

【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 7 部門第 1 区分

【発行日】平成28年4月21日(2016.4.21)

【公表番号】特表2016-507878(P2016-507878A)

【公表日】平成28年3月10日(2016.3.10)

【年通号数】公開・登録公報2016-015

【出願番号】特願2015-555981(P2015-555981)

【国際特許分類】

H 0 1 M 4/505 (2010.01)

H 0 1 M 4/525 (2010.01)

H 0 1 M 4/36 (2006.01)

C 0 1 G 45/12 (2006.01)

【F I】

H 0 1 M 4/505

H 0 1 M 4/525

H 0 1 M 4/36 C

C 0 1 G 45/12

【手続補正書】

【提出日】平成28年1月27日(2016.1.27)

【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】

$\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$  (式中、 $0 < x \leq 0.25$ 、 $0 < y \leq 0.5$ 、および M は Al、Cr、Ga、In、および Sc からなる群より選択される 1 以上の 3 価金属である) または  $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{M}_y\text{Mn}_{(2-x)/3}\text{Ni}_{x-y}]\text{O}_2$  (式中、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y \leq 0.25$ 、 $x > y$ 、および M は Ca、Cu、Mg、および Zn から選択される 1 以上の金属である) からなる群より正極活性出発材料を選択するステップと;

選択された前記出発材料と LiF 粒子とを乾式混合するステップであって、得られる乾式混合物が 0.25 重量% ~ 2.5 重量% の LiF を含む、ステップと;

得られる乾式混合物を、LiF を活性化させるために十分な時間にわたって約 700 °C ~ 850 °C の温度で加熱することにより、正極活性材料に LiF 表面処理が施された正極活性材料の形態で最終組成物を得るステップ

とを含む、LiF 表面処理を有するリチウムマンガン酸化物化合物の製造方法。

【請求項 2】

$\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$  (式中、 $0 < x \leq 0.25$ 、 $0 < y \leq 0.5$ 、および M は Al、Cr、Ga、In、および Sc からなる群より選択される 1 以上の 3 価金属である) または  $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{M}_y\text{Mn}_{(2-x)/3}\text{Ni}_{x-y}]\text{O}_2$  (式中、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y \leq 0.25$ 、 $x > y$ 、および M は Ca、Cu、Mg、および Zn から選択される 1 以上の金属である) からなる群より出発材料を選択するステップと;

選択された前記出発材料と LiF 粒子とを乾式混合するステップであって、得られる乾式混合物が 0.25 重量% ~ 2.5 重量% の LiF を含む、ステップと;

得られる乾式混合物を、約 700 °C ~ 850 °C の温度で十分な時間にわたって加熱することにより、正極活性材料に LiF 表面処理が施された正極活性材料の形態で最終組成物を得るステップ

とを含む、LiF 表面処理を有するリチウムマンガン酸化物化合物の製造方法。

【請求項 3】

一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ （式中、 $0 < x \leq 0.25$ 、 $0 < y \leq 0.5$ 、およびMはAl、Cr、Ga、In、およびScからなる群より選択される1以上の3価金属である）または一般式 $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{M}_y\text{Mn}_{(2-x)/3}\text{Ni}_{x-y}]\text{O}_2$ （式中、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y \leq 0.25$ 、 $x > y$ 、およびMはCa、Cu、Mg、およびZnから選択される1以上の金属である）を有する正極活性材料からなる群より出発材料を選択するステップと；

選択された前記出発材料とLiF粒子とを乾式混合するステップであって、得られる乾式混合物が0.25重量%～2.5重量%のLiFを含む、ステップと；

得られる乾式混合物を、約700℃～850℃の温度で加熱することにより、LiF表面処理が施された最終組成物を得るステップと；

前記LiF表面処理が施された最終組成物を用いて正極材料を作製するステップであって、前記正極材料が、60分間にわたる指示電圧3ボルトまでの完全な放電と180分間にわたる指示電圧4.3ボルトまでの再充電とを60℃においてサイクルさせた場合に、200サイクルの後、100mAh/g超の容量を有する、ステップとを含む、正極材料の製造方法。

#### 【請求項4】

前記出発材料が、 $\text{Li}_{1.06}\text{Al}_{0.18}\text{Mn}_{1.76}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.06}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Al}_{0.12}\text{Mn}_{1.83}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.17}\text{Cu}_{0.05}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.17}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.17}\text{Ca}_{0.05}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 、および $\text{Li}_{1.17}\text{Zn}_{0.05}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ からなる群より選択される、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

#### 【請求項5】

乾式混合するステップは、約10℃～約30℃の温度で、LiFの均一な分散物を生成するのに十分な時間にわたって行う、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

#### 【請求項6】

乾式混合するステップは20～60分間継続され、乾式混合するステップは、前記選択された出発材料またはLiFの粒径を減少させない、請求項5に記載の方法。

#### 【請求項7】

前記得られる最終組成物は、約0.25重量%～2.5重量%のLiFを含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

