

【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 17 年 8 月 4 日 (2005.8.4)

【公開番号】特開 2003-229128 (P2003-229128A)
 【公開日】平成 15 年 8 月 15 日 (2003.8.15)
 【出願番号】特願 2002-28696 (P2002-28696)
 【国際特許分類第 7 版】

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 10/40

【F I】

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/02 C

H 0 1 M 10/40 Z

【手続補正書】

【提出日】平成 17 年 1 月 13 日 (2005.1.13)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の名称】非水二次電池用正極活物質及びその製造方法、並びに非水二次電池

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 $\text{Li}_{1+x} \text{Ni}_{(1-x-y+z)/2} \text{Mn}_{(1-x-y-z)/2} \text{M}_y \text{O}_2$ (ただし、 $0 < x < 0.05$ 、 $-0.05 < y < 0.45$ 、 $-0.24 < z < 0.24$ であり、M は Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge 及び Sn からなる群より選択された 1 種以上の元素) で表される組成を有するリチウム複合酸化物粒子を複数含み、前記リチウム複合酸化物粒子の表面にコバルト複合酸化物粒子が固着され、前記コバルト複合酸化物粒子により前記複数のリチウム複合酸化物粒子が接続一体化されてなる複合粒子からなることを特徴とする非水二次電池用正極活物質。

【請求項 2】

前記コバルト複合酸化物粒子が、コバルト酸リチウム又はコバルト酸リチウムのコバルトの一部を他の金属元素で置換した複合酸化物からなる請求項 1 に記載の非水二次電池用正極活物質。

【請求項 3】

前記一般式において、 $0.2 < y < 0.45$ である請求項 1 に記載の非水二次電池用正極活物質。

【請求項 4】

前記複合粒子が、Ni、Mn 及び M' (ただし、M' は Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge 及び Sn からなる群より選択され、少なくとも Co を含む 1 種以上の元素) を含有し、前記 Ni、Mn 及び M' の原子比が、それぞれ平均して $(1-x-y+z)/2 : (1-x-y-z)/2 : y+z$ (ただし、 $0.4 < y+z < 0.85$) であ

る請求項 1 に記載の非水二次電池用正極活物質。

【請求項 5】

前記 M' が Co である請求項 4 に記載の非水二次電池用正極活物質。

【請求項 6】

格子定数の異なる 2 つの六方晶を含む混合相で構成される複合粒子からなる非水二次電池用正極活物質であって、

前記六方晶の一方が、一般式 $Li_{1+x}Ni_{(1-x-y+z)/2}Mn_{(1-x-y-z)/2}M_yO_2$ (ただし、 $0 < x < 0.05$ 、 $-0.05 < y < 0.45$ 、 $-0.24 < z < 0.24$ であり、M は Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge 及び Sn からなる群より選択された 1 種以上の元素) で表される組成を有する相であり、

前記六方晶の他方が、コバルト酸リチウム又はコバルト酸リチウムのコバルトが 2.5 mol % 以下の範囲で他の金属元素に置換された組成を有する相であることを特徴とする非水二次電池用正極活物質。

【請求項 7】

少なくとも、Ni 及び Mn を構成元素として含む化合物と、Co を構成元素として含む化合物と、Li の化合物とを混合し、これを焼成する非水二次電池用正極活物質の製造方法であって、

前記 Ni 及び Mn を構成元素として含む化合物、前記 Co を構成元素として含む化合物及び前記 Li の化合物より選ばれた少なくとも 1 種の化合物が、M (ただし、M は Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge 及び Sn からなる群より選択された 1 種以上の元素) を含むことにより、

Ni、Mn 及び M' (ただし、M' は Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge 及び Sn からなる群より選択され、少なくとも Co を含む 1 種以上の元素) を含有し、前記 Ni、Mn 及び M' の原子比が、それぞれ平均して $(1-x-y+z)/2 : (1-x-y-z)/2 : y+z$ (ただし、 $0 < x < 0.05$ 、 $-0.05 < y < 0.45$ 、 $0.4 < y+z < 0.85$ 、 $-0.24 < z < 0.24$) で表される活物質を形成することを特徴とする非水二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 8】

