

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第4840545号
(P4840545)

(45) 発行日 平成23年12月21日(2011.12.21)

(24) 登録日 平成23年10月14日(2011.10.14)

(51) Int.Cl.		F I	
CO 1 G 53/00	(2006.01)	CO 1 G 53/00	A
HO 1 M 4/505	(2010.01)	HO 1 M 4/50	1 O 2
HO 1 M 4/525	(2010.01)	HO 1 M 4/52	1 O 2

請求項の数 21 (全 40 頁)

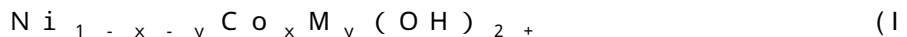
<p>(21) 出願番号 特願2011-530183 (P2011-530183)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成23年3月31日 (2011. 3. 31)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/JP2011/001943</p> <p>審査請求日 平成23年7月14日 (2011. 7. 14)</p> <p>早期審査対象出願</p>	<p>(73) 特許権者 000183303 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号</p> <p>(74) 代理人 100089222 弁理士 山内 康伸</p> <p>(74) 代理人 100134979 弁理士 中井 博</p> <p>(72) 発明者 森 建作 日本国愛媛県新居浜市磯浦町17番5号 住友金属鉱山株式会社 電池研究所内</p> <p>(72) 発明者 小門 礼 日本国愛媛県新居浜市磯浦町17番5号 住友金属鉱山株式会社 電池研究所内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	---

(54) 【発明の名称】 ニッケル複合水酸化物粒子および非水系電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1):



)

(式中、 $0 < x < 0.22$ 、 $0 < y < 0.15$ 、 $x+y < 0.3$ 、 $0 < z < 0.5$ 、Mは添加元素であり、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Zr、Nb、MoおよびWからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示す)

で表されるニッケル複合水酸化物の粒子を製造する製造方法であって、前記ニッケル複合水酸化物の粒子における金属の原子比に対応する金属の原子比を有する金属化合物を含む実質的に錯イオン形成剤を含まない核生成用水溶液のpHを液温25基準で11.5~13.2となるように制御して一次粒子からなる核を生成する核生成工程と、

該核生成工程で得られた前記核を含有する粒子成長用水溶液のpHを液温25基準で9.5~11.0となるように制御して、前記核の外面に該核を形成する一次粒子よりも大きな板状一次粒子からなる外殻部を形成させる粒子成長工程とからなることを特徴とするニッケル複合水酸化物粒子の製造方法。

【請求項2】

前記核生成工程が終了した後の前記核生成用水溶液のpHを調整することにより、前記粒子成長用水溶液を形成させる

ことを特徴とする請求項 1 記載のニッケル複合水酸化物粒子の製造方法。

【請求項 3】

前記粒子成長に適した水溶液を形成し、該水溶液に前記核生成工程において形成された核を添加して、前記粒子成長用水溶液を形成させる

ことを特徴とする請求項 1 記載のニッケル複合水酸化物粒子の製造方法。

【請求項 4】

前記核生成工程後に、前記粒子成長用水溶液の液体部の一部を排出した後、前記粒子成長工程を行う

ことを特徴とする請求項 1、2 または 3 記載のニッケル複合水酸化物粒子の製造方法。

【請求項 5】

前記核生成工程および前記粒子成長工程において、各水溶液の温度を、60 以上に維持する

ことを特徴とする請求項 1、2、3 または 4 記載のニッケル複合水酸化物粒子の製造方法。

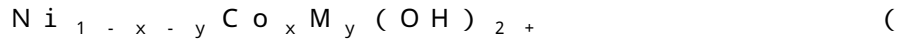
【請求項 6】

前記粒子成長工程で得られたニッケル複合水酸化物に、分子中に 1 種以上の前記添加元素を有する化合物を被覆する

ことを特徴とする請求項 1、2、3、4 または 5 記載のニッケル複合水酸化物粒子の製造方法。

【請求項 7】

一般式(1)：



(式中、 $0 < x < 0.22$ 、 $0 < y < 0.15$ 、 $x+y < 0.3$ 、 $0 < z < 0.5$ 、M は添加元素であり、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Zr、Nb、Mo および W からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素を示す)

で表されるニッケル複合水酸化物からなり、複数の一次粒子が凝集して形成された球状の二次粒子であり、

該二次粒子は、

平均粒径が 2 ~ 7 μm 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 以下であり、

一次粒子からなる中心部と、該中心部の外側に該中心部を形成する一次粒子よりも大きな板状または針状の一次粒子からなる外殻部と、を有する

ことを特徴とするニッケル複合水酸化物粒子。

【請求項 8】

前記中心部を形成する一次粒子は、平均粒径 0.01 ~ 0.3 μm であり、

前記板状一次粒子は、平均粒径 0.3 ~ 3 μm である

ことを特徴とする請求項 7 記載のニッケル複合水酸化物粒子。

【請求項 9】

前記中心部を形成する一次粒子は、板状および/または針状である

ことを特徴とする請求項 7 または 8 記載のニッケル複合水酸化物粒子。

【請求項 10】

前記二次粒子は、前記外殻部の厚みが 0.3 ~ 3 μm である

ことを特徴とする請求項 7、8 または 9 記載のニッケル複合水酸化物粒子。

【請求項 11】

前記二次粒子は、

1 種以上の前記添加元素が、その内部に均一に分布および/またはその表面を均一に被覆している

ことを特徴とする請求項 7、8、9 または 10 記載のニッケル複合水酸化物粒子。

【請求項 12】

10

20

30

40

50

請求項 1、2、3、4、5 または 6 記載の製造方法によって生成されたものであることを特徴とする請求項 7、8、9、10 または 11 記載のニッケル複合水酸化物粒子。

【請求項 13】

一般式(II)：



(式中、 $0.95 < t < 1.15$ 、 $0 < x < 0.22$ 、 $0 < y < 0.15$ 、 $x+y < 0.3$ 、M は添加元素であり、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Zr、Nb、Mo および W からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素を示す)

で表され、リチウムニッケル複合酸化物からなる正極活物質の製造方法であって、請求項 7、8、9、10、11 または 12 記載のニッケル複合水酸化物粒子を熱処理する工程と、

前記熱処理後の粒子をリチウム化合物と混合してリチウム混合物を形成する混合工程と、該混合工程で形成された前記リチウム混合物を、 $700 \sim 850$ の温度で焼成する焼成工程と有する

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 14】

前記リチウム混合物に含まれるリチウムの原子数とリチウム以外の金属の原子数の和との比(リチウムの原子数/リチウム以外の金属の原子数の和)を、 $0.95/1 \sim 1.15/1$ に調整する

ことを特徴とする請求項 13 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】

前記焼成工程後に水洗して濾過、乾燥する

ことを特徴とする請求項 13 または 14 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 16】

前記焼成工程の前に、前記リチウム化合物と前記熱処理後の粒子が反応し得る温度で仮焼する

ことを特徴とする請求項 13、14 または 15 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 17】

一般式(II)：



(式中、 $0.95 < t < 1.15$ 、 $0 < x < 0.22$ 、 $0 < y < 0.15$ 、 $x+y < 0.3$ 、M は、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Zr、Nb、Mo および W からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素を示す)

で表され、リチウム含有複合酸化物により構成されるリチウムニッケル複合酸化物からなる正極活物質であって、

平均粒径が $2 \sim 8 \mu\text{m}$ 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 0.65 以下であって

反応面積の大きさを示す指標である〔比表面積 \times 平均粒径〕が 5.5 以上である

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 18】

前記非水系電解質二次電池用正極活物質であって、リチウムニッケル複合酸化物粒子の中心部に空間部と該空間部の外側に前記リチウムニッケル複合酸化物からなる外殻部を有する中空粒子である

ことを特徴とする請求項 15 記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 19】

前記リチウムニッケル複合酸化物粒子の断面において、外殻部の平均厚みが $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$ である

ことを特徴とする請求項 15 または 16 記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 20】

請求項 13、14、15 または 16 の製造方法によって生成されたものであることを特徴とする請求項 17、18 または 19 記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 21】

請求項 17、18、19 または 20 記載の非水系電解質二次電池用正極活物質によって形成された正極を含むことを特徴とする非水系電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、ニッケル複合水酸化物粒子および非水系電解質二次電池に関する。さらに詳しくは、本発明は、ニッケル複合水酸化物粒子およびその製造方法、非水系電解質二次電池用正極活物質およびその製造方法、ならびに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、ノート型パーソナルコンピュータ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、正極、電解液などで構成され、負極および正極の活物質として、リチウムを脱離および挿入することが可能な材料が用いられている。

20

【0003】

リチウムイオン二次電池については、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、4V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】

かかるリチウムイオン二次電池の正極材料として、現在、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が用いられ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 (LiMn_2O_4) などのリチウム複合酸化物が提案されている。

30

【0005】

正極が良い性能（高サイクル特性、低抵抗、高出力）を得るために、正極材料には、均一で適度な粒径を有する粒子によって構成されていることが要求される。これは、粒径が大きく比表面積が低い材料を使用すると、電解液との反応面積が十分に確保することができないため、反応抵抗が上昇して高出力の電池が得られなくなり、粒度分布が広い材料を使用すると、電池容量が低下し反応抵抗が上昇するなどの不具合が生じるためである。なお、電池容量が低下するのは、電極内で粒子に印加される電圧が不均一となることにより、充放電を繰り返すと微粒子が選択的に劣化するからである。

40

【0006】

また、電池の高出力化を目指すためには、正極と負極との間でリチウムイオンが移動する距離を短くすることが有効であることから、正極板を薄くすることが望まれており、このためにも小さい粒径を有する正極活物質粒子が有用である。

【0007】

一方、さらなる高出力化を図る上では、小粒径かつ高比表面積の正極活物質粒子が有用である。例えば、粒子表面の平滑性を低下させるまたは粒子自体を多孔質構造とするなどすれば、粒子の粒径は同じでも、比表面積を高めることができる。すると、粒子と電解液

50

との反応面積が大きくなり、両者の反応性を高めることができるので、高出力化が期待できる。

【0008】

したがって、正極材料の性能を向上させるためには、上述したリチウムニッケル複合酸化物についても、小粒径で粒径が均一でありかつ比表面積が大きい粒子となるように製造することが必要である。

【0009】

特許文献1には、粒度分布曲線において、その累積頻度が50%の粒径を意味する平均粒径D50が3~15 μm であり、最小粒径が0.5 μm 以上で最大粒径が50 μm 以下である粒度分布を有する粒子であって、かつその累積頻度が10%のD10と90%のD90との関係において、D10/D50が0.60~0.90、D10/D90が0.30~0.70であるリチウム複合酸化物が開示されている。そして、このリチウム複合酸化物は、高充填性を有し、良好な充放電容量特性および高出力特性を有し、充放電負荷の大きい条件下であっても劣化しにくいので、このリチウム複合酸化物を用いれば、優れた出力特性を持ち、かつサイクル特性の劣化の小さいリチウムイオン非水電解液二次電池を得ることができることがこの文献に記載されている。

【0010】

特許文献2には、少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解液二次電池用正極活物質であって、外側の外殻部と、外殻部の内側の空間部とを有する中空粒子からなるリチウム遷移金属複合酸化物であることを特徴とする非水電解液二次電池用正極活物質が開示されている。そして、この非水電解液二次電池用正極活物質は、サイクル特性、出力特性及び熱安定性等の電池特性に優れ、リチウムイオン二次電池等に好適に用いられることがこの文献に記載されている。

【0011】

しかしながら、特許文献1に開示されているリチウム複合酸化物粒子は、平均粒径が3~15 μm に対して、最小粒径が0.5 μm 以上で最大粒径が50 μm 以下の粒子であることから、当該リチウム複合酸化物粒子には微細粒子および粗大粒子が含まれており、上記D10/D50およびD10/D90で規定される粒度分布では粒径分布の範囲が狭いとは言えない。つまり、特許文献1に記載のリチウム複合酸化物は、粒径が均一な粒子であるとはいえないため、かかるリチウム複合酸化物を採用しても正極材料の性能の向上が望めず、十分な性能を有するリチウムイオン非水電解液二次電池を得ることが困難である。

【0012】

また、特許文献2に開示されている非水電解液二次電池用正極活物質は、中空粒子であることから、中実粒子より比表面積の増加は期待され、比表面積の増加による粒子と電解液との反応性の向上は期待できると考える。しかし、特許文献2には、非水電解液二次電池用正極活物質の粒径および粒度分布に関する記載はなく、従来の正極活物質と同等と考えられるため、電極内での印加電圧の不均一性による微粒子の選択的劣化が発生して電池容量が低下する可能性が高い。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開2008-147068号公報

【特許文献2】特開2004-253174号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は掛かる問題点に鑑み、小粒径で粒径均一性の高く、正極活物質の原料として用いた場合に正極活物質を高比表面積化することができるニッケル複合水酸化物粒子およびその製造方法を提供することを目的とする。

本発明は、高比表面積を有し電池に用いたときに正極抵抗の値を低減することができる非水系二次電池用正極活物質およびその製造方法を提供することを目的とする。

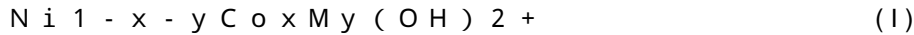
本発明は、さらにサイクル特性に優れ、高出力を有する非水系電解質二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

(ニッケル複合水酸化物粒子の製造方法)

第1発明のニッケル複合水酸化物粒子の製造方法は、一般式(1):



(式中、 $0 < x < 0.22$ 、 $0 < y < 0.15$ 、 $x+y < 0.3$ 、 $0 < M < 0.5$ 、Mは添加元素であり、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Zr、Nb、MoおよびWからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示す)で表されるニッケル複合水酸化物の粒子を製造する製造方法であって、前記ニッケル複合水酸化物の粒子における金属の原子比に対応する金属の原子比を有する金属化合物を含む実質的に金属錯イオン形成剤を含まない核生成用水溶液のpHを液温25℃基準で11.5~13.2となるように制御して一次粒子からなる核を生成する核生成工程と、該核生成工程で得られた前記核を含有する粒子成長用水溶液のpHを液温25℃基準で9.5~11.0となるように制御して、前記核の外側に該核を形成する一次粒子よりも大きな板状一次粒子からなる外殻部を形成させる粒子成長工程とからなることを特徴とする。

第2発明のニッケル複合水酸化物粒子の製造方法は、第1発明において、前記核生成工程が終了した後の前記核生成用水溶液のpHを調整することにより、前記粒子成長用水溶液を形成させることを特徴とする。

第3発明のニッケル複合水酸化物粒子の製造方法は、第1発明において、前記粒子成長に適した水溶液を形成し、該水溶液に前記核生成工程において形成された核を添加して、前記粒子成長用水溶液を形成させることを特徴とする。

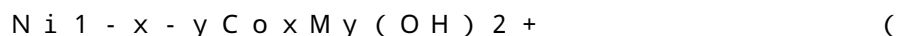
第4発明のニッケル複合水酸化物粒子の製造方法は、第1、第2または第3発明において、前記核生成工程後に、前記粒子成長用水溶液の液体部の一部を排出した後、前記粒子成長工程を行うことを特徴とする。

第5発明のニッケル複合水酸化物粒子の製造方法は、第1、第2、第3または第4発明において、前記核生成工程および前記粒子成長工程において、各水溶液の温度を、60℃以上を維持することを特徴とする。

第6発明のニッケル複合水酸化物粒子の製造方法は、第1、第2、第3、第4または第5発明において、前記粒子成長工程で得られたニッケル複合水酸化物に、分子中に1種以上の前記添加元素を有する化合物を被覆することを特徴とする。

(ニッケル複合水酸化物粒子)

第7発明のニッケル複合水酸化物粒子は、一般式(1):



