

(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
2020年4月23日(23.04.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/080211 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
C01G 51/00 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/039748

(22) 国際出願日: 2019年10月9日(09.10.2019)

(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 2018-194173 2018年10月15日(15.10.2018) JP

(71) 出願人: 日本化学工業株式会社 (NIPPON
CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP];
〒1368515 東京都江東区亀戸9丁目1
1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 菊池 政博 (KIKUCHI Masahiro);
〒1368515 東京都江東区亀戸9丁目1
番1号 Tokyo (JP). 成橋 智真 (NARUHASHI
Tomonao); 〒1368515 東京都江東区亀戸9丁
目11番1号 Tokyo (JP). 福知 稔 (FUKUCHI

Minoru); 〒1368515 東京都江東区亀戸9丁
目11番1号 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, JO, 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,

(54) Title: POSITIVE-ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, MANUFACTURING METHOD FOR SAME, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用正極活物質、その製造方法及びリチウム二次電池

(57) Abstract: Provided is a positive-electrode active material for a lithium secondary battery, said material making it possible to increase cycle characteristics and energy density retention, as well as lower a decrease in average operating voltage. Also provided are an industrially advantageous manufacturing method for the same, and a lithium secondary battery exhibiting excellent cycle characteristics and high energy density retention, as well as a lower decrease in average operating voltage. A positive-electrode active material for a lithium secondary battery, said material characterized by comprising a mixture of lithium-cobalt composite oxide particles and inorganic fluoride particles. A manufacturing method for a positive-electrode active material for a lithium secondary battery, said method characterized by comprising a first step for obtaining a mixture of lithium-cobalt composite oxide particles and inorganic fluoride particles by mixing and treating lithium-cobalt composite oxide particles and inorganic fluoride particles. A lithium secondary battery characterized in that the positive-electrode active material for a lithium secondary battery according to the present invention is used as the positive-electrode active material therein.

(57) 要約: サイクル特性及びエネルギー密度維持率を高くすることができ、また、平均作動電圧の低下も少なくすることができるリチウム二次電池用正極活物質、その工業的に有利な製造方法、及びサイクル特性に優れ、エネルギー密度維持率が高く、また、平均作動電圧の低下も少ないリチウム二次電池を提供すること。リチウムコバルト複合酸化物粒子と、無機フッ化物粒子と、の混合物からなることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。リチウムコバルト複合酸化物粒子と、無機フッ化物粒子と、を混合処理し、リチウムコバルト複合酸化物粒子と無機フッ化物粒子の混合物を得る第1工程を有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。正極活物質として、本発明のリチウム二次電池用正極活物質が用いられていることを特徴とするリチウム二次電池。

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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

リチウム二次電池用正極活物質、その製造方法及びリチウム二次電池 技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池用正極活物質、その製造方法及び該正極活物質が用いられているリチウム二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、家庭電器においてポータブル化、コードレス化が急速に進むに従い、ラップトップ型パソコン、携帯電話、ビデオカメラ等の小型電子機器の電源としてリチウムイオン二次電池が実用化されている。このリチウムイオン二次電池については、1980年に水島等によりコバルト酸リチウムがリチウムイオン二次電池の正極活物質として有用であるとの報告がなされて以来、リチウム系複合酸化物に関する研究開発が活発に進められており、これまでに多くの提案がなされている。

[0003] しかしながら、コバルト酸リチウムを用いたリチウム二次電池にはコバルト原子の溶出等によるサイクル特性の劣化と言う問題がある。

[0004] 下記特許文献1には、コバルト酸リチウムの粒子表面におけるチタンの存在割合が20%以上であるリチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池が提案されている。また、下記特許文献2には、Ti原子を0.20～2.00重量%含有するリチウム遷移金属複合酸化物からなるリチウム二次電池用正極活物質であって、前記Ti原子はリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面から深さ方向に存在し、且つ粒子表面で最大となる濃度勾配を有するリチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質とすることが提案されている。また、下記特許文献3及び下記特許文献4には、Sr原子とTi原子を含有するリチウムコバルト複合酸化物を正極活物質とすることが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2005-123111号公報

特許文献2：国際公開WO2011/043296号パンフレット

特許文献3：特開2013-182758号公報

特許文献4：特開2013-182757号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、これらの従来技術の方法であっても、未だ、サイクル特性の劣化と言う問題が残されていた。

[0007] 従って、本発明の目的は、サイクル特性、更にはエネルギー密度維持率を高くすることができ、また、平均作動電圧の低下も少なくすることができるリチウム二次電池用正極活物質、その工業的に有利な製造方法、及びサイクル特性に優れ、エネルギー密度維持率が高く、平均作動電圧の低下も少ないリチウム二次電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記実情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、リチウムコバルト複合酸化物粒子と無機フッ化物粒子との混合物を、リチウム二次電池の正極活物質として用いることにより、優れたサイクル特性を有し、エネルギー容量維持率が高く、平均作動電圧の低下も少ないリチウム二次電池となること等を見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明（1）は、リチウムコバルト複合酸化物粒子と、無機フッ化物粒子と、の混合物からなることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質を提供するものである。

[0010] また、本発明（2）は、前記リチウムコバルト複合酸化物粒子が、Ca、Mg、Sr、Zr、Al、Nb、B及びW（M元素）からなる群から選択される1種又は2種以上含有することを特徴とする（1）のリチウム二次電池用正極活物質を提供するものである。

- [0011] また、本発明（３）は、前記リチウムコバルト複合酸化物粒子が、M元素として、Ca、Mg、Sr、Zr及びAlから選ばれる少なくとも１種又は２種以上を含有することを特徴とする（２）のリチウム二次電池用正極活物質を提供するものである。
- [0012] また、本発明（４）は、前記リチウムコバルト複合酸化物粒子が、M元素として、Mg、Sr、Zr及びAlを含有することを特徴とする（２）のリチウム二次電池用正極活物質を提供するものである。
- [0013] また、本発明（５）は、前記無機フッ化物粒子の含有量が、前記リチウムコバルト複合酸化物粒子中のCo原子に対してF原子換算で0.05～2.0モル％であることを特徴とする（１）～（４）いずれかのリチウム二次電池用正極活物質を提供するものである。
- [0014] また、本発明（６）は、前記無機フッ化物粒子として、MgF₂及び／又はAlF₃を含有することを特徴とする（１）～（５）いずれかのリチウム二次電池用正極活物質を提供するものである。
- [0015] また、本発明（７）は、リチウムコバルト複合酸化物粒子と、無機フッ化物粒子と、を混合処理し、リチウムコバルト複合酸化物粒子と無機フッ化物粒子の混合物を得る第１工程を有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を提供するものである。
- [0016] また、本発明（８）は、前記第１工程の混合処理を、乾式混合により行うことを特徴とする（７）のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供するものである。
- [0017] また、本発明（９）は、前記第１工程の乾式の混合処理を、水の存在下に行うことを特徴とする（８）のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供するものである。
- [0018] また、本発明（１０）は、前記第１工程の混合処理を、湿式混合により行うことを特徴とする（７）のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供するものである。
- [0019] また、本発明（１１）は、更に、前記第１工程を行い得られるリチウムコ

