

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5377981号
(P5377981)

(45) 発行日 平成25年12月25日(2013.12.25)

(24) 登録日 平成25年10月4日(2013.10.4)

(51) Int.Cl.

F I

CO 1 G 53/00 (2006.01)
 HO 1 M 4/525 (2010.01)
 HO 1 M 4/505 (2010.01)
 HO 1 M 10/0566 (2010.01)
 HO 1 M 10/052 (2010.01)

CO 1 G 53/00 A
 HO 1 M 4/525
 HO 1 M 4/505
 HO 1 M 10/0566
 HO 1 M 10/052

請求項の数 16 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2008-555166 (P2008-555166)
 (86) (22) 出願日 平成19年2月16日(2007.2.16)
 (65) 公表番号 特表2009-526736 (P2009-526736A)
 (43) 公表日 平成21年7月23日(2009.7.23)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2007/000852
 (87) 国際公開番号 W02007/094645
 (87) 国際公開日 平成19年8月23日(2007.8.23)
 審査請求日 平成22年1月8日(2010.1.8)
 (31) 優先権主張番号 10-2006-0015856
 (32) 優先日 平成18年2月17日(2006.2.17)
 (33) 優先権主張国 韓国(KR)

(73) 特許権者 500239823
 エルジー・ケム・リミテッド
 大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポグ・ヨ
 イーデロ・128
 (73) 特許権者 595137310
 ハンファ ケミカル コーポレーション
 大韓民国 ソウルシ チュンク チャンギ
 ヨドン1
 (74) 代理人 100075812
 弁理士 吉武 賢次
 (74) 代理人 100091487
 弁理士 中村 行孝
 (74) 代理人 100094640
 弁理士 紺野 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム-金属複合酸化物及びこれを用いた電気化学素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウム含有金属複合酸化物であって、
 常磁性金属及び反磁性金属を含んでなり、

(a) 下記の⁷Li-NMR測定条件及び方法により得られる 0 ± 10 ppmのメインピーク($I_{0 \text{ ppm}}$)と、 240 ± 140 ppmのメインピーク($I_{240 \text{ ppm}}$)との相対的な強度の比($I_{0 \text{ ppm}} / I_{240 \text{ ppm}}$)が $0.117 \cdot Z$ (このとき、Zはリチウムに対する反磁性金属のモル数である)値未満であるか；

(b) 0 ± 10 ppmのメインピーク($I_{0 \text{ ppm}}$)と、 240 ± 140 ppmのメインピーク($I_{240 \text{ ppm}}$)との相対的な線幅の比($W_{240 \text{ ppm}} / W_{0 \text{ ppm}}$)が 21.45 未満であるか；又は、

(c) これらの全部を満足させることを特徴とする、リチウム含有金属複合酸化物。

[測定条件]

300 MHz 固相NMRシステム；

MAS回転数：32 kHz；

スペクトル周波数：116.6420 MHz；

温度：室温(25℃)；

化学シフト値スタンダード：H₂Oにおける1M LiCl；

パルスシーケンス：スピンエコー(90°-τ1-180°-τ2)；

スペクトラム幅：500,000 Hz；

10

20

パルス長：90°パルス長－2.25 μsec 及び 180°パルス長－4.50 μsec
；

駆動時間(Dwell time)(τ1)：31.25 μsec；及び、

パルス遅延：2 sec

【請求項2】

⁷Li-NMR測定時、0±10 ppmのメインピーク(I_{0 ppm})と、240±140 ppmのメインピーク(I_{240 ppm})との相対的な強度の比(I_{0 ppm}/I_{240 ppm})が0.039未満であることを特徴とする、請求項1に記載のリチウム含有金属複合酸化物。

【請求項3】

⁷Li-NMR測定時、0±10 ppmのメインピーク(I_{0 ppm})と、240±140 ppmのメインピーク(I_{240 ppm})との相対的な強度の比(I_{0 ppm}/I_{240 ppm})が0.021以下であることを特徴とする、請求項1に記載のリチウム含有金属複合酸化物。

【請求項4】

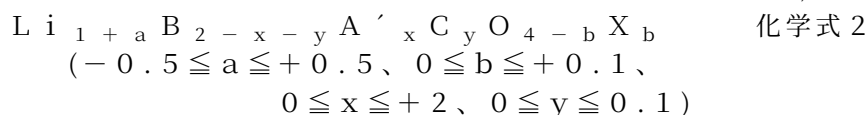
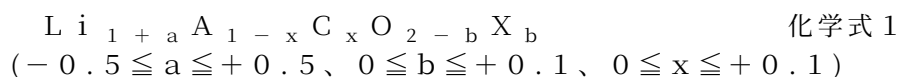
⁷Li-NMR測定時、0±10 ppmのメインピーク(I_{0 ppm})と、240±140 ppmのメインピーク(I_{240 ppm})との相対的な線幅の比(W_{240 ppm}/W_{0 ppm})が20.30以下であることを特徴とする、請求項1に記載のリチウム含有金属複合酸化物。

【請求項5】

リチウムを除いた金属成分が2種以上の多成分系であることを特徴とする、請求項1に記載のリチウム含有金属複合酸化物。

【請求項6】

前記リチウム金属複合酸化物が、下記化学式1又は化学式2で表されることを特徴とする、請求項1に記載のリチウム含有金属複合酸化物。



[上記各式中、

Aは、6配位構造を持つ遷移金属より選ばれる2種以上の元素であり；

A'は、6配位構造を持つ遷移金属より選ばれる1種以上の元素であり；

Bは、4配位構造を持つ遷移金属より選ばれる2種以上の元素であり；

Cは、アルカリ土金属、3B族からなる群より選ばれる1種以上の元素であり；

Xは、5B、6B及び7B族からなる群より選ばれる1種以上の元素である。]

