202017233

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本　(11)公開編號：TW 202017233 A

(43)公開日： 中華民國 109 (2020) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：108136922　(22)申請日： 中華民國 108 (2019) 年 10 月 14 日

(51)Int. Cl.：　*H01M4/52　(2010.01)*　*H01M10/42　(2006.01)*

(30)優先權：2018/10/15　日本　2018-194172

(71)申請人：日商日本化學工業股份有限公司 (日本) NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.　(JP)

日本

(72)發明人：菊池政博 KIKUCHI, MASAHIRO (JP) ；成橋智真 NARUHASHI, TOMONAO (JP) ；福知稔 FUKUCHI, MINORU (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

申請實體審查：無　申請專利範圍項數：15 項　圖式數：0　共 37 頁

(54)名稱

鋰二次電池用正極活性物質、其製造方法及鋰二次電池

(57)摘要

本發明提供一種循環特性優異、平均工作電壓的下降少、將平均工作電壓維持得高、可進一步提高能量密度維持率的鋰二次電池用正極活性物質、其工業上有利的製造方法、及循環特性、平均工作電壓的特性優異、能量密度維持率高的鋰二次電池。一種鋰二次電池用正極活性物質，其特徵在於包含含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子與無機氟化物粒子的混合物。一種鋰二次電池用正極活性物質的製造方法，其特徵在於具有第一步驟，所述第一步驟是對含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子與無機氟化物粒子進行混合處理，獲得含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子與無機氟化物粒子的混合物的步驟。一種鋰二次電池，其特徵在於，使用本發明的鋰二次電池用正極活性物質作為正極活性物質。

202017233

【發明摘要】

【中文發明名稱】鋰二次電池用正極活性物質、其製造方法及鋰二次電池

【中文】

本發明提供一種循環特性優異、平均工作電壓的下降少、將平均工作電壓維持得高、可進一步提高能量密度維持率的鋰二次電池用正極活性物質、其工業上有利的製造方法、及循環特性、平均工作電壓的特性優異、能量密度維持率高的鋰二次電池。一種鋰二次電池用正極活性物質，其特徵在於包含含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子與無機氟化物粒子的混合物。一種鋰二次電池用正極活性物質的製造方法，其特徵在於具有第一步驟，所述第一步驟是對含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子與無機氟化物粒子進行混合處理，獲得含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子與無機氟化物粒子的混合物的步驟。一種鋰二次電池，其特徵在於，使用本發明的鋰二次電池用正極活性物質作為正極活性物質。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】鋰二次電池用正極活性物質、其製造方法及鋰二次電池

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種鋰二次電池用正極活性物質、其製造方法及使用有該正極活性物質的鋰二次電池。

【先前技術】

【0002】 近年來，隨著家庭電器中便攜（Portable）化、無繩（cordless）化的急速發展，作為膝上型個人電腦（Laptop Personal Computer）、行動電話、視訊攝影機（video camera）等小型電子設備的電源，鋰離子二次電池得到了實用化。關於所述鋰離子二次電池，自 1980 年水島等報告鈷酸鋰作為鋰離子二次電池的正極活性物質是有用以來，有關於鋰系複合氧化物的研究開發得到活躍的進行，至此作出了大量提案。

【0003】 然而，使用鈷酸鋰的鋰二次電池存在由鈷原子的洗脫等引起的循環特性的劣化這一問題。

【0004】 在下述專利文獻 1 中提出有一種將鈷酸鋰的粒子表面中的鈦的存在比例為 20%以上的鋰鈷系複合氧化物作為正極活性物質的鋰二次電池。而且，在下述專利文獻 2 中提出了將一種鋰鈷系複合氧化物作為正極活性物質，所述鋰鈷系複合氧化物為一種包含含有 0.20 重量%～2.00 重量%的 Ti 原子的鋰過渡金屬複合氧

化物的鋰二次電池用正極活性物質，所述 Ti 原子具有自鋰過渡金屬複合氧化物的粒子表面起沿深度方向存在，且在粒子表面成為最大的濃度梯度。而且，在下述專利文獻 3 及下述專利文獻 4 中，提出了將含有 Sr 原子與 Ti 原子的鋰鈷複合氧化物作為正極活性物質。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]日本專利特開 2005-123111 號公報

[專利文獻 2]國際公開 WO2011/043296 號手冊

[專利文獻 3]日本專利特開 2013-182758 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2013-182757 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 然而，即便是該些以往技術的方法，仍殘留有循環特性的劣化的問題。

【0007】 而且，面對鋰二次電池進一步的高容量化、高能量化，而要求高電壓耐性，所以要求一種在提高循環特性的同時，平均工作電壓的下降少，將平均工作電壓維持得高且能量密度維持率高者。

【0008】 因此，本發明的目的在於提供一種循環特性優異、平均工作電壓的下降少、將平均工作電壓維持得高、可進一步提高能量密度維持率的鋰二次電池用正極活性物質、其工業上有利的製

造方法、及循環特性、平均工作電壓的特性優異、能量密度維持率高的鋰二次電池。

[解決課題之手段]

【0009】 本發明者們鑒於所述實際情況而進行了積極研究，結果發現，藉由將含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子與無機氟化物粒子的混合物用作鋰二次電池的正極活性物質，會成為具有優異的循環特性、平均工作電壓的下降少、將平均工作電壓維持得高且能量密度維持率高的鋰二次電池等，從而完成了本發明。

【0010】 即，本發明(1)提供一種鋰二次電池用正極活性物質，其特徵在於包含：含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子與無機氟化物粒子的混合物。

【0011】 而且，本發明（2）提供如（1）所述的鋰二次電池用正極活性物質，其特徵在於，所述含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子的 Ti 的含量相對於鋰鈷複合氧化物粒子中的 Co 原子，以 Ti 原子換算計為 0.05 莫耳%～2.0 莫耳%。

【0012】 而且，本發明（3）提供如（1）或（2）中所述的鋰二次電池用正極活性物質，其特徵在於，所述含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子含有選自由 Ca、Mg、Sr、Zr、Al、Nb、B 及 W（M 元素）所組成的群組中的一種或兩種以上。

【0013】 而且，本發明（4）提供如（3）所述的鋰二次電池用正極活性物質，其特徵在於，所述含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子含有選自 Ca、Mg、Sr、Zr 及 Al 中的至少一種或兩種以上作為 M 元

素。

【0014】 而且，本發明（5）提供如（3）所述的鋰二次電池用正極活性物質，其特徵在於，所述含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子含有 Mg、Sr、Zr 及 Al 作為 M 元素。

【0015】 而且，本發明（6）提供如（1）至（5）中任一項所述的鋰二次電池用正極活性物質，其特徵在於，所述無機氟化物粒子的含量相對於所述含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子中的 Co 原子，以 F 原子換算計為 0.05 莫耳%～2.0 莫耳%。

【0016】 而且，本發明（7）提供如（1）至（6）中任一項所述的鋰二次電池用正極活性物質，其特徵在於，含有 MgF_2 及/或 AlF_3 作為所述無機氟化物粒子。

【0017】 而且，本發明（8）提供一種鋰二次電池用正極活性物質的製造方法，其特徵在於：具有第一步驟，所述第一步驟對含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子與無機氟化物粒子進行混合處理，而獲得含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子與無機氟化物粒子的混合物。

