

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6062865号
(P6062865)

(45) 発行日 平成29年1月18日 (2017. 1. 18)

(24) 登録日 平成28年12月22日 (2016. 12. 22)

(51) Int. Cl.	F I
CO 1 G 53/00 (2006. 01)	CO 1 G 53/00 A
HO 1 M 4/505 (2010. 01)	HO 1 M 4/505
HO 1 M 4/525 (2010. 01)	HO 1 M 4/525
HO 1 M 4/62 (2006. 01)	HO 1 M 4/62 Z

請求項の数 13 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2013-540473 (P2013-540473)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成23年11月24日 (2011. 11. 24)		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2014-503451 (P2014-503451A)		ア
(43) 公表日	平成26年2月13日 (2014. 2. 13)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/IB2011/055281		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02012/070012		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成24年5月31日 (2012. 5. 31)	(74) 代理人	100100354
審査請求日	平成26年11月20日 (2014. 11. 20)		弁理士 江藤 聡明
(31) 優先権主張番号	10192610.3	(72) 発明者	シュルツ-ドブリック, マルティン
(32) 優先日	平成22年11月25日 (2010. 11. 25)		ドイツ、68165 マンハイム、フリードリヒ-カール-シュトラッセ 4
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

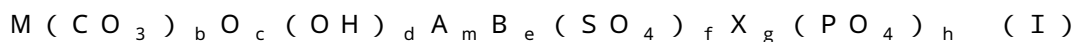
(54) 【発明の名称】 遷移金属複合酸化物の前駆体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

遷移金属複合酸化物の前駆体の製造方法であって、

(A) 一般式 (I) の材料：



(式中の変数は次のように定義される：

Mは、Ni、Mn、Coの組合せから選択され、

Aは、ナトリウムまたはカリウムであり、

Bは、Li、Rb、Cs、Mg、Ca、Al及びこれら元素の2種以上の混合物から選択され、

Xは、ハライド、ニトレートまたはカルボキシレートであり、

bは、0.75～0.98の範囲であり、

cは、0～0.50の範囲であり、

dは、0～0.50の範囲であり、

(c+d)の合計が、0.02～0.50の範囲であり、

eは、0～0.1の範囲であり、

fは、0～0.05の範囲であり、

gは、0～0.05の範囲であり、

hは、0～0.10の範囲であり、

mは、0.002～0.1の範囲である)、

を、炭酸のMに対するモル比が0.7～2.0になるようにMの遷移金属塩の水溶液に炭酸ナトリウム又は炭酸カリウムの溶液を添加して8.0～9.0の範囲のpHの前記水溶液から析出させ、

(B)該一般式(I)の材料の粒子が球状の形状を有し、該析出した材料を母液から分離することを特徴とする前駆体の製造方法。

【請求項2】

工程(B)の後に、一つ以上の洗浄工程(C)と、一つ以上の乾燥工程(D)が続く請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

Xがフッ化物である請求項1または2に記載の製造方法。

10

【請求項4】

粒子径(D50)が2～50μmの範囲である請求項1～3のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項5】

55～85モル%のMがMnとして選ばれる請求項1～4のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項6】

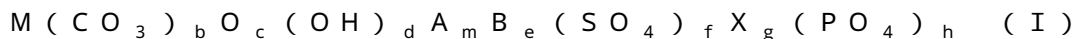
上記析出が、炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムの水溶液を遷移金属Mの酢酸塩、硫酸塩または硝酸塩の水溶液に添加して行われる請求項1～5のいずれか一項に記載の製造方法。

20

【請求項7】

遷移金属複合酸化物の前駆体の製造方法であって、

(A')一般式(I)の材料：



(式中の変数は次のように定義される：

Mは、Ni、Mn、Coの組合せから選択され、

Aは、ナトリウムまたはカリウムであり、

Bは、Li、Rb、Cs、Mg、Ca、Al及びこれら元素の2種以上の混合物から選択され、

Xは、ハライド、ニトレートまたはカルボキシレートであり、

30

bは、0.75～0.98の範囲であり、

cは、0～0.50の範囲であり、

dは、0～0.50の範囲であり、

(c+d)の合計が、0.02～0.50の範囲であり、

eは、0～0.1の範囲であり、

fは、0～0.05の範囲であり、

gは、0～0.05の範囲であり、

hは、0～0.10の範囲であり、

mは、0.002～0.1の範囲である)、

を、炭酸のMに対するモル比が0.7～2.0になるようにMの遷移金属塩の水溶液に炭酸ナトリウム又は炭酸カリウムの溶液を添加して前記水溶液から析出させ(その際、母液中の遷移金属Mの総濃度が50ppm～2000ppmの範囲である)、

40

(B)該一般式(I)の材料の粒子が球状の形状を有し、該析出した材料を母液から分離することを特徴とする前駆体の製造方法。

【請求項8】

粒子状の一般式(I)の材料：



(式中の変数は次のように定義される :

M は、Ni、Mn、Co の組合せから選択され、

A は、ナトリウムまたはカリウムであり、

B は、Li、Rb、Cs、Mg、Ca、Al 及びこれら元素の 2 種以上の混合物から選択され、

X は、ハライド、ニトレートまたはカルボキシレートであり、

b は、0.75 ~ 0.98 の範囲であり、

c は、0 ~ 0.50 の範囲であり、

d は、0 ~ 0.50 の範囲であり、

(c + d) の合計が、0.02 ~ 0.50 の範囲であり、

10

e は、0 ~ 0.1 の範囲であり、

f は、0 ~ 0.05 の範囲であり、

g は、0 ~ 0.05 の範囲であり、

h は、0 ~ 0.10 の範囲であり、

m は、0.002 ~ 0.1 の範囲である)、

であって、水を含んでいてもよく、

一般式 (I) の材料の粒子が球状の形状を持つ材料。

【請求項 9】

M が、Ni、Mn、Co、Fe、Zn、Cr、及び Ti から選ばれる少なくとも二種の遷移金属から選択される請求項 8 に記載材料。

20

【請求項 10】

55 ~ 85 モル % の M が Mn として選ばれる請求項 8 から 9 のいずれか一項に記載の材料。

【請求項 11】

その粒子径 (D₅₀) が 2 ~ 50 μm の範囲である請求項 8 から 10 のいずれか一項に記載の材料。

【請求項 12】

請求項 8 ~ 11 のいずれか一項に記載の材料の遷移金属複合酸化物の製造のための使用。

【請求項 13】

30

請求項 8 ~ 12 のいずれか一項に記載の少なくとも一つの材料と少なくとも一種のリチウム化合物の混合物が、600 ~ 1000 の範囲の温度で熱処理される遷移金属複合酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、

(A) 式 (I) の材料) :

【0002】

【化 1】

40



【0003】

((式中の変数は次のように定義される :

M は、一種以上の遷移金属であり、

A は、ナトリウムまたはカリウムであり、

B は、周期律表の 1 ~ 3 族の金属であって、Na とカリウム以外のものであり、

X は、ハロゲンイオン、硝酸イオンまたはカルボン酸イオンであり、

b は、0.75 ~ 0.98 の範囲であり、

50

c は、0 ~ 0 . 5 0 の範囲であり、
d は、0 ~ 0 . 5 0 の範囲であり、
(c + d) の合計が、0 . 0 2 ~ 0 . 5 0 の範囲であり、
e は、0 ~ 0 . 1 の範囲であり、
f は、0 ~ 0 . 0 5 の範囲であり、
g は、0 ~ 0 . 0 5 の範囲であり、
h は、0 ~ 0 . 1 0 の範囲であり、
m は、0 . 0 0 2 ~ 0 . 1 の範囲である) 、
を、8 . 0 ~ 9 . 0 の範囲の p H で水溶液から析出させ、

