

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6568268号
(P6568268)

(45) 発行日 令和1年8月28日(2019.8.28)

(24) 登録日 令和1年8月9日(2019.8.9)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C
	HO 1 M 4/36 A

請求項の数 10 外国語出願 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2018-128950 (P2018-128950)	(73) 特許権者	501094270
(22) 出願日	平成30年7月6日(2018.7.6)		ユミコア
(65) 公開番号	特開2019-21623 (P2019-21623A)		ベルギー国 ブリュッセル、リュ ドゥ
(43) 公開日	平成31年2月7日(2019.2.7)		マレ、31
審査請求日	平成30年7月10日(2018.7.10)	(73) 特許権者	517107151
(31) 優先権主張番号	17181335.5		ユミコア・コリア・リミテッド
(32) 優先日	平成29年7月14日(2017.7.14)		大韓民国・チュンナム・330-200・
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		チュンナム・チョナン・チャムードン・
			410
		(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】 充電式リチウムイオン電池のためのNi系カソード材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 $Li_{1+a}((Ni_z(Ni_{0.5}Mn_{0.5})_yCo_x)_{1-k}A_k)_{1-a}O_2$ を有するリチウム遷移金属系酸化物粉末を含む、リチウムイオン電池のための正極材料であって、

A が微量の添加不純物であり、 $-0.025 < a < 0.025$ 、 $0.18 < x < 0.22$ 、 $0.42 < z < 0.52$ 、 $1.075 < z/y < 1.625$ 、 $x + y + z = 1$ 及び $k < 0.01$ である、正極材料。

【請求項2】

前記リチウム遷移金属系酸化物粉末が 1000 ppm の炭素含有量を有する、請求項1に記載の正極材料。 10

【請求項3】

前記リチウム遷移金属系酸化物粉末が 400 ppm の炭素含有量を有する、請求項1に記載の正極材料。

【請求項4】

前記リチウム遷移金属系酸化物粉末が 0.05 ~ 1.0 重量% のイオウ含有量を有する、請求項1 ~ 3 のいずれか一項に記載の正極材料。

【請求項5】

前記粉末が 0.15 ~ 5 重量% の $LiNaSO_4$ の二次位相を更に含む、請求項1 ~ 4 のいずれか一項に記載の正極材料。 20

【請求項 6】

前記粉末が、前記リチウム遷移金属系酸化物、及び LiNaSO_4 の二次位相を含むコーティングを含むコアからなる、請求項 5 に記載の正極材料。

【請求項 7】

前記二次位相が、1 重量%以下の Al_2O_3 、 LiAlO_2 、 LiF 、 Li_3PO_4 、 MgO 及び Li_2TiO_3 のうちいずれか 1 つ以上を更に含む、請求項 5 又は 6 に記載の正極材料。

【請求項 8】

前記微量の添加不純物 A が、 Al 、 Ca 、 W 、 B 、 Si 、 Ti 、 Mg 及び Zr のうちいずれか 1 つ以上である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の正極材料。

10

【請求項 9】

前記粉末が、前記リチウム遷移金属系酸化物、並びにリチウム及び遷移金属を含む表面層を含むコアからなり、前記表面層が外側及び内側の界面により範囲を定められ、前記内側界面が前記コアに接触しており、A が少なくとも 1 つの微量の添加不純物でありかつ Al を含み、前記コアが 0.3 ~ 3 モル%の Al 含有量を有し、また前記表面層が、前記内側界面における前記コアの前記 Al 含有量から前記外側界面における少なくとも 10 モル%へと増大する Al 含有量を有し、前記 Al 含有量が XPS により決定される、請求項 8 に記載の正極材料。

【請求項 10】

前記表面層が、 Ni 、 Co 及び n 、並びに Al_2O_3 、並びに LiF 、 CaO 、 TiO_2 、 MgO 、 WO_3 、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 及び V_2O_5 からなる群からの 1 つ以上の化合物のいずれかの前記コアの前記遷移金属の均質混合物からなる、請求項 9 に記載のリチウム金属酸化物粉末。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の組成物を有する、高 Ni - 超過「 NMC 」カソード材料に関する。「 NMC 」とは、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムを意味する。高 Ni - 超過 NMC 粉末は、好ましくは、充電式リチウムイオン電池におけるカソード活性材料として使用することが可能である。本発明のカソード材料を含有する電池は、高い可逆容量、高温保存時の向上した熱安定性、及び高い充電電圧にてサイクルさせた場合の良好な長期サイクル安定性などの、優れた性能を示す。

30

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池技術は、現在では、電子モビリティ及び固定動力装置両方のための、最も有望なエネルギー蓄電手段である。以前はカソード材料として最も一般的に使用されていた LiCoO_2 (ドープされている、又はされていない - 以後、「 LCO 」と称される) は、良好な性能を有しはするが、高価である。なお、コバルト資源が徐々に枯渇してきている故に、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物又はニッケルコバルトマンガン酸リチウム (以後、それぞれ「 NCA 」及び「 NMC 」と称される - 両方ともドープされ得ることに留意されたい) は、 LCO に取って代わる、見込みのある候補となってきた。これらの材料は、高可逆容量、比較的高い容積エネルギー密度、良好なレート容量、長期のサイクル安定性、及び低コストを有する。

40

【0003】

NMC カソード材料は、一般式 $\text{Li}_{1+a}[\text{Ni}_z(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_y\text{Co}_x]_{1-a}\text{O}_2$ (式中、以下で定義されるように、「 z 」はいわゆる Ni - 超過を表わし、 Ni は $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ における 100% の二価 (Ni^{2+}) であり、また Ni は LiNiO_2 における 100% の三価 (Ni^{3+}) である) に対応する、固体状態の LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 及び LiNiO_2 として理解され得る。4.3 V において、 LiCoO_2 及び $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ の公称容量は約 16

50

0 mA h / g であり、対して、 LiNiO_2 の公称容量は 220 mA h / g である。典型的な NMC 系材料は、 $\text{LiM}'\text{O}_2$ 、(ここで $M' = \text{Ni}_x \cdot \text{Mn}_y \cdot \text{Co}_z$ 、である) として表され、また $M' = \text{Ni}_{1/3} \text{Mn}_{1/3} \text{Co}_{1/3}$ を伴う「111」材料、 $M' = \text{Ni}_{0.4} \text{Mn}_{0.4} \text{Co}_{0.2}$ を伴う「442」、 $M' = \text{Ni}_{0.5} \text{Mn}_{0.3} \text{Co}_{0.2}$ を伴う「532」、又は $M' = \text{Ni}_{0.6} \text{Mn}_{0.2} \text{Co}_{0.2}$ を伴う「622」と称される場合もある。 M' は、Al、Ca、Ti、Mg、W、Zr、B、及び Si などの「A」によってドーブされ得、式 $\text{Li}_{1-a} (\text{Ni}_z (\text{Ni}_{0.5} \text{Mn}_{0.5})_y \text{Co}_x)_{1-k} \text{A}_k)_{1+a} \text{O}_2$ をもたらす。

【0004】

(ドーブされていない) NMC カソード可逆容量は、これらの容量から概算することができる。例えば、NMC 622 は、 $0.2 \text{LiCoO}_2 + 0.4 \text{LiNi}_{0.5} \text{Mn}_{0.5} \text{O}_2 + 0.4 \text{LiNiO}_2$ として理解することができる。期待容量は、 $0.2 \times 160 + 0.4 \times 160 + 0.4 \times 220 = 184 \text{mA h / g}$ に等しい。「Ni - 超過」により、容量が増大する。例えば、Ni - 超過は NMC 622 では 0.4 である。リチウム化学量論を $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co}) = 1.0$ と見なす場合、次に、「Ni - 超過」は 3 - 価数 Ni の関数である。図 1 は、Ni - 超過の関数としての期待容量を示す。ここで、x - 軸は Ni - 超過 (「Z」) であり、また y - 軸は計算された可逆容量である。

【0005】

更に、Ni 及び Mn の価格は、Co のものよりもかなり低い。従って、Co の代わりに Ni 及び Mn を使用することによって、送達されるエネルギー単位当たりのカソードのコストが非常に低減される。大規模な適用のための、「2020 カソード材料の価格競争コンペティション」、及び 2014 年 5 月 27 日開催の OREBA 1.0 会議において告知された、kWh 当たりの価格の観点における前途有望な LFP 部門最高パフォーマンスによれば、LCO のカソード容量当たりの金属価格は 35 \$ / kWh であるが、一方で NMC 111 に関しては 22 \$ / kWh である。Ni の価格は Mn の価格より高い故に、NMC の Ni 含有量が増大するのでカソード容量当たりの金属の価格もまた増大するが、LCO の価格には達しない。従って、高エネルギー密度及び低い処理コスト (LCO との対照による) を伴う Ni - 超過 NMC は、今日の電池市場においてより好ましい。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

NMC の大規模製造は、調製が容易でありかつ高品質のカソード材料を生成する、ということを要求する。カソード材料における Ni - 超過が増大するので (これは、容量の観点から所望される)、製造がより困難となる。一例として、NCA ($\text{LiNi}_{0.8} \text{Co}_{0.15} \text{Al}_{0.05} \text{O}_2$ である) のような非常に高い Ni - 過剰カソード材料を空气中で調製することができない、又はリチウム源として $\text{Li}_2 \text{CO}_3$ を使用して調製することができない。リチウム前駆体として $\text{Li}_2 \text{CO}_3$ が使用される場合、分解のためにカーボネートが必要とされ、かつ CO_2 が気相へと放出される。しかし、非常に高い Ni - 超過カソード材料の CO_2 均衡分圧は、非常に小さい。従って、たとえ純酸素においてであっても、 CO_2 の気相輸送は反応速度論を制限し、かつ CO_3 の分解が非常にゆっくりと発生する。なお、非常に高い Ni - 超過カソードは、低い熱力学的安定性を有する。完全に反応し、かつ完全にリチウム化した非常に高い Ni - 超過カソードは、正常な空気にて加熱された場合に、更に分解する。空気の CO_2 均衡分圧は十分に高く、これにより、 CO_2 が結晶構造からリチウムを抽出して $\text{Li}_2 \text{CO}_3$ を形成する。従って、非常に高い Ni - 超過カソードの製造の間、 CO_2 の遊離ガス、典型的には酸素が必要とされる。これは、より高い製造コストの原因となる。更に、リチウム源として $\text{Li}_2 \text{CO}_3$ の使用が不可能である故に、より安価な $\text{Li}_2 \text{CO}_3$ の代わりに、製造コストを更に増大させる $\text{Li}_2 \text{O}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2 \text{O}$ 又は LiOH 同様のリチウム前駆体が適用されることが必要である。なお、遷移金属前駆体 (例えば、混合遷移金属水酸化物) は、カーボネートを有さないことが必要である。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 7 】

