

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2012 年 12 月 6 日(06.12.2012)



(10) 国際公開番号  
**WO 2012/164752 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 4/505* (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)  
*H01M 4/36* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/062863
- (22) 国際出願日: 2011 年 5 月 30 日(30.05.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友金属鉱山株式会社(SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058716 東京都港区新橋 5 丁目 1 1 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 小田 周平(ODA, Syuhei) [JP/JP]; 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町 1 7-5 住友金属鉱山株式会社 電池研究所内 Ehime (JP). 井之上 勝哉(INOUE, Katsuya) [JP/JP]; 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町 1 7-5 住友金属鉱山株式会社 電池研究所内 Ehime (JP). 戸屋 広将(TOYA, Hiroyuki); 〒7920002

愛媛県新居浜市磯浦町 1 7-5 住友金属鉱山株式会社 電池研究所内 Ehime (JP).

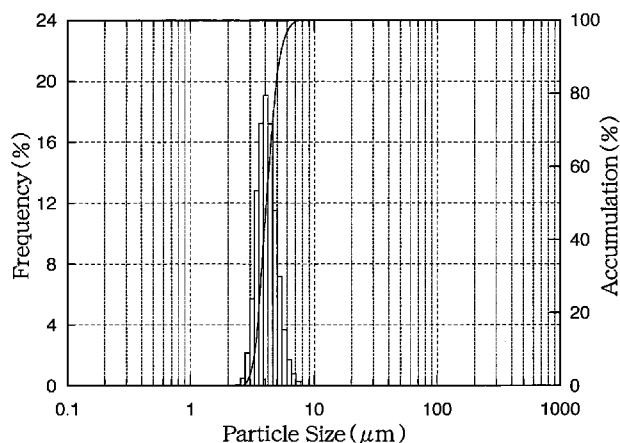
- (74) 代理人: 押田 良隆(OSHIDA, Yoshitaka); 〒1040061 東京都中央区銀座 3 丁目 3 番 1 2 号銀座ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERIES, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY USING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL

(54) 発明の名称: 非水系二次電池用正極活物質とその製造方法、ならびに該正極活物質を用いた非水系電解質二次電池

[図2]



(57) Abstract: [Problem] To provide: a positive electrode active material for nonaqueous secondary batteries, which has small particle diameters and uniform particle size distribution and is capable of increasing battery capacity; a method for industrially producing the positive electrode active material for nonaqueous secondary batteries; and a nonaqueous electrolyte secondary battery which uses the positive electrode active material and has excellent electrical characteristics. [Solution] A positive electrode active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries, which is characterized by being represented by general formula  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{-Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_{2+\alpha}$  (wherein  $0.40 \leq u < 0.60$ ; when  $z - x > 0.4$ ,  $z - x \leq u$ , and when  $z < 0.6$ ,  $u \leq z$ ;  $0 \leq x \leq 0.5$ ;  $0 \leq y \leq 0.5$ ;  $0.5 \leq z < 0.8$ ;  $0 < x + y$ ;  $x + y + z = 1$ ;  $z - x < 0.6$ ; and  $0.4 \leq \alpha < 0.6$ ), by having an average particle diameter of 3-7  $\mu\text{m}$ , and by having an index that indicates the spread of the particle size distribution, namely  $[(d_{90} - d_{10})/\text{average particle diameter}]$  of 0.6 or less.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/164752 A1



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, 添付公開書類:

NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,

NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

【課題】 小粒径でかつ粒度分布が均一であり、電池容量を大きくすることが可能な非水系二次電池用正極活物質と、その工業的な製造方法の提供、及び、この正極活物質を用いた電気特性に優れた非水系電解質二次電池を提供する。 【解決手段】 一般式： $\text{Li}_{1+u}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_{2+u}$  ( $0.40 \leq u < 0.60$ 、( $z-x > 0.4$ の時  $z-x \leq u$ 、 $z < 0.6$ の時  $u \leq z$ )、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq z < 0.8$ 、 $0 < x+y$ 、 $x+y+z=1$ 、 $z-x < 0.6$ 、 $0.4 \leq u < 0.6$ ) で表される、平均粒径が  $3 \sim 7 \mu\text{m}$ 、粒度分布の広がりを示す指標である  $[(d_{90}-d_{10})/\text{平均粒径}]$  が  $0.6$  以下であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質。

## 明 細 書

発明の名称：

非水系二次電池用正極活物質とその製造方法、ならびに該正極活物質を用いた非水系電解質二次電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、二次電池用正極活物質とその製造方法、ならびに該正極活物質を用いた非水系電解質二次電池に関する。

### 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の非水系電解質二次電池の開発が強く望まれている。また、ハイブリット自動車を始めとする電気自動車用の電池として高出力の二次電池の開発が強く望まれている。このような要求を満たす二次電池として、リチウムイオン二次電池がある。

リチウムイオン二次電池は、負極および正極と電解液等で構成され、負極および正極の活物質には、リチウムを脱離および挿入することの可能な材料が用いられている。

[0003] このようなりチウムイオン二次電池は、現在研究、開発が盛んに行われているところであるが、中でも、層状またはスピネル型のリチウム金属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級の高い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実用化が進んでいる。

[0004] これまで主に提案されている材料としては、合成が比較的容易なりチウム・コバルト複合酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) や、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 ( $\text{LiNiO}_2$ )、リチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物 ( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ )、マンガンを用いたリチウム・マンガン複合酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  を含有しているリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物などを挙げることができる。さらにリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合

酸化物に  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  を含有させた材料は、高容量が得られるエネルギー密度の高い材料として近年注目されている。

[0005] そのような材料の中で、上記要求を満たす性能を得るためには、均一で適度な粒径を有しかつ比表面積が高い複合酸化物が適している。

粒径が大きく比表面積が低い複合酸化物を使用すると、電解液との反応面積が十分に確保できず、電池として十分な容量が得られない。また、微粒子が含まれる粒度分布が広い複合酸化物を使用すると、電極内で粒子に掛かる電圧が不均一となり、充放電を繰り返すと該微粒子が選択的に劣化して、容量が低下するなどのサイクル劣化が生じやすくなるためである。

したがって、適度な粒径で粒度分布の均一な複合酸化物を製造することが必要であり、そのためには粒度分布の均一な複合水酸化物を用い、製造条件を最適化することが重要である。

特に、プラグインハイブリッド自動車や電気自動車といった大きな電流を使用する用途では、抵抗低減を狙い電解液との接触面積をふやすために粒度分布が小さい方がよい。

[0006] 上記複合水酸化物の製造法については、現在までに様々な提案がなされている。

たとえば特許文献1では、ニッケル・コバルト・マンガン塩水溶液とアルカリ金属水酸化物水溶液と、アンモニウムイオン供給体とをそれぞれ連続的または間欠的に反応系に供給し、反応系の温度を  $30 \sim 70^\circ\text{C}$  の範囲内の一定値にし、かつ pH を  $10 \sim 13$  の範囲内のほぼ一定値に保持した状態で進行させてニッケル・コバルト・マンガン複合水酸化物粒子を合成している。

[0007] また、特許文献2では、リチウム二次電池正極活物質を製造する方法において、反応槽を用い、前記物質の各構成元素の塩を水に溶解させて塩濃度を調節した複合金属塩水溶液、金属イオンと錯塩を形成する水溶性の錯化剤、及び水酸化リチウム水溶液をそれぞれ反応槽に連続供給して複合金属錯塩を生成させ、次いでこの錯塩を水酸化リチウムにより分解してリチウム共沈複合金属塩を析出させ、その錯塩の生成及び分解を槽内で循環させながら繰り返す。

返しリチウム共沈複合金属塩をオーバーフローさせて取り出すことにより、粒子形状が略球状であるリチウム共沈複合金属塩を合成している。

これらの方法は、密度の高い粒子を作製するには適しているが、粒子成長が十分に制御されているとは言えず、特に連続晶析法では粒度分布が正規分布となって広がりやすく、ほぼ均一な粒径の粒子を得るために適しているとは言いがたい。

[0008] また、特許文献3では、非水電解質電池用正極活物質の製造方法において、2種以上の遷移金属塩を含む水溶液または異なる遷移金属塩の2種以上の水溶液と、アルカリ溶液とを同時に反応槽に投入し、還元剤を共存させながらまたは不活性ガスを通気しながら共沈させることにより前駆体である水酸化物または酸化物を得る方法が提案されている。

この方法自体は、原子レベルでの固溶が不完全になることを抑制することを目的としており、粒径の制御を行なうものではないが、高密度で大きな粒径をもつ球状の水酸化物または酸化物を得ための装置が開示されている。この装置は、水溶液の混合物を下から上にフローさせ、結晶がある程度発達して比重が増加した結晶粒子は、沈降して下部の捕集部に到達するが、未発達結晶粒子は下部からフローされる溶液の力に押し戻され、下部に落ちないシステムとしたものである。

[0009] この装置は、生成した結晶を分級しながら回収して、大きな粒径の結晶粒子を得ようとするものであるが、均一な粒径の生成物を得るためには、製造条件を厳密に管理する必要があると思われ、工業的規模の生産においては問題となる可能性が高い。さらに、実施例において、得られた複合水酸化物、あるいは正極活物質の粒径分布に関して開示されておらず、効果についても不明である。

[0010] 一方、高容量化が可能な材料として、特許文献4では、JIS-Z8729により規定される色空間である $L^*a^*b$ 系表色系色座標が、 $0 < a < 10$ 、 $-1.2 < b < 20.0$ 、及び $0 < L < 30$ であり、かつ、組成式が $Li_wNi_xMn_yCo_zO_{2+\delta}$ で表され、 $1.1 < w < 1.5$ 、 $0.1 < x < 0.4$

、 $0.4 < y < 0.9$ 、 $0 < z < 0.2$ 、 $w + x + y + z = 2$ 、 $-0.2 < \delta < 0.2$ である非水電解質二次電池用正極活物質が提案されている。

この提案では、色空間である $L^*a^*b$ 系表色系色座標から、 $Mn$ の価数を間接的に評価し、色座標範囲を規定することで高い容量の正極活物質が得られるとしている。

