

(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
2017年7月27日(27.07.2017)

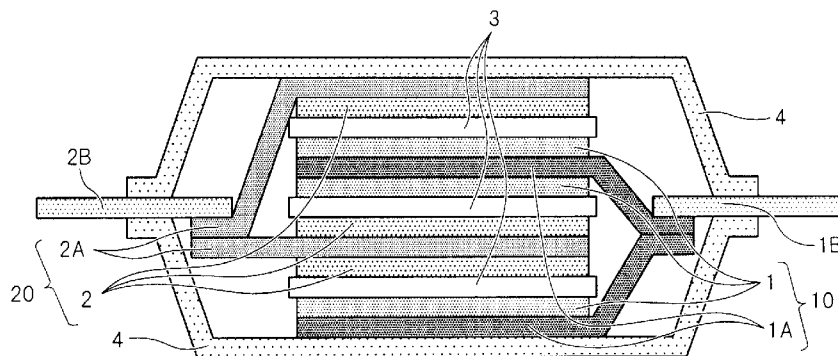


(10) 国際公開番号
WO 2017/126276 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/58* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01) *H01M 10/0567* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/058* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/087806
- (22) 国際出願日: 2016年12月19日(19.12.2016)
- (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 2016-007743 2016年1月19日(19.01.2016) JP
- (71) 出願人: 日本電気株式会社(NEC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号
Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 前田 勝美(MAEDA, Katsumi); 〒1088001
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式
会社内 Tokyo (JP). 服部 貞則(HATTORI, Sadanori);
〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本
電気株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.);
〒1080014 東京都港区芝5丁目26番24号
田町スクエア3階 Tokyo (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,
IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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 ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY CELL, POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY CELL, LITHIUM SECONDARY CELL, AND METHODS FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用正極活物質、リチウム二次電池用正極、リチウム二次電池及びこれらの製造方法



(57) Abstract: Provided are: a positive electrode active material capable of inhibiting generation of gas accompanied by charging/discharging; a positive electrode and lithium secondary cell using the positive electrode active material; and methods for manufacturing the positive electrode active material, the positive electrode, and the lithium secondary cell. The positive electrode active material includes a coating positive electrode active material having a coating which contains at least one selected from among specific phosphonic esters and specific phosphite triesters.

(57) 要約: 充放電に伴うガスの発生を抑制することができ、充放電に伴うガスの発生を抑制することができる正極活物質、これを用いた正極及びリチウム二次電池、その製造方法を提供することにある。正極活物質が、特定のホスホン酸エステル及び特定の亜リン酸トリエステルから選ばれる少なくとも1種を含む被覆を有する被覆正極活物質を含む。

WO 2017/126276 A1

明 細 書

発明の名称：

リチウム二次電池用正極活物質、リチウム二次電池用正極、リチウム二次電池及びこれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、充放電に伴うガスの発生を抑制し、電池の容量の低下を抑制したリチウム二次電池用正極活物質、これを用いたリチウム二次電池用正極、これを用いたリチウム二次電池及びこれらの製造方法に関する。

背景技術

[0002] リチウム二次電池は、エネルギー密度が高い、自己放電が小さい、長期信頼性に優れる等の利点により、ノート型パソコンや携帯電話等の小型電子機器などの電池として実用化されている。また、近年では、電気自動車や家庭用蓄電池、電力貯蔵用へのリチウム二次電池の適用が進んでいる。

[0003] 一般的なりチウム二次電池は、それぞれ活物質を含む活物質層が集電体上に形成された正極と負極がセパレーターを介して対峙して積層され、必要に応じて複数積層された積層体とされ、これらが非水性の電解液に漬浸されて構成されている。正極活物質として、高エネルギー密度のリチウム二次電池を実現するために、 $\text{Li}_{1.19}\text{Mn}_{0.52}\text{Fe}_{0.22}\text{O}_{1.98}$ で表される層状岩塩構造を有するリチウム金属複合酸化物（特許文献1）や、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ で表されるリチウム金属複合酸化物（特許文献2）が開示されている。

[0004] このようなリチウム二次電池において、充放電に伴い、負極表面では電解液溶媒の還元分解が生じ、正極表面では電解液溶媒の酸化分解が生じ、その分解生成物が電極表面に堆積して抵抗を増大させたり、場合によっては、溶媒の分解により発生したガスによって電池が膨れたりすることがある。その結果、電池の保存特性の低下や、リチウム二次電池のサイクル特性の低下が起こり、電池特性が低下する問題があった。

[0005] このような問題を回避するために、電解液中に、ビニレンカーボネートや

フルオロエチレンカーボネート、マレイン酸無水物等の保護被膜生成機能を有する化合物を添加し、初期充電時にこれらの化合物を意図的に分解させ、その分解物が電極表面に保護被膜SEI (Solid Electrolyte Interface) を形成し、溶媒の分解を抑制することが知られている（非特許文献1）。

[0006] しかしながら、これらの添加剤は負極表面にSEIを形成するものの、正極における溶媒の酸化分解によるガス発生の抑制に対して十分な効果が得られていない。

[0007] 特に、上記のような4.5V以上の電位を有する正極活物質を使用した高電位のリチウム二次電池は従来の一般的なりチウム二次電池の電圧3.5～4.2Vに比べ、正極において溶媒の酸化分解によるガス発生が起りやすくなる。

[0008] 正極活物質表面に保護被膜を形成させ、正極からのガスの発生を抑制する方法として、正極活物質にシランカップリング剤およびエポキシ樹脂を被覆する方法（特許文献3）や、ホウ酸化合物を被着させる方法（特許文献4）が開示されている。しかしながら、これらの正極の保護被膜では4.5V以上の高電位正極を用いたリチウム二次電池においては、充放電に伴う正極での電解液の分解を抑制できず、ガス発生を十分に抑制することができないという問題点があった。

[0009] その他、リチウム複合酸化物を含む正極活物質に亜リン酸を混合して調製した正極合剤スラリーを用いて正極活物質層を形成することにより、正極活物質層中のバインダーや導電助剤の分布を変えて、正極活物質の体積密度を特定の範囲とし、巻回時や巻回後のプレス時の破損を抑制することができる正極が開示され（特許文献5）、電解液に亜リン酸トリメチルや亜リン酸ジメチルを含有させることにより、電解液の難燃性を向上させ、過充電されて負極にデンドライトが形成されたり、正極と負極が短絡したとき、大きな電流が流れるのを抑制できるリチウム二次電池が開示されている（特許文献6）。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開 2013-254605 号公報
 特許文献2：国際公開第 2012/141301 号
 特許文献3：特開 2014-22276 号公報
 特許文献4：特開 2010-40382 号公報
 特許文献5：特開 2012-160463 号公報
 特許文献6：特開 2015-022952 号公報

非特許文献

- [0011] 非特許文献1：Journal. Power Sources、第162号、第2巻、p. 1379-1394 (2006)

発明の概要

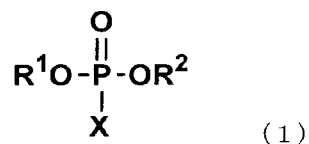
発明が解決しようとする課題

- [0012] 本発明の課題は、リチウム二次電池において充放電に伴うガスの発生を抑制することができ、特にリチウム二次電池の使用電圧が高い場合であっても充放電に伴うガスの発生を抑制することができる正極活物質、これを用いた正極、及びリチウム二次電池、その製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0013] 本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、正極活物質が、式(1)

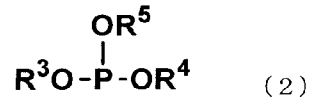
[0014] [化1]



- [0015] (式(1)中、R¹及びR²は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、Xは水素原子又はアルキル基を示す。)で表されるホスホン酸エステル、及び式(2

)

[0016] [化2]



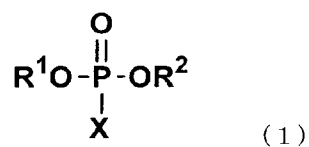
[0017] (式(2)中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。)で表される亜リン酸トリエステルから選ばれる少なくとも1種を含む被覆を有する被覆正極活物質を含むことを特徴とする。

[0018] また、本発明のリチウム二次電池は、上記リチウム二次電池用正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質を含む負極と、これらを含浸する電解液とを有することを特徴とする。

[0019] また、本発明のリチウム二次電池用正極は、正極集電体上に、上記リチウム二次電池用正極活物質を含む正極活物質層を有することを特徴とし、本発明のリチウム二次電池は、上記リチウム二次電池用正極と、負極活物質を含む負極と、これらの電極を含浸する電解液と、これらを収納する外装体とを含むことを特徴とする。

[0020] また、本発明のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法は、正極活物質を、式(1)

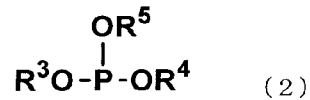
[0021] [化3]



[0022] (式(1)中、 R^1 及び R^2 は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、 X は水素原子又はアルキル基を示す。)で表されるホスホン酸エステル、及び式(2)

[0023]

[化4]

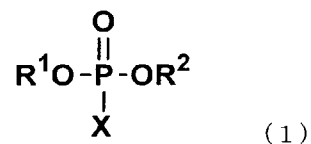


[0024] (式(2)中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。)で表される亜リン酸トリエステルから選ばれる少なくとも1種を含む被覆形成用液に浸漬して、前記正極活物質の少なくとも一部に被覆を形成して被覆正極活物質を形成することを特徴とする。

[0025] また、本発明のリチウム二次電池用正極の製造方法は、上記リチウム二次電池用正極活物質の製造方法により得られたリチウム二次電池用正極活物質と、正極結着剤とを含む正極活物質層形成用液を調製し、該正極活物質層形成用液を用いて、正極集電体上に正極活物質層を形成することを特徴とする。

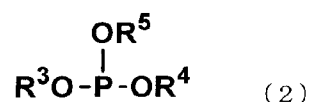
[0026] また、本発明のリチウム二次電池用正極の製造方法は、正極活物質と、正極結着剤と、式(1)

[0027] [化5]



[0028] (式(1)中、 R^1 及び R^2 は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、 X は水素原子又はアルキル基を示す。)で表されるホスホン酸エステル、及び式(2)

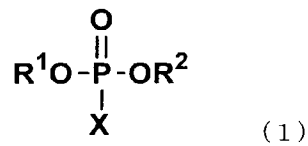
[0029] [化6]



[0030] (式(2)中、 $R^3 \sim R^5$ は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。)で表される亜リン酸トリエステルから選ばれる少なくとも1種とを含む正極活物質層形成用液を調製し、該正極活物質層形成用液を用いて、正極集電体上に正極活物質層を形成することを特徴とする。

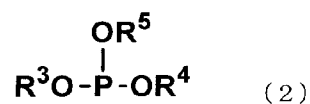
[0031] また、本発明のリチウム二次電池の製造方法は、正極活物質と正極結着剤とを含む正極活物質層を正極集電体上に形成し、前記正極活物質層を、式(1)

[0032] [化7]



[0033] (式(1)中、 R^1 及び R^2 は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、Xは水素原子又はアルキル基を示す。)で表されるホスホン酸エステル、及び式(2)

[0034] [化8]

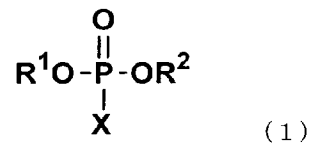


[0035] (式(2)中、 $R^3 \sim R^5$ は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。)で表される亜リン酸トリエステルから選ばれる少なくとも1種を含む被覆形成用液に浸漬し、又は該被覆形成用液を塗布して、前記正極活物質の少なくとも一部に被覆を形成し被覆正極活物質を形成することを特徴とする。

[0036] また、本発明のリチウム二次電池の製造方法は、外装体に、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、セパレーターと、式(1)

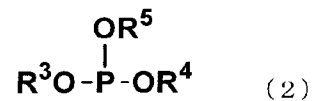
[0037]

[化9]



[0038] (式(1)中、 R^1 及び R^2 は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、 X は水素原子又はアルキル基を示す。)で表されるホスホン酸エステル、及び式(2)

[0039] [化10]



[0040] (式(2)中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。)で表される亜リン酸トリエステルから選ばれる少なくとも1種を0.05wt%から10wt%含有する電解液とを充填し、前記外装体を封止して封止体を形成した後、活性化処理前に、該封止体を室温～80℃に放置して前記正極活物質の表面の少なくとも一部に式(1)で表されるホスホン酸エステル又は式(2)で表される亜リン酸トリエステル由来の被覆を形成することを特徴とする。

