(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 9 月 3 日(03.09.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/129186 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/000655

(22) 国際出願日: 2015 年 2 月 13 日(13.02.2015)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2014-037868 2014 年 2 月 28 日(28.02.2014) JP

(71) 出願人: 三洋電機株式会社(SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5748534 大阪府大東市三洋町１番１号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 樋口 貴俊(HIGUCHI, Takatoshi). 小笠原毅(OGASAWARA, Takeshi).

(74) 代理人: 徳田 佳昭, 外(TOKUDA, Yoshiaki et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真１００６番地 パナソニック株式会社内 Osaka (JP).

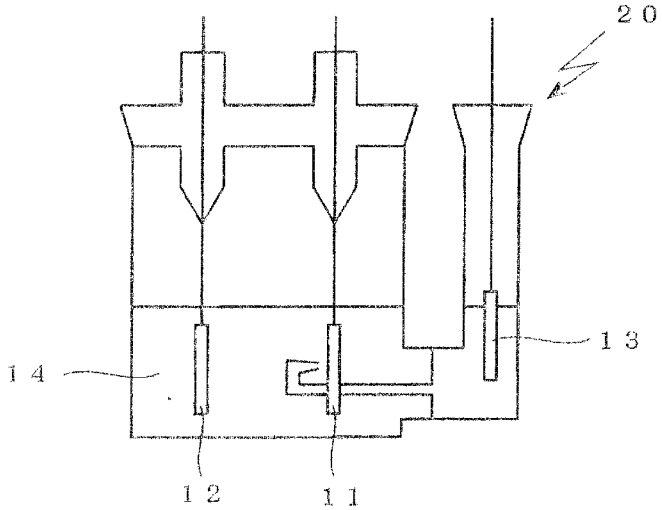
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: POSITIVE ELECTRODE FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL USING SAME

(54) 発明の名称 : 非水電解質二次電池用正極及びそれを用いた非水電解質二次電池



(57) **Abstract**: Provided is a positive electrode for a non-aqueous electrolyte secondary cell in which any increase in DC voltage in a non-aqueous electrolyte secondary cell after a cycle is minimized. A positive electrode for a non-aqueous electrolyte secondary cell according to one aspect of the present invention contains a lithium-transition metal oxide having an element belonging to group 6 of the periodic table and a carbon material containing boron as a conductive agent. Examples of the element belonging to group 6 of the periodic table include chromium, molybdenum, and tungsten, amongst which tungsten is especially preferably used.

(57) 要約: 非水電解質二次電池のサイクル後の直流抵抗の上昇が抑制される非水電解質二次電池用正極を提供する。 本発明の一局面の非水電解質二次電池用正極は、周期律表の第６族に帰属される元素を含有したリチウム遷移金属酸化物と、導電剤としてホウ素を含有した炭素材料と、を含んでいる。上記周期律表の第６族に帰属される元素としては、クロム、モリブデン、タングステン等が挙げられ、中でもタングステンであることが好ましい。

WO 2015/129186 A1

明　細　書

発明の名称 ：

非水電解質二次電池用正極及びそれを用いた非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池用正極及びそれを用いた非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、スマートフォンを含む携帯電話機、ノートパソコンなどのモバイル機器の小型化・軽量化が急速に進展しており、その駆動電源としての二次電池にはさらなる高容量化が要求されている。リチウムイオンが正負極間を移動することにより充放電を行う非水電解質二次電池は、高いエネルギー密度を有し、高容量であるので、上記のような移動情報端末の駆動電源として広く利用されている。

[0003] さらに最近では、非水電解質二次電池は、電動工具、電気自動車（ＥＶ）、ハイブリッド電気自動車（ＨＥＶ、ＰＨＥＶ）等の動力用電源としても注目されており、さらなる用途拡大が見込まれている。こうした動力用電源では、長時間の使用が可能となるような高容量化や、比較的短時間に大電流充放電を繰り返す場合の出力特性の向上が求められる。特に、電動工具、ＥＶ、ＨＥＶ、ＰＨＥＶ等の用途では、高容量化、高出力化、高耐久化、高安全化等を達成できる電源が必須となっている。

[0004] 例えば、下記特許文献１には、ニッケルコバルトマンガンのリチウム複合酸化物に、ＷおよびＭｏの１種または２種を含む正極活物質が開示されている。これにより、熱安定性と初期容量が共に良好な非水電解質二次電池を提供できることが示唆されている。

[0005] また、下記特許文献２には、導電剤としてホウ素を含有したカーボンブラックを正極合剤に含有させることにより、高温保存特性が改善された非水電解質二次電池を提供できることが示唆されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第２００２／０４１４１９号

特許文献2：特開２００２－２０３５５１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上記特許文献１及び２に開示された技術を用いても、サイクル後の直流抵抗の上昇を抑制することができないという問題があった。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決すべく、本発明の一局面によれば、非水電解質二次電池用正極は、周期律表の第６族に帰属される元素を含有したリチウム遷移金属酸化物と、導電剤としてホウ素を含有した炭素材料と、を含むことを特徴とする。

