

(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2016-100173

(P2016-100173A)

(43) 公開日 平成28年5月30日(2016.5.30)

(51) Int.Cl.
H01M 4/505 (2010.01)F1
H01M 4/505テーマコード (参考)
5H050

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2014-235886 (P2014-235886)
(22) 出願日 平成26年11月20日 (2014.11.20)(71) 出願人 000166443
戸田工業株式会社
広島県広島市南区京橋町1番23号
(74) 代理人 100125438
弁理士 上田 公知
(72) 発明者 古賀 一路
山口県山陽小野田市新沖1丁目1番1号
戸田工業株式会社小野田事業所内
(72) 発明者 升國 広明
山口県山陽小野田市新沖1丁目1番1号
戸田工業株式会社小野田事業所内
(72) 発明者 松本 和順
山口県山陽小野田市新沖1丁目1番1号
戸田工業株式会社小野田事業所内

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粒子粉末とその製造方法、および非水電解質二次電池

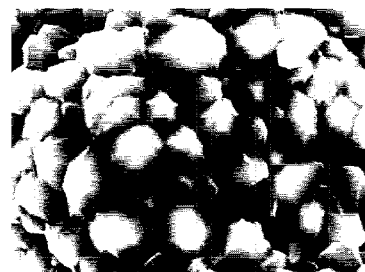
(57) 【要約】

【課題】レート特性に優れた非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末とその製造方法、および非水電解質二次電池を提供する。

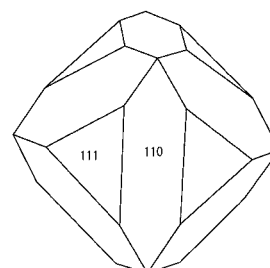
【解決手段】LiおよびMnを主成分とし、 $Fd-3m$ の空間群である立方晶スピネル構造であるマンガン酸リチウム粒子粉末であって、一次粒子が凝集した状態で構成された凝集二次粒子からなり、当該凝集状態の二次粒子の平均二次粒子径(D50)が $4\mu m$ 以上 $20\mu m$ 以下の範囲であり、前記二次粒子の表面に露出する一次粒子の個数の80%以上において、一次粒子が2つの(111)面と隣り合っている(110)面が少なくとも1つ以上ある多面体形状をなしている。

【選択図】図2

(a)



(b)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Li および Mn を主成分とし、Fd-3m の空間群である立方晶スピネル構造であるマンガン酸リチウム粒子粉末であって、

一次粒子が凝集した状態で構成された凝集二次粒子からなり、当該凝集状態の二次粒子の平均二次粒子径 (D50) が $4\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲であり、前記二次粒子の表面に露出する前記一次粒子の個数の 80% 以上において、前記一次粒子が 2 つの (111) 面と隣り合っている (110) 面が少なくとも 1 つ以上ある多面体形状をなしていることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末。

【請求項 2】

Mn (16d) サイトを置換し得る、Mn 以外の少なくとも一種以上の金属元素を置換した場合に、その金属元素の内の Li 以外の金属元素を Me とするとき、 $[\text{Li} / (\text{Mn} + \text{Me})]$ 比が 0.5 以上 0.65 以下である

ことを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末。

【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末を用いた正極要素を備える

ことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 4】

四三酸化マンガンと、リチウム化合物と、結晶面成長抑制剤とを混合して混合物を形成し、

前記混合物を、酸化性雰囲気下で 700°C 以上 950°C 以下の範囲で焼成する

ことを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末の製造方法。

【請求項 5】

前記四三酸化マンガンとして、結晶子サイズが 50 nm 以上 150 nm 以下である一次粒子が凝集して構成された平均二次粒子径 (D50) が $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下である凝集形状を有する四三酸化マンガンを用いる

ことを特徴とする請求項 4 記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末の製造方法。

【請求項 6】

前記結晶面成長抑制剤として、タングステン化合物を用いる

ことを特徴とする請求項 4 または請求項 5 記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末とその製造方法、および非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年のモバイル機器の普及に伴い、二次電池が広く使用されている。中でも、充放電電圧が高く、充放電容量が大きいという特徴を有するリチウムイオン二次電池が注目されている。

従来、4V 級の電圧をもつ高エネルギー型のリチウムイオン二次電池における正極活物質としては、スピネル型構造の LiMn_2O_4 、層状岩塩型構造の LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 などが一般的に知られている。この中でも、 LiCoO_2 は、高電圧と高容量を有する点で優れているが、コバルト原料の供給量が少ないため、製造コストの高騰を招き、また、使用後の廃棄電池の環境安全性という観点からの問題もある。

【0003】

一方、スピネル型構造のマンガン酸リチウム (基本組成: LiMn_2O_4) は、供給量が

10

20

30

40

50

多いためにコストの高騰を抑えることが可能であり、環境適正の良好なマンガンを用いるものであるため、研究が盛んである。また、層状岩塩型構造の正極活物質では、Liの拡散経路が二次元的であるのに対して、スピネル構造の正極活物質では、Liの拡散経路が三次元的であり、特に車両用途や据え置き型用途の二次電池用正極活物質として期待されている。

【0004】

ここで、高い電池性能を得るために、結晶性を高度に発達させると、得られるマンガン酸リチウム粒子粉末は、立方晶スピネル型構造の自形である八面体構造を有するものとなり、Mnの溶出が発生しやすくなってしまう。また、このような正極活物質を用いた二次電池では、高温での保存特性が劣るという問題を生じる。

このようなマンガン酸リチウムからなるスピネル型構造の正極活物質を用いた非水電解質二次電池における問題に対して、種々の研究・開発がなされている（特許文献1～4）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許第4114314号公報

【特許文献2】特許第3375898号公報

【特許文献3】特許第5344111号公報

【特許文献4】特許第5435278号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1～4で提案されている技術を含む従来技術では、特にレート特性に優れる非水電解質二次電池を構成するためには必要十分であるとは言えない。

