

【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1月30日(2020.1.30)

【公表番号】特表2019-503052(P2019-503052A)  
 【公表日】平成31年1月31日(2019.1.31)  
 【年通号数】公開・登録公報2019-004  
 【出願番号】特願2018-536112(P2018-536112)  
 【国際特許分類】

H 0 1 M 4/139 (2010.01)  
 H 0 1 M 4/62 (2006.01)  
 H 0 1 M 4/1391 (2010.01)  
 H 0 1 M 4/1393 (2010.01)  
 H 0 1 M 4/1395 (2010.01)  
 H 0 1 M 4/1397 (2010.01)

【 F I 】

H 0 1 M 4/139  
 H 0 1 M 4/62 Z  
 H 0 1 M 4/1391  
 H 0 1 M 4/1393  
 H 0 1 M 4/1395  
 H 0 1 M 4/1397

【手続補正書】

【提出日】令和1年12月11日(2019.12.11)

【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】

電池のカソード電極を作製する方法において、

- 1) 水を含み、約5.0ないし約7.5までのpHを持つ第1の水溶液中のカソード材料を前処理して第1の懸濁液を形成し、
- 2) 前記第1の懸濁液を乾燥させて、前処理されたカソード材料を獲得し、
- 3) 前記前処理されたカソード材料と、導電剤と、バインダー材料とを第2の水溶液中で分散してスラリーを形成し、
- 4) 前記スラリーをホモジナイザーで均質化して均質化したスラリーを獲得し、
- 5) 前記均質化されたスラリーを集電体上に塗布して前記集電体上に塗布膜を形成し、
- 6) 約45 ないし約90 の温度で、約1分ないし約20分の間、前記集電体上の前記塗布膜を乾燥させて、前記電池のカソード電極を形成する、

ステップを具備し、

前記第1水溶液中の前記水の量は、少なくとも50%であり、前記第2の水溶液中の水の量は、少なくとも90%であり、

前記カソード材料は、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$  およびこれらの組合せからなる群から選択され、各xは、独立して0.3から0.8までであり、各yは、独立して0.1から0.45までであり、各zは、独立して0から0.2までであり、

前記導電剤は、カーボン、カーボンブラック、グラファイト、膨張グラファイト、グラ

フェン、グラフェンナノプレートレット、炭素繊維、カーボンナノファイバー、グラファイト化カーボンフレック、カーボンチューブ、カーボンナノチューブ、活性炭、メソポーラスカーボン、およびこれらの組合せからなる群から選択され、

前記バインダー材料は、アクリロニトリロコポリマー、ポリアクリル酸、ポリアクリロニトリル、アルギン酸塩、およびこれらの組合せからなる群から選択される方法。

【請求項 2】

前記第 1 の水溶液は、 $H_2SO_4$ 、 $HNO_3$ 、 $HCOOH$ 、 $CH_3COOH$ 、 $H_3C_6H_5O_7$ 、 $H_2C_2O_4$ 、 $C_6H_{12}O_7$ 、 $C_4H_6O_5$ 、およびこれらの組合せからなる群から選択される 1 つ以上の酸を含み、前記第 1 の懸濁液は、ダブルコーン真空乾燥機、マイクロ波乾燥機、またはマイクロ波真空乾燥機によって乾燥される、請求項 1 の方法。

【請求項 3】

前記第 1 の水溶液は、エタノール、イソプロパノール、メタノール、アセトン、*n*-プロパノール、*t*-ブタノール、またはこれらの組合せをさらに具備する、請求項 1 の方法

【請求項 4】

前記導電剤は、約 30 分から約 2 時間までの間、塩基性溶液中で前処理され、前記塩基性溶液は、 $H_2O_2$ 、 $LiOH$ 、 $NaOH$ 、 $KOH$ 、 $NH_3 \cdot H_2O$ 、 $Be(OH)_2$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Li_2CO_3$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $NaHCO_3$ 、 $K_2CO_3$ 、 $KHCO_3$ 、およびこれらの組合せからなる群から選択される塩基を具備する、請求項 1 の方法。

【請求項 5】

前記導電剤を第 3 の水溶液に分散させて、ステップ 3 ) の前に第 2 の懸濁液を形成し、前記バインダー材料を第 4 の水溶液に溶解して、ステップ 3 ) の前に溶液を形成する、請求項 1 の方法。

