

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2024-525035
(P2024-525035A)

(43)公表日 令和6年7月9日(2024.7.9)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/525(2010.01)	H 0 1 M 4/525	4 G 0 4 8
H 0 1 M 4/505(2010.01)	H 0 1 M 4/505	5 H 0 5 0
H 0 1 M 4/36 (2006.01)	H 0 1 M 4/36	C
C 0 1 G 53/00 (2006.01)	C 0 1 G 53/00	A

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全29頁)

(21)出願番号	特願2023-580759(P2023-580759)	(71)出願人	517232741
(86)(22)出願日	令和5年5月15日(2023.5.15)		ベイジン イースプリング マテリアル
(85)翻訳文提出日	令和5年12月28日(2023.12.28)		テクノロジー カンパニー リミテッド
(86)国際出願番号	PCT/CN2023/094331		中華人民共和国 1 0 0 1 6 0
(87)国際公開番号	WO2023/193826		ベイジン
(87)国際公開日	令和5年10月12日(2023.10.12)		フェンタイ ディストリクト ナンバー
(31)優先権主張番号	202210769645.6		1 8 8 サウス フォース リング ロード
(32)優先日	令和4年6月30日(2022.6.30)		ウエスト ゾーン 1 8 オブ エービーピー
(33)優先権主張国・地域又は機関		(74)代理人	ー ビルディング 2 1
	中国(CN)		100103034
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA	(74)代理人	弁理士 野河 信久
	,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(		100159385
	AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A	(74)代理人	弁理士 甲斐 伸二
	T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR		100163407
	,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,	(74)代理人	弁理士 金子 裕輔
	最終頁に続く		100166936
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 正極材料、その製造方法、及び使用

(57)【要約】

本発明は、リチウムイオン電池の分野に関し、正極材料、その製造方法、及び使用を開示する。該正極材料は、一次粒子が凝集してなる二次粒子であり、二次粒子は、中心から表面に向かう方向において、コア構造、中間層、及びシェル層をこの順に含み、前記中間層は円環状に分布しており、円環の内半径 r_1 と二次粒子の半径 R は $0.35 < r_1 / R < 1$ の関係を満たす。前記二次粒子は、密に充填されたコア構造－ポーラス中間層－密に充填されたシェル層の構造を有し、中間層の空隙率が20%以上、中間層の平均孔径が1 μm 以下である。本発明では、上記の特定の構造を有する正極材料は、高いタック密度を有し、該正極材料を含むリチウムイオン電池に、高い初回充放電容量、初回効率、レート特性及び高い容量維持率を持たせることができる。

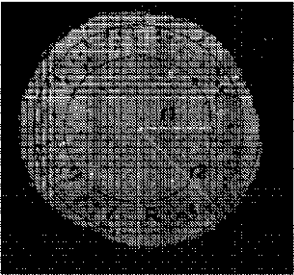


図 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一次粒子が凝集してなる二次粒子であり、二次粒子は、中心から表面に向かう方向において、コア構造、中間層、及びシェル層をこの順に含み、前記中間層は円環状に分布しており、円環の内半径 r_1 と二次粒子の半径 R は $0.35 < r_1 / R < 1$ の関係を満たし、前記二次粒子は、密に充填されたコア構造－ポーラス中間層－密に充填されたシェル層の構造を有し、

前記中間層の空隙率が 20 % 以上であり、

前記中間層の平均孔径が $1 \mu\text{m}$ 以下である、ことを特徴とする正極材料。

【請求項 2】

r_1 / R は $0.4 \sim 0.7$ であり、

好ましくは、前記中間層は網目状ポーラス構造であり、

好ましくは、前記中間層の空隙率は 25 % ～ 35 % であり、

好ましくは、前記中間層の平均孔径は $300 \sim 500 \text{ nm}$ である、請求項 1 に記載の正極材料。

【請求項 3】

前記中間層の円環の外半径 r_2 と二次粒子の半径 R は、 $0.5 < r_2 / R < 1$ の関係を満たし、

好ましくは、 r_2 / R は $0.7 \sim 0.9$ であり、

好ましくは、 $r_2 / R - r_1 / R$ は $0.1 \sim 0.5$ であり、より好ましくは、 $0.2 \sim 0.4$ である、請求項 1 又は 2 に記載の正極材料。

【請求項 4】

前記二次粒子の平均粒子径 D_{50} は $8 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、

好ましくは、前記コア構造の一次粒子は球状及び／又は略球状に密に充填され、

好ましくは、前記コア構造の一次粒子のアスペクト比 L_1 は、 $1 \leq L_1 \leq 2$ 、より好ましくは、 $1.2 \leq L_1 \leq 1.8$ を満たし、

好ましくは、前記シェル層の一次粒子は放射状に密に充填され、

好ましくは、前記シェル層の一次粒子のアスペクト比 L_2 は、 $2.5 \leq L_2 \leq 5$ 、より好ましくは、 $3 \leq L_2 \leq 4$ を満たす、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の正極材料。

【請求項 5】

前記正極材料の一次粒子の平均粒子径は、 $300 \sim 700 \text{ nm}$ 、好ましくは、 $400 \sim 600 \text{ nm}$ であり、

好ましくは、前記正極材料のタップ密度 TD は、 $2.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上、より好ましくは、 $2.5 \sim 3 \text{ g} / \text{cm}^3$ である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の正極材料。

【請求項 6】

式 I で示される組成を有する、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の正極材料。

$\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_x\text{M}_y\text{M}'_z\text{O}_2$ 式 I

(ここで、 $-0.1 \leq a \leq 0.2$ 、 $0.5 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.1$ であり、かつ、 $x + y + z = 1$ であり、 M は、 Mn 、 Al 、 Fe 、及び Mg から選択される少なくとも 1 種の元素であり、 M' は、 B 、 Mg 、 Al 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zr 、 Ti 、 Ce 、 Y 、 W 、 La 、 Nb 、 Ta 、 Zn 、 Co 、及び Mo から選択される少なくとも 1 種の元素である。)

【請求項 7】

層状コバルトフリー正極材料である、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の正極材料。

【請求項 8】

ニッケル塩、任意の M 塩及び任意の M' 元素含有化合物を溶媒と混合して、混合塩溶液を調製し、沈殿剤を沈殿剤溶液に調製し、錯化剤を錯化剤溶液に調製するステップ (1) と、

保護雰囲気の下で、沈殿剤溶液と錯化剤溶液を含む反応釜に前記混合塩溶液を投入して、共沈反応を行うステップ (2) と、

10

20

30

40

50

リチウム源、前記正極材料前駆体及び任意のM'元素含有化合物を混合して、混合材料を得、酸素含有雰囲気存在下で、前記混合材料を焼結した後、降温して破碎し、篩にかけて、鉄を除去し、前記正極材料を得るステップ(3)と、を含み、

前記共沈反応は、

反応系の温度をT₁に制御して、共沈粒子の中央粒子径D₅₀がD₁となるまで第1段階共沈反応を行い、混合塩溶液の投入を停止するステップ(2-1)と、

反応系の温度をT₂に制御して、共沈粒子の中央粒子径D₅₀がD₂となるまで、さらに混合塩溶液を投入して第2段階共沈反応を行い、混合塩溶液の投入を停止するステップ(2-2)と、

反応系の温度をT₃に制御して、共沈粒子の中央粒子径D₅₀がD₃となるまで、さらに混合塩溶液を投入して第3段階共沈反応を行い、混合塩溶液の投入を停止するステップ(2-3)と、

ステップ(2-3)で得られた共沈スラリーに対して老化、分離、洗浄及び乾燥をして、正極材料前駆体を得るステップ(2-4)とによって行われ、

ステップ(3)は、T₁>T₂、0.35<D₁/D₃<1である、ことを特徴とする正極材料の製造方法。

10

【請求項9】

T₁-T₂≥15℃であり、好ましくは、T₁-T₂は15~40℃であり、

好ましくは、D₁/D₃は、0.4~0.7であり、

好ましくは、|T₁-T₃|≤5℃であり、より好ましくは、|T₁-T₃|は2~5℃であり、

20

好ましくは、0.5<D₂/D₃<1であり、より好ましくは、D₂/D₃は、0.7~1、さらに好ましくは、0.7~0.9であり、

好ましくは、D₂/D₃-D₁/D₃は、0.1~0.5、より好ましくは、0.2~0.4である、請求項8に記載の製造方法。

【請求項10】

前記T₁は、60~80℃、好ましくは、65~75℃であり、前記D₁は、4~10μm、好ましくは、5~9μmであり、

前記T₂は、40~60℃、好ましくは、45~55℃であり、前記D₂は、6~18μm、好ましくは、7~14μmであり、

30

前記T₃は、60~80℃、好ましくは、65~75℃であり、前記D₃は、8~20μm、好ましくは、9~16μmである、請求項8又は9に記載の製造方法。

【請求項11】

前記ニッケル塩、前記M塩、及び前記M'元素含有化合物の使用量は、n(Ni):n(M):n(M')のモル比を(0.5~1):(0~0.5):(0~0.1)にし、

好ましくは、前記ニッケル塩及び前記M塩は、それぞれ独立に、硫酸塩、塩化物塩、硝酸塩、及び酢酸塩から選択される少なくとも1種であり、

好ましくは、ステップ(1)では、前記M'元素含有化合物は、M'の硫酸塩、塩化物塩、硝酸塩、及び酢酸塩から選択される少なくとも1種であり、

好ましくは、ステップ(3)では、前記M'元素含有化合物は、M'の酸化物、水酸化物、及びヒドロキシ酸化物から選択される少なくとも1種であり、

40

好ましくは、前記溶媒は、水、無機酸類、アルコール類、エーテル類、及びアミン類から選択される少なくとも1種であり、

好ましくは、前記沈殿剤は、ナトリウムの水酸化物、ナトリウムの炭酸塩、ナトリウムの重炭酸塩、ナトリウムのシュウ酸塩、カリウムの水酸化物、カリウムの炭酸塩、カリウムの重炭酸塩、及びカリウムのシュウ酸塩から選択される少なくとも1種であり、

