

【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 6 日(2022.5.6)

【公開番号】特開 2021-12807(P2021-12807A)

【公開日】令和 3 年 2 月 4 日(2021.2.4)

【年通号数】公開・登録公報 2021-005

【出願番号】特願 2019-126076(P2019-126076)

【国際特許分類】

H 0 1 M 4/525(2010.01)

10

H 0 1 M 4/505(2010.01)

H 0 1 M 4/36(2006.01)

H 0 1 M 10/0562(2010.01)

H 0 1 M 10/052(2010.01)

H 0 1 M 10/0565(2010.01)

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 C

20

H 0 1 M 10/0562

H 0 1 M 10/052

H 0 1 M 10/0565

C 0 1 G 53/00 A

【手続補正書】

【提出日】令和 4 年 4 月 22 日(2022.4.22)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

30

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0039】

本発明の非水電解質二次電池用正極活物質は、一般式(B): $Li_{1+u}Ni_xMn_yCo_zMtO_2$ ($-0.05 \leq u \leq 0.50$ 、 $x+y+z+t=1$ 、 $0.4 \leq x \leq 0.70$ 、 $0.15 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.15 \leq z \leq 0.3$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、Mは、Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wから選択される 1 種以上の添加元素)で表され、層状構造を有する六方晶系の結晶構造を有するリチウムニッケルマンガノコバルト含有複合酸化物からなることが好ましい。

【手続補正 2】

40

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0073】

第 1 の低密度層、高密度層、第 2 の低密度層、および外殻層の厚さを上記の範囲に設定することにより、このような構造の複合水酸化物を前駆体として用いて得られる正極活物質において、二次粒子の骨格を形成する適切な厚さの外殻部、および、その内部に形成される凝集部を備え、かつ、二次粒子の内部に分散して存在する適切な大きさの空間部(気孔)を有する構造が得られる。第 1 の低密度層および第 2 の低密度層がそれぞれの範囲より

50

小さすぎると、得られる正極活物質において十分な大きさの空間部が、複合水酸化物の焼成時に生じず、実質的に中実構造と同様の構造となる可能性がある。逆に、それぞれの低密度層の厚さが大きすぎると、複合水酸化物の焼成時に、低密度層が気孔構造となるように収縮せずに、得られる正極活物質において、たとえば、中心部と高密度層と外殻部との間に大きな空隙が存在する構造となつて、外殻部と内部の凝集部が十分に接続ないしは一体化せず、所望の構造を得られなくなる可能性がある。この場合、外殻部と内部の凝集部と間に十分な断面積を有する電氣的導通経路が形成されず、正極抵抗の低減の効果が得られない。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

10

【補正対象項目名】0079

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0079】

本発明の複合水酸化物において、板状一次粒子は、平均粒径が $0.3 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲となる大きさで形成される。好ましくは、板状一次粒子の大きさは、平均粒径で $0.4 \mu\text{m} \sim 1.5 \mu\text{m}$ の範囲である。板状一次粒子の平均粒径が $0.3 \mu\text{m}$ 未満であると、正極活物質を作製するための焼成工程において、板状一次粒子の体積収縮も低温域においても生じてしまうため、第1の低密度層および第2の低密度層と。中心部、高密度層および外殻層との体積収縮量の差が小さくなるため、正極活物質の内部において十分な数の空間部が得られない可能性がある。一方、板状一次粒子の平均粒径が $3 \mu\text{m}$ より大きいときは、正極活物質を作製する際の焼成工程において、正極活物質の結晶性を高めるために、より高温での焼成が必要となり、複合水酸化物を構成する二次粒子間の焼結が進行し、正極活物質の平均粒径 MV や粒度分布を所定の範囲に設定することが困難となる。

20

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0097

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0097】

30

次に、この反応前水溶液を攪拌しながら、原料水溶液を供給する。これにより、反応槽内には、核生成工程における反応水溶液である核生成用水溶液が形成される。この核生成用水溶液の pH 値は上述した範囲にあるので、核生成工程では、核はほとんど成長することなく、核生成が優先的に起こる。なお、核生成工程では、核生成に伴い、核生成用水溶液の pH 値およびアンモニウムイオンの濃度は変化するので、アルカリ水溶液およびアンモニア水溶液を適時供給し、反応槽内液の pH 値が液温 25 基準で $pH 12.0 \sim 14.0$ の範囲に、アンモニウムイオンの濃度が $3 \text{ g/L} \sim 25 \text{ g/L}$ の範囲に維持するように制御することが必要となる。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

