

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7560643号
(P7560643)

(45)発行日 令和6年10月2日(2024.10.2)

(24)登録日 令和6年9月24日(2024.9.24)

(51)国際特許分類 F I
H 0 1 M 4/525(2010.01) H 0 1 M 4/525
H 0 1 M 4/36 (2006.01) H 0 1 M 4/36 C

請求項の数 8 (全13頁)

(21)出願番号	特願2023-500303(P2023-500303)	(73)特許権者	520062661 巴斯夫杉杉 電池材料有限公司 中華人民共和國 4 1 0 2 0 5 湖南省 長沙市 長沙高新 開 発 区 金洲大道 9 0 号
(86)(22)出願日	令和3年6月29日(2021.6.29)	(74)代理人	100146374 弁理士 有馬 百子
(65)公表番号	特表2023-532366(P2023-532366 A)	(72)発明者	莫 孟霞 中国湖南省長沙市長沙高新開発区麓谷麓天路 1 7 - 8 号
(43)公表日	令和5年7月27日(2023.7.27)	(72)発明者	于 海洋 中国湖南省長沙市長沙高新開発区麓谷麓天路 1 7 - 8 号
(86)国際出願番号	PCT/CN2021/103022	(72)発明者	唐 波 中国湖南省長沙市長沙高新開発区麓谷麓天路 1 7 - 8 号
(87)国際公開番号	WO2022/022198		
(87)国際公開日	令和4年2月3日(2022.2.3)		
審査請求日	令和5年1月4日(2023.1.4)		
(31)優先権主張番号	202010748864.7		
(32)優先日	令和2年7月30日(2020.7.30)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	中国(CN)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 改質高ニッケル正極材料及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

SO₄²⁻-トッピング改質の高ニッケル正極材料であり、SO₄²⁻が、改質高ニッケル正極材料の二次粒子において外上がりの勾配分布を呈し、前記改質高ニッケル正極材料の二次粒子は球状を呈し、球状二次粒子の球心を起点とし、球心までの距離 L < 0.6 R の球状領域において、SO₄²⁻の含有量は全体の二次粒子における SO₄²⁻の含有量の 60 ~ 80 % を占め、球心までの距離 0.6 R ≤ L < R の環状領域において、SO₄²⁻の含有量は、全体の二次粒子における SO₄²⁻の含有量の 20 ~ 40 % を占める、

ことを特徴とする改質高ニッケル正極材料。

10

【請求項 2】

前記改質高ニッケル正極材料の化学式は Li_xNi_yCo_(1-y-z)M_zSO₂であり、0.98 ≤ x ≤ 1.1、0.8 ≤ y ≤ 1、0 ≤ z ≤ 0.2、0.003 ≤ z ≤ 0.015 であり、M が Al 又は Mn である、

ことを特徴とする請求項 1 に記載の改質高ニッケル正極材料。

【請求項 3】

前記改質高ニッケル正極材料のセルサイズは 150 ~ 200 nm である、

ことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の改質高ニッケル正極材料。

【請求項 4】

(1) 高ニッケル正極材料前駆体、リチウムソース、硫酸塩を混合して焼結し、マトリ

20

ックス材料を取得するステップと、

(2) 前記マトリックス材料を洗って乾燥して、改質高ニッケル正極材料を取得するステップと、を含む、

ことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の改質高ニッケル正極材料の製造方法。

【請求項 5】

ステップ (1) で、硫酸塩の添加量を SO_4^{2-} で計算すると、 SO_4^{2-} の添加量は混合物の総質量の 0.5% ~ 2.7% を占める、

ことを特徴とする請求項 4 に記載の製造方法。

【請求項 6】

ステップ (1) で、硫酸塩は硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸アルミニウム、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウムの中の 1 種類以上である、

ことを特徴とする請求項 4 に記載の製造方法。

【請求項 7】

ステップ (1) で、焼結は、温度が 600 ~ 900 、時間が 3 ~ 20 時間である、

ことを特徴とする請求項 4 ~ 6 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 8】

ステップ (2) で、洗浄操作時に、前記マトリックス材料と脱イオン水との質量比は (1 : 0.5) ~ (1 : 5) であり、洗浄の時間は 20 ~ 40 分間である、

ことを特徴とする請求項 4 ~ 6 のいずれか一項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はリチウムイオン電池正極材料分野に属し、特に改質高ニッケル正極材料及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池は環境にやさしい蓄電池で、3C 製品、電動ツール、新エネルギー車等の分野に用いることができる。正極材料は主な活性物質として、リチウムイオン電池において、非常に重要な役割を果たす。正極材料は、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム、高ニッケル三元系材料、リン酸鉄リチウム等に分けるが、リチウムイオン電池のエネルギー密度に対する要求がさらに高まるに伴って、高ニッケル三元正極材料は研究のホットスポットの一つとなる。

