

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6286855号
(P6286855)

(45) 発行日 平成30年3月7日 (2018.3.7)

(24) 登録日 平成30年2月16日 (2018.2.16)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/131
HO 1 M 4/1391 (2010.01)	HO 1 M 4/1391
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 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62
	Z
請求項の数 15 (全 21 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2013-79800 (P2013-79800)	(73) 特許権者	000226057
(22) 出願日	平成25年4月5日 (2013.4.5)		日亜化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2013-239434 (P2013-239434A)		徳島県阿南市上中町岡491番地100
(43) 公開日	平成25年11月28日 (2013.11.28)	(74) 代理人	100100158
審査請求日	平成28年1月27日 (2016.1.27)		弁理士 鮫島 睦
(31) 優先権主張番号	特願2012-94305 (P2012-94305)	(74) 代理人	100138863
(32) 優先日	平成24年4月18日 (2012.4.18)		弁理士 言上 恵一
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100132252
			弁理士 吉田 環
		(72) 発明者	下北 晃輔
			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
		(72) 発明者	河井 健太
			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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 $Li_a Ni_{1-x-y} Co_x M^1_y W_z M^2_w O_2$ ($1.0 \geq a \geq 1.5$, $0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0.002 \leq z \leq 0.03$, $0 \leq w \leq 0.02$, $0 \leq x+y \leq 0.7$, M^1 は Mn 及び Al からなる群より選択される少なくとも一種、 M^2 は Zr、Ti、Mg、Ta、Nb 及び Mo からなる群より選択される少なくとも一種) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物と、

少なくともホウ素元素及び酸素元素を含むホウ素化合物と

を含む非水電解液二次電池用正極組成物であって、前記ホウ素化合物が、前記リチウム遷移金属複合酸化物と、前記ホウ素化合物の原料化合物とを少なくとも混合することによって得られるものであり、

前記ホウ素化合物は、少なくとも一部が前記ホウ素化合物の原料化合物と前記リチウム遷移金属複合酸化物を構成する元素との化学的結合を形成しており、

前記ホウ素化合物の原料化合物が、酸化ホウ素、ホウ素のオキソ酸、及びホウ素のオキソ酸塩からなる群より選択される少なくとも一種である、非水電解液二次電池用正極組成物。

【請求項 2】

前記リチウム遷移金属複合酸化物に対する、ホウ素元素の割合が 2.0 mol % 以下である、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】

前記ホウ素化合物が、前記リチウム遷移金属複合酸化物と、前記ホウ素化合物の原料化合物とを混合し、次いで焼成することによって得られるものである、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】

前記ホウ素化合物の原料化合物が、オルトホウ酸である請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の非水電解液二次電池用正極組成物。

【請求項 5】

前記リチウム遷移金属複合酸化物が粒子状であり、前記ホウ素化合物の少なくとも一部が前記リチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面に存在している、請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の非水電解液二次電池用正極組成物。

10

【請求項 6】

前記ホウ素化合物の少なくとも一部が、前記リチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の少なくとも一部を被覆している、請求項 5 に記載の非水電解液二次電池用正極組成物。

【請求項 7】

前記ホウ素化合物の少なくとも一部が、前記リチウム遷移金属複合酸化物を構成する元素と複合酸化物を形成している、請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の非水電解液二次電池用正極組成物。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の正極組成物を正極に用いた非水電解液二次電池。

20

【請求項 9】

一般式 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}^1_y\text{W}_z\text{M}^2_w\text{O}_2$ ($1.0 > a > 1.5$ 、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0.002 < z < 0.03$ 、 $0 < w < 0.02$ 、 $0 < x + y < 0.7$ 、 M^1 は Mn 及び Al からなる群より選択される少なくとも一種、 M^2 は Zr、Ti、Mg、Ta、Nb 及び Mo からなる群より選択される少なくとも一種) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物と、少なくとも酸素元素及びホウ素元素とを含むホウ素化合物を含む非水電解液二次電池用正極組成物の製造方法であって、

前記リチウム遷移金属複合酸化物を合成することと、

前記合成で得られるリチウム遷移金属複合酸化物と、前記ホウ素化合物の原料化合物とを混合して混合物を得ることと、

30

を少なくとも含み、

前記ホウ素化合物は、少なくとも一部が前記ホウ素化合物の原料化合物と前記リチウム遷移金属複合酸化物を構成する元素との化学的結合を形成しており、

前記ホウ素化合物の原料化合物が、酸化ホウ素、ホウ素のオキシ酸及びホウ素のオキシ酸塩からなる群より選択される少なくとも一種である、非水電解液二次電池用正極組成物の製造方法。

【請求項 10】

前記リチウム遷移金属複合酸化物が、高温で酸化物に分解する各原料化合物を、目的とするリチウム遷移金属複合酸化物の組成の化学量論比となるように混合し、得られる混合原料を焼成することにより合成される、請求項 9 に記載の製造方法。

40

【請求項 11】

前記リチウム遷移金属複合酸化物が、溶媒に可溶な各原料化合物を、目的とするリチウム遷移金属複合酸化物の組成の化学量論比となるように溶媒に溶解した後、混合原料の沈殿を生じさせ、得られる混合原料を焼成することにより合成される、請求項 9 に記載の製造方法。

【請求項 12】

前記混合物を焼成することを更に含む、請求項 9 乃至 11 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 13】

前記混合物の焼成における焼成温度が 450°C 以下である、請求項 12 に記載の製造方

50

法。

【請求項 1 4】

前記ホウ素化合物の原料化合物が、オルトホウ酸である、請求項 9 乃至 1 3 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 1 5】

前記混合において、前記リチウム遷移金属複合酸化物に対する、前記ホウ素化合物の原料化合物中のホウ素元素の割合が $2.0 \text{ mol} \%$ 以下になるような割合で、前記リチウム遷移金属複合酸化物と、前記ホウ素化合物の原料化合物とを混合する、請求項 9 乃至 1 4 のいずれか一項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【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用正極組成物に関する。特に電池の出力特性が向上し、サイクル特性や正極スラリーの粘度安定性も向上する正極組成物に関する。

【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、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。

20

【0003】

リチウム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 4 V 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 で実用化されている。

【0004】

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

【0005】

こうした事情に応じ、 LiCoO_2 の Co を Ni や Mn 等の元素で置換したニッケルコバルトマンガン酸リチウム等の層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物が開発されている。一般に層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物において、ニッケルの比率が大きいものは結晶構造が不安定になり、正極作製時に正極スラリーにリチウム化合物が析出しやすくなる傾向にある。また、コバルトの比率が小さくなると、出力特性が低下する傾向にある。

30

【0006】

ところで、種々の目的に応じて、置換元素としてタングステン等の金属を選択する技術も存在する。

【0007】

特許文献 1 には、コバルト酸リチウムやニッケル酸リチウムにモリブデン、タングステン等の元素を添加し、正極活物質自体の抵抗を低下させる技術が開示されている。

40

【0008】

特許文献 2 には、ニッケル酸リチウムにおけるニッケルの二割程度までをマンガン、コバルト等で置換し、更に一割程度までをタンタル、ニオブ、タングステン、モリブデン等で置換したリチウム遷移金属複合酸化物が開示されている。このように少なくとも二種の元素で置換された特定組成のニッケル酸リチウムは充電時の熱的安定性が向上し、粉体の電気伝導度が低いので内部短絡時の安全性が向上するとされている。

【0009】

特許文献 3 には、リチウム遷移金属複合酸化物の表面にモリブデン、タングステン、ホウ素等を有することで極板密度を高め、且つ熱安定性、負荷特性を高める技術が開示され

