

【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】平成24年11月29日(2012.11.29)

【公表番号】特表2012-505520(P2012-505520A)

【公表日】平成24年3月1日(2012.3.1)

【年通号数】公開・登録公報2012-009

【出願番号】特願2011-531092(P2011-531092)

【国際特許分類】

H 01M 4/505 (2010.01)

H 01M 4/525 (2010.01)

H 01M 4/36 (2006.01)

【F I】

H 01M 4/50 102

H 01M 4/52 102

H 01M 4/36 C

【手続補正書】

【提出日】平成24年10月4日(2012.10.4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

本明細書に記載の電池は、非水電解質溶液がリチウムイオンを含むリチウムイオン電池である。二次リチウムイオン電池については、リチウムイオンが放電中に負極から解放されることにより、負極は放電中にアノードとして機能し、電極からの解放後にリチウムが酸化して電子が生成される。これに対応して、正極は、放電中にインターラーニングまたは類似のプロセスを通じてリチウムイオンを取り込むことにより、放電中に電子を消費するカソードとして機能する。二次セルを再充電すると、セルを通るリチウムイオンの流れが逆転し、負極がリチウムを取り込むとともに正極がリチウムをリチウムイオンとして解放する。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

正極活物質

正極活物質は、リチウムインターラーニング金属酸化物組成物を含む。いくつかの実施形態では、リチウム金属酸化物組成物は、一般に層状複合構造を形成すると思われるリチウムリッチな組成物を含むことが可能である。正極活物質は、現実的な放電条件下でリチウムイオンセルにおいて驚くほど高い比容量を示すことが可能である。所望される電極活物質は、本明細書に記載の具体的な合成アプローチを用いて合成することが可能である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0037】

昨今、Kangおよび共同研究者は、式 $Li_{1+x}NiMnCoM'_{1-x}O_{2-z}F_z$ を有する二次電池において用いるための組成物であって、 $M' = Mg, Zn, Al, Ga, B, Zr, Ti$ 、 x は約 0 ~ 0.3、 z は約 0.2 ~ 0.6、 M は約 0.2 ~ 0.6、 M' は約 0 ~ 0.3、 M は約 0 ~ 0.15、 z は約 0 ~ 0.2 である組成物について記載している。これらの金属の範囲およびフッ素は、電気化学サイクル中の結果的に得られる層状構造の電池容量および安定性を改善させるものとして提案されている。参照により本明細書に組み込まれる「Layered cathode materials for lithium ion rechargeable batteries」と題されたKang他による特許文献6を参照のこと。この文献は、10サイクル後の室温での容量が 250 mAh/g (ミリアンペア時毎グラム) を下回るカソード材料を報告している。なお、酸素をフッ素で置換すれば、多価金属の酸化状態は、フッ素を有さない組成物の酸化状態よりも低くなる。Kang他は、以下の実施例において検討する組成物である $Li_{1.2}Ni_{0.15}Mn_{0.55}Co_{0.10}O_2$ を含む様々な具体的な組成物について検討している。この特許において得られた結果は、匹敵するサイクル容量を達成しない材料の固相合成に関わるものであった。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0040】

次いで、収集された金属水酸化物粉末に熱処理を施すことにより、水酸化物組成物から水を除去して対応する酸化物組成物に変換することが可能である。一般に、熱処理は、オーブン、炉などにおいて行うことが可能である。熱処理は、不活性雰囲気中または酸素が存在する雰囲気中で行うことが可能である。いくつかの実施形態では、材料を少なくとも約 300、いくつかの実施形態では約 350 ~ 約 1000 の温度に加熱することにより、水酸化物を酸化物に変換することが可能である。熱処理は、一般に、少なくとも約 15 分間、さらなる実施形態では約 30 分 ~ 24 時間以上、追加の実施形態では約 45 分間 ~ 約 15 時間行うことが可能である。さらなる熱処理を行うことにより、生成物質の結晶性を改善することが可能である。結晶性生成物を形成するためのこの焼成ステップは、一般に、少なくとも約 650 の温度、いくつかの実施形態では約 700 ~ 約 1200 、さらなる実施形態では約 750 ~ 約 1100 で行われる。粉末の構造特性を改善する焼成ステップは、一般に、少なくとも約 15 分間、さらなる実施形態では約 20 分間 ~ 約 30 時間以上、他の実施形態では約 30 分間 ~ 約 24 時間行うことが可能である。加熱ステップは、所望される場合、適切な温度勾配と組み合わせることにより、所望される材料を產生することが可能である。上で明記した範囲内で温度および時間のさらなる範囲が考えられ、それらの範囲も本開示内であることを、当業者は認識するであろう。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0041】

