

(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2021-506727

(P2021-506727A)

(43) 公表日 令和3年2月22日(2021.2.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1G 53/00 (2006.01)	CO1G 53/00 A	4G048
HO1M 4/525 (2010.01)	HO1M 4/525	5H050
HO1M 4/505 (2010.01)	HO1M 4/505	
HO1M 4/131 (2010.01)	HO1M 4/131	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2020-552156 (P2020-552156)
 (86) (22) 出願日 平成30年12月18日 (2018.12.18)
 (85) 翻訳文提出日 令和2年8月17日 (2020.8.17)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2018/053655
 (87) 国際公開番号 W02019/122843
 (87) 国際公開日 令和1年6月27日 (2019.6.27)
 (31) 優先権主張番号 1721173.1
 (32) 優先日 平成29年12月18日 (2017.12.18)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 英国 (GB)

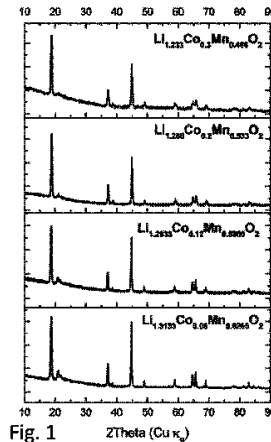
(71) 出願人 500024469
 ダイソン・テクノロジー・リミテッド
 イギリス・ウィルトシャー・SN16・O
 RP・マルムズベリー・テットベリー・ヒル (番地なし)
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (74) 代理人 100133400
 弁理士 阿部 達彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化合物

(57) 【要約】

一般式： $Li_{(4/3 - 2x/3 - y/3)} Ni_x Co_y Mn_{(2/3 - x/3 - 2y/3)} O_2$ の化合物であって、 x が 0.175 以上であり、0.325 以下であり、 y が 0.05 以上であり、0.35 以下である、化合物。他の実施形態において、 x は、0 以上であり、 y は、0.12 より大きく、0.4 以下である。この化合物は、電気化学セルで使用するための正極にも配合される。



Li_{1.225}Co_{0.2}Mn_{0.495}O₂

Fig. 1 2Theta (Cu K α)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式： $\text{Li}_{(4/3 - 2x/3 - y/3)}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(2/3 - x/3 - 2y/3)}\text{O}_2$ の化合物であって、

x が 0.175 以上であり、0.325 以下の値を有し、

y が 0.05 以上であり、0.35 以下の値を有する、化合物。

【請求項 2】

x が 0.175 以上であり、0.275 以下の値を有し、y が 0.1 以上であり、0.35 以下の値を有する、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

x + y の値が、0.3 以上である、請求項 2 に記載の化合物。

【請求項 4】

x 及び y の両方が 0.13 より大きい、請求項 2 に記載の化合物。

【請求項 5】

x が 0.175 であるとき、y が 0.2 以上であり、0.35 以下の値を有する、請求項 2 に記載の化合物。

【請求項 6】

x が 0.2 であるとき、y が 0.15 以上であり、0.3 以下の値を有する、請求項 2 に記載の化合物。

【請求項 7】

x が 0.225 であるとき、y が 0.1 以上であり、0.25 以下の値を有する、請求項 2 に記載の化合物。

【請求項 8】

x が 0.25 であるとき、y が 0.05 以上であり、0.2 以下の値を有し、好ましくは、y が 0.1 以上であり、0.2 以下の値を有する、請求項 2 に記載の化合物。

【請求項 9】

x が 0.275 であるとき、y が 0.05 以上であり、0.15 以下の値を有し、好ましくは、y が 0.15 に等しい値を有する、請求項 2 に記載の化合物。

【請求項 10】

x が 0.3 であるとき、y が 0.05 以上であり、0.1 以下の値を有する、請求項 2 に記載の化合物。

【請求項 11】

x が 0.325 であるとき、y が 0.05 に等しい値を有する、請求項 2 に記載の化合物。

【請求項 12】

y が 0.05 であるとき、x が 0.25 以上であり、0.325 以下の値を有する、請求項 2 に記載の化合物。

【請求項 13】

y が 0.1 であるとき、x が 0.225 以上であり、0.3 以下の値を有し、好ましくは、x が 0.225 以上であり、0.25 以下の値を有する、請求項 2 に記載の化合物。

【請求項 14】

y が 0.15 であるとき、x が 0.2 以上であり、0.275 以下の値を有する、請求項 2 に記載の化合物。

【請求項 15】

y が 0.2 であるとき、x が 0.175 以上であり、0.25 以下の値を有する、請求項 2 に記載の化合物。

【請求項 16】

y が 0.25 であるとき、x が 0.175 以上であり、0.225 以下の値を有する、請求項 2 に記載の化合物。

【請求項 17】

10

20

30

40

50

y が 0.3 であるとき、x が 0.175 以上であり、0.2 以下の値を有する、請求項 2 に記載の化合物。

【請求項 18】

y が 0.35 であるとき、x が 0.175 に等しい値を有する、請求項 2 に記載の化合物。

【請求項 19】

一般式： $\text{Li}_{(4/3 - y/3)} \text{Co}_y \text{Mn}_{(2/3 - 2y/3)} \text{O}_2$ の化合物であって、y が 0.12 より大きく、0.4 以下の値を有する、化合物。