50

ている。具体的なリチウム遷移金属複合酸化物の平均組成として、モリブデンを含有するニッケルコバルトマンガン酸リチウムが開示されている。

【0010】

特許文献4には、リチウム遷移金属複合酸化物にホウ素等（添加元素1）と、モリブデン、タングステン、ニオブ、タンタル等（添加元素2）とを含有させ、焼成段階において焼結を抑制しつつ結晶性を高めることで、コスト、耐高電圧化、高安全化、レート特性、出力特性を両立させ、なおかつ粉体の嵩密度の低下や比表面積の増大を防止するという技術が開示されている。具体的には上述の添加元素を2種類含有するニッケルコバルトマンガン酸リチウムが開示されている。

【0011】

一方、種々の目的に応じて、ホウ酸等のホウ素化合物とリチウム遷移金属複合酸化物とを混合させる、あるいはリチウム遷移金属複合酸化物表面にホウ素化合物を存在させる技術も存在する。

【0012】

特許文献5には、マンガン酸リチウムを用いた正極が酸化ホウ素、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸等の電解液に溶解可能なホウ素化合物を含むことによりスピネル構造のマンガン酸リチウムとハロゲン化水素酸との反応を抑制し、サイクル特性を改善させる技術が開示されている。

【0013】

特許文献6には、リチウム遷移金属複合酸化物の表面に、ホウ素等のコーティング元素のヒドロキシド、オキシヒドロキシド等を含むイオン伝導度に優れた表面処理層を形成することにより、放電電位を高め、寿命特性を向上する技術が開示されている。具体的なコーティング手法として、溶媒に溶解したコーティング元素をリチウム遷移金属複合酸化物の表面に析出させた後、溶媒を除去することが開示されている。

【0014】

特許文献7には、リチウム遷移金属複合酸化物等を用いた電極中に、無機酸としてホウ酸等を含有させ、電極ペーストのゲル化を防止する技術が開示されている。リチウム遷移金属複合酸化物の具体例として、ニッケル酸リチウムが開示されている。

【0015】

特許文献8には、ニッケル又はコバルトを必須としたリチウム遷移金属複合酸化物粒子の表面に、ホウ酸アンモニウム、ホウ酸リチウム等のホウ酸化合物等を被着させ、酸化性雰囲気下で加熱処理することで、二次電池の高容量化と、二次電池の充放電効率向上を図る技術が開示されている。リチウム遷移金属複合酸化物の具体例として、ニッケルの一部をコバルト及びアルミニウムで置換したニッケル酸リチウムが開示されている。

【0016】

上述の特許文献5～8のいずれにおいても、タングステンを含有する正極及びリチウム遷移金属複合酸化物は開示されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0017】

【特許文献1】特開2000-113884号公報

【特許文献2】特開2000-315502号公報

【特許文献3】特開2005-251716号公報

【特許文献4】特開2011-108554号公報

【特許文献5】特開2001-257003号公報

【特許文献6】特開2002-124262号公報

【特許文献7】特開平10-079244号公報

【特許文献8】特開2009-146739号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 8 】

特許文献 4 に記載されているように、リチウム遷移金属複合酸化物にタングステンを添加することにより、電池の出力特性を向上させることができる。しかし、本発明者らは、組成中にタングステンを含有する層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いると、サイクル特性が悪化する傾向にあることを発見した。

【 0 0 1 9 】

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、コバルト含有量が少なく又はコバルトを含有せず、かつニッケル及びタングステンを含有するリチウム遷移金属複合酸化物を正極組成物において使用する場合に、出力特性及びサイクル特性を向上させることにある。また、そのような目的を達成する正極組成物の製造方法を提供する

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 2 0 】

上記目的を達成するために本発明者らは鋭意検討を重ね、本発明を完成するに至った。本発明者らは、ニッケル及びタングステンを必須とするリチウム遷移金属複合酸化物と、特定のホウ素化合物とを含む正極組成物を用いることにより、コバルト含有量が少ない又はコバルトを含有しないリチウム遷移金属複合酸化物を用いた正極組成物において出力特性及びサイクル特性を向上させることができることを見出した。更に、そのような正極組成物を用いることにより、正極スラリーの粘度上昇が抑制されることも見出した。

20

【 0 0 2 1 】

本発明の非水電解液二次電池用正極組成物は、

一般式 $Li_a Ni_{1-x-y} Co_x M^1_y W_z M^2_w O_2$ ($1.0 > a > 1.5$ 、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0.002 < z < 0.03$ 、 $0 < w < 0.02$ 、 $0 < x + y < 0.7$ 、 M^1 は Mn 及び Al からなる群より選択される少なくとも一種、 M^2 は Zr、Ti、Mg、Ta、Nb 及び Mo からなる群より選択される少なくとも一種) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物と、

少なくともホウ素元素及び酸素元素を含むホウ素化合物とを含む。

【 0 0 2 2 】

本発明の非水電解液二次電池用正極組成物の製造方法は、

30

一般式 $Li_a Ni_{1-x-y} Co_x M^1_y W_z M^2_w O_2$ ($1.0 > a > 1.5$ 、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0.002 < z < 0.03$ 、 $0 < w < 0.02$ 、 $0 < x + y < 0.7$ 、 M^1 は Mn 及び Al からなる群より選択される少なくとも一種、 M^2 は Zr、Ti、Mg、Ta、Nb 及び Mo からなる群より選択される少なくとも一種) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物と、少なくとも酸素元素及びホウ素元素を含むホウ素化合物とを含む非水電解液二次電池用正極組成物の製造方法であって、

前記リチウム遷移金属複合酸化物を合成することと、

前記合成で得られるリチウム遷移金属複合酸化物と、前記ホウ素化合物の原料化合物とを混合して混合物を得ることと、

を少なくとも含む。

40

【発明の効果】

【 0 0 2 3 】

本発明の正極組成物は上記の特徴を備えているため、出力特性及びサイクル特性が向上する。更に、本発明の正極組成物を用いることにより、正極スラリーの粘度上昇を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 4 】

【図 1】図 1 は正極組成物中におけるホウ素化合物の含有量と、- 2 5 での DC - IR (直流内部抵抗) の関係を示すものである。

【図 2】図 2 はホウ素化合物の含有量が異なる正極組成物を用いた正極スラリーにおける

50

、粘度の経時変化を示すものである。

【図3】図3はホウ素化合物の含有量が異なる正極組成物を用いた正極スラリーにおける、粘度の経時変化を示すものである。

【図4】図4は、リチウム遷移金属複合酸化物の組成式におけるaの値と、-25でのDC-IRとの関係を示すものである。

【図5】図5は正極組成物中のホウ素化合物の含有量と、サイクル特性の相関を示すものである。

【発明を実施するための形態】

【0025】

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。

【0026】

本発明の正極組成物は、以下に説明するリチウム遷移金属複合酸化物と、少なくとも酸素元素及びホウ素元素を含むホウ素化合物とを含む。

【0027】

[リチウム遷移金属複合酸化物]

本発明の正極組成物におけるリチウム遷移金属複合酸化物は、一般式 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}^1_y\text{W}_z\text{M}^2_w\text{O}_2$ ($1.0 > a > 1.5$ 、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0.002 < z < 0.03$ 、 $0 < w < 0.02$ 、 $0 < x+y < 0.7$ 、 M^1 は Mn 及び Al からなる群より選択される少なくとも一種、 M^2 は Zr、Ti、Mg、Ta、Nb 及び Mo からなる群より選択される少なくとも一種) で表される。