(式中、 $0 < x < 0.22$ 、 $0 < y < 0.15$ 、 $x+y < 0.3$ 、 $0 < M < 0.5$ 、Mは添加元素であり、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Zr、Nb、MoおよびWからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示す)で表されるニッケル複合水酸化物からなり、複数の一次粒子が凝集して形成された球状の二次粒子であり、該二次粒子は、平均粒径が2~7μmであり、粒度分布の広がりを示す指標である〔(d90-d10)/平均粒径〕が0.55以下であり、一次粒子からなる中心部と、該中心部の外側に該中心部を形成する一次粒子よりも大きな板状一次粒子からなる外殻部と、を有することを特徴とする。

第8発明のニッケル複合水酸化物粒子は、第7発明において、前記中心部を形成する一次粒子は、平均粒径0.01~0.3μmであり、前記板状一次粒子は、平均粒径0.3~3μmであることを特徴とする。

第9発明のニッケル複合水酸化物粒子は、第7または第8発明において、前記中心部を

形成する一次粒子は、板状および/または針状であることを特徴とする。

第10発明のニッケル複合水酸化物粒子は、第7、第8または第9発明において、前記二次粒子は、前記外殻部の厚みが0.3~3μmであることを特徴とする。

第11発明のニッケル複合水酸化物粒子は、第7、第8、第9または第10発明において、前記二次粒子は、1種以上の前記添加元素が、その内部に均一に分布および/またはその表面を均一に被覆していることを特徴とする。

第12発明のニッケル複合水酸化物粒子は、第7、第8、第9、第10または第11発明において、第1、第2、第3、第4、第5または第6発明の製造方法によって生成されたもの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の製造方法)

第13発明の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、一般式(II)：



(式中、0.95 ≤ t ≤ 1.15、0 ≤ x ≤ 0.22、0 ≤ y ≤ 0.15、x+y < 0.3、Mは添加元素であり、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Zr、Nb、MoおよびWからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示す)で表され、リチウムニッケル複合酸化物からなる正極活物質の製造方法であって、第7、第8、第9、第10、第11または第12発明のニッケル複合水酸化物粒子を熱処理する工程と、前記熱処理後の粒子をリチウム化合物と混合してリチウム混合物を形成する混合工程と、該混合工程で形成された前記リチウム混合物を、700~850の温度で焼成する焼成工程とを有することを特徴とする。

第14発明の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、第13発明において、前記リチウム混合物に含まれるリチウムの原子数とリチウム以外の金属の原子数の和との比(リチウムの原子数/リチウム以外の金属の原子数の和)を、0.95/1~1.15/1に調整することを特徴とする。

第15発明の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、第13または第14発明において、前記焼成工程後に水洗して濾過、乾燥することを特徴とする。

第16発明の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、第13、第14または第15発明において、前記焼成工程の前に、前記リチウム化合物と前記熱処理後の粒子が反応し得る温度で仮焼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)

第17発明の非水系電解質二次電池用正極活物質は、一般式(II)：



(式中、0.95 ≤ t ≤ 1.15、0 ≤ x ≤ 0.22、0 ≤ y ≤ 0.15、x+y < 0.3、Mは添加元素であり、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Zr、Nb、MoおよびWからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示す)で表され、リチウム含有複合酸化物により構成されるリチウムニッケル複合酸化物からなる正極活物質であって、平均粒径が2~8μmであり、粒度分布の広がりを示す指標である[(d90-d10)/平均粒径]が0.65以下であって反応面積の大きさを示す指標である[比表面積×平均粒径]が5.5以上であることを特徴とする。

第18発明の非水系電解質二次電池用正極活物質は、第17発明において、前記非水系電解質二次電池用正極活物質であって、リチウムニッケル複合酸化物粒子の中心部に空間部と該空間部の外側に前記リチウムニッケル複合酸化物からなる外殻部を有する中空粒子であることを特徴とする。

第19発明の非水系電解質二次電池用正極活物質は、第18発明において、前記リチウムニッケル複合酸化物粒子の断面において、前記外殻部の平均厚みが0.3~3μmであることを特徴とする。

第20発明の非水系電解質二次電池用正極活物質は、第17、第18または第19発明において、第13、第14、第15または第16発明の製造方法によって生成されたものであることを特徴とする。

(非水系電解質二次電池)

第21発明の非水系電解質二次電池は、第17、18、19または第20発明の非水系電解質二次電池用正極活物質によって形成された正極を含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0016】

(ニッケル複合水酸化物粒子の製造方法)

第1発明によれば、核生成工程では、核生成用水溶液のpHを液温25℃基準で11.5～13.2とすることによって核の成長を抑制し、ほぼ核生成のみを起こすことができる。また、粒子成長工程では、粒子成長用水溶液のpHを液温25℃基準で9.5～11.0とすることによって、核成長のみを優先的に生じさせることができ、新たな核の形成を抑制することができる。すると、核を均質に成長させることができるので、粒度分布の範囲が狭く均質なニッケル複合水酸化物粒子を得ることができる。しかも、pH値を9.5～11.0とすれば析出速度が低下するので、核生成工程で生成された核を中心として、その外面に核の一次粒子よりも大きな板状一次粒子を析出成長させることができる。すると、中心部に微細な一次粒子を有し、中心部の周囲に中心部の一次粒子よりも大きな板状一次粒子によって形成された外殻部を有するニッケル複合水酸化物粒子を製造することができる。

10

第2発明によれば、核生成工程が終了した核生成用水溶液のpHを調整することによって粒子成長用水溶液が得られるので、粒子成長工程への移行を迅速に行うことができる。

第3発明によれば、核生成と粒子成長をより明確に分離することができるので、各工程における液の状態を、各工程について最適な条件とすることができる。したがって、生成されるニッケル複合水酸化物粒子を、より粒度分布の範囲が狭くかつ均質なものとすることができる。

20

第4発明によれば、核生成用水溶液中のニッケル複合水酸化物粒子濃度を高めることができるので、粒子濃度が高い状態でニッケル複合水酸化物粒子を成長させることができる。したがって、ニッケル複合水酸化物粒子の粒度分布をより狭めることができ、粒子密度も高めることができる。

第5発明によれば、金属イオンの溶解度を適切な状態に調整できるので、核生成工程では、形状及び粒径が整った核を形成することができる。そして、粒子成長工程では、板状一次粒子の形成を促進することができるので、中心部の周囲に中心部の一次粒子よりも大きな板状一次粒子によって形成された外殻部を有するニッケル複合水酸化物粒子を確実に形成することができる。

30

第6発明によれば、本方法によって製造されたニッケル複合水酸化物粒子を原料として形成された電池の正極活物質を電池に用いたとき、電池の耐久特性および出力特性を向上させることができる。

(ニッケル複合水酸化物粒子)

第7発明によれば、ニッケル複合水酸化物粒子をリチウム化合物と混合して焼成すると、ニッケル複合水酸化物粒子内へのリチウムの拡散が十分に行われ、リチウムの分布が均一で良好な正極活物質粒子を得ることができる。また、ニッケル複合水酸化物粒子を原料として正極活物質粒子を製造した場合には、焼成の際における中心部の一次粒子と外殻部の一次粒子の収縮状況の相違により、内部に中空な空間が形成された粒子となる。このため、正極活物質粒子も粒度分布の範囲が狭く高比表面積である均質な粒子とすることができるから、この正極活物質粒子からなる正極を有する電池を形成したとき、電極抵抗を小さくすることができ、充放電を繰り返しても電極の劣化を抑えることができる。

40

第8発明によれば、ニッケル複合水酸化物粒子を焼成した際に、適切な粒径を有しかつ内部に適切な容積の空間を有する中空な正極活物質粒子を形成することができる。

第9発明によれば、ニッケル複合水酸化物粒子の中心部を低密度とすることができるから、このニッケル複合水酸化物粒子を焼成して得られる正極活物質粒子の内部に適切な容積の空間を形成させることができる。

第10発明によれば、ニッケル複合水酸化物粒子における外殻部の一次粒子は焼成による収縮量が少ないので、このニッケル複合水酸化物粒子を焼成して得られる正極活物質粒

50

子においても、外殻部の厚さは、焼成前のニッケル複合水酸化物粒子とほぼ同等の厚さに維持される。したがって、外殻部の厚みが $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$ となるようにニッケル複合水酸化物粒子を形成すれば、適切な粒径を有しかつ適切な容積の空間を内部に有する正極活物質粒子を形成することができる。

第 1 1 発明によれば、本発明のニッケル複合水酸化物粒子を原料として形成された電池の正極活物質粒子を電池に用いたとき、電池の耐久特性および出力特性を向上させることができる。

第 1 2 発明によれば、粒度分布の範囲が狭く均質なニッケル複合水酸化物粒子であって、内部に適切な容積の微細一次粒子を有する粒子となるから、このニッケル複合水酸化物粒子を原料として正極活物質粒子を製造した場合には、粒度分布の範囲が狭く均質であって、しかも、中空構造により高比表面積の正極活物質粒子を得ることができる。この正極活物質粒子からなる正極を有する電池を形成したときに、電極抵抗を小さくすることができるので、充放電を繰り返しても電極の劣化を抑えることができる。

(非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法)

第 1 3 発明によれば、熱処理によってニッケル複合水酸化物粒子の残留水分を除去することができるので、製造された正極活物質粒子中における金属の原子数の和とリチウムの原子数との比がばらつくことを防ぐことができる。また、 $700 \sim 850$ の温度で焼成するので、正極活物質粒子中にリチウムを十分に拡散させることができるとともに、正極活物質粒子の形態を球状に維持することができる。しかも、中心部に微細な一次粒子を有するニッケル複合水酸化物粒子を焼成するので、形成された正極活物質粒子は、正極活物質粒子内に適切な容積の中空な空間を有するものとなる。したがって、製造された正極活物質粒子によって形成された正極を有する電池を製造した場合、電池容量を大きくすることができるとともに、正極抵抗を小さくすることができる。

第 1 4 発明によれば、得られた正極活物質粒子を用いて正極を形成した場合、正極での反応抵抗を小さくすることができるとともに、初期放電容量が低下することを防ぐことができる。

第 1 5 発明によれば、非水系電解質二次電池に用いられた際に副反応の原因となる余剰のリチウム化合物を除去でき、電池の耐久性や安全性を高めることができる。

第 1 6 発明によれば、リチウムが十分に拡散するので、均一なリチウムニッケル複合酸化物を得ることができる。

(非水系電解質二次電池用正極活物質)

第 1 7 発明によれば、非水系電解質二次電池用正極活物質粒子を電池に用いたとき、高い電池の出力特性と高容量を実現することができる。

第 1 8 発明によれば、得られた正極活物質粒子を用いて正極を形成した場合、正極での反応抵抗を小さくすることができる。

第 1 9 発明によれば、中心部の空間を確保しつつ、正極活物質粒子の強度を維持することができるので、電池製造時における該粒子の破壊による微粉発生を防止することができる。

第 2 0 発明によれば、正極活物質粒子は粒度分布の範囲が狭く高比表面積の均質な粒子となるから、この正極活物質粒子からなる正極を有する電池を形成したときに、電極抵抗を小さくすることができ、充放電を繰り返しても電極の劣化を抑えることができる。

(非水系電解質二次電池)

第 2 1 発明によれば、 170mAh/g 以上の高い初期放電容量、低い正極抵抗の電池となり、熱安定性および安全性も高くすることができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図 1】本発明のニッケル複合水酸化物を製造する工程の概略フローチャートである。

【図 2】本発明のニッケル複合水酸化物を製造する他の工程の概略フローチャートである。

【図 3】本発明のニッケル複合水酸化物からリチウムニッケル複合酸化物を製造する工程の概略フローチャートである。

【図4】本発明のニッケル複合水酸化物を製造してから、非水系電解質二次電池を製造するまでの工程の概略フローチャートである。

【図5】実施例および比較例の結果を示した表である。

【図6】(A)は本発明のニッケル複合水酸化物のSEM写真(観察倍率1,000倍)であり、(B)は本発明のリチウムニッケル複合水酸化物のSEM写真(観察倍率1,000倍)である。

【図7】(A)は本発明のニッケル複合水酸化物の断面写真(観察倍率10,000倍)であり、(B)は本発明のリチウムニッケル複合水酸化物の断面写真(観察倍率10,000倍)である。

【図8】電池評価に使用したコイン型電池1の概略断面図である。

10

【図9】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】

【0018】

本発明は、(1)非水系電解質二次電池、(2)非水系電解質二次電池の正極に用いられる非水系電解質二次電池用正極活物質およびその製造方法、(3)非水系電解質二次電池用正極活物質の原料となるニッケル複合水酸化物粒子およびその製造方法に関する

【0019】

非水系電解質二次電池の性能を向上させるためには、電池特性に優れた非水系電解質二次電池用正極活物質を採用した電極を使用する必要がある。かかる電池特性に優れた非水系電解質二次電池用正極活物質を得るためには、その粒径と粒度分布が重要な要因であり、所望の粒径を有しかつ所望の粒度分布に調整された高比表面積を有する正極活物質が好ましい。かかる正極活物質を得るためには、その原料であるニッケル複合水酸化物粒子に、所定の構造を有し、しかも、所望の粒径を有しかつ所望の粒度分布のものを使用する必要がある。

20

【0020】

本発明は、前記したように、最終製品である非水系電解質二次電池の性能に影響を与えるニッケル複合水酸化物粒子を粒度分布の範囲が狭く均質かつ所定の構造を有する粒子として製造する方法、および当該方法によって製造されたニッケル複合水酸化物粒子に関するものである。

また、前記方法によって製造された、粒度分布の範囲が狭く均質かつ所定の構造を有するニッケル複合水酸化物粒子を原料として、所望の粒径を有し所望の粒度分布に調整された、高比表面積を有する非水系電解質二次電池用正極活物質を製造する方法、および、前記方法で製造された非水系電解質二次電池用正極活物質も、本発明の対象である。

30

さらに、本発明の方法で製造された、所望の粒径を有し、所望の粒度分布に調整された高比表面積を有する非水系電解質二次電池用正極活物質が用いられた正極を有する非水系電解質二次電池も、本発明の対象である。

【0021】

以下、本発明を詳細に説明するが、本発明の最大の特徴であるニッケル複合水酸化物粒子の製造方法およびニッケル複合水酸化物粒子、について説明する前に、最終製品である非水系電解質二次電池、ならびにニッケル複合水酸化物粒子を原料として非水系電解質二次電池用正極活物質を製造する方法および当該非水系電解質二次電池用正極活物質について説明する。

40

【0022】

(1)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、図4に示すように、後述する(2)の非水系電解質二次電池用正極活物質で形成された正極を有する。本発明の非水系電解質二次電池には、前記正極が用いられていることから、170mAh/g以上の高い初期放電容量および低い正極抵抗を有するとともに、熱安定性および安全性にも優れている。

【0023】

まず、本発明の非水系電解質二次電池の構造を説明する。

50

本発明の非水系電解質二次電池（以下、単に本発明の二次電池という）は、正極の材料に本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質（以下、単に本発明の正極活物質という）を用いたこと以外は、一般的な非水系電解質二次電池と実質的に同等の構造を有している。

【0024】

具体的には、本発明の二次電池は、ケースと、このケース内に収容された正極、負極、非水系電解液、セパレータを備えている。より具体的には、セパレータを介して正極と負極とを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、正極の正極集電体と外部に通ずる正極端子との間、および負極の負極集電体と外部に通ずる負極端子との間をそれぞれ集電用リードなどで用いて接続し、ケースを密閉することにより、本発明の二次電池が形成される。なお、本発明の二次電池の構造は、上記で例示されたものに限定されるものではなく、その外形として筒形、積層形などの種々の形状を採用することができる。

