



(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 201626624 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：104138583

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 20 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/505 (2010.01)*

C30B29/22 (2006.01)

H01M10/052 (2010.01)

H01M4/1391 (2010.01)

(30)優先權：2014/11/20 日本

2014-235887

(71)申請人：戶田工業股份有限公司 (日本) TODA KOGYO CORP. (JP)

日本

(72)發明人：古賀一路 KOGA, KAZUMICHI (JP)；升國廣明 MASUKUNI, HIROAKI (JP)；松本和順 MATSUMOTO, KAZUTOSHI (JP)

(74)代理人：惲軼群

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：9 共 38 頁

(54)名稱

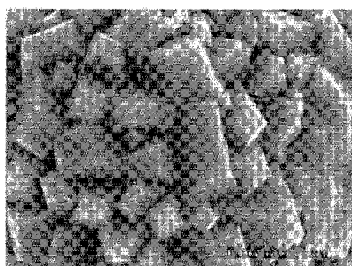
非水電解質二次電池用正極活性物質粒子粉末及其製造方法，以及非水電解質二次電池（一）

(57)摘要

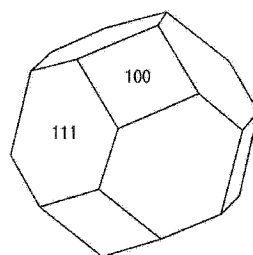
本發明是以 Li 及 Mn 為主成份，且為 Fd-3m 空間群之立方晶尖晶石構造的鋰錳氧化物粒子粉末，並由已為凝集狀態之一次粒子構成之凝集二次粒子所形成，該凝集狀態之二次粒子之平均粒徑 (D50) 在 4 μ m 以上 20 μ m 以下之範圍，且露出於前述二次粒子表面的一次粒子的個數的 80% 以上當中，一次粒子形成了 (111) 面與至少 1 個以上之 (100) 面鄰接之多面體形狀。

指定代表圖：

(a)



(b)



符號簡單說明：

100 . . . (100) 面

110 . . . (110) 面

111 . . . (111) 面

(c)



(d)

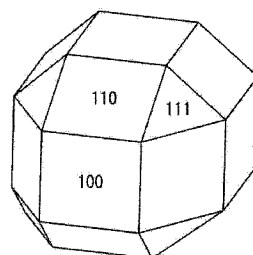


圖2

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)

非水電解質二次電池用正極活性物質粒子粉末及其製造方法，以及非水電解質二次電池(一)

【技術領域】

發明領域

[0001]本發明是有關於一種非水電解質二次電池用正極活性物質粒子粉末及其製造方法，以及非水電解質二次電池。

【先前技術】

發明背景

[0002]隨著近年來行動機器之普及，二次電池受到廣泛之利用。其中，具有充放電電壓高、充放電容量大之特徵的鋰離子二次電池受到注目。

[0003]以往作為具有4V級電壓之高能量型鋰離子二次電池之正極活性物質，一般已知有尖晶石型構造之 LiMn_2O_4 、層狀岩鹽型構造之 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 等。其中， LiCoO_2 以具有高電壓與高容量之觀點而較優異，然因鈷原料之供給量少，導致製造成本提高，又，亦有使用後之廢棄電池的環境安全性之觀點造成的問題。

[0004]另一方面，因尖晶石型構造之鋰錳氧化物(基本組成： LiMn_2O_4)供給量多而能抑制成本的提高，也因使用對環境友善的錳而有大量研究。又，層狀岩鹽型構造之正

極活性物質當中，Li的擴散路徑為二次元，相對於此，尖晶石型構造之正極活性物質當中，Li的擴散路徑為三次元，特別是作為車輛用途及設置型用途之二次電池用正極活性物質而受到期待。

[0005]在此，為了獲得高電池性能，若使結晶性高度發達，則所獲得之鋰錳氧化物粒子粉末會具有屬於立方晶尖晶石型構造的自形之八面體構造，導致容易發生Mn溶出。又，使用如此正極活性物質之二次電池會產生在高溫下充放電循環特性及保存特性劣化之問題。

[0006]對於使用由鋰錳氧化物構成之尖晶石型構造之正極活性物質的非水電解質二次電池導致之問題，已有各種研究、開發正在進行(專利文獻1~5)。

先行技術文獻

[0007]專利文獻

[專利文獻1]日本特許第4114314號公報

[專利文獻2]日本特許第3375898號公報

[專利文獻3]日本特開2002-145617號公報

[專利文獻4]日本特許第5344111號公報

[專利文獻5]日本特許第5435278號公報

【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

[0008]然而，以包含了專利文獻1~5所提案技術之習知技術來說，尚不足以構成高溫特性優異之非水電解質二次

電池。

[0009]本發明為解決如此問題而完成，目的在於提供一種高溫特性優異之非水電解質二次電池用正極活性物質粒子粉末及其製造方法、以及非水電解質二次電池。

用以解決課題之手段

[0010]本發明之一態樣之非水電解質二次電池用正極活性物質粒子粉末，是以Li及Mn為主成份，且為Fd-3m空間群之立方晶尖晶石構造之鋰錳氧化物粒子粉末，其特徵在於由已為凝集狀態之一次粒子構成之凝集二次粒子所形成，該凝集狀態之二次粒子之平均粒徑(D50)在4 μ m以上20 μ m以下之範圍，且露出於前述二次粒子表面的一次粒子之個數的80%以上當中，一次粒子形成了(111)面與至少1個以上之(100)面鄰接之多面體形狀。

發明效果

[0011]上述態樣之非水電解質二次電池用正極活性物質粒子粉末，其高溫特性優異。因此，相當適合作為在高溫下充放電循環特性及保存特性優異之非水電解質二次電池之正極活性物質。