好ましくは、前記錯化剤は、アンモニア水、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、サリチル酸、スルホサリチル酸、及びエチレンジアミン四酢酸から選択される少なくとも1種であり、

好ましくは、前記保護雰囲気は、窒素ガス、アルゴンガス、空気、及び酸素ガスから選択

50

される少なくとも１種であり、
好ましくは、前記第１段階共沈反応、前記第２段階共沈反応、及び前記第３段階共沈反応のpH値は、それぞれ独立に、９～１３であり、
好ましくは、前記リチウム源、前記正極材料前駆体、及び前記M'元素含有化合物の使用量は、 $n(\text{Li}) / [n(\text{Ni}) + n(\text{M}) + n(\text{M}')]]$ を１～１．２：１にし、
好ましくは、ステップ（１）及びステップ（３）では、M'元素含有化合物の使用量は、前記層状コバルトフリー正極材料中の $n(\text{M}')$ / $[n(\text{Ni}) + n(\text{M}) + n(\text{M}')]]$ を０～０．１にし、
好ましくは、前記酸素含有雰囲気は、酸素ガス及び／又は空気から選択され、
好ましくは、前記焼結の条件は、焼結温度６００～１０００℃、焼結時間６～２０hを含む、請求項８～１０のいずれか１項に記載の製造方法。

10

【請求項１２】

請求項８～１１のいずれか１項に記載の製造方法で製造された正極材料。

【請求項１３】

リチウムイオン電池における、請求項１～７、及び１２のいずれか１項に記載の正極材料の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

関連出願の相互参照。

20

本願は、２０２２年０６月３０日に提出された中国特許出願２０２２１０７６９６４５．６の利益を主張しており、当該出願の内容は引用により本明細書に組み込まれている。

【０００２】

本発明は、リチウムイオン電池の分野に関し、具体的には、正極材料、その製造方法、及び使用に関する。

【背景技術】

【０００３】

層状三元正極材料は、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム（NCM）、ニッケルコバルトアルミン酸リチウム（NCA）など及びそれらの変性材料を含み、現在、リチウムイオン電池の正極材料に主に使用されるものである。リチウムイオン電池関連産業の急激な発展に伴い、三元正極材料に対応する原材料、特にコバルト原料の供給はますます逼迫しており、価格はますます上昇し、価格によるプレッシャーは絶えず下流に伝達される上に、コバルト鉱石の主要輸出国の政治情勢、児童労働問題などの他の要素の影響や、コバルト元素による人体の健康、環境汚染などに対する潜在的なリスクのことから、コバルトフリー正極材料の開発はすでに業界のトレンドとなっている。

30

【０００４】

コバルト元素は、三元系において、主に材料構造の安定化、リチウムイオンのバルク相拡散の改善などの役割を果たし、三元材料の容量発揮、レート特性及びサイクル安定性を確保するために重要なものである。既存の学術研究によると、層状三元系では、コバルト元素を取り除いた場合、リチウム拡散動力学が悪くなるなどの要因の影響により、層状コバルトフリー材料は、低容量、低初回効率などの問題を抱えており、使用の要求を達成できないことが多い。

40

【０００５】

この問題を改善する方法の１つは、コバルトフリー層状材料の充電カットオフ電圧を高め、十分な容量を発揮することであり、例えば、韓国漢陽大学のSun Yangkook教授の研究チームは、充電カットオフ電圧がそれぞれ４．３Vと４．４VであるときのコバルトフリーLiNi_{0.9}Mn_{0.1}O₂材料の電気特性を比較してテストした結果、４．４Vカットオフ電圧では、材料容量が同じNi含有量のNCM材料と同等に発揮するが、４．３Vでは明らかな容量差が存在することを発見した。

【０００６】

50

高電圧で使用される条件では、リチウムイオンの脱離をある程度確保できるが、電解液の副反応の増加などの問題や安全リスクを招き、さらなる表面処理が必要となる。C N 1 1 2 1 8 6 1 5 8 A は、初回充放電効率が悪く、容量が低いなどのコバルトフリー高ニッケル材料の問題に対し、粒度 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ のコバルトフリー単結晶正極材料に表面複合炭素コーティングを施し、複合炭素としてグラフェンを選択することにより、コバルトフリー正極材料のイオン伝導率を効果的に高め、また電解液を効果的に隔離し、副反応の発生を減少させ、材料の初回充放電効率を高めることができるが、この手段は、グラフェン被覆工程を追加する必要がある、生産コストの増加を引き起こす。

【0007】

凝集材料は、一次粒子の粒度が小さく、二次粒子の内部に一定の割合の空隙が存在し、材料と電解液との間のイオン交換により有利で、容量とレート特性の発揮を確保し、C N 1 0 8 1 9 9 0 2 7 A は、凝集コバルトフリー正極材料及びその合成方法を提案しており、焼結過程にニオブ元素のドーピングを導入することで、材料のハイレート放電容量とサイクル安定性を大幅に向上させるが、ローレートでは容量は改善されなかった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

正極材料、特に層状コバルトフリー正極材料の容量及び初回効率が低いという従来技術に存在する問題を解決するために、二次粒子が中心から表面に向かう方向において、コア構造、中間層、及びシェル層をこの順に含み、中間層が円環状に分布しており、円環の内半径と二次粒子の半径との間に特定の関係が存在し、コア構造が密に充填され、中間層が多孔質で、シェル層が密に充填され、中間層が網目状ポラス構造を有する正極材料、その製造方法、及び使用を提供する。上記の特定の構造を有する正極材料は、高いタップ密度を有し、該正極材料を含むリチウムイオン電池に、高い初回充放電容量、初回効率、レート特性、及び高い容量維持率を持たせることができる。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の目的を達成させるために、本発明の第1態様は、

一次粒子が凝集してなる二次粒子であり、二次粒子は、中心から表面に向かう方向において、コア構造、中間層、及びシェル層をこの順に含み、前記中間層は円環状に分布しており、円環の内半径 r_1 と二次粒子の半径 R は $0.35 < r_1 / R < 1$ の関係を満たし、

前記二次粒子は、密に充填されたコア構造—ポラス中間層—密に充填されたシェル層の構造を有し、

前記中間層の空隙率が20%以上であり、

前記中間層の平均孔径が $1 \mu\text{m}$ 以下である、正極材料を提供する。

【0010】

本発明の第2態様は、

ニッケル塩、任意のM塩及び任意のM'元素含有化合物を溶媒と混合して、混合塩溶液を調製し、沈殿剤を沈殿剤溶液に調製し、錯化剤を錯化剤溶液に調製するステップ(1)と、

保護雰囲気の下で、沈殿剤溶液と錯化剤溶液を含む反応釜に前記混合塩溶液を投入して、共沈反応を行うステップ(2)と、

リチウム源、前記正極材料前駆体及び任意のM'元素含有化合物を混合して、混合材料を得、酸素含有雰囲気の下で、前記混合材料を焼結した後、降温して破碎し、篩にかけて、鉄を除去し、前記正極材料を得るステップ(3)と、を含み、

前記共沈反応は、

反応系の温度を T_1 に制御して、共沈粒子の中央粒子径 D_{50} が D_1 となるまで第1段階共沈反応を行い、混合塩溶液の投入を停止するステップ(2-1)と、

反応系の温度を T_2 に制御して、共沈粒子の中央粒子径 D_{50} が D_2 となるまで、さらに混合塩溶液を投入して第2段階共沈反応を行い、混合塩溶液の投入を停止するステップ

10

20

30

40

50

(2-2)と、

反応系の温度を T_3 に制御して、共沈粒子の中央粒子径 D_{50} が D_3 となるまで、さらに混合塩溶液を投入して第3段階共沈反応を行い、混合塩溶液の投入を停止するステップ(2-3)と、

ステップ(2-3)で得られた共沈スラリーに対して老化、分離、洗浄及び乾燥をして、正極材料前駆体を得るステップ(2-4)とによって行われ、

ステップ(3)は、 $T_1 > T_2$ 、 $0.35 < D_1 / D_3 < 1$ である、正極材料の製造方法を提供する。

【0011】

本発明の第3態様は、上記の製造方法で製造された正極材料を提供する。

10

【0012】

本発明の第4態様は、リチウムイオン電池における上記の正極材料の使用を提供する。

【発明の効果】

【0013】

上記の技術案によれば、本発明の前記正極材料、その製造方法、及び使用は、以下の有益な効果が得られる。

【0014】

本発明による正極材料は、一次粒子が凝集してなる二次粒子であり、二次粒子が中心から表面に向かう方向において、コア構造、中間層、及びシェル層をこの順に含み、中間層が網目状ポラス構造の円環状に分布しており、この円環の内半径と二次粒子の半径との間に特定の関係が存在し、上記特定の構造を有する正極材料は、高いタップ密度を有し、該正極材料を含むリチウムイオン電池に、高い初回充放電容量、初回効率、レート特性、及び高い容量維持率を持たせることができる。

20

【0015】

さらに、本発明による正極材料は、密に充填されたコア構造－ポラス中間層－密に充填されたシェル層の構造を有し、これにより、この正極材料を含むリチウムイオン電池の初回充放電容量、初回効率、レート特性、及び容量維持率をさらに向上させることができる。

【0016】

さらに、本発明では、前記正極材料の中間層が網目状ポラス構造であり、円環状に分布しており、円環の径方向の幅($r_2 - r_1$)の大きさが適切であり、ポラス構造の空隙率及び孔径の大きさが電解液を十分に含浸させ、イオン交換を容易にし、リチウムイオンの輸送経路を短縮し、電極分極を低減して、高容量発現と優れたレート特性を実現すると同時に、リチウムのデインターカレーション・インターカレーション時における二次粒子の体積変化や構造応力を緩衝し、二次粒子の構造的安定性を維持し、サイクル寿命を延ばすことができる。

