

【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】WO2021/054466

【出願番号】特願2021-546998(P2021-546998)

【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 10/0562(2010.01)

H 0 1 M 10/0565(2010.01)

H 0 1 M 10/052(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

H 0 1 M 10/0562

H 0 1 M 10/0565

H 0 1 M 10/052

C 0 1 G 53/00

A

20

【手続補正書】

【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】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

本発明の実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質では、非水電解質あるいは固体電解質との接触面積が十分に大きいため、粒子界面でのリチウムイオンの挿入および脱離が促進され、その出力特性を改善することが可能である。したがって、本発明の実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質を適用したリチウムイオン二次電池は、高い出力特性を提供することが可能となるため、その工業的な意義は非常に大きい。

30

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0042】

外周部の連通孔と内部の空間部とが連通していない場合、粒子内部の空間部が孤立して、複合酸化物粒子(二次粒子)の内部に十分に電解質が侵入できず、十分な反応場が確保できないため、この正極活物質を用いた二次電池において、所望の電池性能が十分に発現しない場合がある。内部の2個以上の空間部は、それぞれが直接に外周部の連通孔と連通することができる。あるいは、他の空間部を介して外周部の連通孔と連通することもできる。

40

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

50

【補正の内容】

【0056】

該二次粒子の細孔ピーク径が、 $0.01\ \mu\text{m}$ 未満では、細孔径が小さいため粒子強度を維持できず粒子が粉碎され、電池性能を損なう可能性がある。該二次粒子の細孔ピーク径が $0.30\ \mu\text{m}$ を超えると、この正極活物質を用いて二次電池を構成した場合、電解質との反応面積を十分に確保できず、出力特性を十分に発揮できない可能性がある。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】変更

10

【補正の内容】

【0078】

(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 $9\ \text{g/L}$ 以上 $15\ \text{g/L}$ 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M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、M）のモル比が上記式（A）を満たすように水に溶解し、 $1.0\ \text{mol/L}$ 以上 $3.0\ \text{mol/L}$ 以下の原料水溶液を調製することが望ましい。粒子内部に固溶させる添加元素Mの変動係数を抑えて、遷移金属元素の周辺に局所的に添加元素Mが共沈することを解消するためには、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、 $1.0\ \text{mol/L}$ 以上 $3.0\ \text{mol/L}$ 以下の原料水溶液を調製し、添加元素Mの化合物を含んだ水溶液を別に準備して、添加元素M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がより好ましい。

20

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0097

【補正方法】変更

30

【補正の内容】

【0097】

(3) 仮焼工程

リチウム化合物として、水酸化リチウムや炭酸リチウムを使用する場合には、混合工程後、焼成工程の前に、リチウム混合物を、後述する焼成温度よりも低温、かつ、 350 以上 800 以下、好ましくは 450 以上 750 以下の温度で仮焼する仮焼工程を行うこともできる。これにより、複合水酸化物粒子中に、Liを十分に拡散させることができ、より均一な複合酸化物粒子を得ることができる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0153

【補正方法】変更

40

【補正の内容】

【0153】

[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路を6個程度有し、かつ、二次粒子の内部に空間部を8個程度有し、かつ、外周部の連通路と内部の空間部とが繋がっていることを確認した。

50

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0156

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0156】

【表 1】

		添加元素(W)
1	粒界	1.8
2	粒界	2.4
3	粒界	1.5
4	粒界	1.3
5	粒内	0.2
6	粒内	0.1
7	粒内	0.2
8	粒内	0.2
9	粒内	2.8
10	粒内	0.2
平均	μ	1.0
標準偏差	σ	1.1
変動係数	CV	1.1

10

20

30

d) 二次電池の作製

図 3 に示すような 2032 型コイン形電池 10 を作成した。具体的には、上述のようにして得られた正極活物質：52.5 mg と、アセチレンブラック：15 mg と、PTFE：7.5 mg を混合し、100 MPa の圧力で、直径 1.1 mm、厚さ 100 μ m にプレス成形し、正極 1 を作製した。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0164

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0164】

(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 に調整して晶析し、それ以降を酸素濃度が 2 容量% 以下の非酸化性雰囲気 に調整して、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

40

50

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

20

30

40

50