

(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
2018年1月4日(04.01.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/003448 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/0568 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/021288

(22) 国際出願日: 2017年6月8日(08.06.2017)

(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 2016-129957 2016年6月30日(30.06.2016) JP

(71) 出願人: 日立金属株式会社(HITACHI METALS, LTD.) [JP/JP]; 〒1088224 東京都港区港南一丁目2番70号 Tokyo (JP).

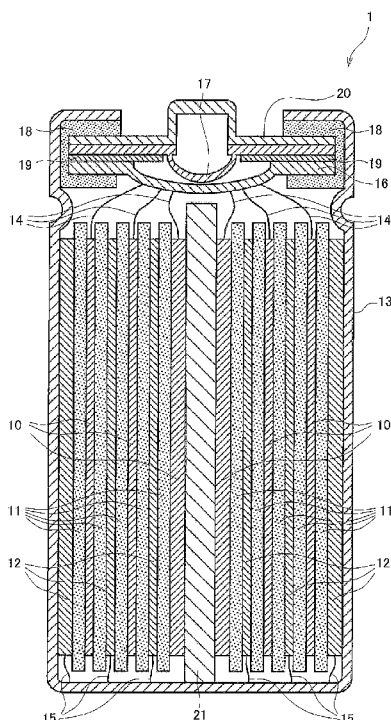
(72) 発明者: 春名 博史 (HARUNA Hiroshi); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 所

久人(TOKORO Hisato); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 高松 大郊(TAKAMATSU Daikoh); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 遠山 達哉(TOYAMA Tatsuya); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 中林 崇(NAKABAYASHI Takashi); 〒1080075 東京都港区港南一丁目2番70号 日立金属株式会社内 Tokyo (JP). 高橋 心(TAKAHASHI Shin); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人磯野国際特許商標事務所 (ISONO INTERNATIONAL PATENT OFFICE, P.C.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目1番18号 ヒューリック虎ノ門ビル Tokyo (JP).

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY CELL, AND POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY CELL AND LITHIUM SECONDARY CELL IN WHICH SAID POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY CELL IS USED

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用正極材料、それを用いたリチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池



(57) Abstract: The present invention provides: a positive electrode material for a lithium secondary cell with which it is possible to manufacture a positive electrode of a lithium secondary cell while suppressing denaturation of a positive electrode mixture; and a positive electrode for a lithium secondary cell and a lithium secondary cell in which said positive electrode material for a lithium secondary cell is used. The positive electrode material for a lithium secondary cell contains a positive electrode active material represented by formula (1) below, and a boric acid ester represented by formula (2) below. : $Li_{1+a}Ni_bMn_cCo_dM_eO_{2+\alpha}$ (1): [In formula (1), M is at least one element selected from the group consisting of Mg, Al, Ti, Zr, Mo, and Nb, and a, b, c, d, e, and α are numbers that satisfy $-0.1 \leq a \leq 0.2$, $0.7 < b \leq 0.9$, $0 \leq c < 0.3$, $0 \leq d < 0.3$, $0 \leq e \leq 0.25$, $b + c + d + e = 1$, and $-0.2 \leq \alpha \leq 0.2$.] : $(BO)_3(OR)_3$ (2): [In formula (2), R is a C1 or higher organic group.]



WO 2018/003448 A1

(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, JP, 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, 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))

(57) 要約 : 本発明は、正極合剤の変性を抑制してリチウム二次電池の正極を製造することが可能なリチウム二次電池用正極材料、それを用いたリチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池を提供するものである。リチウム二次電池用正極材料は、下記式 (1) によって表される正極活物質と、下記式 (2) によって表されるホウ酸エステルとを含む。 : $Li_{1+a}Ni_bMn_cCo_dMeO_{2+\alpha} \cdots$ (1) : [但し、式 (1) 中、Mは、Mg、Al、Ti、Zr、Mo及びNbからなる群より選択される少なくとも1種の元素であり、a、b、c、d、e及び α は、 $-0.1 \leq a \leq 0.2$ 、 $0.7 < b \leq 0.9$ 、 $0 \leq c < 0.3$ 、 $0 \leq d < 0.3$ 、 $0 \leq e \leq 0.25$ 、 $b+c+d+e=1$ 、及び、 $-0.2 \leq \alpha \leq 0.2$ 、を満たす数である。] : $(BO)_3(OR)_3 \cdots$ (2) : [但し、式 (2) 中、Rは、炭素数1以上の有機基である。]

明 細 書

発明の名称：

リチウム二次電池用正極材料、それを用いたリチウム二次電池用正極及び
リチウム二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池の正極に用いられる正極材料及びそれを用いたリチウム二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウム二次電池は、携帯電話、ノートパソコン等の移動体通信用電源、家庭用電気機器用電源、電力貯蔵装置、無停電電源装置等の定置用電源、船舶、鉄道、自動車等の駆動電源等の分野において広く実用化が進められている。リチウム二次電池には、例えば、負極活物質として、リチウム金属やリチウム合金、金属酸化物、カーボン等が用いられ、正極活物質として、リチウムと遷移金属とを含むリチウム複合化合物が用いられる。

[0003] リチウム二次電池用正極は、正極活物質と結着剤等とを分散媒中で混練して、ペースト状の正極合剤を調製し、この正極合剤を集電体等の基材に塗布し、乾燥、成形して作製するのが一般的である。リチウムを含む原料を用いて正極を作製するとき、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等の結着剤がアルカリ成分に晒されると、結着剤の分子鎖同士がアルカリ成分と反応して三次元的な架橋を形成し、スラリー状の正極合剤がゲル化することが知られている。

[0004] リチウム二次電池用正極に用いられるリチウム複合化合物としては、 α - NaFeO_2 型の結晶構造を有する LiMO_2 （Mは、Ni、Co、Mn等の金属元素を示す。）が知られている。例えば、特許文献1には、一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{A}_y\text{O}_2$ （ $0.98 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.30$ 、AはCo、Al、Mg、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Zr、Nb、MoおよびWからなる群より選択される1種以上）で表されるNiの割合が高い正極活物

質粒子の表面にジルコニウムやチタニウムの酸化物の被覆層を設ける技術が開示されている。

[0005] 特許文献1によると、特定の有機ジルコニウム化合物および／又は有機チタニウム化合物をアセチルアセトンによりキレート化した後、特定の溶媒を添加してコーティング液を作製し、このコーティング液をニッケル複合酸化物粒子と混合すると、熱処理により被覆層を具備した正極活物質が得られ、正極の製造に用いるペースト状組成物のゲル化を抑制することができることされている。

[0006] ところで、リチウム二次電池は、 LiPF_6 、 LiBF_4 等のリチウム塩を溶解した電解液を含んで構成され、電池性能の向上のためには、電解液と活物質との界面抵抗や、電解液の分解を低減することが重要である。例えば、特許文献2には、炭酸エステル及びホウ酸エステルから選ばれる少なくとも1種の溶媒と、 LiBF_4 とに、環状ボロキシン化合物を添加する技術が開示されている。特許文献2によると、環状ボロキシン化合物を添加した電解液中で電圧を印加して表面処理した正極活物質は、界面抵抗が小さくなるとされている。また、特許文献3には、リチウム遷移金属酸化物及びボロン含有化合物を乾式混合して熱処理し、リチウム遷移金属酸化物の表面をホウ素リチウム酸化物でコーティングした正極が開示されている。ボロン含有化合物を熱処理することにより、リチウム遷移金属酸化物上に存在するリチウム不純物を構造的に安定したホウ素リチウム酸化物に転換させることができるとされている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2016-24968号公報
特許文献2：国際公開第2012/133556号
特許文献3：特表2015-536558号公報

発明の概要

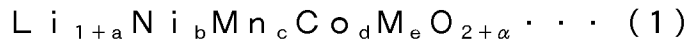
発明が解決しようとする課題

- [0008] リチウム二次電池用の正極を作製するにあたって、結着剤がアルカリ成分と反応すると、ゲル化により増粘して正極合剤の塗工性が悪化する。また、P V D F等の結着剤は脱フッ素化により結着性が低下するので、電池の内部抵抗が増大する虞がある。特に、正極活物質についてニッケルの含有率が高い場合、正極活物質の焼成時にニッケルの酸化が不十分になり易いため、未反応のリチウムが焼成後に残留し、結着剤とアルカリ成分との反応が起こり易い傾向がある。
- [0009] 特許文献1に開示された技術によると、正極活物質の表面に形成されたジルコニウムおよび／又はチタニウムの無機物の被覆層によって、正極の作製に用いる正極合剤のゲル化を抑制できるとされている。しかしながら、特許文献1に開示された技術では、絶縁性が高い無機物の被覆層が形成されるため、リチウム二次電池中で充放電反応が妨げられ、電池の高抵抗化は避け難いという課題がある。
- [0010] 一方、特許文献2に開示された技術によると、電解質に LiBF_4 を用い、環状ポロキシンを添加した電解液中で正極活物質を表面処理すると、界面抵抗が小さくなるとされている。しかしながら、特許文献2に開示された技術では、 4.8V ($\text{vs Li}^+/\text{Li}$) 程度の高い電位が印加されるため、電解液自体あるいは結着剤、正極を構成する炭素成分への電解質の挿入による分解反応などが生じ、電池の高抵抗化を避けられない可能性がある。また、特許文献3に開示された技術によると、リチウム遷移金属酸化物の表面にコーティング層を形成するために、初期抵抗の増加により電気化学的特性が低下する虞がある。
- [0011] そこで、本発明は、正極合剤の変性を抑制してリチウム二次電池の正極を製造することが可能なリチウム二次電池用正極材料、それを用いたリチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池を提供することを目的とする。