発明の効果

[0041] 本発明のリチウム二次電池用正極活物質やこれを用いたリチウム二次電池用正極、リチウム二次電池は、特定のホスホン酸エステルや特定の亜リン酸トリエステルの被覆を有する被覆正極活物質を含むため、リチウム電池の使用電圧を高電位に設定した場合であっても、正極での溶媒の酸化分解を抑制でき、ガス発生を抑制することができる。

図面の簡単な説明

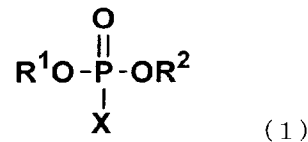
[0042] [図1]本発明のリチウム二次電池の一例の構成を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0043] [リチウム二次電池用正極活物質]

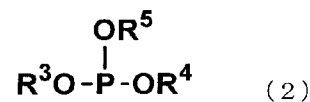
本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、正極活物質が、式（１）

[0044] [化11]



[0045] （式（１）中、 R^1 及び R^2 は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数１～１８のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、 X は水素原子又はアルキル基を示す。）で表されるホスホン酸エステル、及び式（２）

[0046] [化12]



[0047] （式（２）中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数１～１８のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。）で表される亜リン酸トリエステルから選ばれる少なくとも１種を含む被覆を有する被覆正極活物質を含むものであればよい。

[0048] 上記正極活物質としては、特に限定されるものではないが、作動電圧が４．２Ｖ以上のものが好ましく、具体的には、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 等の $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ （ $0 < x < 2$ ）、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 等のリチウム遷移金属酸化物や、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ （ $0.01 < x < 1$ ）、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ （ $x + y + z = 1$ ）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等のリチウムと２種以上の遷移金属の酸化物であるリチウム遷移金属複合酸化物、 LiFePO_4 等のオリビン構造を有するリン酸化合物を好適なものとして挙げる事ができ

る。これらは1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0049] これらのうち、使用電圧が4.5V以上のリチウム二次電池で利用できる正極活物質としては、コバルト、マンガン、ニッケル等の複数種の遷移金属とリチウムからなるリチウム遷移金属複合酸化物を挙げることができ、特に、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等のスピネル構造を有するものは4.8V以上の作業電圧を有し、好適に用いることができる。

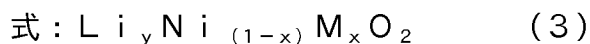
[0050] また、これらのリチウム遷移金属複合酸化物において化学量論組成よりもLiを過剰にしたリチウム過剰遷移金属複合酸化物も4.5V以上の高電位リチウム二次電池において使用することができる。リチウム過剰遷移金属複合酸化物としては、 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < a \leq 0.5$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$)、 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$ ($0 < a \leq 0.5$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, Mは、CoまたはFe)、 $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_\beta\text{Co}_\gamma\text{Al}_\delta\text{O}_2$ ($1 \leq \alpha \leq 1.2$, $\beta + \gamma + \delta = 1$, $\beta \geq 0.7$, $\gamma \leq 0.2$)等が挙げられる。

[0051] 更に、サイクル特性や安全性の向上、また高い充電電位での使用を可能にするため、リチウム遷移金属複合酸化物の一部を他の元素で置換したのも高電位リチウム二次電池で使用することができる。例えば、コバルト、マンガン、ニッケルの一部をSn、Mg、Fe、Ti、Al、Zr、Cr、V、Ga、Ge、Zn、Sm、Cu、Bi、Mo、La等の少なくとも1種以上の元素で置換したり、酸素の一部をSやFで置換したり、またはこれらの元素を含有する酸化物、例えば、SnO、MgO、TiO₂、Al₂O₃、ZrO、V₂O₅、Ga₂O₃、GeO₂、Sm₂O₃、ZnO、MoO₃、La₂O₃等で正極表面を被覆することもできる。

[0052] これらのリチウム遷移金属複合酸化物としては、具体的には、例えば、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM433と略記)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523と略記)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM532と略記)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.19}\text{Mn}_{0.52}\text{Fe}_{0.22}\text{O}_{1.98}$ 、 $\text{Li}_{1.21}\text{Mn}_{0.46}\text{Fe}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.21}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{N}$

$\text{Li}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.26}\text{Mn}_{0.37}\text{Ni}_{0.22}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.37}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.13}\text{O}_{4.0}$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.07}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.07}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.48}\text{Al}_{0.02}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.45}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.05}$ 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.25}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.23}\text{Fe}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.46}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.26}\text{Fe}_{0.11}\text{Ni}_{0.11}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Fe}_{0.20}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.29}\text{Fe}_{0.07}\text{Ni}_{0.14}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.26}\text{Fe}_{0.22}\text{Mn}_{0.37}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.29}\text{Fe}_{0.07}\text{Ni}_{0.07}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{Li}_{1.30}\text{Fe}_{0.04}\text{Ni}_{0.07}\text{Mn}_{0.61}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.23}\text{Fe}_{0.03}\text{Ni}_{0.03}\text{Mn}_{0.58}\text{O}_2$ 等を挙げることができる。

[0053] これらは1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。具体的には、NCM532またはNCM523とNCM433とを9:1～1:9の範囲、例えば、2:1で混合して使用することもできる。さらに、式(3)において、 x が0.4以下のNiの含有量が高い化合物と、Niの含有量が0.5を超えない化合物、例えば x が0.5以上のNCM433とを混合することで、高容量で熱安定性の高い電池を構成することもできる。



(但し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 < y \leq 1.2$ 、MはCo、Al、Mn、Fe、Ti及びBからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を示す。)

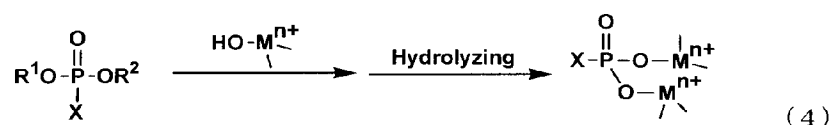
[被覆正極活物質]

被覆正極活物質は、上記正極活物質の少なくとも一部に、式(1)で表されるホスホン酸エステル及び式(2)で表される亜リン酸トリエステル(これらを亜リン酸エステルともいう。)から選ばれる少なくとも1種を含む被覆を有するものである。

[0054] 上記ホスホン酸エステル又は亜リン酸トリエステルが正極活物質に被覆される際の化学反応等の詳細は不明であるが、例えば、ホスホン酸エステルでは、正極活物質表面において、式(4)(式中の M^{n+} は金属イオンを表す。)に示すように、ホスホン酸エステルが正極活物質表面に存在するヒドロキシル基と反応することで、正極活物質表面に被覆されることが考えられる。

[0055]

[化13]



[0056] しかしながら、ホスホン酸エステル又は亜リン酸トリエステルは、正極活物質と化学結合を形成していなくても、物理的に正極活物質に付着していてもよい。

[0057] ホスホン酸エステル又は亜リン酸エステルによって正極活物質表面を被覆すると、充放電に伴う正極活物質の表面における電解液の化学反応や分解が抑制されるため、正極からのガス発生が抑制され、リチウム二次電池が長期に亘って安定性を有し、寿命を延長させる効果が得られる。その結果、容量が大きく、エネルギー密度が高く、充放電サイクルの安定性に優れたリチウムイオン二次電池が得られる。

[0058] 式(1)で表されるホスホン酸エステル、式(2)で表される亜リン酸トリエステルにおいて、式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基である。また、Xは水素原子又はアルキル基である。

[0059] $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ が示す無置換の炭素数1～18のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、n-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、又はオクタデシル基等が挙げられる。アルキル基は、一つ以上の水素原子が置換されていてもよく、置換基としては、フッ素原子、炭素数1～5のアルコキシ基、又はアリール基を挙げることができる。これらは独立してアルキル基の置換基となり得る。置換基を有するアルキル基としては、具体的には、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、又はベンジル基等を挙げることができる。

[0060] また、無置換のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げら

れる。アリール基の置換基としては、上記アルキル基における置換基と同様の置換基を挙げることができ、置換基を有するアリール基としては、トリル基、ノニルフェニル基、4-フルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基等を挙げることができる。

[0061] $R^1 \sim R^5$ の好ましい例としては、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、トリデシル基、ベンジル基、フェニル基、トリル基、又はノニルフェニル基等を挙げることができる。

[0062] Xが示すアルキル基としては、炭素数1から8であることが好ましく、フッ素原子等の置換基を有していてもよい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、*n*-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基等が好ましい。

[0063] 上記ホスホン酸エステル及び亜リン酸トリエステルの具体例を表1-1～1-3に挙げる。

[0064]

[表1-1]

【表 1 - 1】

名称	構造式
ホスホン酸ジメチル	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{P}}}-(\text{OCH}_3)_2$
ホスホン酸ジエチル	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{P}}}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
ホスホン酸ジイソプロピル	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{P}}}-(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_2$
ホスホン酸ジブチル	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{P}}}-(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$
ホスホン酸ジイソブチル	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{P}}}-(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$
ホスホン酸ジ(2-エチルヘキシル)	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{P}}}-(\text{OCH}_2\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{\text{ }}{\text{CH}}}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_2$
ホスホン酸ジドデシル	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{P}}}-(\text{O}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3)_2$
ホスホン酸ジオクタデシル	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{P}}}-(\text{O}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3)_2$
ホスホン酸ジフェニル	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{P}}}-(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$
ホスホン酸ジベンジル	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{P}}}-(\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)_2$
エチルホスホン酸ジエチル	$\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{P}}}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
メチルホスホン酸ジエチル	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{P}}}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

[0065] [表1-2]

【表 1 - 2】

亜リン酸トリメチル	$P\left(\text{OCH}_3\right)_3$
亜リン酸トリエチル	$P\left(\text{OC}_2\text{H}_5\right)_3$
亜リン酸トリイソプロピル	$P\left(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\right)_3$
亜リン酸トリブチル	$P\left(\text{OC}_4\text{H}_9\right)_3$
亜リン酸トリヘキシル	$P\left(\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3\right)_3$
亜リン酸トリス (2-エチルヘキシル)	$P\left(\text{OCH}_2\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3\right)_3$
亜リン酸トリオクチル	$P\left(\text{O}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3\right)_3$
亜リン酸トリデシル	$P\left(\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3\right)_3$
亜リン酸トリドデシル	$P\left(\text{O}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3\right)_3$
亜リン酸トリス (トリデシル)	$P\left(\text{O}(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3\right)_3$
亜リン酸トリオクタデシル	$P\left(\text{O}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3\right)_3$
亜リン酸トリフェニル	$P\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5\right)_3$
亜リン酸トリトリル	$P\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\right)_3$
亜リン酸トリス (ノニルフェニル)	$P\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_9\text{H}_{19}\right)_3$

[0066]

[表1-3]

【表 1 - 3】

亜リン酸ジフェニル (2-エチルヘキシル)	$\left(\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \right)_2\text{P}-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
亜リン酸ジフェニルモノデシル	$\left(\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \right)_2\text{P}-\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$
亜リン酸ジフェニルモノ (トリデシル)	$\left(\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \right)_2\text{P}-\text{O}(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$

[0067] このようなホスホン酸エステル及び亜リン酸トリエステルを用いて形成される被覆正極活物質において、ホスホン酸エステル及び亜リン酸トリエステルAは、正極活物質Bに対して質量比 (A/B) 0.0005~0.5であることが好ましく、より好ましくは0.001~0.3である。

[0068] 上記正極活物質層の密度は1.0 g/cm³以上、3.0 g/cm³以下であることが好ましい。正極活物質層の密度が1.0 g/cm³以上であれば、放電容量の絶対値が小さくなるのを抑制することができる。一方、正極活物質層の密度が3.0 g/cm³以下であれば、電解液が電極へ容易に含浸し、放電容量が低下するのを抑制することができる。

[0069] [リチウム二次電池用正極活物質の製造方法]

このような被覆正極活物質は、上記ホスホン酸エステル又は亜リン酸トリエステルを含む被覆形成用液に浸漬して、上記正極活物質の少なくとも一部に被覆を形成して調製することができる。即ち、本願のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法は、正極活物質を上記ホスホン酸エステル又は亜リン酸トリエステルを含む被覆形成用液に浸漬して正極活物質の少なくとも一部に被覆を形成して被覆正極活物質を形成する方法である。

