

(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
2014 年 11 月 13 日 (13.11.2014)



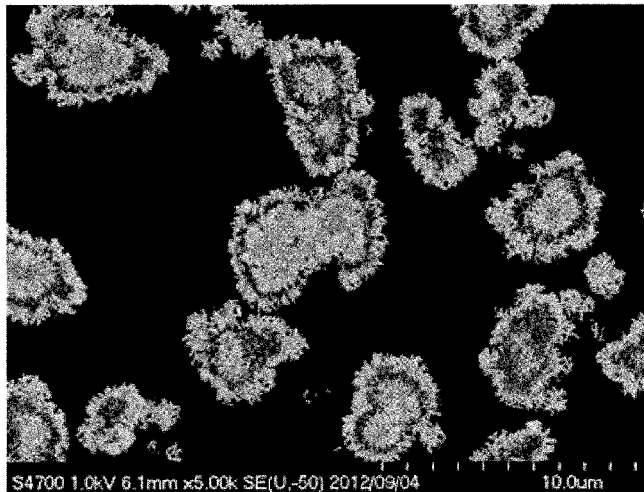
(10) 国際公開番号
WO 2014/181891 A 1

- (51) 国際特許分類 :
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/485 (2010.01)
C01G 53/00 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP2014/062637 (74) 代理人 : 特許業務法人貴和特許事務所 (KIWA INTERNATIONAL); 〒1050003 東京都港区西新橋 3 丁目 2 番 4 7 号 愛宕マークビル 9 階 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日 : 2014 年 5 月 12 日 (12.05.2014)
- (25) 国際出願の言語 : 日本語
- (26) 国際公開の言語 : 日本語 (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, ML, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.
- (30) 優先権データ :
特願 2013-100034 2013 年 5 月 10 日 (10.05.2013) JP
- (71) 出願人 : 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 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者 : 鎌田 康孝 (KAMATA, Yasutaka); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 ー 3 住友金属鉱山株式会社, 電池研究所内 Ehime (JP). 相田 平 (AIDA, Taira); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 ー 3 住友金属鉱山株式会社 電池研究所内 Ehime (JP).

[続葉有]

(54) Title: TRANSITION METAL COMPOSITE HYDROXIDE PARTICLES, METHOD FOR PRODUCING SAME, POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称 : 遷移金属複合水酸化物粒子とその製造方法、非水電解質二次電池用正極活物質とその製造方法および非水電解質二次電池



(57) Abstract: [Problem] To provide a positive electrode active material capable of simultaneously improving the capacitance characteristic, output characteristic, and cycle characteristic of a non-aqueous electrolyte secondary battery when being used as a positive electrode material of the secondary battery. [Solution] After an aqueous solution for nucleation which contains a metallic compound containing at least transition metal and an ammonium ion supplier is controlled to have a pH value of 12.0-14.0 to form nuclei (a nucleation step), the pH value of an aqueous solution for particle growth which contains the nuclei is controlled to become lower than the pH value in the nucleation step and become 10.5-12.0 to thereby grow the nuclei (a particle growth step). In this case, atmosphere control in which the initial stages of the nucleation step and the particle growth step are performed in a non-oxidizing atmosphere, and in the particle growth step, after switching from the non-oxidizing atmosphere to an oxidizing atmosphere, switching again to the non-oxidizing atmosphere is done is performed at least once. Composite hydroxide particles obtained by the abovementioned crystallization reaction are used as a precursor to obtain a positive electrode active material.

(57) 要約 :

[続葉有]



W 2014/181891 1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ / < (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
- 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第 19 条(1))

【課題】非水電解質二次電池の正極材料として用いた場合に、二次電池の容量特性、出力特性およびサイクル特性を同時に向上させることができる正極活物質を提供する。 【解決手段】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て核生成を行った後 (核生成工程)、この核を含有する粒子成長用水溶液の pH 値を、該核生成工程の pH 値よりも低く、かつ、10.5 ~ 12.0 となるように制御して成長させる (粒子成長工程)。この際、核生成工程および粒子成長工程の初期を非酸化酸性雰囲気とするとともに、粒子成長工程において、この非酸化酸性雰囲気を酸化性雰囲気に切り替えた後、再度、非酸化性雰囲気に切り替える、雰囲気制御を少なくとも 1 回行う。このような晶析反応により得られた複合水酸化物粒子を前駆体として、正極活物質を得る。

明 細 書

発明の名称：

遷移金属複合水酸化物粒子とその製造方法、非水電解質二次電池用正極活物質とその製造方法および非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、遷移金属複合水酸化物粒子とその製造方法、この遷移金属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とその製造方法、および、この非水電解質二次電池用正極活物質を正極材料として用いた非水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、ハイブリット電気自動車、プラグインハイブリット電気自動車、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] 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、電解液などで構成され、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。

[0004] このリチウムイオン二次電池のうち、層状またはスピネル型のリチウム遷移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級の電圧が得られるため、高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おり、一部では実用化も進んでいる。

[0005] 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) 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 (LiNiO_2)、リチウムニッ

ケルコバリ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 (LiMn_2O_4)、リチウムニッケルマンガン複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$) などが提案されている。

[0006] 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は、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。

[0007] 出力特性のさらなる改善を図るためには、正極活物質を中空構造と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るため、正極抵抗を大幅に低減することができる。

[0008] なお、正極活物質は、その前駆体となる遷移金属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は、その前駆体である遷移金属複合水酸化物粒子の粒径、粒度分布および比表面積を適切に制御することが必要となる。

[0009] たとえば、特開2012-246199号公報、特開2013-147416号公報およびWO2012/131881号公報には、正極活物質の前駆体となる遷移金属複合水酸化物粒子を、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段階に明確に分離した晶析反応により、製造する方法が開示されている。これらの方法では、反応水溶液のpH値を、液温25℃基準で、核生成工程では12.0～13.4または12.0～14.0の範囲に、粒子成長工程では、10.5～12.0の範囲に制御している。また、反応雰囲気、核生成工程および粒子成長工程の

初期では酸化性雰囲気とするとともに、所定のタイミングで、非酸化性雰囲気に切り替えている。

[001 0] このような方法により得られる遷移金属複合水酸化物粒子は、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。したがって、このような遷移金属複合水酸化物粒子を焼成した場合、低密度の中心部が大きく収縮し、内部に空間部が形成されることとなる。しかも、上述したように、複合水酸化物粒子の粒子性状は、正極活物質に引き継がれることとなる。具体的には、これらの文献に記載の技術により得られる正極活物質は、平均粒径が $2\ \mu\text{m} \sim 8\ \mu\text{m}$ または $2\ \mu\text{m} \sim 15\ \mu\text{m}$ の範囲にあり、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 0.60 以下であり、かつ、中空構造を備えたものとなる。このため、これらの正極活物質を用いた二次電池では、容量特性、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。

[001 1] しかしながら、これらの正極活物質を用いた二次電池は、出力特性の改善が十分であるとはいえない。特に、上述した電気自動車などの電源としての用途を前提とした場合には、容量特性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必要となる。

先行技術文献

特許文献

- [001 2] 特許文献 1 : 特開 2012 - 246199 号公報
特許文献 2 : 特開 2013 - 147416 号公報
特許文献 3 : W02012 / 131881 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[001 3] 本発明は、上述の問題に鑑みて、二次電池を構成した場合に、容量特性、出力特性およびサイクル特性のすべてを同時に向上させることができる正極

活物質、および、その前駆体である遷移金属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、このような正極活物質を用いた二次電池を提供することを目的とする。さらに、本発明は、このような正極活物質および遷移金属複合水酸化物粒子を、工業規模の生産において容易に製造することができる方法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

[0014] 本発明の遷移金属複合水酸化物粒子の製造方法は、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複合水酸化物粒子を製造する方法であって、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を、液温25℃基準におけるpH値が12.0～14.0となるように制御して、核生成を行う、核生成工程と、前記核生成工程で得られた核を含有する粒子成長用水溶液を、液温25℃基準におけるpH値が、該核生成工程のpH値よりも低く、かつ、10.5～12.0となるように制御して該核を成長させる、粒子成長工程とを備える。

[0015] 特に、本発明の遷移金属複合水酸化物粒子の製造方法においては、前記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とし、前記粒子成長工程において、反応雰囲気を、前記非酸化性雰囲気から酸素濃度が5容量%を超える酸化性雰囲気に切り替えた後、該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、雰囲気制御を少なくとも1回行うことを特徴とする。

[0016] 前記粒子成長工程において、該粒子成長工程の開始時から、該粒子成長工程時間の全体に対して5%～35%の範囲で、前記非酸化性雰囲気から前記酸化性雰囲気に切り替えることが好ましい。

[0017] 前記雰囲気制御を1回のみ行う場合には、前記粒子成長工程における酸化性雰囲気での晶析反応時間を、粒子成長工程時間の全体に対して3%～20%とすることが好ましい。これに対して、前記雰囲気制御を2回以上行う場合には、前記粒子成長工程における酸化性雰囲気での全晶析反応時間を、粒

子成長工程時間の全体に対して3%～30%とし、かつ、1回あたりの酸化性雰囲気での晶析反応時間を、粒子成長工程時間の全体に対して1%以上とすることが好ましい。

[0018] 前記遷移金属複合水酸化物粒子は、一般式 (A) : $Ni_xMn_yCo_zM_t(OH)_{2+a}$ (ただし、 $x + y + z + t = 1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、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) で表される遷移金属複合水酸化物粒子であることが好ましい。この場合において、前記粒子成長工程後に、前記遷移金属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、被覆工程を行ってもよい。

[0019] 本発明の遷移金属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。

[0020] 特に、本発明の遷移金属複合水酸化物粒子は、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、前記微細一次粒子が凝集して形成された低密度部と、該板状一次粒子が凝集して形成された高密度部とが積層した積層構造を少なくとも1つ備えていることを特徴とする。また、前記二次粒子は、平均粒径が $1\mu m \sim 15\mu m$ であり、かつ、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 0.65 以下であることを特徴とする。

[0021] 前記積層構造を1つのみ備える場合において、前記二次粒子の粒径に対する、前記中心部の外径の比率の平均値は $30\% \sim 80\%$ であることが好ましい。また、この場合において、前記二次粒子の粒径に対する、前記高密度部の径方向の厚さの比率の平均値は $5\% \sim 25\%$ であることが好ましい。

[0022] 前記遷移金属複合水酸化物粒子は、一般式 (A) : $Ni_xMn_yCo_zM_t(OH)_{2+a}$ (ただし、 $x + y + z + t = 1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq y$

≤ 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)で表される遷移金属複合水酸化物粒子であることが好ましい。この場合において、前記添加元素Mは、前記二次粒子の内部に均一に分布および/または該二次粒子の表面を均一に被覆していることが好ましい。

[0023] 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、 $650^{\circ}\text{C} \sim 980^{\circ}\text{C}$ で焼成する焼成工程と、を備えることを特徴とする。

[0024] 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、 $1 : 0.95 \sim 1.5$ となるように調整することが好ましい。

[0025] 前記混合工程前に、前記遷移金属複合水酸化物粒子を $105^{\circ}\text{C} \sim 750^{\circ}\text{C}$ 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。

[0026] 前記非水電解質二次電池用正極活物質は、一般式 (B) : $\text{Li}_{1+u}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t\text{O}_2$ (ただし、 $-0.05 \leq u \leq 0.50$ 、 $x + y + z + t = 1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、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、層状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ものであることが好ましい。

[0027] 本発明の非水電解質二次電池用正極活物質は、複数の一次粒子が凝集して形成された二次粒子からなり、前記二次粒子が、中実構造または中空構造の中心部を有し、該中心部の外側に、少なくとも、一次粒子が存在しない空間部と、前記中心部と電氣的に導通する外殻部とを備えていることを特徴とする。また、前記二次粒子が、平均粒径が $1 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$ であり、かつ、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 0.7 以下であることを特徴とする。なお、前記空間部と前記外殻部の間には、少なくとも 1 つの内殻部が存在してもよい。

[0028] 前記二次粒子が、前記中心部と、該中心部の外側に、一次粒子が存在しない空間部と、該中心部と電氣的に導通する外殻部からなる場合において、該二次粒子の粒径に対する、該中心部の外径の比率の平均値が 30%～80% であることが好ましい。また、この場合において、該二次粒子の粒径に対する、該外殻部の径方向の厚さの比率の平均値が 5%～25% であることが好ましい。

[0029] 前記非水電解質二次電池用正極活物質は、比表面積が $0.7 \text{ m}^2/\text{g} \sim 3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。

