(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7657778号
(P7657778)

(45)発行日　令和7年4月7日(2025.4.7)

(24)登録日　令和7年3月28日(2025.3.28)

(51)国際特許分類		FI		
H01M	*4/525(2010.01)*	H01M	4/525	
H01M	*4/1391(2010.01)*	H01M	4/1391	
H01M	*4/36 (2006.01)*	H01M	4/36	C
H01M	*4/505(2010.01)*	H01M	4/505	
H01M	*10/052(2010.01)*	H01M	10/052	

請求項の数　33　（全12頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2022-515874(P2022-515874)
(86)(22)出願日　令和2年9月11日(2020.9.11)
(65)公表番号　特表2022-547987(P2022-547987A)
(43)公表日　令和4年11月16日(2022.11.16)
(86)国際出願番号　PCT/US2020/050485
(87)国際公開番号　WO2021/050935
(87)国際公開日　令和3年3月18日(2021.3.18)
審査請求日　令和5年9月8日(2023.9.8)
(31)優先権主張番号　62/899,677
(32)優先日　令和1年9月12日(2019.9.12)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73)特許権者　510192916
テスラ，インコーポレイテッド
アメリカ合衆国 テキサス州 ７８７２５，オースティン，テスラ ロード １
(74)代理人　110000659
弁理士法人広江アソシエイツ特許事務所
(72)発明者　ゾウ，フェン
アメリカ合衆国 テキサス州 ７８７２５，オースティン，ハロルド グリーン ロード １３１０１，シー／オー テスラ，インコーポレイテッド
(72)発明者　リュー，ヤン
アメリカ合衆国 テキサス州 ７８７２５，オースティン，ハロルド グリーン ロード １３１０１，シー／オー テスラ，
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　再充電可能なＬＩ電池用の正極物質を製造する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

正極活物質前駆体の製造方法であって、

７を超えるｐＨを有する水溶液を提供する工程と、

第１の金属を前記水溶液に添加して反応溶液を形成する工程であって、前記第１の金属が、ニッケル、マンガン、コバルト、アルミニウム、マグネシウム、及びそれらの組合せからなる群から選択される、反応溶液を形成する工程と、

酸化剤及び第２の金属を該反応溶液に添加する工程を含む生成物溶液を形成する工程であって、ここで、該第２の金属が、ニッケル、マンガン、コバルト、アルミニウム、マグネシウム、ジルコニウム、イットリウム、チタン、バナジウム、モリブデン、及びそれらの組合せからなる群からの少なくとも２つの元素から選択され、該生成物溶液が、正極活物質前駆体を含み、並びに該正極活物質前駆体生成物が、前記第１の金属及び前記第２の金属を含み、ここで、該第１の金属及び該第２の金属が、同じではない、生成物溶液を形成する工程と、

前記生成物溶液の少なくとも一部から前記正極活物質前駆体を単離し、それによって濾過液を形成する工程と、を含む、方法。

【請求項２】

混合した金属水酸化物を前記水溶液に添加する工程を更に含む、請求項１に記載の方法。

【請求項３】

前記水溶液が、約７．５～約１３のｐＨを有する、請求項１に記載の方法。

【請求項４】
前記水溶液が、硫酸、硝酸、酢酸、又はそれらの組合せからなる群から選択される酸を更に含む、請求項１に記載の方法。
【請求項５】
前記水溶液が、水酸化リチウム、酸化リチウム、水酸化ナトリウム、酸化ナトリウム、水酸化カリウム、酸化カリウム、及びアンモニアからなる群から選択されるアルカリ性物質を更に含む、請求項１に記載の方法。
【請求項６】
前記水溶液が、導電塩を更に含む、請求項１に記載の方法。
【請求項７】
前記導電塩が、硫酸塩、酢酸塩、硝酸塩、塩素酸塩、及びそれらの組合せからなる群から選択される、請求項６に記載の方法。
【請求項８】
前記導電塩が、ナトリウム、リチウム、カリウム、アンモニウム、及びそれらの組合せからなる群から選択されるカチオンを含む、請求項６に記載の方法。
【請求項９】
前記水溶液が、追加のアニオンを更に含む、請求項１に記載の方法。
【請求項１０】
前記追加のアニオンが、ホウ酸塩、臭化物、ヨウ化物、塩化物、硫酸塩、ギ酸塩、酢酸塩、及びそれらの組合せからなる群から選択される、請求項９に記載の方法。
【請求項１１】
前記水溶液が、カチオンを含む、請求項１に記載の方法。
【請求項１２】
前記カチオンが、ナトリウム、カリウム、リチウム、及びそれらの組合せからなる群から選択される、請求項１１に記載の方法。
【請求項１３】
前記水溶液が、錯化剤を更に含む、請求項１に記載の方法。
【請求項１４】
前記錯化剤が、アンモニア及びアンモニウムを含む、請求項１３に記載の方法。
【請求項１５】
前記生成物溶液を形成する工程が、前記反応溶液を撹拌することを更に含む、請求項１に記載の方法。
【請求項１６】
前記生成物溶液が、実質的に定常状態条件下において連続的に形成される、請求項１に記載の方法。
【請求項１７】
前記生成物溶液を形成する工程が、正極活物質前駆体粒子を前記反応溶液に添加することを更に含む、請求項１に記載の方法。
【請求項１８】
前記濾過液を前記生成物溶液と再結合させる工程を更に含む、請求項１に記載の方法。
【請求項１９】
前記濾過液の液体の少なくとも９０％が、前記生成物溶液と再結合される、請求項１８に記載の方法。
【請求項２０】
前記濾過液が、前記生成物溶液と直接再結合される、請求項１８に記載の方法。
【請求項２１】
前記酸化剤が、酸素、硝酸、及びそれらの組合せからなる群から選択される、請求項１に記載の方法。
【請求項２２】
前記濾過液から前記第１の金属及び第２の金属を含む未反応金属を単離する工程と、該

