

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6735682号
(P6735682)

(45) 発行日 令和2年8月5日 (2020. 8. 5)

(24) 登録日 令和2年7月16日 (2020. 7. 16)

(51) Int. Cl.	F I
CO 1 G 53/00 (2006. 01)	CO 1 G 53/00 A
HO 1 M 4/525 (2010. 01)	HO 1 M 4/525
HO 1 M 4/505 (2010. 01)	HO 1 M 4/505
HO 1 M 4/131 (2010. 01)	HO 1 M 4/131
HO 1 M 10/0567 (2010. 01)	HO 1 M 10/0567

請求項の数 5 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2016-575854 (P2016-575854)	(73) 特許権者 508020155
(86) (22) 出願日 平成27年6月19日 (2015. 6. 19)	ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号 特表2017-527511 (P2017-527511A)	A
(43) 公表日 平成29年9月21日 (2017. 9. 21)	B A S F S E
(86) 国際出願番号 PCT/EP2015/063797	ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴ
(87) 国際公開番号 W02016/000982	イヒスハーフェン・アム・ライン カール
(87) 国際公開日 平成28年1月7日 (2016. 1. 7)	ーボッシュェシュトラッセ 38
審査請求日 平成30年6月15日 (2018. 6. 15)	Carl-Bosch-Strasse
(31) 優先権主張番号 14174991.1	38, 67056 Ludwigsha
(32) 優先日 平成26年6月30日 (2014. 6. 30)	fen am Rhein, Germa
(33) 優先権主張国・地域又は機関 欧州特許庁 (EP)	ny
前置審査	(74) 代理人 100100354
	弁理士 江藤 聡明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池のカソード材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I)、
$$\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Al}_d)_{1-x}\text{O}_2 \quad (I)$$

(式中、x は、0.015 ~ 0.03 の範囲にあり、

a は、0.3 ~ 0.6 の範囲にあり、
b は、0.05 ~ 0.35 の範囲にあり、
c は、0.2 ~ 0.5 の範囲にあり、
d は、0.001 ~ 0.03 の範囲にあり、
a + b + c + d の合計は、1 である)

の粒子材料の製造方法であって、

前記方法は、以下の工程、

(a) ニッケル、コバルト及びマンガンの水溶性塩の溶液から、この溶液を水酸化アルカリ金属の溶液と接触させることにより、ニッケル、コバルト及びマンガンの混合水酸化物を共沈させる工程と、

(b) アルミン酸塩の水溶液を添加し、それによって、工程 (a) で形成した粒子上に、ニッケルと、コバルトと、マンガンとアルミニウムとの混合水酸化物のレイヤーを共沈させる工程と、

(c) これで得た $(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Al}_d)(\text{OH})_{2+d}$ の粒子を取り出し、酸素の存在下でそれらを乾燥する工程と、

(d) 工程(c)で得た粒子を、 Li_2O 、 LiOH 及び Li_2CO_3 から選択された Li 化合物の少なくとも1種と混合する工程と、

(e) 工程(d)により得た混合物を、920～950 の範囲の温度で焼成する工程と、
を含むことを特徴とする方法。

【請求項2】

工程(e)を酸素含有の雰囲気下で行う、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

一般式(I)における変数が、以下のように定義され、

bが、0.15～0.25の範囲にあり、

cが、0.2～0.35の範囲にあり、

dが、0.01～0.03の範囲にあり、

a + b + c + dの合計が、1である、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

工程(e)の持続時間が3時間～12時間の範囲にある、請求項1から3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

工程(d)と(e)との間で、少なくとも1つの仮焼成工程(e*)を行い、このような工程(e*)が、300～700 の範囲の温度で、工程(d)で得た混合物を2時間～24時間加熱する工程、及び工程(e*)(単数又は複数)で得た物質を用いて工程(e)を行う工程を含む、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般式(I)、



(式中、xは、0.015～0.03の範囲にあり、

aは、0.3～0.6の範囲にあり、

bは、0.05～0.35の範囲にあり、

cは、0.2～0.5の範囲にあり、

dは、0.001～0.03の範囲にあり、

a + b + c + dの合計は、1である)

の粒子材料の製造方法に関し、

前記方法は、以下の工程、

(a) ニッケル、コバルト及びマンガンの水溶性塩の溶液から、この溶液を水酸化アルカリ金属の溶液と接触させることにより、ニッケル、コバルト及びマンガンの混合水酸化物を共沈させる工程と、

(b) アルミン酸塩の水溶液を添加し、それによって、工程(a)で生成した粒子上に、ニッケルと、コバルトと、マンガンとアルミニウムとの混合水酸化物のレイヤーを共沈させる工程と、

(c) これで得た $(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Al}_d)(\text{OH})_{2+d}$ の粒子を取り出し、酸素の存在下でそれらを乾燥する工程と、

(d) 工程(c)で得た粒子を、 Li_2O 、 LiOH 及び Li_2CO_3 から選択された Li 化合物の少なくとも1種と混合する工程と、

(e) 工程(d)により得た混合物を、920～950 の範囲の温度で焼成する工程と、
を含む。

【0002】

さらに、本発明は、粒子材料、及びリチウムイオン電池におけるそれらの使用方法に関する。

【背景技術】

【0003】

現今、層状構造を有するリチウム化遷移金属酸化物は、リチウムイオン電池の電極材料として使用されている。電荷密度及びエネルギーなどの特性だけでなく、リチウムイオン電池の寿命又は適用性に逆に悪い影響を及ぼすことが可能である短いサイクル寿命及び容量損失などの他の特徴を向上するために、過去数年間で幅広い研究及び開発が行われた。

【0004】

リチウムイオン電池のカソード材料の通常の製造方法において、まず、炭酸塩、酸化物として、又は好ましくは水酸化物（塩基性であってもなくでもよい）とする遷移金属を共沈することにより、いわゆる前駆体を生成する。その後、該前駆体を、 LiOH 、 Li_2O 、 LiNO_3 又は特に Li_2CO_3 （これに限定されない）などのリチウム塩と混合し、次に、焼成する。この限りではない。

【0005】

推進手段、例えば航空機又は車両に使用される場合、電池は、非常に高い安全基準を満たさなければならない。安全性要求は、高温などの条件下での信頼性だけでなく、引火性及び酸化挙動（behavior）にも関する。多くの電池は、つめ試験（つめを電池に通過させ、挙動を観察する）により、他の極端な条件下でテストされる。

【0006】

多くのリチウムイオン電池は、可燃性有機溶媒の1種以上に基づく電解液を含む。電解液を有するカソード活物質の反応は、極めて重要であり、特に、発熱反応は、研究する必要がある。電解液を有するカソード活物質の潜在的な反応を研究するために一般に使用される試験は、電気化学セルに、又はそれらの極めて重要な構成要素に、特にそれらのカソード活物質と電解液との組み合わせに行われる示差走査熱量測定（DSC）により、開始温度（onset temperature）の測定である。

