

【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7年3月19日(2025.3.19)

【公開番号】特開2024-38150(P2024-38150A)

【公開日】令和6年3月19日(2024.3.19)

【年通号数】公開公報(特許)2024-051

【出願番号】特願2023-220500(P2023-220500)

【国際特許分類】

H 01M 4/525(2010.01)

10

H 01M 4/505(2010.01)

H 01M 10/0562(2010.01)

H 01M 10/0565(2010.01)

H 01M 10/052(2010.01)

H 01M 4/36(2006.01)

【F I】

H 01M 4/525

H 01M 4/505

H 01M 10/0562

20

H 01M 10/0565

H 01M 10/052

H 01M 4/36 C

【手続補正書】

【提出日】令和7年3月10日(2025.3.10)

【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】

30

【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(A) : $L_i_{1+u}N_i_xM_{ny}C_{oz}M_{1+t}O_2$ (ただし、 $-0.05 \leq u \leq 0.5$ 、 $x+y+z+t=1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.9$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq t \leq 0.05$ 、M1は、Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、およびWから選択される1種以上の添加元素)で表される組成、および、層状岩塩型構造の結晶構造を有するリチウム遷移金属含有複合酸化物粒子と、および、

該リチウム遷移金属含有複合酸化物粒子の表面の少なくとも一部に存在し、Liと金属元素M2(M2は、Al、Ti、Zr、Nb、Mo、およびWから選択される1種以上の金属元素)との金属複合酸化物の微粒子および/または被膜からなる被覆層と、を備え、

前記リチウム遷移金属含有複合酸化物粒子は、一次粒子が凝集した二次粒子により構成され、

前記被覆層を備えた前記リチウム遷移金属含有複合酸化物粒子は、 $3.0 \mu m$ 以上 $7.0 \mu m$ 以下の粒度分布測定値から求めた50%累積径 d_{50} 、 $2.0 m^2/g$ 以上 $5.0 m^2/g$ 以下の BET比表面積、 $1.0 g/cm^3$ 以上 $2.0 g/cm^3$ 以下のタップ密度、および、 $30 ml/100 g$ 以上 $60 ml/100 g$ 以下の吸油量を有し、

前記一次粒子のうち、 $0.1 \mu m$ 以上 $1.0 \mu m$ 以下の範囲にある一次粒子径を有する複数の一次粒子のそれぞれについて、断面TEMあるいはTEM-EDX分析によって複数箇所について前記添加元素M1の濃度を測定し、該添加元素M1の濃度の標準偏差を

40

50

該平均濃度で除した値である変動係数を算出した場合に、該変動係数が 1.5 以下であり、および、

前記被覆層に含まれる M₂ の量は、前記リチウム遷移金属含有複合酸化物粒子に含まれる Ni、Mn、および Co の原子数の合計に対して、0.1 原子%以上 1.5 原子%以下である、

リチウムイオン二次電池用正極活物質。

【請求項 2】

前記被覆層を備えたリチウム遷移金属含有複合酸化物粒子の前記 50% 累積径 d₅₀ は、4.0 μm 以上 6.0 μm 以下である、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

10

【請求項 3】

前記被覆層を備えたリチウム遷移金属含有複合酸化物粒子の粒度分布の広がりを示す指標である [(d₉₀ - d₁₀) / d₅₀] (ただし、d₁₀ は粒度分布測定値から求めた 10% 累積径であり、d₉₀ は粒度分布測定値から求めた 90% 累積径である) が 1.0 以下である、請求項 1 または 2 に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

【請求項 4】

前記被覆層を備えたリチウム遷移金属含有複合酸化物粒子の d₉₀ / d₁₀ の値 (ただし、d₁₀ は粒度分布測定値から求めた 10% 累積径であり、d₉₀ は粒度分布測定値から求めた 90% 累積径である) が、1.0 以上 2.0 以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

20

【請求項 5】

前記二次粒子は、凝集部と、該凝集部の外周部を連通する 1 個以上の連通孔と、該凝集部の内側に存在し、前記連通孔と連通する 2 個以上の空間部を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

【請求項 6】

前記添加元素 M₁ は、Mg、Al、Si、Ti、Zr、Nb、Mo、および W からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

【請求項 7】

前記添加元素 M₁ は、Al からなる、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

30

【請求項 8】

前記被覆層に含まれる M₂ が W である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

【請求項 9】

前記金属複合酸化物がタンゲステン酸リチウムである、請求項 8 に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

【請求項 10】

正極、負極、セパレーター、および非水電解質、あるいは、正極、負極、および固体電解質を備え、前記正極に用いられる正極活物質として、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質が用いられている、リチウムイオン二次電池。

