

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年10月12日 (12.10.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/106913 A1(51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2006.01) H01M 10/40 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/306822

(22) 国際出願日: 2006年3月31日 (31.03.2006)

(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2005-101258 2005年3月31日 (31.03.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋炭素株式会社 (TOYO TANSO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5550011 大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号 Osaka (JP). エス・イー・アイ株式会社 (SEI CORPORATION) [JP/JP]; 〒5141118 三重県津市久居新町862-2 Mie (JP). 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11番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 竹林 仁 (TAKEBAYASHI, Hitoshi) [JP/JP]; 〒5550011 大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号 東洋炭素株式会社内 Osaka (JP). 本宮 誠 (HONGU, Makoto) [JP/JP]; 〒5550011 大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号 東洋炭素株式会社内 Osaka (JP). 東城 哲朗 (TOJO, Tetsuro) [JP/JP]; 〒5550011 大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号 東洋炭素株式会社内 Osaka (JP). 齊藤 慎治 (SAITO, Shinji) [JP/JP]; 〒5141118 三重県津市久居新町862-2 エス・イー・アイ株式会社内 Mie (JP). 澤井 岳彦 (SAWAI, Takehiko) [JP/JP]; 〒5141118

三重県津市久居新町862-2 エス・イー・アイ株式会社内 Mie (JP). 根岸 克幸 (NEGISHI, Katsuyuki) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 菊池 政博 (KIKUCHI, Masahiro) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 梶 良之, 外 (KAJI, Yoshiyuki et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番22号 リクルート新大阪ビル 梶・須原特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CATHODE ACTIVE MATERIAL AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 正極活物質及びその製造方法

(57) Abstract: This invention provides a cathode active material, which, when used in a lithium ion rechargeable battery, can realize a lower reduction in operating voltage or capacitance than the conventional technique, and a process for producing the same. The cathode active material comprises a composite oxide comprised of lithium and a transition metal and is characterized in that the TLC reduction ratio of the composite oxide is 20 to 60%. Preferably, the composite oxide has a particle diameter of 0.5 to 100 μ m and has been fluorinated. The production process of a cathode active material comprises the step of fluorinating a cathode active material and is characterized in that the composite oxide has a particle diameter of 0.5 to 100 μ m, and, in the step of fluorination, the composite oxide is fluorinated within a reaction vessel under conditions of fluorine gas partial pressure 1 to 200 kPa, reaction time 10 min to 10 days, and reaction temperature -10 to 200°C.(57) 要約: リチウムイオン二次電池に用いた際の動作電圧や容量の低下を従来より減少させる、正極活物質およびその製造方法を提供する。リチウムと遷移金属との複合酸化物を含む正極活物質であって、前記複合酸化物は、TLCの減少化率が20~60%であることを特徴とする。また、前記複合酸化物は、粒子径が0.5~100 μ mであり、フッ素化されていることが好ましい。また、この正極活物質の製造方法は正極活物質をフッ素化させる工程を含むものであって、前記複合酸化物は、粒子径が0.5~100 μ mのものであり、前記フッ素化の工程は、前記複合酸化物を反応容器内でフッ素化させるものであり、フッ素ガス分圧が1~200 kPa、反応時間が10分~10日、反応温度が-10~200°Cの条件下で行われることを特徴とする。

WO 2006/106913 A1

明 細 書

正極活物質及びその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、例えばリチウムイオン二次電池に用いるのに適した、正極活物質およびその製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 従来から、リチウムイオン二次電池は小型化、軽量化ができ、動作電圧が高くまた高エネルギー密度であるため、電子機器のポータブル電源等として広く普及している。このリチウムイオン二次電池に用いられている従来の正極活物質材料としては、現在は主として LiCoO_2 であるが、電池容量を大きくしたり材料費低減のために今後は LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、またはこれらリチウム金属酸化物のCo、Ni、MnサイトをAl、Mg、Ti、B等で置換した化合物、さらには前述の化合物の混合物等が使われるように検討されている。
- [0003] しかし、上記の正極活物質材料のうち LiNiO_2 を単独で正極に用いた場合、電池容量は大きくなるが、正極板の量産製造においてPVDFバインダーとの混練の際にゲル化し易くなり、混練や塗工性に問題が生じる。これは LiNiO_2 のpHが他のリチウム金属酸化物に比べて12以上でアルカリ性を示し、PVDFを溶かしたNMP溶液を用いて混練する場合溶けているPVDFがゲル化を生じて良好にPVDFバインダーの分散ができなくなるためである。また、このゲル化したスラリーを用いて塗工したとしても塗工面に活物質の凝集物が付着したり、それによってスジができたりして電池用の極板としては不良となってしまう。そこで従来ではNiの一部をCo、Mnの金属に置換した材料でpHを下げてゲル化を防止したり、 LiNiO_2 に LiCoO_2 や LiMn_2O_4 を単に混合してゲル化を防止していた。
- [0004] さらにとはえ極板が製造できたとしても LiNiO_2 の正極活物質表面には、不純物として Li_2CO_3 、 LiOH などの正極活物質原料の残渣であるアルカリ成分が存在する。電池として製造した際にはこれらアルカリ成分が電解液と反応して CO_2 ガスを発生させる。このことによって電池内部の圧力が増加し、電池の膨れや充放電サイクル寿命