【0028】

リチウム遷移金属複合酸化物は、ニッケルを必須とし、更にタングステンを含有する。本発明の正極組成物におけるリチウム遷移金属複合酸化物は、層状構造を有し得る。更に目的に応じてニッケルサイトの一部をコバルト、マンガン、アルミニウムで置換してもよい。あるいは、タングステン以外の他元素を更に含有してもよい。

【0029】

ニッケルサイトの一部をコバルトで置換することにより、出力特性を向上させることができる。xの値は0以上0.5以下である。xの値が上記範囲内であると、リチウム遷移金属複合酸化物中のコバルト比率を小さくする又はゼロにすることができ、製造コストを低減することができる。各種特性とのバランスを考慮すると、xの値は、好ましくは0.05以上0.35である。なお、リチウム遷移金属複合酸化物の組成式におけるa、w、x、y及びzは、ニッケルサイトを1としたときの各元素の割合を意味する。

【0030】

ニッケルサイトの一部をマンガン及びアルミニウムからなる群より選択される少なくとも1種 (M^1) で置換することにより、得られるリチウム遷移金属複合酸化物の結晶構造の安定性を向上させることができる。yの値は、0以上0.5以下である。yの値が上記範囲内であると、良好な出力特性及び充放電特性を得ることができる。また、x+yの値 (ニッケルサイトの総置換量、即ち、コバルトによる置換量及び元素 M^1 による置換量の合計) は0以上0.7以下である。x+yの値が上記範囲内であると、良好な充放電特性を得ることができる。各種特性とのバランスを考慮すると、x+yの値は、好ましくは0.2以上0.6以下である。

【0031】

本発明の正極組成物におけるリチウム遷移金属複合酸化物はタングステンを含有する。リチウム遷移金属複合酸化物がタングステンを含有することにより、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。zの値は、0.002以上0.03以下である。zの値が0.002以上であると、優れた出力特性を得ることができる。zの値が0.03以下であると、良好なサイクル特性を得ることができ、また、リチウム遷移金属複合酸化物に含まれる他の元素による特性向上の効果を妨げない。zの好ましい範囲は、0.003以上0.007以下である。

【0032】

リチウム遷移金属複合酸化物は、ジルコニウム、チタン、マグネシウム、タンタル、ニオブ及びモリブデンからなる群から選択される少なくとも1種の元素(M^2)を更に含んでよい。wの値は、0以上0.02以下である。wの値が上記範囲内であると、リチウム遷移金属複合酸化物に含まれる他の元素による特性向上の効果を妨げることなく各種目的を達成可能である。例えばジルコニウムは保存特性の向上、チタンやマグネシウムはサイクル特性のさらなる向上に好適である。

【0033】

本発明の正極組成物リチウム遷移金属複合酸化物において、a(ニッケルサイトを1としたときのリチウム元素の割合)の値は1.0以上1.5以下である。aの値が1.0以上であると、優れた出力特性を得ることができる。aの値が1.05以上であると、出力特性向上の効果がより顕著である。aの値が1.5以下であると、リチウム遷移金属複合酸化物の合成が容易であり、また、合成プロセスにおいて焼結の進行を抑制することができるので、得られる正極組成物の取り扱いが容易になる。特性のバランス、合成のし易さ等を考慮すると、aの値は、好ましくは1.05以上1.25以下である。

【0034】

[ホウ素化合物]

本発明に係る正極組成物におけるホウ素化合物は、少なくともホウ素元素及び酸素元素を含む。

一般に、タングステンを含有するリチウム遷移金属複合酸化物を正極組成物として使用する場合、タングステンは充放電反応に伴って電解液中に溶出し、溶出したタングステンの一部が負極において析出してしまう傾向にあり、このことにより、電池のサイクル特性が悪化すると考えられる。これに対し、本発明の正極組成物においては、上述のホウ素化合物が、リチウム遷移金属複合酸化物から溶出し得るタングステンと優先的に反応することにより、タングステンの負極における析出が抑制され、その結果、タングステンの溶出に起因するサイクル特性の悪化を抑制することができる。本発明の正極組成物は、タングステンを含有するリチウム遷移金属複合酸化物を含んでいるので、出力特性を向上させることができ、かつ少なくともホウ素元素及び酸素元素を含むホウ素化合物を含んでいるので、タングステンの溶出に起因するサイクル特性の悪化を抑制することができる。

【0035】

一方、正極スラリーの粘度上昇は、正極スラリー中のリチウム遷移金属複合酸化物からリチウムが溶出することに起因すると考えられる。リチウム遷移金属複合酸化物から溶出したリチウムが正極スラリーに含まれるバインダーと反応することにより正極スラリーがゲル化し、その結果、正極スラリーの粘度が上昇してしまう。これに対し、本発明の正極組成物においては、上述のホウ素化合物が、リチウム遷移金属複合酸化物から溶出し得るリチウムと優先的に反応することにより、リチウムと正極スラリー中のバインダーとの反応が抑制され、その結果、正極スラリーの粘度上昇を抑制することができる。本発明者らは、少なくともホウ素元素及び酸素元素を含むホウ素化合物を用いた場合に、上述の効果が得られることを見いだした。

【0036】

上述のホウ素化合物は、リチウム遷移金属複合酸化物と、ホウ素化合物の原料化合物とを、少なくとも混合することによって得ることができる。ホウ素化合物の原料化合物については後述する。このようにしてホウ素化合物を得ることにより、リチウム遷移金属複合酸化物から溶出し得るタングステン及び/又はリチウムとホウ素化合物との反応が更に起こりやすくなり、その結果、出力特性をより向上させることができ、また、正極スラリーの粘度上昇をより一層抑制することができる。

【0037】

ホウ素化合物の少なくとも一部は、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面又はその近傍に存在することが好ましい。この場合、リチウム遷移金属複合酸化物から溶出し得るタングステン及び/又はリチウムとホウ素化合物との反応が更に起こりやすくなり、その結

果、出力特性をより向上させることができ、また、正極スラリーの粘度上昇をより一層抑制することができると考えられる。更に、ホウ素化合物の少なくとも一部が、例えばファンデルワールス力及び／又は静電気力等により、リチウム遷移金属複合酸化物と物理的に結合している場合、タングステン及び／又はリチウムの溶出自体が起こりにくくなることが推測される。ホウ素化合物の少なくとも一部は、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面に付着していることが好ましい。あるいは、ホウ素化合物の少なくとも一部は、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の少なくとも一部を被覆していることが好ましい。

【0038】

また、ホウ素化合物の少なくとも一部は、リチウム遷移金属複合酸化物を構成する元素と化学的に結合していることが好ましい。この化学結合は、ホウ素化合物の原料化合物の少なくとも一部がリチウム遷移金属複合酸化物を構成する元素（例えばリチウム等）と反応することにより形成されるものである。この化学結合の詳細は不明であるが、例えば、ホウ素化合物の原料化合物の少なくとも一部が、リチウム遷移金属複合酸化物中のリチウム等の一部元素と反応し、複合酸化物を形成していることが推測される。ホウ素化合物の少なくとも一部が、リチウム遷移金属複合酸化物を構成する元素と化学結合を形成している場合、タングステン及び／又はリチウムの溶出自体が起こりにくくなると考えられる。

【0039】

また、ホウ素化合物とリチウム遷移金属複合酸化物との間に上述の物理的及び／又は化学的結合が形成されている場合、正極組成物全体のリチウムイオン導電性が高くなり、その結果、出力特性がより向上し得ると考えられる。

