

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年8月29日(29.08.2019)

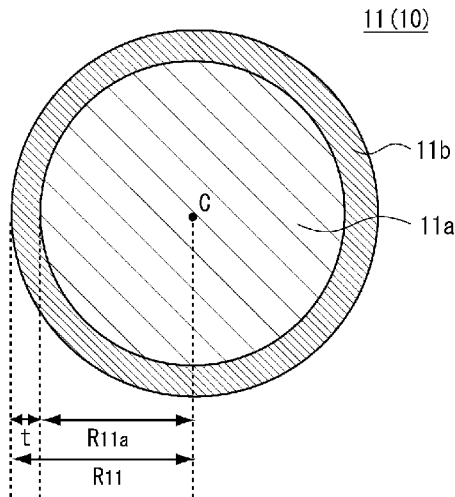


(10) 国際公開番号
WO 2019/163847 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 53/00 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/006394
- (22) 国際出願日: 2019年2月20日(20.02.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2018-029557 2018年2月22日(22.02.2018) JP
- (71) 出願人: 住友金属鉱山株式会社 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058716 東京都港区新橋五丁目1番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 東間 崇洋(TOMA, Takahiro); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属鉱山株式会社 電池研究所内 Ehime (JP). 金田 治輝(KANEDA, Haruki); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属鉱山株式会社 電池研究所内 Ehime (JP). 小鹿 裕希(KOSHIKA, Yuki); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属鉱山株式会社 電池研究所内 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 西 和哉, 外 (NISHI, Kazuya et al.); 〒1700013 東京都豊島区東池袋3-9-7 東池袋織本ビル6F Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

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

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



(57) Abstract: Provided are the following: a positive electrode active substance for a non-aqueous electrolyte secondary battery, which achieves, in a secondary battery, high charging and discharging capacity and cycle characteristics, and a balance between thermal stability and weather resistance; and a precursor of the positive electrode active substance. This metal composite hydroxide is represented by general formula (1): $Ni_{1-x-y}Co_xMn_yM_z(OH)_{2+\alpha}$ (in formula 1, $0.02 \leq x \leq 0.3$, $0.02 \leq y \leq 0.3$, $0 \leq z \leq 0.05$, $-0.5 \leq \alpha \leq 0.5$, and M is at least 1 type of element selected from among Mg, Ca, Al, Si, Fe, Cr, V, Mo, W, Nb, Ti and Zr). The metal composite hydroxide: comprises a first particle which has a core part in the inner part of the particle and a shell part formed around the core part; and is such that the value of $[(D90-D10)/MV]$ is less than 0.80.

WO 2019/163847 A1

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

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：二次電池における高い充放電容量、サイクル特性、及び熱安定性と、耐候性とを両立させた非水電解質二次電池用正極活物質とその前駆体などを提供する。一般式(1)： $Ni_{1-x-y}Co_xMn_yM_z(OH)_{2+\alpha}$ （式(1)中、 $0.02 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ 、 $-0.5 \leq \alpha \leq 0.5$ 、Mは、Mg、Ca、Al、Si、Fe、Cr、Mo、W、Nb、Ti及びZrから選ばれる少なくとも1種の元素）で表わされる金属複合水酸化物であって、粒子内部にコア部、及び、コア部の周りに形成されたシェル部を有する第1の粒子からなり、 $[(D90-D10)/MV]$ が、0.80未満である、金属複合水酸化物。

明 細 書

発明の名称：

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

技術分野

[0001] 本発明は、金属複合水酸化物とその製造方法、非水電解質二次電池用正極活物質とその製造方法、および、非水電解質二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話やノート型パソコンなどの携帯電子機器の普及に伴い、高いエネルギー密度を有する小型で軽量の二次電池の開発が強く望まれている。また、電気自動車用を主とするxEV向けの電池としてエネルギー密度に優れる二次電池の開発が強く望まれている。

[0003] このような要求を満たす二次電池として、非水電解質二次電池の一つであるリチウムイオン二次電池がある。リチウムイオン二次電池は、負極および正極と電解液等で構成され、負極および正極の材料に用いられる活物質には、リチウムを脱離および挿入することの可能な材料が用いられている。

[0004] リチウムイオン二次電池は、現在研究、開発が盛んに行われており、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。

[0005] これまで提案されている主な正極材料としては、合成が比較的容易なリチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2) や、コバルトよりも安価なニッケルを用いたリチウムニッケル複合酸化物 (LiNiO_2)、リチウムニッケルコバ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) などを挙げることができる。

[0006] エネルギー密度に優れたリチウムイオン二次電池を得るためには、正極活

物質が高い充放電容量を有することが必要となる。リチウムニッケル複合酸化物は、リチウムコバルト複合酸化物よりも低い電気化学ポテンシャルを有し、充放電に寄与する遷移金属価数の変化が増加するため、二次電池の高容量化を可能とするが、一方、リチウムコバルト複合酸化物やリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物と比較して、熱安定性が低下する。そこで、リチウム金属複合酸化物又はその前駆体を構成する粒子の表面と内部とで異なる組成を有することにより、電池特性を改善する技術がいくつか提案されている。

[0007] 例えば、特許文献1では、非水電解質二次電池用正極活物質の前駆体であって、一般式： $Ni_xMn_yCo_zM_t(OH)_{2+a}$ ($x+y+z+t=1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、 $-0.5 \leq \alpha \leq 0.5$ 、Mは、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Hf、Ta、Mo、Wから選択される1種以上の添加元素)で表されるニッケルマンガン複合水酸化物であって、粒度分布の広がりを示す指標である $[(D90-D10)/MV]$ が0.55以下であり、二次粒子内部と外周部の組成が異なる多層構造となっており、二次粒子の内部の組成より外周部の組成のMn/Ni比が高いニッケルマンガン複合水酸化物粒子が提案されている。特許文献1によれば、上記ニッケルマンガン複合水酸化物粒子は、粒径均一性が高く、活物質としてのアルカリ度が低減されるとともに、二次電池に用いた場合に高容量で、高出力を可能とするとしている。

[0008] また、特許文献2では、a) 実験式： $Li_xM'_zNi_{1-y}M''_yO_2$ (ここでxは約0.1より大で約1.3以下、yは約0.0より大で約0.5以下、zは約0.0より大で約0.2以下、M'はナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムおよびストロンチウムからなる群より選ばれた少なくとも1の元素、且つM''はコバルト、鉄、マンガン、クロム、バナジウム、チタン、マグネシウム、珪素、ホウ素、アルミニウムおよびガリウムからなる群より選ばれた少なくとも1の元素)を有する核、および、b) 上記核よりも大なるコバルト/ニッケル比を有する被覆、を有する組成物が提案され

ている。特許文献2によれば、上記組成物は、対応する LiCoO_2 および LiNiO_2 に比べて、向上した容量、サイクル特性および安全性を示すとしている。

[0009] また、特許文献3では、以下の式(1)： $\text{Li}_x\text{MeO}_{2+0.5(x-1)} \cdots (1)$ (式中、Meは、Niと他の遷移金属から選ばれる少なくとも一種の金属とを含む遷移金属であり、xは、1.00より大きく1.25以下の数を示す。)で示される粒子状の複合酸化物であって、NiのMeに対する原子比($A = \text{Ni} / \text{Me} \times 100$)が、粒子の全体で60mol%以上90mol%以下であり、かつ、前記原子比の値が中心部よりも周辺部で小さい、複合酸化物が提案されている。特許文献3によれば、上記複合酸化物は、優れた容量特性を有し熱的に安定した高安全の正極活物質として用いられるとしている。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開2012-256435号公報
特許文献2：国際公開2002/103824号
特許文献3：特開2014-040363号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 上記特許文献1～3に記載のリチウム金属複合酸化物又はその前駆体は、粒子の表面と内部とで異なる組成を有することにより、それぞれ電池特性が向上するとしているが、二次電池においては、さらなる充放電容量の向上と、サイクル特性の向上及び熱安定性の向上とが要求されている。
- [0012] さらに、二次電池の需要増大に伴い、二次電池の製造工程や保管の過程で、大気中の水分やガスによる変質を起こしにくい性質(耐候性)を有する正極活物質が求められているが、上記特許文献1～3では、耐候性については、検討されていない。

[0013] 本発明は、上述の問題に鑑みて、二次電池における充放電容量、サイクル特性、及び熱安定性と、耐候性とをより向上させた正極活物質、及び、この前駆体を提供することを目的とする。また、この正極活物質及び前駆体の製造方法であって、容易に工業的規模での製造を可能とする製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、このような正極活物質を用いた二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者は、上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、粒子表面と粒子内部でNi比率の異なる特定のコア-シェル構造を有し、かつ、粒度分布を特定の範囲となるように制御したリチウム金属複合酸化物を正極活物質として用いた二次電池は、高い充放電容量を有し、かつ、耐候性及び熱安定性にも優れることを見出した。さらに、粒子内部の組成、及び、粒度分布を特定の範囲となるように制御した金属複合水酸化物を前駆体として用いることにより、上記のような粉体特性を有するリチウム金属複合酸化物（正極活物質）が得られることを見出した。

[0015] 本発明の第1の態様では、一般式(1)： $Ni_{1-x-y}Co_xMn_yM_z(OH)_{2+\alpha}$ （ただし、 $0.02 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ 、 $-0.5 \leq \alpha \leq 0.5$ 、Mは、Mg、Ca、Al、Si、Fe、Cr、V、Mo、W、Nb、Ti及びZrから選ばれる少なくとも1種の元素）で表わされる金属複合水酸化物であって、レーザー回折散乱法による粒度分布において、D90およびD10と、体積平均粒径(MV)とによって算出される粒径のばらつき指数を示す $[(D90 - D10) / MV]$ が、0.80未満であり、粒子内部にコア部、及び、コア部の周りに形成されたシェル部を有する第1の粒子からなり、コア部の組成が、一般式(2)： $Ni_{1-x_1-y_1}Co_{x_1}Mn_{y_1}M_{z_1}(OH)_{2+\alpha_1}$ （ただし、 $0.4 < (1 - x_1 - y_1) \leq 0.96$ 、 $0 \leq z_1 \leq 0.05$ 、 $-0.5 \leq \alpha_1 \leq 0.5$ を満たす。）で表わされ、シェル部の組成が、一般式(3)： $Ni_{1-x_2-y_2}Co_{x_2}Mn_{y_2}M_{z_2}(OH)_{2+\alpha_2}$ （ただし、 $(1 - x_1 - y_1) / (1 - x_2 - y_2) > 1.0$ 、 $0 <$

($1 - x_2 - y_2$) < 0.6、 $0 \leq z_2 \leq 0.05$ 、 $-0.5 \leq \alpha_2 \leq 0.5$ を満たす。) で表わされ、体積平均粒径 (MV) に対して ±10% の範囲の粒径を有する第1の粒子は、シェル部が、粒子の表面から中心部への方向において、その第1の粒子の半径に対して10%以上40%以下の厚さを有する、金属複合水酸化物が提供される。

[0016] また、上記金属複合水酸化物は、体積平均粒径 (MV) が、 $5 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、上記元素Mは、第1の粒子の内部、及び／又は、表面に均一に存在することが好ましい。

[0017] 本発明の第2の態様では、粒子の内部にコア部、及び、コア部の周りに形成されたシェル部を有する第1の粒子からなり、一般式 (1) : $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{M}_z(\text{OH})_{2+\alpha}$ (ただし、 $0.02 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ 、 $-0.5 \leq \alpha \leq 0.5$ を満たし、Mは、Mg、Ca、Al、Si、Fe、Cr、V、Mo、W、Nb、Ti及びZrから選ばれる少なくとも1種の元素である。) で表わされる金属複合水酸化物の製造方法であって、ニッケルと、コバルト、マンガン、及び元素Mの少なくとも一つと、を含む第1の原料水溶液を供給し、反応水溶液を液温 25°C 基準でpH値が11.5以上13.5以下となるように調整して晶析を行い、一般式 (2) : $\text{Ni}_{1-x_1-y_1}\text{Co}_{x_1}\text{Mn}_{y_1}\text{M}_{z_1}(\text{OH})_{2+\alpha_1}$ (ただし、 $0.4 < (1 - x_1 - y_1) \leq 0.96$ 、 $0 \leq z_1 \leq 0.05$ 、 $-0.5 \leq \alpha_1 \leq 0.5$ を満たす。) で表わされるコア部を形成する第1の晶析工程と、液温 25°C 基準でpH値が10.5以上12.0以下、かつ、第1の晶析工程におけるpH値より低くなるように調整したコア部を含む反応水溶液に、第1の原料水溶液よりもニッケルの含有量が少ない第2の原料水溶液を供給し、コア部の周囲に、一般式 (3) : $\text{Ni}_{1-x_2-y_2}\text{Co}_{x_2}\text{Mn}_{y_2}\text{M}_{z_2}(\text{OH})_{2+\alpha_2}$ (ただし、 $(1 - x_1 - y_1) / (1 - x_2 - y_2) > 1.0$ 、 $0 < (1 - x_2 - y_2) < 0.6$ 、 $0 \leq z_2 \leq 0.05$ 、 $-0.5 \leq \alpha_2 \leq 0.5$ を満たす。) で表わされるシェル部を形成する、第2の晶析工程と、を備え、第1の晶析工程及び第2の晶析工程は、バッチ晶析法で行い、かつ、体積平均粒径 (MV) に

対して±10%の範囲の粒径を有する第1の粒子において、シェル部が、第1の粒子の表面から中心部への方向において、その第1の粒子の半径に対して10%以上40%以下の厚さを有するように、第1の原料水溶液及び第2の原料水溶液の供給量を調整して行う、金属複合水酸化物の製造方法が提供される。

[0018] 本発明の第3の態様では、一般式(4)： $Li_{1+a}Ni_{1-x-y}Co_xMn_yM_zO_{2+\beta}$ （ただし、 $-0.05 \leq a \leq 0.50$ 、 $0.02 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ 、 $-0.5 \leq \beta \leq 0.5$ 、Mは、Mg、Ca、Al、Si、Fe、Cr、V、Mo、W、Nb、Ti及びZrから選ばれる少なくとも1種の元素）で表わされるリチウム金属複合酸化物を含む非水電解質二次電池用正極活物質であって、レーザー回折散乱法による粒度分布において、D90およびD10と、上記体積平均粒径(MV)とによって算出される粒径のばらつき指数を示す $[(D90 - D10) / MV]$ が、0.80未満であり、リチウム金属複合酸化物は、粒子内部にコア部、及び、コア部の周りに形成されたシェル部を有する第2の粒子からなり、第2の粒子は、コア部の組成が、一般式(5)： $Li_{1+a}Ni_{1-x_1-y_1}Co_{x_1}Mn_{y_1}M_{z_1}O_{2+\beta_1}$ （ただし、 $-0.05 \leq a \leq 0.50$ 、 $0.4 < (1 - x_1 - y_1) \leq 0.96$ 、 $0 \leq z_1 \leq 0.05$ 、 $-0.5 \leq \beta_1 \leq 0.5$ を満たす。）で表わされ、シェル部の組成が、一般式(6)： $Li_{1+a}Ni_{1-x_2-y_2}Co_{x_2}Mn_{y_2}M_{z_2}O_{2+\beta_2}$ （ただし、 $-0.05 \leq a \leq 0.50$ 、 $(1 - x_1 - y_1) / (1 - x_2 - y_2) > 1.0$ 、 $0 < (1 - x_2 - y_2) < 0.5$ 、 $0 \leq z_2 \leq 0.05$ 、 $-0.5 \leq \beta_2 \leq 0.5$ を満たす。）で表わされ、体積平均粒径(MV)に対して±10%の範囲の粒径を有する第2の粒子は、シェル部が第2の粒子の表面から中心部への方向において、その第2の粒子の半径に対して10%以上40%以下の厚さを有する、非水電解質二次電池用正極活物質が提供される。

[0019] また、上記正極活物質は、レーザー回折散乱法による粒度分布において、体積平均粒径(MV)が、5 μ m以上20 μ m以下であり、かつ、タップ密

度が 2.0 g/cm^3 以上であることが好ましい。また、元素Mは、リチウム金属複合酸化物の内部に均一に分布する、及び／又は、該リチウム金属複合酸化物の表面の少なくとも一部を被覆することが好ましい。

[0020] 本発明の第4の態様では、上記の金属複合水酸化物とリチウム化合物とを混合して、リチウム混合物を得る混合工程と、リチウム混合物を、酸化性雰囲気中、 650°C 以上 900°C 以下で焼成する焼成工程を備える、非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法が提供される。

