

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6161017号
(P6161017)

(45) 発行日 平成29年7月12日 (2017. 7. 12)

(24) 登録日 平成29年6月23日 (2017. 6. 23)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/36 (2006. 01)	HO 1 M 4/36 C
HO 1 M 4/62 (2006. 01)	HO 1 M 4/62 Z

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2016-519447 (P2016-519447)	(73) 特許権者	592000691
(86) (22) 出願日	平成26年6月13日 (2014. 6. 13)		ポスコ
(65) 公表番号	特表2016-521912 (P2016-521912A)		POSCO
(43) 公表日	平成28年7月25日 (2016. 7. 25)		大韓民国 790-300 キョンサンブ
(86) 国際出願番号	PCT/KR2014/005201		クード ポハン-シ ナム-グ ドンヘア
(87) 国際公開番号	W02014/200302		ン-ロ 6261 (コエドン-ドン)
(87) 国際公開日	平成26年12月18日 (2014. 12. 18)		6261, Donghaean-ro,
審査請求日	平成27年12月14日 (2015. 12. 14)		Nam-gu, Pohang-si
(31) 優先権主張番号	10-2013-0068434		Gyeongsangbuk-do (Re
(32) 優先日	平成25年6月14日 (2013. 6. 14)		public of Korea)
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コア-シェル粒子の製造装置およびこれを用いたコア-シェル粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非回転体の、長さ方向に拡張された中空のシリンダの内壁面と、離隔して内蔵された、長さ方向に拡張された回転体との間にバッファ-溶液を満たした後、空気を外部に排出させるバッファ-溶液充填段階と、

前記バッファ-溶液充填段階が終了した後、前記回転体を回転させる回転体回転段階と

、
前記回転体が回転するシリンダの内部に、コアを形成する物質が貯蔵された第1貯蔵部および第2貯蔵部の原料を供給して、コア-シェル前駆体を形成する前駆体形成段階と、

前記コア形態の前駆体が形成されるシリンダの内部に、コアをコーティングするシェル物質を供給するシェル物質注入段階と、

前記シェル物質の注入により形成されたコア-シェル粒子を含む液体を固液分離する固液分離段階と、

前記固液分離段階を通して得られたコア-シェル粒子を乾燥させる乾燥段階とを含む、リチウム二次電池の正極活物質に使用されるコア-シェル粒子の製造方法であって、

前記コア形態の前駆体は正極活物質前駆体であり、

前記シェル物質は、銅、コバルト、もしくはマンガンを含む金属もしくは金属酸化物；またはポリエチレングリコール、ポリエチレンオキッド、ポリエチレングリコールメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリプロピレンオキッド、ポリエ

10

20

チレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、およびポリ塩化ビニリデンから構成された群より選択された高分子である、

リチウム二次電池の正極活物質に使用されるコア - シェル粒子の製造方法。

【請求項 2】

前記固液分離段階で分離されるコア - シェル粒子を含む液体は、反応器内部の反応物が定常状態に到達したものを使用する、請求項 1 に記載の リチウム二次電池の正極活物質に使用されるコア - シェル粒子の製造方法。

【請求項 3】

前記第 1 貯蔵部および第 2 貯蔵部にはそれぞれ、塩化リチウムおよび炭酸ナトリウム；または水酸化リチウムおよび二酸化炭素；または炭酸アルミニウムおよび硫酸銅を一对としてそれぞれ貯蔵される、請求項 1 または 2 に記載の リチウム二次電池の正極活物質に使用されるコア - シェル粒子の製造方法。

10

【請求項 4】

前記正極活物質前駆体は、炭酸リチウムまたは銅炭酸アルミニウムである、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池の正極活物質に使用されるコア - シェル粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液状の溶媒が存在する状態で、気体、液体、および/または固体物質を注入してコアにシェルが形成されるようにするコア - シェル粒子、好ましくは、リチウム二次電池の正極活物質に使用されるコア - シェル粒子の製造装置、およびこれを用いたコア - シェル粒子の製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