未反応金属を酸で処理する工程と、を更に含む、請求項１に記載の方法。
【請求項２３】
前記酸が、硝酸、アンモニア、アンモニウム、及びそれらの組合せからなる群から選択される、請求項２２に記載の方法。
【請求項２４】
前記未反応金属を追加で処理する工程を更に含み、ここで、該追加処理が、粉砕、洗浄、及びそれらの組合せからなる群から選択される、請求項２２に記載の方法。
【請求項２５】
前記正極活物質前駆体が、各粒子内において実質的に均一な金属元素分布を有する前駆体粒子を含む、請求項１に記載の方法。
【請求項２６】
前記正極活物質前駆体が、各粒子内において実質的に不均一な金属元素分布を有する前駆体粒子を含む、請求項１に記載の方法。
【請求項２７】
各粒子内の前記実質的に不均一な金属元素分布が、勾配分布、層状分布、及びそれらの組合せからなる群から選択される、請求項２６に記載の方法。
【請求項２８】
前記単離された正極活物質前駆体及びリチウム含有化合物を含む最終混合物を形成する工程と、
前記最終混合物を焼成し、それによって正極活物質を含む焼成された最終混合物を形成する工程と、を更に含む、請求項１に記載の方法。
【請求項２９】
前記最終混合物が、ドーパントを更に含む、請求項２８に記載の方法。
【請求項３０】
前記リチウム含有化合物が、水酸化リチウム、炭酸リチウム、及びそれらの組合せからなる群から選択される、請求項２８に記載の方法。
【請求項３１】
前記焼成が、約６００℃～約１１００℃の温度で行われる、請求項２８に記載の方法。
【請求項３２】
前記正極活物質を処理する工程を更に含み、ここで、処理が、洗浄、コーティング、及びそれらの組合せからなる群から選択される、請求項２８に記載の方法。
【請求項３３】
エネルギー貯蔵デバイスの形成方法であって、
正極を形成する工程であって、正極形成が、請求項２８に記載の前記正極活物質を集電体上に堆積させることを含む、正極を形成する工程と、
前記正極、負極、及びセパレータをハウジング内に挿入する工程であって、該セパレータが、該負極と該正極との間に配置される、挿入する工程と、を含む、方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
（関連出願の相互参照）
本出願は、２０１９年９月１２日に出願された米国仮出願第６２／８９９，６７７号に対する優先権の利益を主張し、その全体は全ての目的のために参照により本明細書に組み込まれる。
【０００２】
本発明は、再充電可能なリチウム（Ｌｉ）電池用の正極物質を製造するための方法、及びその方法によって製造された正極物質に関する。特に、提供される方法は、現在の工業的方法と比較した場合、そのような正極物質の比較的排出物の無い製造に関する。
【背景技術】
【０００３】

（先行技術の記載）
再充電可能なＬｉイオン電池は、エネルギー貯蔵要素としていくつかの異なる種類のデバイスに使用されてきた。これらのデバイスとしては、携帯電話、ポータブルコンピュータ、無線電動工具、及びハイブリッド車及び純電気自動車などが挙げられる。近年、特に電気自動車の急速な市場成長に伴い、高出力Ｌｉイオン電池への需要が飛躍的に増大している。リチウムイオン電池の主要な要素には、負極、正極、及び電解液が含まれる。充放電サイクル中、リチウムイオンは、電解液を介して負極活物質と正極活物質との間を行き来する。その比容量が限られており、製造コスト及び原料コストが高いため、正極活物質は通常、Ｌｉイオン電池において最も高価な要素である。したがって、正極活物質の選択は、Ｌｉイオン電池の性能を向上させ、コストを下げるための重要な工程である。

【０００４】
現在、大部分がニッケル、コバルト、マンガン、及び／又はアルミニウムを他の必要なドーパントと共に含有するリチウム混合金属酸化物は、高性能な正極活物質の製造に使用される主成分である。そのような物質の需要及び製造は著しく増加し続けている。

