

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-15263

(P2015-15263A)

(43) 公開日 平成27年1月22日(2015.1.22)

|                                |                |             |
|--------------------------------|----------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                   | F I            | テーマコード (参考) |
| <b>H O 1 M 4/525 (2010.01)</b> | H O 1 M 4/525  | 5 H O 5 0   |
| <b>H O 1 M 4/36 (2006.01)</b>  | H O 1 M 4/36 E |             |

審査請求 有 請求項の数 11 O L 外国語出願 (全 30 頁)

|              |                                     |          |                                                    |
|--------------|-------------------------------------|----------|----------------------------------------------------|
| (21) 出願番号    | 特願2014-215032 (P2014-215032)        | (71) 出願人 | 509126003                                          |
| (22) 出願日     | 平成26年10月22日 (2014.10.22)            |          | ユミコア ソシエテ アノニム                                     |
| (62) 分割の表示   | 特願2011-550447 (P2011-550447)<br>の分割 |          | Umicore S. A.                                      |
| 原出願日         | 平成22年1月29日 (2010.1.29)              |          | ベルギー国 ブリュッセル リュ デュ<br>マレ 31                        |
| (31) 優先権主張番号 | 09002410.0                          |          | Rue du Marais 31, B<br>-1000 Brussels, Bel<br>gium |
| (32) 優先日     | 平成21年2月20日 (2009.2.20)              | (74) 代理人 | 100114890                                          |
| (33) 優先権主張国  | 欧州特許庁 (EP)                          |          | 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ<br>ンハルト                        |
| (31) 優先権主張番号 | 61/202,396                          | (74) 代理人 | 100099483                                          |
| (32) 優先日     | 平成21年2月25日 (2009.2.25)              |          | 弁理士 久野 琢也                                          |
| (33) 優先権主張国  | 米国 (US)                             |          |                                                    |
| (31) 優先権主張番号 | 09006586.3                          |          |                                                    |
| (32) 優先日     | 平成21年5月15日 (2009.5.15)              |          |                                                    |
| (33) 優先権主張国  | 欧州特許庁 (EP)                          |          |                                                    |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 L i 蓄電池内での高い安全性と高出力とを兼備する非均質な正電極材料

## (57) 【要約】

【課題】 L i 電池内で正電極材料として使用され、優れた電力及び安全性能を可能にする L i <sub>a</sub> N i <sub>x</sub> C o <sub>y</sub> A l <sub>z</sub> O <sub>2</sub> 複合酸化物の提供。

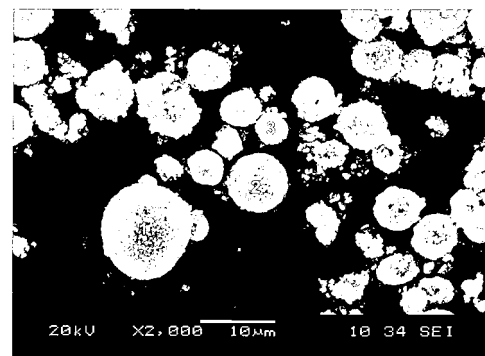
【解決手段】 一般式 L i <sub>a</sub> N i <sub>x</sub> C o <sub>y</sub> M <sub>z</sub> O <sub>2 ± e</sub> A <sub>f</sub>

(0.9 < a < 1.1, 0.3 ≤ x ≤ 0.9, 0 < y ≤ 0.4, 0 < z ≤ 0.35, e < 0.02, 0 ≤ f ≤ 0.05 及び 0.9 < (x + y + z + f) < 1.1 ;

M は A l、M g 及び T i の群からの1つ以上の元素であり ; A は S 及び / 又は C である) を有し ; 粉末は D 1 0、D 5 0 及び D 9 0 を規定する粒径分布を有し ; 且つ x 及び z パラメータは粉末の粒径に伴って変化し、

x 1 - x 2 ≥ 0.010 及び z 2 - z 1 ≥ 0.010 のいずれか1つ又はその両方であり ; x 1 及び z 1 は、粒径 D 9 0 を有する粒子に相応するパラメータであり ; 且つ x 2 及び z 2 は、粒径 D 1 0 を有する粒子に相応するパラメータである。

【選択図】 図 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

蓄電池内でカソード材料として使用するためのリチウム金属酸化物粉末であって、一般式  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_{2 \pm e}\text{A}_f$  (式中、 $0.9 < a < 1.1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.9$ 、 $0 < y \leq 0.4$ 、 $0 < z \leq 0.35$ 、 $e < 0.02$ 、 $0 \leq f \leq 0.05$  及び  $0.9 < (x + y + z + f) < 1.1$ ；M は Al、Mg、及び Ti の群からのいずれか 1 つ以上の元素からなり；A は S 及び C のいずれか 1 つ又はその両方からなる) を有し；前記粉末は D10、D50 及び D90 を規定する粒径分布を有し；且つ前記 x 及び z パラメータは前記粉末の粒径に伴って変化し、  
 $x_1 - x_2 \geq 0.010$  及び  
 $z_2 - z_1 \geq 0.010$  のいずれか 1 つ又はその両方であり；  
 前記  $x_1$  及び  $z_1$  は、粒径 D90 を有する粒子に相応するパラメータであり；且つ前記  $x_2$  及び  $z_2$  は、粒径 D10 を有する粒子に相応するパラメータであることを特徴とする、前記リチウム金属酸化物粉末。

10

## 【請求項 2】

$x_1 - x_2 \geq 0.030$  と  $z_2 - z_1 \geq 0.030$  との両方、有利には  $x_1 - x_2 \geq 0.050$  と  $z_2 - z_1 \geq 0.050$  との両方を特徴とする、請求項 1 に記載の酸化物粉末。

20

## 【請求項 3】

前記粉末の Ni 含有率が粒径の増加に伴って増加し、且つ前記粉末の M 含有率が粒径の増加に伴って減少することを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の酸化物粉末。

## 【請求項 4】

A が S 及び C からなり、 $f \leq 0.02$  であり、且つ M が Al からなることを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の酸化物粉末。

## 【請求項 5】

A が C からなり、 $f \leq 0.01$  であり、且つ M が Al からなることを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の酸化物粉末。

## 【請求項 6】

一般式  $\text{Li}_a\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{C}_{0.01}\text{O}_2$  を有する請求項 5 に記載の酸化物粉末。

30

## 【請求項 7】

請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の粉末の、リチウム二次電池内での使用。

## 【請求項 8】

請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の粉末の製造方法であって、

- 異なる D10 及び D90 値を特徴とする異なる粒径分布を有する少なくとも 2 つの  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_{2 \pm e}\text{A}_f$  前駆体粉末を提供する工程、その際、より低い D10 及び D90 値を有する粉末が、より高い D10 及び D90 値を有する粉末よりも低い Ni 含有率及び高い M 含有率を有する、
  - 前記少なくとも 2 つの前駆体粉末とリチウム前駆体、有利にはリチウム水酸化物とを混合する工程、
  - 前記混合物を少なくとも 600℃ の温度で加熱する工程
- を含む、前記粉末の製造方法。

40

## 【請求項 9】

前記前駆体粉末が、アルカリ水酸化物及びキレート剤、有利にはアンモニアの存在下で金属硫酸塩、硝酸塩、塩化物又は炭酸塩の沈殿によって得られる水酸化物又はオキシ水酸化物組成物である、請求項 8 に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記前駆体粉末の Co 含有率が同一である、請求項 8 又は 9 に記載の方法。

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、粒子内で不均等な  $Ni/Al$  比を有し、 $Li$  電池内で正電極材料として使用される場合に優れた電力及び安全性能を可能にする  $Li_a Ni_x Co_y Al_z O_2$  複合酸化物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

リチウム及びリチウムイオン蓄電池は、それらの高いエネルギー密度のために、様々な移動式電子機器、例えば携帯電話、ラップトップ型コンピュータ、デジタルカメラ及びビデオカメラ内で使用することができる。市販のリチウムイオン電池は、典型的には、グラフアイトベースのアノード及び  $LiCoO_2$  ベースのカソード材料からなる。しかしながら、 $LiCoO_2$  ベースのカソード材料は高価であり、且つ、典型的には、約  $150\text{mAh/g}$  の比較的低い容量を有する。

## 【0003】

$LiCoO_2$  ベースのカソード材料の代替物は、安価な  $LiNiO_2$  ベースのカソード材料を含む。典型的な  $LiNiO_2$  ベースのカソード材料は、式  $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$  を有する組成物を含む。これらの材料は、ニッケルに対してコバルトの費用が高いため、コバルト不含の  $LiNiO_2$  ベースのカソード材料よりも比較的高いが、製造は遥かに容易である。それにもかかわらず、 $LiNiCoO_2$  ベースのカソード材料は、通常、 $LiNiO_2$  型のカソード材料の構造的安定性が低いので、 $LiCoO_2$  ベースのカソード材料と比べて充電状態での安全性が低い。

## 【0004】

安全性を改善するための方法は、 $LiNiCoO_2$  材料を不活性元素、例えば  $Al$ 、 $Mg$ 、 $Ti$  でドーピングして、充電状態で加熱された時の構造を安定化させることである。安全性に関する主な改善の欠点は、不活性元素ドーピングが、電力及び  $LiNiCoO_2$  材料内の可逆容量に対して有害であるという事実である。この材料が産業的に有用であるためには、製造者らは安全性と性能との間の妥協点を見出さなければならず、従って、十分な安全性を得るために必要とされる最も少ない量の  $Al$ 、 $Ti$  及び  $Mg$  が使用される一方で、一定水準の電力及び容量性能が保持される。かかる生成物、例えば、 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ （“NCA”生成物とも呼ばれる）又は  $LiNi_{0.7}Co_{0.2}Ti_{0.05}Mg_{0.05}O_2$  組成物は、現在、TODA、Honjo-FMC 及び Nichia などの会社によって商品化されている。しかしながら、上記で説明した通り、それらの生成物は典型的には安全性と電気化学的性能との間の妥協が困難であり、従って、中程度の水準の全体性能がもたらされる。

