

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6953382号
(P6953382)

(45) 発行日 令和3年10月27日(2021.10.27)

(24) 登録日 令和3年10月1日(2021.10.1)

(51) Int.Cl.

F 1

CO 1 G	53/00	(2006.01)
HO 1 M	4/525	(2010.01)
HO 1 M	4/505	(2010.01)
HO 1 M	4/36	(2006.01)
HO 1 M	4/485	(2010.01)

CO 1 G	53/00	A
HO 1 M	4/525	
HO 1 M	4/505	
HO 1 M	4/36	C
HO 1 M	4/36	E

請求項の数 5 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-219974 (P2018-219974)
 (22) 出願日 平成30年11月26日 (2018.11.26)
 (65) 公開番号 特開2019-94256 (P2019-94256A)
 (43) 公開日 令和1年6月20日 (2019.6.20)
 審査請求日 平成30年11月26日 (2018.11.26)
 (31) 優先権主張番号 10-2017-0157765
 (32) 優先日 平成29年11月23日 (2017.11.23)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
韓国 (KR)
 (31) 優先権主張番号 10-2018-0142946
 (32) 優先日 平成30年11月19日 (2018.11.19)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
韓国 (KR)

(73) 特許権者 517113750
エコプロ ビーエム カンパニー リミテッド
ECOPRO BM CO., LTD.
大韓民国 28116, チュンジョンプク
ト, チョンジューシ, チョンウォン-ク
, オチャン-ウプ, クアハクサノブ 2-
口, 587-40
(74) 代理人 100166372
弁理士 山内 博明
(74) 代理人 100115451
弁理士 山田 武史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】リチウム複合酸化物及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面で Ni³⁺ の含量が Ni²⁺ 含量より高く、 Ni³⁺ / Ni²⁺ の比が 1.5 以上であるリチウム複合酸化物であって、

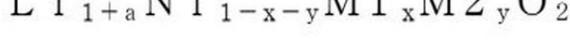
前記リチウム複合酸化物は、下記の化学式 1 で表示される酸化物とリチウム化合物とを含み、

前記リチウム複合酸化物内の残留リチウムとリチウム低減用金属化合物とが反応して形成されるリチウム化合物は、下記の化学式 2 で表示されるものであり、

前記リチウム低減用金属化合物は、 MO OH、 MO_x (前記 M は、 Co であり、 0.0

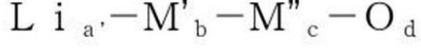
0.1 < x < 2 である) からなる群より選ばれるものであるリチウム複合酸化物。

【化 1】



(上記化学式 1 において M1 は、 Co であり、 M2 は、 Al、 Mn、 Mg、 Si、 P、 V、 W、 Zr、 Ba、 及び Ga からなる群より選ばれた 1 つ以上の元素であり、 -0.2
a < 0.5 であり、 0.01 < x < 0.5、 0.01 < y < 0.2 である。)、

【化 2】



10

20

(上記化学式2においてM'は、Alであり、M"は、Co、Ba、Mn、Mg、Ga、V、Si、W、及びZrからなる群より選ばれた1つ以上の元素を含み、0.1'a'3であり、0.1b2、0.1c10、0.1d10である。)

【請求項2】

前記リチウム化合物は、LiCO₂、LiAlO₂、Li₆Zr₃O₉、Li₂ZrO₃、Li₂VO₃、Li₃VO₄、LiMn₂O₄、Li₂MnO₃、Li₄WO₅、及びLi₂WO₄からなる群より選ばれるものである請求項1に記載のリチウム複合酸化物。

【請求項3】

前記リチウム化合物は、前記化学式1によって表現される酸化物と結晶構造が相違したものである請求項1に記載のリチウム複合酸化物。

【請求項4】

下記の化学式1によって表現される酸化物を用意するステップと、

前記化学式1によって表現される酸化物をリチウム低減用金属化合物と混合するステップと、

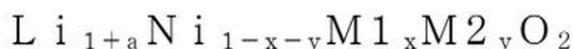
前記化学式1によって表現される酸化物と前記リチウム低減用金属化合物との混合物を、エネルギーを印加しつつ攪拌するステップと、

