【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】
Ｈ０１Ｍ　 4/505　 (2010.01)
Ｈ０１Ｍ　 4/525　 (2010.01)
Ｈ０１Ｍ　10/0525　(2010.01)
Ｈ０１Ｍ　 4/131　 (2010.01)
Ｈ０１Ｍ　 4/587　 (2010.01)
Ｈ０１Ｍ　10/0567　(2010.01)
Ｈ０１Ｍ　 4/36　　(2006.01)
Ｃ０１Ｇ　53/00　　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｈ０１Ｍ　 4/505
Ｈ０１Ｍ　 4/525
Ｈ０１Ｍ　10/0525
Ｈ０１Ｍ　 4/131
Ｈ０１Ｍ　 4/587
Ｈ０１Ｍ　10/0567
Ｈ０１Ｍ　 4/36　　　Ｃ
Ｃ０１Ｇ　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】

$$\mathrm{Li}_{1.5}[\mathrm{Ni}_a\mathrm{Mn}_b\mathrm{Co}_c[\mathrm{Li}]_d[\mathrm{X}]_e]\mathrm{O}_z \qquad (1)$$

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＜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°≦Δθ＜０．００°であり、

（１０１）：０．００°＜Δθ≦０．０５°であり、

（１０４）：０．００°＜Δθ≦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Ａｌ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】

$$Li_{1.5}[Ni_aMn_bCo_c[Li]_d[X]_e]O_z \qquad (1)$$

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＜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】

$$Li_{1.5}[Ni_aMn_bCo_c[Li]_d[X]_e]O_z \qquad (1)$$

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≦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^2／ｇの範囲にあり、タップ密度が０．９～１．２ｇ／ｃｍ^{3}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。