## 【0005】

市場での大形の電池のための新規の用途（例えば、ハイブリッド車又は据置型電力装置）の出現、及び電力性能における妥協のない、高い安全性の要求を満たす必要性に伴い、これらの  $NiCo$  ベース材料の合成において、突破口が必要とされることが明らかである。

## 【0006】

可能な限り均質である製造材料についての懸念が常にあるので、 $Li_a Ni_x Co_y M_z O_2$  生成物（ $M=Al$ 、 $Mn$ 、 $Ti$ 、 $Mg$ …）の従来技術の製造方法は、ドーピングされた前駆体、例えば、水酸化物（例えば、US 6958139号を参照）、炭酸塩、硝酸塩又は酸化物を使用し、それを  $600^\circ\text{C}$  より高い温度で焼結させる。従って、材料は組成において完全に均質であり、且つ、生じる正電極材料は、中程度の全般的な性能を示す。電池材料に適用される固体化学からの基本を考慮すると、 $LiCoO_2$  材料について、より小さい粒径がより良好な電力性能をもたらすことが公知である（Choiら、J. Power Sources, 158（2006）1419内で議論された通り）。しかしながら、安全特性が、幾分、表面積と関連しているので、より小さな粒径がより低い安全性をも

10

20

30

40

50

たらずことも公知である（例えば、J i a n g r a, E l e c t r o c h e m. A c t a, 49 (2004) 2661を参照）。特定の量のN i 及びM（Mは例えばA l である）の存在が電力挙動及び安全性の両方の改善において注目されている、L i N i<sub>x</sub> C o<sub>y</sub> M<sub>z</sub> O<sub>2</sub> 系については、不可避の粒径の広がりのために、小さい粒子と大きな粒子との両方について均等な組成が、電力と安全性能との間の妥協点をみちびくことになる。実際に、安全挙動が直接的にM含有率に関係する小さな粒子について、より大きな粒子についてと同一の安全挙動を達成するためには、より高いM濃度が必要とされることがある。他方では、大きな粒子中のニッケル含有率の増加がL i N i<sub>x</sub> C O<sub>y</sub> M<sub>z</sub> O<sub>2</sub> 系の性能を高め得る。

【先行技術文献】

10

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】J. Power Sources, 158 (2006) 1419

【非特許文献2】E l e c t r o c h e m. A c t a, 49 (2004) 2661

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、粒子内で不均等なN i / A l 比を有し、L i 電池内で正電極材料として使用される場合に優れた電力及び安全性能を可能にするL i<sub>a</sub> N i<sub>x</sub> C o<sub>y</sub> A l<sub>z</sub> O<sub>2</sub> 複合酸化物を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、蓄電池内でカソード材料として使用するためのリチウム金属酸化物粉末であって、一般式L i<sub>a</sub> N i<sub>x</sub> C o<sub>y</sub> M<sub>z</sub> O<sub>2 ± e</sub> A<sub>f</sub>（式中、0.9 < a < 1.1、0.3 ≤ x ≤ 0.9、0 < y ≤ 0.4、0 < z ≤ 0.35、e < 0.02、0 ≤ f ≤ 0.05及び0.9 < (x + y + z + f) < 1.1；MはA l、M g、及びT iの群からのいずれか1つ以上の元素からなり；AはS及びCのいずれか1つ又はその両方からなる）

を有し；前記粉末はD 10、D 50及びD 90を規定する粒径分布を有し；且つ前記x及びzパラメータは前記粉末の粒径に伴って変化し、

30

x<sub>1</sub> − x<sub>2</sub> ≥ 0.010及び

z<sub>2</sub> − z<sub>1</sub> ≥ 0.010のいずれか1つ又はその両方であり；

前記x<sub>1</sub>及びz<sub>1</sub>は、粒径D 90を有する粒子に相応するパラメータであり；且つ前記x<sub>2</sub>及びz<sub>2</sub>は、粒径D 10を有する粒子に相応するパラメータであることを特徴とする、前記リチウム金属酸化物粉末を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は異なるサイズの球状粒子を示す本発明による材料のS E M像である。

【図2】図2は本発明による材料中でのE D Sによって測定された粒径の関数としてのN i 及びA l 含有率（モル％）の変化を示す。

40

【図3】図3は本発明による材料の粒子断面上でのE D SによるN i、C o及びA lのマッピングを示す。

【図4】図4は異なるレートでの本発明の材料の定電流放電曲線を示す。

【図5】図5は異なるサイズの球状粒子を示す従来技術の材料のS E M像を示す。

【図6】図6は従来技術の材料におけるE D Sによって測定された粒径の関数としてのN i 及びA l 含有率（モル％）の変化を示す。

【図7】図7は異なるレートでの従来技術の材料の定電流放電曲線を示す。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明はこの課題の解決を提供する。これは蓄電池内のカソード材料として使用される

50

リチウム金属酸化物粉末を含み、該酸化物粉末は一般式  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_{2 \pm e}\text{A}_f$  を有し、その際、

$0.9 < a < 1.1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.9$ 、 $0 < y \leq 0.4$ 、 $0 < z \leq 0.35$ 、 $e < 0.02$ （主として  $e = 0$  であるか又は 0 に近い）、 $0 \leq f \leq 0.05$  及び  $0.9 < (x + y + z + f) < 1.1$  であり；

M は Al、Mg 及び Ti の群からのいずれか 1 つ以上の元素からなり；A は S 及び C のいずれか 1 つ又はその両方からなり；前記粉末は D10、D50 及び D90 を規定する粒径分布を有し；且つ前記 x 及び z のパラメータは前記粉末の粒径によって変化し、

$x_1 - x_2 \geq 0.010$  及び  $z_2 - z_1 \geq 0.010$

のいずれか 1 つ又はその両方を特徴とし；

$x_1$  及び  $z_1$  は粒径 D90 を有する粒子に相応するパラメータであり；且つ  $x_2$  及び  $z_2$  は粒径 D10 を有する粒子に相応するパラメータである。Co 含有率に相応する場合、有利には絶対値 ( $y_1 - y_2$ ) は 0.010 未満、又は更に  $y_1 = y_2 = y$  である。

【0012】

有利には  $x_1 - x_2 \geq 0.030$  及び  $z_2 - z_1 \geq 0.030$  の両方であり；更に有利には  $x_1 - x_2 \geq 0.050$  及び  $z_2 - z_1 \geq 0.050$  の両方である。

【0013】

別の有利な実施態様において、前記粉末の Ni 含有率は粒径の増加に伴って増加し、且つ、前記粉末の M 含有率が粒径の増加に伴って減少する。

【0014】

有利な酸化物粉末において M は Al からなる。別の実施態様において、A は、S 及び C のいずれか 1 つ又はその両方からなり、 $f \leq 0.02$  を有する。A が C からなり、 $f \leq 0.01$  を有する実施態様も有利である。一実施態様は、一般式  $\text{Li}_a\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{C}_{0.01}\text{O}_2$  を有する酸化物粉末からなる。

【0015】

WO2005/064715 号は、リチウム遷移金属酸化物  $\text{Li}_a\text{M}_b\text{O}_2$ （前記 M' は  $\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-x-y}$ 、 $A = \text{Al}$ 、Mg 又は Ti であり、且つ A' はさらなるドーパントであり、その際、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z + z' < 1$ 、 $z' < 0.02$ ）を含むカソード活物質について記載していることを、ここで言及すべきである。この生成物の組成 M は、粒径に伴って変化する。特に、より小さい粒子は、より大きな粒子よりも、少ないコバルト及び多くのマンガン含有する。しかしながら、Ni、Al、Mg 及び Ti 含有率は、上述の通り変化しない。

【0016】

本発明は、Li 二次電池内での前述の酸化物粉末の使用も対象にする。

【0017】

本発明は、本発明による粉末酸化物の製造方法であって、

— 異なる D10 及び D90 値を特徴とする異なる粒径分布を有する少なくとも 2 つの  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_{2 \pm e}\text{A}_f$  前駆体粉末を提供する工程、その際、より低い D10 及び D90 値を有する粉末が、より高い D10 及び D90 値を有する粉末よりも低い Ni 含有率及び高い M 含有率を有する、

— 前記少なくとも 2 つの前駆体粉末とリチウム前駆体、有利にはリチウム水酸化物とを混合する工程、

— 前記混合物を少なくとも 600 °C の温度で加熱する工程

を含む、粉末酸化物の製造方法にも関する。

【0018】

有利には、前記前駆体粉末は、アルカリ水酸化物及びキレート剤、有利にはアンモニアの存在下で金属硫酸塩、硝酸塩、塩化物又は炭酸塩の沈殿によって得られる水酸化物又はオキシ水酸化物組成物である。かかる水酸化物又はオキシ水酸化物の沈殿が、層化された複水酸化物又は LDH の形成をもたらすことは周知である。それらの LDH は、水及びアニオンが介在する金属水酸化物の層から作られている。従って、該材料は硫酸塩、硝酸塩

