

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7675889号
(P7675889)

(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		
H O 1 M 4/58 (2010.01)	H O 1 M 4/58		
H O 1 M 4/36 (2006.01)	H O 1 M 4/36	C	
C O 1 B 25/45 (2006.01)	C O 1 B 25/45	Z	

請求項の数 11 (全22頁)

(21)出願番号 特願2024-56244(P2024-56244)	(73)特許権者 523359401
(22)出願日 令和6年3月29日(2024.3.29)	晶科▲儲▼能科技有限公司
審査請求日 令和6年3月29日(2024.3.29)	中華人民共和国浙江省嘉▲興▼市海▲寧
(31)優先権主張番号 202410173173.7	▼市黄湾▲鎮▼采宝路6号▲総▼合楼2
(32)優先日 令和6年2月7日(2024.2.7)	▲層▼
(33)優先権主張国・地域又は機関 中国(CN)	(74)代理人 100124431
早期審査対象出願	弁理士 田中 順也
	(74)代理人 100174160
	弁理士 水谷 馨也
	(74)代理人 100175651
	弁理士 迫田 恭子
	(74)代理人 100122448
	弁理士 福井 賢一
	(72)発明者 梁 ▲亜▼▲東▼
	中華人民共和国浙江省嘉▲興▼市海▲寧
	最終頁に続く

(54)【発明の名称】 正極材料及びその製造方法、二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

リン酸鉄リチウム活物質と被覆層とを含む正極材料であって、
前記リン酸鉄リチウム活物質は、複数の二次粒子を含み、少なくとも一部の前記二次粒子の間に複数の第1一次粒子が分布しており、
前記被覆層は、前記二次粒子の表面に被覆された第1被覆層を含み、前記第1被覆層は、炭素層であり、前記第1被覆層は、前記二次粒子の表面に面被覆の状態では被覆され、且つ前記第1被覆層は、網状構造を有する、ことを特徴とする正極材料。

【請求項2】

前記二次粒子は、複数の第2一次粒子を含み、前記第2一次粒子のメジアン径は、前記第1一次粒子のメジアン径よりも小さい、ことを特徴とする請求項1に記載の正極材料。

【請求項3】

前記第1一次粒子のメジアン径は、100nm～800nmであり、及び／又は前記第2一次粒子のメジアン径は、50nm～700nmであり、及び／又は前記二次粒子のメジアン径は、400nm～2000nmである、ことを特徴とする請求項2に記載の正極材料。

【請求項4】

前記被覆層は、前記第1一次粒子の表面に少なくとも部分的に分布する第2被覆層をさらに含み、前記第1被覆層の平均厚さは、前記第2被覆層の平均厚さよりも大きい、ことを特徴とする請求項1に記載の正極材料。

【請求項 5】

第2被覆層は、炭素層であり、及び／又は前記第1被覆層の平均厚さは、1 nm～15 nmであり、及び／又は前記第2被覆層の平均厚さは、1 nm～10 nmである、ことを特徴とする請求項4に記載の正極材料。

【請求項 6】

前記正極材料における前記第1被覆層の質量比率は、0.3 wt%～2.5 wt%であり、及び／又は前記正極材料における前記第2被覆層の質量比率は、0.1 wt%～2.0 wt%である、ことを特徴とする請求項4に記載の正極材料。

【請求項 7】

前記正極材料の比表面積は、 $7\text{ m}^2/\text{g}$ ～ $15\text{ m}^2/\text{g}$ であり、及び／又は前記正極材料のプレス密度は、 $2.3\text{ g}/\text{cm}^3$ ～ $2.9\text{ g}/\text{cm}^3$ であり、及び／又は前記正極材料のメジアン径は、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ ～ $2.5\text{ }\mu\text{m}$ であり、及び／又は前記二次粒子と第1一次粒子との質量比は、1:50～20:1である、ことを特徴とする請求項1に記載の正極材料。

【請求項 8】

請求項1～7のいずれか1項に記載の正極材料を製造するための正極材料の製造方法であって、

鉄源とマイクロゲルを混合して第1前駆体を得て、前記第1前駆体は、マイクロゲルと、前記マイクロゲルの内部及び外部に分布する鉄源とを含み、前記マイクロゲルは、炭素鎖ポリマーを含むステップと、

前記第1前駆体、リン源、リチウム源及び炭素源を混合した後に熱処理を行い、正極材料を得て、前記第1前駆体、リン源、リチウム源及び炭素源を混合した後に熱処理を行う過程において、一部の前記リン源、リチウム源及び炭素源が前記第1前駆体のマイクロゲルの内部に吸着してマイクロゲルの内部の鉄源と *in-situ* 反応して前記二次粒子を生成し、それと同時にマイクロゲル及び前記マイクロゲルの内部の炭素源が熱処理過程において炭化することで、表面が網状構造を呈する第1被覆層が形成され、前記第1被覆層が前記二次粒子の表面に被覆され、一部の前記リン源、リチウム源及び炭素源が前記マイクロゲルの外部に分布する鉄源と *in-situ* 反応して前記第1一次粒子を生成するステップと、を含む、ことを特徴とする正極材料の製造方法。

【請求項 9】

前記マイクロゲルにおける架橋性モノマーの質量比は、0.1%～10%であり、

及び／又は前記マイクロゲルの粒径は、300 nm～2500 nmであり、

及び／又は前記マイクロゲルは、ポリアクリル酸系マイクロゲル、ポリスチレン系マイクロゲル、及びポリアクリルアミド系マイクロゲルのうちの少なくとも1種を含み、

及び／又は前記鉄源とマイクロゲルの質量比は、100:0.01～100:1.36であり、

及び／又は前記鉄源は、可溶性鉄源を含み、前記可溶性鉄源は、硝酸鉄、塩化鉄、硫酸鉄及びシュウ酸鉄のうちの少なくとも1種を含み、

及び／又は前記鉄源は、溶液の形態で存在し、前記鉄源の溶液濃度は、1 mol/L以上であり、

及び／又は前記鉄源とマイクロゲルとの混合は、攪拌条件下で行われる、ことを特徴とする請求項8に記載の正極材料の製造方法。

【請求項 10】

前記第1前駆体、リン源、リチウム源及び炭素源を混合した後に熱処理を行うことは、前記第1前駆体にリン源を添加し、60℃～90℃の条件下で反応させて沈殿を得て、前記沈殿を固液分離、洗浄及び乾燥して第2前駆体を得るステップと、

前記第2前駆体にリチウム源と炭素源を添加し、400℃～700℃で5 h～8 h加熱するステップと、を含む、

前記リン源は、リン酸、リン酸一水素アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸アンモニウム及びリン酸ナトリウムのうちの少なくとも1種を含み、

前記炭素源は、スクロース、グルコース及びポリエチレングリコールのうちの少なくと

10

20

30

40

50

も 1 種を含み、

前記リチウム源は、炭酸リチウム、リン酸リチウム、水酸化リチウム及び塩化リチウムのうちの少なくとも 1 種であり、

前記鉄源、リン源及びリチウム源の質量比は、 $1 : (1 \sim 4) : (1 \sim 1.5)$ であり、

前記鉄源と炭素源の添加比は、 $1 \text{ mol} : (10 \sim 100) \text{ g}$ であり、

前記第 2 前駆体にリチウム源及び炭素源を添加する過程において、分散溶媒をさらに添加し、前記分散溶媒は、脱イオン水及びアルコール溶媒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 8 に記載の正極材料の製造方法。

【請求項 11】

二次電池であって、

請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の正極材料を含む、ことを特徴とする二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、二次電池の技術分野に関し、特に正極材料及びその製造方法、二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、技術発展及び「炭素中和」という理念の推進に伴い、新エネルギー分野の需要が急速に発展している。そのうち、リチウムイオン電池は、エネルギー密度が高く、記憶効果がなく、サイクル寿命が長いなどの利点を有し、消費系製品、動力電池、エネルギー貯蔵などの業界に広く応用されている。一般的なリチウムイオン電池の正極材料は、主にリン酸鉄リチウム、三元系材料及びコバルト酸リチウムなどを含む。

【0003】

リン酸鉄リチウムは、1997 年に提案された後に幅広く注目され、優れた安定性、高レート充電、無毒、長サイクル寿命の特性でリチウムイオン電池の正極材料において一席を占めるが、リン酸鉄リチウムは、同様に、例えば、タップ密度及びプレス密度が小さく、電気伝導率が低く、イオン拡散率が低いなどの顕著な欠陥を有するため、リン酸鉄リチウムの正極材料におけるさらなる広く適用が制限される。

【0004】

従って、如何にして高動力的性能、高容量及び優れたサイクル性能のリン酸鉄リチウム材料を製造できるかは、本分野の技術重点である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本願は、上記欠点を克服するために、正極材料の容量、レート性能、サイクル性能及び低温性能を向上させることができる正極材料及びその製造方法、二次電池を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