40

【請求項 11】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法であつて、

遷移金属含有複合水酸化物を調製する晶析工程と、該複合水酸化物あるいは該複合水酸化物を熱処理した熱処理粒子とリチウム化合物とを混合してリチウム混合物を得る混合工程と、該リチウム混合物を焼成して、該リチウム遷移金属含有複合酸化物粒子を得る焼成工程と、該リチウム遷移金属含有複合酸化物粒子と前記金属元素 M₂ の酸化物とを混合し熱処理することにより、Li と M₂ の金属複合酸化物で被覆されたリチウム遷移金属含有複合酸化物粒子からなるリチウムイオン二次電池用正極活物質を得る被覆工程と、

50

を備え、

前記晶析工程は、

反応槽内に水と水酸化ナトリウムとアンモニア水溶液を供給し、pH値が液温25基準で11以上13以下、アンモニウムイオン濃度が9g/L以上15g/L以下となるように調整した反応前水溶液に、少なくとも遷移金属を含有する原料水溶液を、酸素濃度が2容量%以下の非酸化性雰囲気のガスを吹き込みながら供給することで、核の生成を行う核生成工程と、

核生成終了後、pH値を液温25基準で10以上12以下であって、かつ、前記核生成工程におけるpH値よりも小さくなるように調整することで、粒子成長用水溶液を形成し、該粒子成長用水溶液に前記原料水溶液を供給し、前記核生成工程で生成した前記核を粒子成長させる粒子成長工程と、

を備え、

前記粒子成長工程は、

該粒子成長工程の開始時から、酸素濃度が2容量%以下の非酸化性雰囲気における晶析を一定時間攪拌機を用いて攪拌しながら継続する、第1段階と、

前記原料水溶液の供給を継続したまま、孔径が100μm以上1cm以下の範囲にある散気管を用いて、反応槽内に極微細な空気または酸素からなる酸化性雰囲気のガスの気泡を流通させ、反応雰囲気を酸素濃度が21容量%以上の酸化性雰囲気に調整する、切替操作1を行い、該切替操作1の開始後、酸化性雰囲気を維持しつつ一定時間攪拌機を用いて攪拌させながら、晶析を行う、第2段階と、

前記原料水溶液の供給を継続したまま、前記散気管を用いて反応槽内に極微細な非酸化性雰囲気のガスの気泡を流通させ、反応雰囲気を酸素濃度が2容量%以下の非酸化性雰囲気に調整する、切替操作2を行い、該切替操作2の開始後、非酸化性雰囲気を維持しつつ一定時間攪拌機を用いて攪拌させながら、晶析を行う、第3段階と、

前記原料水溶液の供給を継続したまま、前記散気管を用いて反応槽内に極微細な酸化性雰囲気のガスの気泡を流通させ、反応雰囲気を酸素濃度が21容量%以上の酸化性雰囲気に調整する、切替操作3を行い、該切替操作3の開始後、酸化性雰囲気を維持しつつ一定時間攪拌機を用いて攪拌させながら、晶析を行う、第4段階と、

前記原料水溶液の供給を継続したまま、前記散気管を用いて反応槽内に極微細な非酸化性雰囲気のガスの気泡を流通させ、反応雰囲気を酸素濃度が2容量%以下の非酸化性雰囲気に調整する、切替操作4を行い、該切替操作4の開始後、非酸化性雰囲気を維持しつつ一定時間攪拌機を用いて攪拌させながら、晶析を行う、第5段階と、

を少なくとも備え、

前記焼成工程において、前記リチウム混合物を、720以上980以下の焼成温度で、少なくとも2時間焼成し、および、

前記被覆工程において、金属元素M2の量を、前記リチウム遷移金属含有複合酸化物粒子に含まれるNi、Co、およびMnの原子数の合計に対して、0.1原子%以上1.5原子%以下となるようにし、かつ、100以上250以下の温度で、1時間以上の熱処理を行う、

ことを特徴とする、リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項12】

前記粒子成長工程におけるそれぞれの段階の時間を、第2段階 第4段階 < 第1段階 第3段階 第5段階となるように設定し、かつ、前記粒子成長工程全体の晶析時間を8時間以内とする、請求項11に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項13】

前記焼成工程の前に置いて、前記リチウム混合物を、前記焼成温度よりも低温、かつ、350以上800以下の温度で仮焼する仮焼工程をさらに備える、請求項11または12に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項14】

前記焼成工程の後で前記被覆工程の前に、前記リチウム遷移金属含有複合酸化物粒子を解

10

20

30

40

50

碎する解碎工程をさらに備える、請求項 11～13 のいずれかに記載のリチウムイオンニ
次電池用正極活物質の製造方法。

10

20

30

40

50