

【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】平成30年8月9日(2018.8.9)

【公表番号】特表2017-522702(P2017-522702A)
 【公表日】平成29年8月10日(2017.8.10)
 【年通号数】公開・登録公報2017-030
 【出願番号】特願2017-503913(P2017-503913)
 【国際特許分類】

H 0 1 M 4/505 (2010.01)

H 0 1 M 4/525 (2010.01)

C 0 1 G 53/00 (2006.01)

【F I】

H 0 1 M 4/505

H 0 1 M 4/525

C 0 1 G 53/00 A

【誤訳訂正書】

【提出日】平成30年7月2日(2018.7.2)

【誤訳訂正 1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料を調製する方法であって、以下のステップ

：
 （a）前駆物質材料を提供するステップであって、前記前駆物質材料が、リチウム化合物、ニッケル化合物及びマンガン化合物を含む、ステップ；

（b）前記リチウム化合物、前記ニッケル化合物及び前記マンガン化合物を混合及び破砕し、特定のスパン値（ $\text{スパン値} = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$ ）であり、最初に 90 パーセント体積粒度分布（ D_{90} ）から 10 パーセント体積粒度分布（ D_{10} ）を引き、次いでこの結果を 50 パーセント体積粒度分布（ D_{50} ）で割ることにより計算される）又は 90 パーセント体積粒度分布（ D_{90} ）の特定の値を有するカソード材料前駆物質を形成させるステップであって、ここで、前記特定のスパン値が、 1.0 以上かつ 2.0 以下であり、90 パーセント体積粒度分布の前記特定の値が $0.3 \mu\text{m}$ 以上かつ $0.4 \mu\text{m}$ 以下である、ステップ；及び

（c）前記カソード材料前駆物質に熱処理を行い、前記リチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料を形成させるステップ、を含む、方法。

【請求項 2】

前記リチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料の一般式が $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_y\text{Mn}_{1.5-y}\text{O}_4$ である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記リチウム化合物が炭酸リチウム又は水酸化リチウムである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記ニッケル化合物が酸化ニッケル又は酢酸ニッケルである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記マンガン化合物が四酸化三マンガンを又は炭酸マンガンを、請求項 1 に記載の方法

。

【請求項 6】

前記カソード材料前駆物質の 50 パーセント体積粒度分布 (D_{50}) の特定の値が、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上かつ $0.2 \mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

リチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料を調製する方法であって、以下のステップ：

(a) 前駆物質材料を提供するステップであって、前記前駆物質材料が、リチウム化合物、ニッケル化合物、及びマンガン化合物を含む、ステップと；

(b) 特定の時間、固体溶解破碎技術によって、前記前駆物質材料を破碎し、カソード材料前駆物質を形成させるステップ；及び

(c) 前記カソード材料前駆物質に熱処理を行い、前記リチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料を形成させるステップを含み、

ここで、前記カソード材料前駆物質の前記熱処理の間に生じる、一般式が $\text{Li}_{0.4}\text{Ni}_{1.6}\text{O}_2$ である第二相不純物が、前記前駆物質材料を破碎することにより減少する、方法。

【請求項 8】

前記リチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料の一般式が $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記ステップ (b) の前記特定の時間、前記前駆物質材料を破碎した後に形成される、前記カソード材料前駆物質が、1.0 以上かつ 2.0 以下である特定のスパン値を有する、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

前記ステップ (b) の前記特定の時間、前記前駆物質材料を破碎した後に形成される、前記カソード材料前駆物質が、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上かつ $0.4 \mu\text{m}$ 以下である 90 パーセント体積粒度分布 (D_{90}) の特定の値を有する、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 11】

前記特定の時間が n 時間であり、 n が 24 以下かつ 6 以上である、請求項 7 に記載の方法。

。

【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】リチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料を調製する方法

【技術分野】

【0001】

本開示は、リチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料を調製する方法に関し、より具体的には、最初にカソード材料前駆物質を特定のスパン値に破碎し、それに続いて焼成を行って、リチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料を形成させる方法に関する。

【背景技術】

【0002】

本発明の背景

電子製品の多様な発展に伴い、ポータブル電源装置の必要性が高まっている。例えば、家電製品、医療機器、オートバイ、自動車、及び動力工具などは、電源にポータブル電源装置を必要とする。再利用可能な二次電池は、現在のポータブル電源装置に幅広く使用されている。二次電池の既存のカテゴリーの中でも、リチウム二次電池は、体積対容量比が高

