

(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  
2016年6月30日(30.06.2016)



(10) 国際公開番号  
WO 2016/103571 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 4/525* (2010.01) *H01G 11/46* (2013.01)  
*C01G 51/00* (2006.01) *H01M 4/48* (2010.01)  
*C01G 53/00* (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)  
*H01G 11/06* (2013.01) *H01M 10/052* (2010.01)  
*H01G 11/24* (2013.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/005822
- (22) 国際出願日: 2015年11月24日(24.11.2015)
- (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 2014-262054 2014年12月25日(25.12.2014) JP
- (71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 粟野 英和(AWANO, Hidekazu); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1-10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 加茂 博道(KAMO, Hiromichi); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1-10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 廣瀬 貴一(HIROSE, Takakazu); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1-10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 吉川 博樹(YOSHIKAWA, Hiroki); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1-10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 好宮 幹夫(YOSHIMIYA, Mikio); 〒1100005 東京都台東区上野7丁目6番11号 第一下谷ビル8F 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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), ユーロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: LITHIUM-COBALT COMPOSITE OXIDE, PRODUCTION METHOD THEREFOR, ELECTROCHEMICAL DEVICE, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムコバルト系複合酸化物及びその製造方法、並びに電気化学デバイス及びリチウムイオン二次電池

(57) Abstract: The present invention is a lithium-cobalt composite oxide for use in a positive electrode active substance for an electrochemical device, said lithium-cobalt composite oxide being characterized in that: fluorine ions eluted in an eluant in which the lithium-cobalt composite oxide is dispersed in ultrapure water are present in a range of 500-15,000 ppm by mass ratio with respect to the lithium-cobalt composite oxide; and the composition of the lithium-cobalt composite oxide is represented by formula (1), namely,  $Li_{1-x}Co_{1-z}M_zO_{2-a}F_a$  ( $-0.1 \leq x < 1$ ,  $0 \leq z < 1$ ,  $0 \leq a < 2$ ), wherein M represents at least one metal element selected from the group consisting of Mn, Ni, Fe, V, Cr, Al, Nb, Ti, Cu, and Zn. As a result, the present invention provides a lithium-cobalt composite oxide that makes it possible to obtain high charge/discharge capacity and high cycle characteristics when used as a positive electrode active substance for an electrochemical device. Also provided is a production method for the lithium-cobalt composite oxide.

(57) 要約: 本発明は、電気化学デバイスの正極の活物質に用いられるリチウムコバルト系複合酸化物であって、前記リチウムコバルト系複合酸化物を超純水で分散させた溶出液に溶出するフッ素イオンが前記リチウムコバルト系複合酸化物に対する質量比で500ppm以上15000ppm以下であり、組成が下記一般式(1):  $Li_{1-x}Co_{1-z}M_zO_{2-a}F_a$  ( $-0.1 \leq x < 1$ ,  $0 \leq z < 1$ ,  $0 \leq a < 2$ ) (式中、MはMn、Ni、Fe、V、Cr、Al、Nb、Ti、Cu、Znの群から選ばれる1種以上の金属元素を示す。)で表わされることを特徴とするリチウムコバルト系複合酸化物である。これにより、電気化学デバイスの正極活物質として用いたときに、高い充放電容量とともに高いサイクル特性が得られるリチウムコバルト系複合酸化物及びその製造方法が提供される。

WO 2016/103571 A1

## 明 細 書

発明の名称：

リチウムコバルト系複合酸化物及びその製造方法、並びに電気化学デバイス及びリチウムイオン二次電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、リチウムコバルト系複合酸化物及びその製造方法、並びにそのリチウムコバルト系複合酸化物を用いた電気化学デバイス及びリチウムイオン二次電池に関する。

に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、モバイル端末などに代表される小型の電子機器が広く普及しており、さらなる小型化、軽量化および長寿命化が強く求められている。このような市場要求に対し、特に小型かつ軽量で高エネルギー密度を得ることが可能な二次電池の開発が進められている。この二次電池は、小型の電子機器に限らず、自動車などに代表される大型の電子機器、家屋などに代表される電力貯蔵システムへの適用も検討されている。

[0003] 中でも、リチウムイオン二次電池は小型化及び高容量化が行いやすく、大いに期待されている。鉛電池、ニッケルカドミウム電池よりも高いエネルギー密度が得られるからである。

[0004] このリチウムイオン二次電池は、正極、負極、及び、セパレータと共に電解液を備えている。この正極、負極は充放電反応に関わる正極活物質、負極活物質を含んでいる。

[0005] 従来、空間群R-3mに属する六方晶系の層状岩塩構造を有し、かつ、コバルト、ニッケルのような希少金属である遷移金属が含まれるリチウムコバルト複合酸化物を正極活物質として用いた非水電解質二次電池が提案されている。近年、このような非水電解質二次電池に対してさらに高容量を求められ、また、高い電位に対するサイクル寿命も求められている。しかしな

がら、サイクル寿命に関してはまだまだ改善の要求が高く、改善のための各種の試みがなされている（例えば、特許文献1-6を参照）。これらの試みには、活物質のコバルトやニッケルとリチウムの複合酸化物に異種の金属、半金属元素を固溶化して結晶構造を安定化する試みや、ナトリウムやカリウム等の不純物元素の量を調節する試み、等があるが、未だ満足できるサイクル寿命が達成されていない。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2014-075177号公報  
特許文献2：特開2009-026640号公報  
特許文献3：特開2007-048525号公報  
特許文献4：特開2012-079603号公報  
特許文献5：特開2005-019244号公報  
特許文献6：特開2013-157260号公報

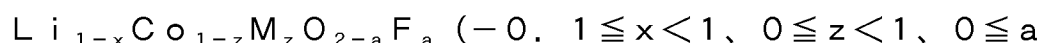
## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、電気化学デバイスの正極活物質として用いたときに、高い充放電容量とともに高いサイクル特性が得られるリチウムコバルト系複合酸化物及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

- [0008] 上記目的を達成するために、本発明は、電気化学デバイスの正極の活物質に用いられるリチウムコバルト系複合酸化物であって、前記リチウムコバルト系複合酸化物を超純水で分散させた溶出液に溶出するフッ素イオンが前記リチウムコバルト系複合酸化物に対する質量比で500ppm以上15000ppm以下であり、組成が下記一般式(1)：



<2) . . . (1)

(式中、MはMn、Ni、Fe、V、Cr、Al、Nb、Ti、Cu、Znの群から選ばれる1種以上の金属元素を示す。)で表わされることを特徴とするリチウムコバルト系複合酸化物を提供する。

[0009] このようなりチウムコバルト系複合酸化物であれば、リチウムイオンの脱挿入を円滑にすることでリチウムイオンを安定して適宜供給することができるので、電気化学デバイスの正極活物質として用いたときに、高い充放電容量とともに高いサイクル特性が得られる。

[0010] このとき、前記リチウムコバルト系複合酸化物を超純水で分散させた溶出液に溶出するリチウムイオンが前記リチウムコバルト系複合酸化物に対する質量比で500ppm以上20000ppm以下であることが好ましい。

[0011] 超純水で分散させたときに溶出液に溶出するリチウムイオンがリチウムコバルト系複合酸化物に対する質量比で上記の範囲であれば、電気化学デバイスの正極活物質として用いたときに、充放電容量やサイクル特性をより効果的に高くすることができる。

[0012] このとき、前記リチウムコバルト系複合酸化物を超純水で分散させた溶出液に溶出するリチウムイオンと前記フッ素イオンとの質量比(フッ素イオンの質量/リチウムイオンの質量)が0.1以上5以下であることが好ましい。

[0013] 溶出するリチウムイオンとフッ素イオンとの質量比(フッ素イオンの質量/リチウムイオンの質量)が上記の範囲であれば、電気化学デバイスの正極の活物質として用いたときに、充放電容量やサイクル特性をより確実に高くすることができる。

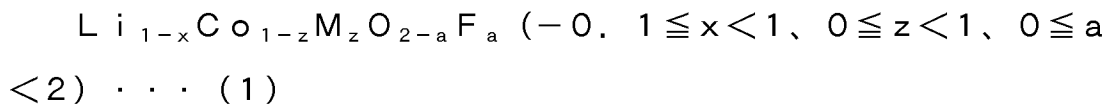
[0014] このとき、平均粒子径が、0.5 $\mu$ m以上30.0 $\mu$ m以下であることが好ましい。

[0015] リチウムコバルト系複合酸化物の平均粒子径が上記の範囲であれば、電気化学デバイスの正極の活物質として用いたときに、充放電容量やサイクル特性をより効果的に高くすることができる。

