



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201633588 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：104137099

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 11 日

(51)Int. Cl. : H01M4/58 (2010.01)

H01M4/505 (2010.01)

H01M4/525 (2010.01)

(30)優先權：2015/03/02 日本

JP2015-040794

(71)申請人：J X 日鑛日石金屬股份有限公司 (日本) JX NIPPON MINING & METALS
CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：佐藤博人 SATOH, HIROHITO (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 18 頁

(54)名稱

鋰離子電池用正極活性物質、鋰離子電池用正極、及鋰離子電池

(57)摘要

本發明提供一種電池特性良好之鋰離子電池用正極活性物質。鋰離子電池用正極活性物質含有含 Li 之過渡金屬複合氧化物、及平均粒徑為 0.02~1 μ m 且 10~1000wtppm 之無機陶瓷。

發明摘要

※ 申請案號：104137099

※ 申請日：104.11.11

※IPC 分類：

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

鋰離子電池用正極活性物質、鋰離子電池用正極、及鋰離子電池

【中文】

本發明提供一種電池特性良好之鋰離子電池用正極活性物質。鋰離子電池用正極活性物質含有含 Li 之過渡金屬複合氧化物、及平均粒徑為 0.02 ~ 1 μm 且 10~1000 wtppm 之無機陶瓷。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

鋰離子電池用正極活性物質、鋰離子電池用正極、及鋰離子電池

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種鋰離子電池用正極活性物質、鋰離子電池用正極、及鋰離子電池。

【先前技術】

【0002】 鋰離子電池之正極活性物質通常使用含鋰之過渡金屬氧化物。具體而言，為鈷酸鋰 (LiCoO_2)、鎳酸鋰 (LiNiO_2)、錳酸鋰 (LiMn_2O_4) 等，為了改善特性（高電容化、循環特性、保存特性、減小內部電阻、速率特性）或提高安全性，而推動將該等複合化。對於車輛用或負載調平 (load leveling) 用等大型用途中之鋰離子電池，要求與此前之行動電話用或電腦用不同之特性。

【0003】 關於提高此種鋰離子電池所要求之電池特性，先前進行有各種研究、開發。作為用以提高電池特性之手段，例如提出有提高正極材之電極密度，並混合有大小粒子之材料。該材料為使含 Li 之過渡金屬複合氧化物之大粒子的間隙填埋相同材料之小粒子之構成。

【0004】 作為此種技術，例如專利文獻 1 中揭示有一種正極活性物質，其特徵在於：鋰複合氧化物粒子之平均粒徑處於 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 之範圍內，且該鋰複合氧化物粒子之粒度分佈中存在 2 個以上波峰。並且，記載據此

可獲得能夠提供具有優異之初始電容以及電容保持率之非水電解質二次電池之正極活性物質。

【0005】 又，專利文獻 2 中揭示有一種非水系電解質二次電池用正極活性物質，其特徵在於：構成鋰金屬複合氧化物之粉末之粒子主要由多個鋰金屬複合氧化物之一次粒子集合而形成之二次粒子所構成，該二次粒子之形狀為球狀或橢圓球狀，粒徑實質上處於 $1\sim 40\ \mu\text{m}$ 之範圍內，係由在平均粒徑為 $5\sim 11\ \mu\text{m}$ 、粒徑之分佈為正規分佈之粒子中以 $0.5\sim 3.5$ 體積%之比率混合有粒徑 $1\ \mu\text{m}$ 以下之粒子者所構成，並且該粉末之比表面積最多較自該粉末除去上述粒徑 $1\ \mu\text{m}$ 以下之粒子而構成之粉末的比表面積大 $0.3\ \text{m}^2/\text{g}$ ，該粉末之振實密度(tap density)最多較自該粉末除去上述粒徑 $1\ \mu\text{m}$ 以下之粒子而構成之粉末的振實密度小 $0.2\ \text{g}/\text{cm}^3$ 。並且，記載有藉此可提供一種二次電池，其不會發生使構成非水系電解質二次電池用正極活性物質之上述粉末之全部微粉化時產生粉塵等製造上之不良情況、或填充密度變低所導致之電容降低，又，電解液與正極活性物質之接觸面積增加，Li 離子擴散之部位增多，藉此可實現高輸出化。

