

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5112526号
(P5112526)

(45) 発行日 平成25年1月9日 (2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月19日 (2012.10.19)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 10/54 (2006.01)

HO 1 M 4/505 (2010.01)

HO 1 M 4/525 (2010.01)

HO 1 M 10/54

HO 1 M 4/50 1 O 2

HO 1 M 4/52 1 O 2

請求項の数 9 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2011-7943 (P2011-7943)	(73) 特許権者	304039548
(22) 出願日	平成23年1月18日 (2011.1.18)		コリア・インスティテュート・オブ・サイ
(65) 公開番号	特開2012-64557 (P2012-64557A)		エンス・アンド・テクノロジー
(43) 公開日	平成24年3月29日 (2012.3.29)		大韓民国, ソウル 136-791, ソン
審査請求日	平成23年1月18日 (2011.1.18)		ブックーク, ファランノ 14-ギル 5
(31) 優先権主張番号	10-2010-0092676	(74) 代理人	100078330
(32) 優先日	平成22年9月20日 (2010.9.20)		弁理士 笹島 富二雄
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100129425
			弁理士 小川 護晃
		(74) 代理人	100154106
			弁理士 荒木 邦夫
		(74) 代理人	100167025
			弁理士 池本 理絵

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用金属酸化物系正極活物質の再処理及び合成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 亜硫酸ガスを含む硫酸水溶液を用いて廃リチウム二次電池から正極活物質を溶解して金属イオンを含む溶液を形成する第1段階と、

(b) 前記金属イオンを含む溶液に水酸化ナトリウム溶液及びアンモニア水溶液を注入して電極活物質前駆体を形成する第2段階と、

を含むリチウム二次電池用金属酸化物系正極活物質の再処理方法。

【請求項 2】

(c) 前記電極活物質前駆体を濾過、乾燥、及び粉碎して固体状の正極活物質前駆体を得る第3段階をさらに含む請求項1に記載のリチウム二次電池用金属酸化物系正極活物質の再処理方法。

【請求項 3】

前記硫酸水溶液の体積モル濃度が0.5 M ~ 2 Mであり、前記亜硫酸ガスが前記硫酸水溶液に飽和状態で含まれる請求項1に記載のリチウム二次電池用金属酸化物系正極活物質の再処理方法。

【請求項 4】

前記金属イオンを含む溶液中の正極活物質の濃度が10 g / L ~ 50 g / Lである請求項1に記載のリチウム二次電池用金属酸化物系正極活物質の再処理方法。

【請求項 5】

前記第2段階 (b) において、

前記金属イオンを含む溶液中の金属イオンの体積モル濃度が1 M ~ 6 Mであり、注入される前記水酸化ナトリウム溶液の体積モル濃度は前記金属イオンを含む溶液中の前記金属イオン濃度の2倍である請求項1に記載のリチウム二次電池用金属酸化物系正極活物質の再処理方法。

【請求項6】

前記第2段階(b)において、

前記アンモニア水溶液の体積モル濃度が6 M ~ 13 Mである請求項1に記載のリチウム二次電池用金属酸化物系正極活物質の再処理方法。

【請求項7】

請求項1に記載の方法で形成された電極活物質前駆体と、炭酸リチウム又は水酸化リチウムとを混合して熱処理し、金属酸化物系正極活物質を形成するリチウム二次電池用金属酸化物系正極活物質の合成方法。

10

【請求項8】

前記電極活物質前駆体と、炭酸リチウム又は水酸化リチウムとのモル比が1 : 1.0 ~ 1 : 1.3である請求項7に記載のリチウム二次電池用金属酸化物系正極活物質の合成方法。

【請求項9】

前記熱処理が空気又は酸素雰囲気下で600 ~ 1000で行われる請求項7に記載のリチウム二次電池用金属酸化物系正極活物質の合成方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池用金属酸化物系正極活物質の再処理方法、及びこれによるリチウム二次電池用金属酸化物系正極活物質の合成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

最近注目されている電気自動車用大容量リチウム二次電池においては、3成分系正極活物質($\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 又は $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$)及び2成分系正極活物質($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.18}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$)の使用量が増大する可能性がある。そのため、電気自動車用廃リチウム二次電池の3成分系又は2成分系正極活物質の再処理又はリサイクルの必要性が高まっている。

30

【0003】

現在までに報告されているリチウム二次電池用金属酸化物系正極活物質の再処理方法においては、廃リチウム二次電池から正極活物質を分離した後、塩酸(HCl)で抽出して水酸化コバルト($\text{Co}(\text{OH})_3$)及び水酸化ニッケル($\text{Ni}(\text{OH})_2$)を沈殿させて回収する工程を用いたり、過酸化水素(H_2O_2)の存在下で硫酸(H_2SO_4)又は硝酸(HNO_3)で正極活物質を溶解し、中和沈殿法でコバルトとニッケルを分離して回収する工程を用いたりしている(例えば、特許文献1参照)。最近では、溶媒抽出法を用いて正極活物質溶出液からコバルトとニッケルを分離することもある。