30

【0017】

本発明による本発明の正極材料の製造方法では、前駆体の成長段階における共沈反応の温度と共沈粒子の粒子径とによって、前駆体の二次粒子は、厚みが異なると結晶化度が異なり、さらに、この前駆体を焼結して得られる正極材料の二次粒子は、中心から表面に向かう方向において、コア構造、中間層、及びシェル層をこの順に含み、中間層は円環状に分布しており、この円環の内半径と二次粒子の半径との間に特定の関係が存在し、正極材料の二次粒子は、厚みが異なると、充填の緻密さが異なる。

40

【0018】

さらに、本発明による正極材料の製造方法では、共沈反応の温度と共沈粒子の粒子径を制御することにより、正極材料の構造を制御することができ、プロセスの実現が容易であり、操作が簡便であり、温度調整の制御性が高く、安定性に優れ、監視手段としての前駆体成長粒度の制御がより容易であり、大量生産に適しており、既存の前駆体製造設備をそのまま使用して実施することができる。

【図面の簡単な説明】

50

【0019】

【図1】実施例1の前記正極材料の二次粒子の横断面及び内部の中間ポーラス層構造のSEM画像であり、 r_1 は中間層の円環の内半径であり、 r_2 は中間層の円環の外半径であり、 R は二次粒子の半径である。

【図2】比較例1の前記正極材料の二次粒子の横断面及び内部構造のSEM画像である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本明細書で開示される範囲の端点及び任意の値は、正確な範囲又は値に限定されるものではなく、これらの範囲又は値に近い値を含むと理解されるべきである。数値範囲の場合、各範囲の端点値の間、各範囲の端点値と個々のポイント値の間、及び個々のポイント値の間は、互いに組み合わせられて1つ又は複数の新しい数値範囲を得ることができ、これらの数値範囲は、本明細書で具体的に開示されるものとみなされるべきである。

10

【0021】

本発明の第1態様は、

一次粒子が凝集してなる二次粒子であり、二次粒子は、中心から表面に向かう方向において、コア構造、中間層、及びシェル層をこの順に含み、前記中間層は円環状に分布しており、円環の内半径 r_1 と二次粒子の半径 R は $0.35 < r_1 / R < 1$ の関係を満たし、

前記二次粒子は、密に充填されたコア構造－ポーラス中間層－密に充填されたシェル層の構造を有し、

前記中間層の空隙率が20%以上であり、

20

前記中間層の平均孔径が $1\mu\text{m}$ 以下である、正極材料を提供する。

【0022】

本発明では、本発明者らの研究によると、従来の正極材料の結晶構造では、リチウムの拡散動力学が遅く、電解液の含浸が不十分であるため、正極材料のバルク相内部のリチウムイオンのデインターカレーション・インターカレーションが困難であり、その結果、正極材料を用いて得られたリチウムイオン電池には、容量が低く、初回効率が低いなどの問題がある。図1に示すように、図1は実施例1の前記正極材料の二次粒子の横断面及び内部の中間網目状ポーラス層の構造概略図であり、図1から分かるように、本発明による層状コバルトフリー正極材料は、二次粒子が、中心から表面に向かう方向において、コア構造、中間層、及びシェル層をこの順に含み、中間層が円環状に分布しており、ここで、 r_1 は中間層の円環の内半径、 r_2 は中間層の円環の外半径、 R は二次粒子の半径であり、この円環の内半径 r_1 と二次粒子の半径 R とが上記関係を満たす場合、正極材料の中間層のポーラス構造が二次粒子の内部への一定の深さまで続くことができるので、二次粒子内部への電解液の十分な含浸が得られ、イオン拡散距離が短縮され、リチウムのデインターカレーション・インターカレーション時における体積変化が緩衝され、さらに、この正極材料を含むリチウムイオン電池は、高い初回充放電容量、初回効率、レート特性、及び高い容量維持率を有し得る。

30

【0023】

さらに、本発明者らの研究によると、従来の正極材料の結晶構造では、リチウムの拡散動力学が遅く、電解液の含浸が不十分であるため、正極材料のバルク相内部のリチウムイオンのデインターカレーション・インターカレーションが困難であり、その結果、正極材料を用いて得られたリチウムイオン電池には、充放電容量が低く、初回効率が低いという問題がある。本発明による正極材料の二次粒子は、密に充填されたコア構造－ポーラス中間層－密に充填されたシェル層の構造を有し、その中でも、密に充填されたコア構造は、正極材料内部の粒子間の良好な接触を確保し、電子／イオンの輸送を容易にし、十分な粉体密度を提供することができ、ポーラス中間層は電解液を貯蔵する役割を果たすことができるほか、リチウムのデインターカレーション・インターカレーションの過程でコア構造とシェル層の密な充填構造に発生した体積変化や構造応力を緩衝することができ、それによって、繰り返し充放電中の二次粒子構造の安定性を維持して、二次粒子の破裂や粉末化・脱落の問題の発生を減少し、サイクル寿命を延ばすことができ、一方、電解液は、密に

40

50

充填されたシェル層の一次粒子間の隙間を通して中間層の多孔質構造内に入り込むことができ、これにより、コア構造内のリチウムのデインターカレーション・インターカレーションに十分な固液界面と緩衝区間を提供し、さらに、この正極材料を含むリチウムイオン電池の放電容量と初回効率を向上させることができる。

【0024】

本発明では、中間層の空隙率は、正極材料の二次粒子の横断面の走査型電子顕微鏡画像における、中間層の環状領域内の空隙面積と中間層の円環面積との比から決定され、空隙面積及び円環面積は、グリッド法により測定される。

【0025】

本発明では、中間層の空隙率が上記範囲を満たす場合、中間層がポーラス構造であることが示され、さらに、前記正極材料の二次粒子が本発明の前記特定の構造を有することが確保される。

【0026】

図1から分かるように、本発明では、前記二次粒子の中間層はナノスケールの多孔質構造を有し、細孔構造の数が多く、その分布が均一であるため、この正極材料をリチウムイオン電池の電極構造に用いると、中間層の細孔構造は、シェル層の一次粒子間の隙間を通して含浸した電解液を一定量収容することができ、従来の正極材料の二次粒子の緻密な充填構造に比べて、より豊富な固液接触界面を安定して提供することができ、二次粒子の内部と表面の同時イオン交換を容易にし、リチウムイオンの輸送経路を短縮し、電極分極を低減し、高容量発揮と優れたレート特性を実現することができ、中間層が提供する空隙構造は、リチウムのデインターカレーション・インターカレーション時における二次粒子の体積変化や構造応力に対する緩衝層としても機能し、繰り返し充放電中の二次粒子の構造的安定性を維持することができ、二次粒子の破壊や粉末化・脱落の問題の発生を減少し、サイクル寿命を延ばすことができる。また、本発明は、二次粒子中の中間層の分布厚み、すなわち $r_2 / R - r_1 / R$ を一定の範囲内に制御することにより、二次粒子の内部の過剰な空隙による材料粉体の密度低下や加工性への影響、過剰な固液界面による副反応に起因する寿命や安全性へのリスクなどのマイナス効果を回避することができる。

【0027】

本発明では、前記中間層の平均孔径は、二次粒子横断面SEM写真において、中間層中の20個の空隙をランダムに選び、最長孔径と最短孔径をそれぞれ測定し、平均値を算出する方法を用いて測定される。

さらに、 r_1 / R は0.4～0.7である。

【0028】

さらに、前記中間層は網目状ポーラス構造である。

【0029】

さらに、前記中間層の空隙率は25～35%である。

【0030】

さらに、前記中間層の平均孔径は300～500nmである。

【0031】

本発明によれば、前記中間層の円環の外半径 r_2 と二次粒子の半径 R は、 $0.5 < r_2 / R < 1$ の関係を満たす。

【0032】

本発明によれば、中間層の円環の外半径 r_2 と二次粒子の半径 R とが上記関係を満たす場合、正極材料の中間層は、二次粒子の表面に近接し、電解液の含浸を順調にするとともに、緻密なシェル層は保護支持の役割を果たし、構造的安定性を維持することができ、この正極材料を含むリチウムイオン電池に、高い初回充放電容量、初回効率、レート特性、及び高い容量維持率を持たせることができる。

【0033】

さらに、 r_2 / R は0.7～0.9である。

【0034】

10

20

30

40

50

本発明によれば、 $r_2 / R - r_1 / R$ は0.1～0.5である。

【0035】

本発明では、中間層の円環の内半径 r_1 と円環の外半径 r_2 とが上記の関係を満たす場合、正極材料の中間層の厚みを確保することができ、その結果、内部多孔質構造の数が確保され、電解液の十分な含浸が容易になり、イオン交換が促進され、この正極材料を含むリチウムイオン電池は、高い初回充放電容量、初回効率、レート特性、及び高い容量維持率を有することができ、また、材料内部の空隙が多すぎるため密度が低下することがなく、材料の加工性がさらに確保される。

【0036】

さらに、 $r_2 / R - r_1 / R$ は0.2～0.4である。

【0037】

本発明では、正極材料において、中間層の円環の内半径 r_1 、円環の外半径 r_2 、及び二次粒子の半径 R は、正極材料の二次球の断面SEM写真について円フィッティング及び半径測定を行うことにより得られる。

【0038】

本発明によれば、前記二次粒子の平均粒子径 D_{50} は8～20 μm である。

【0039】

本発明によれば、前記二次粒子の平均粒子径が上記範囲を満たす場合、前記正極材料は、正極材料の粉体密度とリチウムイオン電池の放電容量とを両立させることができる。

【0040】

本発明では、前記正極材料の二次粒子の平均粒子径は、レーザー粒度分布測定装置を用いて、純水中に分散させた粉末材料の光散乱特性を測定することにより測定される。

【0041】

本発明によれば、前記コア構造の一次粒子は、球状及び／又は略球状に密に充填される。

【0042】

本発明によれば、前記コア構造の一次粒子のアスペクト比 L_1 は、 $1 \leq L_1 \leq 2$ を満たす。

【0043】

本発明では、前記コア構造の一次粒子のアスペクト比 L_1 は、正極材料の二次粒子の横断面の走査型電子顕微鏡画像（SEM）における内部密充填部分における一次粒子の横断面の最長軸長と最短軸長との比を指す。