【0006】

[專利文獻 1]日本特開 2000-82466 號公報

[專利文獻 2]日本專利第 4766840 號公報

【發明內容】

【0007】 然而，於將大粒徑及小粒徑之含 Li 之過渡金屬複合氧化物混合而製作正極活性物質之情形時，有如下所述之問題。一般而言，小粒

徑之含 Li 之過渡金屬複合氧化物由於充放電，藉由電解液之反應等所形成之表面變質部分之面積相對於體積較大，故劣化較快，充放電特性非常差。因此，於使用混合有大粒徑及小粒徑之含 Li 之過渡金屬複合氧化物之正極活性物質之情形時，有導致電池之充放電功能降低之虞。又，由於小粒徑之含 Li 之過渡金屬複合氧化物使其附近之電解液變質，故會降低鄰接之大粒徑之含 Li 之過渡金屬複合氧化物之表面活性，結果有降低整體之充放電特性之虞。

【0008】 對於此種問題，本發明之課題在於提供一種電池特性良好之鋰離子電池用正極活性物質。

【0009】 本發明人為了解決此種問題而進行各種研究，結果發現：藉由將含 Li 之過渡金屬複合氧化物、及作為小粒徑之粒子之特定量之無機陶瓷混合，可獲得電池特性變得良好之鋰離子電池用正極活性物質。

【0010】 基於上述見解而完成之本發明於一態樣中為一種鋰離子電池用正極活性物質，其含有含 Li 之過渡金屬複合氧化物、及平均粒徑為 $0.02 \sim 1 \mu\text{m}$ 且 $10 \sim 1000 \text{ wtpm}$ 之無機陶瓷。

【0011】 關於本發明之鋰離子電池用正極活性物質，於一實施形態中，上述無機陶瓷為選自 Al、Si、Mg、Zr、Y 中之 1 種以上元素之氧化物、氮化物、碳化物或該等之組合。

【0012】 關於本發明之鋰離子電池用正極活性物質，於另一實施形態中，上述無機陶瓷為選自 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 ZrO_2 、 SiC 、及 YSZ（氧化釔穩定化氧化鋯）之群中之 1 種以上。

【0013】 關於本發明之鋰離子電池用正極活性物質，於進而另一實施

形態中，上述含 Li 之過渡金屬複合氧化物之平均粒徑為 $4\sim 12\ \mu\text{m}$ 。

【0014】 關於本發明之鋰離子電池用正極活性物質，於進而另一實施形態中，上述含 Li 之過渡金屬複合氧化物係由組成式： $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{2+z}$ 表示（上述式中，Me 為 Mn、Co、Al 及 Mg 中之任一種以上，x 為 $-0.1\sim 0.1$ ，y 表示 Me 所表示之金屬之合計組成且為 $0.1\sim 0.5$ ，z 為 $-0.1\sim 0.2$ ）。

【0015】 本發明於進而另一態樣中為使用本發明之鋰離子電池用正極活性物質的鋰離子電池用正極。

【0016】 本發明於進而另一態樣中為使用本發明之鋰離子電池用正極的鋰離子電池。

[發明之效果]

【0017】 根據本發明，可提供電池特性良好之鋰離子電池用正極活性物質。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0018】 （鋰離子電池用正極活性物質之構成）

本發明之鋰離子電池用正極活性物質含有含 Li 之過渡金屬複合氧化物、及平均粒徑為 $0.02\sim 1\ \mu\text{m}$ 且 $10\sim 1000\ \text{wtppm}$ 之無機陶瓷。根據此種構成，無機陶瓷係作為小粒徑之粒子發揮功能，而促進大粒徑之粒子即含 Li 之過渡金屬複合氧化物彼此的接觸，故使用正極活性物質之電池之速率特

性提高。又，未如習知般使用含 Li 之過渡金屬複合氧化物作為小粒徑之粒子，小粒徑之粒子之劣化受到抑制，故良好地抑制使用正極活性物質之電池之速率特性之劣化。

【0019】 若無機陶瓷之平均粒徑未達 $0.02\ \mu\text{m}$ ，則上述速率特性提高之效果不足，若超過 $1\ \mu\text{m}$ ，則由於電阻增加，故速率特性降低。又，若無機陶瓷之含量未達 10 wtpm，則上述速率特性提高之效果不足，若超過 1000 wtpm，則使用正極活性物質之電池的初始電容降低。無機陶瓷之平均粒徑較佳為 $0.1\sim 1\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $0.3\sim 0.9\ \mu\text{m}$ 。又，無機陶瓷之含量較佳為 50 $\sim$ 1000 wtpm，更佳為 100 $\sim$ 500 wtpm。

