

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7580272号
(P7580272)

(45)発行日 令和6年11月11日(2024.11.11)

(24)登録日 令和6年10月31日(2024.10.31)

(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	4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/505	
H 0 1 M	4/36 (2006.01)	H 0 1 M	4/36	C
C 0 1 G	53/00 (2006.01)	C 0 1 G	53/00	A

請求項の数 13 (全18頁)

(21)出願番号	特願2020-543016(P2020-543016)	(73)特許権者	508020155
(86)(22)出願日	平成31年1月31日(2019.1.31)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロ
(65)公表番号	特表2021-513202(P2021-513202		ピア
	A)		B A S F S E
(43)公表日	令和3年5月20日(2021.5.20)		ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルードウ
(86)国際出願番号	PCT/EP2019/052329		ィヒスハーフェン・アム・ライン カ
(87)国際公開番号	WO2019/154701		ール・ボッシュ・ストラッセ 3 8
(87)国際公開日	令和1年8月15日(2019.8.15)		C a r l - B o s c h - S t r a s s e
審査請求日	令和3年12月28日(2021.12.28)		3 8 , 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a
(31)優先権主張番号	18156077.2		f e n a m R h e i n , G e r m a
(32)優先日	平成30年2月9日(2018.2.9)		n y
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)	(74)代理人	100100354
			弁理士 江藤 聡明
		(72)発明者	ハーグ, ジェイコブ
			アメリカ合衆国、オハイオ州 4 4 1 2
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 部分的にコーティングした電極活物質の製造方法、及び電極活物質

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

部分的にコーティングした電極活物質の製造方法であって、前記方法が、以下の工程：
 (a) 一般式 $L i_{1+x} T M_{1-x} O_2$ (式中、T M は、N i と、C o と、任意に M n と、任意に A l、T i、M o、W 及び Z r から選択された少なくとも1種の金属との組み合わせであり、x は 0 ~ 0 . 2 の範囲であり、T M の遷移金属の少なくとも60モル%はN i である) による電極活物質を用意する工程であって、前記電極活物質が 5 0 ~ 1 , 0 0 0 p p m の範囲の残留水分含有量を有する、工程と、

(b) T i、Z n、Z r 及び A l から成る群から選ばれる少なくとも1種を金属種とした、金属アルコキッド又は金属ハロゲン化物又は金属アミド又はアルキル金属化合物で前記電極活物質を処理する工程と、

(c) 工程 (b) で得られた材料を湿気で処理する工程と、

(d) 一連の工程 (b) 及び (c) を 2 回 ~ 4 回繰り返す工程と、
 を含み、

最後の一連の工程 (b) 及び (c) において、湿気が少なくとも部分的にオゾンで置き換えられる、方法。

【請求項2】

T M が、一般式 (I)、
 $(N i_a C o_b M n_c)_{1-d} M_d$ (I)
 (式中、a は 0 . 6 ~ 0 . 9 5 の範囲であり、

bは0.025～0.2の範囲であり、

cは0.025～0.2の範囲であり、

dは0～0.1の範囲であり、

MはAlであり、

$a+b+c=1$ である)

による金属の組み合わせである、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

工程(b)が、ロータリーキルン、自由落下ミキサー、連続振動ベッド又は流動床で行われる、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

工程(c)におけるアルキル金属化合物が、トリメチルアルミニウム及びトリエチルアルミニウムから選択される、請求項1から3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

(b)と(c)の間のそれぞれのフラッシュ工程が、30秒～1時間の範囲の持続時間を有する、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

工程(b)～(c)及び(d)が自由落下ミキサーで行われる、請求項1から5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

工程(b)～(c)及び(d)が流動床で行われる、請求項1から5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

TMが、 $Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}$ 、 $Ni_{0.7}Co_{0.2}Mn_{0.1}$ 、 $Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}$ 及び $Ni_{0.85}Co_{0.1}Mn_{0.05}$ から選択される、請求項1から7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

最後の一連の工程(b)及び(c)において、湿気が完全にオゾンで置き換えられる、請求項1から8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】

コーティングにより形成される層の厚さは、0.1～5nmの範囲であり、前記層の厚さは、100%の変換を仮定して、それぞれ粒子表面あたりの金属アルコキシド又は金属ハロゲン化物又は金属アミド又はアルキル金属の量を計算することにより、数学的に決定される平均厚を表す、請求項1から9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】

一般式 $Li_{1+x}TM_{1-x}O_2$ (式中、TMは、Niと、Coと、更にMnと、任意にAl、Ti、Mo、W及びZrから選択された少なくとも1種の金属との組み合わせであり、xは0～0.2の範囲であり、TMの遷移金属の少なくとも60モル%はNiである)による粒子状電極活物質であって、前記粒子状電極活物質の外表面が、酸性アルミニウムオキシヒドロキシド及び酸性アルミナから選択される酸性酸化物でコーティングされており、

前記粒子状電極活物質の外表面上のコーティングにより形成される層の厚さは、0.1～5nmの範囲であり、前記層の厚さは、100%の変換を仮定して、それぞれ粒子表面あたりの酸性アルミニウムオキシヒドロキシド及び酸性アルミナの量を計算することにより、数学的に決定される平均厚を表し、且つ各粒子状電極活物質の表面は、50%～99.99%の範囲がコーティングされている、粒子状電極活物質。

【請求項12】

TMが、 $Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}$ 、 $Ni_{0.7}Co_{0.2}Mn_{0.1}$ 及び $Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}$ から選択され、前記酸性酸化物が、酸性アルミニウムオキシヒドロキシド及び酸性アルミナから選択される、請求項11に記載の粒子状電極活物質。

【請求項13】

10

20

30

40

50

請求項 1 1 又は 1 2 に記載の粒子状電極活物質を、リチウムイオン電池の製造に、又はリチウムイオン電池の製造のために使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、部分的にコーティングした電極活物質の製造方法に関し、ここで、前記方法は、以下の工程：

(a) 一般式 $Li_{1+x}TM_{1-x}O_2$ (式中、TMは、Ni、Co、及び任意にMn、及び任意にAl、Ti、Mo、W及びZrから選択された少なくとも1種の金属の組み合わせであり、xは0~0.2の範囲であり、TMの遷移金属の少なくとも60モル%はNiである) による電極活物質を用意する工程であって、前記電極活物質が50~1,000ppmの範囲の残留水分含有量を有する、工程と、