本発明は、このような問題の解決を図ろうとなされたものであって、レート特性に優れた非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末とその製造方法、および非水電解質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】

【0007】

本発明の一態様に係る非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末は、LiおよびMnを主成分とし、Fd-3mの空間群である立方晶スピネル構造であるマンガン酸リチウム粒子粉末であって、一次粒子が凝集した状態で構成された凝集二次粒子からなり、当該凝集状態の二次粒子の平均二次粒子径(D50)が4μm以上20μm以下の範囲であり、前記二次粒子の表面に露出する一次粒子の個数の80%以上において、一次粒子が2つの(111)面と隣り合っている(110)面が少なくとも1つ以上ある多面体形状をなしていることを特徴とする。

【発明の効果】

【0008】

上記態様に係る非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末は、レート特性に優れる。このため、レート特性に優れる非水電解質二次電池の正極活物質として好適である。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】(a)は、実施例1に係る凝集二次粒子の外観を示すSEM画像であり、(b)は、比較例1に係る凝集二次粒子の外観を示すSEM画像である。

【図2】(a)は、実施例1に係る凝集二次粒子の外観の一部を拡大したSEM画像であり、(b)は、その一次粒子の構造を模式的に示す図である。

【図3】(a)は、比較例1に係る凝集二次粒子の外観の一部を拡大したSEM画像であり、(b)は、その一次粒子の構造を模式的に示す図である。

【図4】比較例2に係る凝集二次粒子の外観を示すSEM画像である。

【図5】実施例1に係る凝集二次粒子におけるX線回折(XRD)図である。

【図6】実施の形態に係る凝集二次粒子の製造方法を模式的に示す図である。

【図7】実施の形態に係る非水電解質二次電池100の構成を示す模式断面図である。

【図8】(a)は、実施例1および比較例1のそれぞれに係る非水電解質二次電池のレート特性を示す特性図であり、(b)は、高温保存特性を示す特性図である。

【図9】[110]方向におけるLiの拡散チャンネルを模式的に示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

[本発明に至る経緯]

本発明者等は、本発明に至る過程で、次のような検討を行った。

10

(1)結晶面とレート特性の向上

本発明者等は、レート特性の向上にはLiの脱離・挿入がスムーズに行われ、そのためには結晶骨格の安定性や特定結晶面からのLi拡散をさせることが重要であると考えた。一般的には、結晶の(111)面はLiやMnなどの元素が密集しており、Liの出入りを阻害することがあると考えられる。

【0011】

そのため、本発明者等は、一次粒子を構成している結晶面がLiの出入りをスムーズにさせることができる(110)面を多く出現させ、(111)面の面積を減らすことが重要であることを究明した。

(2)(110)面を多く出現させ、(111)面を減らす方策

20

立方晶マンガンスピネルの結晶が(111)面およびそれと等価な面で構成させる自形の八面体形状となりやすいのは、(111)面と等価な面の結晶面成長速度が、それ以外の結晶面(例えば、(100)面、(110)面、(221)面およびそれらと等価な面)の結晶面成長速度よりも小さいことが原因と考えられる。このため、結晶全体の結晶面成長速度を最小にするために、(111)面と等価な面で構成された八面体形状の結晶ができやすいものと考えられる。

【0012】

従って、(111)面と等価な面以外の、特に(110)面の結晶面成長速度を低下させる手段、即ち、結晶面の成長を抑制することができれば、これらの結晶面を有する結晶を得ることができることを究明した。

30

なお、本明細書および特許請求の範囲において、「(111)面」と記載する場合には、(111)面と等価な面を含むことを意味する。例えば、 $(\bar{1}11)$ 面や $(1\bar{1}1)$ 面、 $(11\bar{1})$ 面といった計8面である。また、「(110)面」と記載する場合には、(110)面と等価な面を含むことを意味する。例えば、(101)面、(011)面、 $(\bar{1}10)$ 面といった計12面である。以下において、特段の断わりがない限り、「(111)面」や「(110)面」との表記には上記のような“等価な面も含む”という意味を持つものとする。

【0013】

上記の結晶面の表記において、『 $\bar{1}$ 』と記載している個所については、本来的には、『 $\bar{\cdot}$ 』がその直後に記載の『1』の上にバーとして表記するものであるが、本明細書では上記のように便宜的に表記している。

40

[本発明の態様]

本発明の一態様に係る非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末は、LiおよびMnを主成分とし、Fd-3mの空間群である立方晶スピネル構造であるマンガン酸リチウム粒子粉末であって、一次粒子が凝集した状態で構成された凝集二次粒子からなり、当該凝集状態の二次粒子の平均二次粒子径(D50)が4 μ m以上20 μ m以下の範囲であり、前記二次粒子の表面に露出する一次粒子の個数の80%以上において、一次粒子が2つの(111)面と隣り合っている(110)面が少なくとも1つ以上ある多面体形状をなしていることを特徴とする。

【0014】

50

なお、上記態様において、「2つの(111)面と隣り合っている(110)面が少なくとも1つ以上ある多面体形状」については、平坦な結晶面が互いに突合せ状態で稜が形成されてなる多面体形状を表す。そして、ここでの「稜」とは、結晶面が分かるような重なり合いをしていればよい。

別態様に係る非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末は、上記構成において、Mn(16d)サイトを置換し得る、Mn以外の少なくとも一種以上の金属元素を置換した場合に、その金属元素の内のLi以外の金属元素をMeとすると、 $[Li / (Mn + Me)]$ 比が0.5以上0.65以下である。

【0015】

また、本発明の一態様に係る非水電解質二次電池は、上記の何れかの態様に係る非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末を用いた正極要素を備えることを特徴とする。

また、本発明の一態様に係る非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末の製造方法は、(i)四三酸化マンガんと、リチウム化合物と、結晶面成長抑制剤とを混合して混合物を形成し、(ii)混合物を、酸化性雰囲気下で700℃以上950℃以下の範囲で焼成する、ことを特徴とする。

