

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-529678

(P2017-529678A)

(43) 公表日 平成29年10月5日 (2017. 10. 5)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/525 (2010. 01)	H O 1 M 4/525	4 G O 4 8
H O 1 M 4/505 (2010. 01)	H O 1 M 4/505	5 H O 5 0
C O 1 G 51/00 (2006. 01)	C O 1 G 51/00	A

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2017-526036 (P2017-526036)	(71) 出願人	503260918
(86) (22) 出願日	平成27年7月1日 (2015. 7. 1)		アップル インコーポレイテッド
(85) 翻訳文提出日	平成29年3月29日 (2017. 3. 29)		アメリカ合衆国 95014 カリフォルニア州 クパチーノ インフィニット ループ 1
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/038890	(74) 代理人	100094569
(87) 国際公開番号	W02016/018561		弁理士 田中 伸一郎
(87) 国際公開日	平成28年2月4日 (2016. 2. 4)	(74) 代理人	100088694
(31) 優先権主張番号	14/449, 987		弁理士 弟子丸 健
(32) 優先日	平成26年8月1日 (2014. 8. 1)	(74) 代理人	100103610
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 ▲吉▼田 和彦
		(74) 代理人	100067013
			弁理士 大塚 文昭
		(74) 代理人	100086771
			弁理士 西島 孝喜

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオンバッテリー用の複合金属酸化物カソードの製造のための高密度前駆体

(57) 【要約】

本開示の実施形態は、カソード活物質組成物用の前駆体共沈物の製造に関する。前駆体共沈物の製造中に、硫酸マンガン及び硫酸コバルトのうちの少なくとも1つを含有する水溶液が調製される。次に、 NH_4OH 溶液をこの水溶液に加え、前駆体共沈物の不規則な二次粒子を含む粒子溶液を形成する。また、塩基性溶液を粒子溶液に加えることにより、10～12の範囲の一定のpHを粒子溶液において維持する。

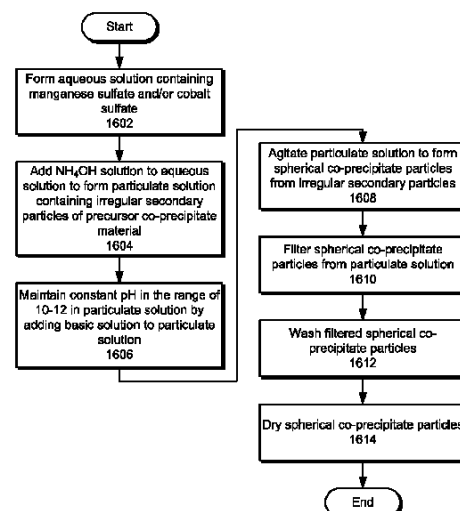


FIG. 16

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カソード活物質組成物用の前駆体共沈物を製造するための方法であって、
硫酸マンガン及び硫酸コバルトのうち少なくとも 1 つを含む水溶液を調製することと、
 NH_4OH 溶液を前記水溶液に加え、前記前駆体共沈物の不規則な二次粒子を含む粒子
溶液を形成することと、

塩基性溶液を前記粒子溶液に加えることにより、 $10 \sim 12$ の範囲の一定の pH を前記
粒子溶液において維持することと、
を含む方法。

【請求項 2】

前記粒子溶液を攪拌し、前記不規則な二次粒子から球状の共沈粒子を形成することを更
に含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記粒子溶液から前記球状の共沈粒子を濾取することと、
前記濾取した球状の共沈粒子を洗浄することと、
前記球状の共沈粒子を乾燥することと、
を更に含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記球状の共沈粒子のメジアン粒径が 5 マイクロメートルよりも大きい、請求項 2 に記
載の方法。

【請求項 5】

前記粒子溶液が $3 \sim 72$ 時間、又は連続的に攪拌される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 6】

前記粒子溶液が $30 \sim 65^\circ\text{C}$ の範囲の一定温度で維持される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記塩基性溶液が、アルカリ金属水酸化物、炭酸アルカリ、及びシュウ酸アルカリのう
ちの少なくとも 1 つを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記塩基性溶液中の前記アルカリ金属水酸化物の濃度が、 $0.5 \text{ モル/L} \sim 10 \text{ モル/L}$
の範囲である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記前駆体共沈物が $\text{Mn}_x\text{M}_y\text{Co}_z(\text{OH})_2$ によって表される組成を有する、請求項 1
に記載の方法。

【請求項 10】

M が、1 つ以上の 1 価、2 価、3 価、又は 4 価カチオン、及び Ru から選択される 1 つ
以上の金属カチオンを含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記水溶液中の前記硫酸マンガン、前記 M の硫酸塩、及び前記硫酸コバルトの濃度が、
 $0.5 \text{ モル/L} \sim 5 \text{ モル/L}$ の範囲である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】

$\text{Mn}_x\text{M}_y\text{Co}_z(\text{OH})_2$ によって表される組成を有する、カソード活物質組成物用の前
駆体。

【請求項 13】

前記カソード活物質組成物が、 $x\text{Li}_2\text{MO}_3 \cdot (1-x)\text{LiCo}_2\text{M}'_{(1-y)}\text{O}_2$ によ
って表される組成を有する、請求項 12 に記載の前駆体。

【請求項 14】

Mn、Co、M 及び M' が、前記カソード活物質組成物中で、平均酸化状態 3 を有する
、請求項 13 に記載の前駆体。

【請求項 15】

前記カソード活物質組成物が、前記前駆体及びリチウム塩の固相反応を用いて生成され

10

20

30

40

50

る、請求項 13 に記載の前駆体。

【請求項 16】

$0.01 \leq x < 1.00$ 、 $0 \leq y < 1.00$ 、かつ $0.50 \leq z < 1.00$ である、請求項 12 に記載の前駆体。

【請求項 17】

前記前駆体が、溶液共沈反応を用いて形成される、請求項 12 に記載の前駆体。

【請求項 18】

カソード活物質組成物用の前駆体共沈物を製造するための装置であって、
一定温度で、かつ不活性ガス雰囲気下で維持される反応器と、
硫酸マンガン及び硫酸コバルトのうち少なくとも 1 つを含む水溶液を前記反応器に加えるように構成された第 1 の供給機構と、
前記前駆体共沈物の不規則な二次粒子を含む粒子溶液を形成するため、 NH_4OH 溶液を前記水溶液に加えるように構成された第 2 の供給機構と、
塩基性溶液を前記粒子溶液に加えることにより、 $10 \sim 12$ の範囲の一定の pH を前記粒子溶液において維持するように構成された pH コントローラと、
を備える装置。

【請求項 19】

前記不規則な二次粒子から球状の共沈粒子を形成するため、前記粒子溶液を攪拌するように構成された、前記反応器中の攪拌器を更に備える、請求項 18 に記載の装置。

【請求項 20】

前記粒子溶液が $3 \sim 72$ 時間、又は連続的に攪拌される、請求項 19 に記載の装置。

【請求項 21】

前記一定温度が $30 \sim 65^\circ\text{C}$ の範囲である、請求項 18 に記載の装置。

【請求項 22】

前記前駆体共沈物が $\text{Mn}_x\text{M}_y\text{Co}_z(\text{OH})_2$ によって表される組成を有する、請求項 18 に記載の装置。

【請求項 23】

前記塩基性溶液が、アルカリ金属水酸化物、炭酸アルカリ、及びシュウ酸アルカリのうちの少なくとも 1 つを含む、請求項 18 に記載の装置。

【請求項 24】

前記塩基性溶液中の前記アルカリ金属水酸化物の濃度が、 $0.5 \text{ mol/L} \sim 10 \text{ mol/L}$ の範囲である、請求項 23 に記載の装置。

【請求項 25】

$\text{Mn}_x\text{M}_y\text{Co}_z(\text{OH})_2$ によって表される組成を有するカソード活物質組成物用の、球状の前駆体共沈物。

【請求項 26】

M が、1 つ以上の 1 価、2 価、3 価、又は 4 価カチオン、及び Ru から選択される 1 つ以上の金属カチオンを含む、請求項 25 に記載の球状の前駆体共沈物。

