

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7640758号
(P7640758)

(45)発行日 令和7年3月5日(2025.3.5)

(24)登録日 令和7年2月25日(2025.2.25)

(51)国際特許分類		F I		
H 0 1 M	4/525(2010.01)	H 0 1 M	4/525	
H 0 1 M	4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/505	
H 0 1 M	4/36 (2006.01)	H 0 1 M	4/36	C
C 0 1 G	45/1264(2025.01)	C 0 1 G	45/1264	
C 0 1 G	53/42 (2025.01)	C 0 1 G	53/42	
請求項の数 14 (全26頁) 最終頁に続く				
(21)出願番号	特願2023-580763(P2023-580763)	(73)特許権者	517232741	
(86)(22)出願日	令和5年6月5日(2023.6.5)		ベイジン イースプリング マテリアル	
(65)公表番号	特表2024-526436(P2024-526436 A)		テクノロジー カンパニー リミテッド	
(43)公表日	令和6年7月18日(2024.7.18)		中華人民共和国 1 0 0 1 6 0	
(86)国際出願番号	PCT/CN2023/098360		フェンタイ ディストリクト ナンバー	
(87)国際公開番号	WO2023/236906		1 8 8 サウス フォース リング ロード	
(87)国際公開日	令和5年12月14日(2023.12.14)		ウエスト ゾーン 1 8 オブ エービーピー	
審査請求日	令和5年12月28日(2023.12.28)	(74)代理人	100103034	
(31)優先権主張番号	202210770763.9		弁理士 野河 信久	
(32)優先日	令和4年6月30日(2022.6.30)	(74)代理人	100159385	
(33)優先権主張国・地域又は機関	中国(CN)		弁理士 甲斐 伸二	
早期審査対象出願		(74)代理人	100163407	
			弁理士 金子 裕輔	
		(74)代理人	100166936	
				最終頁に続く

(54)【発明の名称】 表面被覆正極材料、その製造方法、及びリチウムイオン電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

表面被覆正極材料であって、
基材と、前記基材の表面に被覆された被覆層と、を含み、
前記被覆層についてXRD測定を行った、 2θ が $31^{\circ}\sim 35^{\circ}$ であるところの特徴的なピークが二峰性分布を示し、かつ二峰性分布における副ピークのピーク強度 I_b と主ピークのピーク強度 I_a との比 I_b/I_a が、 $0.8\sim 1$ であり、
前記被覆層は、式IIで示される組成を有する、ことを特徴とする表面被覆正極材料。
$$Li_{\alpha-\beta-\gamma-\delta}La_{\beta}N^1_{\gamma}N^2_{\delta}N^3_{1-\lambda}N^4_{\lambda}O_3$$
 式II
(ただし、 $0.7<\alpha<1.5$ 、 $0.2<\beta<1$ 、 $0\leq\gamma<0.5$ 、 $0\leq\delta<0.5$ 、 $0\leq\lambda<0.5$ であり、 N^1 は、Y、Nd、Pr、Ce、Sm、及びScから選択される少なくとも1種の元素であり、 N^2 は、Sr、Ca、Mg、Si、Ge、及びRuから選択される少なくとも1種の元素であり、 N^3 は、Ni、Mn、及びCoから選択される少なくとも1種の元素であり、 N^4 は、Cr、Al、V、Nb、Zr、Ti、及びFeから選択される少なくとも1種の元素である。)

【請求項2】

前記基材についてXRD測定を行った(003)結晶面に対応する特徴的なピーク(003)のピーク強度を $I(003)$ とすると、 $0.01\%\leq I_a/I(003)\times 100\%\leq 3.5\%$ であり、
前記基材についてXRD測定を行った(003)結晶面に対応する特徴的なピーク(00

3) のピーク面積を $A(003)$ 、前記被覆層について XRD 測定を行った、 2θ が $31^\circ \sim 35^\circ$ であるところの特徴的なピーク二峰性分布における主ピークのピーク面積を A_a とすると、 $0.01\% \leq A_a / A(003) \times 100\% \leq 6\%$ である、請求項 1 に記載の表面被覆正極材料。

【請求項 3】

前記基材は、式 I で示される組成を有する、請求項 1 に記載の表面被覆正極材料。



(ただし、 $-0.05 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 \leq k \leq 0.06$ 、 $0 < x + y + z + k \leq 1$ であり、M は、Ga、Sc、In、Y、Ce、Co、La、Cr、Mo、Mn、Fe、Hf、Zr、W、Nb、Sm、及び Al から選択される少なくとも 1 種の元素である。)

【請求項 4】

式 I 中、M は、Ce、Co、La、Cr、Mo、Y、Zr、W、Nb、及び Al から選択される少なくとも 1 種の元素であり、

式 II 中、 $0.9 < \alpha < 1.3$ 、 $0.35 < \beta < 0.7$ 、 $0.04 \leq \gamma < 0.4$ 、 $0 < \delta < 0.3$ 、 $0 \leq \lambda < 0.46$ であり、

式 II 中、 N^1 は、Nd、Pr、Ce、Sm、及び Sc から選択される少なくとも 1 種の元素であり、

式 II 中、 N^2 は、Sr、Ca、Mg、Si、及び Ru から選択される少なくとも 1 種の元素であり、

式 II 中、 N^3 は、Ni 及び / 又は Mn から選択され、

式 II 中、 N^4 は、Cr、Al、Nb、Zr、Ti、及び Fe から選択される少なくとも 1 種の元素であり、

前記基材の全重量を基準にして、前記被覆層の含有量は、 $0.05 \sim 4 \text{ wt}\%$ である、請求項 3 に記載の表面被覆正極材料。

【請求項 5】

前記表面被覆正極材料の平均粒子径 D_{50} が、 $2 \sim 17 \mu\text{m}$ であり、
前記被覆層の電子導電率が、 $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm} \sim 8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であり、
前記被覆層のイオン導電率が、 $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm} \sim 6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であり、
前記被覆層の酸素正孔形成エネルギーが、 $-2 \text{ eV} \sim 4.5 \text{ eV}$ である、請求項 1 に記載の表面被覆正極材料。

【請求項 6】

前記表面被覆正極材料について DSC 測定を行った放熱ピークに対応する温度を T_1 、前記基材について DSC 測定を行った放熱ピークに対応する温度を T_0 とすると、 $T_1 - T_0$ は、 $3 \sim 15^\circ\text{C}$ である、請求項 1 に記載の表面被覆正極材料。

【請求項 7】

表面被覆正極材料の製造方法であって、

リチウム源、La 源、任意の N^1 源、任意の N^2 源、 N^3 源、任意の N^4 源を第 1 混合にかけて、第 1 混合物を得、前記第 1 混合物を第 1 焼結にかけて、破碎し、被覆剤を得るステップ S1 と、

前記被覆剤及び正極材料の基材を第 2 混合にかけて、第 2 混合物を得、前記第 2 混合物を第 2 焼結にかけて、前記表面被覆正極材料を得るステップ S2 とを含み、
前記リチウム源、前記 La 源、前記 N^1 源、前記 N^2 源、前記 N^3 源、前記 N^4 源の使用量は、 $n(Li) : n(La) : n(N^1) : n(N^2) : n(N^3) : n(N^4)$ が $(\alpha - \beta - \gamma - \delta) : \beta : \gamma : \delta : (1 - \lambda) : \lambda$ であるようにし、ここで、 $0.7 < \alpha < 1.5$ 、 $0.2 < \beta < 1$ 、 $0 \leq \gamma < 0.5$ 、 $0 \leq \delta < 0.5$ 、 $0 \leq \lambda < 0.5$ であり、
前記正極材料の基材の全重量に対して、前記被覆剤の使用量は、 $0.05 \sim 4 \text{ wt}\%$ である、ことを特徴とする請求項 1 に記載の表面被覆正極材料の製造方法。

【請求項 8】

表面被覆正極材料の製造方法であって、

リチウム源、La源、任意の N^1 源、任意の N^2 源、 N^3 源、任意の N^4 源、及び正極材料の基材を第3混合にかけて、第3混合物を得、第3焼結を行い、前記表面被覆正極材料を得るステップを含み、

前記リチウム源、前記La源、前記 N^1 源、前記 N^2 源、前記 N^3 源、前記 N^4 源の使用量は、 $n(Li) : n(La) : n(N^1) : n(N^2) : n(N^3) : n(N^4)$ が $(\alpha - \beta - \gamma - \delta) : \beta : \gamma : \delta : (1 - \lambda) : \lambda$ であるようにし、ここで、 $0.7 < \alpha < 1.5$ 、 $0.2 < \beta < 1$ 、 $0 \leq \gamma < 0.5$ 、 $0 \leq \delta < 0.5$ 、 $0 \leq \lambda < 0.5$ であり、

前記リチウム源、前記La源、前記 N^1 源、前記 N^2 源、前記 N^3 源、前記 N^4 源の全使用量は、前記正極材料の基材の全重量に対して、第3焼結によるリチウム源、La源、 N^1 源、 N^2 源、 N^3 源、 N^4 源の生成物の含有量が、 $0.05 \sim 4 \text{ wt} \%$ であるようにする、
ことを特徴とする請求項1に記載の表面被覆正極材料の製造方法。

10

【請求項9】

前記 N^1 源は、Y、Nd、Pr、Ce、Sm、及びScの少なくとも1種の元素を含有する化合物から選択され、

前記 N^2 源は、Sr、Ca、Mg、Si、Ge、及びRuの少なくとも1種の元素を含有する化合物から選択され、

前記 N^3 源は、Ni、Mn、及びCoの少なくとも1種の元素を含有する化合物から選択され、

前記 N^4 源は、Cr、Al、V、Nb、Zr、Ti、及びFeの少なくとも1種の元素を含有する化合物から選択され、

20

前記第1焼結の条件は、焼結温度 $500 \sim 1120^\circ\text{C}$ 、焼結時間 $3 \sim 9 \text{ h}$ を含み、

前記被覆剤の平均粒子径 D_{50} は、 $30 \sim 200 \text{ nm}$ であり、

前記第2焼結の条件は、焼結温度 $300 \sim 900^\circ\text{C}$ 、焼結時間 $1 \sim 12 \text{ h}$ を含む、請求項7に記載の製造方法。

【請求項10】

前記 N^1 源は、Y、Nd、Pr、Ce、Sm、及びScの少なくとも1種の元素を含有する化合物から選択され、

前記 N^2 源は、Sr、Ca、Mg、Si、Ge、及びRuの少なくとも1種の元素を含有する化合物から選択され、

前記 N^3 源は、Ni、Mn、及びCoの少なくとも1種の元素を含有する化合物から選択され、

30

前記 N^4 源は、Cr、Al、V、Nb、Zr、Ti、及びFeの少なくとも1種の元素を含有する化合物から選択され、

前記第3焼結の条件は、焼結温度 $300 \sim 900^\circ\text{C}$ 、焼結時間 $1 \sim 12 \text{ h}$ を含む、請求項8に記載の製造方法。

