



(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 201626632 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：104138584

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 20 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/054 (2010.01)**H01M10/0562(2010.01)*

(30)優先權：2014/11/20 日本

2014-235886

(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：6 項 圖式數：9 共 35 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（二）

(57)摘要

本發明是有關於一種以 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，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二次粒子徑(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，一次粒子形成了與 2 個(111)面鄰接之(110)面有至少 1 個以上之多面體形狀。

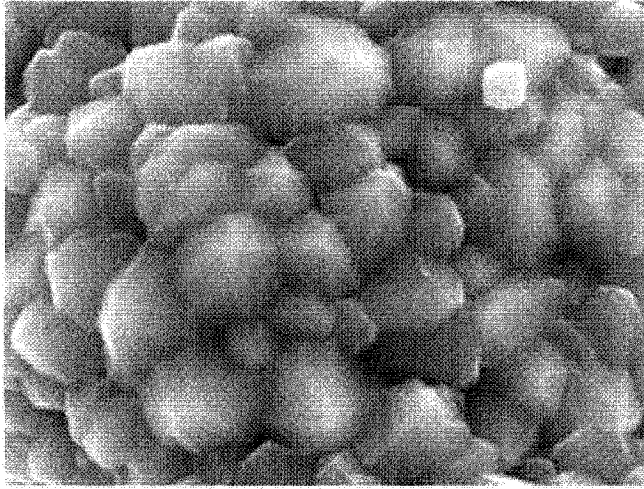
指定代表圖：

符號簡單說明：

110 · · · (110)面

111 · · · (111)面

(a)



(b)

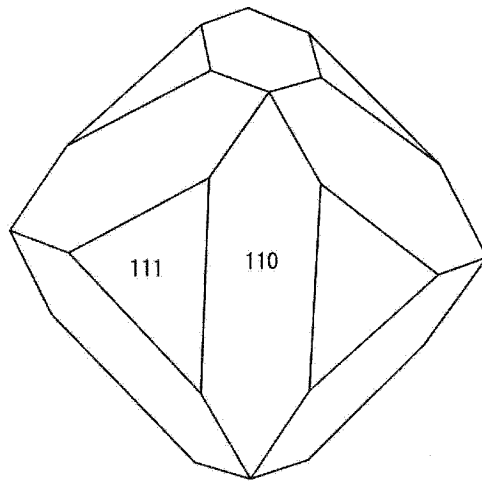


圖2

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(二)

【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1~4)。

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]日本特許第5344111號公報

[專利文獻4]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1~4所提案技術之習知技術來說，尚不足以構成特別是比率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，目的在於提供一種比率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二次粒子徑(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，一次粒子形成了與2個(111)面鄰接之(110)面有至少1個以上之多面體形狀。

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，其比率特性優異。因此，相當適合作為比率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。

[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比率特性之特性圖；(b)為顯示高溫保存特性之特性圖。

[0020]圖9...模式性地顯示[110]方向之Li的擴散通道之圖。

【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)結晶面與比率特性之提昇

[0022]本發明者等認為比率特性之提昇需要使Li之脫離、插入順暢進行，因此重要的是結晶骨骼之安定性與從特定結晶面使Li擴散。一般而言，Li及Mn等元素密集地存在於結晶之(111)面，被認為會有阻礙Li出入之情況。

[0023]因此，本發明者等研究發現在構成一次粒子之結晶面當中，重要的是使能讓Li出入順利進行之(110)面出現更多，並減少(111)面的面積。

(2)使(110)面出現更多，並減少(111)面之方法

[0024]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，可想而知是因為與(111)面等價之面的結晶面成長速度比起其他結晶面(例如(100)面、(110)面、(221)面及與其等價之面)之結晶面成長速度更小。因此，為了使全部結晶之結晶面成長速度變成最小，容易形成以與(111)面等價之面所構成的八面體形狀之結晶。

[0025]因此，研究發現若能作到使與(111)面等價之面以外的結晶面，特別是(110)面之結晶面成長速度降低之作法，亦即抑制結晶面成長，則能獲得具有該等結晶面之結晶。