バルト複合酸化物粒子と無機フッ化物粒子の混合物を加熱処理する第2工程を有することを特徴とする(7)～(10)いずれかのリチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供するものである。

[0020] また、本発明(12)は、前記第2工程における加熱処理の温度が200～1100℃であることを特徴とする(11)のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供するものである。

[0021] また、本発明(13)は、前記リチウムコバルト複合酸化物粒子が、Ca、Mg、Sr、Zr、Al、Nb、B及びW(M元素)の群から選択される1種又は2種以上を含有することを特徴とする(7)～(12)いずれかのリチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供するものである。

[0022] また、本発明(14)は、正極活物質として、(1)～(7)いずれかのリチウム二次電池用正極活物質が用いられていることを特徴とするリチウム二次電池を提供するものである。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、サイクル特性及びエネルギー密度維持率を高くすることができ、また平均作動電圧の低下も少なくすることができるリチウム二次電池用正極活物質、その工業的に有利な製造方法、及びサイクル特性に優れ、エネルギー密度維持率が高く、平均作動電圧の低下も少ないリチウム二次電池を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明を好ましい実施形態に基づき説明する。

本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、リチウムコバルト複合酸化物粒子と、無機フッ化物粒子と、の混合物からなることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質である。

[0025] 本発明のリチウム二次電池用正極活物質に係るリチウムコバルト複合酸化物粒子を形成するリチウムコバルト複合酸化物は、少なくともリチウムとコバルトを含有する複合酸化物である。

[0026] リチウムコバルト複合酸化物中、Coに対するLiの原子換算のモル比(

Li/Co) は、好ましくは $0.90 \sim 1.20$ 、特に好ましくは $0.95 \sim 1.15$ である。リチウムコバルト複合酸化物中の Co に対する Li の原子換算のモル比 (Li/Co) が上記範囲にあることにより、リチウム二次電池用正極活物質のエネルギー密度が高くなる。

[0027] リチウムコバルト複合酸化物は、性能又は物性を向上させることを目的として、必要に応じて、以下に示すM元素のうちのいずれか1種又は2種以上を含有することができる。リチウムコバルト複合酸化物が、必要に応じて含有するM元素は、 Ca 、 Mg 、 Sr 、 Zr 、 Al 、 Nb 、 B 及び W である。

[0028] リチウムコバルト複合酸化物は、電池特性がより一層高くなる点で、M元素として、 Ca 及び／又は Sr を含有することが好ましく、 Ca 及び／又は Sr と、 Mg 、 Zr 、 Al 、 Nb 、 B 及び W から選ばれる1種以上と、を含有することが特に好ましい。また、リチウムコバルト複合酸化物粒子は、M元素として、 Ca 、 Mg 、 Sr 、 Zr 及び Al から選ばれる少なくとも1種又は2種以上を含有することが好ましい。また、リチウムコバルト複合酸化物粒子は、M元素として、 Mg 、 Sr 、 Zr 及び Al を含有することが好ましい。

[0029] リチウムコバルト複合酸化物がM元素を含有する場合、リチウムコバルト複合酸化物中、 Co 原子に対するM元素の原子換算のモル% ($(\text{M}/\text{Co}) \times 100$) は、好ましくは $0.01 \sim 3.0$ モル%、特に好ましくは $0.05 \sim 2.0$ モル% である。リチウムコバルト複合酸化物がM元素を含有する場合において、リチウムコバルト複合酸化物中の Co 原子に対するM元素の原子換算のモル% ($(\text{M}/\text{Co}) \times 100$) が上記範囲にあることにより、充放電容量を損なうことなく電池特性を向上させることができる。なお、リチウムコバルト複合酸化物が2種以上のM元素を含有する場合は、上記モル%の算出の基礎となる原子換算のM元素のモル数は、各M元素のモル数の合計を指す。

[0030] また、リチウムコバルト複合酸化物がM元素として Ca 、 Mg 、 Sr 、 Zr 、 Al 、 Nb 、 B 及び W の群から選ばれる2種以上を含有する場合、リチ

ウムコバルト複合酸化物中、C o原子に対するM元素の原子換算のモル％（ $(M/C o) \times 100$ ）は、好ましくは0.01～2.0モル％、特に好ましくは0.05～1.0モル％である。リチウムコバルト複合酸化物がM元素としてC a、M g、S r、Z r、A l、N b、B及びWの群から選ばれる2種以上を含有する場合において、リチウムコバルト複合酸化物中のC o原子に対するM元素の原子換算のモル％（ $(M/C o) \times 100$ ）が上記範囲にあることにより、サイクル性、負荷特性、安全性等の電池特性を同時に満足させることができる。

[0031] リチウムコバルト複合酸化物がM元素としてC aを含有する場合、リチウムコバルト複合酸化物中、C o原子に対するC aの原子換算のモル％（ $(C a/C o) \times 100$ ）は、好ましくは0.01～2.0モル％、特に好ましくは0.05～1.0モル％である。

[0032] リチウムコバルト複合酸化物がM元素としてM gを含有する場合、リチウムコバルト複合酸化物中、C o原子に対するM gの原子換算のモル％（ $(M g/C o) \times 100$ ）は、好ましくは0.01～2.0モル％、特に好ましくは0.05～1.0モル％である。

[0033] リチウムコバルト複合酸化物がM元素としてS rを含有する場合、リチウムコバルト複合酸化物中、C o原子に対するS rの原子換算のモル％（ $(S r/C o) \times 100$ ）は、好ましくは0.01～2.0モル％、特に好ましくは0.05～1.0モル％である。

[0034] リチウムコバルト複合酸化物がM元素としてZ rを含有する場合、リチウムコバルト複合酸化物中、C o原子に対するZ rの原子換算のモル％（ $(Z r/C o) \times 100$ ）は、好ましくは0.01～2.0モル％、特に好ましくは0.05～1.0モル％である。

[0035] リチウムコバルト複合酸化物がM元素としてA lを含有する場合、リチウムコバルト複合酸化物中、C o原子に対するA lの原子換算のモル％（ $(A l/C o) \times 100$ ）は、好ましくは0.01～2.0モル％、特に好ましくは0.05～1.0モル％である。