発明の効果

[0009] 本発明の一局面によれば、サイクル後の直流抵抗の上昇が抑制された非水電解質二次電池が提供される。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実験例１の三電極式試験セルを示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の実施形態について以下に説明する。本実施形態は本発明を実施する一例であって、本発明は本実施形態に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。実施形態の説明で参照する図面は、模式的に記載されたものであり、図面に描画された構成要素の寸法などは、現物と異なる場合がある。

[0012] ＜非水電解質二次電池＞

本発明の実施形態に係る非水電解質二次電池の一例としては、正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極と、非水電解質とを備える。本実施形態の一

例である非水電解質二次電池は、例えば、正極および負極がセパレータを介して巻回もしくは積層された電極体と、液状の非水電解質である非水電解液とが電池外装缶に収容された構成を有するが、これに限定されるものではない。以下に、非水電解質二次電池の各構成部材について詳述する。

[0013] ［正極］

本発明の実施形態に係る非水電解質二次電池用正極の一例としては、周期律表の第６族に帰属される元素（以降、単に「第６族元素」と称することがある）を含有したリチウム遷移金属酸化物と、導電剤としてホウ素を含有した炭素材料と、を含むものである。

[0014] リチウム遷移金属酸化物に第６族元素が含有されていることにより、イオン伝導性が向上するとともに、リチウム遷移金属酸化物中に含まれる遷移金属の触媒性が低下する。加えて、このとき、リチウム遷移金属酸化物の表面近傍（第６族元素の近傍）に、ホウ素が含有された炭素材料が存在していることにより、サイクル時の充放電の際に、リチウム遷移金属酸化物粒子の表面及び表面層から第６族元素が溶出するのが抑制され、リチウム遷移金属酸化物の触媒性が高くなるのを抑制できる。これにより、リチウム遷移金属酸化物と電解液との分解反応が抑制されることで、分解生成物からなる被膜がリチウム遷移金属酸化物の表面に過剰に形成されて抵抗となるのが抑制できる。

[0015] また、上述の通り、リチウム遷移金属酸化物に第６族元素が含有されている場合は、リチウム遷移金属酸化物の触媒性を低下させる効果を有するため、これに伴い、リチウム遷移金属酸化物の粒子表面に接触するように存在する、ホウ素が含有された炭素材料の活性も低下させることができる。これにより、ホウ素が含有された炭素材料と電解液との分解反応が抑制されることで、分解生成物からなる被膜が炭素材料の表面に過剰に形成されて抵抗となるのが抑制できる。

[0016] 即ち、リチウム遷移金属酸化物に第６族元素が含有されていることと、導電剤としてホウ素が含有された炭素材料を用いていることとの相乗効果によ

り、リチウム遷移金属酸化物及び炭素材料の両方の表面において過剰に被膜形成されるのが抑制され、リチウムイオン透過性に優れた良質な被膜になると考えられる。この結果、サイクル後の直流抵抗が上昇するのを抑制することができると考えられる。

[0017] 上記において、周期律表の第６族に帰属される元素は、リチウム遷移金属酸化物粒子の表面及び表面層の少なくとも一方に存在していればよい。この場合には、上記サイクル後の直流抵抗上昇の抑制効果が得られると考えられる。

[0018] 第６族に帰属される元素は、リチウム遷移金属酸化物の表面に、第６族元素を含む化合物の粒子として存在していてもよい。第６族元素を含む化合物は、リチウム遷移金属酸化物の内部（結晶中）に一部固溶していてもよいし、リチウム遷移金属酸化物の表面に物理的に付着しているだけで固溶していなくてもよい。第６族元素は、リチウム遷移金属酸化物の結晶内部に固溶していても、リチウム遷移金属酸化物の表面に化合物として物理的に付着している場合と同様に、リチウム遷移金属酸化物の触媒性を低下させる効果を有する。さらに、リチウム遷移金属酸化物の結晶中に固溶している第６族元素は、サイクル時の結晶の安定性を向上する効果も有しているため、サイクル後の抵抗増加をさらに抑制する効果も得られる。

[0019] 周期律表の第６族に帰属される元素としては、クロム、モリブデン、タングステン等が挙げられる。これらの元素がリチウム遷移金属酸化物に含有されている場合、リチウム遷移金属酸化物の触媒性を低下させることができる。第６族元素としては、中でもタングステンであることが好ましい。タングステンは、リチウム遷移金属酸化物中に含まれる遷移金属の触媒性を一層低下できるためである。

[0020] 周期期律表の第６族に帰属される元素を含む化合物としては特に限定されないが、例えば、第６族元素の酸化物、ホウ化物、炭化物、ケイ化物、硫化物、塩化物等が挙げられる。具体的には、酸化タングステン、タングステン酸リチウム、タングステン酸ナトリウム、タングステン酸マグネシウム、タ