【0016】

別態様に係る非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末の製造方法は、上記方法において、四三酸化マンガンとして、結晶子サイズが50nm以上150nm以下である一次粒子が凝集して構成された平均二次粒子径(D50)が3μm以上20μm以下である凝集形状を有する凝集四三酸化マンガンをを用いる。

また、別態様に係る非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末の製造方法は、上記構成において、結晶面成長抑制剤として、少なくともタングステン化合物を用いる。なお、結晶面成長抑制剤として、タングステン化合物以外の金属化合物を含んでいてもよい。

【0017】

以下では、本発明を実施するための一例について、図面を参酌しながら説明する。

なお、以下に示す形態は、本発明の構成および当該構成から奏される作用・効果を分かり易く説明するために用いる一例であって、本発明は、その本質的部分を除き、何ら以下の形態に限定を受けるものではない。

〔実施の形態〕

1. 正極活物質粒子粉末の構成概略

本実施の形態に係る正極活物質粒子粉末の概略構成について、以下説明する。

【0018】

本実施の形態に係る正極活物質粒子粉末は、リチウム(Li)とマンガン(Mn)とを主成分とした、空間群Fd-3mの立方晶スピネル構造を有するマンガン酸リチウム(化学量論組成: $LiMn_2O_4$)である。ただし、本実施の形態に係る正極活物質粒子粉末では、上記化学量論組成を有するものに限定されるものではなく、結晶構造が維持される限度において、陽イオンが欠損あるいは過剰に存在し、一方、酸素イオンが欠損あるいは過剰に存在した組成とすることもできる。

【0019】

本実施の形態に係る正極活物質粒子粉末では、Mnの一部を他の金属元素(例えば、Li、Fe、Ni、Mg、Zn、Al、Co、Cr、Si、Ti、Sn、V、Sbなどの16dサイトに置換し得る金属元素の中から選ばれる1種以上)の陽イオンで一部置換したものとしてみてもよい。

2. 結晶面成長抑制

本実施の形態に係る正極活物質粒子粉末では、結晶面成長抑制剤としてタングステン(W)化合物を用い形成することにより、所望の形状となっている。正極活物質粒子粉末におけるWの含有量については、Mnに対して該メタル換算のモル比において、0.0007~0.006の範囲とすることが望ましく、より望ましくは0.0008~0.005の範囲である。

【0020】

10

20

30

40

50

3. $[Li / (Mn + Me)]$ 比

本実施の形態に係る正極活物質粒子粉末では、 $[Li / (Mn + Me)]$ 比を 0.5 以上のものとするのがより望ましい。これは、化学量論組成が $LiMn_2O_4$ のものに比べて、さらなる内部抵抗の低減を図ることができ、また結晶構造が強固となり、レート特性に優れた非水電解質二次電池の正極活物質としてより優れた効果を奏する。

【0021】

例えば、Mn の一部を Li で置換した $Li(Li_xMn_{2-x})O_4$ (x ; 置換量) や、Al と Li で置換された $Li(Li_xAl_yMn_{2-x-y})O_4$ などを挙げることができる。なお、望ましい $[Li / (Mn + Me)]$ 比は、0.50 以上 0.65 以下であり、より好ましくは 0.53 以上 0.63 以下である。

10

4. 結晶面

本実施の形態に係る正極活物質粒子粉末の一次粒子は、図 1 (a) および図 2 (a) に示すような形状を有する。即ち、図 2 (b) に示すように、本実施の形態に係る正極活物質粒子粉末の形状は、一次粒子の形状で 2 つの (111) 面と隣り合っている (110) 面が少なくとも 1 つ以上である多面体形状である。

【0022】

なお、本実施の形態に係る正極活物質粒子粉末においては、立方晶スピネル構造の自形である八面体およびそれに近い形状を示さない。マンガン酸リチウムの自形である八面体粒子は、結晶成長の過程において、(111) 面が他の結晶面の成長速度よりも遅いため、結果として (111) 面で構成されることになる。このため、粒子形状を制御する方法として、(111) 面以外の結晶成長を抑制するという方法を採用することにより、通常では結晶成長の過程で消失してしまう結晶面を残留させることが可能となる。

20

【0023】

一方、図 1 (b) および図 3 (a) に比較例 1、図 4 に比較例 2 として示すように、マンガン酸リチウムの自形である八面体粒子は、結晶成長の過程で (111) 面が他の結晶面に成長速度よりも遅いため、結果的に (111) 面で構成されている (図 3 (b))。

なお、本実施の形態に係る正極活物質粒子粉末では、非水電解質二次電池としてレート特性が優れる範囲であれば、一次粒子同士が交差し形成されるものや、結晶面を共有し、または一次粒子の表面の一部から他の一次粒子が成長しているもの、さらに形状の一部が欠けているものなども含むこととしてもよい。

30

【0024】

図 1 (a) に示すような凝集二次粒子の表面に見える一次粒子個数の 75 %、望ましくは 80 % 以上において、上述のように、図 2 (b) に示す 2 つの (111) 面と隣り合っている (110) 面が少なくとも 1 つ以上である多面体形状を有していればよい。

5. 一次粒子径および凝集である二次粒子径

まず、本実施の形態に係る正極活物質粒子粉末における平均一次粒子径は、0.3 μm 以上 5 μm 以下、望ましくは、0.4 μm 以上 4 μm 以下、さらに望ましくは、0.5 μm 以上 3 μm 以下である。

【0025】

次に、平均二次粒子径 (D50) については、4 μm 以上 20 μm 以下の範囲である。平均二次粒子径 (D50) を上記のような数値範囲に制御することにより、二次電池としたときに高温特性に優れるものとなる。

