

【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9月5日(2022.9.5)

【公開番号】特開2022-75569(P2022-75569A)

【公開日】令和4年5月18日(2022.5.18)

【年通号数】公開公報(特許)2022-087

【出願番号】特願2021-177454(P2021-177454)

【国際特許分類】

H 01M 4/525(2010.01)

10

H 01M 4/505(2010.01)

H 01M 4/36(2006.01)

【F I】

H 01M 4/525

H 01M 4/505

H 01M 4/36 C

【手続補正書】

【提出日】令和4年8月26日(2022.8.26)

20

【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】

下記一般式(1)：

$L_i x N_i y M_n z C_o t M_p O_{1+x}$ (1)

(式中、Mは、Mg、Al、Ti、Zr、Cu、Fe、Sr、Ca、V、Mo、Bi、Nb、Si、Zn、Ga、Ge、Sn、Ba、W、Na及びKから選ばれる1種又は2種以上の金属元素を示す。xは0.98 x 1.20、yは0.50 y 0.95、zは0.025 z 0.45、tは0.025 t 0.45、pは0 p 0.05を示し、y + z + t + p = 1.00である。)

30

で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粒子を、チタンキレート化合物を含む表面処理液に接触させて、該リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粒子の粒子表面にチタンキレート化合物が付着した被覆粒子を得、次いで、該被覆粒子を加熱処理することにより、改質リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粒子を得る改質工程を有し、

前記チタンキレート化合物が、下記一般式(2)：

$Ti(R^1)_m L_n$ (2)

40

(式中、R¹は、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、アミノ基又はホスフィン類を示し、複数存在する場合、同一であってもよく、異なっていてもよい。Lはヒドロキシカルボン酸に由来する基を表し、複数存在する場合、同一であってもよく、異なっていてもよい。mは0以上3以下の数を示し、nは1以上3以下の数を示し、m + nは3~6である。)

で表されるチタンキレート又はそのアンモニウム塩であり、

前記チタンキレート化合物を含む表面処理液のpHが8以上11以下であること、

を特徴とする改質リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粒子の製造方法。

【請求項2】

前記加熱処理の温度が、400~1000 であることを特徴とする請求項1に記載の

50

改質リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粒子の製造方法。

【請求項 3】

前記一般式(2)中のLが、1価のカルボン酸であることを特徴とする請求項1又は2に記載の改質リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粒子の製造方法。

【請求項 4】

前記一般式(2)中のLが、乳酸であることを特徴とする請求項1又は2に記載の改質リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粒子の製造方法。

【請求項 5】

前記被覆粒子における前記チタンキレート化合物の付着量が、前記一般式(1)で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粒子1m²当たり、Ti原子換算で0.1~150mgであることを特徴とする請求項1~4いずれか1項記載の改質リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粒子の製造方法。 10

【請求項 6】

前記一般式(1)で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粒子中の残存アルカリ量が、1.2質量%以下であることを特徴とする請求項1~5いずれか1項記載の改質リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粒子の製造方法。

【請求項 7】

前記改質リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粒子中の残存アルカリ量が、1.2質量%以下であることを特徴とする請求項1~6いずれか1項記載の改質リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粒子の製造方法。 20

【請求項 8】

前記改質工程において、
前記一般式(1)で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粒子1m²当たりのTi含有量が、Ti原子換算で0.1~150mgとなる添加量で、前記表面改質液を、前記一般式(1)で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粒子に添加して混合し、全量乾燥させること、
を特徴とする請求項1~7いずれか1項記載の改質リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粒子の製造方法。

【請求項 9】

請求項1~8のいずれか1項記載の製造方法により得られる平均粒子径が7.5~30.0μmの大きい粒子と、請求項1~8のいずれか1項記載の製造方法により得られる平均粒子径が0.5~7.5μmの小さい粒子とを混合する工程を含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。 30

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

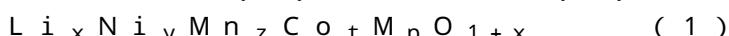
【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

すなわち、本発明(1)は、下記一般式(1):



(式中、Mは、Mg、Al、Ti、Zr、Cu、Fe、Sr、Ca、V、Mo、Bi、Nb、Si、Zn、Ga、Ge、Sn、Ba、W、Na及びKから選ばれる1種又は2種以上の金属元素を示す。xは0.98~1.20、yは0.50~0.95、zは0.025~0.45、tは0.025~0.45、pは0~0.05を示し、y+z+t+p=1.00である。) 40

で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粒子を、チタンキレート化合物を含む表面処理液に接触させて、該リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粒子の粒子表面にチタンキレート化合物が付着した被覆粒子を得、次いで、該被覆粒子を加熱処理することにより、改質リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粒子を得る改質工

10

20

30

40

50

程を有し、

前記チタンキレート化合物が、下記一般式(2)：



(式中、 R^1 は、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、アミノ基又はホスフィン類を示し、複数存在する場合、同一であってもよく、異なっていてもよい。 L はヒドロキシカルボン酸に由来する基を表し、複数存在する場合、同一であってもよく、異なっていてもよい。 m は0以上3以下の数を示し、 n は1以上3以下の数を示し、 $m+n$ は3~6である。)

で表されるチタンキレート又はそのアンモニウム塩であり、

前記チタンキレート化合物を含む表面処理液のpHが8以上11以下であること、

10

を特徴とする改質リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粒子の製造方法を提供するものである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

20

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

また、本発明(5)は、前記被覆粒子における前記チタンキレート化合物の付着量が、前記一般式(1)で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粒子1m²当たり、 Ti 原子換算で0.1~150mgであることを特徴とする(1)~(4)いずれか1項記載の改質リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粒子の製造方法を提供するものである。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

30

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

また、本発明(6)は、前記一般式(1)で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粒子中の残存アルカリ量が、1.2質量%以下であることを特徴とする(1)~(5)いずれか1項記載の改質リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粒子の製造方法を提供するものである。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

40

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

また、本発明(7)は、前記改質リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粒子中の残存アルカリ量が、1.2質量%以下であることを特徴とする(1)~(6)いずれか1項記載の改質リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粒子の製造方法を提供するものである。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

50

【補正対象項目名】 0 0 1 9

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 1 9】

また、本発明（8）は、前記改質工程において、

前記一般式（1）で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粒子 1 m^2 当たりの Ti 含有量が、Ti 原子換算で $0.1 \sim 150\text{ mg}$ となる添加量で、前記表面改質液を、前記一般式（1）で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粒子に添加して混合し、全量乾燥させること、

を特徴とする（1）～（7）いずれか1項記載の改質リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粒子の製造方法を提供するものである。 10

【手続補正 8】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 2 0

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 2 0】

また、本発明（9）は、（1）～（8）のいずれか1項記載の製造方法により得られる平均粒子径が $7.5 \sim 30.0\text{ }\mu\text{m}$ の大きい粒子と、（1）～（8）のいずれか1項記載の製造方法により得られる平均粒子径が $0.5 \sim 7.5\text{ }\mu\text{m}$ の小さい粒子とを混合する工程を含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供するものである。 20