少なくとも、Ni 及び Mn を構成元素として含む化合物と、Co を構成元素として含む化合物と、Li の化合物と、M (ただし、M は Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge 及び Sn からなる群より選択された 1 種以上の元素) を構成元素として含む化合物とを混合し、これを焼成することにより、

Ni、Mn 及び M' (ただし、M' は Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge 及び Sn からなる群より選択され、少なくとも Co を含む 1 種以上の元素) を含有し、前記 Ni、Mn 及び M' の原子比が、それぞれ平均して $(1-x-y+z)/2 : (1-x-y-z)/2 : y+z$ (ただし、 $0 < x < 0.05$ 、 $-0.05 < y < 0.45$ 、 $0.4 < y+z < 0.85$ 、 $-0.24 < z < 0.24$) で表される活物質を形成することを特徴とする非水二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 9】

格子定数の異なる 2 つの六方晶を含む混合相で構成される複合粒子からなる非水二次電池用正極活物質の製造方法であって、

前記六方晶の一方が、一般式 $Li_{1+x}Ni_{(1-x-y+z)/2}Mn_{(1-x-y-z)/2}M_yO_2$ (ただし、 $0 < x < 0.05$ 、 $-0.05 < y < 0.45$ 、 $-0.24 < z < 0.24$ であり、M は Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge 及び Sn からなる群より選択された 1 種以上の元素) で表される組成を有する相であり、

前記六方晶の他方が、コバルト酸リチウム又はコバルト酸リチウムのコバルトが 2.5 mol % 以下の範囲で他の金属元素に置換された組成を有する相であり、

前記六方晶を構成する元素を含み、かつ前記一般式で表される相の固溶限界を超える過剰の Co を含む組成物を焼成し、

相分離を生じさせることにより、前記混合相を形成することを特徴とする非水二次電池

用正極活物質の製造方法。

【請求項 10】

正極、負極及び非水電解質を備えてなる非水二次電池であって、
前記正極が、請求項 1～6 のいずれかに記載の非水二次電池用正極活物質を含むことを特徴とする非水二次電池。

【請求項 11】

正極、負極及び非水電解質を備えてなる非水二次電池であって、
前記正極の活物質が、格子定数の異なる 2 つの六方晶を含む混合相で構成される複合粒子を含み、

前記六方晶の一方が、一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{(1-x-y+z)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-z)/2}\text{M}_y\text{O}_2$ (ただし、 $0 < x < 0.05$ 、 $-0.05 < y < 0.45$ 、 $-0.24 < z < 0.24$ であり、M は Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge 及び Sn からなる群より選択された 1 種以上の元素) で表される組成を有する相であり、

前記六方晶の他方が、コバルト酸リチウム又はコバルト酸リチウムのコバルトが 2.5 mol % 以下の範囲で他の金属元素に置換された組成を有する相であることを特徴とする非水二次電池。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するため、本発明では、非水二次電池用の正極活物質として、Ni 及び Mn を一定比率で含有するリチウム複合酸化物粒子を複数含み、前記リチウム複合酸化物粒子の表面にコバルト複合酸化物粒子が固着され、前記コバルト複合酸化物粒子により前記複数のリチウム複合酸化物粒子が接続一体化されてなる複合粒子を合成し、これを非水二次電池に適用したことを特徴とする。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

また、本発明の非水二次電池用正極活物質は、前記リチウム複合酸化物粒子が、一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{(1-x-y+z)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-z)/2}\text{M}_y\text{O}_2$ (ただし、 $0 < x < 0.05$ 、 $-0.05 < y < 0.45$ 、 $-0.24 < z < 0.24$ であり、M は Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge 及び Sn からなる群より選択された 1 種以上の元素) で表される組成を有することが好ましい。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

