

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6482659号
(P6482659)

(45) 発行日 平成31年3月13日 (2019. 3. 13)

(24) 登録日 平成31年2月22日 (2019. 2. 22)

(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	
CO 1 G 53/00	(2006. 01)	CO 1 G 53/00	A

請求項の数 13 (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2017-518496 (P2017-518496)	(73) 特許権者	501094270
(86) (22) 出願日	平成27年9月30日 (2015. 9. 30)		ユミコア
(65) 公表番号	特表2017-536654 (P2017-536654A)		ベルギー国 ブリュッセル、リュ ドゥ
(43) 公表日	平成29年12月7日 (2017. 12. 7)		マレ、31
(86) 国際出願番号	PCT/IB2015/057492	(73) 特許権者	517107151
(87) 国際公開番号	W02016/055911		ユミコア・コリア・リミテッド
(87) 国際公開日	平成28年4月14日 (2016. 4. 14)		大韓民国・チュンナム・330-200・
審査請求日	平成29年4月6日 (2017. 4. 6)		チュンナム・チョナン・チャムードン・
(31) 優先権主張番号	14188045.0		410
(32) 優先日	平成26年10月8日 (2014. 10. 8)	(74) 代理人	100108453
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 村山 靖彦
前置審査		(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】 好ましい形態を有する不純物含有カソード材料及び不純物含有金属炭酸塩から調製するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

再充電可能なバッテリーにおける正電極材料のためのリチウム金属酸化物粉末であって、一般式 $Li_{1+a}M_{1-a}O_2$ を有し、式中、 $M = Ni_x Mn_y Co_z A_v$ であり、A がドーパントであり、 $-0.05 < a < 0.25$ 、 $0.20 < x < 0.90$ 、 $0.10 < y < 0.67$ 、及び $0.10 < z < 0.40$ であり、 $v < 0.05$ 、並びに $x + y + z + v = 1$ であり、前記粉末が、 $10 \mu m < D_{50} < 20 \mu m$ の粒径分布、 $0.9 < BET$ の比表面積を有し、前記 BET が、 m^2/g で表され、前記粉末が、ナトリウム及び硫黄不純物を更に含み、重量%で表されるナトリウム (Na_{wt}) 含有量と硫黄 (S_{wt}) 含有量との和 ($2 * Na_{wt} + S_{wt}$) が、 0.4 重量% 超かつ 1.6 重量% 未満であり、ナトリウム対硫黄のモル比 (Na/S) が、 $0.4 < Na/S < 2$ である、リチウム金属酸化物粉末。

【請求項2】

$LiNaSO_4$ 相を含む、請求項1に記載のリチウム金属酸化物粉末。

【請求項3】

前記 $LiNaSO_4$ 相の相対重量が、前記粉末の XRD パターンのリートベルト解析によって決定して、少なくとも 0.5 重量% である、請求項2に記載のリチウム金属酸化物粉末。

【請求項4】

A が、Mg、Al、Ti、Zr、Ca、Ce、Cr、Nb、Sn、Zn、及びBのうち

のいずれか1つ以上である、請求項1に記載のリチウム金属酸化物粉末。

【請求項5】

再充電可能なバッテリーにおける正電極材料のためのリチウム金属酸化物粉末であって、一般式 $Li_{1+a}M_{1-a}O_2$ を有し、式中、 $M = Ni_x Mn_y Co_z A_v$ であり、A がドーパントであり、 $0.10 < a < 0.25$ 、 $0.10 < x < 0.30$ 、 $0.55 < y < 0.80$ 、及び $0 < z < 0.30$ であり、 $v < 0.05$ 、並びに $x + y + z + v = 1$ であり、前記粉末が、 $10 \mu m < D_{50} < 20 \mu m$ の粒径分布、 $0.9 < BET < 5$ の比表面積を有し、前記 BET が、 m^2/g で表され、前記粉末が、ナトリウム及び硫黄不純物を更に含み、重量%で表されるナトリウム (Na_{wt}) 含有量と硫黄 (S_{wt}) 含有量との和 ($2 * Na_{wt}$) + S_{wt} が、 0.4 重量% 超かつ 1.6 重量% 未満であり、ナトリウム対硫黄のモル比 (Na/S) が、 $0.4 < Na/S < 2$ である、リチウム金属酸化物粉末。

10

【請求項6】

炭酸塩前駆体化合物を調製するための方法であって、

前記炭酸塩前駆体化合物は、リチウムイオンバッテリーにおいて活性正電極材料として使用可能なリチウム金属 (M) 酸化物粉末を製造するための炭酸塩前駆体化合物であって、M が、 $20 \sim 90$ モル% の Ni、 $10 \sim 70$ モル% の Mn、及び $10 \sim 40$ モル% の Co を含み、前記前駆体が、ナトリウム及び硫黄不純物を更に含み、ナトリウム対硫黄のモル比 (Na/S) が、 $0.4 < Na/S < 2$ であり、重量%で表されるナトリウム (Na_{wt}) 含有量と硫黄 (S_{wt}) 含有量との和 ($2 * Na_{wt}$) + S_{wt} が、 0.4 重量% 超かつ 1.6 重量% 未満であり、

20

前記炭酸塩前駆体化合物は、一般式 $MC O_3$ を有し、式中、 $M = Ni_x Mn_y Co_z A_v$ であり、A がドーパントであり、 $0.20 < x < 0.90$ 、 $0.10 < y < 0.67$ 、及び $0.1 < z < 0.40$ であり、 $v < 0.05$ 、並びに $x + y + z + v = 1$ であり、

Ni、Mn 及び Co イオン並びに A 源を含む供給溶液を用意するステップであって、前記 Ni、Mn、Co 及び A イオンが、水溶性硫酸塩化合物中に存在する、ステップと、

炭酸塩溶液及び Na イオンを含むイオン溶液を用意するステップであって、

CO_3/SO_4 率は、 $0.4 < Na/S < 2$ の Na/S モル比が得られ、かつ重量%で表されるナトリウム (Na_{wt}) 含有量及び硫黄 (S_{wt}) 含有量が、和 ($2 * Na_{wt}$) + S_{wt} が 0.4 重量% 超かつ 1.6 重量% 未満になるように選択されるステップと、

30

M' イオンを含むシードを含むスラリーを用意するステップであって、 $M' = Ni_x Mn_y Co_z A'n$ であり、

A' がドーパントであり、 $0 < x' < 1$ 、 $0 < y' < 1$ 、 $0 < z' < 1$ 、 $0 < n' < 1$ 及び $x' + y' + z' + n' = 1$ である、ステップと、

反応器内で前記供給溶液、前記イオン溶液及び前記スラリーを混合し、それによって反応性液体混合物を得るステップと、

前記反応性液体混合物中のシードに炭酸塩を析出させ、それによって反応済み液体混合物及び前記炭酸塩前駆体を得るステップと、

前記反応済み液体混合物から前記炭酸塩前駆体を分離するステップと、

を含む方法。

40

【請求項7】

前記 M' イオンが、 $M'CO_3$ 、 $M'(OH)_2$ 、 M' 酸化物及び $M'OOH$ のうちのいずれか1つである水不溶性化合物中に存在する、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

前記シードスラリー中の金属含有量の前記供給溶液中の金属含有量に対するモル比 (M'_{seeds} / M_{feed}) が $0.001 \sim 0.1$ である、請求項6に記載の方法。

【請求項9】

A 及び A' が、Mg、Al、Ti、Zr、Ca、Ce、Cr、Nb、Sn、Zn、及び B のうちのいずれか1つ以上である、請求項6に記載の方法。

【請求項10】

50

前記反応器内の NH_3 の濃度が、 5.0 g/L 未満である、請求項6に記載の方法。

【請求項11】

$M = M'$ である、請求項6に記載の方法。

【請求項12】

前記イオン溶液が、水酸化物及び重炭酸塩溶液のうちのいずれか一方又は両方を更に含み、 OH/CO_3 、又は OH/HCO_3 、あるいはこれらの比の両方が、 $1/10$ 未満である、請求項6に記載の方法。

【請求項13】

前記シードが、 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ の中央粒径 D_{50} を有する、請求項6に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、再充電可能リチウムバッテリー用のカソード材料のための前駆体及びこれらの前駆体を製造するためのプロセスに関する。このカソード材料は、いわゆるNMCカソード材料であり、NMCは、ニッケル-マンガン-コバルトを表す。より具体的には、本発明は、最終NMCカソード材料が、大表面積を有し、したがって、これらがハイブリッド電気自動車用バッテリーのような電力需要用途に特に適しているとの狙いで、NMCカソード材料のための前駆体を供給することに焦点を当てる。

【背景技術】

【0002】

20

NMCカソード材料は、一般に、固相反応によって作製され、ここで、リチウム源、例えば Li_2CO_3 は、Ni-Mn-Co含有前駆体とブレンドされ、この混合物が酸素含有雰囲気、例えば空气中で焼成されて、最終リチウム遷移金属酸化物粉末が得られる。一般的に、NMCは、ほぼ化学量論 LiMO_2 を有し、式中、Mは、大部分がNi、Mn及びCoからなる遷移金属である。結晶構造は、カチオンが二次元のLi及びM層に整然と並ぶ規則的岩塩構造である。空間群は、 $R-3M$ である。多数の異なる可能な組成があり、多くの場合、それらのニッケル、マンガン及びコバルト含有量に従って分類かつ命名される。典型的なNMCベースの材料は、「111」（ここで、 $M = \text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$ ）、 $M = \text{Ni}_{0.423}\text{Mn}_{0.423}\text{Co}_{0.167}$ を有する「552」、 $M = \text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}$ を有する「532」、 $M = \text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}$ を有する「622」、 $M = \text{Ni}_{0.222}\text{Mn}_{0.667}\text{Co}_{0.111}$ を有する「261」などである。本文書においては、簡単にするために、数字を使用することによって金属組成を表し、例えば、 $M = \text{Ni}_{0.423}\text{Mn}_{0.423}\text{Co}_{0.167}$ を $M = \text{NMC}552$ と称する。

30

【0003】

更なるドーピングも可能であり、典型的な元素としては、Al、Mgなどが挙げられる。一般的に、Li対Mの化学量論比はほぼ1であるが、多くの場合、厳密には1ではない。Li:Mが増加すると、M層部位上でLiがMに取って代わり、構造は、簡易化された様式で $\text{Li}_1[\text{M}_{1-x}\text{Li}_x]\text{O}_2$ 又は $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ と書くことができ、ここで $\text{Li}:M = (1+x)/(1-x)$ である。典型的なLi:Mは、「111」及び「442」については、約1.10であり、「622」については1.02である。Li:Mの化学量論比を増加させることの1つの効果は、カチオン混合が変化することである。カチオン混合とは、実際の結晶構造が、厳密には LiMO_2 又は $\text{Li}_1[\text{M}_{1-x}\text{Li}_x]\text{O}_2$ ではなく、むしろ $\{\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\}[\text{M}_{1-y}\text{Li}_y]\text{O}_2$ であり、式中「x」は、Li層部位上のM原子を指し、したがって、これは、「カチオン混合」を受けけることを意味する。

40

【0004】

NMCは「混合金属」カソード材料であり、NMCは、「非混合」前駆体からは調製できないことが知られている。非混合前駆体、例えば $\text{NiO} + \text{Mn}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_3\text{O}_4$ の使用は、一般的に、性能が低下した電極材料をもたらす。カソードがバッテリーにおいて

50

、すなわち $Li-M-O_2$ 結晶構造内で十分に働くためには、これら Ni 、 Mn 、 Co カチオンが原子スケールで十分に混合される必要がある。標準プロセスにおいて、これは混合遷移金属前駆体を使用して達成され、ここでは、遷移金属原子は、ナノメートルスケールで十分に混合されている。NMCカソードの作製については、通常、混合金属水酸化物 $M(OH)_2$ 又はその酸化形態 $MOOH$ が、前駆体として使用される。混合水酸化物前駆体は、通常、析出プロセスによって調製される。工業的に広く使用されているプロセスは、(a) 金属硫酸塩溶液と、(b) $NaOH$ 溶液と、(c) NH_4OH 溶液との流れが、反応器に供給されるステップを含む。得られた水酸化物は、硫黄を含有するが、実際にはナトリウムを含まない。前駆体の焼成中に硫黄の大部分は残存し、したがって、最終的な市販のNMCカソードは硫黄を含有する。混合水酸化物前駆体を調製するための標準析出プロセスは、アンモニアの使用を伴う。このアンモニアは、いわゆるキレート剤である。 Ni -アンモニア錯体は、金属の溶解度を増加させ、したがって、析出の際の核生成速度を減少させる。例えばアンモニアなしでは、特に、 $10\ \mu m$ を超えるサイズを有する大きな粒子が望ましい場合、十分に高密度な水酸化物を調製することが困難であると思われる。アンモニアなしでは、好ましい球状形態を有する大きな粒子を得るような方法で、遷移金属水酸化物析出条件を安定化させることは実際には不可能である。析出プロセス中に存在するアンモニアは、大抵の場合、ある特定の安全性リスクを引き起こす。事故の場合、有害な煙霧が発生するため、安全性の観点から、アンモニアを含まない析出プロセスを開発することが極めて望ましいと思われる。析出後に、アンモニアは、濾過溶液中に残存する。アンモニアは、環境に放出することができないため、廃水は、アンモニアを除去するように、好ましくはアンモニアを再利用するように処理される。これらのアンモニア設備は高価であり、設備投資を著しく増大させるだけでなく、特により高いエネルギーの必要性によって、廃棄物処理のための運転コストも増大させる。したがって、以下に記載される理由のために、十分な密度及び球状形態を有する混合前駆体を供給する、アンモニアを含まない析出法を開発することが望ましいと思われる。

10

20

【0005】

NMC用の前駆体としての混合金属炭酸塩の使用は、すでに報告されているが、我々の知る限りでは、工業的にはまだ使用されていない。リチウム遷移金属酸化物カソード材料のための混合金属炭酸塩前駆体の調製は、かなり前から知られている。例えば、米国特許第7879266号は、 $20\sim 40\ \mu m$ の粒径及び $50\sim 130\ m^2/g$ のブルナウアー-エメット-テラー (Brunauer-Emmett-Teller, BET) の表面積を有する混合金属炭酸塩前駆体を開示している。タップ密度は、 $1.7\ g/cm^3$ 超である。この調製は、溶解した遷移金属塩と炭酸塩又は重炭酸塩溶液との共沈である。析出は、 $2\sim 10$ の、好ましくは $3\sim 8$ の CO_3/M 比で起こる。米国特許7897069号は、NMCを調製するための混合金属炭酸塩前駆体を開示している。この粒径は $5\sim 20\ \mu m$ であり、BET (Brunauer-Emmett-Teller) 表面積は $40\sim 80\ m^2/g$ である。タップ密度は、 $1.7\ g/cm^3$ 超である。この調製は、溶解した遷移金属塩と炭酸塩又は重炭酸塩溶液との共沈である。析出は、 $2\sim 7$ の、好ましくは $3\sim 6$ の CO_3/M 比で起こる。この特許の方法は、反応溶液中の過剰の炭酸塩 (CO_3) を使用し、複合炭酸塩を高収率で得ることを可能にする。しかしながら、過剰の Na_2CO_3 が使用される場合、得られる炭酸塩は、高い Na 不純物を有し、 CO_3 過剰の前駆体から作製される $LiMO_2$ カソードは、性能の低下を示す。その他の炭酸塩プロセスの特許は中国特許第101229928号 (B) であり、アンモニアを含む炭酸塩析出プロセスを記載し、米国特許第8066915号は、対応するプロセスを記載している。米国特許第7767189号は、混合金属炭酸塩の析出を非常に一般的に含む、NMCを調製するためのプロセスを記載している。炭酸塩析出反応において、 $NaOH$ よりも腐食しにくい Na_2CO_3 が使用され、炭酸塩析出の際の pH がより低く、これは、水酸化物析出のものよりも腐食しにくいことを意味する。その結果、炭酸塩プロセスは、大量生産スケールにおいてより容易に実施することができる。

