

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-230898

(P2012-230898A)

(43) 公開日 平成24年11月22日(2012.11.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/525 (2010.01)	H O 1 M 4/52 1 O 2	5 H O 5 O
H O 1 M 4/505 (2010.01)	H O 1 M 4/50 1 O 2	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2012-92326 (P2012-92326)	(71) 出願人	000166443
(22) 出願日	平成24年4月13日 (2012.4.13)		戸田工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2011-89788 (P2011-89788)		広島県大竹市明治新開1番4
(32) 優先日	平成23年4月14日 (2011.4.14)	(72) 発明者	今橋 大樹
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		福岡県北九州市若松区響町1-26 戸田
			マテリアル株式会社北九州工場内
		(72) 発明者	渡邊 浩康
			福岡県北九州市若松区響町1-26 戸田
			マテリアル株式会社北九州工場内
		(72) 発明者	菊谷 和彦
			福岡県北九州市若松区響町1-26 戸田
			マテリアル株式会社北九州工場内
		(72) 発明者	貞村 英昭
			山口県山陽小野田市新沖1丁目1番1号
			戸田工業株式会社小野田事業所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 L i - N i 複合酸化物粒子粉末及びその製造方法、並びに非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 本発明は非水電解質二次電池用活物質として、高温保存特性が良好でサイクル特性に優れたリチウム複合化合物粒子粉末及び該リチウム複合化合物粒子粉末を用いた二次電池を提供する。

【解決手段】 B E T 比表面積が $0.05 \sim 0.8 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、粒子の最表面における両性金属の濃度と N i の濃度との原子比 (M a / N i) が $2 \sim 6$ であり、且つ粒子の最表面における両性金属の濃度は粒子の最表面から中心方向に向かって 50 nm の位置における両性金属の濃度よりも高い非水電解質二次電池用 L i - N i 複合酸化物粉末である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

組成式が $\text{Li}_x(\text{Ni}_{1-y-w-z-v}\text{Co}_y\text{Mn}_w\text{Ma}_z\text{Mb}_v)\text{O}_2$ ($0.9 < x < 1.1$ 、 $0.05 < y < 0.25$ 、 $0 < w < 0.25$ 、 $0 < z < 0.15$ 、 $0 < v < 0.03$ 、Ma は両性金属であって、Al、Zn、Sn から選ばれる少なくとも 1 種の金属であり、且つ Mb は Bi、Sb、Zr、B、Mg から選ばれる少なくとも 1 種の金属) である Li-Ni 複合酸化物粒子粉末において、BET 比表面積が $0.05 \sim 0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、粒子の最表面における両性金属の濃度と Ni の濃度との原子比 (Ma/Ni) が $2 \sim 6$ であり、且つ粒子の最表面における両性金属の濃度は粒子の最表面から中心方向に向かって 50 nm の位置における両性金属の濃度よりも高いことを特徴とする Li-Ni 複合酸化物粒子粉末。

10

【請求項 2】

粒子の最表面における両性金属の濃度が、Ni、Co、Mn、両性金属 (Ma)、Mb 及び酸素の合計に対して $5 \sim 60 \text{ at}\%$ である請求項 1 に記載の Li-Ni 複合酸化物粒子粉末。

【請求項 3】

平均二次粒子径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ である請求項 1 又は 2 に記載の Li-Ni 複合酸化物粒子粉末。

【請求項 4】

水酸化リチウムの含有量が 0.25 重量% 以下であり、且つ炭酸リチウムの含有量が 0.20 重量% 以下である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の Li-Ni 複合酸化物粒子粉末。

20

【請求項 5】

硫黄含有率が 100 ppm 以下であり、且つナトリウム含有量が 100 ppm 以下である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の Li-Ni 複合酸化物粒子粉末。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の Li-Ni 複合酸化物粒子粉末の製造方法であって、Li-Ni 複合酸化物粒子粉末を水に分散させたスラリーを攪拌しつつ、スラリーの pH を $5.0 \sim 11.0$ に制御する水洗工程、及び水洗工程を経た後、濾別、洗浄、乾燥を行って得られた Li-Ni 複合酸化物粒子粉末を $450 \sim 850$ の温度範囲で炭酸ガス濃度が 100 ppm 以下の酸素含有雰囲気中でアニールする熱処理工程からなる Li-Ni 複合酸化物粒子粉末の製造方法。

30

【請求項 7】

請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の Li-Ni 複合酸化物粒子粉末からなる正極活物質を含有する正極を用いた非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池の正極活物質として用いた場合に、ガス発生量が少なく、サイクル特性が良好な Li-Ni 複合酸化物粒子粉末に関するものである。

40

【背景技術】

【0002】

近年、AV 機器やパソコン等の電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高くなっている。また、近年地球環境への配慮から、電気自動車、ハイブリッド自動車の開発及び実用化がなされ、大型用途として保存特性の優れたリチウムイオン二次電池への要求が高くなっている。このような状況下において、充放電容量が大きく、保存特性が良いという長所を有するリチウムイオン二次電池が注目されている。

【0003】

従来、4V 級の電圧をもつ高エネルギー型のリチウムイオン二次電池に有用な正極活物

50

質としては、スピネル型構造の LiMn_2O_4 、ジグザグ層状構造の LiMnO_2 、層状岩塩型構造の LiCoO_2 、 LiNiO_2 等が一般的に知られており、なかでも LiNiO_2 を用いたリチウムイオン二次電池は高い充放電容量を有する電池として注目されてきた。しかし、この材料は、充電時の熱安定性及び充放電サイクル耐久性に劣る為、更なる特性改善が求められている。

【0004】

即ち、 LiNiO_2 はリチウムを引き抜いた際に、 Ni^{3+} が Ni^{4+} となりヤーンテラー歪を生じ、 Li を 0.45 引き抜いた領域で六方晶から単斜晶へ、さらに引き抜くと単斜晶から六方晶へと結晶構造が変化する。そのため、充放電反応を繰り返すことによって、結晶構造が不安定となり、サイクル特性が悪くなる、又酸素放出による電解液との反応などが起こり、電池の熱安定性及び保存特性が悪くなるといった特徴があった。この課題を解決する為に、 LiNiO_2 の Ni の一部に Co 及び Al を添加した材料の研究が行われてきたが、未だにこれらの課題を解決した材料は得られておらず、より結晶性の高い Li-Ni 系複合酸化物が求められている。

【0005】

特性劣化の要因の一つに合成時における余剰のリチウムが粒子表面に残存しやすい点が挙げられる。余剰リチウムが多いと、電極作成時にゲル化を誘発したりする。また炭酸塩化すると高温保存状態では電池内部での反応によって炭酸ガスを発生しセルが膨れてしまい電池特性が悪化する。余剰リチウム成分の少ない Li-Ni 複合酸化物を得るには水洗処理を行うことで余剰リチウム成分を取り除く必要がある。しかし、水洗処理時に洗浄液の pH が上昇してしまい、 Li-Ni 複合酸化物に Al 等の両性金属が固溶している場合、両性金属が溶出する。両性金属の含有量が少ないとサイクル特性をはじめとする電池特性が低下するといった特徴がある。

【0006】

即ち、非水電解質二次電池用の正極活物質として余剰リチウムが少なく、サイクル特性が良好な Li-Ni 複合酸化物が要求されている。

【0007】

従来、二次電池特性の改善のために、サイクル特性、保存特性、熱安定性を改善する技術がそれぞれ知られている。(特許文献1~13)

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平9-231963号公報

【特許文献2】特開平10-162830号公報

【特許文献3】特開2005-310744号公報

【特許文献4】特開2005-322616号公報

【特許文献5】特開2005-340056号公報

【特許文献6】特開2006-36545号公報

【特許文献7】国際公開2006/123572号

【特許文献8】特開2007-273106号公報

【特許文献9】特開2008-123815号公報

【特許文献10】特開2008-166269号公報

【特許文献11】特開2008-251532号公報

【特許文献12】特開2009-137834号公報

【特許文献13】特開2009-230863号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

非水電解質二次電池用の正極活物質として前記諸特性を満たす Li-Ni 複合酸化物について、現在最も要求されているところであるが、未だ得られていない。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 0 】

即ち、特許文献 1、2、8 は、Li - Ni 複合酸化物を水や有機溶剤で洗浄して余剰リチウムをはじめとする不純物を除去することでサイクル特性や保存特性を改善するものであるが、両性金属の存在量や濃度勾配に関する記述がなく、この技術のみでサイクル特性を改善させるには十分とは言い難い。

【 0 0 1 1 】

また、特許文献 3、4、5、6、7 は、正極活物質の表面に種々の金属元素の中から選ばれた 1 種以上の元素を付着もしくは添着させるか、表面の処理量を増やすといった被覆層を粒子表面に形成することでサイクル特性、高出力、内部特性の減少を改善するものであるが、正極活物質とは別の物質を被覆層としているため、本発明の水洗中における pH 制御により Li - Ni 複合酸化物中の両性金属含有量を維持しつつ、両性金属の濃度勾配が変化して粒子表面に両性金属濃度の高い被覆層が生成するものとは異なる。

10

【 0 0 1 2 】

また、特許文献 9 では、正極活物質をアニール処理することでアルカリ残存度を低下させるものであるが、アニール処理のみで表面の結晶構造を改善するだけでは、サイクル特性を改善させるには十分とは言い難い。

【 0 0 1 3 】

また、特許文献 10 では、Li - Ni 複合酸化物の前駆体にアルミン酸ナトリウムを表面被覆することで、高容量、充填性、保存特性を改善するものであるが、リチウム化合物と前駆体を混合、焼成を経て生成した Li - Ni 複合酸化物における Al の濃度勾配に関する記述がなく、サイクル特性を改善させるには十分とは言い難い。

20

【 0 0 1 4 】

また、特許文献 11、12 では、Li - Ni 複合酸化物の表面に組成の異なる Li - Ni 複合酸化物、及び Li - Mn 複合酸化物を付着もしくは添着させるか、表面の処理量を増やすといった被覆層を粒子表面に形成することで熱安定性を改善するものであるが、これらの被覆層ではサイクル特性を改善させるには十分とは言い難い。

【 0 0 1 5 】

また、特許文献 13 では、pH 3.0 ~ 6.0 の酸性水溶液で Li - Ni 複合酸化物を中和処理することで生成した中和生成物を水洗による除去を行うことで集電体の腐食や剥離、及び、サイクル特性を改善するものであるが、両性金属の存在量や濃度勾配に関する記述がなく、この技術のみでサイクル特性を改善させるには十分とは言い難い。

