

【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6月9日(2016.6.9)

【公開番号】特開2014-222607(P2014-222607A)

【公開日】平成26年11月27日(2014.11.27)

【年通号数】公開・登録公報2014-065

【出願番号】特願2013-101722(P2013-101722)

【国際特許分類】

H 01M	4/505	(2010.01)
H 01M	4/525	(2010.01)
H 01M	10/0525	(2010.01)
H 01M	4/131	(2010.01)
H 01M	4/587	(2010.01)
H 01M	10/0567	(2010.01)
H 01M	4/36	(2006.01)
C 01G	53/00	(2006.01)

【F I】

H 01M	4/505	
H 01M	4/525	
H 01M	10/0525	
H 01M	4/131	
H 01M	4/587	
H 01M	10/0567	
H 01M	4/36	C
C 01G	53/00	A

【手続補正書】

【提出日】平成28年4月13日(2016.4.13)

【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】

下記組成式(1)：

【数1】

$L_{i_{1.5}}[N_{i_a}M_{n_b}C_o.[L_i]_d[X]_o]O_z \quad (1)$

ここで、Xは、Ti、ZrおよびNbからなる少なくとも1種であり、 $0 \leq e \leq 0.5$ 、 $a + b + c + d + e = 1.5$ 、 $0.1 \leq d \leq 0.4$ 、 $1.1 \leq [a + b + c + e] \leq 1.4$ であり、zは、原子価を満足する酸素数で表される固溶体活物質と、

前記固溶体活物質の表面に、アルミナをコーティングしたアルミナ被覆層が存在すると共に、該固溶体活物質と該アルミナ被覆層の界面の該固溶体活物質側にA1元素が存在する領域を有し、

該アルミナの含有量が、該固溶体活物質の表面に該アルミナ被覆層を設けた正極活物質全量に対して1~5質量%の範囲であることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項2】

前記正極活物質のX線回折において層状岩塩構造ピークである(003)、(101)

及び(104)にシフトを有することを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項3】

前記正極活物質のX線回折において層状岩塩構造ピークである(003)、(101)及び(104)の各シフトが、前記固溶体活物質だけのX線回折における層状岩塩構造ピークに対して、

(003)が低角度側にシフトし、

(101)が高角度側にシフトし、

(104)が高角度側にシフトしてなることを特徴とする請求項2に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項4】

前記正極活物質のX線回折において層状岩塩構造ピークである(003)、(101)及び(104)にシフトが観測されてなり、

各ピークシフト幅が、前記固溶体活物質だけの正極活物質のX線回折における層状岩塩構造ピークに対して、

(003) : -0.08° < 0.00° であり、

(101) : 0.00° < 0.05° であり、

(104) : 0.00° < 0.05° であることを特徴とする請求項2または3に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項5】

前記A1元素が、前記固溶体活物質表面から該活物質内部に厚さ35nmまでの領域に存在してなることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項6】

前記アルミナ被覆層は、前記固溶体活物質粒子の全体を被覆してなることを特徴とする請求項1~5のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

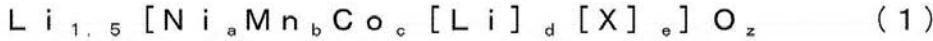
【請求項7】

前記アルミナ被覆層の平均厚さが1~60nmの範囲であることを特徴とする請求項1~6のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項8】

下記組成式(1) :

【数2】



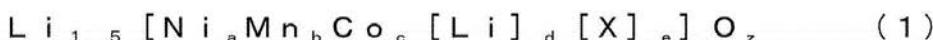
ここで、Xは、Ti、ZrおよびNbからなる少なくとも1種であり、0 ≤ e ≤ 0.5、a + b + c + d + e = 1.5、0.1 ≤ d ≤ 0.4、1.1 ≤ [a + b + c + e] ≤ 1.4であり、zは、原子価を満足する酸素数で表される固溶体活物質の表面にアルミナをコーティングする工程、を含み、

該アルミナのコーティング量が、該固溶体活物質の表面に該アルミナをコーティングしてアルミナ被覆層を設けた正極活物質全量に対して1~5質量%の範囲であることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項9】

下記組成式(1) :

【数3】



ここで、Xは、Ti、ZrおよびNbからなる少なくとも1種であり、0 ≤ e ≤ 0.5、a + b + c + d + e = 1.5、0.1 ≤ d ≤ 0.4、1.1 ≤ [a + b + c + e] ≤ 1.4であり、zは、原子価を満足する酸素数で表される固溶体活物質の表面にアルミナをコーティングする工程と、前記固溶体活物質を調製する工程をさらに含み、

該固溶体活物質を調製する工程が、融点が100 ~ 350 の遷移金属の有機酸塩を

混合する第1工程と、

第1工程で得られた混合物を100～350で融解する第2工程と、

第2工程で得られた溶融物を、前記融点以上の温度で熱分解する第3工程と、

第3工程で得られた熱分解物を焼成する第4工程と、

を含むことを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項10】

前記第1工程において、さらにTi、ZrおよびNbの少なくとも一種のケン酸塩を混合することを特徴とする請求項9に記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項11】

前記第1工程において、さらにアルカリ金属の有機酸塩を混合する請求項9または10に記載の製造方法。

【請求項12】

前記固溶体活物質の表面にアルミナをコーティングする工程が、

前記固溶体活物質と硝酸アルミニウム溶液をpH7～8で混合する第5工程と、

前記第5工程で得られた固溶体活物質前駆体を乾燥する第6工程と、

前記第6工程で得られた乾燥後の固溶体活物質前駆体を温度450±50で焼成する第7工程と、

を含むことを特徴とする請求項8～11のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項13】

請求項1～7のいずれか一項に記載の正極活物質を含む非水電解質二次電池用正極。

【請求項14】

請求項13に記載の正極と、

リチウムイオンを挿入・脱離可能な負極活物質を含有する負極と、

前記正極および前記負極の間に介在する電解質層と、を備えてなることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項15】

前記負極活物質が、非晶質炭素層で表面が被覆され、且つ、鱗片状ではない黒鉛材料からなり、該負極活物質が、BET比表面積が0.8～1.5m<sup>2</sup>/gの範囲にあり、タップ密度が0.9～1.2g/cm<sup>3</sup>の範囲にあることを特徴とする請求項14に記載の非水電解質二次電池。

【請求項16】

有機スルホン系化合物、有機ジスルホン系化合物、ビニレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネート誘導体、エステル誘導体、2価フェノール誘導体、テルフェニル誘導体、ホスフェート誘導体およびフルオロリン酸リチウム誘導体の少なくとも一種の電解液用添加剤を含む、請求項14または15に記載の非水電解質二次電池。