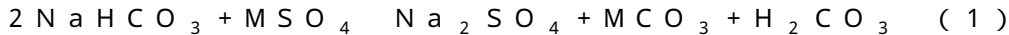
30

40

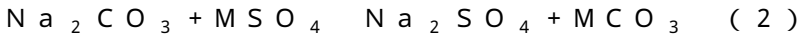
【0006】

50

その他の代替的な析出法としては、重炭酸塩析出が挙げられる。これは、以下の重炭酸塩プロセス反応によって、球状形態、良好な密度などのような所望の特性を備えた混合炭酸塩前駆体を得ることが比較的容易である：



このプロセスの欠点は、低い効率である。1 kg の MCO_3 を析出させるために、典型的には約 1.5 kg の重炭酸ナトリウムが必要とされ、一方、炭酸塩プロセス



は、はるかに少ない量、わずか約 900 g の炭酸塩を必要とする。更に、重炭酸塩の溶解度は、炭酸ナトリウムの溶解度（約 400 g/L）よりも非常に低い（90 で約 200 g/L）。このことは、炭酸塩析出と比べて、溶液 1 リットル当たりの重炭酸塩プロセスの最大収率が、3 倍低く、これは、濾過及び廃水処理のコストを大幅に増大させ、重炭酸プロセスを完全には競合できないものとなることを意味する。

【0007】

炭酸塩析出と比べて、重炭酸塩の析出は、高濃度の炭酸塩の存在下でより低い pH で起こる。より低い pH は、混合遷移金属炭酸塩結晶構造への Na 挿入を抑制する傾向があり、過剰の CO_3 は、硫黄挿入を抑制する傾向がある。その結果、重炭酸塩は、比較的少量の遷移金属炭酸塩を析出させる可能性がある。

【0008】

LiMO_2 カソードの作製のためには、純粋な MCO_3 前駆体を得ることが一般に望ましい。高い不純物含有量は、電気化学的に「不活性な」第 2 の相の存在のために、 LiMO_2 カソードの可逆容量を低下させる傾向がある。このように、硫黄は望ましくなく、特にナトリウム不純物が有害であるとのほぼ一致した見方になりがちである。本特許出願の執筆者らは、不純物を許容することができるか又は更には望ましいものとすることができるか、もしそうであるならば、不純物、特に硫黄及びナトリウムが、どれ程の濃度及びモル比で存在するべきであるかを注意深く検討した。

【0009】

ハイブリッド電気自動車 (Hybrid Electric Vehicles, HEV) のような自動車の用途については、高出力バッテリーが必要とされる。カソード材料は、これらの高出力速度を支援できることが必要である。主な速度性能限界は、単一の粒子内のリチウムの固体状態の拡散速度にある。一般的に、典型的な拡散時間は低減させることができ、したがって、固体状態拡散距離が減少する場合、高出力を達成することができる。拡散距離は、粒径を低下させることによって減少させることが可能であるが、小粒子は低密度を有するために、限界がある。このような低い密度は、これが電極コーティングの際に問題を起こし、最終的なバッテリーの体積エネルギー密度が低いために望ましくない。開放された相互接続細孔性を有する、比較的大きな球状かつ比較的高密度な粒子が極めて好ましい。本文書においては、大きな球状で比較的高密度な粒子を有する NMC カソード粉末に言及するが、同時に、「好ましい形態を有する NMC」として相互接続メソ又はナノ細孔性にも言及する。開放された相互接続細孔性は、表面に寄与し、これにより、「好ましい形態を有する NMC」は同じ形状を有する高密度粒子から予想されるものよりも非常に高い BET 表面積を有する。つまり、高密度粒子からなる市販の NMC の BET 表面積は、典型的には、ほぼ $0.2 \sim 0.4 \text{ m}^2 / \text{g}$ 程度である。好ましい形態を有する NMC は、典型的には、 $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の範囲の BET 表面積を有し得る。バッテリーにおいては、好ましい形態を有する NMC の細孔は、電解質で満たされ、この電解質は、液体拡散が固体粒子中の拡散よりも非常に速いために、粒子への拡散ハイウェイとして作用する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、粒子がこの好ましい形態を有する粉末を得ることは、困難なままである。本発明は、NMC カソード材料及びこれらの NMC カソード材料のための炭酸塩ベース

10

20

30

40

50

の前駆体を提供することを目的とし、このNMCカソード材料は、自動車用途で使用するために特に適している。

【課題を解決するための手段】

【0011】

第1の態様から見れば、本発明は、リチウムイオンバッテリーにおいて活性正電極材料として使用可能なリチウム金属(M)酸化物粉末を製造するための炭酸塩前駆体化合物であって、Mが、20~90モル%のNi、10~70モル%のMn、及び10~40モル%のCoを含み、前駆体が、ナトリウム及び硫黄不純物を更に含み、ナトリウム対硫黄のモル比(Na/S)が、 $0.4 < Na/S < 2$ である、炭酸塩前駆体化合物を提供することができる。一実施形態において、炭酸塩前駆体は、一般式 MCO_3 を有することができ、式中、 $M = Ni_x Mn_y Co_z A_v$ であり、Aはドーパントであり、 $0.20 < x < 0.90$ 、 $0.10 < y < 0.67$ 、及び $0.1 < z < 0.40$ であり、 $v < 0.05$ 、並びに $x + y + z + v = 1$ である。別の実施形態において、炭酸塩前駆体化合物は、一般式 MCO_3 を有することができ、式中、 $M = Ni_x Mn_y Co_z A_v$ であり、Aはドーパントであり、 $0.30 < x < 0.60$ 、 $0.20 < y < 0.50$ 、及び $0.1 < z < 0.40$ であり、 $v < 0.05$ 、並びに $x + y + z + v = 1$ である。1つのサブ実施形態において、 $v = 0$ である。更に別の実施形態において、炭酸塩前駆体化合物は、一般式 MCO_3 を有することができ、式中、 $M = Ni_x Mn_y Co_z A_v$ であり、Aはドーパントであり、 $0.10 < x < 0.30$ 、 $0.55 < y < 0.80$ 、及び $0.1 < z < 0.30$ であり、 $v < 0.05$ 、並びに $x + y + z + v = 1$ である。1つのサブ実施形態において、 $v = 0$ である。いくつかの実施形態において、ドーパントAは、Mg、Al、Ti、Zr、Ca、Ce、Cr、Nb、Sn、Zn及びBのうちのいずれか1つ以上であってもよい。

【0012】

本発明の炭酸塩前駆体化合物については、重量%で表されるナトリウム(Na_{wt})含有量と硫黄(S_{wt})含有量との和($2 * Na_{wt}$) + S_{wt} は、0.4重量%超かつ1.6重量%未満であってもよい。この実施形態において、ナトリウム含有量は、0.1~0.7重量%であってもよく、硫黄含有量は、0.2~0.9重量%であってもよい。またこの実施形態において、ナトリウム含有量は、0.15~0.30重量%であってもよく、硫黄含有量は、0.20~0.45重量%であってもよい。炭酸塩前駆体化合物は、 $10 \mu m < D_{50} < 20 \mu m$ の粒径分布を有してもよい。

【0013】

本発明の第1の態様は、NMCカソード材料のための混合金属炭酸塩前駆体を提供することである。焼成後に、NMCカソード材料は、好ましい形態を有する。得られたカソードは、開放細孔性を有し、BET表面積は、本発明に従っては調製されていない同じサイズの高密度粒子について予想されたものよりも著しく大きい。好ましい形態は、高出力を支援し、これが、NMCカソードを自動車用途に適したものにす。この前駆体は、ナトリウム及び硫黄不純物を含有し、これらの不純物の濃度及び比は、優れた性能を達成するように十分に設計されている。前述の異なる前駆体の実施形態のそれぞれで網羅される特徴を組み合わせるにより、本発明による更なる前駆体の実施形態が提供されてもよい

【0014】

第2の態様から見れば、本発明は、再充電可能なバッテリーにおける正電極材料のためのリチウム金属酸化物粉末であって、一般式 $Li_{1+a}Mi_{1-a}O_2$ を有し、式中、 $M = Ni_x Mn_y Co_z A_v$ であり、Aがドーパントであり、 $-0.05 < a < 0.25$ 、 $0.20 < x < 0.90$ 、 $0.10 < y < 0.67$ 、及び $0.10 < z < 0.40$ であり、 $v < 0.05$ 、並びに $x + y + z + v = 1$ であり、この粉末が、 $10 \mu m < D_{50} < 20 \mu m$ の粒径分布、 $0.9 < BET < 5$ の比表面を有し、BETが、 m^2/g で表され、この粉末が、ナトリウム及び硫黄不純物を更に含み、重量%で表されるナトリウム(Na_{wt})含有量と硫黄(S_{wt})含有量との和($2 * Na_{wt}$) + S_{wt} が、0.4重量%超かつ1.6重量%未満であり、ナトリウム対硫黄のモル比(Na/S)が、 $0.4 < N$

10

20

30

40

50

$a/S < 2$ である、リチウム金属酸化物粉末を提供することができる。一実施形態において、リチウム金属酸化物粉末は、二次 $LiNaSO_4$ 相を含む。別の実施形態において、二次 $LiNaSO_4$ 相の相対重量は、粉末の XRD パターンのリートベルト解析によって決定して、少なくとも 0.5 重量%である。相対重量は、少なくとも 1.5 重量%であり、又は更には少なくとも 3.5 重量%であることが好ましい。ドーパント A は、Mg、Al、Ti、Zr、Ca、Ce、Cr、Nb、Sn、Zn 及び B のうちのいずれか 1 つ以上であってよい。いくつかの実施形態において、 $0.05 < a < 0.10$ 、 $0.30 < x < 0.60$ 、 $0.20 < y < 0.50$ 、及び $0.10 < z < 0.40$ であるか、又は $0.10 < a < 0.25$ 、 $0.10 < x < 0.30$ 、 $0.55 < y < 0.80$ 、及び $z < 0.30$ である。

10

【0015】

本発明によるリチウム金属酸化物粉末については、 $0.4 < Na/S < 1$ であり、かつ粉末が Na_2SO_4 を更にも含むか、又は $1 < Na/S < 2$ であり、かつ粉末が、 Li_2SO_4 を更にも含むかのいずれかであってもよい。

【0016】

本発明の第 2 の態様は、混合金属炭酸塩から作製されるカソード材料である。このカソード材料は、好ましい形態を有する。粒子は、概ね球状であり、開放細孔性を有し、表面積は、同様な形状の高密度粒子からなるカソード材料のものよりも著しく大きい。前述の異なる粉末の実施形態のそれぞれで網羅される特徴を組み合わせることにより、本発明による更なるリチウム金属酸化物粉末の実施形態が提供されてもよいということは明白である。

20

【0017】

第 3 の態様から見れば、本発明は、炭酸塩前駆体化合物を調製する方法であって、

Ni、Mn 及び Co イオン並びに A 源を含む供給溶液を用意するステップと、

炭酸塩溶液及び Na イオンを含むイオン溶液を用意するステップと、

M' イオンを含むシードを含むスラリーを用意するステップであって、 $M' = Ni_x \cdot Mn_y \cdot CO_z \cdot A'_n$ であり、 A' がドーパントであり、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < n < 1$ 及び $x' + y' + z' + n' = 1$ である、ステップと

30

、反応器内で供給溶液、イオン溶液及びスラリーを混合し、それによって反応性液体混合物を得るステップと、

反応性液体混合物中のシードに炭酸塩を析出させ、それによって反応済み液体混合物及び炭酸塩前駆体を得るステップと、

反応済み液体混合物から炭酸塩前駆体を分離するステップと、を含む方法を提供することができる。一実施形態において、このシードは、 $0.1 \sim 3 \mu m$ の中央粒径 D_{50} を有する。別の実施形態では、 M' イオンは、 $M'CO_3$ 、 $M'(OH)_2$ 、 M' 酸化物及び $M'OOH$ のうちのいずれか 1 つである水不溶性化合物中に存在する。Ni、Mn、Co、及び A イオンは、水溶性硫酸塩化合物に存在する可能性がある。更に別の実施形態において、シードスラリー中の金属含有量の供給溶液中の金属含有量に対するモル比 (M'_{seeds} / M_{feed}) は $0.001 \sim 0.1$ であり、炭酸塩前駆体の中央粒径は、比 M'_{seeds} / M_{feed} によって決定される。特定の実施形態において、 $M = M'$ である。

40

【0018】

異なる方法の実施形態において、A 及び A' は、Mg、Al、Ti、Zr、Ca、Ce、Cr、Nb、Sn、Zn 及び B のうちのいずれか 1 つ以上である。本発明による方法において、反応器内の NH_3 の濃度は、 $5.0 g/L$ 未満であってもよく、又は反応性液体混合物は、基本的に NH_3 を含まなくてもよい。反応器は、連続攪拌槽反応器 (continuous stirred tank reactor、CSTR) であってもよい。別の実施形態において、イオン溶液は、水酸化物及び重炭酸塩溶液のうちのいずれか一

50

方または両方を更に含み、比 OH / CO_3 、又は OH / HCO_3 、あるいはこれらの比の両方は、 $1 / 10$ 未満である。

【0019】

本発明の第3の態様は、連続析出プロセスによる、これらの混合炭酸塩前駆体を調製するための安価なプロセスである。溶解した Na_2CO_3 の供給材料と金属硫酸塩とが反応器に供給される。塩基：酸の流量比($\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{MSO}_4$)は、所望の Na 及び S 不純物の濃度比を有する混合金属炭酸塩を得るように制御される。粒子の成長は、流量比を制御することではなく、シードの反応器への添加によって制御される。

【0020】

第4の態様から見れば、本発明は、本発明の第2の態様によるリチウム金属酸化物粉末を調製するための方法であって、

本発明の第1の態様による炭酸塩前駆体を用意するステップと、

Li 前駆体化合物を用意するステップと、

M -炭酸塩と Li 前駆体とを混合するステップと、

この混合物を最大で 500 まで加熱するステップであって、 $300 \sim 500$ の温度上昇が少なくとも1時間行われるステップと、

この混合物を $600 \sim 1100$ の温度で少なくとも1時間焼成するステップと、を含む方法を提供することができる。

【0021】

前述の異なる方法の実施形態のそれぞれで網羅される特徴を組み合わせることにより、本発明による更なる方法の実施形態が提供され得るということは明白である。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】 CO_3 / M の流量比が $0.92 \sim 1.35$ で変化する、炭酸塩析出についての不純物マップである。

【図2】 CO_3 / M の流量比が $0.92 \sim 1.35$ で変化する、炭酸塩析出についての塩基対酸比の関数としての Na / S 比である。

【図3】 CO_3 / M の流量比が $0.97 \sim 1.12$ で変化する、炭酸塩析出についての不純物マップである。

【図4】異なる金属組成を有する Na 及び硫黄含有炭酸塩の析出についての不純物マップである。

【図5】析出条件を広範に変更した後のサンプルについて得られた不純物マップである。

【図6】典型的な 10L CSTR 反応器の設計である。

【図7】析出時間の関数としてのオーバーフロー中の粒子の粒径である。

【図8】炭酸塩析出における塩基/酸流量比の関数としての D50 である。

【図9】同量のシード及び異なる CO_3 / M 比からの MCO_3 サンプルの PSD (D50 、 SPAN)の結果である。

【図10】同量のシード及び異なる CO_3 / M 比からの MCO_3 サンプルの ICP (Na 、 S)の結果である。

【図11】同量のシード及び異なる CO_3 / M 比からの MCO_3 サンプルのタップ密度(tap density 、 TD)の結果である。

【図12】本発明による MCO_3 析出物の SEM 断面図である。

【図13】 MCO_3 析出物で作製された 552NM C カソードの SEM 顕微鏡写真である。

【図14】 552NM C カソード LX0142 の断面図である。

【図15】フルセル試験のレート特性の結果である。

【図16】フルセル試験の室温におけるサイクル安定性である。

【図17】フルセル試験の 45 におけるサイクル安定性である。

【図18】 LiNaSO_4 についての XRD 粉末回折パターン及び算出されたパターンである。

10

20

30

40

50

【図19】NMC = 261のナトリウム及び硫黄含有前駆体のSEM顕微鏡写真である。

【図20】NMC = 261のナトリウム及び硫黄含有最終製品(HLM330)のSEM顕微鏡写真である。

【図21】y軸が対数目盛である、サンプルHLM330のXRD粉末回折パターンである。

【図22】y軸が線形目盛である、サンプルHLM330のXRD粉末回折パターンである。

【図23】析出されたナトリウム及び硫黄を含有するNMC = 532金属炭酸塩のSEM顕微鏡写真である。

【図24】NMC EX1534のSEM顕微鏡写真である。

10

【図25】サンプルEX1534のXRD粉末回折パターンである。

【図26】サンプルEX1577のFESEM顕微鏡写真である。

【図27】サンプルMX0809のFESEM顕微鏡写真である。

【図28】乾燥粉末供給に関連する概略的モデルである。

【発明を実施するための形態】

【0023】

混合金属炭酸塩は、原理上、 MSO_4 の流れ及び Na_2SO_4 の流れを攪拌反応器中に連続的に挿入することによって、析出させ得る。本執筆者らは、どのような条件が選択されたとしても、上記式(2)による純粋な混合炭酸塩の析出は不可能であることを観測した。ナトリウム及び/又は硫黄は、常に、析出粒子中に含まれており、混合炭酸塩の結晶構造内に存在すると思われる。考えられる反応式は、