- [0036] リチウムコバルト複合酸化物がM元素としてNbを含有する場合、リチウムコバルト複合酸化物中、Co原子に対するNbの原子換算のモル% ($(Nb/Co) \times 100$) は、好ましくは0.01~2.0モル%、特に好ましくは0.05~1.0モル%である。
- [0037] リチウムコバルト複合酸化物がM元素としてBを含有する場合、リチウムコバルト複合酸化物中、Co原子に対するBの原子換算のモル% ($(B/Co) \times 100$) は、好ましくは0.01~2.0モル%、特に好ましくは0.05~1.0モル%である。
- [0038] リチウムコバルト複合酸化物がM元素としてWを含有する場合、リチウムコバルト複合酸化物中、Co原子に対するWの原子換算のモル% ($(W/Co) \times 100$) は、好ましくは0.01~2.0モル%、特に好ましくは0.05~1.0モル%である。
- [0039] M元素は、リチウムコバルト複合酸化物粒子の内部に存在していてもよく、リチウムコバルト複合酸化物粒子の表面に存在していてもよく、リチウムコバルト複合酸化物粒子の粒子内部及び粒子表面の両方に存在していてもよい。
- [0040] リチウムコバルト複合酸化物の粒子表面にM元素が存在する場合、M元素は、酸化物、複合酸化物、硫酸塩、リン酸塩等の形態として存在していてもよい。
- [0041] そして、リチウムコバルト複合酸化物粒子は、上記リチウムコバルト複合酸化物の粒状物である。リチウムコバルト複合酸化物粒子の平均粒子径は、レーザ回折・散乱法により求められる粒度分布における体積積算50%の粒子径(D50)で、好ましくは0.5~30 μ m、特に好ましくは3~25 μ mである。また、リチウムコバルト複合酸化物粒子のBET比表面積は、好ましくは0.05~1.0m²/g、特に好ましくは0.15~0.6m²/gである。リチウムコバルト複合酸化物粒子の平均粒子径又はBET比表面積が上記範囲にあることにより、正極合剤の調製や塗工性が容易になり、さらには充填性の高い電極が得られる。

- [0042] リチウムコバルト複合酸化物粒子は、例えば、リチウム化合物と、コバルト化合物と、を含有する原料混合物を調製する原料混合工程、次いで、得られる原料混合物を焼成する焼成工程を行うことにより製造される。
- [0043] 原料混合工程に係るリチウム化合物は、通常、リチウムコバルト複合酸化物の製造用の原料として用いられるリチウム化合物であれば、特に制限されず、リチウムの酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩及び有機酸塩等が挙げられる。
- [0044] 原料混合工程に係るコバルト化合物は、通常、リチウムコバルト系複合酸化物の製造用の原料として用いられるコバルト化合物であれば、特に制限されず、コバルトの酸化物、オキシ水酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩及び有機酸塩等が挙げられる。
- [0045] 原料混合工程において、リチウム化合物とコバルト化合物の混合割合は、コバルト原子のモル数に対するリチウム原子のモル比（ Li / Co 混合モル比）が、好ましくは0.90～1.20、特に好ましくは0.95～1.15となる混合割合である。リチウム化合物とコバルト化合物の混合割合が上記範囲にあることにより、単一相のリチウムコバルト複合酸化物が得られ易くなる。
- [0046] 原料混合工程において、原料混合物に、M元素を含有する化合物を混合させることができる。
- [0047] M元素を含有する化合物としては、M元素を含有する酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩及び有機酸塩等が挙げられる。M元素を含有する化合物として、M元素を2種以上含有する化合物を用いてもよい。
- [0048] なお、原料のリチウム化合物、コバルト化合物及びM元素を含有する化合物は、製造履歴は問われないが、高純度のリチウムコバルト複合酸化物粒子を製造するために、可及的に不純物含有量が少ないものであることが好ましい。
- [0049] 原料混合工程において、リチウム化合物と、コバルト化合物と、必要に応じて用いられるM元素を含有する化合物と、を混合する方法としては、例え

ば、リボンミキサー、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、ナウターミキサー等を用いる混合方法が挙げられる。なお、実験室レベルでは混合方法としては、家庭用ミキサーで十分である。

[0050] 焼成工程は、原料混合工程を行い得られる原料混合物を、焼成することにより、リチウムコバルト複合酸化物を得る工程である。

[0051] 焼成工程において、原料混合物を焼成して、原料を反応させる際の焼成温度は、 $800\sim 1150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $900\sim 1100^{\circ}\text{C}$ である。焼成温度が上記範囲にあることにより、リチウムコバルト複合酸化物の容量減少の要因となる未反応コバルト酸化物又はリチウムコバルト複合酸化物の過熱分解生成物の生成を少なくすることができる。

[0052] 焼成工程における焼成時間は、 $1\sim 30$ 時間、好ましくは $5\sim 20$ 時間である。また、焼成工程における焼成雰囲気は、空気、酸素ガス等の酸化雰囲気である。

[0053] このようにして得られるリチウムコバルト複合酸化物を、必要に応じて複数回の焼成工程に付してもよい。

[0054] 本発明のリチウム二次電池用正極活物質に係る無機フッ化物粒子は、水に不溶又は難溶性である。無機フッ化物としては、例えば、 MgF_2 、 AlF_3 、 TiF_4 、 ZrF_4 、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 ZnF_2 、 LiF 等が挙げられる。無機フッ化物粒子としては、 MgF_2 及び／又は AlF_3 が好ましい。無機フッ化物粒子は、1種単独であっても、2種以上の組み合わせであってもよい。

[0055] 無機フッ化物粒子は、粒状の無機フッ化物である。無機フッ化物粒子の平均粒子径は、レーザ回折・散乱法により求められる平均粒子径で、好ましくは $0.01\sim 30\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.1\sim 20\mu\text{m}$ である。無機フッ化物粒子の平均粒子径が上記範囲にあることにより、正極合剤を調製する際の混練工程や、得られた正極合剤を正極集電体に塗布する塗工工程において不具合を生じ難くなる。

[0056] 無機フッ化物粒子の含有量は、リチウムコバルト複合酸化物粒子中のC o

原子に対してF原子換算で、好ましくは0.05～5.0モル%、特に好ましくは0.1～2.0モル%である。無機フッ化物粒子の含有量が上記範囲にあることにより、リチウムコバルト複合酸化物の充放電容量の低下を抑えつつ、高電圧時のサイクル特性及びエネルギー密度維持率を向上させ、また、平均作動電圧の低下も少なくする効果が高まる。なお、無機フッ化物粒子として、2種以上の無機フッ化物粒子を用いる場合、例えば、 MgF_2 と AlF_3 を併用する場合には、リチウムコバルト複合酸化物粒子中のCo原子に対する2種以上の無機フッ化物粒子のF原子換算のF原子の合計が、好ましくは0.05～5.0モル%、特に好ましくは0.1～2.0モル%となるように調整する。無機フッ化物粒子として、2種以上の無機フッ化物粒子を用いる場合、2種以上の無機フッ化物粒子のF原子換算のF原子の合計が上記範囲にあることにより、リチウムコバルト複合酸化物の充放電容量の低下を抑えつつ、高電圧時のサイクル特性及びエネルギー密度維持率を向上させ、また、平均作動電圧の低下も少なくする効果が高まる。