【0018】 而且，本發明（9）提供如（8）所述的鋰二次電池用正極活性物質的製造方法，其特徵在於，藉由乾式混合來進行所述第一步驟的混合處理。

【0019】 而且，本發明（10）提供如（9）所述的鋰二次電池用正極活性物質的製造方法，其特徵在於，在水的存在下進行所述第一步驟的乾式的混合處理。

【0020】 而且，本發明（11）提供如（8）所述的鋰二次電池用

正極活性物質的製造方法，其特徵在於，藉由濕式混合來進行所述第一步驟的混合處理。

【0021】 而且，本發明（12）提供如（8）至（11）中任一項所述的鋰二次電池用正極活性物質的製造方法，其特徵在於，更具有第二步驟，所述第二步驟對進行所述第一步驟而獲得的含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子與無機氟化物粒子的混合物進行加熱處理。

【0022】 而且，本發明（13）提供如（12）所述的鋰二次電池用正極活性物質的製造方法，其特徵在於，所述第二步驟中的加熱處理的溫度為 200℃～1100℃。

【0023】 而且，本發明（14）提供如（8）至（13）中任一項所述的鋰二次電池用正極活性物質的製造方法，其特徵在於，所述含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子含有選自 Ca、Mg、Sr、Zr、Al、Nb、B 及 W（M 元素）的群組中的一種或兩種以上。

【0024】 而且，本發明（15）提供一種鋰二次電池，其特徵在於：使用如（1）至（7）中任一項所述的鋰二次電池用正極活性物質作為正極活性物質。

[發明的效果]

【0025】 根據本發明，可提供一種循環特性優異、平均工作電壓的下降少、將平均工作電壓維持得高、可進一步提高能量密度維持率的鋰二次電池用正極活性物質、其工業上有利的製造方法、及循環特性、平均工作電壓的特性優異、能量密度維持率高的鋰

二次電池。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0026】 以下，基於較佳的實施形態對本發明進行說明。

本發明的鋰二次電池用正極活性物質的特徵在於包含含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子與無機氟化物粒子的混合物。

【0027】 形成本發明的鋰二次電池用正極活性物質中的含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子的含有鈦的鋰鈷複合氧化物是至少含有鋰、鈷與鈦的複合氧化物，是在鋰鈷複合氧化物中含有鈦作為添加元素的複合氧化物。藉由使鋰鈷複合氧化物含有鈦，平均工作電壓的特性變高。

【0028】 含有鈦的鋰鈷複合氧化物中，相對於 Co 而言的 Li 的原子換算的莫耳比（Li/Co）較佳為 0.90～1.20，尤佳為 0.95～1.15。藉由使含有鈦的鋰鈷複合氧化物中的相對於 Co 而言的 Li 的原子換算的莫耳比（Li/Co）處於所述範圍，鋰二次電池用正極活性物質的能量密度變高。

【0029】 含有鈦的鋰鈷複合氧化物中，相對於 Co 而言的 Ti 的原子換算的莫耳%（(Ti/Co)×100）較佳為 0.05 莫耳%～2.0 莫耳%，尤佳為 0.1 莫耳%～1.5 莫耳%。藉由使含有鈦的鋰鈷複合氧化物中的相對於 Co 而言的 Ti 的原子換算的莫耳%（(Ti/Co)×100）處於所述範圍，平均工作電壓的特性變高。

【0030】 根據含有鈦的鋰鈷複合氧化物的製造方法，Ti 有時僅存在於複合氧化物粒子的內部或有時存在於複合氧化物粒子的內部及表面，在本發明中，Ti 既可存在於複合氧化物粒子的內部，亦可存在於複合氧化物粒子的表面。並且，在本發明的鋰二次電池用正極活性物質中，就使複合氧化物的結構穩定化的方面而言，較佳為含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子為 Ti 至少固溶而存在於複合氧化物粒子的內部者。另外，Ti 至少固溶而存在於複合氧化物粒子的內部是指 Ti 僅存在於粒子內部的情況或存在於粒子內部及粒子表面這兩者的情況。

【0031】 含有鈦的鋰鈷複合氧化物含有 Ti 作為鋰鈷複合氧化物的必須的添加元素，出於提高性能或物性的目的，可視需要更含有以下所示的 M 元素中的任一種或兩種以上。含有鈦的鋰鈷複合氧化物視需要含有的 M 元素為 Ca、Mg、Sr、Zr、Al、Nb、B 及 W。

【0032】 就電池特性進一步變高的方面而言，含有鈦的鋰鈷複合氧化物較佳為含有 Ca 及/或 Sr 作為 M 元素，尤佳為含有 Ca 及/或 Sr、與選自 Mg、Zr、Al、Nb、B 及 W 中的一種以上。而且，含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子較佳為含有選自 Ca、Mg、Sr、Zr 及 Al 中的至少一種或兩種以上作為 M 元素。而且，含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子較佳為含有 Mg、Sr、Zr 及 Al 作為 M 元素。

【0033】 在含有鈦的鋰鈷複合氧化物含有 M 元素的情況下，含有鈦的鋰鈷複合氧化物中，相對於 Co 原子而言的 M 元素的原子換

算的莫耳%（(M/Co)×100）較佳為 0.01 莫耳%～3.0 莫耳%，尤佳為 0.05 莫耳%～2.0 莫耳%。在含有鈦的鋰鈷複合氧化物含有 M 元素的情況下，藉由使含有鈦的鋰鈷複合氧化物中的相對於 Co 原子而言的 M 元素的原子換算的莫耳%（(M/Co)×100）處於所述範圍，可不損害充放電容量地提高電池特性。另外，在含有鈦的鋰鈷複合氧化物含有兩種以上的 M 元素的情況下，成為所述莫耳%的算出的基礎的原子換算的 M 元素的莫耳數是指各 M 元素的莫耳數的合計。

【0034】 而且，在含有鈦的鋰鈷複合氧化物含有選自 Ca、Mg、Sr、Zr、Al、Nb、B 及 W 的群組中的兩種以上作為 M 元素的情況下，含有鈦的鋰鈷複合氧化物中，相對於 Co 原子而言的 M 元素的原子換算的莫耳%（(M/Co)×100）較佳為 0.01 莫耳%～2.0 莫耳%，尤佳為 0.05 莫耳%～1.0 莫耳%。在含有鈦的鋰鈷複合氧化物含有選自 Ca、Mg、Sr、Zr、Al、Nb、B 及 W 的群組中的兩種以上作為 M 元素的情況下，藉由使含有鈦的鋰鈷複合氧化物中的相對於 Co 原子而言的 M 元素的原子換算的莫耳%（(M/Co)×100）處於所述範圍，可同時滿足循環性、負荷特性、完全性等電池特性。

【0035】 在含有鈦的鋰鈷複合氧化物含有 Ca 作為 M 元素的情況下，含有鈦的鋰鈷複合氧化物中，相對於 Co 原子而言的 Ca 的原子換算的莫耳%（(Ca/Co)×100）較佳為 0.01 莫耳%～2.0 莫耳%，尤佳為 0.05 莫耳%～1.0 莫耳%。

