

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-162602

(P2016-162602A)

(43) 公開日 平成28年9月5日(2016.9.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/525 (2010.01)	H O 1 M 4/525	4 G O 4 8
H O 1 M 4/505 (2010.01)	H O 1 M 4/505	5 H O 5 0
H O 1 M 4/36 (2006.01)	H O 1 M 4/36 A	
C O 1 G 53/00 (2006.01)	C O 1 G 53/00 A	

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2015-40794 (P2015-40794)	(71) 出願人	502362758
(22) 出願日	平成27年3月2日 (2015.3.2)		J X 金属株式会社
			東京都千代田区大手町一丁目1番2号
		(74) 代理人	110000523
			アクシス国際特許業務法人
		(72) 発明者	佐藤 博人
			茨城県北茨城市華川町白場187番地4
			J X 日鉱日石金属株式会社磯原工場内
		Fターム(参考)	4G048 AA04 AB02 AC06 AD04 AE07
			5H050 AA02 BA16 CA08 CA09 CB12
			HA01 HA02 HA05

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池用正極活物質、リチウムイオン電池用正極、及び、リチウムイオン電池

(57) 【要約】

【課題】電池特性が良好なリチウムイオン電池用正極活物質を提供する。

【解決手段】Li含有遷移金属複合酸化物、及び、平均粒子径が0.02~1μmで10~1000wtppmの無機セラミックスを含むリチウムイオン電池用正極活物質。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Li 含有遷移金属複合酸化物、及び、
平均粒子径が $0.02 \sim 1 \mu\text{m}$ で $10 \sim 1000 \text{ wt ppm}$ の無機セラミックス
を含むリチウムイオン電池用正極活物質。

【請求項 2】

前記無機セラミックスが、Al、Si、Mg、Zr、Y から選ばれる 1 種類以上の元素
の酸化物、窒化物、炭化物、又は、これらの組合せである請求項 1 に記載のリチウムイ
オン電池用正極活物質。

【請求項 3】

前記無機セラミックスが、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 ZrO_2 、 SiC 、及び、YSZ
(イットリア安定化ジルコニア) の群から選択された 1 種以上である請求項 2 に記載の
リチウムイオン電池用正極活物質。

【請求項 4】

前記 Li 含有遷移金属複合酸化物の平均粒子径が $4 \sim 12 \mu\text{m}$ である請求項 1 ~ 3 のい
ずれか一項に記載のリチウムイオン電池用正極活物質。

【請求項 5】

前記 Li 含有遷移金属複合酸化物が、組成式： $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{2+z}$
(前記式において、Me は Mn、Co、Al 及び Mg のいずれか一種以上であり、x は -
0.1 ~ 0.1 であり、y は Me で示される金属の合計の組成を示し且つ 0.1 ~ 0.5
であり、z は -0.1 ~ 0.2 である。) 20
で表される請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のリチウムイオン電池用正極活物質。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のリチウムイオン電池用正極活物質を用いたリチウ
ムイオン電池用正極。

【請求項 7】

請求項 6 に記載のリチウムイオン電池用正極を用いたリチウムイオン電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン電池用正極活物質、リチウムイオン電池用正極、及び、リチ
ウムイオン電池に関する。 30

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池の正極活物質には、一般にリチウム含有遷移金属酸化物が用いられ
ている。具体的には、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) 等であり、特性改善 (高容量化、サイ
クル特性、保存特性、内部抵抗低減、レート特性) や安全性を高めるためにこれらを複合
化することが進められている。車載用やロードレベリング用といった大型用途におけるリ
チウムイオン電池には、これまでの携帯電話用やパソコン用とは異なった特性が求められ 40
ている。

【0003】

このようなリチウムイオン電池において求められる電池特性の向上について、従来、種
々の研究・開発が行われている。電池特性を向上させるための手段として、例えば、正極
材の電極密度を向上させ、大小粒子を混合した材料が提案されている。当該材料では、Li
含有遷移金属複合酸化物の大粒子の隙間を同材料の小粒子が埋める構成となっている。

【0004】

このような技術として、例えば、特許文献 1 では、リチウム複合酸化物粒子の平均粒子
径が $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内にあり、且つ該リチウム複合酸化物粒子の粒度分布にピー
クが 2 個以上存在することを特徴とする正極活物質が開示されている。そして、これによ 50

