

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2025-519661
(P2025-519661A)

(43)公表日 令和7年6月26日(2025.6.26)

(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	5 H 0 5 0
H 0 1 M	4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/505	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全24頁)

(21)出願番号	特願2024-573354(P2024-573354)	(71)出願人	501094270 ユミコア
(86)(22)出願日	令和5年6月12日(2023.6.12)		ベルギー国 ブリュッセル、リュ ドゥ マレ、3 1
(85)翻訳文提出日	令和7年2月3日(2025.2.3)	(74)代理人	100108453 弁理士 村山 靖彦
(86)国際出願番号	PCT/EP2023/065604	(74)代理人	100188558 弁理士 飯田 雅人
(87)国際公開番号	WO2023/242092	(74)代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(87)国際公開日	令和5年12月21日(2023.12.21)	(72)発明者	ジュウン・ヒョン 大韓民国・チュンチョンナム・ド・3 3 1 - 2 0 0 ・チョナン・ソブク・グ・3 ゴندان・2 - ロ・7 1
(31)優先権主張番号	22178747.6	(72)発明者	マキシム・ブランジェロ
(32)優先日	令和4年6月13日(2022.6.13)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW), EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES, FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV		

最終頁に続く

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 正極活物質及び正極活物質の製造方法

(57)【要約】

正極活物質であって、金属は、組成Mを有し、Mは、含有量xのNi、含有量yのMn、含有量zのCo、及び含有量aのAからなり、Aは、Li、Ni、Mn、Co、及びO以外の少なくとも1つの化学元素であり、x、y、z、及びaは、モル含有量として表され、 $x + y + z + a = 100\%$ であり、式中、 $x > 70.0\%$ であり、 $0 < y < 30.0\%$ であり、 $0 < z < 30.0\%$ であり、 $0 < a < 5.0\%$ であり、Cu K - X線放射源からの、前記正極活物質のX線ディフラクトグラムが、 $2\theta = 17.0^\circ \sim 20.0^\circ$ に位置する(003)ピークと、 $2\theta = 43.0^\circ \sim 46.0^\circ$ に位置する(104)ピークとを有し、比((003)ピークの最大強度)/(104)ピークの最大強度)は、少なくとも1.880である、正極活物質。更に、そのような正極活物質の、製造方法が開示される。

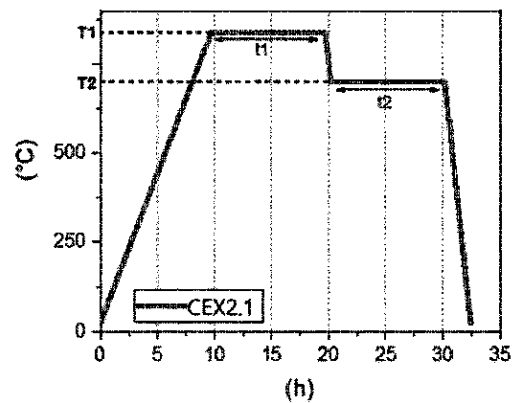


Figure 1

10

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムと、リチウム以外の金属と、及び酸素とを含む、正極活物質であって、前記金属が、組成 M を有し、M が、含有量 x の Ni、含有量 y の Mn、含有量 z の Co、及び含有量 a の A からなり、A が、Li、Ni、Mn、Co、及び O 以外の少なくとも 1 つの化学元素であり、x、y、z、及び a が、モル含有量として表され、 $x + y + z + a = 100$ モル%であり、

・式中、 $x > 70.0$ モル%であり、

・ $0 < y < 30.0$ モル%であり、

・ $0 < z < 30.0$ モル%であり、

・ $0 < a < 5.0$ モル%であり、

・Cu K α X線放射源から得られる、前記正極活物質の X線ディフラクトグラムが、 2θ が $17.0^\circ \sim 20.0^\circ$ に位置する (003) ピークと、 2θ が $43.0^\circ \sim 46.0^\circ$ に位置する (104) ピークとを有し、比 ((003) ピークの最大強度) / ((104) ピークの最大強度) が、少なくとも 1.880 であり、

前記正極活物質が、モノリシックである、正極活物質。

【請求項 2】

前記比 ((003) ピークの最大強度) / ((104) ピークの最大強度) が、少なくとも 1.900 である、請求項 1 に記載の正極活物質。

【請求項 3】

前記比 ((003) ピークの最大強度) / ((104) ピークの最大強度) が、少なくとも 1.920 である、請求項 1 に記載の正極活物質。

【請求項 4】

前記第一の正極活物質における、モル比 Li / (Li 以外の金属元素) が、少なくとも 0.90、及び多くとも 1.10 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】

$x > 80.0$ モル%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】

$x < 98.5$ モル%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】

$(y + z) > 1.0$ モル%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】

$y > 0.5$ モル%、及び $z > 0.5$ モル%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】

前記正極活物質が、前記正極活物質の総重量に対して、多くとも 0.20 重量%の含有量で、LiOH を含み、前記 LiOH の含有量が、酸塩基滴定によって測定される、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】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の正極活物質の製造方法であって、以下の連続ステップ：

a. 前駆体材料を、 $750 \sim 1000$ の間、好ましくは、 $800 \sim 950$ の間、より好ましくは、 $850 \sim 925$ の間の加熱温度 T1 で、2 ~ 20 時間の間、好ましくは、3 ~ 15 時間の間、更により好ましくは、4 ~ 10 時間の間の期間 t1 にわたって加熱して、加熱生成物を得るステップと、

b. 前記加熱生成物を、第二の温度 T2 に冷却して、第一の冷却生成物を得るステップと、

c. 前記第一の冷却生成物を、更に冷却して、第二の冷却生成物を得るステップであって、前記更なる冷却が、好ましくは、周囲温度までであり、前記更なる冷却が、好ましく

10

20

30

40

50

は、自然冷却であるステップと、

d . 前記第二の冷却生成物をミル粉碎して、粉碎された生成物を得るステップと、

e . 前記粉碎された生成物を、200 ~ 900 の間の温度 T 3 で加熱して、前記正極活物質を得るステップとを含み、

ステップ b が、前記加熱生成物を、600 ~ 800 の間、好ましくは、625 ~ 775 の間、更により好ましくは、650 ~ 750 の間、更により好ましくは、675 ~ 725 の間の第二の温度 T 2 に冷却して、第二の加熱生成物を得、前記平均冷却速度が、10 / 時 ~ 50 / 時の間、好ましくは、20 / 時 ~ 40 / 時の間、より好ましくは、25 / 時 ~ 35 / 時の間であり、

又は、ステップ b が、前記加熱生成物を、650 ~ 900 の間、好ましくは、700 ~ 875 の間、更により好ましくは、750 ~ 850 の間、更により好ましくは、775 ~ 825 の間の第二の温度 T 2 に冷却して、前記温度 T 2 を、5 ~ 20 時間の間、好ましくは、7.5 ~ 17.5 時間の間、更により好ましくは、10 ~ 15 時間の間の時間 t 2 の間維持する、製造方法。

【請求項 11】

T = (T 1 - T 2) であり、20 T 400 、好ましくは、50 T 350 である、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

300 T 3 800 である、請求項 10 又は 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記ミル粉碎が、ミル粉碎溶液中での湿式ミル粉碎であり、前記ミル粉碎溶液が、好ましくは、水溶液であり、より好ましくは、水である、請求項 10 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムと、リチウム以外の金属と、及び酸素とを含む、正極活物質に関し、特に、金属が、高い Ni 含有量、典型的には、全遷移金属含有量に対して 70 モル % 以上を有する、正極活物質に関する。

