

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7675490号
(P7675490)

(45)発行日 令和7年5月13日(2025.5.13)

(24)登録日 令和7年5月1日(2025.5.1)

(51)国際特許分類

F I

C O 1 B 25/45 (2006.01)

C O 1 B 25/45 Z

H O 1 M 4/36 (2006.01)

H O 1 M 4/36 C

H O 1 M 4/58 (2010.01)

H O 1 M 4/58

請求項の数 8 (全14頁)

(21)出願番号	特願2023-214415(P2023-214415)	(73)特許権者	523124740
(22)出願日	令和5年12月20日(2023.12.20)		湖北融通高科先進材料集団股▲フン▼有
審査請求日	令和5年12月20日(2023.12.20)		限公司
(31)優先権主張番号	202311462356.2		中華人民共和国 4 3 5 1 0 0 湖北省黄
(32)優先日	令和5年11月2日(2023.11.2)		石市大冶市羅家橋街道長樂大道6 6 号
(33)優先権主張国・地域又は機関	中国(CN)	(74)代理人	100230086
			弁理士 譚 粟元
		(72)発明者	孫 傑
			中華人民共和国 4 3 5 1 0 0 湖北省黄
			石市大冶市羅家橋街道長樂大道6 6 号
		(72)発明者	夏 亜平
			中華人民共和国 4 3 5 1 0 0 湖北省黄
			石市大冶市羅家橋街道長樂大道6 6 号
		(72)発明者	程 光春
			中華人民共和国 4 3 5 1 0 0 湖北省黄
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 炭素被覆リン酸マンガン鉄リチウム材料、製造方法及びその適用

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

$LiFe_{1-x-y}Mn_xMyPO_4@C$ からなり、式中、MがMg、V、Zr、Nb、In、Al、Co及びNiのうちの少なくとも1種を含み、 $0.5 \leq x \leq 0.8$ 、 $0 < y \leq 0.02$ であり、Cが被覆炭素である、ことを特徴とする炭素被覆リン酸マンガン鉄リチウム材料。

【請求項2】

一定の割合で、鉄源、マンガン源、リン酸及び脱イオン水を混合して溶解し、液相共沈法でリン酸鉄マンガン前駆体を製造し、リン酸鉄マンガン前駆体をそれぞれ不活性雰囲気下で1回目焼結し、結晶水を除去して、無水リン酸鉄マンガン前駆体を得る工程S10と、一定の割合で、2組の無水リン酸鉄マンガン前駆体、リン酸リチウム、炭素源、ドーパント及び脱イオン水を混合し、攪拌して分散させ、湿式研磨、噴霧乾燥、2回目焼結を行って、2組の炭素被覆リン酸マンガン鉄リチウム中間体を得る工程S20であって、ここで、第1組の焼結は、第1温度で行われ、第2組の焼結は、第2温度で行われ、前記第1温度と前記第2温度が異なる工程S20と、一定の割合で、2組の前記炭素被覆リン酸マンガン鉄リチウム中間体、炭素源、ドーパント及び脱イオン水を混合し、攪拌して分散させ、湿式研磨、噴霧乾燥、3回目焼結を行って、炭素被覆リン酸マンガン鉄リチウム材料を得る工程S30と、を含むことを特徴とする炭素被覆リン酸マンガン鉄リチウム材料の製造方法。

【請求項 3】

前記第 1 温度を $400^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ とし、前記第 2 温度を $670^{\circ}\text{C} \sim 760^{\circ}\text{C}$ とし、焼結時間を $4\text{ h} \sim 6\text{ h}$ とする、ことを特徴とする

請求項 2 に記載の炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料の製造方法。

【請求項 4】

前記マンガニ源は、硫酸マンガニ、塩化マンガニ、シュウ酸マンガニ、酢酸マンガニのうちの少なくとも 1 種を含み、及び／又は、

前記鉄源は、硫酸第一鉄、塩化第一鉄、シュウ酸第一鉄及び酢酸第一鉄のうちの少なくとも 1 種を含む、ことを特徴とする

請求項 2 に記載の炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料の製造方法。

10

【請求項 5】

前記リン酸鉄マンガニ前駆体の鉄マンガニとリンとのモル比 $(\text{Fe} + \text{Mn}) / \text{P}$ を $1.45 \sim 1.465$ にし、リチウムと鉄マンガニとのモル比 $\text{Li} / (\text{Fe} + \text{Mn})$ を $1.02 \sim 1.05$ にする、ことを特徴とする

請求項 2 に記載の炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料の製造方法。

【請求項 6】

前記炭素源は、グルコース、ポリエチレングリコール、クエン酸、改質黒鉛のうちの少なくとも 1 種を含み、前記炭素源の添加量が製造される炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料を占める質量比は、 $1.5\text{ wt}\% \sim 2.0\text{ wt}\%$ であり、及び／又は、

前記ドーパントは、 Mg 、 V 、 Zr 、 Nb 、 In 、 Al 、 Co 及び Ni のうちの少なくとも 1 種の化合物を含む、ことを特徴とする

請求項 2 に記載の炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料の製造方法。

20

【請求項 7】

2 組の前記炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム中間体の混合割合を $(1 \sim 9) : (9 \sim 1)$ にする、ことを特徴とする

請求項 2 に記載の炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料の製造方法。

【請求項 8】

前記湿式研磨中に粒径 D_{50} を $0.3\text{ }\mu\text{m} \sim 0.6\text{ }\mu\text{m}$ に制御し、及び／又は、