【０００５】
リチウム混合金属酸化物などのこれらの高性能正極物質を製造するための現在の工業的方法は、２つの主要な工程を含む。第１の工程は前駆体製造工程であり、第２の工程はリチウム化工程である。前駆体工程は、水溶液を形成するため水中に溶解される混合金属硫酸塩の使用から始まる。しかしながら、これらの方法は、望ましくない排出物を放出する可能性がある。

【発明の概要】
【０００６】
上記に示された利点、並びにそれに固有である他の目的及び目標は、本明細書で以下に示されるように、本発明の方法によって少なくとも部分的又は完全に提供される。

【０００７】
本発明の一実施形態は、リチウムイオン電池などの電池用の正極物質を製造するための方法であり、この方法は、リチウム混合金属酸化物を作製するための現在知られている方法からの毒性又は危険な排出物の量を減少させる。したがって、排出物の発生がほとんど又は全くない好適な方法を提供することが望ましいであろう。一実施形態では、本方法は、反応由来の本質的に液体部分全体が、有意な処理なしに反応システムへと完全に再利用されるか、又は再利用され得る、システムを提供する。その上、方法は、最終的な高温処理／焼成方法中に水を蒸発させる必要性、及び／又は有機物若しくは硝酸塩を分解する必要性をほとんど又は全く必要としない場合がある。

【０００８】
一実施形態は、正極活物質の製造方法である。この方法は、以下：
７を超えるｐＨを有する水溶液を提供することと；
第１の金属を水溶液に添加して反応溶液を形成することであって、ここで、第１の金属が、ニッケル、マンガン、コバルト、アルミニウム、マグネシウム、及びそれらの組合せからなる群から選択される、反応溶液を形成することと；
酸化剤及び第２の金属を反応溶液に添加する工程を含む生成物溶液を形成することであって、ここで、第２の金属が、ニッケル、マンガン、コバルト、アルミニウム、マグネシウム、ジルコニウム、イットリウム、チタン、バナジウム、モリブデン、及びそれらの組合せからなる群からの少なくとも２つの元素から選択され、生成物溶液が、正極活物質前駆体を含み、並びに正極活物質前駆体生成物が、第１の金属及び第２の金属を含み、ここで、第１の金属及び第２の金属が、同じではない、生成物溶液を形成することと；
生成物溶液の少なくとも一部から正極活物質前駆体を単離し、それによって濾過液を形成することと、を含む。

【０００９】
別の実施形態は、再充電リチウム電池に使用するための正極活物質としてリチウム混合金属酸化物を製造する、化学的方法を提供する。この方法は、２つの主要な工程、すなわ

ち前駆体を製作するための湿式化学的方法と、最終正極物質を作製するための「リチウム化」と呼ばれる固体状態反応とを含む。

【００１０】

本発明の一実施形態は、前駆体調製工程及びリチウム化工程という２つの主要な工程を用いて、リチウムイオン電池の製造に使用するための正極活物質としてリチウム混合金属酸化物を製造する方法を提供する。ここで、

【００１１】

（Ａ）前駆体調製工程では、それらの金属形態にある選択された金属を、水溶液中の固体金属粒子と混合金属水酸化物粒子との混合物を含有する撹拌反応システムへ、選択された１つの酸化剤又は複数の酸化剤、及び選択された金属硝酸塩、並びにニティック酸（ｎｉｔｉｃ　ａｃｉｄ）と一緒に加え、これらはリアクタにも導入して、アルカリ条件下において金属粒子の酸化をもたらす。ここで、全体的な酸化反応は、以下の式によって表される。

$$x\mathrm{Me}+y\mathrm{Me}'(\mathrm{NO_3})_n+z\mathrm{HNO_3}+(0.25xm-2yn-2z)\mathrm{O_2}+(0.5xm+2yn+z)\mathrm{H_2O}\rightarrow \mathrm{Me}_x\mathrm{Me}'_y(\mathrm{OH})_{(xm+yn)}+(yn+z)\mathrm{NH_3}$$