【請求項7】

前記化学式1において、

AはNi、Co、Mnより選ばれる2種以上の元素であり、

CはAl又はMgであり、

XはF、S又はNであることを特徴とする、請求項6に記載のリチウム含有金属複合酸化物。

【請求項8】

前記化学式2において、

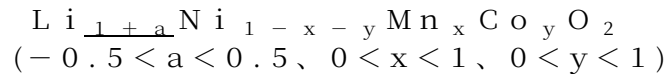
B又はA'はNi、Co、Mnより選ばれる元素であり、

CはAl又はMgであり、

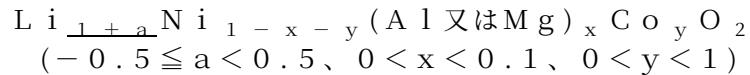
XはF、S又はNであることを特徴とする、請求項6に記載のリチウム含有金属複合酸化物。

【請求項9】

リチウム金属複合酸化物が、



又は



であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム含有金属複合酸化物。

【請求項 1 0】

顆粒体形態であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム含有金属複合酸化物。

【請求項 1 1】

前記リチウム金属複合酸化物顆粒体のサイズが、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項 1 0 に記載のリチウム含有金属複合酸化物。 10

【請求項 1 2】

前記リチウム含有複合酸化物のタップ密度が、 1.8 g/cm^3 以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム含有金属複合酸化物。

【請求項 1 3】

2 種以上の遷移金属を含む金属前駆体化合物水溶液、アルカリ化剤及びリチウム前駆体化合物を混合して、リチウムを除いた遷移金属水酸化物を沈殿させた後、

前記混合物中に超臨界又は亜臨界条件の水を混合して、既に沈殿された遷移金属水酸化物粒子にリチウムイオンが挿入されたリチウム金属複合酸化物を乾燥、顆粒化及び焼させて製造されることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム含有金属複合酸化物。 20

【請求項 1 4】

請求項 1 ～ 1 3 の何れか一項に記載のリチウム含有金属複合酸化物を含むことを特徴とする、電極。

【請求項 1 5】

- (a) 請求項 1 ～ 1 3 の何れか一項に記載のリチウム含有金属複合酸化物を含む正極と；
- (b) 負極と；
- (c) 電解液と；及び、
- (d) 分離膜を備えてなることを特徴とする、電気化学素子。

【請求項 1 6】

請求項 1 5 の電気化学素子が、リチウム二次電池であることを特徴とする、電気化学素子。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、改善されたメタルオーダーリングにより結晶構造学的安全性及び高密度の特性を示すリチウム金属複合酸化物、前記リチウム金属複合酸化物を含む電極、及び前記電極を備えて高用量且つ長寿命の特性を示す電気化学素子に関する。

【背景技術】

【0002】

最近、電気電子機器の移動性や携帯性の増加に伴い、二次電池の需要が飛躍的に増加している。リチウム二次電池は、1990年代初に日本ソニー社により工業的に生産され始めた電池として、従来のNi-CdやNi-MH電池などよりも軽量且つ高用量であるから、携帯電話やノートブックコンピュータの市場の大部分を占有している。さらには、電動工具、電気自転車、電動スクーター、ゲーム機、無線清掃機、サービスロボット、ハイブリッド自動車などの高出力中大型電池として急速に市場を広めていっている。 40

【0003】

一般に、リチウムイオン二次電池は、正極活物質としてコバルト酸リチウム(LiCoO_2)、負極活物質としてカーボン、電解質として六フッ化リン酸リチウムなどを使用している。正極活物質としては、層状構造を有するコバルト酸リチウム(LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム(LiNiO_2)及びスピネル構造を有するマンガン酸リチウム(LiM 50

Ni_2O_4)などが知られているが、実際に商業的に用いられるものはコバルト酸リチウムが大部分である。しかしながら、主成分であるコバルトの需給が不安定であり、且つ、コバルトが高価であるから、コバルトをNi、Mn等の異なる遷移金属に一部置換した物質、或いはコバルトがほぼ含まれていないスピネル構造のマンガン酸リチウムなどが商業的に使われ始めた。高電圧下でも構造的により安定した新規化合物、或いは、従来の正極活物質に異なる金属酸化物をドーピング又はコートして安全性を向上させた物質なども開発されている。

【0004】

従来の正極活物質の製造方法のうち、最も広く知られた方法としては、乾式焼成法及び湿式沈殿法がある。乾式焼成法は、コバルト(Co)などの遷移金属酸化物又は水酸化物及びリチウム供給源である炭酸リチウム又は水酸化リチウムを乾燥状態で混合した後、700℃～1000℃の高温で5時間～48時間焼成させることにより、正極活物質を製造する。乾式焼成法は、金属酸化物を製造するためによく使用される伝統技術であるので、接近が容易であるが、原料物質を均一に混合し難くて単一相の製品を得難いと共に、2種以上の遷移金属からなる多成分系正極活物質の場合、原子レベル水準まで2種以上の元素を均一に配列することが困難である。また、電気化学的性能を改善するために、特定の金属成分をドーピング又は置換方法を使用する場合にも、少量添加された特定の金属成分が均一に混合され難く、所望のサイズの粒子を得るための粉碎及び分級の過程から損失が必須に発生するという問題点もある。

【0005】

正極活物質を製造するための通常の方法のもう一つは、湿式沈殿法である。湿式沈殿法は、コバルト(Co)などの遷移金属含有塩を水に溶解させ、アルカリを添加して遷移金属水酸化物で沈殿させた後、前記沈殿物を濾過及び乾燥し、ここにリチウム供給源である炭酸リチウム又は水酸化リチウムを乾燥状態で混合した後、700℃～1000℃の高温で1～48時間焼成させることにより、正極活物質を製造する。特に、湿式沈殿法は、二成分以上の遷移金属元素を共沈させて均質な混合体を容易に得られると知られているが、沈殿反応に長時間がかかるだけでなく、工程が複雑で副産物として廃酸などが発生するという問題点がある。その他、ゾルゲル法、水熱法、噴霧熱分解法、イオン交換法などの多様な方法がリチウム二次電池用正極活物質の製造方法として提示されている。

