

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-4773

(P2016-4773A)

(43) 公開日 平成28年1月12日(2016.1.12)

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
 HO 1 M 4/58 (2010.01) HO 1 M 4/58 5 H 0 5 0
 HO 1 M 4/36 (2006.01) HO 1 M 4/36 C

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2014-126756 (P2014-126756)
 (22) 出願日 平成26年6月20日 (2014.6.20)

申請有り

(71) 出願人 304021277
 国立大学法人 名古屋工業大学
 愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番
 (72) 発明者 園山 範之
 愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番 国立大学法人名古屋工業大学内
 Fターム(参考) 5H050 AA02 AA07 BA16 BA17 CA01
 CB12 DA09 EA23 FA18 GA11
 HA02

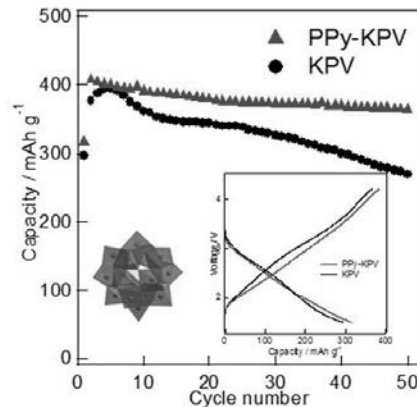
(54) 【発明の名称】 分子性クラスターイオン系正極材料およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】高エネルギー密度、かつ優れたサイクル特性を有する二次電池用正極材料を提供する。

【解決手段】化学式が $X_7YZ_{13}O_{38}$ (X:周期律表第1族の第2~4周期の元素、Y:周期律表第7族~第10族第4周期の元素、Z:周期律表第5族第4~6周期)、または $X_9YZ_{14}O_{42}$ (X:周期律表第1族の第2~4周期の元素、周期律表第6族~第16族第3~5周期の元素、Z:周期律表第5族第4~6周期) からなり、粒子径がナノメートルサイズのポリオキシメタレート粒子を含む正極材料であって、当該ポリオキシメタレート粒子の表面に導電性高分子がコーティングされた正極材料。

【選択図】図4



32 wt% KPV+64 wt% KB+4 wt%PTFE
 Current density: 167 mA g⁻¹

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二次電池用正極材料であって、化学式が $X_7 Y Z_{13} O_{38}$ (X: 周期律表第 1 族の第 2 ~ 第 4 周期の元素、Y: 周期律表第 7 族 ~ 第 10 族第 4 周期の元素、Z: 周期律表第 5 族第 4 ~ 第 6 周期)、または $X_9 Y Z_{14} O_{42}$ (X: 周期律表第 1 族の第 2 ~ 第 4 周期の元素、Y: 周期律表第 6 族 ~ 第 16 族第 3 ~ 第 5 周期の元素、Z: 周期律表第 5 族の第 4 ~ 第 6 周期) からなり、粒子径がナノメートルサイズのポリオキシメタレート粒子を含む正極材料であって、当該ポリオキシメタレート粒子の表面に導電性高分子がコーティングされた正極材料。

【請求項 2】

前記化学式において、X が K であり、Y が Mn、Ni、あるいは P のいずれかであり、Z が V、Mo、あるいは W のいずれかである、請求項 1 に記載の正極材料。

【請求項 3】

前記ポリオキシメタレートが再結晶化したポリオキシメタレートである請求項 1 または 2 に記載の正極材料。

【請求項 4】

前記高分子がポリピロール、ポリアセチレン、ポリフェニレンビニレン、ポリチオフェン、ポリアニン、ポリフェニレンサルファイドのいずれかである、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の正極材料。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の正極材料の製造方法であって、ナノメートルサイズのポリオキシメタレート粒子を含む正極材料を有機溶媒に分散させ、さらに、酸化剤として塩化第二鉄を加え、この溶液中にポリマー単量体を加え、ポリオキシメタレートナノ粒子上に導電性高分子を重合させてコーティングを行う、正極材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池等に利用され得る正極材料に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラ等のポータブル機器用電源として二次電池が広く使用されている。なかでも、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、あるいはマンガン酸リチウム等のリチウム遷移金属酸化物を正極材料、黒鉛等の炭素材料を負極材料、そしてリチウム化合物を液体有機化合物に溶解した電解質を用いたリチウム二次電池が急速に普及している。