10

(b) 金属アルコキシド又は金属ハロゲン化物又は金属アミド又はアルキル金属化合物で前記電極活物質を処理する工程と、

(c) 工程(b)で得られた材料を湿気で処理する工程と、

(d) 一連の工程(b)及び(c)を2回~4回繰り返す工程と、

を含み、

最後の一連の工程(b)及び(c)において、湿気が少なくとも部分的にオゾンで置き換えられる。

【背景技術】

20

【0002】

リチウムイオン二次電池は、エネルギーを貯蔵するための最新の装置である。携帯電話及びラップトップコンピュータなどの小型の装置からカーバッテリー及び他のE-モビリティ(e-mobility)用バッテリーまで、多くの応用分野が考えられてきた。電解質、電極材料及びセパレーターなどの様々な電池の構成要素は、電池の性能に関して重要な役割を有する。カソード材料は特に注目されている。いくつかの材料、例えばリチウム鉄ホスフェート、リチウムコバルトオキシド、及びリチウムニッケルコバルトマンガンオキシドが提案されてきた。広範な研究調査が行われてきているが、これまでに見出された解決策は未だに改善の余地がある。

【0003】

30

リチウムイオン電池の1つの問題は、カソード活物質の表面での望ましくない反応に起因する。このような反応は、電解質又は溶媒又はその両方の分解であり得る。したがって、充電及び放電中のリチウム交換を妨げることなく、表面を保護することが試みられた。例は、例えばアルミニウムオキシド又はカルシウムオキシドでカソード活物質をコーティングする試みである(例えば、US 8,993,051参照)。

【0004】

しかしながら、方法の効率は未だに改善される可能性がある。特に粒子が凝集する傾向がある実施態様において、効率は時に、反応時間と被覆粒子の割合の両方に関して改善の余地がある。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0005】

【文献】US 8,993,051

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

したがって、本発明は、繰り返しのサイクル中に抵抗が蓄積する傾向を低減するために電極活物質をコーティングする方法を提供することを目的とした。

【課題を解決するための手段】

【0007】

50

したがって、以下に本発明の方法又は(本)発明による方法とも称される、冒頭で定義された方法が見出された。本発明の方法は、コーティングした電極活物質の製造方法である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明の文脈において使用される「部分的コーティングした」という用語は、粒子材料のバッチの粒子の少なくとも80%をコーティングしたこと、及び各粒子の表面の少なくとも50%、例えば75~99.99%、好ましくは80~90%をコーティングしたことを指す。

【0009】

このようなコーティングの厚さは、非常に薄く、例えば0.1~5nmであり得る。他の実施態様において、厚さは6~15nmの範囲であり得る。さらなる実施態様において、このようなコーティングの厚さは、16~50nmの範囲である。本明細書における厚さは、100%の変換を仮定して、それぞれ粒子表面1m²あたりの金属アルコキシド又は金属ハロゲン化物又は金属アミド又はアルキル金属の量を計算することにより、数学的に決定される平均厚さを指す。

【0010】

いかなる理論にも拘束されることを望むものではないが、粒子の特定の化学的性質、例えばヒドロキシル基、化学的制約(chemical constraint)を有する酸化物部分(これらに限定するものではない)などの化学的反応性基の密度、又は吸着水が原因で、粒子のコーティングされていない部分が反応しないと考えられる。

【0011】

本発明の一実施態様において、電極活物質は、3~20μm、好ましくは5~16μmの範囲の平均粒径(D50)を有する。平均粒径は、例えば光散乱又はレーザー回折又は電気音響分光法(electroacoustic spectroscopy)によって決定することができる。粒子は通常、一次粒子からの凝集体から構成され、上記の粒径は二次粒子の粒径を指す。

【0012】

本発明の一実施態様において、電極活物質は0.1~1.5m²/gの範囲の、以下「BET表面積」とも称される比表面積(BET)を有する。BET表面積は、DINISO 9277:2010に従って、200で30分以上、及びこれを超えてサンプルをガス放出した後の窒素吸着によって決定することができる。

【0013】

本発明の方法は、本明細書において工程(a)、工程(b)及び工程(c)とも称される3つの工程(a)、(b)及び(c)を含む。

【0014】

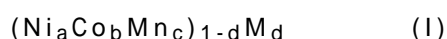
工程(a)は、一般式Li_{1+x}TM_{1-x}O₂(式中、TMは、Niと、Coと、任意にMnと、任意にAl、Ti、Mo、W及びZrから選択される少なくとも1種の金属との組み合わせであり、xは0~0.2の範囲であり、TMの遷移金属の少なくとも60モル%はNiである)による電極活物質を提供することを含み、ここで、前記電極活物質が50~1,000ppmの範囲の残留水分含有量を有する。

【0015】

TMは、任意にいずれの場合も、Al、Ti、Zr、W及びMoから選択される少なくとも1種の金属、好ましくはAl、W、Ti及びZrの少なくとも1種を有する、MnとNiの組み合わせ、又はNiとCoの組み合わせから、又はNiとMnとCoの組み合わせから選択される。任意にいずれの場合も、Al、W、Ti及びZrから選択される少なくとも1種を有する、NiとCoの組み合わせ、及びNiとMnとCoの組み合わせが好ましい。

【0016】

好ましい実施態様において、TMは、一般式(I)、



10

20

30

40

50

(式中、 a は $0.6 \sim 0.95$ の範囲であり、
 b は $0.025 \sim 0.2$ の範囲であり、
 c は $0.025 \sim 0.2$ の範囲であり、
 d は $0 \sim 0.1$ の範囲であり、
 M は Al であり、
 $a+b+c=1$ である)

による金属の組み合わせである。

【0017】

$Li_{(1+x)}[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}](1-x)O_2$ 、 $Li_{(1+x)}[Ni_{0.7}Co_{0.2}Mn_{0.1}](1-x)O_2$ 及び $Li_{(1+x)}[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}](1-x)O_2$ (それぞれの x は上記のように定義される)が特に好ましい。