【請求項11】

前記ステップS1は、

(a) リチウム源、La源、任意の N^1 源、任意の N^2 源、 N^3 源、任意の N^4 源を第4混合にかけて、第4混合物を得、前記第4混合物を第4焼結にかけて、破碎し、被覆剤を得るステップ、又は

40

(b) リチウム源、La源、任意の N^1 源、任意の N^2 源、 N^3 源、任意の N^4 源、及び溶媒を第5混合にかけて、第5混合物を得、前記第5混合物のpHを調整して、乾燥後、第5焼結を行い、破碎し、被覆剤を得るステップを含み、

前記第4焼結の条件は、焼結温度 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、焼結時間 $3 \sim 9 \text{ h}$ を含み、

前記第5焼結の条件は、焼結温度 $500 \sim 850^\circ\text{C}$ 、焼結時間 $4 \sim 8 \text{ h}$ を含む、請求項7に記載の製造方法。

【請求項12】

前記正極材料の基材は、

ニッケル塩、コバルト塩、マンガン塩を、 $n(Ni) : n(Co) : n(Mn)$ が $x : y : z$ となるモル比で、混合塩溶液に調製し、沈殿剤及び錯化剤をそれぞれ沈殿剤溶液及

50

び錯化剤溶液に調製するステップ（１）と、

前記混合塩溶液、前記沈殿剤溶液、及び前記錯化剤溶液を反応釜に流加して、共沈反応を行い、前駆体スラリーを得、前記前駆体スラリーを固液分離して、洗浄、バーク、篩分けを行い、ニッケルコバルトマンガン水酸化物前駆体を得るステップ（２）と、

前記ニッケルコバルトマンガン水酸化物前駆体、リチウム源、及び任意のM元素を含有する化合物を混合して、第6混合物を得、酸素含有雰囲気下で、前記第6混合物を第6焼結にかけて、破碎し、篩分けし、前記正極材料の基材を得るステップ（３）と、によって製造され、

$0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ であり、

前記ニッケルコバルトマンガン水酸化物前駆体、前記リチウム源、及び前記M元素を含有する化合物の使用量は、 $n(\text{Li}) / [n(\text{Ni}) + n(\text{Co}) + n(\text{Mn}) + n(\text{M})]$ が $0.95 \sim 1.5$ 、 $n(\text{M}) / [n(\text{Ni}) + n(\text{Co}) + n(\text{Mn}) + n(\text{M})]$ が $0 \sim 0.06$ であるようにし、

前記M元素を含有する化合物は、Ga、Sc、In、Y、Ce、Co、La、Cr、Mo、Mn、Fe、Hf、Zr、W、Nb、Sm、及びAlの少なくとも1種の元素を含有する化合物から選択され、

前記共沈反応の条件は、反応温度 $40 \sim 120^\circ\text{C}$ 、pH値 $9 \sim 12$ を含み、

前記第6焼結の条件は、焼結温度 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、焼結時間 $3 \sim 18\text{h}$ を含む、請求項7に記載の製造方法。

【請求項13】

前記正極材料の基材は、

ニッケル塩、コバルト塩、マンガン塩を、 $n(\text{Ni}) : n(\text{Co}) : n(\text{Mn})$ が $x : y : z$ となるモル比で、混合塩溶液に調製し、沈殿剤及び錯化剤をそれぞれ沈殿剤溶液及び錯化剤溶液に調製するステップ（１）と、

前記混合塩溶液、前記沈殿剤溶液、及び前記錯化剤溶液を反応釜に流加して、共沈反応を行い、前駆体スラリーを得、前記前駆体スラリーを固液分離して、洗浄、バーク、篩分けを行い、ニッケルコバルトマンガン水酸化物前駆体を得るステップ（２）と、

前記ニッケルコバルトマンガン水酸化物前駆体、リチウム源、及び任意のM元素を含有する化合物を混合して、第6混合物を得、酸素含有雰囲気下で、前記第6混合物を第6焼結にかけて、破碎し、篩分けし、前記正極材料の基材を得るステップ（３）と、によって製造され、

$0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ であり、

前記ニッケルコバルトマンガン水酸化物前駆体、前記リチウム源、及び前記M元素を含有する化合物の使用量は、 $n(\text{Li}) / [n(\text{Ni}) + n(\text{Co}) + n(\text{Mn}) + n(\text{M})]$ が $0.95 \sim 1.5$ 、 $n(\text{M}) / [n(\text{Ni}) + n(\text{Co}) + n(\text{Mn}) + n(\text{M})]$ が $0 \sim 0.06$ であるようにし、

前記M元素を含有する化合物は、Ga、Sc、In、Y、Ce、Co、La、Cr、Mo、Mn、Fe、Hf、Zr、W、Nb、Sm、及びAlの少なくとも1種の元素を含有する化合物から選択され、

前記共沈反応の条件は、反応温度 $40 \sim 120^\circ\text{C}$ 、pH値 $9 \sim 12$ を含み、

前記第6焼結の条件は、焼結温度 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、焼結時間 $3 \sim 18\text{h}$ を含む、請求項8に記載の製造方法。

【請求項14】

リチウムイオン電池であって、

請求項1～6のいずれか1項に記載の表面被覆正極材料を含む、ことを特徴とするリチウムイオン電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本願は、2022年06月30日に提出された中国特許出願202210770763
・9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技術分野に関し、具体的には、表面被覆正極材料、その製造方法、及びリチウムイオン電池に関する。

【背景技術】

【0003】

パワー電池の市場の急速な発展に伴い、リチウムイオン電池のエネルギー密度と安全性に対する要求が高まっている。近年、リチウムイオン電池のエネルギー密度をさらに高め、コストを低減するために、ニッケルの含有量を増加させるとともにコバルトの含有量を低下させることがトレンドとなってきた。しかし、ニッケルの含有量が増えると、材料の熱安定性が悪くなり、電池使用中の安全性が低下する。さらに、充放電時に生成する4価ニッケルは酸化性が強く、電解液と反応しやすいため、サイクル特性の劣化を引き起こし、電池が膨れてしまう。

そのため、材料の熱安定性及びサイクル安定性をさらに向上させるために、被覆変性技術は各種正極材料に広く応用されている。CN109065875Aは、被覆高ニッケル多元材料の製造方法を開示しており、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO などの材料を被覆剤として被覆することによって、正極と電解液との間の副反応を減少させ、電池特性を向上させることができるが、この方法で使用する被覆剤はすべて不活性材料であり、イオンと電子の輸送に関与することができず、しかも、高ニッケル材料の熱安定性に対して改善がない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、従来技術に存在する問題を解決するために、表面被覆正極材料、その製造方法、及びリチウムイオン電池を提供することである。該表面被覆正極材料は、基材と、前記基材の表面に被覆された被覆層と、を含み、該被覆層についてXRD測定を行った、 2θ が $31^\circ \sim 35^\circ$ であるところの特徴的なピークが二峰性分布を示し、かつ、該二峰性分布は、特定の主ピークと副ピークとのピーク強度の比を持ち、それによって、該表面被覆正極材料は、イオン伝導性及び電子伝導性が高く、正極材料でのイオン及び電子の拡散速度を速め、該正極材料を含むリチウムイオン電池のレート特性を向上させることができる。また、上記の特定の被覆層を有する表面被覆正極材料は、正極材料と電解質との間の接触腐食を回避し、該正極材料を含むリチウムイオン電池のサイクル安定性を向上させることができる。さらに、上記の特定の被覆層を有する表面被覆正極材料の熱安定性が顕著に改善される。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記の目的を達成させるために、本発明の第1態様は、

基材と、前記基材の表面に被覆された被覆層と、を含み、

前記被覆層についてXRD測定を行った、 2θ が $31^\circ \sim 35^\circ$ であるところの特徴的なピークが二峰性分布を示し、かつ二峰性分布における副ピークピーク強度 I_b と主ピークのピーク強度 I_a との比 I_b/I_a が、 $0.8 \sim 1$ である、ことを特徴とする表面被覆正極材料を提供する。

【0006】

本発明の第2態様は、

リチウム源、La源、任意の N^1 源、 N^2 源、 N^3 源、任意の N^4 源を第1混合にかけて、第1混合物を得、前記第1混合物を焼結して、破碎し、被覆剤を得るステップS1と、

前記被覆剤及び正極材料の基材を第2混合にかけて、第2混合物を得、前記第2混合物を第1熱処理にかけて、前記表面被覆正極材料を得るステップS2と、を含む、ことを特徴とする表面被覆正極材料の製造方法を提供する。

【0007】

本発明の第3態様は、

リチウム源、La源、任意の N^1 源、 N^2 源、 N^3 源、任意の N^4 源、及び正極材料の基材を第3混合にかけて、第3混合物を得、第2熱処理を行い、前記表面被覆正極材料を得るステップを含む、ことを特徴とする表面被覆正極材料の製造方法を提供する。

【0008】

本発明の第4態様は、上記の製造方法によって製造された表面被覆正極材料を提供する。

【0009】

本発明の第5態様は、上記の表面被覆正極材料を含む、ことを特徴とするリチウムイオン電池を提供する。

【発明の効果】

【0010】

上記の技術案によれば、本発明による表面被覆正極材料、その製造方法及び使用、並びに、リチウムイオン電池には、以下の有益な効果が得られる。

【0011】

(1) 本発明による表面被覆正極材料は、基材と、前記基材の表面に被覆された被覆層と、を含み、前記被覆層についてXRD測定を行った、 2θ が $31^\circ \sim 35^\circ$ であるところの特徴的なピークが二峰性分布を示し、かつ二峰性分布は、特定の主ピークのピーク強度と副ピークのピーク強度との比を持ち、それによって、該表面被覆正極材料は、イオン伝導性及び電子伝導性が高く、正極材料でのイオン及び電子の拡散速度を速め、該正極材料を含むリチウムイオン電池のレート特性を向上させることができる。また、上記の特定の被覆層を有する表面被覆正極材料は、正極材料と電解質との間の接触腐食を回避し、該正極材料を含むリチウムイオン電池のサイクル安定性を向上させることができる。さらに、上記の特定の被覆層を有する表面被覆正極材料の熱安定性が顕著に改善される。

【0012】

(2) 本発明による表面被覆正極材料では、基材及び被覆層が特定の組成を有することにより、該正極材料にリチウムイオンをデインターカレーションする電気化学的活性を持たせることができ、さらに、使用される被覆材料は、より高いリチウムイオン輸送能力を有すると同時に、より低い酸素正孔形成エネルギーを有し、電子導電率を向上させることができ、正極材料でのイオン及び電子の拡散速度を速めることができ、正極材料を含むリチウムイオン電池のレート特性を大幅に向上させることができる。一方、本発明では、特定の組成の被覆層を有することにより、正極材料粒子表面と電解液との界面での副反応を効果的に抑制することができ、該正極材料を含むリチウムイオン電池のサイクル安定性を大幅に向上させることができるとともに、正極材料の熱安定性を効果的に向上させることができる。