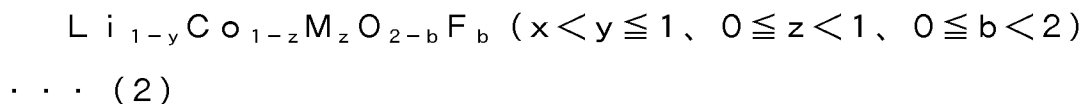
[0016] このとき、BET比表面積が $0.10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2.00\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

[0017] リチウムコバルト系複合酸化物のBET比表面積が上記の範囲であれば、電気化学デバイスの正極の活物質として用いたときに、充放電容量やサイクル特性をより効果的に高くすることができる。

[0018] また、本発明は、組成が下記一般式(1)：



(式中、MはMn、Ni、Fe、V、Cr、Al、Nb、Ti、Cu、Znの群から選ばれる1種以上の金属元素を示す。)で表わされるリチウムコバルト系複合酸化物を製造する方法であって、組成が下記一般式(2)：



(式中、MはMn、Ni、Fe、V、Cr、Al、Nb、Ti、Cu、Znの群から選ばれる1種以上の金属元素を示す。)で表わされるリチウムが引き抜かれたリチウムコバルト系複合酸化物前駆体をリチウム化合物と混合して、反応させる工程を有し、前記リチウムコバルト系複合酸化物前駆体、及び/又は、前記リチウム化合物として、フッ素を含むものを用いることで、製造された前記リチウムコバルト系複合酸化物が超純水で分散させた際に溶出液に溶出するフッ素イオンを前記リチウムコバルト系複合酸化物に対する質量比で $500\text{ ppm}$ 以上 $15000\text{ ppm}$ 以下とすることを特徴とするリチウムコバルト系複合酸化物の製造方法を提供する。

[0019] このような製造方法を用いれば、製造したリチウムコバルト系複合酸化物は、電気化学デバイスの正極の活物質として用いたときに高い充放電容量とともに高いサイクル特性が得られるので、電気化学デバイスの正極の活物質として用いたときに高い充放電容量とともに高いサイクル特性が得られるリチウムコバルト系複合酸化物を低コストで製造することができる。

[0020] このとき、前記リチウムコバルト系複合酸化物前駆体が、電気化学的にリ

チウムが引き抜かれていることが好ましい。

[0021] リチウムを引き抜く方法として、このような方法を好適に用いることができる。

[0022] このとき、前記リチウムコバルト系複合酸化物前駆体が、厚みが1.0 mm以上で成型されてから、電気化学的にリチウムが引き抜かれていることが好ましい。

[0023] リチウムを引き抜く方法として、このような方法も好適に用いることができる。

[0024] このとき、前記リチウム化合物は、六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を含んでいることが好ましい。

[0025] リチウムコバルト系複合酸化物前駆体と反応させるリチウム化合物として、六フッ化リン酸リチウムを含むものを用いることで、リチウムコバルト系複合酸化物にフッ素を追加することができる。

[0026] このとき、前記リチウム化合物は、四フッ化ホウ酸リチウム ( $\text{LiBF}_4$ ) を含んでいることが好ましい。

[0027] リチウムコバルト系複合酸化物前駆体と反応させるリチウム化合物として、四フッ化ホウ酸リチウムを含むものを用いることで、リチウムコバルト系複合酸化物にフッ素を追加することができる。

[0028] このとき、前記反応させる工程が、焼成する段階を含み、前記焼成する段階において、焼成温度が600℃以上1100℃以下であることが好ましい。

[0029] リチウムコバルト系複合酸化物前駆体とリチウム化合物とを反応させる方法として、上記の温度範囲で焼成を行う方法を好適に用いることができる。

[0030] このとき、前記反応させる工程が、焼成する段階を含み、前記焼成する段階において、大気雰囲気中で焼成することが好ましい。

[0031] リチウムコバルト複合酸化物前駆体とリチウム化合物との反応の際に酸素があることが望ましいので、酸素を含有する大気雰囲気中で焼成することが好ましい。また、大気雰囲気中で焼成を行うことで、焼成雰囲気の調整が不要に

なるので、製造コストを下げるができる。

[0032] さらに、本発明は、電気化学デバイスの負極活物質として用いたときに充放電効率が80%以下である負極活物質粒子を含有する負極活物質層と負極集電体とからなる負極と、上記のリチウムコバルト系複合酸化物を含む正極活物質層と正極集電体とからなる正極とを有することを特徴とする電気化学デバイスを提供する。

[0033] このような電気化学デバイスであれば、高い充放電容量とともに高いサイクル特性を有するものとすることができる。

[0034] また、本発明は、組成式が $SiO_x$  ( $0.5 \leq x < 1.6$ ) で表される酸化珪素を含有する負極活物質粒子を含有する負極活物質層と負極集電体とからなる負極と、上記のリチウムコバルト系複合酸化物を含む正極活物質層と正極集電体とからなる正極とを有することを特徴とする電気化学デバイスを提供する。

[0035] このような電気化学デバイスであれば、高い充放電容量とともに高いサイクル特性を有するものとすることができる。

[0036] また、本発明は、リチウムイオン二次電池の負極活物質として用いたときに充放電効率が80%以下である負極活物質粒子を含有する負極活物質層と負極集電体とからなる負極と、上記のリチウムコバルト系複合酸化物を含む正極活物質層と正極集電体とからなる正極とを有することを特徴とするリチウムイオン二次電池を提供する。

[0037] このようなりチウムイオン二次電池であれば、高い充放電容量とともに高いサイクル特性を有するものとすることができる。

[0038] また、本発明は、組成式が $SiO_x$  ( $0.5 \leq x < 1.6$ ) で表される酸化珪素を含有する負極活物質粒子を含有する負極活物質層と負極集電体とからなる負極と、上記のリチウムコバルト系複合酸化物を含む正極活物質層と正極集電体とからなる正極とを有することを特徴とするリチウムイオン二次電池を提供する。

[0039] このようなりチウムイオン二次電池であれば、高い充放電容量とともに高

いサイクル特性を有するものとすることができる。

### 発明の効果

[0040] 以上のように、本発明のリチウムコバルト系複合酸化物であれば、電気化学デバイスの正極の活物質として用いたときに、リチウムイオンの脱挿入が円滑になり、それによりリチウムイオンを安定して適宜供給することができるので、充放電容量とともにサイクル特性を高くすることができる。また、本発明のリチウムコバルト系複合酸化物の製造方法を用いれば、使用済みの正極から再生したリチウムコバルト系複合酸化物であっても、電気化学デバイスの正極の活物質として用いたときに高い充放電容量とともに高電位のサイクル特性が得られるので、電気化学デバイスの正極の活物質として用いたときに高い充放電容量とともに高いサイクル特性が得られるリチウムコバルト系複合酸化物を低コストで製造することができる。さらに、本発明の電気化学デバイスであれば、高い充放電容量とともに高いサイクル特性を有するものとすることができる。また、本発明のリチウムイオン二次電池であれば、高い充放電容量とともに高いサイクル特性を有するものとすることができる。

### 発明を実施するための形態

[0041] 以下、本発明について、実施態様の一例として、詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

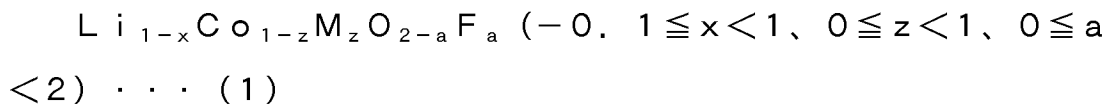
[0042] 前述のように、リチウムコバルト複合酸化物を正極活物質として用いた非水電解質二次電池が提案されており、このような非水電解質二次電池に対して、さらに高容量や高い電位に対するサイクル寿命が求められている。サイクル寿命に関してはまだまだ改善の要求が高く、改善のための各種の試みがなされているが、未だ満足できるサイクル寿命が達成されていない。

[0043] そこで、本発明者らは、電気化学デバイスの正極活物質として用いたときに、高い充放電容量とともに高いサイクル特性が得られるリチウムコバルト系複合酸化物について鋭意検討を重ねた。その結果、リチウムコバルト系複合酸化物を超純水で分散させた溶出液に溶出するフッ素イオンがリチウムコ

バルト系複合酸化物に対する質量比で500ppm以上15000ppm以下であるようなリチウムコバルト系複合酸化物であれば、電気化学デバイスの正極活物質として用いたときに高い充放電容量とともに高いサイクル特性が得られることを見出し、本発明をなすに至った。

