

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-533166

(P2018-533166A)

(43) 公表日 平成30年11月8日(2018.11.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/525 (2010.01)	H O 1 M 4/525	4 G O 4 8
H O 1 M 4/505 (2010.01)	H O 1 M 4/505	5 H O 5 0
C O 1 G 53/00 (2006.01)	C O 1 G 53/00	A

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2018-512160 (P2018-512160)	(71) 出願人	501094270
(86) (22) 出願日	平成28年8月25日 (2016. 8. 25)		ユミコア
(85) 翻訳文提出日	平成30年3月5日 (2018. 3. 5)		ベルギー国 ブリュッセル、リュ ドゥ
(86) 国際出願番号	PCT/IB2016/055063		マレ、3 1
(87) 国際公開番号	W02017/042655	(71) 出願人	517107151
(87) 国際公開日	平成29年3月16日 (2017. 3. 16)		ユミコア・コリア・リミテッド
(31) 優先権主張番号	15184206.9		大韓民国・チュンナム・3 3 0-2 0 0・
(32) 優先日	平成27年9月8日 (2015. 9. 8)		チュンナム・チョナン・チャムードン・
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		4 1 0
		(74) 代理人	100108453
			弁理士 村山 靖彦
		(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉
		(74) 代理人	100133400
			弁理士 阿部 達彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 再充電可能バッテリー用の L i 遷移金属酸化物カソードを調製するための前駆体及び方法

(57) 【要約】

リチウムイオンバッテリーにおける正極活物質として使用できるリチウム遷移金属系酸化物粉末を製造するための結晶性前駆体化合物であって、前駆体が、一般式 $\text{Li}_{1-a}((\text{Ni}_z(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}))_y\text{M}'_x)_{1-k}\text{A}_k)_1\text{O}_2$ (式中、 $x+y+z=1$ であり、 $0.1 < x \leq 0.2$ であり、 $0.55 < z \leq 0.9$ であり、 M' は Co 及び Al のうちの 1 つ又は両方であり、A はドーパントであり、 $0 \leq k \leq 0.1$ であり、 $0.05 \leq a \leq 0.40$ である) を有し、前駆体が、積分強度比 $1003/1104 < 1$ を有し、1003 及び 1104 が、結晶性前駆体化合物の XRD パターンのブラッグピーク (003) 及び (104) のピーク強度である、結晶性前駆体化合物が記載される。結晶性前駆体化合物を、 $750 \sim 950^\circ\text{C}$ の温度 T で 6 ~ 36 時間の時間 t で CO_2 フリーの酸化雰囲気において焼結することによって、一般式 $\text{Li}_{1-a}\text{M}_{1-a}\cdot\text{O}_2$ を有し、ここで $\text{M} = (\text{Ni}_z(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}))_y\text{M}'_x)_{1-k}\text{A}_k$ であり、式中、 $x+y+z=1$ であり、 $0 < x \leq 0.2$ であり、 $0.55 < z \leq 0.9$ であり、

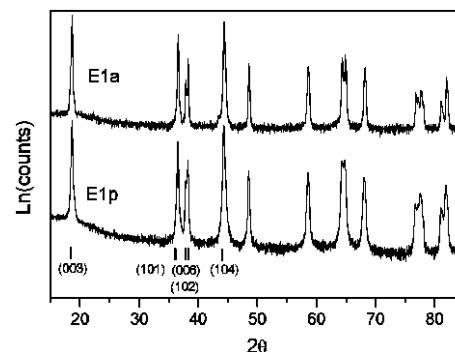


Figure 7

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオンバッテリーにおける正極活物質として使用できるリチウム遷移金属系酸化物粉末を製造するための結晶性前駆体化合物であって、一般式 $\text{Li}_{1-a}(\text{Ni}_z(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_y\text{M}'_x)_{1-k}\text{A}_k)_{1+a}\text{O}_2$ を有し、 $x+y+z=1$ であり、 $0.1 < x \leq 0.2$ であり、 $0.55 < z \leq 0.90$ であり、 M' は Co 及び Al のうちの 1 つ又は両方であり、 A はドーパントであり、 $0 \leq k \leq 0.1$ であり、 $0.05 \leq a \leq 0.40$ であり、積分強度比 $\text{I}003/\text{I}104 < 1$ を有し、 $\text{I}003$ 及び $\text{I}104$ が、前記結晶性前駆体化合物の XRD パターンのブラッグピーク (003) 及び (104) のピーク強度である、結晶性前駆体化合物。

10

【請求項 2】

組み合わされたブラッグピーク (102、006) とブラッグピーク (101) との強度の比 R を有し、 $R = ((\text{I}102 + \text{I}006) / \text{I}101)$ 及び $0.5 < R < 1.16$ である、請求項 1 に記載の結晶性前駆体化合物。

【請求項 3】

< 0.4 重量%の Li_2CO_3 含有量を有する、請求項 1 に記載の結晶性前駆体化合物。

【請求項 4】

$0.55 < z \leq 0.75$ 及び $0.12 \leq a \leq 0.25$ であり、nm 単位の結晶子サイズ L を有し、 $20 \leq L \leq 80$ である、請求項 1 に記載の結晶性前駆体化合物。

20

【請求項 5】

M' が Co であり、 $k=0$ 、 $0 < x < 0.2$ 、 $0.60 < z < 0.75$ である、請求項 1 に記載の結晶性前駆体化合物。

【請求項 6】

$\text{M}' = \text{Co}_c\text{Al}_d$ であり、 $0.75 \leq c \leq 0.95$ 、 $c+d=1.00$ であり、 $y=0$ 、 $k=0$ 、 $0 < x < 0.2$ 、及び $0.75 < z < 0.90$ である、請求項 1 に記載の結晶性前駆体化合物。

【請求項 7】

Li の 3a 八面体部位上の Ni 原子の量が少なくとも 4% である、請求項 1 に記載の結晶性前駆体化合物。

30

【請求項 8】

一般式 $\text{Li}_{1+a}\text{M}_{1-a}\text{O}_2$ を有し、 $\text{M} = (\text{Ni}_z(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_y\text{M}'_x)_{1-k}\text{A}_k$ であり、 $x+y+z=1$ であり、 $0 < x \leq 0.2$ であり、 $0.55 < z \leq 0.90$ であり、 M' は Co 及び Al のうちの 1 つ又は両方であり、 A はドーパントであり、 $0 \leq k \leq 0.1$ であり、 $0.01 \leq a' \leq 0.10$ である、正極物質を調製するための方法であって、

金属硫酸塩と塩基との共沈から調製される M 系前駆体を用意する工程と、

前記 M 系前駆体を、 LiOH 及び $\text{LiOH}/\text{H}_2\text{O}$ のいずれか 1 つと混合し、これにより第 1 の混合物を得る工程であって、これにより、前記第 1 の混合物における Li 対遷移金属の比が $0.60 \sim 0.90$ である、混合する工程と、

40

前記第 1 の混合物を、 $750 \sim 850^\circ\text{C}$ の温度で、 $8 \sim 36$ 時間、酸化雰囲気中で焼結し、これによりリチウム欠乏前駆体粉末を得る工程と、

前記リチウム欠乏前駆体粉末を、 LiOH 及び $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ のうちのいずれか 1 つと混合し、これにより第 2 の混合物を得る工程と、

前記第 2 の混合物を、 $750 \sim 950^\circ\text{C}$ の温度で、 $6 \sim 36$ 時間、 CO_2 フリーの酸化雰囲気中で焼結する工程と、を含む方法。

【請求項 9】

前記第 1 の混合物における Li 対遷移金属の比が、 $0.75 \sim 0.90$ である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

50

前記リチウム欠乏前駆体粉末が請求項 1 に記載の結晶性前駆体化合物である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 1 1】

前記第 1 の混合物が乾燥空气中で焼結され、前記第 2 の混合物が酸素中で焼結される、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記第 2 の混合物が、775～850℃の温度で、8～12時間の時間焼結される、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 に記載の結晶性前駆体化合物を、750～950℃の温度 T で 6～36 時間の時間 t で CO₂ フリーの酸化雰囲気において焼結することによって調製された、一般式 $Li_{1+a}M_{1-a}O_2$ を有し、 $M = (Ni_z(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_yM'_x)_{1-k}A_k$ であり、 $x+y+z=1$ であり、 $0 < x \leq 0.2$ であり、 $0.55 < z \leq 0.9$ であり、M' は Co 及び Al のうちの 1 つ又は両方であり、A はドーパントであり、 $0 \leq k \leq 0.1$ であり、 $0.01 \leq a' \leq 0.10$ である、正極物質。

【請求項 1 4】

2 つの連続するリチウム化反応によって調製された、一般式 $Li_{1+a}M_{1-a}O_2$ を有し、 $M = (Ni_z(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_yM'_x)_{1-k}A_k$ であり、 $x+y+z=1$ であり、 $0 < x \leq 0.2$ であり、 $0.55 < z \leq 0.9$ であり、M' は Co 及び Al のうちの 1 つ又は両方であり、A はドーパントであり、 $0 \leq k \leq 0.1$ であり、 $0.01 \leq a' \leq 0.10$ である正極物質であって、第 1 のリチウム化反応が、請求項 1 に記載の前駆体化合物をもたらし、第 2 のリチウム化反応が、CO₂ フリー雰囲気において行われる、正極物質。

【請求項 1 5】

2 つの連続するリチウム化反応によって調製された、一般式 $Li_{1+a}M_{1-a}O_2$ を有し、 $M = (Ni_z(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_yM'_x)_{1-k}A_k$ であり、 $x+y+z=1$ であり、 $0 < x \leq 0.2$ であり、 $0.55 < z \leq 0.9$ であり、M' は Co 及び Al のうちの 1 つ又は両方であり、A はドーパントであり、 $0 \leq k \leq 0.1$ であり、 $0.01 \leq a' \leq 0.10$ である正極物質であって、第 1 のリチウム化反応が、前記正極物質に比べてリチウムが欠乏している中間体化合物をもたらし、第 2 のリチウム化反応が、CO₂ フリー雰囲気において行われる、正極物質。

【請求項 1 6】

< 0.4 重量 % の Li_2CO_3 含有量を有する、請求項 1 4 に記載の正極物質。

【請求項 1 7】

リチウムイオンバッテリーにおける正極活物質として使用できるリチウム遷移金属系酸化物粉末を製造するための結晶性化合物の使用であって、前記結晶性化合物が、一般式 $Li_{1-a}((Ni_z(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_yM'_x)_{1-k}A_k)_{1+a}O_2$ を有し、 $x+y+z=1$ であり、 $0.1 < x \leq 0.2$ であり、 $0.55 < z \leq 0.9$ であり、M' は Co 及び Al のうちの 1 つ又は両方であり、A はドーパントであり、 $0 \leq k \leq 0.1$ であり、 $0.05 \leq a \leq 0.40$ であり、前記結晶性化合物が、積分強度比 $I_{003}/I_{104} < 1$ を有し、 I_{003} 及び I_{104} が、前記結晶性化合物の XRD パターンのブラッグピーク (003) 及び (104) のピーク強度である、使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高 Ni 「NMC」カソード粉末状物質を大規模かつ低コストで調製するための前駆体及び方法に関する。「NMC」により、我々は、リチウム-ニッケル-マンガン-コバルト-酸化物を指す。高 Ni の NMC 粉末は、Li イオン再充電可能バッテリーにおけるカソード活物質として使用され得る。本発明のカソード物質を含有するバッテリーは、より高いサイクル安定性及び可溶性塩基の低含有量などのより良好な性能をもたらす