【0036】 在含有鈦的鋰鈷複合氧化物含有 Mg 作為 M 元素的情況

下，含有鈦的鋰鈷複合氧化物中，相對於 Co 原子而言的 Mg 的原子換算的莫耳%（(Mg/Co)×100）較佳為 0.01 莫耳%～2.0 莫耳%，尤佳為 0.05 莫耳%～1.0 莫耳%。

【0037】 在含有鈦的鋰鈷複合氧化物含有 Sr 作為 M 元素的情況下，含有鈦的鋰鈷複合氧化物中，相對於 Co 原子而言的 Sr 的原子換算的莫耳%（(Sr/Co)×100）較佳為 0.01 莫耳%～2.0 莫耳%，尤佳為 0.05 莫耳%～1.0 莫耳%。

【0038】 在含有鈦的鋰鈷複合氧化物含有 Zr 作為 M 元素的情況下，含有鈦的鋰鈷複合氧化物中，相對於 Co 原子而言的 Zr 的原子換算的莫耳%（(Zr/Co)×100）較佳為 0.01 莫耳%～2.0 莫耳%，尤佳為 0.05 莫耳%～1.0 莫耳%。

【0039】 在含有鈦的鋰鈷複合氧化物含有 Al 作為 M 元素的情況下，含有鈦的鋰鈷複合氧化物中，相對於 Co 原子而言的 Al 的原子換算的莫耳%（(Al/Co)×100）較佳為 0.01 莫耳%～2.0 莫耳%，尤佳為 0.05 莫耳%～1.0 莫耳%。

【0040】 在含有鈦的鋰鈷複合氧化物含有 Nb 作為 M 元素的情況下，含有鈦的鋰鈷複合氧化物中，相對於 Co 原子而言的 Nb 的原子換算的莫耳%（(Nb/Co)×100）較佳為 0.01 莫耳%～2.0 莫耳%，尤佳為 0.05 莫耳%～1.0 莫耳%。

【0041】 在含有鈦的鋰鈷複合氧化物含有 B 作為 M 元素的情況下，含有鈦的鋰鈷複合氧化物中，相對於 Co 原子而言的 B 的原子換算的莫耳%（(B/Co)×100）較佳為 0.01 莫耳%～2.0 莫耳%，尤

佳為 0.05 莫耳%～1.0 莫耳%。

【0042】 在含有鈦的鋰鈷複合氧化物含有 W 作為 M 元素的情況下，含有鈦的鋰鈷複合氧化物中，相對於 Co 原子而言的 W 的原子換算的莫耳%（(W/Co)×100）較佳為 0.01 莫耳%～2.0 莫耳%，尤佳為 0.05 莫耳%～1.0 莫耳%。

【0043】 M 元素可存在於含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子的內部，可存在於含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子的表面，亦可存在於含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子的粒子內部及粒子表面這兩者。

【0044】 當在含有鈦的鋰鈷複合氧化物的粒子表面存在 M 元素時，M 元素亦可以氧化物、複合氧化物、硫酸鹽、磷酸鹽等的形態存在。

【0045】 並且，含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子為所述含有鈦的鋰鈷複合氧化物的粒狀物。含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子的平均粒徑以藉由雷射繞射/散射法求出的粒度分佈中的體積累計 50%的粒徑（D50）計，較佳為 0.5 μm～30 μm，尤佳為 3 μm～25 μm。而且，含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子的 BET 比表面積較佳為 0.05 m^2/g～1.0 m^2/g，尤佳為 0.15 m^2/g～0.6 m^2/g。藉由使含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子的平均粒徑或 BET 比表面積處於所述範圍，正極合劑的製備或塗敷性變得容易，進而可獲得填充性高的電極。

【0046】 含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子例如是藉由進行製備含有鋰化合物、鈷化合物與鈦化合物的原料混合物的原料混合步驟，繼而進行煅燒所獲得的原料混合物的煅燒步驟來製造。

【0047】 原料混合步驟中的鋰化合物只要為通常作為鋰鈷複合氧化物的製造用的原料來使用的鋰化合物，則並無特別限制，可列舉鋰的氧化物、氫氧化物、碳酸鹽、硝酸鹽、硫酸鹽及有機酸鹽等。

【0048】 原料混合步驟中的鈷化合物只要為通常作為鋰鈷系複合氧化物的製造用的原料來使用的鈷化合物，則並無特別限制，可列舉鈷的氧化物、羥基氧化物、氫氧化物、碳酸鹽、硝酸鹽、硫酸鹽及有機酸鹽等。

【0049】 原料混合步驟中的鈦化合物只要為通常作為添加有鈦的元素的鋰鈷複合氧化物的製造用的原料來使用的鈦化合物，則並無特別限制，可列舉鈦的氧化物、氫氧化物、碳酸鹽、硝酸鹽、硫酸鹽及有機酸鹽等。該些中，作為鈦化合物，較佳為二氧化鈦。

【0050】 在原料混合步驟中，鋰化合物與鈷化合物的混合比例是使相對於鈷原子的莫耳數而言的鋰原子的莫耳比（Li/Co 混合莫耳比）成為較佳為 0.90～1.20、尤佳為 0.95～1.15 的混合比例。藉由使鋰化合物與鈷化合物的混合比例處於所述範圍，容易獲得含有鈦的鋰鈷複合氧化物的單一相。

【0051】 在原料混合步驟中，鈦化合物的混合比例是相對於鈷原子以鈦原子換算計，較佳為 0.05 莫耳%～2.0 莫耳%，尤佳為 0.1 莫耳%～1.5 莫耳%的混合比例。藉由使鈦化合物的混合比例處於所述範圍，不損害鋰鈷複合氧化物原本的充放電容量而提高循環特性、平均工作電壓的特性、能量密度維持率等性能的效果增高。

【0052】 在原料混合步驟中，可在原料混合物中混合含有 M 元素的化合物。

【0053】 作為含有 M 元素的化合物，可列舉含有 M 元素的氧化物、氫氧化物、碳酸鹽、硝酸鹽及有機酸鹽等。作為含有 M 元素的化合物，亦可使用含有兩種以上 M 元素的化合物，而且，亦可使用鈦酸鍶等含有 Ti 元素與 M 元素的化合物。

【0054】 另外，作為原料的鋰化合物、鈷化合物、含有 Ti 的化合物及含有 M 元素的化合物不論製造履歷如何，但為了製造高純度的含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子，較佳為雜質含量盡可能少者。

【0055】 在原料混合步驟中，作為混合鋰化合物、鈷化合物、鈦化合物及視需要使用的含有 M 元素的化合物的方法，例如可列舉使用螺條混合機（ribbon mixer）、亨舍爾混合機（Henschel mixer）、超級混合機（super mixer）、諾塔混合機（Nauta-mixer）等的混合方法。另外，在實驗室水準上，作為混合方法，家庭用混合機便足夠。

【0056】 煅燒步驟是藉由對進行原料混合步驟而獲得的原料混合物進行煅燒而獲得含有鈦的鋰鈷複合氧化物的步驟。

【0057】 在煅燒步驟中，對原料混合物進行煅燒，使原料反應時的煅燒溫度為 800℃～1150℃，較佳為 900℃～1100℃。藉由使煅燒溫度處於所述範圍，可減少作為含有鈦的鋰鈷複合氧化物的容量減少的原因的未反應鈷氧化物或鋰鈷複合氧化物的過熱分解生成物的生成。