[0044] まず、本発明のリチウムコバルト系複合酸化物について説明する。

[0045] 本発明のリチウムコバルト系複合酸化物は、電気化学デバイスの正極の活物質に用いられるリチウムコバルト系複合酸化物であって、前記リチウムコバルト系複合酸化物を超純水で分散させた溶出液に溶出するフッ素イオンが前記リチウムコバルト系複合酸化物に対する質量比で500ppm以上15000ppm以下、より好ましくは1000ppm以上15000ppm以下、さらに好ましくは1500ppm以上15000ppm以下であり、組成が下記一般式(1)：



(式中、MはMn、Ni、Fe、V、Cr、Al、Nb、Ti、Cu、Znの群から選ばれる1種以上の金属元素を示す。)で表わされるものである。ここで、xは $0 \leq x < 0.5$ であることがより好ましく、 $0 \leq x < 0.3$ であることがさらに好ましい。また、zは $0 < z < 0.7$ であることがより好ましく、 $0 < z < 0.4$ であることがさらに好ましい。すなわち、リチウムコバルト系複合酸化物前駆体のコバルトの含有量が多い方が好ましい。コバルトの含有量が多ければ、高い充放電容量とともに高いサイクル特性が得られやすいからである。

[0046] 上記のようなリチウムコバルト系複合酸化物であれば、リチウムイオンの脱挿入を円滑にすることでリチウムイオンを安定して適宜供給することができるので、電気化学デバイスの正極活物質として用いたときに、高い充放電容量とともに高いサイクル特性が得られる。溶出するフッ素イオンは、複合体表面にLiFの形で含まれていると考えられる。ただし、本発明において重要なのは、フッ素イオンを上記のように溶出させた際の量が上記規定の範

囲内にあることである。フッ素は母材に固溶している場合もある。

- [0047] 上記のリチウムコバルト系複合酸化物において、超純水で分散させた溶出液に溶出するリチウムイオンがリチウムコバルト系複合酸化物に対する質量比で500 ppm以上20000 ppm以下であることが好ましく、500 ppm以上15000 ppm以下であることがより好ましく、500 ppm以上10000 ppm以下であることがさらに好ましい。
- [0048] 超純水で分散させたときに溶出液に溶出するリチウムイオンがリチウムコバルト系複合酸化物に対する質量比で上記の範囲であれば、電気化学デバイスの正極活物質として用いたときに、充放電容量やサイクル特性をより効果的に高くすることができる。
- [0049] 上記のリチウムコバルト系複合酸化物において、超純水で分散させた溶出液に溶出するリチウムイオンと前記フッ素イオンとの質量比（フッ素イオンの質量／リチウムイオンの質量）が0.1以上5以下であることが好ましく、0.3以上4.5以下であることがより好ましく、0.5以上4.5以下であることがさらに好ましい。
- [0050] 溶出するリチウムイオンとフッ素イオンとの質量比（フッ素イオンの質量／リチウムイオンの質量）が上記の範囲であれば、電気化学デバイスの正極の活物質として用いたときに、充放電容量やサイクル特性をより確実に高くすることができる。
- [0051] 上記のリチウムコバルト系複合酸化物の平均粒子径（メジアン径）が、0.5  $\mu\text{m}$ 以上30  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、1  $\mu\text{m}$ 以上20  $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。ここで、平均粒子径の基準は体積基準である。
- [0052] リチウムコバルト系複合酸化物の平均粒子径が上記の範囲であれば、電気化学デバイスの正極の活物質として用いたときに、充放電容量やサイクル特性をより効果的に高くすることができる。
- [0053] 上記のリチウムコバルト系複合酸化物のBET比表面積が0.10  $\text{m}^2/\text{g}$ 以上2.00  $\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、0.10  $\text{m}^2/\text{g}$ 以上1.5  $\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、0.10  $\text{m}^2/\text{g}$ 以上1.0  $\text{m}^2/\text{g}$

g以下であることがさらに好ましい。ここで、BET比表面積とは、BET法（窒素等の気体粒子を固体粒子に吸着させ、吸着した量から表面積を測定する方法）で求めた単位質量当たりの表面積を意味する。

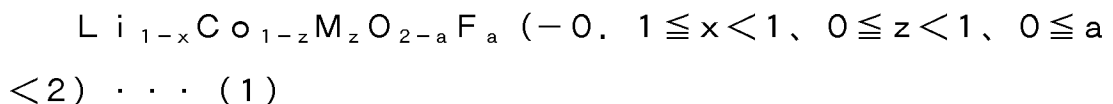
[0054] リチウムコバルト系複合酸化物のBET比表面積が上記の範囲であれば、電気化学デバイスの正極の活物質として用いたときに、充放電容量やサイクル特性をより効果的に高くすることができる。

[0055] 上記で説明したリチウムコバルト系複合酸化物であれば、電気化学デバイスの正極の活物質として用いたときに、リチウムイオンの脱挿入が円滑になり、それによりリチウムイオンを安定して適宜供給することができるので、高い充放電容量とともに高いサイクル特性が得られる。

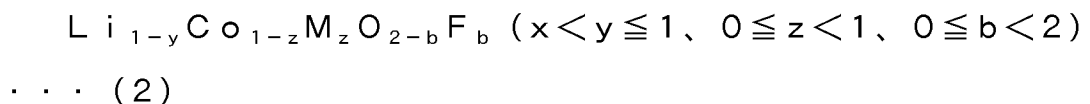
[0056] 次に、本発明のリチウムコバルト系複合酸化物の製造方法について説明する。

[0057] 本発明のリチウムコバルト系複合酸化物の製造方法は、組成が下記一般式

(1) :



(式中、MはMn、Ni、Fe、V、Cr、Al、Nb、Ti、Cu、Znの群から選ばれる1種以上の金属元素を示す。) で表わされるリチウムコバルト系複合酸化物を製造する方法であって、組成が下記一般式(2) :



(式中、MはMn、Ni、Fe、V、Cr、Al、Nb、Ti、Cu、Znの群から選ばれる1種以上の金属元素を示す。) で表わされるリチウムが引き抜かれたリチウムコバルト系複合酸化物前駆体をリチウム化合物と混合して、反応させる工程を有し、前記リチウムコバルト系複合酸化物前駆体、及び/又は、前記リチウム化合物として、フッ素を含むものを用いることで、製造された前記リチウムコバルト系複合酸化物が超純水で分散させた際に溶出液に溶出するフッ素イオンを前記リチウムコバルト系複合酸化物に対する

質量比で500ppm以上15000ppm以下とする方法である。ここで、 $x$ は $0 \leq x < 0.5$ であることがより好ましく、 $0 \leq x < 0.3$ であることがさらに好ましい。また、 $y$ は $0 < y < 0.8$ がより好ましく、 $0 < y < 0.6$ がさらに好ましい。さらに、 $z$ は $0 < z < 0.7$ であることがより好ましく、 $0 < z < 0.4$ であることがさらに好ましい。すなわち、リチウムコバルト系複合酸化物前駆体のコバルトの含有量が多い方が好ましい。コバルトの含有量が多ければ、使用済の正極を再生しやすくするとともに、高い充放電容量や高いサイクル特性が得られやすいからである。

[0058] このような製造方法を用いれば、使用済みの正極から再生したリチウムコバルト系複合酸化物であっても、電気化学デバイスの正極の活物質として用いたときに高い充放電容量とともに高いサイクル特性が得られるので、電気化学デバイスの正極の活物質として用いたときに高い充放電容量とともに高いサイクル特性が得られるリチウムコバルト系複合酸化物を低コストで製造することができる。ここで、フッ素イオンの溶出量は、例えば、リチウムリン系複合酸化物前駆体とリチウム化合物を反応させる際にフッ素を含有した電解液量を制御することで、制御できる。すなわち、フッ素が不足する場合には、電解液を足して再生し、フッ素が過剰な場合には、遠心分離等で電解液を放出させれば、フッ素イオンの溶出量を制御することができる。リチウムイオンの溶出量は、例えば、フッ素イオンの溶出量が決めれば、電解液以外のリチウム源の量、焼成温度、等で制御することができる。

[0059] 上記のリチウムコバルト系複合酸化物の製造方法において、リチウムが引き抜かれたリチウムコバルト系複合酸化物前駆体とは、例えば、使用された充放電後の電極から有機溶媒を用いて溶かして取り出したもの、化学的にリチウムを抽出されたもの、高温での焼成によってリチウムイオンが飛散してしまった状態、充放電によって粉体またはペレットからリチウムを引き抜いた後の状態のもの、等である。リチウムが一部抜けたリチウムコバルト系複合酸化物前駆体を用いれば、リチウムが一部残っているので、共沈体の原料を用いた場合より、リチウムコバルト系複合酸化物の生成が容易であり、さ

らに、使用されるリチウム化合物の量が少なくできて、安価にリチウムコバルト系複合酸化物を製造できる。リチウムコバルト系複合酸化物前駆体  $Li_{1-y}Co_{1-z}M_zO_{2-b}F_b$  は充放電により、元の状態に戻った状態  $LiCo_{1-z}M_zO_{2-b}F_b$  ( $y=0$ ) の状態から再生してもよい。

