

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6876600号
(P6876600)

(45) 発行日 令和3年5月26日(2021.5.26)

(24) 登録日 令和3年4月28日(2021.4.28)

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

請求項の数 4 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2017-247645 (P2017-247645)	(73) 特許権者	000183303
(22) 出願日	平成29年12月25日(2017.12.25)		住友金属鉱山株式会社
(62) 分割の表示	特願2014-69643 (P2014-69643) の分割		東京都港区新橋5丁目11番3号
原出願日	平成26年3月28日(2014.3.28)	(74) 代理人	100107836
(65) 公開番号	特開2018-85339 (P2018-85339A)		弁理士 西 和哉
(43) 公開日	平成30年5月31日(2018.5.31)	(74) 代理人	100185018
審査請求日	平成29年12月25日(2017.12.25)		弁理士 宇佐美 亜矢
審判番号	不服2019-10485 (P2019-10485/J1)	(72) 発明者	中山 朋子
審判請求日	令和1年8月7日(2019.8.7)		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
		(72) 発明者	戸屋 広将
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用正極活物質の前駆体とその製造方法、及び非水電解質二次電池用正極活物質とその製造方法

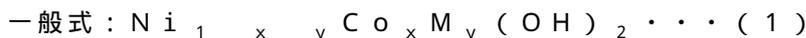
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

中空構造もしくは多孔質構造を有する非水電解質二次電池用正極活物質の前駆体であって、下記一般式(1)で表され、粒子内部に空隙構造を有するニッケル複合水酸化物粒子からなり、硫酸根及びナトリウムを含み、硫酸根含有量が0.4質量%以下、ナトリウム含有量が0.017質量%以下であり、

前記ニッケル複合水酸化物粒子は、断面観察において計測される空隙率が15%以上である、

非水電解質二次電池用正極活物質の前駆体。



(式中、Mは、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Zr、MoおよびWから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 $0 < x \leq 0.20$ 、 $0 < y \leq 0.07$ である。)

【請求項2】

塩素含有量が0.1質量%以下である請求項1に記載の非水電解質二次電池用正極活物質の前駆体。

【請求項3】

下記の一般式(2)で表され、中空構造または多孔質構造を有するリチウムニッケル複合酸化物からなり、硫酸根及びナトリウムを含み、硫酸根含有量が0.20質量%以下、Na含有量が0.015質量%以下であり、

前記リチウムニッケル複合酸化物は、断面観察において計測される空隙率が15%以上

である、

非水電解質二次電池用正極活物質。

一般式： $Li_a Ni_{1-x-y} Co_x M_y O_2 \dots (2)$

(式中、Mは、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Zr、MoおよびWから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、aは0.85 ≤ a ≤ 1.05であり、0 < x ≤ 0.20、0 < y ≤ 0.07である。)

【請求項4】

塩素含有量が0.05質量%以下である、請求項3に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は非水電解質二次電池用正極活物質の前駆体とその製造方法、及び非水電解質二次電池用正極活物質とその製造方法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機器の普及にともない、高いエネルギー密度を有する小型、軽量の二次電池の開発が強く望まれている。このようなものとしてリチウム、リチウム合金、金属酸化物あるいはカーボンを負極として用いるリチウムイオン二次電池があり、研究開発が盛んに行われている。

20

【0003】

リチウム複合酸化物、特に合成が比較的容易なリチウムコバルト複合酸化物($LiCoO_2$)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、高エネルギー密度を有する電池として期待され、実用化が進んでいる。リチウムコバルト複合酸化物を用いた電池では、優れた初期容量特性やサイクル特性を得るための開発はこれまで数多く行われてきており、すでにさまざまな成果が得られている。

【0004】

しかし、リチウムコバルト複合酸化物は、原料に希産で高価なコバルト化合物を用いるため、活物質さらには電池のコストアップの原因となる。活物質のコストを下げ、より安価なリチウムイオン二次電池の製造が可能となることは、現在普及している携帯機器の軽量、小型化において工業的に大きな意義を持ち、コバルト化合物を代替するより安価な活物質材料が望まれている。

30

【0005】

リチウムイオン二次電池用正極活物質の新たな材料としては、コバルトよりも安価なマンガンを用いたリチウムマンガン複合酸化物($LiMn_2O_4$)や、ニッケルを用いたリチウムニッケル複合酸化物($LiNiO_2$)を挙げることができる。

リチウムマンガン複合酸化物は原料が安価である上、熱安定性に優れるため、リチウムコバルト複合酸化物の有力な代替材料であるといえるが、理論容量が $LiCoO_2$ のおよそ半分程度しかないため、年々高まるリチウムイオン二次電池の高容量化の要求に応えるのが難しいという欠点を持つ。

40

【0006】

一方、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示すため、電解液の酸化による分解が問題になりやすく、より高容量が期待でき、コバルト系と同様に高い電池電圧を示すことから、開発が盛んに行われている。しかし、リチウムニッケル複合酸化物は、リチウム以外の金属として、純粋にニッケルのみで合成した材料を正極活物質に用いてリチウムイオン二次電池を作製した場合、コバルト系に比べサイクル特性が劣り、また、高温環境下で使用されたり保存されたりした場合に比較的電池性能を損ないやすいという欠点を有している。

【0007】

このような欠点を解決するために、ニッケルの一部をコバルト等で置換したリチウムニ

50

ニッケル複合酸化物も提案されている。例えば、特許文献1では、リチウムイオン二次電池の自己放電特性やサイクル特性を向上させることを目的として、 $Li_x Ni_a Co_b M_c O_2$ ($0.8 < x < 1.2$ 、 $0.01 < a < 0.99$ 、 $0.01 < b < 0.99$ 、 $0.01 < c < 0.3$ 、 $0.8 < a + b + c < 1.2$ 、MはAl、V、Mn、Fe、Cu及びZnから選ばれる少なくとも1種の元素)で表されるリチウム含有複合酸化物が提案され、また、特許文献2では、高温環境下での保存や使用に際して良好な電池性能を維持することのできる正極活物質として、 $Li_w Ni_x Co_y B_z O_2$ ($0.05 < w < 1.10$ 、 $0.5 < x < 0.995$ 、 $0.005 < z < 0.20$ 、 $x + y + z = 1$)で表されるリチウム含有複合酸化物が提案されている。そして、これらのリチウム含有複合酸化物は、従来のリチウムコバルト複合酸化物に比べて充電容量、放電容量ともに高く、サイクル特性も改善されることが記載されている。