ングステン酸カリウム、タングステン酸銀、ホウ化タングステン、炭化タングステン、ケイ化タングステン、硫化タングステン、塩化タングステン、酸化モリブデン、モリブデン酸リチウム、モリブデン酸ナトリウム、炭化モリブデン、塩化モリブデンなどが挙げられる。中でも、リチウム遷移金属酸化物にリチウムや第６族元素以外の不純物が含まれるのを防止する点から、酸化タングステン、タングステン酸リチウム、酸化モリブデン、モリブデン酸リチウムがより好ましい。

[0021] リチウム遷移金属酸化物における周期律表の第６族に帰属される元素の含有量は、リチウム遷移金属酸化物中のリチウムを除く金属元素の総モル量に対して、０．０５モル％以上１０．０モル％以下であることが好ましく、０．２０モル％以上１．５モル％以下であることがより好ましい。第６族元素の含有量が０．０５モル％未満であると、サイクル後の直流抵抗上昇の抑制効果が十分に発揮できないことがあるためである。一方、第６族元素の含有量が１０．０モル％を超えると、質量あたりの初期容量の低下が大きくなるためである。

[0022] 正極活物質としてのリチウム遷移金属酸化物としては、遷移金属として、例えば、ニッケル（Ｎｉ）、マンガン（Ｍｎ）、コバルト（Ｃｏ）からなる群から選択される少なくとも１種を含有するものが挙げられる。また、リチウム遷移金属酸化物は、アルミニウム（Ａｌ）、マグネシウム（Ｍｇ）等の非遷移金属を含有していてもよい。具体例としては、コバルト酸リチウム、Ｎｉ－Ｃｏ－Ｍｎ系、Ｎｉ－Ｃｏ－Ａｌ系、Ｎｉ－Ｍｎ－Ａｌ系等のリチウム遷移金属酸化物等が挙げられる。また、リチウム遷移金属酸化物としては、鉄（Ｆｅ）、マンガン（Ｍｎ）などを含むオリビン型のリチウム遷移金属複合酸化物（$LiMPO_4$で表され、ＭはＦｅ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｎｉから選択される）を用いてもよい。また、これらを単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。

[0023] 上記の中でも、Ｎｉ－Ｃｏ－Ａｌ系のリチウム遷移金属酸化物は、高容量でかつ出力特性にも優れることから好ましく、Ｎｉ－Ｃｏ－Ｍｎ系のリチウ

ム遷移金属酸化物は、出力特性のみならず回生特性にも優れること等から特に好ましく用いられる。上記Ｎｉ－Ｃｏ－Ｍｎ系のリチウム遷移金属酸化物の例としては、ＮｉとＣｏとＭｎとのモル比が、１：１：１であったり、５：２：３、４：４：２、５：３：２、６：２：２、５５：２５：２０、７：２：１、７：１：２、８：１：１である等、公知の組成のものを用いることができる。特に、正極容量を増大させることができるようにするためには、ＮｉやＣｏの割合がＭｎより多いものを用いることが好ましく、特にＮｉとＣｏとＭｎのモルの総和に対するＮｉとＭｎのモル率の差が、０．０４％以上のものであることが好ましい。

[0024] 上記Ｎｉ－Ｃｏ－Ａｌ系のリチウム遷移金属酸化物の例としては、ＮｉとＣｏとＡｌとの比が、８２：１５：３、８２：１２：６、８０：１０：１０、８０：１５：５、８７：９：４、９０：５：５、９５：３：２である等、公知の組成のものを用いることができる。

[0025] 尚、上記リチウム遷移金属酸化物は、他の添加元素を含んでいてもよい。添加元素の例としては、ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、チタン、バナジウム、鉄、銅、亜鉛、ニオブ、ジルコニウム、錫、タンタル、ナトリウム、カリウム、バリウム、ストロンチウム、カルシウム等が挙げられる。

[0026] 正極活物質としては、第６族元素を含有したリチウム遷移金属酸化物を単独で用いる場合に限定されない。他の正極活物質としては、可逆的にリチウムイオンを挿入・脱離可能な化合物であれば特に限定されず用いることができる。

[0027] リチウム遷移金属酸化物に周期律表の第６族に帰属される元素を含有させる方法としては、例えば、リチウム化合物、遷移金属酸化物と一緒に第６族元素の化合物を混合して焼成する方法、リチウム遷移金属酸化物と第６族元素の化合物とを機械的に混合する方法、リチウム遷移金属酸化物と、第６族元素の塩を溶解した水溶液を混合する方法、正極合剤スラリー調製時に第６族元素の化合物を添加して混合する方法等が挙げられる。

[0028] ホウ素を含有した炭素材料は、リチウム遷移金属酸化物の粒子表面に接触

するように存在すればよい。ホウ素を含有した炭素材料は、リチウム遷移金属酸化物の粒子表面に直接接触するように存在してもよいし、リチウム遷移金属酸化物の粒子表面にタングステンを介して存在してもよい。