#### 【請求項8】

一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ （式中、 $0 < x \leq 0.25$ 、 $0 < y \leq 0.5$ 、およびMはAl、Cr、Ga、In、およびScからなる群より選択される1以上の3価金属である）または一般式 $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{M}_y\text{Mn}_{(2-x)/3}\text{Ni}_{x-y}]\text{O}_2$ （式中、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y \leq 0.25$ 、 $x > y$ 、およびMはCa、Cu、Mg、およびZnから選択される1以上の金属である）を有する正極活性材料からなる群より出発材料を選択するステップと；

水中にLiF粒子を含むスラリーを作製するステップと；

スラリーを約40℃～60℃の温度に加熱するステップと；

選択された出発材料をスラリー中に混合するステップと；

スラリーがLiFと出発物質の均一な分散物になるまで、LiFと出発材料とを含むスラリーを攪拌するステップと；

スラリーを乾燥させることにより、固形分を分離するステップと；

LiFを活性化させるのに十分な時間にわたって約450℃～850℃の温度で、得られた固形物を加熱することにより、正極活性材料にLiF表面処理が施された正極活性材料の形態で最終組成物を得るステップ

とを含む、改善されたリチウムマンガン酸化物化合物を製造するための方法。

#### 【請求項9】

前記出発材料が、 $\text{Li}_{1.06}\text{Al}_{0.18}\text{Mn}_{1.76}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.06}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Al}_{0.12}\text{Mn}_{1.83}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.17}\text{Cu}_{0.05}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.17}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.17}\text{Ca}_{0.05}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 、および $\text{Li}_{1.17}\text{Zn}_{0.05}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ からなる群より選択される、請求項8に記載の方法。

#### 【請求項10】

得られる正極材料は、約0.25重量%～2.5重量%のLiFを含む、請求項8に記載の方法。

#### 【請求項11】

前記方法が、正極材料を作製するステップをさらに含み、

前記正極材料が、60分間にわたる指示電圧3ボルトまでの完全な放電と180分間にわたる指示電圧4.3ボルトまでの再充電とを60℃においてサイクルさせた場合に、200サイクルの後、100mAh/g超の容量を有する、

請求項 8 に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記方法が、前記スラリーから除去された前記固形物を乾燥させるステップをさらに含み、

前記乾燥させるステップが、約50℃～140℃の温度で実施される、

請求項 8 に記載の方法。

【請求項 1 3】

一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ （式中、 $0 < x \leq 0.25$ 、 $0 < y \leq 0.5$ 、およびMはAl、Cr、Ga、In、およびScからなる群より選択される1以上の3価金属である）または一般式 $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{M}_y\text{Mn}_{(2-x)/3}\text{Ni}_{x-y}]\text{O}_2$ （式中、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y \leq 0.25$ 、 $x > y$ 、およびMはCa、Cu、Mg、およびZnから選択される1以上の金属である）を有する正極活性材料と；

前記正極活性材料に施されるLiF表面処理剤

とを含む正極組成物であって、

前記正極組成物が、38.6°、44.84°、および65.46°にX線回折ピークを有する、正極組成物。

【請求項 1 4】

前記正極活性材料が、 $\text{Li}_{1.06}\text{Al}_{0.18}\text{Mn}_{1.76}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.06}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Al}_{0.12}\text{Mn}_{1.83}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.17}\text{Cu}_{0.05}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.17}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.17}\text{Ca}_{0.05}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 、および $\text{Li}_{1.17}\text{Zn}_{0.05}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ からなる群より選択される、請求項 1 3 に記載の正極組成物。

【請求項 1 5】

前記正極組成物が、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ を実質的に含まない、請求項 1 3 に記載の正極組成物。

【請求項 1 6】

前記正極組成物の0.25重量%～2.5重量%がLiFである、請求項 1 3 に記載の正極組成物。

【請求項 1 7】

一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ （式中、 $0 < x \leq 0.25$ 、 $0 < y \leq 0.5$ 、およびMはAl、Cr、Ga、In、およびScからなる群より選択される1以上の3価金属である）または一般式 $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{M}_y\text{Mn}_{(2-x)/3}\text{Ni}_{x-y}]\text{O}_2$ （式中、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y \leq 0.25$ 、 $x > y$ 、およびMはCa、Cu、Mg、およびZnから選択される1以上の金属である）を有する正極活性材料と；

前記正極活性材料に施されるLiF表面処理剤

とを含む、正極組成物であって、

前記正極組成物が、200サイクルの後、100mAh/g超の容量を有する、正極組成物。

【請求項 1 8】

前記正極活性材料が、 $\text{Li}_{1.06}\text{Al}_{0.18}\text{Mn}_{1.76}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.06}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Al}_{0.12}\text{Mn}_{1.83}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.17}\text{Cu}_{0.05}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.17}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.17}\text{Ca}_{0.05}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 、および $\text{Li}_{1.17}\text{Zn}_{0.05}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ からなる群より選択される、請求項 1 7 に記載の正極組成物。

【請求項 1 9】

前記正極組成物は、約0.25重量%～約2.5重量%のLiFを含む、請求項 1 7 に記載の正極組成物。

【請求項 2 0】

約0.1重量%～約15重量%のドーブ金属をさらに含む、請求項 1 7 に記載の正極組成物。