

(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2016-149258
(P2016-149258A)

(43) 公開日 平成28年8月18日 (2016.8.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	5 H O 2 9
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	5 H O 5 0
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 (22) 出願日	特願2015-25702 (P2015-25702) 平成27年2月12日 (2015.2.12)	(71) 出願人 502362758 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 田村 友哉 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) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AM03 AM05 AM07 CJ02 CJ08 HJ02 HJ05 HJ07 HJ09 HJ14 5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA08 CA09 GA02 GA05 GA10 HA00 HA02 HA05 HA07 HA09 HA14 HA20
-----------------------	--	---

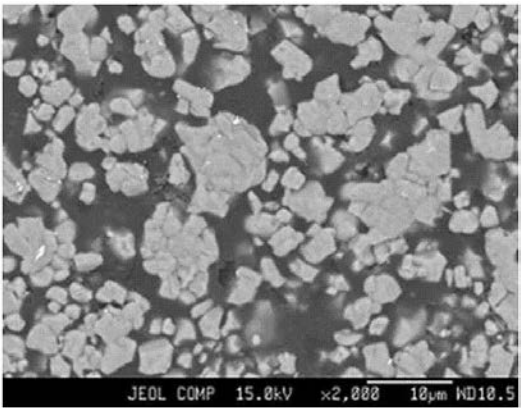
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池用正極活物質、リチウムイオン電池用正極、リチウムイオン電池、及び、リチウムイオン電池用正極活物質の製造方法

(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】 組成式： $Li_xNi_{1-(y+z)}Mn_yCo_zO_{2+\alpha}$ （前記式において、 $0.9 \leq x \leq 1.2$ であり、 $0 < y + z \leq 0.3$ であり、 $-0.1 \leq \alpha \leq 0.1$ である。）で表され、平均粒子径D50が5～7μmであり、粒子強度が60MPa以上であり、粒子径3μm以上の粒子内部の平均空隙率が5%以下であるリチウムイオン電池用正極活物質。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

組成式： $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-(y+z)}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_{2+\alpha}$ （前記式において、 $0.9 < x < 1.2$ であり、 $0 < y + z < 0.3$ であり、 $-0.1 < \alpha < 0.1$ である。）で表され、

平均粒子径 D_{50} が $5 \sim 7 \mu\text{m}$ であり、

粒子強度が 60 MPa 以上であり、

粒子径 $3 \mu\text{m}$ 以上の粒子内部の平均空隙率が 5% 以下であるリチウムイオン電池用正極活物質。

【請求項 2】

二次粒子に占める一次粒子数の比率が $40 \sim 75\%$ 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。 10

【請求項 3】

比表面積が $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である請求項 1 又は 2 に記載のリチウムイオン電池用正極活物質。

【請求項 4】

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を用いたリチウムイオン電池用正極。

【請求項 5】

請求項 4 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。

【請求項 6】

リチウム塩を分散させた懸濁液に、 Ni 、 Mn 及び Co を含有する金属塩溶液を添加してリチウム金属塩溶液スラリーを得る工程と、 20

前記リチウム金属塩溶液スラリーを乾燥することで、リチウム金属塩の複合体である正極活物質前駆体の粉末を得る工程と、

前記正極活物質前駆体の粉末を昇温速度 $200 \text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ 以上で焼成する工程と、

前記焼成後の粉末を、パルペライザーにより、分級ローター、粉碎ローター共に 5000 rpm 以上の回転速度で解砕する工程と、

を含む請求項 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の製造方法。

【請求項 7】

前記パルペライザーの分級ローター及び粉碎ローターの回転速度が、共に $5500 \sim 6500 \text{ rpm}$ である請求項 6 に記載のリチウムイオン電池用正極活物質の製造方法。 30

【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、リチウムイオン電池、及び、リチウムイオン電池用正極活物質の製造方法に関する。