【請求項 20】

y が 0.2 以上であり、0.3 以下の値を有する、請求項 19 に記載の化合物。 10

【請求項 21】

y が 0.2 に等しい、請求項 19 に記載の化合物。

【請求項 22】

y が 0.3 に等しい、請求項 19 に記載の化合物。

【請求項 23】

前記化合物が、層状構造を有する正極材料である、請求項 19 に記載の化合物。

【請求項 24】

前記層状構造が、一般式として、 $a \text{Li}_2 \text{MnO}_3 \cdot (1 - a) \text{LiCoO}_2$ で表され、a が 0.88 未満である、請求項 23 に記載の化合物。

【請求項 25】 20

a が 0.7 以上であって、0.8 以下である、請求項 24 に記載の化合物。

【請求項 26】

前記材料が、 $0.8 \text{Li}_2 \text{MnO}_3 \cdot 0.2 \text{LiCoO}_2$ である、請求項 24 に記載の化合物。

【請求項 27】

前記材料が、 $0.7 \text{Li}_2 \text{MnO}_3 \cdot 0.3 \text{LiCoO}_2$ である、請求項 24 に記載の化合物。

【請求項 28】

前記化合物が、層状構造を有する正極材料である、請求項 1 から 18 の何れか一項に記載の化合物。 30

【請求項 29】

前記層状構造が、一般式として、 $(1 - a - b) \text{Li}_2 \text{MnO}_3 \cdot a \text{LiCoO}_2 \cdot b \text{LiNi}_{0.5} \text{Mn}_{0.5} \text{O}_2$ で表され、 $a = y$ であり、 $b = 2x$ である、請求項 28 に記載の化合物。

【請求項 30】

前記材料が、 $0.45 \text{Li}_2 \text{MnO}_3 \cdot 0.15 \text{LiCoO}_2 \cdot 0.4 \text{LiNi}_{0.5} \text{Mn}_{0.5} \text{O}_2$ である、請求項 29 に記載の化合物。

【請求項 31】

前記材料が、 $0.4 \text{Li}_2 \text{MnO}_3 \cdot 0.2 \text{LiCoO}_2 \cdot 0.4 \text{LiNi}_{0.5} \text{Mn}_{0.5} \text{O}_2$ である、請求項 29 に記載の化合物。 40

【請求項 32】

請求項 1 から 31 の何れか一項に記載の化合物を含む電極。

【請求項 33】

前記電極が、電気活性添加剤及び / 又はポリマーバインダーを含む、請求項 32 に記載の電極。

【請求項 34】

前記電気活性添加剤が、カーボン又はカーボンブラックの少なくとも 1 つから選択される、請求項 33 に記載の電極。

【請求項 35】

前記ポリマーバインダーが、PVDF、PTFE、NaCMC 又はアルギン酸ナトリウ 50

ムの少なくとも1つから選択される、請求項33又は34に記載の電極。

【請求項36】

請求項32から35の何れか一項に記載の正極、電解質、及び、負極を含む、電気化学セル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一連の電気活性カソード化合物に関する。より具体的には、本発明は、高容量のリチウムに富む一連のMC化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来のリチウムイオンバッテリーは、正極（カソード）を作成するために使用される材料の容量によって性能が制限される。ニッケルマンガンコバルト酸化物のブレンドを含むカソード材料のリチウムに富むブレンドは、安全性とエネルギー密度の間のトレードオフを与える。そのようなカソード材料内の遷移金属カチオンに電荷が蓄積されることが理解される。そのような大量の重遷移金属イオンの必要性を低減するアニオン（例えば、酸素）に電荷が蓄積される場合、カソード材料の容量、従ってエネルギー密度が大幅に増加する可能性があることが示唆されている。しかしながら、アニオン及びカチオンの両方のレドックス化学に依存して電荷を保存し、材料の安全性を損なうことなく、又は、材料を破壊する望ましくないレドックス反応を引き起こすことなく、充電/放電サイクルに耐えることができる材料を提供するという課題が残っている。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0003】

第1の態様では、本発明は、一般式： $Li_{(4/3 - 2x/3 - y/3)} Ni_x Co_y Mn_{(2/3 - x/3 - 2y/3)} O_2$ の化合物を与え、ここで、 x は、0.175以上であり、0.325以下の値を有し、 y は、0.05以上であり、0.35以下の値を有する。

【0004】

第2の態様では、本発明は、一般式： $Li_{(4/3 - y/3)} Co_y Mn_{(2/3 - 2y/3)} O_2$ の化合物を与え、ここで、 y は、0.12より大きく、0.4以下の値を有する。

【0005】

過剰なリチウムの量を減らし、コバルト及び/又はニッケルの量を増やすことにより、容量が改善された化合物が得られることが分かった。上記で定義された特定の化合物は、コバルト及び/又はニッケルの酸化の程度及び格子内の酸化物イオンの酸化のために、容量の大幅な増加を示す。理論に縛られることを望まないが、特定の量のコバルト及び/又はニッケル置換の存在が酸素レドックス活性を可能にし、それにより材料の電気化学的容量を改善することが理解される。