モバイル機器に対する技術開発と需要が増加するに伴い、エネルギー源として二次電池の需要が急激に増加しており、そのような二次電池のうち、高いエネルギー密度と作動電位とを示し、サイクル寿命が長く、自己放電率が低いリチウム二次電池が商用化されて幅広く用いられている。

【0003】

30

このようなリチウム二次電池の正極活物質としては、リチウム含有コバルト酸化物 (LiCoO_2) が主に使用されており、その他、層状結晶構造の LiMnO_2 、スピネル結晶構造の LiMn_2O_4 などのリチウム含有マンガン酸化物と、リチウム含有ニッケル酸化物 (LiNiO_2)、三成分系の $\text{LiNixMnyCo}(1-x-y)\text{O}_2$ の使用も考慮されている。

【0004】

一般に、リチウム二次電池の正極活物質は、700 以上の高温で固相反応法 (solid state reaction) によって製造される。

【0005】

しかし、前記固相反応法によって正極活物質を製造する場合、物理的な混合および粉碎を経るため混合状態が不均一であり、また数回の混合および粉碎過程を経なければならず、これによって製造に必要な時間が大きく増加し、製造単価が上昇する。

40

【0006】

これによって、加水分解 (hydrolysis) と縮合反応 (condensation) からなるゾル - ゲル (sol-gel) 法および共沈法 (coprecipitation) に代表される湿式製造法が開発された。

【0007】

このうち、共沈法は、原料を含む塩化物、窒化物、または硫化物などを、塩基性の共沈液中で水酸化物として沈殿させ、これをか焼 (calcine) して酸化物粉末を製造する方法で、共沈法による正極活物質の製造は、共沈液の pH、温度、攪拌条件の制御が必

50

要である。

【0008】

既存の共沈法による正極活物質の製造は、連続攪拌タンク反応器（CSTR）を用いて行われたが、前記CSTR反応器を通した正極活物質の製造は、反応規模の拡大（scale-up）が容易でないだけでなく、反応器内部のタービンからの距離に応じて渦流を発生させる力が一定でなく、高い装置費用がかかり、エネルギー消失（dissipation）が多く、連続工程に適用しにくいという問題があった。

【0009】

このようなCSTR反応器の問題を解決するために、テイラー渦流（Taylor vortex）を利用した反応装置が考慮された（大韓民国特許公開第2010-0112843号）。しかし、一般的な混合、抽出、および化学反応などに使用されるものであり、正極活物質の製造に使用されるものではなかった。

10

【0010】

これと共に、通常の正極活物質の場合、前駆体を製造した後、別途の工程を通して活物質からなるコアの外周面をコーティングしてシェルを形成する工程を必要とする。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、上記の問題を解決するためになされたものであって、液状の溶媒が存在する状態で、気体、液体、および/または固体物質を注入してコアにシェルが形成されるようにするコア-シェル粒子、好ましくは、リチウム二次電池の正極活物質に使用されるコア-シェル粒子を製造するための装置を提供する。

20

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、非回転体の、長さ方向に拡張された中空のシリンダと；前記シリンダの内壁面と離隔して内蔵された、長さ方向に拡張された回転体と；前記回転体の一側末端に連結設置され、回転体を回転させる駆動部と；前記シリンダの長さ方向を基準としてシリンダの一側末端の外周面に、シリンダの内部と連通するようにそれぞれ形成された第1原料注入口および第2原料注入口と；前記第1原料注入口および第2原料注入口に対向する他側シリンダの末端に、シリンダの内部と連通するように形成された排出口と；前記シリンダの外周面に形成され、シェル物質をシリンダの内部に供給する少なくとも1つ以上のシェル物質注入口と；前記シリンダの外周面と内周面との間に形成され、熱交換物質が移動する経路を提供する熱交換物質移動経路と；前記熱交換物質移動経路に連結設置され、熱交換物質を注入する熱交換物質注入口と；前記熱交換物質移動経路に連結設置され、熱交換物質を排出する熱交換物質排出口とを備える反応器と、

