

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成27年9月10日(2015.9.10)

【公表番号】特表2014-528891(P2014-528891A)

【公表日】平成26年10月30日(2014.10.30)

【年通号数】公開・登録公報2014-060

【出願番号】特願2014-526041(P2014-526041)

【国際特許分類】

C 01 G 53/00 (2006.01)

H 01 M 4/525 (2010.01)

H 01 M 4/36 (2006.01)

H 01 M 4/505 (2010.01)

【F I】

C 01 G 53/00 A

H 01 M 4/525

H 01 M 4/36 E

H 01 M 4/505

H 01 M 4/36 C

【手続補正書】

【提出日】平成27年7月24日(2015.7.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

粒子であって、

第1の組成を含む複数の結晶子であって、該第1の組成が

層状 - NaFeO₂型構造を有し、かつ、

前記第1の組成1モルにつき0.1~1.3モルの量のリチウム、

前記第1の組成1モルにつき0.1~0.79モルの量のニッケル、

前記第1の組成1モルにつき0~0.5モルの量のコバルト、および、

前記第1の組成1モルにつき1.7~2.3モルの量の酸素を含む、複数の結晶子と

、
前記複数の結晶子の隣接する結晶子間の粒界であって、層状 - NaFeO₂型構造、立方構造、またはこれらの組合せを有する第2の組成を含む、粒界とを含み、

前記粒界中のコバルトの濃度が、前記結晶子中のコバルトの濃度よりも大きい粒子。

【請求項2】

請求項1に記載の粒子において、前記粒界が、断面視でほぼ直線である粒子。

【請求項3】

請求項1または2に記載の粒子において、前記粒界の表面の向きが、前記粒子の最も近い外表面の接線の方向とは異なる粒子。

【請求項4】

請求項1~3のいずれか一項に記載の粒子において、前記粒子が、第1の粒界および第2の粒界を含み、前記第1の粒界および前記第2の粒界が、それぞれ、前記複数の結晶子のうちの同一の結晶子上に直接存在し、前記第1の粒界および第2の粒界が、前記第1の組成の結晶構造によって決定される角度で交差している粒子。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の粒子において、

5 0 ~ 1 0 0 0 ナノメートルの平均粒界長さを有し、

1 ~ 2 0 0 ナノメートルの平均粒界厚さを有し、

前記粒界が 5 0 ~ 1 0 0 0 ナノメートルの長さを有し、前記長さの方向が隣接する結晶子の表面に対して平行であり、

前記粒界が 1 ~ 2 0 0 ナノメートルの厚さを有し、前記厚さの方向が前記結晶子表面に対して垂直である粒子。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の粒子において、

前記第 2 の組成が、

前記第 2 の組成 1 モルにつき 0 . 1 ~ 1 . 3 モルの量のリチウム、

前記第 2 の組成 1 モルにつき 0 . 1 ~ 0 . 9 5 モルの量のニッケル、

前記第 2 の組成 1 モルにつき 0 . 0 2 ~ 0 . 9 9 モルの量のコバルト、および、

前記第 2 の組成 1 モルにつき 1 . 7 ~ 2 . 3 モルの量の酸素を含む粒子。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の粒子において、

前記第 1 の組成が、追加の金属をさらに含み、前記第 1 の組成の該追加の金属は、前記第 1 の組成 1 モルにつき 0 . 0 1 ~ 0 . 9 モルの量で存在し、

前記第 2 の組成が、追加の金属をさらに含み、前記第 2 の組成の該追加の金属は、前記第 2 の組成 1 モルにつき 0 . 0 1 ~ 0 . 9 モルの量で存在し、

前記第 1 および第 2 の組成の前記追加の金属が、それぞれ独立に、Mg、Sr、Ca、Cu、Zn、Mn、Al、V、Ba、Zr、Ti、Cr、Fe、Mo、B、またはこれらの組合せを含む粒子。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の粒子において、

前記第 1 の組成が Mn を含み、該 Mn は、前記第 1 の組成中に前記第 1 の組成 1 モルにつき 0 . 0 1 ~ 0 . 6 モルの量で存在し、

前記第 2 の組成が Mn を含み、該 Mn は、前記第 2 の組成中に前記第 2 の組成 1 モルにつき 0 . 0 1 ~ 0 . 6 モルの量で存在する粒子。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の粒子において、

前記第 1 および第 2 の組成が、それぞれ独立に、式 1 の組成：



ここで、Q¹ は、Mg、Sr、Ca、Cu、Zn、またはこれらの組合せであり、Q² は、Mn、Al、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Ti、Zr、Cr、Mo、Fe、V、Si、Ga、もしくはB、またはこれらの組合せであり、M¹ は、Ni およびCo であり、0 . 1 a 1 . 2 、0 < y 0 . 2 、かつ 0 z 0 . 6 である組成を含むか、または