30

【 0 0 1 6 】

即ち、非水電解質二次電池用の正極活物質としてサイクル特性が良好で、高温充電時のガス発生が少ない Li - Ni 複合酸化物が要求されている。

【 0 0 1 7 】

そこで、本発明は、非水電解質二次電池の正極活物質として用いた場合に、高温充電時のガス発生量が少なく、サイクル特性が良好な Li - Ni 複合酸化物粒子粉末を得ることを技術的課題とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 8 】

40

前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【 0 0 1 9 】

即ち、本発明は、組成式が $Li_x (Ni_{1-y-w-z-v}Co_yMn_wMa_zMb_v)O_2$ ($0.9 < x < 1.1$ 、 $0.05 < y < 0.25$ 、 $0 < w < 0.25$ 、 $0 < z < 0.15$ 、 $0 < v < 0.03$ 、Ma は両性金属であって、Al、Zn、Sn から選ばれる少なくとも 1 種の金属であり、且つ Mb は Bi、Sb、Zr、B、Mg から選ばれる少なくとも 1 種の金属) である Li - Ni 複合酸化物粒子粉末において、BET 比表面積が $0.05 \sim 0.8 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、粒子の最表面における両性金属の濃度と Ni の濃度との原子比 (Ma / Ni) が 2 ~ 6 であり、且つ粒子の最表面における両性金属の濃度は粒子の最表面から中心方向に向かって 50 nm の位置における両性金属の濃度よりも高いことを

50

特徴とする Li - Ni 複合酸化物粒子粉末である（本発明 1）。

【0020】

また、本発明は、粒子の最表面における両性金属の濃度が、Ni、Co、Mn、両性金属（Ma）、Mb 及び酸素の合計に対して 5 ~ 60 at m % である本発明 1 に記載の Li - Ni 複合酸化物粒子粉末である（本発明 2）。

【0021】

また、本発明は、平均二次粒子径が 1 ~ 30 μ m である本発明 1 又は 2 に記載の Li - Ni 複合酸化物粒子粉末である（本発明 3）。

【0022】

また、本発明は、水酸化リチウムの含有量が 0.25 重量 % 以下であり、且つ炭酸リチウムの含有量が 0.20 重量 % 以下である本発明 1 ~ 3 のいずれかに記載の Li - Ni 複合酸化物粒子粉末である（本発明 4）。

10

【0023】

また、本発明は、硫黄含有率が 100 ppm 以下であり、且つナトリウム含有量が 100 ppm 以下である本発明 1 ~ 4 のいずれかに記載の Li - Ni 複合酸化物粒子粉末である（本発明 5）。

【0024】

また、本発明は、本発明 1 ~ 5 のいずれかに記載の Li - Ni 複合酸化物粒子粉末の製造方法であって、Li - Ni 複合酸化物粒子粉末を水に分散させたスラリーを攪拌しつつ、スラリーの pH を 5.0 ~ 11.0 に制御する水洗工程、及び水洗工程を経た後、濾別、洗浄、乾燥を行って得られた Li - Ni 複合酸化物粒子粉末を 450 ~ 850 の温度範囲で炭酸ガス濃度が 100 ppm 以下の酸素含有雰囲気中でアニールする熱処理工程からなる Li - Ni 複合酸化物粒子粉末の製造方法である（本発明 6）。

20

【0025】

また、本発明は、本発明 1 ~ 5 のいずれかに記載の Li - Ni 複合酸化物粒子粉末からなる正極活物質を含有する正極を用いた非水電解質二次電池である（本発明 7）。

【発明の効果】

【0026】

本発明に係る Li - Ni 複合酸化物粒子粉末は、粒子の表面に薄く均一な両性金属濃度の高い層が存在するため、高温充放電時の電解液の分解によるガス発生が抑制され、またサイクル特性が良好である。

30

【0027】

また、本発明に係る Li - Ni 複合酸化物粒子粉末は、余剰リチウムの炭酸塩、水酸化物等といった不純物の含有量が少ないため、高温充放電時の電解液の分解によるガス発生が抑制され、またサイクル特性が良好である。

【0028】

従って、本発明に係る Li - Ni 複合酸化物粒子粉末は、非水電解質二次電池用の正極活物質として好適である。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図 1】実施例 1 で得られた Li - Ni 複合酸化物粒子粉末の STEM - E D X で観察された粒子断面の画像である。

40

【図 2】実施例 1 で得られた Li - Ni 複合酸化物粒子粉末の STEM - E D X で観察された粒子断面において最表面から粒子中心部に向けて 50 nm までの Ni、Co、Al におけるメタル濃度の結果である。

【図 3】比較例 2 で得られた Li - Ni 複合酸化物粒子粉末の STEM - E D X で観察された粒子断面の画像である。

【図 4】比較例 2 で得られた Li - Ni 複合酸化物粒子粉末の STEM - E D X で観察された粒子断面において最表面から粒子中心部に向けて 50 nm までの Ni、Co、Al におけるメタル濃度の結果である。

50

【発明を実施するための形態】

【0030】

本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。

【0031】

先ず、本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末について述べる。

【0032】

本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末の組成は $Li_x(Ni_{1-y-w-z-v}Co_yMn_wMa_zMb_v)O_2$ ($0.9 < x < 1.1$ 、 $0 < y < 0.05$ 、 $0 < w < 0.25$ 、 $0 < z < 0.15$ 、 $0 < v < 0.03$ 、Maは両性金属であって、Al、Zn、Snから選ばれる少なくとも1種の金属であり、且つMbはBi、Sb、Zr、B、Mgから選ばれる少なくとも1種の金属)である。

10

【0033】

より好ましい組成は $0.95 < x < 1.10$ 、 $0 < y < 0.07$ 、 $0 < w < 0.23$ 、 $0 < z < 0.13$ 、 $0 < v < 0.025$ 、さらにより好ましい組成は $0.98 < x < 1.05$ 、 $0 < y < 0.08$ 、 $0 < w < 0.20$ 、 $0 < z < 0.10$ 、 $0 < v < 0.02$ である。

【0034】

本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末は粒子の最表面における両性金属の濃度とNiの濃度との原子比(Ma/Ni)が2~6であり、且つ粒子の最表面における両性金属の濃度は粒子の最表面から中心方向に向かって50nmの位置における両性金属の濃度よりも高い。粒子の最表面に両性金属濃度の高い層を設けることによって、ガスの発生を抑制することができる。粒子の最表面における両性金属の濃度とNiの濃度との原子比(Ma/Ni)が2未満であると、上記効果を十分に得ることができず、6を超える場合には、該Li-Ni複合酸化物粒子粉末を用いて作製した二次電池の放電容量が低下する。粒子の最表面における両性金属の濃度とNiの濃度との原子比(Ma/Ni)は、好ましくは2~5.5であり、より好ましくは2.3~5.0である。なお、粒子の最表面における両性金属の濃度、粒子の最表面から中心方向に向かって50nmの位置における両性金属の濃度、粒子の最表面における両性金属の濃度とNiの濃度との原子比は、例えば、後述する実施例において説明するように、電界放出型電子顕微鏡を用いてSTEM-EDX分析を行う方法により求めることが出来る。また、本発明におけるLi-Ni複合酸化物粒子粉末の粒子の最表面とは、STEM画像から判断される挙動粒子(二次粒子)の最表面に存在する一次粒子の表面のことを意味する。

20

30

【0035】

本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末は粒子の最表面における両性金属の濃度が、Ni、Co、Mn、両性金属(Ma)、Mb及び酸素の合計に対して5~60atm%であることが好ましい。粒子の最表面における両性金属の濃度が5atm%未満であると、上記効果を十分に得ることができず、60atm%を超える場合には、該Li-Ni複合酸化物粒子粉末を用いて作製した二次電池の放電容量が低下する。より好ましい両性金属の濃度は15~55atm%である。

【0036】

本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末の二次粒子を構成する一次粒子の平均一次粒子径は、0.1~4μmであることが好ましく、非水電解質二次電池においてガス発生の少ない良好な高温充放電特性が得られる。平均一次粒子径が4μmを超える場合、該Li-Ni複合酸化物粒子粉末を用いて作製した二次電池において、リチウムイオンの拡散抵抗が高くなるため、初期の放電容量が低下する。0.1μmよりも小さい場合には、電極作成時のコンプレッションによる粒子破壊の際に、小さい一次粒子が発生し、その粒子界面での電解液との反応が激しくなる。より好ましい平均一次粒子径は1~3μmである。

40

【0037】

本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末の平均二次粒子径(D50)は1.0~30μ

50

mが好ましい。平均二次粒子径が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 未満の場合には、充填密度の低下や電解液との反応性が増加するため好ましくない。 $30\text{ }\mu\text{m}$ を超える場合には、工業的に生産することが困難となる。より好ましい平均二次粒子径は $3.0\sim 28.0\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0038】

本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末のBET比表面積は $0.05\sim 0.8\text{ m}^2/\text{g}$ である。BET比表面積値が $0.05\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、該Li-Ni複合酸化物粒子粉末を用いて作製した二次電池のサイクル特性が低下する。 $0.8\text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合には、該Li-Ni複合酸化物粒子粉末を用いて作製した二次電池の保存特性が低下する。好ましいBET比表面積は $0.06\sim 0.7\text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0039】

本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末の水酸化リチウムの含有量は 0.25 重量%以下であり、且つ炭酸リチウムの含有量は 0.20 重量%以下であることが好ましく、該Li-Ni複合酸化物粒子粉末を用いて作製した二次電池においてガス発生の少ない良好な高温充放電特性が得られる。水酸化リチウムの含有量が 0.25 重量%を越え、かつ炭酸リチウムの含有量が 0.20 重量%を超えた場合、高温充放電時のアルカリによる電解液の分解が促進され、ガス発生が激しくなる。より好ましくは水酸化リチウムの含有量が 0.20 重量%以下且つ炭酸リチウムの含有量が 0.15 重量%以下であり、少ないほどよい。

【0040】

本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末の硫黄含有率は 100 ppm 以下が好ましい。硫黄の含有率が 100 ppm を超える場合、該Li-Ni複合酸化物粒子粉末を用いて作製した二次電池の保存特性が低下する。より好ましい硫黄の含有率は 50 ppm 以下である。

【0041】

本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末のナトリウム含有量は 100 ppm 以下が好ましい。ナトリウムの含有量が 100 ppm を超える場合、該Li-Ni複合酸化物粒子粉末を用いて作製した二次電池の保存特性が低下する。より好ましいナトリウムの含有量は 50 ppm 以下である。

【0042】

本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末の二次粒子の粒子形状は、球状であり鋭角部が少ないことが好ましい。