20

$$A Na_2CO_3 + B MSO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + \{M_{1-2x}Na_{2x}\} \{ (CO_3)_{1-y} (SO_4)_y \} \quad (3)$$

【0024】

この式において、A及びBはほぼ1であり、x及びyは、小さな数であり、典型的には0.05未満である。この式において、 $2x / (1 - 2x) = Na / M$ であり、これは、析出物中のナトリウム(不純物)含有量であり、 $y / (1 - 2x) = S / M$ であり、これは硫黄(不純物)含有量である。最終的に、 $2x / y = Na / S$ であり、これは、析出物におけるナトリウム対硫黄不純物比(モル/モル)である。

【0025】

30

不純物が常に存在するという事実は、炭酸塩析出が、良好なNMCカソード材料を得ることを可能にしないプロセスとして一般的に見られている1つの理由であると思われる。本執筆者らは、これらの不純物の除去が、好ましい選択肢ではなく、この代わりに、これらの不純物の量が特定の区域内にある場合、優れたカソード特性が達成されると認識する。

【0026】

焼成中に、リチウム遷移金属カソードが形成されるのみならず、ナトリウム及び硫黄も反応する。炭酸塩前駆体中のナトリウムの硫黄に対する比が、2よりも大きい場合、ナトリウムは、リチウム遷移金属カソードの結晶構造に組み込まれるか、又はこれが望ましくないナトリウム遷移金属酸化物を形成するかのいずれかである。どちらの場合も、カソード材料の性能低下につながる。しかしながら、 $1 < Na / S < 2$ の場合には、ナトリウムは結晶構造内に組み込まれず、その代わりに Na_2SO_4 及び $LiNaSO_4$ 塩が形成される。これらは、洗浄プロセスによって除去することができるが、本執筆者らは、驚くべきことに、この塩の存在が、最終的なバッテリーにおけるカソードの電気化学的性能を改善することを観測した。 $0.4 < Na / S < 1$ の場合には、ナトリウムは結晶構造内に組み込まれないが、 Na_2SO_4 及び $LiNaSO_4$ が形成する。これらの塩は、洗浄プロセスによって除去することができるが、本執筆者らは、驚くべきことに、この塩の存在が、最終的なバッテリーにおけるカソードの電気化学的性能を改善することを観測した。ナトリウム対硫黄の比が、0.4未満であるならば、そのときは、典型的には、硫黄不純物があまりに高い。これは、最終的な Li_2SO_4 不純物が電気化学的に「不活性」である

40

50

ために、すなわち、これがバッテリーの可逆容量に寄与しないために、理論的に利用可能な容量をあまりに多く減少させてしまう。 Li_2SO_4 は洗い流すことができるが、この場合、相当量のリチウムが廃水中に失われ、これがカソードのコストを増大させることになる。

【0027】

一般的に、金属炭酸塩前駆体中の所望の Na/S 比は、 $0.4 \sim 2$ であるか、又は $0.4 < \text{Na}/\text{S} < 2$ である。最終的なカソードは、 LiNaSO_4 二次相を含有する。ナトリウム対硫黄の比が1に近いならば、そのときは、 LiNaSO_4 の含有量が最大化される。この場合、 LiNaSO_4 は、XRD回折によって、特に高カウントを得るようによくとした走査を適用するとき、検出することができる。ナトリウム対硫黄の比が増加又は減少するならば、そのときは、この比が1から大きく外れれば外れるほど、存在する LiNaSO_4 がより少なくなり、 LiNaSO_4 がなお存在していても、XRDによる検出は困難になる。

10

【0028】

ナトリウム対硫黄不純物比が重要であるばかりでなく、総不純物含有量も問題となる。総不純物含有量があまりに少ない場合、 LiNaSO_4 及びその他の硫酸塩の効果を利用されず、NMCカソードは、電気化学的性能の低下を被ることになり、特に不可逆容量が増加することになる。不純物含有量があまりに高いならば、そのときは、あまりに多くの電気化学的に不活性なナトリウム塩が存在することになり、単純に活物質が少ないために、可逆容量が減少する。不純物含有量の好ましい領域は、 $0.4 \text{ 重量}\% < 2 \times \text{Na} (\text{重量}\%) + \text{S} (\text{重量}\%) < 1.6 \text{ 重量}\%$ によって定義される。

20

【0029】

本特許出願は、ナトリウム及び硫黄の両方を含有する前駆体を供給することを目的とし、ここでは、ナトリウム及び硫黄含有量は、最終的なNMCカソードが結晶性 LiNaSO_4 を含有することができるような方法で最適化され、これは、ナトリウム不純物が可溶性塩として存在することを意味し、この理由のために、優れた電気化学的性能を有する。 LiNaSO_4 は、典型的には、炭酸塩前駆体中の不純物に由来する。正しいナトリウム対硫黄比を有する混合金属炭酸塩前駆体は使えず、この代わりに、かなり大きな $\text{Na}:\text{硫黄}$ 比を有する炭酸塩前駆体を利用可能であると思われる。このような特別の場合には、最終的なカソードにおける所望のナトリウム対硫黄比は、硫黄源を添加することによって更に達成することができる。硫黄は、例えば、 LiSO_4 の形態で焼成前に添加される。典型的な反応は、 $\text{LiSO}_4 + \text{Na} \rightarrow \text{LiNaSO}_4 + \text{Li}$ である。 Na は、リチウム遷移金属酸化物から抽出され、リチウムは、リチウム遷移金属酸化物結晶構造中に挿入される。

30

【0030】

典型的な金属水酸化物の析出は、定常状態に近づく連続プロセスである。連続流動式反応器が使用され、ここで溶解した塩基（例えば NaOH ）及び溶解した酸（例えば、 MSO_4 ）の流れが、攪拌反応器中に連続的に供給される。定常状態中に、粒径の制御が、流量比の変動によって典型的には達成される。狭い範囲内での NaOH （塩基）及び MSO_4 （酸）との間の流量比の小さな変更は、異なる粒径を得ることを可能にする。混合金属炭酸塩は、共沈反応によって調製される。溶解した Na_2CO_3 の流れ及び溶解した金属硫酸塩の少なくとも1つの流れが、強い攪拌下で反応器中に供給される。金属の流れは、典型的には、異なる遷移金属硫酸塩の混合物である。あるいは、金属硫酸塩は、いくつかの分離された供給材料によって供給することができる。典型的には、攪拌は、インペラーを回転することによって達成されるが、流れを循環させるようなその他の解決策も可能である。析出反応は、連続析出が好ましく、ここでは、供給材料が、オーバーフローが起こる反応器に投入され、生成物が反応器から連続して放出される。あるいは、析出反応は、バッチプロセスで行うことも可能である。炭酸ナトリウム及び金属硫酸塩の基底流のほかにも、金属塩化物、重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウムなどのような更なる流れを添加することができる。本執筆者らは、金属炭酸塩の析出中に、水酸化物析出と比べて粒径を

40

50

安定して保つことが極めて難しいことを観測し、これは $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{MSO}_4$ の塩基：酸の流量を制御することによって、定常状態の析出を行うことがより難しいことを意味する。本執筆者らは、定常状態に達したときに、所望の Na / S 不純物比及び MCO_3 析出物中のレベルをもたらず流量比が、非常に大きな粒子、多くの場合 $30\ \mu\text{m}$ を超える粒子をもたらずことを観測した。これらの粒子は、バッテリー用途には大きすぎる。本発明は、この問題に対する解決策を提供し、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{MSO}_4$ 比は、好ましい Na / S 比をもたらず比率で保持される。粒径を制御するために、外部シーディングアプローチが適用される。同時係属中の出願欧州特許出願第14188028.6号に記載されるように、析出中に適切な小粒子が添加され、この小粒子はシードとして作用し、シードの添加速度を制御することによって、析出物 MCO_3 の粒径を制御することができる。この特許文

10

【0031】

析出後に、濾過などの適切な分離技術によって、析出物が液体から分離される。一般的に、イオン交換操作（例えば、苛性 NaOH 溶液による洗浄）は、必要ではない。苛性溶液による洗浄は、ナトリウム及び硫黄含有量を調整し得る。例えば、不純物含有炭酸塩を NaOH のような希釈された塩基に曝すことによる苛性洗浄は、硫黄不純物含有量を低下させるために好適である。濾過又は苛性洗浄の後には、典型的には、水を使用する洗浄プロセスが続く。注意深い洗浄によって、本不純物のフラクションを除去することができる。次いで、炭酸塩前駆体は、 400 未満の典型的な乾燥温度で乾燥される。あるいは、炭酸塩は、より高温で焼かれる。混合金属炭酸塩は、次いで Li 源 - 例えば Li_2CO_3 と混合され、その後、酸素含有雰囲気中で焼成する。その後 - 焼結後に、 Li 、 Na 、及び硫黄が同時に存在するために、 LiNaSO_4 がリチウム遷移金属中に存在する。得られた生成物は、ナトリウム及び硫黄含有遷移金属炭酸塩であり、これは、リチウム遷移金属カソード材料として特に好適である。このプロセスに対して可能な変形体がある。例えば、 Li_2CO_3 は、洗浄済みの（湿った）濾過ケーキに添加することもでき、その後乾燥又は予備焼成が行われる。

20

【0032】

最終的なカソード材料は、好ましい形態を有する。粒子は、球形を有し、開放細孔性を呈する。 BET 表面積は、同様な形状であるが高密度の粒子のものよりも大きい。開放細孔性は、混合金属炭酸塩前駆体の使用と密接に関連がある。本執筆者らは、燃焼中の重要な段階は、 MCO_3 からの CO_2 の初期放出であり、一方リチオ化反応は、わずかに高い温度で開始すると考える。 CO_2 放出に関する反応式は、 $\text{MCO}_3 \rightarrow \text{MO}_x + x\text{CO}_2$ と書くことができる。 $x = 0$ の場合、5個の原子（ $\text{M} + \text{C} + 3\text{O}$ ）からは、わずか2個が固体中に残存する。本執筆者らは、粒子の中心からの CO_2 の放出が、「煙突状のもの」を作成し、これが、最後には、最終的なカソード材料の開放細孔をもたらずと想定する。

30

【0033】

適切な焼成プロファイルを適用することによって、開放細孔性は、最終的なカソード製品中に残存する。カソード材料が小スケールで調製される場合には、開放細孔性を得ることは比較的容易である。しかしながら、カソード材料が工業的な方法で焼成されるならば、例えば、数 kg の前駆体ブレンドが1つのトレイで焼成されるトレイを使用するならば、そのときは、開放細孔性を得ることはより困難である。本執筆者らは、ブレンドをゆっくりと加熱することが非常に重要であることを観測した。トレイが $300 \sim 500$ の範囲の温度で急速に加熱されないことが特に重要である。適切な温度プロファイルは、温度を 300 から 500 まで上昇させるのに少なくとも2時間を必要とする。この温度における加熱速度が非常に速い場合には、例えば、 300 から 500 まで加熱するのに1時間未満かかるならば、このときは、得られるカソード材料は、性能低下を有する。

40

【0034】

本特許の実施形態において、炭酸塩前駆体は、より大きな表面積及び開放細孔性を有する NMC カソード粉末の調製を可能にするように提供され、これにより、得られた NMC

50

カソードを特に高出力用途に適したものにす。BET表面積は、開放細孔性を推定するために重要なツールである。粒子が高密度であるならば、表面積は小さく、したがって、表面積が、所定のサイズの粒子について予想されたものよりも著しく大きいならば、そのときは、開放細孔性が存在している可能性が高い。提案されたプロセスからの多くの変形体が可能である。

【0035】

本発明を次の実施例において更に例示する。

[実施例1] Na及び硫黄含有炭酸塩の析出

酸対塩基の流量比を変化させて、第1のシリーズの析出(7つのサンプル)を以下の通りに行った：

1) $M = Ni_{0.42}Mn_{0.42}Co_{0.16}$ (552) を有する混合金属硫酸塩の溶液を調製する。金属濃度は2モル/リットルである。

2) 1リットル当たり2モルの CO_3 の濃度で、 Na_2CO_3 溶液を調製する。

3) 金属硫酸塩及び炭酸塩溶液の連続流を、厳密な攪拌(1000rpm)の下で水を含有する反応器に供給する。反応器を90°に保つ。総流量を、反応器の容積を、2.8時間以内に置き換えるように選択する。塩基対酸(CO_3/SO_4)のモル流量比を、0.92~1.35の値に設定する。流量を重量測定により制御しかつ一定に定める。析出を6時間行う。

4) 各動作のそれぞれの時間の後に、少量の試験サンプルを採取する(サンプル1、2、...、6を得る)。スラリー内の炭酸塩析出物の粒径を、レーザー回折によってチェックする。

5) 最終サンプルを、4時間から6時間まで採取する。最終サンプルを水中で繰り返し洗浄して、あらゆる残存する塩を除去し、濾過し、120°の空気で乾燥させる。

6) 濾過溶液を採取し、非析出金属の含有量を決定するために検査する。過剰の塩基(Na_2CO_3)もpH滴定によりチェックする。

【0036】

最終サンプルを、XRD、BET表面積、タップ密度測定、(元素Ni、Mn、Co、Na、Sの)FESEM、ICPによって分析する。表1は、最終サンプルについて得られた結果を示す。金属組成「552」には正確に0.5%の範囲内で達した($Ni = 0.418$ 、 $Mn = 0.41$ 、 $Co = 0.166$)。表1並びに図1は、ICP分析のナトリウム及び硫黄についての結果を示す。明らかに、純粋な金属炭酸塩は析出せず、全ての場合で、硫酸塩及び/又はナトリウムの比較的大きな不純物が存在する。ナトリウム及び硫黄は、洗浄によって除去されなかった。何度ものイオン交換の試みが行われたが、特にナトリウム不純物の除去は困難である。図1は、 $1 < Na/S < 2$ の領域を示す。後に示すように、これらのナトリウム及び硫黄含有炭酸塩は、NMC型カソード材料のための優れた前駆体である。しかしながら、 $Na/S > 2$ であるならば、そのときは性能が非常に低下する。図は、優れた最終NMCカソード材料も得られる $0.4 < Na/S < 1$ の領域も示す。 $Na/S < 0.4$ であるならば、そのときは、硫黄含有量があまりに高く、NMCカソードの可逆容量が不十分である。点線は、好ましい領域を示す。好ましい前駆体は、 $Na/S = 2:1$ 及び $Na/S = 0.4:1$ の線の内側に位置する。図2は、塩基対酸(CO_3/M)比の関数としての Na/S 比を示す。流量比が変化すると、 Na/S 比は劇的に変化する。好ましい前駆体は、 $0.4 \sim 2.0$ の狭い領域内にある。