【0003】

前記リチウムイオン二次電池は、充電時には正極活物質であるリチウム遷移金属酸化物中のリチウムがリチウムイオンとなり負極の炭素層間に入り込み、放電時にはリチウムイオンが炭素層間から離脱して正極に移動して元のリチウム遷移金属酸化物になることにより充放電反応が進行する。このリチウムイオン二次電池は高出力電圧、高エネルギー密度、さらにはメモリー効果がない等、従来のニッケルカドミウム等の二次電池が有していない優れた特徴を有している。

【0004】

特許文献 1 ~ 3 には、コバルトあるいはニッケル等の遷移金属を含むリチウム金属酸化物を含む正極材料が開示されているが、これら正極材料を用いたリチウムイオン二次電池は、充放電を繰り返すことが可能な回数、すなわち、サイクル寿命については十分なものではなかった。

【0005】

一方、本発明者らは、第 5 族ないし第 6 族の遷移金属 M (M: V, Mo, Nb 等) を含む

10

20

30

40

50

ポリオキシメタレート (POM) を用いた正極材料の特性を報告してきた (特許文献 4、非特許文献 1 ~ 3 参照)。POM は再結晶により容易にナノメートルサイズにでき、容量を 200 ~ 400 mAh/g に改善することができたが、全体的に出力が低く、サイクル特性が大きく低下する傾向が見られた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2006 - 172753 号公報

【特許文献 2】特開 2007 - 335331 号公報

【特許文献 3】特開 2011 - 028999 号公報

【特許文献 4】特開 2014 - 060108 号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献 1】N. Sonoyama, Y. Sugauma, T. Kume and Z. Quan, "Lithium intercalation reaction into the Keggin type polyoxomolybdates" Journal of Power Sources, 196, 6822 (2011).

【非特許文献 2】S. Uematsu, Z. Quan, Y. Sugauma, N. Sonoyama "Reversible lithium charge-discharge property of bi-capped Keggin-type polyoxovanadates" Journal of Power Sources, 217, 13 (2012)

【非特許文献 3】E. Ni et al, Journal of Nanoparticle Research, 15; 1732(2013)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の課題は、ポリオキシメタレート (POM) を用いた正極材料からなる二次電池のサイクル特性と出力特性を改善することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、低出力は POM の低電子導電性に起因し、サイクル特性の劣化は POM からなる分子性クラスター - イオンの高表面反応性、すなわち POM 表面で起こる副反応に起因すると推定し、POM を導電性高分子で被覆することを創案した。すなわち、本発明によれば以下の正極材料およびその製造が提供される。

【0010】

[1] 二次電池用正極材料であって、化学式が $X_7 Y Z_{13} O_{38}$ (X: 周期律表第 1 族の第 2 ~ 第 4 周期の元素、Y: 周期律表第 7 族 ~ 第 10 族の第 4 周期の元素、Z: 周期律表第 5 族の第 4 ~ 第 6 周期)、または $X_9 Y Z_{14} O_{42}$ (X: 周期律表第 1 族の第 2 ~ 第 4 周期の元素、Y: 周期律表第 6 族 ~ 第 16 族第 3 ~ 第 5 周期の元素、Z: 周期律表第 5 族の第 4 ~ 第 6 周期) からなり、粒子径がナノメートルサイズのポリオキシメタレート粒子を含む正極材料であって、当該ポリオキシメタレート粒子の表面に導電性高分子がコーティングされた正極材料。

【0011】

[2] 前記化学式において、X が K であり、Y が Mn、Ni、あるいは P のいずれかであり、Z が V、Mo、あるいは W のいずれかである、前記 [1] に記載の正極材料。

【0012】

[3] 前記ポリオキシメタレートが再結晶によりナノメートルサイズ化した化したポリオキシメタレートである前記 [1] または [2] に記載の正極材料。

【0013】

[4] 前記高分子がポリピロール、ポリアセチレン、ポリフェニレンビニレン、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフェニレンサルファイドのいずれかである、前記 [1] ~ [3] のいずれかに記載の正極材料。

【0014】

10

20

30

40

50

【5】前記【1】の正極材料の製造方法であって、ナノメートルサイズのポリオキシメタレート粒子を含む正極材料を有機溶媒に分散させ、さらに、酸化剤を加え、この溶液中にポリマー単量体を加え、ポリオキシメタレートナノ粒子上に導電性高分子を重合させてコーティングを行う、正極材料の製造方法。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】粒径がマイクロメートルサイズとナノメートルサイズのKMVからなる正極材料の充放電特性を示す図である。

