

【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19年10月25日(2007.10.25)

【公開番号】特開2004-6277(P2004-6277A)

【公開日】平成16年1月8日(2004.1.8)

【年通号数】公開・登録公報2004-001

【出願番号】特願2003-83584(P2003-83584)

【国際特許分類】

H 01M 4/58 (2006.01)

H 01M 4/02 (2006.01)

H 01M 10/40 (2006.01)

【F I】

|       |       |   |
|-------|-------|---|
| H 01M | 4/58  |   |
| H 01M | 4/02  | C |
| H 01M | 10/40 | Z |

【手続補正書】

【提出日】平成19年9月7日(2007.9.7)

【手続補正1】

【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】 ホウ素及び/又はビスマスを含むリチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子からなり、二次粒子の表面部分のリチウム、ホウ素及びビスマス以外の金属元素の合計に対するホウ素とビスマスの合計の原子比が、二次粒子全体の該原子比の8倍以上であることを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。

【請求項2】 ホウ素及び/又はビスマスを含むリチウム遷移金属複合酸化物が、リチウム遷移金属複合酸化物の化学量論比に対してリチウムを過剰に含有し、かつ、リチウムの化学量論比に対する過剰量(a)とホウ素とビスマスの合計(b)の原子比(b/a)が5以下であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項3】 ホウ素及び/又はビスマスを含むリチウム遷移金属化合物が、下記一般式(1)で表されるものであることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウム二次電池用正極材料。

$L_{1-x}M_yB_{1-y}B_wO_2$  (1)

(式中、Mは遷移金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン元素及びカルコゲン元素から選ばれる少なくとも一種の元素を表し、xは0 < x 1.2、yは0.9 y 1.1、vは0 v 0.1、wは0 w 0.1(但し、vとwの少なくとも一方は0ではない)の関係を満たす数を表す。)

【請求項4】 ホウ素及び/又はビスマスを含むリチウム遷移金属化合物が、下記一般式(2)で表されるものであることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウム二次電池用正極材料。

$L_{1-x}M^1_{y_1}M^2_{y_2}B_{1-y}B_wO_2$  (2)

(式中、M<sup>1</sup>はNi、Mn及びCoから選ばれる少なくとも1種の元素を表し、M<sup>2</sup>はNi、Mn、Co、Al、Fe、Ga、Sn、V、Cr、Cu、Zn、Mg、Ti、Ge、Nb、Ta、Zr及びCaより選ばれる少なくとも一種の元素を表し、xは0 < x 1.2、y<sub>1</sub>とy<sub>2</sub>は、0 < y<sub>1</sub>、0 y<sub>2</sub>、0.9 y<sub>1</sub> + y<sub>2</sub> 1.1、vは0 v 0.1、wは0 w 0.1(但し、vとwの少なくとも一方は0ではない)の関係を満たす

数を表す。)

【請求項 5】 ホウ素及び/又はビスマスを含むリチウム遷移金属複合酸化物が、下記一般式(3)で表されるものであることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウム二次電池用正極材料。



(式中、QはAl、Fe、Ga、Sn、V、Cr、Co、Cu、Zn、Mg、Ti、Ge、Nb、Ta、Zr及びCaから選ばれる少なくとも一種の元素を表す。xは0 < x < 1.2、及びvは0.7 / 0.9、及びw(1-x) 0.5、vは0.1、wは0.0.1(但し、vとwの少なくとも一方は0ではない)の関係を満たす数を表す。)

【請求項 6】 xが0.3 ~ 0.8であることを特徴とする請求項5に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 7】 vが0.05 ~ 0.6であることを特徴とする請求項5または6に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 8】 ホウ素及び/又はビスマスを含むリチウム遷移金属複合酸化物からなる二次粒子の比表面積が0.1m<sup>2</sup>/g以上8m<sup>2</sup>/g以下である請求項1から7のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 9】 ホウ素及び/又はビスマスを含むリチウム遷移金属複合酸化物からなる二次粒子のタップ密度が1.6g/cm<sup>3</sup>以上3.0g/cm<sup>3</sup>以下である請求項1から8のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 10】 ホウ素及び/又はビスマスを含むリチウム遷移金属複合酸化物からなる二次粒子の平均粒径が1μm以上50μm以下である請求項1から9のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 11】 請求項1から10のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料とバインダーとを含有することを特徴とするリチウム二次電池用正極。

【請求項 12】 請求項11に記載のリチウム二次電池用正極、負極及び電解質からなることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 13】 請求項1から12のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料を製造する方法であって、目的とするリチウム遷移金属複合酸化物を構成する金属元素、並びにホウ素及び/又はビスマスを含有する化合物を含む原料混合物を粒子状に成形し、この成形物を原料として用いたホウ素化合物及びビスマス化合物の融点よりも高い温度で焼成して、ホウ素及び/又はビスマスを含むリチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子を生成させることを特徴とするリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項 14】 焼成を、酸素濃度が10~80体積%である雰囲気下で行うことを特徴とする請求項13に記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項 15】 ホウ素原料が、ホウ酸、ホウ素、ハロゲン化ホウ素、炭化ホウ素、窒化ホウ素、酸化ホウ素、ハロゲン化ホウ素有機錯体、有機ホウ素化合物、アルキルホウ酸、ボラン類からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項13又は14に記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項 16】 ビスマス原料が、ビスマス金属、酸化ビスマス、ハロゲン化ビスマス、炭化ビスマス、窒化ビスマス、水酸化ビスマス、カルコゲン化ビスマス、硫酸ビスマス、硝酸ビスマス、有機ビスマス化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項13から15のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項 17】 Li<sub>1.05</sub>Ni<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub>で表わされるリチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子からなり、当該二次粒子の比表面積が0.1m<sup>2</sup>/g以上8m<sup>2</sup>/g以下であるリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 18】 Li<sub>1.05</sub>Ni<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub>で表わされるリチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子からなり、当該二次粒子の比表面積が0.1m<sup>2</sup>/g以上8m<sup>2</sup>/g以下であり、かつ、当該二次粒子の平均粒径が1μm以上50μm以

下であるリチウム二次電池用正極材料。