【0037】

10

20

30

40

【表 1】

表 1 : 金属組成 $M = Ni_{0.42}Mn_{0.42}Co_{0.16}$ を有する沈殿炭酸塩についての流量比シリーズの最終サンプルの化学分析の結果

測定値	サンプルID	MCO-0022	MCO-0018	MCO-0020	MCO-0035	MCO-0021	MCO-0016	MCO-0017
塩基/酸	モル比	0.92	0.97	1.03	1.08	1.14	1.24	1.35
Ni ICP	モル%/M	41.8	41.7	41.9	41.9	41.9	42	41.9
Mn ICP	モル%/M	41.3	41.4	41.4	41.5	41.4	41.4	41.4
Co ICP	モル%/M	16.9	16.8	16.7	16.6	16.7	16.6	16.7
ICP Na	重量%	0.114	0.155	0.423	0.542	0.776	0.792	1.639
ICP S	重量%	0.767	0.643	0.102	0.068	0.048	0.014	0.004
ICP Na	モル%/M	0.28	0.39	1.05	1.35	1.93	1.97	4.07
ICP S	モル%/M	1.37	1.15	0.18	0.12	0.09	0.02	0.01
Na/S	モル/モル	0.21	0.34	5.8	11.2	22.5	76	530
M質量	重量%	43.9	46.8	47.6	46.6	47.6	46.9	45.1
%MCO ₃	重量%	90.0	96.0	97.5	95.5	97.5	96.1	92.4
Na+SO ₄	重量%	2.41	2.08	0.73	0.75	0.92	0.83	1.65

10

20

【0038】

塩基対酸の流量比を、1/1比に比較的近接して変化させた第2のシリーズの沈殿を、 $M = Ni_{0.60}Mn_{0.20}Co_{0.20}$ (622) を有する混合金属硫酸塩の溶液を使用して行った。第1のシリーズの実験と同様に、最終サンプルを、XRD、BET表面積、タップ密度測定、(元素Ni、Mn、Co、Na、Sの)FESEM、ICPによって解析する。表1.2は、最終サンプルについて得られた結果を示す。金属組成「552」には正確に0.5%の範囲内で達した(Ni=0.6、Mn=0.2、Co=0.2)。表2並びに図3は、ナトリウム及び硫黄についてのICP分析の結果を示す。全ての場合で、硫酸塩及び/又はナトリウムの比較的大きな不純物が存在し、不純物を含まない金属炭酸塩は析出できなかった。

30

【0039】

【表 2】

表 2 : 金属組成 $M = Ni_{0.60}Mn_{0.60}Co_{0.20}$ を有する析出炭酸塩についての流量比シリーズの最終サンプルの化学分析

測定値	サンプルID	MCO- 0101g	MCO- 0111g	MCO- 0102g	MCO- 0103g	MCO- 0095g	MCO- 0104g
塩基/酸	モル比	0.97	1	1.03	1.06	1.08	1.12
Ni ICP	モル%/M	60.35	60.27	60.32	60.31	60.27	60.35
Mn ICP	モル%/M	19.67	19.71	19.75	19.74	19.78	19.67
Co ICP	モル%/M	19.99	20.02	19.92	19.96	19.95	19.99
ICP Na	重量%	0.18	0.19	0.38	0.5	0.37	0.18
ICP S	重量%	0.56	0.57	0.26	0.16	0.13	0.56
ICP Na	モル%/M	0.45	0.48	0.96	1.26	0.93	0.45
ICP S	モル%/M	1.01	1.03	0.47	0.29	0.23	1.01
Na/S	モル:モル	0.44	0.47	2.04	4.2	3.88	58.47
M質量	重量%	54.66	53.72	52.91	53.96	48.26	51.64
MCO3の%	重量%	111.2	109.3	107.7	109.8	98.2	105.1
Na+SO4	重量%	1.856	1.90	1.16	0.98	0.76	1.53

10

20

【0040】

【実施例 2】異なる金属組成を有する Na 及び硫黄含有炭酸塩の調製。混合硫酸塩の金属組成を変化させることを伴い、実施例 1 の金属炭酸塩の調製を繰り返した。いくつかの組成については、数個の流量比を使用し、場合によっては、2 つだけの流量比を試験した。一般的に、析出条件を、Na/S 比が 0.4 ~ 2 である所望の領域の近辺で、又はその領域の範囲内で選択する。表 3 は、析出条件並びに得られた不純物をまとめている。図 4 は、不純物についての ICP 分析の結果を示す (○ = 実施例 1、□ = M シリーズ; 黒四角 = 例外)。明らかに、不純物を含まない金属炭酸塩は、析出することができない。全ての場合で、ナトリウム及び / または硫黄不純物が存在している。図 4 は、 $1 < Na/S < 2$ の好ましい領域を示す。一般的に、異なる金属組成を有する炭酸塩は、552 について実施例 1 に示される (図 2 にも示される) 傾向に従う。ほんのわずかな例外だけ (Ni を含まない化合物は、低い塩基/酸 (CO₃/M) 流量比で沈殿した) が低い不純物を有する。これらの Ni を含まない化合物は、NMC のための前駆体としての関心対象ではない。点線は、典型的な不純物を配置させるための目当てである。流量の適切な変動によって、これらの不純物は、金属炭酸塩が $1 < Na/S < 2$ 、それぞれ $0.4 < Na/S < 1$ の好ましい領域内の組成を有するよう調節することができる。

30

【0041】

【表 3】

表 3：異なる金属比の析出及び選択された CO_3/M (塩基/酸) 比

サンプルID	組成	塩基/酸	ICP Na	ICP S	Na/S
	Ni Mn Co	モル比	モル%	モル%	モル比
MCO-0089	100	1.08	0.90	0.57	1.58
MCO-0090	010	1.08	2.42	0.20	12.21
MCO-0091	001	1.08	0.18	0.14	1.29
MCO-0092	110	1.08	1.23	0.13	9.34
MCO-0093	011	1.08	2.54	0.07	35.1
MCO-0094	101	1.08	0.33	0.32	1.02
MCO-0095	622	1.08	0.94	0.24	3.88
MCO-0096	532	1.08	1.05	0.17	6.3
MCO-0097	261	1.08	2.48	0.28	9.01
MCO-0098	22 78 0	1.08	2.57	0.32	8.02
MCO-0104	622	1.12	3.63	0.06	58.47
MCO-0105	100	1.00	0.65	1.42	0.46
MCO-0106	010	1.00	1.15	0.60	1.9
MCO-0107	001	1.00	3.76	1.53	2.46
MCO-0108	110	1.00	0.68	0.71	0.96
MCO-0109	011	1.00	1.30	0.28	4.63
MCO-0110	101	1.00	0.15	1.25	0.12
MCO-0111	622	1.00	0.48	1.03	0.47
MCO-0112	532	1.00	0.56	0.75	0.74
MCO-0113	261	1.00	1.61	0.51	3.13
MCO-0114	111	1.00	0.72	0.66	1.1
MCO-0119	261	1.03	1.67	0.47	3.57

【 0 0 4 2 】

[実施例 3] 析出条件の変化

この実施例においては、析出条件を変更して、Na及びS不純物についての一般的な傾向から派生する可能性を CO_3/M 流量比の関数として検討する。一部の場合では、 Na_2CO_3 の10%が 2NaHCO_3 によって置き換えられる(この場合、Na濃度は、4モル/Lに固定され、流量比は、 $0.5 * \text{Na} / \text{SO}_4$ と定義される)。一部の場合では、 Na_2CO_3 の10%が NaOH によって置き換えられる(1モルの Na_2CO_3 当たり2モルの NaOH)。一部の場合では、析出温度が変更され(25 に)、一部の場合では、反応物の濃度に変更され、一部の場合では、シーディング技術が適用され、一部の場合では、反応器の形状が変更され、一部の場合では、滞留時間が変更される。ほとんどの実験について、金属組成 $\text{NMC} = 552$ が使用される。結論は、一般的に、 MCO_3 は不純物を含み、どんな場合にも不純物を含まない MCO_3 が得られないということである。図5は、これらの結果をまとめている。

【 0 0 4 3 】

[実施例 4] ナトリウム及び硫黄含有遷移金属炭酸塩についての従来のPSD制御の可能性

この実施例は、金属炭酸塩沈殿物のPSDを制御することの困難さを示す。好ましい沈殿プロセスは、連続プロセスである(連続流動式反応器としても知られる)。図6は、以下の基準を備えた、連続攪拌槽型反応器(CSTR)の設計を示す。

【 0 0 4 4 】

【表 4】

1	ウォータージャケット	2	オーバーフロー
3	給液管	4	モーター
5	インペラー	6	pHセンサー
7	バツフル	8	温度センサー
9	出口バルブ		

【 0 0 4 5 】

代替的なバッチプロセスは、大量生産レベルにおいて物流的により多くを要求される。図7の左部分は、2.7時間の滞留時間で、析出を12時間に延長した結果を示す（粒径（D50）対沈殿時間（時間））。金属組成は552であり、塩基対酸の流量モル比（ CO_3/M ）は1.24である。明らかに、析出の開始時に、約12 μm のD50を有する比較的小さな粒子が沈殿する。 Na_2CO_3 及び MSO_4 の連続流が添加され、析出生成物がオーバーフローする。沈殿中に、オーバーフローのPSDがチェックされる。明白に、D50は連続して成長する。12時間後に、析出は定常状態にゆっくりと近づくことができ、この状態において、D50は30 μm を超え、これは多くの用途にとっては大きすぎる。本執筆者らは、成長プロセス（核生成速度、オーバーフローによる核の希釈、成長速度など）を十分に理解しているものと考え、成長モデルを詳細に論議することは、本特許出願の範囲を超えるものである。実験を、所望のNa/S範囲内の不純物を有する前駆体を得ると思われる流量比において繰り返し、1.02の流量比を選択した。図7の右部分は、PSDのパラメータを時間の関数として示す。1.02の条件についても明らかのように、D50値は、一定に成長し、PSDの制御が困難であることを示している。例えば、10マイクロメートルのD50が望ましい場合、これは「制御されていない」炭酸塩沈殿プロセスによっては得ることができない。

【 0 0 4 6 】

[実施例 5] 炭酸塩析出プロセスにおける粒径の制御

混合水酸化物のための典型的な析出プロセスは、流量（酸対塩基）比を注意深く制御することによって粒径が調整される連続析出である。このアプローチは、ある特定の流量比に関して、明確な定常状態の粒径が得られるという事実に基づく。したがって、塩基/酸比が増加する場合、典型的には、定常状態中の析出物のPSDは減少し、そのため、酸対塩基の流量比の小さな変動が、狭い所望の範囲において粒径を制御するために利用される。基礎となる科学的根拠は、核生成速度のpHへの依存性である。pHが上昇すると、核生成速度は増加し、粒径は減少する。この実施例は、このようなプロセスが、ナトリウム及び硫黄含有混合炭酸塩に対しては実際に不可能であることを示すであろう。本発明の場合、流量比は、所望のナトリウム対硫黄比を達成する必要性によって決定され、流量比はこの意味で調整される。したがって、PSDは、不純物の制御と独立して制御され得ない。実施例4に示すように、これは、連続析出中に得られる粒径が、Na/S比が析出中の決定的な要因である場合には非常に大きいためである。表4は、析出の6時間後の最終的PSDパラメータを示し、Mは、実施例1の552組成である。ほとんどの場合、定常状態には達していなかったため、D50は、析出が継続するならばさらに成長することになる。所望のPSDが10 μm であるならば、これは、0.97未満の CO_3/M を選択するだけで達成することができる。しかしながら、これらの条件においては、沈殿した水酸化物の硫黄不純物が非常に高く、Na対S値は所望の0.4比未満である。図8は、D50値の増加を流量 CO_3/M の関数として示す。明らかに、Na/S不純物範囲（実施例1、2を参照）並びにPSD範囲（実施例4、5を参照）の両方が、同じ流量比に強く依存する。したがって、所望の不純物レベルを有する MCO_3 前駆体を析出させ、それと同時に所望の粒径を達成することは不可能である。

【 0 0 4 7 】

10

20

30

40

50

【表 5】

表 4. 6 時間の析出後の CO_3/M シリーズからの MCO_3 サンプルの分析結果

サンプルID	CO_3/M	PDS/湿式						BET	TD	Na/S
		<3 μm	D10	D50	D90	D100	SPAN			
		重量%	μm	μm	μm	μm				
MCO-0022	0.92	12.42	2.40	7.46	15.75	33.17	1.79	109.5	1.49	0.21
MCO-0018	0.97	9.27	3.40	11.10	20.81	38.54	1.57	173.5	1.51	0.34
MCO-0020	1.02	0.00	10.31	15.66	23.96	39.54	0.87	154.5	1.62	5.8
MCO-0035	1.08	0.00	8.87	13.71	21.30	38.17	0.91	81.5	1.61	11.2
MCO-0021	1.13	0.00	10.00	16.25	23.94	38.76	0.79	136.6	1.63	22.5
MCO-0016	1.24	0.00	12.19	18.55	28.39	48.37	0.87	157.5	1.61	76
MCO-0017	1.35	0.00	15.69	23.90	36.20	59.14	0.86	129.1	1.63	530

$$\text{SPAN} = (\text{D}90 - \text{D}10) / \text{D}50$$

【 0 0 4 8 】

【実施例 6】シーディング技術を適用することによる PSD 制御

前の実施例で示したように、金属炭酸塩析出プロセス ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MSO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MCO}_3$) の問題のうちの 1 つは、PSD 制御である。粒径が流量制御 ($(\text{OH})_2/\text{M}$) によって制御される水酸化物析出の場合とは対照的に、炭酸塩析出の場合には、この析出プロセスが、金属水酸化物析出プロセスよりも流量制御に対してはるかに敏感であるために、金属炭酸塩前駆体の異なるサイズを容易に生成することができない。同時係属中の欧州特許第 1 4 1 8 8 0 2 8 . 6 号に開示されているように、金属炭酸塩析出中のシーディング技術が、粒径を正確に制御し、定常状態のプロセスに容易に達することを可能にすることが見出されている。

【 0 0 4 9 】

一実施形態において、プロセスは以下の通り進む：

シード調製プロセス：ステップ (1) 及び (2)

ステップ (1)：金属炭酸塩シードのボールミルプロセス：以前に調製された金属炭酸塩粉末を、ボトル中でセラミックボールで 3 日間ボールミルする。

ステップ (2)：ボールミルした金属炭酸塩スラリーをボトルから採取し、その後ふるい分けする。シーディング技術を用いる金属炭酸塩析出プロセス：ステップ (3) ~ (5)

ステップ (3)：金属硫酸塩の溶解プロセス：硫酸ニッケル六水和物、硫酸マンガン一水和物及び硫酸コバルト七水和物を、 H_2O 中に溶解する。この溶液の典型的な濃度は 2 モル/L である。

ステップ (4)： Na_2CO_3 を用いる金属炭酸塩前駆体の析出プロセス：金属炭酸塩析出の典型的な温度は 90 である。CSTR 反応器においては、攪拌速度は 1000 RPM である。滞留時間は 2 時間である。金属炭酸塩シードスラリーを、1 時間に 1 回反応器に添加する。

ステップ (5)：金属炭酸塩前駆体の洗浄及び乾燥プロセス：洗浄用に脱イオン水を使用する。得られたウェットケーキを 150 で 16 時間超にわたって乾燥させる。

【 0 0 5 0 】

シーディング技術は、金属炭酸塩の析出中に PSD を制御するための強い影響があり、その他のパラメータに及ぼす悪影響はない。先ず第 1 に、一定量のシード (金属炭酸塩スラリーの形態の) が、金属炭酸塩の析出中に添加されるが、これは、異なる流量 (CO_3/M) で行われるとき、PSD はシーディング技術によって、流量 (CO_3/M) からは独立して、制御かつ安定化される。しかしながら、不純物レベルは、流量比になお強く依存する。第 2 に、異なる量のシードが、固定された流量 (CO_3/M) と組み合わせて金