[0070] 被覆形成用液は、ホスホン酸エステル及び亜リン酸トリエステルを鎖状カーボネート類や鎖状エステル類、ラクトン類、エーテル類、ニトリル類など

の非水溶媒中に溶解して調製することができる。

[0071] 上記鎖状カーボネート類としては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート等が挙げられる。鎖状エステル類としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等を用いることができる。ラクトン類としては、例えば、 γ -ブチロラクトンや δ -バレロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトン等が挙げられる。エーテル類としては、例えば、テトラヒドロフランや2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン等が挙げられる。ニトリル類としては、アセトニトリルやプロピオニトリル等が挙げられる。

[0072] 被覆形成用液中のホスホン酸エステル及び亜リン酸トリエステルの含有量は、0.01～15質量%であることが好ましく、0.05～10質量%であることがより好ましい。

[0073] 次に、被覆形成用液に正極活物質を加え、例えば、室温～80℃で1時間から24時間浸漬させる。その後、正極活物質をろ別し、非水溶媒で洗浄後、室温～400℃で真空下または大気圧下で乾燥させ、被覆正極活物質を得る。

[0074] [正極]

本発明のリチウム二次電池用正極は、上記リチウム二次電池用正極活物質を含む正極活物質層が正極集電体上に形成されたものである。

[0075] 正極活物質層は上記被覆正極活物質を含むものであればよいが、インピーダンスを低下させる目的で、導電補助剤を添加してもよい。導電補助剤としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛等のグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類が挙げられる。導電補助剤は、複数の種類を適宜混合して用いてもよい。導電補助剤の量は、正極活物質100質

量%に対して、1～10質量%が好ましい。

[0076] 正極活物質層は、正極用結着剤を用いて、上記被覆正極活物質を一体化して、正極集電体上に形成することが好ましい。正極用結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデンやビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレン共重合体、スチレンーブタジエン共重合ゴム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアミドイミド等を挙げることができる。特に、汎用性や低コストの観点から、ポリフッ化ビニリデンを正極用結着剤として使用することが好ましい。使用する正極用結着剤の量は、トレードオフの関係にある「十分な結着力」と「高エネルギー化」との観点から、正極活物質100質量部に対して2～10質量部が好ましい。

[0077] 正極集電体としては、特に制限されるものではなく、例えば、アルミニウム箔やステンレス製のラス板等を用いることができる。

[0078] [正極の製造方法]

上記正極の製造方法としては、予めホスホン酸エステル又は亜リン酸トリエステル被覆が形成された被覆正極活物質を用いる方法、上記被覆正極活物質を含まない正極活物質を用いて、正極の形成と同時に被覆正極活物質を形成する方法、又は上記被覆正極活物質を含まない正極活物質を用いて、正極活物質層を形成後、被覆正極活物質を形成する方法が挙げられる。

[0079] 本発明のリチウム二次電池用正極活物質を用いる場合の製造方法として、本発明のリチウム二次電池の製造方法は、上記リチウム二次電池用正極活物質の製造方法により得られたリチウム二次電池用正極活物質と、正極結着剤とを含む正極活物質層形成用液を調製し、該正極活物質層形成用液を用いて、正極集電体上に正極活物質層を形成することを特徴とする。被覆正極活物質と、正極結着剤と、必要に応じて導電補助剤を混合した混合物にN-メチルピロリドン等の溶媒を加えて混練して正極活物質層形成用液を調製し、この正極活物質層形成用液をドクターブレード法やダイコーター法等によって正極集電体に塗布し、乾燥して作製することができる。

[0080] 上記被覆正極活物質を含まない正極物質を用いて、正極の形成と同時に被覆正極活物質を形成する方法として、本発明のリチウム二次電池用正極の製造方法は、正極活物質と、正極結着剤と、上記ホスホン酸エステル又は亜リン酸トリエステルとを含む正極活物質層形成用液を作製し、該正極活物質層形成用液を用いて、正極集電体上に正極活物質層を形成することを特徴とする。

[0081] 正極活物質層形成用液は、ホスホン酸エステル又は亜リン酸トリエステルを、正極活物質に対して、質量比0.0005～0.5となるように添加することが好ましく、より好ましくは0.001～0.3の範囲で添加し、必要に応じて導電補助剤と結着剤とを混合し、N-メチルピロリドン等の溶媒を加えて混練して調製することができる。ホスホン酸エステル又は亜リン酸トリエステルはこれを含む上記被覆形成用液を調製し、この被覆形成用液として添加してもよい。その後、上記と同様の方法で集電体に塗布し、乾燥することにより作製する。

[0082] 上記被覆正極活物質を含まない正極活物質を用いて、正極活物質層を形成後、被覆正極活物質を形成する方法として、本発明のリチウム二次電池用正極の製造方法は、正極活物質と正極結着剤とを含む正極活物質層を正極集電体上に形成し、前記正極活物質層を、上記ホスホン酸エステル又は亜リン酸トリエステルを含む被覆形成用液に浸漬し、又は該被覆形成用液を塗布して、正極活物質の少なくとも一部に被覆を形成し被覆正極活物質を形成することを特徴とする。

[0083] 被覆形成用液としては、上記被覆形成用液と同様のものを用いることができる。この被覆形成用液に少なくとも正極活物質層が浸漬するように正極を浸漬させ又は塗布して、室温～80℃で1時間から24時間放置する。その後、正極を取り出し、非水溶媒で洗浄後、室温～150℃で、真空下または大気圧下で乾燥させる。

[0084] 更に、被覆正極活物質を含まない正極活物質を用いて、被覆正極活物質を形成する方法として、後述するように、電解液に上記ホスホン酸エステル又

は亜リン酸トリエステルの所定量を含有させ、電池の活性化前に所定温度に放置するリチウム二次電池の製造方法が挙げられる。

[0085] [リチウム二次電池]

本発明のリチウム二次電池は、上記正極と、負極活物質を含む負極と、これらの電極を含浸する電解液と、これらを収納する外装体とを含むことを特徴とする。

[0086] [負極]

負極としては負極活物質を含むものであればよいが、負極活物質が負極用結着剤によって一体化され、負極集電体を覆うように結着されたものを挙げることができる。

[0087] 負極活物質としては、リチウムとの合金化が可能な金属又は合金、リチウムの吸蔵及び放出が可能な酸化物・炭素材料等を挙げることができる。

[0088] 上記金属としては、例えば、単体ケイ素、スズ等を挙げることができる。酸化物としては、 SiO_x ($0 < x \leq 2$) で表されるケイ素酸化物、五酸化ニオブ (Nb_2O_5)、リチウムチタン複合酸化物 ($\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$)、二酸化チタン (TiO_2) 等を挙げることができる。これらのうち、ケイ素酸化物は負極活物質自体の繰り返し充放電に対する膨脹収縮を緩和するため、充放電サイクル特性の観点から好ましく用いられる。

[0089] ケイ素酸化物は結晶性、又は非結晶性であってもよく、 SiLi_yO_z ($y > 0$ 、 $2 > z > 0$) で表されるリチウムを含んでいてもよく、微量の窒素、ホウ素、及びイオウの何れか1種以上の元素を、0.1～5質量%含有していてもよい。微量の金属元素や非金属元素をケイ素酸化物に含有させることによって、ケイ素酸化物の電気伝導性を向上させることができる。

[0090] 負極活物質として、ケイ素酸化物は単体ケイ素と共に用いることが充放電において体積変化を相殺することができるため好ましい。単体ケイ素とケイ素酸化物とを含む負極活性物質は、単体ケイ素とケイ素酸化物とを混合し、高温減圧下にて焼結させることによって作製することができる。また、負極活物質として、ケイ素酸化物の他、ケイ酸塩、ニッケルシリサイド、コバル

トシリサイドなどの遷移金属とケイ素との化合物等も用いることができる。ケイ素化合物として遷移金属とケイ素との化合物を含む負極活物質は、例えば、単体ケイ素と遷移金属を混合して溶融させたり、単体ケイ素の表面に遷移金属を蒸着等によって被覆させたりすることによって作製することができる。

[0091] 上記炭素材料は、サイクル特性及び安全性が良好であるとともに、連続充電特性が優れていることから好ましい。炭素材料としては、例えば、黒鉛材料や非晶質炭素、ダイヤモンド状炭素、カーボンナノチューブ、カーボンブラック、コークス、メソカーボンマイクロビーズ、ハードカーボン、グラファイト等を挙げることができ、黒鉛材料としては、人造黒鉛や天然黒鉛、カーボンブラックとしては、アセチレンブラックやファーネスブラック等を挙げることができる。これらは1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。結晶性の高い黒鉛は、電気伝導性が高く、負極集電体との接着性および電圧平坦性が優れている。一方、結晶性の低い非晶質炭素は、体積膨張が比較的小さいため、負極全体の体積膨張を緩和する効果が高く、かつ結晶粒界や欠陥といった不均一性に起因する劣化が起きにくい。

[0092] 負極活物質として、ケイ素、ケイ素酸化物、炭素材料を含むものが、充放電に伴う体積変化を相殺することができ好ましく、これらを単に混合して用いることもできるが、これらを含む複合体（以下、負極複合体ともいう。）とすることが好ましい。負極複合体は、全部または一部がアモルファス構造のケイ素酸化物中にケイ素の全部又は一部が分散され、表面を炭素で被覆されている構造を有するものであることが好ましい。アモルファス構造のケイ素酸化物は、炭素材料やケイ素の体積膨張を抑制することができ、ケイ素が分散されることにより電解液の分解も抑制することができる。このメカニズムは明確ではないが、ケイ素酸化物がアモルファス構造であることによって、炭素材料と電解液の界面への皮膜形成に何らかの影響があるものと推定される。また、アモルファス構造は、結晶粒界や欠陥といった不均一性に起因する要素が比較的少ないと考えられる。ケイ素酸化物の全部または一部がア

モルファス構造を有することは、X線回折測定によって確認することができる。ケイ素酸化物がアモルファス構造を有しない場合には、X線回折測定において、ケイ素酸化物に固有のピークが強く観測される。一方、ケイ素酸化物の全部または一部がアモルファス構造を有する場合は、X線回折測定において、ケイ素酸化物に固有のピークがブロードとなる。

[0093] ケイ素の全部または一部がケイ素酸化物中に分散していることは、透過型電子顕微鏡観察とエネルギー分散型X線分光法測定とを併用することによって確認することができる。具体的には、サンプルの断面を透過型電子顕微鏡によって観察し、ケイ素酸化物中に分散しているケイ素部分の酸素濃度をエネルギー分散型X線分光法測定によって測定する。その結果、ケイ素酸化物中に分散されたケイ素が酸化物となっていないことを確認することができる。

[0094] 負極複合体において、ケイ素、ケイ素酸化物および炭素材料の含有割合は、ケイ素は負極複合体中、5質量%以上90質量%以下とすることが好ましく、20質量%以上50質量%以下とすることがより好ましい。ケイ素酸化物は、負極複合体中、5質量%以上90質量%以下とすることが好ましく、40質量%以上70質量%以下とすることがより好ましい。炭素材料は、負極複合体中、2質量%以上50質量%以下とすることが好ましく、2質量%以上30質量%以下とすることがより好ましい。

[0095] このような負極複合体は、例えば、特開2004-47404号公報に開示されている方法で作製することができる。すなわち、ケイ素酸化物をメタンガスなどの有機物ガスを含む雰囲気下でCVD処理を行うことで、ケイ素がケイ素酸化物中にナノクラスター化し、表面が炭素で被覆されたものが得られる。更に、負極複合体の表面をシランカップリング剤等によって処理することもできる。

[0096] また、負極活物質として、粒子状の単体ケイ素、ケイ素酸化物及び炭素材料の混合物であってもよい。例えば、単体ケイ素の平均粒子径を、炭素材料およびシリコン酸化物の平均粒子径よりも小さい構成とすることができる。

このようにすれば、充放電時において体積変化の大きい単体ケイ素が相対的に小粒径となり、体積変化の小さい炭素材料やケイ素酸化物が相対的に大粒径となるため、デンドライト生成および合金の微粉化がより効果的に抑制される。また、充放電の過程において、大粒径の粒子、小粒径の粒子、大粒径の粒子の順にリチウムが吸蔵、放出されることとなり、この点からも、残留応力、残留歪みの発生が抑制される。