【0058】 煅燒步驟中的煅燒時間為 1 小時～30 小時，較佳為 5 小時～20 小時。而且，煅燒步驟中的煅燒環境為空氣、氧氣等氧化環境。

【0059】 亦可將如此獲得的含有鈦的鋰鈷複合氧化物視需要交付於多次的煅燒步驟。

【0060】 本發明的鋰二次電池用正極活性物質的無機氟化物粒子不溶於水或難溶於水。作為無機氟化物，例如可列舉 MgF_2、AlF_3、TiF_4、ZrF_4、CaF_2、BaF_2、SrF_2、ZnF_2、LiF 等。作為無機氟化物粒子，較佳為 MgF_2 及/或 AlF_3。無機氟化物粒子可為單獨一種，亦可為兩種以上的組合。

【0061】 無機氟化物粒子為粒狀的無機氟化物。無機氟化物粒子的平均粒徑以藉由雷射繞射/散射法求出的平均粒徑計，較佳為 0.01 μm～30 μm，尤佳為 0.1 μm～20 μm。藉由使無機氟化物粒子的平均粒徑處於所述範圍，在製備正極合劑時的混煉步驟或將所獲得的正極合劑塗佈於正極集電體的塗佈步驟中不易發生不良狀況。

【0062】 無機氟化物粒子的含量相對於含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子中的 Co 原子，以 F 原子換算計，較佳為 0.05 莫耳%～5.0 莫耳%，尤佳為 0.1 莫耳%～2.0 莫耳%。藉由使無機氟化物粒子的含量處於所述範圍，抑制含有鈦的鋰鈷複合氧化物的充放電容量的下降，並且提高高電壓時的循環特性的效果增高。另外，在使用兩種以上的無機氟化物粒子作為無機氟化物粒子的情況下，例

如在併用 MgF_2 與 AlF_3 的情況下，以相對於含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子中的 Co 原子，兩種以上的無機氟化物粒子的 F 原子換算的 F 原子的合計成為較佳為 0.05 莫耳%～5.0 莫耳%、尤佳為 0.1 莫耳%～2.0 莫耳%的方式進行調整。在使用兩種以上的無機氟化物粒子作為無機氟化物粒子的情況下，藉由使兩種以上的無機氟化物粒子的 F 原子換算的 F 原子的合計含量處於所述範圍，抑制含有鈦的鋰鈷複合氧化物的充放電容量的下降，並且提高高電壓時的循環特性、平均工作電壓的特性、能量密度維持率等特性的效果增高。

【0063】 在本發明的鋰二次電池用正極活性物質中，無機氟化物粒子可存在於含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子的粒子表面，可以與含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子單純混合的狀態存在，亦可為所述兩者。即，本發明的鋰二次電池用正極活性物質既可為包含含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子與存在於含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子的表面的無機氟化物粒子者，或者亦可為含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子與無機氟化物粒子的單純混合物，或者亦可為兩種形態的混合物。另外，在無機氟化物粒子存在於含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子的粒子表面的情況下，就不阻礙鋰在含有鈦的鋰鈷複合氧化物的表面的脫出插入的方面而言，較佳為無機氟化物粒子局部存在於含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子表面。

【0064】 本發明的鋰二次電池用正極活性物質可藉由以下所示的具有將含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子與無機氟化物粒子以規定

量予以混合處理的第一步驟的製造方法而較佳地製造。

【0065】 本發明的鋰二次電池用正極活性物質的製造方法的特徵在於具有第一步驟，所述第一步驟是對含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子與無機氟化物粒子進行混合處理，獲得含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子與無機氟化物粒子的混合物的步驟。

【0066】 第一步驟中的含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子與本發明的鋰二次電池用正極活性物質的含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子相同。即，第一步驟中的含有鈦的鋰鈷複合氧化物是含有鋰、鈷與鈦的複合氧化物或者含有鋰、鈷、鈦與 M 元素中的任一種或兩種以上的複合氧化物。而且，第一步驟中的無機氟化物粒子與本發明的鋰二次電池用正極活性物質的無機氟化物粒子相同。

【0067】 在第一步驟中，可利用乾式或濕式的任一方式來進行混合處理。

【0068】 在第一步驟中，作為利用乾式來進行混合處理的方法，就可獲得均勻的混合物的方面而言，較佳為藉由機械性手段來進行。作為乾式混合中所使用的裝置，只要為可獲得均勻的混合物者，則並無特別限制，例如可列舉：高速混合機、超級混合機、渦輪圈混合機（TurboSphere mixer）、愛立許（Eirich）混合機、亨舍爾混合機、諾塔混合機、帶式攪拌機、V 型混合機、錐形混合機（Conical Blender）、噴射磨機、COS 粉碎分級機（Cosmomizer）、塗料振盪器、珠磨機、球磨機等。另外，在實驗室水準上，家庭用混合機便足夠。

【0069】 當在第一步驟中利用乾式來進行混合處理時，可存在少量的水來進行乾式混合處理。藉由存在少量的水來進行乾式混合處理，與完全不存在水而進行乾式混合處理的情況相比，含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子與無機氟化物粒子的混合狀態容易變得均勻。但是，當在第一步驟中存在少量的水而進行了乾式混合處理時，就不易發生充放電容量的下降或循環特性的下降等特性劣化的方面而言，較佳為在混合處理後進行乾燥，進而進行對所獲得的混合物進行加熱處理的第二步驟，充分地去除水分。

【0070】 當在第一步驟中存在少量的水來進行乾式混合處理時，水的添加量相對於含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子與無機氟化物粒子的混合物，較佳為 1 質量%～10 質量%，尤佳為 2 質量%～5 質量%。

【0071】 當在第一步驟中，在水的存在下進行乾式混合處理時，較佳為在混合處理後在 80℃～200℃下對混合物進行乾燥，繼而進行對所獲得的混合物進行加熱處理的第二步驟。

【0072】 而且，在第一步驟中，作為利用濕式來進行混合處理的方法，可列舉如下方法：在水溶媒中以固體成分含量成為 10 質量%～80 質量%、較佳為 20 質量%～70 質量%的方式添加含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子與無機氟化物粒子，並將其利用機械性手段混合而製備漿料，繼而，使該漿料在靜置的狀態下乾燥，或者對該漿料進行噴霧乾燥處理來進行乾燥等，藉此獲得含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子與無機氟化物粒子的混合物。

【0073】 作為濕式混合中所使用的裝置，只要為可獲得均勻的漿料者，則並無特別限制，例如可列舉：攪拌器、利用攪拌葉片的攪拌機、三輥機、球磨機、分散磨機（Dispermill）、均質機、振動磨機、砂磨機（Sand Grind Mill）、磨碎機及強力攪拌機等裝置。濕式混合處理並不限定於基於上述例示的機械性手段的混合處理。另外，在濕式混合時，亦可將界面活性劑添加至漿料中來進行混合處理。

【0074】 當在第一步驟中，存在少量的水來進行乾式混合處理或進行濕式混合處理時，就可使得不易發生因水分引起的充放電容量的下降或循環特性的下降等特性劣化的方面而言，較佳為繼第一步驟之後進行第二步驟。