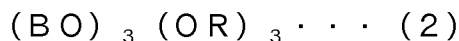
課題を解決するための手段

- [0012] 前記課題を解決するために本発明に係るリチウム二次電池用正極材料は、

下記式（１）によって表される正極活物質と、下記式（２）によって表されるホウ酸エステルとを含むことを特徴とする。



[但し、式（１）中、Mは、Mg、Al、Ti、Zr、Mo及びNbからなる群より選択される少なくとも１種の元素であり、a、b、c、d、e及び α は、 $-0.1 \leq a \leq 0.2$ 、 $0.7 < b \leq 0.9$ 、 $0 \leq c < 0.3$ 、 $0 \leq d < 0.3$ 、 $0 \leq e \leq 0.25$ 、 $b + c + d + e = 1$ 、及び、 $-0.2 \leq \alpha \leq 0.2$ 、を満たす数である。]



[但し、式（２）中、Rは、炭素数１以上の有機基である。]

[0013] また、本発明に係るリチウム二次電池用正極は、前記のリチウム二次電池用正極材料を含んでなる。

[0014] また、本発明に係るリチウム二次電池は、正極と、負極と、電解質と、を備えるリチウム二次電池であって、前記正極は、前記のリチウム二次電池用正極材料を含むことを特徴とする。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、正極合剤の変性を抑制してリチウム二次電池の正極を製造することが可能なりチウム二次電池用正極材料、それを用いたリチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池を模式的に示す断面図である。

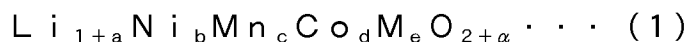
発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池用正極材料（以下、単に正極材料と言うことがある。）、それを用いたリチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池について詳細に説明する。

[0018] 本実施形態に係る正極材料は、リチウム二次電池の正極の製造に用いられる材料であって、粉末状の正極活物質を含んで構成される。本実施形態に係

る正極材料は、具体的には、空間群 R-3m に帰属される層状岩塩型の結晶構造（以下、層状構造ということがある。）を有するリチウム複合化合物（正極活物質）と、ボロキシン環構造を有するホウ酸エステルとを含んでなる。この正極材料は、リチウム二次電池の正極の製造において用いられる正極合剤の材料となり、正極活物質等の粒子を結着させる結着剤や、導電性を補うために添加される導電材と共に、分散媒中で混和されて正極合剤とされる。

[0019] 正極活物質としてのリチウム複合化合物は、次の式（1）：



[但し、式（1）中、Mは、Mg、Al、Ti、Zr、Mo及びNbからなる群より選択される少なくとも1種の元素であり、a、b、c、d、e及び α は、 $-0.1 \leq a \leq 0.2$ 、 $0.7 < b \leq 0.9$ 、 $0 \leq c < 0.3$ 、 $0 \leq d < 0.3$ 、 $0 \leq e \leq 0.25$ 、 $b + c + d + e = 1$ 、及び、 $-0.2 \leq \alpha \leq 0.2$ 、を満たす数である。]で表される。

[0020] 以下、前記式（1）におけるa、b、c、d、e及び α の規定範囲について説明する。

[0021] 前記式におけるaは、 -0.1 以上かつ 0.2 以下とする。aは、一般式 $\text{LiM}'\text{O}_2$ で表される正極活物質の量論比、すなわち $\text{Li} : \text{M}' : \text{O} = 1 : 1 : 2$ からのLiの過不足量を表している。ここで、M'は、前記式（1）におけるLi以外の金属元素を表す。リチウムが少ないほど、充電前の遷移金属の価数が高くなって、リチウムが脱離した時の遷移金属の価数変化の割合が低減され、正極活物質の充放電サイクル特性が向上する。その反面、リチウムが過剰であると、正極活物質の充放電容量は低下する。よって、aを前記の範囲に規定することで、正極活物質の充放電サイクル特性を向上させ、かつ充放電容量を高くすることができる。より好ましいaの範囲は、 -0.05 以上かつ 0.1 以下である。aが -0.05 以上であれば、充放電に寄与するのに十分な量のリチウムが確保されるため、正極活物質の高容量化を図ることができる。また、aが 0.1 以下であれば、遷移金属の価数変

化による電荷補償が十分になされるので、高い充放電容量と、良好な充放電サイクル特性とを両立させることができる。

[0022] 前記式において、 b は、 0.7 を超えかつ 0.9 以下とする。ニッケルが多いほど、充放電容量を高くするのに有利である。一方、ニッケルが過剰であると、正極活物質の熱的安定性が低下する虞がある。よって、 b を前記の範囲に規定することで、正極活物質を安定的に高容量化することができる。より好ましい b の範囲は、 0.75 以上かつ 0.85 以下である。 b が 0.75 以上であれば、充放電容量がより高くなる。

[0023] 前記式において、 c は、 0 以上かつ 0.3 未満とする。マンガンが添加されていると、充電によってリチウムが脱離しても層状構造が安定に維持されるようになる。一方、マンガンが過剰であると、ニッケル等の他の遷移金属の割合が低くなり、正極活物質の充放電容量が低下する。よって、 c を前記の範囲に規定することで、充放電によってリチウムの挿入と脱離とが繰り返されたとしても、正極活物質の結晶構造を安定に維持することが可能になる。よって、高い充放電容量と共に、良好な充放電サイクル特性や、熱的安定性等を得ることができる。より好ましい c の範囲は、 0.10 以上かつ 0.25 以下である。 c が 0.10 以上であれば、正極活物質の結晶構造がより安定化する。また、 c が 0.25 以下であれば、ニッケル等の他の遷移金属の割合が高くなるので、正極活物質の充放電容量が損なわれ難くなる。

[0024] 前記式において、 d は、 0 以上かつ 0.3 未満とする。コバルトが添加されていると、充放電容量が大きく損なわれること無く、充放電サイクル特性が向上する。一方、コバルトが過剰であると、原料費が高価となるので、正極活物質の工業的な生産において不利になる虞がある。よって、 d を前記の範囲に規定することで、良好な生産性をもって、高い充放電容量と、良好な充放電サイクル特性とを両立させることができる。より好ましい d の範囲は、 0.10 以上かつ 0.25 以下である。 d が 0.10 以上であれば、充放電容量や充放電サイクル特性がより向上する。また、 d が 0.25 以下であれば、原料費がより低廉となるので、正極活物質の生産性が良くなる。

- [0025] 前記式において、 e は、0以上かつ0.25以下とする。Mg、Al、Ti、Zr、Mo及びNbからなる群より選択される少なくとも1種の元素(M)が添加されていると、正極活物質の電気化学的活性を維持しながらも、結晶構造の安定性や、充放電サイクル特性をはじめとする電極性能を向上させることができる。一方、Mが過剰であると、ニッケル等の他の遷移金属の割合が低くなり、正極活物質の充放電容量が低下する。よって、 e を前記の範囲に規定することで、高い充放電容量と、良好な電気化学的特性とを両立させることができる。
- [0026] 前記式において、 α は、 -0.2 以上かつ 0.2 以下とする。 α は、化学式 $LiM'O_2$ で表される正極活物質の量論比からの酸素(O)の過不足量を表している。 α が前記の範囲であれば、正極活物質の結晶構造の欠陥は少なく、良好な電気化学的特性が得られる。但し、 α は、正極活物質に要求される性能によっては、層状構造をより安定的に維持する観点から、 -0.1 以上かつ 0.1 以下であることが好ましい。
- [0027] 本実施形態に係る正極活物質は、個々の粒子が分離したりチウム複合化合物の一次粒子を含んでいてもよく、複数の一次粒子が造粒、焼結等によって結合した二次粒子を含んでいてもよい。二次粒子は、乾式造粒及び湿式造粒のうちのいずれによって造粒されたものであってもよい。造粒手段としては、例えば、スプレードライヤや、転動流動層装置等の造粒機を利用することができる。
- [0028] 正極活物質の一次粒子の平均粒径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $2\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。平均粒径がこの範囲であると、正極における正極活物質の充填性が良くなるため、エネルギー密度が高い正極を製造することができる。また、粉末状の正極活物質の飛散や凝集等が低減されるので、取り扱い性も良くなる。正極活物質の二次粒子の平均粒径は、例えば、 $3\ \mu\text{m}$ 以上かつ $50\ \mu\text{m}$ 以下とすることができる。
- [0029] 正極活物質のBET比表面積は、 $0.2\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上かつ $2.0\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。一次粒子や二次粒子の集合からなる粉末状の正極

活物質のBET比表面積がこの範囲であると、正極における正極活物質の充填性が改善し、エネルギー密度がより高い正極を製造することが可能になる。なお、BET比表面積は、例えば、自動比表面積測定装置を用いて測定することができる。

[0030] 正極活物質の結晶構造は、例えば、X線回折法(X-ray diffraction; XRD)等によって確認することができる。また、正極活物質の組成は、高周波誘導結合プラズマ(Inductively Coupled Plasma; ICP)発光分光分析、原子吸光分析(Atomic Absorption Spectrometry; AAS)等によって確認することができる。

