

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7087381号
(P7087381)

(45)発行日 令和4年6月21日(2022.6.21)

(24)登録日 令和4年6月13日(2022.6.13)

(51)国際特許分類

C 01 G 53/00 (2006.01)
H 01 M 4/525(2010.01)

F I

C 01 G 53/00
H 01 M 4/525

A

請求項の数 13 (全42頁)

(21)出願番号	特願2017-250277(P2017-250277)	(73)特許権者	000183303 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号
(22)出願日	平成29年12月26日(2017.12.26)	(74)代理人	110000811 特許業務法人貴和特許事務所 菅沼 慎介
(65)公開番号	特開2018-104276(P2018-104276)	(72)発明者	愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属鉱山株式会社 電池研究所内 相田 平
A)		(72)発明者	愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属鉱山株式会社 電池研究所内 仙波 宏子
(43)公開日	平成30年7月5日(2018.7.5)	(72)発明者	愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属鉱山株式会社 電池研究所内 神野 将志
審査請求日	令和2年9月7日(2020.9.7)	審査官	
(31)優先権主張番号	特願2016-252217(P2016-252217)		
(32)優先日	平成28年12月27日(2016.12.27)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 遷移金属含有複合水酸化物粒子およびその製造方法、並びに、非水電解質二次電池用正極活物質およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】**【請求項1】**

反応槽内に、少なくとも遷移金属を含有する原料水溶液と、アンモニウムイオン供給体を含む水溶液を供給することで反応水溶液を形成し、晶析反応によって、非水電解質二次電池用正極活物質の前駆体となる遷移金属含有複合水酸化物粒子を製造する方法であって、前記反応水溶液の液温25基準におけるpH値を12.0～14.0の範囲となるように制御することにより、核生成を行う核生成工程と、該核生成工程で得られた核を含む反応水溶液の液温25基準におけるpH値を、前記核生成工程のpH値よりも低く、かつ、10.5～12.0の範囲となるように制御することにより、前記核を成長させる、粒子成長工程とを備え、

前記核生成工程および前記粒子成長工程の初期段階における反応雰囲気を酸素濃度が5容量%以下の非酸化性雰囲気に調整し、前記粒子成長工程の初期段階の後に、前記原料水溶液の供給を継続しながら、酸化性ガスを導入することにより、前記反応雰囲気を、前記非酸化性雰囲気から酸素の濃度が5容量%を超える酸化性雰囲気に切り替え、さらに、前記原料水溶液の供給を継続しながら、非酸化性ガスを導入することにより、前記反応雰囲気を、前記酸化性雰囲気から酸素濃度が5容量%以下の非酸化性雰囲気に切り替える雰囲気制御を、2回行い、および、

前記反応雰囲気の切り替えに際して、前記酸化性ガスおよび前記非酸化性ガスの導入を、散気管を用いて、前記反応水溶中に、該酸化性ガスまたは前記非酸化性ガスを送り込むことにより行うとともに、前記反応雰囲気の切り替えを、粒子成長工程において添加される

全金属量に対し酸化性雰囲気で添加された金属量の割合で定義される、前記酸化性雰囲気での晶析反応全体の割合が前記粒子成長工程全体に対して10%～60%の範囲となり、かつ、前記酸化性雰囲気でのそれぞれの晶析反応の割合が前記粒子成長工程全体に対して4%～40%の範囲となり、かつ、2回目の前記酸化性雰囲気での晶析反応の割合が、1回目の前記酸化性雰囲気での晶析反応の割合の1.2倍～2.5倍となるように制御する、遷移金属含有複合水酸化物粒子の製造方法。

【請求項2】

前記遷移金属含有複合水酸化物粒子は、一般式(A)： $Ni_xMnyCo_zMt(OH)_{2+a}$ ($x+y+z+t=1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、Mは、Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wから選択される1種以上の添加元素)で表される組成を有する、請求項1に記載の遷移金属含有複合水酸化物粒子の製造方法。

10

【請求項3】

前記粒子成長工程後に、前記遷移金属含有複合水酸化物粒子を、前記添加元素Mを含む化合物で被覆する、被覆工程をさらに備える、請求項2に記載の遷移金属含有複合水酸化物粒子の製造方法。

【請求項4】

非水電解質二次電池用正極活物質の前駆体となる遷移金属含有複合水酸化物粒子であって、複数の板状一次粒子および該板状一次粒子よりも小さな微細一次粒子が凝集して形成された二次粒子からなり、

20

前記二次粒子は、前記板状一次粒子が凝集して形成された中心部を有し、該中心部の外側に、該板状一次粒子および前記微細一次粒子が凝集して形成された低密度層と、該板状一次粒子が凝集して形成された高密度層とが積層した積層構造を2つ備え、

前記低密度層は、前記微細一次粒子が凝集して形成された低密度部と、前記板状一次粒子が凝集して形成された高密度部とを備え、前記高密度層は、前記低密度層を構成する前記高密度部によって、前記中心部および/または他の高密度層と連結されており、

前記低密度層は、前記二次粒子の中心部から表面までの間における半径の10%～90%の範囲に存在し、

前記低密度層のそれぞれの厚さの二次粒子の粒径に対する平均比率は、2%～15%の範囲にあり、および、

30

前記二次粒子は、平均粒径が1μm～15μmの範囲にあり、かつ、粒度分布の広がりを示す指標である[(d₉₀-d₁₀)/平均粒径MV]が0.65以下である、遷移金属含有複合水酸化物粒子。

【請求項5】

前記遷移金属含有複合水酸化物粒子は、一般式(A)： $Ni_xMnyCo_zMt(OH)_{2+a}$ ($x+y+z+t=1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、Mは、Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wから選択される1種以上の添加元素)で表される組成を有する、請求項4に記載の遷移金属複合水酸化物粒子。

30

【請求項6】

前記添加元素Mは、前記二次粒子の表面を被覆している、請求項5に記載の遷移金属複合水酸化物粒子。

40

【請求項7】

請求項4～6のいずれかに記載の遷移金属含有複合水酸化物粒子とリチウム化合物を混合して、リチウム混合物を形成する混合工程と、

前記混合工程で形成された前記リチウム混合物を、酸化性雰囲気中、650～920の範囲にある温度で焼成する焼成工程と、

を備える、非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項8】

前記混合工程において、前記リチウム混合物を、該リチウム混合物に含まれるリチウム以

50

外の金属の原子数の和と、リチウムの原子数との比が、1 : 0 . 95 ~ 1 . 5となるように調整する、請求項7に記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項9】

前記混合工程前に、前記遷移金属含有複合水酸化物粒子を105 ~ 750の範囲にある温度で熱処理する、熱処理工程をさらに備える、請求項7または8に記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項10】

前記非水電解質二次電池用正極活物質は、一般式(B)： $\text{Li}_{1+u}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t\text{O}_2$ (-0.05 u 0.50, $x+y+z+t=1$, 0.3 x 0.95, 0.05 y 0.55, 0 z 0.4, 0 t 0.1, M は、Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wから選択される1種以上の添加元素)で表され、多孔質構造を有する六方晶系のリチウムニッケルマンガン複合酸化物粒子からなる、請求項7~9のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

10

【請求項11】

リチウム遷移金属含有複合酸化物粒子からなる非水電解質二次電池用正極活物質であって、複数の一次粒子が凝集して形成された二次粒子から構成され、

前記二次粒子は、前記凝集した一次粒子により形成された外殻部と、該外殻部の内側に存在し、前記凝集した一次粒子により形成され、かつ、前記外殻部と電気的に導通する凝集部と、および、該凝集部の中に分散して存在する複数の空間部とを備えた多孔質構造を有し、

20

前記複数の空間部は、前記二次粒子の中心部から表面までの間ににおける半径の10%~90%の範囲に存在し、前記複数の空間部の全体の面積割合が、前記二次粒子の断面積に対して25%~60%の範囲にあり、および、

前記二次粒子の平均粒径は、1 μm ~ 15 μm の範囲にあり、かつ、前記二次粒子の粒度分布の広がりを示す指標である[(d₉₀ - d₁₀) / 平均粒径]は、0.7以下であり、かつ、単位体積あたりの表面積が5.0 m^2/cm^3 以上である、

非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項12】

BET比表面積Sは、3.0 m^2/g ~ 6.0 m^2/g の範囲にある、請求項11に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

30

【請求項13】

前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子は、一般式(B)： $\text{Li}_{1+u}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t\text{O}_2$ (-0.05 u 0.50, $x+y+z+t=1$, 0.3 x 0.95, 0.05 y 0.55, 0 z 0.4, 0 t 0.1, M は、Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wから選択される1種以上の添加元素)で表される組成、および、層状構造からなる六方晶系の結晶構造を有する、請求項11または12に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、遷移金属含有複合水酸化物粒子およびその製造方法、並びに、この遷移金属含有複合水酸化物粒子を前駆体とする非水電解質二次電池用正極活物質およびその製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話やノート型パソコンなどの携帯電子機器の普及に伴い、高いエネルギー密度を有する小型で軽量な非水電解質二次電池の開発が強く望まれている。また、ハイブリッド電気自動車、プラグインハイブリッド電気自動車、電池式電気自動車などの電気自動車用の電源として高出力の二次電池の開発が強く望まれている。

【0003】

50

このような要求を満たす二次電池として、非水電解質二次電池の一種であるリチウムイオン二次電池がある。このリチウムイオン二次電池は、負極、正極、非水電解質などで構成され、その負極および正極の材料として用いられる活物質には、リチウムを脱離および挿入することが可能な材料が使用される。なお、非水電解質としては、支持塩であるリチウム塩を有機溶媒に溶解してなる非水電解液や、不燃性でイオン電導性を有する固体電解質などが用いられている。

【 0 0 0 4 】

このリチウムイオン二次電池のうち、層状岩塩型構造またはスピネル型構造を有するリチウム遷移金属含有複合酸化物を正極材料に用いたリチウムイオン二次電池は、4 V 級の電圧が得られるため、高いエネルギー密度を有する電池として、現在、研究開発が盛んに行われてあり、一部では実用化も進んでいる。10

【 0 0 0 5 】

このようなリチウムイオン二次電池の正極材料として、合成が比較的容易なリチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2) 粒子、コバルトよりも安価なニッケルを用いたリチウムニッケル複合酸化物 (LiNiO_2) 粒子、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) 粒子、マンガンを用いたリチウムマンガン複合酸化物 (LiMn_2O_4) 粒子、リチウムニッケルマンガン複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$) 粒子などのリチウム遷移金属含有複合酸化物粒子が提案されている。

【 0 0 0 6 】

ところで、サイクル特性や出力特性に優れたリチウムイオン二次電池を得るためにには、非水系電解質二次電池の正極材料である正極活物質が、小粒径で粒度分布が狭い粒子によって構成されていることが必要となる。これは、粒径が小さい粒子は、比表面積が大きく、正極活物質として用いた場合に電解液との反応面積を十分に確保することができるばかりでなく、正極を薄く構成し、リチウムイオンの正極 - 負極間の移動距離を短くすることができるため、正極抵抗の低減が可能だからである。また、粒度分布が狭い粒子は、電極内で粒子に印加される電圧を均一化できるため、微粒子が選択的に劣化することによる電池容量の低下を抑制することが可能だからである。20

【 0 0 0 7 】

出力特性のさらなる改善を図るためにには、正極活物質の内部に、電解液が侵入可能な空間部を形成することが有効である。このような正極活物質は、粒径が同程度である中実構造の正極活物質と比べて、電解液との反応面積を大きくすることができますため、正極抵抗を大幅に低減することが可能となる。なお、正極活物質は、その前駆体となる遷移金属含有複合水酸化物粒子の性状を引き継ぐことが知られている。すなわち、上述した正極活物質を得るためにには、その前駆体である遷移金属含有複合水酸化物粒子の粒径、粒度分布および粒子構造などを適切に制御することが必要となる。30

【 0 0 0 8 】

たとえば、特開 2012-246199 号公報、特開 2013-147416 号公報、および、WO 2012/131881 号公報には、主として核生成を行う核生成工程と、主として粒子成長を行う粒子成長工程の 2 段階に明確に分離した晶析反応により、正極活物質の前駆体となる遷移金属含有複合水酸化物粒子を製造する方法が開示されている。これらの方法では、核生成工程および粒子成長工程における pH 値や反応雰囲気を適宜調整することで、小粒径で粒度分布が狭く、かつ、微細一次粒子からなる低密度の中心部と、板状または針状一次粒子からなる高密度の外殻部とから構成される遷移金属含有複合水酸化物粒子を得ている。40

【 0 0 0 9 】

また、WO 2014/181891 号公報には、少なくとも遷移金属を含有する金属化合物とアンモニウムイオン供給体とを含む核生成用水溶液の pH 値を 12.0 ~ 14.0 となるように制御し、核生成を行う核生成工程と、生成した核を含有する粒子成長用水溶液の pH 値を、核生成工程の pH 値よりも低く、かつ、10.5 ~ 12.0 となるように制50

御して成長させる粒子成長工程を備え、核生成工程および粒子成長工程の初期を非酸化性雰囲気とするとともに、粒子成長工程における所定のタイミングで、酸化性雰囲気に切り替えた後、再度、非酸化性雰囲気に切替える雰囲気制御を少なくとも1回行うことを特徴とする遷移金属含有複合水酸化物粒子の製造方法が開示されている。この方法によれば、小粒径で粒度分布が狭く、かつ、板状または針状一次粒子が凝集して形成された中心部を有し、中心部の外側に微細一次粒子が凝集して形成された低密度層と、板状一次粒子が凝集して形成された高密度層が交互に積層した積層構造を2つ備える遷移金属含有複合水酸化物粒子を得ることができる。

【0010】

これらの遷移金属含有複合水酸化物粒子を前駆体とする正極活物質は、小粒径で粒度分布が狭く、中空構造または空間部を有する多層構造を備えたものとなる。したがって、これらの正極活物質を用いた二次電池では、電池容量、出力特性およびサイクル特性を同時に改善できると考えられる。しかしながら、これらの文献に記載の製造方法は、粒子成長工程における反応雰囲気の切り替えに時間を要するため、その間、原料水溶液などの供給を一旦停止する必要があり、生産性の面からは改善の余地がある。また、これら文献の製造方法で作製される正極活物質粒子の比表面積は大きくとも $3.0\text{ m}^2/\text{g}$ にとどまっている。出力特性をさらに向上させるためには、比表面積をより高い範囲まで制御できる方法が求められる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0011】

【文献】特開2012-246199号公報

特開2013-147416号公報

WO2012/131881号公報

WO2014/181891号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

上述の問題に鑑みて、本発明は、二次電池を構成した場合に、電池容量、出力特性、およびサイクル特性を同時に改善可能な正極活物質、および、その前駆体としての遷移金属含有複合水酸化物粒子を提供することを目的とする。また、本発明は、このような特性を備えた正極活物質、および、このような正極活物質の特性をもたらす構造を備えた遷移金属含有複合水酸化物粒子を、工業規模の生産において、効率よく製造するための手段を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、反応槽内に、少なくとも遷移金属を含有する原料水溶液と、アンモニウムイオン供給体を含む水溶液を供給することで反応水溶液を形成し、晶析反応によって、非水電解質二次電池用正極活物質の前駆体となる遷移金属含有複合水酸化物粒子を製造する方法に関する。

40

【0014】

本発明の遷移金属含有複合水酸化物粒子の製造方法は、前記反応水溶液の液温25基準におけるpH値を12.0~14.0の範囲となるように制御することにより、核生成を行なう核生成工程と、該核生成工程で得られた核を含む反応水溶液の液温25基準におけるpH値を、前記核生成工程のpH値よりも低く、かつ、10.5~12.0の範囲となるように制御することにより、前記核を成長させる、粒子成長工程とを備える。

【0015】

本発明の遷移金属含有複合水酸化物粒子の製造方法では、前記核生成工程および前記粒子成長工程の初期段階における反応雰囲気を酸素濃度が5容量%以下の非酸化性雰囲気に調整し、前記粒子成長工程の初期段階の後に、前記原料水溶液の供給を継続しながら、酸化

50

性ガスを導入することにより、前記反応雰囲気を、前記非酸化性雰囲気から酸素の濃度が5容量%を超える酸化性雰囲気に切り替え、さらに、前記原料水溶液の供給を継続しながら、非酸化性ガスを導入することにより、前記反応雰囲気を、前記酸化性雰囲気から酸素濃度が5容量%以下の非酸化性雰囲気に切り替える雰囲気制御を、2回行う。

【0016】

特に、本発明の遷移金属含有複合水酸化物粒子の製造方法では、前記反応雰囲気の切り替えに際して、前記酸化性ガスおよび前記非酸化性ガスの導入を、散気管を用いて行う。また、前記反応雰囲気の切り替えを、前記粒子成長工程において添加される全金属量に対し酸化性雰囲気で添加された金属量の割合で定義される、前記酸化性雰囲気での晶析反応全体の割合が前記粒子成長工程全体に対して10%～60%の範囲となり、かつ、前記酸化性雰囲気でのそれぞれの晶析反応の割合が前記粒子成長工程全体に対して4%～40%の範囲となり、かつ、2回目の前記酸化性雰囲気での晶析反応の割合が、1回目の前記酸化性雰囲気での晶析反応の割合の1.2倍～2.5倍となるように制御する。さらに、1回目の前記酸化性雰囲気への切り替えを、前記粒子成長工程の開始から該粒子成長工程の全体に対して10%～20%の範囲で、2回目の前記酸化性雰囲気への切り替えを、前記粒子成長工程の開始から該粒子成長工程の全体に対して40%～60%の範囲で行う。

