリチウム遷移金属複合酸化物粒子群は、 D_{SEM} が $0.5\mu m$ 以上 $3\mu m$ 未満であるが、出力特性の点から、 $0.7\mu m$ 以上 $2.5\mu m$ 以下であることが好ましく、 $1\mu m$ 以上 $2\mu m$ 以下であることがより好ましい。また50%粒径 D_{50} の D_{SEM} に対する比 D_{50}/D_{SEM} が1以上2.5以下であるが、 D_{50}/D_{SEM} が1の場合、単一粒子であることを示し、1に近づくほど、構成される一次粒子の数が少ないことを示す。 D_{50}/D_{SEM} は、耐久性の点から、2以下であることが好ましい。またリチウム遷移金属複合酸化物粒子群は、体積基準による累積粒度分布における95%粒径 D_{95} の5%粒径 D_5 に対する比 D_{95}/D_5 は、粒度分布の広がりを示し、値が小さいほど粒子の粒径がそろっていることを示す。 D_{95}/D_5 は、4以下であることが好ましく、3以下であることがより好ましい。比 D_{95}/D_5 の下限は例えば1.1以上である。さらに体積基準による累積粒度分布における90%粒径 D_{90} の10%粒径 D_{10} に対する比 D_{90}/D_{10} が2.5以下であることが好ましく、2.3以下であることがより好ましい。比 D_{90}/D_{10} の下限は例えば1.1以上である。

10

【0036】

比 D_{95}/D_5 及び/又は比 D_{90}/D_{10} が特定の範囲であるリチウム遷移金属複合酸化物粒子群は、粒子サイズが揃っていることから、高電流密度で充放電を行った場合でも一部の粒子に電流が集中することによる粒子ごとの充放電深度のムラを抑えられるため、電流集中による抵抗増大を抑制しつつサイクルによる局所劣化が抑えられると考えられる。

20

【0037】

ニオブ付着工程

本実施形態に係る非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、第二熱処理物又は第二熱処理物の分散物（以下、併せて単に「第二熱処理物」ともいう）と、ニオブ単体又はニオブ化合物とを混合し、得られるニオブを含む混合物（以下、「第二混合物」ともいう）を熱処理することを更に含んでもよい。これにより、第二熱処理物に含まれるリチウム遷移金属複合酸化物粒子の表面にニオブを含む付着物が付与される。ニオブを含む付着物を有するリチウム遷移金属複合酸化物粒子を含む非水系電解質二次電池用正極活物質を用いて構成される非水系電解質二次電池は、より優れた耐久性を示すことができる。

30

【0038】

第二混合物に含まれるニオブ化合物としては、酸化ニオブ、塩化ニオブ、窒化ニオブ、炭化ニオブ、蔞酸ニオブ、ニオブアルコキシド等を挙げることができる。混合に用いるニオブ単体又はニオブ化合物の粒径は、体積基準による累積粒度分布の50%粒径として例えば、 $0.001\mu m$ 以上 $1\mu m$ 以下であり、 $0.005\mu m$ 以上 $0.1\mu m$ 以下が好ましい。第二混合物におけるリチウム遷移金属複合酸化物に対するニオブの混合比率は、金属ニオブとして、例えば0.1モル%以上3モル%以下であり、0.5モル%以上2モル%以下が好ましい。

【0039】

第二熱処理物とニオブ単体又はニオブ化合物との混合は、例えば、第二熱処理物をミキサーで攪拌しながら、ニオブを含む分散物を添加して行うことができる。

40

【0040】

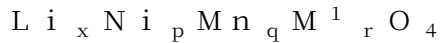
得られる第二混合物は、熱処理されてニオブを含む付着物を有するリチウム遷移金属複合酸化物粒子を含む第三熱処理物が得られる。第二混合物の熱処理温度は、例えば $300^\circ C$ 以上 $800^\circ C$ 以下であり、 $350^\circ C$ 以上 $700^\circ C$ 以下が好ましい。熱処理の時間は例えば、0.5時間から48時間である。熱処理の雰囲気は、大気中であっても、酸素を含む雰囲気中であってもよい。熱処理は、例えばボックス炉やロータリーキルン炉、プッシュャー炉、ローラーハースキルン炉等を用いて行うことができる。熱処理して得られる第三熱処理物には、必要に応じて解砕処理、分散処理、分級処理等を行ってもよい。

【0041】

本実施形態において、第二熱処理物に含まれるリチウム遷移金属複合酸化物粒子を構成

50

するリチウム遷移金属複合酸化物は、ニッケル及びマンガンを含むスピネル構造を有し、下式で表される組成を有することが好ましい。



(式中、 x 、 p 、 q 及び r は、 $1 \leq x \leq 1.3$ 、 $0.3 \leq p \leq 0.6$ 、 $1.2 \leq q \leq 1.7$ 、 $0 \leq r \leq 0.2$ 、 $p+q+r \leq 2$ を満たし、 M^1 はAl、Mg、Si、Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Ga及びNbからなる群から選択される少なくとも1種である。