10

【0008】

また、リチウムニッケル複合酸化物のより高出力化を図るため、リチウムニッケル複合酸化物粒子の粒子構造を制御し、比表面積を大きくすることが提案されている。例えば、特許文献3では、一般式： $Li_t Ni_{1-x-y} Co_x M_y O_2$ (式中、 $0.95 < t < 1.15$ 、 $0 < x < 0.22$ 、 $0 < y < 0.15$ 、 $x + y < 0.3$ 、Mは、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Zr、Nb、MoおよびWからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示す)で表されるリチウムニッケル複合酸化物からなり、平均粒径が2~8 μm であり、粒度分布の広がりを示す指標である〔(d90 - d10) / 平均粒径〕が0.65以下であって、反応面積の大きさを示す指標である〔比表面積 × 平均粒径〕が5.5以上である非水系電解質二次電池用正極活物質が提案されている。そして、この非水系電解質二次電池用正極活物質は、中空構造を有し、小粒径で粒径が均一でありかつ比表面積が大きいリチウムニッケル複合酸化物粒子からなるため、サイクル特性に優れ、高出力を有することが記載されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開平8 - 213015号公報

【特許文献2】特開平8 - 045509号公報

【特許文献3】国際公開第2012 / 131779号

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、従来の製造方法によって得られたリチウムニッケル複合酸化物では、1回目の充放電に限り、充電容量に比べて放電容量が小さく、両者の差で定義される、いわゆる不可逆容量がコバルト系複合酸化物に比べてかなり大きくなり、クーロン効率が低いという問題がある。

【0011】

不可逆容量が大きくなる原因の一つとして、従来のリチウムニッケル複合酸化物では、原料由来の硫酸根(SO_4^{2-})や塩素などの充放電反応に寄与しない不純物を含むことが挙げられる。これらの不純物は、充放電反応に寄与しないため、電池を構成する際、正極材料の不可逆容量に相当する分、負極材料を余計に電池に使用せざるを得ず、その結果、電池全体としての重量当たりおよび体積当たりの容量が小さくなるうえ、不可逆容量として負極に余分なりチウムが蓄積され、安全性の面からも問題となっている。

40

【0012】

さらに、不純物として残留する塩素は、焼成工程で揮発し、焼成炉および周辺設備を腐食し、電池の短絡につながる製品への金属異物のコンタミを生じる可能性があり、できる限り低くすることが求められる。

【0013】

また、特許文献3に開示される非水系電解質二次電池用正極活物質では、粒径分布や比

50

表面積を制御することにより、放電容量が高く、サイクル特性も改善されているが、その製造工程において、粒子の核を生成する核生成工程と、生成した核を成長させる粒子成長工程と、を含むニッケル複合水酸化物の中和晶析を行っており、該粒子成長工程は、比較的低いpH値で晶析を行うため、硫酸根や塩素など不純物が残留しやすくなるという問題がある。また、核生成工程では微細な粒子が晶析するため、その後の粒子成長工程において、粒子成長をさせても、高い緻密性が得られず、不純物が粒子内部に残留しやすくなる。

【0014】

本発明の目的は、上記従来技術の問題点に鑑み、不純物量が低減され、高容量であり、不可逆容量が小さく、クーロン効率および反応抵抗に優れた非水系電解質二次電池を得ることが可能な正極活物質の前駆体とその製造方法及び非水系電解質二次電池用正極活物質とその製造方法を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

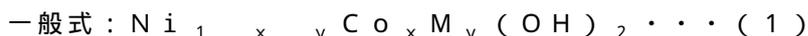
【0015】

本発明者は、上記課題を解決するため、不純物量の低減に関して研究を深めた結果、特定の組成と構造を有するニッケル複合水酸化物を炭酸塩水溶液で水洗することで、不純物の少ないニッケル複合水酸化物を得ることができ、該ニッケル複合水酸化物から製造したりチウムニッケル複合酸化物を正極材料として用いることで、上記クーロン効率の低下等の問題を回避しつつ、優れた電池特性を示す非水系電解質二次電池を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【0018】

本発明の第1の態様によれば、中空構造もしくは多孔質構造を有する非水電解質二次電池用正極活物質の前駆体であって、下記一般式(1)で表され、粒子内部に空隙構造を有するニッケル複合水酸化物粒子からなり、硫酸根及びナトリウムを含み、硫酸根含有量が0.4質量%以下、ナトリウム含有量が0.017質量%以下であり、ニッケル複合水酸化物粒子は、断面観察において計測される空隙率が15%以上である、非水電解質二次電池用正極活物質の前駆体が提供される。



(式中、Mは、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Zr、MoおよびWから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 $0 < x \leq 0.20$ 、 $0 < y \leq 0.07$ である。)

30

【0019】

また、上記正極活物質の前駆体は、塩素含有量が0.1質量%以下であることが好ましい。

【0022】

本発明の第2の態様によれば、下記の一般式(2)で表され、中空構造または多孔質構造を有するリチウムニッケル複合酸化物からなり、硫酸根及びナトリウムを含み、硫酸根含有量が0.20質量%以下、Na含有量が0.015質量%以下であり、ニッケル複合水酸化物粒子は、断面観察において計測される空隙率が15%以上である、非水電解質二次電池用正極活物質が提供される。



(式中、Mは、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Zr、MoおよびWから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、aは0.85 \leq a \leq 1.05であり、 $0 < x \leq 0.20$ 、 $0 < y \leq 0.07$ である。)

40

【0023】

また、上記正極活物質は、塩素含有量が0.05質量%以下であることが好ましい。

【発明の効果】

【0024】

本発明により、残留不純物量が少なく、高容量であり、不可逆容量が小さく、クーロン効率および反応抵抗に優れた非水系電解質二次電池用正極活物質を得ることが可能な前駆体とその製造方法が提供される。また、本発明の製造方法は、容易で生産性が高く、焼成

50

炉および周辺設備等を腐食させる不純物量が少ないため、製造設備に与える損傷を低減できるものである。

さらに、本発明の前駆体を用いた正極活物質の製造方法は、高容量であり、不可逆容量が小さく、クーロン効率および反応抵抗に優れた非水系電解質二次電池用正極活物質を容易に得ることを可能とするものであり、その工業的価値は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】図1は、電池評価に用いたコイン電池の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

以下、本発明の非水電解質二次電池用正極活物質の前駆体とその製造方法及びその前駆体を用いた非水電解質二次電池用正極活物質とその製造方法を詳細に説明する。なお、以下で説明する実施形態は例示に過ぎず、本発明は、下記実施形態をはじめとして、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。

【0027】

1. 非水電解質二次電池用正極活物質の前駆体の製造方法

(1) ニッケル複合水酸化物粒子の組成

本発明の非水電解質二次電池用正極活物質の前駆体（以下、単に「前駆体」ともいう）の製造方法は、下記一般式（1）で表され、粒子内部に空隙構造を有することにより、中空構造または多孔質構造を有する正極活物質を得ることのできるニッケル複合水酸化物粒子を、炭酸塩濃度が0.1 mol/L以上の炭酸塩水溶液で洗浄することを特徴とする。

一般式： $Ni_{1-x-y}Co_xM_y(OH)_2 \cdots (1)$

（式中、Mは、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Zr、MoおよびWから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 $0 < x \leq 0.20$ 、 $0 < y \leq 0.07$ である。）