[0029] ホウ素を含有した炭素材料としては、炭素材料にホウ素が固溶したものを用いてもよいし、炭素材料の表面にホウ素が付着しており、炭素材料にホウ素が固溶していないものを用いてもよい。また、炭素材料にホウ素が固溶しており、一部のホウ素が炭素に固溶されずに炭素材料の表面にホウ素が付着したものを用いてもよい。中でも、タングステンの溶出抑制効果が高くなる点から、少なくともホウ素が炭素材料に固溶したものを用いることが特に好ましい。ホウ素が固溶した炭素材料では、炭素材料の炭素原子の一部に、ホウ素原子が置換固溶した状態で存在する。

[0030] 炭素材料におけるホウ素の含有量は、炭素材料の総質量に対して０．３質量％以上２．０質量％以下であることが好ましく、０．５質量％以上１．５質量％以下であることがより好ましい。ホウ素の含有量が０．３質量％未満であると、ホウ素が含有していることによるタングステンの溶出抑制効果が不十分になる恐れがあるためである。一方、ホウ素の含有量が２．０質量％を超えると、炭素材料の抵抗が増加する場合があるためである。

[0031] 炭素材料にホウ素を含有させる方法としては、例えば、炭素源と気化させたホウ素化合物とを気相で混合して熱分解反応させる方法や、炭素化合物にホウ素化合物を混合して焼成する方法等が挙げられる。なお、前者の気相反応の方が、炭素材料へのホウ素の固溶量（含有量）がより増加するため、タングステンの溶出抑制効果が高くなる点からより好ましい。

[0032] 炭素源としては、例えば炭化水素ガスを用いることができ、中でもエチレンガスやアセチレンガスが好ましく用いられる。

[0033] ホウ素化合物としては、例えば、ホウ素、酸化ホウ素、ホウ酸、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチル、トリエチルボラン、トリブチルボラン、三塩化ホウ素、三弗化ホウ素、ジボラン等が挙げられる。中でも、ホウ素化合物を気化させて用いる場合は、気化させて使用することが容易であるホウ酸ト

リエチル、ホウ酸トリメチル、トリエチルボラン等の有機ホウ素化合物を用いることが好ましい。

[0034] 炭素化合物としては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスカーボン等のカーボンブラックや、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛を用いることができる。

[0035] 導電剤としては、ホウ素を含有した炭素材料を単独で用いる場合に限定されない。他の導電剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスカーボン等のカーボンブラックや、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛、カーボンナノチューブ、炭素繊維、金属繊維等の導電性繊維類、およびポリフェニレン誘導体等の有機導電性材料等を用いることができる。

[0036] ［負極］

本発明の非水電解質二次電池の負極に用いる負極活物質としては、従来から用いられてきた負極活物質を用いることができ、特に、リチウムを吸蔵放出可能な炭素材料、あるいはリチウムと合金を形成可能な金属またはその金属を含む合金化合物が挙げられる。炭素材料としては、天然黒鉛や難黒鉛化性炭素、人造黒鉛等のグラファイト類、コークス類等を用いることができ、合金化合物としては、リチウムと合金形成可能な金属を少なくとも１種類含むものが挙げられる。特に、リチウムと合金形成可能な元素としてはケイ素やスズであることが好ましく、ケイ素やスズの合金等を用いることもできる。これらの炭素材料や合金化合物の表面に、他の炭素材料（非晶質の炭素や低結晶性の炭素など）を点在させたり、被覆させることができる。また、上記炭素材料とケイ素やスズの化合物とを混合したものを用いることができる。上記の他、エネルギー密度は低下するものの、負極材料としてはチタン酸リチウム等の金属リチウムに対する充放電の電位が、炭素材料等より高いものも用いることができる。

[0037] 負極活物質としては、上記ケイ素や、上記ケイ素合金の他に、ケイ素酸化物（SiO_x（$0<x<2$、特に$0<x<1$が好ましい））を用いてもよい。したがって、上記ケイ素には、SiO_x（$0<x<2$）（$SiO_x=(Si)_1$

$_{-1/2x}$＋（ＳｉＯ$_2$）$_{1/2x}$）で表されるケイ素酸化物中のケイ素も含まれる。負極活物質としては、炭素材料を主として用いることが好ましく、特に黒鉛を主として用いることが好ましい。これにより、本発明において正極活物質として用いるリチウム遷移金属酸化物との組合せにおいて、幅広い充放電深度の範囲において出力回生特性を維持できる。

[0038] 上記負極活物質を含む負極合剤層には、グラファイトなどの公知の炭素導電材、ＣＭＣ（カルボキシメチルセルロースナトリウム）、ＳＢＲ（スチレンブタジエンゴム）などの公知の結着剤などが含まれていてもよい。