30

前記反応器の第1原料注入口に連結設置された第1貯蔵部と、

前記反応器の第2原料注入口に連結設置された第2貯蔵部と、

前記反応器の排出口に連結設置され、排出口から排出される生成物を固体粒子と液体とに分離する固液分離部と、

前記固液分離部に連結設置され、固液分離部で分離された固体粒子を乾燥させる乾燥部とを含むコア-シェル粒子の製造装置を提供する。

40

【0013】

また、本発明は、非回転体の、長さ方向に拡張された中空のシリンダの内壁面と離隔して内蔵された、長さ方向に拡張された回転体との間にバッファー溶液を満たした後、空気を外部に排出させるバッファー溶液充填段階と、

前記バッファー溶液充填段階が終了した後、前記回転体を回転させる回転体回転段階と、

前記回転体が回転するシリンダの内部に、コアを形成する物質が貯蔵された第1貯蔵部および第2貯蔵部の原料を供給して、コア-シェル前駆体を形成する前駆体形成段階と、

前記コア形態の前駆体が形成されるシリンダの内部に、コアをコーティングするシェル

50

物質を供給するシェル物質注入段階と、

前記シェル物質の注入により形成されたコア - シェル粒子を含む液体を固液分離する固液分離段階と、

前記固液分離段階を通して得られたコア - シェル粒子を乾燥させる乾燥段階とを含むコア - シェル粒子の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0014】

本発明は、液状の溶媒が存在する状態で、気体、液体、および/または固体物質を注入してコアにシェルが形成されるようにするコア - シェル粒子、好ましくは、リチウム二次電池の正極活物質に使用されるコア - シェル粒子を製造するための装置を提供する。

10

【0015】

特に、本発明は、別途のコーティング工程なしに、1つの反応器で正極活物質前駆体をコア形態に製造した後、これをコーティングしてコア - シェル粒子を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】図1は、本発明に係るコア - シェル粒子の製造装置の全体構成を示す図である。

【図2】図2は、本発明に係るコア - シェル粒子の製造装置に含まれている反応器を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

20

【0017】

以下、本発明を具体的に説明する。

【0018】

一つの観点において、本発明は、

非回転体の、長さ方向に拡張された中空のシリンダと；前記シリンダの内壁面と離隔して内蔵された、長さ方向に拡張された回転体と；前記回転体の一側末端に連結設置され、回転体を回転させる駆動部と；前記シリンダの長さ方向を基準としてシリンダの一側末端の外周面に、シリンダの内部と連通するようにそれぞれ形成された第1原料注入口および第2原料注入口と；前記第1原料注入口および第2原料注入口に対向する他側シリンダの末端に、シリンダの内部と連通するように形成された排出口と；前記シリンダの外周面に形成され、シェル物質をシリンダの内部に供給する少なくとも1つ以上のシェル物質注入口と；前記シリンダの外周面と内周面との間に形成され、熱交換物質が移動する経路を提供する熱交換物質移動経路と；前記熱交換物質移動経路に連結設置され、熱交換物質を注入する熱交換物質注入口と；前記熱交換物質移動経路に連結設置され、熱交換物質を排出する熱交換物質排出口とを備える反応器と、

30

前記反応器の第1原料注入口に連結設置された第1貯蔵部と、

前記反応器の第2原料注入口に連結設置された第2貯蔵部と、

前記反応器の排出口に連結設置され、排出口から排出される生成物を固体粒子と液体とに分離する固液分離部と、

前記固液分離部に連結設置され、固液分離部で分離された固体粒子を乾燥させる乾燥部とを含むコア - シェル粒子の製造装置を提供する。

40

【0019】

他の観点において、本発明は、

非回転体の、長さ方向に拡張された中空のシリンダの内壁面と離隔して内蔵された、長さ方向に拡張された回転体との間にバッファー溶液を満たした後、空気を外部に排出させるバッファー溶液充填段階と、