【0043】

次に、本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末の製造法について述べる。

【0044】

本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末は、あらかじめ作製したLi-Ni複合酸化物粒子粉末を水に分散させたスラリーを攪拌しつつ、スラリーのpHを $5.0\sim 11.0$ に制御する水洗工程、及び水洗工程を経た後、濾別、洗浄、乾燥を行って得られたLi-Ni複合酸化物粒子粉末を $450\sim 850$ の温度範囲で炭酸ガス濃度が 100 ppm 以下の酸素含有雰囲気中でアニールする熱処理工程を経て得ることができる。

【0045】

本発明において、処理に用いるLi-Ni複合酸化物粒子粉末は、通常の方法で得られるものであって、例えばリチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、マンガン化合物、Ma化合物(MaはAl、Zn、Sn)、及びMb化合物(MbはBi、Sb、Zr、B、Mg)を混合して加熱処理して得る方法やあらかじめニッケル、コバルト、マンガン、Ma、及びMbからなる複合化合物を形成した後、該複合化合物とリチウム化合物を混合して加熱処理して得る方法、溶液中でリチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、マンガン化合物、Ma化合物、及びMb化合物を混合して加熱処理して得る方法等のいずれの方法で得られたものでも良い。

【0046】

なお、処理に用いるLi-Ni複合酸化物粒子粉末は $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}+\text{Ma})$

10

20

30

40

50

+ M b) のモル比が 1.00 ~ 1.10 であることが好ましい。前記比が 1.00 未満では反応が不十分で容量低下を引き起こす。1.10 を超える場合は過剰のリチウム成分が存在して好ましくない。より好ましい $Li / (Ni + Co + Mn + Ma + Mb)$ の範囲は 1.02 ~ 1.08 である。

【0047】

また、処理に用いる $Li - Ni$ 複合酸化物粒子粉末は $Ma / (Ni + Co + Mn + Ma + Mb)$ のモル比が 0.03 ~ 0.1 であることが好ましい。0.03 未満ではサイクル特性が著しく低下する。また、0.1 を超えると容量低下を引き起こす。より好ましい $Ma / (Ni + Co + Mn + Ma + Mb)$ のモル比は 0.035 ~ 0.05 である。

【0048】

本発明においては、処理に用いる $Li - Ni$ 複合酸化物粒子粉末を水洗前に解砕することが好ましい。

【0049】

本発明においては、水洗処理によって、処理に用いる $Li - Ni$ 複合酸化物の焼成反応中に残った余剰の水酸化リチウム及び炭酸リチウムを除去することができ、且つ、水洗時のスラリーの pH を制御することで $Li - Ni$ 複合酸化物粒子粉末中の両性金属の含有量の減少を抑制することができる。

【0050】

本発明においては、処理に用いる $Li - Ni$ 複合酸化物粒子粉末を、粉末に対して 4 ~ 6 倍量の純水に懸濁させて水洗処理を行うことが好ましい。純水の量が 4 倍未満ではスラリーの pH が高いために pH を制御することが難しく、6 倍を超えると溶出するリチウムが増えて、得られた $Li - Ni$ 複合酸化物粒子粉末を用いて二次電池としたときには容量が低下する。

【0051】

特に、本発明においては、水洗処理において、処理に用いる $Li - Ni$ 複合酸化物粒子粉末を純水に懸濁させてスラリーの pH の上昇がおだやかになった後にスラリーの pH を制御することが好ましい。これにより、 $Li - Ni$ 複合酸化物粒子からの両性金属の過度の流出を抑え、且つ、最表面の両性金属濃度を高くすることができる。すなわち、水洗処理において $Li - Ni$ 複合酸化物粒子粉末を水に分散させることで溶出する両性金属を、pH 制御によって粒子表面に再析出させることで、粒子内の両性金属含有量を維持しつつ、粒子表面に両性金属濃度の高い層を薄く均一に存在させることが出来る。したがって、本発明における、粒子の最表面における両性金属の濃度と Ni の濃度との原子比 (Ma / Ni) 及び粒子の最表面における両性金属の濃度と粒子の最表面から中心方向に向かって 50 nm の位置における両性金属の濃度との関係を満足させるには、例えばスラリーの pH を制御することによって行うことが出来る。

【0052】

本発明においては、スラリーの pH を 5.0 ~ 11.0 に制御して水洗処理を行うことが好ましい。スラリーの pH が前記範囲外の場合では両性金属が溶出したままとなり、 $Li - Ni$ 複合酸化物粒子粉末中の両性金属の含有量が減少する。特に、スラリーの pH は所定の値に維持することが好ましい。

【0053】

本発明においては、pH の制御を行う時間は 5 ~ 30 分が好ましい。pH 制御時間が 5 分未満では余剰リチウムを十分に除き取ることが難しく、30 分を超えると粒子内のリチウムが多く溶出することから、得られた $Li - Ni$ 複合酸化物粒子粉末を用いて二次電池としたときには容量低下を引き起こす。

【0054】

スラリーの pH の制御には、硫酸、リン酸、硝酸、塩酸などの酸性水溶液を用いることが好ましく、特に限定されないが、工業的生産性を考慮すると、硫酸溶液を用いることが好ましい。硫酸溶液の濃度は 1 / 100 N ~ 1 / 10 N が好ましい。硫酸溶液の濃度が 1 / 100 N よりも薄い場合には、pH 調整に時間がかかり、処理に必要な溶液の量が増加

10

20

30

40

50

するため好ましくなく、 $1/10N$ をこえた場合、余剰リチウム除去の際に結晶中のLiの溶出が多くなり、結晶構造を破壊する。

【0055】

さらにスラリーのpHの制御の前に、Maイオンを含む酸性又はアルカリ性溶液を添加してもよい。Maイオンを含む溶液をスラリーのpHの制御の前に添加することによって、Li-Ni複合酸化物粒子粉末表面のMaイオン濃度の制御が容易になる。Maイオンを含む酸性溶液は、硫酸、リン酸、硝酸、塩酸などの酸性水溶液を用いることが好ましく、特に限定されないが、工業的生産性を考慮すると、硫酸溶液を用いることが好ましい。Maイオンを含む硫酸溶液の濃度は $1/100N \sim 1/10N$ が好ましい。硫酸溶液の濃度が $1/100N$ よりも薄い場合には、pH調整に時間がかかり、処理に必要な溶液の量が増加するため好ましくなく、 $1/10N$ をこえた場合、余剰リチウム除去の際に結晶中のLiの溶出が多くなり、結晶構造を破壊する。Maイオンを含むアルカリ性溶液は、Maの酸化物を水酸化ナトリウム溶液に溶かした溶液が好ましい。Maイオンを含むアルカリ性溶液の濃度は、特に限定されない。

10

【0056】

本発明においては、水洗処理において $10 \sim 25$ の水温で処理することが好ましい。水温が 10 未満では余剰リチウムの溶出速度が遅くなるため、十分に除きとるのに時間がかかり、 25 を超えると粒子内のリチウムが短時間で多く溶出するため、得られたLi-Ni複合酸化物粒子粉末を用いて二次電池としたときには容量が低下する。

20

【0057】

水洗した後、濾別を経てさらにLi-Ni複合酸化物に対して $5 \sim 12$ 倍量の純水で追加洗浄処理を行うことが好ましい。これはスラリーのpHを調整する際に使用する酸性成分と余剰リチウムの反応生成物を取り除くためである。

【0058】

追加洗浄を行ったLi-Ni複合酸化物は $100 \sim 200$ の温度範囲で $5 \sim 20$ 時間乾燥することで残存している水分を十分に取り除くことが好ましい。

【0059】

さらに、余剰リチウムを除去したLi-Ni複合酸化物を、 $450 \sim 850$ で熱処理することが好ましい。 450 未満の場合にはBET比表面積が大きくなるため、高温保存時におけるガス発生量が増加する。本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末の組成においては、熱処理温度が 850 を超えると Ni^{3+} が還元されて Ni^{2+} となってLi相へ混入し、層状構造を維持できなくなる。より好ましい熱処理温度は $480 \sim 800$ である。

30

【0060】

熱処理時間は $1 \sim 10$ 時間が好ましい。 1 時間未満では表面の結晶性の向上が不十分であり、 10 時間を超える場合は生産性とコストの面から好ましくない。

【0061】

前記熱処理の際の雰囲気は炭酸濃度が $100ppm$ 以下の酸素含有雰囲気とすることが好ましい。熱処理雰囲気の炭酸濃度が $100ppm$ を超えると、得られたLi-Ni複合酸化物粉末を用いて作製した二次電池はサイクル特性が低下する。また、窒素などの還元性雰囲気では処理時に酸素リリースするため好ましくない。熱処理時の雰囲気は酸化性ガス雰囲気が好ましく、より好ましくは雰囲気中の酸素濃度が 70% 以上である。

40

【0062】

次に、本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末からなる正極活物質を用いた正極について述べる。

【0063】

本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末を用いて正極を製造する場合には、常法に従って、導電剤と結着剤とを添加混合する。導電剤としてはアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等が好ましく、結着剤としてはポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等が好ましい。

50

【0064】

本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末を用いて製造される二次電池は、前記正極、負極及び電解質から構成される。

【0065】

負極活物質としては、リチウム金属、リチウム/アルミニウム合金、リチウム/スズ合金、グラファイトや黒鉛等を用いることができる。

【0066】

また、電解液の溶媒としては、炭酸エチレンと炭酸ジエチルの組み合わせ以外に、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル等のカーボネート類や、ジメトキシエタン等のエーテル類の少なくとも1種類を含む有機溶媒を用いることができる。

10

【0067】

さらに、電解質としては、六フッ化リン酸リチウム以外に、過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム等のリチウム塩の少なくとも1種類を上記溶媒に溶解して用いることができる。

【0068】

本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末を用いて製造した二次電池は、30サイクル後の容量維持率は95.0%以上であり、後述する評価法で測定した高温保存後のガス発生量が0.45ml/g以下の優れた特性を示す。

【0069】

<作用>

20

二次電池のサイクル特性の改善には正極活物質を構成する非水電解質二次電池のLi-Ni複合酸化物粒子粉末の組成が重要である。そのため、Li-Ni複合酸化物粒子粉末の合成時に両性金属を固溶させることで、サイクル特性の改善を図ってきた。また、高温保存特性は電池内部でガス発生をいかに抑制するかが重要である。ガス発生の要因としては正極活物質に存在する余剰リチウムが電池内に多く残存すると高温充放電時のアルカリによる電解液の分解が促進され、ガス発生量が増加して電池特性に大きく影響する。余剰リチウムを除去するためには水洗処理による除去が有効であるが、処理中にスラリーのpHが上昇するために両性金属であるAlが溶出するため、サイクル特性が劣化する。余剰リチウムを少なくでき、且つ、両性金属の溶出を抑制することが重要であり、先行技術文献に挙げられる技術のみでは高温保存特性が良好で、且つ、サイクル特性に優れるという2つの特性を両立させた非水電解質二次電池が実現できるには十分とはいえない。