[0039] ［非水電解質］

非水電解質の溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネートや、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネートを用いることができる。特に、低粘度、低融点でリチウムイオン伝導度の高い非水系溶媒として、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒を用いることが好ましい。また、この混合溶媒における環状カーボネートと鎖状カーボネートとの体積比は、２：８～５：５の範囲に規制することが好ましい。また、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、γ－ブチロラクトン等のエステルを含む化合物を上記の溶媒とともに使用することができる。また、プロパンスルトン等のスルホン基を含む化合物；１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、１，３－ジオキサン、１，４－ジオキサン、２－メチルテトラヒドロフラン等のエーテルを含む化合物を上記の溶媒とともに使用することができる。また、ブチロニトリル、バレロニトリル、ｎ－ヘプタンニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、１，２，３－プロパントリカルボニトリル、１，３，５－ペンタントリカルボニトリル等のニトリルを含む化合物；ジメチルホルムアミド等のアミドを含む化合物等を上記の溶媒とともに用いることもできる。また、これらの水素原子Ｈの一部がフッ素原子Ｆに

より置換されている溶媒も用いることができる。

[0040] 一方、非水電解質の溶質としては、従来から用いられてきた溶質を用いることができ、例えば、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(FSO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$、$LiC(C_2F_5SO_2)_3$、及び$LiAsF_6$などを用いることができる。更にフッ素含有リチウム塩に、フッ素含有リチウム塩以外のリチウム塩〔P、B、O、S、N、Clの中の一種類以上の元素を含むリチウム塩（例えば、$LiClO_4$、$LiPO_2F_2$等）〕を加えたものを用いても良い。特に、高温環境下においても負極の表面に安定な被膜を形成する点から、フッ素含有リチウム塩とオキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩とを含むことが好ましい。

[0041] 上記のオキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩の例としては、LiBOB〔リチウム－ビスオキサレートボレート〕、$Li[B(C_2O_4)F_2]$、$Li[P(C_2O_4)F_4]$、$Li[P(C_2O_4)_2F_2]$が挙げられる。中でも特に負極で安定な被膜を形成させるLiBOBを用いることが好ましい。

[0042] ［セパレータ］

セパレータとしては、従来から使用されている、ポリプロピレン製やポリエチレン製のセパレータ、ポリプロピレン－ポリエチレンの多層セパレータや、セパレータの表面にアラミド系の樹脂等の樹脂が塗布されたものを用いることができる。

[0043] 正極とセパレータとの界面、又は、負極とセパレータとの界面には、従来から用いられてきた無機物のフィラーからなる層を形成することができる。フィラーとしても、従来から用いられてきたチタン、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム等を単独もしくは複数用いた酸化物やリン酸化合物、またその表面が水酸化物等で処理されているものを用いることができる。上記フィラー層の形成方法は、正極、負極、或いはセパレータに、フィラー含有スラリーを直接塗布して形成する方法や、フィラーで形成したシートを、正極、負極、或いはセパレータに貼り付ける方法等を用いることができる。

実施例

[0044] 以下、実験例を挙げ、本発明の実施例をより具体的に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

[0045] （実験例１）

［正極活物質の作製］

まず、共沈により得られた［$Ni_{0.35}Co_{0.35}Mn_{0.30}$］（OH）$_2$で表されるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を５００℃で焼成して、ニッケルコバルトマンガン複合酸化物を得た。次に、炭酸リチウムと、上記で得たニッケルコバルトマンガン複合酸化物と、酸化タングステン（WO_3）とを、リチウムと、遷移金属全体としてのニッケルコバルトマンガンと、タングステンとのモル比が１．２０：１：０．００５になるように、石川式らいかい乳鉢にて混合した。その後、この混合物を空気雰囲気中にて９００℃で２０時間熱処理後に粉砕することにより、タングステンを含む$Li_{1.09}$［$Ni_{0.32}Co_{0.32}Mn_{0.27}$］$O_2$からなるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を得た。さらに、このリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物をＸＲＤにて結晶構造解析し、タングステンを含まない$Li_{1.09}$［$Ni_{0.32}Co_{0.32}Mn_{0.27}$］$O_2$からなるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物と比較して格子体積が変化していることより、タングステンは一部結晶内部に固溶していることを確認した。また、タングステンの一部は表面に化合物の粒子として残存していることをＳＥＭ－ＥＤＸにより確認した。

[0046] ［導電剤の作製］

炭素源としてのアセチレンガスと、気化させたホウ酸トリメチルとを、炭素に対するホウ素の割合が１質量％となるように予め混合し、これを約２０００℃の反応層に噴霧した。そして、反応槽内で熱分解反応させることにより、ホウ素が炭素材料に対して１質量％含有した炭素材料を得た。ホウ素の含有量は、得られた炭素材料を灰化し、塩酸で加熱溶解した液のＩＣＰ分析により確認した。また、得られた炭素材料では、炭素材料にホウ素が固溶し