【0003】

高ニッケル三元正極材料は、Ni、Co 及び M (M が Al 又は Mn である) の 3 つの元素からなり、代表的な R - 3m 層構造材であり、Ni が高エネルギー密度を提供し、Co がカチオン混合列を抑制し、Al / Mn が材料安全性及び構造安定性を向上させる。リチウムイオン電池において、Li⁺ は、電池の充電時に、正極構造から離れて電解液に入り、横隔膜を通して負極に入り、電池の放電時に、負極材料から離れ、逆反応が発生し、正極活性材料内の Li 層の活性部位に埋め込む。

【0004】

しかし、現在の高ニッケル正極材料は一般的に容量が低いという問題があり、且つ安全性がよくなく、その用途に限られる。従って、高ニッケル正極材料を改質する必要があるが、公開番号 CN 109616658 A の專利文献は、セレン、硫酸塩の共ドーピングの高ニッケル正極材料及びその製造方法、用途を公開し、セレンと硫酸陰イオンドーピングの相乗効果により、リチウムイオン正極材料の容量及び倍率性能を改善するが、この方法は相変わらず特定の制限があり、正極材料の電気化学的性能は依然として更に向上する余裕がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

本発明の解決しようとする技術課題としては、上記背景技術に言及される不足及び欠陥を克服し、容量が高く安全性能がよい改質高ニッケル正極材料及びその製造方法を提供する。

【 0 0 0 6 】

上記技術課題を解決するために、本発明の提出する技術的解決手段は下記であり、

改質高ニッケル正極材料であって、前記改質高ニッケル正極材料は、 SO_4^{2-} トッピング改質の高ニッケル正極材料であり、 SO_4^{2-} は、改質高ニッケル正極材料の二次粒子において外上がりの勾配分布を呈する。

【 0 0 0 7 】

上記改質高ニッケル正極材料について、好ましくは、前記改質高ニッケル正極材料の二次粒子は球状を呈し、球状二次粒子の球心を起点とし、球心までの距離 $L < 0.6R$ の球状領域において、 SO_4^{2-} の含有量は全体の二次粒子における SO_4^{2-} の含有量の $60 \sim 80\%$ を占め、球心までの距離 $0.6R \leq L < R$ の環状領域において、 SO_4^{2-} の含有量は全体の二次粒子における SO_4^{2-} の含有量の $20 \sim 40\%$ を占め、 R が二次粒子の半径である。

【 0 0 0 8 】

上記改質高ニッケル正極材料について、好ましくは、前記改質高ニッケル正極材料の化学式は、 $Li_xNi_yCo_{(1-y-z)}M_zSO_2$ であり、 $0.98 \leq x \leq 1.1$ 、 $0.8 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ 、 $0.003 \leq M \leq 0.015$ であり、 M が Al 又は Mn である。

【 0 0 0 9 】

上記改質高ニッケル正極材料について、好ましくは、前記改質高ニッケル正極材料のセルサイズは $150 \sim 200 \text{ nm}$ である。

【 0 0 1 0 】

総の発明思想として、本発明は、上記改質高ニッケル正極材料の製造方法をさらに提供し、

(1) 高ニッケル正極材料前駆体、リチウムソース、硫酸塩を混合して、得られた混合物を焼結して、マトリックス材料を取得するステップと、

(2) 前記マトリックス材料を洗浄、乾燥させて、改質高ニッケル正極材料を取得するステップと、を含む。

【 0 0 1 1 】

上記の製造方法について、好ましくは、ステップ(1)で、硫酸塩の添加量を SO_4^{2-} で計算すると、 SO_4^{2-} の添加量は混合物の総質量の $0.5 \sim 2.7\%$ を占める。

【 0 0 1 2 】

上記の製造方法について、好ましくは、ステップ(1)で、硫酸塩は硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸アルミニウム、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウムのうちの1種類以上である。

【 0 0 1 3 】

上記の製造方法について、好ましくは、ステップ(1)で、焼結の温度は、 $600 \sim 900$ 、時間が $3 \sim 20$ 時間である。

【 0 0 1 4 】

上記の製造方法について、好ましくは、ステップ(2)で、洗浄操作時に、前記マトリックス材料と脱イオン水との質量比が $(1:0.5) \sim (1:5)$ であり、洗浄の時間が $20 \sim 40$ 分間である。

【 0 0 1 5 】

従来技術に比べると、本発明の利点は下記である。

【 0 0 1 6 】

(1) 本発明の SO_4^{2-} トッピング改質の高ニッケル正極材料について、 SO_4^{2-} は、二次粒子において、外上がりの勾配分布を呈し、内側に多くの $O-S-O$ 結合と陽イオ

