

【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5月30日(2022.5.30)

【国際公開番号】WO2021/054468

【出願番号】特願2021-547000(P2021-547000)

【国際特許分類】

H 0 1 M 4/525(2010.01)

H 0 1 M 4/505(2010.01)

H 0 1 M 4/36(2006.01)

H 0 1 M 10/0562(2010.01)

H 0 1 M 10/052(2010.01)

10

【F I】

H 0 1 M 4/525

H 0 1 M 4/505

H 0 1 M 4/36 C

H 0 1 M 10/0562

H 0 1 M 10/052

【手続補正書】

20

【提出日】令和4年3月18日(2022.3.18)

【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】請求項1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項1】

一般式(A) : $Li_{1+u}Ni_xMn_yCo_zM_1tO_2$ (ただし、 $-0.05 < u < 0.50$ 、 $x + y + z + t = 1$ 、 $0.3 < x < 0.9$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < z < 0.5$ 、 $0 < t < 0.05$ 、 M_1 は、Mg、Al、Si、Ca、Ti、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)で表される組成、および、層状岩塩型構造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と、および、該リチウム遷移金属含有複合酸化物粒子の表面の少なくとも一部に存在し、Liと金属元素M2(M2は、Al、Ti、Zr、Nb、Mo、およびWから選択される1種以上の金属元素)との金属複合酸化物の微粒子および/または被膜からなる被覆層と、を備え、

30

前記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、

前記被覆層を備えた前記リチウム遷移金属含有複合酸化物粒子は、 $3.0 \mu m$ 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} 、 $2.0 m^2/g$ 以上 $5.0 m^2/g$ 以下のBET比表面積、 $1.0 g/cm^3$ 以上 $2.0 g/cm^3$ 以下のタップ密度、および、 $30 ml/100 g$ 以上 $60 ml/100 g$ 以下の吸油量を有し、

40

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M1の濃度を測定し、該添加元素M1の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以下であり、および、

前記被覆層に含まれるM2の量は、前記リチウム遷移金属含有複合酸化物粒子に含まれるNi、Mn、およびCoの原子数の合計に対して、0.1原子%以上1.5原子%以下である、

50

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】0056

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0056】

被覆層を存在させる作用効果を高める意味で、複合酸化物粒子におけるNiとCoとMnの原子数の合計に対する、被覆層におけるM2の原子数（M2の原子数 / (Niの原子数 + Coの原子数 + Mnの原子数) × 100）が、0.1原子%以上1.5原子%以下とする。0.1原子%以上1.0原子%以下であることが好ましく、0.2原子%以上0.9原子%以下であることがより好ましく、0.2原子%以上0.5原子%以下であることがさらに好ましい。

10

【手続補正3】

【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】

被覆層は、LiとM2の金属複合酸化物の微粒子および/または被膜の形態を採ることができる。LiとM2の金属複合酸化物が微粒子により構成される場合、該微粒子の粒子径は、1nm以上200nm以下の範囲にあることが好ましく、1nm以上100nm以下の範囲にあることがより好ましい。微粒子の粒子径が1nm未満では、微粒子が十分なりチウムイオン伝導性を有しない場合がある。粒子径の上限は200nm程度であるが、微粒子の粒子径が100nmを超えると、微粒子による被覆の形成が不均一になり、反応抵抗の低減効果が十分に得られない傾向となるため、微粒子の全個数の50%以上が、1nm以上100nm以下の範囲にある粒子径を有していることが好ましい。

20

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0063】

(3) 粒子径

本発明の正極活物質において、被覆層を備えた複合酸化物粒子は、3.0μm以上7.0μm以下の粒度分布測定値から求めた50%累積径d50を有する。該複合酸化物粒子の50%累積径d50は、4.0μm以上6.5μm以下であることが好ましく、4.0μm以上6.0μm以下であることがより好ましい。

30

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0076

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0076】

吸油量は、該被覆層を備えた複合酸化物粒子を構成する二次粒子内部の空間部の合計（全空洞）の体積を表す指標である。吸油量は、「JIS K 6217-4:2008（ゴム用カーボンブラック - 基本特性 - 第4部 オイル吸収量の求め方（圧縮試料を含む））」に記載の手順に従い操作することにより求められる。ただし、その操作工程が煩雑であるため、一般的には、上記のJISに準拠して上市された吸油量測定装置を用いて、吸油量は測定される。なお、測定用オイル（油）には、フタル酸ジ-n-ブチル（ジ-n-ブ

40

50

チルフタレート、DBP)が用いられ、その測定結果は、試料100g当たりの吸油量で算出されるため、単位は「ml/100g」で表される。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0094

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0094】

具体的には、本発明の正極活物質は、晶析工程中における酸化性雰囲気と非酸化性雰囲気とを切り替えて、ニッケルマンガンコバルト含有複合水酸化物などの遷移金属含有複合水酸化物を調製し、該複合水酸化物あるいは該複合水酸化物を熱処理した熱処理粒子とリチウム化合物とを混合して、得られたリチウム混合物を焼成して、リチウム遷移金属含有複合酸化物粒子を得る。その後、複合水酸化物粒子と被覆層の原料となるLiとM2の金属複合酸化物とを混合し熱処理することにより、LiとM2の金属複合酸化物で被覆された複合酸化物粒子からなる正極活物質を得ることができる。