[0026]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。又，記載為(110)面之處，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。以下若無特別聲明，「(111)面」與「(110)面」等記述亦如上述意指「包含等價之面」。

[0027]上述結晶面之記載當中，關於記載為『 $\bar{1}$ 』處，本來應該將『 $\bar{}$ 』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。

本發明之態樣

[0028]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二次粒子徑(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，一次粒子形成了與2個(111)面鄰接之(110)面有至少1個以上之多面體形狀。

[0029]又，上述態樣當中，有關「與2個(111)面鄰接之(110)面有至少1個以上之多面體形狀」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。

[0030]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。

[0031]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。

[0032]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℃以上950℃以下之範圍進行鍛燒。

[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。

[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之製造方法，在上述構成中，至少使用錳化合物作為結晶面成長抑制劑。又，作為結晶面成長抑制劑，亦可使用包含錳化合物以外之金屬化合物。

[0035]以下參照圖式並說明用以實施本發明之一例。

[0036]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

[0037]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。

[0038]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。

[0039]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

[0040]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，是使用鎢(W)化合物來形成，而成為所欲之形狀。關於正極活性物質粒子粉末當中W之含量，在該金屬對於Mn換算之莫耳比當中，理想是在0.0007~0.006之範圍，以0.0008~0.005之範圍為更佳。

3.[Li/(Mn+Me)]比

[0041]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，能作到進一步降低內部阻抗，且結晶構造變得強固，作為比率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。

[0042]可舉出例如以Li取代了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 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y})\text{O}_4$ 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

[0043]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，關於本實施型態之正極活性物質粒子粉末之形狀，以一次粒子之形狀來說，是與2個(111)面鄰接之(110)面有至少1個以上之多面體形狀。

[0044]又，關於本實施型態之正極活性物質粒子粉末，並無顯示出立方晶尖晶石構造之自形的八面體及與其接近之形狀。鋰錳氧化物之自形的八面體粒子在結晶成長之過程中，(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。因此，作為控制粒子形狀之方法，能藉由採用抑制(111)面以外的結晶成長之方法，使通常會在結晶成長過程消失之結晶面殘留下來。

[0045]另一方面，如圖1(b)、圖3(a)所示之比較例1、及圖4所示之比較例2，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))。

[0046]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比率特性優異之範圍內，亦可包含一次粒子彼此交疊而形成者、共同擁有結晶面、或者一次粒子表面之一部份有其他一次粒子成長而成者、亦或形狀之一部分有欠缺者等。

[0047]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75%以上(理想為80%以上)當中，係如上述，只要具有如圖2(b)所示之與2個(111)面鄰接之(110)面有至少1個以上之多面體形狀即可。

5.一次粒子徑及作為凝集之二次粒子徑

[0048]首先，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 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下，以 $0.4\mu\text{m}$ 以上 $4\mu\text{m}$ 以下為理想，更理想為 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下。

[0049]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(D50)控制在上述數值範圍，作成二次電池時的高溫特性會變得優異。

[0050]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。

[0051]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

[0052]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，一次粒子彼此之成長會過度進行，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(變成不理想的平均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。

[0053]又，關於BET法求出之比表面積，理想是在

0.15m²/g以上0.8m²/g以下之範圍，更理想是在0.2m²/g以上0.75m²/g以下之範圍。

7.其他特性

[0054]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。

[0055]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)，沒有觀察到除了Fd-3m可進行指數定碼之鋰錳氧化物以外之相。因此，可推知鎢(W)被該鋰錳氧化物粒子之晶格取代。又，觀察SEM圖像之結果，如圖1(a)及圖2(a)所示，為與2個(111)面鄰接之(110)面有至少1個以上之多面形狀之凝集粒子。

[0056]又，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 θ / θ 為10°~90°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

[0057]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。

[0058](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)。

[0059]如圖6所示，本實施型態中，使用Li₂CO₃作為鋰化合物之一例。

[0060]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 μm 以上20 μm 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。

[0061]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： $\text{CuK}\alpha$)，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。

[0062]本實施型態中，作為結晶面成長抑制劑之一例，使用屬於錳化合物之 WO_3 。然而，亦可採用除了 WO_3 以外之錳化合物，或者除了錳化合物以外可作為結晶面成長抑制劑而能發揮機能者。