10

20

30

40

50

ンとが互いに吸引し、構造を安定させる役割を果たし、材料内部でのリチウムイオンのマイグレーション速度が向上し、材料の初期容量が大幅に向上し、外側で低い SO_4^{2-} は、対応する不活性なリチウム物質の含有量が低く、一次粒子間でのリチウムイオンのマイグレーションのバリアが低下し、材料の一次粒子間でのリチウムイオンのマイグレーション速度が向上し、初期容量がさらに向上するとともに、 Li_2SO_4 と電解液との間の副反応が低減し、材料の安全性能が向上する。

【0017】

(2) 本発明の製造方法において、 SO_4^{2-} がトッピングされた材料を洗浄し、二次粒子の表面における SO_4^{2-} の含有量を低減させることで、二次粒子における SO_4^{2-} の分布が外上がりの構造を形成し、内部のO-S-O結合と陽イオンとが互いに吸引し、構造を安定させる役割を果たし、特に Li^+ と SO_4^{2-} とが結合して速いイオン伝導体硫酸リチウムを形成し、材料内部に分布し、材料内部でのリチウムイオンのマイグレーション速度が向上し、初期容量が大幅に向上する。

10

【0018】

(3) 本発明の製造方法において、材料を洗浄した後、二次粒子表面の硫酸リチウムが洗い流され、比表面積が増大し、材料と電解液の接触部位が多くなり、リチウムイオンのマイグレーションが速くなり、初期容量が更に向上し、且つ洗浄後に、表面の SO_4^{2-} 含有量が大幅に低下し、 SO_4^{2-} 含有量の外上がりの構造を形成し、よい容量及び安全性能を兼ねる。

【0019】

(4) 本発明の改質高ニッケル正極材料は、一次焼結により多量の SO_4^{2-} がトッピングされ、セルサイズを小さくするとともに、リチウムイオンのサイト占有率を低減させ、リチウム空所が多くなり、リチウムイオンのマイグレーションのバリアが低下し、リチウムイオンが構造に対して挿入/脱離しやすくなり、材料の可逆容量を増やす。

20

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】実施例3及び比較例1における改質高ニッケル正極材料の一次焼結後に得られた中間製品のXRD図である。

【図2】実施例3における改質高ニッケル正極材料の一次焼結後に得られた中間製品の断面のSEM画像である。

30

【図3】実施例3における改質高ニッケル正極材料の一次焼結後に得られた中間製品二次粒子の断面中部のSEM画像である。

【図4】実施例3における改質高ニッケル正極材料の一次焼結後に得られた中間製品二次粒子の断面中部のEDS構成点走査図である。

【図5】実施例3における改質高ニッケル正極材料の一次焼結後に得られた中間製品二次粒子の断面エッジのSEM画像である。

【図6】実施例3における改質高ニッケル正極材料の一次焼結後に得られた中間製品二次粒子の断面エッジのEDS構成点走査図である。

【図7】実施例3における改質高ニッケル正極材料を洗浄、乾燥させて得られた製品二次粒子の断面のEDS構成線走査図である。

40

【図8】比較例1における改質高ニッケル正極材料の一次焼結後に得られた中間製品の断面のSEM画像である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明を理解しやすくするために、以下に明細書の図面及び好ましい実施例を参照しながら本発明をより全面的で詳しく説明するが、本発明の保護範囲は下記の具体的な実施例に限定されない。

別の定義がない限り、以下に使用される全ての専門用語は当業者が一般的に理解する意味と同じである。本明細書で使用される専門用語は具体的な実施例を説明する目的だけで

50

あり、本発明の保護範囲を限定することを意図するものではない。

【0022】

特に説明しない限り、本発明に使用される様々な原材料、試薬、機器及び装置等はいずれも市場で購入するか又は従来方法で製造されることができる。

【0023】

実施例1：

本発明の改質高ニッケル正極材料であって、 SO_4^{2-} -トッピング改質の高ニッケル正極材料であり、改質高ニッケル正極材料の二次粒子は球状を呈し、 SO_4^{2-} は、二次粒子において外上がりの勾配分布を呈し、球状二次粒子の球心を起点とし、球心までの距離 $L < 0.6R$ の球状領域において、 SO_4^{2-} の含有量は全体の二次粒子における SO_4^{2-} の含有量の65~70%を占め、改質高ニッケル正極材料において、 SO_4^{2-} の含有量は0.1%であり、改質高ニッケル正極材料の化学成分は $Li_{1.03}Ni_{0.88}Co_{0.1}Al_{0.02}S_{0.003}O_2$ である。

10

【0024】

本実施例の改質高ニッケル正極材料の製造方法は、

(1) ニッケル・コバルト・アルミニウムの水酸化物、水酸化リチウム、硫酸リチウムを混合して(混合物におけるニッケル、コバルト及びアルミニウムの総モル数とリチウムとのモル比は1:1.04であり、混合物において SO_4^{2-} の含有量は0.5%である)、混合物を酸素雰囲気炉で置いて、760℃で15時間焼結するステップと、