【0004】

40

また、従来技術による正極活物質の合成方法は、ニッケル塩及びマンガン塩を含む水溶液と、アルカリ溶液とを同時に反応槽に投入し、不活性ガスを通気しながら前記ニッケル及びマンガンを共沈させることによりニッケルマンガン水酸化物及びニッケルマンガン酸化物の少なくともいずれか一方を得、前記ニッケルマンガン水酸化物及びニッケルマンガン酸化物の少なくともいずれか一方と、リチウム化合物とを混合して混合物を得、前記混合物を焼成するものであった(例えば、特許文献2参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平11-265736号公報

50

【特許文献2】特開2007-12629号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従来の正極活物質の溶解方法のうち、塩酸を用いて溶解する方法は、抽出工程時に強酸を使用しなければならないため、大気中に蒸発する酸により深刻な環境汚染を引き起こし、特に、酸による設備等の腐食が深刻な問題となっている。一方、硫酸を用いて溶解する方法は、正極活物質の主要成分の Co^{3+} が Co^{2+} より強酸性溶液中で不安定であるため、単に硫酸のみを使用した場合には、コバルト溶解率が非常に低いという問題がある。これを解決するためには、上記特許文献1に記載の正極活物質の再処理方法のように還元剤として非常に高価な過酸化水素(H_2O_2)を10%以上投入して正極活物質中の Co^{3+} を Co^{2+} に還元しなければならず、また、体積モル濃度が6M以上の濃硫酸を用いて反応温度を70以上に保持しなければならない。この場合、過大な薬品コスト及びエネルギーコストにより経済性が大きく低下する。

10

【0007】

そこで、本発明においては、今後本格的な市場の形成が予想される電気自動車用リチウム二次電池の3成分系又は2成分系正極活物質の再処理において、第1段階として、体積モル濃度が0.5M~2Mの硫酸水溶液に還元剤の亜硫酸ガス(SO_2)を飽和するまで注入して3成分系又は2成分系正極活物質を溶解し、第2段階として、溶解液中の主要成分を共沈/合成する方法を用いて、従来の方法とは異なり、正極活物質の構成成分を別々に分離するのではなく、溶解液から直ちに電極活物質用前駆体を合成した後、これをリチウム化合物と混合して熱処理することで正極活物質を合成することにより、従来の方法より優れた経済性と工程単純化を可能にすることのできる3成分系又は2成分系正極活物質の再処理並びに合成方法を提供しようとする。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明によるリチウム二次電池用金属酸化物系正極活物質の再処理方法は、(a)亜硫酸ガスを含む硫酸水溶液を用いて廃リチウム二次電池から正極活物質を溶解して金属イオンを含む溶液を形成する第1段階と、(b)前記金属イオンを含む溶液に水酸化ナトリウム溶液及びアンモニア水溶液を注入して電極活物質前駆体を形成する第2段階とを含んでいる。この場合、(c)前記電極活物質前駆体を濾過、乾燥、及び粉碎して固体状の正極活物質前駆体を得る第3段階をさらに含んでもよい。

30

【0009】

また、本発明によるリチウム二次電池用金属酸化物系正極活物質の合成方法は、前記処理方法で形成された電極活物質前駆体と、炭酸リチウム又は水酸化リチウムとを混合して熱処理し、金属酸化物系正極活物質を形成するものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、第1段階の3成分系又は2成分系正極活物質の溶解工程において、硫酸水溶液に亜硫酸ガスを注入して正極活物質を溶解することにより、常温で3成分系又は2成分系正極活物質を安価かつ効果的に溶解することができ、従来の無機酸による溶解工程に比べて正極活物質を非常に単純かつ安価に溶解することができる。

40

【0011】

また、本発明の方法により正極活物質を溶解する場合、第1段階の工程で使用した溶解液の酸度が必要以上に高くないため、第2段階の工程の溶解液中の主要成分の前駆体を合成する工程で過量のアルカリを投与しなくてもよいという利点がある。

【0012】

前駆体合成工程は、共沈工程からなり、本発明の方法により製造された3成分系又は2成分系金属イオンが溶解した溶液に総金属イオンモル数の2倍に相当するモル数の水酸化ナトリウム溶液を注入して共沈で金属水酸化物を合成するものであるが、共沈粒子の同一