前記噴霧乾燥に対して、吸気温度を $220^{\circ}\text{C} \sim 280^{\circ}\text{C}$ とし、排気温度を $90^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$ とし、及び／又は、

前記 3 回目焼結に対して、焼結温度を $700^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ とし、焼結時間を $6\text{ h} \sim 12\text{ h}$ とする、ことを特徴とする

請求項 2 に記載の炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池の技術分野に関し、より具体的には、炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料、製造方法及び該炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料の適用に関する。

【背景技術】

【0002】

現在の総合性能が最も優れた二次電池の代表としてリチウムイオン電池の商業化は、20 世紀 90 年代まで遡ることができ、長年の研究を経て、炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料は、現在のリチウムイオン電池の分野における性能が良好な技術ロードマップとなっている。

40

【0003】

従来のリン酸マンガニ鉄リチウム及びその前駆体の製造方法は、高温固相法、ゾルゲル法及び共沈法などを含み、従来の単一の製造方法で製造された前駆体又は炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料は、圧縮密度が低く、正極材料及び対応する電池に適用される電気化学比容量が低く、高性能の適用ニーズを満たすことができない。

【0004】

50

現在、前駆体二段製造方法で炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料を製造する手段は、知られているが、該手段には、異なる粒径の粒子前駆体を製造する研磨プロセスが追加されており、プロセス複雑さが増加し、材料の均一性が確保できず、実際に高性能要求を満たす炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料を依然として得ることができない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

以上の内容に鑑み、本発明は、少なくとも従来技術に存在する技術的課題の1つを解決しようとする。このため、本発明は、炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料、製造方法及びリチウムイオン電池を提供する。本発明に係る炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料及びその製造方法によれば、安定した階層構造を有し、リン酸マンガニ鉄リチウム元素分布の均一性が高く、金属がドーピングされ、緻密で均一な炭素被覆層が得られ、材料の電気化学性能を好ましく向上させることができる。また、該炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料の製造方法は、プロセスフローが簡単であり、大規模な工業生産における適用に適する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

このため、第1態様において、本発明の実施例は、 $\text{LiFe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ @C からなり、式中、MがMg、V、Zr、Nb、In、Al、Co及びNiのうちの少なくとも1種を含み、 $0.5 \leq x \leq 0.8$ 、 $0 < y \leq 0.02$ であり、Cが被覆炭素である、炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料を提供する。

【0007】

第2態様において、本発明の実施例は、第1態様に記載のリン酸マンガニ鉄リチウム材料を製造する炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料の製造方法を提供し、前記製造方法は、

一定の割合で、鉄源、マンガニ源、リン酸及び脱イオン水を混合して溶解し、液相共沈法でリン酸鉄マンガニ前駆体を製造し、リン酸鉄マンガニ前駆体をそれぞれ不活性雰囲気下で1回目焼結し、結晶水を除去して、無水リン酸鉄マンガニ前駆体を得る工程S10と、

一定の割合で、2組の無水リン酸鉄マンガニ前駆体、リン酸リチウム、炭素源、ドーパント及び脱イオン水を混合し、攪拌して分散させ、湿式研磨、噴霧乾燥、2回目焼結を行って、2組の炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム中間体を得る工程S20であって、ここで、第1組の焼結は、第1温度で行われ、第2組の焼結は、第2温度で行われ、前記第1温度と前記第2温度が異なる工程S20と、

一定の割合で、2組の前記炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム中間体、炭素源、ドーパント及び脱イオン水を混合し、攪拌して分散させ、湿式研磨、噴霧乾燥、3回目焼結を行って、炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料を得る工程S30と、を含む。

【0008】

好ましくは、前記第1温度を $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ とし、前記第2温度を $670^\circ\text{C} \sim 760^\circ\text{C}$ とし、焼結時間を4h～6hとする。

【0009】

好ましくは、前記マンガニ源は、硫酸マンガニ、塩化マンガニ、シュウ酸マンガニ、酢酸マンガニのうちの少なくとも1種を含み、及び／又は、

前記鉄源は、硫酸第一鉄、塩化第一鉄、シュウ酸第一鉄及び酢酸第一鉄のうちの少なくとも1種を含む。

【0010】

好ましくは、前記リン酸鉄マンガニ前駆体の鉄マンガニとリンとのモル比 $(\text{Fe} + \text{Mn}) / \text{P}$ を1.45～1.465にし、リチウムと鉄マンガニとのモル比 $\text{Li} / (\text{Fe} + \text{Mn})$ を1.02～1.05にする。

【0011】

好ましくは、前記炭素源は、グルコース、ポリエチレングリコール、クエン酸、改質黒

10

20

30

40

50

鉛のうちの少なくとも1種を含み、前記炭素源の添加量が製造される炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料を占める質量比は、1.5wt%~2.0wt%であり、及び／又は、前記ドーパントは、Mg、V、Zr、Nb、In、Al、Co及びNiのうちの少なくとも1種の化合物を含む。

【0012】

好ましくは、2組の前記炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム中間体の混合割合を（1~9）：（9~1）にする。

【0013】

好ましくは、前記湿式研磨中に粒径D50を0.3μm~0.6μmに制御し、及び／又は、

前記噴霧乾燥に対して、吸気温度を220℃~280℃とし、排気温度を90℃~110℃とし、及び／又は、

前記3回目焼結に対して、焼結温度を700℃~800℃とし、焼結時間を6h~12hとする。

【0014】

第3態様において、本発明の実施例は、上記第2態様に記載の製造方法で製造される、炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料をさらに提供する。