第 1 態様では、本願の実施例は、リン酸鉄リチウム活物質と被覆層とを含む正極材料であって、前記リン酸鉄リチウム活物質は、複数の二次粒子を含み、少なくとも一部の前記二次粒子の間に複数の第 1 一次粒子が分布しており、前記被覆層は、前記二次粒子の表面に被覆された第 1 被覆層を含み、前記第 1 被覆層は、前記二次粒子の表面に面被覆の状態では被覆され、且つ網状構造を有する正極材料を提供する。

【0007】

第 2 態様では、本願の実施例は、

鉄源とマイクロゲルを混合して第 1 前駆体を得るステップであって、前記第 1 前駆体は、マイクロゲルと、前記マイクロゲルの内部及び外部に分布する鉄源とを含み、前記マイクロゲルは、炭素鎖ポリマーを含むステップと、

第 1 前駆体、リン源、リチウム源及び炭素源を混合した後、熱処理を行い、正極材料を

10

20

30

40

50

得るステップと、を含む正極材料の製造方法を提供する。

【0008】

第3態様では、本願の実施例は、第1態様に記載の正極材料又は第2態様に記載された製造方法で製造された正極材料のいずれかを含む二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0009】

本技術案は、従来技術と比較して、少なくとも以下の技術効果を有する。本願の正極材料は、二次粒子の表面の第1被覆層が面被覆の状態二次粒子の表面に被覆され、且つ第1被覆層が網状構造を有し、一方、面被覆された第1被覆層は、電解液が正極材料の内部に入ることを減少させ、電解液による正極材料への侵食を抑制し、電解液と正極材料の活物質との間の副反応の発生を減少させ、正極材料の初回効率及び容量を向上させることができ、他方、網状構造の第1被覆層は、従来の被覆方式で形成された被覆層が厚すぎることに伴うイオン輸送への阻害の問題を回避することができ、網状の被覆層は、二次粒子の間に導電ネットワークを形成し、正極材料の導電性を向上させ、粒子間の接触抵抗及び電極分極を減少させることに有利であり、また、網状の被覆層は、二次粒子の表面に分布し、正極材料の充放電過程に十分なイオン輸送通路を提供し、正極材料のリチウム脱離／挿入能力を向上させることができ、それにより正極材料のレート性能及びサイクル性能を向上させることができる。二次粒子の間に分布する複数の第1一次粒子は、正極材料の比表面積を向上させ、リチウムイオン輸送距離を短縮し、正極材料の動力学的性能を向上させることができる。図1に示すのは、本願の正極材料の構造模式図であり、図1から分かるように、本願の正極材料は、複数の二次粒子と、二次粒子の間に分布する複数の第1一次粒子とを含み、第1一次粒子と二次粒子とのマッチングにより、正極材料のプレス密度を向上させ、正極材料の容量、レート性能及びサイクル性能を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

以下、図面及び実施例を参照しながら本願をさらに説明する。

【図1】本願に係る正極材料の構造模式図である。

【図2】本願に係る正極材料の製造フローチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本願の技術案をよりよく理解するために、以下、添付の図面を参照して、本願の実施例を詳細に説明する。

【0012】

説明される実施例は、本願の一部の実施例に過ぎず、全ての実施例ではないことを明確にすべきである。本願の実施例に基づいて、当業者が創造的な労働をせずに取得した他の全ての実施例は、本願の保護範囲に属するものとする。

【0013】

本願の実施例で使用される用語は、特定の実施例を説明するためのものに過ぎず、本願を限定するものではない。本願の実施例及び添付の特許請求の範囲で使用される単数形の「1つ」、「1種」、「前記」及び「該」は、文脈が他の意味を明確に示さない限り、複数形も含むことを意図する。

【0014】

本明細書において使用される用語「及び／又は」は、関連対象を説明する関連関係に過ぎず、3つの関係が存在してもよいことを示し、例えば、A及び／又はBは、Aが単独で存在すること、AとBが同時に存在すること、Bが単独で存在すること、という3つの状況を示してもよいことを理解されたい。また、本文における文字「／」は、一般的に前後の関連対象が「又は」の関係にあることを示す。

【0015】

リン酸鉄リチウムは、正極材料として、高レート充電、長サイクル寿命及び高安定性の利点を有し、他の正極材料に比べて、リン酸鉄リチウムは、動力学的性能が悪く、導電性

が弱く、リン酸鉄リチウムによって支持されるリチウムイオン電池の出力特性を制限する。この問題に対して、リン酸鉄リチウムの粒径をナノ化によって小さくすることで、リチウムイオンの輸送距離を短くして改善することができる。しかし、リン酸鉄リチウムのナノ化は、正極材料の製造難度を大幅に増加させ、且つナノ化されたリン酸鉄リチウムは、分散性能が悪く、プレス密度を向上させることが困難であり、リン酸鉄リチウムのナノ化程度が深くなるにつれて、リン酸鉄リチウムの比表面積が大きくなり、表面の副反応が多くなり、リン酸鉄リチウム正極材料が電池に適用される電気化学性能と使用寿命を低下させてしまう。

【0016】

これに鑑みて、本願の実施例は、リン酸鉄リチウム活物質と被覆層とを含む正極材料を提供し、リン酸鉄リチウム活物質は、複数の二次粒子を含み、少なくとも一部の二次粒子の間に複数の第1一次粒子が分布しており、被覆層は、二次粒子の表面に被覆されるように設けられた第1被覆層を含み、第1被覆層は、面被覆の状態では二次粒子の表面に被覆され、且つ第1被覆層は、網状構造を有する。

【0017】

上記技術案において、本願の正極材料は、二次粒子の表面の第1被覆層が面被覆の状態では二次粒子の表面に被覆され、且つ第1被覆層が網状構造を有し、一方、面被覆された第1被覆層は、電解液が正極材料の内部に入ることを減少させ、電解液による正極材料への侵食を抑制し、電解液と正極材料の活物質との間の副反応の発生を減少させ、正極材料の初回効率及び容量を向上させることができ、他方、網状構造の第1被覆層は、従来の被覆方式で形成された被覆層が厚すぎることによるイオン輸送への阻害の問題を回避することができ、網状の被覆層は、二次粒子の間に導電ネットワークを形成し、正極材料の導電性を向上させ、粒子間の接触抵抗及び電極分極を減少させることに有利であり、また、網状被覆層は、二次粒子の表面に分布し、正極材料の充放電過程に十分なイオン輸送通路を提供し、正極材料のリチウム脱離／挿入能力を向上させることができ、それにより正極材料のレート性能及びサイクル性能を向上させることができる。二次粒子の間に分布する複数の第1一次粒子は、正極材料の比表面積を向上させ、リチウムイオンの輸送距離を短縮し、正極材料の動力学的性能を向上させることができる。図1に示すのは、本願の正極材料の構造模式図であり、図1から分かるように、本願の正極材料は、複数の大きいサイズの二次粒子と、二次粒子の間に分布する複数の小さいサイズの第1一次粒子とを含み、第1一次粒子と二次粒子とのマッチングにより、正極材料のプレス密度を向上させ、正極材料の容量、レート性能及びサイクル性能を向上させることができる。

【0018】

本願では、第1被覆層は、面被覆の状態では二次粒子の表面に被覆され、第1被覆層は、網状構造を有し、理解されるように、第1被覆層は、二次粒子の表面を完全に被覆することができ、第1被覆層の外表面は、木葉のような脈絡構造を有し、第1被覆層の外表面は、木葉の表皮のような面部分と木葉の脈のような脈部分（突起部分）を有し、面部分の厚さが薄く、脈部分の厚さが厚く、脈部分が互いに接続されて網状構造を呈する。

【0019】

いくつかの実施形態では、二次粒子は、複数の第2一次粒子を含み、二次粒子は、第2一次粒子が凝集して形成された粒子であり、好ましくは、二次粒子は、第2一次粒子が凝集して形成された凝集体である。理解されるように、複数の第2一次粒子が凝集して二次粒子を形成し、且つ二次粒子の表面に網状構造の第1被覆層を有し、第1被覆層が十分なイオン輸送経路を提供できるとともに、第2一次粒子のメジアン径が第1一次粒子のメジアン径よりも小さく、第1一次粒子に比べて、粒径が小さい第2一次粒子のリチウムイオンの拡散距離が短く、第2一次粒子のリチウムイオン輸送効率を向上させ、導電性を向上させ、正極材料のレート性能をさらに向上させることができ、また、粒径が小さい第2一次粒子が正極材料と電解液との固液輸送界面を増加させ、正極材料の動力学的性能及び低温性能を向上させることができる。

【0020】

理解されるように、メジアン径（D50）は、1つのサンプルの累積粒度分布百分率が50%に達する時に対応する粒径を示す。いくつかの実施例において、二次粒子のメジアン径は、動的光散乱などの方法によって測定することができ、一次粒子のメジアン径は、走査型電子顕微鏡（SEM）、透過型電子顕微鏡（TEM）などの方法によってマイクロトポグラフィーを行い、撮影画像から粒子サイズの分布を統計することができる。