[0060] 上記のリチウムコバルト系複合酸化物の製造方法において、電気化学的に（具体的には、充放電により）リチウムが引き抜かれていることが好ましい。

[0061] リチウムを引き抜く方法として、このような方法を好適に用いることができる。これはリチウムの引き抜きが容易であるからである。

[0062] 上記のリチウムコバルト系複合酸化物の製造方法において、リチウムコバルト系複合酸化物前駆体が、厚みが 1.0 mm 以上で、より好ましくは 5.0 mm 以上で成型されてから、電気化学的にリチウムが引き抜かれていることが好ましい。

[0063] リチウムを引き抜く方法として、このような方法を好適に用いることができる。これはリチウムコバルト系複合酸化物前駆体が上記の厚みで成型されていれば、リチウムコバルト系複合酸化物前駆体のハンドリングがよいからである。

[0064] 上記のリチウムコバルト系複合酸化物の製造方法において、リチウム化合物は、例えば、炭酸リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウム、シュウ酸リチウム、リン酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム、4フッ化ホウ酸リチウム、等が挙げられるが、好ましくは水酸化リチウム、より好ましくは水酸化リチウムと六フッ化リン酸リチウム、又は、水酸化リチウムと4フッ化ホウ酸リチウムの混合体であり、さらに好ましくは水酸化リチウムと六フッ化リン酸リチウムの混合体である。

[0065] 水酸化リチウムは、工業的に容易に入手できて、反応性に富み、安価であるので特に好ましい。また、六フッ化リン酸リチウム、4フッ化ホウ酸リチウム電解液に電解質として含まれている良好なリチウム伝導体であり、優れた充放電容量を得るための理想的なリチウム化合物である。

- [0066] 上記のリチウムコバルト系複合酸化物の製造方法において、反応させる工程が、焼成する段階を含み、焼成する段階において、焼成温度が600℃以上1100℃以下であることが好ましく、700℃以上1100℃以下であることがより好ましく、800℃以上1100℃以下であることがさらに好ましい。
- [0067] リチウムコバルト系複合酸化物前駆体とリチウム化合物とを反応させる方法として、上記の温度範囲で焼成を行う方法を好適に用いることができる。
- [0068] 焼成時間は1時間以上50時間以下が好ましく、2時間以上15時間以下がより好ましく、2時間以上8時間以下がさらに好ましい。さらに、焼成の前に仮焼工程を入れるのが好ましく、仮焼温度は150℃以上450℃以下であることが好ましく、200℃以上300℃以下であることがより好ましく、仮焼時間は30分以上5時間以下であることが好ましく、2時間以上5時間以下であることがより好ましい。
- [0069] 上記の焼成は大気雰囲気、又は、酸素雰囲気中で行うのがよい。リチウムコバルト系複合酸化物前駆体とリチウム化合物との反応の際に酸素があることが望ましいので、酸素を含有する大気雰囲気、又は、酸素雰囲気中で行うことが好ましい。大気雰囲気中で焼成を行えば、焼成雰囲気の調整が不要になるので、製造コストを下げることができ、より好ましい。
- [0070] 上記のリチウムコバルト系複合酸化物の製造方法において、他のリチウム含有化合物と併用して、焼成することもできる。このリチウム含有化合物は、例えば、リチウムと遷移金属元素からなる複合酸化物、またはリチウムと遷移金属元素を有するリン酸化合物があげられる。これらのリチウム含有化合物の中でも、ニッケル、鉄、マンガン、コバルトの少なくとも1種以上を有する化合物が好ましい。これらの化学式として、例えば、 $Li_c M1 O_2$ 、又は、 $Li_d M2 P O_4$ で表される。式中、M1、M2は少なくとも1種以上の遷移金属元素を示しており、c、dの値は電池充放電状態によって異なる値を示すが、一般的に $0.05 \leq c \leq 1.1$ 、 $0.05 \leq d \leq 1.1$ で示される。リチウムと遷移金属元素とを有する複合酸化物としては、例えば、リ

チウムコバルト複合酸化物 ( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ )、リチウムニッケル複合酸化物 ( $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ )、等が挙げられ、リチウムと遷移金属元素とを有するリン酸化合物としては、例えば、リチウム鉄リン酸化合物 ( $\text{Li}_d\text{FePO}_4$ )、又は、リチウム鉄マンガンリン酸化合物 ( $\text{Li}_d\text{Fe}_{1-e}\text{Mn}_e\text{PO}_4$  ( $0 < e < 1$ ))、等が挙げられる。これは高い電池容量が得られると共に、高いサイクル特性も得られるからである。

[0071] 上記のリチウムコバルト系複合酸化物の製造方法において、リチウムコバルト系複合酸化物前駆体をリチウム化合物と混合して、反応させる際に、焼成以外の方法を用いてもよいし、焼成と他の方法と併用してもよい。例えば、反応させる際に、水熱処理を施す、焼成回数を増やす、ペレット成型を行い焼成する、等を行ってもよい。

[0072] 上記で説明したリチウムコバルト系複合酸化物の製造方法を用いれば、使用済みの正極から再生したリチウムコバルト系複合酸化物であっても、電気化学デバイスの正極の活物質として用いたときに高い充放電容量とともに高いサイクル特性が得られるので、電気化学デバイスの正極の活物質として用いたときに高い充放電容量とともに高いサイクル特性が得られるリチウムコバルト系複合酸化物を低コストで製造することができる。

[0073] 上記のリチウムコバルト系複合酸化物は、各種の電気化学デバイス（例えば、電池、センサ、電解槽等）の正極活物質として利用することができる。ここで、「電気化学デバイス」とは、電流を流す極板材料を含むデバイス、すなわち、電気エネルギーを取り出し可能なデバイス一般を指す用語であって、電解槽、一次電池、及び、二次電池を含む概念である。また、「二次電池」とは、リチウムイオン二次電池、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池等のいわゆる蓄電池ならびに電気二重層キャパシタ等の蓄電素子を包含する概念である。上記のリチウムコバルト系複合酸化物は、特に、リチウムイオン二次電池、電解槽の電極材として好適である。電解槽の形状はどのような形状でもよく、電流を流す極板材料を含んでいればよい。リチウムイオン二次電池の形状は、コイン、ボタン、シート、シリンダー、角型のい

れにも適用できる。なお、本発明のリチウムコバルト系複合酸化物が適用されるリチウムイオン二次電池の用途は、特に制限されないが、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、コードレス電話機、ポータブルCD、ラジオなどの電子機器、自動車、電動車両、ゲーム機器などの民生用電子機器などが挙げられる。

[0074] 以下、上記のリチウムコバルト系複合酸化物が適用される電気化学デバイス、リチウムイオン二次電池の構成要素について説明する。

[0075] [正極活物質層]

正極活物質層は、本発明のリチウムコバルト系複合酸化物を50～100質量%含んでいるものであることが好ましい。また、リチウムイオンの吸蔵放出可能な正極活物質のいずれか1種又は2種以上を含んでおり、設計に応じて結着剤、導電助剤、分散剤などの他の材料を含んでいてもよい。

[0076] [正極]

正極は、例えば、集電体の両面または片面に正極活物質層を有している。集電体は、例えば、アルミニウムなどの導電性材により形成されているものでも良い。

[0077] [負極活物質層]

負極活物質は、一般式 $SiO_x$  ( $0.5 \leq x < 1.6$ )で表される酸化珪素のいずれか、又はこれらのうち2以上の混合物とすることが好ましい。負極活物質層は、上記の負極活物質を含んでおり、設計に応じて結着剤、導電助剤、分散剤などの他の材料を含んでいてもよい。

[0078] [負極]

負極は、上記した正極と同様の構成を有し、例えば、集電体の片面もしくは両面に負極活物質層を有している。この負極は、正極活物質剤から得られる電気容量（電池として充電容量）に対して、負極充電容量が大きくなる事が好ましい。負極上でのリチウム金属の析出を抑制するためである。

[0079] [結着材]

結着剤として、例えば高分子材料、合成ゴムなどのいずれか1種類以上を

用いることができる。高分子材料は、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、ポリアミドイミド、アラミド、ポリアクリル酸、あるいはポリアクリル酸リチウム、カルボキシメチルセルロース等である。合成ゴムは、例えば、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴム、エチレンプロピレンジエン等である。

[0080] [導電助剤]

正極導電助剤、負極導電助剤としては、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛、ケチエンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバーなどの炭素材料のいずれか1種以上を用いることができる。

[0081] [電解液]