10

【0018】

前記電極活物質は、好ましくは、導電性カーボン又はバインダーなどの任意の添加剤なしで、自由流動性粉末として提供される。

【0019】

工程(a)で提供される前記電極活物質は、 $50 \sim 1,000$ ppm、好ましくは $100 \sim 400$ ppmの範囲の残留水分含有量を有する。残留水分含有量は、カールフィッシャー滴定によって決定することができる。

【0020】

工程(b)において、前記電極活物質は、金属アルコキシド又は金属ハロゲン化物又は金属アミド又はアルキル金属化合物で処理される。

20

【0021】

本発明の方法の一実施態様において、工程(b)は、 $15 \sim 1000$ 、好ましくは $15 \sim 500$ 、より好ましくは $20 \sim 350$ 、さらにより好ましくは $50 \sim 150$ の範囲の温度で行われる。工程(b)において、場合によって、金属アルコキシド又は金属アミド又はアルキル金属化合物が気相にある温度を選択することが好ましい。

【0022】

本発明の一実施態様において、工程(b)は常圧で行われるが、工程(b)は減圧又は高圧で行われてもよい。例えば、工程(b)は、常圧より5ミリバール～1バール高い範囲、好ましくは常圧より $10 \sim 150$ ミリバール高い範囲の圧力で行われる。本発明の文脈において、常圧は、周囲の圧力、例えば、海面で 1 atm 又は 1013 ミリバールである。異なる標高では、周囲圧力が低くなることがある。他の実施態様において、工程(b)は、常圧より 150 ミリバール～ 560 ミリバール高い範囲の圧力で行われてもよい。

30

【0023】

本発明の好ましい実施態様において、アルキル金属化合物又は金属アルコキシド又は金属アミドはそれぞれ、 $Al(R^1)_3$ 、 $Al(R^1)_2OH$ 、 $AlR^1(OH)_2$ 、 $M^1(R^1)_4 - yH_y$ 、 $Al(OR^2)_3$ 、 $M^1(OR^2)_4$ 、 $M^1[NR^2]_2$ 及びメチルアルモキサンから選択され、ここで、

R^1 が、同一又は異なり、直鎖又は分岐状の $C_1 \sim C_8$ -アルキルから選択され、

R^2 が、同一又は異なり、直鎖又は分岐状の $C_1 \sim C_4$ -アルキルから選択され、

M^1 が Ti 又は Zr であり、 Ti が好ましい。

40

【0024】

金属アルコキシドは、アルミニウム、及び遷移金属の $C_1 \sim C_4$ -アルコキシドから選択されてもよい。好ましい遷移金属はチタン及びジルコニウムである。アルコキシドの例としては、以下にメトキシドとも称されるメタノラート、以下にエトキシドとも称されるエタノラート、以下にプロポキシドとも称されるプロパノラート、及び以下にブトキシドとも称されるブタノラートが挙げられる。プロポキシドの特定の例は、 n -プロポキシド及びイソ-プロポキシドである。ブトキシドの特定の例は、 n -ブトキシド、イソ-ブトキシド、 sec -ブトキシド及び $tert$ -ブトキシドである。アルコキシドの組合せも使用可能である。

50

【0025】

金属 $C_1 \sim C_4$ -アルコキシドの好ましい例は、 $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ 、 $Ti(OC_4H_9)_4$ 、 $Zn(OC_3H_7)_2$ 、 $Zr(OC_4H_9)_4$ 、 $Zr(OC_2H_5)_4$ 、 $Al(OCH_3)_3$ 、 $Al(OC_2H_5)_3$ 、 $Al(O-n-C_3H_7)_3$ 、 $Al(O-iso-C_3H_7)_3$ 、 $Al(O-sec-C_4H_9)_3$ 、及び $Al(OC_2H_5)(O-sec-C_4H_9)_2$ である。

【0026】

アルミニウムアルキル化合物の例は、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム及びメチルアルモキサシアンである。

【0027】

金属アミドは、時に、金属イミドとも称される。金属アミドの例は $Ti[N(CH_3)_2]_4$ である。

10

【0028】

特に好ましい化合物は、金属 $C_1 \sim C_4$ -アルコキシド及び金属アルキル化合物から選択され、さらにより好ましくはトリメチルアルミニウムである。

【0029】

本発明の一実施態様において、金属アルコキシド又は金属アミド又はアルキル金属化合物の量は、1kgの電極活物質当たり0.1~1gの範囲にある。

【0030】

好ましくは、金属アルコキシド又は金属アミド又はアルキル金属化合物の量はそれぞれ、1つのサイクル当たり電極活物質上の単分子層の80~200%の量として計算される。

20

【0031】

本発明の一実施態様において、工程(b)は、ロータリーキルン、自由落下ミキサー、連続振動ベッド又は流動床で行われる。本発明の方法の工程(b)、及び以下で詳細に説明する工程(c)は、同じ容器中で又は異なる容器中で行われてもよい。

【0032】

本発明の好ましい実施態様において、工程(b)の持続時間は、1秒~2時間、好ましくは1秒~10分の範囲にある。

【0033】

本発明の文脈において工程(c)とも称される第3の工程では、工程(b)で得られた材料は湿気で処理される。

30

【0034】

本発明の一実施態様において、工程(c)は50~250の範囲の温度で行われる。

【0035】

本発明の一実施態様において、工程(c)は、ロータリーキルン、自由落下ミキサー、連続振動ベッド又は流動床で行われる。

【0036】

本発明の一実施態様において、工程(c)は常圧で行われるが、工程(c)は減圧又は高圧で行われてもよい。例えば、工程(c)は、常圧より5ミリバール~1バール高い範囲、好ましくは常圧より10~250ミリバール高い範囲の圧力で行われる。本発明の文脈において、常圧は1atm又は1013ミリバールである。他の実施態様において、工程(c)は、常圧より150ミリバール~560ミリバール高い範囲の圧力で行われてもよい。

40

【0037】

工程(b)及び(c)は、同じ圧力で又は異なる圧力で行われてもよく、同じ圧力が好ましい。

【0038】

例えば、工程(b)に従って得られた材料を水分飽和の不活性ガスで、例えば水分飽和の窒素、又は水分飽和の希ガス、例えばアルゴンで処理することによって、前記湿気を導入してもよい。工程(c)において、飽和は通常の状態又は反応条件を指すものである。