10

20

30

40

50

属炭酸塩の析出プロセス中に添加されるとき、P S Dは、たとえ同じ流量比が使用されても、反応器内のシード/生成物比に従って変更される。しかしながら、ここでは、不純物レベルは影響を受けない。これらの実験結果は、表5及び6に示されている。結論は、金属炭酸塩の析出プロセス中のP S Dの制御及び安定化が、シーディング技術によって達成されるということである。したがって、シーディング技術が、最終的カソード製品の用途に応じて、金属炭酸塩の析出中の粒径を適合させることを可能にすることになる。また、一旦粒径が制御されれば、流量比がNa/S比を決定することになる。

【0051】

図9は同量のシード及び異なるCO₃/M比(表5を参照)からのMCO₃サンプルのP S D(D50、SPAN)結果を示す(黒四角=シーディングなしのCO₃/MシリーズについてのD50(μm)、 =シーディングを行ったシリーズについてのD50(μm)、 =シーディングなしのシリーズについてのSPAN、 =シーディングを行ったシリーズについてのSPAN)。図10は、同量のシード及び異なるCO₃/M比(表5を参照)からのMCO₃サンプルのI C P(Na、S)結果を示す(黒四角=シーディングなしのCO₃/MシリーズについてのNa(重量%)、 =シーディングを行ったシリーズについてのNa(重量%)、 =シーディングなしのシリーズについてのS(重量%)、 =シーディングを行ったシリーズについてのS(重量%)。最終的に、図11は、同量のシード及び異なるCO₃/M比(表5を参照)からのMCO₃サンプルのタップ密度(TD)の結果を示す(黒四角=シーディングなしのCO₃/MシリーズのTD(g/cm³)及び =シーディングを行ったシリーズについてのTD(g/cm³)。各図において、シーディングなしの沈殿の結果も提供されており、これらは表1のサンプルに基づいている。

【0052】

【表6】

表5. 同量のシード及び異なるCO₃/M比からのMCO₃サンプルの分析結果

サンプルID	CO ₃ /M	PDS/湿式						TD	ICP		Na/S
		<3μm	D10	D50	D90	D100	SPAN		Na	S	
		重量%	μm	μm	μm	μm		g/cm ³	重量%	重量%	
MCO-0065	0.97	5.47	5.40	13.22	25.99	62.34	1.56	1.06	0.127	0.916	0.2
MCO-0066	1.02	2.66	6.63	12.77	22.60	38.88	1.27	1.33	0.369	0.140	3.7
MCO-0067	1.08	0.00	6.85	12.20	21.45	38.72	1.20	1.41	0.374	0.149	3.5
MCO-0068	1.13	0.00	6.76	12.49	22.65	38.78	1.27	1.48	0.697	0.046	21.1

【0053】

【表 7】

表 6. 異なる量のシード及び 1.08 の固定された CO_3/M 比からの MCO_3 サンプルの分析結果

サンプル ID	シード/ MCO_3	PDS/湿式						BET m^2/g	TD g/cm^3	ICP		Na/S
		$<3\mu\text{m}$	D10	D50	D90	D100	SPAN			Na	S	
		重量%	μm	μm	μm	μm				重量%	重量%	
MCO-0035	0.00%	0.00	8.87	13.71	21.30	38.17	0.91	81	1.61	0.542	0.068	11
MCO-0038	0.64%	0.00	7.10	13.00	23.52	38.93	1.26	97	1.59	0.670	0.057	16
MCO-0039	1.92%	1.86	4.48	9.53	19.23	38.51	1.55	121	1.52	0.641	0.054	16
MCO-0040	5.76%	16.12	0.97	6.83	15.63	38.61	2.15	124	1.41	0.852	0.04	30

10

【 0 0 5 4 】

[実施例 7] イオン交換による不純物の除去

P S D の制御のほかに、金属炭酸塩の析出プロセスの別の問題は、不純物の制御である。硫黄含有量を低下させるために、苛性洗浄が適用され、洗浄された金属炭酸塩前駆体は、表 7 の苛性洗浄の結果から分かるように、金属水酸化物前駆体と比べて比較的低い硫黄含有量を有する。しかし、金属炭酸塩前駆体のナトリウム含有量は、予想されたものよりも高い。化学作用がナトリウム含有量を低下させることができるかどうか、イオン交換実験で検討するべきである。したがって、この実施例は、不純物を除去する試みで、高い Na 対 S 不純物比を有する前駆体に焦点を当てる。このような前駆体は、流量比 $\text{CO}_3/\text{M} > 1.00$ に対して得られる。これは大量生産のために興味深く、なぜなら、このような状況では、全ての遷移金属は沈殿し、廃水中の少量の残存する Na_2CO_3 は問題ではないからである。イオン交換実験における洗浄時間、温度、及び添加剤の種類を制御することによって、ナトリウム含有量を低下させようと努力された。しかしながら、これがあまりに困難であることが証明され、ナトリウム不純物を効果的に低減させるためには、あまりに多くの時間、又はあまりに高価な化学物質が必要とされる。

20

30

【 0 0 5 5 】

【表 8】

表 7. 苛性洗浄後の CO_3/M シリーズからの MCO_3 サンプルの ICP (Na, S) 結果

サンプルID	CO_3/M	ICP	
		Na	S
		重量%	重量%
CLX-007a	0.97	0.109	0.060
CLX-002a	1.02	0.170	0.071
CLX-006a	1.08	0.454	0.036
CLX-005a	1.13	1.615	0.015

40

【 0 0 5 6 】

【表 9】

表 8. 異なる化学物質を用いたイオン交換実験からのMCO₃サンプルのICP (Na, S) 結果

サンプルID	イオン交換条件			ICP	
	時間	温度	添加剤	Na	S
	分	°C		重量%	重量%
MCO-0034ca	10	25	簡単な洗浄(参照)	1.159	0.018
MCO-0034cb	180	50	H ₂ O	0.937	0.017
MCO-0034ce	180	25	H ₂ O	0.883	0.047
MCO-0034cf	30	80	H ₂ O	1.173	0.014
MCO-0034cg	30	25	H ₂ O	0.909	0.053
MCO-0034ch	30	25	0.01モルのH ₂ SO ₄	1.163	0.053
MCO-0034ci	30	25	0.01モルのC ₂ H ₂ O ₄	1.103	0.020
MCO-0034cj	30	25	0.01モルのMeSO ₄	1.139	0.087
MCO-0034ck	30	25	0.01モルのLiOH	0.940	0.022
MCO-0034cl	30	25	0.01モルのMnSO ₄	1.091	0.066
MCO-0034ct	30	25	CO ₂ バブリング	0.940	0.033
MCO-0034cx	30	25	0.01モルのLi ₂ SO ₄	1.037	0.027
MCO-0034cm	30	80	0.01モルのC ₂ H ₂ O ₄	0.766	0.019
MCO-0034cn	30	80	0.1モルのLiOH	0.239	0.024
MCO-0034cs	30	80	0.01モルのLiOH	0.567	0.029
MCO-0034co	30	80	0.1モルのMnSO ₄	0.640	0.327
MCO-0034cu	30	80	CO ₂ バブリング	0.758	0.035
MCO-0034cy	30	80	0.01モルのLi ₂ SO ₄	0.633	0.174
MCO-0034cv	120	80	0.01モルのLiOH	0.281	0.004
MCO-0034da	120	80	0.01モルのKOH	0.619	0.040
MCO-0034db	120	80	0.005モルのLiOH+0.005モルのKOH	0.720	0.041
MCO-0034dc	120	150	0.01モルのLiOH*	0.333	0.028
MCO-0034cp	300	150	H ₂ O	0.706	0.010
MCO-0034cq	300	150	0.1モルのN ₂ H ₄	0.257	0.010
MCO-0034cr	300	150	0.01モルのN ₂ H ₄	0.293	0.005
MCO-0034cz	300	150	0.005モルのLiOH+0.005モルのN ₂ H ₄	0.313	0.004
MCO-0034cw	300	150	0.002モルのN ₂ H ₄	0.454	0.056

注: LiOH*は、二重洗浄を指し、MeSO₄はNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}SO₄を指す。

【0057】

【実施例 8】S及びNa含有MCO₃前駆体を用いてのNMCカソード材料の作製及び試験

金属炭酸塩前駆体を、4Lの攪拌(1000rpm)反応器を使用して調製する。温度は90である。水中に溶解したNa₂CO₃及びMSO₄の正確に制御された2つの流れを、反応器に連続して注入する。塩基対酸の流量CO₃/Mは1.03である。MSO₄の流れの金属組成は、M=NMC552である。Na₂CO₃及びMSO₄の流れの濃度は、2モル/Lである。滞留時間、すなわち、1つの反応器内容物を置き換えるのに要する時間は、2.75時間である。シード処理技術を使用する。シードは、初期の沈殿から得られたMCO₃をボールミリングすることによって得る。シードのD50は、0.5μmである。シードを含有するスラリーを反応器に頻繁に注入し、注入されたシードと析出生成物との間の重量比は0.63%である。反応器の半分が水で満たされた後に、析出

10

20

30

40

50

を開始する。析出は12時間にわたって行う。オーバーフローする生成物の採取を、4時間目から開始する。12時間後に、反応器の内容物並びに採取されたオーバーフローを繰り返し焼成し、水中で洗浄する。析出を、正確に同様な様式で数回繰り返し、十分な量の生成物を得る。析出中に、PSDを毎時間チェックする。析出プロセスが、2 μ m未満まで変化するD50で、非常に安定であることが見出され、得られたD50は $13 \pm 1.5 \mu\text{m}$ であった。濾過及び洗浄後に、生成物を、120の空气中で一晩乾燥させる。

【0058】

得られた前駆体生成物を、混合し、分析する。タップ密度は、約 1.4 g/cm^3 である。ICP分析によって、所望の金属組成(552)が得られ、この組成がNi:Mn:Co = 41.87:41.43:16.70であることを確認した。最終MCO₃前駆体生成物は、3300ppmのNa及び2400ppmの硫黄を含有し、1.9のナトリウム対硫黄比をもたらす、この比は所望の $0.4 < \text{Na/S} < 2$ 領域内にある。金属含有量は49.9重量%であり、これは不純物を含まないMCO₃(=48.80重量%)についての理論値をわずかに超えており、SO₄及びNa不純物の存在と矛盾しない。図12は、最終析出物のSEM断面図を示す。これらの粒子は比較的高密度であり、中空シェル構造は観測されない。多くの粒子の形状は、ほぼ球状である。

【0059】

次に、カソード粉末の2種のサンプルを調製する。一方のサンプルは、基本的に不純物を含まず、他方のサンプルは、MCO₃前駆体生成物から残存するナトリウム及び硫黄不純物を含有する。不純物を含有するサンプル(LX0143)の調製：炭酸塩前駆体を、Li₂CO₃とブレンドし、1.10のLi:Mモル比を得て、これによりLi₂CO₃が97%の純度を有すると想定した。このブレンド2kgを、10L/kgの空気流中でゆっくりと945まで加熱し、焼結を10時間継続した。冷却後に、サンプルを、攪拌しながら水中で10分間浸漬し(2L当たり1kg)、濾過し、乾燥させた(150で16時間)。元々の硫黄及びナトリウム不純物は、可溶性Li₂SO₄、LiNaSO₄又はNa₂SO₄化合物として存在しているために、水処理は残存する不純物を効果的に除去する。一般に、水処理は、カソード材料の粒子の表面を化学的に損傷し、実際の電池のサイクル安定性の低下をもたらす。したがって、「ヒーリング」熱処理を適用する。(形態は、水への曝露中に実質的に変化することはない)。穏やかなミリングの後に、乾燥した中間体サンプルを375で20時間にわたって加熱する。冷却後に、サンプルをふるい分けする。炭酸塩前駆体の粒径はそのままであり、得られたカソードのD50は、14 μ mである。

【0060】

不純物を含有するサンプル(LX0143)の調製：炭酸塩前駆体を、Li₂CO₃とブレンドし、1.10のLi:Mモル比を得、これによりLi₂CO₃が97%の純度を有すると想定した。このブレンド2kgを、10L/kgの空気流中でゆっくりと945まで加熱し、焼結を10時間継続した。冷却後に、サンプルを穏やかに粉碎し、375で20時間にわたって再加熱した(サンプルLX0142と同様)。(再加熱は、LX0142をサンプルLX0143と同様な温度プロファイルで調製するために行った。再加熱なしでも性能は同様であると予想する)。冷却後に、サンプルをふるい分けする。

【0061】

参照の最適化されたカソード粉末LX0031を、高密度の10 μ mの水酸化物前駆体から調製する。条件は、大量生産に適した条件と同様である。表9は、NMCカソードサンプルのICP及び表面積測定についての結果を表示する。図13は、カソードのSEM顕微鏡写真を示す。左側：LX0031(M(OH)₂前駆体から調製された参照)、中間：不純物を含まないLX0142サンプル(中間対の洗浄を伴う)、右側：不純物を含有するLX0143サンプル。図14は、サンプルLX0142の断面SEMを示す。明らかに、所望の形態が達成されている。粒子は、ほぼ球状であり、開放細孔性を有する。バッテリーでは、電解質が細孔を満たし、粒子内部への急速なLiの拡散を容易にし、したがって、高出力及び低DCRを可能にする。

10

20

30

40

50

【0062】

コインセルを、ユミコア (Umicore) 内部標準手順 (RL4345N) に従って作製する。電極を以下の通りに作製する：約 27.27 重量%の活性カソード材料、1.52 重量%のフッ化ポリビニリデンポリマー (KFポリマーL 番号9305、Kureha America Inc.)、1.52 重量%の導電性カーボンブラック (Superp、Erachem Comilog Inc.)、及び69.70 重量%のN-メチル-2-ピロリドン (N-methyl-2-pyrrolidone、NMP) (Sigma-Aldrichより入手)を、高速ホモゲナイザーを用いて密接に混和する。次いで、このスラリーを、テープキャスト法によって、アルミホイル上に薄層に広げる (典型的には、100マイクロメートルの厚さ)。NMP溶媒を蒸発させた後に、キャストフィルムを、40マイクロメートルのギャップを使用してロールプレスを通して加工する。14mmの直径を計測する円形ダイカッターを使用して、電極をフィルムから打ち抜く。次いで、この電極を90℃で一晩乾燥させる。その後、電極を秤量して、活物質負荷を決定する。典型的には、電極は、約17mgの活物質負荷重量 (約11mg/cm²) で、90重量%の活物質を含有する。次いで、電極をアルゴンを充填したグローブボックス内に置き、コインセル本体内に組み立てる。アノードは、500マイクロメートルの厚さを有するリチウム箔 (製造元：Hosen) であり、セパレータは、Tonen 20MMS 微孔性ポリエチレンフィルムである。コインセルを、炭酸エチレン及び炭酸ジメチルの混合物中に1:2の容積比で溶解したLiPF₆の1M溶液 (製造元：Techno Semichem Co.) で満たす。

【0063】

【表10】

各セルをToscat-3100コンピュータ制御定電流サイクリングステーション (東洋システム株式会社より入手) を使用して25℃でサイクルさせる。試験プロトコールは以下の通りである：

RL4345Nスケジュール-1C=160mA/gによる									
充電				放電				数	数
Cレート	E-電流	休止(分)	V	レート	E-電流	休止(分)	V	#	合計
0.10	-	30	4.3	0.10	-	30	3.0	1	1
0.25	0.05C	10	4.3	0.20	-	10	3.0	1	2
0.25	0.05C	10	4.3	0.50	-	10	3.0	1	3
0.25	0.05C	10	4.3	1.00	-	10	3.0	1	4
0.25	0.05C	10	4.3	2.00	-	10	3.0	1	5
0.25	0.05C	10	4.3	3.00	-	10	3.0	1	6
0.25	0.1C	10	4.5	0.10	-	10	3.0	1	7
0.25	0.1C	10	4.5	1.00	-	10	3.0	1	8
0.25	0.1C	10	4.5	1.00	-	10	3.0	25	9-33
0.25	0.1C	10	4.5	0.10	-	10	3.0	1	34
0.25	0.1C	10	4.5	1.00	-	10	3.0	1	35
1.00	-	10	4.5	1.00	-	10	3.0	25	36-60