活物質層の少なくとも一部、またはセパレータには液状の電解質（電解液）が含浸されている。この電解液は、溶媒中に電解質塩が溶解されており、添加剤など他の材料を含んでも良い。溶媒は、例えば非水溶媒が挙げられる。非水溶媒として、例えば次の材料が挙げられる。炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、炭酸メチルプロピル、1, 2-ジメトキシエタンあるいはテトラヒドロフランである。その中でも、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチルのうちの少なくとも1種以上が望ましい。より良い特性が得られるからである。またこの場合、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどの高粘度溶媒と、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチルなどの低粘度溶媒を組み合わせるとより優位な特性を得ることができる。電解質塩の解離性やイオン移動度が向上するためである。

[0082] 特に溶媒としてハロゲン化鎖状炭酸エステルまたはハロゲン化環状炭酸エステルのうち少なくとも1種を含んでいることが望ましい。充放電時、特に充電時において負極活物質表面に安定な被膜が形成されるからである。ハロゲン化鎖状炭酸エステルは、ハロゲンを構成元素として有する（少なくとも1つの水素がハロゲンにより置換された）鎖状炭酸エステルである。ハロゲ

ン化環状炭酸エステルは、ハロゲンを構成元素として有する（少なくとも1つの水素がハロゲンにより置換された）環状炭酸エステルである。

[0083] ハロゲンの種類は特に限定されないが、フッ素がより好ましい。他のハロゲンよりも良質な被膜を形成するからである。またハロゲン数は、多いほど望ましく、これは得られる被膜がより安定的であり、電解液の分解反応が低減されるからである。ハロゲン化鎖状炭酸エステルは、例えば、炭酸フルオロメチルメチル、炭酸ジフルオロメチルメチルなどが挙げられる。ハロゲン化環状炭酸エステルとしては、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンあるいは4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンなどが挙げられる。

[0084] 溶媒添加物として、不飽和炭素結合環状炭酸エステルを含んでいることが好ましい。充放電時に負極表面に安定な被膜が形成され、電解液の分解反応が抑制できるからである。不飽和炭素結合環状炭酸エステルとして、例えば炭酸ビニレンまたは炭酸ビニルエチレンなどが挙げられる。また、溶媒添加物として、スルトン（環状スルホン酸エステル）を含んでいることも好ましい。電池の化学的安定性が向上するからである。スルトンとしては、例えば、プロパンスルトン、プロペンスルトンが挙げられる。

[0085] さらに、溶媒は、酸無水物を含んでいることが好ましい。電解液の化学的安定性が向上するからである。酸無水物としては、例えば、プロパンジスルホン酸無水物が挙げられる。

[0086] 電解質塩は、例えば、リチウム塩などの軽金属塩のいずれか1種類以上含むことができる。リチウム塩として、例えば、六フッ化リン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）、四フッ化ホウ酸リチウム（ $\text{LiBF}_4$ ）等が挙げられる。電解質塩の含有量は、溶媒に対して $0.5\text{ mol/kg}$ 以上 $2.5\text{ mol/kg}$ 以下であることが好ましい。高いイオン伝導性が得られるからである。

[0087] [集電体]

電極の集電体は、構成されたりチウムイオン二次電池、電気化学デバイス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は

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をカーボン、ニッケル、銅、チタンまたは銀で表面処理したものが用いられ、負極にはステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面をカーボン、ニッケル、チタンまたは銀などで処理したもの、Al-Cd合金などが用いられる。

[0088] [セパレータ]

セパレータは、正極と負極を隔離し、両極接触に伴う電流短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。このセパレータは、例えば、合成樹脂、あるいはセラミックからなる多孔質膜により形成されており、2種以上の多孔質膜が積層された積層構造を有しても良い。合成樹脂として、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンなどが挙げられる。

[0089] 次に、本発明の電気化学デバイスについて説明する。

[0090] 本発明の電気化学デバイスは、電気化学デバイスの負極活物質として用いたときに充放電効率が80%以下である負極活物質粒子を含有する負極活物質層と負極集電体とからなる負極と、上記のリチウムコバルト系複合酸化物を含む正極活物質層と正極集電体とからなる正極とを有する電気化学デバイスである。また、本発明の電気化学デバイスは、組成式が $SiO_x$  ( $0.5 \leq x < 1.6$ ) で表される酸化珪素を含有する負極活物質粒子を含有する負極活物質層と負極集電体とからなる負極と、上記のリチウムコバルト系複合酸化物を含む正極活物質層と正極集電体とからなる正極とを有する電気化学デバイスであってもよい。なお、上記の負極及び正極は、集電体を含まない構成としてもよい。

[0091] このような電気化学デバイスであれば、高い充放電容量とともに高いサイクル特性を有するものとすることができる。

[0092] なお、再生したリチウムコバルト系複合酸化物は、粉体抵抗が増加する傾向にあり、粉体抵抗が増加すると充放電効率が減少するので、充放電効率が

80%以下である負極活物質粒子を用いた場合に、正極と負極の充放電効率のバランスの点で良く、安定した充放電電流が得られ、好ましい。

[0093] 次に、本発明のリチウム二次電池について説明する。

[0094] 本発明のリチウム二次電池は、リチウムイオン二次電池の負極活物質として用いたときに充放電効率が80%以下である負極活物質粒子を含有する負極活物質層と負極集電体とからなる負極と、上記のリチウムコバルト系複合酸化物を含む正極活物質層と正極集電体とからなる正極とを有するリチウムイオン二次電池である。また、本発明のリチウム二次電池は、組成式が $\text{SiO}_x$  ( $0.5 \leq x < 1.6$ ) で表される酸化珪素を含有する負極活物質粒子を含有する負極活物質層と負極集電体とからなる負極と、上記のリチウムコバルト系複合酸化物を含む正極活物質層と正極集電体とからなる正極とを有するリチウムイオン二次電池であってもよい。なお、上記の負極及び正極は、集電体を含まない構成としてもよい。

[0095] このようなりチウム二次電池であれば、高い充放電容量とともに高いサイクル特性を有するものとすることができる。

## 実施例

[0096] 以下、実施例及び比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0097] (実施例1)

ボタン型コイン電池(CR2032)で、一定電流でリチウムを引き抜いたペレット形状(厚さ15mm)の $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ を電解質に六フッ化リン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )を用いた電解液とともに乾燥し、軽く粉砕した粉末に炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )を $\text{Li}/\text{Co}$ の当量比が1.00/1.00になるようにして混合した。この混合物を大気中で焼成(800°C5時間)した後、冷却し、細かく粉砕した。次いで、目開き75 $\mu\text{m}$ の篩で分級し、 $\text{LiCoO}_2$ の組成をもつリチウムコバルト系複合酸化物を製造した。

[0098] (実施例2)

電解槽にて、一定電流でリチウムを引き抜いたペレット形状(厚さ20m

m) の  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$  を電解質に六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を用いた電解液とともに乾燥し、軽く粉砕した粉末に、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) を  $\text{Li}/\text{Co}$  の当量比が  $1.00/1.00$  になるようにして混合した。この混合物を大気中で焼成 ( $850^\circ\text{C}$  3時間) した後、冷却し、細かく粉砕した。次いで、目開き  $75\ \mu\text{m}$  の篩で分級し、 $\text{LiCoO}_2$  の組成をもつリチウムコバルト系複合酸化物を製造した。

[0099] (実施例3)

既に使用されたりチウムイオン二次電池より、正極板を取り出し、電解質に六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を用いた電解液とともに、アルミ箔上に塗布された正極活物質を溶解させて、取り出した  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$  を濾過乾燥し、軽く粉砕した粉末に、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) を  $\text{Li}/\text{Co}$  の当量比が  $1.00/1.00$  になるようにして混合した。この混合物を大気中で焼成 ( $800^\circ\text{C}$  4時間) した後、冷却し、細かく粉砕した。次いで、目開き  $75\ \mu\text{m}$  の篩で分級し、 $\text{LiCoO}_2$  の組成をもつリチウムコバルト系複合酸化物を製造した。

[0100] (実施例4)

既に使用されたりチウムイオン二次電池より、正極板を取り出し、電解質に六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を用いた電解液と共に、DMC (ジメチルカーボネート) 中でアルミ箔上に塗布された正極活物質を溶解させて、取り出した  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$  を濾過乾燥し、軽く粉砕した粉末に、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) を  $\text{Li}/\text{Co}$  の当量比が  $1.00/1.00$  になるようにして混合した。この混合物を大気中で焼成 ( $800^\circ\text{C}$  8時間) した後、冷却し、細かく粉砕した。次いで、目開き  $75\ \mu\text{m}$  の篩で分級し、 $\text{LiCoO}_2$  の組成をもつリチウムコバルト系複合酸化物を製造した。

[0101] (実施例5)

炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) と、酸化コバルト (粒径  $2\ \mu\text{m}$ ) と、六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) の粉末を、 $\text{Li}/\text{Co}$  の当量比が  $1.00/1.00$  となるように混合した。この混合物を大気中で焼成 ( $800^\circ\text{C}$  10

時間)した後、冷却し、細かく粉砕した。次いで、目開き75 $\mu$ mの篩で分級し、 $\text{LiCoO}_2$ の組成をもつリチウムコバルト系複合酸化物を製造した。

[0102] (実施例6)

炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) と、酸化コバルト (粒径2 $\mu$ m) と、四フッ化ホウ酸リチウム ( $\text{LiBF}_4$ ) の粉末を、 $\text{Li}/\text{Co}$ の当量比が1.00/1.00となるように混合した。この混合物を大気中で焼成(800 $^\circ\text{C}$ 6時間)した後、冷却し、細かく粉砕した。次いで、目開き75 $\mu$ mの篩で分級し、 $\text{LiCoO}_2$ の組成をもつリチウムコバルト系複合酸化物を製造した。

[0103] (実施例7)

電解槽にて、一定電流でリチウムを引き抜いたペレット形状(厚さ20mm)の $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を、電解質に六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を用いた電解液とともに乾燥し、軽く粉砕した粉末に、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) を $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co})$ の当量比が1.05/1.00となるように混合した。この混合物を大気中で焼成(700 $^\circ\text{C}$ 5時間)した後、冷却し、細かく粉砕した。次いで、目開き75 $\mu$ mの篩で分級し、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ の組成をもつリチウムコバルト系複合酸化物を製造した。

[0104] (実施例8)

電解槽にて、一定電流でリチウムを引き抜いたペレット形状(厚さ15mm)の $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を、電解質に六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を用いた電解液とともに乾燥し、軽く粉砕した粉末に、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) を $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co})$ の当量比が1.02/1.00になるように混合した。この混合物を大気中で約5時間焼成(700 $^\circ\text{C}$ 5時間)した後、冷却し、細かく粉砕した。次いで、目開き75 $\mu$ mの篩で分級し、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ の組成をもつリチウムコバルト系複合酸化物を製造した。

[0105] (実施例9)

ボタン型コイン電池(CR2032)にて一定電流でリチウムを引き抜い

たペレット形状（厚さ12mm）の $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ をDMCで洗浄して、濾過乾燥した後、軽く粉砕した粉末に、炭酸リチウム（ $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ）と六フッ化リン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）の粉末を $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co})$ の当量比が1.00/1.00になるように混合した。この混合物を大気中で焼成（750℃5時間）した後、冷却し、細かく粉砕した。次いで、目開き75 $\mu\text{m}$ の篩で分級し、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の組成をもつリチウムコバルト系複合酸化物を製造した。

[0106]（実施例10）

ボタン型コイン電池（CR2032）にて一定電流でリチウムを引き抜いたペレット形状（厚さ10mm）の $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を、電解質に六フッ化リン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）を用いた電解液とともに乾燥し、軽く粉砕した粉末に、炭酸リチウム（ $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ）を $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co})$ の当量比が1.00/1.00になるように混合した。この混合物を大気中で焼成（750℃5時間）した後、冷却し、細かく粉砕した。次いで、目開き75 $\mu\text{m}$ の篩で分級し、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の組成をもつリチウムコバルト系複合酸化物を製造した。

[0107]（実施例11）

ボタン型コイン電池（CR2032）にて一定電流でリチウムを引き抜いたペレット形状（厚さ5mm）の $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ を、電解質に六フッ化リン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）を用いた電解液とともに乾燥し、軽く粉砕した粉末に、水酸化リチウム（ $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ）を $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co})$ の当量比が1.02/1.00になるようにして混合した。この混合物を $\text{O}_2$ ガス中で焼成（700℃5時間）した後、冷却し、細かく粉砕した。次いで、目開き75 $\mu\text{m}$ の篩で分級し、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ の組成をもつリチウムコバルト系複合酸化物を製造した。

[0108]（実施例12）

ボタン型コイン電池（CR2032）にて、一定電流でリチウムを引き抜いたペレット形状（厚さ2mm）の $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_{0.05}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ を

DMCで洗浄して、濾過乾燥し、軽く粉砕した粉末に、水酸化リチウム ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) と六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) と四フッ化ホウ酸リチウム ( $\text{LiBF}_4$ ) の粉末を  $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Al} + \text{Co})$  の当量比が  $1.00 / 1.00$  となるように混合した。この混合物を  $\text{O}_2$  ガス中で焼成 ( $700^\circ\text{C}$  5時間) した後、冷却し、細かく粉砕した。次いで、目開き  $75 \mu\text{m}$  の篩で分級し、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Al}_{0.05}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$  の組成をもつリチウムコバルト系複合酸化物を製造した。

[0109] (比較例1)

ボタン型コイン電池 (CR2032) にて、一定電流でリチウムを引き抜いたペレット形状 (厚さ  $4 \text{mm}$ ) の  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$  を DMC で洗浄して、濾過乾燥し、軽く粉砕した粉末に、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) と、六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) の粉末を、 $\text{Li} / \text{Co}$  の当量比が  $1.00 / 1.00$  になるようにして混合した。この混合物を大気中で焼成 ( $900^\circ\text{C}$  0.5時間) した後、冷却し、細かく粉砕した。次いで、目開き  $75 \mu\text{m}$  の篩で分級し、 $\text{LiCoO}_2$  の組成をもつリチウムコバルト系複合酸化物を製造した。

[0110] (比較例2)

ボタン型コイン電池 (CR2032) にて、一定電流でリチウムを引き抜いたペレット形状 (厚さ  $5 \text{mm}$ ) の  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$  を DMC で洗浄して、濾過乾燥し、軽く粉砕した粉末に、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) を  $\text{Li} / \text{Co}$  の当量比が  $1.04 / 1.00$  になるようにして混合した。この混合物を  $\text{H}_2$  濃度  $5\%$  の  $\text{N}_2 - \text{H}_2$  混合ガス中で焼成 ( $950^\circ\text{C}$  20時間) した後、冷却し、細かく粉砕した。次いで、目開き  $75 \mu\text{m}$  の篩で分級し、 $\text{LiCoO}_2$  の組成をもつリチウムコバルト系複合酸化物を製造した。

[0111] (比較例3)

電解槽にて、一定電流でリチウムを引き抜いたペレット形状 (厚さ  $6 \text{mm}$ ) の  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$  を DMC で洗浄して濾過乾燥し、軽く粉砕した粉末に、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) を  $\text{Li} / \text{Co}$  の当量比が  $1.03 / 1.00$  に

なるようにして混合した。この混合物を大気中で焼成（940℃8時間）した後、冷却し、細かく粉砕した。次いで、目開き75 $\mu$ mの篩で分級し、 $\text{LiCoO}_2$ の組成をもつリチウムコバルト系複合酸化物を製造した。

[0112]（比較例4）

ボタン型コイン電池（CR2032）にて、一定電流でリチウムを引き抜いたペレット形状（厚さ8mm）の $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ をDMCで洗浄して、濾過乾燥し、軽く粉砕した粉末に、炭酸リチウム（ $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ）を $\text{Li}/\text{Co}$ の当量比が1.00/1.00になるようにして混合した。この混合物を大気中で焼成（650℃8時間）した後、冷却し、細かく粉砕した。次いで、目開き75 $\mu$ mの篩で分級し、 $\text{LiCoO}_2$ の組成をもつリチウムコバルト系複合酸化物を製造した。

[0113]（比較例5）

ボタン型コイン電池（CR2032）にて、一定電流でリチウムを引き抜いたペレット形状（厚さ7mm）の $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ をDMCで洗浄して乾燥し、軽く粉砕した粉末に、水酸化リチウム（ $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ）と、六フッ化リン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）を、 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co})$ の当量比が1.00/1.00になるようにして、混合した。この混合物を $\text{O}_2$ ガス中で焼成（650℃8時間）した後、冷却し、細かく粉砕した。次いで、目開き75 $\mu$ mの篩で分級し、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ の組成をもつリチウムコバルト系複合酸化物を製造した。

[0114]（超純水溶出フッ素イオン、リチウムイオン量の測定）

実施例1-12、比較例1-5のリチウムコバルト系複合酸化物を超純水で分散させた際に超純水に溶出するフッ素イオン、リチウムイオンの量を以下のようにして測定した。すなわち、リチウムコバルト系複合酸化物粉末1gを超純水200mlに5分間25℃で分散させたときの分散液中のリチウムコバルト系複合酸化物に対するフッ素イオン、リチウムイオンの質量比を、ICP法（高周波誘導結合プラズマ法）とイオンクロマト法を用いて測定した。測定値はリチウムコバルト系複合酸化物に対する質量比のppmで表

