

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5842596号
(P5842596)

(45) 発行日 平成28年1月13日(2016.1.13)

(24) 登録日 平成27年11月27日(2015.11.27)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 M	4/505 (2010.01)	HO 1 M	4/505
HO 1 M	4/525 (2010.01)	HO 1 M	4/525
HO 1 M	4/1391 (2010.01)	HO 1 M	4/1391
HO 1 M	4/62 (2006.01)	HO 1 M	4/62 Z
HO 1 M	4/131 (2010.01)	HO 1 M	4/131

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2011-281166 (P2011-281166)	(73) 特許権者	000226057 日亜化学工業株式会社
(22) 出願日	平成23年12月22日(2011.12.22)		徳島県阿南市上中町岡491番地100
(65) 公開番号	特開2013-131437 (P2013-131437A)	(74) 代理人	100100158 弁理士 鮫島 睦
(43) 公開日	平成25年7月4日(2013.7.4)	(74) 代理人	100068526 弁理士 田村 恭生
審査請求日	平成26年7月17日(2014.7.17)	(74) 代理人	100138863 弁理士 言上 恵一
		(74) 代理人	100132252 弁理士 吉田 環
		(72) 発明者	北野 勝行 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

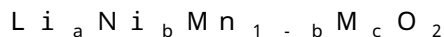
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池用正極組成物及び非水電解液二次電池用正極スラリーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質である一般式



(但し $1 < a < 1.2$ 、 $0.5 < b < 0.9$ 、 $0 < c < 0.02$ 、MはW、Nb、Zr、Tiからなる群より選択される少なくとも1種の元素)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物と、酸化タングステンとを含み、

前記リチウム遷移金属複合酸化物に対する前記酸化タングステン中のタングステン元素の割合が、 $0.2 \text{ mol} \% \sim 2.0 \text{ mol} \%$ である非水電解液二次電池用正極組成物。

【請求項2】

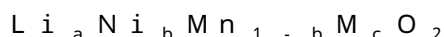
前記一般式中の前記MがWである請求項1に記載の非水電解液二次電池用正極組成物。

【請求項3】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、中心粒径が $4 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ の粒子の形態を有し、前記酸化タングstenは、中心粒径が $0.1 \mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$ の粒子の形態を有する請求項1または2に記載の非水電解液二次電池用正極組成物。

【請求項4】

正極活物質である一般式



(但し $1 < a < 1.2$ 、 $0.5 < b < 0.9$ 、 $0 < c < 0.02$ 、MはW、Nb、Zr、Tiからなる群より選択される少なくとも1種の元素)で表されるリチウム遷移金属複合

10

20

酸化物粒子を、リチウム遷移金属複合酸化物に対するタングステン元素の割合が0.2 mol% ~ 2.0 mol%である酸化タングステン粒子と混合して正極組成物を得る工程と

、
前記正極組成物を、結着剤及び分散媒と混合して正極スラリーを得る工程とを含む非水電解液二次電池用正極スラリーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池等の非水電解液二次電池に用いられる正極組成物に関する。また、本発明は、かかる正極組成物を用いた非水電解液二次電池用正極スラリーの製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、VTR、携帯電話、ノートパソコン等の携帯機器の普及及び小型化が進み、その電源用にリチウムイオン二次電池等の非水電解液二次電池が用いられるようになってきている。更に、非水電解液二次電池は、最近の環境問題への対応から、電気自動車等の動力用電池としても注目されている。

【0003】

リチウムイオン二次電池用正極活物質としては LiCoO_2 （コバルト酸リチウム）が4V級の二次電池を構成できるものとして一般的に広く採用されている。 LiCoO_2 を正極活物質として用いた場合、放電容量が約160 mA/gのリチウムイオン二次電池が実用化されている。

20

【0004】

しかし、 LiCoO_2 の原料であるコバルトは希少資源であり且つ偏在しているため、コストがかかり原料供給について不安が生じる。

【0005】

こうした事情に応じ、 LiNiO_2 （ニッケル酸リチウム）も検討されている。 LiNiO_2 は実用的には4V級で放電容量約200 mA/gの二次電池を実現可能である。しかし、充放電時の正極活物質の結晶構造の安定性に難がある。

【0006】

30

そこで LiNiO_2 のニッケル原子を他元素で置換し、結晶構造の安定性を向上させつつ LiCoO_2 並みの放電容量を低コストで実現する研究もなされている（特許文献1~4）。例えば $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ などニッケルとマンガンを必須元素としたニッケルマンガン酸リチウムの正極活物質では約160 mA/gの放電容量が得られている。また、 LiNiO_2 のニッケル原子をマンガン及びコバルトで置換したニッケルコバルトマンガン酸リチウムも知られている（特許文献1）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2007-188878号公報