式中、Ｍｅは、ニッケル、マンガン、コバルト、アルミニウム及びマグネシウムからなる群から選択される金属形態にある少なくとも１つの金属を表し；Ｍｅ´は、ニッケル、マンガン、コバルト、アルミニウム、マグネシウム、ジルコニウム、イットリウム、チタン、バナジウム、及びモリブデンからなる群から選択されるそのイオン形態の少なくとも１つの金属を表し；$\mathrm{Me}_x\mathrm{Me}'_y(\mathrm{OH})_{(xm+yn)}$は、前駆体生成物を表し；ｘ及びｙは、それぞれ金属Ｍｅ及びＭｅ´のモル分率であり、ｍは、前駆体生成物中の混合金属Ｍｅのモル加重平均化学価であり、ｎは、反応物中でイオン形態にある混合金属Ｍｅ´のモル加重平均化学価であり、ｚは、反応システムに導入された$\mathrm{HNO_3}$のモル分率であり；$xm\geqq 8yn+8z$、$x+y=1$、$1\geqq x>0$、$y\geqq 0$、$z\geqq 0$である。ここで、酸化反応から得られたスラリーがリアクタから取り出され、未反応の原料金属がスラリーから除去され、硝酸及び／又は硝酸とアンモニア／アンモニウムとの組合せを用いる再活性化処理の有無にかかわらず反応システムへと再利用され、その後、固液分離が行われ、ここでは回収された固体物質が前駆体生成物として使用され、液体物質がいかなる処理もされずに反応システムへと直接再利用される。並びに、

【００１２】

（Ｂ）リチウム化工程では、回収された前駆体生成物を、リチウム含有化合物及び任意選択的に他のドーパントと混合して最終混合物を製造し、続いて最終混合物を焼成して、正極活物質を得る。

【００１３】

一実施形態では、大部分が金属形態であり得る原料が、反応システムに導入される。反応システムは、典型的には、少なくとも１つの撹拌混合タンク及びリアクタを備え、このリアクタには、未反応の原料を除去及び再利用するために、磁気分離デバイスが設けられてもよい。反応中に原料を活性な状態に保つため、再活性化工程を、未反応の原料を再利用する前に設けてもよい。酸素及び／又は硝酸塩などの酸化剤を反応システムに導入して、金属の酸化をもたらす。反応後、固液分離操作を行う。液体部分は反応システムに再利用されてもよく、固体部分は前駆体物質として回収される。当該濾液と本質的に同じ又は類似の組成を有する人工溶液を調製し、好適な濾液が濾過システムから生成され、次いで反応システムに再利用されるまで、反応の開始に使用してもよい。

【００１４】

リチウム化段階では、上記で製造された前駆体物質をリチウム含有化合物及び任意選択的に他のドーパントと混合し、次いで焼成処理を行い、続いて必要に応じて追加の表面処理を行うことによって、最終正極活物質が得られる。

【００１５】

したがって、本発明の実施形態は、排出物の生成をほとんど又は全く有しない、リチウ

ム混合金属酸化物を作製するためのシステム及び方法を提供する。すなわちこのシステムは、反応からの本質的に液体部分全体を、いかなる処理をすることもなく、反応システムへと完全に再利用することを可能にし得る。

【００１６】

追加的な特徴では、本発明の方法はバッチ処理で行うことができるが、以下に記載されるように、本質的に連続的な処理で行うこともできる。

【００１７】

別の実施形態では、本発明はまた、正極物質前駆体生成物を提供し、ここで、好適な正極物質前駆体が製造され、これらの前駆体は、本明細書に記載の様式で、一段階反応システムにおいて安定した連続方法で製造される。この実施形態はまた、本発明に関して本明細書に記載の方法によって製造された場合の最終正極活物質、及びそこから製造された正極を含む。

【００１８】

第３の態様では、本発明はまた、電池を提供し、ここで、電池の正極は、本発明の実施形態に関して上述した化学的方法によって製造される。

【図面の簡単な説明】

【００１９】

ここで、以下の非限定的な例を使用し、添付の図面を参照することで、実施形態を実証する。

【００２０】

【図１】反応システムにおいてアニオンとして硝酸塩及び酢酸塩を用いる、実施例１から回収した試料のＳＥＭ画像である。

【００２１】

【図２】反応システムにおいてアニオンとして硝酸塩のみを用いる、実施例２から回収した試料のＳＥＭ画像である。

【００２２】

【図３】実施例３の結果に対する時間の関数としての酸化還元電位（Ｏｘｉｄａｔｉｏｎ－Ｒｅｄｕｃｔｉｏｎ　Ｐｏｔｅｎｔｉａｌ：ＯＲＰ）のグラフである。このグラフは、金属粉末を濾液に導入した後の時間の関数としての酸化還元電位（ＯＲＰ）を示し、曲線１は不活性金属粉末について、曲線２は曲線１と同じ金属粉末であるが硝酸アンモニウムを用いることによる再活性化処理について示す。

【００２３】

しかしながら、実施例及び図面は例示のみを目的としており、必ずしも本発明の範囲を限定するものではないことが明確に理解されよう。

【発明を実施するための形態】

【００２４】

実施形態は、エネルギー貯蔵デバイス用の正極物質の製造のための方法、特にリチウムイオン電池に関し、ここで、本方法は、典型的にはリチウム金属酸化物の製作に関連する排出物の問題を改善及び／又は解決する。したがって、記載された方法は排出物をほとんど又は全く生成せず、反応からの本質的に液体部分全体は、いかなる有意な処理もせずに反応システムへと完全に再利用されてもよい。このようなシステムは、最終的な高温処理／焼成方法中に水を蒸発させる必要性、及び／又は有機物若しくは硝酸塩を分解する必要性をほとんど又は全く必要としないため、更に有利である。