【0042】

リチウム遷移金属複合酸化物が特定の組成を有することで、耐久性と出力特性により優れる非水系電解質二次電池を構成することができる。

【0043】

非水系電解質二次電池用正極活物質

本実施形態に係る非水系電解質二次電池用正極活物質（以下、単に「正極活物質」ともいう）は、電子顕微鏡観察に基づく平均粒径 D_{SEM} が $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $3 \mu\text{m}$ 未満であり、体積基準による累積粒度分布における50%粒径 D_{50} の電子顕微鏡観察に基づく平均粒径 D_{SEM} に対する比 D_{50}/D_{SEM} が1以上2.5以下であるリチウム遷移金属複合酸化物粒子群を含む。リチウム遷移金属複合酸化物粒子群の平均粒径 D_{SEM} は、 $1 \mu\text{m}$ 以上 $2 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、比 D_{50}/D_{SEM} が1以上2以下であることもまた好ましい。特定の粒子特性を有するリチウム遷移金属複合酸化物粒子群を含む正極活物質は、これを用いて非水系電解質二次電池を構成することで、耐久性と出力特性を高いレベルで両立することができる。

【0044】

正極活物質に含まれるリチウム遷移金属複合酸化物粒子群は、体積基準による累積粒度分布における95%粒径 D_{95} の5%粒径 D_5 に対する比 D_{95}/D_5 が4以下であることが好ましく、3以下であることがより好ましい。比 D_{95}/D_5 の下限は例えば1.1以上である。また、リチウム遷移金属複合酸化物粒子群は、体積基準による累積粒度分布における90%粒径 D_{90} の10%粒径 D_{10} に対する比 D_{90}/D_{10} が2.5以下であることが好ましく、2.3以下であることがより好ましい。比 D_{90}/D_{10} の下限は例えば1.1以上である。

【0045】

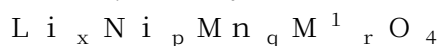
比 D_{95}/D_5 及び／又は比 D_{90}/D_{10} が特定の範囲であるリチウム遷移金属複合酸化物粒子群は、粒子サイズが揃っていることから、高電流密度で充放電を行った場合でも一部の粒子に電流が集中することによる粒子ごとの充放電深度のムラを抑えられるため、電流集中による抵抗増大を抑制しつつサイクルによる局所劣化が抑えられると考えられる。

【0046】

正極活物質に含まれるリチウム遷移金属複合酸化物粒子群は、表面にニオブを含む付着物を有するリチウム遷移金属複合酸化物粒子を含むことが好ましい。これにより、正極活物質を用いて構成される非水系電解質二次電池は、より優れた耐久性を示すことができる。

【0047】

正極活物質に含まれるリチウム遷移金属複合酸化物粒子を構成するリチウム遷移金属複合酸化物は、ニッケル及びマンガンを含むスピネル構造を有し、下式で表される組成を有することが好ましい。



(式中、 x 、 p 、 q 及び r は、 $1 \leq x \leq 1.3$ 、 $0.3 \leq p \leq 0.6$ 、 $1.2 \leq q \leq 1.7$ 、 $0 \leq r \leq 0.2$ 、 $p+q+r \leq 2$ を満たし、 M^1 はAl、Mg、Si、Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Ga及びNbからなる群から選択される少なくとも1種である。

【0048】

本実施形態に係る正極活物質は、例えば、既述の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法で製造することができる。

【0049】

非水系電解質二次電池用電極

非水系電解質二次電池用電極は、集電体と、集電体上に配置され、前記製造方法で製造される非水系電解質二次電池用正極活物質を含む正極活物質層とを備える。係る電極を備える非水系電解質二次電池は、高い耐久性と高い出力特性とを達成することができる。

【0050】

集電体の材質としては例えば、アルミニウム、ニッケル、ステンレス等が挙げられる。正極活物質層は、上記の正極活物質、導電材、結着剤等を溶媒と共に混合して得られる正極合剤を集電体上に塗布し、乾燥処理、加圧処理等を行うことで形成することができる。導電材としては例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、アセチレンブラック等が挙げられる。結着剤としては例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミドアクリル樹脂等が挙げられる。

【0051】

非水系電解質二次電池

非水系電解質二次電池は、上記非水系電解質二次電池用電極を備える。非水系電解質二次電池は、非水系電解質二次電池用電極に加えて、非水系二次電池用負極、非水系電解質、セパレータ等を備えて構成される。非水系電解質二次電池における、負極、非水系電解質、セパレータ等については例えば、特開2002-075367号公報、特開2011-146390号公報、特開2006-12433号公報（これらは、その開示内容全体が参照により本明細書に組み込まれる）等に記載された、非水系電解質二次電池用のためのものを適宜用いることができる。

【実施例】

【0052】

以下、本発明に係る実施例を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0053】

（実施例1）

まず以下の実施例及び比較例における物性の測定方法について説明する。

5%粒径 D_5 、10%粒径 D_{10} 、50%粒径 D_{50} 、90%粒径 D_{90} 及び95%粒径 D_{95} については、レーザー回折式粒径分布測定装置（（株）島津製作所製SALD-3100）を用いて、体積基準の累積粒度分布を測定し、小径側からの累積5%、10%、50%、90%及び95%に対応する粒径としてそれぞれの粒径を求めた。

電子顕微鏡観察に基づく平均粒径 D_{SEM} は、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、1000倍から10000倍で観察した画像において、粒子の輪郭が確認できる粒子を100個選択し、選択された粒子について画像処理ソフトウェア（ImageJ）を用いて球換算径を算出し、得られた球換算径の算術平均値として求めた。以下では、 D_5 、 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 、 D_{95} 及び D_{SEM} を併せて平均粒径等とも称する。