【0040】

更に、本発明に係る正極組成物は、前記ホウ素化合物が、前記リチウム遷移金属複合酸化物と、前記ホウ素化合物の原料化合物とを混合し、次いで焼成することによって得られるものであることが好ましい。焼成を行うことにより、ホウ素化合物とリチウム遷移金属複合酸化物との間の物理的及び／又は化学的結合の形成を促進することができる。また、焼成を行うことにより、ホウ素化合物中に存在し得る水分及び／又は水和水を除去することができる。その結果、水分及び／又は水和水に起因する特性悪化を抑制することもできる。焼成における焼成温度は、450以下であることが好ましい。焼成温度等の焼成条件については後述する。

【0041】

本発明に係る正極組成物において、リチウム遷移金属複合酸化物に対するホウ素元素の割合（モルパーセント）は、2.0mol%以下であることが好ましい。ホウ素元素の割合が2.0mol%以下であると、良好な充放電特性を得ることができる。ホウ素元素の割合は、より好ましくは0.5mol%以上1.5mol%以下である。ホウ素元素の割合が0.5mol%以上であると、タングステン及びリチウムの溶出を抑制する効果が高くなる。また、ホウ素元素の割合が1.5mol%以下であると、充放電特性をよりいっそう向上させることができる。なお、本明細書において、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ホウ素元素の割合を「ホウ素含有量」ともよぶ。

【0042】

上述のホウ素化合物の原料化合物は、少なくともホウ素元素及び酸素元素を含むものである。ホウ素化合物の原料化合物は、酸化ホウ素、ホウ素のオキシ酸及びホウ素のオキシ酸塩からなる群より選択される少なくとも一種であると、最終的に得られるホウ素化合物が本発明の目的に適した形態になるので好ましい。ホウ素のオキシ酸及びオキシ酸塩としては、オルトホウ酸、メタホウ酸、二ホウ酸及び三ホウ酸等のポリホウ酸、並びにこれらのオキシ酸の塩等が挙げられる。ホウ素のオキシ酸塩をホウ素化合物の原料化合物として用いる場合、ホウ素のオキシ酸のリチウム塩及び／又はアンモニウム塩を用いることが好ましい。ホウ素のオキシ酸のリチウム塩及び／又はアンモニウム塩を用いると、他の電池特性を損なうことなく、本発明の効果を得ることができる。ホウ素化合物の原料化合物の具体的な例として、四ホウ酸リチウム（ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ）、五ホウ酸アンモニウム（ $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8$ ）等が挙げられる。なおこれらのホウ素化合物の原料化合物は水和水を有して

10

20

30

40

50

いてもよい。ホウ素化合物の原料化合物は、ホウ素のオキシ酸であるとその取り扱い易さ、及び最終的に得られるホウ素化合物の形態の点で好ましい。特にオルトホウ酸（以下、単に「ホウ酸」ともよぶ）が好ましい。

【0043】

本発明に係る正極組成物において、リチウム遷移金属複合酸化物は、上述の混合及び焼成の前後で、その組成が実質的に変化しないと考えられる。本発明に係る正極組成物において、ホウ素化合物の少なくとも一部は、ホウ素化合物の原料化合物と同じ組成を有していると推測される。更に、ホウ素化合物の少なくとも一部は、ホウ素化合物の原料化合物と、リチウム遷移金属複合酸化物を構成する元素とが化学的に反応することにより得られるものであってよい。この化学的反応により、得られるホウ素化合物は、リチウム遷移金属複合酸化物を構成する元素と化学的結合を形成していると考えられる。この化学的結合の存在は、例えば、X線光電子分光分析（XPS）によって特定することができる。

10

【0044】

[正極組成物の製造]

次に本発明の正極組成物の製造方法について説明する。正極組成物の製造方法は、リチウム遷移金属複合酸化物を合成することと、合成で得られるリチウム遷移金属複合酸化物と、少なくとも酸素元素及びホウ素元素を含むホウ素の原料化合物とを混合して混合物を得ることとを少なくとも含む。正極組成物の製造方法は、好ましくは、混合により得られる混合物を焼成することを更に含む。

【0045】

20

[リチウム遷移金属複合酸化物の合成]

リチウム遷移金属複合酸化物は、公知の手法を適宜用いて合成することができる。リチウム遷移金属複合酸化物は、例えば、高温で酸化物に分解する各原料化合物を、目的とするリチウム遷移金属複合酸化物の組成の化学量論比となるように混合し、得られる混合原料を700 ~ 1100 程度で焼成することにより得ることができる。あるいは、リチウム遷移金属複合酸化物は、溶媒に可溶な各原料化合物を、目的とするリチウム遷移金属複合酸化物の組成の化学量論比となるように溶媒に溶解し、温度及び/若しくはpH調整並びに/又は錯化剤の投入等により、混合原料の沈殿を生じさせ、得られる混合原料を700 ~ 1100 程度で焼成することにより得てもよい。

【0046】

30

[混合]

次いで、合成により得られるリチウム遷移金属複合酸化物と、ホウ素化合物の原料化合物とを混合する。混合は、既存の攪拌機等を用いて両者の偏りが無い程度に実施すれば十分である。混合は、メカノケミカル反応が起こる程度に行うことが好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物とホウ素化合物の原料化合物とがメカノケミカル反応することにより、ホウ素化合物をより好ましい形態で得ることができる。例えば、ホウ素化合物の少なくとも一部は、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面に存在することができる。また、ホウ素化合物の少なくとも一部は、リチウム遷移金属複合酸化物と物理的に結合することができる。具体的には、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面に付着する又は粒子表面の少なくとも一部を被覆することができる。また、リチウム遷移金属複合酸化物とホウ素化合物の原料化合物とがメカノケミカル反応することにより、ホウ素化合物の少なくとも一部は、リチウム遷移金属複合酸化物を構成する元素（例えばリチウム等）と化学結合を形成することができる。例えば、複合酸化物を形成することができる。なお、ホウ素化合物の原料化合物の少なくとも一部がリチウム遷移金属複合酸化物を構成する元素と反応する場合であっても、リチウム遷移金属複合酸化物の平均組成は、その反応の前後で実質的に変化しないと考えられる。ホウ素化合物の原料化合物は、前述のように、酸化ホウ素、ホウ素のオキシ酸及びホウ素のオキシ酸塩からなる群より選択される少なくとも一種が好ましく用いられる。ホウ素のオキシ酸塩を用いる場合はリチウム塩又はアンモニウム塩が好ましい。前述のように、原料化合物としてより好ましいのはホウ素のオキシ酸であり、特にオルトホウ酸が好ましい。

40

50

【0047】

リチウム遷移金属複合酸化物と、ホウ素化合物の原料化合物とは、リチウム遷移金属複合酸化物に対するホウ素元素の割合が2.0mol%以下になるような割合で混合することが好ましい。このような割合で混合を実施することにより、得られる正極組成物において、リチウム遷移金属複合酸化物に対するホウ素化合物中のホウ素元素の割合を2.0mol%以下にすることができる。

【0048】

上述のように混合することにより得られる混合物を、本発明の正極組成物として用いることができる。本発明の方法により得られる正極組成物は、優れた出力特性及びサイクル特性を示す。また、本発明の方法により得られる正極組成物を用いることにより、正極スラリーの粘度上昇を抑制することができる。

10

【0049】

[焼成]

上述の混合により得られる混合物を更に焼成することにより、ホウ素化合物とリチウム遷移金属複合酸化物との間の物理的及び/又は化学的結合の形成を促進することができる。その結果、リチウム遷移金属複合酸化物からのタングステンやリチウムの溶出が起こりにくくなる。また、正極組成物全体のリチウムイオン導電性が高くなり、出力特性がよりいっそう向上する。更に、焼成を行うことにより、ホウ素化合物中に存在し得る水分及び/又は水和水を除去することができ、その結果、水分及び/又は水和水に起因する特性悪化を抑制することもできる。