最終的に、水酸化リチウム ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 又は LiOH) を使用した場合、水酸化リチウムの低い融点が、考慮される項目である。 Li_2CO_3 が溶融する前に反応する傾向にあるのに対して、水酸化リチウムは反応する前に溶融する傾向がある。これは、生成物の不均質性、溶融した LiOH を伴うセラミックサガーの浸透などと同様の、量産プロセス中の多くの不必要な影響の原因となる。なお、高 Ni - 超過 NMC の製造中、厳格に実容量を限定する Li 部位内へと Ni イオンが移動する傾向にあり、よって適切な化学量論を有することが困難である。本問題はまた、挿入機構の可逆性にも影響を及ぼし、容量減退をもたらす。 NCA 同様の非常に高い Ni - 超過カソード材料の増大した容量は、かなりの製造コストに達する、ということが要約できる。

10

【 0 0 0 8 】

非常に高い Ni - 超過カソードの別の問題は、可溶性塩基の含有量である。「可溶性塩基」の概念は、例えば、国際公開第 2012-107313 号に明瞭に記載されている (Li_2CO_3 及び LiOH 同様の表面不純物を意味する可溶性塩基)。 Ni - 超過カソード材料における Li の低い熱力学的安定性故に、残留するカーボネートが非常にゆっくりと分解する、又は空气中に存在する CO_2 が容易に吸着して、カソードの表面上に Li_2CO_3 を形成する。更に、水分又は湿気の存在下において、 Li はバルクから容易に抽出され、 LiOH の形成をもたらす。従って、好ましくない「可溶性塩基」は、 NCA 同様の非常に高い Ni - 超過カソードの表面上で、容易に発生する。

【 0 0 0 9 】

非常に高い Ni - 超過の場合には、多くのカーボネート不純物源が存在する可能性がある。具体的には、可溶性塩基は、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から生じ得る。混合遷移金属水酸化物は、通常、遷移金属硫酸塩と水酸化ナトリウム (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。従って、水酸化物は CO_3^{2-} 不純物を含有することができる。リチウム源を用いて焼結する間、残留物 CO_3^{2-} はリチウムと反応して Li_2CO_3 を生じさせる。焼結の間に $\text{LiM}'\text{O}_2$ 結晶子が成長するので、 Li_2CO_3 塩基がこれらの結晶子の表面上に蓄積される。従って、高い Ni - 超過 NMC における高温での焼結後に、 NMC 622 同様のカーボネート組成物が最終生成物の表面上に残る。この塩基は水に溶解し、また従って、可溶性塩基含有量は、米国特許第 7,648,693 号に記載されているように、 pH 滴定と呼ばれる技術によって測定することができる。

20

30

【 0 0 1 0 】

それらがリチウムイオン電池における不十分なサイクル安定性の原因である故に、可溶性塩基、特に残留物 Li_2CO_3 は主要な懸念材料である。また、前駆体として使用される材料が空気に対して敏感である故に、大規模調製中に非常に高い Ni - 超過を維持できるかどうかは、明らかではない。従って、増大する温度にて、 CO_2 を有しない酸化ガス (典型的には O_2) において非常に高い Ni - 超過カソード材料の調製を実施して、可溶性塩基含有量を減少させる。 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ はまた、 Li_2CO_3 の代わりにリチウム源としても使用され、可溶性塩基含有量を減少させる。 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を使用して高い Ni - 超過 NMC を調整するための典型的なプロセスは、例えば米国特許第 2015/0010824 号にて適用されている。低い Li_2CO_3 不純物を伴う、リチウム源としての $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を、目的とする組成物にて混合遷移金属水酸化物とブレンドし、かつ大気雰囲気下にて高温で焼結する。本プロセスでは、高い Ni - 超過 NMC 最終生成物 (NMC 622 と同様) の塩基含有量が、更に減少する。

40

【 0 0 1 1 】

NMC における Ni - 超過により高いエネルギー密度を得る、2つの主要な傾向が存在する。1つの傾向は、正常な充電電圧にて高容量を得るために、 Ni - 超過を非常に高い値まで増大させることである。第2の傾向は、より少ない Ni - 超過にて高容量を得るために、電荷容量を増大させることである。 NCA は、例えば、全ての Ni が 3 - 価数である故に、約 0.8 の非常に高い Ni - 超過を有する。 $\text{NC91} (\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1})$

50

$_{1}O_2$)では、Ni - 超過はちょうど0.9である。これらのカソード材料は、たとえば比較的低い電荷容量であっても非常に高い容量を有する。一例として、-NC91は、対極としてリチウムを用いたコイン電池試験において、4.3Vにて220mAh/gほど高い容量を有する。前述のように、このようなカソード材料を適切な価格にて量産プロセスで生成することは、困難である。更に、不十分な安全性の問題が観察された。

【0012】

充電した電池の安全性の問題は、一般的な懸念材料である。安全性は、熱暴走と称するプロセスに関係している。発熱反応故に、電池は昇温して電池内の反応速度が増大し、熱暴走により電池の爆発が引き起こされる。熱暴走は、ほとんどの場合、電解質の燃焼により引き起こされる。電池が完全に充電されており、かつカソードが脱リチウム化した状態にある場合、得られた $Li_{1-x}M'O_2$ における「x」の値は高い。これらの高度に脱リチウム化したカソードは、電解質と接触した場合に非常に危険である。脱リチウム化したカソードは酸化剤であり、かつ還元剤として作用する電解質と反応することができる。本反応は非常に発熱性であり、かつ熱暴走を引き起こす。究極的な場合では、電池が爆発し得る。単純な方法では、脱リチウム化したカソードから得られる酸素を使用して電解質が燃焼すると、説明することができる。一度、電池にて特定の温度に達していると、カソードが分解して電解質を燃焼させる酸素を送達する。反応後 - 二価の状態ではNiが安定しており、かつ高いNi - 超過が存在するので - ほとんどの遷移金属は二原子価である。概略的に - カソードの各モルは1モルの酸素を送達して電解質を燃焼させることができる：
 $NiO_2 + \text{電解質} \rightarrow NiO + \text{燃焼生成物} (H_2O, CO_2)$ 。

【0013】

高いエネルギー密度を得るその他の傾向は、Ni - 超過をより中間値で設定するが、高電荷容量を適用することである。Ni - 超過に関する典型的な値は、約0.4 ~ 約0.6の範囲で変動する。この領域を、「高Ni - 超過」と称する。4.2又は4.3Vの高Ni - 超過NMCにおける可逆容量は、「非常に高い」Ni - 超過化合物(Ni - 超過 > 0.6を伴う)の可逆容量未満である。非常に高いNi - 超過カソード($f \times NCA$)同様の、同一の充電状態(即ち、脱リチウム化したカソードにおいて残留するLi)を得るために、高Ni - 超過カソード($f \times NMC622$)を伴う電池は、より高い電圧へと充電される必要がある。類似の充電状態は、例えば、NCAに関しては4.2V、またNMC622を使用して4.35Vにて得ることができる。従って、「高Ni - 超過」NMCの容量を向上させるために、より高い充電電圧が適用される。

【0014】

高充電電圧においてでさえも、得られた脱リチウム化した高Ni - 超過カソードは、前述の脱リチウム化した非常に高いNi - 超過カソードよりも、より低い電圧にて安全である。Ni系カソードが酸素燃焼反応中にNiOを形成する傾向にあるのに対して、Ni - M'は脱リチウム化プロセス中により安定した M'_3O_4 化合物を形成する傾向にある。これらの化合物はより高い最終酸素化学量論を有し、このように、より少ない酸素にて電解質を燃焼させることが可能である。Ni - 超過を伴わないカソードに関する概略実施例は、 $LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ $Mn_{0.5}Ni_{0.5}O_2 + \text{電解質} \rightarrow 0.5NiMnO_3 + \text{燃焼生成物} (H_2O, CO_2)$ である。この場合、燃焼反応後に50%のみの遷移金属が二価である故に、0.5の酸素が電解質を燃焼させるのに有効である。これは、上述の非常に高いNi - 超過カソードの場合とは異なり、ほぼ1モルが有効である。

【0015】

原則では、依然としてより低いNi - 超過カソードへと第2の傾向を継続させることができる。小さいNi - 超過のみを伴うカソード材料を、依然としてより高い電圧へと充電することができる。一例として、NMC532を約4.45Vへと充電する、又はNMC442を約4.55Vへと充電して、類似の容量を得ることができる。この場合 - より低いNi含有量故に、脱リチウム化したカソードの安全性が更に向上すると予測され、また製造プロセスも簡略化される。しかし、現在の電解質がこれらの非常に高い充電電圧にて良好に作用しないので、本アプローチは実行可能ではなく、また従って、不十分なサイク

10

20

30

40

50

ル安定性が観察される。

【0016】

本発明は、非常に高い (> 0.6) Ni - 超過は有さないが、高い Ni - 超過 ($0.4 \sim 0.6$) のみを有するカソード材料に、より高い充電電圧を適用する、第2の傾向を意味する。Ni含有量及び充電電圧の両方が増大するので、良好な安全性及び安価な調製プロセスを得ることが困難である。先行技術から、このように、Liイオン電池における首尾の良い調製及び適用に関する多くの問題を、高Ni - 超過材料が有していることが、知られている。従って、許容できる高Ni超過材料を作製するために、最適化されたNMC組成物及び高度の電池性能を有し、高可逆容量が良好なサイクル安定性及び安全性と共に得られる、このようなカソード材料が必要である。

10

【課題を解決するための手段】

【0017】

第1の態様から考察するに、本発明は、一般式 $Li_{1+a}(Ni_z(Ni_{0.5}Mn_{0.5})_yCo_x)_{1-k}A_k)_{1-a}O_2$ (Aは微量の添加不純物であり、 $-0.025 \leq a \leq 0.025$ 、 $0.18 \leq x \leq 0.22$ 、 $0.42 \leq z \leq 0.52$ 、 $1.075 < z/y < 1.625$ 、 $x+y+z=1$ 及び $k \leq 0.01$ である) を有するリチウム遷移金属系酸化物粉末からなる、リチウムイオン電池のための正極材料を提供することができる。組み合わせ可能な異なる実施例は、次の特徴を提供し得る。

- リチウム遷移金属系酸化物粉末は、1000ppmの炭素含有量を有し、
- リチウム遷移金属系酸化物粉末は、400ppmの炭素含有量を有し、
- リチウム遷移金属系酸化物粉末は、0.05～1.0重量%のイオウ含有量を有し、
- リチウム遷移金属系酸化物粉末は、0.1～0.3重量%のイオウ含有量を有し、
- 粉末は、0.15～5重量%のLiNaSO₄二次位相を更に含み、またここで、粉末は、リチウム遷移金属系酸化物を含むコア及びLiNaSO₄二次位相を含むコーティングからなってもよい。二次位相は、1重量%以下のAl₂O₃、LiAlO₂、LiF、Li₃PO₄、MgO及びLi₂TiO₃のうちいずれか1つ以上を更に含んでもよい。
- 微量の添加不純物Aは、Al、Ca、W、B、Si、Ti、Mg及びZrのうちいずれか1つ以上である。