10

20

30

40

50

、塩化物又は炭酸塩などのアニオンを含有する。従って、該材料中のアニオン含有率は5質量%までの量である。

#### 【0019】

また、有利には前記前駆体粉末のCo含有率は同一である。

#### 【0020】

本発明は、Li電池内の正電極として使用するための、式 $Li_aNi_xCo_yM_zO_2A_f$ を有し、且つ一定のコバルト含有率について粒子中で均質ではないニッケル-M比を有する材料を対象にする。これは、 $Li_aNi_xCo_yM_zO_2A_f$ 材料が、より大きい粒子における高電力のための高いニッケル含有率と、より小さい粒子における高い安全性のためのアルミニウムなどの高い安定化金属含有率とを、同時に達成するように製造される要求を満たすことになる。従って、結果として、それぞれの種の相対的な含有率は、粒径に強く相関している。Co含有率はいかなる粒径でも一定に保つことができ、これが、 $LiNiO_2$ 型材料の層状の特徴を維持することによって、合成を容易にすることに貢献する。

10

#### 【0021】

先行技術及び現在の $Li_aNi_xCo_yM_zO_2A_f$ 材料と比較して、本発明の利点は以下のものである：

— これらの大きな粒子が電力性能を制限することが知られているにもかかわらず、大きな粒子内でNi含有率及びM含有率が最適化された（それぞれ増加及び減少）時の、改善された電力性能

20

— これらの小さい径の粒子は、安全性に有害であることが知られているにもかかわらず、微細な粒子内でNi及びM含有率が最適化された（それぞれ減少及び増加）時の、改善された安全性能。

#### 【0022】

その上、電池内の制御された量のCの存在がその安全性をも高めている。

#### 【0023】

有利には、Ni及びM（有利にはAl）濃度は、粒径の増加に伴って、それぞれ連続的な増加及び減少に従うべきである。

#### 【0024】

有利には、粒径に伴うNi及びM（有利にはAl）の依存性（モル%での）は、線形傾向モル%の $Ni = s \cdot D + t_1$ 、及びモル%の $M = u \cdot D + t_2$ （DはSEM像から測定された粒径であり、 $s > 0$ 又は $Ab s(s) > 0.1$ 、有利には $> 0.4$ 、及び更に有利には $> 0.6$ ；及び／又は $Ab s(u) > 0.05$ 、有利には $> 0.4$ 、更に有利には $> 0.6$ である）に従うべきである。

30

#### 【0025】

有利な実施態様において、Ni及びAlは、機械的応力を避けるために各単独粒子内で均質に分布されるべきであるが、蓄電池内で該粉末が使用される場合、Liをインターカレーション／脱インターカレーションする。

#### 【0026】

別の実施態様において、リチウム挿入型電極の製造において、粒子中で均等ではないNi/Al比を有する $Li_aNi_xCo_yM_zO_2A_f$ 材料を、前記粉末と導電性炭素を有する添加剤とを混合させることによって使用することが開示される。相応する電極混合物も特許請求される。

40

#### 【0027】

本発明を以下の図によって説明する：

図1：異なるサイズの球状粒子を示す本発明による材料のSEM像。

#### 【0028】

図2：本発明による材料中でのEDSによって測定された粒径の関数としてのNi及びAl含有率（モル%）の変化。この測定は、明らかに、Ni/Al比が粒径に伴って連続的に変化することを示す。

50

## 【0029】

図3：本発明による材料の粒子断面上でのEDSによるNi、Co及びAlのマッピング。この測定は、単一の粒子内での種の均質な分布を明らかに示す。

## 【0030】

図4：異なるレートでの本発明の材料の定電流放電曲線（C/10（右）、C（中央）及び2C（左））。これは、この材料の優れた容量及び電力特性を示す。

## 【0031】

図5：異なるサイズの球状粒子を示す従来技術の材料のSEM像。

## 【0032】

図6：従来技術の材料におけるEDSによって測定された粒径の関数としてのNi及びAl含有率（モル％）の変化。この測定は、明らかに、Ni/Al比がいかなる粒径でも一定であることを示す。

10

## 【0033】

図7：異なるレートでの従来技術の材料の定電流放電曲線（C/10（右）、C（中央）及び2C（左））。これは、従来技術の材料の低い容量及び電力特性を示す。

## 【実施例】

## 【0034】

本発明を以下の実施例において更に説明する。

## 【0035】

実施例1：

20

第1工程において、モル組成77.5：15：7.5（Ni+Al=85）を有するNCA水酸化物前駆体を、NaOH及びアンモニアの存在下でNi、Co及びAl硫酸塩から沈殿させる。得られるNCA水酸化物は、球状の形状を有し、且つ、レーザー粒度分析から測定された平均粒径は、 $D_{50}=3.9\mu\text{m}$ 付近を中心としている（ $D_{10}=0.6\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=6.5\mu\text{m}$ ）。NCA水酸化物は2.31質量％の硫酸塩も含有する。

## 【0036】

第2工程において、モル組成80：15：5（Ni+Al=85）を有するNCA水酸化物前駆体を、NaOH及びアンモニアの存在下でNi、Co及びAl硫酸塩から沈殿させる。得られるNCA水酸化物は、球状の形状を示し、且つレーザー粒度分析から測定された平均粒径は、 $D_{50}=6.3\mu\text{m}$ 付近を中心としている（ $D_{10}=3.9\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=8.9\mu\text{m}$ ）。NCA水酸化物は1.95質量％の硫酸塩も含有する。

30

## 【0037】

第3工程において、モル組成82：15：3（Ni+Al=85）を有するNCA水酸化物前駆体を、NaOH及びアンモニアの存在下でNi、Co及びAl硫酸塩から沈殿させる。得られるNCA水酸化物は、球状の形状を示し、且つレーザー粒度分析から測定された平均粒径は、 $D_{50}=9.4\mu\text{m}$ 付近を中心としている（ $D_{10}=6.8\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=12.8\mu\text{m}$ ）。NCA水酸化物は1.77質量％の硫酸塩も含有する。

## 【0038】

最後の工程において、上記で合成された3種の水酸化物前駆体粉末を0.3：0.3：0.4の比で混合し、そして $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al})=1.02$ になるようにLiOHと混合する。次に、該混合物を、管状炉内で酸素流下で750℃で20時間加熱する。ICP-AESから導き出される、得られた $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2\text{A}_f$ 粉末の全般的な組成は、 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}=80:15:5$ である。3種の前駆体中の硫酸塩の存在のために、得られた粉末は約0.7質量％の硫黄を含有する。水酸化物前駆体に加えて、LiOHは幾らかの $\text{Li}_2\text{CO}_3$ をも含有し、これは約0.15質量％の炭素を含有する粉末をもたらす。従って粉末の全般的な組成は $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2\text{A}_f$ として記載でき、この例ではAは混合物 $\text{S}_{1.0}\text{C}_{0.5}$ を表し、fは約0.02に等しい。

40

## 【0039】

焼成後の生成物の粒径分布は、レーザー回折式粒度分析によって測定され、 $D_{10}=1.5\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=7.6\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=20.2\mu\text{m}$ を有するpsdを示す。

50

## 【0040】

FEG-SEM及びEDS分析を、実施例1に従って製造された $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 材料について実施する（図1参照）。種々の粒子について実施されたEDS分析は、最終生成物の化学組成（ $\text{Ni}/\text{Co}/\text{Al}$ ）が、その粒径の関数として変化していることを明らかに示す（表1a及び図2を参照）。

## 【0041】

## 【表1】

表1a: 粒径による組成

| N° 粒子 | SEMからのサイズ<br>( $\mu\text{m}$ ) | EDS %Ni (モル) | EDS %Co (モル) | EDS % Al (モル) |
|-------|--------------------------------|--------------|--------------|---------------|
| 1     | 12.5                           | 82.2         | 15.1         | 2.7           |
| 2     | 7.9                            | 79.7         | 15.1         | 5.2           |
| 3     | 4.2                            | 76.3         | 15.0         | 8.7           |

10

## 【0042】

D10及びD90についての値が表1bの通りであるはずであると結論付けることができる：

## 【表2】

表1b:

| 粒径  | サイズ( $\mu\text{m}$ ) | %Ni (モル) | %Al (モル) |
|-----|----------------------|----------|----------|
| D90 | 20.2                 | >82.2    | <2.7     |
| D10 | 1.5                  | <76.3    | >8.7     |

30

## 【0043】

図2から導き出される通り、 $\text{Ni}$ （及び $\text{Al}$ ）含有率（モル%）とSEM像（D）から測定された粒径との間には非常に良好な相関があり、線形傾向（モル%の $\text{Ni} = s \cdot D + t1$ 及びモル%の $\text{Al} = u \cdot D + t2$ ）は以下の通りである：

- $\text{Ni}$ について： $\text{Ni}$ （モル%） $= 0.71 \cdot D + 73.5$
- $\text{Al}$ について： $\text{Al}$ （モル%） $= -0.71 \cdot D + 11.4$ 。

## 【0044】

更に、単一の粒子の断面におけるEDS分析（図3参照）は、粒子内の $\text{Ni}/\text{Co}/\text{Al}$ 分布が完全に均質であり、組成勾配がないことを明らかに示す。これは、 $\text{Li}$ デインターカレーション/インターカレーションの間の循環時に生じ得る応力を最小化することによって、最適化された電気化学性能を可能にする。

40

## 【0045】

XRDパターンは、それぞれ $0.1003$ 及び $0.1314$ （ $^\circ 2\theta$ で）に等しい（ $003$ ）及び（ $110$ ）ラインについてのFullprofプログラムによってXRDプロファイル解析から導き出されるFWHM（半値幅）を有するNCAに相応する単一相材料を示す。予想される通り、高い合成温度にもかかわらず、広いXRDラインは、わずかに異なる組成を有する粒子が粉末内に共存している事実のために、全般的な組成からの幾らかのわずかなずれの共存を示している。XRD（全パターンマッチング解析）から計算された六方晶の格子パラメータは、 $a = 2.846(2) \text{ \AA}$ 及び $c = 14.174(8) \text{ \AA}$ で