【0006】

一方、最近、超臨界水を用いた LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 粒子などの製造方法が発表された(K.Kanamura, et al., Key Engineering Materials, 181-162(2000), pp.147-150)。日本特開2000-72445号公報は、バッチ式反応器において、日本特開2001-163700号公報は、バッチ式及び連続式反応器において、それぞれリチウムイオンと遷移金属イオンとを超臨界又は亜臨界状態で反応させて正極活物質用金属酸化物を製造する方法を開示している。バッチ式反応器の場合、 Li/Co 比率が高いほど、アルカリモル比が高いほど、硝酸濃度が高いほど、酸化剤を添加するほど、不純物である Co_3O_4 の含量が減少し、単一相の LiCoO_2 の含量が増加すると開示している。しかしながら、得られた粒子は、 LiCoO_2 の純度が最高97.8%に過ぎないから、実際に正極活物質として用いられるのに適合していない。また、連続式反応器を使用する場合、コバルト塩水溶液又はマンガン塩水溶液と水酸化リチウム水溶液とを連続的に加圧パンフして、超臨界水及び過酸化水素(H_2O_2)を混合させた後、約400℃、300bar条件で正極活物質用金属酸化物を合成する。このとき、反応時間は30秒以内に短い、製造された合成製品の純度が悪くて電気化学的特性が劣化すると知られている。また、前述した方法は、コバルト酸リチウムやマンガンリチウムなどの単一金属酸化物を製造する時、サブマイクロン(μm)程度の比較的大きいサイズの高結晶性粒子が得られる反面、二成分系以上の多成分系金属酸化物を製造する場合、各成分の結晶化速度が異なるため、固溶化度に優れた結晶合成に適合していないだけでなく、合成される粒子がナノサイズで小さすぎて正極活物質として適用し難いという問題点がある。よって、高性能且つ低価格を満足させる新しい正極活物質及びその製造方法が切実に要求されている。

【0007】

本発明者らは、亜臨界水又は超臨界水を活用した水熱合成法に基づいて合成されたりチウム金属複合酸化物を、顆粒化した後にか焼する新規な製造方法を行うと、従来の亜臨界水又は超臨界水を用いた多成分系金属酸化物に比べて、粒子サイズが大きくなるため、正極活物質として適用できると共に、従来の乾式焼成法又は湿式沈殿法に比べて均質な固溶体の形成が可能であることを見出した。また、前記リチウム金属複合酸化物は、改善されたメタルオーダーリングにより結晶の安全性、優れた物性を示すことにより、電池の高容量や長寿の特性及び向上したレート特性が図れることが分かった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0008】

本発明の目的は、前述したリチウム金属複合酸化物、前記リチウム金属複合酸化物を用いた電極、及び前記電極を備える電気化学素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、常磁性金属及び反磁性金属を含むリチウム含有金属複合酸化物として、(a) 下記の ${}^7\text{Li}$ -NMR測定条件及び方法により得られる $0 \pm 10 \text{ ppm}$ のメインピーク($I_{0 \text{ ppm}}$)と、 $240 \pm 140 \text{ ppm}$ のメインピーク($I_{240 \text{ ppm}}$)との相対的な強度の比($I_{0 \text{ ppm}} / I_{240 \text{ ppm}}$)が $0.117 \cdot Z$ (このとき、 Z はリチウムに対する反磁性金属のモル数である)値未満であるか；(b) $0 \pm 10 \text{ ppm}$ のメインピーク($I_{0 \text{ ppm}}$)と、 $240 \pm 140 \text{ ppm}$ のメインピーク($I_{240 \text{ ppm}}$)との相対的な線幅の比($W_{240 \text{ ppm}} / W_{0 \text{ ppm}}$)が 21.45 未満であるか；又は、(c) これらの全部を満足させることを特徴とするリチウム含有金属複合酸化物、前記リチウム金属複合酸化物を含む電極、及び前記電極を備える電気化学素子、好ましくはリチウム二次電池を提供する。

20

【0010】

[測定条件]

300 MHz 固相NMRシステム；

MAS回転数：32 kHz；

スペクトル周波数：116.6420 MHz；

温度：室温(25℃)；

30

化学シフト値スタンダード： H_2O における1M LiCl；

パルスシーケンス：スピンエコー($90^\circ - \tau_1 - 180^\circ - \tau_2$)；

スペクトラム幅：500,000 Hz；

パルス長： 90° パルス長-2.25 μsec 及び 180° パルス長-4.50 μsec ；

駆動時間(Dwell time)(τ_1)：31.25 μsec ；及び、

パルス遅延：2 sec

【0011】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0012】

40

本発明では、正極活物質を製造する通常の方法、例えば、乾式焼成法、湿式沈殿法、超臨界水及び／又は亜臨界水を用いた水熱合成法の短所が画期的に改善された新規な製造方法を行うことで、改善されたメタルオーダーリングにより結晶構造学的安全性及び優れた電気化学的物性が図られたリチウム金属複合酸化物を提供することを最も大きい特徴とする。

【0013】

本発明のリチウム金属複合酸化物は、従来の通常の方法により製造された同じ成分のリチウム金属複合酸化物とは異なる電気化学的物性を示すが、このような物性変化は ${}^7\text{Li}$ -NMR上で確認できる。

