

(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  
2021年12月9日(09.12.2021)



(10) 国際公開番号

**WO 2021/246215 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C01G 51/00* (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)  
*H01M 4/36* (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/019534
- (22) 国際出願日: 2021年5月24日(24.05.2021)
- (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 2020-096311 2020年6月2日(02.06.2020) JP
- (71) 出願人: 日本化学工業株式会社 (NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP];  
〒1368515 東京都江東区亀戸9丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 菊池 政博 (KIKUCHI Masahiro);  
〒1368515 東京都江東区亀戸9丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (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, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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))

(54) **Title:** POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERIES, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

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

(57) **Abstract:** The present invention provides: a positive electrode active material for lithium secondary batteries, said positive electrode active material being suppressed in cycle deterioration even if charging and discharging are repeated at a high voltage, while having a high energy density retention rate if used as a positive electrode active material for a lithium secondary battery; and a lithium secondary battery which is suppressed in cycle deterioration even if charging and discharging are repeated at a high voltage, while having a high energy density retention rate. A positive electrode active material for lithium secondary batteries, said positive electrode active material being characterized by being composed of Mg-containing lithium-cobalt composite oxide particles, each having a particle surface, to at least a part of which a Ti-containing compound adheres, and being also characterized in that the Mg-containing lithium-cobalt composite oxide contains cobalt oxide (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

(57) 要約: リチウム二次電池の正極活物質として用いたときに、高電圧下で充放電を繰り返してもサイクルの劣化が少なく、エネルギー密度維持率が高いリチウム二次電池用正極活物質、及び高電圧下で充放電を繰り返してもサイクルの劣化が少なく、エネルギー密度維持率が高いリチウム二次電池を提供すること。粒子表面の少なくとも一部に、Ti含有化合物が付着しているMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子からなり、該Mg含有リチウムコバルト系複合酸化物は、酸化コバルト(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)を含有することを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。



WO 2021/246215 A1

## 明 細 書

発明の名称：

リチウム二次電池用正極活物質、その製造方法及びリチウム二次電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池用正極活物質及び該正極活物質を用いたリチウム二次電池に関するものである。

### 背景技術

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

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

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

### 先行技術文献

## 特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2005-123111号公報  
特許文献2：国際公開WO2011/043296号パンフレット  
特許文献3：特開2013-182758号公報  
特許文献4：特開2013-182757号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0006] 近年、リチウムイオン電池のさらなるエネルギー密度向上が求められている。その手段の一つとして、電池の充電終止電圧を上げるなどの高電圧化が挙げられる。しかしながら、これらの従来技術の方法であっても、高電圧下で充放電を繰り返すとサイクル特性が劣化するという問題がある。
- [0007] 従って、本発明の目的は、リチウム二次電池の正極活物質として用いたときに、高電圧下で充放電を繰り返してもサイクルの劣化が少なく、エネルギー密度維持率が高いリチウム二次電池用正極活物質、及び高電圧下で充放電を繰り返してもサイクルの劣化が少なく、エネルギー密度維持率が高い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

- [0008] 本発明は、上記実情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、リチウムコバルト系複合酸化物粒子として、Mg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子を用い、該粒子の表面に、Ti含有化合物を付着させ、且つ、Mg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子の内部又は粒子表面に酸化コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )を含有させた正極活物質を、正極活物質として用いるリチウム二次電池は、高電圧下で充放電を繰り返してもサイクルの劣化が少なく、エネルギー密度維持率が高いリチウム二次電池になることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0009] すなわち、本発明(1)は、粒子表面の少なくとも一部に、Ti含有化合物が付着しているMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子からなり、該

Mg含有リチウムコバルト系複合酸化物は、酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) を含有することを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質を提供するものである。

[0010] また、本発明(2)は、前記酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) を含有するMg含有リチウムコバルト系複合酸化物中の酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) の含有量が、線源としてCuK $\alpha$ 線を用いて、酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) を含有するMg含有リチウムコバルト系複合酸化物をX線回折分析したときに、 $\text{LiCoO}_2$ に起因する $2\theta = 37.4^\circ$  付近の回折ピークの強度(B)に対する $\text{Co}_3\text{O}_4$ に起因する $2\theta = 36.8^\circ$  付近の回折ピークの強度(A)の比( $(A/B) \times 100$ )が、0.6より大きく5.0%以下であることを特徴とする(1)のリチウム二次電池用正極活物質を提供するものである。

[0011] また、本発明(3)は、前記酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) を含有するMg含有リチウムコバルト系複合酸化物中のMg含有量が、原子換算で、酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) を含有するMg含有リチウムコバルト系複合酸化物中のCoに対して、Mgとして0.01~5.00モル%であることを特徴とする(1)又は(2)のリチウム二次電池用正極活物質を提供するものである。

[0012] また、本発明(4)は、前記Ti含有化合物が、チタンを含む酸化物であることを特徴とする(1)~(3)いずれかのリチウム二次電池用正極活物質を提供するものである。

[0013] また、本発明(5)は、前記Ti含有化合物の付着量が、原子換算で、酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) を含有するMg含有リチウムコバルト系複合酸化物中のCoに対して、Tiとして0.01~5.00モル%であることを特徴とする(1)~(4)いずれかのリチウム二次電池用正極活物質を提供するものである。

[0014] また、本発明(6)は、前記Mgリチウムコバルト系複合酸化物粒子が、Li、Co、Mg及びO以外に、1種又は2種以上のM元素(Mは、Al、Ti、Zr、Cu、Fe、Sr、Ca、V、Mo、Bi、Nb、Si、Zn、Ga、Ge、Sn、Ba、W、Na、K、Ni又はMnである。)を含有

することを特徴とする（１）～（５）いずれかのリチウム二次電池用正極活物質を提供するものである。

[0015] また、本発明（７）は、酸化コバルト（ $\text{Co}_3\text{O}_4$ ）を含有するMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子と、Ti含有化合物と、を乾式で混合処理することにより、酸化コバルト（ $\text{Co}_3\text{O}_4$ ）を含有するMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子及びTi含有化合物の混合処理物を得、次いで、該混合処理物を、 $400\sim 1000^\circ\text{C}$ で加熱処理することにより得られるものであることを特徴とする（１）～（６）いずれかのリチウム二次電池用正極活物質を提供するものである。

[0016] また、本発明（８）は、酸化コバルト（ $\text{Co}_3\text{O}_4$ ）を含有するMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子と、Ti含有化合物と、を乾式で混合処理することにより、酸化コバルト（ $\text{Co}_3\text{O}_4$ ）を含有するMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子及びTi含有化合物の混合処理物を得、次いで、該混合処理物を、 $400\sim 1000^\circ\text{C}$ で加熱処理することにより、リチウム二次電池用正極活物質を得ることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供するものである。

[0017] また、本発明（９）は、（１）～（７）いずれかのリチウム二次電池用正極活物質を用いたことを特徴とするリチウム二次電池を提供するものである。

### 発明の効果

[0018] 本発明によれば、リチウム二次電池の正極活物質として用いたときに、高電圧下で充放電を繰り返してもサイクルの劣化が少なく、エネルギー密度維持率が高いリチウム二次電池用正極活物質、及び高電圧下で充放電を繰り返してもサイクルの劣化が少なく、エネルギー密度維持率が高い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