【0028】

ニッケル複合水酸化物粒子中のコバルトの含有量を示すxは、 $0 < x \leq 0.20$ であり、好ましくは $0.03 \leq x \leq 0.20$ 、より好ましくは $0.10 \leq x \leq 0.20$ である。コバルトの含有量が上記範囲であるニッケル複合水酸化物粒子を正極活物質の前駆体として用いることにより、優れた放電容量、サイクル特性、熱安定性を有する二次電池が得られる。

【0029】

また、ニッケル複合水酸化物粒子中のMg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Zr、MoおよびWから選ばれる少なくとも1種の元素Mの含有量を示すyは、 $0 < y \leq 0.07$ であり、好ましくは、 $0.01 \leq y \leq 0.05$ である。Mの含有量が上記範囲であるニッケル複合水酸化物粒子を正極活物質の前駆体として用いることにより、優れたサイクル特性、熱安定性を有する二次電池が得られる。

【0030】

なお、ニッケル複合水酸化物粒子（前駆体）中のニッケル、コバルト及び元素Mの組成比は、後述するリチウムニッケル複合水酸化物粒子（正極活物質）中においても維持される。

【0031】

(2) ニッケル複合水酸化物粒子の内部構造

本発明に用いられるニッケル複合水酸化物粒子（以下、単に「複合水酸化物粒子」ともいう）は、粒子内部に空隙構造を有することにより、中空構造または多孔質構造を有するリチウムニッケル複合水酸化物粒子（以下、単に「複合水酸化物粒子」ともいう。）を得ることができる。中空構造または多孔質構造を有する複合水酸化物粒子からなる正極活物質は、電解液との接触面積が増加するため、出力特性に優れる。

【0032】

ここで、「粒子内部に空隙構造を有する複合水酸化物粒子」とは、二次粒子を構成する一次粒子の間に空隙を多く含む構造を有する粒子をいい、焼成工程後に、中空構造または

10

20

30

40

50

多孔質構造を有する正極活物質を得ることができる複合水酸化物粒子をいう。例えば、特許文献3に開示されるような、粒子の中心部が微細な空隙を多数含む低密度部からなり、外殻部が中心部より緻密な高密度部からなる構造を有する複合水酸化物粒子などが挙げられる。また、粒子中に空間、あるいは微細な空隙を多数含む低密度部が複数存在してもよく、複合水酸化物粒子全体が一次粒子間に空隙を多く含む構造であってもよい。一方、正極活物質の「中空構造または多孔質構造」とは、粒子の中心部の空間からなる中空部とその外側の外殻部で構成される構造、または粒子中の空隙が粒子全体にわたって分散している構造をいう。

上記空隙構造、中空構造または多孔質構造は、複合水酸化物粒子/複合酸化物粒子の走査型電子顕微鏡を用いた断面観察により確認される。

10

【0033】

また、上記空隙構造、中空構造または多孔質構造を有する複合水酸化物粒子/複合酸化物粒子は、該粒子の断面観察において計測される空隙率が5%以上であり、15%以上であることが好ましく、15~85%であることがより好ましい。これにより、得られる正極活物質のかさ密度を低下させ過ぎることなく、正極活物質の電解液との接触面積を十分なものとすることができる。

ここで、空隙率は、複合水酸化物粒子/複合酸化物粒子の任意断面を、走査型電子顕微鏡を用いて観察し、画像解析することによって測定できる。例えば、複数の複合水酸化物粒子/複合酸化物粒子を樹脂などに埋め込み、クロスセクションポリリッシャ加工などにより該粒子の断面観察が可能な状態とした後、画像解析ソフト:WinRoof 6.1.1等により、上記二次粒子中の空隙部(中空構造の中空部もしくは多孔質構造の空隙部)を黒として測定し、二次粒子輪郭内の緻密部(中空構造の外殻部や空隙構造/多孔質構造を形成する一次粒子断面)を白として測定し、任意の20個以上の粒子に対して、[黒部分/(黒部分+白部分)]の面積を計算することで空隙率を求めることができる。

20

【0034】

(3) ニッケル複合水酸化物粒子の製造方法

本発明に用いられるニッケル複合水酸化物粒子を製造する方法としては、上記式(1)を満たし、かつ空隙構造を有する複合水酸化物粒子が得られれば特に限定されず、従来公知の方法を用いることができる。

【0035】

30

例えば、加温した反応槽中に、ニッケル及びコバルト並びに必要なに応じて元素MとしてMg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Zr、MoおよびWからから選ばれる少なくとも1種の元素Mを含む金属化合物の混合水溶液と、必要なに応じてアンモニウムイオン供給体を含む水溶液とを供給し、その際、反応溶液をアルカリ性に保持するのに十分な量のアルカリ金属水酸化物の水溶液を適宜供給して、中和晶析する方法が挙げられる。また、元素Mは、中和晶析によって得られたニッケル複合水酸化物粒子の粒子表面に元素Mの化合物を付着させることで添加してもよい。

【0036】

また、中和晶析する際、反応溶液のpH値を制御することにより、核を生成させる核生成工程と前記生成された核を成長させる粒子成長工程とに分離して行うことが好ましい。これにより、一次粒子が凝集した二次粒子からなり、空隙構造を有するニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子が得られる。

40

ここで、核生成工程と粒子成長工程とを分離して行うとは、従来の連続晶析法のように、核生成反応と粒子成長反応とが同じ層内で同時期に進行するのではなく、主として核生成反応(核生成工程)が生じる時期と、主として粒子成長反応(粒子成長工程)が生じる時期とが明確に分離されていることをいう。

【0037】

核生成工程におけるpH値を、液温25℃基準で11.5~13.2となるように制御し、また、粒子成長工程におけるpH値を、液温25℃基準で9.5~12.0、かつ核生成工程のpH値より低い値となるように制御することが、粒径の均一性、安定性等の観

50

点から好ましく、粒子成長工程におけるpH値を核生成工程のpH値より0.5以上低い値となるように制御することがより好ましい。

【0038】

また、核生成工程及び粒子成長工程における雰囲気は、核を安定して生成させるため、少なくとも核生成工程における雰囲気を大気雰囲気より酸素濃度が低い雰囲気とすることが好ましい。

【0039】

さらに、反応溶液中のアンモニウムイオン濃度を調整することにより、得られる正極活物質の粒子構造を制御することもできる。

例えば、核生成工程においてアンモニウムイオン濃度を0.1g/L以下とすることで、微細一次粒子からなり微細な空隙を多数含む核(中心部)が形成され、その後、pHが核生成工程より低い粒子成長工程において、該中心部の外側に該微細一次粒子よりも大きな板状一次粒子からなる外殻部を有する粒子構造を形成することができる。このような粒子構造を有する複合水酸化物粒子は、正極活物質を得る際の焼成工程において、中心部の微細一次粒子が外殻部に吸収されて中空構造を有するリチウムニッケル複合酸化物粒子(正極活物質)となる。

