

【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2年11月19日(2020.11.19)

【公開番号】特開2019-110136(P2019-110136A)

【公開日】令和1年7月4日(2019.7.4)

【年通号数】公開・登録公報2019-026

【出願番号】特願2019-41587(P2019-41587)

【国際特許分類】

H 01 M 4/525 (2010.01)

H 01 M 4/505 (2010.01)

H 01 M 4/36 (2006.01)

【F I】

H 01 M 4/525

H 01 M 4/505

H 01 M 4/36 Z

【手続補正書】

【提出日】令和2年10月6日(2020.10.6)

【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】

リチウム二次電池用正極活物質の製造に用いる複合金属水酸化物の製造方法であって、ニッケル塩溶液、コバルト塩溶液、マンガン塩溶液、錯化剤及びアルカリ金属水酸化物を反応槽に供給する工程を有し、

前記反応槽の温度が40以上80以下であり、

前記反応槽の温度を40以上に保持し、かつ前記アルカリ金属水酸化物の重量に対するニッケル、コバルト、及びマンガンの金属としての重量の比が0.9以上となる条件で各溶液を混合し、攪拌する工程を備える、複合金属水酸化物の製造方法。

【請求項2】

前記反応槽内に酸素含有ガスを導入する、請求項1に記載の複合金属水酸化物の製造方法。

【請求項3】

下記式(I)で表されるリチウム二次電池用正極活物質の製造方法であって、

請求項1または2に記載の複合金属水酸化物の製造方法により複合金属水酸化物を製造する工程と、

リチウム塩と、前記複合金属水酸化物または前記複合金属水酸化物を酸化物化して得られる複合金属酸化物とを混合し、焼成する工程を備える、リチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

L i [L i_x (N i_(1-y-z-w) C o_y M n_z M_w)_{1-x}] O₂ . . . (I)

(式(I)中、0 < x < 0.2、0 < y < 0.4、0 < z < 0.4、0 < w < 0.1、MはMg、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Al、Ga、Ti、Zr、Ge、Fe、Cu、Cr、V、W、Mo、Sc、Y、Nb、La、Ta、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、及びSnからなる群より選択される1種以上の金属を表す。)

【請求項4】

前記焼成する工程の最高保持温度が700以上1100以下であり、前記最高保持温度に達する加熱工程の昇温速度が180/h以上である、請求項3に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項5】

前記リチウム塩が炭酸リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、水酸化リチウム水和物、酸化リチウムのうち何れか一つ、または、二つ以上の混合物である、請求項3または4に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項6】

リチウム複合金属酸化物の一次粒子が複数凝集した二次粒子を含み、前記二次粒子は、内部に形成された空隙と、前記空隙と前記二次粒子の表面とを接続する貫通孔と、を有し、

以下の(i)～(iii)をすべて満たし、前記二次粒子のBET比表面積が0.8m²/g以上1.2m²/g以下であり、

組成式が下記組成式(I)で表される、リチウム二次電池用正極活物質。

(i) 前記二次粒子の断面において、前記断面の外縁で囲まれる图形の長軸長Aに対する前記图形の短軸長Bの比(B/A)が0.75以上1.0以下である。

(ii) 前記图形の面積に対する、前記断面に露出した前記空隙の合計面積の割合が2.0%以上4.0%以下である。

(iii) 前記断面に露出した前記空隙の合計面積に対する、前記断面に露出した前記空隙のうち前記二次粒子の中心部に存在する空隙の面積の割合が60%以上99%以下である。

(ただし、前記長軸長は、前記图形において前記图形の重心位置を通る前記图形の径のうち、最長の径である。)

前記中心部は、前記图形の面積をSとするとき、前記图形の重心位置を中心とし、以下の式で算出されるrを半径とする円を想定した時、当該円に囲まれる部分である。

$$r = (S / \pi)^{0.5} / 2$$

Li[Li_x(Ni_(1-y-z-w)Co_yMn_zM_w)_{1-x}]O₂ ··· (I)

(式(I)中、0 < x < 0.2、0 < y < 0.4、0 < z < 0.4、0 < w < 0.1、MはMg、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Al、Ga、Ti、Zr、Ge、Fe、Cu、Cr、V、W、Mo、Sc、Y、Nb、La、Ta、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、及びSnからなる群より選択される1種以上の金属を表す。)

【請求項7】

前記二次粒子の中心部における空隙率が15%以上50%以下である、請求項6に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項8】

前記二次粒子の表面部における空隙率が0.10%以上10%以下である、請求項6又は7に記載のリチウム二次電池用正極活物質。(ただし、前記表面部は、前記图形において、前記中心部を除いた部分である。)

【請求項9】

水銀圧入法による細孔分布測定において、細孔半径が30nm以上150nm以下に細孔ピークを有する、請求項6～8のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項10】

請求項6～9のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極活物質を有するリチウム二次電池用正極。

【請求項11】

請求項10に記載のリチウム二次電池用正極を有するリチウム二次電池。