10

【0025】

（二次電池の各部の構造）

つぎに、本発明の二次電池の各部の構造を説明する。

【0026】

（正極）

まず、本発明の二次電池の特徴である正極について説明する。

【0027】

正極は、シート状の部材であり、本発明の正極活物質を含有する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、乾燥させることによって形成されている。

20

【0028】

なお、正極は、使用する電池にあわせて適宜加工される。例えば、目的とする電池の大きさに応じて適当な大きさに形成する裁断処理や、電極密度を高めるためにロールプレスなどによる加圧圧縮処理などが行われる。

【0029】

（正極合材ペースト）

前記正極合材ペーストは、正極合材に、溶剤を添加して混練することによって得られる。また、正極合材は、粉末状の本発明の正極活物質と導電材と結着剤とを混合することによって得られる。

30

【0030】

導電材は、電極に適当な導電性を与えるために用いられる。導電材はとくに限定されないが、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などが挙げられる。

結着剤は、正極活物質粒子をつなぎ止める役割を果たすものである。この正極合材に使用される結着剤はとくに限定されないが、例えば、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ゴム（SBR）、セルロース、ポリアクリル酸などが挙げられる。

40

【0031】

なお、正極合材には、活性炭などを添加してもよい。活性炭などを添加することによって正極の電気二重層容量を増加させることができる。

【0032】

溶剤は、結着剤を溶解させ、正極活物質、導電材、活性炭などを結着剤中に分散させるために用いられる。この溶剤はとくに限定されないが、例えば、N-メチル-2-ピロリドンなどの有機溶剤が挙げられる。

【0033】

また、正極合材ペーストに用いられる各成分の混合比は、とくに限定されない。例えば

50

、溶剤を除いた正極合材の固形分100質量部あたり、一般の非水系電解質二次電池の正極と同様に、正極活物質の量を60～95質量部、導電材の量を1～20質量部、結着剤の量を1～20質量部とすることができる。

【0034】

(負極)

負極は、銅などの金属箔集電体の表面に負極合材ペーストを塗布し、乾燥させることによって形成されたシート状の部材である。この負極は、負極合材ペーストを構成する成分、集電体の素材などが正極とは異なるが、実質的に前記正極と同様の方法によって製造することができる。正極と同様に、必要に応じて各種処理が行われる。

【0035】

負極合材ペーストは、負極活物質と結着剤とを混合した負極合材に、適当な溶剤を加えてペースト状にしたものである。

【0036】

負極活物質として、例えば、金属リチウムやリチウム合金等のリチウムを含有する物質や、リチウムイオンを吸蔵および脱離することができる吸蔵物質を用いることができる。

【0037】

吸蔵物質はとくに限定されないが、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の焼成体、コークスなどの炭素物質の粉状体等を挙げることができる。吸蔵物質を負極活物質に用いた場合には、正極と同様に、結着剤として、ポリフッ化ビニルデン(PVDF)などのフッ素樹脂を用いることができる。負極活物質を結着剤中に分散させるために溶剤を用いることができる。溶剤として、例えば、N-メチル-2-ピロリドンなどの有機溶剤が挙げられる。

【0038】

(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している。かかるセパレータは、例えば、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、とくに限定されない。

【0039】

(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、例えば、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、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、ジプロピルカーボネートなどの鎖状カーボネート；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、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が挙げられるが、本発明はかかる例示にのみ限定されるものではない。これらの有機物は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0040】

支持塩としては、例えば、 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が挙げられる。

【0041】

なお、非水系電解液には、電池特性を改善するために、ラジカル捕捉剤、界面活性剤、難燃剤などが含まれてもよい。

【0042】

(本発明の二次電池の特性)

本発明の二次電池は、上記構成を有するものであり、上記正極が用いられているので、 170mAh/g 以上の高い初期放電容量および低い正極抵抗が得られ、高容量で高出力を有する。さらに、本発明の二次電池は、従来のリチウムニッケル系酸化物の正極活物質

10

20

30

40

50

と対比して、熱安定性および安全性に優れている。

【0043】

(本発明の二次電池の用途)

本発明の二次電池は、前記性質を有するので、常に高容量を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、携帯電話端末など)の電源に用いることができる。また、本発明の二次電池は、高出力が要求される電気自動車用電池にも好適に用いることができる。電気自動車用の電池は大型化すると安全性の確保が困難になり高価な保護回路が必要不可欠であるが、本発明の二次電池は、電池が大型化することなく優れた安全性を有しているため、安全性の確保が容易になるばかりでなく、高価な保護回路を簡略化し、より低コストにすることができる。そして、小型化、高出力化が可能であることから、搭載スペースに制約を受ける電気自動車用電源として好適に用いることができる。また、本発明の二次電池は、純粋に電気エネルギーで駆動する電気自動車用の電源のみならず、ガソリンエンジン、ディーゼルエンジンなどの燃焼機関と併用するいわゆるハイブリッド車用の電源としても用いることもできる。

10

【0044】

(2)非水系電解質二次電池用正極活物質

本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質(以下、本発明の正極活物質という)は、上記したような非水系電解質二次電池の正極の材料に適している。

【0045】

本発明の正極活物質は、一般式(II):



(式中、 $0.95 < t < 1.15$ 、 $0 < x < 0.22$ 、 $0 < y < 0.15$ 、 $x+y < 0.3$ 、Mは添加元素であり、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Zr、Nb、MoおよびWからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示す)で表されるリチウムニッケル複合酸化物粒子である。

20

【0046】

本発明の正極活物質の結晶構造はとくに限定されないが、Liの挿抜の観点から、正極活物質として通常に用いられるリチウムニッケル複合酸化物が有する層状構造を有する六方晶系の結晶構造であることが好ましい。

【0047】

(粒度分布)

本発明の正極活物質は、その粒度分布の広がりを示す指標である[(d90-d10)/平均粒径]が、0.65以下となるように調整されている。

30

【0048】

粒度分布が広い場合、正極活物質に、平均粒径よりも非常に小さい粒径を有する微粒子や、平均粒径よりも粒径が非常に大きい粒子(大径粒子)が多く存在することになる。微粒子が多く存在する正極活物質を用いて正極を形成した場合には、微粒子の局所的な反応に起因して発熱することによって安全性が低下し、微粒子が選択的に劣化することによってサイクル特性が悪化する。一方、大径粒子が多く存在する正極活物質を用いて正極を形成した場合には、電解液と正極活物質との反応面積が不十分となるので反応抵抗が増加することから、電池の出力が低下する。

40

【0049】

これに対して、本発明では、正極活物質の粒度分布の広がりを示す指標[(d90-d10)/平均粒径]が0.65以下となるように調整されているので、微粒子や大径粒子の割合が少ないことから、この正極活物質を正極に用いた電池は、安全性に優れ、良好なサイクル特性および電池出力を有する。

また、正極活物質の粒度分布の広がりを示す指標[(d90-d10)/平均粒径]は、小さいほど正極活物質の性能を向上させることができる点で有利であるが、本発明において得られる正極活物質の場合、その下限値は、0.05程度であることが好ましい。

【0050】

50

なお、粒度分布の広がりを示す指標〔(d90 - d10) / 平均粒径〕において、d10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、その累積体積が全粒子の合計体積の10%となる粒径を意味する。また、d90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、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。

【0051】

平均粒径や、d90およびd10を求める方法は特に限定されないが、例えば、レーザー回折散乱式粒度分析計で測定した体積積算値から平均粒径(累積体積50%)、d90およびd10を求めることができる。

【0052】

(平均粒径)

本発明の正極活物質は、粒子の平均粒径が2~8 μm 、好ましくは3~8 μm 、より好ましくは3~6 μm である。平均粒径が2 μm 未満である場合には、正極を形成したときに粒子の充填密度が低下し、正極の容積あたりの電池容量が低下し、平均粒径が8 μm を超えると、正極活物質の比表面積が低下するため、正極活物質と電池の電解液との接触面積が減少することにより、正極の抵抗が上昇して電池の出力特性が低下する。

【0053】

したがって、上記平均粒径を有する本発明の正極活物質が正極に用いられた電池では、容積あたりの電池容量を大きく、高安全性、高出力などの優れた電池特性を有する。

【0054】

(反応面積)

本発明の正極活物質は、反応面積の大きさを示す指標である〔比表面積×平均粒径〕が、5.5以上好ましくは6以上である。〔比表面積×平均粒径〕が5.5以上であれば、正極活物質と電解液との反応面積が十分に大きいので、かかる正極活物質で形成された正極を使用した電池は高出力電池が可能となるので、好ましい。一般的に比表面積と平均粒径は反比例の関係にある。すなわち、小粒径粒子は比表面積が大きく大粒径粒子は比表面積が小さい。本指標は、粒子径に依存しない粒子表面の平滑性や多孔性による実質的な反応面積を反映しており、正極活物質が電池内において電解液と反応する際の反応性を間接的に示している。

また、〔比表面積×平均粒径〕は、大きいほど正極活物質の性能を向上させることができる点で有利であるが、本発明において得られる正極活物質の場合、その上限値は、20程度であることが好ましい。

【0055】

(粒子内部構造)

正極活物質の比表面積は、粒子の表面凹凸を増加させる、粒子を多孔質化する、粒子を中空にするなどの方法によって大きくすることができるが、中空粒子とした場合には、正極活物質粒子を製造する工程における焼成条件が比表面積に与える影響を少なくできるので、比表面積の安定化に有利である。

したがって、本発明の正極活物質は、一次粒子によって形成された外殻部と、この外殻部によって囲まれた中空な空間を有する中空粒子であることが好ましい。かかる構造であれば、外殻部の一次粒子の粒界間に、中空な空間と粒子外部との間を連通する通路が形成される。すると、粒界間の通路を通して中空な空間内に電解液が浸入して、粒子外表面の反応界面だけでなく中空な空間を囲む粒子内部の一次粒子表面における反応界面においてもリチウムの挿脱が行われる。すると、正極活物質の正極活物質と電解液との反応面積が十分に大きいので、かかる正極活物質で形成された正極を使用した電池は高出力電池が可能となるので、好ましい。

【0056】

また、本発明の正極活物質の中空粒子は、粒子の断面において、外殻部の平均厚みが0.3~3 μm であることが好ましく、0.3~2 μm であることがより好ましい。外殻部の平均厚みを上記範囲とすれば、粒子の強度を維持することができ、中心部の空間を確保

10

20

30

40

50

することができるから、粒子の比表面積を大きく維持することができる。また、前記外殻部の厚さは、上記正極活物質粒子の粒径に対する比率において10～45%であることが好ましい。外殻部の厚さが薄くなり過ぎると、正極活物質粒子の強度が低下するため、粉体取扱い時および電池の正極とするとき粒子が破壊され微粒子が発生し、特性を悪化させる。一方、外殻部の厚さが厚くなり過ぎると、粒子内部の中空部へ電解液が侵入可能な上記粒界あるいは空隙から電解液が少なくなり、電池反応に寄与する表面積が小さくなるため、正極抵抗が上がり、出力特性が低下してしまう。したがって、外殻部の厚さは、上記正極活物質粒子の粒径に対する比率において10～45%であることが好ましく、15～35%がより好ましい。

【0057】

中空粒子の外殻部分の平均厚みは、粒子の断面を走査型電子顕微鏡観察することによって測定できる。例えば、複数の粒子を樹脂等に埋め込み、クロスセクションポリッシャー加工等により粒子の断面観察が可能な状態とする。ついで、樹脂中の粒子から、ほぼ粒子中心部を通過する断面を観察可能な粒子を選択して、外殻部の任意の箇所を3箇所以上、その外面側と中心部の空間側の距離が最短となる直線距離を測定して、粒子の外殻部分の平均厚みを求める。かかる測定を10個以上の粒子について行い、粒子毎の外殻部分の平均厚みを平均することで正極活物質としての外殻部分の平均厚みを求めることができる。

【0058】

(粒子の組成)

本発明の正極活物質は、前記一般式(II)において、リチウムの原子比 t が0.95～1.15の範囲内にある。リチウムの割合が上記範囲よりも小さい場合、当該正極活物質が用いられた非水系電解質二次電池における正極の反応抵抗が大きくなることから電池の出力が低くなり、リチウムの原子比 t が上記範囲よりも多い場合、正極活物質の初期放電容量が低下するとともに、正極の反応抵抗が増加する。リチウムの原子比 t は、1.0～1.15であることがより好ましい。

【0059】

なお、本発明の正極活物質において、コバルトが存在していなくてもよい。しかし、良好なサイクル特性を得るためには、結晶格子のNiの一部をコバルトに置換することにより充放電に伴うLiの脱挿入による結晶格子の膨張収縮挙動を低減させることができるため、正極活物質中にコバルトを含有していることが好ましい。かかる観点から、コバルトの原子比 x は、0～0.22、好ましくは0.08～0.20、より好ましくは0.12～0.20である。また、電池容量および出力特性の観点から、ニッケルとコバルトの原子比(Ni/Co)は、好ましくは、0.75/0.25～0.9/0.1、より好ましくは、0.8/0.2～0.85/0.15、とくに好ましくは、0.82/0.15である。

【0060】

また、上記一般式(II)で表されるように、本発明の正極活物質は、本発明の正極活物質を電池に用いたときに、電池の耐久特性および出力特性を向上させることができるから、添加元素を含有することが好ましい。

【0061】

また、添加元素は、少量で電池の耐久特性および出力特性を向上させることができるとともに、容量の低下を抑制することができることから、リチウムニッケル複合酸化物粒子の表面または内部に均一に分布していることが好ましい。また、より少ない添加量で電池の耐久特性および出力特性を向上させることができるとともに、容量の低下を抑制するためには、リチウムニッケル複合酸化物粒子の粒子内部より粒子表面における添加元素の量が多いことが好ましい。

【0062】

なお、添加元素Mの原子比 y が0.15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ため好ましくない。また、添加元素Mの原子比 y の下限値は0であるが、少量で電池の耐久特性および出力特性を向上させるとともに、容

10

20

30

40

50

量の低下を抑制する観点から、0.001以上であることが好ましい。

【0063】

(非水系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、上記平均粒径、粒度分布、反応面積、粒子内部構造および組成となるように正極活物質を製造することができるのであれば、とくに限定されないが、以下の方法を採用すれば、本発明の正極活物質をより確実に製造することができるので、好ましい。

【0064】

本発明の正極活物質を製造する方法は、図3に示すように、a)本発明の正極活物質の原料となるニッケル複合水酸化物粒子を熱処理する工程と、b)前記熱処理後の粒子に対して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、c)前記混合工程で形成されたりチウム混合物を焼成する焼成工程とから構成されている。焼成された焼成物を解砕することにより、リチウムニッケル複合酸化物粒子、すなわち本発明の正極活物質が得られる。

10

【0065】

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って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加えることにより、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ことを意味する。

以下、各工程を説明する。

【0066】

a)熱処理工程

熱処理工程は、ニッケル複合水酸化物粒子(以下、単に複合水酸化物粒子という)を加熱して熱処理する工程であり、複合水酸化物粒子に含有されている水分が除去される。この熱処理工程を行うことによって、複合水酸化物粒子中に焼成工程まで残留している水分を減少させることができる。言い換えれば、この熱処理工程により、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、製造される正極活物質中の金属の原子数および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。

20

【0067】

なお、正極活物質中の金属の原子数およびリチウム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することができればよいので、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。

30

【0068】

熱処理工程において、複合水酸化物粒子は残留水分が除去される程度に温度まで加熱されればよい。その熱処理温度は、とくに限定されないが、105~800であることが好ましい。例えば、複合水酸化物粒子を105以上に加熱すれば残留水分を除去することができる。なお、熱処理温度が105未満では、残留水分を除去するために長時間を要するようになる。熱処理温度が800を超えると、複合酸化物に転換された粒子が焼結して凝集することがある。