(B) 該析出した材料を母液から分離する遷移金属複合酸化物の前駆体の製造方法であ 10
って、

一般式 (I) の材料の粒子が球状の形状を持つことを特徴とする方法に関する。

【 0 0 0 4 】

本発明はまた、一般式 (I) の材料とその用途に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 5 】

エネルギーの保存が、長い間注目を浴びている。電気化学セルを、例えば電池やアキュムレータを電気エネルギーの貯蔵に使用できる。近年、リチウムイオン電池が大きな興味を集めている。これらは、従来の電池に較べていくつかの技術の面で優れている。したがってこれらは、水電解液系の電池を用いて得ることのできない電圧を発生させることがで 20
きる。

【 0 0 0 6 】

ここでは、電極材料が何であるか、特にカソード材料が何であるかが重要な役割を果たす。

【 0 0 0 7 】

多くの場合、リチウムを含む遷移金属複合酸化物が使用され、特にリチウム含有ニッケル - コバルト - マンガン酸化物 (一種以上の遷移金属でドーピングされていてもよい) が使用される。

【 0 0 0 8 】

このようなリチウム含有遷移金属複合酸化物は通常、二段プロセスで製造され、一つの難溶性化合物または複数の難溶性化合物の混合物がまず一種以上の遷移金属塩の溶液から析出される。この難溶性化合物または混合物は、前駆体とも呼ばれている。この前駆体を、二段階目で、6 0 0 ~ 1 0 0 0 の範囲で熱処理する。 30

【 0 0 0 9 】

しかしながら、多くの電池に関わる問題点は、サイクル安定性と高電力安定性とエネルギー密度であり、これらはそれぞれ改善を必要とする。

【 0 0 1 0 】

我々の観察により、電極材料の性能が、遷移金属複合酸化物の組成に関するいろいろな因子とその形態に依存することが明らかとなった。その製造工程は電極材料の性質に影響を与え、また多くの場合、前駆体の製造工程同様に影響を与える。 40

【 0 0 1 1 】

US 2 0 0 9 / 0 1 9 4 7 4 6 には、特定のタップ密度と B E T 表面積と粒度をもつニッケルとマンガンとコバルトを含む前駆体を、混合炭酸塩からの析出により製造する方法が開示されている。この方法は、少なくとも三種の異なる溶液 (即ち、遷移金属の塩、例えば塩化物の溶液と、金属カーボネート、特に炭酸アルカリの溶液、遷移金属塩のアニオンの金属塩、例えばアルカリ金属塩化物の溶液) を相互に混合することからなる。これにより、酸化物や水酸化物を含まない球状のニッケルとマンガンとコバルトの炭酸塩が得られる。しかしながら一つの欠点は、追加して用いられるアルカリ金属塩、例えばアルカリ金属塩化物が副産物として得られ、後処理が必要であるか廃棄する必要があることである。

【 0 0 1 2 】

US 2009 / 0 1 9 7 1 7 3 には、高い B E T 表面積をもつ酸化物と水酸化物を含まないニッケルとマンガンとコバルトの炭酸塩の製造方法が開示されている。塩化ニッケルと塩化コバルトと塩化マンガンの溶液と炭酸水素ナトリウムの溶液が混合される。しかしながら、一つの欠点は、炭酸水素ナトリウムの溶解度が大きくないため、大体積の炭酸水素ナトリウム溶液を処理する必要があることである。

【 0 0 1 3 】

US 2006 / 0 1 2 1 3 5 0 には、複数の炭酸塩（ニッケルとマンガンとコバルトの炭酸塩と式 DCO_3 の炭酸塩）と D(OH) の水酸化物の混合物である粒子を製造する方法が開示されている。ここでは、遷移金属塩と D の塩の溶液が Li_2CO_3 と混合される。このプロセスの欠点は、炭酸リチウムが比較的高価であり、母液を後処理することによってのみ回収されることである。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 4 】

【 特許文献 1 】 US 2009 / 0 1 9 4 7 4 6

【 特許文献 2 】 US 2009 / 0 1 9 7 1 7 3

【 特許文献 3 】 US 2006 / 0 1 2 1 3 5 0

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

20

【 0 0 1 5 】

したがって、本発明の目的は、改善された遷移金属複合酸化物前駆体と電極材料を製造可能な方法を提供することである。もう一つの目的は、改善された電極と改善された電気化学セルを提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 6 】

このため我々は、冒頭に述べた方法を見出した。本発明の目的では、この方法を、短縮して本発明の方法とよぶ。

【 0 0 1 7 】

本発明の方法は、少なくとも二つの工程、短縮して工程（ A ）と工程（ B ）をもつ。

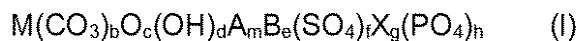
30

【 0 0 1 8 】

工程（ A ）を実施するのに、式（ I ）の材料：

【 0 0 1 9 】

【 化 2 】



【 0 0 2 0 】

（式中の変数は次のように定義される：

M は、一種以上の遷移金属、例えば Ni や Mn、Co、Fe、Cu、Zn、Ti、Cr であり、好ましくは 2 ～ 4 種の遷移金属の組合せ、特に好ましくは 3 種の遷移金属、特にニッケルとマンガンとコバルトの組合せであり、

40

A は、カリウムまたは、好ましくはナトリウムあり、

B は、一種以上の周期律表の 1 ～ 3 族の金属でナトリウムとカリウム以外のものであり、

好ましくはセシウムとルビジウムであり、特に好ましくはリチウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムと、上述の元素の 2 つ以上の混合物であり、

X は、ハライド、例えばブロミド、好ましくはクロリド、特に好ましくはフルオリド、

またニトレートまたはカルボキシレートであり、好ましくは $\text{C}_1 - \text{C}_7$ - カルボキシレート、特にベンゾエートまたはアセテートであり、

50

bは、0.75～0.98の範囲であり、
cは、0～0.50の範囲、好ましくは最大で0.30であり、
dは、0～0.50の範囲、好ましくは最大で0.30であり、
(c+d)の合計は、0.02～0.50の範囲、好ましくは最大で0.30であり、
eは、0～0.1の範囲、好ましくは最大で0.05であり、
fは、0～0.05の範囲であり、
gは、0～0.05の範囲であり、
hは、0～0.1の範囲、好ましくは最大で0.05であり、
mは、0.002～0.1の範囲、好ましくは最大で0.05である)
を、8.0～9.0の範囲のpHの水溶液から析出させる。

10

【0021】

なおその際に、一般式(I)の材料の粒子は球状の形状をもっている。

【0022】

本発明のある実施形態では、Mが、NiとMn、Co、Fe、Cu、Zn、Ti、Crから選ばれる少なくとも二種の遷移金属から選ばれる。

【0023】

本発明のある実施形態では、Mは、NiとCoとMnから選ばれる。

【0024】

本発明のある実施形態では、55～85モル%のMがMnとして選ばれる。即ち、55～85モル%のMがマンガンであり、残りが一種以上の他の遷移金属から選ばれ、好ましくはNiとCo、Fe、Cu、Zn、Ti及び/又はCrから、特に好ましくはNiとCoの組合せとなるように、Mが選ばれる。

20

【0025】

一般式(I)の材料は、水を含んでいてもよい。本発明の目的では、「含水」や「水を含む」とは、その材料が化学的または物理的に結合している水を1～50質量%の範囲で、好ましくは2～20質量%の範囲で含むことを意味する。なお、水は、一般式(I)の材料の結晶格子中で結合していてもよいし、これら粒子に物理的に結合していてもよい。

【0026】

特に、材料を、例えば最高で105℃までの温度で乾燥した後でも、水が存在していることがある。化学結合している水の例としては、水和錯体や、例えば大気下で50～300℃の範囲の温度で水を放出する熱的に不安定な水酸化物があげられる。しかしながら本発明の目的では、上記式中ではいずれの水も考慮されていない。