【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ている。 40

【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。例えば、特許文献 1 には、 Ni 、 Mn 及び Co の 1 種以上の遷移金属元素とリチウムを含有するリチウム複合酸化物粒子であり、前記リチウム複 50

合酸化物粒子1個の粒子強度が、20～200MPaの正極活物質が開示されている。そして、これによれば、電池の高出力化で、粒子強度の向上により電極作製時の割れを防ぎ、電子伝導性の低下を防ぐことができると記載されている。

【0004】

また、特許文献2には、Co、Ni、Mnの群から選ばれる1種の元素とリチウムとを主成分とする単分散の一次粒子の粉体状のリチウム複合酸化物が開示されている。そして、これによれば、正極を一次粒子化することで、プレス時、充放電時の割れを抑制しサイクル特性、負荷特性が向上すると記載されている。

【0005】

また、特許文献3には、平均直径10～60nmの空隙を含み、空隙率が0.5～20%であるリチウム二次電池用正極活物質が開示されている。そして、これによれば、粒子強度を高めて割れを防止して、電解液との熱安定性の向上が可能となると記載されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2007-179917号公報

【特許文献2】特開2004-355824号公報

【特許文献3】特開2012-4109号公報

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上述のように、これまで種々の観点から正極活物質の研究・開発が行われているが、電池特性の向上の点から従来の正極活物質では未だ改良の余地がある。本発明は、電池特性が良好なり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】

【0008】

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、所定の組成のりチウムイオン電池用正極活物質において、平均粒子径D50、粒子強度及び所定の大きさの粒子径に関する粒子内部の平均空隙率をそれぞれ制御することで、電池特性が良好なり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。

30

【0009】

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、組成式： $Li_xNi_{1-(y+z)}Mn_yCo_zO_{2+\alpha}$ （前記式において、 $0.9 \leq x \leq 1.2$ であり、 $0 < y + z \leq 0.3$ であり、 $-0.1 \leq \alpha \leq 0.1$ である。）で表され、平均粒子径D50が5～7μmであり、粒子強度が60MPa以上であり、粒子径3μm以上の粒子内部の平均空隙率が5%以下であるリチウムイオン電池用正極活物質である。

【0010】

本発明のりチウムイオン電池用正極活物質は一実施形態において、二次粒子に占める一次粒子数の比率が40～75%である。

40

【0011】

本発明のりチウムイオン電池用正極活物質は別の一実施形態において、比表面積が0.6m²/g以下である。

【0012】

本発明は別の一側面において、本発明のりチウムイオン電池用正極活物質を用いたりチウムイオン電池用正極である。

【0013】

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

【0014】

50

本発明は更に別の側面において、リチウム塩を分散させた懸濁液に、Ni、Mn及びCoを含有する金属塩溶液を添加してリチウム金属塩溶液スラリーを得る工程と、前記リチウム金属塩溶液スラリーを乾燥することで、リチウム金属塩の複合体である正極活物質前駆体の粉末を得る工程と、前記正極活物質前駆体の粉末を昇温速度200/h以上で焼成する工程と、前記焼成後の粉末を、パルペライザーにより、分級ローター、粉碎ローター共に5000rpm以上の回転速度で解砕する工程を含む本発明のリチウムイオン電池用正極活物質の製造方法である。

【0015】

本発明のリチウムイオン電池用正極活物質の製造方法は一実施形態において、前記パルペライザーの分級ローター及び粉碎ローターの回転速度が、共に5500~6500rpmである。

10

【発明の効果】

【0016】

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。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】実施例1の粒子表面の電子顕微鏡観察写真である。

【図2】実施例2の粒子表面の電子顕微鏡観察写真である。

【図3】比較例1の粒子表面の電子顕微鏡観察写真である。

20

【図4】比較例2の粒子表面の電子顕微鏡観察写真である。

【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、

組成式： $Li_xNi_{1-(y+z)}Mn_yCo_zO_{2+\alpha}$ （前記式において、 $0.9 \leq x \leq 1.2$ であり、 $0 < y + z \leq 0.3$ であり、 $-0.1 \leq \alpha \leq 0.1$ である。）で表される。

