

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7203610号
(P7203610)

(45)発行日 令和5年1月13日(2023.1.13)

(24)登録日 令和5年1月4日(2023.1.4)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 4/525(2010.01)

H 0 1 M 4/525

C 0 1 G 53/00 (2006.01)

C 0 1 G 53/00

A

H 0 1 M 4/36 (2006.01)

H 0 1 M 4/36

C

H 0 1 M 4/505(2010.01)

H 0 1 M 4/505

請求項の数 20 (全28頁)

(21)出願番号 特願2018-553282(P2018-553282)

(86)(22)出願日 平成28年11月25日(2016.11.25)

(65)公表番号 特表2019-503063(P2019-503063
A)

(43)公表日 平成31年1月31日(2019.1.31)

(86)国際出願番号 PCT/CN2016/107279

(87)国際公開番号 WO2017/118236

(87)国際公開日 平成29年7月13日(2017.7.13)

審査請求日 令和1年11月15日(2019.11.15)

審判番号 不服2022-1599(P2022-1599/J1)

審判請求日 令和4年2月2日(2022.2.2)

(31)優先権主張番号 62/274,385

(32)優先日 平成28年1月4日(2016.1.4)

(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73)特許権者 518234977

ジーアールエスティー・インターナシヨ
ナル・リミテッド
中華人民共和国、ホンコン、ニュー・テ
リトリーズ、シャティン、オン・ライ・
ストリート 18、テクノロジー・パーク
12／フロア、ユニット 9－10
Unit 9－10, 12／F Tech
nology Park, 18 On L
ai Street, Shatin, N
ew Territories, Hong
Kong, China

(74)代理人 110001737

弁理士法人スズエ国際特許事務所

(72)発明者 シェン、ペイファ

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムイオンバッテリーのカソード材料を作製する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムイオンバッテリーセル用のカソード材料を作製する方法において、

1) ニッケル塩、マンガン塩、コバルト塩を脱イオン水に溶解して、ニッケル、マンガン、コバルトの金属元素のモル比が1.2ないし7.2対1.5ないし3.1対1ないし2.2である水溶液を獲得し、

2) 前記水溶液をアルカリ溶液に添加し、15分ないし5時間の間、前記水溶液が添加された前記アルカリ溶液を攪拌して多元素金属水酸化物粒子の懸濁液を形成し、

3) 金属の塩の溶液を前記懸濁液に添加して前記多元素金属水酸化物粒子の表面上に前記金属の水酸化物の沈殿物を具備する固体生成物を形成し、

4) 前記固体生成物を含む懸濁液を乾燥させて多元素前駆体を獲得し、

5) 前記多元素前駆体を1以上のリチウム塩と混合して、金属元素リチウムの、金属元素ニッケル、マンガン、コバルト、および前記金属の総量に対するモル比が1.02ないし1.2対1である第1の混合物を獲得し、

6) 前記第1の混合物を水性溶媒に分散させてスラリーを形成し、

7) 前記スラリーをホモジナイザーで均質化し、

8) 前記スラリーを乾燥させて固体混合物を獲得し、

9) 酸素含有量が21%より高い雰囲気下で600℃ないし900℃の温度で4時間から12時間の間、前記固体混合物を焼成して焼成生成物を獲得し、

10) 前記焼成生成物を室内温度になるまで冷却し、前記焼成生成物を圧碎し、5 μm

から $15\ \mu\text{m}$ の範囲にある粒径 D_{50} を持つ焼成生成物の粉末を分離してカソード材料を獲得し、

前記カソード材料は、前記金属の酸化物の薄膜に覆われたリチウム多金属複合酸化物の粒子を具備し、

前記リチウム多金属複合酸化物は、 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ によって示され、

z は 0 ないし 0.2 、 x は 0.35 ないし 0.8 、 y は 0.1 ないし 0.45 で、前記金属は Fe 、 Mn 、 Al 、 Mg 、 Zn 、 Ti 、 La 、 Ce 、 Sn 、 Zr 、 Ru 、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される 1 以上の元素である、方法。

【請求項 2】

前記水溶液中の前記金属元素の総モル濃度は $0.9\ \text{mol/L}$ ないし $1.6\ \text{mol/L}$ である、請求項 1 の方法。

【請求項 3】

前記アルカリ性溶液は、 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 K_2CO_3 、 KHCO_3 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される塩基を含む、請求項 1 の方法。

【請求項 4】

工程 2) における pH 値は前記アルカリ性溶液の添加により 10 ないし 12 の範囲に維持される、請求項 1 の方法。

【請求項 5】

前記ニッケル塩、前記マンガン塩、前記コバルト塩、および前記金属の塩は、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、塩化物、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されるアニオンを具備する、請求項 1 の方法。

【請求項 6】

前記金属の塩の前記溶液中のモル濃度は、 $0.1\ \text{mol/L}$ ないし $0.5\ \text{mol/L}$ であり、前記溶液は 15 分ないし 2 時間の間攪拌される、請求項 1 の方法。

【請求項 7】

工程 4) の乾燥処理は噴霧乾燥機によって行われる、請求項 1 の方法。

【請求項 8】

前記固体生成物を乾燥前に前記懸濁液から分離し、そして前記固体生成物をマイクロ波乾燥機またはマイクロ波真空乾燥機で乾燥させる、請求項 1 の方法。

【請求項 9】

前記リチウム塩は、 LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiF 、またはそれらの組み合わせである、請求項 1 の方法。

【請求項 10】

前記第 1 の混合物を分散させるための前記水性溶媒は、水、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、またはそれらの組み合わせである、請求項 1 の方法。

【請求項 11】

前記ホモジナイザーは、ブレンダー、ミル、超音波装置、ローターステーターホモジナイザー、または高圧ホモジナイザーである、請求項 1 の方法。

【請求項 12】

前記超音波装置は、プローブ型超音波装置、または、超音波フローセルである、請求項 10 の方法。

【請求項 13】

前記スラリーは、 1 時間ないし 10 時間の間、または、 2 時間ないし 4 時間の間、均質化される、請求項 1 の方法。

【請求項 14】

前記超音波装置は、 $10\ \text{W/L}$ ないし $100\ \text{W/L}$ 、または、 $40\ \text{W/L}$ ないし $60\ \text{W/L}$ の出力密度で操作される、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 15】

工程 8) の乾燥処理は、ダブルコーン真空乾燥機、マイクロ波乾燥機、またはマイクロ

10

20

30

40

50

波真空乾燥機によって行われる、請求項 1 の方法。

【請求項 1 6】

前記固体混合物は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ ないし $10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の平均粒径 $D50$ を持つ、請求項 1 の方法。

【請求項 1 7】

前記焼成の処理は、プッシュプレートトンネル炉または回転炉によって行われる、請求項 1 の方法。

【請求項 1 8】

前記圧砕の処理は、ボールミル、ハンマーミル、ジェットミル、または高圧分散ミルによって行われる、請求項 1 の方法。

【請求項 1 9】

前記分離の工程は、 200 ないし 400 の範囲を持つメッシュ篩を通過させることによって実施される、請求項 1 の方法。

【請求項 2 0】

前記リチウム多金属複合酸化物の粒子の表面にキャップされた前記金属の酸化物の薄膜は、 500 nm ないし $1\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを持つ、請求項 1 の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の分野】

【0001】

本発明は、持続可能なエネルギー領域の適用におけるリチウムイオンバッテリーに関する。より詳細には、本発明は、特定の組成を有する表面改質された電極材料を作製する方法に関する。

【発明の背景】

【0002】

過去数十年間に、リチウムイオンバッテリー（LIB）は、その優れたエネルギー密度、長いサイクル寿命および放電能力のために、家電製品、特に様々な用途で広く利用されてきた。LIBは、一般に、アノード、電解質、および、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、および LiMn_2O_4 などのリチウム遷移金属酸化物の形態のリチウムを含むカソードを含む。

【0003】

現在、LIBは、最も一般的で商業的に成功している代表例として、 LiCoO_2 とともにカソード材料として主に金属酸化物を利用している。しかしながら、コバルトの毒性および高い材料コストの他に、このカソード材料の固有の材料特性のために、LIBの性能のさらなる向上も限定されている。 LiNiO_2 は 180 mAh/g までの高い比容量を特徴とする。しかし、熱暴走反応による合成や安全性の問題があるため、その応用は実験的な研究に限られている。 LiMn_2O_4 は、その高い安定性と低コストの利点のために有望なカソード材料と考えられてきた。しかしながら、その低い充電容量および劣等なサイクリング性能のために、特に高温下では、この物質を小さな動電セルへ適用することは制限されてしまう。

【0004】

近年、 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2]\text{O}_2$ の形の三元遷移金属酸化物などの多元素リチウム遷移金属酸化物(LNMC)が、 LiCoO_2 に代わるものとして提案されている。LNMCは $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型構造を採用しており、 LiCoO_2 中の Co^{3+} の Ni^{2+} と Mn^{4+} （1：1）の部分置換とみなすことができる。この多元素遷移金属酸化物は、カソード材料として、3つの遷移金属イオンの相乗効果と組成の柔軟性のために、各成分材料のメリットを活用することが期待され、全体の性能において優れている可能性がある。したがって、 LiCoO_2 は、特に高出力を必要とする用途において徐々に三元遷移金属酸化物に置き換えられている。

【0005】

しかしながら、正極活物質としてリチウム三元遷移金属酸化物($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$)を使用する場合には、改善すべきいくつかのリチウムイオンバッテリーの欠点、例えば、温度の不安定性に関する安全上の問題や充放電サイクルを繰り返した後の容量低下が依然と

10

20

30

40

50

して存在する。

【0006】

これらの問題を解決してカソード材料として $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ の性能を改善するために、粒径制御（参考文献としてShajuら、Macroporous $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 、充電式リチウムバッテリーのための高出力で高エネルギーのカソード、アドバンスドマテリアルズ、2006, 18, 17, 2330）、格子ドーピング（参考文献として、ホンら、リチウム2次イオンバッテリー用のホウ素およびアルミニウムで被覆された $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ カソード材料のナノSIMS特性評価、Journal of Applied Electrochemistry、2011, 42, 1, 41）、および表面改質（参考文献として、ソンら、 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ で被覆された $\text{Li}[\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2]$ の電気化学的および貯蔵特性の向上、Electrochimica Acta、2011, 56, 20, 6896）を含む様々な試みがなされている。ソンらによって報告された被覆されたカソードは、構造安定化を介して向上されたレート能力、放電容量、熱安定性および周期的性能を示したが、全体的な性能は一般に粒子サイズ制御および格子ドーピングよりも効果的である。しかしながら、この方法は被覆されたカソードを大規模に製造するための工業的スケールアップには適していない。また、このカソード材料を用いたサイクル寿命は、初期容量の20%の損失で50サイクル以下であり、携帯電子機器や電気自動車などの多くの用途には不十分である。

10

【0007】

米国特許第7,678,503号は、 $(1-x)\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot x\text{Li}[\text{Mn}_{0.5-y}\text{Ni}_{0.5-y}\text{Co}_2y]\text{O}_2$ 組成物を金属塩前駆体溶液に分散させることによって層状酸化物を金属酸化物で改質する方法を記載している。水酸化アンモニウムを金属塩前駆体溶液に添加して、金属水酸化物を沈殿させる。次いで、金属水酸化物を含む層状酸化物を加熱して、表面改質された層状酸化物を得る。表面改質は、サイクル容量の保持を改善するという利点を提供する。しかしながら、これまでのこのカソード材料を用いたサイクル寿命は200サイクル未満であり、実際の用途には依然として不十分である。