【0013】

(3) 本発明による正極材料の製造方法は、プロセスが簡単で、ドーパント元素の汚染がなく、被覆層の導入方法が簡単で、使用量が少なく、熱処理雰囲気特別な要件がなく、生産コストが低く、大規模な工業生産に適している。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】実施例1における被覆剤のXRD相図である。

【図2】実施例1における被覆後の正極材料のXRD相図である。

【図3】比較例1、実施例1、及び実施例4で製造された半電池の0.1Cでの充放電曲線図である。

【図4】比較例2、実施例2、及び実施例3で製造された半電池の0.1Cでの充放電曲線図である。

【図5】比較例1、実施例1、及び実施例4のDSC曲線図である。

【図6】比較例2、実施例2、及び実施例3のDSC曲線図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本明細書で開示される範囲の端点及び任意の値は、正確な範囲または値に限定されず、これらの範囲また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つまた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。

【0016】

本発明の第1態様は、基材と、前記基材の表面に被覆された被覆層と、を含み、前記被覆層についてXRD測定を行った、 2θ が $31^{\circ} \sim 35^{\circ}$ であるところの特徴的なピークが二峰性分布を示し、かつ二峰性分布における副ピークのピーク強度 I_b と主ピークのピーク強度 I_a との比 I_b/I_a が、 $0.8 \sim 1$ である、ことを特徴とする表面被覆正極材料を提供する。

10

【0017】

本発明では、前記表面被覆正極材料は、基材と、前記基材の表面に被覆された被覆層と、を含み、該被覆層についてXRD測定を行った、 2θ が $31^{\circ} \sim 35^{\circ}$ であるところの特徴的なピークが二峰性分布を示し、かつ、該二峰性分布は特定の主ピークと副ピークとのピーク強度の比を持ち、それによって、該表面被覆正極材料は、イオン伝導性及び電子伝導性が高く、正極材料でのイオン及び電子の拡散速度を速め、該正極材料を含むリチウムイオン電池のレート特性を向上させることができる。

20

【0018】

さらに、上記の特定の被覆層を有する表面被覆正極材料は、正極材料と電解質との間の接触腐食を回避し、該正極材料を含むリチウムイオン電池のサイクル安定性を向上させることができる。さらに、上記の特定の被覆層を有する表面被覆正極材料の熱安定性が顕著に改善される。

本発明では、二峰性分布における副ピークのピーク強度 I_b と主ピークのピーク強度 I_a は、それぞれ、XRDによって測定される。

【0019】

さらに、 I_b/I_a は $0.97 \sim 1$ である。

【0020】

本発明によれば、前記基材についてXRD測定を行った(003)結晶面に対応する特徴的なピーク(003)のピーク強度を $I(003)$ とすると、 $0.01\% \leq I_a/I(003) \times 100\% \leq 3.5\%$ である。

30

【0021】

本発明では、前記被覆層において、 $31^{\circ} \sim 35^{\circ}$ での特徴的なピークの二峰性分布における主ピークのピーク強度 I_a と前記基材の(003)結晶面に対応する特徴的なピーク(003)のピーク強度 $I(003)$ との比 $I_a/I(003)$ が上記の範囲を満たす場合、正極材料の熱安定性を改善し、正極材料についてDSC測定を行った放熱ピークに対応する温度を高め、該正極材料を含むリチウムイオン電池により高い安全性を持たせることができる。

【0022】

本発明では、前記基材の(003)結晶面に対応する特徴的なピーク(003)のピーク強度 $I(003)$ は、XRDによって測定される。

40

【0023】

さらに、 $0.08\% \leq I_a/I(003) \times 100\% \leq 3.1\%$ である。

【0024】

本発明によれば、前記基材についてXRD測定を行った、(003)結晶面に対応する特徴的なピーク(003)のピーク面積を $A(003)$ 、前記被覆層についてXRD測定を行った、 2θ が $31^{\circ} \sim 35^{\circ}$ であるところの特徴的なピーク二峰性分布における主ピークのピーク面積を A_a とすると、 $0.01\% \leq A_a/A(003) \times 100\% \leq 6\%$ である。

。

50

【0025】

本発明では、前記被覆層において、 $31^{\circ} \sim 35^{\circ}$ での特徴的なピークの二峰性分布における主ピークの面積を A_a 、前記基材の(003)結晶面に対応する特徴的なピーク(003)のピーク面積を $A_{(003)}$ とすると、これらの比 $A_a/A_{(003)}$ が上記の範囲を満たす場合、正極材料の熱安定性を改善し、正極材料についてDSC測定を行った放熱ピークに対応する温度を高め、該正極材料を含むリチウムイオン電池により高い安全性を持たせることができる。

【0026】

本発明では、被覆層の $31^{\circ} \sim 35^{\circ}$ での特徴的なピークの二峰性分布における主ピーク面積 A_a 、及び基材の(003)結晶面に対応する特徴的なピーク(003)のピーク面積 $A_{(003)}$ は、XRDによって測定される。

10

【0027】

さらに、 $0.5\% \leq A_a/A_{(003)} \times 100\% \leq 4.8\%$ である。

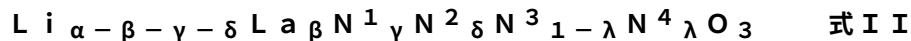
本発明によれば、前記基材は、式Iで示される組成を有し、



(ただし、 $-0.05 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 \leq k \leq 0.06$ 、 $0 < x + y + z + k \leq 1$ であり、Mは、Ga、Sc、In、Y、Ce、Co、La、Cr、Mo、Mn、Fe、Hf、Zr、W、Nb、Sm、及びAlから選択される少なくとも1種の元素である。)

前記被覆層は、式IIで示される組成を有し、

20



(ただし、 $0.7 < \alpha < 1.5$ 、 $0.2 < \beta < 1$ 、 $0 \leq \gamma < 0.5$ 、 $0 \leq \delta < 0.5$ 、 $0 \leq \lambda < 0.5$ であり、 N^1 は、Y、Nd、Pr、Ce、Sm、及びScから選択される少なくとも1種の元素であり、 N^2 は、Sr、Ca、Mg、Si、Ge、及びRuから選択される少なくとも1種の元素であり、 N^3 は、Ni、Mn、及びCoから選択される少なくとも1種の元素であり、 N^4 は、Cr、Al、V、Nb、Zr、Ti、及びFeから選択される少なくとも1種の元素である。)

【0028】

本発明では、前記表面被覆正極材料の基材及び被覆層が特定の組成を有することにより、該正極材料にリチウムイオンをデインターカレーションする電気化学的活性を持たせることができ、さらに、使用される被覆材料は、より高いリチウムイオン輸送能力を有すると同時に、より低い酸素正孔形成エネルギーを有し電子導電率を向上させることができ、正極材料でのイオン及び電子の拡散速度を速めることができ、正極材料を含むリチウムイオン電池のレート特性を大幅に向上させることができる。一方、本発明では、特定の組成の被覆層を有することにより、正極材料粒子表面と電解液との界面での副反応を効果的に抑制することができ、該正極材料を含むリチウムイオン電池のサイクル安定性を大幅に向上させることができるとともに、正極材料の熱安定性を効果的に向上させることができる。

30

【0029】

さらに、式I中、Mは、Ce、Co、La、Cr、Mo、Y、Zr、W、Nb、及びAlから選択される少なくとも1種の元素である。

40

【0030】

さらに、式II中、 $0.9 < \alpha < 1.3$ 、 $0.35 < \beta < 0.7$ 、 $0.04 \leq \gamma < 0.4$ 、 $0 < \delta < 0.3$ 、 $0 \leq \lambda < 0.46$ である。

【0031】

さらに、式II中、 N^1 は、Nd、Pr、Ce、Sm、及びScから選択される少なくとも1種の元素である。

【0032】

さらに、式II中、 N^2 は、Sr、Ca、Mg、Si、及びRuから選択される少なくとも1種の元素である。

【0033】

50

さらに、式ⅠⅠ中、 N^3 は、 Ni 及び／又は Mn から選択される。

【0034】

さらに、式ⅠⅠ中、 N^4 は、 Cr 、 Al 、 Nb 、 Zr 、 Ti 、及び Fe から選択される少なくとも1種の元素である。

【0035】

本発明によれば、前記基材の全重量を基準にして、前記被覆層の含有量は、 $0.05 \sim 4 \text{ wt} \%$ である。

【0036】

本発明では、被覆層の含有量が上記の範囲である場合、正極材料の表面が均一な被覆層を有するため、正極材料の表面に高いイオン輸送特性及び電子輸送特性を持たせ、該正極材料を含むリチウムイオン電池に優れた電気化学的特性を持たせることができる。

10

【0037】

さらに、前記基材の全重量を基準にして、前記被覆層の含有量は $0.5 \sim 3.6 \text{ wt} \%$ である。

本発明によれば、前記表面被覆正極材料の平均粒子径 D_{50} は $2 \sim 17 \mu\text{m}$ である。

【0038】

さらに、前記表面被覆正極材料の平均粒子径 D_{50} は $3 \sim 12 \mu\text{m}$ である。

【0039】

本発明によれば、前記被覆層の電子導電率は $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm} \sim 8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ である。

20

本発明では、前記被覆層の電子導電率が上記の範囲を満たす場合、電子輸送能が高く、かつ正極材料の表面に電子導電層が形成され、優れた電気化学的特性が該正極材料を含むリチウムイオン電池に付与される。

【0040】

さらに、前記被覆層の電子導電率は、 $1.8 \times 10^{-5} \text{ S/cm} \sim 7.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ である。

本発明によれば、前記被覆層のイオン導電率は、 $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm} \sim 6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ である。

【0041】

本発明では、前記被覆層のイオン導電率が上記の範囲を満たす場合、イオン輸送特性が高く、かつ正極材料の表面にイオン導電層が形成され、優れた電気化学的特性が該正極材料を含むリチウムイオン電池に付与される。

30

【0042】

さらに、前記被覆層のイオン導電率は、 $3 \times 10^{-6} \text{ S/cm} \sim 5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ である。

【0043】

本発明によれば、前記被覆層の酸素正孔形成エネルギーは、 $-2 \text{ eV} \sim 4.5 \text{ eV}$ である。

【0044】

本発明では、前記被覆層の酸素正孔形成エネルギーが上記の範囲を満たす場合、電子輸送能が高く、正極材料の表面に電子導電層が形成され、優れた電気化学的特性が該正極材料を含むリチウムイオン電池に付与される。