30

【0027】

本発明の方法を実施するため、遷移金属Mの水溶性塩が、あるいは遷移金属の水溶性塩Mと必要ならAとBを含む水溶液が、出発原料として用いられる。本発明の目的では、このような溶液を「遷移金属塩水溶液」とよぶこともある。Mの水溶性塩、特にニッケルとコバルトとマンガンの水溶性塩は、例えば、遷移金属Mのカルボン酸塩、特に酢酸塩、また遷移金属Mの硫酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物(特に臭化物または塩化物)であり、Mは好ましくは酸化状態が+2で存在している。このような溶液のpHは、好ましくは2～7の範囲であり、特に好ましくは3～6の範囲である。

40

【0028】

複数の遷移金属Mをもつ一般式(I)の材料を析出させる場合、2つ以上の対イオンをアニオンとしてもつ水溶液を用いて、例えば塩化コバルトと塩化ニッケルと酢酸マンガンの水溶液を用いて出発することができる。もう一つの実施形態では、同じ対イオンを持つ複数の遷移金属塩が使用される。

【0029】

本発明のある実施形態では、水に加えて一種以上の以上有機溶媒を含む、例えばエタノール、メタノールまたはイソプロパノールを、例えば最高で水に対して15体積%で含む遷移金属塩水溶液を使用して出発することができる。本発明のもう一つの実施形態においては、水に対して0.1質量%未満の有機溶媒を含む、あるいは好ましくは有機溶媒を全

50

く含まない遷移金属塩水溶液が、出発原料として使用される。

【0030】

本発明のある実施形態では、用いる遷移金属塩水溶液が、アンモニア、アンモニウム塩、または一種以上の有機アミン（例えば、メチルアミンまたはエチレンジアミン）を含む。アンモニアまたは有機アミンは、別個に添加しても、水溶液中で遷移金属塩の錯塩の解離により生成させてもよい。この遷移金属塩水溶液は、遷移金属Mに対して10モル%未満のアンモニアまたは有機アミンを含むことが好ましい。本発明の特に好ましい実施形態では、この遷移金属塩水溶液が、アンモニアと有機アミンを、いずれも測定可能な量で含んでいない。

【0031】

好ましいアンモニウム塩は、例えば硫酸アンモニウムや亜硫酸アンモニウムである。

【0032】

この遷移金属塩水溶液のMの総濃度は、 $0.01 \sim 5 \text{ mol/kg}$ - 溶液であり、 $1 \sim 3 \text{ mol/kg}$ - 溶液が好ましい。

【0033】

本発明のある実施形態では、この遷移金属塩水溶液中での遷移金属のモル比が、カソード材料または遷移金属複合酸化物の望ましい組成に対応している。いろいろな遷移金属炭酸塩の溶解度が異なることに考慮する必要であるであろう。

【0034】

この遷移金属塩水溶液は、遷移金属塩の対イオンまたはMの塩に加えて一種以上の他の塩を含むことができる。これらは、Mとともに難溶性塩を生成しない塩であるか、pHを変化させると炭酸塩を析出させることのできる、例えばナトリウムやカリウム、マグネシウム、カルシウムの炭酸水素塩であることが好ましい。

【0035】

本発明のもう一つの実施形態においては、この遷移金属塩水溶液が、少量の、例えばMに対して5モル%未満の他の塩化物、酢酸塩、硝酸塩または硫酸塩を含む。

【0036】

本発明のもう一つの実施形態においては、この遷移金属塩水溶液が、他の塩化物、酢酸塩、硝酸塩または硫酸塩のいずれをも含まない。

【0037】

本発明のある実施形態では、式(I)中の変数fとgとhが、遷移金属水溶液中でどのような遷移金属塩が使用されているかにより決まる。したがって、例えばマンガンとコバルトとニッケルと、また必要なら一種以上の他の遷移金属Mの硫酸塩のみが遷移金属の水溶液の製造に使用される場合は、fが0より大きく、最大で0.05であり、gとhが0となることがある。

【0038】

本発明のある実施形態では、この遷移金属塩水溶液が、殺菌剤とアンモニアなどの錯化剤、キレート剤、還元剤、カルボン酸、緩衝剤から選ばれる一種以上の添加物を含むことができる。本発明のもう一つの実施形態においては、この遷移金属塩水溶液がいずれの添加物も含まない。

【0039】

遷移金属塩水溶液中に存在可能な好適な還元剤の例には、亜硫酸塩（特に亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸水素カリウム、亜硫酸アンモニウム）や、ヒドラジンとヒドラジン塩（例えば、硫酸水素塩）、また水溶性有機還元剤（例えば、アスコルビン酸またはアルデヒド）があげられる。

【0040】

工程(A)での析出は、一つ以上の工程で、遷移金属塩水溶液を一種以上の炭酸アルカリの水溶液に、例えば炭酸アルカリの溶液を遷移金属塩水溶液に添加して混合することにより行うことが好ましい。特に好ましい炭酸アルカリは、炭酸ナトリウムと炭酸カリウムである。

10

20

30

40

50

【0041】

本発明のある実施様態では、この析出が、炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムの水溶液を、遷移金属Mの酢酸塩、硫酸塩または硝酸塩の水溶液に添加して行われる。

【0042】

炭酸アルカリ水溶液中の炭酸の濃度は、 $0.1 \sim 3 \text{ mol/kg}$ であり、好ましくは $1 \sim 2.5 \text{ mol/kg}$ である。

【0043】

この炭酸アルカリの水溶液は、一種以上の他の塩、例えばアンモニウム塩を含むことができ、特に炭酸アンモニウム、アンモニウム水酸化物、炭酸水素アンモニウム、硫酸アンモニウムまたは亜硫酸アンモニウムを含むことができる。ある実施様態においては、 NH_3 : Mのモルを $0.01 \sim 0.9$ に設定でき、特に好ましくは $0.02 \sim 0.2$ に設定できる。

10

【0044】

この炭酸アルカリ水溶液を遷移金属塩水溶液と混合後に、例えば炭酸アルカリ水溶液の添加が完了後に、混合水相のpHが $8.0 \sim 9.0$ となる。

【0045】

もう一つの実施様態においては、この遷移金属塩水溶液を、アンモニアまたはアンモニウム塩を含む溶液と混合することができる。

【0046】

本発明のある実施様態では、この炭酸アルカリ水溶液が、遷移金属塩水溶液に、炭酸イオンとMのモル比が $0.5 \sim 2$ 、好ましくは $0.7 \sim 1.3$ の範囲となるような量で混合される。遷移金属塩水溶液のMが、炭酸アルカリ水溶液の炭酸に対して比較的過剰で、例えば $1 : 0.5$ または $1 : 0.7$ の比で使用される場合、アンモニアまたは炭酸アンモニウムまたは炭酸水素アンモニウムを追加することが好ましい。

20

【0047】

本発明のある実施様態では、析出のための反応時間は10分～100時間に選択され、好ましくは10時間～60時間に選択される。工程(A)を連続的に実施する場合は、反応容器中の平均滞留を、例えば10分～20時間の範囲にでき、好ましくは1時間～5時間にすることができる。

【0048】

本発明のある実施様態では、混合は、炭酸アルカリ水溶液を遷移金属塩水溶液と混合しながら、例えば空気攪拌により、あるいは機械的攪拌器(例えば、パドル攪拌器やグリッド攪拌器、アンカー攪拌器、インペラー攪拌器、ブレード攪拌器またはディスク攪拌器)により行われる。

30

【0049】

本発明のある実施様態では、 $1 \sim 40 \text{ W/l}$ の範囲の平均機械的動力が、好ましくは $5 \sim 30 \text{ W/l}$ の範囲の平均機械的動力が、例えば攪拌により加えられる。

【0050】

この析出により、特定の固体含量をもつ懸濁液が形成される。工程(A)を連続的に実施する場合は、平均固体含量を $50 \sim 750 \text{ g/l}$ として行うことができる。