20

【0008】

米国特許第8,883,352号明細書には、 $\text{Li}_w\text{N}_x\text{M}_y\text{O}_z\text{F}_a$ （ただし、NはCo、MnおよびNiからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、MはAl、Zn、Sn、アルカリ土類金属元素及びCo、Mn及びNi以外の遷移金属元素からなる群から選択される少なくとも1種の元素である）で表される表面改質されたリチウム含有複合酸化物の製造方法が開示されている。表面改質されたリチウム含有複合酸化物は、改善された容量および熱安定性を示す。しかしながら、この表面改質されたリチウム含有複合酸化物は、バッテリーパフォーマンス、特に充放電サイクルの耐久性の点で十分な性能を有していない。

30

【0009】

以上のことから、高い充放電容量、高い安全性、および急速充放電条件下での優れたサイクル耐久性を有するリチウムイオンバッテリーのカソード材料として、表面改質された三元遷移金属酸化物を作製する方法を開発することが常に要求されている。

【発明の概要】

【0010】

上述の必要性は、本明細書に開示される様々な態様および実施形態によって満たされる。

40

【0011】

ある態様では、本明細書で提供されるのはリチウムイオンバッテリーセル用のカソード材料を作製する方法であって、

- 1) ニッケル塩、マンガン塩、コバルト塩を脱イオン水に溶解して、ニッケル、マンガン、コバルトの金属元素のモル比が1.2ないし7.2対1.5ないし3.1対1ないし2.2である水溶液を獲得し、
- 2) 水溶液をアルカリ溶液に添加して多元素金属水酸化物粒子の懸濁液を形成し、
- 3) 金属の塩の溶液を懸濁液中に添加して、多元素金属水酸化物粒子の表面上に金属の水酸化物の沈殿物を含む固体生成物を形成し、
- 4) 固体生成物を含む懸濁液を乾燥させて多元素前駆体を獲得し、

50

5) 多元素前駆体を1以上のリチウム塩と混合して、金属元素リチウムの、金属元素ニッケル、マンガン、コバルト、および前記金属の総量に対するモル比が、1.02ないし1.2、対、1である第1の混合物を獲得し、

6) 第1の混合物を水性溶媒中に分散させてスラリーを形成し、

7) スラリーをホモジナイザーで均質化し、

8) スラリーを乾燥して固体混合物を獲得し、

9) 酸素含有量が21%より高い雰囲気下で約600℃から約900℃の温度で約4時間から約12時間の間、固体混合物を焼成して焼成生成物を獲得し、

10) 焼成生成物を室内温度になるまで冷却し、焼成生成物を圧碎し、約5 μmから約15 μmの範囲にある粒径D50を有する焼成生成物の粉末を分離してカソード材料を獲得し、

10

カソード材料は金属酸化物の薄膜に覆われたリチウム多金属複合酸化物の粒子を含み、リチウム多金属複合酸化物は $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ によって示され、 z は0ないし0.2、 x は0.35ないし0.8、 y は0.1ないし0.45で、金属はFe、Mn、Al、Mg、Zn、Ti、La、Ce、Sn、Zr、Ru、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される1以上の元素である。

【0012】

ある実施形態において、水溶液中の金属元素の総モル濃度は、約0.9モル/Lないし約1.6モル/Lである。いくつかの実施形態では、アルカリ性溶液は、LiOH、NaOH、KOH、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 K_2CO_3 、 KHCO_3 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される塩基を含む。

20

【0013】

いくつかの実施形態では、工程2)におけるpH値は、アルカリ性溶液の添加により約10ないし約12の範囲に維持され、溶液は約15分間ないし約2時間の間攪拌される。

【0014】

ある実施形態では、ニッケル塩、マンガン塩、コバルト塩、および金属塩は、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、塩化物、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されるアニオンを含む。

【0015】

いくつかの実施形態では、金属塩の溶液中のモル濃度は約0.1モル/Lないし約0.5モル/Lであり、溶液は約15分間ないし約2時間の間攪拌される。

30

【0016】

ある実施形態では、固体生成物を含有する懸濁液を噴霧乾燥機によって乾燥させて多元素前駆体を得ることができる。

【0017】

いくつかの実施形態では、固体生成物を乾燥前に懸濁液から分離し、固体生成物をマイクロ波乾燥機またはマイクロ波真空乾燥機で乾燥させて多元素前駆体を得る。

【0018】

ある実施形態では、リチウム塩はLiOH、 Li_2CO_3 、LiF、またはそれらの組み合わせである。いくつかの実施形態では、第1の混合物を分散させるための水性溶媒は、水、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、またはそれらの組み合わせである。

40

【0019】

いくつかの実施形態では、ホモジナイザーは、ブレンダー、ミル、超音波装置、ローターステーターホモジナイザー、または高圧ホモジナイザーである。さらなる実施形態では、超音波装置は、プローブ型超音波装置または超音波フローセルである。さらなる実施形態では、超音波装置は、約10W/Lないし約100W/Lまたは約40W/Lないし約60W/Lの出力密度で動作する。

【0020】

ある実施形態では、スラリーを約1時間ないし約10時間または約2時間ないし約4時

50

間の間均質化する。

【0021】

いくつかの実施形態では、工程8)の乾燥処理は、ダブルコーン真空乾燥機、マイクロ波乾燥機、またはマイクロ波真空乾燥機によって行われる。

【0022】

ある実施形態では、固体混合物は、約1 μm ないし約10 μm の範囲の平均粒径D50を有する。

【0023】

いくつかの実施形態では、焼成処理は、プッシュプレートトンネル炉または回転炉によって行われる。

【0024】

ある実施形態では、圧碎処理は、ボールミル、ハンマーミル、ジェットミル、または高圧分散ミルによって行われる。

【0025】

いくつかの実施形態では、分離工程は約200ないし約400の範囲を有するメッシュのふるいにかけることによって実施される。

【0026】

ある実施形態では、多金属複合酸化物の粒子の表面にかぶせられた金属酸化物の薄膜は、約500 nmないし約1 μm の厚さを有する。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】図1は、表面改質された多元素金属酸化物カソード粒子の概略構造を示す。

【0028】

【図2】図2は、本明細書に開示される方法の実施形態を示す。

【0029】

【図3】図3a, 3b, 3c, 3dは、それぞれ、実施例1, 2, 3, 4の充電および放電中の電圧および比重の変化を示す。

【0030】

【図4】図4は、実施例1の完全なリチウムイオンバッテリーセルのサイクルパフォーマンスを示す。

【0031】

【図5】図5は、市販のリチウム多遷移金属酸化物カソードおよび実施例1をそれぞれ含む2つのバッテリーセルについての釘刺試験結果を示す。

【発明の詳細な説明】

【0032】

本明細書で提供されるのは、リチウムイオンバッテリーセル用のカソード材料を作製する方法であって、以下の工程を備える。

1) ニッケル塩、マンガン塩、コバルト塩を脱イオン水に溶解して、ニッケル、マンガン、コバルトの金属元素のモル比が、1.2ないし7.2、対、1.5ないし3.1、対、1ないし2.2である水溶液を獲得し、

2) 水溶液をアルカリ溶液に添加して多元素金属水酸化物粒子の懸濁液を形成し、

3) 金属の塩の溶液を懸濁液中に添加して、多元素金属水酸化物粒子の表面上に金属の水酸化物の沈殿物を含む固体生成物を形成し、

4) 固体生成物を含む懸濁液を乾燥させて多元素前駆体を獲得し、

5) 前記多元素前駆体を1以上のリチウム塩と混合して、金属元素リチウムの、金属元素ニッケル、マンガン、コバルト、および前記金属の総量に対するモル比が、1.02ないし1.2、対、1である第1の混合物を獲得し、

6) 第1の混合物を水性溶媒中に分散させてスラリーを形成し、

7) スラリーをホモジナイザーで均質化し、

8) スラリーを乾燥して固体混合物を獲得し、

10

20

30

40

50

9) 酸素含有量が21%より高い雰囲気下で約600℃から約900℃の温度で約4時間から約12時間の間、前記固体混合物を焼成して焼成生成物を獲得し、

10) 前記焼成生成物を室内温度になるまで冷却し、前記焼成生成物を圧碎し、約5 μmから約15 μmの範囲にある粒径D50を有する焼成生成物の粉末を分離してカソード材料を獲得し、

前記カソード材料は、金属酸化物の薄膜に覆われたリチウム多金属複合酸化物の粒子を含み、リチウム多金属複合酸化物は、 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ によって示され、 z は0ないし0.2、 x は0.35ないし0.8、 y は0.1ないし0.45で、前記金属はFe、Mn、Al、Mg、Zn、Ti、La、Ce、Sn、Zr、Ru、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される1以上の元素である。

【0033】

「アルカリ性溶液」という用語は、7.0より大きい、7.5より大きい、8.0より大きい、9.0より大きい、10.0より大きい、11.0より大きい、または12.0より大きいpHを有する可溶性塩基の溶液を指す。いくつかの実施形態において、pHは、12.0未満、11.0未満、10.0未満、9.0未満、または8.0未満である。

【0034】

「塩基」という用語は、任意のプロトン供与体からプロトンを受け取ること、および／または、完全にまたは部分的に置換可能なOH⁻イオンを含有すること、ができる任意の分子またはイオンを含む。適当な塩基のいくつかの非限定的な例は、アルカリ金属水酸化物（例えば、NaOH、LiOH、およびKOH）、アルカリ土類金属水酸化物（例えば、Ca(OH)₂）、アンモニア溶液（例えば、NH₄OH）、アルカリ金属炭酸塩（例えば、Na₂CO₃およびK₂CO₃）、アルカリ炭酸水素塩（例えば、NaHCO₃およびKHCO₃）、有機塩基（例えば、(CH₃)₄N⁺OOH⁻およびポリエチレングリコール）およびこれらの混合物を含む。

【0035】

「噴霧乾燥機」という用語は、高温ガスで急速乾燥することによって液体またはスラリーから乾燥粉末を製造するために使用される装置を指す。すべての噴霧乾燥機は、液体またはスラリーを制御された液滴サイズの噴霧に分散させるために、ある種の噴霧器または噴霧ノズルを使用する。噴霧器のいくつかの非限定的な例には、回転噴霧器およびパルスジェット噴霧器が含まれる。ノズルのいくつかの非限定的な例には、2流体ノズル、圧力ノズルおよびツインジェットノズルが含まれる。

【0036】

「乾燥粉末」という用語は、連続的な乾燥、例えば、非水溶液または水溶液、または水溶液および非水溶液の結合体の噴霧乾燥または流動床乾燥によって得られる任意の固体材料を指す。非水性溶液は、1種以上の非水性溶媒を含有することが可能である。

【0037】

「ホモジナイザー」という用語は、材料の均質化のために使用可能な装置を指す。「均質化」という用語は、2つ以上の物質または物質の混合物を流体全体に均一に分配する処理を指す。任意の従来のホモジナイザーを本明細書に開示される方法に使用することができる。ホモジナイザーのいくつかの非限定的な例には、ブレンダー、ミル、超音波装置、ローターステーターホモジナイザーおよび高圧ホモジナイザーが含まれる。

【0038】

「ミリング」という用語は、ミル内の急速に移動する表面による衝撃によって粒子のサイズが縮小される処理を指す。いくつかの実施形態において、ミルはボールミル、ビーズミル、ジェットミルまたはディスクミルである。

【0039】

「ハンマーミル」という用語は、粒子が近くのスクリーンを通過することができる大きさに減少するまで粒子を繰り返し打つ高速回転ハンマーを有する装置を指す。

【0040】

「ジェットミル」という用語は、粒状物質のサイズを減少させるための装置を指す。粉砕される粒子は流動空気流中に懸濁され、そして引き込まれた超音速で移動する粒子は、

10

20

30

40

50

その後、媒体または添加された溶媒なしで微細な粉碎にさらされるターゲットまたはそのものに向けられる。

【0041】

「高圧分散ミル」という用語は、分散液を10,000ないし50,000psiに加圧した後、急速に圧力を解放してキャビテーションおよび粉碎を行う粒子サイズ減少処理を実施するための装置を指す。