50

ある。

#### 【0046】

実施例1のNCA粉末を、5質量%のカーボンブラック及び5%のPVDFと共に、N-メチルピロリドン(NMP)中へと混合することによってスラリーを調製し、且つ集電極としてのAl箔上に堆積させる。90質量%の活物質を含有する得られる電極を、 $14\text{ mg/cm}^2$ の活物質を有するコイン型電池の製造に使用する。負電極は金属Li製である。コイン型電池を、3.0と4.3Vとの間でLi+/Liに対してLiPF<sub>6</sub>ベースの電解質中で循環させる。図4は、高い可逆容量が循環時に得られ、放電レートC/10(10時間での完全放電)で $186\text{ mAh/g}$ の可逆容量を有することを示す。容量の90%が、放電レートC(1時間での完全放電)で、 $167\text{ mAh/g}$ を有して保持され、且つ、86%が、放電レート2C(1/2時間での完全放電)で、 $160\text{ mAh/g}$ を有して得られる。

10

#### 【0047】

材料の安全性を測定するために、DSC(示差走査熱量測定)測定を、NETZSCH熱量計を使用して5℃/分のランプを室温から350℃まで加熱しながら未洗浄の充電正電極(ガルバノスタティックモードでC/2で充電後4.1V/Li<sup>+</sup>+1時間の定電流)で実施する。加熱時に電極材料の発熱性分解によって放出された全エネルギーは1000J/gである。

#### 【0048】

実施例2(反例)：

20

第1工程において、モル組成80:15:5を有するNCA水酸化物材料を、NaOH及びアンモニアの存在下でNi、Co及びAl硫酸塩から沈殿させる。レーザー粒度分析から測定された平均粒径は、 $D_{50}=6.1\text{ }\mu\text{m}$ 付近を中心としている( $D_{10}=3.1\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=10.0\text{ }\mu\text{m}$ )。NCA水酸化物は1.80質量%の硫酸塩も含有する。

#### 【0049】

第2工程において、該水酸化物を、 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al})=1.02$ になるように、LiOHと混合する。次に、該混合物を、管状炉内で酸素流下で750℃で20時間加熱する。ICP-AESから導き出される、得られた $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2\text{A}_f$ 粉末の組成は、 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}=80:15:5$ である。前駆体中の硫酸塩の存在のために、得られた粉末は約0.6質量%の硫黄を含有する。水酸化物前駆体に加えて、LiOHは幾らかの $\text{Li}_2\text{CO}_3$ をも含有し、これは約0.38質量%の炭素を含有する粉末をもたらす。従って粉末の全体組成は $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2\text{A}_f$ として記載でき、この例ではAは混合物 $\text{S}_{0.8}\text{C}_{1.2}$ を表し、fは約0.027に等しい。

30

#### 【0050】

焼成後の生成物からの粒径分布を、レーザー回折式粒度分析によって測定し、 $D_{10}=1.4\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=7.4\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=18.1\text{ }\mu\text{m}$ を有するpsdが得られ、これは実施例1の生成物のpsdに等しいと考えられる。反例の生成物において実施されたEDS分析は、組成が実質的に粒径に伴って変化しないことを示す(図5及び表2を参照のこと)。

#### 【0051】

40

【表 3】

表2：粒径による組成

| N° 粒子 | SEMからのサイズ<br>( $\mu\text{m}$ ) | EDS %Ni (モル) | EDS %Co (モル) | EDS % Al (モル) |
|-------|--------------------------------|--------------|--------------|---------------|
| 1     | 14.6                           | 79.7         | 15.1         | 5.2           |
| 2     | 11.5                           | 79.4         | 15.0         | 5.6           |
| 3     | 5.0                            | 80.3         | 14.7         | 5.0           |

10

## 【0052】

D10及びD90の値に相応する粒子についての数値は、表2内のものに相応する。

## 【0053】

図6から導き出せる通り、Ni含有率及びAl含有率（モル％）と、SEM像（D）から測定された粒径との間に相関はない。実際に計算された傾向は以下の通りである：

－ Niについて： $\text{Ni (モル\%)} = -0.07 \cdot D + 80.5$

－ Alについて： $\text{Al (モル\%)} = 0.03 \cdot D + 4.9$ 。

20

## 【0054】

式中のa及びbの要素（モル％＝s（又はu） $\cdot D + t1$ （又は $t2$ ））が0に近いことが、Ni含有率及びAl含有率が粉末中で一定であることを立証する。

## 【0055】

XRDパターンは、それぞれ $0.082$ 及び $0.1081$ （ $^{\circ}2\theta$ で）に等しい（003）及び（110）ラインについてのFullprofプログラムによってXRDプロファイル解析から導き出されるFWHMを有するNCAに相応する単一相材料を示す。予想通り、実施例1とは対照的に、高温で合成された生成物について、狭いXRDラインが典型的であり、Ni、Co及びAl成分が粉末内で均質に分布していることを示唆する。XRDから計算される六方晶の格子パラメータは、 $a = 2.844$ （1）Å及び $c = 14.172$ （4）Åである。それらは、実施例1において得られた生成物からのものと等価であるとみなされ、差は、格子パラメータ解析の誤差範囲内である。

30

## 【0056】

実施例2によって得られたNCA粉末を、5質量％のカーボンブラック及び5％のPVDFと共に、N-メチルピロリドン（NMP）中へと混合することによって、スラリーを調製し、且つ集電極としてのAl箔上に堆積させる。90質量％の活物質を含有する得られる電極を、 $14\text{ mg/cm}^2$ の活物質を有するコイン型電池の製造に使用する。負電極は金属Li製である。コイン型電池を、3.0と4.3Vとの間で $\text{Li}^+/\text{Li}$ に対してLiPF<sub>6</sub>ベースの電解質中で循環させる。図7は、循環時に得られる可逆容量が、放電レートC/10で $176\text{ mAh/g}$ だけの可逆容量を有することを示す。容量の87％だけが放電レートCで $154\text{ mAh/g}$ を有して保持され、且つ83％が放電レート2Cで $146\text{ mAh/g}$ を有して得られ、即ち、高いレートでは、本発明による生成物よりも10％少ない容量である。これは、NCA材料の電力特性に関して、従来技術の材料と比較した本発明の利点を明らかに強調している。

40

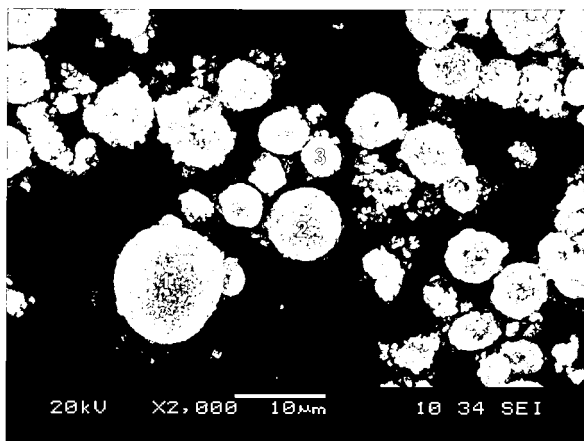
## 【0057】

DSC測定を、NETZSCH熱量計を使用して $5^{\circ}\text{C/分}$ のランプを室温から $350^{\circ}\text{C}$ まで加熱しながら未洗浄の充電正電極（ガルバノスタティックモードでC/2で充電後 $4.1\text{ V/Li}^+ + 1$ 時間の定電流）で実施した。加熱時に電極材料の発熱性分解によって放出された全エネルギーは $1200\text{ J/g}$ であり、これは本発明による材料のエネルギーよりも20％高い。これは、NCA材料の安全特性に関して、従来技術の材料と比較した