10

【0017】

前記遷移金属含有複合水酸化物粒子は、一般式(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は、Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wから選択される1種以上の添加元素)で表される組成を有することが好ましい。

20

【0018】

前記粒子成長工程後に、前記遷移金属含有複合水酸化物粒子を、前記添加元素Mを含む化合物で被覆する、被覆工程をさらに備えることが好ましい。

【0019】

本発明の遷移金属含有複合水酸化物粒子は、非水電解質二次電池用正極活物質の前駆体となる遷移金属含有複合水酸化物粒子であって、複数の板状一次粒子および該板状一次粒子よりも小さな微細一次粒子が凝集して形成された二次粒子からなる。

30

【0020】

特に、本発明の遷移金属含有複合水酸化物粒子において、前記二次粒子は、前記板状一次粒子が凝集して形成された中心部を有し、該中心部の外側に、該板状一次粒子および前記微細一次粒子が凝集して形成された低密度層と、該板状一次粒子が凝集して形成された高密度層とが積層した積層構造を2つ備えている。

【0021】

前記低密度層は、前記微細一次粒子が凝集して形成された低密度部と、前記板状一次粒子が凝集して形成された高密度部とを備える。前記高密度層は、前記低密度層を構成する前記高密度部によって、前記中心部および/または他の高密度層と連結されている。

【0022】

前記低密度層は、前記二次粒子の中心部から表面までの間における半径の10%～90%の範囲に存在し、前記低密度層のそれぞれの厚さの二次粒子の粒径に対する平均比率は、2%～15%の範囲にある。

40

【0023】

前記二次粒子の平均粒径MVは、 $1\text{ }\mu\text{m} \sim 15\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあり、かつ、前記二次粒子の粒度分布の広がりを示す指標である[(d₉₀-d₁₀)/平均粒径MV]は、0.65以下である。

【0024】

前記遷移金属含有複合水酸化物粒子は、一般式(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は、Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr)

50

、 Z r、 N b、 M o、 H f、 T a、 W から選択される 1 種以上の添加元素) で表される組成を有することが好ましい。

【 0 0 2 5 】

前記添加元素 M は、前記二次粒子の内部に存在することもできるが、前記二次粒子の表面を被覆していることが好ましい。

【 0 0 2 6 】

本発明の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、前記遷移金属含有複合水酸化物粒子とリチウム化合物を混合して、リチウム混合物を形成する混合工程と、前記混合工程で形成された前記リチウム混合物を、酸化性雰囲気中、 650 ~ 920 の範囲にある温度で焼成する焼成工程を備えることを特徴とする。 10

【 0 0 2 7 】

前記混合工程において、前記リチウム混合物を、該リチウム混合物に含まれるリチウム以外の金属の原子数の和と、リチウムの原子数との比が、 1 : 0 . 95 ~ 1 . 5 となるように調整することが好ましい。

【 0 0 2 8 】

前記混合工程の前に、前記遷移金属含有複合水酸化物粒子を 105 ~ 750 の範囲にある温度で熱処理する、熱処理工程をさらに備えることが好ましい。

【 0 0 2 9 】

前記非水電解質二次電池用正極活物質は、一般式 (B) : $L_i_{1+u}Ni_xMnyCo_z$
 $MtO_2 (-0.05 \leq u \leq 0.50, x+y+z+t=1, 0.3 \leq x \leq 0.95, 0.05 \leq y \leq 0.55, 0 \leq z \leq 0.4, 0 \leq t \leq 0.1, M \text{ は、 } Mg, Ca, Al, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W \text{ から選択される 1 種以上の添加元素})$ で表され、多孔質構造を有する六方晶系のリチウムニッケルマンガン複合酸化物粒子からなることが好ましい。 20

【 0 0 3 0 】

本発明の非水電解質二次電池用正極活物質は、リチウム遷移金属含有複合酸化物粒子からなる非水電解質二次電池用正極活物質であって、複数の一次粒子が凝集して形成された二次粒子から構成される。特に、本発明の非水電解質二次電池用正極活物質において、前記二次粒子は、多孔質構造を備え、具体的には、該二次粒子は、前記凝集した一次粒子により形成された外殻部と、該外殻部の内側に存在し、前記凝集した一次粒子により形成され、かつ、前記外殻部と電気的に導通する凝集部と、および、該凝集部の中に分散して存在する複数の空間部とを備える。 30

【 0 0 3 1 】

前記複数の空間部は、前記二次粒子の中心部から表面までの間ににおける半径の 10% ~ 90% の範囲に存在する。また、前記複数の空間部の全体の面積割合が、前記二次粒子の断面積に対して 25% ~ 60% の範囲にある。さらに、本発明の単位体積あたりの表面積が、 5 . 0 m^2 / cm^3 以上である。

【 0 0 3 2 】

前記二次粒子の平均粒径 M V は、 1 μm ~ 15 μm の範囲にあり、かつ、前記二次粒子の粒度分布の広がりを示す指標である [(d 90 - d 10) / 平均粒径 M V] は、 0 . 7 以下である。 40

【 0 0 3 3 】

本発明の非水電解質二次電池用正極活物質の BET 比表面積は、 3 . 0 m^2 / g ~ 6 . 0 m^2 / g の範囲にある。

【 0 0 3 4 】

本発明の非電解質二次電池用正極活物質は、一般式 (B) : $L_i_{1+u}Ni_xMnyCo_z$
 $MtO_2 (-0.05 \leq u \leq 0.50, x+y+z+t=1, 0.3 \leq x \leq 0.95, 0.05 \leq y \leq 0.55, 0 \leq z \leq 0.4, 0 \leq t \leq 0.1, M \text{ は、 } Mg, Ca, Al, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W \text{ から選択される 1 種以上の添加元素})$ で表され、層状構造を有する六方晶系の結晶構造を有するリチウム遷移金属含有複合酸 50

化物粒子からなることが好ましい。

【発明の効果】

【0035】

本発明によれば、均一かつ適切な大きさの複数の空間部が均一に二次粒子内に分散している、正極活物質が得られる。このような正極活物質を用いて、二次電池を構成した場合に、電池容量、出力特性、およびサイクル特性を同時に改善することが可能な非水電解質二次電池用正極活物質、および、その前駆体である遷移金属含有複合水酸化物粒子を提供することができる。また、本発明によれば、この正極活物質を正極材料に用いた二次電池を提供することができる。

【0036】

また、遷移金属含有複合水酸化物粒子を得る過程において、酸化性雰囲気での晶析反応全体の割合を本発明の範囲内で調整することにより、二次粒子内における気孔量を制御することが可能であり、これにより、得られる正極活物質において、その二次粒子内における空間部の存在量を適切に制御可能することが可能となる。本発明の非水電解質二次電池用正極活物質では、同一組成において、BET比表面積を変化させて複数の正極活物質を得た場合に、該正極活物質の BET比表面積 S と、該正極活物質のタップ密度 m の関係を、最小二乗法により次の式 1 で示したとき、傾き a の範囲が -0.6 ~ -0.15 となる。

$$m = aS + b \quad \dots \quad (\text{式 } 1)$$

【0037】

さらに、本発明によれば、この正極活物質および遷移金属含有複合水酸化物粒子を、工業規模の生産において、効率よく製造するための手段を提供することができる。このため、本発明の工業的意義はきわめて大きい。

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】 図 1 は、本発明の遷移金属含有複合水酸化物粒子の構造を概略的に示す断面図である。

【図2】 図 2 は、本発明の非水電解質二次電池用正極活物質の空間部の全体の面積割合を評価するために用いた、実施例 1 の電界放出形走査電子顕微鏡写真の二値化画像である。

【図3】 図 3 は、電池評価に使用した 2032 型コイン電池の概略断面図である。

【図4】 図 4 は、インピーダンス評価の測定例と解析に使用した等価回路の概略説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0039】

本発明者らは、WO2014/181891号公報などの従来技術に基づいて非水電解質二次電池用正極活物質（以下、「正極活物質」という）の生産性および出力特性をさらに改善するために鋭意研究を重ねた。

【0040】

この結果、粒子成長工程において、散気管を用いて雰囲気ガスを供給することにより、短時間で反応雰囲気を切り替えることができ、反応雰囲気の切り替えに際して、原料水溶液の供給を停止することなく、酸化性雰囲気による晶析反応および非酸化性雰囲気による晶析反応を適切に切り替え、かつ、これらの晶析反応の時間を、従来よりも短時間であっても、適切に制御できるようになるとの知見を得た。

【0041】

また、このような反応雰囲気の切り替えにより、板状一次粒子が凝集して形成された中心部を有し、この中心部の外側に、板状一次粒子および微細一次粒子が凝集して形成された低密度層と、板状一次粒子が凝集して形成された高密度層とが積層した積層構造を 2 つ備えた遷移金属含有複合水酸化物粒子を得ることができるとの知見を得た。この際に、2 回目の酸化性雰囲気での晶析反応の割合を、1 回目の酸化性雰囲気での晶析反応の割合の 1.2 倍 ~ 2.5 倍となるように制御すれば、それぞれの低密度層の厚さを実質的に均一に

10

20

30

40

50

得られるとの知見も得た。

【0042】

特に、酸化性雰囲気による晶析反応の時間を従来よりも短く制御することにより、低密度層を、微細一次粒子が凝集して形成された低密度部と、板状一次粒子が凝集して形成された高密度部とにより構成することができる。このため、遷移金属含有複合水酸化物粒子の高密度層を、低密度層を構成する高密度部によって、中心部および／または他の高密度層と連結させることができるとなる。

【0043】

さらに、粒子成長工程における酸化性雰囲気による晶析反応の時間と非酸化性雰囲気による晶析反応の時間を適切に制御し、低密度層および高密度層の大きさを適切に制御することにより、この遷移金属含有複合水酸化物粒子を前駆体とする正極活物質において、その二次粒子が、凝集した一次粒子により形成された外殻部と、この外殻部の内側に存在し、凝集した一次粒子により形成され、かつ、外殻部と電気的に導通する凝集部と、および、この凝集部の中に分散して存在する複数の空間部とからなる構造を備えることができる。換言すると、正極活物質を構成する二次粒子の中に、従来の外殻部の内側全体が中空部となる中空構造や、外殻部と中心部との間に周方向に広がる所定以上の大きさの空隙部が存在する中空構造とは異なって、複数の空間部が分散している構造が得られる。

10

【0044】

また、上述のように、粒子成長工程における酸化性雰囲気による晶析反応の時間と非酸化性雰囲気による晶析反応の時間を適切に制御し、低密度層および高密度層の大きさを適切に制御することにより、この遷移金属含有複合水酸化物粒子を前駆体とする正極活物質において、空間部の量、すなわち、空間部の数を制御することが可能となる。このように、空間部の量を制御することにより、空間部の存在により正極活物質の比表面積を向上させて、電解液と接触可能な面積を増加させながら、二次粒子内部の電気的導通経路を十分に発達させて、正極活物質の内部抵抗を大幅に低減することができるようになる。本発明は、このような知見に基づき完成されたものである。

20

【0045】

1. 遷移金属含有複合水酸化物粒子

(1) 遷移金属含有複合水酸化物粒子の構造

本発明の遷移金属含有複合水酸化物粒子（以下、「複合水酸化物粒子」という）は、非水電解質二次電池用正極活物質の前駆体であって、複数の板状一次粒子、および、板状一次粒子よりも小さな微細一次粒子が凝集して形成された二次粒子から構成される。

30

【0046】

特に、本発明の複合水酸化物粒子を構成する二次粒子は、図1の概念図に示すように、板状一次粒子が凝集して形成された中心部を有し、中心部の外側に、板状一次粒子および微細一次粒子が凝集して形成された低密度層と、板状一次粒子が凝集して形成された高密度層とが積層した積層構造を2つ備えている。

【0047】

特に、本発明の複合水酸化物粒子を構成する低密度層は、微細一次粒子が凝集して形成された低密度部と、板状一次粒子が凝集して形成された高密度部とを備える。より具体的には、低密度層が、中心部を構成する板状一次粒子の凝集体の表面と高密度層を構成する板状一次粒子の凝集体の表面との間、あるいは、2つの高密度層を構成する板状一次粒子の凝集体の表面間に、微細一次粒子の凝集体が堆積することになるが、板状一次粒子の凝集体の表面は凹凸があるため、低密度層は、実質的に、板状一次粒子と微細一次粒子の両方が凝集して形成された構造となる。

40

【0048】

そして、低密度層内において、中心部の板状一次粒子の凝集体の一部と高密度層の板状一次粒子の凝集体の一部とが、あるいは、2つの高密度層の板状一次粒子の凝集体の一部同士とが、接触する状態となる。このような構造により、高密度層が、低密度層を構成する高密度部によって、中心部および／または他の高密度層と連結する。

50

【0049】

このような複合水酸化物粒子を焼成した場合には、高密度層同士の連結を維持したまま、低密度層が収縮することとなる。このため、得られる正極活物質においては、低密度部は適切な大きさの気孔、すなわち空間部として二次粒子内に分散して存在し、正極活物質は、周方向にわたって一次粒子が凝集した外殻部と、外殻部の内側に存在する、複数の気孔およびこれらの気孔を取り囲む一次粒子の凝集部とにより構成される。外殻部と、外殻部の内側に存在する一次粒子の凝集部との間、および、一次粒子の凝集部の内部は、それぞれ電気的に導通し、かつ、その経路の断面積が十分に確保される。正極活物質が、このような多孔質構造により構成される結果、正極活物質の内部抵抗を低減しながら、高い密度を維持することができ、これを用いた二次電池の電池性能を大幅に改善することが可能となる。

10

【0050】

なお、この複合水酸化物粒子において、低密度層は、二次粒子の中心部から表面までの間ににおける半径の10%～90%の範囲に存在する。このような範囲に低密度層を存在させることにより、正極活物質を構成する外殻部および凝集部の骨格を十分なものとして、内部抵抗を低減させるとともに、出力特性を向上させることができる。ただし、低密度層は、中心部の外側全体にわたって、あるいは、高密度層間の周方向全体にわたって形成されている必要はなく、部分的に形成された状態であってもよい。この場合にも、得られる正極活物質において、部分的な低密度層が収縮して、適切な大きさの気孔からなる空間部が複数形成され、この空間部の外側に一次粒子の凝集部が形成された構造となる。また、複合水酸化物粒子の中心部は、複数の板状一次粒子の凝集体が連結した構造であってもよく、複合水酸化物粒子の中心部の内側に微細一次粒子が凝集した部分を有する構造でもよい。このような場合でも、得られる正極活物質においては、実質的に外殻部と、外殻部の内側に存在する空間部と凝集部とからなる二次粒子の構造が形成される。

20

【0051】

(2) 平均粒径MV

本発明の複合水酸化物粒子は、二次粒子の平均粒径MVが、 $1\text{ }\mu\text{m} \sim 15\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $3\text{ }\mu\text{m} \sim 12\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $3\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ に調整される。二次粒子の平均粒径MVは、この複合水酸化物粒子を前駆体とする正極活物質の平均粒径MVと相關する。このため、二次粒子の平均粒径MVをこのような範囲に制御することで、この複合水酸化物粒子を前駆体とする正極活物質の平均粒径MVを所定の範囲に制御することが可能となる。

30

【0052】

なお、本発明において、二次粒子の平均粒径MVとは、体積基準平均粒径（Mean Volume Diameter）を意味し、たとえば、レーザ光回折散乱式粒度分析計で測定した体積積算値から求めることができる。

【0053】

(3) 粒度分布

本発明の複合水酸化物粒子は、粒度分布の広がりを示す指標である[(d₉₀ - d₁₀) / 平均粒径MV]が、0.65以下、好ましくは0.55以下、より好ましくは0.50以下となるように調整される。

40

【0054】

正極活物質の粒度分布は、その前駆体である複合水酸化物粒子の影響を強く受ける。このため、微細粒子や粗大粒子を多く含む複合水酸化物粒子を前駆体とした場合には、正極活物質にも微細粒子や粗大粒子が多く含まれることとなり、これを用いた二次電池の安全性、サイクル特性および出力特性を十分に改善することができなくなる。これに対して、複合水酸化物粒子の段階で、[(d₉₀ - d₁₀) / 平均粒径MV]が0.65以下となるように調整しておけば、これを前駆体とする正極活物質の粒度分布を狭くすることができ、上述した問題を回避することが可能となる。ただし、工業規模の生産を前提とした場合には、複合水酸化物粒子として、[(d₉₀ - d₁₀) / 平均粒径MV]が過度に小さい

50

ものを使用することは現実的ではない。したがって、コストや生産性を考慮すると、[($d_{90} - d_{10}$) / 平均粒径MV]の下限値は、0.25程度とすることが好ましい。

【0055】

なお、 d_{10} は、それぞれの粒子の体積を粒径の小さい側から累積し、その累積体積が全粒子の合計体積の10%となる粒径を、 d_{90} は、同様に、それぞれの粒子の体積を粒径の小さい側から累積し、その累積体積が全粒子の合計体積の90%となる粒径を意味する。 d_{10} および d_{90} は、平均粒径MVと同様に、レーザ光回折散乱式粒度分析計で測定した体積積算値から求めることができる。