【背景技術】

【0002】

このような正極活物質は、例えば韓国特許出願公開第 20210018139 (A) 号から知られている。

【0003】

正極活物質は、好ましくは、規則性結晶構造を有する。しかしながら、従来技術による材料では、Ni²⁺ が結晶格子内の Li⁺ サイト上に存在し、これが、性能を低下させる (表面における可溶性塩基含有量の増加、及び Ni²⁺ からの Li⁺ 置換による絶縁表面層の形成に起因する) 。

【0004】

XRD ディフラクトグラムにおける (003) / (104) ピークの、ピーク強度比は、カチオン混合の程度、換言すれば、層状酸化物における Li⁺ サイト上の、Ni²⁺ 占有率の、信頼できる指標として、役立つことが、よく知られている。

【0005】

これは、特に、多結晶正極活物質よりも高い温度で製造される、モノリシック正極活物質に関連する。

【0006】

このような正極活物質の製造において、一定量の未反応の Li 化合物が、(通常、LiOH として) 残存し得る。これは、電池における正極活物質の性能にとって望ましくなく、これはまた、厳密に必要とされるよりも多くのリチウム源材料を使用する必要があり、リチウム源材料の浪費につながることも意味する。

【0007】

正極活物質の加熱における温度プロファイルを通して、電池性能を向上させるための、いくつかの試みが記載されている。しかしながら、これらの努力のほとんどは、加熱温度の段階的な上昇に焦点を当てている。

【0008】

これに反して、冷却プロファイルを管理することに向けられた、刊行物はただ非常に少ない。

【0009】

例えば、Umicoreの国際公開第2020216888(A1)号は、3段階の冷却を記載している：

- ・ 700 未満への冷却、
- ・ 2 ~ 10 /分の冷却速度での、550 未満への冷却、
- ・ 周囲温度への冷却。

【0010】

中国特許出願公開第110233250(A)号は、加熱温度を段階的に上昇させた後、600 ~ 800 の低温で、第二の加熱ステップを行う方法を記載している。

【0011】

戸田工業の米国特許出願公開第2009299922(A1)号は、20 /分未満、より具体的には、3 /分 ~ 20 /分の間、又は3 /分 ~ 14 /分、又は3 /分 ~ 10 /分、又は3 /分 ~ 9 /分、又は8 /分未満の冷却速度での、正極活物質の冷却速度を記載している。

【0012】

三菱の米国特許出願公開第2013011726(A1)号は、一般に、0.1 ~ 1.5 /分の冷却速度で、炉内部の温度を低下させることを記載している。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

しかしながら、改善された電池性能を達成するために、不純物のレベルが低減され、リチウムの分布が改善された、正極活物質を可能にする、改善された工業規模のプロセスを提供する必要性が、依然として存在する。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、今回、驚くべきことに、本発明による方法が、リチウム不純物のレベルを低減し、正極活物質を改善することを見出した。

【0015】

したがって、本発明の第一の態様は、リチウムと、リチウム以外の金属と、及び酸素を含む、正極活物質であって、金属は、組成Mを有し、Mは、含有量xのNi、含有量yのMn、含有量zのCo、及び含有量aのAからなり、Aは、Li、Ni、Mn、Co、及びO以外の少なくとも1つの化学元素であり、x、y、z、及びaは、モル含有量として表され、 $x + y + z + a = 100$ モル%であり、

- ・ 式中、 $x \geq 70.0$ モル%であり、
- ・ $0 \leq y \leq 30.0$ モル%であり、
- ・ $0 \leq z \leq 30.0$ モル%であり、
- ・ $0 \leq a \leq 5.0$ モル%であり、

Cu K - X線放射源から得られる、正極活物質のX線ディフラクトグラムは、 $2\theta = 17.0^\circ \sim 20.0^\circ$ に位置する(003)ピークと、 $2\theta = 43.0^\circ \sim 46.0^\circ$ に位置する(104)ピークとを有し、比((003)ピークの最大強度) / ((104)ピークの最大強度)は、少なくとも1.880以上である、正極活物質である。

【0016】

利点は、そのような正極活物質が、既知の正極活物質よりも良好な性能を有することで

10

20

30

40

50

ある。

【0017】

好ましくは、 x 、 y 、 z 、及び a は、ICP-OES（誘導結合プラズマ）によって測定される。

【0018】

一実施形態では、元素Aは、Ag、Al、As、Au、B、Ba、Bi、Ca、Ce、Cd、Cr、Cs、Eu、Fe、Ga、Ge、Hg、Sb、Se、In、Ir、K、La、Mg、Mo、Na、Nb、Nd、Os、P、Pb、Pd、Pr、Pt、Rb、Re、Rh、Ru、S、Sc、Se、Si、Sm、Sr、Ta、Te、Ti、Y、V、W、Zn、及びZr、又はそれらの組合せからなる群から選択される。

10

【0019】

好ましくは、元素Aは、Al、As、B、Ba、Ca、Ce、Cd、Cr、Cs、Fe、Ga、Ge、Se、In、Ir、K、Mg、Mo、Na、Nb、Nd、P、Pd、Pt、S、Sc、Se、Si、Sr、Ta、Te、Ti、Y、V、W、Zn、及びZr、又はそれらの組合せからなる群から選択される。

【0020】

更により好ましくは、元素Aは、Al、Ba、Ca、Cr、Fe、Mg、Mo、Nb、Si、Sr、Ti、Y、V、W、及びZn、又はそれらの組合せからなる群から選択される。

【0021】

好ましくは、 $0 < y \leq 30.0$ モル%、及び $0 < z \leq 30.0$ モル%である。

20

【0022】

XRDディフラクトグラム

好ましい実施形態では、比（（003）ピークの最大強度）/（（104）ピークの最大強度）は、少なくとも1.900、より好ましくは、少なくとも1.920である。

【0023】

これにより、本発明の有益な効果が、より大きな程度まで存在する。

【0024】

好ましい実施形態では、比（（003）ピークの最大強度）/（（104）ピークの最大強度）は、多くとも3.000である。

30

【0025】

ある好ましい実施形態では、第一の正極活物質における、モル比：Li / (Li以外の金属元素)は、少なくとも0.90、及び多くとも1.10である。

【0026】

高ニッケル正極活物質

本発明は、特に、高ニッケル正極活物質に関する。

【0027】

したがって、好ましい実施形態では、 x 、 y 、 z は：

・ $x > 80.0$ モル%、より好ましくは、 $x > 85.0$ モル%、更により好ましくは、 $x > 88.0$ モル%であり、かつ/又は

40

・ $x < 98.5$ モル%、好ましくは、 $x < 97.0$ モル%であり、かつ/又は

・ $y \leq 20.0$ モル%、好ましくは、 $y \leq 10.0$ モル%であり、かつ/又は

・ $z \leq 20.0$ モル%、好ましくは、 $z \leq 10.0$ モル%であり、かつ/又は

・ $(y + z) > 1.0$ モル%、好ましくは、 $(y + z) > 2.5$ モル%であり、かつ/又は

・ $y > 0.5$ モル%、 $z > 0.5$ モル%である。

【0028】

LiOH含有量

好ましい実施形態では、正極活物質は、正極活物質の総重量に対して、多くとも0.20重量%、好ましくは、多くとも0.15重量%の含有量でLiOHを含み、LiOHの

50

含有量は、本明細書に記載されるように、酸塩基滴定によって測定される。

【0029】

正極活物質中のLiOH不純物は、最終的な電池の性能を著しく低下させるため、したがって、可能な限り低減させる必要がある。

【0030】

ある好ましい実施形態では、第一の正極活物質における、モル比：Li / (Li以外の金属元素)は、少なくとも0.90、及び多くとも1.10である。

【0031】

モノリシック

好ましくは、正極活物質は、粉末、換言すれば、複数の粒子である。より好ましくは、正極活物質は、粉末であり、その中の粒子の大部分が、モノリシック粒子である。このような粉末は、モノリシック粒子系粉末としても知られている。