【0014】

50

参考として、 $Li-NMR$ は、リチウムを含有する物質に強い磁場が外部から付与される場合、磁気モーメントを有するリチウム核と物質内に含まれた構成成分の対電子との多様な相互作用により化学的移動値が移動し、このような多様な化学的移動値により図られるピークの強度、線幅などの変化を測定して、リチウム含有物質の結晶構造内の特定金属のクラスタリング、メタルオーダーリングなどの構造的特徴を評価できる。

【0015】

従来の通常の方法により製造された常磁性金属及び反磁性金属を含むリチウム含有多成分系金属複合酸化物(比較例1)は、 ^7Li-NMR 上で0 ppm付近のシャープなピークと、240 ppm付近に質量中心がある非常にブロードなピーク(500 ppm~1000 ppm)とが観測された(図5参照)。このとき、0 ppm付近のシャープな Li ピーク(A)は、原子内の全ての電子が対(pair)をなしている反磁性遷移金属(例えば、 $Co^{3+}(t_{2g}^6 e_g^0)$)だけが配位されている Li ピークを示すもので、これは、複合酸化物の一部に Co^{3+} が密集されている Co -クラスターが存在することを意味する。また、240 ppm付近に質量中心がある非常にブロードなピーク(B)は、常磁性金属及び反磁性金属(例えば、 $Ni^{2+}(t_{2g}^6 e_g^2)$ 、 $Mn^{4+}(t_{2g}^6)$ 、 $Co^{3+}(t_{2g}^6 e_g^0)$)により配位される Li ピークを示すもので、これは、常磁性金属(例えば、 Ni^{2+} 、 Mn^{4+})の対電子(unpaired electron)とリチウム核との相互作用により、化学的移動値がシフトされて拡張されたことを意味する。結果として、通常の方法により製造された従来のリチウム金属複合酸化物は、 Li 核及び常磁性金属の対電子間の方向性に依存する多数の相互作用により化学的移動値が多様化され、このような多様な化学的移動値を有する複数のピークが重畳されて非常にブロードなピークを持つことになる。つまり、リチウム金属複合酸化物は、構成成分である常磁性金属及び反磁性金属が酸化物自体内で均一に混合されて存在するものでなく、リチウム周囲から不規則的にランダムに分布するものと判断される。

【0016】

これに対し、本発明のリチウム金属複合酸化物は、従来の方法(例えば、共沈法)により製造されたリチウム金属複合酸化物と同一の成分及び組成からなるにも関わらず、 Co -クラスター周囲にある Li ピークの強度が大きく減少したと共に、最もブロードな特定ピークの線幅が有意的に減少したことが分かった(図5参照)。

【0017】

このとき、0 ppm付近のピーク及び240 ppm付近のピークの相対的強度比($I_{0\text{ ppm}}/I_{240\text{ ppm}}$)の減少は、複合酸化物内の反磁性金属が互いに密集する現象、すなわち Co 偏析(segregation)が減少したことを意味する。また、前記ピーク間の相対的な線幅比($W_{240\text{ ppm}}/W_{0\text{ ppm}}$)の減少は、複合酸化物の結晶構造内で常磁性金属及び反磁性金属(例えば、 Ni 、 Mn 、 Co)のメタルオーダーリングが相対的に改善されることで、これらが配位結合する Li ピークの拡がり(broadening)が減少したことを意味する。よって、新規な製造方法により製造された本発明のリチウム金属複合酸化物は、酸化物内の特定金属のクラスタリングの減少及びメタルオーダーリングの改善により各構成成分が互いに均一に分布し、より均一で完璧な構造の物質が作られたことを立証するものである。合せて、本発明のリチウム金属複合酸化物は、前述した構造的特徴により、優れた電気化学的物性、すなわち高用量、高密度及び向上したレート特性を発揮することも予測できる。

【0018】

実際に、本発明のリチウム金属複合酸化物($LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$)は、共沈法により製造された同じ成分のリチウム金属複合酸化物に比べ、高用量、高密度、優れたレート特性を発揮するということを、本願の実験例により確認できた(表2及び図7参照)。

【0019】

一方、従来の電極活物質は、一般に、粒径が小さいほど電池のレート特性が向上するが、本発明のリチウム金属複合酸化物は、従来通常の方法により製造されたリチウム金属複

10

20

30

40

50

合酸化物に比べて著しく大きい粒径を有するにも関わらず、優れたレート特性を示す(表4及び図7参照)。これは、向上したメタルオーダーリングによるものと予測される。また、一般に、粒径(grain size)が大きいほど、向上したタップ密度及びパッキング密度を示すが、容量及びレート特性の減少が招くことになるのに対し、本発明では、優れた容量及びレート特性を示すと共に、タップ密度及びパッキング密度の高い活物質が得られるという長所がある(表2参照)。

【0020】

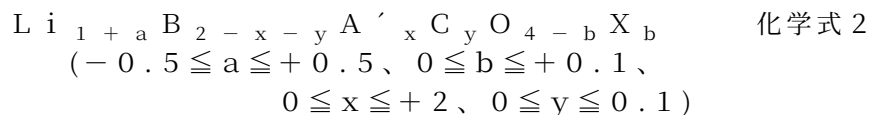
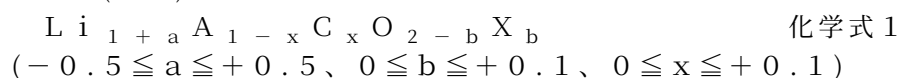
本発明により改善されたメタルオーダーリングを有するリチウム金属複合酸化物は、常磁性金属及び反磁性金属を含むリチウム含有二成分系以上の多成分系酸化物として、前述した⁷Li-NMR測定条件及び方法により得られる $1) 0 \pm 10 \text{ ppm}$ のメインピーク($I_{0 \text{ ppm}}$)と、 $240 \pm 140 \text{ ppm}$ のメインピーク($I_{240 \text{ ppm}}$)との相対的な強度の比($I_{0 \text{ ppm}} / I_{240 \text{ ppm}}$)が $0.117 \cdot Z$ (このとき、 Z はリチウムに対する反磁性金属のモル数である)値未満であるか； $2) 0 \pm 10 \text{ ppm}$ のメインピーク($I_{0 \text{ ppm}}$)と、 $240 \pm 140 \text{ ppm}$ のメインピーク($I_{240 \text{ ppm}}$)との相対的な線幅の比($W_{240 \text{ ppm}} / W_{0 \text{ ppm}}$)が 21.45 未満であるか；又は、前記1)及び2)を同時に満足させるものであれば、これらの成分、含量、組成比等に特別な制限なしに全部適用可能である。