【圖式簡單說明】

[0012]圖1...(a)顯示實施例1當中凝集二次粒子外觀之SEM圖像；(b)顯示比較例1當中凝集二次粒子外觀之SEM圖像。

[0013]圖2...(a)為將實施例1當中凝集二次粒子外觀之一部分擴大顯示之SEM圖像；(b)為模式性地顯示該一次粒

子構造之圖；(c)為將實施例5當中凝集二次粒子外觀之一部分擴大顯示之SEM圖像；(d)為模式性地顯示該一次粒子構造之圖。

[0014]圖3...(a)為將比較例1當中凝集二次粒子外觀之一部分擴大顯示之SEM圖像；(b)為模式性地顯示該一次粒子構造之圖。

[0015]圖4...顯示比較例2之凝集二次粒子外觀之SEM圖像。

[0016]圖5...實施例1之凝集二次粒子之X光繞射(XRD)圖。

[0017]圖6...模式性地顯示實施態樣當中凝集二次粒子之製造方法之圖。

[0018]圖7...顯示實施態樣當中非水電解質二次電池100構成之模式截面圖。

[0019]圖8...(a)為顯示實施例1及比較例1個別之非水電解質二次電池的高溫保存特性之特性圖；(b)為顯示高溫循環特性之特性圖。

[0020]圖9...(a)為顯示具有(100)面與(111)面之LMO結晶之SEM圖像；(b)為其腐蝕(蝕刻)試驗後之SEM圖像。

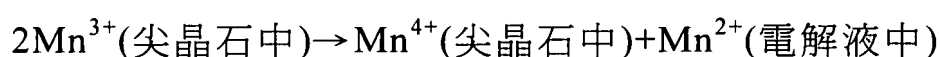
【實施方式】

達成本發明之經緯

[0021]本發明者等在完成本發明之過程當中進行如下之研討。

(1)高溫環境下之Mn溶出與高溫特性

[0022] 高溫環境下充放電循環特性及保存特性之劣化被認為是有以下原因：(i) 高溫環境下伴隨著反覆充放電，正極活性物質之結晶構造中，鋰離子之脫離・插入舉動造成結晶格伸縮，發生結晶之體積變化造成結晶格被破壞；(ii) 鋰錳氧化物在一充電狀態下，鋰脫離不完全之狀態所造成之結晶不安定，使得結晶格被破壞；(iii) 造成電極之集電性降低；(iv) 造成Mn溶解至電解液中。在此，Mn溶出被認為是以下所示之歧化反應所造成。



(2) 結晶面與Mn溶出之抑制

[0023] 本發明者等認為粒子之曲率大之處會發生較多Mn溶出，故具有如八面體形狀之銳利稜脊與頂點之結晶構造時，較容易造成Mn溶出。因此，本發明者等研究發現，若欲抑制Mn溶出，需要減少構成一次粒子之結晶面彼此形成之稜脊之曲率及頂點，因此重要的是使與(111)面鄰接之結晶面鄰接於(111)面以外之結晶面。

[0024] 此外，還發現依據露出於粒子表面之結晶面的不同，Mn溶出之程度亦不同。亦即，瞭解到(100)面與(110)面相較於(111)面更能抑制Mn溶出。

[0025] 又，本說明書及申請專利範圍當中，記載為(111)面之處，意指包含與(111)面等價之面。例如， $(\bar{1}11)$ 面及 $(1\bar{1}1)$ 面、 $(11\bar{1})$ 面等共計8面。

[0026] 關於(100)面，同樣地意指包含與(100)面等價之面。例如，(010)面及(001)面、 $(\bar{1}00)$ 面等共計6面。又，關

於(110)面，同樣地意指包含與(110)面等價之面。例如，(101)面及(011)面、 $(\bar{1}10)$ 面等共計12面。

[0027]上述結晶面之記載當中，關於記載為『 $\bar{1}$ 』處，本來應該將『 $\bar{1}$ 』記載成後方『1』上方之橫線，本說明書中為求方便則是以如上述般記載。

[0028]以下若無特別聲明，(100)面與(110)面、(111)面等記載處亦如上述意指包含等價之面。

(3)減少(111)面之方法

[0029]立方晶錳尖晶石之結晶容易形成由(111)面及與其等價之面所構成之自形的八面體形狀，可想而知是因為(111)面之結晶面成長速度比起其他結晶面(例如(100)面、(110)面、(221)面)之結晶面成長速度更小，故容易形成八面體形狀之結晶。反過來說，因為(100)面與(110)面之結晶面成長速度比起(111)面之結晶面成長速度更大，意味著在結晶成長過程中促進(111)面以外的結晶面成長，結果造成該等結晶面消失。

[0030]因此，研究發現若能使(111)面以外的結晶面，特別是(100)面與(110)面之結晶面成長速度降低，抑制結晶面成長，則能獲得具有該等結晶面之結晶。

本發明之態樣

[0031]本發明之一態樣之非水電解質二次電池用正極活性物質粒子粉末，是以Li及Mn為主成份，且為Fd-3m空間群之立方晶尖晶石構造之鋰錳氧化物粒子粉末，其特徵在於由已為凝集狀態之一次粒子構成之凝集二次粒子所形

成，該凝集狀態之二次粒子之平均粒徑(D50)在 $4\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下之範圍，且露出於前述二次粒子表面的一次粒子之個數的80%以上當中，一次粒子形成了(111)面與至少1個以上之(100)面鄰接之多面體形狀。

[0032]又，上述態樣當中，有關「(111)面與至少1個以上之(100)面鄰接之多面體形狀」是表示平坦結晶面互相對上的狀態而形成稜脊所構成之多面體形狀。而且，此處所謂的「稜脊」是交疊成能分辨出結晶面即可。

[0033]關於另一態樣之非水電解質二次電池用正極活性物質粒子粉末，在上述構成中，當以能取代Mn(16d)位置，且以Mn以外之至少1種以上的金屬元素進行取代時，若令該取代金屬元素當中除了Li以外之金屬元素為Me，則 $[\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Me})]$ 比為0.5以上0.65以下。

[0034]又，另一態樣之非水電解質二次電池用正極活性物質粒子粉末，在上述構成中，於XRD繞射當中，存在有以Li及Mn為主成份之立方晶尖晶石相、及1個以上的化合物相。

[0035]又，本發明之另一態樣之非水電解質二次電池，其特徵在於具備使用了上述任一態樣之非水電解質二次電池用正極活性物質粒子粉末之正極元件。

[0036]又，本發明之一態樣之非水電解質二次電池用正極活性物質粒子粉末之製造方法，其特徵在於(i)將四氧化三錳、鋰化合物，及結晶面成長抑制劑混合形成混合物；(ii)將混合物在氧化性環境下於 700°C 以上 950°C 以下之範

圍進行鍛燒。

[0037]關於另一態樣之非水電解質二次電池用正極活性物質粒子粉末之製造方法，在上述方法中，四氧化三錳是使用由微晶體大小為50nm以上150nm以下之凝集一次粒子構成之平均二次粒子徑(D50)在3 μ m以上20 μ m以下之具有凝集形狀的凝集四氧化三錳。

[0038]又，另一態樣之非水電解質二次電池用正極活性物質粒子粉末之製造方法，在上述構成中，使用銲化合物作為結晶面成長抑制劑。又，作為結晶面成長抑制劑，不排除使用包含銲化合物以外者。

[0039]又，另一態樣之非水電解質二次電池用正極活性物質粒子粉末之製造方法，在上述構成中，使用鉬化合物作為結晶面成長抑制劑。又，在此種情況下，作為結晶面成長抑制劑，不排除使用包含鉬化合物以外者。

[0040]以下參照圖式並說明用以實施本發明之一例。

[0041]又，以下所示型態是作為清楚說明本發明之構成及該構成所達到的作用・效果所使用之一例，本發明除了本質上的部份以外，並不受以下任何型態之限制。

實施之型態

1.正極活性物質粒子粉末之構成概略

[0042]關於本實施型態之正極活性物質粒子粉末之構成概略的說明如下。

[0043]本實施型態之正極活性物質粒子粉末，是以鋰(Li)及錳(Mn)為主成份，具有Fd-3m空間群之立方晶尖晶石

構造之鋰錳氧化物(化學計量組成： LiMn_2O_4)。然而，本實施型態之正極活性物質粒子粉末並不受限於具有上述化學計量組成者，在能維持結晶構造之限度內，亦能是陽離子有欠缺或過剩存在，另一方面，氧離子有欠缺或過剩存在之組成。