される。超純水溶出フッ素イオン、リチウムイオン量の測定結果を表1に示す。又、それらの比（フッ素イオンの質量／リチウムイオンの質量）も表1に示す。

[0115] （平均粒子径（メジアン径）の測定）

実施例1-12、比較例1-5のリチウムコバルト系複合酸化物の粒度分布の測定は、イオン交換水を分散媒とし、マイクロトラックMK-11（SRA）（LEED&NORTHROP、レーザー散乱光検出型）を用いて行った。

なお、粒度分布の測定における分散剤、環流量、超音波出力を以下に示す。

分散剤 : 10%ヘキサメタリン酸ソーダ水溶液 2 ml

環流量 : 40 ml / sec

超音波出力 : 40W 60秒

平均粒子径の測定結果を表1に示す。

[0116] （BET比表面積の測定）

実施例1-12、比較例1-5のリチウムコバルト系複合酸化物のBET比表面積の測定を、フローソープ2300型（島津製作所製）を用いて行った。

BET比表面積の測定結果を表1に示す。

[0117] < 電池性能試験 >

（正極の作製）

上記のように製造した実施例1-12、比較例1-5のリチウムコバルト系複合酸化物95質量%と、黒鉛粉末2.5質量%と、ポリフッ化ビニリデン2.5質量%とを混合して正極剤とし、これをN-メチル-2-ピロリジノン（以下、NMPと称する）に分散させて混練ペーストを調製した。この混練ペーストをアルミ箔に塗布した後に乾燥、プレスして、直径15mmの円盤に打ち抜いて正極板を得た。

[0118] （負極の作製）

次にSiO負極を作製した。金属ケイ素と二酸化ケイ素を混合した原料を反応炉へ設置し、10Paの真空度中で堆積し、十分に冷却した後、堆積物を取り出しボールミルで粉砕した。粒径を調整した後、熱分解CVDを行うことで炭素層により被覆した。作成した粉末はプロピレンカーボネート及びエチレンカーボネートの1:1混合溶媒（電解質塩1.3mol/kg）中で電気化学法を用いバルク改質を行った。得られた負極活物質粒子は炭酸雰囲気下で乾燥処理を行った。続いて、この負極活物質粒子と、負極結着剤の前駆体と、導電助剤1（ケッチェンブラック）と、導電助剤2（アセチレンブラック）とを、80:8:10:2の乾燥質量比で混合して負極剤とし、NMPで希釈してペースト状の負極合剤スラリーとした。この場合には、ポリアミック酸（結着剤の前駆体）の溶媒としてNMPを用いた。続いて、コーティング装置で負極集電体に負極合剤スラリーを塗布してから乾燥させた。この負極集電体としては、電解銅箔（厚さ=15μm）を用いた。最後に、真空雰囲気中で400℃×1時間焼成した。これにより、負極結着剤（ポリイミド）が形成された。焼成後にプレスにより直径16mmの円盤に打ち抜いて、負極板を得た。

[0119]（コイン型非水電解質二次電池の作製）

作製した正極板及び負極板、セパレータ、集電板、取り付け金具、外部端子、電解液、等の各部材を用いて、コイン型非水電解質二次電池を製作した。このうち、電解液には、エチレンカーボネートと、ジジエチルカーボネートと、フルオロエチレンカーボネイトとの2:7:1混練液1リットルに、LiPF<sub>6</sub>1モルを溶解したものをを用いた。

[0120]（正極放電容量、サイクル特性の測定）

上記のようにして作製したコイン型リチウムイオン二次電池を、0.5Cに相当する電流で定電流定電圧で4.00Vまで5時間充電し、次いで0.1Cに相当する電流で2.5Vまで放電する充放電試験を行い、正極初回放電容量（mAh/g）を測定した。この結果を表1に示す。

さらに、上記の充放電を20サイクル繰り返し、「」（20サイクル目の

正極放電容量) / (正極初回放電容量) ] × 100 (%)」で定義されるサイクル特性を測定した。この結果も表1に示す。ここでサイクル特性とは、繰り返し電極として電流を流して使用した場合のその容量維持率を%で表したものである。

[0121] [表1]

	平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	BET比 表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	放電 容量 ( $\text{mAh}/\text{g}$ )	サイクル 特性 (%)	焼成 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	焼成 時間 (hour)	溶出 F (ppm)	溶出 Li (ppm)	F/Li	成型体 の厚み (mm)
実施例1	18.0	0.20	168	97.2	800	5	5100	1650	3.09	15
実施例2	17.2	0.15	170	97.0	850	3	5900	1900	3.11	20
実施例3	15.1	0.32	167	96.5	800	4	2315	550	4.21	-
実施例4	10.8	0.30	165	96.0	800	8	5250	1400	3.75	-
実施例5	17.2	0.31	165	96.2	800	10	10500	7050	1.49	-
実施例6	16.2	0.35	165	96.1	800	6	8000	2050	3.90	-
実施例7	10.1	0.42	158	96.4	700	5	14000	6000	2.33	20
実施例8	15.0	0.28	157	96.2	700	5	3500	3600	0.97	15
実施例9	14.2	0.52	151	96.5	750	5	1755	3750	0.47	12
実施例10	0.7	1.89	148	96.2	750	5	15000	3150	4.84	10
実施例11	28.9	0.11	148	96.0	700	5	600	5000	0.12	5
実施例12	15.0	0.27	149	95.0	700	5	7700	2600	2.96	2
比較例1	0.3	2.11	138	93.0	900	0.5	15050	2750	5.47	4
比較例2	32.1	0.08	137	92.1	950	20	400	5100	0.08	5
比較例3	15.0	0.28	136	91.0	940	8	50	7600	0.01	6
比較例4	13.5	0.28	133	90.6	650	8	450	400	1.13	8
比較例5	14.2	0.22	137	90.5	650	8	15200	2950	5.15	7

[0122] 表1からわかるように、超純水で分散させた溶出液に溶出するフッ素イオンがリチウムコバルト系複合酸化物に対する質量比で500ppm以上15000ppm以下である実施例1-11のリチウムコバルト系複合酸化物を用いて作製された非水電解質二次コイン電池では、超純水で分散させた溶出液に溶出するフッ素イオンがリチウムコバルト系複合酸化物に対する質量比で500ppm未満、又は、15000ppmより大きい比較例1-5のリチウムコバルト系複合酸化物を用いて作製された非水電解質二次コイン電池と比較して、高い放電容量とともに高いサイクル特性が得られている。

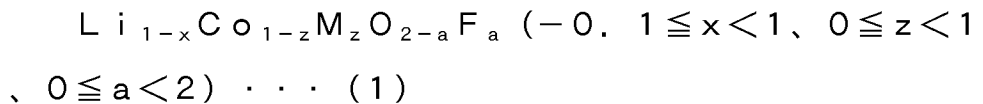
[0123] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

## 請求の範囲

[請求項1] 電気化学デバイスの正極の活物質に用いられるリチウムコバルト系複合酸化物であって、

前記リチウムコバルト系複合酸化物を超純水で分散させた溶出液に溶出するフッ素イオンが前記リチウムコバルト系複合酸化物に対する質量比で500ppm以上15000ppm以下であり、

組成が下記一般式(1)：



(式中、MはMn、Ni、Fe、V、Cr、Al、Nb、Ti、Cu、Znの群から選ばれる1種以上の金属元素を示す。)

で表わされることを特徴とするリチウムコバルト系複合酸化物。

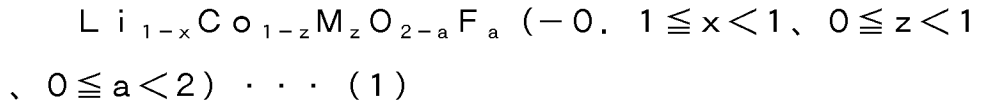
[請求項2] 前記リチウムコバルト系複合酸化物を超純水で分散させた溶出液に溶出するリチウムイオンが前記リチウムコバルト系複合酸化物に対する質量比で500ppm以上20000ppm以下であることを特徴とする請求項1に記載のリチウムコバルト系複合酸化物。

[請求項3] 前記リチウムコバルト系複合酸化物を超純水で分散させた溶出液に溶出するリチウムイオンと前記フッ素イオンとの質量比(フッ素イオンの質量/リチウムイオンの質量)が0.1以上5以下であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のリチウムコバルト系複合酸化物。

[請求項4] 平均粒子径が、0.5μm以上30.0μm以下であることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか1項に記載のリチウムコバルト系複合酸化物。

[請求項5] BET比表面積が0.10m<sup>2</sup>/g以上2.00m<sup>2</sup>/g以下であることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか1項に記載のリチウムコバルト系複合酸化物。