40

【0051】

一般式(I)の材料の粒子は、球状の形をしている。これは粒子が実質的に球状であることを意味する。

【0052】

なお、「実質的に球状」はまた、例えば、完全に球状ではない粒子例えば長軸と短軸が長さの差が10%以下である楕円状粒子をも含んでいる。一般式(I)の材料の形態は、顕微鏡で決めることができ、例えば光学的顕微鏡(OMI)または走査型電子顕微鏡(SEM)で決めることができる。

【0053】

「実質的に球状」はまた、完全には球状でない粒子であるが、その代表的な試料の少な

50

くとも 95% (質量平均) が実質的に球状である試料も含まれる。

【0054】

本発明のある実施形態では、一般式 (I) の材料の粒子径 (D50) は、2 ~ 50 μm の範囲であり、好ましくは 2 ~ 25 μm の範囲、特に好ましくは 4 ~ 20 μm の範囲である。なお本発明の目的では、この粒子径 (D50) は、例えば光散乱で測定可能な平均粒子径 (質量平均) である。

【0055】

本発明のある実施形態では、工程 (A) を 0 ~ 100 の範囲、好ましくは 35 ~ 75 の範囲の温度で行うことができる。

【0056】

工程 (A) は、水溶液の蒸気圧より低くないならいずれの圧力で行ってもよい。適当な圧力は、例えば 1 ~ 10 bar であり、大気圧が好ましい。

【0057】

本発明の方法の工程 (A) は、連続的に行っても回分的に行ってもよい。本発明の方法の工程 (A) が連続的に行われる場合、工程 (A) は定常状態で行っても非定常状態で行ってもよいが、定常状態、即ち定常状態モードでの運転が好ましい。

【0058】

本発明の方法の工程 (A) は、大気下で実施でき、あるいは不活性ガス雰囲気下 (例えば、希ガスまたは窒素雰囲気) 、あるいは還元雰囲気下で実施できる。還元ガスの例は、例えば CO と SO₂ である。工程 (A) は、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

【0059】

本発明の方法の一つの実施形態が、以下の工程である。

(A') 式 (I) の材料：

【0060】

【化 3】



【0061】

(式中の変数は次のように定義される：

M は、一種以上の遷移金属であり、

A は、ナトリウムまたはカリウムであり、

B は、周期律表の 1 ~ 3 族の一種以上の金属であって、ナトリウムとカリウム以外のものであり、

X は、ハロゲンイオン、硝酸イオンまたはカルボン酸イオンであり、

b は、0.75 ~ 0.98 の範囲であり、

c は、0 ~ 0.50 の範囲であり、

d は、0 ~ 0.50 の範囲であり、

(c + d) の合計が、0.02 ~ 0.50 の範囲であり、

e は、0 ~ 0.1 の範囲であり、

f は、0 ~ 0.05 の範囲であり、

g は、0 ~ 0.05 の範囲であり、

h は、0 ~ 0.10 の範囲であり、

m は、0.002 ~ 0.1 の範囲である)、

が水溶液から析出され (なお、母液中の遷移金属 M の総濃度は 50 ppm ~ 2000 ppm の範囲、好ましくは 100 ~ 1000 ppm の範囲である)、

(B) この析出した材料が母液から分離される (なお、一般式 (I) の材料の粒子は球状の形状を持つ)。

【0062】

この析出を、pH が 7.5 ~ 10 の範囲で行うことが、好ましくは 8.0 ~ 9.0 の範

10

20

30

40

50

囲で行うことが好ましい。

【0063】

母液中の遷移金属Mの濃度は、滞留時間と炭酸イオンとMの濃度のモル比の組合せを選択して設定される。なお、母液中の遷移金属Mの濃度は、析出材料の分離直後に液中（“母液”）中に存在する遷移金属Mの濃度である。

【0064】

実施形態（A'）の他の側面は、工程（A）と同じである。

【0065】

本発明の方法の工程（B）では、工程（A）または（A'）で析出した式（I）の材料が母液から分離される。

10

【0066】

なお、この「母液」は、溶液中に存在する水と水溶性塩と他の添加物をさす。可能な水溶性塩は、例えば、遷移金属Mの対イオンのアルカリ金属塩（具体的には酢酸ナトリウム、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）や他の塩、使用するいずれかの添加物、また場合によっては過剰の炭酸アルカリである。

【0067】

工程（A）または（A'）を連続的に実施する場合、生成する各懸濁液の代表的な部分（アリコット）をまたは非代表的な部分を反応容器から抜き出す。例えば、反応容器からの除去の際に、すでに分離された母液を抜き出すこともできる。反応容器からの除去の際に、特定の粒度をもつ一般式（I）の材料の粒子を優先的に抜き出すこともできる。

20

【0068】

分離は、例えば濾過や遠心分離、デカンテーション、噴霧乾燥または沈降で、あるいはこれらの運転の2つ以上の組合せにより行うことができる。適当な装置は、例えばフィルタープレスやベルトフィルター、液体サイクロン、傾斜板クラリファイヤー、あるいはこれら装置の組合せである。

【0069】

特に分離を濾過で行う場合は、工程（B）の後に一つ以上の洗浄工程（C）が続くこととなる。洗浄は、例えば純水を使用して、あるいは炭酸アルカリまたはアルカリ金属水酸化物の水溶液、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、リチウム水酸化物またはアンモニアの水溶液を使用して行うことができる。水が好ましい。

30

【0070】

洗浄工程（C）は、例えば加圧下で行っても、あるいは高温で、例えば30～50で行ってもよい。もう一つの実施形態では、洗浄工程（C）が室温で行われる。

【0071】

この洗浄工程の効率は、分析でチェックできる。したがって例えば、洗液中の遷移金属Mの量を分析することができる。

【0072】

洗浄を炭酸アルカリの水溶液でなく水で行う場合、水溶性物質（例えば、水溶性塩）がさらに洗浄で除くことができるかを、電気伝導度測定でチェックすることができる。

40

【0073】

工程（B）の後に、一つ以上の乾燥工程（D）が続いてもよい。乾燥工程（D）は室温で行っても高温で行ってもよい。例えば乾燥を30～150の範囲の温度で実施できる。

【0074】

乾燥工程（D）は大気圧下で実施でき、あるいは減圧下（例えば、10mbar～500mbarの範囲の圧力）で実施できる。

【0075】

本発明のある実施形態では、一つ以上の乾燥工程（D）の後でも、本発明の方法で製造

50

した前駆体が、物理的に結合している水を含んでいる。

【 0 0 7 6 】

本発明のある実施様態では、工程（ B ）の後に、一つ以上の洗浄工程（ C ）と、必要なら一つ以上の乾燥工程（ D ）が続く。

【 0 0 7 7 】

遷移金属複合酸化物前駆体の水分率と粒子径は、工程（ B ）の後で、好ましくは工程（ D ）の後で測定される。

【 0 0 7 8 】

本発明の方法により製造される前駆体は、リチウムイオン電池のカソードの製造に非常に好適である。

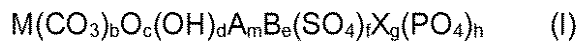
10

【 0 0 7 9 】

本発明はまた、粒子状の一般式（ I ）の材料：

【 0 0 8 0 】

【 化 4 】



【 0 0 8 1 】

（式中の変数は次のように定義される：

Mは、一種以上の遷移金属（例えば、Ni、Mn、Co、Fe、Cu、Zn、Ti、Cr）であり、好ましくは2～4種の遷移金属、特に好ましくは3種の遷移金属、特にニッケルとマンガンとコバルトの組合せであり、

20

Aは、カリウムまたは好ましくはナトリウムであり、

Bは、周期律表の1～3族の一種以上の金属で、ナトリウムとカリウム以外のもの、好ましくはセシウムとルビジウム、特に好ましくはリチウムとマグネシウム、カルシウム、アルミニウム、またこれらの元素の二つ以上の混合物であり、