く、無公害であり、充放電サイクル特性の性能が良好であり、メモリー効果がないため、将来的に大きな発展可能性を有している。

【0003】

スピネル相リチウムマンガ氧化物材料に由来する化合物、リチウムニッケルマンガ氧化物材料は、安全性が高く寿命が長いという利点を有する。近年、リチウムニッケルマンガ氧化物材料が、4.7Vという高い作動電圧プラットフォームを有するため、幅広く研究されている。

【0004】

工業的用途において、リチウムニッケルマンガ氧化物材料の製造は、通常、固相反応法を使用する。固相反応法は、単純で、安価で、大量生産が容易であるという利点を有する粉末製造技術である。固相反応法の原理は、所望の生成物を生成させることができるように、熱処理の間に原材料のイオンを拡散させることである。固相反応法は、構造セラミック、電氣的セラミック及びエネルギー産業の粉末材料の作製にしばしば使用される。しかしながら、固相反応法の生成物は通常、生成されたカソード材料の電氣的特性の性能低下を引き起こす、第二相不純物を有する。

【0005】

それ故に、固相反応法の使用が、生成されたリチウムニッケルマンガ氧化物カソード材料の結晶構造における第二相不純物の生成を伴う、先行技術から直面する難点を未然に防ぐような、リチウムニッケルマンガ氧化物カソード材料を調製する方法を提供する必要がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本開示の目的は、焼成の間に生じる第二相不純物によって引き起こされる、リチウムニッケルマンガ氧化物カソード材料の電氣的特性の性能低下を解決するための、リチウムニッケルマンガ氧化物カソード材料を調製する方法を提供することである。

【0007】

本開示の別の目的は、電氣的特性の性能をよりよくするように、破碎時間を調整しカソード材料前駆物質の粒子サイズを制御することによって、カソード材料前駆物質の焼成の間に生じる第二相不純物を減少させるための、リチウムニッケルマンガ氧化物カソード材料を調製する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本開示の一態様によれば、リチウムニッケルマンガ氧化物カソード材料を調製する方法が提供される。この方法は、以下のステップを含む：(a) 前駆物質材料を提供するステップであって、前記前駆物質材料が、リチウム化合物、ニッケル化合物及びマンガ化合物を含む、ステップ、(b) 前記リチウム化合物、前記ニッケル化合物及び前記マンガ化合物を混合及び破碎し、特定のスパン値又は90パーセント体積粒度分布(D_{90})の特定の値を有するカソード材料前駆物質を形成させるステップ(ここで、前記特定のスパン値が $1.0\mu\text{m}$ 以上かつ $2.0\mu\text{m}$ 以下であり、90パーセント体積粒度分布の前記特定の値が $0.3\mu\text{m}$ 以上かつ $0.4\mu\text{m}$ 以下である)、及び(c) 前記カソード材料前駆物質に熱処理を行い、前記リチウムニッケルマンガ氧化物カソード材料を形成させるステップ。

【0009】

本開示の別の態様によれば、リチウムニッケルマンガ氧化物カソード材料を調製する方法が提供される。この方法は以下のステップを含む：(a) 前駆物質材料を提供するステップ、(b) 特定の時間、固体溶解破碎技術によって、前記前駆物質材料を破碎し、カソード材料前駆物質を形成させるステップ、及び(c) 前記カソード材料前駆物質に熱処理を行い、前記リチウムニッケルマンガ氧化物カソード材料を形成させるステップ。カソード材料前駆物質の熱処理の間に生じる第二相不純物は、前駆物質材料を破碎することに

より減少する。

【0010】

本開示の上記内容は、以下の詳細な説明及び添付の図面を検討すると、当業者に、より容易に明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、本開示の好ましい実施形態に係る、リチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料を調製する方法を示すフローチャートである。

【0012】

【図2】図2は、本開示の別の好ましい実施形態に係る、リチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料を調製する方法を示すフローチャートである。

【0013】

【図3】図3は、様々な破碎時間の条件下の、リチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料の体積粒度分布を示す模式図である。

【0014】

【図4】図4は、様々な破碎時間の条件下の、粒子の積み重ねを示す模式図である。

【0015】

【図5】図5は、6時間破碎時間の条件下の、熱処理後に生じるリチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料のXRD試験結果を示す模式図である。