30

【0070】

そこで、本発明においては、焼成により得られたLi-Ni複合酸化物の、焼成反応中に残った余剰の水酸化リチウム及び炭酸リチウムを水洗処理によって除去し、水酸化リチウム含有量と炭酸リチウム含有量の少ないLi-Ni複合酸化物粒子粉末を得ることができる。従って、高温充放電時のアルカリによる電解液の分解反応が抑制され、ガス発生量を少なくすることが可能になる。

【0071】

また、水洗処理においてLi-Ni複合酸化物粒子粉末を水に分散させることで溶出する両性金属を、pH制御によって粒子表面に再析出させることで、粒子内の両性金属含有量を維持しつつ、粒子表面に両性金属濃度の高い層を薄く均一に存在させることができる。そのため、二次電池において優れたサイクル特性を示すことが可能になる。

40

【0072】

また、水酸化リチウム及び炭酸リチウムが除去され、粒子表面に両性金属濃度の高い層が存在するLi-Ni複合酸化物粒子粉末を再度熱処理することによって、反応が均一に進行し、結晶性の高いLi-Ni複合酸化物粒子粉末が得られ、高温保存時のガス発生を抑制し、二次電池において高いサイクル特性を維持することが出来る。

【実施例】

【0073】

本発明の代表的な実施の形態は次の通りである。

50

【0074】

本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末の組成は、該粉末を酸で溶解し、プラズマ発光分光分析装置 ICP S - 7500 [(株)島津製作所製]で測定して求めた。

【0075】

粒子内に存在する元素の濃度勾配や断面状態は電界放出型電子顕微鏡[日本電子株式会社製]を用いてSTEM-EDX分析を行った。なお、本発明におけるLi-Ni複合酸化物粒子粉末の粒子の最表面とは、STEM画像から判断される一次粒子の表面のことである。

【0076】

平均一次粒子径はエネルギー分散型X線分析装置付き走査電子顕微鏡SEM-EDX[(株)日立ハイテクノロジーズ製]を用いて観察したときの二次粒子を構成する一次粒子の粒子径である。

10

【0077】

平均二次粒子径はレーザー式粒度分布測定装置LMS-30[セイシン企業(株)製]を用いて湿式レーザー法で測定した体積基準の平均粒子径である。

【0078】

BET比表面積は窒素によるBET法に基づいて測定した。

【0079】

余剰リチウムである水酸化リチウムと炭酸リチウムの含有量は、水100mlに対して、Li-Ni複合酸化物粒子粉末20gを添加し、20分間室温下で攪拌した後、固形分を濾別、除去して得られた上澄み液について、0.2Nの塩酸を用いて滴定して求めた。横軸に滴定量(ml)、縦軸に上澄み液のpHをプロットして描くことのできるpH曲線上で、傾きの最も大きくなる二つの点を、滴定量の少ない方から第一滴定点及び第二滴定点とし、それら点での滴定量からそれぞれの量を以下の計算式を用いて計算した。

20

【0080】

水酸化リチウム含有量(重量%) = [(第二滴定点までの滴定量: ml) - 2 × {(第二滴定点までの滴定量) - (第一滴定点までの滴定量: ml)}] × (滴定に使用した塩酸の濃度: mol/l) × (滴定に使用した塩酸のファクター) × (水酸化リチウムの分子量) × 2 × 100 / {(粉末重量: g) × 1000}

炭酸リチウム含有量(重量%) = {(第二滴定点までの滴定量: ml) - (第一滴定点までの滴定量: ml)} × (滴定に使用した塩酸の濃度: mol/l) × (滴定に使用した塩酸のファクター) × (炭酸リチウムの分子量) × 2 × 100 / {(粉末重量: g) × 1000}

30

【0081】

粉体pHは25mlのイオン交換水に0.5gの粉末を1分間懸濁したのちの上澄み液のpH値を測定した。

【0082】

硫黄含有率は、炭素・硫黄測定装置E M I A - 520[(株)堀場製作所製]を用いて試料を燃焼炉で酸素気流中にて燃焼させ、測定されたものである。

【0083】

ナトリウム含有量は前記プラズマ発光分光分析装置 ICP S - 7500 [(株)島津製作所製]を用いた。

40

【0084】

Li-Ni複合酸化物粒子粉末を用いてコインセルによる初期充放電特性、サイクル特性及びラミネートセルによる高温保存特性評価を行った。

【0085】

まず、正極活物質としてLi-Ni複合酸化物粒子粉末を90重量%、導電材としてアセチレンブラックを3重量%及びグラファイトKS-16を3重量%、バインダーとしてN-メチルピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン4重量%とを混合した後、Al金属箔に塗布し150℃にて乾燥した。このシートを16mmφに打ち抜いた後、1t/cm

50

m^2 で圧着し、電極厚みを $50\ \mu\text{m}$ とした物を正極に用いた。負極は $16\ \text{mm}\ \phi$ に打ち抜いた金属リチウムとし、電解液は $1\ \text{mol/l}$ の LiPF_6 を溶解した EC と DMC を体積比で 1 : 2 に混合した溶液を用いて CR2032 型コインセルを作成した。

【0086】

上記コインセルを用いて、二次電池の充放電試験を行った。測定条件としては、25 で、カットオフ電圧は $3.0 \sim 4.3\ \text{V}$ の間で充放電を 30 サイクル繰り返した。測定レートは初回のみ $0.1\ \text{C}$ で行い、2 サイクル目以降は $1.0\ \text{C}$ で行った。

【0087】

また、初期充放電特性の評価と同様の電極を用いて、 $40 \times 100\ \text{mm}$ の正極と同サイズのグラファイト負極を 4 セット対向するように組み合わせてラミネートセルを作成した。

10

【0088】

高温保存特性評価は、上記ラミネートセルにおいて、まず室温で初期の充放電を行った後、 $4.2\ \text{V}$ まで充電を行い、この電圧でのラミネートセルの容積を測定した。次に、測定後のセルを 85°C 環境下で 24 時間保存した後、再度ラミネートセルの容積を測定し、高温保存前後の容積変化からガス発生量を評価した。

【0089】

[実施例 1]

$2\ \text{mol/l}$ の硫酸ニッケルと硫酸コバルトを $\text{Ni} : \text{Co} = 84 : 16$ となるように混合した水溶液と $5.0\ \text{mol/l}$ アンモニア水溶液を、同時に反応槽内に供給した。

20

反応槽は羽根型攪拌機で常に攪拌を行い、同時に $\text{pH} = 11.5 \pm 0.5$ となるように $2\ \text{mol/l}$ の水酸化ナトリウム水溶液を自動供給した。生成した $\text{Ni} - \text{Co}$ 水酸化物はオーバーフローされ、オーバーフロー管に連結された濃縮槽で濃縮し、濃縮液を反応槽へ循環を行い、反応槽と濃縮槽中の $\text{Ni} - \text{Co}$ 水酸化物濃度が $4\ \text{mol/l}$ になるまで 40 時間反応を行った。

【0090】

反応後、取り出した懸濁液を、フィルタープレスを用いて $\text{Ni} - \text{Co}$ 水酸化物の重量に対して 10 倍の水により水洗を行った後、乾燥を行い、 $\text{Ni} : \text{Co} = 84.2 : 15.8$ であり、平均二次粒子径は $15.1\ \mu\text{m}$ の水酸化物粒子粉末を得た。

【0091】

30

$\text{Ni} - \text{Co}$ 水酸化物と水酸化アルミニウムをモル比で $\text{Al} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al}) = 0.04$ 、 $\text{Ni} - \text{Co}$ 水酸化物と、水酸化アルミニウム、水酸化リチウム・1 水塩をモル比で $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al}) = 1.02$ となるように計量・混合を行った。その後、酸素雰囲気中において 770°C で 20 時間、焼成して $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末を得た。得られた $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末の化学組成は $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ であった。

【0092】

解砕した $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末 $1.5\ \text{kg}$ を $7.5\ \text{L}$ の純水に懸濁して得られたスラリーの pH が 12.36 に達し、 pH の上昇がおだやかになった後、ただちに、該スラリーに $1/50\ \text{N}$ の硫酸水溶液を添加して pH を 9.0 に制御し続けながら 9 分間攪拌して水洗処理を行った。水洗処理を行ったスラリーを濾過し、 $15\ \text{L}$ の純水で追加洗浄し、 120°C で 20 時間乾燥して $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末を得た。得られた $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末を再度解砕し、酸素雰囲気中において 700°C で 3 時間熱処理を行った。

40

【0093】

得られた $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末の組成は ICP 分析の結果、 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ であった。以上のことから、 $\text{Al} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al}) = 0.04$ を示し、Al の残存率は 100.0% であることから、水洗処理前後で Al 量に変化がないことを確認した。そして、STEM-EDX 分析の結果、 $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子の最表面 ($0\ \text{nm}$) における両性金属の濃度が、Ni、Co、両性金属及

50

び酸素の合計に対して43.3atm%であり、Li-Ni複合酸化物粒子の最表面における両性金属の濃度とNiの濃度との原子比(Ma/Ni)は4.16であり、且つ粒子の最表面(0nm)における両性金属の濃度は粒子の最表面から中心方向に向かって50nmの位置における両性金属の濃度よりも高かった。また、平均二次粒子径は12.7μmであり、BET比表面積は0.14m²/gであった。

【0094】

更に、上記Li-Ni複合酸化物粒子粉末20gを100mlの水に10分間懸濁攪拌した後、上澄み液を濾別し、その中の水酸化リチウムと炭酸リチウムの含有量を、滴定法を用いて評価した結果、水酸化リチウムの含有量は0.12重量%、炭酸リチウムの含有量は0.07重量%であった。硫黄含有率は18ppmであり、ナトリウム含有量は5ppm以下であった。

また、このLi-Ni複合酸化物粒子粉末を用いたセルの放電容量は187mAh/g、30サイクル後の容量維持率は95.3%であり、85℃、24時間保存後のガス発生量は0.19ml/gであった。

【0095】

[実施例2]

Ni-Co水酸化物と水酸化アルミニウム、酸化ビスマスをモル比でAl/(Ni+Co+Al+Bi)=0.04となるように、水酸化リチウム・1水塩とそれ以外の金属のモル比でLi/(Ni+Co+Al+Bi)=1.02となるように混合した以外は実施例1と同様に行って、化学組成の異なるLi-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。