[0030] 前記正極活物質は、一般式 (B) : $\text{Li}_{1+u}\text{Ni}_x\text{M}_y\text{Co}_z\text{MtO}_2$ (ただし、 $-0.05 \leq u \leq 0.50$ 、 $x + y + z + t = 1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、M 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、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複合酸化物粒子からなるものであることが好ましい。

[0031] 本発明の非水電解質二次電池は、正極と、負極と、セパレータと、非水電解質とを備え、前記正極の正極材料として、前記非水電解質二次電池用正極活物質が用いられていることを特徴とする。

発明の効果

[0032] 本発明によれば、二次電池を構成した場合に、容量特性、出力特性およびサイクル特性のすべてを同時に向上させることができる正極活物質、および、その前駆体である遷移金属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、このような正極活物質を用いた二次電池を提供することができる。さらに、本発明によれば、このような正極活物質および遷移金属複合水酸化物粒子を、工業規模の生産において容易に製造可能な方法を提

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

[0033] [図1] 図1は、実施例1で得られた遷移金属複合水酸化物粒子の断面のFE—SEM写真（観察倍率5,000倍）である。

[図2] 図2は、実施例1で得られた正極活物質の断面のFE—SEM写真（観察倍率5,000倍）である。

[図3] 図3は、実施例3で得られた正極活物質の断面のFE—SEM写真（観察倍率5,000倍）である。

[図4] 図4は、比較例1で得られた正極活物質の断面のFE—SEM写真（観察倍率5,000倍）である。

[図5] 図5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6] 図6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

[0034] 本発明者は、非水電解質二次電池の正極材料として用いた場合に、容量特性、出力特性およびサイクル特性を同時に改善できる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）について鋭意検討を重ねた。この結果、正極活物質の前駆体である遷移金属複合水酸化物粒子を製造する際、晶析反応を核生成工程と粒子成長工程の2段階に明確に分離した上で、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为非酸化性雰囲気とし、かつ、粒子成長工程において、非酸化性雰囲気から酸化性雰囲気に切り替えた後、再度、非酸化性雰囲気に切り替える雰囲気制御を少なくとも1回行うことにより、小粒径で粒度分布が狭く、かつ、低密度部と高密度部とが積層した積層構造を備える複合水酸化物粒子が得られるとの知見を得た。また、この複合水酸化物粒子を前駆体とする正極活物質を用いて二次電池を構成した場合には、容量特性やサイクル特性を損なうことなく、出力特性を大幅に向上させることができるとの知見を得た。本発明は、これらの知見に基

づき完成されたものである。

[0035] 1. 遷移金属複合水酸化物粒子

(1) 遷移金属複合水酸化物粒子

本発明の遷移金属複合水酸化物粒子（以下、「複合水酸化物粒子」という）は、複数の板状一次粒子およびこの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。この二次粒子は、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、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が積層した積層構造を少なくとも1つ備えていることを特徴とする。また、この二次粒子は、平均粒径が $1\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ であり、かつ、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0.65以下であることを特徴とする。

[0036] (1-a) 粒子構造

[二次粒子の構造]

本発明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、低密度部と高密度部とが交互に積層した積層構造を少なくとも1つ備えていることを特徴とする。なお、本発明において、低密度部とは、二次粒子の内部において、微細一次粒子が凝集することにより形成された部分を意味する。また、高密度部とは、二次粒子の内部において、微細一次粒子よりも大きく、厚みのある板状一次粒子が凝集することにより形成された部分を意味する。

[0037] このような複合水酸化物粒子を前駆体とすることで、中心部の外側に、空間部と内殻部または外殻部とが交互に配置された多層構造の正極活物質を得ることができる。なお、この複合水酸化物粒子において、低密度部は、中心部の外側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、得られる正極活物質は、中心部の外側に部分的な空間部が形成され、この空間部の外側に内殻部または外殻部が形成された構造となる。また、この複合水酸化物粒子の中心部は、板状一次粒子が凝

集した二次粒子が、複数連結した状態であってもよい。この場合、連結した二次粒子からなる中心部の外側に、空間部と、内殻部または外殻部が形成された構造となる。

[0038] [微細一次粒子]

複合水酸化物粒子の低密度部を構成する微細一次粒子は、平均粒径が、 $0.01\mu\text{m} \sim 0.3\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m} \sim 0.3\mu\text{m}$ であることがより好ましい。微細一次粒子の平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満では、十分な大きさの低密度部が形成されない場合がある。一方、微細一次粒子の平均粒径が $0.3\mu\text{m}$ を超えると、焼成時における収縮が低温域で進行せず、中心部および高密度部との収縮差が少なり、得られる正極活物質において、十分な大きさの空間部を形成できない場合がある。

[0039] このような微細一次粒子の形状は、板状および／または針状であることが好ましい。微細一次粒子がこのような形状を採ることで、低密度部と、中心部および高密度部との密度差を十分に大きなものとすることができ、得られる正極活物質において、十分な大きさの空間部を形成することができる。

[0040] なお、微細一次粒子または次述する板状一次粒子の平均粒径は、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断面観察が可能な状態とした上で、この断面を、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察し、次のようにして求めることができる。

[0041] はじめに、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径を測定し、その平均値を求め、この値を、そ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、同様にして、微細一次粒子または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おける微細一次粒子または板状一次粒子の粒径の平均値を算出することで、微細一次粒子または板状一次粒子の平均粒径を求めることができる。

[0042] [板状一次粒子]

複合水酸化物粒子の中心部および高密度部を構成する板状一次粒子は、平

均粒径が $0.3\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.4\ \mu\text{m} \sim 1.5\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.4\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。板状一次粒子の平均粒径が $0.3\ \mu\text{m}$ 未満では、焼成時における収縮が低温域からはじまり、低密度部との収縮差が少なくなるため、得られる正極活物質において、十分な大きさの空間部を形成できない場合がある。一方、板状一次粒子の平均粒径が $3\ \mu\text{m}$ を超えると、得られる正極活物質の結晶性を十分なものとするためには、高温で焼成しなければならなくなり、二次粒子間の焼結が進行し、正極活物質の平均粒径や粒度分布を所定の範囲に制御することが困難となる。

[0043] [二次粒子の平均粒径に対する、中心部の外径および外殻部の径方向の厚さの比率]

本発明の複合水酸化物粒子において、二次粒子の粒径に対する、中心部の外径および高密度部の径方向の厚さの比率は、これを前駆体とする正極活物質において、概ね維持される。すなわち、複合水酸化物粒子の段階において、二次粒子の粒径に対する中心部の外径および高密度部の径方向の厚さの比率を適切に制御することにより、得られる正極活物質の構造をより好適なものとすることができる。

[0044] たとえば、複合水酸化物粒子（二次粒子）が、上述した積層構造を1つのみ備える場合、二次粒子の粒径に対する、中心部の外径の比率の平均値（以下、「中心部外径の平均比率」という）を、 $30\% \sim 80\%$ とすることが好ましく、 $40\% \sim 75\%$ とすることがより好ましく、 $50\% \sim 75\%$ とすることがさらに好ましい。中心部外径の平均比率が 30% 未満では、得られる正極活物質において、中心部と外殻部とを電氣的に導通させることができなくなったり、外殻部が過度に厚くなるなどの問題が生じる。一方、中心部外径の平均比率が 80% を超えると、得られる正極活物質において、十分な空間部が形成されなかったり、外殻部が過度に薄くなるなどの問題が生じる。

[0045] また、同様に、複合水酸化物粒子が、上述した積層構造を1つのみ備える場合、二次粒子の粒径に対する、高密度部の径方向の厚さの比率の平均値（

以下、「高密度部径方向厚さの平均比率」という)を、5%〜25%とすることが好ましく、5%〜20%とすることがより好ましく、5%〜15%とすることがさらに好ましい。高密度部径方向厚さの平均比率が5%未満では、焼成時における複合水酸化物粒子の収縮量が過度に大きくなり、正極活物質の強度が低下するばかりでなく、二次粒子間に焼結が生じて、得られる正極活物質の粒度分布が悪化するおそれがある。一方、高密度部径方向厚さの平均比率が25%を超えると、得られる正極活物質において、十分な大きさの空間部が形成されないおそれがある。

[0046] これに対して、複合水酸化物粒子が、上述した積層構造を2つ以上備える場合、中心部外径の平均比率を20%〜70%とすることが好ましく、25%〜65%とすることがより好ましい。また、高密度部径方向厚さ(複数の高密度部の厚さの合計)の平均比率を10%〜40%とすることが好ましく、15%〜35%とすることが好ましい。さらに、二次粒子の粒径に対する高密度部1層あたりの径方向の厚さの比率の平均値(以下、「高密度部1層あたりの径方向厚さの平均比率」という)を、5%〜25%とすることが好ましく、5%〜20%とすることがより好ましい。これにより、複合水酸化物粒子が、上述した積層構造を2つ以上備える場合であっても、得られる正極活物質において、十分な大きさの空間部を形成することが可能となる。

[0047] なお、複合水酸化物粒子が、上述した積層構造を1つのみ備える場合、中心部外径の平均比率および高密度部径方向厚さの平均比率は、二次粒子の断面SEM写真を用いて、次のようにして求めることができる。

[0048] はじめに、断面SEM写真上で、1粒子あたり3か所以上の任意の位置で、高密度部の径方向の厚さを測定し、その平均値を求める。ここで、高密度部の径方向の厚さは、二次粒子の外周から高密度部と低密度部の境界までの距離が最短となる2点間の距離とする。同時に、中心部および二次粒子の外周上で、距離が最大となる2点間の距離を測定し、その値を、その二次粒子における中心部の外径および二次粒子の粒径とする。そして、中心部の外径および高密度部の径方向の厚さを、二次粒子の粒径で除することにより、そ

の二次粒子の粒径に対する、中心部の外径の比率および高密度部の径方向の厚さの比率を求める。同様の測定を10個以上の二次粒子に対して行い、その平均値を求めることで、中心部外径の平均比率および高密度部径方向厚さの平均比率を求めることができる。

[0049] 一方、複合水酸化物粒子が、上述した積層構造を2つ以上備える場合、複数の高密度部のそれぞれについて径方向の厚さを測定すること以外は同様にして、二次粒子の粒径に対する、中心部外径の平均比率、高密度部径方向厚さの平均比率および高密度部1層あたりの径方向厚さの平均比率を求めることができる。

[0050] (1-b) 平均粒径

本発明の複合水酸化物粒子は、二次粒子の平均粒径が、 $1\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ 、好ましくは $3\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$ 、より好ましくは $3\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ に調整される。二次粒子の平均粒径は、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と相関する。このため、二次粒子の平均粒径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を所定の範囲に制御することが可能となる。

[0051] なお、本発明において、二次粒子の平均粒径とは、体積基準平均粒径 (MV) 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。

[0052] (1-c) 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 $\{(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}\}$ 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。

[0053] 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、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

、 $\{(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}\}$ 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、複合水酸化物粒子として、 $\{(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}\}$ が過度に小さい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、 $\{(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}\}$ の下限値は、0.25程度とすることが好ましい。

[0054] なお、 d_{10} は、各粒径における粒子数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、同様に粒子数を累積し、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。

[0055] (1-d) 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) : $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t(\text{OH})_{2+a}$ (ただし、 $x + y + z + t = 1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、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することで、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。

[0056] 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。

[0057] (2) 遷移金属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、晶析反応によって、正極活物質

の前駆体となる複合水酸化物粒子を製造する方法であって、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を、液温25℃基準におけるpH値が12.0～14.0となるように制御して核生成を行う、核生成工程と、この核生成工程で得られた核を含有する粒子成長用水溶液を、液温25℃基準におけるpH値が、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、粒子成長工程を備える。特に、本発明の複合水酸化物粒子の製造方法は、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、酸素濃度が5容量%以下の非酸化性雰囲気とするとともに、粒子成長工程において、反応雰囲気を、非酸化性雰囲気から酸素濃度が5容量%を超える酸化性雰囲気に切り替えた後、さらに、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、少なくとも1回行うことを特徴とする。

[0058] 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。

[0059] (2—a) 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、各工程における晶析条件を調整することにより、特に、所定のタイミングで反応雰囲気を変更することにより、上述した粒子構造、平均粒径および粒度分布を備える複合水酸化物粒子を得ることを可能としている。また、晶析条件の調整に必要な操作は、基本的には従来技術と同様であるため、本発明の複合水酸化物粒子の製造方法は、工業規模の生産に容易に適用することができる。