【0069】

複合水酸化物粒子の熱処理を行う雰囲気は特に制限されるものではなく、簡易的に行うことができる大気であることが好ましい。

40

【0070】

また、複合水酸化物粒子の熱処理時間は、熱処理温度によって異なるので一概には決定することはできないが、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ので、1時間以上であることが好ましく、5~15時間であることがより好ましい。複合水酸化物粒子の熱処理に用いられる設備は特に限定されるものではなく、複合水酸化物粒子を空気気流中で加熱することができるのであれば良く、例えば、送風乾燥器、ガス発生がない電気炉などが挙げられる。

【0071】

b)混合工程

50

混合工程は、熱処理工程で複合水酸化物を熱処理することによって得られた粒子（以下、熱処理粒子という）と、リチウム化合物とを混合することにより、リチウム混合物を得る工程である。

なお、熱処理粒子とは、熱処理工程で残留水分が除去されたニッケル複合水酸化物粒子や、熱処理工程で酸化物に転換されたニッケル複合酸化物粒子、またはそれらの混合粒子を意味する。

【0072】

リチウム混合物中のリチウムの原子数（ Li ）とリチウム以外の金属の原子数、すなわち、ニッケル、コバルトおよび添加元素の原子数の和（ Me ）との比（以下、 Li/Me という）は、好ましくは $0.95/1 \sim 1.15/1$ 、より好ましくは $1/1 \sim 1.15/1$ 、さらに好ましくは $1/1 \sim 1.10/1$ である。すなわち、リチウム混合物における Li/Me は、本発明の正極活物質における Li/Me と同じになるように混合される。これは、焼成工程前後で、 Li/Me が変化しないので、この混合工程で混合する Li/Me が正極活物質における Li/Me となるからである。

10

【0073】

したがって、リチウム化合物と熱処理粒子とは、 Li/Me が、好ましくは $0.95/1 \sim 1.15/1$ 、より好ましくは $1/1 \sim 1.15/1$ 、さらに好ましくは $1/1 \sim 1.10/1$ となるように混合される。

【0074】

リチウム混合物を形成するために使用されるリチウム化合物は、水酸化リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウム、またはそれらの混合物であることが、入手が容易であるという点で好ましい。また、取り扱いの容易さおよび品質の安定性を考慮すると、水酸化リチウムであることがより好ましい。

20

【0075】

なお、リチウム化合物と熱処理粒子は、焼成前に十分に混合しておくことが好ましい。混合が十分でない場合には、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おそれがある。

【0076】

また、混合には、一般的な混合機を使用することができる。混合機としては、例えばシェーカーミキサー、レーディゲミキサー、ジュリアミキサー、Vブレンダーなどが挙げられる。複合水酸化物粒子などの形骸が破壊されない程度で、熱処理粒子とリチウム化合物とが十分に混合されればよい。

30

【0077】

c) 焼成工程

焼成工程は、上記混合工程で得られたリチウム混合物を焼成して、リチウムニッケル複合酸化物を形成する工程である。焼成工程においてリチウム混合物を焼成すると、熱処理粒子中に、リチウム化合物中のリチウムが拡散するので、リチウムニッケル複合酸化物が形成される。

【0078】

(焼成温度)

リチウム混合物の焼成温度は、 $700 \sim 850$ 、好ましくは $720 \sim 820$ である。

40

焼成温度が 700 未満であると、熱処理粒子中へのリチウムの拡散が十分に行われなくなり、余剰のリチウムおよび未反応の粒子が残ったり、結晶構造が十分整わなくなったりして、十分な電池特性が得られなくなる。また、焼成温度が 850 を超えると、熱処理粒子間で激しく焼結が生じるとともに、異常粒子が生じるおそれがある。したがって、焼成後の粒子が粗大となってしまう粒子形態（後述する球状二次粒子の形態）を保持することができなくなるおそれがあり、正極活物質を形成したときに、比表面積が低下して正極の抵抗が上昇して電池容量が低下する。

【0079】

50

(焼成時間)

リチウム混合物の焼成時間、すなわち、焼成温度における保持時間は、好ましくは3時間以上であり、より好ましくは6～24時間である。3時間未満では、リチウムニッケル複合酸化物の生成が十分に行われないことがある。

【 0 0 8 0 】

(仮焼)

リチウム化合物として、水酸化リチウムや炭酸リチウムなどを使用した場合には、700～850の温度で焼成する前に、焼成温度よりも低く、かつ、水酸化リチウム、炭酸リチウムなどのリチウム化合物と熱処理粒子が反応し得る温度で仮焼することが好ましい。このような温度でリチウム混合物を保持すれば、熱処理粒子へのリチウムの拡散が十分に
10
行われ、均一なリチウムニッケル複合酸化物を得ることができる。例えば、水酸化リチウムを使用する場合であれば、400～550の温度で1～10時間程度保持して仮焼することが好ましい。

【 0 0 8 1 】

なお、前述したように、リチウムニッケル複合酸化物粒子の表面における添加元素Mの濃度を高める場合には、添加元素が粒子表面に均一に被覆された熱処理粒子を用いることができる。かかる熱処理粒子を含むリチウム混合物を、適度な条件で焼成することにより、前記複合酸化物粒子の表面の添加元素の濃度を高めることができる。具体的には、添加元素が被覆された熱処理粒子を含むリチウム混合物を、焼成温度を低く、かつ、焼成時間を短くして焼成すれば、粒子表面の添加元素Mの濃度が高められたリチウムニッケル複
20
合酸化物粒子を得ることができる。

【 0 0 8 2 】

添加元素によって被覆された熱処理粒子を含むリチウム混合物を、焼成温度を高くし、焼成時間を長くして焼成した場合には、添加元素が熱処理粒子内に均一に分布したリチウムニッケル複合酸化物粒子を得ることができる。つまり、原料とする熱処理粒子の組成および焼成条件を調整することにより、目的とするリチウムニッケル複合酸化物粒子を得ることができるのである。

【 0 0 8 3 】

(焼成雰囲気)

リチウム混合物を焼成する際の雰囲気は、酸化性雰囲気であることが好ましく、酸素濃度が18～100容量%の雰囲気であることがより好ましい。酸素濃度が18容量%未満である場合には、熱処理された粒子に含まれているニッケル複合水酸化物粒子を十分に酸化させることができず、リチウムニッケル複合酸化物の結晶性が十分でない状態になるおそれがある。したがって、リチウム混合物の焼成は、大気または酸素気流中で行うことが好ましい。電池特性を考慮すると、酸素気流中でリチウム混合物を焼成することが好ましい。
30

【 0 0 8 4 】

なお、焼成の際に用いられる炉は、特に限定されるものではなく、大気または酸素気流中でリチウム混合物を加熱することができるものであればよい。炉の中では、ガスの発生がない電気炉が好ましく、バッチ式または連続式の炉をいずれも用いることができる。
40

【 0 0 8 5 】

(水洗)

また、熱処理粒子にリチウム化合物の混合割合を化学量論比よりも高くした場合は、焼成後にリチウムニッケル複合酸化物粒子の表面にリチウム化合物が残留する可能性がある。したがって、かかる残留した余剰のリチウム化合物を除去するために、焼成後にリチウムニッケル複合酸化物粒子を水洗することが好ましい。リチウムニッケル複合酸化物粒子の表面に余剰のリチウム化合物が残留していると、このリチウムニッケル複合酸化物粒子からなる正極活物質を用いた正極を非水系二次電池に使用した場合には、非水系二次電池内において副反応を引き起こしガス発生による電池の膨張などの原因となるため安全性を損なうおそれがあるからである。
50

【0086】

上記水洗の方法はとくに限定されないが、リチウムニッケル複合酸化物と水とを混合して水洗スラリーを形成した後、この水洗スラリーを攪拌した後、濾過し、乾燥することにより行うことができる。

【0087】

なお、上記水洗において、水洗スラリーの濃度は、500g/L～2500g/Lとなるように調整することが好ましい。上記スラリー濃度が500g/L未満の場合には、リチウムニッケル複合酸化物粒子から過剰にリチウムが溶出し、非水系電解質二次電池用正極活物質の電気特性が悪化してしまうことがある一方、スラリー濃度が2500g/Lを超えると、水洗スラリーの粘度が高すぎて、均一攪拌が難しくなり、十分な効果が得られないからである。

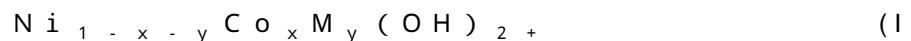
10

さらに、水洗後、濾過された粒子の乾燥は、通常の乾燥方法および条件によって行うことができ、真空乾燥等を用いることができる。

【0088】

(3) ニッケル複合水酸化物粒子

本発明のニッケル複合水酸化物粒子(以下、単に本発明の複合水酸化物粒子という)に用いられるニッケル複合水酸化物は、一般式(1):



)

(式中、 $0 < x < 0.22$ 、 $0 < y < 0.15$ 、 $x + y < 0.3$ 、 $0 < M < 0.5$ 、Mは添加元素であり、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Zr、Nb、MoおよびWからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示す)

20

で表される。本発明の複合水酸化物粒子は、複数の一次粒子が凝集して形成された球状の二次粒子である。

【0089】

本発明の複合水酸化物粒子は、上述した本発明の正極活物質の原料として特に適したものである。したがって、本発明の正極活物質の原料に使用することを前提として、本発明の複合水酸化物粒子を以下に説明する。

【0090】

(平均粒径)

本発明の複合水酸化物粒子の平均粒径は、2～7μmである。本発明の複合水酸化物粒子の平均粒径が2～7μmであるので、本発明の複合水酸化物粒子を原料として調製された正極活物質は、通常、所定の平均粒径(2～8μm)を有する。本発明の複合水酸化物粒子の平均粒径が2μm未満である場合、正極活物質の平均粒径が小さくなり、正極の充填密度が低下して、容積あたりの電池容量が低下する。また、本発明の複合水酸化物粒子の平均粒径が7μmを超えると、得られる正極活物質の比表面積が低下し、正極活物質と電解液との接触面積が減少するので、正極の抵抗が上昇して電池の出力特性が低下するからである。本発明の複合水酸化物粒子は、所定の平均粒径を有するので、これを原料として調製された本発明の正極活物質が用いて形成した正極を有する電池は、優れた電池特性となる。

30

40

【0091】

(粒度分布)

本発明の複合水酸化物粒子では、その粒度分布の広がりを示す指標である〔(d90-d10)/平均粒径〕が、0.55以下となるように調整されている。正極活物質の粒度分布は、原料である複合水酸化物粒子による影響を強く受けるため、複合水酸化物粒子に微粒子または粗大粒子が混入しているとき、正極活物質にもこれと同様の粒子が存在するようになる。したがって、〔(d90-d10)/平均粒径〕が0.55を超えると、正極活物質にも微粒子または粗大粒子が存在するようになる。本発明の複合水酸化物粒子では、〔(d90-d10)/平均粒径〕が0.55以下となるように調整されているので、本発明の複合水酸化物粒子を原料として調製された正極活物質の粒度分布の範囲が狭く

50

なり、粒径が均一化される。したがって、得られる正極活物質の指標〔(d90 - d10) / 平均粒径〕を0.65以下とすることができる。これにより、本発明の複合水酸化物粒子を原料として調製された正極活物質で形成された電極を有する電池を、良好なサイクル特性および出力を有するものとすることができるのである。

【0092】

(粒子構造)

本発明の複合水酸化物粒子は、中心部と、中心部の外側に形成された外殻部と、を有する二次粒子である。この複合水酸化物粒子の中心部は、外殻部に比べて微細な一次粒子がランダムに連なって形成されており、内部に隙間の多い構造となっている。一方、外殻部は、中心部を形成する一次粒子よりも大きな板状一次粒子によって形成されている。

この複合水酸化物粒子の内部構造は、空気中での熱処理により熱処理粒子とした場合にも維持される。

この熱処理粒子とリチウム化合物を混合して焼成すると、リチウム化合物との反応は、粒子の外殻部から始まり、リチウムが外郭部から内部に拡散すると同時に反応して結晶が成長していく。その過程において、低密度となっている中心部の微細な一次粒子は外側から成長してくる結晶に吸収されるように物質移動が起こりリチウムと反応していくために、中心部の内部には空間が形成される。

したがって、上記のごとく複合水酸化物粒子が中心部と外殻部とを有していれば、複合水酸化物粒子を焼成して得られる正極活物質は、電解液との反応面積を十分に大きくできるので、かかる正極活物質で形成された正極を使用した電池は高出力電池とすることが可能となるので、好ましい。

【0093】

上記のごとき構造を有する複合水酸化物粒子は、外殻部分の平均厚みが0.3 ~ 3 μmであることが好ましく、0.5 ~ 2 μmであることがより好ましい。また、前記外殻部の厚さは、複合水酸化物粒子の粒径に対する比率において10 ~ 45%であることが好ましい。ニッケル複合水酸化物粒子における外殻部は、焼成してもその収縮量が小さく、複合水酸化物粒子における外殻部の平均厚みは、焼成後の正極活物質粒子においても若干薄くなるもののほぼ同等の厚さに維持される。

なお、複合水酸化物粒子の外殻部の平均厚みは、正極活物質粒子の外殻部分の平均厚みを測定する方法と同様の方法(段落0057参照)を用いて測定することができる。

【0094】

本発明の複合水酸化物粒子を焼成して、上述した粒子内部に中空空間を有する正極活物質を得る上では、複合水酸化物粒子の中心部を形成する一次粒子は、平均粒径0.3 μm以下が好ましく、0.1 μm以下がより好ましい。中心部を形成する一次粒子の平均粒径が0.3 μmを越えると、リチウムとの反応の際に外郭部への物質移動が起きにくくなり、焼成後の粒子内部に十分な大きさを有する空間が得られない可能性がある。なお、平均粒径の下限はとくに限定されないが、本発明の製造方法における条件では、平均粒径の下限は0.005 μm程度である。

また、複合水酸化物粒子の外殻部を形成する板状一次粒子は、平均粒径0.3 ~ 3 μmが好ましく、0.5 ~ 1.5 μmがより好ましい。外殻部の板状一次粒子の平均粒径が0.3 μm未満であると、密度の高い外郭部が形成されない。一方、3 μmを越えると、球状の二次粒子を保つことが難しくなり好ましくない。

なお、各複合水酸化物粒子において、中心部を形成する一次粒子の粒径および外殻部を形成する板状一次粒子の粒径は、正極活物質の外殻部分の厚み測定と同様に、各複合水酸化物粒子の断面を走査型電子顕微鏡観察することによって測定できる(段落0057参照)。つまり、断面観察が可能な状態となった複合水酸化物粒子の断面観察し、その断面において、複合水酸化物粒子の中心部および外殻部を形成する複数の一次粒子について最大径を各一次粒子の粒径として測定し、複数の一次粒子の粒径の平均値を計算することで、各複合水酸化物粒子の中心部および外殻部の一次粒子の粒径を求めることができる。

【0095】

さらに、複合水酸化物粒子の中心部を形成する一次粒子の形状はとくに限定されないが、板状および/または針状であることが好ましい。中心部を形成する一次粒子が、かかる形状であれば中心部が低密度となりやすくなるので、焼成した際に中心部が外殻部に吸収されて、焼成された正極活物質粒子内部に十分な量の空間を生じさせることができる。

【0096】

本発明の複合水酸化物粒子の外殻部は、板状一次粒子がランダムな方向に凝集して形成されたものであることが好ましい。板状一次粒子がランダムな方向に凝集している場合、一次粒子間で空隙がほぼ均一に生じ、リチウム化合物と混合して焼成するときに、溶融したリチウム化合物が二次粒子内へ行き渡りリチウムの拡散が十分に行われる。

【0097】

(粒子の組成)