[0063]關於此處作為結晶面成長抑制劑之錳化合物之添加量，W相對於Mn之換算設為0.07mol%以上0.6mol%以下。可想而知錳化合物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，過剩的錳會取代正極活性物質粒子，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，招致比率特性之惡化。關於鎢化合物之添加量，W相對於Mn之換算以0.09mol%以上0.6mol%以下為理想，更理想是0.1mol%以上0.5mol%以下。

[0064](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℃以上950℃以下之範圍，更理想是在730℃以上900℃以下。

[0065](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 μm 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。

[0066]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，可採用能取代Mn(16d)位置的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，還能使比率特性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。

[0067]又，關於金屬元素，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

[0068]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。

[0069]關於本實施態樣之鋰離子二次電池100，令皆形成爲平板狀之正極元件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

[0070]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。

[0071]作爲導電劑，可採用乙炔黑、碳黑、石墨等。又，作爲接合劑，可採用聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯等。

(ii)負極元件2

[0072]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 μm 之Li箔作爲一例。

(iii)電解液

[0073]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。

[0074]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。

[0075]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 LiPF_6 而製成之非水電解質溶液(EC：DMC=1：2之比例進行混合)。

[0076]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，電池容量低而不實用。又，比120mAh/g還大時，電池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。

[0077]又，本實施態樣之鋰離子二次電池100中，比率特性以95%以上為理想，以96%以上為較理想。

[0078]此外，本實施態樣之鋰離子二次電池100中，容量回復率以96%以上為理想，以96.3%以上為較理想。

10.效果

[0079]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，能達到提昇比率特性之效果。

[0080]又，關於正極活性物質粒子粉末之製造方法，藉由將錳化合物、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，使得應用於非水電解質二次電池時，可

獲得能達到提昇比率特性效果之正極活性物質粒子粉末
10。

評價

[0081]以下將說明使用了具體實施例之特性評價結果。

[0082]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		結晶面成長抑制劑	結晶面成長抑制劑添加量 (mol%)	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			In Air 溫度 (°C)	時間 (hr.)
實施例1	Mn ₃ O ₄	10.5	92	0.58	-	WO ₃	0.30	820	3
實施例2	Mn ₃ O ₄	10.5	92	0.58	-	WO ₃	0.10	820	3
實施例3	Mn ₃ O ₄	10.5	92	0.57	Al(OH) ₃	WO ₃	0.30	830	3
實施例4	Mn ₃ O ₄	10.5	92	0.55	MgO	WO ₃	0.30	830	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	-	WO ₃	0.05	820	3
比較例3	Mn ₃ O ₄	10.5	92	0.58	-	WO ₃	0.70	820	3

《實施例1》

[0083]實施例1之正極活性物質粒子粉末以如下述方式
製造。

[0084]如表1所示，將微晶體大小為92nm，平均二次粒子徑為10.5μm之四氧化三錳(Mn₃O₄)與碳酸鋰(Li₂CO₃)，W相對於四氧化三錳之Mn的mol數為0.30mol%-量的氧化鎢(WO₃)，以Li/(Mn+W)=0.58之比例秤量並混合，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。

[0085]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，僅觀察到可Fd-3m指數定碼之鋰錳氧化物的相。亦即，實施例1之正極活性物質粒子粉末，其組成為

$\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.89}\text{W}_{0.006}\text{O}_4$ 。

[0086]又，觀察SEM圖像之結果，如圖1(a)及圖2(a)所示，關於本實施例之正極活性物質粒子粉末，著眼於一次粒子時，確認到是與2個(111)面鄰接之(110)面有至少1個以上之多面體形狀之凝集粒子。

[0087]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 $14.2\mu\text{m}$ 。

[0088]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。

[0089]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。

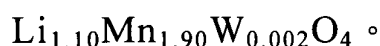
[0090]負極元件是使用打孔成為 $16\text{mm}\phi$ 且厚度為 $300\mu\text{m}$ 之金屬鋰。