10

【0032】

粒子は、SEM画像において観察されるように、1つの一次粒子のみからなるか、又は多くとも4つ、好ましくは、多くとも3つの構成一次粒子からなる場合に、モノリシックであると考えられる。モノリシック粒子を有する粉末の例を、図3に示す。

【0033】

モノリシック粒子の決定において、レーザー回折によって決定される、粒子のメジアン粒子径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、一次粒子は無視される。これによって、本質的にはモノリシックであるが、いくつかの非常に小さい他の一次粒子を上積みし得る粒子が、モノリシックでないとして、不注意にみなされることを回避する。

20

【0034】

好ましくは、前記正極活物質粉末のSEM画像において、少なくとも $45\mu\text{m} \times$ 少なくとも $60\mu\text{m}$ (すなわち、少なくとも $2700\mu\text{m}^2$)、好ましくは、少なくとも $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ (すなわち、少なくとも $10,000\mu\text{m}^2$)の視野内の、粒子の、少なくとも50%、より好ましくは、少なくとも80%が、モノリシックである。

【0035】

一次粒子は顆粒と呼ぶこともできるので、粒界を観察することで、一次粒子を、互いから区別することができる。

30

【0036】

本発明はまた、リチウムと、リチウム以外の金属と、及び酸素とを含む、正極活物質を製造するための、第一の方法であって、前記金属は、組成Mを有し、Mは、含有量xのNi、含有量yのMn、含有量zのCo、及び含有量aのAからなり、Aは、Li、Ni、Mn、Co、及びO以外の少なくとも1つの化学元素であり、x、y、z、及びaは、モル含有量として表され、 $x + y + z + a = 100$ モル%であり、式中、 $x \geq 70.0$ モル%であり、 $0 \leq y \leq 30.0$ モル%であり、 $0 \leq z \leq 30.0$ モル%であり、 $0 \leq a \leq 5.0$ モル%であり、

以下の連続ステップ：

a. 前駆体材料を、 $750 \sim 1000$ の間、好ましくは、 $800 \sim 950$ の間、より好ましくは、 $850 \sim 925$ の間の加熱温度T1で、2~20時間の間、好ましくは、3~15時間の間、更により好ましくは、4~10時間の間の期間t1にわたって加熱して、加熱生成物を得るステップと、

40

b. 加熱生成物を、 $600 \sim 800$ の間、好ましくは、 $625 \sim 775$ の間、更により好ましくは、 $650 \sim 750$ の間、更により好ましくは、 $675 \sim 725$ の間の第二の温度T2に冷却して、第二の加熱生成物を得、平均冷却速度が、 $10 / \text{時} \sim 50 / \text{時}$ の間、好ましくは、 $20 / \text{時} \sim 40 / \text{時}$ の間、より好ましくは、 $25 / \text{時} \sim 35 / \text{時}$ の間である、第一の冷却生成物を得るステップと、

c. 第一の冷却生成物を、好ましくは、周囲温度に、更に冷却して、第二の冷却生成物を得るステップであって、更なる冷却が、好ましくは、自然冷却であるステップと、

50

d . 第二の冷却生成物をミル粉砕して、粉砕された生成物を得るステップと、
 e . 粉砕された生成物を、200 ~ 900 の間の温度 T3 で加熱して、正極活物質を得るステップとを含む、第一の方法に関する。

【0037】

第一の方法の好ましい変形例では、ステップ b の間、加熱生成物は、多くとも 45 / 時間、好ましくは、多くとも 35 / 時間の平均速度で、第二の熱処理ステップの持続時間にわたって低下された、温度に供される。

【0038】

第一の方法の好ましい変形例では、ステップ b の持続時間全体の間、加熱生成物は、経時的に低下するか、又は経時的に一定のままである、温度に供される。明らかに、そのような方法は、急速な温度変化が不可能である工業炉において実行され得るので、これらの用語は、工業規模の炉において実際に可能であることの背景に対して、理解されなければならない。

【0039】

一実施形態では、本発明の方法の温度は、炉の設定温度である。

【0040】

第一の方法の好ましい変形例では、ステップ b の持続時間の少なくとも一部の間、好ましくは、ステップ b の持続時間全体の間、加熱生成物は、一定速度で経時的に低下する、温度に供される。

【0041】

本発明はまた、リチウムと、リチウム以外の金属と、及び酸素とを含む、正極活物質を製造するための、第二の方法であって、前記金属は、組成 M を有し、M は、含有量 x の Ni、含有量 y の Mn、含有量 z の Co、及び含有量 a の A からなり、A は、Li、Ni、Mn、Co、及び O 以外の少なくとも 1 つの化学元素であり、x、y、z、及び a は、モル含有量として表され、 $x + y + z + a = 100$ モル% であり、式中、 $x > 70.0$ モル% であり、 $0 < y < 30.0$ モル% であり、 $0 < z < 30.0$ モル% であり、 $0 < a < 5.0$ モル% であり、

以下の連続ステップ：

a . 前駆体材料を、750 ~ 1000 の間、好ましくは、800 ~ 950 の間、より好ましくは、850 ~ 900 の間の加熱温度 T1 で、2 ~ 20 時間の間、好ましくは、3 ~ 15 時間の間、更により好ましくは、4 ~ 10 時間の間の期間 t1 にわたって加熱して、加熱生成物を得るステップと、

b . 加熱生成物を、650 ~ 900 の間、好ましくは、700 ~ 875 の間、更により好ましくは、750 ~ 850 の間、更により好ましくは、775 ~ 825 の間の第二の温度 T2 に冷却して、プラトー温度 T2 を、5 ~ 20 時間の間、好ましくは、7.5 ~ 17.5 時間の間、より好ましくは、10 ~ 15 時間の間の時間 t2 で維持して、第一の冷却生成物を得るステップと、

c . 第一の冷却生成物を、好ましくは、周囲温度に、更に冷却して、第二の冷却生成物を得るステップであって、更なる冷却が、好ましくは、自然冷却であるステップと、

d . 第二の冷却生成物をミル粉砕するステップと

e . 粉砕された生成物を、200 ~ 900 の間の温度 T3 で加熱して、正極活物質を得るステップとを含む、第二の方法に関する。

【0042】

本発明者らは、冷却プロファイルが、生成物特性をかなり改善し、本発明の正極活物質をもたらすことを、見出した。

【0043】

冷却プロファイルは、本発明に従って、低減された LiOH 含有量を有する、正極活物質をもたらす。その結果、正極活物質は、より良好な電気化学的性能を有する。更に、正極活物質は、洗浄などの後処理を、ほとんど、又は全く必要としない。