[0060] [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。なお、本発明の複合水酸化物粒子の製造方法では、得られる複合水酸化物粒子の組成比は、原料水溶液における各金属の組成比と同様となる。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。また、反応槽内に、不活性ガスを導入し、反応雰囲気、酸素濃度が 5 容量%以下の非酸化性雰囲気に調整する。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。

[0061] 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成用水溶液が形成される。この核生成用水溶液の 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。このため、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 値を、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を、3 g/L ～ 25 g/L の範囲に維持することが必要となる。

[0062] 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。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。

[0063] なお、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。

[0064] [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。この際、アルカリ水溶液の供給のみを停止することで pH 値を調整することができるが、粒度分布の狭い複合水酸化物粒子を得る観点から、一旦、すべての水溶液の供給を停止した上で、pH 値を調整することが好ましい。なお、pH 値の調整は、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、たとえば、原料として硫酸塩を使用する場合には、硫酸を供給することで行うことができる。

[0065] 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。

[0066] 特に、本発明の複合水酸化物粒子の製造方法では、この粒子成長工程の途中で、反応雰囲気、前記非酸化性雰囲気から酸素濃度が 5 容量 % を超える酸化性雰囲気に切り替えた後、該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、雰囲気制御を少なくとも 1 回行うことが必要となる。これにより、上述した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。

[0067] 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、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。

[0068] [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、核生成工程におけるpH値を高い値とすることにより、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ることで、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。

[0069] [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、好ましくは核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。

[0070] 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、各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。

[0071] (2 - b) 供給水溶液

[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、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、各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、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、 $x + y + z + t = 1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$) となるように調整することが必要となる。

[0072] 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。

[0073] 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、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、ペルオキシチタン酸アンモニウム、シユウ酸チタンカリウム、硫酸/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、シユウ酸ニオブ、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。

[0074] 原料水溶液の濃度は、金属化合物の合計で、好ましくは $1 \text{ mol/L} \sim 2$

、 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、反応槽当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、各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。

[0075] 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、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。

[0076] 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。

[0077] [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、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、 $20\text{ 質量}\%$ ～ $50\text{ 質量}\%$ とすることが好ましく、 $20\text{ 質量}\%$ ～ $30\text{ 質量}\%$ とすることがより好ましい。アルカリ金属水酸化物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できる。

[0078] 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り、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。

[0079] [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。

[0080] 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、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できる。

[0081] 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。

[0082] (2 - c) pH値

本発明の複合水酸化物粒子の製造方法においては、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以内とすることが好ましい。pH値の変動幅が大きい場合、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。

[0083] [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可能となり、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、核生成用水溶液がゲル化する問題が生じる。

[0084] [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る。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。

[0085] 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る。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る。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る。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。

[0086] (2 - c) 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、各工程におけるpH値の制御とともに、反応雰囲気を制御することが重要な意義を有する。すなわち、各工程における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とすることで、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、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、微細一次粒子が凝集した低密度部と、板状一次粒子が凝集した高密度部が積層した構造が形成される。

[0087] このような反応雰囲気の制御では、低密度部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部を構成する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、各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。

[0088] なお、反応雰囲気を制御する方法は、特に制限されることはない。たとえば、各段階における反応雰囲気に相当する雰囲気ガスを、反応槽内に流通させることにより、さらには、反応水溶液を、この雰囲気ガスでバブリングすることにより、反応雰囲気を制御することができる。

[0089] [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部を形成する段階における反応雰囲気は、弱酸化性雰囲気ないしは非酸化性雰

囲気に制御することが必要となる。具体的には、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、複合水酸化物粒子の中心部および高密度部を、平均粒径が $0.3\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ の範囲にあり、粒度分布が狭い板状一次粒子が凝集した構造とすることができる。

[0090] [酸化性雰囲気]

一方、本発明の複合水酸化物粒子の低密度部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 $0.01\mu\text{m} \sim 0.3\mu\text{m}$ の範囲に制御されるため、上述した中心部および高密度部と十分な密度差を有する低密度部を形成することができる。

[0091] 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が、酸素濃度が過度に高いと、一次粒子の平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満となり、低密度部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。

[0092] [反応雰囲気の切り替え]

粒子成長工程において、上述した雰囲気制御は、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に、適切なタイミングで行うことが必要となる。

[0093] たとえば、雰囲気制御を1回のみ行い、中心部と低密度部と高密度部とから構成され、二次粒子の粒径に対する中心部外径の平均比率が30%～80%の範囲にある、複合水酸化物粒子を得ようとする場合、粒子成長工程の開始時から、この粒子成長工程時間の全体に対して5%～35%、好ましくは

10%～30%の範囲で、非酸化性雰囲気から酸化性雰囲気に切り替えることが必要となる。

[0094] また、同様に、上述した雰囲気制御を1回のみ行い、中心部と低密度部と高密度部とから構成され、二次粒子の粒径に対する高密度部径方向厚さの平均比率が5%～25%の範囲にある、複合水酸化物粒子を得ようとする場合、酸化性雰囲気での晶析反応時間を、粒子成長工程時間の全体に対して3%～20%、好ましくは3%～15%とすることが必要となる。

[0095] これに対して、上述した雰囲気制御を2回以上行い、中心部と、複数の低密度部および高密度部とから構成される複合水酸化物粒子を得ようとする場合、粒子成長工程における酸化性雰囲気での全晶析反応時間を、粒子成長工程時間の全体に対して3%～30%、好ましくは5%～25%とし、かつ、1回あたりの酸化性雰囲気での晶析反応時間を、粒子成長工程時間の全体に対して1%以上、好ましくは2%～15%とすることが必要となる。

[0096] 酸化性雰囲気での全晶析反応時間が、粒子成長工程時間の全体に対して3%未満では、この複合水酸化物粒子を前駆体とする正極活物質において、空間部の大きさが十分なものとならない場合がある。一方、30%を超えると、正極活物質の内殻部または外殻部の厚さが過度に薄くなり、強度上の問題が生じる場合がある。

[0097] また、1回あたりの酸化性雰囲気での晶析反応時間を、粒子成長工程時間の全体に対して、1%未満とすると、十分な大きさの低密度部を形成することができない場合がある。

[0098] (2 - d) 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3 g/L～25 g/L、より好ましくは5 g/L～20 g/Lの範囲内で一定値に保持する。

[0099] 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 25 g / L を超えると、金属イオンの溶解度が大きくなりすぎるため、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。

[01 00] 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増減し、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、 $\pm 5 \text{ g / L}$ の変動幅に制御することが好ましい。

[01 01] (2 - e) 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℃ 未満の場合、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。

[01 02] (2 - f) 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 が均一に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、粒子成長工程後に、得られた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。

[01 03] 複合水酸化物粒子を、添加元素 M を含む化合物で被覆する方法は、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均一に被覆された複合水酸化物粒子を得ることができる。

[01 04] 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。

[01 05] 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、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。

[01 06] (2 - g) 製造装置

本発明の複合水酸化物粒子の製造方法では、反応が完了するまで生成物を回収しない方式の装置、たとえば、バッチ反応槽を用いることが好ましい。このような装置であれば、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ことがないため、粒度分布が狭い複合水酸化物粒子を容易に得ることができる。

[01 07] 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制御することが必要であるため、密閉式の装置などの雰囲気制御可能な装置を使用することが好ましい。このような装置であれば、核生成工程や粒子成長工程における反応雰囲気を適切に制御することができるため、上述した粒子構造を有し、かつ、粒度分布が狭い複合水酸化物粒子を容易に得ることができる。

[01 08] 2. 非水電解質二次電池用活性物質

(1) 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、複数の一次粒子が凝集して形成された二次粒子からなり、この二次粒子が、中実構造または中空構造の中心部を有し、中心部の外側に、少なくとも、一次粒子が存在しない空間部と、中心部と電氣的に導通する外殻部とを備えていることを特徴とする。また、前記二次粒子は、平均粒径が $1\ \mu\text{m} \sim 15\ \mu\text{m}$ であり、かつ、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 0.7 以下であることを特徴とする。

[01 09] なお、本発明において、「電氣的に導通する」とは、正極活物質の内殻部または外殻部が、直接的に、または、内側に存在する内殻部を介して、中心部と構造的に接続され、電氣的に導通可能な状態であることを意味する。

[01 10] また、「中実構造または中空構造の中心部を有し、中心部の外側に、少なくとも、一次粒子が存在しない空間部と、中心部と電氣的に導通する外殻部とを備えている」とは、二次粒子が、中心部と空間部と外殻部とから構成されている場合のほか、空間部と外殻部との間に、少なくとも1つの内殻部が存在する場合を含むことを意味する。

[01 11] (1-a) 粒子構造

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なり、この二次粒子が、中実構造または中空構造の中心部を有し、中心部の外側に、少なくとも、一次粒子が存在しない空間部と、中心部と電氣的に導通する外殻部とを備えていることを特徴とする。なお、この正極活物質において、空間部は、中心部と内殻部または外殻部との間の全体に形成される必要はなく、部分的に形成されていてもよい。また、中心部は、板状一次粒子が凝集して形成された二次粒子が複数連結した状態であってもよい。

[01 12] このような粒子構造を有する正極活物質では、内殻部および外殻部を構成する一次粒子間の粒界または空隙を介して、二次粒子の内部に電解液が浸入するため、外殻部の表面ばかりでなく、内殻部や中心部の表面においても、

リチウムの脱離および挿入が可能となる。しかも、この正極活物質では、内殻部および外殻部は、中心部と電氣的に導通しているため、粒子内部の抵抗を十分に小さなものとすることができる。したがって、本発明の正極活物質を用いて二次電池を構成した場合、容量特性やサイクル特性を損なうことなく、出力特性を大幅に向上させることが可能となる。

[01 13] さらに、本発明の正極活物質では、二次粒子を構成する各層（中心部、内殻部および外殻部）の厚さを適切に制御することで、各層内におけるリチウムの移動距離を少なくし、出力特性を一層向上させることができる。

[01 14] 本発明の正極活物質において、二次粒子が、中実構造または中空構造の中心部と、中心部の外側に、一次粒子が存在しない空間部と、中心部と電氣的に導通する外殻部とからなる場合、二次粒子の粒径に対する中心部の外径の比率の平均値（以下、「中心部外径の平均比率」という）は、30%～80%であることが好ましく、40%～75%であることがより好ましく、50%～75%であることがさらに好ましい。中心部外径の平均比率が30%未満では、中心部と内殻部または外殻部とを電氣的に導通させることができなくなり、粒子内部の抵抗が増加する場合がある。また、外殻部が過度に厚くなるため、電解液との反応面積が減少する場合がある。一方、中心部外径の平均比率が80%を超えると、空間部が減少し、電解液との反応面積を十分に確保できない場合がある。さらに、外殻部が過度に薄くなるため、正極活物質の強度が著しく低下する場合がある。

[01 15] また、この場合、二次粒子の粒径に対する外殻部の径方向の厚さの比率の平均値（以下、「外殻部径方向厚さの平均比率」という）は、5%～25%であることが好ましく、5%～20%であることがより好ましく、5%～15%であることがさらに好ましい。外殻部径方向厚さの平均比率が5%未満では、外殻部の厚さが過度に薄くなるため、正極活物質の強度が著しく低下し、二次電池の正極を作製する際に、正極活物質が破壊され、微粉が生じる場合がある。一方、外殻部径方向厚さの平均比率が25%を超えると、外殻部が過度に厚くなり、電解液との反応面積が減少し、出力特性が低下する場

合がある。

[01 16] これに対して、正極活物質が、空間部と外殻部との間に少なくとも1つの内殻部を有する場合、中心部外径の平均比率を20%〜70%とすることが好ましく、25%〜65%とすることがより好ましい。また、二次粒子の粒径に対する、内殻部および外殻部の径方向の厚さの合計の比率の平均値（以下、「内殻部および外殻部径方向厚さの平均比率」という）を10%〜35%とすることが好ましく、12%〜30%とすることが好ましい。さらに、二次粒子の粒径に対する、内殻部1層あたりの径方向の厚さの比率の平均値（以下、「内殻部1層あたりの径方向厚さの平均比率」という）および外殻部の径方向の厚さの比率の平均値（以下、「外殻部径方向厚さの平均比率」という）を、5%〜23%とすることが好ましく、5%〜18%とすることがより好ましい。これにより、正極活物質が、空間部と外殻部との間に少なくとも1つの内殻部を有する場合であっても、その強度を確保しつつ、電解液との反応面積を増加させることが可能となる。

