

【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 0 1 G 53/00 (2006.01)

H 0 1 M 4/525 (2010.01)

H 0 1 M 4/36 (2006.01)

H 0 1 M 4/505 (2010.01)

【F I】

C 0 1 G 53/00 A

H 0 1 M 4/525

H 0 1 M 4/36 E

H 0 1 M 4/505

H 0 1 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 $0.1 \sim 1$ 、3 モルの量のリチウム、

前記第 1 の組成 1 モルにつき $0.1 \sim 0.79$ モルの量のニッケル、

前記第 1 の組成 1 モルにつき $0 \sim 0.5$ 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 $1.7 \sim 2.3$ 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、

50 ~ 1000 ナノメートルの平均粒界長さを有し、

1 ~ 200 ナノメートルの平均粒界厚さを有し、

前記粒界が 50 ~ 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 1 ~ 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。

【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 ~ 0.95 モルの量のニッケル、

前記第 2 の組成 1 モルにつき 0.02 ~ 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 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 0.01 ~ 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 0.01 ~ 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 0.01 ~ 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 0.01 ~ 0.6 モルの量で存在する粒子。

【請求項 9】

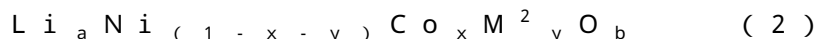
請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の粒子において、

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：



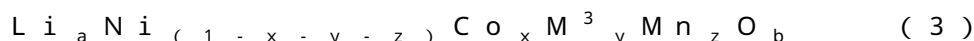
ここで、 Q^1 は、Mg、Sr、Ca、Cu、Zn、またはこれらの組合せであり、 Q^2 は、Mn、Al、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Ti、Zr、Cr、Mo、Fe、V、Si、Ga、もしくは B、またはこれらの組合せであり、 M^1 は、Ni および Co であり、 $0.1 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 、かつ $0 \leq z \leq 0.6$ である組成を含むか、または

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



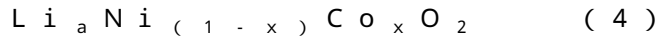
ここで、 M^2 は、Al、V、Ti、B、Zr、Mn、またはこれらの組合せであり、 $0.1 \leq a \leq 1.3$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 、かつ $1.7 \leq b \leq 2.3$ である組成を含むか、または

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、 M^3 は、Al、V、Ti、B、Zr、またはこれらの組合せであり、 $0.1 \leq a \leq 1.3$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.6$ 、かつ $1.7 \leq b \leq 2.3$ 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、 $0.1 \leq x \leq 1.3$ 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 $0.25 \sim 1.7$ 原子百分率であり、かつ

前記粒界中のコバルトの濃度が $0.5 \sim 3.2$ 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 - NaFeO₂ 型構造を有し、かつ、

前記第 1 の組成 1 モルにつき $0.1 \sim 1.3$ モルの量のリチウム、

前記第 1 の組成 1 モルにつき $0.91 \sim 0.99$ モルの量のニッケル、

前記第 1 の組成 1 モルにつき $0 \sim 0.5$ 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 $1.7 \sim 2.3$ 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。

【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 $30 \sim 200$ 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 $200 \sim 500$ で $0.1 \sim 5$ 時間熱処理することと、その後

$600 \sim 900$ で $0.1 \sim 10$ 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 $0.1 \sim 1.3$ 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 $0.1 \sim 0.79$ モルまたは $0.91 \sim 0.99$ 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 $0 \sim 0.5$ 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 $1.7 \sim 2.3$ 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。

【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 - NaFeO_2 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モルにつき約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 - 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。

〔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角とは異なる粒子。

〔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]

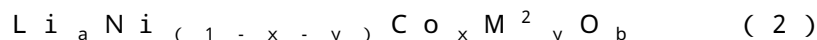
態様 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の粒子において、

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：



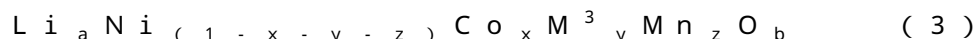
ここで、 Q^1 は、Mg、Sr、Ca、Cu、Zn、またはこれらの組合せであり、 Q^2 は、Mn、Al、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Ti、Zr、Cr、Mo、Fe、V、Si、Ga、もしくは B、またはこれらの組合せであり、 M^1 は、Ni および Co であり、 $0.1 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 、かつ $0 \leq z \leq 0.6$ である組成を含むか、または

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



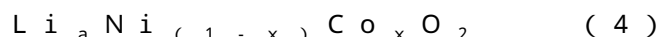
ここで、 M^2 は、Al、V、Ti、B、Zr、Mn、またはこれらの組合せであり、 $0.1 \leq a \leq 1.3$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 、かつ $1.7 \leq b \leq 2.3$ である組成を含むか、または

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、 M^3 は、Al、V、Ti、B、Zr、またはこれらの組合せであり、 $0.1 \leq a \leq 1.3$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.6$ 、かつ $1.7 \leq b \leq 2.3$ 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。

[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。

[態様 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。

[態様 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。

[態様 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。

[態様 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。