

(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2018-106980  
(P2018-106980A)

(43) 公開日 平成30年7月5日(2018.7.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	4 G O 4 8
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	5 H O 2 9
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	5 H O 5 0
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	
CO 1 B 35/04 (2006.01)	CO 1 B 35/04 A	

審査請求 有 請求項の数 15 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-253519 (P2016-253519)  
(22) 出願日 平成28年12月27日 (2016.12.27)

(71) 出願人 000226057  
日亜化学工業株式会社  
徳島県阿南市上中町岡491番地100  
(74) 代理人 100101683  
弁理士 奥田 誠司  
(74) 代理人 100155000  
弁理士 喜多 修市  
(74) 代理人 100180529  
弁理士 梶谷 美道  
(74) 代理人 100125922  
弁理士 三宅 章子  
(74) 代理人 100184985  
弁理士 田中 悠

最終頁に続く

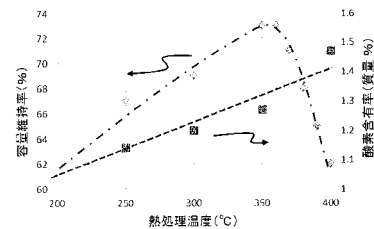
(54) 【発明の名称】 非水系二次電池用正極材料、非水系二次電池および非水系二次電池用正極材料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 良好なサイクル特性を備えた非水系二次電池用正極材料を提供する。

【解決手段】 非水系二次電池用正極材料の製造方法は、ホウ化ジルコニウム粒子を酸素含有雰囲気下、220以上390以下の熱処理温度で熱処理し、熱処理済み粒子を得る工程と、熱処理済み粒子と、組成にコバルトおよびニッケルの少なくとも一方を含み層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物粒子を含む正極活物質とを、熱処理済み粒子のリチウム遷移金属複合酸化物粒子に対する含有率が、ジルコニウムとして0.25mol%以上2.2mol%以下となるよう混合し、非水系二次電池用正極材料を得る工程とを含む。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ホウ化ジルコニウム粒子を酸素含有雰囲気下、220 以上390 以下の熱処理温度で熱処理し、熱処理済み粒子を得る工程と、

前記熱処理済み粒子と、組成にコバルトおよびニッケルの少なくとも一方を含み層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物粒子を含む正極活物質とを、前記熱処理済み粒子の前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子に対する含有率が、ジルコニウムとして0.25 mol%以上2.2 mol%以下となるよう混合し、非水系二次電池用正極材料を得る工程と

を含む非水系二次電池用正極材料の製造方法。

10

## 【請求項 2】

前記熱処理温度は、270 以上380 以下である請求項 1 に記載の非水系二次電池用正極材料の製造方法。

## 【請求項 3】

前記熱処理温度は、320 以上370 以下である請求項 2 に記載の非水系二次電池用正極材料の製造方法。

## 【請求項 4】

前記含有率が0.3 mol%以上2.1 mol%以下である請求項 1 から3のいずれかに記載の非水系二次電池用正極材料の製造方法。

## 【請求項 5】

前記含有率が0.4 mol%以上2.0 mol%以下である請求項 4 に記載の非水系二次電池用正極材料の製造方法。

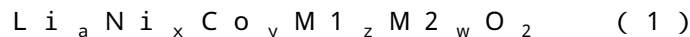
20

## 【請求項 6】

得られる正極材料は、前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子及びホウ化ジルコニウム粒子が、それぞれ実質的に独立した粒子として存在している請求項 1 から5いずれかに記載の非水系二次電池用正極材料の製造方法。

## 【請求項 7】

前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子が、下記式(1)



(0.95 ≤ a ≤ 1.5、0 ≤ x ≤ 1、0 ≤ y ≤ 1、x + y ≤ 0、0 ≤ z ≤ 0.35、0 ≤ w ≤ 0.02、x + y + z + w = 1、M1はAl、MnおよびMgからなる群より選択される少なくとも一種の元素であり、M2はTi、Zr、W、Ta、NbおよびMoからなる群より選択される少なくとも一種の元素である)で表される組成を有する請求項 1 から6のいずれかに記載の非水系二次電池用正極材料の製造方法。

30

## 【請求項 8】

1.1質量%以上1.4質量%以下の割合で酸素を有するホウ化ジルコニウム粒子と、組成にコバルトおよびニッケルの少なくとも一方を含み層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物粒子を含む正極活物質とを含み、

前記ホウ化ジルコニウム粒子の前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子に対する含有率が、ジルコニウムとして0.25 mol%以上2.2 mol%以下である非水系二次電池用正極材料。

40

## 【請求項 9】

前記ホウ化ジルコニウム粒子は、1.19質量%以上1.38質量%以下の割合で酸素を有する請求項 8 に記載の非水系二次電池用正極材料。

## 【請求項 10】

前記ホウ化ジルコニウム粒子は、1.25質量%以上1.35質量%以下の割合で酸素を有する請求項 9 に記載の非水系二次電池用正極材料。

## 【請求項 11】

前記含有率が0.3 mol%以上2.1 mol%以下である請求項 8 から10のいずれ

50

かに記載の非水系二次電池用正極材料。

【請求項 1 2】

前記含有率が 0.4 mol % 以上 2.0 mol % 以下である請求項 1 1 に記載の非水系二次電池用正極材料。

【請求項 1 3】

前記ホウ化ジルコニウム粒子と前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子が、それぞれ実質的に独立した粒子として存在している、請求項 8 から 1 2 のいずれかに記載の非水系二次電池用正極材料。

【請求項 1 4】

前記リチウム遷移金属複合酸化物が、下記式 ( 1 )

$$Li_a Ni_x Co_y M1_z M2_w O_2 \quad (1)$$

( 0.95 ≤ a ≤ 1.5、0 ≤ x ≤ 1、0 ≤ y ≤ 1、x + y ≤ 0.35、0 ≤ z ≤ 0.35、0 ≤ w ≤ 0.02、x + y + z + w = 1、M1 は Al、Mn および Mg からなる群より選択される少なくとも一種の元素であり、M2 は Ti、Zr、W、Ta、Nb および Mo からなる群より選択される少なくとも一種の元素である ) で表される組成を有する請求項 8 から 1 1 のいずれかに記載の非水系二次電池用正極材料。

10

【請求項 1 5】

請求項 8 から 1 4 のいずれかに記載の非水系二次電池用正極材料を含む正極と、負極活物質を含む負極と、フッ素を有するアニオンを含む電解質が溶解された非水電解液とを備えた非水系二次電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、非水系二次電池用正極材料、非水系二次電池および非水系二次電池用正極材料の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池等の非水系二次電池は、携帯電話、ノートパソコン等の小型機器用電源として普及している。非水系二次電池は、平均動作電圧を高くすることが可能であるため、電気自動車等の大型機器の動力用電源としても検討されている。