しかしながら、電池特性に対して影響の大きい粉体物性については、何ら開示されていないため、優れた電池特性を有する正極活物質を提供するためには不十分である。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0011] 特許文献1：国際公開W02004/092073

特許文献2：特開平10-214624

特許文献3：特開2003-86182号公報

特許文献4：特開2010-146900

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明は上記問題点に鑑み、小粒径でかつ粒度分布が均一であり、電池に用いた場合の容量を大きくすることが可能な非水系二次電池用正極活物質を工業的な製造方法で提供すること、およびこのような正極活物質を用いた電気特性に優れた非水系電解質二次電池を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、上記課題を解決するため、リチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物の電池の容量に対する影響について鋭意研究したところ、特定のリチウム含有量と粒度分布が狭く小粒径のリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物を正極活物質として用いることで電池特性が大幅に改善されること、晶析工程で核生成と粒子成長を分離させて得られた粒度分布が狭く小粒径のニッケル・コバルト・マンガン複合水酸化物の特

定の比率でリチウム化合物と混合し焼成することで、上記リチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物が得られることを見出し、本発明の完成に至ったものである。

- [0014] すなわち、本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質における第1の発明は、一般式： $\text{Li}_{1+u}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_{2+\alpha}$  ( $0.40 \leq u < 0.60$  ( $z-x > 0.4$ の時  $z-x \leq u$ 、 $z < 0.6$ の時  $u \leq z$ )、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq z < 0.8$ 、 $0 < x+y$ 、 $x+y+z=1$ 、 $z-x < 0.6$ 、 $0.4 \leq \alpha < 0.6$ ) で表され、平均粒径が $3 \sim 7 \mu\text{m}$ であり、粒度分布の広がりを示す指標である $[(d_{90}-d_{10})/\text{平均粒径}]$ が $0.6$ 以下あることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質である。
- [0015] 本発明の第2の発明は、第1の発明における一般式を、 $u\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-u)\text{LiMO}_2$  (Mは、NiもしくはCoを必須とし、Ni、Co、Mnの少なくとも1種からなる) として表した場合、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3 : \text{LiMO}_2$ の比が $0.40 : 0.60 \sim 0.55 : 0.45$ であることが好ましい。
- [0016] また、本発明の第3の発明は、第2の発明における $\text{LiMO}_2$ 中に含まれるNi:Mnの比(Ni/Mn)が、 $0.8 \sim 1.2$ であり、第4の発明は、第1から第3の発明のいずれかの正極活物質は、2032型コイン電池の正極として用いられた場合、 $220\text{mAh/g}$ 以上の初期放電容量を示すことを特徴とするものである。
- [0017] 本発明の第5の発明は、一般式： $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_{2+\beta}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq z < 0.8$ 、 $0 < x+y$ 、 $x+y+z=1$ 、 $z-x < 0.6$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.5$ ) で表され、その平均粒径が $3 \sim 7 \mu\text{m}$ 、粒度分布の広がりを示す指標である $[(d_{90}-d_{10})/\text{平均粒径}]$ が $0.55$ 以下であるニッケル・コバルト・マンガン複合水酸化物粒子を得る第1工程と、そのニッケル・コバルト・マンガン複合水酸化物を $105 \sim 400^\circ\text{C}$ で熱処理する第2工程と、第2工程における熱処理後のニッケル・コバルト・マンガン複合水酸化物、またはニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物、もしくはそれらの混合物に、ニッケル、コバルト、マンガンの原子数

の和と、リチウムの原子数との比が、 $1 : 1.40 \sim 1.60$  ( $0.40 \leq u < 0.60$ ) となるように、リチウム化合物を加えて混合し、酸化性雰囲気中、 $800^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ の温度で焼成、解砕して、リチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物を得る第3工程とを有することを特徴とする本発明の第1～4の発明のいずれかの非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。

[0018] 本発明の第6の発明は、第5の発明における第1工程が、ニッケルの化合物の水溶液、またはコバルトとマンガンの化合物の水溶液、あるいはニッケルとコバルトとマンガンの化合物の水溶液、及びアンモニウムイオン供給体を含む水溶液を、反応槽内に供給して反応液とし、かつ水酸化ナトリウム水溶液を、反応槽内の反応液を所定のpHに保持するために添加量を調整して供給し、反応液のpHを液温 $25^{\circ}\text{C}$ 基準で $12.0 \sim 14.0$ に制御して核生成を行う核生成段階と、そのpHを液温 $25^{\circ}\text{C}$ 基準で $10.5 \sim 12.0$ の範囲で核生成段階より低くなるように制御して核生成段階において生成した核を成長させる粒子成長段階に分離して、ニッケル・コバルト・マンガン複合水酸化物粒子を得る晶析工程であることを特徴とするものである。

[0019] 本発明の第7の発明は、第6の発明における晶析工程において、予め液温 $25^{\circ}\text{C}$ 基準でpH値を $12 \sim 14$ に制御して生成させた核となる複合水酸化物粒子を種晶として反応液に添加した後、反応液のpHを液温 $25^{\circ}\text{C}$ 基準で $10.5 \sim 12.0$ に制御して、粒子を成長させることにより核生成段階と粒子成長段階を分離することを特徴とするものである。

[0020] 本発明の第8の発明は、第6及び第7の発明における晶析工程において、核生成後あるいは粒子成長段階の途中で、反応後の溶液の一部を反応槽外に排出することにより反応槽内の複合水酸化物粒子濃度を高めた後に、引き続き粒子成長を行うことを特徴とするものである。

[0021] 本発明の第9の発明は、第6から第8の発明における晶析工程において、核生成段階及び粒子成長段階の反応槽を酸化雰囲気に制御する工程と、粒子成長段階では反応槽内空間の酸素濃度を5%以下に制御する工程を組み合わせ

せて晶析反応を行うことを特徴とするものである。

[0022] 本発明の第10の発明は、第6から第9の発明における晶析工程において、その反応液の温度は、35℃以上60℃以下の任意の温度範囲に制御されることを特徴とし、第11の発明では、第6～第10の発明における晶析工程において、その反応液中のアンモニア濃度は、3～15 g/Lの範囲内の任意の一定値に保持されることを特徴とするものである。

[0023] 本発明の第12の発明は、第5～第11の発明における第3工程の焼成に際して、予め350℃～800℃の温度で仮焼を行うことを特徴とし、さらに第13の発明は、第5～第12の発明における第3工程の焼成の際の酸化性雰囲気、18容量%～100容量%の酸素を含有する雰囲気とすることを特徴とするものである。

[0024] 本発明の第14の発明は、第5～第13の発明におけるリチウム化合物が、水酸化リチウム又は炭酸リチウム、もしくはそれらの混合物であることを特徴とするものである。

[0025] 本発明の第15の発明は、第1から第4の発明のいずれかの非水系電解質二次電池用正極活物質を活物質とする正極を有することを特徴とする非水系電解質二次電池である。

### 発明の効果

[0026] 本発明により、平均粒径が3～7 μmの範囲で粒度分布が狭く単分散性である非水系二次電池用正極活物質が得られ、該正極活物質で電池を構成することにより放電容量の大きい非水系二次電池用正極活が得られる。また、その製造方法は、容易で大量生産にも適したものであり工業上極めて有用である。

### 図面の簡単な説明

[0027] [図1]実施例1において得られた正極活物質のSEM写真（観察倍率1000倍）である。

[図2]実施例1において得られた正極活物質の粒度分布を示す図である。

[図3]実施例において評価に用いたコインセルの断面図である。

## 発明を実施するための形態

[0028] 本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質および該正極活物質の製造方法について詳細に説明した後、本発明の非水系電解質二次電池を説明する。

### (1) 非水系電解質二次電池用正極活物質

本発明に係る非水系電解質二次電池用正極活物質は、一般式： $\text{Li}_{1+u}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_{2+\alpha}$  ( $0.40 < u < 0.60$ 、 $(z-x > 0.4$ の時  $z-x \leq u$ 、 $z < 0.6$ の時  $u \leq z$ )、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq z < 0.8$ 、 $0 < x+y$ 、 $x+y+z=1$ 、 $z-x < 0.6$ 、 $0.4 \leq \alpha < 0.6$ ) で表され、平均粒径が  $3 \sim 7 \mu\text{m}$  であり、粒度分布の広がりを示す指標である  $[(d_{90}-d_{10})/\text{平均粒径}]$  が  $0.6$  以下あることを特徴とするものである。

[0029] この一般式における原子数による  $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、および  $\text{Li}$  と  $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$  の合計の比（以下  $\text{Li}/\text{Me}$  比と記載することがある。）といった組成比が電池の初期放電容量に与える影響が大きく、組成比が上記一般式で表される場合に電池として高容量が得られる。これは該組成比によって、高容量に寄与する  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  のできる割合が変化するためと考えられる。

[0030] このような高容量が得られる理由は、以下のように推察される。

$\text{Li}$  が挿抜され充放電反応を起こす層状化合物である  $\text{LiMO}_2$  が周囲に存在することで、通常は  $\text{Li}$  の挿抜反応が起こりにくい  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  においても  $\text{Li}$  の挿抜反応が促進されて電池容量が増加する。したがって、理論容量的には  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の割合が多いほど放電容量は大きくなると考えられるが、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の割合が多くなり過ぎると、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の周囲に存在する  $\text{LiMO}_2$  が少なくなり、上記  $\text{Li}$  挿抜に対する促進効果が低下して不活性な  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  が増えることで、電池容量の低下を示す。また、上記促進効果を高めるためには、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  と  $\text{LiMO}_2$  の接触界面が多いことが有利であり、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  と  $\text{LiMO}_2$  が微細に混在する組織であることが好ましい。

[0031] この一般式において、 $\text{Li}$  過剰量を示す  $u$  が多くなることにより、 $\text{Li}_2\text{M}$

$\text{MnO}_3$ の存在が増加して電池の容量が増加する。このため、 $u$ は0.4以上とすることが必要であり、0.4未満になると $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ の存在が少なくなり十分な電池の容量が得られない。一方、 $u$ が0.6以上になると、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ の周囲に十分な量の $\text{LiMO}_2$ が存在しなくなるため十分な電池容量が得られない。