[0097] 単体ケイ素の平均粒子径は、例えば $20\ \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましく、 $15\ \mu\text{m}$ 以下とすることがより好ましい。また、ケイ素酸化物の平均粒子径が炭素材料の平均粒子径の $1/2$ 以下であることが好ましく、単体ケイ素の平均粒子径がケイ素酸化物の平均粒子径の $1/2$ 以下であることが好ましい。平均粒子径を上記の範囲に制御すれば、体積膨張の緩和効果をより有効に得ることができるため、エネルギー密度、サイクル寿命および効率のバランスに優れた二次電池を得ることができる。単体ケイ素やケイ素酸化物などの平均粒子径は、レーザー回折散乱法や動的光散乱法などの測定法によって測定される。

[0098] 負極活物質層中の負極活物質は、 55 質量%以上であることが好ましく、 65 質量%以上であることがより好ましい。

[0099] 負極用結着剤としては、特に制限されるものではないが、例えば、ポリフッ化ビニリデンやビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレン共重合体、スチレンーブタジエン共重合ゴム（SBR）やポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアミドイミド、アルカリで中和されたりチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩を含む、ポリアクリル酸又はカルボキシメチルセルロース等を用いることができる。中でも、結着性が強いことから、ポリイミドやポリアミドイミド、SBR、アルカリで中和されたりチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩を含むポリアクリル酸又はカルボキシメチルセルロースが好ましい。使用する負極用結着剤の量は、トレードオフの関係にある「十分な結着力」と「高エネルギー化」との観点から、

負極活物質 100 質量部に対して 5 ~ 25 質量部が好ましい。

[0100] 負極集電体としては、銅やニッケル、ステンレス鋼等の金属材料製のことを挙げることができる。中でも、加工性及びコストの点から銅が特に好ましい。また、負極集電体の表面は、予め粗面化処理しておくのが好ましい。さらに、集電体の形状は任意であり、箔状や平板状、メッシュ状等が挙げられる。また、エキスパンドメタルやパンチングメタルのような穴あきタイプの集電体を使用することもできる。

[0101] 負極は、正極活物質層の場合と同様に、上述の負極活物質と、結着剤と、必要に応じて各種の助剤等との混合物に溶媒を加えて混練してスラリー化した塗布液を集電体に塗布し、乾燥することにより製造することができる。

[0102] [電解液]

電解液は、主に非水系有機の溶媒に電解質を溶解したものである。

[0103] 溶媒としては、環状カーボネート類や鎖状カーボネート類、鎖状エステル類、ラクトン類、エーテル類、スルホン類、ニトリル類、リン酸エステル類等を用いることができる。

[0104] 環状カーボネート類としては、プロピレンカーボネートやエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート等を挙げることができる。

[0105] 鎖状カーボネート類としては、ジメチルカーボネートやジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート等を挙げることができる。

[0106] 鎖状エステル類としては、ギ酸メチルや酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、ピバリン酸メチル、ピバリン酸エチル等、ラクトン類としては、 γ -ブチロラクトンや δ -バレロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトン等、エーテル類としては、テトラヒドロフランや2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1

， 2-ジブトキシエタン等を挙げることができる。

[0107] スルホン類としては、スルホランや3-メチルスルホラン、2，4-ジメチルスルホラン等、ニトリル類としては、アセトニトリルやプロピオニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル等、リン酸エステル類としては、リン酸トリメチルやリン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル等を挙げることができる。

[0108] 上記溶媒は、1種又は2種以上を組み合わせることができる。これらの溶媒としては、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との組み合わせが好ましく、更に、第3溶媒として、フッ素化エーテル、鎖状エステル類またはラクトン類、エーテル類、ニトリル類、スルホン類、リン酸エステル類等を加えてもよい。

[0109] 一方、電解質の具体例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 等のリチウム塩や、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiAsF_6 や LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $(\text{CF}_2)_2(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_2)_3(\text{SO}_2)_2\text{Li}$ を挙げることができる。さらに、*Lithium bis(oxalate) borate*、*Lithium oxaltodifluoroborate*も用いることができる。これらの電解質塩は、1種又は2種以上を組み合わせることができる。これらのうち、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ が好ましい。

[0110] 電解質の電解液中の濃度は、0.1～3Mであることが好ましく、0.5～2Mであることがより好ましい。

[0111] また、電解液には、その他の成分として、例えば、ビニレンカーボネートやフルオロエチレンカーボネート、マレイン酸無水物、エチレンサルファイト、ボロン酸エステル、1，3-プロパンスルトン、1，5，2，4-ジオキサジチアン-2，2，4，4-テトラオキシド等をその他の成分として含んでいてもよい。

[0112] [セパレーター]

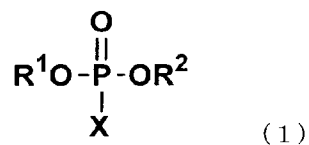
セパレーターとしては、ポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィンやアラミド、ポリイミド等の単層または積層の多孔性フィルムや不織布を用いることができる。また、ガラス繊維等の無機材料、ポリオレフィンフィルムにフッ素化合物や無機微粒子をコーティングしたもの、ポリエチレンフィルムとポリプロピレンフィルムの積層体や、ポリオレフィンフィルムにアラミド層を積層したものを挙げることができる。

[0113] セパレーターの厚さは、電池のエネルギー密度とセパレーターの機械的強度との面から5～50 μmが好ましく、10～40 μmがより好ましい。

[0114] [リチウム二次電池の製造方法]

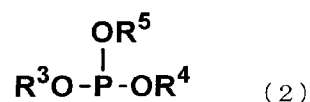
本発明のリチウム二次電池の製造方法は、外装体に、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、セパレーターと、式(1)

[0115] [化14]



[0116] (式(1)中、R¹及びR²は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、Xは水素原子又はアルキル基を示す。)で表されるホスホン酸エステル、及び式(2)

[0117] [化15]



[0118] (式(2)中、R³～R⁵は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。)で表される亜リン酸トリエステルから選ばれる少なくとも1種を0.05 wt %から10 wt %含有する電解液とを充填し、前記外装体を封止して封止体を形成

した後、活性化処理前に、該封止体を室温～80℃に放置して前記正極活物質の表面の少なくとも一部に式(1)で表されるホスホン酸エステル又は式(2)で表される亜リン酸トリエステル由来の被覆を形成することを特徴とする。

[0119] 電解液は上記溶媒と上記電解質とを含有し、更に、亜リン酸エステルを0.05wt%から10wt%含有させたものを用いる。被覆正極活物質を有さない正極活物質層を正極集電体上に形成し、負極活物質層を負極集電体上に形成し、外装体内に収納し、電解液を充填させ、外装体を封止し、封止体を形成し、活性化処理前に室温～80℃に放置する。これにより正極活物質の表面の少なくとも一部に被覆を有する被覆正極活物質が形成される。活性化処理前に行う温度処理は、室温～80℃であればよいが、40～60℃がより好ましい。温度処理時間は温度と関連して選択することができ、また、製造効率から、例えば10～40時間等とすることができ、10～30時間がより好ましい。

[0120] [リチウム二次電池の形状]

リチウム二次電池としては、単層または積層のセパレーターを有するコイン電池や円筒型電池、ラミネート式電池等に上述の構成を使用できる。

[0121] 例えば、積層ラミネート型のリチウムイオン電池の場合、正極、セパレーター、負極を交互に積層し、それぞれの電極を金属端子のタブに接続し、ラミネートフィルム等の外装体中に入れ、電解液を注入してシールした形状を有する。

[0122] 外装体は、セパレーターを介して積層される正極及び負極と、これを含浸する電解液とを安定して保持可能な強度を有し、これらの物質に対して電気化学的に安定で、気密性、水密性を有するものが好ましい。具体的には、例えば、ステンレス、ニッケルメッキを施した鉄、アルミニウム、チタン若しくはこれらの合金又はメッキ加工をしたもの、金属ラミネート樹脂等を用いることができる。金属ラミネートフィルムは、熱融着性樹脂フィルムに金属薄膜を積層したものであり、電解液に安定でかつ十分な水密性、気密性を有

するものであることが好ましい。熱融着性樹脂としては、ポリプロピレンやポリエチレン、ポリプロピレンまたはポリエチレンの酸変成物、ポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリアミド、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体やエチレン-アクリル酸共重合体を金属イオンで分子間結合させたアイオノマー樹脂等を用いることができる。熱融着性樹脂フィルムの厚さは10～200 μm が好ましく、30～100 μm であることがより好ましい。

[0123] 金属薄膜としては、アルミニウム、シリカ、アルミナをコーティングしたポリプロピレン、ポリエチレン等を用いることができる。体積膨張を抑制する観点から、アルミニウムのラミネートフィルムが好ましい。更に、ラミネートフィルムとして、上記ラミネートフィルムの金属薄膜が設けられていない面に、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルやポリアミド等のフィルムからなる保護層を積層したものを挙げることができる。

[0124] 本発明のリチウムイオン二次電池の一実施例を図1の概略構成図に示す。図1に示すリチウム二次電池は、正極活物質層1が正極集電体1Aの両面又は片面に設けられた正極10と、負極活物質層2が負極集電体2Aの両面又は片面に設けられた負極20とが多孔質セパレーター3を介して積層され、電解液（図示せず）と共に、アルミニウム蒸着ラミネートフィルム外装体4に充填されている。正極集電体1Aの正極活物質層1が設けられていない部分にアルミニウム板で形成された正極タブ1Bが、負極集電体2Aの負極活物質層2が設けられていない部分にニッケル板で形成された負極タブ2Bが接続され、先端が外装体4外に引き出されている。

実施例

[0125] 以下、本発明のリチウム二次電池用正極活物質、リチウム二次電池用正極、これらの製造方法、これらを用いたリチウム二次電池について、詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[実施例1] リチウム二次電池用正極活物質の製造

ホスホン酸ジエチル0.09 gをジエチルカーボネート（DEC）90 g

に溶解し、被覆形成用液を調製した。得られた被覆形成用液に、リチウム遷移金属複合酸化物 ($\text{Li}_{1.26}\text{Fe}_{0.11}\text{Ni}_{0.11}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$) を 50 g 加え、45℃で 18 時間放置した。溶液中からリチウム酸化物をろ別して DEC で洗浄後、洗浄したリチウム酸化物を窒素気流下、120℃で一晩乾燥させ、ホスホン酸ジエチルで被覆した被覆正極活物質であるリチウム遷移金属複合酸化物を得た。

[0126] [実施例 2] リチウム二次電池用正極の製造

リチウム遷移金属複合酸化物 ($\text{Li}_{1.26}\text{Fe}_{0.11}\text{Ni}_{0.11}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$) を 92 質量%、ケッチェンブラックを 4 質量%、ポリフッ化ビニリデンを 4 質量%含むスラリーを調合した。そして、調合したスラリーをアルミニウム箔（厚み 20 μm ）からなる正極集電体上に塗布・乾燥し、厚さ 175 μm の正極活物質層を作製した。正極集電体の正極活物質層を設けていない面に同様の手順で正極活物質層を形成し、両面に正極活物質層有する正極も作製した。

[0127] 作製した電極をアルミラミネートフィルム中に入れ、そこにホスホン酸ジエチルの DEC 溶液（濃度 1 質量%）を加え、真空含浸処理し、フィルムを封止した後、45℃の恒温槽中に 24 時間放置した。電極を取り出し、電極を DEC で洗浄し、窒素気流下、120℃で 1 時間乾燥させることで、ホスホン酸ジエチルで被覆した被覆正極活物質を有する正極を得た。

[0128] [実施例 3] リチウム二次電池用正極の製造

リチウム遷移金属複合酸化物 ($\text{Li}_{1.26}\text{Fe}_{0.11}\text{Ni}_{0.11}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$) を 91.8 質量%、ケッチェンブラックを 4 質量%、ポリフッ化ビニリデンを 4 質量%、ホスホン酸ジエチル 0.2 質量%含むスラリーを調合し正極活物質層形成用液を得た。調合したスラリーをアルミニウム箔（厚さ 20 μm ）からなる正極集電体上に塗布・乾燥し、厚さ 175 μm の正極活物質層を作製した。正極集電体の正極活物質層を設けていない面に同様の手順で正極活物質層を形成し、両面に正極活物質層有する正極も作製した。