[0044]本實施型態之正極活性物質粒子粉末，亦可以是將Mn之一部份以其他金屬元素(例如Li、Fe、Ni、Mg、Zn、Al、Co、Cr、Si、Ti、Sn、V、Sb等可取代16d位置之金屬元素當中選出1種以上)之陽離子進行部份取代而成者。

2.結晶面成長抑制

[0045]關於本實施型態之正極活性物質粒子粉末，作為結晶面成長抑制劑，是使用鈮(Nb)化合物或鉬(Mo)化合物來形成，而成為所欲之形狀。關於Nb與Mo這些結晶面成長抑制劑之添加量，在該金屬對於Mn換算之莫耳比當中，理想是在0.001~0.012之範圍。

3.[Li/(Mn+Me)]比

[0046]關於本實施型態之正極活性物質粒子粉末，將[Li/(Mn+Me)]比設為0.5以上更為符合期望。這相較於化學計量組成為 LiMn_2O_4 者，能作到降低內部阻抗，且結晶構造變得強固，作為高溫特性優異之非水電解質二次電池之正極活性物質，能達到更優異之效果。

[0047]可舉出例如以Li取代Mn之一部份的 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x})\text{O}_4$ (x；取代量)、以Al及Li取代的 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y})\text{O}_4$ (x、y；取代量)等。又，理想的[Li/(Mn+Me)]

比為0.50以上0.65以下，較佳為0.53以上0.63以下。

4.結晶面

[0048]關於本實施型態之正極活性物質粒子粉末之一次粒子，具有如圖1(a)及圖2(a)所示之形狀。亦即，如圖2(b)所示，是(111)面與至少1個以上之(100)面鄰接之多面體形狀。

[0049]又，關於如此之結晶構造，在結晶成長之過程中，能藉由抑制(111)面以外的結晶面成長而實現。亦即，藉由使通常會在結晶成長過程消失之面殘留下來而實現。

[0050]另一方面，如圖1(b)、圖3(a)、及結晶成長受抑制之一次粒子存在量未滿80%之圖4所示，作為鋰錳氧化物之自形的八面體粒子，因為結晶成長過程中(111)面比其他結晶面之成長速度慢，結果而言是由(111)面所構成(圖3(b))。

[0051]又，關於本實施型態之正極活性物質粒子粉末，只要是在作為非水電解質二次電池之高溫保存特性、高溫循環特性優異之範圍內，亦可含有八面體形狀、粒狀等其他形狀之一次粒子。關於如圖1(a)所示之可見於凝集二次粒子表面之一次粒子的個數之80%以上，係如上述，只要具有如圖2(b)所示之(111)面與至少1個以上之(100)面鄰接之多面體形狀即可。

5.一次粒子徑及作為凝集粒子之二次粒子徑

[0052]首先，關於本實施型態之正極活性物質粒子粉末之平均一次粒子徑為0.3 μm 以上5 μm 以下，以0.4 μm 以上4 μm

以下為理想，更理想為 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下。

[0053]其次，關於平均二次粒子徑(D50)，為 $4\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下之範圍。藉由將平均二次粒子徑控制在上述範圍，作成二次電池時的高溫特性會變得優異。

[0054]又，關於本實施之型態，使用附有能量色散型X射線分析裝置之掃描電子顯微鏡SEM-EDX[日立先端科技株式會社製]觀察平均一次粒子徑，從該SEM圖像讀取平均值。

[0055]又，關於平均二次粒子徑(D50)，使用雷射式粒度分佈測定裝置Microtrac HRA[日機裝株式會社製]並採用以濕式雷射法所測定之體積基準之平均粒子徑。

6.BET法求出比表面積

[0056]本實施型態之正極活性物質粒子粉末以BET法求出之比表面積在 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1.2\text{m}^2/\text{g}$ 以下之範圍。BET法求出之比表面積比 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 更小時，一次粒子之成長會過度進行，可想而知會因此招致安定性降低。另一方面，BET法求出之比表面積超過 $1.2\text{m}^2/\text{g}$ 時，形成一次粒子過小(變成不理想的一次粒子徑以下之情況)之凝集二次粒子體，或無法維持作為凝集二次粒子之形骸，會使作為正極活性物質之特性變得不安定。

[0057]又，關於BET法求出之比表面積，理想是在 $0.15\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $0.8\text{m}^2/\text{g}$ 以下之範圍，更理想是在 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $0.75\text{m}^2/\text{g}$ 以下之範圍。

7.其他特性

[0058]本實施型態之正極活性物質粒子粉末之晶格常數在0.8185nm以上0.8225nm以下之範圍。

[0059]又，例如圖5所示，關於本實施型態之正極活性物質粒子粉末之X光繞射(XRD；X-ray Diffraction)，Fd-3m可進行指數定碼之鋰錳氧化物以外，亦可形成含有作為結晶成長抑制劑之鈮(Nb)與Li化合之 LiNbO_3 之相而存在。

[0060]又，進行粉末X光繞射時，使用SmartLab[理學株式會社製]測定(線源： $\text{CuK}\alpha$)，以 $2\theta/\theta$ 為 $10^\circ\sim 90^\circ$ 步進 0.02° (1.2sec.停留掃描)且每刻度 0.02° 作為測定條件進行。又，欲獲得晶格常數之資訊時，以Si之標準粉末作為內標準物質，使用裏特沃爾德法計算。

8.正極活性物質粒子粉末之製造方法

[0061]以圖6說明本實施型態之正極活性物質粒子粉末之製造方法。

[0062](i)首先，將鋰化合物、四氧化三錳、及結晶面成長抑制劑以球磨機混合(步驟S1)。

[0063]如圖6所示，本實施型態中，使用 Li_2CO_3 作為鋰化合物之一例。

[0064]又，關於作為錳化合物之四氧化三錳，使用微小一次粒子凝集形成之凝集四氧化三錳(Mn_3O_4)。關於四氧化三錳(Mn_3O_4)，微晶體大小之一次粒子徑為50nm以上150nm以下，理想為60nm以上140nm以下，平均二次粒子徑在 $3\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下為佳。這是因為當一次粒子徑過大或過小時，可想而知形成鋰氧化物時會招致高溫特性惡化，又，

平均二次粒子徑過小時，可想而知形成鋰氧化物時會招致高溫特性惡化。又，平均二次粒子徑過大時，合成時與Li之反應會惡化，結果而言可想而知作為鋰錳氧化物之結晶會變得不安定。

[0065]又，四氧化三錳之微晶體大小是由粉末X光繞射之結果用裏特沃爾德法計算。進行X光繞射時，使用SmartLab[理學株式會社製]測定(線源：CuK α)，以 $2\theta/\theta$ 為 $10^\circ\sim 90^\circ$ 步進 0.02° (1.2sec.停留掃描)且每刻度 0.02° 作為測定條件進行。

