(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106006744 B
(45)授权公告日 2018.06.05

(21)申请号 201511018727.3

(22)申请日 2011.09.02

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106006744 A

(43)申请公布日 2016.10.12

(30)优先权数据
2011-123854 2011.06.01 JP

(62)分案原申请数据
201180071285.2 2011.09.02

(73)专利权人 住友金属矿山株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 户屋广将 福井笃

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 李英

(51)Int.Cl.
*H01M 4/52*(2010.01)

(56)对比文件
JP 特開2008-243448 A,2008.10.09,权利要求1-2、4-6,说明书第0002、0005-0008、0017、0066、0077段.
JP 特開2003-308880 A,2003.10.31,全文.
JP 特開2004-193115 A,2004.07.08,全文.
CN 1902776 A,2007.01.24,全文.
CN 101853934 A,2010.10.06,全文.
CN 100401562 C,2008.07.09,全文.

审查员 费良浩

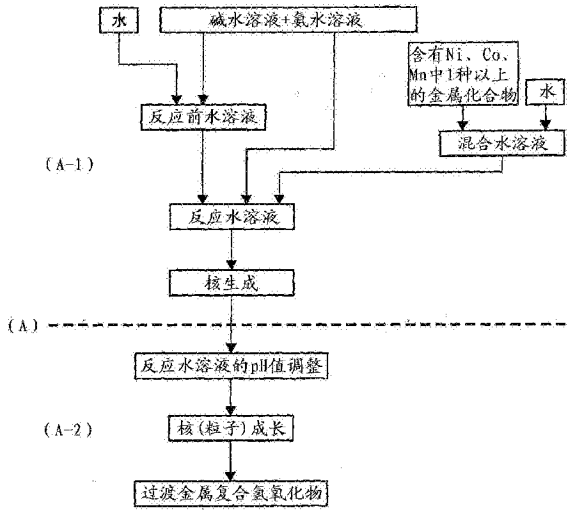
权利要求书1页 说明书31页 附图6页

(54)发明名称

正极活性物质及非水系电解质二次电池

(57)摘要

本发明提供作为非水系电解质二次电池用正极活性物质的前体的过渡金属复合氢氧化物及其制备方法、该非水系电解质二次电池用正极活性物质及其制备方法、及使用该正极活性物质的非水系电解质二次电池。本发明的目的在于提供一种作为前体,能够得到粒径小、粒径均匀性高的锂过渡金属复合氧化物的过渡金属复合氢氧化物。过渡金属复合氢氧化物的制备方法,包括:复合氢氧化物粒子制备工序,包含如下阶段:进行核生成的核生成阶段;使形成的核成长的粒子成长阶段;被覆工序,在之前的工序中得到的复合氢氧化物粒子的表面形成含有金属氧化物或金属氢氧化物的被覆物。




CN 106006744 B

1.非水系电解质二次电池用正极活性物质，包含锂过渡金属复合氧化物，该锂过渡金属复合氧化物由通式(2-2)：$Li_{1+u}Ni_xMn_yCo_zW_sA_tO_2$表示，其中-0.05≤u≤0.50、x+y+z+s+t＝1、0.3≤x≤0.7、0.1≤y≤0.55、0≤z≤0.4、0＜s≤0.05、0＜t≤0.15，A为选自Ni、Co、Mn、W以及Zr以外的过渡金属元素、IIA族元素、或IIIA族元素中的至少1种添加元素，具有拥有层状构造的六方晶系的结晶构造，其特征在于，

平均粒径为3～8μm，表示粒度分布扩展的指标：$(d_{90}-d_{10})$/平均粒径为0.60以下。

2.如权利要求1所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质，其特征在于，

比表面积为0.5～2.0$m^2$/g。

3.如权利要求1或2所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质，其特征在于，

所述添加元素为选自B、Al、Sc、Y、Ti、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo中的1种以上。

4.如权利要求3所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质，其特征在于，

所述添加元素至少为铝。

5.如权利要求1所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质，其特征在于，

所述通式(2-2)中的s+t为0.02＜s+t≤0.15。

6.非水系电解质二次电池，其特征在于，正极通过权利要求1～5中任一项所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质形成。

# 正极活性物质及非水系电解质二次电池

[0001] 本申请为申请日为2011年9月2日、申请号为201180071285.2、发明名称为“作为非水系电解质二次电池用正极活性物质的前体的过渡金属复合氢氧化物及其制备方法、该非水系电解质二次电池用正极活性物质及其制备方法、及使用该正极活性物质的非水系电解质二次电池”的中国专利申请的分案申请。

## 技术领域

[0002] 本发明涉及作为非水系电解质二次电池用正极活性物质的前体的过渡金属复合氢氧化物及其制备方法、该非水系电解质二次电池用正极活性物质及其制备方法、及使用该正极活性物质的非水系电解质二次电池。

## 背景技术

[0003] 近年来，随着手机及笔记本电脑等移动电子设备的普及，迫切希望开发能量密度高且小型轻量的非水系电解质二次电池。另外，作为电机驱动用电源，特别是运输设备用电源的电池，迫切希望开发大功率的二次电池。

[0004] 作为这样的二次电池有锂离子二次电池。

[0005] 锂离子二次电池由负极及正极和电解液等构成，作为负极及正极的活性物质，使用能够脱离及插入锂的材料。

[0006] 目前，对于这样的锂离子二次电池的研究、开发正在积极进行，特别是使用层状或尖晶石型锂金属复合氧化物作为正极材料的锂离子二次电池能够得到4V级的高电压，因此，作为具有高能量密度的电池，正在推进实用化。

[0007] 作为迄今为止主要提出的材料，可以举出：合成比较容易的锂·钴复合氧化物($LiCoO_2$)、或使用价格比钴低的镍的锂·镍复合氧化物($LiNiO_2$)、锂·镍·钴·锰复合氧化物($LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$)、使用锰的锂·锰复合氧化物($LiMn_2O_4$)等。

[0008] 其中，锂·镍·钴·锰复合氧化物作为循环特性好，电阻小，功率大的材料备受关注。

[0009] 为了得到良好的性能，要求正极活性物质使用具有均匀粒径的锂复合氧化物。

[0010] 这是因为：若使用粒度分布广的复合氧化物，则电极内对粒子施加的电压不均匀，因此，若反复进行充放电，则微粒选择性老化，产生容易发生循环老化等不良情况。因此，为了提高正极材料的性能，重要的是制备作为正极活性物质的锂复合氧化物时使粒子的粒径小且均匀。

[0011] 即，锂复合氧化物通常由复合氢氧化物制备，因此，要提高正极材料的性能，制备作为最终产品的高性能锂离子二次电池，需要使用由粒径小且粒度分布窄的粒子构成的复合氢氧化物作为形成正极材料的锂复合氧化物的原料复合氢氧化物。

[0012] 另外，关于锂复合氧化物的粒度分布，例如，专利文献1中公开了一种锂复合氧化物，是具有如下粒度分布的粒子，在粒度分布曲线中，表示累积频率为50％的粒径的平均粒径$D_{50}$为3～15μm，最小粒径为0.5μm以上，最大粒径为50μm以下，且在累积频率为10％的$D_{10}$

和90％的$D_{90}$的关系中，$D_{10}/D_{50}$为0.60～0.90，$D_{10}/D_{90}$为0.30～0.70。而且，还记载了：该锂复合氧化物填充性高，充放电容量特性及大功率特性良好，即使在充放电负载大的条件下也不容易老化，因此，使用该锂复合氧化物，能够得到功率特性好，且循环特性的老化少的锂离子非水电解液二次电池。

[0013] 但是，专利文献1公开的锂复合氧化物中，相对于平均粒径3～15μm，最小粒径为0.5μm以上，最大粒径为50μm以下，因此含有微细粒子及粗大粒子。

[0014] 而且，在上述$D_{10}/D_{50}$及$D_{10}/D_{90}$规定的粒度分布中，不能说粒径分布的范围小。

[0015] 即，专利文献1的锂复合氧化物是粒径均匀性不够高的粒子，即使采用所述锂复合氧化物，也不能提高正极材料的性能，难以得到具有足够好的性能的锂离子非水电解液二次电池。

[0016] 另外，为了改善粒度分布，还提出了作为复合氧化物的原料的复合氢氧化物的制备方法。

[0017] 专利文献2中提出了非水电解质电池用正极活性物质的制备方法，将 含有2种以上的过渡金属盐的水溶液、或不同过渡金属盐的2种以上的水溶液和碱溶液同时投入反应槽，一边使还原剂共存，或一边通入惰性气体，一边使其共沉淀，由此得到作为前体的氢氧化物或氧化物。

[0018] 但是，专利文献2的技术是一边对生成的结晶进行分级，一边进行回收，因此，为了得到粒径均匀的产物，需要严格管理制备条件，难以实现工业规模化生产。而且，即使能够得到大粒径晶粒，也难以得到小径粒子。

[0019] 另外，最近，添加各种元素，在进一步提高性能上下功夫，钨具有降低反应电阻的作用，能够期待对大功率化的效果。

[0020] 例如，专利文献3中提出了一种正极活性物质，正极活性物质周围被覆有由含有选自Ti、Al、Sn、Bi、Cu、Si、Ga、W、Zr、B、Mo中的至少一种的金属及或它们中多个的组合得到的金属间化合物及或氧化物。通过这样的被覆，能够吸收氧气，保证安全性，但是，完全未公开功率特性。另外，公开的制备方法是使用行星式球磨进行被覆，这样的被覆方法会对正极活性物质造成物理损伤，电池特性降低。

[0021] 另外，专利文献4中提出了一种非水电解质二次电池用正极活性物质，至少具有层状构造的锂过渡金属复合氧化物，其中，该锂过渡金属复合氧化物以由一次粒子及作为其凝集体的二次粒子中一方或两者构成的粒子的形态存在，该粒子的至少表面具有具备选自由钼、钒、钨、硼及氟组成的组中的至少1种的化合物。

[0022] 由此，得到了即使在更加恶劣的使用环境下也具有良好的电池特性的非水电解质二次电池用正极活性物质，特别是通过粒子表面具有含有选自由钼、钒、钨、硼及氟组成的组中的至少1种的化合物，不会影响热稳定性、负载特性及功率特性的提高，提高了初始特性。

[0023] 但是，选自由钼、钒、钨、硼及氟组成的组中的至少1种添加元素的效果在于，提高了初始特性，即初始放电容量及初始效率，但是并未提及功率特性。另外，根据公开的制备方法，将添加元素与和锂化合物同时进行热处理的氢氧化物混合后进行烧成，因此，存在一部分添加元素与呈层状配置的镍进行置换，导致电池特性降低的问题。

[0024] 现有技术文献

[0025] 专利文献

[0026] 专利文献1:特开2008-147068号公报

[0027] 专利文献2:特开2003-86182号公报

[0028] 专利文献3:特开平11-16566号公报

[0029] 专利文献4:特开2005-251716号公报

## 发明内容

[0030] 发明所要解决的课题

[0031] 本发明鉴于所述问题点,其一目的在于,提供一种作为前体使用,粒径小且粒径均匀性高,能够得到锂过渡金属复合氧化物的过渡金属复合氢氧化物。

[0032] 另外,其另一目的在于,提供一种能够降低用于电池的情况下测量的正极电阻的值的非水系二次电池用正极活性物质、以及使用该正极活性物质的容量高,热安全性高,能够实现大功率的非水系电解质二次电池。

[0033] 另外,其又一目的在于,提供一种本发明的过渡金属复合氢氧化物及正极活性物质的工业制备方法。

[0034] 为了解决课题的手段

[0035] 本发明人等对在作为锂离子二次电池的正极材料使用的情况下能够发挥良好的电池特性的锂过渡金属复合氧化物进行了锐意研究,得到了如下见解:通过晶析时的pH控制分离成核生成阶段和粒子成长阶段,从而能够够控制过渡金属复合氢氧化物的粒度分布。另外,还得到了如下见解:将晶析物保持在至少溶解有钨化合物的浆料中并进行pH控制,从而得到粒子表面形成有钨被覆物的复合氢氧化物,将该复合氢氧化物作为前体使用,从而得到能够实现电池的高容量和大功率的正极活性物质。本发明是基于这些见解完成的。

[0036] 即,本发明的第一发明是过渡金属复合氢氧化物的制备方法,所述过渡金属复合氢氧化物由通式(1):$M_xW_sA_t(OH)_{2+\alpha}$($x+s+t=1$、$0<s\leq0.05$、$0<s+t\leq0.15$、$0\leq\alpha\leq0.5$、M为含有选自Ni、Co、Mn中的1 种以上的过渡金属,A是选自M及W以外的过渡金属元素、IIA族元素、或IIIA族元素中的至少1种添加元素)表示,为由含有该添加元素的化合物被覆的非水系电解质二次电池用正极活性物质的前体,其特征在于,包括:复合氢氧化物粒子制备工序,包含如下阶段:将含有具有与过渡金属复合氢氧化物中的M的原子比相对应的过渡金属的原子比的金属化合物和铵离子供给体的核生成用水溶液的pH控制成以液温25℃为基准计时为12.0～14.0,进行核生成的核生成阶段;以及将含有在该核生成阶段形成的核的粒子成长用水溶液的pH控制成以液温25℃为基准计时为10.5～12.0的范围内并且比核生成阶段的pH低,使生成的核成长的粒子成长阶段;被覆工序,将在该粒子制备工序中得到的复合氢氧化物粒子与至少含有钨化合物的水溶液进行混合而浆料化,将浆料的pH控制成以液温25℃基准计为7～9,由此在得到的复合氢氧化物粒子的表面形成含有钨及添加元素的金属氧化物或金属氢氧化物的被覆物。

[0037] 本发明的第二发明优选第一发明中的添加元素为选自B、Al、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo中的1种以上的元素,本发明的第三发明优选该添加元素至少含有Al。

[0038] 本发明的第四发明优选第一～第三发明中的钨化合物为钨酸铵、钨酸钠中的任一

方或两者。

[0039] 本发明的第五发明的特征在于，在第四发明中的被覆工序中，钨化合物为钨酸铵，在浆料中添加以25％氨水溶液计相对于钨酸铵饱和水溶液为0.5～25容量％的氨。

[0040] 本发明的第六发明的特征在于，在第三～第五发明中的被覆工序中，向浆料中添加铝酸钠，本发明的第七发明是过渡金属复合氢氧化物的制备方法，其特征在于，在第六发明中的被覆工序中，通过向浆料中添加硫酸来控制pH，使钨及铝的化合物同时析出，被覆复合氢氧化物表面。

[0041] 本发明的第八发明是过渡金属复合氢氧化物，其由通式(1)：$M_xW_sA_t(OH)_{2+\alpha}$ ($x+s+t=1$、$0<s\leq0.05$、$0<s+t\leq0.15$、$0\leq\alpha\leq0.5$、M为含有选自Ni、Co、Mn中的1种以上的过渡金属，A是选自M及W以外的过渡金属元素、IIA族元素、或IIIA族元素中的至少1种添加元素)表示，成为非水系电解质二次电池用正极活性物质的前体，其特征在于，所述过渡金属复合氢氧化物为多个一次粒子凝集形成的大致球状的二次粒子，该二次粒子的平均粒径为3～7μm，表示粒度分布扩展的指标〔$(d_{90}-d_{10})$/平均粒径〕为0.55以下，在表面形成有含有钨及添加元素的金属氧化物或金属氢氧化物的被覆物。

[0042] 本发明的第九发明是过渡金属复合氢氧化物，其特征在于，第八发明中的过渡金属复合氢氧化物的比表面积为5～30$m^2/g$。

[0043] 本发明的第十发明的特征在于，第八及第九发明中的添加元素为选自B、Al、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo中的1种以上，第十一发明是过渡金属复合氢氧化物，其特征在于，第八～第十发明中的通式(1)中的$s+t$为$0.02<s+t\leq0.15$。