Xは、ハライド（例えばブロミド、好ましくはクロリド特に好ましくはフルオリド）、ニトレートまたはカルボキシレート、好ましくはC₁ - C₇ - カルボキシレート、特にベンゾエートまたはアセテートであり、

bは、0.75～0.98の範囲であり、

30

cは、0～0.50の範囲、好ましくは最大で0.30であり、

dは、0～0.50の範囲、好ましくは最大で0.30であり、

（c + d）の合計が、0.02～0.50の範囲、好ましくは最大で0.30であり、

eは、0～0.1の範囲、好ましくは最大で0.05であり、

fは、0～0.05の範囲であり、

gは、0～0.05の範囲であり、

hは、0～0.1の範囲、好ましくは最大で0.05であり、

mは、0.002～0.1の範囲、好ましくは最大で0.05である）、

であって、水を含んでいてもよく、

一般式（ I ）の材料の粒子が球状の形状を持つものを提供する。このような特徴をもつ材料を、本発明の目的では、本発明の材料とよぶこともある。

40

【 0 0 8 2 】

「含水」と「粒子」と「球状の形態」は、すでに上に述べた。これらの定義は、上と同じである。

【 0 0 8 3 】

本発明のある実施様態では、55～85モル%のMがMnである。即ち、55～85モル%のMがマンガンであり、残りが一種以上の他の遷移金属から選ばれ、好ましくはNiとCo、Fe、Cu、Zn、Ti及び/又はCrから選ばれ、特に好ましくはNiとCoの組合せとなるように、Mが選ばれる。

【 0 0 8 4 】

50

本発明のある実施様態では、本発明の材料の粒子径 (D_{50}) は $2 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲であり、好ましくは $2 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲、特に好ましくは $4 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲である。なお、この粒子径 (D_{50}) は、本発明の目的では、例えば光散乱で測定できる平均粒子径 (質量平均) である。

【0085】

本発明の材料は、リチウムイオン電池の電極の製造に使用できる遷移金属複合酸化物に、容易に加工できる。本発明はまた、本発明の材料の、遷移金属複合酸化物の製造への利用を提供する。本発明はまた、本発明の材料を用いて遷移金属複合酸化物を製造する方法を提供する。

【0086】

遷移金属複合酸化物は、少なくとも一種の本発明の材料と少なくとも一種のリチウム化合物の混合物を $600 \sim 1000$ の範囲の温度の熱処理にかけて製造できる。

【0087】

適当なリチウム化合物は、例えば有機金属化合物と、好ましくは無機リチウム化合物である。特に好ましい無機リチウム化合物は、 LiOH と Li_2CO_3 、 Li_2O 、 LiNO_3 、及びこれらの水和物、例えば $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ から選ばれる。混合は、例えば本発明の材料とリチウム化合物を固体ミキサー中で混合することで行うことができる。

【0088】

本発明のある実施様態では、本発明の材料とリチウム化合物の混合物中での遷移金属複合酸化物の量が、リチウムと遷移金属の総量のモル比が $0.9 \sim 1.6$ の範囲、好ましくは $1.2 \sim 1.5$ の範囲となるように設定される。もう一つの実施様態においては、リチウムと遷移金属の総量のモル比が約 0.5 、例えば $0.4 \sim 0.6$ の範囲となるように、この量が設定される。

【0089】

本発明により製造される遷移金属複合酸化物は、例えば粉末の流動性がよいため非常に加工が容易であり、本発明により製造された遷移金属複合酸化物を用いて電気化学セルを製造すると、この電気化学セルは非常に優れたサイクル安定性を示す。

【0090】

本発明の電極は、先ず遷移金属複合酸化物を電極材料に加工して製造される。

【0091】

導電性を変化させたい場合には、電極材料が、遷移金属複合酸化物に加えて、炭素 (例えば、カーボンブラック、グラファイト、グラフェン、炭素ナノチューブまたは活性炭) を含むことができる。

【0092】

電極材料はまた、少なくとも一種のバインダーを、例えば高分子バインダーを含むことができる。

【0093】

適当なバインダーは、好ましくは有機 (コ) ポリマーから選ばれる。適当な (コ) ポリマー、即ちホモポリマーまたはコポリマーは、例えば、アニオン (共) 重合、触媒 (共) 重合またはフリーラジカル (共) 重合で得られる (コ) ポリマーから選ばれ、特にポリエチレンとポリアクリロニトリル、ポリブタジエン、ポリスチレン、また、エチレンとプロピレン、スチレン、(メタ) アクリロニトリル、1, 3 - ブタジエンから選ばれる少なくとも二種のモノマーのコポリマーから選ばれる。ポリプロピレンも適当である。またポリイソブレンとポリアクリレートも適当である。ポリアクリロニトリルが特に好ましい。

【0094】

本発明の目的では、「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 - ブタジエンまたはスチレンのコポリマーも含む。ポリアクリロニトリルホモポリマーが好ましい。

【0095】

本発明の目的では、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

10

20

30

40

50

ル%のエチレンを重合した形で含み、最大で50モル%の少なくとも一種の他のモノマー〔例えば、プロピレンやブチレン(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、イソブテンなどの α -オレフィンや、スチレンなどのビニル芳香族化学物、また(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_1-C_{10} -アルキルエステル(特にアクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタアクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、メタアクリル酸n-ブチル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル)、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸無水物〕を含むエチレンのコポリマーも含む。ポリエチレンは、HDPEであってもLDPEであってもよい。

【0096】

10

本発明の目的では、「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%のプロピレンを重合した形で含み、最大で50モル%の少なくとも一種の他のモノマー〔例えば、エチレンやブチレン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ペンテンなどの α -オレフィン〕を含むプロピレンのコポリマーを含む。ポリプロピレンは、アイソタクチックな、あるいは実質的にアイソタクチックなポリプロピレンが好ましい。

【0097】

本発明の目的では、「ポリスチレン」は、スチレンのホモポリマーだけでなく、アクリロニトリルや1,3-ブタジエン、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸の C_1-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、 α -メチルスチレンとのコポリマーをも含む。

20

【0098】

もう一つの好ましいバインダーはポリブタジエンである。

【0099】

他の適当なバインダーは、ポリエチレンオキシド(PEO)とセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリイミド、ポリビニルアルコールから選ばれる。

【0100】

本発明のある実施形態では、バインダーは、平均分子量Mwが50000~1000000g/molの範囲の、好ましくは最大で500000g/molの(コ)ポリマーから選ばれる。

30

【0101】

バインダーは、架橋(コ)ポリマーであっても未架橋(コ)ポリマーであってもよい。

【0102】

本発明の特に好ましい実施形態では、バインダーは、ハロゲン化(コ)ポリマーから、特にフッ素化(コ)ポリマーから選ばれる。この目的では、ハロゲン化またはフッ素化(コ)ポリマーは、分子当たり少なくとも一個のハロゲン原子または少なくとも一種のフッ素原子、好ましくは分子当たり少なくとも2個のハロゲン原子または少なくとも2個のフッ素原子を重合した形で持つ(コ)ポリマーである。

【0103】

例としては、ポリ塩化ビニルや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)、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレンコポリマー、パー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、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレンコポリマー、エチレン-クロロフルオロエチレンコポリマーがあげられる。

40

【0104】

適当なバインダーは、特にポリビニルアルコールとハロゲン化(コ)ポリマー(例えば、ポリ塩化ビニルまたはポリ塩化ビニリデン)、特にフッ素化(コ)ポリマー(例えば、ポリビニルフッ化物、特にポリフッ化ビニリデンとポリテトラフルオロエチレン)である

50

。

【0105】

導電性炭素含有材料は、例えば、グラファイトやカーボンブラック、炭素ナノチューブ、グラフェン、またこれらの材料の少なくとも2つの混合物から選ばれる。本発明の目的では、導電性炭素含有材料を、短縮して炭素(B)とよぶこともある。