【0044】

本発明では、コア構造の一次粒子のアスペクト比 L_1 が上記範囲を満たす場合、コア構造の一次粒子が球状及び／又は略球状構造であることを確保することができるので、コア部分の緻密な充填を実現し、一次粒子間の接触を改善し、粒子間のイオン輸送を容易にし、材料密度を確保する。

【0045】

さらに、 $1.2 \leq L_1 \leq 1.8$ である。

【0046】

本発明によれば、前記シェル層の一次粒子は、放射状に密に充填される。好ましくは、前記シェル層の一次粒子の長軸方向は二次粒子の中心に向かう径方向に分布している。

【0047】

本発明では、前記シェル層の一次粒子のアスペクト比 L_2 は、 $2.5 \leq L_2 \leq 5$ を満たす。

【0048】

本発明では、前記シェル層の一次粒子のアスペクト比 L_2 は、正極材料の二次粒子の横断面の走査型電子顕微鏡画像（SEM）において、二次粒子の表面に近接して密に充填された一次粒子の最長軸長と最短軸長との比を指す。

【0049】

10

20

30

40

50

本発明では、シェル層の一次粒子のアスペクト比 L_2 が上記範囲を満たす場合、シェル層の一次粒子が放射状に密に充填され、二次粒子の中心に向かって一次粒子の長軸が径方向に分布することを確保することができ、これによって、一次粒子内部でのリチウムイオンの輸送距離を短縮し、容量及びレート特性を発揮しやすくなることができ、粒子間の隙間により、電解液が中間層空隙構造内に順調に含漬・蓄積されやすくなり、二次粒子内部でのリチウムイオンの速やかなデインターカレーション・インターカレーションが容易になり、分極が低減され、レート特性が向上し、さらに、この放射状に密に充填されたシェル層は、二次粒子がリチウムをデインターカレーション・インターカレーションする過程において、体積変化による構造応力を方向性を持って放出することができ、さらに二次粒子の繰り返し充放電中の構造の完全性を維持し、寿命を改善することができる。

10

【0050】

さらに、 $3 \leq L_2 \leq 4$ である。

【0051】

本発明によれば、前記正極材料の一次粒子の平均粒子径は $300 \sim 700 \text{ nm}$ である。

【0052】

本発明では、二次粒子を構成する一次粒子の平均粒子径が上記範囲を満たす場合、正極材料の一次粒子内でのイオン輸送の高速化を容易に実現することができ、この正極材料を含むリチウムイオン電池の高容量化とレート特性を確保することができるとともに、電解液-正極材料界面の接触を制御し、副反応の発生を低減し、正極材料の粒子構造の強度を向上させることができ、リチウムイオン電池の良好なサイクル寿命を維持することに有利である。

20

【0053】

さらに、前記正極材料の一次粒子の平均粒子径は $400 \sim 600 \text{ nm}$ である。

【0054】

本発明では、前記正極材料の一次粒子の平均粒子径は、正極材料の二次粒子の横断面 SEM 画像において、20個の一次粒子をランダムに選び、その切断面の最長粒子径と最短粒子径をそれぞれ測定して、平均値を計算する方法を用いて測定される。

【0055】

本発明によれば、前記正極材料のタップ密度 TD は、 2.5 g/cm^3 以上、好ましくは、 $2.5 \sim 3 \text{ g/cm}^3$ である。

30

本発明によれば、前記正極材料は、式 I で示される組成を有する。

$Li_{1+a}Ni_xM_yM'_zO_2$ 式 I

(ここで、 $-0.1 \leq a \leq 0.2$ 、 $0.5 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.1$ であり、かつ、 $x + y + z = 1$ であり、 M は、 Mn 、 Al 、 Fe 、及び Mg から選択される少なくとも1種の元素であり、 M' は、 B 、 Mg 、 Al 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zr 、 Ti 、 Ce 、 Y 、 W 、 La 、 Nb 、 Ta 、 Zn 、 Co 、及び Mo から選択される少なくとも1種の元素である。)

【0056】

さらに、前記正極材料は、層状コバルトフリー正極材料である。

【0057】

本発明では、正極材料は、一次粒子が凝集してなる二次粒子であり、二次粒子が、中心から表面に向かう方向において、コア構造、中間層、及びシェル層をこの順で含み、中間層が網目状ポラス構造の円環状に分布しており、その円環の内半径と二次粒子の半径との間に特定の関係が存在するという、本発明の第1態様に記載の特徴を有する限り、この正極材料を含むリチウムイオン電池に、高い初回充放電容量、初回効率、レート特性、及び高い容量維持率を持たせることができる。正極材料の製造方法については、本発明の第1態様に記載の正極材料を製造することができる限り、本発明の保護範囲に属する。

40

【0058】

本発明では、正極材料の構造をさらに制御して、該正極材料を含む極材料のリチウムイオン電池に高い初回充放電容量、初回効率、レート特性及び高い容量維持率を持たせるた

50

めに、好ましくは、本発明の第2態様はまた、

ニッケル塩、任意のM塩及び任意のM'元素含有化合物を溶媒と混合して、混合塩溶液を調製し、沈殿剤を沈殿剤溶液に調製し、錯化剤を錯化剤溶液に調製するステップ(1)と、

保護雰囲気存在下で、沈殿剤溶液と錯化剤溶液を含む反応釜に前記混合塩溶液を投入して、共沈反応を行うステップ(2)と、

リチウム源、前記正極材料前駆体及び任意のM'元素含有化合物を混合して、混合材料を得、酸素含有雰囲気存在下で、前記混合材料を焼結した後、降温して破碎し、篩にかけて、鉄を除去し、前記正極材料を得るステップ(3)と、を含み、

前記共沈反応は、

反応系の温度を T_1 に制御して、共沈粒子の平均粒子径 D_{50} が D_1 となるまで第1段階共沈反応を行い、混合塩溶液の投入を停止するステップ(2-1)と、

反応系の温度を T_2 に制御して、共沈粒子の平均粒子径 D_{50} が D_2 となるまで、さらに混合塩溶液を投入して第2段階共沈反応を行い、混合塩溶液の投入を停止するステップ(2-2)と、

反応系の温度を T_3 に制御して、共沈粒子の平均粒子径 D_{50} が D_3 後となるまで、さらに混合塩溶液を投入して第3段階共沈反応を行い、混合塩溶液の投入を停止するステップ(2-3)と、

ステップ(2-3)で得られた共沈スラリーに対して老化、分離、洗浄及び乾燥をして、正極材料前駆体を得るステップ(2-4)とによって行われ、

ステップ(3)は、 $T_1 > T_2$ 、 $0.35 < D_1 / D_3 < 1$ である、ことを特徴とする正極材料の製造方法を提供する。

【0059】

本発明では、前駆体の成長段階での共沈反応の温度と共沈粒子の粒子径とによって、前駆体の二次粒子は、厚みが異なると結晶化度が異なり、さらに、この前駆体を焼結して得られる正極材料の二次粒子は、中心から表面に向かう方向において、コア構造、中間層、及びシェル層をこの順で含み、中間層は円環状に分布しており、円環の内半径と二次粒子の半径との間に特定の関係が存在し、正極材料の二次粒子は厚みが異なると充填の緻密さが異なる。

【0060】

さらに、 $T_1 - T_2 \geq 15^\circ\text{C}$ であり、好ましくは、 $T_1 - T_2$ は $15 \sim 40^\circ\text{C}$ である。

【0061】

さらに、 D_1 / D_3 は $0.4 \sim 0.7$ である。

【0062】

本発明によれば、 $|T_1 - T_3| \leq 5^\circ\text{C}$ である。

【0063】

本発明では、上記範囲を満たすように第1段階共沈反応と第3段階共沈反応の温度を制御することにより、共沈生成物の内部及び表層の両方において良好な結晶性を得ることができ、得られる正極材料の良好な結晶性を確保することができ、電気的特性の発揮に有利である。

【0064】

さらに、 $|T_1 - T_3|$ は $2 \sim 5^\circ\text{C}$ である。

【0065】

本発明によれば、 $0.5 < D_2 / D_3 < 1$ である。

【0066】

本発明では、上記の範囲を満たすように D_2 / D_3 を制御することにより、電解液が二次粒子の外から中間層に速やかに含浸されてその空隙構造内に蓄積され、電気的特性を改善するのに有利であり、また、一定の厚みを有し密に充填されたシェルを得て、二次粒子の構造的安定性を維持する。

【0067】

さらに、 $D2/D3$ は $0.7 \sim 1$ 、好ましくは、 $0.7 \sim 0.9$ である。

【0068】

本発明によれば、 $D2/D3 - D1/D3$ は $0.1 \sim 0.5$ である。

【0069】

本発明では、 $D2/D3 - D1/D3$ を一定の範囲に制御することにより、特に、上記範囲を満たす場合、内部に密に充填されたコア、中間多孔質層、及び外部に密に充填されたシェルのいずれも適切な厚みを維持することができ、3つの構造のそれぞれの利点を十分に発揮し、理想的な総合的特性を得ることができる。

【0070】

さらに、 $D2/D3 - D1/D3$ は $0.2 \sim 0.4$ である。

【0071】

本発明によれば、前記T1は、 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $65 \sim 75^\circ\text{C}$ であり、前記D1は、 $4 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $5 \sim 9 \mu\text{m}$ である。

【0072】

本発明によれば、前記T2は、 $40 \sim 60^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $45 \sim 55^\circ\text{C}$ であり、前記D2は、 $6 \sim 18 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $7 \sim 14 \mu\text{m}$ である。

【0073】

本発明によれば、前記T3は、 $40 \sim 80^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $65 \sim 75^\circ\text{C}$ であり、前記D3は、 $8 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $9 \sim 16 \mu\text{m}$ である。