40

なお、本実施の形態においては、平均一次粒子径を、エネルギー分散型 X 線分析装置付き走査電子顕微鏡 SEM-EDX [(株) 日立ハイテクノロジーズ製] を用いて観察し、その SEM 画像から平均値を読み取った。

【0026】

また、平均二次粒子径 (D50) については、レーザー式粒度分布測定装置マイクロトラック HRA [日機装 (株) 製] を用いて湿式レーザー法で測定した体積基準の平均粒子径を採用した。

6. BET 法による比表面積

50

本実施の形態に係る正極活物質粒子粉末のBET法による比表面積は、 $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲である。BET法による比表面積が $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ より小さい場合には、一次粒子同士の成長が過度に進み、そのため安定性の低下を招くものと考えられる。一方、BET法による比表面積が $1.2\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、一次粒子が小さくなり過ぎた（望ましくない平均一次粒子径以下となった場合）凝集二次粒子体となってしまったり、凝集二次粒子としての形骸を維持できなくなったり、正極活物質としての特性が不安定になってしまう。

【0027】

なお、BET法による比表面積については、望ましくは $0.15\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.8\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲、より望ましくは $0.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.75\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲である。

7. その他の特性

本実施の形態に係る正極活物質粒子粉末の格子定数は、 0.8185 nm 以上 0.8225 nm 以下の範囲である。

【0028】

また、図5に示すように、本実施の形態に係る正極活物質粒子粉末をX線回折（XRD；X-ray Diffraction）では、 Fd-3m で指数付けができるマンガン酸リチウム以外の相は観察されない。このため、タングステン（W）は、該マンガン酸リチウム粒子の格子に置換されたものと考えられる。また、SEM画像を観察した結果、図1（a）および図2（a）に示すように、2つの（111）面と隣り合っている（110）面が少なくとも1つ以上ある多面形状である凝集粒子である。

【0029】

なお、X線回折に際しては、Smart Lab〔（株）リガク製〕を用いて測定し（線源：CuK α ）、測定条件としては、 $2\theta/\theta$ で $10^\circ\sim 90^\circ$ を 0.02° ステップ（ 1.2 sec . ホールドスキャン）で 0.02° 刻みで行った。また、格子定数の情報を得る場合には、内標準物質としてSiの標準粉末を使用し、リートベルト法を用いて算出した。

【0030】

8. 正極活物質粒子粉末の製造方法

本実施の形態に係る正極活物質粒子粉末の製造方法について、図6を用い説明する。

（i） 先ず、リチウム化合物と、四三酸化マンガンと、結晶面成長抑制剤とをボールミルで混合する（ステップS1）。

図6に示すように、本実施の形態においては、リチウム化合物の一例として Li_2CO_3 を用いている。

【0031】

また、マンガン化合物としての四三酸化マンガンについては、微小一次粒子が凝集して形成された凝集四三酸化マンガン（ Mn_3O_4 ）を用いている。四三酸化マンガン（ Mn_3O_4 ）については、結晶子サイズによる一次粒子径が 50 nm 以上 150 nm 以下、望ましくは 60 nm 以上 140 nm 以下であり、平均二次粒子径が $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。これは、一次粒子径が大きすぎたり小さすぎたりした場合には、リチウム酸化物とした際に特性の悪化を招くことが考えられ、また、平均二次粒子径が小さすぎると、リチウム酸化物とした際に特性の悪化を招くと考えられるためである。また、平均二次粒子径が大きすぎると、合成時にLiとの反応が悪化し、結果としてマンガン酸リチウムの結晶として不安定になってしまうと考えられる。

【0032】

なお、四三酸化マンガンの結晶子サイズは、粉末X線回折結果からリートベルト法を用い算出を行った。X線回折に際しては、Smart Lab〔（株）リガク製〕を用いて測定し（線源：CuK α ）、測定条件としては、 $2\theta/\theta$ で $10^\circ\sim 90^\circ$ を 0.02° ステップ（ 1.2 sec . ホールドスキャン）で 0.02° 刻みで行った。

本実施の形態では、結晶面成長抑制剤の一例として、タングステン化合物である WO_3 を用いている。ただし、 WO_3 以外のタングステン化合物を用いることや、タングステン

10

20

30

40

50

化合物以外にも結晶面成長抑制剤として機能するものを採用することもできる。

【0033】

ここで、結晶面成長抑制剤としてのタングステン化合物の添加量については、Mnに対してW換算で0.07mol%以上0.6mol%以下としている。タングステン化合物の添加量が上記範囲よりも少ない場合には、結晶面成長抑制剤としての機能が十分には得られず、逆に、上記範囲よりも多い場合には、過剰のタングステンが正極活物質粒子に置換してしまい、該正極活物質を用いた電池において、その機能を阻害してしまい抵抗成分となってレート特性の悪化を招いてしまうと考えられる。タングステン化合物の添加量については、Mnに対してW換算で0.09mol%以上0.6mol%以下とすることが望ましく、0.1mol%以上0.5mol%以下とすることがより望ましい。

10

【0034】

(ii)次に、混合して形成した混合物を、酸化性雰囲気中で焼成する(ステップS2)。焼成温度については、700℃以上950℃以下の範囲であり、より望ましくは730℃以上900℃以下である。

(iii)次に、焼成によって得られた正極活物質粒子粉末を解砕し(ステップS3)、目開きが45μmのメッシュの篩にかけて(ステップS4)、本実施の形態に係る正極活物質粒子粉末10が得られる。

【0035】

なお、正極活物質粒子粉末の製造にあたっては、リチウム化合物と、四三酸化マンガんと、結晶面成長抑制剤とともに、置換金属元素化合物を混合することもできる。この場合における置換金属としては、Mn(16d)サイトを置換し得る、Mn以外の少なくとも1種以上の金属元素を採用することができる。このような置換金属元素の採用により、電池における充放電容量を制御でき、レート特性や高温特性を優れたものとすることができる。具体例としては、Li、Fe、Ni、Mg、Zn、Al、Co、Cr、Si、Ti、Sn、V、Sbなどの置換金属元素をあげることができる。