40

【特許文献2】特開2002-075367号公報

【特許文献3】特開2000-106174号公報

【特許文献4】特開2003-142101号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ところで、非水電解液二次電池の正極は、正極活物質と、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）等の結着剤と、NMP（ノルマルメチル-2-ピロリドン）等の分散媒とを混合して正極スラリーにし、その正極スラリーをアルミ箔などの集電体に塗布することで形成される。このとき、正極スラリー中の正極活物質からリチウムが遊離し、そのリチウムが正

50

極活物質や結着剤に不純物として含まれる水分と反応して水酸化リチウムが生成する。生成した水酸化リチウムと結着剤との反応は、正極スラリーのゲル化を引き起こし、その結果、取り扱いが困難になり、製造工程において不良品が発生しやすくなるという問題を有する。

【0009】

一方、ニッケルマンガン酸リチウムは、コバルトを用いないので、コバルト酸リチウムやニッケルコバルトマンガン酸リチウム等に比べて低コストであるが、出力特性が低い傾向にある。ニッケルマンガン酸リチウムがニッケルコバルトマンガン酸リチウム並みの高い出力特性を得るためには、ニッケルマンガン酸リチウム中のニッケルの比率を高くする必要がある。しかし、ニッケル比率を高くすると、正極スラリー作製時における正極活物質からの遊離リチウム量の増加を招き、その結果、正極スラリーのゲル化が顕著となる。そのため、ニッケルマンガン酸リチウムを正極活物質として用いる場合に、高い出力特性と正極スラリーのゲル化回避とを両立することができずにいた。

10

【0010】

本発明はこれらの事情に鑑みてなされたものである。本発明の目的は、低コストであり、取り扱いが容易であり、不良品が発生しにくく、且つ非水電解液二次電池の出力特性を向上させることができる正極組成物を提供することにある。更に、本発明の目的は、低コストであり、ゲル化が抑制されることにより不良品が発生しにくく、且つ非水電解液二次電池の出力特性を向上させることができる正極スラリーの製造方法を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ね、正極活物質である特定組成のリチウム遷移金属複合酸化物と、酸性酸化物とを含む正極組成物を用いることによって、正極スラリーのゲル化が抑えられることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

本発明の非水電解液二次電池用正極組成物は、正極活物質である一般式 $Li_a Ni_b M n_{1-b} M_c O_2$ (但し $1 < a < 1.2$ 、 $0.5 \leq b \leq 0.9$ 、 $0 \leq c \leq 0.02$ 、MはW、Nb、Zr、Tiからなる群より選択される少なくとも1種の元素) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物と、酸性酸化物とを含むことを特徴とする。

30

【0013】

前記酸性酸化物は、酸化タングステン、酸化モリブデン、酸化スズ及び酸化ホウ素からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、酸化タングステンであることがより好ましい。

【0014】

前記酸性酸化物は金属元素及び/又は半金属元素の酸化物であることが好ましい。前記リチウム遷移金属複合酸化物に対する前記酸性酸化物中の金属元素及び/又は半金属元素の割合は、 $3.0 \text{ mol} \%$ 以下であることが好ましく、 $0.2 \text{ mol} \%$ ~ $2.0 \text{ mol} \%$ であることがより好ましい。

【0015】

前記一般式中の元素Mは、W(タングステン)であることが好ましい。

40

【0016】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、中心粒径が $4 \mu\text{m}$ ~ $20 \mu\text{m}$ の粒子の形態を有することが好ましく、前記酸性酸化物は、中心粒径が $0.1 \mu\text{m}$ ~ $2 \mu\text{m}$ の粒子の形態を有することが好ましい。

【0017】

本発明の非水電解液二次電池用正極スラリーの製造方法は、正極活物質である一般式 $Li_a Ni_b M n_{1-b} M_c O_2$ (但し $1 < a < 1.2$ 、 $0.5 \leq b \leq 0.9$ 、 $0 \leq c \leq 0.02$ 、MはW、Nb、Zr、Tiから選択される少なくとも1種の元素) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物粒子と、酸性酸化物粒子とを混合して正極組成物を得る工程と

50

、前記正極組成物を、結着剤及び分散媒と混合して正極スラリーを得る工程とを含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0018】

本発明の正極組成物は上記の特徴を備えているため、低コストであり、製造時のゲル化が抑制されることにより取り扱いが容易であり、不良品が発生しにくく、且つ非水電解液二次電池の出力特性を向上させることができる。

【0019】

また、本発明の正極スラリーの製造方法は上記の特徴を備えているため、低コストであり、製造時のゲル化が抑制されることにより取り扱いが容易であり、不良品が発生しにくく、且つ非水電解液二次電池の出力特性を向上させることができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】図1は、正極組成物におけるリチウム遷移金属複合酸化物に対する酸性酸化物中のタングステン元素の割合と、水酸化リチウムの含有量との相関を示すものである。