30

【0003】

特許文献 1 は、粒子表面にホウ化チタニウム粒子またはホウ化ジルコニウム粒子のうちの少なくとも一方が焼結しているリチウム含有遷移金属複合酸化物粒子を活物質として用いることを開示している。特許文献 1 によれば、ホウ化物粒子は導電助剤として機能し、リチウム遷移金属複合酸化物粒子の表面に焼結していることによって、充放電サイクルを繰り返してもこれらの粒子が分離しにくく、導電性向上の効果を維持し得るため、優れた出力特性を有することを開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0004】

【特許文献 1】特開 2012 - 048838 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本開示は、良好なサイクル特性を備えた非水系二次電池用正極材料および非水系二次電池を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本開示の一実施形態に係る非水系二次電池用正極材料の製造方法は、ホウ化ジルコニウ

50

ム粒子を酸素含有雰囲気下、220 以上390 以下の熱処理温度で熱処理し、熱処理済み粒子を得る工程と、前記熱処理済み粒子と、組成にコバルトおよびニッケルの少なくとも一方を含み層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物粒子を含む正極活物質とを、前記熱処理済み粒子の前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子に対する含有率が、ジルコニウムとして0.25 mol%以上2.2 mol%以下となるよう混合し、非水系二次電池用正極材料を得る工程とを含む。

【0007】

本開示の他の実施形態に係る非水系二次電池用正極材料は、1.1質量%以上1.4質量%以下の割合で酸素を有するホウ化ジルコニウム粒子と、組成にコバルトおよびニッケルの少なくとも一方を含み層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物粒子を含む正極活物質とを含み、前記ホウ化ジルコニウム粒子の前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子に対する含有率が、ジルコニウムとして0.25 mol%以上2.2 mol%以下である。

10

【発明の効果】

【0008】

本開示の実施形態に係る非水系二次電池用正極材料を用いると、サイクル特性に優れた非水系二次電池を実現することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1は、ホウ化ジルコニウム粒子を熱処理する熱処理温度と、非水系二次電池の容量維持率および酸素含有率との関係の一例を示す。

20

【図2】図2は、ホウ化ジルコニウム粒子の含有率と非水系二次電池の容量維持率との関係の一例を示す。

【発明を実施するための形態】

【0010】

非水系二次電池のエネルギー密度を高めるためには、より高い充電電圧で非水系二次電池を充電することが考えられる。組成にコバルトおよびニッケルの少なくとも一方を含み層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物粒子を含む非水系二次電池用正極材料を用いた非水系二次電池においては、一般に充電電圧が4.2Vで用いられるのに対して、4.44Vの高電圧にした場合、サイクル特性が顕著に低下し得ることが分かった。

【0011】

30

サイクル特性が低下する原因の1つは、非水電解液を構成する溶媒および電解質に含まれるフッ素化合物が、高い充電電圧によって徐々に分解し、生成したフッ素イオン（フッ酸）が正極材料と反応するためであると推定される。したがって、サイクル特性の低下を抑制するためには、充放電を繰り返すうちに徐々に生成するフッ素イオンを補足することが考えられる。本願発明者は、このような検討および詳細な実験に基づき、新規な非水系二次電池用正極材料を想到した。以下、本開示の非水系二次電池用正極材料、非水系二次電池および非水系二次電池用正極材料の製造方法の実施形態を説明する。

【0012】

以下に示す実施の形態は、本発明の技術思想を例示するものであって、本発明は、以下の非水系二次電池用正極材料およびその製造方法に限定されない。本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所定の目的が達成されれば、本用語に含まれる。また組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。リチウム遷移金属複合酸化物粒子およびホウ化ジルコニウム粒子の平均粒径は、レーザー散乱法によって得られる粒度分布の小径側からの体積累積50%に対応するリチウム遷移金属複合酸化物粒子およびホウ化ジルコニウム粒子の中心粒径である。

40

【0013】

（非水系二次電池用正極材料）

本開示の非水系二次電池用正極材料は、正極活物質と、ホウ化ジルコニウム粒子とを含

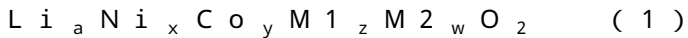
50

む。以下非水系二次電池用正極材料を詳細に説明する。

【0014】

[正極活物質]

正極活物質は、リチウム遷移金属複合酸化物粒子をリチウム遷移金属複合酸化物として含む。遷移金属はコバルトおよびニッケルの少なくとも一方であり、リチウム遷移金属複合酸化物粒子はリチウムイオンの挿入および脱離が可能な空間を有する層状構造を有する。リチウム遷移金属複合酸化物粒子は、具体的には下記式(1)で示す組成を有する。



ここで、

$$0.95 \leq a \leq 1.5$$

$$0 \leq x \leq 1$$

$$0 \leq y \leq 1$$

$$x + y \leq 0$$

$$0 \leq z \leq 0.35$$

$$0 \leq w \leq 0.02$$

$$x + y + z + w = 1$$

であり、M1はAlおよびMnより選択される少なくとも一種の元素であり、M2はMg、Ti、Zr、W、Ta、NbおよびMoからなる群より選択される少なくとも一種の元素である。

である。

【0015】

リチウム遷移金属複合酸化物粒子において、リチウムの量が多いと出力特性が向上する傾向にあるが、リチウム遷移金属複合酸化物の合成が困難になる傾向がある。この点を考慮し、リチウム遷移金属複合酸化物の組成式(1)におけるa値の範囲は0.95 ≤ a ≤ 1.5に設定する。好ましいa値の範囲は0.98 ≤ a ≤ 1.25であり、より好ましくは1 ≤ a ≤ 1.15である。

【0016】

リチウム遷移金属複合酸化物は遷移金属としてコバルトおよびニッケルの少なくとも一方を含む。コストと高電圧で充電時のリチウム遷移金属酸化物の構造の安定性の点から、リチウム遷移金属複合酸化物の組成式(1)におけるx値の範囲は0 ≤ x ≤ 1、y値の範囲は0 ≤ y ≤ 1に設定する。コバルトを含む場合、コストが高くなるが、高電圧で充電した場合においても構造が安定していることから、好ましいx値およびy値の範囲は、0 ≤ x ≤ 0.2、0.8 ≤ y ≤ 1であり、より好ましくは、0 ≤ x ≤ 0.1、0.9 ≤ y ≤ 1である。ニッケルを含む場合、コバルトを含む場合と比べてコストは低くなるものの、高電圧で充電した場合に構造が若干不安定となることから、好ましいx値およびy値の範囲は、0.3 ≤ x ≤ 0.8、0.1 ≤ y ≤ 0.45であり、より好ましくは、0.3 ≤ x ≤ 0.65、0.2 ≤ y ≤ 0.4である。