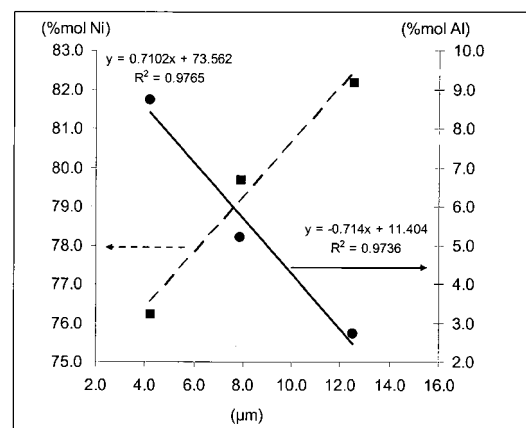
50

本発明の利点を明らかに強調している。

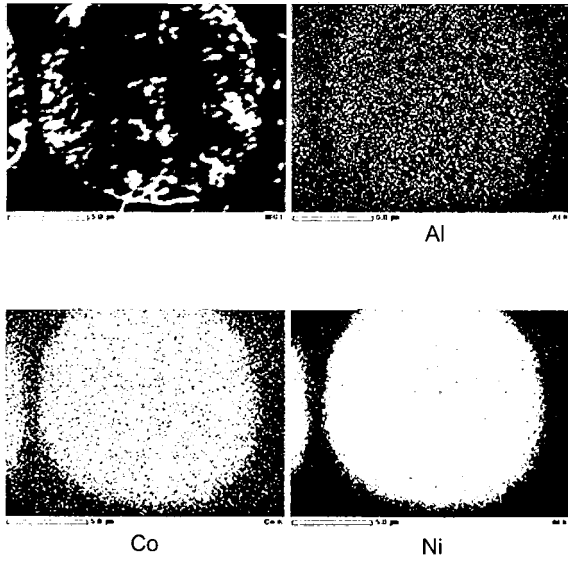
【図 1】



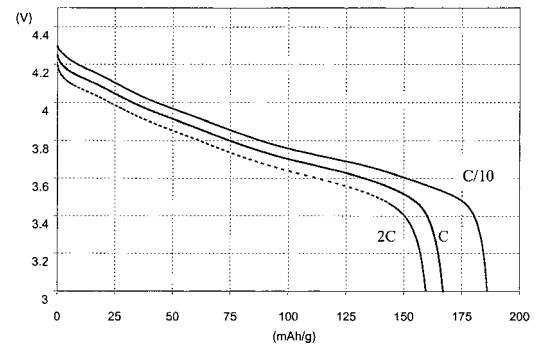
【図 2】



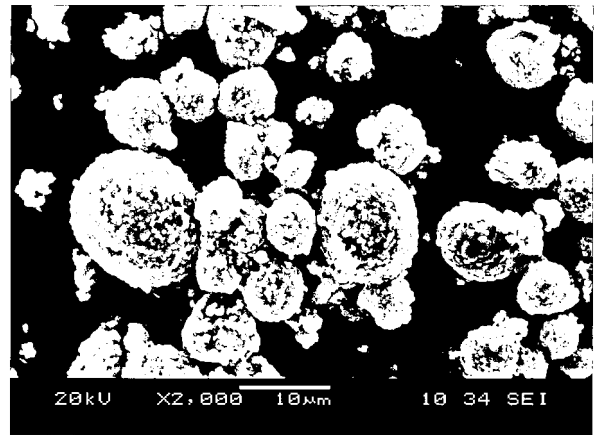
【図 3】



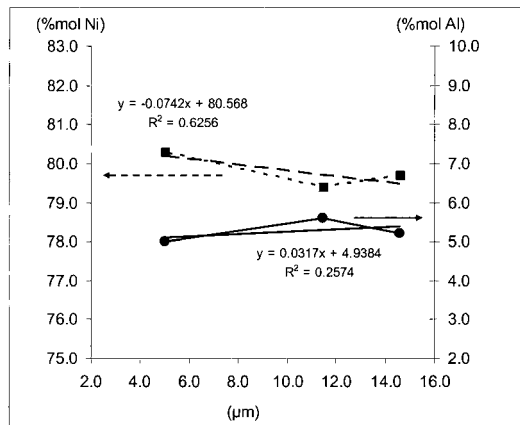
【図 4】



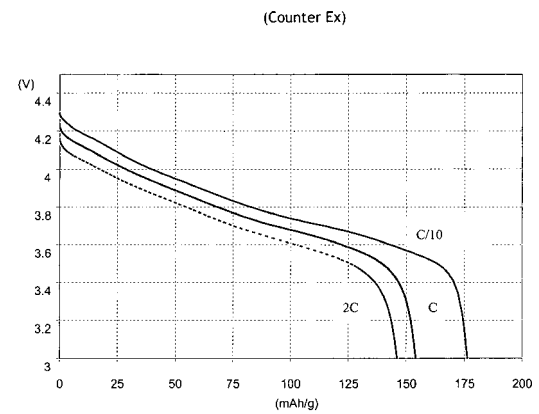
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【手続補正書】

【提出日】平成26年11月7日(2014.11.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

蓄電池内でカソード材料として使用するためのリチウム金属酸化物粉末であって、  
該金属酸化物は、

一般式  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_{2 \pm e}\text{A}_f$

(上記式中、

$0.9 < a < 1.1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.9$ 、 $0 < y \leq 0.4$ 、 $0 < z \leq 0.35$ 、 $e < 0.02$ 、 $0 \leq f \leq 0.05$ 、且つ、 $0.9 < (x + y + z + f) < 1.1$ ；

Mは、Al、Mg、及びTiの群からのいずれか1種以上の元素からなり；

Aは、S及びCの一方又はその両方からなり；

ここで、当該粉末は、D10、D50及びD90を規定する粒径分布を有し；且つ

式中のxパラメータ及びzパラメータは、該粉末の粒径に伴って変化する)

を有しており、以下の

$x_1 - x_2 \geq 0.010$ 、及び

$z_2 - z_1 \geq 0.010$

(上記式中、 $x_1$ 及び $z_1$ は、粒径D90を有する粒子に相応するパラメータであり；且つ、 $x_2$ 及び $z_2$ は、粒径D10を有する粒子に相応するパラメータである)

の双方を満たす

ことを特徴とする、リチウム金属酸化物粉末。

【請求項2】

$x_1 - x_2 \geq 0.030$ と $z_2 - z_1 \geq 0.030$ の双方を満たすことを特徴とする、  
請求項1に記載の酸化物粉末。

【請求項3】

$x_1 - x_2 \geq 0.050$ と $z_2 - z_1 \geq 0.050$ の双方を満たすことを特徴とする、  
請求項2に記載の酸化物粉末。

【請求項4】

前記粉末のNi含有率が粒径の増加に伴って増加し、且つ、前記粉末のM含有率が粒径の増加に伴って減少することを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項に記載の酸化物粉末。

【請求項5】

AがS及びCからなり、 $f \leq 0.02$ であり、且つ、MがAlからなることを特徴とする、  
請求項1から4までのいずれか1項に記載の酸化物粉末。

【請求項6】

AがCからなり、 $f \leq 0.01$ であり、且つ、MがAlからなることを特徴とする、  
請求項1から4までのいずれか1項に記載の酸化物粉末。

【請求項7】

一般式  $\text{Li}_a\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{C}_{0.01}\text{O}_2$  を有する、請求項6に記載の酸化物粉末。

【請求項8】

請求項1から7までのいずれか1項に記載の粉末の、リチウム二次電池内での使用。

【請求項9】

請求項1から7までのいずれか1項に記載の粉末の製造方法であって、

— 少なくとも2種の  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_{2 \pm e}\text{A}_f$  前駆体粉末であって互いに異

なるD10及びD90値で特徴付けられた異なる粒径分布を有する前駆体粉末を提供する工程、その際、より低いD10及びD90値を有する方の前駆体粉末が、より高いD10及びD90値を有する方の前駆体粉末よりも低いNi含有率及び高いM含有率を有しており、

— 前記少なくとも2種の前駆体粉末とリチウム前駆体とを混合するか、又は、前記少なくとも2種の前駆体粉末とリチウム水酸化物とを混合する工程、並びに

— その混合物を少なくとも600℃の温度で加熱する工程を含む方法。

【請求項10】

前記少なくとも2種の前駆体粉末が、アルカリ水酸化物及びキレート剤の存在下又はアルカリ水酸化物及びアンモニアの存在下で、金属の硫酸塩、硝酸塩、塩化物又は炭酸塩の沈殿によって得られる水酸化物又はオキシ水酸化物組成物である、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

前記少なくとも2種の前駆体粉末のCo含有率が同一である、請求項9又は10に記載の方法。

---

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 61/213,252

(32)優先日 平成21年5月20日(2009.5.20)

(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 ステファン ルヴァスール

ベルギー国 ブリュッセル リュ アントワーズ ブレアル 5 3

(72)発明者 フィリップ カーラハ

ベルギー国 アントウェルペン ロンバルデンヴェスト 6 3 ビュス 6

(72)発明者 ランディ デ パルマ

ベルギー国 マースメヘレン ストロイヘイデ 9

(72)発明者 ミシェル ヴァン トゥルヌウ

ベルギー国 エルゼル フルクピール 1

Fターム(参考) 5H050 AA02 AA15 CA08 FA17 GA02 GA10 GA12 HA01 HA02 HA05

## 【外国語明細書】

**Non-homogeneous positive electrode materials combining high safety and high power in a Li rechargeable battery.**

5 The invention relates to a  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  composite oxide with a non-homogenous Ni/Al ratio in the particles, allowing excellent power and safety properties when used as positive electrode material in Li battery.

Due to their high energy density, rechargeable lithium and lithium-ion batteries can be used in a variety of portable electronics applications, such as cellular phones, laptop computers, digital cameras and video cameras. Commercially available lithium-ion  
10 batteries typically consist of graphite-based anode and  $\text{LiCoO}_2$ -based cathode materials. However,  $\text{LiCoO}_2$ -based cathode materials are expensive and typically have a relatively low capacity of approximately 150 mAh/g.

Alternatives to  $\text{LiCoO}_2$ -based cathode materials include  $\text{LiNiO}_2$ -based cathode materials, which are less expensive. Typical  $\text{LiNiO}_2$ -based cathode materials include  
15 compositions having a formula  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ . These materials are relatively more expensive than cobalt-free  $\text{LiNiO}_2$ -based cathode material due to the higher cost of cobalt relative to nickel, but are far easier to manufacture. Nevertheless,  $\text{LiNiCoO}_2$ -based cathode materials usually have a lower safety in the charged state compared to  $\text{LiCoO}_2$ -based cathode materials, because of the lower structural stability of  $\text{LiNiO}_2$   
20 type cathode materials.

A way to improve the safety has been to dope  $\text{LiNiCoO}_2$  materials with inert elements such as Al, Mg, Ti, in order to stabilise the structure when heated in the charged state. A drawback to that major improvement regarding safety is the fact that inert element doping is detrimental for power and reversible capacity within the  $\text{LiNiCoO}_2$  material.  
25 In order for this material to be industrially usable, manufacturers had to find a compromise between safety and performance, thus using the lowest amounts of Al, Ti and Mg required for obtaining a satisfying safety, while keeping decent power and capacity performances. Such products, like the  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (also referred to as "NCA" product) or  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$  compositions for example, are nowadays  
30 commercialized by companies like TODA, Honjo-FMC and Nichia. However, as explained above, these products typically suffer from a difficult compromise between safety and electrochemical performances, thus resulting in medium level of overall performances.

