

【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 3 部門第 1 区分

【発行日】平成28年8月25日 (2016.8.25)

【公開番号】特開2016-11227(P2016-11227A)

【公開日】平成28年1月21日 (2016.1.21)

【年通号数】公開・登録公報2016-005

【出願番号】特願2014-133402(P2014-133402)

【国際特許分類】

C 0 1 G 53/00 (2006.01)

H 0 1 M 4/525 (2010.01)

H 0 1 M 4/505 (2010.01)

H 0 1 M 4/36 (2006.01)

【F I】

C 0 1 G 53/00 A

H 0 1 M 4/525

H 0 1 M 4/505

H 0 1 M 4/36 C

【手続補正書】

【提出日】平成28年7月11日 (2016.7.11)

【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】

$Ni_{1-x-y-z}Co_xMn_yM_z(OH)_2 \cdot A$ (但し、式中の x は $0 < x \leq 0.35$ 、 y は $0 \leq y \leq 0.35$ 、 z は $0 \leq z \leq 0.1$ 、 A は $0 \leq A \leq 0.5$ の範囲内にあり、 $0 < x + y + z \leq 0.7$ を満たす。また、式中の M は、 V 、 Mg 、 Al 、 Ti 、 Mo 、 Nb 、 Zr 及び W から選ばれる少なくとも 1 種の添加元素を示す。) で表されるニッケル複合水酸化物であって、

複数の板状一次粒子の板面が重なることによって凝集した板状の二次粒子からなり、

上記板状一次粒子の板面と垂直な方向から投影した形状が球形、楕円形、長円形又は塊状物の平面投影形の何れかであり、上記二次粒子のアスペクト比が $3 \sim 20$ であり、レーザー回折散乱法測定による体積平均粒径 (M_v) が $4 \mu m \sim 20 \mu m$ であり、レーザー回折散乱法による粒度分布における D_{90} 及び D_{10} と、上記体積平均粒径 (M_v) とによって算出される粒径のばらつき指数を示す $[(D_{90} - D_{10}) / M_v]$ が、 0.70 以下であることを特徴とするニッケル複合水酸化物。

【請求項 2】

上記二次粒子の板面と垂直な方向から投影した上記板状一次粒子の最大径の平均値が、 $1 \mu m \sim 5 \mu m$ であることを特徴とする請求項 1 に記載のニッケル複合水酸化物。

【請求項 3】

上記板状一次粒子内部に少なくともコバルトの濃縮層を有することを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載のニッケル複合水酸化物。

【請求項 4】

上記濃縮層の厚みが $0.01 \mu m \sim 1 \mu m$ であることを特徴とする請求項 3 に記載のニッケル複合水酸化物。

【請求項 5】

$\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{M}_z(\text{OH})_2 + \text{A}$ (但し、式中の x は $0 < x \leq 0.35$ 、 y は $0 \leq y \leq 0.35$ 、 z は $0 \leq z \leq 0.1$ 、 A は $0 \leq \text{A} \leq 0.5$ の範囲内にあり、 $0 < x + y + z \leq 0.7$ を満たす。また、式中の M は、 V 、 Mg 、 Al 、 Ti 、 Mo 、 Nb 、 Zr 及び W から選ばれる少なくとも 1 種の添加元素を示す。) で表されるニッケル複合水酸化物を製造する製造方法であって、

酸素濃度が 5 容量% 以下の非酸化性雰囲気中で、コバルトを含有する金属化合物を含み、全金属元素に対するコバルトの含有量が 90 原子% 以上である核生成用水溶液を、液温 25℃ 基準で pH 値が 12.5 以上となるように調整して板状結晶核の生成を行う核生成工程と、

上記核生成工程において形成された板状結晶核を含有する粒子成長用スラリーを、酸素濃度が 5 容量% 以下の非酸化性雰囲気中で、液温 25℃ 基準で pH 値が 10.5 ~ 12.5、且つ該核生成工程における pH 値より低くなるように調整し、該粒子成長用スラリーに少なくともニッケルを含有する金属化合物を含む混合水溶液を供給して、アスペクト比が 3 ~ 20 の範囲となるまで該板状結晶核を成長させる粒子成長工程と