へ悪影響を及ぼす結果となる。また場合によっては安全性にも悪影響を及ぼす。

- [0005] 上述のガス発生を抑制するため、正極活物質にフッ素ガスを作用させる技術が報告されている(例えば、下記特許文献1)。また、本出願人らも、正極活物質にフッ素ガスを作用させる技術として、先に下記特許文献2を提案している。

特許文献1:特開2004-192896号公報

特許文献2:特開2005-11688号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかし、上記特許文献1及び上記特許文献2のものは、ガスの発生は減少するものの、過剰に反応させすぎると活物質表面に絶縁性のLiFが生成し、動作電圧や容量の低下をまねく問題がある。
- [0007] そこで、本発明は、特に上述のNiを含む正極材料であって、ゲル化を防止したり、正極活物質残渣であるアルカリ成分を低減し、かつリチウムイオン二次電池に用いた際にLiF等の抵抗成分による容量の低下を従来より減少させたり、または動作電圧の降下の少ない正極活物質およびその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段及び効果

- [0008] 本発明は、リチウムと遷移金属との複合酸化物を含む正極活物質であって、前記複合酸化物は、フッ素化によるTLCの減少化率が20～60%であることを特徴とする。なお、TLC(Total Lithium Carbonate)とは、正極活物質表面に残っている未反応(残留)Li量を、 LiCO_3 として換算した量のことである。
- また、前記複合酸化物は、粒子径が0.5～100 μm であり、フッ素化されていることが好ましい。
- [0009] 上記構成により、フッ素ガスが活物質表面のアルカリ分(Li_2CO_3 、 LiOH)と反応し、アルカリ分が除去された正極活物質を提供できる。したがって、例えば、この正極活物質を用いてリチウムイオン二次電池を組んだ際、電解液との反応が抑えられ、 CO_2 ガス発生を従来のものより極端に減少させることができる。
- [0010] また、本発明の正極活物質は、上記複合酸化物がフッ素化されたものであるので、正極活物質表面のアルカリ分同様に、複合酸化物自体もフッ素ガスと反応し、 $\text{Li}(\text{Ni}$

$\text{—Co—Mn—O}_{2-x}\text{F}_x$ のような、酸素原子の一部がフッ素原子に置き換わった結晶構造の物質となる。このような構造は電子分布の歪みが少なく、酸素脱離を生じにくい結晶構造上、熱的な安定性が高く、充放電時における正極活物質構造の崩壊が少ない。そのため、サイクル特性やレート特性に優れた正極活物質を提供できる。

- [0011] また、例えば、単独の LiNiO_2 は正極活物質の中でも最も塗工性が悪いが、フッ素ガスとの反応でアルカリ分が除去された結果、この LiNiO_2 への良好な塗工が実現できる。
- [0012] 本発明は、リチウムと遷移金属との複合酸化物を含む正極活物質をフッ素化させる工程を含む正極活物質の製造方法であって、前記複合酸化物は、粒子径が $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ のものであり、前記フッ素化の工程は、前記複合酸化物を反応容器内でフッ素化させるものであり、フッ素ガス分圧が $1 \sim 200\text{kPa}$ 、反応時間が $10\text{分} \sim 10\text{日}$ 、反応温度が $-10 \sim 200^\circ\text{C}$ の条件下で行われることを特徴とする。前記フッ素化の工程は、前記反応容器自体を回転させて、前記反応容器中の前記複合酸化物を攪拌する工程をさらに含むことが好ましいが、バッチ式の密閉形反応容器を用いても同様な正極活物質が得られる。なお、フッ素化条件についてはフッ素ガス濃度・時間・温度が上記条件よりも小さいと、目的の効果が小さくなり、フッ素ガス濃度・時間・温度が上記条件よりも大きいと、活物質表面に絶縁性の LiF が生成し、動作電圧や容量の低下をまねくことになる。
- [0013] 上記構成により、設定されたフッ素化条件範囲においては複合酸化物に含まれるアルカリ分と反応し、過剰な反応が起こることはないので、例えば LiF のような動作電圧や容量の低下をまねく絶縁物質の生成が極めて小さい正極活物質の製造方法を提供できる。