50

組成、球形化、及び高密度化のために、アンモニア水溶液を添加してpH 8 ~ pH 14、温度30 ~ 70 で共沈速度を調節して合成することができ、第1段階の工程で使用した溶解液の酸度が高くないため、過量のアルカリを投与することなく所望のpHに調整して合成することができる。したがって、工程が効率的かつ経済的である。一般に、酸度が高い場合は、過量のアルカリを必要とし、硫酸ナトリウムが多く生成されて共沈反応に影響を及ぼし、また、最終生成物中に硫酸ナトリウムが過量に含まれて洗浄が難しくなり、不純物として残るという致命的な欠点があるが、本発明の方法によれば、酸度が低いため最終生成物の純度が向上するという利点がある。

【0013】

本発明の方法でリチウム二次電池の3成分系又は2成分系正極活物質を再処理する場合、正極活物質の構成成分を別々に分離するのではなく、溶解液から直ちに電極物質を合成することにより、従来の方法よりも優れた経済性と工程単純化を達成できるという利点がある。また、従来の方法のように、正極活物質を溶解するために塩酸又は硫酸に高価な過酸化水素を添加するか、又はアンモニア水溶液を用いて高压で溶解する工程と比較して、コスト面ではるかに安価である。また、従来の方法は、ほとんどが70以上の高温で行われるのに対して、本発明の方法は、常温で3成分系又は2成分系正極活物質を容易に溶解することができ、エネルギーを画期的に低減できるという利点がある。さらに、従来の方法では、約85%の比較的低い溶解率しか得られないのに対して、本発明の方法では、93%以上の溶解率が得られるという利点がある。前記溶液で前駆体を合成した場合、溶解液の酸度が低いため、過量のアルカリを投与することなく所望のpHに調整して合成することができるので、工程が効率的かつ経済的である。また、洗浄が容易であり、純度が高く、究極的には最終生成物の純度が高いという利点がある。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】実施例1、2及び比較例1により製造された正極活物質 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の放電曲線を示すグラフである。

【図2】実施例3及び比較例2により製造された正極活物質 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ と実施例4により製造された正極活物質 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.18}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ の放電曲線を示すグラフである。

【図3】実施例3及び比較例2により製造された正極活物質 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ のX線回折パターンを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明によるリチウム二次電池用金属酸化物系正極活物質の再処理方法は、(a)亜硫酸ガスを含む硫酸水溶液を用いて廃リチウム二次電池から正極活物質を溶解して金属イオンを含む溶液を形成する第1段階と、(b)前記金属イオンを含む溶液に水酸化ナトリウム溶液及びアンモニア水溶液を注入して電極活物質前駆体を形成する第2段階とを含んでいる。この場合、(c)前記電極活物質前駆体を濾過、乾燥、及び粉碎して固体状の正極活物質前駆体を得る第3段階をさらに含んでもよい。

【0016】

前記硫酸水溶液の体積モル濃度は0.5M~2M(又はmol/L)であり、前記亜硫酸ガスは前記硫酸水溶液に飽和状態で含まれている。この場合、前記金属イオンを含む溶液中の正極活物質の濃度は10g/L~50g/Lであってもよい。

【0017】

第2段階(b)において、前記金属イオンを含む溶液中の金属イオンの体積モル濃度は1M~6Mであり、注入される前記水酸化ナトリウム溶液の体積モル濃度は前記金属イオンを含む溶液中の金属イオンの前記体積モル濃度の2倍である。このとき、前記アンモニア水溶液の体積モル濃度は6M~13Mであってもよい。

【0018】

一方、本発明によるリチウム二次電池用金属酸化物系正極活物質の合成方法は、前記処

理方法により形成された電極活物質前駆体と、炭酸リチウム又は水酸化リチウムとを混合して熱処理し、金属酸化物系正極活物質を形成するものである。前記電極活物質前駆体と、炭酸リチウム又は水酸化リチウムとのモル比は $1 : 1.0 \sim 1 : 1.3$ であってもよく、前記熱処理は空気又は酸素雰囲気下で $600 \sim 1000$ で行ってもよい。

【0019】

本発明は、リチウム二次電池の3成分系又は2成分系正極活物質を再処理する場合において、硫酸水溶液に亜硫酸ガスを注入して正極活物質を溶解し、アルカリを投入する共沈過程により前記溶解液から主要成分を正極活物質前駆体として合成し、前記前駆体をリチウム化合物と混合して熱処理することで正極活物質を合成する方法に関するものであり、正極活物質の溶解において、本発明者らは、硫酸の濃度を可能な限り低くした状態で正極活物質の溶解率を最大限高くするための試験を繰り返した結果、硫酸水溶液に還元剤として亜硫酸ガスを注入すると正極活物質の溶解率が急激に高くなることを確認してこれを用いた。