ここで、 $\text{Ni}$ に対する $\text{Mn}$ の過剰量、すなわち、 $z-x$ が0.4より大きい場合、 $u$ を $(z-x)$ 以上とする必要がある。 $u$ が $(z-x)$ 未満になると、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ の形成量が少なくなり、電池容量が低下する。また、 $\text{Mn}$ 量を示す $z$ が0.6未満の場合、 $\text{Li}$ 量が $\text{Mn}$ 量を超えると、 $\text{Mn}$ と $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ を形成しない過剰の $\text{Li}$ が増加するため、電池容量が低下する。

[0032]  $\text{Ni}$ および $\text{Co}$ は、少なくとも1種が必要であり、 $\text{Ni}$ 量を示す $x$ は $0 \leq x \leq 0.5$ であり、 $\text{Co}$ 量を示す $y$ は $0 \leq y \leq 0.5$ である。 $x$ および $y$ のいずれかが0.5を超えると $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ の形成量が少なくなり、電池容量が低下する。一方、 $x$ および $y$ の両方が0になると、 $\text{LiMO}_2$ が形成されずに電池容量が低下する。

$\text{Mn}$ 量を示す $z$ は、 $0.5 \leq z < 0.8$ であり、 $z$ が0.5未満になると、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ が十分に生成されなくなるとともに未反応の $\text{Li}$ が存在するようになるため電池特性が低下する。一方、 $z$ が0.8以上となるか、この $(x-z)$ が0.6以上となると、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ と $\text{LiMO}_2$ を形成するために必要な $\text{Li}$ が不足してしまうため、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ といったスピネル相が発生してしまい、電池特性が低下してしまう。

さらに一般式における $\alpha$ は、 $\text{O}$ （酸素）の過剰量を示す数値であり、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ と $\text{LiMO}_2$ を形成させるためには $u$ と同様の数値範囲とする必要がある。

[0033] 以上のように理論容量的には、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ の割合が多いほど放電容量は大きくなると考えられるが、本発明者らが上記組成比の電池容量に及ぼす影響を詳細に検討した結果、上記一般式を $u\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-u)\text{LiMO}_2$ （ $\text{M}$ は $\text{Ni}$ もしくは $\text{Co}$ を必須として $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ および $\text{Mn}$ の少なくとも

1種)として表した場合、 $\text{LiMO}_2$ を1に対して $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ が0.5程度の割合の時に放電容量が大きくなる傾向を示すとの知見を得た。

[0034] 特に、実質的に $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ の割合が0.5で、残りの層状化合物中のNiとMnの比が1:1になる組成が最も高容量を示す。層状化合物である $\text{LiMO}_2$ 中でNiとMnの比が1:1になる時には、Niが2価、Mnが4価を示して、平均3価となる。Ni(2価)とMn(4価)のペアが存在することで、通常は充放電に寄与しない $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ のLiが挿抜される反応をさらに起こしやすくしていると考えられる。したがって、上記正極活物質は、上記一般式を $u\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-u)\text{LiMO}_2$ として表した場合、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3 : \text{LiMO}_2$ の比が0.40:0.60~0.55:0.45であることが好ましい。また、該 $\text{LiMO}_2$ 中に含まれるNi:Mnの比(Ni/Mn)が、0.8~1.2であることが好ましい。

[0035] さらに、本発明の正極活物質は、上記一般式で表される複合酸化物の粒度特性も重要である。すなわち、平均粒径が3~7 $\mu\text{m}$ であり、粒度分布の広がりを示す指標である $[(d_{90}-d_{10})/\text{平均粒径}]$ が0.6以下であることにより、従来にない高エネルギー密度が達成される。

その粒度分布が広範囲になっている場合、平均粒径に対して粒径が非常に小さい微粒子や、平均粒径に対して非常に粒径の大きい粗大粒子が正極活物質に多く存在することになる。

そのため、本発明の正極活物質は組成的に熱安定性に優れた材料であるが、正極活物質中に微粒子が多い場合には、電池の正極中で微粒子の局所的な反応に起因して発熱する可能性があり熱安定性が低下する。また、微粒子が選択的に劣化するのでサイクル特性が悪化してしまう。

一方、粗大粒子が多く存在する場合には、上記複合酸化物は、元来、導電性の低い材料であるため、取り出せる放電容量は低下してしまう。

[0036] したがって、正極活物質の粒度分布の上記指標である $[(d_{90}-d_{10})/\text{平均粒径}]$ を0.6以下となるように制御すれば、該正極活物質を用いた電池では、高容量で、良好なサイクル特性を有するものとすることができる。

なお、粒度分布の広がりを示す指標〔 $(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}$ 〕において、 $d_{10}$ は、各粒径における粒子数を粒径が小さいほうから累積したときにおいて、その累積体積が全粒子の合計体積の10%となる粒径を意味している。また、 $d_{90}$ は、各粒径における粒子数を粒径が小さいほうから累積したときにおいて、その累積体積が全粒子の合計体積の90%となる粒径を意味している。

この平均粒径( $d_{50}$ )および $d_{90}$ 、 $d_{10}$ を求める方法は特に限定されないが、例えば、レーザー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。

[0037] 一方、平均粒径が $7\mu\text{m}$ を超えると、上記複合酸化物は、上記低導電性の影響により取り出せる放電容量は低下してしまう。また、平均粒径が $3\mu\text{m}$ 未満の場合には、正極を形成したときに粒子の充填密度が低下して正極の容積あたりの電池容量が低下する。

したがって、本発明の正極活物質を、上記粒度分布で、かつ、平均粒径が $3\sim 8\mu\text{m}$ 、好ましくは $3\sim 6\mu\text{m}$ となるように調整すれば、電池の正極に用いた場合、電池容量が大きく、優れた電池特性が得られる。

[0038] (2) 非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法

本発明に係る正極活物質の製造方法は、一般式 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_{2+\beta}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq z < 0.8$ 、 $0 < x + y$ 、 $x + y + z = 1$ 、 $z - x < 0.6$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.5$ )で表され、その平均粒径が $3\sim 7\mu\text{m}$ で、粒度分布の広がりを示す指標である〔 $(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}$ 〕が0.55以下であるニッケル・コバルト・マンガン複合水酸化物粒子を得る第1工程と、そのニッケル・コバルト・マンガン複合水酸化物を $105\sim 400^\circ\text{C}$ で熱処理する第2工程と、第2工程における熱処理後のニッケル・コバルト・マンガン複合水酸化物、またはニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物、或いは両者の混合物に、ニッケルとコバルトとマンガンとの原子数の和と、リチウムの原子数との比が $1 : 1.40\sim 1.60$ となるように、リチウム化合物を加えて混合し、酸化性雰囲気中、 $800^\circ\text{C}\sim$

1000℃の温度で焼成、解砕する、リチウム・ニッケル・コバルト・マンガ複合酸化物を得る第3工程を有することを特徴とするものである。

[0039] (2-a) 第1工程

本発明の製造方法における第1工程は、一般式  $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_{2+\beta}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq z < 0.8$ 、 $0 < x+y$ 、 $x+y+z=1$ 、 $z-x < 0.6$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.5$ ) で表され、その平均粒径が  $3 \sim 7 \mu\text{m}$  で、粒度分布の広がりを示す指標である  $[(d_{90}-d_{10})/\text{平均粒径}]$  が  $0.55$  以下であるニッケル・コバルト・マンガ複合水酸化物粒子を得る工程である。

[0040] この複合水酸化物粒子を得る方法は、特に限定されるものではないが、均質な組成で効率よく生産が可能な晶析法によって得ることが好ましい。通常、工業的に複合水酸化物を晶析法によって作製する場合は、連続晶析法が多く用いられる。この方法は組成の等しい複合水酸化物を大量にかつ簡便に作製できる方法である。しかしながら、この連続晶析法では、得られた生成物の粒度分布が比較的幅広い正規分布になりやすく、必ずしも粒径の揃った粒度分布が狭い粒子を得ることができないという課題がある。

幅広い正規分布を有する複合水酸化物粒子を、分級して粒度分布の狭い複合水酸化物を得ることも考えられるが、本発明の複合水酸化物粒子のような平均粒径では、使用可能な目開きの篩自体がなく、篩いによる分級は困難である。また、湿式サイクロンのような装置を用いても十分に狭い粒度分布に分級することはできず、工業的な分級方法では、粒径が均一で粒度分布が狭い複合水酸化物を得ることは困難である。

[0041] 本発明ではかかる問題を解決するため、核生成段階と粒子成長段階を明確に分離させ、核生成段階で生成した核を次の粒子成長段階で核から粒子を成長させる晶析工程を採用することで粒子径の均一化をはかり、粒度分布の狭い複合水酸化物を得るに至った。

したがって、本発明における第1工程に用いる晶析工程は、ニッケルまたはコバルト、あるいはニッケルおよびコバルトの両者と、マンガンの化合物

の水溶液、及びアンモニウムイオン供給体を含む水溶液を反応槽内に供給すると共に、水酸化ナトリウム水溶液を反応槽内の反応液を所定のpHに保持するために添加量を調整して供給し、この反応液のpHを液温25℃基準で12.0～14.0に制御して核生成を行う核生成段階と、pHを液温25℃基準で10.5～12.0の範囲で核生成段階より低くなるように制御して核生成段階で生成した核を、成長させる粒子成長段階とに分離して、第1工程におけるニッケル・コバルト・マンガン複合水酸化物粒子を得るものである。以下、各段階について詳細に説明する。

[0042] (核生成段階)

まず、易水溶性のニッケル化合物またはコバルト化合物、或いは、その両者と、マンガン化合物（以下、これらを後述の添加元素を含めて金属化合物と記載することがある）を、所定の割合で水に溶解してニッケル・コバルト・マンガン混合水溶液を作製する。

次いで、作製した混合水溶液と、アンモニウムイオン供給体を含む水溶液とを、攪拌している晶析反応槽内の反応液へ供給すると同時に、水酸化ナトリウム水溶液も供給する。

[0043] ここで、反応液のpHが液温25℃基準で12.0～14.0の範囲内で一定値となるように水酸化ナトリウム水溶液量を調節することで、反応液中にて生成した核はほとんど成長せず、上記複合水酸化物の微小な核を選択的に生成するものである。