【0021】

理解されるように、第1一次粒子及び第2一次粒子はいずれも結晶核から成長した結晶、即ち単結晶粒子であり、その内部構造は完全な格子を有する。第1一次粒子と第2一次粒子の違いは、位置する位置と粒径の違いのみである。

【0022】

いくつかの実施形態では、第1一次粒子のメジアン径は、100nm～800nmであり、具体的には、100nm、200nm、300nm、400nm、500nm、600nm、700nm又は800nmなどであってもよく、上記範囲内では、第1一次粒子のメジアン径が小さく、それによって正極材料のプレス密度及び分散性能の向上に有利であり、正極材料の容量を向上させることができる。

【0023】

いくつかの実施形態では、第2一次粒子のメジアン径は、50nm～700nmであり、具体的には、50nm、100nm、200nm、300nm、400nm、500nm、600nm又は700nmなどであってもよく、上記範囲内では、第2一次粒子の粒径が小さいことを示し、正極材料の充放電過程におけるリチウムイオンの挿入及び脱離に寄与し、正極材料のレート性能を向上させることができる。第2一次粒子のメジアン径が50nmより小さくなると、第2一次粒子の凝集が深刻であり、正極材料のサイクル性能を向上させることに不利であるとともに、正極材料をスラリーになるように調製するときの分散性能を低下させ、正極材料の二次電池への応用の加工性能を向上させることに不利である。第2一次粒子のメジアン径が700nmより大きくなると、リチウムイオンの拡散長が長くなり、正極材料の動力学的性能の向上に不利である。

【0024】

いくつかの実施形態では、二次粒子のメジアン径は、400nm～2000nmであり、具体的には、400nm、600nm、800nm、1000nm、1300nm、1500nm、1800nm又は2000nmなどであってもよく、上記範囲内では、二次粒子の粒径が適切であることを示し、正極材料の副反応を低減するとともに、リチウムイオンの輸送性能を向上させ、正極材料の総合的な電気化学性能を向上させることができる。

【0025】

いくつかの実施形態では、被覆層は、第1一次粒子の表面に少なくとも部分的に分布する第2被覆層をさらに含む。つまり、本実施例において、二次粒子及び第1一次粒子の表面にはいずれも被覆層が設けられ、第2被覆層の存在は、正極材料活物質と空気、電解液との接触を効果的に遮断し、副反応を減少させることができ、第1一次粒子のメジアン径は小さく、それにより、第1一次粒子の表面に被覆される被覆層が大きな比表面積を有し、正極材料のサイクル寿命の向上に有利である。

【0026】

いくつかの実施形態では、第1被覆層は、炭素層を含み、炭素層における炭素材料は、ソフトカーボン、ハードカーボン又は無定形炭素などであってもよい。

【0027】

いくつかの実施形態では、第2被覆層は、炭素層を含み、炭素層における炭素材料は、ソフトカーボン、ハードカーボン又は無定形炭素などであってもよい。

【0028】

いくつかの実施形態では、第1被覆層の平均厚さが第2被覆層の平均厚さよりも大きく、二次粒子の粒径が大きく、二次粒子を被覆する第1被覆層の平均厚さが大きいことによって、一方では正極材料の活物質と電解液との効果的な隔離を確保し、副反応の発生を低減することができ、他方では平均厚さが大きい第1被覆層の脈部分の厚さが大きいことに

10

20

30

40

50

よって、複数の二次粒子の表面の網状被覆層同士が接触して導電ネットワークを形成することに有利であり、正極材料のレート性能を向上させることができる。第1一次粒子を被覆する第2被覆層の平均厚さが小さいことによって、リチウムイオンと第1一次粒子との間の拡散距離の短縮に有利であり、正極材料に対してリチウムを脱離／挿入する難度を低減し、正極材料のサイクル性能及びレート性能を向上させることができる。

【0029】

いくつかの実施形態では、第1被覆層の平均厚さは、1 nm～15 nmであり、具体的には、1 nm、3 nm、5 nm、8 nm、10 nm、12 nm又は15 nmなどであってもよく、上記範囲内であれば、第1被覆層の平均厚さが適切であり、第1被覆層の脈部分の厚さが厚く、それによって二次粒子に対する効果的な被覆を実現するとともに、表面部分の厚さが薄く、それによってリチウムイオンの拡散長を短くすることができ、正極材料が充放電過程においてリチウムを迅速に脱離／挿入することを可能にし、正極材料の動力学的性能を向上させる。理解されるように、第1被覆層の平均厚さは、少なくとも10組の第1被覆層の最大厚さと少なくとも10組の第1被覆層の最小厚さを測定した平均値ことであり、理解されるように、第1被覆層の最大厚さと最小厚さは、以下のような方法によって測定することができ、即ち、正極材料を切断面処理した後、得られた断面の走査型電子顕微鏡SEMに示される図において、第1被覆層の最大厚さが第1被覆層の網状構造の脈部分（突起部分）の厚さであり、第1被覆層の最小厚さが第1被覆層の網状構造の脈部分（凹んだ部分）の厚さである。

【0030】

好ましくは、第1被覆層の最大厚さは、第2被覆層の平均厚さよりも大きく、即ち、第1被覆層の網状構造の突起部分の厚さが厚いことによって、正極材料の構造の安定性を保証し、正極材料の表面の副反応の発生を抑制するとともに、正極材料の導電性を向上させることができる。第1被覆層の最小厚さは、第2被覆層の厚さよりも小さく、即ち、第2被覆層の網状構造の凹んだ部分の厚さが薄いことによって、二次粒子のリチウムの脱離／挿入の困難さを低減させることに有利であり、正極材料の動力学的性能を向上させることができる。

【0031】

いくつかの実施形態では、第2被覆層の平均厚さは、1 nm～10 nmであり、具体的には、1 nm、3 nm、5 nm、8 nm又は10 nmなどであってもよく、上記範囲内であれば、第2被覆層は、第1一次粒子の表面を完全に被覆することができ、第1一次粒子に対する効果的な被覆を図れるとともに、リチウムイオンの拡散長を短縮でき、正極材料が充放電中にリチウムを迅速に脱離／挿入することを可能にし、正極材料の動力学的性能を向上させることができる。理解されるように、第2被覆層が第1一次粒子の表面に均一に被覆され、正極材料を切断し、切断で得られた断面を走査型電子顕微鏡SEMで示された図において測定し、第2被覆層の平均厚さは、少なくとも10組の異なる位置での第2被覆層の厚さの算術平均値を指すものである。

【0032】

いくつかの実施形態では、正極材料における第1被覆層の質量比は、0.3 wt %～2.5 wt %であり、具体的には、0.3 wt %、0.6 wt %、0.9 wt %、1.5 wt %、1.8 wt %、2.2 wt %又は2.5 wt %などであってもよく、もちろん、上記範囲内の他の値であってもよく、本願はここで限定されない。上記の特定した範囲内であれば、適切な厚さの被覆層を生成することができ、正極材料のサイクル性能、容量及びレート性能を向上させることができる。

【0033】

いくつかの実施形態では、正極材料における第2被覆層の質量比は、0.1 wt %～2.0 wt %であり、具体的には、0.1 wt %、0.5 wt %、1 wt %、1.2 wt %、1.6 wt %、1.8 wt %又は2.0 wt %などであってもよく、もちろん、上記範囲内の他の値であってもよく、本願はここで限定されない。上記の特定した範囲内であれば、適切な厚さの被覆層を生成することができ、正極材料のサイクル性能、容量及びレー

ト性能を向上させることができる。

【0034】

いくつかの実施形態では、正極材料の比表面積は、 $7\text{ m}^2/\text{g} \sim 15\text{ m}^2/\text{g}$ であり、具体的には、 $7\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $8\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $9\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $11\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $12\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $13\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $14\text{ m}^2/\text{g}$ 又は $15\text{ m}^2/\text{g}$ などであってもよく、正極材料の比表面積を上記範囲内に制御することによって、当該正極材料から製造される二次電池のサイクル性能及び安全性能の向上に有利である。

【0035】

いくつかの実施形態では、正極材料のプレス密度は、 $2.3\text{ g}/\text{cm}^3 \sim 2.9\text{ g}/\text{cm}^3$ であり、具体的には、 $2.3\text{ g}/\text{cm}^3$ 、 $2.4\text{ g}/\text{cm}^3$ 、 $2.5\text{ g}/\text{cm}^3$ 、 $2.6\text{ g}/\text{cm}^3$ 、 $2.7\text{ g}/\text{cm}^3$ 、 $2.8\text{ g}/\text{cm}^3$ 又は $2.9\text{ g}/\text{cm}^3$ などであってもよく、上記範囲内であれば、本願の正極材料が高いプレス密度を有することを示し、正極材料の容量の向上に有利である。