[0044] 第十二发明是过渡金属复合氢氧化物，其特征在于，第十及第十一发明中的被覆物为含有氧化钨水合物和氢氧化铝的混合物。

[0045] 本发明的第十三发明是非水系电解质二次电池用正极活性物质的制备方法，正极活性物质包含锂过渡金属复合氧化物，该锂过渡金属复合氧化物由通式(2)：$Li_{1+u}M_xW_sA_tO_2$ ($-0.05\leq u\leq0.50$、$x+s+t=1$、$0<s\leq0.05$、$0<s+t\leq0.15$、M为含有选自Ni、Co、Mn中的1种以上的过渡金属，A是选自M及W以外的过渡金属元素、IIA族元素、或IIIA族元素中的至少1种添加元素)表示，具有拥有层状构造的六方晶系的结晶构造，其特征在于，包括：通过第一～第四发明中任一项所述的制备方法得到过渡金属复合氢氧化物的氢氧化物粒子制备工序；将该过渡金属复合氢氧化物和锂化合物混合，形成锂混合物的混合工序；将在混合工序形成的锂混合物在氧化性氛围中以700℃～1000℃的温度进行烧成的烧成工序。

[0046] 本发明的第十四发明是非水系电解质二次电池用正极活性物质的制备方法，其特征在于，第十三发明中的锂混合物是以该锂混合物中所含的锂以外的金属的原子数的和与锂的原子数之比为1:0.95～1.5的方式进行调整的锂混合物。

[0047] 本发明的第十五发明是非水系电解质二次电池用正极活性物质的制备方法，其特征在于，在第十三发明中的烧成工序中，在烧成前预先以 350℃～800℃的温度进行预烧。

[0048] 本发明的第十六发明是非水系电解质二次电池用正极活性物质，包含锂过渡金属复合氧化物，该锂过渡金属复合氧化物由通式(2)：$Li_{1+u}M_xW_sA_tO_2$ ($-0.05\leq u\leq0.50$、$x+s+t=1$、$0<s\leq0.05$、$0<s+t\leq0.15$、M为含有选自Ni、Co、Mn中的1种以上的过渡金属，A是选自M及W以外的过渡金属元素、IIA族元素、或IIIA族元素中的至少1种添加元素)表示，具有拥有层状构造的六方晶系的结晶构造，其特征在于，平均粒径为3～8μm，表示粒度分布扩展的指标

〔$(d_{90}-d_{10})$/平均粒径〕为0.60以下。

[0049] 本发明的第十七发明是非水系电解质二次电池用正极活性物质，其特征在于，第十六发明中的非水系电解质二次电池用正极活性物质的比表面积为0.5～2.0$m^2/g$。

[0050] 本发明的第十八发明是非水系电解质二次电池用正极活性物质，其特征在于，第十六及第十七发明中的添加元素为选自B、Al、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo中的1种以上，另外，第十九发明优选该添加元素至少含有Al。

[0051] 本发明的第二十发明的特征在于，第十六～第十九发明中的通式(2)中的M至少包含Ni及Co，第二十一发明是非水系电解质二次电池用正极活性物质，其特征在于，第十六～第十九发明中的通式(2)中的M至少包含Ni及Mn。

[0052] 本发明的第二十二发明是非水系电解质二次电池用正极活性物质，其特征在于，第十六～第二十一发明中的通式(2)中的s+t为$0.02<s+t\leq0.15$。

[0053] 本发明的第二十三发明是非水系电解质二次电池，其特征在于，正极通过第十六～第二十二发明中的非水系电解质二次电池用正极活性物质形成。

[0054] 发明效果

[0055] 根据本发明，能够得到粒径小且粒度分布窄的单分散性的过渡金属复合氢氧化物，由将得到的过渡金属复合氢氧化物作为前体使用的情况下得 到的锂过渡金属复合氧化物构成的正极活性物质能够实现非水系二次电池的高容量化、高热稳定化以及大功率化，由含有该正极活性物质的正极构成的非水系二次电池具备良好的电池特性。

[0056] 本发明的过渡金属复合氢氧化物及正极活性物质的制备方法均容易，适合大规模生产，其工业价值极大。

## 附图说明

[0057] 图1是制备本发明的过渡金属复合氢氧化物的工序的概略流程图；

[0058] 图2是制备本发明的过渡金属复合氢氧化物的其它工序的概略流程图；

[0059] 图3是由本发明的过渡金属复合氢氧化物制备锂过渡金属复合氧化物的工序的概略流程图；

[0060] 图4是从制备本发明的过渡金属复合氢氧化物后到制备非水系电解质二次电池的概略流程图；

[0061] 图5是电池评价使用的纽扣型电池B的概略剖面图；

[0062] 图6是交流阻抗评价的测量例和解析使用的等效电路；

[0063] 图7是本发明的锂过渡金属复合氢氧化物(正极活性物质)的FE-SEM照片(观察倍率1000倍)。

## 具体实施方式

[0064] 本发明涉及以下发明。

[0065] 1.作为非水系电解质二次电池用正极活性物质的前体的过渡金属复合氢氧化物及其制备方法。

[0066] 2.使用上述1所述的过渡金属复合氢氧化物的非水系电解质二次电池用正极活性物质及其制备方法。

[0067] 3.使用上述2所述的正极活性物质的非水系电解质二次电池。

[0068] 以下，详细说明上述1～3的发明，在说明(1)过渡金属复合氢氧化物及其制备方法后，说明(2)使用该过渡金属复合氢氧化物作为前体的非水系电解质二次电池用正极活性物质及其制备方法、(3)作为最终产 品的非水系电解质二次电池。

[0069] 1-1.过渡金属复合氢氧化物

[0070] 本发明的过渡金属复合氢氧化物(以下，简称为本发明的复合氢氧化物)由通式(1)：$M_xW_sA_t(OH)_{2+\alpha}$(x+s+t＝1、0＜s≤0.05、0＜s+t≤0.15、0≤α≤0.5、M为含有选自Ni、Co、Mn中的1种以上的过渡金属，A是选自M及W以外的过渡金属元素、IIA族元素、或IIIA族元素中的至少1种添加元素)表示，过渡金属复合氢氧化物为多个一次粒子凝集形成的大致球状的二次粒子，该二次粒子的平均粒径为3～7μm，表示粒度分布扩展的指标〔$(d_{90}-d_{10})$/平均粒径〕为0.55以下，在表面形成有含有钨及添加元素的金属氧化物或金属氢氧化物的被覆物。

[0071] 而且，本发明的复合氢氧化物特别适合作为本发明的正极活性物质的前体使用。

[0072] 以下，以用于本发明的正极活性物质的前体为前提进行说明。

[0073] [粒子构造]

[0074] 本发明的复合氢氧化物以由大致球状的粒子，具体而言，多个一次粒子凝集形成的大致球状的二次粒子构成的方式进行调整。通过使其为这样的构造，在形成本发明的正极活性物质的烧结工序中，使锂充分扩散到粒子内，形成锂分布均匀且良好的正极活性物质。

[0075] 另外，更优选上述一次粒子沿任意方向凝集形成二次粒子的物质。

[0076] 通过一次粒子沿任意方向凝集，在一次粒子间大致均匀地产生空隙，因此，将二次粒子与锂化合物混合后进行烧成的情况下，熔融的锂化合物遍布二次粒子内，充分进行锂的扩散。

[0077] [粒度分布]

[0078] 本发明的复合氢氧化物以表示该粒度分布扩展的指标〔$(d_{90}-d_{10})$/平均粒径〕为0.55以下的方式进行调整。

[0079] 正极活性物质的粒度分布受作为原料的复合氢氧化物的影响很大，因此，若复合氢氧化物中混入微粒或粗大粒子，则正极活性物质中也存在同样的粒子。

[0080] 即，若〔$(d_{90}-d_{10})$/平均粒径〕大于0.55，处于粒度分布广的状态， 则正极活性物质中也存在微粒或粗大粒子。

[0081] 另外，使用存在大量微粒的正极活性物质形成正极的情况下，微粒的局部反应可能引起放热，安全性降低，同时，微粒选择性老化，因此，循环特性恶化。

[0082] 另一方面，使用存在大量大径粒子的正极活性物质形成正极的情况下，电解液和正极活性物质的反应面积不足，由于反应电阻增大，电池功率降低。

[0083] 在本发明的复合氢氧化物中，若以指标〔$(d_{90}-d_{10})$/平均粒径〕为0.55以下的方式进行调整，则将本发明的复合氢氧化物作为原料得到的正极活性物质的粒度分布的范围也变小，能够使粒子径均匀化。

[0084] 即，能够使得到的正极活性物质的粒度分布的指标〔$(d_{90}-d_{10})$/平均粒径〕为0.6以下。由此，能够使具有由将本发明的复合氢氧化物作为原料得到的正极活性物质形成的电

极的电池具有良好的循环特性及功率。

[0085] 在此，还能够考虑对具有广泛的正态分布的复合氢氧化物粒子进行分级得到粒度分布窄的复合氢氧化物，但是，本发明的复合氢氧化物粒子这样的平均粒径下，本身没有可用网眼的筛子，难以通过筛子进行分级。另外，即使使用湿式旋流器这样的装置也不能分级成足够窄的粒度分布，工业分级方法难以得到粒径均匀，粒度分布窄的复合氢氧化物。

[0086] 作为一例，使用具备搅拌机和溢流管的圆筒形反应槽，一边向反应槽中添加硫酸镍与硫酸钴的混合水溶液和氨水，一边将pH控制在11.5～12.0，反应槽内变成稳定状态后，从溢流管连续采样组成为$Ni_{0.85}Co_{0.15}(OH)_2$的复合氢氧化物粒子。对该得到的复合氢氧化物粒子使用湿式旋流器(水力旋流器，日本化学机械制造株式会社制，NHC-1)提高供给压力除去粗粉后，再次降低供给压力除去微粒，但是，这样也只能够得到平均粒径为6.5，〔$(d_{90}-d_{10})$/平均粒径〕为0.65的复合氢氧化物粒子。

[0087] 另外，在表示粒度分布扩展的指标〔$(d_{90}-d_{10})$/平均粒径〕中，$d_{10}$是指从粒径小的一侧累积各粒径的粒子数，其累积体积达到所有粒子的总体积的10％的粒径。另外，$d_{90}$是指同样地累积粒子数，其累积体积达到 所有粒子的总体积的90％的粒径。

[0088] 求解平均粒径($d_{50}$)及$d_{90}$、$d_{10}$的方法没有特别限定，例如，能够由激光衍射散射式粒度分析仪测量的体积累计值求解。

[0089] [平均粒径]

[0090] 本发明的复合氢氧化物的平均粒径调整为3～7μm。

[0091] 通过将平均粒径控制在3～7μm，将本发明的复合氢氧化物作为前体形成的正极活性物质也能够调整为规定的平均粒径(3～8μm)，能够形成期望的正极活性物质。

[0092] 在此，若复合氢氧化物的平均粒径小于3μm，则形成的正极活性物质的平均粒径也变小，正极的填充密度降低，单位容积的电池容量降低。另外，比表面积可能变得过大。相反，若复合氢氧化物的平均粒径大于7μm，则正极活性物质的比表面积降低，与电解液的界面减少，从而，正极的电阻增大，导致电池的功率特性降低。

[0093] 因此，本发明的复合氢氧化物的平均粒径调整为3～7μm，能够将该调整后的复合氢氧化物作为原料形成本发明的正极活性物质，将使用该正极活性物质的正极用于电池时，能够得到良好的电池特性。

[0094] [比表面积]

[0095] 本发明的复合氢氧化物的比表面积调整为5～30$m^2/g$。

[0096] 通过将比表面积控制在5～30$m^2/g$，能够将本发明的复合氢氧化物作为前体形成的正极活性物质的比表面积调整为规定的范围(0.5～2.0$m^2/g$)。

[0097] 在此，若复合氢氧化物的比表面积小于5$m^2/g$，则形成的正极活性物质的比表面积也变小，不仅电池的功率特性降低，而且在与锂化合物混合后的烧成中，反应不能充分进行。

[0098] 另一方面，若复合氢氧化物的比表面积大于30$m^2/g$，则正极活性物质的比表面积变得过大，不仅正极活性物质的热稳定降低，而且，在上述烧成时发生粒子彼此间的烧结，形成粗大粒子。

[0099] [复合氢氧化物的组成]

[0100] 本发明的复合氢氧化物的组成如下述通式(1)所示进行调整。

[0101] 通过使其为上述组成，若将该复合氢氧化物作为前体制备锂过渡金属复合氧化物，在将该锂过渡金属复合氧化物作为正极活性物质的电极用于电池的情况下，能够降低测量的正极电阻的值，能够使电池的功率特性良好。

[0102] [化1]

[0103] $M_xW_sA_t(OH)_{2+\alpha}\cdots(1)$

[0104] • $x+s+t=1$、$0<s\leq0.05$、$0<s+t\leq0.15$、$0\leq\alpha\leq0.5$

[0105] • M为含有选自Ni、Co、Mn中的1种以上的过渡金属

[0106] • A是选自M及W以外的过渡金属元素、IIA族元素、或IIIA族元素中的至少1种添加元素

[0107] 本发明的复合氢氧化物能够是能够成为锂过渡金属复合氧化物的前体的组成，具体而言，优选下述通式(1-1)、(1-2)表示的复合氢氧化物。

[0108] [化2]

[0109] $Ni_{1-x-s-t}Co_xW_sA_t(OH)_{2+\alpha}\cdots(1-1)$

[0110] • $0\leq x\leq0.2$、$0<s\leq0.05$、$0<s+t\leq0.15$、$x+s+t<0.3$、$0\leq\alpha\leq0.5$

[0111] • A是选自Ni、Co及W以外的过渡金属元素、IIA族元素、或IIIA族元素中的至少1种添加元素

[0112] [化3]

[0113] $Ni_xMn_yCo_zW_sA_t(OH)_{2+\alpha}\cdots(1-2)$

[0114] • $x+y+z+s+t=1$、$0.3\leq x\leq0.7$、$0.1\leq y\leq0.55$、$0\leq z\leq0.4$、$0<s\leq0.05$、$0<s+t\leq0.15$、$0\leq\alpha\leq0.5$

[0115] • A是选自Ni、Co、Mn及W以外的过渡金属元素、IIA族元素、或IIIA族元素中的至少1种添加元素

[0116] 另外，在将该复合氢氧化物作为前体得到正极活性物质的情况下，复合氢氧化物的组成比在正极活性物质中也得以保持。因此，本发明的复合氢氧化物的组成比预先调整为与要得到的正极活性物质相同。

[0117] [粒子构造]

[0118] 本发明的复合氢氧化物的粒子的表面形成有含有钨及添加元素的金 属氧化物或金属氢氧化物的被覆物。

[0119] 由此，能够使正极活性物质均匀地含有钨及添加元素。如果是为了使正极活性物质含有钨及添加元素，只在复合氢氧化物粒子的表面局部形成被覆物即可，但是，为了在正极活性物质的各个粒子间抑制钨及添加元素的含量的波动，优选在复合氢氧化物粒子的表面均匀地附着被覆物，形成薄被覆层。

[0120] 另外，钨及添加元素的总量少的情况下，可以作为上述通式(1)中作为M所含的过渡金属和钨及添加元素混合而成的金属氧化物或金属氢氧化物形成被覆层。

[0121] 由此，即使是少量的钨及添加元素，也能够在各个粒子间均匀地控制含量。

[0122] 另外，为了提高热稳定性，选择铝作为添加元素的情况下，优选上述被覆物是含有氧化钨水合物和氢氧化铝的混合物。由此，通过钨和铝的协同效应，能够充分改善电池的功率特性和热稳定。

