

【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12月6日(2018.12.6)

【公開番号】特開2017-84628(P2017-84628A)

【公開日】平成29年5月18日(2017.5.18)

【年通号数】公開・登録公報2017-018

【出願番号】特願2015-212318(P2015-212318)

【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)

C 0 1 G 53/00 (2006.01)

【F I】

H 0 1 M 4/525

H 0 1 M 4/505

H 0 1 M 4/36 A

C 0 1 G 53/00 A

【手続補正書】

【提出日】平成30年10月23日(2018.10.23)

【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】

複数の一次粒子が互いに凝集して内部に空隙を有する二次粒子で構成され、組成が $L i_z N i_{1-x-y} C o_x M y W a O_2 +$ (ただし、 $0 < x < 0.35$ 、 $0 < y < 0.35$ 、 $0 < z < 1.30$ 、 $0 < a < 0.03$ 、 $0 < M < 0.15$ 、M は Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、Zr 及び Mo から選ばれる少なくとも 1 種の元素) で表され、層状構造の結晶構造を有するリチウムニッケル複合酸化物粒子を含む非水系電解質二次電池用正極活物質であって、

前記リチウムニッケル複合酸化物粒子は、平均粒径が $15 \mu m$ 以上 $30 \mu m$ 以下であり、前記リチウムニッケル複合酸化物粒子の断面観察により計測される前記空隙の面積割合が、前記リチウムニッケル複合酸化物粒子の断面積に対して 1.0% 以上 5.0% 以下であり、

前記二次粒子の表面及び内部にタングステン及びリチウムを含むリチウムタングステン化合物を有し、前記リチウムタングステン化合物は、前記一次粒子の表面の少なくとも一部に存在し、

前記複数の一次粒子の表面に存在する前記リチウムタングステン化合物以外のリチウム化合物に含まれるリチウム量が、前記リチウムニッケル複合酸化物粒子全量に対して 0.5 質量% 以下である、

ことを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 2】

硫酸根含有量が 0.15 質量% 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 3】

タップ密度が $2.5 g / cm^3$ 以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の非

水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 4】

前記リチウムタングステン化合物は、前記リチウムニッケル複合酸化物粒子に含まれる Ni 、 Co 及び M の原子数の合計に対して、タングステンを 0.05 原子% 以上 3.0 原子% 以下含む、ことを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 5】

前記リチウムタングステン化合物は、タングステン酸リチウムを含むことを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 6】

前記リチウムタングステン化合物は、粒子径 1 nm 以上 500 nm 以下の微粒子として前記一次粒子の表面の少なくとも一部に存在することを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 7】

前記リチウムタングステン化合物は、膜厚 1 nm 以上 200 nm 以下の被膜として前記一次粒子の表面の少なくとも一部に存在することを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 8】

前記リチウムタングステン化合物は、粒子径 1 nm 以上 500 nm 以下の微粒子及び膜厚 1 nm 以上 200 nm 以下の被膜の両形態として、前記一次粒子の表面の少なくとも一部に存在することを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 9】

複数の一次粒子が互いに結合して内部に空隙を有する二次粒子で構成され、組成が $\text{Li}_{1-x-y}\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{W}_a\text{O}_{2+}$ (ただし、 $0 < x < 0.35$ 、 $0 < y < 0.35$ 、 $0.95 < z < 1.30$ 、 $0 < a < 0.03$ 、 $0 < b < 0.15$ 、 M は Mg 、 Al 、 Ca 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Nb 、 Zr 及び Mo から選ばれる少なくとも 1 種の元素) で表され、層状構造の結晶構造を有するリチウムニッケル複合酸化物粒子を含む非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法であって、

ニッケルと、任意にコバルト及び M と、を含むニッケル複合水酸化物、前記ニッケル複合水酸化物から得られるニッケルオキシ水酸化物もしくはニッケル複合酸化物又はこれらの混合物と、リチウム化合物とを、前記ニッケル複合水酸化物中の Ni 、 Co 及び M の原子数の合計に対する前記リチウム化合物中のリチウム量がモル比で 0.95 以上 1.30 以下となるように混合して、リチウム混合物を得ることと、

前記リチウム混合物を、酸化性雰囲気下 700 以上 900 以下で焼成し、リチウムニッケル複合酸化物粒子を得ることと、

前記焼成後のリチウムニッケル複合酸化物粒子と、水とを混合してリチウムニッケル複合酸化物スラリーを形成して、前記リチウムニッケル複合酸化物粒子を水洗した後、固液分離して、洗浄された前記リチウムニッケル複合酸化物粒子を含む洗浄ケーキを得ることと、