【0074】

本発明によれば、前記ニッケル塩、前記M塩、及び前記M'元素含有化合物の使用量は、 $n(\text{Ni}) : n(\text{M}) : n(\text{M}')$ のモル比を $(0.5 \sim 1) : (0 \sim 0.5) : (0 \sim 0.1)$ にする。

【0075】

本発明によれば、前記ニッケル塩、前記M塩は、それぞれ独立に、硫酸塩、塩化物塩、硝酸塩、及び酢酸塩から選択される少なくとも1種である。

【0076】

本発明によれば、ステップ(1)では、前記M'元素含有化合物は、M'の硫酸塩、塩化物塩、硝酸塩、及び酢酸塩から選択される少なくとも1種である。

【0077】

本発明によれば、ステップ(3)では、前記M'元素含有化合物は、M'の酸化物、水酸化物、及びヒドロキシ酸化物から選択される少なくとも1種である。

【0078】

本発明によれば、前記溶媒は、水、無機酸類、アルコール類、エーテル類、及びアミン類から選択される少なくとも1種である。

【0079】

本発明によれば、前記沈殿剤は、ナトリウムの水酸化物、ナトリウムの炭酸塩、ナトリウムの重炭酸塩、ナトリウムのシュウ酸塩、カリウムの水酸化物、カリウムの炭酸塩、カリウムの重炭酸塩、及びカリウムのシュウ酸塩から選択される少なくとも1種である。

【0080】

本発明によれば、前記錯化剤は、アンモニア水、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、サリチル酸、スルホサリチル酸、及びエチレンジアミン四酢酸から選択される少なくとも1種である。

本発明によれば、前記保護雰囲気は、窒素ガス、アルゴンガス、空気、及び酸素ガスから選択される少なくとも1種である。

【0081】

本発明によれば、前記第1段階共沈反応、前記第2段階共沈反応、及び前記第3段階共沈反応のpH値は、それぞれ独立に、 $9 \sim 13$ である。

【0082】

本発明では、前記沈殿剤溶液及び前記錯化剤溶液の投入量は、反応釜内の第1段階共沈

10

20

30

40

50

反応、第２段階共沈反応及び第３段階共沈反応のｐＨが９～１３であることが確保されている限り、特に限定されない。

【００８３】

本発明では、前記第１段階共沈反応のｐＨ値、前記第２段階共沈反応のｐＨ値、及び前記第３段階共沈反応のｐＨ値は、同一であっても異なってもよい。

【００８４】

本発明では、沈殿剤溶液及び錯化剤溶液の濃度は特に限定されず、当分野の従来濃度を採用することができる。

【００８５】

本発明では、前記共沈反応（第１段階共沈、第２段階共沈、及び第３段階共沈）は攪拌しながら行われ、好ましくは、前記攪拌の回転数は、２００～７００ｒｐｍ、好ましくは、４００～６００ｒｐｍである。

【００８６】

本発明によれば、前記リチウム源、前記正極材料前駆体、及び前記Ｍ'元素含有化合物の使用量は、 $n(Li) / [n(Ni) + n(M) + n(M')]$ を１～１．２：１にする。

【００８７】

本発明によれば、ステップ（１）及びステップ（３）では、Ｍ'元素含有化合物の使用量は、前記層状コバルトフリー正極材料中の $n(M') / [n(Ni) + n(M) + n(M')]$ を０～０．１、好ましくは、０～０．０５にする。

【００８８】

本発明によれば、前記酸素含有雰囲気は、酸素ガス及び／又は空気から選択される。

【００８９】

本発明では、前記酸素含有雰囲気中、酸素ガスの濃度は、２０ｖｏｌ％以上、好ましくは、５０～１００ｖｏｌ％である。

【００９０】

本発明によれば、前記焼結の条件は、焼結温度６００～１０００℃、焼結時間６～２０ｈを含む。

【００９１】

本発明では、前記焼結の条件は、２０～３０℃から０．３～５℃／ｍｉｎの速度で６００～１０００℃に昇温して、６～２０ｈ保温することを含む。

【００９２】

さらに、前記焼結の条件は、焼結温度６５０～９００℃、焼結時間７～１５ｈを含む。

【００９３】

さらに、前記焼結の条件は、２０～３０℃から０．５～３℃／ｍｉｎの速度で６５０～９００℃に昇温して、７～１５ｈ保温することを含む。

【００９４】

本発明の第３態様は、上記の製造方法で製造された層状コバルトフリー正極材料を提供する。

【００９５】

本発明の第４態様は、リチウムイオン電池における層状コバルトフリー正極材料の使用を提供する。

【００９６】

以下、実施例によって本発明を詳細に説明する。以下の実施例では、

正極材料の形態は走査電子顕微鏡を用いて特徴を示した。

正極材料の二次粒子の中間層の円環の内半径 r_1 、円環の外半径 r_2 、及び二次粒子の半径 R は、正極材料の二次球の断面ＳＥＭ写真を用いて円フィッティングと半径測定を行うことにより得られる。

正極材料の二次粒子の中間層の空隙率は、正極材料の二次粒子の横断面の走査型電子顕微鏡画像における、中間層の円環領域内の空隙面積と中間層の円環面積との比により決定

10

20

30

40

50

され、ここで、空隙面積及び円環面積はメッシュ法により測定される。

正極材料の一次粒子の平均粒子径は、正極材料の二次粒子の横断面SEM画像において、20個の一次粒子をランダムに選び、その切断面の最長粒子径と最短粒子径をそれぞれ測定し、平均値を計算する方法を用いて測定される。

正極材料のタップ密度(TD)はGB/T 5162金属粉末のタップ密度を用いて測定される。

実施例及び比較例に使用される原料はいずれも市販品である。

実施例 1

【0097】

(1) $n(\text{Ni}) : n(\text{Mn})$ のモル比が 0.9 : 0.1 となるように、硫酸ニッケルと硫酸マンガン水を水に一括して加え、混合塩溶液を調製した。 10

(2) 合成釜に水酸化ナトリウム水溶液を沈殿剤、アンモニア水を錯化剤として加え、共沈反応を開始させる前に窒素ガスを導入して、保護雰囲気とし、沈殿剤及び錯化剤溶液の投入量を調整し、溶液系の pH を 10.5 に制御した後、合流方式で混合塩溶液を導入し、攪拌し続けて、共沈反応を開始させた。

(2-1) 第1段階では、合成釜中の溶液系の温度を 70℃ に制御して、第1段階共沈反応を行い、溶液系中の共沈粒子の成長粒度が 8 μm と監視したら、給液を停止した。

(2-2) 第2段階では、合成釜内の溶液系の温度を 50℃ に調整して、第2段階共沈反応を行い、溶液系中の共沈粒子の成長粒度が 12 μm と監視したら、給液を停止した。

(2-3) 第3段階では、合成釜内の溶液系の温度を 65℃ に制御して、第3段階共沈反応を行い、溶液系中の共沈粒子の成長粒度が 14 μm と監視したら、給液を停止した。 20

(2-4) その後、共沈スラリーを老化釜に移して、老化後、固液分離、洗浄、乾燥を行い、前駆体材料 $\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ を得た。

(3) 水酸化リチウム、上記の $\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前駆体、 TiO_2 添加剤を、 $n(\text{Li}) : [n(\text{Ni}) + n(\text{Mn})] : n(\text{Ti})$ が 1.02 : 0.995 : 0.005 であるモル比で均一に混合した後、雰囲気炉に移し、酸素ガスを持続的に導入して、炉内の酸素ガスの濃度を > 80 vol% に維持して、3℃/min で 800℃ に昇温し、12 h 焼結し、室温に自然降温した後、破碎して、篩にかけて、組成が $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.896}\text{Mn}_{0.099}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ の正極材料 A1 を得た。 30

実施例 2～13

【0098】

実施例 1 の方法に従って正極材料を製造し、原料の配合比及び具体的なプロセス条件を表 1 に示す。正極材料 A2～A13 を得た。正極材料 A2～A13 のいずれの組成も $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.896}\text{Mn}_{0.099}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ である。

比較例 1～5

【0099】

実施例 1 の方法に従って正極材料を製造し、原料の配合比及び具体的なプロセス条件を表 1 に示す。正極材料 D1～D5 を得た。正極材料 D1、D3、D4 及び D5 のいずれの組成も $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.896}\text{Mn}_{0.099}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ であり、正極材料 D2 の組成は $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ である。 40

【0100】

表 1

【表 1 - 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
混合塩 及び割合	Ni	0.9	0.896	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	Mn	0.1	0.099	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	Ti	/	0.005	/	/	/	/	/	/	/	/
共沈	pH	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
	T1(°C)	70	70	70	70	70	70	70	79	75	65
	D1(μm)	8	8	6	10.5	8	8	8	8	8	8
	T2(°C)	50	50	50	50	50	50	50	50	40	55
	D2(μm)	12	12	12	12	13	9.5	12	12	12	12
	T3(°C)	65	65	65	65	65	65	65	65	71	63
	D3(μm)	14	14	14	14	14	14	18	13	14	14
	T1-T2(°C)	20	20	20	20	20	20	20	20	35	10
	D1/D3	0.57	0.57	0.43	0.75	0.57	0.57	0.44	0.62	0.57	0.57
	T1-T3 (°C)	5	5	5	5	5	5	5	5	4	2
	D2/D3	0.86	0.86	0.86	0.86	0.93	0.68	0.67	0.92	0.86	0.86
	D2/D3-D1/D3	0.29	0.29	0.43	0.11	0.36	0.11	0.22	0.31	0.29	0.29
混料割合	Li	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02
	前駆体	0.995	1	0.995	0.995	0.995	0.995	0.995	0.995	0.995	0.995
	Ti	0.005	/	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
焼結	温度(°C)	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800
	時間(h)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12

10

20

【0101】

表 1 (続 き)