【図2】図2は、正極組成物におけるリチウム遷移金属複合酸化物に対する酸性酸化物中のタングステン元素の種々の割合に対する、正極スラリー粘度の経時変化を示すものである。

【図3】図3は、別の正極組成物におけるリチウム遷移金属複合酸化物に対する酸性酸化物中のタングステン元素の種々の割合に対する、正極スラリー粘度の経時変化を示すものである。

20

【図4】図4は、正極組成物におけるリチウム遷移金属複合酸化物に対する酸性酸化物中のタングステン元素の割合と、-25における直流内部抵抗(DC-IR)の相関を示すものである。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明の正極組成物について、実施の形態及び実施例を用いて詳細に説明する。但し、本発明はこれら実施の形態及び実施例に限定されるものではない。

【0022】

本発明の非水電解液二次電池用正極組成物は、ニッケル及びマンガンを必須とし且つコバルトを組成中に含有しないリチウム遷移金属複合酸化物の正極活物質と、酸性酸化物とを含むものである。

30

【0023】

本発明に係る正極活物質であるリチウム遷移金属複合酸化物の組成は、一般式 $Li_a Ni_b Mn_{1-b} M_c O_2$ ($1 < a < 1.2$ 、 $0.5 \leq b \leq 0.9$ 、 $0 \leq c \leq 0.02$ 、MはW、Nb、Zr、Tiから選択される少なくとも1種の元素)で表される。aについては、1より大きいと充放電容量及び出力特性を向上させることができる。また、1.2より小さいと、活物質の焼結を抑制することができる。bについては、0.5以上であると放電容量及び出力特性を向上させることができる。また、0.9以下であると結晶構造が安定化することにより製品の安全性を向上させることができ、且つ製造コストを抑えることができる。cについては、0以上0.02以下であると出力特性を向上させることができる。これらa、b及びcについては、好ましい範囲は、 $1.12 \leq a \leq 1.18$ 、 $0.58 \leq b \leq 0.62$ 、 $0.007 \leq c \leq 0.011$ であり、充放電容量と出力特性の点で有利である。

40

【0024】

前記一般式中の元素MがW(タングステン)であると、過焼結が抑制されるので中心粒径等の物性が制御し易い。ニッケルマンガン酸リチウムはニッケルコバルトマンガン酸リチウムに比べて低温で焼結する傾向にあるので、MがWであることは特に好ましい。

【0025】

本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物は公知の手法で適宜製造することができる。

50

例えば、高温で分解して酸化物となり得る、構成元素を含んだ原料粉末を混合機で混合し、700 ~ 1100 で焼成して得ることができる。

【0026】

リチウム遷移金属複合酸化物は、一般に粒子の形態を有する。リチウム遷移金属複合酸化物が粒子の形態を有する場合、その中心粒径は、好ましくは4 μm ~ 20 μmである。中心粒径が4 μm以上であるとハンドリングが容易であるので好ましい。中心粒径が20 μm以下であると、放電容量及び出力特性を向上させることができるので好ましい。また、リチウム遷移金属複合酸化物粒子は、その中心粒径が後述の酸性酸化物粒子の中心粒径より相対的に大きいことが好ましい。更に出力特性の点から、リチウム遷移金属複合酸化物粒子の中心粒径は4 μm ~ 7 μmであることがより好ましい。本発明に係る「リチウム遷移金属複合酸化物粒子」は、上述のリチウム遷移金属複合酸化物から実質的になる粒子を意味し、リチウム遷移金属複合酸化物に加えて、不可避に混入し得る微量の不純物を含んでもよい。

10

【0027】

本明細書において「中心粒径」とは、体積基準の粒度分布において、その積算値が分布の50%を示す粒子径を意味する（「メディアン径」、「中位径」、「50%径」等とも呼ぶ）。

【0028】

酸性酸化物とは、塩基（アルカリ）と反応して塩を生じる酸化物を指す。本願においては両性酸化物についても、塩基と反応するという点で酸性酸化物に含めるものとする。

20

【0029】

本発明に係る酸性酸化物は、金属元素及び/又は半金属元素の酸化物であることが好ましい。酸性酸化物を構成する金属元素及び/又は半金属元素としては、タングステン、モリブデン、バナジウム、スズ、ホウ素、マンガン、テルル、アルミニウム、亜鉛、マグネシウムなどがある。水酸化リチウムとの反応性、反応前後の物質の電気伝導性等から、タングステン、モリブデン、スズ、ホウ素が好ましく、その中でもタングステンはニッケルマンガン酸リチウム系のリチウム遷移金属複合酸化物と相性が良く、特に好ましい。本発明において好ましい酸性酸化物は、酸化タングステン、酸化モリブデン、酸化スズ及び酸化ホウ素からなる群より選択される少なくとも1種であり、より好ましくは酸化タングステンである。本発明に係る酸性酸化物として、1種類の酸性酸化物を用いてよく、あるいは2種類以上の酸性酸化物の混合物を用いてもよい。