20

- 粉末は、リチウム遷移金属系酸化物、並びにリチウム及び遷移金属を含む表面層を含むコアからなり、表面層は外側及び内側の界面により範囲を定められ、内側界面はコアに接触しており、Aは少なくとも1つの微量の添加不純物でありかつAlを含み、コアは0.3～3モル%のAl含有量を有し、また表面層は、内側界面におけるコアのAl含有量から外側界面における少なくとも10モル%へと増大するAl含有量を有し、Al含有量はXPSにより決定される。本実施形態では、表面層は、コアのNi、Co、及びMn、Al₂O₃、並びにLiF、CaO、TiO₂、MgO、WO₃、ZrO₂、Cr₂O₃及びV₂O₅からなる群のうちいずれか1種以上の化合物の完全混合物からなってもよい。

30

【0018】

本発明は、優れた高容量、長いサイクル安定性、及び熱安定性などの高度の電池性能をもたらす、制限された範囲での最適化された組成物を有する高Ni - 超過NMC材料について、開示している。これらのカソード材料を、優位性のあるプロセスにより生成することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】 Ni - 超過関数としての、計算されたNMC材料の可逆容量。

【図2】 三元Ni - Mn - Co組成物三角形における、特定の組成物の種類。

【図3】 コイン電池試験方法1におけるNMC化合物の、初期放電容量の等高線図。

【図4】 コイン電池試験方法1におけるNMC化合物の、容量減退の等高線図。

【図5a】 コイン電池試験方法2におけるNMC化合物の、勾配結果。

【図5b】 図5aの分解図。

50

【図6】コイン電池試験方法2におけるNMC化合物の、勾配結果の等高線図。

【図7】コイン電池試験方法3におけるNMC化合物の、回復容量の等高線図。

【図8】NMC化合物のDSCスペクトル。

【図9】x - 軸がサイクル数であり、かつy - 軸が相対的放電容量である、充電池サイクル寿命の試験結果。

【図10】コイン電池試験方法1からの容量減退と、充電池サイクルの寿命との間の相関。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明は、充電式リチウム電池におけるカソード材料として使用される、リチウム遷移金属酸化物に焦点をあてている。カソード材料は、Ni、Mn、及びCoから選択される1つ以上の遷移金属であるM'を伴うLiM'O₂である、NMC組成物を有するが、M'はまた、その他の元素によってドーピングされてもよい。本発明のカソード材料は、最適な性能の達成を可能にする組成物の特定の種類を有する。

10

【0021】

中でも、良好なサイクル安定性及び安全性と共に、高可逆容量が達成される。Coの容量が0.18~0.22の範囲であり、かつNi及びMnが狭い範囲内で変化する場合に、向上した性能が得られる。このNi-Mnの範囲は、互いに関連する2つの関係(Ni-Mn及びNi/Mn)によって表すことができる。1+2*z/yにより表されるNi/Mnのモル比はまた、「Ionics, 20, 1361~1366(2014)」に記載されているように、容量及びサイクル安定性などの性能に影響を与え得る。Ni/Mn比率の増大に伴って総放電容量が増大するが、比率が大きくなり過ぎる場合に、電極材料の安定性が低下する。他方では、Ni含有量に対してMn含有量が増大する場合、容量は減少する。Ni含有量がNi超過「z」(=NiマイナスMn)の両方を増大させるので、Mnに対するNiの化学量論比も同様に増大する。Ni-超過が0.42~0.52の範囲で変化する場合、またMnに対するNiの化学量論比が3.15~4.25の範囲で変化する場合、向上した性能が得られる。図2は、三元Ni-Mn-Co組成物三角形の範囲にある、本特定の組成物を示す。好ましい化学量論領域は、(1)0.615/0.195/0.189、(2)0.622/0.198/0.180、(3)0.664/0.156/0.18、(4)0.631/0.149/0.22、(5)0.60/0.18/0.22の、Ni-Mn-Co端を伴う五角形内である。

20

30

【0022】

通常、本発明にて開示されたカソード材料は、混合金属水酸化物M'(OH)₂、オキシ水酸化物M'OOH、又は中間体M'O_a(OH)_{2-a}(M'=Ni、Mn、及びCoを伴い、かつ0<a<1)同様の混合遷移金属前駆体を使用した複数の焼結法により、製造される。以下の説明では、用語「M'-水酸化物」は、これらの異なる前駆体組成物を包含する。M'-水酸化物は、典型的には沈殿プロセスにより調製される。酸性溶液を含有する金属の供給材料(複数可)を、攪拌反応器内へと供給する。同時に、塩基の供給材料(複数可)を、反応器へと追加する。なお、粒子の成長をより良好に制御するために、アンモニア又はシュウ酸塩などの添加剤を、反応器内へと供給する。通常使用される金属酸は遷移金属サルフェート溶液であり、また典型的な塩基はNaOHである。従って、沈殿反応「M'SO₄+2NaOH→M'(OH)₂+Na₂SO₄」が生じる。多くの沈殿装置設計が可能である。連続攪拌タンク反応器(CSTR)プロセスは、供給溶液を供給し、かつ継続的に過剰流量を集水する両方の連続プロセスを提供する。

40

【0023】

あるいは、設計は、反応器が充填された後に沈殿が停止するバッチプロセスであり得る。液体(沈澱又は濾過後)が取り除かれるが、プロセス中に固体の大部分が反応器内に残留する故に、反応器内でより多くの沈殿物が蓄積するバッチプロセスと沈殿濃縮プロセスとの組み合わせでも可能である。本方法では、反応器へのM'SO₄及びNaOHの供給を、より長時間継続させることができる。

50

【0024】

RPM攪拌器同様の沈殿反応状態の間、タンクのpH、流量及び流量率、滞留時間及び温度などは良好に維持されて、高品質の混合遷移金属水酸化物生成物を得るために制御される。沈殿後に、得られた混合遷移金属水酸化物を濾過し、洗浄して乾燥させる。このように、混合遷移金属水酸化物が得られる。混合遷移前駆体は、以下の焼結プロセスのための前駆体となる。

【0025】

混合遷移金属を沈殿方法により調製してもよいので、沈殿したM'-水酸化物中の目的の遷移金属組成物M'は0.18~0.22モルのCo含有量を有し、かつ0.42~0.52のNi-超過(=Ni-Mn)を含有する。なお、Mnに対するNiの比率は3.15~4.25である。遷移金属組成物は、このように、Ni_z(Ni_{0.5}Mn_{0.5})_yCo_xとして記載することができ、ここで0.42 ≤ z ≤ 0.52、0.18 ≤ x ≤ 0.22及び3.15 < (2 * z / y) + 1 < 4.25である。

10

【0026】

本発明のカソード材料を、費用効果の高い焼結プロセスにより調製することができる。酸素含有ガスにて、焼結を実施する。純酸素同様のCO₂自由大気にて調製されることを必要とする、非常に高いNi-超過カソード材料を伴うカソード材料に対して、本発明のカソード材料は空气中で焼結させることができ、これは、調製プロセスのコストを減少させることを可能にする。典型的には、カソード材料は複数の焼結アプローチにより調製される。再焼結が適用される場合、第1焼結プロセスは、1未満のLi/M'化学量論比を有する生成物を送達する。また第2焼結プロセスは、1の数に近いLi/M'の化学量論比を有する、完全にリチウム化した生成物を送達する。このようなプロセスが、国際公開第2017-042654号に開示されている。

20

【0027】

第1焼結工程では、混合遷移金属前駆体はリチウム源とブレンドされる。典型的には、LiOH・H₂O又はLi₂CO₃はリチウム源として使用される。Ni-超過が高すぎる場合にLi₂CO₃を使用することができない、という点を除いて、Li₂CO₃は可能であり、かつ調製コストを減少させることができる。酸素含有ガス(例えば、空気の流れ)にてブレンドを焼結し、リチウム欠損中間材料を得る。典型的な焼結温度は650より高いが、950未満である。中間材料は、1の数未満のLi/M'の化学量論比、典型的には0.7~0.95の範囲を有する。

30

【0028】

第2焼結プロセスでは、最終のLi/M'目的組成物を得るために、第1焼結工程からのリチウム欠損中間体がLiOH・H₂Oと混合される。目的の比率は、化学量論Li/M'=1.00の値に近い。酸素含有ガス(例えば、空気の流れ又は酸素)にてブレンドを焼結し、最終カソード材料を得る。典型的な焼結温度は800より高いが、880未満である。典型的には、焼結後に後処理工程(ミリング、ふるい分け、等)が続く。2段階の焼結プロセスを適用する代わりに、その他の好適なプロセスによりカソード材料を調製することもできる。従来の単一工程焼結が、代替として可能である。単一焼結を適用する場合、典型的なLi源はLiOH・H₂Oである。

40

【0029】

得られたカソード材料は、良好な結晶構造を有し、また低い可溶性塩基を有する。特に可溶性カーボネート塩基の含有量が低い。典型的な炭素含有量(可溶性カーボネートとして存在している)に関する値は、150ppm~約1000ppmの範囲で変動するが、好ましくは400ppmを超過しない。炭素含有量が高すぎる場合、より小さい容量が得られ、かつサイクル安定性が低下する。更に、バルジング特性が低下する。バルジングは、充電したパウチ電池が熱に曝された場合に、電池内でガスが放出される故に電池容積が増大する、不必要な特性である。最終的に、カソードはイオウを含有してよい。少なくとも0.05質量%、好ましくは少なくとも0.1質量%のイオウが存在してよい。イオウの存在は、サイクル安定性を向上させて、可逆容量を増大させる。結果は、イオウが多結

50

晶カソード材料における粒界を最適化するのに重要である、ということを示している。イオウ含有量が幾分少ない場合、次に粒界が非常に狭く、かつ可逆容量が低下する。イオウ含有量は1質量%を超えるべきではなく、さもなければ可逆容量が失われてしまう。