本発明の複合水酸化物粒子は、一般式(1)で表される組成を有するので、本発明の複合水酸化物粒子を用いることにより、正極活物質である複合酸化物を製造する際の原料に適した複合水酸化物を形成することができる。そして、この複合水酸化物を原料として調製されたリチウムニッケル複合酸化物を製造すれば、このリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質とする電極を電池に用いた場合には、測定される正極抵抗の値を低くすることができるので、電池の出力特性が良好となる。

【0098】

また、上述した製造方法に従って正極活物質を製造した場合、本発明の複合水酸化物粒子の組成比(Ni : Co : M)は、正極活物質においても維持される。

したがって、本発明の複合水酸化物粒子の組成比は、得ようとする正極活物質と同様となるように調整しておくことが好ましい。

【0099】

(ニッケル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、

a) ニッケル複合水酸化物の粒子における金属の原子比に対応する金属の原子比を有する金属化合物を含み、実質的に金属錯イオン形成剤を含まない反応水溶液(核生成用水溶液)のpHを液温25基準で11.5~13.2に制御して核生成を行う核生成工程と、
b) 核生成工程で得られた核を含有し、反応水溶液(粒子成長用水溶液)のpHを液温25基準で9.5~11.0に制御して核を成長させる粒子成長工程と、
から構成される。

【0100】

本発明の複合水酸化物粒子の製造方法では、従来の連続晶析法のように、核生成反応と粒子成長反応とが同じ槽内で同じ時期に進行するのではなく、主として核生成反応(核生成工程)が生じる時期と、主として粒子成長反応(粒子成長工程)が生じる時期とが明確に分離されている点に特徴がある。

【0101】

最初に、本発明の複合水酸化物粒子の製造方法について概略を、図1に基づいて説明する。なお、図1および図2では、(A)が核生成工程に該当し、(B)が粒子成長工程に該当する。

【0102】

(核生成工程)

核生成工程では、図1に示すように、一般式(I)で表わされるニッケル複合水酸化物の粒子における金属の原子比に対応する金属の原子比を有する金属化合物を含む実質的に金属錯イオン形成剤を含まない核生成用水溶液を調製して、この核生成用水溶液中で核を生成させる。この核生成用水溶液は、混合水溶液と反応前水溶液とを混合して調製する。

【0103】

まず、図1に示すように、混合水溶液は、ニッケルを含有する複数の金属化合物を所定の割合で水に溶解させて調製する。このとき、混合水溶液中における各金属の原子比が、一般式(I)で表わされるニッケル複合水酸化物の粒子における金属の原子比と同じ原子

10

20

30

40

50

比となるように、水に溶解させる金属化合物の割合を調節して、混合水溶液を調製する。

【0104】

一方、反応前水溶液は、反応槽に、水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ水溶液および水を供給して混合して調製する。

なお、反応前水溶液は、アルカリ水溶液の供給量を調整して、そのpH値が、液温25におけるpHで11.5～13.2の範囲になるように調節される。なお、反応前水溶液の温度は60以上、より好ましくは60を越え、80以下となるように調節する。

【0105】

温度およびpHに調節された反応槽内の反応前水溶液に対して、この反応前水溶液を攪拌しながら、前記混合水溶液を反応槽内に供給する。上記のように、反応前水溶液が液温25におけるpHで11.5～13.2の範囲になるように調節されているので、反応前水溶液と混合水溶液とが混合すると、核生成用水溶液が形成され、この核生成用水溶液中に複合水酸化物の微細な核が生成される。このとき、核生成用水溶液のpHが上記範囲にあるので、生成した核はほとんど成長せず、核の生成が優先的に起こる。

10

【0106】

なお、核生成工程中は、核生成に伴って核生成用水溶液のpHが変化するので、核生成用水溶液に、混合水溶液およびアルカリ水溶液が供給され、核生成用水溶液のpHを所定の値に維持する。

【0107】

上記のごとく、混合水溶液およびアルカリ水溶液を核生成用水溶液に連続して供給すると、核生成用水溶液中には、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、所定の量の核が生成されると、核生成工程を終了する。所定量の核が生成したか否かは、核生成用水溶液に添加した金属化合物の量によって判断する。

20

【0108】

(粒子成長工程)

核生成工程が終了すると、液温25におけるpHで9.5～11.0となるように調整された粒子成長用水溶液中で、核生成工程で生成された核を成長させる。粒子成長用水溶液は、核生成工程が終了した核生成用水溶液へのアルカリ水溶液の供給量を調整して、pHを9.5～11.0に調整することによって得ることができる。

【0109】

30

pHが11.0以下の粒子成長用水溶液中では、核の生成反応よりも核の成長反応の方が優先して生じるから、粒子成長用水溶液中には新たな核はほとんど生成されないの、粒度分布の範囲が狭くて均質な核を形成させることができる。

しかも、粒子成長用水溶液のpHおよび温度が上記のごとく調整されており、核生成工程よりも水酸化物モノマーの溶解度が高い環境で行われるため、粒子成長工程における水酸化物の析出形態は、核生成工程において析出する水酸化物の析出形態と異なるものとなる。このため、粒子成長工程では、核生成工程で生成した核粒子の外殻部分に、核粒子を構成する一次粒子より大きな板状粒子が成長する。つまり、粒子成長工程において形成される複合水酸化物粒子は、中心部と外殻部とを有する粒子であって、両部分を構成する一次粒子の粒径や形状が異なりしかも各部分の密度が異なる粒子となる。

40

そして、所定の粒径を有する複合水酸化物粒子が所定の量だけ生成されると、粒子成長工程を終了する。所定の粒径を有する複合水酸化物粒子の生成量は、核生成用水溶液に添加した金属化合物の量によって判断する。

【0110】

以上のごとく、上記複合水酸化物粒子の製造方法では、核生成工程では核生成が優先して起こり、核の成長がほとんど生じず、逆に、粒子成長工程では核成長のみが生じ、新しい核がほとんど生成しないので、粒度分布の範囲が狭くて均質な核を形成させることができる。一方、粒子成長工程では、核を均質に成長させて、核の周囲に核粒子を構成する一次粒子より大きな板状粒子を有する粒子を形成することができる。したがって、本発明の複合水酸化物粒子の製造方法によれば、粒度分布の範囲が狭くて均質であり、しかも、構

50

成する一次粒子の粒径や形状が異なりしかも密度が異なる中心部と外殻部とを有するニッケル複合水酸化物粒子を得ることができる。

【0111】

(複合水酸化物粒子の粒径制御)

複合水酸化物粒子の粒径は粒子成長工程の時間により制御できるので、所望の粒径に成長するまで粒子成長工程を継続すれば、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。

また、複合水酸化物粒子の粒径は、粒子成長工程のみならず、核生成工程のpH値と核生成のために投入した原料量でも制御することができる。

すなわち、核生成時のpH値を高pH値側とすることにより、あるいは核生成時間を長くすることにより投入する原料量を増やし、生成する核の数を多くする。すると、粒子成長工程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、核生成数が少なくするように制御すれば、得られる前記複合水酸化物粒子の粒径を大きくすることができる。

【0112】

(複合水酸化物粒子の内部構造の制御)

核生成工程にて生成する核は、複合水酸化物粒子の中心部となるが、微細一次粒子がランダムに凝集した構造となる。一方、核粒子成長工程にて生成する外殻部は、上記微細一次粒子より大きな粒径の一次粒子がランダムに凝集した構造を持つ。かかる粒子内部の中心部と外殻部の割合は、核生成工程と粒子成長工程に投入する原料量の割合あるいは各工程時間の割合により変化させることができる。

【0113】

以下、核生成工程について詳しく説明する。

(A) 金属化合物

金属化合物としては、一般式(I)で表わされるニッケル複合水酸化物の粒子における金属の原子比に対応する金属の原子比を有する金属化合物が用いられる。金属化合物は、一般式(I)で表わされるニッケル複合水酸化物における金属の原子比に対応する金属の原子比を有するようにするために、1種類または2種類以上の金属化合物で構成される。

【0114】

なお、金属化合物は、反応前水溶液への供給を容易とし良好に混合させるために、通常、あらかじめ水に溶解させておくことが好ましい。したがって、金属化合物は水溶性を有することが好ましい。なお、金属化合物を水に溶解させた溶液が、図1における混合水溶液に該当する。

【0115】

金属化合物としては、例えば、無機酸塩などが挙げられる。無機酸塩は、一般式(I)で表わされるニッケル複合水酸化物における金属の原子比に対応する金属の原子比を有するようにするために、1種類または2種類以上の無機酸塩が用いられる。無機酸塩としては、例えば、硝酸塩、硫酸塩、塩酸塩等が挙げられるが、本発明はかかる例示に限定されるものではない。これらの無機酸塩は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。好適な金属化合物としては、硫酸ニッケルおよび硫酸コバルトが挙げられる。

【0116】

(添加元素)

一般式(I)においては、Mは添加元素を示す。添加元素は、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Zr、Nb、MoおよびWからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素である。添加元素を含有する化合物は、水溶性の化合物を用いることが好ましい。添加元素を含有する化合物としては、例えば、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、硫酸チタン、ペルオキシチタン酸アンモニウム、シュウ酸チタンカリウム、硫酸バナジウム、バナジン酸アンモニウム、硫酸クロム、クロム酸カリウム、硫酸マンガン、硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、シュウ酸ニオブ、モリブデン酸アンモニウム、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挙げることで

10

20

30

40

50

きるが、本発明は、かかる例示にのみ限定されるものではない。

【0117】

添加元素を複合水酸化物粒子の内部に均一に分散させる場合には、前記混合水溶液に、添加元素を有する化合物、好ましくは水溶性の添加元素を有する化合物を添加すればよい。これにより、複合水酸化物粒子の内部に添加元素を均一に分散させることができる。

【0118】

また、複合水酸化物粒子の表面に添加元素で被覆する場合には、例えば、添加元素を有する化合物を含む水溶液で複合水酸化物粒子をスラリー化し、晶析反応によって添加元素を複合水酸化物粒子表面に析出させることにより、その表面を添加元素で被覆することができる。この場合、添加元素を有する化合物を含む水溶液の代わりに添加元素を有する化合物のアルコキシド溶液を用いてもよい。さらに、添加元素を有する化合物を含んだ水溶液あるいはスラリーを複合水酸化物粒子に対して吹き付けて乾燥させることにより、複合水酸化物粒子の表面に添加元素を被覆することができる。

10

【0119】

なお、複合水酸化物粒子の表面を添加元素で被覆する場合、混合水溶液中に存在する添加元素を有する化合物における金属原子の原子数比を被覆する量だけ少なくしておくことにより、複合水酸化物粒子の金属原子の原子数比と一致させることができる。

また、複合水酸化物粒子の表面を添加元素で被覆する工程は、複合水酸化物粒子を加熱したあとの粒子、つまり、前述した熱処理粒子に対して行ってもよい。

20

【0120】

(B) 核生成用水溶液の調製

核生成用水溶液は、複数の金属化合物水溶液を混合することによって調製することができる。

なお、本発明の製造方法では、核生成用水溶液には、複数の金属化合物と錯塩を形成する錯イオン形成剤を実質的に含有しない溶液を使用する。なぜなら、核生成用水溶液に錯イオン形成剤が含まれている場合、ニッケルおよびコバルトの溶解度が上昇するため、複合水酸化物の析出速度が低下して一次粒子が成長しやすくなるため、微細な一次粒子が凝集した核、つまり、複合水酸化物粒子の二次粒子の中心部となる核を形成することができなくなるからである。典型的な錯イオン形成剤としては、アンモニアイオン供給体が挙げられる。また、上記実質的に含有しないとは、反応水溶液中での上記金属化合物の溶解度に影響を及ぼさない程度以下の含有を意味するものであり、例えば、アンモニアイオンにおいては、通常に用いられる分析で検出されない程度の濃度が好ましいが、0 ~ 0.1 g/L程度や、0 ~ 0.1 g/L程度でもよい。

30

【0121】

(C) 核生成用水溶液における金属化合物の濃度

核生成用水溶液形成に用いる混合水溶液における金属化合物の濃度は、1 ~ 2.2 mol/Lであることが好ましい。混合水溶液における金属化合物の濃度が1 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、晶析物量が少なくなることから生産性が低くなる。一方、混合水溶液の濃度が2.2 mol/Lを超えると、結晶が析出して設備の配管を詰まるおそれがある。なお、2種類以上の金属化合物を用いる場合、各金属化合物の水溶液を調整し、核生成用水溶液における金属化合物の濃度が所定の範囲内となるように、各水溶液を所定の割合で用いてもよい。

40

【0122】

また、得られる核生成用水溶液における核の量は、概ね30 ~ 200 g/Lであることが好ましい。核生成用水溶液における核の量は、30 g/L未満の場合は、一次粒子の凝集が不十分になることがあり、200 g/Lを越える場合は、核の成長に偏りが生じることがある。

【0123】

(D) 核生成用水溶液のpH

核生成用水溶液は、液温25におけるpHで11.5 ~ 13.2に制御される。このよ

50

うに、核生成用水溶液のpHが制御されているので、核の成長を抑制してほぼ核生成のみを起すことができ、形成される核が均質かつ粒度分布の範囲が狭いものとなる。

なお、液温25におけるpHで13.2より高い場合、核を形成する一次粒子および核が微細になり過ぎ、反応水溶液がゲル化する問題があるし、pH値が11.5未満では、核形成とともに核の成長反応に生成される大きな板状粒子の生成が生じるので、形成される核粒子の一次粒子が微粒子と粗大粒子が混在した形態となり、しかも、核粒子そのものの粒度分布が広くなり不均質なものとなる。したがって、核生成用水溶液のpHは、液温25基準で11.5～13.2、好ましくは12.0～13.0である。

【0124】

核生成用水溶液のpHは、pH調整剤で調整することができる。pH調整剤としては、例えば、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物水溶液などのアルカリ水溶液が挙げられるが、本発明のpH調整剤は、かかる例示のみに限定されるものではない。核生成用水溶液のpHは、一般的に用いられているpH計で測定することができる。

10

【0125】

pH調整剤は、混合水溶液に直接添加してもよいが、核生成用水溶液のpHの調整が容易であることから、核生成用水溶液に水溶液として添加することが好ましい。核生成用水溶液に添加する場合には、pH調整剤は、核生成用水溶液を攪拌しながら、定量ポンプなどの流量制御が可能なポンプなどを用いて、核生成用水溶液のpHが所定の範囲に保持されるように添加すればよい。

20

【0126】

なお、核生成に伴い、核生成用水溶液のpHが変化するため、この核生成用水溶液に適宜、pH調整剤を添加することにより、核生成用水溶液のpHが所定の範囲内となるように調整することが好ましい。例えば、図1に示すように、核生成用水溶液にpH調整剤としてアルカリ水溶液を供給することによって、核生成用水溶液のpHが所定の範囲内となるように調整することができる。

【0127】

(E) 核生成量

核生成工程で生成する核の量は特に限定されるものではないが、粒度分布の良好な複合水酸化物粒子を得る観点から、好ましくは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0.1～5質量%、より好ましくは0.1～2.5質量%である。

30

【0128】

(F) 核生成用水溶液の温度

核生成用水溶液の温度は、好ましくは60以上、より好ましくは60を越え、80以下、さらに好ましくは65～80に設定する。反応液の温度が60未満の場合、温度が低いためニッケルおよびコバルトの溶解度が低くなり過ぎ、核が生成しやすくなり、その制御が困難となる傾向がある。なお、80を越えても晶析反応は可能であるが、工業的には高温に保つためのコストや安全上のリスクが高まるため好ましくない。