【0006】

さらに、本発明の化合物は、従来技術の遷移金属置換NMCリチウムリッチ材料と比較した場合、電気化学サイクル中に改善された安定性を示す。酸素分子の発生は、リチウムが遷移金属イオンの一部（ $Li_{1+x} M_{1-x} O_2$ 、ここで、 M はTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu又はZnである）に交換された第3列のリチウムリッチ材料の遷移金属酸化物で遍在する。これらの材料は、一般に、それらの充電容量特性を改善するために酸素レドックスに依存する。均質な材料は、酸化物アニオンのレドックスが原因で、サイクル中に酸素分子が結晶構造から脱出するという問題を抱えることがある。同様に、これにより、材料の容量と有効寿命が減少する。

【0007】

リチウムイオンの除去によって引き起こされる電荷不均衡が、酸素アニオンからの電子

10

20

30

40

50

の除去によって平衡化されると、結果として生じる酸素アニオンは、不安定になり、望ましくないレドックス反応と、電荷サイクル中の分子状酸素ガスの発生をもたらす。理論に縛られることを望まないが、リチウム含有量に対する材料中の特定の钴及び/又はニッケル含有量は、各酸素アニオンが依然として約3個のカチオンに結合されるように、格子内の不十分な結合を回避することが理解される。本発明の化学的アプローチは、特定の量の遷移金属を使用して格子の構造を調整し、材料の容量を改善し、多数の充電/放電サイクルにわたって材料の安定性を増加させる。

【0008】

例では、 x は0である。言い換えると、化合物のニッケル含有量は、事実上ゼロである。 y （すなわち、钴含有量）は、0.12より大きい。さらに特定の例では、 y は、0.2以上であり得る。 y が0.2以上であるとき、材料の容量が大幅に改善されることが実証されている。さらに、 y は、0.4以下であってもよい。材料の容量は、この閾値を超えると予想されるレベルまで低下することが分かる。 y が0.3であるとき、容量が改善されることが実証されている。より具体的には、 y の値は、0.2より大きく、0.4以下であると言える。より具体的には、 y の値は、0.2よりも大きく、0.3以下であると言える。2つの特定の実施例では、 y は、0.2又は0.3の何れかに等しくなる。 x がゼロであるとき、 $x + y$ の値（つまり、 y の値）は、0.2又は0.3であると言える。

10

【0009】

別の例では、 x は、0より大きい値を有する。すなわち、この化合物にはニッケルの一部が含まれている。ニッケルの添加は、充放電サイクル中にその材料から逃げる酸素分子の量を減らすことを示している。リチウムが豊富な材料に含まれるニッケルと钴の値は、全体の量に関連していると言える。これは、ニッケルと钴のドーピングの総量が、2つの金属間で分割されることを意味する（つまり、 $x + y$ の関数の値）。 x は、0.175以上であり、0.275以下の値を有することができ、 y は、0.1以上であり、0.35以下の値を有する。 $x + y$ の値は、0.3以上であってもよい。 x 及び y の値の両方が0.13より大きい場合がある。より具体的には、 x が0.175であるとき、 y は、0.2以上であり、0.35以下の値を有し、 x が0.2であるとき、 y は、0.15以上であり、0.3以下の値を有し、 x が0.225であるとき、 y は、0.1以上であり、0.25以下の値を有し、 x が0.25であるとき、 y は、0.05以上であり、0.2以下の値を有し、より具体的には、 y は、0.1以上であり、0.2以下の値を有し、 x が0.275であるとき、 y は、0.05以上であり、0.15以下の値を有し、好ましくは、 y は、0.15に等しい値を有し、 x が0.3であるとき、 y は、0.05以上であり、0.1以下の値を有し、 x が0.325であるとき、 y は、0.05に等しい値を有する。あるいは、 y が0.05であるとき、 x は、0.25以上であり、0.325以下の値を有し、 y が0.1であるとき、 x は、0.225以上であり、0.3以下の値を有し、より具体的には、 x は、0.225以上であり、0.25以下の値を有し、 y が0.15であるとき、 x は、0.2以上であり、0.275以下の値を有し、 y が0.2であるとき、 x は、0.175以上であり、0.25以下である値を有し、 y が0.25であるとき、 x は、0.175以上であり、0.225以下である値を有し、 y が0.3であるとき、 x は、0.175以上であり、0.2以下である値を有し、 y が0.35であるとき、 x は、0.175に等しい値を有する。

20

30

40

【0010】

本発明の化合物は、層状構造を有すると定義することができる。通常、層状構造は、エネルギー密度が最も高いことが示されている。層状の形態である場合、钴のみをドーブした材料は、 a が0.88未満になるような、一般式 $aLi_2MnO_3 \cdot (1-a)LiCoO_2$ を使用してさらに定義することができる。より好ましくは、 a は、0.7以上であり、0.8以下である。具体的には、材料は、 $0.8Li_2MnO_3 \cdot 0.2LiCoO_2$ であり得、又は、材料は、 $0.7Li_2MnO_3 \cdot 0.3LiCoO_2$ であり得る。これらの特定の層状構造は、多くの充電サイクルにわたって改善された容量と向上し