10

20

30

40

50

。

【背景技術】

【0002】

現在、再充電可能 Li イオンバッテリーは、「大型」再充電可能バッテリー市場に浸透し始めている。ここで、「大型バッテリー」とは、自動車用バッテリー、並びに定置発電所などの用途を指す。これらの大型の定置又は自動車用バッテリーは、ノート型パソコン用の円筒形電池又はスマートフォン用の高分子型電池のような携帯用途のための以前の支配的なバッテリーよりも非常に大型である。したがって、「大型バッテリー」カソード物質には、性能面だけではなく、資源希少性の観点からも、根本的に異なる要件がある。以前には、再充電可能リチウムバッテリーの大部分は、 LiCoO_2 (LCO) をカソード物質として使用していた。コバルト資源が限られている（コバルト開発研究所（Cobalt Development Institute）によれば、現在までに地球上で利用可能なコバルトの約30%が既にバッテリーに使用されている）ために、 LiCoO_2 は大型バッテリーには持続不可能である。この状況は、いわゆるNMCカソード物質についてはそれほど深刻ではない。「442」及び「532」カソード物質がその例である。442は、一般的に $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ （式中、 $x=0.05$ 及び $\text{M}=\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}$ である）を指し、532は、一般的に LiMO_2 （式中、 $\text{M}=\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}$ である）を指す。NMCカソード物質は、コバルトがニッケル及びマンガンによって置き換えられているために、より少ないコバルトを含有する。ニッケル及びマンガンは、コバルトよりも安価であり、比較的より豊富であるために、NMCは、大型バッテリーにおいて LiCoO_2 に取って代わる可能性がある。かんらん石（ LiFePO_4 ）などの他の候補物質は、NMCと比べてエネルギー密度が非常に低いために、競争力が弱い。

【0003】

NMCカソード物質は、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 及び LiNiO_2 の固体状態溶液としておおよそ理解され得る。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 中では、 Ni は二価であり、 LiNiO_2 中では、 Ni は三価である。4.3Vにおいて、 LiCoO_2 及び $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ についての公称容量は、約 160mAh/g であり、対して、 LiNiO_2 については 220mAh/g である。任意のNMC化合物の可逆容量は、これらの所定の容量から概算することができる。例えば、NMC811は、 $0.1\text{LiCoO}_2 + 0.2\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2 + 0.7\text{LiNiO}_2$ として理解することができる。したがって、期待容量は、 $0.1 \times 160 + 0.2 \times 160 + 0.7 \times 220 = 202\text{mAh/g}$ に等しい。容量は、「Ni過剰」と共に増加し、この「Ni過剰」は、三価のNiの割合であり、NMC811では、Ni過剰は0.7である（リチウム化学量論を $\text{Li} : (\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co}) = 1.0$ と仮定する場合）。明らかに、容量はNi過剰と共に増加し、これにより、同じ電圧において、Ni過剰のNMCは、LCOよりも高いエネルギー密度を有し、これは、LCOの代わりにNi過剰のNMCを使用するとき、ある特定のエネルギー需要には、カソード物質の重量又は体積がより少ないことが必要とされることを意味する。更に、ニッケル及びマンガンが、コバルトと比べてより安価であるために、供給されるエネルギーの単位当たりのカソードのコストが非常に削減される。このように、LCOと比べると、Ni過剰のNMCのより高いエネルギー密度及びより低いコストは、「大型バッテリー」市場においてより好ましいものである。

【0004】

NMCカソード物質の簡単かつ安価な製造プロセスが、大規模用途には必要とされる。我々が直接焼結と呼ぶ、このような典型的プロセスは、混合金属前駆体（例えば、 $\text{M}(\text{OH})_2$ 前駆体）及びリチウム前駆体（例えば、 Li_2CO_3 ）の配合物のトレイ内での連続的方法での焼成である。配合物を含むトレイは、炉に連続的に送り込まれ、炉を通る移動中に、最終焼結 LiMO_2 に向かう反応が進行する。焼成コストは、焼成プロセスの処理量に大きく依存する。トレイが炉に向かってより速く移動するほど（「焼成時間」と称される）またより多くの配合物をトレイが搬送するほど（「トレイ搭載量」と称される）

、炉の処理量は高くなる。炉は、投資コストが高いために、処理量が小さい場合、炉の減価償却は総処理コストに大きく寄与する。したがって、安価な製品を得るためには、高い処理量が望ましい。

【0005】

NMC物質の容量はNi過剰と共に増加するために、NMC622（例えば、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}$ ）、NMC811（例えば、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}$ ）、及びまたNCA（例えば、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}$ ）のような高「Ni過剰」のカソード物質は、Niが少ないバッテリー、例えば、NMC111（ LiMO_2 （式中、 $M=\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$ ）よりも非常に高い容量を有する。しかしながら、この生産は、Ni含有量の増加と共により一層困難になる。一例として、NCA（これは $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}$ である）のような非常に高いNi過剰のカソード物質は、空気中では、又は Li_2CO_3 をLi前駆体として使用しては調製することができない。高Ni物質中のLiの低い熱力学的安定性のために、調製は CO_2 フリー酸化ガス（通常は酸素）中で行われ、リチウム前駆体 LiOH がより安価な Li_2CO_3 の代わりに使用される。これに対して、低NiのNMC111は、通常の空気中で、 Li_2CO_3 前駆体を用いて、容易に調製することができる。Niが増加すると、NMCは低空気安定性を有する傾向があり、低含有量の可溶性塩基を有するカソードを得ることは一層困難である。「可溶性塩基」の概念は、特許文献1により明示的に議論されている。

【0006】

有望なNi過剰NMCはNMC622であり、NMC622は、NMC111よりも潜在的に非常に高い容量を有するが、同時にNMC111よりも生産が確実に困難である。NMC622を、直接焼結によって生成することが実現可能であるとしても、NMC622を、効率的な方法で、大規模かつ低コストで調製することは困難である。大量生産の問題は、主として、最終NMC製品中の高可溶性塩基含有量に由来する。可溶性塩基とは、 Li_2CO_3 及び LiOH のような表面不純物を指し、この場合 Li_2CO_3 不純物が最も懸念される。特許文献2で議論されるように、これらの塩基は、リチウム源の未反応試薬、通常、 Li_2CO_3 又は $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ に由来する可能性があり、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ は、通常、1重量%の Li_2CO_3 不純物を含む。これらの塩基はまた、生産において遷移金属源として使用される混合遷移金属水酸化物にも由来し得る。混合遷移金属水酸化物は、通常、遷移金属硫酸塩と NaOH などの工業グレードの塩基との共沈によって得られる。この塩基は、 CO_3^{2-} 不純物を Na_2CO_3 の形態で含有する。NMC622のような高Ni過剰のNMCの場合、高温での焼結の後に、炭酸塩化合物が最終製品の表面上に残る。可溶性塩基による問題は、7/1.5/1.5、811、又はNCAのような更に高いNi含有量を有するNMC化合物について一層増大する。可溶性塩基含有量は、特許文献2で議論されるように、pH滴定と呼ばれる技術によって測定することができる。

【0007】

最終NMC物質中の可溶性塩基含有量の存在は、フル電池試験において、通常「バルジング」と呼ばれる、フル電池内の深刻なガス発生を引き起こし得る。深刻なガス発生又はバルジングの問題は、バッテリーの不良なサイクル寿命と共に安全性の懸念をもたらすであろう。したがって、高Ni過剰のNMC物質を大型バッテリー用途に使用するために、このような高可溶性塩基含有量を回避する、効果的かつ安価な処理法が必要である。更に、NMC物質におけるサイクル性の悪化が、上述した Li_2CO_3 の存在に関連することが観察されている。

【0008】

特許文献3に開示されるように、低 Li_2CO_3 可溶性塩基を有するNMC622又はNMC811を調製するためのプロセスは、以下の通りに行われる：Li源としての低 Li_2CO_3 不純物を有する $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を、混合遷移金属水酸化物と、目標の組成で配合し、大気雰囲気下で高温にて焼結する。このプロセスでは、このような高Ni過剰の

NMC最終製品の塩基含有量が、非常に低下されるが、 Li_2CO_3 前駆体と比べて純粋な $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ が高価であるために、製造コストは比較的高い。これは、 LiCO を NMC 物質によって置き換える低コストの有益性、すなわち、前に述べたように、安価かつ簡単な生産プロセスが、 LiCO に取って代わるために必須であるということに矛盾する。

【0009】

特許文献2は、「分割」法を提案しており、ここでは、直接焼結は、2つの工程：700℃のような比較的低い温度での第1のリチウム化、及びより高温での焼結の第2の工程で行われる。本特許では、 LiMO_2 （式中、 $M = \text{Ni}_{4/15}(\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_{8/15}\text{Co}_{0.2}$ である）の大規模調製が、可溶性塩基をほとんど含まない最終製品で達成される。このNMC物質のサイクル安定性も改善される。したがって、この「分割」法は、可溶性塩基を含まないNMC622又は811を低コストで調製するための可能性のある方法である。しかしながら、「分割」法が、特許文献2のように、過剰量の予熱した空気が反応器を通して送り込まれねばならないために、炭酸リチウムを Li 前駆体として用いる高Ni過剰NMCの大規模生産に使用可能でないことが今では判明している。実際に、この処理法は、NMC532などのより低いNi過剰のNMCに対して限定されている。

【0010】

したがって、「大型バッテリー」市場用に、 LiCO をNMC811のような非常に高いNi過剰のNMCで置き換えるために、本発明の目的は、安価かつ効率的な製造プロセスを提供することであり、ここでは、高Ni過剰のNMCが、低コストで、かつ高すぎる可溶性塩基含有量をもたらすことなく生成され得る。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】国際公開第2012/107313号

【特許文献2】米国特許第7648693号明細書

【特許文献3】米国特許出願公開第2015/0010824号明細書

【特許文献4】米国特許第6660432号明細書

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】Williamson and Hall, *Acta Metallurgica*, 1, 22~31 (1953)

【非特許文献2】J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 1862

【非特許文献3】Jeff Dahn, *Solid State Ionics* 44 (1990) 87~97

【非特許文献4】*Electrochemical and Solid-State Letters*, 11~12, A229~A232 (2008)

【発明の概要】

【0013】

第1の態様から鑑みると、本発明は、以下の製品実施形態を提供することができる：実施形態1：リチウムイオンバッテリーにおける正極活物質として使用できるリチウム遷移金属系酸化物粉末を製造するための結晶性前駆体化合物であって、前駆体が、一般式 $\text{Li}_{1-a}((\text{Ni}_z(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_y\text{M}'_x)_{1-k}\text{A}_k)_{1+a}\text{O}_2$ （式中、 $x+y+z=1$ であり、 $0.1 < x \leq 0.2$ であり、 $0.55 < z \leq 0.90$ であり、 M' は Co 及び Al のうちの1つ又は両方であり、 A はドーパントであり、 $0 \leq k \leq 0.1$ であり、 $0.05 \leq a \leq 0.40$ である）を有し、前駆体が、積分強度比 $\text{I}003/\text{I}104 < 1$ を有し、 $\text{I}003$ 及び $\text{I}104$ が、結晶性前駆体化合物のXRDパターンのブラッグピーク（003）及び（104）のピーク強度である、結晶性前駆体化合物。この前駆体は、層状結晶構造（ $r-3\text{M}$ ）であってもよく、XRDによる基本的に単相であってもよい。これはまた、前駆体化合物における Li 対金属のモル比が ≤ 0.90 である結果

もたらす。

【0014】

実施形態2：この前駆体は、組み合わされたブラッグピーク（102、006）とブラッグピーク（101）との強度の比Rを有し、 $R = ((I_{102} + I_{006}) / I_{101})$ 及び $0.5 < R < 1.16$ である。

【0015】

実施形態3：結晶性前駆体化合物は、 < 0.4 重量%の Li_2CO_3 含有量を有する。通常、この Li_2CO_3 含有量は、 > 0.1 重量%である。

【0016】

実施形態4：結晶性前駆体化合物については、 $0.55 < z \leq 0.75$ 及び $0.12 \leq a \leq 0.25$ であり、この実施形態では、前駆体は、nmで表される結晶子サイズLを有し、 $20 \leq L \leq 80$ であってもよい。

10

【0017】

実施形態5：この実施形態では、M'は、Coであり、 $k = 0$ 、 $0 < x < 0.2$ 、 $0.60 < z < 0.75$ である。

【0018】

実施形態6：この実施形態では、 $M' = Co_c Al_d$ であり、 $0.75 \leq c \leq 0.95$ 、 $c + d = 1.00$ であり、 $y = 0$ 、 $k = 0$ 、 $0 < x < 0.2$ 、及び $0.75 < z < 0.90$ である。