[0019] [図1]実施例１で得られた正極活物質試料を用いたリチウム二次電池の充放電特性図。

[図2]実施例2で得られた正極活物質試料を用いたリチウム二次電池の充放電特性図。

[図3]比較例1で得られた正極活物質試料を用いたリチウム二次電池の充放電特性図。

[図4]比較例2で得られた正極活物質試料を用いたリチウム二次電池の充放電特性図。

[図5]比較例3で得られた正極活物質試料を用いたリチウム二次電池の充放電特性図。

[図6]比較例4で得られた正極活物質試料を用いたリチウム二次電池の充放電特性図。

[図7]比較例5で得られた正極活物質試料を用いたリチウム二次電池の充放電特性図。

### 発明を実施するための形態

[0020] 本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、粒子表面の少なくとも一部に、Ti含有化合物が付着しているMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子からなり、該Mg含有リチウムコバルト系複合酸化物は、酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) を含有することを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質である。

[0021] 本発明のリチウム二次電池用正極活物質では、酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) を含有するMg含有リチウムコバルト系複合酸化物の粒子表面に、Ti含有化合物が付着している。本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、Ti含有化合物が付着している「酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) を含有するMg含有リチウムコバルト系複合酸化物」である。以下、酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) を含有するMg含有リチウムコバルト系複合酸化物を、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子とも記載する。

[0022] つまり、本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、リチウムコバルト系複合酸化物粒子の粒子内部にMgを存在させ、リチウムコバルト系複合酸化物粒子の粒子表面にTi含有化合物を付着させ、且つ、リチウムコバルト系

複合酸化物粒子の粒子内部及び／又はリチウムコバルト系複合酸化物粒子の粒子表面に酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) を存在させたものである。

[0023] 言い換えると、本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、内部にMgを含有するリチウムコバルト系複合酸化物粒子と、該リチウムコバルト系複合酸化物粒子の粒子表面の少なくとも一部に付着しているTi含有化合物と、からなり、該リチウムコバルト系複合酸化物粒子の粒子内部及び／又は粒子表面に酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) が存在しているリチウムコバルト系複合酸化物粒子の集合体である。

[0024] 本発明のリチウム二次電池用正極活物質に係る $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子は、リチウムコバルト系複合酸化物粒子の粒子内部にMgを含有している。つまり、本発明のリチウム二次電池用正極活物質に係る $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子では、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子の粒子内部にMgが存在している。本発明において、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子の粒子内部にMgが存在しているとは、線源としてCuK $\alpha$ 線を用いて、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子をX線回折分析したときに、MgOに起因する回折ピークが実質的に検出されないことを意味する。MgOに起因する回折ピークが実質的に検出されないとは、MgOに起因する回折ピークのピーク強度が、分析装置の検出下限値未満であることを指す。

[0025] なお、リチウムコバルト系複合酸化物では、粒子表面にMgが存在する場合、粒子表面に存在しているMg元素は、MgOの状態では粒子表面に存在するので、粒子表面にMgが存在しているリチウムコバルト系複合酸化物をX線回折分析すると、MgOに起因するピークが観察される。

[0026] 本発明のリチウム二次電池用正極活物質では、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子の粒子内部及び／又は粒子表面に、酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) を含有する。本発明において、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子の粒子内部に、酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) を

含有するとは、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子の粒子内部に、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ の状態が存在しているCoを含有することを意味する。また、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子の粒子表面に、酸化コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )を含有するとは、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子の粒子表面に付着して、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ の状態が存在しているCoを含有することを意味する。つまり、本発明のリチウム二次電池用正極活物質では、酸化コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )は、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子の粒子内部に存在する状態及び／又は $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子の粒子表面に付着した状態で、リチウム二次電池用正極活物質に存在している。

[0027] 本発明において、Mg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子が酸化コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )を含有することは、線源としてCuK $\alpha$ 線を用いて、Mg含有リチウムコバルト系複合酸化物をX線回折分析したときに、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ に起因する回折ピークが検出されることにより確認される。 $\text{Co}_3\text{O}_4$ に起因する回折ピークが検出されるとは、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ に起因する回折ピークのピーク強度が、分析装置の検出下限値以上であることを指す。

本発明において、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ に起因する回折ピークのピーク強度が、分析装置の検出下限値以上とは、本発明の酸化コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )を含有するMg含有リチウムコバルト系複合酸化物を線源としてCuK $\alpha$ 線を用いてX線回折分析したときに、LiCoO<sub>2</sub>に起因する $2\theta = 37.4^\circ$ 付近( $37.4 \pm 0.2^\circ$ )の回折ピークの強度(B)に対する $\text{Co}_3\text{O}_4$ に起因する $2\theta = 36.8^\circ$ 付近( $36.8 \pm 0.2^\circ$ )の回折ピークの強度(A)の比( $(A/B) \times 100$ )が、好ましくは0.60%より大きいことを示す。

[0028] 本発明のリチウム二次電池用正極活物質では、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子の粒子表面の一部分にTi含有化合物が付着しているか、あるいは、粒子表面の全部を覆って、Ti含有化合物が付着している。なお、粒子表面の一部分にTi含有化合物が付着しているとは、粒子表面に、Ti含有化合物以外に被覆対象物の表面が露出する部分を有する



状態をいう。

[0029] 本発明のリチウム二次電池用正極活物質では、線源としてCuK $\alpha$ 線を用いて、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物、すなわち、本発明のリチウム二次電池用正極活物質をX線回折分析したときに、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>に起因する $2\theta = 36.8^\circ$ 付近に、検出下限値以上の強度の回折ピークが観察される。そして、本発明のリチウム二次電池用正極活物質では、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子中の酸化コバルト (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) の含有量は、線源としてCuK $\alpha$ 線を用いて、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子、すなわち、本発明のリチウム二次電池用正極活物質をX線回折分析したときに、LiCoO<sub>2</sub>に起因する $2\theta = 37.4^\circ$ 付近 ( $37.4 \pm 0.2^\circ$ ) の回折ピークの強度 (B) に対するCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>に起因する $2\theta = 36.8^\circ$ 付近 ( $36.8 \pm 0.2^\circ$ ) の回折ピークの強度 (A) の比 ( $(A/B) \times 100$ ) が、好ましくは0.60%より大きく5.00%以下、特に好ましくは0.80~2.50%となる含有量であることが、高電圧下で充放電を繰り返してもサイクルの劣化が少なく、エネルギー維持率が高くなる効果が高くなる点で好ましい。なお、本発明において、回折ピークの強度比は、回折ピークの高さ比で求められる値である。

[0030] 本発明のリチウム二次電池用正極活物質中 (すなわち、本発明のリチウム二次電池用正極活物質全体中)、Coに対するLiの原子換算のモル比 (Li/Co) は、好ましくは0.90~1.20、特に好ましくは0.95~1.15である。リチウムコバルト系複合酸化物中のCoに対するLiの原子換算のモル比 (Li/Co) が上記範囲にあることにより、リチウム二次電池用正極活物質のエネルギー密度が高くなる。

[0031] 本発明のリチウム二次電池用正極活物質中 (すなわち、本発明のリチウム二次電池用正極活物質全体中)、Coに対するMgの原子換算のモル% ( $(Mg/Co) \times 100$ ) は、好ましくは0.01~5.00モル%、特に好ましくは0.05~2.00モル%である。リチウム二次電池用正極活物質中のCoに対するMgの原子換算のモル% ( $(Mg/Co) \times 100$ ) が上

記範囲にあることにより、リチウム二次電池用正極活物質のサイクル特性が高くなる。

[0032] 本発明のリチウム二次電池用正極活物質中（すなわち、本発明のリチウム二次電池用正極活物質全体中）、Coに対するTiの原子換算のモル％（ $(Ti/Co) \times 100$ ）は、好ましくは0.01～5.00モル％、特に好ましくは0.10～2.00モル％である。リチウム二次電池用正極活物質中のCoに対するTiの原子換算のモル％（ $(Ti/Co) \times 100$ ）が上記範囲にあることにより、高い充放電容量とサイクル特性、安全性等の電池特性を両立させることができる。