50

た安定性を示す。

【0011】

層状形態の場合、ニッケルコバルトをドーブした材料は、 a が0.15以上であり、0.2以下であり、 b が0.4であるように、一般式 $(1 - a - b) Li_2 MnO_3 \cdot a LiCoO_2 \cdot b LiNi_{0.5} Mn_{0.5} O_2$ ($a = y$ 、及び、 $b = 2x$)を使用して、さらに定義することができる。対象となる2つの特定の組成は、 $a = 0.2$ 、 $b = 0.4$ であり、 $a = 0.15$ 、 $b = 0.4$ である。具体的には、材料は、 $0.45 Li_2 MnO_3 \cdot 0.15 LiCoO_2 \cdot 0.4 LiNi_{0.5} Mn_{0.5} O_2$ であり得、又は、材料は、 $0.4 Li_2 MnO_3 \cdot 0.2 LiCoO_2 \cdot 0.4 LiNi_{0.5} Mn_{0.5} O_2$ であり得る。これらの特定の層状構造は、多くの充電サイクルにわたって改善された容量と向上した安定性を示す。

10

【0012】

第2の態様では、本発明は、第1の態様の化合物を含む電極を提供する。特定の例では、電極は、3つの部分を含む。第1は、前述の本発明の化合物である(60~98%の様々な質量百分率で、ただし、典型的には、70、75、80、90及び95%)。電極の第2の部分は、炭素などの電気活性添加剤、例えばスーパーP(RTM)やカーボンブラックなどで構成され、第1の部分を除いた残りの質量部分の60~80%を含む。第3の部分は、通常、PVDF、PTFE、NaCMC、NaAlginate(アルギン酸ナトリウム)などの高分子バインダーである。場合によっては、追加の部分が含まれる可能性があり、全体の百分率が変化することがある。カソード材料の全体的な電気化学的性能は、電気活性添加剤を導入することによって改善でき、得られるカソードの構造特性は、カソード材料の凝集性及び特定の基板への材料の接着を改善する材料を追加することによっても改善できる。

20

【0013】

第3の態様では、本発明は、上記の説明による正極、電解質及び負極(アノード)を含む電気化学セルを提供する。

【0014】

本発明をより容易に理解できるようにするために、本発明の実施形態を、例として、添付の図面を参照してここで説明する。

【図面の簡単な説明】

30

【0015】

【図1】図1は、実施例1に従って合成された材料の粉末X線回折パターンを示す。

【図2】図2は、実施例1に従って合成された材料の第1サイクルの定電流負荷曲線を示す。

【図3】図3は、実施例1による2つの代替合成材料の追加の粉末X線回折パターンを示す。

【図4】図4は、実施例1による2つの代替合成材料の第1サイクルの定電流負荷曲線、及び、いくつかのサイクルにわたる容量測定を示す。

【図5】実施例1による比較材料の第1サイクルの定電流負荷曲線を示す。

【図6】図6は、30、C/10、2~4.8V対Li/Li⁺での本発明の材料の放電中の三元等高線図の容量及びエネルギーマップを示す。

40

【図7】図7は、55、C/10、2~4.8V対Li/Li⁺での本発明の材料の放電中の三元等高線図の容量及びエネルギーマップを示す。

【図8】図8は、30、C/10、2~4.8V対Li/Li⁺での本発明の材料の放電中の三元等高線図のガス損失マップを示す。

【発明を実施するための形態】

【0016】

次に、本発明を以下の実施例を参照して説明する。

【0017】

(実施例1 - コバルト及びコバルトニッケル置換リチウムリッチ材料の合成)

50

コバルトのみでドーブされた材料（すなわち、 $x = 0$ ）の場合、ホルムアルデヒド - レゾルシノールゾルゲル合成ルートを使用して、一般式 $\text{Li}_{(4/3 - y/3)} \text{Co}_y \text{Mn}_{(2/3 - 2y/3)} \text{O}_2$ を有する材料を合成し、ここで、 $y = 0, 0.06, 0.12, 0.2$ 及び 0.3 であり、 0.01 mol の最終生成物を得るために、全ての試薬比を計算した。

【0018】

$\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (98.0%、Sigma Aldrich (RTM))、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (>99.0%、Sigma Aldrich (RTM))、及び、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.0% Sigma Aldrich (RTM)) の化学量論量を、合成材料 0.01 mol に対してリチウム 5 mol % に対応する $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.0%、Sigma Aldrich (RTM)) 0.25 mmol を含む水 50 mL に溶解した。同時に、 0.1 mol のレゾルシノール (99.0%、Sigma Aldrich (RTM)) を 0.15 mol のホルムアルデヒド (36.5 質量パーセント濃度の水溶液、Fluka (RTM)) に溶解した。全ての試薬がそれぞれの溶媒に完全に溶解したら、2つの溶液を混合し、混合物を1時間激しく攪拌した。得られた溶液は、5%モル過剰のリチウムを含み、均一な白いゲルが形成されるまで、 80°C の油浴で加熱された。

10

【0019】

最後にゲルを 90°C で一晩乾燥させ、 500°C で15時間、 800°C で20時間熱処理した。

20

【0020】

コバルトニッケルがドーブされた材料の場合、ホルムアルデヒド - レゾルシノールゾルゲル合成ルートを使用して、一般式 $\text{Li}_{(4/3 - 2x/3 - y/3)} \text{Co}_y \text{Ni}_x \text{Mn}_{(2/3 - x/3 - 2y/3)} \text{O}_2$ を有する材料を合成し、この範囲にわたって、 x が 0.175 以上であり、 0.275 以下の値を有し、 y が、 0.1 以上であり、 0.35 以下の値を有する。特定の組成は、 $x = 0.2$ 、 $y = 0.2$ 、及び、 $x = 0.2$ 、 $y = 0.15$ で表される。また、比較のために、 $x = 0.275$ 、 $y = 0.05$ である組成物の比較例を合成した。 0.01 mol の最終生成物を得るために、全ての試薬比を計算した。