[0057] 本発明のリチウム二次電池用正極活物質において、無機フッ化物粒子は、リチウムコバルト複合酸化物粒子の粒子表面に存在していてもよく、リチウムコバルト複合酸化物粒子と単なる混合状態で存在してもよく、その両方であってもよい。つまり、本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、リチウムコバルト複合酸化物粒子と、リチウムコバルト複合酸化物粒子の表面に存在する無機フッ化物粒子と、からなるものであってもよいし、あるいは、リチウムコバルト複合酸化物粒子と、無機フッ化物粒子と、の単純混合物であってよいし、あるいは、両方の形態の混合物であってもよい。なお、無機フッ化物粒子が、リチウムコバルト複合酸化物粒子の粒子表面に存在する場合は、無機フッ化物粒子がリチウムコバルト複合酸化物粒子表面に部分的に存在するものであることが、リチウムコバルト複合酸化物の表面でのリチウムの脱挿入が阻害されない点で好ましい。

[0058] 本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、以下に示すリチウムコバルト複合酸化物粒子と、無機フッ化物粒子とを、所定量で混合処理する第1工程

を有する製造方法により、好適に製造される。

[0059] 本発明のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法は、リチウムコバルト複合酸化物粒子と、無機フッ化物粒子と、を混合処理し、リチウムコバルト複合酸化物粒子と無機フッ化物粒子の混合物を得る第1工程を有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である。

[0060] 第1工程に係るリチウムコバルト複合酸化物粒子は、本発明のリチウム二次電池用正極活物質に係るリチウムコバルト複合酸化物粒子と同様である。つまり、第1工程に係るリチウムコバルト複合酸化物は、リチウムとコバルトとを含有する複合酸化物、あるいは、リチウムとコバルトとM元素のうちのいずれか1種又は2種以上とを含有する複合酸化物である。また、第1工程に係る無機フッ化物粒子は、本発明のリチウム二次電池用正極活物質に係る無機フッ化物粒子と同様である。

[0061] 第1工程では、混合処理を、乾式又は湿式のいずれでも行うことができる。

[0062] 第1工程において、乾式で混合処理を行う方法としては、機械的手段にて行うことが均一な混合物が得られる点で好ましい。乾式混合に用いられる装置としては、均一な混合物が得られるものであれば特に制限はないが、例えば、ハイスピードミキサー、スーパーミキサー、ターボスフェアミキサー、アイリッヒミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウターミキサー、リボンブレンダー、V型混合機、コニカルブレンダー、ジェットミル、コスモマイザー、ペイントシェイカー、ビーズミル、ボールミル等が挙げられる。なお、実験室レベルでは、家庭用ミキサーで十分である。

[0063] 第1工程において乾式で混合処理を行う場合、少量の水を存在させて乾式混合処理を行うことができる。少量の水を存在させて乾式混合処理を行うことにより、水を全く存在させずに乾式混合処理を行う場合に比べて、リチウムコバルト複合酸化物粒子と無機フッ化物粒子の混合状態が均一になり易くなる。ただし、第1工程において、少量の水を存在させて乾式混合処理した場合は、混合処理後に乾燥し、更に得られる混合物を加熱処理する第2工程

を行い、水分を十分に取り除くことが、充放電容量の低下やサイクル特性の低下等の特性劣化が生じ難くなる点で好ましい。

[0064] 第1工程において、少量の水を存在させて乾式混合処理を行う場合、水の添加量は、リチウムコバルト複合酸化物粒子と無機フッ化物粒子の混合物に対し、好ましくは1～10質量%、特に好ましくは2～5質量%である。

[0065] 第1工程において、水の存在下に乾式混合処理を行う場合は、混合処理後、80～200℃で混合物を乾燥し、次いで、得られる混合物を加熱処理する第2工程を行うことが好ましい。

[0066] また、第1工程において、湿式で混合処理を行う方法としては、水溶媒にリチウムコバルト複合酸化物粒子と無機フッ化物粒子を、固形分含有量が10～80質量%、好ましくは20～70質量%となるように添加し、これを機械的手段で混合してスラリーを調製し、次いで、該スラリーを静置させた状態で乾燥させるか、あるいは、該スラリーを噴霧乾燥処理して乾燥させる等により、リチウムコバルト複合酸化物粒子と無機フッ化物粒子の混合物を得る方法が挙げられる。

[0067] 湿式混合に用いられる装置としては、均一なスラリーが得られるものであれば特に制限はないが、例えば、スターラー、攪拌羽による攪拌機、3本ロール、ボールミル、ディスパーミル、ホモジナイザー、振動ミル、サンドグラインドミル、アトライター及び強力攪拌機等の装置が挙げられる。湿式混合処理は、上記で例示した機械的手段による混合処理に限定されるものではない。なお、湿式混合の際に、界面活性剤をスラリーに添加して混合処理を行ってもよい。

[0068] 第1工程において、少量の水を存在させて乾式混合処理を行う場合又は湿式混合処理を行う場合は、第1工程に引き続き、第2工程を行うことが、水分による充放電容量の低下やサイクル特性の低下等の特性劣化を生じさせ難くすることができる点で好ましい。

[0069] 第2工程では、第1工程を行い得られるリチウムコバルト複合酸化物粒子と無機フッ化物粒子の混合物を加熱処理する。第2工程における加熱処理の

温度は、好ましくは200～1100℃、特に好ましくは500～1000℃である。加熱処理の温度が上記範囲にあることにより、水分を十分に取り除くことができ、充放電容量の低下やサイクル特性の低下等の特性劣化を生じさせ難くすることができる。また、第2工程における加熱処理の時間は、好ましくは1～10時間、特に好ましくは2～7時間である。また、第2工程における加熱処理の雰囲気は、空気、酸素ガス等の酸化雰囲気であることが好ましい。

[0070] 本発明のリチウム二次電池は、正極活物質として、本発明のリチウム二次電池用正極活物質を用いるものである。本発明のリチウム二次電池は、正極、負極、セパレータ、及びリチウム塩を含有する非水電解質からなる。

[0071] 本発明のリチウム二次電池に係る正極は、例えば、正極集電体上に正極合剤を塗布乾燥等して形成されるものである。正極合剤は、正極活物質、導電剤、結着剤、及び必要により添加されるフィラー等からなる。本発明のリチウム二次電池は、正極に、本発明のリチウム二次電池用正極活物質が均一に塗布されている。このため本発明のリチウム二次電池は、電池性能が高く、特にサイクル特性に優れ、エネルギー密度維持率が高く、また、平均作動電圧の低下も少ない。