【請求項 27】

$0.01 \leq x \leq 0.30$ 、 $0 \leq y \leq 0.20$ 、かつ $0.70 \leq z < 1.00$ である、請求項 25 に記載の球状の前駆体共沈物。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

(技術分野)

本開示の実施形態は、充電式バッテリーに関する。より具体的には、本開示の実施形態は、リチウムイオンバッテリー用の複合積層金属酸化物カソードの製造のための高密度前駆体に関する。

【0002】

(関連技術に関する説明)

10

20

30

40

50

充電式バッテリーは、様々な家庭用、医療用、航空宇宙産業、防衛及び／又は輸送の用途において、エネルギーの蓄積のために広く用いられている。最も一般に用いられるタイプの充電式バッテリーはリチウムバッテリーであり、これには、リチウムイオンバッテリー又はリチウムポリマーバッテリーが含まれ得る。バッテリー駆動デバイスがますます小型化し、かつより強力になるにつれて、これらのデバイスに給電するバッテリーはより小さい体積でより多くのエネルギーを蓄積する必要がある。したがって、家庭用電子デバイス用途向けの二次（すなわち、充電式）バッテリーの重要要件は、高い体積エネルギー密度である。

【0003】

二次リチウムイオンバッテリーは、安全に使用することができる、高い比容量、良好な循環性、及び高いエネルギー密度を提供する。二次バッテリーは、正極（カソード）、負極（アノード）、電解質、及びセパレータを含む。通常、家庭用電子デバイス向けの現在の市販のカソードは、積層コバルト酸リチウム、すなわち LiCoO_2 である。カソード向けに高エネルギー密度を達成するため、コバルト酸リチウムは大きな粒径を有し、均一な分布及び小さな表面積を伴わなくてはならない。好ましくは、メジアン粒径 D_{50} は 15 マイクロメートルより大きく、かつ Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面積は $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満である。

【0004】

現在のところ、 LiCoO_2 は、 Co_3O_4 を Li_2CO_3 と高温（ $800 \sim 1020^\circ\text{C}$ ）で焼し、大きな粒子を得ることによって調製される。しかしながら、高温を用いて大きな粒子を生成することにより、均一な粒度分布、バッチ間の再現性、及び／又は化学量論の制御を確保するのが困難となる場合がある。

【0005】

したがって、均一な粒子分布、バッチ間の再現性、及び／又は化学量論の制御を伴う、高体積密度の活物質組成物を製造するための技術により、ポータブル電子デバイスにおけるバッテリーの使用を向上させることができる。

【発明の概要】

【0006】

本開示の実施形態は、カソード活物質組成物用の前駆体共沈物の製造に関する。前駆体共沈物の製造中に、硫酸マンガン及び硫酸コバルトのうちの少なくとも 1 つを含有する水溶液が調製され、反応器に送り込まれる。次に、 NH_4OH 溶液をこの水溶液に加え、前駆体共沈物の不規則な二次粒子を含有する粒子溶液を形成する。また、塩基性溶液を粒子溶液に加えることにより、 $10 \sim 12$ の範囲の一定の pH を微粒子溶液において維持する。

【0007】

一部の実施形態では、粒子溶液の攪拌も行い、不規則な二次粒子から、球状の共沈粒子を形成する。

【0008】

一部の実施形態では、球状の共沈粒子を粒子溶液から濾取し、洗浄し、乾燥する。

【0009】

一部の実施形態では、粒子溶液を $30 \sim 65^\circ\text{C}$ の範囲の一定温度で維持する。

【0010】

一部の実施形態では、粒子溶液を $3 \sim 72$ 時間、又は連続的に攪拌する。

【0011】

一部の実施形態では、球状の共沈粒子の中央粒径は、5 マイクロメートルよりも大きい。

【0012】

一部の実施形態では、塩基性溶液は、アルカリ金属水酸化物、炭酸アルカリ、及びシュウ酸アルカリのうちの少なくとも 1 つを含有する。

【0013】

一部の実施形態では、塩基性溶液中のアルカリ金属水酸化物の濃度は、 0.5 mol/L

10

20

30

40

50

～10モル/Lの範囲である。

【0014】

一部の実施形態では、前駆体共沈物は、 $Mn_xM_yCo_z(OH)_2$ によって表される組成を有する。

【0015】

一部の実施形態では、Mとしては、1つ以上の1価、2価、3価、又は4価カチオン、及びRuから選択される1つ以上の金属カチオンが挙げられ、これらの例としては、 Li^+ 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 B^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Ti^{4+} 、及び／又は $Ru^{4+/5+/6+}$ が挙げられる。Mが金属カチオンの混合物である場合、金属カチオンの化学量論数が等しい必要はない。

10

【0016】

一部の実施形態では、粒子溶液を不活性ガス雰囲気下で形成する。

【0017】

一部の実施形態では、水溶液中の硫酸マンガン、Mの硫酸塩、及び硫酸コバルトの濃度は、0.5モル/L～5モル/Lの範囲である。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本開示の実施形態における、バッテリーセルの上視図である。

【図2】本開示の実施形態における、バッテリーセルの1組の層構成を示している。

【図3】本開示の実施形態における、カソード活物質組成物用の前駆体共沈物を製造するための装置を示している。

20

【図4】本開示の実施形態における、カソード活物質組成物用の前駆体共沈物の粒径のヒストグラム及び累積分布図である。

【図5】本開示の実施形態における、カソード活物質組成物用の前駆体共沈物のX線粉末回折(XRD)である。

【図6】本開示の実施形態における、カソード活物質組成物用の前駆体共沈物の温度の関数としての質量及び示差走査熱量測定(DSC)曲線のプロットである。

【図7】本開示の実施形態における、カソード活物質組成物用の前駆体共沈物の走査型電子顕微鏡写真(SEM)である。

【図8】本開示の実施形態における、カソード活物質組成物用の前駆体共沈物の粒径のヒストグラム及び累積分布図である。

30

【図9】本開示の実施形態における、カソード活物質組成物用の前駆体共沈物の粒径のヒストグラム及び累積分布図である。

【図10】本開示の実施形態における、カソード活物質組成物用の前駆体共沈物の粒径のヒストグラム及び累積分布図である。

【図11】本開示の実施形態における、カソード活物質組成物用の前駆体共沈物の粒径のヒストグラム及び累積分布図である。

【図12】本開示の実施形態における、カソード活物質組成物用の前駆体共沈物のSEMである。

【図13】本開示の実施形態における、カソード活物質組成物用の前駆体共沈物のSEMである。

40

【図14】本開示の実施形態における、カソード活物質組成物用の前駆体共沈物のSEMである。

【図15】本開示の実施形態における、カソード活物質組成物用の前駆体共沈物のSEMである。

【図16】本開示の実施形態における、カソード活物質組成物用の前駆体共沈物の製造プロセスを図解したフローチャートである。

【図17】本開示の実施形態における、ポータブル電子デバイスの図である。

【0019】

図中、同じ参照番号は同じ図要素を表している。

50

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下の記述は、あらゆる当業者が実施形態を作製、使用できるように提示されており、特定の用途及びその要件のコンテキストにおいて提供されている。本開示の実施形態に対する様々な変更は、当業者には容易に明らかとなるであろう。本明細書において定義されている一般原理は、本開示の精神や範囲から逸脱することなく他の実施形態、及び応用に適用可能である。したがって、本発明は、示されている実施形態に限定されるものではなく、本明細書で開示された原理及び特徴と矛盾しない最も広い範囲を許容するものとする。

【0021】

本開示の実施形態は、カソード活物質組成物用の前駆体共沈物の製造に関する。カソード活物質組成物は、リチウムイオン又はリチウムポリマーセルなどの充電式バッテリーセルの電極に使用することができる。