発明を実施するための最良の形態

- [0014] 次に、本発明の実施形態に係る正極活物質及びその製造方法の一例について説明する。本発明の実施形態に係る正極活物質は、リチウムと遷移金属との複合酸化物を含むものである。なお、遷移金属としては、 Co 、 Ni 、 Mn 等が挙げられる。複合酸化物としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等が挙げられ、その他鉄リン酸化合物のオリビン系のリチウム複合酸化物でも同様の効果が得られるが、本発明の正極活物

質として特に好ましい複合酸化物は一般式; $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (式中、 x は $0.4 \leq x \leq 1.0$ 、好ましくは $0.7 \leq x \leq 1.0$ 、 y は $0 \leq y \leq 0.2$ 、好ましくは $0 \leq y \leq 0.16$ 、 z は $0 \leq z \leq 0.4$ 、好ましくは $0 \leq z \leq 0.2$ を示す。但し、 $x+y+z=1$ を示す。)で表わされるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物であるとフッ素原子との相乗効果が高く、サイクル特性、負荷特性等の電池性能を更に向上させることができる点で特に好ましい。

- [0015] 上記複合酸化物は、TLCの減少化率が20～60% (30～40%がより好ましい)、粒子径が $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ ($10 \sim 50 \mu\text{m}$ がより好ましい)であり、表面に存在するアルカリ分がフッ素化されているものである。なお、TLCの減少化率が上記条件よりも小さいと、アルカリ分の除去が不十分となるため CO_2 ガスの発生やスラリーゲル化による塗工性の問題を生じ、TLCの減少化率が上記条件よりも大きいと、活物質のフッ素化が進み過ぎて却って、 LiF 等の抵抗成分の増大による動作電圧や容量の低下をまねく結果となる。また粒子径が上記条件範囲から外れた場合は、電極塗工面のスジ引きや電池内部短絡を生じ、電池製造上の不具合が著しい。
- [0016] 本発明の実施形態に係る正極活物質の製造方法は、リチウムと遷移金属との複合酸化物 (粒子径が $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$) を含む正極活物質をフッ素化させる工程を含むものである。
- [0017] リチウムと遷移金属との複合酸化物のフッ素化は、反応容器内で、フッ素ガス分圧が $1 \sim 200\text{kPa}$ ($5 \sim 50\text{kPa}$ がより好ましい)、反応時間が10分～10日 (1時間～1日がより好ましい)、反応温度が $-10 \sim 200^\circ\text{C}$ ($0 \sim 100^\circ\text{C}$ がより好ましい)の条件下で行われる。反応容器はバッチ式の密閉形反応容器反応容器が用いられる。このとき反応容器自体を回転させて、前記反応容器中の前記複合酸化物を攪拌する工程をさらに含むことが好ましい。
- [0018] なお、上記目的のフッ素化については複合酸化物を予め電極板状にしたもの (複合酸化物を金属箔に塗布したもの) を作製してからフッ素化し、正極活物質や正極板を製造してもよい。
- [0019] 本実施形態によれば、例えば、リチウムイオン二次電池に用いた際の動作電圧や容量の低下を従来より減少させる、正極活物質およびその製造方法を提供すること

ができる。

実施例

[0020] 以下に、実施例を用いて本発明を具体的に説明する。

(実施例1～68)

正極活物質 LiNiMnCoO_2 (Ni:Mn:Co=8:1:1) および LiNiO_2 各々10gを別々にステンレス製反応容器に入れ、容器内を真空排気した後、それぞれ下記の表1および表2に示す所定量の分圧のフッ素ガスを導入し、正極活物質を攪拌しながら反応させた。なお、下記表1及び表2には、それぞれ後述する比較例1～17、比較例18～34も合わせて示している。