ており、一部のホウ素は固溶せずに、炭素材料の表面にホウ素が付着した状態であった。

[0047] ［正極の作製］

このようにして得られた正極活物質と、導電剤と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）とを、正極活物質と導電剤と結着剤との質量比が９１：７：２の割合になるように適量の分散媒としてのＮ－メチル－２－ピロリドンに加えた後に混練して、正極合剤スラリーを調製した。その後、この正極合剤スラリーを、アルミニウム箔からなる正極集電体の片面に均一に塗布し、乾燥した後、圧延ローラにより圧延し、正極集電体の片面に形成された正極合剤層の充填密度を２．６ｇ／ｃｍ^{3}にした。更に、正極集電体の表面に正極集電タブを取り付けることにより、正極集電体の片面に正極合剤層が形成された正極板を作製した。

[0048] ［三電極式試験セルの作製］

図１に、上記の正極を作用極１１として用いた三電極式試験セル２０を示す。三電極式試験セル２０は、上記正極を作用極１１とし、負極となる対極１２及び参照極１３にそれぞれ金属リチウムを用いて作製される。三電極式試験セル２０の非水電解液１４には、エチレンカーボネート（ＥＣ）と、メチルエチルカーボネート（ＭＥＣ）と、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）とを、３：３：４の体積比で混合させた混合溶媒に対し、六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）を１．０モル／リットルの濃度になるように溶解した。さらに、ビニレンカーボネート（ＶＣ）を電解液全量に対して１質量％添加し溶解させた非水電解液を用いた。

このようにして作製した三電極式試験セルを、以下、電池Ａ１と称する。

[0049] （実験例２）

実験例１において正極活物質を作製する際に、酸化タングステンを混合しなかったこと以外は、上記実験例１と同様にして三電極式試験セルを作製した。

このようにして作製した三電極式試験セルを、以下、電池Ｂ１と称する。

[0050] （実験例３）

実験例１において導電剤を作製する際に、気化させたホウ酸トリメチルを混合せずに熱分解反応させることによりホウ素を含有していない炭素材料を得たこと以外は、上記実験例１と同様にして三電極式試験セルを作製した。

このようにして作製した三電極式試験セルを、以下、電池Ｂ２と称する。

[0051] （実験例４）

実験例１において、正極活物質を作製する際に、酸化タングステンを混合しなかったことと、導電剤を作製する際に、気化させたホウ酸トリメチルを混合せずに熱分解反応させることによりホウ素を含有していない炭素材料を得たこと以外は、上記実験例１と同様にして三電極式試験セルを作製した。

このようにして作製した三電極式試験セルを、以下、電池Ｂ３と称する。

[0052] ＜出力特性試験＞

〔初期の直流抵抗値の算出〕

上記のようにして作製された電池Ａ１及び電池Ｂ１～電池Ｂ３の各電池について、以下の条件で充放電し、初期の直流抵抗値を算出した。

（初期の充放電条件）

２５℃の温度条件下において、０．２ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流密度で正極電位が４．３Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）となるまで定電流充電を行った後、４．３Ｖの定電圧で電流密度が０．０４ｍＡ／ｃｍ^{2}になるまで定電圧充電を行った。次に、０．２ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流密度で電池電圧が２．５Ｖとなるまで定電流放電を行った。尚、上記充電と放電との間の休止間隔は１０分間とした。

[0053] ・初期直流抵抗値の測定

初期充放電試験後の電池を、２５℃の温度条件下において、０．２ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流密度で正極電位が４．３Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）まで定電流充電を行った後、４．３Ｖの定電圧で電流密度が０．０４ｍＡ／ｃｍ^{2}になるまで定電圧充電を行った。その後、１０分間の休止を行った後の電池電圧を測定し、放電前電圧とした。その後、５．０ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流密度で放電し、０．１秒後の電池電圧を測定し、放電後電圧とした。

これらの放電前後の電圧変化値に５．０ｍＡを除した値を初期の直流抵抗値とした。

[0054] 〔サイクル後の直流抵抗値の算出〕

次に、初期の直流抵抗値を測定した後の各電池について、以下の条件で充放電を繰り返し、サイクル後の直流抵抗値を算出した。

（充放電条件）

２５℃の温度条件下において、１．０ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流密度で正極電位が４．３Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）となるまで定電流充電を行った後、４．３Ｖの定電圧で電流密度が０．０４ｍＡ／ｃｍ^{2}になるまで定電圧充電を行った。次に、２．５ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流密度で電池電圧が２．５Ｖとなるまで定電流放電を行った。この充放電条件にて、１０サイクルの充放電試験を実施した。尚、上記充電と放電との間にそれぞれ１０分間の休止を行った。

[0055] ・サイクル後の直流抵抗値の算出

サイクル試験後の電池について、上記した初期直流抵抗値の測定と同様の測定方法を用いて放電前電圧と放電後電圧を測定し、サイクル後の直流抵抗値を求めた。

[0056] そして、初期の直流抵抗値に対するサイクル後の直流抵抗値の変化を、サイクル後の直流抵抗上昇率とした。その結果を、表１に示した。この際、電池Ａ１、電池Ｂ１及び電池Ｂ２のサイクル後の直流抵抗上昇率は、電池３のサイクル後の直流抵抗上昇率を１００（基準）とした場合に対する相対値で示した。