を有することを特徴とするニッケル複合水酸化物の製造方法。

【請求項 6】

上記核生成工程において、核生成を酸素濃度が 2 容量% 以下の非酸化性雰囲気中で行うことを特徴とする請求項 5 に記載のニッケル複合水酸化物の製造方法。

【請求項 7】

上記粒子成長工程において、上記粒子成長用スラリーのアンモニア濃度を 5 g/L ~ 20 g/L に調整することを特徴とする請求項 5 又は請求項 6 に記載のニッケル複合水酸化物の製造方法。

【請求項 8】

上記粒子成長用スラリーとして、上記核生成工程で得られた上記板状結晶核を含有する板状結晶核含有スラリーの pH 値を調整したものをを用いることを特徴とする請求項 5 乃至請求項 7 の何れか 1 項に記載のニッケル複合水酸化物の製造方法。

【請求項 9】

$\text{Li}_{1+u}\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (但し、式中の u は $-0.05 \leq u \leq 0.50$ 、 x は $0 < x \leq 0.35$ 、 y は $0 \leq y \leq 0.35$ 、 z は $0 \leq z \leq 0.1$ の範囲内にあり、 $0 < x + y + z \leq 0.7$ を満たす。また、式中の M は、 V 、 Mg 、 Al 、 Ti 、 Mo 、 Nb 、 Zr 及び W から選ばれる少なくとも 1 種の添加元素を示す。) で表され、六方晶系の層状構造を有するリチウムニッケル複合酸化物により構成された非水系電解質二次電池用の正極活物質であって、

上記リチウムニッケル複合酸化物は、複数の板状一次粒子の板面が重なることによって凝集した板状の二次粒子からなり、

上記板状一次粒子の板面と垂直な方向から投影した形状が球形、楕円形、長円形又は塊状物の平面投影形の何れかであり、上記二次粒子のアスペクト比が 3 ~ 20 であり、レーザー回折散乱法測定による体積平均粒径 (M_v) が $4 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ であり、レーザー回折散乱法による粒度分布における D_{90} 及び D_{10} と、上記体積平均粒径 (M_v) によって算出される粒径のばらつき指数を示す $[(D_{90} - D_{10}) / M_v]$ が、0.75 以下であることを特徴とする非水系電解質二次電池用の正極活物質。

【請求項 10】

比表面積が $0.3 \text{ m}^2/\text{g} \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ であ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の正極活物質。

【請求項 11】

X 線回折分析のリートベルト解析から得られる 3a サイトのリチウム以外の金属イオンのサイト占有率が 7% 以下であり、且つ 3b サイトのリチウムイオンのサイト占有率が 7% 以下であることを特徴とする請求項 9 又は請求項 10 に記載の非水系電解質二次電池用の正極活物質。

【請求項 12】

X線回折分析による(003)面の配向指数が0.9~1.1であることを特徴とする請求項9乃至請求項11の何れか1項に記載の非水系電解質二次電池用の正極活物質。

【請求項13】

$Li_{1+u}Ni_{1-x-y-z}Co_xMn_yM_zO_2$ (但し、式中のuは-0.05u 0.50、xは0<x 0.35、yは0 y 0.35、zは0 z 0.1の範囲内にあり、0<x+y+z 0.7を満たす。また、式中のMは、V、Mg、Al、Ti、Mo、Nb、Zr及びWから選ばれる少なくとも1種の添加元素を示す。)で表され、六方晶系の層状構造を有するリチウムニッケル複合酸化物により構成された非水系電解質二次電池用の正極活物質の製造方法であって、