【００２５】

金属酸化物又は金属水酸化物は、腐食方法、例えば、水溶液中又は含水状態における金属酸化から形成され得ることが周知である。この原理を第１の工程で使用して、純粋な金属から前駆体物質を製造してもよく、この場合、金属腐食／酸化反応及び共沈殿反応が、同じリアクタ内で同時に起こる。全体的な反応を以下の式に示す：

$$xMe+yMe'(NO_3)_n+zHNO_3+(0.25xm-2yn-2z)O_2+(0.5xm+2yn+z)H_2O\rightarrow Me_xMe'_y(OH)_{(xm+yn)}+(yn+z)$$

NH_3

式中、Ｍｅは、ニッケル、マンガン、コバルト、アルミニウム、及びマグネシウムからなる群から選択される、好ましくは金属形態である少なくとも１つの金属を表し；Ｍｅ´は、ニッケル、マンガン、コバルト、アルミニウム、マグネシウム、ジルコニウム、イットリウム、チタン、バナジウム、及びモリブデンからなる群から選択される、好ましくはそれらのイオン形態である少なくとも１つの金属を表し；$Me_xMe'_y(OH)_{(xm+yn)}$は、前駆体生成物を表し；ｘ及びｙは、それぞれ、金属Ｍｅ及びＭｅ´のモル分率であり、ここで、ｍは、前駆体生成物中の混合金属Ｍｅのモル加重平均化学価であり、ｎは、反応物でイオン形態にある混合金属Ｍｅ´のモル加重平均化学価であり、ｚは、反応システムに導入されたHNO_3のモル分率である。式中、ｘｍ≧８ｙｎ＋８ｚ、ｘ＋ｙ＝１、１≧ｘ＞０、ｙ≧０、及びｚ≧０である。

【００２６】

酸素は、使用される場合、典型的には反応中にいかなる有意な副生成物も生成しないので、酸化剤として使用され得る。酸素は、純粋な酸素源として、及び／又は他のガスに含有される酸素、例えば空気中の酸素としてのいずれかで提供することができる。

【００２７】

いくつかの金属硝酸塩は、酸素と容易には反応しない元素と共に使用するために、又は均一な混合のための撹拌中若しくはそれらの金属形態の磁気分離中などの処理操作中に容易には取り扱われない元素のために、含まれてもよい。

【００２８】

硝酸は、金属硝酸塩の共沈殿反応を遅くするために、追加の酸化剤として、及びバッフル目的で使用することができる。硝酸塩（Ｎｉｔｒａｔｅ　ａｃｉｄ）又はそのアンモニアとの組合せもまた、再利用原料の再活性化に使用することができる。アンモニアは硝酸塩及び硝酸が使用される場合の唯一の副生成物である。しかしながら、製造されたアンモニアはガス形態であり、操作中に反応システムに留まることはない。したがって、前駆体を作製するための上記の湿式化学的方法では、固液分離が生じた後に液体へ追加の又は新たな化学物質が添加されない。したがって、液体は、反応全体にいかなる悪影響を及ぼすことなく、少なくとも最大７５％、より好ましくは少なくとも最大９０％、更により好ましくは最大１００％、反応システムに直接再利用することができる。

【００２９】

生成したアンモニアガスは、例えば肥料産業などの他の産業のための有用な化学物質又は化学前駆体質として回収することができる。

【００３０】

一貫した特性を有する高品質の生成物を得るために、本明細書に記載した反応は、反応が定常状態条件に達する連続モードで操作されてもよい。これにより、得られる化学組成物のより良好な制御が提供される。１つのアプローチでは、反応システムの液体と同じ又は類似の組成を有する人工溶液が調製され、反応の開始に使用され、この人工溶液は、固液分離操作から生成された液体が人工溶液と類似するまで使用される。

【００３１】

反応スラリーのｐＨは、７．５～１３の範囲、又は代替的に８～１２の範囲であってもよい。溶液のｐＨは、硫酸、硝酸、若しくは酢酸から選択される酸のいずれかを添加することによって、並びに／又は水酸化リチウム若しくは酸化リチウム、水酸化ナトリウム若しくは酸化ナトリウム、水酸化カリウム若しくは酸化カリウム、及びアンモニアから選択されるアルカリ性物質を添加することによって、調整することができる。ｐＨ調整は、硫酸若しくは硝酸などの酸を添加することによって、及び／又は水酸化リチウム若しくは水酸化ナトリウムなどのアルカリ性物質を反応混合物に添加することによって、行ってもよい。より低いｐＨ値は共沈殿生成物の品質を低下させる可能性があり、一方でより高いｐＨ値は腐食反応中に金属の不動態化を引き起こす可能性があることに留意されたい。