【0075】 在第二步驟中，對進行第一步驟而獲得的含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子與無機氟化物粒子的混合物進行加熱處理。第二步驟中的加熱處理的溫度較佳為 200℃～1100℃，尤佳為 500℃～1000℃。藉由使加熱處理的溫度處於所述範圍，可充分地去除水分，從而可使得不易發生充放電容量的下降或循環特性的下降等特性劣化。而且，第二步驟中的加熱處理的時間較佳為 1 小時～10 小時，尤佳為 2 小時～7 小時。而且，第二步驟中的加熱處理的環境較佳為空氣、氧氣等氧化環境。

【0076】 本發明的鋰二次電池使用本發明的鋰二次電池用正極活性物質作為正極活性物質。本發明的鋰二次電池包括正極、負極、隔膜及含有鋰鹽的非水電解質。

【0077】 本發明的鋰二次電池的正極例如是在正極集電體上塗佈正極合劑並進行乾燥等來形成。正極合劑包含正極活性物質、導電劑、黏結劑、及視需要添加的填料等。本發明的鋰二次電池在正極上均勻地塗佈有本發明的鋰二次電池用正極活性物質。因此，本發明的鋰二次電池的電池性能高，特別是循環特性優異，將平均工作電壓的下降維持得少且高，能量密度維持率更高。

【0078】 本發明的鋰二次電池的正極合劑中所含有的正極活性物質的含量理想的是為 70 質量%～100 質量%、較佳為 90 質量%～98 質量%。

【0079】 作為本發明的鋰二次電池的正極集電體，只要為在所構成的電池中不引起化學變化的電子傳導體，則並無特別限制，例如可列舉不鏽鋼、鎳、鋁、鈦、煅燒碳、對鋁或不鏽鋼的表面進行了碳、鎳、鈦、銀的表面處理而成者等。可將該些材料的表面氧化後來使用，亦可藉由表面處理對集電體表面賦予凹凸後來使用。而且，作為集電體的形態，例如可列舉：箔片、薄膜、片材、網、經沖孔者、板條體、多孔質體、發泡體、纖維群、不織布的成形體等。集電體的厚度並無特別限制，較佳為設為 1 μm～500 μm。

【0080】 作為本發明的鋰二次電池的導電劑，只要為在所構成的電池中不引起化學變化的電子傳導材料，則並無特別限定。例如可列舉天然石墨及人工石墨等石墨；碳黑、乙炔黑、科琴黑、槽法黑、爐黑、燈黑、熱碳黑等碳黑類；碳纖維或金屬纖維等導電

性纖維類；氟化碳、鋁、鎳粉等金屬粉末類；氧化鋅、鈦酸鉀等導電性晶鬚類；氧化鈦等導電性金屬氧化物；或者聚苯衍生物等導電性材料，作為天然石墨，例如可列舉鱗狀石墨、鱗片狀石墨以及土狀石墨等。該些可使用一種或組合使用兩種以上。導電劑的調配比率在正極合劑中，為 1 質量%～50 質量%，較佳為 2 質量%～30 質量%。

【0081】 作為本發明的鋰二次電池的黏結劑，例如可列舉：澱粉、聚偏二氟乙烯、聚乙烯基醇、羧基甲基纖維素、羥基丙基纖維素、再生纖維素、二乙醯纖維素、聚乙烯基吡咯啶酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物（EPDM）、磺化 EPDM、苯乙烯丁二烯橡膠、氟橡膠、四氟乙烯-六氟乙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物、聚氯三氟乙烯、偏二氟乙烯-五氟丙烯共聚物、丙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-三氟氯乙烯共聚物、偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚-四氟乙烯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物或其（Na^+）離子交聯體、乙烯-甲基丙烯酸共聚物或其（Na^+）離子交聯體、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物或其（Na^+）離子交聯體、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物或其（Na^+）離子交聯體、聚環氧乙烷等多糖類、熱塑性樹脂、具有橡膠彈性的聚合物等，該些可使用一種或組合使用兩種以上。另外，在使用如多糖類般包含與鋰進行反應的官能基的化合物

時，例如較佳為添加如異氰酸酯基般的化合物使該官能基失活。黏結劑的調配比率在正極合劑中，為 1 質量%～50 質量%，較佳為 5 質量%～15 質量%。

【0082】 本發明的鋰二次電池中的填料抑制正極合劑中正極的體積膨脹等，視需要進行添加。作為填料，只要為在所構成的電池中不引起化學變化的纖維狀材料，則可使用任何材料，例如可使用聚丙烯、聚乙烯等烯烴系聚合物、玻璃、碳等的纖維。填料的添加量並無特別限定，在正極合劑中，較佳為 0 質量%～30 質量%。

【0083】 本發明的鋰二次電池的負極例如是在負極集電體上塗佈負極材料並進行乾燥等來形成。作為本發明的鋰二次電池的負極集電體，只要為在所構成的電池中不引起化學變化的電子傳導體，則並無特別限制，例如可列舉不鏽鋼、鎳、銅、鈦、鋁、煅燒碳、對銅或不鏽鋼的表面進行了碳、鎳、鈦、銀的表面處理而成者、及鋁-鎘合金等。而且，可將該些材料的表面氧化後來使用，亦可藉由表面處理對集電體表面賦予凹凸後來使用。而且，作為集電體的形態，例如可列舉：箔片、薄膜、片材、網、經沖孔者、板條體、多孔質體、發泡體、纖維群、不織布的成形體等。集電體的厚度並無特別限制，較佳為設為 1 μm～500 μm。

【0084】 作為本發明的鋰二次電池的負極材料，並無特別限制，例如可列舉碳質材料、金屬複合氧化物、鋰金屬、鋰合金、矽系合金、錫系合金、金屬氧化物、導電性高分子、硫族化合物

（chalcogenide）、Li-Co-Ni 系材料、$Li_4Ti_5O_{12}$、鈮酸鋰、氧化矽（SiOx:0.5≦x≦1.6）等。作為碳質材料，例如可列舉難石墨化碳材料、石墨系碳材料等。作為金屬複合氧化物，例如可列舉 $Sn_p(M^1)_{1-p}(M^2)_qO_r$（式中，$M^1$ 表示選自 Mn、Fe、Pb 及 Ge 中的一種以上的元素，M^2 表示選自 Al、B、P、Si、週期表第一族、第二族、第三族及鹵素元素中的一種以上的元素，並且 0<p≦1、1≦q≦3、1≦r≦8）、$Li_tFe_2O_3$（0≦t≦1）、Li_tWO_2（0≦t≦1）等化合物。作為金屬氧化物，可列舉 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。作為導電性高分子，可列舉聚乙炔、聚對伸苯等。

【0085】 作為本發明的鋰二次電池的隔膜，可使用具有大的離子透過度且具有規定的機械性強度的絕緣性的薄膜。自耐有機溶劑性及疏水性而言，可使用由聚丙烯等烯烴系聚合物或玻璃纖維或聚乙烯等製成的片材或不織布。作為隔膜的孔徑，只要是一般作為電池用而言有用的範圍即可，例如為 0.01 μm～10 μm。作為隔膜的厚度，只要是一般的電池用的範圍即可，例如為 5 μm～300 μm。另外，在將聚合物等固體電解質用作後述的電解質的情況下，固體電解質亦可兼作隔膜。