れば、優れた初期容量並びに容量保持率を有する非水電解質二次電池を提供可能な正極活物質が得られると記載されている。

【 0 0 0 5 】

また、特許文献 2 では、リチウム金属複合酸化物の粉末を構成する粒子が、リチウム金属複合酸化物の一次粒子が複数集合して形成した二次粒子から主として構成され、該二次粒子の形状は球状または楕円球状であり、粒子径が実質的に $1 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲内にあり、平均粒子径が $5 \sim 11 \mu\text{m}$ で、粒子径の分布が正規分布である粒子に、粒子径 $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子を $0.5 \sim 3.5$ 体積% の割合で混合したものからなり、該粉末の比表面積は、該粉末から前記粒子径 $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子を除いて構成される粉末の比表面積より最大で $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 大きく、該粉末のタップ密度は、該粉末から前記粒子径 $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子を除いて構成される粉末のタップ密度より最大で $0.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ 小さいことを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質が開示されている。そして、これにより、非水系電解質二次電池用正極活物質を構成する前記粉末の全体を微粉化した時に粉塵発生等の製造上の不都合や、充填密度が低くなることによる容量低下が起こらず、また電解液と正極活物質の接触面積が増え、 Li イオンが拡散する場所が増えることで、高出力化が可能な二次電池を提供することができると記載されている。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 0 - 8 2 4 6 6 号公報

20

【 特許文献 2 】 特許第 4 7 6 6 8 4 0 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

しかしながら、大粒径と小粒径の Li 含有遷移金属複合酸化物を混合して正極活物質を作製する場合には以下のような問題がある。一般に、小粒径の Li 含有遷移金属複合酸化物は充放電により電解液の反応等によって形成される表面変質部分の面積が体積に対して大きいために、劣化が早く、大きく充放電特性が劣る。従って、大粒径及び小粒径の Li 含有遷移金属複合酸化物を混合した正極活物質を用いた場合には、電池の充放電機能の低下をもたらすおそれがある。また、小粒径の Li 含有遷移金属複合酸化物は、その近傍の電解液を変質させるために、隣接した大粒径の Li 含有遷移金属複合酸化物の表面の活性を低下させ、結果として全体の充放電特性を低下させるおそれがある。

30

【 0 0 0 8 】

このような問題に対し、本発明は、電池特性が良好なリチウムイオン電池用正極活物質を提供することを課題とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

本発明者は、このような問題を解決するため種々の検討を行った結果、 Li 含有遷移金属複合酸化物と、小粒径の粒子として所定量の無機セラミックスとを混合することで、電池特性が良好となるリチウムイオン電池用正極活物質が得られることを見出した。

40

【 0 0 1 0 】

上記知見を基礎にして完成した本発明は一側面において、 Li 含有遷移金属複合酸化物、及び、平均粒子径が $0.02 \sim 1 \mu\text{m}$ で $10 \sim 1000 \text{ wt ppm}$ の無機セラミックスを含むリチウムイオン電池用正極活物質である。

【 0 0 1 1 】

本発明のリチウムイオン電池用正極活物質は一実施形態において、前記無機セラミックスが、 Al 、 Si 、 Mg 、 Zr 、 Y から選ばれる 1 種類以上の元素の酸化物、窒化物、炭化物、又は、これらの組合せである。

【 0 0 1 2 】

本発明のリチウムイオン電池用正極活物質は別の実施形態において、前記無機セラミ

50

ックスが、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 ZrO_2 、 SiC 、及び、 YSZ （イットリア安定化ジルコニア）の群から選択された１種以上である。

【００１３】

本発明のリチウムイオン電池用正極活物質は更に別の一実施形態において、前記 Li 含有遷移金属複合酸化物の平均粒子径が $4 \sim 12 \mu\text{m}$ である。

【００１４】

本発明のリチウムイオン電池用正極活物質は更に別の一実施形態において、前記 Li 含有遷移金属複合酸化物が、組成式： $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{2+z}$ （前記式において、 Me は Mn 、 Co 、 Al 及び Mg のいずれか一種以上であり、 x は $-0.1 \sim 0.1$ であり、 y は Me で示される金属の合計の組成を示し且つ $0.1 \sim 0.5$ であり、 z は $-0.1 \sim 0.2$ である。）で表される。