[0021] 本発明の第5の態様では、上記の金属複合水酸化物を熱処理する熱処理工程と、熱処理後に得られた金属複合水酸化物および金属複合酸化物の少なくとも一方と、リチウム化合物とを混合して、リチウム混合物を得る混合工程と、リチウム混合物を、酸化性雰囲気中、 650°C 以上 900°C 以下で焼成する焼成工程を備える、非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法が提供される。

[0022] 本発明の第6の態様では、上記の正極活物質を用いた正極と、負極と、非水電解質とを備える、非水電解質二次電池が提供される。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、二次電池の正極材料に用いた場合、充放電容量、サイクル特性、熱安定性及び耐候性を高いレベルで向上させた正極活物質、及び、この前駆体を得ることができる。また、本発明の製造方法は、上記正極活物質及び前駆体を工業的規模で容易に製造することを可能とし、その工業的価値は極めて大きい。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]図1は、本実施形態の金属複合水酸化物の一例を示す模式図である。
[図2]図2は、本実施形態の金属複合水酸化物の製造方法の一例を示す図である。
[図3]図3は、本実施形態の正極活物質の製造方法の一例を示す図である。
[図4]図4は、本実施形態の正極活物質の製造方法の一例を示す図である。
[図5]図5は、電池評価に使用した2032型コイン型電池の概略断面図であ

る。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、図面を参照して、本実施形態に係る金属複合水酸化物とその製造方法、非水電解質二次電池用正極活物質とその製造方法、及び、非水電解質二次電池について説明する。なお、図面においては、各構成をわかりやすくするために、一部を強調して、あるいは一部を簡略化して表しており、実際の構造または形状、縮尺等が異なっている場合がある。

[0026] 1. 金属複合水酸化物

図1は、本実施形態に係る金属複合水酸化物の一例を示す図である。図1に示すように、金属複合水酸化物10は、その内部にコア部11a、及び、コア部11aの周りに形成されたシェル部11bを有する第1の粒子11からなる。つまり、第1の粒子11は、コア-シェル構造を有する。

[0027] 金属複合水酸化物10は、後述するように、高いNi比率及び均一な粒度分布を有するため、これを前駆体として得られた正極活物質を用いた二次電池は、非常に高い充放電容量、優れたサイクル特性、熱安定性及び耐候性を有する。一方、Ni比率が高く、粒度分布が広い正極活物質を用いた二次電池は、熱安定性や耐候性が低下することがある。しかしながら、本実施形態の金属複合水酸化物10は、コア-シェル構造を有する第1の粒子11を含むことにより、二次電池における高い電池容量と高い熱安定性、及び耐候性を高いレベルで両立させている。

[0028] なお、金属複合水酸化物10（第1の粒子11を含む）は、複数の一次粒子が凝集して形成された二次粒子から構成される（不図示）。金属複合水酸化物10は、第1の粒子11からなることが好ましい。また、金属複合水酸化物10は、単独の一次粒子を少量含んでもよい。以下、金属複合水酸化物10の詳細について説明する。

[0029] [金属複合水酸化物全体]

(組成)

金属複合水酸化物10（全体）は、その組成が、一般式(1)： Ni_{1-x-y}

$\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{M}_z(\text{OH})_{2+\alpha}$ (ただし、 $0.02 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ 、 $-0.5 \leq \alpha \leq 0.5$ を満たし、Mは、Mg、Ca、Al、Si、Fe、Cr、V、Mo、W、Nb、Ti及びZrから選ばれる少なくとも1種の元素である。) で表わされる。

[0030] 上記一般式(1)中、ニッケルの比率を表す $(1-x-y)$ の値は、 $0.35 \leq (1-x-y) \leq 0.96$ であり、好ましくは $0.4 \leq (1-x-y) \leq 0.96$ であり、好ましくは $0.55 \leq (1-x-y) \leq 0.96$ であり、より好ましくは $0.6 \leq (1-x-y) \leq 0.95$ 、より好ましくは $0.7 \leq (1-x-y) \leq 0.9$ である。ニッケルの比率が上記範囲である場合、金属複合水酸化物10を正極活物質の前駆体として用いて得られる二次電池は、高い電池容量を有することができる。特に、ニッケルの比率が上記範囲内でより高い方が、得られる二次電池の電池容量(充放電容量)をより向上させることができる。また、 $(1-x-y)$ の値は、0.7を超えてもよい。なお、 $(1-x-y)$ の値が、0.96を超える場合、正極活物質の熱安定性が低下する。

[0031] 上記一般式(1)中、コバルトの比率を示す x の値は、 $0.02 \leq x \leq 0.3$ であり、好ましくは $0.02 \leq x \leq 0.2$ であり、より好ましくは $0.03 \leq x \leq 0.2$ 、より好ましくは $0.05 \leq x \leq 0.1$ である。コバルトの比率が上記範囲である場合、充放電サイクル特性や出力特性の向上に寄与する。一方、 x の値が0.3を超える場合、相対的にNi比率が低下することにより二次電池の高容量化が困難になる。また、コバルトは高価であることから、 x の値は、上記範囲で低い方がコストの観点から工業的に望ましい。

[0032] 上記一般式(1)中、マンガンの比率を示す y の値は、 $0.02 \leq y \leq 0.3$ であり、好ましくは $0.05 \leq y \leq 0.25$ であり、好ましくは $0.10 \leq y \leq 0.20$ 以下であり、より好ましくは $0.10 \leq y \leq 0.15$ である。マンガンの比率が上記範囲である場合、熱安定性および耐候性の向上に寄与する。一方、 y の値が0.02未満である場合、この正極活物質を用い

た二次電池の熱安定性を向上させることができない。一方、 y の値が0.3を超える場合、相対的にニッケルの比率が低下することにより二次電池の高容量化が困難になる。

[0033] また、金属複合水酸化物10は、元素Mを含んでもよい。元素Mとしては、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、アルミニウム(Al)、シリコン(Si)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、Fe(鉄)、タングステン(W)から選択される1種以上を用いることができる。

[0034] 上記一般式(1)中、元素Mの比率を示す z の値は、 $0 \leq z \leq 0.05$ であり、好ましくは $0.001 \leq z \leq 0.05$ である。元素Mの比率が上記範囲である場合、二次電池の耐久性や出力特性をさらに改善することができる。一方、 z の値が0.05を超える場合、Redox反応に寄与する金属元素が減少するため、電池容量が低下する。

[0035] なお、元素Mを含む場合、元素Mは、後述するように晶析工程において、ニッケル、コバルトおよびマンガンとともに晶析させて、金属複合水酸化物10中に均一に分散させてもよく、晶析工程後に、金属複合水酸化物10の表面に被覆させてもよい。また、粒子内部に均一に分散させた上で、その表面を被覆させてもよい。いずれにしても、元素Mの含有量が上記範囲となるように制御する。なお、ニッケル、コバルト、マンガン、および元素Mの含有量は、ICP発光分光分析法により測定することができる。

[0036] (金属複合水酸化物の粒度分布)

金属複合水酸化物10は、レーザー回折散乱法による粒度分布において、D90およびD10と、上記体積平均粒径(MV)とによって算出される粒径のばらつき指数を示す $[(D90 - D10) / MV]$ が、好ましくは0.8未満であり、より好ましくは0.7以下、さらに好ましくは0.6以下である。正極活物質の粒度分布は、その前駆体である金属複合水酸化物10の影響を強く受ける。よって、金属複合水酸化物10の $[(D90 - D10) / MV]$ が、上記範囲である場合、均一な粒度分布を有し、かつ、微粒子や

粗大粒子の混入を低減することができるため、二次電池において、充放電容量、耐久性、サイクル特性などをより向上させることができる。

[0037] また、金属複合水酸化物10の $[(D90 - D10) / MV]$ が過度に小さい場合、充填性が低下し、体積エネルギー密度が低下する場合がある。よって、電池性能の観点から、 $[(D90 - D10) / MV]$ の下限値は、0.3以上とすることができ、0.4以上であってもよい。粒度分布は、後述するように、晶析工程における晶析条件を適宜調整することにより、上記範囲とすることができる。

[0038] なお、D10は、各粒径における粒子数を粒径の小さい側から累積し、その累積体積が全粒子の合計体積の10%となる粒径を、D90は、同様に粒子数を累積し、その累積体積が全粒子の合計体積の90%となる粒径を意味する。D10およびD90は、レーザー光回折散乱式粒度分析計で測定した体積積算値から求めることができる。

[0039] (体積平均粒径MV)

金属複合水酸化物10は、平均粒径が好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である。また、平均粒径は、 $7\mu\text{m}$ 以下であってもよい。金属複合水酸化物10の平均粒径は、金属複合水酸化物10を前駆体として用いた正極活物質の平均粒径と相関する。よって、金属複合水酸化物10の平均粒径を上記範囲とする場合、得られる正極活物質の平均粒径を所定の範囲に制御することが可能となる。なお、金属複合水酸化物10の平均粒径は、体積平均粒径(MV)を意味し、たとえば、レーザー光回折散乱式粒度分析計で測定した体積積算値から求めることができる。

[0040] [第1の粒子]

金属複合水酸化物10に含まれる第1の粒子11は、複数の一次粒子が凝集して形成された二次粒子を含む。第1の粒子11は、二次粒子の中心部に高いニッケル比率を有するコア部11aと、コア部11aの周囲に形成され、コア部11aよりも低いニッケル比率を有するシェル部11bとを備える

。なお、第1の粒子11を構成する一次粒子の形状は、特に限定されず、例えば、板状、針状などの形状であってもよい。

[0041] 二次電池においては、大気や電解液に接触する正極活物質の粒子表面の特性が種々の電池特性に大きく影響する。そこで、第1の粒子11は、二次粒子の表面の特定の範囲のみニッケル比率を低下させた組成とすることにより、熱安定性及び耐候性を有する。また、第1の粒子11全体としては、高いニッケル比率を有することにより、高い電池容量を有する。よって、第1の粒子11を含む金属複合水酸化物10は、正極活物質の前駆体として用いた場合、熱安定性及び耐候性と、高い電池容量とを両立させた二次電池を得ることができる。

[0042] (コア部の組成)

第1の粒子11のコア部11aの組成は、一般式(2)： $Ni_{1-x_1-y_1}Co_{x_1}Mn_{y_1}M_{z_1}(OH)_{2+\alpha_1}$ (ただし、 $0.4 < (1-x_1-y_1) \leq 0.96$ 、 $0 \leq z_1 \leq 0.05$ 、 $-0.5 \leq \alpha_1 \leq 0.5$ を満たす。)で表わされる。

[0043] 上記一般式(2)中、ニッケルの比率を示す $(1-x_1-y_1)$ の範囲は、 $0.4 < (1-x_1-y_1) \leq 0.96$ であり、高い電池容量の観点から、好ましくは $0.55 \leq (1-x_1-y_1) \leq 0.96$ であり、より好ましくは $0.6 \leq (1-x_1-y_1) \leq 0.96$ であり、さらに好ましくは $0.7 \leq (1-x_1-y_1) \leq 0.90$ である。

[0044] 上記一般式(2)中、コバルト、及びマンガンの比率を示す x_1 、及び y_1 の値は、ニッケルの比率が上記範囲を満たせば特に限定されず、 $0 \leq x_1 < 0.6$ 、及び $0 \leq y_1 < 0.6$ の範囲から選択される。

[0045] 上記一般式(2)中、元素Mの比率を示す z_1 の範囲は、 $0 \leq z_1 \leq 0.05$ であり、好ましくは $0.001 \leq z_1 \leq 0.05$ である。また、 $z_1 = 0$ であってもよい。なお、元素Mの種類は、上記一般式(1)と同様である。コア部11aに元素Mを含む場合、電池特性を向上させることができる。

[0046] なお、コア部11aの組成は、例えば、走査型透過電子顕微鏡(STEM

)の断面観察におけるエネルギー分散型X線分析(EDX)の定量分析により求めることができる。また、コア部11aの組成は、例えば、後述するように、第1の晶析工程(ステップS1、図2参照)における、第1の原料水溶液の金属成分の組成を制御することにより、上記範囲に調整できる。

[0047] (コア部の構造)

金属複合水酸化物10の体積平均粒径(MV)と同様の粒径を有する第1の粒子11において、コア部11aは、第1の粒子11の中心部から、その第1の粒子11の半径 R_{11} に対して、60%以上90%以下の半径 R_{11a} を有することができる、好ましくは70%以上90%以下、より好ましくは80%以上90%以下の半径 R_{11a} を有する。コア部11aの半径 R_{11a} が上記範囲である場合、金属複合水酸化物10を前駆体として用いた正極活物質は、高い電池容量を有することができる。なお、本明細書において、体積平均粒径MVと同様の粒径を有するとは、体積平均粒径(MV)に対して±10%の範囲の粒径を有することをいう。

[0048] (シェル部の組成)

第1の粒子11のシェル部11bの組成は、一般式(3): $Ni_{1-x_2-y_2}Co_{x_2}Mn_{y_2}M_{z_2}(OH)_{2+\alpha_2}$ で表わされる。また、上記式(3)中、 $(1-x_1-y_1)/(1-x_2-y_2) > 1.0$ を満たし、かつ、 $0 < (1-x_2-y_2) < 0.6$ 、 $0 \leq z_2 \leq 0.05$ 、 $-0.5 \leq \alpha_2 \leq 0.5$ を満たす。

[0049] 上記一般式(3)中、シェル部11bのニッケルの比率を示す $(1-x_2-y_2)$ の値は、 $(1-x_1-y_1)/(1-x_2-y_2) > 1.0$ を満たし、かつ、 $0 < (1-x_2-y_2) < 0.6$ である。すなわち、シェル部11bのニッケル比率がコア部11aのニッケル比率よりも低く、かつ、元素Mを除く金属元素全体の原子数(モル数)に対して、60モル%未満のニッケルを含有する。コア部11aに対するシェル部11bのニッケル比率が低いほど、熱安定性や耐候性に優れた正極活物質を得ることができる。また、ニッケルの比率は、高い電池容量の観点から、上記範囲内で高い方が好ましい。

[0050] 上記一般式(3)中、コバルトの含有量を示す x_2 の値は、上記式を満たせ

ば特に限定されないが、例えば $0 \leq x_2 < 1.0$ であり、好ましくは $0.05 \leq x_2 \leq 0.6$ であり、より好ましくは $0.05 \leq x_2 \leq 0.5$ である。コバルトの含有量 (x_2) が上記範囲である場合、金属複合水酸化物 10 を正極活物質の前駆体として用いた二次電池は、熱安定性やサイクル特性により優れる。また、 x_2 の値は、熱安定性、及び、耐候性をより向上させるという観点から、 $0.05 \leq x_2 \leq 0.3$ であってもよい。

[0051] 上記一般式 (3) 中、マンガンの含有量を示す y_2 の値は、上記式を満たせば特に限定されないが、例えば $0 \leq y_2 < 1.0$ であり、好ましくは $0.05 \leq y_2 \leq 0.6$ であり、より好ましくは $0.05 \leq y_2 \leq 0.5$ である。マンガンの含有量 (y_2) が上記範囲である場合、金属複合水酸化物 10 を正極活物質の前駆体として用いた二次電池は、高い熱安定性、及び、耐候性を有することができる。また、 y_2 の値は、熱安定性やサイクル特性をより向上させるという観点から、 $0.05 \leq y_2 \leq 0.3$ であってもよい。

[0052] 上記一般式 (3) 中、元素Mの比率を示す z_2 の範囲は、 $0 \leq z_2 \leq 0.05$ であり、 $z_2 = 0$ であってもよい。なお、元素Mの種類は、上記一般式 (1) と同様である。シェル部 11b が元素Mを含む場合、電池特性を向上させることができる。

[0053] なお、シェル部 11b の組成は、例えば、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) の断面観察におけるエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) の定量分析により求めることができる。なお、第 1 の粒子 11 のシェル部 11b は、例えば、第 1 の粒子 11 の表面側と、コア部 11a に接する内部側とで、組成の勾配があってもよいが、シェル部 11b 全体で均一な組成を有することが好ましい。ここで、シェル部 11b 全体で均一な組成を有するとは、例えば、第 1 の粒子 11 の断面を STEM-EDX で分析した場合に、シェル部 11b 全体において、各金属元素の分布に偏りが観察されない状態をいう。また、シェル部 11b の組成は、例えば、後述するように、第 2 の晶析工程 (ステップ S2、図 2 参照) における、第 2 の原料水溶液の金属成分の組成を制御することにより、上記範囲に調整できる。

[0054] (シェル部の構造)