[0091]電解液是使用溶解有 $1\text{mol}/\text{L}$ 之 LiPF_6 之EC與DMC以體積比1：2混合之溶液。

[0092]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》

[0093]如表1所示，關於實施例2之正極活性物質粒子粉末，相對於實施例1，將W之添加量改為0.10mol%。其他則相同。實施例2之正極活性物質粒子粉末，其組成為



《實施例3》

[0094] 實施例3之正極活性物質粒子粉末如下述方式製造。

[0095] 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)與氫氧化鋁($\text{Al}(\text{OH})_3$)，W相對於四氧化三錳之Mn的mol數為0.30mol%-量的氧化鎢(WO_3)，以 $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Al}+\text{W})=0.57$ 之比例秤量並混合，在空氣之環境下進行830 $^{\circ}\text{C}$ 、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 $\text{Li}_{1.08}\text{Mn}_{1.84}\text{Al}_{0.07}\text{W}_{0.006}\text{O}_4。$

[0096] 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》

[0097] 實施例4之正極活性物質粒子粉末是如下述方式製造。

[0098] 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)與氧化鎂(MgO)，W相對於四氧化三錳之Mn的mol數為0.30mol%-量的氧化鎢(WO_3)，以 $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Mg}+\text{W})=0.55$ 之比例秤量並混合，在空氣之環境下進行830 $^{\circ}\text{C}$ 、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 $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.87}\text{Mg}_{0.05}\text{W}_{0.006}\text{O}_4。$

[0099] 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。

《比較例1》

[0100]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W。比較例1之正極活性物質粒子粉末的組成為 $\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 。

[0101]其他製造條件與上述實施例1相同。

《比較例2》

[0102]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，W相對於四氧化三錳之Mn的mol數設為0.05mol%。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為 $\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{W}_{0.001}\text{O}_4$ 。

《比較例3》

[0103]如表1所示，比較例3之正極活性物質粒子粉末之製造中，相對於上述實施例1，W相對於四氧化三錳之Mn的mol數設為0.70mol%。其他製造條件與上述實施例1相同。比較例3之正極活性物質粒子粉末的組成為 $\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.89}\text{W}_{0.014}\text{O}_4$ 。

[0104]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)

[0105]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為"a"。

[0106]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為 "b"。

[0107]將 $(b/a \times 100)$ 作為容量回復率(%)。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 (%)	比率特性 (%)
實施例 1	$\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.89}\text{W}_{0.006}\text{O}_4$	105.9	96.9	97.1
實施例 2	$\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{W}_{0.002}\text{O}_4$	105.1	96.6	96.3
實施例 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
實施例 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

(比率特性)

[0108]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 "c"，將 10C 的放電容量設為 "d"。

[0109]將 $(d/c \times 100)$ 作為比率特性(%)。其結果亦顯示於表 2。

<研討 1>

[0110]首先，如表 2 所示，比率特性在比較例 1 及比較例 2 為 94.1%，比較例 3 為 93.2%，相對於此，實施例 1~4 皆顯示

出較高數值。如圖8(a)所示，實施例1相對於比較例1顯示出之數值高出約3。

[0111]由本結果來看，(110)面如圖9之模型圖所示，因Li容易脫離，插入之16c位置之擴散通道在每單位面積中多數存在，故充放電中Li對於8a位置之插入，脫離變得容易，可想而知能達成提昇比率特性之效果。

<研討2>

[0112]其次，如表2所示，容量回復率在比較例1為94.9%，相對於此，實施例1為96.9%、實施例2為96.6%、實施例3為97.3%、實施例4為97.2%且為較高數值。特別是組成中含有Al之實施例3、以及組成中含有Mg之實施例4為97%以上之較高數值。

[0113]圖8(b)當中，顯示實施例1與比較例1之容量回復率。如圖8(b)所示，可知根據有無添加作為結晶面成長抑制劑之W，容量回復率(高溫保存特性)達到提高約2之效果。

[0114]可想而知本結果是對於Mn中被認為容易受到電解液中HF腐蝕之(111)面，透過使結晶面成長延遲而讓(110)面殘留於粒子表層，使鋰錳氧化物粒子中與電解液接觸之(110)面增加之結果所造成。