【0042】

「超音波装置」という用語は、超音波エネルギーを適用して試料中の粒子を攪拌することが可能な装置を指す。スラリー中に第1の混合物を分散させることが可能な任意の超音波装置を本明細書で使用するができる。いくつかの超音波装置の非限定的な例には、超音波浴、プローブ型超音波装置、および超音波フローセルが含まれる。

10

【0043】

「超音波浴」という用語は、超音波エネルギーが超音波浴の容器の壁を介して液体試料に伝達される装置を指す。

【0044】

「プローブ型超音波装置」という用語は、直接超音波処理のために媒体に浸された超音波プローブを指す。「直接超音波処理」という用語は、超音波が処理液に直接結合されることを意味する。

【0045】

「超音波フローセル」または「超音波リアクタチャンバ」という用語は、音波処理をフロースルーモードで実行することが可能な装置を指す。いくつかの実施形態では、超音波フローセルは、シングルパス、マルチパスまたは再循環構成である。

20

【0046】

「炉」という用語は、高温加熱に使用される装置を指す。

【0047】

用語「オーバー」は、スクリーンを通過できない大きすぎる粒子を指す。

【0048】

「アンダー」という用語は、前記分離スクリーンの前記メッシュサイズより小さいメッシュサイズを有する粒子を指す。

【0049】

「平均粒径D50」という用語は、粒度分布が体積基準で得られるように累積曲線を描いて全体積が100%であるときの累積曲線上の50%点における粒径を意味する体積基準の累積50%径(D50)を指す。また、本発明の表面改質リチウム含有複合酸化物において、平均粒子径D50とは、一次粒子の相互凝集及び焼結により形成された二次粒子の体積平均粒子径を意味し、粒子が一次粒子のみから構成される場合、それは一次粒子の体積平均粒子サイズを意味する。さらに、D10はボリュームベースの累積10%サイズを意味し、D90はボリュームベースの累積90%サイズを意味する。

30

【0050】

「フィルムでキャップされた」という用語は、層によって覆われているか、または層で被覆されていることを指す。

40

【0051】

「Cレート」という用語は、AhまたはmAhでの総蓄電容量の観点から表されるセルまたはバッテリーの充電または放電レートを指す。例えば、1Cのレートは、1時間で蓄積されたエネルギーのすべてを利用することを意味し、0.1Cは、1時間で10パーセントのエネルギーを利用し、10時間で全エネルギーを利用することを意味し、5Cは、12分で全エネルギーを利用することを意味する。

【0052】

「アンペア時(Ah)」という用語は、バッテリーの蓄電容量を特定する単位を指す。例えば、1Ah容量のバッテリーは、1アンペアの電流を1時間、0.5アンペアの電流を2時間供給することが可能である。したがって、1アンペア時(Ah)は3600クー

50

ロンの電荷量に相当する。同様に、「ミニアンペア時 (mA h)」という用語は、バッテリーの記蓄電量の単位をも意味し、1 / 1, 000 アンペア時である。

【0053】

「ドクターブレーディング」という用語は、硬質または可撓性基材上に大面積フィルムを製造する処理を指す。コーティングの厚さは、コーティングブレードとコーティング表面との間の調整可能なギャップ幅によって制御することができ、可変の湿潤層の厚さの堆積を可能にする。

【0054】

以下の説明では、本明細書に開示される全ての数字は、「約」または「近似」という語がそれに関連して使用されるかどうかにかかわらず、おおよその値である。それらは、1パーセント、2パーセント、5パーセント、または場合によっては10パーセントないし20パーセント変化することがある。下限値 R^L および上限値 R^U を有する数値範囲が開示されるときはいつも、範囲内の任意の数値が具体的に開示される。特に、範囲内の以下の数値が具体的に開示される： $R = R^L + k * (R^U - R^L)$ 、ここで、 k は1パーセントから100パーセントまでの範囲の変数であって1パーセントずつ増加し、すなわち、 k は1パーセント、2パーセント、3パーセント、4パーセント、5パーセント、…、50パーセント、51パーセント、52パーセント、…、95パーセント、96パーセント、97パーセント、98パーセント、99パーセント、または100パーセントである。さらに、上記で定義した2つの R 数によって定義される任意の数値範囲も具体的に開示される。

【0055】

ある実施形態において、ニッケル塩、マンガン塩およびコバルト塩を脱イオン水に溶解に適した任意の温度で溶解させることによって水溶液を作製し、金属元素ニッケル対マンガン対コバルトのモル比は、1.2ないし7.2、対、1.5ないし3.1、対、1ないし2.2である。「1.2ないし7.2」という範囲は、約1.2ないし約7.2を指す。「1.5ないし3.1」という範囲は、約1.5ないし約3.1を指す。「1ないし2.2」という範囲は、約1ないし約2.2を指す。いくつかの実施形態では、水と、ポリエチレングリコールまたはアルコールなどの1種以上の水混和性溶媒との混合物を用いてもよい。

【0056】

脱イオン水にニッケル塩、マンガン塩およびコバルト塩を溶解することが可能な任意の温度を使用することができる。いくつかの実施形態では、水溶液を得るためにニッケル塩、マンガン塩、およびコバルト塩を室温で脱イオン水中で攪拌することによって溶解することができる。ある実施形態では、約30℃ないし約80℃、約35℃ないし約80℃、約40℃ないし約80℃、約45℃ないし約80℃、約50℃ないし約80℃、約55℃ないし約80℃、約55℃ないし約70℃、約45℃ないし約85℃、または約45℃ないし約90℃の温度で加熱することによって本明細書に開示される水溶液を作製することが可能である。いくつかの実施形態では、溶解温度は、30℃未満、25℃未満、22℃未満、20℃未満、15℃未満、または10℃未満である。

【0057】

本明細書に開示されるニッケル塩、マンガン塩およびコバルト塩は、塩化物、ヨウ化物、臭化物、硝酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、リン酸塩、塩素酸塩、酢酸塩、ギ酸塩、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される陰イオンを含むことができる。ニッケル塩のいくつかの非限定的な例には、酢酸ニッケル、炭酸ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、および塩化ニッケルが含まれる。マンガン塩のいくつかの非限定的な例には、塩化マンガン、硫酸マンガン、硝酸マンガン、酢酸マンガン、およびギ酸マンガンが含まれる。コバルト塩のいくつかの非限定的な例には、酢酸コバルト、炭酸コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、および塩化コバルトが含まれる。

【0058】

水溶液中のニッケル塩、マンガン塩およびコバルト塩の濃度は、臨界飽和濃度を超えない限り任意の濃度でよい。ある実施形態では、水溶液中の金属元素の総モル濃度は、約0

10

20

30

40

50

・ 9 モル／L ないし約 1.6 モル／L、約 1.0 モル／L ないし約 1.6 モル／L、約 1.1 モル／L ないし約 1.6 モル／L、約 1.2 モル／L ないし約 2.0 モル／L、約 1.3 モル／L ないし約 2.0 モル／L、約 1.1 モル／L ないし約 2.5 モル／L、または約 1.2 モル／L ないし約 2.5 モル／L である。

【0059】

この水溶液を攪拌アルカリ溶液に加えて、室温で多元素金属水酸化物粒子の懸濁液を形成することができる（図2参照）。いくつかの実施形態では、水溶液を任意の高温で攪拌アルカリ溶液に添加することができる。ある実施形態では、水溶液を室温より低い任意の温度で攪拌アルカリ溶液に添加することができる。

【0060】

いくつかの実施形態では、水溶液はポンプによってアルカリ性溶液に添加される。水溶液をアルカリ溶液に移動させることが可能な任意のポンプを本明細書で 사용할 ことができる。ポンプのいくつかの非限定的な例には、管状ダイアフラムポンプ、ペローズポンプ、蠕動ポンプ、およびダイアフラムポンプが含まれる。

【0061】

ある実施形態では、水溶液は、約 1 mL／秒ないし約 3 mL／秒、約 2 mL／秒ないし約 4 mL／秒、約 1 mL／秒ないし約 2 mL／秒、または約 2 mL／秒ないし約 3 mL／秒の流速でポンプによってアルカリ性溶液に添加される。ある実施形態では、流速は、約 0.5 mL／秒、約 1 mL／秒、約 1.5 mL／秒、約 2 mL／秒、約 2.5 mL／秒、または約 3 mL／秒である。さらなる実施形態では、流速は一定である。

【0062】

いくつかの実施形態では、アルカリ溶液は、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ土類金属炭酸塩、アルカリ土類金属炭酸水素塩、有機塩基、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される塩基を含む。さらなる実施形態では、塩基は、LiOH、NaOH、KOH、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 K_2CO_3 、 KHCO_3 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。さらなる実施形態では、塩基は、LiOH、NaOH、KOH、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。

【0063】

工程2)におけるpH値は、本明細書に開示されるアルカリ溶液の添加により約10ないし約12の範囲の水溶液を添加する間、維持される。いくつかの実施形態では、水溶液のpHは、10ないし11.5である。ある実施形態では、pHは10ないし11である。ある実施形態では、pHは11ないし12である。いくつかの実施形態では、pH値を監視するために1以上のpHセンサを使用することが可能である。

【0064】

ある実施形態では、水溶液を添加した後、多元素金属水酸化物粒子の懸濁液を形成するのに十分な時間に溶液をさらに攪拌することができる。ある実施形態では、前記時間は、約15分ないし約2時間、約30分ないし約2時間、約1時間ないし約2時間、約1時間ないし約3時間、約1時間ないし約3時間、または約1時間ないし約5時間である。

【0065】

多元素金属水酸化物粒子の懸濁液を形成した後、金属塩の溶液を懸濁液に添加して、多元素金属水酸化物粒子の表面上の金属水酸化物の沈殿物を含む固体生成物を形成する（図2参照）。

【0066】

いくつかの実施形態では、金属塩は、Fe、Mn、Al、Mg、Zn、Ti、La、Ce、Sn、Zr、Ru、アルカリ土類金属元素、遷移金属元素、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される少なくともひとつの金属元素を含む。さらなる実施形態では、遷移金属元素は、周期表の第4族、第5族、第6族、第7族、第8族、第9族、第10族または第11族の遷移金属から選択される。ある実施形態では、金属元素は、Fe、Mn、Al、Mg、Zn、Ti、La、Ce、Sn、Zr、Ru、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される少なくと

10

20

30

40

50

も1つの元素である。いくつかの実施形態では、金属元素は、Fe、Al、Mg、Ce、La、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つの元素である。

【0067】

ある実施形態では、金属塩は、塩化物、ヨウ化物、臭化物、硝酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、リン酸塩、塩素酸塩、酢酸塩、ギ酸塩、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される陰イオンを含む。

【0068】

いくつかの実施形態では、金属塩の溶液を作製するために使用される溶媒は水である。他の実施形態では、溶媒は、水と、ポリエチレングリコール、アルコールなどの1種以上の水混和性溶媒との混合物である。

【0069】

本明細書では、金属塩を脱イオン水に溶解することが可能な任意の温度を使用することができる。いくつかの実施形態では、金属塩は、室温で脱イオン水中で攪拌することによって溶解され、金属塩の溶液を得ることができる。いくつかの実施形態では、約30℃ないし約80℃、約35℃ないし約80℃、約40℃ないし約80℃、約45℃ないし約80℃、約50℃ないし約80℃、約55℃ないし約80℃、約55℃ないし約70℃、約45℃ないし約85℃、または約45℃ないし約90℃の温度で加熱することによって金属塩の溶液を製造することが可能である。ある実施形態では、溶解温度は、30℃未満、25℃未満、22℃未満、20℃未満、15℃未満、または10℃未満である。