【0054】

（実施例1）

（種生成工程）

まず、反応槽内に、水を30kg入れて攪拌しながら、窒素ガスを流通し、槽内温度を50℃に設定した。反応槽内空間の酸素濃度を10体積%以下に保持した後、25質量%水酸化ナトリウム水溶液を197g加えて、反応槽内の溶液のpH値を11以上に調整した。次に、硫酸ニッケル溶液と硫酸マンガン溶液を混合し、ニッケルとマンガンをもル比25:75で含み、ニッケルとマンガンをもイオン濃度が1.7mol/Lとなるよう混合水溶液を調製した。

反応槽内の溶液を攪拌しながら、調製した混合水溶液を4.76L加え、種晶を含む液媒体を調製した。

【0055】

(晶析工程)

前記種生成工程後、50℃に温度維持したまま、70%硫酸をpHが8.9から9.2になるように投入した。その後、25%質量水酸化ナトリウムの452モル分と、混合水溶液の201モル分とをそれぞれ反応槽内へ一定流量で18時間以上投入した。この時のpHは7.5から8.5で維持されていた。投入終了後に50℃に反応槽内を維持したまま25%質量水酸化ナトリウム水溶液を2.1kg投入した。この時の反応槽内のpH値は11.7であった。得られたニッケル及びマンガンを含む水酸化物の50%粒径 D_{50} は6.0 μm であった。

次に生成した沈殿物を水洗、濾過して複合水酸化物粒子を得た。得られた複合水酸化物粒子を大気雰囲気下、300℃で12時間、乾燥処理を行い、 $\text{Ni}/\text{Mn}=0.25/0.75$ 組成比率を有し、 $D_{10}=4.5\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=5.9\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=7.9\mu\text{m}$ 、 $D_{90}/D_{10}=1.8$ である複合酸化物粒子を得た。

【0056】

(第一熱処理工程)

得られた複合酸化物粒子を大気雰囲気下、1000℃で6時間熱処理し、焼結体を得た。得られた焼結体を解砕し、ジェットミルを用いて供給圧0.55MPa、粉碎圧0.55MPaに調整した分散処理を1回を行い、乾式篩にかけて $D_{10}=2.4\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=3.5\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=5.3\mu\text{m}$ 、 $D_{90}/D_{10}=2.2$ である第一熱処理物を得た。

【0057】

(第二熱処理工程)

得られた第一熱処理物と炭酸リチウムとを $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Mn})=1.1:2$ となるように混合し、第一混合物である原料混合物を得た。得られた原料混合物を大気中835℃で11時間、続いて600℃で4時間熱処理し、焼結体を得た。得られた焼結体を解砕し、ジェットミルを用いて一次粒子が粉碎されない様に供給圧0.2MPa、粉碎圧0.2MPaに調整し分散処理を1回を行い乾式篩にかけ粉状体として第二熱処理物を得た。

【0058】

以上により、電子顕微鏡観察に基づく平均粒径 D_{SEM} が2.4 μm であり、 $D_5=2.5\mu\text{m}$ 、 $D_{10}=2.7\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=3.8\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=5.4\mu\text{m}$ 、 $D_{95}=6.3\mu\text{m}$ 、平均粒径 D_{SEM} に対する D_{50} の比 D_{50}/D_{SEM} が1.6であり、粒度分布における比 D_{90}/D_{10} が2であり、粒度分布における比 D_{95}/D_5 が2.5であり、組成が式： $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物粒子を得た。得られたリチウム遷移金属複合酸化物粒子の物性値を表1に、SEM画像を図1に示す。

【0059】

(比較例1)

実施例1の晶析工程までと同じ条件にて複合酸化物粒子を得た。得られた複合酸化物粒子を第一熱処理工程に付することなく、炭酸リチウムと $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Mn})=1.1:2$ となるように混合し、原料混合物を得た。得られた原料混合物を大気中850℃で11時間、続いて600℃で4時間熱処理し、焼結体を得た。得られた焼結体を解砕し、樹脂製ボールミルにて10分間の分散処理を行い乾式篩にかけ粉状体を得た。

【0060】

以上により、電子顕微鏡観察に基づく平均粒径 D_{SEM} が1.5 μm であり、 $D_5=2.8\mu\text{m}$ 、 $D_{10}=3.4\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=6.2\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=10.5\mu\text{m}$ 、 $D_{95}=13.7\mu\text{m}$ 、平均粒径 D_{SEM} に対する D_{50} の比 D_{50}/D_{SEM} が4.2であり、粒度分布における比 D_{90}/D_{10} が3.1であり、粒度分布における比 D_{95}/D_5 が4.9であり、組成が式： $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物粒子を得た。得られたリチウム遷移金属複合酸化物粒子の物性値を表1に、SEM画像を図2に示す。

【0061】

(実施例2)

10

20

30

40

50

混合水溶液のニッケルとマンガンのモル比を 26 : 74 に変更した以外は、実施例 1 の晶析工程までと同様の条件を用い、 $\text{Ni} / \text{Mn} = 0.26 / 0.74$ 組成比率を有し、 $D_{10} = 4.6 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 6 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 8 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} / D_{10} = 1.7$ である複合酸化物粒子を得た。得られた複合酸化物粒子を大気中 975℃ で 6 時間熱処理し、焼結体を得た。得られた焼結体を解砕し、ジェットミルを用いて供給圧 0.55 MPa、粉碎圧 0.55 MPa に調整した分散処理を 1 回行い、乾式篩にかけて $D_{10} = 2.5 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 4 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 6.8 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} / D_{10} = 2.7$ である第一熱処理物を得た。得られた第一熱処理物と炭酸リチウムと酸化チタンを $\text{Li} : (\text{Ni} + \text{Mn}) : \text{Ti} = 1.2 : 1.925 : 0.075$ となるように混合し、第一混合物を得た。得られた第一混合物を大気中 835℃ で 11 時間、続いて 600℃ で 4 時間熱処理し、焼結体を得た。得られた焼結体を解砕し、ジェットミルを用いて一次粒子が粉碎されない様に供給圧 0.2 MPa、粉碎圧 0.2 MPa に調整し分散処理を 1 回行い乾式篩にかけ粉状体として第二熱処理物を得た。