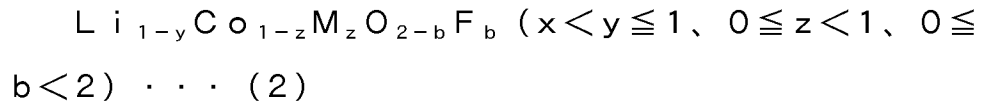
[請求項6] 組成が下記一般式(1)：



(式中、MはMn、Ni、Fe、V、Cr、Al、Nb、Ti、Cu、Znの群から選ばれる1種以上の金属元素を示す。)

で表わされるリチウムコバルト系複合酸化物を製造する方法であって、

組成が下記一般式(2)：



(式中、MはMn、Ni、Fe、V、Cr、Al、Nb、Ti、Cu、Znの群から選ばれる1種以上の金属元素を示す。)

で表わされるリチウムが引き抜かれたリチウムコバルト系複合酸化物前駆体をリチウム化合物と混合して、反応させる工程を有し、

前記リチウムコバルト系複合酸化物前駆体、及び／又は、前記リチウム化合物として、フッ素を含むものを用いることで、製造された前記リチウムコバルト系複合酸化物が超純水で分散させた際に溶出液に溶出するフッ素イオンを前記リチウムコバルト系複合酸化物に対する質量比で500ppm以上15000ppm以下とすることを特徴とするリチウムコバルト系複合酸化物の製造方法。

[請求項7] 前記リチウムコバルト系複合酸化物前駆体が、電気化学的にリチウムが引き抜かれていることを特徴とする請求項6に記載のリチウムコバルト系複合酸化物の製造方法。

[請求項8] 前記リチウムコバルト系複合酸化物前駆体が、厚みが1.0mm以上で成型されてから、電気化学的にリチウムが引き抜かれていることを特徴とする請求項6に記載のリチウムコバルト系複合酸化物の製造方法。

[請求項9] 前記リチウム化合物は、六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)を含んでいる請求項6から請求項8のいずれか一項に記載のリチウムコ

バルト系複合酸化物の製造方法。

[請求項10] 前記リチウム化合物は、四フッ化ホウ酸リチウム ( $\text{LiBF}_4$ ) を含んでいる請求項6から請求項9のいずれか一項に記載のリチウムコバルト系複合酸化物の製造方法。

[請求項11] 前記反応させる工程が、焼成する段階を含み、  
前記焼成する段階において、焼成温度が $600^\circ\text{C}$ 以上 $1100^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とする請求項6から請求項10のいずれか一項に記載のリチウムコバルト系複合酸化物の製造方法。

[請求項12] 前記反応させる工程が、焼成する段階を含み、  
前記焼成する段階において、大気雰囲気中で焼成することを特徴とする請求項6から請求項11のいずれか一項に記載のリチウムコバルト系複合酸化物の製造方法。

[請求項13] 電気化学デバイスの負極活物質として用いたときに充放電効率が80%以下である負極活物質粒子を含有する負極活物質層と、負極集電体とからなる負極と、  
請求項1から請求項5のいずれか1項に記載のリチウムコバルト系複合酸化物を含む正極活物質層と、正極集電体とからなる正極とを有することを特徴とする電気化学デバイス。

[請求項14] 組成式が $\text{SiO}_x$  ( $0.5 \leq x < 1.6$ ) で表される酸化珪素を含有する負極活物質粒子を含有する負極活物質層と、負極集電体とからなる負極と、  
請求項1から請求項5のいずれか1項に記載のリチウムコバルト系複合酸化物を含む正極活物質層と、正極集電体とからなる正極とを有することを特徴とする電気化学デバイス。

[請求項15] リチウムイオン二次電池の負極活物質として用いたときに充放電効率が80%以下である負極活物質粒子を含有する負極活物質層と、負極集電体とからなる負極と、  
請求項1から請求項5のいずれか1項に記載のリチウムコバルト系

複合酸化物を含む正極活物質層と、正極集電体とからなる正極とを有することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[請求項16]

組成式が $\text{SiO}_x$  ( $0.5 \leq x < 1.6$ ) で表される酸化珪素を含有する負極活物質粒子を含有する負極活物質層と、負極集電体とからなる負極と、

請求項1から請求項5のいずれか1項に記載のリチウムコバルト系複合酸化物を含む正極活物質層と、正極集電体とからなる正極とを有することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2015/005822

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*H01M4/525(2010.01)i, C01G51/00(2006.01)i, C01G53/00(2006.01)i, H01G11/06(2013.01)i, H01G11/24(2013.01)i, H01G11/46(2013.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i*  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 H01M4/525, C01G51/00, C01G53/00, H01G11/06, H01G11/24, H01G11/46, H01M4/48, H01M4/505, H01M10/052

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 1996-2016  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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 A	JP 2009-26640 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 05 February 2009 (05.02.2009), claims 1, 5; paragraphs [0046], [0056] to [0074] & US 2009/0023071 A1 claims 1, 5; paragraphs [0052], [0062] to [0085] & KR 10-2009-0009720 A	1-5 13-16 6-12
Y	JP 2005-85717 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 31 March 2005 (31.03.2005), paragraphs [0061] to [0094] (Family: none)	13-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 08 February 2016 (08.02.16)	Date of mailing of the international search report 16 February 2016 (16.02.16)
------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------

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/JP2015/005822

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-203509 A (Toda Kogyo Corp.), 27 October 2014 (27.10.2014), entire text (Family: none)	1-5, 13-16
A	JP 2009-530223 A (LG Chem, Ltd.), 27 August 2009 (27.08.2009), entire text & US 2007/0218363 A1 whole documents & WO 2007/108610 A1 & WO 2007/108611 A1 & EP 1994587 A & EP 2005503 A & KR 10-2007-0095200 A & KR 10-2007-0095201 A & CN 101405899 A & CN 101438436 A & TW 200800800 A	6-12
A	JP 2012-64557 A (Korea Institute of Science and Technology), 29 March 2012 (29.03.2012), entire text & US 2012/0068107 A1 whole documents & KR 10-2012-0030865 A	6-12
A	JP 2012-186150 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 27 September 2012 (27.09.2012), entire text & US 2013/0323142 A1 whole documents & WO 2012/111630 A1 & CN 103370829 A	6-12
A	JP 2014-526953 A (Advanced Technology Materials, Inc.), 09 October 2014 (09.10.2014), entire text & US 2014/0306162 A1 whole documents & WO 2012/177620 A2 & EP 2724413 A & TW 201306358 A & CN 103620861 A & KR 10-2014-0039302 A	6-12

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, C01G53/00(2006.01)i, H01G11/06(2013.01)i, H01G11/24(2013.01)i, H01G11/46(2013.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/525, C01G51/00, C01G53/00, H01G11/06, H01G11/24, H01G11/46, H01M4/48, H01M4/505, H01M10/052

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 Y A	JP 2009-26640 A (日本化学工業株式会社) 2009.02.05, 【請求項1】【請求項5】【0046】【0056】-【0074】 & US 2009/0023071 A1, Claims1 and 5, [0052][0062]-[0085] & KR 10-2009-0009720 A	1-5 13-16 6-12
Y	JP 2005-85717 A (日本電池株式会社) 2005.03.31, 【0061】-【0094】 (ファミリーなし)	13-16

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	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 08.02.2016	国際調査報告の発送日 16.02.2016
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) 青木 千歌子 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
A	JP 2014-203509 A (戸田工業株式会社) 2014. 10. 27, 全文 (ファミリーなし)	1-5, 13-16
A	JP 2009-530223 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2009. 08. 27, 全文 & US 2007/0218363 A1, whole documents & WO 2007/108610 A1 & WO 2007/108611 A1 & EP 1994587 A & EP 2005503 A & KR 10-2007-0095200 A & KR 10-2007-0095201 A & CN 101405899 A & CN 101438436 A & TW 200800800 A	6-12
A	JP 2012-64557 A (コリア・インスティテュート・オブ・サイエンス・ アンド・テクノロジー) 2012. 03. 29, 全文 & US 2012/0068107 A1, whole documents & KR 10-2012-0030865 A	6-12
A	JP 2012-186150 A (住友化学株式会社) 2012. 09. 27, 全文 & US 2013/0323142 A1, whole documents & WO 2012/111630 A1 & CN 103370829 A	6-12
A	JP 2014-526953 A (アドバンスド テクノロジー マテリアルズ, インコーポレイテッド) 2014. 10. 09, 全文 & US 2014/0306162 A1, whole documents & WO 2012/177620 A2 & EP 2724413 A & TW 201306358 A & CN 103620861 A & KR 10-2014-0039302 A	6-12