【0015】

第4態様において、本発明の実施例は、上記第1態様又は第3態様に記載の炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料で製造された電池正極を含むリチウムイオン電池をさらに提供する。

【発明の効果】

【0016】

本発明の実施例に係る炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料及びその製造方法において、ドーパ炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム中間体を製造するための焼結プロセスにおいて異なる温度で焼結して、異なる形態の炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム中間体を形成し、ドーパ炭素被覆を焼結することにより、異なる形態の炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム中間体は、階層を形成し、さらに緻密で均一な炭素被覆層を形成し、異なる炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム中間体の階層が緊密に結合し、高い圧縮密度を得て、さらに優れた電気化学性能を得て、炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料を正極材料として製造されたリチウムイオン電池は、優れた性能を得ることもできる。また、該製造方法は、プロセスフローが簡単であり、設備要求が低く、大規模な工業生産における適用に適する。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の一実施例に係る炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料のSEM図である。

【図2】本発明の一実施例に係る炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料の製造方法のフローチャートである。

【図3】本発明の実施例1で製造された炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料のXRD図である。

【図4】本発明の実施例1で製造された炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料の充放電特性曲線図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明の実施例を詳細に説明し、上記実施例の例は、図面に示され、全体を通して、同一又は類似の符号は、同一又は類似の部品、或いは同一又は類似の機能を有する部品を示す。以下、図面を参照しながら説明される実施例は、例示的なものであり、本発明を解釈するものであり、本発明を限定するものと理解すべきではない。

【0019】

以下の開示は、本発明の異なる構造を実現するために、多くの異なる実施例又は例を提

10

20

30

40

50

供する。本発明の開示を簡単にするために、以下、特定の例の部材及び設置を説明する。当然のことながら、これらは、例示的なものに過ぎず、本発明を限定するためのものではない。また、本発明は、異なる例において参照数字及び／又は参照アルファベットを繰り返して用いることができる。このような繰り返しは、簡略化及び明確化を目的とし、その自体は検討された様々な実施例及び／又は設置の間の関係を示さない。また、本発明は、様々な特定のプロセス及び材料の例を提供するが、当業者であれば、他のプロセスの適用性及び／又は他の材料の使用を意識することができる。

【0020】

図1に示すように、第1態様において、本発明の実施例に係る炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料は、 $\text{LiFe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{M}_y\text{PO}_4@C$ からなり、式中、MがMg、V、Zr、Nb、In、Al、Co及びNiのうちの少なくとも1種を含み、 $0.5 \leq x \leq 0.8$ 、 $0 < y \leq 0.02$ であり、Cが被覆炭素である。本実施例において、上記炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料は、階層した第1粒径の材料粒子及び第2粒径の材料粒子を含み、粒子隙間が小さく、階層が緊密に結合し、材料の圧縮密度が 2.4 g/cm^3 以上である。

【0021】

図2に示すように、第2態様において、本発明の実施例に係る、第1態様に記載のリン酸マンガニ鉄リチウム材料を製造する炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料の製造方法は、

一定の割合で、鉄源、マンガニ源、リン酸及び脱イオン水を混合して溶解し、液相共沈法でリン酸鉄マンガニ前駆体を製造し、リン酸鉄マンガニ前駆体をそれぞれ不活性雰囲気下で1回目焼結し、結晶水を除去して、無水リン酸鉄マンガニ前駆体を得る工程S10と、

一定の割合で、2組の無水リン酸鉄マンガニ前駆体、リン酸リチウム、炭素源、ドーパント及び脱イオン水を混合し、攪拌して分散させ、湿式研磨、噴霧乾燥、2回目焼結を行って、2組の炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム中間体を得る工程S20であって、ここで、第1組の焼結は、第1温度で行われ、第2組の焼結は、第2温度で行われ、上記第1温度と上記第2温度が異なる工程S20と、

一定の割合で、2組の上記炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム中間体、炭素源、ドーパント及び脱イオン水を混合し、攪拌して分散させ、湿式研磨、噴霧乾燥、3回目焼結を行って、炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料を得る工程S30と、を含む。

【0022】

さらに、上記第1温度を $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ とし、上記第2温度を $670^\circ\text{C} \sim 760^\circ\text{C}$ とし、焼結時間を $4 \text{ h} \sim 6 \text{ h}$ とする。

【0023】

さらに、上記マンガニ源は、硫酸マンガニ、塩化マンガニ、シュウ酸マンガニ、酢酸マンガニのうちの少なくとも1種を含む。

【0024】

さらに、上記鉄源は、硫酸第一鉄、塩化第一鉄、シュウ酸第一鉄及び酢酸第一鉄のうちの少なくとも1種を含む。

【0025】

さらに、上記リン酸鉄マンガニ前駆体の鉄マンガニとリンとのモル比 $(\text{Fe} + \text{Mn}) / \text{P}$ を $1.45 \sim 1.465$ にし、リチウムと鉄マンガニとのモル比 $\text{Li} / (\text{Fe} + \text{Mn})$ を $1.02 \sim 1.05$ にする。

【0026】

さらに、上記炭素源は、グルコース、ポリエチレングリコール、クエン酸、改質黒鉛のうちの少なくとも1種を含み、上記炭素源の添加量が製造される炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料を占める質量比は、 $1.5 \text{ wt} \% \sim 2.0 \text{ wt} \%$ である。