【図2】粒径がマイクロメートルサイズとナノメートルサイズのKMVからなる正極材料のサイクル特性を示す図である。

【図3】KPV上にポリマーをコートした状態を示す図である。

【図4】KPVを用いてポリマーコートの有無による充放電特性、および放電容量のサイクル特性を示す図である。

【図5】KMVを用いてポリマーコートの有無による充放電特性、および放電容量のサイクル特性を示す図である。

【図6】KPVに対してポリマーコートの有無による、出力に対する容量変化の関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、図面を参照しつつ本発明の実施の形態について説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、発明の範囲を逸脱しない限りにおいて、変更、修正、改良を加え得るものである。

【0017】

代表的なポリオキシメタレートとしては、Keggin型ポリオキシメタレートが従来から知られているが、クラスタイオンユニットの構造安定性が低く、例えばKeggin型ポリオキシモリブデイトである $K_3PMo_{12}O_{40}$ を正極材料とするリチウム二次電池正極特性では急速に容量劣化を生じる。

【0018】

本発明のポリオキシメタレートは分子性クラスタイオンである。そして本発明のポリオキシメタレートは溶液中で分子単体として安定に存在するため、分子単位でリチウム等が脱挿入する機能を有すると考えられ、二次電池電極材料として期待される。また、分子性を利用して再結晶により容易にナノメートルサイズの粒子を作製することが出来、このナノメートル粒子化により出力・サイクル特性を大幅に改善することが期待される。

【0019】

本発明で用いたポリオキシメタレートはクラスタイオンユニット構造がKeggin型よりも密な構造を有するイソポリオキシバナデートに近く、共有結合性が高く、構造安定性が高い。本発明のポリオキシメタレートの化学式は $X_7YV_{13}O_{38}$ で表され、Xとして周期律表第1族の第2～第4周期の元素、例えばカリウム(K)が好ましく、Yとして周期律表第7族～第10族の第4周期の元素、例えばマンガン(Mn)が好ましく、Zとして周期律表第5族の第4～第6周期の元素、例えばバナジウム(V)またはモリブデン(Mo)、あるいはタングステン(W)であることが好ましい。さらに、本発明のポリオキシメタレートの化学式は $X_9YZ_{14}O_{42}$ において、Xとして周期律表第1族の第2～第4周期の元素、Yとして周期律表第6族～第16族の第3～第5周期の元素、例えばリン(P)が好ましく、Zとして周期律表第5族の第4～第6周期の元素であることが好ましい。

【0020】

ポリオキシメタレートは高い放電容量と高いレート特性を得るために、その平均粒子径が、50～500nmであることが好ましく、また粒子径分布の標準偏差が平均粒子径の10%以下であることが好ましい。また、このナノメートルサイズの粒子は再結晶法により容易に得られる。

10

20

30

40

50

【0021】

本発明においては、ポリオキシメタレートの粒子の表面に導電性高分子（ポリマー）をコートすることが好ましく、導電性高分子としてポリピロール、ポリアセチレン、ポリフェニレンビニレン、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフェニレンサルファイド等のいずれかであることが好ましく、当該高分子の厚みは、ポリオキシメタレート表面での副反応を抑制し、一方、 Li の出入しやすいように5～20nmであることが好ましい。

【実施例】

【0022】

($K_7M_nV_{13}O_{38}$ (KMV)の合成)

本発明のKMVの粉末合成は以下の様に行った。熱湯中に KVO_3 、1Mの硝酸、硫酸マンガ(II)ペルオキシ二硫酸カリウムを加え80℃において反応させた。5-7時間後得られた溶液をろ過し、酢酸カリウムを加える。一昼夜後ろ過した。得られた結晶を0.5Mの酢酸カリウム、0.5Mの酢酸で洗った後、0.5Mの酢酸カリウム、0.5Mの酢酸から再結晶した。次に再結晶法によるナノメートル化は以下の様に行った。得られた結晶を水溶液中に溶解させた後、水-アセトンの混合溶液を加えて再結晶させることにより、粒径50～200nmの結晶を得た。一方、再結晶化させない結晶の粒径は3～10μmであった。

10

【0023】

次にポリマーコートしたKMVの粉末試料を導電材料であるアセチレングラック(AB)またはケッチェンブラック(KB)と重量比1:2の割合で混合して得られた外径10mm、厚み1mmの正極材料を用い、負極に外径8mm、厚み0.5mmの金属リチウムから成る負極材料、電解液として1M $LiPF_6$ を含むエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)との混合溶媒(EC:DEC=3:7体積比)を用いてコイン型(CR2032)電池を作成し、充放電測定を行った。17mA g^{-1} の定電流にて充電あるいは放電させた。粒径が3～10μmと50～200nmの2種類のKMVにて充放電測定およびサイクル特性を評価した。その評価結果を図1および図2に示す。図1に示すように、粒径をナノメートル化することにより容量は200mAh/gから320mAh/gに増加したが、充電時の不可逆容量がナノメートル化により増加した。図2に示すように、ナノメートルサイズの試料はマイクロメートルサイズのものより、容量低下が大きく、低いサイクル安定性を示した。交流インピーダンス解析より、試料表面に被膜が連続的に成長していることが示唆され、またTEM測定により被膜の生成が確認された。すなわち、KMV表面で副反応が生じていることが示唆された。