30

【0030】

酸性酸化物は、一般に粒子の形態を有する。酸性酸化物が粒子の形態を有する場合、その中心粒径は小さいことが好ましいが、小さすぎれば凝集する傾向にあるので適宜調整する。好ましくは0.1 μm ~ 2 μm、より好ましくは0.5 μm ~ 1.5 μmである。なお、本発明に係る「酸性酸化物粒子」は、上述の酸性酸化物から実質的になる粒子を意味し、酸性酸化物に加えて、不可避に混入し得る微量の不純物を含んでもよい。

【0031】

次に本発明の非水電解液二次電池用正極組成物の製造方法について説明する。本発明の正極組成物は、正極活物質であるリチウム遷移金属複合酸化物粒子と酸性酸化物粒子とを混合することによって調製することができる。

40

【0032】

混合手法としては、高速攪拌によって酸性酸化物の被覆層をメカノケミカルに正極活物質表面に設けてもよいが、極端な分布の偏りがない程度に混合されれば十分である。

【0033】

正極組成物中の酸性酸化物の含有量は特に限定されるものではないが、少なすぎれば正極スラリーのゲル化抑制効果や出力特性が不十分であり、多すぎれば正極中の正極活物質の割合が低下するだけであるので、目的に応じて適宜調整する。

【0034】

本明細書において、正極組成物中の酸性酸化物の含有量は、リチウム遷移金属複合酸化

50

物に対する酸性酸化物中の金属元素及び／又は半金属元素の割合として表される。リチウム遷移金属複合酸化物に対する酸性酸化物中の金属元素及び／又は半金属元素の割合は、正極スラリー作製時の結着剤および正極活物質の量を考慮すると、3.0 mol %以下であると出力特性等の各種特性のバランスがよく好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物に対する酸性酸化物中の金属元素及び／又は半金属元素の割合は、より好ましくは0.2 mol %以上2.0 mol %以下である(図3参照)。なお、2種類以上の酸性酸化物の混合物を本発明に係る酸性酸化物として用いる場合、上述の「リチウム遷移金属複合酸化物に対する酸性酸化物中の金属元素及び／又は半金属元素の割合」は、リチウム遷移金属複合酸化物に対する、酸性酸化物混合物中の全ての金属元素及び／又は半金属元素の合計の割合を意味する。

10

【0035】

本発明の非水電解液二次電池用正極スラリーの製造方法は以下の通りである。

上述の方法で製造した正極組成物を、結着剤及び分散媒と混合することによって正極スラリーを製造する。結着剤としては、例えばP V D F (ポリフッ化ビニリデン)、P T F E (ポリテトラフルオロエチレン)等を用いることができる。結着剤は、正極スラリー全体の重量を基準として、好ましくは2 wt %以上10 wt %以下の割合で混合する。分散媒としては、例えばN M P (ノルマルメチル-2-ピロリドン)を用いることができる。分散媒の混合量は製造条件に応じて適宜調節することができるが、正極スラリー全体の重量を基準として30 wt %以上70 wt %以下であることが好ましい。結着剤及び分散媒に加えて、アセチレンブラック等の導電剤を混合してよい。導電剤は、正極スラリー全体の重量を基準として、好ましくは2 wt %以上10 wt %以下の割合で混合する。

20

その他目的に応じて各種添加剤を添加してもよい。

【0036】

上述のようにして正極スラリーを製造することにより低コスト化が達成され、また、製造時のゲル化が抑制されることにより取り扱いが容易になり、不良品が発生しにくくなる。更に、本発明に係る正極スラリーを用いて製造した正極を有する非水電解液二次電池は高い出力特性を有する。

【0037】

上記構成と効果の関係について、特定の理論に限定される訳ではないが凡そ以下の通りであると推測される。まず、正極作製時に正極スラリー中で正極活物質からリチウムが遊離し、その遊離したリチウムが、正極活物質および結着剤に不純物として含まれる水分と反応して水酸化リチウムが生成する。この水酸化リチウムが正極組成物に含まれる酸性酸化物と優先的に反応することにより、水酸化リチウムと結着剤との反応が抑制され、その結果、正極スラリーのゲル化が抑制されると考えられる。その結果、正極スラリーのゲル化が顕著となるニッケル比率の高い正極活物質を用いる場合であっても、正極スラリーのゲル化を抑制することができ、不良品が発生しにくくなる。更に、酸性酸化物は水酸化リチウムと反応する、しないに関わらず、正極内で導電剤としての役割を果たし、正極全体の抵抗を下げ、結果として電池の出力特性向上に寄与する。