金属複合水酸化物10の体積平均粒径(MV)と同様の粒径(すなわち、MVに対して±10%の範囲の粒径)を有する第1の粒子11において、シェル部11bの厚さtが、粒子表面から中心部Cの方向において、その第1の粒子11の半径 R_{11} に対して10%以上40%以下であり、好ましくは10%以上30%以下、より好ましくは10%以上20%以下である。シェル部11bの厚さtが上記範囲である場合、金属複合水酸化物10を前駆体として得られた正極活物質を用いた二次電池は、熱安定性及び耐候性に優れる。また、シェル部11bの厚さtの上限が上記範囲である場合、ニッケル比率の高いコア部11aの体積を大きくすることができ、金属複合水酸化物10を前駆体として得られた正極活物質を用いた二次電池は、高い電池容量を有する。なお、シェル部11bの厚さt、及び、半径 R_{11} は、金属複合水酸化物10の断面を走査型透過電子顕微鏡(STEM)等で観察して測定される値である。

[0055] 上記シェル部11bの厚さtは、第1の粒子11の表面から中心部Cの方向において、例えば、 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $1.6\mu\text{m}$ 以下とすることができ、好ましくは $0.3\mu\text{m}$ を超え $1.0\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.35\mu\text{m}$ 以上 $0.9\mu\text{m}$ 以下である。シェル部11bの厚さtの下限が上記範囲である場合、熱安定性及び耐候性に優れる正極活物質を得ることができる。

[0056] 2. 金属複合水酸化物の製造方法

図2は、本実施形態に係る金属複合水酸化物の製造方法の一例を示す図である。本実施形態に係る製造方法は、晶析反応によって、コア-シェル構造を有する第1の粒子からなる金属複合水酸化物を製造する、晶析工程(ステップS10)を備える。得られる金属複合水酸化物は、一般式(1): $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{M}_z(\text{OH})_{2+\alpha}$ (ただし、 $0.02 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ 、 $-0.5 \leq \alpha \leq 0.5$ を満たし、Mは、Mg、Ca、Al、Si、Fe、Cr、V、Mo、W、Nb、Ti及びZrから選ばれる少なくとも1種の元素である。)で表わされる。本実施形態に

係る製造方法により、上述の金属複合水酸化物10を工業的規模で容易に製造することができる。なお、上述の金属複合水酸化物10は、本実施形態に係る製造方法以下の方法で製造されてもよい。

[0057] 本実施形態に係る製造方法は、以下に説明するように、晶析工程（ステップS10）を、主として第1の粒子のコア部を形成する第1の晶析工程（ステップS1）と、主として第1の粒子のシェル部を形成する第2の晶析工程（ステップS2）との2段階に明確に分離し、各工程における晶析条件を調整することにより、上述の金属複合水酸化物10を容易に得ることができる。

[0058] (1) 晶析工程

本実施形態の金属複合水酸化物の製造方法では、図2に示すように、ニッケルと、コバルト、マンガ、及び上記元素Mの少なくとも一つと、を含む第1の原料水溶液を反応槽に供給し、反応槽内の反応水溶液のpH値を特定の範囲に調整して晶析を行いコア部を形成する、第1の晶析工程（ステップS1）と、pH値を特定の範囲に調整したコア部を含む反応水溶液に、第1の原料水溶液よりもニッケルの含有量が少なく、かつ、ニッケルと、コバルト、及びマンガの少なくとも一つと、任意に元素Mと、を含む第2の原料水溶液を供給して晶析を行いシェル部を形成する、第2の晶析工程（ステップS2）と、を備える。

[0059] また、晶析方法としては、第1の晶析工程（ステップS1）及び第2の晶析工程（ステップS2）においては、バッチ晶析法を用いることが好ましい。これにより、より均一な組成及び均一な粒度分布を有する金属複合水酸化物を得ることができ、耐久性やサイクル特性をより向上させることができる。以下、それぞれの工程について説明する。

[0060] [第1の晶析工程（ステップS1）]

第1の晶析工程（ステップS1）では、ニッケルと、コバルト、マンガ、及び上記元素Mの少なくとも一つと、を含む第1の原料水溶液を反応槽に供給し、反応水溶液のpH値をpH11.5以上13.5以下の範囲に調整

して晶析を行いコア部を形成する。コア部の組成は、一般式(2)： $Ni_{1-x}Co_xMn_yM_z(OH)_{2+\alpha}$ (ただし、 $0.4 < (1-x-y) \leq 0.96$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ 、 $-0.5 \leq \alpha \leq 0.5$ を満たす。)で表わされる。以下、第1の晶析工程(ステップS1)の好適な一例について、説明する。

[0061] まず、反応槽内に、アルカリ水溶液を供給および混合して、液温25℃基準で測定するpH値が11.5以上13.5以下である反応前水溶液を調製する。また、反応前水溶液のアンモニウムイオン濃度は、例えば3g/L以上25g/L以下の範囲に調整することができる。なお、反応前水溶液のpH値はpH計により測定することができる。

[0062] 次に、この反応前水溶液を攪拌しながら、第1の原料水溶液を供給する。これにより、反応槽内には、第1の晶析工程における反応水溶液(コア部晶析用の反応水溶液)が形成される。この反応水溶液のpH値は上述した範囲にあるので、反応槽中では、核生成と核成長が同時に起こる。なお、第1の晶析工程では、粒子の生成に伴い、反応水溶液のpH値およびアンモニウムイオンの濃度は変化するので、アルカリ水溶液およびアンモニア水溶液を適時供給し、反応槽内液のpH値が液温25℃基準でpH11.5以上13.5以下の範囲に維持されるように制御する。

[0063] 第1の晶析工程では、反応水溶液に、例えば、第1の原料水溶液、アルカリ水溶液、およびアンモニウムイオン供給体を含む水溶液を連続的に供給することにより、連続して新しい核生成および粒子成長が継続される。そして、所定量の第1の原料水溶液を投入した時点で第1の晶析工程を終了する。

[0064] 第1の晶析工程における反応水溶液(コア部晶析用の反応水溶液)のpH値は、液温25℃基準で、11.5以上13.5以下、好ましくは12.0以上13.0以下の範囲に制御する。pHが上記範囲である場合、核の過剰発生を抑制し、第1の晶析工程で生成する粒子(主に第1の粒子のコア部)の粒度分布を安定して広くすることができる。pH値が11.5未満である場合、金属イオンの溶解度が高くなるため、晶析反応の速度が遅くなり、反

反応水溶液中に金属イオンが残留したりして、得られる金属複合水酸化物の組成が目標値からずれることがある。また、pH値が13.5を超える場合、核（粒子）の成長よりも核生成が優先的に発生するため、得られる金属複合水酸化物の粒径が小さく、不均一となりやすい。さらに、pH値が14.0を超える場合、生成する核が微細になりすぎるため、反応水溶液がゲル化する問題が生じることがある。なお、晶析反応中のpH値の変動幅は、±0.2以内に制御することが好ましい。晶析反応中のpH値の変動幅が大きい場合には、核生成量と粒子成長の割合が一定とならず、安定した粒度分布を有する金属複合水酸化物を得ることが困難となる。

[0065] [第2の晶析工程（ステップS2）]

第2の晶析工程（ステップS2）では、pH値を10.5以上12.0以下の範囲に調整した反応水溶液に、第1の原料水溶液よりもニッケルの含有量が少ない第2の原料水溶液を供給し、コア部の周囲にシェル部を形成した第1の粒子を得る。シェル部の組成は、一般式(3)： $Ni_{1-x_2-y_2}Co_{x_2}Mn_{y_2}M_{z_2}(OH)_{2+\alpha_2}$ （ただし、 $(1-x_1-y_1)/(1-x_2-y_2) > 1.0$ 、 $0 < (1-x_2-y_2) < 0.6$ 、 $0 \leq z_2 \leq 0.05$ を、 $-0.5 \leq \alpha_2 \leq 0.5$ を満たす。）で表される。以下、第2の晶析工程（ステップS2）の好適な一例について、説明する。

[0066] まず、第1の晶析工程（ステップS1）の後、反応槽内のコア部を含む反応水溶液のpH値を、液温25℃基準で、10.5以上12.0以下に調整し、第2の晶析工程（ステップS2）における反応水溶液（シェル部晶析用の反応水溶液）を形成する。この反応水溶液のpH値は、アルカリ水溶液の供給を停止することでも調整可能であるが、粒度分布を維持した金属複合水酸化物を安定して得るためには、一旦、すべての水溶液の供給を停止してpH値を調整することが好ましい。具体的には、すべての水溶液の供給を停止した後、反応水溶液に、原料となる金属化合物を構成する酸と同種の無機酸を供給することにより、pH値を調整することが好ましい。

[0067] 次に、この反応水溶液を攪拌しながら、第2の原料水溶液の供給を開始す

る。この際、反応水溶液のpH値は上述した範囲にあるため、新たな核はほとんど生成せず、核（粒子）成長が進行し、第1の晶析工程で得られた粒子の粒度分布幅を維持した金属複合水酸化物が形成される。なお、第2の晶析工程においても、粒子成長に伴い、粒子成長用水溶液のpH値およびアンモニウムイオン濃度は変化するので、アルカリ水溶液およびアンモニア水溶液を適時供給し、pH値およびアンモニウムイオン濃度を特定の範囲に維持する。

[0068] 第2の晶析工程（ステップS2）における反応水溶液（シェル部晶析用の反応水溶液）のpH値は、液温25℃基準で、10.5以上12.0以下、好ましくは11.0以上12.0以下、より好ましくは11.5以上12.0以下の範囲に制御する。pHが上記範囲である場合、新たな核の過剰発生を抑制し、第2の晶析工程（ステップS2）で生成する粒子全体の粒度分布を安定して広くすることができる。一方、pH値が10.5未満の場合、アンモニウムイオン濃度が上昇し、金属イオンの溶解度が高くなるため、晶析反応の速度が遅くなるばかりでなく、反応水溶液中に残存する金属イオン量が増加し、生産性が悪化することがある。また、pH値が12.0を超える場合、粒子成長工程中の核生成量が増加し、得られる金属複合水酸化物の粒径が不均一となり、粒度分布が好適な範囲から外れやすくなる。なお、晶析反応中のpH値の変動幅は、±0.2以内に制御することが好ましい。pH値の変動幅が大きい場合には、核生成量と粒子成長の割合が一定とならず、安定した粒度分布を有する金属複合水酸化物を得ることが困難となる。

[0069] また、第2の晶析工程（ステップS2）における反応水溶液（シェル部晶析用の反応水溶液）のpH値は、第1の晶析工程（ステップS1）の反応水溶液（コア部晶析用の反応水溶液）のpH値より低い値となるように制御することが好ましい。核生成と粒子成長を明確に分離し、安定した粒度分布を有する金属複合水酸化物を得るという観点から、第2の晶析工程（ステップS2）の反応水溶液のpH値は、第1の晶析工程の反応水溶液のpH値より0.5以上低くすることが好ましく、0.9以上低くすることがより好まし

い。

[0070] なお、第1の晶析工程（ステップS1）、又は、第2の晶析工程（ステップS2）における、反応水溶液のpH値が11.5～12.0の範囲である場合、核生成と核成長の生じる境界条件であるため、反応水溶液中に存在する核の有無により、核生成及び核成長のいずれか一方が優先して起こる条件とすることができる。すなわち、第2の晶析工程のpH値を12.0より高く調整して、多量に核生成させた後、第2の晶析工程のpH値を11.5～12.0に調整した場合、反応水溶液中に多量の核が存在するため、粒子成長が優先して起こり、粒径分布が比較的狭い金属複合水酸化物を得ることができる。一方、第1の晶析工程（ステップS1）のpH値を11.5～12.0に調整した場合、反応水溶液中に成長する核が存在しないため、核生成が優先して起こり、第2の晶析工程（ステップS2）のpH値を第1の晶析工程の反応水溶液のpH値より低くすることで、生成した核が成長して良好な金属複合水酸化物を得ることができる。

[0071] また、第1の晶析工程（ステップS1）から第2の晶析工程（ステップS2）へ切り替える時期は、上述した第1の粒子11のコア部11a及びシェル部11bが所定の厚さとなるように調整することができ、例えば、第1の晶析工程（ステップS1）において、晶析工程（ステップS10）全体において供給する原料水溶液（第1の原料水溶液及び第2の原料水溶液を含む）の金属塩の合計で、60モル%を超え90モル%未満、好ましくは65モル%以上80モル%以下投入した後、第2の晶析工程（ステップS2）へ切り替えることができる。

[0072] [金属複合水酸化物]

第2の晶析工程（ステップS2）において、得られる金属複合水酸化物は、粒子の内部にコア部、及び、コア部の周りに形成されたシェル部を有する第1の粒子を含む。ここで、金属複合水酸化物（全体）の粒径は、第1の晶析工程（ステップS1）および第2の晶析工程（ステップS2）における、原料水溶液の供給量、晶析時間、反応水溶液のpH値などにより制御するこ

とができる。例えば、第1の晶析工程（ステップS1）を高いpH値を有する反応水溶液中で行うことにより、核の生成量を増加させ、得られる金属複合水酸化物の粒径を小さくすることができる。逆に、第1の晶析工程（ステップS1）における核の生成量を抑制することで、得られる金属複合水酸化物の粒径を大きくすることができる。以下、本実施形態に係る晶析工程において、上記した以外の他の条件の好適な例について説明する。

[0073] （原料水溶液）

第1及び第2の原料水溶液は、それぞれ、第1及び第2の晶析工程の原料となる遷移金属（Ni、Co、Mn、任意にM）を含む化合物を水に溶解して調整する。晶析工程においては、原料水溶液中の金属元素の比率が、概ね、得られる金属複合水酸化物の組成比と同様となる。このため、用いられる原料水溶液は、目的とする金属複合水酸化物の組成に応じて、各金属元素の含有量を適宜調整することができる。

[0074] 本実施形態の製造方法において、晶析反応に用いられる原料水溶液（全体）中の金属元素の比率は、上記一般式（1）で表される金属複合水酸化物中の金属の組成比とほぼ一致するため、 $Ni : Mn : Co : M = (1 - x - y) : x : y : z$ （ $0.02 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ を満たす。）となるように調整することができる。

[0075] 第1の原料水溶液中の金属元素の比率は、例えば、 $Ni : Co : Mn : M = (1 - x_1 - z_1) : x_1 : y_1 : z_1$ （ただし、 $0.4 < (1 - x_1 - y_1) \leq 0.96$ 、 $0 \leq z_1 \leq 0.05$ を満たす。）となるように調整することができる。第1の原料水溶液中、Niの比率を示す $(1 - x_1 - y_1)$ は、高い電池容量の観点から、好ましくは $0.55 \leq (1 - x_1 - y_1) \leq 0.96$ であり、より好ましくは $0.6 \leq (1 - x_1 - y_1) \leq 0.96$ であり、さらに好ましくは $0.7 \leq (1 - x_1 - y_1) \leq 0.90$ である。

[0076] 第2の原料水溶液中の金属元素の比率は、例えば、 $Ni : Co : Mn : M = (1 - x_2 - z_2) : x_2 : y_2 : z_2$ （ただし、 $(1 - x_1 - y_1) / (1 - x_2 - y_2) > 1.0$ 、 $0 < (1 - x_2 - y_2) < 0.6$ ）となるように調整

することができる。また、第2の原料水溶液中、Niの比率を示す $(1 - x_2 - y_2)$ は、好ましくは $0 < (1 - x_2 - y_2) < 0.5$ を満たす。Niの比率が上記範囲である場合、得られる金属複合水酸化物を前駆体とした正極活物質を二次電池に用いた場合、熱安定性や耐候性に優れる。

[0077] また、第2の原料水溶液中、Coの含有量を示す x_2 は、二次電池の出力特性及びサイクル特性をより向上させる観点から、例えば、 $0 \leq x_2 < 1.0$ であり、好ましくは $0.05 \leq x_2 \leq 0.6$ であり、より好ましくは $0.05 \leq x_2 \leq 0.5$ である。また、Mnの含有量を示す y_2 は、二次電池の熱安定性及び短絡耐性をより向上させる観点から、例えば、 $0 \leq y_2 < 1.0$ であり、好ましくは $0.05 \leq y_2 \leq 0.6$ であり、より好ましくは $0.05 \leq y_2 \leq 0.5$ である。

[0078] 第1及び第2の原料水溶液の調整に用いられる遷移金属元素(Ni、Co、Mn、任意にM)の化合物は、特に限定されないが、取扱いの容易性から、水溶性の硝酸塩、硫酸塩および塩酸塩などを用いることが好ましく、コストやハロゲンの混入を防止する観点から、硫酸塩を好適に用いることが特に好ましい。

[0079] また、第1及び第2の原料水溶液の少なくとも一方に、元素M(Mは、Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Fe、及び、Wから選択される1種以上の添加元素)を含む場合、Mを含む化合物としては、水溶性の化合物が好ましく、例えば、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム、硫酸チタン、ペルオキシチタン酸アンモニウム、シ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、硫酸ハフニウム、硫酸鉄、タングステン酸ナトリウム、タングステン酸アンモニウムなどを好適に用いることができる。