【００１５】

本発明は更に別の一側面において、本発明のリチウムイオン電池用正極活物質を用いたリチウムイオン電池用正極である。

【００１６】

本発明は更に別の一側面において、本発明のリチウムイオン電池用正極を用いたリチウムイオン電池である。

【発明の効果】

【００１７】

本発明によれば、電池特性が良好なリチウムイオン電池用正極活物質を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【００１８】

（リチウムイオン電池用正極活物質の構成）

本発明のリチウムイオン電池用正極活物質は、 Li 含有遷移金属複合酸化物、及び、平均粒子径が $0.02 \sim 1 \mu\text{m}$ で $10 \sim 1000 \text{wtppm}$ の無機セラミックスを含む。このような構成によれば、無機セラミックスが小粒径の粒子として機能し、大粒径の粒子である Li 含有遷移金属複合酸化物同士の接触を促進するため、正極活物質を用いた電池のレート特性が向上する。また、従来のように Li 含有遷移金属複合酸化物を小粒径の粒子として用いておらず、小粒径の粒子の劣化が抑制されるため、正極活物質を用いた電池のレート特性の劣化が良好に抑制される。

【００１９】

無機セラミックスの平均粒子径が $0.02 \mu\text{m}$ 未満であると、上記レート特性の向上の効果が乏しく、 $1 \mu\text{m}$ を超えると抵抗が増加するためレート特性が低下する。また、無機セラミックスの含有量が 10wtppm 未満であると、上記レート特性の向上の効果が乏しく、 1000wtppm を超えると正極活物質を用いた電池の初期容量が低下する。無機セラミックスは、平均粒子径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $0.3 \sim 0.9 \mu\text{m}$ であるのがより好ましい。また、無機セラミックスの含有量は、 $50 \sim 1000 \text{wtppm}$ であるのが好ましく、 $100 \sim 500 \text{wtppm}$ であるのがより好ましい。

【００２０】

本発明のリチウムイオン電池用正極活物質は、無機セラミックスが、 Al 、 Si 、 Mg 、 Zr 、 Y から選ばれる１種類以上の元素の酸化物、窒化物、炭化物、又は、これらの組合せであるのが好ましく、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 ZrO_2 、 SiC 、及び、 YSZ （イットリア安定化ジルコニア）の群から選択された１種以上であるのが好ましい。

【００２１】

本発明のリチウムイオン電池用正極活物質は、 Li 含有遷移金属複合酸化物の平均粒子径が $4 \sim 12 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。 Li 含有遷移金属複合酸化物の平均粒子径が $4 \mu\text{m}$ 未満であると、添加したセラミックス粒子の粒度が Li 含有遷移金属複合酸化物の粒度に比べ相対的に増大するため、添加したセラミックス粒子が Li 含有遷移金属複合酸化物

10

20

30

40

50

同士の接触を逆に妨げる効果が生じるおそれがある。また、Li含有遷移金属複合酸化物の平均粒子径が $12\mu\text{m}$ を超えると、Li含有遷移金属複合酸化物粒子間の隙間が大きくなってLi含有遷移金属複合酸化物粒子同士の接触を促進するためには多量のセラミックス粒子を添加する必要があり、電池の放電容量を低下させるという問題が生じるおそれがある。Li含有遷移金属複合酸化物の平均粒子径は、 $4\sim 10\mu\text{m}$ であるのがより好ましく、 $6\sim 10\mu\text{m}$ であるのが更により好ましい。

【0022】

本発明のリチウムイオン電池用正極活物質は、Li含有遷移金属複合酸化物が、組成式： $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{2+z}$ （前記式において、MeはMn、Co、Al及びMgのいずれか一種以上であり、 x は $-0.1\sim 0.1$ であり、 y はMeで示される金属の合計の組成を示し且つ $0.1\sim 0.5$ であり、 z は $-0.1\sim 0.2$ である。）で表されるのが好ましい。

10

【0023】

リチウムイオン電池用正極活物質における全金属に対するリチウムの比率が $0.9\sim 1.1$ であるが、これは、 0.9 未満では、安定した結晶構造を保持し難く、 1.1 超では電池の高容量が確保できなくなるおそれがあるためである。また、リチウムイオン電池用正極活物質におけるニッケルの組成が $0.5\sim 0.9$ であるため、当該リチウムイオン電池用正極活物質を用いたリチウムイオン電池の容量、出力、安全性の三つがバランスよく向上する。