前記洗浄ケーキと、リチウム実質的に含有しないタングステン化合物とを混合して、タングステン混合物を得ることと、

前記タングステン混合物を熱処理することにより、タングステン化合物を溶解させ、前記一次粒子の表面かつ前記二次粒子の表面及び内部にタングステンを分散させた前記リチウムニッケル複合酸化物粒子を形成する第 1 熱処理を行うことと、

前記第 1 熱処理の後、前記第 1 熱処理より高い温度で熱処理をすることにより、空隙率が 1.0 % 以上 5.0 % 以下であり、前記一次粒子の表面かつ前記二次粒子の表面及び内部にリチウムタングステン化合物を形成させた前記リチウムニッケル複合酸化物粒子を得る第 2 熱処理を行うことと、

を含む非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 10】

前記ニッケル複合水酸化物は、

40 以上 60 以下の温度に制御された反応槽内に、ニッケルと、任意にコバルト及び M と、を含む水溶液に、アンモニウムイオン供給体を含む水溶液を供給して反応液とするとともに、水酸化ナトリウム水溶液を前記反応液に供給し、前記反応液の pH を液温 25 基準で 12.0 以上 14.0 以下、アンモニア濃度を 5 g / L 以上 20 g / L 以下に制御し、ニッケル複合水酸化物スラリーを得ることと、

前記ニッケル複合水酸化物スラリーを固液分離し、ニッケル複合水酸化物ケーキを得ることと、

前記ニッケル複合水酸化物ケーキを水で洗浄又は水酸化ナトリウム水溶液で洗浄後に水洗し、乾燥させることと、

を含む方法により得られることを特徴とする請求項 9 に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 11】

前記ニッケル複合水酸化物ケーキを濃度が 3.5 質量% 以下の水酸化ナトリウム水溶液で洗浄することを特徴とする請求項 10 に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 12】

前記ニッケル複合水酸化物は、硫酸根含有量が 0.5 質量% 以上 2.0 質量% 以下であることを特徴とする請求項 9 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 13】

前記リチウム混合物は、前記ニッケル複合水酸化物を 500 以上 750 以下の温度で酸化焙焼して得られたニッケル複合酸化物と、前記リチウム化合物と、を混合して得ること、を特徴とする請求項 9 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 14】

前記リチウムニッケル複合酸化物スラリーは、スラリー濃度が 500 g / L 以上 2500 g / L 以下であることを特徴とする請求項 9 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 15】

前記洗浄ケーキは、水分率が、3.0 質量% 以上 15.0 質量% 以下に制御されることを特徴とする請求項 9 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 16】

前記リチウム化合物は、水酸化リチウム、炭酸リチウム及び酢酸リチウムから選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 9 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 17】

前記タングステン化合物は、酸化タングステン、タングステン酸、パラタングステン酸アンモニウム及びタングステン酸ナトリウムから選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 9 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 18】

前記第 1 熱処理及び前記第 2 熱処理は、脱炭酸空気、不活性ガス及び真空のいずれかの雰囲気で行うことを特徴とする請求項 9 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 19】

前記第 1 熱処理は、熱処理温度が 60 以上 80 以下であることを特徴とする請求項 9 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 20】

前記第2熱処理は、熱処理温度が100以上200以下であることを特徴とする請求項9～19のいずれか1項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項21】

請求項1～8のいずれか1項に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質を含む正極を有することを特徴とする非水系電解質二次電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

複合酸化物粒子5は、その組成が $Li_z Ni_{1-x-y} Co_x M_y W_a O_{2+a}$ （ただし、 $0 < x < 0.35$ 、 $0 < y < 0.35$ 、 $0 < z < 1.30$ 、 $0 < a < 0.03$ 、 $0 < M < 0.15$ 、Mは、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、Zr及びMoから選ばれる少なくとも1種の元素）で表される。このような組成で表される複合酸化物粒子5は、正極活物質として用いた場合、高い充放電容量を有する。なお、上記組成は、二次粒子4及びリチウムタングステン化合物6を含む複合酸化物粒子5全体の組成を示す。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0032】

上記複合酸化物粒子5の組成において、zは、複合酸化物粒子5中のNi、Co及びMの原子数の和(Me)とLiの原子数との比(Li/Me)を示す。zは、0.95以上1.30以下であり、好ましくは0.97以上1.20以下、より好ましくは0.97以上1.15以下である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0068