【0019】

実施形態7：この実施形態では、Liの3a八面体部位上のNi原子の量は、少なくとも4%、好ましくは $> 6\%$ であってもよい。

20

【0020】

一般的に、上述の各個々の製品実施形態は、その前に記載された製品実施形態のうちの1つ以上と組み合わせることができる。

【0021】

第2の態様から鑑みると、本発明は、以下の方法実施形態を提供することができる。

【0022】

実施形態8：一般式 $Li_{1+a}M_{1-a}O_2$ を有し、ここで $M = (Ni_z(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_yM'_x)_{1-k}A_k$ であり、式中、 $x + y + z = 1$ であり、 $0 < x \leq 0.2$ であり、 $0.55 < z \leq 0.90$ であり、M'はCo及びAlのうちの1つ又は両方であり、Aはドーパントであり、 $0 \leq k \leq 0.1$ であり、 $0.01 \leq a' \leq 0.10$ である、正極物質を調製するための方法であって、

30

金属硫酸塩と塩基との共沈から調製されるM系前駆体を用意する工程と、

M系前駆体を、LiOH及びLiOH/H₂Oのいずれか1つと混合し、これにより第1の混合物を得る工程であって、これにより、第1の混合物におけるLi対遷移金属の比が $0.60 \sim 0.90$ である、混合する工程と、

第1の混合物を、 $750 \sim 850^\circ C$ の温度で、 $8 \sim 36$ 時間、酸化雰囲気中で焼結し、これによりリチウム欠乏前駆体粉末を得る工程と、

リチウム欠乏前駆体粉末を、LiOH及びLiOH・H₂Oのうちのいずれか1つと混合し、これにより第2の混合物を得る工程と、

40

第2の混合物を $750 \sim 950^\circ C$ の温度で、 $6 \sim 36$ 時間、CO₂フリーの酸化雰囲気中で焼結する工程と、を含む方法。この方法は、例えば、それぞれ少なくとも3kgの反応物質を保持するトレイを搬送するベルト炉を使用することによって、工業規模で正極物質を調製するのに好適である。

【0023】

実施形態9：この方法実施形態では、第1の混合物におけるLi対遷移金属の比は、 $0.75 \sim 0.90$ である。

【0024】

実施形態10：本発明による方法は、上述されたりチウム欠乏前駆体粉末を使用しても

50

よい。

【0025】

実施形態11：この方法実施形態では、第1の混合物は、乾燥空气中で焼結され、第2の混合物は、酸素中で焼結される。

【0026】

実施形態12：第2の混合物は、775～850℃の温度で、8～12時間の時間焼結される。

【0027】

上述の各個々の方法実施形態は、その前に記載された方法実施形態のうちの1つ以上と組み合わせることができる。

【0028】

第3の態様から鑑みると、本発明は、以下の電極物質実施形態を提供することができる。

【0029】

実施形態13：本発明による結晶性前駆体化合物を、750～950℃の温度Tで6～36時間の時間tでCO₂フリーの酸化雰囲気において焼結することによって調製された、一般式 $Li_{1+a}M_{1-a}O_2$ を有し、ここで $M = (Ni_z(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_yM'_x)_{1-k}A_k$ であり、式中、 $x + y + z = 1$ であり、 $0 < x \leq 0.2$ であり、 $0.55 < z \leq 0.90$ であり、M'はCo及びAlのうちの1つ又は両方であり、Aはドーパントであり、 $0 \leq k \leq 0.1$ であり、 $0.01 \leq a' \leq 0.10$ である、正極物質。

【0030】

実施形態14：2つの連続するリチウム化反応によって調製された、一般式 $Li_{1+a}M_{1-a}O_2$ を有し、ここで $M = (Ni_z(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_yM'_x)_{1-k}A_k$ であり、式中、 $x + y + z = 1$ であり、 $0 < x \leq 0.2$ であり、 $0.55 < z \leq 0.90$ であり、M'はCo及びAlのうちの1つ又は両方であり、Aはドーパントであり、 $0 \leq k \leq 0.1$ であり、 $0.01 \leq a' \leq 0.10$ である正極物質であって、第1のリチウム化反応が、本発明による前駆体化合物をもたらし、第2のリチウム化反応が、CO₂フリー雰囲気において行われる、正極物質。

【0031】

実施形態15：2つの連続するリチウム化反応によって調製された、一般式 $Li_{1+a}M_{1-a}O_2$ を有し、ここで $M = (Ni_z(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_yM'_x)_{1-k}A_k$ であり、式中、 $x + y + z = 1$ であり、 $0 < x \leq 0.2$ であり、 $0.55 < z \leq 0.90$ であり、M'はCo及びAlのうちの1つ又は両方であり、Aはドーパントであり、 $0 \leq k \leq 0.1$ であり、 $0.01 \leq a' \leq 0.10$ である正極物質であって、第1のリチウム化反応が、正極物質に比べてリチウムが欠乏している中間体化合物をもたらし、第2のリチウム化反応が、CO₂フリー雰囲気において行われる、正極物質。

【0032】

これらの各電極物質実施形態では、Li₂CO₃含有量は、<0.4重量%とすることができる。

【0033】

第4の態様から鑑みて、本発明は、本発明による結晶性前駆体粉末の、本発明の第3の態様による正極物質を製造するための使用を提供することができる。例えば、実施形態は、リチウムイオンバッテリーにおける正極活物質として使用できるリチウム遷移金属系酸化物粉末を製造するための結晶性化合物の使用であって、結晶性化合物が、一般式 $Li_{1-a}((Ni_z(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_yM'_x)_{1-k}A_k)_{1+a}O_2$ (式中、 $x + y + z = 1$ であり、 $0.1 < x \leq 0.2$ であり、 $0.55 < z \leq 0.90$ であり、M'はCo及びAlのうちの1つ又は両方であり、Aはドーパントであり、 $0 \leq k \leq 0.1$ であり、 $0.05 \leq a \leq 0.40$ である)を有し、化合物が、積分強度比I003/I104 < 1を有し、I003及びI104が、化合物のXRDパターンのブラッグピーク(0

10

20

30

40

50

03) 及び (104) のピーク強度である、使用を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】 pH滴定によって測定された P1.1、P1.2 及び P1.3 の炭酸リチウム含有量である。

【図2】 P2.1、P2.2 及び P2.3 の炭酸リチウム含有量である。

【図3】 P4.1、P4.2 及び P4.3 の炭酸リチウム含有量である。

【図4】 E1a 及び E1b の PSD パターンである。

【図5】 C1a 及び C1b の PSD パターンである。

【図6】 C2a 及び C2b の PSD パターンである。

10

【図7】 E1p 及び E1a の XRD パターンである。

【図8】 二重焼成法を通して調製された NMC811 試料の熱力学的研究である。

【図9】 試料 P6-9、E2p 及び E2 の炭酸リチウム含有量である。

【図10】 E2p 及び E2 の XRD パターンである。

【発明を実施するための形態】

【0035】

試験条件の説明：

a) コイン電池試験

本発明による二重焼成法によって生成された最終 NMC 物質は、コイン電池において小規模で電気化学的に試験される。詳細は以下の通りである：セパレータ (Celgard より) を、正極と、負極としてのリチウム金属片との間に配置し、EC/DMC (1:2) 中の 1M の LiPF_6 の電解質をセパレータと電極との間に滴下することによって、半電池 (コイン電池) が組み立てられる。本発明での全ての電池試験は、表1に示した同じ手順に従う。Cレートは、 160mAh/g と定義される。例えば、0.1C は、電池が 10 時間で充電又は放電されることとなることを意味する。「E - 電流」及び「V」は、それぞれ末端電流及びカットオフ電圧を表す。第1のサイクルにおいて、DQ0.1C (0.1C のレートにおける第1のサイクルの放電容量) 及び IRRQ (不可逆容量) が決定される。レート性能は、その後の5つのサイクルから算出され得る。サイクル安定性の性能は、サイクル #7 ~ #35 で得られる。0.1C における容量フェージングは、「 $Q_{fade\ 0.1C} (\% / 100)$ 」によって表される。サイクル #7 及び #34 の放電容量をそれぞれ指す DQ7 及び DQ34 を用いて、「 $Q_{fade\ 0.1C} (\% / 100)$ 」は、以下の式： $(1 - (DQ34 / DQ7)) / 27 \times 100 \times 100$ により得ることができる。これは、「 $Q_{fade\ 1C} (\% / 100)$ 」と記述される 1C における容量フェージングと同様である。サイクル #8 及び #35 の放電容量をそれぞれ指す DQ8 及び DQ35 を用いて、「 $Q_{fade\ 1C} (\% / 100)$ 」は、以下の式： $(1 - (DQ35 / DQ8)) / 27 \times 100 \times 100$ により得ることができる。

20

30

【0036】

【表 1】

表 1：コイン電池試験手順

サイクル #	充電			放電		
	Cレート	Eー電流	V	Cレート	Eー電流	V
1	0.10	—	4.3	0.10	—	3.0
2	0.25	0.05C	4.3	0.20	—	3.0
3	0.25	0.05C	4.3	0.50	—	3.0
4	0.25	0.05C	4.3	1.00	—	3.0
5	0.25	0.05C	4.3	2.00	—	3.0
6	0.25	0.05C	4.3	3.00	—	3.0
7	0.25	0.1C	4.5	0.10	—	3.0
8	0.25	0.1C	4.5	1.00	—	3.0
9-33	0.50	0.1C	4.5	1.00	—	3.0
34	0.25	0.1C	4.5	0.10	—	3.0
35	0.25	0.1C	4.5	1.00	—	3.0

【0037】

b) PH滴定試験

可溶性塩基含有量は、特許文献1で説明されるように、表面と水の間の反応生成物の分析によって定量的に測定され得る材料表面特性である。粉末が水に浸されると、表面反応が起こる。反応中、水のpHは（塩基性化合物が溶出するにつれて）増加し、塩基はpH滴定によって定量化される。滴定の結果は、「可溶性塩基含有量」（SBC）である。可溶性塩基の含有量は以下の通りに測定される：2.5gの粉末を、100mLの脱イオン水中に浸し、密閉ガラスフラスコ内で10分間攪拌する。攪拌して塩基を溶解した後に、水中の粉末の懸濁液を濾過して、透明な溶液を得る。次いで、90mLの透明溶液は、攪拌しながらpHが3に達するまで、0.5mL/分の速度で0.1M HClの添加中にpHプロファイルを記録することによって滴定される。参照電圧プロファイルは、DI水中に低濃度で溶出したLiOH及びLi₂CO₃の適切な混合物を滴定することによって得られる。ほとんど全ての場合において、2つの異なるプラトーが観察される。pH8～9の間の終点γ₁（mL）を有する上部プラトーはOH⁻/H₂O、続いてCO₃²⁻/HCO₃⁻であり、pH4～6の間の終点γ₂（mL）を有する下部プラトーはHCO₃⁻/H₂CO₃である。第1プラトーと第2プラトーの間の変曲点γ₁並びに第2プラトーの後の変曲点γ₂は、pHプロファイルの微分係数d_{pH}/d_Vの対応する最小値から得られる。第2の変曲点は一般にpH4.7に近い。次いで、結果は、以下のように、LiOH及びLi₂CO₃の重量パーセントで表される。

Li₂CO₃の重量% = $73.8909 / 1000 \times (\gamma_2 - \gamma_1)$; LiOHの重量% = $23.9483 / 1000 \times (2 \times \gamma_2 - \gamma_1)$ 。

【0038】

c) PSD湿式試験

この説明では、レーザー粒径分布（PSD）は、水性媒体中に粉末を分散させた後、Hydro 2000MU湿式分散アクセサリを有するMalvern（登録商標）Mastersizer 2000を用いて測定される。水性媒体中の粉末の分散を改良するために、十分な超音波照射（通常、12の超音波変位のために1分）、及び攪拌が適用され、適切な界面活性剤が導入される。この試験の3つのパラメータが、粒径分布を説明するために本発明において使用され、これらはD50（μm）、D100（μm）及び<3μm（%）である。D50（μm）は、試験された試料の中央粒径を指す。D100（μm）は、分布の100%が下方に位置する粒径を指す。<3μm（%）は、3μm未満のパーセントを指す。本発明におけるリチウム欠乏前駆体及び最終製品は、リチウム欠乏前駆体が最終製品の均質性に及ぼす効果を確認するために、PSD湿式によって分析される。