50

【0039】

本発明の好ましい実施態様において、工程(c)の持続時間は、10秒～2時間、好ましくは1秒～10分の範囲である。

【0040】

本発明の一実施態様において、工程(b)と(c)の間に、本発明の方法を行う反応器は、不活性ガスで、例えば乾燥窒素で又は乾燥アルゴンでフラッシュ又はパーズされる。好適なフラッシュ又はパーズの時間は、1秒～30分、好ましくは1秒～10分である。不活性ガスの量は1～15倍の反応器の含有物を交換することに十分であることが好ましい。このようなフラッシュ又はパーズにより、金属アルコキッド又は金属アミド又はアルキル金属化合物の水とのそれぞれの反応生成物の別個の粒子などの副生成物の生成を避けることができる。トリメチルアルミニウムと水との組合せの場合、そのような副生成物は、メタン及びアルミナ、又は粒子材料上に堆積していないトリメチルアルミニウムであり、後者は望ましくない副生成物である。前記フラッシュは、工程(c)の後、従って別の工程(b)の前に行われてもよい。本明細書において、「乾燥」とは、10質量ppm未満、例えば3～5ppmの含水量を指す。

10

【0041】

本発明の一実施態様において、(b)と(c)の間の各フラッシュ工程は、1秒～10分の範囲の持続時間を有する。

【0042】

本発明の一実施態様において、工程(b)と(c)の間に、反応器を排気する。前記排気は、工程(c)の後、従って別の工程(b)の前に行われてもよい。本明細書における排気は、例えば10～1,000ミリバール(絶対)、好ましくは10～500ミリバール(絶対)の任意の圧力低下を含む。

20

【0043】

それぞれの工程(b)及び(c)は、固定床反応器、流動床反応器、強制流動反応器又はミキサー、例えば強制ミキサー又は自由落下ミキサーで行われてもよい。流動床反応器の例は噴流層反応器である。強制ミキサーの例は、ブラウシェアミキサー、パドルミキサー及びシャベルミキサーである。ブラウシェアミキサーが好ましい。好ましいブラウシェアミキサーは水平に設置され、水平という用語は、混合要素がその周りを回転する軸を指す。好ましくは、本発明の方法は、シャベル混合ツール、パドル混合ツール、ベッカーブレード混合ツール、及び最も好ましくは、投げつけと旋回原理(hurling and whirling principle)に従ってブラウシェアミキサーで行われる。自由落下ミキサーは、重力を利用して混合を達成する。好ましい実施態様において、本発明の方法の工程(b)及び(c)は、その水平軸を中心にして回転するドラム又はパイプ状の容器内で行われる。より好ましい実施態様において、本発明の方法の工程(b)及び(c)は、バッフルを備える回転容器内で行われる。

30

【0044】

本発明の一実施態様において、回転容器は、2～100個の範囲のバッフル、好ましくは2～20個の範囲のバッフルを備える。好ましくは、このようなバッフルは、容器壁に対して面一に取り付けられる。

40

【0045】

本発明の一実施態様において、このようなバッフルは、回転容器、ドラム、又はパイプに沿って軸対称に配置される。前記回転容器の壁との角度は、5～45°、好ましくは10～20°の範囲である。このような配置により、それらは、コーティングされたカソード活物質を回転容器を通して非常に効率的に輸送することができる。

【0046】

本発明の一実施態様において、前記バッフルは、直径に対して、10～30%の範囲で回転容器内に達する。

【0047】

本発明の一実施態様において、前記バッフルは、回転容器の全長の10～100%、好

50

ましくは30～80%の範囲をカバーする。本明細書において、長さという用語は回転軸に平行である。

【0048】

本発明の好ましい実施態様において、本発明の方法は、例えば20～100 m/sの空気対流により、コーティングされた材料をそれぞれに容器又は複数の容器から取り出す工程を含む。

【0049】

本発明の一実施態様において、排気ガスは、1パールを超える圧力で、さらにより好ましくは工程(b)及び(c)が行われる反応器中の圧力より高い圧力で、例えば1.010～2.1パールの範囲、好ましくは1.005～1.150パールの範囲の圧力で、水で処理される。高圧は、排気ラインの圧力損失を補償することに有利である。

10

【0050】

工程(d)は、一連の工程(b)及び(c)を2～4回繰り返すことを含み、ここで、最後の一連の工程(b)及び(c)では、湿気が少なくとも部分的にオゾンに置き換えられる。前記の後者の工程は、以下で工程(c*)とも称される。

【0051】

繰り返しは、一連の工程(b)及び(c)を毎回、まったく同じ条件下又は変更された条件下で繰り返すことを含んでもよいが、それでも上記の定義の範囲内にある。例えば、それぞれの工程(b)は、まったく同じ条件下で行われてもよいが、又は例えば、それぞれの工程(b)は、異なる温度条件下で、又は異なる持続時間で、例えば120、次に10及び160で、それぞれに1秒～1時間行われてもよい。

20

【0052】

工程(c*)において、オゾンは少なくとも部分的に湿気を置き換える。工程(c*)では湿度が適用されず、湿気がオゾンで完全に置き換えられることが好ましい。オゾンは、それ自体既知の条件下で酸素から生成されてもよく、したがって、工程(c*)では、オゾンは通常、酸素の存在下で適用される。

【0053】

オゾンの適用の間に、工程(c*)では、窒素が存在しないことが好ましい。

【0054】

本発明の一実施態様において、工程(c*)は常圧で行われる。本発明の別の実施態様において、工程(c*)は、常圧より5ミリパール～1パール高い範囲、好ましくは常圧より10～250ミリパール高い範囲の圧力で行われる。別の実施態様において、工程(c*)は、常圧より低い圧力、例えば常圧より100～900ミリパール、好ましくは100～500ミリパール低い圧力で行われる。工程(c*)は20～300の温度で行われてもよく、好ましくは100～300であり、より好ましくは150～250である。