[0031] 正極活物質の粒子破壊強度は、50MPa以上かつ100MPa以下であることが好ましい。正極活物質の一粒子当たりの粒子破壊強度がこの範囲であると、電極を作製する過程で正極活物質の粒子が破壊され難くなり、正極集電体に正極活物質を含む正極合剤スラリーを塗工して正極合剤層を形成するとき、剥がれ等の塗工不良が発生し難くなる。正極活物質の粒子破壊強度は、例えば、微小圧縮試験機を用いて測定することができる。

[0032] 本実施形態に係る正極活物質は、リチウムを含む化合物と、正極活物質を組成するLi以外の金属元素を含む化合物とを原料として、主に、混合工程と、焼成工程とを経て合成することができる。

[0033] 混合工程では、リチウムを含む化合物と、正極活物質を組成するLi以外の金属元素を含む化合物とを混合する。リチウムを含む化合物としては、炭酸リチウム、酢酸リチウム、硝酸リチウム、水酸化リチウム、塩化リチウム、硫酸リチウム等が挙げられる。これらの中でも、炭酸リチウムが特に好ましい。炭酸リチウムは、供給が安定していて調達性が良く、低廉である。また、融点が高いため、製造装置へのダメージが少なく、工業利用性及び実用性に優れている。

[0034] 正極活物質を組成するLi以外の金属元素を含む化合物としては、ニッケルを含む化合物や、マンガンを含む化合物や、コバルトを含む化合物や、Mで表される元素を含む化合物を混合する。

- [0035] ニッケルを含む化合物や、マンガンを含む化合物や、コバルトを含む化合物としては、例えば、酸化物、水酸化物、炭酸塩、酢酸塩等を用いることができる。これらの中でも、特に、酸化物、水酸化物、又は、炭酸塩を用いることが好ましい。また、Mで表される元素を含む化合物としては、例えば、炭酸塩、酸化物、水酸化物、酢酸塩、硝酸塩等を用いることができる。これらの中でも、特に、炭酸塩、酸化物、又は、水酸化物を用いることが好ましい。
- [0036] 混合工程では、具体的には、前記式に対応する所定の元素組成比で原料の各化合物を秤量し、各化合物を粉砕及び混合して、各化合物が混和した粉末状の混合物を調製する。化合物を粉砕する粉砕機としては、例えば、ボールミル、ジェットミル、サンドミル等の一般的な精密粉砕機を用いることができる。
- [0037] 原料の化合物の粉砕は、湿式粉砕とすることが好ましく、工業的な観点からは、水を分散媒とした湿式粉砕が特に好ましい。湿式粉砕して得られる固液混合物は、例えば、乾燥機を用いて乾燥させてよい。乾燥機としては、例えば、噴霧乾燥機、流動床乾燥機、エバポレータ等を使用することができる。
- [0038] 焼成工程では、混合工程で得られた混合物を焼成して層状構造を有するリチウム複合化合物を得る。焼成工程においては、適宜の熱処理装置を用いて熱処理を実施することができる。具体的には、例えば、ローラーハースキルン、トンネル炉、プッシャー炉、ロータリーキルン、バッチ炉等を用いることができる。
- [0039] 焼成工程は、第1前駆体を形成する第1熱処理工程と、第2前駆体を形成する第2熱処理工程と、仕上の熱処理である第3熱処理工程と、を有することが好ましい。一般式： $LiNiO_2$ で表される正極活物質は、一般式： $LiCoO_2$ で表される正極活物質よりも高容量である反面、 $LiCoO_2$ で表される正極活物質よりも、焼成後にアルカリ成分が残留し易い。これらの各熱処理工程を順に実施する方法によれば、アルカリ成分の残留を低減させるこ

とができる。

[0040] 第1熱処理工程では、混合工程で得られた混合物を200℃以上かつ400℃以下の熱処理温度で、0.5時間以上かつ5時間以下にわたって熱処理することが好ましい。この熱処理によって第1前駆体を得られる。第1熱処理工程は、混合工程で得られた混合物から、正極活物質の合成反応を妨げる水分等のような酸化性が高い成分を除去することを主な目的として行われる。この工程では、炭酸リチウム等の原料の熱分解や不純物の燃焼等に伴って発生した炭酸ガス等が、水分と共に混合物から排除される。第1熱処理工程において、熱処理温度が200℃未満であると、不純物の燃焼反応や原料の熱分解反応が不十分となる虞がある。一方、熱処理温度が400℃を超えると、この工程でリチウム複合化合物の結晶化が進み、水分、不純物等を含むガスの存在下で欠陥が多い結晶構造が形成される虞がある。これに対して、前記の熱処理温度であれば、水分、不純物等が十分に除去され、以降の焼成に適した第1前駆体を得ることができる。

[0041] 第1熱処理工程における熱処理温度は、250℃以上かつ400℃以下であることが好ましく、250℃以上かつ380℃以下であることがより好ましい。熱処理温度がこの範囲内であれば、水分、不純物等を効率的に除去しつつ、この工程における結晶化の進行については抑制することができる。なお、第1熱処理工程における熱処理時間は、例えば、熱処理温度、混合物に含まれている水分、不純物等の量、水分、不純物等の除去目標等に応じて、適宜の時間とすることができる。

[0042] 第1熱処理工程は、酸化性ガス雰囲気下で行ってもよいし、非酸化性ガス雰囲気下で行ってもよいし、減圧雰囲気下で行ってもよい。酸化性ガス雰囲気としては、酸素ガス雰囲気及び大気雰囲気のいずれであってもよい。大気雰囲気であれば、熱処理装置の構成を簡略化し、正極活物質の製造コストを削減することができる。また、減圧雰囲気としては、例えば、大気圧以下等のような適宜の真空度の減圧条件であってよい。

[0043] 第1熱処理工程は、雰囲気ガスの気流下、又は、ポンプによる排気下で行

うことが好ましい。このような雰囲気下で熱処理を行うことにより、混合物から発生するガスを効率的に排除することができる。雰囲気ガスの気流やポンプによる排気の流量は、混合物から発生するガスの体積よりも多くすることが好ましい。混合物から発生するガスの体積は、例えば、混合物に含まれる原料の質量と、その原料から脱離すると見込まれる成分の比率とに基いて、発生するガスの物質量を見積もり、設定している温度条件について算出すればよい。

[0044] 第2熱処理工程では、第1熱処理工程で得た第1前駆体を450℃以上かつ900℃以下の熱処理温度で、0.1時間以上かつ50時間以下にわたって熱処理することが好ましい。この熱処理によって第2前駆体を得られる。第2熱処理工程は、第1前駆体中のニッケルを2価から3価へと酸化し、層状構造を有するリチウム複合化合物を結晶化させることを主な目的として行われる。第2熱処理工程において、熱処理温度が450℃未満であると、固相反応の反応速度が遅くなって炭酸リチウム等の原料が過剰に残留する虞がある。一方、熱処理温度が900℃を超えると、この工程でリチウム複合化合物の粒成長が過剰に進行し、高容量の正極活物質が得られなくなる虞が高い。これに対して、前記の熱処理温度であれば、固相反応が全体で進んでいながら、粗大な結晶粒が少ない第2前駆体を得ることができる。

[0045] 第2熱処理工程における熱処理温度は、600℃以上とすることがより好ましい。600℃以上であれば、固相反応の反応効率がより向上する。また、第2熱処理工程における熱処理温度は、800℃以下とすることがより好ましい。800℃以下であれば、結晶粒がより粗大化し難くなる。

[0046] 第2熱処理工程における熱処理時間は、0.1時間以上かつ5時間以下とすることがより好ましい。熱処理時間を5時間以下とすると、正極活物質の製造に要する時間が短縮され、生産性を向上させることができる。

[0047] ニッケルの割合が70原子%を超える正極活物質に高容量を発現させるためには、特に、ニッケルの価数を2価から3価へ十分に酸化させることが肝要である。2価のニッケルは、層状構造を有するLiMO₂において容易に

リチウムサイトに置換してしまい、正極活物質の容量を低下させる原因となるからである。そのため、第2熱処理工程では、第1前駆体を酸素が十分に給気される酸化性雰囲気下で熱処理し、ニッケルの価数を確実に2価から3価へ変化させることが好ましい。

[0048] 第2熱処理工程は、具体的には、酸素濃度が90%以上の酸化性雰囲気とすることが好ましく、酸素濃度が95%以上の酸化性雰囲気とすることがより好ましく、酸素濃度が100%の酸化性雰囲気とすることがさらに好ましい。また、第2熱処理工程は、酸化性ガスによる気流下で行うことが好ましい。酸素濃度が高い酸化性ガスの気流下で熱処理を行うと、ニッケルを確実に酸化させることができるし、原料の熱分解により生じるガスを確実に排除することができる。

[0049] 第3熱処理工程では、第2熱処理工程で得た第2前駆体を700℃以上かつ900℃以下の熱処理温度で熱処理することが好ましい。この熱処理によって層状構造を有するリチウム複合化合物が得られる。第3熱処理工程は、第2前駆体中のニッケルを2価から3価へと十分に酸化させると共に、層状構造を有するリチウム複合化合物の結晶粒を成長させることを主な目的として行われる。すなわち、この工程は、第2前駆体中のニッケルの酸化反応とリチウム複合化合物の結晶粒の粒成長を行う熱処理工程である。第3熱処理工程において、熱処理温度が700℃未満であると、リチウム複合化合物の粒成長が速やかに進まない虞がある。一方、熱処理温度が900℃を超えると、リチウム複合化合物の粒成長が過剰に進行したり、層状構造が分解して2価のニッケルが生成されたりして、高容量の正極活物質が得られなくなる虞が高い。これに対して、前記の熱処理温度であれば、高容量のリチウム複合化合物を効率的に得ることができる。