【００３２】

反応温度は、２０℃～１００℃を含む、２０℃から反応スラリーの沸点の範囲内であっ

てもよい。

【００３３】

反応システムの許容可能な導電性を維持することもまた、腐食反応を制御するために重要であり得る。したがって、反応スラリーはまた、導電性のための電解液を形成するために溶解した塩を含有してもよい。塩は、硫酸塩、酢酸塩、硝酸塩、及び塩素酸塩などの塩と、ナトリウム、リチウム、カリウム、及びアンモニウムから選択されるカチオンとを含み得る。塩は、液体と固体との分離後に回収された再利用液体内で再利用可能であってもよい。

【００３４】

良好な性能、例えば高容量を有する最終リチウム化物質を作製するために、前駆体物質は、各二次粒子中に小さい一次粒子を、すなわち高いＢＥＴ（ブルナウアー・エメット・テラー、Ｂｒｕｎａｕｅｒ－Ｅｍｍｅｔｔ－Ｔｅｌｌｅｒ）表面積を有してもよい。硝酸塩が酸化剤として使用される場合、及び／又はドーピング元素が必要とされる場合、硝酸塩は一般に反応システムに存在すべきである。したがって、金属の溶解及び沈殿を含む化学反応は、反応システムにおいて、アニオンとして硝酸塩のみを用いて良好に進行するはずである。しかしながら、前駆体物質のＢＥＴ表面積は、通常、反応システム中の硝酸塩のみでは極めて低い。ＢＥＴ表面積を増加させるために、少なくとも１つの追加の選択されたアニオン及び／又は添加剤を反応システムに適用することができ、これは前駆体粒子成長のパターンを変化させ得る。これらの追加のアニオンは、ホウ酸塩、臭化物、ヨウ化物、塩化物、硫酸塩、ギ酸塩、又は酢酸塩などから選択されてもよい。より多くのアニオン及び／又は添加剤が反応システムに導入され場合に最終生成物中の不純物レベルが増加する可能性があることを考慮して、例えば酢酸塩などの高温リチウム化法中に分解可能なｉ個の化学物質を選択してもよい。

【００３５】

アンモニウムは、概して、カチオンとして反応システム中に存在しなければならない。しかしながら、ｐＨ及び導電性を調整するために、他のカチオンもまた、反応システムに適用することができる。より多くのカチオンが反応システムに導入される場合、最終生成物中の不純物レベルが増加する可能性があることを考慮して、リチウムイオンを最終生成物中の主要な要素であるカチオンとして選択してもよい。水溶液は、ナトリウム、カリウム、及びリチウムなどのアンモニウムの他に、少なくとも１つの追加のカチオンを含んでもよい。リチウムイオンは、最終生成物中の主な要素であるカチオンとして選択されてもよい。

【００３６】

反応スラリーはまた、典型的には、水溶液中の金属イオンとキレート化することができるアンモニアとアンモニウムとの混合物などの溶解した錯化剤を含有してもよい。これらの錯化剤又はキレート剤の全体的な機能は、共沈殿生成物の特性を制御し、金属を腐食反応に対して活性にさせることである。

【００３７】

正極物質を製造するための方法はまた、例えば磁気分離工程によってスラリーから回収された未反応の原料金属を、例えば、硝酸塩（Ｎｉｔｒａｔｅ　ａｃｉｄ）又はアンモニアとのその組合せを用いることによる、粉砕及び／又は洗浄によって再活性化してもよい工程を含み得る。

【００３８】

更に、本方法はまた、前駆体生成物と同じ又は類似の組成を有するが、前駆体生成物よりも小さい粒径を有する固体粒子が、反応の開始時及び／又は反応の最中に反応システムへと導入される工程を含み得る。

【００３９】

本明細書に記載の方法の実施形態は、したがって、各粒子の内部に均一な元素分布を有する正極物質前駆体の組成的に同様な粒子を製造するために使用することができ、ここで、金属は、単段階反応システムでの安定した連続方法で添加される。しかしながら、本方

法はまた、異なる時間又は異なる段階において異なる金属を添加することによって、多段階反応システムにおける正極物質前駆体の組成的勾配又は層状粒子など、各粒子内に不均一な元素分布を有する粒子を製造するために適用することができる。そのような多段階システムでは、各段階は、異なる機能のために様々な組成を有する物質の層を堆積させることができる。例えば、正極物質粒子のコア領域は、より高い容量のためにニッケルリッチであり得るが、一方で表面積は、リチウムイオン電池で見られる電解液との安定した界面のために、マンガン、コバルト、マグネシウム、タングステン、又はアルミニウムリッチであってもよい。

【００４０】

したがって、方法の実施形態は、各粒子内に不均一な元素分布を有する前駆体を製造するために、金属が、常に同じ比で連続して添加されて各粒子内に均一な元素分布を有する前駆体を製造するか、又は金属が、経時的に異なる比で連続して添加される、システムを提供する。

