

【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 4 年 9 月 22 日 (2022.9.22)

【公開番号】特開 2021-48071 (P2021-48071A)

【公開日】令和 3 年 3 月 25 日 (2021.3.25)

【年通号数】公開・登録公報 2021-015

【出願番号】特願 2019-170442 (P2019-170442)

【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)

10

【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】令和 4 年 9 月 13 日 (2022.9.13)

【手続補正 1】

20

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 1】

一般式 (A) :  $L i_{1+u} N i_x C o_y M n_z M t O_2$  (ただし、 $-0.05 \leq u \leq 0.50$ 、 $x + y + z + t = 1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.90$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 < t \leq 0.05$ 、M は、Mg、Al、Si、Ca、Ti、Sr、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、および W から選択される 1 種以上の添加元素) で表れる組成、および、層状岩塩型の結晶構造を有するリチウム遷移金属含有複合酸化物粒子からなり、  
該リチウム遷移金属含有複合酸化物粒子は、一次粒子が凝集した二次粒子により構成され、

30

前記二次粒子は、 $3.0 \mu m$  以上  $7.0 \mu m$  以下の粒度分布測定値から求めた 50% 累積径  $d_{50}$ 、 $1.8 m^2 / g$  以上  $5.3 m^2 / g$  以下の BET 比表面積、 $0.01 \mu m$  以上  $0.20 \mu m$  以下の窒素ガス吸着法により得られた細孔分布における細孔ピーク径、 $0.008 cc / g$  以上  $0.03 cc / g$  以下の前記細孔ピーク径の範囲における  $\log$  微分細孔容積 ( $dV / d(\log D)$ ) を有し、および、

前記一次粒子のうち、 $0.1 \mu m$  以上  $1.0 \mu m$  以下の範囲にある一次粒子径を有する複数の一次粒子のそれぞれについて、断面 STEM あるいは TEM-EDX 分析によって複数箇所について前記添加元素 M の濃度を測定し、該添加元素 M の濃度の平均濃度の標準偏差を該平均濃度で除した値である変動係数を算出した場合に、該変動係数が 1.5 以下である、

40

リチウムイオン二次電池用正極活物質。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質は、

50

一般式 (A) :  $Li_{1+u}Ni_xCo_yMn_zMtO_2$  (ただし、 $-0.05 \leq u \leq 0.5$ 、 $x + y + z + t = 1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.9$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 < t \leq 0.05$ 、Mは、Mg、Al、Si、Ca、Ti、Sb、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、およびWから選択される1種以上の添加元素)で表れる組成、および、層状岩塩型の結晶構造を有するリチウム遷移金属含有複合酸化物粒子からなり、

該リチウム遷移金属含有複合酸化物粒子は、一次粒子が凝集した二次粒子により構成され、

前記二次粒子は、 $3.0 \mu m$ 以上 $7.0 \mu m$ 以下の粒度分布測定値から求めた50%累積径 $d_{50}$ 、 $1.8 m^2/g$ 以上 $5.3 m^2/g$ 以下のBET比表面積、 $0.01 \mu m$ 以上 $0.20 \mu m$ 以下の窒素ガス吸着法により得られた細孔分布における細孔ピーク径、 $0.008 cc/g$ 以上 $0.03 cc/g$ 以下の前記細孔ピーク径の範囲における $\log$ 微分細孔容積 $[dV/d(\log D)]$ を有し、および、

前記一次粒子のうち、 $0.1 \mu m$ 以上 $1.0 \mu m$ 以下の範囲にある一次粒子径を有する複数の一次粒子のそれぞれについて、断面STEMあるいはTEM-EDX分析によって複数箇所について前記添加元素Mの濃度を測定し、該添加元素Mの濃度の標準偏差を該添加元素Mの平均濃度で除した値である該添加元素Mの濃度の変動係数を算出した場合に、該変動係数が1.5以下である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0049】

(4) BET比表面積

本発明の正極活物質において、前記二次粒子は、 $1.8 m^2/g$ 以上 $5.3 m^2/g$ 以下のBET比表面積を有する。BET比表面積は、 $2.0 m^2/g$ 以上 $5.0 m^2/g$ 以下であることが好ましく、 $2.5 m^2/g$ 以上 $4.5 m^2/g$ 以下であることがより好ましい。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0052】

前記二次粒子のBET比表面積が $1.8 m^2/g$ 未満では、この正極活物質を用いて二次電池を構成した場合に、電解質との反応面積を十分に確保することができず、出力特性を十分に向上させない可能性がある。該二次粒子のBET比表面積が $5.3 m^2/g$ を超えると、正極活物質と電解質との反応面積が多くなり過ぎ、二次電池の耐久性が低下する場合がある。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0058】

該細孔ピーク径における $\log$ 微分細孔容積 $[dV/d(\log D)]$ は、正極活物質の粒子性状(全空洞の体積)を表す指標となる。より具体的には、該細孔ピーク径における $\log$ 微分細孔容積 $[dV/d(\log D)]$ は、ガス吸着法により吸着側等温線から求めた細孔分布に基づいて、それぞれの細孔径について求めた差分細孔容積 $dV$ を、細孔径の対数扱いの差分値 $d(\log D)$ で割った値を求めた、 $\log$ 微分細孔容積分布にお

10

20

30

40

50

ける、前記細孔ピーク径での値である。正極活物質を構成する二次粒子において、 $\log$  微分細孔容積  $[dV/d(\log D)]$  が上述の範囲にあると、該粒子は、内部に適切な量の空間部が形成され、十分な BET 比表面積が得られることを意味する。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0101

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0101】

a) 焼成温度

リチウム混合物の焼成温度は、850 ~ 980 に設定される。焼成温度が 850 未満では、複合水酸化物粒子と Li が十分に反応せず、余剰の Li や未反応の複合水酸化物が残存したり、得られる正極活物質の結晶性が不十分なものとなったりする。一方、焼成温度が 980 を超えると、複合酸化物粒子内の連通孔や空間部が潰れて、最終的に得られる正極活物質（二次粒子）の BET 比表面積の低下、並びに、細孔ピーク径および該細孔ピーク径における  $\log$  微分細孔容積の低下を招く可能性がある。また、正極活物質の粒子間が激しく焼結して、異常粒成長が引き起こされ、不定形な粗大粒子の割合が増加することとなる。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0102

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0102】

焼成温度を制御することで、正極活物質（二次粒子）の BET 比表面積、細孔ピーク径および該細孔ピーク径における  $\log$  微分細孔容積、さらには粒度分布測定値から求めた 50% 累積径  $d_{50}$  を制御することが可能である。

10

20

30

40

50