20

【0050】

焼成温度は、好ましくは450以下、より好ましくは400以下で、200以上である。焼成温度が450以下、より好ましくは400以下であると、リチウム遷移金属複合酸化物の本来の特性を十分発現し得る程度に、リチウム遷移金属複合酸化物とホウ素化合物の原料化合物とを反応させることができる。焼成温度が200以上であると、タングステン及びリチウムの溶出の抑制等の効果をよりいっそう高めることができる。

【0051】

[非水電解液二次電池]

本発明に係る非水電解液二次電池は、上述の正極組成物を正極に用いるものである。本発明に係る非水電解液二次電池の構成要素は、特に限定されるものではなく、非水電解液二次電池の構成要素として公知のものを適宜用いることができる。本発明に係る非水電解液二次電池は、公知の方法に基づいて適宜製造することができる。本発明に係る非水電解液二次電池の構成の一例を以下に示すが、本発明は以下の構成例に限定されるものではない。

30

【0052】

一の例において、非水電解液二次電池は、正極と、負極と、非水電解液とを含む。

【0053】

正極としては、非水電解液二次電池に用いることができるものであれば特に限定されるものではない。一の例において、正極は、本発明に係る正極組成物を少なくとも含む正極スラリーを調製し、得られる正極スラリーを正極集電体の少なくとも一方の面に塗布し、塗布した正極スラリーを乾燥させることにより得ることができる。上述の正極スラリーは、導電剤、バインダー及び分散媒等を更に含んでよい。導電剤、バインダー及び分散媒等は目的に応じて適宜選択することができる。得られる正極は、適宜圧縮成形し、所定サイズに裁断してよい。

40

【0054】

負極としては、非水電解液二次電池に用いることができるものであれば特に限定されるものではない。一の例において、負極は、負極活物質を少なくとも含む負極スラリーを調製し、得られる負極スラリーを負極集電体の少なくとも一方の面に塗布し、塗布した負極スラリーを乾燥させることにより得ることができる。上述の負極スラリーは、増粘剤、バインダー及び分散媒等を更に含んでよい。増粘剤、バインダー及び分散媒等は、目的に

50

じて適宜選択することができる。得られる負極は、適宜圧縮成形し、所定サイズに裁断してよい。負極活物質は、非水電解液二次電池の負極活物質として使用可能なものであれば特に限定されるものではなく、例えば、人造黒鉛等の炭素材料を用いることができる。

【0055】

非水電解液としては、非水電解液二次電池に用いることができるものであれば特に限定されるものではない。非水電解液は通常、支持塩及び溶媒を含む。支持塩としては、例えば、 LiBF_4 及び LiPF_6 等を用いることができる。溶媒としては、エチレンカーボネイト、メチルエチルカーボネイト等のカーボネイト系溶媒を用いることができる。例えば、 EC （エチレンカーボネイト）と MEC （メチルエチルカーボネイト）を体積比率 3 : 7 で混合して得られる混合溶媒を用いることができる。支持塩の濃度は特に限定されるものではないが、約 0.5 mol/l ~ 約 1.5 mol/l 程度であってよい。

10

【0056】

非水電解液二次電池の組み立ては、公知の方法で行ってよい。一の例において、上述の正極及び負極を、セパレータを介して対向させ、これを非水電解液と共に外装体に封入することにより、非水電解液二次電池を得ることができる。本発明に係る非水電解液二次電池は、優れた出力特性及びサイクル特性を有する。

【実施例 1】

【0057】

反応槽に攪拌状態の純水を準備し、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、及び硫酸マンガンの各水溶液を、ニッケル、コバルト及びマンガンのモル比が $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn} = 4 : 3 : 3$ となる流量比で滴下する。滴下終了後、液温を 50°C にし、水酸化ナトリウム水溶液を一定量滴下してニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の沈殿を得る。得られた沈殿を水洗、濾過、分離し、炭酸リチウム、酸化タングステン（ VI ）、及び酸化ジルコニウム（ IV ）と、 $\text{Li} : (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn}) : \text{W} : \text{Zr} = 1.07 : 1 : 0.004 : 0.005$ （モル比）となるように混合して、混合原料を得る。得られる混合原料を大気雰囲気下 885°C で 15 時間焼成し、焼結体を得る。得られる焼結体を粉砕し、乾式篩にかけ、組成式 $\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{W}_{0.004}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を得る。

20

【0058】

リチウム遷移金属複合酸化物及びホウ素化合物の原料化合物としてのホウ酸（オルトホウ酸、 H_3BO_3 ）を、リチウム遷移金属複合酸化物に対するホウ素元素の割合が $0.5 \text{ mol}\%$ となるように、高速せん断型ミキサーで混合し、混合物を得る。得られる混合物を大気中にて 250°C 、10 時間焼成することで、実施例 1 の正極組成物を得る。

30

【実施例 2】

【0059】

リチウム遷移金属複合酸化物及びホウ酸（オルトホウ酸）を、リチウム遷移金属複合酸化物に対するホウ素元素の割合が $1.0 \text{ mol}\%$ となるように混合する以外は実施例 1 と同様にして、実施例 2 の正極組成物を得る。

【実施例 3】

【0060】

ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の沈殿を、炭酸リチウム、酸化タングステン（ VI ）、及び酸化ジルコニウム（ IV ）と、 $\text{Li} : (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn}) : \text{W} : \text{Zr} = 1.21 : 1 : 0.004 : 0.005$ （モル比）となるように混合して、組成式 $\text{Li}_{1.21}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{W}_{0.004}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を得る以外は実施例 1 と同様にして、実施例 3 の正極組成物を得る。

40

【実施例 4】

【0061】

ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の沈殿を、炭酸リチウム、酸化タングステン（ VI ）、及び酸化ジルコニウム（ IV ）と、 $\text{Li} : (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn}) : \text{W} : \text{Zr} = 1$

50

． 0 0 : 1 : 0 . 0 0 4 : 0 . 0 0 5 (モ ル 比) と な る よ う に 混 合 し て 、 組 成 式 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{W}_{0.004}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$ で 表 さ れ る リ チ ウ ム 遷 移 金 属 複 合 酸 化 物 を 得 る 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 る 。

【実施例 5】

【0062】

反応槽に攪拌状態の純水を準備し、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、及び硫酸マンガンの各水溶液を、ニッケル、コバルト及びマンガンのモル比が $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn} = 5 : 1 : 4$ となる流量比で滴下する。滴下終了後、液温を 50 にし、水酸化ナトリウム水溶液を一定量滴下してニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の沈殿を得る。得られた沈殿を水洗、濾過、分離し、炭酸リチウム、酸化タングステン (VI)、及び酸化ジルコニウム (IV) と、 $\text{Li} : (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn}) : \text{W} : \text{Zr} = 1.21 : 1 : 0.005 : 0.005$ (モル比) となるように混合し、混合原料を得る。得られる混合原料を大気雰囲気下 885 で 15 時間焼成し、焼結体を得る。得られる焼結体を粉碎し、乾式篩にかけ、組成式 $\text{Li}_{1.21}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{W}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を得る。

10

【0063】

リチウム遷移金属複合酸化物及びホウ素化合物の原料化合物としてのホウ酸 (オルトホウ酸) を、リチウム遷移金属複合酸化物に対するホウ素元素の割合が 0.5 mol % となるように、高速せん断型ミキサーで混合し、混合物を得る。得られる混合物を大気中にて 250 、 10 時間焼成することで、実施例 5 の正極組成物を得る。