【0056】

(4) 中心部、低密度層、および高密度層の大きさ

10

本発明の複合水酸化物粒子において、その二次粒子の粒径に対する中心部の外径、低密度層、および高密度層のそれぞれの大きさの比率を適切に制御することにより、凝集した一次粒子により形成された外殻部と、外殻部の内側に存在し、凝集した一次粒子により形成され、かつ、外殻部と電気的に導通する凝集部と、および、凝集部の中に分散して存在する複数の空間部とにより構成された二次粒子からなる正極活物質が得られる。

【0057】

本発明の複合水酸化物粒子では、正極活物質における均一な大きさの複数の気孔からなる空間部を構成することとなる、低密度部が適切に形成されていることが重要である。

【0058】

このような構造を得るために、まず、本発明の構造の複合水酸化物粒子では、その粒径に対する中心部の外径の平均比率（以下、「中心部粒径比」という）は、10%～35%の範囲にあることが好ましい。中心部粒径比をこのような範囲に制御することにより、その外側に形成される、低密度層および高密度層を適切な大きさとすることにより、得られる正極活物質において、所望の構造を得ることが可能となる。中心部の大きさがこの範囲を超えると、複合水酸化物において、低密度層および高密度層の大きさが本発明の範囲を超えるため、得られる正極活物質において所望の分散した空間部を内部に備えた構造が得られない可能性がある。

20

【0059】

また、それぞれの低密度層の大きさを、該低密度層の厚さを基準とする場合、それぞれの低密度層の厚さの二次粒子の粒径に対する平均比率（以下、「低密度層粒径比」という）は、2%～15%の範囲にあることが好ましく、5%～15%の範囲にあることがより好ましい。特に、本発明では、2層目の低密度層の厚さは、その径方向内側にある1層目の低密度層の厚さとほぼ同様となるように制御されることが好ましい。このような制御により、得られる正極活物質において、均一かつ適切な大きさの複数の気孔からなる気孔構造の空間部が得られる。

30

【0060】

一方、それぞれの高密度層の大きさを、該高密度層の厚さを基準とする場合、それぞれの高密度層の厚さの二次粒子の粒径に対する平均比率（以下、「高密度層粒径比」という）は、2%～10%の範囲にあることが好ましく、5%～15%の範囲にあることがより好ましい。

40

【0061】

それぞれの低密度層粒径比および高密度層粒径比をこの範囲に設定することにより、このような構造の複合水酸化物粒子を前駆体として用いて得られる正極活物質において、二次粒子の内部に分散して存在する適切かつ均一な大きさの複数の空間部（気孔）が均一に形成された構造を形成することが可能となる。それぞれの低密度層粒径比が小さすぎると、得られる正極活物質において十分な大きさの空間部が、複合水酸化物粒子の焼成時に生じず、実質的に中実構造と同様の構造となる可能性がある。逆に、それぞれの低密度層粒径比が大きすぎると、複合水酸化物粒子の焼成時に、低密度層が気孔構造となるように収縮せずに、得られる正極活物質において、たとえば、中心部と高密度層と外殻部との間に大きな空隙が存在する構造となって、外殻部と内部の凝集部が十分に接続ないしは一体化せ

50

ず、所望の構造を得られなくなる可能性がある。この場合、外殻部と内部の凝集部と間に十分な断面積を有する電気的導通経路が形成されず、正極抵抗の低減の効果が得られない。

【 0 0 6 2 】

それぞれの高密度層粒径比が小さすぎると、正極活物質の製造段階あるいは充填段階で二次粒子の所定構造が維持されず、破壊されてしまったり、二次粒子の内部に十分な大きさの空間部が形成されなかつたりする可能性がある。一方、それぞれの高密度層粒径比が大きすぎると、複合水酸化物粒子の焼成時に、二次粒子の内部に十分な大きさの空間部が形成されず、二次粒子の内部に十分な電解液と導電助剤を侵入させることが不十分となる可能性がある。

【 0 0 6 3 】

本発明の複合水酸化物粒子においては、中心部の外側に、低密度層と高密度層が積層した積層構造を2つ備える。積層構造の個数が3個以上では、それぞれの低密度層が十分な厚さに形成されず、比表面積を向上させる効果が十分に得られない可能性がある。一方、積層構造が一つでは、得られる正極活物質において、空間部の存在割合が不十分となり、十分な比表面積や低い内部抵抗という所望の特性が得られない。

10

【 0 0 6 4 】

本発明においては、基本となる中心部、それぞれの低密度層および高密度層が所定の厚さを有している限り、基本的には、このような構造の複合水酸化物粒子を焼成する際に、中心部と高密度層が焼結収縮により実質的に一体化し、かつ、内部に分散して生じた複数の空間部が存在する構造が得られる。内部に存在する空間部は、凝集体を形成する一次粒子間の粒界ないしは空隙を介して、外部と連通することが可能である。したがって、このような構造では、得られる正極活物質全体の構造の崩れにくさを維持しつつ、二次粒子を構成する一次粒子間の電気的導通経路が十分に確保され、かつ、空間部と外部との連通が十分に確保される結果、正極抵抗のさらなる低減を図ることが可能となる。

20

【 0 0 6 5 】

なお、中心部粒径比、低密度層粒径比、および、高密度粒径比は、それぞれ複合水酸化物粒子の断面を、電界放出型走査電子顕微鏡（F E - S E M）などの走査電子顕微鏡（S E M）で観察することにより求めることは可能であるが、複合水酸化物粒子では、全体形状がいびつであり、かつ、それぞれの層の形状も複雑であるため、それぞれの厚さをS E M観察によって特定することは容易ではない。このため、本明細書における中心部粒径比、低密度層粒径比、および、高密度粒径比は、複合水酸化物粒子の製造工程のうちの、粒子成長工程において添加される全金属量に対し非酸化性雰囲気あるいは酸化性雰囲気において添加された金属量の割合で定義される、粒子成長工程における非酸化性雰囲気あるいは酸化性雰囲気での晶析反応全体の割合から、理論的に求められる。

30

【 0 0 6 6 】

(5) 一次粒子

本発明の複合水酸化物粒子において、中心部、高密度層および低密度層のうちの高密度部を構成する板状一次粒子の大きさと、低密度層の低密度部を構成する微細一次粒子の大きさは、複合水酸化物粒子を樹脂などに埋め込み、クロスセクションポリッシャ加工などにより、その断面観察が可能な状態とした後、その断面について、F E - S E MなどのS E Mを用いて観察した場合に、撮像の上で明確に構造の相違が把握できる程度に異なる。

40

【 0 0 6 7 】

本発明の複合水酸化物粒子においては、板状一次粒子は、平均粒径が $0.3\text{ }\mu\text{m} \sim 3\text{ }\mu\text{m}$ の範囲となる大きさで形成される。好ましくは、板状一次粒子の大きさは、平均粒径で $0.4\text{ }\mu\text{m} \sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。板状一次粒子の平均粒径が $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、正極活物質を作製するための焼成工程において、板状一次粒子の体積収縮も低温域においても生じてしまうため、低密度層と中心部および高密度層との体積収縮量の差が小さくなるため、正極活物質の内部において十分な数の空間部が得られない可能性がある。一方、板状一次粒子の平均粒径が $3\text{ }\mu\text{m}$ より大きいときは、正極活物質を作製する際の焼成工程において、正極活物質の結晶性を高めるために、より高温での焼成が必要となり、複合水

50

酸化物粒子を構成する二次粒子間の焼結が進行し、正極活物質の平均粒径M Vや粒度分布を所定の範囲に設定することが困難となる。

【0068】

本発明の複合水酸化物粒子においては、微細一次粒子は、SEM観察などにより、板状一次粒子と十分に区別できる大きさに形成される。SEM観察の撮像では、その大きさを十分に把握しがたい場合もあるが、微細一次粒子は、板状一次粒子の平均粒径よりも小さい平均粒径を有し、すなわち、平均粒径が、0.01μm～0.3μmの範囲であって、板状一次粒子の平均粒径との差が0.1μm以上ある。通常は、微細一次粒子の平均粒径は、板状一次粒子の平均粒径との差を0.3μm以上有する。微細一次粒子の平均粒径が、0.01μm未満であると、低密度層の厚みを満足に得ることができない。一方、微細一次粒子の平均粒径が、0.3μmよりも大きくなると、正極活物質を作製するための焼成工程において、低温域における焼成時に、加熱による体積収縮が十分に進行せず、低密度層と中心部および高密度層との体積収縮量の差が小さくなるため、正極活物質の二次粒子の内部に十分な大きさの空間部が形成されない可能性がある。10

【0069】

このような微細一次粒子の形状は、SEM観察でも十分に把握できずに特定できない場合もあり、基本的には任意の形状を採り得るが、針状であることが好ましい。針状一次粒子は、一次元的な方向性を有する形状であり、粒子が凝集したときに、隙間の多い構造、すなわち、密度の低い構造を形成することができるためである。

【0070】

上述の通り、微細一次粒子と板状一次粒子の大きさは、SEM観察でその凝集により形成された層ないしは部分の相違を理解できる程度に異なっていれば十分であり、具体的に計測する必要はない。特に、微細一次粒子については、粒径が小さすぎてその形状が十分に把握できない場合がある。微細一次粒子と板状一次粒子の形状および大きさがいずれも、SEM観察を行うことが可能な場合、次のように求めることが可能である。すなわち、二次粒子の断面に存在する10個以上の微細一次粒子または板状一次粒子の最大外径（長軸径）を測定し、その平均値を求め、この値を、この二次粒子における微細一次粒子または板状一次粒子の粒径とする。次に、10個以上の二次粒子について、同様に微細一次粒子および板状一次粒子の粒径を求める。最後に、これらの二次粒子について得られた粒径の平均を求ることにより、これらの複合水酸化物粒子全体の微細一次粒子または板状一次粒子の平均粒径を決定する。20

【0071】

(4) 組成

本発明の複合水酸化物粒子は、上述した構造、平均粒径および粒度分布を有する限り、その組成が制限されることはないが、一般式(A)： $Ni_x Mn_y Co_z Mt(OH)_2 + a (x + y + z + t = 1, 0.3 \times 0.95, 0.05 y 0.55, 0 z 0.4, 0 t 0.1, 0 a 0.5, M\text{は、} Mg, Ca, Al, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W\text{から選択される1種以上の添加元素})$ で表される複合水酸化物粒子であることが好ましい。このような複合水酸化物粒子を前駆体として、後述する一般式(B)で表される正極活物質を容易に得ることができ、より高い電池性能を実現することができる。30

【0072】

なお、一般式(A)で表される複合水酸化物粒子において、これを構成するニッケル、マンガン、コバルトおよび添加元素Mの組成範囲およびその臨界的意義は、一般式(B)で表される正極活物質と同様となる。このため、これらの事項について、ここでの説明は省略する。

【0073】

2. 遷移金属含有複合水酸化物粒子の製造方法

本発明の複合水酸化物粒子の製造方法は、反応槽内に、少なくとも遷移金属を含有する原料水溶液と、アンモニウムイオン供給体を含む水溶液を供給することで反応水溶液を形成

10

20

30

40

50

し、晶析反応によって、非水電解質二次電池用正極活物質の前駆体となる遷移金属含有複合水酸化物粒子を製造する方法である。

【 0 0 7 4 】

特に、本発明の複合水酸化物粒子の製造方法は、晶析反応を、反応水溶液の液温 25 基準における pH 値を 12.0 ~ 14.0 の範囲に調整し、核生成を行う核生成工程と、核生成工程で得られた核を含む反応水溶液の液温 25 基準における pH 値を、核生成工程の pH 値よりも低く、かつ、10.5 ~ 12.0 となるように制御して、核を成長させる、粒子成長工程の 2 段階に明確に区別していることを特徴とする。

【 0 0 7 5 】

また、核生成工程の開始前または核生成工程の開始時において、反応槽内に不活性ガスを流通させることにより、核生成工程および粒子成長工程の初期における反応雰囲気を酸素濃度が 5 容量 % 以下の非酸化性雰囲気に調整するとともに、粒子成長工程において、原料水溶液の供給を継続しながら、散気管を用いて雰囲気ガスを導入することにより、反応雰囲気を、非酸化性雰囲気から酸素の濃度が 5 容量 % を超える酸化性雰囲気に切り替えた後、非酸化性ガスを再度導入することにより、反応雰囲気を、酸化性雰囲気から酸素濃度が 5 容量 % 以下の非酸化性雰囲気に切り替える、雰囲気制御を 2 回行うことを特徴とする。

10

【 0 0 7 6 】

その際、粒子成長工程において添加される全金属量に対し酸化性雰囲気で添加された金属量の割合で定義される、酸化性雰囲気での全晶析反応の割合を粒子成長工程全体に対して 15 % ~ 60 % の範囲となるようにし、かつ、酸化性雰囲気でのそれぞれの晶析反応の割合を粒子成長工程全体に対して 4 % ~ 40 % の範囲となるように制御することを特徴とする。さらに、2 回目の酸化性雰囲気での晶析反応の割合が、1 回目の酸化性雰囲気での晶析反応の 1.2 倍 ~ 2.5 倍となるように制御する。さらに、1 回目の前記酸化性雰囲気への切り替えを、前記粒子成長工程の開始から該粒子成長工程の全体に対して 10 % ~ 20 % の範囲で、2 回目の前記酸化性雰囲気への切り替えを、前記粒子成長工程の開始から該粒子成長工程の全体に対して 40 % ~ 60 % の範囲で行う。

20

【 0 0 7 7 】

なお、本発明の複合水酸化物粒子の製造方法は、上述した構造、平均粒径 M V および粒度分布を実現できる限り、その組成によって制限されることはないが、一般式 (A) で表される複合水酸化物粒子に対して、好適に適用することができる。

30

【 0 0 7 8 】

(1) 晶析反応

本発明の複合水酸化物粒子の製造方法では、晶析反応を、主として核生成を行う核生成工程と、主として粒子成長を行う粒子成長工程の 2 段階に明確に分離するとともに、それらの工程における晶析条件を調整することにより、特に、粒子成長工程において、原料水溶液の供給を継続しながら、散気管を用いて雰囲気ガスを送り込んで、反応雰囲気を切り換えることにより、上述した粒子構造、平均粒径 M V 、および、粒度分布を備える複合水酸化物粒子を効率よく得ることを可能としている。

【 0 0 7 9 】

[核生成工程]

核生成工程では、はじめに、この工程における原料となる遷移金属の化合物を水に溶解し、原料水溶液を調製する。同時に、反応槽内に、アルカリ水溶液と、アンモニウムイオン供給体を含む水溶液を供給および混合して、液温 25 基準で測定する pH 値が 12.0 ~ 14.0 、アンモニウムイオン濃度が 3 g / L ~ 25 g / L である反応前水溶液を調製する。なお、反応前水溶液の pH 値は pH 計により、アンモニウムイオン濃度はイオンメータにより測定することができる。

40

【 0 0 8 0 】

次に、この反応前水溶液を攪拌しながら、原料水溶液を供給する。これにより、反応槽内には、核生成工程における反応水溶液である核生用成水溶液が形成される。この核生成用成水溶液の pH 値は上述した範囲にあるので、核生成工程では、核はほとんど成長すること

50

なく、核生成が優先的に起こる。なお、核生成工程では、核生成に伴い、核生成用水溶液の pH 値およびアンモニウムイオンの濃度は変化するので、アルカリ水溶液およびアンモニア水溶液を適時供給し、反応槽内液の pH 値が液温 25 基準で pH 12.0 ~ 14.0 の範囲に、アンモニウムイオンの濃度が 3 g / L ~ 25 g / L の範囲に維持するよう制御することが必要となる。

【 0 0 8 1 】

なお、核生成工程においては、反応槽内に不活性ガスを流通させ、反応雰囲気を酸素濃度が 5 容量 % 以下の非酸化性雰囲気に調整することが必要となる。反応雰囲気の調整は、通常、原料水溶液の供給を開始する前に行なうことが好ましい。これにより、この複合水酸化物粒子を前駆体とする正極活物質の中心部が中実構造となり、空間部を形成することによる粒子密度の低下を抑制することが可能となる。10

【 0 0 8 2 】

核生成工程では、核生成用水溶液に、原料水溶液、アルカリ水溶液およびアンモニウムイオン供給体を含む水溶液を供給することにより、連続して新しい核の生成が継続される。そして、核生成用水溶液中に、所定量の核が生成した時点で、核生成工程を終了する。

【 0 0 8 3 】

この際、核の生成量は、核生成用水溶液に供給した原料水溶液に含まれる金属化合物の量から判断することができる。核生成工程における核の生成量は、特に制限されるものではないが、粒度分布の狭い複合水酸化物粒子を得るためにには、核生成工程および粒子成長工程を通じて供給する原料水溶液に含まれる金属化合物中の金属元素に対して、0.1 原子 % ~ 2 原子 % とすることが好ましく、0.1 原子 % ~ 1.5 原子 % とすることがより好ましい。なお、核生成工程における反応時間は、通常 0.2 分 ~ 5 分程度である。20