[0066]本實施型態中，作為結晶面成長抑制劑之一例，使用屬於鈮化合物之Nb₂O₅與屬於鉬化合物之MoO₃。然而，除了鈮化合物與鉬化合物以外能作為結晶面成長抑制劑而具有機能者，亦可採用其元素及化合物。

[0067]關於此處作為結晶面成長抑制劑之鈮化合物與鉬化合物之添加量，相對於Mn之金屬元素換算，設為0.1mol%以上1.2mol%以下。可想而知鈮化合物與鉬化合物等之添加量若少於上述範圍時，無法充分獲得作為結晶面成長抑制劑之機能，反過來說，若多於上述範圍時，過剩之金屬元素化合物之粒子會在使用該正極活性物質之電池中妨礙其機能，而變成阻抗成份。本實施型態之結晶面成長抑制劑之添加量，相對於Mn之金屬元素換算，以0.2mol%以上0.9mol%以下為理想。

[0068](ii)接著，將混合而形成之混合物在氧化性環境中鍛燒(步驟S2)。關於鍛燒溫度，在 700°C 以上 950°C 以下之

範圍，更理想是在730°C以上900°C以下。

[0069](iii)接著，將鍛燒而得之正極活性物質粒子粉末粉碎(步驟S3)，以網目45 μ m之篩孔之篩進行過篩(步驟S4)，獲得本實施型態之正極活性物質粒子粉末10。

[0070]又，製造正極活性物質粒子粉末當中，亦可將取代金屬元素化合物與鋰化合物、四氧化三錳及結晶面成長抑制劑混合。作為此狀況下之取代金屬元素，可採用能取代Mn(16d)位置之Mn以外之至少1種以上的金屬元素。藉由採用如此取代金屬元素，能控制電池之充放電容量，還能使充放電循環與高溫特性變得更優異。作為具體例，可舉出Li、Fe、Ni、Mg、Zn、Al、Co、Cr、Si、Ti、Sn、V、Sb等取代金屬元素。

[0071]又，關於取代金屬元素，理想是均勻存在(均勻地固溶)於正極活性物質粒子之內部。若金屬元素不均勻存在於粒子內部時，可想而知在非水電解質二次電池中會導致安定性降低。

9.非水電解質二次電池

[0072]關於使用如上述正極活性物質粒子粉末製作出之本實施態樣之鋰離子二次電池100之構成，以圖7進行說明。

[0073]關於本實施態樣之鋰離子二次電池100，令皆形成為平板狀之正極元件1與負極元件2配置成挾住分離元件3，並收納於由正極外殼4與負極外殼5所構成之外包裝體內。正極外殼4呈現電連接正極元件1之狀態，負極外殼5呈

現電連接負極元件2之狀態。此外，正極外殼4與負極外殼5呈現彼此之間緊密挾住墊片6之狀態，並於外緣部4e、5e施行型鍛加工。

(i)正極元件1

[0074]正極元件1是使用上述正極活性物質粒子粉末10而形成。具體的形成方法可採用周知方法故在此省略，然而亦可將導電劑與接合劑添加混合至正極活性物質粒子粉末10並形成。

[0075]作為導電劑，可採用乙炔黑、碳黑、石墨等。又，作為接合劑，可採用聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯等。

(ii)負極元件2

[0076]負極元件2可使用鋰金屬、鋰/鋁合金、鋰/錫合金、石墨等負極活性物質而形成。本實施態樣之鋰離子二次電池100使用厚度300 μ m之Li箔作為一例。

(iii)電解液

[0077]電解液中的溶媒可採用碳酸仲乙酯與碳酸二乙酯之組合，除此之外，還可採用包含碳酸仲丙酯、碳酸二甲酯等碳酸酯類、二甲氧乙烷等醚類當中至少1種之有機溶媒。

[0078]作為電解液中的電解質，可採用六氟磷酸鋰，除此之外，可採用過氯酸鋰、四氟硼酸鋰等鋰鹽當中至少1種，令該電解質溶解於溶媒並使用。

[0079]又，作為本實施態樣之鋰離子二次電池100之一例，使用添加有1mol/L之LiPF₆而製成之非水電解質溶液

(EC：DMC=1：2之比例進行混合)。

[0080]又，如圖7所示，作為本實施態樣之鋰離子二次電池100之一例，作成了2032規格之硬幣型電池。此外，鋰離子二次電池100之初期放電容量為80mAh/g以上120mAh/g以下。初期放電容量未滿80mAh/g時，電池容量過低而不實用。又，比120mAh/g還大時，高溫特性上無法確保充分安定性。鋰離子二次電池100初期放電容量以設為85mAh/g以上115mAh/g以下為理想。

[0081]又，本實施態樣之鋰離子二次電池100中，高溫循環容量維持率為96.5%以上。關於高溫循環容量維持率，是以97%以上為較理想。

[0082]又，本實施態樣之鋰離子二次電池100中，容量回復率為96%以上。關於容量回復率，是以96.5%以上為較理想。

10.效果

[0083]應用了本實施態樣之正極活性物質粒子粉末10之鋰離子二次電池100，能達到提昇高溫特性之效果。

[0084]又，關於正極活性物質粒子粉末之製造方法，將錳化合物、鋰化合物、及結晶面成長抑制劑均勻混合，在氧化性環境下(例如空氣中)於700℃以上950℃以下之溫度範圍進行鍛燒而獲得粒子粉末，將該粒子粉末使用於非水電解質二次電池時，可獲得能達到提昇高溫特性效果之正極活性物質粒子粉末10。

評價

[0085]以下將說明使用了具體實施例之特性評價結果。

[0086]首先，以表1說明用於評價之實施例樣本及比較例樣本。

[表1]

	前驅物			混合組成				鍛燒條件	
	Mn化合物	平均二次粒子徑(μm)	微晶體大小(nm)	Li/(Mn+Me)	取代金屬元素Me	結晶面成長抑制劑	結晶面成長抑制劑添加量(mol%)	In Air溫度(℃)	時間(hr.)
實施例1	Mn ₃ O ₄	10.5	92	0.58	-	Nb ₂ O ₅	0.60	820	3
實施例2	Mn ₃ O ₄	10.5	92	0.58	-	Nb ₂ O ₅	0.30	820	3
實施例3	Mn ₃ O ₄	10.5	92	0.56	Al(OH) ₃	Nb ₂ O ₅	0.55	810	3
實施例4	Mn ₃ O ₄	10.5	92	0.55	MgO	Nb ₂ O ₅	0.55	810	3
實施例5	Mn ₃ O ₄	10.5	92	0.59	-	MoO ₃	0.50	820	3
比較例1	Mn ₃ O ₄	10.5	92	0.58	-	-	-	820	3
比較例2	Mn ₃ O ₄	10.5	92	0.58	-	Nb ₂ O ₅	0.06	820	3