20

【実施例 6】

【0064】

リチウム遷移金属複合酸化物及びホウ酸 (オルトホウ酸) を、リチウム遷移金属複合酸化物に対するホウ素元素の割合が 1.0 mol % となるように混合する以外は実施例 5 と同様にして、実施例 6 の正極組成物を得る。

【実施例 7】

【0065】

リチウム遷移金属複合酸化物及びホウ酸 (オルトホウ酸) を、リチウム遷移金属複合酸化物に対するホウ素元素の割合が 0.25 mol % となるように混合する以外は実施例 5 と同様にして、実施例 7 の正極組成物を得る。

30

【実施例 8】

【0066】

ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の沈殿を、炭酸リチウム、酸化タングステン (VI)、及び酸化ジルコニウム (IV) と、 $\text{Li} : (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn}) : \text{W} : \text{Zr} = 1.07 : 1 : 0.005 : 0.005$ (モル比) となるように混合して組成式 $\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{W}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を得る以外は実施例 5 と同様にして、実施例 8 の正極組成物を得る。

【実施例 9】

【0067】

ホウ酸 (オルトホウ酸) の代わりに LiBO_2 を使用する以外は実施例 5 と同様にして、実施例 9 の正極組成物を得る。

40

【実施例 10】

【0068】

実施例 5 と同様の手順でリチウム遷移金属複合酸化物を得る。得られるリチウム遷移金属複合酸化物及びホウ素化合物の原料化合物としてのホウ酸を、リチウム遷移金属複合酸化物に対するホウ素元素の割合が 0.5 mol % となるように、高速せん断型ミキサーで混合し、実施例 10 の正極組成物を得る。

【実施例 11】

【0069】

50

反応槽に攪拌状態の純水を準備し、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、及び硫酸アルミニウムの各水溶液を、ニッケル、コバルト及びアルミニウムのモル比が $Ni : Co : Al = 8.15 : 1.55 : 0.30$ となる流量比で滴下する。滴下終了後、液温を $50^\circ C$ にし、水酸化ナトリウム水溶液を一定量滴下してニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の沈殿を得る。得られた沈殿を水洗、濾過、分離し、炭酸リチウム、酸化タングステン (VI)、及び酸化ジルコニウム (IV) と、 $Li : (Ni + Co + Al) : W : Zr = 1.10 : 1 : 0.004 : 0.005$ (モル比) となるように混合し、混合原料を得る。得られる混合原料を大気雰囲気下 $885^\circ C$ で 15 時間焼成し、焼結体を得る。得られる焼結体を粉碎し、乾式篩にかけ、組成式 $Li_{1.10} Ni_{0.815} Co_{0.155} Al_{0.030} W_{0.004} Zr_{0.005} O_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を得る。

10

【0070】

得られるリチウム遷移金属複合酸化物及びホウ酸 (オルトホウ酸) を、リチウム遷移金属複合酸化物に対するホウ素元素の割合が $1.0 mol\%$ となるように、高速せん断型ミキサーで混合し、混合物を得る。得られる混合物を大気中にて $250^\circ C$ 、10 時間焼成することで、実施例 11 の正極組成物を得る。

【0071】

[比較例 1]

実施例 1 と同様の手順で得られるリチウム遷移金属複合酸化物を比較例 1 の正極組成物とする。

【0072】

20

[比較例 2]

実施例 3 と同様の手順で得られるリチウム遷移金属複合酸化物を比較例 2 の正極組成物とする。

【0073】

[比較例 3]

実施例 4 と同様の手順で得られるリチウム遷移金属複合酸化物を比較例 3 の正極組成物とする。

【0074】

[比較例 4]

実施例 5 と同様の手順で得られるリチウム遷移金属複合酸化物を比較例 4 の正極組成物とする。

30

【0075】

[比較例 5]

実施例 8 と同様の手順で得られるリチウム遷移金属複合酸化物を比較例 5 の正極組成物とする。

【0076】

[比較例 6]

実施例 11 と同様の手順で得られるリチウム遷移金属複合酸化物を比較例 6 の正極組成物とする。

【0077】

40

[比較例 7]

実施例 1 と同様の手順でニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の沈殿を得る。得られた沈殿を水洗、濾過、分離し、炭酸リチウム及び酸化ジルコニウム (IV) と、 $Li : (Ni + Co + Mn) : Zr = 1.07 : 1 : 0.005$ (モル比) となるように混合し、混合原料を得る。得られる混合原料を大気雰囲気下 $885^\circ C$ で 15 時間焼成し、焼結体を得る。得られる焼結体を粉碎し、乾式篩にかけ、組成式 $Li_{1.07} Ni_{0.4} Co_{0.3} Mn_{0.3} Zr_{0.005} O_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を得る。このリチウム遷移金属複合酸化物を比較例 7 の正極組成物とする。

【0078】

[比較例 8]

50

ホウ酸（オルトホウ酸）の代わりに TiB_2 を、リチウム遷移金属複合酸化物に対するホウ素元素の割合が 0.5 mol % となるように用いる以外は実施例 1 と同様にして、比較例 8 の正極組成物を得る。

【0079】

[比較例 9]

ホウ酸（オルトホウ酸）の代わりに ZrB_2 を、リチウム遷移金属複合酸化物に対するホウ素元素の割合が 0.5 mol % となるように用いる以外は実施例 1 と同様にして、比較例 9 の正極組成物を得る。

【0080】

[出力特性の評価]

実施例 1 ~ 11 及び比較例 1 ~ 9 の正極組成物を用いて下記の手順で評価用の電池を作製し、DC - IR（直流内部抵抗）を以下のようにして測定する。

【0081】

[1. 正極の作製]

正極組成物 85 重量部、導電剤としてのアセチレンブラック 10 重量部、及びバインダーとしての PVDF（ポリフッ化ビニリデン）5.0 重量部を、分散媒としての NMP（ノルマルメチル - 2 - ピロリドン）に分散させて正極スラリーを調製する。得られる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、所定サイズに裁断して正極を得る。

【0082】

[2. 負極の作製]

人造黒鉛 97.5 重量部、増粘剤としての CMC（カルボキシメチルセルロース）1.5 重量部、及びバインダーとしての SBR（スチレンブタジエンゴム）1.0 重量部を分散媒としての水に分散させて負極スラリーを調製する。得られた負極スラリーを銅箔に塗布し、乾燥後ロールプレス機で圧縮成形し、所定サイズに裁断して負極を得る。

【0083】

[3. 非水電解液の作製]

EC（エチレンカーボネイト）と MEC（メチルエチルカーボネイト）を体積比率 3 : 7 で混合し、溶媒とする。得られる混合溶媒に六フッ化リン酸リチウム（ $LiPF_6$ ）をその濃度が、1 mol / l になるように溶解させて、非水電解液を得る。

【0084】

[4. 評価用電池の組み立て]

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 120 ° で真空乾燥を行う。次いで、正極と負極との間に多孔性ポリエチレンからなるセパレータを配し、袋状のラミネートパックにそれらを収納する。収納後 60 ° で真空乾燥して各部材に吸着した水分を除去する。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、封止し、評価用のラミネートタイプの非水電解液二次電池を得る。

【0085】

[5. DC - IR の測定]

得られる電池に微弱電流を流してエージングを行い、正極及び負極に電解質を十分なじませる。その後、高電流での放電と、微弱電流での充電を繰り返す。10 回目の充電における充電容量を電池の全充電容量とし、10 回目の放電後、全充電容量の 4 割まで充電する。充電後、電池を - 25 ° に設定した恒温槽内に入れ、6 時間置いた後、0.02 A、0.04 A、0.06 A で放電し、電圧を測定する。横軸に電流、縦軸に電圧をとって交点をプロットし、交点を結んだ直線の傾きを DC - IR とする。DC - IR が低いことは、出力特性が良いことを意味する。