【 0 0 8 4 】

[粒子成長工程]

核生成工程終了後、反応槽内の核生成用水溶液の pH 値を、液温 25 基準で 10.5 ~ 12.0 に調整し、粒子成長工程における反応水溶液である粒子成長用水溶液を形成する。pH 値は、アルカリ水溶液の供給を停止することでも調整可能であるが、粒度分布の狭い複合水酸化物粒子を得るためにには、一旦、すべての水溶液の供給を停止して pH 値を調整することが好ましい。具体的には、すべての水溶液の供給を停止した後、核生成用水溶液に、原料となる金属化合物を構成する酸と同種の無機酸を供給することにより、pH 値を調整することが好ましい。30

【 0 0 8 5 】

次に、この粒子成長用水溶液を攪拌しながら、原料水溶液の供給を再開する。この際、粒子成長用水溶液の pH 値は上述した範囲にあるため、新たな核はほとんど生成せず、核(粒子)成長が進行し、所定の粒径を有する複合水酸化物粒子が形成される。なお、粒子成長工程においても、粒子成長に伴い、粒子成長用水溶液の pH 値およびアンモニウムイオン濃度は変化するので、アルカリ水溶液およびアンモニア水溶液を適時供給し、pH 値およびアンモニウムイオン濃度を上記範囲に維持することが必要となる。

【 0 0 8 6 】

特に、本発明の複合水酸化物粒子の製造方法においては、粒子成長工程の途中で、原料水溶液の供給を継続しながら、散気管を用いて雰囲気ガスを導入することにより、反応雰囲気を、非酸化性雰囲気から酸素の濃度が 5 容量 % を超える酸化性雰囲気に切り替えた後、この酸化性雰囲気から酸素濃度が 5 容量 % 以下の非酸化性雰囲気に再度切り替える、雰囲気制御を 2 回行う。これによって、上述した粒子構造を有する複合水酸化物粒子を得ることが可能となる。40

【 0 0 8 7 】

粒子成長工程においては、散気管を用いて、反応槽内の反応水溶液に不活性ガスおよび/または酸化性ガスを流通させて、反応雰囲気を酸素濃度が 5 容量 % より高い酸化性雰囲気から酸素濃度が 5 容量 % 以下の非酸化性雰囲気に、あるいは、非酸化性雰囲気から酸化性雰囲気に速やかに切り替えることが好ましい。不活性ガスおよび/または酸化性ガスの反50

応槽内の反応水溶液への供給方法は、反応水溶液と接する反応槽内の空間への供給も可能であるが、反応水溶液中に直接供給する方法を探ることが好ましい。これにより、雰囲気の切り替え時間を短縮することができ、中心部の外径や、それぞれの低密度層および高密度層の大きさを適切に設計することが可能となり、特に、低密度層の大きさを小さく設計する場合でも、そのための反応時間を制御しやすくすることができる。

【0088】

本発明では、晶析反応中に、上記のように雰囲気の切り替えを少なくとも4回（それぞれの雰囲気制御を2回）行うことを特徴としている。この場合、複合水酸化物粒子を構成する二次粒子の内側から順に、中心部、第1の低密度層、第1の高密度層、第2の低密度層、第2の高密度層（外殻部）からなる積層構造が形成される。

10

【0089】

なお、このような複合水酸化物粒子の製造方法では、核生成工程および粒子成長工程において、金属イオンは、核または一次粒子となって析出する。このため、核生成用水溶液および粒子成長用水溶液中の金属成分に対する液体成分の割合が増加する。この結果、見かけ上、原料水溶液の濃度が低下し、特に、粒子成長工程においては、複合水酸化物粒子の成長が停滞する可能性がある。したがって、液体成分の増加を抑制するため、核生成工程終了後から粒子成長工程の途中で、粒子成長用水溶液の液体成分の一部を反応槽外に排出することが好ましい。具体的には、原料水溶液、アルカリ水溶液およびアンモニウムイオン供給体を含む水溶液の供給および攪拌を一旦停止し、粒子成長用水溶液中の核や複合水酸化物粒子を沈降させて、粒子成長用水溶液の上澄み液を排出することが好ましい。このような操作により、粒子成長用水溶液における混合水溶液の相対的な濃度を高めることができるために、粒子成長の停滞を防止し、得られる複合水酸化物粒子の粒度分布を好適な範囲に制御することができるばかりでなく、二次粒子全体としての密度も向上させることができる。

20

【0090】

[複合水酸化物粒子の粒径制御]

上述のようにして得られる複合水酸化物粒子の粒径は、粒子成長工程や核生成工程の時間、核生成用水溶液や粒子成長用水溶液のpH値や、原料水溶液の供給量により制御することができる。たとえば、核生成工程を高いpH値で行うことにより、または、粒子生成工程の時間を長くすることにより、供給する原料水溶液に含まれる金属化合物の量を増やし、核の生成量を増加させ、得られる複合水酸化物粒子の粒径を小さくすることができる。反対に、核生成工程における核の生成量を抑制することで、得られる複合水酸化物粒子の粒径を大きくすることができる。

30

【0091】

[晶析反応の別実施態様]

本発明の複合水酸化物粒子の製造方法では、核生成用水溶液とは別に、粒子成長工程に適したpH値およびアンモニウムイオン濃度に調整された成分調整用水溶液を用意し、この成分調整用水溶液に、核生成工程後の核生成用水溶液、好ましくは生成工程後の核生成用水溶液から液体成分の一部を除去したものを添加および混合して、これを粒子成長用水溶液として、粒子成長工程を行ってもよい。

40

【0092】

この場合、核生成工程と粒子成長工程の分離をより確実に行うことができるため、それらの工程における反応水溶液を、最適な状態に制御することができる。特に、粒子成長工程の開始時から粒子成長用水溶液のpH値を最適な範囲に制御することができるため、得られる複合水酸化物粒子の粒度分布をより狭いものとすることができる。

【0093】

(2) 供給水溶液

本発明の複合水酸化物粒子の製造方法では、反応槽内に、少なくとも遷移金属、好ましくは、ニッケルとマンガン、または、ニッケルとマンガンとコバルトを含有する原料水溶液と、アンモニウムイオン供給体を含む水溶液を供給することで反応水溶液を形成し、pH

50

調整剤によって該反応水溶液の pH 値を所定範囲に調整しつつ、晶析反応によって、複合水酸化物粒子を得る。

【 0 0 9 4 】

a) 原料水溶液

本発明においては、原料水溶液中の金属元素の比率が、概ね、得られる複合水酸化物粒子の組成比となる。このため、原料水溶液は、目的とする複合水酸化物粒子の組成に応じて、それぞれの金属元素の含有量を適宜調整することが必要となる。たとえば、上述した一般式 (A) で表される複合水酸化物粒子を得ようとする場合には、原料水溶液中の金属元素の比率を、 $Ni : Mn : Co : M = x : y : z : t$ (ただし、 $x + y + z + t = 1, 0.3 \times 0.95, 0.05 \times 0.55, 0 \leq z \leq 0.4, 0 \leq t \leq 0.1$) となるように調整することが必要となる。ただし、上述したように添加元素 M を別工程で導入する場合には、原料水溶液に添加元素 M が含まれないようにする。また、核生成工程と粒子成長工程とにおいて、添加元素 M の添加の有無、あるいは、遷移金属や添加元素 M の含有比率を変更することも可能である。10

【 0 0 9 5 】

原料水溶液を調製するための、遷移金属の化合物は、特に制限されることはないが、取扱いの容易性から、水溶性の硝酸塩、硫酸塩および塩酸塩などを用いることが好ましく、コストやハロゲンの混入を防止する観点から、硫酸塩を好適に用いることが特に好ましい。

【 0 0 9 6 】

また、複合水酸化物粒子中に添加元素 M (M は、Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W から選択される 1 種以上の添加元素) を含有させる場合には、添加元素 M を供給するための化合物としては、同様に水溶性の化合物が好ましく、たとえば、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム、硫酸チタン、ペルオキソチタン酸アンモニウム、シュウ酸チタンカリウム、硫酸バナジウム、バナジン酸アンモニウム、硫酸クロム、クロム酸カリウム、硫酸ジルコニウム、シュウ酸ニオブ、モリブデン酸アンモニウム、硫酸ハフニウム、タンタル酸ナトリウム、タングステン酸ナトリウム、タングステン酸アンモニウムなどを好適に用いることができる。20

【 0 0 9 7 】

原料水溶液の濃度は、金属化合物の合計で、好ましくは 1 mol / L ~ 2.6 mol / L 、より好ましくは 1.5 mol / L ~ 2.2 mol / L とする。原料水溶液の濃度が 1 mol / L 未満では、反応槽あたりの晶析物量が少なくなるため、生産性が低下する。一方、混合水溶液の濃度が 2.6 mol / L を超えると、常温での飽和濃度を超えるため、それぞれの金属化合物の結晶が再析出して、配管などを詰まらせるおそれがある。30

【 0 0 9 8 】

上述した金属化合物は、必ずしも原料水溶液として反応槽に供給しなくてもよい。たとえば、混合すると反応して目的とする化合物以外の化合物が生成されてしまう金属化合物を用いて晶析反応を行う場合には、全金属化合物水溶液の合計の濃度が上記範囲となるように、個別に金属化合物水溶液を調製して、個々の金属化合物の水溶液として、所定の割合で反応槽内に供給してもよい。

【 0 0 9 9 】

また、原料水溶液の供給量は、粒子成長工程の終了時点において、粒子成長水溶液中の生成物の濃度が、好ましくは 30 g / L ~ 200 g / L 、より好ましくは 80 g / L ~ 150 g / L となるようにする。生成物の濃度が 30 g / L 未満では、一次粒子の凝集が不十分になる場合がある。一方、200 g / L を超えると、反応槽内に、核生成用金属塩水溶液または粒子成長用金属塩水溶液が十分に拡散せず、粒子成長に偏りが生じる場合がある。40

【 0 1 0 0 】

b) アルカリ水溶液

反応水溶液中の pH 値を調整するアルカリ水溶液は、特に制限されることはなく、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどの一般的なアルカリ金属水酸化物水溶液を用いることができる。なお、アルカリ金属水酸化物を、直接、反応水溶液に添加することもできるが、50

pH制御の容易さから、水溶液として添加することが好ましい。この場合、アルカリ金属水酸化物水溶液の濃度を、好ましくは20質量%～50質量%、より好ましくは20質量%～30質量%とする。アルカリ金属水溶液の濃度をこのような範囲に規制することにより、反応系に供給する溶媒量（水量）を抑制しつつ、添加位置で局所的にpH値が高くなることを防止することができるため、粒度分布の狭い複合水酸化物粒子を効率的に得ることが可能となる。

【0101】

なお、アルカリ水溶液の供給方法は、反応水溶液のpH値が局所的に高くならず、かつ、所定の範囲に維持される限り、特に制限されることはない。たとえば、反応水溶液を十分に攪拌しながら、定量ポンプなどの流量制御が可能なポンプにより供給すればよい。

10

【0102】

c) アンモニウム供給体を含む水溶液

アンモニウムイオン供給体を含む水溶液も、特に制限されることはなく、たとえば、アンモニア水、または、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウムもしくはフッ化アンモニウムなどの水溶液を使用することができる。

【0103】

アンモニウムイオン供給体として、アンモニア水を使用する場合には、その濃度は、好ましくは20質量%～30質量%、より好ましくは22質量%～28質量%とする。アンモニア水の濃度をこのような範囲に規制することにより、揮発などによるアンモニアの損失を最小限に抑制することができるため、生産効率の向上を図ることが可能となる。

20

【0104】

なお、アンモニウムイオン供給体を含む水溶液の供給方法も、アルカリ水溶液と同様に、流量制御が可能なポンプにより供給することができる。

【0105】

(3) 晶析反応

本発明の複合水酸化物粒子の製造方法では、晶析反応を、主として核生成が行われる核生成工程と、主として粒子成長が行われる粒子成長工程との2つの工程に明確に分離し、それぞれの工程における晶析反応の条件を調整するとともに、粒子成長工程において、原料水溶液の供給を継続しながら、反応雰囲気、すなわち反応水溶液内の雰囲気を、散気管を用いて、非酸化性雰囲気と酸化性雰囲気との間で、適宜切り替えることを特徴としている。特に、この雰囲気の切り替え時に、反応水溶液中に、雰囲気ガス、すなわち酸化性ガスもしくは、不活性ガスあるいはこれらの混合ガスを、散気管を用いて送り込み、これらのガスと反応水溶液を直接接触させ、反応雰囲気を速やかに切り換えることにより、上述した低密度層と高密度層とが積層した粒子構造、平均粒径MV、および粒度分布を備える複合水酸化物粒子を効率よく得ることを可能としている。

30

【0106】

[pH値]

本発明の複合水酸化物粒子の製造方法においては、反応水溶液の液温25基準におけるpH値を、核生成工程においては12.0～14.0の範囲に、粒子成長工程においては10.5～12.0の範囲に制御することが必要となる。なお、いずれの工程においても、晶析反応中のpH値の変動幅は、±0.2以内に制御することが好ましい。pH値の変動幅が大きい場合には、核生成量と粒子成長の割合が一定とならず、粒度分布の狭い複合水酸化物粒子を得ることが困難となる。なお、反応水溶液のpH値はpH計により、アンモニウムイオン濃度はイオンメータにより測定することができる。

40

【0107】

a) 核生成工程

核生成工程においては、反応水溶液（核生成用水溶液）のpH値を、液温25基準で、12.0～14.0、好ましくは12.3～13.5、より好ましくは12.5～13.3の範囲に制御することが必要となる。これにより、核の成長を抑制し、核生成を優先させることができとなり、この工程で生成する核を均質かつ粒度分布の狭いものとすること

50

ができる。一方、pH値が12.0未満では、核生成とともに核（粒子）の成長が進行するため、得られる複合水酸化物粒子の粒径が不均一となり、粒度分布が悪化する。また、pH値が14.0を超えると、生成する核が微細になりすぎるために、核生成用水溶液がゲル化する問題が生じる。

【0108】

b) 粒子成長工程

粒子成長工程においては、反応水溶液（粒子成長水溶液）のpH値を、液温25基準で、10.5～12.0、好ましくは11.0～12.0、より好ましくは11.5～12.0の範囲に制御することが必要となる。これにより、新たな核の生成が抑制され、粒子成長を優先させることができると可能となり、得られる複合水酸化物粒子を均質かつ粒度分布が狭いものとすることができます。一方、pH値が10.5未満では、アンモニウムイオン濃度が上昇し、金属イオンの溶解度が高くなるため、晶析反応の速度が遅くなるばかりでなく、反応水溶液中に残存する金属イオン量が増加し、生産性が悪化する。また、pH値が12.0を超えると、粒子成長工程中の核生成量が増加し、得られる複合水酸化物粒子の粒径が不均一となり、粒度分布が悪化する。

10

【0109】

なお、pH値が12.0の場合は、核生成と核成長の境界条件であるため、反応水溶液中に存在する核の有無により、核生成工程または粒子成長工程のいずれかの条件とすることができます。すなわち、核生成工程のpH値を12.0より高くして多量に核生成させた後、粒子成長工程のpH値を12.0とすると、反応水溶液中に多量の核が存在するため、粒子成長が優先して起こり、粒径分布が狭い複合水酸化物粒子を得ることができます。一方、核生成工程のpH値を12.0とすると、反応水溶液中に成長する核が存在しないため、核生成が優先して起こり、粒子成長工程のpH値を12.0より小さくすることで、生成した核が成長して良好な複合水酸化物粒子を得ることができます。いずれの場合においても、粒子成長工程のpH値を核生成工程のpH値より低い値で制御すればよく、核生成と粒子成長を明確に分離するためには、粒子成長工程のpH値を核生成工程のpH値より0.5以上低くすることが好ましく、1.0以上低くすることがより好ましい。

20

【0110】

[反応雰囲気]

本発明の複合水酸化物粒子の構造は、核生成工程および粒子成長工程における反応水溶液のpH値を上述のように制御するとともに、これらの工程における反応雰囲気を制御することにより形成される。したがって、本発明の複合水酸化物粒子の製造方法においては、それぞれの工程におけるpH値の制御とともに、反応雰囲気の制御が重要な意義を有する。すなわち、それぞれの工程におけるpH値を上述のように制御した上で、核生成工程と粒子成長工程の初期の反応雰囲気を非酸化性雰囲気に調整することで、板状一次粒子が凝集した中心部が形成される。また、粒子成長工程の途中で、散気管を用いて雰囲気ガスを導入することで、非酸化性雰囲気から酸化性雰囲気に切り替えた後、さらに、非酸化性雰囲気に切り替えることにより、中心部の外側に、板状一次粒子および微細一次粒子が凝集した低密度層と、板状一次粒子が凝集した高密度層が積層した構造が形成される。

30

【0111】

このような反応雰囲気の制御では、低密度層を構成する微細一次粒子は、通常、板状および／または針状となるが、複合水酸化物粒子の組成によっては、直方体状、楕円状、稜面体状などの形状も採り得る。この点については、中心部および高密度層を構成する板状一次粒子についても同様である。したがって、本発明の複合水酸化物粒子の製造方法においては、目的とする複合水酸化物粒子の組成に応じて、それぞれの段階における反応雰囲気を適切に制御することが必要となる。