[01 17] なお、中心部外径の平均比率、内殻部および外殻部径方向厚さの平均比率、内殻部1層あたりの径方向厚さの平均比率および外殻部径方向厚さの平均比率の求め方は、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。

[01 18] (1 - b) 平均粒径

本発明の正極活物質は、平均粒径が、 $1\mu\text{m}$ 〜 $15\mu\text{m}$ 、好ましくは $3\mu\text{m}$ 〜 $12\mu\text{m}$ 、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 〜 $10\mu\text{m}$ 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容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、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 未満では、正極活物質の充填性が低下し、単位容積あたりの電池容量を増加させることができない。一方、平均粒径が $15\mu\text{m}$ を超えると、正極活物質の比表面積が低下し、電解液との反応面積が減少するため、出力特性を改善することが困難となる。

[01 19] なお、正極活物質の平均粒径とは、上述した複合水酸化物粒子と同様に、体積基準平均粒径 (MV) 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。

[01 20] (1 - c) 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 $[(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}]$ 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化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。

[01 21] これに対して、 $[(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}]$ が 0.70 を超えると、正極活物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は、微細粒子の局所的な反応に起因して、発熱し、安全性が低下するとともに、微細粒子が選択的に劣化するため、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。

[01 22] 一方、工業規模の生産を前提とした場合、正極活物質として、 $[(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}]$ 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、 $[(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}]$ の下限値は、0.25 程度とすることが好ましい。

[01 23] 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。

[01 24] (1 - d) 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) : $Li_{1+u}NixMyCozMtO_2$ (ただし、 $-0.05 \leq u \leq 0.50$ 、 $x + y + z + t = 1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.$

$0.5 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、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。

[01 25] 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として用いた二次電池の出力特性および容量特性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、uの値が 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。

[01 26] 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容量特性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。

[01 27] 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。

[01 28] コバリト (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。

[01 29] 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。

[01 30] 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反応に貢献する金属元素が減少するため、電池容量が低下する。

[01 31] なお、添加元素Mは、正極活物質の粒子内部に均一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、粒子内部に均一に分散させた上で、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。

[01 32] また、一般式 (B) で表される正極活物質において、これを用いた二次電池の容量特性のさらなる改善を図る場合、その組成を、一般式 (B 1) : $\text{Li}_{1+u}\text{Ni}_x\text{M}_n\text{Co}_y\text{M}_t\text{O}_2$ (ただし、 $-0.05 \leq u \leq 0.20$ 、 $x + y + z + t = 1$ 、 $0.7 < x \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.1$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、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、一般式 (B 1) 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。

[01 33] 一方、熱安定性のさらなる改善を図る場合、その組成を、一般式 (B 2) : $\text{Li}_{1+u}\text{Ni}_x\text{M}_n\text{Co}_y\text{M}_t\text{O}_2$ (ただし、 $-0.05 \leq u \leq 0.50$ 、 $x + y + z + t = 1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、Mは、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、H

f、T a、Wから選択される1種以上の添加元素)で表されるように調整することが好ましい。

[01 34] (1 - e) 比表面積

本発明の正極活物質は、比表面積が、 $0.7 \text{ m}^2/\text{g} \sim 3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $1.0 \text{ m}^2/\text{g} \sim 3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。比表面積がこのような範囲にある正極活物質は、電解液との反応面積が大きく、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。これに対して、正極活物質の比表面積が $0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 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困難となる。一方、正極活物質の比表面積が $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、電解液との反応性が高くなりすぎるため、熱安定性が低下する場合がある。

[01 35] なお、正極活物質の比表面積は、たとえば、窒素ガス吸着によるBET法により測定することができる。

[01 36] (1 - f) タップ密度

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。このような観点から、本発明の正極活物質では、充填性の指標であるタップ密度を、 $1.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上とすることが好ましく、 $1.3 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上とすることがより好ましい。タップ密度が $1.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ 未満では、充填性が低く、二次電池全体の容量特性を十分に改善す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、 $3.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ 程度となる。

[01 37] 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意味し、振とう比重測

定器を用いて測定することができる。

[01 38] (2) 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、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℃～980℃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。

[01 39] (2 - a) 熱処理工程

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。

[0140] 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。

[0141] 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℃を超えても、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。

[0142] 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、 $400^{\circ}C$ 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予め求めておき、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。

[0143] 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うことが好ましい。

[0144] 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時間以上とすることが好ましく、5時間～15とすることがより好ましい。

[0145] (2 - b) 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。

[0146] 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、 $0.95 \sim 1.5$ 、好ましくは $1.0 \sim 1.5$ 、より好ましくは $1.0 \sim 1.35$ 、さらに好ましくは $1.0 \sim 1.2$ 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。

[0147] 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。

[0148] 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プレンドなどを用いることができる。

[0149] (2 - c) 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。

[0150] 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。

[0151] (2 - d) 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。

[0152] この焼成工程において、複合水酸化物粒子または熱処理粒子の低密度部を構成する微細一次粒子は、中心部および高密度部を構成する板状一次粒子よりも低温から焼結を開始する。しかも、板状一次粒子から構成される中心部や高密度部と比べて、その収縮量は大きなものとなる。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側または高密度部側に収縮し、適度な大きさの空間部が形成されることとなる。

[01 53] 一方、低密度部の収縮に伴い、中心部は、二次粒子の径方向外側に向う方向に引張応力を受けることとなる。この際、中心部は、中心部外径の平均比率や高密度部径方向厚さの平均比率などによって、中実構造となつたり、中空構造となつたりする。具体的には、中心部外径の平均比率が20%～35%または高密度部径方向厚さの平均比率が5%～15%の範囲にある場合には、中心部は中実構造が維持される傾向にある。これに対して、中心部外径の平均比率が35%～80%または高密度部径方向厚さの平均比率が15%～25%の範囲にある場合には、中心部は、上述した引張応力の作用により、中空構造となる傾向にある。なお、核生成工程のごく初期における反応雰囲気は酸化性雰囲気とし、中心部の内部に低密度を形成することで、正極活性物質の中心部を中空構造とすることも可能である。ただし、いずれの場合も、複合水酸化物粒子の組成や焼成条件などによっても中心部の構造は変化するため、予備試験を行った上で、中心部が所望の構造となるように、各条件を適宜制御することが好ましい。

[01 54] なお、焼成工程に用いられる炉は、特に制限されることはなく、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。

[01 55] [焼成温度]

リチウム混合物の焼成温度は、650℃～980℃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る。一方、焼成温度が980℃を超えると、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。

[01 56] なお、上述した一般式 (B 1) 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 (B 2) 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℃～980℃とすることが好ましい。

[01 57] 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、2℃/分～8℃/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時間保持することが好ましい。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。

[01 58] [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時間以上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水酸化物粒子の結晶性が不十分なものとなるおそれがある。

[01 59] 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、30/分～70/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を防止することができる。

[01 60] [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ものとなるおそれがある。

[01 61] (2 - e) 解砕工程

焼成工程によって得られたリ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、リチウム複合酸化物粒子の凝集体または焼結体を解砕することが好ましい。これによつて、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、解砕とは、焼成時に二次粒子間の焼結ネッ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。

[01 62] 解砕の方法としては、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砕力を適切な範囲に調整することが好ましい。

[01 63] 3. 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、非水電解液などの、一般の非水電解質二次電池と同様の構成要素を備える。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を基づいて、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。

[01 64] (1) 構成部材

(1 - a) 正極

本発明により得られた非水電解質二次電池用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。

[01 65] まず、本発明により得られた粉末状の正極活物質に、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、一般の非水電解質二次電池の正極と同様、正極活物質の含有量を60質量部〜95質量部とし、導電材の含有量を1質量部〜20質量部とし、結着剤の含有量を1質量部〜20質量部とすることができる。

[01 66] 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、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はなく、他の方法によってもよい。

[01 67] 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。

[01 68] 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（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、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。

[01 69] また、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、具体的には、ーメチル 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もできる。

[01 70] （1 - 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

。

[0171] 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・脱離できる天然黒鉛、人造黒鉛およびフエ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、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、 γ -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。

[0172] (1-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。

[0173] (1-d) 非水電解液

非水電解液は、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。

[0174] 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プタンスルホ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。

[0175] 支持塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 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。

[01 76] さらに、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。

[01 77] (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。

[01 78] 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、非水電解質二次電池を完成させる。

[01 79] (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。

[01 80] たとえば、本発明の正極活物質を用いて、図4に示すような2032型コイン電池を構成した場合、 150 mA h/g 以上、好ましくは 158 mA h/g 以上の初期放電容量と、 $1.2\ \Omega$ 以下、好ましくは $1.15\ \Omega$ 以下の正極抵抗と、75%以上、好ましくは80%以上の500サイクル容量維持率を同時に達成することができる。

[01 81] (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（ノート型パーソナルコンピュータや携帯電話端末など）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

[01 82] 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各試料を使用した。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（株式会社日伸理化製、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、各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。

[01 83] （実施例1）

（a）複合水酸化物粒子の製造

[核生成工程]

はじめに、反応槽内に、水を900ml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、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12.8、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。

[01 84] 同時に、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸マンガン、硫酸ジルコニウムを、各金属元素のモル比が、Ni:Mn:Co:Zr=33.1:33.1:33.1:0.2となるように水に溶解し、2mol/Lの原料水溶液を調製した。

[01 85] 次に、この原料水溶液を、反応前水溶液に10ml/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。

[0186] [粒子成長工程]

核生成終了後、一旦、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11.6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、上述した原料水溶液とタングステン酸ナトリウム水溶液とを、これらの水溶液に含まれる金属元素のモル比が、 $Ni : Mn : Co : Zr : W = 33.1 : 33.1 : 33.1 : 0.2 : 0.5$ となるように供給し、核生成工程で生成した核(粒子)を成長させた。

[0187] 粒子成長工程の開始時から60分(粒子成長工程時間の全体に対して25%)経過後、すべての水溶液の供給を一旦停止し、反応槽内に空気を流通させ、反応雰囲気酸素濃度が21容量%の酸化性雰囲気とした(切替操作1)。この状態で、原料水溶液の供給を再開し、粒子を成長させた。

[0188] 原料水溶液の供給を再開してから、晶析反応を20分間(粒子成長工程時間の全体に対して8.3%)継続した後、再度、すべての水溶液の供給を一旦停止、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とした(切替操作2)。この状態で、原料水溶液の供給を再開し、粒子を成長させた。

[0189] 原料水溶液の供給を再開してから、晶析反応を160分間(粒子成長工程時間の全体に対して66.7%)継続した後、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。この際、粒子成長水溶液中の生成物の濃度は、86g/Lであった。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。

[0190] 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。

[0191] (b) 複合水酸化物粒子の評価

ICP発光分光分析装置(株式会社島津製作所製、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： $\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}(\text{OH})_2$ で表されるものであることが確認された。また、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を測定するとともに、 d_{10} および d_{90} を測定し、粒度分布の広がりを示す指標である $[(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}]$ を算出した。さらに、この複合水酸化物粒子およびその断面を、SEM（日本電子株式会社製、JSM—6360LA）を用いて観察することにより、この複合水酸化物粒子を構成する一次粒子の形状および平均粒径、二次粒子の構造、中心部外径の平均比率ならびに高密度部径方向厚さの平均比率を求めた。これらの結果を表2および図1に示す。

[01 92] (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、1200℃で12時間熱処理した後、 Li/Me が1.14となるように、シェーカーミキサ装置（ウィリー・エ・バックコーフェン（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。

[01 93] 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2.5℃/分として950℃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。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砕し、平均粒径および粒度分布を調整した。

[01 94] (d) 正極活物質の評価

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： $\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$ で表されるものであることが確認された。また、レーザ光回折散乱式粒度分析計を用いて、複合水酸化物粒子の平均粒径を測定するとともに、 d_{10} および d_{90} を測定し、粒度分布の広がりを示す指標である $[(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}]$ を算出した。さらに、この正極活物質およびその断面を、SEMを用いて観察すること

により、この正極活物質の構造、中心部外径の平均比率および外殻部径方向厚さの平均比率を求めた。加えて、流動方式ガス吸着法比表面積測定装置（ユアサアイオニクス社製、マルチソープ）により比表面積を、タッピングマシン（株式会社蔵持科学器械製作所、KRS—406）によりタップ密度を求めた。これらの結果を表3および図2に示す。

[01 95] (e) 二次電池の作製

上述のようにして得られた正極活物質：52.5 mgと、アセチレンブラック：15 mgと、PTEE：7.5 mgを混合し、100 MPaの圧力で、直径11 mm、厚さ100 μ mにプレス成形した後、真空乾燥機中、120 $^{\circ}$ Cで12時間乾燥することにより、正極（1）を作製した。