20

【0024】

（リチウムイオン電池用正極活物質の製造方法）

本発明の実施形態に係るリチウムイオン電池用正極活物質の製造方法について詳細に説明する。

- Li含有遷移金属複合酸化物粉体の作製 -

まず、金属原子が所定量になるように硝酸ニッケル、必要に応じて硝酸コバルト、硝酸マンガン、硝酸アルミニウム、硝酸マグネシウムを純水に溶解した金属塩溶液を作製する。次に、炭酸リチウムを、リチウムと前記金属元素合計とのモル数が $0.9\sim 1.1:1$ になるように純水に添加して分散させた溶液を攪拌しながら前記金属塩溶液を滴下し、Li、Ni、場合によってはCo、Mn、Al、Mgを含むスラリーを作製する。

30

次に、前記スラリーを、例えば、三流体ノズルを有するマイクロミストドライヤーを用いて噴霧乾燥し、Li、Ni、場合によってはCo、Mn、Al、Mgを含む粉体を得る。

次に、前記粉体がNiを全金属量に対して 70% 以上 90% 以下含む場合は、例えばローラーハースキルンを用いて、当該粉体を 880°C で2時間焼成後、1時間かけて 700°C まで降温して2時間保持した後、3時間かけて室温まで冷却する。また、前記粉体がNiを全金属量に対して 50% 以上 70% 未満含む場合は、例えばローラーハースキルンを用いて、当該粉体を 900°C で2時間焼成後、1時間かけて 700°C まで降温して2時間保持した後、3時間かけて室温まで冷却する。

次に、得られた焼成物を、例えばロールミルとバルベライザーを用いて解砕し、Li含有遷移金属複合酸化物粉体を得る。

40

【0025】

- 無機セラミックス粉の準備 -

無機セラミックス粉を適宜、例えばジェットミル等で粉砕し所定の粒度の物を作製しておく。

【0026】

- 正極活物質の作製 -

上述のLi含有遷移金属複合酸化物の粉体に、上述の無機セラミックス粉を添加し、例えばボールミルを用いて混合することで、本発明のリチウムイオン電池用正極活物質が得られる。

50

【0027】

(リチウムイオン電池用正極及びそれを用いたリチウムイオン電池の構成)

本発明の実施形態に係るリチウムイオン電池用正極は、例えば、上述の構成のリチウムイオン電池用正極活物質と、導電助剤と、バインダーとを混合して調製した正極合剤をアルミニウム箔等からなる集電体の片面または両面に設けた構造を有している。また、本発明の実施形態に係るリチウムイオン電池は、このような構成のリチウムイオン電池用正極を備えている。

【実施例】

【0028】

以下、本発明及びその利点をより良く理解するための実施例を提供するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。

10

【0029】

- Li含有遷移金属複合酸化物粉体の作製 -

(実施例1～23、比較例1～14、参考例1～3)

まず、Ni、Mn、Co原子のモル比がそれぞれ8:1:1になるように硝酸ニッケル、硝酸マンガン、硝酸コバルトを純水に溶解した金属塩溶液を作製した。次に、炭酸リチウムを、リチウムと前記金属元素合計とのモル比が1.04:1になるように純水に添加して分散させた溶液を攪拌しながら前記金属塩溶液を滴下し、Li、Ni、Co及びMnを含むスラリーを作製した。次に、前記スラリーを、三流体ノズルを有するマイクロミストドライヤーを用いて噴霧乾燥し、Li、Ni、Co及びMnを含む粉体を得た。次に、ローラーハースキルンを用いて、当該粉体を室温から880℃まで1時間かけて昇温し、2時間保持することで焼成を行った後、1時間かけて700℃まで降温して2時間保持した後、3時間かけて室温まで冷却した。次に、得られた焼成物を、ロールミルとパルペライザーを用いて解砕し、パルペライザーにおける解砕強度を調整し3種類の粒度のLi含有遷移金属複合酸化物粉体Aを得た。

20

【0030】

(実施例24～25、比較例15、参考例4)

Ni、Mn原子のモル比がそれぞれ8:2になるように硝酸ニッケル、硝酸マンガンを純水に溶解した金属塩溶液を作製した。次に、炭酸リチウムを、リチウムと前記金属元素合計とのモル比が1.02:1になるように純水に添加して分散させた溶液を攪拌しながら前記金属塩溶液を滴下し、Li、Ni、Mnを含むスラリーを作製した。次に、前記スラリーを、三流体ノズルを有するマイクロミストドライヤーを用いて噴霧乾燥し、Li、Ni、Mnを含む粉体を得た。次に、ローラーハースキルンを用いて、当該粉体を室温から880℃まで1時間かけて昇温し、2時間保持することで焼成を行った後、1時間かけて700℃まで降温して2時間保持した後、3時間かけて室温まで冷却した。次に、得られた焼成物を、ロールミルとパルペライザーを用いて解砕し、Li含有遷移金属複合酸化物粉体Bを得た。