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0068】

本実施形態に係る正極活物質1の製造は、まず、ニッケル複合水酸化物とリチウム化合物とを混合し、リチウム混合物を得る(ステップS1)。ニッケル複合酸化物は、ニッケルと、任意にコバルト及び添加元素M(Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、Zr及びMoから選ばれる少なくとも1種)と、を含む。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0079

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0079】

次に、ニッケル複合水酸化物ケーキを水で洗浄又は水酸化ナトリウム水溶液で洗浄後に水洗する(ステップS12)。ニッケル複合水酸化物ケーキを水酸化ナトリウム水溶液で

洗浄する際は、水酸化ナトリウム水溶液の濃度が 3.5 質量% 以下であることが好ましく、3.0 質量% 以下であってもよい。濃度が 3.5 質量% を超えると、ニッケル複合水酸化物の硫酸根含有量が低くなり、焼成後のリチウムニッケル複合酸化物粒子の空隙が小さくなってしまい、十分な充放電容量及び出力特性を得られないおそれがある。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0080

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0080】

次に、洗浄したニッケル複合水酸化物ケーキを乾燥させ、ニッケル複合水酸化物を得る（ステップ S13）。ニッケル複合水酸化物の硫酸根（ SO_4 ）含有量は、0.4 質量% 以上 2.0 質量% 以下であることが好ましい。硫酸根含有量が上記範囲である場合、焼成時における一次粒子の成長による二次粒子の収縮を適度なものとすることができ、空隙率を容易に制御できる。ニッケル複合水酸化物の硫酸根含有量が 0.4 質量% 未満である場合、焼成後のリチウムニッケル複合酸化物粒子の空隙率が小さくなってしまい、十分な電池容量及び出力特性を得られないおそれがある。一方、ニッケル複合水酸化物の硫酸根含有量が 2.0 質量% を超える場合、焼成後のリチウムニッケル複合酸化物粒子の空隙率が大きくなり過ぎてタップ密度が低下してしまい、高い充放電容量を得られないおそれや、充放電を繰り返す過程で発生するガス量が増加してしまうおそれがある。ニッケル複合水酸化物の硫酸根含有量は、上記した条件で晶析する（ステップ S10）とともに、晶析後に十分洗浄すること（ステップ S12）により、上記範囲に制御することができる。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0084

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0084】

ニッケル複合水酸化物の酸化焙焼温度は、好ましくは 500 以上 750 以下であり、より好ましくは 550 以上 700 以下である。酸化焙焼温度が 500 未満の場合、ニッケル複合水酸化物の酸化物への転換が不完全となることがある。酸化物への転換が不完全なニッケル複合酸化物を使用して得られるリチウムニッケル複合酸化物は、その組成を安定させることが難しく、焼成時に組成の不均一化が起こりやすい。また、酸化焙焼後のニッケル複合酸化物中にニッケル複合水酸化物が残留していると、焼成時に水蒸気が発生して、リチウム化合物とニッケル複合酸化物の反応が阻害され、結晶性が低下するという問題が生じることがある。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0087

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0087】

ニッケル複合水酸化物、ニッケルオキシ水酸化物、もしくはニッケル複合酸化物、又はこれらの混合物と混合されるリチウム化合物は、特に制限されないが、リチウムの水酸化物、オキシ水酸化物、酸化物、炭酸塩、硝酸塩及びハロゲン化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を使用することができる。リチウム化合物は、好ましくは、水酸化リチウム、炭酸リチウム、酢酸リチウムから選ばれる少なくとも 1 種である。このようなりチウ

ム化合物を使用した場合、焼成後に不純物が残留しないという利点を得られる。ニッケル複合酸化物との反応性が良好なリチウムの水酸化物を用いることが好ましい。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0088

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0088】

ニッケル複合水酸化物等とリチウム化合物の混合比は、特に制限されないが、焼成後のリチウムニッケル複合酸化物におけるリチウムとリチウム以外の金属元素の組成は、ニッケル複合水酸化物、もしくはニッケル複合酸化物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中の組成がほぼ維持される。したがって、リチウム混合物中のニッケルとその他の金属元素との合計量（Ni、Co及びM）に対して、リチウム量がモル比で0.95以上1.30以下になるように調整することが好ましく、0.97以上1.15以下になるように調整することがより好ましい。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0090

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0090】

ニッケル複合水酸化物等とリチウム化合物を混合する装置や方法は、両者を均一に混合することができるものであればよく、特に限定されない。例えば、Vブレンダー等の乾式混合機又は混合造粒装置等を使用することができる。