表面でNi³⁺の含量がNi²⁺含量より高く、Ni³⁺ / Ni²⁺の比が1.5以上であるリチウム複合酸化物を生成するステップと、

を含み、

前記リチウム低減用金属化合物は、MOOH、MO_x（前記Mは、Coであり、0.01 < x < 2である）からなる群より選ばれるものであるリチウム複合酸化物の製造方法。

【化1】



(上記化学式1においてM1は、Coであり、M2は、Al、Mn、Mg、Si、P、V、W、Zr、Ba、及びGaからなる群より選ばれた1つ以上の元素であり、-0.2a-0.5であり、0.01 < x < 0.5、0.01 < y < 0.2である。)

【請求項5】

前記リチウム低減用金属化合物は、固体状態である請求項4に記載のリチウム複合酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム複合酸化物及びその製造方法に関し、より詳細には、リチウム複合酸化物をリチウム反応用金属化合物と混合し、攪拌、熱処理して、表面に残留リチウムとリチウム低減用金属化合物とが反応して形成される生成物を含み、Ni³⁺の含量がNi²⁺含量より高く、Ni³⁺ / Ni²⁺の比が1.5以上であって、残留リチウムが減少しても、寿命特性及び容量特性が改善されたリチウム複合酸化物及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電池は、正極と負極とに電気化学反応の可能な物質を用いることにより、電力を発生させるものである。このような電池のうち、代表的な例では、正極及び負極においてリチウムイオンがインターカレーション / ディンターカレーションされるときの化学電位 (chemical potential) の変化によって電気エネルギーを生成するリチウム二次電池がある。

【0003】

リチウム二次電池は、リチウムイオンの可逆的なインターカレーション / ディンターカ

10

20

30

40

50

レーションの可能な物質を正極及び負極の活物質として用いて、正極と負極との間に有機電解液又はポリマー電解液を充電させて製造する。

【0004】

リチウム二次電池の正極活物質では、リチウム複合金属化合物が用いられており、その例として、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 などの複合金属酸化物等が研究されている。

【0005】

正極活物質のうち、 LiCoO_2 は、寿命特性及び充放電効率に優れて、最も多く用いられているが、構造的な安定性が劣り、原料として用いられるコバルトの資源的限界のために高価であるから、価格競争力に限界があるという短所を有している。

10

【0006】

LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウムマンガン酸化物は、熱的安全性に優れ、値段が安いという長所があるが、容量が小さく、高温特性が劣悪であるという問題点がある。また、 LiNiO_2 系正極活物質は、高い放電容量の電池特性を表しているが、 Li と遷移金属との間のカチオン混合(cation mixing)の問題のため、合成が非常に難しく、それにより、レート(rate)特性に大きな問題点がある。

【0007】

このようなカチオン混合の深化程度によって多量の Li 副産物が発生するようになり、これらの Li 副産物のほとんどは、 LiOH 及び Li_2CO_3 の化合物からなり、正極ペースト製造の際、ゲル(gel)化されるという問題点と、電極製造後に充放電の進行によるガス発生の原因となるという問題点とを有している。また、残留 Li_2CO_3 は、セル(cell)のスウェーリング現象を増加させてサイクルを減少させるだけでなく、バッテリが膨れ上がる原因となる。したがって、このような問題点を解決するための技術に対する必要性が高いことが実情である。

20

【0008】

従来、このような問題点を解決するために、正極活物質を蒸溜水等に水洗する水洗工程を行ったが、このような場合、残留リチウムは低減するが、水洗により電気化学的性能が劣化されるという問題点があった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0009】

本発明は、上記のような課題を解決するために、表面における Ni^{2+} イオンと Ni^{3+} イオンとの含量が調節されたリチウム複合酸化物を提供することを目的とする。

【0010】

本発明は、さらに、表面に残留リチウムとリチウム低減用金属化合物とが反応して形成されるリチウム化合物を含むリチウム複合酸化物を提供することを目的とする。

【0011】

本発明は、さらに、本発明に係るリチウム複合酸化物を製造する製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