[0072] 本発明のリチウム二次電池に係る正極合剤に含有される正極活物質の含有量は、70～100質量%、好ましくは90～98質量%が望ましい。

[0073] 本発明のリチウム二次電池に係る正極集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に制限されるものでないが、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀を表面処理させたもの等が挙げられる。これらの材料の表面を酸化して用いてもよく、表面処理により集電体表面に凹凸を付けて用いてもよい。また、集電体の形態としては、例えば、フォイル、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発砲体、繊維群、不織布の成形体などが挙げられる。集電体の厚さは特に制限されないが、1～500μmとする

ことが好ましい。

[0074] 本発明のリチウム二次電池に係る導電剤としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導材料であれば特に限定はない。例えば、天然黒鉛及び人工黒鉛等の黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維や金属繊維等の導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉等の金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウイスキー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物、或いはポリフェニレン誘導体等の導電性材料が挙げられ、天然黒鉛としては、例えば、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛及び土状黒鉛等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。導電剤の配合比率は、正極合剤中、1～50質量%、好ましくは2～30質量%である。

[0075] 本発明のリチウム二次電池に係る結着剤としては、例えば、デンプン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレンージエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンークロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデンーペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーパーフルオロメチルビニルエーテ

ルーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体またはその (Na^+) イオン架橋体、エチレンーメタクリル酸共重合体またはその (Na^+) イオン架橋体、エチレンーアクリル酸メチル共重合体またはその (Na^+) イオン架橋体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体またはその (Na^+) イオン架橋体、ポリエチレンオキシドなどの多糖類、熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマー等が挙げられ、これらは1種または2種以上組み合わせて用いることができる。なお、多糖類のようにリチウムと反応するような官能基を含む化合物を用いるときは、例えば、イソシアネート基のような化合物を添加してその官能基を失活させることが好ましい。結着剤の配合比率は、正極合剤中、1～50質量%、好ましくは5～15質量%である。

[0076] 本発明のリチウム二次電池に係るフィラーは、正極合剤において正極の体積膨張等を抑制するものであり、必要により添加される。フィラーとしては、構成された電池において化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができるが、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素等の繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、正極合剤中、0～30質量%が好ましい。

[0077] 本発明のリチウム二次電池に係る負極は、負極集電体上に負極材料を塗布乾燥等して形成される。本発明のリチウム二次電池に係る負極集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に制限されるものでないが、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀を表面処理させたもの及びアルミニウムーカドミウム合金等が挙げられる。また、これらの材料の表面を酸化して用いてもよく、表面処理により集電体表面に凹凸を付けて用いてもよい。また、集電体の形態としては、例えば、フォイル、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発砲体、繊維群、不織布の成形体などが挙げられる。集電体の厚さは特に制限されないが、1～500 μm とすることが好ましい。

[0078] 本発明のリチウム二次電池に係る負極材料としては、特に制限されるもの

ではないが、例えば、炭素質材料、金属複合酸化物、リチウム金属、リチウム合金、ケイ素系合金、錫系合金、金属酸化物、導電性高分子、カルコゲン化合物、 Li-Co-Ni 系材料、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、ニオブ酸リチウム、酸化ケイ素 ($\text{SiO}_x : 0.5 \leq x \leq 1.6$) 等が挙げられる。炭素質材料としては、例えば、難黒鉛化炭素材料、黒鉛系炭素材料等が挙げられる。金属複合酸化物としては、例えば、 $\text{Sn}_p(\text{M}^1)_{1-p}(\text{M}^2)_q\text{O}_r$ (式中、 M^1 は Mn 、 Fe 、 Pb 及び Ge から選ばれる1種以上の元素を示し、 M^2 は Al 、 B 、 P 、 Si 、周期律表第1族、第2族、第3族及びハロゲン元素から選ばれる1種以上の元素を示し、 $0 < p \leq 1$ 、 $1 \leq q \leq 3$ 、 $1 \leq r \leq 8$ を示す。)、 $\text{Li}_t\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq t \leq 1$)、 Li_tWO_2 ($0 \leq t \leq 1$) 等の化合物が挙げられる。金属酸化物としては、 GeO 、 GeO_2 、 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、 Bi_2O_5 等が挙げられる。導電性高分子としては、ポリアセチレン、ポリー p -フェニレン等が挙げられる。

[0079] 本発明のリチウム二次電池に係るセパレータとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持った絶縁性の薄膜が用いられる。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維あるいはポリエチレンなどからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレータの孔径としては、一般的に電池用として有用な範囲であればよく、例えば、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ である。セパレータの厚みとしては、一般的な電池用の範囲であればよく、例えば $5 \sim 300 \mu\text{m}$ である。なお、後述する電解質としてポリマーなどの固体電解質が用いられる場合には、固体電解質がセパレータを兼ねるようなものであってもよい。

[0080] 本発明のリチウム二次電池に係るリチウム塩を含有する非水電解質は、非水電解質とリチウム塩とからなるものである。本発明のリチウム二次電池に係る非水電解質としては、非水電解液、有機固体電解質、無機固体電解質が用いられる。非水電解液としては、例えば、 N -メチル-2-ピロリジノン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート

、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロキシフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、ジエチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の非プロトン性有機溶媒の1種または2種以上を混合した溶媒が挙げられる。

[0081] 本発明のリチウム二次電池に係る有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキサイド誘導体又はこれを含むポリマー、ポリプロピレンオキサイド誘導体又はこれを含むポリマー、リン酸エステルポリマー、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン等のイオン性解離基を含むポリマー、イオン性解離基を含むポリマーと上記非水電解液の混合物等が挙げられる。

[0082] 本発明のリチウム二次電池に係る無機固体電解質としては、Liの窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩、硫化物等を用いることができ、例えば、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 P_2S_5 、 Li_2S 又は $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{X}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{X}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{X}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot \text{BR} > \text{W}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3-\text{X}$ 、（式中、Xは LiI 、 B_2S_3 、又は Al_2S_3 から選ばれる少なくとも1種以上）等が挙げられる。

[0083] 更に、無機固体電解質が非晶質（ガラス）の場合は、リン酸リチウム（ Li_3PO_4 ）、酸化リチウム（ Li_2O ）、硫酸リチウム（ Li_2SO_4 ）、酸化リ

ン (P_2O_5)、硼酸リチウム (Li_3BO_3) 等の酸素を含む化合物、 Li_3PO_4
 $-uN_{2u/3}$ (u は $0 < u < 4$)、 $Li_4SiO_{4-u}N_{2u/3}$ (u は $0 < u < 4$)、 $Li_4GeO_{4-u}N_{2u/3}$ (u は $0 < u < 4$)、 $Li_3BO_{3-u}N_{2u/3}$ (u は $0 < u < 3$) 等の窒素を含む化合物を無機固体電解質に含有させることができる。この酸素を含む化合物又は窒素を含む化合物の添加により、形成される非晶質骨格の隙間を広げ、リチウムイオンが移動する妨げを軽減し、更にイオン伝導性を向上させることができる。