30

【0055】

本発明の一実施態様において、工程(c*)の持続時間は、1秒～2時間、好ましくは1秒～10分の範囲である。

【0056】

工程(c*)は、工程(c)と同じタイプの容器で行われてもよい。好ましくは、工程(c)及び(c*)は同じ容器で行われる。

40

【0057】

粒子状電極活物質を得る。

【0058】

本発明の一実施態様において、一連の工程(b)及び工程(c*)は、1回のみ行われる。別の実施態様において、一連の工程(b)及び工程(c*)は、2～5回行われる。

【0059】

本発明の一実施態様において、工程(c*)の後に、後処理、例えば熱的後処理(e)を行う。このような熱的後処理(e)は、工程(c*)の後に得られた粒子状電極活物質

50

を、150～800、好ましくは150～400、好ましくは180～350の範囲の温度で、例えば一定の範囲の期間、例えば10分～2時間処理することにより行われてもよい。

【0060】

本発明のさらなる態様は、以下で本発明の電極活物質とも称される粒子状電極活物質に関する。本発明の電極材料は、一般式 $Li_{1+x}TM_{1-x}O_2$ （式中、TMは、Niと、Coと、任意にMnと、任意にAl、Ti、Mo、W及びZrから選択された少なくとも1種の金属との組み合わせであり、xは0～0.2の範囲であり、TMの遷移金属の少なくとも60モル%はNiである）を有し、前記粒子の外表面は、酸性アルミニウムオキシヒドロキシド、酸性アルミナ、酸性チタニア及び酸性ジルコニアから選択される酸性酸化物で不均一にコーティングされている。酸性アルミニウムオキシヒドロキシド及び酸性アルミナが好ましい。

10

【0061】

不均一なコーティングは、X線光電子分光法（「XPS」）又はエネルギー分散型X線分光法を使用した透過型電子顕微鏡法（「TEM-EDX」）でマッピングすることができる。

【0062】

TMは、すでに上記で定義されている。

【0063】

本発明の一実施態様において、本発明の電極活物質は、3～20 μm 、好ましくは5～16 μm の範囲の平均粒径（D50）を有する。平均粒径は、例えば光散乱又はレーザー回折又は電気音響分光法によって決定することができる。粒子は通常、一次粒子からの凝集体から構成され、上記の粒径は二次粒子の粒径を指す。

20

【0064】

本発明の一実施態様において、本発明の電極活物質は0.1～1.5 m^2/g の範囲の、以下「BET表面積」とも称される比表面積（BET）を有する。BET表面積は、DIN ISO 9277：2010に従って、200で30分以上、及びこれを超えてサンプルをガス放出した後の窒素吸着によって決定することができる。

【0065】

好ましくは、本発明の粒子状材料におけるTMは、 $Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}$ 、 $Ni_{0.7}Co_{0.2}Mn_{0.1}$ 及び $Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}$ から選択され、前記酸性酸化物は、酸性アルミニウムオキシヒドロキシド及び酸性アルミナから選択される。

30

【0066】

本発明の一実施態様において、本発明の電極活物質は、3～20 μm 、好ましくは5～16 μm の範囲の平均粒径（D50）を有する。平均粒径は、例えば光散乱又はレーザー回折又は電気音響分光法によって決定することができる。粒子は通常、一次粒子からの凝集体から構成され、上記の粒径は二次粒子の粒径を指す。

【0067】

本発明の一実施態様において、不均一なコーティングは、0.2～2nm、好ましくは0.3～0.8nmの範囲の平均厚さを有する。

40

【0068】

本発明の電極活物質は、リチウムイオン電池のカソードに非常によく適する。それらは、繰り返しのサイクル、例えば500サイクル以上により引き起こされる抵抗の蓄積が低いと示している。

【0069】

本発明のさらなる態様は、少なくとも1つの本発明による電極活物質を含む電極に関する。それらは、リチウムイオン電池に特に有用である。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、良好な放電挙動を示す。少なくとも1つの本発明による電極活物質を含む電極は、以下で本発明のカソード又は本発明によるカソードとも称される。

50

【0070】

本発明によるカソードは、さらなる構成要素を含むことができる。それらは、集電器、例えばアルミニウムホイル（これに限定していない）を含むことができる。それらは、導電性炭素及びバインダーをさらに含むことができる。

【0071】

好適なバインダーは、好ましくは、有機（コ）ポリマーから選択される。好適な（コ）ポリマー、すなわち、ホモポリマー又はコポリマーは、例えばアニオン（共）重合、触媒（共）重合又はフリーラジカル（共）重合により得ることができる（コ）ポリマーから、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

10

【0072】

本発明の文脈において、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。ポリアクリロニトリルホモポリマーが好ましい。

【0073】

本発明の文脈において、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%の共重合されたエチレン、及び50モル%以下の少なくとも1つのさらなるコモノマー、例えば -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、及びまたイソブテン、ビニル芳香族のもの、例えばスチレン、及びまた（メタ）アクリル酸、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、（メタ）アクリル酸のC₁~C₁₀-アルキルエステル、特にメチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルアクリレート、エチルメタアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-ブチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルメタアクリレート、及びまたマレイン酸、無水マレイン酸及び無水イタコン酸を含むエチレンのコポリマーも意味すると理解される。ポリエチレンはHDPE又はLDPEであり得る。

20

【0074】

本発明の文脈において、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%の共重合されたプロピレン、及び50モル%以下の少なくとも1つのさらなるコモノマー、例えばエチレン、及び -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-ペンテンを含むプロピレンのコポリマーも意味すると理解される。ポリプロピレンは、好ましくはイソタクチックポリプロピレン又は本質的にイソタクチックポリプロピレンである。

30

【0075】

本発明の文脈において、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C₁~C₁₀-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 -メチルスチレンとのコポリマーも意味すると理解される。

40

【0076】

別の好ましいバインダーは、ポリブタジエンである。

【0077】

他の好適なバインダーは、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。

【0078】

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

50

【 0 0 7 9 】

バインダーは、架橋された又は架橋されていない(コ)ポリマーであってもよい。

【 0 0 8 0 】

本発明の特に好ましい実施態様において、バインダーは、ハロゲン化(コ)ポリマー、特にフッ素化(コ)ポリマーから選択される。ハロゲン化又はフッ素化(コ)ポリマーは、1個の分子当たり少なくとも1個のハロゲン原子又は少なくとも1個のフッ素原子、より好ましくは1個の分子当たり少なくとも2個のハロゲン原子又は少なくとも2個のフッ素原子を有する少なくとも1つの(共)重合された(コ)モノマーを含む(コ)ポリマーを意味すると理解される。例としては、ポリビニルクロリド、ポリビニリデンクロリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド(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、ビニリデンフルオリド-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー(PVdF-HFP)、ビニリデンフルオリド-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、ビニリデンフルオリド-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。