(2) 焼結後の材料を解離し、ふるい分けて、高ニッケルのニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムマトリックス材料を取得するステップと、

20

(3) 得られたマトリックス材料を脱イオン水で洗浄させ、マトリックス材料と脱イオン水とを1:1.5の質量比で洗浄させ、30分間洗浄させ、ろ過し、フィルターケーキを真空オーブンで乾燥させ、乾燥時間が12時間であり、乾燥後の製品をふるい分けて、最終製品を取得するステップであって、製品における SO_4^{2-} の含有量が0.1%であるステップと、を含む。

【0025】

得られた正極材料を、リチウムシートを負極とするボタン電池として製造して評価測定が行われ、常温で、電圧区間3.0~4.3Vの条件で0.1Cの充放電が行われ、当該材料セルサイズ、洗浄前後のS含有量、残留リチウム及び初期容量の特性は表1を参照する。

30

【0026】

実施例2：

本発明の改質高ニッケル正極材料であって、 SO_4^{2-} -トッピング改質の高ニッケル正極材料であり、改質高ニッケル正極材料は二次粒子からなり、球状を呈し、 SO_4^{2-} は、二次粒子において外上がりの勾配分布を呈し、球状二次粒子の球心を起点とし、球心までの距離 $L < 0.6R$ の球状領域において、 SO_4^{2-} の含有量は全体の二次粒子における SO_4^{2-} の含有量の70~75%を占め、改質高ニッケル正極材料の SO_4^{2-} の含有量は0.15%であり、改質高ニッケル正極材料の化学成分は $Li_{1.03}Ni_{0.88}Co_{0.1}Al_{0.02}S_{0.0045}O_2$ である。

40

【0027】

本実施例の改質高ニッケル正極材料の製造方法は、

(1) ニッケル・コバルト・アルミニウムの水酸化物、水酸化リチウム、硫酸リチウムを混合して(混合物におけるニッケル、コバルト及びアルミニウムの総モル数とリチウムとのモル比は1:1.04であり、混合物において SO_4^{2-} の含有量は1.1%である)、混合物を酸素雰囲気炉で置いて、760℃で15時間焼結するステップと、

(2) 焼結後の材料を解離し、ふるい分けて、高ニッケルのニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムマトリックス材料を取得するステップと、

(3) 得られたマトリックス材料を脱イオン水で洗浄させ、マトリックス材料と水溶液とを1:1.5の質量比で洗浄させ、30分間洗浄させ、ろ過し、フィルターケーキを真

50

空オープンで12時間乾燥させ、乾燥後の製品をふるい分けて、最終製品である改質高ニッケル正極材料を取得するステップであって、改質高ニッケル正極材料における SO_4^{2-} の含有量が0.15%であるステップと、を含む。

【0028】

得られた正極材料を、リチウムシートを負極とするボタン電池として製造して評価測定が行われ、常温で、電圧区間3.0~4.3Vの条件で0.1Cの充放電が行われ、当該材料セルサイズ、洗浄前後のS含有量、残留リチウム及び初期容量の特性は表1を参照する。

【0029】

実施例3：

本発明の改質高ニッケル正極材料であって、 SO_4^{2-} -トッピング改質の高ニッケル正極材料であり、改質高ニッケル正極材料は二次粒子からなり、球状を呈し、 SO_4^{2-} は、二次粒子において外上がりの勾配分布を呈し、球状二次粒子の球心を起点とし、球心までの距離 $L < 0.6R$ の球状領域において、 SO_4^{2-} の含有量は全体の二次粒子における SO_4^{2-} の含有量の75~80%を占め、改質高ニッケル正極材料の SO_4^{2-} の含有量は0.4%であり、改質高ニッケル正極材料の化学成分は $Li_{1.03}Ni_{0.88}Co_{0.1}Al_{0.02}S_{0.012}O_2$ である。

【0030】

本実施例の改質高ニッケル正極材料の製造方法は、

(1)ニッケル・コバルト・アルミニウムの水酸化物、水酸化リチウム、硫酸リチウムを混合して(混合物におけるニッケル、コバルト及びアルミニウムの総モル数とリチウムとのモル比は1:1.04であり、 SO_4^{2-} 含有量は2.7%である)、混合物を酸素雰囲気炉で置いて、760℃で15時間焼結するステップと、