[0129] [実施例 4] リチウム二次電池用正極の製造

ホスホン酸ジエチルの DEC 溶液（濃度 1 質量%）に代えて亜リン酸トリ

エチルのDEC溶液（濃度1.2質量%）を用いた他は、実施例2と同様に正極活物質層を作製し、亜リン酸トリエチルで被覆した被覆正極活物質を有する正極を得た。

[0130] [実施例5] リチウム二次電池用正極の製造

ホスホン酸ジエチルのDEC溶液（濃度1質量%）に代えてホスホン酸ジ（2-エチルヘキシル）のDEC溶液（濃度2.2質量%）を用いた他は、実施例2と同様に正極活物質層を作製し、ホスホン酸ジ（2-エチルヘキシル）で被覆した被覆正極活物質を有する正極を得た。

[0131] [実施例6] リチウム二次電池用正極の製造

ホスホン酸ジエチルのDEC溶液（濃度1質量%）に代えてホスホン酸ジフェニルモノデシルのDEC溶液（濃度2.7質量%）を用いた他は、実施例2と同様に正極活物質層を作製し、ホスホン酸ジフェニルモノデシルで被覆した被覆正極活物質を有する正極を得た。

[0132] [実施例7] リチウム二次電池用正極の製造

ホスホン酸ジエチルのDEC溶液（濃度1質量%）に代えて亜リン酸トリデシルのDEC溶液（濃度3.4質量%）を用いた他は、実施例2と同様に正極活物質層を作製し、亜リン酸トリデシルで被覆した被覆正極活物質を有する正極を得た。

[0133] [実施例8] リチウム二次電池用正極の製造

ホスホン酸ジエチルのDEC溶液（濃度1質量%）に代えてエチルホスホン酸ジエチルのDEC溶液（濃度1質量%）を用いた他は、実施例2と同様に正極活物質層を作製し、エチルホスホン酸ジエチルで被覆した被覆正極活物質を有する正極を得た。

[0134] [実施例9] リチウム二次電池用正極の製造

正極活物質 $\text{Li}_{1.26}\text{Fe}_{0.11}\text{Ni}_{0.11}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$ に代えて正極活物質 $\text{Li}_{1.23}\text{Fe}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.46}\text{O}_2$ を用いた他は、実施例2と同様に正極活物質層を作製し、正極を得た。

[0135] [実施例10] リチウム二次電池用正極の製造

正極活物質 $\text{Li}_{1.26}\text{Fe}_{0.11}\text{Ni}_{0.11}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$ に代えて正極活物質 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$ を用いた他は、実施例 2 と同様に正極活物質層を作製し、正極を得た。

[0136] [実施例 1 1] リチウム二次電池用正極の製造

正極活物質 $\text{Li}_{1.26}\text{Fe}_{0.11}\text{Ni}_{0.11}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$ に代えて正極活物質 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を用いた他は、実施例 2 と同様に正極活物質層を作製し、正極を得た。

[0137] [実施例 1 2] リチウム二次電池用正極の製造

正極活物質 $\text{Li}_{1.26}\text{Fe}_{0.11}\text{Ni}_{0.11}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$ に代えて正極活物質 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ を用いた他は、実施例 2 と同様に正極活物質層を作製し、正極を得た。

[0138] [実施例 1 3] リチウム二次電池の製造

実施例 1 で得たホスホン酸ジエチルで被覆したリチウム酸化物を 92 重量%、ケッチェンブラックを 4 重量%、ポリフッ化ビニリデンを 4 重量%含むスラリーを調合した。そして、調合したスラリーをアルミニウム箔（厚み $20\mu\text{m}$ ）からなる正極集電体上に塗布・乾燥し、厚さ $175\mu\text{m}$ の正極活物質層を作製した。正極集電体の正極活物質層を設けていない面に同様の手順で正極活物質層を形成し、両面に正極活物質層有する正極も作製した。

[0139] 平均粒径 $15\mu\text{m}$ の SiO を 85 重量%、ポリアミック酸を 15 重量%含むスラリーを調合した。そして、銅箔（厚さ $10\mu\text{m}$ ）からなる負極集電体上に塗布・乾燥し、厚さ $46\mu\text{m}$ の負極活物質層を作製した。そして、作製した負極活物質層を窒素雰囲気下 350°C で 3 時間アニールし、バインダーを硬化させ、負極を得た。

[0140] エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）とを体積比 30 : 70 で混合した溶媒を調製した（EC : ethylene carbonate、DEC : Diethyl carbonate）。そして、調製した溶媒に 1.0M の LiPF_6 を溶解させて電解液を調製した。

[0141] 正極集電体および負極集電体のそれぞれに、正極タブおよび負極タブを溶

接した後、作製した正極と負極との間に多孔質フィルムのセパレーターを挟み積層体を形成した。積層体を2枚のアルミラミネートフィルム外装体で覆い、外装体の3辺を熱融着により封止した後、作製した電解液を適度な真空度において含浸させた。その後、減圧下において、熱融着していなかった外装体の1辺を熱融着封止し、活性化処理前のリチウム電池を作製した。

[0142] 作製した活性化処理前のリチウム電池について、正極活物質1 gあたり20 mA (20 mA/g) の電流で4.5 Vまで充電した。その後、正極活物質1 gあたり20 mA (20 mA/g) の電流で1.5 Vまで放電した。1.5 Vまで放電後、同様に、20 mA/gで4.5 Vまで充電した後に、1.5 Vまで放電し、充放電サイクルを2回繰り返す活性化処理を行った。その後、外装体の封口部を破って減圧することによって電池内部のガスを抜き、破った箇所を再封口することにより、リチウム二次電池を作製した。

[0143] [リチウム二次電池の評価]

[容量維持率]

得られたリチウム二次電池について、45℃の恒温槽中、40 mA/gの定電流で4.5 Vまで充電し、さらに5 mA/gの電流になるまで4.5 Vの定電圧で充電を続けた。その後、5 mA/gの電流で1.5 Vまで放電し、コンディショニングを行った。コンディショニング後のリチウムイオン電池について、45℃の恒温槽中、40 mA/gの定電流で4.5 Vまで充電し、さらに5 mA/gの電流になるまで4.5 Vの定電圧で充電を続け、その後、40 mA/gの電流で1.5 Vまで放電した。この条件で充放電を合計30回繰り返した。1サイクル目で得られた初期の放電容量と30サイクル目で得られた放電容量との比から、30サイクル後の容量維持率を求めた。結果を表2に示す。

[ガス発生量]

30サイクル後のガス発生量をアルキメデス法により測定し、被覆を有しない同じ正極活物質を用いた比較例のガス発生量を100として、ガス発生量を求めた。結果を表2に示す。

[0144] [実施例 1 4] リチウム二次電池の製造

実施例 1 3 で作製した正極に代え、実施例 2 で得られた正極を用いた他は、実施例 1 3 と同様にリチウム二次電池を作製し、その評価を行った。結果 2 を表 2 に示す。

[実施例 1 5] リチウム二次電池の製造

実施例 1 3 で作製した正極に代え、実施例 3 で得られた正極を用いた他は、実施例 1 3 と同様にリチウム二次電池を作製し、その評価を行った。結果 2 を表 2 に示す。

[実施例 1 6] リチウム二次電池の製造

実施例 1 3 で作製した正極に代え、実施例 4 で得られた正極を用いた他は、実施例 1 3 と同様にリチウム二次電池を作製し、その評価を行った。結果 2 を表 2 に示す。

[実施例 1 7] リチウム二次電池の製造

実施例 1 3 で作製した正極に代え、実施例 5 で得られた正極を用いた他は、実施例 1 3 と同様にリチウム二次電池を作製し、その評価を行った。結果 2 を表 2 に示す。

[実施例 1 8] リチウム二次電池の製造

実施例 1 3 で作製した正極に代え、実施例 6 で得られた正極を用いた他は、実施例 1 3 と同様にリチウム二次電池を作製し、その評価を行った。結果 2 を表 2 に示す。

[実施例 1 9] リチウム二次電池の製造

実施例 1 3 で作製した正極に代え、実施例 7 で得られた正極を用いた他は、実施例 1 3 と同様にリチウム二次電池を作製し、その評価を行った。結果 2 を表 2 に示す。

[実施例 2 0] リチウム二次電池の製造

実施例 1 3 で作製した正極に代え、実施例 8 で得られた正極を用いた他は、実施例 1 3 と同様にリチウム二次電池を作製し、その評価を行った。結果 2 を表 2 に示す。

〔実施例 2 1〕 リチウム二次電池の製造

実施例 1 3 で作製した正極に代え、実施例 9 で得られた正極を用いた他は、実施例 1 3 と同様にリチウム二次電池を作製し、その評価を行った。結果 2 を表 2 に示す。

〔実施例 2 2〕 リチウム二次電池の製造

実施例 1 3 で作製した正極に代え、実施例 1 0 で得られた正極を用いた他は、実施例 1 3 と同様にリチウム二次電池を作製し、その評価を行った。結果 2 を表 2 に示す。

〔実施例 2 3〕 リチウム二次電池の製造

実施例 1 3 で作製した正極に代え、実施例 1 1 で得られた正極を用いた他は、実施例 1 3 と同様にリチウム二次電池を作製し、その評価を行った。結果 2 を表 2 に示す。

〔実施例 2 4〕

実施例 1 3 で作製した正極に代え、実施例 1 2 で得られた正極を用いた他は、実施例 1 3 と同様にリチウム二次電池を作製し、その評価を行った。結果 2 を表 2 に示す。

[0145] 〔実施例 2 5〕

実施例 1 で得られたホスホン酸ジエチル被覆を形成したリチウム遷移金属酸化物に代えて、ホスホン酸ジエチル被覆を形成しないリチウム遷移金属酸化物 ($\text{Li}_{1.26}\text{Fe}_{0.11}\text{Ni}_{0.11}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$) を用い、ホスホン酸ジエチルを 1 質量 % 添加した電解液を用いた他は、実施例 1 3 と同様に外装体を封止し、封止体を作製した。作製した封止体を、4 5 °C の恒温槽中に 2 4 時間放置してリチウム二次電池を作製し、実施例 1 3 と同様に評価を行った。結果 2 を表 2 に示す。

[0146] 〔実施例 2 6〕

実施例 1 で得られたホスホン酸ジエチル被覆を形成したリチウム遷移金属酸化物に代えて、ホスホン酸ジエチル被覆を形成しないリチウム遷移金属酸化物 ($\text{Li}_{1.26}\text{Fe}_{0.11}\text{Ni}_{0.11}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$) を用い、ホスホン酸ジエチル 1 % を添

加した電解液に代えて亜リン酸トリエチルを 1 質量%添加した電解液を用いた他は実施例 25 と同様にリチウム二次電池を作製し、実施例 13 と同様に評価を行った。結果 2 を表 2 に示す。

[0147] [実施例 27]

実施例 1 で得られたホスホン酸ジエチル被覆を形成したリチウム遷移金属酸化物に代えて、ホスホン酸ジエチル被覆を形成しないリチウム遷移金属酸化物 ($\text{Li}_{1.26}\text{Fe}_{0.11}\text{Ni}_{0.11}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$) を用い、ホスホン酸ジエチル 1 % を添加した電解液に代えてエチルホスホン酸ジエチルを 1 質量%添加した電解液を用いた他は実施例 25 と同様にリチウム二次電池を作製し、実施例 13 と同様に評価を行った。結果 2 を表 2 に示す。

[0148] [比較例 1]

ホスホン酸ジエチルを用いずに調製したリチウム遷移金属複合酸化物を用いた他は、実施例 13 と同様にリチウム二次電池を作製し、その評価を行った。結果 2 を表 2 に示す。

[比較例 2]

正極を、エチルホスホン酸ジエチルを用いなかった他は実施例 8 と同様に作製した正極に代えた他は、実施例 13 と同様に作製してリチウム二次電池を作製し、その評価を行った。結果 2 を表 2 に示す。

[比較例 3]

正極を、ホスホン酸ジエチルを用いなかった他は実施例 9 と同様に作製した正極に代えた他は、実施例 13 と同様に作製してリチウム二次電池を作製し、その評価を行った。結果 2 を表 2 に示す。