前記第 1 および第 2 の組成が、それぞれ独立に、式 2 の組成



ここで、M² は、Al、V、Ti、B、Zr、Mn、またはこれらの組合せであり、0 . 1 a 1 . 3 、0 . 0 1 x 0 . 5 、0 < y 0 . 2 、かつ 1 . 7 b 2 . 3 である組成を含むか、または

前記第 1 および第 2 の組成が、それぞれ独立に、式 3 の組成：



ここで、M³ は、Al、V、Ti、B、Zr、またはこれらの組合せであり、0 . 1 a 1 . 3 、0 . 0 1 x 0 . 5 、0 < y 0 . 1 、0 . 1 z 0 . 6 、かつ 1 . 7 b 2 . 3 である組成を含むか、または

前記第 1 および第 2 の組成が、それぞれ独立に、式 4 の組成：



ここで、 $0.1 \leq a \leq 1.3$ かつ、 $0 < x < 0.2$ または $0.2 < x < 0.5$ である組成を含む粒子。

【請求項 10】

請求項9に記載の粒子において、

前記第1の組成が、 $0 < x < 0.2$ である式4の組成を含み、かつ、前記第2の組成が、 $0.2 < x < 0.5$ である式4の組成を含む粒子。

【請求項 11】

請求項1～10のいずれか一項に記載の粒子において、

各々、前記粒子の全原子組成に基づいて、前記結晶子中のコバルトの濃度が0.25～1.7原子百分率であり、かつ

前記粒界中のコバルトの濃度が0.5～3.2原子百分率である粒子。

【請求項 12】

請求項1～11のいずれか一項に記載の粒子において、層を前記粒子の表面上にさらに含み、前記層が、Zr、Al、Ti、Al、B、またはSiまたはこれらの組合せの酸化物、リン酸塩、ピロリン酸塩、フルオロリン酸塩、炭酸塩、フッ化物、オキシフッ化物、またはこれらの組合せである粒子。

【請求項 13】

粒子であって、

第1の組成を含む複数の結晶子であって、該第1の組成が

層状- NaFeO_2 型構造を有し、かつ、

前記第1の組成1モルにつき0.1～1.3モルの量のリチウム、

前記第1の組成1モルにつき0.91～0.99モルの量のニッケル、

前記第1の組成1モルにつき0.0～0.5モルの量のコバルト、および、

前記第1の組成1モルにつき1.7～2.3モルの量の酸素を含む第1の組成を含む、複数の結晶子と、

前記複数の結晶子の隣接する結晶子間の粒界であって、層状- NaFeO_2 型構造、立方構造、またはこれらの組合せを有する第2の組成を含む、粒界とを含み、

前記粒界中のコバルトの濃度が、前記結晶子中のコバルトの濃度よりも大きい粒子。

【請求項 14】

請求項1から13のいずれかに記載の粒子を含む電極を備えるリチウムイオン電池。

【請求項 15】

粒子を製造する方法であって、

リチウム化合物、コバルト化合物、およびニッケル化合物を混ぜ合わせて混合物を形成することと、

前記混合物を30～200で熱処理して乾燥した混合物を形成することと、

前記乾燥混合物を200～500で0.1～5時間熱処理することと、その後

600～900で0.1～10時間熱処理して前記粒子を製造することとを含み、

前記粒子が、層状- NaFeO_2 型構造を有し、かつLi、Ni、Co、およびOを含む第1の組成を含む複数の結晶子であって、

前記Liが、前記第1の組成1モルにつき0.1～1.3モルの量で存在し、

ニッケルが、前記第1の組成1モルにつき0.1～0.79モルまたは0.91～0.99モルの量で存在し、

コバルトが、前記第1の組成1モルにつき0.0～0.5モルの量で存在し、かつ

酸素が、前記第1の組成1モルにつき1.7～2.3モルの量で存在する、複数の結晶子と；

前記複数の結晶子の隣接する結晶子間の粒界であって、層状- NaFeO_2 型構造、立方構造、またはこれらの組合せを有する第2の組成を含む粒界とを含み、

前記粒界中のコバルトの濃度が、前記結晶子中のコバルトの濃度よりも大きい、粒子を製造する方法。

【手続補正2】**【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0080****【補正方法】変更****【補正の内容】****【0080】**