[01 96] 次に、この正極（1）を用いて2032型コイン電池（B）を、露点が -80° 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。この2032型コイン電池の負極（2）には、直径17 mm、厚さ1 mmのリチウム金属を用い、電解液には、1 M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25 μ mのポリエチレン多孔膜を用いた。なお、2032型コイン電池（B）は、ガスケット（4）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ものである。

[01 97] (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0.1 mA/cm²として、カットオフ電圧が4.3 Vとなるまで充電し、1時間の休止後、カットオフ電圧が3.0 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い、初期放電容量を求めた。この際、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（株式会社アドバンテスト製、R6741A）を用いた。

[01 98] [正極抵抗]

充電電位 4.1 V 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ヨガルバナスタット（ソーラトロン製）を使用し、図 5 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。

[01 99] [サイクル特性]

上述した充放電試験を繰り返し、初期放電容量に対する、500 回目の放電容量を測定することで、500 サイクルの容量維持率を算出した。これらの結果を表 3 に示す。

[0200] (実施例 2)

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 60 分経過後（粒子成長工程時間の全体に対して 25%）に行い、原料水溶液の供給を再開してから、晶析反応を 10 分間（粒子成長工程時間の全体に対して 4.2%）継続した後、切替操作 2 を行い、その後、晶析反応を 170 分間（粒子成長工程時間の全体に対して 70.8%）継続したこと以外は、実施例 1 と同様にして、複合水酸化物粒子を得て、その評価を行った。この結果を表 2 に示す。また、この複合水酸化物粒子を前駆体としたこと以外は、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。この結果を表 3 に示す。

[0201] (実施例 3)

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 分経過後（粒子成長工程時間の全体に対して 10.4%）に行い、原料水溶液の供給を再開してから、晶析反応を 20 分間（粒子成長工程時間の全体に対して 8.3%）継続した後、切替操作 2 を行い、その後、晶析反応を 195 分間（粒子成長工程時間の全体に対して 81.3%）継続したこと以外は、実施例 1 と同様にして、複合水酸化物粒子を得て、その評価を行った。この

結果を表 2 に示す。また、この複合水酸化物粒子を前駆体としたこと以外は、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。この結果を表 3 および図 3 に示す。

[0202] なお、実施例 3 では、実施例 1 と比べて、二次電池の正極抵抗がやや高い値を示している。これは、正極活物質の中心部と外殻部の接点が少なくなり、粒子内部における電子の移動が妨げられたためと考えられる。

[0203] (実施例 4)

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 70 分経過後 (粒子成長工程時間の全体に対して 29.2%) に行い、原料水溶液の供給を再開してから、晶析反応を 20 分間 (粒子成長工程時間の全体に対して 8.3%) 継続した後、切替操作 2 を行い、その後、晶析反応を 150 分間 (粒子成長工程時間の全体に対して 62.5%) 継続したこと以外は、実施例 1 と同様にして、複合水酸化物粒子を得て、その評価を行った。この結果を表 2 に示す。また、この複合水酸化物粒子を前駆体としたこと以外は、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。この結果を表 3 に示す。

[0204] (実施例 5)

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 15 分経過後 (粒子成長工程時間の全体に対して 6.3%) に行い、原料水溶液の供給を再開してから、晶析反応を 20 分間 (粒子成長工程時間の全体に対して 8.3%) 継続した後、切替操作 2 を行い、その後、晶析反応を 205 分間 (粒子成長工程時間の全体に対して 85.4%) 継続したこと以外は、実施例 1 と同様にして、複合水酸化物粒子を得て、その評価を行った。この結果を表 2 に示す。また、この複合水酸化物粒子を前駆体としたこと以外は、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。この結果を表 3 に示す。

[0205] (実施例 6)

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 80 分

経過後（粒子成長工程時間の全体に対して33.3%）に行い、原料水溶液の供給を再開してから、晶析反応を20分間（粒子成長工程時間の全体に対して8.3%）継続した後、切替操作2を行い、その後、晶析反応を140分間（粒子成長工程時間の全体に対して58.3%）継続したこと以外は、実施例1と同様にして、複合水酸化物粒子を得て、その評価を行った。この結果を表2に示す。また、この複合水酸化物粒子を前駆体としたこと以外は、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。この結果を表3に示す。

[0206] （実施例7）

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60分経過後（粒子成長工程時間の全体に対して25%）に行い、原料水溶液の供給を再開してから、晶析反応を35分間（粒子成長工程時間の全体に対して14.6%）継続した後、切替操作2を行い、その後、晶析反応を145分間（粒子成長工程時間の全体に対して60.4%）継続したこと以外は、実施例1と同様にして、複合水酸化物粒子を得て、その評価を行った。この結果を表2に示す。また、この複合水酸化物粒子を前駆体としたこと以外は、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。この結果を表3に示す。

[0207] （実施例8）

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60分経過後（粒子成長工程時間の全体に対して25%）に行い、原料水溶液の供給を再開してから、晶析反応を45分間（粒子成長工程時間の全体に対して18.8%）継続した後、切替操作2を行い、その後、晶析反応を135分間（粒子成長工程時間の全体に対して56.3%）継続したこと以外は、実施例1と同様にして、複合水酸化物粒子を得て、その評価を行った。この結果を表2に示す。また、この複合水酸化物粒子を前駆体としたこと以外は、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。この結果を表3に示す。

[0208] (実施例 9)

粒子成長工程において、切替操作 1 により、反応雰囲気中の酸素濃度を 10 容量 % としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、複合水酸化物粒子を得て、その評価を行った。この結果を表 2 に示す。また、この複合水酸化物粒子を前駆体としたこと以外は、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。この結果を表 3 に示す。

[0209] (実施例 10)

粒子成長工程において、切替操作 1 により、反応雰囲気中の酸素濃度を 5 . 5 容量 % としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、複合水酸化物粒子を得て、その評価を行った。この結果を表 2 に示す。また、この複合水酸化物粒子を前駆体としたこと以外は、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。この結果を表 3 に示す。

[021 0] (実施例 11)

核生成工程および粒子成長工程の初期の反応雰囲気中の酸素濃度を 4 容量 % としたこと、および、粒子成長工程において、切替操作 2 により、反応雰囲気中の酸素濃度を 4 容量 % としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、複合水酸化物粒子を得て、その評価を行った。この結果を表 2 に示す。また、この複合水酸化物粒子を前駆体としたこと以外は、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。この結果を表 3 に示す。

[021 1] (実施例 12)

粒子成長工程において、所定のタイミングで、切替操作 1 および 2 を 2 回ずつ行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして、複合水酸化物粒子を得た。具体的には、切替操作 1 を、粒子成長工程の開始時から 30 分経過後 (粒子成長工程時間の全体に対して 12 . 5 %) に行い、原料水溶液の供給を再開してから、晶析反応を 15 分間 (粒子成長工程時間の全体に対して 6 . 3 %) 継続した後、切替操作 2 を行い、その後、晶析反応を 90 分間 (粒子成長工程時間の全体に対して 37 . 5 %) 継続した。続いて、再度、切替操作 1

を行い、原料水溶液の供給を再開してから、晶析反応を15分間継続した後、切替操作2を行い、その後、晶析反応を90分間継続した。このようにして得られた複合水酸化物粒子に対して、実施例1と同様にして評価を行った。また、この複合水酸化物粒子を前駆体としたこと以外は、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。この結果を表3に示す。なお、実施例12で得られた正極活物質は、内殻部の径方向の厚さと、外殻部の径方向の厚さは、ほぼ同等であった。

[021 2] (比較例1)

粒子成長工程において、切替操作1および2を行わず、酸素濃度を2容量%以下の非酸化性雰囲気に維持したこと以外は、実施例1と同様にして、複合水酸化物粒子を得て、その評価を行った。この結果を表2に示す。また、この複合水酸化物粒子を前駆体としたこと以外は、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。この結果を表3および図4に示す。なお、比較例1では、板状一次粒子のみからなる複合水酸化物粒子(二次粒子)が得られたが、粒径が大きいことに起因して、この複合水酸化物粒子を前駆体とする正極活物質の一部では、焼成時の収縮により、内部に中空部が形成されていた。

[021 3] (比較例2)

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10分経過後(粒子成長工程時間の全体に対して4.2%)に行い、原料水溶液の供給を再開してから、晶析反応を35分間(粒子成長工程時間の全体に対して14.6%)継続した後、切替操作2を行い、その後、晶析反応を195分間(粒子成長工程時間の全体に対して81.3%)継続したこと以外は、実施例1と同様にして、複合水酸化物粒子を得て、その評価を行った。この結果を表2に示す。また、この複合水酸化物粒子を前駆体としたこと以外は、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。この結果を表3に示す。

[0214] (比較例3)

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 90 分経過後（粒子成長工程時間の全体に対して 37.5%）に行い、原料水溶液の供給を再開してから、晶析反応を 20 分間（粒子成長工程時間の全体に対して 8.3%）継続した後、切替操作 2 を行い、その後、晶析反応を 130 分間（粒子成長工程時間の全体に対して 54.2%）継続したこと以外は、実施例 1 と同様にして、複合水酸化物粒子を得て、その評価を行った。この結果を表 2 に示す。また、この複合水酸化物粒子を前駆体としたこと以外は、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。この結果を表 3 に示す。

[021 5] （比較例 4）

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 60 分経過後（粒子成長工程時間の全体に対して 25%）に行い、原料水溶液の供給を再開してから、晶析反応を 55 分間（粒子成長工程時間の全体に対して 22.9%）継続した後、切替操作 2 を行い、その後、晶析反応を 125 分間（粒子成長工程時間の全体に対して 52.1%）継続したこと以外は、実施例 1 と同様にして、複合水酸化物粒子を得て、その評価を行った。この結果を表 2 に示す。また、この複合水酸化物粒子を前駆体としたこと以外は、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。この結果を表 3 に示す。

[021 6]

[表 1]

	開始～切替操作 1		切替操作 1～2		切替操作 2～1		切替操作 1～2		切替操作 2～終了	
	酸素 濃度 (容量%)	切替時 (%)	酸素 濃度 (容量%)	反応 時間 (%)	酸素 濃度 (容量%)	反応 時間 (%)	酸素 濃度 (容量%)	反応 時間 (%)	酸素 濃度 (容量%)	反応 時間 (%)
実施例 1	2 以下	25	21	8.3	—	—	—	—	2 以下	66.7
実施例 2	2 以下	25	21	4.2	—	—	—	—	2 以下	70.8
実施例 3	2 以下	10.4	21	8.3	—	—	—	—	2 以下	81.3
実施例 4	2 以下	29.2	21	8.3	—	—	—	—	2 以下	62.5
実施例 5	2 以下	6.3	21	8.3	—	—	—	—	2 以下	85.4
実施例 6	2 以下	33.3	21	8.3	—	—	—	—	2 以下	58.3
実施例 7	2 以下	25	21	14.6	—	—	—	—	2 以下	60.4
実施例 8	2 以下	25	21	18.8	—	—	—	—	2 以下	56.3
実施例 9	2 以下	25	10	8.3	—	—	—	—	2 以下	66.7
実施例 10	2 以下	25	5.5	8.3	—	—	—	—	2 以下	66.7
実施例 11	4	25	21	8.3	—	—	—	—	4	66.7
実施例 12	2 以下	12.5	21	6.3	2 以下	12.5	21	6.3	2 以下	37.5
比較例 1	2 以下	—	2 以下	—	—	—	—	—	2 以下	—
比較例 2	2 以下	4.2	21	14.6	—	—	—	—	2 以下	81.3
比較例 3	2 以下	37.5	21	8.3	—	—	—	—	2 以下	54.2
比較例 4	2 以下	25	21	22.9	—	—	—	—	2 以下	52.1

[0217]