プロセスにおける 1 つ以上の選択されたステップにおいて、リチウム元素を材料に組み入れることが可能である。例えば、沈殿ステップを行う前または行った時に、水和リチウム塩を添加するステップによりリチウム塩を溶液に組み入れることが可能である。このアプローチでは、リチウム種がその他の金属と同じように材料に組み入れられる。また、リチウムの特性のため、生成物組成物の結果的に得られる特性に悪影響を与えることなく、

固相反応においてリチウム元素を材料に組み入れることが可能である。従って、例えば、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 LiOH 、またはそれらの組み合わせなどの一般に粉末としての適量のリチウムソースを、沈殿した金属水酸化物と混合させることが可能である。次いで、粉末混合物に加熱ステップを行って酸化物を形成し、次いで、結晶性最終生成物質を形成する。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0045】

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ のサイクル性能に対する AlF_3 被覆の効果が、Sun 他による非特許文献3との論文においてさらに記載されている。また、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ のサイクル性能に対する AlF_3 被覆の効果が、Woo 他による非特許文献4との論文においてさらに記載されており、かかる文献は、参照により本明細書に組み込まれる。 Al_2O_3 被覆による不可逆的容量損失における減少が、Wu 他により非特許文献5において言及されており、かかる文献は、参照により本明細書に組み込まれる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0059】

金属水酸化物沈殿物を濾過し、蒸留水で複数回洗浄し、110 の窒素雰囲気下の真空オーブン中で16時間乾燥させることにより、乾燥した金属水酸化物粉末を産出させた。適量の LiOH 粉末を乾燥した金属水酸化物粉末と組み合わせ、ジャーミル、二重遊星ミキサ、または乾燥粉末ミキサでよく混合させた。混合粉末を空気中で400 で8時間焼成し、続いて、さらなる混合ステップを行うことにより、形成された粉末をさらに均質化させた。均質化された粉末を、再度、空気中で900 で12時間焼成することにより、リチウム複合酸化物粉末 (LMO) を形成した。生成物組成物は $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.525}\text{O}_2$ であった。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0063】

適量の LiOH 粉末を乾燥した金属水酸化物粉末と組み合わせ、ジャーミル、二重遊星ミキサ、または乾燥粉末ミキサでよく混合させることにより、均質な粉末混合物を形成した。均質化された粉末を空気中で500 で10時間焼成し、続いて、さらなる混合ステップを行うことにより、結果的に得られる粉末をさらに均質化させた。均質化された粉末を、再度、空気中で900 で12時間焼成することにより、リチウム複合酸化物粉末 (LMO) を形成した。生成物組成物は $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.525}\text{O}_2$ であった。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0065】

実施例4：金属酢酸塩のNaOH / NH₄OHとの反応によるリチウム金属酸化物の形成

金属硫酸塩の代わりに化学量論量の酢酸ニッケル(Ni(CH₃COO)₂ · xH₂O)、酢酸コバルト(Co(CH₃COO)₂ · xH₂O)、および酢酸マンガン(Mn(CH₃COO)₂ · xH₂O)を用いて実施例3で説明したプロセスを繰り返すことにより、金属水酸化物沈殿物を形成した。水酸化リチウムとの反応後、リチウム複合酸化物粉末(LMO)が形成された。均質化された粉末を、再度、空気中で900度12時間焼成することにより、リチウム複合酸化物粉末(LMO)を形成した。生成物組成物はLi_{1.2}Ni_{0.175}Co_{0.10}Mn_{0.525}O₂であった。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0069

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0069】

適量のLiOH粉末を乾燥した金属水酸化物粉末と組み合わせ、ジャーミル、二重遊星ミキサ、または乾燥粉末ミキサでよく混合させることにより、均質な粉末混合物を形成した。均質化された粉末を空気中で400度8時間焼成し、続いてさらなる混合ステップを行うことにより、形成された粉末をさらに均質化させた。均質化された粉末を、再度、空気中で900度12時間焼成することにより、リチウム複合酸化物粉末(LMO)を形成した。生成物組成物はLi_{1.2}Ni_{0.175}Co_{0.10}Mn_{0.525}O₂であった。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0075

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0075】

具体的には、実施例2において合成したリチウム金属酸化物(LMO)粒子を、本実施例において説明したプロセスを用いて3モル%のフッ化アルミニウムで被覆した。次いで、上で概説した手順に従い、フッ化アルミニウムで被覆されたLMOを用いてコイン型セルを形成した。コイン型セルを試験し、比容量対サイクル寿命のプロットを図14に示す。図14は、フッ化アルミニウムで被覆した実施例2のLMOから形成されたコイン型セルからのデータを示す。図15および図16は、それぞれ放電レート0.1Cおよび0.33における3モル%のフッ化アルミニウムで被覆された金属酸化物の電圧対比容量のプロットである。