[0021] [表1]

実施例	粒子径 (μm)	フッ素化条件			アルカリ分 TLC減少率 (%)	正極の差 工性	レート特性		サイクル特性		サイクル 特性 (%)	
		F2分圧 (kPa)	処理温度 ($^{\circ}\text{C}$)	処理時間			1サイクル 目の放電容 量(0.2C) (mAh/g)	4サイクル 目の放電容 量(2C) (mAh/g)	レート特性 (2C/0.2C) (%)	1サイクル 目の放電容 量(0.2C) (mAh/g)		10サイクル 目の放電容 量(0.2C) (mAh/g)
実施例1	0.5	1	-10	10分	20	○	191	120	63	191	176	92
実施例2	0.5	1	-10	10時間	24	○	193	122	63	193	178	92
実施例3	0.5	1	-10	10日	30	○	200	134	67	200	188	94
実施例4	0.5	50	50	1日	37	○	206	146	71	206	198	96
実施例5	0.5	100	20	60分	34	○	210	153	73	210	202	96
実施例6	0.5	200	-10	10分	28	○	198	137	69	198	186	94
実施例7	0.5	200	-10	10日	36	○	205	144	70	205	197	96
実施例8	0.5	200	100	10日	41	○	204	143	70	204	194	95
実施例9	0.5	200	200	10日	48	○	202	137	68	202	190	94
実施例10	0.5	1	200	10分	27	○	193	122	63	193	176	91
実施例11	0.5	1	200	10日	38	○	198	137	69	198	186	94
実施例12	0.5	100	200	10分	39	○	199	135	68	199	185	93
実施例13	0.5	200	200	10分	42	○	197	134	68	197	181	92
実施例14	10	1	-10	10分	23	○	193	124	64	193	178	92
実施例15	10	50	50	1日	41	○	205	144	70	205	195	95
実施例16	10	100	20	60分	37	○	213	160	75	213	204	96
実施例17	10	200	200	10日	50	○	199	135	68	199	183	92
実施例18	20	1	-10	10分	24	○	200	136	68	200	184	92
実施例19	20	50	50	1日	41	○	204	143	70	204	192	94
実施例20	20	100	20	60分	40	○	212	157	74	212	201	95
実施例21	20	200	200	10日	54	○	203	140	69	203	189	93
実施例22	100	1	-10	10分	31	○	190	118	62	190	173	91
実施例23	100	1	-10	10時間	34	○	192	121	63	192	175	91
実施例24	100	1	-10	10日	38	○	193	122	63	193	178	92
実施例25	100	50	50	1日	46	○	206	146	71	206	194	94
実施例26	100	100	20	60分	43	○	209	150	72	209	196	94
実施例27	100	200	-10	10分	34	○	193	120	62	193	178	92
実施例28	100	200	-10	10日	41	○	195	123	63	195	179	92
実施例29	100	200	100	10日	55	○	197	126	64	197	183	93
実施例30	100	200	200	10日	60	○	196	123	63	196	180	92
実施例31	100	1	200	10分	31	○	194	122	63	194	178	92
実施例32	100	1	200	10日	42	○	199	135	68	199	187	94
実施例33	100	100	200	10分	42	○	200	138	69	200	190	95
実施例34	100	200	200	10分	52	○	198	135	68	198	184	93
比較例1	0.5	—	—	—	0	×	186	108	58	186	166	89
比較例2	0.2	1	-10	10分	8	×	170	88	52	170	141	83
比較例3	0.2	200	200	10日	39	×	172	91	53	172	144	84
比較例4	120	1	-10	10分	36	×	181	100	55	181	154	85
比較例5	120	200	200	10日	65	×	179	97	54	179	150	84
比較例6	0.5	0.5	-10	10分	12	×	186	108	58	186	166	89
比較例7	100	0.5	200	10日	18	×	185	107	58	185	165	89
比較例8	0.5	250	-10	10分	62	○	180	99	55	180	153	85
比較例9	100	250	200	10日	72	○	173	93	54	173	144	83
比較例10	0.5	1	-20	10分	15	×	186	108	58	186	166	89
比較例11	100	200	-20	10日	18	×	185	107	58	185	165	89
比較例12	0.5	1	250	10分	61	○	175	95	54	175	145	83
比較例13	100	200	250	10日	75	○	161	69	43	161	134	83
比較例14	0.5	1	-10	1分	11	×	186	108	58	186	166	89
比較例15	100	200	200	1分	18	×	185	107	58	185	165	89
比較例16	0.5	1	-10	12日	62	○	178	96	54	178	150	84
比較例17	100	200	200	12日	77	○	160	69	43	160	133	83