【0030】

第2焼結プロセス後に、得られた材料を充電式リチウムイオン電池におけるカソード材料として使用することができる。本特定の組成物を伴うカソードの性能を表面処理により更に高めることができ、それによって、性能を低下させることなく充電電圧を増大させることが可能であり、従って、高エネルギー密度を得ることができる。表面処理は、サイクル中又は充電中に電池にて生じる望ましくない反応に対して表面を安定させ、かつ延長されたサイクリング中の粒子の亀裂（これが、望ましくない副反応を強める新たな表面を誘発し得る故に）を防止するのに有効であり得る。充電-放電中のカソードにおけるLi含有量の変化は、ひずみを生じさせる体積変化を引き起こす。表面コーティングは、表面におけるひずみを減少させることに寄与し得、かつクラック核生成を遅らせる。その機構は、「Journal of The Electrochemical Society, 164, A6116-A6122 (2017)」に記載されている。典型的な表面処理アプローチでは、全ての表面又は表面部分は、好適な化学物質によって被覆される。現時点では、Al及びZr系化合物が普及しているが、多くの化学物質を表面処理に使用することができ、それらの幾つかは「Nature Communications, 7, 13779 (2016)」に列挙されている。化学物質の適用は、湿式又は乾式処理により行われる。通常、表面処理に関する化学物質の量は少なく、1質量%以下の範囲である。本発明では、Al及び/若しくはLiF、又はLiNaSO₄を表面に適用する、表面コーティング法が使用されてきた。これらの方法は、米国特許第6,753,111号、国際公開第2016-116862号、及び欧州特許第3111494(A1)号に記載されてきた。化学物質を含有する、Mg、B、P、等を適用するその他の表面処理方法が知られている。

【0031】

Ni-超過が0.52よりも高い場合、表面処理の性能を向上させる効果はより少ない。Ni-超過が0.42未満の場合、次に、表面処理は性能を向上させるが、容量は不十分となる。表面処理の組み合わせ及び適切なNi-超過は、共同作用する。通常、化学物質を表面へと適用した後に、熱処理が続く。典型的な熱処理温度は、

(a) 100~250 : プロセスが、溶融又は乾燥による古典的なコーティングプロセスである場合、

(b) 300~450 : 表面反応が所望されるが、バルクが反応するべきではない場合、及び

(c) 600~800 : 特定の固体状態の拡散又はバルク反応を伴う場合。

【0032】

本発明の実施例は(1)Al系コーティングを適用してよく、続いて(c)の範囲の温度にて熱処理を適用してよい、又は(b)の温度範囲を使用した(2)Al及びLiF系コーティング若しくはAl及びLiNaSO₄系コーティングを適用してよい。

【0033】

本発明では、狭い組成範囲のみが、高容量と同時に良好なサイクル安定性及び安全性を得ることを可能にする、ということが観察されている。組成物が最適な領域から逸脱している場合、次にサイクル安定性の低下が観察される。最適な領域内にて、比較的高い充電電圧を適用することにより、十分な高容量が達成され得る。この狭い最適化された領域内のカソード材料は、大型電池及び4.15Vを超える充電電圧を適用する電池での使用に特に好適である。本カソード材料は、典型的には、高温で4.3Vあるいは4.35Vにて良好な性能を示す。また、最適化された組成物を伴うカソード材料は、NMC 811又はNC 91などの非常に高いNi-超過NMCと比較して、大いに良好な安全特性及びサイクル安定性を示す。

【0034】

組成物が上記の値からわずかに逸脱しているだけの場合であっても、性能は悪化する。Ni - 超過がより低い場合、同様に一定電圧での容量も減少し、またより高い充電電圧を適用して目的の容量を達成する必要がある。この電圧が高すぎるので、不十分なサイクル安定性が観察される。Co含有量がより高い場合、カソードのコストが増大し、かつ一定電圧での容量が減少する。Co含有量がより低い場合、サイクリング中の構造的不安定性が観察される。構造的不安定性は、基準と比較して悪化したサイクル安定性により、それ自体を証明する。非常に高いNi - 超過カソードに関してより典型的であるこのような不安定性が、より少ないCo含有量を伴う中間高Ni - 超過カソードに関して観察される、ということは、驚くべきことである。著者は、カソード材料において良好な性能を達成するために、正確なCo濃度の制御が非常に重要である、と結論づけている。Ni - 超過がより高い場合、調製における困難が増大する。また、一定電圧から得られる容量は予測されるものよりも低く、また目的の容量を得るためにより高い電圧にて充電される場合、得られる性能はより低い。特に、安全性は低下し、かつ目的の組成物と比較してサイクル安定性はより低い。

10

【0035】

カソード材料の金属に対するリチウムの比率は、1の数に近い(ゼロに近い「a」を伴う $Li_{1+a}M'_{1-a}O_2$)。リチウムの濃度がより高い場合、次に、可溶性塩基の含有量は増大し、かつ容量は低下する。リチウムの濃度がより少ない場合、容量は低下する。著者は、約0.95~1.05の範囲内での、遷移金属に対するリチウムの化学量論比の制御が良好な性能を得るために非常に重要である、と結論づけている。

20

【0036】

結論は以下の通りである。組成物が最適な組成物と異なる場合、全体の性能が悪化する。詳細には：

- Coが0.22より多い場合、容量が低下する
- Coが0.18未満の場合、サイクル安定性が低下する
- Ni - 超過が0.42未満の場合、容量が不十分である
- Ni - 超過が0.52より多い場合、サイクル安定性及び安全性特性が低下する
- $Ni/Mn = (z + (0.5 * y)) / (0.5 * y)$ の比率が4.25より大きい場合、サイクル安定性は低下する
- Ni/Mn 比率が3.15未満の場合、容量が低下する
- Li/M' の化学量論量が1.05を著しく超過する場合、容量が低下し、かつ可溶性塩基の含有量が多くなり過ぎ、また
- Li/M' の化学量論量がより少なく0.95未満の場合、容量及びサイクル安定性が低下する。

30

【0037】

分析方法の説明

A) コイン電池試験

a) コイン電池の作製

正極の作製に関しては、電気化学的活性材料、コンダクタ(スーパーP、Timcal)、結合剤(KF#9305、Kureha) - 重量比90:5:5の配合 - を溶媒(NMP、三菱)中にて含有するスラリーを、高速ホモジェナイザーにより調製する。均質化したスラリーを、230 μ mのギャップを伴うドクターブレードコートを用いて、アルミニウム箔の片面上に塗り広げる。スラリーでコーティングしたホイルをオープン内で120にて乾燥させて、次にカレンダー工具を使用して加圧する。次に、真空オープン中で再び乾燥させて、電極フィルム内の残留溶媒を完全に取り除く。コイン電池は、アルゴンで充填させたグローブボックス中で組み立てられる。セパレータ(Celgard 2320)を、正極と、負極としてのリチウム箔との間に配置する。EC/DMC(1:2)中の1M LiPF₆を電解質として使用し、かつセパレータと電極との間に滴下する。次に、コイン電池を完全に密封して、電解質の漏れを防止する。

40

【0038】

50

b) 試験方法 1

方法 1 は、従来の「一定のカットオフ電圧」試験である。本発明における従来のコイン電池試験は、表 1 に示した手順に従う。各電池を、Toscat-3100 コンピュータ制御ガルバノスタティックサイクリングステーション (galvanostatic cycling station) (東洋製) を用いて、25 でサイクルする。本コイン電池試験手順は、160 mA/g の 1C 電流定義を使用し、かつ以下のように 2 つの部分で構成される。

【0039】

パート I は、4.3 ~ 3.0 V/Li の金属窓範囲での 0.1 C、0.2 C、0.5 C、1 C、2 C 及び 3 C におけるレート性能評価である。初期電荷容量 CQ1 及び放電容量 DQ1 が定電流モード (CC) で測定される第 1 のサイクルを除いて、全ての後続サイクルは、0.05 C の終止電流基準を有する充電の間、定電流 - 定電圧の特徴を示す。第 1 のサイクルに関する 30 分間の積分時間、及び全ての後続サイクルに関する 10 分間の積分時間が、各充電と放電との間で許容される。

10

【0040】

パート II は、1 C におけるサイクル寿命の評価である。充電カットオフ電圧は、4.5 V/Li の金属として設定される。4.5 V/Li の金属における放電容量は、サイクル 7 及び 34 において 0.1 C であり、またサイクル 8 及び 35 において 1 C で測定される。

【0041】

20

パート III は、4.5 ~ 3.0 V/Li 金属間の、充電に関する 1 C レート及び放電に対する 1 C レートを用いた、加速サイクル寿命の実験である。容量減退は、以下のように計算される。

【0042】

【数 1】

$$\% / 100 \text{ サイクルにて、} 1C / 1C \text{ } QFad. = \left(1 - \frac{DQ60}{DQ36} \right) \times \frac{10000}{24}$$

【0043】

30

【表 1】

表 1. コイン電池試験方法 1 の手順

種類	サイクル 番号	充電				放電			
		C レート	終止電 流	積分時 間 (分)	V/Li 金属(V)	C レート	終止電 流	積分時間 (分)	V/Li 金属(V)
パートI	1	0.10	—	30	4.3	0.10	—	30	3.0
	2	0.25	0.05C	10	4.3	0.20	—	10	3.0
	3	0.25	0.05C	10	4.3	0.50	—	10	3.0
	4	0.25	0.05C	10	4.3	1.00	—	10	3.0
	5	0.25	0.05C	10	4.3	2.00	—	10	3.0
	6	0.25	0.05C	10	4.3	3.00	—	10	3.0
パートII	7	0.25	0.1C	10	4.5	0.10	—	10	3.0
	8	0.25	0.1C	10	4.5	1.00	—	10	3.0
	9~33	0.50	0.1C	10	4.5	1.00	—	10	3.0
	34	0.25	0.1C	10	4.5	0.10	—	10	3.0
	35	0.25	0.1C	10	4.5	1.00	—	10	3.0
パートIII	36~60	1.00	—	10	4.5	1.00	—	10	3.0

10

20

【0044】

c) 試験方法 2

異なるカソード材料の特定の容量が異なる場合、異なるカソード材料のサイクリング安定性を比較することは容易ではない。1つのサンプルが低い容量を有して良好に循環し、かつその他が高容量を有して循環が悪くなる場合、適的な比較を行うことは容易ではない。従って、「試験方法 2」は、一定の電荷容量手順を使用する。試験方法 2 は、同一容量でのサイクル安定性を比較している。200 mAh/g の一定の電荷容量を選択する。一般的に、可逆容量が失われるので、サイクリング中に減退が観察される。従って、200 mAh/g で固定された電荷容量を維持するために、充電電圧が持続的に増大する。充電終止電圧のモニタリングは、固定された充電電圧条件下でサイクリング中の減退率を数値化する、高感度の手法である。電圧の増大が速くなると、サイクル安定性が悪化する。最大電圧を 4.7 V にて確定する。電解質の安定性が高電圧で劇的に低下するので、より高い電圧での試験では、感度はわずかである。従って、電荷容量が 4.7 V を超える場合、定電圧 (V = 4.7 V) の試験タイプへと試験を切り替える。一定の Q から一定の V への転換サイクルは、サイクル数の関数として容量をグラフで計算する場合に、容易に検知される。これは、サイクル安定性の特性を決定するための良好な参照である。その後転換が起こり、サイクル安定性がより良好となる。