【0086】 本發明的鋰二次電池的含有鋰鹽的非水電解質包含非水電解質及鋰鹽。作為本發明的鋰二次電池的非水電解質，可使用非水電解液、有機固體電解質、無機固體電解質。作為非水電解液，例如可列舉 N-甲基-2-吡咯啶酮、碳酸伸丙酯、碳酸伸乙酯、

碳酸伸丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、γ-丁內酯、1,2-二甲氧基乙烷、四羥基呋喃、2-甲基四氫呋喃、二甲基亞碸、1,3-二氧雜環戊烷、甲醯胺、二甲基甲醯胺、二氧雜環戊烷、乙腈、硝基甲烷、甲酸甲酯、乙酸甲酯、磷酸三酯、三甲氧基甲烷、二氧雜環戊烷衍生物、環丁碸、甲基環丁碸、3-甲基-2-噁唑啶酮、1,3-二甲基-2-咪唑啶酮、碳酸伸丙酯衍生物、四氫呋喃衍生物、二乙醚、1,3-丙磺酸內酯（Propane sultone）、丙酸甲酯、丙酸乙酯等非質子性有機溶媒的一種或兩種以上混合而成的溶媒。

【0087】 作為本發明的鋰二次電池的有機固體電解質，例如可列舉聚乙烯衍生物、聚環氧乙烷衍生物或包含其的聚合物、聚環氧丙烷衍生物或包含其的聚合物、磷酸酯聚合物、聚磷腈、聚氮丙啶、聚環硫乙烷、聚乙烯基醇、聚偏二氟乙烯、聚六氟丙烯等包含離子性解離基的聚合物、包含離子性解離基的聚合物與所述非水電解液的混合物等。

【0088】 作為本發明的鋰二次電池的無機固體電解質，可使用 Li 的氮化物、鹵化物、氧酸鹽、硫化物等，例如可列舉 Li_3N、LiI、Li_5NI_2、Li_3N-LiI-LiOH、$LiSiO_4$、$LiSiO_4$-LiI-LiOH、Li_2SiS_3、Li_4SiO_4、Li_4SiO_4-LiI-LiOH、P_2S_5、Li_2S 或 Li_2S-P_2S_5、Li_2S-SiS_2、Li_2S-GeS_2、Li_2S-Ga_2S_3、Li_2S-B_2S_3、Li_2S-P_2S_5-X、Li_2S-SiS_2-X、Li_2S-GeS_2-X、Li_2S-Ga_2S_3-X、Li_2S-B_2S_3-X、（式中、X 是選自 LiI、B_2S_3、或 Al_2S_3 中的至少一種以上）等。

【0089】 進而，在無機固體電解質為非晶質（玻璃）的情況下，

可在無機固體電解質中含有磷酸鋰（Li_3PO_4）、氧化鋰（Li_2O）、硫酸鋰（Li_2SO_4）、氧化磷（P_2O_5）、硼酸鋰（Li_3BO_3）等包含氧的化合物；$Li_3PO_{4-u}N_{2u/3}$（u 為 0<u<4）、$Li_4SiO_{4-u}N_{2u/3}$（u 為 0<u<4）、$Li_4GeO_{4-u}N_{2u/3}$（u 為 0<u<4）、$Li_3BO_{3-u}N_{2u/3}$（u 為 0<u<3）等包含氮的化合物。藉由添加所述包含氧的化合物或包含氮的化合物，可擴大所形成的非晶骨架的間隙，減輕鋰離子移動的妨礙，進一步提高離子傳導性。

【0090】 作為本發明的鋰二次電池的鋰鹽，使用溶解於所述非水電解質者，例如可列舉 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、$(CF_3SO_2)_2NLi$、氯硼烷鋰、低級脂肪族羧酸鋰、四苯硼酸鋰、醯亞胺類等的一種或兩種以上混合而成的鹽。

【0091】 另外，出於改善放電、充電特性、阻燃性的目的，在非水電解質中可添加以下所示的化合物。例如可列舉：吡啶、亞磷酸三乙酯、三乙醇胺、環狀醚、乙二胺、正乙二醇二甲醚、六磷酸三醯胺、硝基苯衍生物、硫、醌亞胺染料、N-取代噁唑啶酮及N,N-取代咪唑啶、乙二醇二烷基醚、銨鹽、聚乙二醇、吡咯、2-甲氧基乙醇、三氯化鋁、導電性聚合物電極活性物質的單體、三乙烯膦醯胺、三烷基膦、嗎啉、具有羰基的芳基化合物、六甲基磷醯三胺及 4-烷基嗎啉、二環性的三級胺、油、鏻鹽及三級銨鹽、磷腈、碳酸酯等。而且，為了使電解液為不燃性，可在電解液中包含含鹵素溶媒，例如四氯化碳、三氟乙烯。而且，為了使高溫

保存具有適應性，電解液中可包含二氧化碳。

【0092】 本發明的鋰二次電池是單位體積的容量高、安全性、循環特性及工作電壓亦優異的鋰二次電池，電池的形狀可為按鈕、片材、圓筒、方形、硬幣型等任意形狀。

【0093】 本發明的鋰二次電池的用途並無特別限定，例如可列舉筆記本型個人電腦、膝上型個人電腦、口袋文字處理器、行動電話、無繩子機、便攜式光碟（Compact Disc，CD）播放器、收音機（radio）、液晶電視、備用電源、電剃鬚刀、記憶卡、視訊電影（video movie）等電子設備、汽車、電動車輛、遊戲機、電動工具等民生用電子設備。

[實施例]

【0094】 以下，藉由實施例對本發明進行更詳細的說明，但本發明並不限定於該些實施例。

【0095】 ＜鋰鈷複合氧化物粒子（LCO）的製備＞

【0096】 ＜LCO 粒子 1a＞

秤量碳酸鋰（平均粒徑 5.7 μm）、四氧化三鈷（平均粒徑 2.5 μm）以及二氧化鈦（平均粒徑 0.4 μm）及硫酸鈣（平均粒徑 7.3 μm），利用家庭用混合機進行充分的混合處理，獲得 Li/Co 的莫耳比為 1.04、Ti/Co 的莫耳比為 0.01、Ca/Co 的莫耳比為 0.0006 的原料混合物。

繼而，將所獲得的原料混合物利用氧化鋁製的缽在 1050℃下在大氣中煅燒 5 小時。煅燒結束後，對該煅燒品進行粉碎、分級，

獲得相對於 Co 而含有 1.0 莫耳%的 Ti、0.06 莫耳%的 Ca 的鋰鈷複合氧化物粒子。

【0097】 ＜LCO 粒子 1b＞

秤量碳酸鋰（平均粒徑 5.7 μm）、四氧化三鈷（平均粒徑 3.3 μm）以及二氧化鈦（平均粒徑 0.4 μm）及硫酸鈣（平均粒徑 7.3 μm），利用家庭用混合機進行充分的混合處理，獲得 Li/Co 的莫耳比為 1.04、Ti/Co 的莫耳比為 0.01、Ca/Co 的莫耳比為 0.0006 的原料混合物。

繼而，將所獲得的原料混合物利用氧化鋁製的缽在 1050℃下在大氣中煅燒 5 小時。煅燒結束後，對該煅燒品進行粉碎、分級，獲得相對於 Co 而含有 1.0 莫耳%的 Ti、0.06 莫耳%的 Ca 的鋰鈷複合氧化物粒子。