【0027】

さらに、上記ドーパントは、Mg、V、Zr、Nb、In、Al、Co及びNiのうちの少なくとも1種の化合物を含む。

【0028】

さらに、2組の上記炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム中間体の混合割合を（1～9）：（9～1）にする。

【0029】

さらに、上記湿式研磨中に粒径D50を0.3 μm～0.6 μmに制御する。

【0030】

さらに、上記噴霧乾燥に対して、吸気温度を220℃～280℃とし、排気温度を90℃～110℃とする。

【0031】

さらに、上記3回目焼結に対して、焼結温度を700℃～800℃とし、焼結時間を6h～12hとする。

【0032】

第3態様において、本発明の実施例に係る炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料は、上記第2態様に記載の製造方法で製造される。

【0033】

第4態様において、本発明の実施例に係るリチウムイオン電池は、上記第1態様又は第3態様に記載の炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料で製造された電池正極を含む。

【0034】

本発明の実施例では、共沈法でマンガニ鉄源前駆体を合成し、反応プロセスにおいて反応条件を制御しやすく、材料の物相均一性を効果的に改善し、材料の再現性が高い。

【0035】

本発明の実施例では、共沈—三次焼結により合成して製造されたリン酸マンガニ鉄リチウム／炭素複合正極材料は、一次焼結温度と異なる一次焼結温度の一次焼結材料の質量割合とを制御し、粒子間の階層構造のサイズを調整することにより、材料の圧縮密度を向上させることができ、材料の圧縮密度が2.4 g/cm³以上に達する。

【0036】

本発明の実施例では、二次炭素被覆とイオンドープの方法が用いられ、電子及びイオンの移動に有利となるため、電池の充放電特性を向上させる。

【0037】

以下、他の具体的な実施例を参照しながら、本発明の炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料の製造方法を用いる具体的なプロセス及び効果をさらに詳細に説明するが、本発明の保護範囲を限定しない。

【0038】

（実施例1）

本実施例では、炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料を製造し、具体的には、

硫酸第一鉄、硫酸マンガニ、リン酸及び脱イオン水を混合して溶解し、共沈法で合成してリン酸鉄マンガニ前駆体（ $Mn_{0.6}Fe_{0.4} \cdot 2(PO_4)_3 \cdot 6H_2O$ ）を得て、N₂雰囲気下で焼結し、焼結温度を525℃とし、焼結時間を5hとし、室温まで冷却すると、取り出して、無水リン酸鉄マンガニ前駆体を得る工程（1）と、

工程（1）で得られた754.5gの無水リン酸鉄マンガニ前駆体と、252.9gのリン酸リチウム、9.6gのグルコース、9.6gのポリエチレングリコール、9.6gのクエン酸、4.8gのメタバナジン酸アンモニウム及び脱イオン水とを混合し、固形分含有量を45%に制御し、30minボールミル分散を行ってからサンドミルに入れて研磨し、最後の研磨粒径D50を0.5 μmに制御する工程（2）と、

工程（2）で得られたペーストに噴霧乾燥を行い、吸気温度を220℃に、排気温度を100℃に制御し、その後、N₂雰囲気下で焼結し、焼結温度をそれぞれ400℃、720℃とし、焼結時間を6hとし、焼結した後に室温まで冷却して、異なる温度の一次焼結材料を得る工程（3）と、

工程（3）で得られた500gの720℃の一次焼結材料、500gの400℃の一次焼結材料、47.5gのグルコース、47.5gのポリエチレングリコール、8gの改質

10

20

30

40

50

黒鉛、15 g の酢酸マグネシウム四水和物及び脱イオン水を混合し、固形分含有量を42%に制御し、30 min ボールミル分散を行ってからサンドミルに入れて研磨し、最後の研磨粒径D50を0.5 μmに制御する工程(4)と、

工程(4)で得られたペーストに噴霧乾燥を行った後、N₂雰囲気下で焼結し、焼結温度を760℃とし、焼結時間を10 hとし、焼結した後に室温まで冷却して、気流粉碎を経て、D10≧0.30 μm、D50が0.8~1.1 μmで、D90≦12 μmとなるように粒径を制御して、圧縮密度が高い炭素被覆リン酸マンガ鉄リチウム材料を得る工程(5)と、を含む。

【0039】

図1は、実施例1で製造された圧縮密度が高い炭素被覆リン酸マンガ鉄リチウム材料のSEM図であり、図1から分かるように、一次粒子は、異なる粒径で分布し、その粒径範囲が11 nm~1200 nmであり、一次粒子同士は、緊密に接続されている。

10

【0040】

図3は、実施例1で製造された圧縮密度が高い炭素被覆リン酸マンガ鉄リチウム材料のXRD図であり、図3から分かるように、該スペクトルピーク位置とリン酸マンガ鉄リチウムの標準PDFファイルと一致し、異相がなく、材料の純度が高い。

【0041】

図4は、実施例1で製造された炭素被覆リン酸マンガ鉄リチウム材料の、2.5~4.5 Vの電圧範囲内で、0.1 Cレートでの充放電特性曲線図であり、図4から分かるように、放電比容量は、156 mAh/gに達する。Li⁺/Liに比べて、該材料は、4.1 Vと3.5 V程度で2対の典型的な充放電電圧プラトーが現れ、それぞれMn³⁺/Mn²⁺とFe³⁺/Fe²⁺の酸化還元反応に対応する。

