

【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 0 1 M 4/58 (2006.01)**

**H 0 1 M 4/02 (2006.01)**

**H 0 1 M 10/40 (2006.01)**

【F I】

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/02 C

H 0 1 M 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。



(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  $0 < x \leq 1.2$ 、y は  $0.9 \leq y \leq 1.1$ 、v は  $0 \leq v \leq 0.1$ 、w は  $0 \leq w \leq 0.1$  (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。



(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  $0 < x \leq 1.2$ 、y<sub>1</sub> と y<sub>2</sub> は、 $0 < y_1$ 、 $0 \leq y_2$ 、 $0.9 \leq y_1 + y_2 \leq 1.1$ 、v は  $0 \leq v \leq 0.1$ 、w は  $0 \leq w \leq 0.1$  (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  $0 < x \leq 1$ 、及び y は  $0 \leq y \leq 0.7$  /  $0.9$ 、及び  $0 \leq (1-x-y) \leq 0.5$ 、v は  $0 \leq v \leq 0.1$ 、w は  $0 \leq w \leq 0.1$  (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 以上 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】 y が 0.05 以上 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  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $8 \text{ m}^2/\text{g}$  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  $1.6 \text{ g}/\text{cm}^3$  以上  $3.0 \text{ g}/\text{cm}^3$  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  $1 \mu\text{m}$  以上  $50 \mu\text{m}$  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】  $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  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  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $8 \text{ m}^2/\text{g}$  以下であるリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 18】  $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  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  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $8 \text{ m}^2/\text{g}$  以下であり、かつ、当該二次粒子の平均粒径が  $1 \mu\text{m}$  以上  $50 \mu\text{m}$  以

下であるリチウム二次電池用正極材料。