《實施例1》

[0087]實施例1之正極活性物質粒子粉末以如下述方式製造。

[0088]如表1所示，微晶體大小為92nm，平均二次粒子徑為10.5μm之四氧化三錳(Mn₃O₄)與碳酸鋰(Li₂CO₃)以Li/Mn=0.58之比例秤量，而作為結晶面成長抑制劑之Nb則是相對於四氧化三錳之Mn的mol數秤量0.60mol%-量的Nb₂O₅並混合，在空氣之環境下進行820℃、3小時鍛燒以製造出鋰錳氧化物粒子粉末。

[0089]所獲得之正極活性物質粒子粉末如圖5所示，透過X光繞射，除了可Fd-3m指數定碼之鋰錳氧化物以外，作為結晶面成長抑制劑之Nb形成了LiNbO₃之相而存在。亦即，實施例1之正極活性物質粒子粉末，其組成為

$\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4 + \text{LiNbO}_3$ 。

[0090] 又，觀察SEM圖像之結果，如圖1(a)及圖2(a)所示，確認到本實施例之正極活性物質粒子粉末是由形成(111)面與(100)面鄰接之多面形狀之一次粒子所構成之凝集粒子。

[0091] 又，所獲得之正極活性物質粒子粉末，其平均一次粒子徑為約 $0.8\mu\text{m}$ ，二次粒子之平均粒徑(D50)為 $14.3\mu\text{m}$ 。

[0092] 接著，使用如上述製造之正極活性物質粒子粉末，如下述製造出鋰離子二次電池。

[0093] 上述之正極活性物質粒子粉末92重量%、作為導電劑之乙炔黑2.5重量%、石墨2.5重量%、溶解於N-甲基吡咯酮之聚偏二氟乙烯3重量%作為黏結劑，將上述混合並塗佈於Al金屬箔並在 120°C 下乾燥。將如此製作出之薄片打孔成為 $14\text{mm}\phi$ ，其後以 $1.5\text{ton}/\text{cm}^2$ 加壓並使用作為正極元件。

[0094] 負極元件是使用打孔成為 $16\text{mm}\phi$ 且厚度為 $300\mu\text{m}$ 之金屬鋰。

[0095] 電解液是使用溶解有 1mol/L 之 LiPF_6 之EC與DMC以體積比1：2混合之溶液。

[0096] 本實施例之鋰離子二次電池為2032型之硬幣型電池。

《實施例2》

[0097] 如表1所示，關於本實施例之正極活性物質粒子粉末，相對於實施例1，改變了Nb之添加量。其他則相同。

《實施例3》

[0098]實施例3之正極活性物質粒子粉末如下述方式製造。

[0099]如表1所示，微晶體大小為92nm，平均二次粒子徑為10.5 μ m之四氧化三錳(Mn₃O₄)、碳酸鋰(Li₂CO₃)與氫氧化鋁(Al(OH)₃)以Li/(Mn+Al)=0.56之比例秤量，而Nb則是相對於四氧化三錳之Mn的mol數秤量0.55mol%之氧化鈮(Nb₂O₅)並混合，在空氣之環境下進行810℃、3小時鍛燒以製造出鋰錳氧化物粒子粉末。實施例3之正極活性物質粒子粉末，其組成為Li_{1.08}Mn_{1.85}Al_{0.07}O₄+LiNbO₃。

[0100]鋰離子二次電池之其他構成零件與上述實施例1，2相同。

《實施例4》

[0101]實施例4之正極活性物質粒子粉末是如下述方式製造。

[0102]如表1所示，微晶體大小為92nm，平均二次粒子徑為10.5 μ m之四氧化三錳(Mn₃O₄)、碳酸鋰(Li₂CO₃)與氧化鎂(MgO)以Li/(Mn+Mg)=0.55之比例秤量，而Nb則是相對於四氧化三錳之Mn的mol數秤量0.55mol%之氧化鈮(Nb₂O₅)並混合，在空氣之環境下進行810℃、3小時鍛燒以製造出鋰錳氧化物粒子粉末。實施例4之正極活性物質粒子粉末，其組成為Li_{1.06}Mn_{1.89}Mg_{0.05}O₄+LiNbO₃。

[0103]鋰離子二次電池之其他構成零件與上述實施例1，2，3相同。

《實施例5》

[0104]實施例5之正極活性物質粒子粉末是如下述方式製造。

[0105]如表1所示，將微晶體大小為92nm，平均二次粒子徑為10.5 μm 之四氧化三錳(Mn_3O_4)、碳酸鋰(Li_2CO_3)、作為結晶面成長抑制劑之Mo相對於四氧化三錳之Mn的mol數為0.50mol%之氧化鉬(MoO_3)，以 $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Mo})=0.59$ 之比例秤量並混合，在空氣之環境下進行820 $^{\circ}\text{C}$ 、3小時鍛燒以製造出鋰錳氧化物粒子粉末。實施例5之正極活性物質粒子粉末，其組成為 $\text{Li}_{1.11}\text{Mn}_{1.89}\text{Mo}_{0.01}\text{O}_4$ 。

[0106]鋰離子二次電池之其他構成零件與上述實施例1，2，3，4相同。

[0107]觀察SEM圖像之結果，如圖2(c)及圖2(d)所示，確認到本實施例之正極活性物質粒子粉末是一次粒子為除了(111)面以外還具有(100)面與(110)面之多面形狀之凝集粒子。

《比較例1》

[0108]如表1所示，比較例1之正極活性物質粒子粉末之製造不添加作為結晶面成長抑制劑之Nb。比較例1之正極活性物質粒子粉末的組成為 $\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 。

[0109]其他製造條件與上述實施例1相同。

《比較例2》

[0110]如表1所示，比較例2之正極活性物質粒子粉末之製造中，相對於上述實施例1，Nb之添加量相對於四氧化三錳之Mn的mol數設為0.06mol%。其他製造條件與上述實施

例1相同。比較例2之正極活性物質粒子粉末的組成爲 $\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4 + \text{LiNbO}_3$ 。

[0111]又，觀察所獲得之比較例2之正極活性物質粒子粉末之SEM圖像的結果，關於露出於二次粒子表面之一次粒子，形成有(111)面與至少1個以上之(100)面鄰接之多面體形狀之一次粒子的個數比例爲55%。

[0112]對於如上述製造的鋰離子二次電池，分別對其進行如下評價。

(容量回復率)

[0113]關於表示高溫特性之容量回復率，以0.1C之電流密度充電至4.3V(CC-CV；定電流定電壓)，其後放電至3.0V(CC；定電流)，將此時的放電容量設爲"a"。

[0114]其後，再度以0.1C電流密度充電至4.3V(CC-CV)，將鋰離子二次電池自充放電裝置取下，於60℃恆溫槽中放置6週。6週後取出鋰離子二次電池，裝在充放電裝置，以0.1C放電至3.0V(CC)，以0.1C充電至4.3V(CC-CV)，其後放電至3.0V(CC)。將此時的放電容量設爲"b"。

[0115]將 $(b/a \times 100)$ 作爲容量回復率(%)。其結果顯示於表2。

[表2]

