(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7620107号
(P7620107)

(45)発行日　令和7年1月22日(2025.1.22)

(24)登録日　令和7年1月14日(2025.1.14)

(51)国際特許分類		FI		
H01M	*4/525(2010.01)*	H01M	4/525	
H01M	*4/505(2010.01)*	H01M	4/505	
C01G	*53/00 (2006.01)*	C01G	53/00	A

請求項の数　13　（全20頁）

(21)出願番号	特願2023-536164(P2023-536164)
(86)(22)出願日	令和3年12月14日(2021.12.14)
(65)公表番号	特表2023-553656(P2023-553656A)
(43)公表日	令和5年12月25日(2023.12.25)
(86)国際出願番号	PCT/EP2021/085732
(87)国際公開番号	WO2022/129077
(87)国際公開日	令和4年6月23日(2022.6.23)
審査請求日	令和5年6月14日(2023.6.14)
(31)優先権主張番号	20214279.0
(32)優先日	令和2年12月15日(2020.12.15)
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)

(73)特許権者　501094270
ユミコア
ベルギー国 ブリュッセル、リュ ドゥ マレ、３１
(74)代理人　100108453
弁理士　村山 靖彦
(74)代理人　100110364
弁理士　実広 信哉
(74)代理人　100133400
弁理士　阿部 達彦
(72)発明者　ジヘ・キム
大韓民国・チュンチョンナムード・３３１－２００・チョナン・ソブクーグ・３ゴンダン・２－ロ・７１
(72)発明者　イェンス・マーティン・ポールセン
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　充電式リチウムイオン電池のための正極活物質

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

リチウムイオン充電式電池のための正極活物質であって、前記正極活物質が粉末であり、前記正極活物質は、Ｌｉ、Ｍ’及び酸素を含み、Ｍ’は：

Ｍ’に対して６０．０ｍｏｌ％～７５．０ｍｏｌ％の含有量ａのＮｉと、

Ｍ’に対して０．０ｍｏｌ％～２０．０ｍｏｌ％の含有量ｘのＣｏと、

Ｍ’に対して０．０ｍｏｌ％～３５．０ｍｏｌ％の含有量ｙのＭｎと、

Ｍ’に対して０．０ｍｏｌ％～２．０ｍｏｌ％の含有量ｚのＤであって、Ｄが、Ｂａ、Ｃａ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｍｇ、Ｍｏ、Ｎｂ、Ｓ、Ｓｉ、Ｓｒ、Ｔｉ、Ｙ、Ｖ、Ｚｎ及びＺｒからなる群のうちの少なくとも１つの元素を含む、Ｄと、

Ａｌ及びＢ及びＷであって、Ａｌ及びＢ及びＷの総含有量ｃが、Ｍ’に対して０．１ｍｏｌ％～５．０ｍｏｌ％である、Ａｌ及びＢ及びＷと、を含み、

ａ、ｘ、ｙ、ｚ及びｃは、ＩＣＰによって測定され、

ａ＋ｘ＋ｙ＋ｃ＋ｚは、１００．０ｍｏｌ％であり、

前記正極活物質は、Ａｌ含有量AI_A、Ｂ含有量B_A及びＷ含有量W_Aを有し、AI_A、B_A及びW_Aは、ＩＣＰ分析によって測定され、AI_A、B_A及びW_Aは、ａ及びｘ及びｙの合計と比較したモル分率として表され、

前記粉末は、ＸＰＳ分析によって測定すると、平均Ａｌ分率Al_B、平均Ｂ分率B_B及び平均Ｗ分率W_Bを示し、Al_B、B_B及びW_Bは、ＸＰＳ分析によって測定されたＣｏ、Ｍｎ及びＮｉの分率の合計と比較したモル分率として表され、

比$AI_B/AI_A>1.0$であり、
比$B_B/B_A>1.0$であり、
比$W_B/W_A>1.0$であり、
前記粉末は、単結晶粉末である、正極活物質。
【請求項２】
ＩＣＰによって測定すると、Ｍ’に対して、ａは少なくとも６２．０ｍｏｌ％である、又は、ａは少なくとも６４．０ｍｏｌ％である、請求項１に記載の正極活物質。
【請求項３】
比$Al_B/Al_A>10$である、又は、比$Al_B/Al_A>150$である、請求項１又は２に記載の正極活物質。
【請求項４】
比$AI_B/AI_A<800$である、請求項１～３のいずれか一項に記載の正極活物質。
【請求項５】
比$B_B/B_A>10$である、又は、比$B_B/B_A>30$である、又は、比$B_B/B_A>115$である、請求項１～４のいずれか一項に記載の正極活物質。
【請求項６】
比$B_B/B_A<500$である、請求項１～５のいずれか一項に記載の正極活物質。
【請求項７】
比$W_B/W_A>10$である、又は、比$W_B/W_A>50$である、又は、比$W_B/W_A>115$である、請求項１～６のいずれか一項に記載の正極活物質。
【請求項８】
比$W_B/W_A<500$である、請求項１～７のいずれか一項に記載の正極活物質。
【請求項９】
含有量ｘにおけるＣｏが、ＩＣＰによって測定すると、Ｍ’に対して０．０ｍｏｌ％～２．０ｍｏｌ％である、請求項１～８のいずれか一項に記載の正極活物質。
【請求項１０】
前記正極活物質が、レーザー回折粒径分析によって測定すると、２．０μｍ～７．０μｍのメジアン粒径$D50_A$を有する、請求項１～９のいずれか一項に記載の正極活物質。
【請求項１１】
Ｍ’が、ＩＣＰによって測定すると、Ｍ’に対して、各々少なくとも０．０２ｍｏｌ％の含有量で、Ａｌ及びＢ及びWを含む、請求項１～１０のいずれか一項に記載の正極活物質。
【請求項１２】
請求項１～１１のいずれか一項に記載の正極活物質を含む、電池セル。
【請求項１３】
ポータブルコンピュータ、タブレット、携帯電話、電動ビークル、及びエネルギー貯蔵システムのうちのいずれか１つの電池における、請求項１～１１のいずれか一項に記載の正極活物質の使用。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、リチウムイオン充電式電池のための正極活物質に関する。より詳細には、本発明は、Ａｌ、Ｂ及びW元素を含む粒子状正極活物質、Ａｌ及びＢ元素を含む当該粒子状正極活物質を含む電池、並びに、ポータブルコンピュータ、タブレット、携帯電話、電動ビークル及びエネルギー貯蔵システムのうちのいずれか１つでの電池における当該正極活物質の使用、に関する。
【背景技術】
【０００２】
本発明は、元素Ａｌ、Ｂ及びWを含む、リチウムイオン充電式電池（ｌｉｔｈｉｕｍ－ｉｏｎ ｒｅｃｈａｒｇｅａｂｌｅ ｂａｔｔｅｒｙ、ＬＩＢ）のための単結晶正極活物質粉末に関する。

【０００３】
ＡｌおよびＢ元素を含む正極活物質は、例えば、米国特許出願公開第２０１６／３３６５９５号から既に知られている。米国特許出願公開第２０１６／３３６５９５号には、正極活物質粉末が、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物（ｎｉｃｋｅｌ　ｍａｎｇａｎｅｓｅ　ｃｏｂａｌｔ　ｏｘｉｄｅ、ＮＭＣ）と、Ａｌ（ＯＨ）$_3$粉末と、B_2O_3粉末との混合物を含み、続いて４００℃で加熱されることが開示されている。ＮＭＣ中のＮｉ含有量は、約６０ｍｏｌ％である。しかしながら、米国特許出願公開第２０１６／３３６５９５号による正極活物質は、初期放電容量（ＤＱ１）が低く、不可逆容量（ＩＲＲＱ）が高く、内部抵抗（ＳＯＣ５０％におけるＤＣＲ）が高い。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】
したがって、本発明の目的は、改善された電気化学的特性、例えば、ＳＯＣ５０％において以下のＤＱ１、ＩＲＲＱ及びＤＣＲのうちの１つ以上を有する正極活物質を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【０００５】
この目的は、リチウムイオン充電式電池のための正極活物質を提供することによって達成され、正極活物質が粉末であり、正極活物質は、Ｌｉ、Ｍ’及び酸素を含み、Ｍ’は：
Ｍ’に対して６０．０ｍｏｌ％～７５．０ｍｏｌ％の含有量ａのＮｉと、
Ｍ’に対して０．０ｍｏｌ％～２０．０ｍｏｌ％の含有量ｘのＣｏと、
Ｍ’に対して０．０ｍｏｌ％～３５．０ｍｏｌ％の含有量ｙのＭｎと、
Ｍ’に対して０．０ｍｏｌ％～２．０ｍｏｌ％の含有量ｚのＤであって、Ｄが、Ｂａ、Ｃａ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｍｇ、Ｍｏ、Ｎｂ、Ｓ、Ｓｉ、Ｓｒ、Ｔｉ、Ｙ、Ｖ、Ｚｎ及びＺｒからなる群のうちの少なくとも１つの元素を含む、Ｄと、
ＡｌおよびＢおよびＷであって、ＡｌおよびＢおよびＷの総含有量ｃが、Ｍ’に対して０．１ｍｏｌ％～５．０ｍｏｌ％である、ＡｌおよびＢおよびＷと、を含み、
ａ、ｘ、ｙ、ｚ及びｃは、ＩＣＰによって測定され、
ａ＋ｘ＋ｙ＋ｃ＋ｚは、１００．０ｍｏｌ％であり、
正極活物質は、Ａｌ含有量AI_A、Ｂ含有量B_A及びＷ含有量W_Aを有し、Al_A、B_A及びW_Aは、ＩＣＰ分析によって測定され、Al_A、B_A及びW_Aは、ａ及びｘ及びｙの合計と比較したモル分率として表され、
粉末は、ＸＰＳ分析によって測定すると、平均Ａｌ分率Al_B、平均Ｂ分率B_B及び平均Ｗ分率W_Bを示し、Al_B、B_B及びW_Bは、ＸＰＳ分析によって測定されたＣｏ、Ｍｎ及びＮｉの分率の合計と比較したモル分率として表され、
比Al_B／Al_A＞１．０であり、
比B_B／B_A＞１．０であり、
比W_B／W_A＞１．０であり、
粉末は、単結晶粉末である。