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0.9~1.2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、1.2超では電池の高容量が確保できなくなるためである。

30

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0.7以上1.0未満であるため、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。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は好ましくは0.8以上1.0未満、より好ましくは0.9以上1.0未満である。

また、リチウムイオン電池用正極活物質におけるO(酸素)の組成は「 $O_{2+\alpha}$ 」（ $-0.1 \leq \alpha \leq 0.1$ ）である。ここで、 α の値は焼成雰囲気による酸素欠損、又は、吹き込み酸素ガスの導入等で調整することができる。

【0019】

本発明のリチウムイオン電池用正極活物質は、一次粒子が凝集して形成された二次粒子、又は、一次粒子及び二次粒子の混合物で構成されている。これらの一次粒子が凝集して形成された二次粒子、又は、一次粒子及び二次粒子の混合物の平均粒子径D50は5~7 μm である。平均粒子径D50が5~7 μm であれば、ばらつきが抑制された粉体となり、電極組成のばらつきを抑制することができる。このため、リチウムイオン電池に用いたときにレート特性及びサイクル特性等の電池特性が良好となる。

40

なお、粒子径D50は、日機装株式会社製のマイクロトラックMT3000EX IIで測定した粒度分布における50%径とすることができる。ここで、D50とは、ある粉体の集団の全体積を100%として累積曲線を求めたとき、その累積曲線が50%となる点の粒径を表す。

【0020】

50

本発明のリチウムイオン電池用正極活物質は、粒子強度が60 MPa以上である。このような構成により、電極作製時のプレスによる粒子の割れ、充放電時の粒子の割れが軽減されることでサイクル時の直流抵抗が低減し、寿命特性が向上する。粒子強度は、好ましくは80 MPa以上であり、より好ましくは100 MPa以上であり、典型的には、60 ~ 150 MPaである。

なお、粒子強度は、例えば、島津製作所製微小圧縮試験機MCT-211にて測定することができる。当該測定は試料台に分散させた粉末サンプルを置き、顕微鏡で平均粒子径D50サイズの二次粒子一粒の中心を狙い、20 μmの径の圧子を負荷速度0.532 mN/secで押し付け、破断した際の強度をN=10で測定し、その平均値を粒子強度とすることができる。

10

【0021】

本発明のリチウムイオン電池用正極活物質は、粒子径3 μm以上の粒子内部の平均空隙率が5%以下である。ここで、粒子径3 μm以上の粒子は、一次粒子が凝集した二次粒子であり、このような粒子について、その内部の平均空隙率を5%以下に制御することにより、電極作製時のプレスによる粒子の割れ、充放電時の粒子の割れがより軽減されることでサイクル時の直流抵抗がより低減し、寿命特性がより向上する。粒子径3 μm以上の粒子内部の平均空隙率は、好ましくは3%以下であり、より好ましくは1%以下であり、典型的には1~5%である。

なお、上記平均空隙率は、リチウムイオン電池用正極活物質の粉末に対し、50 μm × 70 μmの観察視野にて撮影した電子顕微鏡による観察写真について、粒子径3 μm以上の粒子内部の空隙率を目視で評価することができる。粒子内部の空隙率は、粒子径3 μm以上の粒子の面積に対する、当該粒子内部の空隙の面積の割合とする。そして、これらの観察を1つのサンプルに対して10観察視野分を行い、それらの平均値を算出し、これを粒子内部の平均空隙率とする。

20

【0022】

ここで、例えば、特許文献3（特開2012-4109号公報）では、正極活物質において空隙率の制御によって電池特性に影響を与えるという思想が開示されている。しかしながら、特許文献3では、正極活物質全体における空隙率についての思想であり、本発明では粒子径3 μm以上の粒子であって、更にその粒子内部についての空隙率の制御が、電池特性の向上に大きな影響を与えることを見出したものである。