【0020】 關於本發明之鋰離子電池用正極活性物質，無機陶瓷較佳為選自 Al、Si、Mg、Zr、Y 中之 1 種以上元素之氧化物、氮化物、碳化物或該等之組合，較佳為選自 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 ZrO_2 、 SiC 、及 YSZ（氧化釔穩定化氧化鋯）之群中之 1 種以上。

【0021】 本發明之鋰離子電池用正極活性物質中，含 Li 之過渡金屬複合氧化物之平均粒徑較佳為 $4\sim 12\ \mu\text{m}$ 。若含 Li 之過渡金屬複合氧化物之平均粒徑未達 $4\ \mu\text{m}$ ，則所添加之陶瓷粒子之粒度與含 Li 之過渡金屬複合氧化物之粒度相比相對增大，因此會有產生如下效果之虞：所添加之陶瓷粒子反而會妨礙含 Li 之過渡金屬複合氧化物彼此之接觸。又，若含 Li 之過渡金屬複合氧化物之平均粒徑超過 $12\ \mu\text{m}$ ，則含 Li 之過渡金屬複合氧化物粒子間之間隙變大，為了促進含 Li 過渡金屬複合氧化物粒子彼此之接觸，必須添加大量陶瓷粒子，而有產生降低電池之放電電容之問題之虞。含 Li 之過渡金屬複合氧化物之平均粒徑更佳為 $4\sim 10\ \mu\text{m}$ ，進而更佳為 6

~10 μm 。

【0022】 關於本發明之鋰離子電池用正極活性物質，含 Li 之過渡金屬複合氧化物較佳為由組成式： $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{2+z}$ 表示

（上述式中，Me 為 Mn、Co、Al 及 Mg 中之任一種以上，x 為-0.1~0.1，y 表示 Me 所表示之金屬之合計組成且為 0.1~0.5，z 為-0.1~0.2）。

【0023】 鋰離子電池用正極活性物質中之鋰相對於全部金屬之比率為 0.9~1.1，其原因在於有如下之擔憂：若未達 0.9 則難以保持穩定之結晶結構，若超過 1.1 則變得無法確保電池之高電容。又，鋰離子電池用正極活性物質中之鎳之組成為 0.5~0.9，故使用該鋰離子電池用正極活性物質之鋰離子電池之電容、輸出、安全性三者會平衡性良好地提高。

【0024】 （鋰離子電池用正極活性物質之製造方法）

對本發明之實施形態之鋰電池用正極活性物質之製造方法詳細地加以說明。

-含 Li 之過渡金屬複合氧化物粉體之製作-

首先，製作以金屬原子成為特定量之方式將硝酸鎳、視需要之硝酸鈷、硝酸錳、硝酸鋁、硝酸鎂溶解於純水而成之金屬鹽溶液。其次，將碳酸鋰以鋰與上述金屬元素合計之莫耳數成為 0.9~1.1：1 之方式添加至純水並使之分散，一面攪拌所得之溶液一面滴加上述金屬鹽溶液，而製作含有 Li、Ni、視情形之 Co、Mn、Al、Mg 之漿料。

其次，例如使用具有三流體噴嘴之微噴霧乾燥機將上述漿料噴霧乾燥，而獲得含有 Li、Ni、視情形之 Co、Mn、Al、Mg 之粉體。

其次，於上述粉體含有相對於總金屬量為 70%以上且 90%以下之 Ni 之

情形時，例如使用輥道窯（roller hearth kiln）使該粉體以 880°C 燒成 2 小時後，歷時 1 小時降溫至 700°C 並保持 2 小時後，歷時 3 小時冷卻至室溫。又，於上述粉體含有相對於總金屬量為 50% 以上且未達 70% 之 Ni 之情形時，例如使用輥道窯將該粉體以 900°C 燒成 2 小時後，歷時 1 小時降溫至 700°C 並保持 2 小時後，歷時 3 小時冷卻至室溫。