【0036】

いくつかの実施形態では、正極材料のメジアン径は、 $0.3\text{ }\mu\text{m} \sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ であり、具体的には、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 、 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1.8\text{ }\mu\text{m}$ 、 $2.2\text{ }\mu\text{m}$ 又は $2.5\text{ }\mu\text{m}$ などであってもよく、上記範囲内の他の数値であってもよく、ここで限定されない。

【0037】

いくつかの実施形態では、二次粒子と第1一次粒子との質量比は、 $1:50 \sim 20:1$ であり、具体的には、 $1:50$ 、 $5:40$ 、 $10:30$ 、 $20:25$ 、 $40:8$ 又は $50:1$ などであってもよく、上記範囲内であれば、本願の正極材料において適切な数の二次粒子と第1一次粒子を有することを示し、二次粒子と第1一次粒子との間に粒径マッチング堆積が行われ、正極材料のプレス密度の向上に有利である。

【0038】

本願は、さらに上記正極材料の製造方法を提供し、図2に示されるのは、本願の正極材料の製造フローチャートであり、

鉄源とマイクロゲルを混合して第1前駆体を得て、第1前駆体はマイクロゲル、及びマイクロゲルの内部と外部に分布する鉄源を含み、マイクロゲルは炭素鎖ポリマーを含むステップと、

第1前駆体、リン源、リチウム源及び炭素源を混合した後、熱処理を行い、正極材料を得るステップと、を含む。

【0039】

上記技術案において、本願は、鉄源とマイクロゲルとを予め混合し、マイクロゲルは、マイクロナノレベルのゲル粒子であり、分子内架橋構造を有するポリマー微粒子であり、マイクロゲルは、イオン吸着性を有し、鉄源と混合することで、一部の鉄源をマイクロゲルの内部に吸着させることができ、すなわち、第1前駆体における一部の鉄源をマイクロゲルの内部に分布させ、一部の鉄源をマイクロゲルの外部に分布させ、さらに、第1前駆体とリン源、リチウム源及び炭素源とを混合した後、熱処理を行い、マイクロゲルはリン酸鉄リチウムの *in-situ* 合成のために2種類の異なる反応環境を提供することができ、マイクロゲルの外部に位置する鉄源とリチウム源とが *in-situ* 反応してリン酸鉄リチウム単結晶粒子を生成し、すなわち、第1一次粒子であり、それと同時に熱処理過程において炭素源が第1一次粒子の表面に被覆されて第2被覆層を形成する。マイクロゲル内部に位置する鉄源とリチウム源も *in-situ* 反応してリン酸鉄リチウムを生成することができるが、マイクロゲル内部の限られた成長環境及び限られた拡散により、リン酸鉄リチウムの成長を抑制し、マイクロゲル内部のリン酸鉄リチウムがサイズの小さい第2一次粒子を生成する傾向にあり、且つ第2一次粒子同士が凝集して二次粒子を形成しやすく、それと同時に炭素源及び炭素鎖ポリマーを含むマイクロゲルが熱処理過程において炭化してリン酸鉄リチウムの表面に第1被覆層を形成し、分子内架橋構造のマイクロゲルが炭化した後に第1被覆層の表面に位置して、第1被覆層の表面が網状構造を有するようにし、網状構造の第1被覆層によって、二次粒子の間に導電ネットワークを形成し、正極材料の導電性を向上させ、粒子間の接触抵抗及び電極分極を減少させることに有利であり、そして、網状の被覆層が二

10

20

30

40

50

次粒子の表面に分布することによって、充放電過程において正極材料に十分なイオン輸送通路を提供し、正極材料のリチウム脱離／挿入能力を向上させ、正極材料のレート性能及びサイクル性能を向上させることができる。本願は、鉄源とマイクロゲルを予め混合することにより、プロセスが簡単であり、原料が入手しやすく、鉄源が *i n - s i t u* でリン酸鉄リチウムを形成する過程において二次粒子および第1一次粒子という2種類の異なる成長環境のリン酸鉄リチウムを形成するようにし、正極材料のプレス密度およびグラム容量を向上させ、正極材料のサイクル性能、容量およびレート性能を向上させることができる。

【0040】

以下、本願の製造方法を具体的に説明する。

【0041】

ステップS100では、鉄源とマイクロゲルとを混合して第1前駆体を得て、第1前駆体は、マイクロゲルと、マイクロゲルの内部及び外部に分布する鉄源とを含み、マイクロゲルは、炭素鎖ポリマーを含む。

【0042】

いくつかの実施形態では、マイクロゲルにおける架橋モノマーの質量比は、0.1%~10%であり、具体的には0.1%、0.5%、1%、3%、5%、8%又は10%などであってもよく、理解されるように、マイクロゲルは、架橋モノマーと架橋剤とを共重合反応させることにより得られ、架橋モノマーの質量比は、マイクロゲルの吸着性能に影響し、上記の特定した範囲内であれば、マイクロゲルは、適切な架橋度を有し、適切な量の鉄源を吸着してマイクロゲルの内部に入れることができ、残りの鉄源は、マイクロゲルの外部に位置し、さらに2種類の異なるリン酸鉄リチウム材料の合成環境を提供し、マイクロゲルの内部において、制限された環境によって第2一次粒子を生成する傾向があり、同時に第2一次粒子は凝集して二次粒子を形成しやすく、マイクロゲルの外部において、第1一次粒子を生成する傾向があり、二次粒子と第1一次粒子との協働によって、正極材料のプレス密度、導電性及びリチウムの挿入程度を向上させ、さらに正極材料のサイクル性能、レート性能及び容量を向上させることに有利である。マイクロゲルにおける架橋モノマーの質量比が小さすぎると、マイクロゲルが安定な制限空間を形成しにくく、2種類の異なるリン酸鉄リチウム材料を得ることに不利である。マイクロゲルにおける架橋モノマーの質量比が大きすぎると、鉄源がマイクロゲルに拡散進入しにくく、それによって、マイクロゲル内部の原料が少なすぎて、リン酸鉄リチウム二次粒子の製造に不利である。

【0043】

いくつかの実施形態では、マイクロゲルの粒径は、300nm~2500nmであり、具体的には、300nm、500nm、800nm、1200nm、1600nm、2000nm、2200nmまたは2500nmなどであってもよく、上記の特定した範囲内であれば、鉄源をマイクロゲルの内部に埋め込むために一定の空間を提供することができ、2種類の異なるリン酸鉄リチウム材料を得ることに有利である。マイクロゲルの粒径が大きすぎると、リン酸鉄リチウム原料がマイクロゲル内部に拡散する難易度が高くなり、密実な二次粒子の形成に不利であり、マイクロゲルの粒径が小さすぎると、マイクロゲルによる空間領域が小さすぎて、二次粒子の形成が困難である。

【0044】

いくつかの実施形態では、マイクロゲルは、分子内架橋構造を有するポリマー微粒子であり、マイクロゲルにおけるポリマーは、炭素含有ポリマーを含み、例示的に、マイクロゲルは、ポリアクリル酸系マイクロゲル、ポリスチレン系マイクロゲル及びポリアクリルアミド系マイクロゲルのうちの少なくとも1種を含む。上記マイクロゲルは、リン酸鉄リチウムの反応過程において2種類の異なる反応環境を提供することができるだけでなく、熱処理後に炭化した後に網状の被覆層を形成することもでき、従来の被覆方式で形成された被覆層が厚すぎることによるイオン輸送への阻害の問題を回避することができ、網状の被覆層は、十分なイオン輸送通路を提供し、正極材料のリチウム脱離／挿入能力を向上させることができ、それにより正極材料のレート性能及びサイクル性能を向上させることができ、また、網状の被覆層は、二次粒子の間に導電ネットワークを形成し、正極材料の導電性を向上させ

10

20

30

40

50

、粒子間の接触抵抗及び電極分極を減少させることに有利である。

【0045】

いくつかの実施形態では、鉄源とマイクロゲルとの質量比は、100:0.01~100:1.36であり、具体的には、100:0.01、100:0.05、100:0.1、100:0.3、100:0.8、100:1.0、100:1.25又は100:1.36などであってもよい。膨潤状態において、マイクロゲルの密度は、鉄源などの無機物の密度よりもはるかに小さいため、マイクロゲルの添加質量は、鉄源の添加質量よりもはるかに小さく、それによってマイクロゲルは、鉄源に適切な体積の生成環境を提供することができる。

【0046】

いくつかの実施形態では、鉄源は、可溶性鉄源を含み、可溶性鉄源は、硝酸鉄、塩化鉄、硫酸鉄及びシュウ酸鉄のうちの少なくとも1種を含む。

【0047】

いくつかの実施形態では、鉄源は、溶液の形態で存在し、溶液の流動性がよく、鉄源の一部がマイクロゲルの内部に吸着されることに有利であるとともに、マイクロゲルが膨潤状態にあり、鉄源に適切な体積の生成環境を提供することに有利である。