【0096】

[実施例3]

Ni-Co水酸化物と水酸化アルミニウム、酸化ビスマス、酸化アンチモンをモル比でAl/(Ni+Co+Al+Bi+Sb)=0.04となるように、水酸化リチウム・1水塩とそれ以外の金属のモル比でLi/(Ni+Co+Al+Bi+Sb)=1.02となるように混合した以外は実施例1と同様に行って、化学組成の異なるLi-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。

【0097】

[実施例4~5]

Li-Ni複合酸化物粒子粉末の水洗時のスラリーのpHを6.5、及び、10.5に制御した以外は実施例1と同様に行って、Li-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。

【0098】

[実施例6~7]

Ni-Co水酸化物と水酸化アルミニウムをモル比でAl/(Ni+Co+Al)=0.035、及び、0.05となるように計量・混合した以外は実施例1と同様に行って、Li-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。

【0099】

[実施例8~10]

Li-Ni複合酸化物粒子粉末の水洗処理において、スラリーのpHの調整にリン酸、硫酸コバルト・7水和物、及び、酢酸を1/50Nに希釈した酸性水溶液を使用した以外は実施例1と同様に行って、Li-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。

【0100】

[実施例11~12]

Ni-Co水酸化物として平均二次粒子径が5.3μmと23.6μmの水酸化物粒子粉末を使用して焼成した以外は実施例1と同様に行って、Li-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。

【0101】

[実施例13~14]

アニール温度を500℃、600℃として処理した以外は実施例1と同様に行って、Li-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 2 】

[実施例 1 5]

実施例 1 において、Ni - Co 水酸化物と水酸化アルミニウム、及び水酸化亜鉛をモル比で $Al / (Ni + Co + Al + Zn) = 0.04$ 、 $Zn / (Ni + Co + Al + Zn) = 0.01$ で水酸化リチウム・1 水塩とそれ以外の金属のモル比で $Li / (Ni + Co + Al + Zn) = 1.02$ で焼成した以外は実施例 1 と同様に行って、Li - Ni 複合酸化物粒子粉末を得た。

【 0 1 0 3 】

[実施例 1 6]

2 mol / l の硫酸ニッケルと硫酸コバルト及び硫酸マンガンに $Ni : Co : Mn = 80 : 10 : 10$ となるように混合した水溶液と 5.0 mol / l アンモニア水溶液を、同時に反応槽内に供給した。

反応槽は羽根型攪拌機で常に攪拌を行い、同時に $pH = 11.5 \pm 0.5$ となるように 2 mol / l の水酸化ナトリウム水溶液を自動供給した。生成した Ni - Co - Mn 水酸化物はオーバーフローされ、オーバーフロー管に連結された濃縮槽で濃縮し、濃縮液を反応槽へ循環を行い、反応槽と濃縮槽中の Ni - Co - Mn 水酸化物濃度が 4 mol / l になるまで 40 時間反応を行った。

【 0 1 0 4 】

反応後、取り出した懸濁液を、フィルタープレスを用いて Ni - Co 水酸化物の重量に対して 10 倍の水により水洗を行った後、乾燥を行い、組成が、 $Ni : Co : Mn = 80 : 10 : 10$ で、平均二次粒子径が $15.1 \mu m$ の水酸化物粒子粉末を得た。

【 0 1 0 5 】

Ni - Co - Mn 水酸化物と水酸化アルミニウムをモル比で $Al / (Ni + Co + Mn + Al) = 0.01$ 、Ni - Co 水酸化物と、水酸化アルミニウム、水酸化リチウム・1 水塩をモル比で $Li / (Ni + Co + Mn + Al) = 1.04$ となるように計量・混合を行った。その後、酸素雰囲気中において 770 で 20 時間、焼成して Li - Ni 複合酸化物粒子粉末を得た。得られた Li - Ni 複合酸化物粒子粉末の化学組成は $Li_{1.04}Ni_{0.792}Co_{0.099}Mn_{0.099}Al_{0.01}O_2$ であった。

【 0 1 0 6 】

解砕した Li - Ni 複合酸化物粒子粉末 1.5 kg を 7.5 L の純水に懸濁して得られたスラリーの pH が 12.28 に達し、pH の上昇がおだやかになった後、ただちに、該スラリーに 1 / 50 N の硫酸水溶液を添加して pH を 9.0 に制御し続けながら 9 分間攪拌して水洗処理を行った。水洗処理を行ったスラリーを濾過し、15 L の純水で追加洗浄し、120 で 20 時間乾燥して Li - Ni 複合酸化物粒子粉末を得た。得られた Li - Ni 複合酸化物粒子粉末を再度解砕し、酸素雰囲気中において 700 で 3 時間熱処理を行った。

【 0 1 0 7 】

得られた Li - Ni 複合酸化物粒子粉末の組成は ICP 分析の結果、 $Li_{1.04}Ni_{0.792}Co_{0.099}Mn_{0.099}Al_{0.01}O_2$ であった。以上のことから、 $Al / (Ni + Co + Mn + Al) = 0.01$ を示し、Al の残存率は 100.0% であることから、水洗処理前後で Al 量に変化がないことを確認した。そして、STEM-EDX 分析の結果、Li - Ni 複合酸化物粒子の最表面における両性金属の濃度が、Ni、Co、Mn、両性金属及び酸素の合計に対して 40.5 at% であり、Li - Ni 複合酸化物粒子の最表面における両性金属の濃度と Ni の濃度との原子比 (Ma / Ni) は 3.75 であり、且つ粒子の最表面 (0 nm) における両性金属の濃度は粒子の最表面から中心方向に向かって 50 nm の位置における両性金属の濃度よりも高かった。また、平均二次粒子径は $9.9 \mu m$ であり、BET 比表面積は $0.22 m^2 / g$ であった。

【 0 1 0 8 】

更に、上記 Li - Ni 複合酸化物粒子粉末 20 g を 100 ml の水に 10 分間懸濁攪拌した後、上澄み液を濾別し、その中の水酸化リチウムと炭酸リチウムの含有量を、滴定法

10

20

30

40

50

を用いて評価した結果、水酸化リチウムの含有量は0.12重量%、炭酸リチウムの含有量は0.04重量%であった。硫黄含有率は19ppmであり、ナトリウム含有量は5ppm以下であった。

また、このLi-Ni複合酸化物粒子粉末を用いたセルの放電容量は204mAh/g、30サイクル後の容量維持率は95.3%であり、85、24時間保存後のガス発生量は0.17ml/gであった。

【0109】

[実施例17]

Ni-Co-Mn水酸化物と水酸化アルミニウムをモル比で $Al / (Ni + Co + Mn + Al) = 0.10$ となるように、水酸化リチウム・1水塩とそれ以外の金属のモル比で $Li / (Ni + Co + Mn + Al) = 1.04$ となるように混合した以外は実施例16と同様に行って、組成が $Li_{1.02}Ni_{0.72}Co_{0.09}Mn_{0.09}Al_{0.1}O_2$ のLi-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。

10

【0110】

[実施例18]

Ni-Co-Mn水酸化物と水酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムをモル比で $Al / (Ni + Co + Mn + Al + Zr) = 0.01$ 、 $Zr / (Ni + Co + Mn + Al + Zr) = 0.02$ となるように、水酸化リチウム・1水塩とそれ以外の金属のモル比で $Li / (Ni + Co + Mn + Al + Zr) = 1.04$ となるように混合した以外は実施例16と同様に行って、組成が $Li_{1.01}Ni_{0.776}Co_{0.097}Mn_{0.097}Al_{0.01}Zr_{0.02}O_2$ のLi-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。

20

【0111】

[実施例19]

Ni-Co-Mn水酸化物と水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムをモル比で $Al / (Ni + Co + Mn + Al + Mg) = 0.01$ 、 $Mg / (Ni + Co + Mn + Al + Mg) = 0.02$ となるように、水酸化リチウム・1水塩とそれ以外の金属のモル比で $Li / (Ni + Co + Mn + Al + Mg) = 1.04$ となるように混合した以外は実施例16と同様に行って、組成が $Li_{1.01}Ni_{0.776}Co_{0.097}Mn_{0.097}Al_{0.01}Mg_{0.02}O_2$ のLi-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。

30

【0112】

[実施例20]

Ni-Co-Mn水酸化物と水酸化アルミニウムをモル比で $Al / (Ni + Co + Mn + Al) = 0.05$ となるように、水酸化リチウム・1水塩とそれ以外の金属のモル比で $Li / (Ni + Co + Mn + Al) = 1.04$ となるように混合した以外は実施例16と同様に行って、組成が $Li_{1.01}Ni_{0.76}Co_{0.095}Mn_{0.095}Al_{0.05}O_2$ のLi-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。

【0113】

[実施例21]

Ni-Co-Mn水酸化物と水酸化アルミニウム、酸化ビスマス、酸化アンチモンをモル比で $Al / (Ni + Co + Al + Bi) = 0.01$ となるように、水酸化リチウム・1水塩とそれ以外の金属のモル比で $Li / (Ni + Co + Al + Bi) = 1.04$ となるように混合した以外は実施例16と同様に行って、化学組成の異なるLi-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。

40

【0114】

[実施例22]

Ni-Co-Mn水酸化物と水酸化アルミニウム、酸化ビスマス、酸化アンチモンをモル比で $Al / (Ni + Co + Al + Bi + Sb) = 0.01$ となるように、水酸化リチウム・1水塩とそれ以外の金属のモル比で $Li / (Ni + Co + Al + Bi + Sb) = 1.04$ となるように混合した以外は実施例16と同様に行って、化学組成の異なるLi-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。

【0115】

50

[実施例 23]

Li - Ni 複合酸化物粒子粉末の水洗処理において、スラリーの pH の調整前に所定量の NaAlO_2 を添加した以外は実施例 16 と同様に行って、組成が $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.7888}\text{Co}_{0.0986}\text{Mn}_{0.0986}\text{Al}_{0.014}\text{O}_2$ の Li - Ni 複合酸化物粒子粉末を得た。

【 0116 】

[実施例 24]

Li - Ni 複合酸化物粒子粉末の水洗処理において、スラリーの pH の調整に硫酸アルミニウム・18水和物を添加した後、1/50N に希釈した硫酸水溶液を使用した以外は実施例 16 と同様に行って、組成が $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.7888}\text{Co}_{0.0986}\text{Mn}_{0.0986}\text{Al}_{0.014}\text{O}_2$ の Li - Ni 複合酸化物粒子粉末を得た。