30

【実施例】

【0038】

[実施例1]

反応槽に、硫酸ニッケル、硫酸マンガンから調製したニッケルイオン、マンガンイオンを含有する水溶液を用意した。水溶液中のNi:Mnモル比は、6:4となるように調整した。水溶液のpHが9~12となるように水酸化ナトリウム水溶液を反応槽に滴下し、ニッケル-マンガン共沈水酸化物を得た。得られた共沈水酸化物をろ過、水洗し、300の酸素含有気流中で熱処理することで、ニッケルとマンガンの複合酸化物($(Ni_{0.600}Mn_{0.400})_3O_4$)を得た。ニッケルとマンガンの複合酸化物、炭酸リチウム及び酸化タングステン(VI)を、Li:(Ni+Mn):Wモル比=1.18:1:0.01となるように混合し、混合原料を得た。得られた混合原料を大気雰囲気下1020で9時間焼成し、焼成物を得た。得られた焼成物を粉碎し、乾式篩にかけ、中心粒径

40

50

が $5.0 \mu\text{m}$ であり組成式 $\text{Li}_{1.18}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物粒子を得た。

【0039】

得られたリチウム遷移金属複合酸化物粒子と、酸性酸化物粒子としての中心粒径が $1.0 \mu\text{m}$ の酸化タングステン(VI)とを、リチウム遷移金属複合酸化物に対する酸化タングステン(VI)中のタングステン元素の割合が $0.2 \text{mol}\%$ となるよう高速せん断型ミキサーで混合し、実施例1の正極組成物を得た。

【0040】

[実施例2]

酸性酸化物粒子として酸化タングステン(VI)を、リチウム遷移金属複合酸化物に対する酸化タングステン(VI)中のタングステン元素の割合が $0.5 \text{mol}\%$ となるよう混合したこと以外は実施例1と同様にして、実施例2の正極組成物を得た。

10

【0041】

[実施例3]

酸性酸化物粒子として酸化タングステン(VI)を、リチウム遷移金属複合酸化物に対する酸化タングステン(VI)中のタングステン元素の割合が $1.0 \text{mol}\%$ となるよう混合したこと以外は実施例1と同様にして、実施例3の正極組成物を得た。

【0042】

[実施例4]

酸性酸化物粒子として酸化タングステン(VI)を、リチウム遷移金属複合酸化物に対する酸化タングステン(VI)中のタングステン元素の割合が $2.0 \text{mol}\%$ となるよう混合したこと以外は実施例1と同様にして、実施例4の正極組成物を得た。

20

【0043】

[実施例5]

酸性酸化物粒子として酸化タングステン(VI)を、リチウム遷移金属複合酸化物に対する酸化タングステン(VI)中のタングステン元素の割合が $5.0 \text{mol}\%$ となるよう混合したこと以外は実施例1と同様にして、実施例5の正極組成物を得た。

【0044】

[実施例6]

反応槽に、硫酸ニッケル、硫酸マンガンから調製したニッケルイオン、マンガンイオンを含有する水溶液を用意した。水溶液中のNi:Mnモル比は、 $6:4$ となるように調整した。水溶液のpHが $9 \sim 12$ となるように水酸化ナトリウム水溶液を反応槽に滴下し、ニッケル-マンガン共沈水酸化物を得た。得られた共沈水酸化物をろ過、水洗し、 300

30

の酸素含有気流中で熱処理することで、ニッケルとマンガンの複合酸化物($(\text{Ni}_{0.600}\text{Mn}_{0.400})_3\text{O}_4$)を得た。ニッケルとマンガンの複合酸化物、水酸化リチウムを、Li:(Ni+Mn)モル比= $1.18:1$ となるように混合し、混合原料を得た。得られた混合原料を大気雰囲気下 890 で9時間焼成し、焼成物を得た。得られた焼成物を粉碎し、乾式篩にかけ、中心粒径が $5.0 \mu\text{m}$ であり組成式 $\text{Li}_{1.18}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物粒子を得た。

【0045】

40

得られたリチウム遷移金属複合酸化物粒子と、酸性酸化物粒子としての中心粒径が $1.0 \mu\text{m}$ の酸化タングステン(VI)とを、リチウム遷移金属複合酸化物に対する酸化タングステン(VI)中のタングステン元素の割合が $0.2 \text{mol}\%$ となるよう高速せん断型ミキサーで混合し、実施例6の正極組成物を得た。