本開示は典型的な実施形態を説明するものであるが、当業者は、開示される実施形態の範囲から逸脱することなく、様々な変更を行うことができ、等価物をその要素に置き換えることができることを理解するであろう。さらに、特定の状況または材料を本開示の教示に適合させるために、その範囲から逸脱することなく、多くの修正を行うことができる。従って本開示は、本開示を実行するために考えられる最良の形態として開示される特定の実施形態に限定されるものではない。また、本明細書において開示される実施形態は、記述的な意味のみで、制限を目的とするものでないと考えられるべきであることも理解される。各々の実施形態の特徴または局面の記述は、他の実施形態のその他の同様の特徴または局面に利用可能とみなされる。

なお、本発明は、実施の態様として以下の内容を含む。

[態様 1]

粒子であって、

第1の組成を含む複数の結晶子であって、該第1の組成が

層状 - N a F e O₂型構造を有し、かつ、

前記第1の組成1モルにつき約0.1～約1.3モルの量のリチウム、

前記第1の組成1モルにつき約0.1～約0.79モルの量のニッケル、

前記第1の組成1モルにつき0～約0.5モルの量のコバルト、および、

前記第1の組成1モルにつき約1.7～約2.3モルの量の酸素を含む、複数の結晶子と、

前記複数の結晶子の隣接する結晶子間の粒界であって、層状 - N a F e O₂型構造、立方構造、またはこれらの組合せを有する第2の組成を含む、粒界とを含み、

前記粒界中のコバルトの濃度が、前記結晶子中のコバルトの濃度よりも大きい粒子。

[態様 2]

態様1に記載の粒子において、前記粒界が、断面視でほぼ直線である粒子。

[態様 3]

態様1または2に記載の粒子において、前記粒界の表面の向きが、前記粒子の最も近い外表面の接線の方向とは異なる粒子。

[態様 4]

態様1～3のいずれか一項に記載の粒子において、前記粒子が、第1の粒界および第2の粒界を含み、前記第1の粒界および前記第2の粒界が、それぞれ、前記複数の結晶子のうちの同一の結晶子上に直接存在し、前記第1の粒界および第2の粒界が、前記第1の組成の結晶構造によって決定される角度で交差している粒子。

[態様 5]

態様1～4のいずれか一項に記載の粒子において、

約50～約1000ナノメートルの平均粒界長さを有し、

約1～約200ナノメートルの平均粒界厚さを有し、

前記粒界が約50～約1000ナノメートルの長さを有し、前記長さの方向が隣接する結晶子の表面に対して平行であり、

前記粒界が約1～約200ナノメートルの厚さを有し、前記厚さの方向が前記結晶子表面に対して垂直である粒子。

[態様 6]

態様1～5のいずれか一項に記載の粒子において、

前記第2の組成が、

前記第2の組成1モルにつき約0.1～約1.3モルの量のリチウム、

前記第2の組成1モルにつき約0.1～約0.95モルの量のニッケル、
前記第2の組成1モルにつき約0.02～約0.99モルの量のコバルト、および、
前記第2の組成1モルにつき約1.7～約2.3モルの量の酸素を含む粒子。

[態様 7]

態様1～6のいずれか一項に記載の粒子において、

前記第1の組成が、追加の金属をさらに含み、前記第1の組成の該追加の金属は、前記第1の組成1モルにつき約0.01～約0.9モルの量で存在し、

前記第2の組成が、追加の金属をさらに含み、前記第2の組成の該追加の金属は、前記第2の組成1モルにつき約0.01～約0.9モルの量で存在し、

前記第1および第2の組成の前記追加の金属が、それぞれ独立に、Mg、Sr、Ca、Cu、Zn、Mn、Al、V、Ba、Zr、Ti、Cr、Fe、Mo、B、またはこれらの組合せを含む粒子。

[態様 8]

態様1～7のいずれか一項に記載の粒子において、

前記第1の組成がMnを含み、該Mnは、前記第1の組成中に前記第1の組成1モルにつき約0.01～約0.6モルの量で存在し、

前記第2の組成がMnを含み、該Mnは、前記第2の組成中に前記第2の組成1モルにつき約0.01～約0.6モルの量で存在する粒子。。

[態様 9]

態様1～8のいずれか一項に記載の粒子において、

前記第1および第2の組成が、それぞれ独立に、式1の組成：



ここで、Q¹は、Mg、Sr、Ca、Cu、Zn、またはこれらの組合せであり、Q²は、Mn、Al、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Ti、Zr、Cr、Mo、Fe、V、Si、Ga、もしくはB、またはこれらの組合せであり、M¹は、NiおよびCoであり、0.1 ≤ a ≤ 1.2、0 < y ≤ 0.2、かつ0 ≤ z ≤ 0.6である組成を含むか、または