30

【0031】

(実施例26～27、比較例16、参考例5)

Ni、Co、Al原子のモル比がそれぞれ8:1:1になるように硝酸ニッケル、硝酸コバルト、硝酸アルミニウムを純水に溶解した金属塩溶液を作製した。次に、炭酸リチウムを、リチウムと前記金属元素合計とのモル比が1.00:1になるように純水に添加して分散させた溶液を攪拌しながら前記金属塩溶液を滴下し、Li、Ni、Co、Alを含むスラリーを作製した。次に、前記スラリーを、三流体ノズルを有するマイクロミストドライヤーを用いて噴霧乾燥し、Li、Ni、Co、Alを含む粉体を得た。次に、ローラーハースキルンを用いて、当該粉体を室温から880℃まで1時間かけて昇温し、2時間保持することで焼成を行った後、1時間かけて700℃まで降温して2時間保持した後、3時間かけて室温まで冷却した。次に、得られた焼成物を、ロールミルとパルペライザーを用いて解砕し、Li含有遷移金属複合酸化物粉体Cを得た。

40

【0032】

50

(実施例 28 ~ 29、比較例 17、参考例 6)

Ni、Co、Mg 原子のモル比がそれぞれ 8 : 1 : 1 になるように硝酸ニッケル、硝酸コバルト、硝酸マグネシウムを純水に溶解した金属塩溶液を作製した。次に、炭酸リチウムを、リチウムと前記金属元素合計とのモル比が 1.04 : 1 になるように純水に添加して分散させた溶液を攪拌しながら前記金属塩溶液を滴下し、Li、Ni、Co、Mg を含むスラリーを作製した。次に、前記スラリーを、三流体ノズルを有するマイクロミストドライヤーを用いて噴霧乾燥し、Li、Ni、Co、Mg を含む粉体を得た。次に、ローラーハースキルンを用いて、当該粉体を室温から 880 °C まで 1 時間かけて昇温し、2 時間保持することで焼成を行った後、1 時間かけて 700 °C まで降温して 2 時間保持した後、3 時間かけて室温まで冷却した。次に、得られた焼成物を、ロールミルとパルベライザーを用いて解砕し、Li 含有遷移金属複合酸化物粉体 D を得た。

10

【0033】

(実施例 30 ~ 31、比較例 18、参考例 7)

Ni、Mn、Co 原子のモル比がそれぞれ 5 : 3 : 2 になるように硝酸ニッケル、硝酸マンガン、硝酸コバルトを純水に溶解した金属塩溶液を作製した。次に、炭酸リチウムを、リチウムと前記金属元素合計とのモル比が 1.04 : 1 になるように純水に添加して分散させた溶液を攪拌しながら前記金属塩溶液を滴下し、Li、Ni、Mn、Co を含むスラリーを作製した。次に、前記スラリーを、三流体ノズルを有するマイクロミストドライヤーを用いて噴霧乾燥し、Li、Ni、Mn、Co を含む粉体を得た。次に、ローラーハースキルンを用いて、当該粉体を室温から 900 °C まで 1 時間かけて昇温し、2 時間保持することで焼成を行った後、1 時間かけて 700 °C まで降温して 2 時間保持した後、3 時間かけて室温まで冷却した。次に、得られた焼成物を、ロールミルとパルベライザーを用いて解砕し、Li 含有遷移金属複合酸化物粉体 E を得た。

20

【0034】

(実施例 32 ~ 33、比較例 19、参考例 8)