【0039】

d) X R D 試験

本発明は、リチウム欠乏焼結前駆体の結晶特性が、最終NMC生成物における可溶性塩基含有量と、更にはこれらのNMC物質系コイン電池のサイクル安定性とに相関していることを観察している。本発明によるリチウム欠乏焼結前駆体の結晶化度が、あまりに高いか、又はあまりに低いかのいずれかであるとき、可溶性塩基含有量が最終製品において高くなるか、可逆電気化学的容量が不十分になるか又はサイクル性能が不良であるかのいずれかとなる。この発明では、NMC物質の結晶化度は、X線回折パターンから結晶子サイズ及び格子歪みを決定することによって評価される。完全結晶化度から誘導される結晶子サイズLは、回折ピークのブロード化をもたらす。これは歪みの場合も同じであり、歪みは、 $\Delta d/d$ によって表される、単位セルの、その長さによって割られた変形として定義される。不均一な格子歪みは、原子の全体的なシフトを引き起こし、ピークのブロード化をもたらす。したがって、個々の回折ピークの幅の分析を通して、結晶子サイズ及び格子歪みを得ることができる。

【0040】

非特許文献1において、ウィリアムソン及びホールは、回折ピークの積分幅から結晶子サイズ及び歪みの情報を抽出する方法を提案した。この方法は、ブラッグ角(θ)と結晶子サイズ及び格子歪みから生じるピークのブロード化との間の近似的関係に基づき、以下の式を用いる：

$$\beta \cos \theta = C \varepsilon \sin \theta + K \lambda / L$$

式中 β は、ピークの積分幅を表し、 ε は格子歪みであり、Lは、結晶子サイズであり、 λ は放射波長であり、C及びKは、多くの場合それぞれ4及び0.9となる定数である。積分幅(β)と $\cos \theta$ との積を $\sin \theta$ の関数として見ることによって、格子歪み及び結晶子サイズは、それぞれ、この式に適合する線の勾配及び切片から推定することができる。積分幅(β)は、選択された回折ピークの同じ高さ(最大強度)及び面積(積分強度)を有する長方形の幅である。この面積は、台形法則によって近似的に積分されることができ、高さは、回折パターンの生データから容易に得ることができるために、このウィリアムソン-ホール(W-H)法によって、各回折ピークの積分幅を推定し、結晶子サイズ及び格子歪みを更に決定することは実行可能である。

【0041】

本発明においては、(003)及び(104)ピークが、結晶子サイズ及び歪みを算出するために選択される。回折ピーク(003)の積分幅及びブラッグ角は、 β_1 及び θ_1 で表され、一方回折ピーク(104)の積分幅及びブラッグ角は、 β_2 及び θ_2 で表される。結晶子サイズL及び格子歪み ε は、以下の式により、切片及び勾配から得ることができる：

【0042】

【数1】

$$L = \frac{K\lambda}{y_2 - \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \times x_2} \quad \varepsilon = \frac{\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}}{C}$$

【0043】

式中、 y_2 は、 β_2 と $\cos \theta_2$ との積として定義され、 y_1 は、 β_1 と $\cos \theta_1$ との積として定義される。 x_2 及び x_1 は、それぞれ、 $\sin \theta_2$ 及び $\sin \theta_1$ の値である。しかしながら、このW-H法は、NCAのような極端に高いNi過剰の物質の場合には使用することができない。これは、ピーク幅の算出を妨害する、酸化ニッケルの不純物相を運ぶNCAのリチウム欠乏焼結生成物に起因する。

【0044】

$\text{Li}_{1-a}((\text{Ni}_z(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}))_y\text{Co}_x)_{1-k}\text{A}_k)_{1+a}\text{O}_2$ の

構造モデルが、3 a 部位の Li、3 b 部位にランダムに配置された Ni、Co、及び Mn、並びに 6 c 部位上の酸素原子を有する、 α -NaFeO₂ 構造（空間群 R-3m、no. 166）であることが知られている（一般的には、NMC 化合物は、 $[\text{Li}]_{3a}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]_{3b}[\text{O}_2]_{6c}$ として表すことができる）。しかしながら、本発明は、リチウム欠乏焼結前駆体が、Li の 3 a 部位（大部分は Li 原子によって埋められた層内の部位）上に大量の Ni が存在することを意味するカチオン混合の現象を有することを観察している。これが、当該リチウム欠乏焼結前駆体を、充電／放電中に得られる通常のリチウム欠乏物質と差別化する。後者は、基本的に、カチオン混合をほとんど有さない。一般的に、Li/M 不規則性の程度は、非特許文献 2 に示されるように、ピーク（003）強度（I₀₀₃ と称される）対 I₁₀₄（＝ピーク（104）の強度）の比によっておおよそ推定することができる。I₀₀₃ 対 I₁₀₄ の大きな比は、低い Li/M 不規則性の程度を意味する。カチオン混合の系統的な研究は、非特許文献 3 において Jeff Dahm によって記載されている。特許文献 4 は、Li 過剰の遷移金属酸化物物質上の Li/M 不規則性の程度を評価するために、この方法の拡大適用を提供している。この方法の着想は、ピーク（101）の強度 I₁₀₁ が、急速に減衰するのに対し、ピーク（102）及びピーク（006）（I₁₀₂ & I₀₀₆）の組み合わせ強度は、Ni 原子が「Li 部位」を占有するときに強くなるという事実に由来する。したがって、I₁₀₂ & I₀₀₆ 対 I₁₀₁ の比を表す因子 R が導入される。Dahm の文献では、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ 物質中の x が減少すると、R 因子が急激に増加することが立証されている（ここでは、1-x は、カチオン混合の程度を指す）。R と x との間の関係を表すために、式が以下の通りに推論される。

$$R = 4 / 3 (1.6 - x)^2 / x^2$$

カチオン混合の程度（1-x）は、R に相当し、この式による R 値から決定することができる。

【0045】

本発明では、上記のこの 2 つの方法が、リチウム欠乏焼結前駆体及びこれらの前駆体に基づく最終製品のカチオン混合の程度を評価するために用いられる。比 I₀₀₃/I₁₀₄ 及び R の値は、以下に論じられる。カチオン混合の程度は、最終製品に比べると、リチウム欠乏焼結前駆体においてより高いことが観察されている。説明実施例はまた、カチオン混合が、正常なバッテリーサイクルプログラムにおける充電中に得られるリチウム欠乏物質をもたらす、このリチウム欠乏物質は、本発明のリチウム欠乏焼結前駆体と同様な組成を有するが、カチオン混合において明確な差を有することを記述するために提供されている。

【0046】

本発明は、直接焼結法が、可溶性塩基があまりに多く存在することなく、高 Ni 過剰の NMC 物質を製造するためには適用不能であることを観察している。ここで、高 Ni 過剰とは、0.55 を超える Ni 過剰の量を意味する。「説明実施例 1」は、Li₂CO₃ をリチウム源として用いて、かつ空気雰囲気下で、小規模において直接焼結によって調製される Ni 過剰の NMC 粉末（NMC 622、NMC 7/1.5/1.5 及び NMC 811）を示している。全ての最終 NMC 粉末は、特に NMC 811 の場合、高炭酸リチウム含有量を有する。したがって、高 Ni 過剰の NMC は、空気雰囲気の下で、かつ Li₂CO₃ をリチウム前駆体として用いる直接焼成法を通しては製造することができない。小規模での調製が困難又は不可能であるならば、高処理量によるより大きな規模での調製は見込みがないであろう。これは、反応が、気相によって運び去られる必要がある CO₂ の産生を含み、この動力学的障害が規模が大きくなるにつれてより深刻になるためである。

【0047】

先行技術によって示唆されたような、CO₂ フリー雰囲気下及び LiOH をリチウム源として用いて直接焼結法を使用する代替案は、高処理量においてはまた成功していない。「説明実施例 2」は、異なる雰囲気下（空気、合成空気、O₂）及び LiOH をリチウム源として用いて、NMC 811 の直接焼成を比較している。NMC 811 物質は、直接焼

結が CO_2 フリー雰囲気下で処理されるとき、比較的低い炭酸リチウム含有量を有することが観察されている。しかしながら、 O_2 流下での直接焼結によって NMC811 の生産の規模を大きくするとき、可溶性塩基の問題は再び解決が困難となる。「説明実施例3」に記載するように、2kgの NMC811 物質が、 O_2 (CO_2 フリー) 下で、 LiOH を前駆体として用いて直接焼結を通して生成される。この NMC811 物質の可溶性塩基含有量は、小規模で(30g)生成された試料におけるものよりも非常に高い。同様な問題が、「説明実施例4」に例示した NCA 物質の生産においても発生する。 NMC/NCA 物質中の炭酸リチウム含有量は、より高い量の配合前駆体が直接焼結プロセスで処理されるときに増加する。更に、カソード物質中の大量の炭酸リチウムは、不良なサイクル性につながる可能性があり、このことは、「説明実施例5」で確認されている。したがって、直接焼結法は、 O_2 の条件下であっても、高 Ni 過剰の NMC 材料の大規模製造には有効な方法ではない。代替え処理法が、大規模生産には必要である。

10

【0048】

実験の概論

本発明は、二重焼成法により高 Ni 過剰の NMC を調製するために前駆体を提供する。二重焼成とは、焼結の二段階において2つの異なるリチウム反応が存在することを意味する。第1の焼結の意図は、 NMC811 のような高 Ni 過剰を有する NMC を高トレイ搭載量かつ低コストで調製することを可能にする、 Li 欠乏焼結前駆体の調製である。混合遷移金属源(混合水酸化物のような)は、 Li 欠乏化学量論で水酸化リチウムと配合され、これは中間体 LiMO_2 中の $\text{Li}:\text{M}$ の比が1未満であることを意味する。次いで、第2の焼結では、 $\text{Li}:\text{M}$ の比を最終の目標組成に修正するために、リチウム欠乏前駆体が、水酸化リチウムと配合される。実施形態において、低可溶性塩基含有量を有する NMC811 は、第2の焼成中に、 CO_2 フリー雰囲気において、リチウム欠乏焼結前駆体を用いる、この二重焼成法を通して大規模生産で得られる。したがって、本発明のリチウム欠乏焼結前駆体の使用及び二重焼成法の適用は、高 Ni 過剰の NMC に対して効率的な製造方法である。

20

【0049】

リチウム欠乏焼結前駆体が、その低いリチウム対金属の比が、高カチオン混合及び電池の容量性能の劣化を結果としてもたらすために、再充電可能リチウムイオンバッテリー用の最終カソード活物質としては適用することができないことに留意されたい。非特許文献4において、カチオン混合と容量性能との間の関係が更に詳しく述べられている。この文献は、 $\text{I003}/\text{I104}$ が1.2未満である場合、望ましくないカチオン混合が起こることを明言している。このような物質は、再充電可能バッテリーにおけるカソード活物質として明らかに使用することができず、本発明では、このような物質はカソード活物質の前駆体である。この文献は、 R 値($\text{R} = ((\text{I102} + \text{I006}) / \text{I101})$)が、六方格子状態の指標であり、0.36などの R に非常に低い値は、格子が非常に良好な六方格子状態を示唆することを更に明言している。本発明では、 $\text{R} > 0.5$ の値が、前駆体物質のみが獲得されていることを示唆する。