30

40

【0045】

最終的に、「正規」(一定の V) 試験の間、必ずしも第 1 サイクルのように全容量が達成されるとは限らない。時々、最初の何回かのサイクルの間に、容量が増大する。この作用は、「負の減退」又は「活性化」と呼ばれている。このような作用を最小限に抑えるために、200 mAh/g の固定電荷容量を適用する前に、低電圧にて 10 サイクルを実施する。活性化の間の構造的損傷により引き起こされる容量損失を防止することが可能である故に、「穏やかな」試験条件である低電圧が選択される。従って、200 mAh/g の固定電荷容量を使用することで、次の「強すぎる」サイクルの間に容量減退が発生するこ

50

とを意図する。表 2 は、詳細な試験手順を示す。本コイン電池試験手順は、 220 mA/g の 1 C 電流定義を使用し、かつ以下のように 2 つの部分で構成される。

【0046】

パート I (活性化) は、 $4.1 \sim 3.0 \text{ V/Li}$ 金属窓範囲における 0.5 C での、第 1 から第 10 サイクルまでのサイクル寿命の評価である。サイクルは、 0.05 C の終電流基準を伴う充電の間の、定電流 - 低電圧を特徴とする。全てのサイクルに関して、各充電放電の間に 20 分間の休憩時間を設けることが許容される。

【0047】

パート II (一定の Q サイクリング) は、固定電荷容量 (Q) 下での、サイクル寿命の評価である。本パートにおける第 1 サイクルに関して、電荷容量及び放電容量は、 $4.3 \text{ V} \sim 3.0 \text{ V/Li}$ の金属窓範囲にて 0.2 C で測定される。次の 9 サイクルの間に、試験を実施して固定電荷容量を達成する。充電時間は、 200 mA h/g の電荷容量が得られる場合に限定される。一定の容量を獲得するために、充電終止電圧を増大させる。また、電荷容量が 4.7 V を超える場合、定電圧 ($V = 4.7 \text{ V}$) の試験タイプへと試験を切り替える。本手順を 4 回繰り返す。最終的に、1 サイクルを 0.2 C にて更に測定する。

【0048】

以下の通り計算された勾配 (S) により、サイクル安定性を測定する。

【0049】

【数 2】

$$S = \frac{(14 \text{ サイクルでの } 4.7 \text{ V} - \text{充電終止電圧})}{N(\text{サイクル})} \times \frac{1000 \text{ (mV)}}{1 \text{ (V)}}$$

【0050】

式中、N は 4.7 V に到達するまでのサイクル数 (14 サイクル後) である、又は 4.7 V の電圧がサイクル 51 にて到達されない場合に、N は 37 である。より低い勾配 S にて、より安定したサイクリング材料が観察される。

【0051】

【表 2】

表 2. コイン電池試験方法 2 の手順

種類	サイクル 番号	充電					放電			
		C レート	終了電 流	休止 (分)	制限時 間	V/Li 金属 (V)	C レート	終了電 流	休止 (分)	V/Li 金属 (V)
パート I	1~10	0.5C	0.05C	20		4.1	0.5C	—	20	3.0
パート II	11	0.2C		20		4.3	0.2C	—	20	3.0
	12~20	0.5C		20	Q	4.7	0.5C	—	20	3.0
	21	0.2C		20		4.3	0.2C	—	20	3.0
	22~30	0.5C		20	Q	4.7	0.5C	—	20	3.0
	31	0.2C		20		4.3	0.2C	—	20	3.0
	32~40	0.5C		20	Q	4.7	0.5C	—	20	3.0
	41	0.2C		20		4.3	0.2C	—	20	3.0
	42~50	0.5C		20	Q	4.7	0.5C	—	20	3.0
	51	0.2C		20		4.3	0.2C	—	20	3.0

* $Q = 200 \text{ mA h/g}$

【 0 0 5 2 】

d) 試験方法 3

「試験方法 3」は、蓄電特性の試験である。本試験では、高温での蓄電前後の容量を測定する。上述のようにコイン電池を作製する。容量を、4.3 ~ 3.0 V / Li の金属窓範囲にて、0.1 C で測定する。表 3 は、適用した試験手順の詳細についてまとめている。

【 0 0 5 3 】

【表 3】

表 3. 蓄電前の、蓄電特性試験手順

サイクル 番号	充電					放電			
	C レート	終了電流	休止 (分)	制限時 間	V/Li 金属(V)	C レート	終了電流	休止 (分)	V/Li 金属(V)
1	0.1C	0.05C	20		4.3	0.1	—	20	3.0
2	0.1C			X	4.8				

* X = 190 mA h / g

【 0 0 5 4 】

第 1 サイクルにおける放電容量 DQ1 を基準値として使用し、蓄電特性を評価する。第 2 サイクルを帯電させて、蓄電の準備を行う。190 mA h / g までコイン電池を充電した後、コイン電池を分解する。電極が「湿って」いるために、DMC で洗浄することにより過剰な電解質を取り除き、かつ電極を AI パウチバッグ内で密封する。これらのパウチを、80 °C にて 2 週間保存する。蓄電後、これらの電極及び新鮮な電解質を用いて新しいコイン電池を組み立てる。電池の循環装置内に挿入させた後、事後サイクリング工程を適用して残存容量を測定する。表 4 は、適用した事後試験手順の詳細についてまとめている。ここで、保持容量 (DQ2'') = 第 2 サイクルでの放電容量、を選択して、蓄電特性を評価する。蓄電期間の前後の放電容量の変化により、特性を決定する。回復容量 (R.Q) は、以下のように計算される。

【 0 0 5 5 】

【数 3】

$$R.Q = \frac{DQ2''}{DQ1'} \times 100 (\%)$$

【 0 0 5 6 】

【表 4】

表 4. 蓄電後の、蓄電特性試験手順

サイクル 番号	充電				放電			
	C レート	終了電流	休止 (分)	V/Li 金属(V)	C レート	終了電流	休止 (分)	V/Li 金属(V)
1~3	0.1C	0.05C	10	4.3	0.1	—	10	3.0

【 0 0 5 7 】

B) 炭素分析

カソード材料の炭素含有量を、EMIA-320 V 炭素 / イオウ分析器により測定する

。カソード材料 1 g を、高周波誘導電気炉内のセラミック坩堝の中に置いた。タングステン 1.5 g 及びスズ 0.3 g を、促進剤として坩堝中へと添加する。プログラム可能な温度にて、材料を加熱する。燃焼の間に発生したガスを、次に、4 つの赤外線検出器により分析する。CO₂ 含有量及び CO 含有量の分析により、炭素濃度を測定する。

【0058】

C) 示差走査熱量計 (DSC) 分析

コイン電池電極を、前述したように作製した。約 3.3 mg の活性材料を含有する小形電極を押込んで、コイン電池に組み立てる。C/2.4 レートを使用して電池を 4.3 V まで充電し、続いて少なくとも 1 時間定電圧充電する。コイン電池の分解後、ジメチルカーボネート (DMC) を用いて電極を繰り返し洗浄して、残留する電解質を除去する。DMC の蒸発後、電極をステンレス鋼の缶内へと埋めて、かつ約 1.3 mg の電解質を加え、続いて電池を密封して閉じる (圧着)。電解質は、上記のコイン電池の作製に使用されるものと同様である。TA インストルメント DSC Q10 装置を用いて、DSC 測定を実施する。5 /min の加熱速度を使用して、50 ~ 350 °C にて DSC スキャンを実施する。DSC 電池及び圧縮装置もまた、TA により供給された。100 ~ 320 °C の基準以上のピーク面積の総和を示すことにより、発熱容量を推定する。

【0059】

D) 充電電池試験

650 mAh のパウチ型電池を次のように作製する。カソード材料、Super-P (Timcal から市販されている Super-PTM Li)、正極導電剤としてグラファイト (Timcal から市販されている KS-6)、及び正極結合剤としてポリフッ化ビニリデン (Kureha から市販されている PVDF 1710) を分散媒として N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に加え、これにより、正極活性材料粉末、正極導電剤 super-P 及びグラファイト、並びに正極結合剤の質量比が 92/3/1/4 となるようにした。その後、混合物を混練して正極混合スラリーを調製する。次いで、得られた正極混合スラリーを、厚さ 15 µm のアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に塗布する。適用領域の幅は 43 mm であり、また長さは 450 mm である。典型的なカソード活性材料の充填量は 13.9 mg/cm² である。電極を次に乾燥させて、100 Kgf (981 N) の圧力を使用してカレンダー (Calendar, つや出しロール機械) にかける。典型的な電極密度は 3.2 g/cm³ である。また、正極の端部には、正極集電体タブとして働くアルミニウム板がアーク溶接されている。

【0060】

市販の負極が用いられる。要するに、グラファイト、カルボキシ-メチル-セルロース-ナトリウム (CMC) とスチレンブタジエンゴム (SBR) との質量比 96/2/2 の混合物を、銅箔の両面に塗布する。負極の端部には、負極集電体タブとして機能するニッケル板がアーク溶接されている。電池平衡化に使用される典型的なカソード及びアノード放電容量比は 0.75 である。エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) との体積比 1:2 の混合溶媒中に、1.0 mol/L の濃度にてヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF₆) 塩を溶解させることにより、非水成電解質を得る。

【0061】

螺旋状に巻かれた電極アセンブリを得るために、正極シート、及び負極シート、並びにそれらの間に差し込まれた、厚さ 20 µm の微多孔性ポリマーフィルム (Celgard から市販の Celgard (登録商標) 2320) から作られたセパレータシートを、巻線コアロッドを用いて螺旋状に巻いた。アセンブリ及び電解質は、次に、風乾室内で -50 °C の露点にてアルミニウム積層されたパウチ内に入れられ、これにより、平坦なパウチ型のリチウム二次電池が作製される。二次電池の設計容量は、4.20 V まで充電する場合に 650 mAh である。

【0062】

非水成電解質の水溶液を、室温で 8 時間含浸させる。電池はその理論容量の 15% にて予備充電され、室温で 1 日充電される。電池を次に脱気させて、アルミニウムパウチを密

10

20

30

40

50

閉する。以下の通り、使用するための電池を作製する：CCモードにて0.5Cレートで放電して2.7Vのカットオフ電圧まで下がる前に、CCモード（定電流）にて0.2C（1C = 650 mA）の電流を用いて4.2Vまで、次にCVモード（定電圧）にてC/20のカットオフ電流に到達するまで、電池を充電する。