【0129】

(G) 核生成工程における雰囲気

核生成工程における雰囲気は、特に制限されるものではないが、核を安定して生成させる観点から、過度の酸化性雰囲気は好ましくない。したがって、核生成工程における雰囲気は、酸素濃度が空気中の酸素濃度よりも低いことが好ましい。例えば、反応槽内空間の酸素濃度を10容量%以下の雰囲気中で核生成工程を行った場合には、粒子の不要な酸化を抑制し、粒度が揃った粒子を得ることができる。特に、少なくとも後述する粒子成長工程において、酸素濃度の制御を行うことがより好ましい。

40

雰囲気中の酸素濃度は、例えば、窒素などの不活性ガスを用いて調整することができる。雰囲気中の酸素濃度が所定の濃度となるように調節するための手段としては、例えば、当該雰囲気中に常に雰囲気中に流通させることが挙げられる。

【0130】

50

(I) 製造設備

核生成工程では、反応が完了するまで生成物を回収しない方式の装置が用いられる。前記装置としては、例えば、攪拌機が設けられているバッチ反応槽などが挙げられる。かかる装置を用いた場合、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容易に得ることができる。また、反応雰囲気制御する場合には、前記装置として、密閉式の装置などの雰囲気制御可能な装置を用いることが好ましい。このような装置を用いれば、核の生成がほぼ均一に進むので、粒径分布の優れた粒子（つまり、粒度分布の範囲の狭い粒子）を得ることができる。

【 0 1 3 1 】

つぎに、粒子成長工程について詳しく説明する。

【 0 1 3 2 】

(A) 粒子成長用水溶液の pH

粒子成長用水溶液は、液温 25 における pH で 9 . 5 ~ 1 1 . 0 となるように調整されているので、粒子成長用水溶液中では新たな核がほとんど生成しない。

粒子成長用水溶液の pH が液温 25 基準で 1 1 . 0 よりも高い場合、新たに核粒子が発生する確率が高まるので、粒径分布が良好な複合水酸化物粒子が得られなくなる。一方、粒子成長用水溶液の pH が液温 25 基準で 9 . 5 未満の場合には、金属化合物の溶解度が高くなるので、複合水酸化物として析出せずに液中に残存する金属イオン量が増えるため好ましくない。したがって、粒子成長用水溶液 pH は、液温 25 基準で 9 . 5 ~ 1 1 . 0、好ましくは 9 . 7 ~ 1 0 . 7 である。

【 0 1 3 3 】

(B) 粒子成長用水溶液の調製

核生成工程および粒子成長工程においては、複合水酸化物が晶出するので、反応水溶液中の金属成分などが減少するので、反応水溶液に混合水溶液が供給される。しかし、反応水溶液中の金属成分に対する溶媒である水の割合が増加すると、見かけ上、反応水溶液に供給される混合水溶液の濃度が低下するようになるから、粒子成長工程において、複合水酸化物粒子が十分に成長しない可能性がある。

【 0 1 3 4 】

粒子成長工程において、複合水酸化物粒子を十分に成長させる上では、核生成工程終了後または粒子成長工程の途中で、核生成用水溶液または粒子成長用水溶液の一部を反応槽外に排出することが好ましい。より具体的には、反応水溶液に対する混合水溶液などの供給および攪拌を停止し、核や複合水酸化物粒子を沈降させて、反応水溶液の上澄み液を排出する。すると、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ので、複合水酸化物粒子の粒度分布をより狭めることができ、複合水酸化物粒子の密度を高めることができる。

また、核生成工程が終了した後の核生成用水溶液の pH を調整することにより粒子成長用水溶液を形成すれば、核生成工程から粒子成長工程への移行を迅速に行うことができる。つまり、核生成用水溶液に用いられる pH 調整剤の使用を一時的に停止することにより、核生成工程から粒子成長工程へ容易に移行することができる。なお、上記 pH 調整は、例えば、硫酸、塩酸、硝酸などの無機酸などを用いてもよい。無機酸の中では、原料の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用いることが好ましい。

【 0 1 3 5 】

図 2 に示すように、本発明においては、核生成用水溶液とは別に、粒子成長工程に適した pH に調整された成分調整水溶液を調整し、この成分調整水溶液に、別の反応槽で核生成工程を行った核を含有する水溶液を添加して、粒子成長用水溶液とし、得られた粒子成長用水溶液を用いて粒子成長工程を行ってもよい。この方法によれば、核生成工程と粒子成長工程とが分離されているので、核生成用水溶液および粒子成長用水溶液の状態を、各工程に適した組成となるように調製することができる。また、粒子成長工程において、当

10

20

30

40

50

該粒子成長工程を開始する時点から、粒子成長用水溶液のpHを粒子の成長に適するように調整することができるので、粒子成長工程で形成される複合水酸化物粒子の粒度分布の範囲を狭くし、粒子を均質なものとすることができる。

【0136】

また、核生成用水溶液のpHを調整することによって粒子成長用水溶液を調製した場合には、核生成工程から引き続いて粒子成長工程を行うことができるので、核生成用水溶液のpHを調整するだけで核生成工程から粒子成長工程へ移行することができる。

【0137】

なお、本発明の製造方法では、核生成工程では、核生成用水溶液として、複数の金属化合物と錯塩を形成する錯イオン形成剤を実質的に含有しない溶液を使用した。粒子成長工程においては、生成される一次粒子の粒径が核生成工程のものより大きくなるので、粒子成長用水溶液に金属錯イオン形成剤を含ませてもよい。錯イオン形成剤として、例えば、アンモニアを粒子成長用水溶液に含ませる場合には、25g/L以下で一定値に保持することが好ましい。アンモニア濃度が25g/Lを越える濃度では、金属イオンの溶解度が大きくなりすぎ、反応水溶液中に残存する金属イオン量が増えて、組成のずれなどが起きることがある。

【0138】

(C) その他の条件

核生成工程と粒子成長工程との相違点は、核生成工程および粒子成長工程で制御されるpHが相違する点にあり、金属化合物、反応温度、雰囲気などの条件は、両工程において実質的に同様である。

【実施例】

【0139】

以下、本発明の実施例を用いて具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0140】

各実施例および各比較例で得られた複合水酸化物および正極活物質の平均粒径、粒度分布、比表面積、組成および表面形状、ならびに二次電池の性能(初期放電容量、サイクル容量維持率および正極抵抗)は、以下の方法によって調べた。

【0141】

(平均粒径、粒度分布、比表面積、結晶構造、組成および表面形状の測定)

複合水酸化物および正極活物質の平均粒径および粒度分布($(d_{90} - d_{10}) /$ 平均粒径)値は、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)を用いて測定した体積積算値から算出している。

比表面積は、流動方式ガス吸着法比表面積測定装置(ユアサイオニクス社製マルチソープ)により測定した。

また、X線回折測定装置(パナリティカル社製、X'Pert PRO)により、複合水酸化物および正極活物質の結晶構造を確認し、得られた複合水酸化物および正極活物質の組成は、試料1gを純水100mlに溶解した後、ICP発光分光法により確認した。

さらに、複合水酸化物粒子及び複合酸化物粒子の表面形状は、走査型電子顕微鏡で観察した。また、内部構造はクロスセクションポリッシャーにて断面加工を施した後に、走査型電子顕微鏡で観察した。

【0142】

(二次電池の性能の評価)

二次電池の性能の評価には、図8に示す2032型コイン電池(以下、コイン型電池1という)を使用した。

図8に示すように、コイン型電池1は、ケース2と、このケース2内に収容された電極3とから構成されている。

ケース2は、中空かつ一端が開口された正極缶2aと、この正極缶2aの開口部に配置

10

20

30

40

50

される負極缶 2 b とを有しており、負極缶 2 b を正極缶 2 a の開口部に配置すると、負極缶 2 b と正極缶 2 a との間に電極 3 を收容する空間が形成されるように構成されている。

電極 3 は、正極 3 a、セパレータ 3 c および負極 3 b とからなり、この順で並ぶように積層されており、正極 3 a が正極缶 2 a の内面に接触し、負極 3 b が負極缶 2 b の内面に接触するようにケース 2 に收容されている。

なお、ケース 2 はガスケット 2 c を備えており、このガスケット 2 c によって、正極缶 2 a と負極缶 2 b との間が電氣的絶縁状態を維持するように相対的な移動が固定されている。また、ガスケット 2 c は、正極缶 2 a と負極缶 2 b との隙間を密封してケース 2 内と外部との間を気密液密に遮断する機能も有している。

【 0 1 4 3 】

上記のごときコイン型電池 1 は、以下のようにして製作した。

まず、非水系電解質二次電池用正極活物質 5 2 . 5 m g、アセチレンブラック 1 5 m g、およびポリテトラフッ化エチレン樹脂 (P T F E) 7 . 5 m g を混合し、1 0 0 M P a の圧力で直径 1 1 m m、厚さ 1 0 0 μ m にプレス成形して、正極 3 a を作製した。作製した正極 3 a を真空乾燥機中 1 2 0 ° C で 1 2 時間乾燥した。

この正極 3 a と、負極 3 b、セパレータ 3 c および電解液とを用いて、上述したコイン型電池 1 を、露点が - 8 0 ° C に管理されたアルゴンガス (A r) 雰囲気グローブボックス内で作製した。

なお、負極 3 b には、直径 1 4 m m の円盤状に打ち抜かれた平均粒径 2 0 μ m 程度の黒鉛粉末とポリフッ化ビニリデンが銅箔に塗布された負極シートを用いた。また、セパレータ 3 c には膜厚 2 5 μ m のポリエチレン多孔膜を用いた。電解液には、1 M の L i C l O ₄ を支持電解質とするエチレンカーボネート (E C) とジエチルカーボネート (D E C) の等量混合液 (富山薬品工業株式会社製) を用いた。

【 0 1 4 4 】

製造したコイン型電池 1 の性能を評価する、初期放電容量、サイクル容量維持率および正極抵抗は、以下のように定義した。

初期放電容量は、コイン型電池 1 を製作してから 2 4 時間程度放置し、開回路電圧 O C V (open circuit voltage) が安定した後、正極に対する電流密度を 0 . 1 m A / c m ² としてカットオフ電圧 4 . 3 V まで充電し、1 時間の休止後、カットオフ電圧 3 . 0 V まで放電したときの容量を初期放電容量とした。

サイクル容量維持率は、正極に対する電流密度を 2 m A / c m ² として、4 . 2 V まで充電して 3 . 0 V まで放電を行うサイクルを 5 0 0 回繰り返し、充放電を繰り返した後の放電容量と初期の放電容量の比を計算して容量維持率とした。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 (株式会社アドバンテスト製、R 6 7 4 1 A) を用いた。

また、正極抵抗は、コイン型電池 1 を充電電位 4 . 1 V で充電して、周波数応答アナライザおよびポテンショガルバノスタット (ソーラトロン製、1 2 5 5 B) を使用して交流インピーダンス法により測定すると、図 9 に示すナイキストプロット得られる。このナイキストプロットに基づき等価回路を用いてフィッティング計算して、正極抵抗の値を算出した。

【 0 1 4 5 】

なお、本実施例では、複合水酸化物製造、正極活物質および二次電池の作製には、和光純薬工業株式会社製の特級試薬を使用した。

【 0 1 4 6 】

(実施例 1)

(複合水酸化物製造工程)

複合水酸化物は、本発明の方法を用いて、以下のようにして調製した。

まず、反応槽 (3 4 L) 内に水を反応槽の半分の量まで入れて攪拌しながら、槽内温度を 7 0 ° C に設定し、反応槽に窒素ガスを流通させて窒素ガス雰囲気とした。このときの反応槽内空間の酸素濃度は 2 . 0 容量 % であった。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 7 】

前記反応槽内の水に 2 5 % 水酸化ナトリウム水溶液を適量加えることにより、液温 2 5 基準での pH として、槽内の反応液の pH が 1 2 . 6 となるように調整した。

【 0 1 4 8 】

(核生成工程)

次に、硫酸ニッケルと硫酸コバルトを水に溶かして 1 . 8 m o l / L の混合水溶液を得た。この混合水溶液では、各金属の元素モル比が、Ni : Co = 0 . 7 6 : 0 . 1 4 となるように調整した。

【 0 1 4 9 】

上記混合水溶液を、反応槽内の反応液に 8 8 m l / 分で加えていき、得られた核生成用水溶液中の pH を液温 2 5 基準で 1 2 . 6 (核生成 pH) に制御しながら 2 分 3 0 秒間晶析を行って、核生成を行った。

【 0 1 5 0 】

(粒子成長工程)

その後、核生成用水溶液の pH が液温 2 5 基準で 1 0 . 2 (粒子成長 pH) になるまで、2 5 % 水酸化ナトリウム水溶液の供給のみを一時停止して、粒子成長用水溶液を得た。

【 0 1 5 1 】

反応液の pH が 1 0 . 2 に到達し粒子成長用水溶液を調製した後、再度、2 5 % 水酸化ナトリウム水溶液の供給を再開し、pH を 1 0 . 2 に制御した状態で、2 時間粒子の成長を行った。

【 0 1 5 2 】

反応槽内が満液になったところで混合水溶液と水酸化ナトリウム溶液の供給を停止するとともに攪拌を止めて静置することにより、生成物の沈殿を促した。その後、反応槽から上澄み液を半量抜き出した後、混合水溶液と水酸化ナトリウム溶液の供給を再開し、2 時間晶析を行った後(計 4 時間)、粒子の成長を終了させた。そして、得られた生成物を水洗、濾過、乾燥させることにより、粒子を回収した。

【 0 1 5 3 】

得られた粒子を別の反応槽に移して常温の水と混合してスラリーとし、この混合水溶液にアルミン酸ナトリウムの水溶液および硫酸を攪拌しながら加えて、スラリーの pH を pH = 9 . 5 に調整した。その後 1 時間攪拌を続けることによりニッケルコバルト複合水酸化物粒子表面に水酸化アルミニウムの被覆を行った。このとき、アルミン酸ナトリウムの水溶液は、スラリー中の金属元素モル比が、Ni : Co : Al = 0 . 7 6 : 0 . 1 4 : 0 . 1 0 となるように加えた。

【 0 1 5 4 】

攪拌停止後に水溶液を濾過して水酸化アルミニウム被覆を行った粒子を水洗することにより、複合水酸化物を得た。得られた複合水酸化物を化学分析したところ、その組成は、 $Ni_{0.76}Co_{0.14}Al_{0.10}(OH)_2 \cdot (0.5)$ であった。図 5 に示すように、この複合水酸化物粒子の粒度分布を測定したところ、平均粒径は 3 . 9 μm であり、 $[(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}]$ 値は 0 . 4 4 であった。

【 0 1 5 5 】

得られた複合水酸化物粒子の SEM (株式会社日立ハイテクノロジーズ製走査電子顕微鏡 S - 4 7 0 0) 観察結果である SEM 写真 (図 6) から、得られた複合水酸化物粒子は、略球状であり、粒径がほぼ均一に揃っていることが確認された。また粒子の断面においては、粒径 0 . 0 5 μm の一次粒子を有する中心部と粒径 0 . 8 μm の一次粒子を有する外殻部が観察され、外殻部の厚みは 1 . 2 μm であった (図 7)。

【 0 1 5 6 】

(正極活物質製造工程)

前記複合水酸化物粒子を、空気(酸素濃度: 2 1 容量%) 気流中にて温度 7 0 0 で 6 時間の熱処理を行い、複合酸化物粒子を得た。

10

20

30

40

50

【0157】

Li / Me = 1.06 (原子比)となるように水酸化リチウムを秤量し、この水酸化リチウムと前記で得られた複合酸化物粒子と混合することにより、リチウム混合物を得た。混合は、シェーカーミキサー装置(ウィリー・エ・バッキーフェン(WAB)社製TURBULA Type T2C)を用いて行った。