【0007】

多くの測定は、リチウムイオン電池の安全性反応を向上するためと考えられる。電解液の難燃添加剤、電池の配置の変更、及びアノード又は特にカソード活物質などの電池の1つ以上の構成要素の向上が、提案された。しかしながら、今までのところ、提案された溶液は、未だに改善の余地を残している。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、高い安全性能を有する電気化学セルを提供することを目的とする。さらに、本発明は、電気化学セル、電気化学セルの安全性能を向上することに役立つ構成成分を提供することを目的とする。さらに、本発明は、電気化学セルに、電気化学セルの安全性能を向上することに役立つ構成要素の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

したがって、最初に定義されたような方法が、見出された（以下、本発明の方法又は本発明による方法ともいう）。

【0010】

本発明は、一般式（I）、



（式中、 x は、 $0.015 \sim 0.03$ の範囲にあり、

a は、 $0.3 \sim 0.6$ の範囲にあり、

b は、 $0.05 \sim 0.35$ の範囲、好ましくは $0.15 \sim 0.25$ の範囲にあり、

c は、 $0.2 \sim 0.5$ の範囲、好ましくは 0.35 以下であり、

d は、 $0.001 \sim 0.03$ の範囲、好ましくは $0.01 \sim 0.03$ の範囲にあり、

$a + b + c + d$ の合計は、 1 である）

の粒子材料の製造方法に関する。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明の一実施態様において、 b は $0.15 \sim 0.25$ の範囲にあり、 c は $0.2 \sim 0.35$ の範囲にあり、 $a + b + c + d$ の合計は1である。

【0012】

この明細書において、一般式(I)の材料を有する用語「粒子」は、前記材料が $32 \mu\text{m}$ 以下の最大粒径を有する粒子の形態で供給されると意味する。前記最大粒径は、例えばふるい分けにより測定される。

【0013】

本発明の一実施態様において、一般式(I)の粒子材料は、球状粒子からなり、即ち、粒子が球状を有する。球状粒子は、完全に球状であるものだけでなく、各サンプルの少なくとも90%(数平均)の最大粒径と最小粒径が10%以下異なるものも含む。

10

【0014】

本発明の一実施態様において、一般式(I)の粒子材料は、一次粒子の凝集体である二次粒子からなる。好ましくは、一般式(I)の粒子材料は、一次粒子の凝集体である球状の二次粒子からなる。さらに好ましくは、一般式(I)の粒子材料は、球状の一次粒子又は小板状(プレートレット)の凝集体である球状の二次粒子からなる。

【0015】

本発明の一実施態様において、一般式(I)の材料の二次粒子の平均粒径(D_{50})は、 $6 \sim 12 \mu\text{m}$ の範囲、好ましくは $7 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲にある。この明細書において、平均粒径(D_{50})は、例えば光散乱により測定されるような、体積に対する粒径の中央値に関する。

20

【0016】

本発明の一実施態様において、一般式(I)の粒子材料の一次粒子は、 $1 \sim 2000 \text{ nm}$ の範囲、好ましくは $10 \sim 1000 \text{ nm}$ 範囲、特に好ましくは $50 \sim 500 \text{ nm}$ の範囲の平均直径を有する。一次粒子の平均直径は、例えばSEM又はTEMにより測定される。SEMは走査電子顕微鏡法の略称であり、TEMは透過電子顕微鏡法の略称である。

【0017】

本発明の方法は、以下の工程、

(a) ニッケル、コバルト及びマンガンの水溶性塩の溶液から、この溶液を水酸化アルカリ金属の溶液と接触させることにより、ニッケル、コバルト及びマンガンの混合水酸化物を共沈させる工程と、

30

(b) アルミン酸塩の水溶液を添加し、それによって、工程(a)で生成した粒子上に、ニッケルと、コバルトと、マンガンとアルミニウムとの混合水酸化物のレイヤーを共沈させる工程と、

(c) これで得た $(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Al}_d)(\text{OH})_{2+d}$ の粒子を取り出し、酸素の存在下でそれらを乾燥する工程と、

(d) 工程(c)で得た粒子を、 Li_2O 、 LiOH 及び Li_2CO_3 から選択されたLi化合物の少なくとも1種と混合する工程と、

(e) 工程(d)により得た混合物を、 $920 \sim 950$ の範囲の温度で焼成する工程と、

40

を含む。

【0018】

以下、工程(a)～(e)をより具体的に説明する。

【0019】

本発明の方法の工程(a)～(e)は、工程(a)、工程(b)、工程(c)、工程(d)及び工程(e)の順に行われる。それらは実質的な中間工程を含まず連続的に行われてもよく、或いは、それらは1つ以上の中間工程を含んで行われてもよい。

【0020】

上述のニッケル、コバルト及びマンガンの混合の水酸化物は、水酸化物以外の対イオン

50

、例えば炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、カルボン酸塩、特に酢酸塩、又はハロゲン化物、特に塩化物を含んでもよい。水酸化物以外の、特に好ましい対イオンは、酸化物、特に硫酸塩との組み合わせである。炭酸塩、硫酸塩、カルボン酸塩又はハロゲン化物は、微量で、例えば水酸化物に対して1質量%以下でニッケル、コバルト及びマンガンの混合の遷移水酸化物に存在することが可能である。酸化物は、これより大きい割合でニッケル、コバルト及びマンガンの混合の水酸化物に存在してもよく、例えば、10個のアニオンごとに1つの酸化物イオンであってもよい。

【0021】

上述のニッケル、コバルト及びマンガンの混合の水酸化物は、微量の他の金属イオン、例えば、微量のナトリウム、Ca又はZnなどの遍在する金属を含んでもよいが、本発明の明細書においてこのような微量な成分は考慮されない。この明細書において、微量とは、前記ニッケル、コバルト及びマンガンの混合の水酸化物の総金属含有量に対して、0.5モル%以下の量を意味する。

【0022】

本発明の方法の工程(a)において、ニッケル、コバルト及びマンガンの水溶性塩を含有する溶液は、水酸化アルカリ金属の溶液と接触される。水酸化アルカリ金属の例は、水酸化リチウムであり、好ましくは水酸化カリウムあり、さらに好ましくは水酸化ナトリウムである。

【0023】

前記接触工程は、水酸化アルカリ金属の溶液及び1種以上のニッケル、コバルト及びマンガンの水溶性塩の溶液を容器に、好ましくは攪拌しながら同時に供給することにより行われる。好ましくは、一般式(I)前記材料のモル比で、水酸化アルカリ金属の溶液と、ニッケル、コバルト及びマンガンの水溶性塩の溶液とを供給することによるこのような接触工程を行う。

【0024】

本発明の明細書において、水溶性とは、このような塩が20℃で蒸留水中に少なくとも20g/lの溶解性を有することを意味し、塩の量は、結晶水及びアコ錯体から抽出する水の除去下で測定される。好ましくは、ニッケル、コバルト及びマンガンの水溶性塩は、それぞれ、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 及び Mn^{2+} の水溶性塩であってもよい。