【0070】

いくつかの実施形態では、金属塩の溶液中のモル濃度は、約0.05モル/Lないし約0.5モル/L、約0.1モル/Lないし約0.5モル/L、約0.2モル/Lないし約0.5モル/L、約0.3モル/Lないし約0.6モル/L、約0.3モル/Lないし約0.7モル/L、または約0.4モル/Lないし約0.7モル/Lの範囲である。

【0071】

ある実施形態では、ポンプによって金属塩の溶液を懸濁液に加える。金属塩の溶液を懸濁液に移すことが可能な任意のポンプを本明細書で使用する可以使用である。ポンプのいくつかの非限定的な例には、管状ダイアフラムポンプ、ペローズポンプ、蠕動ポンプ、およびダイアフラムポンプが含まれる。

【0072】

いくつかの実施形態では、約1mL/秒ないし約5mL/秒、約2mL/秒ないし約5mL/秒、約3mL/秒ないし約5mL/秒、または約0.5mL/秒ないし約5mL/秒の流速でポンプによって金属塩の溶液を懸濁液に添加する。ある実施形態では、流速は約1mL/秒、約2mL/秒、約3mL/秒、約4mL/秒、または約5mL/秒である。ある実施形態では、流速は一定である。

【0073】

多元素金属水酸化物粒子の表面上の金属水酸化物の沈殿物を含む固体生成物の形成は、固体生成物を形成するのに十分な時間に実施することができる（図2参照）。いくつかの実施形態では、前記時間は、約15分ないし約2時間、約30分ないし約2時間、約1時間ないし約2時間、約1時間ないし約3時間、約1時間ないし約4時間、約1時間ないし約5時間、または約1時間ないし約1.5時間である。

【0074】

本明細書中に開示されている方法は、多元素金属水酸化物粒子の形成および同じポット内の多元素金属水酸化物粒子の表面上の金属水酸化物の形成を可能にする。ワンポット反応は処理全体を簡素化し、時間とコストを節約する。

【0075】

いくつかの実施形態では、固体生成物を懸濁液から分離し、その後乾燥することができる。乾燥処理は乾燥機によって行われ、多元素前駆体を得られる（図2参照）。本明細書では、固体生成物を乾燥させることが可能な任意の乾燥機を使用することができる。適切な乾燥機のいくつかの非限定的な例には、マイクロ波乾燥機またはマイクロ波真空乾燥機

10

20

30

40

50

が含まれる。

【0076】

ある実施形態では、マイクロ波乾燥機またはマイクロ波真空乾燥機は、約5 kWないし約15 kW、約6 kWないし約20 kW、約7 kWないし約20 kW、約15 kWないし約70 kW、約20 kWないし約90 kW、約30 kWないし約100 kW、または約50 kWないし約100 kWの電力で操作される。

【0077】

いくつかの実施形態では、乾燥工程は、個体の作製物を乾燥させるのに十分な時間実施することができる。いくつかの実施形態では、乾燥時間は、約3分ないし約2時間、約5分ないし約2時間、約10分ないし約3時間、約10分ないし約4時間、約15分ないし約4時間、または約20分ないし約5時間である。

10

【0078】

ある実施形態において、固体生成物を分離することなく乾燥することができる。湿った固体生成物を乾燥させることが可能な任意の乾燥機を本明細書中で使用することができる。いくつかの実施形態では、乾燥工程をスプレイドライヤーによって実行して多元素前駆体を得る。噴霧乾燥は、噴霧乾燥に使用される標準的な装置を用いて行うことができる。乾燥運転は、充填／仕上げのために使用される装置および設備に応じて変更することができる。

【0079】

予備乾燥溶液または分散液を噴霧乾燥するための例示的手順を以下に示す。しかし、当業者であれば、手順または処理の変更は、前乾燥溶液または分散および噴霧乾燥装置などに応じて行うことが可能であるが、これらに限定されないことを理解するであろう。

20

【0080】

最初に、噴霧乾燥機の空気流を所望の稼働率に設定する。この速度は噴霧乾燥される所望量に依存する。噴霧乾燥システム全体にわたる所望の圧力低下、および噴霧乾燥装置の形状およびサイズは、当技術分野で知られている熱およびエネルギー平衡によって計算することができる。空気は熱交換器によって加熱される。熱交換器の熱負荷は、噴霧チャンバの出口で目標温度を獲得するように適切に調節される。いくつかの実施形態では、この温度は、約50℃ないし約120℃、約60℃ないし約120℃、約60℃ないし約100℃、約60℃ないし約90℃、約70℃ないし約120℃、約70℃ないし約100℃、約70℃ないし約80℃、約80℃ないし約120℃、約90℃ないし約120℃、約90℃ないし約110℃、約100℃ないし約110℃、または約110℃ないし約130℃である。ある実施形態では、窒素のような高エンタルピーの不活性ガスを使用することができる。ある実施形態では、高エンタルピーの空気または不活性ガスは、約0.5ないし約0.99気圧である。ある実施形態では、高エンタルピーの空気または不活性ガスは、約0.99気圧未満である。ある実施形態では、高エンタルピーの空気または不活性ガスは、約0.5ないし約1.5気圧である。

30

【0081】

次に、スプレイドライヤーのスプレーノズル内の噴霧空気流速を所望の操作値に設定する。この流速は、ノズルの種類および形状、および得られる乾燥粉末粒子の所望の特性に依存する。

40

【0082】

次に、水性予備乾燥溶液の供給速度を所望の流速にまで上昇させる。供給速度は、噴霧チャンバの出口で目標とする温度を得るように適切に調整される。いくつかの実施形態では、この温度は、約50℃ないし約120℃、約60℃ないし約120℃、約60℃ないし約100℃、約60℃ないし約90℃、約70℃ないし約120℃、約70℃ないし約100℃、約70℃ないし約80℃、約80℃ないし約120℃、約90℃ないし約120℃、約90℃ないし約110℃、約100℃ないし約110℃、または約110℃ないし約130℃である。

【0083】

50

いくつかの実施形態では、乾燥工程は固体生成物を乾燥させるのに十分な時間を実施することができる。いくつかの実施形態では、乾燥時間は、約15分ないし約5時間、約30分ないし約5時間、約1時間ないし約5時間、約3時間ないし約5時間、約4時間ないし約5時間、または約4時間ないし約6時間である。

【0084】

多元素前駆体は、第1の混合物を得るために1つ以上のリチウム塩と混合することができる（図2参照）。リチウム塩のいくつかの非限定的な例には、LiF、LiCl、LiBr、LiI、LiOH、Li₂CO₃、LiHCO₃、Li₂NO₃、Li₂SO₄、LiHSO₄、Li₃PO₄、Li₂HPO₄、およびLiH₂PO₄が含まれる。いくつかの実施形態では、リチウム塩は、LiOH、Li₂CO₃、LiF、またはそれらの組み合わせである。

【0085】

いくつかの実施形態では、金属元素Liの、金属元素Ni、Mn、Co、および金属の総量に対するモル比は、1.02ないし1.2、対、1である。「1.02ないし1.2」という範囲は、約1.02ないし約1.2を指す。

【0086】

第1の混合物を得るために多元素前駆体を1種以上のリチウム塩と混合することが可能な任意の装置を本明細書で使用するすることができる。いくつかの実施形態では、混合のための装置はミルである。いくつかのミルの非限定的な例には、ボールミル、ビーズミル、アトライターミル、サンドミル、水平ミル、垂直ミル、および振動ミルが含まれる。ある実施形態では、ボール、小石、小さな岩石、砂、または他の媒体のような媒体は、混合すべき試料材料と共に攪拌混合物中で使用される。いくつかの実施形態では、ボールは、鋼、ステンレス鋼、セラミック、またはゴムで作られる。

【0087】

媒体と試料材料との衝突により粒子が破壊されてより小さな部分になるため、ミルを使用する混合処理は、材料の圧碎、粉碎、混合の効果を達成することができる。時間、印加エネルギー、および粉碎媒体のサイズを制御することによって、ほとんど任意のサイズの粒子を得ることができる。

【0088】

いくつかの実施形態では、媒体ミルは、液体を添加することなく乾燥させてもよい。ある実施形態では、媒体ミルは、追加の分散剤を用いて溶媒または水中で操作されてもよい。

【0089】

混合工程の後、第1の混合物を水性溶媒中に分散させてスラリーを形成することができる（図2参照）。いくつかの実施形態では、水性溶媒は、水とアルコールまたは水と混和性のある任意の溶媒を含む溶液である。アルコールのいくつかの非限定的な例には、C₂-C₄アルコール、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、ブタノール、およびそれらの組み合わせが含まれる。

【0090】

ある実施形態では、水性溶媒は、主成分として水を含み、水に加えて副成分としてアルコール、低級脂肪族ケトン、低級アルキルアセテートなどのような揮発性溶媒を含有する溶液である。ある実施形態では、水の量は、少なくとも50%、少なくとも55%、少なくとも60%、少なくとも65%、少なくとも70%、少なくとも75%、少なくとも80%、少なくとも85%、少なくとも90%、または少なくとも95%の量で存在する。いくつかの実施形態では、水の量は、水および水以外の溶媒の総量に対して最大55%、最大60%、最大65%、最大70%、最大75%、最大80%、最大85%、最大90%または最大95%である。いくつかの実施形態では、水性溶媒は水のみからなり、すなわち、水性溶媒中の水の割合は100vol.%である。

【0091】

任意の水混和性溶媒を副成分として使用することができる。副成分（すなわち、水以外の溶媒）のいくつかの非限定的な例には、アルコール、低級脂肪族ケトン、低級アルキルアセテート、およびそれらの組み合わせが含まれる。アルコールのいくつかの非限定的な

10

20

30

40

50

例には、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、ブタノール、およびそれらの組み合わせなどのC₂-C₄アルコールが含まれる。低級脂肪族ケトンのいくつかの非限定的な例としては、アセトン、ジメチルケトン、およびメチルエチルケトンが挙げられる。低級アルキルアセテートのいくつかの非限定的な例としては、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、および酢酸プロピルが挙げられる。

【0092】

ある実施形態では、揮発性溶媒または副成分は、メチルエチルケトン、エタノール、酢酸エチル、またはそれらの組み合わせである。

【0093】

いくつかの実施形態では、水性溶媒は、水と1種以上の水混和性微量成分との混合物である。ある実施形態では、水性溶媒は、水と、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、*t*-ブタノール、*n*-ブタノール、およびそれらの組み合わせから選択される副成分の混合物である。いくつかの実施形態では、水と副成分の体積比は約51:49ないし約100:1である。

【0094】

ある実施形態では、水性溶媒は水である。水のいくつかの非限定的な例には、水道水、ボトル入り水、精製水、純水、蒸留水、脱イオン水、D₂O、またはそれらの組み合わせが含まれる。いくつかの実施形態では、水性溶媒は脱イオン水である。ある実施形態では、水性溶媒は、アルコール、脂肪族ケトン、酢酸アルキル、またはそれらの組み合わせを含まない。

【0095】

スラリーはホモジナイザーで均質化することができる（図2参照）。スラリーを均質化することが可能な任意の装置を本明細書で 사용할 ことができる。いくつかの実施形態では、ホモジナイザーは、ブレンダー、ミル、超音波装置、ローターステーターホモジナイザー、または高圧ホモジナイザーである。

【0096】

いくつかの実施形態では、ホモジナイザーは超音波装置である。本明細書では、超音波エネルギーを適用して試料中の粒子を攪拌して分散させることが可能な任意の超音波装置を使用することができる。いくつかの実施形態では、超音波装置はプローブ型超音波装置または超音波フローセルである。