20

【0036】

また、金属元素については、正極活物質粒子の内部に均一に存在している(均一に固溶している)ことが望ましい。粒子内部で金属元素が偏在している場合には、非水電解質二次電池において、安定性の低下をもたらすことが考えられる。

9. 非水電解質二次電池

30

上記のような正極活物質粒子粉末を用いて作製した、本実施の形態に係るリチウムイオン二次電池100の構成について、図7を用い説明する。

【0037】

本実施の形態に係るリチウムイオン二次電池100は、ともにタブレット状をした正極要素1と負極要素2とが、セパレータ3を挟み配置され、正極ケース4および負極ケース5により構成される外装体内に収納されてなる。正極ケース4は、正極要素1に対して電氣的に接続され、負極ケース5は、負極要素2に対して電氣的に接続された状態にある。そして、正極ケース4と負極ケース5とは、互いに間にガasket 6を密に挟み込んだ状態で、外縁部4e, 5eでカシメ加工されている。

【0038】

40

(i) 正極要素1

正極要素1は、上記正極活物質粒子粉末10を用い形成されている。具体的な形成方法については公知の方法を採用することができるため省略するが、正極活物質粒子粉末10に対し、導電剤と結着剤とを添加混合して形成することができる。

導電剤としては、例えば、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などを採用することができる。また、結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどを採用することができる。

【0039】

(ii) 負極要素2

負極要素2は、リチウム金属、リチウム／アルミニウム合金、リチウム／スズ合金、グ

50

ラファイトなどの負極活物質を用い形成されている。本実施の形態に係るリチウムイオン二次電池100では、一例として、厚さ300 μ mのLi箔を用いている。

(iii) 電解液

電解液における溶媒として、炭酸エチレンと炭酸ジエチルの組み合わせや、それ以外に、炭酸プロピレン、炭酸ジメチルなどのカーボネート類や、ジメトキシエタンなどのエーテル類の少なくとも1種を含む有機溶媒を採用することができる。

【0040】

電解液における電解質としては、六フッ化リン酸リチウムや、それ以外に、過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウムなどのリチウム塩の少なくとも1種を採用することができる、この電解質を溶媒に対して溶解させて用いる。

なお、本実施の形態に係るリチウムイオン二次電池100では、一例として、1mol/LのLiPF₆が添加されてなる非水電解質溶液（EC：DMC＝1：2の割合で混合）を用いている。

【0041】

なお、図7に示すように、本実施の形態に係るリチウムイオン二次電池100は、一例として、2032サイズのコインセルとしている。そして、リチウムイオン二次電池100の初期放電容量は、80mAh/g以上120mAh/g以下である。初期放電容量が80mAh/g未満の場合には、電池容量が低く実用的ではない。また、120mAh/gよりも大きい場合には、電池特性として十分な安定性を確保することができない。リチウムイオン二次電池100の初期放電容量については、85mAh/g以上115mAh/g以下とすることが望ましい。

【0042】

また、本実施の形態に係るリチウムイオン二次電池100では、レート特性が95%以上であることが望ましく、96%以上であることがより望ましい。

さらに、本実施の形態に係るリチウムイオン二次電池100では、容量回復率が96%以上であることが望ましく、96.3%以上であることがより望ましい。

10. 効果

本実施の形態に係る正極活物質粒子粉末10を用いたリチウムイオン二次電池100では、レート特性の向上を図ることができる。

【0043】

また、正極活物質粒子粉末の製造方法において、マンガ化合物とリチウム化合物、および結晶面成長抑制剤とを均質に混合し、酸化性雰囲気下（例えば、空气中）で700℃以上950℃以下の温度範囲で焼成することにより、非水電解質二次電池に用いた場合に、そのレート特性の向上を図ることができる正極活物質粒子粉末10を得ることができる。

【0044】

[評価]

以下では、具体的な実施例を用いた特性評価結果について、説明する。

まず、評価に用いた実施例サンプルおよび比較例サンプルについて、表1を用い説明する。

【0045】

10

20

30

40

【表 1】

	前駆体			混合組成		結晶面成長抑制剤	結晶面成長抑制剤添加量 (mol%)	焼成条件	
	Mn化合物	平均二次粒子径 (μm)	結晶子サイズ (nm)	Li/(Mn + Me)	置換金属元素 Me			in Air ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (hr.)
実施例1	Mn_3O_4	10.5	92	0.58	—	WO_3	0.30	820	3
実施例2	Mn_3O_4	10.5	92	0.58	—	WO_3	0.10	820	3
実施例3	Mn_3O_4	10.5	92	0.57	$\text{Al}(\text{OH})_3$	WO_3	0.30	830	3
実施例4	Mn_3O_4	10.5	92	0.55	MgO	WO_3	0.30	830	3
比較例1	Mn_3O_4	10.5	92	0.58	—	—	—	820	3
比較例2	Mn_3O_4	10.5	92	0.58	—	WO_3	0.05	820	3
比較例3	Mn_3O_4	10.5	92	0.58	—	WO_3	0.70	820	3

実施例 1 に係る正極活物質粒子粉末は、次のように製造した。

表 1 に示すように、結晶子サイズが 92 nm で、平均二次粒子径が $10.5\text{ }\mu\text{m}$ の四三酸化マンガン (Mn_3O_4) と、炭酸リチウム (Li_2CO_3) と、W に対して四三酸化マンガンの Mn の mol 数に対し $0.30\text{ mol}\%$ とした酸化タングステン (WO_3) とを、 $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{W})=0.58$ の割合で、秤量・混合し、空気雰囲気中で 820°C 、3 時間焼成してマンガン酸リチウム粒子粉末を製造した。