【0021】

このとき、前述したピーク間の相対的強度比及び線幅比は、⁷Li-NMRの磁場の大きさ、MAS回転数、遷移金属の組成及び原子値構成などにより影響を受けるため、本発明の測定条件と異なる条件で行われる場合、異なる結果が誘発し得る。よって、本発明での特定ピーク間の強度比及び線幅比は、本発明で提示する同条件の下だけで意味がある。

【0022】

常磁性を持つ金属及び反磁性を持つ金属の成分としては、公知の金属のうち、常磁性及び反磁性を示すものであれば、その成分や含量に特別な制限がない。このとき、常磁性金属は原子内の対をなさない不対電子を有する金属であり、反磁性金属は原子内の全ての電子が対をなす金属を本発明で称するものである。常磁性金属の非制限的な例としては、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)又はこれらの組合などがあり、反磁性金属の非制限的な例としては、コバルト(Co)などがある。



[上記各式中、

Aは、6配位構造を持つ遷移金属より選ばれる2種以上の元素であり；

A'は、6配位構造を持つ遷移金属より選ばれる1種以上の元素であり；

Bは、4配位構造を持つ遷移金属より選ばれる2種以上の元素であり；

Cは、アルカリ土金属、3B族からなる群より選ばれる1種以上の元素であり；

Xは、5B、6B及び7B族からなる群より選ばれる1種以上の元素である。]

【0023】

本発明のリチウム金属複合酸化物では、各元素のミキシングが容易であるため、電気化学的特性を向上させるために他の元素の置換及び添加が容易である。例えば、前記化学式1又は化学式2で表される活物質内の遷移金属サイトを他のアルカリ土金属、3B族元素で微量ドープすることができる。また、酸素サイトを電子親和度が強い5B族、6B族、7B族元素で容易に置換できる。

【0024】

遷移金属は、一般に6配位構造を持つものが安定的であるが、前記化学式2のようなスピネル構造では、4配位及び6配位構造を持つことができる。よって、前記化学式1にお

いて、6配位構造を持つAはNi、Mn、Coであることがあって、前記化学式2において、4配位構造を持つB及び6配位構造を持つA'はNi、Mn、Coであることがある。また、前記化学式1及び化学式2において、CはAl又はMgであり、XはF、S又はNである。しかしながら、これに限定されるものではない。

【0025】

前記化学式1及び／又は化学式2において、aの範囲は $-0.5 \leq a \leq +0.5$ である。aが -0.5 未満であれば、結晶性が不充分であり、aが 0.5 を超過すれば、過剰のLiが存在して Li_2CO_3 等の不純物を形成して、電池の性能及び安全性を低下できる。

【0026】

前述した多成分系リチウム金属複合酸化物の例としては、 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ ($-0.5 < a < 0.5$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$) 又は $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1-x-y}(\text{Al} \text{ 又は } \text{Mg})_x\text{Co}_y\text{O}_2$ ($-0.5 \leq a < 0.5$, $0 < x < 0.1$, $0 < y < 1$) などがあり、これらの非制限的な例としては、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Al}_{0.05}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ などがある。好ましくは、層状構造の $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ である。特に、本発明のリチウム含有複合酸化物は、 ^7Li -NMR測定時、 $1) 0 \pm 10 \text{ ppm}$ のメインピーク($I_{0 \text{ ppm}}$)と、 $240 \pm 140 \text{ ppm}$ のメインピーク($I_{240 \text{ ppm}}$)との相対的な強度の比($I_{0 \text{ ppm}}/I_{240 \text{ ppm}}$)が 0.039 未満であるか； $2) 0 \pm 10 \text{ ppm}$ のメインピーク($I_{0 \text{ ppm}}$)と、 $240 \pm 140 \text{ ppm}$ のメインピーク($I_{240 \text{ ppm}}$)との相対的な線幅の比($W_{240 \text{ ppm}}/W_{0 \text{ ppm}}$)が 20.30 以下であるか；又は、前記条件を全部満足させるものが好ましい。より好ましくは、前記ピーク間の相対的な強度の比($I_{0 \text{ ppm}}/I_{240 \text{ ppm}}$)が 0.021 以下であるか、ピーク間の線幅の比が 15.31 以下であるか、又は、これらの全部を満足させるものである。

【0027】

本発明によるリチウム金属複合酸化物の形態は、特別に制限がないが、円形の顆粒形態であるのが好ましい。このとき、顆粒体のサイズは $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましいが、これに制限されるものではない。顆粒体のサイズが、 $0.1 \mu\text{m}$ 未満であれば、比表面積が大きすぎて電極の製造が困難であり、 $100 \mu\text{m}$ を超過すれば、電極の製造時、薄層の厚さ均質性を悪化させて電池の不良を招くおそれがある。リチウム金属複合酸化物は、構造的安全性及び優れた物性を示す範囲下で、これらの形態及びサイズ、サイズ分布などの調節が可能である。また、前記リチウム金属複合酸化物のタップ密度も特別に制限ないが、可能であれば 1.8 g/cm^3 以上であるのが好ましい。