前記バッファー溶液充填段階が終了した後、前記回転体を回転させる回転体回転段階と、

前記回転体が回転するシリンダの内部に、コアを形成する物質が貯蔵された第1貯蔵部および第2貯蔵部の原料を供給して、コア - シェル前駆体を形成する前駆体形成段階と、

50

前記コア形態の前駆体が形成されるシリンダの内部に、コアをコーティングするシェル物質を供給するシェル物質注入段階と、

前記シェル物質の注入により形成されたコア - シェル粒子を含む液体を固液分離する固液分離段階と、

前記固液分離段階を通して得られたコア - シェル粒子を乾燥させる乾燥段階とを含むコア - シェル粒子の製造方法を提供する。

【 0 0 2 0 】

以下、添付した図面を参照して、本発明について詳細に説明する。しかし、下記の説明は単に本発明を具体的に説明するためのものであり、下記の説明によって本発明の範囲を限定するものではない。

【 0 0 2 1 】

図 1 は、本発明に係るコア - シェル粒子の製造装置の全体構成を示す図であり、図 2 は、本発明に係るコア - シェル粒子の製造装置に含まれている反応器を示す断面図であって、併せて説明する。

【 0 0 2 2 】

図 1 および図 2 に示されているように、本発明に係るコア - シェル粒子の製造装置は、非回転体の、長さ方向に拡張された中空のシリンダ 6 8 と、前記シリンダ 6 8 の内壁面と離隔して内蔵された、長さ方向に拡張された回転体 6 9 と、前記回転体 6 9 の一側末端に連結設置され、回転体 6 9 を回転させる駆動部 5 0 と、前記シリンダ 6 8 の長さ方向を基準として一側末端の外周面に、シリンダ 6 8 の内部と連通するようにそれぞれ形成された第 1 原料注入口 6 1 および第 2 原料注入口 6 2 と、前記第 1 原料注入口 6 1 および第 2 原料注入口 6 2 に対向する他側シリンダ 6 8 の末端に、シリンダ 6 8 の内部と連通するように形成された排出口 6 3 と、前記シリンダ 6 8 の外周面に形成され、シェル物質をシリンダ 6 8 の内部に供給する少なくとも 1 つ以上のシェル物質注入口 6 4 と、前記シリンダ 6 8 の外周面と内周面との間に形成され、熱交換物質が移動する経路を提供する熱交換物質移動経路 6 7 と、前記熱交換物質移動経路 6 7 に連結設置され、熱交換物質を注入する熱交換物質注入口 6 5 と、前記熱交換物質移動経路 6 7 に連結設置され、熱交換物質を排出する熱交換物質排出口 6 6 とを備える反応器 6 0 と；

前記反応器 6 0 の第 1 原料注入口 6 1 に連結設置された第 1 貯蔵部 1 0 と；

前記反応器 6 0 の第 2 原料注入口 6 2 に連結設置された第 2 貯蔵部 2 0 と；

前記反応器 6 0 の排出口 6 3 に連結設置され、排出口 6 3 から排出される生成物を固体粒子と液体とに分離する固液分離部 9 0 と；

前記固液分離部 9 0 に連結設置され、固液分離部 9 0 で分離された固体粒子を乾燥させる乾燥部 9 2 とを含む。

【 0 0 2 3 】

前記反応器 6 0 は、テイラー渦流 (Taylor Vortex) の流れを形成する反応器であって、基本的に中心軸が同一の、長さ方向に拡張されたシリンダ 6 8 と回転体 6 9、原料注入口 6 1、6 2、排出口 6 3、および前記シリンダ 6 8 に内蔵された回転体 6 9 の回転を決定する駆動部 5 0 を含むシステムとして構成される。

【 0 0 2 4 】

ここで、反応しようとする物質をそれぞれ第 1 原料注入口 6 1 および第 2 原料注入口 6 2 を通してシリンダ 6 8 と回転体 6 9 との間に入れて、前記駆動部 5 0 を稼働させて回転体 6 9 を回転させると、流れが発生する。