【0086】

なお、ホウ素化合物の原料化合物として TiB_2 を用いた比較例 8、及びホウ素化合物の原料化合物として ZrB_2 を用いた比較例 9 を用いて得られる評価用電池については、充電中にショートと思しき挙動が見られたため、出力特性の評価はできなかった。ショー

10

20

30

40

50

トと思しき挙動が発生した原因としては、ホウ素化合物に含まれるチタン又はジルコニウムが電解液中に溶出し、溶出したチタン又はジルコニウムが負極において再析出し、この再析出したチタン又はジルコニウムがショートを引き起こすと考えられる。

【0087】

[正極スラリーの粘度測定]

実施例1～11及び比較例1～7の正極組成物について、正極スラリーの粘度を以下のようにして測定する。

【0088】

[1. 初期粘度測定]

正極組成物30g、PVDF1.57g、NMP12.48gを150mlのポリエチレン容器に入れ、常温(約25℃)下で5分間混練する。混練後、得られるスラリーを速やかにE型粘度計にて測定する。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5rpmで行う。こうして初期粘度の測定値を得る。

10

【0089】

[2. 粘度変化の評価]

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時間後及び48時間後に粘度測定を行う。なお、測定前に、常温下で2分間混練する。

【0090】

[サイクル特性評価]

実施例1～11及び比較例1～9の正極組成物について、サイクル特性を以下のようにして測定する。

20

【0091】

出力特性評価用と同様の手順で作製した評価用二次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る。エージング後、電池を20℃に設定した恒温槽内に入れ、充電電位4.2V、充電電流1.0C(1Cは、1時間で放電が終了する電流として定義される)での充電と、放電電位2.75V、放電電流1.0Cでの放電を1サイクルとし、充放電を繰り返す。nサイクル目の放電容量を1サイクル目の放電容量で除した値(%)を、nサイクル目の放電容量維持率(QsR)とする。放電容量維持率が高いことは、サイクル特性が良いことを意味する。

【0092】

30

なお、比較例8及び9の正極組成物については、充電中にショートと思しき挙動が見られたため、サイクル特性の評価はできなかった。

【0093】

実施例1～11及び比較例1～9のリチウム遷移金属複合酸化物の組成式(表1において「構成A」で示す)、ホウ素化合物の原料化合物の組成式(表1において「構成B」で示す)、正極組成物中のホウ素含有量(表1及び図1において「B含有量」で示す)を表1に示し、DC-IR(R)、正極スラリーの粘度(η)、100サイクル後の放電容量維持率(QsR)を表2に示す。

【0094】

【表 1】

	構成A	構成B	焼成温度 /°C	B含有量 /mol%
実施例4	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{W}_{0.004}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	H_3BO_3	250	0.5
比較例3		—	—	—
実施例1	$\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{W}_{0.004}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	H_3BO_3	250	0.5
実施例2				1.0
比較例1		—	—	—
比較例8		TiB_2	250	0.5
比較例9		ZrB_2		
比較例7	$\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	H_3BO_3	250	0.5
実施例3	$\text{Li}_{1.21}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{W}_{0.004}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$			
比較例2		—	—	—
実施例8	$\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{W}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	H_3BO_3	250	0.5
比較例5		—	—	—
実施例7	$\text{Li}_{1.21}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{W}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	H_3BO_3	250	0.25
実施例5				0.5
実施例6				1.0
実施例9		LiBO_2	—	0.5
実施例10		H_3BO_3		
比較例4		—		
実施例11	$\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.815}\text{Co}_{0.155}\text{Al}_{0.030}\text{W}_{0.004}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	H_3BO_3	250	1.0
比較例6	$\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.815}\text{Co}_{0.155}\text{Al}_{0.030}\text{W}_{0.004}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	—	—	—

【 0 0 9 5 】

10

20

30

【表 2】

	R/ Ω	ν /mPa·s			100サイクル後の QsR/%
		0hr後	24hr後	48hr後	
実施例4	16.1	8230	8660	8330	89.1
比較例3	18.0	4260	6880	11900	82.2
実施例1	13.0	11800	11200	11300	90.4
実施例2	13.4	13700	11400	11400	91.6
比較例1	14.7	4680	40000*	40000*	86.9
比較例8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
比較例9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
比較例7	16.6	14400	12400	12300	90.0
実施例3	13.0	5720	6040	5700	95.9
比較例2	13.6	6140	14200	29000	91.0
実施例8	28.5	26400	28500	40000*	90.9
比較例5	31.1	21000	40000*	40000*	85.8
実施例7	22.7	17100	19500	19300	96.2
実施例5	21.0	21600	23000	21800	96.6
実施例6	22.8	22600	23300	21500	n.d.
実施例9	23.7	8780	17100	20000	95.2
実施例10	21.4	16200	16700	16900	98.5
比較例4	25.6	13000	40000*	40000*	92.6
実施例11	12.8	5230	16500	27400	98.4
比較例6	13.4	40000*	40000*	40000*	98.1

*測定上限 n.d.:未測定

【0096】

表1及び2より、タングステンを含まないリチウム遷移金属複合酸化物と、少なくともホウ素元素及び酸素元素を含むホウ素化合物とを含む比較例7の正極組成物は、タングステンを含みリチウム遷移金属複合酸化物と、少なくともホウ素元素及び酸素元素を含むホウ素化合物とを含む実施例1の正極組成物と比較して、出力特性が低いことがわかる。これに対し、タングステンを含みリチウム遷移金属複合酸化物のみを含む比較例1の正極組成物は、比較例7の正極組成物と比較して出力特性は向上するものの、サイクル特性が低くなってしまう。これに対し、タングステンを含みリチウム遷移金属複合酸化物と、少なくともホウ素元素及び酸素元素を含むホウ素化合物とを含む実施例1の正極組成物は、比較例7の正極組成物と比較して、出力特性及びサイクル特性の両方が向上していることがわかる。また、表1及び2より、実施例1の正極組成物は、比較例1及び7の正極組成物と比較して、正極スラリーの粘度上昇を抑制することができることがわかる。

【0097】

図1は、組成式 $\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{W}_{0.004}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を用いた実施例1及び2並びに比較例1、並びに組成式 $\text{Li}_{1.21}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{W}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を用いた実施例5～7及び比較例4について、正極組成物中のホウ素含有量とDC-IR(R)との関係を示している。図1より、少なくともホウ素元素及び酸素元素を含むホウ素化合物を含有する正極組成物を正極に用いると、リチウム遷移金属複合酸化物単体を用いる場合に比べて出力特性が向上すること

が分かる。出力特性は、ホウ素含有量が多いほど向上し、ホウ素含有量が約 0.5 mol % 以上であると、出力特性はほぼ一定である。従って、ホウ素含有量が約 0.5 mol % 以上であれば十分な効果が得られることが分かる。

【0098】

また、表 2 に示す DC - IR 測定結果について、実施例 3 と比較例 2、実施例 4 と比較例 3、実施例 8 と比較例 5 及び実施例 11 と比較例 6 との比較より、リチウム遷移金属複合酸化物の他の組成においても、正極組成物がホウ素化合物を含有することによる出力特性の向上の効果が確認された。

