

【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 0 1 M 4/505 (2010.01)

H 0 1 M 4/525 (2010.01)

H 0 1 M 10/0525 (2010.01)

H 0 1 M 4/131 (2010.01)

H 0 1 M 4/587 (2010.01)

H 0 1 M 10/0567 (2010.01)

H 0 1 M 4/36 (2006.01)

C 0 1 G 53/00 (2006.01)

【 F I 】

H 0 1 M 4/505

H 0 1 M 4/525

H 0 1 M 10/0525

H 0 1 M 4/131

H 0 1 M 4/587

H 0 1 M 10/0567

H 0 1 M 4/36 C

C 0 1 G 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】



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、 $0 \leq e < 0.5$ 、 $a + b + c + d + e = 1.5$ 、 $0.1 \leq d < 0.4$ 、 $1.1 \leq [a + b + c + e] < 1.4$ 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 Al 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): $-0.08^\circ < 0.00^\circ$ であり、

(101): $0.00^\circ < 0.05^\circ$ であり、

(104): $0.00^\circ < 0.05^\circ$ 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。

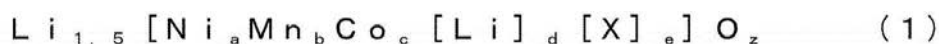
【請求項7】

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】



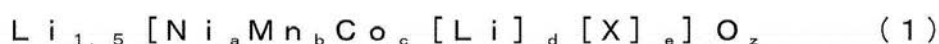
ここで、Xは、Ti、ZrおよびNbからなる少なくとも1種であり、 $0 \leq e < 0.5$ 、 $a + b + c + d + e = 1.5$ 、 $0.1 \leq d \leq 0.4$ 、 $1.1 \leq [a + b + c + e] \leq 1.4$ であり、zは、原子価を満足する酸素数で表される固溶体活物質の表面にアルミナをコーティングする工程、を含み、

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、 $0 \leq e < 0.5$ 、 $a + b + c + d + e = 1.5$ 、 $0.1 \leq d \leq 0.4$ 、 $1.1 \leq [a + b + c + e] \leq 1.4$ 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クエ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 pH 7 ～ 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 ～ 1.5 m² / g の範囲にあり、タップ密度が 0.9 ～ 1.2 g / cm³ 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。