請求項1乃至請求項4の何れか1項に記載のニッケル複合水酸化物とリチウム化合物とを混合してリチウム混合物を形成する混合工程と、

上記混合工程で形成されたりチウム混合物を、酸化性雰囲気中において650 ~ 980 の温度で焼成する焼成工程と

を有することを特徴とする非水系電解質二次電池用の正極活物質の製造方法。

【請求項14】

上記リチウム混合物に含まれるリチウム以外の金属の原子数の和(Me)に対するリチウムの原子数(Li)の比(Li/Me)が、0.95~1.5であることを特徴とする請求項13に記載の非水系電解質二次電池用の正極活物質の製造方法。

【請求項15】

上記混合工程の前に、上記ニッケル複合水酸化物を非還元性雰囲気中において300 ~ 750 の温度で熱処理する熱処理工程を更に有することを特徴とする請求項13又は請求項14に記載の非水系電解質二次電池用の正極活物質の製造方法。

【請求項16】

上記焼成工程における酸化性雰囲気は、18容量%~100容量%の酸素を含有する雰囲気であることを特徴とする請求項13乃至請求項15の何れか1項に記載の非水系電解質二次電池用の正極活物質の製造方法。

【請求項17】

正極と、負極と、非水系電解質と、セパレータとを有し、

上記正極は、請求項9乃至請求項12の何れか1項に記載の非水系電解質二次電池用の正極活物質によって形成されたものであ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】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

即ち、上記目的を達成するための本発明に係るニッケル複合水酸化物は、 $Ni_{1-x-y-z}Co_xMn_yM_z(OH)_2 \cdot A$ (但し、式中のxは0<x 0.35、yは0 y 0.35、zは0 z 0.1、Aは0 A 0.5の範囲内にあり、0<x+y+z 0.7を満たす。また、式中のMは、V、Mg、Al、Ti、Mo、Nb、Zr及びWから選ばれる少なくとも1種の添加元素を示す。)で表されるニッケル複合水酸化物であって、複数の板状一次粒子の板面が重なることによって凝集した板状の二次粒子からなり、板状一次粒子の板面と垂直な方向から投影した形状が球形、楕円形、長円形又は塊状物の平面投影形の何れかであり、二次粒子のアスペクト比が3~20であり、レーザー回折散乱法測定による体積平均粒径(Mv)が4 μm~20 μmであり、レーザー回折散乱法による粒度分布におけるD90及びD10と、上記体積平均粒径(Mv)とによって算出される粒径のばらつき指数を示す[(D90-D10)/Mv]が、0.70以下であることを特徴とする。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 1 8

【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】 0 0 2 4

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 2 4 】

本発明に係る非水系電解質二次電池用の正極活物質は、 $Li_{1+u}Ni_{1-x-y-z}Co_xMn_yM_zO_2$ （但し、式中の u は $-0.05 \leq u \leq 0.50$ 、 x は $0 < x \leq 0.35$ 、 y は $0 \leq y \leq 0.35$ 、 z は $0 \leq z \leq 0.1$ の範囲内にあり、 $0 < x + y + z \leq 0.7$ を満たす。また、式中の M は、 V 、 Mg 、 Al 、 Ti 、 Mo 、 Nb 、 Zr 及び W から選ばれる少なくとも 1 種の添加元素を示す。）で表され、六方晶系の層状構造を有するリチウムニッケル複合酸化物により構成された非水系電解質二次電池用の正極活物質であって、リチウムニッケル複合酸化物は、複数の板状一次粒子の板面が重なることによって凝集した板状の二次粒子からなり、板状一次粒子の板面と垂直な方向から投影した形状が球形、楕円形、長円形又は塊状物の平面投影形の何れかであり、二次粒子のアスペクト比が $3 \sim 20$ であり、レーザー回折散乱法測定による体積平均粒径 (M_v) が $4 \mu m \sim 20 \mu m$ であり、レーザー回折散乱法による粒度分布における D_{90} 及び D_{10} と、上記体積平均粒径 (M_v) によって算出される粒径のばらつき指数を示す $[(D_{90} - D_{10}) / M_v]$ が、 0.75 以下であることを特徴とする。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 2 5

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 2 5 】

非水系電解質二次電池用の正極活物質では、比表面積が $0.3 m^2 / g \sim 2 m^2 / g$ であることが好ましい。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 4 0