【0097】

ある実施形態では、超音波フローセルは、ワンパスモード、マルチパスモードまたは再循環モードで動作させることができる。いくつかの実施形態では、超音波フローセルは、必要な温度を維持するのを助ける水冷ジャケットを含むことができる。あるいは、別個の熱交換器を使用してもよい。ある実施形態では、フローセルは、ステンレス鋼またはガラスで作成することが可能である。

【0098】

いくつかの実施形態では、スラリーを、約1時間ないし約10時間、約2時間ないし約4時間、約15分間ないし約4時間、約30分間ないし約4時間、約1時間ないし約4時間、約2時間ないし約5時間、約3時間ないし約5時間、または約2時間ないし約6時間の間スラリーを均質化する。

【0099】

ある実施形態では、約10W/Lないし約100W/L、約40W/Lないし約60W/L、約20W/Lないし約100W/L、約30W/Lないし約100W/L、約40W/Lないし約80W/L、約40W/Lないし約70W/L、約40W/Lないし約50W/L、または約50W/Lないし約60W/Lの出力密度で超音波装置を操作する。

【0100】

連続フロースルーシステムは、バッチタイプの処理よりもいくつかの利点を有する。超音波フローセルによる超音波処理により、処理能力は著しく高くなる。流速を調整することによってフローセル内の材料の保持時間を調整することが可能である。

10

20

30

40

50

【0101】

再循環モードによる超音波処理により、材料は再循環形態でフローセルを何度も再循環される。液体は超音波フローセルをシングルパス構成で1回通過するため、再循環により累積暴露時間は増加する。

【0102】

多重パスモードは、多重フローセル構成を持つ。この構成により、再循環、または、システムを通じた複数パスを必要とすることなく、シングルパス処理が可能となる。この構成は、利用されたフローセルの数に等しい付加的な生産性拡大係数を提供する。

【0103】

本明細書に開示される均質化処理は、多元素前駆体および1以上のリチウム塩の潜在的な凝集を低減または排除し、スラリー中の各成分の分散を高める。

10

【0104】

スラリーは乾燥機で乾燥して固体混合物を得ることができる（図2参照）。本明細書中ではスラリーを乾燥させることが可能な任意の乾燥機を使用することができる。いくつかの実施形態では、乾燥処理は、ダブルコーン真空乾燥機、マイクロ波乾燥機、またはマイクロ波真空乾燥機によって実施される。

【0105】

いくつかの実施形態では、乾燥機はマイクロ波乾燥機またはマイクロ波真空乾燥機である。いくつかの実施形態では、マイクロ波乾燥機またはマイクロ波真空乾燥機を、約5 kWないし約15 kW、約6 kWないし約20 kW、約7 kWないし約20 kW、約15 kWないし約70 kW、約20 kWないし約90 kW、約30 kWないし約100 kW、または約50 kWないし約100 kWの電力で操作する。

20

【0106】

ある実施形態では、乾燥工程は、スラリーを乾燥させるのに十分な時間に実施することができる。いくつかの実施形態では、乾燥時間は、約3分ないし約2時間、約5分ないし約2時間、約10分ないし約3時間、約10分ないし約4時間、約15分ないし約4時間、または約20分ないし約5時間である。

【0107】

いくつかの実施形態では、固体混合物は、21%より高い酸素含有量を有する雰囲気下で焼成して焼成生成物を得ることができる（図2参照）。ある実施形態では、焼成処理における酸素含有量は、少なくとも22%、少なくとも25%、少なくとも30%、少なくとも32%、少なくとも34%、少なくとも36%、少なくとも40%、少なくとも45%、少なくとも50%、少なくとも55%、少なくとも60%、少なくとも65%、少なくとも70%、少なくとも75%、少なくとも80%、少なくとも85%、少なくとも90%、少なくとも95%、または少なくとも99%である。いくつかの実施形態では、焼成処理における酸素含有量は、最大で25%、最大で30%、最大で35%、最大で40%、最大で45%、最大で50%、最大で55%、最大で60%、最大で65%、最大で70%、最大で75%、最大で80%、最大で85%、最大で90%、最大で95%、または最大で99%である。ある実施形態では、焼成処理における酸素含有量は100%である。一般に、金属水酸化物を対応する金属酸化物に完全に変換するための反応時間は、酸素含有量が増加するにつれて減少する。

30

【0108】

固体混合物を焼成することが可能な任意の炉またはオーブンを本明細書中で使用することができる。いくつかの実施形態では、焼成処理は炉によって行われる。炉のいくつかの非限定的な例には、箱型炉、プッシュプレートトンネル炉および回転炉が含まれる。いくつかの実施形態では、炉は大気圧で動作することができる。いくつかの実施形態では、炉は不活性雰囲気中で動作することができる。

40

【0109】

いくつかの実施形態では、炉は粉末固体を攪拌するために使用される攪拌器を備える。ある実施形態では、攪拌器は回転ブレードまたはパドルを備える。

50

【0110】

攪拌装置を備えた回転炉および炉における熱伝達は、通常、粉末固体に攪拌を提供する利点を提供するので、静的炉よりもはるかに効率的である。攪拌メカニズムは、粉末固体の均一な加熱を保証する。これにより、ボックス炉での処理によってしばしば経験される長い反応時間の問題が克服され、その結果、運転コストが低下する。

【0111】

いくつかの実施形態では、固体混合物を、約600℃ないし約900℃、約650℃ないし約900℃、約700℃ないし約900℃、約650℃ないし約850℃、約700℃ないし約850℃、または約750℃ないし約850℃の温度で乾燥することが可能である。

10

【0112】

ある実施形態では、約1℃/分ないし約5℃/分、約2℃/分ないし約5℃/分、約3℃/分ないし約5℃/分、約2℃/分ないし約6℃/分、約3℃/分ないし約6℃/分、または約1℃/分ないし約4℃/分のランピングレートで徐々に焼成処理の温度を高める。

【0113】

いくつかの実施形態では、焼成処理の乾燥時間は、約4時間ないし約12時間、約5時間ないし約12時間、約6時間ないし約12時間、約7時間ないし約12時間、約6時間ないし約12時間、約8時間ないし約12時間、約6時間ないし約11時間、または約7時間ないし約11時間である。

【0114】

ある実施形態では、固体混合物は約1μmないし約10μm、約2μmないし約10μm、約3μmないし約10μm、約1μmないし約9μm、約1μmないし約8μm、約1μmないし約7μm、約2μmないし約11μm、または約3μmないし約11μmの範囲の平均粒径D50を有する。

20

【0115】

焼成工程後、焼成生成物を室温まで冷却し、次に焼成生成物を粉砕し、焼成生成物粒子を単離してカソード材料を得ることができる（図2参照）。

【0116】

いくつかの実施形態では、ランピングレートで徐々に温度を減少させることによって焼成生成物を冷却する。ある実施形態では、約1℃/分ないし約5℃/分、約2℃/分ないし約5℃/分、約3℃/分ないし約5℃/分、約2℃/分ないし約6℃/分、約3℃/分ないし約6℃/分、または約1℃/分ないし約4℃/分のランピングレートで徐々に焼成処理の温度を下げる。

30

【0117】

圧碎または粉砕は、固体表面上の焼成生成物粒子の衝撃、粒子-粒子間の衝突、またはキャビテーションをもたらす急速な圧力変化を通じて得られる。焼成生成物を粉砕することが可能な任意の粉砕機を本明細書中で使用することができる。いくつかの実施形態では、圧碎処理は粉砕装置によって行われる。粉砕装置のいくつかの非限定的な例には、ハンマーミル、ジェットミルおよび高圧分散ミルが含まれる。

【0118】

いずれの圧碎処理や粉砕処理においても、得られる粒度分布はガウス分布であり、ほとんどの場合、所望よりも広い。これらの場合、粉砕された材料は後処理されて所望の粒径に分離される。

40

【0119】

いくつかの実施形態では、焼成生成物の圧碎された粒子は、スクリーンまたは篩を使用することによって分離することができる。材料をスクリーン上に置き、次により小さな粒子が流れるようにスクリーンを振る。「オーバー」はスクリーン上に残る粒子であり、「アンダー」はスクリーンを通過する粒子である。

【0120】

100ミクロンより小さい粒子は、通常、高速でスクリーニングすることが困難である

50

。これらの場合、空気分級機を使用して粒子を分離する。この装置は対向する空気流および遠心力を適用することによって動作する。2つの力を均衡させることによって、異なるサイズの粒子を互いに分離することができる。良好な分離は通常2ミクロンまで可能である。スクリーンのサイズまたは分級機の速度に応じて、1時間当たり1ポンドの低さから1時間当たり数千ポンドほどの高さまで分類することができる。

【0121】

いくつかの実施形態では、単離工程は、約200ないし約400の範囲を有するメッシュ篩を通過させることによって実施される。さらなる実施形態では、単離工程は、異なるメッシュサイズの2つのふるいで2回行うことができる。焼成生成物の圧砕された粒子は、所望のメッシュサイズのメッシュ篩を通過する。次いで、第1の単離工程からの焼成生成物の単離された粒子は、より小さなメッシュの第2のメッシュ篩を通過して、粒子のサイズをさらに低減することができる。さらに別の実施形態では、第2の単離工程からの焼成生成物の単離された粒子は、メッシュサイズが小さくなっていくメッシュ篩を通過することができる。

10

【0122】

いくつかの実施形態では、焼成生成物の粉碎された粒子は、空気分級機を使用することによって分離することができる。ある実施形態では、単離工程は、メッシュ篩および空気分級機で2回行うことができる。焼成生成物の圧砕された粒子は、所望のメッシュサイズのメッシュ篩を通過する。次いで、第1の単離工程からの焼成生成物の単離された粒子は、空気分級機を通過して、粒子のサイズをさらに減少させることができる。

20

【0123】

ある実施形態では、分離された微粒子をさらに第2の分類でガス分類することができ、より大きなサイズの粒子を分離し、その後集めて、次に商業的に使用可能な様々なサイズへのスクリーニングを行うために、またはさらなる分類のための空気分級機へ戻すために、適当な粒子群を形成する。

【0124】

図1は、本明細書に開示された方法によって合成された表面改質多元素金属酸化物カソード粒子(1)の概略構造を示す。表面修飾多元素金属酸化物カソード粒子(1)は、金属(2)の酸化物とリチウム複合金属酸化物粒子(3)との薄膜を備える。

【0125】

いくつかの実施形態では、焼成生成物の単離された粒子は、約5 μm ないし約15 μm 、約6 μm ないし約15 μm 、約7 μm ないし約15 μm 、約5 μm ないし約14 μm 、約5 μm ないし約13 μm 、約5 μm ないし約12 μm 、約4 μm ないし約14 μm 、約4 μm ないし約15 μm 、または約5 μm ないし約16 μm の範囲の平均粒径D50を有する。

30

【0126】

ある実施形態では、リチウム多金属複合酸化物粒子の表面にかぶせられた金属の酸化物の薄膜は、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZnO 、 TiO_2 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 RuO_2 、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される。

【0127】

いくつかの実施形態では、リチウム多金属複合酸化物粒子の表面にかぶせられた金属の酸化物の薄膜は、約500 nmないし約1 μm の厚さを有する。ある実施形態では、金属の酸化物の薄膜の厚さは、約250 nmないし約1 μm 、約600 nmないし約1.2 μm 、約850 nmないし約1.5 μm 、約850 nmないし約2 μm 、または約1 μm ないし約2 μm である。

40

【0128】

金属の酸化物の薄膜は、表面を通るリチウムイオン伝導性に影響を与えることなく、電解質中のリチウムイオンを通過させる。一方、金属の酸化物の薄膜は、カソード表面上の保護層として働き、内部カソード材料が電解質と反応するのを防止する。