【0044】

10

20

30

40

50

また、従来の方法と比較して、過剰なリチウム源材料を必要としないか、又はより少ない過剰なリチウム源材料を必要とする。

【0045】

高い加熱温度は、モノリシック生成物を得るために必要である。このような温度では、自然の熱力学的平衡のために、 Li_2O の形態での、少量の未反応 Li が残る。水分を含む雰囲気曝露されると、 Li_2O は、 $LiOH$ を形成する。低下した温度でのステップbは、熱力学的平衡をシフトさせる。その結果、 Li_2O が、正極活物質格子内に再侵入し、したがって、正極活物質中の、リチウム不純物化合物の量が減少する。

【0046】

また、本方法は、本発明に従う、正極活物質、好ましくは、正極材料を、製造することを可能とする。 10

【0047】

以下の好ましい変形例は、第一の、及び第二の方法の両方に、適用可能である。

【0048】

好ましい変形例では、 x 、 y 、 z 、及び a は、ICP-OES（誘導結合プラズマ）によって測定される。

【0049】

好ましい変形例では、 $T_1 - T_2$ として定義される T は、 $20 \sim 400$ の間、好ましくは、 $50 \sim 350$ の間である。

【0050】

ミル粉砕

一実施形態では、正極活物質粉末形態は、ミル粉砕によって得られる。湿式ミル粉砕、及び乾式ミル粉砕の両方が、本発明に従う。好ましくは、湿式ミル粉砕は、水、又は水性溶液中で行われる。

【0051】

好ましい変形例では、方法は、ボールミル粉砕された正極活物質を、 $200 \sim 900$ の間の温度 T_3 で、加熱することを含む。

【0052】

好ましい変形例では、方法は、ボールミル粉砕された正極活物質を、 $200 \sim 500$ の間の温度 T_3 で、少なくとも30分、多くとも1200分の持続時間にわたって、加熱することを含む。 30

【0053】

正極活物質組成物

好ましい変形例では、 $x \geq 80.0$ モル%、より好ましくは、 $x \geq 85.0$ モル%、更により好ましくは、 $x \geq 88.0$ モル%である。

【0054】

好ましい変形例では、 $x < 100.0$ モル%、より好ましくは、 $x < 98.5$ モル%、更により好ましくは、 $x < 97.0$ モル%である。

【0055】

好ましい変形例では、 $(y + z) > 0$ 、より好ましくは、 $(y + z) > 1.5$ モル%、更により好ましくは、 $(y + z) > 3.0$ モル%である。 40

【0056】

好ましい変形例では、 $x < 97.0$ モル%、及び $y > 1.0$ モル%、及び $z > 1.0$ モル%である。

【0057】

好ましい変形例では、正極活物質は、粉末である。

【0058】

好ましい変形例では、正極活物質中の、モル比： $Li / (Li \text{ 以外の金属元素})$ は、少なくとも0.90、及び多くとも1.10である。

【0059】

好ましい変形例では、前駆体は、M源、及びLi源を、好ましくは、両方とも、酸化状態で含む。

【0060】

好ましい変形例では、y 15.0モル%、より好ましくは、y 7.5モル%である。

【0061】

好ましい変形例では、z 15.0モル%、より好ましくは、z 7.5モル%である。

【0062】

第一の方法、又は第二の方法の、好ましい変形例では、正極活物質は、本発明に従う、正極活物質である。

10

【0063】

本発明による正極活物質の好ましい実施形態では、正極活物質は、本発明による方法により製造されたものである。

【図面の簡単な説明】

【0064】

【図1】本発明による、CEX2.1の、例示的な温度プロファイルを示す。

【図2】本発明による、CEX6.2の、例示的な温度プロファイルを示す。

【図3】モノリシック形態を有する、EX5の、FE-SEM画像を示す。

【発明を実施するための形態】

20

【0065】

実施例において使用した実験的試験

実施例では、以下の分析方法を使用する。

【0066】

A) 粒子サイズ分布(PSD)分析

ここで下に記載する正極活物質粉末の実施例を水性媒体中に分散させた後、Hydro MV湿式分散アクセサリを備えたMalvern Mastersizer 3000を使用して、PSDを測定する。正極活物質粉末実施例の分散を改善するために、十分な超音波照射及び攪拌を適用し、適切な界面活性剤を導入する。D50は、本明細書において、累積体積%分布の50%における粒子サイズとして定義される。

30

【0067】

B) 誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-OES)分析

以下に記載する正極活物質の実施例を、Agilent ICP 720-OESを使用して、誘導結合プラズマ発光分光(ICP-OES)法によって測定する。三角フラスコ中で、1グラムの各実施例の粉末試料を、50mLの高純度塩酸に溶解させる。フラスコを時計皿で覆い、試料が完全に溶解するまで、380のホットプレート上で加熱する。室温まで冷却した後、三角フラスコの溶液及びすすぎ水を、250mLメスフラスコに移す。その後、メスフラスコを250mLの標線までDI水で満たし、続いて、完全に均一化させる。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250mLメスフラスコに移し、メスフラスコを250mLの標線まで、内部標準物質及び10%塩酸で満たし、次いで均一化する。最後に、この溶液をICP-OES測定に使用する。Ni、Mn、Coの含有量は、これらの含有量の合計の、モル%として表される。

40

【0068】

C) コインセル試験

C1. コインセルの調製

正極の調製では、溶媒(NMP、Mitsubishi)中に、正極活物質粉末、導電剤(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調製する。均質化したスラリーを、170µmのギャップで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

50

ブン内で、120 で乾燥させ、次いでカレンダーツールを使用してプレスする。次いで、これを真空オープン内で再び乾燥させて、電極フィルム中の残留溶媒を完全に除去する。コインセルは、アルゴンで満たしたグローブボックス内にて組み立てる。セパレータ (Celgard 2320) を、正極と、負極として使用するリチウム箔片との間に配置する。EC/DMC (1:2) 中の 1M LiPF₆ 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。

【0069】

C2. 試験方法

試験方法は、従来の「定カットオフ電圧」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ティックサイクリングステーション (Toyo製) を使用して、25 で、サイクル試験する。

【0070】

スケジュールは、4.3V ~ 3.0V / Li金属窓範囲における、220mA / g の、1C電流定義を使用する。容量低下率 (QF) は、以下の式によって得られる。

【0071】

【数1】

$$QF(\%/サイクル) = \left(1 - \frac{DQ_{34}}{DQ_7}\right) \times \frac{1}{27} \times 100$$

【0072】

式中、DQ1は1サイクル目の放電容量であり、DQ7は7サイクル目の放電容量であり、DQ34は34サイクル目の放電容量である。

【0073】

【表1】

表1. コインセル試験方法のサイクルスケジュール

サイクル	充電				放電			
	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)
1	0.1	—	30	4.3	0.1	—	30	3.0
2	0.25	0.05	10	4.3	0.20	—	10	3.0
3	0.25	0.05	10	4.3	0.50	—	10	3.0
4	0.25	0.05	10	4.3	1.00	—	10	3.0
5	0.25	0.05	10	4.3	2.00	—	10	3.0
6	0.25	0.05	10	4.3	3.00	—	10	3.0
7	0.25	0.1	10	4.3	0.10	—	10	3.0
8	0.25	0.1	10	4.3	1.00	—	10	3.0
9~33	0.50	0.1	10	4.3	1.00	—	10	3.0
34	0.25	0.1	10	4.3	0.10	—	10	3.0

【0074】

D) 表面塩基分析

pH滴定による可溶性塩基含有量の測定では、2つのステップ：(a) 溶液の調製、及び(b) pH滴定が、実施される。各ステップの詳細な説明は、以下の通りである：

ステップ(a)：溶液の調製：粉末を、脱イオン水中に浸漬し、100mLの脱イオン水を含む密封ガラスフラスコ中で、10分間攪拌する。正極活物質粉末の量は、4グラムである。攪拌して塩基を溶解した後に、水中の粉末の懸濁液を、濾過して、透明な溶液を得る。