10

【0062】

以上により、電子顕微鏡観察に基づく平均粒径 D_{SEM} が $2.6 \mu\text{m}$ であり、 $D_5 = 2.3 \mu\text{m}$ 、 $D_{10} = 2.7 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 4.2 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 6 \mu\text{m}$ 、 $D_{95} = 6.4 \mu\text{m}$ 、平均粒径 D_{SEM} に対する D_{50} の比 D_{50} / D_{SEM} が 1.6 であり、粒度分布における比 D_{90} / D_{10} が 2.2 であり、粒度分布における比 D_{95} / D_5 が 2.8 であり、組成が式： $\text{Li}_{1.2} \text{Ni}_{0.5} \text{Mn}_{1.425} \text{Ti}_{0.075} \text{O}_4$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物粒子を得た。得られたリチウム遷移金属複合酸化物粒子の物性値を表 1 に、SEM 画像を図 3 に示す。

20

【0063】

(比較例 2)

実施例 2 の晶析工程までと同じ条件にて複合酸化物粒子を得た。得られた複合酸化物粒子を第一熱処理工程に付することなく、炭酸リチウムと酸化チタンを $\text{Li} : (\text{Ni} + \text{Mn}) : \text{Ti} = 1.2 : 1.925 : 0.075$ となるように混合し、原料混合物を得た。得られた原料混合物を大気中 850℃ で 11 時間、続いて 600℃ で 4 時間熱処理し、焼結体を得た。得られた焼結体を解砕し、樹脂製ボールミルにて 15 分間の分散処理を行い乾式篩にかけ粉状体を得た。

30

【0064】

以上により、電子顕微鏡観察に基づく平均粒径 D_{SEM} が $1.9 \mu\text{m}$ であり、 $D_5 = 2.8 \mu\text{m}$ 、 $D_{10} = 3.4 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 6.1 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 9.8 \mu\text{m}$ 、 $D_{95} = 12.4 \mu\text{m}$ 、平均粒径 D_{SEM} に対する D_{50} の比 D_{50} / D_{SEM} が 3.3 であり、粒度分布における比 D_{90} / D_{10} が 2.9 であり、粒度分布における比 D_{95} / D_5 が 4.5 であり、組成が式： $\text{Li}_{1.2} \text{Ni}_{0.5} \text{Mn}_{1.425} \text{Ti}_{0.075} \text{O}_4$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物粒子を得た。得られたリチウム遷移金属複合酸化物粒子の物性値を表 1 に、SEM 画像を図 4 に示す。

【0065】

(比較例 3)

比較例 2 と同じ条件にて焼結体を得た。得られた焼結体を解砕し、樹脂製ボールミルの代わりにジェットミルを用いて供給圧 0.55 MPa、粉碎圧 0.55 MPa に調整した分散処理を 1 回行い、乾式篩にかけて粉状体を得た。

40

【0066】

以上により、電子顕微鏡観察に基づく平均粒径 D_{SEM} が $1.3 \mu\text{m}$ であり、 $D_5 = 1.9 \mu\text{m}$ 、 $D_{10} = 2.3 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 3.4 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 4.7 \mu\text{m}$ 、 $D_{95} = 5 \mu\text{m}$ 、平均粒径 D_{SEM} に対する D_{50} の比 D_{50} / D_{SEM} が 2.7 であり、粒度分布における比 D_{90} / D_{10} が 2 であり、粒度分布における比 D_{95} / D_5 が 2.6 であり、組成が式： $\text{Li}_{1.2} \text{Ni}_{0.5} \text{Mn}_{1.425} \text{Ti}_{0.075} \text{O}_4$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物粒子を得た。得られたリチウム遷移金属複合酸化物粒子の物性値を表 1 に、SEM 画像を図 5 に示す。

50

【0067】

(比較例4)

実施例2の晶析工程までと同じ条件にて複合酸化物粒子を得た。得られた複合酸化物粒子を大気中1100℃で6時間熱処理し、熱処理された複合酸化物粒子を得た。得られた複合酸化物粒子を解砕し、ジェットミルを用いて供給圧0.55MPa、粉碎圧0.55MPaに調整した分散処理を1回行い、乾式篩にかけて $D_{10} = 2.5 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 3.8 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 5.7 \mu\text{m}$ 、 $D_{90}/D_{10} = 2.3$ である分散処理された複合酸化物粒子を得た。得られた分散処理された複合酸化物粒子と炭酸リチウムと酸化チタンを $\text{Li} : (\text{Ni} + \text{Mn}) : \text{Ti} = 1.2 : 1.925 : 0.075$ となるように混合し、原料混合物を得た。得られた原料混合物を大気中1000℃で11時間、続いて600℃で4時間熱処理し、焼結体を得た。得られた焼結体を解砕し、ジェットミルを用いて一次粒子が粉碎されない様に供給圧0.2MPa、粉碎圧0.2MPaに調整し分散処理を1回行い乾式篩にかけ粉状体を得た。