また、必要に応じてアンモニウムイオン供給体を含む水溶液を供給し、核生成工程および粒子成長工程においてアンモニウムイオン濃度を3~25g/Lとすることで、核生成工程で形成された一次粒子が成長して一次粒子間に空隙を有する複合水酸化物粒子を得ることができ、正極活物質を得る際の焼成工程において、多孔質構造を有するリチウムニッケル複合酸化物粒子(正極活物質)となる。

【0040】

ニッケルおよびコバルトを、それぞれ含む金属化合物としては、特に限定されず、公知の化合物を用いることができ、例えば、硫酸塩、硝酸物、塩化物などを用いることができる。この中でも、排水処理の容易性、環境負荷の観点から硫酸塩、塩化物を用いることが好ましい。また、特に環境負荷の観点から、ニッケルおよびコバルトのいずれか少なくとも1種の塩化物を用いることが好ましい。

【0041】

Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Zr、MoおよびWから選ばれる少なくとも1種の元素Mを含む金属化合物としては、特に限定されず、公知の化合物を用いることができ、例えば、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、アルミン酸ナトリウム、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、硫酸マンガン、硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、シュウ酸ニオブ、モリブデン酸アンモニウム、タングステン酸ナトリウム、タングステン酸アンモニウム等を用いることができる。

【0042】

また、アルカリ金属水酸化物としては、特に限定されず、公知の物質を用いることができ、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどを用いることができる。

【0043】

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

【0044】

(4) 炭酸塩水溶液による洗浄

本発明の前駆体の製造方法は、ニッケル複合水酸化物粒子を濃度0.10mol/L以上、好ましくは0.10~2.00mol/L、より好ましくは0.10~1.50mol/Lの炭酸塩水溶液で洗浄することを特徴とする。

濃度0.10mol/L以上の炭酸塩水溶液を用いて洗浄することで、ニッケル複合水酸化物粒子中の不純物、特に硫酸根や塩素などを、炭酸塩水溶液中の炭酸とのイオン交換作用により、効率よく除去することができる。特に、上述した空隙構造を有するニッケル

10

20

30

40

50

複合水酸化物粒子の場合、従来用いられてきた水や水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水溶液による洗浄では、粒子内部の不純物を除去することが困難であり、炭酸塩水溶液による洗浄が効果的である。

【0045】

洗浄する際、pHは2.5 基準で11.2以上であることが好ましく、11.5以上であることがより好ましい。pHを11.2以上とすることで、酸を形成する硫酸根や塩素をさらに効率よく除去することができる。pHの上限は特に限定されないが、炭酸塩水溶液を用いるため、2.5 基準のpHで12.5程度が上限となる。

【0046】

炭酸塩水溶液は、炭酸カリウム(K_2CO_3)、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)、炭酸水素カリウムおよび炭酸水素ナトリウムから選ばれる少なくとも1種の水溶液であることが好ましい。炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウムは水への溶解度が低いため、十分な量が溶解した水溶液を得られないことがある。

10

【0047】

また、例えば、炭酸塩として炭酸ナトリウムを使用する場合、水溶液濃度は0.2 mol/L以上が好ましく、0.25~0.60 mol/Lがより好ましい。炭酸ナトリウムは水への溶解度が高いため、その水溶液濃度を0.2 mol/L以上とすることで、硫酸根や塩素などの不純物の除去をより効率的に行うことができる。

【0048】

炭酸塩水溶液の水温は、10~50 が好ましい。水温が上記範囲であることにより、イオン交換反応が活発となり不純物除去が効率的に進む。

20

【0049】

洗浄に用いる炭酸塩水溶液の液量としては、ニッケル複合水酸化物粒子の硫酸根含有量が0.5質量%以下、ナトリウム含有量が0.020質量%以下となるように、十分洗浄できれば、特に限定されないが、例えば、炭酸ナトリウム水溶液を使用する場合の液量は、ニッケル複合水酸化物1000gに対して1000mL以上が好ましく、2000~5000mLがより好ましい。1000mL以下では、不純物イオンと炭酸イオンが十分に置換されず洗浄効果が十分に得られないことがある。

【0050】

炭酸塩水溶液による洗浄時間としては、複合水酸化物粒子の硫酸根含有量が0.5質量%以下、ナトリウム含有量が0.020質量%以下となるように、十分洗浄できれば、特に限定されないが、通常、0.5~2時間である。

30

【0051】

洗浄方法としては、炭酸塩水溶液にニッケル複合水酸化物粒子を添加し、スラリー化して洗浄した後、ろ過する、という通常行われる洗浄方法、あるいは、中和晶析により生成したニッケル複合水酸化物粒子を含むスラリーを、フィルタープレスなどのろ過機に供給し、炭酸塩水溶液を通液する、通水洗浄により行うことができる。通水洗浄は、不純物の除去効率が高く、また、ろ過と洗浄を同一の設備で連続的に行うことが可能で生産性が高いため、好ましい。

【0052】

炭酸塩水溶液による洗浄後、その後必要に応じて純水で洗浄を行うことが好ましい。純水による洗浄により、ナトリウムなどのカチオン不純物を除去することができる。

40

【0053】

純水による洗浄は、通常行われる方法を用いることができるが、炭酸塩水溶液の通水洗浄を行う場合、炭酸塩水溶液による通水洗浄後に、純水による通水洗浄を連続的に行うことが好ましい。

【0054】

2. 非水電解質二次電池用正極活物質の前駆体

本発明の非水電解質二次電池用正極活物質の前駆体は、下記一般式(1)で表され、空隙構造を有するニッケル複合水酸化物粒子からなり、硫酸根含有量が0.5質量%以下、

50

ナトリウム含有量が0.020質量%以下であることを特徴とする。

一般式： $Ni_{1-x-y}Co_yMn_zM_t(OH)_2 \cdots (1)$

(式中、Mは、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Zr、MoおよびWから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 $0 < x < 0.20$ 、 $0 < y < 0.07$ である。)

【0055】

前駆体中の硫酸根の含有量は、正極活物質を製造する際に行う焼成工程においても減少せず、正極活物質に残存するため、前駆体において十分に低減しておく必要がある。硫酸根含有量を0.5質量%以下、好ましくは0.4質量%以下、より好ましくは0.3質量%以下とすることにより、得られる正極活物質の硫酸根含有量も0.4質量%以下、好ましくは0.3質量%以下、にすることができる。

10

【0056】

前駆体中のナトリウムの含有量については、正極活物質を製造する際に行う焼成工程においても減少せず、むしろ混合原料であるリチウム塩により増加することがある。一方、焼成後に水洗するとある程度除去されるが、正極活物質のナトリウムの含有量を十分に低減するため、0.020質量%以下、好ましくは0.017質量%以下、より好ましくは0.015質量%以下となるように、前駆体においてナトリウムの含有量を十分に低減しておく必要がある。

【0057】

さらに、前駆体中の塩素含有量が0.1質量%以下であることが好ましく、0.05質量%以下であることがより好ましく、0.02質量%以下であることがさらに好ましい。塩素は焼成工程において減少しやすく、硫酸根と比較して、正極活物質に対する影響が少ないものの、残存した塩素は、正極活物質製造時の焼成炉などに悪影響を及ぼすため、前駆体において十分に低減しておくことが好ましい。