[0022] [表2]

	粒子径 (μm)	フッ素化条件			アルカリ分 LC減少率 (%)	正極の 加工性	レート特性			サイクル特性		
		F2分圧 (kPa)	処理温度 ($^{\circ}\text{C}$)	処理時間			1サイクル 目の放電容 量(0.2C) (mAh/g)	4サイクル 目の放電容 量(2C) (mAh/g)	レート特性 (2C/0.2C) (%)	1サイクル 目の放電容 量(0.2C) (mAh/g)	10サイクル 目の放電容 量(0.2C) (mAh/g)	サイクル 特性 (%)
比較例 35	0.5	1	-10	10分	20	○	207	141	68	207	166	80
実施例 36	0.5	1	-10	10時間	26	○	210	170	70	210	170	81
実施例 37	0.5	1	-10	10日	29	○	215	155	72	215	181	84
実施例 38	0.5	50	50	1日	37	○	222	162	73	222	189	85
実施例 39	0.5	100	20	60分	32	○	227	168	74	227	195	86
実施例 40	0.5	200	-10	10分	24	○	211	150	71	211	171	81
実施例 41	0.5	200	-10	10日	31	○	220	158	72	220	187	85
実施例 42	0.5	200	100	10日	40	○	216	153	71	216	179	83
実施例 43	0.5	200	200	10日	45	○	213	149	70	213	175	82
実施例 44	0.5	1	200	10分	25	○	211	150	71	211	171	81
実施例 45	0.5	1	200	10日	41	○	224	164	73	224	190	85
実施例 46	0.5	100	200	10分	40	○	228	171	75	228	194	85
実施例 47	0.5	200	200	10分	42	○	218	157	72	218	181	83
実施例 48	10	1	-10	10分	22	○	207	143	69	207	166	80
実施例 49	10	50	50	1日	39	○	230	158	72	230	185	84
実施例 50	10	100	20	60分	40	○	212	146	69	212	172	81
実施例 51	10	200	200	10日	51	○	210	145	69	210	168	80
実施例 52	20	1	-10	10分	22	○	219	153	72	219	182	83
実施例 53	20	50	50	1日	41	○	226	167	74	226	192	85
実施例 54	20	100	20	60分	44	○	209	144	69	209	169	81
実施例 55	20	200	200	10日	57	○	213	145	69	213	168	80
実施例 56	100	1	-10	10分	23	○	210	145	70	210	173	81
実施例 57	100	1	-10	10時間	30	○	214	150	70	214	175	82
実施例 58	100	1	-10	10日	41	○	219	158	72	219	182	82
実施例 59	100	50	50	1日	45	○	225	164	73	225	191	85
実施例 60	100	100	20	60分	38	○	215	153	71	215	178	83
実施例 61	100	200	-10	10分	35	○	222	160	72	222	189	85
実施例 62	100	200	-10	10日	44	○	216	153	71	216	179	83
実施例 63	100	200	100	10日	57	○	211	148	70	211	171	81
実施例 64	100	200	200	10分	60	○	212	148	70	212	172	81
実施例 65	100	1	200	10分	36	○	218	157	72	218	181	83
実施例 66	100	1	200	10日	45	○	220	161	73	220	185	84
実施例 67	100	100	200	10分	42	○	217	156	72	217	180	83
実施例 68	100	200	200	10分	50	○	198	123	62	198	150	76
比較例 18	0.5	—	—	—	0	×	181	92	58	181	132	73
比較例 19	0.2	1	-10	10分	10	×	173	90	53	173	119	69
比較例 20	0.2	200	200	10日	42	×	190	112	59	190	137	72
比較例 21	120	1	-10	10分	35	×	183	99	54	183	124	68
比較例 22	120	200	200	10日	70	×	198	123	62	198	150	76
比較例 23	0.5	0.5	-10	10分	13	×	199	123	62	199	151	76
比較例 24	100	0.5	200	10日	18	×	190	123	59	190	137	72
比較例 25	0.5	250	-10	10分	63	○	170	88	52	170	114	67
比較例 26	100	250	200	10日	74	○	198	121	61	198	150	76
比較例 27	0.5	1	-20	10分	6	×	199	123	62	199	151	76
比較例 28	100	200	-20	10日	11	×	171	91	53	171	116	68
比較例 29	0.5	1	250	10分	62	○	198	123	62	198	150	76
比較例 30	100	200	250	10日	72	○	199	123	63	199	151	76
比較例 31	0.5	1	-10	1分	12	×	193	116	60	193	143	74
比較例 32	100	200	200	1分	18	×	174	94	54	174	118	68
比較例 33	0.5	1	-10	12日	64	○	193	116	60	193	143	74
比較例 34	100	200	200	12日	71	○	174	94	54	174	118	68