【0028】

本発明によるリチウム金属複合酸化物の形態は、公知の通常の方法、例えば、乾式焼成法、湿式沈殿法、ゾルゲル法、水熱法、噴霧熱分解法、イオン交換法、超臨界水又は亜臨界水を用いた水熱合成法などにより製造可能である。

【0029】

前記製造方法の好適な一実施例によれば、(a)2種以上の遷移金属を含む金属前駆体化合物水溶液、アルカリ化剤及びリチウム前駆体化合物を混合して、遷移金属水酸化物を沈殿させる段階；(b)前記段階(a)の混合物に超臨界又は亜臨界条件の水の混合及び反応により、リチウム金属複合酸化物を合成する段階；(c)前記リチウム金属複合酸化物を乾燥及び顆粒化した段階；及び、(d)前記顆粒体をか焼させる段階を含むことができる。このとき、(a)段階及び(b)段階での混合工程をそれぞれ区別するために、便宜の上、1次混合、2次混合として記載する。

【0030】

特に、本発明では、従来の水熱合成又は超臨界水熱合成法とは異なり、合成されたリチウム金属複合酸化物を顆粒化した後、か焼(calcination)を行うことを特徴とする。このように乾燥と同時に顆粒化した後、か焼工程を行うと、結晶粒子を成長させながら結晶の安定化も確保できる。よって、電極活物質として使用できる通常の粒径範囲、例えば、 0

10

20

30

40

50

．1～100 μmを有することができると共に、高密度(例えば、タップ密度)を持つリチウム金属複合酸化物が得られる。

【0031】

(a) 2種以上の遷移金属を含む金属前駆体水溶液にアルカリ化剤及びリチウム前駆体化合物を混合する段階

前記段階は、均質な組成の多成分系電極活物質を合成するために必要な段階として、リチウムを除いた遷移金属の金属水酸化物が超微粒子状態で沈殿される。

【0032】

前記遷移金属を含む金属前駆体化合物としては、遷移金属を含む塩として、イオン化が可能な化合物であれば、特別に制限がない。好ましくは水溶性化合物である。このとき、遷移金属は、常磁性を持つ金属(例えば、Ni、Mn等)及び反磁性を持つ金属(例えば、Co等)の組成が好ましい。遷移金属前駆体化合物の非制限的な例としては、前述した元素を含むアルコキシド、硝酸塩、酢酸塩、ハロゲン化物、水酸化物、オキサイド、炭酸塩、シュウ酸、硫酸塩又はこれらの組合を含む塩などがある。特に、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩などが好ましい。また、前記元素を1種以上含んだり、これらの組合を含む化合物(例えば、Ni-Mn、Ni-Co、Ni-Mn-Co等)も使用可能である。

【0033】

アルカリ化剤は、2種以上の遷移金属化合物が水酸化物として加水分解されて沈殿され易い条件を提供する役割を果たすもので、反応液をアルカリ性になるようにすれば、特別に制限がない。アルカリ化剤の非制限的な例としては、アルカリ金属水酸化物(NaOH、KOH等)、アルカリ土金属水酸化物(Ca(OH)₂、Mg(OH)₂等)、アンモニア化合物(アンモニア水、硝酸アンモニウム等)又はこれらの混合物などがある。特に、金属化合物が硝酸塩であり、アルカリ化剤がアンモニア化合物である場合が好ましい。これは、副産物として生成される硝酸イオンが同様な工程内で殆ど分解処理可能であり、残存イオンも合成の以後の工程において洗浄、乾燥又は焼成により容易に除去するためである。

【0034】

リチウム前駆体化合物としては、リチウムを含有し、イオン化が可能な水溶性塩であれば、制限なしに使用可能である。その非制限的な例としては、硝酸リチウム、酢酸リチウム、水酸化リチウム、硫酸リチウムなどがある。特に水酸化リチウムは、リチウム供給源の役割だけでなく、アルカリ性を増大させる役割を果たすため、好ましい。

【0035】

アルカリ化剤及びリチウム前駆体化合物を混合する時、これらは一度に水と混合されたり、水とアルカリ化剤とを混合した後、リチウム前駆体化合物を投入して混合することができ、或いは、アルカリ化剤とリチウム前駆体化合物とを先に混合した後、水に入れて混合することもできる。

【0036】

前記段階(a)の混合工程の際、遷移金属水酸化物が微細粒子で沈殿される反面、リチウム水酸化物は、水溶液に溶解されている状態で存在すべきである。よって、リチウム化合物の沈殿が発生しないように、混合工程時の温度及び圧力は亜臨界又は超臨界条件を避ける必要がある。

【0037】

前記(b)前記段階(a)の混合物に超臨界又は亜臨界条件の水を投入して、2次混合する段階

前記段階では、水溶液内に存在するリチウムイオンが超臨界水又は亜臨界水と反応して、既に沈殿された遷移金属水酸化物微細粒子に挿入された形態でリチウム金属複合酸化物超微粒子結晶が合成される。

【0038】

(b)段階工程時、反応圧力及び温度は、前記(a)段階工程で生成された金属水酸化物沈殿体を水溶液上のリチウムイオンと反応させたり、又は、水溶液上のリチウムイオンが水酸化物に沈殿されるのに適合した温度及び圧力であるべきである。参考として、リチウム

10

20

30

40

50

、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属水酸化物は、常温常圧で水に対する溶解度が高いが、高温高压状態になって水の密度が低くなれば、溶解度が著しく減少する。例えば、KOHの場合、常温常圧、水の密度 1.0 g/cm^3 条件で水に対する溶解度が $2.6 \text{ mol} (145.8 \text{ g/100 g 水})$ であるが、 424°C 、水の密度 0.139 g/cm^3 (262 bar)条件で、 300 ppm に減少される(W.T.Wofford, P.C.Dell'Orco and E. F. Gloyna, J. Chem. Eng. Data, 1995, 40, 968-973)。よって、リチウム水酸化物の溶解度を著しく減少させ、これによりリチウム金属複合酸化物の合成反応を促進させるために、超臨界水又は亜臨界水を投入及び混合すべきである。このとき、超臨界水又は亜臨界水は $180 \sim 550 \text{ bar}$ の圧力下の $200 \sim 700^\circ\text{C}$ である高温高压下の水を意味する。このように沈殿された遷移金属水酸化物及びリチウム水溶液が高温の水と瞬間的に混合されれば、常温状態で亜臨界又は超臨界の温度に急速に昇温するが、超臨界水又は亜臨界水を投入した後も、超臨界及び亜臨界条件を持続的に維持する必要がある。