20

【0058】

前駆体中の硫酸根、ナトリウムおよび塩素の含有量は、ニッケル複合水酸化物粒子を炭酸塩水溶液で洗浄する際の炭酸塩水溶液の濃度、炭酸塩水溶液量、温度等を適宜調製することで、上記範囲とすることができる。

【0059】

3. 非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法

本発明の非水電解質二次電池用の正極活物質の製造方法は、上記前駆体をリチウム化合物と混合してリチウム混合物を得る混合工程(b)と、前記リチウム混合物を、酸素雰囲気中650~850の範囲で焼成して、下記一般式(2)で表されるリチウムニッケル複合酸化物粒子(以下、単に「リチウム複合酸化物粒子」ともいう)を得る焼成工程(c)とを含む。

30

一般式： $Li_aNi_{1-x-y}Co_xM_yO_2 \cdots (2)$

(式中、Mは、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Zr、MoおよびWから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、aは0.85 ≤ a ≤ 1.05、 $0 < x < 0.20$ 、 $0 < y < 0.07$ である。)

また、混合工程(b)の前に、前記前駆体を酸化性雰囲気中400~800で酸化焙焼してニッケル複合酸化物を得る焙焼工程(a)を含むことが好ましく、焼成工程(c)後に、前記リチウムニッケル複合酸化物を、水洗処理した後、濾過、乾燥する水洗工程(d)を含むことが好ましい。

40

以下、各工程について説明する。

【0060】

(1) 焙焼工程(a)

焙焼工程(a)は、ニッケル複合水酸化物を焙焼してニッケル複合酸化物を得る工程である。これにより、リチウムとリチウム以外の金属元素の比を容易に制御することができる。酸化性雰囲気中400~800、より好ましくは500~700の温度で焙焼する。

焙焼温度を400~800とすることで、これを用いて得られるリチウムニッケル複

50

合酸化物の品位を安定させ、合成時の組成をさらに均一化することができる。また、粒子を構成する一次粒子の急激な粒成長を抑制し、後続のリチウムニッケル複合酸化物の製造工程においてニッケル複合酸化物側の十分な反応面積を確保することができる。これにより、リチウム化合物とニッケル複合酸化物が十分に反応することができず、下層の比重の大きなニッケル化合物と上層の溶融状態のリチウム化合物とに比重分離するという問題を防ぐことが容易になる。

【0061】

(2) 混合工程 (b)

混合工程 (b) は、前駆体をリチウム化合物と混合してリチウム混合物を得る工程である。

前駆体とリチウム化合物の混合比は、水洗工程 (d) を含まない場合、リチウム (Li) とリチウム以外の金属元素 (Me) とのモル比 (以下、 Li/Me という) が、 $0.85 \sim 1.05$ 、好ましくは $0.95 \sim 1.04$ となるように調整することが好ましい。つまり、リチウム混合物における Li/Me が、本発明の正極活物質における Li/Me と同じになるように混合される。これは、焼成工程 (c) 前後で、 Li/Me は変化しないので、混合工程 (b) で混合する Li/Me が、正極活物質における Li/Me となるからである。

得られる正極活物質の Li/Me が 0.85 未満となると、充放電サイクル時の電池容量の大きな低下を引き起こす要因となり、一方、 Li/Me が 1.05 を超えると、電池としたときの正極の内部抵抗が大きくなってしまふ。

【0062】

また、水洗工程 (d) を含む場合、前駆体とリチウム化合物の混合比は、 Li/Me が $0.95 \sim 1.13$ とすることが好ましい。

すなわち、 Li/Me が 0.95 未満では、得られる焼成粉末のモル比も 0.95 未満となり、結晶性が非常に悪く、また、水洗した際にはリチウムとリチウム以外の金属とのモル比 (Li/Me) が 0.85 未満となることがある。一方、モル比が 1.13 を超えると得られる焼成粉末のモル比も 1.13 を超え、表面に余剰のリチウム化合物が多量に存在し、これを水洗で除去するのが難しくなる。このため、これを正極活物質として用いると、電池の充電時にガスが多量に発生されるばかりでなく、高 pH を示す粉末であるため電極作製時に使用する有機溶剤などの材料と反応してスラリーがゲル化して不具合を起こす要因となる。また、水洗後の正極活物質のモル比 (Li/Me) が 1.05 を超えることがある。

【0063】

上記リチウム化合物としては、特に限定されるものではなく、リチウムの水酸化物、オキシ水酸化物、酸化物、炭酸塩、硝酸塩及びハロゲン化物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種が用いられ、好ましくはリチウムの水酸化物および/または炭酸塩が用いられる。

【0064】

前駆体とリチウム化合物との混合には、一般的な混合機を用いることができ、例えば、V プレンダー等の乾式混合機又は混合造粒装置等が用いられる。

【0065】

(3) 焼成工程 (c)

焼成工程 (c) は、前記リチウム混合物を、酸素雰囲気中 $650 \sim 850$ の範囲で焼成する工程である。焼成温度としては、 $650 \sim 800$ の範囲、好ましくは $730 \sim 790$ の範囲が用いられる。すなわち、 500 を超えるような温度で熱処理すればニッケル酸リチウムが生成されるが、 650 未満ではその結晶が未発達で構造的に不安定であり充放電による相転移などにより容易に構造が破壊されてしまふ。一方、 800 を超えると、カチオンミキシングが生じやすくなり層状構造が崩れ、リチウムイオンの挿入、脱離が困難となったり、さらには分解により酸化ニッケルなどが生成されてしまふ。

さらに、リチウム化合物に含まれる結晶水などを取り除いた上で、結晶成長が進む温度

10

20

30

40

50

領域で均一に反応させるためにも、400～600 の温度で1時間以上仮焼し、続いて650～800 の温度で3時間以上で焼成することが特に好ましい。

【0066】

リチウム混合物の焼成には、酸素雰囲気、除湿及び除炭酸処理を施した乾燥空気雰囲気等の酸素濃度20質量%以上のガス雰囲気に調整した電気炉、キルン、管状炉、プッシャー炉等の焼成炉が用いられる。

【0067】

(4) 水洗工程(d)

水洗工程(d)は、焼成工程(c)により得られたリチウムニッケル複合酸化物を、水洗処理した後、濾過、乾燥する工程である。

焼成工程(c)後のリチウムニッケル複合酸化物は、そのままの状態でも正極活物質として用いられるが、粒子表面の余剰リチウムを除去することにより、電解液と接触可能な表面積が増加して充放電容量を向上させることができるため、焼成後に水洗工程(d)を行うことが好ましい。また、粒子表面に形成された脆弱部も十分に除去されるため、電解液との接触が増加して充放電容量を向上させることができる。

【0068】

水洗する際は、10～40 の温度で、かつ、リチウムニッケル複合酸化物の表面に存在するリチウム化合物のリチウム量が、全量に対して0.10質量%以下になるのに十分なスラリー濃度で、水洗処理し、その後、濾過、乾燥することが好ましい。