[0033]  $Co_3O_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子の粒子表面に付着しているTi含有化合物は、例えば、Tiの酸化物、TiとLiとの複合酸化物、TiとM元素との複合酸化物、Ti、M元素及びLiの複合酸化物、TiとMgとの複合酸化物等が挙げられる。

[0034]  $Co_3O_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子は、性能又は物性を向上させることを目的として、必要に応じて、以下に示すM元素のうちのいずれか1種又は2種以上を含有することができる。Mg含有リチウムコバルト系複合酸化物が、必要に応じて含有するM元素は、Al、Ti、Zr、Cu、Fe、Sr、Ca、V、Mo、Bi、Nb、Si、Zn、Ga、Ge、Sn、Ba、W、Na、K、Ni又はMnである。

[0035]  $Co_3O_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子がM元素を含有する場合、 $Co_3O_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物中、Coに対するM元素の原子換算のモル％（ $(M/Co) \times 100$ ）は、好ましくは0.01～5.00モル％、特に好ましくは0.05～2.00モル％である。 $Co_3O_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子がM元素を含有する場合において、 $Co_3O_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子中のCoに対するM元素の原子換算のモル％（ $(M/Co) \times 100$ ）が上記範囲にあることにより、充放電容量を損なうことなく電池特性を向上させることができる。なお、 $Co_3O_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合

酸化物粒子が2種以上のM元素を含有する場合は、上記モル%の算出の基礎となる原子換算のM元素のモル数は、各M元素のモル数の合計を指す。

[0036] M元素は、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子の内部に存在していてもよく、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子の表面に存在していてもよく、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子の粒子内部及び粒子表面の両方に存在していてもよい。

[0037]  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子の粒子表面にM元素が存在する場合、M元素は、酸化物、複合酸化物、硫酸塩、リン酸塩等の形態として存在していてもよい。

[0038] そして、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子は、上記 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物の粒状物である。

[0039]  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子は、Ti含有化合物を粒子表面に付着させる前のリチウムコバルト系複合酸化物である。

[0040]  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子は、例えば、リチウム化合物と、コバルト化合物と、マグネシウム化合物と、を含有する原料混合物を調製する原料混合工程、次いで、得られる原料混合物を焼成する焼成工程を行うことにより製造される。

[0041] 原料混合工程に係るリチウム化合物は、通常、リチウムコバルト系複合酸化物の製造用の原料として用いられるリチウム化合物であれば、特に制限されず、リチウムの酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩及び有機酸塩等が挙げられる。

[0042] 原料混合工程に係るコバルト化合物は、通常、リチウムコバルト系複合酸化物の製造用の原料として用いられるコバルト化合物であれば、特に制限されず、コバルトの酸化物、オキシ水酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩及び有機酸塩等が挙げられる。

[0043] 原料混合工程に係るマグネシウム化合物は、通常、Mg原子をMg含有リチウムコバルト系複合酸化物の粒子内部に存在させることができるものであ

れば、特に制限されず、マグネシウムの酸化物、水酸化物、炭酸塩、及び有機酸塩等が挙げられる。

- [0044] 原料混合工程において、リチウム化合物とコバルト化合物の混合割合は、原子換算で、Coのモル数に対するLiのモル数の比（Li/Coモル比）が、好ましくは0.900～1.000、より好ましくは0.950～1.000、特に好ましくは0.960～0.999となる混合割合である。リチウム化合物とコバルト化合物の混合割合が上記範囲にあることにより、酸化コバルト（ $\text{Co}_3\text{O}_4$ ）を粒子内部及び／又は粒子表面に含有するMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子（ $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子）が得られる。
- [0045] 原料混合工程において、マグネシウム化合物とコバルト化合物の混合割合は、原子換算で、Coに対するMgの原子換算のモル％（ $(\text{Mg}/\text{Co}) \times 100$ ）が、好ましくは0.01～5.00モル％、特に好ましくは0.05～2.00モル％となる混合割合である。マグネシウム化合物とコバルト化合物の混合割合が上記範囲にあることにより、リチウム二次電池用正極活物質のサイクル特性が高くなる。
- [0046] 原料混合工程において、原料混合物に、M元素を含有する化合物を混合させることができる。
- [0047] M元素を含有する化合物としては、M元素を含有する酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、フッ化物及び有機酸塩等が挙げられる。M元素を含有する化合物として、M元素を2種以上含有する化合物を用いてもよい。
- [0048] なお、原料のリチウム化合物、コバルト化合物、マグネシウム化合物及びM元素を含有する化合物は、製造履歴は問われないが、高純度のリチウムコバルト系複合酸化物粒子を製造するために、可及的に不純物含有量が少ないものであることが好ましい。
- [0049] 原料混合工程において、リチウム化合物と、コバルト化合物と、マグネシウム化合物と、必要に応じて用いられるM元素を含有する化合物と、を混合する方法としては、例えば、リボンミキサー、ヘンシェルミキサー、スーパ

ーミキサー、ナウターミキサー等を用いる混合方法が挙げられる。なお、実験室レベルでは混合方法としては、家庭用ミキサーで十分である。

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

[0051] 焼成工程において、原料混合物を焼成して、原料を反応させる際の焼成温度は、 $800\sim 1150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $900\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $1000^{\circ}\text{C}$ より高く $1100^{\circ}\text{C}$ 以下である。焼成温度が上記範囲にあることにより、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子の過熱分解生成物の生成を少なくすることができ、また、酸化コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )を上記範囲で残存させて含有させることができる。

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

[0053] このようにして得られる $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子を、必要に応じて複数回の焼成工程に付してもよい。

[0054] Ti含有化合物が付着される前の $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子の平均粒子径は、レーザ回折・散乱法により求められる粒度分布における体積積算50%の粒子径(D50)で、 $0.5\sim 30.0\mu\text{m}$ 、好ましくは $3.0\sim 25.0\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $7.0\sim 25.0\mu\text{m}$ である。また、Ti含有化合物が付着される前の $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子のBET比表面積は、好ましくは $0.05\sim 1.0\text{m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $0.15\sim 0.60\text{m}^2/\text{g}$ である。Ti含有化合物が付着される前の $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子の平均粒子径又はBET比表面積が上記範囲にあることにより、正極合剤の調製や塗工性が容易になり、さらには充填性の高い電極が得られる。

[0055] 本発明のリチウム二次電池用正極活物質では、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子の粒子表面の少なくとも一部に、Ti含有化

合物が付着している。

- [0056] 本発明のリチウム二次電池用正極活物質において、Ti含有化合物は、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子の表面の一部に付着していてもよいし、あるいは、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子の表面の全部を覆って付着していてもよい。本発明のリチウム二次電池用正極活物質において、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子の表面の少なくとも一部に、Ti含有化合物が付着していることにより、サイクルの劣化が少なく、エネルギー維持率が高くなる。
- [0057] 本発明のリチウム二次電池用正極活物質に係るTi含有化合物としては、チタンを含む酸化物等が挙げられる。
- [0058] 本発明のリチウム二次電池用正極活物質において、Ti含有化合物は、チタンを含む酸化物が充電状態においても安定性が高く、電池特性向上に寄与できる。
- [0059] 本発明のリチウム二次電池用正極活物質において、Ti含有化合物の付着量は、原子換算で、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物中のCoに対して、Tiとして0.01～5.00モル%、好ましくは0.10～2.00モル%であることが好ましい。Ti含有化合物の付着量が上記範囲にあることにより、高い充放電容量とサイクル特性、負荷特性、安全性等の電池特性を両立させることができる。
- [0060] 本発明のリチウム二次電池用正極活物質の平均粒子径は、レーザ回折・散乱法により求められる粒度分布における体積積算50%の粒子径(D50)で、0.5～30.0 $\mu\text{m}$ 、好ましくは3.0～25.0 $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは7.0～25.0 $\mu\text{m}$ である。また、本発明のリチウム二次電池用正極活物質のBET比表面積は、好ましくは0.05～1.0 $\text{m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは0.15～0.6 $\text{m}^2/\text{g}$ である。本発明のリチウム二次電池用正極活物質の平均粒子径又はBET比表面積が上記範囲にあることにより、正極合剤の調製や塗工性が容易になり、さらには充填性の高い電極が得られる。
- [0061] 本発明に係るリチウム二次電池用正極活物質は、如何なる製造方法で製造

