

【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】令和6年7月18日(2024.7.18)

【公開番号】特開2024-40467(P2024-40467A)

【公開日】令和6年3月25日(2024.3.25)

【年通号数】公開公報(特許)2024-054

【出願番号】特願2024-21208(P2024-21208)

【国際特許分類】

H 01 M 4/525(2010.01)

10

H 01 M 4/587(2010.01)

H 01 M 10/052(2010.01)

【F I】

H 01 M 4/525

H 01 M 4/587

H 01 M 10/052

【手続補正書】

【提出日】令和6年7月5日(2024.7.5)

20

【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】

正極と、負極と、電解液と、を有するリチウムイオン二次電池であって、

前記正極は、マグネシウムと、フッ素と、コバルト酸リチウムと、を有する正極活物質を有し、

前記負極は、炭素系材料を含む負極活物質を有し、

30

前記正極活物質は、放電状態においてO₃型結晶構造を有し、

前記正極活物質は、充電状態において擬スピネル型結晶構造、及びH₁-3型結晶構造を有し、

前記充電状態における前記正極を、Cu K₁線による粉末X線回折で分析したときの前記正極のXRDパターンにおいて、前記擬スピネル型結晶構造を示す回折ピークのうち一番高い回折ピークは、前記H₁-3型結晶構造を示す回折ピークのうち一番高い回折ピークよりも高く観察される、リチウムイオン二次電池。

【請求項2】

正極と、負極と、電解液と、を有するリチウムイオン二次電池であって、

前記正極は、マグネシウムと、フッ素と、アルミニウムと、コバルト酸リチウムと、を有する正極活物質を有し、

40

前記負極は、炭素系材料を含む負極活物質を有し、

前記正極活物質の表層部は、マグネシウムと、フッ素と、を有し、

前記フッ素は前記電解液と接する領域に存在し、

前記正極活物質は、放電状態においてO₃型結晶構造を有し、

前記正極活物質に対するEDX線分析において、アルミニウム濃度のピークは、マグネシウム濃度のピークよりも深い領域にあり、

前記正極活物質は、充電状態において擬スピネル型結晶構造、及びH₁-3型結晶構造を有し、

前記充電状態における前記正極を、Cu K₁線による粉末X線回折で分析したときの前

50

記正極のXRDパターンにおいて、前記擬スピネル型結晶構造を示す回折ピークのうち一番高い回折ピークは、前記H1-3型結晶構造を示す回折ピークのうち一番高い回折ピークよりも高く観察される、リチウムイオン二次電池。

【請求項3】

正極と、負極と、電解液と、を有するリチウムイオン二次電池であって、

前記正極は、マグネシウムと、フッ素と、アルミニウムと、コバルト酸リチウムと、を有する正極活物質を有し、

前記負極は、炭素系材料を含む負極活物質を有し、

前記正極活物質の表層部は、マグネシウムと、フッ素と、を有し、

前記正極活物質は、放電状態においてO3型結晶構造を有し、

前記正極活物質に対するEDX線分析において、アルミニウム濃度のピークは、マグネシウム濃度のピークよりも深い領域にあり、且つフッ素濃度のピークは前記正極活物質の表面から0.5nmまでに存在し、

前記正極活物質は、充電状態において擬スピネル型結晶構造、及びH1-3型結晶構造を有し、

前記充電状態における前記正極を、CuK 1線による粉末X線回折で分析したときの前記正極のXRDパターンにおいて、前記擬スピネル型結晶構造を示す回折ピークのうち一番高い回折ピークは、前記H1-3型結晶構造を示す回折ピークのうち一番高い回折ピークよりも高く観察される、リチウムイオン二次電池。

【請求項4】

正極と、負極と、電解液と、を有するリチウムイオン二次電池であって、

前記正極は、マグネシウムと、フッ素と、アルミニウムと、コバルト酸リチウムと、を有する正極活物質を有し、

前記負極は、炭素系材料を含む負極活物質を有し、

前記正極活物質の表層部は、マグネシウムと、フッ素と、を有し、

前記正極活物質は、放電状態においてO3型結晶構造を有し、

前記正極活物質に対するEDX線分析において、アルミニウム濃度のピークは、マグネシウム濃度のピークよりも深い領域にあり、且つフッ素濃度のピークは前記正極活物質の表面から1nmまでに存在し、

前記正極活物質は、充電状態において擬スピネル型結晶構造、及びH1-3型結晶構造を有し、

前記充電状態における前記正極を、CuK 1線による粉末X線回折で分析したときの前記正極のXRDパターンにおいて、前記擬スピネル型結晶構造を示す回折ピークのうち一番高い回折ピークは、前記H1-3型結晶構造を示す回折ピークのうち一番高い回折ピークよりも高く観察される、リチウムイオン二次電池。