Ni、Co、Al、Mg 原子のモル比がそれぞれ 5 : 3 : 1 : 1 になるように硝酸ニッケル、硝酸コバルト、硝酸アルミニウム、硝酸マグネシウムを純水に溶解した金属塩溶液を作製した。次に、炭酸リチウムを、リチウムと前記金属元素合計とのモル比が 1.04 : 1 になるように純水に添加して分散させた溶液を攪拌しながら前記金属塩溶液を滴下し、Li、Ni、Co、Al、Mg を含むスラリーを作製した。次に、前記スラリーを、三流体ノズルを有するマイクロミストドライヤーを用いて噴霧乾燥し、Li、Ni、Co、Al、Mg を含む粉体を得た。次に、ローラーハースキルンを用いて、当該粉体を室温から 900 °C まで 1 時間かけて昇温し、2 時間保持することで焼成を行った後、1 時間かけて 700 °C まで降温して 2 時間保持した後、3 時間かけて室温まで冷却した。次に、得られた焼成物を、ロールミルとパルベライザーを用いて解砕し、Li 含有遷移金属複合酸化物粉体 F を得た。

30

【0035】

- 無機セラミックス粉の準備 -

実施例で用いるために、市販の無機セラミックス粉を適宜ジェットミルで粉砕し所定の粒度の物を作製した。粒度はレーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置（日機装株式会社製マイクロトラック）で測定し、得られた粒度分布曲線における体積累積頻度 50 % の粒径を平均粒径とした。なお、比較例 3 で用いた Al_2O_3 は本機での測定範囲より小さい粒度であったため、走査型電子顕微鏡で観察したところ 0.01 μm 程度であった。

40

【0036】

- 小粒径の Li 含有遷移金属複合酸化物の作製 -

比較例で用いるために、前記パルベライザーで粉砕後の Li 含有遷移金属複合酸化物の粉体を、さらにジェットミルで粉砕し比較例で添加用の小粒径の Li 含有遷移金属複合酸化物を作製した。

【0037】

(評価)

50

- Li 含有遷移金属複合酸化物組成の評価 -

各 Li 含有遷移金属複合酸化物中の金属含有量は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-OES) で測定し、各金属の組成を測定した。また、リチウム含有量はイオンクロマト法で、酸素含有量は LECO 法で測定した。

実施例 1 ~ 23、比較例 1 ~ 14、参考例 1 ~ 3 で用いた Li 含有遷移金属複合酸化物 A の組成は $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{2.15}$ であった。

実施例 24 ~ 25、比較例 15、参考例 4 で用いた Li 含有遷移金属複合酸化物 B の組成は $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_{2.12}$ であった。

実施例 26 ~ 27、比較例 16、参考例 5 で用いた Li 含有遷移金属複合酸化物 C の組成は $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.10}\text{O}_{2.04}$ であった。

実施例 28 ~ 29、比較例 17、参考例 6 で用いた Li 含有遷移金属複合酸化物 D の組成は $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.07}$ であった。

実施例 30 ~ 31、比較例 18、参考例 7 で用いた Li 含有遷移金属複合酸化物 E の組成は $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}\text{O}_{2.12}$ であった。

実施例 32 ~ 33、比較例 19、参考例 8 で用いた Li 含有遷移金属複合酸化物 F の組成は $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.30}\text{Al}_{0.10}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.16}$ であった。

【0038】

- 平均粒径の評価 -

大粒径の Li 含有遷移金属複合酸化物の粒度分布、及び、小粒径の Li 含有遷移金属複合酸化物の粒度分布 (比較例のみ) を、それぞれレーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置 (日機装株式会社製マイクロトラック) によって測定し、得られた粒度分布曲線における体積累積頻度 50 % の粒径を平均粒径とした。

【0039】

- 正極活物質の作製 -

上述の Li 含有遷移金属複合酸化物の粉体に、上述の無機セラミックス粉 (実施例及び比較例) 或いは上述の小粒径の Li 含有遷移金属複合酸化物 (比較例) を添加し、ボールミルを用いて混合することで、リチウムイオン電池用正極活物質を作製した。

【0040】

- 電池特性の評価 -

正極活物質 96 wt %、PVDF 1.6 wt %、カーボンブラック 2.4 wt % を秤量し、PVDF を N-メチルピロリドンに溶解したものに、正極活物質とカーボンブラックを混合したものを添加して得られたスラリーを Al 箔上に塗布して乾燥後にプレスして正極とした。対極を Li 金属、電解液に 1 M-LiPF₆ を EC-DMC (1:1) に溶解したものをを用いて評価用の 2032 型コインセルを作製した。25 恒温槽中で、充放電電圧範囲は 3.0 V ~ 4.3 V とし、すべてのサイクルで充電は 0.1 C で行い、放電は 1 サイクル目と 21 サイクル目は 0.1 C で行い、その他のサイクルは 1 C で行った。2 サイクル目 1 C における放電容量を 1 サイクル目 0.1 C における放電容量で除して初期レート特性、22 サイクル目 1 C における放電容量を 21 サイクル目 0.1 C における放電容量で除して 21 サイクル後のレート特性を算出した。