20

【0042】

(実施例2)

本実施例では、炭素被覆リン酸マンガ鉄リチウム材料を製造し、具体的には、

硫酸第一鉄、硫酸マンガ、リン酸及び脱イオン水を混合して溶解し、共沈法で合成してリン酸鉄マンガ前駆体(Mn_{0.6}Fe_{0.4})₂(PO₄)₃・6H₂Oを得て、N₂雰囲気下で焼結し、焼結温度を525℃とし、焼結時間を5 hとし、室温まで冷却すると、取り出して、無水リン酸鉄マンガ前駆体を得る工程(1)と、

工程(1)で得られた754.5 gの無水リン酸鉄マンガ前駆体と、252.9 gのリン酸リチウム、11.5 gのグルコース、11.5 gのポリエチレングリコール、9.6 gのクエン酸、4.8 gのメタバナジン酸アンモニウム及び脱イオン水とを混合し、固形分含有量を45%に制御し、30 min ボールミル分散を行ってからサンドミルに入れて研磨し、最後の研磨粒径D50を0.5 μmに制御する工程(2)と、

30

工程(2)で得られたペーストに噴霧乾燥を行い、吸気温度を220℃に、排気温度を100℃に制御し、その後に、N₂雰囲気下で焼結し、焼結温度をそれぞれ400℃、740℃とし、焼結時間を6 hとし、焼結した後に室温まで冷却して、異なる温度の一次焼結材料を得る工程(3)と、

工程(3)で得られた500 gの740℃の一次焼結材料、500 gの400℃の一次焼結材料、47.5 gのグルコース、47.5 gのポリエチレングリコール、8 gの改質黒鉛、15 gの酢酸マグネシウム四水和物及び脱イオン水を混合し、固形分含有量を42%に制御し、30 min ボールミル分散を行ってからサンドミルに入れて研磨し、最後の研磨粒径D50を0.5 μmに制御する工程(4)と、

40

工程(4)で得られたペーストに噴霧乾燥を行った後、N₂雰囲気下で焼結し、焼結温度を760℃とし、焼結時間を10 hとし、焼結した後に室温まで冷却して、気流粉碎を経て、D10≧0.30 μm、D50が0.8~1.1 μmで、D90≦12 μmとなるように粒径を制御して、圧縮密度が高い炭素被覆リン酸マンガ鉄リチウム材料を得る工程(5)と、を含む。

【0043】

(実施例3)

50

本実施例では、炭素被覆リン酸マンガン鉄リチウム材料を製造し、具体的には、

硫酸第一鉄、硫酸マンガン、リン酸及び脱イオン水を混合して溶解し、共沈法で合成してリン酸鉄マンガン前駆体 ($\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を得て、 N_2 雰囲気下で焼結し、焼結温度を 525°C とし、焼結時間を 5h とし、室温まで冷却すると、取り出して、無水リン酸鉄マンガン前駆体を得る工程 (1) と、

工程 (1) で得られた 754.5g の無水リン酸鉄マンガン前駆体と、 252.9g のリン酸リチウム、 11.5g のグルコース、 11.5g のポリエチレングリコール、 9.6g のクエン酸、 4.8g のメタバナジン酸アンモニウム及び脱イオン水とを混合し、固形分含有量を 45% に制御し、 30min ボールミル分散を行ってからサンドミルに入れて研磨し、最後の研磨粒径 D_{50} を $0.5\mu\text{m}$ に制御する工程 (2) と、

工程 (2) で得られたペーストに噴霧乾燥を行い、吸気温度を 220°C に、排気温度を 100°C に制御し、

その後に、 N_2 雰囲気下で焼結し、焼結温度をそれぞれ 400°C 、 740°C とし、焼結時間を 6h とし、焼結した後に室温まで冷却して、異なる温度の一次焼結材料を得る工程 (3) と、

工程 (3) で得られた 500g の 740°C の一次焼結材料、 500g の 400°C の一次焼結材料、 47.5g のグルコース、 47.5g のポリエチレングリコール、 8g の改質黒鉛、 15g の酢酸マグネシウム四水和物及び脱イオン水を混合し、固形分含有量を 42% に制御し、 30min ボールミル分散を行ってからサンドミルに入れて研磨し、最後の研磨粒径 D_{50} を $0.45\mu\text{m}$ に制御する工程 (4) と、

工程 (4) で得られたペーストに噴霧乾燥を行った後、 N_2 雰囲気下で焼結し、焼結温度を 760°C とし、焼結時間を 10h とし、焼結した後に室温まで冷却して、気流粉碎を経て、 $D_{10} \geq 0.30\mu\text{m}$ 、 D_{50} が $0.8 \sim 1.1\mu\text{m}$ で、 $D_{90} \leq 12\mu\text{m}$ となるように粒径を制御して、圧縮密度が高い炭素被覆リン酸マンガン鉄リチウム材料を得る工程 (5) と、を含む。

【0044】

(実施例4)

本実施例では、炭素被覆リン酸マンガン鉄リチウム材料を製造し、具体的には、

硫酸第一鉄、硫酸マンガン、リン酸及び脱イオン水を混合して溶解し、共沈法で合成してリン酸鉄マンガン前駆体 ($\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を得て、 N_2 雰囲気下で焼結し、焼結温度を 525°C とし、焼結時間を 5h とし、室温まで冷却すると、取り出して、無水リン酸鉄マンガン前駆体を得る工程 (1) と、