【0064】

電極が96重量%の活物質からなるコインセルを作製する。電極荷重は、約6mg/cm²である。第1のサイクルの放電容量 (DQ1)、第1のサイクルの不可逆容量 (IRRQ1)、及び3Cレート (%で) 対0.1Cレートのレート特性が報告される。放電容量DQ1は、25℃において、0.1C (mAh/gでの) で4.3~3.0Vの範囲における第1のサイクル中に測定される。不可逆容量IRRQ1は (Q1C - DQ1) / Q

1 C (%) であり、Q 1 C は、第 1 のサイクル中の充電容量である。Q 0 . 1 C 及び Q 1 C における容量消失は、1 0 0 サイクル当たりの % で表される。これらは、1 0 0 サイクルまでとすると、速い 1 C レート (サイクル 7 及び 3 4 と比較して) でチェックされた用量損失から並びに緩やかな 0 . 1 C レート (サイクル 8 及び 3 5 と比較して) でチェックされた 2 5 サイクル中の用量損失から得られる。Q 1 C (H) は、サイクル 3 6 及び 6 0 から得られた 2 5 サイクル中の容量損失を比較し、この損失を 1 0 0 サイクルと推定することによって得られた、1 C / 1 C サイクルにおける消失率である。電気化学試験の結果が表 1 0 に示されている。

【 0 0 6 5 】

【表 1 1】

10

表 9 : 不純物についての ICP 及びカソードの表面積

サンプルID	注釈	ICP			ICPマイナー		BET
		Ni	Co	Mn	Na	S	
		モル%	モル%	モル%	重量%	重量%	m ² /g
LX0031	M(OH) ₂	41.79	41.57	16.65	0.0415	0.2029	0.386
LX0143	不純物残存	41.62	41.67	16.71	0.2955	0.3021	1.170
LX0142	中間体洗浄	41.61	41.68	16.70	0.0492	0.0653	1.387

20

【 0 0 6 6 】

【表 1 2】

表 1 0 : カソードのコインセル試験の結果

サンプルID	注釈	コインセル/RL4345N					
		DQ1	IRRQ1	3Cレート	Q 0.1C	Q 1C	Q 1C/1C
		mAh/g	%	%	%/100	%/100	%/100
LX0031	M(OH) ₂	155.7	12.44	81.16	-0.32	3.26	13.74
LX0143	不純物残存	160.7	9.94	82.51	7.15	11.97	25.63
LX0142	中間体洗浄	163.0	9.36	83.31	9.90	14.45	32.19

30

【 0 0 6 7 】

これらの結果は、以下を実証している。

1) ナトリウム及び硫黄含有炭酸塩 (LX 0 1 4 2、LX 0 1 4 3) 前駆体から得られた NMC の表面積が、高密度 M (OH) 2 前駆体から作製された基準 NMC のものよりも著しく大きい。SEM 顕微鏡写真は、大きな BET 表面積は、開放細孔に由来し、これは断面 SEM によって確認されることを強く示唆する。

2) 開放細孔性及び高 BET が、電気化学的性能を著しく改善する。LX 0 1 4 2 & 1 4 3 の不可逆容量は、参照 LX 0 0 3 1 のものよりも著しく小さい。所定の組成については、充電容量が、程度の差はあるが固定値である。故に、不可逆容量が減少する場合、可逆容量は増加する。したがって、ほぼ 2 . 5 % 低い (= 9 . 9 4 ~ 1 2 . 4 4) 不可逆容量を有する LX 0 1 4 3 は、参照と比較して対応する増加した (3 . 2 %) 可逆容量をもたらす。

40

3) 不純物含有サンプル LX 0 1 4 3 が、不純物を含まないサンプル LX 0 1 4 2 よりも 1 . 4 % 低い容量を有する。より低い容量は、不活性アルキル硫酸塩の存在と一致する。ナトリウム及び硫黄不純物は、硫酸塩 Li 2 Na SO 4、Li Na SO 4 又は Na 2 S O 4 として存在し、これらは可逆容量に寄与しない。1 . 3 重量 % の塩が存在すると推定される。このことは、LX 0 1 4 2 と比べてのサンプル LX 0 1 4 3 の観測された、より低い容量 (- 1 . 4 %) を完全に説明する。

50

4) L X 0 1 4 2 及び L X 0 1 4 3 のコインセル試験が、不純物を含まない L X 0 1 4 2 と比較して、不純物含有 L X 0 1 4 3 の良好なバッテリーサイクル安定性を示す。

【 0 0 6 8 】

不純物を含有するサンプル L X 0 1 4 3 は、本発明の一例である。不純物を含まない L X 0 1 4 2 は、より高価なプロセスによって作製され、したがって、これは工業的には好ましくない。しかしながら、最も重要なことは、不純物を含まないサンプル L X 0 1 4 2 は、低いサイクル安定性を示すことである。本執筆者らは、ナトリウム及び硫黄不純物の所望の比及び量出の存在が、驚くべきことに、改善されたサイクル安定性を引き起こすことを観測した。

【 0 0 6 9 】

[実施例 9] フルセル試験

フルセルを作製する。フルセルは、巻かれたパウチセル型のものであり、約 6 5 0 m A h の容量を有する。3種の異なるカソード材料を試験する：フルセルロット番号 A L 7 0 5 は、水酸化物から得られた基準 N M C である L X 0 0 3 1 を含有する。フルセルロット番号 A L 8 8 5 は、不純物を含まない L X 0 1 4 2 を含有し、A L 8 8 6 は、不純物含有カソード L X 0 1 4 3 を含有する。全体的に、好ましい領域内にナトリウム及び硫黄不純物を有する所望の形態を備えた N M C である L X 0 1 4 3 を含有する A L 8 8 6 は、優れた結果を示す。セルの以下の詳細において、作製及び試験が列挙され説明される。

【 0 0 7 0 】

フルセルの組み立て

フルセル試験目的のために、調製された正極（カソード）が、典型的にはグラファイトタイプのカーボンである負極（アノード）、及び多孔性電氣的絶縁膜（セパレータ）と共に組み立てられる。フルセルは、以下の主要ステップにより作製される。（a）電極をスリッピングする、（b）電極を乾燥させる、（c）ジェリーロールに曲げる、（d）パッケージングする。

（a）電極をスリッピングする：NMP又は水系コーティング後、電極活物質は、スリッピングの機械によりスリッピングされ得る。電極の幅及び長さは、バッテリー用途により決定される。

（b）タップを取り付ける：2種類のタップが存在する。アルミニウムタップは正極（カソード）に取り付けられ、銅タップは負極（アノード）に取り付けられる。

（c）電極を乾燥させる：準備された正極（カソード）及び負極（アノード）は、8 5 ~ 1 2 0 で8時間、真空オープンにおいて乾燥される。

（d）ジェリーロールに曲げる：電極を乾燥後、ジェリーロールが、巻き線機を使用して作製される。

ジェリーロールは少なくとも負極（アノード）、多孔性電氣的絶縁膜（セパレータ）、及び正極（カソード）からなる。

（e）パッケージングする：作製されたジェリーロールが、アルミニウム積層フィルムパッケージと共に8 0 0 m A h のセルに組み込まれ、パウチセルになる。更に、ジェリーロールは、電解質によって含浸される。電解質の量は、正極及び負極、並びに多孔性セパレータの多孔性及び寸法によって算出される。最終的に、パッケージ化されたフルセルは、封止機械によって封止される。

【 0 0 7 1 】

フルセル評価

多くの異なるフルセルの評価試験が可能である。本発明は、（a）サイクル安定性、（b）容量及びレート特性、（c）膨張、（d）保管試験、及び（e）DCR抵抗試験の結果を示す。

（a）サイクル安定性：セルは、数百サイクルにわたって完全に充放電される。サイクル試験は、望まない副反応を速めるために、2 5 又は高温（例えば4 5 ）で実行され、これにより、より速い容量損失を強いる。

（b）容量及びレート特性：容量は、0 . 2 C レートのレートで、4 . 3 V ~ 2 . 7 V

10

20

30

40

50

で測定された放電容量である。効率は、第1の充電と第1の放電容量との間の%で表される比である。レート特性は、0.2Cでのレートの百分率として表される、0.5; 1.0; 2.0; 3.0及び4.0Cのレートにおける放電容量である。0.2Cは、5時間以内に充電されたセルを放電する電流に相当する。例えば、1Cは、0.2Cの電流の5倍大きい電流である。

(c) 膨張：パウチセルは、完全に充電され、90 に加熱されたオープン内に挿入され、数時間の間その温度に保たれる。充電されたカソードは、90 で電解質と反応しガスを発生させる。発生ガスが膨張を生じさせる。実施例において、高温への曝露の4時間後に測定された厚さ増加 (= 膨張) の値を報告する。膨張は多くの用途に関連する問題であり、更に、本執筆者らは、膨張がコーティング中の水への曝露に起因する最終的な表面損傷を検知するための非常に高感度な方法であると予想している。

10

(d) 保管試験、すなわち、残存及び回復容量：セルは完全に充電され、1ヶ月間、60 で保管される。1ヶ月後、セルは60 のチャンバから取り除かれ、25 で試験される。セルは、放電され、放電中、残存容量が測定される。再充電された後、セルは放電され、回復された容量が得られる。この容量チェック後、60 での保管は更に1ヶ月続けられ、残存及び容量回復率が再び測定され、次いでセルは、3回目保管され、再び測定される。多くの用途との関連性に加えて、保管実験はまた、水系コーティング中のカソードの損傷を評価するためのとても高感度なツールである。

(e) 保管試験と連動したDCR抵抗試験：60 での、1、2、及び3ヶ月保管後の容量測定に加えて、セルのDCR抵抗及びDCRの経時的な発生 (初期DCRに対する%として表される) が測定される。DCR抵抗は、電流パルスに対する電圧応答から得られ、使用される手順は、USABC標準 (United States Advanced Battery Consortium LLC) によるものである。データは、バッテリー寿命を予知するために、消失する割合を未来に当てはめるのに使用され得ることから、DCR抵抗は、実用的用途にとっても関連しており、更には、電解質とアノード又はカソードとの反応の反応生成物が、低導電性表面層として沈殿するので、DCR抵抗は、電極に及ぶ損傷を検知するのにとても感度がよい。

20

【0072】

表11は、フルセルの容量及びレート特性の結果を示す。レート特性 (C-レートに対する%として) は、図15にも示されている。表12は、膨張試験の結果及びフルセル試験の温度特性を示す。表13は、フルセル試験の高温保管の結果 (DCR及びDCR増加試験の結果) を示す。図16は、室温におけるフルセルのサイクル安定性試験を示し、図17は、45 でのこれらの結果を示す。一般的に、金属炭酸塩前駆体から製造されたりリチウム金属酸化物製品は、金属水酸化物前駆体から製造されたものよりも、フルセルにおける良好な電気化学的特性を有し、先ず第1に、金属炭酸塩前駆体から製造されたりリチウム金属酸化物製品は、より高い放電容量及びより高い効率を有する。次に、これらの製品は、低SOCにおけるより低いDCR、及びより高いレート特性を有する。これらの電気化学的特性は、電気自動車用途において重要なパラメータであることに留意されたい。不純物を含まないLX0142についての結果をLX0143の結果と比較すると、コインセル試験と同様に、不純物含有サンプルLX0143の明らかにより良好なサイクル安定性が観測される。本執筆者らは、改善されたサイクル安定性を、所望の量のナトリウム及び硫黄不純物の存在によるものとする。

30

40

【0073】

【表 1 3】

表 1 1 フルセル試験の容量及びレート特性

バッテリーID	サンプルID	比容量 mAh/g	効率 %	レート特性						
				0. 2C	0. 5C	1. 0C	2. 0C	3. 0C	5. 0C	10. 0C
				%	%	%	%	%	%	%
AL705	LX0031	148. 3	81. 8	100. 0	96. 3	92. 6	87. 9	81. 4	52. 2	19. 7
AL886	LX0143	151. 4	84. 8	100. 0	96. 9	93. 5	89. 9	88. 0	85. 0	62. 1
AL885	LX0142	154. 3	85. 5	100. 0	97. 1	93. 8	89. 9	87. 9	84. 0	57. 6

10

【 0 0 7 4 】

【表 1 4】

表 1 2. 膨張試験の結果及びフルセル試験の温度特性

バッテリーID	サンプルID	手動膨張試験 (90°C、4時間) 膨張比%	温度特性					
			-20	-10	0	25	40	60
			%	%	%	%	%	%
AL705	LX0031	39. 7	61. 9	73. 1	82. 3	100. 0	106. 0	109. 2
AL886	LX0143	27. 9	58. 6	71. 1	83. 1	100. 0	103. 8	104. 8
AL885	LX0142	28. 7	58. 4	71. 1	82. 9	100. 0	103. 4	104. 2

20

【 0 0 7 5 】

【表 1 5】

表 1 3. フルセル試験の高温保管結果

バッテリーID	サンプルID	高温保管				
		初期DCR	0M	1M	2M	3M
		m	%	%	%	%
AL705	LX0031	109. 8	100. 0	121. 7	147. 9	168. 0
AL886	LX0143	111. 4	100. 0	117. 9	139. 4	161. 7
AL885	LX0142	115. 3	100. 0	127. 5	148. 2	166. 0

30

【 0 0 7 6 】

[実施例 1 0] S 及び Na 含有 MCO_3 からの NMC 中の不純物

ナトリウム及び硫黄含有 MCO_3 が NMC カソードを作製するために使用されるとき、ナトリウム及び硫黄の大部分が、最終サンプル中に不純物として残存する。ナトリウム対硫黄不純物の比が 1 未満である場合、ナトリウム不純物が Li_2SO_4 及び $LiNaSO_4$ として存在すると予想される。ナトリウム対硫黄不純物の比が 1 ~ 2 である場合、 Na_2SO_4 及び $LiNaSCv$ が共存すると予想される。 $LiNaSCv$ は、ICSD 番号 3814 で、結晶学データベースにおいて見出すことができる。主ピークは $2\theta = 23^\circ$ 周辺にある。これを確認するために、 $Na_2S_2O_8$ を $LiCO_3$ と 400° において反応させることによって $LiNaSO_4$ を調製した。反応式は、 $Li_2CO_3 + Na_2S_2O_8 \rightarrow 2LiNaSO_4 + CO_2 + 1/2O_2$ である。基本的に、単相の $LiNaSO_4$ を得た。図 18 は、XRD パターンを、ICDS データベースから番号 3814 についての格子定数及び原子位置を用いて算出されたパターンと共に示す。 $LiNaSO_4$ 相の主ピークは、 2θ の 23.44° にある。その他の強いピークは、 32.74° 及び 22.66° にある。特に、ナトリウム対硫黄比が、ほぼ 1 である場合(この場合には、不純物

40

50

相の大部分が LiNaSO_4 である)、不純物相の X 線散乱は、粉末 XRD によって明らかに検出されるのに十分に強い可能性がある。他方では 23.44 、 32.74 及び 22.66 度において異なるピークを検出することは、 LiNaSO_4 相が存在していることの有力な証拠となる。