【0129】

50

本明細書に開示された方法によって作製されたカソード材料は、典型的には約 1 5 0 m A h / g ないし約 2 0 0 m A h / g の範囲の比容量を犠牲にすることなく、高い充放電率、および安全特性で例外的な耐久サイクル能力を示す。

【0130】

以下の実施例は、本発明の実施形態を例示するために提示されるが、記載された特定の実施形態に本発明を限定するものではない。別段の指示がない限り、全ての部及びパーセンテージは重量による。すべての数値は近似値である。数値範囲が示されている場合、記載された範囲外の実施形態はなお本発明の範疇に含まれると理解すべきである。各実施例に記載された特定の詳細は、本発明の必要な特徴と解釈すべきではない。

【実施例】

【0131】

平均粒径 D 5 0 は、レーザー散乱式粒度分布測定装置を用いて測定した頻度分布および累積体積分布曲線から求めた。粒子サイズの測定は、Micro Brook 2 0 0 0 L D 粒子サイズアナライザー（ブルックヘブン・インストルメンツ・コーポレーション（Brookhaven Instruments Cooperation, US）より入手）を用いて、粉末が水性媒体中に十分に分散されている間に粒度分布を測定することによって実施した。

【0132】

B E T（Brunauer-Emmett-Teller）分析は、固体表面上のガス（例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム）の物理的吸着によって、また表面上の単分子層に対応する吸着質気体の量を計算することによって所定の粉末材料の比表面積を評価する技術である。吸着されたガスの量は、容積法または連続流法によって測定することができる。この技術は、 m^2/g の単位で全比表面積を決定するための外部領域および細孔領域の評価を包含する。測定は、S A 3 1 0 0 表面積および細孔径分析器（米国のベックマン・コールター・インク社（Beckman Coulter, Inc., US）より入手）を用いて行った。

【0133】

釘刺試験は、おそらくバッテリーおよびバッテリーユーザコミュニティ全体で広く使用されている内部短絡をシミュレートするために、リチウムイオンセルの安全性にアクセスする重要な方法である。それは金属釘を駆動して充電されたリチウムイオンセルに所定の速度で通すことを含む。肉眼で穿刺後に煙または炎がない場合、セルは通過したとみなされる。試験は、直径 3 mm、テーパ角 8 0 ° のステンレススチール釘を 9 5 % の充電状態の試験セルに 1 c m / 秒の速度で通すことによって行った。

【0134】

化学物質は購入し、受け取ったまま使用した。

【0135】

（実施例 1）

多元素金属水酸化物粒子の作製

5 5 g の硫酸ニッケル、5 1 . 8 g の硫酸マンガン、5 1 . 3 g の硫酸コバルトを脱イオン水 1 L に溶解して水溶液を作製した。3 種の金属硫酸塩は、中国のアラディン・インダストリーズ・コーポレーション（Aladdin Industries Corporation, China）から入手した。1 0 g の NaOH と 2 1 0 g の NH_4OH を 5 L の脱イオン水に溶解することによってアルカリ溶液を作製した。次いで、アルカリ溶液の p H 値を、NaOH および NH_4OH の添加によって約 1 1 . 9 に調整した。米攪拌アルカリ溶液を入れたガラス製反応槽に水溶液をダイアフラムポンプ（米国のコール・パーマー社（Cole-Parmer, US）より入手）で 1 m L / 秒の速度で添加し、多元素金属（Ni-Mn-Co）水酸化物粒子の懸濁液を得た。p H 値をモニターし、 NH_4OH の添加により 1 0 を超えて維持した。

【0136】

多元素前駆体の作製

4 0 g の硫酸鉄（ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ）、1 0 . 2 g の硫酸アルミニウム（ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ）、2 . 8 g の硫酸ランタン（ $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ ）を 1 L の脱イオン水に溶解して金属塩の溶液を作製した。3 種の金属硫酸塩は、中国のアラディン・インダストリーズ・コーポレーション（Al

10

20

30

40

50

addin Industries Corporation, China) から入手した。多元素金属水酸化物粒子の懸濁液に金属塩の溶液をゆっくり添加した。次に、Ni-Mn-Co水酸化物粒子の表面に水酸化鉄、水酸化アルミニウム、水酸化ランタンの混合物の沈殿物を含む固体生成物を得た。固体生成物を懸濁液から濾過により入手し、次いでマイクロ波乾燥機（モデル番号 ZY-4HO、Zhiya Industrial Microwave Equipment Co., Ltd., Guangdong, Chinaより入手）を2.45 GHzで混合し、92 gの多元素前駆体を得た。

【0137】

カソード材料の作製

多元素前駆体を31.8 gのLiOH粉末（中国のアラディン・インダストリーズ・コーポレーション（Aladdin Industries Corporation, China）より入手）とボールミリングにより1時間混合して第1の混合物を得た。第1の混合物を500 mLの脱イオン水に分散させてスラリーを形成した。200 Wの投入電力の超音波プローブ（中国の広州ニューパワー超音波電子機器有限公司（Guangzhou Newpower Ultrasonic Electronic Equipment Co., Ltd., China）社製NP2500）を用いてスラリーを約2.5時間均質化した。次いで、スラリーを2.45 GHzのマイクロ波乾燥機で約15分間乾燥させて固体混合物を得た。この固体混合物を、約0.5回転/秒で回転する回転炉（モデル番号KY-R-SJQ130、中国上海市の温度装置センターの襄陽セラミックス産業研究所（Xiayang Institute of Ceramics Industry, Thermal Equipment Center, Shanxi, China）より入手）を用いて、約32ないし34%の酸素を含有する流動雰囲気中で800°Cで約8時間焼成させ、回転炉の温度を室温から800°Cまで3°C/分の昇温速度で上昇させた状態で焼成生成物を得た。次に、焼成生成物を3°C/分から5°C/分の速度で室温になるまで冷却した。冷却後、焼成生成物をジェットミル（モデル番号LNJ-6A、中国四川省の綿陽流能粉体設備有限公司（Mianyang Liuneng Powder Equipment Co., Ltd., Sichuan, China）社製）で約1時間圧碎した後に400メッシュの篩にかけて、13.5 μmの平均粒径D50、7.8 μmの平均粒径D10、20.6 μmの平均粒径D90を有し、BET法により求められた比表面積が0.58 m²/gである、金属（Fe、Al、La）酸化物が改質したLi_{1.02}Ni_{0.35}Mn_{0.34}Co_{0.31}O₂のカソード材料を得た。

【0138】

電気化学的測定

実施例1に記載された方法によって作製されたカソード材料の電気化学的性能を、アルゴン充填グローブボックス内に組み立てられたCR2032コイン型Liセルで試験した。作用電極を製造するために、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）に溶解したポリフッ化ビニリデン（PVDF）の溶液をカーボンブラックおよびカソード材料と十分に混合することによってスラリーを作製した。実施例1に記載された方法によって作製された94重量%のカソード材料、3重量%のカーボンブラック、3重量%のポリフッ化ビニリデンからなるスラリーを集電体としてアルミニウム箔上にキャストし、80°Cで5時間真空乾燥した。乾燥後、被覆されたアルミニウム箔を切断してコイン型セル集合体用の円盤状電極にした。500 μmの厚さを有する金属リチウム箔を負極とした。電解液は、エチレンカーボネート（EC）、エチルメチルカーボネート（EMC）およびジメチルカーボネート（DMC）を1:1:1の体積比で含む混合物中にLiPF₆（1 M）を含む溶液であった。

【0139】

コイン型セルは、多チャンネルバッテリーテスター（BTS-4008-5V10mA、中国のニューウェア・エレクトロニクス有限公司（Neware Electronics Co. Ltd, China）より入手）を用いて定電流モードで分析した。C/20で1サイクルが完了した後、C/2の速度で充放電された。セルの充放電サイクル試験は、25°CでC/2の電流密度で2.0ないし4.6 Vの間で実施した。放電容量は156 mAh/gであった。充放電試験の結果を図3aに示す。

【0140】

（実施例2）

多元素金属水酸化物粒子の作製

70 gの硫酸ニッケル、46.9 gの硫酸マンガン、24.8 gの硫酸コバルトを脱イオン水1 Lに溶解して水溶液を製造した。185 gの NH_4OH を5 Lの脱イオン水に溶解することによってアルカリ溶液を作製した。次いで、 NH_4OH の添加により、アルカリ性溶液のpH値を約11に調整した。攪拌アルカリ溶液を入れたガラス製反応槽にダイアフラムポンプによって2 mL/秒の速度で水溶液を添加し、多元素金属(Ni-Mn-Co)水酸化物粒子の懸濁液を得た。pH値をモニターし、 NH_4OH の添加により10を超えて維持した。

【0141】

多元素前駆体の作製

42 gの硫酸マンガン(IV) ($\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$)、6.4 gの硫酸マグネシウム (MgSO_4)、および9 gの硫酸セリウム(IV) ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$)を1リットルの脱イオン水に溶解して、金属塩の溶液を作製した。3種の金属硫酸塩は、中国のアラディン・インダストリーズ・コーポレーション(Aladdin Industries Corporation, China)から入手した。多元素金属水酸化物粒子の懸濁液に金属塩の溶液をゆっくり添加した。次いで、Ni-Mn-Co水酸化物粒子の表面上に、水酸化マンガン、水酸化マグネシウム、および水酸化セリウムの混合物の沈殿物を含む固体生成物を得た。200ないし250℃の入口ガス温度と110ないし120℃の出口温度を有するスプレイドライヤー(モデル番号YC-015、中国のピロテック社(Pilotech Instrument and Equipment Co., Ltd, China)製)を用いて、82.3 gの多元素前駆体を得た。

【0142】

カソード材料の作製

多元素前駆体を95 gの Li_2CO_3 粉末(中国のアラディン・インダストリーズ・コーポレーション(Aladdin Industries Corporation, China)より入手)とボールミリングにより1.5時間混合して第1の混合物を得た。第1の混合物を500 mLの脱イオン水に分散させてスラリーを形成した。投入電力が300 Wの超音波プローブを用いてスラリーを約4時間均質化した。次いで、このスラリーを2.45 GHzのマイクロ波乾燥機で約10分間乾燥させて固体混合物を得た。約28ないし30%の酸素を含む流動雰囲気中に、850℃で約13時間、約0.5ラウンド/秒の速度で回転する回転炉内でこの固体混合物を焼成して焼成生成物を得たが、回転炉の温度を2℃/分の加熱速度で室温から850℃まで上昇させた。次に、焼成生成物を3℃/分から5℃/分の速度で室温になるまで冷却した。冷却後、焼成物をジェットミルで約1.5時間圧砕した後に400メッシュのふるいにかけて、14.2 μmの平均粒径D50、8.3 μmの平均粒径D10、21.1 μmの平均粒径D90を有してBET法による比表面積が0.46 m²/gである、金属(Mn、Mg、Ce)酸化物が改質した $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.51}\text{Mn}_{0.34}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ カソード材料を得た。

【0143】

電気化学的測定

実施例2に記載された方法によって作製されたカソード材料の電気化学的性能を、実施例1に記載の方法によって組み立てられたCR2032コイン型Liセルで試験した。

【0144】

実施例2に記載された方法によって作製されたカソード材料でCR2032コイン型Liセルを組み立てた後、多チャンネルバッテリーテスターを用いて定電流モードでコインセルを分析した。C/20で1サイクルが完了した後、C/2の速度で充放電された。セルの充放電サイクル試験は、25℃でC/2の電流密度で2.0ないし4.6 Vの間で実施した。放電容量は164.9 mAh/gであった。充放電試験の結果を図3bに示す。

【0145】

(実施例3)