[0050] 第3熱処理工程は、熱処理時間が、0.1時間以上かつ50時間以下であることが好ましく、0.5時間以上かつ5時間以下であることがより好ましい。第3熱処理工程において、酸素分圧が低いと、ニッケルの酸化反応を促進させるために熱が必要となる。したがって、第3熱処理工程において第2

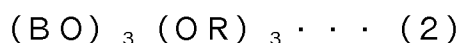
前駆体への酸素供給が不十分である場合、熱処理温度を上昇させる必要が生じる。ところが、熱処理温度を上昇させると層状構造の分解が不可避となるため、高容量のリチウム複合化合物を得ることができなくなる。これに対して、熱処理時間が0.1時間以上であれば、第2前駆体を酸素と十分に反応させることができる。

[0051] 第3熱処理工程は、具体的には、酸素濃度が90%以上の酸化性雰囲気とすることが好ましく、酸素濃度が95%以上の酸化性雰囲気とすることがより好ましく、酸素濃度が100%の酸化性雰囲気とすることがさらに好ましい。また、第3熱処理工程は、酸化性ガスによる気流下で行うことが好ましい。酸素濃度が高い酸化性ガスの気流下で熱処理を行うと、雰囲気中の酸素分圧が低下し難くなり、熱処理温度を上昇させなくともニッケルを確実に酸化させることができる。

[0052] 以上の混合工程と、焼成工程とを経て合成される正極活物質は、前記式(1)におけるニッケル(Ni)の係数bが、0.7を超えかつ0.9以下であり、ニッケルの含有率が高いため、焼成後に未反応のアルカリ成分が残留していることがある。残留しているアルカリ成分は、正極合剤を調製するときに結着剤として用いるPVDf等の有機バイндаと反応し、有機バイндаの高分子化反応により正極合剤のゲル化を生じ、ペースト状の正極合剤を増粘させることがある。また、アルカリ成分とPVDf等の有機バイндаとの反応により、有機バイндаの分子が変性し、PVDf等の脱フッ素反応を生じる。このように結着剤が変性する結果、結着剤による正極活物質、導電材、集電体等の結着強度が低下し、電極を安定且つ実質的に均一に作製することが困難になる。このような課題に対し、本実施形態に係る正極材料では、ボロキシン環構造を有するホウ酸エステルと正極活物質とを共存させることにより正極合剤の変性を抑制するものとした。

[0053] ボロキシン環構造を有するホウ酸エステルは、具体的には、次の式(2)

:



[但し、式(2)中、Rは、炭素数1以上の有機基である。]で表される。

[0054] 前記式(2)で表されるホウ酸エステルは、ボロキシンの水素が置換された分子構造を持つボロキシン誘導体である。前記式(2)における有機基(R)は、直鎖状及び分枝状のいずれであってもよいし、環構造や任意の置換基を有していてもよい。置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子であってもよいし、窒素原子、硫黄原子等を有する基であってもよい。有機基(R)の炭素数は、上限について特に制限されないが、合成が容易となる点から、6以下であることが好ましい。

[0055] 前記式(2)における有機基(R)としては、アルキル基又はシクロアルキル基が好ましい。アルキル基は、鎖状アルキル基及び分枝状アルキル基のいずれであってもよい。鎖状アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等が挙げられる。分枝状アルキル基の具体例としては、イソプロピル基、1-メチルプロピル基、1-エチルプロピル基、2-メチルプロピル基、1-メチルブチル基、1-エチルブチル基、2-メチルブチル基、2-エチルブチル基、3-メチルブチル基、1-メチルペンチル基、1-エチルペンチル基、1-プロピルペンチル基、2-メチルペンチル基、2-エチルペンチル基、2-プロピルペンチル基、3-メチルペンチル基、3-エチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1-メチルヘキシル基、1-エチルヘキシル基、1-プロピルヘキシル基、1-ブチルヘキシル基、1-ペンチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-プロピルヘキシル基、2-ブチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、3-プロピルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、4-エチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基等が挙げられる。

[0056] 前記式(2)で表されるホウ酸エステルは、特に、トリイソプロポキシボロキシン($(BO)_3(O(CH_2CH_2CH_3))_3$)、トリメトキシボロキシ

ン（ $(BO)_3(OCH_3)_3$ ）、及び、トリシクロヘキソキシボロキシン（ $(BO)_3(O(C_6H_{11}))_3$ ）のうちのいずれかが好ましい。ボロキシンのアルコキシ置換体に相当するこれらのホウ酸エステルによれば、トリメチルボロキシンのようなアルキル置換体と比較して、結着剤の変性を抑制する効果を有効に得ることができる。なお、前記式（2）で表されるホウ酸エステルの中には、加水分解性の高い物質がある。加水分解性の高いホウ酸エステルは、空気暴露によって加水分解する虞がある。そのため、加水分解性の高いホウ酸エステルを用いる場合は、不活性雰囲気を取り扱うことが好ましい。特に正極合剤スラリーは、不活性雰囲気で作製することが好ましい。

[0057] 前記式（2）で表されるホウ酸エステルは、正極活物質とホウ酸エステルの合計量に対する割合が5.0質量%未満であることが好ましく、0.5質量%以上2.0質量%以下であることがより好ましい。ホウ酸エステルの割合が5.0質量%未満であれば、正極合剤の変性を抑制して、内部抵抗が低いリチウム二次電池を作製できると見込める。0.5質量%以上であると、正極合剤の変性を抑制する効果がより有効となる。一方、2.0質量%以下であれば、正極合剤の変性を抑制するために添加したホウ酸エステルがもたらず、正極合剤の密着性の悪化や内部抵抗の増大等の副作用を、確実に軽減することができる。

[0058] 前記式（2）によって表されるホウ酸エステルは、粉末状の状態では正極活物質と共存していてもよいし、液体の状態では正極活物質と共存していてもよい。但し、正極活物質の品質管理上は、粉末状の状態では正極活物質と混合して正極材料とすることが好ましい。

[0059] 前記式（2）によって表されるホウ酸エステルは、正極合剤を調製するにあたり、正極活物質と結着剤とが接触下におかれる以前に、正極活物質と共存させておくことが好ましい。正極活物質と結着剤とが接触すると、正極活物質中に含まれるアルカリ成分と結着剤とが反応して、PVDFのようなフッ素化ポリオレフィンが脱フッ素化し、脱フッ素化により発生したフッ素が、リチウム二次電池中で電解液の劣化等を引き起こすためである。具体的に

は、例えば、前記式（１）によって表される正極活物質又はその溶液（分散液）と、前記式（２）によって表されるホウ酸エステル又はその溶液（分散液）とを混合し、得られた混合物に結着剤又はその溶液（分散液）を添加、混練して正極合剤を調製し、正極合剤を正極集電体等の基材に塗布し、乾燥及び加圧成形してリチウム二次電池用正極を製造することが好ましい。このような製造方法において、溶液（分散液）を調製するための溶媒（分散媒）としては、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等の非水溶媒を用いることが好ましい。なお、導電材は、正極活物質に対していずれの段階で加えてもよい。

[0060] 以上のとおり、前記式（１）によって表される正極活物質と、前記式（２）によって表されるホウ酸エステルとを併用した正極材料によると、前記式（２）によって表されるホウ酸エステルが、正極活物質の焼成後に残留しているアルカリ成分と反応してアルカリ成分を中和し、P V D F等の有機バインダの変性を抑制する。そのため、正極合剤のゲル化や結着剤の脱フッ素反応が抑制され、ひいては、正極合剤の変性が抑制されることで、製造工程上でゲル化による困難を伴わず、内部抵抗が低いリチウム二次電池用正極やリチウム二次電池を提供することが可能になる。更に、結着剤の機能が適切に維持されることにより、粒子同士や、粒子と基材との結着強度が高くなり、正極合剤層中の粒子の分布の均一性も高くなる効果が得られる。すなわち、この正極材料によると、電解液にポロキシソルゲル誘導体を直接的に添加する場合は異なり、電池を組み付ける前に生じる高抵抗化の要因を確実に排除することができ、リチウム二次電池の充放電サイクル特性も改善することができる。

[0061] 次に、本実施形態に係るリチウム二次電池及びリチウム二次電池用正極について説明する。

[0062] 図１は、本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池を模式的に示す断面図である。

図１に示すように、本実施形態に係るリチウム二次電池１は、正極１０、

セパレータ 11、負極 12、電池容器 13、正極集電タブ 14、負極集電タブ 15、内蓋 16、内圧開放弁 17、ガスケット 18、正温度係数 (Positive Temperature Coefficient ; PTC) 抵抗素子 19、電池蓋 20、軸心 21 を備えている。電池蓋 20 は、内蓋 16、内圧開放弁 17、ガスケット 18 及び抵抗素子 19 からなる一体化部品である。

[0063] 正極 10 及び負極 12 は、シート状に設けられており、セパレータ 11 を挟んで互いに重ねられている。そして、正極 10、セパレータ 11 及び負極 12 が軸心 21 の周りに捲回されることによって、円筒形状の電極群が形成されている。