【0017】

リチウム遷移金属複合酸化物には、アルミニウムおよびマンガンからなる群より選択される少なくとも一種の元素M1を含有させることができる。充放電容量とリチウム遷移金属酸化物の構造の安定性の観点から、リチウム遷移金属複合酸化物の組成式(1)におけるz値の範囲は、0 ≤ z ≤ 0.35に設定する。コバルトを含む場合、好ましいx値、y値およびz値の範囲は、0 ≤ x ≤ 0.2、0.8 ≤ y ≤ 1、0 ≤ z ≤ 0.1であり、より好ましくは、0 ≤ x ≤ 0.1、0.9 ≤ y ≤ 1であって、0 ≤ z ≤ 0.05である。ニッケルを含む場合、好ましいx値、y値およびz値の範囲は、0.3 ≤ x ≤ 0.8であって、0.1 ≤ y ≤ 0.45、0 ≤ z ≤ 0.35である。

【0018】

リチウム遷移金属複合酸化物にはさらにマグネシウム、チタン、ジルコニウム、タンゲステン、タンタル、ニオブおよびモリブデンからなる群より選択される少なくとも一種の元素M2を含有させることができる。元素M2の含有量は、非水系二次電池に求められる

10

20

30

40

50

特性を考慮して、適宜決定し得る。但し、元素M2は容量が低下するので含有量はあまり多くないことが好ましい。この点を考慮し、リチウム遷移金属複合酸化物の組成式(1)におけるw値の範囲は $0 < w < 0.05$ に設定する。各種特性のバランスを考慮すると、好ましいw値の範囲は $0 < w < 0.020$ ある。

#### 【0019】

正極活物質は副成分として、リチウムイオンを脱離および吸着可能な層状構造以外のリチウム遷移金属複合酸化物粒子が含まれていてもよい。層状構造以外のリチウム遷移金属複合酸化物粒子としては、例えばスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物、オリビン構造のリチウム鉄リチウム等を挙げることができる。正極活物質に含まれる組成式(1)で示される層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物の含有率は、例えば90重量%以上であり、95重量%以上が好ましい。正極活物質が層状構造以外のリチウム遷移金属複合酸化物を含む場合、層状構造以外のリチウム遷移金属複合酸化物の含有率は、例えば10重量%以下であり、5重量%以下が好ましい。

10

#### 【0020】

リチウム遷移金属複合酸化物粒子の平均粒径は、活物質層の充填性の観点から、平均粒径として例えば $3 \mu\text{m}$ 以上 $4.5 \mu\text{m}$ 以下であり、 $5 \mu\text{m}$ 以上 $3.5 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。

#### 【0021】

##### [ホウ化ジルコニウム粒子]

本開示の非水系二次電池用正極材料において、ホウ化ジルコニウム粒子は、非水電解液の分解生成物の1つであるフッ素イオンを補足する機能を有すると考えられる。具体的には、ホウ化ジルコニウム粒子が非水電解液に溶出し、非水電解液中においてフッ素イオンと反応し、 $\text{BF}_4^-$ イオンを生成することによって、フッ素イオンを不活性化させる。非水電解液の分解は、非水系二次電池の充放電の繰り返しによって徐々に生じるため、ホウ化ジルコニウム粒子も徐々に非水電解液へ溶出し、フッ素イオンを補足する機能を、充放電サイクルを繰り返しても発現することが好ましい。

20

#### 【0022】

このため、ホウ化ジルコニウム粒子は酸素を含んでいる。ホウ化ジルコニウム粒子に含まれる酸素は、例えば粒子表面に酸化ジルコニウム等として存在することにより、ホウ化ジルコニウムの非水電解液への溶出速度の制御ができると考えられる。またホウ化ジルコニウム粒子表面の酸化ジルコニウム等の存在により、正極材料を作製する際、正極活物質とホウ化ジルコニウム粒子との化学的な反応や、物理的な変化が抑制されていると考えられる。

30

#### 【0023】

$\text{BF}_4^-$ イオンを生成するという観点では、ホウ化ジルコニウム粒子の代わりに、酸素を含有するホウ化チタン粒子を用いることも考えられる。しかし、酸素を含有するホウ化チタン粒子を用いた場合、 $4.44\text{V}$ の充電電圧でホウ化ジルコニウム粒子を用いた場合に比べて、初期の充放電特性が低下する。このため、ホウ素化合物としてホウ化ジルコニウムが優れている。

#### 【0024】

ホウ化ジルコニウム粒子は、1.1質量%以上1.4質量%以下の割合で酸素を有する。酸素の含有率が、1.1質量%未満である場合、ホウ化ジルコニウム粒子が急激に非水電解液に溶出し、抵抗となってサイクル特性が悪化する。また、酸素の含有率が、1.4質量%より大きい場合、ホウ化ジルコニウム粒子が十分に非水電解液に溶出せず、サイクル特性が悪化する。サイクル特性の向上の観点から、酸素含有率は、1.19質量%以上1.38質量%以下であることが好ましく、1.25質量%以上1.35質量%以下であることがより好ましい。ホウ化ジルコニウム粒子の酸素含有率は、例えば、非分散型赤外線吸収法などの元素分析装置などによって決定することができる。

40

#### 【0025】

ホウ化ジルコニウム粒子のリチウム遷移金属複合酸化物粒子に対する含有率は、ジルコニウムとして $0.25\text{mol}\%$ 以上 $2.2\text{mol}\%$ 以下である。その含有率が、 $0.25$

50

mol%未満である場合、ホウ化ジルコニウム粒子の非水電解液への溶出量が少ないため、フッ素イオンをトラップする効果が十分ではなく、サイクル特性が悪化する。また、上記含有率が、2.2 mol%より多い場合、ホウ化ジルコニウム粒子の非水電解液への溶出量が過剰になり、抵抗となってサイクル特性が悪化する。良好なサイクル特性の維持の観点から、含有率は0.3 mol%以上2.1 mol%以下であることが好ましく、0.4 mol%以上2.0 mol%以下であることがより好ましい。

【0026】

ホウ化ジルコニウム粒子の平均粒径は、サイクル特性の観点から、平均粒径として、例えば1 μm以上5 μm以下であり、2.5 μm以上4 μm以下が好ましい。

【0027】

酸素を含むホウ化ジルコニウム粒子は、市販品であってもよく、ホウ化ジルコニウム粒子を酸素含有雰囲気中で熱処理して得られたものであってもよい。熱処理して得られたホウ化ジルコニウム粒子を用いることでサイクル特性がより向上する傾向がある。熱処理によって、酸素を含むホウ化ジルコニウム粒子を調製する場合には、後述するように、酸素の含有量は、熱処理温度に依存する。熱処理温度は、270 以上380 以下が好ましく、320 以上370 以下であることが好ましい。