【0025】

本発明の一実施態様において、本発明の方法の工程(a)は、10~85℃の範囲の温度で、好ましくは20~60℃の範囲の温度で行われる。

【0026】

本発明の一実施態様において、本発明の方法の工程(a)は、それぞれ23℃の母液中で測定において、8~12℃の範囲、好ましくは10.5~12.0℃の範囲、さらに好ましくは11.3~11.9℃の範囲のpH値で行われる。

【0027】

本発明の一実施態様において、本発明の方法は、500ミリバール~20バールの範囲の圧力で、好ましくは標準気圧で行われる。

【0028】

本発明の一実施態様において、遷移金属に対して、過剰な沈殿剤、例えば水酸化アルカリ金属が使用される。モル過剰は、例えば、1:1~100:1の範囲にあってもよい。好ましくは、化学量論的割合の沈殿剤を用いて行う。

【0029】

本発明の一実施態様において、水酸化アルカリ金属の水溶液は1~50質量%の範囲、好ましくは10~25質量%の範囲の水酸化アルカリ金属の濃度を有する。

【0030】

本発明の一実施態様において、ニッケル、コバルト及びマンガンの塩の水溶液の濃度は、広範囲内で選択される。好ましくは、該濃度は、それらが、合計で、1kgの溶液当たり1~1.8モルの遷移金属の範囲内で、好ましくは1kgの溶液当たり1.5~1.7

10

20

30

40

50

モルの遷移金属の範囲内であるように選択される。ここで使用される「遷移金属塩」は、ニッケル、コバルト及びマンガンの水溶性塩を意味する。

【0031】

本発明の一実施態様において、本発明の方法の工程(a)は、少なくとも1種の遷移金属の配位子となる少なくとも1種の化合物Lの存在下で、例えば、少なくとも1種の有機アミン又は特にアンモニアの存在下で行われる。本発明の明細書において、水は配位子と見なされない。

【0032】

本発明の一実施態様において、L、特にアンモニアの濃度0.05~1モル/l、好ましくは0.1~0.7モル/lの範囲内で選択される。特に好ましくは、母液中の Ni^{2+} の溶解度が1000ppm以下、好ましくは500ppm以下であるアンモニアの量である。

10

【0033】

本発明の一実施態様において、混合工程は、本発明の方法の工程(a)の間に、例えば攪拌器で行われる。好ましくは、反応混合物に、少なくとも1W/lの、好ましくは少なくとも3W/lの、さらに好ましくは少なくとも5W/lの攪拌器出力を導入する。本発明の一実施態様において、25W/l以下の攪拌器出力を導入することができる。

【0034】

本発明の特定の実施態様において、バッチ式方法の変型の場合、バッチ式運転において端部に向けて攪拌器出力を低下させる操作を行ってもよい。

20

【0035】

本発明の一実施態様において、母液は、本発明の方法の工程(a)を行う間に除去れる。

【0036】

本発明の方法の工程(a)は、1種以上の還元剤の存在下で又は不存在で行われる。好適な還元剤の例としては、ヒドラジン、アスコルビン酸、グルコース及びアルカリ金属亜硫酸塩が挙げられる。好ましくは、工程(a)において任意の還元剤を使用しない。

【0037】

本発明の方法の工程(a)は、空気下で、不活性ガス雰囲気下で、例えば希ガス若しくは窒素雰囲気下で、又は還元性雰囲気下で行われる。還元性ガスの例は、例えば SO_2 である。好ましくは、不活性ガス雰囲気下で行う。

30

【0038】

本発明の方法の工程(a)は、それらの母液中でスラリーである粒子の形態で、ニッケル、コバルト及びマンガンの混合の水酸化物を供給する。前記粒子は、不規則な形状、又は好ましくは球状を備えてもよい。球状は、真球状であるものだけでなく、各サンプルの少なくとも95%(数平均)の最大直径及び最小直径が5%未満異なるものも含む。

【0039】

本発明の一実施態様において、工程(a)は、1~40時間、好ましくは2~30時間の持続時間を有する。

【0040】

40

本発明の一実施態様において、それぞれ、一方ではニッケル、コバルト及びマンガンの水溶性塩の水溶液、及び他方ではアルカリ金属水酸化物の溶液の水溶液は定速で添加され、ニッケル、コバルト及びマンガンの水溶性塩の水溶液は一定の組成を有する。この実施態様において、本発明の方法の工程(a)で形成された粒子での遷移金属ニッケル、コバルト及びマンガンの分布は均一である。

【0041】

別の実施態様において、一方ではニッケル、コバルト及びマンガンの水溶性塩の水溶液の、及び他方ではアルカリ金属水酸化物の溶液の水溶液の添加速度を、本発明の方法の工程(a)の間に変化させ、及び/又はニッケル、コバルト及びマンガンの水溶性塩の水溶液の組成は本発明の方法の工程(a)の間に変化させる。後者の実施態様において、少な

50

くとも２種の遷移金属が濃度勾配（concentration gradient）を示す混合の水酸化物の粒子は、得られてもよい。

【００４２】

本発明の方法の工程（ｂ）は、アルミン酸塩の水溶液を添加する工程、及びしたがって工程（ａ）で形成された粒子にニッケル、コバルト及びマンガンの混合の水酸化物のレイヤーを共沈する工程である。よって、工程（ｂ）で共沈されたレイヤーは、ニッケルと、コバルトと、マンガンと、アルミニウムとの混合の水酸化物を含有する。アルカリ金属水酸化物及び遷移金属水酸化物の溶液の添加は、工程（ｂ）の間に持続される。

【００４３】

この明細書において、アルミニウムの水酸化物という用語は、各水酸化物の理想的なバージョンとなる。また、それらは、ある酸化物を含んでも良く、或いは $Al_2O_3 \cdot aq$ と要約される。

10

【００４４】

アルミン酸塩は、アルミン酸アルカリ金属から選択することができ、好ましくはアルミン酸ナトリウム、 $NaAlO_2$ である。

【００４５】

本発明の一実施態様において、アルミン酸塩の水溶液は $1 \sim 300 g Al^{3+} / l$ の濃度を有する。

【００４６】

本発明の一実施態様において、アルミン酸塩の水溶液は約１４のpH値を有する。

20

【００４７】

工程（ｂ）においてアルミン酸塩の水溶液の添加の間に、一般に、ニッケル、コバルト及びマンガンの水溶性塩の水溶液の添加は、例えば、工程（ｂ）を開始する前の工程（ａ）と比較して、低下した速度又は定速で持続される。

【００４８】

工程（ｂ）においてアルミン酸塩の水溶液の添加の間に、一般に、アルカリ金属水酸化物の水溶液の添加は、例えば、工程（ｂ）を開始する前の工程（ａ）と比較して、低下した速度又は定速で持続される。好ましくは、pH値を一定に維持することである。