【 0 0 2 5 】

この時、前記駆動部は、1 r p m 以上に回転速度を調節可能な変速型攪拌モータを用いることが推奨される。

【 0 0 2 6 】

一方、前記回転体 6 9 の角速度が遅い場合、層流 (l a m i n a r) 状態のクエット流れが生成されるのに対し、角速度の増加に伴って流体が外部円筒方向に出ていこうとする傾向のため、流体が不安定になり、特定の臨界速度以上でテイラー渦流が発生する。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 7 】

テイラー渦流は、軸方向に非常に規則的な環状に配列されており、互いに反対方向に回転するため、軸方向には混ざらずに均一な混合を誘導して原料が互いに混合され、これによってコア - シェル粒子を製造するための前駆体のコアを生成することができる。

【 0 0 2 8 】

この時、前記反応器 6 0 の一側、特定的に反応器 6 0 のシリンダ 6 8 に形成されたシェル物質注入口 6 4 を通してシリンダ 6 8 の内部にシェル物質を注入すると、コアの外周面をコーティングしてコア - シェル形態の二重粒子を形成する。

【 0 0 2 9 】

ここで、前記反応器 6 0 は、その長さ方向を基準として原料、好ましくは、リチウム二次電池の正極活物質を製造するための原料が注入される第 1 原料注入口 6 1 および第 2 原料注入口 6 2 の部分で前駆体が形成される前駆体形成部 1 0 0 が存在し、前記前駆体形成部 1 0 0 の後ろにシェル物質の注入される所からコアシェル形成部 1 1 0 が存在する。

10

【 0 0 3 0 】

一方、本発明に係る前駆体としてコアを形成する原料は、当業界で通常使用する原料であれば特に限定されない。

【 0 0 3 1 】

特に、前記原料は、液状の溶媒が存在する状態で、気体、液体、および/または固体物質を注入してコアの前駆体を形成することができる。

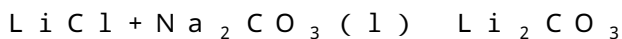
【 0 0 3 2 】

その一例として、次の化学式 1 のように、塩化リチウムおよび炭酸ナトリウムを用いた液 - 液反応により、炭酸リチウムからなるコアを形成することができる。

20

【 0 0 3 3 】

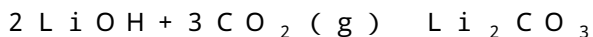
[化学式 1]



他の例として、次の化学式 2 のように、水酸化リチウムおよび二酸化炭素を用いた気液反応により、炭酸リチウムからなるコアを形成することができる。

【 0 0 3 4 】

[化学式 2]

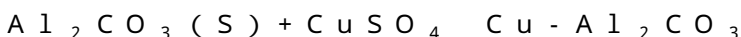


さらに他の例として、次の化学式 3 のように、炭酸アルミニウムおよび硫酸銅を用いた固 - 液反応により、銅炭酸アルミニウムからなるコアを形成することができる。

30

【 0 0 3 5 】

[化学式 3]



ここで、前記塩化リチウムおよび炭酸ナトリウム；または水酸化リチウムおよび二酸化炭素；または炭酸アルミニウムおよび硫酸銅はそれぞれ一對の原料として、第 1 原料注入口 6 1 および第 2 原料注入口 6 2 に連結設置された第 1 貯蔵部 1 0 および第 2 貯蔵部 2 0 に別途にそれぞれ貯蔵されるとよい。

【 0 0 3 6 】

一方、前記コアをコーティングしてコア - シェル粒子を製造するためのシェル物質は、コアをコーティングできる物質であれば特に限定されないが、好ましくは、高分子、金属、酸化金属などを使用するのが良く、好適には、銅、コバルト、またはマンガンを含む金属もしくは金属酸化物；またはポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコールメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、およびポリ塩化ビニリデンから構成された群より選択された高分子を使用するのが良い。