されたものであってもよいが、下記の本発明に係るリチウム二次電池用正極活物質の製造方法により、製造されたものが高電圧下で充放電を繰り返してもサイクルの劣化が少なく、エネルギー密度維持率が高いリチウム二次電池とする観点から好ましい。

[0062] 本発明に係るリチウム二次電池用正極活物質の製造方法は、酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) を含有するMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子と、Ti含有化合物と、を乾式で混合処理することにより、酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) を含有するMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子及びTi含有化合物の混合処理物を得、次いで、該混合処理物を、 $400\sim 1000^\circ\text{C}$ で加熱処理することにより、リチウム二次電池用正極活物質を得ることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造方法である。

[0063] 本発明に係るリチウム二次電池用正極活物質の製造方法に係る酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) を含有するMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子は、上記の本発明に係るリチウム二次電池用正極活物質に係る $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子と同様である。

[0064] 本発明に係るリチウム二次電池用正極活物質の製造方法に係るTi含有化合物としては、チタンを含む酸化物が挙げられる。チタンを含む酸化物としては、例えば、Tiの酸化物が挙げられる。

Ti含有化合物の平均粒子径は、レーザ回折・散乱法により求められる平均粒子径で、 $30.0\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.01\sim 10.0\mu\text{m}$ であることがリチウムコバルト系複合酸化物表面に効率よくTi含有化合物を付着させることができる観点から好ましい。

なお、Ti含有化合物は、一次粒子が集合し二次粒子を形成する凝集体であってもよい。本発明のリチウム二次用正極活物質の製造方法では、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子と、Ti含有化合物と、を乾式で混合処理するため、凝集状の無機Ti含有化合物は、混合中に一次粒子まで解砕されて、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物の粒子表面にTi含有化合物を付着させることができる。

凝集状のTi含有化合物を用いる場合は、Ti含有化合物の一次粒子径は、走査型電子顕微鏡写真から求められる一次粒子の平均粒子径で、 $2.0\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.01\sim 0.5\mu\text{m}$ とすることが、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物表面に効率よくTi含有化合物を付着させることができる観点から好ましい。

[0065] 本発明のリチウム二次用正極活物質の製造方法において、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物へのTi含有化合物の混合量は、原子換算で、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物中のCoに対して、Tiとして $0.01\sim 5.00$ モル%、好ましくは $0.10\sim 2.00$ モル%となる混合量であることが、高い充放電容量とサイクル特性、負荷特性、安全性等の電池性能を両立させることができる観点から好ましい。

[0066] 本発明のリチウム二次用正極活物質の製造方法において、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子と、Ti含有化合物と、を乾式で混合処理することにより、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子及びTi含有化合物の混合処理物を得ることができる。

[0067] 混合処理で用いる装置としては、例えばハイスピードミキサー、スーパーミキサー、ターボスフェアミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウターミキサー及びリボンブレンダー、V型混合機等の装置が挙げられる。なお、これら混合操作は、例示した機械的手段に限定されるものではない。また、実験室レベルでは、家庭用ミキサー、実験用ミルでも十分である。

[0068] このようにして得られる $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子及びTi含有化合物の混合処理物は、乾式混合の際に微粒に粉碎されて生じるTi含有化合物の微粒が、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子の表面に付着したものである。

[0069] 本発明のリチウム二次用正極活物質の製造方法では、次いで、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子及びTi含有化合物の混合処理物を、 $400\sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $600\sim 1000^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $750\sim 950^\circ\text{C}$ で加熱処理する。この加熱処理を行うことにより、



被表面処理粒子の $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子の表面に、Ti含有化合物を強固に付着させることができる。

[0070] 本発明のリチウム二次用正極活物質の製造方法において、加熱処理の時間は、臨界的ではなく、通常は1時間以上、好ましくは2～10時間であれば、満足の行く性能のリチウム二次電池用正極活物質を得ることができる。加熱処理の雰囲気は、空気、酸素ガス等の酸化雰囲気であることが好ましい。

[0071] 本発明のリチウム二次電池は、正極活物質として、本発明のリチウム二次電池用正極活物質を用いるものである。本発明のリチウム二次電池は、正極、負極、セパレータ、及びリチウム塩を含有する非水電解質からなる。

[0072] 本発明のリチウム二次電池に係る正極は、例えば、正極集電体上に正極合剤を塗布乾燥等して形成されるものである。正極合剤は、正極活物質、導電剤、結着剤、及び必要により添加されるフィラー等からなる。本発明のリチウム二次電池は、正極に、本発明のリチウム二次電池用正極活物質が均一に塗布されている。このため本発明のリチウム二次電池は、電池性能が高く、特に高電圧下で充放電を繰り返しても（充放電）容量の劣化が少なく、エネルギー密度維持率が高い。

[0073] 本発明のリチウム二次電池に係る正極合剤に含有される正極活物質の含有量は、70～100質量%、好ましくは90～98質量%が望ましい。

[0074] 本発明のリチウム二次電池に係る正極集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に制限されるものでないが、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀を表面処理させたもの等が挙げられる。これらの材料の表面を酸化して用いてもよく、表面処理により集電体表面に凹凸を付けて用いてもよい。また、集電体の形態としては、例えば、フォイル、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発砲体、繊維群、不織布の成形体などが挙げられる。集電体の厚さは特に制限されないが、1～500 $\mu\text{m}$ とすることが好ましい。

[0075] 本発明のリチウム二次電池に係る導電剤としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導材料であれば特に限定はない。例えば、天然黒鉛及び人工黒鉛等の黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維や金属繊維等の導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉等の金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウイスキー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物、或いはポリフェニレン誘導体等の導電性材料が挙げられ、天然黒鉛としては、例えば、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛及び土状黒鉛等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。導電剤の配合比率は、正極合剤中、1～50質量%、好ましくは2～30質量%である。

[0076] 本発明のリチウム二次電池に係る結着剤としては、例えば、デンブン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体また

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

[0077] 本発明のリチウム二次電池に係るフィラーは、正極合剤において正極の体積膨張等を抑制するものであり、必要により添加される。フィラーとしては、構成された電池において化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができるが、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素等の繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、正極合剤中、0～30質量%が好ましい。

[0078] 本発明のリチウム二次電池に係る負極は、負極集電体上に負極材料を塗布乾燥等して形成される。本発明のリチウム二次電池に係る負極集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に制限されるものでないが、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀を表面処理させたもの及びアルミニウム-カドミウム合金等が挙げられる。また、これらの材料の表面を酸化して用いてもよく、表面処理により集電体表面に凹凸を付けて用いてもよい。また、集電体の形態としては、例えば、ファイ  
ル、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発砲体、繊維群、不織布の成形体などが挙げられる。集電体の厚さは特に制限されないが、1～500 μmとすることが好ましい。