其次，使用例如輥磨機及粉碎機（pulverizer）將所獲得之燒成物壓碎，而獲得含 Li 之過渡金屬複合氧化物粉體。

【0025】 -無機陶瓷粉之準備-

預先使用例如噴射磨機等將無機陶瓷粉適當地粉碎，而製作特定粒度之無機陶瓷粉。

【0026】 -正極活性物質之製作-

於上述含 Li 之過渡金屬複合氧化物之粉體中添加上述無機陶瓷粉，並使用例如球磨機進行混合，藉此可獲得本發明之鋰離子電池用正極活性物質。

【0027】 （鋰離子電池用正極及使用其之鋰離子電池之構成）

本發明之實施形態之鋰離子電池用正極例如具有如下所述之構造：將混合上述構成之鋰離子電池用正極活性物質、導電助劑、及黏合劑而製備之正極合劑設於由鋁箔等所構成之集電體之單面或雙面的構造。又，本發明之實施形態之鋰離子電池具備此種構成之鋰離子電池用正極。

[實施例]

【0028】 以下，提供用以更佳地理解本發明及其優點之實施例，但本發明並不受該等實施例之限制。

【0029】 -含 Li 之過渡金屬複合氧化物粉體之製作-

(實施例 1~23、比較例 1~14、參考例 1~3)

首先，製作以 Ni、Mn、Co 原子之莫耳比分別成為 8：1：1 之方式將硝酸鎳、硝酸錳、硝酸鈷溶解於純水而成之金屬鹽溶液。其次，將碳酸鋰以鋰與上述金屬元素合計之莫耳比成為 1.04：1 之方式添加至純水並使之分散，一面攪拌所得之溶液一面滴加上述金屬鹽溶液，而製作含有 Li、Ni、Co 及 Mn 之漿料。其次，使用具有三流體噴嘴之微噴霧乾燥機將上述漿料噴霧乾燥，而獲得含有 Li、Ni、Co 及 Mn 之粉體。其次，使用輥道窯歷時 1 小時將該粉體自室溫升溫至 880℃並保持 2 小時，藉此進行燒成後，歷時 1 小時降溫至 700℃並保持 2 小時後，歷時 3 小時冷卻至室溫。其次，使用輥磨機及粉碎機將所獲得之燒成物壓碎，調整粉碎機之壓碎強度，而獲得 3 種粒度之含 Li 之過渡金屬複合氧化物粉體 A。

【0030】 (實施例 24~25、比較例 15、參考例 4)

製作以 Ni、Mn 原子之莫耳比分別成為 8：2 之方式將硝酸鎳、硝酸錳溶解於純水而成之金屬鹽溶液。其次，將碳酸鋰以鋰與上述金屬元素合計之莫耳比成為 1.02：1 之方式添加至純水並使之分散，一面攪拌所得之溶液一面滴加上述金屬鹽溶液，而製作含有 Li、Ni、Mn 之漿料。其次，使用具有三流體噴嘴之微噴霧乾燥機將上述漿料噴霧乾燥，而獲得含有 Li、Ni、Mn 之粉體。其次，使用輥道窯歷時 1 小時將該粉體自室溫升溫至 880℃並保持 2 小時，藉此進行燒成後，歷時 1 小時降溫至 700℃並保持 2 小時後，歷時 3 小時冷卻至室溫。其次，使用輥磨機及粉碎機將所獲得之燒成物壓碎，而獲得含 Li 之過渡金屬複合氧化物粉體 B。

【0031】（實施例 26~27、比較例 16、參考例 5）

製作以 Ni、Co、Al 原子之莫耳比分別成為 8：1：1 之方式將硝酸鎳、硝酸鈷、硝酸鋁溶解於純水而成之金屬鹽溶液。其次，將碳酸鋰以鋰與上述金屬元素合計之莫耳比成為 1.00：1 之方式添加至純水並使之分散，一面攪拌所得之溶液一面滴加上述金屬鹽溶液，而製作含有 Li、Ni、Co、Al 之漿料。其次，使用具有三流體噴嘴之微噴霧乾燥機將上述漿料噴霧乾燥，而獲得含有 Li、Ni、Co、Al 之粉體。其次，使用輥道窯歷時 1 小時將該粉體自室溫升溫至 880℃並保持 2 小時，藉此進行燒成後，歷時 1 小時降溫至 700℃並保持 2 小時後，歷時 3 小時冷卻至室溫。其次，使用輥磨機及粉碎機將所獲得之燒成物壓碎，而獲得含 Li 之過渡金屬複合氧化物粉體 C。

