

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6250853号
(P6250853)

(45) 発行日 平成29年12月20日(2017.12.20)

(24) 登録日 平成29年12月1日(2017.12.1)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/131
CO 1 G 53/00 (2006.01)	CO 1 G 53/00 A

請求項の数 18 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2017-59661 (P2017-59661)	(73) 特許権者	000005326 本田技研工業株式会社 東京都港区南青山二丁目1番1号
(22) 出願日	平成29年3月24日(2017.3.24)	(73) 特許権者	000226057 日亜化学工業株式会社 徳島県阿南市上中町岡491番地100
(65) 公開番号	特開2017-188445 (P2017-188445A)	(74) 代理人	100100158 弁理士 鮫島 瞳
(43) 公開日	平成29年10月12日(2017.10.12)	(74) 代理人	100138863 弁理士 言上 恵一
審査請求日	平成29年6月7日(2017.6.7)	(74) 代理人	100131808 弁理士 柳橋 泰雄
(31) 優先権主張番号	特願2016-72436 (P2016-72436)	(74) 代理人	100145104 弁理士 藤館 祥治
(32) 優先日	平成28年3月31日(2016.3.31)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

早期審査対象出願

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電解質二次電池用正極活物質

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

電子顕微鏡観察に基づく平均粒径 $D_{S E M}$ が $1 \mu m$ 以上 $7 \mu m$ 以下であり、
体積基準による累積粒度分布における 50% 粒径 D_{50} の電子顕微鏡観察に基づく平均
粒径に対する比 $D_{50} / D_{S E M}$ が 1 以上 3 以下であり、

前記 D_{50} が $10.4 \mu m$ 以下であり、

体積基準による累積粒度分布における 90% 粒径 D_{90} の 10% 粒径 D_{10} に対する比
 D_{90} / D_{10} が 4 以下であるリチウム遷移金属複合酸化物粒子群を含み、

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、下記式(1)で表される組成を有する非水系電解
質二次電池用正極活物質。

$L_i_{p} N_i_{x} C_o_{y} M^{1-z} O_{2+} \quad (1)$

(式(1)中、 p 、 x 、 y 、 z 及び M は、 $1.0 \leq p \leq 1.3$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.95$ 、
 $0.4 \leq y \leq 0.5$ 、 $x+y+z=1.0$ を満たし、 M は、 Mn 及び Al の少なくとも一方を示す。)

【請求項2】

前記 D_{90} / D_{10} が 3.4 未満である請求項1に記載の正極活物質。

【請求項3】

前記 $D_{50} / D_{S E M}$ が 1 以上 2.5 以下である請求項1又は2に記載の正極活物質。

【請求項4】

$0.3 \leq x \leq 0.8$ であり、前記 D_{50} の前記 $D_{S E M}$ に対する比 $D_{50} / D_{S E M}$ が

10

20

1以上2以下である請求項1から3のいずれか1項に記載の正極活物質。

【請求項5】

0.3 $x < 0.6$ であり、リチウム遷移金属複合酸化物粒子のX線回折法により求められるニッケル元素のディスオーダーが1.5%以下である請求項1から4のいずれか1項に記載の正極活物質。

【請求項6】

0.3 $x < 0.6$ であり、前記D₉₀のD₁₀に対する比D₉₀ / D₁₀が3以下である請求項1から5のいずれか1項に記載の正極活物質。

【請求項7】

0.3 $x < 0.6$ であり、前記D₉₀のD₁₀に対する比D₉₀ / D₁₀が2.5以下である請求項1から6のいずれか1項に記載の正極活物質。 10

【請求項8】

0.3 $x < 0.6$ であり、前記D₅₀が1μm以上5.5μm以下である請求項1から7のいずれか1項に記載の正極活物質。

【請求項9】

0.3 $x < 0.6$ であり、前記D₅₀が1μm以上3μm以下である請求項1から8のいずれか1項に記載の正極活物質。

【請求項10】

0.3 $x < 0.6$ であり、1.1 < p < 1.2 である請求項1から9のいずれか1項に記載の正極活物質。 20

【請求項11】

0.6 $x < 0.8$ であり、前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子のX線回折法により求められるニッケル元素のディスオーダーが2.0%以下である請求項1、2または3に記載の正極活物質。

【請求項12】

0.6 $x < 0.8$ であり、前記D₉₀のD₁₀に対する比D₉₀ / D₁₀が2.3以下である請求項1、2、3または11に記載の正極活物質。

【請求項13】

0.6 $x < 0.8$ であり、前記D₅₀が1μm以上5.5μm以下である請求項1、2、3、11または12に記載の正極活物質。 30

【請求項14】

0.8 $x < 0.95$ であり、X線回折法により求められるニッケル元素のディスオーダーが4.0%以下である請求項1、2または3に記載の正極活物質。

【請求項15】

0.8 $x < 0.95$ であり、前記D₉₀のD₁₀に対する比D₉₀ / D₁₀が3以下である請求項1、2、3または14に記載の正極活物質。

【請求項16】

0.8 $x < 0.95$ であり、前記D₅₀が1μm以上5.5μm以下である請求項1、2、3、14または15に記載の正極活物質。

【請求項17】

集電体と、前記集電体上に配置され、請求項1から16のいずれか1項に記載の正極活物質を含む正極活物質層とを備える非水系電解質二次電池用電極。

【請求項18】

請求項17に記載の電極を備える非水系電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、非水系電解質二次電池用正極活物質に関する。

【背景技術】

【0002】

電気自動車等の大型動力機器用途の非水系電解質二次電池用正極活物質には、高い出力特性と高い耐久性が同時に求められている。高い出力特性を得るには、多くの一次粒子が凝集した二次粒子の構造を有する正極活物質であって、二次粒子内部を中空構造にして高 B E T 化すること、凝集した二次粒子の一次粒子サイズを小さくすること等が有効である。しかしながら、そのような正極活物質では、電極を形成する際の加圧処理、充放電時の膨張収縮等により二次粒子に割れが生じる場合があり、耐久性に改良の余地があった。

上記に関連して 1 つの 2 次粒子を構成する 1 次粒子の数を少なくするようにした正極活物質が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。また一次粒子を単分散させた正極活物質が提案されている（例えば、特許文献 2 参照）。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0 0 0 3】

【特許文献 1】特開 2 0 0 1 - 2 4 3 9 4 9 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 4 - 3 5 5 8 2 4 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 4】

しかしながら、従来技術の正極活物質においては、出力特性と耐久性とを充分に高いレベルで両立できない場合があった。本開示に係る一実施形態の課題は、高い出力特性と高い耐久性を両立できる非水系電解質二次電池用正極活物質を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 5】

前記課題を解決するための具体的手段は以下の通りであり、本発明は以下の態様を包含する。

第一態様は、電子顕微鏡観察に基づく平均粒径 $D_{S E M}$ が 1 μm 以上 7 μm 以下であり、体積基準による累積粒度分布における 50 % 粒径 D_{50} の電子顕微鏡観察に基づく平均粒径 $D_{S E M}$ に対する比 $D_{50} / D_{S E M}$ が 1 以上 4 以下であり、体積基準による累積粒度分布における 90 % 粒径 D_{90} の 10 % 粒径 D_{10} に対する比 D_{90} / D_{10} が 4 以下であるリチウム遷移金属複合酸化物粒子群を含み、リチウム遷移金属複合酸化物は組成にニッケルを含み層状構造を有する非水系電解質二次電池用正極活物質である。

30

【0 0 0 6】

第二態様は、集電体と、前記集電体上に配置され、前記正極活物質を含む正極活物質層と、を備える非水系電解質二次電池用電極である。

第三態様は、前記電極を備える非水系電解質二次電池である。

【発明の効果】

【0 0 0 7】

本開示に係る一実施形態によれば、高い出力特性と高い耐久性を両立できる非水系電解質二次電池用正極活物質を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0 0 0 8】

40

【図 1】実施例 1 に係るリチウム遷移金属複合酸化物粒子の S E M 画像の一例を示す図である。

【図 2】実施例 3 に係るリチウム遷移金属複合酸化物粒子の S E M 画像の一例を示す図である。

【図 3】実施例 4 に係るリチウム遷移金属複合酸化物粒子の S E M 画像の一例を示す図である。

【図 4】実施例 5 に係るリチウム遷移金属複合酸化物粒子の S E M 画像の一例を示す図である。

【図 5】実施例 6 に係るリチウム遷移金属複合酸化物粒子の S E M 画像の一例を示す図である。

50

【図6】比較例1に係るリチウム遷移金属複合酸化物粒子のSEM画像の一例を示す図である。

【図7】比較例2に係るリチウム遷移金属複合酸化物粒子のSEM画像の一例を示す図である。

【図8】実施例7に係るリチウム遷移金属複合酸化物粒子のSEM画像の一例を示す図である。

【図9】実施例8に係るリチウム遷移金属複合酸化物粒子のSEM画像の一例を示す図である。

【図10】比較例3に係るリチウム遷移金属複合酸化物粒子のSEM画像の一例を示す図である。

10

【図11】比較例4に係るリチウム遷移金属複合酸化物粒子のSEM画像の一例を示す図である。

【図12】実施例10に係るリチウム遷移金属複合酸化物粒子のSEM画像の一例を示す図である。

【図13】実施例11に係るリチウム遷移金属複合酸化物粒子のSEM画像の一例を示す図である。

【図14】実施例12に係るリチウム遷移金属複合酸化物粒子のSEM画像の一例を示す図である。

【図15】比較例5に係るリチウム遷移金属複合酸化物粒子のSEM画像の一例を示す図である。

20

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本開示に係る非水系電解質二次電池用正極活物質を、実施の形態に基づいて説明する。ただし、以下に示す実施の形態は、本発明の技術思想を具体化するためのものであって、本発明を以下のものに特定するものではない。なお、本明細書において組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