30

【0050】

本発明は、リチウム欠乏焼結生成物の特性が、最終製品の性能に強く影響を及ぼすことを観察している。最終製品の可溶性塩基含有量は、リチウム欠乏焼結前駆体を調製するための第1の焼成中の条件に強く関連する。例えば、第1の加熱処理焼成温度、焼結時間、トレイ搭載量、及びリチウム対混合遷移金属の比は、高品質の最終製品を高処理量で得るように適切に選択され得る。第1の焼結工程の生成物の結晶子サイズが影響を有することも示されるであろう。第1の焼結が高温で行われる際に、リチウム欠乏焼結前駆体の結晶子サイズは大きく、 NMC の良好な結晶化が、取るに足らない量である炭酸リチウムの残留量で達成される。第2の焼結が水酸化リチウムをリチウム源として利用し、 CO_2 フリー雰囲気において行われるために、最終の可溶性塩基含有量は、主として、中間体生成物中の炭酸リチウムに由来する。したがって、第1の工程における適切に高い焼結温度は、炭酸リチウムの最終的な存在を制限することができる。しかしながら、より高い温度とは

40

50

、より高い焼結コストを意味する。余りに高い温度は過度に大きな結晶子サイズにつながり、これがまた不良のサイクル性能をもたらすために、高すぎる温度を利用する必要はない。焼結温度が低すぎるならば、このときは、十分に低い Li_2CO_3 不純物を有するリチウム欠乏焼結前駆体を高処理量かつ低コストで達成することは難しい。不純物を低減するために、より少ないトレイ搭載量、より長い焼結時間又はより低い $\text{Li}:\text{M}$ 比 (M の組成は最終製品中の金属組成に対応する) のいずれかが適用されてもよいが、このことは、第2の焼成工程中のより少ない処理量、又はより高価な CO_2 フリー空気を大量に使用する必要があるために、生産コストを増大させる。また、実施例で例示されるように、リチウム欠乏中間体物質における 0.4 などの低 $\text{Li}:\text{M}$ 比については、焼結ケーキの異なる部分における最終物質は、不均質である最終製品をもたらす結晶子サイズ及び粒径分布における変動を示しており、これは、したがって、第2の焼結中に適用された大量のリチウム源に起因するものである。したがって、 Li_2CO_3 不純物は、 $\text{Li}:\text{M}$ 比を極端に低下させることによって排除することができない。

10

【0051】

リチウム欠乏焼結前駆体の調製中、すなわち、第1の焼結中に、水酸化リチウム対混合遷移金属水酸化物の配合モル比 ($\text{Li}:\text{M}$ 比) は、余りに多くの可溶性塩基が中間体生成物中に現れることを回避するように調整されてもよい。中間体生成物中の炭酸リチウムの量は、 $\text{Li}:\text{M}$ 比がある特定の閾値の限界値より低いときに、極めて少なくかつほぼ一定であることが判明している。 $\text{Li}:\text{M}$ 比は、最適化された焼結温度及び短い焼成時間の選択に従って調整されてもよい。上記考察及び観察に基づく、最適化された $\text{Li}:\text{M}$ 比は、0.6~0.95 の範囲、又は 0.7~0.9 の範囲であり得る。第1の焼結中に、焼成時間はまた、最大の限度に向かって反応処理を保証するように最適化されてもよい。実施形態において、加熱及び冷却を含める総焼成時間は、NMC811 の大規模生産には、10~20 時間の範囲に設定される。第1の焼結後に、リチウム欠乏焼結前駆体を得られる。この前駆体は、 Li_2CO_3 不純物の低含有量を有する。実施形態では、 Li_2CO_3 含有量が < 0.4 重量%、又は更には < 0.35 重量%であるように、pH 滴定により決定される。中間体生成物は、規則的又は不規則な岩塩結晶構造を有する単相のリチウム遷移金属酸化物である。この組成は $\text{Li}_{1-x}\text{M}_{1+x}\text{O}_2$ であると考えられる。

20

【0052】

リチウム欠乏焼結前駆体は、再充電可能リチウムバッテリー用のカソード物質を調製するために前駆体として使用される。このカソード物質は中間体粉末よりも高い $\text{Li}:\text{M}$ 比を有する、十分に結晶化されたリチウム遷移金属酸化物である。カソード物質は、第2の焼結プロセスによって調製され、ここでは、中間体生成物及び LiOH 又は $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ の配合物が、酸素のような、 CO_2 フリーの酸化雰囲気中で焼成される。このような CO_2 フリーの工業用ガスは、実際には常に、純粋な酸素中に約 35 ppm の非常に少量の CO_2 を含有する。50 ppm のガス中の CO_2 含有量の上限が現実的である。

30

【0053】

以下の実施例は、本発明をより詳細に例示する。

【0054】

説明実施例 1

40

この実施例は、小規模で直接焼結法を使用して調製される 3 つの NMC 物質を提示する。式 $\text{LiNi}_{0.4}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を有する NMC622 粉末が以下の通りに調製される： Li_2CO_3 及び MOOH (式中、 $\text{M}=\text{Ni}_{0.4}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.4}\text{Co}_{0.2}$ である) の 100 g の混合物を、乾燥粉末混合プロセスによって、縦型単軸ミキサー内で均質に配合する。配合粉末 10 g を、るつぽに充填し、箱形炉内で空気雰囲気下において 700 °C で 48 時間焼結する。少量の試料及び長い焼成時間は、最終製品が、所定の温度及び気体の圧力についての熱力学的平衡に近づくことを保証する。焼結後に、粉末を粉砕し、pH 滴定試験ができる状態にする。上記で生成された試料を NMC P1.1 とラベル付けする。

【0055】

50

次に、式 $\text{LiNi}_{0.55}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.3}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ (又は NMC7/1.5/1.5) を有する NMC 粉末及び $\text{LiNi}_{0.7}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ を有する NMC 811 も、適合した MOOH 組成で、上記と同様な工程を通して調製する。式 $\text{LiNi}_{0.55}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.3}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ を有する生成された試料を、NMC P1.2 とラベル付けし、一方式 $\text{LiNi}_{0.7}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ を有する試料を、NMC P1.3 とラベル付けする。

【0056】

図1は、これらの NMC 物質の pH 滴定結果を提示しており、最終 NMC 試料中の炭酸リチウムの重量パーセントがプロットされている。3つの NMC 物質は、Ni 過剰の異なる値を有し、NMC P1.1では0.4であり、NMC P1.2では0.55であり、NMC P1.3では0.7である。全ての試料は、同じ処理条件下で調製されている。しかしながら、調製された粉末は、塩基含有量において大きな差異を有する。NMC P1.3の試料が、他の2つの試料よりも非常に高い量の炭酸リチウムを有することは明らかである。それ故に、非常に高い Ni 過剰を有する NMC P1.3の試料は、このような小規模であっても、低塩基含有量で生成されることは難しい。他の2つの NMC 物質に関しては、炭酸リチウム含有量は非常に少量であり、これらは、大規模に空気下で製造される可能性を有する。しかしながら、これらの残留炭酸リチウム含有量は依然として余りに高く、大規模で直接焼結を適用するとき、これらの炭酸リチウム含有量は、許容不能なレベルまで増大されることが予想され、したがって、空気下での直接焼結は、高 Ni 過剰の NMC 粉末、特に P1.3 物質の大規模生産には許容され得ないと思われる。

【0057】

説明実施例2

この実施例は、 $\text{LiOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を Li 源として用いて、小規模で直接焼結法を通して生成される NMC 811 粉末を提示する。式 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.7}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.2}\text{Co}_{0.1}]\text{O}_2$ を有する NMC 811 粉末が以下の通りに調製される： LiOH 及び MOOH (式中、 $\text{M} = \text{Ni}_{0.7}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.2}\text{Co}_{0.1}$ のである) の 100 g の混合物を、乾燥粉末混合プロセスによって均質配合する。次に、配合粉末 30 g を、るつぽに充填し、箱形炉内で空気雰囲気下において 810℃ で 12 時間焼結する。焼結後に、粉末を粉砕し、pH 滴定試験ができる状態にする。上記で生成された試料を P2.1 とラベル付けする。他の NMC 811 試料も、焼結雰囲気の選択を除いては、上記と同様な工程を通して調製される：第2の試料が、合成空気雰囲気において焼結され、P2.2 とラベル付けされ、この合成空気が、80%の N_2 及び 20%の O_2 (及び CO_2 を含まない) から構成される。第3の試料は、純粋な O_2 雰囲気中で焼結され、P2.3 とラベル付けされる。

【0058】

図2は、3つの NMC 811 物質の pH 滴定結果を示しており、最終 NMC 試料中の炭酸リチウムの重量パーセントがプロットされている。これらの3つの試料は全て、小規模での直接焼結法を通して調製されており、Li 源は LiOH である。上記の説明実施例1においては、NMC 811の空気中での直接焼結が、 Li_2CO_3 が Li 源として使用される場合、炭酸リチウムの存在のために不可能であることを立証した。P2.1 試料では、Li 源が LiOH に変更されているが、可溶性塩基含有量の顕著な改善はない。したがって、 LiOH を前駆体として使用しても、NMC 811 は、空気中で生成されることは不安定である。

【0059】

図2から、P2.1 試料が、他の試料よりも4倍から5倍多い量の炭酸リチウムを有し、P2.3 及び P2.2 における炭酸リチウム含有量は、極めて近いのは明らかである。この類似性は、P2.3 及び P2.2 試料の焼結中の CO_2 フリー雰囲気の使用によって説明することができる。このように、許容できない可溶性塩基含有量を回避するために、NMC 811 の直接焼結においては、 CO_2 フリーの雰囲気を供給することが必要とされ

る。

【0060】

説明実施例 3

この実施例は、大規模で直接焼結法を通して調製される NMC 811 粉末を提示する。式 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.7}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.2}\text{Co}_{0.1}]\text{O}_2$ を有する NMC 811 粉末が以下の通りに調製される： $\text{LiOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及び MOOH （式中、 $\text{M} = \text{Ni}_{0.7}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.2}\text{Co}_{0.1}$ である）を、乾燥粉末混合プロセスによって Henschel Mixer（登録商標）内で 30 分間均質配合する。粉末混合物 2 kg を、チャンバー炉において O_2 雰囲気下で、 830°C で 12 時間焼結する。焼結後に、焼結ケーキを粉砕し、NMC 粉末の非凝集粉末を得るために分類及びふるい分けされる。上記の焼結 NMC 811 粉末を P3 とラベル付けする。最終 P3 生成物の pH 滴定は、炭酸リチウム含有量が 0.453 重量%であることを示しており、これは、高可溶性塩基含有量が、一般的に、不良なサイクル性能につながるために、良好なサイクル性能を得るためには高すぎると考えられる。上記の説明実施例 2 は、 O_2 雰囲気下での NMC 811 の小規模の直接焼結生産中の少量の炭酸リチウム不純物を示している。しかしながら、生成物が 2 kg までスケールアップされると、この性能は悪化する。このことは、直接焼結法が、 O_2 雰囲気下で行われ、かつ LiOH を前駆体として採用しても、NMC 811（Ni 過剰 = 0.7）の大量生産には適用不能であることを示唆している。高 Ni 過剰の NMC の、あまりに多い可溶性塩基を伴わない大量生産のために、別の方法が開発されねばならない。

10

20

【0061】

説明実施例 4

この実施例は、式 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ （NCA）を有するカソード物質を提示し、これらは、以下の通りに直接焼結法を通して調製される： $\text{LiOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{OOH}$ 及び Al_2O_3 を、乾燥粉末混合プロセスによって Henschel Mixer（登録商標）内で 30 分間均質配合する。粉末混合物 1.5 kg を、チャンバー炉において O_2 雰囲気下で、 775°C で 12 時間焼結する。焼結後に、焼結ケーキを粉砕し、NMC 粉末の非凝集粉末を得るために分類及びふるい分けされる。上記で生成された物質を P4.1 と呼ぶ。P4.1 のトレイ搭載量（トレイ内の配合粉末の搭載重量）を 2 kg 及び 3 kg まで増加させることによって、それぞれ P4.2 及び P4.3 試料を得る。