【0022】

より具体的には、本開示の実施形態は、後続する二次リチウムイオンバッテリー用のカソード活物質組成物の製造のために、非常に大きな粒径（例えば、1～40マイクロメートル）を有し、均一な狭い分布を伴い、マンガンコバルトリッチな水酸化物前駆体を製造するための方法及び装置を提供する。水酸化物の粒子は Mn 及び／又は Co を含有してもよく、前駆体組成物は $Mn_xM_yCo_z(OH)_2$ によって表される。 M としては、好ましくは1つ以上の1価、2価、3価、又は4価カチオン、及び Ru から選択される1つ以上の金属カチオンを挙げることができ、これらの例としては、 Li^+ 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 B^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Ti^{4+} 、及び／又は $Ru^{4+/5+/6+}$ があり得る。 M が金属カチオンの混合物である場合、金属カチオンの化学量論数が等しい必要はない。前駆体組成物において、 $x+y+z=1.00$ 、並びに x は $0.01\sim 1.00$ 未満（ $0.01\leq x<1.00$ ）の範囲であってもよく、 y は $0\sim 1.00$ 未満（ $0\leq y<1.00$ ）の範囲であってもよく、かつ z は $0.5\sim 1.00$ 未満（ $0.50\leq z<1.00$ ）の範囲であってもよい。好ましくは、 $0.01\leq x\leq 0.30$ 、 $0\leq y\leq 0.20$ 、かつ $0.70\leq z<1.00$ である。

【0023】

前駆体共沈物の製造中に、硫酸マンガン及び硫酸コバルトのうちの少なくとも1つを含有する水溶液が調製され、反応器に送り込まれる。次に、 NH_4OH 溶液をこの水溶液に加え、前駆体共沈物の不規則な二次粒子を含有する粒子溶液を形成する。また、塩基性溶液を粒子溶液に加えることにより、 $10\sim 12$ の範囲の一定の pH を粒子溶液において維持する。

【0024】

図1は、実施形態における、バッテリーセル100の上視図を示す。バッテリーセル100は、家庭用、医療用、航空宇宙産業、防衛、及び／又は輸送の用途に用いられるデバイスに給電するのに用いられるリチウムイオン又はリチウムポリマーバッテリーセルに対応し得る。バッテリーセル100は、活性コーティングを伴うカソード、セパレータ、及び活性コーティングを伴うアノードを含む、巻き合わせた多数のレイヤを含有するジェリーロール102を含む。より具体的には、ジェリーロール102は、セパレータ材料（例えば、導電性ポリマー電解質）の1つのストリップによって分離された、カソード材料（例えば、リチウム化合物でコーティングされたアルミホイル）の1つのストリップ及びアノード材料（例えば、炭素でコーティングされた銅ホイル）の1つのストリップを含んでもよい。次に、カソード、アノード、及びセパレータレイヤをマンドレル上に巻き付け、螺旋状に巻き付けられた構造体を形成してもよい。あるいは、これらのレイヤを積層して、かつ／又は使用して、バイセル構造などのその他のタイプのバッテリーセル構造を形成してもよい。ジェリーロールは当該技術分野において周知であり、更に説明することはしない。

【0025】

バッテリーセル100の組み立て中、ジェリーロール102を、折り線112に沿って可

10

20

30

40

50

撓性シートを折り畳むことによって形成される可撓性パウチに封入する。例えば、可撓性シートはポリプロピレンなどのポリマーフィルムを有するアルミニウムでできていてもよい。可撓性シートを折り畳んだ後、可撓性シートを、例えば、サイドシール110に沿って、かつテラスシール108に沿って熱を加えることにより、密封することができる。バッテリーセル100のパッケージング効率及び／又はエネルギー密度を向上させるために、可撓性パウチは120ミクロン未満の厚さであり得る。

【0026】

ジェリーロール102はまた、カソード及びアノードに結合された1組の導電タブ106を含む。導電タブ106は、（例えば、シールテープ104を用いて形成された）パウチのシールを貫通して延出し、バッテリーセル100用の端子を提供することができる。次に、導電タブ106を用いてバッテリーセル100を1つ以上のその他のバッテリーセルと電気的に結合し、バッテリーパックを形成することができる。例えば、直列、並列、又は直並列配置でバッテリーセルを結合することにより、バッテリーパックを形成することができる。結合したセルをハードケースに封入してバッテリーパックを完成してもよく、又は結合したセルを、ラップトップコンピュータ、タブレットコンピュータ、携帯電話、パーソナルデジタルアシスタント（PDA）、デジタルカメラ、及び／又はポータブルメディアプレーヤなどのポータブル電子デバイスのエンクロージャに組み込むことができる。

【0027】

図2は、本開示の実施形態における、バッテリーセル（例えば、図1のバッテリーセル100）用の1組のレイヤを示す。これらのレイヤはカソード集電体202、カソード活性コーティング204、セパレータ206、アノード活性コーティング208及びアノード集電体210を含んでもよい。カソード集電体202及びカソード活性コーティング204はバッテリーセル用のカソードを形成してもよく、アノード集電体210及びアノード活性コーティング208はバッテリーセル用のアノードを形成してもよい。これらのレイヤを巻き付けるか又は積層してバッテリーセルを作製してもよい。

【0028】

上述のように、カソード集電体202は、アルミホイルであってもよく、カソード活性コーティング204はリチウム化合物であってもよく、アノード集電体210は銅ホイルであってもよく、アノード活性コーティング208は炭素であってもよく、セパレータ206は導電性ポリマー電解質を含んでもよい。

【0029】

例えば、カソード活性コーティング204は、 $xLi_2MO_3 \cdot (1-x)LiCo_yM'_{(1-y)}O_2$ で表されるカソード活物質組成物を含んでもよい。MはMn、Ti、Ru、Zr、又はこれらの混合物とすることができ、M'が存在する場合、M'としては、好ましくは1つ以上の1価、2価、3価、又は4価カチオン、及びRuから選択される1つ以上の金属カチオンを挙げることができ、これらの例としては、 Li^+ 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 B^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Ti^{4+} 、及び／又は $Ru^{4+/5+/6+}$ がある。Mが金属カチオンの混合物である場合、金属カチオンの化学量論数が等しい必要はない。M'が金属カチオンの混合物である場合、金属カチオンの化学量論数の合計 $(1-y)$ が $0 \sim 0.50$ （ $0 \leq (1-y) < 0.50$ ）の範囲である限り、金属カチオンの化学量論数が等しい必要はない。当業者は、他のカソード活物質組成物を、カソード活性コーティング204と共に使用できることを理解するであろう。

【0030】

このような活物質組成物は、図1のバッテリーセル100などの充電式リチウムセル及びバッテリー、並びに／又は他の充電式バッテリーセル構造体で使用することができる。従来の活物質とは異なり、上述の例示のカソード活物質では、 Li_2MO_3 を使用して、繰り返しのリチウムインターカレーション及び脱インターカレーション中のその構造を安定化する。得られた構造体は、バッテリー充電及び放電中にカソード活物質構造体全体を安定化する LiM_6 構成要素を本来的に含有する Li_2MO_3 ドメインを含有する。これによって、構

10

20

30

40

50

造体からより多くのリチウムイオンを可逆的に抽出することが可能となる。

【0031】

例えば、本開示のカソード活物質組成物は、カソード活物質の理論容量の60%より大きい可逆リチウムイオン抽出（カソード活物質の可逆容量 $>165\text{mAh/g}$ ）、及び場合によっては、カソード活物質の理論容量の75%より大きい可逆リチウムイオン抽出（カソード活物質の可逆容量 $>200\text{mAh/g}$ ）を提供することができる。 $x\text{Li}_2\text{MO}_3 \cdot (1-x)\text{LiCo}_y\text{M}'_{(1-y)}\text{O}_2$ で表されるカソード活物質組成物は、発明者Hongli Dai、Christopher S. Johnson、及びHuiming Wuによる、表題「High Voltage, High Volumetric Energy Density Li-Ion Battery Using Advanced Cathode Materials」、出願第14, 206, 654号、出願日2014年3月12日（代理人整理番号APL-P18645US1）である同時係属中の非仮出願に更に記載されており、この記載は参照により本明細書に援用される。