[0079] 本発明のリチウム二次電池に係る負極材料としては、特に制限されるもの

ではないが、例えば、炭素質材料、金属複合酸化物、リチウム金属、リチウム合金、ケイ素系合金、錫系合金、金属酸化物、導電性高分子、カルコゲン化合物、Li-Co-Ni系材料、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、ニオブ酸リチウム、酸化ケイ素 ( $SiO_x$ :  $0.5 \leq x \leq 1.6$ ) 等が挙げられる。炭素質材料としては、例えば、難黒鉛化炭素材料、黒鉛系炭素材料等が挙げられる。金属複合酸化物としては、例えば、 $Sn_p(M^1)_{1-p}(M^2)_qO_r$  (式中、 $M^1$ はMn、Fe、Pb及びGeから選ばれる1種以上の元素を示し、 $M^2$ はAl、B、P、Si、周期律表第1族、第2族、第3族及びハロゲン元素から選ばれる1種以上の元素を示し、 $0 < p \leq 1$ 、 $1 \leq q \leq 3$ 、 $1 \leq r \leq 8$ を示す。)、 $Li_tFe_2O_3$  ( $0 \leq t \leq 1$ )、 $Li_tWO_2$  ( $0 \leq t \leq 1$ ) 等の化合物が挙げられる。金属酸化物としては、 $GeO$ 、 $GeO_2$ 、 $SnO$ 、 $SnO_2$ 、 $PbO$ 、 $PbO_2$ 、 $Pb_2O_3$ 、 $Pb_3O_4$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $Sb_2O_4$ 、 $Sb_2O_5$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $Bi_2O_4$ 、 $Bi_2O_5$ 等が挙げられる。導電性高分子としては、ポリアセチレン、ポリロープフェニレン等が挙げられる。

[0080] 本発明のリチウム二次電池に係るセパレータとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持った絶縁性の薄膜が用いられる。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維あるいはポリエチレンなどからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレータの孔径としては、一般的に電池用として有用な範囲であればよく、例えば、 $0.01 \sim 10 \mu m$ である。セパレータの厚みとしては、一般的な電池用の範囲であればよく、例えば $5 \sim 300 \mu m$ である。なお、後述する電解質としてポリマーなどの固体電解質が用いられる場合には、固体電解質がセパレータを兼ねるようなものであってもよい。

[0081] 本発明のリチウム二次電池に係るリチウム塩を含有する非水電解質は、非水電解質とリチウム塩とからなるものである。本発明のリチウム二次電池に係る非水電解質としては、非水電解液、有機固体電解質、無機固体電解質が用いられる。非水電解液としては、例えば、N-メチル-2-ピロリジノン

、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロキシフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルム

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

[0082] 本発明のリチウム二次電池に係る有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキサイド誘導体又はこれを含むポリマー、ポリプロピレンオキサイド誘導体又はこれを含むポリマー、リン酸エステルポリマー、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン等のイオン性解離基を含むポリマー、イオン性解離基を含むポリマーと上記非水電解液の混合物等が挙げられる。

[0083] 本発明のリチウム二次電池に係る無機固体電解質としては、Liの窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩、硫化物等を用いることができ、例えば、 $Li_3N$ 、 $LiI$ 、 $Li_5NI_2$ 、 $Li_3N-LiI-LiOH$ 、 $LiSiO_4$ 、 $LiSiO_4-LiI-LiOH$ 、 $Li_2SiS_3$ 、 $Li_4SiO_4$ 、 $Li_4SiO_4-LiI-LiOH$ 、 $P_2S_5$ 、 $Li_2S$ 又は $Li_2S-P_2S_5$ 、 $Li_2S-SiS_2$ 、 $Li_2S-GeS_2$ 、 $Li_2S-Ga_2S_3$ 、 $Li_2S-B_2S_3$ 、 $Li_2S-P_2S_5-X$ 、 $Li_2S-SiS_2-X$ 、 $Li_2S-GeS_2-X$ 、 $Li_2S-Ga_2S_3-X$ 、 $Li_2S-B_2S_3-X$ 、(式中、Xは $LiI$ 、 $B_2S_3$ 、又は $Al_2S_3$ から選ばれる少なくとも1種以上)等が挙げられる。

[0084] 更に、無機固体電解質が非晶質（ガラス）の場合は、リン酸リチウム（ $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ）、酸化リチウム（ $\text{Li}_2\text{O}$ ）、硫酸リチウム（ $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ）、酸化リン（ $\text{P}_2\text{O}_5$ ）、硼酸リチウム（ $\text{Li}_3\text{BO}_3$ ）等の酸素を含む化合物、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $-\text{u N}_{2\text{u}/3}$ （ $\text{u}$ は $0 < \text{u} < 4$ ）、 $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-\text{u}}\text{N}_{2\text{u}/3}$ （ $\text{u}$ は $0 < \text{u} < 4$ ）、 $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-\text{u}}\text{N}_{2\text{u}/3}$ （ $\text{u}$ は $0 < \text{u} < 4$ ）、 $\text{Li}_3\text{BO}_{3-\text{u}}\text{N}_{2\text{u}/3}$ （ $\text{u}$ は $0 < \text{u} < 3$ ）等の窒素を含む化合物を無機固体電解質に含有させることができる。この酸素を含む化合物又は窒素を含む化合物の添加により、形成される非晶質骨格の隙間を広げ、リチウムイオンが移動する妨げを軽減し、更にイオン伝導性を向上させることができる。

[0085] 本発明のリチウム二次電池に係るリチウム塩としては、上記非水電解質に溶解するものが用いられ、例えば、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、四フェニルホウ酸リチウム、イミド類等の1種または2種以上を混合した塩が挙げられる。

[0086] また、非水電解質には、放電、充電特性、難燃性を改良する目的で、以下に示す化合物を添加することができる。例えば、ピリジン、トリエチルホスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 $n$ -グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、 $N$ -置換オキサゾリジノンと $N$ 、 $N$ -置換イミダゾリジン、エチレングリコールジアルキルエーテル、アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、三塩化アルミニウム、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホンアミド、トリアルキルホスフィン、モルフォリン、カルボニル基を持つアリアル化合物、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルフォリン、二環性の三級アミン、オイル、ホスホニウム塩及び三級スルホニウム塩、ホスファゼン、炭酸エステル等が

挙げられる。また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性を持たせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。

[0087] 本発明のリチウム二次電池は、特に高電圧下で充放電を繰り返してもサイクルの劣化が少なく、エネルギー密度維持率が高いリチウム二次電池であり、電池の形状はボタン、シート、シリンダー、角、コイン型等いずれの形状であってもよい。

[0088] 本発明のリチウム二次電池の用途は、特に限定されないが、例えば、ノートパソコン、ラップトップパソコン、ポケットワープロ、携帯電話、コードレス子機、ポータブルCDプレーヤー、ラジオ、液晶テレビ、バックアップ電源、電気シェーバー、メモリーカード、ビデオムービー等の電子機器、自動車、電動車両、ドローン、ゲーム機器、電動工具等の民生用電子機器が挙げられる。

## 実施例

[0089] 以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0090] <リチウムコバルト系複合酸化物粒子 (LCO) 試料の調製>

<LCO試料1>

炭酸リチウム (平均粒子径  $5.7 \mu\text{m}$ )、四酸化三コバルト (平均粒子径  $2.5 \mu\text{m}$ ) 及び酸化マグネシウム (平均粒子径  $3.6 \mu\text{m}$ ) を秤量し、実験用ミルで十分混合処理し、Li/Coのモル比が0.997、Coに対するMgのモル%が1.00モル%の原料混合物を得た。