【0158】

得られたこのリチウム混合物を酸素気流中(酸素濃度:100容量%)にて500で4時間仮焼した後、760で12時間焼成し、冷却した後に解砕して正極活物質を得た。

【0159】

図5に示すように、得られた正極活物質の粒度分布を測定したところ、平均粒径は4.1 μ mであり、[(d90 - d10) / 平均粒径]値は0.6であった。比表面積は1.5 m²/gであり、反応面積の大きさを示す指標である[比表面積・平均粒径]は6.2であった。

10

【0160】

また、複合水酸化物粒子と同様の方法で正極活物質のSEM観察したところ、SEM写真(図8)から、得られた正極活物質は、略球状であり、粒径がほぼ均一に揃っていることが確認された。粒子の断面を観察したところ、中空部分と外殻部分が観察され、外殻部分の厚みは1 μ mであった。

20

【0161】

また、得られた正極活物質をCu-K線による粉末X線回折で分析したところ、六方晶系の層状結晶のリチウムニッケルコバルト複合酸化物単相であることが確認された。

【0162】

そして、正極活物質は、化学分析により、Liが7.57質量%、Niが45.9質量%、Coが8.59質量%、Alが2.81質量%、の組成でありLi_{1.057}Ni_{0.76}Co_{0.14}Al_{0.10}O₂であることが確認された。

【0163】

(電池評価)

前記正極活物質を使用して形成された正極を有するコイン型電池1について、充放電試験を行ったところ、図5に示すように、コイン型電池1の初期放電容量は181.5 mA h / gであり、500サイクル後の放電容量は163.4 mA h / gであり、容量維持率は90%であった。また、正極抵抗は、3.2であった。

30

【0164】

以下、実施例2~11および比較例1~5については、上記実施例1と変更した物質および条件のみを示す。また、実施例2~11および比較例1~5の各評価の結果は、図5に示した。

【0165】

(実施例2)

焼成後に水洗してスラリー濃度が1000 g / Lとなるように水とを混合して攪拌した後、濾過し乾燥した以外は実施例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た。得られた非水系電解質二次電池用正極活物質の性能を実施例1と同様にして調べた。

40

【0166】

また、得られた正極活物質は、化学分析により、Liが7.27質量%、Niが46.7質量%、Coが8.87質量%、Alが2.89質量%の組成であり、Li_{0.994}Ni_{0.76}Co_{0.14}Al_{0.10}O₂であり、中空であって、粉末X線回折により、六方晶系の層状結晶のリチウムニッケルコバルト複合酸化物単相を有することが確認された。

【0167】

(実施例3)

50

複合水酸化物製造工程において金属元素がモル比でNi : Co : Al : Ti = 0.756 : 0.139 : 0.100 : 0.005となるように酸化チタン粉末を混合した以外は実施例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た。得られた非水系電解質二次電池用正極活物質の性能を実施例1と同様にして調べた。得られた複合水酸化物粒子は、粒径0.05 μmの一次粒子を有する中心部と粒径0.8 μmの一次粒子を有する外殻部が観察され、外殻部の厚みは1.2 μmであった。

【0168】

また、得られた正極活物質は、化学分析により、Liが7.58質量%、Niが45.7質量%、Coが8.30質量%、Alが2.86質量% Tiが0.25質量%の組成であり、 $Li_{1.060}Ni_{0.76}Co_{0.14}Al_{0.10}Ti_{0.005}O_2$ であり、中空であって、粉末X線回折により、六方晶系の層状結晶のリチウムニッケルコバルト複合酸化物単相を有することが確認された。また、SEMにより粒子の断面を観察したところ、中空部分と外殻部分が観察され、外殻部分の厚みは0.9 μmであった。

10

【0169】

(実施例4)

複合水酸化物製造工程における、核生成工程での反応時間を30秒に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た。得られた非水系電解質二次電池用正極活物質の性能を実施例1と同様にして調べた。得られた複合水酸化物粒子は、粒径0.05 μmの一次粒子を有する中心部と粒径1 μmの一次粒子を有する外殻部が観察され、外殻部の厚みは1.5 μmであった。

20

【0170】

また、得られた正極活物質は、化学分析により、Liが7.56質量%、Niが45.9質量%、Coが8.58質量%、Alが2.80質量%の組成であり、 $Li_{1.056}Ni_{0.76}Co_{0.14}Al_{0.10}O_2$ であり、中空であって、粉末X線回折により、六方晶系の層状結晶のリチウムニッケルコバルト複合酸化物単相を有することが確認された。また、SEMにより粒子の断面を観察したところ、中空部分と外殻部分が観察され、外殻部分の厚みは1.4 μmであった。

【0171】

(実施例5)

複合水酸化物製造工程において金属元素がモル比でNi : Co : Nb = 0.76 : 0.14 : 0.005となるように混合水溶液を調製して晶析し、Ni : Co : Nb : Al = 0.756 : 0.139 : 0.005 : 0.100になるように水酸化アルミニウムの被覆を施した以外は、実施例1と同様にして複合水酸化物を得た。得られた複合水酸化物粒子は、粒径0.05 μmの一次粒子を有する中心部と粒径0.8 μmの一次粒子を有する外殻部が観察され、外殻部の厚みは1.2 μmであった。

30

【0172】

また、得られた複合水酸化物を用いた正極活物質製造工程において、熱処理温度を550℃に、焼成温度を745℃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た。得られた非水系電解質二次電池用正極活物質の性能を実施例1と同様にして調べた。

40

【0173】

また、得られた正極活物質は、化学分析により、Liが7.60質量%、Niが45.8質量%、Coが8.58質量%、Alが2.80質量%、Nbが0.48重量%の組成であり、 $Li_{1.058}Ni_{0.75}Co_{0.14}Al_{0.10}Nb_{0.005}O_2$ であり、中空であって、粉末X線回折により、六方晶系の層状結晶のリチウムニッケルコバルト複合酸化物単相を有することが確認された。また、SEMにより粒子の断面を観察したところ、中空部分と外殻部分が観察され、外殻部分の厚みは1.0 μmであった。

【0174】

(実施例6)

複合水酸化物製造工程において金属元素がモル比でNi : Co : Zr = 0.76 : 0.

50

14 : 0 . 005 となるように混合水溶液を調製して晶析し、Ni : Co : Zr : Al = 0 . 756 : 0 . 139 : 0 . 005 : 0 . 100 になるように水酸化アルミニウムの被覆を施した以外は、実施例1と同様にして複合水酸化物を得た。得られた複合水酸化物粒子は、粒径0 . 05 μm の一次粒子を有する中心部と粒径0 . 8 μm の一次粒子を有する外殻部が観察され、外殻部の厚みは1 . 2 μm であった。

【0175】

得られた複合水酸化物を用いた正極活物質製造工程において、熱処理温度を550 に、焼成温度を745 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た。得られた非水系電解質二次電池用正極活物質の性能を実施例1と同様にして調べた。

10

【0176】

また、得られた正極活物質は、化学分析により、Liが7 . 62質量%、Niが45 . 8質量%、Coが8 . 57質量%、Alが2 . 82質量%、Zrが0 . 46質量%の組成であり、 $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.10}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$ であり、中空であって、粉末X線回折により、六方晶系の層状結晶のリチウムニッケルコバルト複合酸化物単相を有することが確認された。また、SEMにより粒子の断面を観察したところ、中空部分と外殻部分が観察され、外殻部分の厚みは1 . 0 μm であった。

【0177】

(実施例7)

複合水酸化物製造工程において金属元素がモル比でNi : Co : W = 0 . 76 : 0 . 14 : 0 . 005 となるように混合水溶液を調製して晶析し、Ni : Co : W : Al = 0 . 756 : 0 . 139 : 0 . 005 : 0 . 100 になるように水酸化アルミニウムの被覆を施した以外は、実施例1と同様にして複合水酸化物を得た。

20

熱処理温度を550 に、焼成温度を745 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た。得られた非水系電解質二次電池用正極活物質の性能を実施例1と同様にして調べた。

【0178】

また、得られた正極活物質は、化学分析により、Liが7 . 61質量%、Niが45 . 9質量%、Coが8 . 58質量%、Alが2 . 81質量%、Wが0 . 98質量%の組成であり、 $\text{Li}_{1.057}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.10}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$ であり、中空であって、粉末X線回折により、六方晶系の層状結晶のリチウムニッケルコバルト複合酸化物単相を有することが確認された。

30

【0179】

(実施例8)

複合水酸化物製造工程において金属元素がモル比でNi : Co : Ti = 0 . 82 : 0 . 15 : 0 . 03 となるように金属塩溶液を調製して晶析し、水酸化アルミニウムの被覆を施さない以外は、実施例1と同様にして複合水酸化物を得た。

得られた複合水酸化物を用いた正極活物質製造工程において、焼成温度を780 にした以外には実施例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た。得られた非水系電解質二次電池用正極活物質の性能を実施例1と同様にして調べた。

40

【0180】

また、得られた正極活物質は、化学分析により、Liが7 . 58質量%、Niが49 . 8質量%、Coが8 . 99質量%、Tiが1 . 49質量%の組成であり、 $\text{Li}_{1.058}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_2$ であり、中空であって、粉末X線回折により、六方晶系の層状結晶のリチウムニッケルコバルト複合酸化物単相を有することが確認された。

【0181】

(実施例9)

複合水酸化物製造工程において、槽内温度を65 とし、液のpHを液温25 基準で13 . 0として30秒間核生成させ、その後、反応液のpH値が液温25 基準で10 . 8

50

(粒子成長 pH 値) になるまで、25%水酸化ナトリウム水溶液の供給のみを一時停止し、液温 25 基準の pH 値として、反応液の pH 値が 10.8 に到達した後、再度、25%水酸化ナトリウム水溶液の供給を再開し、pH 値を 10.8 に制御したまま、2 時間晶析を継続し粒子成長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た。得られた非水系電解質二次電池用正極活物質の性能を実施例 1 と同様にして調べた。得られた複合水酸化物粒子は、粒径 0.05 μm の一次粒子を有する中心部と粒径 0.9 μm の一次粒子を有する外殻部が観察され、外殻部の厚みは 1.2 μm であった。

【0182】

また、得られた正極活物質は、化学分析により、Li が 7.57 質量%、Ni が 45.8 質量%、Co が 8.60 質量%、Al が 2.81 質量% の組成であり、 $Li_{1.058}Ni_{0.76}Co_{0.14}Al_{0.10}O_2$ であり、中空であって、粉末 X 線回折により、六方晶系の層状結晶のリチウムニッケルコバルト複合酸化物単相を有することが確認された。また、SEM により粒子の断面を観察したところ、中空部分と外殻部分が観察され、外殻部分の厚みは 1.1 μm であった。

【0183】

(比較例 1)

上部にオーバーフロー用配管を備えた連続晶析用の反応槽を用いて、pH を液温 25 基準で 12.0 の一定値に保ちながら、実施例 1 と同様の金属塩液とアンモニア水溶液および中和液を一定流量で連続的に加えて、オーバーフローするスラリーを連続的に回収する一般的な方法により晶析を行った。槽内の平均滞留時間を 10 時間として、連続槽内が平衡状態になってからスラリーを回収して固液分離して晶析物を得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た。得られた非水系電解質二次電池用正極活物質の性能を実施例 1 と同様にして調べた。得られた非水系電解質二次電池用正極活物質は、中実構造を有したものとなっていた。

【0184】

(比較例 2)

核生成時と成長時の pH を液温 25 基準で 11.6 の一定値に保った以外は、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た。得られた非水系電解質二次電池用正極活物質の性能を実施例 1 と同様にして調べた。得られた複合水酸化物粒子は、内部が均質な構造となり、非水系電解質二次電池用正極活物質も中実構造を有したものとなっていた。

【0185】

(比較例 3)

核生成時と成長時において、反応液の pH をいずれも液温 25 基準で 12.6 の一定値に保った以外は、実施例 1 と同様にしてニッケル複合水酸化物を得た。

全反応期間において新たな核が生成したために、粒度分布が広くゲル状の析出物を含む不定形の粒子となり、固液分離が困難であり処理を中止した。

【0186】

(比較例 4)

焼成条件を 860、12 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。X 線回折測定の結果からは、六方晶の結晶構造が崩れており、正極活物質としての性能が期待できないため電池評価は行わなかった。

【0187】

(比較例 5)

焼成条件を 680 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た。得られた非水系電解質二次電池用正極活物質の性能を実施例 1 と同様にして調べた。なお初期容量が大幅に低下しているため、サイクル容量維持率の評価は実施しなかった。

【0188】

(評価)

図5の表に示された結果から、以下のことがわかる。

実施例1～9で得られた複合水酸化物粒子および正極活物質は、本発明に従って製造されたため、平均粒径および粒度分布の広がりを示す指標である $[(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}]$ 値のいずれもが好ましい範囲にあり、粒径分布が良好で粒径がほぼ揃った粒子となっている。これらの正極活物質を用いたコイン型電池1は、初期放電容量が高く、サイクル特性に優れ、正極抵抗も低いものとなっており、優れた特性を有した電池となっている。

【0189】

比較例1では、連続晶析法が用いられたため、核生成と粒子成長とを分離することができず、粒子成長時間が一定でないため、粒度分布が広いものとなっている。このため、コイン型電池1は、初期放電容量は高いものの、サイクル特性が悪くなっている。

10

比較例2では、核成長時と粒子成長時のpHがいずれもpH12以下であるため、核生成量が不足し、複合水酸化物粒子、正極活物質ともに大粒径となっている。このため、この正極活物質を用いたコイン型電池1は、反応表面積が不足して高い正極抵抗となっている。

【0190】

比較例3では、核成長時と粒子成長時のpHがいずれもpH12以下であるため、全反応期間において新たな核が生成し、粒子が微細化して凝集したために、粒度分布が広くなり、正極活物質の製造も困難となった。

20

【0191】

比較例4および5では、正極活物質の製造工程が本発明に従わなかったため、良好な特性の正極活物質が得られなかった。また、比較例5では、得られた正極活物質を用いたコイン型電池1は、正極抵抗が大きくなっており、初期放電容量に劣ることがわかる。

【0192】

以上の結果より、各実施例によって得られたニッケル複合水酸化物粒子および正極活物質が用いられた非水系電解質二次電池は、初期放電容量が高く、サイクル特性に優れ、正極抵抗が低く、優れた特性を有することがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0193】

30

本発明の非水系電解質二次電池は、常に高容量を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)の電源に好適であり、高出力が要求される電気自動車用電池にも好適である。

また、本発明の非水系電解質二次電池は、優れた安全性を有し、小型化、高出力化が可能であることから、搭載スペースに制約を受ける電気自動車用電源として好適である。

なお、本発明は、純粋に電気エネルギーで駆動する電気自動車用の電源のみならず、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いわゆるハイブリッド車用の電源としても用いることができる。

【符号の説明】

【0194】

40

- 1 コイン型電池
- 2 ケース
- 3 電極
- 3 a 正極
- 3 b 負極
- 3 c セパレータ

【要約】

小粒径で均一な粒径を有するニッケル複合水酸化物粒子およびかかるニッケル複合水酸化物粒子を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。