【００４９】

本発明の一実施態様において、ニッケル、コバルト及びマンガンの水溶性塩の水溶液、及びアルカリ金属水酸化物の溶液の添加は、工程（ｂ）を開始する前の工程（ａ）と比較して、低下した又はより高い速度で持続される。工程（ｂ）でアルミン酸塩が添加される実施態様において、アルカリ金属水酸化物の溶液の添加は、工程（ｂ）で低下される。好ましくは、pH値は、工程（ａ）及び（ｂ）の間に、実質的に一定に維持される。

30

【００５０】

副反応を避けるために、異なる注入口によって、工程（ａ）が開始された容器にアルミン酸塩の水溶液を添加することが好ましい。

【００５１】

本発明の一実施態様において、工程（ｂ）は、１０分～８時間、好ましくは３０分～６時間の持続時間を有する。さらに好ましくは、工程（ｂ）は、工程（ａ）の持続時間の５～３０％の持続時間を有する。

40

【００５２】

好ましくは、工程（ａ）及び工程（ｂ）は同一の容器で行われる。

【００５３】

好ましい実施態様において、工程（ａ）及び工程（ｂ）は、攪拌しながら、同じ圧力及び温度の下で行うことができる。

【００５４】

本発明の方法の工程（ｃ）は、それで得られた $(Ni_a Co_b Mn_c Al_d)(OH)_{2+d}$ の粒子を取り出す（removing）工程、及び酸素の存在下でそれらを乾燥する工程を含む。

50

【0055】

($Ni_a Co_b Mn_c Al_d$)(OH) $_{2+d}$ の粒子の取り出しは、各母液から前記粒子の取り出しに関する。取り出しは、例えば、濾過、遠心、デカンテーション、噴霧乾燥又は沈降により、又は前記作業の2つ以上の組合せにより行うことができる。好適な装置は、例えばフィルタプレス、ベルトフィルター、噴霧乾燥機、液体遠心分離機(hydrocyclones)、傾斜沈澱器(inclined clarifiers)又は前記装置の組合せである。

【0056】

母液は、水、水溶性塩、及び溶液に存在する任意のさらなる添加剤に言及する。可能な水溶性塩は、例えば、遷移金属の対イオンのアルカリ金属塩、例えば酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、ハロゲン化ナトリウム、特に塩化ナトリウム、ハロゲン化カリウム、及びさらなる塩、任意の使用された添加剤、並びに、任意の過剰なアルカリ金属水酸化物、及び配位子Lである。さらに、母液は、微量の可溶性遷移金属塩を含んでもよい。

10

【0057】

粒子をできる限り完全に取り出すことが望ましい。

【0058】

アルミニウムの水酸化物について、式($Ni_a Co_b Mn_c Al_d$)(OH) $_{2+d}$ は理想的な式と見なされる。

【0059】

行われた取り出す工程の後、($Ni_a Co_b Mn_c Al_d$)(OH) $_{2+d}$ の粒子は洗浄することができる。洗浄は、例えば、純水で、又はアルカリ金属水酸化物若しくは炭酸ナトリウムの水溶液で、特に炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム又はアンモニアの水溶液で行うことができる。水、及びアルカリ金属水酸化物の水溶液、特に水酸化ナトリウムが好ましい。

20

【0060】

洗浄は、例えば、高圧又は高温、例えば30～50で行うことができる。他の変形態様において、洗浄は室温で行われる。洗浄の効率は分析的測定によりチェックしてもよい。例えば、洗浄水中の遷移金属の量を分析することができる。

【0061】

洗浄がアルカリ金属水酸化物の水溶液でなく水で行われる場合、水溶性物質(例えば、水溶性塩)がそれでも洗浄することができるかどうかである洗浄水に関する伝導度を調べることによりチェックすることが可能である。

30

【0062】

取り出す後、($Ni_a Co_b Mn_c Al_d$)(OH) $_{2+d}$ 又は($Ni_a Co_b Mn_c Al_d$)(OH) $_{2+2d}$ の粒子は、酸素の存在下で乾燥される。この明細書において、酸素の存在は、酸素ガスの存在と言及する。したがって、酸素の存在は、空気、純な酸素、酸素と空気との混合物、及び窒素などの不活性ガスで希釈された空気の雰囲気を含み。

【0063】

乾燥は、例えば30～150の範囲の温度で行うことができる。乾燥が空気で行われる場合、多くの場合には、一部の遷移金属が部分的に酸化される(例えば、 Mn^{2+} から Mn^{4+} に、及び Co^{2+} から Co^{3+} に)ことが観察され、粒子($Ni_a Co_b Mn_c Al_d$)(OH) $_{2+d}$ 又は($Ni_a Co_b Mn_c Al_d$)(OH) $_{2+2d}$ の黒色化が観察される。

40

【0064】

本発明の方法の工程(d)を行うため、手順は、例えば、工程(c)で得られた粒子を、 Li_2O 、 $LiOH$ 及び Li_2CO_3 から選択された少なくとも1種のリチウム化合物と混合することであり、この明細書において結晶化水が無視される。好ましくいリチウムの源は Li_2CO_3 である。

【0065】

本発明の方法の工程(d)を行うため、工程(c)で得られた粒子及びリチウム化合物

50

の量は、一般式(Ⅰ)の所望の材料の化学量論を得るように選択される。好ましくは、工程(c)で得られた粒子及びリチウム化合物は、リチウムと、全ての遷移金属及び任意のMの合計とのモル比が1.015:1~1.03:1、好ましくは1.03:1~1.08:1、さらに好ましくは1.04:1~1.07:1の範囲であるように選択される。

【0066】

本発明の方法の工程(e)を行うため、工程(b)によって得られた混合物は、920~950の範囲の温度で焼成される。

【0067】

本発明の方法の工程(e)は、加熱炉で、例えば、管回転式炉(rotary tube furnace)で、マッフル炉で、振り子炉(pendulum furnace)で、ローラー炉床炉(roller heart h furnace)で、又は押し通り炉(push-through furnace)で行うことができる。前記加熱炉の2つ以上の組合せも可能である。

【0068】

本発明の方法の工程(e)は、30分~24時間、好ましくは3~12時間の期間にわたって行ってもよい。工程(e)は温度レベルで行ってもよく、或いは温度プロファイルを提供してもよい。

【0069】

本発明の一実施態様において、工程(e)は酸素含有の雰囲気下で行われる。酸素含有の雰囲気は、空気、純酸素、酸素と空気との混合物、及び窒素などの不活性ガスで希釈された空気の雰囲気を含む。工程(e)において、好ましくは、酸素又は空気若しくは窒素で希釈された酸素の雰囲気、及び21体積%の酸素の最小含有量である。

【0070】

本発明の一実施態様において、工程(d)と(e)との間に、少なくとも1つの仮焼成(pre-calcining)工程(e*)が行われる。工程(e*)は、300~700の範囲の温度で、工程(d)で得られた混合物を2~24時間加熱する工程を含み、工程(e*)(単数又は複数)で得られた物質を用いて工程(e)を行う。

【0071】

本発明の一実施態様において、2つの仮焼成工程が、工程(d)と(e)との間に行われる。前記2つの仮焼成工程は、300~400の範囲の温度で、工程(d)で得られた混合物を2~12時間加熱する工程、次に500~700の範囲の温度で得られた物質を2~12時間加熱する工程を含む。