10

【 0 0 8 1 】

好適なバインダーは、特に、ポリビニルアルコール及びハロゲン化(コ)ポリマー、例えばポリビニルクロリド又はポリビニリデンクロリド、特にフッ素化(コ)ポリマー、例えばポリビニルフルオリド及び特にポリビニリデンフルオリド及びポリテトラフルオロエチレンである。

20

【 0 0 8 2 】

本発明のカソードは、電極活物質に対して、1~15質量%のバインダー(単数又は複数)を含んでもよい。他の実施態様において、本発明のカソードは、0.1質量%から1質量%未満のバインダー(単数又は複数)を含んでもよい。

【 0 0 8 3 】

本発明のさらなる態様は、本発明の電極活物質、カーボン及びバインダーを含む少なくとも1つのカソード、少なくとも1つのアノード、及び少なくとも1つの電解質を含有する電池である。

【 0 0 8 4 】

本発明のカソードの実施態様は、すでに上記で詳細に記載されている。

30

【 0 0 8 5 】

前記アノードは、少なくとも1種のアノード活物質、例えばカーボン(グラファイト)、TiO₂、酸化リチウムチタン、シリコン、リチウム又はスズを含有してもよい。前記アノードは、集電器、例えば銅ホイルなどの金属ホイルをさらに含有してもよい。

【 0 0 8 6 】

前記電解質は、少なくとも1種の非水性溶媒、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。

【 0 0 8 7 】

電解質のための非水性溶媒は、室温で液体又は固体であり得、好ましくは、ポリマー、環状又は非環状エーテル、環状及び非環状アセタール、及び環状又は非環状有機カーボネートから選択される。

40

【 0 0 8 8 】

好適なポリマーの例は、特に、ポリアルキレングリコール、好ましくはポリ-C₁~C₄-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である。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C₁~C₄-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個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。

【 0 0 8 9 】

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400g/molであり得る。

50

【 0 0 9 0 】

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、最大 5 0 0 0 0 0 0 g / m o l、好ましくは最大 2 0 0 0 0 0 0 g / m o l であり得る。

【 0 0 9 1 】

好適な非環状エーテルの例は、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 - ジエトキシエタンであり、好ましくは 1, 2 - ジメトキシエタンである。

【 0 0 9 2 】

好適な環状エーテルの例は、テトラヒドロフラン及び 1, 4 - ジオキサンである。

10

【 0 0 9 3 】

好適な非環状アセタールの例は、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 - ジエトキシエタンである。

【 0 0 9 4 】

好適な環状アセタールの例は、1, 3 - ジオキサン、及び特に 1, 3 - ジオキソランである。

【 0 0 9 5 】

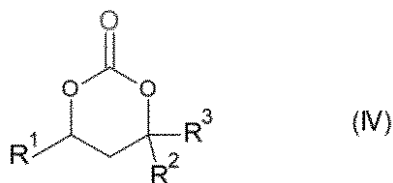
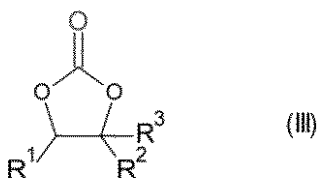
好適な非環状有機カーボネートの例は、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネートである。

【 0 0 9 6 】

好適な環状有機カーボネートの例は、一般式 (I I I) 及び (I V)、

20

【 化 1 】



30

(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なることができ、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、s e c - ブチル及び t e r t - ブチルから選択され、好ましくは、 R^2 及び R^3 の両方ともが t e r t - ブチルであることはない) の化合物である。

40

【 0 0 9 7 】

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 はそれぞれに水素であるか、又は R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれに水素である。

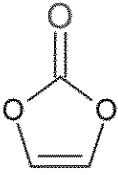
【 0 0 9 8 】

別の好ましい環状有機カーボネートは、式 (V) のビニレンカーボネートである。

【 0 0 9 9 】

50

【化2】



(V)

【0100】

好ましくは、溶媒又は複数の溶媒は、水を含まない状態で、すなわち、例えば、カールフィッシャー滴定によって決定することができる1ppm~0.1質量%の範囲の含水量で使用される。

10

【0101】

電解質(C)は、少なくとも1種の電解質塩をさらに含む。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は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_3$ 、リチウムイミド、例えば $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ (式中、 n は1~20の範囲の整数である)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 Li_2SiF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、及び一般式 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_t\text{YLi}$ の塩である

(式中、Yが酸素及び硫黄から選択される場合、 $t=1$ であり、

Yが窒素及びリンから選択される場合、 $t=2$ であり、

Yが炭素及びケイ素から選択される場合、 $t=3$ である)。

20

【0102】

好ましい電解質塩は、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 から選択され、特に好ましくは LiPF_6 及び $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ である。

【0103】

本発明の一実施態様において、本発明による電池は、それによって電極が機械的に分離される1つ以上のセパレータを含む。好適なセパレータは、金属リチウムに対して反応しないポリマーフィルム、特に多孔性ポリマーフィルムである。セパレータのための特に好適な材料は、ポリオレフィン、特にフィルム形成の多孔性ポリエチレン及びフィルム形成の多孔性ポリプロピレンである。

30

【0104】

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構成されるセパレータは、35~45%の範囲の多孔率を有することができる。好適な細孔径は、例えば30~500nmの範囲である。

【0105】

本発明の他の実施態様において、セパレータは、無機粒子で充填したPET不織布から選択することができる。このようなセパレータは40~55%の範囲の多孔率を有し得る。好適な細孔径は、例えば80~750nmの範囲である。

40

【0106】

本発明による電池は、任意の形状、例えば、立方体、又は円筒形ディスク又は円筒形缶の形状を有することができるハウジングをさらに含む。一変形態様において、ポーチとして構成された金属ホイルをハウジングとして使用する。

【0107】

本発明による電池は、例えば低温(0以下、例えば-10以下でさえ)での良好な放電挙動、特に高温(45以上、例えば最大60)での、特に容量損失に関して非常に良好な放電及びサイクル挙動、60以上のような高温での良好な安全挙動を示す。好ましくは、サイクル安定性及びCレート容量挙動(C-rate capacity behavior)も改善されるか、又はLi含有量はより低い、それらは少なくとも同一である。