10

【0032】

本開示の実施形態において、カソード活性コーティング204用のカソード活物質組成物（例えば、 Li_2MO_3 によって安定化されたりチウム遷移金属酸化物及び／又は他のカソード活物質組成物）は、好ましくは、溶液共沈法によってあらかじめ調製された混合金属水和水酸化物前駆体から合成される。本方法は、インターカレーションホストにおいて最適な遷移金属の均質混合物を提供する。

20

【0033】

1つ以上の実施形態において、混合金属水和水酸化物前駆体は、後続する二次リチウムイオンバッテリー用のカソード活物質組成物の製造のために、非常に大きな粒径（例えば、10~40マイクロメートル）及び均一な狭い分布を有する、ニッケルマンガンコバルトリッチな水酸化物前駆体を含む。水酸化物の粒子はMn及び／又はCoを含有してもよく、前駆体組成物は、 $\text{Mn}_x\text{M}_y\text{Co}_z(\text{OH})_2$ によって表される。Mとしては、好ましくは1つ以上の1価、2価、3価、又は4価カチオン、及びRuから選択される1つ以上の金属カチオンを挙げることができ、これらの例としては、 Li^+ 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 B^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Ti^{4+} 、及び／又は $\text{Ru}^{4+/5+/6+}$ がある。Mが金属カチオンの混合物である場合、金属カチオンの化学量論数が等しい必要はない。前駆体組成物において、 $x+y+z=1.00$ 、並びにxは0.01~1.00未満（ $0.01 \leq x < 1.00$ ）の範囲であってもよく、yは0~1.00未満（ $0 \leq y < 1.00$ ）の範囲であってもよく、かつzは0.5~1.00未満（ $0.50 \leq z < 1.00$ ）の範囲であってもよい。好ましくは、 $0.01 \leq x \leq 0.30$ 、 $0 \leq y \leq 0.20$ 、かつ $0.70 \leq z < 1.00$ である。

30

【0034】

図3に示すとおり、マンガンニッケルコバルト水酸化物前駆体粒子は、共沈プロセスにおいて、金属塩の溶液及びアンモニア水を、連続攪拌槽型反応器（CSTR）などの反応器302に、好ましくは一定速度で滴下し、核生成させ、成長させる。反応器302は、窒素、アルゴン、及び／又は他の不活性ガスの気流を用いて調節された雰囲気下で、30~65℃の一定温度で維持され得る。第1の供給機構308は、硫酸マンガン及び／又は硫酸コバルトを含有する水溶液を反応器302に加えることができる。例えば、供給機構308は、0.5~5モル/Lの範囲の濃度の硫酸マンガン及び／又は硫酸コバルトの水溶液を反応器302中で調製するのに使用することができる。

40

【0035】

第2の供給機構310は、 NH_4OH 溶液（例えば、アンモニア水）をキレート剤として水溶液に加え、前駆体共沈物の不規則な二次粒子を含有する、粒子溶液314を形成することができる。例えば、供給機構308~310は、硫酸マンガン及び／又は硫酸コバルトの水溶液、並びにアンモニア水を、それぞれ連続的に反応器302に加え、粒子溶液314を形成するように構成され得る。粒子溶液314は、塩基性溶液を粒子溶液314に注入するポンプを作動させるpHコントローラ312によって、10~12の範囲の一

50

定 pH に保持される。塩基性溶液としては、0.5～10 モル/L の範囲の濃度で溶解したアルカリ金属（例えば、Li、Na、又は K）水酸化物を挙げることができ、この溶液には、金属イオンを沈殿させ、前駆体固体に対する対イオンを提供する役割がある。あるいは、炭酸系又はシュウ酸系の前駆体を所望の場合には、炭酸アルカリ又はシュウ酸アルカリを、水酸化アルカリの代わりに使用することができる。

【0036】

共沈反応の初期段階において、反応器 302 内における 3～20 時間の滞留時間中にモータ 306 によって駆動される攪拌機 304 で激しく攪拌することにより、不規則な二次粒子が針状の初晶から成長し、徐々に球状の共沈粒子へと変化する。反応器 302 はまた、粒子溶液 314 の径方向の混合及び循環性の垂直流を確保するため、バッフル（図示せず）及び吸出し管（図示せず）を含んでもよい。

10

【0037】

反応器 302 が満たされると、粒子溶液 314 の均一な混合物を、オーバーフロー管 316 を通して連続的に放出する。次いで、放出された粒子溶液 314 から得られた球状の共沈粒子を洗浄し、濾取し、乾燥する。均一な球状水酸化物粒子の合成において、共沈反応中の pH、アンモニアの濃度、及び攪拌速度は、粉末の物理化学的特性を決定する上で重要な要因である。一部の場合には、沈殿プロセスに界面活性添加剤が使用される。

【0038】

以下の実施例は、本発明者によって企図されたとおり、本開示の実施形態の原理を記載しているが、それらは限定的な例として解釈されるべきではない。

20

実施例 1

【0039】

3.5 L の CSTR を蒸留水で満たし、55℃まで加熱する。蒸留水を 1000 rpm の速度で攪拌しながら、窒素でバージする。続いて、硫酸マンガン、硫酸ニッケル、硫酸マグネシウム、及び硫酸コバルトの 1.5 モル濃度水溶液、並びにアンモニア水の 1 モル濃度溶液を、連続的に反応器に滴下する。pH コントローラ／ポンプを使用して水酸化ナトリウムの 3 モル濃度水溶液を加えることにより、pH を 10.5 に調整する。8.5 時間の操作時間の間に、粒子溶液中で粒子が核生成し、成長する。最終前駆体粒子を洗浄し、濾取し、乾燥する。図 4～7 は前駆体の粉末の特性解析結果を示す。

【0040】

特に、図 4 は、得られた前駆体共沈物の粒径のヒストグラム及び累積分布を示している。成長 8 時間後の前駆体の粒径分析の結果、D50 は 7.7 マイクロメートル、D10/D90 は 0.45 である。更に、最終前駆体粒子の最小粒径は 1.60 マイクロメートル、最大粒径は 16.09 マイクロメートル、平均 7.83 マイクロメートル、標準偏差 2.42 マイクロメートル、D10 は 5.01 マイクロメートル、D90 は 10.98 マイクロメートルである。乾燥粉末のタップ密度は、測定の結果、1.26 g/cm³ である。

30

【0041】

図 5 に示すとおり、X 線粉末回折 (XRD) は、単相の Co(OH)₂ 型の結晶構造を示している。図 6 に示すとおり、空気中で前駆体を加熱すると、多段階の発熱反応を呈し、Co(OH)₂ 粒子を脱水及び酸化して最終的に Co₃O₄ へと変換し、重量減少は予想どおり 13.6% である。図 7 の走査型電子顕微鏡写真 (SEM) に示すとおり、粒子は等軸の形状及び均一な粒径分布を有する。

40

実施例 2

【0042】

共沈反応は、実施例 1 と同様に実施する。pH を 11 に設定する。蒸留水を 1200 rpm の速度で攪拌しながら、窒素でバージする。続いて、硫酸マンガン、硫酸ニッケル、及び硫酸コバルトの 2 モル濃度水溶液、並びにアンモニア水の 1.0 モル濃度溶液を、連続的に反応器に滴下する。最終前駆体粒子を洗浄し、濾取し、乾燥する。図 8 のグラフによると、D50 は 15.67 マイクロメートル、D10/D90 は 0.59 である。更に

50

、最終前駆体粒子の最小粒径は1.52マイクロメートル、最大粒径は34.24マイクロメートル、平均15.90マイクロメートル、標準偏差3.73マイクロメートル、D10は12.35マイクロメートル、D90は20.09マイクロメートルである。