With the appearance of new applications for large batteries on the market (e.g. for  
35 hybrid vehicles or stationary power devices) and a need for meeting high safety

requirements, without compromising on power performances, it appears that a breakthrough is needed in the synthesis of these NiCo-based materials.

As there has always been a concern to manufacture materials that are as homogeneous as possible, the state of the art manufacturing process of  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$  (M=Al, Mn, Ti, Mg...) products uses doped precursors such as hydroxides (see for example in US6958139), carbonates, nitrates or oxides, that are sintered at temperatures above 600°C. Thus, the material is perfectly homogeneous in composition, and the resulting positive electrode material shows medium level of global performances.

Considering fundamentals from solid state chemistry applied to battery materials, it is known that for  $\text{LiCoO}_2$  material, smaller particle size gives better power performances (as discussed in Choi et al., J. Power Sources, 158 (2006) 1419). It is however also known that a smaller particle size gives lower safety, as safety characteristics are somewhat linked to surface area (see for example Jiang et al., Electroch. Acta, 49 (2004) 2661). It follows that for the  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$  system, where the presence of given amounts of Ni and M (M being e.g. Al) are focussed both on improving power behaviour and safety, a homogenous composition both for small and large particles leads to a compromise between power and safety performance, due to the unavoidable spread of particle size. Indeed, for the small particles in which safety behaviour is directly related to M content, a higher M concentration would be needed to achieve the same safety behaviour as for larger particles. On the other hand, the increase of the nickel content in the large particles could enhance the performances of the  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$  system.

The present invention provides for a solution to this problem. It covers a lithium metal oxide powder for use as a cathode material in a rechargeable battery, having a general formula  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_{2\pm e}\text{A}_f$ , with

$0.9 < a < 1.1$ ,  $0.3 \leq x \leq 0.9$ ,  $0 < y \leq 0.4$ ,  $0 < z \leq 0.35$ ,  $e < 0.02$  (mostly  $e \approx 0$  or  $e$  being close to 0),  $0 \leq f \leq 0.05$  and  $0.9 < (x+y+z+f) < 1.1$ ;

M consisting of either one or more elements from the group Al, Mg and Ti; A consisting of either one or both of S and C; said powder having a particle size distribution defining a D10, D50 and D90; and said x and z parameters varying with the particles size of said powder, and characterized in that either one or both of:

$x_1 - x_2 \geq 0.010$  and  $z_2 - z_1 \geq 0.010$ ;

$x_1$  and  $z_1$  being the parameters corresponding to particles having a particle size D90; and  $x_2$  and  $z_2$  being the parameters corresponding to particles having a particle size

D10. For the corresponding Co contents preferably the absolute value of  $(y_1 - y_2)$  is less than 0.010, or even  $y_1 = y_2 = y$ .

Preferably both  $x_1 - x_2 \geq 0.030$  and  $z_2 - z_1 \geq 0.030$ ; and more preferably both

$x_1 - x_2 \geq 0.050$  and  $z_2 - z_1 \geq 0.050$ .

- 5 In another preferred embodiment, the Ni content of said powder increases with increasing particle size, and the M content of said powder decreases with increasing particle size.

In preferred oxide powders M consists of Al. In another embodiment A consists of either one or both of S and C with  $f \leq 0.02$ . Also preferred is an embodiment where A  
10 consists of C, with  $f \leq 0.01$ . One embodiment consists of an oxide powder having a general formula  $\text{Li}_a\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{C}_{0.01}\text{O}_2$ .

It should be mentioned here that WO2005/064715 describes a cathode active material comprising a lithium transition metal oxide  $\text{Li}_a\text{M}_b\text{O}_2$ , with  $M = \text{A}_z\text{A}'_{z'}\text{M}'_{1-z-z'}$ , M' being  $\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-x-y}$ , A=Al, Mg or Ti and A' being a further dopant, where  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  
15  $0 \leq z + z' < 1$ ,  $z' < 0.02$ . The composition M of this product varies with the size of the particles. In particular, smaller particles contain less cobalt and more manganese than larger particles. The Ni, Al, Mg and Ti contents however do not vary as described above.

The invention also covers the use of the oxide powder described before in a Li  
20 secondary battery.

The invention is directed also at a process for the manufacture of the powder oxide according to the invention, and comprising the steps of:

- providing for at least two  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_{2+e}\text{A}_f$  precursor powders having a different particle size distribution characterized by different D10 and D90 values, and wherein a  
25 powder having a lower D10 and D90 value has a lower Ni content and a higher M content than a powder having a higher D10 and D90 value,
  - mixing said at least two precursor powders together with a lithium precursor, preferably lithium hydroxide,
  - heating said mixture at a temperature of at least 600°C
- 30 Preferably, said precursor powders are hydroxide or oxyhydroxide compositions obtained by precipitating metal sulphates, nitrates, chlorides or carbonates in the presence of an alkali hydroxide and a chelating agent, preferably ammonia. It is well known that the precipitation of such hydroxides or oxyhydroxides lead to the formation

of Layered Double Hydroxides or LDH. Those LDH are made of layers of metal hydroxides into which water and anions are intercalated. Therefore, the materials contain anions such as sulphate, nitrates, chlorides or carbonates. Hence, the anion content in the material can amount up to 5 wt%.

5 Also, preferably the Co content of said precursor powders are identical.

The invention covers a material having a formula  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2\text{A}_f$  for use as positive electrode in Li batteries, and having a non-homogeneous Nickel-M ratio in the particles for a constant cobalt content. This comes to meet the need for a  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2\text{A}_f$  material to be tailored to achieve at the same time a high nickel content for high power in the larger particles and a high stabilizing metal content, such as aluminum, for high safety in the smaller ones. Hence, as a result, the relative content of each species is strongly correlated to the size of the particle. The Co content can be kept constant whatever the particle size, as this contributes to make the synthesis easier by maintaining the layered character of the  $\text{LiNiO}_2$ -type material.

Compared to prior art and current  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2\text{A}_f$  materials, the advantages of the invention are:

- improved power performances as the Ni and M content is optimised (resp. increased and decreased) in the large particles while these large particles are known to be limiting the power performances,
- improved safety performances as the Ni and M content is optimised (resp. decreased and increased) in the fine particles while these small size particles are known to be detrimental for safety.

In addition, the presence of a controlled amount of C in the battery increases also its safety.

Preferably, the Ni and M (preferably Al) concentration should follow a continuous increase and decrease respectively with increasing particle size.

Preferably also, the dependency (in %mol) of Ni and M (preferably Al) with particle size should follow a linear trend  $\% \text{mol Ni} = s \cdot D + t_1$ , and  $\% \text{mol M} = u \cdot D + t_2$ , D being the particle size as measured from SEM pictures, with  $s > 0$  or  $\text{Abs}(s) > 0.1$ , preferably  $> 0.4$ , and more preferably  $> 0.6$ ; and/or  $\text{Abs}(u) > 0.05$ , preferably  $> 0.4$ , and more preferably  $> 0.6$ .

In a preferred embodiment, Ni and Al should be homogeneously dispersed within each single particle in order to avoid mechanical stresses while intercalating/deintercalating Li when using the powder in a rechargeable battery.

In another embodiment, the use of a  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2\text{A}_f$  material with a non-homogenous Ni/Al ratio in its particles in the manufacture of a lithium insertion-type electrode, is disclosed, by mixing said powder with a conductive carbon-bearing additive. The corresponding electrode mixture is also claimed.

The invention is illustrated by the following figures:

10 Fig.1: SEM picture of the material according to the invention showing spherical particles of different sizes.

Fig. 2: variation of the Ni and Al content (in mol%) as a function of particle size measured by EDS in the material according to the invention. This measurement clearly shows that the Ni/Al ratio varies continuously with particle size.

15 Fig. 3: Ni, Co and Al mapping by EDS on cross-sections of particles of the material according to the invention. This measure clearly shows homogeneous repartition of the species within a single particle.

Fig. 4: Galvanostatic discharge curve of the material of the invention at different rates (C/10 (right), C (middle) and 2C (left)). This shows the excellent capacity and power properties of this material.

20 Fig.5: SEM picture of the state of the art material showing spherical particles of different sizes.

Fig. 6: variation of the Ni and Al content (in mol%) as a function of particle size measured by EDS in the state of the art material. This measurement clearly shows that the Ni/Al ratio is constant whatever the particle size.

25 Fig. 7: Galvanostatic discharge curve of the state of the art material at different rates (C/10 (right), C (middle) and 2C (left)). This shows the low capacity and power properties of the state of the art material.

30 The invention is further illustrated in the following examples:

## Example 1:

In a first step, a NCA hydroxide precursor with molar composition 77.5:15:7.5 (Ni+Al=85) is precipitated from Ni, Co and Al sulphates in the presence of NaOH and Ammonia. The obtained NCA hydroxide has a spherical shape and the average particle size as measured from laser granulometry is centered around D50=3.9µm (D10=0.6µm, D90=6.5µm). The NCA hydroxide also contains 2.31%wt of sulphate.

In a second step, a NCA hydroxide precursor with molar composition 80:15:5 (Ni+Al=85) is precipitated from Ni, Co and Al sulphates in the presence of NaOH and Ammonia. The obtained NCA hydroxide shows spherical shape and the average particle size as measured from laser granulometry is centered around D50=6.3µm (D10=3.9µm, D90=8.9µm). The NCA hydroxide also contains 1.95%wt of sulphate.