【００４１】

次いで、本発明で製造された最終正極活物質は、前駆体化合物をリチウム含有化合物と混合し、焼成反応を行うことによって最終的に得ることができ、これは、必要であれば任意選択的にその後表面処理を行うことができる。この方法は、通常、リチウム化と呼ばれ、このリチウム化方法は、典型的には、最終物質の化学組成に応じて６００℃～１１００℃の温度で固相反応として行われる。リチウム化反応工程では、酸化条件もまた方法の一部として必要とされ得る。空気、酸素、及び硝酸塩を酸化剤として使用してもよい。

【００４２】

大部分の用途では、結晶水の有無にかかわらず、水酸化リチウム、及び炭酸リチウムをリチウム源として使用してもよい。

【００４３】

リチウム化後、リチウム化工程中に形成された遊離凝集物（ｌｏｏｓｅ　ａｇｇｌｏｍｅｒａｔｅｓ）を破壊するために、サイズ縮小操作においてわずかな破砕／粉砕が必要とされ得る。次いで、物質の表面を安定化するために、余分な水酸化リチウム／炭酸リチウム及び他の不純物並びにコーティングを除去するための洗浄といった、任意の表面処理が、必要又は所望されることがある。

【００４４】

このようにして、正極物質は焼成後に更なる処理を受けることができ、この更なる処理は、余分なリチウム及び他の不要な不純物を除去するための洗浄と、電池製造及び／又は電池用途における正極物質のより良好な性能のための当該正極物質のコーティングとを含む。

【実施例】

【００４５】

（実施例１）

上記の製造方法に従って、約２．２Ｌの水溶液の水溶液を調製し、撹拌加熱システムを備えた３リットルの反応容器に移した。水溶液は、約１．０Ｍ濃度の酢酸ナトリウム、０．２Ｍ濃度の硝酸ナトリウム、及び０．１Ｍ濃度の硝酸アンモニウムを含有していた。溶液を約８００ｒｐｍの撹拌速度で撹拌しながら、溶液を約６０℃の温度まで加熱した。２８％アンモニア溶液及び水酸化ナトリウムを添加することによってｐＨを調整し、約１０に制御した。約１００グラムの金属ニッケルを反応容器に加えた。約３０分後、約５０グラムのボールミル粉砕した金属水酸化物粉末を、種として反応容器に添加した。Ｄ５０が１μｍ未満のサイズである金属水酸化物粉末は、大部分がニッケル、並びに少量のコバルト及びマンガンを含有していた。

【００４６】

濃度６８％の硝酸を、ペリスタルティックポンプを用いて連続的に反応容器に導入し、Ｎｉ：Ｃｏ：Ｍｎが９０：５：５である１１グラムの金属粉末を、１時間毎に手動で反応容器に導入した。硝酸ポンプのポンピング速度は約２．８ｍＬ／時であった。ポンピング

速度は、全ての金属を反応させるのに必要な理論値よりも約１０％低かった。これは、反応中の撹拌装置により反応システム内に酸素が吸引され、この酸素もまた、別の酸化剤として反応に関与したためである。

【００４７】

４時間毎に、反応容器から約２００ｍＬのスラリーを回収し、回収したスラリーを磁気分離した。分離した磁性部分を反応容器に戻した。非磁性固体部分を濾過し、その後水で洗浄した。全ての濾液を洗浄水と一緒に反応容器へと戻した。

【００４８】

上記の操作を３日間連続して繰り返した。濾過工程の最終固体部分を、本発明の前駆体として、約１２０℃で約５時間以上乾燥させた。この固体試料は、走査型電子顕微鏡（Ｓｃａｎｎｉｎｇ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ：ＳＥＭ）及びＢＥＴ表面積試験のために送られた。図１は、上記の反応から前駆体粒子上に回収された試料のＳＥＭ画像を示す。粒子は、微細な二次粒子を有する滑らかな球状である。ＢＥＴ表面積は約１７ｍ^2／ｇであった。

【００４９】

（実施例２（比較））

比較のため、第２の実験を行った。これは反応条件が実施例１に記載されたものと同様であった。唯一の有意差は、水溶液が反応システム中のアニオンとして硝酸塩のみを含有したこと、すなわち約１．２Ｍ濃度の硝酸ナトリウム及び０．１Ｍ濃度の硝酸アンモニウムであった。図２は、この実施例から回収された試料の前駆体粒子上のＳＥＭ画像を示す。粒子は非常に粗い二次粒子を有するスパイク状である。ＢＥＴ表面積はわずか３．３ｍ^2／ｇであった。そのような種類の生成物は、通常、リチウム金属酸化物正極物質を作製するための前駆体としては適していないと考えられる。