(2)焼結後の材料を解離し、ふるい分けて、高ニッケルのニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムマトリックス材料を取得するステップであって、得られた高ニッケルマトリックス材料をD8 ADVANCE X線回折装置により測定し、図1中の曲線2を取得し、回折角 22.15° 左右に Li_2SO_4 の回折ピークが発見され、高ニッケルマトリックス材料は、SEMを用いて撮影及びEDS特徴評価を行い、図2、図3、図4、図5、図6を取得し、図2に SO_4^{2-} がトッピングされた後の一次粒子が小さく、孔隙が多く、図3、図4、図5、図6は、二次粒子の内部及び外部にいずれも所定量の SO_4^{2-} が存在するように表すステップと、

(3)得られたマトリックス材料を脱イオン水で洗浄させ、マトリックス材料と脱イオン水とを1:1.5の質量比で洗浄させ、30分間洗浄させ、ろ過し、フィルターケーキを、真空オープンで12時間乾燥させ、乾燥後の製品をふるい分けて、最終製品である改質高ニッケル正極材料を取得するステップであって、製品における SO_4^{2-} の含有量が0.4%であるステップと、を含む。

【0031】

得られた改質高ニッケル正極材料をEDSで特徴評価し、図7を取得し、図面には洗浄乾燥後の材料が表され、二次粒子での SO_4^{2-} の分布が外上がりであるが、洗浄によって表面の大部分の SO_4^{2-} が洗い流されると表明される。二次粒子の中心までの距離 $L < 0.6R$ の球状領域において、 SO_4^{2-} の含有量は全体の二次粒子における SO_4^{2-} の含有量の約60~80%を占める。

【0032】

得られた改質された正極材料を、リチウムシートを負極とするボタン電池として製造して評価測定が行われ、常温で、電圧区間3.0~4.3Vの条件で0.1Cの充放電が行われ、当該材料セルサイズ、洗浄前後のS含有量、残留リチウム及び初期容量の特性は表1を参照する。

【0033】

実施例4：

本発明の改質高ニッケル正極材料であって、 SO_4^{2-} -トッピング改質の高ニッケル正極

10

20

30

40

50

材料であり、改質高ニッケル正極材料は二次粒子からなり、球状を呈し、 SO_4^{2-} は、二次粒子において外上がりの勾配分布を呈し、球状二次粒子の球心を起点とし、球心までの距離 $L < 0.6R$ の球状領域において、 SO_4^{2-} の含有量は全体の二次粒子における SO_4^{2-} の含有量の70～75%を占め、改質高ニッケル正極材料の SO_4^{2-} の含有量は0.15%であり、改質高ニッケル正極材料の化学成分は $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.02}\text{S}_{0.0045}\text{O}_2$ である。

【0034】

本実施例の改質高ニッケル正極材料の製造方法は、

(1) ニッケル・コバルト・アルミニウムの水酸化物、水酸化リチウム、硫酸リチウムを混合して(ニッケル、コバルト及びアルミニウムの総モル数とリチウムとのモル比は1 : 1.04であり、 SO_4^{2-} の含有量は1.1%である)、混合物を酸素雰囲気炉で置いて、760 で15時間焼結するステップと、

10

(2) 焼結後の材料を解離し、ふるい分けて、高ニッケルのニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムマトリックス材料を取得するステップと、

(3) 得られたマトリックス材料を脱イオン水で洗浄させ、マトリックス材料と水溶液とを1 : 1.5の質量比で洗浄させ、30分間洗浄させ、ろ過し、フィルターケーキを真空オーブンで12時間乾燥させ、乾燥後の製品をふるい分けて、最終製品を取得するステップであって、製品における SO_4^{2-} の含有量が0.15%であるステップと、を含む。

【0035】

得られた正極材料を、リチウムシートを負極とするボタン電池として製造して評価測定が行われ、常温で、電圧区間3.0～4.3Vの条件で0.1Cの充放電が行われ、当該材料セルサイズ、洗浄前後のS含有量、残留リチウム及び初期容量の特性は表1を参照する。

20

【0036】

比較例1:

本比較例の高ニッケル正極材料の製造方法は、

(1) ニッケル・コバルト・アルミニウムの水酸化物、水酸化リチウムを混合して(ニッケル、コバルト及びアルミニウムの総モル数とリチウムとのモル比は1 : 1.04である)、混合物を酸素雰囲気炉で置いて、760 で15時間焼結するステップと、

(2) 焼結後の材料を解離し、ふるい分けて、高ニッケルのニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムマトリックス材料 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ を取得するステップであって、得られたマトリックス材料を、D8 ADVANCE X線回折装置を用いて測定して、図1中の曲線1を取得し、NCAの有する特性ピークの他に、他のピークが現れないステップと、