[0044] そのpHが12.0未満では、粒子成長も同時に起こってしまうため、核の総数が不足するとともに粗大な粒径の粒子が発生してしまい、このような状態で核生成段階から次段階である粒子成長段階に移行させると、晶析工程で得られる複合水酸化物が粗大化するとともに粒度分布も広がりやすい。一方、pHが14.0を超えると、生成する核が微細になり過ぎ、反応液がゲル化して晶析が困難となる場合が生じてしまう。

[0045] さらに、そのpHは、一定値に制御されていることが好ましく、具体的には変動幅として±0.2で制御されることが好ましい。このpHの変動幅が

大きくなると、得られる上記核の総数が変動し、粒径の制御が困難になるため好ましくない。

また、粒度分布の良好な複合水酸化物粒子を得るためには、核生成段階で供給する金属化合物量を、全体量、すなわち複合水酸化物粒子を得るために供給する全金属化合物の0.1%から2%とすることが好ましく、1.5%以下とすることがより好ましい。

[0046] (粒子成長段階)

次に粒子成長段階では、新たな核形成を抑制して前工程の核生成段階で得られた核の粒子成長のみを生じさせることで、粒度分布の範囲が狭く粒径が均一な複合水酸化物粒子を得るものである。

このため粒子成長段階においては、反応液のpHを液温25℃基準で10.5～12.0の範囲内で一定値となるように制御する。またpHの制御は、水酸化ナトリウム水溶液量を調節することで行われる。すなわち、そのpHが12.0を超えると、新たな核生成を十分に抑制することができずに得られる粒子の粒度分布は広くなる。一方、pHが10.5未満では、アンモニアイオンによる金属化合物の溶解度が高く、析出せずに液中に残る金属イオンが増えるため好ましくない。また、金属硫酸塩を原料として使用した場合に粒子中に残るS（イオウ）分が多くなるため好ましくない。

[0047] そこで、粒子成長段階におけるpHも、核形成段階と同様に一定値に制御されることが好ましく、具体的には変動幅として±0.2で制御されることが好ましい。pHの変動幅が大きくなると、金属イオンの溶解度が変化するため、得られる複合水酸化物の粒度分布が広くなることがある。

なお、このpHが12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、核生成工程もしくは粒子成長工程のいずれかの条件とすることができる。すなわち、核生成段階のpHを12より高くして多量に核生成させた後、粒子成長段階でpHを12とすると、反応水溶液中に多量の核が存在するため、核の成長が優先して起こり、粒径分布が狭く比較的大きな粒径の水酸化物粒子が得られる。一方、反応水溶液

中に核が存在しない状態、すなわち、核生成段階においてpHを12とした場合、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を12より小さくすることで、生成した核が成長して良好な前記水酸化物粒子が得られる。

したがって、いずれの場合においても、粒子成長段階のpHを核生成段階のpH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を核生成工程のpH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。

[0048] 以下、核生成段階および粒子成長段階において共通した条件に関して説明する。

本発明の製造方法では、両段階において、金属イオンは核または複合水酸化物粒子となって晶出するので、反応液中の金属成分に対する液体成分の割合が増加する。このような状態では、見かけ上、供給する混合水溶液の濃度が低下したようになり、粒子成長段階において、複合水酸化物粒子が十分に成長しない可能性がある。したがって、核生成後あるいは粒子成長段階の途中で、反応液の一部を反応槽外に排出することにより反応液中の複合水酸化物粒子濃度を高めた後、引き続き粒子成長を行うことも可能である。

[0049] このような方法によって、混合水溶液の相対的な濃度が高い状態で複合水酸化物粒子を成長させることができるので、より粒子の粒度分布を狭めることができ、粒子密度も高めることができる。具体的には、反応液に対する混合水溶液等の供給および攪拌を停止して、核や複合水酸化物粒子を沈降させて、反応液の上澄み液を排出すればよい。

[0050] 核生成段階から粒子成長段階への移行は、たとえば、核生成が完了した反応液のpHを、粒子成長段階のpHに調整して引き続いて粒子成長を行うことができ、粒子成長段階への移行を迅速に行うことができる。このpHの調整は、一時的にアルカリ水溶液の供給を停止することで容易に行うことができるほか、金属化合物を構成する酸と同種の無機酸、例えば、硫酸塩の場合は硫酸を反応水溶液に添加することでも調整することができる。

[0051] 一方、粒子成長段階に適したpHおよびアンモニウムイオン濃度に調整された反応液が入った反応槽を準備しておき、この粒子成長段階用の反応槽に、別の反応槽で生成させた種晶となる核を含有する水溶液を添加して粒子成長段階を行ってもよい。

この場合、核生成段階と粒子成長段階の分離をより確実に行うことができるので、各段階における反応水溶液の状態を各段階に最適な条件とすることができる。とくに、粒子成長段階を開始する初期から、反応液のpHを最適な条件とすることができるため、より粒度分布の範囲が狭くかつ粒径が均一なものとすることができる。

[0052] 本発明の製造方法においては、晶析反応時の雰囲気制御も重要となる。

すなわち、晶析反応時の雰囲気を酸化性とする、核生成時や粒子成長時に複合水酸化物粒子中の金属元素の酸化が促進されるため、複合水酸化物二次粒子内部の構造に微小な空隙が生じる。したがって、核生成段階および粒子成長段階における雰囲気酸素濃度を制御する、あるいは粒子成長段階において酸化性雰囲気と非酸化性雰囲気のそれぞれにさらす時間帯を組み合わせることにより、複合水酸化物粒子の空隙の割合を変化させて緻密性を制御することが可能である。

[0053] 上記反応液中のアンモニア濃度は、3～15 g/Lの範囲内の一定値に保持されることが好ましい。アンモニア濃度が3 g/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ないため、整った水酸化物粒子の形成が成り立たず、核生成段階ではゲル状の核が生成しやすい。このため粒度分布も広がりやすい。一方、アンモニア濃度が15 g/Lを超えると水酸化物が緻密に形成されるため、最終的に得られる非水系電解質二次電池用正極活物質も緻密な構造になり、比表面積が低くなってしまうため好ましくない。

さらに、そのアンモニア濃度は、一定値に制御されることが好ましく、具体的には変動幅として±2.5 g/Lで制御されることが好ましい。このアンモニア濃度が変動すると、金属イオンの溶解度が変動し、均一な水酸化物粒子が形成されないことがある。

なお、アンモニウムイオン供給体はとくに限定されないが、例えば、アンモニア、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム、フッ化アンモニウムなどを使用することができる。

[0054] また、反応液の温度は35℃～60℃に設定することが好ましい。35℃未満では、供給する金属イオンの溶解度が十分に得られず、核発生が起こりやすく制御が難しくなる。また、60℃を越えるとアンモニアの揮発が促進されることにより錯形成するためのアンモニアが不足し、上記と同様に金属イオンの溶解度が減少しやすくなるため好ましくない。

[0055] 複合水酸化物粒子の粒径は、核生成段階における核の総数によって制御することが可能であり、前記核の総数は、核生成段階における反応液のpHやアンモニア濃度及び供給される混合水溶液中の金属成分の量によって制御できる。すなわち、核生成時のpHを高pH側とすることにより、あるいは核生成時間を長くして添加する金属化合物量を増やすことで、核生成数を多くすることができる。これにより、粒子成長段階を同条件とした場合でも複合水酸化物粒子の粒径を小さくできる。一方、逆に核生成数が少なくするように制御すれば、複合水酸化物粒子の粒径を大きくすることができる。

また、複合水酸化物粒子の粒径は、粒子成長段階に添加する金属化合物量により制御できる。所望の粒径に成長するまで粒子成長段階を継続して金属化合物を添加すれば、所望の粒径を有する複合水酸化物粒子を得ることができる。

[0056] その添加する金属化合物として、電池特性を改善するための添加元素の化合物水溶液を必要に応じて供給することができる。その化合物水溶液を混合水溶液に添加すると析出物が生成する場合には、化合物水溶液と混合水溶液を個別に、かつ同時に反応液に供給する。また、得られる複合水酸化物の各金属の組成比は、各水溶液に含有される金属成分の組成比と一致するため、所望の金属成分の組成比となるように各水溶液に溶解させる金属化合物量を調整すればよい。用いる金属化合物は、水溶性の化合物を用いることができ、硝酸塩、硫酸塩、塩酸塩等が挙げられる。例えば、硫酸ニッケル、硫酸コ

バルト、硫酸マンガンが好ましく用いられる。

- [0057] 混合水溶液の濃度は、金属化合物の合計で  $1 \sim 2.2 \text{ mol/L}$  とすることが好ましい。混合水溶液の濃度が  $1 \text{ mol/L}$  未満でも複合水酸化物粒子を晶析反応させることは可能であるが、反応槽当たりの晶析物量が少なくなるために生産性が低下して好ましくない。一方、混合水溶液の濃度が  $2.2 \text{ mol/L}$  を超えると、常温での飽和濃度を超えるため、結晶が再析出して設備の配管を詰まらせるなどの危険がある。

また、金属化合物は、必ずしも混合水溶液として反応槽に供給しなくてもよく、反応水溶液中における金属化合物の合計の濃度が上記範囲となるように、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。

- [0058] 以上述べてきた核生成段階と粒子成長段階を分離する製造方法では、反応が完了するまで生成物を回収しない方式の装置を用いる。例えば、攪拌機が設置された通常に用いられるバッチ反応槽などである。かかる装置を採用すると、一般的なオーバーフローによって生成物を回収する連続晶析装置のように成長中の粒子がオーバーフロー液と同時に回収されるという問題が生じないので、粒度分布が狭く粒径の揃った粒子を得ることができる。

- [0059] また、晶析反応時の雰囲気制御する場合には、密閉式の装置などの雰囲気制御可能な装置であることが好ましい。このような装置を用いることにより、核生成段階や粒子成長段階で上記金属元素の酸化を容易に制御することができる。