[0123] 1-2.过渡金属复合氢氧化物的制备方法

[0124] 具有上述特性的本发明的复合氢氧化物通过以下方法进行制备。

[0125] 本发明的复合氢氧化物的制备方法在通过晶析反应得到的过渡金属复合氢氧化物粒子的表面形成包含钨及添加元素的被覆物来进行制备，包括：

[0126] (A)复合氢氧化物粒子制备工序，包含如下阶段：

[0127] (A-1)进行核生成的核生成阶段、及

[0128] (A-2)使在核生成阶段生成的核成长的粒子成长阶段；以及

[0129] (B)被覆工序，在该复合氢氧化物粒子的表面形成含有钨及添加元素的金属氧化物或金属氢氧化物的被覆物。

[0130] 即，现有的连续晶析法中，核生成反应和粒子成长反应在同一槽内同一时间段内进行，因此，粒度分布范围大。另一方面，本发明的复合氢氧化物的制备方法中，明确分离成主要发生核生成反应的时间(核生成工序)和主要发生粒子成长反应的时间(粒子成长工序)，得到较窄的粒度分布。

[0131] 另外，具有如下特征：在上述粒子制备工序中得到的复合氢氧化物粒 子的表面形成均匀地含有钨及添加元素的金属氧化物或金属氢氧化物的被覆物。

[0132] 首先，根据图1说明本发明的复合氢氧化物的制备方法的概略。另外，在图1及图2中，(A-1)的核生成阶段和(A-2)的粒子成长阶段相当于(A)复合氢氧化物粒子制备工序。

[0133] (A)复合氢氧化物粒子制备工序

[0134] (A-1)核生成阶段

[0135] 如图1所示，首先，将含有包含选自Ni、Co、Mn中的1种以上的过渡金属的多种金属化合物按照规定的比例溶解于水中，制作混合水溶液，在本发明的复合氢氧化物的制备方法中，得到的复合氢氧化物粒子中各金属的组成比与混合水溶液中各金属的组成比相同。由此，以混合水溶液中各金属的组成比与本发明的复合氢氧化物中各金属的组成比相同的方式调节水中溶解的金属化合物的比例，制作该混合水溶液。

[0136] 另一方面，向反应槽供给氢氧化钠水溶液等碱性水溶液、含有铵离子供给体的氨水溶液、及水，进行混合，形成水溶液。

[0137] 该水溶液(以下，称为反应前水溶液)调整碱性水溶液的供给量，将其pH值以液温25℃基准计调节为12.0～14.0的范围。同时，将反应前水溶液中的铵离子浓度调节为3～25g/L。另外，将反应前水溶液的温度调节为20～60℃。另外，反应槽内水溶液的pH值、铵离子浓度分别通过普通的pH计、离子计测量。

[0138] 而且，若调整反应前水溶液的温度及pH值，则一边搅拌反应前水溶液，一边将混合水溶液向反应槽内供给。由此，能够在反应槽内形成反应前水溶液和混合水溶液混合得到的水溶液(以下，称为反应水溶液)，使该反应水溶液中生成本发明的复合氢氧化物粒子的微细核。此时，反应水溶液的pH值在上述范围内，因此，生成的核几乎不成长，优先进行核生成。

[0139] 另外，随着供给混合水溶液而进行的核生成，反应水溶液的pH值及铵离子浓度发生变化，因此，以向反应水溶液供给混合水溶液和碱性水溶液、氨水溶液，将反应水溶液的pH值及铵离子浓度保持在规定的值的方 式进行控制。

[0140] 通过这样向反应水溶液供给混合水溶液、碱性水溶液及氨水溶液，反应水溶液中继续连续生成新核。而且，若反应水溶液中生成了规定量的核，则结束核生成阶段。根据向

反应水溶液中添加的金属盐的量判断是否生成了规定量的核。

[0141] 该反应水溶液，即，混合水溶液、碱性水溶液及氨水溶液混合而成，pH调节为12.0～14.0的范围内的反应水溶液是专利权利要求书中的核生成用水溶液。

[0142] (A-2)粒子成长阶段

[0143] 核生成阶段结束后，将反应水溶液的pH值调整为以液温25℃基准计在pH为10.5～12.0的范围比核生成阶段的pH值低的值。具体而言，调整碱性水溶液的供给量，控制反应水溶液的pH值。

[0144] 通过使反应水溶液的pH值在上述范围内，核成长反应比核生成反应优先进行，因此，反应水溶液中几乎不生成新核，核进行成长，形成具有规定粒子径的本发明的复合氢氧化物粒子。

[0145] 然后，在该复合氢氧化物粒子成长到规定粒径的时刻结束粒子成长阶段。若预先通过初步试验结果求解核生成阶段和粒子成长阶段中的反应水溶液中金属盐的添加量与得到的粒子的关系，则能够由各阶段中金属盐的添加量容易地判断复合氢氧化物粒子的粒径。

[0146] 上述反应水溶液，即，混合水溶液/碱性水溶液及氨水溶液混合而成，pH调节为10.5～12.0的范围的反应水溶液是专利权利要求书中的粒子成长用水溶液。

[0147] 如上所述，在复合氢氧化物粒子制备工序中，在核生成阶段中，核生成优先进行，核成长几乎不发生，相反，在粒子成长阶段中，只进行核成长，几乎不生成新核。

[0148] 因此，在核生成阶段中，能够形成粒度分布范围小且均匀的核，另外，在粒子成长阶段中，能够使核均匀地成长。因此，在复合氢氧化物粒子制备工序中，能够得到粒度分布范围小且均匀的复合氢氧化物粒子。

[0149] 另外，在上述制备工序的情况下，在两阶段中，金属离子变成核或复 合氢氧化物粒子而结晶，因此，相对于反应水溶液中的金属成分的液体成分的比例增加。若该液体成分增加，则外观上，供给的混合水溶液的浓度降低，在粒子成长阶段中，复合氢氧化物粒子可能不能充分成长。

[0150] 因此，为了抑制上述液体成分的增加，在核生成阶段结束后或粒子成长阶段途中，需要将反应水溶液中的一部分液体成分排出到反应槽外。

[0151] 具体而言，停止对反应水溶液供给混合水溶液等及搅拌，使核及复合氢氧化物粒子沉降，排出反应水溶液的上层澄清液。

[0152] 由此，能够提高反应水溶液中混合水溶液的相对浓度，能够在混合水溶液的相对浓度高的状态下使复合氢氧化物粒子成长，因此，能够使复合氢氧化物粒子的粒度分布更窄，也能够提高复合氢氧化物粒子的二次粒子内密度。

[0153] 另外，在上述实施方式中，调整核生成阶段结束后的核生成用水溶液的pH值，形成粒子成长用水溶液，从核生成阶段继续进行粒子成长阶段，因此，具有能够向粒子成长阶段迅速过渡的优点。

[0154] 另外，具有从核生成阶段程向粒子成长阶段的过渡只要通过调整反应水溶液的pH值即可进行过渡，pH值的调整也能够通过暂时停止碱性水溶液的供给来容易地进行的优点。另外，反应水溶液的pH值也能够通过向反应水溶液中添加与构成金属化合物的酸种类相同的无机酸，例如，硫酸盐的情况下添加硫酸来进行调整。

[0155] 但是，作为其它实施方式，如图2所示，也可以与核生成用水溶液不同，预先形成调整为适合核生成阶段的pH值、铵离子浓度的成分调整水溶液，向该成分调整水溶液添加含有在其它反应槽进行核生成工序而生成的核的水溶液，制成反应水溶液，在该反应水溶液(也就是说，粒子成长用水溶液)中进行粒子成长阶段。

[0156] 该情况下，能够更可靠地进行核生成阶段和粒子成长阶段的分离，因此，能够使各工序中的反应水溶液的状态为各工序的最佳条件。特别是，能够从开始粒子成长阶段的初期使反应水溶液的pH值为最佳条件。因此，能够使粒子成长阶段形成的复合氢氧化物粒子的粒度分布范围更小且更均匀。

[0157] 然后，详细说明各阶段中使用的物质及溶液、反应条件。

[0158] [pH值]

[0159] (核生成阶段)

[0160] 在核生成阶段，反应水溶液的pH值以液温25℃基准计控制在12.0～14.0，优选12.5～13.0。

[0161] pH值大于14.0的情况下，存在生成的核过于微细，反应水溶液凝胶化的问题。另外，若pH值小于12.0，则在进行核形成的同时发生了核成长反应，因此，形成的核的粒度分布范围变大，且不均匀。

[0162] 因此，核生成工序的反应水溶液的pH值必须是12.0～14.0，在上述范围内，能够在核生成工序中抑制核的成长，大致只进行核生成，形成的核均匀且粒度分布范围小。

[0163] (粒子成长阶段)

[0164] 在粒子成长阶段中，反应水溶液的pH值以液温25℃基准计控制在10.5～12.0，优选11.0～12.0。

[0165] 在pH值大于12.0的情况下，新生成的核多，得不到粒径分布良好的氢氧化物粒子。另外，若pH值小于10.5，则氨离子的溶解度高，不会析出，液体中残留的金属离子增加，因此，生产效率降低。另外，将金属硫酸盐作为原料使用的情况下，粒子中残留的S(硫)成分增多。

[0166] 因此，粒子成长工序的反应水溶液的pH值必须是10.5～12.0，在上述范围内，能够使核生成阶段生成的核的成长优先进行，抑制新的核形成，得到的复合氢氧化物粒子均匀且粒度分布范围小。

[0167] 在核生成阶段及粒子成长阶段的任一阶段中，都优选pH值的波动幅度为设定值的上下0.2以内。在pH值的波动幅度大的情况下，可能出现核生成和粒子成长不稳定，得不到粒度分布范围小的均匀复合氢氧化物粒子的情况。

[0168] 另外，在pH值为12的情况下，是核生成和核成长的边界条件，因此，能够根据反应水溶液中有无核，使其为核生成工序或粒子成长工序中的任一条件。

[0169] 即，若在使核生成阶段的pH值大于12，生成大量核后，在粒子成长 阶段使pH值为12，则反应水溶液中有大量核，因此，核成长优先进行，能够得到粒径分布狭且粒径较大的上述氢氧化物粒子。

[0170] 另一方面，在反应水溶液中没有核的状态，即，在核生成阶段使pH值为12的情况下，没有成长的核，因此，核生成优先进行，通过使粒子成长阶段的pH值小于12，生成的核进行成长，能够得到良好的上述氢氧化物粒子。

[0171] 在任一情况下，只要将粒子成长阶段的pH值控制为比核生成阶段的pH值低的值即可。

[0172] [核生成量]

[0173] 核生成阶段生成的核的量没有特别限定，但是，为了得到粒度分布良好的复合氢氧化物粒子，优选为总量，也就是说，为了得到复合氢氧化物粒子而供给的所有金属盐的0.1％～2％，更优选1.5％以下。

[0174] [复合氢氧化物粒子的粒径控制]

[0175] 本发明的复合氢氧化物通过被覆工序，粒径几乎不发生变化，因此，能够通过在复合氢氧化物粒子制备工序中进行粒子的粒径控制而得到期望的粒径。上述复合氢氧化物粒子的粒径可通过粒子成长阶段的时间进行控制，因此，只要使粒子成长阶段持续到成长为期望粒径，即可得到具有期望粒径的复合氢氧化物粒子。

[0176] 另外，复合氢氧化物粒子的粒径不仅能够在粒子成长阶段进行控制，还能够通过核生成阶段的pH值和为了进行核生成而投入的原料量进行控制。

[0177] 即，通过使核生成时的pH值为高pH值侧，或延长核生成时间，增加投入的原料量，来增加生成的核的数量。由此，即使在使粒子成长工序为相同条件的情况下，也能够减小复合氢氧化物粒子的粒径。

[0178] 另一方面，通过控制减少核生成数，能够增大得到的上述复合氢氧化物粒子的粒径。

[0179] 以下，说明金属化合物、反应水溶液中氨浓度、反应温度、氛围等条件，核生成阶段和粒子成长阶段的不同点只是控制反应水溶液的pH值的范围，金属化合物、反应液中氨浓度、反应温度、氛围等条件在两阶段中 实质上使相同的。

[0180] [金属化合物]

[0181] 作为金属化合物，使用含有目的金属的化合物。

[0182] 使用的化合物优选水溶性化合物，可以举出：硝酸盐、硫酸盐、盐酸盐等。例如，优选使用硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰。

[0183] [添加元素]

[0184] 添加元素(选自M及W以外的过渡金属元素、IIA族元素、或IIIA族元素的至少1种添加元素)优选使用水溶性化合物，例如，能够使用：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、硝酸锆、草酸铌、钼酸铵等。

[0185] 在使上述添加元素均匀地分散于复合氢氧化物粒子内部的情况下，在混合水溶液中添加含有添加元素的添加物即可，能够使其在添加元素均匀地分散于复合氢氧化物粒子内部的状态下进行共沉淀。

[0186] [混合水溶液的浓度]

[0187] 混合水溶液的浓度优选金属化合物的总和为1～2.6mol/L。若混合水溶液的浓度小于1mol/L，则每个反应槽的晶析物量变少，因此，生产性降低，不优选。

[0188] 另一方面，若混合水溶液的盐浓度大于2.6mol/L，则液温降低时大于饱和浓度，结晶再析出，存在堵塞设备配管等危险。

[0189] 另外，金属化合物也可以不作为混合水溶液向反应槽供给，例如，在使用混合反应生成化合物金属化合物的情况下，以所有金属化合物水溶液的总浓度在上述范围内的方式

分别制备金属化合物水溶液，作为各个金属化合物的水溶液按照规定比例同时向反应槽内供给。

[0190] 另外，将混合水溶液等或各个金属化合物的水溶液向反应槽供给的量优选晶析反应结束的时刻的晶析物浓度大致为30～200g/L。这是因为：在晶析物浓度小于30g/L的情况下，一次粒子的凝集可能不充分，大于200g/L的情况下，添加的混合水溶液在反应槽内的扩散不充分，粒子成长不均衡。

[0191] [氨浓度]

[0192] 反应水溶液中氨浓度优选保持在3～25g/L的范围内的恒定值。

[0193] 氨作为络合剂起作用，因此，若氨浓度小于3g/L，则不能将金属离子的溶解度保持恒定，不能形成形状及粒径整齐的板状的氢氧化物一次粒子，容易生成凝胶状的核，因此，粒度分布也容易扩展。

[0194] 另一方面，若该氨浓度大于25g/L，则金属离子的溶解度变得过大，反应水溶液中残留的金属离子量增加，发生组成偏差等。另外，粒子的结晶性变高，比表面积可能变得过低。

[0195] 另外，若氨浓度发生波动，则金属离子的溶解度发生波动，不能形成均匀的氢氧化物粒子，因此，优选保持在恒定值。例如，氨浓度优选保持在上下限波动幅度为5g/L左右的期望浓度。

[0196] 予以说明，铵离子供给体没有特别限定，例如，可以使用氨、硫酸铵、氯化铵、碳酸铵、氟化铵等。

[0197] [反应氛围]

[0198] 在核生成阶段，从抑制过渡金属，特别是钴及锰的氧化，稳定生成粒子的观点来看，优选将反应槽内空间的氧浓度控制在10容量％以下，更优选5容量％以下，同时，优选一边将反应槽内溶液中的溶解氧浓度控制在2mg/L以下，一边进行晶析反应。通过这样进行，抑制了粒子不必要的氧化，密度高，比表面积得到控制，能够得到粒度整齐的粒子。

[0199] 另一方面，粒子成长阶段中氧化控制也同样重要，优选同样地控制反应槽内空间的氧浓度。

[0200] 氛围中的氧浓度能够使用例如，氮气等惰性气体进行调整。作为用于将氛围中的氧浓度调节为规定浓度的方法，例如，可以举出：使反应槽空间部的氛围中抑制流通氮气等惰性气体。

[0201] [反应液温度]

[0202] 在反应槽内，反应液的温度优选设定为20℃以上，更优选设定为20～60℃，特别优选设定为35～60℃。

[0203] 在反应液的温度小于20℃的情况下，溶解度低，容易产生核，难以控制。另外，可能发生构成复合氢氧化物粒子的一次粒子变得微细，比表面积变得过大的情况。另一方面，若大于60℃，则由于氨的挥发，用于 络合的氨不足，与温度低于20℃的场合同样容易降低金属离子的溶解度。