【0021】

$\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (98.0%、Sigma Aldrich (RTM))、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (>99.0%、Sigma Aldrich (RTM))、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.0% Sigma Aldrich (RTM))、及び、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.0% Sigma Aldrich (RTM)) の化学量論量を、合成材料 0.01 mol に対してリチウム 5 mol % に対応する $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.0%、Sigma Aldrich (RTM)) 0.25 mmol を含む水 50 mL に溶解した。同時に、 0.1 mol のレゾルシノール (99.0%、Sigma Aldrich (RTM)) を 0.15 mol のホルムアルデヒド (36.5 質量パーセント濃度の水溶液、Fluka (RTM)) に溶解した。全ての試薬がそれぞれの溶媒に完全に溶解したら、2つの溶液を混合し、混合物を1時間激しく攪拌した。得られた溶液は、5%モル過剰のリチウムを含み、均一な白いゲルが形成されるまで、 80°C の油浴で加熱された。

30

40

【0022】

最後にゲルを 90°C で一晩乾燥させ、 500°C で15時間、 800°C で20時間熱処理した。

【0023】

(実施例2 - コバルト及びコバルトニッケル置換リチウムリッチ材料の構造分析と特性評価)

実施例1による材料は、 9 kW の Cu 回転アノードを備えたりガク・スマートラボ (RTM) を利用して行われた粉末 X 線回折 (PXRD) を用いて試験された。

【0024】

50

図1(コバルトドープ)並びに図3a及び図3b(それぞれ、ニッケルコバルトドープ組成物1及び2)は、合成された材料の粉末X線回折パターンを示す。これらは、遷移層にカチオン秩序がいくらかある層状材料の特徴である。全てのパターンは、R-3m空間群を有する LiTMO_2 などの最密充填層状構造と一致する主要なピークを示すように見える。R-3m空間群に割り当てることができない $20\sim 30$ の 2 度の範囲で追加のピークが観察される。秩序(オーダー)は、 Li^+ (0.59)、 Ni^{+2} (0.69)、及び、 Mn^{4+} (0.83)間の原子半径と電荷密度の差に由来し、低ニッケルドープ酸化物の構造で最も強く現れる。ピークは、 Li_2MnO_3 のように完全な秩序が存在する材料ほど強くない。不純物による余分なピークの存在は、観察されなかった。

【0025】

(実施例3-コバルト及びコバルトニッケル置換リチウムリッチ材料の電気化学分析)

実施例1による全ての材料は、Biologic VMP3及びMaccor 4600シリーズのポテンショスタットで実行される定電流サイクリングを通じて電気化学的に特徴付けられた。全てのサンプルは、金属リチウムに対してステンレス鋼のコインセルに組み立てられ、 50mA g^{-1} の電流レートで100サイクル、2から4.8V対 Li^+/Li の間でサイクルされた。採用した電解質は、LP30(1;1質量パーセント濃度の比のEC;DMC中の LiPF_6 の1M溶液)であった。

【0026】

図2(コバルトドープ)及び図4(それぞれ、ニッケルコバルトドープ組成物1及び2)は、実施例1による材料の第1のサイクルの充電及びその後の放電中の電位曲線を示す。どちらのサンプルも、 Li^+/Li^0 に対して4.5Vを中心とした様々な長さの高電圧プラトー、及び、充電の開始時に傾斜した領域を示す。この領域の長さは、 Ni^{+2} から Ni^{+4} へ、及び、 Co^{+3} から Co^{+4} へのニッケルの酸化に起因する可能性があり、遷移金属レドックス活性のみを考慮して抽出されるリチウムの量(電荷)とよく一致しているように見える。

【0027】

第1の放電中、どちらの材料も可逆的なプラトーの存在を示さず、これは、各サンプルの格子から/格子内へのリチウムイオンの抽出(充電)及び挿入(放電)中に続く熱力学的経路の違いを示す。

【0028】

実施例1の材料の場合、第1サイクルは、可逆的ではない高電位プラトーが存在するため、最も低いクーロン効率値を示す。クーロン効率は、第1サイクルの値(約60~80%)から、最初の5サイクル以内で98%を超える値まで急速に向上するように見える。

【0029】

実施例及び本発明による技術的利点を示す組成物を以下に詳述する。

【0030】

10

20

30

【表 1】

組成	Li	Mn	Co	Ni	O
1	1.15	0.55	0.05	0.25	2
2	1.15	0.525	0.1	0.225	2
3	1.15	0.5	0.15	0.2	2
4	1.15	0.475	0.2	0.175	2
5	1.133333	0.541667	0.05	0.275	2
6	1.133333	0.516667	0.1	0.25	2
7	1.133333	0.491667	0.15	0.225	2
8	1.133333	0.466667	0.2	0.2	2
9	1.133333	0.441667	0.25	0.175	2
10	1.116667	0.533333	0.05	0.3	2
11	1.116667	0.508333	0.1	0.275	2
12	1.116667	0.483333	0.15	0.25	2
13	1.116667	0.458333	0.2	0.225	2
14	1.116667	0.433333	0.25	0.2	2
15	1.116667	0.408333	0.3	0.175	2
16	1.1	0.525	0.05	0.325	2
17	1.1	0.5	0.1	0.3	2
18	1.1	0.475	0.15	0.275	2
19	1.1	0.45	0.2	0.25	2
20	1.1	0.425	0.25	0.225	2
21	1.1	0.4	0.3	0.2	2
22	1.1	0.375	0.35	0.175	2