30

【0062】

図 3 は、これら 3 つの試料における炭酸リチウム含有量を示す。P4.3 は、炭酸リチウムの最高量を有するが、一方 P4.1 は、最小量を含有する。炭酸リチウム含有量は、トレイ搭載量が増加すると共に上昇することが観察されている。トレイ搭載量が 1.5 kg から 2 kg まで増加すると、炭酸リチウム含有量は倍加される。P4.1 及び P4.2 の処理量は、その低搭載量のために極めて低い。P4.3 におけるトレイ当たり 3 kg のような通常のトレイ搭載量に対して、この焼結生成物は、0.57 重量%の炭酸リチウムを含有し、これは、一般的には不良なサイクル性能を示唆する。したがって、Al ドープ $\text{Li}[\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}]\text{O}_2$ の直接焼結は、 LiOH を前駆体として用い、かつ酸素条件下であっても、大規模適用は実現可能ではない。

40

【0063】

説明実施例 5

この実施例は、焼結温度が 850°C に変更されていることを除いては、NMC P4.1 と同様なプロセスを通して調製される、式 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.85}\text{Al}_{0.15}]\text{O}_2$ を有するカソード物質を提示する。このサンプルを P5 とラベル付けする。表 2 は、NMC P5 の pH 滴定及びコイン電池性能をまとめている。このカソード物質に基づくコイン電池を、上述した計画に従って試験する。25 サイクル後に、0.1 C における容量フェージングは、0.2 % 周辺であり、1 C における容量フェージングは、0.3 % 周辺である。これはサイクル性が不良であることを意味する。これと同時に、NMC P5 の炭酸リ

50

チウム含有量は、比較的高く（＞０．３重量％）、この高可溶性塩基含有量は、一般的に不良なサイクル性につながる。

【００６４】

【表２】

表２ NMC P5のpH滴定及びコイン電池性能

試料	Li ₂ CO ₃ (重量%)	DQ1 (mAh/g)	Q _{fade} 0.1C (%/100)	Q _{fade} 1C (%/100)
P5	0.376	167.78	20.21	32.44

10

【００６５】

実施例１

式LiMO₂を有し、M=Ni_{0.7}(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_{0.2}Co_{0.1}である、NMC粉末を、以下の工程を通して、リチウム欠乏焼結前駆体から、大規模で製造する。

【００６６】

１）第１の配合：リチウム欠乏前駆体Li_{0.95}M_{1.05}O₂（式中、M=Ni_{0.7}(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_{0.2}Co_{0.1}である）についての目標組成を得るために、４kgのLiOH・2H₂Oを、MOOH（式中、M=Ni_{0.7}(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_{0.2}Co_{0.1}である）と、正確な比率で、Henschel Mixer（登録商標）内で３０分間均質配合する。

20

【００６７】

２）第１の焼結：第１の配合工程からの混合物３．５kgを、トレイに搭載し、次いで実験規模の装置内で乾燥空気下において、８２５℃で１０時間焼結する。乾燥空気は、４０L／分の流量で、焼結装置に送り込まれる。焼結後に、焼結ケーキを粉砕し、第２の配合工程のために準備ができた状態にする。第１の焼結工程から得られた生成物は、リチウム欠乏焼結前駆体であり、これをE1pとラベル付けする。

【００６８】

３）第２の配合：工程２で得られたリチウム欠乏焼結前駆体を、１０モル％のLiOHと配合して、中間体生成物中のLi化学量論をLi(Ni_{0.7}(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_{0.2}Co_{0.1}O₂の最終の目標組成に修正する。配合は、Henschel Mixer（登録商標）で３０分間行われる。

30

【００６９】

４）第２の焼結：工程３）からの混合物を、トレイに搭載し、小さな正方形に切断し、次いで試験規模の装置において、酸素下で、８４５℃で１２時間焼結する。酸素ガスは、１．５L／分の流量で、焼結装置に送り込まれる。

【００７０】

５）後処理：焼結後に、焼結ケーキの２つの小立方体が無作為に選択され、比較試験用に取り出される。焼結ケーキの残りを粉砕し、非凝集粉末を得るために分類及びふるい分けされる。上記で選択された焼結ケーキのNMC試料をE1a及びE1bとラベル付けする。

40

【００７１】

比較例１

式LiMO₂を有し、M=Ni_{0.7}(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_{0.2}Co_{0.1}である、NMC粉末を、リチウム欠乏焼結前駆体のリチウム対金属の比が低いこと（Li対Mの配合モル比が０．４のような）以外は、実施例１の工程を通して大規模で製造する。このリチウム欠乏前駆体をC1pとラベル付けする。実施例１のように、最終焼結後に、焼結ケーキの２つの小立方体が無作為に選択され、更なる試験用に取り出される。上記で選択された焼結ケーキのNMC試料をC1a及びC1bとラベル付けする。

50

【0072】

比較例 2

式 LiMO_2 を有し、 $M = \text{Ni}_{0.7}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.2}\text{Co}_{0.1}$ である、NMC 粉末を、第 1 の焼結温度が低いこと、すなわち 700°C であること以外は、実施例 1 の工程を通して大規模で製造する。この前駆体を C2p とラベル付けする。実施例 1 のように、最終焼結後に、焼結ケーキの 2 つの小立方体が無作為に選択され、更なる試験用に取り出される。上記で選択された焼結ケーキの NMC 試料を C2a 及び C2b とラベル付けする。

【0073】

実施例 1、比較例 1、及び比較例 2 の性能と議論：

表 3 は、先の実施例における試料の、リチウム欠乏焼結前駆体及び最終製品の両方についての結晶子サイズ、粒径分布及び炭酸リチウム含有量をまとめている。

【0074】

【表 3】

表 3. 実施例 1 及び比較例 1 並びに 2 における NMC 試料の性能

試料	結晶子サイズ L (nm)	Li_2CO_3 (重量%)	$<3\mu\text{m}$ (%)	D50 (μm)	D100 (μm)
E1p	75.42	0.32	0.000	12.900	41.190
E1a	—	0.139	0.000	13.740	43.960
E1b	—	0.150	0.000	13.460	44.830
C1p	13.54	0.23	0.094	13.485	50.532
C1a	—	0.163	1.600	17.988	72.206
C1b	—	0.126	0.021	13.205	50.532
C2p	17.99	0.53	0.805	12.821	50.532
C2a	—	0.289	0.000	12.800	44.870
C2b	—	0.499	0.020	12.810	50.530

【0075】

上述したように、全ての最終 NMC 製品、二重焼成法を通して調製されており、これらの間の唯一の違いは、第 2 の焼成で使用されたリチウム欠乏焼結前駆体の種類である。

【0076】

A) 「比較例 1」における 0.4 のように、リチウム対炭素のモル比が低いとき、C1a 及び C1b の炭酸リチウム含有量は、E1a 及び E1b における値と同様に非常に低い。しかしながら、最終製品の PSD の結果を見ると、これらは異なっている。E1a 及び E1b の $<3\mu\text{m}$ (%)、D50 及び D100 値は、かなり似ているが、C1a 及び C1b の値は全く異なる。C1a の D100 は、およそ $72\mu\text{m}$ であるが、一方 C1b は、およそ $50\mu\text{m}$ の値を有する。C1a の D50 は、 $18\mu\text{m}$ 周辺であるが、一方 C1b の値は、 $13\mu\text{m}$ 周辺である。C1a 及び C1b の粒径分布は、このように全く異なり、これは大規模操作には適用不能である。

【0077】

図 4 は、E1a 及び E1b の PSD パターンを示しており、体積分率が粒径の関数としてプロットされる。図 5 に、C1a 及び C1b の PSD パターンを示し、図 6 は、C2a 及び C2b のもの示す。これらの図面を比べると、図 4 及び 6 における 2 つの最終製品間の高 PSD 一貫性と比較して、図 5 における C1a と C1b との間の大きなギャップが証明される。これは、表 3 における PSD パラメータの我々の観察を裏付ける。C1a 及び C1b の異なる性能は、第 2 の加熱処理中の不均質な焼結を示唆している。「実施例 1」と「比較例 1」との間の唯一の違いは、第 1 の加熱処理におけるリチウム対金属のモル比であり、この不均質な現象は、低 Li:M 比に起因し、このことは、Li の化学量論を修正するために、比較的大量の Li 源を必要とし、第 2 の加熱処理中の焼結ケーキからの Li イオンの拡散及び蒸発を促進し、最終的には、最終製品の粒径における大きな差を引き

10

20

30

40

50

起こす。したがって、この不均質な現象を回避するためには、本発明によるLi:M比を有するリチウム欠乏焼結前駆体を得ることが必要である。

【0078】

b) 第1の加熱処理中の異なる焼結温度は、リチウム欠乏前駆体の結晶子サイズにおける変動をもたらす。本発明による焼結温度において、NMC E1p中間体試料は、75.42nmの比較的大きな結晶子サイズを有する。焼結温度を125℃まで低下させると、C2p中間体試料は、17.99nmの非常に小さい結晶子サイズを有する。結晶子サイズにおける減少は、焼結温度の低下に従うが、対応する最終NMC製品における炭酸リチウム含有量は、逆の傾向に従う。炭酸リチウム含有量は、高い第1の焼結温度では低下され、最終製品E1a及びE1bは、C2a及びC2bよりも非常に低い炭酸リチウム含有量を有する。

10

【0079】

図7は、E1p及びE1aのXRDパターンを示す。ブラッグピーク(103)、(101)、(104)及び二重項ピーク(006、102)が表示されている。これらのピークの強度に基づいて、表4は、NMC E1p及びNMC E1a試料のI003/I104の比及びR因子をまとめている。これらの2つの試料のXRDパターンもまた、リートベルト精密化法(Rietveld refinement)を通して分析され、Li部位上のNiの割合、電池体積及び R_{Bragg} などの結果を表4にまとめる。 R_{Bragg} は、精密化の信頼性を表し、小さい R_{Bragg} 値は、良好な適合性能を意味する。試料E1p及びE1aの R_{Bragg} は、それぞれ2.078及び2.743であり、この値は、これらの2つの試料に関する精密化が信頼できることを確認するのに十分に小さいものである。

20

【0080】

【表4】

表4. E1p及びE1aについてのXRDの結果

試料	I003/I104	R因子	Li部位上のNi(%)	電池体積($\text{\AA}^3$)	R_{Bragg}
E1p	0.9	0.61	7.35	101.91	2.078
E1a	1.05	0.42	2.10	101.46	2.743

30

【0081】

上述したように、I003/I104の比は、Liの遷移金属に対する不規則性の程度を反映している。I003/I104の大きな値は、歪みの小さい程度を示唆する。前駆体試料のNMC E1pは、小さいI003/I104比を有し、このことは、NMC E1p中のより多くのカチオン混合及びLi部位上により多くのNiが存在することを意味する。R因子を比較するとき、同じ観測を行うことができる。リチウム欠乏焼結前駆体は、最終製品と比べると、より高いR因子を有する。上述したDahnの文献で論じられたように、高いR因子は、Li及び遷移金属の高い不規則性を意味する。このように、NMC E1pにおけるRのより高い値は、リチウム欠乏焼結前駆体において、Li部位上により高い割合のNiが存在することを確認している。精密化の結果も、同じ結論を示している。NMC E1pについてのLi上のNiの割合は、NMC E1aについてよりも非常に高い。このように、リチウム欠乏焼結前駆体は、より高いカチオン混合の程度を有し、これは、充電/放電中に得られるリチウム欠乏試料からは、完全に識別できるものである。

40

【0082】

前に論じたように、最終NMC811製品中の炭酸リチウム含有量を低下させるためには、高結晶化度を有するリチウム欠乏焼結前駆体を得ることが必要とされる。この依存性の詳細な研究は図8に示されており、図8は、第1の加熱処理中に様々な温度で焼結され、かつ様々なリチウム対金属の比を有するリチウム欠乏焼結前駆体の炭酸リチウム含有量

50

及び結晶子サイズを示している。図 8 は、最終 NMC 811 製品の炭酸リチウム含有量が、このようなリチウム欠乏焼結前駆体に基づくことも示している。このグラフの全ての試料は、第 1 の焼結工程における異なる第 1 の焼結温度及び Li/M 比で、実施例 1 の二重焼成法を使用し調製されている。グラフにおいて、円形記号は、リチウム欠乏中間体の炭酸リチウム含有量を表し、三角形記号は、同じ中間体の結晶子サイズを表し、菱形記号は、対応する最終 NMC 製品の炭酸リチウム含有量を表す。これらの記号の大きさは、対応するパラメータの値を表し、すなわち、記号の大きさが大きくなればなるほど、パラメータはより大きな値を有する。表 5 は、図 8 でプロットされたデータについての情報を提供する。