【表 1 - 2】

		実施例 11	実施例 12	実施例 13	比較例 1	比較例 2	比較例3	比較例4	比較例5
混合塩 及び割合	Ni	0.9	0.75	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	Mn	0.1	0.25	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	Ti	/	/	/	/	/	/	/	/
共沈	pH	10.5	11.2	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
	T1(°C)	70	65	70	70	70	70	50	70
	D1(μm)	8	8	8	14	3	3	3	8
	T2(°C)	50	45	30	/	50	50	70	63
	D2(μm)	14	12	12	/	12	5	12	12
	T3(°C)	/	60	65	/	65	65	55	65
	D3(μm)	/	14	14	/	14	14	14	14
	T1-T2(°C)	20	20	20	/	20	20	-20	20
	D1/D3	/	0.57	0.57	/	0.21	0.21	0.21	0.57
	T1-T3 (°C)	/	5	5	/	5	5	5	5
	D2/D3	/	0.86	0.86	/	0.86	0.36	0.86	0.86
	D2/D3-D1/D3	/	0.29	0.29	/	0.64	0.14	0.64	0.29
混料割合	Li	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02
	前駆体	0.995	0.995	0.995	0.995	1	0.995	0.995	0.995
	Ti	0.005	0.005	0.005	0.005	/	0.005	0.005	0.005
焼結	温度(°C)	800	900	800	800	800	800	800	800
	時間(h)	12	12	12	12	12	12	12	12

30

40

【0102】

実施例及び比較例で得られた正極材料の構造の特徴を示した結果をそれぞれ表 2 に示す。

【0103】

表 2

50

【表 2－1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
T D (g／c m ³)	2.62	2.59	2.57	2.63	2.58	2.64	2.63	2.6	2.55	2.6
r 1 (μm)	3.8	3.6	2.8	4.8	3.7	3.6	3.3	3.8	4	3.7
r 2 (μm)	5.7	5.5	5.7	5.6	6	4.5	5.5	5.6	5.6	5.6
R (μm)	6.6	6.5	6.7	6.7	6.6	6.5	8.5	6	6.7	6.5
r 1／R	0.58	0.55	0.42	0.72	0.56	0.55	0.39	0.63	0.6	0.57
r 2／R	0.86	0.85	0.86	0.84	0.91	0.69	0.65	0.93	0.84	0.86
r 2／R－r 1／R	0.29	0.29	0.44	0.12	0.35	0.14	0.26	0.3	0.24	0.29
中間層の空隙率 (%)	30.3	26.6	32.2	27.5	34.1	28.9	31.5	29.8	37.6	22.8
中間層の平均孔径 (nm)	410	340	420	350	430	370	410	400	490	270
アスペクト比L 2	3.1	3.9	3.6	3.2	2.8	3.5	3.7	2.9	4.2	3
アスペクト比L 1	1.4	1.6	1.7	1.6	1.5	1.6	1.4	1.5	1.3	1.9
一次粒子の平均サイズ (nm)	500	480	510	470	510	470	480	500	490	520

10

【0104】
表 2（続き）
【表 2－2】

	実施例 1 1	実施例 1 2	実施例 1 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
T D (g／c m ³)	2.5	2.57	2.49	2.66	2.34	2.59	2.54	2.64
r 1 (μm)	3.7	4	3.8	0	0.9	1	1.2	3.9
r 2 (μm)	6.3	5.9	5.6	0	5.2	2.3	5.5	5.5
R (μm)	6.3	6.9	6.6	6.7	6.6	6.6	6.4	6.6
r 1／R	0.59	0.58	0.58	／	0.14	0.15	0.19	0.59
r 2／R	1	0.86	0.85	／	0.79	0.35	0.86	0.83
r 2／R－r 1／R	0.41	0.28	0.27	／	0.65	0.2	0.67	0.24
中間層の空隙率 (%)	31	35.4	45.8	／	36.3	23.7	1.2	12.4
中間層の平均孔径 (nm)	390	450	600	／	380	370	70	150
アスペクト比L 2	／	3.2	3	1.8	3.4	2.7	2.3	3.3
アスペクト比L 1	1.7	1.6	1.4	1.6	1.5	1.4	2.1	1.5
一次粒子の平均サイズ (nm)	500	530	490	460	520	490	540	500

20

30

【0105】

図 1 は、実施例 1 の正極材料の二次粒子の横断面及び内部の中間ポーラス層構造の S E M 画像であり、r 1 は中間層の円環の内半径、r 2 は中間層の円環の外半径、R は二次粒子の半径である。図 2 は比較例 1 の正極材料の二次粒子の横断面及び内部構造の S E M 画像である。図 1 と図 2 から、本発明で提案した前駆体の複数段階温度制御合成方法は、密に充填されたコア－ポーラス中間層－密に充填されたシェルの三層構造を正極材料の二次粒子の内部に効率的に形成できることが分かった。

40

【0106】

表 2 から分かるように、本発明の実施例で製造された正極材料は、比較例に比べて、一次粒子が凝集してなる二次粒子であり、二次粒子は、中心から表面に向かう方向において、コア構造、中間層、及びシェル層をこの順に含み、中間層は円環状に分布しており、円環の内半径 r 1 と二次粒子の半径 R は $0.4 < r 1 / R < 1$ を満たす。

【0107】

さらに、本発明の実施例で製造された正極材料の二次粒子では、シェル層の一次粒子の

50

アスペクト比 L_2 とコア構造の一次粒子のアスペクト比 L_1 とが明確に異なっており、シェル層の一次粒子のアスペクト比 L_2 が大きいことにより、放射状構造の形成が容易であり、イオンが迅速にデインターカレーション・インターカレーションし、電解液が粒子間の隙間に沿って中間多孔質層に含浸することに有利であり、一方、コア構造の一次粒子のアスペクト比 L_1 が小さいことにより、略球状となり、密な充填が図られ、材料粉末の密度が確保される。

【0108】

さらに、表2から、 M' 元素含有化合物の添加タイミングは、正極材料の構造パラメータ及び正極材料の二次粒子のポラス中間層の分布に有意な影響を与えないことが分かった。

10

【0109】

前駆体の合成過程において、複数段階合成プロセス（すなわち比較例1）を採用して、不均一な結晶性の前駆体二次粒子構造を取得しなければ、対応する正極材料中にポラス中間層構造特徴を実現することができず、二次粒子内部に充填が密に行われているため、正極材料のタップ密度 TD が高い。

【0110】

一方、正極材料の内部コアの成長粒子径が小さすぎ、中間層の厚みが大きすぎる（すなわち比較例2）と、二次粒子の内部が疎になり過ぎ、正極材料のタップ密度 TD が小さすぎる。

試験例

20

【0111】

以下のように実施例及び比較例の正極材料を用いて、リチウムイオン電池を組み立てた。

具体的には、電池は次の手順に従って組み立てられた。

【0112】

まず、実施例及び比較例で製造された正極材料、導電性カーボンブラック及びポリフッ化ビニリデン（PVDF）を質量比95%：2.5%：2.5%でそれぞれ計量して混合し、NMPを加えて攪拌し、混合物を均一なスラリーにし、アルミニウム箔上に塗布し、掻き均し、乾燥した後に、平らにローラープレスし、100MPaの圧力で直径12mm、厚み120 μ mの正極板に打ち抜き、その後、真空オーブンに入れて120℃で12h乾燥した。

30

ボタン電池の組立工程は、水分及び酸素含有量が共に5ppm未満であるArガスで保護されたグローブボックス内で行われた。正極には上記で得られた極板を用い、負極には直径17mm、厚み1mmのLi金属板、セパレータには厚み25 μ mのポリエチレン多孔質膜、電解液にはLiPF₆を1mol/L溶解したエチレンカーボネート（EC）とジエチレンカーボネート（DEC）の等量混合液、電池ケースには2025型ボタン電池ケースを用いた。組み立てが完了すると、未活性化電池が得られた。

【0113】

組み立てられたリチウムイオン電池の性能を試験し、試験結果をそれぞれ表3に示す。ここで、リチウムイオン電池の充電容量は、組み立て完了後に2h静置したボタン電池について、室温で、0.1C（1C=200mA/g）でカットオフ電圧4.3Vまで定電流充電を行い、その後、30min定電圧充電する方法で測定された。

40

【0114】

放電容量は、室温で上記充電後のボタン電池を0.1Cの定電流で3.0Vまで放電する方法で測定された。

初回効率 は上記0.1C放電容量を0.1C充電容量で割る方法で測定された。

【0115】

1C/0.1Cのレート特性は、室温で0.1Cの充放電を完了したボタン電池を0.2C、0.33C、0.5C、1Cの順で定電流充放電を行い、電圧窓4.3～3.0Vとし、さらに1C放電容量を0.1C放電容量で割る方法で測定された。

50

【0116】

80サイクル維持率は、前述の0.1Cの充放電を1回終えたボタン電池について、室温で1Cの定電流充放電を80サイクル行い、電圧窓4.3〜3Vとし、80サイクル目の放電容量を1サイクル目の放電容量で割る方法で測定された。

【0117】

表3

【表3-1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
0.1C充電容量 (mAh/g)	237.1	236.5	236.9	236	236.4	236.3	234.3	237.3	236.5	236.2
0.1C放電容量 (mAh/g)	210.4	208.9	210.5	206.1	209	205.9	203.2	208.6	208	204.7
初回効率 (%)	88.7	88.3	88.9	87.3	88.4	87.1	86.7	87.9	87.9	86.7
1C/0.1C (%)	91.6	91.2	91.8	90.5	91.7	90.2	89.3	91.2	90.8	88.7
80サイクル維持率 (%)	84.9	85.2	80.5	81.6	79.6	82.2	82	80.5	80.6	78.1

10

【0118】

表3 (続き)

【表3-2】

	実施例11	実施例12	実施例13	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
0.1C充電容量 (mAh/g)	236.9	209.6	236.3	236.2	237.6	236.5	235.7	236
0.1C放電容量 (mAh/g)	207.4	185.6	208.2	199.7	211.8	202.1	203.5	202.3
初回効率 (%)	87.5	88.5	87.3	84.5	89.1	85.5	86.3	85.7
1C/0.1C (%)	90.4	90.4	90.3	85.3	92.1	86.2	87.7	87.6
80サイクル維持率 (%)	76.6	90.7	77.4	72.1	64.6	73.9	67.3	75.8