[0064] 軸心 21 は、正極 10、セパレータ 11 及び負極 12 の支持に適した任意の断面形状に設けることができる。断面形状としては、例えば、円筒形状、円柱形状、角筒形状、角形状等が挙げられる。また、軸心 21 は、絶縁性が良好な任意の材質で設けることができる。軸心 21 の材料としては、例えば、ポリプロピレン、ポリフェニレンサルファイド等が挙げられる。軸芯の機械強度の向上のため、ガラス繊維などを添加してもよい。

[0065] 電池容器 13 は、電解液に対して耐食性のある活物質、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等によって形成することができる。電池容器 13 を正極 10 又は負極 12 と電氣的に接続する場合に、電解液と接触している部分において電池容器 13 の腐食やリチウムとの合金化による活物質の変質が起こらないように活物質を選定する。電池容器 13 の内面には、耐食性や密着性を向上させるための表面加工処理が施されていてもよい。

[0066] 正極 10 及び負極 12 には、電流引き出し用の正極集電タブ 14、負極集電タブ 15 のそれぞれが、スポット溶接、超音波溶接等によって接続されている。正極集電タブ 14 と負極集電タブ 15 とが設けられた電極群が電池容器 13 に収納されている。正極集電タブ 14 は、電池蓋 20 の底面に電氣的に接続されている。また、負極集電タブ 15 は、電池容器 13 の内壁に電氣的に接続されている。正極集電タブ 14 や負極集電タブ 15 は、図 1 に示す

ように電極群に対して複数設けてもよい。複数設けることによって、大電流への対応が可能となる。

[0067] 正極10は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出可能な正極活物質として、前記の式(1)によって表される正極活物質と、式(2)によって表されるホウ酸エステルとを含むリチウム二次電池用正極材料を含んで構成される。正極10は、詳細には、例えば、正極活物質と、導電材と、結着剤とを含んで組成される正極合剤層と、正極合剤層が片面又は両面に塗工された正極集電体とを備える。すなわち、正極10は、リチウム二次電池用正極材料を材料として作製されるものである。

[0068] 導電材としては、例えば、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等の炭素粒子や、炭素繊維等を用いることができる。これらの導電材は、一種を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。導電材の量は、正極活物質に対して5質量%以上20質量%以下とすることが好ましい。導電材の量がこのような範囲であると、良好な導電性が得られると共に、高い容量も確保することができる。

[0069] 正極における結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン等や、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン等の共重合体等の有機バインダを用いることができる。正極における結着剤として有機バインダのみを用いることにより、式(2)によって表されるホウ酸エステルが加水分解するのを避けることができる。これらの有機バインダは、一種を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。また、カルボキシメチルセルロース等の増粘性の材料を併用してもよい。有機バインダとしては、前記式(2)によって表されるホウ酸エステルによる効果を有効にする観点から、好ましくはハロゲン化ポリオレフィン、より好ましくはフッ素化ポリオレフィン、特に好ましくはポリフッ化ビニリデンが用いられる。

[0070] 正極における結着剤の量は、正極活物質、導電材及び結着剤の総計に対して1質量%以上7質量%以下とすることが好ましい。結着剤の量がこのよう

な範囲であると、容量が小さくなったり、内部抵抗が過大になったりすることが少ない。また、正極合剤層の塗布性及び成形性や、正極合剤層の強度が損なわれ難い。

[0071] 正極集電体としては、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、チタン等を材質とする金属箔、金属板、発泡金属板、エキスパンドメタル、パンチングメタル等の適宜の材料を用いることができる。金属箔については、例えば、0.1 mm以上10 mm以下程度の孔径に穿孔された穿孔箔としてもよい。実質的に金属箔の厚さは、10 μ m以上100 μ m以下とすることが好ましい。

[0072] 正極10は、例えば、正極活物質と、導電材と、結着剤とを適宜の溶媒と共に混合して正極合剤とし、この正極合剤を正極集電体に塗布した後、乾燥、圧縮成形することによって作製することができる。正極合剤を塗布する方法としては、例えば、ドクターブレード法、ディッピング法、スプレー法等を用いることができる。また、正極合剤を圧縮成形する方法としては、例えば、ロールプレス等を用いることができる。

[0073] 正極合剤層の厚さは、製造しようとするリチウム二次電池の仕様や、負極とのバランスを考慮して、適宜の厚さとすることができるが、正極集電体の両面に塗布した場合、50 μ m以上200 μ m以下とすることが好ましい。正極合剤層の厚さは、リチウム二次電池の容量、抵抗値等の仕様に応じて設定することができるが、この程度の塗布量であれば、電極間の距離が過大になったり、リチウムイオンの吸蔵及び放出について分布が生じたりすることは少ない。

[0074] 正極活物質の粒径は、通常、正極合剤層の厚さ以下とされる。合成した正極活物質の粉末中に粗粒がある場合は、あらかじめ篩分級、風流分級等を行い、正極活物質の平均粒径を正極合剤層の厚さより小さくしておくことが好ましい。

[0075] 正極合剤層の密度は、製造しようとするリチウム二次電池の仕様や、負極とのバランスを考慮して、適宜の密度とすることができるが、リチウム二次

電池についての容量を確保する観点からは、真密度の60%以上の密度とすることが好ましい。

[0076] セパレータ11は、正極10と負極12とが直接接触して短絡が生じるのを防止するために備えられる。セパレータ11としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂等の微多孔質フィルムや、このような微多孔質フィルムの表面にアルミナ粒子等の耐熱性物質を被覆したフィルム等を用いることができる。なお、セパレータ11の機能は、電池性能を損なわない程度で、正極10及び負極12自体に具備させてもよい。

[0077] 負極12は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出可能な負極活物質を含んでなる。負極12は、例えば、負極活物質と、結着剤と、負極集電体とを備えて構成される。

[0078] 負極活物質としては、一般的なりチウム二次電池において用いられる適宜の種類を用いることができる。負極活物質の具体例としては、天然黒鉛、石油コークス、ピッチコークス等から得られる易黒鉛化活物質を2500℃以上の高温で処理したもの、メソフェーズカーボン、非晶質炭素、黒鉛の表面に非晶質炭素を被覆したもの、天然黒鉛又は人造黒鉛の表面を機械的処理することにより表面の結晶性を低下させた炭素材、高分子等の有機物を炭素表面に被覆・吸着させた活物質、炭素繊維、リチウム金属、リチウムとアルミニウム、スズ、ケイ素、インジウム、ガリウム、マグネシウム等との合金、シリコン粒子又は炭素粒子の表面に金属を担持した活物質、スズ、ケイ素、鉄、チタン等の金属の酸化物等が挙げられる。担持させる金属としては、例えば、リチウム、アルミニウム、スズ、ケイ素、インジウム、ガリウム、マグネシウム、これらの合金等が挙げられる。

[0079] 負極における結着剤としては、水に溶解、膨潤又は分散する水系バインダ、及び、水に溶解、膨潤又は分散しない有機バインダのいずれを用いることも可能である。水系バインダの具体例としては、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリル系ポリマ、シアノ基を有するポリマ、これらの共重合体等が挙げられる。有機バインダの具体例としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリ

テトラフルオロエチレン、これらの共重合体等が挙げられる。これらの結着剤は、一種を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。また、カルボキシメチルセルロース等の増粘性の材料を併用してもよい。

[0080] 負極における結着剤の量は、水系バインダについては、負極活物質及び結着剤の総計に対して0.8質量%以上1.5質量%以下とすることが好ましい。一方、有機バインダについては、負極活物質及び結着剤の総計に対して3質量%以上6質量%以下とすることが好ましい。結着剤の量がこのような範囲であると、電池容量が小さくなったり、内部抵抗が過大になったりすることは少ない。また、負極合剤層の塗布性及び成形性や、負極合剤層の強度が損なわれ難い。

[0081] 負極集電体としては、例えば、銅、銅を主成分とする銅合金等を材質とする金属箔、金属板、発泡金属板、エキスパンドメタル、パンチングメタル等の適宜の活物質を用いることができる。金属箔については、例えば、0.1mm以上10mm以下程度の孔径に穿孔された穿孔箔としてもよい。金属箔の厚さは、7 μ m以上25 μ m以下とすることが好ましい。

[0082] 負極12は、例えば、負極活物質と、結着剤とを適宜の溶媒と共に混合して負極合剤とし、この負極合剤を負極集電体に塗布した後、乾燥、圧縮成形することによって作製することができる。負極合剤を塗布する方法としては、例えば、ドクターブレード法、ディッピング法、スプレー法等を用いることができる。また、負極合剤を圧縮成形する方法としては、例えば、ロールプレス等を用いることができる。

[0083] 負極合剤層の厚さは、製造しようとするリチウム二次電池の仕様や、正極とのバランスを考慮して、適宜の厚さとすることができ、負極集電体の両面に塗布した場合、50 μ m以上200 μ m以下とすることが好ましい。負極合剤層の厚さは、リチウム二次電池の容量、抵抗値等の仕様に応じて設定することができるが、この程度の塗布量であれば、電極間の距離が過大になったり、リチウムイオンの吸蔵及び放出について分布が生じたりすることは少ない。