【0016】

【図6】図6は、9時間破碎時間の条件下の、熱処理後に生じるリチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料のXRD試験結果を示す模式図である。

【0017】

【図7】図7は、24時間破碎時間の条件下の、熱処理後に生じるリチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料のXRD試験結果を示す模式図である。

【0018】

【図8】図8は、様々な破碎時間の条件下の、第二相不純物の特徴的ピークの強さを示す模式図である。

【0019】

【図9】図9は、カソード材料前駆物質を様々な時間で破碎する条件下の、熱処理後に生じるリチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料の電気的特性試験結果を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

好ましい実施形態の詳細な説明

ここで、以下の実施形態を参照して、本開示をより具体的に説明する。本開示の好ましい実施形態の以下の説明は、本明細書中で例示及び説明のみを目的として提示されていることに留意されたい。包括的であること、又は開示された正確な形態に限定されることを意図しない。

【0021】

図1を参照されたい。図1は、本開示の好ましい実施形態に係る、リチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料を調製する方法を示すフローチャートである。この図に示されるように、本開示の好ましい実施形態に係る、リチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料を調製する方法は、以下のステップを含む。第一に、ステップS100に示されるような、前駆物質材料を提供するステップ。前駆物質材料は、リチウム化合物、ニッケル化合物、及びマンガン化合物を含む。リチウム化合物は炭酸リチウム又は水酸化リチウムに限定されず、マンガン化合物は四酸化三マンガン又は炭酸マンガンに限定されず、ニッケル化合物は酸化ニッケル又は酢酸ニッケルに限定されない。次いで、ステップS200に示されるような、リチウム化合物、ニッケル化合物、及びマンガン化合物を混合し、それらを破碎して、特定のスパン値又は90パーセント体積粒度分布(D₉₀)の特定の値を有

するカソード材料前駆物質を形成させるステップ。特定のスパン値は、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上かつ $2.0\ \mu\text{m}$ 以下であり、90パーセント体積粒度分布の特定の値は、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上かつ $0.4\ \mu\text{m}$ 以下である。

【0022】

最後に、ステップS300に示されるような、カソード材料前駆物質に熱処理を行い、リチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料を形成させるステップ。この実施形態において、リチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料の一般式は、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ に限定されない。

【0023】

図2を参照されたい。図2は、本開示の別の好ましい実施形態に係る、リチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料を調製する方法を示すフローチャートである。この図に示されるように、本開示の別の実施形態に係る、リチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料を調製する方法は、以下のステップを含む。第一に、ステップS1000に示されるような、前駆物質材料を提供するステップ。この実施形態において、前駆物質材料は、リチウム化合物、ニッケル化合物及びマンガン化合物を含む。次いで、ステップS2000に示されるような、特定の時間、固体溶解~~破碎~~技術によって、前駆物質材料を~~破碎~~し、カソード材料前駆物質を形成させるステップ。特定の時間はn時間であり、nは24以下かつ6以上である。最後に、ステップS3000に示されるような、カソード材料前駆物質に熱処理を行い、リチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料を形成させるステップ。カソード材料前駆物質の熱処理の間に生じる第二相不純物は、前駆物質材料を~~破碎~~することにより減少する。この実施形態において、リチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料の一般式は、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ に限定されず、第二相不純物の一般式は、 $\text{Li}_{0.4}\text{Ni}_{1.6}\text{O}_2$ に限定されない。

【0024】

以下に、スパン値の意味と、どのようにスパン値を計算するのかを説明する。スパン値は、最初に90パーセント体積粒度分布(D_{90})から10パーセント体積粒度分布(D_{10})を引き、次いでこの結果を50パーセント体積粒度分布(D_{50})で割ることにより計算される。スパン値の方程式は、 $\text{スパン} = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$ である。スパン値は、粒子直径分散の程度を表す。言い換えると、粉末のスパン値がより小さいことは、粒子直径分布がより狭く、粉末の粒子の粒子直径がより類似していることを意味する。

【実施例】

【0025】

以下に、本開示のリチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料を調製する方法を、いくつかの典型的な例によって説明する。