[0080] 第1及び第2の原料水溶液のそれぞれの濃度は、金属化合物の合計で、好ましくは 1 mol/L 以上 2.6 mol/L 以下、より好ましくは 1.5 mol/L 以上 2.2 mol/L 以下である。第1及び第2の原料水溶液の濃

度が1 mol/L未満である場合、反応槽当たりの晶析物量が少なくなるため、生産性が低下することがある。一方、第1及び第2の原料水溶液の濃度が2.6 mol/Lを超える場合、常温での飽和濃度を超えるため、各金属化合物の結晶が再析出して、配管などを詰まらせるおそれがある。

[0081] なお、第1及び第2の原料水溶液は、それぞれ、一種類の原料水溶液を用いてもよく、複数の種類の原料水溶液を用いてもよい。例えば、第1の晶析工程において、複数の化合物を混合した場合、反応して目的とする化合物以外の化合物が生成されてしまう金属化合物を原料に用いて晶析反応を行う場合には、別々に金属化合物を含む原料水溶液を調製して、第1の原料水溶液全体の合計の濃度が上記範囲となるように、所定の割合で、個々の金属化合物を含む原料水溶液を、所定の割合で反応槽に供給してもよい。

[0082] また、第1の原料水溶液の供給量は、第1の晶析工程の終了時点において、反応水溶液中の生成物（主に第1の粒子のコア部）の濃度が、好ましくは30 g/L以上200 g/L以下、より好ましくは80 g/L以上150 g/L以下となるようにする。生成物の濃度が30 g/L未満である場合、第1の粒子を構成する一次粒子の凝集が不十分になる場合がある。一方、別々に金属化合物水溶液を調製して、200 g/Lを超える場合、反応槽内に、核生成用金属塩水溶液または粒子成長用金属塩水溶液が十分に拡散せず、粒子成長に偏りが生じる場合がある。

[0083] また、第2の晶析工程においては、反応水溶液のpH値が低いため、シェル晶析水溶液中の生成物の濃度を第1の晶析工程（コア部形成）より濃くしても、粒子成長が起きやすい。第2の晶析工程の終了時点において、シェル部晶析用の反応水溶液中の生成物の濃度が、好ましくは30 g/L以上1000 g/L以下、より好ましくは80 g/L以上800 g/L以下、より好ましくは80 g/L以上500 g/L以下となるようにする。生成物の濃度が30 g/L未満では、一次粒子の凝集が不十分になる場合がある。一方、500 g/Lを超えると、反応槽内に、反応水溶液中の金属塩水溶液が十分に拡散せず、粒子成長に偏りが生じる場合がある。

[0084] (アルカリ水溶液)

反応水溶液中のpH値を調整するアルカリ水溶液は、特に制限されることはなく、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどの一般的なアルカリ金属水酸化物の水溶液を用いることができる。なお、アルカリ金属水酸化物を、直接、反応水溶液に添加することもできるが、pH制御の容易さから、水溶液として添加することが好ましい。この場合、アルカリ金属水酸化物の水溶液の濃度を、好ましくは20質量%~50質量%、より好ましくは20質量%~30質量%とする。アルカリ金属水溶液の濃度をこのような範囲に規制することにより、反応系に供給する溶媒量(水量)を抑制しつつ、添加位置で局所的にpH値が高くなることを防止することができるため、複合水酸化物粒子の粒度分布を容易に制御することが可能となる。

[0085] なお、アルカリ水溶液の供給方法は、反応水溶液のpH値が局所的に高くなり、かつ、所定の範囲に維持される限り、特に制限されることはない。たとえば、反応水溶液を十分に攪拌しながら、定量ポンプなどの流量制御が可能なポンプにより供給すればよい。

[0086] (アンモニウムイオン濃度)

反応水溶液中のアンモニウムイオン濃度は、好ましくは3g/L以上25g/L以下、より好ましくは5g/L以上20g/L以下の範囲内で一定値に保持する。反応水溶液中においてアンモニウムイオンは錯化剤として機能するため、アンモニウムイオン濃度が3g/L未満である場合、金属イオンの溶解度を一定に保持することができず、また、反応水溶液がゲル化しやすくなり、形状や粒径の整った複合水酸化物粒子を得ることが困難となる。一方、アンモニウムイオン濃度が25g/Lを超えると、金属イオンの溶解度が大きくなりすぎるため、反応水溶液中に残存する金属イオン量が増加し、組成ずれなどの原因となる。

[0087] なお、晶析反応中にアンモニウムイオン濃度が変動すると、金属イオンの溶解度が変動し、安定した粒度分布の金属複合水酸化物の粒子が形成されなくなる。このため、第1の晶析工程(コア部形成)と第2の晶析工程(シェ

ル部形成)を通じて、アンモニウムイオン濃度の変動幅を一定の範囲に制御することが好ましく、具体的には、 $\pm 5 \text{ g/L}$ の変動幅に制御することが好ましい。

[0088] アンモニウムイオン供給体を含む水溶液も、特に制限されることはなく、たとえば、アンモニア水、または、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウムもしくはフッ化アンモニウムなどの水溶液を使用することができる。アンモニウムイオン供給体として、アンモニア水を使用する場合には、その濃度は、好ましくは20質量%~30質量%、より好ましくは22質量%~28質量%とする。アンモニア水の濃度が上記範囲である場合、揮発などによるアンモニアの損失を最小限に抑制することができるため、生産効率の向上を図ることが可能となる。なお、アンモニウムイオン供給体を含む水溶液の供給方法も、アルカリ水溶液と同様に、流量制御が可能なポンプにより供給することができる。

[0089] (反応温度)

反応水溶液の温度(反応温度)は、第1及び第2の晶析工程を通じて、好ましくは20℃以上、より好ましくは20℃以上60℃以下の範囲に制御する。反応温度が20℃未満である場合、反応水溶液の溶解度が低くなることに起因して、核生成が起こりやすくなり、得られる複合水酸化物粒子の平均粒径や粒度分布の制御が困難となる。なお、反応温度の上限は、特に制限されることはないが、60℃を超える場合、アンモニアの揮発が促進され、反応水溶液中のアンモニウムイオンを一定範囲に制御するために供給するアンモニウムイオン供給体を含む水溶液の量が増加し、生産コストが増加してしまう。

[0090] (反応雰囲気)

第1及び第2の晶析工程における、反応雰囲気は、特に限定されないが、好ましくは非酸化性雰囲気に制御する。具体的には、反応雰囲気中における酸素濃度が、例えば、5容量%以下、好ましくは2容量%以下となるように、酸素と不活性ガスの混合雰囲気に制御することができる。これにより、不

要な酸化を抑制しつつ、第1の晶析工程（ステップS1）で生成した核を一定の範囲まで成長させることができる。

[0091] （被覆工程）

本実施形態の金属複合水酸化物の製造方法は、原料水溶液中に、任意に元素Mを含有する化合物を添加してもよい。原料水溶液中に元素Mを含む場合、粒子内部に元素Mが均一に分散した金属複合水酸化物を得ることができる。また、第2の晶析工程後に、金属複合水酸化物の表面を、元素Mを含む化合物で被覆する被覆工程を行ってもよい。元素Mを被覆する場合、より少ない添加量で、元素Mの添加による効果を得ることができる。

[0092] 被覆方法は、金属複合水酸化物を、元素Mを含む化合物によって被覆することができる限り、特に制限されない。例えば、金属複合水酸化物をスラリー化し、そのpH値を所定の範囲に制御した後、元素Mを含む化合物を溶解した水溶液（被覆用水溶液）を添加し、金属複合水酸化物の表面に元素Mを含む化合物を析出させることで、元素Mを含む化合物によって被覆された複合水酸化物粒子を得てもよい。この場合、被覆用水溶液に代えて、元素Mのアルコキシド溶液をスラリー化した金属複合水酸化物に添加してもよい。また、金属複合水酸化物をスラリー化せずに、元素Mを含む化合物を溶解した水溶液またはスラリーを吹き付けて乾燥させることにより被覆してもよい。さらに、金属複合水酸化物と元素Mを含む化合物が懸濁したスラリーを噴霧乾燥させる方法により、または、金属複合水酸化物と元素Mを含む化合物を固相法で混合するなどの方法により被覆することもできる。

[0093] なお、金属複合水酸化物の表面を元素Mで被覆する場合には、被覆後の金属複合水酸化物の組成が、目的とする金属複合水酸化物の組成と一致するように、原料水溶液および被覆用水溶液の組成を適宜調整することができる。また、被覆工程は、金属複合水酸化物を熱処理した後の熱処理粒子に対して行ってもよい。また、元素Mで被覆する場合、被覆層の厚さは、本発明の効果を阻害しない範囲で適宜調整することができる。

[0094] （製造装置）

本実施形態に係る第1の晶析工程（ステップS1）、及び第2の晶析工程（ステップS2）では、晶析反応が終了するまで、析出した生成物を回収しないバッチ式晶析装置を用いることが好ましい。このような晶析装置であれば、より均一な組成及び均一な粒度分布を有する金属複合水酸化物を得ることができる。

[0095] 3. 非水電解質二次電池用正極活物質

本実施形態に係る非水電解質二次電池用正極活物質（以下、「正極活物質」ともいう。）は、一般式（4）： $Li_{1+a}Ni_{1-x-y}Co_xMn_yM_zO_{2+\beta}$ （ただし、 $-0.05 \leq a \leq 0.50$ 、 $0.02 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ 、 $-0.5 \leq \beta \leq 0.5$ を満たし、Mは、Mg、Ca、Al、Si、Fe、Cr、V、Mo、W、Nb、Ti及びZrから選ばれる少なくとも1種の元素である。）で表されるリチウム金属複合酸化物を含む。

[0096] 本実施形態の正極活物質は、後述するように、上記金属複合水酸化物10を前駆体として用いて製造することができる。リチウム金属複合酸化物は、粒子内部にコア部、及び、コア部の周りに形成されたシェル部を有する第2の粒子からなる。第2の粒子は、上述した第1の粒子11を前駆体として得ることができる。本実施形態の正極活物質は、コア-シェル構造を有する第2の粒子を含むことにより、二次電池の正極として用いられた場合、高い電池容量と、高い熱安定性及び耐候性とを高いレベルで両立する。

[0097] なお、正極活物質は、複数の一次粒子が凝集して形成された二次粒子から構成される。また、正極活物質は、本発明の効果を阻害しない範囲で、単独の一次粒子や他のリチウム金属複合酸化物粒子を少量含んでもよい。なお、本明細書において、正極活物質は、リチウム金属複合酸化物（第2の粒子を含む）、及び、それ以外の粒子を含む、正極活物質を構成する粒子全体を示す。以下、正極活物質の詳細について説明する。

[0098] [リチウム金属複合酸化物の組成]

本実施形態に係るリチウム金属複合酸化物は、その組成（全体）が、一般

式(4) : $Li_{1+a}Ni_{1-x-y}Co_xMn_yM_zO_{2+\beta}$ (ただし、 $-0.05 \leq a \leq 0.50$ 、 $0.02 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ 、 $-0.5 \leq \beta \leq 0.5$ を満たし、Mは、Mg、Ca、Al、Si、Fe、Cr、V、Mo、W、Nb、Ti及びZrから選ばれる少なくとも1種の元素である。) で表わされる。

[0099] 上記一般式(4)中、リチウム(Li)の過剰量を示すaの値は、 $-0.05 \leq a \leq 0.50$ 、好ましくは $0 \leq a \leq 0.20$ 、より好ましくは $0 \leq a \leq 0.10$ を満たす。リチウムの過剰量が上記範囲である場合、正極活物質を正極材料として用いた二次電池の出力特性および電池容量を向上させることができる。これに対して、aの値が -0.05 未満である場合、二次電池の正極抵抗が大きくなるため、出力特性を向上させることができない。一方、aの値が 0.50 を超える場合、初期充放電容量が低下するばかりでなく、正極抵抗が大きくなることがある。また、aの値は、 $0 \leq a < 0.15$ であってもよく、 $0 \leq a < 1.03$ であってもよい。

[0100] なお、上記一般式(4)で表されるリチウム金属複合酸化物において、これを構成するニッケル、マンガン、コバルト、および元素Mの組成範囲およびその好ましい範囲は、上記一般式(1)で表される金属複合水酸化物10と同様とすることができる。よって、これらの事項については、ここでの説明は省略する。なお、リチウム、ニッケル、コバルト、マンガン、および元素Mの含有量は、ICP発光分光分析法により測定することができる。

[0101] [正極活物質の粒度分布]

正極活物質は、レーザー回折散乱法による粒度分布において、D90およびD10と、上記体積平均粒径(MV)とによって算出される粒径のばらつき指数を示す $[(D90 - D10) / MV]$ が、好ましくは 0.80 未満であり、より好ましくは 0.70 以下、さらに好ましくは 0.60 以下である。正極活物質の $[(D90 - D10) / MV]$ が、上記範囲である場合、高い充電密度を有し、かつ、微粒子や粗大粒子の混入を低減することができるため、耐久性や出力特性をより向上させることができる。

[0102] また、正極活物質の $[(D90 - D10) / MV]$ が過度に小さい場合、充填性が低下し、体積エネルギー密度が低くなる場合がある。よって、電池性能の観点から、 $[(D90 - D10) / MV]$ の下限値は、0.35以上とすることができ、0.4以上であってもよい。正極活物質の粒度分布は、例えば、前駆体として用いられる金属複合水酸化物の粒度分布を上述した範囲に調整することにより、上記範囲とすることができる。なお、粒度分布の広がり示す指標 $[(D90 - D10) / MV]$ におけるD10およびD90の意味、ならびに、これらの求め方は、上述した金属複合水酸化物10と同様であるため、ここでの説明は省略する。

[0103] [正極活物質の平均粒径]

正極活物質は、平均粒径が好ましくは $5 \mu m$ 以上 $20 \mu m$ 以下、より好ましくは $5 \mu m$ 以上 $15 \mu m$ 以下、さらに好ましくは $5 \mu m$ 以上 $10 \mu m$ 以下である。また、平均粒径は、 $7 \mu m$ 以下であってもよい。正極活物質の平均粒径が上記範囲である場合、この正極活物質を用いた二次電池の単位体積あたりの電池容量を増加させることができるばかりでなく、熱安定性や出力特性も改善することができる。これに対して、平均粒径が $5 \mu m$ 未満である場合、正極活物質の充填性が低下し、単位体積あたりの電池容量を増加させることが難しい。一方、平均粒径が $20 \mu m$ を超える場合、正極活物質の反応面積が低下し、二次電池における正極活物質と電解液との界面が減少するため、出力特性を改善することが困難となる。なお、正極活物質の平均粒径とは、体積平均粒径(MV)を意味し、たとえば、レーザー光回折散乱式粒度分析計で測定した体積積算値から求めることができる。

[0104] (コア部の組成)

リチウム金属複合酸化物(第2の粒子)のコア部の組成は、一般式(5)
 $: Li_{1+a_1} Ni_{1-x_1-y_1} Co_{x_1} Mn_{y_1} M_{z_1} O_{2+\beta_1}$ (ただし、 $-0.05 \leq a_1 \leq 0.50$ 、 $0.4 < (1-x_1-y_1) \leq 0.96$ 、 $0 \leq z_1 \leq 0.05$ 、 $-0.5 \leq \beta_1 \leq 0.5$ を満たす。)で表わされる。

[0105] 上記一般式(5)中、Liの過剰量を示すaの範囲は、上記一般式(4)

と同様であってもよい。また、上記一般式（５）中、Ni、Co、Mn及び元素Mのそれぞれの比率を示す $(1-x_1-y_1)$ 、 x_1 、 y_1 及び z_1 の値は、上記一般式（２）で表される金属複合水酸化物10のコア部11aと同様である。

[0106] なお、リチウム金属複合酸化物（第２の粒子）のコア部の組成は、例えば、走査型透過電子顕微鏡（STEM）の断面観察におけるエネルギー分散型X線分析（EDX）の定量分析により求めることができる。また、第２の粒子のコア部のリチウム以外の金属元素の組成は、例えば、前駆体として用いる金属複合水酸化物10のコア部の組成を上記一般式（２）の範囲とすることにより、上記範囲に調整でき、第２の粒子のコア部のリチウムの組成は、前駆体とリチウム化合物との混合割合を、後述する範囲とすることにより、上記範囲に調整できる。

[0107] （コア部の構造）

正極活物質の体積平均粒径MVと同様の粒径（すなわち、MVに対して±10%の範囲の粒径）を有する第２の粒子は、コア部が第２の粒子の中心部から、その第２の粒子の半径に対して、60%以上90%以下の半径を有することができる。好ましくは60%以上90%以下、好ましくは70%以上90%以下、より好ましくは80%以上90%以下の半径を有する。コア部の半径が上記範囲である場合、正極活物質は、高い電池容量を有することができる。