	正極活性物質組成	電池特性			
		初期放電 容量 (mAh/g)	容量回 復率 (%)	高溫循環容 量維持率 (%)	比率 特性 (%)
實施例1	$\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$	105.9	97.9	98.2	94.9
實施例2	$\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$	105.4	97.6	97.8	94.2
實施例3	$\text{Li}_{1.08}\text{Mn}_{1.85}\text{Al}_{0.07}\text{O}_4$	104.8	98.8	98.0	94.1
實施例4	$\text{Li}_{1.06}\text{Mn}_{1.89}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$	105.1	98.1	98.2	95.1
實施例5	$\text{Li}_{1.11}\text{Mn}_{1.89}\text{Mo}_{0.01}\text{O}_4$	106.3	97.1	97.5	96.1
比較例1	$\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$	105.7	94.9	94.6	94.1
比較例2	$\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$	105.8	95.5	95.5	93.9

(高溫循環容量維持率)

[0116]關於表示高溫特性之高溫循環容量維持率，以0.5C由3.0V充電至4.3V(CC-CV)，以1.0C放電至3.0V(CC)。將此時的放電容量設為" c "。

[0117]其後，由3.0V至4.3V反覆進行40循環充放電(惟，充電是以0.5C之CC-CV，放電是以1.0C之CC之操作)，將第41循環之放電容量設為" d "。

[0118]將(d / c x 100)作為高溫循環容量維持率(%)。其結果亦顯示於表2。

(比率特性)

[0119]關於比率特性，在25℃環境下於3.0V-4.3V當中，充電以0.1C進行(CC-CV)，各放電以0.1C、10C放電(CC)時，將0.1C的放電容量設為" e "，將10C的放電容量設為" f "。

[0120]將(f / e x 100)作為比率特性(%)。其結果亦顯示於表2。

<研討1>

[0121]首先，如表2所示，容量回復率在比較例1為

94.9%、比較例2爲95.5%，相對於此，實施例1爲97.9%、實施例2爲97.6%、實施例3爲98.8%、實施例4爲98.1%、實施例5爲97.1%之較高數值。

[0122]圖8(a)顯示實施例1與比較例1之容量回復率。如圖8(a)所示，根據有無添加作爲結晶面成長抑制劑之Nb，被認爲Mn溶出較多之(111)面的面積減少，被認爲較能抵抗Mn溶出之(100)面的面積變多，可推知使得容量回復率(高溫之保存特性)達到提昇約3%之效果。

<研討2>

[0123]如表2所示，高溫循環容量維持率在比較例1爲94.6%、比較例2爲95.5%，相對於此，實施例2爲97.8%、實施例5爲97.5%、實施例1，3，4爲98%以上。如圖8(b)所示，可知相對於比較例1，實施例1之高溫循環容量維持率較優約2%。

<研討3>

[0124]如表2所示，比率特性在比較例1爲94.1%、比較例2爲93.9%，相對於此，實施例1，2，4顯示出比該等更高的數值，又，可知具有Li擴散通道之(110)面的面積較大之實施例5相對於比較例1顯示出大幅度提高之比率特性值。

(結論)

[0125]實施例1~5之非水電解質二次電池用正極活性物質粒子粉末，是以Li及Mn爲主成份，具有Fd-3m空間群之立方晶尖晶石構造，由已爲凝集狀態之一次粒子構成之凝集二次粒子所形成，該凝集狀態之二次粒子之平均粒徑

(D50)在4 μm 以上20 μm 以下之範圍，且露出於前述二次粒子表面的一次粒子的個數的80%以上當中，一次粒子形成了(111)面與至少1個以上之(100)面鄰接之多面體形狀，故能獲得高溫特性優異之效果。

[0126]接著使用圖9及表3說明表面能量與Mn溶出之關係。

[表3]

	結晶面	
	(100)	(111)
表面能量 $\gamma(\text{J}/\text{m}^2)$	0.96	1.29
Mn溶出吉布斯能(kcal/mol)	27.6	-16.1

[0127]又，關於本研討之進行，是對比於由Thackeray等人於IMLB2010(2010年夏)所進行之經由模擬得出表面能量與Mn溶出反應之吉布斯能變化的結果之預測。

[0128]如圖9(a)所示，在初期狀態下，關於具有(100)面與(111)面之粒子，藉由蝕刻本粒子，如圖9(b)所示，可觀察到在(111)面有大規模腐蝕之情況。相對於此，(100)面之腐蝕比起(111)面則沒那麼大。

[0129]在此，如圖9(b)所示之正極活性物質粒子粉末是以如下條件經過蝕刻而得者。已放入密封容器之1mol/L之 LiPF_6 作為溶質之EC與DEC以體積換算為3：7混合之溶液3ml，對其以正極活性物質粒子粉末2g進行混合，密封並在80 $^{\circ}\text{C}$ 環境下放置1週。其後，過濾該混合液，以DMC洗淨粉末後乾燥，獲得已蝕刻之正極活性物質粒子粉末。

[0130]如表3所示，(100)面之表面能量 γ 為0.96J/m²，相對於此，(111)面為1.29J/m²，(111)面之表面能量較大。又，

(100)面之Mn溶出吉布斯能為27.6kcal/mol，相對於此，(111)面之Mn溶出吉布斯能為-16.1kcal/mol，顯示(111)面之Mn溶出更容易進行。

[0131]由以上結果來看，如圖9(b)所示之SEM圖像中的腐蝕進行程度成為(111)面>(100)面之關係，是與Thackeray等人的預測一致。由本結果來看，若將高溫時之Mn溶出較少之事項、及高溫時之保存特性良好之事項看成等價的結果，則能瞭解到上述預測與本實施型態之電池特性的結果也一致。

其他事項

[0132]上述實施例3當中採用Li與Al當作金屬取代元素，實施例4當中採用Li與Mg當作金屬取代元素，然而金屬取代元素並不限於此。例如，亦可以是將Mn之一部份以Fe、Ni、Zn、Co、Cr、Si、Ti、Sn、V、Sb等可取代16d位置之金屬元素當中選出1種以上之陽離子進行部份取代而成者。

[0133]又，上述實施型態等當中，採用了Nb與Mo當作例子作為製造正極活性物質粒子粉末時使用之結晶面成長抑制劑，然而本發明並不限於此。如上述，只要是能抑制(111)面以外的結晶面之成長即可採用。

[0134]又，上述實施型態等當中，作為非水電解質二次電池之一例，是採用了硬幣型的鋰離子二次電池，然而本發明並不限於此。例如可應用於圓筒型非水電解質二次電池、方形非水電解質二次電池等。又，負極元件與分離元

件，甚至電解液等亦可作適宜變更。

產業上之可利用性

[0135]本發明有益於實現高溫特性優異之非水電解質二次電池。

【符號說明】

1...正極元件	2...負極元件
3...分離元件	4...正極外殼
5...負極外殼	4e... 外緣部
5e... 外緣部	6...墊片
10...正極活性物質粒子粉末	100...鋰離子二次電池

發明摘要

※ 申請案號：104138583

※ 申請日：104.11.20

H01M 4/505 (2010.01)