10

20

30

【0031】

実施例及び本発明による、より高いレベルの技術的利点を示す組成物を以下に詳述する。

【0032】

【表 2】

組成	Li	Mn	Co	Ni	O
1	1.15	0.525	0.1	0.225	2
2	1.15	0.5	0.15	0.2	2
3	1.15	0.475	0.2	0.175	2
4	1.133333	0.516667	0.1	0.25	2
5	1.133333	0.491667	0.15	0.225	2
6	1.133333	0.466667	0.2	0.2	2
7	1.133333	0.441667	0.25	0.175	2
8	1.116667	0.483333	0.15	0.25	2
9	1.116667	0.458333	0.2	0.225	2
10	1.116667	0.433333	0.25	0.2	2
11	1.116667	0.408333	0.3	0.175	2
12	1.1	0.475	0.15	0.275	2
13	1.1	0.45	0.2	0.25	2
14	1.1	0.425	0.25	0.225	2
15	1.1	0.4	0.3	0.2	2
16	1.1	0.375	0.35	0.175	2

10

20

【0033】

これらの材料は、上記の方法に従ってテストされ、結果は、30及び55、C/10、2~4.8V対Li/Li⁺での本発明の材料の放電中の三元等高線プロットの容量及びエネルギーマップとして、図6及び図7に示されている。

30

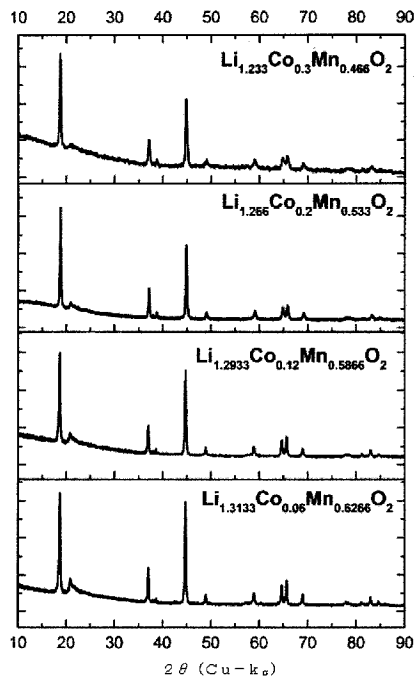
【0034】

(実施例4 - ニッケルコバルト置換リチウムリッチ材料の第1のサイクル中のガス発生)

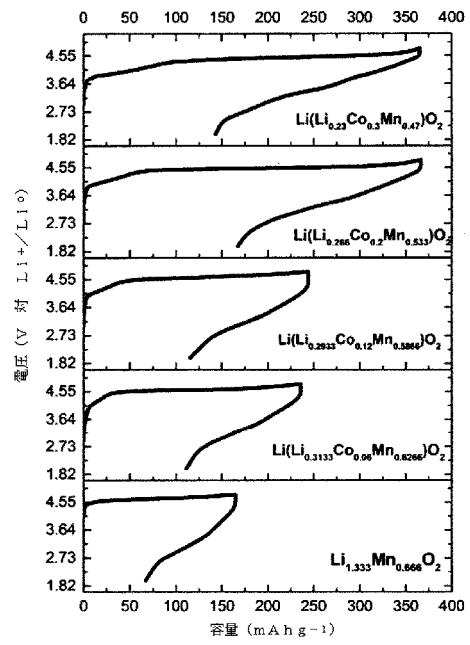
本発明による各材料の1つのペレットは、EL-Cell PAT-Cell-プレス(RTM)単一セルに組み立てられた。全てのサンプルが金属リチウムに対して組み立てられ、Li⁺/Liに対してOCVから4.8Vにサイクルされ、次に50mA g⁻¹の電流レートで2Vに放電された。採用した電解質は、LP30(1;1質量パーセント濃度の比のEC;DMC中のLiPF₆の1M溶液)であった。このセルは、ヘッドスペース内の圧力変化を記録するように特別に設計されており、これは、カソードから発生するガスのモルに関連している可能性がある。セル内の圧力センサーは、USBリンクを介してコンピューターに連結されたコントローラーボックスを介して接続された。次に、これは、EL-Cell(RTM)が提供するデータロガー及びEC-Linkソフトウェアを介してログに記録された。データは、電圧、電流、時間及び圧力として記録された。これらの値は、理想的なガスの法則を組み合わせ、サイクリングで発生するガスのモル数を計算することができ、これを使用して、周囲条件下で発生するガスの体積を計算することができる。充電中の各材料の総ガス損失を計算し、3次元空間内の組成の関数としてガス損失を示す図8のような等高線図を生成した。