40

【補正対象項目名】0106

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0106】

なお、このような複合水酸化物の製造方法では、核生成工程および粒子成長工程において、金属イオンは、核または一次粒子となって析出する。このため、核生成用水溶液および粒子成長用水溶液中の金属成分に対する液体成分の割合が増加する。この結果、見かけ上、原料水溶液の濃度が低下し、特に、粒子成長工程においては、複合水酸化物の二次粒子の成長が停滞する可能性がある。したがって、液体成分の増加を抑制するため、核生成工程終了後から粒子成長工程の途中で、粒子成長用水溶液の液体成分の一部を反応槽外に排

50

出することが好ましい。具体的には、原料水溶液、アルカリ水溶液およびアンモニウムイオン供給体を含む水溶液の供給および攪拌を一旦停止し、粒子成長用水溶液中の核や複合水酸化物を沈降させて、粒子成長用水溶液の上澄み液を排出することが好ましい。このような操作により、粒子成長用水溶液における混合水溶液の相対的な濃度を高めることができるため、粒子成長の停滞を防止し、得られる複合水酸化物の二次粒子の粒度分布を好適な範囲に制御することができるばかりでなく、二次粒子全体としての密度も向上させることができる。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 9

10

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 9】

また、原料水溶液の供給量は、粒子成長工程の終了時点において、粒子成長用水溶液中の生成物の濃度が、好ましくは $30 \text{ g/L} \sim 200 \text{ g/L}$ 、より好ましくは $80 \text{ g/L} \sim 150 \text{ g/L}$ となるようにする。生成物の濃度が 30 g/L 未満では、一次粒子の凝集が不十分になる場合がある。一方、 200 g/L を超えると、反応槽内に、核生成用金属塩水溶液または粒子成長用金属塩水溶液が十分に拡散せず、粒子成長に偏りが生じる場合がある。

【手続補正 7】

20

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 2 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 2 7】

b) 粒子成長工程

粒子成長工程においては、反応水溶液（粒子成長用水溶液）の pH 値を、液温 25 基準で、 $10.5 \sim 12.0$ 、好ましくは $11.0 \sim 12.0$ 、より好ましくは $11.5 \sim 12.0$ の範囲に制御することが必要となる。これにより、新たな核の生成が抑制され、粒子成長を優先させることが可能となり、得られる複合水酸化物の二次粒子を均質かつ粒度分布が狭いものとすることができる。一方、pH 値が 10.5 未満では、アンモニウムイオン濃度が上昇し、金属イオンの溶解度が高くなるため、晶析反応の速度が遅くなるばかりでなく、反応水溶液中に残存する金属イオン量が増加し、生産性が悪化する。また、pH 値が 12.0 を超えると、粒子成長工程中の核生成量が増加し、得られる複合水酸化物の二次粒子の粒径が不均一となり、粒度分布が悪化する。

30

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 3 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

40

【0 1 3 7】

より具体的には、粒子成長段階の第 1 段階（初期段階）における非酸化性雰囲気による晶析反応は、粒子成長工程時間の全体に対して、好ましくは $8\% \sim 20\%$ の範囲、より好ましくは $10\% \sim 18\%$ の範囲とする。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 2 1 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 2 1 7】

50

５．リチウムイオン二次電池

本発明のリチウムイオン二次電池は、正極、負極、セパレータ、および非水電解質などの構成部材を備える、一般的な非水電解質二次電池と同様の構成を採ることができる。あるいは、本発明のリチウムイオン二次電池は、正極、負極、および固体電解質などの構成部材を備える、一般的な固体電解質二次電池と同様の構成を採ることができる。すなわち、本発明は、リチウムイオンの脱離および挿入により、充放電を行う二次電池であれば、非水電解液二次電池から全固体リチウム二次電池まで広く適用可能である。なお、以下に説明する実施形態は例示にすぎず、本発明は、本明細書に記載されている実施形態に基づいて、種々の変更、改良を施した形態のリチウムイオン二次電池に適用することが可能である。

10

【手続補正１０】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０２３８

【補正方法】変更

【補正の内容】

【０２３８】

（２）リチウムイオン二次電池の構成

リチウムイオン二次電池の構成は、特に限定されず、非水電解質二次電池における、正極、負極、セパレータ、非水電解質などからなる構成や、固体電解質二次電池における、正極、負極、固体電解質などからなる構成を採りうる。また、二次電池の形状は、特に限定されず、円筒形や積層形など、種々の形状に採ることができる。

20

【手続補正１１】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０２４５

【補正方法】変更

【補正の内容】

【０２４５】

次に、第１の原料水溶液を、反応前水溶液に１００ｍｌ／分で供給することで、核生成用水溶液を形成し、１分間の核生成を行った。この際、２５質量％の水酸化ナトリウム水溶液と２５質量％のアンモニア水を適時供給し、核生成用水溶液のｐＨ値およびアンモニウムイオン濃度を上述した範囲に維持した。

30

40

50