使用する混合溶液、アンモニウムイオン供給体を含む水溶液、および水酸化ナトリウム水溶液は、流量制御が可能なポンプ等で供給すればよい。また、アンモニウムイオン供給体を含む水溶液および水酸化ナトリウム水溶液は、一般的なイオンメーター、pH計によって反応液を測定しながら供給量を調整する。

- [0060] 以上説明してきたような製造方法によって、所望の組成および粒度を有するニッケル・コバルト・マンガン複合水酸化物粒子を得ることができる。そ

の複合水酸化物粒子に含有される金属元素の組成比は、後工程によってもほぼ変化することがない。したがって、複合水酸化物粒子と最終的に得ようとする正極活物質の組成比は実質的に同じにすることで、電池に用いた場合の特性が良好な正極活物質を獲ることができる。

[0061] また、平均粒径も後工程によってもほぼ変化することがないため、最終的に得ようとする正極活物質と同等の範囲、すなわち  $3 \sim 7 \mu\text{m}$  とすればよい。一方、粒度分布の広がりを示す指標である  $[(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}]$  は、後工程である焼成等により若干悪化する場合がある。このため、複合水酸化物に対する指標は、正極活物質より若干向上させておく必要があり、 $0.55$  以下とすればよい。

[0062] (2-b) 第2工程

第2工程は、第1工程で得られたニッケル・コバルト・マンガン複合水酸化物粒子を、 $105^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$  で熱処理する工程である。

この工程によって、複合水酸化物粒子中の残留水分を除去して減少させることができる。また、複合水酸化物粒子を複合酸化物粒子に転換することができるので、得られる正極活物質中の金属の原子数やリチウムの原子数の割合がばらつくことを防ぐことができる。

なお、こ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、必ずしも全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。したがって、第2工程では、複合水酸化物または複合酸化物、もしくはそれらの混合物が得られる。

[0063] この熱処理は、水分除去と複合酸化物粒子に転換することが目的であるため、酸化性雰囲気であればよいが、十分な流量を有した空気雰囲気中で行うことが容易であり好ましい。その熱処理温度が  $105^\circ\text{C}$  未満では、熱処理に長時間を要するため工業的に適当でないばかりか残留水分を十分に除去できない。一方、熱処理温度が  $400^\circ\text{C}$  を超えても電池の特性向上に寄与しないため無駄である。

また、熱処理時間はとくに制限されないが、1時間未満では複合水酸化物

粒子中の残留水分の除去が十分に行われない場合があるため、1時間以上が好ましく、5～15時間がより好ましい。

[0064] この熱処理に用いる設備は、特に限定されるものではなく、空気気流中で加熱できるものであれば良く、送風乾燥器、ガス発生がない電気炉が好適に使用できる。

[0065] (2-c) 第3工程

第3工程は、第2工程で得られた複合水酸化物または複合酸化物、もしくはそれらの混合物と、リチウム化合物とを混合し、得られた混合物を酸化性雰囲気中800～1000℃で焼成する工程である。

リチウム化合物との混合は、得られるリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物中のニッケル、コバルトおよびマンガンの原子数の和(Me)とリチウム(Li)の原子数との比(Li/Me)が、1.40～1.60(0.40≤u<0.60)となるように混合する。焼成前後でのLi/Me比はほぼ一致するため、この混合物とリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物のLi/Me比を同等とすることで、優れた電池特性を有する正極活物質を獲ることができる。

[0066] このリチウム化合物は、特に限定されるものではないが、水酸化リチウム、炭酸リチウムのいずれか、もしくは、その混合物を好適に用いることができる。取り扱いの容易さ、品質の安定性を考慮すると、炭酸リチウムを用いることがより好ましい。

このような熱処理を施されるニッケル・コバルト・マンガン複合水酸化物とリチウム化合物は、焼成前に十分混合しておくことが好ましい。その混合が不十分な場合には、個々の粒子間でLi/Meがばらつき、十分な電池特性が得られない間等の問題が生じる可能性がある。

混合には、一般的な混合機を使用することができ、例えばシェーカーミキサーやレーディゲミキサー、ジュリアミキサー、Vブレンダーなどを用いることができ、熱処理された粒子の形骸が破壊されない程度でリチウム化合物と十分に混合してやればよい。

- [0067] この焼成における焼成温度が800℃未満であると、熱処理された粒子中へのリチウムの拡散が十分でなく、余剰のリチウムと未反応のニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物が残る、あるいはMnスピネル相が残留し、結晶構造が十分整わない。一方、焼成温度が1000℃を超えるとリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物粒子間で激しく焼結が生じるとともに、異常粒成長を生じることから粒子が粗大となり、球状二次粒子の形態を保持できなくなる。
- [0068] さらに、本発明の温度範囲以外のいずれの条件で焼成を行なった場合でも、電池容量が低下する。したがって、焼成温度を800～1000℃とすることで、電池に用いた場合に良好な特性が発揮されるリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物を得ることができる。
- この焼成時間は、1時間以上とすることが好ましく、より好ましくは、5～15時間である。1時間未満では、リチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物の生成が十分に行われなことがある。
- [0069] また、この焼成に際して、焼成前に焼成温度より低い350～800℃の温度に1～10時間程度保持して仮焼した後、引き続いて800～1000℃で焼成することが好ましい。これは水酸化リチウムもしくは炭酸リチウムの融点付近あるいは反応温度付近で保持することにより、リチウムの拡散を十分に行ない、均一なリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物を得ることができるからである。
- [0070] その焼成雰囲気は、酸化性雰囲気とするが、酸素濃度が18～100容量%の雰囲気とすることが好ましい。すなわち、大気～酸素雰囲気中に行なうことが好ましい。コスト面を考慮すると、空気気流中に行なうことが、特に好ましい。酸素濃度が18容量%未満であると、酸化が十分でなく、リチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物の結晶性が十分でない場合がある。
- [0071] 焼成に用いられる炉は、特に限定されるものではなく、大気～酸素雰囲気中で加熱できるものであればよいが、ガス発生がない電気炉が好ましく、バツ

チ式あるいは連続式の炉が用いられる。

[0072] この焼成後に解砕して、非水系電解質二次電池用正極活物質を得る。

この解砕は、本発明の範囲内の焼成温度で焼成した場合、リチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物粒子間に激しい焼結は生じないが、二次粒子間の焼結ネッキング等が生じる場合があるため、解砕することで該焼結ネッキング等が解消されて良好な粒度分布を有する正極活物質が得られる。なお、解砕とは、焼結ネッキング等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、二次粒子をほとんど破壊することなく二次粒子を分離させて凝集体をほぐす操作のことである。

[0073] (3) 非水系電解質二次電池

本発明の非水系電解質二次電池は、正極、負極および非水系電解液などからなり、一般の非水系電解質二次電池と同様の構成要素により構成される。なお、以下に説明する実施形態は例示に過ぎず、本発明の非水系電解質二次電池は、本明細書に記載されている実施形態を基に、当業者の知識に基づいて種々の変更、改良を施した形態で実施することができる。また、本発明の非水系電解質二次電池は、その用途を特に限定するものではない。

[0074] (3-a) 正極

前述のように得られた非水系電解質二次電池用正極活物質を用いて、例えば、以下のようにして、非水系電解質二次電池の正極を作製する。

まず、粉末状の正極活物質、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、粘度調整などの目的の溶剤を添加し、これ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、非水系電解質二次電池の性能を決定する重要な要素となる。溶剤を除いた正極合材の固形分を100質量部とした場合、一般の非水系電解質二次電池の正極と同様、正極活物質の含有量を60～95質量部とし、導電材の含有量を1～20質量部とし、結着剤の含有量を1～20質量部とすることが望ましい。

[0075] 得られた正極合材ペーストを、例えば、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、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。このシート状の正極は、目的とする電池に応じて適当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。ただし、正極の作製方法は、前記例示のものに限られることなく、他の方法によってもよい。

- [0076] 正極の作製に当たって、導電材としては、例えば、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛および膨張黒鉛など）や、アセチレンブラックやケッチェ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。

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、例えば、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、セルロース系樹脂およびポリアクリル酸を用いることができる。

必要に応じ、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。溶剤としては、具体的には、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。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ができる。

- [0077] （3-b）負極

負極には、金属リチウムやリチウム合金など、あるいは、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。

- [0078] 負極活物質としては、例えば、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、および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、P V D F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。

[0079] (3-c) セパレータ

正極と負極との間には、セパレータを挟み込んで配置する。

このセパレータは、正極と負極とを分離し、電解質を保持するものであり、ポリエチレンやポリプロピレンなどの薄い膜で、微少な孔を多数有する膜を用いることができる。

[0080] (3-d) 非水系電解液

非水系電解液は、支持塩としてのリチウム塩を有機溶媒に溶解したものである。

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、また、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。

支持塩としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、およびそれらの複合塩などを用いることができる。

さらに、非水系電解液は、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。

[0081] (3-e) 電池の形状、構成

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

いずれの形状を採る場合であっても、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、非水系電解液を含浸させ、

正極集電体と外部に通ずる正極端子との間、および、負極集電体と外部に通ずる負極端子との間を、集電用リードなどを用いて接続し、電池ケースに密閉して、非水系電解質二次電池を完成させる。

[0082] (3-f) 特性

本発明の正極活物質を用いた非水系電解質二次電池は、たとえば2032型コイン電池とした場合、220mAh/g以上の高い初期放電容量が得られる。また、従来のリチウム・コバルト系酸化物あるいはリチウム・ニッケル系酸化物の正極活物質との比較においても熱安定性は同等程度で、安全性においても問題ないといえる。

## 実施例

[0083] 以下、本発明の実施例および比較例について、詳述する。

### 実施例 1

[0084] (共沈殿工程)

まず、反応槽内に純水を半分の量まで入れて攪拌しながら、窒素ガスを流通させ反応槽内の酸素濃度を低下させ、槽内温度を40℃に設定し、純水に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加えて、液のpHを液温25℃基準で(pHは全て液温25℃基準で調整)12.8に、液中アンモニア濃度を10g/Lに調節して反応液を調製した。ここに、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸マンガン(金属元素モル比でNi:Co:Mn=2:1:7)を純水に溶かして得た1.8mol/Lの水溶液(混合水溶液A)と、上記アンモニア水および水酸化ナトリウム水溶液を一定速度で加えていき、pH値を12.8(核生成pH)に制御しながら2分30秒間晶析を行った。