- [0084] 電池容器13に封入される電解液は、電解質と電解液溶媒とを含んで構成される電解液としては、水分、フッ酸等の遊離酸の含有量が少ないものを用いることが一般的である。
- [0085] 電解質としては、ヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6) が少なくとも用いられる。 LiPF_6 は、後述する非水溶媒として用いられるカーボネートへの溶解度が高いこと、嵩高い PF_6^- 基により Li^+ の解離度が高いこと、から非水溶媒に溶解した後の電解液のイオン伝導度が高い。また、 LiPF_6 は前記式(2)で表されるホウ酸エステルと反応し、反応生成物が電池抵抗の上昇を抑制する。電解質としては、 LiPF_6 のみを単独で用いてもよいし、その他のリチウム塩を併用してもよい。 LiPF_6 と併用するその他のリチウム塩としては、例えば、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{F}_2\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiF 、 Li_2CO_3 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等が挙げられる。
- [0086] 電解質の濃度は、 0.6 mol/L 以上 1.5 mol/L 以下の範囲とすることが好ましい。濃度が 0.6 mol/L 以上であると、良好なイオン伝導性を実現することができる。また、濃度が 1.5 mol/L 以下であると、イオン伝導の抵抗が小さく抑えられ、リチウムイオンの反応速度も速くなるため、電池特性の低下を抑制することができる。
- [0087] 電解液に用いる非水溶媒は、例えば、鎖状カーボネート、環状カーボネート、鎖状カルボン酸エステル、環状カルボン酸エステル、鎖状エーテル、環状エーテル、有機リン化合物、有機硫黄化合物等が挙げられる。これらの化合物は、一種を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。
- [0088] 鎖状カーボネートは、例えば、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート等が挙げられる。また、環状カーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、1、2-ブチレンカーボネート、2、3-ブチレンカーボネート等が

挙げられる。

- [0089] 鎖状カルボン酸エステルは、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル等が挙げられる。また、環状カルボン酸エステルとしては、例えば、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン等が挙げられる。
- [0090] 鎖状エーテルは、例えば、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、1、2-ジメトキシエタン、1-エトキシ-2-メトキシエタン、1、3-ジメトキシプロパン等が挙げられる。また、環状エーテルとしては、例えば、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン等が挙げられる。
- [0091] 有機リン化合物としては、例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリフェニル等のリン酸エステルや、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル等の亜リン酸エステルや、トリメチルホスフィンオキシド等が挙げられる。また、有機硫黄化合物としては、例えば、1、3-プロパンスルトン、1、4-ブタンスルトン、メタンスルホン酸メチル、スルホラン、スルホレン、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、メチルフェニルスルホン、エチルフェニルスルホン等が挙げられる。
- [0092] 非水溶媒として用いられるこれらの化合物は、置換基を有していてもよいし、酸素原子が硫黄原子で置換された化合物であってもよい。置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子が挙げられる。非水溶媒として二種以上の化合物を併用する場合は、環状カーボネートや環状ラクトン等のように比誘電率が高く粘度が相対的に高い化合物と、鎖状カーボネート等のように粘度が相対的に低い化合物とを組み合わせることが好ましい。混合された電解液のイオン伝導度の点で、エチレンカーボネートと、エチルメチルカーボネート又はジエチルカーボネートの何れかを含む組成にすることが好ましい。
- [0093] 電解液は、ビニレンカーボネート、モノフッ素化エチレンカーボネート等

のカーボネート類を添加剤として含有することが好ましい。負極活物質の表面には、 $C=O$ 、 $C-H$ 、 COO 等の官能基が存在しており、これらの官能基は、電池反応に伴い非水溶媒と不可逆的に反応して、SEI (Solid Electrolyte Interphase) 被膜と呼ばれる表面被膜を形成する。SEI被膜は、非水溶媒の分解を抑制する作用を示すが、電池反応における電荷を消費して生成されるため電池の容量を低下させる一因となる。これに対して、ビニレンカーボネート等を添加しておくこと、容量の低下を抑制してSEI被膜を形成させることができる。ビニレンカーボネート等の添加剤の添加量は、電解液の総重量当たり、2質量%以下とすることが好ましい。添加量がこのような範囲であると、過剰なビニレンカーボネート等が酸化分解されたときに容量や出力の低下が小さくて済む点で有利である。

[0094] 電解液には、カルボン酸無水物、1、3-プロパンスルホン等の硫黄化合物、リチウムビスオキサレートボレート (LiBOB)、ホウ酸トリメチル (TMB) 等のホウ素化合物等を添加剤として含有していてもよい。また、電解液は、電池の過充電を抑制する過充電抑制剤、電解液の難燃性 (自己消火性) を向上させる難燃化剤、電極やセパレータの濡れ性を改善する濡れ性改善剤、正極活物質からのMnの溶出を抑制する添加剤、電解液のイオン伝導性を向上させるための添加剤等を含有していてもよい。これらの添加剤の添加量の総計は、電解液当たり、10質量%未満とすることが好ましい。

[0095] 過充電抑制剤としては、例えば、ビフェニル、ビフェニルエーテル、ターフェニル、メチルターフェニル、ジメチルターフェニル、シクロヘキシルベンゼン、ジシクロヘキシルベンゼン、トリフェニルベンゼン、ヘキサフェニルベンゼン、アジポニトリル、ジオキサン類等が挙げられる。また、難燃化剤としては、例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等の有機リン化合物、ホウ酸エステル等をはじめとする前記の非水溶媒のフッ化物等を用いることができる。また、濡れ性改善剤としては、例えば、1、2-ジメトキシエタン等をはじめとする鎖状エーテル等を用いることができる。

[0096] 以上の構成を有するリチウム二次電池は、電池蓋を正極外部端子、電池缶

の底部を負極外部端子として、外部から供給された電力を捲回電極群に蓄積するとともに、捲回電極群に蓄積した電力を外部の装置等に供給することができる。本実施形態のリチウム二次電池は、例えば、携帯電子機器や家庭用電気機器等の小型電源、無停電電源や電力平準化装置等の定置用電源、船舶、鉄道、ハイブリット自動車、電気自動車等の駆動電源として使用することができる。

[0097] なお、以上の実施形態では、電極群及び電池容器13が、円筒形状に形成されている。しかしながら、電極群の形態は、扁平円形状に捲回した形態、短冊状の電極を積層した形態、電極が収納された袋状のセパレータを積層して多層構造とした形態等に例示される種々の形態とすることも可能である。また、電池容器13は、電極群の形態に応じて、円筒形状、扁平楕円形状、扁長楕円形状、角形状、コイン形状、ボタン形状等の適宜の形状とすることができる。また、軸心21を備えない形態とすることも可能である

[0098] 以上、図面を用いて本発明の実施の形態を詳述してきたが、具体的な構成はこの実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲における設計変更等があっても、それらは本発明に含まれるものである。

実施例

[0099] 以下、実施例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明の技術的範囲はこれに限定されるものではない。

[0100] (実施例1)

前記式(1)によって表される正極活物質と、前記式(2)によって表されるホウ酸エステルとしてトリイソプロポキシボロキシント、を含む正極材料を用いて、以下の手順にしたがってリチウム二次電池を作製した。

[0101] はじめに、正極活物質の出発原料として、炭酸リチウム、水酸化ニッケル、炭酸コバルト、及び、炭酸マンガンを用意した。次に、これら出発原料を混合する混合工程を実施した。具体的には、出発原料を、原子比でLi: Ni: Co: Mnが、1.04: 0.80: 0.15: 0.05となるように秤量して粉碎及び混合し、粉末状の混合物を得た。

- [0102] 次に、得られた混合物を焼成する焼成工程を実施した。具体的には、混合工程によって得られた混合粉を、第1熱処理工程に供して第1前駆体を得た。その後、第1前駆体を第2熱処理工程に供して第2前駆体を得てから、第2前駆体を第3熱処理工程に供してリチウム複合化合物を焼成した。
- [0103] 第1熱処理工程では、混合工程によって得られた1kgの混合粉を、縦300mm、横300mm、高さ100mmのアルミナ容器に充填し、連続搬送炉によって、大気雰囲気中で350℃の熱処理温度で1時間にわたって熱処理して第1前駆体の粉末を得た。この工程では、水酸化ニッケルの熱分解に伴う水蒸気と、炭酸コバルト及び炭酸マンガンの熱分解に伴う二酸化炭素が発生する。
- [0104] 第2熱処理工程では、第1熱処理工程で得られた第1前駆体の粉末を、酸素濃度90%以上の雰囲気中に置換した連続搬送炉によって、酸素気流中で600℃の熱処理温度で10時間にわたって熱処理して第2前駆体の粉末を得た。この工程では、第1熱処理工程で反応しきれなかった炭酸コバルト及び炭酸マンガンが熱分解し、二酸化炭素が発生する。さらに、炭酸リチウムとNi、Co、Mnとの反応が進むことにより、二酸化炭素が発生する。
- [0105] 以上の工程によって得られた正極活物質は、ICP発光分光分析によって元素分析を行ったところ、 $Li_{1.02}Ni_{0.8}Mn_{0.05}Co_{0.15}O_2$ であることが確認された。
- [0106] 次に、得られた正極活物質に、塊状黒鉛及びアセチレンブラックを混合した。また、ホウ酸エステルとして、トリイソプロポキシボロキシシリン(BO)₃(O(CH₂CH₃)₂)₃を、正極活物質とホウ酸エステルの合計量に対する割合が1質量%となるように混合した。更に、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に溶解した溶液を混合して正極合剤スラリーを調製した。なお、正極活物質、塊状黒鉛、アセチレンブラック、及び、PVDFは、質量比が85:8:2:5となる量を混合した。そして、この正極合剤スラリーを厚さ20μmのアルミニウム箔(正極集電体)の片面に均一に塗布し、80℃の温度で乾燥した。また、ア