【0020】

本発明を段階別にさらに詳細に説明すると、正極活物質を溶解して金属イオンを含む溶液を形成する第1段階において、反応器に体積モル濃度が $0.5 \text{ M} \sim 2 \text{ M}$ の硫酸水溶液を充填し、攪拌しながら亜硫酸ガスを飽和するまで注入する。前記硫酸の濃度範囲より低ければ、正極活物質の溶解率が低くなるという問題が発生し、前記硫酸の濃度範囲より高ければ、硫酸が不必要に多く添加されるという問題が発生する。亜硫酸ガスの硫酸水溶液に対する溶解度は約 1 M であることが知られているが、本発明においては、亜硫酸ガスの注入量又は濃度を特定の範囲に限定するのではなく、単に、正極活物質を溶解する前に十分に硫酸水溶液に飽和するまで注入する。このようにして反応の準備が終わると、溶解液を攪拌しながら、反応器にリチウム二次電池の3成分系又は2成分系正極活物質を粉碎した原料を溶解液 1 リットル 当たり $10 \text{ g} \sim 50 \text{ g}$ の範囲で供給して溶解する。リチウム二次電池の正極活物質の添加量が前記範囲より低ければ、生産性が低くなるという問題が発生し、前記範囲より高ければ、溶解率が低くなるという問題が発生する。前記正極活物質の溶解反応は常温で実施し、反応時間は1時間で十分である。本発明においては、前記3成分系又は2成分系正極活物質の溶解条件で反応温度を特に限定せず、抽出時間も特に限定しないが、実験的に約1時間で十分に溶解することを確認した。このような本発明の溶解工程が完了すると、未反応の残留物質を濾過して正極活物質溶解液を回収する。

【0021】

次に、第2段階においては、3成分系又は2成分系金属イオンが溶解した溶液中の総金属イオンの体積モル濃度を $1 \text{ M} \sim 6 \text{ M}$ とし、水酸化ナトリウム溶液の体積モル濃度を金属イオンモル数の約2倍に相当するモル数の $2 \text{ M} \sim 12 \text{ M}$ とし、同一流量速度で注入して共沈で金属水酸化物を合成する。このとき、共沈粒子の同一組成、球形化、及び高密度化のために、体積モル濃度が $6 \text{ M} \sim 13 \text{ M}$ のアンモニア水溶液を添加して、 $\text{pH} 8 \sim \text{pH} 14$ 、温度 $30 \sim 70$ に保持して共沈速度を調節して合成する。流量速度、 pH 、及び温度を調節することにより、共沈粒子の形状、サイズ、分布、及び密度を制御することができる。合成した前駆体は、第3段階として洗浄と濾過を約10回繰り返して不純物を除去した後、乾燥及び粉碎して金属水酸化物前駆体として使用する。

【0022】

正極活物質を合成するために、前記金属水酸化物前駆体と、炭酸リチウム又は水酸化リチウムとをモル比約 $1 : 1.0 \sim 1 : 1.3$ として均一混合器で均一に混合し、空気又は酸素雰囲気下で $600 \sim 1000$ で3時間 \sim 24時間熱処理して、リチウム二次電池の3成分系又は2成分系正極活物質を合成する。

【0023】

本発明によるリチウム二次電池の3成分系又は2成分系正極活物質の原料としては、リチウム二次電池製造工程で発生する廃正極活物質、又は使用後に廃棄される廃リチウム二次電池から分離した3成分系又は2成分系正極活物質を使用することができ、本発明においては、これらの正極活物質の原料をリチウム二次電池から分離して採取する方法や粉碎

する方法については特に限定しない。

【実施例】

【0024】

以下、いくつかの実施例に基づき本発明をより詳細に説明するが、これは様々な実施可能な方法の一例にすぎず、本発明がこれに限定されるものではない。

[実施例1]

リチウム二次電池の3成分系正極活物質 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を採取して粉末に粉砕した原料 10 gr を、亜硫酸ガスを飽和するまで注入した体積モル濃度が 0.5 M の硫酸水溶液 1000 ml と共に反応器に入れた。この状態で、常温で攪拌しながら 1 時間溶解した。

10

【0025】

未反応の残留物質を濾過して溶解液を回収した。リチウム二次電池の3成分系正極活物質の溶解率は初期原料の重量を基準にして 93.3% であった。

【0026】

溶液中の金属イオンの体積モル濃度を 2 M とし、水酸化ナトリウムの体積モル濃度をその 2 倍に相当する 4 M として、2 L 容量の連続反応器にそれぞれ 5 ml/min の速度で流入させ、体積モル濃度が 13 M のアンモニア水溶液を注入して pH を 11.0 に調整した。このとき、温度は 50 に保持した。

【0027】

合成された前駆体を蒸留水で洗浄及び濾過する過程を 10 回繰り返して不純物を除去し、乾燥器を使用して 80 ~ 100 で 24 時間乾燥し、水酸化物前駆体を得た。さらに、水酸化物前駆体を粉砕し、均一混合器で炭酸リチウム粉末と 1:1.2 のモル比で混合し、空気雰囲気熱処理炉により 950 で 12 時間焼成することにより、最終生成物の $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正極活物質を合成した。