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 4 0 】

(粒子形状・構造)

ニッケル複合水酸化物は、複数の板状一次粒子の板面が重なることによって凝集した板状の二次粒子からなり、更にその板状一次粒子の板面と垂直な方向から投影した形状が球形、楕円形、長円形、塊状物の平面投影形の何れかとなっている。ここで、板面とは、粒子の投影面積が最大となる投影方向と垂直な面を意味する。また、板面の重なりは、板状一次粒子が互いに凝集が容易となる程度に板面同士が平行となる方向から傾いていてもよい。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 8 5

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 8 5 】

(粒子成長工程の pH 制御)

粒子成長工程では、粒子成長用スラリーのpH値が、液温25℃基準で10.5～12.5、好ましくは11.0～12.0の範囲、且つ核生成工程におけるpHより低くなるように制御する必要がある。液温25℃を基準としたpH値が10.5未満の場合、得られるニッケル複合水酸化物中に含まれる不純物、例えば、金属塩に含まれるアニオン構成元素等が多くなる。また、pH12.5を超える場合、粒子成長工程で新たな結晶核が生成し、粒度分布も悪化してしまう。即ち、粒子成長工程において、粒子成長用スラリーのpH値を10.5～12.5の範囲、且つ核生成工程におけるpHより低く制御することで、核生成工程で生成した板状結晶核の板状一次粒子への成長と板状一次粒子の凝集のみを優先的に起こさせ、新たな結晶核形成を抑制することができ、得られるニッケル複合水酸化物を均質且つ粒度分布の範囲が狭く、形状が制御されたものとすることができる。核生成と粒子成長をより明確に分離するためには、粒子成長用スラリーのpH値を核生成工程におけるpHより0.5以上低く制御することが好ましく、1.0以上低く制御することがより好ましい。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0098

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0098】

添加元素の添加は、核生成用水溶液或いは混合水溶液に、添加元素を含有する添加物を添加すればよく、ニッケル複合水酸化物粒子の内部に添加元素を均一に分散させた状態で共沈させることができる。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0107

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0107】

また、反応雰囲気制御する場合には、密閉式の装置等の雰囲気制御可能な装置を用いることが好ましい。このような装置を用いることで、上述したように板状一次粒子が凝集した板状の二次粒子からなるニッケル複合水酸化物を容易に得ることができる。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0111

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0111】

上記のような組成とすることで、非水系電解質二次電池用の正極活物質として優れた性能を発揮することができる。また、この正極活物質は、複数のリチウムニッケル複合酸化物の板状一次粒子が、板面が重なることによって凝集した板状の二次粒子からなるため、電解液との接触面積の増加と、板状であるがための高い充填密度を得ることができる。これにより、この正極活物質を電池の正極に用いた場合には、高い出力特性と電池容量が得られ、高い電極密度を得ることができる。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0119

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0119】

このような構造を有する正極活物質では、ニッケル複合水酸化物と同様に二次粒子内の

一次粒子表面にも十分な空隙が生じる。従って、一次粒子による多結晶体として形成された板状の二次粒子からなる一般的な板状粒子と比べると比表面積が増加する。また、個々の一次粒子は、小粒径であるため、リチウムの挿抜が容易となり挿抜速度が高くなる。更に、二次粒子は、一次粒子が凝集した構成粒子から形成されているため、二次粒子内に電解質を十分に行きわたらせることが可能であり、一次粒子間に存在する隙間や粒界でリチウムの挿抜が行われるため、挿抜速度を更に高めることができる。これらの効果により、出力特性が小粒径粒子に近いものとなり、板状粒子より大きく向上する。

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 3 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 3 1】

また、このリチウムニッケル複合酸化物は、一次粒子が凝集して形成された球状又は塊状のリチウムニッケル複合酸化物粒子が二次元方向に連結された二次粒子からなるため、電解液との接触面積の増加と、板状であるがための高い充填密度を得ることができる。これにより、このリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いた場合には、高い出力特性と電池容量が得られ、高い電極密度を得ることができる。