【0083】

図 8 は、0.6～0.95 のリチウム対金属のモル比で、並びに 700～850℃ の第 1 の加熱処理の焼結温度で調製されたリチウム欠乏前駆体を含む。リチウム対金属のモル比が、0.9 に設定され、焼結温度を 700℃ から 850℃ に変化するとき、三角形記号はより大きくなり、一方円形及び菱形記号の両方は小さくなる。このことは、リチウム欠乏焼結前駆体の結晶子サイズが、温度の上昇と共に増加し、リチウム欠乏焼結前駆体及び最終製品の両方における炭酸リチウム含有量は、逆の傾向に従うことを示唆している。リチウム対金属のモル比が、0.9 とは異なる値を有するとき、結晶化度の同様な温度依存性が観察される。したがって、炭酸リチウム含有量を低下させるためには、高結晶化度を有するリチウム欠乏焼結前駆体を得ることが必要とされる。選択された組成に対する結晶子サイズ L が 20～80 nm であることが好ましい。リチウム欠乏焼結前駆体の結晶子サイズが高すぎるとき、サイクル安定性は、悪影響を受ける。中間体の結晶子サイズが低すぎるとき、最終製品における炭酸リチウム含有量は、良好なサイクル性を得るためには高すぎる。

【0084】

【表 5】

表 5. 第 1 の加熱処理中の Li:M 比及び焼結温度に依存するリチウム欠乏焼結前駆体の結晶子サイズ

L:M 比	第 1 の加熱処理中の T	結晶子サイズ L (nm)
0.6	700℃	16.9
0.75		16
0.825		16.4
0.9		18
0.75	750℃	20.3
0.825		22.8
0.9		28.8
0.95		40
0.6	800℃	21.3
0.7		32
0.8		36.3
0.9		56.4
0.7	850℃	46.2
0.8		61.7
0.9		74.5

【0085】

「説明実施例 5」で説明したように、サイクル安定性は、カソード NMC 物質中の炭酸リチウムの存在によって強く影響される。NMC 粉末における高炭酸リチウム含有量は、NMC 系バッテリーにおける不良なサイクル性につながる。したがって、不良なサイクル性能を回避するために、最終製品における炭酸リチウム含有量を低下させることは必須であり、上記の観察を考慮すると、これは、高結晶化度を有するリチウム欠乏焼結前駆体が必要とされることを意味する。

【0086】

説明実施例 6～8

これらの実施例は、 LiMO_2 （式中、 $M = \text{Ni}_{0.836}\text{Co}_{0.147}\text{Al}_{0.017}$ である）が、空気下で調製されるときに、その後、高塩基含有量が観察されることを立証する。塩基含有量は、 $\text{Li}:\text{M}$ 比と共に増加している。説明実施例 P 6、P 7 及び P 8 を以下の通りに調製する：最初に、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$ 、及び Al_2O_3 を、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.836}\text{Co}_{0.147}\text{Al}_{0.017}\text{O}_2$ の一般組成を得るように混合する。「x」の値を、P 6、P 7 及び P 8 のそれぞれに対して 0.98、1.00 及び 1.02 に調整する。次いで、混合物を、トレイ内に置き、空気流下において 775℃で 12 時間焼成する。トレイ搭載量は、非常に低く、120 g である。得られた生成物を粉砕して、分類し、塩基含有量滴定により更に特性化する。可溶性塩基含有量を図 9 に示し、ここでは、非常に低いトレイ搭載量にかかわらず、生成物が空気下で調製されるとき、塩基含有量が、 $\text{Li}:\text{M}$ 比を ≥ 1 に著しく増加させる。

10

【0087】

説明実施例 9

この実施例は、 LiMO_2 （式中、 $M = \text{Ni}_{0.836}\text{Co}_{0.147}\text{Al}_{0.017}$ である）が、 O_2 下で調製されるときに、より低い塩基含有量が観察されることを立証するであろう。しかしながら、このプロセスは、 O_2 焼成のために、低処理量及びより高いコストの不利点を有する。説明実施例 9 を以下の通りに調製する： $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$ 、及び Al_2O_3 を、 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.836}\text{Co}_{0.147}\text{Al}_{0.017}\text{O}_2$ の一般組成を得るように混合する。次いで、混合物を、トレイ内に置き、 O_2 流下において 775℃で 12 時間焼成する。トレイ搭載量は、0.82 g/cm³ の配合物密度で、2.0 kg である。酸素流量は、10 m³/時/kg である。得られた生成物を粉砕して、分類し、塩基含有量滴定により更に特性化する（図 9 を参照）。これを P 9 とラベル付けする。比較的低い塩基含有量が、P 6～P 8 試料と比べて P 9 で得られるが、P 9 の非常に低い配合物密度及び高い O_2 流量は、焼成についての不良の処理量及び高い全体コストをもたらす。

20

【0088】

実施例 2

この実施例は、 LiMO_2 （式中、 $M = \text{Ni}_{0.836}\text{Co}_{0.147}\text{Al}_{0.017}$ である）を、本発明による二重焼成プロセスを用いて調製することができ、最終製品における低炭酸リチウム含有量をもたらすことを立証する。この二重焼成は、非常に高い処理量及びより低いプロセスコストを可能にする。

30

【0089】

1) 第 1 の配合： $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$ 、及び Al_2O_3 を、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.836}\text{Co}_{0.147}\text{Al}_{0.017}\text{O}_2$ の一般組成を得るように混合する。この実施例では、「x」は 0.90 に設定される。

【0090】

2) 第 1 の焼結：混合物を、トレイ内に置き、空気流下において 775℃で 12 時間焼成する。トレイ搭載量は、1.28 g/cm³ の配合物密度で、3 kg である。次いで得られた生成物を粉砕して、分類し、塩基含有量滴定により更に特性化する。これを E 2 p とラベル付けする。

40

【0091】

3) 第 2 の配合：組成を $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.836}\text{Co}_{0.147}\text{Al}_{0.017}\text{O}_2$ に調整するために、リチウム欠乏焼結前駆体を、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の追加量と配合する。

【0092】

4) 第 2 の焼結：次いで、混合物を、トレイ内に置き、 O_2 流下において 775℃で 12 時間焼成する。 O_2 流量は、最終製品 1 kg 当たり 5.7 m³/時であり、これは混合物の 1 kg 当たり 4.0 m³/時に等しい。したがって、この O_2 流量は、説明実施例 9

50

におけるものよりも2.5倍低い。トレイ搭載量は、 1.96 g/cm^3 の配合物密度で、 1.9 kg である。

【0093】

5) 後処理：得られた生成物を粉砕して、分類し、塩基含有量滴定により更に特性化する(図9を参照)。これをE2とラベル付けする。

【0094】

リチウム欠乏焼結前駆体(E1p)が、最終製品(E1)と比べてカチオン混合の異なる結果を示すことが前に説明された。この現象は、実施例2においても観察される。図10は、E2p及びE2試料のXRDパターンを示す。ブラッグピーク(103)、(101)、(104)及び二重項ピーク(006、102)が表示されている。これらのピークの強度に基づいて、表6は、試料E2p及びE2のI003/I104の比及びR因子をまとめている。

【0095】

【表6】

表6：実施例2のI003/I104比及びR因子

試料	I003/I104	R因子
NMC E2p	0.98	0.59
NMC E2	1.16	0.44

【0096】

I003/I104の比は、Liの遷移金属に対する不規則性の程度を反映している。I003/I104の大きな値は、歪みの小さい程度を示す。E2p及びE2の比I003/I104に目を向けると、E2pにおいてより多くのカチオン混合があり、より多くのNiがLi部位にあることを結論付けることができる。R因子を比較するとき、同じ観測を行うことができる。リチウム欠乏焼結前駆体は、最終製品と比べると、より高いR因子を有する。上述したDahnの文献で論じられたように、高いR因子は、Li及び遷移金属の高い不規則性を意味する。このように、E2pにおけるRのより高い値は、リチウム欠乏焼結前駆体において、Li部位上により高い割合のNiが存在することを確証している。

【0097】

説明実施例6～9及び実施例2の比較

E2p及びE2の塩基含有量は、図9に示すように、P6～P9と比べて非常に低い。加えて、E2の第2の焼成に使用されたO₂流量は、P9の焼成に使用されたO₂流量よりも2倍を超えて低い。したがって、E2の二段階プロセスは、より高い処理量の利点を有し、第2のO₂焼成工程に対してコストの著しい削減を可能にする。

【0098】

説明実施例10

この実施例は、リチウム欠乏物質が、リチウムイオンバッテリーのための最終カソード活物質として適用されるのに適していないことを立証するであろう。これは、リチウム対金属の低い比が、高カチオン混合及び不良な容量性能をもたらすためである。一連のLi_xMO₂粉末(式中、M=Ni_{0.7}(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_{0.2}Co_{0.1}及び0.7<x<1.1である)を、約50gの小規模で一段階焼成を通して直接調製する。対流温度は845℃であり、この物質を、1.5L/分の流速での酸素下で12時間維持する。最終製品のリチウム対金属ICPのモル比は、0.76、0.87、0.96、0.99及び1.08である。これらの試料を、それぞれP10、P11、P12、P13及びP14とラベル付けする(P12～14は比較例である)。

【0099】

これらの粉末をカソード活物質として使用して、コイン電池を作製し、「試験条件の説

明：a) コイン電池試験」に従って電気化学的に試験する。これらの粉末を、XRD試験によっても分析し、Li上のNi(%)原子占有率を、「TOPASバージョン3」ソフトウェアを通して、リートベルト法によって精密化する。I003/I104ピーク強度及びRの因子もまた、「試験条件の説明：d) XRD試験」に従って分析する。

【0100】

表7は、Li上のNi%、I003/I104並びにR因子のXRD結果、及び第1のサイクルにおける充電容量(CQ1)並びに放電容量(DQ1)のコイン電池の結果、及びCQ1並びにDQ1から得られた不可逆容量率(Qirr%)を示す。この表から、リチウム対金属の低い比は、高いカチオン混合をもたらすことを結論付けることができる。0.76のLi:Mを有する試料は、カチオン混合の最も高い程度を提供する。これらの試料については、カチオン混合が増加すると、容量DQ1が減少し、かつQirr%が増加する。これは、実際には望ましいことではない。これらの製品の中で、化学量論に近い試料は、最適な容量特性を得ている。したがって、5%以上のリチウム欠乏を有するリチウム欠乏 Li_xMO_2 粉末($M=\text{Ni}_{0.7}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.2}\text{Co}_{0.1}$)は、リチウムイオンバッテリーのためのカソード活物質としては適用不能である。本発明による>5%のLi欠乏を有する物質は、前駆体として使用される。これらの前駆体に追加のリチウムが添加され、追加の焼成が実行されて、最終的に、リチウム欠乏がない再充電可能バッテリーのためのカソード物質をもたらす。

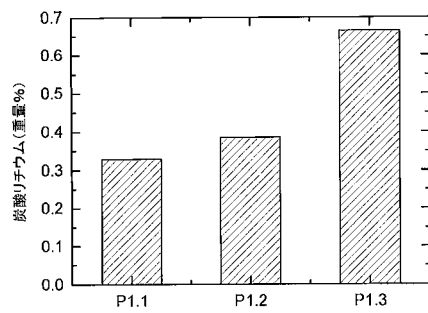
【0101】

【表7】

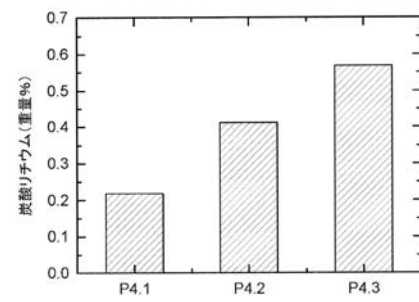
表7：説明実施例10のリチウム対金属の比、金属混合及びコイン電池データ

試料	Li:M (ICP)	Li上のNi (%)	I003/I104	R	CQ1 (mAh/g)	DQ1 (mAh/g)	Qirr (%)
P10	0.76	0.168	0.7	0.9	157.05	106.14	32.43
P11	0.87	0.095	0.86	0.64	201.65	166.74	17.31
P12	0.96	0.045	1	0.48	221.83	192.00	13.45
P13	0.99	0.029	1	0.41	227.10	199.81	12.02
P14	1.08	0.017	1.09	0.38	219.68	191.40	12.87