40

【0045】

さらに、前記被覆層の酸素正孔形成エネルギーは $-1.8 \text{ eV} \sim 4 \text{ eV}$ である。

【0046】

本発明によれば、前記表面被覆正極材料についてDSC測定を行った放熱ピークに対応する温度を T_1 、前記基材についてDSC測定を行った放熱ピークに対応する温度を T_0 とすると、 $T_1 - T_0$ は $3 \sim 15^\circ\text{C}$ である。

【0047】

本発明では、前記表面被覆正極材料及び前記基材についてDSC測定を行った放熱ピー

50

クに対応する温度の差が上記の範囲を満たす場合、正極材料の熱安定性を顕著に改善し、該正極材料を含むリチウムイオン電池に高い安全性を持たせることができる。

【0048】

さらに、 $T_1 - T_0$ は $3 \sim 14^\circ\text{C}$ である。

【0049】

本発明の第2態様は、

リチウム源、La源、任意の N^1 源、任意の N^2 源、 N^3 源、任意の N^4 源を第1混合にかけて、第1混合物を得、前記第1混合物を第1焼結にかけて、破碎し、被覆剤を得るステップS1と、

前記被覆剤及び正極材料の基材を第2混合にかけて、第2混合物を得、前記第2混合物を第2焼結にかけて、前記表面被覆正極材料を得るステップS2と、を含む、ことを特徴とする表面被覆正極材料の製造方法を提供する。

【0050】

本発明では、リチウム源、La源、任意の N^1 源、任意の N^2 源、 N^3 源、任意の N^4 源を含む第1混合物を焼結して得た被覆剤を正極材料の基材と混合し、熱処理することによって、基材と前記基材の表面に備える被覆層と、を含む表面被覆正極材料が得られ、しかも、該被覆層は、本発明の第1態様に記載の特徴を有し、具体的には、本発明による製造方法によって製造された表面被覆正極材料では、被覆層についてXRD測定を行った、 2θ が $31^\circ \sim 35^\circ$ であるところの特徴的なピークが二峰性分布を示し、かつ該二峰性分布は、特定の主ピークと副ピークとのピーク強度の比を持ち、それによって、該表面被覆正極材料は、イオン伝導性及び電子伝導性が高く、正極材料でのイオン及び電子の拡散速度を速め、該正極材料を含むリチウムイオン電池のレート特性を大幅に向上させることができる。

【0051】

さらに、上記の特定の被覆層を有する表面被覆正極材料は、正極材料と電解質との間の接触腐食を回避し、該正極材料を含むリチウムイオン電池のサイクル安定性を向上させることができる。さらに、上記の特定の被覆層を有する表面被覆正極材料の熱安定性が顕著に改善される。

【0052】

また、さらに、前記製造方法は、プロセスが簡単で、ドーパント元素の汚染がなく、被覆層の導入方法が簡単で、使用量が少なく、熱処理雰囲気特別な要件がなく、生産コストが低く、大規模な工業生産に適している。

【0053】

本発明によれば、前記リチウム源、前記La源、前記 N^1 源、前記 N^2 源、前記 N^3 源、前記 N^4 源の使用量は、 $n(\text{Li}) : n(\text{La}) : n(N^1) : n(N^2) : n(N^3) : n(N^4)$ が $(\alpha - \beta - \gamma - \delta) : \beta : \gamma : \delta : (1 - \lambda) : \lambda$ であるようにし、 $0.7 < \alpha < 1.5$ 、 $0.2 < \beta < 1$ 、 $0 \leq \gamma < 0.5$ 、 $0 \leq \delta < 0.5$ 、 $0 \leq \lambda < 0.5$ である。

【0054】

さらに、 $0.9 < \alpha < 1.3$ 、 $0.35 < \beta < 0.7$ 、 $0.04 \leq \gamma < 0.4$ 、 $0 < \delta < 0.3$ 、 $0 \leq \lambda < 0.46$ である。

【0055】

本発明によれば、前記正極材料の基材の全重量に対して、前記被覆剤の使用量は、 $0.05 \sim 4 \text{ wt} \%$ 、好ましくは $0.1 \sim 3.6 \text{ wt} \%$ である。

【0056】

本発明によれば、前記 N^1 源は、Y、Nd、Pr、Ce、Sm、及びScの少なくとも1種の元素を含有する化合物から選択される。

【0057】

本発明によれば、前記 N^2 源は、Sr、Ca、Mg、Si、Ge、及びRuの少なくとも1種の元素を含有する化合物から選択される。

【0058】

本発明によれば、前記N³源は、Ni、Mn、及びCoの少なくとも1種の元素を含有する化合物から選択される。

【0059】

本発明によれば、前記N⁴源は、Cr、Al、V、Nb、Zr、Ti、及びFeの少なくとも1種の元素を含有する化合物から選択される。

【0060】

本発明では、前記リチウム源の種類については、特に限定はなく、本分野によく使用されているリチウム源は、例えば、炭酸リチウム、水酸化リチウム、フッ化リチウム、塩化リチウム、硝酸リチウム、及び酢酸リチウムから選択される少なくとも1種である。

10

【0061】

本発明では、前記La源の種類については、特に限定はなく、本分野によく使用されているLa元素を提供し得る化合物であってもよい。

【0062】

本発明では、前記第1混合の条件については、特に限定はなく、前記リチウム源、前記La源、前記N¹源、前記N²源、前記N³源、及び前記N⁴源を十分かつ均一に混合すればよく、好ましくは、前記第1混合の条件は、混合の回転数400～1000rpm、混合時間3～6hを含む。

【0063】

本発明によれば、前記第1焼結の条件は、焼結温度500～1120℃、焼結時間3～9hを含む。

20

【0064】

本発明では、リチウム源、La源、任意のN¹源、任意のN²源、N³源、任意のN⁴源を含む第1混合物を上記の条件で焼結することによって、イオン導電率及び電子導電率の高い被覆剤が得られる。

【0065】

さらに、前記第1焼結の条件は、焼結温度600～1000℃、焼結時間3～9hを含む。

【0066】

本発明によれば、前記被覆剤の平均粒子径D₅₀は30～200nmである。

30

【0067】

本発明では、破碎に使用される設備に特に限定はなく、例えば、流体ミル、機械ミル、コロイドミル、高エネルギー粉碎機、混合ミル、サンドミルなどから選択される少なくとも1つを用いて、焼結後の生成物を破碎して、前記被覆剤を得る。

【0068】

さらに、前記被覆剤の平均粒子径D₅₀は50～180nmである。

【0069】

本発明では、前記第2混合の条件については、特に限定はなく、前記被覆剤及び前記正極材料の基材を十分かつ均一に混合できればよく、好ましくは、前記第2混合の条件は、混合の回転数400～1000rpm、混合時間3～6hを含む。

40

【0070】

本発明では、前記第1混合及び前記第2混合に使用される設備に特に限定はなく、本分野によく使用されている混合設備、例えば高速ミキサーが使用される。

【0071】

本発明によれば、前記第2焼結の条件は、焼結温度300～900℃、焼結時間1～12hを含む。

【0072】

本発明では、前記第2混合物を上記の条件の第2焼結にかける場合、正極材料の表面にイオン輸送特性及び電子輸送特性を付与し、優れた電気化学的特性を、該正極材料を含むリチウムイオン電池に持たせることができる。

50

【0073】

さらに、前記第2焼結の条件は、焼結温度400～800℃、焼結時間4～10hを含む。

【0074】

本発明の1つの特定の実施形態では、前記被覆剤は、以下のステップによって製造される。

(a) リチウム源、La源、任意のN¹源、任意のN²源、N³源、任意のN⁴源を第4混合にかけて、第4混合物を得、前記第4混合物を第4焼結にかけて、破碎し、被覆剤を得る。

【0075】

本発明では、前記第4混合の条件については、特に限定はなく、前記リチウム源、前記La源、前記N¹源、前記N²源、前記N³源、及び前記N⁴源を十分かつ均一に混合できればよく、好ましくは、前記第4混合の条件は、混合の回転数400～1000rpm、混合時間3～6hを含む。本発明では、前記第4混合及び前記第1混合の条件は、同一であってもよいし、異なってもよい。

【0076】

本発明によれば、前記第4焼結の条件は、焼結温度600～1000℃、焼結時間3～9hを含む。

【0077】

さらに、前記第4焼結の条件は、焼結温度700～1000℃、焼結時間5～9hを含む。

【0078】

本発明の別の特定の実施形態では、前記被覆剤は、以下のステップによって製造される。

(b) リチウム源、La源、任意のN¹源、任意のN²源、N³源、任意のN⁴源、及び溶媒を第5混合にかけて、第5混合物を得、前記第5混合物のpHを調整して、乾燥後、第5焼結を行い、破碎し、被覆剤を得る。

【0079】

本発明では、前記第5混合の条件については、特に限定はなく、前記リチウム源、前記La源、前記N¹源、前記N²源、前記N³源、前記N⁴源、及び前記溶媒を十分かつ均一に混合できればよく、好ましくは、前記第5混合の条件は、混合の回転数400～1000rpm、混合時間3～6hを含む。

【0080】

本発明では、前記溶媒の種類については、特に限定はなく、前記リチウム源、前記La源、前記N¹源、前記N²源、前記N³源、前記N⁴源を溶液、例えばエタノール溶液にすることができればよい。

【0081】

本発明では、本分野でよく使用されている酸性溶液、例えばクエン酸で前記第5混合物のpHを調整して、好ましくは、酸性溶液を添加して、前記第5混合物のpH値を9～12にする。

【0082】

本発明では、前記乾燥の条件については、特に限定はなく、前記第5混合物を十分に乾燥できればよく、好ましくは、前記乾燥の条件は、乾燥温度40～120℃、乾燥時間5～12hを含む。

【0083】

本発明によれば、前記第5焼結の条件は、焼結温度500～850℃、焼結時間4～8hを含む。

【0084】

さらに、前記第5焼結の条件は、焼結温度550～800℃、焼結時間5～8hを含む。

【0085】

本発明の第3態様は、

リチウム源、La源、任意の N^1 源、任意の N^2 源、 N^3 源、任意の N^4 源、及び正極材料の基材を第3混合にかけて、第3混合物を得、第3焼結を行い、前記表面被覆正極材料を得る、ことを特徴とする表面被覆正極材料の製造方法を提供する。

【0086】

本発明の第3態様に記載の表面被覆正極材料の製造方法では、係る他の材料の種類及び使用量、各ステップの条件、パラメータなどは、すべて前述第2態様の製造方法と同様であるので、重複を避けるために、本発明では、第2態様における物質の一部の特徴（例えば、物質の選択可能な種類など）について繰り返し説明を省略する。