[0204] [碱性水溶液]

[0205] 调整反应水溶液中的pH值的碱性水溶液没有特别限定，例如，可以使用氢氧化钠或氢氧化钾等碱金属氢氧化物水溶液。上述碱金属氢氧化物的情况下，可以直接向反应水

溶液中供给，从容易控制反应槽内反应水溶液的pH值来看，优选作为水溶液向反应槽内的反应水溶液中添加。

[0206] 另外，将碱性水溶液向反应槽添加的方法也没有特别限定，一边充分搅拌混合水溶液，一边使用定量泵等能够控制流量的泵以反应水溶液的pH值保持在规定范围的方式进行添加即可。

[0207] [制备设备]

[0208] 在上述复合氢氧化物制备工序中，使用直到反应结束不需要回收产物的方式的装置。例如，设置有搅拌机的通常使用的批量反应槽等。

[0209] 若采用上述装置，则不会像通常的通过溢流回收产物的连续晶析装置那样产生成长中的粒子与溢流液同时回收的问题，能够得到粒度分布窄，粒径整齐的粒子。

[0210] 另外，为了控制反应氛围，优选使用密闭式装置等能够控制氛围的装置。通过使用这样的装置，能够使核生成反应及粒子成长反应大致均匀地进行，能够得到粒径分布良好的粒子(也就是说，粒度分布范围小的粒子)。

[0211] 粒子成长阶段结束后，进行水洗，除去粒子上附着的Na盐，从而得到复合氢氧化物粒子。

[0212] (B)被覆工序

[0213] 在被覆工序中，将在上述粒子制备工序中得到的复合氢氧化物粒子与至少含有钨化合物的水溶液进行混合使其浆料化，将浆料的pH以液温25℃基准计控制在7～9，由此在该复合氢氧化物粒子的表面形成含有钨及添加元素的金属氧化物或金属氢氧化物的被覆物。

[0214] 首先使上述复合氢氧化物粒子浆料化。浆料化可以将预先制备的含有被覆元素的水溶液和复合氢氧化物粒子进行混合，也可以将水和复合氢氧化物粒子混合后，添加含有被覆元素的化合物。

[0215] 上述浆料中复合氢氧化物粒子的浓度优选100～300g/L。若浆料浓度 小于100g/L，则处理的液量过多，生产性降低，因此，不优选。另一方面，若浆料浓度大于300g/L，则可能不能在复合氢氧化物粒子上均匀地形成被覆物。浆料中溶解的钨离子及添加元素离子的大致全部重量在复合氢氧化物粒子表面作为氧化物或氢氧化物晶析。

[0216] 因此，向浆料中添加的含有钨化合物及添加元素的化合物只要为上述通式(1)所示的原子数比即可。另外，将添加元素向上述混合水溶液中添加的情况下，通过预先减少向浆料中添加的添加元素，减少的量是向混合水溶液中添加的量，能够使得到的复合氢氧化物的金属离子的原子数比与通式(1)所示的原子数比一致。

[0217] 制备浆料后，进行搅拌使复合氢氧化物粒子和溶解的钨离子及添加元素离子混合均匀，添加硫酸等酸，将pH值以液温25℃基准计调整为7～9，优选8～9。即使pH值的范围为7以下钨也会析出，但是，若pH值过低，则产生氢氧化物溶解的问题。另外，硫酸使用量增加，成本变高。另一方面，若pH值大于9，则复合氢氧化物粒子表面上氧化钨水合物的析出不充分。

[0218] 作为使用的添加元素，为了进一步提高正极活性物质的热稳定性，优选添加铝。通过向浆料中添加铝化合物使钨和铝同时晶析，能够使上述被覆物为含有氧化钨水合物和氢氧化铝的混合物。

[0219] 作为使用的钨化合物，只要作为水溶液稳定即可，没有特别限定，但是，优选使用工业处理容易的钨酸铵及/或钨酸钠。

[0220] 钨酸铵在水中的溶解度低，为30g/L左右，但是，一旦溶解，即使pH降至1左右也不会析出。另外，为了降低溶解度，即使添加氨，在碱性区域中也困难。但是，通过在氨存在下添加硫酸将pH值调整为7～9，能够使其析出，进一步在成为核的复合氢氧化物粒子共存下在其表面析出，使被覆物均匀晶析，形成被覆层。

[0221] 在使用钨酸铵的情况下，优选在浆料中添加以25％氨水溶液计相对于钨酸铵饱和水溶液相当于0.5～25容量％的氨。若氨添加量过少，则氧化钨水合物被硫酸分解，不会析出。另外，若过多，则只会浪费用于pH值调整的硫酸，不经济。优选添加相对于钨酸铵饱和水溶液相当于1～10 容量％的25％氨水溶液的氨，并将pH值调整为7～9，能够有效地得到复合氢氧化物粒子表面被覆有氧化钨水合物的复合氢氧化物。

[0222] 另一方面，钨酸钠在水中的溶解度高，为100g/L以上，不会通过单纯的pH调整而析出，但是，即使不添加氨，也能够在成为核的复合氢氧化物粒子存在下在其表面析出，能够在铝共存下更均匀地被覆。

[0223] 使用的铝化合物没有特别限定，但是，优选使用能够通过添加硫酸调整pH值，使铝氢氧化物析出的铝酸钠。由此，能够通过向浆料中添加硫酸控制pH，使钨及铝作为化合物同时析出，在复合氢氧化物粒子的表面均匀被覆含有氧化钨水合物和氢氧化铝的混合物。

[0224] 在该被覆工序中，可以在复合氢氧化物粒子的表面形成微细且均匀的被覆物，因此，能够抑制复合氢氧化物的比表面积增加。另外，使浆料中的钨的大致全部重量在复合氢氧化物粒子的表面析出，因此，能够使复合氢氧化物含有的钨量稳定，也能够抑制粒子间的钨量波动。

[0225] 2-1.非水系电解质二次电池用正极活性物质

[0226] 本发明的非水系电解质二次电池用正极活性物质(以下，称为本发明的正极活性物质)适用于作为非水系电解质二次电池的正极材料。

[0227] 本发明的正极活性物质由下述通式(2)表示的具有层状构造的结晶构造为六方晶系的锂过渡金属复合氧化物构成，其特征在于，平均粒径为3～8μm，表示粒度分布扩展的指标〔$(d_{90}-d_{10})$/平均粒径〕为0.60以下。

[0228] [化4]

[0229] $Li_{1+u}M_xW_sA_tO_2\cdots(2)$

[0230] • $-0.05\leqslant u\leqslant 0.50$、$x+s+t=1$、$0<s\leqslant 0.05$、$0<s+t\leqslant 0.15$

[0231] • M为含有选自Ni、Co、Mn中的1种以上的过渡金属

[0232] • A是选自M及W以外的过渡金属元素、IIA族元素、或IIIA族元素中的至少1种添加元素

[0233] [粒度分布]

[0234] 本发明的正极活性物质中，表示其粒度分布扩展的指标〔$(d_{90}-d_{10})$/平均粒径〕为0.6以下。

[0235] 在粒度分布范围大的情况下，正极活性物质中存在很多相对于平均粒 径，粒径非常小的微粒或相对于平均粒径，粒径非常大的粒子(粗大粒子)。

[0236] 使用存在大量该微粒的正极活性物质形成正极的情况下，微粒的局部反应可能引

起放热，安全性降低，同时，微粒选择性老化，因此，循环特性恶化。另一方面，使用存在很多粗大粒子的正极活性物质形成正极的情况下，电解液和正极活性物质的反应面积不足，由于反应电阻增大，电池功率降低。

[0237] 因此，通过使正极活性物质的粒度分布的指标〔$(d_{90}-d_{10})$/平均粒径〕为0.6以下，从而微粒或粗大粒子的比例小，因此，正极使用该正极活性物质的电池的安全性良好，具有良好的循环特性及电池功率。

[0238] 另外，平均粒径($d_{50}$)及$d_{10}$、$d_{90}$与上述过渡金属复合氢氧化物中的意思相同，能够使用相同的方法进行求解。

[0239] [平均粒径]

[0240] 本发明的正极活性物质的平均粒径为3～8μm。在平均粒径小于3μm的情况下，形成正极时，粒子的填充密度降低，正极单位容积的电池容量降低。另一方面，若平均粒径大于8μm，则正极活性物质的比表面积降低，与电池的电解液的界面减少，正极电阻增大，电池的功率特性降低。

[0241] 因此，如果将本发明的正极活性物质的平均粒径调整为3～8μm，优选3～6μm，则在正极使用该正极活性物质的电池中，能够增大单位容积的电池容量，同时，得到高安全性、大功率等良好的电池特性。

[0242] [比表面积]

[0243] 本发明的正极活性物质优选其比表面积为0.5～2.0$m^2$/g。若比表面积小于0.5$m^2$/g，则可能发生与正极活性物质的电解液的接触面积变少，反应表面积变小，正极电阻增大，电池的功率特性降低的情况。另一方面，若比表面积大于2.0$m^2$/g，则与电解液过度接触，因此，热稳定性可能降低。在本发明中，将控制上述比表面积的复合氢氧化物作为前体使用，因此，正极活性物质的比表面积也稳定控制在上述范围内。

[0244] [粒子的组成]

[0245] 本发明的正极活性物质具有由上述通式(2)表示的组成，表示锂的过剩量的u的范围为$-0.05\leq u\leq 0.50$。在该锂的过剩量u小于-0.05的情况下，使用得到的正极活性物质的非水系电解质二次电池中正极的反应电阻增大，因此，电池的功率降低。另一方面，在锂的过剩量u大于0.50的情况下，电池正极使用该正极活性物质的情况下的初始放电容量降低，同时，正极的反应电阻增大。

[0246] 另外，如通式(2)所示，本发明的正极活性物质中，锂过渡金属复合氧化物含有钨。

[0247] 通过含有钨，能够降低正极电阻，能够提高作为正极活性物质使用的电池的功率特性。若钨的添加量以相对于锂以外的所有金属元素的比计大于0.05，则电池容量降低。

[0248] 用于提高作为正极活性物质使用的电池的耐久特性及功率特性的添加元素优选为选自B、Al、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo中的1种以上，但是，优选至少为Al。通过添加Al，能够提高正极活性物质的热稳定性。

[0249] 若钨和添加元素A相对于锂以外的所有金属元素的原子比s+t大于0.15，则用于Redox反应的金属元素减少，因此，电池容量降低。另一方面，若s+t为0.02以下，则对电池的功率特性及热稳定性的改善效果不充分。因此，上述原子比优选$0.02<s+t\leq 0.15$。

[0250] 特别是通过钨及添加元素均匀分布于粒子的表面或内部，能够使整个粒子得到上述效果，能够以少量的添加得到该效果，同时抑制电池容量降低。

[0251] 本发明的正极活性物质优选在上述通式(2)中，M至少含有Ni及Co，具体而言，优选下述通式(2-1)所示的复合氧化物。

[0252] [化5]

[0253] $Li_{1+u}Ni_{1-x-s-t}Co_xW_sA_tO_2\cdots(2-1)$

[0254] •-0.05≤u≤0.15、0≤x≤0.2、0＜s≤0.05、0＜t≤0.15、x+s+t＜0.3

[0255] •A是选自Ni、Co及W以外的过渡金属元素、IIA族元素、或IIIA族元素中的至少1种添加元素

[0256] 上述通式(2-1)的组成的目的在于电池的高容量化，为了使电池的容量和功率并存，锂的过剩量u优选-0.05≤u≤0.15。另外，从电池容量和热稳定性的观点来看，表示Co的上述原子比的x的范围优选0≤x≤0.2。

[0257] 另外，作为其它形态，优选M至少含有Ni及Mn，具体而言，优选下述通式(2-2)所示的复合氧化物。

[0258] [化6]

[0259] $Li_{1+u}Ni_xMn_yCo_zW_sA_tO_2\cdots(2-2)$

[0260] •-0.05≤u≤0.50、x+y+z+s+t＝1、0.3≤x≤0.7、0.1≤y≤0.55、0≤z≤0.4、0＜s≤0.05、0＜t≤0.15

[0261] •A是选自Ni、Co、Mn及W以外的过渡金属元素、IIA族元素、或IIIA族元素中的至少1种添加元素

[0262] 在该通式(2-2)的组成的情况下，为了进一步降低反应电阻，锂的过剩量u优选-0.05≤u≤0.15。

[0263] 为了得到足够的容量，表示Ni的原子比的x的范围优选0.3≤x≤0.7。

[0264] 另外，为了使电池的容量和热稳定性并存，表示Mn的原子比的y的范围优选0.1≤y≤0.55。

[0265] 从电池容量和热稳定性的观点来看，表示Co的原子比的z的范围优选0≤z≤0.4。

[0266] 2-2.非水系电解质二次电池用正极活性物质的制备方法

[0267] 本发明的正极活性物质的制备方法只要能够制备上述平均粒径、粒度分布、比表面积及组成的正极活性物质即可，没有特别限定，若采用以下方法，则能够更可靠地制备上述正极活性物质，因此，优选。

[0268] 本发明的正极活性物质的制备方法如图3所示，包括以下三个工序。

[0269] (a)作为本发明的正极活性物质的原料的过渡金属复合氢氧化物的热处理工序。

[0270] (b)对热处理后的复合氢氧化物混合锂化合物，形成锂混合物的混合工序。

[0271] (c)将混合工序形成的锂混合物进行烧成的烧成工序。

[0272] 以下，说明各工序。

[0273] (a)热处理工序

[0274] 热处理工序是通过加热过渡金属复合氢氧化物(以下，只称为复合氢氧化物)进行热处理来除去复合氢氧化物中所含的水分的工序，热处理的 温度优选500℃～750℃。

[0275] 特别是通过加热至上述温度进行热处理，能够在除去水分的同时，将复合氢氧化物转换成过渡金属复合氧化物(以下，只称为复合氧化物)，因此，能够防止得到的正极活性物质中的金属原子数及锂原子数的比例发生偏差。需要说明的是，通过采取在烧成工序前

实施严密的分析，在混合后实施分析进行修正等措施，也能够省略热处理工序，或以除去含有水分为主要目的，在105℃以上小于500℃的温度下进行热处理。

[0276] 在热处理工序中，在加热温度小于500℃的情况下，复合氢氧化物可能不能充分转换成复合氧化物，另外，若大于750℃，则粒子烧结，可能得不到粒径均匀的复合氧化物。

[0277] 进行热处理的氛围没有特别限制，只要是非还原性氛围即可，但是，优选在能够容易进行的空气气流中进行。

[0278] 另外，热处理时间没有特别限制，若小于1小时，则可能出现复合氢氧化物向复合氧化物粒子的转换不充分的情况，因此，优选至少1小时以上，更优选5～15小时。

[0279] 而且，用于热处理的设备没有特别限定，只要能够将复合氢氧化物在非还原性氛围中，优选空气气流中进行加热即可，优选使用不会产生气体的电炉等。

[0280] (b)混合工序

[0281] 混合工序是将上述热处理后的复合氢氧化物和含有锂的物质，例如，锂化合物进行混合，得到锂混合物的工序。混合工序中热处理后的复合氢氧化物含有省略热处理工序而得到的复合氢氧化物、热处理工序中除去残留水分后的复合氢氧化物、热处理工序中转换得到的复合氧化物。

[0282] 含有热处理后的复合氢氧化物和锂的物质以锂混合物中的锂以外的所有金属的原子数〔即，M、W及添加元素的原子数的和(Me)〕和锂的原子数(Li)的比(Li/Me)为1:0.95～1.50的方式进行混合。

[0283] 即，烧成工序前后，Li/Me基本不变，该混合工序中混合的Li/Me为正极活性物质的Li/Me，因此，锂混合物的Li/Me以与想得到的正极活性物质的Li/Me相同的方式进行混合。