【0046】

得られた正極活物質粒子粉末は、図 5 に示したとおり、X 線回折により、 $\text{Fd}-3\text{m}$ で指数付けができるマンガン酸リチウムの相だけが観察された。即ち、実施例 1 に係る正極活物質粒子粉末は、その組成が $\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.89}\text{W}_{0.006}\text{O}_4$ である。

また、本実施例に係る正極活物質粒子粉末は、SEM 画像を観察した結果、図 1 (a) および図 2 (a) に示したように、一次粒子に着目したとき 2 つの (111) 面と隣り合っている (110) 面が 1 つ以上ある多面体形状である凝集粒子であることを確認した。

【0047】

また、得られた正極活物質粒子粉末は、平均一次粒子径が約 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ であり、二次粒子の平均粒径 (D_{50}) が $14.2\text{ }\mu\text{m}$ であった。

次に、上記のように製造した正極活物質粒子粉末を用い、次のようにリチウムイオン二次電池を製造した。

上記の正極活物質粒子粉末を 92 重量%、導電剤としてアセチレンブラックを 2.5 重量%、グラファイトを 2.5 重量%、バインダとしての N-メチルピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン 3 重量%を混合し、Al 金属箔に塗布して 120°C で乾燥させる。このように作製したシートを、 $14\text{ mm}\phi$ に打ち抜いて、その後、 $1.5\text{ ton}/\text{cm}^2$ で圧着したものを正極要素として用いた。

【0048】

負極要素については、 $16\text{ mm}\phi$ に打ち抜いた、厚さ $300\text{ }\mu\text{m}$ の金属リチウムを用いた。

電解液としては、 1 mol/L の LiPF_6 を溶解させた EC と DMC を、体積比で 1 : 2 で混合した溶液を用いた。

本実施例に係るリチウムイオン二次電池は、2032 型コインセルである。

【0049】

《実施例 2》

表 1 に示すように、実施例 2 に係る正極活物質粒子粉末においては、実施例 1 に対して、W の添加量を $0.10\text{ mol}\%$ に変えた。その他については同様である。実施例 2 に係る正極活物質粒子粉末は、その組成が $\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{W}_{0.002}\text{O}_4$ である。

《実施例 3》

実施例 3 に係る正極活物質粒子粉末は、次のように製造した。

【0050】

表 1 に示すように、結晶子サイズが 92 nm で、平均二次粒子径が $10.5\text{ }\mu\text{m}$ の四三酸化マンガン (Mn_3O_4) と、炭酸リチウム (Li_2CO_3) と、水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) と、W に対しては四三酸化マンガンの Mn の mol 数に対し $0.30\text{ mol}\%$ とした酸化タングステン (WO_3) とを、 $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Al}+\text{W})=0.57$ の割合で秤量・混合し、空気雰囲気中で 830°C 、3 時間焼成してマンガン酸リチウム粒子粉末を製造した。実施例 3 に係る正極活物質粒子粉末は、その組成が $\text{Li}_{1.08}\text{Mn}_{1.84}\text{Al}_{0.07}\text{W}_{0.006}\text{O}_4$ である。

【0051】

リチウムイオン二次電池における他の構成部材については、上記実施例 1, 2 と同じである。

《実施例 4》

実施例 4 に係る正極活物質粒子粉末は、次のように製造した。

表 1 に示すように、結晶子サイズが 92 nm で、平均二次粒子径が $10.5\text{ }\mu\text{m}$ の四三

10

20

30

40

50

酸化マンガン (Mn_3O_4) と、炭酸リチウム (Li_2CO_3) と、酸化マグネシウム (MgO) と、W に対しては四三酸化マンガンの Mn の mol 数に対し 0.30 mol % とした酸化タングステン (WO_3) とを、 $\text{Li} / (\text{Mn} + \text{Mg} + \text{W}) = 0.55$ の割合で秤量・混合し、空気雰囲気中で 830℃、3 時間焼成してマンガン酸リチウム粒子粉末を製造した。実施例 4 に係る正極活物質粒子粉末は、その組成が $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.87}\text{Mg}_{0.05}\text{W}_{0.006}\text{O}_4$ である。

【0052】

リチウムイオン二次電池における他の構成部材については、上記実施例 1, 2, 3 と同じである。

《比較例 1》

表 1 に示すように、比較例 1 に係る正極活物質粒子粉末の製造においては、結晶面成長抑制剤である W の添加を行わなかった。比較例 1 に係る正極活物質粒子粉末は、その組成が $\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ である。

【0053】

その他の製造条件については、上記実施例 1 と同様である。

《比較例 2》

表 1 に示すように、比較例 2 に係る正極活物質粒子粉末の製造においては、上記実施例 1 に対して、W に対して四三酸化マンガンの Mn の mol 数に対し 0.05 mol % とした。その他の製造条件については、上記実施例 1 と同様である。比較例 2 に係る正極活物質粒子粉末は、その組成が $\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{W}_{0.001}\text{O}_4$ である。

【0054】

《比較例 3》

表 1 に示すように、比較例 3 に係る正極活物質粒子粉末の製造においては、上記実施例 1 に対して、W に対して四三酸化マンガンの Mn の mol 数に対し 0.70 mol % とした。その他の製造条件については、上記実施例 1 と同様である。比較例 3 に係る正極活物質粒子粉末は、その組成が $\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.89}\text{W}_{0.014}\text{O}_4$ である。

【0055】

上記のように製造したリチウムイオン二次電池のそれぞれについて、次のような評価を行った。

(容量回復率)

高温特性を示す容量回復率については、0.1 C の電流密度で 4.3 V まで充電し (CC-CV; 定電流定電圧)、その後、3.0 V まで放電し (CC; 定電流)、そのときの放電容量を “a” とする。

【0056】

その後、再び 0.1 C の電流密度で 4.3 V まで充電し (CC-CV)、充放電装置からリチウムイオン二次電池を取り外して、60℃の恒温槽の中で 6 週間放置した。6 週間後にリチウムイオン二次電池を取り出して、充放電装置に装着し、0.1 C で 3.0 V まで放電し (CC)、0.1 C で 4.3 V まで充電し (CC-CV)、その後、3.0 V まで放電させた (CC)。このときの放電容量を “b” とする。