30

(3) 得られたマトリックス材料を脱イオン水で洗浄させ、マトリックス材料と水溶液とを1 : 1.5の質量比で洗浄させ、30分間洗浄させ、ろ過し、フィルターケーキを、真空オーブンで12時間乾燥させ、乾燥後の製品をふるい分けて、高ニッケル正極材料の最終製品を取得するステップであって、製品における SO_4^{2-} の含有量が0.06%である(前駆体製造プロセスの制限によって、製品に少量の SO_4^{2-} が存在する)ステップと、を含む。

40

【0037】

得られた高ニッケル正極材料に対して、走査型電子顕微鏡を用いて特性評価し、図8を取得し、図に示す一次粒子が図2におけるものよりも大きく、孔の分布が少ない。

【0038】

得られた正極材料を、リチウムシートを負極とするボタン電池として製造して評価測定が行われ、常温で、電圧区間3.0～4.3Vの条件で0.1Cの充放電が行われ、当該材料セルサイズ、洗浄前後のS含有量、残留リチウム及び初期容量の特性は表1を参照する。

【0039】

比較例2:

50

本比較例の改質高ニッケル正極材料の製造方法は、

(1) ニッケル・コバルト・アルミニウムの水酸化物、水酸化リチウム、硫酸リチウムを混合して(ニッケル、コバルト及びアルミニウムの総モル数とリチウムとのモル比は1:1.04であり、 SO_4^{2-} の含有量は4.2%である)、混合物を酸素雰囲気炉で置いて、760 で15時間焼結するステップと、

(2) 焼結後の材料を解離し、ふるい分けて、得られた高ニッケルのニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムマトリックス材料 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ を取得するステップと、

(3) 得られたマトリックス材料を脱イオン水で洗浄させ、マトリックス材料と水溶液とを1:1.5の質量比で洗浄させ、30分間洗浄させ、ろ過し、フィルターケーキを真空オーブンで12時間乾燥させ、乾燥後の製品をふるい分けて、最終製品を取得するステップであって、製品における SO_4^{2-} の含有量が0.5%であるステップと、を含む。

【0040】

得られた正極材料を、リチウムシートを負極とするボタン電池として製造して評価測定が行われ、常温で、電圧区間3.0~4.3Vの条件で0.1Cの充放電が行われ、当該材料セルサイズ、洗浄前後のS含有量、残留リチウム及び初期容量の特性は表1を参照する。

【0041】

比較例3:

本比較例の改質高ニッケル正極材料の製造方法は、

(1) ニッケル・コバルト・アルミニウムの水酸化物、水酸化リチウムを混合して(ニッケル、コバルト及びアルミニウムのモル数とリチウムとのモル比は1:1.04である)、混合物を酸素雰囲気炉で置いて、710 で15時間焼結するステップと、

(2) 焼結後の材料を解離し、ふるい分けて、得られた高ニッケルのニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムマトリックス材料 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ を取得するステップと、

(3) 得られたマトリックス材料を脱イオン水で洗浄させ、マトリックス材料と脱イオン水とを1:1.5の質量比で洗浄させ、30分間洗浄させ、ろ過し、フィルターケーキを真空オーブンで12時間乾燥させ、乾燥後の製品をふるい分け、最終製品を取得するステップであって、製品における SO_4^{2-} の含有量が0.06%であるステップとを含む。

【0042】

得られた正極材料を、リチウムシートを負極とするボタン電池として製造して評価測定が行われ、常温で、電圧区間3.0~4.3Vの条件で0.1Cの充放電が行われ、当該材料セルサイズ、洗浄前後のS含有量、残留リチウム及び初期容量の特性は表1を参照する。

【0043】

比較例4:

本比較例の改質高ニッケル正極材料の製造方法は、

(1) ニッケル・コバルト・アルミニウムの水酸化物、水酸化リチウム、硫酸リチウムを混合して(混合物におけるニッケル、コバルト及びアルミニウムの総モル数とリチウムとのモル比は1:1.04であり、混合物において SO_4^{2-} 含有量は0.15%である)、混合物を酸素雰囲気炉で置いて、740 で15時間焼結するステップと、

(2) 焼結後の材料を解離し、ふるい分けて、高ニッケルのニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム材料の最終製品を取得するステップであって、製品における SO_4^{2-} 含有量が0.4%であるステップと、を含む。製造された最終製品は、洗浄ステップで処理されていないため、二次粒子の範囲において、 SO_4^{2-} は均一に分布するように呈する。

【0044】

得られた改質高ニッケル正極材料を、リチウムシートを負極とするボタン電池として製造して評価測定が行われ、常温で、電圧区間3.0~4.3Vの条件で0.1Cの充放電が行われ、当該材料セルサイズ、洗浄前後のS含有量、残留リチウム及び初期容量の特性