[0084] 本発明のリチウム二次電池に係るリチウム塩としては、上記非水電解質に溶解するものが用いられ、例えば、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB_{10}Cl_{10}$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiB_{10}Cl_{10}$ 、 $LiAlCl_4$ 、 CH_3SO_3Li 、 CF_3SO_3Li 、 $(CF_3SO_2)_2NLi$ 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、四フェニルホウ酸リチウム、イミド類等の1種または2種以上を混合した塩が挙げられる。

[0085] また、非水電解質には、放電、充電特性、難燃性を改良する目的で、以下に示す化合物を添加することができる。例えば、ピリジン、トリエチルホスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 n -グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、 N -置換オキサゾリジノンと N 、 N -置換イミダゾリジン、エチレングリコールジアルキルエーテル、アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、三塩化アルミニウム、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホンアミド、トリアルキルホスフィン、モルフォリン、カルボニル基を持つアリアル化合物、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルフォリン、二環性の三級アミン、オイル、ホスホニウム塩及び三級スルホニウム塩、ホスファゼン、炭酸エステル等が挙げられる。また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性を持たせるために電解液に炭酸ガスを含ませる

ことができる。

[0086] 本発明のリチウム二次電池は、体積当たりの容量が高く、安全性、サイクル特性に優れ、エネルギー密度維持率が高く、また、平均作動電圧の低下も少ないリチウム二次電池であり、電池の形状はボタン、シート、シリンダー、角、コイン型等いずれの形状であってもよい。

[0087] 本発明のリチウム二次電池の用途は、特に限定されないが、例えば、ノートパソコン、ラップトップパソコン、ポケットワープロ、携帯電話、コードレス子機、ポータブルCDプレーヤー、ラジオ、液晶テレビ、バックアップ電源、電気シェーバー、メモリーカード、ビデオムービー等の電子機器、自動車、電動車両、ゲーム機器、電動工具等の民生用電子機器が挙げられる。

実施例

[0088] 以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0089] <リチウムコバルト複合酸化物粒子 (LCO) の調製>

<LCO粒子1a>

炭酸リチウム（平均粒子径 $5.7\mu\text{m}$ ）及び四酸化三コバルト（平均粒子径 $2.5\mu\text{m}$ ）とを秤量し、家庭用ミキサーで十分混合処理し、Li/Coのモル比が1.02の原料混合物を得た。

次いで、得られた原料混合物を、アルミナ製の鉢で 1000°C で5時間大気中で焼成した。焼成終了後、該焼成品を粉碎、分級して、リチウムコバルト複合酸化物粒子を得た。

[0090] <LCO粒子1b>

炭酸リチウム（平均粒子径 $5.7\mu\text{m}$ ）及び四酸化三コバルト（平均粒子径 $2.5\mu\text{m}$ ）とを秤量し、家庭用ミキサーで十分混合処理し、Li/Coのモル比が0.99の原料混合物を得た。

次いで、得られた原料混合物を、アルミナ製の鉢で 1070°C で5時間大気中で焼成した。焼成終了後、該焼成品を粉碎、分級して、リチウムコバルト複合酸化物粒子を得た。

[0091] <LCO粒子2a>

炭酸リチウム（平均粒子径 $5.7\mu\text{m}$ ）、四酸化三コバルト（平均粒子径 $2.5\mu\text{m}$ ）、更に二酸化チタン（平均粒子径 $0.4\mu\text{m}$ ）及び硫酸カルシウム（平均粒子径 $7.3\mu\text{m}$ ）とを秤量し、家庭用ミキサーで十分混合処理し、 Li/Co のモル比が 1.04 、 Ti/Co のモル比が 0.01 、 Ca/Co のモル比が 0.0006 の原料混合物を得た。

次いで、得られた原料混合物を、アルミナ製の鉢で 1050°C で5時間大気中で焼成した。焼成終了後、該焼成品を粉砕、分級して、 Co に対して Ti を 1.0 モル%、 Ca を 0.06 モル%含有するリチウムコバルト複合酸化物粒子を得た。

[0092] <LCO粒子2b>

炭酸リチウム（平均粒子径 $5.7\mu\text{m}$ ）、四酸化三コバルト（平均粒子径 $3.3\mu\text{m}$ ）、更に二酸化チタン（平均粒子径 $0.4\mu\text{m}$ ）及び硫酸カルシウム（平均粒子径 $7.3\mu\text{m}$ ）とを秤量し、家庭用ミキサーで十分混合処理し、 Li/Co のモル比が 1.04 、 Ti/Co のモル比が 0.01 、 Ca/Co のモル比が 0.0006 の原料混合物を得た。

次いで、得られた原料混合物を、アルミナ製の鉢で 1050°C で5時間大気中で焼成した。焼成終了後、該焼成品を粉砕、分級して、 Co に対して Ti を 1.0 モル%、 Ca を 0.06 モル%含有するリチウムコバルト複合酸化物粒子を得た。

[0093] 上記で得られたリチウムコバルト複合酸化物試料（LCO試料）の諸物性を表1に示す。なお、レーザ回折・散乱法により平均粒子径を求めた。

[0094] [表1]

LCO粒子	Li/Co 仕込み比	Ti 及びM元素の Co に対するモル%	平均粒子径 (μm)	BET比表面積 (m^2/g)
粒子1a	1.02	—	8.9	0.41
粒子1b	0.99	—	10.5	0.33
粒子2a	1.04	$\text{Ti}: 1.0$ $\text{Ca}: 0.06$	8.5	0.44
粒子2b	1.04	$\text{Ti}: 1.0$ $\text{Ca}: 0.06$	8.4	0.39

[0095] <無機フッ化物粒子>

無機フッ化物粒子として市販の無機フッ化物を粉碎し、下記の表2に示す物性を有する無機フッ化物粒子を用いた。

[0096] [表2]

無機フッ化物粒子の諸物性	
試料	平均粒子径 (μm)
MgF_2	2.8
AlF_3	3.3

[0097] (実施例1)

表1記載のLCO粒子1aを用い、無機フッ化物粒子が表3の第1工程に示す添加量となるように、LCO粒子1a及び上記の MgF_2 、 AlF_3 を秤量し、家庭用ミキサーで十分混合した。

次いで、混合物を大気中にて表3の第2工程に示す加熱処理(600℃で5時間)をおこない正極活物質試料を調製した。

[0098] (実施例2)

表1記載のLCO粒子1bを用い、実施例1と同様の操作にて、表3に示す第1工程及び第2工程を経て正極活物質試料を調製した。

[0099] (参考例1～7)

表1記載のLCO粒子2aを用い、実施例1と同様の操作にて、表3に示す第1工程及び第2工程を経て正極活物質試料を調製した。

[0100] (参考例8～9)