【0032】（實施例 28~29、比較例 17、參考例 6）

製作以 Ni、Co、Mg 原子之莫耳比分別成為 8：1：1 之方式將硝酸鎳、硝酸鈷、硝酸鎂溶解於純水而成之金屬鹽溶液。其次，將碳酸鋰以鋰與上述金屬元素合計之莫耳比成為 1.04：1 之方式添加至純水並使之分散，一面攪拌所得之溶液一面滴加上述金屬鹽溶液，而製作含有 Li、Ni、Co、Mg 之漿料。其次，使用具有三流體噴嘴之微噴霧乾燥機將上述漿料噴霧乾燥，而獲得含有 Li、Ni、Co、Mg 之粉體。其次，使用輥道窯歷時 1 小時將該粉體自室溫升溫至 880℃並保持 2 小時，藉此進行燒成後，歷時 1 小時降溫至 700℃並保持 2 小時後，歷時 3 小時冷卻至室溫。其次，使用輥磨機及粉碎機將所獲得之燒成物壓碎，而獲得含 Li 之過渡金屬複合氧化物粉體 D。

【0033】（實施例 30~31、比較例 18、參考例 7）

製作以 Ni、Mn、Co 原子之莫耳比分別成為 5：3：2 之方式將硝酸鎳、

硝酸錳、硝酸鈷溶解於純水而成之金屬鹽溶液。其次，將碳酸鋰以鋰與上述金屬元素合計之莫耳比成為 1.04 : 1 之方式添加至純水並使之分散，一面攪拌所得之溶液一面滴加上述金屬鹽溶液，而製作含有 Li、Ni、Mn、Co 之漿料。其次，使用具有三流體噴嘴之微噴霧乾燥機將上述漿料噴霧乾燥，而獲得含有 Li、Ni、Mn、Co 之粉體。其次，使用輥道窯歷時 1 小時將該粉體自室溫升溫至 900°C 並保持 2 小時，藉此進行燒成後，歷時 1 小時降溫至 700°C 並保持 2 小時後，歷時 3 小時冷卻至室溫。其次，使用輥磨機及粉碎機將所獲得之燒成物壓碎，而獲得含 Li 之過渡金屬複合氧化物粉體 E。

【0034】 （實施例 32~33、比較例 19、參考例 8）

製作以 Ni、Co、Al、Mg 原子之莫耳比分別成為 5 : 3 : 1 : 1 之方式將硝酸鎳、硝酸鈷、硝酸鋁、硝酸鎂溶解於純水而成之金屬鹽溶液。其次，將碳酸鋰以鋰與上述金屬元素合計之莫耳比成為 1.04 : 1 之方式添加至純水並使之分散，一面攪拌所得之溶液一面滴加上述金屬鹽溶液，而製作含有 Li、Ni、Co、Al、Mg 之漿料。其次，使用具有三流體噴嘴之微噴霧乾燥機將上述漿料噴霧乾燥，而獲得含有 Li、Ni、Co、Al、Mg 之粉體。其次，使用輥道窯歷時 1 小時將該粉體自室溫升溫至 900°C 並保持 2 小時，藉此進行燒成後，歷時 1 小時降溫至 700°C 並保持 2 小時後，歷時 3 小時冷卻至室溫。其次，使用輥磨機及粉碎機將所獲得之燒成物壓碎，而獲得含 Li 之過渡金屬複合氧化物粉體 F。

【0035】 -無機陶瓷粉之準備-

為了於實施例中使用，利用噴射磨機將市售之無機陶瓷粉適當地粉碎，而製作特定粒度之無機陶瓷粉。粒度係利用雷射繞射散射式粒徑分佈

測定裝置（日機裝股份有限公司製造之 Microtrac）測定，將所獲得之粒度分佈曲線之體積累積頻率 50%之粒徑設為平均粒徑。再者，比較例 3 中使用之 Al_2O_3 為小於本機中之測定範圍之粒度，故利用掃描型電子顯微鏡進行觀察，結果為 $0.01 \mu\text{m}$ 左右。

【0036】 -小粒徑之含 Li 之過渡金屬複合氧化物之製作-

為了於比較例中使用，進而利用噴射磨機將上述利用粉碎機粉碎後之含 Li 之過渡金屬複合氧化物之粉體粉碎，而製作於比較例中添加用之小粒徑之含 Li 之過渡金屬複合氧化物。

【0037】 （評價）

-含 Li 之過渡金屬複合氧化物組成之評價-

各含 Li 之過渡金屬複合氧化物中之金屬含量係利用電感耦合電漿發光分光分析裝置（ICP-OES）進行測定，而測定各金屬之組成。又，含鋰量係利用離子層析法進行測定，氧含量係利用 LECO 法進行測定。