【０００６】
ＳＯＣ５０％におけるより高いＤＱ１、より低いＩＲＲＱ及びより低いＤＣＲが、実施例によって示され、表３及び表４に提供される結果によって裏付けられるように、本発明による正極活物質を使用して達成されることが実際に観察される。

【０００７】
更に、本発明は、本発明の第１の態様による正極活物質を含む電気化学セル、及び電池における本発明の第１の態様による正極活物質の使用、を提供する。

【０００８】
更なる手引きによって、本発明の教示をよりよく理解するために、図面が含まれる。当該図面は、本発明の説明を助けることを意図したものであり、本明細書で開示される発明を限定することを意図するものではない。

【図面の簡単な説明】
【０００９】
【図１ａ】単結晶形態を有するＥＸ（実施例）１による正極活物質粉末の走査型電子顕微鏡（Ｓｃａｎｎｉｎｇ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ、ＳＥＭ）画像を示している。
【図１ｂ】単結晶形態を有するＥＸ２による正極活物質粉末の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）画像を示している。
【図２ａ】充電状態の関数としてのＣＥＸ（比較例）１．１、ＣＥＸ１．２及びＥＸ１に関する－１０℃での放電ＤＣＲの比較を％で示している。
【図２ｂ】充電状態の関数としてのＣＥＸ２．１、ＣＥＸ２．２及びＥＸ２に関する－１０℃での放電ＤＣＲ比較を％で示している。
【図３ａ】Ａｌ２ｐ及びＮｉ３ｐピークを含む６６～８０ｅＶの範囲で測定されたＥＸ２のＸＰＳスペクトルを示している。
【図３ｂ】Ｂ１ｓピークを含む１８７～１９７ｅＶの範囲で測定されたＥＸ２のＸＰＳスペクトルを示している。
【発明を実施するための形態】
【００１０】
特に定義されていない限り、技術用語及び科学用語を含む、本発明の開示に使用される全ての用語は、本発明が属する技術分野の当業者によって一般に理解される意味を有する。更なるガイダンスによって、本発明の教示をよりよく理解するために、用語の定義が含まれる。本明細書で使用される場合、以下の用語は以下の意味を有する：
「ｐｐｍ」という用語は、本明細書で使用される場合、質量基準で１００万分の１部を意味する。
【００１１】
本明細書で使用される場合、パラメータ、量、時間長などの測定可能な値を指す「約」は、指定された値から±２０％以下、好ましくは±１０％以下、より好ましくは±５％以下、更により好ましくは±１％以下、なおより好ましくは±０．１％以下の変動を、開示された発明でそのような変動が実行に適切である限り、包含することを意味する。但し、「約」という修飾語が指す値自体も具体的に開示されていることを理解されたい。
【００１２】
端点による数値範囲の列挙には、列挙された端点だけでなく、その範囲に包含される全ての数値及び分数が含まれる。全ての百分率は、他に定義されていない限り、又はその使用から、及び使用されている文脈において、当業者にとって異なる意味が明らかでない限り、「重量％」と略記される重量百分率として理解されるべきである。
【００１３】
本明細書で定義される「メジアン（中央）粒径Ｄ５０」という用語は、「Ｄ５０」又は「ｄ５０」又は「メジアン粒径」又は「メジアン粒径（ｄ５０又はＤ５０）」という用語と互換的に使用することができる。Ｄ５０は、本明細書において、累積体積％分布の５０％における粒径として定義される。Ｄ５０は、典型的には、レーザー回折粒径分析によって測定される。
【００１４】
本明細書で定義される「ａｔ％」という用語は、「原子パーセント」という用語と同等であり、原子百分率を示す。所与の元素の濃度表現の「ａｔ％」という用語は、関与する化合物中の全ての原子のうち何パーセントが当該元素の原子であるかを意味する。用語「ａｔ％」は、用語「ｍｏｌ％」又は「モルパーセント」と同等である。
【００１５】
正極活物質は、正極において電気化学的に活性である材料として定義される。活物質とは、所定の時間にわたって電圧変化にさらされたときにＬｉイオンを捕捉及び放出することができる材料であると理解されたい。
【００１６】

正極活物質
第１の態様において、本発明は、リチウムイオン充電式電池のための正極活物質を提供し、正極活物質は粉末であり、正極活物質は、Ｌｉ、Ｍ’及び酸素を含み、Ｍ’は、
Ｍ’に対して６０．０ｍｏｌ％～７５．０ｍｏｌ％の含有量ａのＮｉと、
Ｍ’に対して０．０ｍｏｌ％～２０．０ｍｏｌ％の含有量ｘのＣｏと、
Ｍ’に対して０．０ｍｏｌ％～３５．０ｍｏｌ％の含有量ｙのＭｎと、
Ｍ’に対して０．０ｍｏｌ％～２．０ｍｏｌ％の含有量ｚのＤであって、Ｄが、Ｂａ、Ｃａ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｍｇ、Ｍｏ、Ｎｂ、Ｓ、Ｓｉ、Ｓｒ、Ｔｉ、Ｙ、Ｖ、Ｚｎ及びＺｒからなる群のうちの少なくとも１つの元素を含む、Ｄと、
ＡＬ及びＢ及びＷであって、ＡＬ及びＢ及びＷの総含有量ｃが、Ｍ’に対して０．１ｍｏｌ％～５．０ｍｏｌ％である、ＡＬ及びＢ及びＷと、を含み、
ａ、ｘ、ｙ、ｚ及びｃは、ＩＣＰによって測定され、
ａ＋ｘ＋ｙ＋ｃ＋ｚは、１００．０ｍｏｌ％であり、
正極活物質は、ＡＬ含有量AI_A、Ｂ含有量B_A及びＷ含有量W_Aを有し、AI_A、B_A及びW_Aは、ＩＣＰ分析によって測定され、AI_A、B_A及びW_Aは、ａ及びｘ及びｙの合計と比較したモル分率として表され、
粉末は、ＸＰＳ分析によって測定すると、平均ＡＬ分率Al_B、平均Ｂ分率B_B及び平均Ｗ分率W_Bを示し、Al_B、B_B及びW_Bは、ＸＰＳ分析によって測定されたＣｏ、Ｍｎ及びＮｉの分率の合計と比較したモル分率として表され、
比$AI_B/AI_A>1.0$であり、比$B_B/B_A>1.0$であり、比$W_B/W_A>1.0$であり、
粉末は、単結晶粉末である。

【００１７】
単結晶粉末は、ＳＥＭ画像における少なくとも４５μｍ×少なくとも６０μｍ（すなわち、少なくとも２７００μm^2）、好ましくは少なくとも１００μｍ　ｘ　１００μｍ（すなわち、少なくとも１０，０００μm^2）の視野内にある粉末粒子の８０％以上が単結晶形態を有する粉末と考える。

【００１８】
粒子は、ＳＥＭ又はＴＥＭによって観察して、１つのみの粒からなる場合、又は非常に少ない数の最大５つの構成成分粒からなる場合、単結晶形態を有すると見なす。例えば、単結晶形態を有する粒子は、それぞれＥＸ１及びＥＸ２のＳＥＭ画像である図１ａ及び図１ｂに示されている。

【００１９】
粒子の単結晶形態の測定の場合、レーザー回折によって測定される粉末のメジアン粒径Ｄ５０の２０％よりも小さい、ＳＥＭによって観察される最大直線寸法を有する粒は、無視される。これにより、本質的に単結晶であるが、それらの上にいくつかの非常に小さい他の粒が堆積している場合がある粒を、単結晶形態を有していない、と不注意に見なしてしまうことが回避される。