20

【0028】

性能評価のために、前記最終生成物の $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正極活物質と、導電剤 (Super P) と、PVdF バインダーとを 94:4:2 の重量比で NMP (N-メチル-ピロリドン) 有機溶媒を用いて混合し、アルミニウム薄板上にドクターブレードキャストし、乾燥及び圧延の過程を経て正極を製造した。このようにして製造した正極と常用の黒鉛電極とでパウチ (袋) 状のリチウム二次電池を製造し、電池特性を調べた。

30

【0029】

[実施例2]

実施例1と同一のリチウム二次電池の3成分系正極活物質 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 粉末原料 50 gr を取り、亜硫酸ガスを飽和するまで注入した体積モル濃度が 2 M の硫酸水溶液 1000 ml と共に実施例1と同一の装置の反応器に入れた。この状態で、実施例1と同様に常温で攪拌しながら 1 時間溶解した。

【0030】

実施例1と同様に、未反応の残留物質を濾過して溶解液を回収した。リチウム二次電池の3成分系正極活物質の溶解率は初期原料の重量を基準にして 95.6% であった。

40

【0031】

その後、水酸化物前駆体を得、該水酸化物前駆体を用いて最終生成物の $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正極活物質を合成する過程、該正極活物質を用いて正極及びリチウム二次電池を製造する過程、並びに電池特性を調べる過程は、実施例1と同様に行った。

【0032】

[実施例3]

実施例1及び2とは異なり、原料物質としてリチウム二次電池の3成分系正極活物質 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ を採取して粉末に粉砕した原料 10 gr を取り、亜硫酸ガスを飽和するまで注入した体積モル濃度が 0.5 M の硫酸水溶液 1000 ml と

50

共に反応器に入れた。この状態で、実施例 1 と同様に常温で攪拌しながら 1 時間溶解した。

【 0 0 3 3 】

実施例 1 と同様に、未反応の残留物質を濾過して溶解液を回収した。リチウム二次電池の 3 成分系正極活物質の溶解率は初期原料の重量を基準にして 9 3 . 3 % であった。

【 0 0 3 4 】

その後、水酸化物前駆体を得、該水酸化物前駆体を用いて最終生成物の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正極活物質を合成する過程、該正極活物質を用いて正極及びリチウム二次電池を製造する過程、並びに電池特性を調べる過程は、実施例 1 と同様に行った。

10

【 0 0 3 5 】

[実施例 4]

リチウム二次電池の 2 成分系正極活物質 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.18}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ を採取して粉末に粉碎した原料 1 0 g r を、亜硫酸ガスを飽和するまで注入した体積モル濃度が 0 . 5 M の硫酸水溶液 1 0 0 0 m l と共に反応器に入れた。この状態で、実施例 1 と同様に常温で攪拌しながら 1 時間溶解した。

【 0 0 3 6 】

実施例 1 と同様に、未反応の残留物質を濾過して溶解液を回収した。リチウム二次電池の 2 成分系正極活物質の溶解率は初期原料の重量を基準にして 9 3 . 3 % であった。

【 0 0 3 7 】

その後、水酸化物前駆体を得、該水酸化物前駆体を用いて最終生成物の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.18}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 正極活物質を合成する過程、該正極活物質を用いて正極及びリチウム二次電池を製造する過程、並びに電池特性を調べる過程は、実施例 1 と同様に行った。

20

【 0 0 3 8 】

[比較例 1]

実施例 1 のリチウム二次電池の 3 成分系正極活物質 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を採取して粉末に粉碎した原料 1 0 g r を取り、体積モル濃度が 6 M の硫酸水溶液 1 0 0 0 m l と共に反応器に入れた。亜硫酸ガスの飽和は実施しなかった。このとき、還元剤として濃度 3 5 % の過酸化水素 1 0 0 m l を共に添加して、硫酸水溶液の体積が 1 0 0 0 m l となるようにした。この状態で、7 0 で攪拌しながら 1 時間溶解した。

30

【 0 0 3 9 】

実施例 1 と同様に、未反応の残留物質を濾過して溶解液を回収した。リチウム二次電池の 3 成分系正極活物質の溶解率は初期原料の重量を基準にして 8 4 . 5 % と実施例 1 に比べて非常に低かった。

【 0 0 4 0 】

その後、水酸化物前駆体を得、該水酸化物前駆体を用いて最終生成物の $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正極活物質を合成する過程、該正極活物質を用いて正極及びリチウム二次電池を製造する過程、並びに電池特性を調べる過程は、実施例 1 と同様に行った。

40

【 0 0 4 1 】

[比較例 2]