【0026】

実施例1：

【0027】

第一に、~~破碎~~ボールとなる 0.8mm の直径を有する酸化ジルコニウム(ZrO_2)ボールをボールミルバレル内に入れ、次いで 1.7 リットルの水を添加する。第二に、第1の材料となる 118.75 グラムの炭酸リチウム(Li_2CO_3)、第2の材料となる 112.27 グラムの酸化ニッケル(NiO)、及び第3の材料となる 522 グラムの炭酸マンガン(MnCO_3)を添加し、次いで、前駆物質材料を形成させる。次いで、前駆物質材料を6時間~~破碎~~し、その後、カソード材料前駆物質を形成させる。次に、カソード材料前駆物質を乾燥させ、次いでそれをセラミック匣鉢内に入れる。それに続いて、カソード材料前駆物質を、空気雰囲気において、 $700\sim 900^\circ\text{C}$ の温度下で、10時間焼成し、リチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料を生成する。リチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料の一般式は $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ である。

【0028】

実施例2：

【0029】

例 1 の破碎時間を 9 時間に置き換える。他の条件は同じにし、ここでは重複して説明しない。

【0030】

実施例 3：

【0031】

例 1 の破碎時間を 24 時間に置き換える。他の条件は同じにし、ここでは重複して説明しない。

【0032】

実施例 4：

【0033】

例 1 の第 1 の材料となる炭酸リチウム (Li_2CO_3) を、71.82 グラムの水酸化リチウム (LiOH) に置き換える。他の条件は同じにし、ここでは重複して説明しない。本開示の第 1 の材料は、多くの源から選択することができ、炭酸リチウム又は水酸化リチウムに限定されず、リチウムを含有するものであれば、本開示の第 1 の材料となるように選択することができることに注意されたい。

【0034】

実施例 5：

【0035】

例 1 の第 2 の材料となる酸化ニッケル (NiO) を、179.85 グラムの炭酸ニッケル (NiCO_3) に置き換える。他の条件は同じにし、ここでは重複して説明しない。本開示の第 2 の材料は、多くの源から選択することができ、酸化ニッケル又は炭酸ニッケルに限定されず、酢酸ニッケルなど、ニッケルを含有するものであれば、本開示の第 2 の材料となるように選択することができることに注意されたい。

【0036】

実施例 6：

【0037】

例 1 の第 3 の材料となる炭酸マンガン (MnCO_3) を、346.68 グラムの四酸化三マンガン (Mn_3O_4) に置き換える。他の条件は同じにし、ここでは重複して説明しない。本開示の第 3 の材料は、多くの源から選択することができ、炭酸マンガン又は四酸化三マンガンに限定されず、マンガンを含有するものであれば、本開示の第 1 の材料となるように選択することができることに注意されたい。

【0038】

電気的特性試験：

【0039】

例 1～3 のリチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料 ($\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) 粉末を、カーボンブラック (Super P) 及び 4% バインダー (PVDF 1700 + NMP) とそれぞれ組み合わせ、次いで電気的特性試験を行う。詳細を以下に説明する。

【0040】

第一に、0.5 グラムのカーボンブラック (Super P) と、12.5 グラムのバインダー (PVDF : NMP = 40 : 960) とを、1200 rpm の回転速度で 10 分間混合する。次いで 9 グラムの $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 粉末を上記化合物に添加し、それらを 10 分間混合する。その後、この予め分散させたスラリーを、0.2 mm の厚さのアルミニウム基板の上に、ブレードコーターを用いて広げ、次いでポールピースを形成させる。次にポールピースをオープン内に入れ、ポールピースを 110℃ 下で 1 時間乾燥させ、次いで電池ポールピースを形成させる。

【0041】

その後、電池を組み立てる。第一に、乾燥させたポールピースから、正極となる直径 1.3 cm の円形ポールピースを切り取り、負極としてリチウム金属を使用する。次いで、正極及び負極を組み立て、2032 コイン型セルを形成させる。このコイン型セルにおいて

使用される電解質は、エチレンカーボネート（EC）及びジメチルカーボネート（DMC）と混合された、 LiPF_6 の溶液（1M濃度）であり、ECとDMCの体積比は1：1である。例えば、電解質は、LIPATE-EDEC/PF1（Tomiyama Pure Chemical Industry, Japan）である。電池の組み立ての後、充放電装置を使用して、0.1C充放電率で2サイクル及び2C充放電率で2サイクルの条件下で、電気的特性を試験する。試験される電圧範囲は、3.2V～4.9Vである。結果は図7に示され、後に詳細に説明する。