【００２０】
本発明によるリチウムイオン充電式電池のための正極活物質は、実際に、電気化学セルにおいて使用されるときに改善された電気化学的特性を有し、ＳＯＣ５０％においてより高いＤＱ１、より低いＩＲＲＱ及びより低いＤＣＲを達成することができる。これは、表３に示した実施例及びその結果によって例示されている。

【００２１】
ＸＰＳ分析は、粒子の外縁から約１０ｎｍの侵入深さで正極活物質粒子の最上層における元素の原子含有量を提供する。粒子の外縁は、「表面」とも呼ばれる。

【００２２】
正極活物質粒子の組成は、ＩＣＰ－ＯＥＳ（誘導結合プラズマ発光分析、以下ＩＣＰとも呼ぶ）及びＩＣ（イオンクロマトグラフィー）などの既知の分析方法によって測定される元素の化学量論に従って、一般式$Li_{1+b}(Ni_aMn_yCO_xA_cD_z)_{1-b}O_2$

における添え字ａ、ｘ、ｙ、ｚ、ｂ、ｃ及びｄとして表すことができる。ＩＣＰ分析は、正極活物質粒子中の元素の重量分率を提供する。

【００２３】

好ましくは、正極活物質は、ＩＣＰによって測定すると、Ｍ’に対して、少なくとも６２．０ｍｏｌ％、より好ましくは少なくとも６４．０ｍｏｌ％のニッケル含有量ａを有する。

【００２４】

好ましくは、正極活物質は、ＩＣＰによって測定すると、Ｍ’に対して、少なくとも０．０ｍｏｌ％、１．０ｍｏｌ％、少なくとも２．０ｍｏｌ％、又は更に少なくとも３．０ｍｏｌ％のコバルト含有量ｘを有する。本発明は、ＩＣＰによって測定すると、Ｍ’に対して、０．０、３．０、５．０、７．０、９．０、若しくは１０．０ｍｏｌ％、又はそれらの間の任意の値のコバルト含有量ｘを有する正極活物質を提供する。好ましい実施形態では、正極活物質は、ＩＣＰによって測定すると、Ｍ’に対して０．０ｍｏｌ％～２．０ｍｏｌ％のコバルト含有量ｘを有する。

【００２５】

好ましくは、正極活物質は、ＩＣＰによって測定すると、Ｍ’に対して、最大３５．０ｍｏｌ％、好ましくは最大でも３０．０ｍｏｌ％のマンガン含有量ｙを有する。好ましくは、正極活物質は、ＩＣＰによって測定すると、Ｍ’に対して、少なくとも１０．０ｍｏｌ％、少なくとも１２．０ｍｏｌ％、又は更に少なくとも１５．０ｍｏｌ％のマンガン含有量ｙを有する。本発明は、ＩＣＰによって測定すると、Ｍ’に対して、１５．０、２０．０、２５．０、若しくは３０．０ｍｏｌ％、又はそれらの間の任意の値のマンガン含有量ｙを有する正極活物質を提供する。

【００２６】

好ましくは、本発明は、リチウムと、ニッケル、マンガン及び／又はコバルトの総モル量とのモル比が、０．９５≦Ｌｉ：Ｍｅ≦１．１０である正極活物質を提供し、Ｍｅは、Ｎｉ、Ｍｎ及び／又はＣｏの総モル分率である。

【００２７】

好ましくは、本発明は、本発明の第１の態様による正極活物質を提供し、当該粒子は、Ａｌ及びＢ及びＷを含む。ＩＣＰによって測定すると、Ｍ’に対するＡｌ、Ｂ及びＷの総含有量は、好ましくは０．１～５．０ｍｏｌ％、より好ましくは０．４～２．０ｍｏｌ％である。

【００２８】

好ましくは、Al_Aは、ＩＣＰによって測定すると、０．０２５～２．０ｍｏｌ％であり、ａとｘとｙとの合計と比較したモル分率として表される。

【００２９】

好ましくは、B_Aは、ＩＣＰによって測定すると、０．０２５～２．０ｍｏｌ％であり、ａとｘとｙとの合計と比較したモル分率として表される。

【００３０】

好ましくは、W_Aは、ＩＣＰによって測定すると、０．０２５～２．０ｍｏｌ％であり、ａとｘとｙとの合計と比較したモル分率として表される。

【００３１】

好ましくは、ＩＣＰによって測定すると、B_Aは、少なくとも０．００１５であり、言い換えれば少なくとも０．１５ｍｏｌ％であり、より好ましくは、B_Aは、少なくとも０．００１８であり、言い換えれば少なくとも０．１８ｍｏｌ％であり、ａとｘとｙとの合計と比較したモル分率として表される。

【００３２】

好ましくは、Al_Aは、ＩＣＰで測定すると、最大でも０．００８０、言い換えれば最大０．８ｍｏｌ％であり、ａとｘとｙとの合計と比較したモル分率として表される。

【００３３】

好ましくは、W_Aは、ＩＣＰで測定すると、０．００２未満、言い換えれば０．２ｍｏｌ％未満であり、ａとｘとｙとの合計と比較したモル分率として表される。

【００３４】
好ましくは、比Al_B/Al_A＞１０であり、より好ましくはAl_B/Al_A＞１５０である。
【００３５】
好ましい実施形態では、比Al_B/Al_A＜８００である。
【００３６】
好ましくは、比B_B/B_A＞１０、より好ましくは比B_B/B_A＞３０、最も好ましくは比B_B/B_A＞１１５である。
【００３７】
好ましい実施形態では、比B_B/B_A＜５００である。
【００３８】
好ましくは、比W_B/W_A＞１０、より好ましくは比W_B/W_A＞５０、最も好ましくは比W_B/W_A＞１１５である。
【００３９】
好ましい実施形態では、比W_B/W_A＜５００である。
【００４０】
好ましくは、正極活物質は、レーザー回折によって測定すると、２．０μｍ～９．０μｍのメジアン粒径（ｄ５０又はＤ５０）を有する。メジアン粒径（ｄ５０又はＤ５０）は、Ｍａｌｖｅｒｎ　Ｍａｓｔｅｒｓｉｚｅｒ　３０００を用いて測定することができる。好ましくは、当該メジアン粒径は、２．０μｍ～８．０μｍ、より好ましくは３．０μｍ～７．０μｍ、最も好ましくは約４．０μｍである。
【００４１】
本発明による正極活物質は、実施例によって例示され、表３及び表４に提供した結果によって裏付けられるように、電気化学セルにおいて使用されるとき、ＳＯＣ５０％において、より高いＤＱ１、より低いＩＲＲＱ及びより低いＤＣＲを提供するという目的を達成することが実際に観察される。
【００４２】
ＤＱ１及びＩＲＲＱは、４．４～３．０Ｖ／Ｌｉ金属ウィンドウ範囲において１６０ｍＡ／ｇの１Ｃ電流定義を使用するコインセル試験手順によって測定され、ＳＯＣ５０％における当該ＤＣＲは、－１０℃において２０００ｍＡｈ／ｇの１Ｃ電流定義を使用するフルセル試験手順によって測定される。試験手順は、§１．３に更に記載されており、参照により本明細書に含まれる。
【００４３】
好ましくは、本発明の第１の態様による正極活物質は、ＸＰＳによって同定されるＬｉAlO_2、Al_2O_3及びＬｉ－Ｂ－Ｏ化合物を含む。
【００４４】
電気化学セル
第２の態様では、本発明は、本発明の第１の態様による正極活物質を含む、電池セルを提供する。
【００４５】
第３の態様では、本発明は、ポータブルコンピュータ、タブレット、携帯電話、電動ビークル、及びエネルギー貯蔵システムのうちのいずれか１つの電池における、本発明の第１の態様による正極活物質の使用を提供する。
【実施例】
【００４６】
以下の実施例は、本発明を更に明確にすることを意図したものであり、本発明の範囲を限定することを意図するものではない。
【００４７】
１．分析方法の説明
１．１．誘導結合プラズマ

正極活物質粉末の組成は、Ａｇｉｌｅｎｔ　７２０　ＩＣＰ－ＯＥＳ（Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ，ｈｔｔｐｓ：／／ｗｗｗ．ａｇｉｌｅｎｔ．ｃｏｍ／ｃｓ／ｌｉｂｒａｒｙ／ｂｒｏｃｈｕｒｅｓ／５９９０－６４９７ＥＮ％２０７２０－７２５_ＩＣＰ－ＯＥＳ_ＬＲ．ｐｄｆ）を使用する誘導結合プラズマ（ＩｎｄｕｃｔｉｖｅｌｙＣｏｕｐｌｅｄ　Ｐｌａｓｍａ、ＩＣＰ）法によって測定する。１グラムの粉末サンプルを、三角フラスコ（Ｅｒｌｅｎｍｅｙｅｒ　ｆｌａｓｋ）内の５０ｍＬの高純度塩酸（溶液の総重量に対して少なくとも３７重量％のＨＣｌ）に溶解する。粉末を完全に溶解させるまで、フラスコを時計皿でカバーし、３８０℃で、ホットプレート上で加熱する。室温まで冷却した後、三角フラスコからの溶液を第１の２５０ｍＬのメスフラスコに注ぐ。