[0284] 用于形成锂混合物的含有锂的物质没有特别限定，只要是锂化合物即可。例如，从容易获得这一点来看，优选氢氧化锂、硝酸锂或碳酸锂或它们的混合物。

[0285] 另外，锂混合物优选在烧成前预先充分混合。在混合不充分的情况下，各个粒子间Li/Me产生偏差，可能产生得不到充分的电池特性等问题。

[0286] 另外，混合能够使用普通的混合机，例如，能够使用摆动式混合机或罗迪格混合机、朱莉亚混合机、V型搅拌机等，以不破坏复合氧化物粒子等的形状的程度充分混合复合氧化物粒子和含有锂的物质即可。

[0287] (c)烧成工序

[0288] 烧成工序是将上述混合工序中得到的锂混合物进行烧成，形成锂过渡金属复合氧化物的工序。若在烧成工序中对锂混合物进行烧成，则复合氧化物粒子中含有锂的物质中的锂进行扩散，因此，形成锂过渡金属复合氧化物。

[0289] [烧成温度]

[0290] 锂混合物的烧成在700℃～1000℃的温度下进行。

[0291] 若烧成温度小于700℃，则产生复合氧化物粒子中锂的扩散不充分，残留剩余的锂及未反应的粒子，结晶构造不十分整齐，得不到充分的电池特性的问题。

[0292] 另外，若烧成温度大于1000℃，则可能发生复合氧化物粒子间严重烧结，同时发生异常粒成长的情况，由此，烧成后的粒子变得粗大，可能不能保持粒子形态([0103]～[0108]所述的球状二次粒子的形态)。

[0293] 这样的正极活性物质的比表面积降低，因此，用于电池的情况下，产生正极电阻增

大，电池容量降低的问题。

[0294] 因此，锂混合物的烧成在Ni的上述原子比为0.7以上的情况下，优选在700～800℃进行。另外，在Mn的上述原子比为0.3以上的情况下，优选在800～1000℃进行。

[0295] [烧成时间]

[0296] 烧成时间优选至少3小时以上，更优选6～24小时。若小于3小时，则锂过渡金属复合氧化物的生成可能不充分。

[0297] [预烧]

[0298] 特别是使用氢氧化锂或碳酸锂等作为含有锂的物质的情况下，烧成前，优选在低于烧成温度且350～800℃的温度下保持1～10小时左右进行预烧。

[0299] 即，优选在氢氧化锂或碳酸锂和热处理后的复合氢氧化物的反应温度下进行预烧。若保持在氢氧化锂或碳酸锂的上述反应温度附近，则能够充分进行锂向热处理后的复合氢氧化物的扩散，得到均匀的锂过渡金属复合氧化物。

[0300] [烧成氛围]

[0301] 烧成时的氛围优选氧化性氛围，更优选氧浓度为18～100容量%的氛围，特别优选氧气和惰性气体的混合氛围。

[0302] 即，烧成优选在大气或氧气气流中进行。若氧浓度小于18容量%，则锂过渡金属复合氢氧化物的结晶性可能处于不充分的状态。特别是考虑到电池特性，优选在氧气气流中进行。

[0303] 另外，用于烧成的炉没有特别限定，只要是能够在大气或氧气气流中对锂混合物进行加热即可，优选不会产生气体的电炉，能够使用批量式或连续式炉中任一种。

[0304] [粉碎]

[0305] 通过烧成得到的锂过渡金属复合氧化物可能凝集或轻度烧结。这种情况下，可以进行粉碎，由此，能够得到本发明的正极活性物质。

[0306] 另外，粉碎是指对由烧成时由于二次粒子间的烧结相连(sintering necking)等产生的多个二次粒子构成的凝集体施加机械能量，基本不会破坏二次粒子，使二次粒子分离，使凝集体分解的操作。

[0307] 3.非水系电解质二次电池

[0308] 本发明的非水系电解质二次电池采用使用按照图4所示的制备流程图由本发明的过渡金属复合氢氧化物、将该复合氢氧化物作为前体使用的锂过渡金属复合氧化物构成的非水系电解质二次电池用正极活性物质的正极。

[0309] 首先，说明本发明的非水系电解质二次电池的构造。

[0310] 本发明的非水系电解质二次电池(以下，有时只称为本发明的二次电池)除了正极材料使用本发明的正极活性物质以外，具有与普通非水系电解质二次电池实质相同的构造。

[0311] 具体而言，本发明的二次电池具有具备壳体、该壳体内收容的正极、负极、非水系电解液及隔膜的构造。更具体而言，经由隔膜层叠正极和负极，制成电极体，使得到的电极体浸渍于非水系电解液中，将正极的正极集流体和与外部连通的正极端子之间及负极的负极集流体和与外部连通的负极端子之间分别用集流用引线等连接，密闭于壳体中，从而形成本发明的二次电池，形状能够是圆筒型、层叠型等各种形状。

[0312] 另外，本发明的二次电池的构造当然不限于上述例，能够以根据本领域的技术人员的知识进行各种变更、改良的方式进行实施。另外，本发明的非水系电解质二次电池不特别限定其用途。

[0313] 以下，说明构成本发明的二次电池的各部分。

[0314] (1)正极

[0315] 首先，说明本发明的二次电池的特征，即正极。

[0316] 正极是片状部件，将含有本发明的正极活性物质的正极合剂浆料涂布在例如，铝箔制集流体的表面并干燥而形成。

[0317] 另外，正极根据使用的电池适当处理。例如，根据目的电池形成适当大小的裁剪处理、或为了提高电极密度而通过辊压机等进行加压压缩处理等。

[0318] [正极合剂浆料]

[0319] 使用的正极合剂浆料是向正极合剂中添加溶剂进行混炼而形成的。

[0320] 正极合剂是将粉末状的本发明的正极活性物质和导电材料及粘合剂进行混合而形成的。

[0321] 导电材料是为了赋予电极适当的导电性而添加的物质。该导电材料没有特别限定，例如，能够使用石墨(天然石墨、人造石墨及膨胀石墨等)、或乙炔黑或科琴黑等炭黑系材料。

[0322] 粘合剂的作用在于维持正极活性物质粒子。

[0323] 该正极合剂使用的粘合剂没有特别限定，例如，能够使用聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、氟橡胶、三元乙丙橡胶、苯乙烯丁二烯、纤维素系树脂及聚丙烯酸。

[0324] 另外，也可以向正极合剂中添加活性碳等，通过添加活性碳等，能够增加正极的双电层容量。

[0325] 溶剂溶解粘合剂，使正极活性物质、导电材料及活性碳等在粘合剂中分散。该溶剂没有特别限定，例如，能够使用N-甲基-2-吡咯烷酮等有机溶剂。

[0326] 另外，正极合剂浆料中各物质的混合比没有特别限定。例如，将除溶剂以外的正极合剂的固体成分设为100质量份的情况下，能够与普通的非水系电解质二次电池的正极相同，正极活性物质的含量为60～95质量份，导电材料的含量为1～20质量份，粘合剂的含量为1～20质量份。

[0327] (2)负极

[0328] 负极是在铜等金属箔集流体的表面涂布负极合剂浆料，进行干燥而形成的片状部件。该负极的构成负极合剂浆料的成分及其配比，集流体的材质等不同，但是，实质上通过与上述正极相同的方法形成，与正极相同，根据需要进行各种处理。

[0329] 负极合剂浆料是向负极活性物质和粘合剂混合而成的负极合剂添加适当的溶剂，使其为浆料状而成的。

[0330] 负极活性物质能够采用例如，金属锂或锂合金等含有锂的物质、或能够吸留及脱离锂离子的吸留物质。

[0331] 吸留物质没有特别限定，例如，能够使用天然石墨、人造石墨及酚醛树脂等有机化合物烧成体、及焦炭等碳物质粉状体。

[0332] 在负极活性物质采用上述吸留物质的情况下，与正极相同，作为粘合剂，能够使用

PVDF等含氟树脂，作为使负极活性物质分散于粘合剂中的溶剂，能够使用N-甲基-2-吡咯烷酮等有机溶剂。

[0333] (3)隔膜

[0334] 隔膜夹持配置于正极和负极之间，将正极和负极分离，具有保持电解质的功能。上述隔膜能够使用例如，聚乙烯或聚丙烯等较薄，且具有很多微孔的膜，只要具有上述功能即可，没有特别限定。

[0335] (4)非水系电解液

[0336] 非水系电解液是将作为支持盐的锂盐溶解于有机溶剂中而成的。

[0337] 作为有机溶剂，能够单独使用选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯及三氟碳酸丙烯酯等环状碳酸酯、另外、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯及碳酸二丙酯等链状碳酸酯、另外、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃及二甲氧基乙烷等醚化合物、甲磺酸乙酯或丁磺酸内酯等硫化合物、磷酸三乙酯或磷酸三辛酯等磷化合物等中的1种，或混合2种以上使用。

[0338] 作为支持盐，能够使用$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiN(CF_3SO_2)_2$及它们的复合盐等。

[0339] 另外，非水系电解液为了改善电池特性，也可以含有自由基捕获剂、表面活性剂及阻燃剂等。

[0340] (5)非水系电解质二次电池的特性

[0341] 本发明的非水系电解质二次电池为上述结构，使用本发明的正极活性物质，因此，例如2032型纽扣电池的情况下，得到150mAh/g以上的高初始放电容量、5Ω以下的低正极电阻，容量高，功率大。另外，与采用现有的锂·钴系氧化物或锂·镍系氧化物的正极活性物质的电池相比，可以说热稳定性高，安全性也良好。

[0342] (6)非水系电解质二次电池的用途

[0343] 本发明的非水系电解质二次电池具有上述性质，因此，适用于一般要求高容量的小型移动电子设备(笔记本电脑或手机终端等)的电源。

[0344] 另外，本发明的非水系电解质二次电池也适用于要求大功率的电机驱动用电源。电池一旦大型化，则难以保证安全性，昂贵的保护回路必不可少，但是，具有良好的安全性，不仅容易保证安全性，还能够简化昂贵的保护回路，进一步降低成本。而且，能够实现小型化、大功率化，因此，适用于搭载空间受限的运输设备用电源。

[0345] 实施例

[0346] 以下，通过实施例进一步详细说明本发明。

[0347] 在实施例中，对通过本发明的方法制备的复合氢氧化物、将该复合氢氧化物作为前体通过本发明的方法制备的正极活性物质确认其平均粒径 及粒度分布。

[0348] 另外，对于具有使用通过本发明的方法制备的正极活性物质制备的正极的二次电池确认其性能(初始放电容量、正极电阻、热稳定性)。

[0349] 本发明不限于任何这些实施例。

[0350] 实施例中“平均粒径的测量”、“粒度分布的测量”、“结晶构造的鉴定、确认”、“组成分析”及“二次电池的制备(包含评价)”如下进行。

[0351] [平均粒径及粒度分布的测量]

[0352] 平均粒径及粒度分布({$(d_{90}-d_{10})$/平均粒径}值)由使用激光衍射散射式粒度分布

测量装置(日机装株式会社制,Microtrad HRA)测量的体积累计值计算得到。

[0353] [结晶构造的鉴定、确认]

[0354] 结晶构造通过X射线衍射测量(帕纳科公司制"X'Pert PRO")进行鉴定、确认。

[0355] [组成分析]

[0356] 组成在将试样溶解后,通过ICP发光分光法进行分析。

[0357] [二次电池的制备]

[0358] 制作图5所示的2032型纽扣型电池(以下,也称为纽扣型电池B)用于评价。

[0359] 如图5所示,纽扣型电池B由壳体(正极罐5、负极罐6)和该壳体内收容的电极(正极1、负极2)构成。

[0360] 壳体由中空且一端开口的正极罐5、配置于该正极罐5的开口部的负极罐6构成,以若将负极罐6配置于正极罐5的开口部,则在负极罐6和正极罐5之间形成收容电极的空间的方式构成。

[0361] 电极由正极1及负极2构成,正极1和负极2之间插入隔膜3并层叠,以正极1与正极罐5的内面接触,负极2与负极罐6的内面接触的方式收容于壳体中。

[0362] 另外,壳体具备密封垫4,通过该密封垫4以维持正极罐5和负极罐6之间的电绝缘状态的方式进行固定。另外,密封垫4还具有密封正极罐 5和负极罐6的空隙,将壳体内外部之间气密及液密切断的功能。

[0363] 如下所示制作这样的纽扣型电池B。

[0364] 首先,将非水系电解质二次电池用正极活性物质52.5mg、乙炔黑15mg及聚四氟乙烯树脂(PTFE)7.5mg进行混合,用100MPa的压力冲压成形为直径11mm、厚100μm,制作正极1。然后将制作的正极1在真空干燥机中120℃干燥12小时。

[0365] 使用该正极1、负极2、隔膜3及电解液在露点管理在-80℃的Ar氛围的手套箱内制作纽扣型电池B。

[0366] 另外,负极2使用直径17mm厚1mm的Li金属。另外,隔膜3使用膜厚25μm的聚乙烯多孔膜。

[0367] 电解液使用将1M的$LiClO_4$作为支持电解质的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的等量混合液(富山药品工业株式会社制)。

[0368] 关于制作的纽扣型电池B的性能评价,即初始放电容量、正极电阻、热稳定性如下定义。

[0369] • 初始放电容量是制作纽扣型电池B后放置24小时左右,开路电压OCV(open circuit voltage)稳定后,以对正极的电流密度为0.1mA/$cm^2$的方式充电至截止电压4.3V,休眠1小时后,放电至截止电压3.5V,将此时的容量作为初始放电容量。

[0370] • 正极电阻是对纽扣型电池B以充电电位4.1V进行充电,使用频率响应分析器及恒电位仪(Solartron制,1255B)通过交流阻抗法进行测量,制作图6所示的尼奎斯特图。

[0371] 该尼奎斯特图作为表示溶液电阻、负极电阻和其容量、及正极电阻和其容量的特性曲线的和进行表示,因此,根据该尼奎斯特图使用等效电路进行拟合计算,计算正极电阻的值。

[0372] • 热稳定性是充电至充电电位4.575V后,拆开纽扣电池取出正极,通过差示扫描热量计(DSC3100SA、MAC science公司制)测量80～400℃的热量变化,作为放热开始温度进

行评价。

[0373] 实施例1

[0374] [复合氢氧化物粒子制备工序]

[0375] 首先，向反应槽(34L)内添加反应槽一半量的水，一边搅拌，一边将槽内温度设定为40℃，向反应槽中通入氮气使其为氮气氛围。此时反应槽内空间的氧浓度为2.0容量%，反应槽内溶液中的溶解氧浓度为2mg/L以下。

[0376] 向上述反应槽内的水中添加适量25质量%氢氧化钠水溶液和25质量%氨水，从而将以液温25℃基准计的pH值调节为12.6。另外，将反应液中的铵离子浓度调节为15g/L。

[0377] 〈核生成阶段〉

[0378] 接着，将硫酸镍和硫酸钴溶解于水中得到1.8mol/L的混合水溶液。在该混合水溶液中，调整各金属的元素摩尔比为Ni:Co＝0.82:0.15。

[0379] 将上述混合水溶液以88ml/分钟向反应槽内的反应液中添加。同时，也将25质量%氨水及25质量%氢氧化钠水溶液以一定速度向反应槽内的反应液中添加，在将得到的核生成用水溶液中的铵离子浓度保持在上述值的状态下，一边将pH值以液温25℃基准计控制在12.6(核生成pH)，一边进行2分30秒的晶析，进行核生成。

[0380] 〈粒子成长阶段〉

[0381] 然后，直到核生成用水溶液pH值变成11.6(粒子成长pH)，只暂时停止供给25%氢氧化钠水溶液，得到粒子成长用水溶液。

[0382] 得到的粒子成长用水溶液的pH值以液温25℃基准计到达11.6后，再次重新开始供给25质量%氢氧化钠水溶液，在将pH值控制在11.6的状态下，进行2小时粒子的成长。

[0383] 反应槽内充满时，停止供给氢氧化钠溶液，同时，停止搅拌使其静置，从而促进产物的沉淀。然后，从反应槽中取出一半上层澄清液后，重新开始供给氢氧化钠溶液，进行2小时晶析后(共4小时)，结束粒子的成长。而且，对得到的产物进行水洗、过滤、干燥，从而回收粒子。