【0046】

[実施例7]

酸性酸化物粒子として酸化タングステン(VI)を、リチウム遷移金属複合酸化物に対する酸化タングステン(VI)中のタングステン元素の割合が $1.0 \text{mol}\%$ となるよう混合したこと以外は実施例6と同様にして、実施例7の正極組成物を得た。

【0047】

50

[実施例 8]

酸性酸化物粒子として酸化タングステン (V I) を、リチウム遷移金属複合酸化物に対する酸化タングステン (V I) 中のタングステン元素の割合が 2 . 0 m o l % となるよう混合したこと以外は実施例 6 と同様にして、実施例 8 の正極組成物を得た。

【 0 0 4 8 】

[比較例 1]

実施例 1 において得られるリチウム遷移金属複合酸化物粒子 (正極活物質) のみを、比較例 1 の正極組成物とした。

【 0 0 4 9 】

[比較例 2]

実施例 6 において得られるリチウム遷移金属複合酸化物 (正極活物質) のみを、比較例 2 の正極組成物とした。

【 0 0 5 0 】

実施例 1 ~ 8 並びに比較例 1 及び 2 の正極組成物の構成を表 1 に示す。

【 0 0 5 1 】

【 表 1 】

	正極活物質 組成	酸性酸化物	
		種類	含有量/mol%
比較例1	Li _{1.18} Ni _{0.6} Mn _{0.4} W _{0.01} O ₂	-	0
実施例1		WO ₃	0.2
実施例2			0.5
実施例3			1.0
実施例4			2.0
実施例5			5.0
比較例2	Li _{1.18} Ni _{0.6} Mn _{0.4} O ₂	-	0
実施例6		WO ₃	0.2
実施例7			1.0
実施例8			2.0

※添加量はリチウム遷移金属複合酸化物に対する酸性酸化物中の金属元素及び／又は半金属元素の割合として

【 0 0 5 2 】

[水酸化リチウム含有量測定]

実施例 1 ~ 4 及び 6 ~ 8 並びに比較例 1 及び 2 の正極組成物における水酸化リチウムの含有量を以下の方法で測定した。

【 0 0 5 3 】

まず、正極組成物 1 0 . 0 g をスチロール製の蓋付瓶に入れ、純水 5 0 m l を加えた後、蓋をして 1 時間振とう撹拌した。撹拌終了後上澄み液を 5 C タイプ (J I S P 3 8 0 1 に規定される 5 種 C に相当) の濾紙で濾過した。最初の濾液数 m l は捨て、以降の濾液を試験管に 2 0 m l 採取した。採取した濾液を 2 0 0 m l コニカルピーカーに移し、純水で 5 0 m l に希釈した。希釈液に 1 % フェノールフタレイン溶液を加え、0 . 0 2 5 規定の硫酸を、溶液が無色になるまで滴下した。滴下した 0 . 0 2 5 規定硫酸の量に基づき、水酸化リチウム含有量を算出した。結果を表 2 および図 1 に示す。

【 0 0 5 4 】

【表 2】

	LiOH含有量 /wt%
比較例1	0.30
実施例1	0.15
実施例2	<0.01
実施例3	<0.01
実施例4	<0.01
比較例2	0.23
実施例6	0.10
実施例7	<0.01
実施例8	<0.01

10

【0055】

表 2 及び図 1 より、リチウム遷移金属複合酸化物に対する酸化タングステン(VI)中のタングステン元素の割合が増加するほど、即ち正極組成物中の酸性酸化物含有量が増加するほど、正極スラリーのゲル化の原因となり得る水酸化リチウムの含有量が減少していることが分かる。

【0056】

[正極スラリー粘度測定]

実施例 3 ~ 5、7 及び 8 並びに比較例 1 及び 2 の正極組成物を用いて作製した正極スラリーの粘度を以下のようにして測定した。

20

【0057】

正極組成物 30 g、PVDF (ポリフッ化ビニリデン) 1.57 g、NMP (ノルマルメチル-2-ピロリドン) 12.48 g を 150 ml のポリエチレン容器に入れ、常温(約 25) 下で 5 分間混練した。混練後、得られたスラリーの粘度を速やかに E 型粘度計にて測定した。ブレードタイプはコーンプレートタイプを使用し、ローターの回転速度は 5 rpm で行った。こうして初期粘度(ゼロ時間における粘度)の測定値を得た。

【0058】

次に、ポリエチレン容器内のスラリーを 60 恒温槽内に静置し、24 時間後、48 時間後、72 時間後に再度 E 型粘度計で粘度測定を行った。なお、各測定前に常温下で 2 分間混練を行った。結果を表 3 並びに図 2 及び 3 に示す。

