

【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 7 月 7 日 (2016.7.7)

【公開番号】特開 2015-225741 (P2015-225741A)
 【公開日】平成 27 年 12 月 14 日 (2015.12.14)
 【年通号数】公開・登録公報 2015-078
 【出願番号】特願 2014-108759 (P2014-108759)
 【国際特許分類】

H 0 1 M 4/525 (2010.01)

H 0 1 M 4/505 (2010.01)

C 0 1 G 53/00 (2006.01)

【F I】

H 0 1 M 4/525

H 0 1 M 4/505

C 0 1 G 53/00 A

【手続補正書】

【提出日】平成 28 年 5 月 24 日 (2016.5.24)

【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】

下記一般式 (1) で表される層状構造を有する六方晶系リチウムニッケルコバルトマンガ
 ン複合酸化物及びホウ素化合物からなる非水系電解質二次電池用正極活物質であって、

前記リチウムニッケルコバルトマンガ複合酸化物は、一次粒子が凝集した二次粒子で
 構成され、少なくとも該一次粒子表面の一部にリチウムを含む前記ホウ素化合物が存在し
 ており、

前記リチウムニッケルコバルトマンガ複合酸化物中のニッケル、コバルト、マンガ
 ン、モリブデンおよび M の原子数の和 (Me) と、前記正極活物質中のホウ素 (B) の原子
 数との比 (B / Me) が、0.001 ~ 0.05 であることを特徴とする非水系電解質二
 次電池用正極活物質。

$$Li_{1+s}Ni_xCo_yMn_zMo_tMwO_2 \cdots (1)$$

 ($-0.05 \leq s \leq 0.20$ 、 $x+y+z+t+w=1$ 、 $0 \leq x \leq 0.7$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq t \leq 0.0003$ 、 $0 \leq w \leq 0.05$ 、M
 は、Ca、Mg、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Hf、Ta から選択される 1 種以
 上の元素である。)

【請求項 2】

前記二次粒子の平均粒径が $3 \mu m \sim 20 \mu m$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の
 非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 3】

前記一次粒子の平均粒径が $0.2 \mu m \sim 0.5 \mu m$ であることを特徴とする請求項 1 又
 は 2 に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 4】

前記二次粒子の粒度分布の広がりを示す指標である $\{(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}\}$
 が 0.60 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の非水系電解質二
 次電池用正極活物質。

【請求項 5】

前記二次粒子が、粒内に中空部を有する中空構造となっていることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 6】

一般式： $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Mo}_t\text{M}_w(\text{OH})_2 +$ ($x + y + z + t + w = 1$ 、 $0.1 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.5$ 、 $0.0003 \leq t \leq 0.05$ 、 $0 \leq w \leq 0.05$ 、 $0 \leq 0.5$ 、M は、Ca、Mg、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Hf、Ta から選択される 1 種以上の元素) で表されるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得る晶析工程と、

前記ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子に、リチウム以外の金属元素の原子数の合計に対するリチウムの原子数の比が $0.95 \sim 1.20$ となるように、リチウム化合物を混合してリチウム混合物を得るリチウム混合工程と、

得られたリチウム混合物を、酸化性雰囲気中において、 $800 \sim 1000$ の焼成温度で $5 \sim 20$ 時間保持して焼成することにより、リチウムニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得る焼成工程と、

前記リチウムニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子にホウ素原料を混合してホウ素混合物を得るホウ素混合工程と、

前記ホウ素混合物を、酸化性雰囲気中において $300 \sim 580$ の温度で熱処理する熱処理工程と、

を備える請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 7】

前記ホウ素原料が、酸化ホウ素および / またはホウ素のオキソ酸であることを特徴とする請求項 6 に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 8】

前記ホウ素原料が、オルトホウ酸であることを特徴とする請求項 7 に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 9】

前記焼成工程で得られたリチウムニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を解砕する解砕工程をさらに備えることを特徴とする請求項 6 ~ 8 のいずれかに記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 10】

正極と、負極と、セパレータと、非水系電解質とを備え、前記正極の正極材料として、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の非水系電解質二次電池用正極活物質を用いたことを特徴とする非水系電解質二次電池。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0042】

(1 - e) 電池特性

本発明の正極活物質は、例えば、2042 コイン型非水系電解質二次電池の正極に用いた場合、 -30 という極低温環境において正極抵抗の値が $7 \text{ } / \text{cm}^2$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $6.5 \text{ } / \text{cm}^2$ 以下、さらに好ましくは $6.0 \text{ } / \text{cm}^2$ 以下となる。また、 50 という高温環境において正極抵抗の値が $0.4 \text{ } / \text{cm}^2$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.35 \text{ } / \text{cm}^2$ 以下、さらに好ましくは $0.3 \text{ } / \text{cm}^2$ 以下となる。したがって、従来の正極活物質と比較して極低温環境から高温環境まで電池の正極活物質として用いられた際に高い出力特性が得られる。特に極低温環境において高い出力特性が得られるため、電気自動車に搭載される非水系電解質二次電池

用の正極活物質として優れたものである。

また、本発明の正極活物質は、例えば、2042コイン型非水系電解質二次電池の正極に用いた場合、初期放電容量が160 mA h / g以上であることが好ましく、より好ましくは165 mA h / g以上である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0084

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0084】

【表1】

	組成	Mo量 (原子%) ^{*1}	B/M e	熱処理 温度 (°C)	平均 粒径 (μm)	(d90-d10) /平均粒径
実施例1	$\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.38}\text{Co}_{0.32}\text{Mn}_{0.30}\text{Mo}_{0.003}\text{O}_2$	0.3	0.005	500	5.9	0.44
実施例2	$\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.38}\text{Co}_{0.32}\text{Mn}_{0.30}\text{Mo}_{0.005}\text{O}_2$	0.5	0.005	500	5.7	0.45
実施例3	$\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.38}\text{Co}_{0.32}\text{Mn}_{0.30}\text{Mo}_{0.003}\text{O}_2$	0.3	0.003	400	5.9	0.44
実施例3	$\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.38}\text{Co}_{0.32}\text{Mn}_{0.30}\text{Mo}_{0.003}\text{O}_2$	0.3	0.003	500	5.9	0.44
比較例1	$\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.38}\text{Co}_{0.32}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$	0	0	500	6.2	0.46
比較例2	$\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.38}\text{Co}_{0.32}\text{Mn}_{0.30}\text{Mo}_{0.003}\text{O}_2$	0.3	0	500	5.7	0.45
比較例3	$\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.38}\text{Co}_{0.32}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$	0	0.005	500	6.2	0.46
比較例4	$\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.38}\text{Co}_{0.32}\text{Mn}_{0.30}\text{Mo}_{0.003}\text{O}_2$	0.3	0.003	600	5.9	0.44

*¹リチウム複合酸化物中のNi、Co、Mn及びMoの合計原子数(100原子%)に対する割合。