工程 (1) で得られた 754.5g の無水リン酸鉄マンガン前駆体と、 252.9g のリン酸リチウム、 11.5g のグルコース、 11.5g のポリエチレングリコール、 9.6g のクエン酸、 4.8g のメタバナジン酸アンモニウム及び脱イオン水とを混合し、固形分含有量を 45% に制御し、 30min ボールミル分散を行ってからサンドミルに入れて研磨し、最後の研磨粒径 D_{50} を $0.5\mu\text{m}$ に制御する工程 (2) と、

工程 (2) で得られたペーストに噴霧乾燥を行い、吸気温度を 220°C に、排気温度を 100°C に制御し、その後に、 N_2 雰囲気下で焼結し、焼結温度をそれぞれ 400°C 、 740°C とし、焼結時間を 6h とし、焼結した後に室温まで冷却して、異なる温度の一次焼結材料を得る工程 (3) と、

工程 (3) で得られた 700g の 740°C の一次焼結材料、 300g の 400°C の一次焼結材料、 47.5g のグルコース、 47.5g のポリエチレングリコール、 8g の改質黒鉛、 15g の酢酸マグネシウム四水和物及び脱イオン水を混合し、固形分含有量を 42% に制御し、 30min ボールミル分散を行ってからサンドミルに入れて研磨し、最後の研磨粒径 D_{50} を $0.45\mu\text{m}$ に制御する工程 (4) と、

工程 (4) で得られたペーストに噴霧乾燥を行った後、 N_2 雰囲気下で焼結し、焼結温度を 760°C とし、焼結時間を 10h とし、焼結した後に室温まで冷却して、気流粉碎を経て、 $D_{10} \geq 0.30\mu\text{m}$ 、 D_{50} が $0.8 \sim 1.1\mu\text{m}$ で、 $D_{90} \leq 12\mu\text{m}$ となるように粒径を制御して、圧縮密度が高い炭素被覆リン酸マンガン鉄リチウム材料を得る工

程（５）と、を含む。

【００４５】

（比較例１）

本比較例では、炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料を製造し、具体的には、

硫酸第一鉄、硫酸マンガニ、リン酸及び脱イオン水を混合して溶解し、共沈法で合成してリン酸鉄マンガニ前駆体（ $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）を得て、 N_2 雰囲気下で焼結し、焼結温度を 525°C とし、焼結時間を 5h とし、室温まで冷却すると、取り出して、無水リン酸鉄マンガニ前駆体を得る工程（１）と、

工程（１）で得られた 754.5g の無水リン酸鉄マンガニ前駆体と、 252.9g のリン酸リチウム、 9.6g のグルコース、 9.6g のポリエチレングリコール、 9.6g のクエン酸、 4.8g のメタバナジン酸アンモニウム及び脱イオン水とを混合し、固形分含有量を 45% に制御し、 30min ボールミル分散を行ってからサンドミルに入れて研磨し、最後の研磨粒径 D_{50} を $0.5\mu\text{m}$ に制御する工程（２）と、

工程（２）で得られたペーストに噴霧乾燥を行い、 N_2 雰囲気下で焼結し、焼結温度を 400°C とし、焼結時間を 6h とし、焼結した後に室温まで冷却して、一次焼結材料を得る工程（３）と、

工程（３）で得られた 1000g の 400°C の一次焼結材料、 47.5g のグルコース、 47.5g のポリエチレングリコール、 8g の改質黒鉛、 15g の酢酸マグネシウム四水和物及び脱イオン水を混合し、固形分含有量を 42% に制御し、 30min ボールミル分散を行ってからサンドミルに入れて研磨し、最後の研磨粒径 D_{50} を $0.5\mu\text{m}$ に制御する工程（４）と、

工程（４）で得られたペーストに噴霧乾燥を行った後、 N_2 雰囲気下で焼結し、焼結温度を 760°C とし、焼結時間を 10h とし、焼結した後に室温まで冷却して、気流粉碎を経て、 $D_{10} \geq 0.30\mu\text{m}$ 、 D_{50} が $0.8 \sim 1.1\mu\text{m}$ で、 $D_{90} \leq 12\mu\text{m}$ となるように粒径を制御して、圧縮密度が高いリン酸マンガニ鉄リチウム／炭素複合材料を得る工程（５）と、を含む。

【００４６】

（比較例２）

本比較例では、炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料を製造し、具体的には、

硫酸第一鉄、硫酸マンガニ、リン酸及び脱イオン水を混合して溶解し、共沈法で合成してリン酸鉄マンガニ前駆体（ $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）を得て、 N_2 雰囲気下で焼結し、焼結温度を 525°C とし、焼結時間を 5h とし、室温まで冷却すると、取り出して、無水リン酸鉄マンガニ前駆体を得る工程（１）と、

工程（１）で得られた 754.5g の無水リン酸鉄マンガニ前駆体と、 252.9g のリン酸リチウム、 9.6g のグルコース、 9.6g のポリエチレングリコール、 9.6g のクエン酸、 4.8g のメタバナジン酸アンモニウム及び脱イオン水とを混合し、固形分含有量を 45% に制御し、 30min ボールミル分散を行ってからサンドミルに入れて研磨し、最後の研磨粒径 D_{50} を $0.5\mu\text{m}$ に制御する工程（２）と、

工程（２）で得られたペーストに噴霧乾燥を行い、 N_2 雰囲気下で焼結し、焼結温度を 720°C とし、焼結時間を 6h とし、焼結した後に室温まで冷却して、一次焼結材料を得る工程（３）と、