30

【0023】

本発明のリチウムイオン電池用正極活物質は、平均粒子径D50を5~7 μmに制御し、且つ、二次粒子に占める一次粒子数の比率が40~75%に制御されているのが好ましい。このような構成によれば、正極活物質を構成する粒子がより単粒子に近い状態となり、電極作製時のプレスによる粒子の割れ、充放電時の粒子の割れがより軽減されることでサイクル時の直流抵抗がより低減し、寿命特性がより向上する。当該二次粒子に占める一次粒子数の比率は50~75%に制御されているのがより好ましく、60~75%に制御されているのがより好ましい。

【0024】

上記一次粒子と二次粒子との粒子数の比率は、以下のようにして評価される。まず、サンプルの粉末を樹脂に埋め、50 μm × 70 μmの観察視野にて複数回撮影した電子顕微鏡による観察写真において、ランダムに30個の二次粒子を選ぶ。二次粒子は、例えば図1のSEM像のように、樹脂の部分となる黒色で区切られた灰色をした塊一つと定義する。選んだ二次粒子中に観察される粒界で分けられる1つの塊を一次粒子と定義し、その数を求める。観察面は断面となり2次元での評価となるため、一次粒子の個数は観察される平均個数を3/2乗したものとし、比率は下記式から決定する。

40

二次粒子に占める一次粒子数の比率 = $\{ 1 / (\text{断面観察二次粒子中一次粒子数の } N = 30 \text{ 平均})^{3/2} \} \times 100 (\%)$

【0025】

本発明のリチウムイオン電池用正極活物質は、比表面積が0.6 m²/g以下であるの

50

が好ましい。比表面積が $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、表面の抵抗が増加しサイクル特性が悪くなる場合がある。比表面積は好ましくは $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、より好ましくは $0.45 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、典型的には $0.45 \sim 0.6 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0026】

(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、導電材と、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。

10

【0027】

(リチウムイオン電池用正極活物質の製造方法)

次に、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。

まず、金属塩溶液を作製する。当該金属は、Ni、Mn及びCoである。また、金属塩は硫酸塩、塩化物、硝酸塩、酢酸塩等であり、特に硝酸塩が好ましい。これは、焼成原料中に不純物として混入してもそのまま焼成できるため洗浄工程が省けることと、硝酸塩が酸化剤として機能し、焼成原料中の金属の酸化を促進する働きがあるためである。金属塩に含まれる各金属を所望のモル比率となるように調整しておく。これにより、正極活物質中の各金属のモル比率が決定する。

20

【0028】

次に、炭酸リチウムを純水に分散させた懸濁液を作製し、その後、上記金属の金属塩溶液を投入して金属炭酸塩溶液スラリーを作製する。このとき、スラリー中に微小粒のリチウム含有炭酸塩が析出する。なお、金属塩として硫酸塩や塩化物等熱処理時にそのリチウム化合物が反応しない場合は飽和炭酸リチウム溶液で洗浄した後、濾別する。硝酸塩や酢酸塩のように、そのリチウム化合物が熱処理中にリチウム原料として反応する場合は洗浄せず、そのまま濾別し、乾燥することにより焼成前駆体として用いることができる。

次に、濾別したリチウム含有炭酸塩を乾燥することにより、リチウム金属塩の複合体(リチウムイオン電池正極材用前駆体)の粉末を得る。

【0029】

30

次に、所定の大きさの容量を有する焼成容器を準備し、この焼成容器にリチウムイオン電池正極材用前駆体の粉末を充填する。次に、リチウムイオン電池正極材用前駆体の粉末が充填された焼成容器を、焼成炉へ移設し、昇温速度 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 以上で焼成することで、正極活物質の表面構造を制御する。このように、焼成時の昇温速度を $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 以上に制御することで、正極活物質中の空隙(ポア)が低減し、粒子強度を向上させる。すなわち、硝酸塩等の複合酸化物を前駆体として用いる場合、焼成中の NO_x 揮発等が原因で粒子中にポアが内包される。焼成中に、前駆体から三元系正極活物質となる際、粒子表面から核が形成される。焼成時の昇温速度が $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 未満であると、表面で形成された核によりガス成分の抜けが悪くなるが、本発明では温速度が $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 以上であるため、粒子表面での核形成が終了する前にガス発生が起こり、内包されるガスによるポアが軽減される。昇温速度は好ましくは $250^\circ\text{C}/\text{h}$ 以上であり、典型的には $200 \sim 300^\circ\text{C}/\text{h}$ である。