【0077】

[実施例 11] ナトリウム及び硫黄含有 MCO_3 前駆体からの Li 及びマンガン富化カソードの作製

NMC = 261 を有するパイロットプラント前駆体を、実施例 1 & 6 で説明したシーディング技術を使用して得た。図 19 は、この前駆体の SEM 形態を示す。この前駆体は、 3216 ppm のナトリウムと 5280 ppm の硫黄とを含有した (ICP によって測定)。この前駆体を Li_2CO_3 とブレンドした。Li : M ブレンド比は、 1.468 である。 1 kg を調製した。このブレンドを、 800 までゆっくりと加熱し、次いで 10 時間焼成する。冷却後、生成物をふるい分けし、サンプル HLM330 を得る。最終生成物の形態を図 20 に示す。所望の形態が達成されていた。粒子は球状であり、比較的高密度であるが、同時に顕著な細孔性を呈する。BET 表面積は比較的大きく、 $4.8 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、これは同じ形状の高密度粉末のものよりも非常に大きく、開放メソ細孔構造の存在を示唆している。焼成後に、全体で 2 重量% の不純物が予想され、不純物の 86% (17625 ppm) は LiNaSO_4 として存在し、 14% が Li_2SO_4 として存在する。一般に、ナトリウム対硫黄比がほぼ 1 である場合に、我々は LiNaSO_4 による最高の寄与を予想している。この材料は、コインセル (実施例 8 に記載されるように作製された) において優れた性能を有した。 $80 \text{ mA} / \text{g}$ の電流を使用して、室温 (25) において $3.0 \sim 4.6 \text{ V}$ で試験を行ったとき、 $291 \text{ mAh} / \text{g}$ の可逆容量及び 5.4% の不可逆容量が達成される。 $\text{M}(\text{OH})_2$ から調製された同様な材料からこれまでに達成されたいかなるデータよりも著しく高い優れた結果が得られる。サイクル安定性も満足し得るものである： 100 サイクル当たり 16% の消失。

【0078】

注意深い低速での XRD 検査が実施される。実際には、 LiNaSO_4 相は、二次相として明らかに検出することができる。 $15 \sim 40$ 度の領域を、 0.02 のステップ幅を使用して、 4 時間にわたってスキャンを行う (0.1 度/分)。図 21 及び 22 は、得られた XRD パターン (任意単位対度) を示す。図 21 において、y 軸は、不純物ピークが強調されるように、対数目盛で示されている。明らかに、 23.2 、 29.54 、 30.32 及び 32.55 度におけるピークは、XRD パターンに帰属され得る。図 22 において、y 軸は、線形目盛で示されている。この分解図は、全強度の $0.5 \sim 5\%$ の領域を拡大している。明らかに 23.2 、 29.54 、 30.32 及び 32.55 度におけるピークは、 LiNaSO_4 二次相に帰属され得る。

【0079】

[実施例 12] S 及び Na 含有 MCO_3 からの 532 NMC

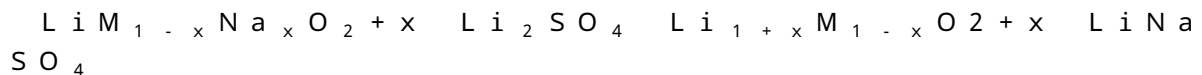
MCO_3 前駆体を、NMC = 552 の代わりに、NMC = 532 の組成を有する炭酸塩が析出される以外は、実施例 1 に記載されたものと同様な方法によって作製する。シードは、前の析出から得られたボールミリングされた MCO_3 から得る。塩基/酸 (CO_3 / M) 流量比を、 1.03 に設定する。析出された炭酸塩 (サンプル MCO-0099ak) は、 $D50 = 16 \mu\text{m}$ を有する。BET = ABET = $144 \text{ m}^2 / \text{g}$ である、著しいナノ細孔性を伴う良好な球状形態が観測された。図 23 は、析出された炭酸塩の SEM を示す。しかしながら、ICP は、ナトリウム対硫黄不純物比が所望の領域内 $0.4 < \text{Na} / \text{S} < 2$ にはないことを示した。不純物含有量は、 5370 ppm の Na 及び 2400 ppm の硫黄である。これは、ナトリウム対硫黄不純物比が 3 超をもたらす。

【0080】

この前駆体 MCO-0099ak を Li_2CO_3 とブレンドし、焼成した。数個の最終サンプルを、異なる Li : M 比及び異なる焼成温度で作製した。これらのサンプルを、実施例 8 のようにコインセル試験で試験した。優れた形態、大きな表面積及び正確な結晶構

造（結晶子径及び格子定数）にもかかわらず、概ねかなり期待外れの電気化学的特性が観測された。典型的な結果は、サンプルEX1518及びEX519について示されている。これらのサンプルは、 $M(OH)_2$ 前駆体から作製されたNMC532と同様な性能を有する。サンプルEX1518及びEX1519については、Li:Mブレンド比は1.02であり、焼結温度は、それぞれ900（EX1518）及び875（EX1519）である。表14は、得られた結果をまとめている。サンプル60893は、NMC532金属水酸化物から作製された基準サンプルである。可逆容量を、25において16 mA/gにて3.0~4.3Vで測定した。我々は、あまりに高いNa含有量及びあまりに低い硫黄含有量が、性能低下の原因であると推測している。したがって、追加の Li_2SO_3 をブレンドに添加した。過剰な硫黄の存在下においては、望ましくないナトリウムは、結晶構造から除去されるであろう。簡略化された反応式は、以下の通りである。

【0081】



サンプルの作製を繰り返した。 MCO_3 前駆体MCO-0099akを Li_2CO_3 とブレンドする。Li:Mブレンド比は1.02である。しかし、ここで、1遷移金属当たり2モル%の Li_2SO_4 をブレンドに添加する。硫酸塩の添加後に、ブレンド中のナトリウム対硫黄不純物比は、所望の範囲0.4~2.0の範囲内である。このブレンドを875で10時間にわたって焼成し、サンプルEX1534を得る。図24は、このサンプルのSEMを示す。図25は、サンプルEX1534の粉末X線回折パターンを示す。スキャン条件は、2時間のスキャン、 0.02° のステップ、 $15 \sim 85^\circ$ であった。ピークが 22.58 、 23.22 、 29.53 、 30.39 及び 32.53° において観測されたために、明らかに、 $LiNaSO_4$ 二次相が存在する。y軸は、小ピークを強調するために対数目盛で示されている。

【0082】

コインセル試験は、電気化学的性能が大幅に改善されたことを示している（表14を参照）。電気化学的に「不活性な」硫酸塩を添加したにもかかわらず、可逆容量は増加した。この増加は、不可逆容量の約1.1から8%までの劇的な減少によって引き起こされる。

【0083】

Na及び硫黄不純物を除去するために、サンプルEX1534の残りを水で洗浄して、可溶性Li及びNa硫酸塩を除去する。濾過後に、サンプルを700で5時間加熱処理する。得られたサンプルEX1535を、コインセルで試験した。優れた容量結果が達成される。不可逆容量は、7%まで更に減少し、可逆容量は 176 mA h/g に達し、これは、NMC532については例外的に高い値である。EX1534と比べて、この非常に高い値は、(1)非常に低い不可逆容量と、(2)電気化学的に不活性な硫酸塩の除去とによって引き起こされる。更には、大BET表面積($2.14 \text{ m}^2/\text{g}$)は、大可逆容量に寄与する。しかしながら、不純物を含まないサンプルは、フルセルにおいて不良なサイクル安定性を示す（データ図示せず）。

【0084】

10

20

30

40

【表 1 6】

表 1 4 : NMC 5 3 2 の性能

サンプルID	コメント	BET m ² /g	DQ1(mAh/g)	IRRQ1(%)
60893	M(OH) ₂ 基準	0.302	168.7	11.50%
EX-1518	900° C, Li:M=1.02	0.618	167.9	11.55%
EX-1519	875° C, Li:M=1.02	0.918	167.5	10.62%
EX-1534	875° C, 2% Li ₂ SO ₄	0.555	169.6	8.02%
EX-1535	EX1534を洗浄し再加熱する	2.143	176.2	7.04%

10

【 0 0 8 5】

【表 1 7】

表 1 4 : 続き

サンプルID	レート			低下(%)		
	1C	2C	3C	Q 0.1C	Q 1C	Q 1C
60893	92.09%	88.53%	85.96%	0.83	4.23	20.00
EX-1518	91.22%	87.40%	84.59%	9.40	16.64	32.69
EX-1519	91.24%	87.37%	84.63%	8.60	13.08	30.84
EX-1534	90.69%	86.37%	83.27%	7.45	11.85	19.30
EX-1535	92.04%	88.08%	85.42%	12.54	16.37	26.44

20

【 0 0 8 6】

[実施例 1 3] S 及び Na 含有 MCO₃ からの 5 3 2 NMC

実施例 1 2 においてサンプル EX 1 5 1 8 及び EX 1 5 1 9 について不良な結果を得た。この性能が、あまりに高いナトリウム対硫黄不純物比によって引き起こされるかどうかを更に検討するために、所望の領域内よりも低い比を有する前駆体を選択し、実験を繰り返す。

30

【 0 0 8 7】

選択された MCO₃ 前駆体を、実施例 1 に記載されるものと同様な方法で作製した：

1) 塩基対酸流量比 (CO₃/M) を、1.00 に調整して、所望の 0.4 < Na/S < 2 領域内のナトリウム及び硫黄不純物の良好なバランスを達成する。

2) シーディングは適用しない。

3) 析出は、6 時間行い、サンプルを 4 時間目から採取することを始める。

【 0 0 8 8】

得られたサンプル MCO-01 12a は、0.74 のナトリウム対硫黄不純物比で、2230 ppm のナトリウムと 4190 ppm の硫黄とを含有する。不純物は、所望の不純物領域内にある。この前駆体を Li₂CO₃ と混合する。Li:M のブレンド比は、1.02 である。このブレンドを、空気流中で 875 °C で 10 時間にわたって焼成し、サンプル EX 1 5 7 7 を得る。Na 及び S 不純物の大部分は残存し、ICP 分析は、最終 NMC が、2498 ppm の Na と、4372 ppm の硫黄とを含有することを示す。EX 1 5 7 7 は、図 2 6 に示すように (SEM 顕微鏡写真)、2.12 m²/g の大 BET 表面積、球状のメソ細孔性粒子を有する好ましい形態、及び優れた電気化学的性能を有する。6.1% の非常に低い不可逆容量が達成され、可逆容量は 174.9 mAh/g (通常条件: 3.0 ~ 4.3 V、16 mA/g、25 °C に関して) である。

40

【 0 0 8 9】

実施例 1 2 からのサンプル EX 1 5 1 8 及び EX 1 5 1 9 は、匹敵する形態を有し、結晶構造の詳細 (格子体積、結晶化度) も非常に類似している。しかしながら、EX 1 5 7

50

7と比べると、電気化学的性能の低下が観測される。本執筆者らは、EX1518及びEX1519の性能低下に関する主な理由が、所望の $0.4 < (Na/S) < 2$ の領域を越える炭酸塩前駆体における高いナトリウム対硫黄不純物比であると考え、これとは対照的に、サンプル1577は、好ましい領域内に十分にある前駆体から作製されたものである。

【0090】

[実施例14] S及びNa含有 MCO_3 からの111NMC

NMC = 111組成を有するナトリウム及び硫黄含有炭酸塩前駆体を、実施例1に記載される通りに作製する。塩基/酸流量比(CO_3/M)を1.0として選択して、所望の領域 $0.4 < Na/S < 2$ 内のナトリウム対硫黄不純物比を達成する。得られたサンプルMCO-0114gは、2890ppmのナトリウムと3660ppmの硫黄とを含有し、すなわち、ナトリウム対硫黄不純物比は、1.1である。この前駆体を Li_2CO_3 と混合する。Li:Mのブレンド比は、1.1である。このブレンドを、空気流中で850で10時間にわたって焼成し、サンプルMX0809を得る。

10

【0091】

MX0809は、大BET表面積、球状のメソ細孔性粒子を有する好ましい形態(図27のSEM顕微鏡写真を参照)、及び優れた電気化学的性能を有した。4.4%の非常に低い不可逆容量が達成され、可逆容量は 161.3 mAh/g (通常条件: $3.0 \sim 4.3 \text{ V}$ 、 16 mA/g 、25について)である。高密度 $M(OH)_2$ から作製された典型的な大量生産基準は、10%を超える不可逆容量を有し、可逆容量は約 155 mAh/g である。

20

【0092】

本執筆者らは、優れた電気化学的性能を、

(a) MCO_3 をベースとした前駆体の使用に由来する開放メソ細孔性と、

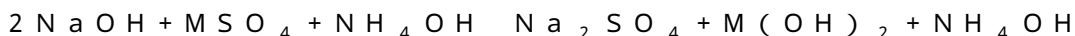
(b) 好ましい不純物比の範囲内のナトリウム及び硫黄不純物を有する MCO_3 前駆体とによるものとする。

【0093】

[実施例15] 乾燥粉末供給材料を使用するNa及び硫黄含有炭酸塩の析出

前の実施例は、優れた電気化学的性能を有するNMCが、硫黄及びナトリウム含有炭酸塩前駆体から達成され得ることを示した。しかしながら、大量生産における典型的な $M(OH)_2$ の析出と比べて、 MCO_3 の析出は、その低い体積効率において主な欠点を有する。主な理由は、NaOHと比べての Na_2CO_3 の非常に低い溶解度にある。典型的な $M(OH)_2$ 析出において、供給材料は(1)10MのNaOH、(2)2Mの MSO_4 、及び(3)10Mの NH_4OH とすることができる。析出は、以下の(簡略化)式に従う:

30



【0094】

これは、1モルの $M(OH)_2$ を析出させるために、200mLのNaOH、500mLの MSO_4 、及び100mLの NH_4OH が必要であることを示している。これは、1モルの析出された遷移金属水酸化物当たり最大800mLの溶液を添加する。NMC = 532と仮定すると、このとき、遷移金属水酸化物 $M(OH)_2$ の1モルは、91.6グラムに相当する。典型的な MCO_3 析出供給材料は、(1)2Mの Na_2CO_3 及び(2)2Mの MSO_4 とすることができ、ここでは両方の流れが溶解度限界からそれほど離れていない濃度を有する。析出は、以下の(簡略化)式に従う: $Na_2CO_3 + MSO_4 \rightarrow MCO_3 + Na_2SO_4$

40

【0095】

これは、1モルのMCOを析出させるために、500mLの Na_2CO_3 、500mLの MSO_4 が必要であることを示している。これは、1モルの析出された MCO_3 当たり最大1Lを添加する。NMC = 532と仮定すると、このとき、析出された金属炭酸塩 MCO_3 の1モルは、117.6グラムに相当する。効率の観点から、炭酸塩析出は、より

50

多量の (+25%) 液体廃棄物を取り扱わねばならない。また、固体を取り扱うこと(濾過、乾燥など)は、析出物の体積又は質量に比例するコストを生じさせる傾向がある。遷移金属含有量が、 $M(OH)_2$ と比べて MCO_3 中で少ないために、すなわち、49%対62%であるために、固体の取り扱いは、炭酸塩析出については効率が良くない傾向にある。最終的には、 $NaOH$ が液体として競争価格で入手可能であるのに対し、 Na_2CO_3 は、粉末で購入され、現場で溶解するための設備を必要とする。

【0096】

これらすべての理由から、 MCO_3 析出は潜在的に効率がよくなく、費用面で真の意味での競合するプロセスを達成するために、炭酸塩析出の効率を増加させる必要性が大いにある。この実施例は、基本的に連続する MSO_4 の流れ及びこれと同時に Na_2CO_3 粉末が攪拌反応器に供給される析出経路を示唆する。固体の供給は、重量制御スクリーフィーダーによって行うことができる。このアプローチは、液体廃棄物を、析出した MCO_3 のモル当たり 1 L から 500 ml に 50% まで低減する。実験室での実験には、重量制御スクリーフィーダーは利用可能でなかったために、固定量の Na_2CO_3 粉末を 10 分ごとに添加し、一方 MSO_4 は連続して供給した。 Na_2CO_3 の流れが粉末に置き換えられることを除いては、実験は、実施例 1 に記載されるものと同様である。金属組成は、 $NMC552$ である。 MSO_4 流量を増加させて、2.5 時間のほぼ同じ滞留時間を達成する。塩基/酸比 (CO_3/M) を、経時的に 1.03 に固定する。析出によって、好ましい領域 $0.4 < Na/S < 2$ の範囲内のナトリウム対硫黄不純物比を有する MCO_3 を達成した。析出された MCO_3 は、2649 ppm の Na と 8086 ppm の硫黄とを含有する ($Na/S = 0.45$)。 10 20