【００４８】

その後、第１のメスフラスコを、２５０ｍＬの標線まで脱イオン水で充填し、続いて、完全な均質化プロセス（１回目の希釈）を行った。第１のメスフラスコからピペットで適切な量の溶液を取り出し、２回目の希釈のために第２の２５０ｍＬメスフラスコに移し、第２のメスフラスコを２５０ｍＬの標線まで内部標準要素及び１０％塩酸で充填した後、均質化させる。最後に、この溶液をＩＣＰ測定に使用する。

【００４９】

１．２．粒径分布

正極活物質粉末の粒径分布（ｐａｒｔｉｃｌｅ　ｓｉｚｅ　ｄｉｓｔｒｉｂｕｔｉｏｎ、ＰＳＤ）は、粉末試料の各々を水性媒体中に分散させた後、Ｈｙｄｒｏ　ＭＶ湿式分散付属品を備えたＭａｌｖｅｒｎ　Ｍａｓｔｅｒｓｉｚｅｒ　３０００（ｈｔｔｐｓ：／／ｗｗｗ．ｍａｌｖｅｒｎｐａｎａｌｙｔｉｃａｌ．ｃｏｍ／ｅｎ／ｐｒｏｄｕｃｔｓ／ｐｒｏｄｕｃｔ－ｒａｎｇｅ／ｍａｓｔｅｒｓｉｚｅｒ－ｒａｎｇｅ／ｍａｓｔｅｒｓｉｚｅｒ－３０００＃ｏｖｅｒｖｉｅｗ）を使用して、レーザー回折粒径分析によって、測定する。粉末の分散を改善するために、十分な超音波照射及び撹拌を適用し、適切な界面活性剤を導入する。Ｄ５０は、Ｈｙｄｒｏ　ＭＶ測定値によるＭａｌｖｅｒｎ　Ｍａｓｔｅｒｓｉｚｅｒ　３０００から取得された累積体積％分布の５０％における粒径として定義される。

【００５０】

１．３．コインセル試験

１．３．１．コインセルの調製

１．３．１．１．ＣＥＸ１．１、ＣＥＸ１．２、ＥＸ１、ＣＥＸ２．１、ＣＥＸ２．２及びＥＸ２

正極の作製に関しては、溶媒（ＮＭＰ，Ｍｉｔｓｕｂｉｓｈｉ）中に正極活物質粉末、コンダクタ（Ｓｕｐｅｒ　Ｐ，Ｔｉｍｃａｌ）、バインダー（ＫＦ＃９３０５，Ｋｕｒｅｈａ）を、重量比９０：５：５の配合で含有するスラリーを、高速ホモジナイザーによって作製する。均質化したスラリーを、２３０μｍのギャップを有するドクターブレードコータを使用してアルミニウム箔の片面上に塗り広げる。スラリーでコーティングした箔をオーブン内で１２０℃にて乾燥させ、次いで、カレンダーツールを使用して４０μｍのギャップでプレスする。

【００５１】

次に、これを真空オーブン中で再び乾燥させて、電極フィルム内の残留溶媒を完全に除去する。コインセルは、アルゴンを充填させたグローブボックス中で組み立てられる。セパレータ（Ｃｅｌｇａｒｄ２３２０）を、正極と、負極としてのリチウム箔との間に配置する。ＥＣ／ＤＭＣ（１：２）中１ＭのＬｉＰＦ$_6$を、電解質として使用し、セパレータと電極との間に滴下する。次いで、コインセルを完全に密封して、電解質の漏れを防止する。

【００５２】

１．３．１．２．ＥＸ３．１、及びＥＸ３．２

正極の作製に関しては、溶媒（ＮＭＰ，Ｍｉｔｓｕｂｉｓｈｉ）中に正極活物質粉末、コンダクタ（Ｓｕｐｅｒ　Ｐ，Ｔｉｍｃａｌ）、バインダー（ＫＦ＃９３０５，Ｋｕｒｅｈａ）を、重量比９６．５：１．５：２．０の配合で含有するスラリーを、高速ホモジナ

イザーによって作製する。均質化したスラリーを、ドクターブレードコータを使用して１７０μmのギャップでアルミニウム箔の片面上に塗り広げる。スラリーでコーティングした箔を、オーブン内で１２０℃で乾燥させ、次いで、油圧カレンダーツールを使用して、５３０バールの圧力でプレスする。

【００５３】

次に、これを真空オーブン中で再び乾燥させて、電極フィルム内の残留溶媒を完全に除去する。コインセルは、アルゴンを充填させたグローブボックス中で組み立てられる。セパレータ（Ｃｅｌｇａｒｄ２３２０）を、正極と、負極としてのリチウム箔との間に配置する。ＥＣ／ＤＭＣ（１：２）中１ＭのＬｉＰＦ$_6$を、電解質として使用し、セパレータと電極との間に滴下する。次いで、コインセルを完全に密封して、電解質の漏れを防止する。

【００５４】

１．３．２．試験方法

試験方法は、従来の「一定のカットオフ電圧」試験である。本発明における従来のコインセル試験は、表１に示したスケジュールに従う。各セルを、Ｔｏｓｃａｔ－３１００コンピュータ制御ガルバノスタットサイクリングステーション（ｇａｌｖａｎｏｓｔａｔｉｃ ｃｙｃｌｉｎｇ ｓｔａｔｉｏｎ）（Ｔｏｙｏ製、ｈｔｔｐ：／／ｗｗｗ．ｔｏｙｏｓｙｓｔｅｍ．ｃｏｍ／ｉｍａｇｅ／ｍｅｎｕ３／ｔｏｓｃａｔ／ＴＯＳＣＡＴ－３１００．ｐｄｆ）を使用して、２５℃でサイクルする。

【００５５】

１Ｃ電流定義は１６０ｍＡｈ／ｇである。初期充電容量（ＣＱ１）及び放電容量（ＤＱ１）は、４．３Ｖ～３．０Ｖ／Ｌｉ金属の範囲域（ｗｉｎｄｏｗ ｒａｎｇｅ）において、０．１ＣのＣレートで、定電流モード（ＣＣ）で測定される。

【００５６】

不可逆容量ＩＲＲＱは、以下のように％で表される。

【００５７】

【数１】

$$IRRQ(\%) = 100\% * (CQ1 - DQ1) / CQ1$$

【００５８】

【表１】

表１．コインセル試験方法のサイクルスケジュール

Cレート	終止電流	休止時間（分）	V／Li金属（V）	Cレート	終止電流	休止時間（分）	V／Li金属（V）
0.1	－	30	4.3	0.1	－	30	3.0

【００５９】

フルセル試験

１．３．３．フルセル調製

２０００ｍＡｈ（フレキシブル）パウチ型セルは以下のように調製する。正極活物質粉末、導電剤としてコンダクタ（Ｓｕｐｅｒ－Ｐ、Ｔｉｍｃａｌ（Ｉｍｅｒｙｓ Ｇｒａｐｈｉｔｅ＆Ｃａｒｂｏｎ））、グラファイト（ＫＳ６，Ｔｉｍｒｅｘ（Ｉｍｅｒｙｓ Ｇｒａｐｈｉｔｅ＆Ｃａｒｂｏｎ），ｈｔｔｐ：／／ｗｗｗ．ｉｍｅｒｙｓ－ｇｒａｐｈｉｔｅ－ａｎｄ－ｃａｒｂｏｎ．ｃｏｍ／ｗｏｒｄｐｒｅｓｓ／ｗｐ－ａｐｐ／ｕｐｌｏａｄｓ／２０１４／０４／Ｐｏｗｄｅｒ－Ｍｅｔａｌｌｕｒｇｙ．ｐｄｆ）、及びバインダーとしてポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ １７１０，クレハ，ｈｔｔｐｓ：／／ｗｗｗ．ｋｕｒｅｈａ．ｃｏ．ｊｐ／ｅｎ／ｂｕｓｉｎｅｓｓ／ｍａｔｅｒｉａｌ／ｐｄｆ／ＫＦｐｏｌｙｍｅｒ＿ＢＤ＿ｅｎ．ｐｄｆ）を、分散媒としてのＮ－メチル－２－ピロリドン（Ｎ－ｍｅｔｈｙｌ－２－ｐｙｒｒｏｌｉｄｏｎｅ、ＮＭＰ）に添加し、正極活物質粉末、導電剤、及びバインダーの重量比を、９６／１／１／２にする。その後、混合物を混