	組 成	一 次 粒 子				中心部外径の 平均比率 (%)	高密度部 厚さの
		中心部 / 高密度部		低密度部			
		形状	平均粒径 (μ m)	形状	平均粒径 (μ m)		
実施例 1	Ni _{0.331} Mn _{0.331} Co _{0.331} Zr _{0.002} W _{0.005} (OH) ₂	板状	0.6	板状 / 針状	0.2	69	
実施例 2	Ni _{0.331} Mn _{0.331} Co _{0.331} Zr _{0.01} W _{0.005} (OH) ₂	板状	0.6	板状 / 針状	0.2	70	
実施例 3	Ni _{0.331} Mn _{0.331} Co _{0.331} Zr _{0.002} W _{0.005} (OH) ₂	板状	0.6	板状 / 針状	0.2	56	
実施例 4	Ni _{0.331} Mn _{0.331} Co _{0.331} Zr _{0.002} W _{0.005} (OH) ₂	板状	0.7	板状 / 針状	0.2	71	
実施例 5	Ni _{0.331} Mn _{0.331} Co _{0.331} Zr _{0.002} W _{0.005} (OH) ₂	板状	0.6	板状 / 針状	0.2	44	
実施例 6	Ni _{0.331} Mn _{0.331} Co _{0.331} Zr _{0.002} W _{0.005} (OH) ₂	板状	0.7	板状 / 針状	0.2	76	
実施例 7	Ni _{0.331} Mn _{0.331} Co _{0.331} Zr _{0.002} W _{0.005} (OH) ₂	板状	0.6	板状 / 針状	0.2	71	
実施例 8	Ni _{0.331} Mn _{0.331} Co _{0.331} Zr _{0.002} W _{0.005} (OH) ₂	板状	0.6	板状 / 針状	0.2	69	
実施例 9	Ni _{0.331} Mn _{0.331} Co _{0.331} Zr _{0.002} W _{0.005} (OH) ₂	板状	0.6	板状 / 針状	0.3	68	
実施例 10	Ni _{0.331} Mn _{0.331} Co _{0.331} Zr _{0.002} W _{0.005} (OH) ₂	板状	0.6	板状	0.3	68	
実施例 11	Ni _{0.331} Mn _{0.331} Co _{0.331} Zr _{0.002} W _{0.005} (OH) ₂	板状	0.4	板状 / 針状	0.2	67	
実施例 12	Ni _{0.331} Mn _{0.331} Co _{0.331} Zr _{0.002} W _{0.005} (OH) ₂	板状	0.6	板状 / 針状	0.2	61	
比較例 1	Ni _{0.331} Mn _{0.331} Co _{0.331} Zr _{0.002} W _{0.005} (OH) ₂	板状	0.7	—	—	-	
比較例 2	Ni _{0.331} Mn _{0.331} Co _{0.331} Zr _{0.002} W _{0.005} (OH) ₂	板状	0.6	板状 / 針状	0.2	28	
比較例 3	Ni _{0.331} Mn _{0.331} Co _{0.331} Zr _{0.002} W _{0.005} (OH) ₂	板状	0.6	板状 / 針状	0.2	82	
比較例 4	Ni _{0.331} Mn _{0.331} Co _{0.331} Zr _{0.01} W _{0.005} (OH) ₂	板状	0.6	板状 / 針状	0.2	69	

[表3]

	正極活物質					二次電池					
	組成	構造	中心部外径 の平均比率 (%)	外殻部厚さの 平均比率* (%)	平均 粒径 (μm)	(d90-d10) /平均粒径	比表 面積 (m^2/g)	タツブ 密度 (g/cm^3)	初期放電 容量 (mAh/g)	正極 抵抗 (Ω)	容量 維持率 (%)
実施例 1	$\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	多層	68	12	5.3	0.40	1.61	1.79	159.6	0.912	82.0
実施例 2	$\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	多層	69	14	4.7	0.39	1.38	1.62	158.8	1.075	81.5
実施例 3	$\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	多層	55	14	5.4	0.40	1.79	1.71	158.5	1.118	82.1
実施例 4	$\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	多層	70	11	4.6	0.42	1.82	1.59	158.0	1.063	81.3
実施例 5	$\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	多層	44	16	4.3	0.50	1.69	1.43	157.8	1.167	80.6
実施例 6	$\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	多層	75	6	6.1	0.53	1.77	1.66	157.7	1.156	80.2
実施例 7	$\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	多層	71	8	5.5	0.51	1.76	1.65	158.1	1.133	80.7
実施例 8	$\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	多層	69	6	5.8	0.53	1.77	1.64	157.2	1.161	80.1
実施例 9	$\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	多層	68	13	5.5	0.41	1.25	1.82	158.3	1.141	81.0
実施例 10	$\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	多層	69	13	5.4	0.41	1.21	1.82	158.0	1.152	80.2
実施例 11	$\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	多層	70	11	5.5	0.47	1.86	1.35	157.1	1.158	80.0
実施例 12	$\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	多層	60	6	5.7	0.48	1.98	1.35	158.5	1.002	81.1
比較例 1	$\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	中空/中空	—	49	5.3	0.39	0.65	1.85	157.2	1.269	81.3
比較例 2	$\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	多層/中空	25	20	6.1	0.58	1.91	1.24	157.6	1.301	78.9
比較例 3	$\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	中空	—	45	4.9	0.67	0.77	1.84	157.1	1.310	78.8
比較例 4	$\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Zr}_{0.002}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$	多層/中空	82	2	4.7	0.66	1.15	1.71	157.3	1.305	77.9

* 実施例 12 は、「内殻部および外殻部径方向厚さの平均比率」を表す。

符号の説明

- 0219 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 伍
- 6 負極 伍
- B 2032型コイン電池

請求の範囲

[請求項1]

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複合水酸化物粒子を製造する方法であって、

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を、液温25℃基準におけるpH値が12.0～14.0となるように制御して、核生成を行う、核生成工程と、

前記核生成工程で得られた核を含有する粒子成長用水溶液を、液温25℃基準におけるpH値が、該核生成工程のpH値よりも低く、かつ、10.5～12.0となるように制御して、該核を成長させる、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とし、

前記粒子成長工程において、反応雰囲気を、前記非酸化性雰囲気から酸素濃度が5容量%を超える酸化性雰囲気に切り替えた後、該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、雰囲気制御を少なくとも1回行う、

遷移金属複合水酸化物粒子の製造方法。

[請求項2]

前記粒子成長工程において、該粒子成長工程の開始時から、該粒子成長工程時間の全体に対して5%～35%の範囲で、前記非酸化性雰囲気から前記酸化性雰囲気に切り替える、請求項1に記載の遷移金属複合水酸化物粒子の製造方法。

[請求項3]

前記雰囲気制御を1回のみ行う場合において、前記粒子成長工程における酸化性雰囲気での晶析反応時間を、粒子成長工程時間の全体に対して3%～20%とする、請求項1または2に記載の遷移金属複合水酸化物粒子の製造方法。

[請求項4]

前記雰囲気制御を2回以上行う場合において、前記粒子成長工程における酸化性雰囲気での全晶析反応時間を、粒子成長工程時間の全体

に対して 3 % ～ 30 % とし、かつ、1 回あたりの酸化性雰囲気での晶析反応時間を、粒子成長工程時間の全体に対して 1 % 以上とする、請求項 1 または 2 に記載の遷移金属複合水酸化物粒子の製造方法。

[請求項5]

前記遷移金属複合水酸化物粒子は、一般式 (A) : $Ni_xM_yCo_zM_t(OH)_{2+a}$ (ただし、 $x + y + z + t = 1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、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) で表される遷移金属複合水酸化物粒子である、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の遷移金属複合水酸化物粒子の製造方法。

[請求項6]

前記粒子成長工程後に、前記遷移金属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 5 に記載の遷移金属複合水酸化物粒子の製造方法。

[請求項7]

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複合水酸化物粒子であつて、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、

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、前記微細一次粒子が凝集して形成された低密度部と、該板状一次粒子が凝集して形成された高密度部とが積層した積層構造を少なくとも 1 つ備えており、

前記二次粒子は、平均粒径が $1 \mu m \sim 15 \mu m$ であり、かつ、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 0.65 以下である、

遷移金属複合水酸化物粒子。

[請求項8]

前記積層構造を 1 つのみ備える場合において、前記二次粒子の粒径に対する、前記中心部の外径の比率の平均値が 30 % ～ 80 % である、請求項 7 に記載の遷移金属複合水酸化物粒子。

[請求項9]

前記層構造を 1 つのみ備える場合において、前記二次粒子の粒径に

対する、前記高密度部の径方向の厚さの比率の平均値が5%〜25%である、請求項7または8に記載の遷移金属複合水酸化物粒子。

[請求項10] 前記遷移金属複合水酸化物粒子は、一般式 (A) : $Ni_xMn_yCo_zM_t(OH)_{2+a}$ (ただし、 $x + y + z + t = 1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、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) で表される遷移金属複合水酸化物粒子である、請求項7〜9のいずれかに記載の遷移金属複合水酸化物粒子。

[請求項11] 前記添加元素Mは、前記二次粒子の内部に均一に分布および/または該二次粒子の表面を均一に被覆している、請求項10に記載の遷移金属複合水酸化物粒子。

[請求項12] 請求項7〜11のいずれかに記載の遷移金属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℃〜980℃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13] 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、請求項12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14] 前記混合工程前に、前記遷移金属複合水酸化物粒子を105℃〜750℃で熱処理する、熱処理工程をさらに備える、請求項13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15] 前記非水電解質二次電池用正極活物質は、一般式 (B) : $Li_{1+u}Ni_xMn_yCo_zM_tO_2$ (ただし、 $-0.05 \leq u \leq 0.50$ 、 $x + y + z + t = 1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、Mは、Mg、Ca、Al、Ti、V、

C r、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、層状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12～15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。

[請求項16]

複数の一次粒子が凝集して形成された二次粒子からなり、

前記二次粒子は、中実構造または中空構造の中心部を有し、該中心部の外側に、少なくとも、一次粒子が存在しない空間部と、前記中心部と電氣的に導通する外殻部とを備えており、

前記二次粒子は、平均粒径が $1\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ であり、かつ、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0.7以下である、

非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項17]

前記二次粒子が、前記中心部と、該中心部の外側に、一次粒子が存在しない空間部と、該中心部と電氣的に導通する外殻部とからなる場合において、該二次粒子の粒径に対する、該中心部の外径の比率の平均値が30%～80%である、請求項16に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項18]

前記二次粒子が、前記中心部と、該中心部の外側に、一次粒子が存在しない空間部と、該中心部と電氣的に導通する外殻部とからなる場合において、該二次粒子の粒径に対する、該外殻部の径方向の厚さの比率の平均値が5%～25%である、請求項16または17に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項19]

比表面積が $0.7\text{m}^2/\text{g} \sim 3.0\text{m}^2/\text{g}$ である、請求項16～18のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項20]

前記正極活物質は、一般式 (B) $: \text{Li}_{1+u}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{MtO}_2$ (ただし、 $0.05 \leq u \leq 0.50$ 、 $x + y + z + t = 1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、Mは、Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、M

o、Hf、Ta、W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複合酸化物粒子からなる、請求項16～19のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項21] 正極と、負極と、セパレータと、非水電解質とを備え、前記正極の正極材料として、請求項16～20のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質が用いられている、非水電解質二次電池。

補正された請求の範囲

[2014年10月6日(06.10.2014)国際事務局受理]

- [請求項1] (補正後) 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複合水酸化物粒子を製造する方法であって、
- 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を、液温25℃基準におけるpH値が12.0～14.0となるように制御して、核生成を行う、核生成工程と、
- 前記核生成工程で得られた核を含有する粒子成長用水溶液を、液温25℃基準におけるpH値が、該核生成工程のpH値よりも低く、かつ、10.5～12.0となるように制御して、該核を成長させる、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とし、
- 前記粒子成長工程において、該粒子成長工程の開始時から、粒子成長工程時間の全体に対して5%～35%の範囲で、前記反応雰囲気を、前記非酸化性雰囲気から酸素濃度が5容量%を超える酸化性雰囲気に切り替えた後、該酸化性雰囲気での晶析反応時間が、該粒子成長工程時間の全体に対して3%～20%となるように、該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1回行う、
- 遷移金属複合水酸化物粒子の製造方法。

- [請求項2] (補正後) 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複合水酸化物粒子を製造する方法であって、
- 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を、液温25℃基準におけるpH値が12.0～14.0となるように制御して、核生成を行う、核生成工程と、
- 前記核生成工程で得られた核を含有する粒子成長用水溶液を、液温

25℃基準におけるpH値が、該核生成工程のpH値よりも低く、かつ、10.5～12.0となるように制御して、該核を成長させる、粒子成長工程とを備え、

前記核生成工程および粒子成長工程の初期における反応雰囲気、酸素濃度が5容量%以下の非酸化性雰囲気とし、

前記粒子成長工程において、反応雰囲気を、前記非酸化性雰囲気から酸素濃度が5容量%を超える酸化性雰囲気に切り替えた後、該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回以上行う遷移金属複合水酸化物粒子の製造方法であって、