10

【 0117 】

[実施例 25]

Ni - Co - Mn 水酸化物と水酸化アルミニウム、及び水酸化亜鉛をモル比で $\text{Al} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al} + \text{Zn}) = 0.01$ 、 $\text{Zn} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al} + \text{Zn}) = 0.01$ で水酸化リチウム・1水塩とそれ以外の金属のモル比で $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Zn}) = 1.04$ で焼成した以外は実施例 16 と同様に行って、組成が $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.784}\text{Co}_{0.098}\text{Mn}_{0.098}\text{Al}_{0.01}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_2$ の Li - Ni 複合酸化物粒子粉末を得た。

20

【 0118 】

[実施例 26]

2mol/l の硫酸ニッケルと硫酸コバルト及び硫酸マンガン $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn} = 60 : 20 : 20$ となるように混合した水溶液と 5.0mol/l アンモニア水溶液を、同時に反応槽内に供給した以外は実施例 16 と同様に行って、組成が $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.594}\text{Co}_{0.198}\text{Mn}_{0.198}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ の Li - Ni 複合酸化物粒子を得た。

【 0119 】

[実施例 27]

Ni - Co - Mn 水酸化物と水酸化アルミニウムをモル比で $\text{Al} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Al}) = 0.10$ となるように、水酸化リチウム・1水塩とそれ以外の金属のモル比で $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Al}) = 1.04$ となるように混合した以外は実施例 25 と同様に行って、組成が $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.54}\text{Co}_{0.18}\text{Mn}_{0.18}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ の Li - Ni 複合酸化物粒子粉末を得た。

30

【 0120 】

[実施例 28]

Ni - Co - Mn 水酸化物と水酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムをモル比で $\text{Al} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Al} + \text{Zr}) = 0.01$ 、 $\text{Zr} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Al} + \text{Zr}) = 0.02$ となるように、水酸化リチウム・1水塩とそれ以外の金属のモル比で $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Al} + \text{Zr}) = 1.04$ となるように混合した以外は実施例 25 と同様に行って、組成が $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.582}\text{Co}_{0.194}\text{Mn}_{0.194}\text{Al}_{0.01}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_2$ の Li - Ni 複合酸化物粒子粉末を得た。

40

【 0121 】

[実施例 29]

Ni - Co - Mn 水酸化物と水酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムをモル比で $\text{Al} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Al} + \text{Mg}) = 0.01$ 、 $\text{Mg} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Al} + \text{Mg}) = 0.02$ となるように、水酸化リチウム・1水塩とそれ以外の金属のモル比で $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Al} + \text{Mg}) = 1.04$ となるように混合した以外は実施例 25 と同様に行って、組成が $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.582}\text{Co}_{0.194}\text{Mn}_{0.194}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ の Li - Ni 複合酸化物粒子粉末を得た。

50

【 0122 】

[実施例 3 0]

Ni - Co - Mn 水酸化物と水酸化アルミニウムをモル比で $Al / (Ni + Co + Mn + Al) = 0.05$ となるように、水酸化リチウム・1 水塩とそれ以外の金属のモル比で $Li / (Ni + Co + Mn + Al) = 1.04$ となるように混合した以外は実施例 2 5 と同様に行って、組成が $Li_{1.01}Ni_{0.57}Co_{0.19}Mn_{0.19}Al_{0.05}O_2$ の Li - Ni 複合酸化物粒子粉末を得た。

【 0 1 2 3 】

[実施例 3 1]

Ni - Co - Mn 水酸化物と水酸化アルミニウム、酸化ビスマス、酸化ビスマスをモル比で $Al / (Ni + Co + Al + Bi) = 0.01$ となるように、水酸化リチウム・1 水塩とそれ以外の金属のモル比で $Li / (Ni + Co + Al + Bi) = 1.04$ となるように混合した以外は実施例 2 5 と同様に行って、化学組成の異なる Li - Ni 複合酸化物粒子粉末を得た。

10

【 0 1 2 4 】

[実施例 3 2]

Ni - Co - Mn 水酸化物と水酸化アルミニウム、酸化ビスマス、酸化アンチモンをモル比で $Al / (Ni + Co + Al + Bi + Sb) = 0.01$ となるように、水酸化リチウム・1 水塩とそれ以外の金属のモル比で $Li / (Ni + Co + Al + Bi + Sb) = 1.04$ となるように混合した以外は実施例 2 5 と同様に行って、化学組成の異なる Li - Ni 複合酸化物粒子粉末を得た。

20

【 0 1 2 5 】

[実施例 3 3]

Ni - Co - Mn 水酸化物と水酸化アルミニウム、及び水酸化亜鉛をモル比で $Al / (Ni + Co + Al + Zn) = 0.01$ 、 $Zn / (Ni + Co + Al + Zn) = 0.01$ で水酸化リチウム・1 水塩とそれ以外の金属のモル比で $Li / (Ni + Co + Mn + Zn) = 1.04$ で焼成した以外は実施例 2 5 と同様に行って、組成が $Li_{1.00}Ni_{0.588}Co_{0.196}Mn_{0.196}Al_{0.01}Zn_{0.01}O_2$ の Li - Ni 複合酸化物粒子粉末を得た。

【 0 1 2 6 】

[比較例 1]

実施例 1 において、焼成して得られた Li - Ni 複合酸化物粒子粉末に水洗処理を行っていないものである。この Li - Ni 複合酸化物粒子粉末 2 0 g を 1 0 0 m l の水に 1 0 分間懸濁攪拌した後、上澄み液を濾別し、その中の水酸化リチウムと炭酸リチウムの含有量を、滴定法を用いて評価した結果、水酸化リチウムの含有量は 0.46 重量%、炭酸リチウムの含有量は 0.40 重量%であった。また、この Li - Ni 複合酸化物粒子粉末を用いたセルの放電容量は 1 9 2 m A h / g、サイクル特性は 9 7.5 %、8 5、2 4 時間保存後のガス発生量は 1.88 m l / g であった。

30

【 0 1 2 7 】

[比較例 2]

実施例 1 において、焼成して得られた Li - Ni 複合酸化物粒子粉末に純水に懸濁し、1 0 分間攪拌して水洗処理を行った。処理中にスラリーの pH を調整せずに濾過、追加洗浄を行った。この時、スラリーの pH は 1 2.6 であった。その後、酸素含有雰囲気中で 7 0 0、3 時間アニール処理を行った。得られた Li - Ni 複合酸化物粒子粉末の Al 量は ICP 分析の結果、 $Al / (Ni + Co + Al) = 0.035$ を示し、Al の残存率は 8 7.5 % であることから、水洗処理前と比較して大幅に低下する傾向が見られた。この Li - Ni 複合酸化物粒子粉末 2 0 g を 1 0 0 m l の水に 1 0 分間懸濁攪拌した後、上澄み液を濾別し、その中の水酸化リチウムと炭酸リチウムの含有量を、滴定法を用いて評価した結果、水酸化リチウムの含有量は 0.14 重量%、炭酸リチウムの含有量は 0.06 重量%であった。また、この Li - Ni 複合酸化物粒子粉末を用いたセルの放電容量は 1 8 9 m A h / g、3 0 サイクル後の容量維持率は 9 1.1 % であり、8 5、2 4 時間保存後のガス発生量は 0.39 m l / g であった。

40

50

【 0 1 2 8 】

[比較例 3]

実施例 1 において、焼成して得られた $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末に水洗処理を行った。処理中にスラリーの pH を 3 . 0 に制御し、濾過を経て、10 倍の水で追加洗浄を行った後に酸素含有雰囲気中で 700 、3 時間アニール処理を行った。

【 0 1 2 9 】

[比較例 4]

実施例 1 において、焼成して得られた $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末に水洗処理を行った。処理中にスラリーの pH を 11 . 5 に制御し、濾過を経て、10 倍の水で追加洗浄を行った後に酸素含有雰囲気中で 700 、3 時間アニール処理を行った。

10

【 0 1 3 0 】

[比較例 5]

実施例 1 において、焼成して得られた $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末に水洗処理を行った。処理中にスラリーの pH を 9 . 0 に制御し、濾過を経て、10 倍の水で追加洗浄を行った後に 120 で乾燥してアニール処理を行っていないものである。

【 0 1 3 1 】

[比較例 6]

実施例 1 において、焼成して得られた $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末に水洗処理を行った。処理中にスラリーの pH を 9 . 0 に制御し、濾過を経て、10 倍の水で追加洗浄を行った後に 120 で乾燥して、酸素含有雰囲気中で 300 、3 時間アニール処理を行った。

20

【 0 1 3 2 】

[比較例 7]

実施例 16 において、焼成して得られた $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末に水洗処理を行っていないものである。この $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末 20 g を 100 ml の水に 10 分間懸濁攪拌した後、上澄み液を濾別し、その中の水酸化リチウムと炭酸リチウムの含有量を、滴定法を用いて評価した結果、水酸化リチウムの含有量は 0 . 38 重量%、炭酸リチウムの含有量は 0 . 42 重量%であった。また、この $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末を用いたセルの放電容量は 206 mAh / g、サイクル特性は 97 . 2 %、85 、24 時間保存後のガス発生量は 1 . 55 ml / g であった。

30

【 0 1 3 3 】

[比較例 8]

実施例 16 において、焼成して得られた $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末に純水に懸濁し、10 分間攪拌して水洗処理を行った。処理中にスラリーの pH を調整せずに濾過、追加洗浄を行った。この時、スラリーの pH は 12 . 41 であった。その後、酸素含有雰囲気中で 700 、3 時間アニール処理を行った。得られた $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末の Al 量は ICP 分析の結果、 $\text{Al} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Al}) = 0 . 008$ を示し、 Al の残存率は 80 . 0 % であることから、水洗処理前と比較して大幅に低下する傾向が見られた。この $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末 20 g を 100 ml の水に 10 分間懸濁攪拌した後、上澄み液を濾別し、その中の水酸化リチウムと炭酸リチウムの含有量を、滴定法を用いて評価した結果、水酸化リチウムの含有量は 0 . 12 重量%、炭酸リチウムの含有量は 0 . 10 重量%であった。また、この $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末を用いたセルの放電容量は 202 mAh / g、30 サイクル後の容量維持率は 90 . 2 % であり、85 、24 時間保存後のガス発生量は 0 . 23 ml / g であった。

40

【 0 1 3 4 】

[比較例 9]

実施例 25 において、焼成して得られた $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末に水洗処理を行っていないものである。この $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末 20 g を 100 ml の水に 10 分間懸濁攪拌した後、上澄み液を濾別し、その中の水酸化リチウムと炭酸リチウムの含有量を、滴定法を用いて評価した結果、水酸化リチウムの含有量は 0 . 18 重量%、炭酸