40

【0030】

その後、焼成容器から粉末を取り出し、パルペライザーにより、分級ローター、粉碎ローター共に 5000 rpm 以上の回転速度で解砕することにより正極活物質の粉体を得る。このように、パルペライザーにより、分級ローター、粉碎ローター共に 5000 rpm 以上の回転速度で解砕することで、一次粒子に近い状態の粉体となり、平均粒子径 $D50$ 、粒子径 $3 \mu\text{m}$ 以上の粒子内部の平均空隙率、二次粒子に占める一次粒子の体積割合を制御することができる。また、これにより、内包されたポアが消失し、さらに粒子強度が強くなる。このため、電極作製時のプレスによる粒子割れ、充放電時の粒子割れが軽減され

50

ることコインセルでの直流抵抗が低減され、サイクル特性が向上する。パルペライザーの分級ローター及び粉碎ローターの回転速度は、共に5500～6500rpmであるのが好ましく、共に6000～6500rpmであるのがより好ましい。

【実施例】

【0031】

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。

【0032】

(実施例1～8)

まず、金属塩に含まれる各金属が表1のモル比率となるように調整した硝酸塩を準備した。次に、炭酸リチウムを純水に懸濁させた後、この金属塩溶液を投入した。

この処理により溶液中に微小粒のリチウム含有炭酸塩が析出したが、この析出物を、フィルタープレスを使用して濾別した。

続いて、析出物を乾燥してリチウム含有炭酸塩(リチウムイオン電池正極材用前駆体)を得た。

次に、焼成容器を準備し、この焼成容器内にリチウム含有炭酸塩を充填した。次に、焼成容器を、大気圧下で、表1に記載の焼成条件にて焼成を行った後、冷却して酸化物を得た。

次に、得られた酸化物を、ホソカワミクロン社製パルペライザーを用いて、分級ローター及び粉碎ローターを表1に記載の解砕回転数に設定して解砕することで、リチウムイオン二次電池正極材の粉末を得た。パルペライザーに投入された原料は、まず回転する粉碎ローターによって砕かれる。その後、砕かれて細くなった原料の粉末が、分級ローターの隙間を通して回収され、大きく重い原料の粉末は分級ローターを通らず再度回転する粉碎ローターによって解砕される。ここで粉碎ローターの回転速度が速いほど原料は細かく砕かれ、分級ローターの回転速度が速い程細かい粉体しか回収されない。そのため、この2つのローターの回転数の調整は、所望の粒度に解砕された粉体を効率よく回収する条件となる。

【0033】

(比較例1～7)

比較例1～7として、金属塩に含まれる各金属を表1に示すような組成とし、焼成条件及び解砕条件以外は、実施例1～8と同様の処理を行った。

【0034】

(評価)

- 正極材組成の評価 -

各正極材中の金属含有量は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-OES)で測定し、各金属の組成比(モル比)を算出した。各金属の組成比は、表1に記載の通りであることを確認した。また、酸素含有量はLECO法で測定して求めた。

【0035】

- 平均粒子径D50の評価 -

平均粒子径D50は、日機装株式会社製のマイクロトラックMT3000EX IIで測定した粒度分布における50%径とした。

【0036】

- 粒子強度の評価 -

粒子強度は、島津製作所製微小圧縮試験機MCT-211にて測定を行った。測定は試料台に分散させた粉末サンプルを置き、顕微鏡で平均粒子径D50サイズの二次粒子一粒の中心を狙い、20μmの径の圧子を負荷速度0.532mN/secで押し付け、破断した際の強度をN=10で測定し、その平均値を各サンプルの粒子強度とした。