【0106】

本発明のある実施形態では、この導電性炭素含有材料がカーボンブラックである。カーボンブラックは、例えばランプブラックとファーネスブラック、フレイムブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、インダストリアルブラックから選ぶことができる。

【0107】

カーボンブラックは不純物を含むことができ、例えば炭化水素、特に芳香族炭化水素を、あるいは酸素含有化合物またはOH基などの酸素含有基を含むことができる。また、カーボンブラック中に硫黄または鉄含有不純物が入っていてもよい。

【0108】

ある実施形態では、この導電性炭素含有材料が部分酸化カーボンブラックである。

【0109】

本発明のある実施形態では、この導電性炭素含有材料が炭素ナノチューブである。炭素ナノチューブ(CNT)、例えば単層炭素ナノチューブ(SWCNT)と好ましくは多層炭素ナノチューブ(MWCNT)が知られている。これらの製造方法と性質の一部が例えば、A. Jess et al. in *Chemie Ingenieur Technik* 2006、78、94-100に記載されている。

【0110】

本発明のある実施形態では、炭素ナノチューブの直径は、0.4~50nmの範囲であり、好ましくは1~25nmの範囲である。

【0111】

本発明のある実施形態では、炭素ナノチューブの長さは、10nm~1mmの範囲、好ましくは100nm~500nmの範囲である。

【0112】

炭素ナノチューブは既知の方法で製造できる。例えば一種以上の還元剤(例えば、水素)及び/又は窒素などの他のガスの存在下で、メタンまたは一酸化炭素、アセチレンまたはエチレンなどの揮発性炭素含有化合物、あるいは合成ガスなどの揮発性炭素含有化合物の混合物を分解させることができる。もう一つの適当な混合ガスは、一酸化炭素とエチレンの混合物である。分解に適当な温度は、例えば400~1000の範囲であり、好ましくは500~800の範囲である。分解に適当な圧力条件は、例えば大気圧~100barの範囲であり、好ましくは最大で10barである。

【0113】

単層または多層の炭素ナノチューブは、例えば電気アーク中で分解触媒の存在下あるいは非存在下で炭素含有化合物を分解させて得ることができる。

【0114】

ある実施形態においては、この一種以上の揮発性炭素含有化合物の分解が、分解触媒の存在下で、例えばFe、Coまたは好ましくはNiの存在下で行われる。

【0115】

本発明の目的では、「グラフェン」は、実質的に理想的に、あるいは理想的に、各グラファイト層と同じ構造をもつ二次元六方晶型炭素結晶をいう。

【0116】

本発明のある実施形態では、本発明により加工された遷移金属複合酸化物と導電性炭素含有材料の重量比は、200:1~5:1の範囲であり、好ましくは100:1~10:1の範囲である。

【0117】

本発明のもう一つの側面では、上述のようにして製造された少なくとも一種の遷移金属

10

20

30

40

50

複合酸化物と少なくとも一種の導電性炭素含有材料と少なくとも一種のバインダーを含む電極が提供される。

【0118】

遷移金属複合酸化物と導電性炭素含有材料については、上に述べた。

【0119】

本発明はまた、少なくとも一種の本発明の電極を用いて製造される電気化学セルを提供する。本発明はまた、少なくとも一種の本発明の電極を含む電気化学セルを提供する。

【0120】

本発明のある実施形態では、本発明により製造される電極材料が、60～98質量%の範囲、好ましくは70～96質量%の範囲の遷移金属複合酸化物と、1～20質量%の範囲、好ましくは2～15質量%の範囲のバインダーと、1～25質量%の範囲、好ましくは2～20質量%の範囲の導電性炭素含有材料を含む。

10

【0121】

本発明の電極の構造は、広い範囲内で選択可能である。本発明の電極は、好ましくは薄膜状であり、例えば厚みが10 μm～250 μmの範囲、好ましくは20～130 μmの範囲のフィルムである。

【0122】

本発明のある実施形態では、本発明の電極は、フィルムまたは箔を、例えば金属箔（特に、アルミ箔）または高分子膜（例えば、未処理のあるいはシリコン処理されたポリエステル系フィルム）を含む。

20

【0123】

本発明はまた、本発明の電極材料または本発明の電極の電気化学セル中での利用を提供する。本発明はまた、本発明の電極材料または本発明の電極を用いる電気化学セルの製造方法を提供する。本発明はまた、少なくとも一種の本発明の電極材料または少なくとも一種の本発明の電極を含む電気化学セルを提供する。

【0124】

本発明の電気化学セル中では、本発明の電極が当然カソードとなる。本発明の電気化学セルは対電極を含み、これは本発明においてはアノードであり、例えば、炭素アノード、特にグラファイトアノード、リチウムアノード、ケイ素アノードまたはリチウムチタネートアノードである。

30

【0125】

本発明の電気化学セルは、例えば電池またはアキュムレータとなることができる。

【0126】

本発明の電気化学セルは、アノードと本発明の電極に加えて、他の構成要素、例えば電解質塩、非水溶媒、セパレーター、例えば金属または合金製の電力供給リード線、ケーブルやハウジングを有する。

【0127】

本発明のある実施形態では、本発明の電気セルは、好ましくはポリマーと環状および非環状エーテル、環状および非環状アセタール、環状および非環状有機カーボネートから選ばれる、室温で液体または固体である少なくとも一種の非水溶媒を含む。

40

【0128】

好適なポリマーの例は、特にポリアルキレングリコールであり、好ましくはポリ-C₁-C₄-アルキレングリコール、特にポリエチレングリコールである。ポリエチレングリコールは、最大で20モル%の一種以上の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、二個のメチルまたはエチル基で末端封鎖されたポリアルキレングリコールであることが好ましい。

【0129】

好適なポリアルキレングリコール、特に適当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である。

【0130】

50

好適なポリアルキレングリコール、特に適当なポリエチレングリコールの分子量 M_w は、最大で 500000 g/mol となることがあり、好ましくは最大で 200000 g/mol である。

【0131】

好適な非環式エーテルの例は、ジイソプロピルエーテルとジ-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、1,2-ジメトキシエタンが好ましい。

【0132】

好適な環状エーテルの例は、テトラヒドロフランと1,4-ジオキサンである。

【0133】

好適な非環状アセタールの例は、ジメトキシエタンとジエトキシメタン、1,1-ジメトキシエタン、1,1-ジエトキシエタンである。

【0134】

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

【0135】

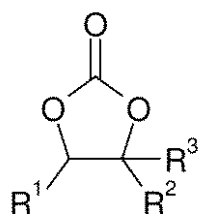
好適な非環式有機カーボネートの例は、ジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートである。

【0136】

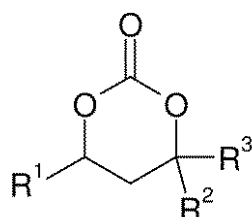
好適な環状有機カーボネートの例は、一般式(II)と(III)の化合物である。

【0137】

【化5】



(II)



(III)

【0138】

式中、

R^1 と R^2 と R^3 は、同一であるか異なっており、水素と $C_1 - C_4$ - 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、tert-ブチル）から選ばれ、 R^7 と R^8 は、好ましくは共に tert-ブチルではない。

【0139】

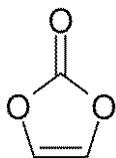
特に好ましい実施形態では、 R^1 はメチルであり、 R^2 と R^3 がそれぞれ水素であるか、 R^1 と R^2 と R^3 がそれぞれ水素である。

【0140】

もう一つの好ましい環状有機カーボネートは、ピニレンカーボネート（式(IV)）である。

【0141】

【化 6】



(IV)

【0142】

この一種以上の溶媒は、無水状態で、即ち水分率が1ppm～0.1質量%の範囲で使用することが好ましい。なおこの水分率は、例えばカールフィッシャー滴定で決めることができる。