【0010】

[非水系電解質二次電池用正極活物質]

本開示に係る一実施形態の非水系電解質二次電池用正極活物質（以下、単に「正極活物質」ともいう）は、電子顕微鏡観察に基づく平均粒径 D_{SEM} が1μm以上7μm以下であり、体積基準による累積粒度分布における50%粒径 D_{50} の電子顕微鏡観察に基づく平均粒径に対する比 D_{50}/D_{SEM} が1以上4以下であり、体積基準による累積粒度分布における90%粒径 D_{90} の10%粒径 D_{10} に対する比 D_{90}/D_{10} が4以下であるリチウム遷移金属複合酸化物粒子群を含み、該粒子群を構成するリチウム遷移金属複合酸化物は、組成にニッケルを含み層状構造を有する。

30

【0011】

正極活物質は、電子顕微鏡観察に基づく平均粒径 D_{SEM} が1μm以上7μm以下であり、 D_{50} の D_{SEM} に対する比 D_{50}/D_{SEM} が1以上4以下であり、比 D_{90}/D_{10} が4以下であるリチウム遷移金属複合酸化物粒子（以下、単に「複合酸化物粒子」ともいう）を含んで構成される。 D_{50}/D_{SEM} が1以上4以下であることは、複合酸化物粒子が单一からなる粒子であるか、数少ない一次粒子から構成されている粒子（以下、併せて単に「単粒子」ともいう）であって、一次粒子間の接触粒界が少ない状態となっていることを意味する。また D_{90}/D_{10} が4以下であることは、複合酸化物粒子の体積基準による累積粒度分布における分布幅が狭く、粒子サイズが揃っていることを意味する。このような特徴を備えることで、高い出力特性と高い耐久性を両立できる。

40

【0012】

従来の単粒子のリチウム遷移金属複合酸化物粒子を含む正極活物質は、一次粒子が多数凝集した二次粒子を有するリチウム遷移金属複合酸化物粒子を含む正極活物質と比べて、充放電サイクル時に二次粒子の粒界解離によるリチウムイオンの導電パス断絶による容量

50

維持率低下、リチウムイオンの拡散移動抵抗増大を抑制するため優れた耐久性を示す。一方で、凝集粒子からなる正極活物質のような三次元的な粒界ネットワークがほとんど形成されず、粒界伝導を利用した高出力設計をすることができないため、出力特性が不十分になる傾向にあった。出力特性を高くするためには単粒子の粒径 (D_{SEM}) を小さくする事で改善すると考えられるが、小さすぎると粒子同士の相互作用が増大し、極板充填性の悪化が顕著になる傾向があり、また粉体流動性が減少する事でハンドリング性が著しく悪化する場合があった。一方で特に実用的なエネルギー密度を得るためにには、ある程度の粒子サイズが必要であるが、粒径を大きくした場合には、出力不足がより顕著になる傾向があると考えられる。

【0013】

10

本開示に係る一実施形態のリチウム遷移金属複合酸化物粒子は、従来の単粒子よりも粒子サイズが揃っていることから、高電流密度で充放電を行った場合でも一部の粒子に電流が集中することによる粒子ごとの充放電深度のムラを抑えられるため、電流集中による抵抗増大を抑制しつつサイクルによる局所劣化が抑えられると考えられる。

【0014】

更に粒界の少ないリチウム遷移金属複合酸化物粒子の粒径が揃っていることで、電極を作製する際に、高圧でプレスした場合でも粒子が崩壊しないことから、粒子間の空隙を均質化することができると考えられる。また電池を構成した場合、粒子間の空隙には電解質が充填されてリチウムイオンの拡散経路となるが、その拡散経路の大きさが揃うことで粒子ごとの充放電ムラを抑えることができると考えられる。これにより一次粒子間の接触粒界が少ないリチウム遷移金属複合酸化物粒子でも極板充填性を担保しつつ優れた出力特性を達成することができると考えられる。

20

【0015】

また、一般に単粒子を合成する場合、粒子成長させるために熱処理温度は高温を必要とする。特に Ni 比率の高い組成においては、高温焼成を行うと Li サイトへの Ni 元素の混入、いわゆるディスオーダーが生じる場合がある。ディスオーダーは、複合酸化物粒子中の Li イオンの拡散を阻害し抵抗となり、実用電流密度での充放電容量低下、出力特性低下等の影響を与えるため、抑制することが好ましい。ディスオーダーを抑えることで、単粒子においてより優れた容量及び出力特性を達成することができる。

【0016】

30

正極活物質を構成する複合酸化物粒子においては、電子顕微鏡観察に基づく平均粒径 D_{SEM} が耐久性の観点から $1 \mu m$ 以上 $7 \mu m$ 以下であり、出力密度および極板充填性の観点から、 \times の範囲が $0.3 \times < 0.6$ の場合は、 $1.1 \mu m$ 以上が好ましく、 $1.3 \mu m$ 以上がより好ましく、 $4 \mu m$ 以下が好ましく、 $2 \mu m$ 以下がより好ましい。 \times の範囲が 0.6×0.95 の場合は、 $1.1 \mu m$ 以上が好ましく、 $1.3 \mu m$ 以上がより好ましく、 $5 \mu m$ 以下が好ましく、 $4 \mu m$ 以下がより好ましい。

【0017】

電子顕微鏡観察に基づく平均粒径 D_{SEM} は、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用い、粒径に応じて $1000 \sim 10000$ 倍の範囲で観察し、粒子の輪郭が確認できる粒子を 100 個選択し、選択された粒子について画像処理ソフトウェアを用いて球換算径を算出し、得られた球換算径の算術平均値として求められる。

40

【0018】

複合酸化物粒子は、体積基準による累積粒度分布における 50% 粒径 D_{50} の電子顕微鏡観察に基づく平均粒径 D_{SEM} に対する比 D_{50} / D_{SEM} が 1 以上 4 以下である。 D_{50} / D_{SEM} が 1 の場合、単一粒子であることを示し、 1 に近づくほど、構成される一次粒子の数が少ないことを示す。 D_{50} / D_{SEM} は、耐久性の観点から D_{50} / D_{SEM} は、 1 以上 4 未満が好ましく、出力密度の観点から、 3 以下が好ましく、特に 2.5 以下が好ましい。

【0019】

また複合酸化物粒子の 50% 粒径 D_{50} は、例えば $1 \mu m$ 以上 $21 \mu m$ 以下であり、出

50

力密度の観点から $1.5 \mu m$ 以上が好ましく、 $3 \mu m$ 以上がより好ましく、また $8 \mu m$ 以下が好ましく、 $5.5 \mu m$ 以下がより好ましい。

【0020】

50%粒径 D_{50} は、レーザー回折式粒径分布測定装置を用いて、湿式条件で測定される体積基準の累積粒度分布において、小径側からの累積 50% に対応する粒径として求められる。同様に、後述する 90%粒径 D_{90} 及び 10%粒径 D_{10} は、それぞれ小径側からの累積 90% 及び累積 10% に対応する粒径として求められる。

【0021】

複合酸化物粒子は、体積基準による累積粒度分布における 90%粒径 D_{90} の 10%粒径 D_{10} に対する比は、粒度分布の広がりを示し、値が小さいほど粒子の粒径がそろっていることを示す。 D_{90} / D_{10} は 4 以下であり、出力密度の観点から、3 以下が好ましく、2.5 以下がより好ましい。 D_{90} / D_{10} の下限は、例えば 1.2 以上である。

【0022】

リチウム遷移金属複合酸化物は、組成にニッケルを含み層状構造を有する。このようなリチウム遷移金属複合酸化物としては、例えばリチウムニッケル複合酸化物、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物等を挙げることができる。中でもリチウム遷移金属複合酸化物は、下記式(1)で表される組成を有することが好ましい。



式(1)中、p、x、y、z 及び M は、 $1.0 \leq p \leq 1.3$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.95$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $x + y + z = 1$ 、 $-0.1 \leq M \leq 0.1$ を満たし、M^{1-z} は、Mn 及び Al の少なくとも一方を示す。

【0023】

リチウム遷移金属複合酸化物粒子は、リチウム遷移金属複合酸化物を構成する元素以外の元素がドープされていてもよい。ドープされる元素としては例えば、B, Na, Mg, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Zn, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Ta, W 及び Bi が挙げられる。これらの元素のドープに用いられる化合物としては、これらの元素からなる群から選択される少なくとも 1 種を含む酸化物及びフッ化物、並びにその Li 複合酸化物等が挙げられる。ドープ量は例えば、リチウム遷移金属複合酸化物粒子に対して、例えば 0.005 モル % 以上 10 モル % 以下とすることができる。