多元素金属水酸化物粒子の作製

135 gの硫酸ニッケル、39.2 gの硫酸マンガン、18.6 gの硫酸コバルトを脱イオン水1 Lに溶解して水溶液を作製した。アルカリ性溶液は、200 gの NH_4OH を5 Lの脱イオン水に溶解することによって作製した。次いで、 NH_4OH の添加により、アル

カリ性溶液のpH値を約11.5に調整した。攪拌アルカリ溶液を含むガラス製反応槽にダイアフラムポンプで1.5mL/秒の速度で水溶液を添加し、多元素金属(Ni-Mn-Co)水酸化物粒子の懸濁液を得た。pH値をモニターし、NH₄OHの添加により10を超えて維持した。

【0146】

多元素前駆体の作製

28gの硫酸亜鉛(ZnSO₄)、7gの硫酸チタン(Ti(SO₄)₂)、および3.7gの硫酸ジルコニウム(Zr(SO₄)₂)を1Lの脱イオン水に溶解して金属塩の溶液を作製した。3種の金属硫酸塩は、中国のアラディン・インダストリーズ・コーポレーション(Aladdin Industries Corporation, China)から入手した。多元素金属水酸化物粒子の懸濁液に金属塩の溶液をゆっくり添加した。次いで、Ni-Mn-Co水酸化物粒子の表面上に、水酸化亜鉛、水酸化チタン、および水酸化ジルコニウムの混合物の沈殿物を含む固体生成物を得た。固体生成物を懸濁液から濾過により入手し、次いで2.45GHzのマイクロ波乾燥機で乾燥させて102.5gの多元素前駆体を得た。

【0147】

カソード材料の作製

多元素前駆体をボールミル粉碎により1.3時間にわたり40gのLiOH粉末と混合して第1の混合物を得た。第1の混合物を500mLの脱イオン水に分散させてスラリーを形成した。投入電力150Wの超音波プローブを用いてスラリーを約5.5時間均質化した。次いで、スラリーを2.45GHzのマイクロ波乾燥機で約20分間乾燥させて固体混合物を得た。固体混合物を、約45ないし50%の酸素を含有する流動雰囲気中、650℃で約5時間、約0.5回転/秒で回転する回転炉内で焼成し、回転燃焼の温度は1℃/分の加熱速度で室温から650℃まで上昇させ、焼成生成物を得た。次に、焼成生成物を3℃/分から5℃/分の速度で室温になるまで冷却した。冷却後、焼成生成物をジェットミルで約1.5時間圧砕した後、400メッシュのふるいにかけて、12.5μmの平均粒子径D₅₀、7.1μmの平均粒子径D₁₀、19.3μmの平均粒子径D₉₀を有し、BET法による0.66m²/gの比表面積を有する、金属(Zn、Ti、Zr)酸化物が改質されたLi_{1.15}Ni_{0.78}Mn_{0.15}Co_{0.07}O₂カソード材料を得た。

【0148】

電気化学的測定

実施例3に記載された方法によって作製されたカソード材料の電気化学的性能を、実施例1に記載の方法によって組み立てられたCR2032コイン型Liセルで試験した。

【0149】

実施例3に記載された方法によって作製されたカソード材料でCR2032コイン型Liセルを組み立てた後、多チャンネルバッテリーテスターを用いて定電流モードでコインセルを分析した。C/20で1サイクルが完了した後、C/2の速度で充放電された。セルの充放電サイクル試験は、25℃でC/2の電流密度で2.0ないし4.6Vの間で実施した。放電容量は180.9mAh/gであった。充放電試験の結果を図3cに示す。

【0150】

(実施例4)

多元素金属水酸化物粒子の作製

80gの硫酸ニッケル、16gの硫酸マンガン、29.5gの硫酸コバルトを脱イオン水1Lに溶解して水溶液を作製した。3種の金属硫酸塩は、中国のアラディン・インダストリーズ・コーポレーション(Aladdin Industries Corporation, China)から入手した。20.2gのNaOHおよび75.5gのNH₄OHを5Lの脱イオン水に溶解することによって、アルカリ溶液を作製した。次いで、NaOHおよびNH₄OHの添加によりアルカリ溶液のpH値を約11.7に調整した。米攪拌アルカリ溶液を入れたガラス製反応槽に水溶液をダイアフラムポンプ(米国のコール・パーマー社(Cole-Parmer, US)より入手)で1mL/秒の速度で添加し、多元素金属(Ni-Mn-Co)水酸化物粒子の懸濁液を得た。pH値をモニターし、NH₄OHの添加により10を超えて維持した。

【0151】

多元素前駆体の作製

20 gの硫酸チタン(IV) ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$)、9.8 gの硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)、および3.2 gの硫酸ランタン ($\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$)を1 Lの脱イオン水に溶解して金属塩の溶液を作製した。3種の金属硫酸塩は、中国のアラディン・インダストリーズ・コーポレーション (Aladdin Industries Corporation, China) から入手した。多元素金属水酸化物粒子の懸濁液に金属塩の溶液をゆっくり添加した。次いで、Ni-Mn-Co水酸化物粒子の表面上に水酸化チタン、水酸化アルミニウム、および水酸化ランタンの混合物の沈殿物を有する固体生成物を得た。固体生成物を懸濁液から濾過により入手し、次いでマイクロ波乾燥機 (モデル番号ZY-4HO、Zhiya Industrial Microwave Equipment Co., Ltd., Guangdong, Chinaより入手) を2.45 GHzで混合し、98 gの多元素前駆体を得た。

10

【0152】

カソード材料の作製

多元素前駆体を42.8 gの Li_2CO_3 粉末 (中国のアラディン・インダストリーズ・コーポレーション (Aladdin Industries Corporation, China) より入手) とボールミリングにより1時間混合して第1の混合物を得た。第1の混合物を500 mLの脱イオン水に分散させてスラリーを形成した。200 Wの投入電力の超音波プロブ (中国の広州ニューパワー超音波電子機器有限公司 (Guangzhou Newpower Ultrasonic Electronic Equipment Co., Ltd., China) 社製NP2500) を用いてスラリーを約2.5時間均質化した。次いで、スラリーを2.45 GHzのマイクロ波乾燥機で約15分間乾燥させて固体混合物を得た。この固体混合物を、約0.5回転/秒で回転する回転炉 (モデル番号KY-R-SJQ130、中国上海市の温度装置センターの襄陽セラミックス産業研究所 (Xianyang Institute of Ceramics Industry, Thermal Equipment Center, Shanxi, China) より入手) を用いて、約40ないし45%の酸素を含有する流動雰囲気中で750℃で約10時間焼成させ、回転炉の温度を室温から750℃まで3℃/分の昇温速度で上昇させた状態で焼成生成物を得た。次に、焼成生成物を3℃/分から5℃/分の速度で室温になるまで冷却した。冷却後、焼成生成物をジェットミル (モデル番号LNJ-6A、中国四川省の綿陽流能粉体設備有限公司 (Mianyang Liuneng Powder Equipment Co., Ltd., Sichuan, China) 社製) で約1時間圧砕した後に400メッシュの篩にかけて、14.5 μm の平均粒径D50、6.8 μm の平均粒径D10、19.6 μm の平均粒径D90を有し、BET法により得られた比表面積が0.58 m^2/g である、金属 (Ti、Al、La) 酸化物が改質した $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.61}\text{Mn}_{0.19}\text{Co}_{0.21}\text{O}_2$ のカソード材料を得た。

20

30

【0153】

電気化学的測定

実施例4に記載された方法によって作製されたカソード材料の電気化学的性能を、アルゴン充填グローブボックス内に組み立てられたCR2032コイン型Liセルで試験した。作用電極を製造するために、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に溶解したポリフッ化ビニリデン (PVDF) の溶液を、カーボンブラックおよびカソード材料と十分に混合することによってスラリーを作製した。実施例4に記載された方法によって作製された94重量%のカソード材料、3重量%のカーボンブラック、および3重量%のポリフッ化ビニリデンからなるスラリーを集電体としてアルミニウム箔上にキャストし、80℃で5時間真空乾燥した。乾燥後、被覆されたアルミニウム箔を切断してコイン型セル集合体用の円盤状電極にした。500 μm の厚さを有する金属リチウム箔を負極とした。電解液は、エチレンカーボネート (EC)、エチルメチルカーボネート (EMC) およびジメチルカーボネート (DMC) を1:1:1の体積比で含む混合物中に LiPF_6 (1 M) を含む溶液であった。

40

【0154】

コイン型セルは、多チャンネルバッテリーテスター (BTS-4008-5V10mA、中国のニューウェア・エレクトロニクス有限公司 (Neware Electronics Co. Ltd, Chi

50

na)より入手)を用いて定電流モードで分析した。C/20で1サイクルが完了した後、C/2の速度で充放電された。セルの充放電サイクル試験は、25℃でC/2の電流密度で2.0ないし4.6Vの間で実施した。放電容量は168.1mAh/gであった。充放電試験の結果を図3dに示す。

【0155】

(実施例5)

パウチ型フルリチウムイオンバッテリーの組み立て

正電極の作製

94重量%の実施例1に記載の方法で作製したカソード材料、3重量%の導電剤としてのカーボンブラック(Super P; Timcal Ltd, Bodio, Switzerland)、3重量%のバインダーとしてのポリフッ化ビニリデン(PVDF; Solef (登録商標) 5130、Solvay S.A., Belgium)を混合してN-メチル-2-ピロリドン(NMP; 99%以上の純度、Sigma-Aldrich, USA)中に分散させて正極スラリーを作製し、50重量%の固形分を含むスラリーを形成した。次に、このスラリーを、ドクターブレードコーター(型番MSK-AFA-III、中国の深センケジンスター・テクノロジー公司(Shenzhen KejingStar Technology Ltd., China)より入手)を用いて、集電体としてのアルミ箔上に均一に広げ、50℃で12時間乾燥してカソードアルミニウム膜を得た。

【0156】

負電極の作製

負極スラリーは、90重量%の硬質炭素(HC; 純度99.5%、Ruifute Technology Ltd., Shenzhen, Guangdong, China)を5重量%のバインダーとしてのポリフッ化ビニリデン(PVDF)および5重量%の導電剤としてのカーボンブラックと混合し、次いで、N-メチル-2-ピロリドン中に分散させることで作成し、50重量%の固形分を含む別のスラリーを形成した。このスラリーを、ドクターブレードコーターを用いて集電体としての銅箔上に均一に塗布し、50℃で12時間乾燥してアノード銅膜を得た。

【0157】

パウチ型バッテリーの組み立て

乾燥後、得られたカソードフィルムおよびアノードフィルムを用いて、6cm×8cmの大きさの正方形の片に切断することによって、それぞれカソードおよびアノードを作製した。電解液は、エチレンカーボネート(EC)、エチルメチルカーボネート(EMC)およびジメチルカーボネート(DMC)を1:1:1の体積比で含む混合物中にLiPF₆(1M)を含む溶液であった。コインセルは、水分および1ppm未満の酸素含有量を含む高純度アルゴン雰囲気中で組み立てた。電解質充填の後、パウチセルを真空シールし、標準的な円形のパンチツールを用いて機械的にプレスした。

【0158】

電気化学的測定

公称容量

セルは、Li⁺/Liに対する2.0Vと4.6Vとの間の多チャンネルバッテリーテスターで、25℃でC/2の電流密度で定電流を用いて試験した。各セルの公称容量は約5Ahであった。

【0159】

サイクルパフォーマンス

実施例1に記載された方法によって作製されたカソード材料から作製されたパウチセルのサイクルパフォーマンスは、3.0Vと4.3Vとの間の1Cの定電流レートで充放電により試験された。サイクルパフォーマンスの試験結果を図4に示す。1000サイクル後の容量維持率は、初期値の約91%であった。この優れたサイクル性は、明らかに、実施例1に記載の方法によって作製された表面改質カソード材料の安定性に起因する。