実施例3

【0043】

共沈反応は、実施例1と同様に実施する。CSTRを0.5モル濃度の Na_2SO_4 塩溶液2Lで満たす。蒸留水を1100rpmの速度で攪拌しながら、窒素でバージする。続いて、硫酸マンガン、硫酸ニッケル、及び硫酸コバルトの1.5モル濃度水溶液、並びにアンモニア水の1モル濃度溶液を、連続的に反応器に滴下する。pHを10.5に設定する。最終前駆体粒子を洗浄し、濾取し、乾燥する。図9のグラフによると、D50は12.38マイクロメートル、D10/D90は0.56である。また、最終前駆体粒子の最小粒径は0.35マイクロメートル、最大粒径は28.45マイクロメートル、平均12.95マイクロメートル、標準偏差3.19マイクロメートル、D10は9.67マイクロメートル、D90は17.18マイクロメートルである。乾燥粉末のタップ密度は、測定の結果、 0.80 g/cm^3 である。

10

実施例4

【0044】

共沈反応は、実施例1と同様に実施する。反応器を1モル濃度のアンモニア水溶液2Lで満たす。蒸留水を1000rpmの速度で攪拌しながら、窒素でバージする。続いて、硫酸コバルトの2モル濃度水溶液及びアンモニア水の5モル濃度溶液を、連続的に反応器に滴下する。pHを10.5に設定する。最終前駆体粒子を洗浄し、濾取し、乾燥する。図10のグラフによると、D50は23.38マイクロメートル、D10/D90は0.49である。最終前駆体粒子の最小粒径は2.00マイクロメートル、最大粒径は37.96マイクロメートル、平均23.01マイクロメートル、標準偏差5.90マイクロメートル、D10は14.83マイクロメートル、D90は30.15マイクロメートルである。乾燥粉末のタップ密度は、測定の結果、 0.86 g/cm^3 である。

20

実施例5

【0045】

蒸留水2.5Lを4LのCSTRに投入し、反応器の温度を55℃に維持し、速度20mL/分の窒素ガスで保護し、1200rpmで攪拌して、共沈反応を行った。硫酸ニッケル、硫酸マンガン、及び硫酸コバルトをモル比1:2:97（目標組成 $\text{Ni}_{0.01}\text{Mn}_{0.02}\text{Co}_{0.97}(\text{OH})_2$ ）で混合した2モル濃度の金属水溶液を、連続的に0.1L/時で反応器に加え、5モル濃度の水酸化アンモニア溶液もまた、連続的に0.46L/時で反応器に加えた。更に、pHコントローラ/ポンプを使用して水酸化ナトリウムの10モル濃度水溶液を加えることにより、pHを10.5に調整する。溶液を反応器に保持する平均時間は、反応器への流量を制御することにより、11時間に維持した。全操作時間は約12時間である。最終前駆体粒子を洗浄し、濾取し、乾燥する。

30

【0046】

図11のグラフに示すとおり、前駆体の成長8時間後の粒径分析によると、D50は25マイクロメートルである。前駆体は更に、最小粒径が2.00マイクロメートル、最大粒径が48.23マイクロメートル、平均28.61マイクロメートル、標準偏差13.08マイクロメートル、D10が12.84マイクロメートル、D90が44.94マイクロメートルである。乾燥粉末のタップ密度は、測定の結果、 0.96 g/cm^3 である。図12～13のSEMからわかるように、粒子は均一な球状の形状で、粒子の表面は滑らかで、二次粒子は直径約25マイクロメートルである。

40

【0047】

金属水酸化物前駆体もまた、実施例5の手順を用いて調製した。前駆体の組成は、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}_{0.94}\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.04}(\text{OH})_2$ 、及び $\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.02}\text{Mn}_{0.04}(\text{OH})_2$ に設定した。

実施例6

50

【0048】

共沈反応は、実施例5と同様に実施する。蒸留水2.5Lを4LのCSTRに投入し、反応器の温度を55℃に維持し、速度20mL/分の窒素ガスで保護し、1200rpmで攪拌して、共沈反応を行った。硫酸ニッケル、硫酸マンガン、及び硫酸コバルトをモル比1:2:97（目標組成 $\text{Ni}_{0.01}\text{Mn}_{0.02}\text{Co}_{0.97}(\text{OH})_2$ ）で混合した2モル濃度の金属水溶液を、連続的に0.1L/時で反応器に加え、5モル濃度の水酸化アンモニア溶液もまた、連続的に0.1L/時で反応器に加えた。更に、pHコントローラ/ポンプを使用して水酸化ナトリウムの10モル濃度水溶液を加えることにより、pHを11に調整する。溶液を反応器に保持する平均時間は、反応器への流量を制御することにより、11時間に維持した。全操作時間は約24時間である。最終前駆体粒子を洗浄し、濾取し、乾燥する。

10

【0049】

図14~15のSEMからわかるように、粒子は均一な球状の形状で、粒子の表面は滑らかで、二次粒子は直径約10~40マイクロメートルである。前駆体の表面積は15.10m²/gであり、粒子のタップ密度は約1.1g/ccである。

実施例7

【0050】

共沈反応は、実施例6と同様に実施する。最初に、0.5モル濃度の硫酸ナトリウム及び1モル濃度のアンモニア溶液2.5Lを4LのCSTRに加え、反応器の温度を55℃に維持し、速度200mL/分の窒素ガスで保護し、1200rpmで攪拌して、共沈反応を行った。硫酸ニッケル、硫酸マンガン、及び硫酸コバルトをモル比2:2:96（目標組成 $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{Co}_{0.96}(\text{OH})_2$ ）で混合した2モル濃度の金属水溶液を、連続的に反応器に加え、5モル濃度の水酸化アンモニア溶液もまた、連続的に反応器に加えた。更に、pHコントローラ/ポンプを使用して水酸化ナトリウムの10モル濃度水溶液を加えることにより、pHを11に調整した。溶液を反応器に保持する平均時間は、反応器への流量を制御することにより、20時間に維持した。全操作時間は約72時間であった。最終前駆体粒子を洗浄し、濾取し、乾燥した。

20

【0051】

粒子は球状の形状で滑らかである。二次粒子のD50は40マイクロメートル、D10/D90は0.7である。粒子のタップ密度は1.7g/ccである。

30

実施例8

【0052】

1モル濃度のアンモニア水溶液2.5Lを4LのCSTRに投入し、反応器の温度を55℃に維持し、速度20mL/分の窒素ガスで保護し、1200rpmで攪拌して、共沈反応を行った。硫酸マンガン及び硫酸コバルトをモル比4:96（目標組成 $\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.96}(\text{OH})_2$ ）で混合した1モル濃度の金属水溶液を、連続的に0.2L/時で反応器に加え、5モル濃度の水酸化アンモニア溶液もまた、連続的に0.05L/時で反応器に加えた。更に、pHコントローラ/ポンプを使用して水酸化ナトリウムの10モル濃度水溶液を加えることにより、pHを11.5に調整する。溶液を反応器に保持する平均時間は、反応器への流量を制御することにより、6.57時間に維持した。全操作時間は約24時間である。最終前駆体粒子を洗浄し、濾取し、乾燥する。乾燥粉末のタップ密度は、測定の結果、1.78g/cm³である。

40

実施例9

【0053】

共沈反応は、実施例8と同様に実施する。1モル濃度のアンモニア水溶液2.5Lを4LのCSTRに投入し、反応器の温度を55℃に維持し、速度20mL/分の窒素ガスで保護し、1200rpmで攪拌して、共沈反応を行った。硫酸マンガン、硫酸コバルト、及び硫酸マグネシウムをモル比4:95.9:0.1（目標組成 $\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.959}\text{Mg}_{0.001}(\text{OH})_2$ ）で混合した1モル濃度の金属水溶液を、連続的に0.2L/時で反応器に加え、5モル濃度の水酸化アンモニア溶液もまた、連続的に0.05L/時で反応器に

50

加えた。更に、pHコントローラ／ポンプを使用して水酸化ナトリウムの2モル濃度水溶液を加えることにより、pHを11.5に調整する。溶液を反応器に保持する平均時間は、反応器への流量を制御することにより、6.57時間に維持した。全操作時間は約24時間である。最終前駆体粒子を洗浄し、濾取し、乾燥する。乾燥粉末のタップ密度は、測定の結果、 1.5 g/cm^3 である。