[0108] （シェル部の組成）

リチウム金属複合酸化物（第２の粒子）のシェル部の組成は、一般式（６）： $Li_{1+a_2}Ni_{1-x_2-y_2}Co_{x_2}Mn_{y_2}M_{z_2}O_{2+\beta_2}$ （ただし、 $-0.05 \leq a_2 \leq 0.50$ 、 $(1-x_1-y_1)/(1-x_2-y_2) > 1.0$ 、 $0 < (1-x_2-y_2) < 0.6$ 、 $0 \leq z_2 \leq 0.05$ 、 $-0.5 \leq \beta_2 \leq 0.5$ を満たす。）で表わされる。

[0109] 上記一般式（６）中、Liの過剰量を示すaの範囲は、上記一般式（４）と同様であってもよい。また、上記一般式（６）中、Ni、Co、Mn及び

元素Mのそれぞれの比率を示す $(1 - x_2 - y_2)$ 、 x_2 、 y_2 及び z_2 の値は、一般式(3)で表される金属複合水酸化物10のシェル部11bと同様である。

[0110] なお、リチウム金属複合酸化物(第2の粒子)のシェル部の組成は、例えば、走査型透過電子顕微鏡(STEM)の断面観察におけるエネルギー分散型X線分析(EDX)の定量分析により求めることができる。また、第2の粒子のシェル部のリチウム以外の金属元素の組成は、例えば、前駆体として用いる金属複合水酸化物10のシェル部の組成を上記一般式(2)の範囲とすることにより、上記範囲に調整でき、第2の粒子のシェル部のリチウムの組成は、前駆体とリチウム化合物との混合割合を、後述する範囲とすることにより、上記範囲に調整できる。

[0111] (シェル部の構造)

正極活物質の体積平均粒径(MV)と同様の粒径(すなわち、MVに対して $\pm 10\%$ の範囲の粒径)を有する第2の粒子は、シェル部の厚さが、粒子表面から中心部の方向において、その第2の粒子の半径に対して 10% 以上 40% 以下であり、好ましくは 10% 以上 30% 以下、より好ましくは 10% 以上 20% 以下である。シェル部の厚さが上記範囲である場合、正極活物質として用いた二次電池は、熱安定性及び耐候性に優れる。なお、シェル部の厚さ、及び、半径は、上述の金属複合水酸化物10と同様、リチウム金属複合酸化物の断面を走査型透過電子顕微鏡(STEM)等で観察して測定される値である。

[0112] 上記シェル部の厚さは、第2の粒子の表面から中心部の方向において、例えば、 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $1.6\mu\text{m}$ 以下とすることができ、好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以上 $0.8\mu\text{m}$ 以下である。シェル部の厚さの下限が上記範囲である場合、熱安定性及び耐候性に優れる正極活物質を得ることができる。また、シェル部の厚さの上限が上記範囲である場合、ニッケル比率の高いコア部の体積を大きくすることができ、正極活物質を用いて得られる二次電池は、高い電池容量を有する。

[0113] [正極活物質の比表面積]

正極活物質の比表面積は、好ましくは $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、より好ましくは $0.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積が上記範囲にある場合、二次電池の正極において、正極活物質と電解液との接触面積が大きく、二次電池の出力特性を改善することができる。一方、正極活物質の比表面積が $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 未満である場合、二次電池の正極において、正極活物質と電解液との反応面積を十分に確保することができず、出力特性の向上が難しいことがある。また、比表面積が大きすぎる場合、二次電池の正極において、正極活物質と電解液との反応性が高くなりすぎるため、熱安定性が低下することがある。なお、正極活物質の比表面積は、例えば、窒素ガス吸着によるBET法により測定することができる。

[0114] [正極活物質のタップ密度]

近年、携帯電子機器の使用時間や電気自動車の走行距離を伸ばすために、二次電池の高容量化は重要な課題となっている。また、二次電池の電極の厚さは、電池全体のパッキングや電子伝導性の問題から数ミクロン程度とすることが要求されることがある。このため、二次電池の容量を向上させ、かつ、電極厚さを小さくするためには、正極活物質の質量あたりの高容量化だけでなく、正極活物質の充填性を高め、二次電池全体の体積あたりの高容量化を図ることが重要となる。ここで、タップ密度は、正極における正極活物質の充填性の指標となる。

[0115] 正極活物質のタップ密度は、好ましくは $1.2\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であり、より好ましくは $1.8\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であり、さらに好ましくは $2.0\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上である。正極活物質のタップ密度が $1.2\text{ g}/\text{cm}^3$ 未満である場合、充填性が低く、二次電池全体の電池容量を十分に改善することができないことがある。一方、タップ密度の上限値は、特に制限されるものではないが、例えば $3.0\text{ g}/\text{cm}^3$ 以下程度である。なお、タップ密度は、JIS Z-2504に基づき、容器に採取した試料粉末を、100回タッピングした後のかさ密度を表し、振とう比重測定器を用いて測定することができる。

[0116] なお、正極活物質の製造方法は、上述した金属複合水酸化物を前駆体として用い、上述した所定の構造、平均粒径および粒度分布を備える正極活物質を合成することができれば、特に制限されないが、後述する本実施形態の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法を用いた場合、正極活物質を工業的規模で容易に得ることができる。

[0117] [正極活物質の電池特性]

なお、本実施形態に係る正極活物質を用いて、例えば、図5に示すような2032型コイン型電池を構成し、実施例に記載の方法で測定した場合、初期充電容量を、例えば180mAh/g以上、好ましくは190mAh/g以上、より好ましくは200mAh/g以上とすることができる。また、初期放電容量を、例えば、180mAh/g以上、好ましくは、190mAh/g以上とすることができる。また、500サイクル後の容量維持率を、例えば80%以上とすることができる。

[0118] また、本実施形態に係る正極活物質は、ニッケルの比率が比較的高いにも関わらず、後述する実施例に記載の方法で測定される酸素放出量を、例えば12質量%以下、好ましくは10質量%以下、より好ましくは8質量%以下とすることができる。なお、酸素放出量の下限は、特に限定されないが、例えば、1質量%以上である。また、本実施形態に係る正極活物質は、後述する実施例に記載の方法で測定される24時間暴露後の水分量を、例えば0.3質量%以下、好ましくは0.2質量%以下、より好ましくは0.15質量%以下とすることができる。なお、24時間暴露後の水分量は、特に限定されないが、例えば、0.01質量%以上である。

[0119] 4. 非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法

図3は、本実施形態に係る非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法（以下、「正極活物質の製造方法」ともいう。）の一例を示す図である。正極活物質の製造方法は、図3に示すように、上述の金属複合水酸化物とリチウム化合物とを混合して、リチウム混合物を形成する混合工程（ステップS30）と、リチウム混合物を、酸化性雰囲気中、650以上900℃以下で焼

成する焼成工程（ステップS40）を備える。

[0120] 本実施形態に係る製造方法により、上記の正極活物質を工業的規模で容易に製造することができる。なお、本実施形態に係る製造方法は、必要に応じて、図4に示すような、熱処理工程（ステップS20）や、仮焼工程などの他の工程を追加してもよい。なお、本明細書においては、熱処理せずにリチウム化合物と混合される「金属複合水酸化物」と、熱処理工程（ステップS20）後にリチウム化合物と混合される「金属複合水酸化物及び／又は金属複合酸化物」とをまとめて、「前駆体」ともいう。以下、各工程について説明する。

[0121] (1) 混合工程（ステップS30）

図3に示すように、混合工程（ステップS30）は、金属複合水酸化物、又は、この金属複合水酸化物を熱処理して得られた金属複合水酸化物、及び金属複合酸化物の少なくとも一方（前駆体）と、リチウム化合物とを混合して、リチウム混合物を得る工程である。なお、混合工程（ステップS30）において、元素Mを含む化合物を、前駆体とともに、リチウム化合物と混合してもよい。

[0122] 前駆体とリチウム化合物との混合割合は、リチウム混合物中のリチウム以外の金属原子の和（Me）と、リチウムの原子数（Li）との比（ Li/Me ）が、0.95以上1.5以下、好ましくは1.0以上1.2、より好ましくは1.0以上1.1以下となるように、調整する。なお、リチウム以外の金属原子の和（Me）とは、具体的には、ニッケル、コバルト、マンガンおよび元素Mとの原子数の和をいう。すなわち、焼成工程（ステップS40）の前後では Li/Me は変化しないので、混合工程（ステップS30）における Li/Me が、目的とする正極活物質の Li/Me となるように、前駆体とリチウム化合物を混合することが必要となる。

[0123] 混合工程（ステップS30）で使用するリチウム化合物は、特に制限されることはないが、入手の容易性から、水酸化リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウム、又は、これらの混合物を用いることが好ましい。特に、取り扱い

の容易さや品質の安定性を考慮すると、水酸化リチウムまたは炭酸リチウムを用いることが好ましい。

[0124] また、前駆体とリチウム化合物とは、微粉が生じない程度に十分に混合することが好ましい。混合が不十分である場合、得られる正極活物質の個々の粒子間でLi/Meにばらつきが生じ、十分な電池特性を得ることができない場合がある。なお、混合には、一般的な混合機を使用することができる。混合機としては、例えば、シェーカーミキサ、レーディゲミキサ、ジュリアミキサ、Vブレンダーなどを用いることができる。

[0125] [熱処理工程（ステップS20）]

また、本実施形態の正極活物質の製造方法においては、任意に、混合工程（ステップS30）の前に、上記の金属複合水酸化物を熱処理する熱処理工程（ステップS20、図4参照）を設けてもよい。熱処理工程（ステップS20）は、金属複合水酸化物を加熱して、金属複合水酸化物に含有される余剰水分の少なくとも一部を除去する工程である。混合工程（ステップS30）前に熱処理を含む場合、焼成工程（ステップS40）後まで残留する水分を一定量まで減少させることができ、得られる正極活物質の組成のばらつきを低減することができる。

[0126] 熱処理工程（ステップS20）により、前記金属複合水酸化物を熱処理して得られた金属複合水酸化物、及び金属複合酸化物の少なくとも一方が得られる。すなわち、得られる粒子としては、余剰水分の少なくとも一部を除去された金属複合水酸化物、金属複合水酸化物が酸化物に転換された金属複合酸化物、又は、これらの混合物が含まれる。

[0127] 熱処理の温度は、例えば、105℃以上750℃以下とすることができ、105℃以上200℃以下としてもよい。熱処理の温度が105℃未満である場合、金属複合水酸化物中の余剰水分が十分に除去できず、ばらつきを十分に抑制することができないことがある。一方、加熱温度が700℃を超える場合、それ以上の効果は期待できないばかりか、生産コストが増加してしまう。

[0128] なお、熱処理工程（ステップS20）では、正極活物質中のリチウムやそれ以外の金属成分の原子数の割合にばらつきが生じない程度に水分が除去できればよいので、すべての金属複合水酸化物を金属複合酸化物に転換する必要はない。また、正極活物質中のリチウムやリチウム以外の金属成分の原子数の割合のばらつきをより少ないものとするという観点から、400℃以上に加熱して、すべての金属複合水酸化物を、金属複合酸化物に転換することが好ましい。なお、熱処理後の金属複合水酸化物／金属複合酸化物に含有される金属成分を分析によって予め求めておき、リチウム化合物との混合比を決めておくことで、上述したばらつきをより抑制することができる。

[0129] 熱処理を行う雰囲気は、特に限定されず、非還元性雰囲気であればよいが、簡易的に行える空気気流中で行うことが好ましい。また、熱処理時間は、特に限定されないが、金属複合水酸化物中の余剰水分を十分に除去する観点から、1時間以上とすることが好ましく、5時間以上15時間以下とすることがより好ましい。

[0130] [焼成工程（ステップS40）]

図3、図4に示すように、焼成工程（ステップS40）は、上記リチウム混合物を650℃以上900℃以下で焼成し、前駆体中にリチウムを拡散させて、リチウム金属複合酸化物を得る工程である。

[0131] 焼成工程（ステップS40）中、前駆体の粒子内部のコアーシェル構造を形成する組成の勾配は、熱による元素の拡散により、均一化が進行する。組成の均一化は、焼成時の温度が高温であるほど、または、焼成時間が長いほど顕著となる。よって、適切な焼成条件を選択しない場合、焼成後に得られるリチウム金属複合酸化物は、前駆体中のコアーシェル構造を維持することができず、二次粒子全体で均一な組成を有することがある。そのため、焼成条件を特定の範囲で適宜調整することにより、上記コアーシェル構造を有するリチウム金属複合酸化物を得ることができる。以下、焼成条件の好ましい範囲の一例について、説明する。

[0132] （焼成温度）

リチウム混合物の焼成温度は、650℃以上900℃以下であり、好ましくは650℃以上850℃以下である。焼成温度が650℃未満である場合、前駆体の粒子内部にリチウムが十分に拡散せず、余剰のリチウムや未反応の前駆体が残存したり、得られるリチウム金属複合酸化物の結晶性が不十分なものとなることがある。一方、焼成温度が950℃を超える場合、リチウム金属複合酸化物の粒子間が激しく焼結し、異常粒成長が引き起こされ、不定形な粗大粒子の割合が増加することがある。

[0133] (焼成時間)

焼成時間のうち、上述した焼成温度での保持時間は、2時間以上とすることが好ましく、4時間以上10時間以下とすることがより好ましい。焼成温度における保持時間が2時間未満である場合、前駆体の粒子内部にリチウムが十分に拡散せず、余剰のリチウムや未反応の前駆体が残存したり、得られるリチウム金属複合酸化物の結晶性が不十分なものとなるおそれがある。一方、10時間を超える場合、遷移金属元素(Ni、Co、Mnなど)の拡散が進み、コアシェル構造が失われ、狙いとする電池特性が得られないことがある。なお、焼成時間は、上記の焼成温度の範囲内で、コアシェル構造を有する第2の粒子が得られるように、適宜、調整することができる。

[0134] 焼成工程(ステップS40)における昇温速度は、2℃/分~10℃/分とすることが好ましく、3℃/分~10℃/分とすることがより好ましい。さらに、焼成工程中、リチウム化合物の融点付近の温度で、好ましくは1時間~5時間、より好ましくは2時間~5時間保持することが好ましい。これにより、前駆体とリチウム化合物とを、より均一に反応させることができる。

[0135] また、保持時間終了後、焼成温度から少なくとも200℃までの冷却速度は、2℃/分以上10℃/分以下とすることが好ましく、3℃/分以上7℃/分以下とすることがより好ましい。冷却速度を上記範囲に制御することにより、正極活物質の生産性を確保しつつ、匣鉢などの設備が、急冷により破損することを抑制できる。

[0136] (焼成雰囲気)

焼成時の雰囲気は、酸化性雰囲気とすることが好ましく、酸素濃度が18容量%以上100容量%以下の雰囲気とすることがより好ましく、上記酸素濃度の酸素と不活性ガスの混合雰囲気とすることが特に好ましい。すなわち、焼成は、大気ないしは酸素気流中で行うことが好ましい。酸素濃度が18容量%未満である場合、リチウム金属複合酸化物の結晶性が不十分なものとなるおそれがある。

[0137] なお、焼成工程(ステップS40)に用いられる炉は、特に制限されることはなく、大気ないしは酸素気流中でリチウム混合物を加熱できるものであればよい。ただし、炉内の雰囲気を均一に保つ観点から、ガス発生がない電気炉が好ましく、バッチ式あるいは連続式の電気炉のいずれも好適に用いることができる。この点については、熱処理工程および後述する仮焼工程に用いる炉についても同様である。

[0138] [仮焼工程]

また、リチウム化合物として、水酸化リチウムや炭酸リチウムを使用する場合には、混合工程(ステップS30)後、焼成工程(ステップS40)の前に、リチウム混合物を、仮焼きする仮焼工程を行ってもよい。仮焼きは、例えば、焼成工程(ステップS40)における焼成温度よりも低温で、かつ、350℃以上800℃以下、好ましくは450℃以上780℃以下で熱処理して行うことができる。仮焼工程を行う場合、前駆体中に、リチウムを十分に拡散させることができ、より均一なリチウム金属複合酸化物の粒子を得ることができる。

[0139] なお、仮焼工程において、上記温度での保持時間は、1時間以上10時間以下とすることが好ましく、3時間以上6時間以下とすることが好ましい。また、仮焼工程における雰囲気は、後述する焼成工程と同様に、酸化性雰囲気とすることが好ましく、酸素濃度が18容量%以上100容量%以下の雰囲気とすることがより好ましい。

[0140] [解砕工程]