[0384] [被覆工序]

[0385] 用钨和铝被覆得到的粒子，为了使摩尔比为Ni:Co:Al:W＝82:15:3:0.5，在500mL烧杯中将氢氧化物粒子100g、水、铝酸钠、浓度为30g/L的钨酸铵水溶液37ml以涂布结束时的浆料浓度为200g/L的方式 进行混合。将25质量%氨水按照钨酸铵水溶液的10容量%添加3.7ml后，常温(25～30℃)下以最终pH为8.5的方式添加8质量%硫酸进行被覆。

[0386] 然后，将容器内的所有氢氧化物浆料过滤、回收，通过冲水进行水洗后，在120℃干燥12hr以上，得到由$Ni_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}W_{0.005}(OH)_{2+\alpha}$($0\leq\alpha\leq0.5$)表示的复合氢氧化物。

[0387] 关于BET法测量的比表面积，复合氢氧化物为8.6$m^2$/g。

[0388] [正极活性物质制备工序]

[0389] 〈热处理工序〉

[0390] 将上述复合氢氧化物在空气(氧浓度:21容量%)气流中700℃的温度下进行6小时的热处理，得到复合氧化物。

[0391] 〈混合工序〉

[0392] 以Li/Me＝1.02(原子比)的方式称量氢氧化锂，通过将该氢氧化锂和上述得到的复合氧化物粒子进行混合来得到锂混合物。混合使用摆动式混合机装置〔Willie et

Bakkofen(WAB)公司制TURBULA TypeT2C)进行。

[0393] 〈烧成工序〉

[0394] 将得到的该混合物在氧气气流中(氧浓度:100容量%)500℃预烧4小时后,在730℃烧成24小时,冷却后进行粉碎得到正极活性物质。正极活性物质的组成为$Li_{1.02}Ni_{0.816}Co_{0.149}Al_{0.030}W_{0.005}O_2$。BET法测量的正极活性物质的比表面积为0.67$m^2/g$。

[0395] 得到的复合氢氧化物及非水系电解质二次电池用正极活性物质的平均粒径、及〔$(d_{90}-d_{10})$/平均粒径〕值、正极电阻值、热稳定性如表1所示。

[0396] 实施例2

[0397] 除了在复合氢氧化物粒子制备工序中以金属元素的摩尔比为Ni:Co:Ti=82:15:1的方式制备混合水溶液并进行晶析,以摩尔比为Ni:Co:Ti:Al:W=82:15:1:2:0.5的方式进行被覆以外,与实施例1同样地得到非水系电解质二次电池用正极活性物质,同时进行评价。

[0398] 正极活性物质的组成为$Li_{1.02}Ni_{0.816}Co_{0.149}Ti_{0.010}Al_{0.020}W_{0.005}O_2$。

[0399] 另外,关于BET法测量的比表面积,复合氢氧化物为8.9$m^2/g$,正极活性物质为0.72$m^2/g$。

[0400] 得到的复合氢氧化物及非水系电解质二次电池用正极活性物质的平均粒径、及〔$(d_{90}-d_{10})$/平均粒径〕值、正极电阻值、热稳定性如表1所示。

[0401] 实施例3

[0402] 除了在复合氢氧化物制备工序中以金属元素的摩尔比为Ni:Co:Zr=82:15:0.5的方式制备混合水溶液并进行晶析,以Ni:Co:Zr:Al:W=82:15:0.5:2:0.5的方式进行被覆以外,与实施例1同样地得到非水系电解质二次电池用正极活性物质,同时进行评价。

[0403] 正极活性物质的组成为$Li_{1.02}Ni_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.02}Zr_{0.005}W_{0.005}O_2$。

[0404] 另外,关于BET法测量的比表面积,复合氢氧化物为9.0$m^2/g$,正极活性物质为0.77$m^2/g$。

[0405] 得到的复合氢氧化物及非水系电解质二次电池用正极活性物质的平均粒径、及〔$(d_{90}-d_{10})$/平均粒径〕值、正极电阻值、热稳定性如表1所示。

[0406] 实施例4

[0407] 除了在复合氢氧化物制备工序中以金属元素的摩尔比为Ni:Co:Mn=8:1:1的方式制备混合水溶液并进行晶析,在被覆工序中以摩尔比为Ni:Co:Mn:W=80:10:10:0.5的方式进行被覆,在正极活性物质制备工序中,将热处理温度设为550℃,以Li/Me=1.10的方式进行混合,将烧成温度设为800℃以外,与实施例1同样地得到非水系电解质二次电池用正极活性物质,同时进行评价。

[0408] 正极活性物质的组成为$Li_{1.10}Ni_{0.796}Co_{0.100}Mn_{0.100}W_{0.005}O_2$。

[0409] 另外,关于BET法测量的比表面积,复合氢氧化物为12.1$m^2/g$,正极活性物质为1.05$m^2/g$。

[0410] 得到的复合氢氧化物及非水系电解质二次电池用正极活性物质的平均粒径、及〔$(d_{90}-d_{10})$/平均粒径〕值、正极电阻值、热稳定性如表1 所示。

[0411] 实施例5

[0412] [复合氢氧化物粒子制备工序]

[0413] 向小型反应槽(5L)内添加反应槽一半量的水，一边搅拌，一边将槽内温度设定为40℃。向该反应槽内添加适量的25质量%氢氧化钠水溶液和25质量%氨水，从而将反应液的以液温25℃基准计的pH值调节为12.6，将反应液中的铵离子浓度调节为10g/L。

[0414] 〈核生成阶段〉

[0415] 接着，向上述反应液中以一定速度添加将硫酸镍、硫酸钴(金属元素摩尔比为Ni：Co＝82：15)溶解于水中而得到的1.8mol/L的混合水溶液和25质量%氨水及25质量%氢氧化钠水溶液を，在将得到的核生成用水溶液中的铵离子浓度保持在上述值的状态下，一边将pH值以液温25℃基准计控制在12.6(核生成pH)，一边添加2分30秒氢氧化钠水溶液，从而得到籽晶。

[0416] 〈粒子成长阶段〉

[0417] 向另一反应槽(34L)中添加反应槽一半量的水，一边搅拌，一边将槽内温度设定为40℃，通入氮气使其为氮气氛围。此时反应槽内空间的氧浓度为2.0容量%。

[0418] 向该反应槽内的水中添加适量的25质量%氢氧化钠水溶液和25质量%氨水，将反应槽内的反应液的pH值以液温25℃基准计调整为11.6。另外，将反应液中的铵离子浓度调节为10g/L。将上述小型反应槽中得到的含有籽晶的反应液投入反应槽后，在将粒子成长用水溶液中的铵离子浓度保持在上述值的状态下，在将pH值控制在11.6的条件下，继续添加2小时上述混合水溶液、氨水及氢氧化钠水溶液，进行粒子成长。

[0419] 反应槽内充满时，停止供给氨水及氢氧化钠水溶液，同时，停止搅拌使其静置，从而促进产物的沉淀。产物沉淀后，从反应槽中取出一半上层澄清液后，重新开始供给氨水及氢氧化钠水溶液。再供给2小时(共4小时)氨水及氢氧化钠水溶液后，结束这些供给，对得到的粒子进行水洗、过滤、干燥后回收。

[0420] [被覆工序]

[0421] 被覆得到的粒子的摩尔比除了Ni:Co:Al:W＝82:15:3:1以外，与实施例1同样地进行被覆得到复合氢氧化物。

[0422] 以后的工序与实施例1同样地得到非水系电解质二次电池用正极活性物质，同时进行评价。

[0423] 正极活性物质的组成为$Li_{1.02}Ni_{0.812}Co_{0.149}Al_{0.030}W_{0.010}O_2$。

[0424] 另外，关于BET法测量的比表面积，复合氢氧化物为9.0$m^2$/g，正极活性物质为0.82$m^2$/g。

[0425] 得到的复合氢氧化物及非水系电解质二次电池用正极活性物质的平均粒径、及〔$(d_{90}-d_{10})$/平均粒径〕值、正极电阻值、热稳定性如表1所示。

[0426] (比较例1)

[0427] 除了在被覆工序中，不添加氨水溶液，以Ni:Co:Al＝的82:15:3的方式进行被覆以外，与实施例1同样地得到非水系电解质二次电池用正极活性物质，同时进行评价。

[0428] 正极活性物质的组成为$Li_{1.02}Ni_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}O_2$。

[0429] 另外，关于BET法测量的比表面积，复合氢氧化物为8.6$m^2$/g，正极活性物质为0.70$m^2$/g。

[0430] 得到的复合氢氧化物及非水系电解质二次电池用正极活性物质的平均粒径、及〔$(d_{90}-d_{10})$/平均粒径〕值、正极电阻值、热稳定性如表1所示。

[0431] [表1]

[0432]

| | 复合氢氧化物 | | 正极活性物质 | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 平均粒径[μm] | $(d_{90}-d_{10})$/平均粒径 | Li/Me | s | s+t | 平均粒径[μm] | $(d_{90}-d_{10})$/平均粒径 | 初始放电容量[$mAh \cdot g^{-1}$] | 正极电阻[Ω] | DSC放热开始温度[℃] |
| 实施例1 | 4.5 | 0.48 | 1.02 | 0.005 | 0.035 | 4.6 | 0.55 | 191.1 | 2.3 | 198 |
| 实施例2 | 4.1 | 0.49 | 1.02 | 0.005 | 0.035 | 4.3 | 0.52 | 190.9 | 2.0 | 199 |
| 实施例3 | 3.9 | 0.50 | 1.02 | 0.005 | 0.030 | 4.4 | 0.55 | 190.3 | 2.2 | 197 |
| 实施例4 | 4.3 | 0.51 | 1.10 | 0.005 | 0.005 | 4.7 | 0.59 | 188.1 | 3.0 | 202 |
| 实施例5 | 4.1 | 0.47 | 1.10 | 0.010 | 0.040 | 4.3 | 0.58 | 191.2 | 2.3 | 199 |
| 比较例1 | 4.5 | 0.48 | 1.02 | 0 | 0.030 | 4.5 | 0.56 | 191.0 | 3.9 | 197 |

[0433] (评价)

[0434] 可知:具有本发明的平均粒径、粒度分布,添加了钨的实施例1～5的容量高,正极电阻低,适用于非水系电解质二次电池用正极活性物质。另一方面,可知:未添加钨的比较例1虽然容量高,但是正极电阻高,功率特性不充分。

[0435] 实施例6

[0436] [氢氧化物粒子制备工序]

[0437] 首先,向反应槽内添加反应槽一半量的水,一边搅拌,一边将槽内温度设定为40℃,向反应槽通入氮气使其为氮气氛围。此时反应槽内空间 的氧浓度为3.0容量%,反应槽内溶液中的溶解氧浓度为2mg/L以下。这时,添加适量的25质量%氢氧化钠水溶液和25质量%氨水,将液体的pH值以液温25℃基准计调节为12.6,将液体中氨浓度调节为10g/L。此时,以一定速度添加将硫酸镍、硫酸锰(金属元素摩尔比为Ni:Mn=50:50)溶解于水中而得到的2.0mol/L的水溶液和25质量%氨水及25质量%氢氧化钠水溶液,一边将pH值控制在12.6(核生成pH),一边进行2分30秒的晶析。

[0438] 然后,直到pH值以液温25℃基准计变成11.6(核成长pH),只暂时停止供给25质

量%氢氧化钠水溶液，在以液温25℃基准计pH值到达11.6后，再次重新开始供给25质量%氢氧化钠水溶液。在将pH值控制在11.6，波动幅度控制在设定值上下0.2的范围内的状态下，继续进行2小时晶析，反应层内充满水时，停止晶析，停止搅拌使其静置，从而促进产物的沉淀。在取出一半上层澄清液后，重新开始晶析。

[0439] 再进行2小时晶析后(共4小时)，结束晶析，对产物进行水洗、过滤、干燥。通过上述方法得到由$Ni_{0.50}Mn_{0.50}(OH)_{2+\alpha}$($0\leq\alpha\leq0.5$)表示的复合氢氧化物粒子。

[0440] [被覆工序]

[0441] 用钨被覆得到的粒子，为了使摩尔比为Ni:Mn:W＝49.75:49.75:0.5，以涂布结束时的浆料浓度为200g/L的方式在500mL烧杯中将氢氧化物粒子100g、水、浓度为30g/L的钨酸铵水溶液溶液37ml进行混合。将25质量%氨水按照钨酸铵水溶液的10容量%添加3.7ml后，常温下，以最终pH值为8.5方式添加8质量%硫酸进行被覆。

[0442] 然后，将容器内的所有氢氧化物浆料过滤、回收，通过冲水进行水洗后，在120℃干燥12hr以上，得到由$Ni_{0.498}Mn_{0.498}W_{0.005}(OH)_{2+\alpha}$($0\leq\alpha\leq0.5$)表示的复合氢氧化物。BET法测量的比表面积为20.2$m^2$/g。

[0443] [正极活性物质制备工序]

[0444] 〈热处理工序〉

[0445] 将上述复合氢氧化物在空气(氧浓度:21容量%)气流中700℃的温度下进行6小时的热处理，得到复合氧化物。

[0446] 〈混合工序〉

[0447] 以得到的复合氧化物为Li/Me＝1.35的方式称量碳酸锂，使用摆动式混合机装置〔Willie et Bakkofen(WAB)公司制TURBULA TypeT2C〕充分混合，得到锂混合物。

[0448] 〈烧成工序〉

[0449] 将得到的锂混合物在空气(氧浓度:21容量%)气流中400℃预烧4小时，在980℃烧成10小时，再进行粉碎得到非水系电解质二次电池用正极活性物质。

[0450] 正极活性物质的组成为$Li_{1.35}Ni_{0.498}Mn_{0.498}W_{0.005}O_2$。

[0451] 另外，BET法测量的比表面积为1.4$m^2$/g。

[0452] 得到的复合氢氧化物及非水系电解质二次电池用正极活性物质的平均粒径、及〔($d_{90}$-$d_{10}$)/平均粒径〕值、正极电阻值、热稳定性如表2所示，正极活性物质的SEM(日本电子株式会社制扫描电子显微镜JSM-6360LA)观察结果如图7所示。

[0453] 实施例7

[0454] 除了在被覆工序中以摩尔比为Ni:Mn:W＝47.5:47.5:5的方式进行混合，添加相当于钨酸铵水溶液370ml的10容量%的37ml 25质量%氨水以外，与实施例6同样地得到非水系电解质二次电池用正极活性物质，同时进行评价。

[0455] 得到的复合氢氧化物的组成为$Ni_{0.475}Mn_{0.475}W_{0.05}(OH)_{2+\alpha}$($0\leq\alpha\leq0.5$)，正极活性物质的组成为$Li_{1.35}Ni_{0.475}Mn_{0.475}W_{0.05}O_2$。

[0456] 另外，关于BET法测量的比表面积，复合氢氧化物为21.9$m^2$/g，正极活性物质为1.5$m^2$/g。

[0457] 得到的复合氢氧化物及非水系电解质二次电池用正极活性物质的平均粒径、及〔($d_{90}$-$d_{10}$)/平均粒径〕值、正极电阻值、热稳定性如表2所示。

[0458] 实施例8

[0459] 除了在被覆工序中以摩尔比为Ni:Mn:Al:W=48.3:48.3:3:0.5的方式进行混合以外，与实施例6同样地得到非水系电解质二次电池用正 极活性物质，同时进行评价。

[0460] 得到的复合氢氧化物的组成为$Ni_{0.483}Mn_{0.483}Al_{0.03}W_{0.005}(OH)_{2+\alpha}$ ($0\leqslant\alpha\leqslant0.5$)，正极活性物质的组成为$Li_{1.35}Ni_{0.483}Mn_{0.483}Al_{0.03}W_{0.005}O_2$。