前記第1および第2の組成が、それぞれ独立に、式2の組成



ここで、M²は、Al、V、Ti、B、Zr、Mn、またはこれらの組合せであり、0.1 ≤ a ≤ 1.3、0.01 ≤ x ≤ 0.5、0 < y ≤ 0.2、かつ1.7 ≤ b ≤ 2.3である組成を含むか、または

前記第1および第2の組成が、それぞれ独立に、式3の組成：



ここで、M³は、Al、V、Ti、B、Zr、またはこれらの組合せであり、0.1 ≤ a ≤ 1.3、0.01 ≤ x ≤ 0.5、0 < y ≤ 0.1、0.1 ≤ z ≤ 0.6、かつ1.7 ≤ b ≤ 2.3である組成を含むか、または

前記第1および第2の組成が、それぞれ独立に、式4の組成：



ここで、0.1 ≤ a ≤ 1.3かつ、0 < x < 0.2または0.2 < x < 0.5である組成を含む粒子。

[態様 10]

態様1～9のいずれか一項に記載の粒子において、

前記第1の組成が、0 < x < 0.2である式4の組成を含み、かつ、前記第2の組成が、0.2 < x < 0.5である式4の組成を含む粒子。

[態様 11]

態様1～10のいずれか一項に記載の粒子において、

各々、前記粒子の全原子組成に基づいて、前記結晶子中のコバルトの濃度が約0.25～約1.7原子百分率であり、かつ

前記粒界中のコバルトの濃度が約0.5～約3.2原子百分率である粒子。

[様 1 2]

態様 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の粒子において、層を前記粒子の表面上にさらに含み、前記層が、Zr、Al、Ti、Al、B、またはSiまたはこれらの組合せの酸化物、リン酸塩、ピロリン酸塩、フルオロリン酸塩、炭酸塩、フッ化物、オキシフッ化物、またはこれらの組合せである粒子。

[様 1 3]

粒子であって、

第 1 の組成を含む複数の結晶子であって、該第 1 の組成が

層状 - NaFeO₂ 型構造を有し、かつ、

前記第 1 の組成 1 モルにつき約 0.1 ~ 約 1.3 モルの量のリチウム、

前記第 1 の組成 1 モルにつき約 0.91 ~ 約 0.99 モルの量のニッケル、

前記第 1 の組成 1 モルにつき 0 ~ 約 0.5 モルの量のコバルト、および、

前記第 1 の組成 1 モルにつき約 1.7 ~ 約 2.3 モルの量の酸素を含む第 1 の組成を含む、複数の結晶子と、

前記複数の結晶子の隣接する結晶子間の粒界であって、層状 - NaFeO₂ 型構造、立方構造、またはこれらの組合せを有する第 2 の組成を含む、粒界とを含み、

前記粒界中のコバルトの濃度が、前記結晶子中のコバルトの濃度よりも大きい粒子。

[様 1 4]

態様 1 から 1 3 のいずれかに記載の粒子を含む電極を備えるリチウムイオン電池。

[様 1 5]

粒子を製造する方法であって、

リチウム化合物、コバルト化合物、およびニッケル化合物を混ぜ合わせて混合物を形成することと、

前記混合物を約 30 ~ 約 200 で熱処理して乾燥した混合物を形成することと、

前記乾燥混合物を約 200 ~ 約 500 で約 0.1 ~ 約 5 時間熱処理することと、その後

600 ~ 約 900 で約 0.1 ~ 約 10 時間熱処理して前記粒子を製造することとを含み、

前記粒子が、層状 - NaFeO₂ 型構造を有し、かつ Li、Ni、Co、および O を含む第 1 の組成を含む複数の結晶子であって、

前記 Li が、前記第 1 の組成 1 モルにつき約 0.1 ~ 約 1.3 モルの量で存在し、

ニッケルが、前記第 1 の組成 1 モルにつき約 0.1 ~ 約 0.79 モルまたは約 0.91 ~ 約 0.99 モルの量で存在し、

コバルトが、前記第 1 の組成 1 モルにつき 0 ~ 約 0.5 モルの量で存在し、かつ

酸素が、前記第 1 の組成 1 モルにつき約 1.7 ~ 約 2.3 モルの量で存在する、複数の結晶子と；

前記複数の結晶子の隣接する結晶子間の粒界であって、層状 - NaFeO₂ 型構造、立方構造、またはこれらの組合せを有する第 2 の組成を含む粒界とを含み、

前記粒界中のコバルトの濃度が、前記結晶子中のコバルトの濃度よりも大きい、粒子を製造する方法。