[0057]

[表1]

電池	W含有	ホウ素含有	10サイクル後の直流抵抗上昇率
A1	有り	有り	93
B1	有り	無し	112
B2	無し	有り	113
B3	無し	無し	100

[0058] 上記表１の結果から明らかなように、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物にタングステンが含有されており、且つ、導電剤としてホウ素が含有されている炭素材料を用いた電池Ａ１は、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物にタングステンが含有されているが、導電剤としてホウ素が含有されていない炭素材料を用いた電池Ｂ１、導電剤としてホウ素が含有された炭素材料を用いているが、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物にタングステンが含有されていない電池Ｂ２、及びそのどちらの構成も満たさない電池Ｂ３に比べて、サイクル後の直流抵抗上昇率が小さいことがわかる。このような結果が得られた理由は、以下に述べるとおりのものと考えられる。

[0059] 電池Ｂ１では、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物にタングステンが含有されているが、導電剤としてホウ素が含有されていない炭素材料を用いている。電池Ｂ１では、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の表面に残存しているタングステン化合物の近傍に、ホウ素を含有した炭素材料が存在していないために、充放電に伴い、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の表面及び表面層からタングステンが溶出し、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の表面の触媒性が大幅に増加する。これにより、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の表面での非水電解液の分解反応が促進され、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の表面に分解生成物による被膜が過剰に形成されたと考えられる。この結果

、過剰に形成された被膜が抵抗となり、リチウムイオンの移動が阻害されたために、電池Ｂ４に比べてサイクル後の直流抵抗上昇率が大きくなったと考えられる。

[0060] 電池Ｂ２では、導電剤としてホウ素が含有された炭素材料を用いているが、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物にタングステンが含有されていない。電池Ｂ２では、ホウ素の含有により、ホウ素を含有した炭素材料（導電剤）の表面での非水電解液の分解反応が促進される。加えて、電池Ｂ２では、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物にタングステンが含有されておらず、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物中に含まれる遷移金属の触媒性が高いために、これに伴い、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の表面に接触するように存在する導電剤の活性がさらに高まる。これにより、導電剤の表面における非水電解液の分解反応がさらに促進され、導電剤の表面に分解生成物による被膜が過剰に形成されたと考えられる。この結果、過剰に形成された被膜が抵抗となり、リチウムイオンの移動が阻害されたために、電池Ｂ４に比べてサイクル後の直流抵抗上昇率が大きくなったと考えられる。

[0061] これに対し、電池Ａ１では、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物にタングステンが含有されており、且つ、導電剤としてホウ素が含有されている炭素材料を用いている。電池Ａ１では、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の表面に残存しているタングステン化合物の近傍に、ホウ素を含有した炭素材料が存在していることにより、充放電に伴い、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粒子の表面及び表面層からタングステンが溶出されるのが抑制できたため、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の表面の触媒性を低下することができたと考えられる。

[0062] 加えて、電池Ａ１では、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物にタングステンが含有されていることにより、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の触媒性を低下させることができ、これに伴い、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の表面に接触するように存在する導電剤

（ホウ素が含有した炭素材料）の活性も低下させることができたと考えられる。

[0063] 即ち、電池Ａ１では、上記により、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の表面での非水電解液の分解反応、及び導電剤の表面での非水電解液の分解反応を抑制できたために、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物及び導電剤の両方の表面に過剰な被膜が形成されるのが抑制され、リチウムイオン透過性に優れた良質な被膜が形成されたと考えられる。この結果、サイクル後の直流抵抗上昇率が他の電池に比べて小さくなったと考えられる。

産業上の利用可能性

[0064] 本発明の一局面の非水電解質二次電池用正極は、例えば、電気自動車（ＥＶ）、ハイブリッド電気自動車（ＨＥＶ、ＰＨＥＶ）や電動工具のような駆動電源で、特に長寿命が必要とされる用途に適用することができる。さらに、携帯電話、ノートパソコン、スマートフォン、タブレット端末等の移動情報端末への展開も期待できる。