實施例 1~23、比較例 1~14、參考例 1~3 中使用之含 Li 之過渡金屬複合氧化物 A 之組成為 $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{2.15}$ 。

實施例 24~25、比較例 15、參考例 4 中使用之含 Li 之過渡金屬複合氧化物 B 之組成為 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_{2.12}$ 。

實施例 26~27、比較例 16、參考例 5 中使用之含 Li 之過渡金屬複合氧化物 C 之組成為 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.10}\text{O}_{2.04}$ 。

實施例 28~29、比較例 17、參考例 6 中使用之含 Li 之過渡金屬複合氧化物 D 之組成為 $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.07}$ 。

實施例 30~31、比較例 18、參考例 7 中使用之含 Li 之過渡金屬複合氧

化物 E 之組成為 $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}\text{O}_{2.12}$ 。

實施例 32~33、比較例 19、參考例 8 中使用之含 Li 之過渡金屬複合氧化物 F 之組成為 $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.30}\text{Al}_{0.10}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.16}$ 。

【0038】 -平均粒徑之評價-

分別藉由雷射繞射散射式粒徑分佈測定裝置（日機裝股份有限公司製造之 Microtrac）測定大粒徑之含 Li 之過渡金屬複合氧化物之粒度分佈、及小粒徑之含 Li 之過渡金屬複合氧化物之粒度分佈（僅比較例），將所獲得之粒度分佈曲線之體積累積頻率 50%之粒徑設為平均粒徑。

【0039】 -正極活性物質之製作-

於上述含 Li 之過渡金屬複合氧化物之粉體添加上述無機陶瓷粉（實施例及比較例）或上述小粒徑之含 Li 之過渡金屬複合氧化物（比較例），並使用球磨機加以混合，藉此製作鋰離子電池用正極活性物質。

【0040】 -電池特性之評價-

稱量正極活性物質 96 wt%、PVDF 1.6 wt%、碳黑 2.4 wt%，於使 PVDF 溶解於 N-甲基吡咯啉酮而成者添加將正極活性物質及碳黑混合而成者，將所獲得之漿料塗佈於 Al 箔上，乾燥後加壓，而製成正極。使用 Li 金屬作為相對電極，使用使 1 M- LiPF_6 溶解於 EC-DMC（1：1）而成者為電解液，而製作評價用之 2032 型硬幣電池（coin cell）。於 25°C 恆溫槽中，充放電電壓範圍設為 3.0 V~4.3 V，於全部循環中充電以 0.1 C 進行，放電於第 1 個循環及第 21 個循環以 0.1 C 進行，其他循環以 1 C 進行。將第 2 個循環 1 C 下之放電電容除以第 1 個循環 0.1 C 下之放電電容而算出初始速率特性，將第 22 個循環 1 C 下之放電電容除以第 21 個循環 0.1 C 下之放電電容而算出第

21 個循環後之速率特性。

將該等結果示於表 1、2。

【0041】 [表 1]