【0024】

またリチウム遷移金属複合酸化物粒子は、リチウム遷移金属複合酸化物を含むコア粒子と、コア粒子の表面に配置される付着物とを有するものであってもよい。付着物はコア粒子の表面の少なくとも一部の領域に配置されていればよく、コア粒子の表面積の 1% 以上の領域に配置されていることが好ましい。付着物の組成は目的等に応じて適宜選択され、例えば、B, Na, Mg, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Zn, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Ta, W 及び Bi からなる群から選択される少なくとも 1 種を含む酸化物及びフッ化物、並びにその Li 複合酸化物等を挙げることができる。付着物の含有量は例えば、リチウム遷移金属複合酸化物粒子中に、0.03 質量 % 以上 10 質量 % 以下とすることことができ、0.1 質量 % 以上 2 質量 % 以下が好ましい。

【0025】

リチウム遷移金属複合酸化物は組成にニッケルを含む。リチウム遷移金属複合酸化物は、非水系電解質二次電池における初期効率の観点から、X 線回折法により求められるニッケル元素のディスオーダーが 4.0% 以下であることが好ましく、2.0% 以下がより好ましく、1.5% 以下がさらに好ましい。ここで、ニッケル元素のディスオーダーとは、本来のサイトを占有すべき遷移金属イオン(ニッケルイオン)の化学的配列無秩序(chemical disorder)を意味する。層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物においては、Wyckoff 記号で表記した場合に 3b で表されるサイト(3b サイト、以下同様)を占有すべきリチウムイオンと 3a サイトを占有すべき遷移金属イオンの入れ

10

20

30

40

50

替わりが代表的である。ニッケル元素のディスオーダーが小さいほど、初期効率が向上するので好ましい。

【0026】

リチウム遷移金属複合酸化物におけるニッケル元素のディスオーダーは、X線回折法により求めることができる。リチウム遷移金属複合酸化物について、Cu K線によりX線回折スペクトルを測定する。組成モデルを $Li_{1-d}Ni_dMeO_2$ (Meは、リチウム遷移金属複合酸化物中のニッケル以外の遷移金属)とし、得られたX線回折スペクトルに基づいて、リートベルト解析により構造最適化を行う。構造最適化の結果として算出されるdの百分率をニッケル元素のディスオーダーの値とする。

【0027】

リチウム遷移金属複合酸化物が式(1)で表される組成を有する場合、本発明の一実施形態においては、式(1)におけるxの値に応じて、aの範囲、 D_{SEM} 、 D_{50} 、 D_{90} 及び D_{10} で表される粒径の範囲、並びにニッケル元素のディスオーダーのより好ましい範囲が変動する場合があり、以下にそれらを例示する。

【0028】

式(1)において、xが $0.3 \leq x < 0.8$ を満たす場合、出力密度の観点から、 D_{50}/D_{SEM} は、1以上2以下が好ましい。

【0029】

式(1)において、xが $0.3 \leq x < 0.6$ を満たす場合、出力密度の観点から、以下の態様の少なくとも1つを満たすことが好ましい。

(i) リチウム遷移金属複合酸化物粒子のX線回折法により求められるニッケル元素のディスオーダーは、充放電容量の観点から、1.5%以下であることが好ましい。

(ii) D_{90}/D_{10} は、3.0以下が好ましく、2.5以下がより好ましい。

(iii) D_{50} は、極板充填性の観点から、1μm以上5.5μm以下が好ましく、1μm以上3μm以下がより好ましい。

(iv) 式(1)におけるaは、 $1.1 < a < 1.2$ を満たすことが好ましい。

【0030】

式(1)において、xが $0.6 \leq x < 0.8$ を満たす場合、出力密度の観点から、以下の態様の少なくとも1つを満たすことが好ましい。

(i) リチウム遷移金属複合酸化物粒子のX線回折法により求められるニッケル元素のディスオーダーは充放電容量の観点から、2.0%以下であることが好ましい。

(ii) D_{90}/D_{10} は、2.3以下が好ましい。

(iii) D_{50} は、極板充填性の観点から、1μm以上5.5μm以下が好ましい。

【0031】

式(1)において、xが $0.8 \leq x < 0.95$ を満たす場合、出力密度の観点から、以下の態様の少なくとも1つを満たすことが好ましい。

(i) リチウム遷移金属複合酸化物粒子のX線回折法により求められるニッケル元素のディスオーダーは、充放電容量の観点から、4.0%以下であることが好ましい。

(ii) D_{90}/D_{10} は、3.0以下が好ましい。

(iii) D_{50} は、極板充填性の観点から、1μm以上5.5μm以下が好ましい。

【0032】

[正極活物質の製造方法]

本開示に係る正極活物質に含まれるリチウム遷移金属複合酸化物粒子は、リチウム化合物と所望の組成を有する酸化物とを混合して原料混合物を得ることと、得られた原料混合物を熱処理することと、を含む製造方法で製造することができる。熱処理後に得られる熱処理物については、解碎処理を行ってもよく、水洗等によって未反応物、副生物等を除去する処理を行ってもよい。また更に分散処理、分級処理等を行ってもよい。

【0033】

所望の組成を有する酸化物を得る方法としては、原料化合物(水酸化物や炭酸化合物等)を目的組成に合わせて混合し熱処理によって酸化物に分解する方法、溶媒に可溶な原料

10

20

30

40

50

化合物を溶媒に溶解し、温度調整、pH調整、錯化剤投入等で目的の組成に合わせて前駆体の沈殿を得て、それら前駆体を熱処理によって酸化物を得る共沈法などを挙げることができる。

以下、リチウム遷移金属複合酸化物が式(1)で表される場合を例として正極活物質の製造方法の一例について説明する。

【0034】

原料混合物を得る方法は、共沈法により、ニッケルと、コバルトと、マンガン及びアルミニウムの少なくとも一方とを含む複合酸化物を得ることと、得られた複合酸化物と炭酸リチウム、水酸化リチウム等のリチウム化合物とを混合することと、を含むことが好ましい。

10

【0035】

共沈法により複合酸化物を得る方法には、所望の構成で金属イオンを含む混合水溶液のpH等を調整して種晶を得る種生成工程と、生成した種晶を成長させて所望の特性を有する複合水酸化物を得る晶析工程と、得られる複合水酸化物を熱処理して複合酸化物を得る工程とを含むことができる。複合酸化物を得る方法の詳細については、特開2003-292322号公報、特開2011-116580号公報等を参照することができる。

【0036】

共沈法により得られる複合酸化物は、粒度分布の指標となる D_{90}/D_{10} が例えば、3以下であり、2以下が好ましい。また D_{50} は例えば、12μm以下であり、6μm以下が好ましく、4μm以下がより好ましく、また例えば1μm以上であり、2μm以上が好ましい。

20

【0037】

複合酸化物におけるニッケルと、コバルトと、マンガン及びアルミニウムとの含有比Ni/Co/(Mn+Al)は例えば、1/1/1、6/2/2、8/1/1等とすることができます。

【0038】

原料混合物は、複合酸化物に加えてリチウム化合物を含むことが好ましい。リチウム化合物としては、炭酸リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウム等を挙げることができる。用いるリチウム化合物の粒径は D_{50} として例えば、0.1μm以上100μm以下であり、2μm以上20μm以下が好ましい。原料混合物におけるリチウムの含有量は例えば、Li/(Ni+Co+Mn+Al)として1.0以上であり、また1.3以下とすることができる、1.2以下であることが好ましい。複合酸化物とリチウム化合物の混合は例えば、高速せん断ミキサー等を用いて行うことができる。

30

【0039】

得られた原料混合物を熱処理することで、リチウム遷移金属複合酸化物粒子を得ることができる。熱処理の温度は例えば、700から1100である。熱処理は単一の温度で行ってもよく、複数の温度で行ってもよい。複数の温度で熱処理する場合、例えば700から925の範囲で第一熱処理を行い、次いで930から1100の範囲で第二熱処理を行うことができる。更に700から850の範囲で第三熱処理を追加で行ってもよい。

40

【0040】

熱処理の時間は例えば、1から40時間であり、複数の温度で熱処理を行う場合は、それぞれ1から10時間とすることができます。熱処理の雰囲気は、大気中であっても、酸素雰囲気であってもよい。

【0041】

熱処理物には、解碎処理、分散処理、分級処理等を行ってもよい。これにより所望のリチウム遷移金属複合酸化物粒子を得ることができる。

【0042】

また熱処理物に解碎処理、分散処理、分級処理等を行った後、さらにリチウム化合物を混合して混合物を得て、追加の熱処理を行ってもよい。さらにリチウム化合物を混合する

50

場合、混合物におけるリチウムの含有量は例えば、 $Li / (Ni + Co + Mn + Al)$ として1.05以上1.3以下とすることができ、1.1以上1.2以下であることが好ましい。また追加の熱処理の温度は850から1000の範囲とすることができ、870から950の範囲が好ましく、原料混合物の熱処理温度よりも低い温度であることが好ましい。追加の熱処理の熱処理時間は例えば、2時間から15時間とすることができる。追加の熱処理を行った後には、解碎処理、分散処理、分級処理等を行ってもよい。

【0043】

[非水系電解質二次電池用電極]

非水系電解質二次電池用電極は、集電体と、集電体上に配置され、前記非水系電解質二次電池用正極活物質を含む正極活物質層とを備える。係る電極を備える非水系電解質二次電池は、高い耐久性と高い出力特性とを達成することができる。