練して混合スラリーを調製する。次いで、得られた混合スラリーを厚さ２０μｍのアルミニウム箔から作製された集電体の両面に適用する。適用領域の幅は８８．５ｍｍであり、長さは４２５ｍｍである。正極活物質の典型的な装填重量は、約１６．９±０．２ｍｇ／ｃｍ^{2}である。次いで、電極を乾燥させ、４．５Ｍｐａの圧力を使用して、電極密度３．２５±０．０５ｇ／ｃｍ^{3}までカレンダー加工する。また、正極の端部には、カソード集電体タブとして機能するアルミニウム板がアーク溶接されている。

【００６０】

市販の負極が用いられる。要するに、グラファイトと、炭素と、カルボキシ－メチル－セルロース－ナトリウム（ｃａｒｂｏｘｙ－ｍｅｔｈｙｌ－ｃｅｌｌｕｌｏｓｅ－ｓｏｄｉｕｍ、ＣＭＣ）と、スチレンブタジエン－ゴム（ｓｔｙｒｅｎｅｂｕｔａｄｉｅｎｅ－ｒｕｂｂｅｒ、ＳＢＲ）との重量比９５／１／１．５／２．５の混合物を、厚さ８μｍの銅箔の両面に適用する。負極の端部には、負極集電体タブとして機能するニッケル板をアーク溶接する。負極活物質の典型的な装填重量は、１０±０．５ｍｇ／ｃｍ^{2}である。

【００６１】

エチレンカーボネート（ｅｔｈｙｌｅｎｅ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ、ＥＣ）とエチルメチルカーボネート（ｅｔｈｙｌ　ｍｅｔｈｙｌ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ、ＥＭＣ）とジエチルカーボネート（ｄｉｅｔｈｙｌ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ、ＤＥＣ）、体積比１：１：１と、１体積％のビニレンカーボネート（ｖｉｎｙｌｅｎｅ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ、ＶＣ）との混合溶媒中に、１．２ｍｏｌ／Ｌの濃度でヘキサフルオロリン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）塩を溶解させることによって、非水電解質を得る。１重量％のＬｉＰＯ$_2$Ｆ$_2$を含む添加剤を、上記電解質に導入する。

【００６２】

螺旋状に巻かれた電極集合体を得るために、正極、負極、及びそれらの間に差し込まれた、厚さ１３μｍの微多孔質ポリマーフィルム（旭化成）から作製されたセパレータのシートを、巻線コアロッドを使用して螺旋状に巻いた。次いで、集合体及び電解質は、露点－５０℃の乾燥室内で、アルミニウム積層されたパウチ内に入れられ、これにより、平坦なパウチ型のリチウム充電式電池が調製される。充電式電池の設計容量は、４．２５Ｖまで充電したときに２０００ｍＡｈである。非水電解質液を、室温で８時間含浸させる。電池は、その予想される最大容量の１５％まで予備充電し、室温で１日エージングする。次いで、電池をガス抜きし、アルミニウムパウチを密封する。使用するための電池を、以下のように調製する：ＣＣモード（定電流）において０．２Ｃ（１Ｃ＝２０００ｍＡ）の電流を使用して最大４．２５Ｖ、次いで、ＣＶモード（定電圧）においてＣ／２０のカットオフ電流に達するまで、電池を充電し、その後、ＣＣモードにおいて０．２Ｃレートで放電して２．７Ｖのカットオフ電圧まで下げる。

【００６３】

１．３．４．フルセル試験

１．３．４．１．フルセルサイクル寿命試験

下記条件下で２５℃にて、調製したフルセル電池を数回充放電して、それらの充電－放電サイクルの性能を測定する：

ａ．１Ｃレート下のＣＣモードにおいて最大４．２５Ｖ、次いで、ＣＶモードにおいてＣ／２０に達するまで、第１の充電を実施し、

ｂ．次いで、セルを、１０分間休止するように設定し、

ｃ．ＣＣモードにおいて１Ｃレートで第１の放電を行って、２．７Ｖに下げ、

ｄ．次いで、セルを、１０分間休止するように設定し、

ｅ．充電－放電サイクルを、電池が約８０％の保持容量に達するまで続ける。１００サイクル毎に、ＣＣモードにおいて０．１Ｃレートで放電を一回行って、２．７Ｖに下げる。

【００６４】

１．３．４．２．放電直流抵抗

内部抵抗又は直流抵抗（Ｄｉｒｅｃｔ　Ｃｕｒｒｅｎｔ　Ｒｅｓｉｓｔａｎｃｅ、ＤＣＲ）は、以下のように、－１０℃で電池に好適なパルス試験によって、測定される：

ａ．１Ｃレート下のＣＣモードにおいて最大４．２５Ｖ、次いで、ＣＶモードにおいてＣ／２０に達するまで、第１の充電を実施し、
ｂ．次いで、セルを、１０分間休止するように設定し、
ｃ．ＣＣモードにおいて１Ｃレートで第１の放電を行って、９０％ＳＯＣに下げ、
ｄ．次いで、セルを、２０分間休止するように設定し、
ｅ．第２の放電を、１．５Ｃレートで１０秒間実施し、続いて、４０秒間休止し、
ｆ．第２の充電を、１．５Ｃレートで１０秒間実施し、続いて、１分間休止し、
ｇ．ステップｂ～ｆを、ＳＯＣ１０％に達するまで、１０％間隔で繰り返す。ＤＣＲを、各ＳＯＣレベルで測定し、ＳＯＣ５０％におけるＤＣＲを比較する。

【００６５】

１．４．Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）

本発明では、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）を使用して、正極活物質粉末粒子の表面を分析する。ＸＰＳ測定では、シグナルは、サンプルの最上部、すなわち、表面層の最初の数ナノメートル（例えば、１ｎｍ～１０ｎｍ）から取得される。したがって、ＸＰＳによって測定される全ての元素は、表面層に含有されている。

【００６６】

正極活物質粉末粒子の表面分析では、ＸＰＳ測定は、Ｔｈｅｒｍｏ　Ｋ－α＋分光計（Ｔｈｅｒｍｏ　Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ，ｈｔｔｐｓ：／／ｗｗｗ．ｔｈｅｒｍｏｆｉｓｈｅｒ．ｃｏｍ／ｏｒｄｅｒ／ｃａｔａｌｏｇ／ｐｒｏｄｕｃｔ／ＩＱＬＡＡＤＧＡＡＦＦＡＣＶＭＡＨＶ）を使用して、行う。

【００６７】

単色Ａｌ　Ｋα放射線（ｈυ＝１４８６．６ｅＶ）は、４００μｍのスポットサイズ及び４５°の測定角度で使用される。表面に存在する元素を特定するための広範な調査スキャンは、２００ｅＶのパスエネルギーで実施される。２８４．８ｅＶの結合エネルギーに最大強度（又は中心）を有するＣ１ｓピークは、データ収集後のキャリブレーションピーク位置として使用される。その後、特定された各元素に対して、５０ｅＶにて正確なナロースキャンが少なくとも１０回スキャンされ、正確な表面組成が測定される。

【００６８】

曲線当てはめは、シャーリー型バックグラウンド処理及びスコフィールド感度係数を使用して、ＣａｓａＸＰＳ　Ｖｅｒｓｉｏｎ２．３．１９ＰＲ１．０（Ｃａｓａ　Ｓｏｆｔｗａｒｅ，ｈｔｔｐ：／／ｗｗｗ．ｃａｓａｘｐｓ．ｃｏｍ／）を用いて行う。当てはめパラメータは、表２ａによる。線形状ＧＬ（３０）は、７０％ガウス線及び３０％ローレンツ線を有するガウス／ローレンツ積公式である。ＬＡ（α，β，ｍ）は非対称な線形状であり、式中、α及びβはピークのテール広がりを定義し、ｍは幅を定義する。

【００６９】

【表２】

表２ａ．Ｎｉ２ｐ３、Ｍｎ２ｐ３、Ｃｏ２ｐ３、ＡＩ２ｐ、及びＦ１ｓに対するＸＰＳ当てはめパラメータ。

元素	感度係数	当てはめ範囲（eV）	定義されたピーク	線形状
Ni	14.61	851.1±0.1～ 869.4±0.1	Ni2p3、Ni2p3サテライト	LA(1.33,2.44,69)
Mn	9.17	639.9±0.1～ 649.5±0.1	Mn2p3、Mn2p3サテライト	GL(30)
Co	12.62	775.4±0.1～ 792.7±0.3	Co2p3－1、Co2p3－2、 Co2p3サテライト	GL(30)
Al	0.54	78.5±0.1～ 64.1±0.1	Al2pピーク1、Al2pピーク2、 Al2pピーク3、Ni3p1、Ni3p3、 Ni3p1サテライト、Ni3p3サテライト	GL(30)
B	0.49	186.0±0.1～ 196.3±0.1	B1sピーク1、B1sピーク2	GL(30)
W	9.8	32.0±0.1～ 43.0±0.1	W4f7、W4f5及びW5p3	GL(30)