In a third step, a NCA hydroxide precursor with molar composition 82:15:3 (Ni+Al=85) is precipitated from Ni, Co and Al sulphates in the presence of NaOH and Ammonia. The obtained NCA hydroxide shows spherical shape and the average particle size as measured from laser granulometry is centered around D50=9.4µm. (D10=6.8µm, D90=12.8µm). The NCA hydroxide also contains 1.77%wt of sulphate.

In a last step, the three hydroxide precursor powders as synthesised above are mixed in the ratio 0.3:0.3:0.4 and mixed with LiOH such that  $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al})=1.02$ . The mixture is then heated in a tubular furnace under an oxygen flow at 750°C for 20h. The global composition of the obtained  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2\text{A}_f$  powder as deduced from ICP AES is Ni:Co:Al 80:15:5. Due to the presence of sulphate in the three precursors, the powder obtained contains sulphur of about 0.7%wt. In addition to the hydroxide precursors, the LiOH also contains some  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  which leads to a powder containing about 0.15%wt of carbon. The global composition of the powder can thus be written as  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2\text{A}_f$  with for this example A representing the mixture  $\text{S}_{1.0}\text{C}_{0.5}$  and f being equal to about 0.02.

The particle size distribution of the product after firing is measured by laser diffraction granulometry and shows a psd with D10=1.5µm, D50=7.6µm, D90=20.2µm.

A FEG-SEM and EDS analysis is performed on the  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2\text{A}_f$  material made according to Example 1 (see Fig. 1). The EDS analysis performed on various particles clearly shows that the chemical composition (Ni/Co/Al) of the final product is varying as a function of its particle size (see Table 1a & Fig. 2).

5

Table 1a: Composition according to particle size

| N° particle | Size from SEM ( $\mu\text{m}$ ) | EDS %Ni (mol) | EDS %Co (mol) | EDS % Al (mol) |
|-------------|---------------------------------|---------------|---------------|----------------|
| 1           | 12.5                            | 82.2          | 15.1          | 2.7            |
| 2           | 7.9                             | 79.7          | 15.1          | 5.2            |
| 3           | 4.2                             | 76.3          | 15.0          | 8.7            |

It can be concluded that the values for D10 and D90 should be as in Table 1b:

Table 1b:

| particle size | Size ( $\mu\text{m}$ ) | %Ni (mol) | %Al (mol) |
|---------------|------------------------|-----------|-----------|
| D90           | 20.2                   | >82.2     | <2.7      |
| D10           | 1.5                    | <76.3     | >8.7      |

10

As can be deduced from Fig. 2, there is a very good correlation between Ni (and Al) content (%mol) with particle size as measured from SEM picture (D), the linear trend (%mol Ni =  $s \cdot D + t1$  and %mol Al =  $u \cdot D + t2$ ) being:

$$\text{for Ni: Ni (\%mol)} = 0.71 \cdot D + 73.5$$

15

$$\text{for Al: Al (\%mol)} = -0.71 \cdot D + 11.4.$$

Moreover, EDS analysis on cross section of a single particle (see Fig. 3) clearly shows that the Ni/Co/Al distribution within a particle is fully homogeneous, with no composition gradient. This allows for optimized electrochemical performances by minimizing the stresses that could occur upon cycling during Li deintercalation/intercalation.

20

The XRD pattern shows a single phase material corresponding to NCA with FWHM (Full Width at Half Maximum) deduced from XRD profile refinement by Fullprof program for (003) and (110) lines equal to 0.1003 and 0.1314 resp. (in  $^\circ 2\theta$ ). As expected, despite

the high synthesis temperature, the broad XRD lines suggest the coexistence of several slight deviations from the global composition due to the fact that particles with slightly different composition coexist within the powder. The hexagonal cell parameters as calculated from XRD (full pattern matching refinement) are  $a=2.846(2)\text{\AA}$  and  $c=14.174(8)\text{\AA}$ .

A slurry is prepared by mixing the NCA powder of Example 1 with 5%wt carbon black and 5% PVDF into N-Methyl Pyrrolidone (NMP), and is deposited on an Al foil as current collector. The obtained electrode containing 90%wt active material is used to manufacture coin cells with  $14\text{mg/cm}^2$  active material. The negative electrodes are made of metallic Li. The coin cells are cycled in LiPF<sub>6</sub> based electrolyte between 3.0 and 4.3V vs Li<sup>+</sup>/Li. Fig. 4 shows that a high reversible capacity is obtained upon cycling with a reversible capacity of 186mAh/g at a discharge rate of C/10 (full discharge in 10h). 90% of the capacity is retained at a discharge rate of C (full discharge in 1h) with 167mAh/g, and 86% is obtained at a discharge rate of 2C (full discharge in 1/2h) with 160mAh/g.

To measure the safety of the material, DSC (differential Scanning Calorimetry) measurements are performed on unwashed charged positive electrodes (4.1V/Li<sup>+</sup> after charging at C/2 in galvanostatic mode + Constant Current for 1h) using a NETZSCH calorimeter with a heating ramp of 5°C/min from Room Temperature to 350°C. The total energy released by the exothermic decomposition of the electrode material upon heating is 1000J/g.

#### Example 2 (Counter Example):

In first step, a NCA hydroxide material with molar composition 80:15:5 is precipitated from Ni, Co and Al sulphates in the presence of NaOH and Ammonia. The average particle size as measured from laser granulometry is centered around  $D_{50}=6.1\mu\text{m}$  ( $D_{10}=3.1\mu\text{m}$ ,  $D_{90}=10.0\mu\text{m}$ ). The NCA hydroxide also contains 1.80wt% of sulphate.

In a second step, the hydroxide is mixed with LiOH such that  $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al})=1.02$ . The mixture is then heated in a tubular furnace under oxygen flow at 750°C for 20h. The composition of the obtained  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2\text{A}_r$  powder as deduced from ICP AES is Ni:Co:Al 80:15:5. Due to the presence of sulphate in the precursor, the powder obtained contains sulphur of about 0.6%wt. In addition to the hydroxide precursors, the LiOH also contains some Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> which leads to a powder containing about 0.38%wt

of carbon. The global composition of the powder can thus be written as  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2\text{A}_f$  with for this example A representing the mixture  $\text{S}_{0.8}\text{C}_{1.2}$  and f being equal to about 0.027.

- 5 The particle size distribution from the product after firing is measured by laser diffraction granulometry and gives a psd with  $D_{10}=1.4\mu\text{m}$ ,  $D_{50}=7.4\mu\text{m}$ ,  $D_{90}=18.1\mu\text{m}$  which is considered to be equivalent to that of the product of Example 1. The EDS analysis performed on the product of the counterexample shows that the composition does not vary substantially with the particle size (see Fig.5 & Table 2).

10 Table 2: Composition according to particle size

| N° particle | Size from SEM ( $\mu\text{m}$ ) | EDS %Ni (mol) | EDS %Co (mol) | EDS % Al (mol) |
|-------------|---------------------------------|---------------|---------------|----------------|
| 1           | 14.6                            | 79.7          | 15.1          | 5.2            |
| 2           | 11.5                            | 79.4          | 15.0          | 5.6            |
| 3           | 5.0                             | 80.3          | 14.7          | 5.0            |

The figures for particles corresponding to the  $D_{10}$  and  $D_{90}$  values correspond to the ones in Table 2.

- 15 As can be deduced from Fig. 6, there is a no correlation between Ni and Al content (%mol) and particle size as measured from the SEM picture (D). Indeed the calculated trends are:

- for Ni:  $\text{Ni}(\% \text{mol}) = -0.07 \cdot D + 80.5$
- for Al:  $\text{Al}(\% \text{mol}) = 0.03 \cdot D + 4.9$

- 20 The a and b factor in the equations ( $\% \text{mol} = s \text{ (or u)} \cdot D + t_1 \text{ (or } t_2)$ ) being close to 0 confirms that the Ni and Al contents are constant in the powder.

- The XRD pattern show a single phase material corresponding to NCA with FWHM deduced from XRD profile refinement by Fullprof program for (003) and (110) lines equal to 0.082 and 0.1081 resp. (in  $^\circ 2\theta$ ). As expected, and in contrast with Example 1,
- 25 the narrow XRD lines are typical for a product synthetised at high temperature, and suggest that the Ni, Co and Al elements are homogeneously distributed within the powder. The hexagonal cell parameters as calculated from the XRD are  $a=2.844(1)\text{\AA}$

and  $c=14.172(4)\text{\AA}$ . These are considered to be equivalent to those from the product obtained in Example 1 - the difference being within the error margin of the cell parameter refinement.

5 A slurry is prepared by mixing the NCA powder obtained according to Example 2 with 5%wt carbon black and 5% PVDF into N-Methyl Pyrrolidone (NMP), and is deposited on an Al foil as current collector. The obtained electrode containing 90%wt active material is used to manufacture coin cells, with  $14\text{mg/cm}^2$  active material. The negative electrodes are made of metallic Li. The coin cells are cycled in LiPF<sub>6</sub> based electrolyte between 3.0 and 4.3V vs Li<sup>+</sup>/Li. Fig. 7 shows that the reversible capacity  
10 obtained upon cycling has a reversible capacity of only 176mAh/g at a discharge rate of C/10. Only 87% of the capacity is retained at a discharge rate of C with 154mAh/g, and 83% is obtained at a discharge rate of 2C with 146mAh/g, i.e. 10% less capacity at high rate than the product according to the invention. This clearly emphasizes the benefit of the invention compared to state of the art materials regarding power  
15 properties of NCA materials.