10

【0044】

集電体の材質としては例えば、アルミニウム、ニッケル、ステンレス等が挙げられる。正極活物質層は、上記の正極活物質、導電材、結着剤等を溶媒と共に混合して得られる正極合剤を集電体上に塗布し、乾燥処理、加圧処理等を行うことで形成することができる。導電材としては例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、アセチレンブラック等が挙げられる。結着剤としては例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミドアクリル樹脂等が挙げられる。

【0045】

[非水系電解質二次電池]

20

非水系電解質二次電池は、上記非水系電解質二次電池用電極を備える。非水系電解質二次電池は、非水系電解質二次電池用電極に加えて、非水系二次電池用負極、非水系電解質、セパレータ等を備えて構成される。非水系電解液二次電池における、負極、非水系電解質、セパレータ等については例えば、特開2002-075367号公報、特開2011-146390号公報、特開2006-12433号公報（これらは、その開示内容全体が参照により本明細書に組み込まれる）等に記載された、非水系電解質二次電池用のためのものを適宜用いることができる。

【実施例】

【0046】

以下、本発明に係る実施例を具体的に説明する。

30

【0047】

まず以下の実施例及び比較例における物性の測定方法について説明する。

D_{10} 、 D_{50} 及び D_{90} については、レーザー回折式粒径分布測定装置（（株）島津製作所製SALD-3100）を用いて、体積基準の累積粒度分布を測定し、小径側からの累積に対応してそれぞれの粒径を求めた。

電子顕微鏡観察に基づく平均粒径 D_{SEM} は、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、1000～10000倍で観察した画像において、粒子の輪郭が確認できる粒子を100個選択し、選択された粒子について画像処理ソフトウェア（ImageJ）を用いて球換算径を算出し、得られた球換算径の算術平均値として求めた。

【0048】

40

ニッケル元素のディスオーダーの値（Niディスオーダー量）については、X線回折法により以下の手順で求めた。

得られたリチウム遷移金属複合酸化物粒子について、Cu K α 線によりX線回折スペクトル（管電流200mA、管電圧45kV）を測定した。得られたX線回折スペクトルに基づいて、組成モデルを $Li_{1-d}Ni_dMeO_2$ （Meは、リチウム遷移金属複合酸化物中のニッケル以外の遷移金属）として、リチウム遷移金属複合酸化物について、Rietveldソフトウェアを用いたリートベルト解析により、構造最適化を行った。構造最適化の結果算出されるdの百分率をNiディスオーダー量とした。

【0049】

（実施例1）

50

(種生成工程)

まず、反応槽内に、水を10kg入れて搅拌しながら、アンモニウムイオン濃度が1.8質量%になるよう調整した。槽内温度を25に設定し、窒素ガスを流通させ、反応槽内空間の酸素濃度を10体積%以下に保持した。この反応槽内の水に、25質量%水酸化ナトリウム水溶液を加えて、槽内の溶液のpH値を13.5以上に調整した。

次に、硫酸ニッケル溶液、硫酸コバルト溶液および硫酸マンガン溶液を混合してモル比で1:1:1の混合水溶液を調製した。

前記混合水溶液を、溶質が4モル分になるまで加え、水酸化ナトリウム溶液で反応溶液中のpH値を12.0以上に制御しながら種生成を行った。

【0050】

10

(晶析工程)

前記種生成工程後、晶析工程終了まで槽内温度を25以上に維持した。また溶質120モルの混合水溶液を用意し、アンモニア水溶液と共に、溶液中のアンモニウムイオン濃度を2000ppm以上に維持しながら、反応槽内に新たに種生成が起こらないよう5時間以上かけて同時に投入した。反応中は水酸化ナトリウム溶液で反応溶液中のpH値を10.5~12.0を維持するように制御した。反応中に逐次サンプリングを行い、複合水酸化物粒子のD₅₀が約4.5μmとなった所で投入を終了した。

次に生成物を水洗、濾過、乾燥させて複合水酸化物粒子を得た。得られた水酸化物前駆体を大気雰囲気下、300で20時間、熱処理を行い、Ni/Co/Mn=0.33/0.33/0.33組成比率を有し、D₁₀=3.4μm、D₅₀=4.5μm、D₉₀=6.0μm、D₉₀/D₁₀=1.8である複合酸化物を得た。

20

【0051】

(合成工程)

得られた複合酸化物と炭酸リチウムとをLi/(Ni+Co+Mn)=1.15となるように混合し、原料混合物を得た。得られた原料混合物を大気中925で7.5時間焼成の後、1030で6時間焼成し、焼結体を得た。得られた焼結体を解碎し、樹脂製ボールミルにて10分間の分散処理を行い乾式篩にかけて粉状体を得た。得られた粉状体を乾式分級機にて大中小に3分級し中粒子を分取した。分級前に対して分級後中粒子の割合は46wt%であった。

以上により、電子顕微鏡観察に基づく平均粒径D_{SEM}が3.6μmであり、D₁₀=3.7μm、D₅₀=5.1μm、D₉₀=6.7μm、平均粒径D_{SEM}に対するD₅₀の比D₅₀/D_{SEM}が1.4であり、粒度分布における比D₉₀/D₁₀が1.8であり、Niディスオーダー量が0.3%あり、組成式：Li_{1.15}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂で表されるリチウム遷移金属複合酸化物粒子を得た。得られたりチウム遷移金属複合酸化物粒子の物性値を表1に、SEM画像を図1に示す。

30

【0052】

(実施例2)

実施例1における晶析工程における混合水溶液の投入終了タイミングを、複合水酸化物粒子のD₅₀が約3.0μmとなったときに変更した以外は同じ条件にて行い、Ni/Co/Mn=0.33/0.33/0.33組成比率を有し、D₁₀=2.2μm、D₅₀=3.0μm、D₉₀=4.1μm、D₉₀/D₁₀=1.9である複合酸化物を得た。得られた複合酸化物と炭酸リチウムとをLi/(Ni+Co+Mn)=1.05となるように混合し、原料混合物を得た。得られた原料混合物を大気中925で7.5時間焼成の後、1030で6時間焼成し、焼結体を得た。得られた焼結体を解碎し、樹脂製ボールミルにて30分間の分散処理を行い乾式篩にかけ粉状体を得た。得られた粉状体と炭酸リチウムをLi/(Ni+Co+Mn)=1.17となるように混合し大気中700で10時間焼成し、焼結体を得た。得られた焼結体を解碎し、樹脂製ボールミルにて30分間の分散処理を行い乾式篩にかけ粉状体を得た。

40

以上により、平均粒径D_{SEM}が1.2μmであり、D₁₀=1.4μm、D₅₀=3.2μm、D₉₀=5.1μm、平均粒径D_{SEM}に対するD₅₀の比D₅₀/D_{SEM}

50

が2.7であり、粒度分布における比 D_{90}/D_{10} が3.6であり、Niディスオーダー量が1.7%であり、組成式： $Li_{1.17}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物粒子を得た。得られたりチウム遷移金属複合酸化物粒子の物性値を表1に示す。

【0053】

(実施例3)

実施例2と同じ条件にて複合酸化物を得た。得られた複合酸化物と炭酸リチウムとを $Li/(Ni+Co+Mn) = 1.05$ となるように混合し、原料混合物を得た。得られた原料混合物を大気中925で7.5時間焼成の後、1030で6時間焼成し、焼結体を得た。得られた焼結体を解碎し、樹脂製ボールミルにて30分間の分散処理を行い乾式篩にかけ粉状体を得た。得られた粉状体と炭酸リチウムを $Li/(Ni+Co+Mn) = 1.17$ となるように混合し大気中900で10時間焼成し、焼結体を得た。得られた焼結体を解碎し、樹脂製ボールミルにて30分間の分散処理を行い乾式篩にかけ粉状体を得た。

以上により、平均粒径 D_{SEM} が $1.2\mu m$ であり、 $D_{10} = 1.5\mu m$ 、 $D_{50} = 3.3\mu m$ 、 $D_{90} = 5.1\mu m$ 、平均粒径 D_{SEM} に対する D_{50} の比 D_{50}/D_{SEM} が2.8であり、粒度分布における D_{90}/D_{10} 比が3.4であり、Niディスオーダー量が0.9%であり、組成式： $Li_{1.17}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物粒子を得た。得られたりチウム遷移金属複合酸化物粒子の物性値を表1に、SEM画像を図2に示す。

【0054】

(実施例4)

実施例2と同じ条件にて複合酸化物を得た。得られた複合酸化物と炭酸リチウムとを $Li/(Ni+Co+Mn) = 1.05$ となるように混合し、原料混合物を得た。得られた原料混合物を大気中925で7.5時間焼成の後、1030で6時間焼成し、焼結体を得た。得られた焼結体を解碎し、樹脂製ボールミルにて30分間の分散処理を行い乾式篩にかけ粉状体を得た。得られた粉状体と炭酸リチウムを $Li/(Ni+Co+Mn) = 1.17$ となるように混合し大気中900で10時間焼成し、焼結体を得た。得られた焼結体を解碎し、ジェットミルを用いて一次粒子が粉碎されない様に供給圧 0.4 MPa 、粉碎圧 0.55 MPa に調整し分散処理を2回行い乾式篩にかけ粉状体を得た。