次いで、得られた原料混合物を、アルミナ製の鉢で $1070^\circ\text{C}$ で5時間大気中で焼成した。焼成終了後、該焼成品を粉碎、分級して、表1の $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子を得た。

なお、Mgの含有量は、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物中のCoに対して、1.00mol%であった。

得られた $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物を線源とし

てCuK $\alpha$ 線を用いてX線回折分析した結果、LiCoO<sub>2</sub>に起因する2 $\theta$  = 37.4°付近の回折ピークの強度(B)に対するCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>に起因する2 $\theta$  = 36.8°付近の回折ピークの強度(A)の比((A/B) × 100)は0.90%であった。なお、回折ピークの強度は回折ピークの高さの比として求めた。また、MgOに起因する回折ピークは、検出下限値未満であり、実質的に検出されなかった。

[0091] <LCO試料2>

炭酸リチウム(平均粒子径5.7 $\mu$ m)及び四酸化三コバルト(平均粒子径2.5 $\mu$ m)とを秤量し、実験用ミキサーで十分混合処理し、Li/Coのモル比が0.997の原料混合物を得た。

次いで、得られた原料混合物を、アルミナ製の鉢で1070°Cで5時間大気中で焼成した。焼成終了後、該焼成品を粉砕、分級して、表1のCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子を得た。

得られたCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物を線源としてCuK $\alpha$ 線を用いてX線回折分析した結果、LiCoO<sub>2</sub>に起因する2 $\theta$  = 37.4°付近の回折ピークの強度(B)に対するCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>に起因する2 $\theta$  = 36.8°付近の回折ピークの強度(A)の比((A/B) × 100)は1.90%であった。なお、回折ピークの強度は回折ピークの高さの比として求めた。

[0092] <LCO試料3>

炭酸リチウム(平均粒子径5.7 $\mu$ m)、四酸化三コバルト(平均粒子径2.5 $\mu$ m)及び酸化マグネシウム(平均粒子径3.6 $\mu$ m)を秤量し、家庭用ミキサーで十分混合処理し、Li/Coのモル比が1.02、Coに対するMgのモル%が0.01mol%の原料混合物を得た。

次いで、得られた原料混合物を、アルミナ製の鉢で1070°Cで5時間大気中で焼成した。焼成終了後、該焼成品を粉砕、分級して、表1のCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子を得た。

なお、Mgの含有量は、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及びMg含有リチウムコバルト系複合酸



化物中のCoに対して、1.00mol%であった。

得られた $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及びMg含有リチウムコバルト系複合酸化物を線源としてCuK $\alpha$ 線を用いてX線回折分析した結果、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ に起因する $2\theta = 36.8^\circ$ 付近の回折ピークは、検出下限値未満であり、実質的に検出されなかった。また、MgOに起因する回折ピークは、検出下限値未満であり、実質的に検出されなかった。

[0093] ・回折ピークの強度比 ( $(A/B) \times 100$ ) の測定

X線回折分析装置 (リガク社製、SmartLab Studio II) を用いて、測定試料のX線回折分析を行い、解析ソフト (リガク基本データ処理ソフト) を用いて解析し、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ に起因する $2\theta = 36.8^\circ$ 付近の回折ピークの強度 (A) と、 $\text{LiCoO}_2$ に起因する $2\theta = 37.4^\circ$ 付近の回折ピークの強度 (B) を得た。次いで、得られた各回折ピークの強度から、 $\text{LiCoO}_2$ に起因する $2\theta = 37.4^\circ$ 付近の回折ピークの強度 (B) に対する $\text{Co}_3\text{O}_4$ に起因する $2\theta = 36.8^\circ$ 付近の回折ピークの強度 (A) の比 ( $(A/B) \times 100$ ) を算出した。

なお、X線回折装置での測定条件は、下記のとおりである。

X線源：CuK $\alpha$ 線

管電圧：45kV

電流：200mA

スキャンスピード： $1^\circ / \text{min}$

ステップ： $0.02^\circ$

測定方法：連続測定

[0094] [表1]

LCO試料	Li/Co 仕込み量	Mg含有量 (mol%)	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	BET比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	回折ピークの 強度比 (A/B)
試料1	0.997	1.00	10.0	0.42	0.90%
試料2	0.997	—	10.0	0.38	1.90%
試料3	1.02	1.00	10.5	0.26	検出下限値 未満

## [0095] (実施例1)

ＬＣＯ試料１を３０ｇ採取し、そこに酸化チタン（ $TiO_2$ ）０．２４５ｇを添加し、実験用ミルにて十分に混合処理し、更に得られた混合処理物を８００℃で５時間焼成して、加熱処理を行い、ＬＣＯ試料中のＣｏに対しＴｉ原子換算で１．００ｍｏｌ％の酸化チタンが付着した正極活物質試料を得た。

また、得られた正極活物質試料をＳＥＭ－ＥＤＸ分析により、粒子表面のＴｉ原子のマッピングを行い、ＬＣＯ試料１の粒子表面の一部にＴｉが存在することが確認された。

なお、酸化チタンは、一次粒子が集合した二次粒子からなる凝集体を用いた。レーザー回折・散乱法により求められる平均粒子径が０．４μｍであり、ＳＥＭ写真により求めた一次粒子の平均粒子径は０．０５μｍであった。なお、一次粒子の平均粒子径は、走査型電子顕微鏡から任意に粒子１００個を抽出し求めた。

## [0096] (実施例2)

ＬＣＯ試料１を３０ｇ採取し、そこに酸化チタン（ $TiO_2$ ）０．０６１ｇを添加し、実験用ミルにて十分に混合処理し、更に得られた混合処理物を８００℃で５時間焼成して、加熱処理を行い、ＬＣＯ試料中のＣｏに対しＴｉ原子換算で０．２５ｍｏｌ％の酸化チタンが付着した正極活物質試料を得た。

また、得られた正極活物質試料をＳＥＭ－ＥＤＸ分析により、粒子表面のＴｉ原子のマッピングを行い、ＬＣＯ試料１の粒子表面の一部にＴｉが存在することが確認された。

## [0097] (比較例1)

ＬＣＯ試料１を、そのまま８００℃で５時間焼成して、加熱処理を行い、正極活物質試料を得た。

## [0098] (比較例2)

ＬＣＯ試料２を、そのまま８００℃で５時間焼成して、加熱処理を行い、

正極活物質試料を得た。

[0099] (比較例 3)

ＬＣＯ試料 2 を 30 g 採取し、そこに酸化チタン ( $TiO_2$ ) 0.245 g を添加し、実験用ミルにて十分に混合処理し、更に得られた混合処理物を 800°C で 5 時間焼成して、加熱処理を行い、ＬＣＯ試料中の Co に対し Ti 原子換算で 1.00 mol % の酸化チタンが付着した正極活物質試料を得た。

また、得られた正極活物質試料を SEM-EDX 分析により、粒子表面の Ti 原子のマッピングを行い、ＬＣＯ試料 2 の粒子表面の一部に Ti が存在することが確認された。

[0100] (比較例 4)

ＬＣＯ試料 3 を、そのまま 800°C で 5 時間焼成して、加熱処理を行い、正極活物質試料を得た。

[0101] (比較例 5)

ＬＣＯ試料 3 を 30 g 採取し、そこに酸化チタン ( $TiO_2$ ) 0.245 g を添加し、実験用ミルにて十分に混合処理し、更に得られた混合処理物を 800°C で 5 時間焼成して、加熱処理を行い、ＬＣＯ試料中の Co に対し Ti 原子換算で 1.00 mol % の酸化チタンが付着した正極活物質試料を得た。