【００５０】

（実施例３（再活性化））

磁気分離後の約３００ｇの未反応湿潤金属粉末を採取し、３日間空気に曝露した。約１００ｇの曝露した金属粉末を、撹拌しながら３Ｌ容器に直接導入した。容器は、方法の固液分離工程から回収された約２．５Ｌの濾液を含有していた。酸化還元電位（ＯＲＰ）は、導入される金属粉末とは異なる時間に測定した。通常、－３００ｍＶのレベル未満であるＯＲＰは金属が活性であることを示し、試験結果は図３の曲線１として示される。ＯＲＰはおよそ－１２０ｍＶで安定しており、これは、金属粉末が不活性であったことを示した。

【００５１】

別の試験では、約１００ｇの同じ曝露金属粉末を、アンモニアを添加することによってｐＨを約１０．５に調整した、２００ｍＬの０．１Ｍ　NH_4NO_3溶液へと導入した。数分間かき混ぜた後、金属粉末を、撹拌しながら３Ｌ容器に移した。再び、容器は、方法の固液分離工程から回収された約２．５Ｌの濾液を含有していた。ＯＲＰは、移される金属粉末とは異なる時間で測定した。試験結果を図３の曲線２として示す。ＯＲＰは１０分以内に－４００ｍＶまで急速に減少し、不活性金属粉末が活性化されたことを示した。

【００５２】

したがって、本発明によれば、上記の目標、対象、及び利点を完全に満たす方法、生成物、及び電池が提供されたことは、明らかである。したがって、本発明の特定の実施形態を説明してきたが、その代替形態、修正形態、及び変形形態が当業者に示唆され得ること、並びに本明細書が、添付の特許請求の範囲内に含まれる全てのそのような代替形態、修正形態、及び変形形態を包含することが意図されることが、理解されよう。

【図面】

【図１】

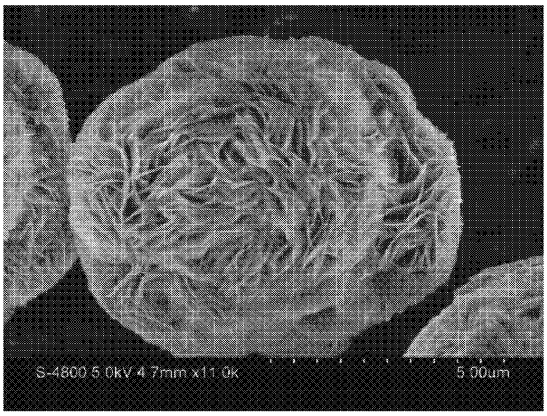

FIGURE 1

【図２】

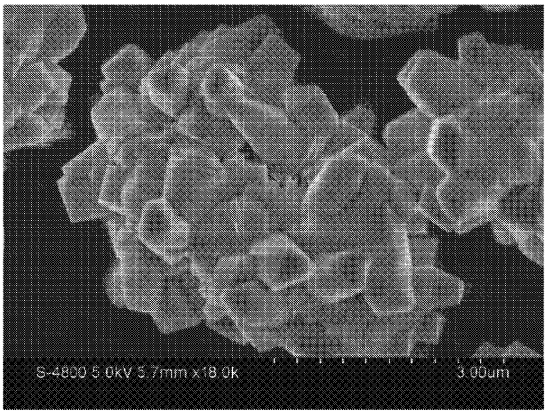

FIGURE 2

【図３】

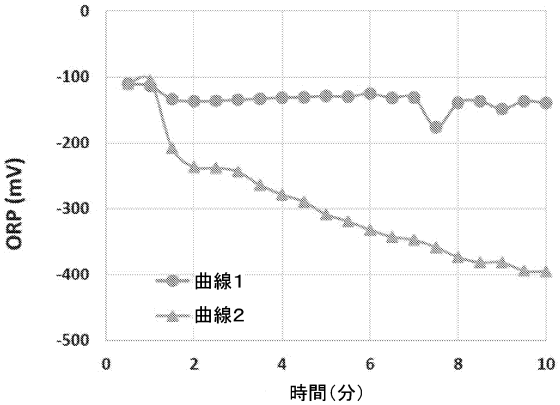

FIGURE 3

フロントページの続き

(51)国際特許分類

Ｈ０１Ｍ	***10/058 (2010.01)***	ＦＩ	
Ｃ０１Ｇ	***53/05 (2025.01)***	Ｈ０１Ｍ	10/058
		Ｃ０１Ｇ	53/05

インコーポレイテッド

審査官　守安 太郎

(56)参考文献　特開２０１０－２４５０３９（ＪＰ，Ａ）
特表２０１８－５２５３１４（ＪＰ，Ａ）
特表２０２０－５０２０２９（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１７／１１９４５９（ＷＯ，Ａ１）
特表２００９－５２６７３６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)

Ｈ０１Ｍ　４／１３－ ４／６２
Ｈ０１Ｍ　１０／０５－１０／０５８７
Ｈ０１Ｍ　１０／３６－１０／３９
Ｃ０１Ｇ　５３／００