【0054】

図16は、本開示の実施形態における、カソード活物質組成物用の前駆体共沈物の製造プロセスを図解したフローチャートである。1つ以上の実施形態において、工程の1つ以上の省略、繰り返し、及び／又は異なる順序での実施が可能である。したがって、図16に示す工程の特定の構成は、実施形態の範囲を限定するものとして解釈すべきではない。

10

【0055】

共沈プロセスの開始時において、反応器内の水溶液の初期組成物は、以下の溶液、すなわち、蒸留水、アンモニア、硫酸ナトリウム、及び／又は前のプロセスバッチから採取された共沈物溶液からなる母液のうちの、少なくとも1つ又は混合物を含有する。

【0056】

硫酸マンガン及び／又は硫酸コバルトを含有する水溶液を調製する（操作1602）。例えば、供給機構によって、水溶液をCSTRに滴下してもよい。更に、水溶液中の硫酸ニッケル、硫酸マンガン、及び硫酸コバルトの濃度は、 $0.5 \text{ mol/L} \sim 5 \text{ mol/L}$ の範囲とすることができる。

【0057】

次に、 NH_4OH 溶液をこの水溶液に加え、前駆体共沈物の不規則な二次粒子を含有する粒子溶液を形成する（操作1604）。粒子溶液は、 $30 \sim 65^\circ\text{C}$ の範囲の一定温度で維持し、窒素、アルゴン、及び／又は別の不活性ガスを含有する不活性ガス雰囲気中で形成することができる。また、塩基性溶液を粒子溶液に加えることにより、 $10 \sim 12$ の範囲の一定のpHを粒子溶液において維持する（操作1606）。塩基性溶液としては、 $0.5 \sim 10 \text{ mol/L}$ の範囲の濃度のアルカリ金属水酸化物、炭酸アルカリ及び／又はシュウ酸アルカリを挙げることができる。

20

【0058】

粒子溶液を（例えば、CSTR内で）更に攪拌し、不規則な二次粒子から球状の共沈粒子を形成する（操作1608）。このような攪拌を $3 \sim 12$ 時間実施し、メジアン粒径が $15 \text{ } \mu\text{m}$ より大きい、球状の共沈粒子を形成する。球状の共沈粒子が所望のサイズに到達した後、球状の共沈粒子を粒子溶液から濾取し（操作1610）、洗浄し（操作1612）、乾燥する（操作1614）。

30

【0059】

続いて球状の共沈粒子を使用し、リチウムイオンバッテリーで使用するためのカソード活物質組成物を形成することができる。例えば、上記の溶液共沈反応を用いて形成された球状の前駆体粒子は、 $\text{Mn}_x\text{M}_y\text{Co}_z(\text{OH})_2$ （式中、 $0.01 \leq x < 1.00$ 、 $0 \leq y < 1.00$ 、かつ $0.50 \leq z < 1.00$ である）によって表される組成を有し得る。Mとしては、好ましくは1つ以上の1価、2価、3価、又は4価カチオン、及びRuから選択される1つ以上の金属カチオンを挙げることができ、これらの例としては、 Li^+ 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 B^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Ti^{4+} 、及び／又は $\text{Ru}^{4+/5+/6+}$ がある。Mが金属カチオンの混合物である場合、金属カチオンの化学量論数が等しい必要はない。前駆体をリチウム塩と混合し、固相反応において 1000°C まで加熱し、 $x\text{Li}_2\text{MO}_3(1-x)\text{LiCo}_2\text{M}'_{(1-y)}\text{O}_2$ によって表されるカソード活物質組成物を形成することができる。カソード活物質組成物中で、Ni、Co、M及びM'は、平均酸化状態3を有する。次に、カソード活物質組成物をバッテリーセルのカソード活性コーティングに使用し、バッテリーセルのカソードの可逆容量を上げることができる。

40

【0060】

上記の充電式バッテリーセルは、一般に、任意のタイプの電子デバイスで使うことが

50

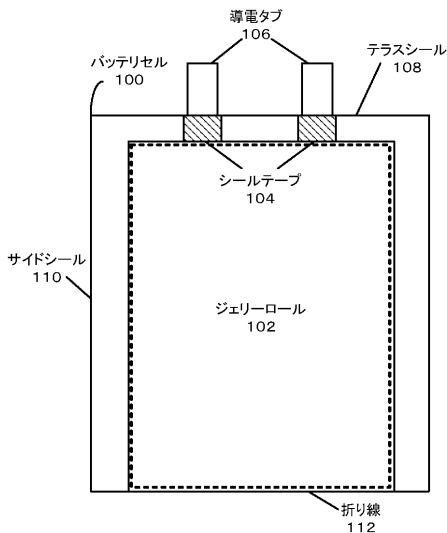
できる。例えば、図17は、プロセッサ1702、メモリ1704、及びディスプレイ1708を含み、これら全てがバッテリー1706によって給電される、ポータブル電子デバイス1700を示す。ポータブル電子デバイス1700は、ラップトップコンピュータ、携帯電話、PDA、タブレットコンピュータ、ポータブルメディアプレーヤ、デジタルカメラ、及び／又はその他のタイプのバッテリー駆動電子デバイスに対応することができる。バッテリー1706は、1つ以上のバッテリーセルを含むバッテリーパックに対応することができる。各バッテリーセルは、アノード集電体及びアノード集電体上に配置されるアノード活物質を含有するアノードを含んでもよい。バッテリーセルはまた、カソード集電体及びカソード集電体上に配置されるカソード活物質を含有するカソードを含んでもよい。カソード活物質は、 $Mn_xM_yCo_z(OH)_2$ （式中、 $0.01 \leq x < 1.00$ 、 $0 \leq y < 1.00$ 、かつ $0.50 \leq z < 1.00$ である）によって表される組成を有する球状の前駆体共沈粒子を使用して形成することができる。カソード及びアノードを可撓性パウチに密封してもよい。

10

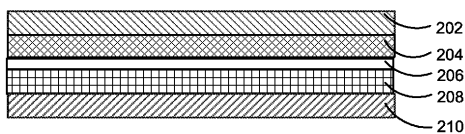
【0061】

様々な実施形態の前述の説明を、例示と説明のためにのみ提示してきた。これらは、全てを網羅すること、又は本発明を開示された形態に限定することを意図していない。したがって、多くの変更及び変化形が、当業者には明らかとなるであろう。更に、上記の開示は、本発明を限定することを意図していない。