ルミニウム箔の反対側の面にも、同様にして正極合剤スラリーを塗布し、乾燥した。その後、ロールプレス機により圧縮成形し、塗布幅5.4cm、塗布長さ50cmとなるよう切断して正極とした。作製した正極を観察したところ、正極活物質の表面に被覆層は生成されていないことが確認できた。

[0107] 負極は、面間隔が0.368nm、平均粒径が20 μ m、比表面積が5m²/gの天然黒鉛を負極活物質として作製した。はじめに、負極活物質の天然黒鉛とカルボキシメチルセルロースの水分散液とを十分に混合し、スチレンブタジエン共重合体の水分散液を加えて負極合剤スラリーを調製した。天然黒鉛、カルボキシメチルセルロース、及び、スチレンブタジエン共重合体は、質量比が98:1:1となる量を混合した。そして、この負極合剤スラリーを厚さ10 μ mの圧延銅箔（負極集電体）に均一に塗布し、その後、正極と同様に乾燥、圧縮成形等して負極を作製した。

[0108] 次に、作製した正極と負極とを用いて、図1に示す円筒型のリチウム二次電池を作製した。正極及び負極には、それぞれ電流引き出し用の正極リード及び負極リードを超音波溶接により形成した。正極リード及び負極リードは、集電体とそれぞれ同じ材質とし、タブ付けされた正極及び負極間にポリエチレン製のセパレータを挟んで重ね、螺旋状に捲いて電極群とし、円筒状の電池容器に収納した。そして、電池容器内に電解液を注入して密封し、リチウム二次電池とした。電解液としては、エチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネート（EMC）を、EC:EMC=1:2の体積比で混合した混合溶液に、ヘキサフルオロリン酸リチウム（LiPF₆）を1.0mol/Lの濃度となるように添加して用いた。このリチウム二次電池の設計容量は、1.8Ahであった。

[0109] （実施例2）

正極活物質に混合するトリイソプロポキシボロキシン（(BO)₃(O(CH₂CH₃)₂)₃）の量を0.5質量%にした以外は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0110] （実施例3）

正極活物質に混合するトリイソプロポキシボロキシシリン $((BO)_3(O(CH_2)_2)_3)$ の量を 2.0 質量%にした以外は、実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0111] (実施例 4)

正極活物質に混合するトリイソプロポキシボロキシシリン $((BO)_3(O(CH_2)_2)_3)$ の量を 5.0 質量%にした以外は、実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0112] (実施例 5)

正極活物質に混合するホウ酸エステルをトリメトキシボロキシシリン $((BO)_3(OCH_3)_3)$ にした以外は、実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0113] (実施例 6)

正極活物質に混合するホウ酸エステルをトリメトキシボロキシシリン $((BO)_3(OCH_3)_3)$ とし、その量を 0.5 質量%にした以外は、実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0114] (実施例 7)

正極活物質に混合するホウ酸エステルをトリメトキシボロキシシリン $((BO)_3(OCH_3)_3)$ とし、その量を 2.0 質量%にした以外は、実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0115] (実施例 8)

正極活物質に混合するホウ酸エステルをトリメトキシボロキシシリン $((BO)_3(OCH_3)_3)$ とし、その量を 5.0 質量%にした以外は、実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0116] (実施例 9)

正極活物質に混合するホウ酸エステルをトリシクロヘキソキシボロキシシリン $((BO)_3(O(C_6H_{11}))_3)$ にした以外は、実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0117] (実施例 10)

正極活物質に混合するホウ酸エステルをトリシクロヘキソキシボロキシシン ($(BO)_3(O(C_6H_{11}))_3$) とし、その量を 0.5 質量%にした以外は、実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0118] (実施例 1 1)

正極活物質に混合するホウ酸エステルをトリシクロヘキソキシボロキシシン ($(BO)_3(O(C_6H_{11}))_3$) とし、その量を 2.0 質量%にした以外は、実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0119] (実施例 1 2)

正極活物質に混合するホウ酸エステルをトリシクロヘキソキシボロキシシン ($(BO)_3(O(C_6H_{11}))_3$) とし、その量を 5.0 質量%にした以外は、実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0120] (比較例 1)

正極合剤スラリーにホウ酸エステル類を添加すること無く、実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0121] (比較例 2)

正極合剤スラリーにホウ酸エステル類に代えてリチウムビスオキサレートボレートを 1.0 質量%混合した以外は、実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0122] (比較例 3)

正極合剤スラリーにホウ酸エステル類に代えてトリメチルボロキシシン ($(BO)_3(CH_3)_3$) を 1.0 質量%混合した以外は、実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0123] 作製した実施例 1 乃至 1 2 に係るリチウム二次電池、及び、比較例 1 乃至 3 に係るリチウム二次電池について、初期の直流内部抵抗を、以下の手順で測定した。はじめに、上限電圧を 4.2 V、電流値を 1.8 A として、定電流定電圧で 5 時間充電した。次いで、終止電圧を 3.0 V、電流値を 1.8 A として、定電流で放電した。その後、この充放電操作を計 3 サイクルまで繰り返した。続いて、上限電圧を 4.2 V、電流値を 1.8 A として、定電

流定電圧で5時間充電した。そして、15分間休止した後、電流値を1.8 Aとして10秒間放電し、このときの放電による電圧降下を測定した。そして、電圧値の変位を電流値で除算して、初期の直流内部抵抗値を求めた。

[0124] 実施例1乃至12に係るリチウム二次電池、及び、比較例1乃至3に係るリチウム二次電池について求めた直流内部抵抗値（内部抵抗）と、目視により確認された正極合剤スラリー性状の結果を表1に示す。なお、表のスラリー性状において、正極合剤スラリーのゲル化が認められない場合を「○」、正極合剤スラリーのゲル化は認められないものの正極合剤の密着性が悪化する場合を「△」、正極合剤スラリーのゲル化が認められる場合を「×」として示す。また、内部抵抗は、比較例1の結果を100としたときの相対値である。

[0125] [表1]

	正極合剤スラリー添加物	添加量 (質量%)	正極合剤スラリー 性状	内部抵抗 (相対値)
実施例1	トリスプロポキシボロキシシ (R = CH(CH ₃) ₂)	1.0	○	94
実施例2	トリスプロポキシボロキシシ (R = CH(CH ₃) ₂)	0.5	○	96
実施例3	トリスプロポキシボロキシシ (R = CH(CH ₃) ₂)	2.0	○	97
実施例4	トリスプロポキシボロキシシ (R = CH(CH ₃) ₂)	5.0	△	102
実施例5	トリメキシボロキシシ (R = CH ₃)	1.0	○	97
実施例6	トリメキシボロキシシ (R = CH ₃)	0.5	○	93
実施例7	トリメキシボロキシシ (R = CH ₃)	2.0	○	94
実施例8	トリメキシボロキシシ (R = CH ₃)	5.0	△	103
実施例9	トリシクロヘキソキシボロキシシ (R = C ₆ H ₁₁)	1.0	○	97
実施例10	トリシクロヘキソキシボロキシシ (R = C ₆ H ₁₁)	0.5	○	96
実施例11	トリシクロヘキソキシボロキシシ (R = C ₆ H ₁₁)	2.0	○	97
実施例12	トリシクロヘキソキシボロキシシ (R = C ₆ H ₁₁)	5.0	△	110
比較例1	—	—	×	100
比較例2	リチウムビスオキサレートポレート	1.0	×	103
比較例3	トリメチルボロキシシ	1.0	×	105

[0126] 表1に示すように、実施例1乃至12では、正極合剤スラリーのゲル化が認められず、正極合剤スラリーを正極集電体に塗布するとき、粘度が高過ぎるようなことは無かった。実施例1乃至12のように、ニッケルを高い割合で含む前記式(1)によって表される正極活物質を用いる場合、正極合剤スラリーの調製時にアルカリ度が高くなり易いが、前記式(1)によって表さ

れる正極活物質と前記式（２）によって表されるホウ酸エステルとが共存していることにより、アルカリ成分による結着剤の変性が抑制されたものと考えられる。また、実施例１乃至３、５乃至７、９乃至１１では、リチウム二次電池の内部抵抗が、比較例１よりも低くなった。この理由は、結着剤の変性が抑制されたことにより、正極合剤層中の粒子同士や、粒子と正極集電体との結着強度が向上し、粒子の分布のむらが低減された為であると考えられる。

[0127] また、実施例４、８、１２では、正極合剤スラリーのゲル化は認められなかったものの、正極合剤の密着性が悪化し、内部抵抗も比較例１より高くなった。よって、前記式（２）によって表されるホウ酸エステルの量は、５．０質量％未満が好ましいといえる。また、比較例２及び３では、正極合剤スラリーのゲル化が認められ、内部抵抗が実施例１、５及び９のそれぞれより高くなった。よって、前記式（２）によって表されるホウ酸エステルが結着剤の変性の抑制に有効であり、水素をアルキル置換したボロキシン誘導体や、他のホウ酸類は適していないと考えられる。

[0128] 実施例及び比較例では、 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ で表される正極活物質について正極合剤スラリーのゲル化抑制の効果を検討したが、前記式（１）で表される他の正極活物質についても、Ni含有割合が高く、残アルカリ量が多い傾向にあるため、前記式（２）で表されるホウ酸エステルを添加することにより、実施例１～１２と同様に正極合剤スラリーのゲル化を抑制できる。