また、焼成工程（ステップS40）によって得られたリチウム金属複合酸化物は、そのまま正極活物質として用いてもよい。また、焼成工程（ステップS40）のリチウム金属複合酸化物に、凝集または軽度の焼結が生じている場合には、リチウム金属複合酸化物を解砕する工程（解砕工程）を行った後、正極活物質として用いてもよい。解砕工程を行う場合、得られるリチウム金属複合酸化物の平均粒径や粒度分布を好適な範囲に調整することができる。なお、解砕とは、焼成時に二次粒子間の焼結ネッキングなどにより生じた複数の二次粒子からなる凝集体に、機械的エネルギーを投入して、二次粒子自体をほとんど破壊することなく分離させて、凝集体をほぐす操作を意味する。解砕の方法としては、公知の手段を用いることができ、例えば、ピンミルやハンマーミルなどを使用することができる。なお、この際、二次粒子を破壊しないように解砕力を適切な範囲に調整することが好ましい。

[0141] 5. 非水電解質二次電池

本実施形態に係る非水電解質二次電池（以下、「二次電池」ともいう）は、正極、負極、及び、非水電解質を備え、正極は、上記の正極活物質を含む。なお、本実施形態に係る二次電池は、例えば、正極、負極、セパレータおよび非水電解液を備えてもよく、正極、負極、および固体電解質を備えてもよい。また、二次電池は、リチウムイオンの脱離及び挿入により、充放電を行う二次電池であればよく、例えば、非水電解液二次電池であってもよく、全固体リチウム二次電池であってもよい。また、二次電池は、公知のリチウムイオン二次電池と同様の構成要素により構成されてもよい。

[0142] 以下、本実施形態に係る二次電池の一例として、非水電解液を用いた二次電池の各構成材料と、その製造方法について説明する。なお、以下で説明する実施形態は例示に過ぎず、二次電池の製造方法は、本明細書に記載されている実施形態を基に、当業者の知識に基づいて種々の変更、改良を施した形態で実施することができる。また、本実施形態に係る製造方法により得られる二次電池は、その用途を特に限定するものではない。

[0143] （正極）

正極は、上記の正極活物質を含む。正極は、例えば、以下のようにして、製造することができる。なお、正極の作製方法は、以下のものに限られることなく、他の方法によってもよい。

- [0144] まず、上記の正極活物質、導電材、及びバインダー（結着剤）を混合し、さらに必要に応じて活性炭や、粘度調整等の用途の溶剤を添加し、これを混練して正極合材ペーストを作製する。なお、正極合材ペーストの構成材料は、特に限定されず、公知の正極合材ペーストと同等なものを用いてもよい。
- [0145] 正極合材ペースト中のそれぞれの材料の混合比は、特に限定されず、要求される二次電池の性能に応じて、適宜、調整される。材料の混合比は、公知の二次電池の正極合材ペーストと同様の範囲とすることができ、例えば、溶剤を除いた正極合材の固形分の全質量を100質量部とした場合、正極活物質の含有量を60質量部以上95質量部以下とし、導電材の含有量を1質量部以上20質量部以下とし、バインダーの含有量を1質量部以上20質量部以下としてもよい。
- [0146] 導電剤としては、例えば、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛など）や、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラック系材料などを用いることができる。
- [0147] バインダー（結着剤）は、活物質粒子をつなぎ止める役割を果たすもので、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、フッ素ゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、スチレンブタジエン、セルロース系樹脂、ポリアクリル酸などを用いることができる。
- [0148] なお、必要に応じ、正極活物質、導電材、活性炭を分散させ、バインダー（結着剤）を溶解する溶剤を正極合材ペーストに添加してもよい。溶剤としては、具体的には、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等の有機溶剤を用いてもよい。また、正極合材には、電気二重層容量を増加させるために、活性炭を添加してもよい。
- [0149] 次いで、得られた正極合材ペーストを、例えば、アルミニウム箔製の集電体の表面に塗布し、乾燥して、溶剤を飛散させて、シート状の正極を作製す

る。必要に応じ、電極密度を高めるため、ロールプレス等により加圧してもよい。シート状の正極は、目的とする電池に応じて適当な大きさに裁断等をして、電池の作製に供することができる。

[0150] (負極)

負極には、金属リチウムやリチウム合金等を用いてもよい。また、負極には、リチウムイオンを吸蔵および脱離できる負極活物質に、結着剤を混合し、適当な溶剤を加えてペースト状にした負極合材を、銅等の金属箔集電体の表面に塗布し、乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成したものをを用いてもよい。

[0151] 負極活物質としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、フェノール樹脂等の有機化合物焼成体、コークス等の炭素物質の粉状体を用いることができる。負極結着剤としては、正極同様、P V D F等の含フッ素樹脂等を用いることができる。また、これらの活物質および結着剤を分散させる溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

[0152] (セパレータ)

正極と負極との間には、セパレータを挟み込んで配置する。セパレータは、正極と負極とを分離し、電解質を保持するものであり、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い膜で、微少な孔を多数有する膜を用いることができる。

[0153] (非水電解液)

非水電解液は、支持塩としてのリチウム塩を有機溶媒に溶解したものである。有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート等の環状カーボネート、また、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート、さらに、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル化合物、エチルメチルスルホン、ブタンスルホン等の硫黄化合物、リン酸トリエチル、リン酸トリオクチル等のリン化合物等から選ばれる

1種を単独で、あるいは2種以上を混合して用いることができる。

[0154] 支持塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等、およびそれらの複合塩を用いることができる。さらに、非水電解液は、ラジカル捕捉剤、界面活性剤および難燃剤等を含んでもよい。

[0155] [固体電解質]

非水電解質としては、固体電解質を用いてもよい。固体電解質は、高電圧に耐えうる性質を有する。固体電解質としては、無機固体電解質、有機固体電解質が挙げられる。

[0156] 無機固体電解質としては、酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質等が挙げられる。

[0157] 酸化物系固体電解質としては、特に限定されず、例えば酸素(O)を含有し、かつリチウムイオン伝導性と電子絶縁性とを有するものを好適に用いることができる。酸化物系固体電解質としては、例えば、リン酸リチウム(Li_3PO_4)、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{N}_x$ 、 LiBO_2N_x 、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{Li}_3\text{VO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 2/3$)、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 等から選択された1種類以上を用いることができる。

[0158] 硫化物系固体電解質としては、特に限定されず、例えば硫黄(S)を含有し、かつリチウムイオン伝導性と電子絶縁性とを有するものを好適に用いることができる。硫化物系固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{Si}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiPO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{O}$

5、 $LiI-Li_3PO_4-P_2S_5$ 等から選択された1種類以上を用いることができる。

[0159] なお、無機固体電解質としては、上記以外のものを用いてよく、例えば、 Li_3N 、 LiI 、 $Li_3N-LiI-LiOH$ 等を用いてもよい。

有機固体電解質としては、イオン伝導性を示す高分子化合物であれば、特に限定されず、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、これらの共重合体などを用いることができる。また、有機固体電解質は、支持塩（リチウム塩）を含んでいてもよい。

[0160] なお、非水電解液に代わり固体電解質を用いて二次電池を構成することも可能である。固体電解質は高電位でも分解しないので、非水電解液で見られるような充電時の電解液の分解によるガス発生や熱暴走が無い場合、高い熱安定性を有している。そのため、本発明による正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池に用いた場合、より熱安定性の高い二次電池を得ることができる。

[0161] (電池の形状、構成)

以上のように説明してきた正極、負極、及び、非水電解質で構成される本実施形態の非水電解質二次電池の形状は、円筒型、積層型等、種々のものとすることができる。いずれの形状を採る場合であっても、正極および負極を、セパレータを介して積層させて電極体とし、得られた電極体に、非水電解液を含浸させ、正極集電体と外部に通ずる正極端子との間、および、負極集電体と外部に通ずる負極端子との間を、集電用リード等を用いて接続し、電池ケースに密閉して、非水電解質二次電池を完成させる。

[0162] なお、本実施形態に係る二次電池は非水電解質として非水電解液を用いた形態に限定されるものではなく、例えば固体の非水電解質を用いた二次電池、すなわち全固体電池とすることもできる。全固体電池とする場合、正極活物質以外の構成は必要に応じて変更することができる。なお、固体電解質を採用する場合、固体電解質がセパレータを兼ねていてもよい。

[0163] (非水電解質二次電池の特性)

本実施形態に係る非水電解質二次電池は、上述の正極活物質を正極材料として用いているため、電池容量、サイクル特性、熱安定性及び耐候性に優れる。しかも、従来のリチウムニッケル複合酸化物からなる正極活物質を用いた二次電池と比較しても、これらの特性においてより優れているといえる

[0164] (用途)

本実施形態に係る非水電解質二次電池は、上述のように、電池容量、サイクル特性、熱安定性及び耐候性に優れており、これらの特性が高いレベルで要求される小型携帯電子機器（ノート型パーソナルコンピュータや携帯電話など）の電源に好適に利用することができる。また、本発明の非水電解質二次電池は、熱安定性にも優れており、小型化および高出力化が可能であるばかりでなく、高価な保護回路を簡略することができるため、搭載スペースに制約を受ける輸送用機器の電源としても好適に利用することができる。

実施例

[0165] 以下に実施例を用いて本発明による金属複合水酸化物及び正極活物質の製造方法を説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

[0166] なお、以下の実施例および比較例では、特に断りがない限り、複合水酸化物粒子および正極活物質の作製には、和光純薬工業株式会社製試薬特級の各試料を使用した。また、核生成工程および粒子成長工程を通じて、反応水溶液のpH値は、pHコントローラ（日伸理化製、NPH-690D）により測定し、この測定値に基づき、水酸化ナトリウム水溶液の供給量を調整することで、各工程における反応水溶液のpH値の変動幅を±0.2の範囲に制御した。

[0167] [実施例1]

1. 金属複合水酸化物の製造

[第1及び第2の原料水溶液の調整]

第1の原料水溶液として、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸マンガンを用い、各金属元素のモル比がNi:Co:Mn=88:9:3となるように水に

溶解し、2 mol/Lの濃度の水溶液を調製した。また、第2の原料水溶液として、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸マンガンを、各金属元素のモル比がNi : Co : Mn = 45 : 10 : 45となるように水に溶解し、2 mol/Lの濃度の水溶液を調整した。

[0168] [第1の晶析工程]

まず、60L反応槽内に、水を14L入れて攪拌しながら、槽内温度を40℃に設定した。この際、反応槽内に窒素ガスを30分間流通させ、反応雰囲気、酸素濃度が2容量%以下の非酸化性雰囲気とした。続いて、反応槽内に、25質量%水酸化ナトリウム水溶液と25質量%アンモニア水を適量供給し、pH値が、液温25℃基準で12.5、アンモニウムイオン濃度が10g/Lとなるように調整することで反応前水溶液を形成した。

[0169] 次に、第1の原料水溶液と、25質量%水酸化ナトリウム水溶液と25質量%アンモニア水とを反応槽に同時に添加し、pH値が、液温25℃基準で12.5、アンモニウムイオン濃度が10g/L、反応温度が40℃に保ち、バッチ晶析法によって金属複合水酸化物を形成した。

[0170] [第2の晶析工程]

第1の晶析で得られたコア部を含むスラリー（反応水溶液）を、第1の晶析で用いたものとは別の60L反応槽（バッチ式晶析装置）に所定量を移液し、硫酸を加えて、pH値が、液温25℃基準で11.6となるように調整することで、シェル部晶析用の反応水溶液を形成した。pH値が所定の値（11.6）になったことを確認した後、第2の原料水溶液と25質量%水酸化ナトリウム水溶液と25質量%アンモニア水を反応槽に同時に添加し、バッチ晶析法によって、第1の晶析工程で得られた粒子（主に第1の粒子のコア部）の表面にシェル部を成長させた。

[0171] 晶析工程において、各工程で供給された金属元素量は、供給された全金属元素量に対して、第1の晶析工程：第2の晶析工程 = 75モル%：25モル%となるよう、第1及び第2の原料水溶液の供給量を調整した。

[0172] 2. 金属複合水酸化物の評価

[組成]

得られた金属複合水酸化物は、ICP発光分光分析装置（株式会社島津製作所製、ICPE-9000）を用いた分析により、一般式： $Ni_{0.773}Co_{0.092}Mn_{0.135}(OH)_2$ で表されることが確認された。

[0173] [平均粒径および粒度分布]

レーザー光回折散乱式粒度分析計（日機装株式会社製、マイクロトラックHRA）を用いて、金属複合水酸化物の平均粒径を測定するとともに、D10およびD90を測定し、粒度分布の広がりを示す指標である $[(D90 - D10) / MV]$ を算出した。結果を表1に示す。

[0174] [粒子構造]

金属複合水酸化物の一部を樹脂に埋め込み、収束イオンビーム加工によって断面観察可能な状態とした上で、STEM-EDX（日立ハイテクノロジーズ社製、HD-2300A）により観察した。この結果、観察可能な金属複合水酸化物のうち、断面の粒径が体積平均粒径（MV）（±10%）の範囲の金属複合水酸化物は、複数の一次粒子が凝集して形成された二次粒子を含み、その粒子表面から中心部への方向において、その二次粒子の半径に対して、85%の厚さの径を有するコア部と、その二次粒子の半径に対して、15%の厚さを有するシェル部からなるコア-シェル構造を有することが確認された。

[0175] 3. 正極活物質の製造

得られた金属複合水酸化物（前駆体）を、空気（酸素濃度：21容量%）気流中、120℃で12時間熱処理した（熱処理工程）。熱処理後の前駆体を、 Li/Me が1.01となるように、水酸化リチウムと十分に混合し、リチウム混合物を得た（混合工程）。混合には、シェーカーミキサ装置（ウィリー・エ・バックコーフェン（WAB）社製TURBULA Type T2C）を用いた。

[0176] 得られたリチウム混合物を、酸素（酸素濃度：100容量%）気流中、昇温速度を3℃/分として800℃まで昇温し、この温度で6時間保持するこ

とにより焼成し、その後、冷却速度を約4℃/分として室温まで冷却して、正極活物質を得た（焼成工程）。得られた正極活物質は、凝集または軽度の焼結が生じていた。このため、この正極活物質を解砕し、平均粒径および粒度分布を調整した（解砕工程）。

[0177] [組成]

ICP発光分光分析装置を用いた分析により、この正極活物質は、一般式： $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.14}\text{O}_2$ で表されることが確認された。

[0178] [粒子構造]

正極活物質の一部を樹脂に埋め込み、収束イオンビーム加工によって断面観察可能な状態とした上で、STEM-EDX（日立ハイテクノロジーズ社製、HD-2300A）により観察した。この結果、観察可能な正極活物質のうち、断面の粒径が体積平均粒径（MV）（±10%）の範囲の正極活物質は、複数の一次粒子が凝集して形成された二次粒子を含み、その粒子表面から中心部への方向において、その二次粒子の半径に対して、87%の厚さの径を有するコア部と、13%の厚さを有するシェル部からなるコア-シェル構造を有することが確認された。

[0179] [平均粒径および粒度分布]

レーザー光回折散乱式粒度分析計（日機装株式会社製、マイクロトラックHRA）を用いて、正極活物質の体積平均粒径（MV）を測定するとともに、D10およびD90を測定し、粒度分布の広がりを示す指標である $[(D90 - D10) / MV]$ を算出した。結果を表2に示す。

[0180] [比表面積およびタップ密度]

流動方式ガス吸着法比表面積測定装置（ユアサイオニクス株式会社製、マルチソープ）により比表面積を、タッピングマシン（株式会社蔵持科学器械製作所、KRS-406）によりタップ密度を、それぞれ測定した。結果を表2に示す。

[0181] 4. 二次電池の作製

上述のようにして得られた正極活物質：52.5mgと、アセチレンブラ

ック：15 mgと、PTEE：7.5 mgを混合し、100 MPaの圧力で、直径11 mm、厚さ100 μ mにプレス成形した後、真空乾燥機中、120°Cで12時間乾燥することにより、正極PEを作製した。

[0182] 次に、この正極PEを用いて2032型コイン型電池CBAを、露点が-80°Cに管理されたAr雰囲気グローブボックス内で作製した。この2032型コイン型電池CBAの負極NEには、直径17 mm、厚さ1 mmのリチウム金属を用い、電解液には、1 MのLiClO₄を支持電解質とするエチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の等量混合液（富山薬品工業株式会社製）を用いた。また、セパレータSEには、膜厚25 μ mのポリエチレン多孔膜を用いた。なお、2032型コイン型電池CBAは、ガスケットGAを有し、正極缶PCと負極缶NCとでコイン状の電池に組み立てられたものである。

[0183] [耐候性]

恒温恒湿槽（ヤマト科学社製、IW242）を用いて、正極活物質10 gを25°C×RH50%環境にて24時間保管し、カールフィッシャー滴定法により水分率を評価した。この結果、24時間保管後の水分率は0.08%であった。