また、本発明の非水二次電池用正極活物質は、前記コバルト複合酸化物粒子がコバルト酸リチウム又はコバルト酸リチウムのコバルトの一部を他の金属元素で置換した複合酸化物からなることが好ましい。コバルト酸リチウム及びコバルト酸リチウムのコバルトの一部を他の金属元素で置換した複合酸化物は電子伝導性に優れているからである。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

また、本発明の非水二次電池用正極活物質は、前記複合粒子がNi、Mn及びM'（ただし、M'はTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge及びSnからなる群より選択され、少なくともCoを含む1種以上の元素）を含有し、前記Ni、Mn及びM'の原子比が、それぞれ平均して $(1-x-y+z)/2 : (1-x-y-z)/2 : y+z$ （ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $0 \leq y < 0.45$ 、 $0.4 < y+z < 0.85$ 、 $-0.24 \leq z \leq 0.24$ ）であることが好ましい。この組成とすることにより、容易に本発明の前記複合粒子を形成できるからである。特に、前記M'をCoとすることにより、前記リチウム複合酸化物粒子の表面にコバルト複合酸化物粒子を確実に固着することができる。また、zの値が大きいほどコバルト複合酸化物粒子の割合が増加し、電子伝導性が向上して負荷特性が改善されるが、それに伴い複合粒子の安定性が低下してしまうため、Coの総量の上限を示すy+zの値は0.85未満であることが望ましい。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

また、本発明の非水二次電池用正極活物質の製造方法は、Ni及びMnを構成元素として含む化合物と、Coを構成元素として含む化合物と、Liの化合物とを混合し、これを焼成することにより、Ni、Mn及びM'（ただし、M'はTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge及びSnからなる群より選択され、少なくともCoを含む1種以上の元素）を含有し、前記Ni、Mn及びM'の原子比が、それぞれ平均して $(1-x-y+z)/2 : (1-x-y-z)/2 : y+z$ （ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $0 \leq y < 0.45$ 、 $0.4 < y+z < 0.85$ 、 $-0.24 \leq z \leq 0.24$ ）で表される活物質を形成することを特徴とする。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

また、本発明の非水二次電池用正極活物質の製造方法は、前記Ni及びMnを構成元素として含む化合物、前記Coを構成元素として含む化合物及び前記Liの化合物より選ばれた少なくとも1種の化合物が、更に前記Mを構成元素として含むことが好ましい。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

また、本発明の非水二次電池用正極活物質の製造方法は、前記Ni及びMnを構成元素として含む化合物と、前記Coを構成元素として含む化合物と、前記Liの化合物とを混合する際に、更に前記Mを構成元素として含む化合物を混合することもできる。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 2 8

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 2 8 】

また、本発明の正極活物質を構成する前記複合粒子としては、Ni、Mn及びM'（ただし、M'はTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge及びSnからなる群より選択され、少なくともCoを含む1種以上の元素）を含有し、前記Ni、Mn及びM'の原子比が、それぞれ平均して $(1 - x - y + \quad) / 2 : (1 - x - y - \quad) / 2 : y + z$ （ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $0 \leq y < 0.45$ 、 $0.4 < y + z < 0.85$ 、 $-0.24 \leq \quad \leq 0.24$ ）で表される組成を有するものを使用することができる。特に、前記M'がCoであるものが好ましい。

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 3 5

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 3 5 】

このように、本発明の複合粒子は、あらかじめNi及びMnを構成元素として含む化合物と、Coを構成元素として含む化合物と、Liの化合物とをそれぞれ別々に準備しておき、これらを混合した後に焼成することにより製造することができる。各化合物の組成、配合量は、焼成後の正極活物質が、Ni、Mn、M'（ただし、M'はTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge及びSnからなる群より選択され、少なくともCoを含む1種以上の元素）を含有し、前記Ni、Mn、M'の原子比が、それぞれ平均して $(1 - x - y + \quad) / 2 : (1 - x - y - \quad) / 2 : y + z$ （ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $0 \leq y < 0.45$ 、 $0.4 < y + z < 0.85$ 、 $-0.24 \leq \quad \leq 0.24$ ）となるように調整する。これにより、確実に本発明の構造を有する複合粒子を製造することができる。