(結論)

[0115]實施例1~4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，具有Fd-3m空間群之立方晶尖晶石構造，且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二次

粒子徑(D50)在 $4\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下之範圍，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，一次粒子形成了與2個(111)面鄰接之(110)面有至少1個以上之多面體形狀，故能獲得比率特性優異之效果。

其他事項

[0116]上述實施例3當中採用Li與Al當作取代金屬元素，實施例4當中採用Li與Mg當作取代金屬元素，然而取代金屬元素並不限於此。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。

[0117]又，上述實施型態等當中，採用了W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(110)面的結晶成長即可採用。

[0118]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

[0119]本發明有益於實現比率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

201626632

發明摘要

※ 申請案號：104138584

※ 申請日：104.11.20

※ I P C 分類：*H01M 10/054* (2010.01)
H01M 10/0562 (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(二)

【中文】

本發明是有關於一種以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，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二次粒子徑(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，一次粒子形成了與2個(111)面鄰接之(110)面有至少1個以上之多面體形狀。

【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】：

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二次粒子徑(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與2個(111)面鄰接之(110)面有至少1個以上之多面體形狀。

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. 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或請求項2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。
4. 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。

5. 如請求項4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3 μ m以上20 μ m以下之具有凝集形狀的四氧化三錳。
6. 如請求項4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鎢化合物。