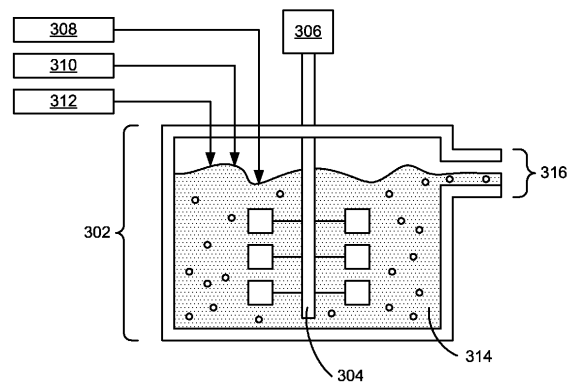
【図1】



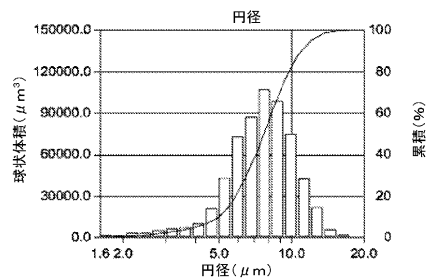
【図2】



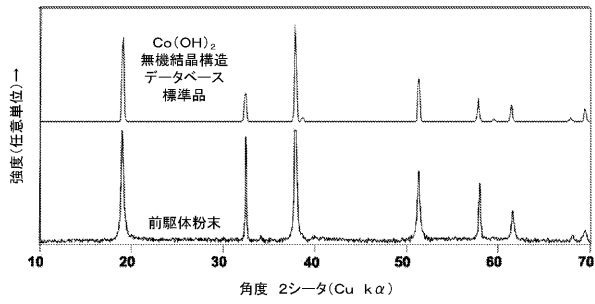
【図3】



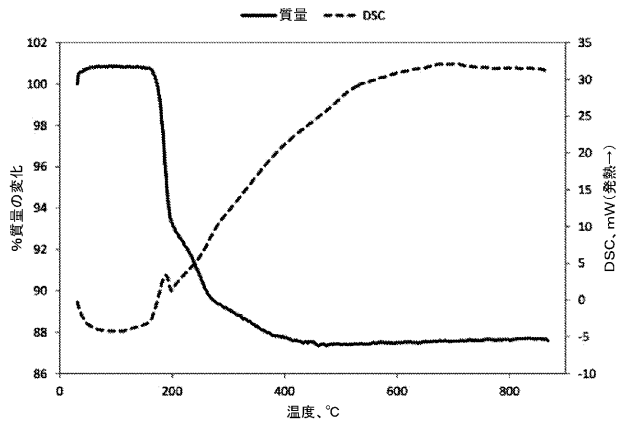
【図4】



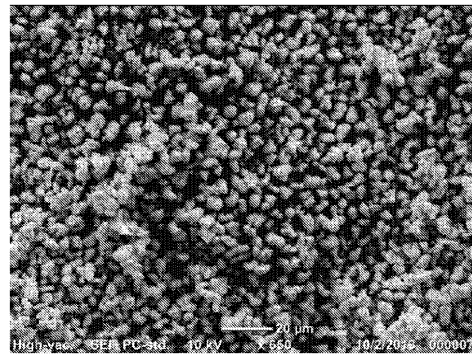
【図 5】



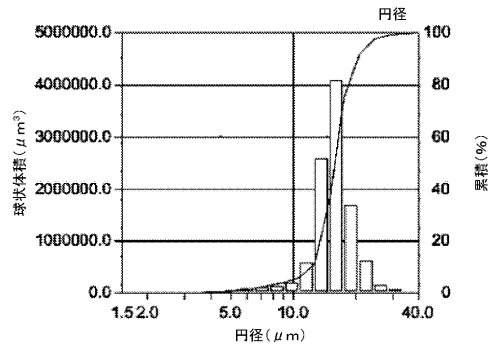
【図 6】



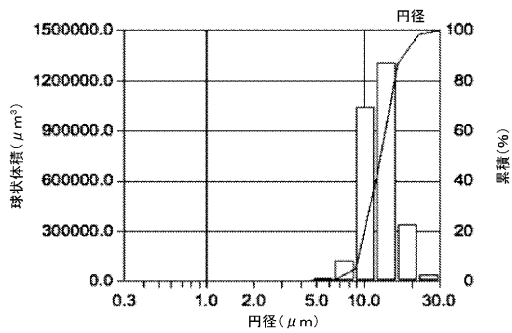
【図 7】



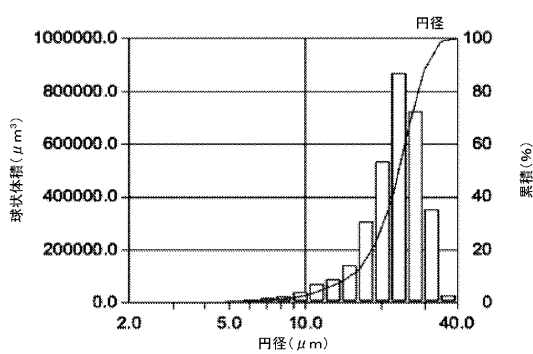
【図 8】



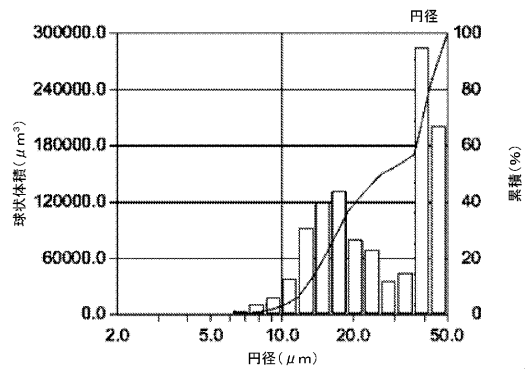
【図 9】



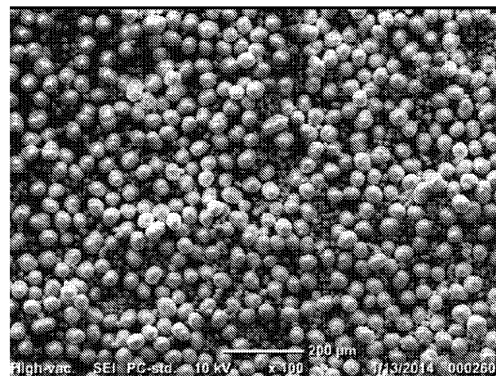
【図 10】



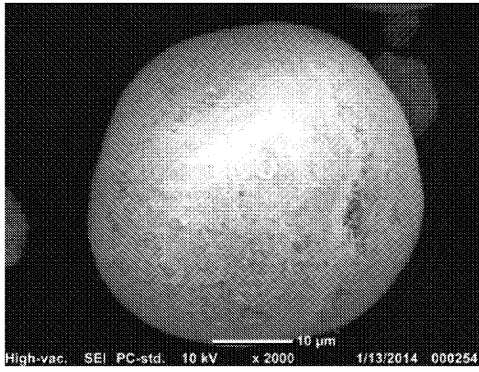
【図 11】



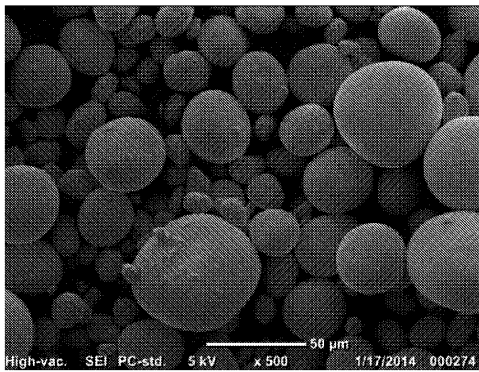
【図 12】



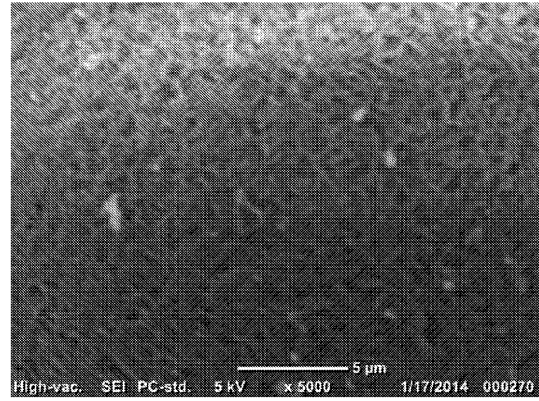
【図 1 3】



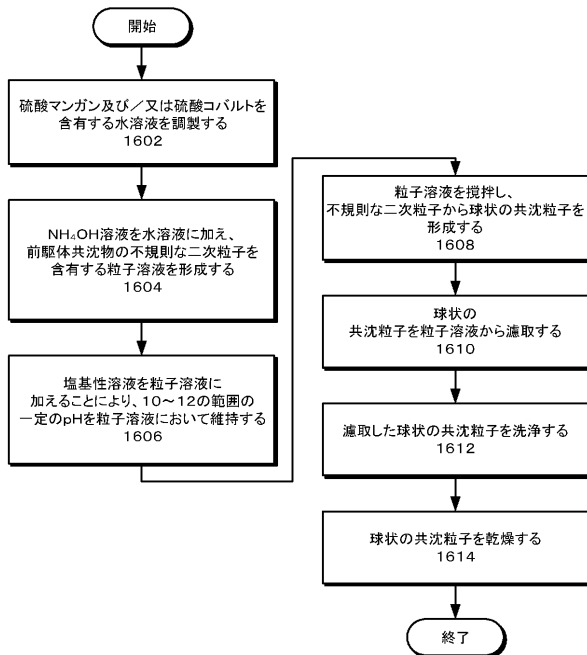
【図 1 4】



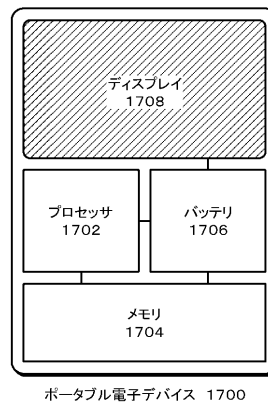
【図 1 5】



【図 1 6】



【図 1 7】



【手続補正書】

【提出日】平成29年3月29日(2017.3.29)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

カソード活物質組成物用の前駆体共沈物を製造するための方法であって、
 硫酸マンガン及び硫酸コバルトのうち少なくとも1つを含む水溶液を調製することと、
 NH_4OH 溶液を前記水溶液に加え、前駆体共沈物の不規則な二次粒子を含む粒子溶液
 を形成することと、
 塩基性溶液を前記粒子溶液に加えることにより、10～12の範囲の一定のpHを前記
 粒子溶液において維持することと、
 を含む方法。