【0160】

釘刺試験

実施例1に記載した方法で製造したカソード材料で作製されたパウチセルと多遷移金属

10

20

30

40

50

(Ni, Mn, Co) 酸化物カソード材料で作製された市販のバッテリーセル（中国の山東衡陽新エネルギー有限公司（Shandong Hengyu New Energy Co., Ltd., China）から入手）について安全性試験を行った。両方のセルは同じ 10 Ah の容量および 160 mm (L) × 120 mm (W) × 10 mm (T) のサイズを有し、95% を超える充電状態にあった。図 5 は釘刺試験後の両方のセルの状態を示し、(4) は市販のリチウム多遷移金属酸化物カソードバッテリーセルであり、(5) は本発明の表面改質カソード材料で作られたパウチセルであり、(6) はバッテリーセル (4) にあけられた穴であり、(7) はパウチセル (5) にあけられた穴である。実施例 1 に記載された方法によって作製されたカソード材料から作られたパウチセルの釘刺試験は、煙の発生または発火を示さなかったが、市販のバッテリーセルは釘刺直後に発火した。従って、本発明のカソード材料で作られたセルの釘刺試験では発煙または発火のない高い安全性が得られた。

【0161】

本発明に限られた数の実施形態に関して説明したが、一実施形態の特定の特徴は、本発明の他の実施形態に起因するものではない。いくつかの実施形態では、本方法は、本明細書に記載されていない多数のステップを含んでもよい。他の実施形態では、本方法は、本明細書に列挙されていない任意のステップを含まないか、または実質的に含まない。記載された実施形態からの変形および変更が存在する。添付の特許請求の範囲は、本発明の範囲内に含まれる全ての変更および変形を包含するものとする。

以下に、本願の当初の特許請求の範囲に記載された発明を付記する。

〔1〕

リチウムイオンバッテリーセル用のカソード材料を作製する方法において、

1) ニッケル塩、マンガン塩、コバルト塩を脱イオン水に溶解して、ニッケル、マンガン、コバルトの金属元素のモル比が 1.2 ないし 7.2 対 1.5 ないし 3.1 対 1 ないし 2.2 である水溶液を獲得し、

2) 前記水溶液をアルカリ溶液に添加して多元素金属水酸化物粒子の懸濁液を形成し、

3) 金属の塩の溶液を前記懸濁液に添加して前記多元素金属水酸化物粒子の表面上に前記金属の水酸化物の沈殿物を具備する固体生成物を形成し、

4) 前記固体生成物を含む懸濁液を乾燥させて多元素前駆体を獲得し、

5) 前記多元素前駆体を 1 以上のリチウム塩と混合して、金属元素リチウムの、金属元素ニッケル、マンガン、コバルト、および前記金属の総量に対するモル比が 1.02 ないし 1.2 対 1 である第 1 の混合物を獲得し、

6) 前記第 1 の混合物を水性溶媒に分散させてスラリーを形成し、

7) 前記スラリーをホモジナイザーで均質化し、

8) 前記スラリーを乾燥させて固体混合物を獲得し、

9) 酸素含有量が 21% より高い雰囲気下で約 600℃ ないし約 900℃ の温度で約 4 時間から約 12 時間の間、前記固体混合物を焼成して焼成生成物を獲得し、

10) 前記焼成生成物を室内温度になるまで冷却し、前記焼成生成物を圧砕し、約 5 μm から約 15 μm の範囲にある粒径 D50 を持つ焼成生成物の粉末を分離してカソード材料を獲得し、

前記カソード材料は、前記金属の酸化物の薄膜に覆われたリチウム多金属複合酸化物の粒子を具備し、

前記リチウム多金属複合酸化物は、 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ によって示され、

z は 0 ないし 0.2、x は 0.35 ないし 0.8、y は 0.1 ないし 0.45 で、前記金属は Fe、Mn、Al、Mg、Zn、Ti、La、Ce、Sn、Zr、Ru、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される 1 以上の元素である、方法。

〔2〕

前記水溶液中の前記金属元素の総モル濃度は約 0.9 モル/L ないし約 1.6 モル/L である、〔1〕の方法。

〔3〕

前記アルカリ性溶液は、LiOH、NaOH、KOH、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、Ca

(OH)₂、Li₂CO₃、Na₂CO₃、NaHCO₃、K₂CO₃、KHCO₃、(CH₃)₄NOH、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される塩基を含む、[1]の方法。

[4]

工程2)におけるpH値は前記アルカリ性溶液の添加により約10ないし約12の範囲に維持され、前記溶液は約15分間ないし約2時間の間攪拌される、[1]の方法。

[5]

前記ニッケル塩、前記マンガン塩、前記コバルト塩、および前記金属の塩は、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、塩化物、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されるアニオンを具備する、[1]の方法。

[6]

前記金属の塩の前記溶液中のモル濃度は、約0.1モル/Lないし約0.5モル/Lであり、前記溶液は約15分ないし約2時間の間攪拌される、[1]の方法。

[7]

工程4)の乾燥処理は噴霧乾燥機によって行われる、[1]の方法。

[8]

前記固体生成物を乾燥前に前記懸濁液から分離し、そして前記固体生成物をマイクロ波乾燥機またはマイクロ波真空乾燥機で乾燥させる、[1]の方法。

[9]

前記リチウム塩は、LiOH、Li₂CO₃、LiF、またはそれらの組み合わせである、[1]の方法。

[10]

前記第1の混合物を分散させるための前記水性溶媒は、水、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、またはそれらの組み合わせである、[1]の方法。

[11]

前記ホモジナイザーは、ブレンダー、ミル、超音波装置、ローターステーターホモジナイザー、または高圧ホモジナイザーである、[1]の方法。

[12]

前記超音波装置は、プローブ型超音波装置、または、超音波フローセルである、[10]の方法。

[13]

前記スラリーは、約1時間ないし約10時間の間、または、約2時間ないし約4時間の間、均質化される、[1]の方法。

[14]

前記超音波装置は、約10W/Lないし約100W/L、または、約40W/Lないし約60W/Lの出力密度で操作される、[11]に記載の方法。

[15]

工程8)の乾燥処理は、ダブルコーン真空乾燥機、マイクロ波乾燥機、またはマイクロ波真空乾燥機によって行われる、[1]の方法。

[16]

前記固体混合物は、約1μmないし約10μmの範囲の平均粒径D₅₀を持つ、[1]の方法。

[17]

前記焼成の処理は、プッシュプレートトンネル炉または回転炉によって行われる、[1]の方法。

[18]

前記圧碎の処理は、ボールミル、ハンマーミル、ジェットミル、または高圧分散ミルによって行われる、[1]の方法。

[19]

前記分離の工程は、約200ないし約400の範囲を持つメッシュ篩を通過させることによって実施される、[1]の方法。

10

20

30

40

50

[2 0]

前記リチウム多金属複合酸化物の粒子の表面にキャップされた前記金属の酸化物の薄膜は、約 5 0 0 nmないし約 1 μmの厚さを持つ、[1] の方法。

【図面】

【図 1】

図 1

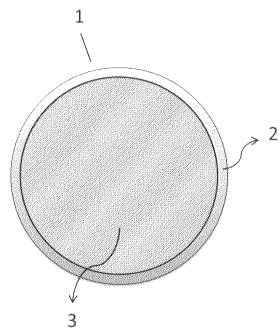


Figure 1

【図 2】

図 2

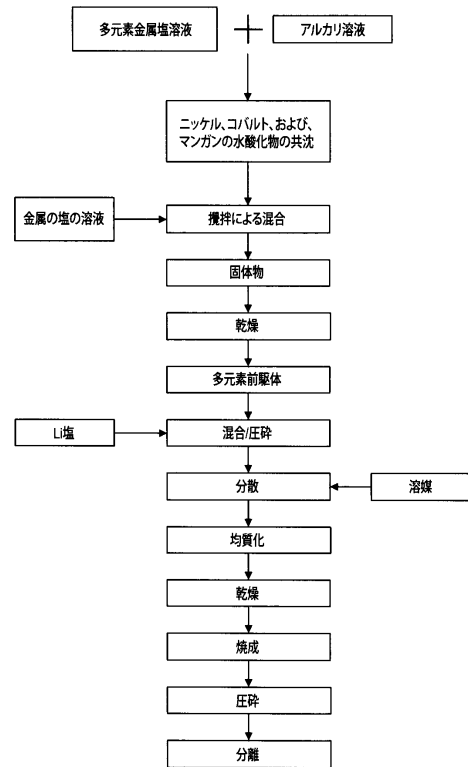


Figure 2

【図 3】

図 3

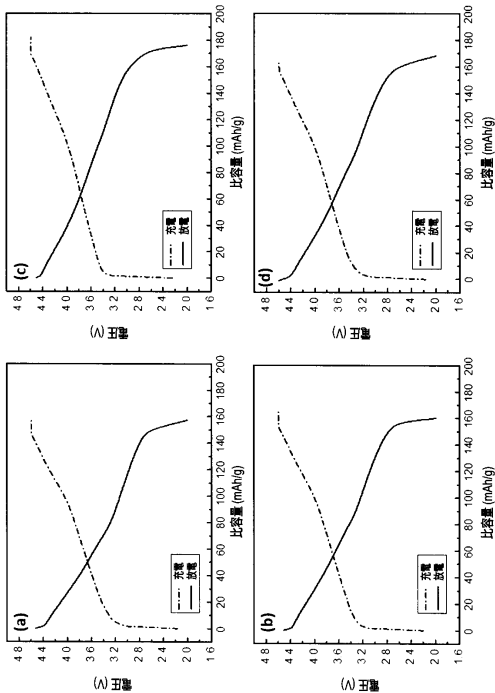


Figure 3

【図 4】

図 4

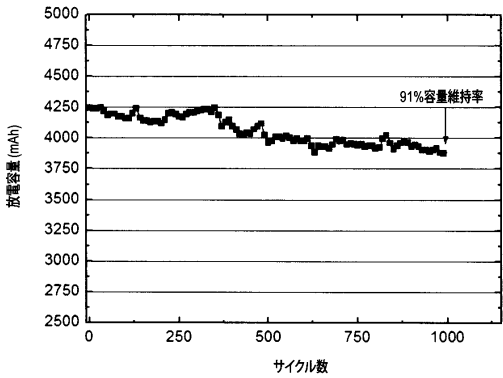


Figure 4

【図 5】

図 5

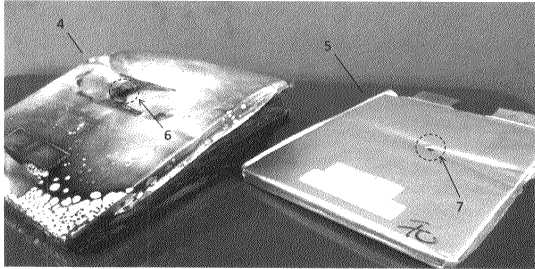


Figure 5

10

20

30

40

50

フロントページの続き

中華人民共和国、カントン 511340、カンゾウ、ゼンチェン、シンタン、フェニックス・シティ、フェンシアンユアン、ストリート・ナンバー 19、ビルディング・ナンバー 1

(72)発明者 ウォン、シン・フン・エリック

中華人民共和国、ホンコン、ワン・チャイ、ハーバー・ロード 6-8、シュイ・オン・センター、11/フロア、ルーム 1118

合議体

審判長 山田 正文

審判官 畑中 博幸

審判官 山本 章裕

(56)参考文献 特開2012-252844 (JP, A)

国際公開第2014/061579 (WO, A1)

中国特許出願公開第103618064 (CN, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01M 4/00-4/62

C01G 53/00-53/12