40

【0112】

a) 非酸化性雰囲気

本発明の製造方法においては、複合水酸化物粒子の中心部および高密度層を形成する段階における反応雰囲気は、非酸化性雰囲気に制御することが必要となる。具体的には、不活

50

性ガスなどの非酸化性ガスを導入することにより、反応雰囲気中における酸素濃度が、5容量%以下、好ましくは2容量%以下、より好ましくは1容量%以下である非酸化性雰囲気となるように、酸素と不活性ガスの混合雰囲気に制御することが必要となる。これにより、不要な酸化を抑制しつつ、核生成工程で生成した核を一定の範囲まで成長させることができるために、複合水酸化物粒子の中心部および高密度層を板状一次粒子が凝集した構造とすることができる。なお、上述したように、反応雰囲気の調整は、通常、原料水溶液の供給を開始する前に行う。

【0113】

b) 酸化性雰囲気

一方、複合水酸化物粒子の低密度層を形成する段階では、反応雰囲気を、酸化性雰囲気に制御することが必要となる。具体的には、反応雰囲気中における酸素濃度が、5容量%を超えるように、好ましくは10容量%以上、より好ましくは大気雰囲気（酸素濃度：21容量%）となるように制御することが必要となる。反応雰囲気中の酸素濃度をこのような範囲に制御することにより、粒子成長が抑制され、一次粒子の平均粒径が0.01μm～0.3μmの範囲となるため、上述した中心部および高密度層と十分な密度差を有する低密度層を形成することができる。

10

【0114】

なお、この段階における反応雰囲気中の酸素濃度の上限は特に制限されることはないと、酸素濃度が過度に高いと、一次粒子の平均粒径が0.01μm未満となり、低密度層が十分な大きさとならない場合がある。このため、酸素濃度は30容量%以下とすることが好ましい。

20

【0115】

c) 雰囲気制御のタイミング

粒子成長工程において、目的とする粒子構造を有する複合水酸化物粒子が形成されるよう、上述した雰囲気制御を行うことが必要となる。

【0116】

本発明の複合水酸化物粒子の製造方法では、散気管を用いて、反応水溶液中に雰囲気ガスを直接供給する場合には、反応雰囲気、すなわち反応場である反応水溶液中の酸素溶存量は、反応槽内の酸素濃度の変化に対して遅れることなく変化する。したがって、雰囲気の切り替え時間は、反応槽内の酸素濃度を測定することにより確認することができる。一方、反応槽内の反応水溶液に接する空間へと、雰囲気ガスを供給する場合には、反応水溶液の酸素溶存量の変化と反応槽内の酸素濃度の変化とにタイムラグが生じるため、反応槽内の酸素濃度の変化が安定するまでは、反応水溶液の酸素溶存量を、即時的に正しい値として確認することはできないが、同様に、反応槽内の酸素濃度が安定した後の測定値により確認することが可能である。このように、いずれの場合も、反応槽内の酸素濃度を基準として得られた雰囲気の切り替え時間を、反応場である反応水溶液中の酸素溶存量の切り替え時間とすることができる、よって、反応槽内の酸素濃度を基準として、反応雰囲気の時間的な制御を適切に行うことができる。

30

【0117】

なお、本発明において、雰囲気の切り替えに要する時間は、粒子成長工程の全体に対して1%～2%程度である。この時間は、非酸化性雰囲気から酸化性雰囲気、または酸化性雰囲気から非酸化性雰囲気に切り替えるときも共通である。したがって、雰囲気の切り替え時間を、単独で厳密に管理することも可能であるが、通常は、雰囲気切り替え後の非酸化性雰囲あるいは酸化性雰囲気の時間に含めて管理すれば十分である。

40

【0118】

中心部、均一な厚さの複数の低密度層および複数の高密度層から構成される複合水酸化物粒子を得ようとするためには、非酸化性雰囲気と酸化性雰囲気の切り替えを交互に行い、粒子成長工程における酸化性雰囲気での晶析反応全体の割合を、粒子成長工程全体に対して10%～60%の範囲となるようにし、かつ、酸化性雰囲気でのそれぞれの晶析反応の割合が粒子成長工程全体に対して4%～40%の範囲となるようにする。このように反応

50

雰囲気を切り替えることにより、中心部の大きさや低密度層および高密度層の大きさを好適な範囲に制御しつつ、低密度層および高密度層からなる積層の2層構造を構成することができる。

【0119】

より具体的には、初期段階における非酸化性雰囲気による晶析反応は、粒子成長工程時間の全体に対して、好ましくは10%～20%の範囲とする。すなわち、1回目の前記酸化性雰囲気への切り替えを、粒子成長工程の開始から粒子成長工程の全体に対して10%～20%の範囲で行う。この切り替えの時期は、より好ましくは10%～18%の範囲とする。非酸化性雰囲気におけるこの範囲の反応時間での反応により、適切な大きさの中心部が形成される。所定時間の経過後、反応水溶液への酸化性ガスの導入を開始して、非酸化性雰囲気から酸化性雰囲気に切り替える。10

【0120】

それぞれの酸化性雰囲気における晶析反応（非酸化性雰囲気から酸化性雰囲気への切り替え時間を含む）は、粒子成長工程時間の全体に対して、4%～40%の範囲、好ましくは4%～34%の範囲とする。ただし、酸化性雰囲気での晶析反応全体の割合が10%～60%の範囲、好ましくは12.5%～50%の範囲から外れないようにする必要がある。また、2回目以降の酸化性雰囲気での晶析反応の割合が、それぞれの直前回の酸化性雰囲気の晶析反応の割合の1.2倍～2.5倍の範囲となるように制御する。この直前回に対する晶析反応の割合は、1.5倍～2.0倍の範囲とすることが好ましい。それぞれの酸化性雰囲気における反応割合をこのように制御することにより、正極活物質において、二次粒子内部に分散する、適切な大きさの空間部を形成させることを可能とする、低密度層が形成される。所定時間の経過後、反応水溶液への非酸化性ガス、すなわち、不活性ガスあるいは酸化性ガスと不活性ガスとの混合ガスの導入を開始して、酸化性雰囲気から非酸化性雰囲気に切り替える。20

【0121】

1回目の酸化性雰囲気からの切り替え開始後の非酸化性雰囲気における晶析反応（酸化性雰囲気から非酸化性雰囲気への切り替え時間を含む）は、粒子成長工程時間の全体に対して、12%～40%の範囲、好ましくは14%～34%の範囲として、2回目の前記酸化性雰囲気への切り替えを、前記粒子成長工程の開始から該粒子成長工程の全体に対して40%～60%の範囲、好ましくは40%～50%の範囲で行う。さらに、2回目の酸化性雰囲気における晶析反応の後で行われる、最後の非酸化性雰囲気における晶析反応（酸化性雰囲気から非酸化性雰囲気への切り替え時間を含む）は、粒子成長工程時間の全体に対して、10%～50%の範囲、好ましくは20%～40%の範囲として、十分な外殻部の骨格を形成することが好ましい。非酸化性雰囲気におけるこの範囲の反応時間での反応により、正極活物質において、二次粒子の構造を十分に保持しつつ、外側との連通が可能な多数の気孔からなる空間部をその内部に形成することを可能とする、高密度層が形成される。所定時間の経過後、最終的に晶析反応を終了させる。30

【0122】

なお、ここでいう酸化性雰囲気での晶析反応の割合というのは、粒子成長工程において添加される全金属量に対し酸化性雰囲気で添加された金属量の割合で定義される。同様に、非酸化性雰囲気での晶析反応の割合というのは、粒子成長工程において添加される全金属量に対し非酸化性雰囲気で添加された金属量の割合で定義される。実際の操業においては、これらは、原料水溶液を一定に供給して、添加される金属量を一定にすることで、粒子成長工程全体の時間に対して、それぞれの晶析反応時間が所定の割合となるように制御することができる。40

【0123】

d) 切替方法

従来、晶析工程中における反応雰囲気の切り替えは、反応槽内に雰囲気ガスを流通させるか、反応水溶液に、内径が1mm～50mm程度の導管を挿入し、雰囲気ガスによってバーピングすることで行うことが一般的である。しかしながら、このような従来技術では、50

反応雰囲気の切り替えに長時間を要するため、切替中に、原料水溶液の供給を停止することが必要とされる。これは、原料水溶液の供給を停止しない場合には、複合水酸化物粒子内部に緩やかな密度勾配が形成され、低密度層を十分な大きさとすることはできないと考えられていたからである。

【0124】

これに対して、本発明の複合水酸化物粒子の製造方法では、反応雰囲気の切り替えを散気管によって行うことを特徴とする。散気管は、表面に微細な孔を多数有する導管によって構成され、液体中に微細なガス（気泡）を多数放出することができるため、短時間で反応雰囲気の切り替えを行なうことが可能である。このため、反応雰囲気の切替時に、原料水溶液の供給を停止する必要はなく、生産効率の改善を図ることができる。また、酸化性雰囲気でのそれぞれの晶析反応の割合が粒子成長工程に対して4%～34%の範囲である、すなわち、酸化性雰囲気でのそれぞれの晶析反応の時間が5%以下と短い場合であっても、中心部と高密度層との間、あるいは、高密度層間に、その内部に高密度部が存在する構造の低密度層を有する粒子構造を備える複合水酸化物粒子を、容易に形成することができる。10

【0125】

このような散気管としては、高pH環境下における耐性に優れるセラミック製のものを用いることが好ましい。また、散気管は、その孔径が小さいほど、微細な気泡を放出することができるため、高い効率で反応雰囲気を切り替えることが可能となる。本発明においては、孔径が100μm以下の散気管を用いることが好ましく、50μm以下の散気管を用いることがより好ましい。20

【0126】

(4) アンモニウムイオン濃度

反応水溶液中のアンモニウムイオン濃度は、好ましくは3g/L～25g/L、より好ましくは5g/L～20g/Lの範囲内で一定値に保持する。反応水溶液中においてアンモニウムイオンは錯化剤として機能するため、アンモニウムイオン濃度が3g/L未満では、金属イオンの溶解度を一定に保持することができず、また、反応水溶液がゲル化しやすくなり、形状や粒径の整った複合水酸化物粒子を得ることが困難となる。一方、アンモニウムイオン濃度が25g/Lを超えると、金属イオンの溶解度が大きくなりすぎると、反応水溶液中に残存する金属イオン量が増加し、組成ずれなどの原因となる。

【0127】

なお、晶析反応中にアンモニウムイオン濃度が変動すると、金属イオンの溶解度が変動し、均一な複合水酸化物粒子が形成されなくなる。このため、核生成工程と粒子成長工程を通じて、アンモニウムイオン濃度の変動幅を一定の範囲に制御することが好ましく、具体的には、±5g/Lの変動幅に制御することが好ましい。30

【0128】

(5) 反応温度

反応水溶液の温度（反応温度）は、核生成工程と粒子成長工程を通じて、好ましくは20以上、より好ましくは20～60の範囲に制御することが必要となる。反応温度が20未満では、反応水溶液の溶解度が低くなることに起因して、核生成が起こりやすくなり、得られる複合水酸化物粒子の平均粒径MVや粒度分布の制御が困難となる。なお、反応温度の上限は、特に制限されることはないが、60を超えると、アンモニアの揮発が促進され、反応水溶液中のアンモニウムイオンを一定範囲に制御するために供給するアンモニウムイオン供給体を含む水溶液の量が増加し、生産コストが増加してしまう。40

【0129】

(6) 被覆工程

本発明の複合水酸化物粒子の製造方法では、原料水溶液中に添加元素Mを含有する化合物を添加することで、粒子内部に添加元素Mが分散した複合水酸化物粒子を得ることができる。しかしながら、より少ない添加量で、添加元素Mの添加による効果を得ようとする場合には、粒子成長工程後に、複合水酸化物粒子の表面を、添加元素Mを含む化合物で被覆する被覆工程を行うことが好ましい。50

【0130】

被覆方法は、複合水酸化物粒子を、添加元素Mを含む化合物によって被覆することができる限り、特に制限されることはない。たとえば、複合水酸化物粒子をスラリー化し、そのpH値を所定の範囲に制御した後、添加元素Mを含む化合物を溶解した水溶液（被覆用水溶液）を添加し、複合水酸化物粒子の表面に添加元素Mを含む化合物を析出させることで、添加元素Mを含む化合物によって被覆された複合水酸化物粒子を得ることができる。この場合、被覆用水溶液に代えて、添加元素Mのアルコキシド溶液をスラリー化した複合水酸化物粒子に添加してもよい。また、複合水酸化物粒子をスラリー化せずに、添加元素Mを含む化合物を溶解した水溶液またはスラリーを吹き付けて乾燥させることにより被覆してもよい。さらに、複合水酸化物粒子と添加元素Mを含む化合物が懸濁したスラリーを噴霧乾燥させる方法により、または、複合水酸化物粒子と添加元素Mを含む化合物を固相法で混合するなどの方法により被覆することもできる。

10

【0131】

なお、複合水酸化物粒子の表面を添加元素Mで被覆する場合には、被覆後の複合水酸化物粒子の組成が、目的とする複合水酸化物粒子の組成と一致するように、原料水溶液および被覆用水溶液の組成を適宜調整することが必要となる。また、被覆工程は、複合水酸化物粒子を熱処理した後の熱処理粒子に対して行ってもよい。

【0132】

(7) 製造装置

本発明の複合水酸化物粒子を製造するための晶析装置（反応槽）としては、上述した散気管によって反応雰囲気の切り替えを行うことができるものである限り、特に制限されることはない。しかしながら、晶析反応が終了するまで、析出した生成物を回収しないバッチ式晶析装置を用いることが好ましい。このような晶析装置であれば、オーバーフロー方式によって生成物を回収する連続晶析装置とは異なり、成長中の粒子がオーバーフロー液と同時に回収されないため、粒度分布の狭い複合水酸化物粒子を容易に得ることができる。また、本発明の複合水酸化物粒子の製造方法では、晶析反応中の反応雰囲気を適切に制御することが必要となるため、密閉式の晶析装置を用いることが好ましい。

20

【0133】

3. 非水電解質二次電池用正極活物質

本発明の正極活物質は、リチウム遷移金属含有複合酸化物粒子からなる非水電解質二次電池用正極活物質であって、複数の一次粒子が凝集して形成された二次粒子から構成される。特に、本発明の正極活物質において、二次粒子は、凝集した一次粒子からなる外殻部と、外殻部の内側に存在し、外殻部と同様に凝集した一次粒子からなり、かつ、外殻部と電気的に導通する凝集部、および、該凝集部の中に分散して存在する複数の気孔構造の空間部とを備えた多孔質構造を有していることを特徴とする。

30

【0134】

本発明の正極活物質において、複数の空間部は、前記二次粒子の中心部から表面までの間ににおける半径の10%～90%の範囲に存在する。この空間部の存在位置は、断面撮影を観察することにより獲られる。また、二次粒子の断面観察により計測される複数の空間部の全体の面積割合は、二次粒子の断面積に対して、25%～60%の範囲である。なお、この空間部の割合は、断面撮像を二値化処理することにより求めることができる。また、平均粒径MVが $1\text{ }\mu\text{m} \sim 15\text{ }\mu\text{m}$ であり、粒度分布の広がりを示す指標である[(d90 - d10) / 平均粒径MV]が0.7以下であり、かつ、単位体積あたりの表面積が $5.0\text{ m}^2/\text{cm}^3$ 以上であることを特徴とする。

40

【0135】

(1) 粒子構造

a) 二次粒子の構造

本発明の正極活物質は、複数の一次粒子が凝集して形成された二次粒子から構成される。この二次粒子は、二次粒子の周方向全体に凝集した一次粒子からなる外殻部と、外殻部の内側に存在し、外殻部と同様に凝集した一次粒子からなり、かつ、外殻部と電気的に導通

50

する凝集部、および、該凝集部の中に分散して存在する複数の気孔構造の空間部とを備えていることを特徴とする。換言すると、正極活物質を構成する二次粒子の中に、所定の大きさであって、大きさの均一な複数の空間部が分散している構造を備えることを特徴とする。

【0136】

ここで、「電気的に導通する」とは、一次粒子の凝集部同士が、構造的に接続され、電気的に導通可能な状態であることを意味する。また、「外殻部」は、前駆体である複合水酸化物粒子の最も外側に形成された高密度層が焼結収縮した部分に相当する。また、「凝集部」とは、前駆体である複合水酸化物粒子の中心部、最外殻の高密度層を除く高密度層、および、低密度層内の高密度部が焼結収縮した部分を意味する。さらに、「空間部」は、前駆体である複合水酸化物粒子の低密度部を構成する微細一次粒子が周囲の中心部、高密度層、および、高密度部を構成する板状一次粒子に吸収されることにより形成された気孔構造を意味する。これらの気孔構造は、凝集部の存在により気孔が相互に離間して存在する構造であるが、一次粒子間の粒界や空隙を介して、外部および相互に連通し、気孔構造内への電解液と導電助剤の侵入が可能である。