【0048】

いくつかの実施形態では、鉄源の溶液濃度は、1mol/L以上であり、具体的には、1mol/L、2mol/L、3mol/L、4mol/L、5mol/L、6mol/L又は7mol/Lなどであってもよい。

【0049】

いくつかの実施形態では、鉄源とマイクロゲルとの混合は、攪拌条件下で行われ、鉄源の均一な分散に有利である。

【0050】

ステップS200では、第1前駆体、リン源、リチウム源及び炭素源を混合した後に熱処理を行うことは、以下のステップを含む。

【0051】

ステップS201では、第1前駆体にリン源を添加し、60℃~90℃の条件下で反応させて沈殿が得られ、沈殿を固液分離、洗浄及び乾燥して第2前駆体を得る。

【0052】

上記ステップにおいて、第1前駆体にリン源を添加し、一部のリン源がマイクロゲルの内部に入り、リン源がそれぞれマイクロゲルの内部に位置する鉄源及びマイクロゲルの外部に位置する鉄源と60℃~90℃の条件で反応してリン酸鉄沈殿を生成する。

【0053】

いくつかの実施形態では、リン源は、リン酸、リン酸一水素アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸アンモニウム及びリン酸ナトリウムのうちの少なくとも1種を含む。

【0054】

いくつかの実施形態では、リン源は、溶液の形態で第1前駆体に添加され、それによってリン源と鉄源との十分な混合反応に有利である。

【0055】

いくつかの実施形態では、固液分離の方式は、濾過及び吸引濾過のうちの少なくとも1種を含む。

【0056】

いくつかの実施形態では、洗浄の溶媒は、脱イオン水及びアルコール溶媒のうちの少なくとも1種を含み、アルコール溶媒は、エタノール、プロパノールなどを含む。

【0057】

いくつかの実施形態では、乾燥の温度は、50℃~150℃であり、具体的には、50℃、60℃、80℃、90℃、110℃、130℃又は150℃などであってもよい。

【0058】

10

20

30

40

50

いくつかの実施形態では、乾燥の時間は、1 h～6 hであり、具体的には、1 h、2 h、3 h、4 h、5 h又は6 hなどであってもよい。

【0059】

ステップS202では、第2前駆体にリチウム源と炭素源を添加し、400℃～700℃で5 h～8 h加熱する。

【0060】

本ステップにおいて、第2前駆体にリチウム源と炭素源を添加して400℃～700℃での加熱処理を行い、リチウム源は、ステップS201で生成されたリン酸鉄と反応してリン酸鉄リチウムを生成することができ、マイクロゲルの存在により、マイクロゲルは2種類の異なる反応環境を提供することができ、一部のリン酸鉄リチウムはマイクロゲルの内部で生成され、一部のリン酸鉄リチウムはマイクロゲルの外部で生成され、マイクロゲルの内部でリン酸鉄リチウムの成長が制限され、粒径が小さいリン酸鉄リチウム粒子が生成される傾向にあり、且つリン酸鉄リチウム粒子同士が凝集して二次粒子を生成し、マイクロゲルの外部に位置するリン酸鉄リチウムの成長が制限されないため、リン酸鉄リチウム一次粒子が生成される傾向にある。炭素源の添加は、一方では、第2前駆体及びリチウム源の還元剤とし、他方では、炭素源が加熱条件下で炭化して一次粒子及び二次粒子の表面に被覆することができ、同時に、マイクロゲルも加熱条件下で炭化して網状構造の被覆層を生成することができ、二次粒子の表面に第1被覆層を形成する。理解されるように、第1被覆層は、炭素源及びマイクロゲルが共に二次粒子の表面に被覆して得られたものであり、且つマイクロゲルが第1被覆層の表面に位置して網状構造を呈し、網状構造の存在により、電解液が正極材料の内部に入って副反応を発生することを減少させ、電解液による正極材料への侵食を抑制し、正極材料の初回効率及び容量を向上させることができるだけでなく、従来の被覆方式で形成された被覆層が厚すぎることに伴うイオン輸送への阻害の問題を回避することもでき、網状の被覆層は、十分なイオン輸送通路を提供し、正極材料のリチウム脱離／挿入能力を向上させることができ、そして、網状の被覆層は、二次粒子の間に導電ネットワークを形成し、正極材料の導電性を向上させ、粒子間の接触抵抗及び電極分極を減少させることに有利である。第2被覆層は、炭素源が一次粒子の表面に被覆して得られたものであり、第2被覆層が一次粒子の表面に被覆されることにより、第2被覆層の内部の一次粒子と電解液との直接接触を回避することができ、一次粒子の導電性を向上させ、正極材料のレート性能を改善することもできる。

【0061】

いくつかの実施形態では、炭素源は、スクロース、グルコースおよびポリエチレングリコールのうちの少なくとも1種を含む。理解されるように、本願の炭素源は、還元性炭素源であり、具体的には、スクロース、グルコース及びポリエチレングリコールのうちのいずれか1種であってもよく、ポリエチレングリコールとスクロースとの混合、ポリエチレングリコールとグルコースとの混合、ポリエチレングリコールとスクロース、グルコースとの混合などの組み合わせであってもよい。

【0062】

いくつかの実施形態では、リチウム源は、炭酸リチウム、リン酸リチウム、水酸化リチウム及び塩化リチウムのうちの少なくとも1種である。

【0063】

いくつかの実施形態では、鉄源、リン源及びリチウム源の質量比は、1：(1～4)：(1～1.5)であり、具体的には、1：1：1、1：2：1.2、1：3：1又は1：4：1.5などであってもよい。

【0064】

いくつかの実施形態では、鉄源と炭素源との添加比は、1mol：(10～100)gであり、具体的には、1mol：10g、1mol：30g、1mol：50g、1mol：70g、1mol：90gまたは1mol：100gであってもよく、上記範囲内であれば、最終的に生成したリン酸鉄リチウムの表面に適切な厚さの被覆層を形成することができ、緻密な炭素被覆を提供することができるとともに、リン酸鉄リチウム材料の充放

電過程におけるリチウムイオンの挿入および脱離に有利であり、正極材料の総合的な電気化学性能を向上させることができる。炭素源の添加量が多すぎると、被覆層が厚すぎ、材料の内部抵抗を増大させ、活物質の総量を減少させてしまい、炭素源の添加量が少なすぎると、炭素被覆が不均一になり、正極材料の導電性に影響を与えてしまう。

【0065】

いくつかの実施形態では、第2前駆体にリチウム源及び炭素源を添加した後、加熱する前に、第2前駆体にリチウム源及び炭素源を添加したものを研磨するステップをさらに含み、それによって粒径の小さいリン酸鉄リチウムの生成に有利であり、リン酸鉄リチウムの分散性及び導電性を向上させる。

【0066】

いくつかの実施形態では、研磨の方式は、ボールミルまたはサンドミルを含む。

【0067】

いくつかの実施形態では、加熱の温度は、400℃～700℃であり、具体的には、400℃、450℃、500℃、560℃、610℃、650℃、680℃又は700℃などであってもよく、具体的には限定されないが、挙げられた数値に限定されず、当該数値範囲内の他の挙げられていない数値も同様に適用される。加熱の温度が400℃未満であると、得られるリン酸鉄リチウムの結晶化度及び粉体のプレス性能が劣る。

【0068】

いくつかの実施形態では、ステップS202は、第2前駆体にリチウム源及び炭素源を添加する過程において分散溶媒をさらに添加することをさらに含み、分散溶媒の添加により、リチウム源、炭素源及び第1前駆体を均一に分散させ、高品質のリン酸鉄リチウム及びリン酸鉄リチウムの表面に均一に分布する被覆層を得ることに有利である。

【0069】

いくつかの実施形態では、分散剤は、脱イオン水及びアルコール溶媒のうちの少なくとも1種を含む。

【0070】

いくつかの実施形態では、加熱は、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス及びネオンガスのうちの少なくとも1種を含む保護ガス雰囲気で行われる。

【0071】

いくつかの実施形態では、加熱の昇温速度は、1℃/min～10℃/minであり、具体的には、1℃/min、2℃/min、3℃/min、4℃/min、5℃/min、6℃/min、7℃/min、8℃/min、9℃/min又は10℃/minなどであってもよく、具体的には限定されないが、挙げられた数値に限定されず、当該数値範囲内の他の挙げられていない数値も同様に適用される。

【0072】

本願の実施例は、リチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池などの二次電池をさらに提供し、電池は、正極シートと、負極シートと、正極シートと負極シートとの間に設けられるセパレータとを含む。

【0073】

正極シートは、正極集電体及び正極活物質層を含み、正極活物質層は、正極活物質、導電剤及び結着剤を含んでもよく、正極活物質は、上記製造方法で製造されたリン酸鉄リチウム正極材料である。