	大粒徑		小粒徑			第 1 個循環	初始速率	第 21 個循環後之速率
	含 Li 之過渡金屬複合氧化物	平均粒徑	添加粒子	平均粒徑	添加量	0.1 C	#2/#1	#22/#21
		(μm)		(μm)	(wtppm)	(mAh/g)	(%)	(%)
實施例 1	複合氧化物 A	4.4	Al_2O_3	0.35	100	190	90.1	86.5
比較例 1	複合氧化物 A	8.1	Al_2O_3	0.35	5	191	89.9	85.4
實施例 2	複合氧化物 A	8.1	Al_2O_3	0.35	10	191	90.0	86.0
實施例 3	複合氧化物 A	8.1	Al_2O_3	0.35	50	191	90.0	86.3
實施例 4	複合氧化物 A	8.1	Al_2O_3	0.35	100	191	90.1	86.6
實施例 5	複合氧化物 A	8.1	Al_2O_3	0.35	200	191	90.1	86.8
實施例 6	複合氧化物 A	8.1	Al_2O_3	0.35	500	190	90.2	86.9
實施例 7	複合氧化物 A	8.1	Al_2O_3	0.35	1000	190	90.0	86.6
比較例 2	複合氧化物 A	8.1	Al_2O_3	0.35	3000	184	89.5	84.4
比較例 3	複合氧化物 A	8.1	Al_2O_3	<0.02	100	191	89.9	85.5
實施例 8	複合氧化物 A	8.1	Al_2O_3	0.05	100	191	90.1	86.3
實施例 9	複合氧化物 A	8.1	Al_2O_3	0.18	100	191	90.2	86.5
實施例 10	複合氧化物 A	8.1	Al_2O_3	0.55	100	191	90.1	87.1
實施例 11	複合氧化物 A	8.1	Al_2O_3	0.81	100	191	90.0	86.8
實施例 12	複合氧化物 A	8.1	Al_2O_3	0.98	100	190	90.0	86.4
比較例 4	複合氧化物 A	8.1	Al_2O_3	1.2	100	190	88.8	84.9
實施例 13	複合氧化物 A	11.5	Al_2O_3	0.35	100	190	89.9	86.4
實施例 14	複合氧化物 A	8.1	SiO_2	0.28	10	191	90.0	86.0
實施例 15	複合氧化物 A	8.1	SiO_2	0.28	1000	190	90.1	86.5
實施例 16	複合氧化物 A	8.1	MgO	0.57	10	191	89.9	86.1
實施例 17	複合氧化物 A	8.1	MgO	0.57	1000	190	90.1	86.4
實施例 18	複合氧化物 A	8.1	ZrO_2	0.46	10	191	90.1	86.0
實施例 19	複合氧化物 A	8.1	ZrO_2	0.46	1000	190	90.2	86.8
實施例 20	複合氧化物 A	8.1	SiC	0.71	10	191	90.1	86.3
實施例 21	複合氧化物 A	8.1	SiC	0.71	1000	191	90.3	87.4
實施例 22	複合氧化物 A	8.1	YSZ (Y_2O_3 : 8 mol%)	0.77	10	191	90.0	86.2
實施例 23	複合氧化物 A	8.1	YSZ (Y_2O_3 : 8 mol%)	0.77	1000	191	90.3	87.5
參考例 1	複合氧化物 A	4.4	-	-	-	190	90.1	85.7
參考例 2	複合氧化物 A	8.1	-	-	-	191	89.9	85.4
參考例 3	複合氧化物 A	11.5	-	-	-	190	89.6	85.4
比較例 5	複合氧化物 A	4.4	複合氧化物 A 微粉碎物	0.15	100	190	90.3	83.8
比較例 6	複合氧化物 A	4.4	複合氧化物 A 微粉碎物	0.55	100	190	90.3	84.1
比較例 7	複合氧化物 A	8.1	複合氧化物 A 微粉碎物	0.15	100	190	90.2	84.0
比較例 8	複合氧化物 A	8.1	複合氧化物 A 微粉碎物	0.55	10	191	90.0	84.6
比較例 9	複合氧化物 A	8.1	複合氧化物 A 微粉碎物	0.55	100	190	90.2	84.2
比較例 10	複合氧化物 A	8.1	複合氧化物 A 微粉碎物	0.55	1000	191	90.0	83.3
比較例 11	複合氧化物 A	8.1	複合氧化物 A 微粉碎物	0.83	100	191	90.1	84.5
比較例 12	複合氧化物 A	11.5	複合氧化物 A 微粉碎物	0.15	100	190	89.8	84.2
比較例 13	複合氧化物 A	11.5	複合氧化物 A 微粉碎物	0.55	100	190	90.1	84.5
比較例 14	複合氧化物 A	11.5	複合氧化物 A 微粉碎物	0.83	100	190	90.2	84.7

【0042】 [表 2]