【００７０】

Ａｌ、Ｃｏ及びＷピークについては、表２ｂに従って各々定義されたピークに関する制約が、設定される。Ｎｉ３ｐ及びＷ５ｐ３は、定量化されていない。

【００７１】

【表３】

表２ｂ．Ａｌ２ｐピーク当てはめに関するＸＰＳ当てはめ制約

元素	定義されたピーク	当てはめ範囲（eV）	FWHM（eV）	面積
Al	Ni3p3	65．7～68．0	0．5～2．9	制約設定なし
	Ni3p1	68．0～70．5	0．5～2．9	Ni3p3面積の50％
	Ni3p3サテライト	70．5～72．5	0．5～2．9	Ni3p3面積の40％
	Ni3p1サテライト	72．5～75．0	0．5～2．9	Ni3p3面積の20％
	Al2pピーク1	72．6～73．2	0．5～1．5	制約設定なし
	Al2pピーク2	73．5～73．9	0．5～1．5	制約設定なし
	Al2pピーク3	73．9～74．7	0．5～1．5	制約設定なし
B	B1sピーク1	192．1～192．3	0．1～1．5	制約設定なし
	B1sピーク2	192．8～193．6	0．1～1．5	制約設定なし
Co	Co2p3－1	776．0～780．9	0．5～4．0	制約設定なし
	Co2p3－2	781．0～785．0	0．5～4．0	制約設定なし
	Co2p3サテライト	785．1～792．0	0．5～6．0	制約設定なし
W	W4f7	33．0～36．0	0．2～4．0	制約設定なし
	W4f5	36．1～39．0	同じ W4f7	W4f7面積の75％
	W5p3	39．1～43．0	0．5～2．5	制約設定なし

【００７２】

表２ｃは、Ａｌ及びＢ関連化合物に関する最大ピーク強度位置範囲の基準を示している。

【００７３】

【表４】

表２ｃ．ＸＰＳピーク基準

ピーク	結合エネルギー範囲（eV）	化合物の帰属	文献参照
Alピーク1＊	72．6～73．1	$LiAl_nMe_{1-n}O_2$	Chem. Mater. Vol. 19, No. 23, 5748－5757, 2007；J. Electrochem. Soc. , 154(12)A1088－1099, 2007；及びChem. Mater. Vol. 21, No. 23, 5607－5616, 2009
Alピーク2	73．5～73．9	Li_iAlO_2	
Alピーク3	73．9～74．7	Al_2O_3	Wagner, C. D. , Handbook of XPS, Perkin－Elmer, 1979；Moulder, J. F. , Handbook of XPS, Perkin－Elmer, 1992
Bピーク1	192．1～192．3	Li－B－O	$Li_2B_4O_7$及び $Li_4B_2O_5$粉末の直接測定
Bピーク2	192．8～193．6	H_3BO_3	Wagner, C. D. , Handbook of XPS, Perkin－Elmer, 1979；Appl. Surf. Sci. Vol. 40, 249－263, 1989

【００７４】

＊Ａｌピーク１の結合エネルギーの範囲は、構造中にドープされたＡｌの量によって変化する。

【００７５】

ＸＰＳによって測定されたＡｌ、Ｂ及びＷの表面含有量は、粒子の表面層中のＡｌ、Ｂ及びＷそれぞれの、当該表面層中のＮｉ、Ｍｎ及びＣｏの総含有量で割られたモル分率として表される。これは以下のように計算される。

【００７６】

【数２】

$$Alの分率=Al_B=Al\ (at\%)\ /\ (Ni\ (at\%)+Mn\ (at\%)+Co\ (at\%))$$

$$Bの分率=B_B=B\ (at\%)\ /\ (Ni\ (at\%)+Mn\ (at\%)+Co\ (at\%))$$

$$Wの分率=W_B=W\ (at\%)\ /\ (Ni\ (at\%)+Mn\ (at\%)+Co\ (at\%))。$$

【００７７】
２．実施例及び比較例
比較例１
ＣＥＸ１．１とラベル付けした単結晶正極活物質を、以下のステップに従って調製する：
ステップ１）遷移金属酸化水酸化物前駆体の調製：金属組成$Ni_{0.68}Mn_{0.27}Co_{0.05}$を有するニッケル系遷移金属酸化水酸化物粉末（ＴＭＨ１）を、混合したニッケルマンガンコバルト硫酸塩、水酸化ナトリウム、及びアンモニアを入れた大規模連続撹拌槽反応器（ｃｏｎｔｉｎｕｏｕｓ　ｓｔｉｒｒｅｄ　ｔａｎｋ　ｒｅａｃｔｏｒ、ＣＳＴＲ）内での共沈プロセスによって調製する。
【００７８】
ステップ２）第１の混合：ステップ１）で調製したＴＭＨ１を、工業用ブレンダー内で、ＬｉＯＨと混合して、リチウムと金属（Ｎｉ、Ｃｏ及びＭｎ）との比が１．０３である第１の混合物を得る。
【００７９】
ステップ３）１回目の焼成：ステップ２）からの第１の混合物を、酸化雰囲気中で、９２５℃で１０時間焼成して、第１の焼成粉末を得、続いて、エアジェットミリング及び篩い分けを行う。
【００８０】
ステップ４）第２の混合：ステップ３）から得られたミリングされた粉末を、工業用ブレンダー内で、各々ミリングされた粉末中のＮｉ、Ｍｎ及びＣｏの総モル含有量に対して、アルミナ粉末（Al_2O_3）からの５００ｐｐｍのＡｌ、Co_3O_4粉末からの２．０ｍｏｌ％のＣｏ、ZrO_2粉末からの０．２５ｍｏｌ％のＺｒ、及びＬｉＯＨからの２．０ｍｏｌ％のＬｉと混合して、第２の混合物を得る。
【００８１】
ステップ５）第２の焼成：ステップ４）からの第２の混合物を、酸素雰囲気中、７７５℃で１２時間焼成して、第２の焼成体を得る。
【００８２】
ステップ６）粉砕及び篩い分け：ステップ５）から得られた第２の焼成体を粉砕し、アルミナ粉末と一緒に篩い分けする。５００ｐｐｍのＡｌを含む篩い分けされた粉末は、Ｍａｌｖｅｒｎ　Ｍａｓｔｅｒｓｉｚｅｒ　３０００で測定されたレーザー回折によって測定すると、４μｍのメジアン粒径を有する。
【００８３】
ステップ７）第３の混合：工程６）からの篩い分けされた粉末を、工業用ブレンダー内でH_3BO_3粉末と混合して、５００ｐｐｍのＢを含む第３の混合物を得る。
【００８４】
ステップ８）第３の焼成：ステップ７）からの第３の混合物を、酸化雰囲気中で、３７５℃にて７時間焼成し、続いて、粉砕し、ステップ５）からの混合物の総重量に対して５００ｐｐｍの、アルミナ粉末からのＡｌと一緒に篩い分けする。このステップからの生成物は、ＣＥＸ１．１とラベル付けした粉砕粉末である。
【００８５】
ステップ３）におけるエアジェットミリングにより、ＣＥＸ１．１は、単結晶粉末である。
【００８６】
ＣＥＸ１．１は、米国特許出願公開第２０１６／３３６５９５号の文献によるものである。
【００８７】
ＣＥＸ１．２は、より多くのH_3BO_3粉末がステップ７）において添加されることを除いて、ＣＥＸ１．１と同じ方法に従って調製して、１０００ｐｐｍのＢを含む第３の混合物を得る。
【００８８】

実施例１

ＥＸ１は、ステップ７）において、WO_3粉末をH_3BO_3粉末と一緒に添加することを除いて、ＣＥＸ１．１と同じ方法に従って調製し、５００ｐｐｍのＢ及び２０００ｐｐｍのＷを含む第３の混合物を得る。

【００８９】

比較例２

ＣＥＸ２．１とラベル付けした単結晶正極活物質を、以下のステップに従って調製する：

ステップ１）遷移金属酸化水酸化物前駆体の調製：金属組成$Ni_{0.73}Mn_{0.20}Co_{0.07}$を有するニッケル系遷移金属酸化水酸化物粉末（ＴＭＨ２）を、混合したニッケルマンガンコバルト硫酸塩、水酸化ナトリウム、及びアンモニアを入れた大規模連続撹拌槽反応器（ＣＳＴＲ）内での共沈プロセスによって調製する。

【００９０】

ステップ２）第１の混合：ステップ１）で調製したＴＭＨ２を、工業用ブレンダー内で、ＬｉＯＨと混合して、リチウムと金属（Ｎｉ、Ｃｏ及びＭｎ）との比が１．００である第１の混合物を得る。

【００９１】

ステップ３）第１の焼成：ステップ２）からの第１の混合物を、酸化雰囲気中で、９１５℃にて１１時間焼成して、第１の焼成粉末を得る。

【００９２】

ステップ４）湿式ビーズミリング：ステップ３）からの第１の焼成粉末を、第１の焼成粉末中のＮｉ、Ｍｎ及びＣｏの総モル含有量に対して０．５ｍｏｌ％のＣｏを含有する溶液中でビーズミリングし、続いて、粉砕及び篩い分けプロセスによって、ミリングされた粉末を得る。ビーズミリング固体と溶液との重量比は６５％である。