以上により、平均粒径 D_{SEM} が $1.4\mu m$ であり、 $D_{10} = 1.1\mu m$ 、 $D_{50} = 1.9\mu m$ 、 $D_{90} = 2.8\mu m$ 、平均粒径 D_{SEM} に対する D_{50} の比 D_{50}/D_{SEM} が1.4であり、粒度分布における D_{90}/D_{10} 比が2.5であり、Niディスオーダー量が1.0%であり、組成式： $Li_{1.17}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物粒子を得た。得られたりチウム遷移金属複合酸化物粒子の物性値を表1に、SEM画像を図3に示す。

【0055】

(実施例5)

実施例1における晶析工程における混合水溶液の投入終了タイミングを、複合水酸化物粒子の D_{50} が $9.9\mu m$ となったときに変更した以外は同じ条件にて行い、 $Ni/Co/Mn = 0.33/0.33/0.33$ 組成比率を有し、 $D_{10} = 8.6\mu m$ 、 $D_{50} = 9.9\mu m$ 、 $D_{90} = 12.7\mu m$ 、 $D_{90}/D_{10} = 1.5$ である複合酸化物を得た。得られた複合酸化物と炭酸リチウムとを $Li/(Ni+Co+Mn) = 1.05$ となるように混合し、原料混合物を得た。得られた原料混合物を大気中925で7.5時間焼成の後、1080で6時間焼成し、焼結体を得た。得られた焼結体を解碎し、樹脂製ボールミルにて10分間の分散処理を行い乾式篩にかけ粉状体を得た。得られた粉状体と炭酸リチウムを $Li/(Ni+Co+Mn) = 1.14$ となるように混合し大気中900で10時間焼成し、焼結体を得た。得られた焼結体を解碎し、樹脂製ボールミルにて10分間の分散処理を行い乾式篩にかけ粉状体を得た。

以上により、平均粒径 D_{SEM} が $6.8\mu m$ であり、 $D_{10} = 7.6\mu m$ 、 $D_{50} = 1$

10

20

30

40

50

0.4 μm、 $D_{90} = 16.4 \mu m$ 、平均粒径 D_{SEM} に対する D_{50} の比 D_{50} / D_{SEM} が 1.5 であり、粒度分布における D_{90} / D_{10} 比が 2.2 であり、Ni ディスオーダー量が 1.1 % であり、組成式 : $Li_{1.14}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物粒子を得た。得られたりチウム遷移金属複合酸化物粒子の物性値を表 1 に、SEM 画像を図 4 に示す。

【0056】

(実施例 6)

実施例 2 と同じ条件にて複合酸化物を得た。得られた複合酸化物と炭酸リチウムとを $Li / (Ni + Co + Mn) = 1.05$ となるように混合し、原料混合物を得た。得られた原料混合物を大気中 925 で 7.5 時間焼成の後、1030 で 6 時間焼成し、焼結体を得た。得られた焼結体を解碎し、樹脂製ボールミルにて 10 分間の分散処理を行い乾式篩にかけ粉状体を得た。得られた粉状体と炭酸リチウムを $Li / (Ni + Co + Mn) = 1.14$ となるように混合し大気中 900 で 10 時間焼成し、焼結体を得た。得られた焼結体を解碎し、樹脂製ボールミルにて 10 分間の分散処理を行い乾式篩にかけ粉状体を得た。

以上により、平均粒径 D_{SEM} が 1.25 μm であり、 $D_{10} = 2.7 \mu m$ 、 $D_{50} = 4.5 \mu m$ 、 $D_{90} = 6.7 \mu m$ 、一次粒子の平均粒径 D_{SEM} に対する D_{50} の比 D_{50} / D_{SEM} が 3.6 であり、粒度分布における D_{90} / D_{10} 比が 2.5 であり、Ni ディスオーダー量が 1.0 % であり、組成式 : $Li_{1.14}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物粒子を得た。得られたりチウム遷移金属複合酸化物粒子の物性値を表 1 に、SEM 画像を図 5 に示す。

【0057】

(比較例 1)

実施例 1 における晶析工程反応時に、別途上記種生成工程で作製した種スラリーを複数回反応槽に投入を行いながら、混合水溶液の投入終了タイミングを複合水酸化物粒子の D_{50} が 5.0 μm となったときに変更した以外は同じ条件にて行い、 $Ni / Co / Mn = 0.33 / 0.33 / 0.33$ 組成比率を有し、 $D_{10} = 2.4 \mu m$ 、 $D_{50} = 5.0 \mu m$ 、 $D_{90} = 12.2 \mu m$ 、 $D_{90} / D_{10} = 5.1$ である複合酸化物を得た。得られた複合酸化物と炭酸リチウムとを $Li / (Ni + Co + Mn) = 1.05$ となるように混合し、原料混合物を得た。得られた原料混合物を大気中 925 で 7.5 時間焼成の後、1030 で 6 時間焼成し、焼結体を得た。得られた焼結体を解碎し、樹脂製ボールミルにて 10 分間の分散処理を行い乾式篩にかけ粉状体を得た。得られた粉状体と炭酸リチウムを $Li / (Ni + Co + Mn) = 1.14$ となるように混合し大気中 900 で 10 時間焼成し、焼結体を得た。得られた焼結体を解碎し、樹脂製ボールミルにて 10 分間の分散処理を行い乾式篩にかけ粉状体を得た。

以上により、平均粒径 D_{SEM} が 3.65 μm であり、 $D_{10} = 2.5 \mu m$ 、 $D_{50} = 7.0 \mu m$ 、 $D_{90} = 13.5 \mu m$ 、一次粒子の平均粒径に対する D_{50} の比 D_{50} / D_{SEM} が 1.9 であり、粒度分布における D_{90} / D_{10} 比が 5.4 であり、Ni ディスオーダー量は 0.9 % であり、組成式 : $Li_{1.14}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物粒子を得た。得られたりチウム遷移金属複合酸化物粒子の物性値を表 1 に、SEM 画像を図 6 に示す。

【0058】

(比較例 2)

実施例 2 と同じ条件にて複合酸化物を得た。得られた複合酸化物と炭酸リチウムとを $Li / (Ni + Co + Mn) = 1.15$ となるように混合し、原料混合物を得た。得られた原料混合物を大気中 950 で 15 時間焼成し、焼結体を得た。得られた焼結体を解碎し、樹脂製ボールミルにて 10 分間の分散処理を行い乾式篩にかけ粉状体を得た。

以上により、平均粒径 D_{SEM} が 0.49 μm であり、 $D_{10} = 3.0 \mu m$ 、 $D_{50} = 4.4 \mu m$ 、 $D_{90} = 7.6 \mu m$ 、平均粒径 D_{SEM} に対する D_{50} の比 D_{50} / D_{SEM} が 9.0 であり、粒度分布における D_{90} / D_{10} 比が 2.5 であり、Ni ディスオーダー量が 1.1 % である。得られたりチウム遷移金属複合酸化物粒子の物性値を表 1 に、SEM 画像を図 7 に示す。

ダーア量が 0.9 % であり、組成式 : $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物粒子を得た。得られたリチウム遷移金属複合酸化物粒子の物性値を表 1 に、SEM 画像を図 7 に示す。

【0059】

(実施例 7)

実施例 1 における硫酸ニッケル溶液と硫酸コバルト溶液および硫酸マンガン溶液をモル比で 6 : 2 : 2 の混合水溶液に変更し、晶析工程における混合水溶液の投入終了タイミングを複合水酸化物粒子の D_{50} が 4.7 μm となったときに変更した以外は同じ条件で行い、 $\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn} = 0.60/0.20/0.20$ 組成比率を有し、 $D_{10} = 4.0 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 4.7 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 6.2 \mu\text{m}$ 、 $D_{90}/D_{10} = 1.6$ である複合酸化物を得た。得られた複合酸化物と水酸化リチウム一水和物とを $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn}) = 1.06$ となるように混合し、原料混合物を得た。得られた原料混合物を酸素気流中 870 で 7 時間焼成の後、970 で 7 時間焼成し、焼結体を得た。得られた焼結体を解碎し、樹脂製ポールミルにて 10 分間の分散処理を行い、粉状体を得た。更に回転羽根式の高速搅拌ミキサー中に粉状体と、粉状体に対して 10 質量 % の水とを加え、20000 rpm で搅拌することで粒界の残留アルカリを溶出させて分散処理を行い、350 で乾燥後に乾式篩にかけ粉状体を得た。

以上により、平均粒径 D_{SEM} が 3.7 μm であり、 $D_{10} = 3.4 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 5.4 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 7.7 \mu\text{m}$ 、平均粒径 D_{SEM} に対する D_{50} の比 D_{50}/D_{SEM} が 1.5 であり、粒度分布における D_{90}/D_{10} 比が 2.3 であり、 Ni ディスオーダー量が 1.5 % であり、組成式 : $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物粒子を得た。得られたリチウム遷移金属複合酸化物粒子の物性値を表 1 に、SEM 画像を図 8 に示す。

【0060】

(実施例 8)