【0087】

本発明によれば、前記リチウム源、前記La源、前記 N^1 源、前記 N^2 源、前記 N^3 源、前記 N^4 源の使用量は、 $n(Li) : n(La) : n(N^1) : n(N^2) : n(N^3) : n(N^4)$ が $(\alpha - \beta - \gamma - \delta) : \beta : \gamma : \delta : (1 - \lambda) : \lambda$ であるようにし、ここで、 $0.7 < \alpha < 1.5$ 、 $0.2 < \beta < 1$ 、 $0 \leq \gamma < 0.5$ 、 $0 \leq \delta < 0.5$ 、 $0 \leq \lambda < 0.5$ である。

【0088】

本発明によれば、前記リチウム源、前記La源、前記 N^1 源、前記 N^2 源、前記 N^3 源、前記 N^4 源の全使用量は、前記正極材料の基材の全重量に対して、第3焼結によるリチウム源、La源、 N^1 源、 N^2 源、 N^3 源、 N^4 源の生成物の含有量が、 $0.05 \sim 4 \text{ wt} \%$ 、好ましくは $0.1 \sim 3.6 \text{ wt} \%$ であるようにする。

【0089】

本発明によれば、前記第3焼結の条件は、焼結温度 $300 \sim 900^\circ\text{C}$ 、焼結時間 $1 \sim 12 \text{ h}$ を含む。

【0090】

本発明では、前記第3混合物を上記の条件の第3焼結にかける場合、正極材料の表面にイオン輸送特性及び電子輸送特性を持たせ、優れた電気化学的特性を、該正極材料を含むリチウムイオン電池に付与する。

【0091】

さらに、前記第3焼結の条件は、熱処理温度 $400 \sim 800^\circ\text{C}$ 、熱処理時間 $4 \sim 10 \text{ h}$ を含む。

本発明では、前記正極材料の基材の平均粒子径 D_{50} は、 $2.3 \sim 12 \mu\text{m}$ である。

【0092】

本発明では、第2態様及び第3態様に使用される正極材料の基材については、特に限定はなく、本分野でよく使用されている製造方法によって製造されてもよいが、表面被覆正極材料のリチウムイオンをデインターカレーションする電気化学的活性をさらに改善し、該表面被覆正極材料を含むリチウムイオン電池に優れたレート特性を付与するために、好ましくは、前記正極材料の基材は、以下のステップによって製造される。

(1) ニッケル塩、コバルト塩、マンガン塩を、 $n(Ni) : n(Co) : n(Mn)$ が $x : y : z$ となるモル比で、混合塩溶液に調製し、沈殿剤及び錯化剤をそれぞれ沈殿剤溶液及び錯化剤溶液に調製する。

(2) 前記混合塩溶液、前記沈殿剤溶液、及び前記錯化剤溶液を反応釜に流加して、共沈反応を行い、前駆体スラリーを得、前記前駆体スラリーを固液分離して、洗浄、ベーク、篩分けを行い、ニッケルコバルトマンガン水酸化物前駆体を得る。

(3) 前記ニッケルコバルトマンガン水酸化物前駆体、リチウム源、及び任意のM元素を含有する化合物を混合して、第6混合物を得、酸素含有雰囲気下で、前記第6混合物を第6焼結にかけて、破碎し、篩分けし、前記正極材料の基材を得る。

【0093】

本発明によれば、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ である。

【0094】

本発明では、前記正極材料の基材の製造方法において、少なくとも、前記ニッケル塩、コバルト塩、マンガン塩、及びM元素を含有する化合物の少なくとも1種を添加する。

【0095】

本発明では、ニッケル塩の種類については、特に限定はなく、本分野でよく使用されているニッケル塩、例えば硫酸ニッケル、塩化ニッケル、硝酸ニッケル、及び酢酸ニッケルの少なくとも1種であってもよい。

【0096】

本発明では、コバルト塩の種類については、特に限定はなく、本分野でよく使用されているコバルト塩、例えば硫酸コバルト、塩化コバルト、硝酸コバルト、及び酢酸コバルトの少なくとも1種であってもよい。

【0097】

本発明では、マンガン塩の種類については、特に限定はなく、本分野でよく使用されているマンガン塩、例えば硫酸マンガン、塩化マンガン、硝酸マンガン、及び酢酸マンガンの少なくとも1種であってもよい。

10

【0098】

本発明では、前記沈殿剤の種類については、特に限定はなく、本分野でよく使用されている沈殿剤、例えば炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及び水酸化リチウムから選択される少なくとも1種であってもよい。

【0099】

本発明では、前記錯化剤及び第2錯化剤の種類については、特に限定はなく、本分野でよく使用されている錯化剤、例えば、アンモニア水、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、及び硫酸アンモニウムから選択される少なくとも1種である。

20

【0100】

本発明によれば、前記ニッケルコバルトマンガン水酸化物前駆体、前記リチウム源、及び前記M元素を含有する化合物の使用量は、 $n(\text{Li}) / [n(\text{Ni}) + n(\text{Co}) + n(\text{Mn}) + n(\text{M})]$ が0.95～1.5、 $n(\text{M}) / [n(\text{Ni}) + n(\text{Co}) + n(\text{Mn}) + n(\text{M})]$ が0～0.06であるようにする。

【0101】

さらに、前記ニッケルコバルトマンガン水酸化物前駆体、前記リチウム源、及び前記M元素を含有する化合物の使用量は、 $n(\text{Li}) / [n(\text{Ni}) + n(\text{Co}) + n(\text{Mn}) + n(\text{M})]$ が0.96～1.03、 $n(\text{M}) / [n(\text{Ni}) + n(\text{Co}) + n(\text{Mn}) + n(\text{M})]$ が0～0.05であるようにする。

30

【0102】

本発明によれば、前記M元素を含有する化合物は、Ga、Sc、In、Y、Ce、Co、La、Cr、Mo、Mn、Fe、Hf、Zr、W、Nb、Sm、及びAlの少なくとも1種の元素を含有する化合物から選択される。

【0103】

本発明では、前記リチウム源の種類については、特に限定はなく、本分野でよく使用されているリチウム源、例えば、炭酸リチウム、水酸化リチウム、フッ化リチウム、塩化リチウム、硝酸リチウム、及び酢酸リチウムから選択される少なくとも1種であってもよい。

40

【0104】

本発明によれば、前記共沈反応の条件は、反応温度40～120℃、pH値9～12を含む。

【0105】

本発明では、前記第6混合の条件については、特に限定はなく、前記ニッケルコバルトマンガン水酸化物前駆体、前記リチウム源、及び前記M元素を含有する化合物を十分かつ均一に混合できればよく、好ましくは、前記第6混合の条件は、混合の回転数400～1000rpm、混合時間3～6hを含む。

【0106】

本発明によれば、前記第6焼結の条件は、焼結温度500～1000℃、焼結時間3～

50

18 hを含む。

【0107】

本発明では、前記第6混合物を上記の条件の第6焼結にかける場合、得られた正極材料には不純相がない。

【0108】

さらに、前記第6焼結の条件は、焼結温度600～1000℃、焼結時間5～9 hを含む。

【0109】

本発明の第4態様は、上記の製造方法によって製造された表面被覆正極材料を提供する。

【0110】

本発明の第5態様は、上記の表面被覆正極材料を含むことを特徴とするリチウムイオン電池を提供する。

【0111】

本発明では、前記リチウムイオン電池は、負極と電解液をさらに含む。前記負極及び前記電解液の種類については、特に限定はなく、本分野の通常の種類を負極及び電解液が使用され、例えば、前記電解液は、通常の市販電解液、すなわち、組成が1 mol/LのLiPF₆、炭酸エチレン（EC）、及び炭酸ジエチル（DEC）を等量で混合した混合液である。

【0112】

以下、実施例によって本発明について詳細に説明する。以下の実施例では、表面被覆正極材料の平均粒子径D₅₀は、マルバーン粒度分析装置によって測定される。

【0113】

表面被覆正極材料の組成は、反応物のモル比から算出される。

【0114】

被覆剤及び被覆後正極材料の相構造はXRDによって測定される。

【0115】

被覆剤の電子導電率は四探針法によって測定される。

【0116】

被覆剤のイオン導電率は、焼成セラミックシートを用いてブロッキング電極のACインピーダンスを測定し、式 $\sigma = L / RS$ により算出されたものであり、Lはセラミックシートの厚さ、Rはインピーダンス値、Sは有効電極の面積である。

【0117】

被覆剤の酸素正孔形成エネルギーは第1原理によって算出される。

【0118】

液体ボタン電池の組み立て

まず、表面被覆正極材料、アセチレンブラック及びポリフッ化ビニリデン（PVDF）を95：2.5：2.5の質量比で混合し、アルミ箔上に塗布してベークし、100 MPaの圧力で、直径12 mm、厚さ120 μmの正極板にプレスし、その後、正極板を真空オーブンに入れて120℃で12 hベークする。

負極には、直径17 mm、厚さ1 mmのLi金属板、セパレータには、厚さ25 μmのポリエチレン多孔質膜、電解液には、1 mol/LのLiPF₆、炭酸エチレン（EC）、及び炭酸ジエチル（DEC）を等量で混合した混合液を用いる。

正極板、セパレータ、負極板及び電解液を、水含有量及び酸素含有量がいずれも5 ppm未満のArガスクローブボックスで、2025型ボタン電池に組み立てる。

【0119】

表面被覆正極材料の熱安定性は、脱リチウム状態（すなわち、電池充電のカットオフ時）の正極板についてDSC測定を行うことによって測定される。

【0120】

ボタン電池の特性について、以下のように評価する。

（1）充放電特性測定：温度25℃、3.0～4.3 Vの電圧区間、0.1 Cのレート

10

20

30

40

50

で材料の充放電特性を調べる。

(2) サイクル特性測定：温度 25℃、3.0～4.3 V の電圧空間、それぞれ 1 C のレートで 80 サイクル後、材料の容量維持率を調べる。

製造例 1

【0121】

正極材料の基材

(1) Ni、Co、Mn モル比が 93 : 2 : 5 となる割合で、2 mol/L 硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸マンガン混合塩溶液を調製した。7 mol/L 水酸化ナトリウムアルカリ溶液を調製し、4 mol/L アンモニア水錯化剤溶液を調製した。

(2) 混合塩溶液、アルカリ溶液、アンモニア水錯化剤溶液を合流方式で攪拌器に連続的に加えて反応させ、攪拌回転数を 120 rpm とした。また、混合塩溶液の供給流量を 40 L/h、アルカリ溶液の供給流量を 20 L/h、錯化剤溶液の供給流量を 7 L/h、pH を 11.5、温度を 60℃ に制御した。反応が完了すると、得られたニッケルコバルトマンガン水酸化物スラリーを固液分離して洗浄し、濾過ケーキを 100℃ で 10 h ベークした後、篩分けし、生成物を水洗して、ケーキを濾過し乾燥し、前駆体を得た。