C30B 29/22 (2006.01)

※IPC 分類：H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/1391 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

非水電解質二次電池用正極活性物質粒子粉末及其製造方法，以及非水電解質二次電池(一)

【中文】

本發明是以Li及Mn為主成份，且為Fd-3m空間群之立方晶尖晶石構造的鋰錳氧化物粒子粉末，並由已為凝集狀態之一次粒子構成之凝集二次粒子所形成，該凝集狀態之二次粒子之平均粒徑(D50)在4 μ m以上20 μ m以下之範圍，且露出於前述二次粒子表面的一次粒子的個數的80%以上當中，一次粒子形成了(111)面與至少1個以上之(100)面鄰接之多面體形狀。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 2 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

100...(100)面

110...(110)面

111...(111)面

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

申請專利範圍

1. 一種非水電解質二次電池用正極活性物質粒子粉末，以Li及Mn為主成份，且為Fd-3m空間群之立方晶尖晶石構造之鋰錳氧化物粒子粉末，其特徵在於：

由已為凝集狀態之一次粒子構成之凝集二次粒子所形成，該凝集狀態之二次粒子之平均粒徑(D50)在4 μ m以上20 μ m以下之範圍，且露出於前述二次粒子表面的前述一次粒子之個數的80%以上當中，前述一次粒子形成了(111)面與至少1個以上之(100)面鄰接之多面體形狀。

2. 如請求項1之非水電解質二次電池用正極活性物質粒子粉末，其中，當以能取代Mn(16d)位置，且以Mn以外之至少1種以上的金屬元素進行取代時，若令該取代金屬元素當中除了Li以外之金屬元素為Me，則 $[Li/(Mn+Me)]$ 比為0.5以上0.65以下。
3. 如請求項1之非水電解質二次電池用正極活性物質粒子粉末，其於XRD繞射當中，存在有以Li及Mn為主成份之立方晶尖晶石相，及1個以上的化合物相。
4. 一種非水電解質二次電池，其特徵在於具備使用了如請求項1至請求項3當中任一項之非水電解質二次電池用正極活性物質粒子粉末之正極元件。
5. 一種非水電解質二次電池用正極活性物質粒子粉末之製造方法，其特徵在於：

將四氧化三錳、鋰化合物，及結晶面成長抑制劑混

合形成混合物；

將前述混合物在氧化性環境下於700℃以上950℃以下之範圍進行鍛燒。

6. 如請求項5之非水電解質二次電池用正極活性物質粒子粉末之製造方法，其中前述四氧化三錳是使用由微晶體大小為50nm以上150nm以下之凝集一次粒子構成之平均二次粒子徑(D50)在3μm以上20μm以下之具有凝集形狀的四氧化三錳。
7. 如請求項5之非水電解質二次電池用正極活性物質粒子粉末之製造方法，其中前述結晶面成長抑制劑是使用鈮化合物。
8. 如請求項5之非水電解質二次電池用正極活性物質粒子粉末之製造方法，其中前述結晶面成長抑制劑是使用鉬化合物。