【0075】

ステップ(b)：pH滴定：ステップ(a)で調製した透明な溶液90mLを、0.1M HClを使用することによる、pH滴定に使用する。流速は、0.5mL/分であり、pH値を、3秒毎に記録する。pH滴定プロファイル (添加されたHClの関数として

の、pH値)は、2つの明確な等価(又は変曲)点を示す。pH7.4付近での第一の当量点(EP1のHCl量に対応する)は、OH⁻、及びCO₃²⁻と、H⁺との反応から生じる。pH4.7付近での第二の当量点(EP2のHCl量に対応する)は、HCO₃⁻と、H⁺との反応から生じる。脱イオン水中に溶解した塩基は、LiOH(量2*EP1-EP2を有する)、又はLi₂CO₃(量2*(EP2-EP1)を有する)の、いずれかであると仮定する。LiOH、及びLi₂CO₃について得られた値は、表面と、脱イオン水との反応の結果である。

【0076】

E) X線粉末回折(XRD)

E1) XRD測定

ここで下に記載する正極活物質粉末実施例のX線回折パターンは、1.5418の波長で放射するCu K放射線源(40kV、40mA)を使用して、Rigaku X線回折計Ultima 4を用いて収集する。機器の構成は、1°のソーラスリット(Soller slit、SS)、10mmの発散高さ制限スリット(divergent height limiting slit、DHLS)、1°の発散スリット(divergence slit、DS)、及び0.3mmの受光スリット(reception slit、RS)に設定する。ゴニオメータの直径は、185mmである。XRDでは、回折パターンは、15~50°(2θ)の範囲において、スキャン速度3°/分、及びステップサイズ0.02°/スキャンで得られる。

【0077】

E2) X線ディフракトグラム分析

E1)から得られたディフракトグラムを、Origin 2018b Version b9.5.5.409において、以下のステップに従って分析する：

1. エンドポイント加重モード、及び10%エンドポイントによって、ベースラインを減算する。

2. (003)ピークについては、17.0°~20.0°の間の2θで、(104)ピークについては、43.0°~46.0°の間の2θで、各々位置するピークについて、ポイト線を使用した、非線形曲線フィッティングを実施する。ポイト線の形状は、以下の式に従う：

【0078】

【数2】

$$y = y_0 + A \frac{2 \ln 2 w_L}{\pi^{\frac{3}{2}} w_G^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{\left(\sqrt{\ln 2} \frac{w_L}{w_G}\right)^2 + \left(\sqrt{4 \ln 2} \frac{x - x_c}{w_G} - t\right)^2} dt$$

【0079】

3. (003)及び(104)ピークの各々について、得られたフィッティング曲線から、最大y値を同定する。強度比(003)/(104)は、(003)ピークの最大y値を、(104)ピークの最大y値で、除算することによって得られる。

【0080】

F) 電界放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)分析

正極活物質の形態は、電解放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)技術によって分析する。この測定は、25°Cにて9.6×10⁻⁵Paの高真空環境下で、JEOL JSM 7100Fを用いて行われる。

【0081】

[実施例]

本発明を、以下の実施例において更に説明する。

【0082】

比較例1

正極活物質CEX1.1は、以下のステップに従って、リチウム源と、遷移金属系源前

10

20

30

40

50

駆体との間の、固相反応によって調製する。

【0083】

1) 共沈：混合ニッケル - 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、大型連続攪拌槽反応器 (CSTR) 内での共沈プロセスによって、金属組成 $\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.05}$ を有する、遷移金属系酸化水酸化物前駆体を調製する。

【0084】

2) 混合：ステップ1) から調製された前駆体を、工業用ブレンダー中で、 LiOH 、及び ZrO_2 と混合して、0.25モル%の Zr を含み、1.02のリチウム対金属比を有する、混合物を得る。

10

【0085】

3) 加熱：ステップ2) からの混合物を、酸素流下で、700 の第一の温度で、10時間の第一の持続時間加熱し、次いで、温度を、840 の第二の温度に、10時間の第二の持続時間の間上昇させる。

【0086】

4) 後処理：ステップ3) からの加熱粉末を粉碎し、篩い分けして、正極活物質 $\text{CEX} 1.1$ を得る。

【0087】

$\text{CEX} 1.2$ は、第一の温度が840 であり、第一の持続時間が10時間であり、次いで、温度を、700 の第二の温度に、2時間の第二の持続時間の間低下させることを除いて、 $\text{CEX} 1.1$ と同一の方法に従って調製する。 $\text{CEX} 1.2$ は、先行技術 $\text{KR} 20210018139$ A に従う。

20

【0088】

比較例2

$\text{CEX} 2.1$ は、第二の持続時間が10時間であることを除いて、 $\text{CEX} 1.2$ と同一の方法に従って調製する。

【0089】

$\text{CEX} 2.2$ は、第二の持続時間が5時間であることを除いて、 $\text{CEX} 1.2$ と同一の方法に従って調製する。

【0090】

$\text{CEX} 2.3$ は、第一の持続時間が5時間であり、第二の持続時間が10時間であることを除いて、 $\text{CEX} 1.2$ と同一の方法に従って調製する。

30

【0091】

$\text{CEX} 2.4$ は、第一の持続時間が5時間であり、第二の持続時間が5時間であることを除いて、 $\text{CEX} 1.2$ と同一の方法に従って調製する。

【0092】

$\text{CEX} 2.5$ は、第二の温度が660 であり、第二の持続時間が10時間であることを除いて、 $\text{CEX} 1.2$ と同一の方法に従って調製する。

【0093】

$\text{CEX} 2.6$ は、第二の温度が740 であり、第二の持続時間が10時間であることを除いて、 $\text{CEX} 1.2$ と同一の方法に従って調製する。

40

【0094】

$\text{CEX} 2.7$ は、第二の温度が760 であり、第二の持続時間が10時間であることを除いて、 $\text{CEX} 1.2$ と同一の方法に従って調製する。

【0095】

$\text{CEX} 2.8$ は、第二の温度が660 であり、第二の持続時間が5時間であることを除いて、 $\text{CEX} 1.2$ と同一の方法に従って調製する。

【0096】

$\text{CEX} 2.9$ は、第二の温度が740 であり、第二の持続時間が5時間であることを除いて、 $\text{CEX} 1.2$ と同一の方法に従って調製する。

50

【0097】

C E X 2 . 1 0 は、第二の温度が 7 6 0 であり、第二の持続時間が 5 時間であることを除いて、C E X 1 . 2 と同一の方法に従って調製する。

【0098】

比較例 3

正極活物質 C E X 3 は、以下の方法ステップにおいて、リチウム源と、遷移金属系源前駆体との間の、固相反応によって得る：

1) 共沈：混合ニッケル - 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、大型連続攪拌槽反応器 (C S T R) 内での共沈プロセスによって、金属組成 $Ni_{0.92}Mn_{0.03}Co_{0.05}$ を有する、遷移金属系酸化水酸化物前駆体を調製する。

10

【0099】

2) 混合：ステップ 1) で作製した前駆体と、リチウム源としての $LiOH$ とを、工業用ブレンダー装置において 0.99 のリチウム対金属 M' (Li/M') 比で均質にブレンダーした。