実施例 3 のリチウム二次電池の 3 成分系正極活物質 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ を採取して粉末に粉碎した原料 1 0 g r を取り、体積モル濃度が 6 M の硫酸水溶液 1 0 0 0 m l と共に反応器に入れた。比較例 1 と同様に亜硫酸ガスの飽和は実施しなかった。このとき、還元剤として濃度 3 5 % の過酸化水素 1 0 0 m l を共に添加して、硫酸水溶液の体積が 1 0 0 0 m l となるようにした。この状態で、7 0 で攪拌しながら 1 時間溶解した。

【 0 0 4 2 】

実施例 1 と同様に、未反応の残留物質を濾過して溶解液を回収した。リチウム二次電池

50

の 3 成分系正極活物質の溶解率は初期原料の重量を基準にして 86.1% と実施例 1 に比べて非常に低かった。

【0043】

その後、水酸化物前駆体を得、該水酸化物前駆体を用いて最終生成物の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正極活物質を合成する過程、該正極活物質を用いて正極及びリチウム二次電池を製造する過程、並びに電池特性を調べる過程は、実施例 1 と同様に行った。

【0044】

図 1 は、実施例 1、2 及び比較例 1 により製造された正極活物質を使用したリチウム二次電池の放電特性を示すグラフである。図 1 に示すように、実施例 1、2 の正極活物質は放電容量と放電電圧が比較例 1 の正極活物質の放電容量と放電電圧に比べて高かった。比較例 1 の場合、強硫酸を使用するため、原料粉末の溶解率が低く、特に、共沈過程で水酸化ナトリウムを過量投入するため、不純物の硫酸ナトリウムが多少混入して前駆体の純度が低くなり、粒度にバラツキが生じ、性能の低い正極活物質が合成されるので、これを使用したリチウム二次電池の放電特性は低下する。

【0045】

図 2 は、実施例 3、4 及び比較例 2 により製造された正極活物質を使用したリチウム二次電池の放電特性を示すグラフである。図 2 に示すように、実施例 3、4 の正極活物質は放電容量と放電電圧が比較例 2 の正極活物質の放電容量と放電電圧に比べて高かった。比較例 2 の場合、強硫酸を使用するため、原料粉末の溶解率が低く、特に、共沈過程で水酸化ナトリウムを過量投入するため、不純物の硫酸ナトリウムが多少混入して前駆体の純度が低くなり、粒度にバラツキが生じ、性能の低い正極活物質が合成されるので、これを使用したリチウム二次電池の放電特性は低下する。

【0046】

図 3 は、実施例 3 及び比較例 2 により製造された $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正極活物質の X 線回折パターンを示すグラフである。図 3 から分かるように、実施例 3 及び比較例 2 により製造された正極活物質は、どちらも R - 3m の空間群 (space group) を有する構造である。つまり、実施例 3 の放電容量と比較例 2 の放電容量の差は、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ の結晶構造の違いによるものではなく、前述のように不純物及び粒度の差に起因する可能性が大きいことが分かる。