表1記載のLCO粒子2bを用い、実施例1と同様の操作にて、表3に示す第1工程及び第2工程を経て正極活物質試料を調製した。

[0101] (参考例10)

表1記載のLCO粒子2bを用い、無機フッ化物粒子が表3の第1工程に示す添加量となるように、LCO粒子2b及び上記の MgF_2 、 AlF_3 を秤量し、さらに水を加えて40質量%スラリーを調製し、スターラーにて十分攪拌混合した。

次いで、排風温度が120℃になるよう調整した噴霧乾燥機で該スラリーを噴霧乾燥処理して乾燥粉を得た。

次いで、乾燥粉を大気中にて表3の第2工程に示す加熱処理（600℃で5時間）をおこない正極活物質試料を調製した。

[0102]（比較例1～2、参考例11～12）

表1記載のLCO粒子1a、1b、2a及び2bを用い、表3の第2工程に示す加熱処理のみを行い正極活物質試料とした。つまり、無機フッ化物粒子を混合しなかった。

[0103] [表3]

	第1工程						第2工程	
	LCO粒子		無機フッ化物粒子			水の添加重量 (g)	加熱処理	
	種類	重量 (g)	種類	添加重量 (g)	添加量 ¹⁾ (mol%)		温度 (°C)	時間 (h)
実施例1	試料1a	20	MgF ₂ AlF ₃	0.016 0.035	0.25 0.6	—	600	5
実施例2	試料1b	20	MgF ₂ AlF ₃	0.016 0.035	0.25 0.6	—	600	5
参考例1	試料2a	20	MgF ₂ AlF ₃	0.007 —	0.1 —	—	600	5
参考例2	試料2a	20	MgF ₂ AlF ₃	0.019 —	0.3 —	—	600	5
参考例3	試料2a	20	MgF ₂ AlF ₃	0.065 —	1 —	—	600	5
参考例4	試料2a	20	MgF ₂ AlF ₃	— 0.009	— 0.15	—	600	5
参考例5	試料2a	20	MgF ₂ AlF ₃	— 0.017	— 0.3	—	600	5
参考例6	試料2a	20	MgF ₂ AlF ₃	— 0.087	— 1.5	—	600	5
参考例7	試料2a	20	MgF ₂ AlF ₃	0.016 0.035	0.25 0.6	—	600	5
参考例8	試料2b	20	MgF ₂ AlF ₃	0.016 0.035	0.25 0.6	—	600	5
参考例9	試料2b	20	MgF ₂ AlF ₃	0.016 0.035	0.25 0.6	—	200	2
参考例10	試料2b	20	MgF ₂ AlF ₃	0.016 0.035	0.25 0.6	30	600	5
比較例1	試料1a	20	—	—	—	—	600	5
比較例2	試料1b	20	—	—	—	—	600	5
参考例11	試料2a	20	—	—	—	—	600	5
参考例12	試料2b	20	—	—	—	—	200	2

1) 無機フッ化物粒子の添加量を、リチウムコバルト複合酸化物粒子中のC

○原子に対するF原子換算のF原子量としてモル％で表した。

[0104] 以下のようにして、電池性能試験を行った。

＜リチウム二次電池の作製＞

実施例及び比較例並びに参考例で得られた正極活物質 95 質量％、黒鉛粉末 2.5 質量％、ポリフッ化ビニリデン 2.5 質量％を混合して正極剤とし、これをN-メチル-2-ピロリジノンに分散させて混練ペーストを調製した。該混練ペーストをアルミ箔に塗布したのち乾燥、プレスして直径 15 mm の円盤に打ち抜いて正極板を得た。

この正極板を用いて、セパレータ、負極、正極、集電板、取り付け金具、外部端子、電解液等の各部材を使用してコイン型リチウム二次電池を製作した。このうち、負極は金属リチウム箔を用い、電解液にはエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートの 1 : 1 混練液 1 リットルに LiPF_6 1 モルを溶解したものを使用した。

次いで、得られたリチウム二次電池の性能評価を行った。その結果を、表 4～表 7 に示す。

[0105] ＜電池の性能評価＞

作製したコイン型リチウム二次電池を室温で下記試験条件で作動させ、下記の電池性能を評価した。

(1) サイクル特性評価の試験条件

先ず、0.5 C にて 4.5 V まで 2 時間かけて充電を行い、更に 4.5 V で 3 時間電圧を保持させる定電流・定電圧充電 (CCCV 充電) を行った。その後、0.2 C にて 2.7 V まで定電流放電 (CC 放電) させる充放電を行い、これらの操作を 1 サイクルとして 1 サイクル毎に放電容量を測定した。このサイクルを 20 サイクル繰り返した。

(2) 初回放電容量 (活物質重量当たり)

サイクル特性評価における 1 サイクル目の放電容量を初回放電容量とした。

(3) 容量維持率

サイクル特性評価における 1 サイクル目と 20 サイクル目のそれぞれの放電容量（活物質重量当たり）から、下記式により容量維持率を算出した。

$$\text{容量維持率 (\%)} = (\text{20 サイクル目の放電容量} / \text{1 サイクル目の放電容量}) \times 100$$

(4) 初回平均作動電圧

サイクル特性評価における 1 サイクル目の放電時の平均作動電圧を初回平均作動電圧とした。

(5) 平均作動電圧低下量

サイクル特性評価における 1 サイクル目と 20 サイクル目のそれぞれの放電時の平均作動電圧から、下記式により平均作動電圧低下量（ ΔV ）を算出した。

$$\text{平均作動電圧低下量 (V)} = \text{1 サイクル目の平均作動電圧} - \text{20 サイクル目の平均作動電圧}$$

(6) エネルギー密度維持率

サイクル特性評価における 1 サイクル目と 20 サイクル目のそれぞれの放電時の Wh 容量（活物質重量当たり）から、下記式によりエネルギー密度維持率を算出した。

$$\text{エネルギー密度維持率 (\%)} = (\text{20 サイクル目の放電 Wh 容量} / \text{1 サイクル目の放電 Wh 容量}) \times 100$$

[0106] [表4]

	初回 放電容量 (mAh/g)	容量 維持率 (%)	初回 平均作動電圧 (V)	平均作動電圧 低下量 (V)	エネルギー密度 維持率 (%)
実施例 1	191	95.4	4.01	0.01	95.3
比較例 1	190	87.2	4.02	0.34	79.8

[0107] [表5]

	初回 放電容量 (mAh/g)	容量 維持率 (%)	初回 平均作動電圧 (V)	平均作動電圧 低下量 (V)	エネルギー密度 維持率 (%)
実施例 2	191	96.1	4.01	0.00	96.0
比較例 2	195	93.0	4.02	0.06	91.7

[0108] [表6]