【0037】

- 粒子径3μm以上の粒子内部の平均空隙率の評価 -

サンプルの粉末を樹脂に埋め、50μm×70μmの観察視野にて撮影した電子顕微鏡

10

20

30

40

50

による観察写真について、粒子径 $3\ \mu\text{m}$ 以上の粒子内部の空隙率を目視で評価した。粒子内部の空隙率は、粒子径 $3\ \mu\text{m}$ 以上の粒子の面積に対する、当該粒子内部の空隙の面積の割合とした。これらの観察を1つのサンプルに対して10観察視野分行い、それらの平均値を算出し、これを粒子内部の平均空隙率とした。

【0038】

- 二次粒子に占める一次粒子数の比率の評価 -

一次粒子と二次粒子との粒子数の比率の評価として、まず、サンプルの粉末を樹脂に埋め、 $50\ \mu\text{m} \times 70\ \mu\text{m}$ の観察視野にて複数回撮影した電子顕微鏡による観察写真において、ランダムに30個の二次粒子を選ぶ。二次粒子は、例えば図1のSEM像のように、樹脂の部分となる黒色で区切られた灰色をした塊一つと定義する。選んだ二次粒子中に観察される粒界で分けられる1つの塊を一次粒子と定義し、その数を求める。観察面は断面となり2次元での評価となるため、一次粒子の個数は観察される平均個数を3/2乗したものとし、比率は下記式から決定した。

二次粒子に占める一次粒子数の比率 = $\{ 1 / (\text{断面観察二次粒子中一次粒子数の } N = 30 \text{ 平均})^{3/2} \} \times 100 (\%)$

【0039】

- 比表面積の評価 -

比表面積の評価は、比表面測定器 (Quantachrome 社、Monosorb) を使用し、ガラス管に充填・脱気したサンプルを液体窒素下 (-196°C) で窒素ガス吸着させ (相対分圧 $P/P_0 = 0.3$) BET 法により求めた。

【0040】

- 電池特性 (サイクル特性) の評価 -

正極活物質と、導電材と、バインダーを90:5:5の割合で秤量し、バインダーを有機溶媒 (N-メチルピロリドン) に溶解したものに、正極活物質と導電材とを混合してスラリー化し、Al箔上に塗布して乾燥後にプレスして正極とした。続いて、対極をLiとした評価用の2032型コインセルを作製し、電解液に1M-LiPF₆をEC-DMC (1:1) に溶解したものをを用いて、室温で1Cの放電電流で得られた初期放電容量と10サイクル後の放電容量とを比較することによってサイクル特性 (容量維持率) を測定した。