【0028】

上述したように、ホウ化ジルコニウム粒子は、非水電解液に溶出することによってサイクル特性の悪化を抑制し、ホウ化ジルコニウム粒子が直接、正極活物質と反応するのではないと考えられる。このため、正極材料中において、ホウ化ジルコニウム粒子とリチウム遷移金属複合酸化物粒子とは、それぞれ実質的に独立した粒子として存在していることが好ましい。独立した粒子として存在することにより、リチウム遷移金属複合酸化物粒子と反応することなく、非水電解液へ溶出することが促進されると考えられる。ここで実質的に独立した粒子として含まれるとは、例えば、ホウ化ジルコニウム粒子とリチウム遷移金属複合酸化物粒子とが融合していたり、焼結して一体化していたりすることが観察されないことを意味する。具体的には例えば、ホウ化ジルコニウム粒子の平均粒径とリチウム遷移金属複合酸化物粒子の平均粒径とが相違する場合には、正極組成物の粒度分布において、熱処理済み粒子に由来するピークとリチウム遷移金属複合酸化物粒子に由来するピークとが観察できることを意味する。また、例えば走査型電子顕微鏡・エネルギー分散型X線分光分析装置を用いて、元素マッピングをすることで、熱処理済み粒子とリチウム遷移金属複合酸化物粒子とが実質的に独立した粒子として含まれることを観察することができる。

【0029】

[他の添加剤]

非水系二次電池用正極材料は、正極活物質およびホウ化ジルコニウム粒子以外に、正極材料を構成する際に用いられる一般的な他の材料を含んでいてもよい。具体的には、導電助剤、結着剤、溶媒などを含んでいてもよい。

【0030】

[効果等]

本開示の非水系二次電池用正極材料によれば、1.1質量%以上1.4質量%以下の割合で酸素を有するホウ化ジルコニウム粒子を含む。酸素を含有していることによって、ホウ化ジルコニウム粒子の非水電解液への溶解速度が調整され、ホウ化ジルコニウム粒子が徐々に非水電解液に溶解する。溶解したホウ化ジルコニウムは、充放電サイクルの繰り返しによって非水電解液中の電解質等に由来する分解生成物であるフッ素イオンを補足する。これによって、フッ素イオンと正極活物質が反応し、正極活物質のサイクル特性が低下するのを抑制することができる。

【0031】

特許文献1のホウ化物粒子は、リチウム遷移金属酸化物粒子と混合した後、加熱することにより、リチウム含有遷移金属酸化物中に含まれるリチウム化合物と反応し、リチウム遷移金属酸化物表面に焼結しており、得られた反応物が、導電助剤として機能することで

10

20

30

40

50

、出力特性が改善する。一方で、得られた反応物は、本件のホウ化ジルコニウムと比べて電解質への溶出量が少ないため、サイクル特性を維持するための電解質中のフッ素イオンを十分に補足することができない。したがって、特許文献1に開示されたホウ化ジルコニウム粒子と本開示の非水系二次電池用正極材料に含まれる酸素を有するホウ化ジルコニウム粒子とは、存在状態も機能も全く異なる。

【0032】

(非水系二次電池)

本開示の非水系二次電池は、正極と、負極と非水電解液とを備える。

【0033】

正極は上述の非水系二次電池用正極材料を含む。具体的には、正極は、集電体と、上述の非水系二次電池用正極材料、導電助剤、結着剤等を含み、集電体に支持された正極合剤層とを含む。

10

【0034】

負極は負極活物質を含む。具体的には、負極は、集電体と、負極活物質、導電助剤、結着剤等を含み、集電体に支持された負極合剤層とを含む。

【0035】

正極と負極とはセパレータを介して配置される。上述した非水系二次電池用正極材料以外の正極、負極、セパレータは、非水系二次電池に用いられる一般的な材料および製造方法を用いて製造することができる。

【0036】

非水電解液は、非水溶媒と、フッ素を有するアニオンを含む電解質とを含む。非水溶媒として、環状炭酸エステル溶媒、鎖状炭酸エステル溶媒、環状エーテル溶媒、鎖状エーテル溶媒、環状エステル溶媒、鎖状エステル溶媒、フッ素化されたこれらの溶媒等を使用できる。

20

【0037】

電解質は、フッ素を有するアニオンを含む、具体的には、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、などのフッ素を有するアニオンを含むリチウム塩を単独で、あるいは2種以上用いることができる。リチウム塩以外の電解質を含んでいてもよい。

【0038】

本開示の非水系二次電池によれば、非水電解液はフッ素を有するアニオンを含んでいる。非水系二次電池を例えば、4.44V以上の高い充電電圧で充放電を繰り返す場合、電解質のフッ素を有するアニオンは、充電時に印加される電圧によって徐々に分解する。しかし、分解して生成したフッ素イオンは、非水電解液に溶出したホウ化ジルコニウムと反応し、 $\text{BF}_4^-$ イオン等を生成することにより捕捉される。このため、フッ素イオンと正極活物質が反応することが抑制される。

30

【0039】

(非水系二次電池用正極材料の製造方法)

本実施形態に係る非水系二次電池用正極材料の製造方法は、熱処理済み粒子を得る工程と非水系二次電池用正極材料を得る工程とを含む。以下これらを中心に説明する。

40

【0040】

[熱処理済み粒子を得る工程]

熱処理済み粒子を得る工程では、ホウ化ジルコニウム粒子を酸素含有雰囲気下で熱処理し、熱処理済み粒子を得る。この工程は、ホウ化ジルコニウム粒子と、リチウム遷移金属複合酸化物粒子を含む正極活物質とを混合する前に、ホウ化ジルコニウム粒子単独で行う。熱処理前のホウ化ジルコニウム粒子の表面は、例えば、極めて薄い酸化ジルコニウムの層が形成されているが、酸素雰囲気下で熱処理することで、熱処理済み粒子では、より厚い酸化チタンの層が形成されていると推測される。こうして得られる熱処理済み粒子を含む正極材料を用いると、例えば、充電電圧4.44V以上の高電圧条件で使用した際に、良好なサイクル特性が維持され得る。

50

## 【0041】

熱処理に供するホウ化ジルコニウム粒子の純度は、安全性の観点から、例えば95質量%以上であり、98質量%以上が好ましい。また上述したようにホウ化ジルコニウム粒子の平均粒径は、例えば1 $\mu$ m以上5 $\mu$ m以下であり、2.5 $\mu$ m以上4 $\mu$ m以下が好ましい。