	初回 放電容量 (mAh/g)	容量 維持率 (%)	初回 平均作動電圧 (V)	平均作動電圧 低下量 (V)	エネルギー密度 維持率 (%)
参考例 1	187	89.6	4.03	0.06	88.3
参考例 2	189	89.9	4.03	0.04	89.0
参考例 3	186	90.4	4.03	0.05	89.3
参考例 4	187	90.1	4.03	0.06	88.8
参考例 5	187	90.6	4.04	0.03	89.9
参考例 6	184	92.3	4.03	0.00	92.4
参考例 7	188	94.5	4.04	0.01	94.2
参考例 11	186	88.4	4.04	0.11	86.1

[0109] [表7]

	初回 放電容量 (mAh/g)	容量 維持率 (%)	初回 平均作動電圧 (V)	平均作動電圧 低下量 (V)	エネルギー密度 維持率 (%)
参考例 8	184	91.7	4.00	-0.02 ²⁾	92.2
参考例 9	185	89.2	4.00	-0.02 ²⁾	89.7
参考例 10	184	90.9	4.00	-0.04 ³⁾	91.8
参考例 12	184	86.5	4.02	0.02	86.0

2) 20サイクル目の平均作動電圧が初回の平均作動電圧に比べ、0.02 V上昇した。

3) 20サイクル目の平均作動電圧が初回の平均作動電圧に比べ、0.04 V上昇した。

請求の範囲

- [請求項1] リチウムコバルト複合酸化物粒子と、無機フッ化物粒子と、の混合物からなる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] 前記リチウムコバルト複合酸化物粒子が、Ca、Mg、Sr、Zr、Al、Nb、B及びW（M元素）からなる群から選択される1種又は2種以上含有することを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項3] 前記リチウムコバルト複合酸化物粒子が、M元素として、Ca、Mg、Sr、Zr及びAlから選ばれる少なくとも1種又は2種以上を含有することを特徴とする請求項2記載のリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項4] 前記リチウムコバルト複合酸化物粒子が、M元素として、Mg、Sr、Zr及びAlを含有することを特徴とする請求項2記載のリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項5] 前記無機フッ化物粒子の含有量が、前記リチウムコバルト複合酸化物粒子中のCo原子に対してF原子換算で0.05～2.0モル%であることを特徴とする請求項1～4いずれか1項記載のリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項6] 前記無機フッ化物粒子として、MgF₂及び／又はAlF₃を含有することを特徴とする請求項1～5いずれか1項記載のリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項7] リチウムコバルト複合酸化物粒子と、無機フッ化物粒子と、を混合処理し、リチウムコバルト複合酸化物粒子と無機フッ化物粒子の混合物を得る第1工程を有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8] 前記第1工程の混合処理を、乾式混合により行うことを特徴とする請求項7記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。
- [請求項9] 前記第1工程の乾式の混合処理を、水の存在下に行うことを特徴と

する請求項 8 記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項10] 前記第 1 工程の混合処理を、湿式混合により行うことを特徴とする請求項 7 記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項11] 更に、前記第 1 工程を行い得られるリチウムコバルト複合酸化物粒子と無機フッ化物粒子の混合物を加熱処理する第 2 工程を有することを特徴とする請求項 8 ～ 10 いずれか 1 項記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項12] 前記第 2 工程における加熱処理の温度が 200 ～ 1100℃であることを特徴とする請求項 11 記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項13] 前記リチウムコバルト複合酸化物粒子が、Ca、Mg、Sr、Zr、Al、Nb、B 及び W (M 元素) の群から選択される 1 種又は 2 種以上を含有することを特徴とする請求項 8 ～ 12 いずれか 1 項記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項14] 正極活物質として、請求項 1 ～ 6 いずれか 1 項記載のリチウム二次電池用正極活物質が用いられていることを特徴とするリチウム二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/039748

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M4/525 (2010.01) i, C01G51/00 (2006.01) i, H01M4/36 (2006.01) i,
H01M4/62 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01M4/525, C01G51/00, H01M4/36, H01M4/62

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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	JP 2009-104805 A (SONY CORP.) 14 May 2009, claims 1-12, paragraphs [0105], [0129]-[0130], examples 1-19 & US 2009/0104532 A1, claims 1-12, paragraphs [0110], [0140]-[0141], examples 1-19 & CN 101414680 A & KR 10-2009-0040216 A	1-14
X Y	KR 10-2009-0078128 A (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANGUNIVERSITY) 17 July 2009, claims 1-10, paragraphs [0022]-[0024], [0051], [0065], [0095], examples (Family: none)	1-9, 11-14 10-13



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

"I" 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
12 December 2019 (12.12.2019)

Date of mailing of the international search report
24 December 2019 (24.12.2019)

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/JP2019/039748

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	KR 10-2008-0099132 A (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANGUNIVERSITY) 12 November 2008, claims 1-32, paragraphs [0054], [0065]-[0066], [0117]-[0125], examples (Family: none)	1-7, 10-14 10-13
X	JP 2009-43477 A (SONY CORP.) 26 February 2009, claims 1-11, examples 1-14, comparative examples 1-4 (Family: none)	1-9, 13-14
E, X	JP 2019-179758 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) 17 October 2019, claims 1-10, examples (Family: none)	1, 5-8, 11-12, 14
A	JP 2008-147160 A (NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL) 26 June 2008 & US 2008/0118428 A1 & KR 10-2008-0045066 A	1-14
A	JP 8-264183 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 11 October 1996 (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/525(2010.01)i, C01G51/00(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/525, C01G51/00, H01M4/36, H01M4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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	JP 2009-104805 A（ソニー株式会社）2009.05.14, 請求項 1-12、段落 0105, 0129-0130、実施例 1-19 & US 2009/0104532 A1, 請求項 1-12, [0110], [0140]-[0141], EXAMPLE1-19 & CN 101414680 A & KR 10-2009-0040216 A	1-14
X Y	KR 10-2009-0078128 A（INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY）2009.07.17, 請求項 1-10、段落 0022-0024, 0051, 0065, 0095、実施例（ファミリーなし）	1-9, 11-14 10-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.12.2019

国際調査報告の発送日

24.12.2019

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）

松村 駿一

4 X

1148

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 Y	KR 10-2008-0099132 A (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY) 2008. 11. 12, 請求項 1-32、段落 0054, 0065-0066, 0117-0125、実施例 (ファミリーなし)	1-7, 10-14 10-13
X	JP 2009-43477 A (ソニー株式会社) 2009. 02. 26, 請求項 1-11、実施例 1-14、比較例 1-4 (ファミリーなし)	1-9, 13-14
E, X	JP 2019-179758 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 2019. 10. 17, 請求項 1-10、実施例 (ファミリーなし)	1, 5-8, 11-12, 14
A	JP 2008-147160 A (日本化学工業株式会社) 2008. 06. 26, & US 2008/0118428 A1 & KR 10-2008-0045066 A	1-14
A	JP 8-264183 A (三洋電機株式会社) 1996. 10. 11, (ファミリーなし)	1-14