これらの結果を表1に示す。

【0041】

10

20

30

【 表 1 】

	組成				焼成条件			解砕条件		平均粒子径D50	粒子強度	二次粒子に占める一次粒子数の比率	粒子径3 μ m以上平均空隙率	比表面積	サイクル特性	放電容量
	x	Ni (%)	Mn (%)	Co (%)	α	昇温速度 (°C/h)	加熱保持温度 (°C)	加熱保持時間 (h)	分級ローターの回転数 (rpm)	粉砕ローターの回転数 (rpm)	MPa	(%)	(%)	m ² /g	(%)	(mAh/g)
実施例1	1.0	80	10	10	0.01	286	930	0.75	6000	6500	114	69.5	2.5	0.57	96	197
実施例2	1.0	80	10	10	0.01	313	950	0.75	6200	6500	164	74.2	1.8	0.60	96.4	194
実施例3	1.0	80	10	10	-0.01	286	930	1.5	6000	6500	117	69.5	1.9	0.57	95.8	195
実施例4	1.0	80	10	10	-0.03	286	930	0.75	5000	5500	64	42.3	4.9	0.48	95.1	196
実施例5	1.0	85	7.5	7.5	0.00	246	850	0.75	6200	6500	82	45.8	4.2	0.57	94.8	197
実施例6	1.0	85	7.5	7.5	0.08	266	880	0.75	6000	6500	97	54.3	2.9	0.58	95.1	198
実施例7	1.0	85	5	10	0.07	246	850	0.75	6200	6500	95	52.3	3.6	0.59	95.2	199
実施例8	1.0	85	5	10	-0.08	300	900	1.5	6500	7000	123	68.9	1.2	0.60	95.5	198
比較例1	1.0	80	10	10	-0.01	191	910	1.5	3800	4000	46	12.4	14	0.47	93.8	194
比較例2	1.0	80	10	10	0.06	150	900	1.5	3500	4000	23	8.7	23.5	0.41	93.2	195
比較例3	1.0	80	10	10	0.04	191	910	0.75	3800	4000	35	9.8	23.2	0.51	92.8	196
比較例4	1.0	85	7.5	7.5	-0.04	246	850	0.75	3500	4000	50	13.5	18.2	0.57	92.2	197
比較例5	1.0	85	7.5	7.5	-0.02	150	850	0.75	3500	4000	18	7.2	21.4	0.58	92.1	198
比較例6	1.0	85	5	10	0.02	246	850	0.75	3800	4000	23	8.8	20.3	0.54	92.5	196
比較例7	1.0	85	5	10	-0.02	246	850	0.75	6500	7000	78	41.2	5.8	0.75	94.1	192

(評価結果)

実施例 1 ～ 8 は、いずれも平均粒子径 D_{50} が $5 \sim 7 \mu\text{m}$ であり、粒子強度が 60 MPa 以上であり、且つ、粒子径 $3 \mu\text{m}$ 以上の粒子内部の平均空隙率が 5% 以下であり、サイクル特性及び放電容量がいずれも良好であった。

比較例 1 ～ 6 は、いずれも平均粒子径 D_{50} が $5 \sim 7 \mu\text{m}$ の範囲外であり、粒子強度が 60 MPa 未満であり、且つ、粒子径 $3 \mu\text{m}$ 以上の粒子内部の平均空隙率が 5% 超であり、サイクル特性が不良であった。

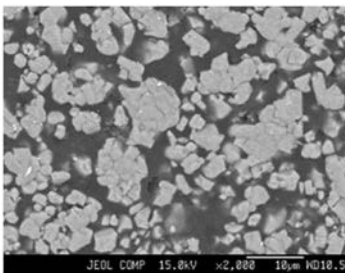
比較例 7 は、平均粒子径 D_{50} が $5 \sim 7 \mu\text{m}$ の範囲外であり、且つ、粒子径 $3 \mu\text{m}$ 以上の粒子内部の平均空隙率が 5% 超であり、サイクル特性及び放電容量のいずれも不良であった。

10

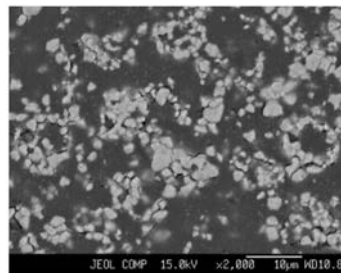
【 0 0 4 3 】

図 1 に、実施例 1 の粒子表面の電子顕微鏡観察写真を示す。図 2 に、実施例 2 の粒子表面の電子顕微鏡観察写真を示す。図 3 に、比較例 1 の粒子表面の電子顕微鏡観察写真を示す。図 4 に、比較例 2 の粒子表面の電子顕微鏡観察写真を示す。

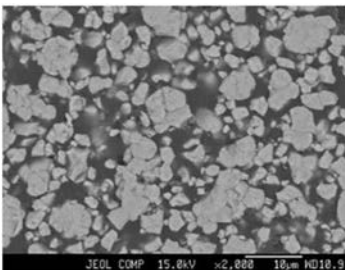
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



【 図 4 】