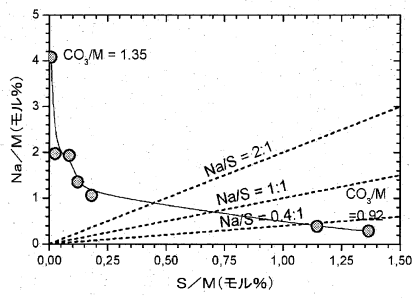
【0097】

全不純物濃度は、液体析出に対して予想されたものよりも高かった。本執筆者らは、より高い不純物レベルが、プロセス制御の不良によって引き起こされると考えている。もたらず不純物が低いより良好なプロセスは、 Na_2CO_3 粉末の正確かつ連続的な供給によって達成することができる。通常の析出と比べて、析出された炭酸塩はより低密度で、よりふんわりしていた。良好なプロセス制御は、これらの問題を同様に著しく改善するべきである。図 28 は、非連続的固体供給がなぜより高い全不純物を引き起こし得るのか、及びより連続的なプロセスがなぜこの問題を解決するのかについて概略的に説明する。線 B-1-A は、一定の流量を適用する「通常の」析出(実施例 1~3 を参照)について得られた不純物の線である。 CO_3/M が増加すると、Na は増加し、硫黄は減少するが、線は、直線ではない。点(1)は、例えば 1.0 の流量比 (CO_3/M) における通常の析出後に得られた不純物を表示する。 30

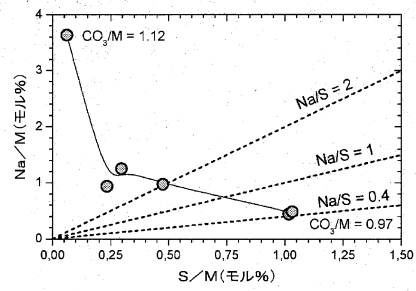
【0098】

Na_2CO_3 粉末を添加後に、 CO_3/M 比は一時的に高く、高い Na 不純物を有する MCO_3 (点「A」) が析出する。 Na_2CO_3 が消費されると(Na_2CO_3 がしばらくの間添加されないが、 MSO_4 溶液は連続的に注入されている)、溶液中の CO_3/M 比は減少する。点「B」において、硫黄富化 MCO_3 が析出する。最終 MCO_3 生成物は、異なる不純物比を有する MCO_3 の混合物となるであろう。しかしながら、炭酸塩「A」及び「B」の混合物は点 2 にある。点 2 は、点「1」で析出された基準の水酸化物よりもより高い全不純物含有量を有する。本執筆者らは、 Na_2CO_3 粉末添加が連続するようになると、点「A」及び「B」は両方点「1」に向かって移動し、より良好な MCO_3 生成物を達成できると予想している。 40

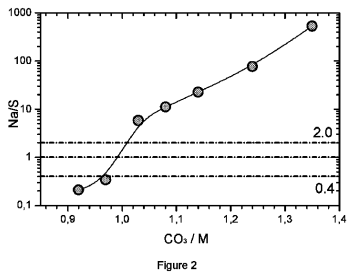
【 図 1 】



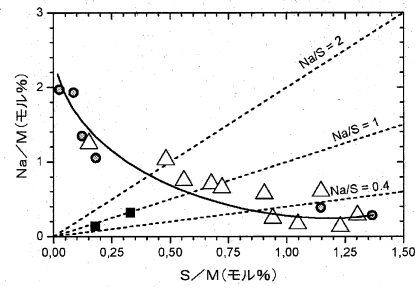
【 図 3 】



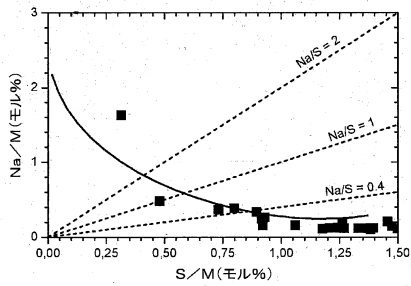
【 図 2 】



【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】

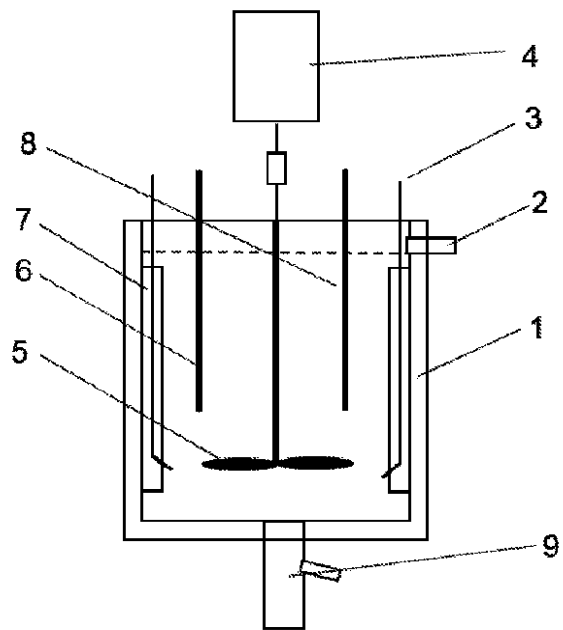
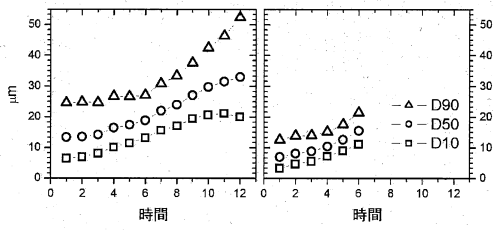


Figure 6

【 図 7 】



【 図 8 】

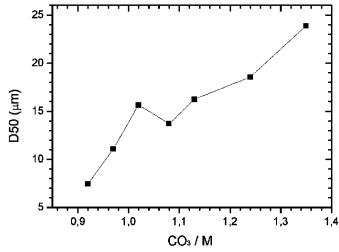


Figure 8

【 図 9 】

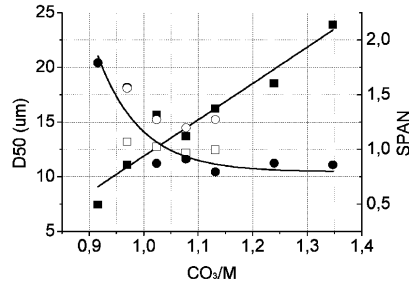
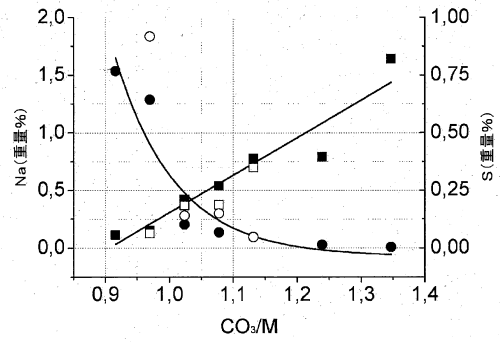


Figure 9

【 図 10 】



【 図 11 】

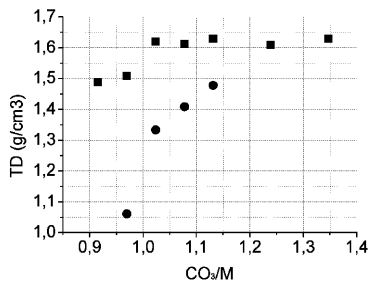


Figure 11

【 図 13 】

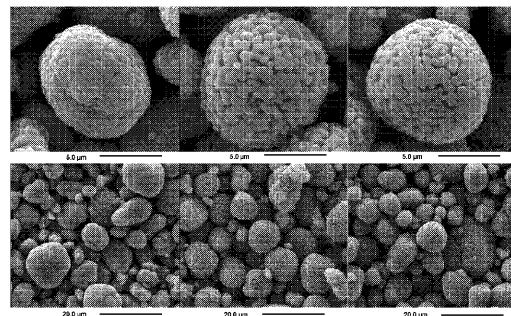


Figure 13

【 図 12 】

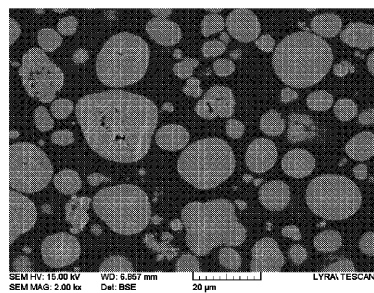


Figure 12

【 図 14 】

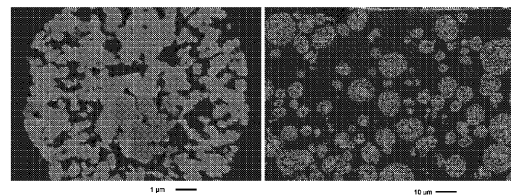
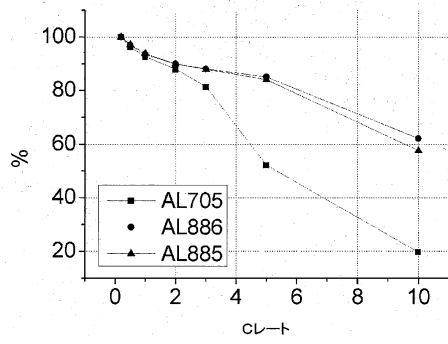
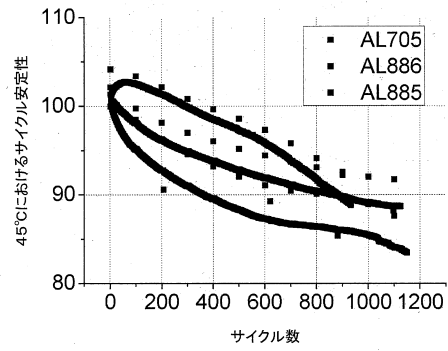


Figure 14

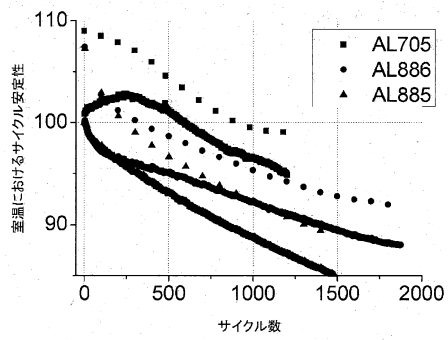
【図15】



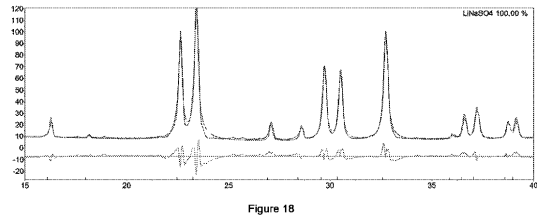
【図17】



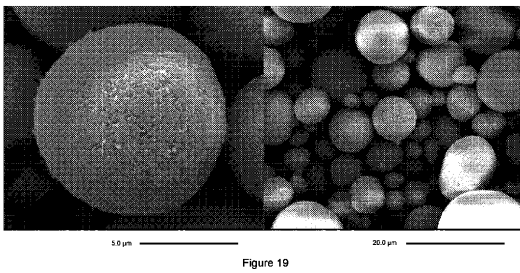
【図16】



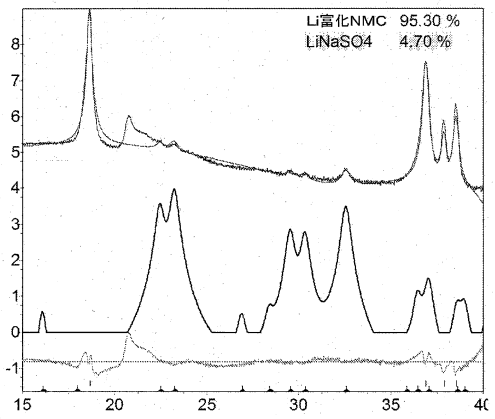
【図18】



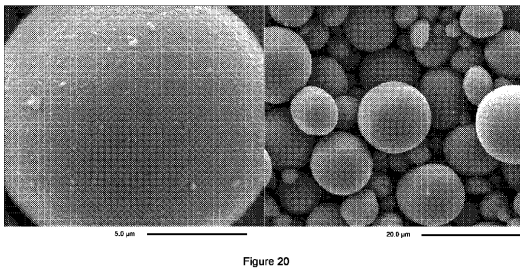
【図19】



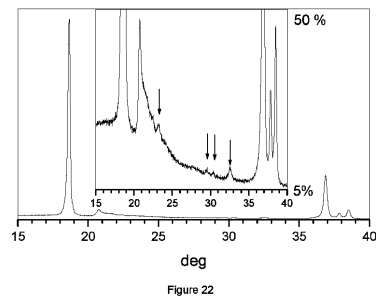
【図21】



【図20】



【図22】



【 2 3 】

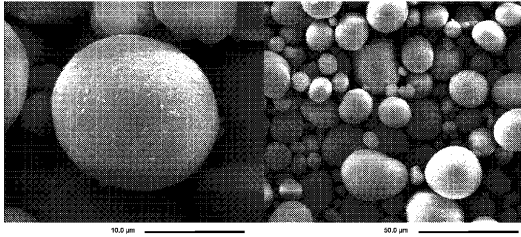


Figure 23

【 2 6 】

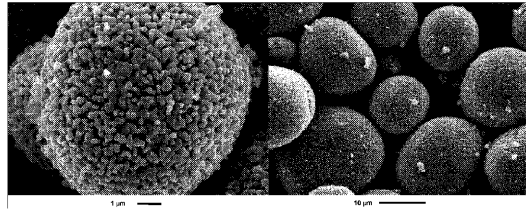


Figure 26

【 2 4 】

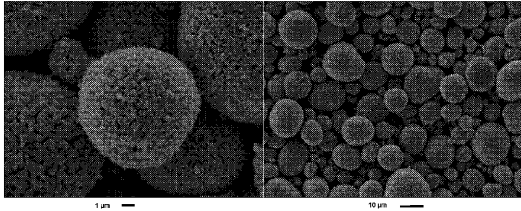


Figure 24

【 2 7 】

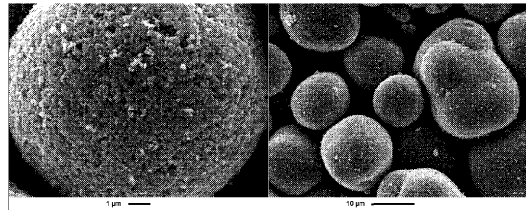


Figure 27

【 2 5 】

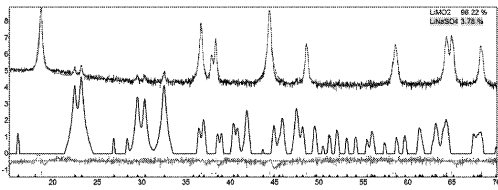
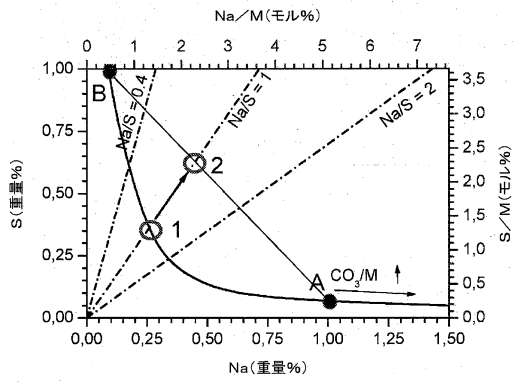


Figure 25

【 2 8 】



フロントページの続き

- (72)発明者 イェンス・パウルセン
大韓民国・テジョン・305-707・ユソン-グ・シンソン・ドン・160-1・ハヌル・アパート・108-201
- (72)発明者 ホンピョオ・ホン
大韓民国・ベクソクドン・チョナン・ブルーミング・アパート・101-204
- (72)発明者 ジンドゥ・オ
大韓民国・チョナン・ソブクグ・3ゴンダン・2口・71

審査官 立木 林

- (56)参考文献 国際公開第2004/064180(WO, A1)
特表2014-503451(JP, A)
国際公開第2013/069454(WO, A1)
特開2011-096650(JP, A)
特開2001-273898(JP, A)
特表2006-503789(JP, A)
特開平09-245787(JP, A)
特開2011-198759(JP, A)

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