40

【 0 0 3 7 】

また、前記シェル物質は、別途の貯蔵手段、例えば、シェル物質貯蔵部 7 0 に貯蔵した

50

後、使用者の選択に応じて、シェル物質貯蔵部 70 をシェル物質注入口 64 に連結設置して反応器 60 に供給してもよい。

【0038】

前記シェル物質注入口 64 は、コアにシェルを形成させることができるように反応器 60 に備えられ、その位置および個数は使用者の選択に応じて決定されるが、好ましくは、長さ方向に拡張された反応器 60 のシリンダ 68 に備えられる原料注入口 61、62 と排出口 63 との間に少なくとも 1 つ以上形成されるのが良い。

【0039】

本発明に係る反応器 60 は、温度調節により、コア - シェル粒子が形成される反応を調節することができる。

10

【0040】

この時、前記反応器 60 の温度を加熱または冷却するために、シリンダ 68 の外周面と内周面との間に熱交換物質が移動する経路を提供する熱交換物質移動経路 67 を形成し、前記熱交換物質移動経路 67 に熱交換物質を注入または排出するために、熱交換物質注入口 65 および熱交換物質排出口 66 を形成することができる。

【0041】

ここで、前記熱交換物質は、当業界で通常使用される物質、例えば、冷媒などを使用することができる。

【0042】

特定の態様として、本発明に係る熱交換物質移動経路 67 は、より迅速に反応器 60 の温度を調節するために、シリンダ 68 の内周面と外周面との間に複数形成されたり、放射状の構造に形成されてもよい。

20

【0043】

他の特定の態様として、本発明に係るコア - シェル粒子の製造装置は、前記熱交換物質注入口 65 および熱交換物質排出口 66 の間に熱交換物質を循環させることが可能な循環ポンプ 80 がさらに連結設置され、熱交換物質を連続的に循環させてもよい。

【0044】

一方、本発明に係る原料が貯蔵されている第 1 貯蔵部 10 と、前記第 1 貯蔵部 10 に連結設置され、貯蔵された原料が供給される第 1 原料注入口 61 との間、および他の原料が貯蔵されている第 2 貯蔵部 20 と、前記第 2 貯蔵部 20 に連結設置され、貯蔵された原料が供給される第 2 原料注入口 62 との間に、それぞれ第 1 ポンプ 30 および第 2 ポンプ 40 が連結設置され、供給される原料の量を定量的に調節することができる。

30

【0045】

この時、前記第 1 ポンプ 30 および第 2 ポンプ 40 は特に限定されないが、好ましくは、定量ポンプを用いるのが良い。

【0046】

本発明に係る固液分離部 90 は、前記反応器 60 の排出口 63 に連結設置され、排出口 63 から排出される生成物、例えば、コア - シェル粒子を含む液体を固体と液体とに分離するためのものであって、かかる目的を有する当業界における通常の固液分離装置であればいずれを用いても構わないが、好ましくは、遠心分離機または脱水機を用いるのが良い。

40

【0047】

本発明に係る乾燥部 92 は、前記固液分離部 90 に連結設置され、固液分離部 90 で分離された固体粒子、特定のコア - シェル粒子を乾燥させるためのものである。

【0048】

前記乾燥部 92 の乾燥方法は、当業界で通常使用される方法を使用する。

【0049】

特定の態様として、本発明に係るコア - シェル粒子の製造装置は、前記乾燥部 92 の後段に、乾燥したコア - シェル粒子、好ましくは、コア - シェル粒子からなる正極活物質の粒子形状および粒子サイズの均一度を分析するために、走査電子顕微鏡をさらに連結設置

50

してもよい。

【0050】

他の特定の態様として、本発明に係るコア - シェル粒子の製造装置は、前記走査電子顕微鏡の後段に、コア - シェル粒子からなる正極活物質の密度を測定する密度測定器をさらに含んでもよい。