10

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0096

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0096】

(1) 晶析工程

反応槽内に水と水酸化ナトリウム水溶液とアンモニア水を適量供給し、pH値が液温25基準で11以上13以下、アンモニウムイオン濃度が9g/L以上15g/L以下となるように調整した反応前水溶液を準備する。一方、硫酸ニッケル、硫酸マンガン、硫酸コバルト、および添加元素M1の化合物(硫酸塩、ナトリウム塩など)を、それぞれの金属元素(Ni、Co、Mn、M1)のモル比が上記式(A)を満たすように水に溶解し、1.0mol/L以上3.0mol/L以下の原料水溶液を調製することが望ましい。あるいは、硫酸ニッケル、硫酸マンガン、および硫酸コバルトを、それぞれの金属元素(Ni、Co、Mn)のモル比が上記式(A)を満たすように水に溶解し、1.0mol/L以上3.0mol/L以下の原料水溶液を調製し、添加元素M1の化合物を含んだ水溶液を別に準備して、添加元素M1の添加量が上記式(A)を満たすように、前記原料水溶液に添加することも可能である。

20

30

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0157

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0157】

同時に、硫酸ニッケル、硫酸マンガン、硫酸コバルト、および硫酸アルミニウムを、それぞれの金属元素のモル比がNi:Co:Mn:Al=5.0:2.0:3.0:0.3となるように水に溶解し、2mol/Lの原料水溶液を調製した。

40

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0158

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0158】

次に、原料水溶液を、反応前水溶液に115ml/分で供給することで、核生成用水溶液を形成し、1分間の核生成を行った。この際、25質量%の水酸化ナトリウム水溶液と2

50

5 質量%のアンモニア水を適時供給し、核生成用水溶液の pH 値およびアンモニウムイオン濃度を上述の範囲に維持した。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0163

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0163】

第4段階として、原料水溶液の供給を継続したまま、散気管を用いて反応槽内に空気を流通させ、反応雰囲気を、酸素濃度が21容量%の酸化性雰囲気に調整した(切替操作3)。
切替操作3の開始後、攪拌機を用いて攪拌させながら、40分晶析を行った。

10

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0175

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0175】

[粒子構造]

正極活物質の一部を樹脂に埋め込み、クロスセクションポリシャ(日本電子株式会社製、IB-19530CP)加工によって断面観察可能な状態とした上で、SEM(FE-SEM:日本電子株式会社製、JSM-6360LA)により観察した。図1に示すように、本発明の正極活物質は、複数の一次粒子が凝集した二次粒子より形成され、二次粒子の外周部に連通孔を10個程度有し、かつ、二次粒子の内部に空間部を15個程度有し、かつ、外周部の連通孔と内部の空間部とが繋がっていることを確認した。

20

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0176

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0176】

[変動係数]

イオンミリング装置(日本電子株式会社製、クライオイオンスライサ、IB-09060CIS)を用いて、正極活物質(二次粒子)の断面を薄片加工した。TEM(日本電子株式会社製、JEM-ARM200F)を用いて、前記二次粒子の断面において、約0.5 μ mの一次粒子(粒界を挟んだ連結する2個)を狙い、それぞれの一次粒子の粒内および粒界を含む一次粒子全体から任意に選択した計12箇所に対して、電子線照射を行い、発生した特性X線のエネルギーと発生回数を計測し、得られた計測値を、EDX(サーモフィッシャー・サイエンティフィック社製、NSS)を用いて分析して、それぞれの一次粒子全体における、Alの平均濃度(μ)、Alの濃度の標準偏差()、および、Alの濃度の変動係数(CV)を解析した。表1に、得られた一次粒子についてのTEM-EDX分析によるAlの濃度の測定結果を示す。

30

40

【手続補正 13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0188

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0188】

(実施例7)

被覆工程で処理する酸化タンゲステンを酸化ニオブに変えたこと以外は、実施例2と同様にして、正極活物質を得るとともに、その評価を行った。なお、Nbの含有量は0.4原

50

子%であった。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0189

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0189】

(比較例1)

晶析工程において、核生成工程および粒子成長工程の切替操作1までをすべて酸素濃度が21容量%の酸化性雰囲気調整して晶析し、それ以降を酸素濃度が2容量%以下の非酸化性雰囲気調整して、複合水酸化物を得たこと以外は実施例1と同様にして、正極活物質を得るとともに、その評価を行った。図2に得られた正極活物質の粒子構造を示す。複数の一次粒子が凝集した二次粒子より形成され、二次粒子外周部に連通孔を1個有し、かつ、二次粒子内部に空間部を1個有し、かつ外周部の連通孔と内部の空間部とが繋がっている中空構造からなることを確認した。

10

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0191

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0191】

(比較例3)

晶析工程において、粒子成長工程のそれぞれの段階の晶析時間を、第1段階は35分間、第2段階は40分間、第3段階は45分間、第4段階は60分間、第5段階は90分間に調整したこと以外は、実施例1と同様にして、正極活物質を得るとともに、その評価を行った。

20

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0192

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0192】

(比較例4)

晶析工程において、粒子成長工程のそれぞれの段階の晶析時間を、第1段階は35分間、第2段階は10分間、第3段階は75分間、第4段階は30分間、第5段階は120分間に調整したこと以外は、実施例1と同様にして、正極活物質を得るとともに、その評価を行った。

30

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0193

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0193】

(比較例5)

被覆処理工程を行わなかった以外は、実施例1と同様にして、正極活物質を得るとともに、その評価を行った。

40

50