10

【0068】

以上により、電子顕微鏡観察に基づく平均粒径 D_{SEM} が $3.7 \mu\text{m}$ であり、 $D_5 = 3.3 \mu\text{m}$ 、 $D_{10} = 4.4 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 8.7 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 12.4 \mu\text{m}$ 、 $D_{95} = 14.8 \mu\text{m}$ 、平均粒径 D_{SEM} に対する D_{50} の比 D_{50}/D_{SEM} が2.4であり、粒度分布における比 D_{90}/D_{10} が2.8であり、粒度分布における比 D_{95}/D_5 が4.5であり、組成が式： $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.425}\text{Ti}_{0.075}\text{O}_4$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物粒子を得た。得られたリチウム遷移金属複合酸化物粒子の物性値を表1に、SEM画像を図6に示す。

20

【0069】

(実施例3)

(種生成工程)

反応槽内に、水を30kg入れて攪拌しながら、窒素ガスを流通し、槽内温度を60℃に設定した。反応槽内空間の酸素濃度を10%以下に保持した後、25質量%水酸化ナトリウム水溶液を922g加えて、反応槽内の溶液のpH値を13.5以上に調整した。次に、硫酸ニッケル溶液と硫酸マンガン溶液を混合してニッケルとマンガンをもル比26:74で含み、ニッケルとマンガンをもイオン濃度が 1.7mol/L となるよう混合水溶液を調製した。

30

反応槽内の溶液を攪拌しながら、調製した混合水溶液を4.76L加え、種晶を含む液媒体を調製した。

【0070】

(晶析工程)

前記種生成工程後、60℃に温度維持したまま反応槽内のpH値が9.1になるまで炭酸ガスを投入した。その後、溶質40モル分の混合水溶液と25質量%水酸化ナトリウム水溶液の84モル分と炭酸ガスの43モル分を同時に反応槽内へ一定流量で90分間かけて投入した。この時のpHは7.5~8.5で維持されていた。投入終了後に60℃に反応槽内を維持したままpHが9.8になるまで25%質量の水酸化ナトリウム水溶液を投入した。滴下終了後にサンプリングを行い、得られたニッケル及びマンガンを含む炭酸塩の50%粒径 D_{50} は $4.6 \mu\text{m}$ であった。

40

次に生成物を水洗、濾過して複合炭酸塩粒子を得た。得られた複合炭酸塩粒子を大気雰囲気下、300℃で10時間、乾燥処理を行い、 $\text{Ni}/\text{Mn} = 0.26/0.74$ 組成比率を有し、 $D_{10} = 3.2 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 4.6 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 6.4 \mu\text{m}$ 、 $D_{90}/D_{10} = 3.4$ である複合酸化物粒子を得た。

【0071】

(第一熱処理工程)

得られた複合酸化物粒子を大気中950℃で6時間熱処理し、焼結体を得た。得られた焼結体を解砕し、ジェットミルを用いて供給圧0.55MPa、粉碎圧0.55MPaに調整した分散処理を1回行い、乾式篩にかけて $D_{10} = 1.4 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 2.6 \mu\text{m}$

50

、 $D_{90} = 3.9 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} / D_{10} = 2.8$ である第一熱処理物を得た。

【0072】

得られた第一熱処理物と炭酸リチウムと酸化チタンを $\text{Li} : (\text{Ni} + \text{Mn}) : \text{Ti} = 1.2 : 1.925 : 0.075$ となるように混合し、原料混合物を得た。得られた原料混合物を大気中 800°C で11時間、続いて 600°C で4時間熱処理し、焼結体を得た。得られた焼結体を解砕し、ジェットミルを用いて一次粒子が粉碎されない様に供給圧 0.2 MPa 、粉碎圧 0.2 MPa に調整し分散処理を1回行い乾式篩にかけ粉状体を得た。

【0073】

以上により、電子顕微鏡観察に基づく平均粒径 D_{SEM} が $1.4 \mu\text{m}$ であり、 $D_5 = 1.6 \mu\text{m}$ 、 $D_{10} = 1.9 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 3 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 4.8 \mu\text{m}$ 、 $D_{95} = 5.9 \mu\text{m}$ 、平均粒径 D_{SEM} に対する D_{50} の比 D_{50} / D_{SEM} が 2.1 であり、粒度分布における比 D_{90} / D_{10} が 2.5 であり、粒度分布における比 D_{95} / D_5 が 3.8 であり、組成が式： $\text{Li}_{1.2} \text{Ni}_{0.5} \text{Mn}_{1.425} \text{Ti}_{0.075} \text{O}_4$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物粒子を得た。得られたリチウム遷移金属複合酸化物粒子の物性値を表1に、SEM画像を図7に示す。

【0074】

(参考例)

実施例3の晶析工程と同様にして得られた複合酸化物粒子について、大気中 330°C 、 800°C 、 850°C 又は 950°C で6時間、熱処理して、焼結体を得た。得られた焼結体のSEM画像を図8A (330°C)、図8B (800°C)、図8C (850°C)、図8D (950°C)及び図8E (1100°C)に示す。

【0075】

(実施例4)

(Nb処理工程)

実施例2で得られたリチウム遷移金属複合酸化物粒子 900 g に対し、Nb源として市販のNbゾル(多木化学製; Nb濃度 4.2 重量%)を用い、ミキサーにてリチウム遷移金属複合酸化物粒子を攪拌しながらNbゾルを 106 g 滴下した。その後、大気中 350°C で9時間熱処理することで、Nb処理を施したリチウム遷移金属複合酸化物粒子を得た。