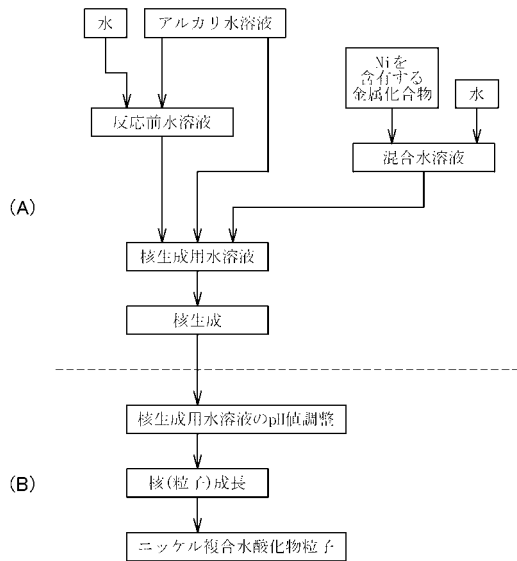
ニッケル複合水酸化物の粒子を製造する製造方法であって、ニッケル複合酸化物の粒子

50

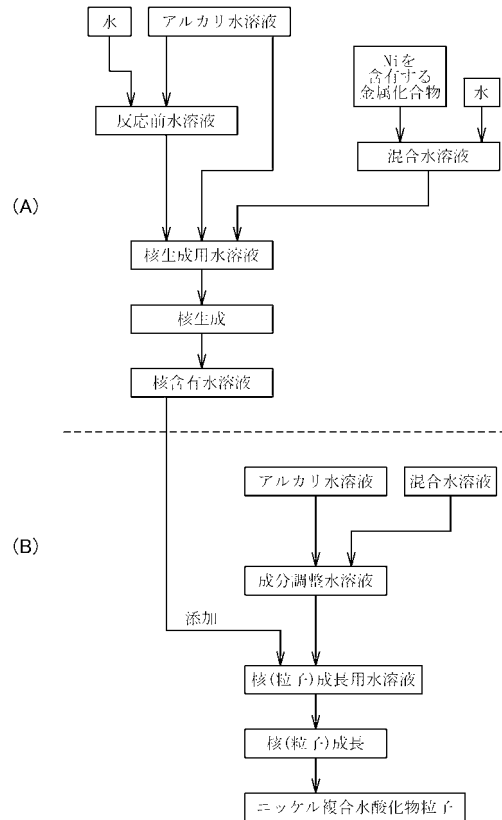
における金属の原子比に対応する金属の原子比を有する金属化合物を含む実質的に錯イオン形成剤を含まない核生成用水溶液の液温 60 における pH を 11.5 ~ 13.2 となるように制御して一次粒子からなる核を生成する核生成工程と、該核生成工程で得られた前記核を含有する粒子成長用水溶液の液温 60 における pH を 9.5 ~ 11.0 となるように制御して、前記核の外面に該核を形成する一次粒子よりも大きな板状一次粒子からなる外殻部を形成させる粒子成長工程とからなる。

【選択図】図 7

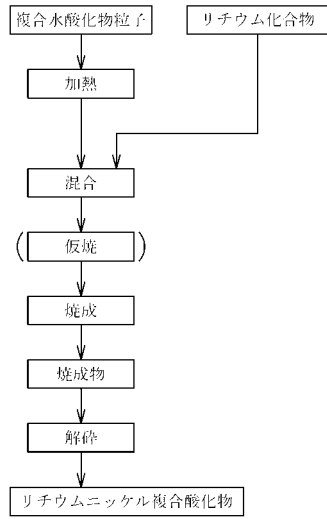
【図 1】



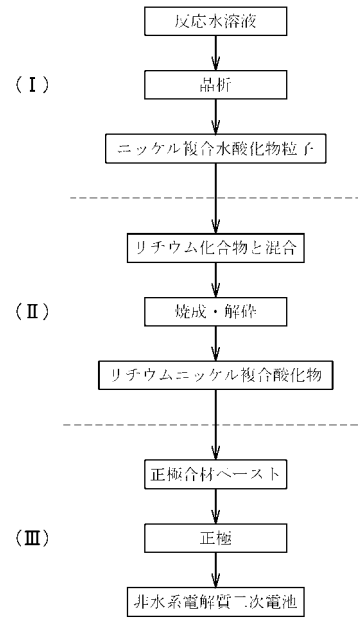
【図 2】



【図3】



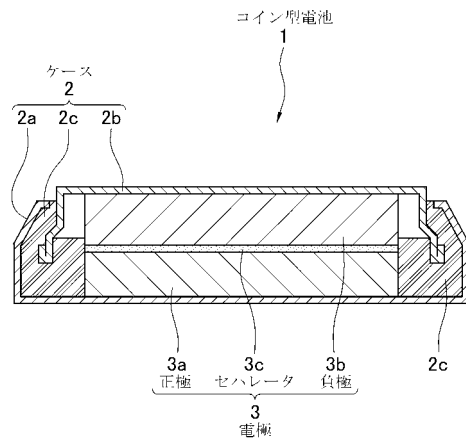
【図4】



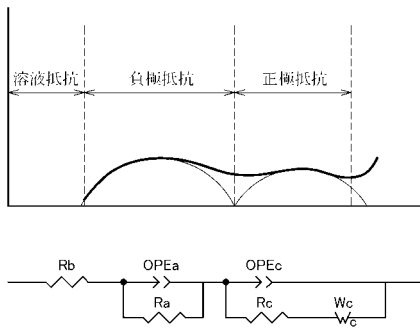
【図5】

	複合水酸化物		正極材料物質			電池		
	平均粒径 (μm)	(d10) / 平均粒径	平均粒径 (μm)	(d10) / 平均粒径	比表面積 cm^2/g	初期容量 (mAh/g)	正極材料 容量利用率	500 \pm 2% 容量利用率
実施例1	3.9	0.41	4.1	0.60	6.20	181.5	3.2	90%
実施例2	3.9	0.44	4.1	0.59	6.5	185.2	3.3	91%
実施例3	3.9	0.44	4	0.52	6.70	186.2	2.7	91%
実施例4	5.8	0.51	6.1	0.58	5.50	181.8	3.1	89%
実施例5	3.5	0.51	3.8	0.57	6.90	179.9	2.8	88%
実施例6	3	0.52	2.9	0.59	7.20	182.2	3.0	90%
実施例7	3.8	0.47	4.3	0.60	6.30	180.5	2.9	88%
実施例8	2.8	0.51	3.2	0.60	8.10	181.1	3.0	89%
実施例9	3.5	0.49	3.6	0.58	6.60	187.2	3.1	89%
比較例1	9.5	0.75	9.2	0.78	4.00	182	4.6	68%
比較例2	8.2	0.53	8.4	0.61	3.40	186.3	6.0	80%
比較例3	6.8	0.77						
比較例4	3.9	0.44	10.5	0.77	2.20			
比較例5	3.9	0.44	4.3	0.58	4.60	158.2	19.8	

【図8】

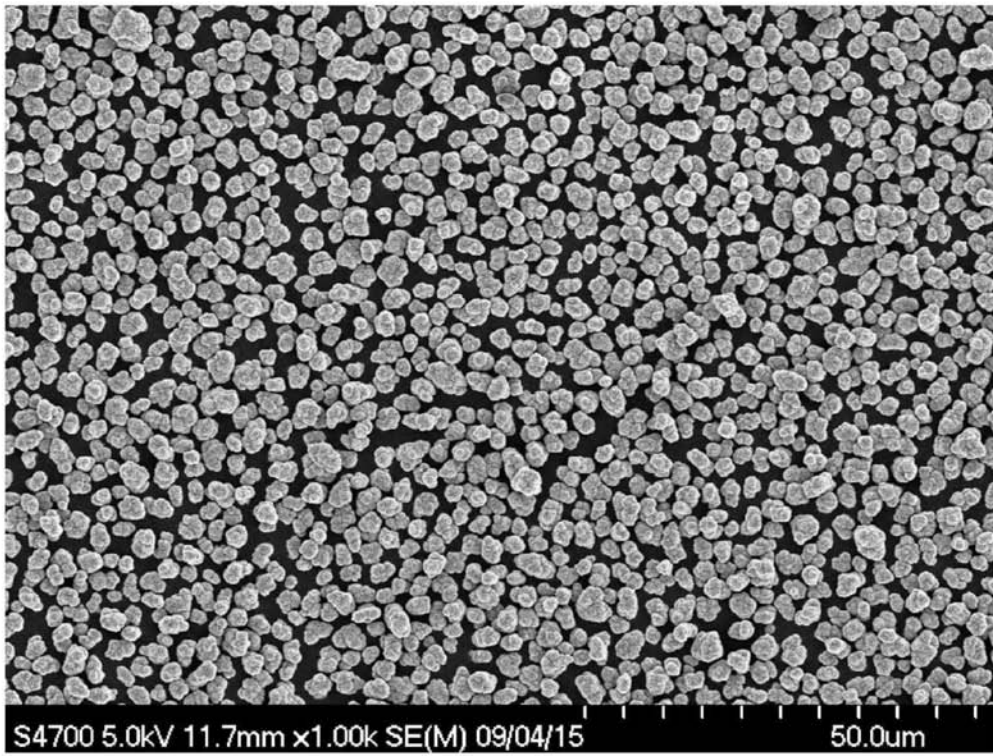


【 図 9 】

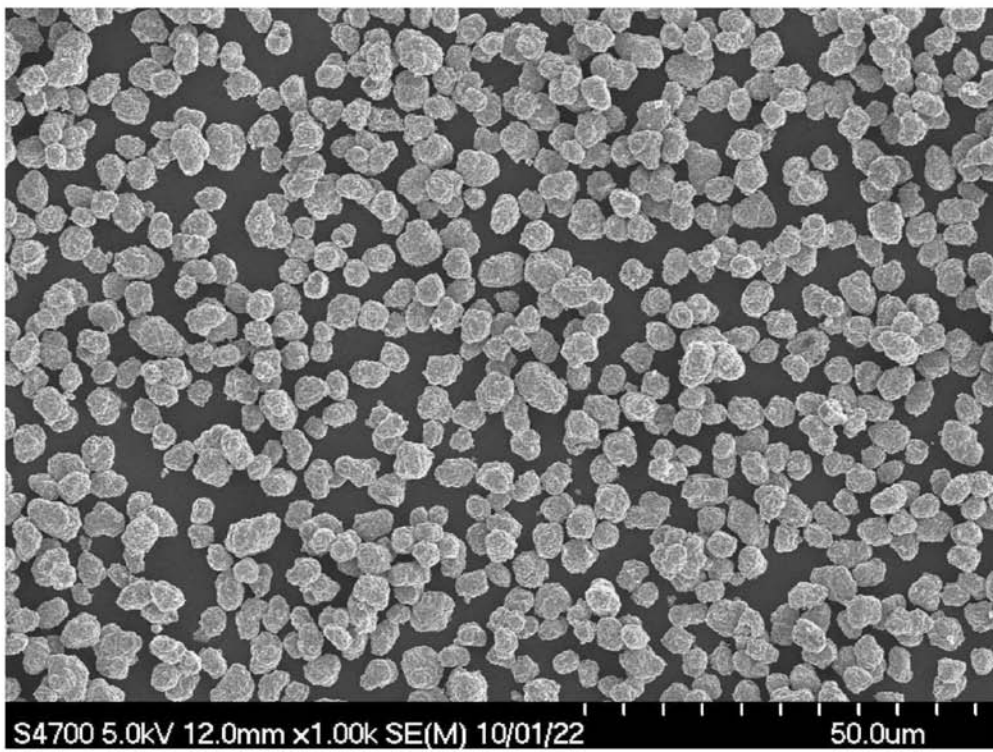


【 図 6 】

(A)

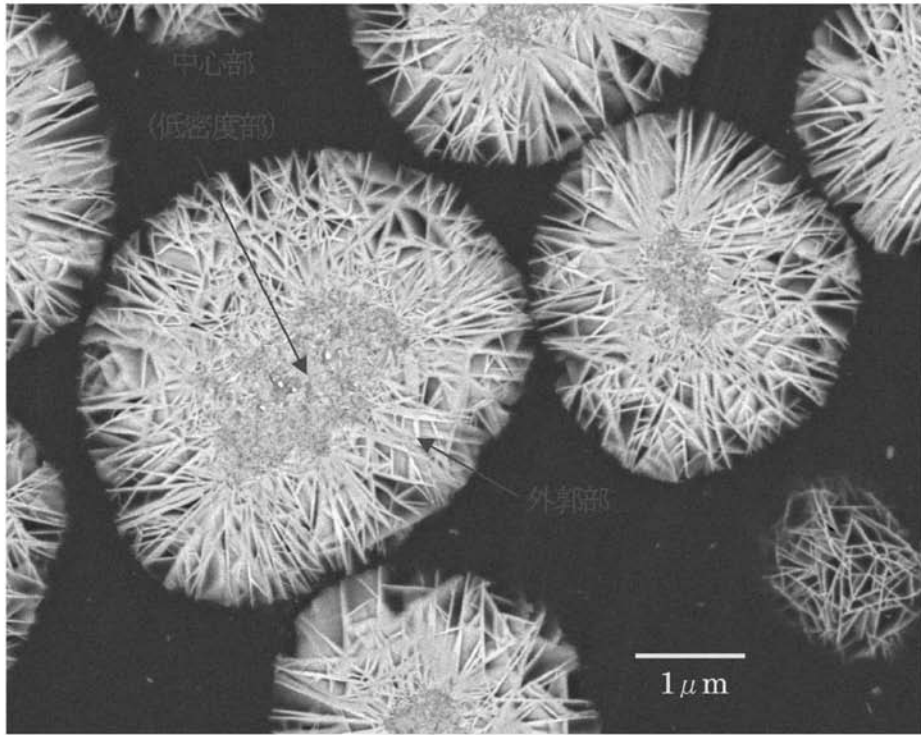


(B)

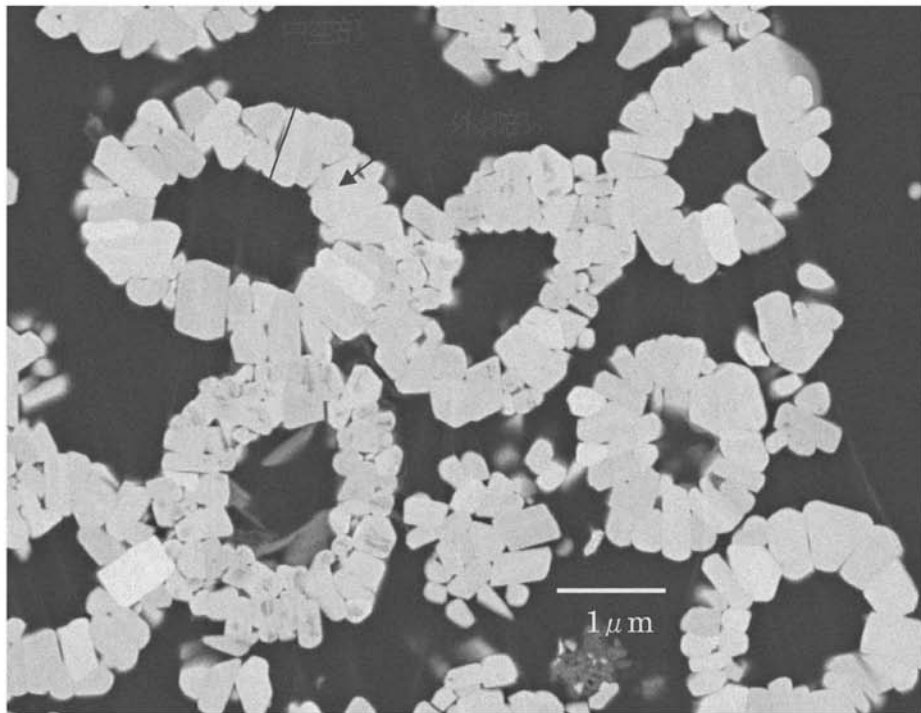


【図7】

(A)



(B)



フロントページの続き

(72)発明者 今泉 心

日本国愛媛県新居浜市磯浦町17番3号 住友金属鉱山株式会社 機能材料事業部内

審査官 村守 宏文

(56)参考文献 特開2006-344567(JP,A)
特開2007-265784(JP,A)
特開平03-252318(JP,A)
特開2003-208895(JP,A)
特開2009-117369(JP,A)
国際公開第2011/016372(WO,A1)
国際公開第2011/067937(WO,A1)
国際公開第2011/067935(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G 53/00

H01M 4/505

H01M 4/525

JSTPlus(JDreamII)