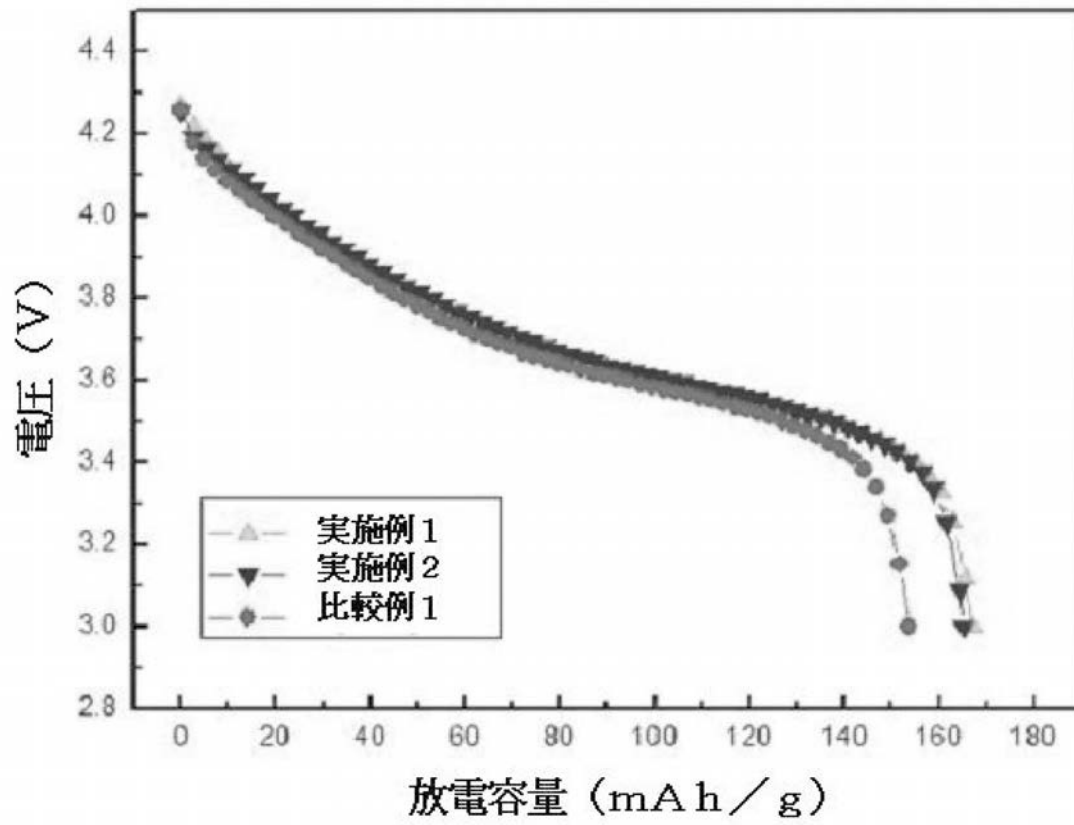
【0047】

前述のように、本発明によれば、リチウム二次電池の 3 成分系又は 2 成分系正極活物質を再処理する場合、正極活物質の構成成分を別々に分離して回収するのではなく、溶解液から直ちに電極物質を合成しているので、従来の方法より優れた経済性と工程単純化を達成できるという利点がある。また、従来の工程と比較して、コスト面ではるかに安価だけでなく、常温の工程によりエネルギーを画期的に低減できるという利点があり、比較的低い体積モル濃度 (例えば、0.5M ~ 2M) の弱硫酸を使用することにより環境汚染を軽減することができ、アルカリ消費量を大幅に減らすと共に、93% 以上の溶解率が得られるという利点がある。

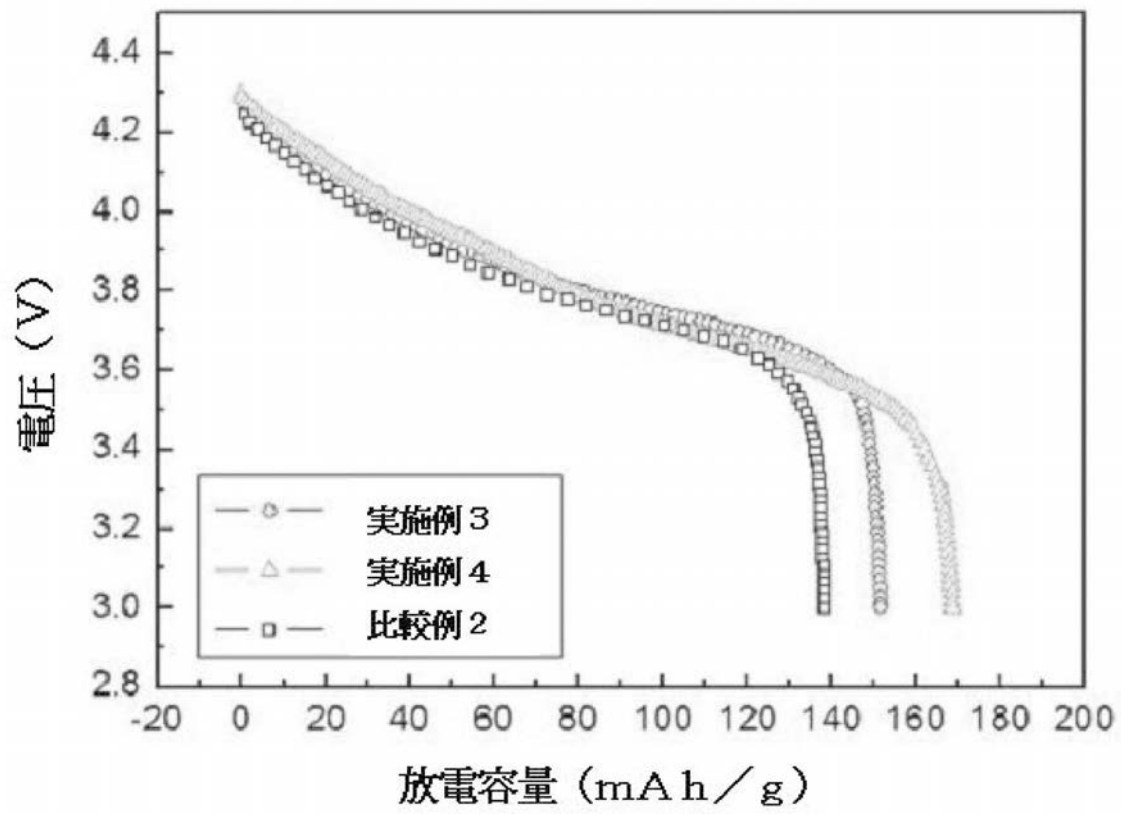
【0048】

何よりも、本発明によれば、従来の方法とは異なり、正極活物質の構成成分別に分離して回収するのではなく、溶解液から直ちに電極活物質用前駆体を合成することにより、従来の方法より優れた経済性と工程単純化を達成し、安価に高純度の 3 成分系又は 2 成分系正極活物質を合成できるという利点がある。