[0023] <TLC(アルカリ分)測定方法>

TLCは以下に示す測定方法により求めた。

- (1) 正極活物質5~20gを精秤し(Ag)ビーカーに投入、そこに50g(精秤)の水を

加え(Bg)、5分攪拌(水洗)後、静置して上澄み液をろ過する。

(2) (1)で水洗浄した正極活物質に再度50g(精秤)の水を加え(Cg)、5分攪拌後ろ過する。

(3) (1)、(2)で回収したろ液を合わせ、軽く混合した後、中和滴定のために60g程度(精秤)を取り分ける(Dg)。

(4) 0.1mol/lHCl標準液投入量(Eml)から、下記計算式にてTLCを算出する。

$$F(g) = E / 1000 \times 0.1 / 2 \times 73.89 (\text{Li}_2\text{CO}_3 \text{ 分子量})$$

$$G(g) = A \times D / (B + C)$$

$$\text{TLC}(\%) = F(g) / G(g) \times 100$$

[0024] <二次電池の作成>

上記フッ素化処理された LiNiMnCoO_2 あるいは LiNiO_2 95wt%に、アセチレンブラック2wt%、PVDF3wt%を十分混合し、成型して40mm×40mmの正極電極を作成した。また負極にはリチウム金属を用い、電解液には LiPF_6 を1mol/dm³を含むエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒(混合体積3:7)を用いた。このようにして調整した正極と負極の間に、ポリエチレンフィルムからなるセパレータを配し、実施例1～68の非水電解液二次電池(リチウムイオン二次電池)を作製した。

[0025] (比較例1～34)

正極電極を作製するに当たり、比較例1の LiNiMnCoO_2 および比較例18の LiNiO_2 にはフッ素化を行わずに、また比較例2～17の LiNiMnCoO_2 および比較例19～34の LiNiO_2 には表1および表2に示す条件にてフッ素化を行い、実施例1～68と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

[0026] <二次電池性能評価試験>

上記のようにして作製されたリチウムイオン二次電池について、温度25℃のもとcut off電位上限4.3V、下限2.0V、電流密度1.0mA/cm²として充放電試験を行った。なお充放電試験において、1～3サイクルは0.2Cで充放電し、4サイクル目では0.2Cで充電させてから2Cで放電させ、1サイクル目の放電容量に対する4サイクル目の放電容量の比率をレート特性の指標とした。また1サイクル目に対する10サイ

クル目の放電容量の比率をサイクル特性の指標とした。結果を表1および表2に示す。

- [0027] 表1および表2より、実施例の正極を用いるとアルカリ分が減少し、かつレート特性およびサイクル特性が向上することもわかった。また正極板作製時における正極活物質の塗工性も改善が認められた。
- [0028] したがって、リチウムイオン二次電池に用いた際の動作電圧や容量の低下を従来より減少させる、正極活物質を提供できたことがわかる。
- [0029] なお、本発明は、特許請求の範囲を逸脱しない範囲で設計変更できるものであり、上記実施形態や実施例に限定されるものではない。