10

【0039】

前述したように、2次混合されたリチウムイオンは、高温高压の水によりリチウム金属複合酸化物で合成されたり、或いは、微細なリチウム水酸化物で沈殿される。沈殿されたリチウム水酸化物は、遷移金属水酸化物と接触する機会が少ないため、一部は反応に参加できず、常温常圧状態に排出することになり、常温常圧の排出液で再溶解されて水溶液状態になってしまう。よって、反応に参加できなくて排出される量だけリチウムを過剰に添加しなければならない。前述したリチウム量を満足させるために、2次混合されたLi/遷移金属(例えば、Ni+Mn+Co)のモル比は $1.0 \sim 20$ が適合し、好ましくは $1.5 \sim 10$ である。Li/(Ni+Mn+Co)モル比が 1.0 未満である場合、リチウム金属複合酸化物を構成するための化学量論比より少量のリチウムが反応に参加するため、リチウムと反応できない遷移金属酸化物、例えば酸化コバルト、酸化ニッケル、あるいは酸化マンガンなどの不純物が発生し、目標物質の純度が低くなる。前記比率が 20 以上を超過する場合、理論混合比以上のLiが残ることになり、排出液から回収又は廃棄しなければならないため、経済性が低下する。

20

【0040】

前記2次混合物のアルカリ当量比は、可能であれば、 $1 \sim 10$ であるのが好ましいが、これに制限されるものではない。このとき、アルカリ当量比は、アルカリ化剤(例えば、アンモニア水)及びLiOHなどから来る水酸イオンの当量数と、遷移金属前駆体化合物(例えば、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{SO}_4)$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 等)及びリチウム前駆体化合物(例えば、 LiNO_3)から来る酸性基(NO_3 、 SO_4)の当量比(例えば、 $([\text{NH}_3]+[\text{OH}])/([\text{NO}_3]+2[\text{SO}_4])$)として定義される。アルカリ当量比が 1 未満である場合、生成物中に不純物(例えば、 Co_3O_4 等)が存在するようになり、 10 を超過する場合、廃水のアルカリ性成分が過度に高まるようになる。

30

【0041】

本発明の製造工程のうち、1次混合段階は、混合器(図1において、混合器1、第1の混合器)内で遂行することが適切であり、連続式であればより好ましい。また、2次混合は、チューブ状などの連続式混合器(図1において、混合器2、第2の混合器)が適切である。このように、第1の混合器(図1において、混合器1、第1の混合器)で遷移金属水酸化物の均質沈殿物が形成され、第1の混合器の混合物中に存在するリチウム水酸化物が第1の混合器と連結している連続式第2の混合器(図1において、混合器2、第2の混合器)及び反応器で高温高压の超臨界水又は亜臨界水と混合及び反応すれば、既に沈殿された遷移金属水酸化物に挿入された形態のリチウム金属複合酸化物が合成される。

40

【0042】

(c)得られたリチウム金属複合酸化物を乾燥しながら顆粒化する段階

前記段階(b)で生成されたリチウム金属複合酸化物は、非常に微細であるから、リチウム二次電池の正極活物質として適合していないため、前記段階では、正極活物質として適合したサイズの顆粒体を作るものである。参考として、リチウム二次電池の正極活物質は、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ (中央値 $2 \sim 20 \mu\text{m}$)程度の粒径を有することが適切であると知ら

50

れている。

【0043】

顆粒化方法は、殆どが乾燥と同時に行われるが、噴霧乾燥法、流動層乾燥法、振動乾燥法など、公知の多様な方法が用いられる。特に、噴霧乾燥法は、球形製造で顆粒体のタップ密度等を増加させることができるため、好ましい。濃縮液を乾燥しながら、顆粒化する前に濃縮液中に残存し得る不純物塩(例えば、 NH_4NO_3 塩等)、イオン性不純物(例えば、ニッケル化合物、マンガン化合物、コバルト化合物から分解された NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等)などを除去するために清浄水で洗浄できる。

【0044】

(d)得られた顆粒体をか焼させる段階

10

前記段階は、顆粒体を構成している1次粒子を成長させ、1次粒子間の密着度を向上させるために必要である。か焼工程を進行しない場合、結晶が安定化されないことにより、電池の初期サイクル性能が非常に悪くなる。これは、特に、安定化されない表面の崩壊現象により、一般的に LT-LiCoO_2 等によく発生する現象である。また、電極活物質の比表面積が大きくてタップ密度が低くて、電極活物質として体積当たり容量が低下するので、好ましくない。

【0045】

か焼温度範囲としては、特別に制限ないが、 $600\sim 1200^\circ\text{C}$ が好ましい。 600°C 未満の低温の場合、1次粒子成長が不十分であり、1次粒子間の焼結がほぼ発生しないから、比表面積が大きくてタップ密度が低くなる。また、結晶成長が不十分であり、物質が十分に安定化しないから、サイクル特性が低下する。 1200°C を超過する場合、1次粒子間の焼結が過度であるから、正極活物質としての性能を低下させる。

20

【0046】

前記製造段階(a)～(c)の何れか一つの段階の前、後又は段階中に、バインダー、焼結助剤、ドーピング剤、コーティング剤、リチウムソース又はこれらの1種以上の添加物をさらに含むことができる