10

【0143】

本発明の電気化学セルはさらに、少なくとも一種の電解質塩を含む。適当な電解質塩は、特にリチウム塩である。好適なリチウム塩の例には、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ （式中、 n は1～20の範囲の整数である）などのリチウムイミド、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 Li_2SiF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、一般式 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_t\text{YLi}$ の塩（式中、 t は次ように定義される： Y が酸素と硫黄から選ばれる場合は、 $t=1$ 、 Y が窒素とリンから選ばれる場合は、 $t=2$ 、 Y が炭素とケイ素から選ばれる場合は、 $t=3$ ）。

20

【0144】

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 から選ばれ、特に好ましくは LiPF_6 と $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ とから選ばれる。

【0145】

本発明のある実施形態では、本発明の電気化学セルが、電極を機械的に分離するための一枚以上のセパレーターを有する。好適なセパレーターは、金属リチウムと反応しない高分子膜であり、特に多孔性高分子膜である。セパレーターに特に好適な材料はポリオレフィンであり、特にフィルム状多孔性ポリエチレンとフィルム状多孔性ポリプロピレンである。

30

【0146】

ポリオレフィンからなる、特にポリエチレンまたはポリプロピレンからなるセパレーターの空隙率は35～45%の範囲である。好適な気孔径は、例えば30～500nmの範囲である。

【0147】

本発明のもう一つの実施形態においては、セパレーターが、無機粒子で充填されたPET不織布から選ばれる。これらのセパレーターの空隙率は40～55%の範囲である。適当な気孔径は、例えば80～750nmの範囲である。

【0148】

本発明の電気化学セルは、さらにハウジングを有し、その形状はいずれであってもよく、例えば立方体あるいは円筒板状であってもよい。ある実施形態では、パウチ状の金属箔がハウジングとして用いられる。本発明の電気化学セルは、高電圧と高エネルギー密度を与えることができ、安定性にも優れる。

40

【0149】

本発明の電気化学セルを相互に連結することができ、例えば直列あるいは並列に連結することができる。直列での連結が好ましい。

【0150】

本発明はまた、本発明の電気化学セルの、装置中での利用、特に自動装置中での利用を提供する。自動装置の例には、車両（例えば、自動車）、自転車、航空機、または水上車両（たとえば、ボートや船）があげられる。他の自動装置の例は、人間用のポータブル機

50

器であり、例えばコンピューター（特に、ラップトップ）、電話または電動工具（例えば建設業用のもの、特にドリルやバッテリー駆動ドライバやバッテリー駆動鋸打ち器）である。

【0151】

本発明の電気化学セルを装置で用いると、再充填までの運転時間が長くなるというメリットが得られる。低エネルギー密度の電気化学セルを用いて同じ運転時間が達成しようとすると、より高重量の電気化学セルを使用する必要がある。

【0152】

本発明を、実施例により説明する。

【0153】

溶解塩の量は、1 kg の溶液に対する値である。

【0154】

Ni と Co と Mn と Na の質量比は、誘導結合プラズマ原子発光分光法（ICP-AES）で測定した。CO₃²⁻ の質量比は、リン酸処理と生成するCO₂ のIR 分光分析による測定で決定した。SO₄²⁻ の質量比は、イオンクロマトグラフィーで決定した。

【0155】

少なくとも滞留時間TR の6 倍が経過後に得られる懸濁液のみを、後処理あるいは分析に用いた。

【0156】

I. 式（I. 1）～（I. 11）の材料の析出

I. 1, 試験1 の一般的な方法

以下の溶液を作製した。

【0157】

溶液（a. 1）：0.363 mol/kg の硫酸ニッケルと、0.198 mol/kg の硫酸コバルトと、1.089 mol/kg の硫酸マンガン（II）と、0.025 mol/kg の硫酸アンモニウムと、0.03 mol/kg の亜硫酸アンモニウムを溶解して遷移金属塩の水溶液を得た。溶液（a. 1）の総遷移金属濃度は1.650 mol/kg であった。 $\rho_{a.1} = 1.3 \text{ g/ml}$ 。

【0158】

溶液（b. 1）：1.60 mol/kg の炭酸ナトリウム水溶液。 $\rho_{b.1} = 1.2 \text{ g/ml}$ 。

1.5 l の水を、窒素流（40 標準的な l/h）下55 °C で攪拌（1500 rpm）しながら連続運転中の析出装置に入れ、溶液（a. 1）を一定の供給速度PR_{a.1} で、また溶液（b. 1）を一定の供給速度PR_{b.1} で同時にポンプ供給した。この結果、析出装置中に相当する式（I. 1）～（I. 11）に材料が析出し、懸濁液が形成された。

【0159】

懸濁液を連続的に装置からオーバフローで抜き出して、運転中の析出装置内にほぼ一定体積の懸濁液が存在するようにした。用いた析出装置の場合、この体積Vは1.6 リットルであった。滞留時間TR は、Vから、 $TR = V / (PR_{a.1} / \rho_{a.1} + PR_{b.1} / \rho_{b.1})$ として計算できた。なお、 $\rho_{a.1}$ と $\rho_{b.1}$ は、それぞれ溶液（a. 1）と（b. 1）の密度である。

【0160】

懸濁液の更なる後処理

この懸濁液を濾過して析出物を分離し、水で洗浄した。この析出物を105 °C で乾燥オープン中で一夜乾燥させ、次いで開口径が50 μm の篩を用いて篩い分けした。

試験1 では、硫酸アンモニウムの濃度とPR_{a.1} とPR_{b.1} を変化させた。PR_{b.1} を増加させるとpHが増加し、溶液中の金属濃度が減少した。

【0161】

最後の3つの欄の中のNi とCo とMnの濃度は、いずれの場合も濾液のものである。

【0162】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1 . 1 : 濾液 (母液) 中の濃度 - 試験 1

No.	c[(NH ₄) ₂ SO ₄] [mol/kg]	PR _{a.1} [g/h]	PR _{b.1} [g/h]	pH	c[Ni] [ppm]	c[Co] [ppm]	c[Mn] [ppm]
I.1	0.025	285	279	8.02	-	-	-
I.2	0.025	285	294	8.35	225	30	110
I.3	0.025	285	309	8.72	69	< 10	< 10
I.4	0.025	285	323	8.95	38	16	< 10
I.5	0.075	285	279	8.04	950	165	740
I.6	0.075	285	294	8.31	430	43	115
I.7	0.075	285	309	8.71	181	16	18
I.8	0.075	285	323	8.91	148	21	< 10
I.9	0.150	285	294	8.33	850	55	165
I.10	0.150	285	309	8.72	440	28	< 10
I.11	0.150	285	323	8.98	450	12	10

10

20

【 0 1 6 3 】

【表 2】

表 1 . 2 : 式 (I . 1) ~ (I . 1 1) の析出材料の組成

No.	c[Ni] [質量%]	c[Co] [質量%t]	c[Mn] [質量%]	c[CO ₃ ²⁻] [質量%]	c[Na] [質量%]	CO ₃ ²⁻ /(Ni+Co+Mn) モル比
I.1	10.8	6.0	30.0	44.0	0.22	0.88
I.2	10.9	6.0	30.4	44.5	0.30	0.88
I.3	10.7	5.9	30.0	44.5	0.47	0.89
I.4	10.9	6.0	30.5	46.5	0.55	0.92
I.5	11.0	6.0	31.0	42.5	0.19	0.83
I.6	10.8	5.9	30.0	43.0	0.26	0.86
I.7	10.9	5.8	30.0	44.0	0.42	0.88
I.8	10.8	5.9	30.0	44.5	0.55	0.89
I.9	10.8	5.8	30.0	43.0	0.30	0.86
I.10	10.6	5.6	29.2	45.5	0.45	0.94
I.11	10.6	5.7	29.5	45.0	0.52	0.90