これらの結果を表 1、2 に示す。

【0041】

10

20

30

40

【表 1】

	大粒径		小粒径			1サイクル 目	初期 レート	21サイクル 後レート
	Li含有遷移金属複合 酸化物	平均 粒径	添加粒子	平均 粒径	添加 量	0.1C	#2/#1	#22/#21
		(μm)		(μm)	(wtppm)	(mAh/g)	(%)	(%)
実施例1	複合酸化物A	4.4	Al_2O_3	0.35	100	190	90.1	86.5
比較例1	複合酸化物A	8.1	Al_2O_3	0.35	5	191	89.9	85.4
実施例2	複合酸化物A	8.1	Al_2O_3	0.35	10	191	90.0	86.0
実施例3	複合酸化物A	8.1	Al_2O_3	0.35	50	191	90.0	86.3
実施例4	複合酸化物A	8.1	Al_2O_3	0.35	100	191	90.1	86.6
実施例5	複合酸化物A	8.1	Al_2O_3	0.35	200	191	90.1	86.8
実施例6	複合酸化物A	8.1	Al_2O_3	0.35	500	190	90.2	86.9
実施例7	複合酸化物A	8.1	Al_2O_3	0.35	1000	190	90.0	86.6
比較例2	複合酸化物A	8.1	Al_2O_3	0.35	3000	184	89.5	84.4
比較例3	複合酸化物A	8.1	Al_2O_3	<0.02	100	191	89.9	85.5
実施例8	複合酸化物A	8.1	Al_2O_3	0.05	100	191	90.1	86.3
実施例9	複合酸化物A	8.1	Al_2O_3	0.18	100	191	90.2	86.5
実施例10	複合酸化物A	8.1	Al_2O_3	0.55	100	191	90.1	87.1
実施例11	複合酸化物A	8.1	Al_2O_3	0.81	100	191	90.0	86.8
実施例12	複合酸化物A	8.1	Al_2O_3	0.98	100	190	90.0	86.4
比較例4	複合酸化物A	8.1	Al_2O_3	1.2	100	190	88.8	84.9
実施例13	複合酸化物A	11.5	Al_2O_3	0.35	100	190	89.9	86.4
実施例14	複合酸化物A	8.1	SiO_2	0.28	10	191	90.0	86.0
実施例15	複合酸化物A	8.1	SiO_2	0.28	1000	190	90.1	86.5
実施例16	複合酸化物A	8.1	MgO	0.57	10	191	89.9	86.1
実施例17	複合酸化物A	8.1	MgO	0.57	1000	190	90.1	86.4
実施例18	複合酸化物A	8.1	ZrO_2	0.46	10	191	90.1	86.0
実施例19	複合酸化物A	8.1	ZrO_2	0.46	1000	190	90.2	86.8
実施例20	複合酸化物A	8.1	SiC	0.71	10	191	90.1	86.3
実施例21	複合酸化物A	8.1	SiC	0.71	1000	191	90.3	87.4
実施例22	複合酸化物A	8.1	YSZ (Y_2O_3 : 8mol%)	0.77	10	191	90.0	86.2
実施例23	複合酸化物A	8.1	YSZ (Y_2O_3 : 8mol%)	0.77	1000	191	90.3	87.5
参考例1	複合酸化物A	4.4	—	—	—	190	90.1	85.7
参考例2	複合酸化物A	8.1	—	—	—	191	89.9	85.4
参考例3	複合酸化物A	11.5	—	—	—	190	89.6	85.4
比較例5	複合酸化物A	4.4	複合酸化物A微粉砕品	0.15	100	190	90.3	83.8
比較例6	複合酸化物A	4.4	複合酸化物A微粉砕品	0.55	100	190	90.3	84.1
比較例7	複合酸化物A	8.1	複合酸化物A微粉砕品	0.15	100	190	90.2	84.0
比較例8	複合酸化物A	8.1	複合酸化物A微粉砕品	0.55	10	191	90.0	84.6
比較例9	複合酸化物A	8.1	複合酸化物A微粉砕品	0.55	100	190	90.2	84.2
比較例10	複合酸化物A	8.1	複合酸化物A微粉砕品	0.55	1000	191	90.0	83.3
比較例11	複合酸化物A	8.1	複合酸化物A微粉砕品	0.83	100	191	90.1	84.5
比較例12	複合酸化物A	11.5	複合酸化物A微粉砕品	0.15	100	190	89.8	84.2
比較例13	複合酸化物A	11.5	複合酸化物A微粉砕品	0.55	100	190	90.1	84.5
比較例14	複合酸化物A	11.5	複合酸化物A微粉砕品	0.83	100	190	90.2	84.7