30

【0059】

【表 3】

	スラリー粘度/(mPa・s)			
	0h	24h	48h	72h
比較例1	15400	>40000	>40000	>40000
実施例3	14500	28700	>40000	>40000
実施例4	16300	18200	21500	23400
実施例5	17800	17400	16100	17300
比較例2	15500	>40000	>40000	>40000
実施例7	18300	15200	17200	18300
実施例8	18600	16000	14400	14900

40

【0060】

図 2 は、正極活物質組成が $Li_{1.18}Ni_{0.6}Mn_{0.4}W_{0.01}O_2$ である場合の正極スラリーにおける粘度変化の様子を示している。図 3 は、正極活物質組成が $Li_{1.18}Ni_{0.6}Mn_{0.4}O_2$ である場合の正極スラリーにおける粘度変化の様子を示している。いずれの場合においても、酸性酸化物を含有していない比較例と比較して、酸性酸化物を含有する実施例の正極スラリーは、粘度増加が抑制された。また、リチウム遷移金属複合酸化物に対する酸化タングステン(VI)中のタングステン元素の割合が増加するほど、即ち正極組成物中の酸性酸化物含有量が増加するほど、粘度増加の抑制効果が大きくなった。これは、酸化タングステン(VI)の添加により、上述のように正極組成物中の水酸化リチウム含有量が減少したことによるものであると考えられる。

50

【 0 0 6 1 】

[非水電解液二次電池の作製]

実施例 3 ~ 5、7 及び 8 並びに比較例 1 及び 2 の正極組成物を用いて、以下の手順で非水電解液二次電池を作製した。

【 0 0 6 2 】

正極組成物 8 5 重量部と、アセチレンブラック 1 0 重量部と、P V D F 5 重量部とを N M P に分散・溶解し、混練して正極スラリーを調製した。得られた正極スラリーをアルミニウム箔に塗布し、乾燥後ロールプレス機で圧縮成形し、所定サイズに裁断することにより正極を得た。

【 0 0 6 3 】

チタン酸リチウム粉末 9 0 重量部と、アセチレンブラック 3 重量部と、V G C F (気相成長炭素繊維、登録商標) 2 . 0 重量部と、P V D F 5 . 0 重量部とを、N M P に分散させて負極スラリーを調製した。得られた負極スラリーをアルミニウム箔に塗布し、乾燥後ロールプレス機で圧縮成形し、所定サイズに裁断することにより負極を得た。

【 0 0 6 4 】

E C (エチレンカーボネート) と M E C (メチルエチルカーボネート) を体積比 3 : 7 で混合して混合溶媒とした。得られた混合溶媒に六フッ化リン酸リチウム (L i P F ₆) をその濃度が 1 m o l / l になるよう溶解させて、非水電解液を得た。

【 0 0 6 5 】

セパレータとして多孔性ポリエチレンフィルムを用いた。

【 0 0 6 6 】

上記正極と負極の集電体に、それぞれリード電極を取り付けたのち 1 2 0 で真空乾燥を行った。次いで、正極と負極との間にセパレータを配し、袋状のラミネートパックにそれらを収納した。収納後 6 0 で真空乾燥して各部材に吸着した水分を除去した。真空乾燥後、ラミネートパック内に、先述の非水電解液を注入し、封止することによって、評価用のラミネートタイプの非水電解液二次電池を得た。

【 0 0 6 7 】

[D C - I R 測定]

このようにして得られた実施例 3 ~ 5、7 及び 8 並びに比較例 1 及び 2 に係る非水電解液二次電池の各々について、電流及び電位を以下の要領で測定し、- 2 5 における直流内部抵抗 (D C - I R) を求めた。

【 0 0 6 8 】

得られた電池に微弱電流でエージングを行い、正極及び負極に電解質を十分なじませた。その後、高電流を流し、再び微弱電流を流した。計 1 0 回、充電 - 放電を行った。1 0 回目の充電時に出た電池容量を (1) とし、次いで、(1) の 4 割まで充電した。

【 0 0 6 9 】

充電後の電池を - 2 5 に設定した恒温槽内に入れ、6 時間置いた後、放電方向に 0 . 0 2 A、0 . 0 4 A、0 . 0 6 A の電流を流した。横軸に流した電流値、縦軸に到達した電圧を示し、交点を結んだ直線の傾きを - 2 5 D C - I R 値とした。結果を表 4 および図 4 に示す。

【 0 0 7 0 】

【 表 4 】

	-25°C DC-IR/Ω
比較例1	30.7
実施例3	27.5
実施例4	29.0
実施例5	32.1
比較例2	33.0
実施例7	25.9
実施例8	28.4