【0099】

また、表 1 より、組成式 $\text{Li}_{1.21}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{W}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物（比較例 4）は、組成式 $\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{W}_{0.004}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物（比較例 1）と比較して、出力特性が低いことがわかる。図 1 より、ホウ素含有量が同じである場合、出力特性の比較的低いリチウム遷移金属複合酸化物を用いた実施例 5 は、出力特性の比較的高いリチウム遷移金属複合酸化物を用いた実施例 1 と比較して、ホウ素化合物を加えることによる出力特性向上の効果がより高いことがわかる。

【0100】

図 2 は、実施例 1 及び 2 並びに比較例 1 の正極スラリーの粘度の経時変化を示し、図 3 は、実施例 5 ~ 7 及び比較例 4 の正極スラリーの粘度の経時変化を示す。図 2 及び 3 より、少なくともホウ素元素及び酸素元素を含むホウ素化合物を含有する正極組成物を正極スラリーに用いると、リチウム遷移金属複合酸化物のみを正極組成物として用いる場合に比べて粘度上昇を抑制出来ることが分かる。

【0101】

図 4 は、組成式 $\text{Li}_a\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{W}_{0.004}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含む実施例 1、3 及び 4 の正極組成物、並びに組成式 $\text{Li}_a\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{W}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含む実施例 5 及び 8 の正極組成物について、a の値と、DC - IR (R) との関係を示す。図 4 より、両方のリチウム遷移金属複合酸化物組成において、a の値が大きいほど出力特性が向上することがわかる。更に、図 4 より、a の値が約 1.05 を超えると、出力特性が有意に向上することがわかる。

【0102】

図 5 は、実施例 1 及び 2 並びに比較例 1 のサイクル特性を示す。図 5 より、少なくともホウ素元素及び酸素元素を含むホウ素化合物を含有する正極組成物を用いると、リチウム遷移金属複合酸化物のみを正極組成物として用いる場合に比べてサイクル特性が向上することが分かる。そして、その効果はホウ素含有量の増加に伴って高くなることが分かる。

【0103】

表 1 及び 2 より、ホウ素化合物の原料化合物として LiBO_2 を用いた実施例 9 の正極組成物は、ホウ素化合物を含まない比較例 4 の正極組成物と比較して、出力特性及びサイクル特性の両方が向上することがわかる。また、実施例 9 の正極組成物は、ホウ素化合物の原料化合物としてホウ酸（オルトホウ酸）を用いた実施例 5 の正極組成物と比較して、出力特性及びサイクル特性が低いことがわかる。一方、正極スラリーの粘度上昇を抑制する効果は、実施例 9 の正極組成物の方が、実施例 5 の正極組成物よりわずかに高いことがわかる。以上より、ホウ素化合物の原料化合物としては、ホウ酸がより好ましい傾向にあることがわかる。

【0104】

表 1 及び 2 より、リチウム遷移金属複合酸化物とホウ素化合物の原料化合物とを混合した後に焼成を行わない実施例 10 の正極組成物は、ホウ素化合物を含まない比較例 4 の正極組成物と比較して、出力特性及びサイクル特性の両方が向上し、正極スラリーの粘度上昇を抑制する効果が高いことがわかる。このことより、焼成を行わない場合であっても、

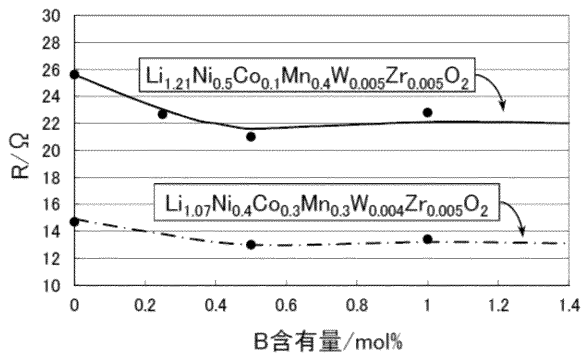
本発明の効果を得ることができることがわかる。

【産業上の利用可能性】

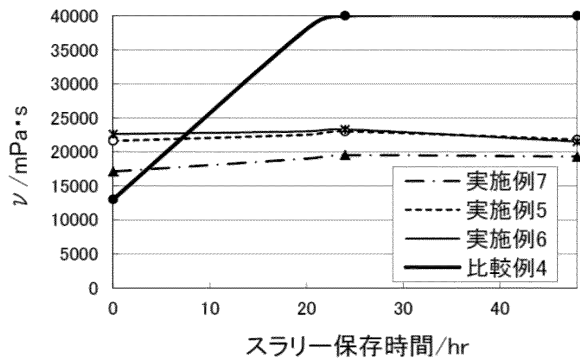
【0105】

本発明の正極組成物を用いると、非水電解液二次電池において高い出力特性とサイクル特性を両立することができる。更に正極スラリーの粘度上昇が抑制されるので、電池作製の操作性及び歩留まりが向上する。これらのことより、本発明の正極組成物を用いた非水電解液二次電池は低コストで高い出力特性とサイクル特性を実現可能なので、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。

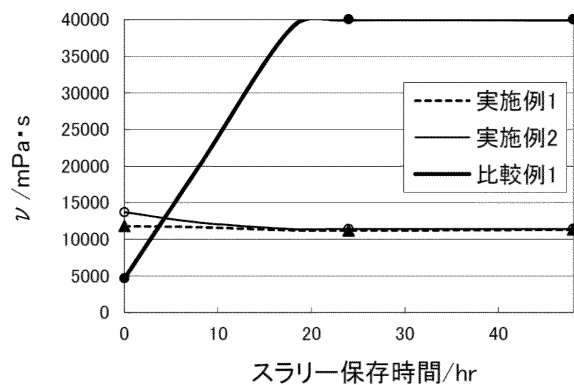
【図1】



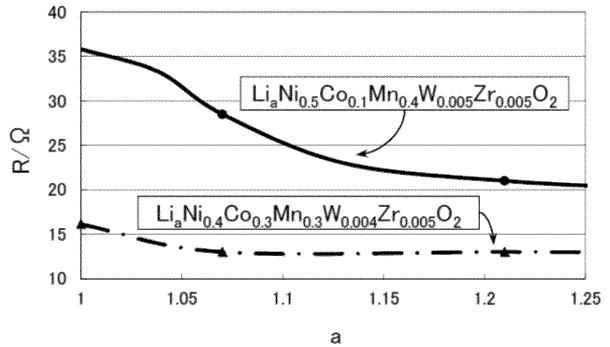
【図3】



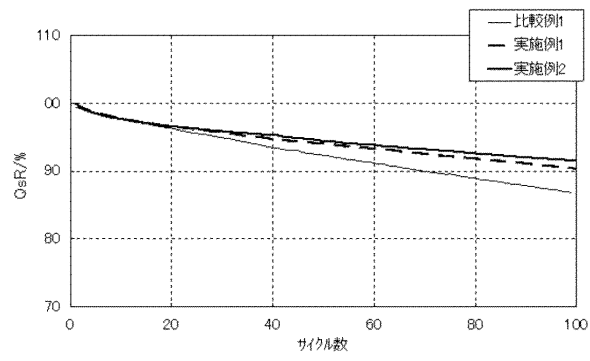
【図2】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
H 0 1 M 4/36 (2006.01)		H 0 1 M 4/36	C
H 0 1 M 10/0566 (2010.01)		H 0 1 M 10/0566	
H 0 1 M 10/052 (2010.01)		H 0 1 M 10/052	

(72)発明者 井内 清文
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

審査官 瀧 恭子

(56)参考文献 特開2009-146739(JP,A)
特開2011-108554(JP,A)
国際公開第2012/160707(WO,A1)
特開2012-028313(JP,A)
特開2010-040383(JP,A)
特開2009-289758(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2