請求の範囲

- [1] リチウムと遷移金属との複合酸化物を含む正極活物質であって、
前記複合酸化物は、フッ素化によるTLC (Total Lithium Carbonate) の減少
化率が20～60%であることを特徴とする正極活物質。
- [2] 前記複合酸化物は、粒子径が0.5～100 μm であることを特徴とする請求項1に記
載の正極活物質。
- [3] 前記複合酸化物は、一般式; $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (式中、xは $0.4 \leq x \leq 1.0$ 、yは $0 \leq y \leq 0.2$ 、zは $0 \leq z \leq 0.4$ を示す。但し、 $x+y+z=1$ を示す。) で表わされるリチウム
ニッケルコバルトマンガン複合酸化物である請求項1又は2記載に記載の正極活物
質。
- [4] リチウムと遷移金属との複合酸化物を含む正極活物質をフッ素化させる工程を含む
正極活物質の製造方法であって、
前記複合酸化物は、粒子径が0.5～100 μm のものであり、
前記フッ素化の工程は、前記複合酸化物を反応容器内でフッ素化させるものであり
、フッ素ガス分圧が1～200kPa、反応時間が10分～10日、反応温度が $-10 \sim 20$
 $^{\circ}\text{C}$ の条件下で行われることを特徴とする正極活物質の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/306822

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/58(2006.01), **H01M4/02**(2006.01), **H01M10/40**(2006.01)

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)

H01M4/00-4/62(2006.01), **H01M10/40**(2006.01)

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-192896 A (Sony Corp.), 08 July, 2004 (08.07.04), Claims 1, 3, 6; Par. Nos. [0018] to [0020], [0032]; table 1 (Family: none)	1-4 3
X Y	JP 2005-11688 A (Toyo Tanso Co., Ltd., SEI Kabushiki Kaisha), 13 January, 2005 (13.01.05), Claims 2 to 5, 7; Par. Nos. [0010], [0023]; table 1 (Family: none)	1-4 3

☒ 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
13 June, 2006 (13.06.06)Date of mailing of the international search report
20 June, 2006 (20.06.06)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/306822

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	JP 2000-113907 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 21 April, 2000 (21.04.00), Claim 1; Par. Nos. [0014], [0015], [0026], [0030] (Family: none)	1, 2, 4 3
X Y	JP 10-284079 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 23 October, 1998 (23.10.98), Par. Nos. [0006], [0007], [0011], [0016] to [0020], [0049]; table 1 (Family: none)	1, 2, 4 3
Y	JP 2005-50712 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 24 February, 2005 (24.02.05), Claim 9 & US 2004-229123 A1 & EP 1463132 A2	3
Y	JP 2004-342504 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 02 December, 2004 (02.12.04), Claim 1 (Family: none)	3
Y	JP 2005-11713 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 13 January, 2005 (13.01.05), Claim 1 (Family: none)	3
A	JP 11-317217 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 16 November, 1999 (16.11.99), Full text & US 5916516 A	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/58 (2006. 01), H01M4/02 (2006. 01), H01M10/40 (2006. 01)

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 (I P C))

Int.Cl. H01M4/00-4/62 (2006. 01), H01M10/40 (2006. 01)

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 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 請求の範囲の番号
X Y	JP 2004-192896 A (ソニー株式会社) 2004. 07. 08, 【請求項 1】、【請求項 3】、【請求項 6】、【0018】 - 【0020】、【0032】、表 1 (ファミリーなし)	1-4 3
X Y	JP 2005-11688 A (東洋炭素株式会社、エス・イー・アイ株式会社) 2005. 01. 13, 【請求項 2】 - 【請求項 5】、【請求項 7】、【0010】、【0023】、表 1 (ファミリーなし)	1-4 3
X	JP 2000-113907 A (東芝電池株式会社) 2000. 04. 21, 【請求項 1】、	1, 2, 4

☒ 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

1 3 . 0 6 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 6 . 2 0 0 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

瀧 恭子

4 X

3 5 5 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

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 請求の範囲の番号
Y	【0014】、【0015】、【0026】、【0030】 (ファミリーなし)	3
X	JP 10-284079 A (日本電池株式会社) 1998. 10. 23, 【0006】、【0007】、	1, 2, 4
Y	【0011】、【0016】 - 【0020】、【0049】、表 1 (ファミリーなし)	3
Y	JP 2005-50712 A (日亜化学工業株式会社) 2005. 02. 24, 【請求項 9】 & US 2004-229123 A1 & EP 1463132 A2	3
Y	JP 2004-342504 A (三星エスディアイ株式会社) 2004. 12. 02, 【請 求項 1】 (ファミリーなし)	3
Y	JP 2005-11713 A (呉羽化学工業株式会社) 2005. 01. 13, 【請求項 1】 (ファミリーなし)	3
A	JP 11-317217 A (三菱化学株式会社) 1999. 11. 16, 全文 & US 5916516 A	1-4