【0074】

正極集電体は、Al箔を用いてもよく、同様に、本分野で常用される他の正極集電体を用いてもよい。

【0075】

正極シートの導電剤は、導電性カーボンブラック、層状黒鉛、グラフェン又はカーボンナノチューブのうちの少なくとも1種を含んでもよい。

【0076】

正極シートにおける結着剤は、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフル

10

20

30

40

50

オロプロピレンの共重合体、スチレンーアクリル酸エステル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルエーテル、ポリメタクリル酸メチル、ポリテトラフルオロエチレンまたはポリヘキサフルオロプロピレンのうちの少なくとも1種を含んでもよい。

【0077】

負極シートは、集電体と負極活物質層とを含む。負極活物質層は、負極活物質と、導電剤と、結着剤とを含む。

【0078】

負極シートの集電体は、銅箔、アルミニウム箔、ニッケル箔又は炭素ーフッ素集電体のうちの少なくとも1種を含んでもよい。

【0079】

負極活物質は、ソフトカーボン、ハードカーボン、人造黒鉛、天然黒鉛、無定形炭素、ケイ素ー酸素の化合物、チタン酸リチウムのうちの少なくとも1種を含んでもよい。

【0080】

結着剤は、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン、ポリアニリン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリシロキサン、ポリスチレンブタジエンゴム、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリフルオレンの少なくとも1種を含んでもよい。

【0081】

導電剤は、導電性カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ、VGCF（Vapor Grown Carbon Fiber、気相成長炭素繊維）又はグラフェンの少なくとも1種を含んでもよい。

【0082】

いくつかの実施形態では、セパレータは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、またはアラミドのうちの少なくとも1種を含む。例えば、ポリエチレンは、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン又は超高分子量ポリエチレンから選ばれる少なくとも1種を含む。特にポリエチレンやポリプロピレンは、ショート防止効果に優れ、シャットダウン効果により電池の安定性を改善することができる。いくつかの実施例では、セパレータの厚さは、約5 μm～500 μmの範囲内にある。

【0083】

いくつかの実施形態では、リチウムイオン電池は、電解液をさらに含んでもよい。いくつかの実施例において、電解液は、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、プロピオン酸プロピル（PP）のうちの少なくとも2種を含むが、これらに限定されない。また、電解液は、電解液添加剤としてビニレンカーボネート（VC）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）およびジニトリル化合物のうちの少なくとも1種をさらに追加的に含んでもよい。いくつかの実施例において、電解液は、リチウム塩をさらに含む。

【0084】

いくつかの実施形態では、正極シート、セパレータ、負極シートを順に巻回または積層して電極部材を形成し、その後、例えばアルミプラスティックフィルムに入れてパッケージングし、電解液を注入し、化成、パッケージングすれば、電池が製造される。次に、製造された電池に対して性能試験及びサイクル試験を行う。

【実施例】

【0085】

以下は、本願の典型的な実施例であるが、これらに限定されない。

【0086】

10

20

30

40

50

実施例 1

【0087】

リン酸鉄リチウム正極材料の製造方法は、以下のステップを含む。

【0088】

(1) 1 Lの脱イオン水に404 gの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を添加して攪拌して完全に溶解させ、1.2120 gのマイクロゲルを添加し、2 h分散させて、第1前駆体を得られ、マイクロゲルがポリアクリル酸マイクロゲルであり、マイクロゲルの粒径が1500 nmであり、マイクロゲルにおけるアクリル酸架橋モノマーの質量比が2 %である。

【0089】

(2) 68.3 mLの H_3PO_4 溶液(85 wt %)をステップ(1)の第1前駆体溶液に滴下して20 min攪拌した。その後、得られた混合溶液を90 °Cの水浴に置いて3時間加熱し、得られた白色沈殿を濾過し、まず脱イオン水とエタノールで洗浄し、その後100 °Cで4時間乾燥させ、第2前駆体である $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶を得た。

【0090】

(3) $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶と、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と、ポリエチレングリコール(PEG)とを混合し、ここで、 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶を鉄源及びリン源とし、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ をリチウム源とし、ポリエチレングリコール(PEG)を炭素源及び還元剤とし、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とのモル量比は1 : 1であり、ポリエチレングリコールの使用量は、 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 molあたりポリエチレングリコールが40 gである。 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及びPEGの混合物に少量の脱イオン水を滴下し、研磨を行い、650 °Cで6 h加熱し、正極材料を得た。

【0091】

本実施例において、正極材料の化学組成は LiFePO_4/C であり、正極材料は、複数の二次粒子及び二次粒子の間に位置する一次粒子を含み、二次粒子の表面には第1被覆層を有し、第1被覆層は炭素層であり、炭素層は、面被覆の状態で二次粒子の表面に被覆され、且つ炭素層の表面が網状構造を有し、一次粒子の表面には第2被覆層を有し、第2被覆層は炭素層である。

【0092】

実施例 2

【0093】

実施例1との相違点は、(1) 1 Lの脱イオン水に404 gの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を添加して攪拌して完全に溶解させ、1.2120 gのマイクロゲルを添加し、2 h分散させて、第1前駆体を得られ、マイクロゲルがポリアクリル酸マイクロゲルであり、マイクロゲルの粒径が1500 nmであり、マイクロゲルにおけるアクリル酸架橋モノマーの質量比が0.5 %であることにある。

【0094】

本実施例において、正極材料の化学組成は LiFePO_4/C であり、正極材料は、複数の二次粒子及び二次粒子の間に位置する一次粒子を含み、二次粒子の表面には第1被覆層を有し、第1被覆層は炭素層であり、炭素層は、面被覆の状態で二次粒子の表面に被覆され、且つ炭素層の表面が網状構造を有し、一次粒子の表面には第2被覆層を有し、第2被覆層は炭素層である。

【0095】

実施例 3

【0096】

実施例1との相違点は、(1) 1 Lの脱イオン水に404 gの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を添加して攪拌して完全に溶解させ、1.2120 gのマイクロゲルを添加し、2 h分散させて、第1前駆体を得られ、マイクロゲルがポリアクリル酸マイクロゲルであり、マイクロゲルの粒径が1500 nmであり、マイクロゲルにおけるアクリル酸架橋モノマーの質量比が5 %であることにある。

【0097】

本実施例において、正極材料の化学組成は LiFePO_4/C であり、正極材料は、複数の二次粒子及び二次粒子の間に位置する一次粒子を含み、二次粒子の表面には第1被覆層を有し、第1被覆層は炭素層であり、炭素層は、面被覆の状態で二次粒子の表面に被覆され、且つ炭素層の表面が網状構造を有し、一次粒子の表面には第2被覆層を有し、第2被覆層は炭素層である。

【0098】

実施例4

【0099】

実施例1との相違点は、(1) 1 Lの脱イオン水に 404 gの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を添加して攪拌して完全に溶解させ、1.2120 gのマイクロゲルを添加し、2 h分散させて、第1前駆体が得られ、マイクロゲルがポリアクリル酸マイクロゲルであり、マイクロゲルの粒径が1500 nmであり、マイクロゲルにおけるアクリル酸架橋モノマーの質量比が8%であることにある。

10

【0100】

本実施例において、正極材料の化学組成は LiFePO_4/C であり、正極材料は、複数の二次粒子及び二次粒子の間に位置する一次粒子を含み、二次粒子の表面には第1被覆層を有し、第1被覆層は炭素層であり、炭素層は、面被覆の状態で二次粒子の表面に被覆され、且つ炭素層の表面が網状構造を有し、一次粒子の表面には第2被覆層を有し、第2被覆層は炭素層である。

【0101】

20

実施例5

【0102】

実施例1との相違点は、(1) 1 Lの脱イオン水に 404 gの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を添加して攪拌して完全に溶解させ、1.2120 gのマイクロゲルを添加し、2 h分散させて、第1前駆体が得られ、マイクロゲルがポリアクリル酸マイクロゲルであり、マイクロゲルの粒径が300 nmであり、マイクロゲルにおけるアクリル酸架橋モノマーの質量比が2%であることにある。

【0103】

本実施例において、正極材料の化学組成は LiFePO_4/C であり、正極材料は、複数の二次粒子及び二次粒子の間に位置する一次粒子を含み、二次粒子の表面には第1被覆層を有し、第1被覆層は炭素層であり、炭素層は、面被覆の状態で二次粒子の表面に被覆され、且つ炭素層の表面が網状構造を有し、一次粒子の表面には第2被覆層を有し、第2被覆層は炭素層である。

30

【0104】

実施例6

【0105】

実施例1との相違点は、(1) 1 Lの脱イオン水に 404 gの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を添加して攪拌して完全に溶解させ、1.2120 gのマイクロゲルを添加し、2 h分散させて、第1前駆体が得られ、マイクロゲルがポリアクリル酸マイクロゲルであり、マイクロゲルの粒径が1000 nmであり、マイクロゲルにおけるアクリル酸架橋モノマーの質量比が2%であることにある。