[0461] 另外，关于BET法测量的比表面积，复合氢氧化物为26.3$m^2/g$，正极活性物质为1.4$m^2/g$。

[0462] 得到的复合氢氧化物及非水系电解质二次电池用正极活性物质的平均粒径、及〔($d_{90}$-$d_{10}$)/平均粒径〕值、正极电阻值、热稳定性如表2所示。

[0463] (比较例2)

[0464] 除了在被覆工序中以最终pH值为11的方式进行控制以外，与实施例6同样地得到非水系电解质二次电池用正极活性物质，同时进行评价。

[0465] 钨不会析出，得到的复合氢氧化物的组成为$Ni_{0.50}Mn_{0.50}(OH)_{2+\alpha}$ ($0\leqslant\alpha\leqslant0.5$)，正极活性物质的组成为$Li_{1.35}Ni_{0.50}Mn_{0.50}O_2$。

[0466] 另外，关于BET法测量的比表面积，复合氢氧化物为21.1$m^2/g$，正极活性物质为1.3$m^2/g$。

[0467] 得到的复合氢氧化物及非水系电解质二次电池用正极活性物质的平均粒径、及〔($d_{90}$-$d_{10}$)/平均粒径〕值、正极电阻值、热稳定性如表2所示。

[0468] (比较例3)

[0469] 除了在被覆工序中以最终pH值为5的方式进行控制以外，与实施例6同样地得到非水系电解质二次电池用正极活性物质，同时进行评价。

[0470] 在被覆工序中一部分氢氧化物粒子溶解，因此，中断了以后的工序。被覆工序后BET法测量的复合氢氧化物的比表面积为31.5$m^2/g$。

[0471] [表2]

[0472]

| | 复合氢氧化物 | | 正极活性物质 | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 平均粒径[μm] | ($d_{90}$-$d_{10}$)/平均粒径 | Li/Me | s | s+t | 平均粒径[μm] | ($d_{90}$-$d_{10}$)/平均粒径 | 初始放电容量[mAh·$g^{-1}$] | 正极电阻[Ω] | DSC放热开始温度[℃] |
| 实施例6 | 5.5 | 0.46 | 1.35 | 0.005 | 0.005 | 5.6 | 0.51 | 201.1 | 5.6 | 215 |
| 实施例7 | 5.5 | 0.46 | 1.35 | 0.050 | 0.050 | 5.7 | 0.52 | 200.5 | 5.4 | 220 |
| 实施例8 | 5.5 | 0.46 | 1.35 | 0.005 | 0.035 | 5.6 | 0.51 | 195.7 | 5.9 | 233 |
| 比较例2 | 5.5 | 0.46 | 1.35 | 0 | 0 | 5.4 | 0.51 | 200.9 | 8.5 | 223 |

[0473] (评价)

[0474] 可知:具有本发明的平均粒径、粒度分布,添加了钨的实施例6～8的容量高,正极电阻低,适用于非水系电解质二次电池用正极活性物质。另一方面,可知:未添加钨的比较例2的正极电阻大幅增加,作为非水系电解质二次电池用正极活性物质存在问题。

[0475] 实施例9

[0476] 除了在复合氢氧化物制备工序中以金属元素的摩尔比为Ni:Co:Mn=33:33:33的方式制备混合水溶液并进行晶析,在被覆工序中以摩尔比为Ni:Co:Mn:W=33.1:33.1:33.1:0.5的方式进行被覆,在正极活性物质制备工序中不进行热处理工序,以Li/Me=1.15的方式进行混合,将预烧温度设为760℃,将烧成温度设为900℃以外,与实施例6同样地得到非水系电解质二次电池用正极活性物质,同时进行评价。

[0477] 得到的复合氢氧化物的组成为$Ni_{0.331}Co_{0.331}Mn_{0.331}W_{0.005}(OH)_{2+\alpha}$($0\leq\alpha\leq0.5$),正极活性物质的组成为$Li_{1.15}Ni_{0.331}Co_{0.331}Mn_{0.331}W_{0.005}O_2$。

[0478] 另外,关于BET法测量的比表面积,复合氢氧化物为19.1$m^2/g$,正极活性物质为1.0$m^2/g$。

[0479] 得到的复合氢氧化物及非水系电解质二次电池用正极活性物质的平 均粒径、及〔($d_{90}$-$d_{10}$)/平均粒径〕值、正极电阻值、热稳定性如表3所示。

[0480] 实施例10

[0481] 除了在被覆工序中以摩尔比为Ni:Co:Mn:W=31.7:31.7:31.7:5的方式进行混合,添加相当于钨酸铵水溶液370ml的1容量%的3.7ml 25质量%氨水以外,与实施例9同样地得到非水系电解质二次电池用正极活性物质,同时进行评价。

[0482] 由于浆料中残留有若干量的钨,所以,得到的复合氢氧化物的组成为$Ni_{0.321}Co_{0.321}Mn_{0.321}W_{0.036}(OH)_{2+\alpha}$($0\leq\alpha\leq0.5$),正极活性物质的组成为$Li_{1.15}Ni_{0.321}Co_{0.321}Mn_{0.321}W_{0.036}O_2$。

[0483] 另外,关于BET法测量的比表面积,复合氢氧化物为19.3$m^2/g$,正极活性物质为1.1$m^2/g$。

[0484] 得到的复合氢氧化物及非水系电解质二次电池用正极活性物质的平均粒径、及〔($d_{90}$-$d_{10}$)/平均粒径〕值、正极电阻值、热稳定性如表3所示。

[0485] 实施例11

[0486] 除了在被覆工序中以摩尔比为Ni:Co:Mn:Al:W=32.2:32.2:32.2:3:0.5的方式进行混合以外,与实施例9同样地得到非水系电解质二次电池用正极活性物质,同时进行评价。

[0487] 得到的复合氢氧化物的组成为$Ni_{0.322}Co_{0.322}Mn_{0.322}Al_{0.03}W_{0.005}(OH)_{2+\alpha}$($0\leq\alpha\leq0.5$),正极活性物质的组成为$Li_{1.15}Ni_{0.322}Co_{0.321}Mn_{0.322}Al_{0.03}W_{0.005}O_2$。

[0488] 另外,关于BET法测量的比表面积,复合氢氧化物为18.2$m^2/g$,正极活性物质为0.97$m^2/g$。

[0489] 得到的复合氢氧化物及非水系电解质二次电池用正极活性物质的平均粒径、及〔($d_{90}$-$d_{10}$)/平均粒径〕值、正极电阻值、热稳定性如表3所示。

[0490] 实施例12

[0491] 除了在被覆工序中使用钨酸钠代替钨酸铵,以摩尔比为Ni:Co:Mn:Al:W=32.2:

32.2:32.2:3:0.5的方式进行混合，未添加氨以外，与 实施例11同样地得到非水系电解质二次电池用正极活性物质，同时进行评价。

[0492] 得到的复合氢氧化物的组成为$Ni_{0.322}Co_{0.322}Mn_{0.322}Al_{0.03}W_{0.005}(OH)_{2+\alpha}$ ($0\leqslant\alpha\leqslant0.5$)，正极活性物质的组成为$Li_{1.15}Ni_{0.322}Co_{0.322}Mn_{0.322}Al_{0.03}W_{0.005}O_2$。

[0493] 另外，关于BET法测量的比表面积，复合氢氧化物为19.5$m^2/g$，正极活性物质为1.1$m^2/g$。

[0494] 得到的复合氢氧化物及非水系电解质二次电池用正极活性物质的平均粒径、及〔($d_{90}$-$d_{10}$)/平均粒径〕值、正极电阻值、热稳定性如表3所示。

[0495] (比较例4)

[0496] 向具备搅拌机和溢流管的5升圆筒形反应槽(不锈钢制圆筒容器改造品)中添加纯水和25质量%氢氧化钠水溶液(特级试剂，和光纯药工业株式会社制)，使pH为11.3，将温度保持在35℃，以一定速度进行搅拌。接着，以Ni:Co:Mn的原子比为1:1:1的方式进行混合，以4ml/分钟的流量添加总盐浓度为2mol/L的硫酸镍溶液(特级试剂，和光纯药工业株式会社制)、硫酸钴溶液(特级试剂，和光纯药工业株式会社制)、及硫酸锰溶液(特级试剂，和光纯药工业株式会社制)的混合液，同时，作为络合剂，以0.4ml/分钟的流量向反应槽添加25质量%氨水(特级试剂，和光纯药工业株式会社制)。另外，断续添加25质量%氢氧化钠水溶液，将反应溶液的pH值以液温25℃基准计控制在11.5～12.0，形成镍·钴·锰复合氢氧化物粒子。

[0497] 反应槽内处于稳定状态后，从溢流管连续采样镍·钴·锰复合氢氧化物粒子，经过水洗、过滤后，在120℃大气干燥24小时得到镍·钴·锰复合氢氧化物粒子。测量反应后的水溶液的pH的结果是，以液温25℃基准计为11.85。

[0498] 以后的工序与实施例9同样地得到非水系电解质二次电池用正极活性物质，同时进行评价。

[0499] 得到的复合氢氧化物的组成为$Ni_{0.332}Co_{0.332}Mn_{0.332}W_{0.005}(OH)_{2+\alpha}$ ($0\leqslant\alpha\leqslant0.5$)，正极活性物质的组成为$Li_{1.15}Ni_{0.332}Co_{0.332}Mn_{0.332}W_{0.005}O_2$。

[0500] 另外，关于BET法测量的比表面积，复合氢氧化物为31.8$m^2/g$，正 极活性物质为2.1$m^2/g$。

[0501] 得到的复合氢氧化物及非水系电解质二次电池用正极活性物质的平均粒径、及〔($d_{90}$-$d_{10}$)/平均粒径〕值、正极电阻值、热稳定性如表3所示。

[0502] (比较例5)

[0503] 除了不进行被覆工序，复合氢氧化物粒子不被覆钨以外，与实施例9同样地得到非水系电解质二次电池用正极活性物质，同时进行评价。

[0504] 得到的复合氢氧化物的组成为$Ni_{0.333}Co_{0.333}Mn_{0.333}(OH)_{2+\alpha}$ ($0\leqslant\alpha\leqslant0.5$)，正极活性物质的组成为$Li_{1.15}Ni_{0.333}Co_{0.333}Mn_{0.333}O_2$。

[0505] 另外，关于BET法测量的比表面积，复合氢氧化物为19.7$m^2/g$，正极活性物质为1.5$m^2/g$。

[0506] 得到的复合氢氧化物及非水系电解质二次电池用正极活性物质的平均粒径、及〔($d_{90}$-$d_{10}$)/平均粒径〕值、正极电阻值、热稳定性如表3所示。

[0507] (比较例6)

[0508] 除了在被覆工序中以摩尔比为Ni:Co:Mn:Al＝32.3:32.3:32.3:3的方式进行混合，未添加氨水以外，与实施例9同样地得到非水系电解质二次电池用正极活性物质，同时进行评价。

[0509] 得到的复合氢氧化物的组成为$Ni_{0.323}Co_{0.323}Mn_{0.323}Al_{0.03}(OH)_{2+\alpha}$ ($0\leqslant\alpha\leqslant0.5$)，正极活性物质的组成为$Li_{1.15}Ni_{0.32}Co_{0.32}Mn_{0.32}Al_{0.03}O_2$。

[0510] 另外，关于BET法测量的比表面积，复合氢氧化物为20.5$m^2/g$，正极活性物质为1.6$m^2/g$。

[0511] 得到的复合氢氧化物及非水系电解质二次电池用正极活性物质的平均粒径、及〔($d_{90}$-$d_{10}$)/平均粒径〕值、正极电阻值、热稳定性如表3所示。

[0512] [表3]

[0513]

| | 复合氢氧化物 | | 正极活性物质 | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 平均粒径[μm] | ($d_{90}$-$d_{10}$)/平均粒径 | Li/Me | s | s+t | 平均粒径[μm] | ($d_{90}$-$d_{10}$)/平均粒径 | 初始放电容量[mAh·$g^{-1}$] | 正极电阻[Ω] | DSC放热开始温度[℃] |
| 实施例9 | 5.4 | 0.47 | 1.15 | 0.005 | 0.005 | 5.1 | 0.42 | 157.1 | 2.9 | 220 |
| 实施例10 | 5.4 | 0.47 | 1.15 | 0.036 | 0.036 | 5.2 | 0.42 | 156.9 | 2.9 | 224 |
| 实施例11 | 5.4 | 0.47 | 1.15 | 0.005 | 0.035 | 5.3 | 0.43 | 151.6 | 3.3 | 238 |
| 实施例12 | 5.4 | 0.47 | 1.15 | 0.005 | 0.035 | 5.3 | 0.43 | 150.8 | 3.4 | 240 |
| 比较例4 | 10.8 | 0.89 | 1.15 | 0.005 | 0.005 | 10.1 | 0.86 | 154.3 | 3.8 | 232 |
| 比较例5 | 5.4 | 0.47 | 1.15 | 0 | 0.000 | 5.1 | 0.42 | 156.2 | 5.2 | 219 |
| 比较例6 | 5.4 | 0.47 | 1.15 | 0 | 0.030 | 5.2 | 0.43 | 151.1 | 5.4 | 238 |

[0514] (评价)

[0515] 可知：具有本发明的平均粒径、粒度分布，添加了钨的实施例9～12的容量高，正极电阻低，适用于非水系电解质二次电池用正极活性物质。

[0516] 另一方面，可知：平均粒径大，粒度分布广的比较例4中，虽然电池容量相同，但是正极电阻高，功率特性不充分。另外，可知：未添加钨的比较例5、6的正极电阻大幅增加，作为非水系电解质二次电池用正极活性物质存在问题。

[0517] 符号说明

[0518] B 纽扣型电池

[0519] 1 正极

[0520] 2 负极

[0521] 3 隔膜

[0522] 4 密封垫

[0523] 5 正极罐

[0524] 6 负极罐

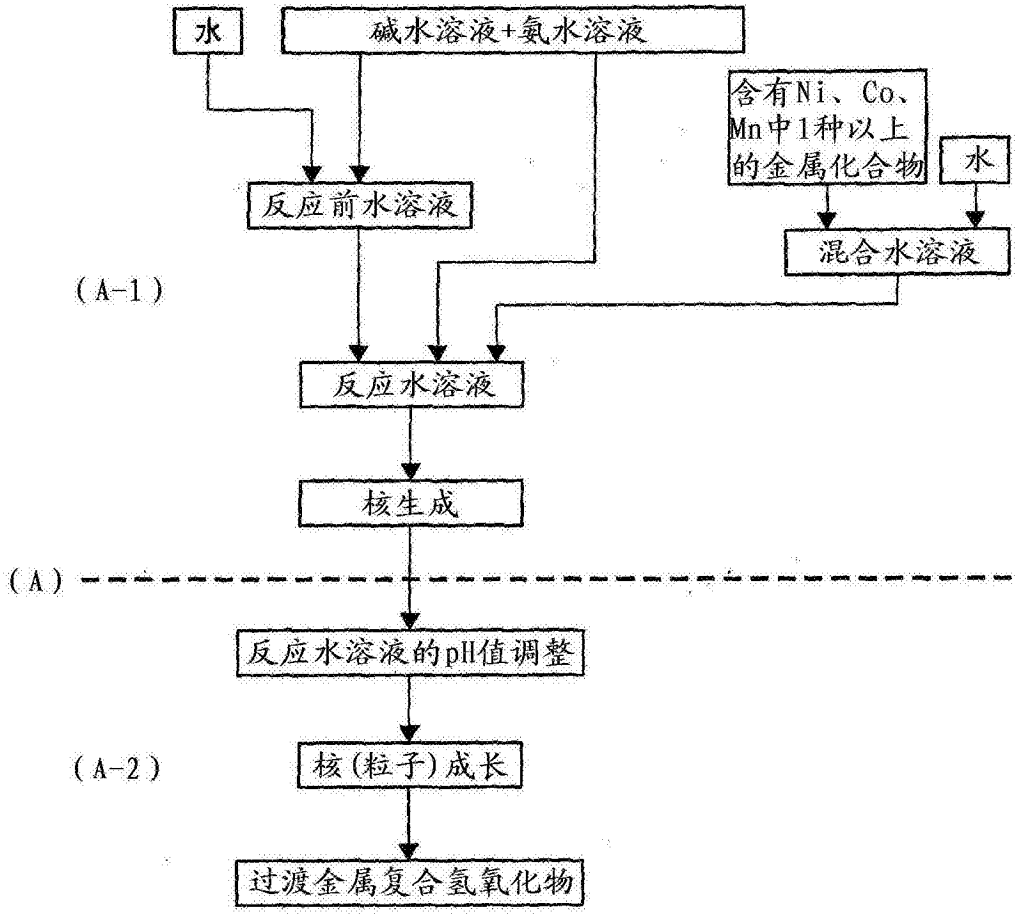

水
碱水溶液+氨水溶液
含有Ni、Co、Mn中1种以上的金属化合物
水
反应前水溶液
混合水溶液
(A-1)
反应水溶液
核生成
(A)
反应水溶液的pH值调整
(A-2)
核(粒子)成长
过渡金属复合氢氧化物