40

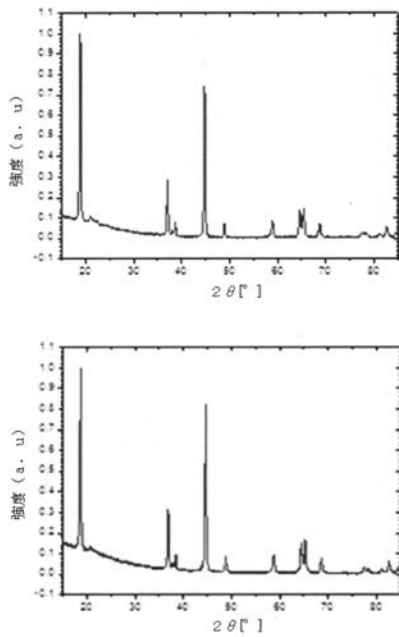
【 図 1 】



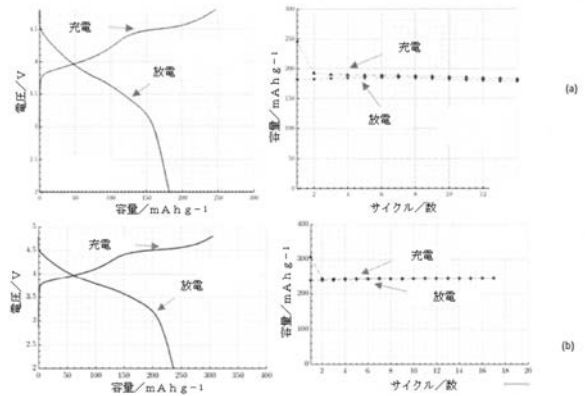
【 図 2 】



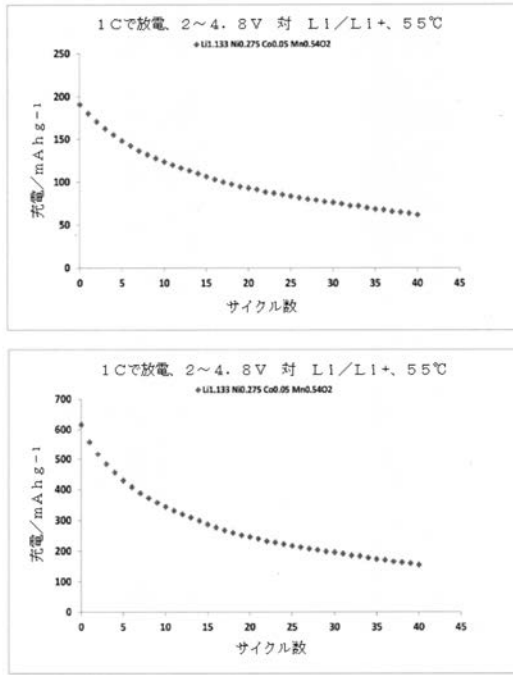
【 図 3 】



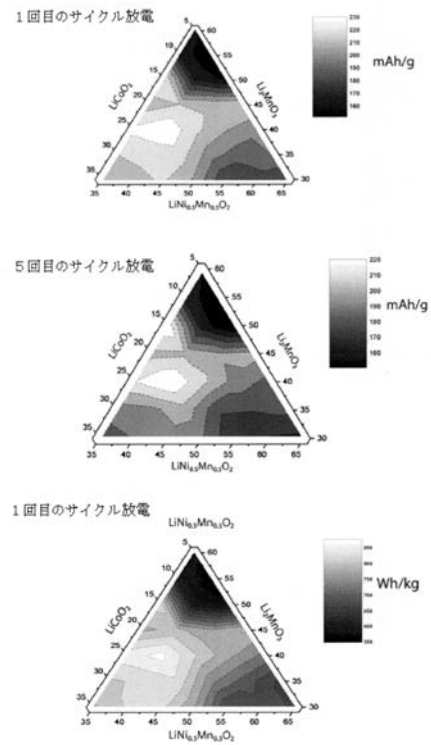
【 図 4 】



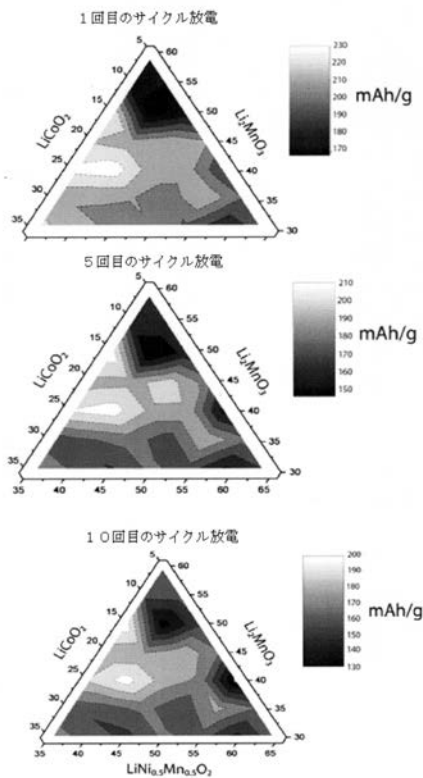
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】