## 【0042】

酸素含有雰囲気は酸素を含んでいればよい。例えば、酸素含有雰囲気における酸素含有率は、10体積%以上であり、20体積%以上が好ましい。上限に特に制限はなく、製造工程中の不可避的な他の気体を除き、酸素含有雰囲気は酸素のみを含んでいてもよい。生産性および安全性の観点から、酸素含有雰囲気は酸素以外の気体を含んでいてもよい。酸素以外の気体としては、例えば、窒素、アルゴン等の不活性ガスを挙げることができる。酸素含有雰囲気は、生産性の観点から、大気雰囲気であることが好ましい。

10

## 【0043】

熱処理温度は、220以上390以下である。熱処理温度が220未満である場合、熱処理済みのホウ化ジルコニウム粒子が急激に非水電解液に溶出し、抵抗となってサイクル特性が悪化する。また、熱処理温度が390よりも高い場合、熱処理済みのホウ化ジルコニウム粒子が十分に非水電解液に溶出せず、サイクル特性が悪化する。サイクル特性の向上の観点から、熱処理温度は、270以上380以下であることが好ましく、320以上370以下であることがより好ましい。

## 【0044】

熱処理時間は、得られるホウ化ジルコニウム粒子の酸素含有率が、例えば1.1質量%以上1.4質量%以下となるように設定すればよく、例えば、5時間以上15時間以下である。ホウ化ジルコニウム粒子の熱処理は、例えばボックス炉を用いて行われる。

20

## 【0045】

本開示の工程によって、熱処理済み粒子、具体的には、1.1質量%以上1.4質量%以下の割合で酸素を有するホウ化ジルコニウム粒子が得られる。なお、熱処理を行わない、市販のホウ化ジルコニウム粒子の酸素含有率は、1.07質量%程度である。

## 【0046】

<非水系二次電池用正極材料を得る工程>

非水系二次電池用正極材料を得る工程では、得られた熱処理済み粒子と特定の正極活物質とを特定の比率で混合し、目的の非水系二次電池用正極材料を得る。

30

## 【0047】

[混合比率]

熱処理済み粒子のリチウム遷移金属複合酸化物粒子に対する含有率は、上述したように、サイクル特性の観点から、ジルコニウムとして、0.25mol%以上2.2mol%以下である。含有率は0.3mol%以上2.1mol%以下であることが好ましく、0.4mol%以上2.0mol%以下であることがより好ましい。

## 【0048】

[混合方法]

混合方法は、熱処理済み粒子と正極活物質とが、機械的または熱的エネルギー等の付与により化学的に反応したり、物理的に変化したりすることを抑制する方法であれば、その方法は特に限定されない。例えば公知の羽根式攪拌装置で熱処理済み粒子と正極活物質とを混合する方法が挙げられる。これにより得られる非水系二次電池用正極材料は、上述したようにホウ化ジルコニウム粒子と、リチウム遷移金属複合酸化物粒子とが、それぞれ実質的に独立した粒子として含む。

40

## 【0049】

(実施例)

種々の条件で非水系二次電池用正極材料を作製し、特性を調べた結果を以下に説明する。なお、リチウム遷移金属複合酸化物粒子およびホウ化ジルコニウム粒子の平均粒径は、レーザー散乱法によって得られる体積分布の、積算値が50%となる値を用いた。具体的

50

には日本新金属株式会社製 T I B 2 - N F を用いて平均粒径を測定した。またホウ化ジルコニウム粒子の酸素成分の含有率（酸素含有率）は、酸素窒素分析装置（堀場製作所製 E M G A - 8 2 0 ）を用いて測定した。

【 0 0 5 0 】

1 . 非水系二次電池用正極材料の作製

[ 実施例 1 ]

平均粒径が 2 . 9  $\mu$  m のホウ化ジルコニウム粒子を、大気中 2 5 0 で 1 0 時間熱処理し、熱処理済み粒子を得た。熱処理済み粒子の酸素含有率は、 1 . 1 4 質量%であった。

【 0 0 5 1 】

共沈法により、コバルト水酸化物を得た。得られたコバルト水酸化物と、炭酸リチウムとを、 L i : C o = 1 : 1 のモル比となるように混合し、原料混合物を得た。得られた原料混合物を大気雰囲気下、 1 0 8 0 で 6 時間焼成し、焼結体を得た。得られた焼結体を粉碎し、乾式篩を通し、組成式 L i <sub>1 . 0 2</sub> C o <sub>1 . 0</sub> O <sub>2</sub> で表され、平均粒径が 2 7  $\mu$  m であるリチウム遷移金属複合酸化物粒子を含む、正極活物質を得た。

【 0 0 5 2 】

得られた熱処理済み粒子と、得られた正極活物質とを、熱処理済み粒子がリチウム遷移金属複合酸化物に対してジルコニウムとして 0 . 5 m o l % となるよう高速せん断ミキサーで混合し、実施例 1 の非水系二次電池用正極材料を得た。

【 0 0 5 3 】

[ 実施例 2 ]

ホウ化ジルコニウム粒子の熱処理温度が 3 0 0 であること以外、実施例 1 と同様に行い、実施例 2 の非水系二次電池用正極材料を得た。熱処理済みのホウ化ジルコニウム粒子の酸素含有率は、 1 . 2 質量%であった。

【 0 0 5 4 】

[ 実施例 3 ]

ホウ化ジルコニウム粒子の熱処理温度が 3 5 0 であること以外、実施例 1 と同様に行い、実施例 3 の非水系二次電池用正極材料を得た。熱処理済みのホウ化ジルコニウム粒子の酸素含有率は、 1 . 2 7 質量%であった。

【 0 0 5 5 】

[ 実施例 4 ]

ホウ化ジルコニウム粒子の熱処理温度が 3 6 0 であること以外、実施例 1 と同様に行い、実施例 4 の非水系二次電池用正極材料を得た。

【 0 0 5 6 】

[ 実施例 5 ]

ホウ化ジルコニウム粒子の熱処理温度が 3 7 0 であること以外、実施例 1 と同様に行い、実施例 5 の非水系二次電池用正極材料を得た。

【 0 0 5 7 】

[ 実施例 6 ]

ホウ化ジルコニウム粒子の熱処理温度が 3 8 0 であること以外、実施例 1 と同様に行い、実施例 6 の非水系二次電池用正極材料を得た。

【 0 0 5 8 】

[ 実施例 7 ]

ホウ化ジルコニウム粒子の熱処理温度が 3 9 0 であること以外、実施例 1 と同様に行い、実施例 7 の非水系二次電池用正極材料を得た。

【 0 0 5 9 】

[ 実施例 8 ]