【0072】

温度変化の間に、1K/分から10K/分以下、好ましくは2~5K/分の加熱速度が得られる。

【0073】

工程(e)の間に、水酸化物の前駆体は、一般式(Ⅰ)の粒子物質に変化される。任意の理論に制限されることを望まないが、工程(e)の間に、 Al^{3+} -カチオン又は Ti^{4+} カチオンは、それぞれ、粒子の中で自由に拡散してもよい。そうであるとしても、遷移金属イオンの拡散が非常に遅くなる。

【0074】

本発明の方法の工程(e)を行った後、一般式(Ⅰ)による粒子物質が得られる。さらなる工程、例えば粒子物質を冷却する工程、又は32µmを超える粒径を有する塊を除去するためのふるい分け工程は、行われてもよい。

【0075】

本発明の方法により得られた粒子物質は、カソード活物質として特に好適である。それは、優れた電気化学的挙動を、高い開始温度と組み合わせる。

【0076】

本発明の別の態様は、以下「一般式(Ⅰ)による粒子物質」とも称される、リチウムイオン電池のための、カソード活物質である。該カソード活物質は、本質的に、一般式(Ⅰ)の、

10

20

30

40

50



(式中、 x は、 $0.015 \sim 0.03$ の範囲にあり、

a は、 $0.3 \sim 0.6$ の範囲にあり、

b は、 $0.05 \sim 0.35$ の範囲、好ましくは $0.15 \sim 0.25$ の範囲にあり、

c は、 $0.2 \sim 0.5$ の範囲、好ましくは 0.35 以下であり、

d は、 $0.001 \sim 0.03$ の範囲、好ましくは $0.01 \sim 0.03$ の範囲にあり、

$a + b + c + d$ の合計は、 1 である)

$5 \sim 12 \mu\text{m}$ の範囲の平均粒径 (D_{50}) を有する粒子からなり、 Al が前記粒子の中で均一に分散される。この明細書において、平均粒径 (average particle diameter) 及び平均粒径 (mean particle diameter) は交互に用いられる。

10

【0077】

Al が一般式 (I) による粒子物質の粒子中で均一に分散されているかどうかを測定する1つの方法はSEM/EDXマッピングによる。

【0078】

本発明の一実施態様において、 b は $0.15 \sim 0.25$ の範囲にあり、 c は $0.2 \sim 0.35$ の範囲にあり、 $a + b + c + d$ の合計は 1 である。

【0079】

本発明の一実施態様において、本発明によるカソード活物質の開始温度 (DSC) は $305 \sim 320$ の範囲にあり、前記開始温度は、有利に示差走査熱量測定法 (DSC) により測定される。有利には、開始温度は、下記のように測定される：各カソード物質が、まず電気化学セル中にテストされる。循環プログラムが終わった後、かつ、所定の同一電圧に充電した後、電気化学電池を分解し、カソード組成物を集電体から機械的に除去する。その後、それを、好ましくは 1M の有機炭酸塩の混合物中の LiPF_6 溶液中に、電解質と混合する。その後、生成のスラリーは、示差走査熱量測定法 (DSC) 測定を受ける。開始温度は、DSC測定から直接に測定することができる。

20

【0080】

本発明のカソード活物質は、本質的に一般式 (I) の粒子からなる。この明細書において、それは、本発明のカソード活物質が、SEM若しくはEDX、又はEDXとSEMとの組み合わせにより測定された単独の Al_2O_3 粒子を含まないことを意味する。この明細書において、「本質的に一般式 (I) の粒子からなる」は、一般式 (I) の化合物の 100 個の粒子当たり 1 個未満の単独の Al_2O_3 粒子を含むカソード活物質を含むものとする。さらに好ましくは、本発明のカソード活物質は、検出可能な量の Al_2O_3 粒子を含まない。

30

【0081】

本発明の一実施態様において、本発明のカソード活物質は、 Li_2CO_3 として測定され、かつ、前記カソード活物質に言及する、 $0.01 \sim 2$ 質量%の範囲の Li_2CO_3 を含む。

【0082】

本発明の一実施態様において、本発明のカソード活物質の表面積 (BET) は、 $0.2 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $0.3 \sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にある。表面積 (BET) は、窒素吸収により、例えば $\text{DIN } 66131$ により測定することができる。

40

【0083】

特に、本発明のカソード活物質は、特にリチウムイオン電池のカソードに、電極として用いられる。

【0084】

本発明のさらなる態様は、少なくとも1つの本発明のカソード活物質を含む電極である。それらは、特にリチウムイオン電池に有用である。少なくとも1つの本発明による電極を含むリチウムイオン電池は、優れた放電及びサイクル挙動を示し、それらは優れた安全挙動も示す。

【0085】

50

本発明の一実施態様において、本発明のカソードは、
(A) 少なくとも1つの上記のカソード活物質、
(B) 導電性状態の炭素、
(C) バインダー、及び、
(D) 集電体、

を含む。

【0086】

本発明の好ましい実施態様において、本発明のカソードは、

(A) 80～95質量%のカソード活物質、
(B) 3～17質量%の炭素、及び、
(C) 3～10質量%のバインダー物質、

を含み、パーセンテージが(A)と、(B)と、(C)との合計に基づく。

【0087】

本発明によるカソードは、簡潔に炭素(B)とも称される、導電性に変更した炭素を含む。炭素(B)は、すす、活性炭、カーボンナノチューブ、グラフェン及びグラファイトから選択される。炭素(B)は、本発明による電極物質の製造の間に添加することができる。

【0088】

本発明による電極は、さらなる部品を含むことができる。それらは、アルミホイル(これに限定されない)などの集電体(D)を含むことができる。さらに、それらは、以下バインダー(C)とも称されるバインダー物質(C)を含む。ここでは、集電体(D)については説明しない。

【0089】

好ましくは、好適なバインダー(C)は有機(コ)ポリマーから選択される。好適な(コ)ポリマー、即ちホモポリマー又はコポリマーは、例えば、アニオン性、触媒又は遊離基の(共)重合から、特にポリエチレン、ポリアクリロニトリル、ポリブタジエン、ポリスチレン、並びに、エチレン、プロピレン、スチレン、(メタ)アクリロニトリル及び1,3-ブタジエンから選択されたモノマーも少なくとも2つのコポリマーから選択される。また、ポリプロピレンも好適である。さらに、ポリイソブレン及びポリアクリル酸塩は好適である。特に好ましくは、ポリアクリロニトリルである。

【0090】

この明細書において、ポリアクリロニトリルは、ポリアクリロニトリルホモポリマーだけでなく、アクリロニトリルと1,3-ブタジエン又はスチレンとのコポリマーも意味すると理解される。好ましくはポリアクリロニトリルホモポリマーである。