20

30

【0024】

($K_9PV_{14}O_{42}$ (KPV)の合成)

KPVの粉末合成は以下のように行った。4.575gのメタバナジン酸ナトリウム(純度98.0%)と1.33gの燐酸水素二ナトリウム(純度99.0%)を30mlの熱水に溶解させた後、溶液を50℃に保つ。その溶液に97%濃硫酸(キシダ化学、特級)を加え、pHを2.7に調整し、塩化カリウム(純度99.0%)を加えることで沈殿物を得た。得られた沈殿物を吸引ろ過し、蒸留水とアセトンで3回ずつ洗浄することで試料を得た。次に再結晶法によるナノメートル化は以下の様に行った。得られた結晶を水溶液中に溶解させた後、水-アセトンの混合溶液を加えて再結晶させることにより、粒径50～200nmの結晶を得た。一方、再結晶化させない結晶の粒径は3～10μmであった。

40

【0025】

次に、ナノメートルサイズのKPVの表面にポリマーを以下のように形成した。KPV等のポリオキシメタレートをエタノール、アセトン等の有機溶媒に分散させ、酸化剤として塩化第二鉄を加える。この溶液中にポリマー単量体を加え、ポリオキシメタレートナノ粒子上に導電性高分子を重合させてコーティングを行う。ポリマー単量体として、例えば、ピロール、アセチレン、フェニレンビニレン、チオフェン、アニリン、フェニレンサルファイドを用いるが、本実施例ではピロールを用いた。

【0026】

ポリマーコートしたKPV表面の状態を図3に示す。KPVを用いてポリマーコート有無

50

による充放電測定およびサイクル特性を評価した。その結果を図4に示す。ポリマーコートのないKPVは約400 mAh/g程度の容量を示すが、サイクルと共にその容量は劣化し、50サイクル後には約300mAh/g程度となり、容量維持率は72%程度であった。このKPVに5~10nmの厚さの導電性高分子コーティングを施し、導電助剤と混合した複合材料(PPy-KPV)の最大容量は400mAh/g以上であり、50サイクル後も390mAh/gの容量を維持し、93%の容量維持率を示した。このように、ポリマーコーティングをしたナノメートルサイズのポリオキシメタレータのサイクル安定性を大きく改善できることが明らかとなった。一方、ナノメートルサイズのKMVの表面にもポリマーを形成し、ポリマーコート有無による充放電測定およびサイクル特性を評価した。その結果を図5に示す。KMVについても、ポリマーコーティングにより高い容量維持率を確認した。

10

【0027】

本発明により、POM正極の出力特性も改善することが可能である。電子導電性に劣るPOM正極は出力を上げると容量が大きく低下する傾向が見られた。例として、図6にKPVとポリマーコートしたKPVの出力に対する容量変化を示す。コート前は、出力の上昇と共に容量は減少し、 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ では80 mAh/g程度まで容量の減少が見られたが、導電性ポリマーでコートしたKPVでは、 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ までほとんど低下が見られず、 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ においても300 mAh/g程度の容量を維持し、高速での充放電が可能となった。