40

【0106】

本実施例において、正極材料の化学組成は LiFePO_4/C であり、正極材料は、複数の二次粒子及び二次粒子の間に位置する一次粒子を含み、二次粒子の表面には第1被覆層を有し、第1被覆層は炭素層であり、炭素層は、面被覆の状態で二次粒子の表面に被覆され、且つ炭素層の表面が網状構造を有し、一次粒子の表面には第2被覆層を有し、第2被覆層は炭素層である。

【0107】

実施例7

【0108】

50

実施例 1 との相違点は、(1) 1 L の脱イオン水に 404 g の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を添加して攪拌して完全に溶解させ、1.2120 g のマイクロゲルを添加し、2 h 分散させて、第 1 前駆体を得られ、マイクロゲルがポリアクリル酸マイクロゲルであり、マイクロゲルの粒径が 2500 nm であり、マイクロゲルにおけるアクリル酸架橋モノマーの質量比が 2 % であることにある。

【0109】

本実施例において、正極材料の化学組成は LiFePO_4/C であり、正極材料は、複数の二次粒子及び二次粒子の間に位置する一次粒子を含み、二次粒子の表面には第 1 被覆層を有し、第 1 被覆層は炭素層であり、炭素層は、面被覆の状態で二次粒子の表面に被覆され、且つ炭素層の表面が網状構造を有し、一次粒子の表面には第 2 被覆層を有し、第 2 被覆層は炭素層である。

10

【0110】

実施例 8

【0111】

実施例 1 との相違点は、(1) 1 L の脱イオン水に 404 g の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を添加して攪拌して完全に溶解させ、0.6060 g のマイクロゲルを添加し、2 h 分散させて、第 1 前駆体を得られ、マイクロゲルがポリアクリル酸マイクロゲルであり、マイクロゲルの粒径が 1500 nm であり、マイクロゲルにおけるアクリル酸架橋モノマーの質量比が 2 % であることにある。

【0112】

20

本実施例において、正極材料の化学組成は LiFePO_4/C であり、正極材料は、複数の二次粒子及び二次粒子の間に位置する一次粒子を含み、二次粒子の表面には第 1 被覆層を有し、第 1 被覆層は炭素層であり、炭素層は、面被覆の状態で二次粒子の表面に被覆され、且つ炭素層の表面が網状構造を有し、一次粒子の表面には第 2 被覆層を有し、第 2 被覆層は炭素層である。

【0113】

実施例 9

【0114】

実施例 1 との相違点は、(1) 1 L の脱イオン水に 404 g の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を添加して攪拌して完全に溶解させ、2.7270 g のマイクロゲルを添加し、2 h 分散させて、第 1 前駆体を得られ、マイクロゲルがポリアクリル酸マイクロゲルであり、マイクロゲルの粒径が 1500 nm であり、マイクロゲルにおけるアクリル酸架橋モノマーの質量比が 2 % であることにある。

30

【0115】

本実施例において、正極材料の化学組成は LiFePO_4/C であり、正極材料は、複数の二次粒子及び二次粒子の間に位置する一次粒子を含み、二次粒子の表面には第 1 被覆層を有し、第 1 被覆層は炭素層であり、炭素層は、面被覆の状態で二次粒子の表面に被覆され、且つ炭素層の表面が網状構造を有し、一次粒子の表面には第 2 被覆層を有し、第 2 被覆層は炭素層である。

【0116】

40

実施例 10

【0117】

実施例 1 との相違点は、(1) 1 L の脱イオン水に 404 g の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を添加して攪拌して完全に溶解させ、5.4944 g のマイクロゲルを添加し、2 h 分散させて、第 1 前駆体を得られ、マイクロゲルがポリアクリル酸マイクロゲルであり、マイクロゲルの粒径が 1500 nm であり、マイクロゲルにおけるアクリル酸架橋モノマーの質量比が 2 % であることにある。

【0118】

本実施例において、正極材料の化学組成は LiFePO_4/C であり、正極材料は、複数の二次粒子及び二次粒子の間に位置する一次粒子を含み、二次粒子の表面には第 1 被覆層

50

を有し、第1被覆層は炭素層であり、炭素層は、面被覆の状態で二次粒子の表面に被覆され、且つ炭素層の表面が網状構造を有し、一次粒子の表面には第2被覆層を有し、第2被覆層は炭素層である。

【0119】

比較例1

【0120】

実施例1との相違点は、(1) 1 Lの脱イオン水に404 gの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を添加して攪拌して完全に溶解させ、第1前駆体を得たことにある。

【0121】

本比較例において、正極材料の化学組成は LiFePO_4/C であり、正極材料は一次粒子を含み、一次粒子の表面には炭素被覆層を有する。

10

【0122】

比較例2

【0123】

リン酸鉄リチウム正極材料の製造方法は、以下のステップを含む。

【0124】

(1) 1 Lの脱イオン水に202 gの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を添加して攪拌して完全に溶解させて硝酸鉄溶液を得て、34.1 mLの H_3PO_4 溶液(85 wt%)を硝酸鉄溶液に滴下して20 min攪拌した。その後、得られた混合溶液を90℃の水浴に置いて3時間加熱し、得られた白色沈殿を濾過し、まず脱イオン水とエタノールで洗浄し、その後100℃で4時間乾燥させ、 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶を得た。さらに $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及びポリエチレングリコール(PEG)を混合し、ここで、 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶を鉄源及びリン源とし、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ をリチウム源とし、ポリエチレングリコール(PEG)を炭素源及び還元剤とし、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のモル量比は1:1であり、ポリエチレングリコールの使用量は、 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 molあたりポリエチレングリコールが40 gである。 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及びPEGの混合物に少量の脱イオン水を滴下し、研磨を行い、650℃で6 h加熱し、第1前駆体を得た。

20

【0125】

(2) 1 Lの脱イオン水に202 gの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を添加して攪拌して完全に溶解させて硝酸鉄溶液を得て、34.1 mLの H_3PO_4 溶液(85 wt%)を硝酸鉄溶液に滴下して20 min攪拌した。その後、得られた混合溶液を90℃の水浴に置いて6時間加熱し、得られた白色沈殿を濾過し、まず脱イオン水とエタノールで洗浄し、その後100℃で4時間乾燥させ、 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶を得た。さらに $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及びポリエチレングリコール(PEG)を混合し、ここで、 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶を鉄源及びリン源とし、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ をリチウム源とし、ポリエチレングリコール(PEG)を炭素源及び還元剤とし、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のモル量比は1:1であり、ポリエチレングリコールの使用量は、 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 molあたりポリエチレングリコールが40 gである。 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及びPEGの混合物に少量の脱イオン水を滴下し、研磨を行い、650℃で12 h加熱し、第2前駆体を得た。

30

40

【0126】

(3) 第1前駆体と第2前駆体とを直接混合し、正極材料を得た。

【0127】

本比較例において、正極材料の化学組成は LiFePO_4/C であり、正極材料は、2種類の異なる粒径分布の一次粒子、即ち、一次粒子aと一次粒子bを含み、2種類の粒径の一次粒子の表面にはいずれも被覆層を有し、被覆層は炭素層である。

【0128】

性能試験：

【0129】

50

各実施例および比較例で得られたリン酸鉄リチウム材料に対して、以下の性能試験を行った。

【0130】

(1) プレス密度試験：各実施例および比較例で得られたリン酸鉄リチウム材料に対して、それぞれ粉体プレス密度（GB/T 24533-2009を採用）試験を行った。

【0131】

(2) 株式会社日立S4800走査電子顕微鏡でサンプルの表面形態、正極材料粒子の大きさ、第1一次粒子の大きさ、第2一次粒子の大きさ、第1被覆層の厚さ及び第2被覆層の厚さを観察し、測定結果に基づいて第1被覆層の平均厚さ及び第2被覆層の平均厚さを算出した。

【0132】

(3) Micromeritics Tristar 3020を用いて材料の比表面積を測定した。

【0133】

(4) 電気化学的性能試験：各実施例および比較例で得られたリン酸鉄リチウム材料を正極活物質とし、正極活物質：導電性カーボンブラック：ポリフッ化ビニリデン（PVDF）＝90：5：5の質量比で混合し、N-メチルピロリドン（NMP）を溶媒としてスラリー化した後、アルミニウム箔に塗布し、90℃で真空乾燥して正極シートを得てから、コイン型半電池に組み立て、（電解液のリチウム塩が1mol/LのLiPF₆であり、溶媒がエチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネート（EMC）との体積比1：1の混合物であり、得られた電池を25±2℃の環境で充放電試験を行い、充放電電圧範囲が3.7～3.5Vであり、電流が0.1Cであり、試験データを記録し、試験結果を表1及び表2に示す。