実施例 7 と同じ条件にて複合酸化物を得た。得られた複合酸化物と水酸化リチウム一水和物とを $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn}) = 1.17$ となるように混合し、原料混合物を得た。得られた原料混合物を大気中 930 で 10 時間焼成し、焼結体を得た。得られた焼結体を解碎し、樹脂製ポールミルにて 10 分間の分散処理を行い、粉状体を得た。更に回転羽根式の高速搅拌ミキサー中に粉状体と、粉状体に対して 10 質量 % の水とを加え、20000 rpm で搅拌することで粒界の残留アルカリを溶出させて分散処理を行い、350 で乾燥後に乾式篩にかけ粉状体を得た。

以上により、平均粒径 D_{SEM} が 3.2 μm であり、 $D_{10} = 3.6 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 6.1 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 9.2 \mu\text{m}$ 、平均粒径 D_{SEM} に対する D_{50} の比 D_{50}/D_{SEM} が 1.9 であり、粒度分布における D_{90}/D_{10} 比が 2.6 であり、 Ni ディスオーダー量が 1.2 % であり、組成式 : $\text{Li}_{1.17}\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物粒子を得た。得られたリチウム遷移金属複合酸化物粒子の物性値を表 1 に、SEM 画像を図 9 に示す。

【0061】

(実施例 9)

実施例 7 と同じ条件にて複合酸化物を得た。得られた複合酸化物と炭酸リチウムとを $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn}) = 1.17$ となるように混合し、原料混合物を得た。得られた原料混合物を大気中 930 で 10 時間焼成し、焼結体を得た。得られた焼結体を解碎し、樹脂製ポールミルにて 10 分間の分散処理を行い、粉状体を得た。更に回転羽根式の高速搅拌ミキサー中に粉状体と、粉状体に対して 10 質量 % の水とを加え、20000 rpm で搅拌することで粒界の残留アルカリを溶出させて分散処理を行い、350 で乾燥後に乾式篩にかけ粉状体を得た。

以上により、平均粒径 D_{SEM} が 3.1 μm であり、 $D_{10} = 3.8 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 6.3 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 9.6 \mu\text{m}$ 、平均粒径 D_{SEM} に対する D_{50} の比 D_{50}/D_{SEM} が 2.0 であり、粒度分布における D_{90}/D_{10} 比が 2.5 であり、 Ni ディスオーダー量が 1.2 % である。

一量が 2.2 % であり、組成式 : $\text{Li}_{1.17}\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物粒子を得た。得られたリチウム遷移金属複合酸化物粒子の物性値を表 1 に示す。

【0062】

(比較例 3)

実施例 7 と同じ条件にて複合酸化物を得た。得られた複合酸化物と水酸化リチウム一水和物とを $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn}) = 1.17$ となるように混合し、原料混合物を得た。得られた原料混合物を大気中 810 で 10 時間焼成し、焼結体を得た。得られた焼結体を解碎し、樹脂製ポールミルにて 10 分間の分散処理を行い乾式篩にかけ粉状体を得た。

10

以上により、平均粒径 D_{SEM} が 0.4 μm であり、 $D_{10} = 3.2 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 4.7 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 7.5 \mu\text{m}$ 、一次粒子の平均粒径 D_{SEM} に対する D_{50} の比 D_{50} / D_{SEM} が 11.8 であり、粒度分布における D_{90} / D_{10} 比が 2.3 であり、Ni ディスオーダー量が 1.0 % であり、組成式 : $\text{Li}_{1.17}\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物粒子を得た。得られたリチウム遷移金属複合酸化物粒子の物性値を表 1 に、SEM 画像を図 10 に示す。

【0063】

(比較例 4)

実施例 7 と同じ条件にて複合酸化物を得た。得られた複合酸化物と水酸化リチウム一水和物とを $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn}) = 1.17$ となるように混合し、原料混合物を得た。得られた原料混合物を大気中 930 で 10 時間焼成し、焼結体を得た。得られた焼結体を解碎し、樹脂製ポールミルにて 10 分間の分散処理を行い乾式篩にかけ粉状体を得た。

20

以上により、平均粒径 D_{SEM} が 3.2 μm であり、 $D_{10} = 4.1 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 9.6 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 23.4 \mu\text{m}$ 、平均粒径 D_{SEM} に対する D_{50} の比 D_{50} / D_{SEM} が 3.0 であり、粒度分布における D_{90} / D_{10} 比が 5.7 であり、Ni ディスオーダー量が 1.3 % であり、組成式 : $\text{Li}_{1.17}\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物粒子を得た。得られたリチウム遷移金属複合酸化物粒子の物性値を表 1 に、SEM 画像を図 11 に示す。

【0064】

30

(実施例 10)

実施例 1 における硫酸ニッケル溶液、硫酸コバルト溶液及び硫酸マンガン溶液の混合比をモル比で 8 : 1 : 1 に変更して混合水溶液を得たこと、晶析工程における混合水溶液の投入終了タイミングを複合水酸化物粒子の D_{50} が 4.7 μm となったときに変更した以外は同じ条件にて行い、 $\text{Ni} / \text{Co} / \text{Mn} = 0.80 / 0.10 / 0.10$ 組成比率を有し $D_{10} = 3.4 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 4.6 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 6.1 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} / D_{10} = 1.8$ である複合酸化物を得た。得られた複合酸化物と水酸化リチウム一水和物を $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn}) = 1.04$ となるように混合し、原料混合物を得た。得られた原料混合物を酸素気流中 780 で 5 時間焼成の後、1000 で 10 時間焼成し、さらに 780 で 5 時間焼成し、焼結体を得た。得られた焼結体を解碎し、樹脂製ポールミルにて 10 分間の分散処理を行い、粉状体を得た。更に回転羽根式の高速攪拌ミキサー中に粉状体と、粉状体に対して 10 質量 % の水とを加え、2000 rpm で攪拌することで粒界の残留アルカリを溶出させて分散処理を行い、350 で乾燥後に乾式篩にかけ粉状体を得た。

40

以上により、平均粒径 D_{SEM} が 3.1 μm であり、 $D_{10} = 3.7 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 7.1 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 12.0 \mu\text{m}$ 、平均粒径 D_{SEM} に対する D_{50} の比 D_{50} / D_{SEM} が 2.3 であり、粒度分布における D_{90} / D_{10} 比が 3.2 であり、Ni ディスオーダー量が 1.7 % であり、組成式 : $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物粒子を得た。得られたリチウム遷移金属複合酸化物粒子の物性値を表 1 に、SEM 画像を図 12 に示す。

50

【0065】

(実施例11)

実施例10と同じ条件にて複合酸化物を得た。得られた複合酸化物と水酸化リチウム一水和物とを $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn}) = 1.04$ となるように混合し、原料混合物を得た。得られた原料混合物を酸素気流中 780 で 5 時間焼成の後、950 で 10 時間焼成し、焼結体を得た。得られた焼結体を解碎し、樹脂製ポールミルにて 10 分間の分散処理を行い、粉状体を得た。更に回転羽根式の高速搅拌ミキサー中に粉状体と、粉状体に対して 10 質量% の水とを加え、2000 rpm で搅拌することで粒界の残留アルカリを溶出させて分散処理を行い、350 で乾燥後に乾式篩にかけ粉状体を得た。

以上により、平均粒径 D_{SEM} が $2.5 \mu\text{m}$ であり、 $D_{10} = 3.0 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 5.3 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 8.2 \mu\text{m}$ 、平均粒径 D_{SEM} に対する D_{50} の比 D_{50} / D_{SEM} が 2.1 であり、粒度分布における D_{90} / D_{10} 比が 2.7 であり、Ni ディスオーダー量が 2.3 % であり、組成式： $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物粒子を得た。得られたリチウム遷移金属複合酸化物粒子の物性値を表1に、SEM 画像を図13に示す。

【0066】

(実施例12)

実施例10と同じ条件にて複合酸化物を得た。得られた複合酸化物と水酸化リチウム一水和物とを $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn}) = 1.04$ となるように混合し、原料混合物を得た。得られた原料混合物を酸素気流中 780 で 5 時間焼成の後、1000 で 10 時間焼成し、焼結体を得た。得られた焼結体を解碎し、樹脂製ポールミルにて 10 分間の分散処理を行い、粉状体を得た。更に回転羽根式の高速搅拌ミキサー中に粉状体と、粉状体に対して 10 質量% の水とを加え、2000 rpm で搅拌することで粒界の残留アルカリを溶出させて分散処理を行い、350 で乾燥後に乾式篩にかけ粉状体を得た。

以上により、平均粒径 D_{SEM} が $3.0 \mu\text{m}$ であり、 $D_{10} = 3.7 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 6.6 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 9.6 \mu\text{m}$ 、平均粒径 D_{SEM} に対する D_{50} の比 D_{50} / D_{SEM} が 2.2 であり、粒度分布における D_{90} / D_{10} 比が 2.6 であり、Ni ディスオーダー量は 4.2 % であり、組成式： $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物粒子を得た。得られたリチウム遷移金属複合酸化物粒子の物性値を表1に、SEM 画像を図14に示す。

【0067】

(比較例5)