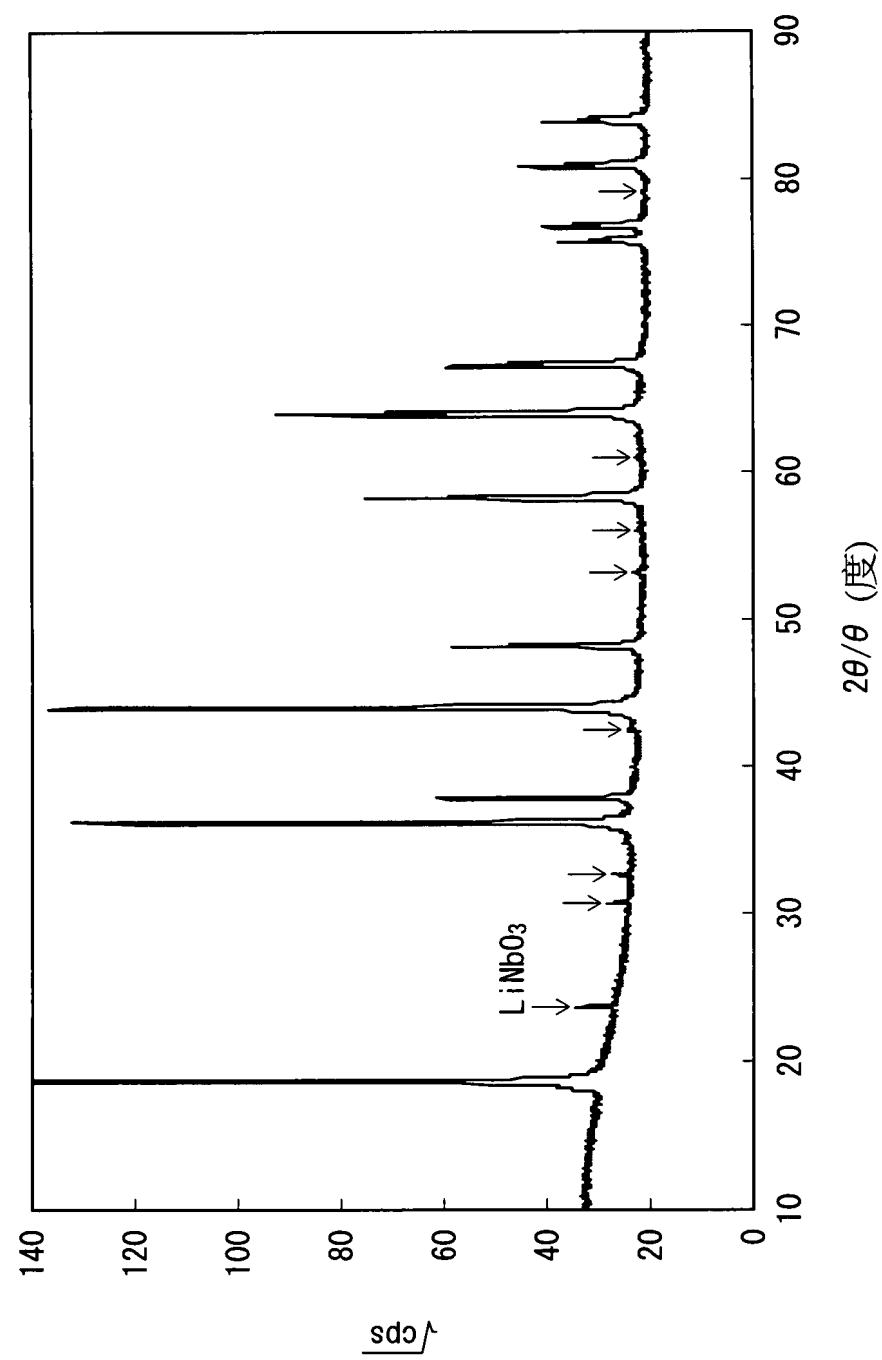


圖5

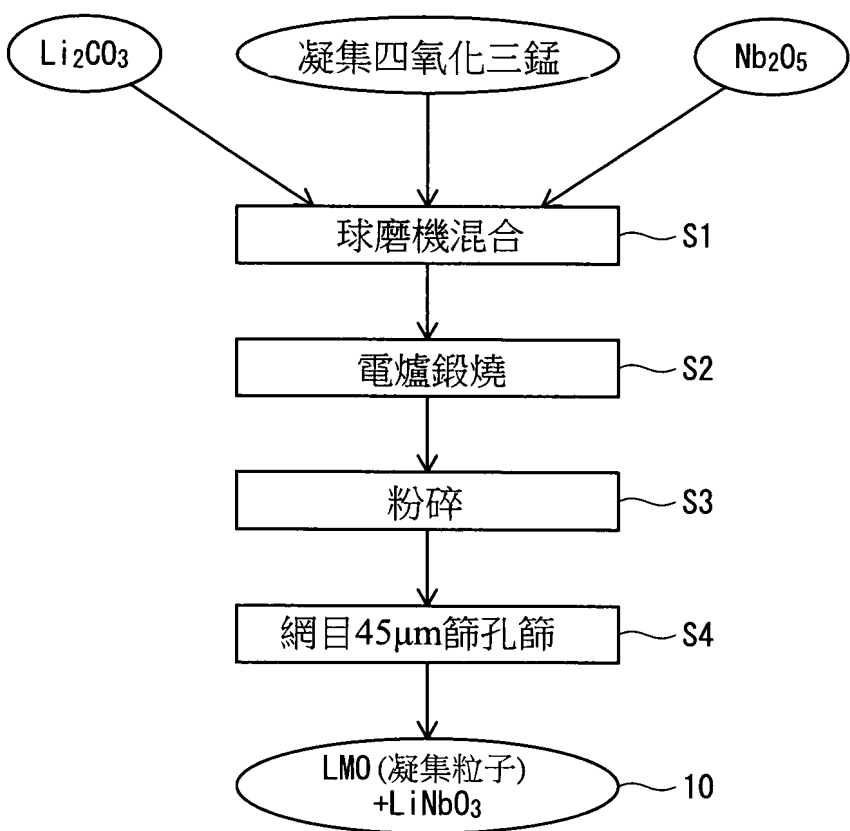


圖6

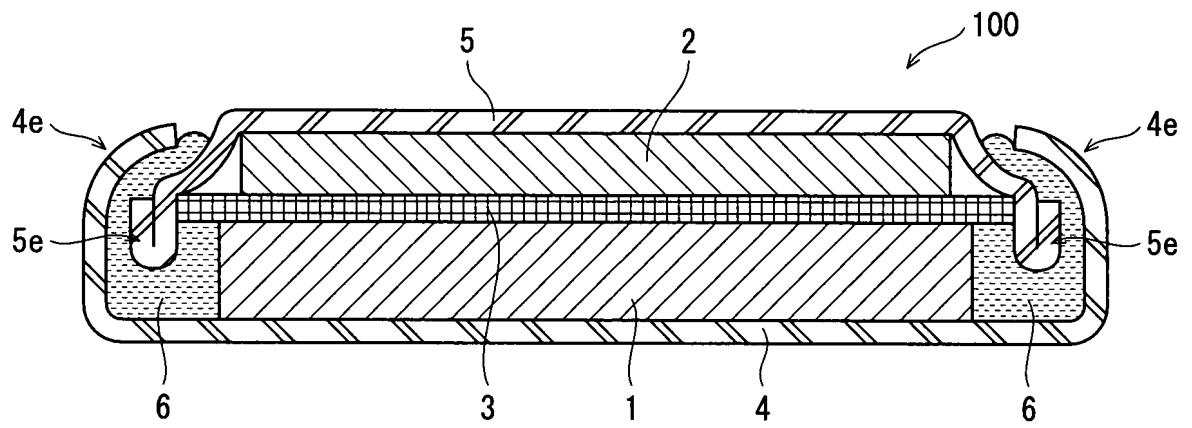
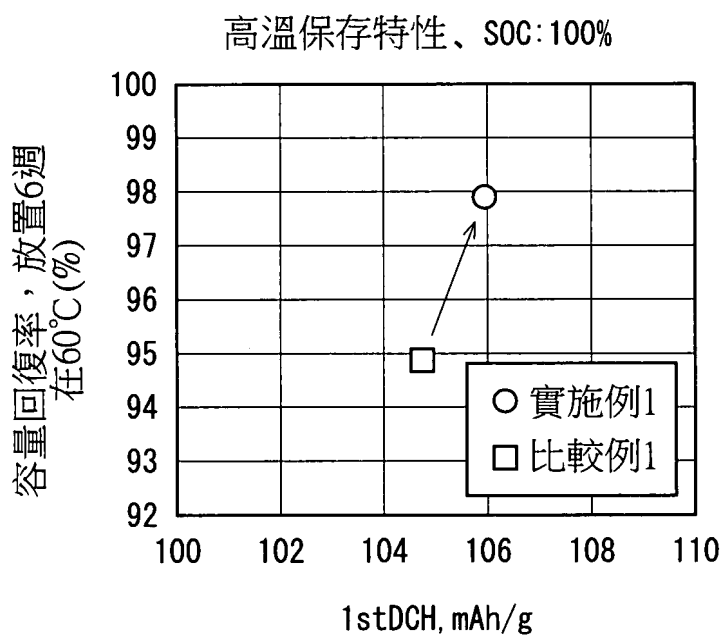


圖7

(a)



(b)

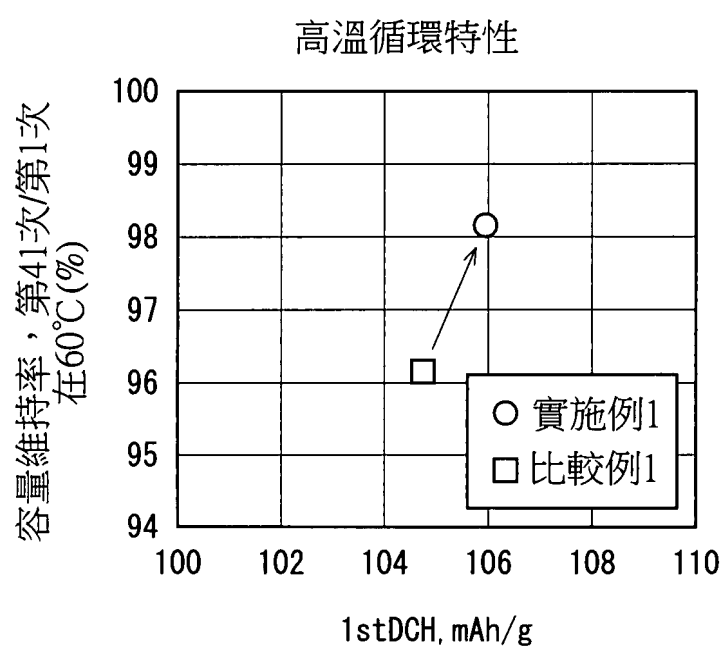


圖8