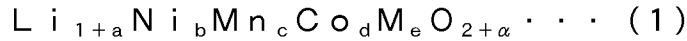
符号の説明

- [0129] １ リチウム二次電池
- １０ 正極
 - １１ セパレータ
 - １２ 負極
 - １３ 電池容器
 - １４ 正極集電タブ

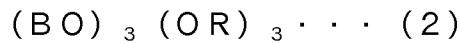
- 15 負極集電タブ
- 16 内蓋
- 17 内圧開放弁
- 18 ガスケット
- 19 正温度係数抵抗素子
- 20 電池蓋
- 21 軸心

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）によって表される正極活物質と、下記式（２）によって表されるホウ酸エステルとを含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。



[但し、式（１）中、Mは、Mg、Al、Ti、Zr、Mo及びNbからなる群より選択される少なくとも１種の元素であり、a、b、c、d、e及び α は、 $-0.1 \leq a \leq 0.2$ 、 $0.7 < b \leq 0.9$ 、 $0 \leq c < 0.3$ 、 $0 \leq d < 0.3$ 、 $0 \leq e \leq 0.25$ 、 $b + c + d + e = 1$ 、及び、 $-0.2 \leq \alpha \leq 0.2$ 、を満たす数である。]



[但し、式（２）中、Rは、炭素数１以上の有機基である。]

[請求項2] 請求項１に記載のリチウム二次電池用正極材料であって、前記ホウ酸エステルが、トリイソプロポキシボロキシン、トリメトキシボロキシン及びトリシクロヘキソキシボロキシンのいずれかであることを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。

[請求項3] 請求項１又は２に記載のリチウム二次電池用正極材料であって、前記正極活物質と前記ホウ酸エステルの合計量に対する前記ホウ酸エステルの割合が５．０質量％未満であることを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。

[請求項4] 請求項３に記載のリチウム二次電池用正極材料であって、前記正極活物質と前記ホウ酸エステルの合計量に対する前記ホウ酸エステルの割合が０．５質量％以上２．０質量％以下であることを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。

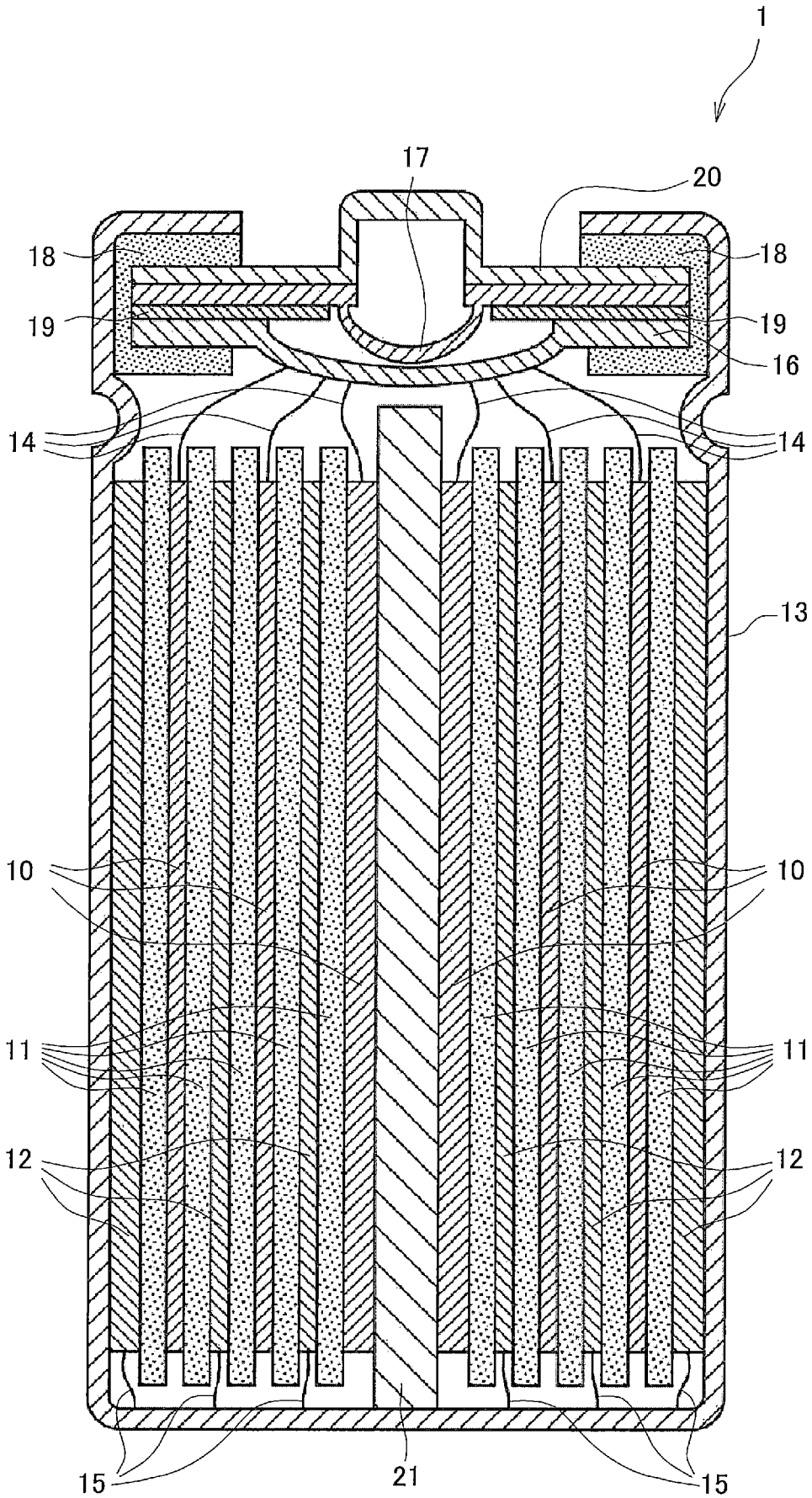
[請求項5] 請求項１乃至４のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極材料を含んでなるリチウム二次電池用正極。

[請求項6] 請求項５に記載のリチウム二次電池用正極であって、結着剤として有機バインダを含むことを特徴とするリチウム二次電

池用正極。

- [請求項7] 正極と、負極と、電解質と、を備えるリチウム二次電池であって、前記正極は、請求項1乃至4のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極材料を含むことを特徴とするリチウム二次電池。
- [請求項8] 請求項7に記載のリチウム二次電池であって、前記電解質は、ヘキサフルオロリン酸リチウムを含むことを特徴とするリチウム二次電池。
- [請求項9] 請求項7又は8に記載のリチウム二次電池であって、前記正極は、結着剤を含み、前記結着剤は、有機バインダであることを特徴とするリチウム二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/021288

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/131(2010.01)i, *H01M4/505*(2010.01)i, *H01M4/525*(2010.01)i, *H01M4/62*
 (2006.01)i, *H01M10/052*(2010.01)i, *H01M10/0568*(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)
 H01M4/131, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0568

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-11002 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 20 January 2014 (20.01.2014), claims; paragraphs [0002], [0082] to [0083], [0085], [0145], [0158], [0179], [0185] to [0186] (Family: none)	1-9
Y	JP 2016-115658 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 23 June 2016 (23.06.2016), paragraphs [0038] to [0045] (Family: none)	1-9

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 26 July 2017 (26.07.17)	Date of mailing of the international search report 08 August 2017 (08.08.17)
--	---

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/JP2017/021288

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 2015-536558 A (LG Chem, Ltd.), 21 December 2015 (21.12.2015), claims; paragraphs [0018] to [0031], [0037] to [0042] & US 2016/0013476 A1 & WO 2015/065046 A1 paragraphs [0028] to [0042], [0051] to [0062] & EP 3065207 A1 & KR 10-2015-0050458 A & CN 104781960 A & TW 201539846 A	1-9
A	JP 2015-204178 A (Hitachi, Ltd.), 16 November 2015 (16.11.2015), claims; paragraphs [0023] to [0025] (Family: none)	1-9
P,A	WO 2017/082268 A1 (Hitachi Metals, Ltd.), 18 May 2017 (18.05.2017), paragraphs [0065] to [0074], [0153] (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/131(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0568(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. H01M4/131, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0568

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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
Y	JP 2014-11002 A (日本ゼオン株式会社) 2014.01.20 特許請求の範囲、段落0002、0082-0083、0085、 0145、0158、0179、0185-0186 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2016-115658 A (住友金属鉱山株式会社) 2016.06.23 段落0038-0045 (ファミリーなし)	1-9

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

26.07.2017

国際調査報告の発送日

08.08.2017

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

4 X

7 8 7 8

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 2015-536558 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2015.12.21 特許請求の範囲、段落0018-0031、0037-0042 & US 2016/0013476 A1 & WO 2015/065046 A1, Paragraphs0028-0042, 0051-0062 & EP 3065207 A1 & KR 10-2015-0050458 A & CN 104781960 A & TW 201539846 A	1-9
A	JP 2015-204178 A (株式会社日立製作所) 2015.11.16 特許請求の範囲、段落0023-0025 (ファミリーなし)	1-9
P, A	WO 2017/082268 A1 (日立金属株式会社) 2017.05.18 段落0065-0074、0153 (ファミリーなし)	1-9