【0134】

表1には、各実施例及び比較例で製造された正極材料のパラメータが示される。

【0135】

【表1】

	マイクロゲルにおける架橋モノマーの質量比%	マイクロゲルの平均粒径 nm	第1被覆層の平均厚さ nm	第2被覆層の平均厚さ nm	第1一次粒子のメジアン径 nm	第2一次粒子のメジアン径 nm
実施例1	2	1500	6.3	4.2	413	268
実施例2	0.5	1500	6.1	4.6	426	342
実施例3	5	1500	5.8	4.4	417	231
実施例4	8	1500	6.4	4.5	405	215
実施例5	2	300	5.6	4.7	421	323
実施例6	2	1000	6.1	4.6	409	287
実施例7	2	2500	6.4	4.7	401	249
実施例8	2	1500	6.2	4.3	411	283
実施例9	2	1500	6.4	4.4	425	271
実施例10	2	1500	6.4	4.5	403	265
比較例1	/	/	被覆層の平均厚さが4.7である		380	
比較例2	/	/	一次粒子 a 4.5	一次粒子 b 6.2	一次粒子 a 415	一次粒子 b 280

10

20

30

40

50

【0136】

表2には、各実施例及び比較例で製造された正極材料の性能パラメータが示される。

【0137】

【表2】

	比表面積 m ² /g	プレス密度 g/cm ³	0.1C 容 量 mAh/g	初回効 率%	25℃ コイ ン型半電池 の300 サイクル の保持率 (%)	5C 放電容 量の保持 率%	-10℃放電容 量の保持率%
実施例1	11.62	2.53	160.2	98.7	98.9	88.4	64.7
実施例2	10.58	2.44	158.8	98.3	98.8	86.2	60.4
実施例3	12.13	2.51	159.7	98.5	99.0	89.2	63.2
実施例4	12.67	2.47	160.3	98.8	98.8	89.5	65.8
実施例5	12.38	2.42	160.3	98.6	98.9	88.5	64.3
実施例6	11.52	2.49	159.8	98.5	98.7	88.6	64.8
実施例7	11.06	2.54	159.7	98.2	98.8	88.2	64.2
実施例8	11.18	2.42	159.3	98.1	98.7	87.3	62.1
実施例9	12.27	2.54	160.1	98.6	98.8	88.5	64.5
実施例10	12.87	2.50	160.4	98.5	98.7	88.3	63.9
比較例1	12.25	2.35	159.3	97.8	97.4	82.1	56.2
比較例2	9.82	2.47	159.6	98.2	98.1	79.4	52.8

10

20

【0138】

実施例1～実施例10で製造された正極材料は、鉄源にマイクロゲルを予め添加することにより、リン酸鉄リチウムの製造に2種類の異なる反応環境を提供することができ、それにより複数の二次粒子と二次粒子の間に分布する一次粒子とが得られ、二次粒子の表面には面被覆され且つ表面が網状構造の被覆層を有し、正極材料の容量、レート性能及びサイクル性能を向上させることができる。本願は、第1一次粒子と二次粒子とのマッチングにより、正極材料のプレス密度を向上させ、正極材料粒子の凝集を減少させ、正極材料の容量及びレート性能を向上させることができる。

30

【0139】

実施例1～実施例4において、マイクロゲルにおける架橋モノマーの質量比が異なり、マイクロゲルの架橋度が異なり、マイクロゲルの架橋度の増大に伴い、溶液におけるマイクロゲルの膨潤度が小さくなり、内部空間が低下し、同時に、マイクロゲルにおける反応原料の輸送速度が抑制され、マイクロゲルに成長した前駆体の粒径がさらに低下し、第2一次粒子の粒径が小さくなり、それによって固相におけるリチウムイオンの輸送距離の短縮に有利であり、正極材料の動力学特性を向上させることができる。

【0140】

実施例1、実施例5～実施例7において、マイクロゲルの粒径の増大に伴い、マイクロゲル内部に収容可能な二次粒子の体積が増加し、形成された二次粒子の粒径が大きくなり、反応原料の輸送などの影響を受け、第2一次粒子の粒径がやや小さくなり、上記粒径の変化は、正極材料のプレス密度の向上にある程度寄与する。

40

【0141】

実施例1、実施例8～実施例10において、マイクロゲルの添加量が異なり、マイクロゲルの添加量の増加に伴い、二次粒子の占める割合が増大し、プレス密度が上昇してから低下する傾向を示した。

【0142】

比較例1で製造された正極材料は、一次粒子及びその表面に被覆された炭素層のみを含み、比較例1と実施例1とを比べると、比較例1の正極材料は、プレス密度が低く、比表

50

面積が大きいため、表面の副反応が多くなり、リン酸鉄リチウムの二次電池に応用される場合の使用寿命が低下し、同じ体積の電池において、より高いエネルギー密度の要求を満たすことが困難である。

【0143】

比較例2で製造された正極材料は、大きいサイズのリン酸鉄リチウム粒子及び小さいサイズのリン酸鉄リチウム粒子を含み、比較例2が実施例1と比較して、比較例2は、まず、大きいサイズのリン酸鉄リチウム粒子および小さいサイズのリン酸鉄リチウム粒子をそれぞれ製造してから、両者を混合する必要がある、操作手順が煩雑であり、かつ固相混合効果が悪く、混合時間が長く、製造効率を向上させることが困難であり、また、比較例2で使用される大きいサイズの粒子は、本願の二次粒子と比較して、リチウムイオン固相輸送経路が長く、動力的性能が悪く、高レートのシーンの応用に不利である。

10

【0144】

本願は、上記実施例によって本願の詳細なプロセス装置及びプロセスフローを説明するが、本願は、上記詳細なプロセス装置及びプロセスフローに限定されず、すなわち、本願が上記詳細なプロセス装置及びプロセスフローに依存して実施しなければならないことを意味しない。当業者であれば、本願に対する任意の改良、本願の製品の各原料の等価置換及び補助成分の添加、具体的な方式の選択などは、いずれも本願の保護範囲及び開示範囲内にあることを理解すべきである。

20

30

40

50

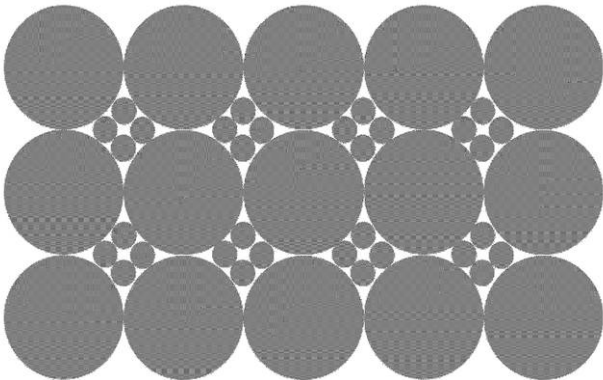
【要約】

【課題】本願は、正極材料及びその製造方法、二次電池を提供する。

【解決手段】正極材料は、リン酸鉄リチウム活物質と被覆層とを含み、前記リン酸鉄リチウム活物質は、複数の二次粒子を含み、少なくとも一部の前記二次粒子の間に複数の第1一次粒子が分布しており、前記被覆層は、前記二次粒子の表面に被覆された第1被覆層を含み、前記第1被覆層は、前記二次粒子の表面に面被覆の状態中被覆され、且つ網状構造を有することを特徴とする。二次粒子の表面には面被覆され且つ表面が網状構造の被覆層を有し、正極材料の容量、レート性能及びサイクル性能を向上させることができ、本願は、第1一次粒子と二次粒子とのマッチングにより、正極材料のプレス密度を向上させ、正極材料粒子の凝集を減少させ、正極材料の容量及びレート性能を向上させることができる。

10

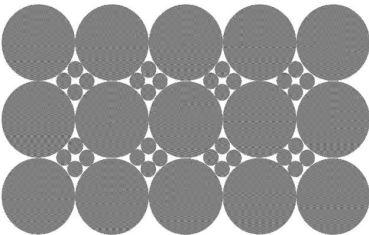
【選択図】図1



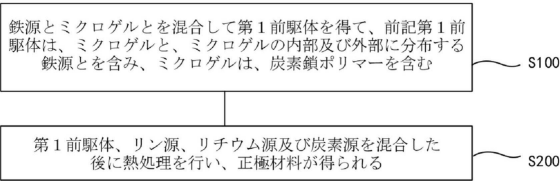
20

【図面】

【図1】



【図2】



30

40

50

フロントページの続き

▼市黄湾▲鎮▼采宝路6号▲総▼合楼2▲層▼

(72)発明者 王 坤波

中華人民共和国浙江省嘉▲興▼市海▲寧▼市黄湾▲鎮▼采宝路6号▲総▼合楼2▲層▼

審査官 富士 美香

(56)参考文献 国際公開第2013/073562 (WO, A1)

特開2015-220123 (JP, A)

中国特許出願公開第102320324 (CN, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01M 4/58

H01M 4/36

C01B 25/45