40

【0012】

本発明は、上記のような課題を解決するために、表面における Ni^{2+} イオンと Ni^{3+} イオンとの含量が調節された正極活物質を提供する。本発明に係るリチウム複合酸化物は、表面で Ni^{3+} の含量が Ni^{2+} 含量より高く、 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ の比が1.5以上であることを特徴とする。

【0013】

図1に示すように、層状構造の正極活物質における Ni^{3+} は、層状構造内に位置するが、前記リチウムニッケル-コバルト-アルミニウム酸化物層には Ni^{2+} と Ni^{3+} とが共存しており、そのうち、一部の Ni^{2+} は層間に存在しながら可逆的リチウム層に挿入されている構造でありうる。すなわち、このような構造において可逆的リチウム層に挿

50

入されたNiイオンは全てNi²⁺であり、充電過程で可逆的リチウム層に挿入されたNiイオンの酸化数値が変わらない。

【0014】

本発明に係る正極活物質において、Ni³⁺の含量がNi²⁺の含量より多く、Ni³⁺ / Ni²⁺の比が1.5以上であり、前記可逆的リチウム層に挿入されて結合されるNi²⁺のモル分率は、好ましくは前記可逆的リチウム層のLi結合部位の総量を基準に0.03~0.07であり、XPS分析の際、Ni²⁺の含量が40%未満であることを特徴とする。前記Ni²⁺モル分率があまり低ければ、リチウム層に挿入されて結合されるNi²⁺のモル分率が足りず、結晶構造が不安定であるため、サイクル特性が劣ることがあり、逆に、あまり高ければ、容量低下などの問題点が生じ得るので、好ましくない。

10

【0015】

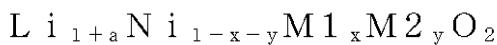
本発明は、さらに、正極活物質内の残留リチウムとリチウム低減用金属化合物とが反応して生成されるリチウム化合物を表面に含む正極活物質を提供する。

【0016】

本発明に係るリチウム複合酸化物は、下記の化学式1で表示される。

【0017】

【化1】



【0018】

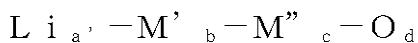
20

(上記化学式1においてM1は、CoまたはMnであり、M2は、Al、Mn、Mg、Si、P、V、W、Zr、Ba、及びGaからなる群より選ばれた1つ以上の元素であり、-0.2~0.5であり、0.01~0.5、0.01~y~0.2である。)

本発明において、前記リチウム複合酸化物内の残留リチウムと前記リチウム低減用金属化合物とが反応して形成されるリチウム化合物は、下記の化学式2で表示される。

【0019】

【化2】



30

【0020】

(上記化学式2においてM'は、AlまたはMnであり、M''は、Co、Ba、B、Ti、Mn、Mg、Fe、Cu、Ag、Ca、Na、K、In、Ga、Ge、V、Mo、Nb、Si、W、及びZrからなる群より選ばれた1つ以上の元素を含み、0~a~3であり、0~b~2、0~c~10、0~d~10である。)

本発明は、上記化学式1で表示される正極活物質の表面に上記化学式2で表示されるリチウム化合物を含み、上記化学式1の正極活物質と上記化学式2のリチウム化合物とは、結晶構造が互いに相違したことを特徴とする。

【0021】

本発明において、前記残留リチウムとリチウム低減用金属化合物とが反応したリチウム化合物は、LiCoO₂、LiAlO₂、Li₂PO₄、Li₃PO₄、Li₂TiO₃、Li₂Ti₂(PO)₄、Li₂Ti₇O₄、Li₂Ti₂O₄、Li₆Zr₃O₉、Li₂ZrO₃、Li₂VO₃、Li₂CoTiO₂、Li₂NiO₃、Li₂NiO₂、Ba₁₉Li₄₄、BaLi₄、Li₃VO₄、Li₂VP₂O₇、Li₂Mn₂O₄、Li₂MnO₃、Li₂Mn₂O₇、Li₂Mn₂O₂、Li₄WO₅、及びLi₂WO₄で表示される群から選ばれることを特徴とする。

40

【0022】

本発明において、前記リチウム低減用金属化合物は、MOH、MOOH、MO_x(前記Mは、Co、Ni、Al、Ba、B、Ti、Mn、Mg、Fe、Cu、Ag、Ca、Na、K、In、Ga、Ge、V、Mo、Nb、Si、及びZrからなる群より選ばれ、0~