【0076】

(実施例5)

熱処理温度を 700°C に変更したこと以外は実施例4と同様にして、Nb処理を施したリチウム遷移金属複合酸化物粒子を得た。

【0077】

(比較例5)

実施例2で得られたリチウム遷移金属複合酸化物粒子の代わりに、比較例2で得られたリチウム遷移金属複合酸化物粒子を用いたこと以外は、実施例4と同様にして、Nb処理を施したリチウム遷移金属複合酸化物粒子を得た。

【0078】

(比較例6)

熱処理温度を 700°C に変更したこと以外は比較例5と同様にして、Nb処理を施したリチウム遷移金属複合酸化物粒子を得た。

【0079】

[評価]

上記で得られたリチウム遷移金属複合酸化物粒子を正極活物質として、以下の手順で評価用電池を作製した。

【0080】

(正極の作製)

正極活物質 90 質量部、アセチレンブラック 5 質量部、及びポリフッ化ビニリデン(PVDF) 5 質量部をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に分散させて正極合剤を調製

10

20

30

40

50

した。得られた正極合剤を、集電体としてのアルミニウム箔に塗布し、乾燥後ロールプレス機で圧縮成形した後、所定のサイズに裁断することにより、正極を作製した。

【0081】

（負極の作製）

人造黒鉛 97.5 質量部、CMC（カルボキシメチルセルロース）1.5 質量部及び SBR（スチレンブタジエンゴム）1 質量部を純水に分散、溶解させて負極スラリーを調製した。得られた負極スラリーを銅箔からなる集電体に塗布し、乾燥後ロールプレス機で圧縮成形し、所定のサイズに裁断することにより、負極を作製した。

【0082】

（評価用電池の作製）

正極及び負極の集電体に各々リード電極を取り付けた後、正極と負極との間にセパレータを配し、袋状のラミネートパックにそれらを収納した。次いで、これを 65℃で真空乾燥させて、各部材に吸着した水分を除去した。その後、アルゴン雰囲気下でラミネートパック内に電解質を注入し、封止して評価用電池を作製した。電解質としては、エチレンカーボネート（EC）とメチルエチルカーボネート（MEC）とを体積比 3：7 で混合し、六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を濃度が 1 mol/L になるように溶解させたものを用いた。こうして得られた評価用電池を 25℃の恒温槽に入れ、微弱電流でエージングを行った後に、以下の評価を行った。

【0083】

（直流内部抵抗測定）

エージング後の評価用電池を 25℃及び -25℃の環境下に置き、直流内部抵抗の測定を行った。満充電電圧 4.75 V における充電深度 50%まで定電流充電を行った後、充電後特定の電流 i によるパルス放電を 10 秒間行い、10 秒目の電圧 V を測定した。横軸に電流 i 、縦軸に電圧 V をとって交点をプロットし、交点を結んだ直線の傾きを直流内部抵抗（DC-IR）とした。なお、25℃の場合は、電流 $i = 0.06$ A、0.11 A、0.16 A、0.21 A 及び 0.26 A とし、-25℃の場合は電流 $i = 0.03$ A、0.05 A、0.08 A、0.105 A 及び 0.13 A とした。DC-IR が低いことは、出力特性が良好であることを意味する。結果を表 1 に示す。

【0084】

（耐久性）

60℃の温度条件下で充放電サイクル試験を行った。充放電サイクル試験は、充電電流 1 C（1 C = 1 時間で放電が終了する電流）の定電流で充電上限電圧 4.75 V まで充電を行い、次いで 1 C の定電流で放電下限電圧 3.5 V まで放電を行う充放電を 1 サイクルとし、このサイクルを合計 100 サイクル行うものとした。そして、サイクル毎に、放電容量を測定し、（100 サイクル目の放電容量 / 1 サイクル目の放電容量）× 100 という式を用いて、耐久性（%）を計算した。耐久性が高いことは、寿命特性が良いことを意味する。結果を表 1 及び表 2 に示す。表 2 には、実施例 2 に対する実施例 4 及び 5 の耐久性の改善率（%）並びに比較例 2 に対する比較例 5 及び 6 の耐久性の改善率（%）を併せて示す。

【0085】

【表 1】

	D_{SEM} (μm)	D_5 (μm)	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)	D_{95} (μm)	D_{50}/D_{SEM}	D_{90}/D_{10}	D_{95}/D_5	耐久性 (%)	DC-IR (Ω)	
											25°C	-25°C
実施例1	2.4	2.5	2.7	3.8	5.4	6.3	1.6	2.0	2.5	66.5	1.2	7.6
比較例1	1.5	2.8	3.4	6.2	10.5	13.7	4.2	3.1	4.9	62.6	1.1	7.8
実施例2	2.6	2.3	2.7	4.2	6.0	6.4	1.6	2.2	2.8	74.1	1.1	7.0
比較例2	1.9	2.8	3.4	6.1	9.8	12.4	3.3	2.9	4.5	73.4	1.0	6.5
比較例3	1.3	1.9	2.3	3.4	4.7	5.0	2.7	2.0	2.6	66.8	1.2	7.2
比較例4	3.7	3.3	4.4	8.7	12.4	14.8	2.4	2.8	4.5	72.6	1.2	9.3
実施例3	1.4	1.6	1.9	3.0	4.8	5.9	2.1	2.5	3.8	76.4	1.1	6.7

10

【0086】

【表 2】

	耐久性 (%)	改善率 (%)
実施例2	74.1	—
実施例4	78.3	4.2
実施例5	80.2	6.1
比較例2	73.4	—
比較例5	77.1	3.7
比較例6	78.3	4.9