50

【0108】

本発明による電池は、互いに組み合わせられている、例えば直列に接続するか、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むことができる。直列接続が好ましい。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つの本発明によるカソードを含有する。好ましくは、本発明による電気化学セルにおいて、電気化学セルの大部分は本発明によるカソードを含有する。さらにより好ましくは、本発明による電池において、すべての電気化学セルは本発明によるカソードを含有する。

【0109】

本発明はさらに、本発明による電池を機器、特にモバイル機器に使用方法を提供する。モバイル機器の例は、車両、例えば自動車、自転車、航空機、又は水上乗り物、例えばボート又は船である。モバイル機器の他の例は、手で動くもの、例えばコンピューター、特にラップトップ、電話、又は例えば建築部門における電動手工具、特にドリル、バッテリー式ドライバー又はバッテリー式ステープラーである。

10

【0110】

実施例により、本発明をさらに説明する。

【実施例】

【0111】

s c c m : 標準立方センチメートル / 分、標準条件下での立方センチメートル

I . カソード活物質

I . 1 . カソード活物質の前駆体の調製

脱イオン水で攪拌タンク反応器を充填した。遷移金属水溶液及びアルカリ性沈殿剤を1 . 9の流量比で同時に供給し、総流量を8時間の滞留時間とすることにより、混合遷移金属水酸化物前駆体の沈殿を開始させた。遷移金属水溶液は、Ni、Co及びMnを6 : 2 : 2のモル比でそれぞれの硫酸塩として含有し、合計の遷移金属濃度は1 . 65 mol / kgであった。アルカリ性沈殿剤は、25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った。水酸化ナトリウム水溶液を別に供給することにより、pH値を11 . 9に維持した。粒子サイズが安定した後、得られた懸濁液を攪拌容器から連続的に取り出した。得られた懸濁液を濾過し、蒸留水で洗浄し、空气中120で乾燥させ、ふるいにかけることにより、混合遷移金属(TM)オキシヒドロキシド前駆体を得た。

20

30

【0112】

I . 2 . カソード活物質の製造

C - C A M . 1 (比較) : I . 1 に従って得られた混合遷移金属オキシヒドロキシド前駆体をAl₂O₃ (平均粒径が6 nm) 及びLiOH-水和物と混合して、Ni + Co + Mn + Alに対して0 . 3モル%のAlの濃度、及び1 . 03のLi / (TM + Al)モル比を得た。混合物を885に加熱し、酸素の強制流中に8時間保持して、電極活物質C - C A M . 1を得た。

【0113】

Malvern InstrumentsからのMastersize 3000機でレーザー回折の技術を使用して決定されたD50は9 . 5 μmであった。Al含有量は、ICP分析によって決定し、820 ppmに対応した。250で決定した残留水分は300 ppmであった。

40

【0114】

C - C A M . 2 (比較) : 外部加熱ジャケットを備えた流動床反応器に100gのC - C A M . 1を入れ、130ミリバールの平均圧力でC - C A M . 1を流動化した。流動床反応器を180に加熱し、180で3時間維持した。液体状態でのTMAを含有し、50に維持された前駆体貯蔵器へのバルブを開くことにより、フィルタープレートを介して、ガス状態でのトリメチルアルミニウム(TMA)を流動床反応器中に導入した。TMAを担体ガスとしての窒素で希釈した。TMA及びN₂のガス流量は10 s c c mであった。210秒の反応期間後、未反応のTMAを窒素流によって除去し、反応器を30 s

50

c c mの流量での窒素で15分間パージした。その後、24に維持された液体水を含む貯蔵器へのバルブを開くことにより、ガス状態での水を流動床反応器中に導入した(流量: 10 s c c m)。120秒の反応期間後、未反応のTMAを窒素流によって除去し、反応器を30 s c c mでの窒素で15分間パージした。上記の一連の工程を3回繰り返した。反応器を25に冷却し、材料を排出した。得られたC-CAM.2は以下の特性を示した: Malvern InstrumentsからのMastersize 3000機でレーザー回折の技術を使用して決定されたD50 = 10.6 μm。PE-Optima 3300 RL装置(標準検出限界3 ppm)を用いて標準溶液に対する定量化に介して誘導結合プラズマ-発光分光法(ICP-OES)により決定したAl含有量: 260 ppm。250で決定した残留水分は120 ppmであった。

10

【0115】

CAM.3(本発明): 上記のようにC-CAM.2の製造を繰り返したが、4番目の水処理工程はなかった。代わりに、流動床反応器を、O₂ストリーム中に8質量%のO₃を製造するオゾン発生器に接続した。投与バルブを開いた後、前記O₃/O₂混合物を30分間流動床反応器に導入し、N₂を10 s c c mで流し続けた、工程(c*.3)。

【0116】

4回目のサイクルが終了した後、反応器を30 s c c mのN₂で1500秒間パージした。

【0117】

PE-Optima 3300 RL機を使用してICP-OESにより(典型的な検出限界は3 ppm)、アルミニウム含有量の元素分析を行った。コーティング後、280 ppmのAlの吸収を検出した。250で決定した残留水分は110 ppmであった。C-CAM.3を酸性Al₂O₃で部分的にコーティングした。

20

【0118】

CAM.4(本発明): 上記のようにC-CAM.2の製造を繰り返したが、4番目の水処理工程はなかった。代わりに、流動床反応器を、O₂ストリーム中に8質量%のO₃を製造するオゾン発生器に接続した。投与バルブを開いた後、前記O₃/O₂混合物を30分間流動床反応器に導入し、N₂を10 s c c mで流し続けた(工程c*.4)。

【0119】

4回目のサイクルが終了した後、反応器を30 s c c mのN₂で1500秒間パージした。一連のTMA-処理及び工程(c*.4)を3回繰り返した。

30

【0120】

PE-Optima 3300 RL機を使用してICP-OESにより(典型的な検出限界は3 ppm)、標準溶液に対する定量化によってアルミニウム含有量の元素分析を行った。コーティング後、280 ppmのAlの吸収を検出した。250で決定した残留水分は110 ppmであった。C-CAM.4を酸性Al₂O₃で部分的にコーティングした。