水洗処理において、温度を10～40 とすることで、リチウムニッケル複合酸化物粉末の表面に存在するリチウム量を0.10質量%以下とすることができ、高温保持時のガス発生を抑制することができる。また、高容量と高出力を達成することができる正極活物質が得られるとともに高い安全性も両立させることができる。

【0069】

なお、リチウムニッケル複合酸化物の表面に存在するリチウム量は、リチウムニッケル複合酸化物粉末10gに超純水を100mlまで添加し攪拌した後、1mol/リットルの塩酸で滴定し第二中和点まで測定し、塩酸で中和されたアルカリ分として求める。

【0070】

また、水洗時間としては、特に限定されないが、リチウムニッケル複合酸化物の表面に存在するリチウム化合物のリチウム量が全量に対して0.10質量%以下になるに十分な時間であることが必要であり、水洗温度によって一概に言えないが、通常は20分～2時間である。

【0071】

水洗する際のスラリー濃度としては、スラリー中に含まれる水1Lに対する前記焼成粉末の量(g)が500～2000g/Lであることが好ましい。すなわち、スラリー濃度が濃いほど粉末量が多くなり、2000g/Lを超えると、粘度も非常に高いため攪拌が困難となるばかりか、液中のアルカリが高いので平衡の関係から付着物の溶解速度が遅くなったり、剥離が起きても粉末からの分離が難しくなる。一方、スラリー濃度が500g/L未満では、希薄過ぎるためリチウムの溶出量が多く、表面のリチウム量は少なくなるが、正極活物質の結晶格子中からのリチウムの脱離も起きるようになり、結晶が崩れやすくなるばかりか、高pHの水溶液が大気中の炭酸ガスを吸収して炭酸リチウムを再析出する。また、工業的な観点から生産性を考慮すると、設備の能力や作業性の点で、スラリー濃度が上記範囲であることが望ましい。

【0072】

水洗後の濾過方法としては、通常用いられる方法でよく、例えば、吸引濾過機、フィルタープレス、遠心機等を用いることができる。

【0073】

濾過後の乾燥の温度としては、特に限定されるものではなく、好ましくは80～350である。80未満では、水洗後の正極活物質の乾燥が遅くなるため、粒子表面と粒子内部とでリチウム濃度の勾配が起こり、電池特性が低下することがある。一方、正極活

10

20

30

40

50

質の表面付近では化学量論比にきわめて近いが、もしくは若干リチウムが脱離して充電状態に近い状態になっていることが予想されるので、350 を超える温度では、充電状態に近い結晶構造が崩れる契機になり、電池特性の低下を招く恐れがある。

乾燥の時間としては、特に限定されないが、好ましくは2～24時間である。

【0074】

4. 非水電解質二次電池用正極活物質

本発明の非水電解質二次電池用正極活物質は、下記の一般式(2)で表され、中空構造または多孔質構造を有するリチウムニッケル複合酸化物からなり、硫酸根含有量が0.25質量%以下、Na含有量が0.020質量%以下であることを特徴とする。

一般式： $Li_a Ni_{1-x-y} Co_x M_y O_2 \cdots$ (2)

(式中、Mは、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Zr、MoおよびWから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、aは0.85 ≤ a ≤ 1.05であり、0 < x ≤ 0.20、0 < y ≤ 0.07である。)

【0075】

本発明の正極活物質において、硫酸根含有量は、0.25質量%以下、好ましくは0.20質量%以下、より好ましくは0.15質量%以下である。これにより、不可逆容量を小さくする、すなわちクーロン効率を高くすることができ、電池の正極活物質に用いた際に高容量が得られる。また、負極に蓄積される余分なりチウムも抑制することが可能であり、安全性も向上させることができる。

【0076】

ナトリウム含有量は、0.020質量%以下、好ましくは0.015質量%以下である。ナトリウムも硫酸根と同様に不可逆容量を大きくするものであり、含有量を0.020質量%以下とすることで、不可逆容量を小さくして高いクーロン効率を得ることができる。また、ナトリウムは正極活物質の抵抗値を上昇させるため、その含有量を上記範囲とすることで出力特性を向上させることができる。

【0077】

さらに塩素も不可逆容量を大きくするものであるため、塩素含有量は、0.05質量%以下であることが好ましく、0.02質量%以下であることがさらに好ましい。

【0078】

前記リチウムニッケル複合酸化物粒子は、中空構造もしくは多孔質構造を有することにより、電解液との接触面積を大きくすることが可能となる。これにより、出力特性に優れた正極活物質とすることができる。

さらに、出力特性を向上させるため、断面観察において計測されるリチウムニッケル複合酸化物粒子内部の空隙率が15%以上であることが好ましく、15～85%であることがより好ましい。なお、粒子構造や空隙率は、前述したニッケル複合水酸化物粒子と同様の方法で確認され、求めることができる。

【実施例】

【0079】

以下に、本発明の実施例及び比較例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例によってなんら限定されるものではない。なお、実施例及び比較例で用いたニッケル複合水酸化物/リチウムニッケル複合酸化物の金属の分析方法及び評価方法は、以下の通りである。

【0080】

(1) 組成の分析：ICP発光分析法で測定した。

(2) 硫酸根含有量：ICP発光分析法により硫黄を定量分析し、硫黄は全て酸化して硫酸根(SO_4^{2-})になるものとして係数を乗じることによって求めた。

(3) Na、Cl含有量：原子吸光分析法で測定した。

(4) 充放電容量、クーロン効率：

充放電容量は、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

10

20

30

40

50

．5 mA / cm² としてカットオフ電圧4．3 Vまで充電し、1時間の休止後、カットオフ電圧3．0 Vまで放電したときの容量を放電容量、このときの充電容量に対する放電容量の比率（放電容量 / 充電容量）をクーロン効率（%）とした。

（5）反応抵抗：

反応抵抗は、コイン型電池を充電電位4．1 Vで充電して、周波数応答アナライザおよびポテンショガルバノスタット（ソーラトロン製、1255 B）を使用して交流インピーダンス法ナイキストプロットを作成し、等価回路を用いてフィッティング計算して、正極抵抗の値を算出した。

【0081】

（実施例1）

[正極活物質の前駆体の製造]

（核生成工程）

反応槽（34 L）内に、水を半分の量まで入れて傾斜パドルタイプの攪拌羽根を使用して500 rpmで攪拌しながら、槽内温度を40 に設定した。この反応槽内の水に、25質量%水酸化ナトリウム水溶液を適量加えて、液温25 基準で、槽内の反応液のpH値が12．6となるように調整し反応前溶液とした。

次に、硫酸ニッケル、塩化コバルト、アルミン酸ソーダ（金属元素モル比でNi : Co : Al = 82 : 15 : 3）を水に溶かして得た2．0 mol / Lの混合水溶液を、反応槽内の反応前水溶液に88 ml / 分の割合で加えて、反応水溶液とした。同時に、25質量%水酸化ナトリウム水溶液も、この反応水溶液に一定速度で加え、反応水溶液（核生成用水溶液）のpH値を25 基準で12．6（核生成pH値）に制御しながら、15秒間晶析（核生成）させた。