[0184] 5. 電池評価

[初期充放電容量]

2032型コイン型電池を作製してから24時間程度放置し、開回路電圧OCV（Open Circuit Voltage）が安定した後、正極に対する電流密度を0.1 mA/cm²として、カットオフ電圧が4.3 Vとなるまで充電したときの容量を初期充電容量とし、1時間の休止後、カットオフ電圧が3.0 Vになるまで放電したときの放電容量を測定する充放電試験を行ない、初期放電容量を求めた。結果を表2に示す。なお、初期放電容量の測定には、マルチチャンネル電圧／電流発生器（株式会社アドバンテスト製、R6741A）を用いた。

[0185] [サイクル特性]

上述した充放電試験を繰り返し、初期放電容量に対する、500回目の放電容量を測定することで、500サイクル容量維持率を算出した。この結果、500サイクル容量維持率は、82.0%であることが確認された。

[0186] [熱安定性]

正極の熱安定性評価は、正極活物質を過充電状態とし、加熱することで放出される酸素量の定量により行った。上記2032型コイン型電池を作製し、カットオフ電圧4.5Vまで0.2CレートでCCCV充電（定電流一定電圧充電）した。その後、コイン型電池を解体し、短絡しないよう慎重に正極のみ取り出して、DMC（ジメチルカーボネート）で洗浄し、乾燥した。乾燥後の正極をおよそ2mg量りとり、ガスクロマトグラフ質量分析計（GCMS、島津製作所、QP-2010plus）を用いて、昇温速度10°C/minで室温から450°Cまで昇温した。キャリアガスにはヘリウムを用いた。加熱時に発生した酸素（ $m/z = 32$ ）の発生挙動を測定し、得られた最大酸素発生ピーク高さから酸素発生量の半定量を行い、これらを熱安定性の評価指標とした。なお、酸素発生量の半定量値は、純酸素ガスを標準試料としてGCMSに注入し、その測定結果から得た検量線を外挿して算出した。この結果、8.4wt%の酸素放出量が確認された。

[0187] (実施例2)

晶析工程において、各工程で供給された金属元素量は、供給された全金属元素量に対して、第1の晶析工程：第2の晶析工程＝65モル%：35モル%となるよう、第1及び第2の原料水溶液の供給量を調整したこと以外は、実施例1と同様にして、金属複合水酸化物、正極活物質および二次電池を得て、その評価を行った。この結果を表1および2に示す。

[0188] (実施例3)

晶析工程において、各工程で供給された金属元素量は、供給された全金属元素量に対して、第1の晶析工程：第2の晶析工程＝85モル%：15モル%となるよう、第1及び第2の原料水溶液の供給量を調整したこと以外は、実施例1と同様にして、金属複合水酸化物、正極活物質および二次電池を得

て、その評価を行った。この結果を表1および2に示す。

[0189] (実施例4)

第1の晶析工程(コア部形成)において、第1の原料水溶液に含まれる金属元素の原子数比(モル比)を $Ni : Co : Mn = 94 : 3 : 3$ に調整したこと以外は、実施例1と同様にして、金属複合水酸化物、正極活物質および二次電池を得て、その評価を行った。この結果を表1および2に示す。

[0190] (実施例5)

第1の晶析工程(コア部形成)において、第1の原料水溶液に含まれる金属元素の原子数比(モル比)を $Ni : Co : Mn = 70 : 15 : 15$ に調整したこと以外は、実施例1と同様にして、金属複合水酸化物、正極活物質および二次電池を得て、その評価を行った。この結果を表1および2に示す。

[0191] (実施例6)

第2の晶析工程(シェル部形成)において、第1の原料水溶液に含まれる金属元素の原子数比(モル比)を $Ni : Co : Mn = 55 : 25 : 20$ に調整したこと以外は、実施例1と同様にして、金属複合水酸化物、正極活物質および二次電池を得て、その評価を行った。この結果を表1および2に示す。

[0192] (実施例7)

実施例1と同様の金属複合水酸化物を用い、焼成工程において、焼成温度を $900^{\circ}C$ としたこと以外は、実施例1と同様にして、正極活物質および二次電池を得て、その評価を行った。この結果を表2に示す。

[0193] (実施例8)

実施例1と同様の金属複合水酸化物を用い、焼成工程において、焼成温度を $650^{\circ}C$ としたこと以外は、実施例1と同様にして、正極活物質および二次電池を得て、その評価を行った。この結果を表2に示す。

[0194] (比較例1)

晶析工程において、各工程で供給された金属元素量は、供給された全金属元素量に対して、第1の晶析工程：第2の晶析工程＝60モル%：40モル

%となるよう、第1及び第2の原料水溶液の供給量を調整したこと以外は、実施例1と同様にして、金属複合水酸化物、正極活物質および二次電池を得て、その評価を行った。この結果を表1、2に示す。

[0195] (比較例2)

晶析工程において、各工程で供給された金属元素量は、供給された全金属元素量に対して、第1の晶析工程：第2の晶析工程＝90モル%：10モル%となるよう、第1及び第2の原料水溶液の供給量を調整したこと以外は、実施例1と同様にして、金属複合水酸化物、正極活物質および二次電池を得て、その評価を行った。この結果を表1、2に示す。

[0196] (比較例3)

第1の晶析工程（コア部形成）において、第1の原料水溶液に含まれる金属元素の原子数比（モル比）をNi：Co：Mn＝97：2：1のに調整したこと以外は、実施例1と同様にして、金属複合水酸化物、正極活物質および二次電池を得て、その評価を行った。この結果を表1および2に示す。

[0197] (比較例4)

第1の晶析工程（コア部形成）において、第1の原料水溶液に含まれる金属元素の原子数比（モル比）をNi：Co：Mn＝38：31：31に調整し、第2の原料水溶液に含まれる金属元素の原子数比（モル比）をNi：Co：Mn＝40：20：40に調整したこと以外は、実施例1と同様にして、金属複合水酸化物、正極活物質および二次電池を得て、その評価を行った。この結果を表1および2に示す。

[0198] (比較例5)

第2の晶析工程（シェル部形成）において、第2の原料水溶液に含まれる金属元素の原子数比（モル比）をNi：Co：Mn＝60：10：30の比率に調整したこと以外は、実施例1と同様にして、金属複合水酸化物、正極活物質および二次電池を得て、その評価を行った。この結果を表1および2に示す。

[0199] (比較例6)

実施例 1 と同様の金属複合水酸化物を用い、焼成工程において、焼成温度を 920℃としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、金属複合水酸化物、正極活物質および二次電池を得て、その評価を行った。この結果を表 2 および図 3 に示す。

[0200] (比較例 7)

実施例 1 と同様の金属複合水酸化物を用い、焼成工程において、焼成温度を 630℃としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、正極活物質および二次電池を得て、その評価を行った。この結果を表 2 に示す。

[0201] (比較例 8)

晶析工程において、第 1 及び第 2 の原料水溶液を、それぞれの原料水溶液に含まれる金属元素の原子数比 (モル比) を $Ni : Co : Mn = 77 : 9 : 14$ とし、同様の金属元素の原子数比を有する原料水溶液で第 1 及び第 2 の晶析工程を実施した以外は、実施例 1 と同様にして、金属複合水酸化物、正極活物質および二次電池を得て、その評価を行った。この結果を表 1 および 2 に示す。

[0202] (比較例 9)

第 1 の晶析工程 (コア部形成) において pH を 12.0 とし、かつ、連続晶析法によって、得られる正極活物質の粒度分布をブロードとしたこと以外は、実施例 1 と同様にして、複合水酸化物粒子、正極活物質および二次電池を得て、その評価を行った。この結果を表 1 および 2 に示す。

[0203]

[表1]

	金属複合水酸化物(全体)										第1の粒子					
	組成			体積平均粒径 μm	(D90-D10)/Mv	コア部の組成			シェル部の組成			シェル部厚さ μm	シェル部厚さ/半径 %			
	Ni	Co	Mn			Ni	Co	Mn	Ni	Co	Mn					
	1-x-y	x	y	1-x ₁ -y ₁	x ₁	y ₁	1-x ₂ -y ₂	x ₂	y ₂							
実施例 1	0.77	0.09	0.14	-	0.88	0.09	0.03	0.45	0.1	0.45	0.49	15				
実施例 2	0.73	0.09	0.18	0.51	0.88	0.09	0.03	0.45	0.1	0.45	0.99	29				
実施例 3	0.82	0.09	0.09	0.47	0.88	0.09	0.03	0.45	0.1	0.45	0.38	12				
実施例 4	0.81	0.05	0.14	0.52	0.94	0.03	0.03	0.45	0.1	0.45	0.57	18				
実施例 5	0.64	0.14	0.22	0.47	0.70	0.15	0.15	0.45	0.1	0.45	0.55	16				
実施例 6	0.8	0.13	0.07	0.56	0.88	0.09	0.03	0.55	0.25	0.2	0.43	14				
比較例 1	0.71	0.09	0.20	0.47	0.88	0.09	0.03	0.45	0.1	0.45	1.47	46				
比較例 2	0.84	0.04	0.07	0.52	0.88	0.09	0.03	0.45	0.1	0.45	0.27	8				
比較例 3	0.84	0.02	0.12	0.48	0.97	0.02	0.01	0.45	0.1	0.45	0.54	17				
比較例 4	0.39	0.28	0.33	0.54	0.38	0.31	0.31	0.40	0.20	0.40	1.31	43				
比較例 5	0.80	0.13	0.07	0.47	0.88	0.09	0.03	0.6	0.1	0.3	0.44	14				
比較例 8	0.77	0.09	0.14	0.59	-	-	-	-	-	-	-	-				
比較例 9	0.77	0.09	0.14	0.99	0.88	0.09	0.03	0.45	0.1	0.45	0.85	15				

[0204]

[表2]

	焼成温度 °C	リチウム金属複合酸化物(全体)				第1の粒子		電池評価					
		Li/Me	体積 平均粒径 μm	(D90-D10) /Mv	比表面積 m ² /g	タップ密度 g/cm ³	シェル部 厚さ μm	シェル部 厚さ /半径 %	充電容量 mAh/g	放電容量 mAh/g	酸素 放出量 wt%	24時間 暴露後 水分率 wt%	500cycle 容量維持率 %
実施例 1	800	1.01	6.4	0.54	0.58	2.13	0.42	13	213.5	191.1	8.4	0.10	82.0
実施例 2	800	1.01	6.7	0.51	0.61	2.25	0.64	19	205.7	186.5	7.8	0.14	81.3
実施例 3	800	1.01	6.2	0.47	0.55	2.18	0.31	10	215.3	193.5	8.1	0.16	80.4
実施例 4	750	1.01	6.2	0.52	0.51	2.34	0.43	14	214.1	192.5	7.8	0.14	80.8
実施例 5	850	1.01	6.8	0.47	0.43	2.41	0.41	12	201.5	180.3	6.9	0.10	81.2
実施例 6	760	1.01	6.2	0.56	0.72	2.15	0.43	14	210.3	191.7	7.6	0.15	80.5
実施例 7*	900	1.01	6.3	0.47	0.58	2.36	0.35	11	215.6	188.8	8.0	0.16	80.2
実施例 8*	650	1.01	6.7	0.54	0.97	2.02	0.54	16	204.2	183.8	6.5	0.11	82.1
比較例 1	800	1.01	6.1	0.47	0.54	2.18	0.85	41	198.8	171.6	6.9	0.13	76.3
比較例 2	800	1.01	6.5	0.52	0.53	2.35	0.16	5	217.7	194.3	22.2	0.46	70.8
比較例 3	750	1.01	6.2	0.48	0.63	2.14	0.47	15	216.5	194.4	21.0	0.36	72.6
比較例 4	850	1.01	5.9	0.54	0.49	2.43	0.35	12	196.4	176.1	9.0	0.18	72.5
比較例 5	800	1.01	6.1	0.47	0.57	2.34	0.37	12	210.5	189.5	18.4	0.22	75.8
比較例 6*	920	1.01	6.7	0.48	0.38	2.46	0.2	6	212.6	190.1	17.2	0.58	76.3
比較例 7*	630	1.01	5.7	0.49	0.78	2.51	0.46	16	191.2	174.2	9.3	0.40	74.2
比較例 8	800	1.01	6.1	0.59	0.58	2.35	—	—	207.8	188.6	13.6	0.45	80.2
比較例 9	800	1.01	11.1	0.99	—	—	0.7	13	214.1	191.2	7.6	0.08	72.3

* 実施例 7、8、比較例 6、7は、実施例 1と同様の金属複合水酸化物を用いた。

[0205] (評価結果)

実施例で得られた金属複合水酸化物を前駆体として用いた正極活物質では、耐候性の指標となる24時間暴露後の水分率が少なく、評価用電池において、初期充放電容量が高く、熱安定性の指標となる酸素放出量が少なく、かつ、サイクル特性が良好であった。よって、実施例で得られた金属複合水酸化物を前駆体として用いた正極活物質では、二次電池における高い充放電容量、熱安定性、及びサイクル特性と、耐候性とを高いレベルで両立できることが示された。

[0206] 一方、比較例1で得られた金属複合水酸化物、及び正極活物質では、シェル部の厚みが、それぞれ30%、及び20%を超え、全体の組成において、ニッケル比率（リチウムを除く金属全体に対するモル比）がより低い実施例5（全体のニッケル比率：64モル%）と比較しても、初期充放電容量が低下していた。また、比較例2で得られた金属複合水酸化物、及び正極活物質では、シェル部の厚みが、それぞれ10%未満となり、熱安定性、耐候性及びサイクル特性が十分でなかった。

[0207] また、比較例3で得られた金属複合水酸化物、及び正極活物質では、コア部のニッケル比率が97モル%であり、熱安定性、及び耐候性が十分でなかった。また、比較例4で得られた金属複合水酸化物、及び正極活物質では、コア部のニッケル比率が40モル%未満であり、高い初期充放電容量が得られなかった。

[0208] また、比較例5で得られた金属複合水酸化物、及び正極活物質では、シェル部のニッケル比率が55モル%を超えるため、熱安定性、及び耐候性が十分でなく、初期充放電容量も、全体の組成においてニッケル比率がより低い実施例1（全体のニッケル比率：77モル%）と比較した場合、低下していた。

[0209] また、比較例6で得られた正極活物質は、焼成温度が900℃を超え、前駆体として同様の金属複合水酸化物を用いた実施例1の正極活物質と比較して、熱安定性、及び耐候性が十分でなかった。また、比較例7で得られた正極活物質は、焼成温度が650℃未満であり、前駆体として同様の金属複合

水酸化物を用いた実施例 1 の正極活物質と比較して、初期充放電容量が低下した。

[0210] また、比較例 8 で得られた正極活物質は、実施例 1 の正極活物質と全体の組成は同様であるが、コアシェル構造を有さず、粒子内部で均一な組成を有するため、実施例 1 の正極活物質と比較して、熱安定性、耐候性が低く、また、初期充放電容量、及び、サイクル特性も低かった。

[0211] また、比較例 9 で得られた正極活物質は、コアシェル構造を有するものの、 $[(D90 - D10) / MV]$ が 0.80 以上であるため、実施例 1 の正極活物質と比較して、サイクル特性が低下した。

[0212] なお、本発明の技術範囲は、上述の実施形態などで説明した態様に限定されるものではない。上述の実施形態などで説明した要件の 1 つ以上は、省略されることがある。また、上述の実施形態などで説明した要件は、適宜組み合わせることができる。また、法令で許容される限りにおいて、日本特許出願である特願 2018-029557、及び本明細書で引用した全ての文献の内容を援用して本文の記載の一部とする。

符号の説明

- [0213] 10…金属複合水酸化物
11…第 1 の粒子
11a…コア部
11b…シェル部
C…中心部
t…シェル部の厚さ
 R_{11} …第 1 の粒子の半径
 R_{11a} …コア部の半径
CBA…コイン型電池
PC…正極缶
NC…負極缶
GA…ガスケット

P E …正極

N E …負極

S E …セパレータ

請求の範囲

[請求項1] 一般式 (1) : $Ni_{1-x-y}Co_xMn_yM_z(OH)_{2+\alpha}$ (ただし、 $0.02 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ 、 $-0.5 \leq \alpha \leq 0.5$ 、Mは、Mg、Ca、Al、Si、Fe、Cr、V、Mo、W、Nb、Ti及びZrから選ばれる少なくとも1種の元素) で表わされる金属複合水酸化物であって、

レーザー回折散乱法による粒度分布において、D90およびD10と、体積平均粒径(MV)とによって算出される粒径のばらつき指数を示す $[(D90 - D10) / MV]$ が、0.80未満であり、