20

【0087】

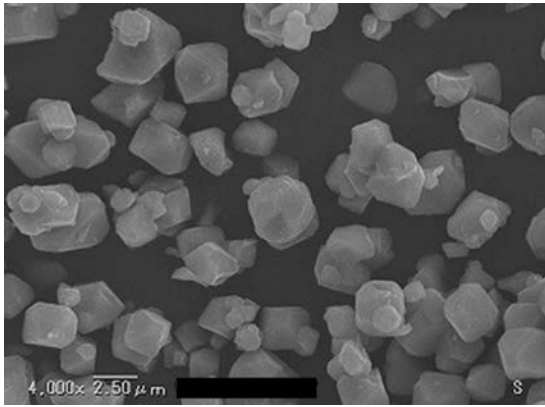
同様の組成である実施例 1 と比較例 1 の比較、及び実施例 2 と比較例 2 と比較例 3 の比較から、第一熱処理を行って得られるリチウム遷移金属複合酸化物粒子では、 D_{50}/D_{SEM} が 2.5 以下であり、耐久性と出力特性とが両立されていることがわかる。表 1 の耐久性評価では、100 回の充放電サイクルで試験を行っているが、より多くの充放電サイクルを実施することで、 D_{50}/D_{SEM} が小さく、すなわち粒界が少ないことによる耐久性の向上効果が示されることが合理的に予想される。実施例 2 と比較例 4 との比較から D_{SEM} が 3 μm 以上であると D_{50}/D_{SEM} が 2.5 以下であっても、出力特性が低下することが分かる。実施例 2 と実施例 3 との比較から、複合酸化物粒子を炭酸塩から形成することで、耐久性と出力特性とがより向上することが分かる。

30

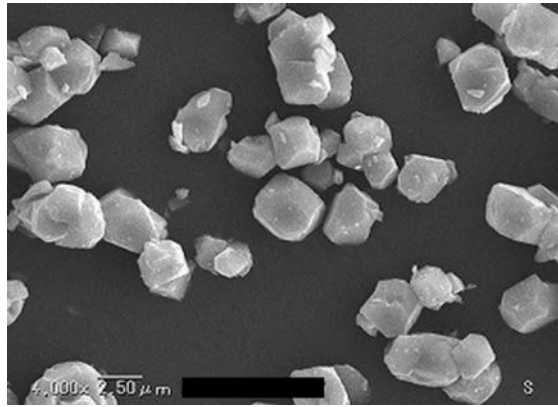
【0088】

表 2 から、 D_{SEM} が 3 μm 未満で D_{50}/D_{SEM} が 2.5 以下であると、ニオブ処理による特性向上がより大きくなることが分かる。