また、得られた正極活物質試料を SEM-EDX 分析により、粒子表面の Ti 原子のマッピングを行い、ＬＣＯ試料 3 の粒子表面の一部に Ti が存在することが確認された。

[0102]

[表2]

	LCO試料	Ti付着量 (mol%)	加熱処理温度 (°C)
実施例1	試料1	1.00	800
実施例2	試料1	0.25	800
比較例1	試料1	—	800
比較例2	試料2	—	800
比較例3	試料2	1.00	800
比較例4	試料3	—	800
比較例5	試料3	1.00	800

\*Ti付着量は、LCO試料中のCoに対する原子換算のTiの量をmol%で示した。

[0103] 次に、以下のようにして、電池性能試験を行った。

[0104] <リチウム二次電池の作製>

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

この正極板を用いて、セパレータ、負極、正極、集電板、取り付け金具、外部端子、電解液等の各部材を使用してコイン型リチウム二次電池を製作した。このうち、負極は金属リチウム箔を用い、電解液にはエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートの1:1混練液1リットルにLiPF<sub>6</sub>1モルを溶解したものを使用した。

次に、得られたリチウム二次電池の性能評価を行った。その結果を、表4に示す。

[0105] <電池の性能評価>

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

[0106] (1) 4.6Vサイクル特性評価の試験条件

実施例及び比較例で得られた正極活物質試料を用いたリチウム二次電池に

ついて、下記の試験を行った。

まず、0.5Cにて4.6Vまで2時間かけて充電を行い、更に4.6Vで3時間電圧を保持させる定電流・定電圧充電（CCCV充電）を行った。その後、0.2Cにて2.7Vまで定電流放電（CC放電）させる充放電を行い、これらの操作を1サイクルとして1サイクル毎に放電容量を測定した。このサイクルを20サイクル繰り返した。

また、実施例及び比較例で得られた正極活物質試料を用いたリチウム二次電池の充放電特性図を図1～7にそれぞれ示す。

[0107] (2) 初回容量（活物質重量当たり）、初回充放電効率

サイクル特性評価における1サイクル目の充電及び放電容量を、初回充電容量及び初回放電容量とし、下記式により算出される効率を初回充放電効率とした。

$$\text{初回充放電効率 (\%)} = (\text{1サイクル目の充電容量} / \text{1サイクル目の放電容量}) \times 100$$

[0108] (3) 容量維持率

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

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

[0109] (4) エネルギー密度維持率

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

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

[0110]

[表3]

	初回充電 容量 (mAh/g)	初回放電 容量 (mAh/g)	初回充放電 効率 (%)	容量維持率 (%)	初期-密度 維持率 (%)
実施例 1	227	223	98.3	98.4	99.3
実施例 2	227	223	98.3	98.5	99.0
比較例 1	230	224	97.3	94.2	94.4
比較例 2	235	231	98.2	74.1	62.6
比較例 3	232	226	97.1	77.9	67.6
比較例 4	230	224	97.5	69.3	56.6
比較例 5	237	231	97.3	79.3	69.4

## 請求の範囲

- [請求項1] 粒子表面の少なくとも一部に、Ti含有化合物が付着しているMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子からなり、該Mg含有リチウムコバルト系複合酸化物は、酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) を含有することを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項2] 前記酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) を含有するMg含有リチウムコバルト系複合酸化物中の酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) の含有量が、線源としてCuK $\alpha$ 線を用いて、酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) を含有するMg含有リチウムコバルト系複合酸化物をX線回折分析したときに、 $\text{LiCoO}_2$ に起因する $2\theta = 37.4^\circ$  付近の回折ピークの強度 (B) に対する $\text{Co}_3\text{O}_4$ に起因する $2\theta = 36.8^\circ$  付近の回折ピークの強度 (A) の比 ( $(A/B) \times 100$ ) が、0.60%より大きく5.0%以下であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項3] 前記酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) を含有するMg含有リチウムコバルト系複合酸化物中のMg含有量が、原子換算で、酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) を含有するMg含有リチウムコバルト系複合酸化物中のCoに対して、Mgとして0.01~5.00モル%であることを特徴とする請求項1又は2記載のリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項4] 前記Ti含有化合物が、チタンを含む酸化物であることを特徴とする請求項1~3いずれか1項記載のリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項5] 前記Ti含有化合物の付着量が、原子換算で、酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) を含有するMg含有リチウムコバルト系複合酸化物中のCoに対して、Tiとして0.01~5.00モル%であることを特徴とする請求項1~4いずれか1項記載のリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項6] 前記Mgリチウムコバルト系複合酸化物粒子が、Li、Co、Mg及びO以外に、1種又は2種以上のM元素 (Mは、Al、Ti、Zr

、Cu、Fe、Sr、Ca、V、Mo、Bi、Nb、Si、Zn、Ga、Ge、Sn、Ba、W、Na、K、Ni又はMnである。)を含有することを特徴とする請求項1～5いずれか1項記載のリチウム二次電池用正極活物質。

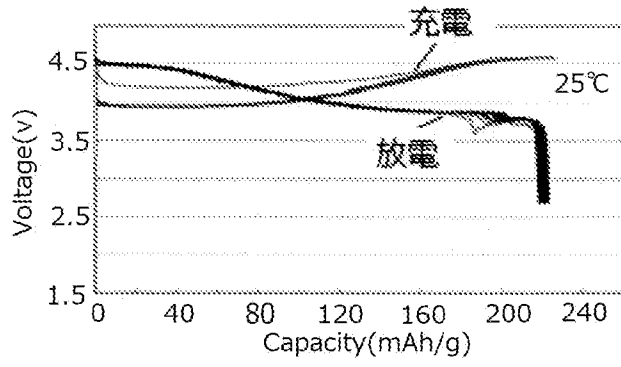
[請求項7] 酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) を含有するMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子と、Ti含有化合物と、を乾式で混合処理することにより、酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) を含有するMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子及びTi含有化合物の混合処理物を得、次いで、該混合処理物を、 $400\sim 1000^\circ\text{C}$ で加熱処理することにより得られるものであることを特徴とする請求項1～6いずれか1項記載のリチウム二次電池用正極活物質。

[請求項8] 酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) を含有するMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子と、Ti含有化合物と、を乾式で混合処理することにより、酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) を含有するMg含有リチウムコバルト系複合酸化物粒子及びTi含有化合物の混合処理物を得、次いで、該混合処理物を、 $400\sim 1000^\circ\text{C}$ で加熱処理することにより、リチウム二次電池用正極活物質を得ることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

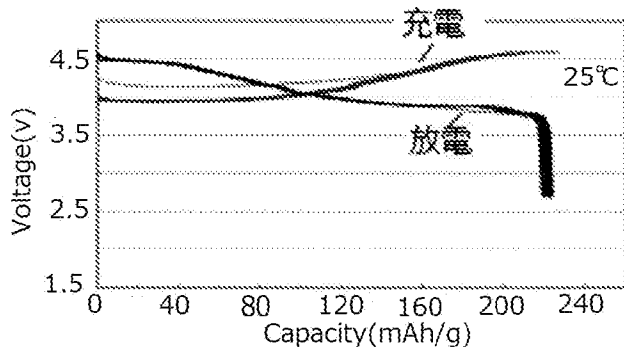
[請求項9] 請求項1～7いずれか1項記載のリチウム二次電池用正極活物質を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。



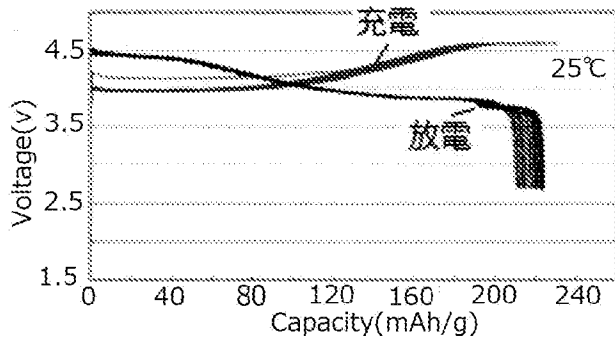
[図1]