10

20

30

40

50

は表 1 を参照する。

【 0 0 4 5 】

表 1 各実施例及び比較例の製造された改質高ニッケル正極材料の性能

	一次焼結製品（ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウムマトリックス材料）				洗浄乾燥			洗浄前後	最終製品
	セルサイズ μm	残留リチウム ppm	SO_4^{2-} 含有量 $\%$	初期容量 mAh/g	残留リチウム ppm	SO_4^{2-} 含有量 $\%$	初期容量 mAh/g	容量向上 mAh/g	初期容量 mAh/g
実施例 1	190	2722	0.5	204.7	1160	0.1	215.9	10.2	215.9
実施例 2	175	2870	1.1	204.2	1186	0.15	215	10.8	215
実施例 3	157	3137	2.7	206.9	1338	0.4	217.6	10.7	217.6
実施例 4	173	2905	1.1	204.5	1174	0.15	215.2	10.7	215.2
比較例 1	220	2708	0.24	204	1095	0.06	209.3	5.3	209.3
比較例 2	132	2163	4.2	180.8	1180	0.5	197.3	16.5	197.3
比較例 3	188	3070	0.24	203.6	1089	0.06	208.6	5	208.6
比較例 4	161	2988	0.4	203.8	-	-	-	-	203.8

【 0 0 4 6 】

表 1 からわかるように、焼結前に SO_4^{2-} の添加量を 0.5 ~ 2.7 % の範囲に制御し、洗浄乾燥後に SO_4^{2-} 含有量は 0.1 ~ 0.4 % の範囲にあり、改質高ニッケル正極材料のセルサイズは 150 ~ 200 nm であり、改質高ニッケル正極材料の初期容量を 215 mAh/g 以上にし、容量が高い。

【 0 0 4 7 】

実施例 1 及び比較例 1 ~ 2 から分かるように、一次焼結 SO_4^{2-} の添加量が低すぎると、洗浄前後容量の向上が顕著ではなく、最終製品の初期容量は、本発明の技術的解決手段の 5 mAh/g 以上よりも低く、一次焼結 SO_4^{2-} の添加量が高すぎると、セルサイズは小さくなり過ぎ、正常の容量に影響する。

【 0 0 4 8 】

比較例 3 及び実施例 1 から分かるように、得られた正極材料の粒子サイズが比較的に近い場合に、本発明で提供される製造方法を用いて SO_4^{2-} をトッピングした材料は、S O

10

20

30

40

50

SO_4^{2-} がトップングされていない材料よりも、洗浄後の容量が多く向上し、最終製品の初期容量がもっと高い。

【0049】

比較例4及び実施例3から分かるように、粒子サイズが比較的によく、最終製品 SO_4^{2-} 含有量が一致する場合に、 SO_4^{2-} が外上がりに分布する正極材料の電気化学的性能は、 SO_4^{2-} が均一に分布する正極材料よりも顕著な優位を有し、主に初期容量が高いことで表れる。