DSC measurements were performed on unwashed charged positive electrodes (4.1V/Li<sup>+</sup> after charging at C/2 in galvanostatic mode + Constant Current for 1h) using a NETZSCH calorimeter with a heating ramp of 5°C/min from RT to 350°C. The total  
20 energy released by the exothermic decomposition of the electrode material upon heating is 1200J/g, which is 20% higher than that of the material according to the invention. This clearly emphasizes the benefit of the invention compared to state of the art materials regarding safety properties of NCA materials.

Claims

1. A lithium metal oxide powder for use as a cathode material in a rechargeable battery, having a general formula  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_{2+e}\text{A}_f$ , with
  - 5  $0.9 < a < 1.1$ ,  $0.3 \leq x \leq 0.9$ ,  $0 < y \leq 0.4$ ,  $0 < z \leq 0.35$ ,  $e < 0.02$ ,  $0 \leq f \leq 0.05$  and  $0.9 < (x+y+z+f) < 1.1$ ;
  - M consisting of either one or more elements from the group Al, Mg, and Ti; A consisting of either one or both of S and C; said powder having a particle size distribution defining a D10, D50 and D90; and said x and z parameters varying with the particles size of said powder,
  - 10 characterized in that either one or both of:
    - $x_1 - x_2 \geq 0.010$  and
    - $z_2 - z_1 \geq 0.010$ ;
    - $x_1$  and  $z_1$  being the parameters corresponding to particles having a particle size D90; and  $x_2$  and  $z_2$  being the parameters corresponding to particles having a particle size
    - 15 D10.
  2. The oxide powder of claim 1, characterized in that both  $x_1 - x_2 \geq 0.030$  and  $z_2 - z_1 \geq 0.030$ ; and preferably both  $x_1 - x_2 \geq 0.050$  and  $z_2 - z_1 \geq 0.050$ .
  3. The oxide powder of claims 1 or 2, characterized in that the Ni content of said powder increases with increasing particle size, and the M content of said powder
  - 20 decreases with increasing particle size.
  4. The oxide powder of any one of claims 1 to 3, characterized in that A consists of S and C, with  $f \leq 0.02$ , and M consists of Al.
  5. The oxide powder of any one of claims 1 to 3, characterized in that A consists of C, with  $f \leq 0.01$ , and M consists of Al.
  - 25 6. The oxide powder of claim 5 having a general formula  $\text{Li}_a\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{C}_{0.01}\text{O}_2$ .
  7. Use of a powder according to any one of claims 1 to 6 in a Li secondary battery.
  8. Process for the manufacture of a powder according to any one of claims 1 to 6, comprising the steps of:
    - providing for at least two  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_{2+e}\text{A}_f$  precursor powders having a different
    - 30 particle size distribution characterized by different D10 and D90 values, and wherein a

powder having a lower D10 and D90 value has a lower Ni content and a higher M content than a powder having a higher D10 and D90 value,

- mixing said at least two precursor powders together with a lithium precursor, preferably lithium hydroxide,

5 - heating said mixture at a temperature of at least 600°C

9. Process according to claim 8, wherein said precursor powders are hydroxide or oxyhydroxide compositions obtained by precipitating metal sulphates, nitrates, chlorides or carbonates in the presence of an alkali hydroxide and a chelating agent, preferably ammonia.

10 10. Process according to claims 8 or 9, wherein the Co content of said precursor powders are identical.

**Abstract:** The invention relates to a  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_{2\pm e}\text{A}_f$  composite oxide for use as a cathode material in a rechargeable battery, with a non-homogenous Ni/Al ratio in the particles, allowing excellent power and safety properties when used as positive electrode material in Li battery. More particularly, in the formula  $0.9 < a < 1.1$ ,  $0.3 \leq x \leq 0.9$ ,  $0 < y \leq 0.4$ ,  $0 < z \leq 0.35$ ,  $e = 0$ ,  $0 \leq f \leq 0.05$  and  $0.9 < (x+y+z+f) < 1.1$ ; M consists of either one or more elements from the group Al, Mg and Ti; A consists of either one or more elements from the group S and C. The powder has a particle size distribution defining a D10, D50 and D90; and said x and z parameters varying with the particles size of said powder, and is characterized in that either one or both of:  $x_1 - x_2 \geq 0.010$  and  $z_2 - z_1 \geq 0.010$ ;  $x_1$  and  $z_1$  being the parameters corresponding to particles having a particle size D90; and  $x_2$  and  $z_2$  being the parameters corresponding to particles having a particle size D10.

Fig.1

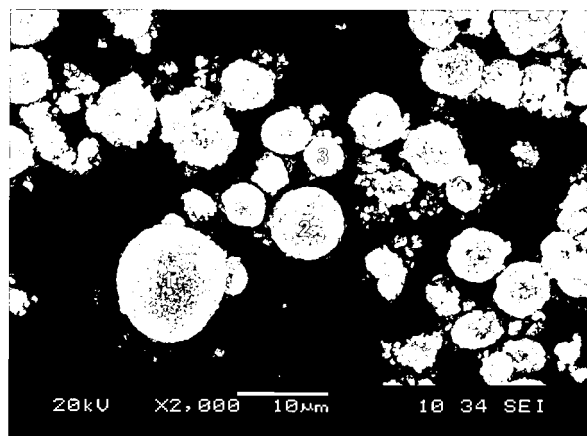


Fig. 2

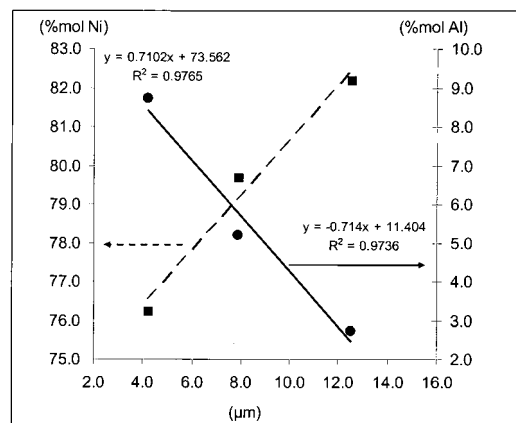


Fig.3

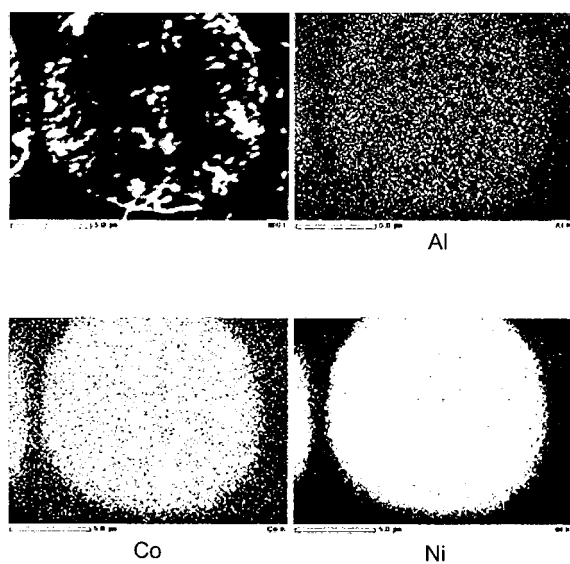


Fig.4

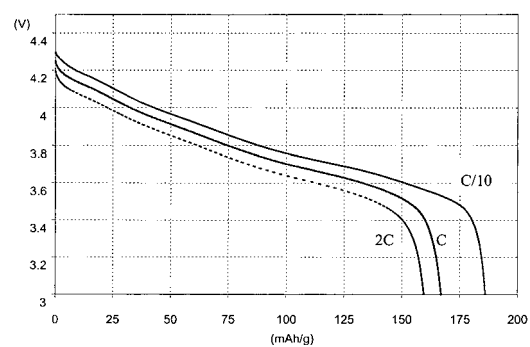


Fig.5

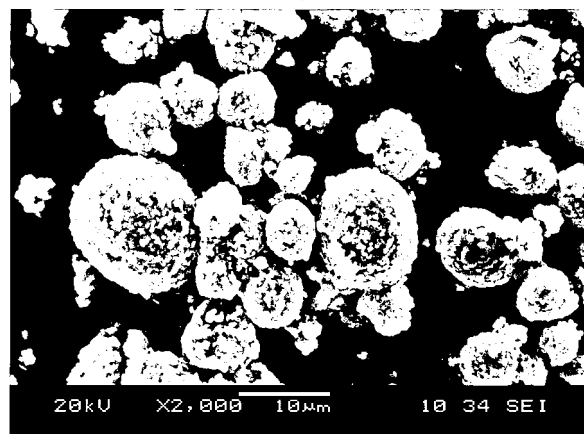


Fig.6

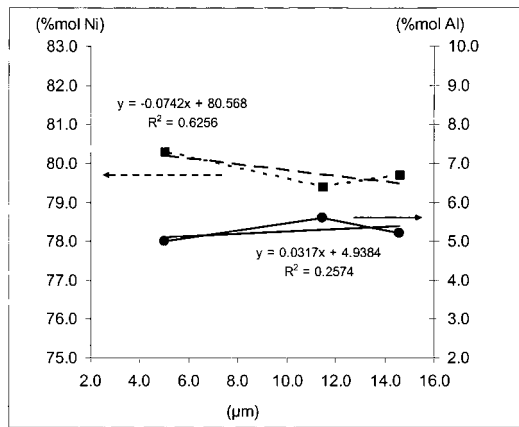


Fig.7 (Counter Ex)