20

【0119】

表3から、実施例1〜実施例13で製造されたポーラス中間層を有する正極材料で製造されたリチウムイオン電池は、高い初回充放電容量、初回効率、及びレート特性に加えて、高い容量維持率を有することが分かった。

30

【0120】

さらに、実施例1〜2で製造された正極材料のr1/R、r2/Rなどの特徴は、本発明の好ましい範囲内であり、これにより、この正極材料を用いて得られたリチウムイオン電池は、充放電容量、初回効率、レート特性、及び容量維持率をさらに向上させる。

【0121】

実施例13では、中間層の空隙率が高すぎて、平均孔径が大きすぎることから、容量の初回効率とレート特性が改善されたが、材料粉体の密度が低く、空隙率が大きすぎることで、中間層の構造強度が低下し、サイクル維持率が悪くなった。

【0122】

比較例1で製造された正極材料は、本発明の前記ポーラス中間層の特徴的な構造を有しておらず、電解液の含浸が遅く、初回効率と容量が共に低く、レート特性が悪く、リチウムのデインターカレーション・インターカレーションを繰り返す間に体積が絶えず変化して、二次粒子の構造応力が解放され、二次粒子が破壊されるなどが発生し、サイクル寿命が悪くなった。

40

【0123】

比較例2では、コアが小さすぎ、ポーラス中間層が厚すぎて設計されたため、初回効率と容量、レート特性に有利であるが、サイクル試験では、表面の副反応が多すぎて、容量が迅速に減衰され、また、その低いTDも実用に不利である。

【0124】

50

比較例 3 では、中間層が二次粒子の中心に近すぎて、電解液の含浸に不利であり、1 サイクル目の容量、効率及びレート特性は悪くなった。

【0125】

一方、比較例 4 は、サイズの小さい疎なコア、密に充填された中間層、及び疎なシェルを有し、緻密な中間層は主体構造であり、全体的な性能は比較例 1 より優れているが、実施例 1 より明らかに劣化している。

比較例 5 では、中間層の空隙率が小さすぎるため、平均孔径が小さく、電解液の含浸が限られ、容量や初回効率、レート特性が悪くなった。

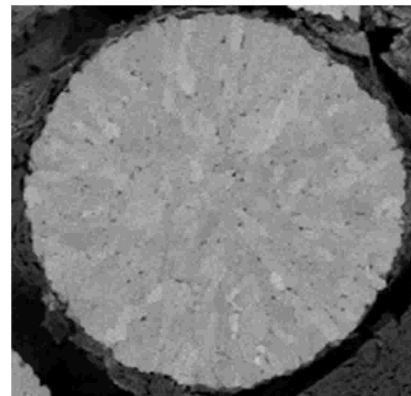
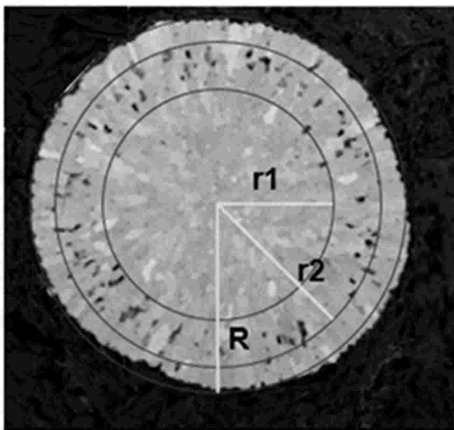
【0126】

以上、本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。本発明の技術構想の範囲内では、本発明の技術案について、各技術的特徴を他の適切な方法で組み合わせることを含め、複数の簡単な変形を行うことができ、これらの簡単な変形及び組み合わせも本発明の開示された内容と見なすべきであり、いずれも本発明の特許範囲に属する。

【図面】

【図 1】

【図 2】



10

20

30

40

50

【手続補正書】

【提出日】令和5年12月28日(2023.12.28)

【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】

一次粒子が凝集してなる二次粒子であり、二次粒子は、中心から表面に向かう方向において、コア構造、中間層、及びシェル層をこの順に含み、前記中間層は円環状に分布しており、円環の内半径 r_1 と二次粒子の半径 R は $0.35 < r_1 / R < 1$ の関係を満たし、前記二次粒子は、密に充填されたコア構造－ポアラス中間層－密に充填されたシェル層の構造を有し、

前記中間層の空隙率が20%以上であり、

前記中間層の平均孔径が1 μm 以下である、ことを特徴とする正極材料。

【請求項2】

r_1 / R は0.4～0.7であり、

好ましくは、前記中間層は網目状ポアラス構造であり、

好ましくは、前記中間層の空隙率は25～35%であり、

好ましくは、前記中間層の平均孔径は300～500 nmである、請求項1に記載の正極材料。

【請求項3】

前記中間層の円環の外半径 r_2 と二次粒子の半径 R は、 $0.5 < r_2 / R < 1$ の関係を満たし、

好ましくは、 r_2 / R は0.7～0.9であり、

好ましくは、 $r_2 / R - r_1 / R$ は0.1～0.5であり、より好ましくは、0.2～0.4である、請求項1に記載の正極材料。

【請求項4】

前記二次粒子の平均粒子径 D_{50} は8～20 μm であり、

好ましくは、前記コア構造の一次粒子は球状及び／又は略球状に密に充填され、

好ましくは、前記コア構造の一次粒子のアスペクト比 L_1 は、 $1 \leq L_1 \leq 2$ 、より好ましくは、 $1.2 \leq L_1 \leq 1.8$ を満たし、

好ましくは、前記シェル層の一次粒子は放射状に密に充填され、

好ましくは、前記シェル層の一次粒子のアスペクト比 L_2 は、 $2.5 \leq L_2 \leq 5$ 、より好ましくは、 $3 \leq L_2 \leq 4$ を満たす、請求項1に記載の正極材料。

【請求項5】

前記正極材料の一次粒子の平均粒子径は、300～700 nm、好ましくは、400～600 nmであり、

好ましくは、前記正極材料のタップ密度 TD は、 $2.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上、より好ましくは、 $2.5 \sim 3 \text{ g} / \text{cm}^3$ である、請求項1に記載の正極材料。

【請求項6】

式Iで示される組成を有する、請求項1に記載の正極材料。

$L i_{1+a} N i_x M y M'_z O_2$ 式I

(ここで、 $-0.1 \leq a \leq 0.2$ 、 $0.5 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.1$ であり、かつ、 $x + y + z = 1$ であり、 M は、 Mn 、 Al 、 Fe 、及び Mg から選択される少なくとも1種の元素であり、 M' は、 B 、 Mg 、 Al 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zr 、 Ti 、 Ce 、 Y 、 W 、 La 、 Nb 、 Ta 、 Zn 、 Co 、及び Mo から選択される少なくとも1種の元素である。)

【請求項7】

10

20

30

40

50

層状コバルトフリー正極材料である、請求項 1 に記載の正極材料。

【請求項 8】

ニッケル塩、任意の M 塩及び任意の M' 元素含有化合物を溶媒と混合して、混合塩溶液を調製し、沈殿剤を沈殿剤溶液に調製し、錯化剤を錯化剤溶液に調製するステップ (1) と、

保護雰囲気の下で、沈殿剤溶液と錯化剤溶液を含む反応釜に前記混合塩溶液を投入して、共沈反応を行うステップ (2) と、

リチウム源、前記正極材料前駆体及び任意の M' 元素含有化合物を混合して、混合材料を得、酸素含有雰囲気の下で、前記混合材料を焼結した後、降温して破碎し、篩にかけて、鉄を除去し、前記正極材料を得るステップ (3) と、を含み、

10

前記共沈反応は、

反応系の温度を T_1 に制御して、共沈粒子の中央粒子径 D_{50} が D_1 となるまで第 1 段階共沈反応を行い、混合塩溶液の投入を停止するステップ (2-1) と、

反応系の温度を T_2 に制御して、共沈粒子の中央粒子径 D_{50} が D_2 となるまで、さらに混合塩溶液を投入して第 2 段階共沈反応を行い、混合塩溶液の投入を停止するステップ (2-2) と、

反応系の温度を T_3 に制御して、共沈粒子の中央粒子径 D_{50} が D_3 となるまで、さらに混合塩溶液を投入して第 3 段階共沈反応を行い、混合塩溶液の投入を停止するステップ (2-3) と、

ステップ (2-3) で得られた共沈スラリーに対して老化、分離、洗浄及び乾燥をして、正極材料前駆体を得るステップ (2-4) とによって行われ、

20

ステップ (3) は、 $T_1 > T_2$ 、 $0.35 < D_1 / D_3 < 1$ である、ことを特徴とする正極材料の製造方法。

【請求項 9】

$T_1 - T_2 \geq 15^\circ\text{C}$ であり、好ましくは、 $T_1 - T_2$ は $15 \sim 40^\circ\text{C}$ であり、

好ましくは、 D_1 / D_3 は、 $0.4 \sim 0.7$ であり、

好ましくは、 $|T_1 - T_3| \leq 5^\circ\text{C}$ であり、より好ましくは、 $|T_1 - T_3|$ は $2 \sim 5^\circ\text{C}$ であり、

好ましくは、 $0.5 < D_2 / D_3 < 1$ であり、より好ましくは、 D_2 / D_3 は、 $0.7 \sim 1$ 、さらに好ましくは、 $0.7 \sim 0.9$ であり、

30

好ましくは、 $D_2 / D_3 - D_1 / D_3$ は、 $0.1 \sim 0.5$ 、より好ましくは、 $0.2 \sim 0.4$ である、請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 10】

前記 T_1 は、 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $65 \sim 75^\circ\text{C}$ であり、前記 D_1 は、 $4 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $5 \sim 9 \mu\text{m}$ であり、

前記 T_2 は、 $40 \sim 60^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $45 \sim 55^\circ\text{C}$ であり、前記 D_2 は、 $6 \sim 18 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $7 \sim 14 \mu\text{m}$ であり、