前記粒子成長工程における酸化性雰囲気での全晶析反応時間を、粒子成長工程時間の全体に対して3%～30%とし、かつ、1回あたりの酸化性雰囲気での晶析反応時間を、該粒子成長工程時間の全体に対して1%以上とする、

遷移金属複合水酸化物粒子の製造方法。

[請求項3] (補正後) 前記粒子成長工程において、該粒子成長工程の開始時から、前記粒子成長工程時間の全体に対して5%～35%の範囲で、前記非酸化性雰囲気から前記酸化性雰囲気に切り替える、請求項2に記載の遷移金属複合水酸化物粒子の製造方法。

[請求項4] (削除)

[請求項5] (補正後) 前記遷移金属複合水酸化物粒子は、一般式 (A) : $Ni_x M_y Co_z Mt(OH)_{2+a}$ (ただし、 $x + y + z + t = 1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、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) で表される遷移金属複合水酸化物粒子である、請求項1～3のいずれかに記載の遷移金属複合水酸化物粒子の製造方法。

[請求項6] 前記粒子成長工程後に、前記遷移金属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5に記載の遷移金属複合水酸化物粒子の製造方法。

[請求項7] (補正後) 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、

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、前記微細一次粒子が凝集して形成された低密度部と、該板状一次粒子が凝集して形成された高密度部とが積層した積層構造を1つ備えており、

前記二次粒子の粒径に対する、前記中心部の外径の比率の平均値が30%～80%であり、かつ、該二次粒子の粒径に対する、前記高密度部の径方向の厚さの比率の平均値が5%～25%であり、

前記二次粒子は、平均粒径が $1\mu\text{m}$ ～ $15\mu\text{m}$ であり、かつ、粒度分布の広がりを示す指標である $\left[(d_{90}-d_{10})/\text{平均粒径}\right]$ が0.65以下である、

遷移金属複合水酸化物粒子。

[請求項8] (補正後) 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、

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、前記微細一次粒子が凝集して形成された低密度部と、該板状一次粒子が凝集して形成された高密度部とが積層した積層構造を2つ以上備えており、

前記二次粒子は、平均粒径が $1\mu\text{m}$ ～ $15\mu\text{m}$ であり、かつ、粒度分布の広がりを示す指標である $\left[(d_{90}-d_{10})/\text{平均粒径}\right]$ が0.65以下である、

遷移金属複合水酸化物粒子。

【請求項9】 (補正後) 前記二次粒子の粒径に対する、前記中心部の外径の比率の平均値が20%～70%であり、かつ、該二次粒子の粒径に対する、高密度部1層あたりの径方向の厚さの比率の平均値が5%～25%である、請求項8に記載の遷移金属複合水酸化物粒子。

【請求項10】 前記遷移金属複合水酸化物粒子は、一般式 (A) : $NixMyCotzMt(OH)_{2+a}$ (ただし、 $x + y + z + t = 1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、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) で表される遷移金属複合水酸化物粒子である、請求項7～9のいずれかに記載の遷移金属複合水酸化物粒子。

【請求項11】 前記添加元素Mは、前記二次粒子の内部に均一に分布および／または該二次粒子の表面を均一に被覆している、請求項10に記載の遷移金属複合水酸化物粒子。

【請求項12】 請求項7～11のいずれかに記載の遷移金属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℃～980℃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13】 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、請求項12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14】 前記混合工程前に、前記遷移金属複合水酸化物粒子を105℃～750℃で熱処理する、熱処理工程をさらに備える、請求項13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15】 (補正後) 前記非水電解質二次電池用正極活物質は、一般式 (B) :

$\text{Li}_{1+u}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{Mt}_{0.2}$ (ただし、 $-0.05 \leq u \leq 0.50$ 、 $x + y + z + t = 1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 。し 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、層状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 12～14 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。

[請求項 16]

(補正後) 一般式 (B) : $\text{Li}_{1+u}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{Mt}_{0.2}$ (ただし、 $-0.05 \leq u \leq 0.50$ 、 $x + y + z + t = 1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、M 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、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なり、

前記二次粒子は、中実構造または中空構造の中心部を有し、該中心部の外側に、一次粒子が存在しない空間部と、前記中心部と電氣的に導通する外殻部とを備えており、

前記二次粒子の粒径に対する、該中心部の外径の比率の平均値が 30%～80% であり、かつ、該二次粒子の粒径に対する、前記外殻部の径方向の厚さの比率の平均値が 5%～25% であり、

前記二次粒子は、平均粒径が $1 \mu\text{m}$ ～ $15 \mu\text{m}$ であり、かつ、粒度分布の広がりを示す指標である $\left(\frac{d_{90} - d_{10}}{\text{平均粒径}} \right)$ が 0.7 以下である、

非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項 17]

(補正後) 一般式 (B) : $\text{Li}_{1+u}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{Mt}_{0.2}$ (ただし、 $-0.05 \leq u \leq 0.50$ 、 $x + y + z + t = 1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、

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、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なり、

前記二次粒子は、中実構造または中空構造の中心部を有し、該中心部の外側に、少なくとも、一次粒子が存在しない空間部と、前記中心部と電氣的に導通する外殻部とを備え、かつ、該空間部と該外殻部との間に少なくとも1つの内殻部を備えており、

前記二次粒子は、平均粒径が $1\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ であり、かつ、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0.7以下である、

非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項18] (補正後) 前記二次粒子の粒径に対する、該中心部の外径の比率の平均値が20%～70%であり、かつ、該二次粒子の粒径に対する、前記内殻部および前記外殻部の径方向の厚さの合計の比率の平均値が10%～35%である、請求項17に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項19] 比表面積が $0.7\text{m}^2/\text{g} \sim 3.0\text{m}^2/\text{g}$ である、請求項16～18のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項20] (削除)

[請求項21] (補正後) 正極と、負極と、セパレータと、非水電解質とを備え、前記正極の正極材料として、請求項16～19のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質が用いられている、非水電解質二次電池

。

条約第 19 条 (1) に基づく説明書

請求項 1 は、出願時の請求項 1 において、粒子成長工程における雰囲気制御を 1 回のみに限定するとともに、出願時の請求項 2 および 3 に記載の内容を追加したものである。

請求項 2 は、出願時の請求項 1 を引用する出願時の請求項 4 に相当するものである。

請求項 3 は、出願時の請求項 2 を引用する出願時の請求項 4 に相当するものである。

請求項 5 は、上記補正に伴い、引用する請求項の番号を整理したものである。

請求項 7 は、出願時の請求項 7 に記載の遷移金属複合水酸化物粒子を、積層構造を 1 つのみ備えるものに限定するとともに、出願時の請求項 8 および 9 に記載の内容を追加したものである。

請求項 8 は、出願時の請求項 7 に記載の遷移金属複合水酸化物粒子を、積層構造を 2 つ以上備えるものに限定したものである。

請求項 9 は、出願時の明細書の段落 0046 の記載に基づき、請求項 8 の遷移金属複合水酸化物粒子の、中心部外径の平均比率および高密度部 1 層あたりの径方向厚さの平均比率を限定したものである。

請求項 15 は、出願時の請求項 15 における誤記を訂正したものである。

請求項 16 は、出願時の明細書の段落 0114 の記載に基づき、出願時の請求項 16 に記載の正極活物質を、中心部、空間部および外殻部から構成されるものに限定するとともに、出願時の請求項 17、18 および 20 に記載の内容を追加したものである。また、請求項 16 は、出願時の請求項 16 における誤記を訂正したものである。

請求項 17 は、出願時の明細書の段落 0110 の記載に基づき、出願時の請求項 16 に記載の正極活物質を、中心部、空間部、外殻部および内殻部から構成されるものに限定するとともに、出願時の請求項 20 に記載の内容を追加したものである。

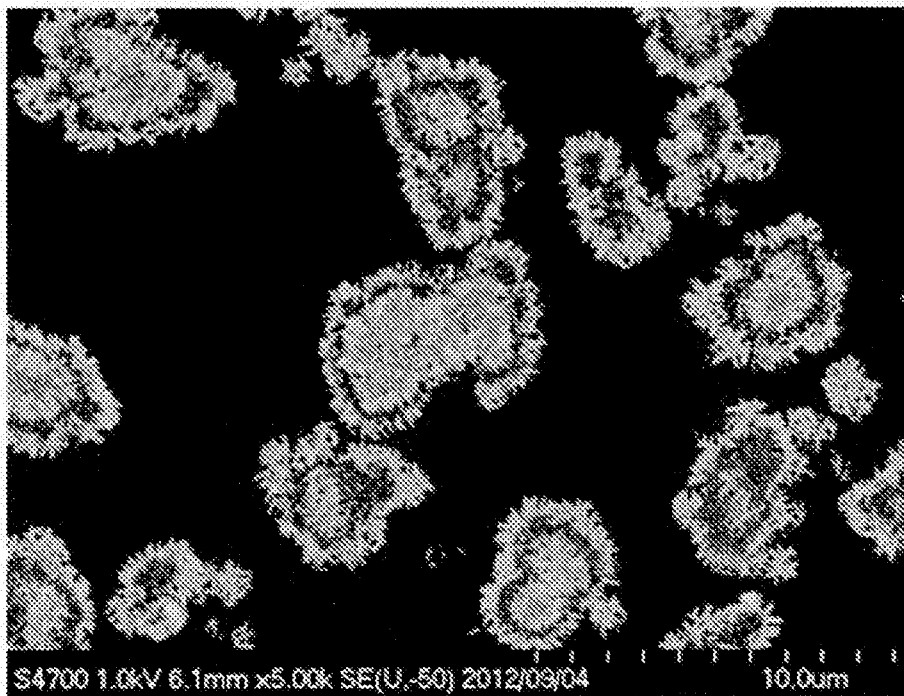
請求項 18 は、出願時の段落 0116 の記載に基づき、請求項 17 に記載の非水電解質二次電池用正極活物質の中心部外径の平均比率、ならびに、内殻部および外殻部の径方向厚さの平均比率を特定の範囲に限定したものである。

請求項 21 は、請求項 20 を削除したことに伴い、引用する請求項の番号を整理したものである。

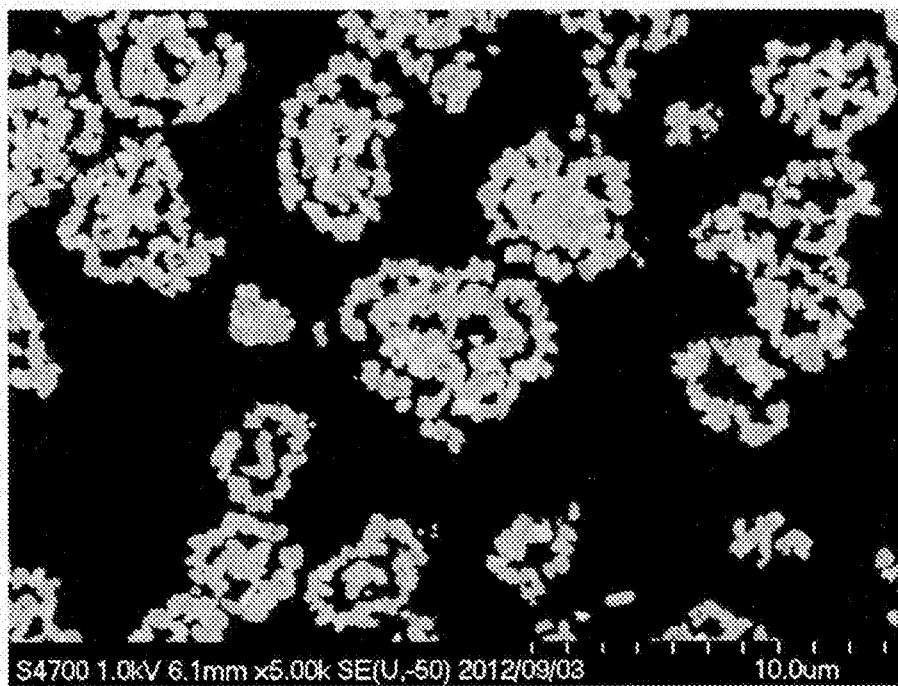
以上の補正により、比較例 2〜4 が、当該補正前の請求項 1 に相当する請求項 1 および 2 に記載の遷移金属複合水酸化物粒子の製造方法、当該補正前の請求項 7 に相当する請求項 7 および 8 に記載の遷移金属複合水酸化物粒子、ならびに、当該補正前の請求項 16 に相当する請求項 16 および 17 に記載の非水電解質二次電池用正極活物質に含まれないことが明確になった。また、請求項 16 および請求項 17 に記載の非水電解質二次電池用正極活物質が、出願時の請求項 20 に記載のリチウム遷移金属複合酸化物粒子からなるものであることが特定された。