実施例1における混合水溶液を、硫酸ニッケル溶液と硫酸コバルト溶液をモル比で 80 : 15 の混合したもの変更し、晶析工程における混合溶液の投入終了タイミングを複合酸化物粒子の D_{50} が $4.6 \mu\text{m}$ となったときに変更した以外は同じ条件にて行い、 $\text{Ni} / \text{Co} = 0.80 / 0.15$ 組成比率を有し、 $D_{10} = 3.4 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 4.6 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 6.1 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} / D_{10} = 1.8$ である複合酸化物を得た。得られた複合酸化物と酸化アルミニウムを $\text{Ni} / \text{Co} / \text{Al} = 0.80 / 0.15 / 0.05$ 組成比率となるように、また水酸化リチウム一水和物を $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al}) = 1.04$ となるように混合し、原料混合物を得た。得られた原料混合物を大気中 710 で 5 時間焼成し、焼結体を得た。得られた焼結体を解碎し、樹脂製ポールミルにて 10 分間の分散処理を行い乾式篩にかけ粉状体を得た。

以上により、平均粒径 D_{SEM} が $0.3 \mu\text{m}$ であり、 $D_{10} = 4.5 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 5.8 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 7.4 \mu\text{m}$ 、平均粒径 D_{SEM} に対する D_{50} の比 D_{50} / D_{SEM} が 19.3 であり、粒度分布における D_{90} / D_{10} 比が 1.6 であり、Ni ディスオーダー量が 1.0 % であり、組成式： $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{MnAl}_{0.05}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物粒子を得た。得られたリチウム遷移金属複合酸化物粒子の物性値を表1に、SEM 画像を図15に示す。

【0068】

[評価]

10

20

30

40

50

上記で得られたリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として、以下の手順で評価用電池を作製した。

【0069】

(正極の作製)

正極活物質96質量部、アセチレンブラック3質量部、およびポリフッ化ビニリデン(PVDF)1質量部をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に分散させて正極合剤を調製した。得られた正極合剤を、集電体としてのアルミニウム箔に塗布し、乾燥後ロールプレス機で圧縮成形した後、所定のサイズに裁断することにより、正極を作製した。

【0070】

(負極の作製)

負極活物質96質量部、およびPVDF4質量部をNMPに分散させて負極合剤を調製した。得られた負極合剤を、集電体としての銅箔に塗布し、乾燥後ロールプレス機で圧縮成形した後、所定のサイズに裁断することにより、負極を作製した。

【0071】

(評価用電池の作製)

正極および負極の集電体に各々リード電極を取り付けた後、正極と負極との間にセパレータを配し、袋状のラミネートパックにそれらを収納した。次いで、これを65で真空乾燥させて、各部材に吸着した水分を除去した。その後、アルゴン雰囲気下でラミネートパック内に電解液を注入し、封止した。こうして得られた電池を25の恒温槽に入れ、微弱電流でエージングを行った。電解液としては、エチレンカーボネート(EC)とメチルエチルカーボネート(MEC)とを体積比3:7で混合し、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を濃度が1mol/lになるように溶解させたものを用いた。

【0072】

(充放電試験)

上記で得られた評価用電池について、以下のようにして出力密度と耐久性を評価した。

(出力密度)

評価用電池を放電してSOC50%の状態に設定し、25の環境下に2時間保持した。続いてSOC50%の状態から定電流放電を行い、10秒目の直流抵抗を測定し、出力密度を算出した。なお、放電下限電圧を2.7Vとした。

【0073】

(耐久性)

60の温度条件下で充放電サイクル試験を行った。充放電サイクル試験は、電流密度2.0mA/cm²の定電流で充電上限電圧4.2Vまで充電を行い、次いで電流密度2.0mA/cm²の定電流で放電下限電圧2.7Vまで放電を行う充放電を1サイクルとし、このサイクルを合計1000サイクル行うものとした。そして、サイクルごとに、放電容量を測定し、(1000サイクル目の放電容量/1サイクル目の放電容量)×100という式を用いて、耐久性(%)を計算した。

評価結果を表1にまとめた。

【0074】

10

20

30

【表1】

	組成				D _{SEM} (μm)	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)	D ₅₀ /D _{SEM}	D ₉₀ /D ₁₀	Niティス オーダー 量(%)	出力密度 (W/kg)	耐久性 (%)
	p	x	y	z									
実施例1	1.15	0.33	0.33	0.33	3.6	3.7	5.1	6.7	1.4	1.8	0.3	9560	86
実施例2	1.17	0.33	0.33	0.33	1.2	1.4	3.2	5.1	2.7	3.6	1.7	7800	86
実施例3	1.17	0.33	0.33	0.33	1.2	1.5	3.3	5.1	2.8	3.4	0.9	8090	85
実施例4	1.17	0.33	0.33	0.33	1.4	1.1	1.9	2.8	1.4	2.5	1.0	10220	86
実施例5	1.14	0.33	0.33	0.33	6.8	7.6	10.4	16.4	1.5	2.2	1.1	9180	86
実施例6	1.14	0.33	0.33	0.33	1.25	2.7	4.5	6.7	3.6	2.5	1.0	6810	76
比較例1	1.14	0.33	0.33	0.33	3.65	2.5	7	13.5	1.9	5.4	0.9	6200	76
比較例2	1.15	0.33	0.33	0.33	0.49	3	4.4	7.6	9.0	2.5	0.9	5950	76
実施例7	1.06	0.6	0.2	0.2	3.7	3.4	5.4	7.7	1.5	2.3	1.5	10500	84
実施例8	1.17	0.6	0.2	0.2	3.2	3.6	6.1	9.2	1.9	2.6	1.2	9800	85
実施例9	1.17	0.6	0.2	0.2	3.1	3.8	6.3	9.6	2.0	2.5	2.2	9150	84
比較例3	1.17	0.6	0.2	0.2	0.4	3.2	4.7	7.5	11.8	2.3	1.0	6400	73
比較例4	1.17	0.6	0.2	0.2	3.2	4.1	9.6	23.4	3.0	5.7	1.3	6660	72
実施例10	1.04	0.8	0.1	0.1	3.1	3.7	7.1	12.0	2.3	3.2	1.7	11000	84
実施例11	1.04	0.8	0.1	0.1	2.5	3	5.3	8.2	2.1	2.7	2.3	11700	83
実施例12	1.04	0.8	0.1	0.1	3.0	3.7	6.6	9.6	2.2	2.6	4.2	10600	83
比較例5	1.04	0.8	0.15	—	0.30	4.5	5.8	7.4	19.3	1.6	1	7100	70

【0075】

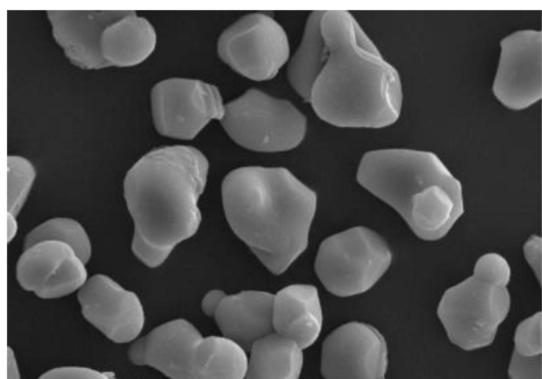
表1に示すとおり、実施例1～12に係る正極活物質は、比較例1～5と比較して、優れた出力密度と耐久性を示す。中でもxの範囲が0.3 \times < 0.6の場合、実施例1、3、5がより優れた出力密度を示し、実施例4が特に優れた出力密度を示す。またxの範囲が0.6 \times < 0.8の場合、実施例8がより優れた出力密度を示し、実施例7が特に優れた出力密度を示し、xの範囲が0.8 \times < 0.95の場合、実施例10がより優れた出力密度を示し、実施例11が特に優れた出力密度を示す。

【産業上の利用可能性】

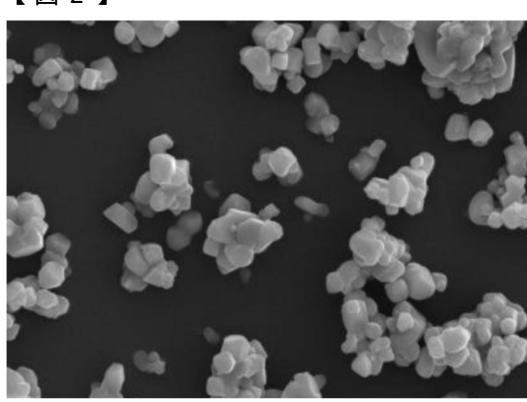
【0076】

本開示の正極活物質を用いた非水系電解質二次電池用電極を備える非水系電解質二次電池は優れた出力密度と耐久性とを有することから、電気自動車等の大型動力機器に好適に利用できる。