【 0 0 4 2 】

【表 2】

	大粒径		小粒径			1サイクル 目	初期 レート	21サイクル 後レート
	Li含有遷移金属複合酸 化物	平均 粒径	添加粒子	平均 粒径	添加量	0.1C	#2/#1	#22/#21
		(μm)		(μm)	(wtppm)	(mAh/g)	(%)	(%)
実施例24	複合酸化物B	8.8	Al_2O_3	0.35	10	188	89.7	86.0
実施例25	複合酸化物B	8.8	Al_2O_3	0.35	1000	188	89.8	86.2
参考例4	複合酸化物B	8.8	—	—	—	189	89.7	85.2
比較例15	複合酸化物B	8.8	複合酸化物B微粉砕品	0.49	100	188	89.6	84.0
実施例26	複合酸化物C	8.5	Al_2O_3	0.35	10	189	90.7	86.5
実施例27	複合酸化物C	8.5	Al_2O_3	0.35	1000	189	90.9	86.8
参考例5	複合酸化物C	8.5	—	—	—	189	90.6	86.0
比較例16	複合酸化物C	8.5	複合酸化物C微粉砕品	0.32	100	190	90.8	84.8
実施例28	複合酸化物D	8.2	Al_2O_3	0.35	10	189	90.4	86.4
実施例29	複合酸化物D	8.2	Al_2O_3	0.35	1000	188	90.6	86.5
参考例6	複合酸化物D	8.2	—	—	—	189	90.4	85.9
比較例17	複合酸化物D	8.2	複合酸化物D微粉砕品	0.4	100	189	90.4	84.8
実施例30	複合酸化物E	7.7	Al_2O_3	0.35	10	158	91.2	87.0
実施例31	複合酸化物E	7.7	Al_2O_3	0.35	1000	157	91.3	87.3
参考例7	複合酸化物E	7.7	—	—	—	158	91.2	86.4
比較例18	複合酸化物E	7.7	複合酸化物E微粉砕品	0.45	100	158	91.3	85.3
実施例32	複合酸化物F	7.9	Al_2O_3	0.35	10	158	91.1	87.2
実施例33	複合酸化物F	7.9	Al_2O_3	0.35	1000	158	91.2	87.7
参考例8	複合酸化物F	7.9	—	—	—	159	91.0	86.6
比較例19	複合酸化物F	7.9	複合酸化物F微粉砕品	0.51	100	159	91.2	85.6

【0043】

(評価結果)

表1及び2は、ベースとなる大粒径のLi含有遷移金属複合酸化物の組成によって整理されている。なお、参考例1～8は、ベースとなる大粒子のみのサンプルである。正極物質は、一般に組成によって特性が異なる。例えば、Niが多い方が容量は高いが、レート、サイクル経過後のレートが悪くなるという特徴を有している。

ベースとなる大粒径のLi含有遷移金属複合酸化物の組成ごとに比較した場合、セラミックス粒子添加により、1サイクル目の容量はほぼ変わらずに、サイクル経過後のレートが向上していることがわかる。また、同じ組成の小粒径のLi含有遷移金属複合酸化物粒子を添加した場合、初回のレートはわずかに改善が見られるものの、サイクル経過後は、添加しない場合より大きく劣化していることがわかる。

また、実施例1～33は、いずれも、Li含有遷移金属複合酸化物、及び、平均粒子径が $0.02 \sim 1 \mu\text{m}$ で $10 \sim 1000 \text{ wtppm}$ の無機セラミックスを含むため、電池特性がいずれも良好であった。

また、比較例1～19は、いずれも、小粒子として無機セラミックスを含まない、或いは、小粒子として無機セラミックスを含むが、その平均粒子径が $0.02 \sim 1 \mu\text{m}$ 且つ $10 \sim 1000 \text{ wtppm}$ の範囲外であったため、電池特性の少なくともいずれかが不良であった。