【0057】

そして、 $(b / a \times 100)$ を容量回復率 (%) とした。その結果を表 2 に示す。

【0058】

10

20

30

40

【表 2】

	正極活物質組成	電池特性		
		初期放電容量	容量回復率	レート特性
		(mAh/g)	(%)	(%)
実施例1	$\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.89}\text{W}_{0.006}\text{O}_4$	105.9	96.9	97.1
実施例2	$\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{W}_{0.002}\text{O}_4$	105.1	96.6	96.3
実施例3	$\text{Li}_{1.08}\text{Mn}_{1.84}\text{Al}_{0.07}\text{W}_{0.006}\text{O}_4$	104.8	97.3	96.2
実施例4	$\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.87}\text{Mg}_{0.05}\text{W}_{0.006}\text{O}_4$	105.1	97.2	96.1
比較例1	$\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$	104.7	94.9	94.1
比較例2	$\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{W}_{0.001}\text{O}_4$	105.8	96.4	94.1
比較例3	$\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.89}\text{W}_{0.014}\text{O}_4$	105.8	95.3	93.2

(レート特性)

レート特性については、25℃の環境下で3.0V－4.3Vにおいて、充電を0.1Cで行い(CC－CV)、各放電を0.1C、10Cで放電させた(CC)とき、0.1Cの放電容量を“c”とし、10Cの放電容量を“d”とする。

【0059】

そして、 $(d/c \times 100)$ をレート特性(%)とした。この結果についても、表2に示す。

〈考察1〉

先ず、表2に示すように、レート特性については、比較例1および比較例2が94.1%、比較例3が93.2%であったのに対して、実施例1～4の何れもが高い数値を示した。図8(a)に示すように、実施例1が比較例1に対して約3ポイント高い数値を示した。

【0060】

本結果は、(110)面が図9のモデル図に示すような、Liが脱離・挿入しやすい16cサイトの拡散チャネルが単位面積当たり多く存在していることにより、充放電における8aサイトへのLiの挿入・脱離が容易となり、レート特性の向上が図られたものと考えられる。

〈考察2〉

次に、表2に示すように、容量回復率については、比較例1が94.9%であったのに対して、実施例1が96.9%、実施例2が96.6%、実施例3が97.3%、実施例4が97.2%と高い数値となった。特に、組成中にAlを含む実施例3、および組成中にMgを含む実施例4では、97%以上の高い値となった。

【0061】

図8(b)には、実施例1と比較例1の容量回復率を示す。図8(b)に示すように、結晶面成長抑制剤であるWの添加の有無により、容量回復率(高温保存特性)について、約2ポイントの向上が図られたことが分かる。

本結果は、Mnの電解液中のHFによる腐食に弱いと考えられる(111)面に対し、結晶面成長を遅らせることにより(110)面を粒子表層に残すことにより、マンガン酸リチウム粒子中の電解液と接する(110)面が増えた結果によるものと考えられる。

【0062】

(まとめ)

実施例1～4に係る非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末では、LiおよびMnを主成分とし、Fd-3mの空間群である立方晶スピネル構造を備え、一次粒子が凝集した状態で構成された凝集二次粒子からなり、当該凝集状態の二次粒子の平均二次粒子径(D50)が4μm以上20μm以下の範囲であり、前記二次粒子の表面に露出する一次粒子の個数の80%以上において、一次粒子が2つの(111)面と隣り合っている(110

）面が少なくとも1つ以上ある多面体形状をなしていることにより、レート特性に優れるという効果を得ることができる。

【0063】

〔その他の事項〕

上記実施例3では置換金属元素としてLiとAlを採用し、実施例4では置換金属元素としてLiとMgを採用したが、置換金属元素はこれに限定されるものではない。例えば、Mnの一部を、Fe、Ni、Zn、Co、Cr、Si、Ti、Sn、V、Sbなどの16dサイトに置換し得る金属元素の中から選ばれる1種以上の陽イオンで一部置換したものとしてもよい。

【0064】

また、上記実施の形態などでは、正極活物質粒子粉末の製造時に使用する結晶面成長抑制剤としてWを一例として採用したが、本発明はこれに限定されるものではない。上記のように、(110)面の結晶成長を抑制し得るものであれば採用することができる。

また、上記実施の形態などでは、非水電解質二次電池の一例として、コイン型のリチウムイオン二次電池を採用したが、本発明はこれに限定されるものはない。例えば、円筒型の非水電解質二次電池や、角型の非水電解質二次電池などにも適用が可能である。また、負極要素やセパレータ、さらには電解液などについても適宜の変更が可能である。

【産業上の利用可能性】

【0065】

本発明は、レート特性に優れた非水電解質二次電池を実現するのに有用である。

【符号の説明】

【0066】

- 1 正極要素
- 2 負極要素
- 3 セパレータ
- 4 正極ケース
- 5 負極ケース
- 6 ガスケット
- 10 正極活物質粒子粉末
- 100 リチウムイオン二次電池

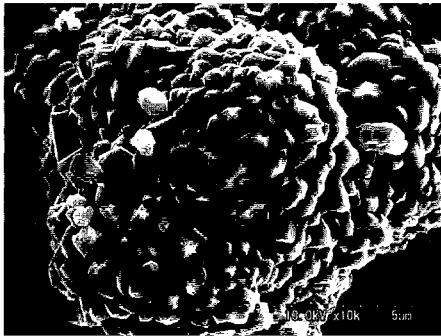
10

20

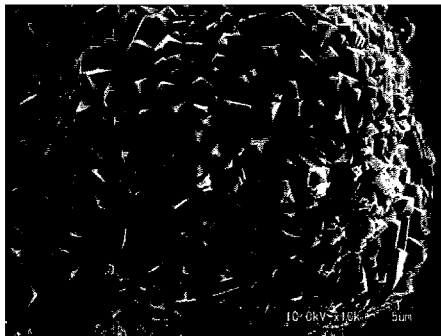
30

【図 1】

(a)