【0051】

以下、このような構成を有する本発明に係るコア - シェル粒子の製造装置を用いてコア - シェル粒子を製造する方法を説明する。

【0052】

まず、非回転体の、長さ方向に拡張された中空の反応器60に含まれているシリンダ68の内壁面と離隔して内蔵された、長さ方向に拡張された回転体69との間にバッファ溶液を満たした後、空気を外部に排出させるバッファ溶液充填段階と、

前記バッファ溶液充填段階が終了した後、前記回転体69を回転させる回転体回転段階と、

前記回転体69が回転するシリンダ68の内部に、コアを形成する物質が貯蔵された第1貯蔵部10および第2貯蔵部20の原料を供給して、コア - シェル前駆体を形成する前駆体形成段階と、

前記コア形態の前駆体が形成されるシリンダ68の内部に、コアをコーティングするシェル物質を供給するシェル物質注入段階と、

前記シェル物質の注入により形成されたコア - シェル粒子を含む液体を固液分離する固液分離段階と、

前記固液分離段階を通して得られたコア - シェル粒子を乾燥させる乾燥段階とを含む。

【0053】

ここで、前記回転体69の回転速度は、1rpm以上であるのが良い。

【0054】

また、前記バッファ溶液は、当業界で通常使用されるバッファ溶液であれば特に限定されない。

【0055】

一方、前記固液分離段階で分離されるコア - シェル粒子を含む液体は、反応器内部の反応物が定常状態に到達したのものを使用し、前記第1貯蔵部10および第2貯蔵部20にはそれぞれ、塩化リチウムおよび炭酸ナトリウム；または水酸化リチウムおよび二酸化炭素；または炭酸アルミニウムおよび硫酸銅を一对としてそれぞれ貯蔵される。

【0056】

しかし、前記第1貯蔵部10および第2貯蔵部20に貯蔵される原料は、前述した物質に限定されるものではない。

【0057】

また、前記シェル物質は、銅、コバルト、もしくはマンガンを含む金属もしくは金属酸化物；またはポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコールメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、およびポリ塩化ビニリデンから構成された群より選択された高分子を使用するのが良い。

【0058】

一方、本発明により製造されたコア - シェル粒子は、数ナノメートルから数マイクロメートル単位の直径を有することが好ましいが、これに限定されるものではない。

【実施例】

【0059】

以下、実施例を通して本発明を具体的に説明する。しかし、下記の実施例は単に本発明を具体的に説明するためのものであり、これらの実施例によって本発明の範囲を限定するものではない。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 0 】

[実施例 1]

まず、反応器の内部にバッファ溶液を満たし、反応器に残存する空気を外部に排出させた。

【 0 0 6 1 】

その後、モータを駆動させて、前記モータに連結設置された反応器の回転体を 1, 0 0 0 r p m で回転させた。

【 0 0 6 2 】

その後、定量ポンプを用いて、第 1 貯蔵部に貯蔵された塩化リチウムと、第 2 貯蔵部に貯蔵された炭酸ナトリウムとを反応器に注入して反応させることによって、コアを形成させた。

10

【 0 0 6 3 】

その後、シェル物質注入口に銅イオンを注入し、コアの外周面にシェル物質をコーティングして、コア - シェル粒子を形成させた。

【 0 0 6 4 】

その後、遠心分離機を用いて、コア - シェル粒子を含む液体を固体粒子と液体とに分離した後、乾燥機でコア - シェル粒子を乾燥して、最終的なコア - シェル正極活物質粒子を製造した。

【 0 0 6 5 】

[実施例 2]

実施例 1 と同様の方法で実施するが、第 1 貯蔵部に貯蔵された塩化リチウムと第 2 貯蔵部に貯蔵された炭酸ナトリウムの代わりに、第 1 貯蔵部に水酸化リチウムを、第 2 貯蔵部に二酸化炭素を貯蔵して実施した。

20

【 0 0 6 6 】

[実施例 3]