(3) 上記の前駆体、水酸化リチウム、及び三酸化アルミニウムを、 $Li / (Ni + Co + Mn + Al) = 1.02$ 、 $Al / (Ni + Co + Mn + Al) = 0.01$ の割合で均一に混合し、900℃ で 10 h 焼結し、生成物を破碎して、篩にかけて、平均粒子径 D_{50} が 3.4 μm の正極材料の基材 P1 を得た。

正極材料の基材の組成及び粒子径を測定した結果を表 1 に示す。

製造例 2

【0122】

(1) Ni、Co、Mn のモル比が 90 : 3 : 7 となる割合で、2 mol/L 硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸マンガン混合塩溶液を調製した。7 mol/L 水酸化ナトリウムアルカリ溶液を調製し、6 mol/L アンモニア水錯化剤溶液を調製した。

(2) 混合塩溶液、アルカリ溶液、アンモニア水錯化剤溶液を合流方式で攪拌器に連続的に加えて反応させ、攪拌回転数を 100 rpm とした。また、混合塩溶液の供給流量を 35 L/h、アルカリ溶液の供給流量を 17 L/h、錯化剤溶液の供給流量を 9 L/h、pH を 11.6、温度を 60℃ に制御した。反応が完了すると、得られたニッケルコバルトマンガン水酸化物スラリーを固液分離して洗浄し、濾過ケーキを 100℃ で 10 h ベークした後、篩分けし、生成物を水洗して、ケーキを濾過し乾燥し、前駆体を得た。

(3) 上記の前駆体、炭酸リチウム、及びジルコニアを、 $Li / (Ni + Co + Mn + Zr) = 1.03$ 及び $Zr / (Ni + Co + Mn + Zr) = 0.02$ の割合で均一に混合し、750℃ で 10 h 焼結し、生成物を破碎して、篩にかけて、平均粒子径 D_{50} が 3.7 μm の正極材料の基材 P2 を得た。正極材料の基材の組成及び粒子径を測定した結果を表 1 に示す。

製造例 3

【0123】

(1) Ni、Co、Mn のモル比が 90 : 5 : 5 となる割合で、2 mol/L 硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸マンガン混合塩溶液を調製した。7 mol/L 水酸化ナトリウムアルカリ溶液を調製し、5 mol/L アンモニア水錯化剤溶液を調製した。

(2) 混合塩溶液、アルカリ溶液、アンモニア水錯化剤溶液を合流方式で攪拌器に連続的に加えて反応させ、攪拌回転数を 100 rpm とした。また、混合塩溶液の供給流量を 40 L/h、アルカリ溶液の供給流量を 19 L/h、錯化剤溶液の供給流量を 9 L/h、pH を 11.6、温度を 60℃ に制御した。反応が完了すると、得られたニッケルコバルトマンガン水酸化物スラリーを固液分離して洗浄し、濾過ケーキを 100℃ で 10 h ベークした後、篩分けし、生成物を水洗して、ケーキを濾過し乾燥し、前駆体を得た。

(3) 上記の前駆体、炭酸リチウム、及びジルコニアを $Li / (Ni + Co + Mn + Zr) = 1.03$ 及び $Zr / (Ni + Co + Mn + Zr) = 0.02$ の割合で均一に混合し、750℃ で 10 h 焼結し、生成物を破碎して、篩にかけて、平均粒子径 D_{50} が 3.5

μm の正極材料の基材P3を得た。正極材料の基材の組成及び粒子径を測定した結果を表1に示す。

【0124】

【表1】

	組成	$D_{50}/\mu\text{m}$
製造例1	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.93}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	3.4
製造例2	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.05}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_2$	3.7
製造例3	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$	3.5

10

実施例1

【0125】

S1：リチウム源、La源、 N^1 源、 N^2 源、 N^3 源、 N^4 源を高速ミキサーに加えて、回転数1000rpmで3h攪拌し、第1混合物を得、第1混合物を空気雰囲気下、800℃で8h焼結し、室温に冷却した後、粉碎し、篩にかけて、被覆剤として D_{50} 170nmの $\text{Li}_{0.2}\text{La}_{0.48}\text{Nd}_{0.1}\text{Sr}_{0.05}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$ を得た。

固相法によって $\text{Li}_{0.2}\text{La}_{0.48}\text{Nd}_{0.1}\text{Sr}_{0.05}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$ を製造し、化学式の各元素の計量比に応じて、原料として水酸化リチウム、酸化ランタン、酸化ネオジム、酸化ストロンチウム、四三酸化マンガン、二酸化チタンを秤量した。

20

S2：前記被覆剤及び正極材料の基材P1を高速ミキサーに加えて、800rpm回転数で6h攪拌し、次に、450℃で8h焼結し、室温に冷却した後、粉碎し、篩にかけて、表面被覆正極材料A1を得た。ここで、前記正極材料の基材P1の全重量を基準にして、前記被覆剤の使用量は3wt%であった。

製造における各物料の種類、使用量及び具体的な操作条件を表2に示す。

被覆剤のXRDスペクトルは1に示されており、図1から分かるように、 $31^\circ \sim 35^\circ$ での特徴的なピークは二峰性分布を示す。表面被覆正極材料A1のXRDスペクトルは図2に示されており、図2から分かるように、被覆後、 $31^\circ \sim 35^\circ$ には、被覆剤に属する二重ピークは依然として存在していた。

被覆剤及び表面被覆正極材料のXRDスペクトルによれば、被覆剤についての $31^\circ \sim 35^\circ$ での特徴的なピークの二峰性分布において、副ピークのピーク強度 I_b と主ピークのピーク強度 I_a との比 I_b/I_a 、被覆層 $\text{Li}_{0.2}\text{La}_{0.48}\text{Nd}_{0.1}\text{Sr}_{0.05}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$ の $31^\circ \sim 35^\circ$ の間の主ピークのピーク強度 I_a 正極材料の基材P1の(003)結晶面のピーク強度 $I(003)$ との比 $I_a/I(003)$ 、被覆層 $\text{Li}_{0.2}\text{La}_{0.48}\text{Nd}_{0.1}\text{Sr}_{0.05}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$ の $31^\circ \sim 35^\circ$ の間の主ピークのピーク面積 A_a と正極材料の基材Pの(003)結晶面のピーク面積 $A(003)$ との比 $A_a/A(003)$ を計算した結果を表3に示す。

30

被覆剤の粒子径、イオン導電率、電子導電率及び酸素正孔形成エネルギーを測定した結果を表3に示す。被覆剤、正極材料の基材及び表面被覆正極材料についてXRD測定を行った結果を表3に示す。

40

実施例2

【0126】

S1：リチウム源、La源、 N^1 源、 N^2 源、 N^3 源を高速ミキサーに加えて、1200rpm回転数で2h攪拌し、次に、空気雰囲気下、750℃で6h焼結し、室温に冷却した後、粉碎し、篩にかけて、 D_{50} 200nmの被覆材 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.47}\text{Ce}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{MnO}_3$ を得た。

固相法によって $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.47}\text{Ce}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{MnO}_3$ を製造し、化学式の各元素の計量比に応じて、原料として炭酸リチウム、酸化ランタン、酸化セリウム(N^1 源)、酸化マグネシウム(N^2 源)、四三酸化マンガン(N^3 源)を秤量した。

S2：前記被覆剤及び正極材料の基材P2を高速ミキサーに加えて、950rpm回転

50

数で4 h 攪拌し、次に、500℃で5 h 焼結し、室温に冷却した後、粉碎し、篩にかけて、表面被覆正極材料A2を得た。ここで、前記正極材料の基材P2の全重量を基準にして、被覆剤の使用量は1.5 wt %であった。

製造における各物料の種類、使用量及び具体的な操作条件を表2に示す。

被覆剤及び表面被覆正極材料のXRDスペクトルによれば、被覆剤についての31°～35°での特徴的なピークの二峰性分布において、副ピークのピーク強度 I_b と主ピークのピーク強度 I_a との比 I_b/I_a 、被覆層 $Li_{0.34}La_{0.47}Ce_{0.05}Mg_{0.05}MnO_3$ の31°～35°の間の主ピークのピーク強度 I_a と正極材料の基材P2の(003)結晶面のピーク強度 $I(003)$ との比 $I_a/I(003)$ 、被覆層 $Li_{0.34}La_{0.47}Ce_{0.05}Mg_{0.05}MnO_3$ の31°～35°の間の主ピークのピーク面積 A_a と正極材料の基材Pの(003)結晶面のピーク面積 $A(003)$ との比 $A_a/A(003)$ を計算した結果を表3に示す。

10

被覆剤の粒子径、イオン導電率、電子導電率及び酸素正孔形成エネルギーを測定した結果を表3に示す。被覆剤、正極材料の基材及び表面被覆正極材料についてXRD測定を行った結果を表3に示す。

実施例3

【0127】

S1：リチウム源、La源、 N^1 源、 N^3 源、 N^4 源を高速ミキサーに加えて、回転数1000 rpmで3 h 攪拌し、第1混合物を得、第1混合物を空気雰囲気下、800℃で8 h 焼結し、室温に冷却した後、粉碎し、篩にかけて、 D_{50} 110 nmの被覆剤 $Li_{0.5}La_{0.4}Sm_{0.2}Ni_{0.7}Cr_{0.3}O_3$ を得た。

20

固相法によって $Li_{0.5}La_{0.4}Sm_{0.2}Ni_{0.7}Cr_{0.3}O_3$ を製造し、化学式の各元素の計量比に応じて、原料として炭酸リチウム、酸化ランタン、酸化サマリウム(N^1 源)、酸化ニッケル(N^3 源)、三酸化クロム(N^4 源)を秤量した。

S2：前記被覆剤及び正極材料の基材P2を高速ミキサーに加えて、800 rpm回転数で4 h 攪拌し、次に、500℃で8 h 焼結し、室温に冷却した後、粉碎し、篩にかけて、表面被覆正極材料A3を得た。ここで、前記正極材料の基材P2の全重量を基準にして、前記被覆剤の使用量は2.2 wt %であった。

製造における各物料の種類、使用量及び具体的な操作条件を表2に示す。

被覆剤及び表面被覆正極材料のXRDスペクトルによれば、被覆剤についての31°～35°での特徴的なピークの二峰性分布において、副ピークのピーク強度 I_b と主ピークのピーク強度 I_a との比 I_b/I_a 、被覆層 $Li_{0.5}La_{0.4}Sm_{0.2}Ni_{0.7}Cr_{0.3}O_3$ の31°～35°の間の主ピークのピーク強度 I_a と正極材料の基材P2の(003)結晶面のピーク強度 $I(003)$ との比 $I_a/I(003)$ 、被覆層 $Li_{0.5}La_{0.4}Sm_{0.2}Ni_{0.7}Cr_{0.3}O_3$ の31°～35°の間の主ピークのピーク面積 A_a と正極材料の基材Pの(003)結晶面のピーク面積 $A(003)$ との比 $A_a/A(003)$ を計算した結果を表3に示す。