【請求項5】

正極と、負極と、電解液と、を有するリチウムイオン二次電池であって、

前記正極は、マグネシウムと、フッ素と、アルミニウムと、コバルト酸リチウムと、を有する正極活物質を有し、

前記負極は、炭素系材料を含む負極活物質を有し、

前記正極活物質の表層部は、マグネシウムと、フッ素と、を有し、

前記正極活物質は、放電状態においてO3型結晶構造を有し、

前記正極活物質に対するEDX線分析において、アルミニウム濃度のピークは、マグネシウム濃度のピークよりも深い領域にあり、

前記正極活物質の表層部の一部は岩塩型の結晶構造を有し、前記正極活物質はさらに前記岩塩型の結晶構造と結晶の配向が概略一致する層状岩塩型の結晶構造を有し、

前記正極活物質は、充電状態において擬スピネル型結晶構造、及びH1-3型結晶構造を有し、

前記充電状態における前記正極を、CuK 1線による粉末X線回折で分析したときの前記正極のXRDパターンにおいて、前記擬スピネル型結晶構造を示す回折ピークのうち一

10

20

30

40

50

一番高い回折ピークは、前記H 1 - 3型結晶構造を示す回折ピークのうち一番高い回折ピークよりも高く観察される、リチウムイオン二次電池。

【請求項 6】

請求項1乃至5のいずれか一において、

前記正極のXRDパターンにおいて、前記擬スピネル型結晶構造を示す回折ピークのうち一番高い回折ピークは、 $2\theta = 19.30 \pm 0.20^\circ$ に観察される回折ピークである、リチウムイオン二次電池。

【請求項 7】

請求項6において、

前記正極のXRDパターンにおいて、さらに、前記擬スピネル型結晶構造を示す回折ピークとして、 $2\theta = 45.55 \pm 0.10^\circ$ に観察される回折ピークを有する、リチウムイオン二次電池。10

【請求項 8】

正極と、負極と、電解液と、を有するリチウムイオン二次電池であって、

前記正極は、マグネシウムと、フッ素と、コバルト酸リチウムと、を有する正極活物質を有し、

前記負極は、炭素系材料を含む負極活物質を有し、

前記正極活物質は、放電状態においてO3型結晶構造を有し、

前記正極活物質は、充電状態において擬スピネル型結晶構造、及びH1 - 3型結晶構造を有し、20

前記充電状態における前記正極を、CuK α 線による粉末X線回折で分析したときの前記正極のXRDパターンにおいて、前記擬スピネル型結晶構造を示す回折ピークのうち $2\theta = 19.30 \pm 0.20^\circ$ に観察される回折ピークは、 $2\theta = 19.50^\circ$ から 20.00° までに観察される前記H1 - 3型結晶構造を示す回折ピークよりも高く観察される、リチウムイオン二次電池。

【請求項 9】

正極と、負極と、電解液と、を有するリチウムイオン二次電池であって、

前記正極は、マグネシウムと、フッ素と、アルミニウムと、コバルト酸リチウムと、を有する正極活物質を有し、

前記負極は、炭素系材料を含む負極活物質を有し、

前記正極活物質の表層部は、マグネシウムと、フッ素と、を有し、

前記フッ素は前記電解液と接する領域に存在し、

前記正極活物質は、放電状態においてO3型結晶構造を有し、

前記正極活物質に対するEDX線分析において、アルミニウム濃度のピークは、マグネシウム濃度のピークよりも深い領域にあり、

前記正極活物質は、充電状態において擬スピネル型結晶構造、及びH1 - 3型結晶構造を有し、

前記充電状態における前記正極を、CuK α 線による粉末X線回折で分析したときの前記正極のXRDパターンにおいて、前記擬スピネル型結晶構造を示す回折ピークのうち $2\theta = 19.30 \pm 0.20^\circ$ に観察される回折ピークは、 $2\theta = 19.50^\circ$ から 20.00° までに観察される前記H1 - 3型結晶構造を示す回折ピークよりも高く観察される、リチウムイオン二次電池。40

【請求項 10】

正極と、負極と、電解液と、を有するリチウムイオン二次電池であって、

前記正極は、マグネシウムと、フッ素と、アルミニウムと、コバルト酸リチウムと、を有する正極活物質を有し、

前記負極は、炭素系材料を含む負極活物質を有し、

前記正極活物質の表層部は、マグネシウムと、フッ素と、を有し、

前記正極活物質は、放電状態においてO3型結晶構造を有し、

前記正極活物質に対するEDX線分析において、アルミニウム濃度のピークは、マグネシ50

ウム濃度のピークよりも深い領域にあり、且つフッ素濃度のピークは前記正極活物質の表面から 0.5 nm までに存在し、

前記正極活物質は、充電状態において擬スピネル型結晶構造、及びH1-3型結晶構造を有し、

前記充電状態における前記正極を、CuK α 線による粉末X線回折で分析したときの前記正極のXRDパターンにおいて、前記擬スピネル型結晶構造を示す回折ピークのうち $2 = 19.30 \pm 0.20^\circ$ に観察される回折ピークは、 $2 = 19.50^\circ$ から 20.00° までに観察される前記H1-3型結晶構造を示す回折ピークよりも高く観察される、リチウムイオン二次電池。