【0100】

3) 加熱：ステップ 2) から得られた混合物を、酸素流下で、820 で、10 時間加熱する。

【0101】

4) 後処理：ステップ 3) からの加熱粉末を粉砕し、篩い分けして、C E X 3 を得る。

20

【0102】

比較例 4

C E X 4 は、ステップ 3) 加熱を、820 の第一の温度で、10 時間の第一の持続時間にわたって行い、次いで、温度を、700 の第二の温度に、5 時間の第二の持続時間の間低下させることを除いて、C E X 3 と同一の方法に従って調製する。

【0103】

比較例 5

正極活物質 C E X 5 は、以下のステップに従って、リチウム源と、遷移金属系源前駆体との間の、固相反応によって調製する。

【0104】

1) 共沈：混合ニッケル - 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、大型連続攪拌槽反応器 (C S T R) 内での共沈プロセスによって、金属組成 $Ni_{0.94}Mn_{0.03}Co_{0.03}$ を有する、遷移金属系酸化水酸化物前駆体を調製する。

30

【0105】

2) 混合：ステップ 1) から調製された前駆体を、工業用ブレンダー中で、 $LiOH$ 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 と混合して、 Ni 、 Mn 、及び Co の総重量に対して、1500 ppm の Zr 、及び 700 ppm の Al を含み、リチウム対金属比 0.95 を有する、混合物を得る。

【0106】

3) 加熱：ステップ 2) からの混合物を、酸素気流下で、830 の第一の温度で、10 時間加熱し、次いで、温度を、710 の第二の温度に、10 時間低下させる。

40

【0107】

4) 後処理：ステップ 3) からの加熱粉末を粉砕し、篩い分けして、正極活物質 C E X 5 を得る。

【0108】

比較例 6

正極活物質 C E X 6 . 1 は、以下のステップに従って、リチウム源と、遷移金属系源前駆体との間の、固相反応によって調製する。

【0109】

50

1) 共沈：混合ニッケル - 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、大型連続攪拌槽反応器 (CSTR) 内での共沈プロセスによって、金属組成 $Ni_{0.88}Mn_{0.05}Co_{0.07}$ を有する、遷移金属系酸化水酸化物前駆体を調製する。

【0110】

2) 混合：ステップ1) から調製された前駆体を、工業用ブレンダー中で、 $LiOH$ 、及び ZrO_2 と混合して、 Ni 、 Mn 、及び Co の総モル含有量に対して、0.25モル%の Zr を含み、リチウム対金属比0.98を有する、混合物を得る。

【0111】

3) 加熱：ステップ2) からの混合物を、酸素気流下で、880 の第一の温度で、5時間加熱し、次いで、温度を、760 の第二の温度に、7.5時間低下させる。 10

【0112】

4) 後処理：ステップ3) からの加熱粉末を粉砕し、篩い分けして、正極活物質 $CEx6.1$ を得る。

【0113】

$CEx6.2$ は、880 での第一の加熱後、温度を、30 / 時間の速度で、700 までゆっくりと低下させ、次いで、室温まで冷却することを除いて、 $CEx6.1$ と同一の方法に従って調製する。

【0114】

比較例7

正極活物質 $CEx7.1$ は、以下のステップに従って、リチウム源と、遷移金属系源との間の、固相反応によって得る。 20

【0115】

1) 共沈：混合ニッケル - 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、大型連続攪拌槽反応器 (CSTR) 内での共沈プロセスによって、金属組成 $Ni_{0.90}Mn_{0.05}Co_{0.05}$ を有する、遷移金属系酸化水酸化物前駆体を調製する。

【0116】

2) 第一の混合：ステップ1) から調製された前駆体を、工業用ブレンダー中で、 $LiOH$ と混合して、リチウム対金属比1.06を有する、第一の混合物を得る。 30

【0117】

3) 加熱：ステップ2) からの第一の混合物を、酸素気流下で、890 で、10時間加熱する。

【0118】

4) 後処理：ステップ3) からの加熱粉末を粉砕し、篩い分けして、正極活物質 $CEx7.1$ を得る。

【0119】

5) 湿式ビーズミル粉砕： $CEx7.1$ を、第一の加熱生成物中の、 Ni 、 Mn 、及び Co の総モル含有量に対して、0.5モル%の Co を含有する溶液中で、ビーズミル粉砕し、続いて、乾燥及び篩い分けして、粉砕された生成物を得た。ビーズミル粉砕の固体対溶液の重量比は6:4であり、20分間行った。 40

【0120】

6) 第二の混合：ステップ4) からの粉砕された生成物を、B源としての H_3BO_3 、及びW源としての WO_3 と混合して、250ppmのB、及び2000ppmのWを含む、第三の混合物を得た。

【0121】

7) 熱処理：ステップ5) からの第二の混合物を、酸素雰囲気下、350 で、7時間加熱して、ICP-OESによって測定される、 $Ni:Mn:Co$ の比が0.89:0.05:0.06である、 Ni 、 Mn 、及び Co を含む $CEx7.2$ を得た。 $CEx7.2$ は、4 μm のD50を有する。 50

【0122】

ステップ4)での湿式ミル粉砕により、CEX7.2は、モノリシック粉末である。

【0123】

実施例1

正極活物質EX1は、以下のステップに従って、リチウム源と、遷移金属系源との間の、固相反応によって得る。

【0124】

1)共沈：混合ニッケル-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、大型連続攪拌槽反応器(CSTR)内での共沈プロセスによって、金属組成Ni_{0.90}Mn_{0.05}Co_{0.05}を有する、遷移金属系酸化水酸化物前駆体を調製する。

10

【0125】

2)第一の混合：ステップ1)から調製された前駆体を、工業用ブレンダー中で、LiOH、及びZrO₂と混合して、0.125モル%のZrを含み、リチウム対金属比1.02を有する、混合物を得る。

【0126】

3)加熱：ステップ2)からの第一の混合物を、酸素気流下で、870の第一の温度で、10時間加熱し、次いで、温度を、700の第二の温度まで低下させ、10時間一定に保つ。

【0127】

4)後処理：ステップ3)からの加熱粉末を粉砕し、篩い分けして、正極活物質EX1.1を得る。

20

【0128】

5)湿式ビーズミル粉砕：EX1.1を、第一の加熱生成物中の、Ni、Mn、及びCoの総モル含有量に対して、0.5モル%のCoを含有する溶液中で、ビーズミル粉砕し、続いて、乾燥及び篩い分けして、粉砕された生成物を得た。ビーズミル粉砕の固体対溶液の重量比は6:4であり、20分間行った。

【0129】

6)第二の混合：ステップ4)からの粉砕された生成物を、B源としてのH₃BO₃、及びW源としてのWO₃と混合して、125ppmのB、及び1000ppmのWを含む、第三の混合物を得た。

30

【0130】

7)熱処理：ステップ5)からの第二の混合物を、酸素雰囲気下、350で、7時間加熱して、ICP-OESによって測定される、Ni:Mn:Coの比が0.89:0.05:0.05である、Ni、Mn、及びCoを含むEX1.2を得た。EX1.2は、4μmのD50を有する。

【0131】

ステップ4)における湿式ミル粉砕により、EX1.2は、モノリシック粉末である。

【0132】

結果

ここで上に記載した実施例に関して使用した実験的試験の結果は、以下の通りである。

40

【0133】

【表 2】

表 2. 正極活物質 CEX 1. 1、CEX 1. 2、CEX 2. 1~CEX 2. 10、CEX 3、CEX 4、CEX 5、CEX 6. 1、及び CEX 6. 2 の加熱条件及び特性評価