【0091】

この明細書において、ポリエチレンは、ホモポリエチレンだけでなく、少なくとも50モル%の共重合エチレン及び50モル%以下のさらなるモノマーを含むエチレンのコポリマーも意味すると理解され、前記さらなるモノマーが、例えば、 α -オレフィン、例えばプロピレン、ブチレン(1-ブテン)、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ペンテン及びイソブテン、ビニル芳香族化合物、例えばスチレン、並びに、(メタ)アクリル酸、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、(メタ)アクリル酸の $C_{11} \sim C_{10}$ -アルキルエステル、特にメチルアクリル酸塩、メチルメタアクリル酸塩、エチルアクリル酸塩、エチルメタアクリル酸塩、n-ブチルアクリル酸塩、2-エチルヘキシルアクリル酸塩、n-ブチルメタアクリル酸塩、2-エチルヘキシルメタアクリル酸塩、並びに、マレイン酸、マレイン酸無水物及びイタコン酸無水物である。ポリエチレンはHDPE又はLDPEであってもよい。

【0092】

この明細書において、ポリプロピレンは、ホモポリプロピレンだけでなく、少なくとも50モル%の共重合プロピレン及び50モル%以下のさらなるモノマーを含むプロピレンのコポリマーも意味するものであり、前記さらなるモノマーが、例えば、エチレン、

10

20

30

40

50

並びに、 α -オレフィン、例えばブチレン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン及び1-ペンテンである。好ましくは、ポリプロピレンは、イソタクチック又は本質的にイソタクチックポリプロピレンである。

【0093】

この明細書において、ポリスチレンは、スチレンのホモポリマーだけでなく、アクリロニトリル、1,3-ブタジエン、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸の $C_{11} \sim C_{10}$ -アルキルエステル、ジビニルベンゼン、特に1,3-ジビニルベンゼン、1,2-ジフェニルエチレン及び α -メチルスチレンも意味すると理解される。

【0094】

もう1つの好ましいバインダー(C)はポリブタジエンである。

10

【0095】

他の好適なバインダー(C)は、ポリエチレンオキシド(PEO)、セルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリイミド及びポリビニルアルコールから選択される。

【0096】

本発明の一実施態様において、バインダー(C)は、50,000から、1,000,000 g/molまで、好ましくは500,000 g/molまでの範囲の平均分子量 M_w を有するそれらの(C)ポリマーから選択される。

【0097】

バインダー(C)は、架橋された又は架橋されていない(C)ポリマーであってもよい。

20

【0098】

本発明の特に好ましい実施態様において、バインダー(C)は、ハロゲン化された(C)ポリマーから、特にフッ素化された(C)ポリマーから選択される。ハロゲン化された又はフッ素化された(C)ポリマーは、1分子当たり少なくとも1つのハロゲン原子又は少なくとも1つのフッ素原子、より好ましくは1分子当たり少なくとも2つのハロゲン原子又は少なくとも2つのフッ素原子を有する少なくとも1つの(共)重合された(C)モノマーを含むそれらの(C)ポリマーを意味すると理解される。例としては、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ素化ビニリデン(PVdF)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、フッ素化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー(PVdF-HFP)、フッ素化ビニリデン-テトラフルオロエチレンコポリマー、ペルフルオロアルキルビニルエーテルコポリマー、エチレン-テトラフルオロエチレンコポリマー、フッ素化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレンコポリマー、及びエチレン-クロロフルオロエチレンコポリマーが挙げられる。

30

【0099】

好適なバインダー(C)は、特に、ポリビニルアルコール及びハロゲン化(C)ポリマー、例えばポリ塩化ビニル及びポリ塩化ビニリデン、特にフッ素化(C)ポリマー、例えばポリフッ素化ビニル及び特にポリフッ素化ビニリデン及びポリテトラフルオロエチレンである。

【0100】

本発明の電極は、成分(a)、成分(b)及び炭素(c)の合計に対して、3~10質量%のバインダー(単数又は複数)(d)を含んでもよい。

40

【0101】

本発明のさらなる態様は、

(1) 本発明のカソード活物質(A)、炭素(B)及びバインダー(C)を含む少なくとも1つのカソード、

(2) 少なくとも1つのアノード、及び、

(3) 少なくとも1つの電解質、を含む電池である。

【0102】

50

カソード(1)の実施態様は、上記で詳しく説明した。

【0103】

アノード(2)は、少なくとも1つのアノード活物質、例えば炭素(グラファイト)、 TiO_2 、リチウムチタン酸化物、シリコン又はスズを含む。さらに、アノード(2)は、集電体、例えば銅ホイルなどの金属ホイルを含んでもよい。

【0104】

電解質(3)は、少なくとも1種の非水溶媒、少なくとも1種の電解質塩、及び任意に添加剤を含んでもよい。

【0105】

電解質(3)の非水溶媒は、室温で液体又は固体であることができ、好ましくは、ポリマー、環状又は非環式エーテル、環状及び非環式アセタール、並びに、環状又は非環式有機炭酸塩から選択される。

10

【0106】

好適なポリマーの例としては、特に、ポリアルキレングリコール、好ましくはポリ- $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキレングリコール及び特にポリエチレングリコールが挙げられる。ここでは、ポリエチレングリコールは20モル%以下の1種以上の $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキレングリコールを含むことができる。ポリアルキレングリコールは、好ましくは、2つのメチル又はエチル末端キャップを有するポリアルキレングリコールである。

【0107】

好適なポリアルキレングリコール及び特に好適なポリエチレングリコールの分子量 M_w は、少なくとも400 g/molであってもよい。

20

【0108】

好適なポリアルキレングリコール及び特に好適なポリエチレングリコールの分子量 M_w は、5,000,000 g/mol以下、好ましくは2,000,000 g/mol以下であってもよい。

【0109】

好適な非環式エーテルの例としては、例えば、ジイソプロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタンが挙げられ、好ましくは1,2-ジメトキシエタンである。

【0110】

好適な環状エーテルの例としては、テトラヒドロフラン及び1,4-ジオキサンが挙げられる。

30

【0111】

好適な非環式アセタールの例としては、例えば、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、1,1-ジメトキシエタン及び1,1-ジエトキシエタンが挙げられる。

【0112】

好適な環状アセタールの例としては、1,3-ジオキサン及び特に1,3-ジオキサランが挙げられる。

【0113】

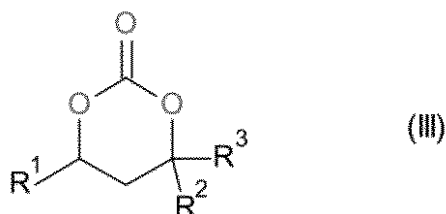
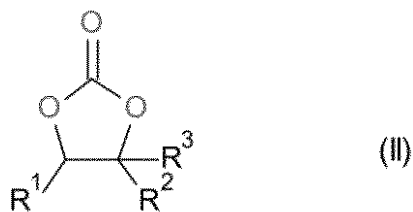
好適な非環式有機炭酸塩の例としては、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル及び炭酸ジエチルが挙げられる。

