

【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 1 月 6 日 (2022.1.6)

【公開番号】特開 2020-119787 (P2020-119787A)

【公開日】令和 2 年 8 月 6 日 (2020.8.6)

【年通号数】公開・登録公報 2020-031

【出願番号】特願 2019-10691 (P2019-10691)

【国際特許分類】

H 0 1 M 4/525 (2010.01)

C 0 1 G 53/00 (2006.01)

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)

【 F I 】

H 0 1 M 4/525

C 0 1 G 53/00 A

H 0 1 M 4/505

H 0 1 M 4/36 C

H 0 1 M 10/0562

H 0 1 M 10/052

H 0 1 M 4/36 E

【手続補正書】

【提出日】令和 3 年 11 月 29 日 (2021.11.29)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 0 3 】

このような要求を満たす二次電池として、リチウムイオン二次電池がある。このリチウムイオン二次電池は、負極、正極、非水電解質あるいは固体電解質などで構成され、その負極および正極の材料として用いられる活物質には、リチウムを脱離および挿入することが可能な材料が使用される。なお、非水電解質としては、支持塩であるリチウム塩を有機溶媒に溶解してなる非水電解液があり、固体電解質としては、不燃性でリチウムイオン伝導性を有する無機あるいは有機の固体電解質がある。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 4 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 4 2 】

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、Ca、Al、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ン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 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0086

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0086】

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～第3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。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0125

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0125】

より具体的には、第1段階および第3段階において供給される原料水溶液のニッケル比率を、 0.4 を超えて 1 以下である範囲とし、好ましくは 0.4 を超えて 0.8 以下の範囲とし、より好ましくは、 $0.45 \sim 0.7$ の範囲とする。第2段階、第4段階、および第5段階において供給される原料水溶液のニッケル比率を、 0.1 を超えて 0.4 以下の範囲とし、好ましくは、 0.1 を超えて 0.38 以下の範囲とし、より好ましくは、 $0.2 \sim 0.36$ の範囲とする。たとえば、第1段階および第3段階において供給される原料水溶液における、ニッケルとマンガンとコバルトの比を、 $5:3:2 \sim 6:3:1$ とした場合、第2段階、第4段階、および第5段階において供給される原料水溶液における、ニッケルとマンガンとコバルトの比を、 $3.5 \sim 4:3 \sim 3.5:3 \sim 3.5$ とすることができる。さらに、第6段階において供給される原料水溶液のニッケル比率を、 0.1 以下の範囲とする。代替的態様では、第5段階において供給される原料水溶液のニッケル比率を、低ニッケル比率ではなく、高ニッケル比率の組成に調整する。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0197

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0197】

ニッケル(Ni)は、二次電池の高電位化および高容量化に寄与する元素であり、高ニッケル比率の三元系の正極活物質とする観点から、その含有量を示す x の値は、好ましくは $0.4 \sim 0.7$ の範囲、より好ましくは $0.43 \sim 0.65$ の範囲、さらに好ましくは、 $0.5 \sim 0.6$ の範囲にあるようにする。 x の値が 0.4 未満では、この正極活物質を用いた二次電池のエネルギー密度を十分に向上させることができない。一方、 x の値が 0.7 を超えると、他の元素の含有量が減少し、三元系の正極活物質としての効果を得ることができない。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0220

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0220】

a) 焼成温度

リチウム混合物の焼成温度は、650 ~ 920 とすることが必要となる。焼成温度が650 未満では、複合水酸化物または熱処理粒子中にリチウムが十分に拡散せず、余剰のリチウムや未反応の複合水酸化物または熱処理粒子が残存したり、得られる正極活物質の結晶性が不十分なものとなったりする。一方、焼成温度が920 を超えると、正極活物質の二次粒子中の気孔が潰れてしまう可能性があり、また、正極活物質の二次粒子間が激しく焼結し、異常粒成長が引き起こされ、不定形な粗大粒子の割合が増加することとなる。二次粒子を構成する凝集部および空間部をそれぞれ適切な大きさの範囲内に制御する観点からは、リチウム混合物の焼成温度を700 ~ 920 とすることが好ましく、800 ~ 900 とすることがより好ましい。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0254

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0254】

次に、第1の原料水溶液を、反応前水溶液に115ml/分で供給することで、核生成工程用水溶液を形成し、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。