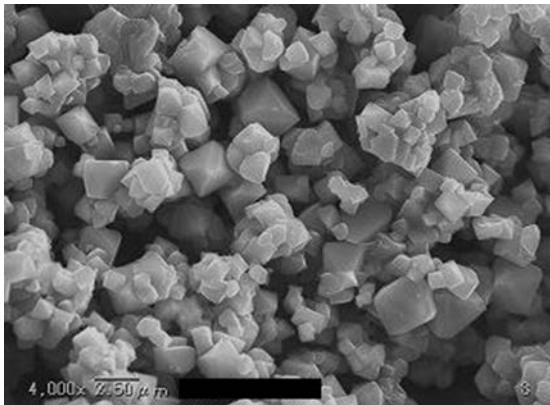
【図 1】



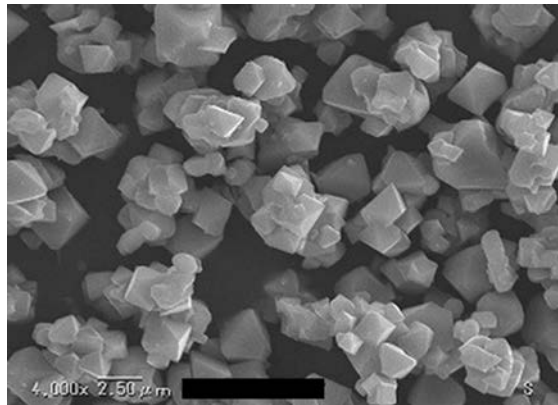
【図 3】



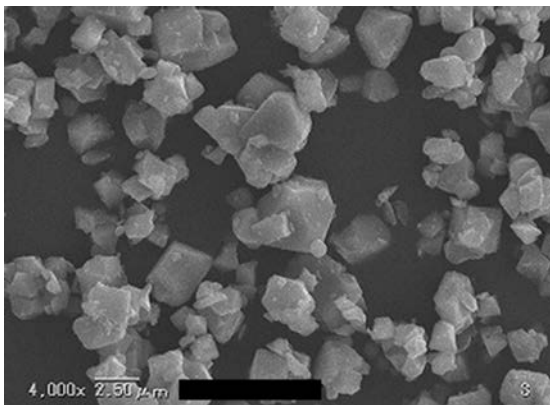
【図 2】



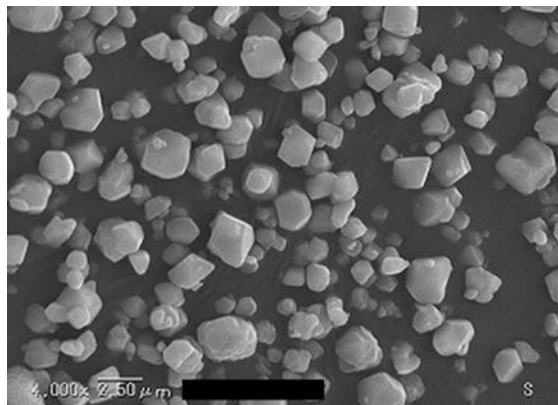
【図 4】



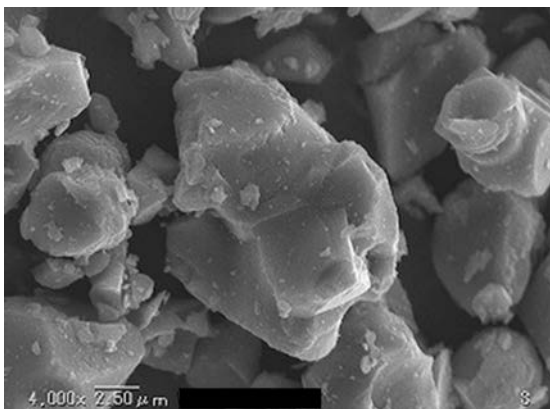
【図 5】



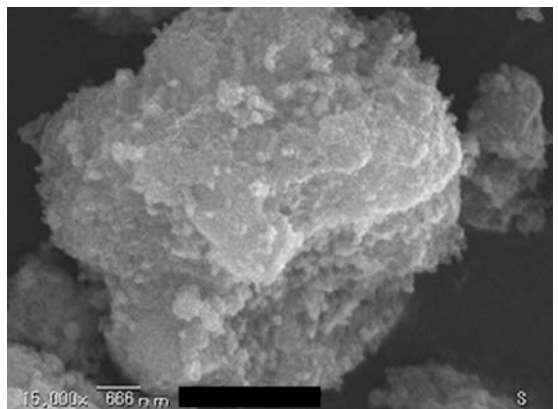
【図 7】



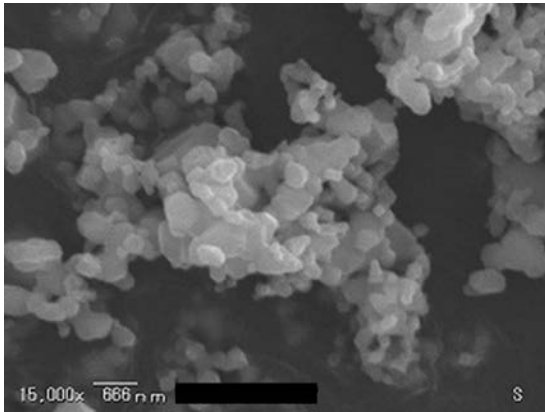
【図 6】



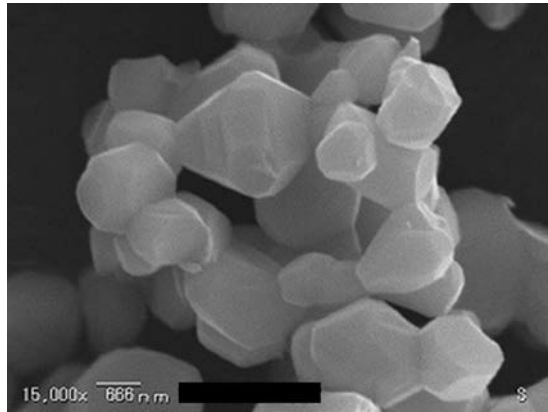
【図 8 A】



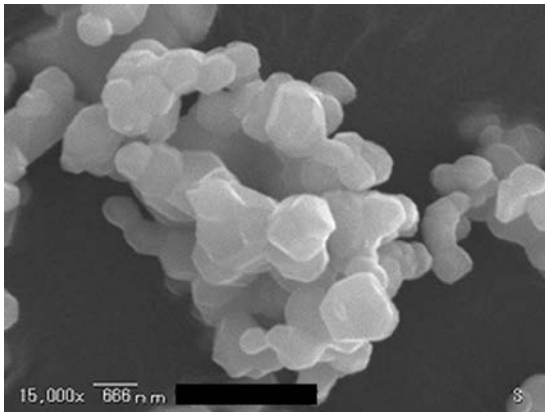
【図 8 B】



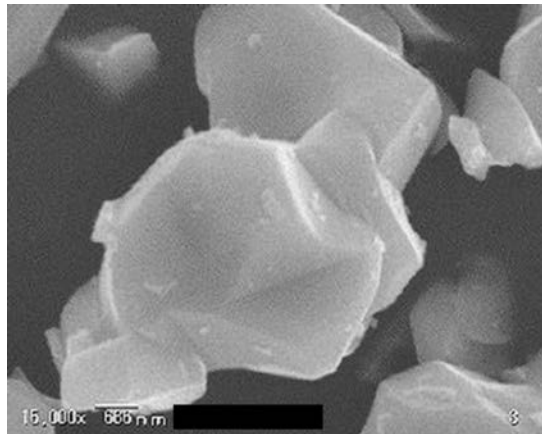
【図 8 D】



【図 8 C】



【図 8 E】



フロントページの続き

(72)発明者 小林 謙一

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72)発明者 北川 卓弘

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB02 AB05 AC06 AD03 AD06 AE05

5H050 AA02 AA07 AA19 BA15 BA17 CA08 CA09 CB08 DA02 DA09

EA01 EA10 EA24 EA27 EA28 FA17 FA19 GA02 GA10 GA22

HA02 HA05 HA14