40

【0114】

好適な環状有機炭酸塩の例としては、一般式(I I)及び(I I I)、

【化 1】



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なってもよく、水素及び $C_1 \sim C_4$ -アルキル、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 sec -ブチル及び $tert$ -ブチルから選択され、好ましくは、 R^2 及び R^3 の両方とも $tert$ -ブチルである)

の化合物が挙げられる。

【0115】

特に好ましい実施態様において、 R^1 はメチルであり、 R^2 及び R^3 はそれぞれ水素であり、或いは、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ水素である。

【0116】

他の好ましい環状有機炭酸塩は、ビニレンカーボネート、一般式 (IV) である。

【0117】

【化 2】



【0118】

好ましくは、溶媒又は複数の溶媒は、無水状態で、即ち、例えばカールフィッシャー滴定により測定することができる $1 \text{ ppm} \sim 0.1$ 質量%の水含有量で、使用される。

【0119】

さらに、電解質 (3) は少なくとも 1 種の電解質塩を含む。好適な電解質塩は、特にリチウム塩である。好適なリチウム塩の例としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiC(CnF_{2n+1}SO_2)_3$ 、リチウムイミド、例えば $LiN(CnF_{2n+1}SO_2)_2$ (式中、 n は $1 \sim 20$ の範囲の整数である)、 $LiN(SO_2F)_2$ 、 Li_2SiF_6 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAlCl_4$ 、及び一般式 $(CnF_{2n+1}SO_2)_t YLi$ の塩

(式中、 m は、以下のように定義される：

Y は酸素及び硫黄から選択される場合、 t は 1 であり、

Y は窒素及びリンから選択される場合、 t は 2 であり、

Y は炭素及びシリコンから選択される場合、 t は 3 である)

が挙げられる。

【0120】

好ましい電解質塩は、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ から選択され、特に好ましくは $LiPF_6$ 及び LiN

(CF_3SO_2)₂である。

【0121】

本発明の好ましい実施態様において、電解質(3)は少なくとも1種の難燃剤を含む。有用な難燃剤は、リン酸トリアルキル(前記アルキルが同一又は異なる)、リン酸トリアリール、リン酸アルキルジアルキル、及びハロゲン化リン酸トリアルキルから選択されてもよい。好ましくは、トリ-C₁~C₄-アルキルリン酸塩(前記トリ-C₁~C₄-アルキルが同一又は異なる)、リン酸トリベンジル、リン酸トリフェニル、C₁~C₄-アルキルジ-C₁~C₄-アルキルリン酸塩、及びフッ素化トリ-C₁~C₄-アルキルリン酸塩である。

【0122】

好ましい実施態様において、電解質(3)は、リン酸トリメチル、 $\text{CH}_3-\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ 、リン酸トリフェニル、及びリン酸トリス-(2,2,2-トリフルオロエチル)から選択された少なくとも1種の難燃剤を含む。

【0123】

電解質(3)は、電解質の総量に対して、1~10質量%の難燃剤を含んでもよい。

【0124】

本発明の実施態様において、本発明による電池は、電極が機械的に分離される1つ以上の隔離板(4)を含む。好適な隔離板(4)は、ポリマーフィルム、特に金属リチウムに向ける反応性のない多孔質ポリマーフィルムである。隔離板(4)の特に好適な物質は、ポリオレフィン、特に膜形成の多孔質ポリエチレン及び膜形成の多孔質ポリプロピレンである。

【0125】

ポリオレフィン、特にポリエチレン又はポリプロピレンからなる隔離板(4)は、35~45%の範囲の多孔率を有することができる。好適な孔径は、例えば、30~500nmの範囲にある。

【0126】

本発明の他の実施態様において、隔離板(4)は、無機粒子で充填されたPET不織布から選択される。このような隔離板は、40~55%の範囲の多孔率を有することができる。好適な孔径は、例えば、80~750nmの範囲にある。

【0127】

さらに、本発明による電池は、任意の形状、例えば立方体状又は円筒の円盤状を有するハウジングを含む。一変形態様において、金属ホイルから構成するポーチはハウジングとして使用される。

【0128】

本発明による電池は、特に高温(45以上、例えば60以下)で、特に容量損失に関して、優れた放電及びサイクル挙動を提供する。

【0129】

本発明による電池は、互いに結合している、例えば直列に又は並列に接続することができる、2つ以上の電気化学セルを含んでもよい。好ましくは、直列に接続することである。本発明による電池において、少なくとも1つの電気化学セルは、少なくとも1つの本発明による電極を含む。好ましくは、本発明による電池において、電気化学セルの大多数は、本発明による電極を含む。さらに好ましくは、本発明による電池において、全ての電気化学セルは本発明による電極を含む。

【0130】

さらに、本発明は、本発明による電池を装置、特に移動装置に使用方法を提供する。移動装置の例としては、車両、例えば自動車、自転車、航空機、又は水上乗り物、例えばボート若しくは船舶が挙げられる。移動装置の他の例としては、手動で移動するもの、例えばパソコン、特にノートパソコン、電話、又は電動手工具、例えば建築部門において、特にドリル、電池式スクリュードライバー若しくは電池式ステープラーが挙げられる。

【0131】

さらに、実施例により本発明を説明する。

【実施例】

【0132】

開始温度の測定は、下記のように行った：

まず、各電気化学セルをサイクルプログラムでテストした：電気化学セルを、CC - CVモードで0.1Cを有する既定の電圧まで充電し、電流が少なくとも0.003Cに下がるまで充電状態を維持した。その後、該電気化学セルを、CCモードで3Vまで放電した。その後、再び、該電気化学セルを、CC - CVモードで既定の電圧まで充電し、電流が0.003Cになるまで充電状態を維持した。その後、アルゴンの雰囲気下で、各電気化学セルを分解し、カソード組成物を集電体から機械的に除去した。

10

【0133】

その後、10mgの量のカソード組成物（すなわち、カソード活物質）、導電性炭素及びバインダーを3mgの電解質E - 2と混合した。該電解質E - 2は、質量比1：1の炭酸エチレン/炭酸ジメチル中の1MのLiPF₆溶液からなる。その後、得たスラリーは、25～400の温度範囲にわたって、5K/分の加熱速度で示差走査熱量測定に付した。結果を表1に示す。

【0134】

I. 前駆体の合成

「溶液」という用語は、特別の定めのない限り、水溶液に言及する。

【0135】

20

I. 1 前駆体TM - OH. 1の合成

母液を除去するための排水路（overflow）を備える9Lの攪拌反応器を、蒸留水、及び1kgの水当たり36.7gの硫酸アンモニウムで充填した。溶液を45℃まで加熱し、25質量%の水酸化ナトリウム水溶液を添加することによりpH値を11.6に調整した。