符号の説明

[0065] ２０ 三電極式試験セル

１１ 作用極（正極）

１２ 対極（負極）

１３ 参照極

１４ 非水電解液

請求の範囲

[請求項1] 周期律表の第６族に帰属される元素を含有したリチウム遷移金属酸化物と、導電剤としてホウ素を含有した炭素材料と、を含む非水電解質二次電池用正極。

[請求項2] 前記周期律表の第６族に帰属される元素がタングステンである、請求項１に記載の非水電解質二次電池用正極。

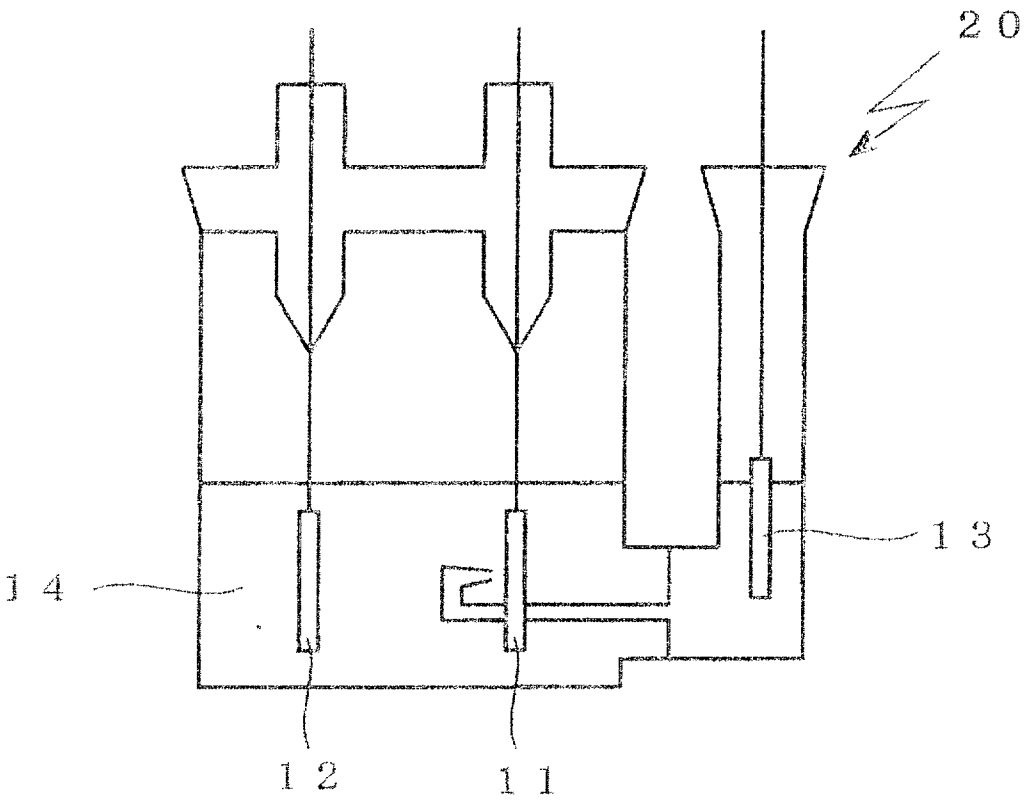
[請求項3] 前記周期律表の第６族に帰属される元素の含有量が、前記リチウム遷移金属酸化物中のリチウムを除く金属元素の総モル量に対して、０．０５モル％以上１０．０モル％以下である、請求項１又は２に記載の非水電解質二次電池用正極。

[請求項4] 前記ホウ素の含有量が、前記炭素材料に対して０．３質量％以上２．０質量％以下である、請求項１～３のいずれか１項に記載の非水電解質二次電池用正極。

[請求項5] 請求項１～４のいずれか１項に記載の非水電解質二次電池用正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極と、非水電解質と、を備える非水電解質二次電池。

WO 2015/129186 PCT/JP2015/000655

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/000655

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/131(2010.01)i, *H01M4/485*(2010.01)i, *H01M4/62*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M4/131, H01M4/485, H01M4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-045434 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 14 February 2003 (14.02.2003), paragraphs [0003], [0006], [0012] to [0020], [0042] (Family: none)	1,3-5 2
X	JP 2012-221799 A (Kaneka Corp.), 12 November 2012 (12.11.2012), paragraphs [0004], [0014], [0031] to [0032], [0046] to [0048], [0133] to [0137] (Family: none)	1,3-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 April 2015 (24.04.15)	12 May 2015 (12.05.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/000655

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-239434 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 28 November 2013 (28.11.2013), paragraphs [0019], [0027] to [0028], [0034], [0036] to [0039], [0094] & US 2013/0277604 A1 & EP 2654109 A1 & KR 10-2013-0117340 A & CN 103456916 A	2
A	JP 2002-033102 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 31 January 2002 (31.01.2002), paragraphs [0007], [0015] (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０００６５５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/131(2010.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/131, H01M4/485, H01M4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2003-045434 A (新神戸電機株式会社) 2003.02.14, [0003],[0006],[0012]-[0020],[0042] (ファミリーなし)	1,3-5 2
X	JP 2012-221799 A (株式会社カネカ) 2012.11.12, [0004],[0014],[0031]-[0032],[0046]-[0048],[0133]-[0137] (ファミリーなし)	1,3-5

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２４．０４．２０１５	１２．０５．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　４１４５
小森　重樹
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2013-239434 A (日亜化学工業株式会社) 2013.11.28, [0019],[0027]-[0028],[0034],[0036]-[0039],[0094] & US 2013/0277604 A1 & EP 2654109 A1 & KR 10-2013-0117340 A & CN 103456916 A	2
A	JP 2002-033102 A (旭硝子株式会社) 2002.01.31, [0007],[0015] (ファミリーなし)	1-5