ホウ化ジルコニウム粒子の熱処理温度が 3 6 0 であり、熱処理済み粒子の含有率が、リチウム遷移金属複合酸化物に対してジルコニウムとして 0 . 2 5 m o l % であること以外、実施例 1 と同様に行い、実施例 8 の非水系二次電池用正極材料を得た。

【 0 0 6 0 】

10

20

30

40

50

## [ 実施例 9 ]

ホウ化ジルコニウム粒子の熱処理温度が 360 であり、熱処理済み粒子の含有率が、リチウム遷移金属複合酸化物に対してジルコニウムとして 1 mol % であること以外、実施例 1 と同様に行い、実施例 8 の非水系二次電池用正極材料を得た。

【 0061 】

## [ 実施例 10 ]

ホウ化ジルコニウム粒子の熱処理温度が 360 であり、熱処理済み粒子の含有率が、リチウム遷移金属複合酸化物に対してジルコニウムとして 1.5 mol % であること以外、実施例 1 と同様に行い、実施例 8 の非水系二次電池用正極材料を得た。

【 0062 】

## [ 実施例 11 ]

ホウ化ジルコニウム粒子の熱処理温度が 360 であり、熱処理済み粒子の含有率が、リチウム遷移金属複合酸化物に対してジルコニウムとして 2 mol % であること以外、実施例 1 と同様に行い、実施例 8 の非水系二次電池用正極材料を得た。

【 0063 】

## [ 比較例 1 ]

ホウ化ジルコニウム粒子を添加しないこと以外、実施例 1 と同様に行い、比較例 1 の非水系二次電池用正極材料を得た。

【 0064 】

## [ 比較例 2 ]

ホウ化ジルコニウム粒子の熱処理温度が 400 であり、熱処理済み粒子の含有率が、リチウム遷移金属複合酸化物に対してジルコニウムとして 0.5 mol % であること以外、実施例 1 と同様に行い、比較例 2 の非水系二次電池用正極材料を得た。

【 0065 】

## [ 比較例 3 ]

ホウ化ジルコニウム粒子の熱処理温度が 360 であり、熱処理済み粒子の含有率が、リチウム遷移金属複合酸化物に対してジルコニウムとして 2.5 mol % であること以外、実施例 1 と同様に行い、比較例 3 の非水系二次電池用正極材料を得た。

【 0066 】

## [ 比較例 4 ]

ホウ化ジルコニウム粒子の熱処理を行わず、ホウ化ジルコニウム粒子の含有率が、リチウム遷移金属複合酸化物に対してジルコニウムとして 0.5 mol % であること以外、実施例 1 と同様に行い、比較例 4 の非水系二次電池用正極材料を得た。

【 0067 】

## 2. 評価用電池の作製

実施例 1 ~ 11 および比較例 1 ~ 4 の二次電池用正極材料をそれぞれ用い、以下の要領で評価用の非水電解液二次電池を得た。

【 0068 】

## [ 正極の作製 ]

正極組成物 9.2 質量部、アセチレンブラック 3 質量部、ポリフッ化ビニリデン 5 質量部を N-メチルピロリドンに分散させて正極スラリーを得た。得られた正極スラリーをアルミニウム箔からなる集電体に塗布し、乾燥後ロールプレス機で圧縮成形し、所定サイズに裁断して正極を得た。

【 0069 】

## [ 負極の作製 ]

人造黒鉛 97.5 質量部、カルボキシメチルセルロース 1.5 質量部、スチレンブタジエンゴム 1.0 質量部を水に分散させて負極スラリーを得た。得られた負極スラリーを銅箔からなる集電体に塗布し、乾燥後ロールプレス機で圧縮成形し、所定サイズに裁断して負極を得た。

【 0070 】

10

20

30

40

50

## 〔非水電解液の作製〕

エチルカーボネートとメチルエチルカーボネートを体積比 3 : 7 で混合し、混合溶媒を得た。得られた混合溶媒に、ヘキサフルオロリン酸リチウムを、その濃度が 1 . 0 m o l % となるように溶解させ、非水電解液を得た。

## 【 0 0 7 1 】

## 〔セパレータの準備〕

多孔性ポリエチレンからなるセパレータを準備した。

## 【 0 0 7 2 】

## 〔非水電解液二次電池の組み立て〕

上記正極と負極の集電体に、それぞれリード電極を取り付けたのち 1 2 0 で真空乾燥を行った。次いで、正極と負極との間に上記セパレータを配し、袋状のラミネートパックにそれらを収納した。収納後 6 0 で真空乾燥して各部材に吸着した水分を除去した。真空乾燥後、ラミネートパック内に、上記非水電解液を注入、封止し、評価用電池としてのラミネートタイプの非水電解液二次電池を得た。得られた評価用電池を用い、以下の電池特性の評価を行った。

10

## 【 0 0 7 3 】

## 〔サイクル特性の評価〕

評価用電池を 4 5 の恒温槽に設置し、充電電圧 4 . 4 4 V で定電圧充電を行った。充電後、放電電圧 2 . 7 5 V で定電圧放電を行い、1 サイクル目の放電容量  $Q_{d c y c ( 1 )}$  を測定した。以下充電と放電を繰り返し、最後に 1 0 0 サイクル目の放電容量  $Q_{c y c ( 1 0 0 )}$  を測定した。得られた  $Q_{c y c ( 1 )}$  および  $Q_{c y c ( 1 0 0 )}$  から 1 0 0 サイクル後の容量維持率  $P_{c y c ( = Q_{c y c ( 1 0 0 ) } / Q_{c y c ( 1 ) } )}$  を算出した。

20

## 【 0 0 7 4 】

表 1 に、実施例 1 ~ 1 1 および比較例 1 ~ 4 の非水系二次電池用正極材料の製造時におけるホウ化ジルコニウム粒子の熱処理温度、含有率および評価用電池のサイクル特性を示す。また、表 2 に比較実施例 1、2、3 および比較例 2、4 の非水系二次電池用正極材料の製造時におけるホウ化ジルコニウム粒子の熱処理温度および酸素含有率を示す。

## 【 0 0 7 5 】

【表 1】

試料	ZrB <sub>2</sub> の熱処理温度 (°C)	ZrB <sub>2</sub> の含有率 (mol%)	容量維持率 (%)
実施例 1	250	0.5	67
実施例 2	300		69
実施例 3	350		73
実施例 4	360		73
実施例 5	370		71
実施例 6	380		68
実施例 7	390		65
実施例 8	360	0.25	65
実施例 9		1	74
実施例 10		1.5	73
実施例 11		2	69
比較例 1	—	—	61
比較例 2	400	0.5	62
比較例 3	360	2.5	51
比較例 4	—	0.5	測定不可*

注\*： 評価用電池がショートし、測定ができなかった。

【0076】

【表 2】

試料	酸素含有率 (質量%)	熱処理温度 (°C)
実施例 1	1.14	250
実施例 2	1.20	300
実施例 3	1.27	350
比較例 2	1.47	400
比較例 4	1.07	なし