【0063】

下記条件下で45にて、作製したセル型充電電池を充電し、かつ数回放電して、それらの充電-放電サイクルの性能を測定する。

- CCモードにて1Cレート下で4.2Vまで、次にCVモードにてC/20に到達するまで、充電を実施する。

- 電池を次に、10分間休止設定する。

- CCモードにて1Cレートで、2.7Vに下がるまで放電を行う。

- 電池を次に、10分間休止設定する。

- 充電-放電サイクルを、電池が約80%の保持容量に到達するまで続けて行なう。1000サイクルの全てにおいて、CCモードにて0.2のCレートで、2.7Vまでの放電を一度行う。

【0064】

80%の回復容量（80%のR・Qでのサイクル#）でのサイクル数を得て、サイクルにおける放電容量が初期放電容量の80%に達する場合のサイクル数を計算する。1000サイクル以内で放電容量が初期の放電容量の80%に到達しない場合、放電容量が線形に減少し続けると想定される最新の50サイクルを使用して、80%のR・Qでのサイクル#を外挿する。

【0065】

製造実施例

以下の説明は、再焼結プロセスを通しての高Ni-超過NMC粉末の製造手順の実施例を提供し、これは前述のように、通常は Li_2CO_3 又は $LiOH \cdot H_2O$ であるリチウム源と、通常は混合遷移金属水酸化物 $M'(OH)_2$ 又はオキシ水酸化物 $M'OOH$ （ $M' = Ni, Mn$ 及び Co を伴う）であるがこれらの水酸化物に限定されない混合遷移金属源との間の、固体状態反応ある。再焼結プロセスとしては、とりわけその他の2つの焼結工程が挙げられる。

1) 第1ブレンド：リチウムが欠損した焼結前駆体、リチウム及び混合遷移金属源を、ヘンシェルミキサー（Henschel Mixer）（登録商標）にて30分間、均質にブレンドする。

2) 第1焼結：第1ブレンド工程からのブレンドを、700~950にて5~30時間、炉内における酸素を含有した環境下で焼結する。第1の焼結後に焼結ケーキを粉砕し、第2のブレンド工程のために準備ができた状態となるように分類してふるいにかける。本工程から得られた生成物は、リチウムが欠損した焼結前駆体であり、 $LiM'O_2$ における Li/M' の化学量論比が1未満であることを意味する。

3) 第2ブレンド：リチウムが欠損した焼結前駆体を、Li化学量論を補正するために $LiOH \cdot H_2O$ とブレンドする。ブレンドを、ヘンシェルミキサー（登録商標）にて30分間実施する。

4) 第2焼結：第2ブレンド工程からのブレンドを、800~950にて5~30時間、炉内における酸素を含有した環境下で焼結する。

5) 後処理工程：第2焼結後に、焼結ケーキを粉砕し、非アグロメレート化NMC粉末を得るために、分類してふるいにかける。

【0066】

実施例1

前述の「製造実施例」に従って、サンプルEX1.1を作製する。ニッケル-マンガン-コバルトの混合水酸化物（ $M'(OH)_2$ ）は前駆体として使用され、 $M'(OH)_2$ は大規模な持続的攪拌槽型反応器（CSTR）にて、ニッケル-マンガン-コバルトの混合サルフェート、水酸化ナトリウム及びアンモニアを用いて共沈プロセスにより調製され

10

20

30

40

50

る。第1ブレンド工程では、5.5kgの $M'(OH)_2$ 混合物(ここで $M' = Ni_{0.625}Mn_{0.175}Co_{0.20}$ (Ni-超過=0.45)である)及び0.85のLi/M'比率を伴う $LiOH \cdot H_2O$ を調製する。チャンバ炉内の酸素環境下にて、800にて10時間、第1ブレンドを焼結する。Li/M'が1.01である50gの第2ブレンドを調製するために、得られたリチウム欠乏性焼結前駆体を $LiOH \cdot H_2O$ とブレンドする。チャンバ炉内の乾燥空気環境下にて、840にて10時間第2ブレンドを焼結する。上記の調製したEX1.1は、式 $Li_{1.005}M'_{0.995}O_2$ (Li/M' = 1.01)を有する。

【0067】

Li_{0.975}M'_{1.025}O₂(Li/M' = 0.95)を有するサンプルEX1.2を、第1及び第2焼結温度がそれぞれ720及び845であることを除いて、EX1.1におけるような同一方法に従って調製する。

10

【0068】

Li_{1.015}M'_{0.985}O₂(Li/M' = 1.03)を有するサンプルEX1.3を、第2焼結温度が835であることを除いて、EX1.1におけるような同一方法に従って調製する。

【0069】

Li_{1.024}M'_{0.976}O₂(Li/M' = 1.05)を有するサンプルEX1.4を、第2焼結温度が835であることを除いて、EX1.1におけるような同一方法に従って調製する。

20

【0070】

リチウムイオン電池用の正極として実施例を評価するために、前述の「コイン電池作製」によりコイン電池を作製する。前述の「試験方法1」により、実施例の、従来のコイン電池試験を実施する。初期の放電容量(DQ1)を、4.3~3.0V/Liの金属窓範囲にて、0.1Cで測定する。充電及び放電に関して、容量減退(1C/1C QFad.)を、4.5~3.0V/Liの金属にて、1Cで測定する。一定の充電状態にて実施例のサイクル安定性を調査するために、前述の「試験方法2」によりコイン電池を評価し、かつ200mAh/gの一定の電荷容量を使用する。転換点までサイクル数の関数として充電終止電圧を使用して、サイクルの安定性を意味する勾配(複数)を評価する。前述の「試験方法3」により、80にて2週間、実施例の蓄電特性を推定する。蓄電特性を示す回復容量(R.Q)を、(DQ1')前及び(DQ2")後の容量の変化を観察することにより評価する。

30

【0071】

前述の「炭素分析」により、サンプルの炭素含有量を測定する。50~350にてサンプルが燃焼する間に発生したガス(CO₂及びCO)を検出することにより、炭素濃度を測定する。前述の「DSC分析」により、実施例の熱安定性を調査する。DSCの結果における100~320の基準以上のピーク面積の総和を示すことにより、発熱容量を推定する。

【0072】

EX1.1~EX1.4の初期の放出容量、容量減退、勾配、回復容量、炭素含有量、及び発熱容量を、表5に示す。

40

【0073】

比較実施例1

Li_{1.034}M'_{0.966}O₂(Li/M' = 1.07)を有するサンプルCEX1を、第1及び第2焼結温度がそれぞれ720及び830であることを除いて、EX1.1におけるような同一方法に従って調製する。

【0074】

比較実施例2

組成物Li_{1.005}M'_{0.995}O₂(Li/M' = 1.01)を伴うサンプルCEX2を、M'(OH)₂におけるM'がNi_{0.65}Mn_{0.10}Co_{0.25}(Ni

50

- 超過 = 0.55) であり、かつ第2焼結温度が800 であることを除いて、EX1.1におけるような同一方法に従って得る。

【0075】

比較実施例3

組成物 $Li_{1.005}M'_{0.995}O_2$ ($Li/M' = 1.01$) を伴うCEX3を、 $M'(OH)_2$ における M' が $Ni_{0.65}Mn_{0.175}Co_{0.175}$ (Ni -超過 = 0.48) であり、かつ第2焼結温度が825 であることを除いて、EX1.1におけるような同一方法に従って調製する。

【0076】

比較実施例4

組成物 $Li_{1.005}M'_{0.995}O_2$ ($Li/M' = 1.01$) を伴うCEX4を、 $M'(OH)_2$ における M' が $Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}$ (Ni -超過 = 0.4) であり、かつ第2焼結温度が860 であることを除いて、EX1.1におけるような同一方法に従って得る。

【0077】

比較実施例5

組成物 $LiM'O_2$ ($Li/M' = 1.00$) を伴うCEX5を、前駆体として使用される $M'(OH)_2$ における M' が $Ni_{0.68}Mn_{0.12}Co_{0.2}$ (Ni -超過 = 0.56) であり、かつ第2焼結温度が820 であることを除いて、EX1.1におけるような同一方法に従って得る。

【0078】

比較実施例6

組成物 $Li_{0.995}M'_{1.005}O_2$ ($Li/M' = 0.99$) を伴うCEX6を、 $M'(OH)_2$ における M' が $Ni_{0.7}Mn_{0.15}Co_{0.15}$ (Ni -超過 = 0.55) であり、かつ第2焼結温度が830 であることを除いて、EX1.1におけるような同一方法に従って得る。

【0079】

比較実施例CEX1~6の初期の放出容量及び容量減退を、EX1におけるような同一方法に従って測定する。80 にて2週間でのサイクル安定性、蓄電特性、及び炭素含有量を意味する実施例の勾配もまた、同様である。初期の放出容量、容量減退、勾配、回復容量、及び炭素含有量を、表5に示す。

【0080】

実施例2

工業規模の生成物であるEX2.1を、前述の「製造実施例」に従って調製する。ニッケル-マンガン-コバルトの混合水酸化物 ($M'(OH)_2$) は前駆体として使用され、 $M'(OH)_2$ は大規模な持続的攪拌槽型反応器 (CSTR) にて、ニッケル-マンガン-コバルトの混合サルフェート、水酸化ナトリウム及びアンモニアを用いて共沈プロセスにより調製される。第1ブレンド工程では、5.5kgの $M'(OH)_2$ 混合物 (ここで $M' = Ni_{0.625}Mn_{0.175}Co_{0.20}$ (Ni -超過 = 0.45) である) 及び0.8の Li/M' 比率を伴う Li_2CO_3 を調製する。チャンバ炉内の乾燥空気環境下にて、885 にて10時間第1ブレンドを焼結する。 Li/M' が1.045である4.5kgの第2ブレンドを調製するために、得られたリチウム欠乏性焼結前駆体を $LiOH \cdot H_2O$ とブレンドする。チャンバ炉内の乾燥空気環境にて、840 にて10時間第2ブレンドを焼結する。上記の調製したEX2.1は、式 $Li_{1.022}M'_{0.978}O_2$ ($Li/M' = 1.045$) を有する。

【0081】

以下のプロセスにより、アルミニウムでコーティングされたリチウム遷移金属酸化物EX2.2を作製する。1.3kgのEX2.1を、0.26gの酸化アルミニウムとブレンドする。チャンバ炉内にて、750 にて7時間ブレンドを加熱する。アルミニウムでコーティングした加熱されたリチウム遷移金属酸化物を、270メッシュ (ASTM) ぶ

10

20

30

40

50

るいでふるいにかける。

【0082】

以下のプロセスにより、アルミニウムでコーティングされた、二次位相として LiNaSO_4 を含有するリチウム遷移金属酸化物 EX 2.3 を作製する。4.0 kg の EX 2.1 を 8.0 g の酸化アルミニウムとブレンドして、第1ブレンドを調製する。高RPM（毎分回転数）混合機により、第1ブレンドを $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液（140 mL の水中にて $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 粉末が 48 g）とブレンドして、第2ブレンドを調整する。第2ブレンドを、375 にて6時間加熱する。アルミニウムでコーティングされ加熱された、二次位相として LiNaSO_4 を含有するリチウム遷移金属酸化物を、270メッシュ（ASTM）ふるいでふるいにかける。

