

【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11月26日(2024.11.26)

【公開番号】特開2024-38149(P2024-38149A)

【公開日】令和6年3月19日(2024.3.19)

【年通号数】公開公報(特許)2024-051

【出願番号】特願2023-220488(P2023-220488)

【国際特許分類】

H 01M 4/525(2010.01)

10

H 01M 4/505(2010.01)

H 01M 10/0562(2010.01)

H 01M 10/0565(2010.01)

H 01M 10/052(2010.01)

【F I】

H 01M 4/525

H 01M 4/505

H 01M 10/0562

H 01M 10/0565

H 01M 10/052

20

【手続補正書】

【提出日】令和6年11月18日(2024.11.18)

【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】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

遷移金属含有複合水酸化物を調製する晶析工程と、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リチウム混合物を得る混合工程と、該リチウム混合物を焼成して、リチウムイオン二次電池用正極活物質を得る焼成工程とを備え、

前記晶析工程は、

反応槽内に水と水酸化ナトリウムとアンモニア水溶液を供給し、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以下となるよう調整した反応前水溶液に、少なくとも遷移金属を含有する原料水溶液を、酸素濃度が2容量%以下の非酸化性雰囲気のガスを吹き込みながら供給することで、核の生成を行う核生成工程と、

核生成終了後、pH値を液温25基準で10以上12以下であって、かつ、前記核生成工程におけるpH値よりも小さくなるように調整することで、粒子成長用水溶液を形成し、該粒子成長用水溶液に前記原料水溶液を供給し、前記核生成工程で生成した前記核を粒子成長させる粒子成長工程と、

を備え、

前記粒子成長工程は、

該粒子成長工程の開始時から、酸素濃度が2容量%以下の非酸化性雰囲気における晶析を、一定時間攪拌機を用いて攪拌しながら継続する、第1段階と、

前記原料水溶液の供給を継続したまま、マイクロナノバブル発生機を用いて、反応槽内に極微細な空気または酸素からなる酸化性雰囲気のガスの気泡を流通させ、反応雰囲気を酸

40

50

素濃度が 21 容量 % 以上の酸化性雰囲気に調整する、切替操作 1 を行い、該切替操作 1 の開始後、酸化性雰囲気を維持しつつ一定時間攪拌機を用いて攪拌させながら、晶析を行う、第 2 段階と、

前記原料水溶液の供給を継続したまま、マイクロナノバブル発生機を用いて反応槽内に極微細な非酸化性雰囲気のガスの気泡を流通させ、反応雰囲気を酸素濃度が 2 容量 % 以下の非酸化性雰囲気に調整する、切替操作 2 を行い、該切替操作 2 の開始後、非酸化性雰囲気を維持しつつ一定時間攪拌機を用いて攪拌させながら、晶析を行う、第 3 段階と、

前記原料水溶液の供給を継続したまま、マイクロナノバブル発生機を用いて反応槽内に極微細な酸化性雰囲気のガスの気泡を流通させ、反応雰囲気を酸素濃度が 21 容量 % 以上の酸化性雰囲気に調整する、切替操作 3 を行い、該切替操作 3 の開始後、酸化性雰囲気を維持しつつ一定時間攪拌機を用いて攪拌させながら、晶析を行う、第 4 段階と、

前記原料水溶液の供給を継続したまま、マイクロナノバブル発生機を用いて反応槽内に極微細な非酸化性雰囲気のガスの気泡を流通させ、反応雰囲気を酸素濃度が 2 容量 % 以下の非酸化性雰囲気に調整する、切替操作 4 を行い、該切替操作 4 の開始後、非酸化性雰囲気を維持しつつ一定時間攪拌機を用いて攪拌させながら、晶析を行う、第 5 段階と、
を少なくとも備え、および、

前記焼成工程において、前記リチウム混合物を、720 以上 980 以下の焼成温度で、少なくとも 2 時間焼成する、

ことを特徴とする、リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 2】

前記粒子成長工程におけるそれぞれの段階の時間を、第 2 段階 第 4 段階 < 第 1 段階 第 3 段階 第 5 段階となるように設定し、かつ、前記粒子成長工程全体の晶析時間を 8 時間以内とする、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 3】

前記焼成工程の前において、前記リチウム混合物を、前記焼成温度よりも低温、かつ、350 以上 800 以下の温度で仮焼する仮焼工程をさらに備える、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 4】

一般式 (A) : $L_i_{1+u}Ni_xMn_yCo_zM_tO_2$ (ただし、 $-0.05 \leq u \leq 0.5$
 $x+y+z+t = 1, 0.3 \leq x \leq 0.9, 0 \leq y \leq 0.5, 0 \leq z \leq 0.5, 0 < t \leq 0.1$ 、M 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 $5.5 m^2/g$ 以下の BET 比表面積、

水銀圧入法により得られた細孔部分における、 $0.01 \mu m$ 以上 $0.30 \mu m$ 以下の細孔ピーク径、および、

前記 $0.01 \mu m$ 以上 $0.30 \mu m$ 以下の細孔ピーク径の範囲における、 $0.2 m^1/g$ 以上 $0.6 m^1/g$ 以下の $10 g$ 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、

リチウムイオン二次電池用正極活物質が得られる、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

10

20

30

40

50

【請求項 5】

前記二次粒子は、凝集部と、該凝集部の外周部を連通する1個以上の連通孔と、該凝集部の内側に存在し、前記連通孔と連通する2個以上の空間部を有する、請求項4に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

10

20

30

40

50