50

001 × 2である)で表示されることを特徴とする。本発明に係るリチウム複合酸化物は、製造過程において前記リチウム低減用金属化合物が固体状態で混合されることを特徴とする。すなわち、前記リチウム低減用金属化合物は、固体状態で残留リチウムと反応できる化合物であることを特徴とする。

【0023】

本発明は、さらに、

リチウム複合酸化物を用意するステップと、

前記リチウム複合酸化物をリチウム低減用金属化合物と混合するステップと、

前記リチウム複合酸化物と前記リチウム低減用金属化合物との混合物を、エネルギーを印加しつつ攪拌するステップとを含む本発明に係るリチウム複合酸化物の製造方法を提供する。

10

【0024】

本発明に係るリチウム複合酸化物の製造方法において、前記リチウム低減用金属化合物は、 Co_3O_4 、 CoOOH 、 Co(OH)_2 、及び CoSO_4 からなる群より選ばれることを特徴とする。

【0025】

本発明に係るリチウム複合酸化物の製造方法において、前記リチウム複合酸化物と前記リチウム低減用金属化合物とは、固体状態で混合されることを特徴とする。すなわち、本発明に係るリチウム複合酸化物の製造方法は、従来、水洗工程の際に発生する容量低下を防止しながらも、残留リチウムを低減するために、固体状態のリチウム低減用金属化合物と正極活物質とを反応させることを特徴とする。

20

【0026】

本発明に係るリチウム複合酸化物の製造方法は、このように、リチウム複合酸化物とリチウム低減用金属化合物との混合物を、エネルギーを印加しつつ攪拌し、反応させて正極活物質とは異なる結晶構造のリチウム化合物が生成されることを特徴とする。

【発明の効果】

【0027】

本発明に係るリチウム複合酸化物は、表面に残留リチウムと残留リチウム低減用化合物とが固体状態で相互反応して生成される正極活物質とは異なる構造のリチウム化合物を含み、これにより、表面における Ni^{2+} イオンと Ni^{3+} イオンとの含量が調節されて残留リチウムが低減すると同時に、従来、残留リチウム低減のための水洗工程による劣化が防止されて、容量が大きく増加するという効果を奏する。

30

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】層状正極活物質において Ni^{2+} 、 Ni^{3+} の作用を示す図である。

【図2】本発明の一実施例において製造されたリチウム複合酸化物での Ni^{2+} 、 Ni^{3+} の分布をXPSによって測定した結果のグラフである。

【発明を実施するための最善の形態】

【0029】

以下、本発明を下記の実施例により詳細に説明する。ただし、下記の実施例は、本発明を例示するためのものであり、これらによって本発明が制限されるものではない。本発明の請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同じ構成を有し、同じ作用効果を奏するものはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

40

<実施例>リチウム複合酸化物の製造

共沈反応によってリチウム複合酸化物を製造するために、 NiCo(OH)_2 及び NiCoAl(OH)_2 で表示される前駆体を製造した。

【0030】

製造した前駆体にリチウム化合物として LiOH 、 Li_2CO_3 を添加し、熱処理してリチウム二次電池用正極活物質を製造した。

【0031】

50

製造したリチウム複合酸化物とリチウム低減用化合物とで Co(OH)_2 、 CoOOH 、 Co_3O_4 、及び CoSO_4 を混合し、エネルギーを印加しつつ攪拌した。

【0032】

このように製造されたリチウム複合酸化物と混合されたリチウム低減用化合物は、下記の表1に示すとおりである。

【0033】

【表1】

	リチウム複合酸化物	リチウム低減用化合物	水洗可否	10
実施例-1	$\text{LiNi}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$	Co_3O_4	×	
実施例-2	$\text{LiNi}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$	CoOOH	×	
実施例-3	$\text{LiNi}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$	Co(OH)_2	×	
比較例-1	$\text{LiNi}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$	Co_3O_4 、 CoSO_4	○	
比較例-2	$\text{LiNi}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$	×	○	
比較例-3	$\text{LiNi}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$	×	×	20