工程（３）で得られた 1000g の 720°C の一次焼結材料、 47.5g のグルコース、 47.5g のポリエチレングリコール、 8g の改質黒鉛、 15g の酢酸マグネシウム四水和物及び脱イオン水を混合し、固形分含有量を 45% に制御し、 30min ボールミル分散を行ってからサンドミルに入れて研磨し、最後の研磨粒径 D_{50} を $0.5\mu\text{m}$ に制御する工程（４）と、

工程（４）で得られたペーストに噴霧乾燥を行った後、 N_2 雰囲気下で焼結し、焼結温度を 760°C とし、焼結時間を 10h とし、焼結した後に室温まで冷却して、気流粉碎を経て、 $D_{10} \geq 0.30\mu\text{m}$ 、 D_{50} が $0.8 \sim 1.1\mu\text{m}$ で、 $D_{90} \leq 12\mu\text{m}$ となるように粒径を制御して、圧縮密度が高い炭素被覆リン酸マンガニ鉄リチウム材料を得る工

程（５）と、を含む。

【００４７】

比較例と実施例１とを対比すると、比較例では、制御される１回目焼結温度が単一焼結温度であり、二次研磨プロセスには、単一焼結温度の一次焼結材料が用いられるという点で相違する。

【００４８】

さらに、実施例１～４と比較例１～２とで得られた製品の炭素含有量、粉末圧縮、０．１Ｃ及び１Ｃの放電比容量を測定し、結果を表１に示す。

【００４９】

測定方法について、『リチウムイオン電池用炭素複合リン酸鉄リチウム正極材料』ＧＢ／Ｔ ３０８３５ ２０１４を参照して、関連する物理化学的な性能及び電気化学性能を測定し、ボタン電池（活性物質と、導電剤と、バインダーとの質量比を９０：５：５とし、充放電電圧の範囲を２．０～４．５Ｖとする）を製造した。

【００５０】

【表１】

番号	粉末圧縮密度 (g/cm^3)	炭素含有量 ($\text{wt}\%$)	０．１Ｃの放電比容量 (mAh/g)	１Ｃの放電比容量 (mAh/g)
実施例１	２．４０	１．７８	１５６．８８	１４９．３２
実施例２	２．４１０	１．８２	１５７．５６	１４９．６２
実施例３	２．４１５	１．８１	１５８．３４	１４９．５５
実施例４	２．４０３	１．７９	１５９．５９	１５１．１２
比較例１	２．３２１	１．７５	１４４．６１	１３３．５９
比較例２	２．２１６	１．７３	１５７．３５	１４６．２５

電気化学的結果

【００５１】

上記結果から分かるように、材料の炭素含有量が基本的に一致した場合、本発明の実施例で異なる１回目焼結温度で製造された異なる粒径の一次粒子を、異なる質量比で混合し、二次焼結して得られたリン酸マンガン鉄リチウム複合材料は、粉末圧縮密度と電気性能がいずれも単一次焼結温度で製造された炭素被覆リン酸マンガン鉄リチウム材料よりも高い。

【００５２】

本発明の実施例に係る炭素被覆リン酸マンガン鉄リチウム材料及びその製造方法において、ドープ炭素被覆リン酸マンガン鉄リチウム中間体を製造するための焼結プロセスにおいて異なる温度で焼結して、異なる形態の炭素被覆リン酸マンガン鉄リチウム中間体を形成し、ドープ炭素被覆を焼結することにより、異なる形態の炭素被覆リン酸マンガン鉄リチウム中間体は、階層を形成し、さらに緻密で均一な炭素被覆層を形成し、異なる炭素被覆リン酸マンガン鉄リチウム中間体の階層が緊密に結合し、高い圧縮密度を得て、さらに優れた電気化学性能を得て、炭素被覆リン酸マンガン鉄リチウム材料を正極材料として製造されたリチウムイオン電池は、優れた性能を得ることもできる。また、該製造方法は、プロセスフローが簡単であり、設備要求が低く、大規模な工業生産における適用に適する。

【００５３】

本明細書の説明において、用語「一実施例」、「いくつかの実施例」、「例」、「具体的な例」、「いくつかの例」などを参照する説明は、該実施例又は例を組み合わせで説明された具体的な特徴、構造、材料又は特性が本発明の少なくとも1つの実施例又は例に含まれることを意味する。本明細書において、上記用語の例示的な表現は、必ずしも同じ実施例又は例に限定されるわけではない。また、説明された具体的な特徴、構造、材料又は特性は、任意の1つ以上の実施例又は例において適切に組み合わせることができる。また、互いに矛盾しない場合、当業者は本明細書で説明された異なる実施例又は例、及び異なる実施例又は例の特徴を結合するか又は組み合わせることができる。

【0054】

本発明の実施例を示し説明したが、当業者であれば、本発明の原理及び目的を逸脱しない限り、これらの実施例に対して様々な変更、補正、置換及び変形を行うことができ、本発明の範囲は特許請求の範囲及びその均等物によって限定されていることを理解することができる。