【0098】 ＜LCO 粒子 2＞

秤量碳酸鋰（平均粒徑 5.7 μm）、四氧化三鈷（平均粒徑 25.0 μm）以及二氧化鈦（平均粒徑 0.4 μm）、氧化鎂（平均粒徑 2.6 μm）、鈦酸鍶（平均粒徑 0.4 μm）、氧化鋯（平均粒徑 0.8 μm）、氫氧化鋁（平均粒徑 1.0 μm），利用家庭用混合機進行充分的混合處理，獲得 Li/Co 的莫耳比為 1.05、Ti/Co 的莫耳比為 0.00175、Sr/Co 的莫耳比為 0.00125、Mg/Co 的莫耳比為 0.00125、Zr/Co 的莫耳比為 0.00125、Al/Co 的莫耳比為 0.008 的原料混合物。

繼而，將所獲得的原料混合物利用氧化鋁製的缽在 1080℃下在大氣中煅燒 5 小時。煅燒結束後，對該煅燒品進行粉碎、分級，

獲得相對於 Co 而含有 0.175 莫耳%的 Ti、0.125 莫耳%的 Mg、0.125 莫耳%的 Sr、0.125 莫耳%的 Zr、0.8 莫耳%的 Al 的鋰鈷複合氧化物粒子。

【0099】 將上述獲得的鋰鈷複合氧化物試樣（LCO 試樣）的諸物性示於表 1。另外，藉由雷射繞射/散射法求出平均粒徑。

【0100】 [表 1]

LCO 粒子	Li/Co 裝入比	Ti 及 M 元素相對於 Co 的莫耳%	平均粒徑 （μm）	BET 比表面積 （m^2/g）
粒子 1a	1.04	Ti：1.0 Ca：0.06	8.5	0.44
粒子 1b	1.04	Ti：1.0 Ca：0.06	8.4	0.39
粒子 2	1.05	Ti：0.175 Sr：0.125 Mg：0.125 Zr：0.125 Al：0.8	19.4	0.14

【0101】 ＜無機氟化物粒子＞

作為無機氟化物粒子，將市售的無機氟化物粉碎，使用具有下述表 2 中所示的物性的無機氟化物粒子。

【0102】 [表 2]

無機氟化物粒子的諸物性	
試樣	平均粒徑（μm）
MgF_2	2.8
AlF_3	3.3

【0103】（實施例 1～實施例 9）

使用表 1 記載的 LCO 粒子 1a 或 LCO 粒子 1b，以使無機氟化物粒子成為表 3 的第一步驟中所示的添加量的方式，秤量 LCO 粒子 1a 或 LCO 粒子 2b 及所述 MgF_2、AlF_3，利用家庭用混合機進行充分混合。

繼而，在大氣中對混合物進行表 3 的第二步驟中所示的加熱處理（600℃下 5 小時），製備正極活性物質試樣。

【0104】（實施例 10）

使用表 1 記載的 LCO 粒子 1b，以使無機氟化物粒子成為表 3 的第一步驟中所示的添加量的方式，秤量 LCO 粒子 1b 及所述 MgF_2、AlF_3，進而添加水，製備 40 質量%漿料，利用攪拌器進行充分攪拌混合。

繼而，利用以使排風溫度成為 120℃的方式進行了調整的噴霧乾燥機對該漿料進行噴霧乾燥處理，獲得乾燥粉。

繼而，在大氣中對乾燥粉進行表 3 的第二步驟中所示的加熱處理（600℃下 5 小時），製備正極活性物質試樣。

【0105】（實施例 11）

使用表 1 記載的 LCO 粒子 2，以使無機氟化物粒子成為表 3 的第一步驟中所示的添加量的方式，秤量 LCO 粒子 1a 或 LCO 粒子 2b 及所述 MgF_2、AlF_3，利用家庭用混合機進行充分混合。

繼而，在大氣中對混合物進行表 3 的第二步驟中所示的加熱處理（600℃下 5 小時），製備正極活性物質試樣。

【0106】（實施例 12）

使用表 1 記載的 LCO 粒子 2，以使無機氟化物粒子成為表 3 的第一步驟中所示的添加量的方式，秤量 LCO 粒子 2 及所述 MgF_2、AlF_3，進而添加水，製備 32 質量%漿料，利用攪拌器進行充分攪拌混合。

繼而，利用以使排風溫度成為 120℃的方式進行了調整的噴霧乾燥機對該漿料進行噴霧乾燥處理，獲得乾燥粉。

繼而，在大氣中對乾燥粉進行表 3 的第二步驟中所示的加熱處理（600℃下 5 小時），製備正極活性物質試樣。

【0107】（比較例 1～比較例 3）

使用表 1 記載的 LCO 粒子 1a、LCO 粒子 1b、及 LCO 粒子 2，僅進行表 3 的第二步驟中所示的加熱處理，製成正極活性物質試樣。即，在比較例 1～比較例 3 中，未混合有無機氟化物粒子。

【0108】 [表 3]

	第一步驟						第二步驟	
	LCO 粒子		無機氟化物粒子			水的添加重量（g）	加熱處理	
	種類	質量（g）	種類	添加重量（g）	添加量 1)（mol%）		溫度（℃）	時間（h）
實施例 1	試樣 1a	20	MgF_2 AlF_3	0.007 -	0.1 -	-	600	5
實施例 2	試樣 1a	20	MgF_2 AlF_3	0.019 -	0.3 -	-	600	5
實施例 3	試樣 1a	20	MgF_2 AlF_3	0.065 -	1 -	-	600	5
實施例 4	試樣 1a	20	MgF_2 AlF_3	- 0.009	- 0.15	-	600	5
實施例 5	試樣 1a	20	MgF_2 AlF_3	- 0.017	- 0.3	-	600	5
實施例 6	試樣 1a	20	MgF_2 AlF_3	- 0.087	- 1.5	-	600	5
實施例 7	試樣 1a	20	MgF_2 AlF_3	0.016 0.035	0.25 0.6	-	600	5
實施例 8	試樣 1b	20	MgF_2 AlF_3	0.016 0.035	0.25 0.6	-	600	5
實施例 9	試樣 1b	20	MgF_2 AlF_3	0.016 0.035	0.25 0.6	-	200	2
實施例 10	試樣 1b	20	MgF_2 AlF_3	0.016 0.035	0.25 0.6	30	600	5
實施例 11	試樣 2	20	MgF_2 AlF_3	0.016 0.035	0.25 0.6	-	600	5
實施例 12	試樣 2	20	MgF_2 AlF_3	0.016 0.035	0.25 0.6	42	600	5
比較例 1	試樣 1a	20	-	-	-	-	600	5
比較例 2	試樣 1b	20	-	-	-	-	200	2
比較例 3	試樣 2	20	-	-	-	-	600	5

1)將無機氟化物粒子的添加量設為鋰鈷複合氧化物粒子中的相對於 Co 原子而言的 F 原子換算的 F 原子量，以莫耳%來表示。

【0109】 以如下方式進行電池性能試驗。

＜鋰二次電池的製作＞

將實施例及比較例中所獲得的正極活性物質 95 質量%、石墨粉末 2.5 質量%、聚偏二氟乙烯 2.5 質量%混合而製成正極劑，將其分散於 N-甲基-2-吡咯啶酮中，製備混煉糊。將該混煉糊塗佈至鋁箔後進行乾燥，並進行壓製而衝壓成直徑 15 mm 的圓盤，獲得正極板。