前記 T_3 は、 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $65 \sim 75^\circ\text{C}$ であり、前記 D_3 は、 $8 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $9 \sim 16 \mu\text{m}$ である、請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 11】

40

前記ニッケル塩、前記 M 塩、及び前記 M' 元素含有化合物の使用量は、 $n(\text{Ni}) : n(\text{M}) : n(\text{M}')$ のモル比を $(0.5 \sim 1) : (0 \sim 0.5) : (0 \sim 0.1)$ にし、

好ましくは、前記ニッケル塩及び前記 M 塩は、それぞれ独立に、硫酸塩、塩化物塩、硝酸塩、及び酢酸塩から選択される少なくとも 1 種であり、

好ましくは、ステップ (1) では、前記 M' 元素含有化合物は、M' の硫酸塩、塩化物塩、硝酸塩、及び酢酸塩から選択される少なくとも 1 種であり、

好ましくは、ステップ (3) では、前記 M' 元素含有化合物は、M' の酸化物、水酸化物、及びヒドロキシ酸化物から選択される少なくとも 1 種であり、

好ましくは、前記溶媒は、水、無機酸類、アルコール類、エーテル類、及びアミン類から選択される少なくとも 1 種であり、

50

好ましくは、前記沈殿剤は、ナトリウムの水酸化物、ナトリウムの炭酸塩、ナトリウムの重炭酸塩、ナトリウムのシュウ酸塩、カリウムの水酸化物、カリウムの炭酸塩、カリウムの重炭酸塩、及びカリウムのシュウ酸塩から選択される少なくとも1種であり、

好ましくは、前記錯化剤は、アンモニア水、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、サリチル酸、スルホサリチル酸、及びエチレンジアミン四酢酸から選択される少なくとも1種であり、

好ましくは、前記保護雰囲気は、窒素ガス、アルゴンガス、空気、及び酸素ガスから選択される少なくとも1種であり、

好ましくは、前記第1段階共沈反応、前記第2段階共沈反応、及び前記第3段階共沈反応のpH値は、それぞれ独立に、9～13であり、

好ましくは、前記リチウム源、前記正極材料前駆体、及び前記M'元素含有化合物の使用量は、 $n(Li) / [n(Ni) + n(M) + n(M')]$ を1～1.2：1にし、

好ましくは、ステップ(1)及びステップ(3)では、M'元素含有化合物の使用量は、前記層状コバルトフリー正極材料中の $n(M') / [n(Ni) + n(M) + n(M')]$ を0～0.1にし、

好ましくは、前記酸素含有雰囲気は、酸素ガス及び／又は空気から選択され、

好ましくは、前記焼結の条件は、焼結温度600～1000℃、焼結時間6～20hを含む、請求項8に記載の製造方法。

【請求項12】

リチウムイオン電池における、請求項1～7のいずれか1項に記載の正極材料の使用。

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN2023/094331
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01G 53/00(2006.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/485(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; H01M 4/04(2006.01)i; B82Y 30/00(2011.01)i; B82Y 40/00(2011.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC: C01G 53/-, H01M 4/-, H01M 10/-, B82Y 30/-, B82Y 40/- Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNTXT, VEN, CNKI, WEB OF SCIENCE: 正极材料, 锂源, 锂离子, 一次颗粒, 二次颗粒, 团聚, 堆积, 内核, 内层, 中间层, 过渡层, 外层, 外壳, 多孔, 孔隙, 孔径, 半径, 直径, 共沉淀, 温度, positive electrode material, cathode material, lithium source, lithium ion, primary particle, secondary particle, agglomerat+, packing, inner core, inner layer, intermediate layer, transition layer, outer layer, shell, porosity, pore size, radius, diameter, coprecipit+, temperature		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 115072802 A (BEIJING EASPRING MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 20 September 2022 (2022-09-20) claims 1-13	1-13
A	CN 113161529 A (HUNAN CHANGYUAN LICO CO., LTD. et al.) 23 July 2021 (2021-07-23) claims 1-9	1-13
A	CN 114314695 A (XIAMEN XIAWU NEW ENERGY MATERIALS CO., LTD.) 12 April 2022 (2022-04-12) entire document	1-13
A	CN 104993122 A (HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 21 October 2015 (2015-10-21) entire document	1-13
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 08 August 2023		Date of mailing of the international search report 17 August 2023
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2022)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN2023/094331
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 114583141 A (ZHEJIANG POWER NEW ENERGY CO., LTD.) 03 June 2022 (2022-06-03) entire document	1-13
A	JP 2017084628 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 18 May 2017 (2017-05-18) entire document	1-13
A	WO 2022050158 A1 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 10 March 2022 (2022-03-10) entire document	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/094331

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	115072802	A	20 September 2022	None			
CN	113161529	A	23 July 2021	None			
CN	114314695	A	12 April 2022	None			
CN	104993122	A	21 October 2015	None			
CN	114583141	A	03 June 2022	None			
JP	2017084628	A	18 May 2017	JP	6651789	B2	19 February 2020
				US	2019020023	A1	17 January 2019
				US	11063257	B2	13 July 2021
				WO	2017073682	A1	04 May 2017
WO	2022050158	A1	10 March 2022	JPWO	2022050158	A1	10 March 2022
				EP	4209461	A1	12 July 2023

10

20

30

40

50

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2023/094331
A. 主题的分类 C01G 53/00(2006.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/485(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; H01M 4/04(2006.01)i; B82Y 30/00(2011.01)i; B82Y 40/00(2011.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) IPC: C01G 53/-, H01M 4/-, H01M 10/-, B82Y 30/-, B82Y 40/-		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNTXT, VEN, CNKI, WEB OF SCIENCE; 正极材料, 锂源, 锂离子, 一次颗粒, 二次颗粒, 团聚, 堆积, 内核, 内层, 中间层, 过渡层, 外层, 外壳, 多孔, 孔隙, 孔径, 半径, 直径, 共沉淀, 温度, positive electrode material, cathode material, lithium source, lithium ion, primary particle, secondary particle, agglomerat+, packing, inner core, inner layer, intermediate layer, transition layer, outer layer, shell, porosity, pore size, radius, diameter, coprecipit+, temperature		
C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 115072802 A (北京当升材料科技股份有限公司) 2022年9月20日 (2022 - 09 - 20) 权利要求1-13	1-13
A	CN 113161529 A (湖南长远锂科股份有限公司等) 2021年7月23日 (2021 - 07 - 23) 权利要求1-9	1-13
A	CN 114314695 A (厦门厦钨新能源材料股份有限公司) 2022年4月12日 (2022 - 04 - 12) 全文	1-13
A	CN 104993122 A (哈尔滨工业大学) 2015年10月21日 (2015 - 10 - 21) 全文	1-13
A	CN 114583141 A (浙江帕瓦新能源股份有限公司) 2022年6月3日 (2022 - 06 - 03) 全文	1-13
A	JP 2017084628 A (SUMITOMO METAL MINING CO) 2017年5月18日 (2017 - 05 - 18) 全文	1-13
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2023年8月8日		国际检索报告邮寄日期 2023年8月17日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		受权官员 史卫良 电话号码 (+86) 010-62085011

10

20

30

40

50

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2023/094331
C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	W0 2022050158 A1 (SANYO ELECTRIC CO) 2022年3月10日 (2022 - 03 - 10) 全文	1-13

国际检索报告 关于同族专利的信息						国际申请号 PCT/CN2023/094331	
检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	115072802	A	2022年9月20日	无			
CN	113161529	A	2021年7月23日	无			
CN	114314695	A	2022年4月12日	无			
CN	104993122	A	2015年10月21日	无			
CN	114583141	A	2022年6月3日	无			
JP	2017084628	A	2017年5月18日	JP	6651789	B2	2020年2月19日
				US	2019020023	A1	2019年1月17日
				US	11063257	B2	2021年7月13日
				WO	2017073682	A1	2017年5月4日
WO	2022050158	A1	2022年3月10日	JPWO	2022050158	A1	2022年3月10日
				EP	4209461	A1	2023年7月12日

PCT/ISA/210 表(同族专利附件) (2022年7月)

10

20

30

40

50

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CV,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,I
T,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MU,MW,
MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SC,SD,SE,SG,SK,SL,
ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

弁理士 稲本 潔

(74)代理人 100174883

弁理士 富田 雅己

(74)代理人 100189429

弁理士 保田 英樹

(74)代理人 100213849

弁理士 澄川 広司

(72)発明者 チャン, ハン

中華人民共和国、100160 ベイジン フェンタイ ディストリクト ナンバー 188 サウス
フォース リング ロード ウェスト ゾーン 18 オブ エービーピー ビルディング 21

(72)発明者 リュウ, ヤーフェイ

中華人民共和国、100160 ベイジン フェンタイ ディストリクト ナンバー 188 サウス
フォース リング ロード ウェスト ゾーン 18 オブ エービーピー ビルディング 21

(72)発明者 ジン, ユーチァン

中華人民共和国、100160 ベイジン フェンタイ ディストリクト ナンバー 188 サウス
フォース リング ロード ウェスト ゾーン 18 オブ エービーピー ビルディング 21

(72)発明者 チャン, シュエチュエン

中華人民共和国、100160 ベイジン フェンタイ ディストリクト ナンバー 188 サウス
フォース リング ロード ウェスト ゾーン 18 オブ エービーピー ビルディング 21

(72)発明者 チェン, イェンビン

中華人民共和国、100160 ベイジン フェンタイ ディストリクト ナンバー 188 サウス
フォース リング ロード ウェスト ゾーン 18 オブ エービーピー ビルディング 21

F ターム (参考) 4G048 AA04 AB02 AC06 AD04 AE05

5H050 AA02 AA07 AA08 BA16 BA17 CA08 CB12 DA18 FA13 FA17

FA18 GA02 GA05 GA10 GA11 GA12 GA27 HA02 HA05 HA06 HA08

HA09 HA14