【００９３】

ステップ５）第２の混合：ステップ４）から得られたミリングされた粉末を、工業用ブレンダー内で、各々ミリングされた粉末中のＮｉ、Ｍｎ及びＣｏの総モル含有量に対して、CO_3O_4粉末からの２．０ｍｏｌ％のＣｏ、ZrO_2粉末からの０．２５ｍｏｌ％のＺｒ、及びＬｉＯＨからの８．５ｍｏｌ％のＬｉと混合して、第２の混合物を得る。

【００９４】

ステップ６）第２の焼成：ステップ５）からの第２の混合物を、酸素雰囲気中、７７５℃で１２時間焼成して、第２の焼成体を得る。

【００９５】

ステップ７）粉砕及び篩い分け：ステップ６）から得られた第２の焼成体を、粉砕し、アルミナ粉末と一緒に篩い分けして、篩い分けされた粉末を得る。５００ｐｐｍのＡｌを含む篩い分けされた粉末は、Ｍａｌｖｅｒｎ　Ｍａｓｔｅｒｓｉｚｅｒ　３０００で測定されたレーザー回折によって測定すると、３．５μｍのメジアン粒径を有する。

【００９６】

ステップ８）第３の混合：工程７）からの篩い分けされた粉末を、工業用ブレンダー内でH_3BO_3粉末と混合して、５００ｐｐｍのＢを含む第３の混合物を得る。

【００９７】

ステップ９）第３の焼成：ステップ８）からの第３の混合物を、酸化雰囲気中で、３７５℃にて７時間焼成し、続いて、粉砕し、ステップ９）からの混合物の総重量に対して５００ｐｐｍの、アルミナ粉末からのＡｌと一緒に篩い分けする。このステップからの生成物は、ＣＥＸ２．１とラベル付けした粉砕粉末である。

【００９８】

ステップ４）における湿式ミリングにより、ＣＥＸ４．１は、単結晶粉末である。

【００９９】

ＣＥＸ２．２は、より多くのH_3BO_3粉末がステップ８）において添加されることを除いて、ＣＥＸ２．１と同じ方法に従って調製して、１０００ｐｐｍのＢを含む第３の混合物を得る。

【０１００】
実施例２
ＥＸ２は、ステップ８）においてＷＯ$_3$粉末をＨ$_3$ＢＯ$_3$粉末と一緒に添加することを除いて、ＣＥＸ２．１と同じ方法に従って調製して、５００ｐｐｍのＢ及び２０００ｐｐｍのＷを含む第３の混合物を得る。
【０１０１】
比較例３
ＣＥＸ３とラベル付けした単結晶正極活物質を、以下のステップに従って調製する：
ステップ１）遷移金属酸化水酸化物前駆体の調製：金属組成Ｎｉ$_{0.70}$Ｍｎ$_{0.30}$を有するニッケル系遷移金属酸化水酸化物粉末（ＴＭＨ３）を、混合したニッケルマンガンコバルト硫酸塩、水酸化ナトリウム、及びアンモニアを入れた大規模連続撹拌槽反応器（ＣＳＴＲ）内での共沈プロセスによって調製する。ステップ２）第１の混合：ステップ１）で調製したＴＭＨ２を、工業用ブレンダー内で、ＬｉＯＨとＺｒＯ$_2$と混合して、リチウムの金属（Ｎｉ、Ｃｏ及びＭｎ）に対する比が１．０５及び１０００ｐｐｍのＺｒを有する第１の混合物を得る。
【０１０２】
ステップ３）第１の焼成：ステップ２）からの第１の混合物を、酸化雰囲気中で、９３５℃にて１０時間焼成して、第１の焼成粉末を得る。
【０１０３】
ステップ４）湿式ビーズミリング：ステップ３）からの第１の焼成粉末を、ビーズミリングし、続いて粉砕及び篩い分けプロセスによって、ミリングされた粉末を得る。ビーズミリング固体と溶液との重量比は６０％である。
【０１０４】
ステップ５）第２の焼成：ステップ４）から得られたビーズミリングされた粉末を、空気中で、７７５℃にて１２時加熱して、ＣＥＸ３とラベル付けした第２の焼成粉末を得る。
【０１０５】
ステップ４）における湿式ミリングにより、ＣＥＸ３は、単結晶粉末である。
【０１０６】
実施例３
ＥＸ３とラベル付けした単結晶正極活物質を、以下のステップに従って調製する：
ステップ１）混合：ＣＥＸ３を、工業用ブレンダー内で、各々ＣＥＸ３中のＮｉ、Ｍｎ及びＣｏの総モル含有量に対して、Ａｌ$_2$Ｏ$_3$粉末からの２５０ｐｐｍのＡｌ、Ｈ$_3$ＢＯ$_3$粉末からの２５０ｐｐｍのＢ及びＷＯ$_3$粉末からの３０００ｐｐｍのＷと混合して、混合物を得る。
【０１０７】
ステップ２）焼成：ステップ１）からの混合物を、酸素雰囲気中、３７５℃で８時間焼成して、焼成体を得る。生成物を、粉砕し、ＥＸ３とラベル付けする。
【０１０８】
【表５】

表３．ＣＥＸ１．１、ＣＥＸ１．２、ＥＸ１、ＣＥＸ２．１、ＣＥＸ２．２及びＥＸ２の組成及び対応する電気化学的特性の概要

ID	ICP＊（M'に対するmol%として表される）				コインセル		フルセル	
	Ni	Al	B	W	DQ1（mAh／g）	IRRQ（%）	SOC50%でDCR	サイクル寿命
CEX1.1	67.29	0.53	0.36	0.00	168.1	14.43	240.62	3156
CEX1.2	66.22	0.54	0.83	0.00	171.3	13.97	272.41	6470
EX1	66.49	0.58	0.45	0.09	173.3	13.92	224.08	6720
CEX2.1	71.07	0.35	0.43	0.00	186.7	11.48	221.70	n.a
CEX2.2	70.85	0.33	0.90	0.00	187.8	11.32	224.92	n.a
EX2	71.03	0.31	0.44	0.10	189.4	11.41	205.78	n.a

【０１０９】

＊ＩＣＰ測定により算出したとき、Ｍ’は、ＩＣＰにより分析したときの他の元素の総モル分率である。
ｎ．ａ：データなし
【０１１０】
【表６】

表４．ＣＥＸ３及びＥＸ３の組成及び対応する電気化学的特性の概要

ID	ICP（M’に対するmol%として表される）				コインセル	
	Ni	Al	B	W	DQ1（mAh／g）	IRRQ（%）
CEX3	70．21	0．01	0．00	0．00	162．1	15．4
EX3	69．96	0．10	0．22	0．16	166．7	14．2

【０１１１】
【表７】

表５．ＥＸ２のＸＰＳ分析結果及びＩＣＰ分析との比

ID	ICP＊			XPS＊＊			XPS／ICP		
	Al_A	B_A	W_A	Al_B	B_B	W_B	Al	B	W
EX2	0．0026	0．0045	0．0010	1．18	0．57	0．24	473	127	239

【０１１２】
＊ＩＣＰによって分析されたＮｉ、Ｍｎ及びＣｏの総モル分率に対して計算された。
＊＊ＸＰＳによって分析されたＮｉ、Ｍｎ及びＣｏの総モル分率に対して計算された。
【０１１３】
表３に、実施例及び比較例の組成並びにそれらの対応する電気化学的特性を要約する。ＣＥＸ１．１とＣＥＸ１．２との比較は、ＣＥＸ１．２において余分なＢを添加すると、ＤＱ１がわずかに増加し、ＩＲＲＱが減少するが、同時に、ＳＯＣ５０％における高いＤＣＲによって示された望ましくない内部抵抗が増加することを示している。一方、ＣＥＸ１．１及びＣＥＸ１．２と同じＮｉ／Ｍ’含有量を有するＥＸ１は、コインセル試験においてより高いＤＱ１及びより低いＩＲＲＱ、ＳＯＣ５０％においてより低いＤＣＲ、並びにフルセル試験においてより良好なサイクル寿命を実証しており、Ｗの存在の必要性を示している。同様に、ＣＥＸ２．１及びＣＥＸ２．２と同じＮｉ／Ｍ’含有量を有するＥＸ２は、コインセル試験においてより高いＤＱ１及びより低いＩＲＲＱ、並びにフルセル試験においてＳＯＣ５０％にてより低いＤＣＲを実証している。図２ａ及び図２ｂは、ＳＯＣ１０％からＳＯＣ９０％までの完全放電ＤＣＲ測定を示しており、ＥＸ１及びＥＸ２は両方とも、実施例及び反例の各Ｎｉ／Ｍ’群の中で、全てのＳＯＣ％において最低の放電ＤＣＲを示している。
【０１１４】
表４は、共に７０：３０ｍｏｌ％のＮｉ：ＭｎでＣＥＸ３とＥＸ３との間の電気化学的特性の比較を示している。Ａｌ、Ｂ及びＷを全て含むＥＸ３は、より高いＤＱ１及びより低いＩＲＲＱによって示された電気化学的特性の改善を示している。
【０１１５】
上記表３及び表４は、ＥＸ１、ＥＸ２及びＥＸ３におけるＡｌ、Ｂ及びＷの存在が、本発明による正極活物質のＤＱ１及びＩＲＲＱの電気化学的特性を改善するのに有利であることを示している。
【０１１６】
表５は、Ｎｉ、Ｍｎ及びＣｏの総モル分率に対するＡｌ、Ｂ及びＷの分率を示しているＥＸ２のＸＰＳ分析結果をまとめたものである。表５はまた、ＩＣＰの分析結果とも比較している。１より高いモル比は、試料の最上部の、すなわち、表面層の最初の数ナノメートル（例えば１ｎｍ～１０ｎｍ）からシグナルが取得されるＸＰＳ測定に関連して、当該Ａｌ、Ｂ及びＷが正極活物質の表面において濃縮されることを示唆している。一方、ＩＣＰ測定からのＡｌ、Ｂ及びＷのモル比は、粒子全体から得られる。したがって、ＸＰＳの