[0085] その後、pHが11.6(核成長pH)になるまで、その水酸化ナトリウム水溶液の供給のみを一時停止し、pHの値として11.6に到達した後、再度水酸化ナトリウム水溶液の供給を再開した。次いで、pHを11.6に制御したまま、2時間晶析を継続し、反応槽内が満水になったところで晶析を停止し攪拌を止めて静置することで、生成物の沈殿を促した。上澄み液を

半量抜き出したのちに、晶析を再開した。さらに2時間晶析を行った後（計4時間）、晶析を終了させて、生成物を水洗、濾過、乾燥させた。

以上、述べた方法により、 $\text{Ni}_{0.20}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.70}\text{OH})_{2+\beta}$  ( $0 \leq \beta \leq 0.5$ ) で表される複合水酸化物を得た。

[0086] （熱処理、焼成工程）

得られた複合水酸化物を大気雰囲気中150℃で12時間熱処理した後、 $\text{Li}/\text{Me}=1.5$  となるように炭酸リチウムを秤量し、シェーカーミキサー装置（ウィリー・エ・パッコーフェン（WAB）社製TURBULA Type T2C）を用いて、その熱処理した複合水酸化物と炭酸リチウムを十分に混合した混合物を得た。この混合物を空気（酸素：21容量%）気流中にて900℃で10時間焼成し、さらに解砕して非水系電解質二次電池用正極活物質を得た。

[0087] 得られた非水系電解質二次電池用正極活物質を、X線回折（XRD）装置により結晶構造を確認したところ、XRDパターンから $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ と $\text{LiMO}_2$ の存在が確認された。なお、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ と $\text{LiMO}_2$ の割合は、組成から算出すると0.5：0.5となる。

得られた複合水酸化物および非水系電解質二次電池用正極活物質の平均粒径、および $[(d_{90}-d_{10})/\text{平均粒径}]$  値、初期放電容量値を表1に、正極活物質のSEM（日本電子株式会社製走査電子顕微鏡JSM-6360LA）観察結果を図1に示す。

なお、平均粒子径測定は、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置（日機装株式会社製、マイクロトラックHRA）により測定し、その粒度分布測定結果を図2に示す。

[0088] （電池評価）

得られた非水系電解質二次電池用正極活物質の評価は、以下のように電池を作製し、充放電容量を測定することで行なった。

非水系電解質二次電池用正極活物質52.5mg、アセチレンブラック15mg、およびポリテトラフッ化エチレン樹脂（PTFE）7.5mgを混

合し、 $100\text{ MPa}$ の圧力で直径 $11\text{ mm}$ 、厚さ $100\text{ }\mu\text{ m}$ にプレス成形して図3に示す正極1（評価用電極）を作製した。その作製した正極1を真空乾燥機中 $120^{\circ}\text{C}$ で12時間乾燥した。そして、この正極1を用いて2032型コイン電池Bを、露点が $-80^{\circ}\text{C}$ に管理されたAr雰囲気グローブボックス内で作製した。

[0089] 負極2には、直径 $17\text{ mm}$ 厚さ $1\text{ mm}$ のLi金属を用い、電解液には、 $1\text{ M}$ のLiPF<sub>6</sub>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3：7混合液（富山薬品工業株式会社製）を用いた。セパレータ3には膜厚 $25\text{ }\mu\text{ m}$ のポリエチレン多孔膜を用いた。また、コイン電池Bは、ガスケット4とウェーブワッシャー（図示せず）を有し、正極缶5と負極缶6とでコイン状の電池に組み立てられた。

[0090] 作製したコイン電池（B）は、組立てから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 $0.1\text{ mA/cm}^2$ としてカットオフ電圧が $4.8\text{ V}$ となるまで充電して、1時間の休止後、カットオフ電圧が $2.0\text{ V}$ 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なって初期放電容量を評価した。

また、耐久特性を測定するために、 $3.0\text{ V}$ から $4.6\text{ V}$ の電圧範囲で、1時間で充電が終了する電流密度および温度 $40^{\circ}\text{C}$ の条件下で充放電サイクルを200サイクル繰り返し、初期とサイクル後の放電容量比より容量維持率を算出した。

充放電容量の測定には、マルチチャンネル電圧／電流発生器（株式会社富士通アクセス製）を用いた。

初期充放電試験の結果、得られた非水系電解質二次電池用正極活物質を用いた二次電池の初期放電容量は $268.9\text{ mAh/g}$ であった。また、200サイクル後の容量維持率は73%であった。

## 実施例 2

[0091] Li／Me比を1.41とした以外は、実施例1と同様にして非水系電解

質二次電池用正極活物質を得るとともに評価した。

得られた非水系電解質二次電池用正極活物質のNi、Co、Mnの組成比、Li/Mn比、組成から算出された $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ と $\text{LiMO}_2$ の割合、および初期放電容量、容量維持率を表1に示す。

### 実施例 3

[0092] Li/Mn比を1.55とした以外は、実施例1と同様にして非水系電解質二次電池用正極活物質を得るとともに評価した。

得られた非水系電解質二次電池用正極活物質のNi、Co、Mnの組成比、Li/Mn比、組成から算出された $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ と $\text{LiMO}_2$ の割合、および初期放電容量、容量維持率を表1に示す。

### 実施例 4

[0093] 組成をモル比でNi : Co : Mn = 1 : 3 : 6と変更した以外は、実施例1と同様にして非水系電解質二次電池用正極活物質を得るとともに評価した。

得られた非水系電解質二次電池用正極活物質のNi、Co、Mnの組成比、Li/Mn比、組成から算出された $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ と $\text{LiMO}_2$ の割合、および初期放電容量、容量維持率を表1に示す。

### 実施例 5

[0094] 組成をモル比でNi : Co : Mn = 3 : 1 : 6と変更した以外は、実施例1と同様にして非水系電解質二次電池用正極活物質を得るとともに評価した。

得られた非水系電解質二次電池用正極活物質のNi、Co、Mnの組成比、Li/Mn比、組成から算出された $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ と $\text{LiMO}_2$ の割合、および初期放電容量、容量維持率を表1に示す。

### 実施例 6

[0095] 組成をモル比でNi : Co : Mn = 4 : 1 : 5と変更した以外は、実施例1と同様にして非水系電解質二次電池用正極活物質を得るとともに評価した。

。

得られた非水系電解質二次電池用正極活物質のNi、Co、Mnの組成比、Li/Me比、組成から算出された $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ と $\text{LiMO}_2$ の割合、および初期放電容量、容量維持率を表1に示す。

[0096] (比較例1)

Li/Me比を1.3とした以外は、実施例1と同様にして非水系電解質二次電池用正極活物質を得るとともに評価した。

得られた非水系電解質二次電池用正極活物質のNi、Co、Mnの組成比、Li/Me比、組成から算出された $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ と $\text{LiMO}_2$ の割合、および初期放電容量を表1に示す。なお、初期放電容量が低いため、容量維持率は測定しなかった。

[0097] (比較例2)

Li/Me比を1.6とした以外は、実施例1と同様にして非水系電解質二次電池用正極活物質を得るとともに評価した。

得られた非水系電解質二次電池用正極活物質のNi、Co、Mnの組成比、Li/Me比、組成から算出された $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ と $\text{LiMO}_2$ の割合、および初期放電容量を表1に示す。なお、初期放電容量が低いため、容量維持率は測定しなかった。

[0098] (比較例3)

組成をモル比でNi:Co:Mn=5:1:4と変更した以外は、実施例1と同様にして非水系電解質二次電池用正極活物質を得るとともに評価した。

。

得られた非水系電解質二次電池用正極活物質のNi、Co、Mnの組成比、Li/Me比、組成から算出された $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ と $\text{LiMO}_2$ の割合、および初期放電容量を表1に示す。未反応のLiが余るLi過剰の組成であるため、容量維持率は測定しなかった。

[0099] (比較例4)

組成をモル比でNi:Co:Mn=1:2:7と変更した以外は、実施例

1と同様にして非水系電解質二次電池用正極活物質を得るとともに評価した。

得られた非水系電解質二次電池用正極活物質のNi、Co、Mnの組成比、Li/Me比、組成から算出された $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ と $\text{LiMO}_2$ の割合、および初期放電容量を表1に示す。なお、スピネル相が発生したため、容量維持率は測定しなかった。

[0100] (比較例5)

組成をモル比でNi : Co : Mn = 1 : 1 : 8と変更した以外は、実施例1と同様にして非水系電解質二次電池用正極活物質を得るとともに評価した。

得られた非水系電解質二次電池用正極活物質のNi、Co、Mnの組成比、Li/Me比、組成から算出された $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ と $\text{LiMO}_2$ の割合、および初期放電容量を表1に示す。なお、スピネル相が発生したため、容量維持率は測定しなかった。

[0101] (比較例6)

焼成温度を1050℃にした以外は、実施例1と同様にして非水系電解質二次電池用正極活物質を得るとともに評価した。得られた非水系電解質二次電池用正極活物質のNi、Co、Mnの組成比、Li/Me比、組成から算出された $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ と $\text{LiMO}_2$ の割合、初期放電容量、および200サイクル後の容量維持率を表1に示す。

[0102] (比較例7)

核生成段階においてpHを14.5(核生成pH)に制御しながら4分間晶析を行った以外は、実施例1と同様にして非水系電解質二次電池用正極活物質を得るとともに評価した。得られた非水系電解質二次電池用正極活物質のNi、Co、Mnの組成比、Li/Me比、組成から算出された $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ と $\text{LiMO}_2$ の割合、初期放電容量、および200サイクル後の容量維持率を表1に示す。

[0103] (比較例8)

pHを12.0一定（核生成段階なし）とし、合計の晶析時間を3時間とした以外は、実施例1と同様にして非水系電解質二次電池用正極活物質を得るとともに評価した。得られた非水系電解質二次電池用正極活物質のNi、Co、Mnの組成比、Li/Me比、組成から算出された $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ と $\text{LiMO}_2$ の割合、初期放電容量、および200サイクル後の容量維持率を表1に示す。