30

被覆剤の粒子径、イオン導電率、電子導電率及び酸素正孔形成エネルギーを測定した結果を表3に示す。被覆剤、正極材料の基材及び表面被覆正極材料についてXRD測定を行った結果を表3に示す。

40

実施例4

【0128】

S1：リチウム源、La源、 N^1 源、 N^2 源、 N^3 源、 N^4 源、及びエタノール溶液を混合し、次に、上記の溶液にクエン酸を加えて、 $pH=9.6$ の混合溶液を形成し、60℃、500 rpmで5 h 攪拌し、120℃のオーブンに移して8 h ベークし、空気雰囲気下、800℃で8 h 焼結し、室温に冷却した後、粉碎し、篩にかけて、 D_{50} 80 nmの被覆剤を得た。

ゾルゲル法によって $Li_{0.43}La_{0.48}Pr_{0.08}Ca_{0.1}Mn_{0.7}Fe_{0.3}O_3$ を製造し、化学式の各元素の計量比に応じて、原料として硝酸リチウム、硝酸ランタン、塩化プラセオジウム(N^1 源)、塩化カルシウム(N^2 源)、塩化マンガン(N^3 源)、

50

塩化鉄（ N^4 源）を秤量した。

S2：前記被覆剤及び正極材料の基材P1を高速ミキサーに加えて、800rpm回転数で6h攪拌し、次に、450℃で8h焼結し、室温に冷却した後、粉碎し、篩にかけて、表面被覆正極材料A4を得た。ここで、前記正極材料の基材P1の全重量を基準にして、前記被覆剤の使用量は0.8wt%であった。

製造における各物料の種類、使用量及び具体的な操作条件を表2に示す。

被覆剤及び表面被覆正極材料のXRDスペクトルによれば、被覆剤についての $31^\circ \sim 35^\circ$ での特徴的なピークの二峰性分布において、副ピークのピーク強度 I_b と主ピークのピーク強度 I_a との比 I_b/I_a 、被覆層 $Li_{0.43}La_{0.48}Pr_{0.08}Ca_{0.1}Mn_{0.7}Fe_{0.3}O_3$ の $31^\circ \sim 35^\circ$ の間の主ピークのピーク強度 I_a と正極材料の基材P1の(003)結晶面のピーク強度 $I(003)$ との比 $I_a/I(003)$ 、被覆層 $Li_{0.43}La_{0.48}Pr_{0.08}Ca_{0.1}Mn_{0.7}Fe_{0.3}O_3$ の $31^\circ \sim 35^\circ$ の間の主ピークのピーク面積 A_a と正極材料の基材Pの(003)結晶面のピーク面積 $A(003)$ との比 $A_a/A(003)$ を計算した結果を表3に示す。

被覆剤の粒子径、イオン導電率、電子導電率及び酸素正孔形成エネルギーを測定した結果を表3に示す。被覆剤、正極材料の基材及び表面被覆正極材料についてXRD測定を行った結果を表3に示す。

実施例5

【0129】

S1：リチウム源、La源、 N^1 源、 N^2 源、 N^3 源、 N^4 源を高速ミキサーに加えて、回転数1000rpmで3h攪拌し、第1混合物を得、第1混合物を空気雰囲気下、800℃で8h焼結し、室温に冷却した後、粉碎し、篩にかけて、被覆剤として $D_{50} \ 110 \text{ nm}$ の $Li_{0.5}La_{0.4}Sm_{0.2}Ni_{0.7}Cr_{0.3}O_3$ を得た。

固相法によって $Li_{0.5}La_{0.4}Sm_{0.2}Ni_{0.7}Cr_{0.3}O_3$ を製造し、化学式の各元素の計量比に応じて、原料として炭酸リチウム、酸化ランタン、酸化サマリウム（ N^1 源）、酸化ニッケル（ N^3 源）、三酸化クロム（ N^4 源）を秤量した。

S2：前記被覆剤及び正極材料の基材P2を高速ミキサーに加えて、800rpm回転数で4h攪拌し、次に、500℃で8h焼結し、室温に冷却した後、粉碎し、篩にかけて、表面被覆正極材料A5を得た。ここで、前記正極材料の基材P2の全重量を基準にして、前記被覆剤の使用量は0.2wt%であった。

製造における各物料の種類、使用量及び具体的な操作条件を表2に示す。

被覆剤及び表面被覆正極材料のXRDスペクトルによれば、被覆剤についての $31^\circ \sim 35^\circ$ での特徴的なピークの二峰性分布において、副ピーク強度 I_b と主ピークのピーク強度 I_a との比 I_b/I_a 、被覆層 $Li_{0.5}La_{0.4}Sm_{0.2}Ni_{0.7}Cr_{0.3}O_3$ の $31^\circ \sim 35^\circ$ の間の主ピークのピーク強度 I_a と正極材料の基材P2の(003)結晶面のピーク強度 $I(003)$ との比 $I_a/I(003)$ 、被覆層 $Li_{0.5}La_{0.4}Sm_{0.2}Ni_{0.7}Cr_{0.3}O_3$ の $31^\circ \sim 35^\circ$ の間の主ピーク面積 A_a と正極材料の基材Pの(003)結晶面のピーク面積 $A(003)$ との比 $A_a/A(003)$ を計算した結果を表3に示す。

被覆剤の粒子径、イオン導電率、電子導電率及び酸素正孔形成エネルギーを測定した結果を表3に示す。被覆剤、正極材料の基材及び表面被覆正極材料についてXRD測定を行った結果を表3に示す。

実施例6

【0130】

S1：リチウム源、La源、 N^1 源、 N^2 源、 N^3 源、 N^4 源を高速ミキサーに加えて、回転数1000rpmで3h攪拌し、第1混合物を得、第1混合物を空気雰囲気下、900℃で8h焼結し、室温に冷却した後、粉碎し、篩にかけて、被覆剤として $D_{50} \ 220 \text{ nm}$ の $Li_{0.2}La_{0.48}Nd_{0.1}Sr_{0.05}Mn_{0.8}Ti_{0.2}O_3$ を得た。

固相法によって $Li_{0.2}La_{0.48}Nd_{0.1}Sr_{0.05}Mn_{0.8}Ti_{0.2}O_3$ を製造し、化学式の各元素の計量比に応じて、原料として水酸化リチウム、酸化ランタン、

酸化ネオジム (N^1 源)、酸化ストロンチウム (N^2 源)、四三酸化マンガン (N^3 源)、二酸化チタン (N^4 源) を秤量した。

S 2 : 前記被覆剤及び正極材料の基材 P 3 を高速ミキサーに加えて、800 rpm 回転数で 6 h 攪拌し、次に、300℃で 8 h 焼結し、室温に冷却した後、粉碎し、篩にかけて、表面被覆正極材料 A 6 を得た。ここで、前記正極材料の基材 P 3 の全重量を基準にして、前記被覆剤の使用量は 8 wt % であった。

製造における各物料の種類、使用量及び具体的な操作条件を表 2 に示す。

被覆剤及び表面被覆正極材料の XRD スペクトルによれば、被覆剤についての $31^\circ \sim 35^\circ$ での特徴的なピークの二峰性分布において、副ピークのピーク強度 I_b と主ピークのピーク強度 I_a との比 I_b/I_a 、被覆層 $Li_{0.2}La_{0.48}Nd_{0.1}Sr_{0.05}Mn_{0.8}Ti_{0.2}O_3$ の $31^\circ \sim 35^\circ$ の間の主ピーク強度 I_a と正極材料の基材 P 3 の (003) 結晶面のピーク強度 $I(003)$ との比 $I_a/I(003)$ 、被覆層 $Li_{0.2}La_{0.48}Nd_{0.1}Sr_{0.05}Mn_{0.8}Ti_{0.2}O_3$ の $31^\circ \sim 35^\circ$ の間の主ピークのピーク面積 A_a と正極材料の基材 P の (003) 結晶面のピーク面積 $A(003)$ との比 $A_a/A(003)$ を計算した結果を表 3 に示す。

被覆剤の粒子径、イオン導電率、電子導電率及び酸素正孔形成エネルギーを測定した結果を表 3 に示す。被覆剤、正極材料の基材及び表面被覆正極材料について XRD 測定を行った結果を表 3 に示す。

比較例 1

【0131】

製造例 1 で製造された正極材料の基材 P 1 を正極材料 D 1 とした。正極材料 D 1 について XRD 測定を行った結果を表 3 に示す。

比較例 2

【0132】

製造例 2 で製造された正極材料の基材 P 2 を正極材料 D 2 とした。正極材料 D 2 について XRD 測定を行った結果を表 3 に示す。

比較例 3

【0133】

製造例 3 で製造された正極材料の基材 P 3 を正極材料 D 3 とした。正極材料 D 3 について XRD 測定を行った結果を表 3 に示す。

【0134】

10

20

30

40

50

【表 2】

	A1	A2	A3	A4	A5	A6
S1						
リチウム源	水酸化リチウム	炭酸リチウム	炭酸リチウム	硝酸リチウム	炭酸リチウム	水酸化リチウム
La源	酸化ランタン	酸化ランタン	酸化ランタン	硝酸ランタン	酸化ランタン	酸化ランタン
N ¹ 源	酸化ネオジム	酸化セリウム	酸化サマリウム	塩化 ブラセオジム	酸化サマリウム	酸化ネオジム
N ² 源	酸化 ストロンチウム	酸化 マグネシウム	／	塩化カルシウム	／	酸化 ストロンチウム
N ³ 源	四三酸化 マンガン	四三酸化 マンガン	酸化ニッケル	塩化マンガン	酸化ニッケル	四三酸化 マンガン
N ⁴ 源	二酸化チタン	／	三酸化クロム	塩化鉄	三酸化クロム	二酸化チタン
n(Li):n(La):n(N ¹): n(N ²):n(N ³):n(N ⁴)	0.2:0.48:0.1: 0.05:0.8:0.2	0.34:0.47:0.0 5:0.05:1:0	0.5:0.4:0.2: 0:0.7:0.3	0.43:0.48:0.0 8:0.1:0.7:0.3	0.5:0.4:0.2: 0:0.7:0.3	0.2:0.48:0.1: 0.05:0.8:0.2
混合の回転数／rpm	1000	1200	1000	500	1000	1000
混合時間／h	3	2	3	5	3	3
混合温度／℃	／	／	／	60	／	／
pH	／	／	／	9.6	／	／
乾燥時間／h	／	／	／	120	／	／
乾燥温度／℃	／	／	／	8	／	／
第1焼結温度／℃	800	750	1000	800	1000	900
第1焼結時間／h	8	6	8	8	8	8
S2						
正極材料の基材	P1	P2	P2	P1	P2	P3
被覆剤の使用量／wt%	3	1.5	2.2	0.8	0.2	8
第2混合の回転数／rpm	800	950	800	800	800	800
第2混合時間／h	6	4	4	6	4	6
第2焼結温度／℃	450	500	500	450	500	300
第2焼結時間／h	8	5	8	8	8	8