実施例 1 と同様の方法で実施するが、第 1 貯蔵部に貯蔵された塩化リチウムと第 2 貯蔵部に貯蔵された炭酸ナトリウムの代わりに、第 1 貯蔵部に炭酸アルミニウムを、第 2 貯蔵部に硫酸銅を貯蔵して実施した。

【 0 0 6 7 】

以上説明したように、本発明の属する技術分野における当業者は、本発明がその技術的な思想や必須的特徴を変更することなく他の具体的な形態で実施可能であることを理解することができる。そのため、以上に述べた実施例は全て例示的なものであり限定的ではないと理解しなければならない。本発明の範囲は、上記の詳細な説明よりは、後述する特許請求の範囲の意味および範囲、そしてその等価概念から導出される全ての変更または変形された形態が本発明の範囲に含まれると解釈されなければならない。

30

【 符号の説明 】

【 0 0 6 8 】

1 0 : 第 1 貯蔵部

2 0 : 第 2 貯蔵部

3 0 : 第 1 ポンプ

4 0 : 第 2 ポンプ

5 0 : 駆動部

6 0 : 反応器

6 1 : 第 1 原料注入口

6 2 : 第 2 原料注入口

6 3 : 排出口

6 4 : シェル物質注入口

6 5 : 熱交換物質注入口

6 6 : 熱交換物質排出口

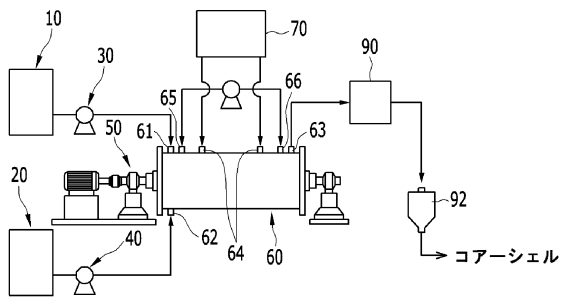
6 7 : 熱交換物質移動経路

40

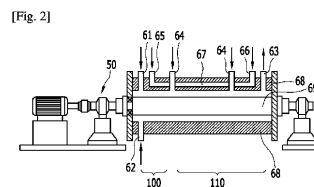
50

- 68 : シリンダ
- 69 : 回転体
- 70 : シェル物質貯蔵部
- 80 : 循環ポンプ
- 90 : 固液分離部
- 92 : 乾燥部
- 100 : 前駆体形成部
- 110 : コアシェル形成部

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(73)特許権者 592000705

リサーチ インスティテュート オブ インダストリアル サイエンス アンド テクノロジー
大韓民国 790-300 キョンサンブク - ド ポハン - シ ナム - グ チョンアム - ロ 67

(74)代理人 100083806

弁理士 三好 秀和

(74)代理人 100095500

弁理士 伊藤 正和

(74)代理人 100111235

弁理士 原 裕子

(72)発明者 ホン、 ジョン パル

大韓民国 462-806 キョンギ - ド ソンナム - シ チュンウォン - グ トウンチョン - デ
ロ 457ボン - ギル 27 209

(72)発明者 ソン、 ジュン フン

大韓民国 156-761 ソウル トンジャク - グ ヨイドバン - ロ 44 - ギル 10 11
3 - 707

(72)発明者 ファンボ、 グン

大韓民国 406-766 インチョン ヨンス - グ ウォンインジェ - ロ 315 207 - 5
02

(72)発明者 チェ、 ギョン レ

大韓民国 462-806 キョンギ - ド ソンナム - シ チュンウォン - グ トウンチョン - デ
ロ 457ボン - ギル 27 209

審査官 大畑 通隆

(56)参考文献 国際公開第2013/012147(WO, A1)

特表2006-504513(JP, A)

米国特許出願公開第2012/0080649(US, A1)

国際公開第2011/034165(WO, A1)

国際公開第2010/027119(WO, A1)

特表2010-511990(JP, A)

特表2015-533632(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62

H01M10/05 - 10/0587

H01M10/36 - 10/39

B01J10/00 - 12/02

B01J14/00 - 19/32