【0042】

図3及び図4を参照されたい。図3は、様々な破碎時間の条件下の、リチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料の体積粒度分布を示す模式図である。図4は、様々な破碎時間の条件下の、粒子の積み重ねを示す模式図である。例1～3の間の差は、破碎時間であり、異なる破碎時間は異なる粒子の積み重ね条件をもたらす。図3に示されるように、6時間破碎されたカソード材料前駆物質の50パーセント体積粒度分布（ D_{50} ）は0.50 μm であり、9時間破碎されたカソード材料前駆物質の50パーセント体積粒度分布（ D_{50} ）は0.39 μm であり、24時間破碎されたカソード材料前駆物質の50パーセント体積粒度分布（ D_{50} ）は0.25 μm である。したがって、図4に示されるように、破碎時間が長くなると、生成されるカソード材料前駆物質の粒子の大部分の直径はより小さくなり、粒子の積み重ね条件はより高密度になる。

【0043】

リチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料の理論容量は、約146～147 mAh/gである。いくつかの実験の後、前駆物質材料の50パーセント体積粒度分布（ D_{50} ）の値は0.1～0.2 μm であり、前駆物質材料の90パーセント体積粒度分布（ D_{90} ）の値は0.3～0.4 μm であり、前駆物質材料のスパン値は1.0～2.0であり、焼成後に生じるリチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料は、0.1C充放電条件下で、少なくとも130 mAh/gの容量を有する、と結論付けられる。

【0044】

図5～8を参照されたい。図5は、6時間破碎時間の条件下の、熱処理後に生じるリチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料のXRD試験結果を示す模式図である。図6は、9時間破碎時間の条件下の、熱処理後に生じるリチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料のXRD試験結果を示す模式図である。図7は、24時間破碎時間の条件下の、熱処理後に生じるリチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料のXRD試験結果を示す模式図である。図8は、様々な破碎時間の条件下の、第二相不純物の特徴的ピークの強さを示す模式図である。図5～7に示される矢印は、2シータ（ 2θ ）がそれぞれ37.58°及び43.66°である点を指し示しており、これら2点に位置する2つの特徴的ピークが存在することが明らかである。この2つの特徴的ピークは、焼成後に生じる第二相不純物、 $\text{Li}_{0.4}\text{Ni}_{1.6}\text{O}_2$ 、に属する。図6に示されるように、2シータ（ 2θ ）が37.58°である点の特徴的ピークの強さが、破碎時間の増加（6時間から24時間へ）に伴って減少し、2シータ（ 2θ ）が43.66°である点の特徴的ピークの強さもまた、破碎時間の増加（6時間から24時間へ）に伴って減少することが明らかである。加えて、図5～7から、特徴的ピークの強さが減少することを見ることができる。このように、焼成後に生じる第二相不純物 $\text{Li}_{0.4}\text{Ni}_{1.6}\text{O}_2$ の量は、破碎時間を増加させることによって減少させることができると推定される。

【0045】

図9に示されるように、図9は、カソード材料前駆物質を様々な時間で破碎する条件下の、熱処理後に生じるリチウムニッケルマンガン酸化物カソード材料の電気的特性試験結果を示す模式図である。この図は、破碎時間がより長くなると、4.7Vニッケル電圧プラットフォーム（ $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$ ）が、より多くの寄与を生じることを示唆する。他方で、破碎時間がより長くなると、4.1Vマンガン電圧プラットフォーム（ $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ ）は、より少ない寄与を生じ、容量密度がより大きくなる。したがって、カソード材料前駆物質の直径及びスパン値は、破碎時間が増加すると小さくなると結論付けられる。

。これにより、より均一に混合されたカソード材料前駆物質がもたらされ、これは、焼成の間の固体溶解によってニッケルイオンがマンガンイオンを置き換え、マンガン電圧プラットフォームの寄与を減少させ、電気的特性の性能を向上させるのに有益である。

【0046】

結論として、本開示は、破碎時間を調整しカソード材料前駆物質の粒子サイズを制御することにより、カソード材料前駆物質の熱処理の間に生じる第二相不純物を効果的に減少させ、それにより電気的特性の性能を向上させる。

【0047】

本開示は、現在最も実用的で好ましい実施形態であると考えられるものの観点から説明されているが、本開示が、開示されている実施形態に限定される必要はないことを理解されたい。逆に、添付の請求項の精神及び範囲内に含まれる、様々な改変及び類似の構成をカバーすることが意図され、添付の請求項は、当該改変及び類似の構造の全てを包含するように最も広い解釈に従うべきである。