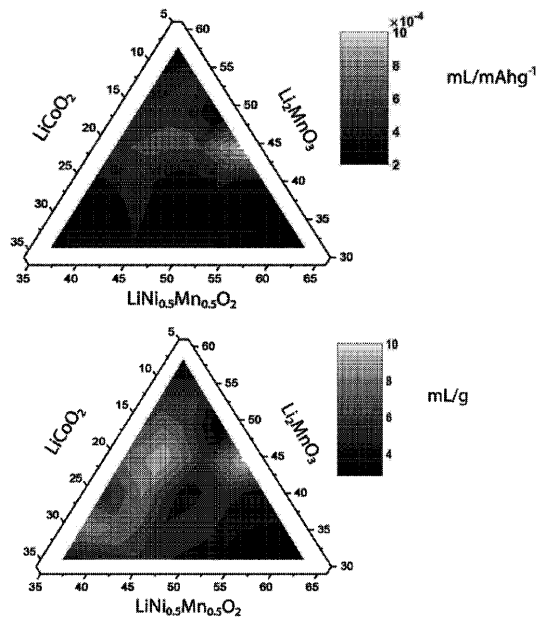


Fig. 8

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/GB2018/053655

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01G51/00 C01G53/00 H01M4/505 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	WU Y ET AL: "High Capacity, Surface-Modified Layered Li[Li(1-x)/3Mn(2-x)/3Ni _x /3Co _x /3]O ₂ Cathodes with Low Irreversible Capacity Loss", ELECTROCHEMICAL AND SOLID-STATE LETTERS, IEEE SERVICE CENTER, PISCATAWAY, NJ, US, vol. 9, no. 5, 2 March 2006 (2006-03-02), pages A221-A224, XP002460582, ISSN: 1099-0062, DOI: 10.1149/1.2180528 the whole document	1-18, 28-36
X	WO 2011/052607 A1 (AGC SEIMI CHEMICAL CO LTD [JP]; TATSUMI KOJI [JP]; KAWASATO TAKESHI [J] 5 May 2011 (2011-05-05) paragraph [0022]	1-18, 28-36
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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		Date of mailing of the international search report
28 January 2019		08/04/2019
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 Marucci, Alessandra

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/GB2018/053655**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 3.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-18, 28-31(completely); 32-36(partially)

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/GB2018/053655

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2015/050522 A1 (MANTHIRAM ARUMUGAM [US] ET AL) 19 February 2015 (2015-02-19) paragraph [0063]; claims -----	1-18,28, 32-36
X	THACKERAY M M ET AL: "Comments on the structural complexity of lithium-rich Li _{1+x} M _{1-x} O ₂ electrodes (M=Mn, Ni, Co) for lithium batteries", ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 8, no. 9, 9 August 2006 (2006-08-09), pages 1531-1538, XP028041669, ISSN: 1388-2481, DOI: 10.1016/J.ELECOM.2006.06.030 [retrieved on 2006-09-01] "Introduction"; "Experimental" -----	1-18, 28-36
X	EP 2 746 288 A1 (SAMSUNG SDI CO LTD [KR]) 25 June 2014 (2014-06-25) paragraphs [0072] - [0076] -----	1-18, 28-36

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2018/053655

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011052607 A1	05-05-2011	CN 102598371 A	18-07-2012
		JP 5742720 B2	01-07-2015
		JP 6052333 B2	27-12-2016
		JP 2015181113 A	15-10-2015
		JP WO2011052607 A1	21-03-2013
		KR 20120098591 A	05-09-2012
		WO 2011052607 A1	05-05-2011

US 2015050522 A1	19-02-2015	CA 2919708 A1	19-02-2015
		CN 105580168 A	11-05-2016
		US 2015050522 A1	19-02-2015
		WO 2015023746 A1	19-02-2015

EP 2746288 A1	25-06-2014	CN 103887562 A	25-06-2014
		EP 2746288 A1	25-06-2014
		JP 2014123560 A	03-07-2014
		KR 20140081468 A	01-07-2014
		US 2014178748 A1	26-06-2014

International Application No. PCT/GB2018/053655

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-18, 28-31(completely); 32-36(partially)

A compound of the general formula
 $\text{Li}(4/3-2x/3-y/3)\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}(2/3-x/3-2y/3)\text{O}_2$ wherein x is equal to or greater than 0.175 and equal to or less than 0.325 and y is equal to or greater than 0.05 and equal to or less than 0.35.

2. claims: 19-27(completely); 32-36(partially)

A compound of the general formula
 $\text{Li}(4/3-y/3)\text{Co}_y\text{Mn}(2/3-2y/3)\text{O}_2$ wherein y is greater than 0.12 and equal to or less than 0.4.

フロントページの続き

(81)指定国・地域 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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

(72)発明者 マシュー・ロバーツ
イギリス・ウィルトシャー・SN16・0RP・マルムズベリー・テットベリー・ヒル・(番地なし)・ダイソン・テクノロジー・リミテッド内

(72)発明者 ピーター・ブルース
イギリス・ウィルトシャー・SN16・0RP・マルムズベリー・テットベリー・ヒル・(番地なし)・ダイソン・テクノロジー・リミテッド内

(72)発明者 ニコロ・グエッリーニ
イギリス・ウィルトシャー・SN16・0RP・マルムズベリー・テットベリー・ヒル・(番地なし)・ダイソン・テクノロジー・リミテッド内

(72)発明者 ロン・ハオ
イギリス・ウィルトシャー・SN16・0RP・マルムズベリー・テットベリー・ヒル・(番地なし)・ダイソン・テクノロジー・リミテッド内

(72)発明者 フランシス・キニャンジュイ
イギリス・ウィルトシャー・SN16・0RP・マルムズベリー・テットベリー・ヒル・(番地なし)・ダイソン・テクノロジー・リミテッド内

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB02 AC06 AD03 AE08

5H050 AA07 AA08 AA15 BA16 BA17 CA08 CA09 CB12 DA10 DA11

EA08 EA10 EA23 EA24 HA02