粒子内部にコア部、及び、前記コア部の周りに形成されたシェル部を有する第1の粒子からなり、

前記コア部の組成が、一般式 (2) : $Ni_{1-x_1-y_1}Co_{x_1}Mn_{y_1}M_{z_1}(OH)_{2+\alpha_1}$ (ただし、 $0.4 < (1 - x_1 - y_1) \leq 0.96$ 、 $0 \leq z_1 \leq 0.05$ 、 $-0.5 \leq \alpha_1 \leq 0.5$ を満たす。) で表わされ、

前記シェル部の組成が、一般式 (3) : $Ni_{1-x_2-y_2}Co_{x_2}Mn_{y_2}M_{z_2}(OH)_{2+\alpha_2}$ (ただし、 $(1 - x_1 - y_1) / (1 - x_2 - y_2) > 1.0$ 、 $0 < (1 - x_2 - y_2) < 0.6$ 、 $0 \leq z_2 \leq 0.05$ 、 $-0.5 \leq \alpha_2 \leq 0.5$ を満たす。) で表わされ、

前記金属複合水酸化物の体積平均粒径(MV)に対して±10%の範囲の粒径を有する前記第1の粒子は、前記シェル部が、粒子の表面から中心部への方向において、その第1の粒子の半径に対して10%以上40%以下の厚さを有する、金属複合水酸化物。

[請求項2] 体積平均粒径(MV)が、5 μm以上20 μm以下である、請求項1に記載の金属複合水酸化物。

[請求項3] 前記元素Mは、前記第1の粒子の内部、及び／又は、表面に均一に存在する、請求項1または請求項2に記載の金属複合水酸化物。

[請求項4] 粒子の内部にコア部、及び、前記コア部の周りに形成されたシェル

部を有する第1の粒子からなり、一般式(1)： $Ni_{1-x-y}Co_xMn_yM_z(OH)_{2+\alpha}$ （ただし、 $0.02 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ 、 $-0.5 \leq \alpha \leq 0.5$ を満たし、Mは、Mg、Ca、Al、Si、Fe、Cr、V、Mo、W、Nb、Ti及びZrから選ばれる少なくとも1種の元素である。）で表わされる金属複合水酸化物の製造方法であって、

ニッケルと、コバルト、マンガン、及び前記元素Mの少なくとも一つと、を含む第1の原料水溶液を供給し、反応水溶液を液温25℃基準でpH値が11.5以上13.5以下となるように調整して晶析を行い、一般式(2)： $Ni_{1-x_1-y_1}Co_{x_1}Mn_{y_1}M_{z_1}(OH)_{2+\alpha_1}$ （ただし、 $0.4 < (1-x_1-y_1) \leq 0.96$ 、 $0 \leq z_1 \leq 0.05$ 、 $-0.5 \leq \alpha_1 \leq 0.5$ を満たす。）で表わされるコア部を形成する第1の晶析工程と、

液温25℃基準でpH値が10.5以上12.0以下、かつ、前記第1の晶析工程におけるpH値より低くなるように調整した前記コア部を含む反応水溶液に、前記第1の原料水溶液よりもニッケルの含有量が少ない第2の原料水溶液を供給し、前記コア部の周囲に、一般式(3)： $Ni_{1-x_2-y_2}Co_{x_2}Mn_{y_2}M_{z_2}(OH)_{2+\alpha_2}$ （ただし、 $(1-x_1-y_1) / (1-x_2-y_2) > 1.0$ 、 $0 < (1-x_2-y_2) < 0.6$ 、 $0 \leq z_2 \leq 0.05$ 、 $-0.5 \leq \alpha_2 \leq 0.5$ を満たす。）で表される前記シェル部を形成する、第2の晶析工程と、を備え、

前記第1の晶析工程及び前記第2の晶析工程は、バッチ晶析法で行い、かつ、

前記体積平均粒径(MV)に対して±10%の範囲の粒径を有する前記第1の粒子において、前記シェル部が、前記第1の粒子の表面から中心部への方向において、その第1の粒子の半径に対して10%以上40%以下の厚さを有するように、前記第1の原料水溶液及び前記

第2の原料水溶液の供給量を調整して行う、金属複合水酸化物の製造方法。

[請求項5]

一般式(4) : $Li_{1+a}Ni_{1-x-y}Co_xMn_yM_zO_{2+\beta}$ (ただし、 $-0.05 \leq a \leq 0.50$ 、 $0.02 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ 、 $-0.5 \leq \beta \leq 0.5$ 、Mは、Mg、Ca、Al、Si、Fe、Cr、V、Mo、W、Nb、Ti及びZrから選ばれる少なくとも1種の元素)で表わされるリチウム金属複合酸化物を含む非水電解質二次電池用正極活物質であって、

レーザー回折散乱法による粒度分布において、D90およびD10と、上記体積平均粒径(MV)とによって算出される粒径のばらつき指数を示す $[(D90 - D10) / MV]$ が、0.80未満であり、

前記リチウム金属複合酸化物は、粒子内部にコア部、及び、前記コア部の周りに形成されたシェル部を有する第2の粒子からなり、

前記第2の粒子は、前記コア部の組成が、一般式(5) : $Li_{1+a}Ni_{1-x_1-y_1}Co_{x_1}Mn_{y_1}M_{z_1}O_{2+\beta_1}$ (ただし、 $-0.05 \leq a \leq 0.50$ 、 $0.4 < (1 - x_1 - y_1) \leq 0.96$ 、 $0 \leq z_1 \leq 0.05$ 、 $-0.5 \leq \beta_1 \leq 0.5$ を満たす。)で表わされ、

前記シェル部の組成が、一般式(6) : $Li_{1+a}Ni_{1-x_2-y_2}Co_{x_2}Mn_{y_2}M_{z_2}O_{2+\beta_2}$ (ただし、 $-0.05 \leq a \leq 0.50$ 、 $(1 - x_1 - y_1) / (1 - x_2 - y_2) > 1.0$ 、 $0 < (1 - x_2 - y_2) < 0.5$ 、 $0 \leq z_2 \leq 0.05$ 、 $-0.5 \leq \beta_2 \leq 0.5$ を満たす。)で表わされ、

前記体積平均粒径(MV)に対して±10%の範囲の粒径を有する前記第2の粒子は、前記シェル部が前記第2の粒子の表面から中心部への方向において、その第2の粒子の半径に対して10%以上40%以下の厚さを有する、非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項6]

レーザー回折散乱法による粒度分布において、体積平均粒径(MV)が、5 μm以上20 μm以下であり、かつ、タップ密度が2.0 g

／ cm^3 以上である、請求項5に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

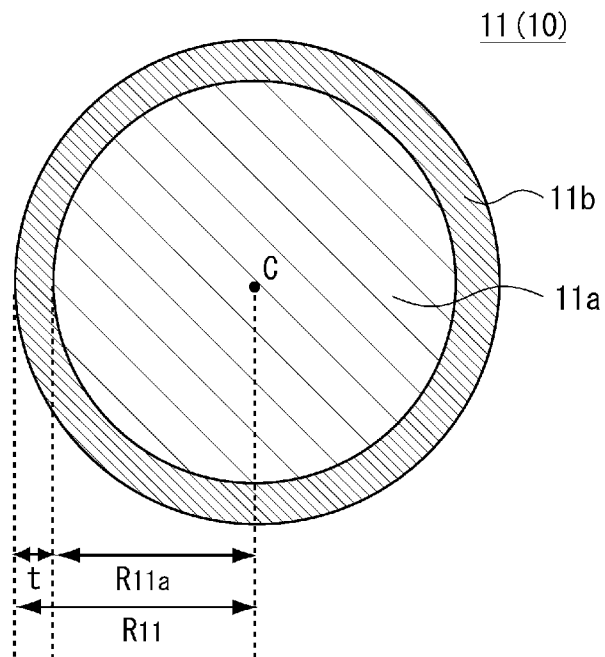
[請求項7] 前記元素Mは、前記リチウム金属複合酸化物の内部に均一に分布する、及び／又は、該リチウム金属複合酸化物の表面の少なくとも一部を被覆する、請求項5または請求項6に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

[請求項8] 請求項1～請求項3のいずれか一項に記載の金属複合水酸化物とリチウム化合物とを混合して、リチウム混合物を得る混合工程と、
前記リチウム混合物を、酸化性雰囲気中、 650°C 以上 900°C 以下で焼成する焼成工程を備える、非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

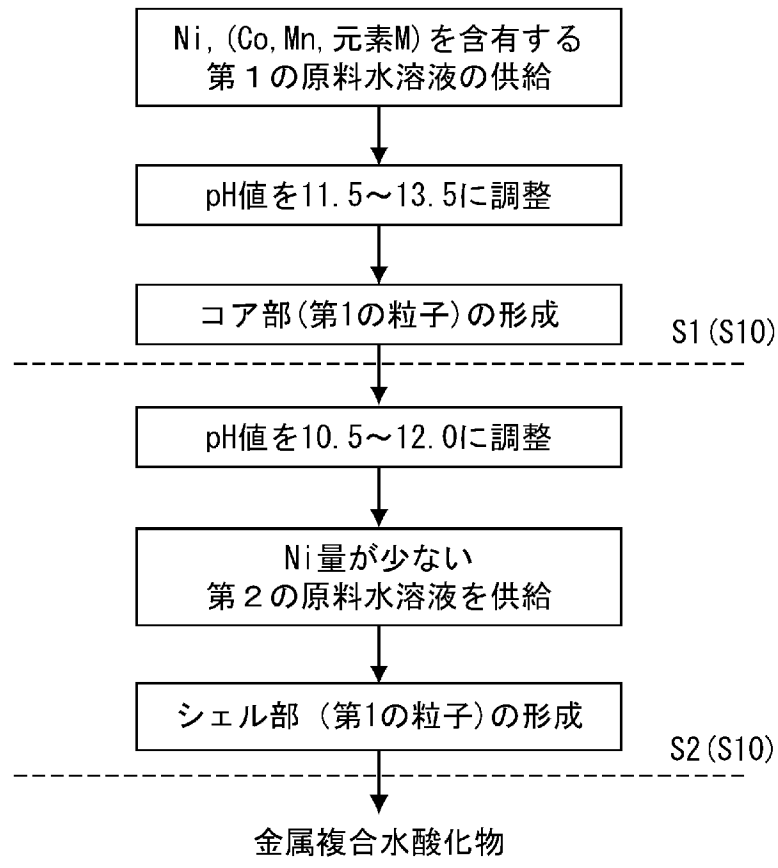
[請求項9] 請求項1～3のいずれか一項に記載の金属複合水酸化物を熱処理する熱処理工程と、
前記熱処理後に得られた金属複合水酸化物および金属複合酸化物の少なくとも一方と、リチウム化合物とを混合して、リチウム混合物を得る混合工程と、
前記リチウム混合物を、酸化性雰囲気中、 650°C 以上 900°C 以下で焼成する焼成工程を備える、非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項10] 請求項5～請求項7のいずれか一項に記載の正極活物質を用いた正極と、負極と、非水電解質とを備える、非水電解質二次電池。

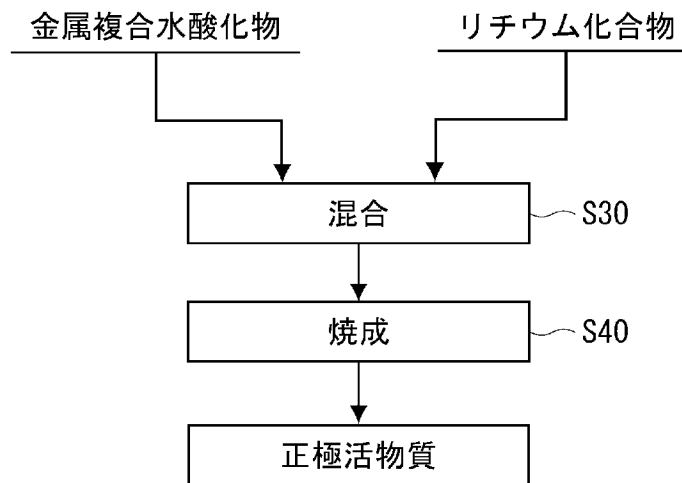
[図1]



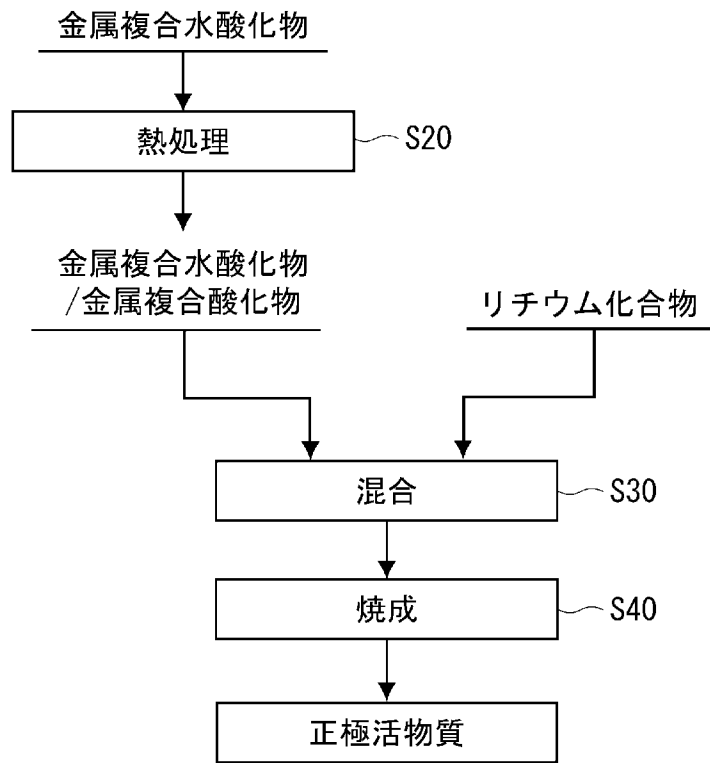
[図2]



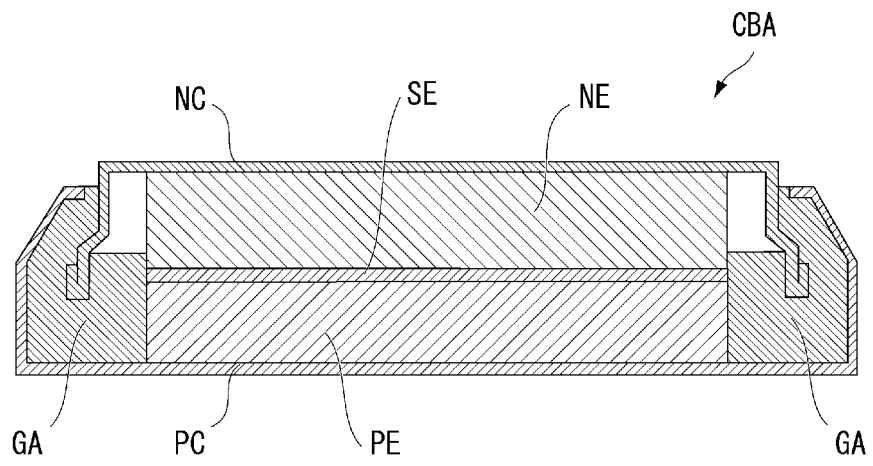
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/006394

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C01G53/00 (2006.01) i, H01M4/36 (2006.01) i, H01M4/505 (2010.01) i, H01M4/525 (2010.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C01G53/00, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/525

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-154916 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 07 September 2017, paragraphs [0034], [0035], [0087], [0088], [0091]-[0094], [0098], [0099] (Family: none)	1-10
X	JP 2012-256435 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 27 December 2012, paragraphs [0051], [0061], [0173], [0176]-[0199], [0205] (Family: none)	1-10
X	JP 2017-210395 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 30 November 2017, paragraphs [0089], [0091], [0092], [0095]-[0101], [0108], [0109] (Family: none)	1-10

<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 10 May 2019 (10.05.2019)	Date of mailing of the international search report 21 May 2019 (21.05.2019)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01G53/00(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01G53/00, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/525

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2017-154916 A (住友金属鉱山株式会社) 2017.09.07, [0034], [0035], [0087], [0088], [0091]-[0094], [0098], [0099] (ファミリーなし)	1-10
X	JP 2012-256435 A (住友金属鉱山株式会社) 2012.12.27, [0051], [0061], [0173], [0176]-[0199], [0205] (ファミリーなし)	1-10
X	JP 2017-210395 A (住友金属鉱山株式会社) 2017.11.30, [0089], [0091], [0092], [0095]-[0101], [0108], [0109] (ファミリーなし)	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

10.05.2019

国際調査報告の発送日

21.05.2019

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

西山 義之

4G

3129

電話番号 03-3581-1101 内線 3416