[0104]（比較例9）

攪拌機とオーバーフローパイプを備えた34Lの円筒形反応槽を用いて、上記混合水溶液Aを $30\text{ cm}^3/\text{分}$ 、25%アンモニア水を $3\text{ cm}^3/\text{分}$ の流量にて反応槽に添加しながらpHを11.5～12.0に制御し、反応槽内が定常状態になった後、オーバーフローパイプより複合水酸化物粒子を連続的に採取したこと、採取した複合水酸化物粒子を湿式サイクロン（ハイドロサイクロン、日本化学機械製造（株）製、NHC-1）を用いて、供給圧力を上げて粗粉を除去した後、再度、供給圧力を下げて微粒を除去したこと以外は、実施例1と同様にして非水系電解質二次電池用正極活物質を得ると共に評価した。

得られた非水系電解質二次電池用正極活物質のNi、Co、Mnの組成比、Li/Me比、組成から算出された $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ と $\text{LiMO}_2$ の割合、初期放電容量、および200サイクル後の容量維持率を表1に示す。

[0105]

[表1]

|      | Ni:Co:Mn<br>比 | 平均粒径<br>[ $\mu\text{m}$ ] | $(d_{90}-d_{10})$<br>／平均粒径 | Li/Me<br>比 | $\text{Li}_2\text{MnO}_3:\text{LiMO}_2$<br>比 | 初期放電容量<br>[ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ] | 容量維持率<br>[%] |
|------|---------------|---------------------------|----------------------------|------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------|
| 実施例1 | 2:1:7         | 4.4                       | 0.46                       | 1.5        | 0.5:0.5                                      | 269                                          | 73.1         |
| 実施例2 | 2:1:7         | 4.3                       | 0.46                       | 1.41       | 0.41:0.59                                    | 235                                          | 72.6         |
| 実施例3 | 2:1:7         | 4.5                       | 0.46                       | 1.55       | 0.55:0.45                                    | 231                                          | 72.6         |
| 実施例4 | 1:3:6         | 5.4                       | 0.52                       | 1.5        | 0.5:0.5                                      | 269                                          | 71.6         |
| 実施例5 | 3:1:6         | 4.5                       | 0.47                       | 1.5        | 0.5:0.5                                      | 238                                          | 72.1         |
| 実施例6 | 4:1:5         | 4.2                       | 0.46                       | 1.5        | 0.5:0.5                                      | 236                                          | 71.8         |
| 比較例1 | 2:1:7         | 4.4                       | 0.46                       | 1.3        | 0.3:0.5                                      | 157                                          | —            |
| 比較例2 | 2:1:7         | 4.4                       | 0.46                       | 1.6        | 0.6:0.4                                      | 145                                          | —            |
| 比較例3 | 5:1:4         | 4.3                       | 0.47                       | 1.5        | 未反応Li余り                                      | 215                                          | —            |
| 比較例4 | 1:2:7         | 4.4                       | 0.49                       | 1.5        | $\text{Li}^+$ 相発生                            | 65                                           | —            |
| 比較例5 | 1:1:8         | 4.4                       | 0.49                       | 1.5        | $\text{Li}^+$ 相発生                            | 41                                           | —            |
| 比較例6 | 2:1:7         | 9.8                       | 0.65                       | 1.5        | 0.5:0.5                                      | 184                                          | 55.9         |
| 比較例7 | 2:1:7         | 2.8                       | 0.48                       | 1.5        | 0.5:0.5                                      | 275                                          | 62.5         |
| 比較例8 | 2:1:7         | 2.9                       | 0.62                       | 1.5        | 0.5:0.5                                      | 268                                          | 63.2         |
| 比較例9 | 2:1:7         | 6.5                       | 0.65                       | 1.5        | 0.5:0.5                                      | 233                                          | 59.6         |

[0106] 表1より、本発明の組成比、粒度分布を有する実施例は高い初期放電容量を示すことがわかる。一方Li/Me比が低い比較例1およびLi/Me比が高い比較例2は、いずれも組成から算出された $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ と $\text{LiMO}_2$ の割合が本発明の範囲外であり、初期放電容量が低い。

また、Mn量が少ない比較例3では、初期放電容量は比較例1比較例2より高いが、未反応のLiが存在するため熱安全性に問題がある。さらに、Ni量に対するMn量が多い比較例4およびMnの絶対量が多い比較例5は、スピネル相が発生して、初期放電容量が大幅に低下している。

[0107] 平均粒径が $3\mu\text{m}$ 未満と細かい比較例7、8では、その粒度分布に関わらず、反応面積が増えるため放電容量は取り出せるが、サイクルに伴う容量劣

化が大きくなることがわかる。さらに、平均粒径は $6.5\mu\text{m}$ と本発明内にあるが、粒度分布が広い比較例9でも、粒子サイズの違いによる反応ムラにより、細かい粒子が先に劣化して行き、サイクルに伴う容量劣化が大きくなることがわかる。

### 産業上の利用可能性

[0108] 本発明の非水系二次電池は、高容量の優れた電気特性を有することから、最近の携帯電話やノート型パソコンなどの携帯電子機器などの高エネルギー密度が要求される小型電源装置として好適である。

また、本発明の非水系二次電池は、優れた安全性を有することから、純粋に電気エネルギーで駆動される電気自動車、ガソリンエンジンやディーゼルエンジンなどの燃焼機関と併用するハイブリッド自動車もしくはプラグインハイブリッド自動車などの大型電源装置としても好適に用いることができる。

### 符号の説明

- [0109]
- |   |           |
|---|-----------|
| 1 | 正極（評価用電極） |
| 2 | Li金属負極    |
| 3 | セパレータ     |
| 4 | ガスケット     |
| 5 | ウェーブワッシャー |

## 請求の範囲

- [請求項1] 非水系電解質二次電池用正極活物質であって、  
 一般式： $\text{Li}_{1+u}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_{2+\alpha}$  ( $0.40 \leq u < 0.60$ 、 $(z-x > 0.4$ の時  $z-x \leq u$ 、 $z < 0.6$ の時  $u \leq z$ )、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq z < 0.8$ 、 $0 < x+y$ 、 $x+y+z=1$ 、 $z-x < 0.6$ 、 $0.4 \leq \alpha < 0.6$ ) で表され、  
 平均粒径が3～7  $\mu\text{m}$ であり、  
 粒度分布の広がりを示す指標である  $[(d_{90}-d_{10})/\text{平均粒径}]$  が0.6以下であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項2] 前記一般式を、 $u\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-u)\text{LiMO}_2$  (Mは、NiもしくはCoを必須とし、Ni、Co、Mnの少なくとも1種からなる) として表した場合、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3 : \text{LiMO}_2$ の比が0.40 : 0.60～0.55 : 0.45であることを特徴とする請求項1に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項3] 前記 $\text{LiMO}_2$ 中に含まれるNi : Mnの比 (Ni/Mn) が、0.8～1.2であることを特徴とする請求項2に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項4] 正極活物質として2032型コイン電池に用いた場合、220mAh/g以上の初期放電容量を有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法であって、  
 一般式 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_{2+\beta}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq z < 0.8$ 、 $0 < x+y$ 、 $x+y+z=1$ 、 $z-x < 0.6$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.5$ ) で表されるニッケル・コバルト・マンガン複合水酸化物であって、平均粒径が3～7  $\mu\text{m}$ であり、粒度分

布の広がりを示す指標である  $[(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}]$  が 0.

55 以下であるニッケル・コバルト・マンガン複合水酸化物粒子を得る第 1 工程と、

前記ニッケル・コバルト・マンガン複合水酸化物を、105～400℃で熱処理する第 2 工程と、

前記熱処理後の前記ニッケル・コバルト・マンガン複合水酸化物、またはニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物、もしくはそれらの混合物に、ニッケルとコバルトとマンガンとの原子数の和と、リチウムの原子数との比が  $1 : 1.40 \sim 1.60$  ( $0.40 \leq u < 0.60$ ) となるようにリチウム化合物を加えて混合物を形成し、前記混合物を酸化性雰囲気中、800℃～1000℃の温度で焼成した後、解砕して、リチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物を得る第 3 工程と、

を有することを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項6]

前記第 1 工程が、ニッケルの化合物の水溶液、またはコバルトとマンガンの化合物の水溶液、あるいはニッケルとコバルトとマンガンの化合物の水溶液、及びアンモニウムイオン供給体を含む水溶液を、反応槽内に供給して反応液とし、かつ水酸化ナトリウム水溶液を、反応槽内の前記反応液を所定の pH に保持するために添加量を調整して供給し、前記反応液の pH を液温 25℃基準で 12.0～14.0 に制御して核生成を行う核生成段階と、pH を液温 25℃基準で 10.5～12.0 の範囲で核生成段階より低くなるように制御して該核生成段階において生成した核を成長させる粒子成長段階に分離して上記ニッケル・コバルト・マンガン複合水酸化物粒子を得る晶析工程とすることを特徴とする請求項 5 に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項7]

前記晶析工程において、予め液温 25℃基準で pH 値を 12～14

に制御して生成させた核となる複合水酸化物粒子を種晶として反応液に添加した後、反応液のpHを液温25℃基準で10.5～12.0に制御して該粒子を成長させることにより核生成段階と粒子成長段階を分離することを特徴とする請求項6に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項8] 前記晶析工程において核生成後あるいは粒子成長段階の途中で、反応後溶液の一部を反応槽外に排出することにより反応槽内の複合水酸化物粒子濃度を高めた後に、引き続き粒子成長を行うことを特徴とする請求項6または7に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項9] 前記晶析工程における核生成段階及び粒子成長段階の反応槽を酸化雰囲気中に制御する工程と、粒子成長段階においては反応槽内空間の酸素濃度を5%以下に制御する工程を組み合わせる晶析反応を行うことを特徴とする請求項6～8のいずれかに記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項10] 前記晶析工程における反応液の温度が、35℃以上60℃以下の任意の温度範囲に制御されることを特徴とする請求項6～9のいずれかに記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項11] 前記晶析工程における反応液中のアンモニア濃度が、3～15g/Lの範囲内の任意の一定値に保持されることを特徴とする請求項6～10のいずれかに記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項12] 前記第3工程の焼成に際して、予め350℃～800℃の温度で仮焼を行うことを特徴とする請求項5～11に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