[比較例 4]

正極を、ホスホン酸ジエチルを用いなかった他は実施例 10 と同様に作製した正極に代えた他は、実施例 13 と同様に作製してリチウム二次電池を作製し、その評価を行った。結果 2 を表 2 に示す。

[比較例 5]

正極を、ホスホン酸ジエチルを用いなかった他は実施例 11 と同様に作製して

作製した正極に代えた他は、実施例 13 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、その評価を行った。結果 2 を表 2 に示す。

[0149] [表2]

【表 2】

	ホスホン酸エステル又は 亜リン酸トリエステル	正極材料	ガス 発生量 ¹⁾	容量 維持率
実施例 13	ホスホン酸ジエチル	$\text{Li}_{1.26}\text{Fe}_{0.11}\text{Ni}_{0.11}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$	55	70%
実施例 14	ホスホン酸ジエチル	$\text{Li}_{1.26}\text{Fe}_{0.11}\text{Ni}_{0.11}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$	30	73%
実施例 15	ホスホン酸ジエチル	$\text{Li}_{1.26}\text{Fe}_{0.11}\text{Ni}_{0.11}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$	32	72%
実施例 16	亜リン酸トリエチル	$\text{Li}_{1.26}\text{Fe}_{0.11}\text{Ni}_{0.11}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$	28	70%
実施例 17	ホスホン酸ジ(2-エチルヘキシル)	$\text{Li}_{1.26}\text{Fe}_{0.11}\text{Ni}_{0.11}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$	32	69%
実施例 18	ホスホン酸ジフェニルモノデシル	$\text{Li}_{1.26}\text{Fe}_{0.11}\text{Ni}_{0.11}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$	33	68%
実施例 19	亜リン酸トリデシル	$\text{Li}_{1.26}\text{Fe}_{0.11}\text{Ni}_{0.11}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$	35	68%
実施例 20	エチルホスホン酸ジエチル	$\text{Li}_{1.26}\text{Fe}_{0.11}\text{Ni}_{0.11}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$	31	73%
実施例 25	ホスホン酸ジエチル	$\text{Li}_{1.26}\text{Fe}_{0.11}\text{Ni}_{0.11}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$	29	74%
実施例 26	亜リン酸トリエチル	$\text{Li}_{1.26}\text{Fe}_{0.11}\text{Ni}_{0.11}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$	30	73%
実施例 27	エチルホスホン酸ジエチル	$\text{Li}_{1.26}\text{Fe}_{0.11}\text{Ni}_{0.11}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$	32	73%
比較例 1	なし	$\text{Li}_{1.26}\text{Fe}_{0.11}\text{Ni}_{0.11}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$	100	58%
実施例 21	ホスホン酸ジエチル	$\text{Li}_{1.23}\text{Fe}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$	31	74%
比較例 2	なし	$\text{Li}_{1.23}\text{Fe}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$	100	60%
実施例 22	ホスホン酸ジエチル	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$	59	78%
比較例 3	なし	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$	100	67%
実施例 23	ホスホン酸ジエチル	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	60	80%
比較例 4	なし	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	100	68%
実施例 24	ホスホン酸ジエチル	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	64	80%
比較例 5	なし	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	100	70%

1) ホスホン酸エステル又は亜リン酸トリエステルで被覆していない正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池(比較例 1～5)のガス発生量を 100 とした値

[0150] 結果から、ガス発生量に関しては、実施例 13～20、25～27 は、比較例 1 と比較して 28～55%程度に低減されていることが確認できた。実施例 21 は、比較例 2 と比較して 31%に低減され、実施例 22 は、比較例 3 と比較して 59%に低減され、実施例 23 は、比較例 4 と比較して 60%に低減され、実施例 24 は、比較例 5 と比較して 64%に低減されていることが確認できた。

一方、容量維持率に関しては、実施例 13～27 は、比較例 1～5 と比較して 10ポイント以上向上していることが確認できた。

[0151] 実施例 1 3 ～ 2 7 と比較例 1 ～ 5 との比較から、正極活物質をホスホン酸ジエチル及び亜リン酸トリエステルよりなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物で被覆することによって、リチウム二次電池の充放電サイクルにおいてガス発生量を抑制でき、また高い容量維持率が得られることが確認できた。

[0152] 以上のように、本発明のホスホン酸エステル及び亜リン酸トリエステルよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種で被覆した正極活物質を用いたリチウム二次電池は、充放電サイクルに伴うガス発生を抑制でき、高い容量維持率が得られるという優れた特性を示す。

産業上の利用可能性

[0153] 本発明のリチウム二次電池用正極活物質やリチウム二次電池用正極を用いたリチウム二次電池は、電源を必要とするあらゆる産業分野、ならびに電気的エネルギーの輸送、貯蔵および供給に関する産業分野にて利用することができる。具体的には、携帯電話やノートパソコン、タブレット型端末、携帯用ゲーム機などのモバイル機器の電源として利用することができる。また、電気自動車やハイブリッドカー、電動バイク、電動アシスト自転車などの移動・輸送用媒体の電源として利用することができる。さらには、家庭用蓄電システム、UPS などのバックアップ用電源、太陽光発電や風力発電などで発電した電力を貯める蓄電設備などに利用することができる。

符号の説明

- [0154] 1 正極活物質層
- 1 A 正極集電体
 - 1 B 正極タブ
 - 1 O 正極（カソード）
- 2 負極活物質層
- 2 A 負極集電体
 - 2 B 負極タブ
 - 2 O 負極（アノード）

3 多孔質セパレーター

4 ラミネートフィルム外装体

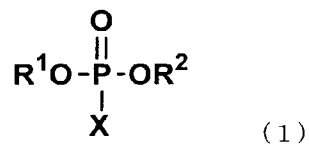
[付記]

上記実施形態の一部又は全部は、以下の付記のようにも記載され得るが、以下に限られない。

[付記 1]

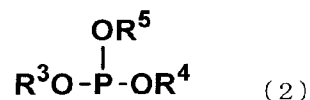
正極活物質が、式 (1)

[0155] [化16]



[0156] (式 (1) 中、 R^1 及び R^2 は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、 X はアルキル基を示す。) で表されるホスホン酸エステル、及び式 (2)

[0157] [化17]



[0158] (式 (2) 中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。) で表される亜リン酸トリエステルから選ばれる少なくとも 1 種を含む被覆を有する被覆正極活物質を含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

[0159] [付記 2]

前記正極活物質がリチウム遷移金属複合酸化物を含有する付記 1 記載のリチウム二次電池用正極活物質。

[0160] [付記 3]

前記正極活物質が、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$)、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 < x < 1$)、 LiN

$\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_\beta\text{Co}_\gamma\text{Al}_\delta\text{O}_2$ ($1 \leq \alpha \leq 1.2$ 、 $\beta + \gamma + \delta = 1$ 、 $\beta \geq 0.7$ 、 $\gamma \leq 0.2$)、 LiFePO_4 、リチウムを化学量論組成よりも過剰に含むリチウム遷移金属複合酸化物、及びこれらの遷移金属の一部を他の金属で置換したものから選ばれる少なくとも1種を含む付記1又は2に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

[0161] [付記4]

前記リチウムを化学量論組成より過剰に含むリチウム遷移金属複合酸化物が、 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < a \leq 0.5$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$)、及び $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$ ($0 < a \leq 0.5$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、MはCo又はFeを示す。)から選ばれる少なくとも1種を含む付記3に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

[0162] [付記5]

正極集電体上に、付記1から4の何れかに記載のリチウム二次電池用正極活物質を含む正極活物質層を有することを特徴とするリチウム二次電池用正極。

[0163] [付記6]

付記5記載のリチウム二次電池用正極と、負極活物質を含む負極と、これらの電極を含浸する電解液と、これらを収納する外装体とを含むことを特徴とするリチウム二次電池。

[0164] [付記7]

前記負極が、炭素材料、ケイ素、及びケイ素酸化物から選ばれる1種以上を含有する付記6に記載のリチウム二次電池。

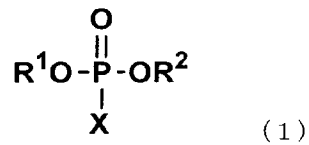
[0165] [付記8]

前記電解液が、鎖状カーボネート系溶媒及び環状カーボネート系溶媒から選ばれる1種以上を含有する付記6又は7に記載のリチウム二次電池。

[0166] [付記9]

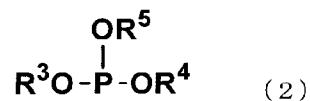
正極活物質を、式(1)

[0167] [化18]



[0168] (式(1)中、 R^1 及び R^2 は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、 X はアルキル基を示す。)で表されるホスホン酸エステル、及び式(2)

[0169] [化19]



[0170] (式(2)中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。)で表される亜リン酸トリエステルから選ばれる少なくとも1種を含む被覆形成用液に浸漬して、前記正極活物質の少なくとも一部に被覆を形成して被覆正極活物質を形成することを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

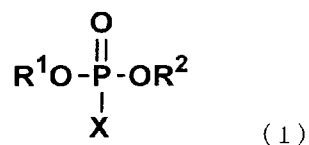
[0171] [付記10]

付記9記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法により得られたリチウム二次電池用正極活物質と、正極結着剤とを含む正極活物質層形成用液を調製し、該正極活物質層形成用液を用いて、正極集電体上に正極活物質層を形成することを特徴とするリチウム二次電池用正極の製造方法。

[0172] [付記11]

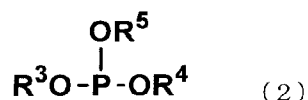
正極活物質と、正極結着剤と、式(1)

[0173] [化20]



[0174] (式(1)中、 R^1 及び R^2 は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、 X はアルキル基を示す。)で表されるホスホン酸エステル、及び式(2)

[0175] [化21]

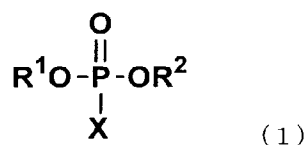


[0176] (式(2)中、 $R^3 \sim R^5$ は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。)で表される亜リン酸トリエステルから選ばれる少なくとも1種とを含む正極活物質層形成用液を調製し、該正極活物質層形成用液を用いて、正極集電体上に正極活物質層を形成することを特徴とするリチウム二次電池用正極の製造方法。

[0177] [付記12]

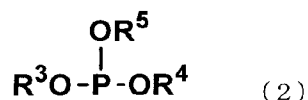
正極活物質と正極結着剤とを含む正極活物質層を正極集電体上に形成し、前記正極活物質層を、式(1)

[0178] [化22]



[0179] (式(1)中、 R^1 及び R^2 は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、 X はアルキル基を示す。)で表されるホスホン酸エステル、及び式(2)

[0180] [化23]



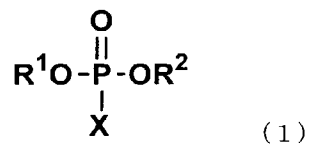
[0181] (式(2)中、 $R^3 \sim R^5$ は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。)で表され

る亜リン酸トリエステルから選ばれる少なくとも１種を含む被覆形成用液に浸漬し、又は該被覆形成用液を塗布して、前記正極活物質の少なくとも一部に被覆を形成し被覆正極活物質を形成することを特徴とするリチウム二次電池用正極の製造方法。

[0182] [付記 1 3]

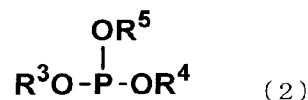
外装体に、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、セパレータと、式（１）

[0183] [化24]



[0184] （式（１）中、 R^1 及び R^2 は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数１～１８のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、 X はアルキル基を示す。）で表されるホスホン酸エステル、及び式（２）

[0185] [化25]

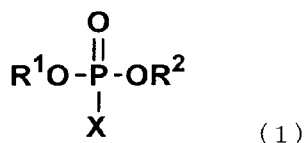


[0186] （式（２）中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数１～１８のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。）で表される亜リン酸トリエステルから選ばれる少なくとも１種を０．０５ｗｔ％から１０ｗｔ％含有する電解液とを充填し、前記外装体を封止して封止体を形成した後、活性化処理前に、該封止体を室温～８０℃に放置して前記正極活物質の表面の少なくとも一部に式（１）で表されるホスホン酸エステル又は式（２）で表される亜リン酸トリエステル由来の被覆を形成することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