【0082】

（粒子成長工程）

核生成終了後、反応水溶液のpH値が液温25 基準で10．2になるまで、25質量%水酸化ナトリウム水溶液の供給のみを一時停止した。

反応水溶液のpH値が25 基準で10．2に到達した後、反応水溶液（粒子成長用水溶液）に、再度、25質量%水酸化ナトリウム水溶液の供給を再開し、pH値を10．2（粒子成長pH値）に制御しながら、粒子成長を行い、成長開始から2時間晶析を行った。

反応槽内が満液になったところで、晶析を停止するとともに、攪拌を止めて静置することで、生成物の沈殿を促した。その後、反応槽から上澄み液を半量抜き出した後、晶析を再開し、2時間晶析を行った後（粒子成長：計4時間）、晶析を終了させた。そして、生成物を水洗、濾過、乾燥させてニッケル複合水酸化物粒子を得た。

上記晶析において、pHは、pHコントローラにより水酸化ナトリウム水溶液の供給量を調整することで制御され、変動幅は設定値の上下0．2の範囲内であった。

得られたニッケル複合水酸化物粒子は、空隙構造を有し、1 μm以下の一次粒子が凝集した球状の平均粒径が9．3 μmの二次粒子からなり、空隙率が49%であった。また、その組成はニッケルとコバルトとアルミニウムとのモル比が82 : 15 : 3であった。

【0083】

（炭酸塩による洗浄）

得られた複合水酸化物粒子をフィルタープレスろ過機により固液分離し、25、pH 11．5（25 基準）の0．28 mol / Lの炭酸ナトリウム水溶液を、複合水酸化物粒子1000 gに対して3000 mLの割合で該フィルタープレスろ過機に通液することにより洗浄し、さらに、純水を通液して洗浄した。洗浄後のニッケル複合水酸化物（前駆体）の組成、不純物量等の結果を表1に示す。

【0084】

[正極活物質の製造]

得られたニッケル複合水酸化物粒子を電気炉を用いて大気雰囲気中で700 で焙焼してニッケル複合酸化物粒子を得た（焙焼工程）。リチウムニッケル複合酸化物粒子の各金属成分のモル比が、Ni : Co : Al : Li = 0．85 : 0．12 : 0．03 : 1．03と

10

20

30

40

50

なるように、ニッケル複合水酸化物と水酸化リチウム一水和物（和光純薬製）を秤量し、混合した（混合工程）。得られた混合物を、電気炉を用いて酸素濃度30%以上の雰囲気中で500℃で3時間仮焼した後、750℃で20時間、本焼成した（焼成工程）。その後、室温まで炉内で冷却した後、解砕処理を行い一次粒子が凝集した球状焼成粉末を得た。

得られた球状焼成粉末をスラリー濃度が1500g/Lとなるように純水と混合したスラリーを製作し、スターラーを用いて、室温で30分水洗した後、濾過した。濾過後、真空乾燥機を用いて190℃、14時間保持して室温まで冷却し（水洗工程）、レーザー回折散乱法による体積基準の平均粒径が9.3μmであるリチウムニッケル複合酸化物粒子（正極活物質）を得た。得られた正極活物質の組成、不純物量を表2に示す。

【0085】

[正極活物質の評価]

この正極活物質を、樹脂に埋め込み、クロスセクションポリリッシャ加工を行ったものについて、倍率を5000倍としたSEMによる断面観察を行ったところ、一次粒子が焼結して構成された外殻部と、その内部に中空部を備える中空構造となっていることを確認した。この観察から求めた、正極活物質の空隙率は43%であった。この正極活物質を用いて、下記方法で電池を作製した。前駆体の物性結果を表1に、活物質の物性結果を表2に示す。得られた正極活物質の組成、不純物量を表2に示す。

【0086】

（電池の作製方法）

正極活物質粉末90重量部にアセチレンブラック5重量部及びポリ沸化ピニリデン5重量部を混合し、n-メチルピロリドンを加えペースト化した。これを20μm厚のアルミニウム箔に乾燥後の活物質重量が0.05g/cm²なるように塗布し、120℃で真空乾燥を行い、その後、これより直径1cmの円板状に打ち抜いて正極とした。

負極としてリチウム金属を、電解液には1MのLiClO₄を支持塩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）の等量混合溶液を用いた。また、ポリエチレンからなるセパレーターに電解液を染み込ませ、露点が-80℃に管理されたArガス雰囲気グローブボックス中で、2032型のコイン電池を作製した。図1に2032型のコイン電池の概略構造を示す。ここで、コイン電池は、正極缶5中の正極（評価用電極）1、負極缶6中のリチウム金属負極3、電解液含浸のセパレーター2及びガスケット4から構成される。得られた電池の各特性（放電容量、クーロン効率、反応抵抗）を表2に示す。

【0087】

（実施例2）

炭酸ナトリウム水溶液をpH11.8（25℃基準）の0.47mol/Lに変更して洗浄したこと以外は、実施例1と同様に行い、正極活物質リチウムニッケル複合酸化物を製造して評価した。評価結果を表1および2に示す。

【0088】

（実施例3）

炭酸ナトリウム水溶液をpH12.0（25℃基準）の1.12mol/Lに変更して洗浄したこと以外は、実施例1と同様に行い、正極活物質を製造して評価した。評価結果を表1および2に示す。

【0089】

（実施例4）

前駆体の製造時の核生成工程および粒子成長工程において、25質量%アンモニア水を供給して、該反応液中のアンモニア濃度を15g/Lに調節したこと以外は、実施例1と同様に行い、正極活物質を製造して評価した。評価結果を表1および2に示す。

得られた複合水酸化物粒子は、空隙構造を有し、1μm以下の一次粒子が凝集した球状の平均粒径が9.8μmの二次粒子からなり、空隙率が26%であった。また、その組成はニッケルとコバルトとアルミニウムとのモル比が82:15:3であった。また、正極

10

20

30

40

50

活物質は多孔質構造を有し、その空隙率は19%であった。

【0090】

(実施例5)

実施例1で得られた前駆体を用い、焼成後に、水洗工程(球状焼成粉末を水洗し真空乾燥する)を行わなかった以外は、実施例1と同様に行い、正極活物質を製造して評価した。評価結果を表1および2に示す。

【0091】

(比較例1)

炭酸ナトリウム水溶液をpH11.0(25 基準)の0.09mol/Lに変更して洗浄したこと、焼成後に球状焼成粉末を水洗し真空乾燥しなかったこと以外は、実施例1と同様に行い、正極活物質を製造して評価した。評価結果を表1および2に示す。

10

【0092】

(比較例2)