10

【0137】

本発明の正極活物質は、このような粒子構造に起因して、従来の外殻部の内側全体が中空部となる中空構造や、外殻部と中心部との間に周方向に広がる所定以上の大きさの空隙部が存在する中空構造を有する正極活物質と比較して、より大きい比表面積とより高いタップ密度を両立させている。本発明の粒子構造を有する正極活物質では、一次粒子間の粒界や空隙または空間部を介して、二次粒子の内部に電解液が浸入するため、二次粒子の表面ばかりでなく、二次粒子の内部においても、リチウムの脱離および挿入が可能となる。しかも、この正極活物質は、外殻部と凝集部とが電気的に導通し、かつ、その経路の断面積が十分に大きいため、WO 2014 / 181891号公報などに記載の正極活物質と比べて、粒子内部の抵抗（内部抵抗）を大幅に低減することができる。したがって、この正極活物質を用いて二次電池を構成した場合に、電池容量やサイクル特性を損なうことなく、出力特性をさらに改善することが可能となる。

20

【0138】

(2) 平均粒径MV

本発明の正極活物質は、平均粒径MVが、 $1 \mu m \sim 15 \mu m$ 、好ましくは $3 \mu m \sim 12 \mu m$ 、より好ましくは $3 \mu m \sim 10 \mu m$ となるように調整される。正極活物質の平均粒径がこのような範囲にあれば、この正極活物質を用いた二次電池の単位体積あたりの電池容量を増加させることができるばかりでなく、安全性や出力特性も改善することができる。これに対して、平均粒径MVが $1 \mu m$ 未満では、正極活物質の充填性が低下し、単位体積あたりの電池容量を増加させることができない。一方、平均粒径MVが $15 \mu m$ を超えると、正極活物質の反応面積が低下し、電解液との界面が減少するため、出力特性を改善することが困難となる。

30

【0139】

なお、正極活物質の平均粒径MVとは、上述した複合水酸化物粒子と同様に、体積基準平均粒径（Mean Volume Diameter）を意味し、たとえば、レーザ光回折散乱式粒度分析計で測定した体積積算値から求めることができる。

40

【0140】

(3) 粒度分布

本発明の正極活物質は、粒度分布の広がりを示す指標である $[(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径MV}]$ が、 0.70 以下、好ましくは 0.60 以下、より好ましくは 0.55 以下であり、きわめて粒度分布が狭いリチウム複合酸物粒子により構成される。このような正極活物質は、微細粒子や粗大粒子の割合が少なく、これを用いた二次電池は、安全性、サイクル特性および出力特性が優れたものとなる。

【0141】

これに対して、 $[(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径MV}]$ が 0.70 を超えると、正極活物

50

質中の微細粒子や粗大粒子の割合が増加する。たとえば、微細粒子の割合が多い正極活物質を用いた二次電池では、微細粒子の局所的な反応に起因して、二次電池が発熱しやすくなり、安全性が低下するばかりでなく、微細粒子の選択的な劣化により、サイクル特性が劣ったものとなる。また、粗大粒子の割合が多い正極活物質を用いた二次電池では、電解液と正極活物質の反応面積を十分に確保することができず、出力特性が劣ったものとなる。

【0142】

一方、工業規模の生産を前提とした場合には、正極活物質として、 $(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径MV}$ が過度に小さいものを用いることは現実的ではない。したがって、コストや生産性を考慮すると、 $(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径MV}$ の下限値は、0.25程度とすることが好ましい。

10

【0143】

なお、粒度分布の広がりを示す指標 $(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径MV}$ における d_{10} および d_{90} の意味、ならびに、これらの求め方は、上述した複合水酸化物粒子と同様であるため、ここでの説明は省略する。

【0144】

(4) BET比表面積

本発明の正極活物質は、二次粒子の内部に形成された空間部の存在により比表面積が向上している点に特徴がある。本発明における正極活物質の比表面積としては、たとえば窒素ガス吸着による BET 法により測定した BET 比表面積が用いられる。本発明の正極活物質において、上述の二次粒子の構造が維持される限り、BET 比表面積は可能な限り大きいことが好ましい。BET 比表面積が大きくなるほど電解液との接触面積が大きく、これを用いた二次電池の出力特性を大幅に改善することができるためである。具体的には、本発明の非水電解質二次電池用正極活物質の BET 比表面積は、 $3.0 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 6.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲にあることが好ましい。本発明において、正極活物質の比表面積が $3.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満では、二次電池を構成した場合に、電解液との反応面積を十分に確保することができず、出力特性を十分に向上させることができ難となるためである。BET 比表面積は、 $3.5 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 6.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることがより好ましく、 $4.0 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 6.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることがさらに好ましい。

20

【0145】

(5) タップ密度

30

携帯電子機器の使用時間や電気自動車の走行距離を伸ばすために、二次電池の高容量化は重要な課題となっている。一方、二次電池の電極の厚さは、電池全体のパッキングや電子伝導性の問題から数ミクロン程度とすることが要求される。このため、正極活物質として高容量のものを使用するばかりでなく、正極活物質の充填性を高め、二次電池全体としての高容量化を図ることが必要となる。

【0146】

このような観点から、本発明の正極活物質では、その BET 比表面積を $3.0 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 6.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲と大きくするものの、充填性（正極活物質を構成する二次粒子の球形性）の指標であるタップ密度を、 $0.9 \text{ g} / \text{cm}^3 \sim 2.0 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲に維持することが好ましい。タップ密度が $0.9 \text{ g} / \text{cm}^3$ 未満のときは、BET 比表面積が大きくて、充填性が低く、二次電池全体の電池容量を十分に向上させることができない場合がある。一方、タップ密度の上限値は、特に制限されるものではないが、通常の製造条件での上限は、 $2.0 \text{ g} / \text{cm}^3$ 程度となる。タップ密度は、 $1.0 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上であることが好ましく、 $1.2 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上であることがより好ましい。

40

【0147】

なお、タップ密度とは、JIS Z-2504に基づき、容器に採取した試料粉末を、100回タッピングした後のかさ密度を表し、振とう比重測定器を用いて測定することができる。

【0148】

(6) 空間部の存在位置および空間部率

50

本発明の正極活物質では、適切かつ均一な大きさの複数の空間部が粒子内部に均一に分散していることが必要となる。本発明の正極活物質では、複数の空間部は、二次粒子の中心部から表面までの間における半径の 10 % ~ 90 % の範囲に存在する。このような範囲に存在することにより、粒子内部に的確な骨格を備えた凝集部を形成しつつ、所望の特性をもたらすことが可能な気泡構造を粒子内部に形成することが可能となる。また、本発明の正極活物質では、二次粒子の断面観察により計測される複数の空間部の全体の面積割合が、二次粒子の断面積に対して 25 % ~ 60 % の範囲にある。この正極活物質の断面積に対する空間部面積の占有率（以下、「空間部率」）は、大きくなるほど、比表面積は増大する傾向となる。すなわち、二次電池を構成した場合に、電解液との反応面積を確保することにつながる。この空間部率が、上記範囲を下回ると、十分な空間部が形成されず、比表面積を増大させる効果が得られない。一方、上記範囲を超えると、二次粒子内部に機構構造よりも大きな空隙部が存在し、凝集部の割合が低くなりすぎて、所望の特性を得られない。この空間部率は、好ましくは 30 % ~ 55 % の範囲である。

【0149】

なお、空間部率は、図 2 に示すような二値化画像を、正極活物質について、任意の 10 個以上の粒子の断面をそれぞれ SEM 観察して得られた SEM 画像を二値化処理することにより得て、1つの粒子断面積（図 2 における黒色部と白色部の和）のうち、その粒子内に分散した空間部（図 2 における白色部）の総面積が占有する率を求め、これらの平均値を算出することにより求めることができる。

【0150】

（7）正極活物質の BET 比表面積とタップ密度の関係

正極活物質の BET 比表面積 S (m^2/g) とタップ密度 m (g/cm^3) との間には、同一組成で、酸化性雰囲気での全晶析反応の割合を一定とし、酸化性雰囲気でのそれぞれの晶析反応の割合、および / または、焼成条件を変更することにより、その比表面積を変えて正極活物質を作製した場合、式 1 に示す関係が成立する。本発明において、この式 1 における傾き a の範囲は、 $-0.6 < a < -0.15$ である。これは、それぞれの酸化性雰囲気での晶析反応の割合および焼成条件を適切に制御することにより、空間部（気孔）の大きさおよび数が適切に制御されるため、比表面積を増大しているためと考えられる。なお、傾き a は最小二乗法により計算される。

$$m = a S + b \quad \dots \quad (\text{式 } 1)$$

【0151】

（8）単位体積あたりの表面積

本発明の正極活物質は、単位体積あたりの表面積が、 $5.0 m^2/cm^3$ 以上である。好ましくは、単位体積当たりの表面積は、 $5.2 m^2/cm^3$ ~ $6.0 m^2/cm^3$ の範囲である。二次電池の出力特性および容量特性を改善するためには、比表面積とタップ密度をそれぞれ増加させることが必要となり、それらの積である単位体積あたりの表面積が大きいほど、優れた出力特性および容量特性を有することを表す。なお、単位体積あたりの表面積とは、上述した比表面積とタップ密度の測定値の積により求めることができる。

【0152】

（9）組成

本発明の正極活物質は、上述した構造を有する限り、その組成が制限されることはないが、一般式 (B) : $Li_1+uNi_xMnyCo_zMtO_2$ (-0.05 u 0.50, $x+y+z+t=1$, 0.3 x 0.95, 0.05 y 0.55, 0 z 0.4, 0 t 0.1, M は、Mg, Ca, Al, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W から選択される 1 種以上の添加元素) で表される正極活物質に対して好適に適用することができる。

【0153】

この正極活物質において、リチウム (Li) の過剰量を示す u の値は、好ましくは -0.05 以上 0.50 以下、より好ましくは 0 以上 0.50 以下、さらに好ましくは 0 以上 0.35 以下とする。 u の値を上記範囲に規制することにより、この正極活物質を正極材料

10

20

30

40

50

として用いた二次電池の出力特性および電池容量を向上させることができる。これに対して、 u の値が-0.05未満では、二次電池の正極抵抗が大きくなるため、出力特性を向上させることができない。一方、0.50を超えると、初期放電容量が低下するばかりでなく、正極抵抗も大きくなってしまう。

【0154】

ニッケル(Ni)は、二次電池の高電位化および高容量化に寄与する元素であり、その含有量を示す x の値は、好ましくは0.3以上0.95以下、より好ましくは0.3以上0.9以下とする。 x の値が0.3未満では、この正極活物質を用いた二次電池の電池容量を向上させることができない。一方、 x の値が0.95を超えると、他の元素の含有量が減少し、その効果を得ることができない。

10

【0155】

マンガン(Mn)は、熱安定性の向上に寄与する元素であり、その含有量を示す y の値は、好ましくは0.05以上0.55以下、より好ましくは0.10以上0.40以下とする。 y の値が0.05未満では、この正極活物質を用いた二次電池の熱安定性を向上させることができない。一方、 y の値が0.55を超えると、高温作動時に正極活物質からMnが溶出し、充放電サイクル特性が劣化してしまう。

20

【0156】

コバルト(Co)は、充放電サイクル特性の向上に寄与する元素であり、その含有量を示す z の値は、好ましくは0以上0.4以下、より好ましくは0.10以上0.35以下とする。 z の値が0.4を超えると、この正極活物質を用いた二次電池の初期放電容量が大幅に低下してしまう。

20

【0157】

本発明の正極活物質では、二次電池の耐久性や出力特性をさらに改善するため、上述した金属元素に加えて、添加元素Mを含有してもよい。このような添加元素Mとしては、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、アルミニウム(Al)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、タングステン(W)から選択される1種以上を用いることができる。

【0158】

添加元素Mの含有量を示す t の値は、好ましくは0以上0.1以下、より好ましくは0.001以上0.05以下とする。 t の値が0.1を超えると、Redox反応に寄与する金属元素が減少するため、電池容量が低下する。

30

【0159】

このような添加元素Mは、正極活物質の粒子内部に分散させてもよく、正極活物質の粒子表面を被覆させてもよい。さらには、粒子内部に分散させた上で、その表面を被覆させてもよい。いずれにしても、添加元素Mの含有量が上記範囲となるように制御することが必要となる。

【0160】

なお、上記正極活物質において、これを用いた二次電池の電池容量のさらなる改善を図る場合には、その組成を、一般式(B1)： $\text{Li}_{1+u}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{MtO}_2$ (-0.050.20, $x+y+z+t=1$, $0.7 < x \leq 0.95$, $0.05 \leq y \leq 0.1$, $0 \leq z \leq 0.2$, $0 \leq t \leq 0.1$, Mは、Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Wから選択される1種以上の添加元素)で表されるように調整することが好ましい。特に、熱安定性との両立を図る場合には、一般式(B1)における x の値を、 $0.7 < x \leq 0.9$ とすることがより好ましく、 $0.7 < x \leq 0.85$ とすることがさらに好ましい。

40

【0161】

一方、熱安定性のさらなる改善を図る場合には、その組成を、一般式(B2)： $\text{Li}_{1+u}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{MtO}_2$ (-0.050.50, $x+y+z+t=1$, $0.3 \leq x \leq 0.7$, $0.1 \leq y \leq 0.55$, $0 \leq z \leq 0.4$, $0 \leq t \leq 0.1$, Mは、Al

50

、 Ti、 V、 Cr、 Zr、 Nb、 Mo、 Hf、 Ta、 W から選択される 1 種以上の添加元素) で表されるように調整することが好ましい。

【 0 1 6 2 】

4 . 非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法

本発明の正極活物質の製造方法は、上述した複合水酸化物粒子を前駆体として用い、所定の構造、平均粒径 M V および粒度分布を備える正極活物質を合成することができる限り、特に制限されることはない。しかしながら、工業規模の生産を前提とした場合には、上述した複合水酸化物粒子をリチウム化合物と混合し、リチウム混合物を得る混合工程と、得られたリチウム混合物を、酸化性雰囲気中、 650 ~ 920 で焼成する焼成工程とを備える製造方法によって正極活物質を合成することが好ましい。なお、必要に応じて、上述した工程に、熱処理工程や仮焼工程などの工程を追加してもよい。このような製造方法によれば、上述した正極活物質、特に、一般式 (B) で表される正極活物質を容易に得ることができる。

10

【 0 1 6 3 】

(1) 热処理工程

本発明の正極活物質の製造方法においては、任意的に、混合工程の前に熱処理工程を設けて、複合水酸化物粒子を熱処理粒子としてからリチウム化合物と混合してもよい。ここで、熱処理粒子には、熱処理工程において余剰水分を除去された複合水酸化物粒子のみならず、熱処理工程により、酸化物に転換された遷移金属含有複合酸化物粒子（以下、「複合酸化物粒子」という）、または、これらの混合物も含まれる。

20

【 0 1 6 4 】

熱処理工程は、複合水酸化物粒子を 105 ~ 750 に加熱して熱処理することにより、複合水酸化物粒子に含有される余剰水分を除去する工程である。これにより、焼成工程後まで残留する水分を一定量まで減少させることができ、得られる正極活物質の組成のばらつきを抑制することができる。

【 0 1 6 5 】

熱処理工程における加熱温度は 105 ~ 750 とする。加熱温度が 105 未満では、複合水酸化物粒子中の余剰水分が除去できず、ばらつきを十分に抑制することができない場合がある。一方、加熱温度が 700 を超えて、それ以上の効果は期待できないばかりか、生産コストが増加してしまう。

30

【 0 1 6 6 】

なお、熱処理工程では、正極活物質中の各金属成分の原子数や、 Li の原子数の割合にばらつきが生じない程度に水分が除去できればよいので、必ずしもすべての複合水酸化物粒子を複合酸化物粒子に転換する必要はない。しかしながら、各金属成分の原子数や Li の原子数の割合のばらつきをより少ないものとするためには、 400 以上に加熱して、すべての複合水酸化物粒子を、複合酸化物粒子に転換することが好ましい。なお、熱処理条件による複合水酸化物粒子に含有される金属成分を分析によって求めめておき、リチウム化合物との混合比を決めておくことで、上述したばらつきをより抑制することができる。

【 0 1 6 7 】

熱処理を行う雰囲気は特に制限されるものではなく、非還元性雰囲気であればよいが、簡易的に行える空気気流中で行なうことが好ましい。

40

【 0 1 6 8 】

また、熱処理時間は、特に制限されないが、複合水酸化物粒子中の余剰水分を十分に除去する観点から、少なくとも 1 時間とすることが好ましく、 5 時間 ~ 15 時間とすることがより好ましい。

【 0 1 6 9 】

(2) 混合工程

混合工程は、上述した複合水酸化物粒子または熱処理粒子に、リチウム化合物を混合して、リチウム混合物を得る工程である。

【 0 1 7 0 】

50

混合工程では、リチウム混合物中のリチウム以外の金属原子、具体的には、ニッケル、コバルト、マンガンおよび添加元素Mとの原子数の和(Me)と、リチウムの原子数(Li)との比(Li/Me)が、0.95~1.5、好ましくは1.0~1.5、より好ましくは1.0~1.35、さらに好ましくは1.0~1.2となるように、複合水酸化物粒子または熱処理粒子とリチウム化合物を混合することが必要となる。すなわち、焼成工程の前後ではLi/Meは変化しないので、混合工程におけるLi/Meが、目的とする正極活物質のLi/Meとなるように、複合水酸化物粒子または熱処理粒子とリチウム化合物を混合することが必要となる。