【0121】

II 電気化学セル

II.1. 電気化学試験のための電極の製造

連続ドクターナイフコーティングシステムを使用して、94質量%のカソード活物質(94質量%)、1質量%の活性炭(Imerysから購入したSuper C65 L)、2質量%のグラファイト(ImerysからのSFG6 L)及び3質量%のポリビニリデンフルオライド(PVdF)パウダーを含有し、N-メチル-2-ピロリジノン(NMP)中に懸濁したスラリーをアルミホイル(厚さ=20 μm)上にコーティングし、次に乾燥(Mathis, KTF-S)することにより、単層ポーチセルでの電気化学サイクル実験用の正極を調製した。典型的に、すべてのスラリーは、少なくとも30gのカソード活物質に基づいて調製し、使用されたNMPの量は、総固形分(CAM+Super C65 L+SFG6 L+PVdF)が約65%となるような量であった。セルの組み立ての前に、電極テープを120の熱風チャンバー内で16時間乾燥させ、最後にロールカレン

40

50

ダーを使用してプレスした。

【0122】

II. 2. ハーフセルでの電気化学試験

カソード活物質 (C-CAM. 1、C-CAM. 2、CAM. 3、及びCAM. 4) の電気化学試験をコインハーフセル (vs. アノード材料としてのLi金属、上限カットオフ電圧4.3V vs. Li/Li⁺、電解質としてのEC:EMC質量% (EC=エチレンカーボネート、EMC=エチルメチルカーボネート) 中の1MのLiPF₆、GF/Dガラス繊維セパレータ (Whatman)、及びHohsen Corp. からのCR2032) で行って、第1サイクル目の放電容量を得た。

【0123】

CAM. 3又はCAM. 4に基づく本発明のハーフセルは、C-CAM. 1又はC-CAM. 2に基づく比較用のハーフセルよりも優れていた。

【0124】

III 電気化学セル (単層ポーチセル) の評価

Elexcel Corporation Ltd. からの市販のグラファイトでコーティングしたテープを負極として使用した。上記のカソード活物質を含む正極、負極複合電極及びポリプロピレンセパレータ (Celgard 2500セパレータ) を使用して、単層ポーチセルを製造した。その後、酸素及び水のレベルが1.0ppm未満のアルゴンで充填されたグローブボックス中に、電解質 (3:7質量%のEC:DEC及び2質量%のVC (DEC=ジエチルカーボネート、VC=ビニレンカーボネート) 中の1MのLiPF₆) ですべてのセルを充填し、Maccor 4000電池試験システムでそれらの電気化学試験を行った。

【0125】

III. 1. 25 での形成

上記のカソード及びグラファイトアノードを含むように調製されたポーチセルを、0.1Cの定電流で4.25Vの電圧まで充電した (CC充電)。セルを脱気した後、これらを0.1C (3.0Vカットオフ) で放電した (サイクル1)。直後に、セルを、25で0.1Cの定電流で4.25V (CC) の電圧まで充電し、0.1C (3.0Vカットオフ) で放電した (サイクル2)。その後、セルを、0.5Cの定電流で4.25Vの電圧まで充電し、4.25V (CCC V) で60分間、又は電流が0.02C未満になるまで充電し、その後、セルを0.5Cの定電流で3Vの放電電圧まで放電した (4回、サイクル3~7)。サイクル3と同じ充電条件を使用するが、1C (2回、サイクル7~8)、2C (2回、サイクル9~10) 及び3C (2回、サイクル11~12) の放電電圧を使用して、セルをさらにサイクルした。最後に、サイクル3で使用したのと同じ手順に従って、セルを10回充電及び放電した。

【0126】

III. 2. 上限カットオフ電圧として4.25Vを使用した45 (サイクリング) 及び25 (抵抗測定) でのポーチセルのサイクリングの評価

上記のようにセルを形成したら、25で0.2Cの定電流を4.25Vの電圧まで充電し、4.25V (CCC V) で60分間、又は電流が0.02C未満になるまで充電し、その後、セルを0.2Cの定電流で3Vの放電電圧まで放電した。この手順を1回繰り返す、放電容量を次のサイクルの基準容量とした。このサイクルでは、セルを、0.2Cの定電流で、事前に決定した基準容量の75% (75%の充電状態 = 75% SOC) まで充電した。直後に、セル抵抗を決定するために、2.5Cの電流パルスを30秒間適用した (セル抵抗測定)。その後、セルを0.2Cの定電流で50%及び25% SOCまで放電し、これらの各SOC値においてセル抵抗測定を繰り返した。その後、セルを0.2Cの定電流で3.0Vまでさらに放電した。

【0127】

上記のセル抵抗測定に続いて、セルを45の一定温度に維持した温度調整チャンバー (climate chamber) に移した。12時間の平衡化時間の後、セルを1Cの定電流で4.

10

20

30

40

50

2.5 Vの電圧まで充電し、4.25 V (CCCV) で60分間、又は電流が0.02 C未満になるまで充電し、その後、セルを1 Cの定電流で3 Vの放電電圧まで放電した(100回)。上記の全部の一連の工程(2.5 Vでの様々なSOC値及び4.5 Vでの1 Cサイクリングでの抵抗測定)を少なくとも5回繰り返した。異なる例からの1 C及び4.5 Vでの500サイクル後の結果を表2に示し、手順の最初に得られた値に対するパーセンテージで表す。

【0128】

CAM. 3又はCAM. 4に基づく本発明のポーチセルは、C-CAM. 1又はC-CAM. 2に基づく比較用のポーチセルより優れていた。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

2、ビーチウッド、マーカンティール ロード 23800

(72)発明者 アールフ, マライケ

ドイツ、67056 ルートヴィッヒスハーフェン、カール-ボッシュ-シュトラッセ 38

(72)発明者 ゾンマー, ハイノ

ドイツ、67056 ルートヴィッヒスハーフェン、カール-ボッシュ-シュトラッセ 38

審査官 森 透

(56)参考文献 韓国登録特許第10-0813014(KR, B1)

国際公開第2017/159267(WO, A1)

特開2016-136464(JP, A)

国際公開第2018/019627(WO, A1)

特開2014-222583(JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01M 4/525

H01M 4/505

H01M 4/36

C01G 53/00