[0187] [付記 1 4]

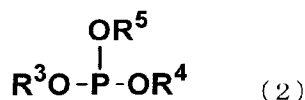
正極活物質が、式（１）

[0188] [化26]



[0189] (式(1)中、 R^1 及び R^2 は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、 X は水素原子又はアルキル基を示す。)で表されるホスホン酸エステル、及び式(2)

[0190] [化27]



[0191] (式(2)中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。)で表される亜リン酸トリエステルから選ばれる少なくとも1種を含む被覆を有する被覆正極活物質を含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

[0192] [付記15]

前記正極活物質がリチウム遷移金属複合酸化物を含有する付記14記載のリチウム二次電池用正極活物質。

[0193] [付記16]

前記正極活物質が、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$)、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 < x < 1$)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_\beta\text{Co}_\gamma\text{Al}_\delta\text{O}_2$ ($1 \leq \alpha \leq 1.2$ 、 $\beta + \gamma + \delta = 1$ 、 $\beta \geq 0.7$ 、 $\gamma \leq 0.2$)、 LiFePO_4 、リチウムを化学量論組成よりも過剰に含むリチウム遷移金属複合酸化物、及びこれらの遷移金属の一部を他の金属で置換したものから選ばれる少なくとも1種を含む付記14又は15に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

[0194] [付記 17]

前記リチウムを化学量論組成より過剰に含むリチウム遷移金属複合酸化物が、 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < a \leq 0.5$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$)、及び $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$ ($0 < a \leq 0.5$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、MはCo又はFeを示す。) から選ばれる少なくとも1種を含む付記16記載のリチウム二次電池用正極活物質。

[0195] [付記 18]

正極集電体上に、付記14から17の何れかに記載のリチウム二次電池用正極活物質を含む正極活物質層を有することを特徴とするリチウム二次電池用正極。

[0196] [付記 19]

付記18記載のリチウム二次電池用正極と、負極活物質を含む負極と、これらの電極を含浸する電解液と、これらを収納する外装体とを含むことを特徴とするリチウム二次電池。

[0197] [付記 20]

前記負極が、炭素材料、ケイ素、及びケイ素酸化物から選ばれる1種以上を含有する付記19記載のリチウム二次電池。

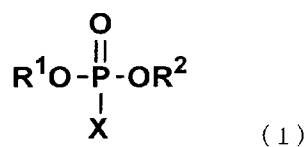
[0198] [付記 21]

前記電解液が、鎖状カーボネート系溶媒及び環状カーボネート系溶媒から選ばれる1種以上を含有する付記19又は20記載のリチウム二次電池。

[0199] [付記 22]

正極活物質を、式(1)

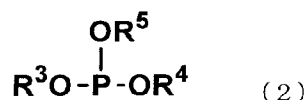
[0200] [化28]



[0201] (式(1)中、 R^1 及び R^2 は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～

1 8 のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、Xは水素原子又はアルキル基を示す。) で表されるホスホン酸エステル、及び式 (2)

[0202] [化29]



[0203] (式 (2) 中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。) で表される亜リン酸トリエステルから選ばれる少なくとも 1 種を含む被覆形成用液に浸漬して、前記正極活物質の少なくとも一部に被覆を形成して被覆正極活物質を形成することを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

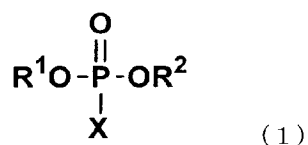
[付記 2 3]

付記 2 2 記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法により得られたリチウム二次電池用正極活物質と、正極結着剤とを含む正極活物質層形成用液を調製し、該正極活物質層形成用液を用いて、正極集電体上に正極活物質層を形成することを特徴とするリチウム二次電池用正極の製造方法。

[0204] [付記 2 4]

正極活物質と、正極結着剤と、式 (1)

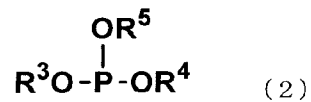
[0205] [化30]



[0206] (式 (1) 中、 R^1 及び R^2 は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、Xは水素原子又はアルキル基を示す。) で表されるホスホン酸エステル、及び式 (2)

[0207]

[化31]

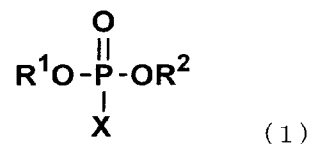


[0208] (式(2)中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。)で表される亜リン酸トリエステルから選ばれる少なくとも1種とを含む正極活物質層形成用液を調製し、該正極活物質層形成用液を用いて、正極集電体上に正極活物質層を形成することを特徴とするリチウム二次電池用正極の製造方法。

[0209] [付記25]

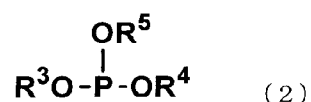
正極活物質と正極結着剤とを含む正極活物質層を正極集電体上に形成し、前記正極活物質層を、式(1)

[0210] [化32]



[0211] (式(1)中、 R^1 及び R^2 は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、 X は水素原子又はアルキル基を示す。)で表されるホスホン酸エステル、及び式(2)

[0212] [化33]



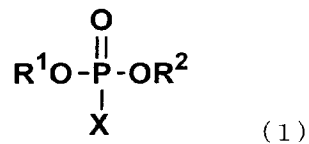
[0213] (式(2)中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。)で表される亜リン酸トリエステルから選ばれる少なくとも1種を含む被覆形成用液に浸漬し、又は該被覆形成用液を塗布して、前記正極活物質の少なくとも一部

に被覆を形成し被覆正極活物質を形成することを特徴とするリチウム二次電池用正極の製造方法。

[0214] [付記 26]

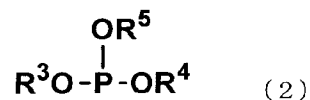
外装体に、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、セパレータと、式 (1)

[0215] [化34]



[0216] (式 (1) 中、 R^1 及び R^2 は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、 X は水素原子又はアルキル基を示す。) で表されるホスホン酸エステル、及び式 (2)

[0217] [化35]



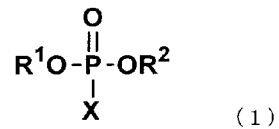
[0218] (式 (2) 中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。) で表される亜リン酸トリエステルから選ばれる少なくとも 1 種を 0.05 wt % から 10 wt % 含有する電解液とを充填し、前記外装体を封止して封止体を形成した後、活性化処理前に、該封止体を室温～80℃に放置して前記正極活物質の表面の少なくとも一部に式 (1) で表されるホスホン酸エステル又は式 (2) で表される亜リン酸トリエステル由来の被覆を形成することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

[0219] 本願は、2016年1月19日出願の特願2016-007743に記載した総ての事項を、その内容として含むものである。

請求の範囲

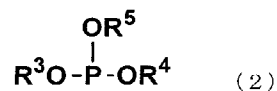
[請求項1] 正極活物質が、式（１）

[化1]



（式（１）中、 R^1 及び R^2 は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数１～１８のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、 X はアルキル基を示す。）で表されるホスホン酸エステル、及び式（２）

[化2]



（式（２）中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数１～１８のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。）で表される亜リン酸トリエステルから選ばれる少なくとも１種を含む被覆を有する被覆正極活物質を含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

[請求項2] 前記正極活物質がリチウム遷移金属複合酸化物を含有する請求項１記載のリチウム二次電池用正極活物質。

[請求項3] 前記正極活物質が、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$)、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 < x < 1$)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_\beta\text{Co}_\gamma\text{Al}_\delta\text{O}_2$ ($1 \leq \alpha \leq 1.2$ 、 $\beta + \gamma + \delta = 1$ 、 $\beta \geq 0.7$ 、 $\gamma \leq 0.2$)、 LiFePO_4 、リチウムを化学量論組成よりも過剰に含むリチウム遷移金属複合酸化物、及びこれらの遷移金属の一部を他の金属で置換したものから選ばれる少なくとも

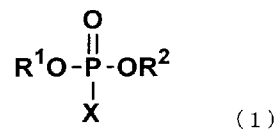
も 1 種を含む請求項 1 又は 2 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。
。

[請求項4] 正極集電体上に、請求項 1 から 3 の何れかに記載のリチウム二次電池用正極活物質を含む正極活物質層を有することを特徴とするリチウム二次電池用正極。

[請求項5] 請求項 4 記載のリチウム二次電池用正極と、負極活物質を含む負極と、これらの電極を含浸する電解液と、これらを収納する外装体とを含むことを特徴とするリチウム二次電池。

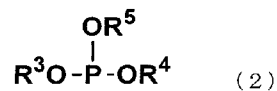
[請求項6] 正極活物質を、式 (1)

[化3]



(式 (1) 中、 R^1 及び R^2 は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、 X はアルキル基を示す。) で表されるホスホン酸エステル、及び式 (2)

[化4]



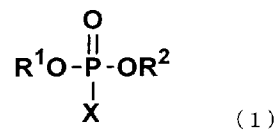
(式 (2) 中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。) で表される亜リン酸トリエステルから選ばれる少なくとも 1 種を含む被覆形成用液に浸漬して、前記正極活物質の少なくとも一部に被覆を形成して被覆正極活物質を形成することを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項7] 請求項 6 記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法により得

られたリチウム二次電池用正極活物質と、正極結着剤とを含む正極活物質層形成用液を調製し、該正極活物質層形成用液を用いて、正極集電体上に正極活物質層を形成することを特徴とするリチウム二次電池用正極の製造方法。

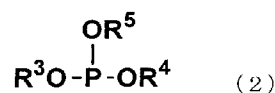
[請求項8] 正極活物質と、正極結着剤と、式（１）

[化5]



（式（１）中、 R^1 及び R^2 は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数１～１８のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、 X はアルキル基を示す。）で表されるホスホン酸エステル、及び式（２）

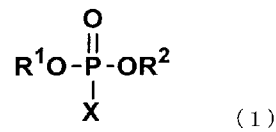
[化6]



（式（２）中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数１～１８のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。）で表される亜リン酸トリエステルから選ばれる少なくとも１種とを含む正極活物質層形成用液を調製し、該正極活物質層形成用液を用いて、正極集電体上に正極活物質層を形成することを特徴とするリチウム二次電池用正極の製造方法。

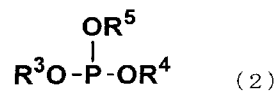
[請求項9] 正極活物質と正極結着剤とを含む正極活物質層を正極集電体上に形成し、前記正極活物質層を、式（１）

[化7]



(式(1)中、 R^1 及び R^2 は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、 X はアルキル基を示す。)で表されるホスホン酸エステル、及び式(2)

[化8]

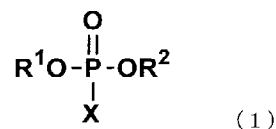


(式(2)中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。)で表される亜リン酸トリエステルから選ばれる少なくとも1種を含む被覆形成用液に浸漬し、又は該被覆形成用液を塗布して、前記正極活物質の少なくとも一部に被覆を形成し被覆正極活物質を形成することを特徴とするリチウム二次電池用正極の製造方法。

[請求項10]

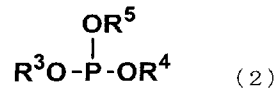
外装体に、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、セパレーターと、式(1)

[化9]



(式(1)中、 R^1 及び R^2 は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、 X はアルキル基を示す。)で表されるホスホン酸エステル、及び式(2)

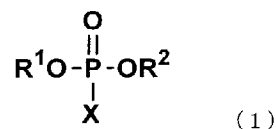
[化10]



(式(2)中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。)で表される亜リン酸トリエステルから選ばれる少なくとも1種を0.05wt%から10wt%含有する電解液とを充填し、前記外装体を封止して封止体を形成した後、活性化処理前に、該封止体を室温～80℃に放置して前記正極活物質の表面の少なくとも一部に式(1)で表されるホスホン酸エステル又は式(2)で表される亜リン酸トリエステル由来の被覆を形成することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

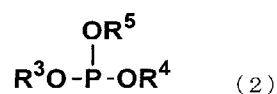
[請求項11] 正極活物質が、式(1)

[化11]



(式(1)中、 R^1 及び R^2 は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、 X は水素原子又はアルキル基を示す。)で表されるホスホン酸エステル、及び式(2)

[化12]



(式(2)中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。)で表される亜リン酸トリエステルから選ばれる少なくとも1種