【0077】

比較例 1 および比較例 4 の結果から、熱処理を行わないホウ化ジルコニウム粒子を非水系二次電池用正極材料に添加すると、ホウ化ジルコニウム粒子を添加しない場合に比べてサイクル特性が悪くなっている。これは、熱処理をしないホウ化ジルコニウム粒子は非水電解液に溶出しやすく、電池特性に悪影響を与えられと考えられる。また、実施例 1 ~ 7 および比較例 2 の結果から、熱処理温度が、390 を超えるとサイクル特性が低下する。同様に、実施例 8 ~ 11 および比較例 3 の結果から、ホウ化ジルコニウム粒子の含有率が 2.5 mol% 以上になるとサイクル特性が低下する。これらの結果から、適切な温度範囲において熱処理したホウ化ジルコニウム粒子を所定の割合でリチウム遷移金属複合酸化物粒子と混合することによって、良好なサイクル特性を備えた非水系二次電池を実現し得ることが分る。

【0078】

図 1 に、ホウ化ジルコニウムの含有率が 0.5 mol% である場合における熱処理温度と、サイクル特性および酸素含有率との関係を示す。図 2 に熱処理温度が 360 である

場合におけるホウ化ジルコニウム粒子の含有率とサイクル特性との関係を示す。0.5 mol%および360 は、それぞれホウ化ジルコニウムの含有率の最も好ましい範囲内の含有率および熱処理温度の最も好ましい範囲内の熱処理温度である。

【0079】

図1より、220 以上390 以下の熱処理温度の範囲で63%以上の容量維持率が得られていることが分かる。また、270 以上380 以下の温度範囲にて67%以上の容量維持率が得られ、320 以上370 以下の温度範囲において、71%以上の容量維持率が得られている。

【0080】

ホウ化ジルコニウムの酸素含有率はおおむね熱処理温度に比例していることが分かる。220 以上390 以下の熱処理温度の範囲において、ホウ化ジルコニウムの酸素含有率は1.1質量%以上1.4質量%以下である。また、ホウ化ジルコニウムの酸素含有率は、270 以上380 以下の温度範囲において、1.19質量%以上1.38質量%以下であり、320 以上370 以下の温度範囲において1.25質量%以上1.35質量%以下であることが分かる。

10

【0081】

図2より、ホウ化ジルコニウム粒子のリチウム遷移金属複合酸化物粒子に対する含有率が、ジルコニウムとして0.25 mol%以上2.2 mol%以下の範囲において、63%以上の容量維持率が得られていることが分かる。また、含有率が、0.3 mol%以上2.1 mol%以下の範囲において、67%以上の容量維持率が得られており、含有率が0.4 mol%以上2.0 mol%以下の範囲において、71%以上の容量維持率が得られている。

20

【0082】

上述したように、本開示の非水系二次電池において、良好なサイクル特性は、ホウ化ジルコニウム粒子のホウ素によるフッ素イオンの補足に関係していると考えられる。この機能の発現は、本実施例において、例示的に用いた、組成式  $Li_{1.02}Co_{1.0}O_2$  で表されるリチウム遷移金属複合酸化物粒子を含む正極活物質を用いた場合に限られず、上述した種々の組成の範囲のリチウム遷移金属複合酸化物粒子を含む正極活物質を用いた場合であれば同様の効果を奏することができると考えられる。

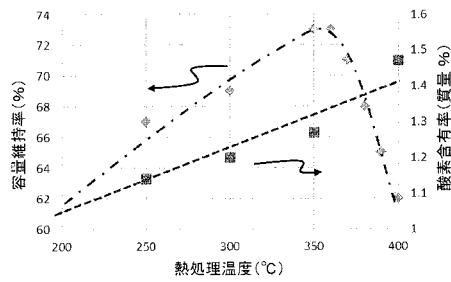
【産業上の利用可能性】

30

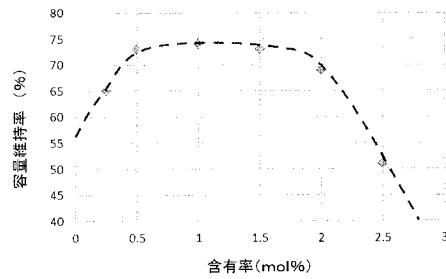
【0083】

本開示の実施形態によって得られる非水系二次電池用正極材料を用いると、高電圧におけるサイクル特性に優れた非水系二次電池を得ることが可能になる。そのため、得られる非水系二次電池は、電気自動車等の高出力、高エネルギー密度が求められる大型機器に好適に利用可能である。

【 図 1 】



【 図 2 】



## 【 手続補正書 】

【 提出日 】平成30年1月29日 (2018.1.29)

## 【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】明細書

【 補正対象項目名 】0 0 1 1

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 0 0 1 1 】

サイクル特性が低下する原因の1つは、非水電解液を構成する溶媒および電解質に含まれるフッ素化合物が、高い充電電圧によって徐々に分解し、生成したフッ素イオン（フッ酸）が正極材料と反応するためであると推定される。したがって、サイクル特性の低下を抑制するためには、充放電を繰り返すうちに徐々に生成するフッ素イオンを捕捉することが考えられる。本願発明者は、このような検討および詳細な実験に基づき、新規な非水系二次電池用正極材料を想到した。以下、本開示の非水系二次電池用正極材料、非水系二次電池および非水系二次電池用正極材料の製造方法の実施形態を説明する。

## 【 手続補正 2 】

【 補正対象書類名 】明細書

【 補正対象項目名 】0 0 2 1

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 0 0 2 1 】

【 ホウ化ジルコニウム粒子 】

本開示の非水系二次電池用正極材料において、ホウ化ジルコニウム粒子は、非水電解液の分解生成物の1つであるフッ素イオンを捕捉する機能を有すると考えられる。具体的には、ホウ化ジルコニウム粒子が非水電解液に溶出し、非水電解液中においてフッ素イオン

と反応し、 $\text{BF}_4^-$  イオンを生成することによって、フッ素イオンを不活性化させる。非水電解液の分解は、非水系二次電池の充放電の繰り返しによって徐々に生じるため、ホウ化ジルコニウム粒子も徐々に非水電解液へ溶出し、フッ素イオンを捕捉する機能を、充放電サイクルを繰り返しても発現することが好ましい。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

[効果等]