【請求項11】

10

正極と、負極と、電解液と、を有するリチウムイオン二次電池であって、

前記正極は、マグネシウムと、フッ素と、アルミニウムと、コバルト酸リチウムと、を有する正極活物質を有し、

前記負極は、炭素系材料を含む負極活物質を有し、

前記正極活物質の表層部は、マグネシウムと、フッ素と、を有し、

前記正極活物質は、放電状態においてO3型結晶構造を有し、

前記正極活物質に対するEDX線分析において、アルミニウム濃度のピークは、マグネシウム濃度のピークよりも深い領域にあり、且つフッ素濃度のピークは前記正極活物質の表面から 1 nm までに存在し、

前記正極活物質は、充電状態において擬スピネル型結晶構造、及びH1-3型結晶構造を有し、

20

前記充電状態における前記正極を、CuK α 線による粉末X線回折で分析したときの前記正極のXRDパターンにおいて、前記擬スピネル型結晶構造を示す回折ピークのうち $2 = 19.30 \pm 0.20^\circ$ に観察される回折ピークは、 $2 = 19.50^\circ$ から 20.00° までに観察される前記H1-3型結晶構造を示す回折ピークよりも高く観察される、リチウムイオン二次電池。

【請求項12】

30

正極と、負極と、電解液と、を有するリチウムイオン二次電池であって、

前記正極は、マグネシウムと、フッ素と、アルミニウムと、コバルト酸リチウムと、を有する正極活物質を有し、

前記負極は、炭素系材料を含む負極活物質を有し、

前記正極活物質の表層部は、マグネシウムと、フッ素と、を有し、

前記正極活物質は、放電状態においてO3型結晶構造を有し、

前記正極活物質に対するEDX線分析において、アルミニウム濃度のピークは、マグネシウム濃度のピークよりも深い領域にあり、

前記正極活物質の表層部の一部は岩塩型の結晶構造を有し、前記正極活物質はさらに前記岩塩型の結晶構造と結晶の配向が概略一致する層状岩塩型の結晶構造を有し、

前記正極活物質は、充電状態において擬スピネル型結晶構造、及びH1-3型結晶構造を有し、

40

前記充電状態における前記正極を、CuK α 線による粉末X線回折で分析したときの前記正極のXRDパターンにおいて、前記擬スピネル型結晶構造を示す回折ピークのうち $2 = 19.30 \pm 0.20^\circ$ に観察される回折ピークは、 $2 = 19.50^\circ$ から 20.00° までに観察される前記H1-3型結晶構造を示す回折ピークよりも高く観察される、リチウムイオン二次電池。

【請求項13】

請求項8乃至12のいずれか一において、

前記正極のXRDパターンにおいて、さらに、前記擬スピネル型結晶構造を示す回折ピークとして、 $2 = 45.55 \pm 0.10^\circ$ に観察される回折ピークを有する、リチウムイオン二次電池。

【請求項14】

50

請求項 1 乃至 1_3 のいずれか一において、

前記正極の X R D パターンにおいて、リートベルト解析を行ったとき、前記擬スピネル型結晶構造が 5 0 w t % 以上である、リチウムイオン二次電池。

【請求項 1_5】

請求項 1 乃至 1_3 のいずれか一において、

前記正極の X R D パターンにおいて、リートベルト解析を行ったとき、前記擬スピネル型結晶構造が 6 0 w t % 以上である、リチウムイオン二次電池。

【請求項 1_6】

請求項 1 乃至 1_3 のいずれか一において、

前記正極の X R D パターンにおいて、リートベルト解析を行ったとき、前記擬スピネル型結晶構造が 6 6 w t % 以上である、リチウムイオン二次電池。 10

【請求項 1_7】

請求項 1 乃至 1_6 のいずれか一において、

前記充電状態は、前記正極と対極にリチウム金属を用いた電池において、前記電池を 4 . 6 V まで充電した後である、リチウムイオン二次電池。

【請求項 1_8】

請求項 1_7 において、

前記放電状態は、前記充電の前である、リチウムイオン二次電池。

【請求項 1_9】

請求項 1 乃至 1_8 のいずれか一において、

前記擬スピネル型結晶構造は、結晶構造が空間群 R - 3 m であり、ユニットセルにおいて Co の座標が (0 、 0 、 0 . 5) 、酸素の座標が (0 、 0 、 x) (ただし 0 . 2 0 x 0 . 2 5) で示される、リチウムイオン二次電池。 20

【請求項 2_0】

請求項 2 乃至 5 、 9 乃至 1_2 のいずれか一において、

前記正極活物質の表層部は、コバルトを有する、リチウムイオン二次電池。

20

30

40

50