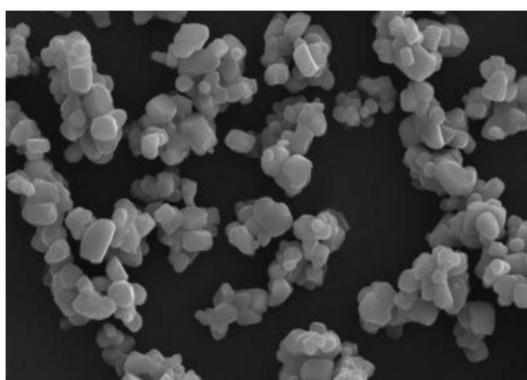
【図1】



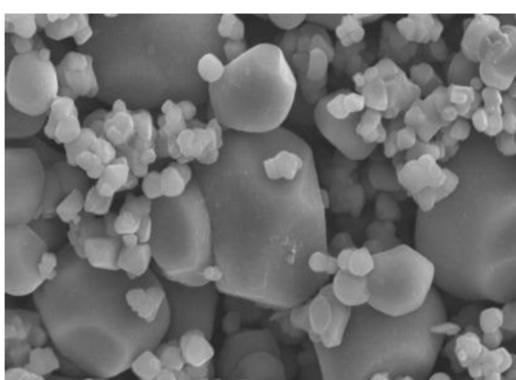
【図2】



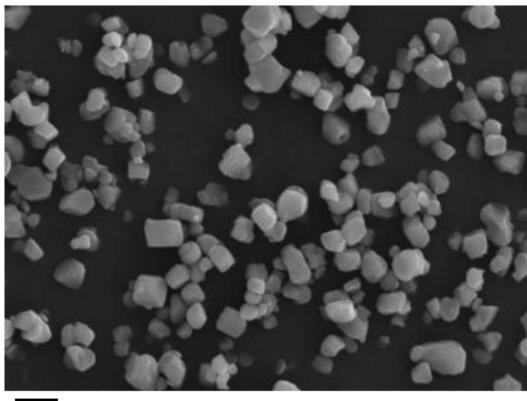
【図5】



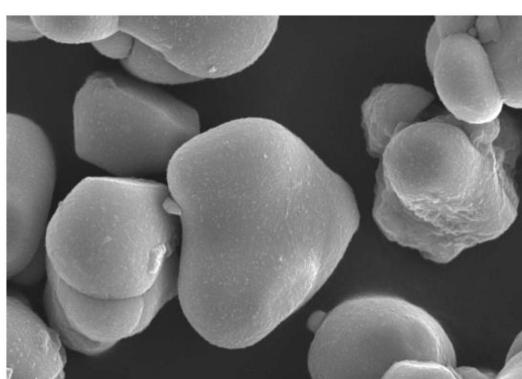
【図6】



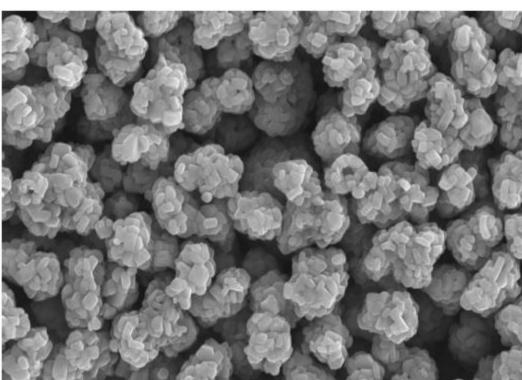
【図3】



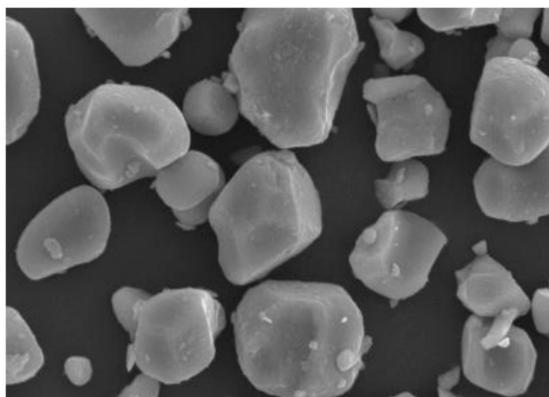
【図4】



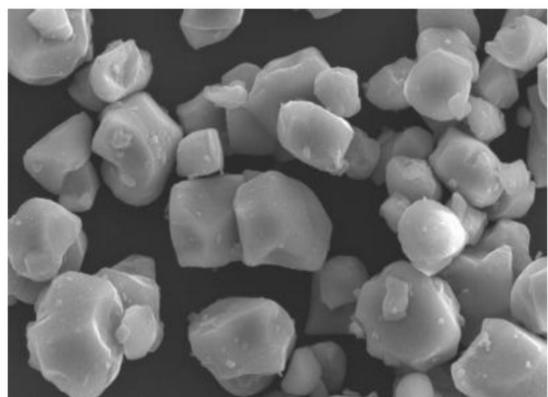
【図7】



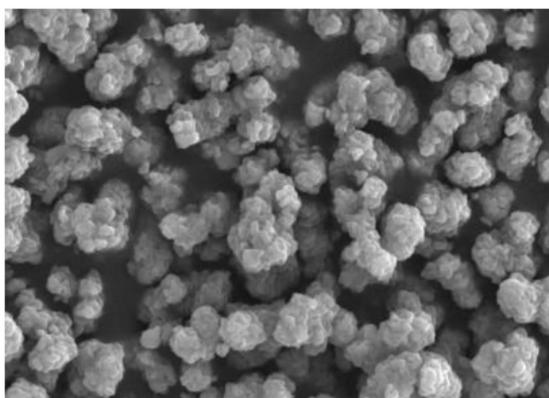
【図 8】

2.50 μ m

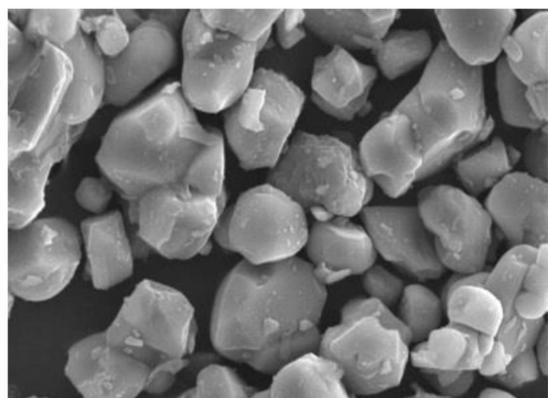
【図 9】

2.50 μ m

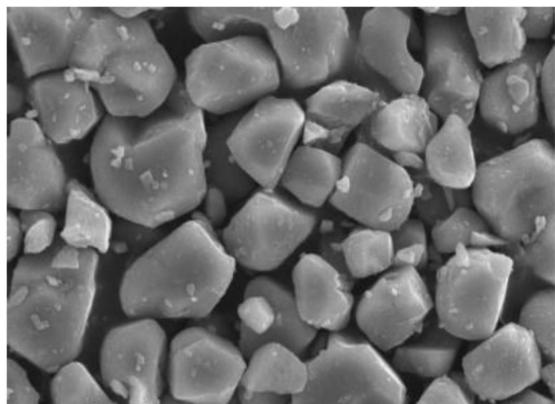
【図 10】

2.50 μ m

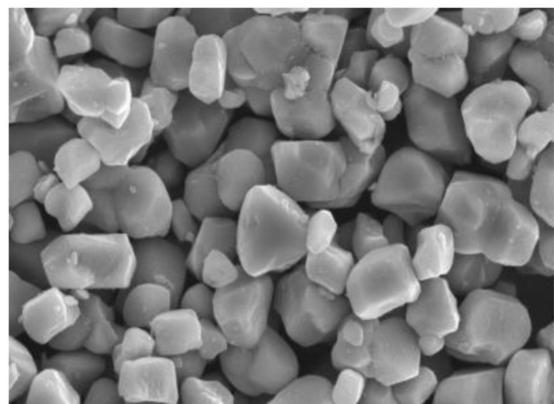
【図 11】

2.50 μ m

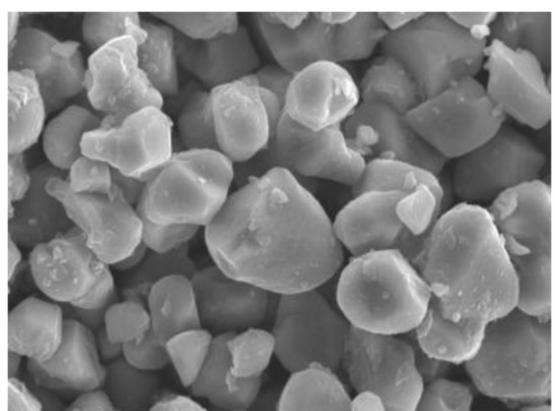
【図12】

2.50 μ m

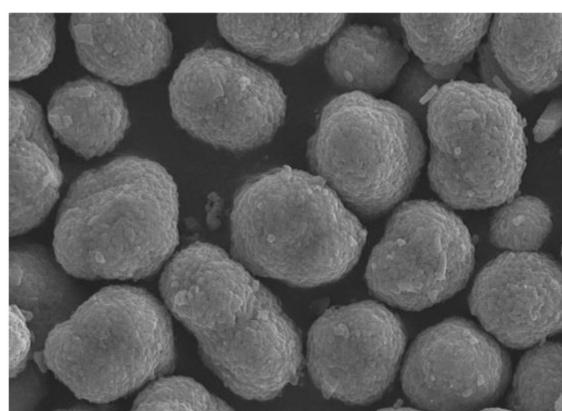
【図13】

2.50 μ m

【図14】

2.50 μ m

【図15】

2.50 μ m

フロントページの続き

(72)発明者 小川 篤
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

(72)発明者 川村 壮史
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

(72)発明者 鋤柄 宜
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

(72)発明者 前山 裕登
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

(72)発明者 小林 謙一
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開2001-243949 (JP, A)

特開2008-147068 (JP, A)

特開2003-288899 (JP, A)

特開2014-063669 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/525

C01G 53/00

H01M 4/131

H01M 4/505