【請求項 6】

前記アルギン酸塩は、 $Na$ 、 $Li$ 、 $K$ 、 $Ca$ 、 $NH_4$ 、 $Mg$ 、 $Al$ 、またはこれらの組合せから選択されるカチオンを具備する、請求項 1 の方法。

【請求項 7】

前記スラリーは、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、*t*-ブタノール、*n*-ブタノール、ドデシル硫酸リチウム、トリメチルヘキサデシルアンモニウムクロライド、アルコールエトキシレート、ノニルフェノールエトキシレート、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、およびこれらの組合せからなる群から選択される分散剤をさらに具備する、請求項 1 の方法。

【請求項 8】

前記ホモジナイザーは、攪拌ミキサー、ブレンダー、ミル、超音波装置、ローター・ステーター・ホモジナイザー、または高圧ホモジナイザーであり、前記均質化したスラリーを、ドクター・ブレード・コーター、スロット・ダイ・コーター、トランスファー・コーター、またはスプレー・コーターを用いて前記集電体上に塗布し、前記塗布膜は、コンベア熱風乾燥オープン、コンベア抵抗乾燥オープン、コンベア誘導乾燥オープン、またはコンベアマイクロ波乾燥オープンによって乾燥される、請求項 1 の方法。

【請求項 9】

前記超音波装置はプローブ型超音波装置または超音波フローセルである、請求項 8 の方法。

【請求項 10】

前記カソード材料は、コア・シェル複合体を含むか、コア・シェル複合体であり、前記シェルは、請求項 1 に記載されたりチウム遷移金属酸化物を具備し、前記コアは、前記シェルと異なり、 $LiCoO_2$ 、 $LiNi_xMn_yO_2$ 、 $Li_{1+z}Ni_xMn_yCo_{1-x-y}O_2$ 、 $LiNi_xCo_yAl_zO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiFePO_4$ 、およびこれらの組合せからなる群から選択されたりチウム遷移金属酸化物を具備し、各  $x$  は、独立して 0.3 から 0.8 までであり、各  $y$  は、独立して 0.1 から 0.45 までであり、各  $z$  は、独立して 0 から 0.2 までである、請求項 1 の方法。

## 【請求項 1 1】

前記コアおよびシェル中の前記リチウム遷移金属酸化物のそれぞれは、Fe, Ni, Mn, Al, Mg, Zn, Ti, La, Ce, Sn, Zr, Ru, Si, Ge, およびそれらの組合せからなる群から選択されたドーパントが独立にドーブされ、前記コアの直径は約 10  $\mu\text{m}$  ないし約 45  $\mu\text{m}$  であり、前記シェルの厚さは、約 3  $\mu\text{m}$  ないし約 15  $\mu\text{m}$  である、請求項 10 の方法。

## 【請求項 1 2】

電池のカソード電極を製作する方法、

1) 水を含み、約 5.0 ないし約 7.5 までの pH を持つ第 1 の水溶液中のカソード材料を前処理して第 1 の懸濁液を形成し、

2) 前記第 1 の懸濁液を乾燥させて、前処理されたカソード材料を獲得し、

3) 前記前処理されたカソード材料と、導電剤と、バインダー材料とを第 2 の水溶液中で分散してスラリーを形成し、

4) 前記スラリーをホモジナイザーで均質化して均質化したスラリーを獲得し、

5) 前記均質化されたスラリーを集電体上に塗布して前記集電体上に塗布膜を形成し、

6) 約 45 ないし約 90 の温度で、約 1 分ないし約 15 分の間、前記集電体上の前記塗布膜を乾燥させて、前記電池のカソード電極を形成する、

ステップを具備し、

前記第 1 水溶液中の前記水の量は、少なくとも 50 % であり、前記第 2 の水溶液中の水の量は、少なくとも 90 % であり、

前記カソード材料は、 $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ , およびこれらの組合せからなる群から選択され、各  $x$  は、独立して 0.3 から 0.8 までであり、各  $y$  は、独立して 0.1 から 0.45 までであり、各  $z$  は、独立して 0 から 0.2 までであり、