ID	第一の熱処理		第二の熱処理		ΔT T1-T2 (°C)	ICP-OES Ni(モル%)	塩基 LiOH (重量%)	XRD (003)/(104)
	T1 (°C)	t1(時間)	T2 (°C)	t2(時間)				
CEX1. 1	700	10	840	10	-140	89. 5	1. 49	1. 528
CEX1. 2	840	10	700	2	140	89. 8	1. 43	1. 549
CEX2. 1	840	10	700	10	140	89. 5	0. 63	1. 682
CEX2. 2	840	10	700	5	140	89. 4	1. 02	1. 614
CEX2. 3	840	5	700	10	140	89. 4	0. 47	1. 643
CEX2. 4	840	5	700	5	140	89. 5	0. 77	1. 649
CEX2. 5	840	10	660	10	180	89. 5	1. 21	1. 760
CEX2. 6	840	10	740	10	100	89. 5	0. 51	1. 576
CEX2. 7	840	10	760	10	80	89. 5	0. 57	1. 570
CEX2. 8	840	10	660	5	180	89. 4	1. 25	1. 589
CEX2. 9	840	10	740	5	100	89. 4	0. 85	1. 595
CEX2. 10	840	10	760	5	80	89. 5	0. 70	1. 555
CEX 3	820	10	n/a	n/a	n/a	92. 2	0. 63	1. 491
CEX 4	820	10	700	5	120	92. 2	0. 54	1. 568
CEX 5	830	10	710	10	120	94. 0	0. 21	1. 559
CEX6. 1	880	5	760	7. 5	80	89. 1	0. 20	1. 549
CEX6. 2	880	5	700	n/a	180	89. 1	0. 20	1. 560
CEX7. 1	890	10	n/a	n/a	n/a	89. 3	2. 23	1. 528
EX1. 1	870	10	700	10	170	89. 4	0. 41	1. 584

n/a=該当なし

【0134】

【表 3】

表 3. 正極活物質 CEX 7 及び EX 1 の特性評価

ID	ICP-OES	塩基	XRD	コインセル
	Ni(モル%)	LiOH (重量%)	(003)/(104)	QF (%/100)
CEX7. 2	89. 3	0. 22	1. 858	24. 5
EX1. 2	89. 4	0. 10	1. 934	14. 9

【0135】

表 2 は、実施例、及び比較例の、加熱条件、組成、及び XRD ピーク分析を要約する。

【0136】

同一の量の Ni を含有する正極活物質である CEX 2. 1 ~ CEX 2. 10 と比較して、低温での第二の熱処理なしで調製された CEX 1. 1 は、より多くの量の LiOH を含有する。更に、CEX 2. 1 ~ CEX 2. 10 のピーク強度比 (003)/(104) が 1. 53 を超えることを示す、XRD ディフラクトグラム分析では、ピーク (003) の最大強度は、2θ が 17. 0° ~ 20. 0° の間に位置し、ピーク (104) の最大強度は、2θ が 43. 0° ~ 46. 0° の間に位置する。(003)/(104) の強度比は、構造の不規則性の程度を示しており、この強度比が小さいほど、Li 原子と Ni 原子との間のカチオンミキシングによる、構造の不規則性が大きいことを示す。更に、2 時間という短い t2 で調製された CEX 1. 2 は、1. 43 重量%の LiOH 塩基を示し、これは、第二の温度での十分な時間が、構造の不規則性、及び表面塩基の問題の両方を軽減するために、必要とされることを示す。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 7 】

C E X 2 . 1 ~ C E X 2 . 4 は、 t 1 及び t 2 を変化させて調製され、 1 0 時間の t 2 が、 L i O H を減少させるのに有益であることを示す。他方、延長された t 2 は、より低い炉スループットと関連付けられる。 C E X 2 . 5 ~ C E X 2 . 1 0 は、第二の加熱時間を 5 ~ 1 0 時間の期間に変化させて調製された、正極活物質である。 5 0 ~ 3 0 0 の範囲の T を示す比較例は、 L i O H 不純物を減少させるために必要である。

【 0 1 3 8 】

C E X 3 、 及び C E X 4 は、各々、低下した温度での第二の熱処理の、適用なし、及び適用ありで調製された、約 9 2 モル % の N i を含有する、正極活物質である。比較は、低下した温度での第二の熱処理の適用が、 L i O H 塩基を減少させ、 1 . 5 3 より高い (0 0 3) / (1 0 4) X R D ピーク比を維持することを示す。

10

【 0 1 3 9 】

C E X 7 . 1 、 及び E X 1 . 1 は、各々、低下した温度での第二の熱処理の、適用なし、及び適用ありで調製された、約 8 9 モル % の N i を含有する、正極活物質である。比較は、低下した温度での第二の熱処理の適用が、 L i O H 塩基を減少させ、 1 . 5 3 より高い (0 0 3) / (1 0 4) X R D ピーク比を維持することを示す。

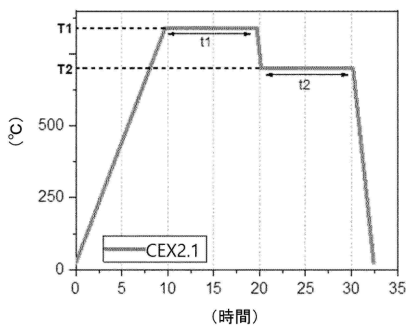
【 0 1 4 0 】

表 3 は、 C E X 7 . 2 、 及び E X 1 . 2 の、加熱条件、組成、 X R D ピーク分析、及び電気化学的特性を要約する。 C E X 7 . 2 、 及び E X 1 . 2 は、各々、第二の熱処理の、適用なし、及び適用ありで、 C E X 7 . 1 、 及び E X 1 . 1 から調製された、モノリシック正極活物質である。比較は、第二の熱処理の適用が、 L i O H 塩基を減少させ、 1 . 8 8 より高い (0 0 3) / (1 0 4) X R D ピーク比を維持することを示す。更に、 E X 1 . 2 の容量減衰 Q F は、 C E X 7 . 2 と比較して、著しく改善されている。

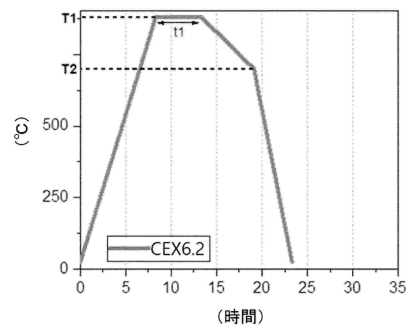
20

【 図 面 】

【 図 1 】



【 図 2 】



30

40

50

【 図 3 】

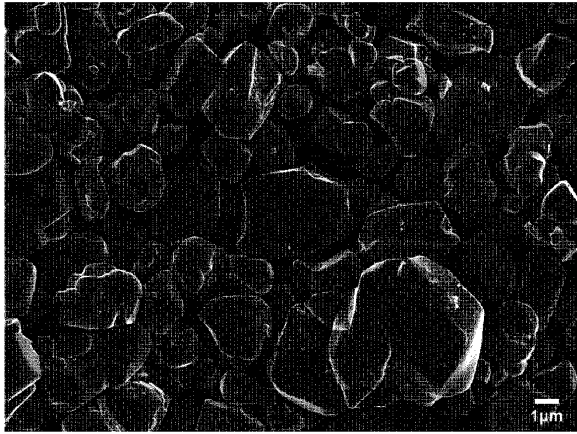


Figure 3

10

20

30

40

50

【手続補正書】

【提出日】令和7年2月3日(2025.2.3)