【0034】

<比較例>

活物質製造後、 Co_3O_4 又は CoSO_4 塩が含まれた溶液で水洗工程を行うことを除いては、上記実施例1と同様にして、比較例1の正極活物質を製造した。

【0035】

リチウム低減用化合物として Co_3O_4 を混合せずに活物質製造後、別のコバルトが含まれていない蒸溜水で水洗工程を行って比較例2の正極活物質を製造した。

【0036】

リチウム低減用化合物を混合せずに活物質製造後、水洗工程も行わずに比較例3の正極活物質を製造した。

<実験例> XPS測定

上記実施例及び比較例において製造した二次電池正極活物質のXPSを測定し、その結果を図2及び下記の表2に示す。

【0037】

本発明により水洗工程無しでリチウム低減用化合物と固相混合する場合、 Ni^{3+} が Ni^{2+} より含量が大きく増加し、 Ni^{3+} / Ni^{2+} の割合が最も高いということを確認することができる。

【0038】

30

40

【表2】

区分	XPS分析		
	Ni ³⁺	Ni ²⁺	Ni ³⁺ / Ni ²⁺
実施例-1	66.0%	34.0%	1.94
比較例-1	44.1%	55.9%	0.79
比較例-2	32.4%	67.6%	0.48
比較例-3	53.7%	46.3%	1.16

10

【0039】

<実験例> 残留リチウム測定

上記実施例及び比較例において製造した正極活物質の残留リチウムを測定した。

【0040】

具体的に、生成した10gのリチウム複合酸化物を100gの蒸溜水に浸漬させた後、10分間攪拌した。攪拌が終わった後、これをろ過してろ過物を取得し、ここに、0.1MのHCl溶液を添加してpH5となるように滴定した。

20

【0041】

このとき、添加されたHCl溶液の体積を測定し、使用した二次電池正極活物質の残留リチウムを分析した結果を下記の表3に示す。

【0042】

【表3】

区分	残留リチウム (ppm)		
	LiOH	Li ₂ CO ₃	自由Li
実施例-1	5021	6990	0.178
実施例-2	4948	7270	0.178
実施例-3	5012	6978	0.178
比較例-1	1311	1598	0.045
比較例-2	629	1628	0.026
比較例-3	7033	9914	0.250

30

40

【0043】

<製造例> 電池の製造

上記実施例及び比較例において製造された二次電池正極活物質を用いて電池を製造した。

【0044】

まず、二次電池正極活物質、導電材としてスーパー-P(super-P)、及び結合剤としてポリビニリデンフルオライド(PVdF)を95:5:3の重量比で混合してスラリを製造した。製造されたスラリを15μm厚のアルミ箔に均一に塗布し、これを135で真空乾燥してリチウム二次電池用正極を製造した。

50

【0045】

取得されたリチウム二次電池用正極、相対電極としてリチウムホイル、セパレータとして25μm厚の多孔性ポリエチレン膜(Celguard LLC., Celgard 2300)、及び液体電解液として、1.15M濃度のLiPF₆が含まれた、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとが3:7の体積比で混合された溶媒を使用してコイン電池を製造した。

<実験例>電池特性測定 - 容量特性

前記製造例において製造された本発明の正極活物質及び比較例の正極活物質を含む電池の初期容量を測定し、その結果を表4に示す。

【0046】

【表4】

区分	1 st 充放電 (0.15C、3.0~4.25V@25°C)		
	充電	放電	効率
	mA h/g	mA h/g	%
実施例-1	229.5	205.8	89.7
実施例-2	229.0	205.4	89.7
実施例-3	229.2	205.2	89.5
比較例-1	230.2	201.1	87.4
比較例-2	229.1	199.4	87.0
比較例-3	230.1	203.9	88.6

【0047】

<実験例>電池特性測定 - 寿命特性及び高温保存特性

上記製造例において製造された本発明の正極活物質及び比較例の正極活物質を含む電池の寿命特性及び高温保存特性を保存前後の抵抗として測定し、その結果を表5及び表6に示す。