10

20

30

40

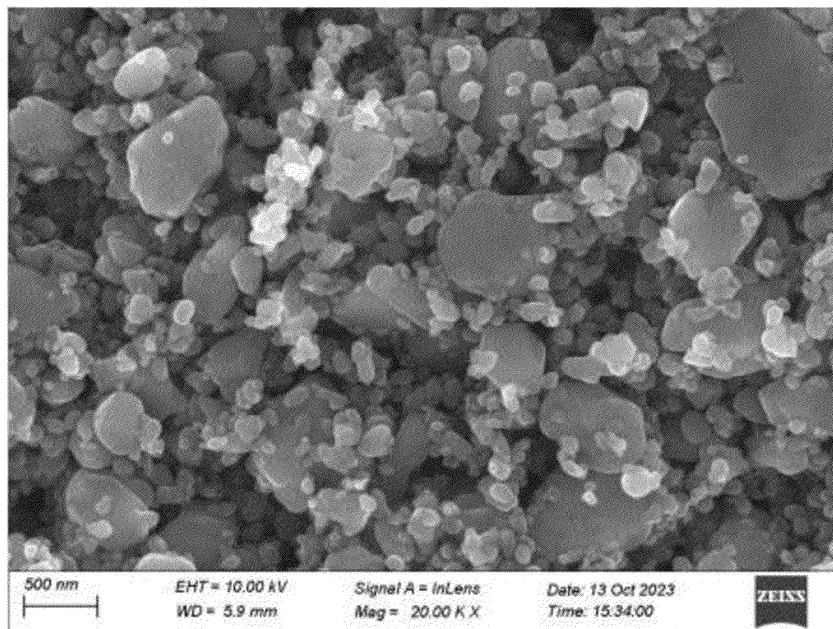
50

【要約】 (修正有)

【課題】安定した階層構造を有し、リン酸マンガ鉄リチウム元素分布の均一性が高く、金属がドーブされ、緻密で均一な炭素被覆層が得られ、材料の電気化学性能を好ましく向上させることができる炭素被覆リン酸マンガ鉄リチウム材料、およびプロセスフローが簡単であり、大規模な工業生産における適用に適する炭素被覆リン酸マンガ鉄リチウム材料の製造方法を提供する。

【解決手段】 $\text{LiFe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{M}_y\text{PO}_4@C$ からなり、式中、M が、Mg、V、Zr、Nb、In、Al、Co 及び Ni のうちの少なくとも 1 種を含み、 $0.5 \leq x \leq 0.8$ 、 $0 < y \leq 0.02$ であり、C が被覆炭素である炭素被覆リン酸マンガ鉄リチウム材料を提供する。

【選択図】図 1



10

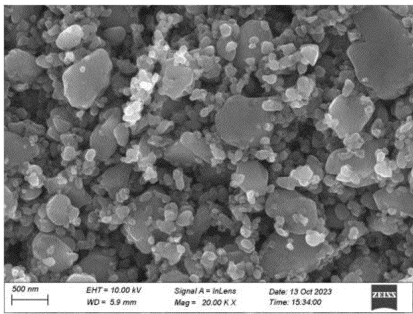
20

30

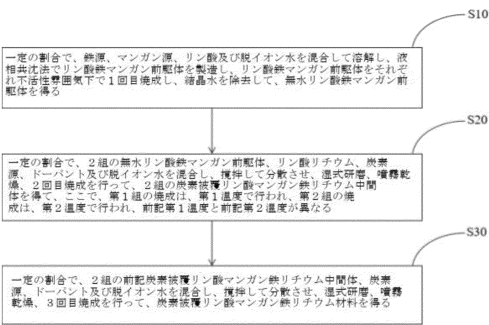
40

50

【図面】
【図 1】

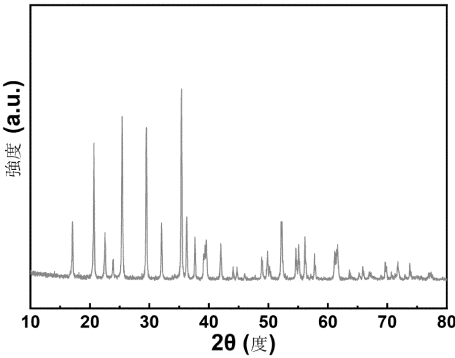


【図 2】

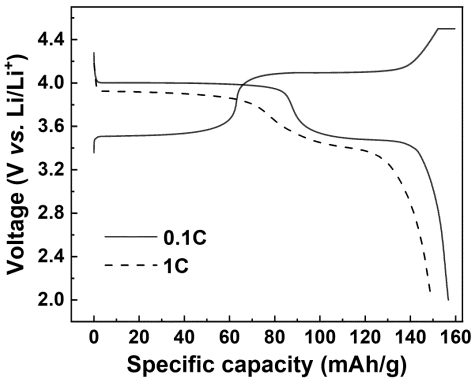


10

【図 3】



【図 4】



20

30

40

50

フロントページの続き

石市大冶市羅家橋街道長楽大道66号

(72)発明者 朱 曼玲

中華人民共和国 435100 湖北省黄石市大冶市羅家橋街道長楽大道66号

(72)発明者 王 凱

中華人民共和国 435100 湖北省黄石市大冶市羅家橋街道長楽大道66号

(72)発明者 何 中林

中華人民共和国 435100 湖北省黄石市大冶市羅家橋街道長楽大道66号

(72)発明者 何 健豪

中華人民共和国 435100 湖北省黄石市大冶市羅家橋街道長楽大道66号

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 特表2023-538479 (JP, A)

中国特許出願公開第111933915 (CN, A)

中国特許第111276693 (CN, B)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C01B 25/00 - 25/46

H01M 4/36

H01M 4/58