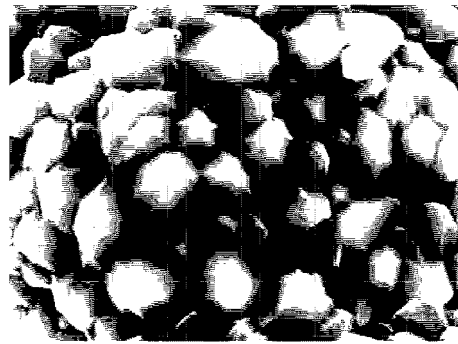


(b)

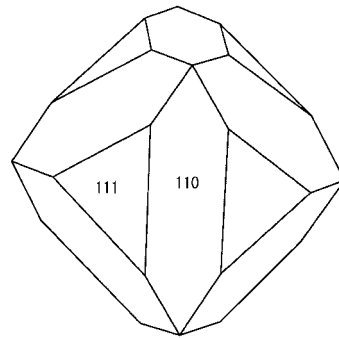


【図 2】

(a)



(b)

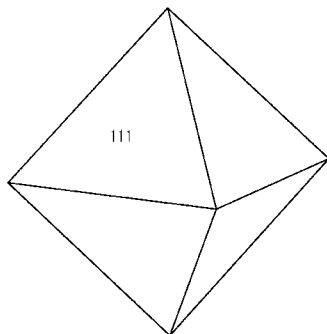


【図 3】

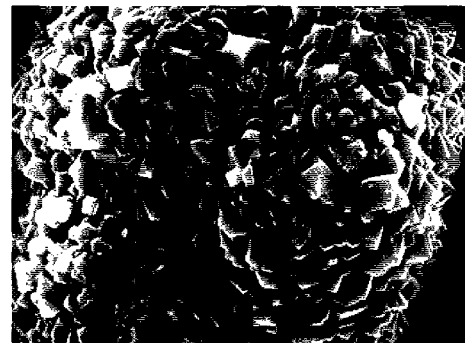
(a)



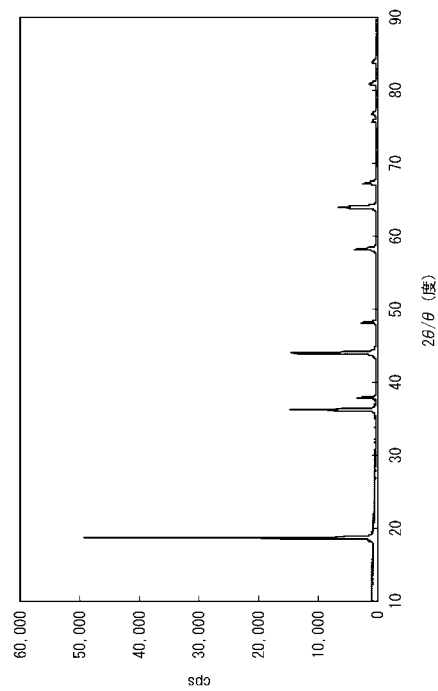
(b)



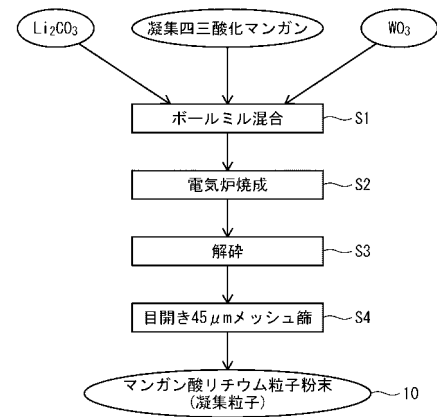
【図 4】



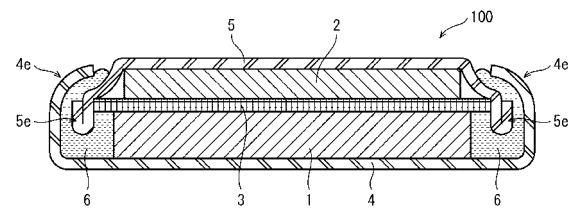
【図 5】



【図 6】

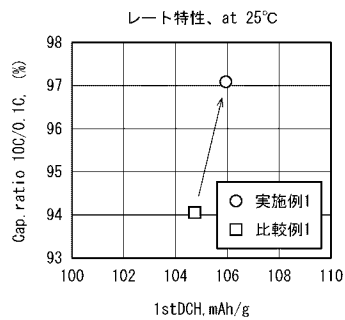


【図 7】

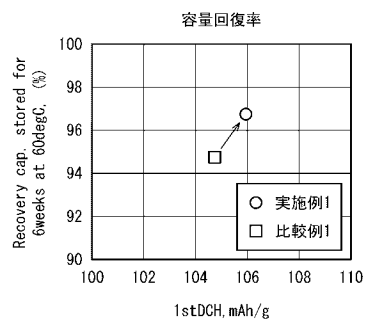


【図 8】

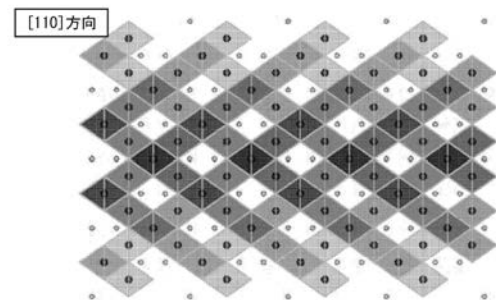
(a)



(b)



【図 9】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA02 BA16 BA17 CA09 CB08 CB11 CB12 GA02 GA10 GA27
HA02 HA05 HA14