【0048】

10

20

30

【表 5】

区分	寿命 (@ 1 0 0 c y c l e)
	常温 (1 C、3.0 ~ 4.25 V)
	%
実施例-1	93.1
実施例-2	93.3
実施例-3	93.9
比較例-1	78.9
比較例-2	72.3
比較例-3	87.8

10

【0049】

20

【表 6】

区分	寿命 1 m p	
	1 s t	1 0 0 t h
	Ω	Ω
実施例-1	2.9	12.3
実施例-2	2.0	11.3
実施例-3	1.9	11.5
比較例-1	3.6	19.9
比較例-2	22.0	51.5
比較例-3	4.7	37.6

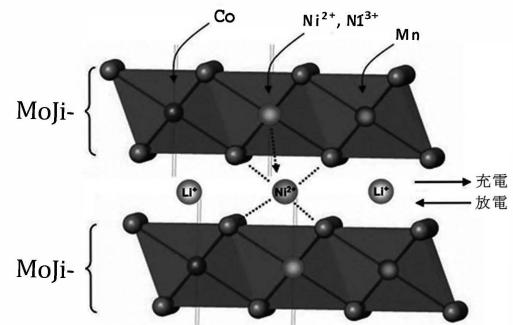
30

【0050】

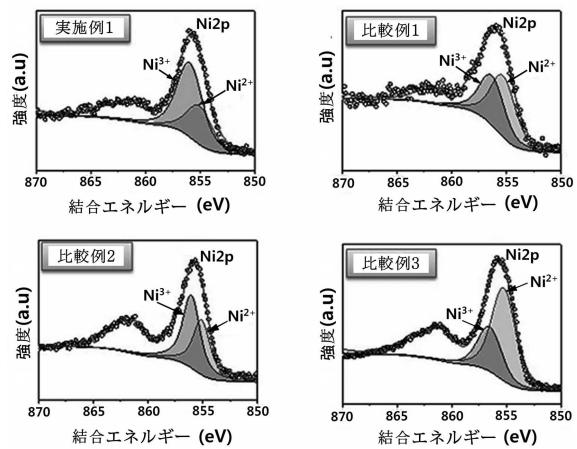
40

上記の表 5、表 6 において、本願発明に係る実施例の場合、寿命特性が比較例に比べて大きく改善されることが確認できる。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 H 01M 4/58 (2010.01) H 01M 4/485
 H 01M 4/58

(72)発明者 チエ， ムンホ
 大韓民国 28118 チュンチョンブクド チョンジュシ チョンウォング オチャンウブ ヤ
 ンチョンソンデギル116
 (72)発明者 パク， ジョンファン
 大韓民国 28118 チュンチョンブクド チョンジュシ チョンウォング オチャンウブ ヤ
 ンチョンソンデギル116
 (72)発明者 ホ， ギヨンジエ
 大韓民国 28118 チュンチョンブクド チョンジュシ チョンウォング オチャンウブ ヤ
 ンチョンソンデギル116
 (72)発明者 ユ， ヒヨンジョン
 大韓民国 28118 チュンチョンブクド チョンジュシ チョンウォング オチャンウブ ヤ
 ンチョンソンデギル116
 (72)発明者 クォン， ヨンファン
 大韓民国 28118 チュンチョンブクド チョンジュシ チョンウォング オチャンウブ ヤ
 ンチョンソンデギル116
 (72)発明者 パク， ヨンナム
 大韓民国 28118 チュンチョンブクド チョンジュシ チョンウォング オチャンウブ ヤ
 ンチョンソンデギル116
 (72)発明者 ヒヨン， ウンビヨル
 大韓民国 28118 チュンチョンブクド チョンジュシ チョンウォング オチャンウブ ヤ
 ンチョンソンデギル116

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 韓国公開特許第10-2015-0070853 (KR, A)
 米国特許出願公開第2007/0292761 (US, A1)
 韓国登録特許第10-1521086 (KR, B1)
 特表2013-542557 (JP, A)
 特開2006-012433 (JP, A)
 特表2017-533568 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 01 G	5 3 / 0 0	-	5 3 / 1 2
H 01 M	4 / 5 2 5		
H 01 M	4 / 5 0 5		
H 01 M	4 / 3 6		
H 01 M	4 / 4 8 5		
H 01 M	4 / 5 8		