使用此正極板，並使用隔膜、負極、正極、集電板、安裝金屬件、外部端子、電解液等各構件製作硬幣型鋰二次電池。其中，負極使用金屬鋰箔，電解液中使用了在碳酸伸乙酯與碳酸甲基乙酯的 1：1 混煉液 1 公升中溶解 1 莫耳的 $LiPF_6$ 而得者。

繼而，進行所獲得的鋰二次電池的性能評價。將其結果示於表 4～表 6。

【0110】 ＜電池的性能評價＞

使所製作的硬幣型鋰二次電池在室溫下在下述試驗條件下工作，對下述的電池性能進行評價。

（1）循環特性評價的試驗條件

首先，進行在 0.5 C 下花費 2 小時進行充電，至 4.5 V 為止，進而以 4.5 V 保持 3 小時電壓的定電流/定電壓充電(CCCV 充電)。其後，進行在 0.2 C 下定電流放電（CC 放電）至 2.7 V 的充放電，將該些操作作為 1 個循環，針對每 1 個循環測定放電容量。將此循環反覆進行 20 個循環。

（2）初次放電容量（單位活性物質重量）

將循環特性評價中的第 1 循環的放電容量設為初次放電容

量。

（3）容量維持率

根據循環特性評價中的第 1 循環與第 20 循環各自的放電容量（單位活性物質重量），藉由下述式算出容量維持率。

容量維持率（%）=(第 20 循環的放電容量/第 1 循環的放電容量)×100

（4）初次平均工作電壓

將循環特性評價中的第 1 循環的放電時的平均工作電壓設為初次平均工作電壓。

（5）平均工作電壓下降量

根據循環特性評價中的第 1 循環與第 20 循環各自的放電時的平均工作電壓，藉由下述式算出平均工作電壓下降量（ΔV）。

平均工作電壓下降量（V）=第 1 循環的平均工作電壓-第 20 循環的平均工作電壓

（6）能量密度維持率

根據循環特性評價中的第 1 循環與第 20 循環各自的放電時的 Wh 容量（單位活性物質重量），藉由下述式算出能量密度維持率。

能量密度維持率（%）=(第 20 循環的放電 Wh 容量/第 1 循環

的放電 Wh 容量)×100

【0111】 [表 4]

	初次 放電容量 （mAh/g）	容量 維持率 （%）	初次 平均工作電壓 （V）	平均工作電壓 下降量 （V）	能量密度 維持率 （%）
實施例 1	187	89.6	4.03	0.06	88.3
實施例 2	189	89.9	4.03	0.04	89.0
實施例 3	186	90.4	4.03	0.05	89.3
實施例 4	187	90.1	4.03	0.06	88.8
實施例 5	187	90.6	4.04	0.03	89.9
實施例 6	184	92.3	4.03	0.00	92.4
實施例 7	188	94.5	4.04	0.01	94.2
比較例 1	186	88.4	4.04	0.11	86.1

【0112】 [表 5]

	初次 放電容量 （mAh/g）	容量 維持率 （%）	初次 平均工作電壓 （V）	平均工作電壓 下降量 （V）	能量密度 維持率 （%）
實施例 8	184	91.7	4.00	-0.02[2)]	92.2
實施例 9	185	89.2	4.00	-0.02[2)]	89.7
實施例 10	184	90.9	4.00	-0.04[3)]	91.8
比較例 2	184	86.5	4.02	0.02	86.0

2）第 20 循環的平均工作電壓與初次的平均工作電壓相比，上升了 0.02 V。

3）第 20 循環的平均工作電壓與初次的平均工作電壓相比，上升了 0.04 V。

【0113】 [表 6]

	初次 放電容量 （mAh/g）	容量 維持率 （%）	初次 平均工作電壓 （V）	平均工作電壓 下降量 （V）	能量密度 維持率 （%）
實施例 11	178	96.0	3.99	0.00	96.0
實施例 12	179	96.0	3.99	0.00	96.0
比較例 3	178	93.7	3.97	0.10	91.3

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種鋰二次電池用正極活性物質，其特徵在於包含：含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子與無機氟化物粒子的混合物。

【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述的鋰二次電池用正極活性物質，其中所述含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子的 Ti 的含量相對於鋰鈷複合氧化物粒子中的 Co 原子，以 Ti 原子換算計為 0.05 莫耳%～2.0 莫耳%。

【第3項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的鋰二次電池用正極活性物質，其中所述含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子含有選自由 Ca、Mg、Sr、Zr、Al、Nb、B 及 W（M 元素）所組成的群組中的一種或兩種以上。

【第4項】 如申請專利範圍第 3 項所述的鋰二次電池用正極活性物質，其中所述含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子含有選自 Ca、Mg、Sr、Zr 及 Al 中的至少一種或兩種以上作為 M 元素。

【第5項】 如申請專利範圍第 3 項所述的鋰二次電池用正極活性物質，其中所述含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子含有 Mg、Sr、Zr 及 Al 作為 M 元素。

【第6項】 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的鋰二次電池用正極活性物質，其中所述無機氟化物粒子的含量相對於所述含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子中的 Co 原子，以 F 原子換算計為 0.05 莫耳%～2.0 莫耳%。

【第7項】 如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項所述的鋰二次

電池用正極活性物質，其含有 MgF_2 及/或 AlF_3 作為所述無機氟化物粒子。

【第8項】 一種鋰二次電池用正極活性物質的製造方法，其特徵在於：具有第一步驟，所述第一步驟對含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子與無機氟化物粒子進行混合處理，而獲得含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子與無機氟化物粒子的混合物。

【第9項】 如申請專利範圍第 8 項所述的鋰二次電池用正極活性物質的製造方法，其中藉由乾式混合來進行所述第一步驟的混合處理。

【第10項】 如申請專利範圍第 9 項所述的鋰二次電池用正極活性物質的製造方法，其中在水的存在下進行所述第一步驟的乾式的混合處理。

【第11項】 如申請專利範圍第 8 項所述的鋰二次電池用正極活性物質的製造方法，其中藉由濕式混合來進行所述第一步驟的混合處理。

【第12項】 如申請專利範圍第 8 項至第 11 項中任一項所述的鋰二次電池用正極活性物質的製造方法，其更具有第二步驟，所述第二步驟對進行所述第一步驟而獲得的含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子與無機氟化物粒子的混合物進行加熱處理。

【第13項】 如申請專利範圍第 12 項所述的鋰二次電池用正極活性物質的製造方法，其中所述第二步驟中的加熱處理的溫度為 200℃～1100℃。

【第14項】 如申請專利範圍第8項至第13項中任一項所述的鋰二次電池用正極活性物質的製造方法，其中所述含有鈦的鋰鈷複合氧化物粒子含有選自 Ca、Mg、Sr、Zr、Al、Nb、B 及 W（M 元素）的群組中的一種或兩種以上。

【第15項】 一種鋰二次電池，其特徵在於：使用如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項所述的鋰二次電池用正極活性物質作為正極活性物質。