【0171】

混合工程で使用するリチウム化合物は、特に制限されることはないが、入手の容易性から、水酸化リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウムまたはこれらの混合物を用いることが好ましい。特に、取り扱いの容易さや品質の安定性を考慮すると、水酸化リチウムまたは炭酸リチウムを用いることが好ましい。

10

【0172】

複合水酸化物粒子または熱処理粒子とリチウム化合物は、微粉が生じない程度に十分に混合することが好ましい。混合が不十分であると、個々の粒子間でLi/Meにばらつきが生じ、十分な電池特性を得ることができない場合がある。なお、混合には、一般的な混合機を使用することができる。たとえば、シェーカーミキサ、レーディゲミキサ、ジュリアミキサ、Vブレンダなどを用いることができる。

【0173】

20

(3) 仮焼工程

リチウム化合物として、水酸化リチウムや炭酸リチウムを使用する場合には、混合工程後、焼成工程の前に、リチウム混合物を、後述する焼成温度よりも低温、かつ、350~800、好ましくは450~780で仮焼する仮焼工程を行ってもよい。これにより、複合水酸化物粒子または熱処理粒子中に、リチウムを十分に拡散させることができ、より均一なリチウム複合酸化物粒子を得ることができる。

【0174】

なお、上記温度での保持時間は、1時間~10時間とすることが好ましく、3時間~6時間とすることがより好ましい。また、仮焼工程における雰囲気は、後述する焼成工程と同様に、酸化性雰囲気とすることが好ましく、酸素濃度が18容量%~100容量%の雰囲気とすることがより好ましい。

30

【0175】

(4) 焼成工程

焼成工程は、混合工程で得られたリチウム混合物を所定条件の下で焼成し、複合水酸化物粒子または熱処理粒子中にリチウムを拡散させて、リチウム複合酸化物粒子を得る工程である。

【0176】

この焼成工程において、複合水酸化物粒子および熱処理粒子の中心部、高密度層、および低密度層のうちの高密度部は、焼結収縮し、正極活物質における外殻部および一次粒子の凝集部を形成する。一方、低密度層のうちの低密度部は、微細一次粒子によって構成されているため、この微細一次粒子よりも大きな板状一粒子によって構成される中心部、高密度層、および高密度部よりも低温域から焼結し始める。しかも、低密度部は、中心部、高密度層、および高密度部と比べて収縮量が大きなものとなる。このため、低密度部を構成する微細一次粒子は、焼結の進行が遅い中心部、高密度層、および高密度部のある側に収縮し、適度な大きさの空間部が気孔として形成されることとなる。この際、低密度層内の高密度部は、中心部や高密度層との連結を維持したまま、焼結収縮するため、得られる正極活物質においては、外殻部と凝集部との間、および凝集部の内部が電気的に導通し、かつ、その経路の断面積を十分に確保することができる。この結果、正極活物質の内部抵抗が大幅に減少し、二次電池を構成した場合に、電池容量やサイクル特性を損ねることなく、出力特性を改善することが可能となる。

40

50

【0177】

このような正極活物質の粒子構造は、基本的に、前駆体である複合水酸化物粒子の粒子構造に応じて定まるものであるが、その組成や焼成条件などの影響を受けることがあるため、予備試験を行った上で、所望の構造となるように、それぞれの条件を適宜調整することが好ましい。

【0178】

なお、焼成工程に用いられる炉は、特に制限されることではなく、大気ないしは酸素気流中でリチウム混合物を加熱できるものであればよい。ただし、炉内の雰囲気を均一に保つ観点から、ガス発生がない電気炉が好ましく、バッチ式あるいは連続式の電気炉のいずれも好適に用いることができる。この点については、熱処理工程および仮焼工程に用いる炉についても同様である。10

【0179】**a) 焼成温度**

リチウム混合物の焼成温度は、650 ~ 920 とすることが必要となる。焼成温度が650未満では、複合水酸化物粒子または熱処理粒子中にリチウムが十分に拡散せず、余剰のリチウムや未反応の複合水酸化物粒子または熱処理粒子が残存したり、得られるリチウム複合酸化物粒子の結晶性が不十分なものとなったりする。一方、焼成温度が920を超えると、リチウム複合酸化物粒子中の気孔が潰れてしまう可能性があり、また、リチウム複合酸化物粒子間が激しく焼結し、異常粒成長が引き起こされ、不定形な粗大粒子の割合が増加することとなる。二次粒子を構成する凝集部および空間部をそれぞれ適切な大きさの範囲内に制御する観点からは、リチウム混合物の焼成温度を700 ~ 920 とすることが好ましく、800 ~ 900 とすることがより好ましい。20

【0180】

なお、上述した一般式(B1)で表される正極活物質を得ようとする場合には、焼成温度を650 ~ 900 とすることが好ましい。一方、一般式(B2)で表される正極活物質を得ようとする場合には、焼成温度を800 ~ 920 とすることが好ましい。

【0181】

また、焼成工程における昇温速度は、2 /分 ~ 10 /分とすることが好ましく、5 /分 ~ 10 /分とすることがより好ましい。さらに、焼成工程中、リチウム化合物の融点付近の温度で、好ましくは1時間 ~ 5時間、より好ましくは2時間 ~ 5時間保持する。これにより、複合水酸化物粒子または熱処理粒子とリチウム化合物とを、より均一に反応させることができる。30

【0182】**b) 焼成時間**

焼成時間のうち、上述した焼成温度での保持時間は、少なくとも2時間とすることが好ましく、4時間 ~ 24時間とすることがより好ましい。焼成温度における保持時間が2時間未満では、複合水酸化物粒子または熱処理粒子中にリチウムが十分に拡散せず、余剰のリチウムや未反応の複合水酸化物粒子または熱処理粒子が残存したり、得られるリチウム複合酸化物粒子の結晶性が不十分なものとなったりするおそれがある。

【0183】

なお、保持時間終了後、焼成温度から少なくとも200までの冷却速度は、2 /分 ~ 10 /分とすることが好ましく、3 /分 ~ 7 /分とすることがより好ましい。冷却速度をこのような範囲に制御することにより、生産性を確保しつつ、匣鉢などの設備が、急冷により破損することを防止することができる。40

【0184】**c) 焼成雰囲気**

焼成時の雰囲気は、酸化性雰囲気とすることが好ましく、酸素濃度が18容量% ~ 100容量%の雰囲気とすることがより好ましく、上記酸素濃度の酸素と不活性ガスの混合雰囲気とすることが特に好ましい。すなわち、焼成は、大気ないしは酸素気流中で行うことが好ましい。酸素濃度が18容量%未満では、リチウム複合酸化物粒子の結晶性が不十分な

10

20

30

40

50

ものとなるおそれがある。

【 0 1 8 5 】

(5) 解碎工程

焼成工程によって得られたりチウム複合酸化物粒子は、凝集または軽度の焼結が生じている場合がある。このような場合には、リチウム複合酸化物粒子の凝集体または焼結体を解碎することが好ましい。これによって、得られる正極活物質の平均粒径や粒度分布を好適な範囲に調整することができる。なお、解碎とは、焼成時に二次粒子間の焼結ネットキングなどにより生じた複数の二次粒子からなる凝集体に、機械的エネルギーを投入して、二次粒子自体をほとんど破壊することなく分離させて、凝集体をほぐす操作を意味する。

【 0 1 8 6 】

解碎の方法としては、公知の手段を用いることができ、たとえば、ピンミルやハンマーミルなどを使用することができる。なお、この際、二次粒子を破壊しないように解碎力を適切な範囲に調整することが好ましい。

【 0 1 8 7 】

5 . 非水電解質二次電池

本発明の非水電解質二次電池は、正極、負極、セパレータおよび非水電解質などの、一般的の非水電解質二次電池と同様の構成部材を備える。なお、以下に説明する実施形態は例示にすぎず、本発明の非水電解質二次電池は、本明細書に記載されている実施形態に基づいて、種々の変更、改良を施した形態に適用することも可能である。

【 0 1 8 8 】

(1) 構成部材

a) 正極

上述した正極活物質を用いて、たとえば、以下のようにして非水電解質二次電池の正極を作製する。

【 0 1 8 9 】

まず、本発明の正極活物質に、導電材および結着剤を混合し、さらに必要に応じて活性炭や、粘度調整などの溶剤を添加し、これらを混練して正極合材ペーストを作製する。その際、正極合材ペースト中のそれぞれの混合比も、非水電解質二次電池の性能を決定する重要な要素となる。たとえば、溶剤を除いた正極合材の固形分を 100 質量部とした場合には、一般的の非水電解質二次電池の正極と同様に、正極活物質の含有量を 60 質量部 ~ 95 質量部、導電材の含有量を 1 質量部 ~ 20 質量部および結着剤の含有量を 1 質量部 ~ 20 質量部とすることができます。

【 0 1 9 0 】

得られた正極合材ペーストを、たとえば、アルミニウム箔製の集電体の表面に塗布し、乾燥して、溶剤を飛散させる。必要に応じて、電極密度を高めるべく、ロールプレスなどにより加圧することもある。このようにして、シート状の正極を作製することができる。シート状の正極は、目的とする電池に応じて適當な大きさに裁断などをして、電池の作製に供することができる。なお、正極の作製方法は、前記例示のものに限られることはなく、他の方法によってもよい。

【 0 1 9 1 】

導電材としては、たとえば、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛など）や、アセチレンブラックやケッテンブラックなどのカーボンブラック系材料を用いることができる。

【 0 1 9 2 】

結着剤は、活物質粒子をつなぎ止める役割を果たすもので、たとえば、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、フッ素ゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、スチレンブタジエン、セルロース系樹脂またはポリアクリル酸を用いることができる。

【 0 1 9 3 】

このほか、必要に応じて、正極活物質、導電材および活性炭を分散させ、結着剤を溶解する溶剤を正極合材に添加することができる。溶剤としては、具体的に、N - メチル - 2 -

10

20

30

40

50

ピロリドンなどの有機溶剤を用いることができる。また、正極合材には、電気二重層容量を増加させるために、活性炭を添加することもできる。

【0194】

b) 負極

負極には、金属リチウムやリチウム合金などを使用することができる。また、リチウムイオンを吸蔵および脱離できる負極活物質に、結着剤を混合し、適当な溶剤を加えてペースト状にした負極合材を、銅などの金属箔集電体の表面に塗布し、乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成したものを使用することができる。

【0195】

負極活物質としては、たとえば、金属リチウムやリチウム合金などのリチウムを含有する物質、リチウムイオンを吸蔵および脱離できる天然黒鉛、人造黒鉛およびフェノール樹脂などの有機化合物焼成体ならびにコークスなどの炭素物質の粉状体を用いることができる。この場合、負極結着剤としては、正極同様、PVDFなどの含フッ素樹脂を用いることができ、これらの活物質および結着剤を分散させる溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドンなどの有機溶剤を用いることができる。

10

【0196】

c) セパレータ

セパレータは、正極と負極との間に挟み込んで配置されるものであり、正極と負極とを分離し、電解質を保持する機能を有する。このようなセパレータとしては、たとえば、ポリエチレンやポリプロピレンなどの薄い膜で、微細な孔を多数有する膜を用いることができるが、上記機能を有するものであれば、特に限定されることはない。

20

【0197】

d) 非水電解質

非水電解質には、支持塩であるリチウム塩を有機溶媒に溶解してなる非水電解液のほか、不燃性でイオン電導性を有する固体電解質などが用いられる。

【0198】

非水電解液に用いられる有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートおよびトリフルオロプロピレンカーボネートなどの環状カーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートおよびジプロピルカーボネートなどの鎖状カーボネート、さらに、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランおよびジメトキシエタンなどのエーテル化合物、エチルメチルスルホンやブタンスルトンなどの硫黄化合物、リン酸トリエチルやリン酸トリオクチルなどのリン化合物などから選ばれる1種を単独で、あるいは2種以上を混合して用いることができる。

30

【0199】

支持塩としては、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆、LiN(CF₃SO₂)₂、およびそれらの複合塩などを用いることができる。

【0200】

なお、非水電解液は、ラジカル捕捉剤、界面活性剤および難燃剤などを含んでいてもよい。

40

【0201】

一方、固体電解質としては、Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃やLi₂S-SiS₂などを用いることができる。

【0202】

(2) 非水電解質二次電池

以上の正極、負極、セパレータおよび非水電解液で構成される本発明の非水電解質二次電池は、円筒形や積層形など、種々の形状にすることができる。

【0203】

いずれの形状を採る場合であっても、たとえば、正極および負極を、セパレータを介して積層させて電極体とし、得られた電極体に、非水電解液を含浸させ、正極集電体と外部に通じる正極端子との間、および、負極集電体と外部に通ずる負極端子との間を、集電用リ

50

ードなどを用いて接続し、電池ケースに密閉して、非水電解質二次電池を完成させる。

【0204】

(3) 非水電解質二次電池の特性

本発明の非水電解質二次電池は、上述したように、本発明の正極活物質を正極材料として用いているため、容量特性、出力特性およびサイクル特性に優れる。しかも、従来のリチウムニッケル系酸化物粒子からなる正極活物質を用いた二次電池との比較においても、熱安定性や安全性において優れているといえる。

【0205】

たとえば、本発明の正極活物質を用いて、図5に示すような2032型コイン電池を構成した場合に、160 mAh/g以上の初期放電容量と低い正極抵抗を同時に達成することができる。

10

【0206】

(4) 用途

本発明の非水電解質二次電池は、上述のように、容量特性、出力特性およびサイクル特性に優れており、これらの特性が高いレベルで要求される小型携帯電子機器（ノート型パソコンやスマートフォンなど）の電源に好適に利用することができる。また、本発明の非水電解質二次電池は、安全性にも優れており、小型化および高出力化が可能であるばかりでなく、高価な保護回路を簡略することができるため、搭載スペースに制約を受ける輸送用機器の電源としても好適に利用することができる。

【実施例】

20

【0207】

以下、実施例および比較例を用いて、本発明を詳細に説明する。なお、以下の実施例および比較例では、特に断りがない限り、複合水酸化物粒子および正極活物質の作製には、和光純薬工業株式会社製試薬特級の試料を使用した。また、核生成工程および粒子成長工程を通じて、反応水溶液のpH値は、pHコントローラ（日伸理化製、NPH-690D）により測定し、この測定値に基づき、水酸化ナトリウム水溶液の供給量を調整することで、それぞれの工程における反応水溶液のpH値の変動幅を±0.2の範囲に制御した。

【0208】

(実施例1)

a) 複合水酸化物粒子の製造

30

[核生成工程]

はじめに、反応槽内に、水を14L入れて攪拌しながら、槽内温度を40℃に設定した。この際、反応槽内に窒素ガスを30分間流通させ、反応雰囲気を、酸素濃度が2容量%以下の非酸化性雰囲気とした。続いて、反応槽内に、25質量%水酸化ナトリウム水溶液と25質量%アンモニア水を適量供給し、pH値が、液温25℃基準で12.6、アンモニウムイオン濃度が10g/Lとなるように調整することで反応前水溶液を形成した。

【0209】

同時に、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸マンガンを、それぞれの金属元素のモル比がNi:Mn:Co:Zr=38.0:30.0:32.0となるように水に溶解し、2mol/Lの原料水溶液を調製した。

40

【0210】

次に、この原料水溶液を、反応前水溶液に115ml/分で供給することで、核生成工程用水溶液を形成し、1分間の核生成を行った。この際、25質量%の水酸化ナトリウム水溶液と25質量%のアンモニア水を適時供給し、核生成用水溶液のpH値およびアンモニウムイオン濃度を上述した範囲に維持した。

【0211】

[粒子成長工程]

核生成終了後、すべての水溶液の供給を一旦停止するとともに、硫酸を加えて、pH値が、液温25℃基準で11.2となるように調整することで、粒子成長用水溶液を形成した。pH値が所定の値になったことを確認した後、核生成工程と同様の115ml/分と一

50

定の割合で、原料水溶液を供給し、核生成工程で生成した核（粒子）を成長させた。

【0212】

粒子成長工程の開始時から35分（粒子成長工程全体に対して14.6%）経過後、原料水溶液の供給を継続したまま、孔径が20μm～30μmであるセラミック製の散気管（木下理化工業株式会社製）を用いて反応槽内に空気を流通させ、反応雰囲気を、酸素濃度が21容量%の酸化性雰囲気に調整した（切替操作1）。

【0213】

切替操作1から20分（粒子成長工程全体に対して8.3%）経過後、同様に、原料水溶液の供給を継続したまま、反応槽内に窒素を流通させ、反応雰囲気を、酸素濃度が2容量%以下の非酸化性雰囲気に調整した（切替操作2）。

10

【0214】

切替操作2から65分（粒子成長工程全体に対して27.1%）経過後、再度、切替操作1を行い、酸化性雰囲気での晶析反応を40分（粒子成長工程全体に対して16.7%、第1回の酸化性雰囲気での晶析反応割合の200%）継続した後、切替操作2を行い、非酸化性雰囲気での晶析反応を80分（粒子成長工程全体に対して33.3%）経過後、すべての水溶液の供給を停止することで、粒子成長工程を終了した。その後、得られた生成物を、水洗、ろ過および乾燥させることにより、粉末状の複合水酸化物粒子を得た。酸化性雰囲気全体の晶析反応の割合は、25.0%であった。