本開示の非水系二次電池用正極材料によれば、1.1質量%以上1.4質量%以下の割合で酸素を有するホウ化ジルコニウム粒子を含む。酸素を含有していることによって、ホウ化ジルコニウム粒子の非水電解液への溶解速度が調整され、ホウ化ジルコニウム粒子が徐々に非水電解液に溶解する。溶解したホウ化ジルコニウムは、充放電サイクルの繰り返しによって非水電解液中の電解質等に由来する分解生成物であるフッ素イオンを捕捉する。これによって、フッ素イオンと正極活物質が反応し、正極活物質のサイクル特性が低下するのを抑制することができる。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0031】

特許文献1のホウ化物粒子は、リチウム遷移金属酸化物粒子と混合した後、加熱することにより、リチウム含有遷移金属酸化物中に含まれるリチウム化合物と反応し、リチウム遷移金属酸化物表面に焼結しており、得られた反応物が、導電助剤として機能することで、出力特性が改善する。一方で、得られた反応物は、本件のホウ化ジルコニウムと比べて電解質への溶出量が少ないため、サイクル特性を維持するための電解質中のフッ素イオンを十分に捕捉することができない。したがって、特許文献1に開示されたホウ化ジルコニウム粒子と本開示の非水系二次電池用正極材料に含まれる酸素を有するホウ化ジルコニウム粒子とは、存在状態も機能も全く異なる。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0082

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0082】

上述したように、本開示の非水系二次電池において、良好なサイクル特性は、ホウ化ジルコニウム粒子のホウ素によるフッ素イオンの捕捉に関係していると考えられる。この機能の発現は、本実施例において、例示的に用いた、組成式 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{1.0}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物粒子を含む正極活物質を用いた場合に限られず、上述した種々の組成の範囲のリチウム遷移金属複合酸化物粒子を含む正極活物質を用いた場合であれば同様の効果を奏することができると考えられる。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ホウ化ジルコニウム粒子を酸素含有雰囲気下、220 以上390 以下の熱処理温度で熱処理し、熱処理済み粒子を得る工程と、

前記熱処理済み粒子と、組成にコバルトおよびニッケルの少なくとも一方を含み層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物粒子を含む正極活物質とを、前記熱処理済み粒子の前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子に対する含有率が、ジルコニウムとして0.25 mol%以上2.2 mol%以下となるよう混合し、非水系二次電池用正極材料を得る工程と

を含む非水系二次電池用正極材料の製造方法。

## 【請求項 2】

前記熱処理温度は、270 以上380 以下である請求項 1 に記載の非水系二次電池用正極材料の製造方法。

## 【請求項 3】

前記熱処理温度は、320 以上370 以下である請求項 2 に記載の非水系二次電池用正極材料の製造方法。

## 【請求項 4】

前記含有率が0.3 mol%以上2.1 mol%以下である請求項 1 から3のいずれかに記載の非水系二次電池用正極材料の製造方法。

## 【請求項 5】

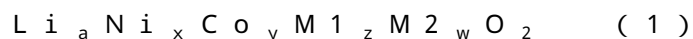
前記含有率が0.4 mol%以上2.0 mol%以下である請求項 4 に記載の非水系二次電池用正極材料の製造方法。

## 【請求項 6】

得られる正極材料は、前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子及びホウ化ジルコニウム粒子が、それぞれ実質的に独立した粒子として存在している請求項 1 から5いずれかに記載の非水系二次電池用正極材料の製造方法。

## 【請求項 7】

前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子が、下記式(1)



(0.95 ≤ a ≤ 1.5、0 ≤ x ≤ 1、0 ≤ y ≤ 1、x + y ≤ 0、0 ≤ z ≤ 0.35、0 ≤ w ≤ 0.02、x + y + z + w = 1、M1はAlおよびMnからなる群より選択される少なくとも一種の元素であり、M2はMg、Ti、Zr、W、Ta、NbおよびMoからなる群より選択される少なくとも一種の元素である)で表される組成を有する請求項 1 から6のいずれかに記載の非水系二次電池用正極材料の製造方法。

## 【請求項 8】

1.1質量%以上1.4質量%以下の割合で酸素を有するホウ化ジルコニウム粒子と、組成にコバルトおよびニッケルの少なくとも一方を含み層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物粒子を含む正極活物質とを含み、

前記ホウ化ジルコニウム粒子の前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子に対する含有率が、ジルコニウムとして0.25 mol%以上2.2 mol%以下である非水系二次電池用正極材料。

## 【請求項 9】

前記ホウ化ジルコニウム粒子は、1.19質量%以上1.38質量%以下の割合で酸素を有する請求項 8 に記載の非水系二次電池用正極材料。

## 【請求項 10】

前記ホウ化ジルコニウム粒子は、1.25質量%以上1.35質量%以下の割合で酸素を有する請求項 9 に記載の非水系二次電池用正極材料。

## 【請求項 11】

前記含有率が0.3 mol%以上2.1 mol%以下である請求項 8 から10のいずれかに記載の非水系二次電池用正極材料。

## 【請求項 12】

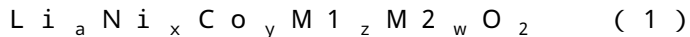
前記含有率が 0.4 mol % 以上 2.0 mol % 以下である請求項 11 に記載の非水系二次電池用正極材料。

## 【請求項 13】

前記ホウ化ジルコニウム粒子と前記リチウム遷移金属複合酸化物粒子が、それぞれ実質的に独立した粒子として存在している、請求項 8 から 12 のいずれかに記載の非水系二次電池用正極材料。

## 【請求項 14】

前記リチウム遷移金属複合酸化物が、下記式 (1)



( $0.95 < a < 1.5$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $x + y < 0$ 、 $0 < z < 0.35$ 、 $0 < w < 0.02$ 、 $x + y + z + w = 1$ 、M1 は Al および Mn からなる群より選択される少なくとも一種の元素であり、M2 は Mg、Ti、Zr、W、Ta、Nb および Mo からなる群より選択される少なくとも一種の元素である) で表される組成を有する請求項 8 から 11 のいずれかに記載の非水系二次電池用正極材料。

## 【請求項 15】

請求項 8 から 14 のいずれかに記載の非水系二次電池用正極材料を含む正極と、負極活物質を含む負極と、フッ素を有するアニオンを含む電解質が溶解された非水電解液とを備えた非水系二次電池。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
C 0 1 G 51/00 (2006.01) C 0 1 G 51/00 A

(72)発明者 藤原 啓介

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB02 AB03 AC06 AD03 AD06 AE05  
5H029 AJ05 AJ14 AK03 AL07 AM03 AM04 AM05 AM07 CJ02 CJ08  
CJ28 DJ08 DJ16 EJ03 EJ05 HJ01 HJ02 HJ14  
5H050 AA07 AA19 BA15 BA17 CA08 CA09 CB01 CB08 DA09 EA01  
EA10 EA12 EA24 EA27 EA28 FA17 GA02 GA10 GA27 HA01  
HA02 HA14