炭酸ナトリウム水溶液をpH13.5(25 基準)の1.60mol/L水酸化ナトリウム水溶液に変更して洗浄したこと、焼成後に水洗工程(球状焼成粉末を水洗し真空乾燥する)を行わなかった以外は、実施例1と同様に行い、正極活物質を製造して評価した。評価結果を表1および2に示す。

【0093】

(比較例3)

炭酸ナトリウム水溶液をpH14.0(25 基準)の3.39mol/L水酸化ナトリウム水溶液に変更して洗浄したこと、焼成後に水洗工程(球状焼成粉末を水洗し真空乾燥する)を行わなかった以外は、実施例1と同様に行い、正極活物質を製造して評価した。評価結果を表1および2に示す。

20

【0094】

(比較例4)

上部にオーバーフロー用配管を備えた連続晶析用の反応槽を用いて、25におけるpHを11.6の一定値に保ちながら、実施例4と同様の混合水溶液とアンモニア水溶液および水酸化ナトリウム水溶液を一定流量で連続的に加えて、槽内の平均滞留時間を10時間としてオーバーフローするスラリーを連続的に回収する方法により晶析を行った。反応槽内が平衡状態になってからスラリーを回収して固液分離し、さらに生成物を水洗、濾過、乾燥させてニッケル複合水酸化物粒子を得たこと、焼成後に水洗工程を行わなかった以外は、実施例1と同様に行い、正極活物質リチウムニッケル複合酸化物を製造して評価した。評価結果を表1および2に示す。

30

得られた複合水酸化物粒子は、空隙構造が観察されず、緻密な粒子構造を有し、1 μ m以下の一次粒子が凝集した球状の平均粒径が8.5 μ mの二次粒子からなり、空隙率が3%であった。また、その組成はニッケルとコバルトとアルミニウムとのモル比が82:15:3であった。また、正極活物質は緻密な粒子構造を有し、その空隙率は4%であった。

【0095】

【表 1】

	複合水酸化物粒子の組成	洗浄液	空隙率 (%)	濃度 g/L (mol/L)	不純物量(質量%)		
					SO ₄	Na	Cl
実施例1	Ni _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} (OH) ₂	炭酸ナトリウム	49	30 (0.28)	0.28	0.015	0.012
実施例2	Ni _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} (OH) ₂	炭酸ナトリウム	49	50 (0.47)	0.24	0.010	0.013
実施例3	Ni _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} (OH) ₂	炭酸ナトリウム	49	120 (1.12)	0.18	0.010	0.008
実施例4	Ni _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} (OH) ₂	炭酸ナトリウム	26	30 (0.28)	0.23	0.011	0.008
比較例1	Ni _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} (OH) ₂	炭酸ナトリウム	49	10 (0.09)	0.72	0.021	0.033
比較例2	Ni _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} (OH) ₂	水酸化ナトリウム	49	65 (1.6)	0.59	0.018	0.23
比較例3	Ni _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} (OH) ₂	水酸化ナトリウム	49	136 (3.39)	0.53	0.019	0.2
比較例4	Ni _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} (OH) ₂	炭酸ナトリウム	3	30 (0.28)	0.08	0.001	0.005

10

【0096】

【表 2】

	焼成温度 (°C)	複合酸化物の組成	空隙率 (%)	不純物量(質量%)			放電容量 (mAh/g)	クーロン効率 (%)	反応抵抗 (Ω)
				SO ₄	Na	Cl			
実施例1	750	Li _{0.98} Ni _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} O ₂	43	0.1	0.014	0.003	196	92.4	2.8
実施例2	750	Li _{0.98} Ni _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} O ₂	44	0.08	0.010	0.003	199	92.8	3.1
実施例3	750	Li _{0.98} Ni _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} O ₂	43	0.06	0.009	0.002	201	93	2.7
実施例4	750	Li _{0.98} Ni _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} O ₂	19	0.09	0.011	0.002	196	92.2	2.6
実施例5	750	Li _{1.03} Ni _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} O ₂	43	0.1	0.014	0.003	196	92.4	2.8
比較例1	750	Li _{1.03} Ni _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} O ₂	43	0.34	0.021	0.009	188	91.2	3.5
比較例2	750	Li _{1.03} Ni _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} O ₂	43	0.28	0.019	0.012	190	91.4	3.6
比較例3	750	Li _{1.03} Ni _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} O ₂	44	0.26	0.021	0.016	191	91.5	3.8
比較例4	750	Li _{1.03} Ni _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} O ₂	4	0.005	0.001	0.004	198	91.5	6.4

20

30

【0097】

表 1、2 より、本発明の要件をすべて満たす実施例 1 ~ 5 においては、得られたニッケル複合水酸化物粒子及びリチウム複合酸化物粒子の粒子内不純物量が非常に低いことがわかる。また、実施例 1 ~ 5 で得られた中空構造または多孔質構造を有するリチウム複合酸化物粒子を正極活物質として用いた二次電池は、高容量であり、クーロン効率が高く、反応抵抗が低いという、優れた電池特性を有する。

40

これに対して、本発明の要件を満たしていない比較例 1 ~ 3 では、得られたニッケル複合水酸化物粒子及びリチウム複合酸化物粒子の不純物量が多く、得られたリチウム複合酸化物粒子を正極活物質として用いた二次電池は、実施例 1 ~ 5 と比較して、放電容量が低い。また、水酸化ナトリウムで洗浄を行った比較例 2 および 3 では、水酸化ナトリウム溶液の濃度を高くすることで硫酸根 (SO₄) 量は低下したもののナトリウム根が残った結果、放電容量が低下し、反応抵抗も高い。

一方、比較例 4 では、緻密な粒子構造を有する複合水酸化物粒子を、炭酸ナトリウムにより十分な洗浄を行っているため、実施例と比較して、より不純物量は少ないが、得られた正極活物質は、空隙の少ない構造を有するため、電解液との接触面積が減少し、同様の組成比を有する実施例 4 と比較し、電池特性が低下している。

50

【産業上の利用可能性】

【0098】

本発明により得られる非水電解質二次電池用正極活物質の前駆体及び非水電解質二次電池用正極活物質は、不純物の含有量が非常に低減されており、これを用いた非水電解質二次電池は、高容量かつクーロン効率、反応抵抗に優れるため、特に小型電子機器分野で利用される充放電可能な二次電池として好適であり、その産業上の利用可能性は極めて大きい。

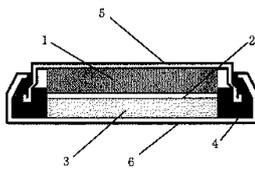
【符号の説明】

【0099】

- 1 正極（評価用電極）
- 2 セパレーター（電解液含浸）
- 3 リチウム金属負極
- 4 ガスケット
- 5 正極缶
- 6 負極缶

10

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 相田 平

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

合議体

審判長 粟野 正明

審判官 村川 雄一

審判官 亀ヶ谷 明久

(56)参考文献 国際公開第2012/131779(WO, A1)

特開2014-049410(JP, A)

国際公開第2012/020769(WO, A1)

国際公開第2012/037975(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62