	大粒徑		小粒徑			第 1 個循環	初始速率	第 21 個循環後之速率
	含 Li 之過渡金屬複合氧化物	平均粒徑 (μm)	添加粒子	平均粒徑 (μm)	添加量 (wtppm)	0.1 C (mAh/g)	#2/#1 (%)	#22/#21 (%)
實施例 24	複合氧化物 B	8.8	Al_2O_3	0.35	10	188	89.7	86.0
實施例 25	複合氧化物 B	8.8	Al_2O_3	0.35	1000	188	89.8	86.2
參考例 4	複合氧化物 B	8.8	-	-	-	189	89.7	85.2
比較例 15	複合氧化物 B	8.8	複合氧化物 B 微粉碎物	0.49	100	188	89.6	84.0
實施例 26	複合氧化物 C	8.5	Al_2O_3	0.35	10	189	90.7	86.5
實施例 27	複合氧化物 C	8.5	Al_2O_3	0.35	1000	189	90.9	86.8
參考例 5	複合氧化物 C	8.5	-	-	-	189	90.6	86.0
比較例 16	複合氧化物 C	8.5	複合氧化物 C 微粉碎物	0.32	100	190	90.8	84.8
實施例 28	複合氧化物 D	8.2	Al_2O_3	0.35	10	189	90.4	86.4
實施例 29	複合氧化物 D	8.2	Al_2O_3	0.35	1000	188	90.6	86.5
參考例 6	複合氧化物 D	8.2	-	-	-	189	90.4	85.9
比較例 17	複合氧化物 D	8.2	複合氧化物 D 微粉碎物	0.4	100	189	90.4	84.8
實施例 30	複合氧化物 E	7.7	Al_2O_3	0.35	10	158	91.2	87.0
實施例 31	複合氧化物 E	7.7	Al_2O_3	0.35	1000	157	91.3	87.3
參考例 7	複合氧化物 E	7.7	-	-	-	158	91.2	86.4
比較例 18	複合氧化物 E	7.7	複合氧化物 E 微粉碎物	0.45	100	158	91.3	85.3
實施例 32	複合氧化物 F	7.9	Al_2O_3	0.35	10	158	91.1	87.2
實施例 33	複合氧化物 F	7.9	Al_2O_3	0.35	1000	158	91.2	87.7
參考例 8	複合氧化物 F	7.9	-	-	-	159	91.0	86.6
比較例 19	複合氧化物 F	7.9	複合氧化物 F 微粉碎物	0.51	100	159	91.2	85.6

【0043】 (評價結果)

表 1 及 2 係根據成為基礎之大粒徑之含 Li 之過渡金屬複合氧化物之組成而整理。再者，參考例 1~8 為僅有成為基礎之大粒子之樣本。正極活性物質通常根據組成而特性不同。例如，Ni 較多者具有如下特徵：電容較高，但速率、經過循環後之速率變差。

於對成為基礎之大粒徑之含 Li 之過渡金屬複合氧化物之各組成進行比較之情形時，得知藉由添加陶瓷粒子，第 1 個循環之電容基本不變，經過循環後速率會提高。又，於添加相同組成之小粒徑之含 Li 之過渡金屬複合氧化物粒子之情形時，得知初次速率雖略微可見改善，但經過循環後，相較於不添加之情形大幅劣化。

又，實施例 1~33 均含有含 Li 之過渡金屬複合氧化物、及平均粒徑為 $0.02 \sim 1 \mu\text{m}$ 且 $10 \sim 1000 \text{ wtpm}$ 之無機陶瓷，故電池特性均良好。

又，比較例 1~19 均不含無機陶瓷作為小粒子，或者雖含有無機陶瓷作為小粒子，但在其平均粒徑為 $0.02 \sim 1 \mu\text{m}$ 且 $10 \sim 1000 \text{ wtpm}$ 之範圍外，故電池特性之至少一者不良。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種鋰離子電池用正極活性物質，其含有含 Li 之過渡金屬複合氧化物、及
 平均粒徑為 $0.02 \sim 1 \mu\text{m}$ 且 $10 \sim 1000 \text{ wtppm}$ 之無機陶瓷。
2. 如申請專利範圍第 1 項之鋰離子電池用正極活性物質，其中，上述無機陶瓷為選自 Al、Si、Mg、Zr、Y 中之 1 種以上元素的氧化物、氮化物、碳化物或該等之組合。
3. 如申請專利範圍第 2 項之鋰電池用正極活性物質，其中，上述無機陶瓷為選自 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 ZrO_2 、SiC、及 YSZ（氧化釔穩定化氧化鋯）之群中之 1 種以上。
4. 如申請專利範圍第 1 項之鋰離子電池用正極活性物質，其中，上述含 Li 之過渡金屬複合氧化物之平均粒徑為 $4 \sim 12 \mu\text{m}$ 。
5. 如申請專利範圍第 1 項之鋰離子電池用正極活性物質，其中，上述含 Li 之過渡金屬複合氧化物係由組成式： $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{2+z}$ 表示
 （上述式中，Me 為 Mn、Co、Al 及 Mg 中之任一種以上，x 為 $-0.1 \sim 0.1$ ，y 表示 Me 所表示之金屬之合計組成且為 $0.1 \sim 0.5$ ，z 為 $-0.1 \sim 0.2$ ）。
6. 一種鋰離子電池用正極，其使用有申請專利範圍第 1 至 5 中任一項之鋰離子電池用正極活性物質。
7. 一種鋰離子電池，其使用有申請專利範圍第 6 項之鋰離子電池用正極。