【0215】

なお、粒子成長工程においては、この工程を通じて、25質量%の水酸化ナトリウム水溶液と25質量%のアンモニア水を適時供給し、粒子成長用水溶液のpH値およびアンモニウムイオン濃度を上述した範囲に維持した。

20

【0216】

b) 複合水酸化物粒子の評価

[組成]

I C P 発光分光分析装置（株式会社島津製作所島津製作所製、ICPE-9000）を用いた分析により、この複合水酸化物粒子は、一般式：Ni_{0.38}Mn_{0.30}Co_{0.32}(OH)₂で表されるものであることが確認された。

【0217】

[粒子構造]

30

複合水酸化物粒子の一部を樹脂に埋め込み、クロスセクションポリシャ加工によって断面観察可能な状態とした上で、10個以上の複合水酸化物粒子を電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM：日本電子株式会社製、JSM-6360LA）により観察した（図2参照）。この結果、この複合水酸化物粒子は、板状一次粒子が凝集して形成された中心部を有し、中心部の外側に、板状一次粒子および微細一次粒子が凝集して形成された低密度層と、板状一次粒子が凝集して形成された高密度層とが積層した積層構造を2つ備えており、高密度層は、低密度層内で板状一次粒子が凝集して形成された高密度部によって、中心部および他の高密度層と連結していることが確認された。

【0218】

また、中心部粒径比、第1の低密度層粒径比、第1の高密度層粒径比、第2の低密度層粒径比、および第2の高密度層（外殻部）粒径比についても計測および算出を行ったところ、それぞれ、20%、12.5%、7.5%、12.5%、および7.5%であった。したがって、第1および第2の低密度層は、二次粒子の中心部から表面までの間ににおける半径の10%～90%の範囲に存在していた。

40

【0219】

[平均粒径MVおよび粒度分布]

レーザ光回折散乱式粒度分析計（日機装株式会社製、マイクロトラックHRA）を用いて、複合水酸化物粒子の平均粒径MVを測定するとともに、d₁₀およびd₉₀を測定し、粒度分布の広がりを示す指標である[(d₉₀-d₁₀)/平均粒径MV]を算出した。この結果、平均粒径MVは、5.5μmであり、[(d₉₀-d₁₀)/平均粒径MV]

50

は 0 . 4 0 であることが確認された。

【 0 2 2 0 】

c) 正極活物質の作製

上述のようにして得られた複合水酸化物粒子を、空気（酸素濃度：21容量%）気流中、120℃で12時間熱処理した後（熱処理工程）、Li/Mgが1.10となるように、シェーカーミキサ装置（ウィリー・エ・バッコーフェン（WAB）社製TURBULA Type T2C）を用いて炭酸リチウムと十分に混合し、リチウム混合物を得た（混合工程）。

【 0 2 2 1 】

このリチウム混合物を、空気（酸素濃度：21容量%）気流中、昇温速度を2.3℃/分として850℃まで昇温し、この温度で4時間保持することにより焼成し、冷却速度を約4℃/分として室温まで冷却した（焼成工程）。このようにして得られた正極活物質は、凝集または軽度の焼結が生じていた。このため、この正極活物質を解碎し、平均粒径および粒度分布を調整した（解碎工程）。

【 0 2 2 2 】

d) 正極活物質の評価

[組成]

ICP発光分光分析装置を用いた分析により、この正極活物質は、一般式：Li_{1.10}Ni_{0.38}Mn_{0.30}Co_{0.32}O₂で表されるものであることが確認された。

【 0 2 2 3 】

[粒子構造]

正極活物質の一部を樹脂に埋め込み、クロスセクションポリシャ加工によって断面観察可能な状態とした上で、SEMにより観察した。この結果、この正極活物質は、複数の一次粒子が凝集して形成された二次粒子から構成され、この二次粒子は、外殻部と、外殻部の内側に分散して存在し、外殻部と電気的に導通する一次粒子の凝集部、および、凝集部の内部に存在し、複数の気孔構造からなる、一次粒子が存在しない空間部とを備えていることが確認された。また、気孔構造（複数の空間部）は、二次粒子の中心部から表面までの間における半径の10%～90%の範囲に存在していた。

【 0 2 2 4 】

上記SEM観察から得た、任意の10個以上の二次粒子を含む断面画像を二値化処理し、図2に示す画像を得て、1つの粒子断面積（黒色部と白色部の和）のうち、空間部（白色部）の総面積が占有する率を求め、これらの平均値を算出することにより求めた。その結果、空間部の面積割合は、40%であった。

【 0 2 2 5 】

[平均粒径MVおよび粒度分布]

レーザ光回折散乱式粒度分析計（日機装株式会社製、マイクロトラックHRA）を用いて、正極活物質の平均粒径MVを測定するとともに、d₁₀およびd₉₀を測定し、粒度分布の広がりを示す指標である[(d₉₀-d₁₀)/平均粒径MV]を算出した。この結果、平均粒径MVは、4.9μmであり、[(d₉₀-d₁₀)/平均粒径MV]は0.40であることが確認された。

【 0 2 2 6 】

[BET比表面積およびタップ密度]

流動方式ガス吸着法比表面積測定装置（ユアサイオニクス株式会社製、マルチソーブ）によりBET比表面積を、タッピングマシン（株式会社蔵持科学器械製作所製、KRS-406）によりタップ密度を、それぞれ測定した。この結果、BET比表面積は4.4m²/gであり、タップ密度は1.3g/cm³であることが確認された。

【 0 2 2 7 】

正極活物質のBET比表面積S(m²/g)とタップ密度m(g/cm³)から単位体積あたりの表面積を求めたところ、5.72m²/cm³であった。

【 0 2 2 8 】

10

20

30

40

50

e) 二次電池の作製

図3に示すような2032型コイン電池(B)を作製した。具体的には、上述のようにして得られた正極活物質: 52.5mgと、アセチレンブラック: 15mgと、PTEE: 7.5mgを混合し、100MPaの圧力で、直径11mm、厚さ100μmにプレス成形した後、真空乾燥機中、120℃で12時間乾燥することにより、正極(1)を作製した。

【0229】

次に、この正極(1)を用いて2032型コイン電池(B)を、露点が-80℃に管理されたAr雰囲気のグローブボックス内で作製した。この2032型コイン電池の負極(2)には、直径17mm、厚さ1mmのリチウム金属を用い、電解液には、1MのLiClO₄を支持電解質とするエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の等量混合液(富山薬品工業株式会社製)を用いた。また、セパレータ(3)には、膜厚25μmのポリエチレン多孔膜を用いた。このようにして、ガスケット(4)を有し、正極缶(5)と負極缶(6)とを備える、2032型コイン電池(B)を組み立てた。

10

【0230】

f) 電池評価

[初期放電容量]

2032型コイン電池を作製してから24時間程度放置し、開回路電圧OCV(Open Circuit Voltage)が安定した後、正極に対する電流密度を0.1mA/cm²として、カットオフ電圧が4.3Vとなるまで充電し、1時間の休止後、カットオフ電圧が3.0Vになるまで放電したときの放電容量を測定する充放電試験を行い、初期放電容量を求めた。この結果、初期放電容量は、164.2mA h/gであることが確認された。なお、初期放電容量の測定には、マルチチャンネル電圧/電流発生器(株式会社アドバンテスト製、R6741A)を用いた。

20

【0231】

[正極抵抗]

充電電位4.1Vで充電した2032型コイン電池を用いて、交流インピーダンス法により抵抗値を測定した。測定には、周波数応答アナライザおよびポテンショガルバノスタット(ソーラトロン・メトロロジー社製)を使用し、図4に示すナイキストプロットを得た。プロットは、溶液抵抗、負極抵抗と容量、および、正極抵抗と容量を示す特性曲線の和として表れているため、等価回路を用いてフィッティング計算し、正極抵抗の値を算出した。この結果、正極抵抗は、4.53Ωであることが確認された。

30

【0232】

上記の遷移金属含有複合水酸化物粒子および正極活物質の作製条件、また、それらの諸特性およびそれらを用いた電池の諸性能の結果を、表1～表3に示す。以下の実施例2、実施例3、および比較例1の結果も同様に、表1～表3に示す。

【0233】

(実施例2)

粒子成長工程において、晶析の条件を下記条件に変更した以外は実施例1と同様にして複合水酸化物粒子を得た。

40

【0234】

粒子成長工程において、切替操作1を、粒子成長工程の開始時から25分(粒子成長工程全体に対して10.4%)を行い、酸化性雰囲気での晶析反応を40分(粒子成長工程全体に対して16.7%)継続した後、切替操作2を行い、非酸化性雰囲気での晶析反応を35分(粒子成長工程全体に対して14.6%)継続した。続いて、再度、切替操作1を行い、酸化性雰囲気での晶析反応を80分(粒子成長工程全体に対して33.3%、第1回の酸化性雰囲気での晶析反応割合の200%)継続した後、切替操作2を行い、非酸化性雰囲気での晶析反応を60分(粒子成長工程全体に対して25.0%)継続した。粒子成長工程を終了した。酸化性雰囲気全体の晶析反応の割合は、50.0%であった。

【0235】

50

中心部粒径比、第1の低密度層粒径比、第1の高密度層粒径比、第2の低密度層粒径比、および第2の高密度層（外殻部）粒径比は、それぞれ、それぞれ、20%、15%、5%、15%、および5%であった。であった。また、第1および第2の低密度層は、二次粒子の中心部から表面までの間における半径の10%～90%の範囲に存在していた。

【0236】

さらに、得られた複合水酸化物粒子を用いて、実施例1と同様にして、正極活物質および二次電池を得て、その評価を行った。なお、気孔構造は、二次粒子の中心部から表面までの間における半径の10%～90%の範囲に存在していた。

【0237】

(実施例3)

10

粒子成長工程において、晶析の条件を下記条件に変更した以外は実施例1と同様にして複合水酸化物粒子を得た。

【0238】

粒子成長工程において、切替操作1を、粒子成長工程の開始時から40分（粒子成長工程全体に対して16.7%）を行い、酸化性雰囲気での晶析反応を10分（粒子成長工程全体に対して4.2%）継続した後、切替操作2を行い、非酸化性雰囲気での晶析反応を80分（粒子成長工程全体に対して33.3%）継続した。続いて、再度、切替操作1を行い、酸化性雰囲気での晶析反応を20分（粒子成長工程全体に対して8.3%、第1回の酸化性雰囲気での晶析反応割合の19.8%）継続した後、切替操作2を行い、非酸化性雰囲気での晶析反応を90分（粒子成長工程全体に対して37.5%）継続した。粒子成長工程を終了した。酸化性雰囲気全体の晶析反応の割合は、12.5%であった。

20

【0239】

中心部粒径比、第1の低密度層粒径比、第1の高密度層粒径比、第2の低密度層粒径比、および第2の高密度層（外殻部）粒径比は、それぞれ、20%、10%、10%、10%、および10%であった。また、第1および第2の低密度層は、二次粒子の中心部から表面までの間における半径の10%～90%の範囲に存在していた。

【0240】

さらに、得られた複合水酸化物粒子を用いて、実施例1と同様にして、正極活物質および二次電池を得て、その評価を行った。なお、なお、気孔構造は、二次粒子の中心部から表面までの間における半径の10%～90%の範囲に存在していた。

30

【0241】

(比較例1)

前駆体水酸化物粒子の晶析工程において、粒成長工程をすべて非酸化性雰囲気にて行い、かつ、粒径が約5μmになるように、反応時間を制御したこと以外は、実施例1と同様にして、複合水酸化物粒子、正極活物質および二次電池を得て、その評価を行った。得られた水酸化物粒子は全体が板状一次粒子の凝集体により構成された二次粒子からなり、得られた正極活物質は、中実の二次粒子であった。

【0242】

実施例1～3の正極活物質のそれぞれのBET比表面積S(m²/g)とタップ密度m(g/cm³)を用いて、最小二乗法により、式1における傾きaの値を算出したところ、傾きaは、-0.35であり、-0.6 < a < -0.15の範囲内にあった。

40

$$m = aS + b \quad \dots \quad (\text{式1})$$

【0243】

しかしながら、比較例1の正極活物質のBET比表面積S(m²/g)とタップ密度m(g/cm³)は、この式1における傾きaが、-0.15 < a < 0.15となる範囲に属していなかった。

【0244】

50

【表1】

* : 粒子成長工程全体に対する各雰囲気の割合

【 0 2 4 5 】

【表2】

	一般式	空間部率 (%)	平均粒径 (μm)	(d90-d10) /平均粒径	BET比表面積 (m^2/g)	タップ密度 (g/cm^3)	単位体積当たりの 表面積 (m^2/cm^3)
実施例1	$\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.38}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.32}\text{O}_2$	40	4.9	0.4	4.4	1.3	5.72
実施例2	$\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.38}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.32}\text{O}_2$	53	5.4	0.4	5.4	1	5.4
実施例3	$\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.38}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.32}\text{O}_2$	31	5.1	0.4	4	1.46	5.84
比較例1	$\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.38}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.32}\text{O}_2$	4	5.2	0.4	1.2	2.1	2.52

10

20

30

40

【0 2 4 6】

50

【表 3】

	初期放電容量 (mAh/g)	正極抵抗 (Ω)
実施例1	164.2	4.53
実施例2	164.6	4.99
実施例3	165.1	4.73
比較例1	167.5	5.35

10

【0247】

本発明の範囲内にある、実施例1～実施例3の正極活性物質を用いた二次電池では、比較例1との比較において、いずれも初期放電容量が増加し、正極抵抗が低減していることが確認された。

【符号の説明】

【0248】

- 1 正極（評価用電極）
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 ガスケット
- 5 正極缶
- 6 負極缶
- B 2032型コイン電池

20

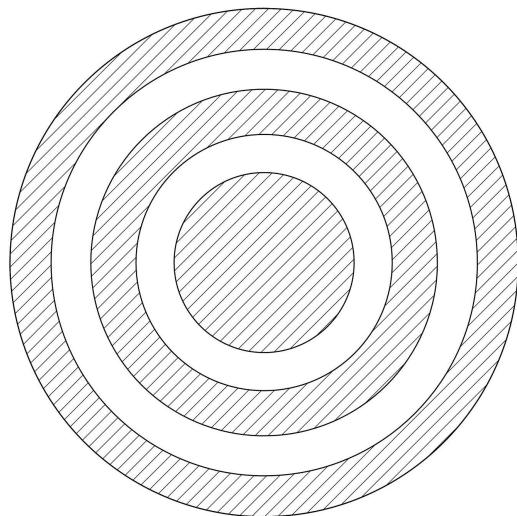
30

40

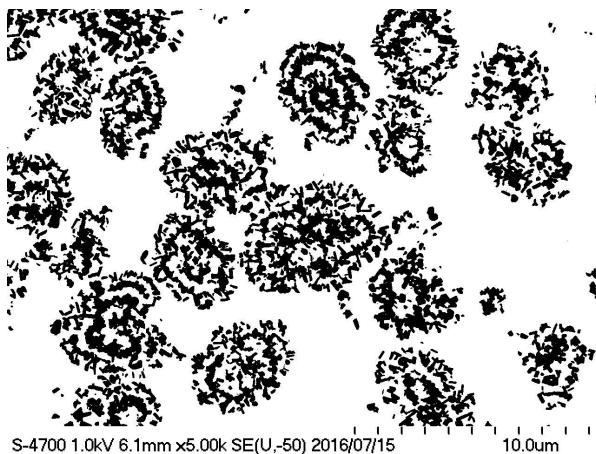
50

【図面】

【図 1】



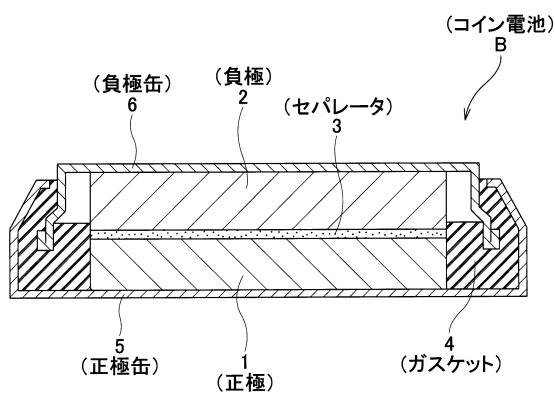
【図 2】



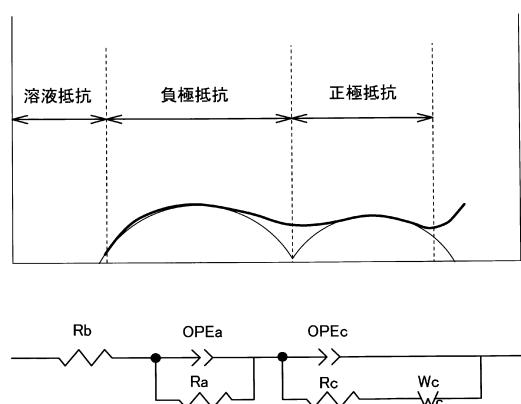
10

20

【図 3】



【図 4】



30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2016-094307 (JP, A)
 国際公開第2014/181891 (WO, A1)
 国際公開第2012/131881 (WO, A1)
 国際公開第2016/208413 (WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
 C01G 53/00
 H01M 4/525