【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】

リチウムと、リチウム以外の金属と、及び酸素とを含む、正極活物質であって、前記金属が、組成Mを有し、Mが、含有量xのNi、含有量yのMn、含有量zのCo、及び含有量aのAからなり、Aが、Li、Ni、Mn、Co、及びO以外の少なくとも1つの化学元素であり、x、y、z、及びaが、モル含有量として表され、 $x + y + z + a = 100$ モル%であり、

・式中、 $x > 70.0$ モル%であり、

・ $0 < y < 30.0$ モル%であり、

・ $0 < z < 30.0$ モル%であり、

・ $0 < a < 5.0$ モル%であり、

・Cu K α X線放射源から得られる、前記正極活物質のX線ディフラクトグラムが、 2θ が $17.0^\circ \sim 20.0^\circ$ に位置する(003)ピークと、 2θ が $43.0^\circ \sim 46.0^\circ$ に位置する(104)ピークとを有し、比((003)ピークの最大強度)/(104)ピークの最大強度)が、少なくとも1.880であり、

前記正極活物質が、モノリシックである、正極活物質。

【請求項2】

前記比((003)ピークの最大強度)/(104)ピークの最大強度)が、少なくとも1.900である、請求項1に記載の正極活物質。

【請求項3】

前記比((003)ピークの最大強度)/(104)ピークの最大強度)が、少なくとも1.920である、請求項1に記載の正極活物質。

【請求項4】

前記第一の正極活物質における、モル比Li/(Li以外の金属元素)が、少なくとも0.90、及び多くとも1.10である、請求項1に記載の正極活物質。

【請求項5】

$x > 80.0$ モル%である、請求項1に記載の正極活物質。

【請求項6】

$x < 98.5$ モル%である、請求項1に記載の正極活物質。

【請求項7】

$(y + z) > 1.0$ モル%である、請求項1に記載の正極活物質。

【請求項8】

$y > 0.5$ モル%、及び $z > 0.5$ モル%である、請求項1に記載の正極活物質。

【請求項9】

前記正極活物質が、前記正極活物質の総重量に対して、多くとも0.20重量%の含有量で、LiOHを含み、前記LiOHの含有量が、酸塩基滴定によって測定される、請求項1に記載の正極活物質。

【請求項10】

請求項1～9のいずれか一項に記載の正極活物質の製造方法であって、以下の連続ステップ:

a. 前駆体材料を、 $750 \sim 1000$ の間、又は、 $800 \sim 950$ の間、又は、 $850 \sim 925$ の間の加熱温度T1で、2～20時間の間、又は、3～15時間の間、又は、4～10時間の間、期間t1にわたって加熱して、加熱生成物を得るステップ

と、

b . 前記加熱生成物を、第二の温度 T_2 に冷却して、第一の冷却生成物を得るステップと、

c . 前記第一の冷却生成物を、更に冷却して、第二の冷却生成物を得るステップと、

d . 前記第二の冷却生成物をミル粉碎して、粉碎された生成物を得るステップと、

e . 前記粉碎された生成物を、 $200 \sim 900$ の間の温度 T_3 で加熱して、前記正極活物質を得るステップとを含み、

ステップ b が、前記加熱生成物を、 $600 \sim 800$ の間、又は、 $625 \sim 775$ の間、又は、 $650 \sim 750$ の間、又は、 $675 \sim 725$ の間の第二の温度 T_2 に冷却して、第二の加熱生成物を得、前記平均冷却速度が、 $10 / \text{時} \sim 50 / \text{時}$ の間、又は、 $20 / \text{時} \sim 40 / \text{時}$ の間、又は、 $25 / \text{時} \sim 35 / \text{時}$ の間であり、

又は、

ステップ b が、前記加熱生成物を、 $650 \sim 900$ の間、又は、 $700 \sim 875$ の間、又は、 $750 \sim 850$ の間、又は、 $775 \sim 825$ の間の第二の温度 T_2 に冷却して、前記温度 T_2 を、 $5 \sim 20$ 時間の間、又は、 $7.5 \sim 17.5$ 時間の間、又は、 $10 \sim 15$ 時間の間の時間 t_2 の間維持する、製造方法。

【請求項 11】

$T = (T_1 - T_2)$ であり、 $20 \leq T \leq 400$ 、又は、 $50 \leq T \leq 350$ である、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

$300 \leq T_3 \leq 800$ である、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 13】

前記ミル粉碎が、ミル粉碎溶液中での湿式ミル粉碎である、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 14】

前記更なる冷却が、周囲温度までである、又は、前記更なる冷却が、自然冷却である、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 15】

前記ミル粉碎溶液が、水溶液、又は、水である、請求項 13 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/065604

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01G53/00 H01M4/00 ADD.		
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) C01G H01M		
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) EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YUAN AN ET AL: "High performance of phosphorus and fluorine co-doped LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ as a cathode material for lithium ion batteries", JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 844, 30 June 2020 (2020-06-30), XP086248100, ISSN: 0925-8388, DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2020.156210 [retrieved on 2020-06-30] page 2 - page 4; figures; table 1 <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "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	Date of mailing of the international search report	
28 June 2023	07/07/2023	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Doslík, Natasa	

10

20

30

40

1

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/065604

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>PARK GEON-TAE ET AL: "Tungsten doping for stabilization of Li[Ni_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}]O₂ cathode for Li-ion battery at high voltage", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 442, 9 October 2019 (2019-10-09), XP085889409, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2019.227242 [retrieved on 2019-10-09] page 2 - page 3; figures -----</p>	1-13
X	<p>WEI WEIFENG ET AL: "Surface-dependent stress-corrosion cracking in Ni-rich layered oxide cathodes", ACTA MATERIALIA, ELSEVIER, OXFORD, GB, vol. 212, 22 April 2021 (2021-04-22), XP086600789, ISSN: 1359-6454, DOI: 10.1016/J.ACTAMAT.2021.116914 [retrieved on 2021-04-22] page 2 - page 4; figures -----</p>	1-13
X	<p>US 6 045 771 A (MATSUBARA YUKIO [JP] ET AL) 4 April 2000 (2000-04-04) examples 13,14,15; table 2 -----</p>	1-13

10

20

30

40

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2023/065604

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6045771	A	04-04-2000	
		CA 2209933 A1	29-05-1997
		DE 69620154 T2	02-10-2002
		EP 0806397 A1	12-11-1997
		US 6045771 A	04-04-2000
		WO 9719023 A1	29-05-1997

10

20

30

40

50

フロントページの続き

,MC,ME,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,NE,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,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,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,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,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
 大韓民国・チュンチョンナム - ド・ 3 3 1 - 2 0 0 ・ チョナン・ソブク - グ・ 3 ゴンダン・ 2 - 口
 ・ 7 1

(72)発明者 ハンソル・ヨン

大韓民国・チュンチョンナム - ド・ 3 3 1 - 2 0 0 ・ チョナン・ソブク - グ・ 3 ゴンダン・ 2 - 口
 ・ 7 1

(72)発明者 ティル・クリヴィッツ

ベルギー・ 2 2 5 0 ・ オレン・ワートルトーレンストラート・ 3 3 ・ ユミコア

F ターム (参考) 5H050 AA19 BA17 CA08 CA09 CB12 GA02 GA05 GA27 HA01 HA02
 HA13 HA14 HA20