50

リチウムの含有量は 0.19 重量%であった。また、この Li - Ni 複合酸化物粒子粉末を用いたセルの放電容量は 178 mAh/g、サイクル特性は 98.6%、85、24 時間保存後のガス発生量は 0.74 ml/g であった。

【0135】

[比較例 10]

実施例 25 において、焼成して得られた Li - Ni 複合酸化物粒子粉末に純水に懸濁し、10 分間攪拌して水洗処理を行った。処理中にスラリーの pH を調整せずに濾過、追加洗浄を行った。この時、スラリーの pH は 11.78 であった。その後、酸素含有雰囲気中で 700、3 時間アニール処理を行った。得られた Li - Ni 複合酸化物粒子粉末の Al 量は ICP 分析の結果、 $Al / (Ni + Co + Mn + Al) = 0.007$ を示し、Al の残存率は 70.0% であることから、水洗処理前と比較して大幅に低下する傾向が見られた。この Li - Ni 複合酸化物粒子粉末 20 g を 100 ml の水に 10 分間懸濁攪拌した後、上澄み液を濾別し、その中の水酸化リチウムと炭酸リチウムの含有量を、滴定法を用いて評価した結果、水酸化リチウムの含有量は 0.05 重量%、炭酸リチウムの含有量は 0.06 重量%であった。また、この Li - Ni 複合酸化物粒子粉末を用いたセルの放電容量は 174 mAh/g、30 サイクル後の容量維持率は 92.3% であり、85、24 時間保存後のガス発生量は 0.13 ml/g であった。

10

【0136】

前記実施例及び比較例における Li - Ni 複合酸化物粒子粉末の製造条件を表 1 及び表 2 に、得られた Li - Ni 複合酸化物粒子粉末の諸特性を表 3 及び表 4 に示す。

20

【0137】

【表 2】

	水洗前組成	水洗後組成	水洗処理						乾燥	アニール処理		
			処理量	水量	水温	pH制御時間	処理種	pH		雰囲気	温度	時間
			(kg)	(L)	(°C)	(min)	(-)	(-)		(-)	(°C)	(hr)
比較例1	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$	— —	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例2	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$	$\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.154}\text{Al}_{0.035}\text{O}_2$	1.5	7.5	15	(10)	—	12.60	—	O_2	700	3
比較例3	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$	$\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.155}\text{Al}_{0.034}\text{O}_2$	1.5	7.5	15	9	H_2SO_4	3.00	—	O_2	700	3
比較例4	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$	$\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.8159}\text{Co}_{0.1511}\text{Al}_{0.033}\text{O}_2$	1.5	7.5	15	9	H_2SO_4	11.50	—	O_2	700	3
比較例5	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$	$\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.810}\text{Co}_{0.150}\text{Al}_{0.040}\text{O}_2$	1.5	7.5	15	9	H_2SO_4	9.00	—	—	—	—
比較例6	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$	$\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.807}\text{Co}_{0.154}\text{Al}_{0.038}\text{O}_2$	1.5	7.5	15	9	H_2SO_4	9.00	—	O_2	300	3
比較例7	$\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.792}\text{Co}_{0.099}\text{Mn}_{0.099}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	— —	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例8	$\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.792}\text{Co}_{0.099}\text{Mn}_{0.099}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.788}\text{Co}_{0.092}\text{Mn}_{0.092}\text{Al}_{0.078}\text{O}_2$	1.5	7.5	15	9	—	—	—	O_2	700	3
比較例9	$\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.594}\text{Co}_{0.198}\text{Mn}_{0.198}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	— —	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例10	$\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.594}\text{Co}_{0.198}\text{Mn}_{0.198}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	$\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.5954}\text{Co}_{0.1965}\text{Mn}_{0.1965}\text{Al}_{0.0075}\text{O}_2$	1.5	7.5	15	9	—	—	—	O_2	700	3

【 0 1 3 9 】

10

20

30

40

50

【表 3】

	処理後の Li/Me	両性金属 残存率	STEM-EDX						D50 (μm)	BET (m^2/g)	余剰リチウム含有量		pH	硫黄 含有率 (ppm)	ナトリウム 含有量 (ppm)	電池特性	
			Ma (0nm) (atm%)	Ma (50nm) (atm%)	Ni (0nm) (atm%)	Co (0nm) (atm%)	Ma/Ni (0nm)	LiOH (wt%)			Li_2CO_3 (wt%)	放電容量 (mAh/g)				30サイクル 容量維持率 (%)	ガス発生量 (ml/g)
実施例1	0.99	1000	43.3	1.2	10.4	3.0	4.2	12.7	0.14	0.12	0.07	10.77	18	<5	187	95.7	0.19
実施例2	1.00	1000	41.1	1.5	13.0	3.9	3.2	14.0	0.12	0.13	0.12	10.75	16	<5	190	95.8	0.18
実施例3	0.99	1000	43.0	3.2	11.1	4.9	3.9	13.9	0.17	0.12	0.07	10.92	26	<5	196	95.2	0.20
実施例4	0.98	97.5	47.6	1.2	13.4	2.8	3.6	12.8	0.16	0.13	0.05	10.82	18	<5	186	95.3	0.21
実施例5	0.99	1000	41.3	2.0	12.0	3.1	3.4	13.1	0.20	0.12	0.06	10.77	21	<5	189	95.6	0.22
実施例6	0.97	1000	36.7	2.3	14.7	5.2	2.5	12.8	0.19	0.14	0.07	10.73	17	<5	194	95.3	0.26
実施例7	0.99	98.0	54.0	0.9	11.9	4.0	4.5	14.4	0.13	0.10	0.04	10.79	23	<5	186	97.1	0.17
実施例8	0.98	97.5	43.9	3.2	12.5	5.1	3.5	12.9	0.19	0.08	0.04	10.71	7	<5	194	95.7	0.22
実施例9	0.99	97.5	19.2	2.6	4.4	51.0	4.4	13.0	0.24	0.14	0.06	10.69	20	<5	189	95.8	0.22
実施例10	1.00	97.5	41.8	0.8	9.0	2.9	4.6	12.5	0.16	0.15	0.07	10.83	8	<5	188	95.9	0.25
実施例11	0.98	97.5	45.7	2.7	11.2	2.9	4.1	6.4	0.39	0.11	0.10	10.84	13	<5	185	97.0	0.31
実施例12	0.99	1000	43.8	2.0	13.4	4.6	3.3	23.2	0.09	0.15	0.10	10.67	27	<5	198	95.2	0.16
実施例13	0.99	97.5	43.2	2.8	12.7	5.2	3.4	13.3	0.75	0.10	0.13	10.55	15	<5	187	95.5	0.27
実施例14	0.98	97.5	46.0	1.7	13.8	3.0	3.3	13.1	0.45	0.12	0.09	10.65	23	<5	187	96.5	0.23
実施例15	0.97	98.0	40.1	2.3	12.4	3.1	3.2	13.9	0.15	0.14	0.10	10.88	14	<5	193	96.7	0.38
実施例16	1.01	1000	40.5	1.3	10.8	3.3	3.8	9.9	0.22	0.12	0.04	10.68	19	<5	204	95.3	0.17
実施例17	1.02	1000	62.5	5.5	11.1	3.4	5.6	10.0	0.23	0.11	0.06	10.69	17	<5	185	97.6	0.18
実施例18	1.00	1000	48.0	3.8	12.3	3.9	3.9	10.2	0.23	0.10	0.03	10.71	20	<5	202	95.1	0.18
実施例19	1.02	1000	58.9	4.3	13.9	5.0	4.2	9.7	0.24	0.09	0.04	10.74	21	<5	195	97.2	0.16
実施例20	1.02	1000	59.2	4.5	14.2	5.1	4.2	9.5	0.25	0.08	0.04	10.73	22	<5	194	96.5	0.15
実施例21	1.01	1000	42.0	3.2	10.5	6.2	4.0	9.5	0.26	0.14	0.05	10.69	24	<5	203	95.5	0.17
実施例22	1.02	1000	41.5	3.1	9.8	4.8	4.2	9.9	0.22	0.16	0.05	10.75	19	<5	204	95.1	0.19
実施例23	1.01	1400	70.3	1.4	12.1	3.8	5.8	9.8	0.24	0.16	0.07	10.76	19	<5	202	95.9	0.19
実施例24	1.01	1400	70.5	1.8	11.9	4.1	5.9	10.0	0.25	0.18	0.08	10.79	18	<5	201	96.1	0.18
実施例25	1.01	1000	42.0	2.8	11.1	5.2	3.8	10.1	0.28	0.11	0.06	10.80	23	<5	203	95.3	0.16
実施例26	1.01	1000	42.3	1.3	10.8	6.0	3.9	9.8	0.22	0.14	0.08	10.45	24	<5	179	95.9	0.11
実施例27	1.00	1000	60.6	5.9	10.9	5.5	5.6	10.0	0.26	0.07	0.05	10.49	25	<5	160	97.0	0.11
実施例28	1.01	1000	45.9	3.3	13.9	5.2	3.3	10.6	0.22	0.06	0.04	10.38	20	<5	178	95.8	0.10
実施例29	1.01	1000	45.1	3.2	13.2	5.0	3.4	10.4	0.23	0.07	0.05	10.41	22	<5	177	96.1	0.11
実施例30	1.01	1000	57.9	4.2	12.9	4.9	4.5	10.2	0.25	0.08	0.06	10.39	19	<5	172	96.9	0.13
実施例31	1.02	1000	45.9	1.5	11.8	5.0	3.9	9.9	0.23	0.06	0.07	10.42	16	<5	177	95.8	0.12
実施例32	1.02	1000	44.0	1.8	12.4	5.5	3.5	10.0	0.28	0.05	0.05	10.44	13	<5	176	95.7	0.11
実施例33	1.00	1000	42.0	1.3	12.9	5.4	3.3	9.9	0.25	0.06	0.06	10.50	11	<5	177	95.5	0.10