10

20

30

40

50

【0071】

表4及び図4より、正極活物質と酸性酸化物とを混合して正極組成物とすることによって-25 DC-IRの値が低下することがわかる。しかし、正極活物質組成が $Li_{1.18}Ni_{0.6}Mn_{0.4}W_{0.01}O_2$ である場合、リチウム遷移金属複合酸化物に対する酸化タングステン(VI)中のタングステン(W)の割合が3.0mol%を超えると、酸化タングステン(VI)を加えない場合と比較して-25 DC-IRの値が増加する傾向にあることが分かる。

【0072】

正極組成物中の酸性酸化物の適切な含有量は酸性酸化物の種類や正極活物質組成によって異なるが、リチウム遷移金属複合酸化物に対する酸化タングステン(VI)中のタングステン(W)の割合は3.0mol%以下であることが好ましく、0.2mol%以上2.0mol%以下であることがより好ましいことが図3から分かる。

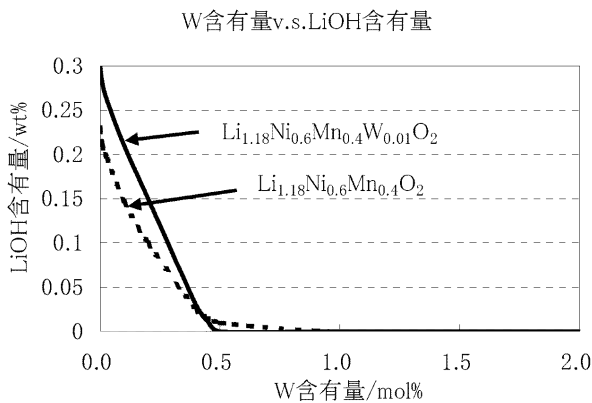
10

【産業上の利用可能性】

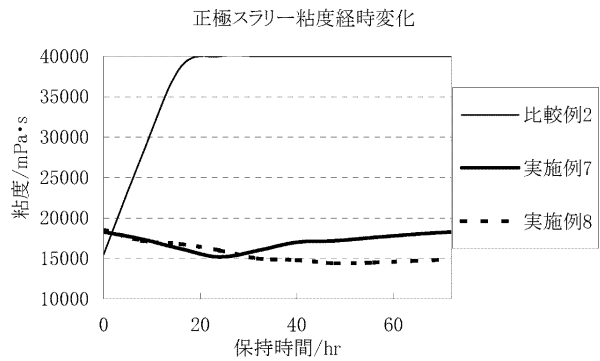
【0073】

本発明の非水電解液二次電池用正極組成物は、非水電解液二次電池に利用することができる。本発明によって得られる正極スラリーを用いた非水電液二次電池は、安価で、出力特性が向上し、さらに不良品が発生しにくいので、携帯電話、ノート型パソコン、デジタルカメラ等のモバイル機器だけでなく、電気自動車用バッテリー等の高出力、大型用途の電源に特に好適に利用可能である。

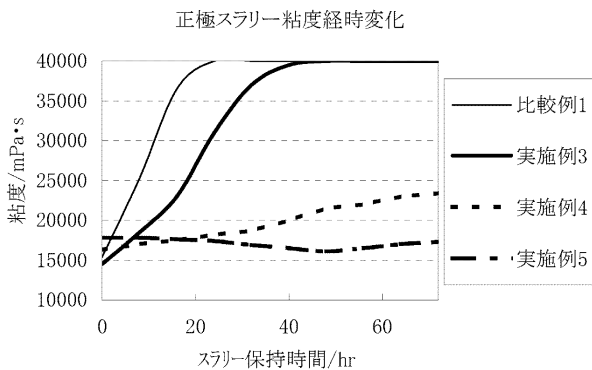
【図1】



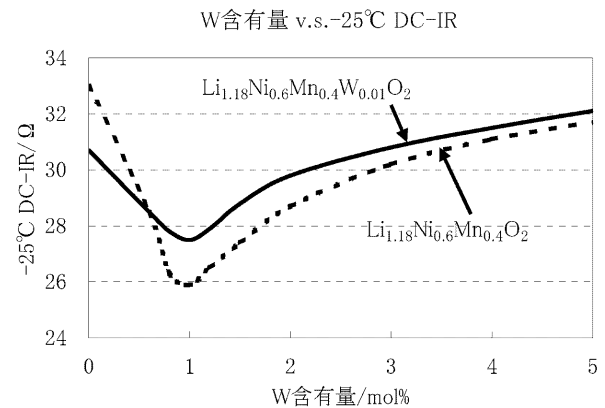
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

審査官 渡部 朋也

- (56)参考文献 特開2008-251434(JP,A)
特開2013-222305(JP,A)
特開2012-156046(JP,A)
米国特許出願公開第2008/0254368(US,A1)
特開2006-066330(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/00 - 4/62