を含む被覆を有する被覆正極活物質を含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

[請求項12] 前記正極活物質がリチウム遷移金属複合酸化物を含有する請求項1記載のリチウム二次電池用正極活物質。

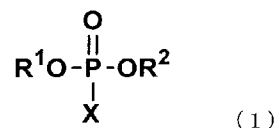
[請求項13] 前記正極活物質が、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$)、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 < x < 1$)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_\beta\text{Co}_\gamma\text{Al}_\delta\text{O}_2$ ($1 \leq \alpha \leq 1.2$ 、 $\beta + \gamma + \delta = 1$ 、 $\beta \geq 0.7$ 、 $\gamma \leq 0.2$)、 LiFePO_4 、リチウムを化学量論組成よりも過剰に含むリチウム遷移金属複合酸化物、及びこれらの遷移金属の一部を他の金属で置換したものから選ばれる少なくとも1種を含む請求項11又は12に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

[請求項14] 正極集電体上に、請求項11から13の何れかに記載のリチウム二次電池用正極活物質を含む正極活物質層を有することを特徴とするリチウム二次電池用正極。

[請求項15] 請求項14記載のリチウム二次電池用正極と、負極活物質を含む負極と、これらの電極を含浸する電解液と、これらを収納する外装体とを含むことを特徴とするリチウム二次電池。

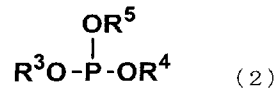
[請求項16] 正極活物質を、式(1)

[化13]



(式(1)中、 R^1 及び R^2 は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、 X は水素原子又はアルキル基を示す。)で表されるホスホン酸エステル、及び式(2)

[化14]

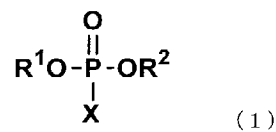


(式(2)中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。)で表される亜リン酸トリエステルから選ばれる少なくとも1種を含む被覆形成用液に浸漬して、前記正極活物質の少なくとも一部に被覆を形成して被覆正極活物質を形成することを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項17] 請求項16記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法により得られたリチウム二次電池用正極活物質と、正極結着剤とを含む正極活物質層形成用液を調製し、該正極活物質層形成用液を用いて、正極集電体上に正極活物質層を形成することを特徴とするリチウム二次電池用正極の製造方法。

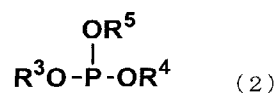
[請求項18] 正極活物質と、正極結着剤と、式(1)

[化15]



(式(1)中、 R^1 及び R^2 は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、 X は水素原子又はアルキル基を示す。)で表されるホスホン酸エステル、及び式(2)

[化16]

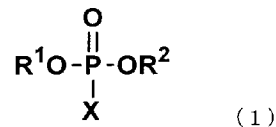


(式(2)中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、独立して、置換若しくは無置換の炭素

数 1 ～ 18 のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。) で表される亜リン酸トリエステルから選ばれる少なくとも 1 種とを含む正極活物質層形成用液を調製し、該正極活物質層形成用液を用いて、正極集電体上に正極活物質層を形成することを特徴とするリチウム二次電池用正極の製造方法。

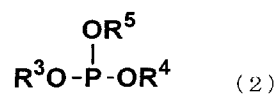
[請求項19] 正極活物質と正極結着剤とを含む正極活物質層を正極集電体上に形成し、前記正極活物質層を、式 (1)

[化17]



(式 (1) 中、 R^1 及び R^2 は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、 X は水素原子又はアルキル基を示す。) で表されるホスホン酸エステル、及び式 (2)

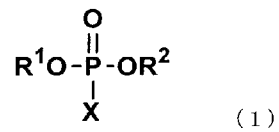
[化18]



(式 (2) 中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。) で表される亜リン酸トリエステルから選ばれる少なくとも 1 種を含む被覆形成用液に浸漬し、又は該被覆形成用液を塗布して、前記正極活物質の少なくとも一部に被覆を形成し被覆正極活物質を形成することを特徴とするリチウム二次電池用正極の製造方法。

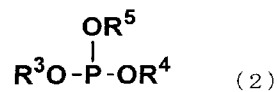
[請求項20] 外装体に、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、セパレーターと、式 (1)

[化19]



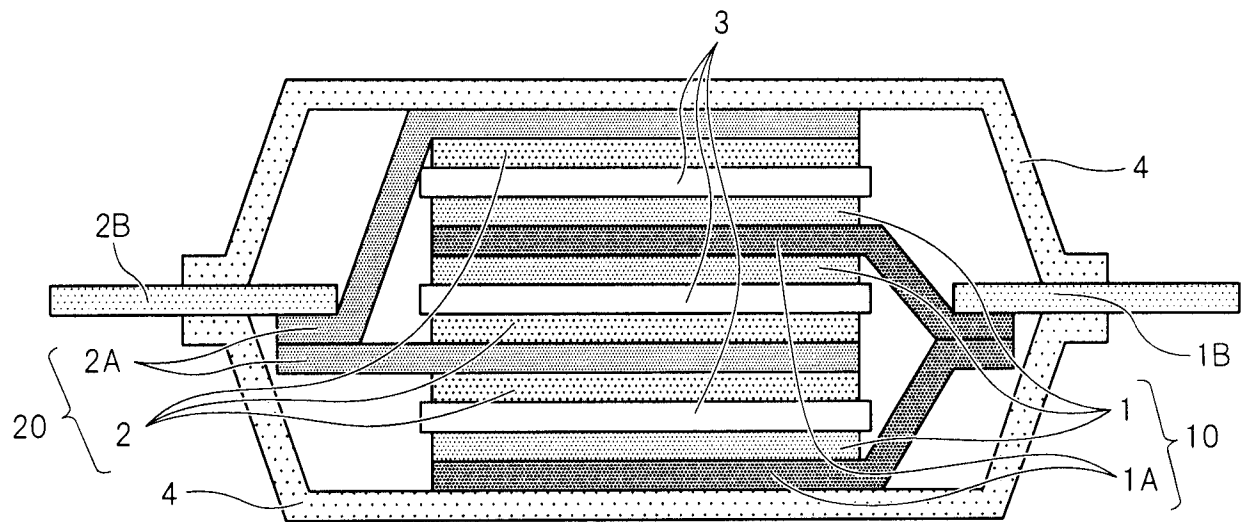
(式(1)中、 R^1 及び R^2 は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示し、 X は水素原子又はアルキル基を示す。)で表されるホスホン酸エステル、及び式(2)

[化20]



(式(2)中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。)で表される亜リン酸トリエステルから選ばれる少なくとも1種を0.05wt%から10wt%含有する電解液とを充填し、前記外装体を封止して封止体を形成した後、活性化処理前に、該封止体を室温～80℃に放置して前記正極活物質の表面の少なくとも一部に式(1)で表されるホスホン酸エステル又は式(2)で表される亜リン酸トリエステル由来の被覆を形成することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/087806

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/505(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/058(2010.01)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)

H01M4/505, H01M4/13, H01M4/139, H01M4/36, H01M4/525, H01M4/58, H01M10/052, H01M10/0567, H01M10/058

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 A	WO 2015/072359 A1 (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 21 May 2015 (21.05.2015), paragraphs [0020], [0111] to [0115] & US 2016/0301063 A1 paragraphs [0022], [0129] to [0133] & JP 5825455 B2 & CN 105722791 A	1-5, 11-15 6-10, 16-20
X A	JP 2015-122264 A (Toyota Motor Corp.), 02 July 2015 (02.07.2015), paragraphs [0011] to [0017] (Family: none)	1-7, 11-17 8-10, 18-20

☒ 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
06 March 2017 (06.03.17)

Date of mailing of the international search report
14 March 2017 (14.03.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/087806

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2006-4746 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 05 January 2006 (05.01.2006), paragraphs [0006] to [0009], [0068], [0090] to [0101] (Family: none)	5, 10, 15, 20 1-4, 6-9, 11-14, 16-19
X A	JP 2001-243981 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 07 September 2001 (07.09.2001), paragraphs [0005] to [0007], [0016] to [0024] & US 2002/0009644 A1 paragraphs [0008] to [0010], [0020] to [0033]	5, 10, 15, 20 1-4, 6-9, 11-14, 16-19
X A	JP 2015-204238 A (GS Yuasa International Ltd.), 16 November 2015 (16.11.2015), paragraphs [0034] to [0049] (Family: none)	5, 10, 15, 20 1-4, 6-9, 11-14, 16-19
X Y A	JP 2013-152825 A (Sony Corp.), 08 August 2013 (08.08.2013), paragraphs [0007] to [0011], [0015] to [0045], [0102], [0121] (Family: none)	11-18, 20 19 1-10
Y	JP 2009-129893 A (Sony Corp.), 11 June 2009 (11.06.2009), paragraphs [0053] to [0056], [0094] to [0098] & US 2009/0136855 A1 paragraphs [0067] to [0070], [0098] to [0102] & CN 101447569 A & KR 10-2009-0055483 A	19
A	JP 2004-221085 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 05 August 2004 (05.08.2004), paragraphs [0046] to [0080] & US 2004/0142246 A1 paragraphs [0051] to [0083] & KR 10-0509604 B1 & CN 1518155 A	1-20
A	WO 2014/012980 A1 (BASF SE), 23 January 2014 (23.01.2014), page 8, line 7 to page 10, line 2; page 17, line 23 to page 19, line 22 & JP 2015-522930 A & US 2015/0194704 A1 & CN 104641496 A & KR 10-2015-0076146 A	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/505 (2010.01)i, H01M4/13 (2010.01)i, H01M4/139 (2010.01)i, H01M4/36 (2006.01)i,
H01M4/525 (2010.01)i, H01M4/58 (2010.01)i, H01M10/052 (2010.01)i, H01M10/0567 (2010.01)i,
H01M10/058 (2010.01)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. H01M4/505, H01M4/13, H01M4/139, H01M4/36, H01M4/525, H01M4/58, H01M10/052, H01M10/0567, H01M10/058

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 A	WO 2015/072359 A1 (住友金属鉱山株式会社) 2015.05.21, 段落[0020], [0111]-[0115] & US 2016/0301063 A1, 段落[0022], [0129]-[0133] & JP 5825455 B2 & CN 105722791 A	1-5, 11-15 6-10, 16-20
X A	JP 2015-122264 A (トヨタ自動車株式会社) 2015.07.02, 段落[0011]-[0017] (ファミリーなし)	1-7, 11-17 8-10, 18-20

☒ 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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

06.03.2017

国際調査報告の発送日

14.03.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

佐藤 知絵

4 X

4 4 9 2

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
X A	JP 2006-4746 A (三菱化学株式会社) 2006.01.05, 段落[0006]-[0009], [0068], [0090]-[0101] (ファミリーなし)	5, 10, 15, 20 1-4, 6-9, 11-14, 16-19
X A	JP 2001-243981 A (三洋電機株式会社) 2001.09.07, 段落[0005]-[0007], [0016]-[0024] & US 2002/0009644 A1, 段落[0008]-[0010], [0020]-[0033]	5, 10, 15, 20 1-4, 6-9, 11-14, 16-19
X A	JP 2015-204238 A (株式会社G Sユアサ) 2015.11.16, 段落[0034]-[0049] (ファミリーなし)	5, 10, 15, 20 1-4, 6-9, 11-14, 16-19
X Y A	JP 2013-152825 A (ソニー株式会社) 2013.08.08, 段落[0007]-[0011], [0015]-[0045], [0102], [0121] (ファミリーなし)	11-18, 20 19 1-10
Y	JP 2009-129893 A (ソニー株式会社) 2009.06.11, 段落[0053]-[0056], [0094]-[0098] & US 2009/0136855 A1, 段落[0067]-[0070], [0098]-[0102] & CN 101447569 A & KR 10-2009-0055483 A	19
A	JP 2004-221085 A (三星エスディアイ株式会社) 2004.08.05, 段落[0046]-[0080] & US 2004/0142246 A1, 段落[0051]-[0083] & KR 10-0509604 B1 & CN 1518155 A	1-20
A	WO 2014/012980 A1 (BASF SE) 2014.01.23, 第8頁第7行—第10頁第2行, 第17頁第23行—第19 頁第22行 & JP 2015-522930 A & US 2015/0194704 A1 & CN 104641496 A & KR 10-2015-0076146 A	1-20