30

40

【 0 1 6 4 】

I . 2 . 実験 I . 1 2 の方法

以下の溶液を調整した。

溶液 (a . 2) : 0 . 3 6 3 m o l / k g の硫酸ニッケルと、0 . 1 9 8 m o l / k g の硫酸コバルトと 1 . 0 8 9 m o l / k g の硫酸マンガン (II) を溶解して遷移金属塩の水溶液を得た。溶液 (a . 2) の総遷移金属濃度は 1 . 6 5 0 m o l / k g であった。

a . 2 = 1 . 3 g / m l

【 0 1 6 5 】

溶液 (b . 2) : 1 . 3 0 m o l / k g の炭酸ナトリウムと 0 . 0 9 m o l / k g の炭酸水素アンモニウムの水溶液。 b . 2 = 1 . 1 5 g / m l

50

【 0 1 6 6 】

本方法は実質的に I . 1 の方法と同じであるが、溶液 (a . 2) と (b . 2) を用いた。供給速度は、 $PR_{a.2} = 235 \text{ g/h}$ と、 $PR_{b.2} = 291 \text{ g/h}$ であった。平均滞留時間 TR は 3 . 7 時間であった。

【 0 1 6 7 】

この結果、析出材料 (I . 1 2) を得た。

【 0 1 6 8 】

【表 3】

表 2 : 材料 (I . 1 2) の組成

c[Ni]	c[Co]	c[Mn]	c[SO ₄ ²⁻]	c[Na]	c[CO ₃ ²⁻]	CO ₃ ²⁻ / (Ni+Co+Mn) モル比
10.8	5.5	31	0.08	0.38	42.0	0.83

10

【 0 1 6 9 】

なお、c は、それぞれ材料 (I . 1 2) 中の濃度であり、単位は % 重量である。

【 0 1 7 0 】

I . 3 . 実験 I . 1 3 の方法

以下の溶液を調整した。

20

【 0 1 7 1 】

溶液 (b . 3) : 1.30 mol/kg の炭酸ナトリウムと 0.05 mol/kg のアンモニウムフッ化物と 0.09 mol/kg の炭酸水素アンモニウム水溶液。 $b.3 = 1.15 \text{ g/ml}$ 。

【 0 1 7 2 】

この方法は、実質的に I . 1 に記載のものと同じであるが、上記の溶液 (a . 2) と (b . 3) を使用した。供給速度は、 $PR_{a.2} = 235 \text{ g/h}$ と、 $PR_{b.3} = 291 \text{ g/h}$ であった。滞留時間 TR は 3 . 7 h であった。

【 0 1 7 3 】

この結果、析出材料 (I . 1 3) を得た。

30

【 0 1 7 4 】

【表 4】

表 3 : 材料 (I . 1 3) の組成

c[Ni]	c[Co]	c[Mn]	c[SO ₄ ²⁻]	c[Na]	c[CO ₃ ²⁻]	c[F ⁻]	CO ₃ ²⁻ / (Ni+Co+Mn) モル比
10.4	5.9	30	0.10	0.33	41	0.24	0.83

【 0 1 7 5 】

なお、c は、それぞれ材料 (I . 1 3) 中の濃度であり、単位は % 重量である。

40

【 0 1 7 6 】

I . 4 . 実験 I . 1 4 の方法

以下の溶液を調整した。

【 0 1 7 7 】

溶液 (a . 4) : 0.396 mol/kg の硫酸ニッケルと 1.254 mol/kg の硫酸マンガン (II) を溶解して遷移金属塩の水溶液を得た。溶液 (a . 4) の総遷移金属濃度は 1.650 mol/kg であった。 $a.4 = 1.3 \text{ g/ml}$

【 0 1 7 8 】

この方法は、実質的に I . 1 に記載のものと同じであるが、溶液 (a . 4) と (b . 2) を使用した。供給速度は、 $PR_{a.4} = 235 \text{ g/h}$ と、 $PR_{b.2} = 286 \text{ g/h}$ で

50

あった。平均滞留時間 T_R は 3.7 時間であった。

【0179】

この結果、析出材料 (I. 14) を得た。

【0180】

【表5】

表4：材料 (I. 14) の組成

c[Ni]	c[Mn]	c[SO ₄ ²⁻]	c[Na]	c[CO ₃ ²⁻]	CO ₃ ²⁻ / (Ni+Co+Mn) モル比
11.8	34	0.07	0.30	43.0	0.87

10

【0181】

なお、c は、それぞれ材料 (I. 14) 中の濃度であり、単位は%重量である。

【0182】

II. 遷移金属複合酸化物の調整

II. 1 遷移金属複合酸化物 TMO. 14 の調整

材料 (I. 14) を Li_2CO_3 と混合し ($Li : Ni : Mn$ のモル比 = 0.5 : 0.25 : 0.75)、900 のマッフル炉中で12時間焼成した。このようにして、スピネル構造をもつ本発明の変性遷移金属複合酸化物 TMO. 14 が、変性前駆体から得られた。

20

【0183】

II. 2. 遷移金属複合酸化物 TMO. 12 の調整

材料 (I. 12) を Li_2CO_3 と混合 ($Li : Ni : Co : Mn$ モル比 = 1.5 : 0.22 : 0.11 : 0.67) し、900 のマッフル炉中で12時間焼成した。このようにして、シート構造をもつ本発明の変性遷移金属複合酸化物 TMO. 12 が得られた。

【0184】

III. 電極と試験セルの一般的な製造方法

使用材料：

導電性炭素含有材料：炭素 (C-1)：カーボンブラック、BET 表面積：62 m² / g、ティムカル社から「スーパー P・Li」として販売中。

30

バインダー (BM. 1)：フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロペンのコポリマー、粉末状で、アルケマ社からキナールフレックス (R) 2801として販売中。

【0185】

特に断らない場合、%の値は質量%である。

【0186】

材料の電気化学的データを定めるために、8 g の本発明の TMO. 14 と、1 g の炭素 (C-1) と 1 g の (BM. 1) を 24 g の N-メチルピロリドン (NMP) と混合して、ペーストを得た。30 μm 厚のアルミ箔に上記ペースト (活物質負荷量：5 ~ 7 mg / cm²) を塗布した。105 で乾燥後、このようにして塗装されたアルミ箔の円板 (直径：20 mm) を切り出した。得られた電極から電気化学セルを製造した。

40

【0187】

105 で乾燥後、円状の電極 (直径：20 mm) を切り出し、試験セルの作製に用いた。1 mol / l の $LiPF_6$ のエチレンカーボネート / ジメチルカーボネート (質量比：1 : 1) 溶液を電解液として用いた。試験セルのアノードは、カソード箔にガラス繊維紙製のセパレーターを経由して接触しているリチウム箔である。

【0188】

このようにした本発明の電気化学セル EC. 14 を得た。

【0189】

本発明の電気化学セル EC. 14 を、25 で 100 回の 4.9 V と 3.5 V の間のサ

50

イクル（充放電サイクル）にかけた。充放電流は、いずれの場合も 1.50 mA/g - カソード材料であった。本発明の電気化学セル EC. 14 の放電容量は、100 サイクル後で 135 mAh/g であった。

フロントページの続き

(72)発明者 シュレードゥレ、ズイモン
ドイツ、86609 ドナウヴェルト、アルテス シュトレースレ 10

審査官 壺内 信吾

(56)参考文献 米国特許出願公開第2010/0151332(US, A1)
特開2009-205893(JP, A)
国際公開第2006/023092(WO, A2)
特開2001-148249(JP, A)
特開2007-123255(JP, A)
米国特許出願公開第2004/0091779(US, A1)
米国特許出願公開第2006/0239883(US, A1)
特表2012-511809(JP, A)
米国特許出願公開第2009/0226811(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01G25/00-47/00, 49/10-99/00
H01M4/00-4/62