したがって、上記補正により、請求項 1〜21 は、明細書によって十分に裏付けされたものであると思料する。

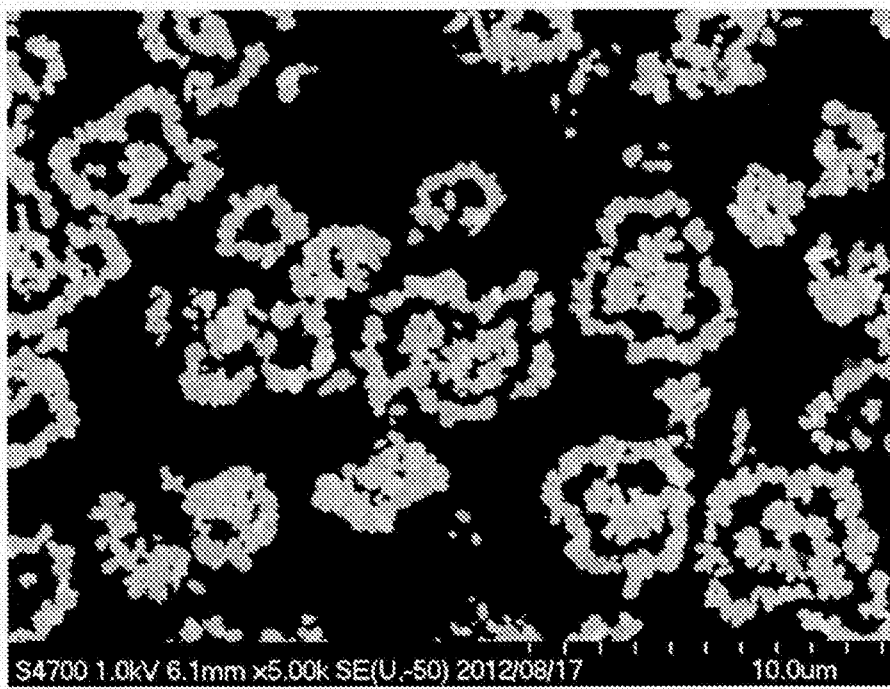
[図1]



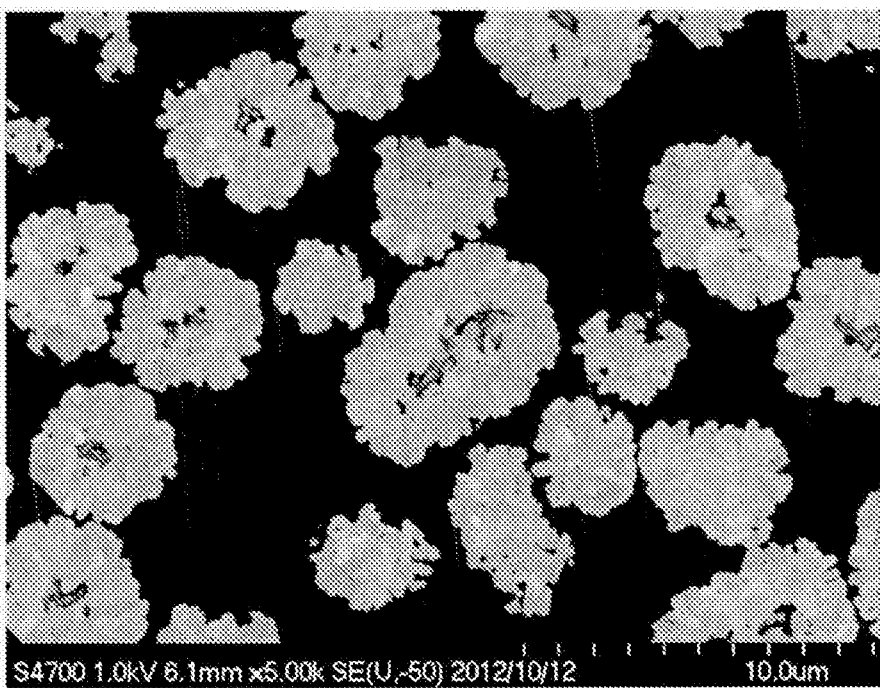
[図2]



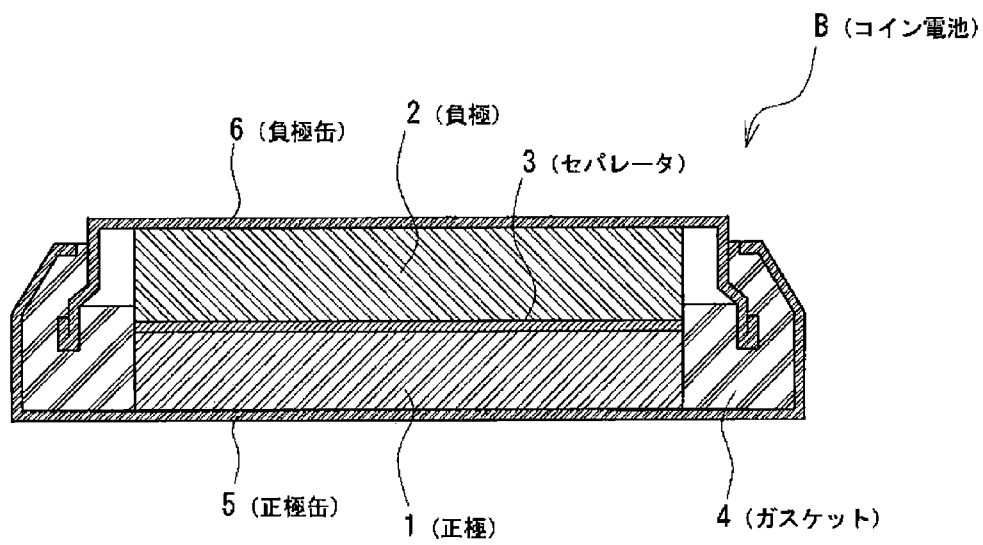
[図3]



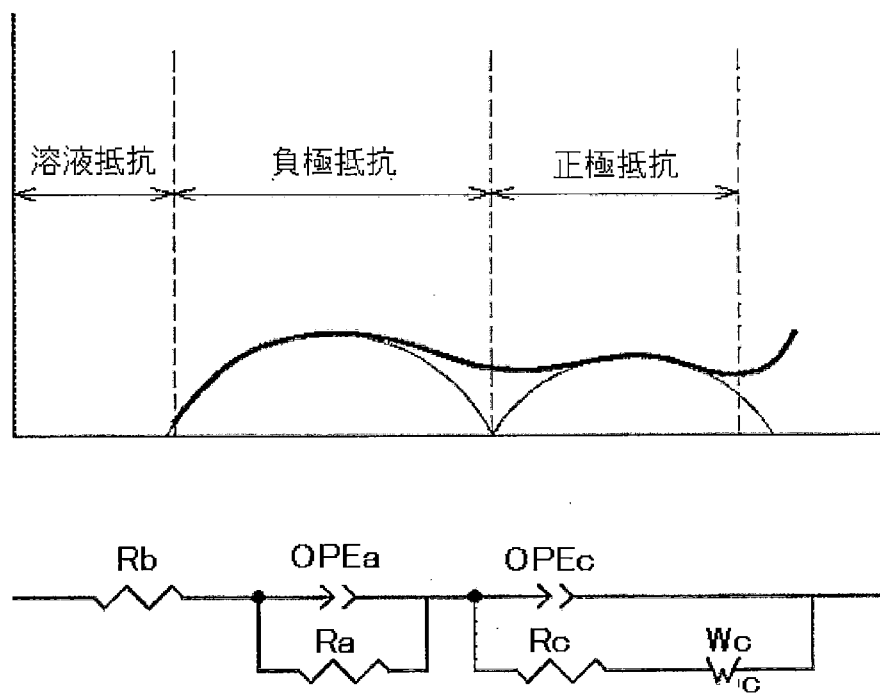
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2014 / 062637

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/525 (2010.01)i, C01G53/00 [2006.01)i, H01M4/36 [2006.01)±, H01M4/85 (2010.01)i, H01M4/505 (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)

H01M4/525, C01G53/00, H01M4/36, H01M4/485, H01M4/505

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	1996-2014
Kokai	Jitsuyo	Shinan	1971-2014	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2014

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.
A	WO 2012/169274 A1 (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 13 December 2012 (13.12.2012), paragraphs [0121] to [0136], [0277] to [0301]; table 6; fig. 9 to 12 & JP 5316726 B & CN 103797623 A & EP 2720305 A1 & KR 10-2014-0060482 A	1 - 21
A	WO 2012/165654 A1 (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 06 December 2012 (06.12.2012), entire text; all drawings & JP 5354112 B & EP 2752923 A1 & KR 10-2014-0047044 A & US 2014/0087263 A1	1 - 21



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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 July, 2014 (29.07.14)

Date of mailing of the international search report
05 August, 2014 (05.08.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062637

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012- 246199 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 13 December 2012 (13.12.2012), entire text ; all drawings (Family: none)	1-21
A	wo 2012/ 131881 AI (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 04 October 2012 (04.10.2012), entire text ; all drawings & US 2014/0011090 AI & EP 2653447 AI & KR 10- 2013- 0044369 A & CN 103249678 A & JP 4915488 BI	1-21
A	wo 2011/ 067982 AI (Toyota Motor Corp.), 09 June 2011 (09.06.2011), paragraphs [0047] to [0057], [0079] to [0093] / fig- 5 to 6 & JP 2011- 119092 A & US 2012/ 0282525 AI & EP 2509142 A1 & CA 2781658 A & CN 102612772 A & KR 10-2 012- 0099108 A	1-21
A	JP 10- 074517 Δ (Murata Mfg. Co., Ltd.), 17 March 1998 (17.03.1998), paragraphs [0015] to [0018] ; fig. 1 & US 6255020 B1 & EP 827223 A1 & DE 69700735 D & CN 1175800 A & CA 2214199 AI	16-2 1
A	JP 2004- 253174 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 09 September 2004 (09.09.2004), paragraphs [0016] to [0019], [0056] to [0087] ; fig. 7 to 8 (Family : none)	16-2 1

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

IntCl. H01M4/525 (2010. 01) i, C01G53/00 (2006. 01) i, H01M4/36 (2006. 01) i, H01M4/485 (2010. 01) i, H01M4/505 (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))

IntCl. H01M4/525, C01G53/00, H01M4/36, H01M4/485, H01M4/505

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

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)
年

C. 関連すると認められる文献

引用文献の 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 請求項の番号
A	WO 2012/169274 AI (住友金属鉱山株式会社) 2012. 12. 13, [0121] - [0136], [0277] - [0301], 表6, 図9-12 & JP 5316726 B & CN 103797623 A & EP 2720305 A1 & KR 10-2014-0060482 A	1-2 1
A	WO 2012/165654 AI (住友金属鉱山株式会社) 2012. 12. 06, 全文, 図 & JP 5354112 B & EP 2752923 A1 & KR 10-2014-0047044 A & US 2014/0087263 A1	1-2 1

☒ 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

- R 「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」
Z 「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日

2 9 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

ヨ本 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)

吉田 安子

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

4 X

4 4 9 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の 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 請求項の番号
A	JP 2012-246199 A (住友金属鉱山株式会社) 2012. 12. 13, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-21
A	wo 2012/131881 A1 (住友金属鉱山株式会社) 2012. 10. 04, 全文, 全 図 & US 2014/0011090 A1 & EP 2653447 A1 & KR 10-2013-0044369 A & CN 103249678 A & JP 4915488 B1	1-21
A	wo 2011/067982 A1 (トヨタ自動車株式会社) 2011. 06. 09, [0047] -[0057] , [0079]- [0093] , 図 5-6 & JP 2011-119092 A & US 2012/0282525 A1 & EP 2509142 A1 & CA 2781658 A & CN 102612772 A & KR 10-2012-0099108 A	1-21
A	JP 10- 074517 A (株式会社村田製作所) 1998. 03. 17, [0015] - [0018] , 図 1 & US 6255020 B1 & EP 827223 A1 & DE 69700735 D & CN 1175800 A & CA 2214199 A1	16- 21
A	JP 2004-253174 A (日亜化学工業株式会社) 2004. 09. 09, [0016]- [0019] , [0056]- [0087] , 図 7-8 (ファミリーなし)	16-21