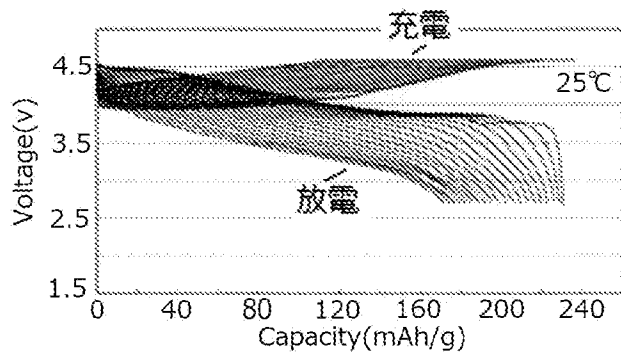
[図2]



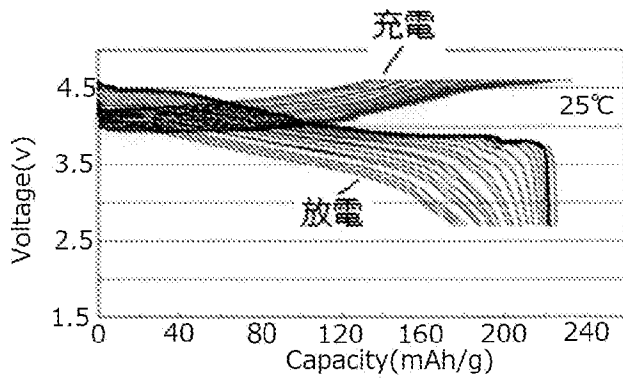
[図3]



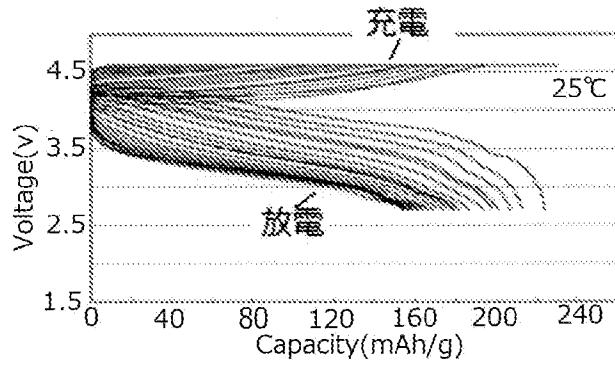
[図4]



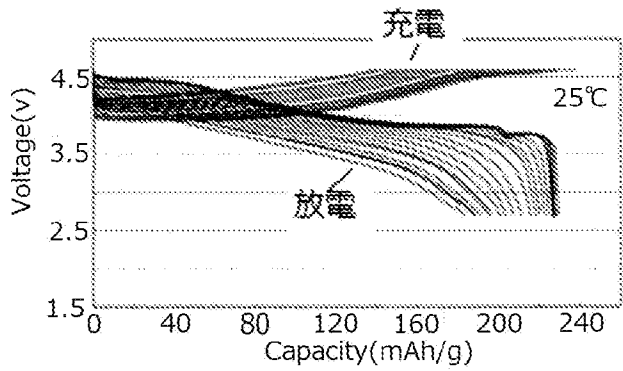
[図5]



[図6]



[図7]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2021/019534

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 C01G51/00 (2006.01) i; H01M 4/36 (2006.01) i; H01M 4/505 (2010.01) i; H01M 4/525 (2010.01) i  
 FI: H01M4/525; H01M4/36 C; H01M4/36 A; H01M4/505; C01G51/00 A

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)  
 C01G51/00; H01M4/36; H01M4/505; H01M4/525

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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	US 2020/0136172 A1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 30 April 2020 (2020-04-30) paragraphs [0082]-[0099]	1-7, 9
X	JP 2015-201432 A (TODA KOGYO CORP.) 12 November 2015 (2015-11-12) claims, paragraphs [0108], [0119]-[0124], table 2	1, 3-9
X	KR 10-2017-0133949 A (COSMO AM&T CO., LTD.) 06 December 2017 (2017-12-06) paragraphs [0090]-[0091], [0098]-[0101], [0120], fig. 8-9	1, 3-7, 9
A	WO 2019/076023 A1 (HUNAN SHANSHAN ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 25 April 2019 (2019-04-25) claims	1-9

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

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"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 16 July 2021 (16.07.2021)	Date of mailing of the international search report 03 August 2021 (03.08.2021)
----------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------

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/JP2021/019534

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2012/0040247 A1 (COLORADO STATE UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION) 16 February 2012 (2012-02-16) fig.5	1-9
A	CN 105449197 A (CITIC GUOAN MENGGULI POWER SOURCE TECHNOLOGY CO., LTD.) 30 March 2016 (2016-03-30) paragraphs [0148]-[0171]	1-9

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/JP2021/019534

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 2020/0136172 A1	30 Apr. 2020	WO 2019/013521 A2 KR 10-2019-0007767 A CN 110892564 A	
JP 2015-201432 A	12 Nov. 2015	(Family: none)	
KR 10-2017-0133949 A	06 Dec. 2017	(Family: none)	
WO 2019/076023 A1	25 Apr. 2019	CN 109698325 A CN 109696520 A KR 10-2020-0060425 A JP 2020-537624 A	
US 2012/0040247 A1	16 Feb. 2012	(Family: none)	
CN 105449197 A	30 Mar. 2016	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01G 51/00(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i FI: H01M4/525; H01M4/36 C; H01M4/36 A; H01M4/505; C01G51/00 A		
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）） C01G51/00; H01M4/36; H01M4/505; H01M4/525 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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	US 2020/0136172 A1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 30.04.2020 (2020-04-30) 段落[0082]-[0099]	1-7,9
X	JP 2015-201432 A (戸田工業株式会社) 12.11.2015 (2015-11-12) 特許請求の範囲,段落[0108],[0119]-[0124],表2	1,3-9
X	KR 10-2017-0133949 A (COSMO AM&T CO., LTD.) 06.12.2017 (2017-12-06) 段落[0090]-[0091],[0098]-[0101],[0120],図8-9	1,3-7,9
A	WO 2019/076023 A1 (HUNAN SHANSHAN ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 25.04.2019 (2019-04-25) 請求の範囲	1-9
A	US 2012/0040247 A1 (COLORADO STATE UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION) 16.02.2012 (2012-02-16) 図5	1-9
A	CN 105449197 A (CITIC GUOAN MENGGULI POWER SOURCE TECHNOLOGY CO., LTD.) 30.03.2016 (2016-03-30) 段落[0148]-[0171]	1-9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、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 16.07.2021		国際調査報告の発送日 03.08.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 原 和秀 4X 4039 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
 PCT/JP2021/019534

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 2020/0136172 A1	30.04.2020	WO 2019/013521 A2 KR 10-2019-0007767 A CN 110892564 A	
JP 2015-201432 A	12.11.2015	(ファミリーなし)	
KR 10-2017-0133949 A	06.12.2017	(ファミリーなし)	
WO 2019/076023 A1	25.04.2019	CN 109698325 A CN 109696520 A KR 10-2020-0060425 A JP 2020-537624 A	
US 2012/0040247 A1	16.02.2012	(ファミリーなし)	
CN 105449197 A	30.03.2016	(ファミリーなし)	