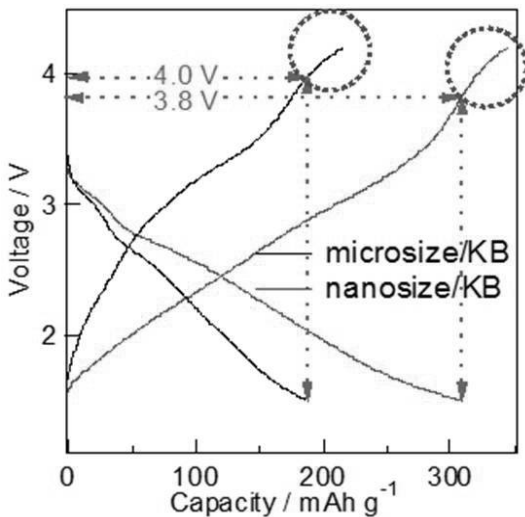
【産業上の利用可能性】

【0028】

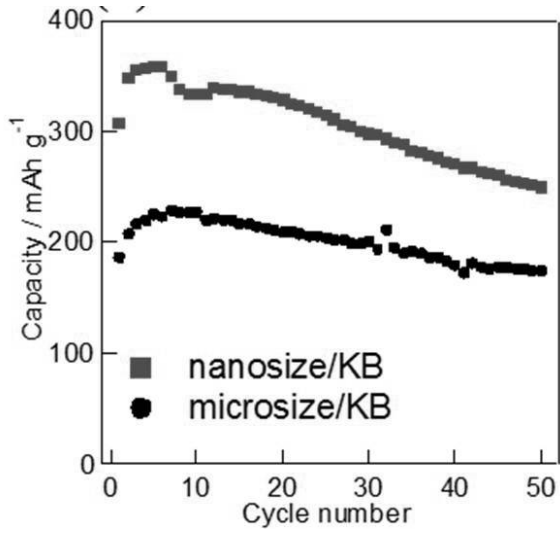
本発明のポリオキシメタレータは二次電池正極材料に利用することができる。

20

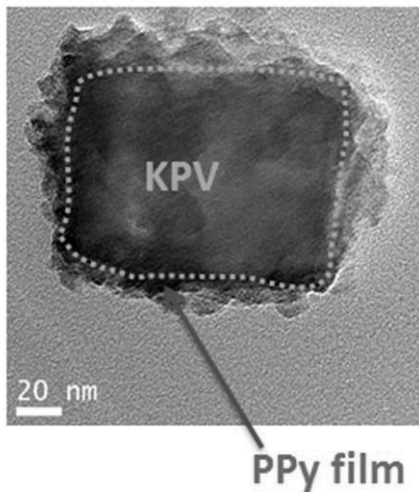
【図1】



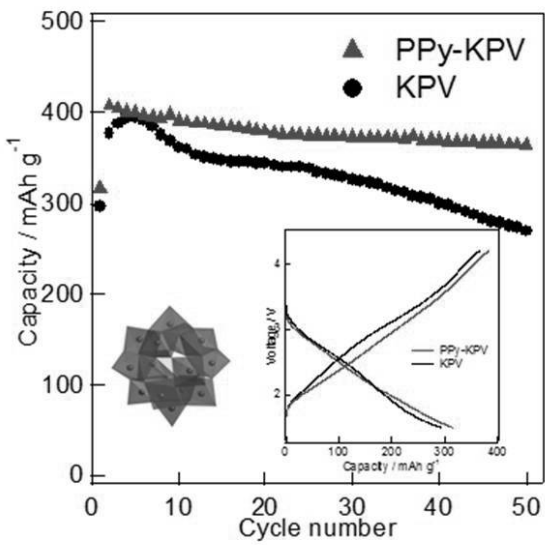
【 図 2 】



【 図 3 】



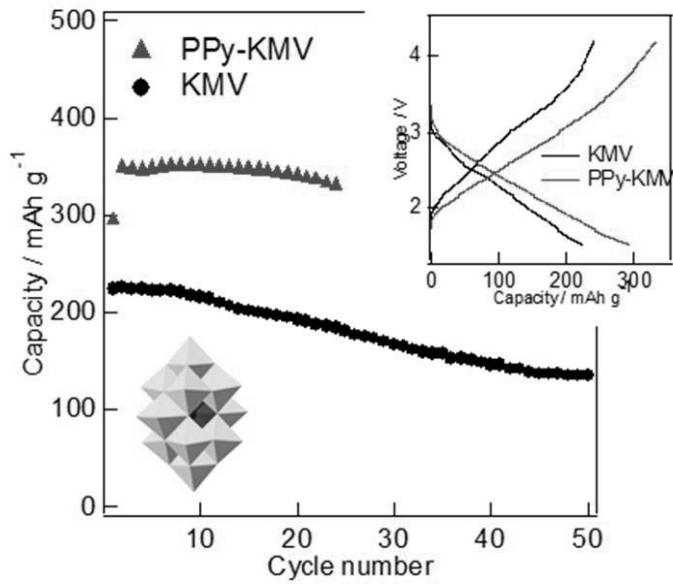
【 図 4 】



32 wt% KPV+64 wt% KB+4 wt%PTFE

Current density: 167 mA g⁻¹

【 図 5 】



48 wt% KMV+48 wt% KB+4 wt%PTFE
Current density: 167 mA g^{-1}

【 図 6 】