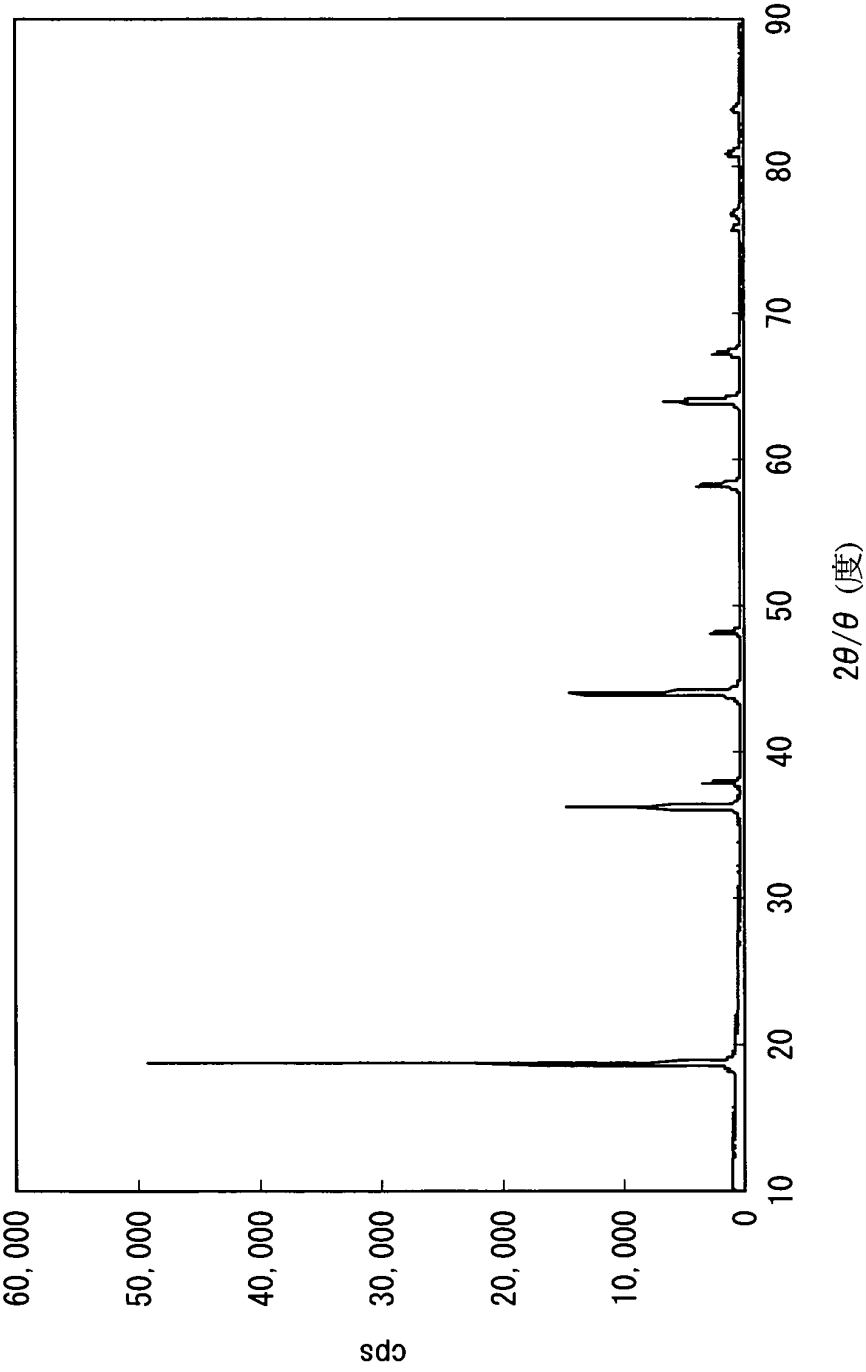


圖5

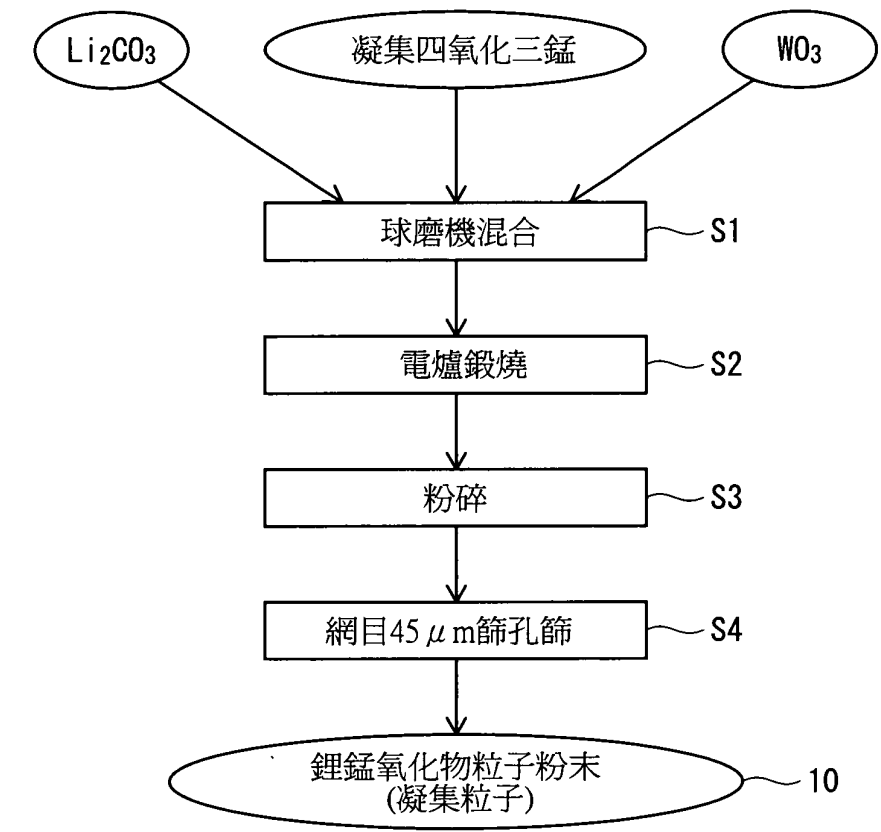


圖6

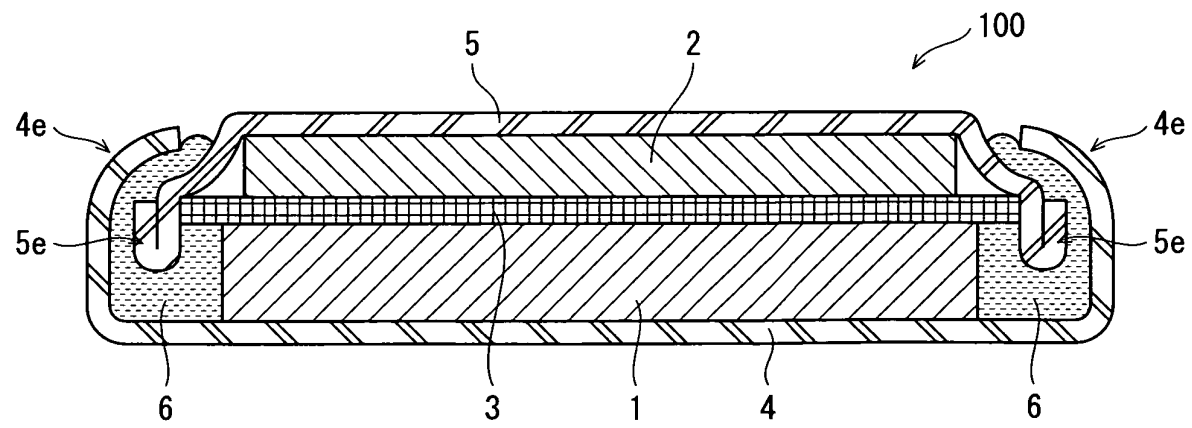