10

20

【0135】

表 3

【表 3 - 1】

結果	粒子径	I _a /I _b	イオン導電率	電子導電率	酸素正孔 形成エネルギー
	nm		S/cm	S/cm	eV
A1	170	0.97	1.8×10^{-4}	2.9×10^{-5}	0.68
A2	200	0.98	2×10^{-5}	3.5×10^{-4}	-1.07
A3	110	0.96	5.6×10^{-5}	3.3×10^{-5}	0.43
A4	80	0.98	3.7×10^{-5}	4.7×10^{-4}	0.95
A5	110	0.96	5.6×10^{-5}	3.3×10^{-5}	0.43
A6	220	1.1	0.6×10^{-5}	0.3×10^{-6}	4.7

30

40

【0136】

表 3 (続き)

50

【表 3 - 2】

結果	被覆層	基材	$I_a/I_{(003)}$	$A_a/A_{(003)}$
	組成		%	%
A1	$Li_{0.2}La_{0.48}Nd_{0.1}Sr_{0.05}Mn_{0.8}Ti_{0.2}O_3$	P1	2.1	4.3
A2	$Li_{0.34}La_{0.47}Ce_{0.05}Mg_{0.05}MnO_3$	P2	1.6	2.1
A3	$Li_{0.5}La_{0.4}Sm_{0.2}Ni_{0.7}Cr_{0.3}O_3$	P2	1.9	3.2
A4	$Li_{0.43}La_{0.48}Pr_{0.08}Ca_{0.1}Mn_{0.7}Fe_{0.3}O_3$	P1	0.8	1.6
A5	$Li_{0.5}La_{0.4}Sm_{0.2}Ni_{0.7}Cr_{0.3}O_3$	P2	1	2.6
A6	$Li_{0.2}La_{0.48}Nd_{0.1}Sr_{0.05}Mn_{0.8}Ti_{0.2}O_3$	P3	3.6	6.3
D1	/	P1	/	/
D2	/	P2	/	/
D3	/	P3	/	/

10

測定例

【0137】

実施例及び比較例の正極材料をリチウムイオン電池に組み立て、脱リチウム状態の正極材料の熱安定性についてそれぞれ測定した結果を表4に示す。リチウムイオン電池の特性について測定した結果を表5に示す。

20

【0138】

【表4】

結果	T1	T1-T0
	°C	°C
A1	210	7
A2	218	13
A3	213	8
A4	207	4
A5	206	2
A6	201	1
D1	203	0
D2	205	0
D3	200	0

30

【0139】

40

50

【表 5】

	0. 1Cレート 放電容量	0. 2Cレート 放電容量	0. 5Cレート 放電容量	1Cレート 放電容量	1Cレートで 80サイクル後の 容量維持率
単位	mAh/g	mAh/g	mAh/g	mAh/g	%
実施例1	221.6	217	209.6	206.5	94.7
実施例2	220.4	213.9	205.5	199	94.2
実施例3	218.7	211.8	202.6	197.1	78.1
実施例4	219.4	214.8	207.7	202.2	94
実施例5	212	210.2	204.2	202	68
実施例6	210	208.4	203.4	201.3	61.7
比較例1	216.9	210.8	204.2	197.6	87.5
比較例2	211.9	204.5	195.2	189.3	66.8
比較例3	209.4	207.6	203.2	200.1	60.2

【0140】

表4及び表5から分かるように、比較例1～3と比較して、実施例1～6で製造された正極材料は、完全に脱リチウム化した後のDSCピークに対応する温度がより高く、このことから、実施例1～6の正極材料は、より優れた熱安定性を有することが明らかになっている。また、実施例1～6で製造された正極材料を用いて組み立てられたリチウムイオン電池のレート特性及びサイクル特性のいずれも向上する。

【0141】

図5に示すように、実施例1の正極材料では、完全に脱リチウム化した状態のDSCピーク位置は210℃であり、実施例4の正極材料では、完全に脱リチウム化した場合のDSCピーク位置は207℃であり、比較例1の正極材料では、完全に脱リチウム化した場合のDSCピーク位置は203℃である。このことから、比較例1と比較して、実施例1及び実施例4の正極材料はより優れた熱安定性を有することが明らかになっている。

【0142】

図3に示すように、実施例1、及び実施例4では、比較例1と比較して、各レートでの放電容量は向上したことから、被覆により、レート特性が改善され、かつ、DSCのピーク出現位置が後方へ移動し、材料の熱安定性が向上することが証明された。

【0143】

図6に示すように、実施例2の正極材料では、完全に脱リチウム化した状態のDSCピーク位置は218℃であり、実施例3の正極材料では、完全に脱リチウム化した状態のDSCピーク位置は213℃であり、比較例2の正極材料では、完全に脱リチウム化した状態のDSCピーク位置は205℃である。このことから、比較例2と比較して、実施例2及び実施例3の正極材料はより優れた熱安定性を有することが明らかになっている。

【0144】

図4に示すように、実施例2及び実施例3では、比較例2と比較して、サイクル維持率が向上し、このことから、被覆により正極材料と電解液との間での副反応は減少することが証明された。DSCピーク位置は高くなることから、材料自体の熱安定性の向上が証明された。

10

20

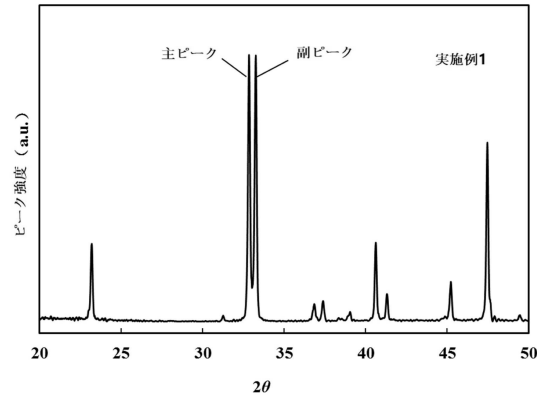
30

40

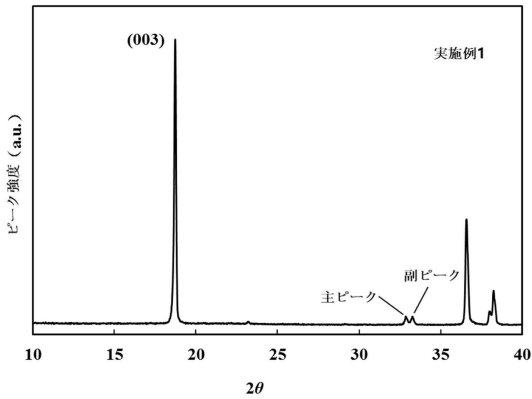
50

【図面】

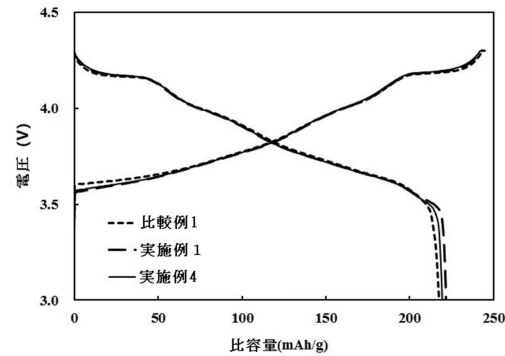
【図 1】



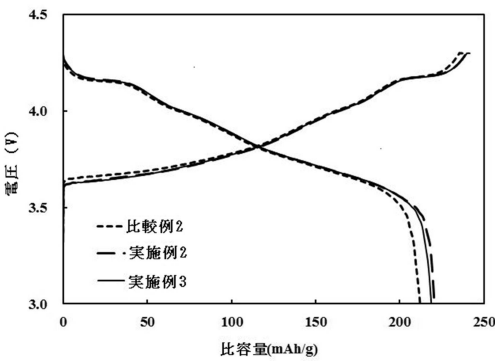
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

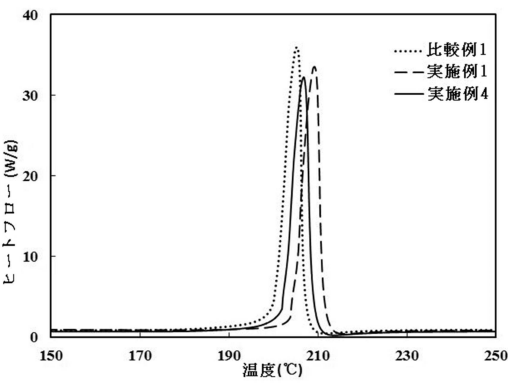
20

30

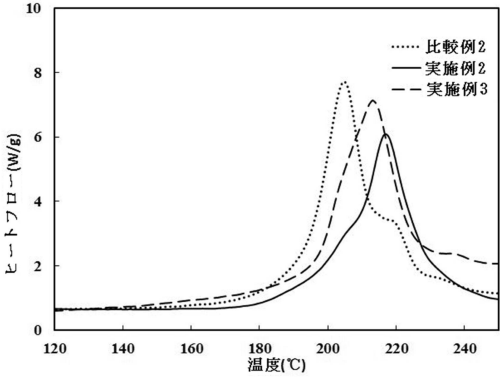
40

50

【図 5】



【図 6】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 1 G 53/506 (2025.01)

F I

C 0 1 G 53/506

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, ブォハオ

中華人民共和国、1 0 0 1 6 0 ベイジン フェンタイ ディストリクト ナンバー 1 8 8 サウス
フォース リング ロード ウェスト ゾーン 1 8 オブ エービーピー ビルディング 2 1

(72)発明者 リュウ, ヤーフェイ

中華人民共和国、1 0 0 1 6 0 ベイジン フェンタイ ディストリクト ナンバー 1 8 8 サウス
フォース リング ロード ウェスト ゾーン 1 8 オブ エービーピー ビルディング 2 1

(72)発明者 チェン, イェンビン

中華人民共和国、1 0 0 1 6 0 ベイジン フェンタイ ディストリクト ナンバー 1 8 8 サウス
フォース リング ロード ウェスト ゾーン 1 8 オブ エービーピー ビルディング 2 1

審査官 片山 真紀

(56)参考文献 特開 2 0 2 0 - 1 1 3 3 7 6 (J P, A)

特開 2 0 2 0 - 0 3 5 6 0 7 (J P, A)

中国特許出願公開第 1 0 7 3 6 9 8 2 6 (C N, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2

C 0 1 G 2 5 / 0 0 - 4 7 / 0 0, 4 9 / 1 0 - 9 9 / 0 0