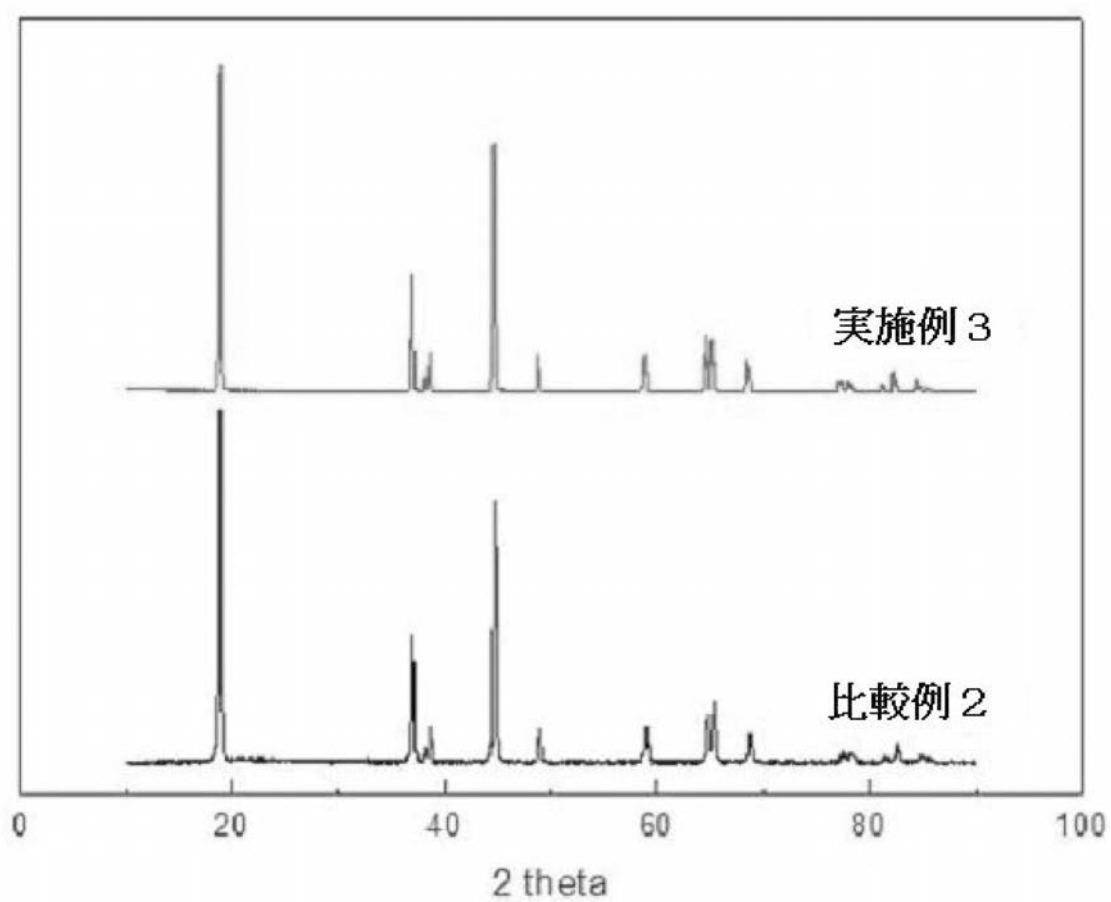
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 鄭 きょん 胤

大韓民国ソウル特別市東大門区龍頭洞 7 9 1 番地龍頭斗山ウェブアパート 1 0 4 - 2 0 1 号

(72)発明者 李 華永

大韓民国ソウル特別市蘆原区孔陵洞 2 5 4 番地宇成アパート 8 - 4 0 1 号

(72)発明者 趙 炳源

大韓民国ソウル特別市恩平区鷹岩洞 7 1 4 番地京南アパート 1 0 1 - 1 4 0 2

審査官 杉田 恵一

(56)参考文献 特開平 1 1 - 1 6 7 9 3 6 (J P , A)

特開平 1 1 - 2 6 5 7 3 6 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 4 2 8 1 3 (J P , A)

特開 2 0 0 8 - 6 6 0 1 9 (J P , A)

特開 2 0 1 1 - 2 2 2 4 7 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 2 2 B 7 / 0 0

H 0 1 M 4 / 5 0 5

H 0 1 M 4 / 5 2 5

H 0 1 M 6 / 5 2

H 0 1 M 1 0 / 5 4