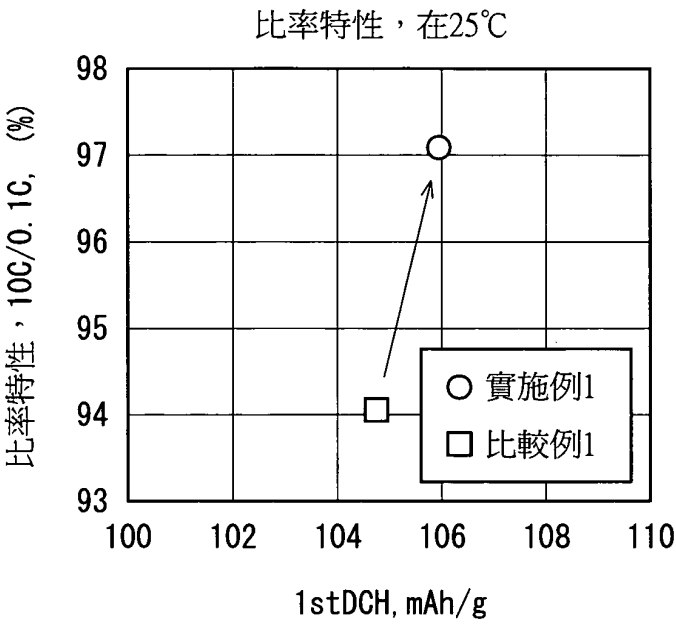


圖7

(a)



(b)

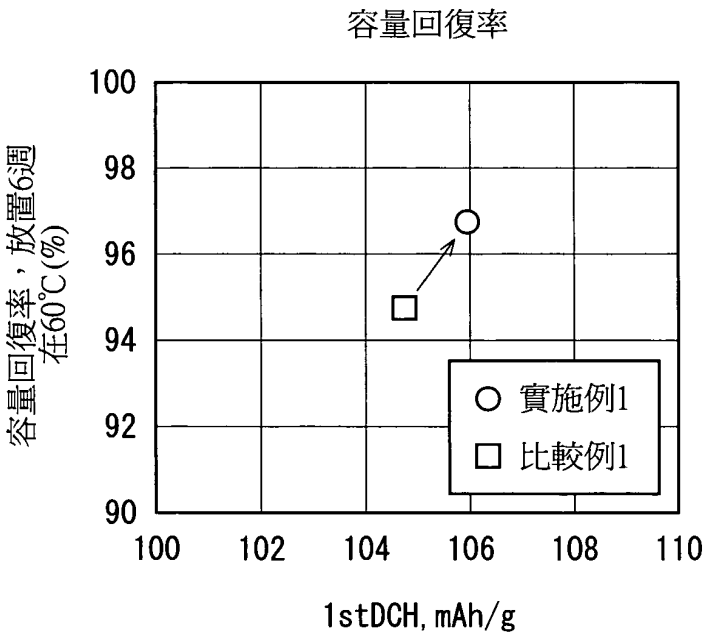


圖8