ＩＣＰに対する比が１より大きいということは、当該元素Ａｌ、Ｂ又はWが主に正極活物質の表面上に存在することを示している。ＸＰＳのＩＣＰに対する比が１より高いのは、ＥＸ２におけるＡｌ、Ｂ及びWについて観察される。

【０１１７】

製造方法から、ＥＸ１もまた、ＩＣＰによって測定された場合と比較して、ＸＰＳによって測定されたＡｌ、Ｂ及びWの存在率の比が１よりも著しく高いことに留意されたい。

【０１１８】

更に、ＸＰＳピーク位置は、調製プロセスに由来する化合物と関連付けられる。図３ａは、Ｎｉ３ｐピークと重なるＥＸ２のＡｌピークを示しており、図３ｂは、ＥＸ２のＢ１ｓピークを示している。ピークデコンボリューションを実施して、表２ｃに列挙した基準によるピーク位置に基づいて各化合物の寄与を分離する。３つの異なるＡｌ含有化合物及びＮｉ３ｐ寄与が図３ａで分離されており、その結果は、ＥＸ２が、表面上にAl_2O_3、$LiAlO_2$及び$LiAl_nMe_{1-n}O_2$を含むことを示している。図３ｂでは、Ｂ１ｓピークは、H_3BO_3に属するピーク、及び同様のピーク位置を有するＬｉ－Ｂ－Ｏ化合物に属する別のピークにデコンボリューションされている。Ｌｉ－Ｂ－Ｏ化合物は、$Li_2B_4O_7$及び$Li_4B_2O_5$であり得るが、これらに限定されない。

【図面】

【図１ａ】

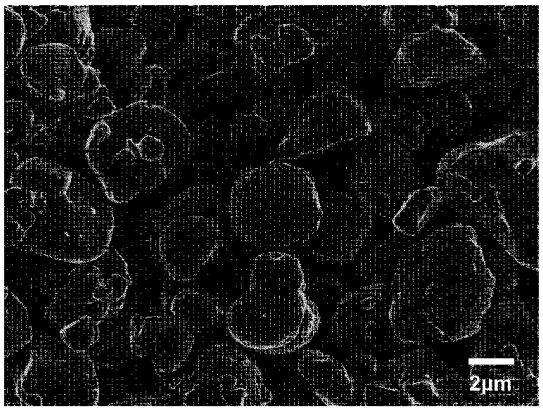


Figure 1a

【図１ｂ】

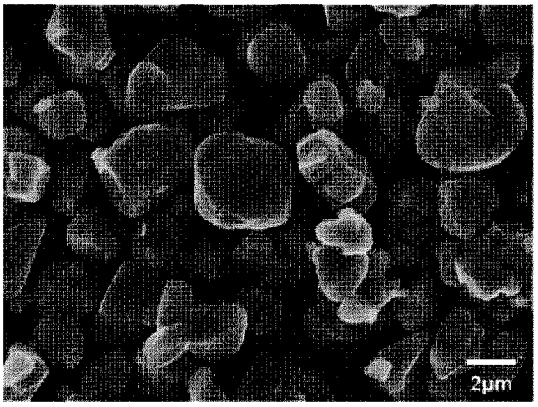


Figure 1b

【図２ａ】

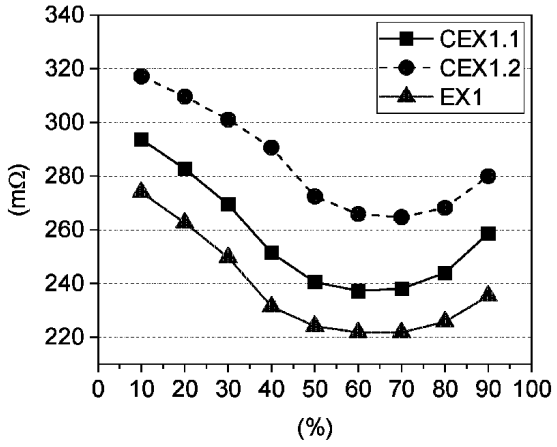


Figure 2a

【図２ｂ】

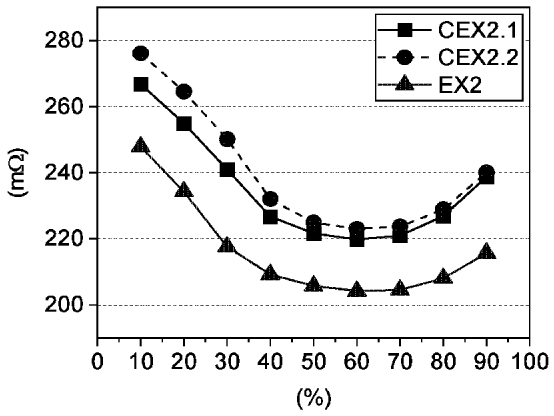


Figure 2b

【図３ａ】

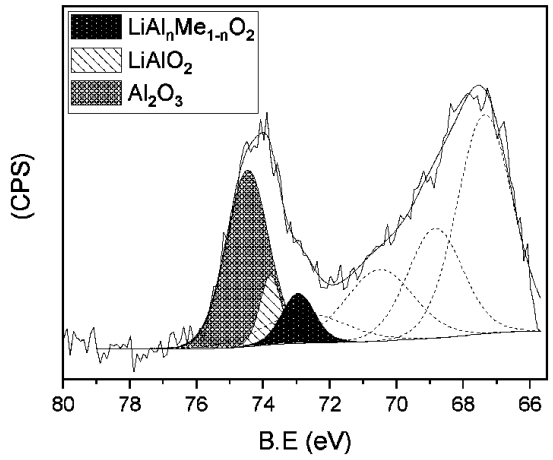


Figure 3a

【図３ｂ】

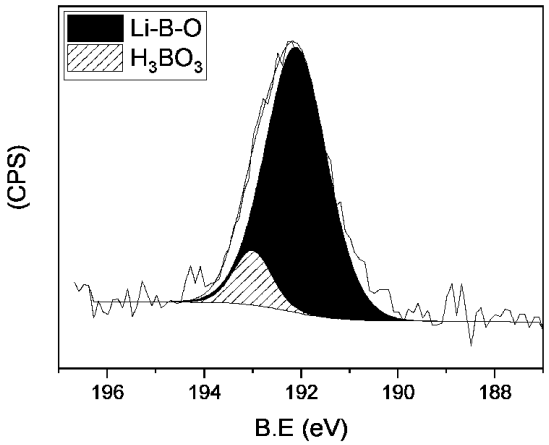


Figure 3b

フロントページの続き

大韓民国・チュンチョンナムード・３３１－２００・チョナン・ソブクーグ・３ゴンダン・２－ロ・７１
(72)発明者　ジョンイム・シン
大韓民国・チュンチョンナムード・３３１－２００・チョナン・ソブクーグ・３ゴンダン・２－ロ・７１
(72)発明者　マキシム・ブランジェロ
大韓民国・チュンチョンナムード・３３１－２００・チョナン・ソブクーグ・３ゴンダン・２－ロ・７１

審査官　前田 寛之
(56)参考文献　特開２０１３－０９３１７１（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－１１８１７９（ＪＰ，Ａ）
特開２０１８－０９２７１５（ＪＰ，Ａ）
(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ ４／００－ ４／６２
Ｈ０１Ｍ１０／００－１０／３９
Ｈ０１Ｇ１１／００－１１／８６
Ｃ０１Ｇ２５／００－４７／００
Ｃ０１Ｇ４９／１０－９９／００