前記導電剤は、カーボン、カーボンブラック、グラファイト、膨張グラファイト、グラフェン、グラフェンナノプレートレット、炭素繊維、カーボンナノファイバー、グラファイト化カーボンフレーク、カーボンチューブ、カーボンナノチューブ、活性炭、メソポーラスカーボン、およびこれらの組合せからなる群から選択され、

前記バインダー材料は、ラテックスである

方法。

## 【請求項 1 3】

電池のカソード電極を製作する方法、

1) 水を含み、約 5.0 ないし約 7.5 までの pH を持つ第 1 の水溶液中のカソード材料を前処理して第 1 の懸濁液を形成し、

2) 前記第 1 の懸濁液を乾燥させて、前処理されたカソード材料を獲得し、

3) 前記前処理されたカソード材料と、導電剤と、バインダー材料とを第 2 の水溶液中で分散してスラリーを形成し、

4) 前記スラリーをホモジナイザーで均質化して均質化したスラリーを獲得し、

5) 前記均質化されたスラリーを集電体上に塗布して前記集電体上に塗布膜を形成し、

6) 約 45 ないし約 75 の温度で、約 1 分ないし約 15 分の間、前記集電体上の前記塗布膜を乾燥させて、前記電池のカソード電極を形成する、

ステップを具備し、

前記カソード材料は、 $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ , およびこれらの組合せからなる群から選択され、各  $x$  は、独立して 0.3 から 0.8 までであり、各  $y$  は、独立して 0.1 から 0.45 までであり、各  $z$  は、独立して 0 から 0.2 までであり、

前記導電剤は、カーボン、カーボンブラック、グラファイト、膨張グラファイト、グラフェン、グラフェンナノプレートレット、炭素繊維、カーボンナノファイバー、グラファイト化カーボンフレーク、カーボンチューブ、カーボンナノチューブ、活性炭、メソポーラスカーボン、及びこれらの組合せからなる群から選択され、

前記バインダー材料は、スチレン-ブタジエンゴムとカルボキシメチルセルロースの混

合物である

方法。

【請求項 1 4】

前記第 1 の水溶液は、 $H_2SO_4$ 、 $HNO_3$ 、 $HCOOH$ 、 $CH_3COOH$ 、 $H_3C_6H_5O_7$ 、 $H_2C_2O_4$ 、 $C_6H_{12}O_7$ 、 $C_4H_6O_5$ 、およびこれらの組合せからなる群から選択された 1 つ以上の酸を含み、前記第 1 の水溶液は、ダブルコーン真空乾燥機、マイクロ波乾燥機、またはマイクロ波真空乾燥機によって乾燥される、請求項 1 3 の方法。

【請求項 1 5】

前記第 1 の水溶液は、エタノール、イソプロパノール、メタノール、アセトン、*n*-プロパノール、*t*-ブタノール、またはそれらの組合せをさらに含む、請求項 1 3 の方法。

【請求項 1 6】

前記導電剤は、約 30 分から約 2 時間までの間、塩基性溶液中で前処理され、前記塩基性溶液は、 $H_2O_2$ 、 $LiOH$ 、 $NaOH$ 、 $KOH$ 、 $NH_3 \cdot H_2O$ 、 $Be(OH)_2$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Li_2CO_3$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $NaHCO_3$ 、 $K_2CO_3$ 、 $KHCO_3$ 、およびこれらの組合せからなる群から選択された塩基を含む、請求項 1 3 の方法。

【請求項 1 7】

前記導電剤を第 3 の水溶液に分散させて、ステップ 3) の前に第 2 の懸濁液を形成し、前記バインダー材料を第 4 の水溶液に溶解して、ステップ 3) の前に溶液を形成する、請求項 1 3 の方法。

【請求項 1 8】

前記スラリーは、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、*t*-ブタノール、*n*-ブタノール、ドデシル硫酸リチウム、トリメチルヘキサデシルアンモニウムクロライド、アルコールエトキシレート、ノニルフェノールエトキシレート、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、およびそれらの組合せからなる群から選択された分散剤をさらに具備する、請求項 1 3 の方法。