【 0 1 4 0 】

10

20

30

【表 4】

	処理後の Li/Me	両性金属 残存率	STEM-EDX					D50 (μm)	BET (m^2/g)	余剰リチウム含有量		pH	硫黄 含有率 (ppm)	ナトリウム 含有量 (ppm)	電池特性		
			Ma (0nm)	Ma (50nm)	Ni (0nm)	Co (0nm)	Ma/Ni (0nm)			LiOH (wt%)	Li_2CO_3 (wt%)				放電容量 (mAh/g)	30サイクル 容量維持率 (%)	ガス発生量 (ml/g)
比較例1	1.02	100.0	1.0	1.0	45.0	7.8	0.0	13.1	0.15	0.46	0.40	11.42	583	240	192	97.5	1.88
比較例2	0.97	87.5	2.5	3.1	29.7	6.7	0.1	12.8	0.13	0.14	0.06	10.74	9	<5	189	91.1	0.39
比較例3	0.96	85.0	2.1	3.4	42.8	8.7	0.0	13.0	0.16	0.13	0.08	10.68	50	<5	188	90.3	0.38
比較例4	0.98	82.5	1.9	2.7	43.9	8.1	0.0	12.7	0.15	0.12	0.07	10.74	10	<5	191	90.0	0.40
比較例5	0.99	100.0	41.5	1.5	18.0	6.0	2.3	12.6	1.85	0.05	0.32	10.40	87	<5	192	96.0	0.50
比較例6	0.97	97.5	42.3	1.9	16.1	5.2	2.6	13.2	1.57	0.04	0.14	10.50	19	<5	197	93.6	0.46
比較例7	1.04	100.0	1.0	1.3	44.0	7.6	0.0	10.2	0.24	0.38	0.42	11.40	456	228	206	97.2	1.55
比較例8	1.00	78.0	2.6	2.3	27.8	6.9	0.1	10.5	0.25	0.12	0.10	11.02	7	<5	202	90.2	0.23
比較例9	1.04	100.0	1.5	1.5	58.2	8.1	0.0	9.9	0.27	0.18	0.19	11.35	706	256	178	98.6	0.74
比較例10	1.01	76.0	2.7	2.6	42.1	7.1	0.1	9.7	0.26	0.05	0.06	10.80	9	<5	174	94.3	0.13

【0141】

得られたLi-Ni複合酸化物粒子（実施例1、比較例2）について粒子を切断して断面のメタル濃度をSTEM-EDXで測定した。pH制御なし（比較例2）では図4に示す通り、水洗処理における粒子表面のメタル濃度は最表面からの距離による変化は見られなかったが、pH制御品では図2に示す通り、粒子表面のAlメタル濃度が上昇している。また、画像では図1のように最表面にはAl濃度の高い層が形成されていることが確認されたのに対して、pH制御なしでは図3からは最表面において被膜が確認されなかった。

【0142】

実施例1～33で得られたLi-Ni複合酸化物粒子粉末は、水洗処理時にpHを制御することで、両性金属含有量を維持しつつ、粒子表面に両性金属濃度の高い層を存在させることで結晶構造が安定する。その結果、二次電池におけるサイクル特性が改善された優

10

20

30

40

50

れた正極材料である。

【 0 1 4 3 】

また、本発明に係る $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末は、該粉末 20 g を 100 ml の水に 10 分間懸濁攪拌したときの、上澄み液中の水酸化リチウムの含有量は 0.25 重量%以下、炭酸リチウムの含有量は 0.20 重量%以下であり、高温環境下でのアルカリ成分による電解液の分解反応が抑制され、ガス発生が改善された優れた正極材料である。

【 0 1 4 4 】

更に、 $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末を正極活物質に用いた非水電解質二次電池において、85、24 時間保存後のガス発生量は 0.45 ml / g 以下であり、高温環境下での電解液との反応性が抑制されガス発生が改善された優れた正極材料であるということが

10

【 0 1 4 5 】

以上の結果から、本発明に係る $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末はガス発生量が少なく、二次電池としたときのサイクル特性と高温充放電特性に優れたものであるから、非水電解質二次電池用正極活物質として有効であることが確認された。

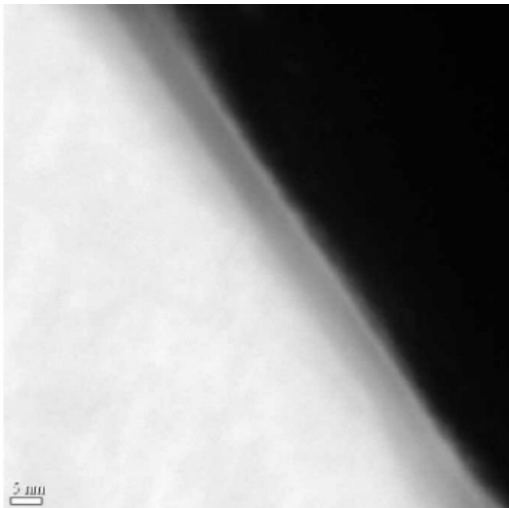
【産業上の利用可能性】

【 0 1 4 6 】

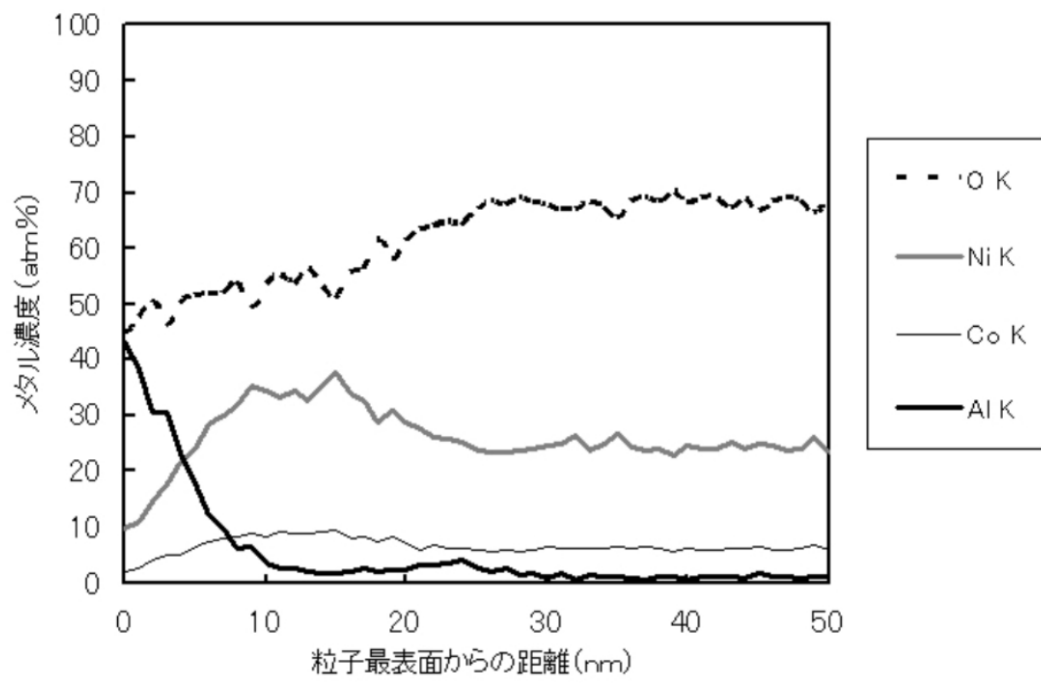
本発明に係る $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末は、水洗処理において水に分散させたスラリーを得た後に pH を 5.0 ~ 11.0 に制御することによって得られる、両性金属含有量を維持しつつ、粒子表面に両性金属濃度の高い層が存在する $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末であることから、サイクル特性に優れ、且つガス発生量の少ない高温充放電特性に優れた非水電解質二次電池を得ることができる。

20

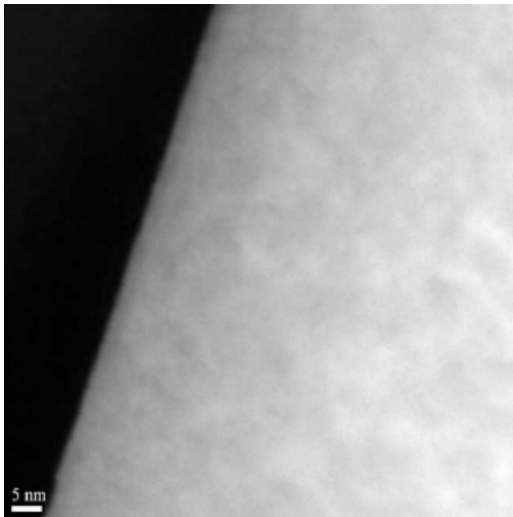
【 図 1 】



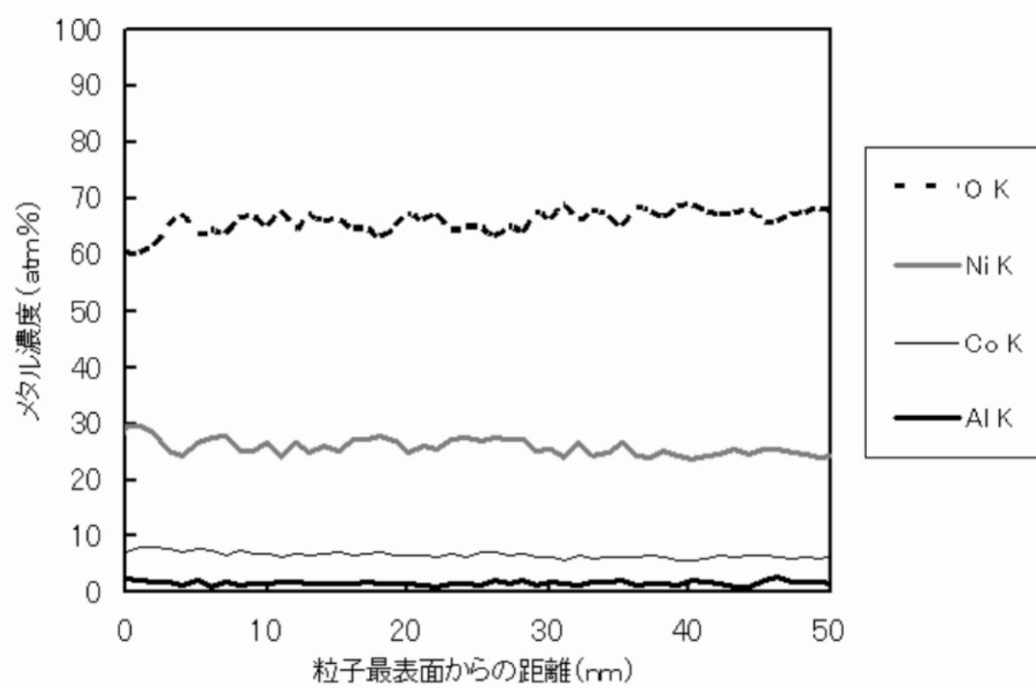
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H050 AA07 AA10 BA17 CA08 CB08 CB12 FA12 GA02 GA10 GA12
HA01 HA02 HA05 HA07 HA12 HA14