10

【0083】

EX 2.1、EX 2.2 及び EX 2.3 の初期の容量及び容量減退を、EX 1 におけるような同一方法に従って測定し、かつ表5に示す。EX 2.1、EX 2.2 及び EX 2.3 の充電試験を前述の充電試験方法に従って実施し、表5にて所与される80%の回復容量にてサイクル数を得る。

【0084】

比較実施例7

工業規模の生成物である CEX 7.1 を、前述の「製造実施例」に従って調製する。ニッケル-マンガン-コバルトの混合水酸化物 ($\text{M}'(\text{OH})_2$) は前駆体として使用され、 $\text{M}'(\text{OH})_2$ は大規模な持続的攪拌槽型反応器 (CSTR) にて、ニッケル-マンガン-コバルトの混合サルフェート、水酸化ナトリウム及びアンモニアを用いて共沈プロセスにより調製される。第1ブレンド工程では、5.5 kg の $\text{M}'(\text{OH})_2$ 混合物（ここで $\text{M}' = \text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}$ (Ni-超過 = 0.40) である) 及び 0.85 の Li/M' 比率を伴う Li_2CO_3 を調製する。チャンバ炉内の乾燥空気環境下にて、900 にて10時間第1ブレンドを焼結する。1.055 の Li/M' 比率を伴う 3.0 kg の第2ブレンドを調製するために、得られたリチウム欠乏性焼結前駆体を $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ とブレンドする。チャンバ炉内の乾燥空気環境下にて、855 にて10時間第2ブレンドを焼結する。上記の調製した CEX 7.1 は、式 $\text{Li}_{1.027}\text{M}'_{0.973}\text{O}_2$ (Li/M' = 1.055) を有する。

20

【0085】

以下のプロセスにより、アルミニウムでコーティングされたリチウム遷移金属酸化物 CEX 7.2 を作製する。1.3 kg の EX 7.1 を、0.26 g の酸化アルミニウムとブレンドする。チャンバ炉内にて、750 にて5時間ブレンドを加熱する。アルミニウムでコーティングした加熱されたリチウム遷移金属酸化物を、270メッシュ (ASTM) ふるいでふるいにかける。

30

【0086】

比較実施例8

工業規模の生成物である CEX 8 を、前述の「製造実施例」に従って調製する。ニッケル-マンガン-コバルトの混合水酸化物 ($\text{M}'(\text{OH})_2$) は前駆体として使用され、 $\text{M}'(\text{OH})_2$ は大規模な持続的攪拌槽型反応器 (CSTR) にて、ニッケル-マンガン-コバルトの混合サルフェート、水酸化ナトリウム及びアンモニアを用いて共沈プロセスにより調製される。第1ブレンド工程では、5.5 kg の $\text{M}'(\text{OH})_2$ 混合物（ここで $\text{M}' = \text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15}$ (Ni-超過 = 0.55) である) 及び 0.85 の Li/M' 比率を伴う $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を調製する。800 で10時間、RHK（ローラーハース窯）内の酸素環境下で第1ブレンドを焼結する。0.99 の Li/M' 比率を伴う 3.0 kg の第2ブレンドを調製するために、得られたリチウム欠乏性焼結前駆体を $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ とブレンドする。チャンバ炉内の酸素環境下にて、830 で10時間、第2ブレンドを焼結する。上記の調製した CEX 8 は、式 $\text{Li}_{0.995}\text{M}'_{1.005}\text{O}_2$ (Li/M' = 0.99) を有する。

40

【0087】

50

C E X 7 . 1、C E X 7 . 2 及び C E X 8 の初期の容量及び容量減退を、E X 1 におけるような同一方法に従って測定し、かつ表 5 に示す。C E X 7 . 1、C E X 7 . 2 及び C E X 8 の充電電池試験を前述の充電電池試験方法に従って実施し、表 5 及び図 9 にて所与される 8 0 % の回復容量にてサイクル数を得る。

【 0 0 8 8 】

【表 5】

表 5. 実施例の特性

実施例ID	Li/M'	Ni- 過剰	Co/M'	Ni/Mn	試験方法1		試験方法2 勾配 (mV)	試験方法3 R. Q (%)	炭素分析		DSC分析 T(°C)	H. Q. (kJ/g)	充電池 試験 #80%の R. Qでの サイクル	ICP分析 S (%)
					DQ1 (mAh/g)	1C/1C GFad. (%/100)			炭素 (ppm)					
EX1.1	1.010	0.45	0.200	3.57	182.5	17.9	7.6	83.1	364	261.4	2.108			0.14
EX1.2	0.950	0.45	0.200	3.57	179.6	20.2			185					
EX1.3	1.030	0.45	0.200	3.57	180.7	19.1	6.4		378					
EX1.4	1.050	0.45	0.200	3.57	179.2	18.5	2.9		444					
CEX1	1.070	0.45	0.200	3.57	173.8	17.0			766					
CEX2	1.010	0.55	0.250	6.50	182.5	24.5	10.6	85.3	303					
CEX3	1.010	0.48	0.175	3.71	179.4	19.0	19.1	85.2	229					0.08
CEX4	1.010	0.40	0.200	3.00	176.9	18.9	17.2			265.9	2.018			0.14
CEX5	1.000	0.56	0.200	5.67	184.7	21.7	12.7	45.8		250.6	2.240			0.13
CEX6	0.990	0.70	0.150	4.67	184.0	22.5	17.2	85.4	229					0.09
EX2.1	1.045	0.45	0.200	3.57	179.6	19.0			334				915	
EX2.2	1.045	0.45	0.200	3.57	178.3	13.3			308				1271	
EX2.3	1.045	0.45	0.200	3.57	182.1	11.4			195				1717	
CEX7.1	1.055	0.40	0.200	3.00	175.1	21.6			598				577	
CEX7.2	1.055	0.40	0.200	3.00	175.1	16.3							928	
CEX8	0.990	0.55	0.150	4.67	187.1	19.5			302				132	

* H. Q. : 発熱容量

【0089】

表5にて示すように、より高いCo含有量及びより低いCo含有量を用いた実施例と、EX1.1とを比較する。第1に、例えばCEX2に関してなどのCo含有量がより高い場合、その低いMn含有量故にサイクル安定性が減少する。逆に、例えばCEX3に関し

10

20

30

40

50

てなどのCo含有量がより低い場合、サイクリング中の構造的安定性は低下する。CEX3は0.48の高いNi-超過を有するにもかかわらず、低い放電容量及び不十分なサイクル安定性を有して一定の電荷容量を持続する。

【0090】

次に、低いNi-超過及び高いNi-超過を用いた実施例と、EX1.1とを比較する。CEX4に関してなどのNi-超過がより低い場合、一定電圧における容量はより低い。追加的に、高い電荷容量(200mAh/g)を達成するためにより高い充電電圧が適用され、不十分なサイクル安定性という結果をもたらす。逆に、CEX5及びCEX6などのNi-超過がより高い場合、それらはより高い放電容量を有する。従って、高い電荷容量を得るために、より低い充電電圧が適用される。しかし、安全性は依然として低下し、かつサイクル安定性はEX1.1と比較してより低い。なお、より高いNi-超過NMC化合物(CEX5)は不十分な熱安定性を示す。

10

【0091】

更により高いモル比及びより低いモル比のNi/Mnを用いた実施例と、EX1.1とを比較する。表5にて示すように、CEX2に関してなどのNi/Mn比率が高すぎる場合、放電容量は高いがサイクル安定性は低下する。逆に、CEX4などのNi/Mn比率が低すぎる場合、高電圧にもかかわらず放電容量は低い。従って、EX1.1などの3.15~4.25のNi/Mnを伴うNMC化合物は、より高い容量及びより良好なサイクル安定性を示す。

【0092】

図3は、「試験方法1」により測定された実施例の放電容量を示す。DQ1の値は、市販のソフトウェア源9.1-等高線図を使用して、異なる領域で次第に変化させることにより示される。本図では、x-軸はNMC化合物におけるNi-超過(z)に関し、またy-軸はNMC化合物におけるCo/M'(モル/モル%)に関する。Ni-超過が増大するので、容量もまた増大する。約180mAh/gを超える放電容量を有するNMC化合物は、高い容量を伴う組成物に対応する。Co/M'=20モル/モル%にて最適な容量が観察され、より少ないNi-超過にてより高い容量が達成される。

20

【0093】

次に、図4は、「試験方法1」により測定された実施例の容量減退率を示す。100サイクル当たりの%での1C/1C QFad.の値は、市販のソフトウェア源9.1-等高線図を使用して、異なる領域で次第に変化させることにより示される。本図では、x-軸はサンプルにおけるNi-超過(z)に関し、またy-軸はサンプルにおけるCo/M'含有量(モル/モル%)に関する。約20モル%未満の容量減退を有するサンプルは、向上したサイクル寿命を伴う組成物を有する。特定の最適なCo組成物が観察される。Ni-超過の増大を伴い、約20モル/モル%Co/M'にてより良好なサイクル安定性が観察される。

30

【0094】

なお、図5a、5b(図5aの上部左側角部の分解図)及び6は、「試験方法2」により測定された実施例の勾配を示す。図5a及び5bでは、x-軸はサイクル数を所与し、また左及び右のy-軸はそれぞれ放電容量及び実際のカットオフ充電電圧に関する。これらの図では、「試験方法2」における次式に従って、勾配値(mV/サイクル)を計算した。例えば、EX1.1はサイクル14にて4.6317Vを有し、かつそのサイクル数(N)は4.7Vに到達するまで23である。EX1.1のサイクル安定性は、以下の通り計算される勾配(S)により、測定される。

40

【0095】

【数4】

$$S = \frac{(14 \text{ サイクルにて } 4.7000\text{V} - 4.6317\text{V})}{23 - 14 (\text{サイクル})} \times \frac{1000 (mV)}{1 (V)} = 7.6 mV/\text{サイクル}$$

50

【0096】

なお、CEX3はサイクル14にて4.6045Vを有し、かつそのサイクル数は4.7Vに到達するまで19である。CEX3の勾配は以下のように計算される。

【0097】

【数5】

$$S = \frac{(14\text{サイクルにて}4.7000\text{V}-4.6045\text{V})}{19-14(\text{サイクル})} \times \frac{1000(mV)}{1(V)} = 19.1\text{ mV/サイクル}$$