【請求項 1 9】

前記カソード材料は、コア-シェル複合体を含むか、コア-シェル複合体であり、前記シェルは、請求項 1 に記載されたりチウム遷移金属酸化物を具備し、前記コアは、 $LiCoO_2$ 、 $LiNi_xMn_yO_2$ 、 $Li_{1+x}Ni_xMn_yCo_{1-x-y}O_2$ 、 $LiNi_xCo_yAl_zO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiFePO_4$ 、およびこれらの組合せからなる群から選択され、前記シェルと異なるリチウム遷移金属酸化物を具備し、各  $x$  は、独立して 0.3 から 0.8 までであり、各  $y$  は、独立して 0.1 から 0.45 までであり、各  $z$  は、独立して 0 から 0.2 までである、請求項 1 3 の方法。

【請求項 2 0】

前記コアおよびシェル中の前記リチウム遷移金属酸化物のそれぞれは、 $Fe$ 、 $Ni$ 、 $Mn$ 、 $Al$ 、 $Mg$ 、 $Zn$ 、 $Ti$ 、 $La$ 、 $Ce$ 、 $Sn$ 、 $Zr$ 、 $Ru$ 、 $Si$ 、 $Ge$ 、およびそれらの組合せからなる群から選択されたドーパントが独立にドーブされ、前記コアの直径は約 10  $\mu m$  ないし約 45  $\mu m$  であり、前記シェルの厚さは、約 3  $\mu m$  ないし約 15  $\mu m$  である、請求項 1 9 の方法。

【請求項 2 1】

前記第 1 の水溶液は、 $H_2SO_4$ 、 $HNO_3$ 、 $HCOOH$ 、 $CH_3COOH$ 、 $H_3C_6H_5O_7$ 、 $H_2C_2O_4$ 、 $C_6H_{12}O_7$ 、 $C_4H_6O_5$ 、およびこれらの組合せからなる群から選択される 1 つ以上の酸を含み、前記第 1 の懸濁液は、ダブルコーン真空乾燥機、マイクロ波乾燥機、またはマイクロ波真空乾燥機によって乾燥される、請求項 1 2 の方法。

【請求項 2 2】

前記第 1 の水溶液は、エタノール、イソプロパノール、メタノール、アセトン、*n*-プロパノール、*t*-ブタノール、またはそれらの組合せをさらに含む、請求項 1 2 の方法。

【請求項 2 3】

前記導電剤は、約 30 分から約 2 時間までの間、塩基性溶液中で前処理され、前記塩基性溶液は、 $H_2O_2$ 、 $LiOH$ 、 $NaOH$ 、 $KOH$ 、 $NH_3 \cdot H_2O$ 、 $Be(OH)_2$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Li_2CO_3$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $NaHCO_3$ 、 $K_2CO_3$ 、 $KHCO_3$ 、およびこれらの組合せからなる群から選択された塩基を具備する、請求項 1 2 の方法。

**【請求項 24】**

前記導電剤を第3の水溶液に分散させて、ステップ3)の前に第2の懸濁液を形成し、前記バインダー材料を第4の水溶液に溶解して、ステップ3)の前に溶液を形成する、請求項12の方法。

**【請求項 25】**

前記スラリーは、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、t-ブタノール、n-ブタノール、ドデシル硫酸リチウム、トリメチルヘキサデシルアンモニウムクロライド、アルコールエトキシレート、ノニルフェノールエトキシレート、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、およびそれらの組合せからなる群から選択された分散剤をさらに具備する、請求項12の方法。

**【請求項 26】**

前記カソード材料は、コア-シェル複合体を含むか、コア-シェル複合体であり、前記シェルは、請求項1に記載されたりチウム遷移金属酸化物を具備し、前記コアは、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、およびこれらの組合せからなる群から選択され、前記シェルと異なるリチウム遷移金属酸化物を具備し、各xは、独立して0.3から0.8までであり、各yは、独立して0.1から0.45までであり、各zは、独立して0から0.2までである、請求項12の方法。

**【請求項 27】**

前記コアおよびシェル中の前記リチウム遷移金属酸化物のそれぞれは、Fe, Ni, Mn, Al, Mg, Zn, Ti, La, Ce, Sn, Zr, Ru, Si, Ge, およびそれらの組合せからなる群から選択されたドーパントが独立にドーブされ、前記コアの直径は約10  $\mu\text{m}$ ないし約45  $\mu\text{m}$ であり、前記シェルの厚さは、約3  $\mu\text{m}$ ないし約15  $\mu\text{m}$ である、請求項26の方法。