【0136】

沈降反応を、1.84の流量比（flow rate ratio）で、遷移金属水溶液及びアルカリ性沈降剤を供給する同時に開始させ、7.7時間の滞留時間となるような総流量を得た。遷移金属溶液は、5：2：3のモル比のNi、Co及びMnを含有し、遷移金属総濃度は1.65mol/kgであった。アルカリ性沈降剤は、8.29の質量比での25質量%の水酸化ナトリウム溶液及び25質量%のアンモニア溶液からなるものであった。25質量%の水酸化ナトリウム溶液を単独で供給することにより、pHを11.6に維持した。全ての供給物の開始を始めとして、母液を除去し、これで反応器中の液面は一定であった。20.5時間の沈降の後、1kgの水当たり36.5gのアルミン酸ナトリウムの水溶液を、遷移金属溶液の流れに対して0.21の流量比で添加し、同時に、遷移金属溶液の供給は同じ速度に持続した。水酸化ナトリウム溶液の供給を1.2%低下させた。pH値は一定のままであった。26.5時間後、全ての溶液の添加を止めた。得た懸濁液を濾過し、蒸留水で洗浄し、空気下で120℃で12時間乾燥し、ふるいにかけることにより、前駆体TM - OH. 1を得た。

30

【0137】

40

I. 2 比較試験用の前駆体C - TM - OH. 2

比較試験用の前駆体は、アルミン酸ナトリウムを添加せずに製造した式Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)₂の水酸化遷移金属であった。基本的には、それは水酸化アルミニウムを含有しなかった。

【0138】

前駆体C - TM - OH. 2を、空気下で120℃で12時間乾燥した。

【0139】

II. カソード活物質の合成

II. 1 本発明によるカソード活物質の合成

前駆体TM - OH. 1をLi₂CO₃と混合し、これでLiとリチウム以外の金属との

50

比は 1 . 0 5 : 1 であった。この後、これで得た混合物を、マッフル型炉で、以下の条件で：

加熱速度：3 K / 分、

3 0 0 で 6 時間、6 0 0 で 6 時間、9 2 0 で 6 時間、
焼成した。

【 0 1 4 0 】

焼成プログラムの後、これで得た物質を、冷却し、メノウ乳鉢で粉末化し、3 2 μ m のメッシュサイズを有するふるいにかけた。

【 0 1 4 1 】

本発明のカソード活物質 C A M . 1 を得た。

10

【 0 1 4 2 】

I I . 2 比較用のカソード活物質の合成

前駆体 C - T M . O H . 2 を $L i _2 C O _3$ と混合し、これで L i とリチウム以外の金属との比は 1 . 0 8 : 1 であった。この後、これで得た混合物を、マッフル型炉で、以下の条件で：

2 . 7 K / 分で室温から 3 5 0 まで加熱して 3 5 0 で 4 時間維持し、1 . 3 K / 分で 3 5 0 から 6 5 0 まで加熱して 6 5 0 で 4 時間維持し、1 K / 分で 6 5 0 から 9 0 0 まで加熱して 9 0 0 で 6 時間維持し、
焼成した。

【 0 1 4 3 】

20

焼成プログラムの後、これで得た物質を、冷却し、メノウ乳鉢で粉末化し、3 2 μ m のメッシュサイズを有するふるいにかけた。

【 0 1 4 4 】

比較用のカソード活物質 C - C A M . 2 を得た。

【 0 1 4 5 】

I I I . 電気化学セルの製造及びテスト

カソード (a . 1) を製造するために、以下の成分を互いに混合した：

8 8 g の活物質、

6 g のポリフッ化ビニリデン、(「P V d F」)、Arkema Group 社製の K y n a r F l e x (登録商標) 2 8 0 1 として市販しており、

30

3 g のカーボンブラック、(c . 1)、6 2 m² / g の B E T 表面積、T i m c a l 社製の「S u p e r C 6 5 L」として市販しており、

3 g のグラファイト、T i m c a l 社製の K S 6 として市販している。

【 0 1 4 6 】

攪拌しながら、十分な量の N - メチルピロリドン (N M P) を添加し、固い且つ塊のないペーストを得るまで、U l t r a t u r r a x で混合物を攪拌した。

【 0 1 4 7 】

以下のようにカソードを製造した：3 0 μ m の厚さのアルミホイルの上で、1 5 μ m のドクターブレードで上記のペーストを塗布した。乾燥後の負荷量は 2 m A · h / c m² であった。塗布したホイルを、1 0 5 で真空オーブンで一夜乾燥した。室温まで冷却した後、フード内で円盤形のカソードをホイルから打ち抜いた。その後、カソード円盤の重さを量り、アルゴングローブボックス中にいれ、そこでそれらを再び真空乾燥した。その後、カソード円盤を有するセルを作り上げた。

40

【 0 1 4 8 】

電気化学的テストを「T C 1」コイン型セル中で行った。使用した電解質 (c . 1) は、炭酸エチルメチル / 炭酸エチレン (体積比 1 : 1) 中の 1 M の L i P F₆ 溶液であった。

【 0 1 4 9 】

隔離板：ガラス繊維。アノード：リチウム。セルの電位範囲：3 V ~ 4 . 3 V 。

【 0 1 5 0 】

50

【表 1】

表 1

物質	C / 5 放電 / mA · h / g	5 C 放電 / mA · h / g
C - CAM. 2	163	126
CAM. 1	161	111

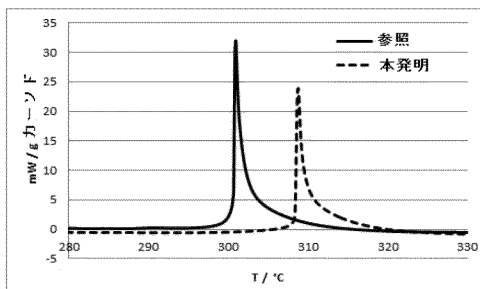
【図面の簡単な説明】

【 0 1 5 1 】

【図 1】本発明のカソード活物質 CAM. 1 及び比較用のカソード活物質 C - CAM. 2 (「参照」) の開始温度の DSC 測定。

10

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 ヴォルコフ, アレクセイ
ドイツ、67065 ルートヴィッヒスハーフェン、エルプガッセ 10
- (72)発明者 ランパート, ジョーダン
アメリカ合衆国、44113 オハイオ州、クリーブランド、ダブリュー テンス ストリート
1215
- (72)発明者 リル, トーマス ミヒャエル
ドイツ、68542 ヘッデスハイム、ヨハネス - ブラームス - シュトラーセ 4エフ
- (72)発明者 シン, チー - ヨン
ドイツ、68165 マンハイム、ベートーフェンシュトラーセ 12
- (72)発明者 ヘルツレ, マルクス
ドイツ、67281 キルヒハイム、ヴァインシュトラーセ ジュート 6ハー
- (72)発明者 エダー, ミヒャエル
ドイツ、67319 ヴアッテンハイム、ハートブリック 14

審査官 手島 理

- (56)参考文献 特開2007-091573(JP, A)
特開平11-317232(JP, A)
国際公開第2014/136760(WO, A1)
中国特許出願公開第103682319(CN, A)
米国特許出願公開第2010/0108939(US, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01G 25/00 - 47/00
C01G 49/10 - 99/00
H01M 4/00 - 4/62
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)