10

20

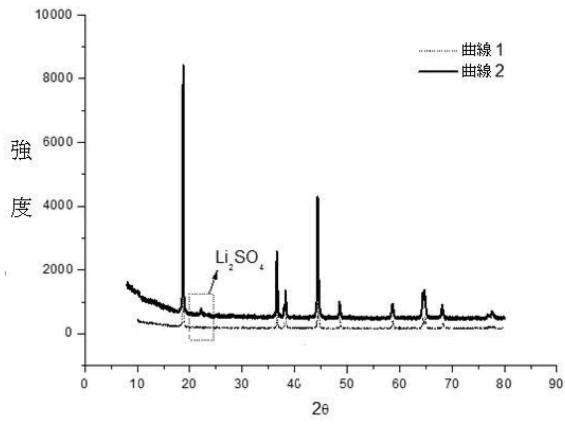
30

40

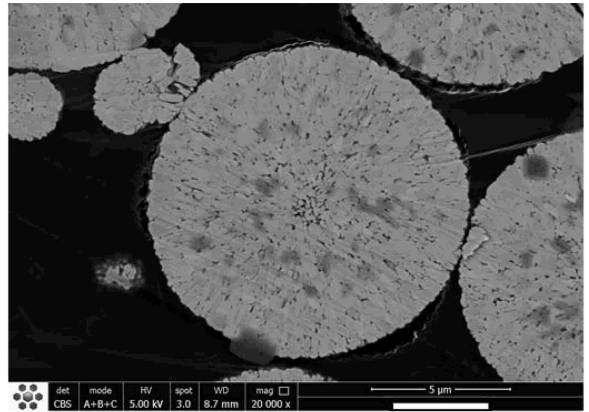
50

【図面】

【図 1】

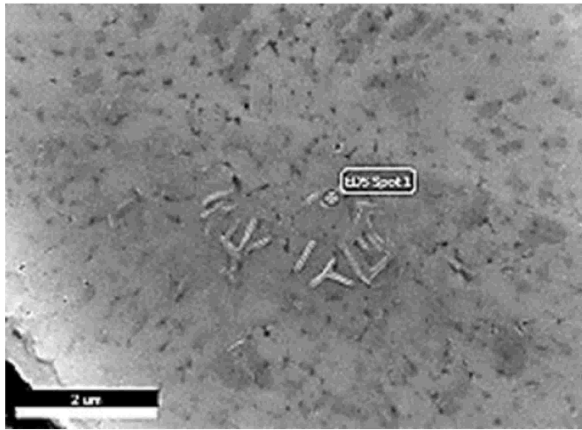


【図 2】

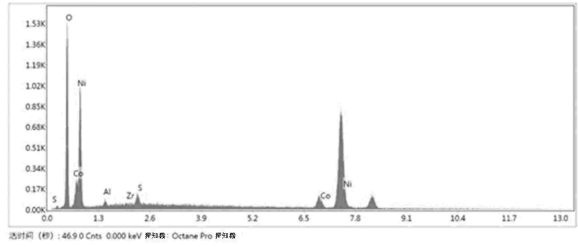


10

【図 3】



【図 4】



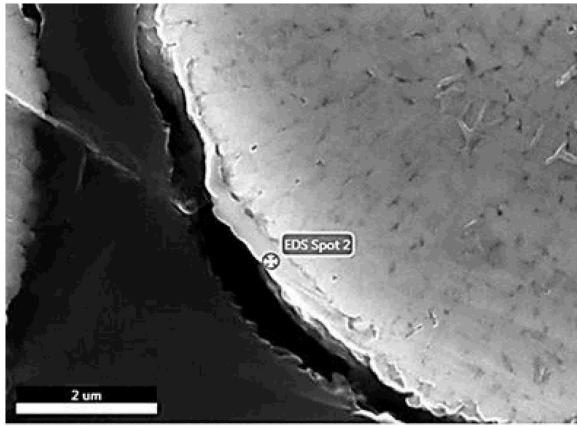
20

30

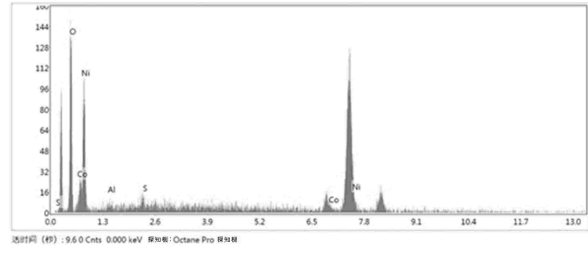
40

50

【 図 5 】

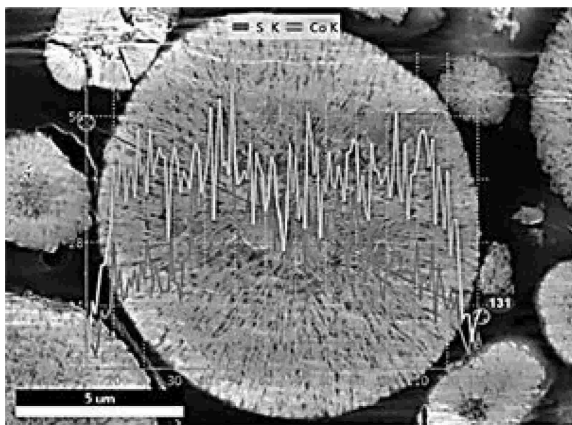


【 図 6 】

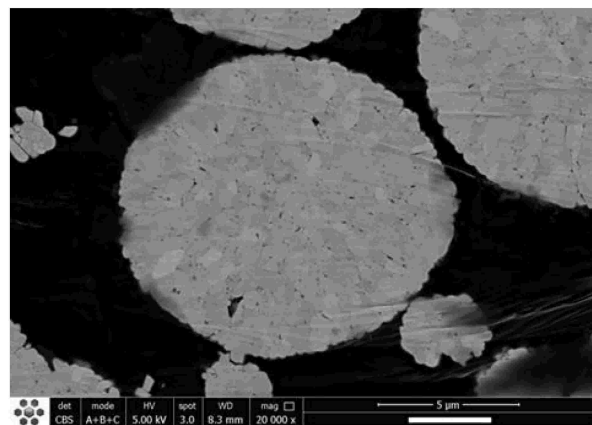


10

【 図 7 】



【 図 8 】



20

30

40

50

フロントページの続き

天路 17 - 8 号

(72)発明者 韓 圭 シ

中国湖南省長沙市長沙高新開発区麓谷麓天路 17 - 8 号

審査官 佐溝 茂良

(56)参考文献 特開 2015 - 026455 (JP, A)

特開 2017 - 084628 (JP, A)

再公表特許第 2016 / 143844 (JP, A1)

特開 2016 - 184472 (JP, A)

特開 2007 - 165301 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62