图1

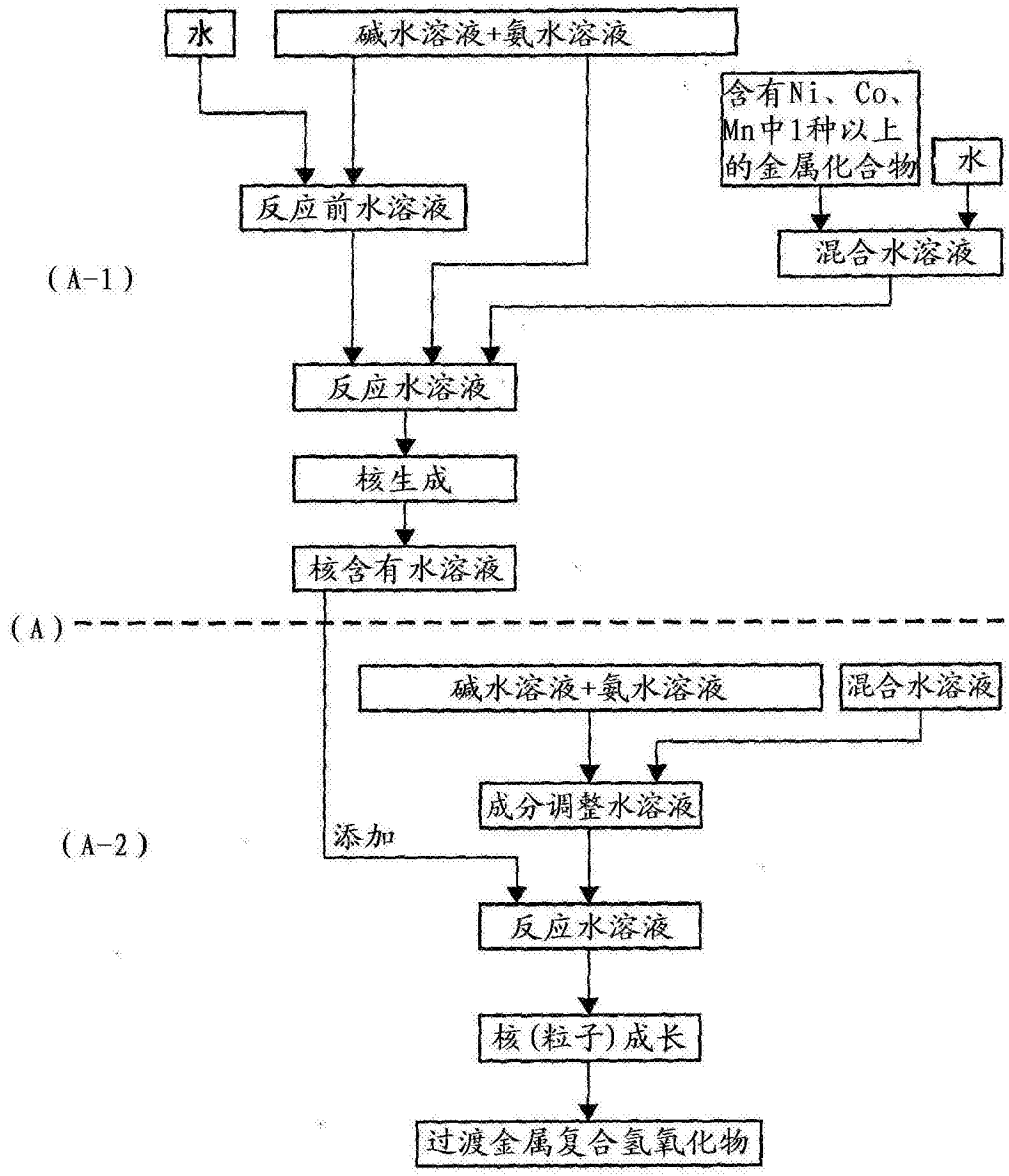

水
碱水溶液+氨水溶液
含有Ni、Co、Mn中1种以上的金属化合物
水
反应前水溶液
混合水溶液
(A-1)
反应水溶液
核生成
核含有水溶液
(A)
碱水溶液+氨水溶液
混合水溶液
成分调整水溶液
(A-2)
添加
反应水溶液
核(粒子)成长
过渡金属复合氢氧化物

图2

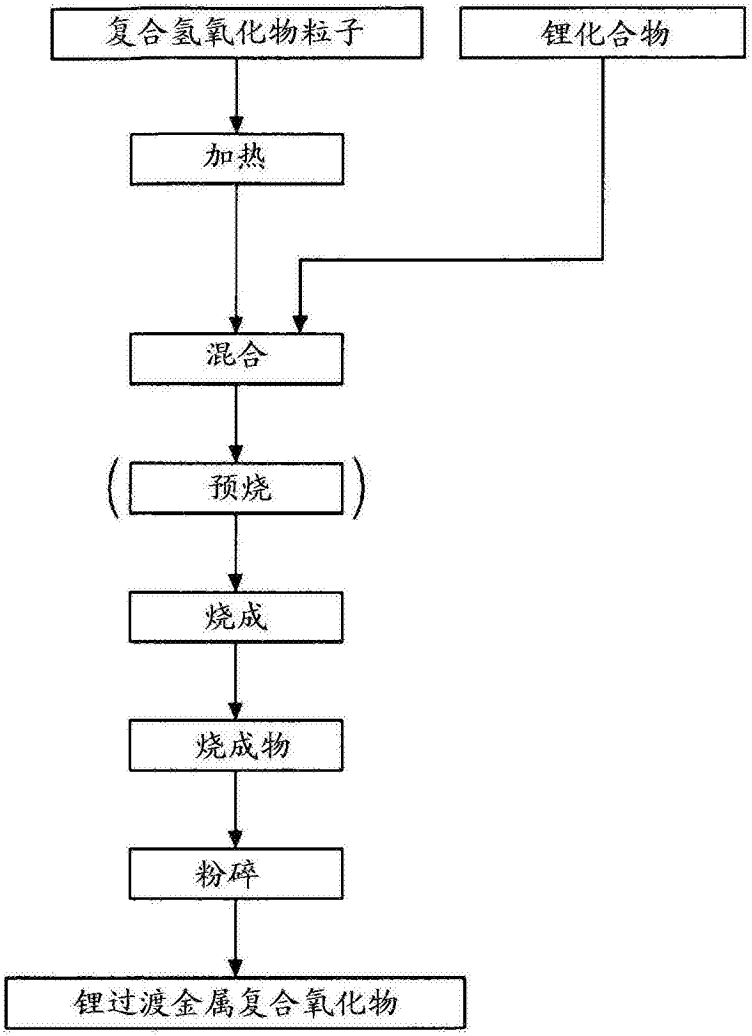



图3

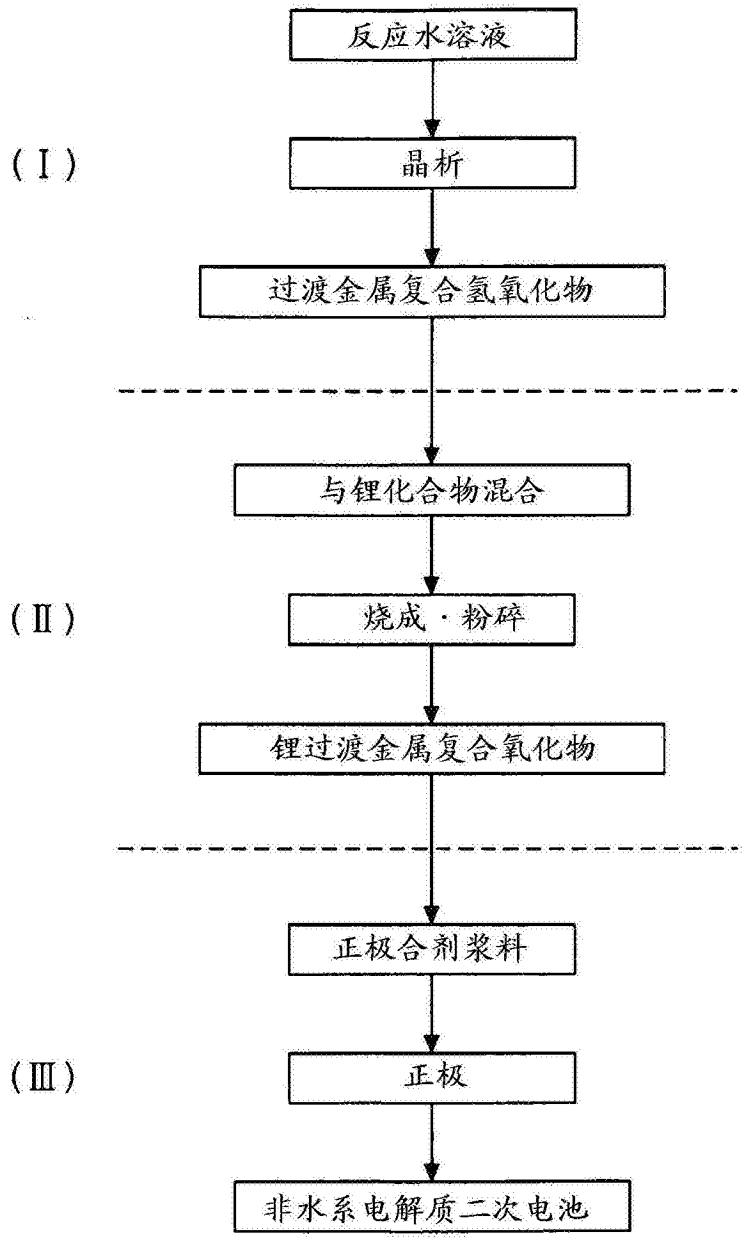

反应水溶液
(Ⅰ)
晶析
过渡金属复合氢氧化物
与锂化合物混合
(Ⅱ)
烧成·粉碎
锂过渡金属复合氧化物
正极合剂浆料
(Ⅲ)
正极
非水系电解质二次电池

图4

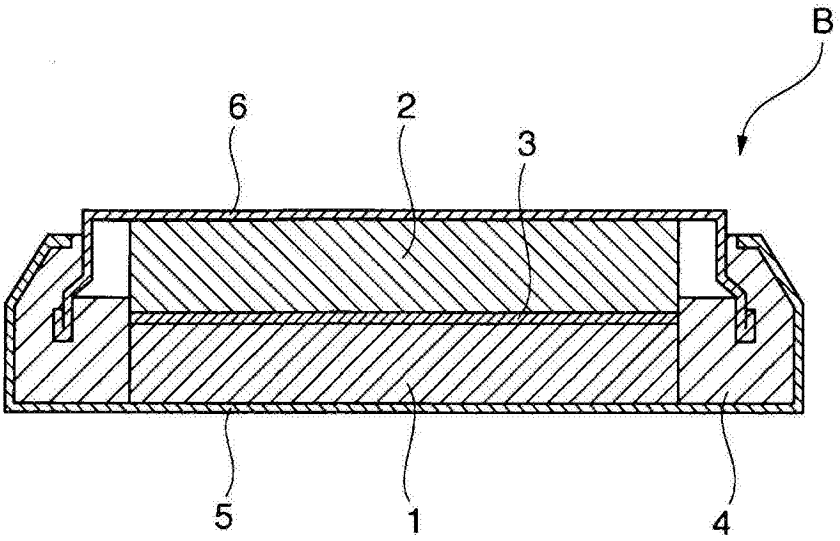



图5

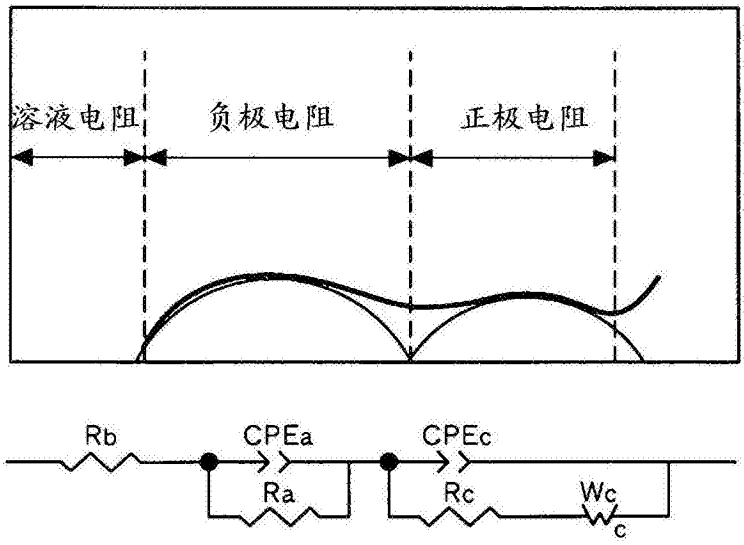



图6

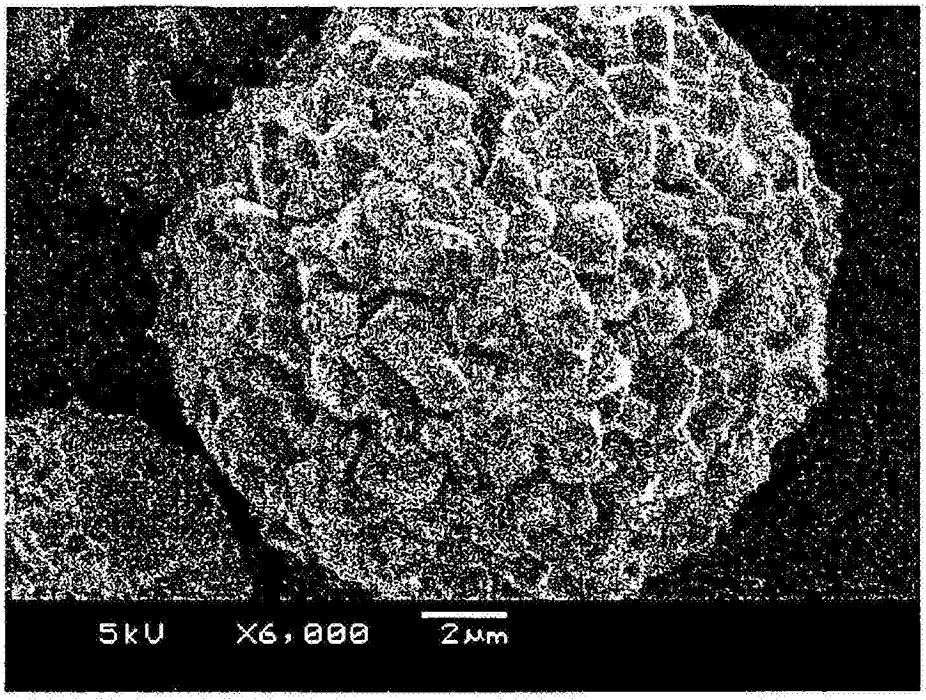



图7