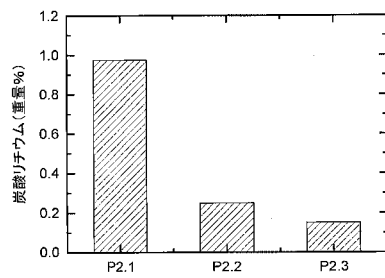
【図 1】



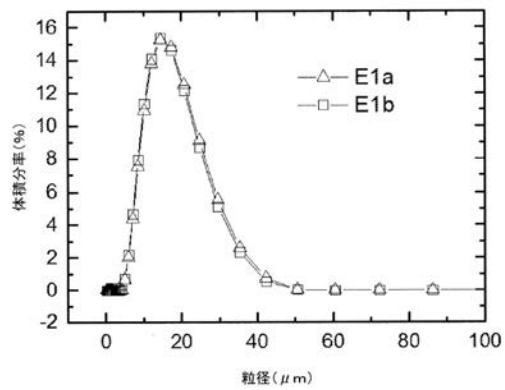
【図 3】



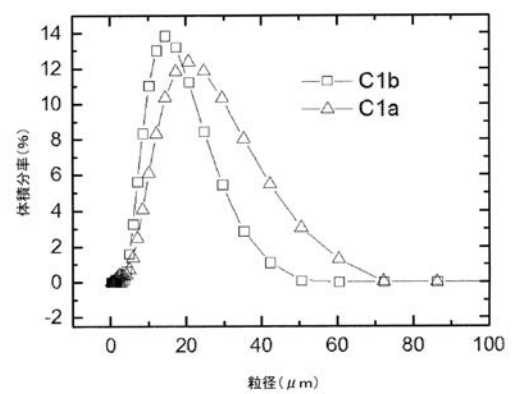
【図 2】



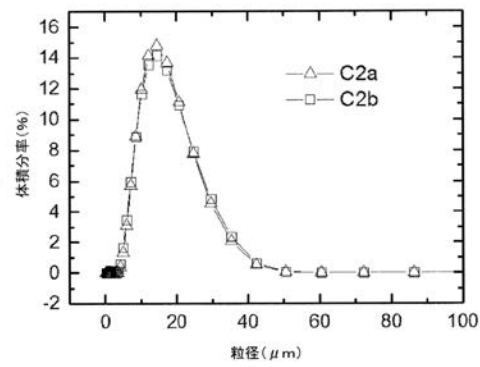
【図 4】



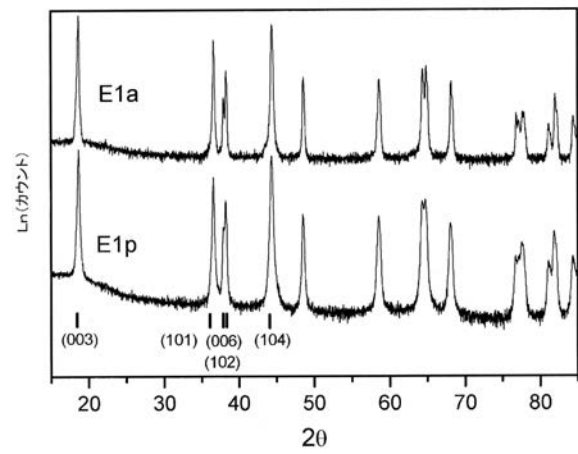
【図 5】



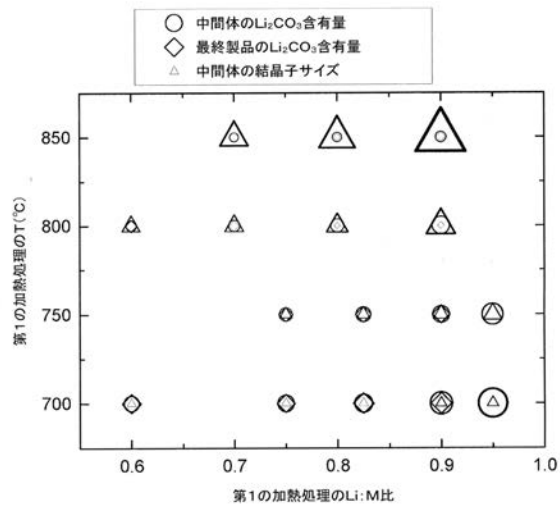
【図 6】



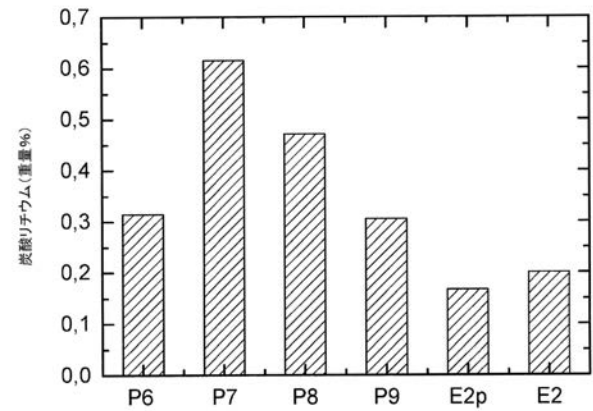
【図 7】



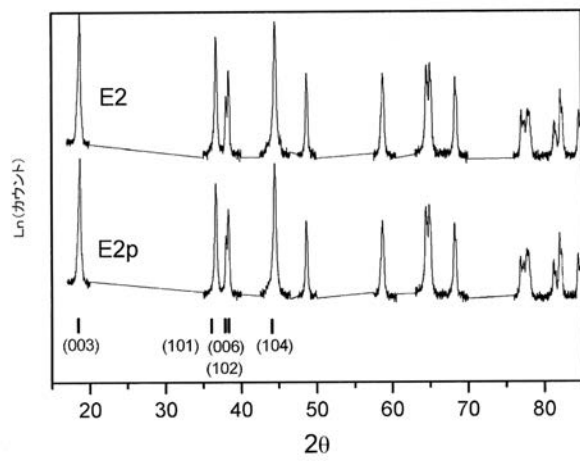
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/IB2016/055063
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/131(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i, C01G 53/00(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/525; H01M 4/36; C01D 1/02; C09K 3/00; H01M 4/505; H01M 4/88; H01M 4/131; H01M 10/0525; C01G 53/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) cKOMPASS(KIPO internal) & keywords: cathode material, lithium deficient precursor, large scale, nickel excess, double sintering, lithiation, NMC, LCO, rechargeable battery		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2006-0233696 A1 (PAULSEN, J. et al.) 19 October 2006 See paragraph [0026]; examples 1-3, 9; tables 2, 4; claims 1, 4, 8, 12.	1-17
A	US 2014-0054495 A1 (PAULSEN, J. et al.) 27 February 2014 See paragraphs [0071]-[0075], [0098], [0099]; table 3; claims 16, 25.	1-17
A	US 2015-0010824 A1 (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY) 08 January 2015 See paragraphs [0076], [0082]-[0087].	1-17
A	US 2009-0309063 A1 (PAULSEN, J. et al.) 17 December 2009 See paragraphs [0123]-[0129]; tables 8	1-17
A	US 8673170 B2 (LEVASSEUR, S. et al.) 18 March 2014 See examples 1, 2; claims 1-12.	1-17
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 December 2016 (13.12.2016)		Date of mailing of the international search report 13 December 2016 (13.12.2016)
Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer KIM, Dong Seok  Telephone No. +82-42-481-5405

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/IB2016/055063

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006-0233696 A1	19/10/2006	US 2007-0292761 A1 US 2007-0298512 A1 US 2008-0032196 A1 US 2009-0224201 A1 US 2009-0224215 A1 US 2009-0226810 A1 US 2011-0114873 A1 US 2011-0114874 A1 US 2011-0117662 A1 US 2011-175021 A1 US 7648693 B2 US 7939049 B2 US 7939203 B2 US 7943111 B2 US 8426066 B2 US 8450013 B2 US 8540961 B2 US 8574541 B2	20/12/2007 27/12/2007 07/02/2008 10/09/2009 10/09/2009 10/09/2009 19/05/2011 19/05/2011 19/05/2011 21/07/2011 19/01/2010 10/05/2011 10/05/2011 17/05/2011 23/04/2013 28/05/2013 24/09/2013 05/11/2013
US 2014-0054495 A1	27/02/2014	CN 103392251 A CN 103392251 B EP 2673823 A1 EP 2673823 B1 JP 2014-509046 A JP 5660353 B2 KR 10-1554081 B1 KR 10-2013-0116315 A TW 201248981 A TW I460910 B WO 2012-107313 A1	13/11/2013 20/01/2016 18/12/2013 09/12/2015 10/04/2014 28/01/2015 18/09/2015 23/10/2013 01/12/2012 11/11/2014 16/08/2012
US 2015-0010824 A1	08/01/2015	None	
US 2009-0309063 A1	17/12/2009	CA 2676390 A1 CA 2676390 C CN 101616870 A CN 101616870 B EP 2018351 A1 EP 2018351 B1 JP 2009-544565 A JP 2014-241300 A JP 4728426 B2 JP 5646088 B1 KR 10-1338705 B1 KR 10-1534896 B1 KR 10-1560519 B1 KR 10-2009-0115140 A US 2012-0134914 A1 US 2016-0006026 A1	07/08/2008 16/07/2013 30/12/2009 29/08/2012 28/01/2009 11/01/2012 17/12/2009 25/12/2014 20/07/2011 24/12/2014 06/12/2013 08/07/2015 15/10/2015 04/11/2009 31/05/2012 07/01/2016

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/IB2016/055063

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 8673170 B2	18/03/2014	US 8785042 B2	22/07/2014
		US 9177689 B2	03/11/2015
		WO 2008-092568 A1	07/08/2008
		BR PI1008625 A2	01/03/2016
		CA 2751819 A1	26/08/2010
		CA 2751819 C	10/12/2013
		CN 102362378 A	22/02/2012
		CN 102362378 B	25/12/2013
		EP 2399311 A1	28/12/2011
		EP 2399311 B1	29/05/2013
		JP 2012-518871 A	16/08/2012
		JP 2015-015263 A	22/01/2015
		JP 5832300 B2	16/12/2015
		KR 10-1352296 B1	15/01/2014
		KR 10-2011-0126653 A	23/11/2011
		TW 201042804 A	01/12/2010
		TW I446611 B	21/07/2014
		US 2012-0104311 A1	03/05/2012
		WO 2010-094394 A1	26/08/2010

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 マキシム・ブランジェロ

大韓民国・チョナン・331-200・チョナン・ゴندان・2・ロ・ソブクグ・3・71

(72)発明者 ドングン・パク

大韓民国・ソウル・110-110・ソウル・ガンドング・サンギルドン・ジュゴン・アパート・355-104

(72)発明者 イェンス・ポールセン

大韓民国・テジョン・305-707・テジョン・モクリョン・アパート・202-1301

(72)発明者 ジン・ジャン

大韓民国・チョナン・331-210・チョナン・602・ソブクグ・ブソン・4ーギル・13

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AB03 AC06 AD03 AD06 AE05

5H050 AA07 AA19 BA16 BA17 CA08 CB12 FA17 GA02 GA10 GA12

GA27 HA01 HA02 HA13 HA14 HA20

【要約の続き】

M'はC₀及びA₁のうちの1つ又は両方であり、Aはドーパントであり、 $0 \leq k \leq 0.1$ であり、 $0.01 \leq a' \leq 0.10$ である、正極物質を製造するための方法も記載される。