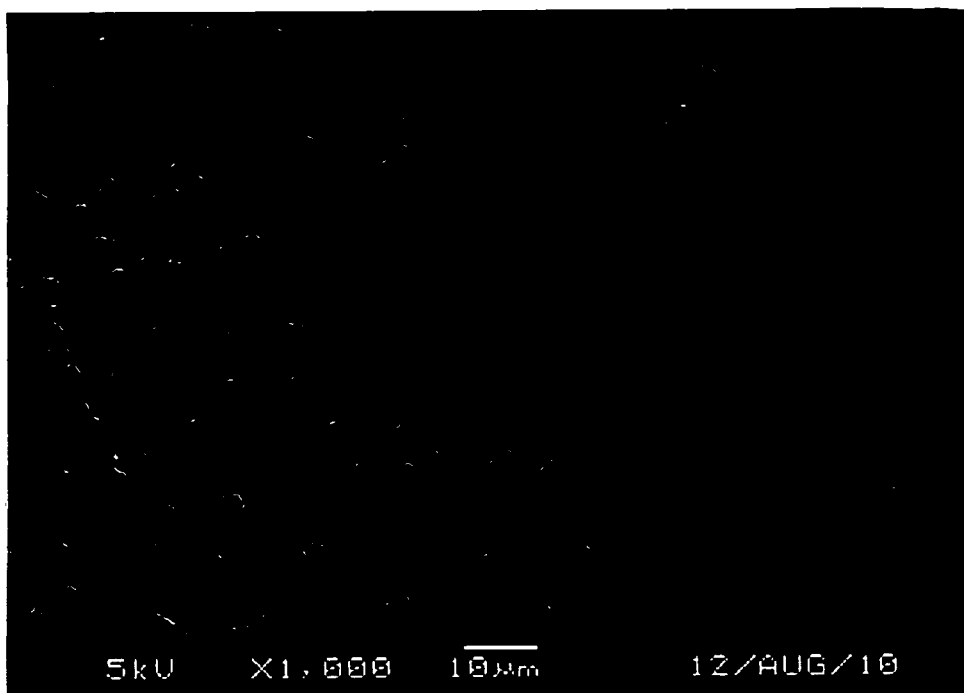
[請求項13] 前記第3工程の焼成における酸化性雰囲気が、18容量%～100容量%の酸素を含有する雰囲気であることを特徴とする請求項5～12のいずれかに記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

。

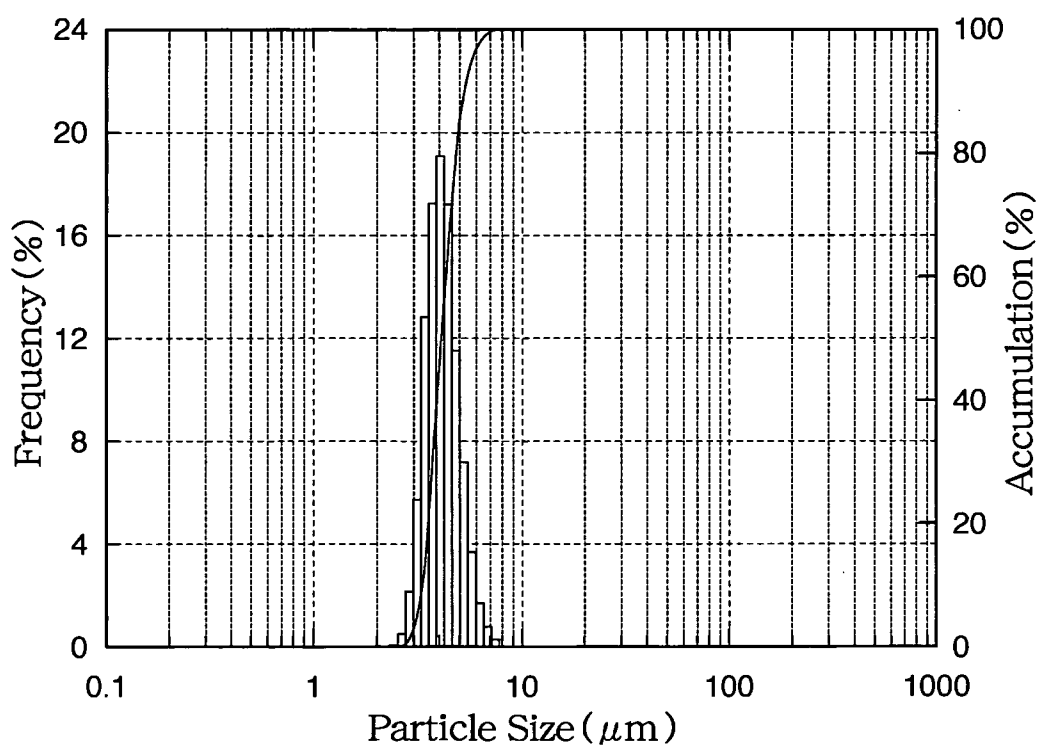
[請求項14] 前記リチウム化合物が、水酸化リチウムまたは炭酸リチウム、もしくはそれらの混合物であることを特徴とする請求項5～13のいずれかに記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項15] 請求項1～4のいずれかに記載の非水系電解質二次電池用正極活物質を活物質とする正極を有することを特徴とする非水系電解質二次電池。

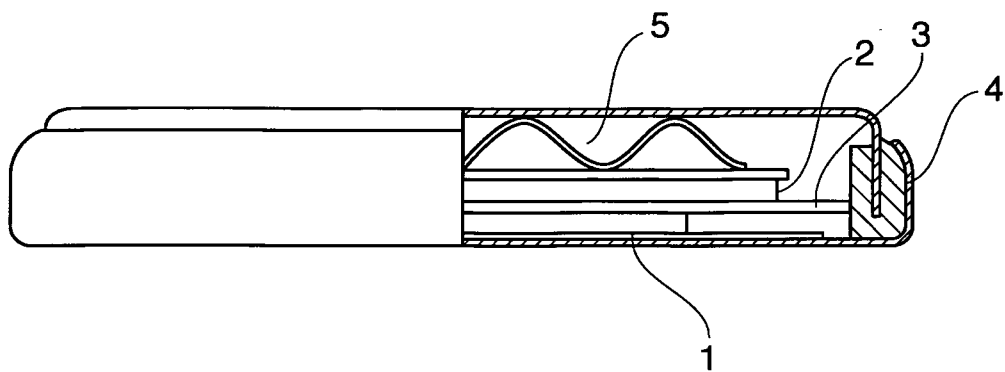
[図1]



[図2]



[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/062863

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/505(2010.01) i, H01M4/36(2006.01) i, H01M4/525(2010.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/505, H01M4/36, H01M4/525

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                       | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | Naoaki YABUUCHI et al., "Ko Yoryo Li2MnO3-kei Koyotai Seikyoku Zairyo no Juhoden Hanno Kiko", The Electrochemical Society of Japan Taikai Koen Yoshishu, 77th, 2010, 37p | 1-5, 12-15            |
| Y         | Yasuhiko OSAWA et al., "Koyotaikei Seikyoku (LiMnO3-LiMO2) no Kozo to Hanno (1)", Abstracts, Battery Symposium in Japan, 50th, 2009, 14p                                 | 1-5, 12-15            |
| Y         | JP 2005-008461 A (Sony Corp.), 13 January 2005 (13.01.2005), claim 6; paragraph [0076] (Family: none)                                                                    | 1-5, 12-15            |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
22 August, 2011 (22.08.11)Date of mailing of the international search report  
06 September, 2011 (06.09.11)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/062863

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                     | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 5-290832 A (FDK Corp.),<br>05 November 1993 (05.11.1993),<br>paragraphs [0001], [0005]<br>(Family: none)            | 1-5, 12-15            |
| Y         | JP 2010-192424 A (Sumitomo Metal Mining Co.,<br>Ltd.),<br>02 September 2010 (02.09.2010),<br>claim 1<br>(Family: none) | 5, 12-14              |
| E, A      | JP 2011-119092 A (Toyota Motor Corp.),<br>16 June 2011 (16.06.2011),<br>claims 5, 10<br>& WO 2011/067982 A1            | 1-15                  |
| E, A      | JP 2011-116580 A (Sumitomo Metal Mining Co.,<br>Ltd.),<br>16 June 2011 (16.06.2011),<br>claim 1<br>& WO 2011/067935 A1 | 1-15                  |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/505(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/525(2010.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/505, H01M4/36, H01M4/525

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 1 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 1 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 1 年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                              | 関連する<br>請求項の番号 |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Y               | 藪内直明, 他 4 名,<br>高容量 Li2MnO3 系固溶体正極材料の充放電反応機構,<br>電気化学会大会講演要旨集, 77th, 2010, 37p | 1-5, 12-15     |
| Y               | 大澤康彦, 他 6 名, 固溶体系正極(LiMnO3-LiMO2)の構造と反応(1),<br>電池討論会講演要旨集, 50th, 2009, 14p     | 1-5, 12-15     |
| Y               | JP 2005-008461 A (ソニー株式会社) 2005.01.13,<br>請求項 6, 0076 段落 (ファミリーなし)             | 1-5, 12-15     |

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 2 . 0 8 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

赤樫 祐樹

4 X

3 4 3 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                              |                |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                            | 関連する<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 5-290832 A (富士電気化学株式会社) 1993. 11. 05,<br>0001, 0005 段落 (ファミリーなし)          | 1-5, 12-15     |
| Y                     | JP 2010-192424 A (住友金属鉱山株式会社) 2010. 09. 02,<br>請求項 1 (ファミリーなし)               | 5, 12-14       |
| E, A                  | JP 2011-119092 A (トヨタ自動車株式会社) 2011. 06. 16,<br>請求項 5, 10 & WO 2011/067982 A1 | 1-15           |
| E, A                  | JP 2011-116580 A (住友金属鉱山株式会社) 2011. 06. 16,<br>請求項 1 & WO 2011/067935 A1     | 1-15           |