【請求項2】

前記粒子溶液を攪拌し、前記不規則な二次粒子から球状の共沈粒子を形成することを更
 に含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記粒子溶液から前記球状の共沈粒子を濾取することと、
 前記濾取した球状の共沈粒子を洗浄することと、
 前記球状の共沈粒子を乾燥することと、
 を更に含む、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

前記球状の共沈粒子のメジアン粒径が5マイクロメートルよりも大きい、請求項2に記
 載の方法。

【請求項5】

前記粒子溶液が3～72時間、又は連続的に攪拌される、請求項2に記載の方法。

【請求項6】

前記粒子溶液が30～65℃の範囲の一定温度で維持される、請求項1に記載の方法。

【請求項7】

前記塩基性溶液が、アルカリ金属水酸化物、炭酸アルカリ、及びシュウ酸アルカリのう
 ちの少なくとも1つを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項8】

前記塩基性溶液中の前記アルカリ金属水酸化物の濃度が、0.5モル/L～10モル/
 Lの範囲である、請求項7に記載の方法。

【請求項9】

前記前駆体共沈物が $\text{Mn}_x\text{M}_y\text{Co}_z(\text{OH})_2$

(式中、Mは1つ以上の1価、2価、3価、又は4価カチオン、及びRuから選択され
 る1つ以上の金属カチオンを含み、並びに

$0.01 \leq x \leq 0.30$ 、 $0 \leq y \leq 0.20$ 、 $0.70 \leq z < 1.00$ 、かつ $x + y + z = 1$ である)

によって表される組成を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項10】

前記水溶液中の前記硫酸マンガン、前記Mの硫酸塩、及び前記硫酸コバルトの濃度が、
 0.5モル/L～5モル/Lの範囲である、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

$\text{Mn}_x\text{M}_y\text{Co}_z(\text{OH})_2$

(式中、Mは1つ以上の1価、2価、3価、又は4価カチオン、及びRuから選択され

る 1 つ以上の金属カチオンを含み、並びに

$0.01 \leq x \leq 0.30$ 、 $0 \leq y \leq 0.20$ 、 $0.70 \leq z < 1.00$ 、かつ $x + y + z = 1$ である)

によって表される組成を有する、カソード活物質組成物用の前駆体。

【請求項 12】

M が Ni、Mg、又はこれらの組み合わせである、請求項 11 に記載の前駆体。

【請求項 13】

$0.94 \leq z < 1.00$ であり、かつ M が Ni、Mg、又はこれらの組み合わせである、請求項 11 に記載の前駆体。

【請求項 14】

$0.01 \leq x \leq 0.04$ 、 $0 \leq y \leq 0.02$ 、かつ $0.94 \leq z < 1.00$ である、請求項 11 に記載の前駆体。

【請求項 15】

$x = 0.04$ 、 $y = 0$ 、 $z = 0.96$ である、請求項 11 に記載の前駆体。

【請求項 16】

$x = 0.04$ 、 $y = 0.02$ 、 $z = 0.94$ であり、かつ M が Ni である、請求項 11 に記載の前駆体。

【請求項 17】

$x = 0.04$ 、 $y = 0.02$ 、 $z = 0.94$ であり、かつ M が Mg である、請求項 11 に記載の前駆体。

【請求項 18】

$x = 0.02$ 、 $y = 0.01$ 、 $z = 0.97$ であり、かつ M が Ni である、請求項 11 に記載の前駆体。

【請求項 19】

$x = 0.02$ 、 $y = 0.02$ 、 $z = 0.96$ であり、かつ M が Ni である、請求項 11 に記載の前駆体。

【請求項 20】

前記前駆体が、溶液共沈反応を用いて形成される、請求項 11 に記載の前駆体。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2015/038890

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01G51/00 C01G53/00 C01G51/04 H01M4/505 H01M4/525
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2014/119165 A1 (SUMITOMO METAL MINING CO [JP]) 7 August 2014 (2014-08-07) the whole document	1-27
X,P	US 2014/272563 A1 (DAI HONGLI [US] ET AL) 18 September 2014 (2014-09-18) cited in the application paragraph [0007]; claims; example 1	12-17, 25-27
X	US 2014/158932 A1 (SUN YANG-KOOK [KR] ET AL) 12 June 2014 (2014-06-12) paragraph [0020]; claims; example 1	1-27
X	US 2006/081818 A1 (ITO HIROYUKI [JP] ET AL) 20 April 2006 (2006-04-20) paragraphs [0010] - [0013]; claims; example 1	12,17-26
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier application or patent but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 September 2015

Date of mailing of the international search report

14/10/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Nobis, Barbara

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2015/038890

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102 110 808 A (HENAN KELONG GROUP CO LTD) 29 June 2011 (2011-06-29) the whole document	1-3, 5-15,17, 25,26
X	----- WO 2008/069351 A1 (SK ENERGY CO LTD [KR]; SUN YANG KOOK [KR]; LEE KI SOO [KR]) 12 June 2008 (2008-06-12) page 10, line 24 - page 11, line 11; example 1 -----	18-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/038890

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014119165 A1	07-08-2014	JP 5626382 B2 JP 2014144894 A WO 2014119165 A1	19-11-2014 14-08-2014 07-08-2014
US 2014272563 A1	18-09-2014	AU 2014248900 A1 TW 201448334 A US 2014272563 A1 WO 2014164927 A1	06-08-2015 16-12-2014 18-09-2014 09-10-2014
US 2014158932 A1	12-06-2014	CN 104521039 A EP 2882013 A1 KR 20130138073 A KR 20130138147 A KR 20150024371 A US 2014158932 A1	15-04-2015 10-06-2015 18-12-2013 18-12-2013 06-03-2015 12-06-2014
US 2006081818 A1	20-04-2006	NONE	
CN 102110808 A	29-06-2011	NONE	
WO 2008069351 A1	12-06-2008	CN 101548414 A EP 2102927 A1 JP 5057179 B2 JP 2010511990 A US 2009272939 A1 WO 2008069351 A1	30-09-2009 23-09-2009 24-10-2012 15-04-2010 05-11-2009 12-06-2008

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ダイ ホーンリー

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 5 0 1 4 クパチーノ インフィニット ループ 1 ア
ップル インコーポレイテッド内

(72)発明者 ジョンソン クリストファー エス

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 5 0 1 4 クパチーノ インフィニット ループ 1 ア
ップル インコーポレイテッド内

(72)発明者 ウー ファイミン

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 5 0 1 4 クパチーノ インフィニット ループ 1 ア
ップル インコーポレイテッド内

(72)発明者 カーター ジョン デイヴィッド

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 5 0 1 4 クパチーノ インフィニット ループ 1 ア
ップル インコーポレイテッド内

Fターム(参考) 4G048 AA03 AA05 AB02 AC06 AD04 AE05

5H050 AA19 BA17 CA08 CA09 GA02 GA10 GA12 GA14 HA02 HA05

HA10 HA14 HA20