【0098】

図6では、勾配値(mV/サイクル)は、市販のソフトウェア源9.1-等高線図を使用して、異なる領域で次第に変化させることにより示される。本図では、x-軸はサンプルにおけるNi-超過(z)に関し、またy-軸はサンプルにおけるCo/M'含有量(モル/モル%)に関する。図にて示すように、約16mV未満の勾配を有するサンプルは、高度のサイクル安定性を伴う組成物を有する。Ni-超過が0.42未満でかつCoが0.18未満又は0.22を超えて勾配が高すぎる場合、Ni-超過が減少するので、勾配がより好ましくなくなることが観察される。

【0099】

更に、図7は、「試験方法3」により測定された実施例の回復容量を示す。%でのR.Q.の値は、市販のソフトウェア源9.1-等高線図を使用して、異なる領域で次第に変化させることにより示される。本図では、x-軸はNi-超過(z)に関し、またy-軸はCo/M'含有量(モル/モル%)に関する。約70%を超える回復容量を有するサンプルは、高温にて良好な蓄電特性を有する組成物を有する。

【0100】

上記の全ての基準が本組成物により満たされるので、最適化された組成物の最良のものは、20モル/モル%のCo/M'含有量を有するz=0.45のサンプルであることが、図3~7から推論することができる。

【0101】

図8は、EX1.1、CEX4及びCEX5のDSCスペクトルを示す。本図では、x-軸は温度()に関し、またy-軸は熱流(W/g)に関する。約180 から開始して最大約250 ~ 264 に到達する主な発熱ピークは、酸素放出及び酸素によるその後の電解質の燃焼を伴う脱リチウム化カソードの構造変化からもたらされる。特に、NMCにおけるNi含有量が増大するので、主な発熱ピークの温度が持続的に低下し、かつ放出される発熱が持続的に増大するが、これは不十分な安全性を示している。Ni-超過(0.56)を伴うCEX5は、その他の実施例よりもより低い発熱ピーク温度及びより高い発熱反応エンタルピーを有する。これらのサンプルは、Ni-超過が増大するので、充電カソード材料の熱安定性が著しく低下することを示す。従って、増大した容量はサイクル安定性を低下させるだけでなく、安全性をも低下させる。従って、これらの実施例から、EX1.1は、高度の電池性能及び高い熱安定性を伴う最適化された組成物を有する。

【0102】

実施例1のサンプルの電気化学的特性を更に確認するために、種々のLi/M'比率を有するNMCのサンプルは、「試験方法1」及び「炭素分析」により調査される。表5に記載されているように、CEX1などのLi/M'比率が高すぎる場合、混合遷移金属源とリチウム源との間の反応が終了せず、また未反応の溶融したリチウム源という結果をもたらす。従って、残留するリチウムは、最終NMC生成物中に大量の炭素の存在を引き起こし、かつ低い放電容量という結果をもたらす。

【0103】

他方では、Li/M'比率が低すぎる場合、即ち0.95未満の場合、結晶構造内のリチウムの化学量論は所望のもの未満である。XRD回折データ(図示せず)は、Li/M'の結果としてより多くの遷移金属がリチウム部位上に位置し、これによりLiの拡散通

10

20

30

40

50

路を遮断するという推論を可能にする。これは、不十分なサイクル寿命と同様に、より低い可逆容量を引き起こす。従って、0.95 ~ 1.05のLi/M'を伴うEX1におけるサンプルは、高容量、良好なサイクル安定性及び高い熱安定性などの、高度の電気化学的性能を伴う特定の組成物を有する。

【0104】

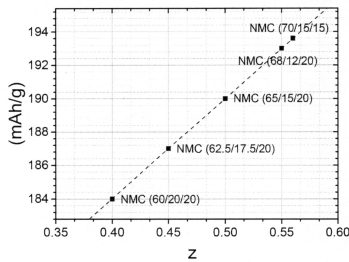
EX2.1、CEX7.1、7.2及びCEX8を、工業生成物と適合するプロセスを使用した規模にて調製する。試験方法1によるコイン電池試験及び完全な充電池試験（図9を参照）の結果は、最適化されたNMC組成物の中でも最良である0.45のNi-超過に関する上記の推論が、工業生成物において依然として有効であることを示す。図9及び表5は、アルミニウムコーティングなどの表面改質技術により電気化学的性能が更に向上され得ることを示す電気化学的特性を、EX2.2及びEX2.3が有することを更に示す。

10

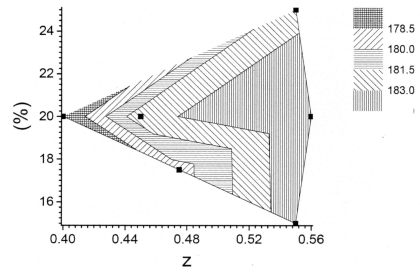
【0105】

図10は、コイン電池試験方法1からの容量減退(1C/1C QFad.)と充電池サイクルの寿命との間の相関を示す。x-軸は、コイン電池試験方法1からの%/100サイクルにおける容量減退(1C/1C QFad.)であり、またy-軸は、80%の初期充電池放電容量でのサイクル数である。これは、コイン電池試験方法1からもたらされる結果が、実際の電池の電気化学的特性を表すことができる、ということを示している。

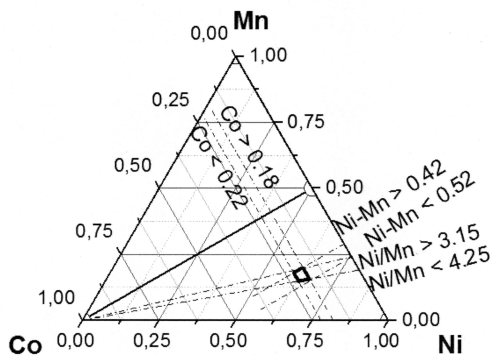
【図1】



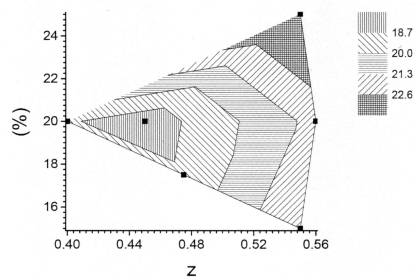
【図3】



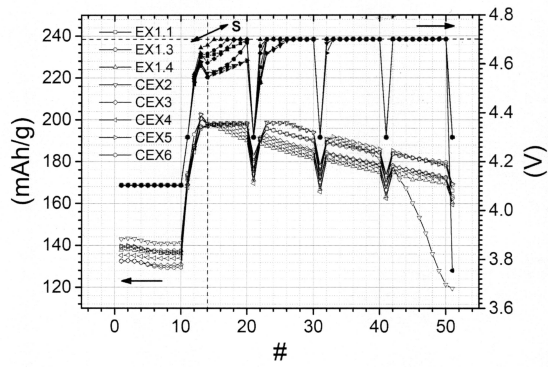
【図2】



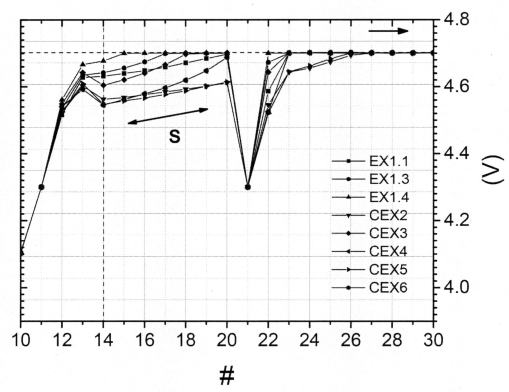
【図4】



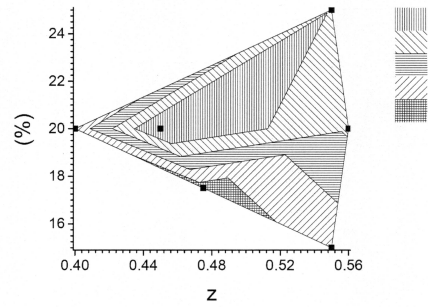
【 図 5 a 】



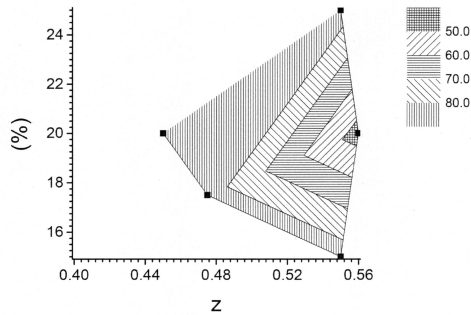
【 図 5 b 】



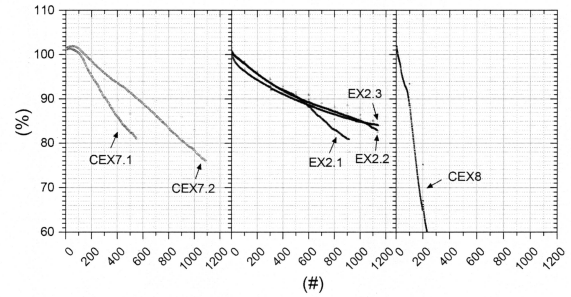
【 図 6 】



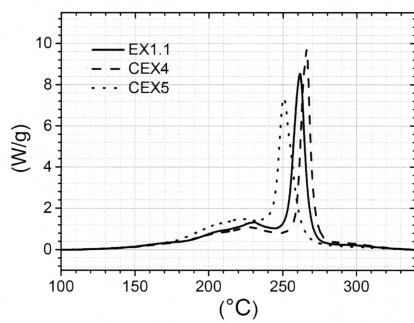
【 図 7 】



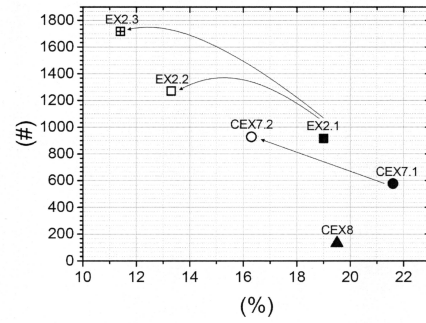
【 図 9 】



【 図 8 】



【 図 10 】



フロントページの続き

- (72)発明者 ジェ・キム
大韓民国・331-200・チョナン・ソブク・グ・チャアム・ドン・410
- (72)発明者 イェンス・パウルゼン
大韓民国・331-200・チョナン・ソブク・グ・チャアム・ドン・410
- (72)発明者 アルム・パク
大韓民国・331-200・チョナン・ソブク・グ・チャアム・ドン・410
- (72)発明者 デ・ヒュン・キム
大韓民国・331-200・チョナン・ソブク・グ・チャアム・ドン・410
- (72)発明者 ヒ・スン・ギル
大韓民国・331-200・チョナン・ソブク・グ・チャアム・ドン・410

審査官 結城 佐織

- (56)参考文献 特表2009-536438(JP, A)
国際公開第2016/038983(WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/00 - 4/62