バインダーは、顆粒体の球形化、粒径改善のために用いられ、その非制限的な例としては、水、アンモニア水、PVA(Poly vinyl alcohol)又はこれらの混合物などがある。焼結助剤は、顆粒体を高温で焼成する時、焼成温度を低下させたり、焼結密度を増加させるために用いられ、その非制限的な例としては、アルミナ、 B_2O_3 、 MgO 等の金属酸化物又はその前駆体、 LiF 、 LiOH 、 LiCO_3 等の Li 化合物などがある。ドーピング剤及びコーティング剤は、焼成体が電池に用いられる場合、耐久性を向上させるために電極活物質結晶の外部に金属酸化物超微粒子をコートするために使用するものである。その非制限的な例としては、アルミナ、ジルコニア、チタニア、マグネシアなどの金属酸化物又はその前駆体などがある。リチウムソースは、焼成段階において反応に参加して合成されたりチウム金属複合酸化物、例えば $\text{Li}_{1+a}[\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{CO}_z]\text{M}_b\text{O}_{2-b}$ の a 値を増加させることができるもので、その非制限的な例としては、 LiF 、 LiOH 、 LiNO_3 、 LiCO_3 等の Li 化合物がある。

30

【0047】

前記のように製造されたりチウム含有金属複合酸化物は、2種以上の遷移金属を含む金属前駆体化合物水溶液、アルカリ化剤及びリチウム前駆体化合物を混合して、遷移金属水酸化物の均質沈殿物を形成した後、前記混合物中に存在するリチウム水酸化物が高温高压の超臨界水又は亜臨界水と混合及び反応して、既に沈殿された遷移金属水酸化物に挿入された形態のリチウム金属複合酸化物が合成されるので、従来の乾式焼成法及び湿式沈殿法に比べて均質な固溶体の形成が容易である。また、次の段階である乾燥工程において乾燥と同時に球形で顆粒化した後、前記顆粒体をか焼工程により結晶を成長させながら結晶安定化及び焼結させることで、安定な結晶構造を有すると同時に、優れた密度を持つ多成分系リチウム金属複合酸化物顆粒体を得られる。よって、従来の製造方法の問題点を解決できると共に、経済性の向上及び電池性能の向上を確保できる。

40

【0048】

50

例えば、従来の共沈法等のような湿式沈殿法は、リチウム金属複合酸化物前駆体の生成まで少なくとも12～48時間がかかると共に、前記前駆体にリチウム成分が含まれていないから、Li拡散及び結晶生成のために十分な熱処理時間が必要である。これに対し、本発明では、リチウム高温、高圧で数秒程度所要すれば、金属複合酸化物前駆体が形成され得る。また、熱処理前、前駆体状態で既にリチウム成分を含有しているため、別途のミックス工程が不要であると共に、熱処理によるリチウムの拡散及び最終活物質生成時間が短縮されることにより、リチウム金属複合酸化物の結晶性が向上される。特に、オリビン結晶構造型リチウム金属複合酸化物などのように、小粒径の物質が必要である場合、顆粒化工程なしに微細粒子を容易に生成できる。

【0049】

10

本発明は、前述したリチウム金属複合酸化物を含む電極、好ましくは正極を提供する。

【0050】

前記電極の製造方法としては、公知の通常の方法を利用できる。その一実施例によれば、リチウム金属複合酸化物を両電極、好ましくは正極活物質として用いて、バインダーと混合した後、電極スラリーを製造し、製造された電極スラリーを電流集電体にコートすることで、電極を製造できる。このとき、導電剤を選択的に使用できる。

【0051】

本発明は、(a)前述したリチウム金属複合酸化物を含む正極；(b)負極；(c)電解液；及び(d)分離膜を含む電気化学素子を提供する。

【0052】

20

電気化学素子は、電気化学反応を行う全ての素子を含み、具体例としては、全ての種類の一次電池、二次電池、燃料電池、太陽電池又はキャパシタなどがある。特に、前記二次電池のうち、リチウム金属二次電池、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池又はリチウムイオンポリマー二次電池などを含むリチウム二次電池が好ましい。

【0053】

本発明の電気化学素子は、公知の通常の方法により、正極及び負極間に多孔性の分離膜を入れ、電解液を投入して製造できる。

【0054】

本発明の正極と共に適用される負極、電解液、分離膜は、特別に制限がなく、従来の電気化学素子に用いられる通常のものを使用できる。

30

【発明の効果】

【0055】

本発明のリチウム金属複合酸化物は、均質な固溶体の形成及び改善されたメタルオーダーリングにより結晶学的安全性が図られた単一相をなすことで、電池の高容量や長寿の特性を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0056】

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。但し、実施例は、本発明を例示するためのもので、これに限定されるものではない。

【0057】

40

実施例1～2：リチウム－金属複合酸化物、正極及びリチウム二次電池の製造

実施例1

1-1. リチウム－金属複合酸化物($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)の製造

本発明によるリチウム－金属複合酸化物顆粒体の製造工程図を図式的に示す(図1参照)。

【0058】

硝酸コバルト($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸ニッケル($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸マンガン($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)を、それぞれ7.0重量部、7.0重量部、6.9重量部で混合した水溶液を、8ml/分の速度で常温で250barで加圧パンフし、アンモニア水及び水酸化リチウム水溶液の混合液(NH_3 13.2重量部、 LiOH 1

50

2.1重量部)を8ml/分の速度で常温で250barで加圧パンフして、第1の混合器で混合されるようにした。このとき、 NH_3/NO_3 モル比は1.5、 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co})$ モル比は4である。この混合物に約450℃で加熱した超純水を、96ml/分の速度で250barで加圧パンフして、第2の混合器で混合されるようにした。最終混合物は、400℃に維持された反応器で7秒間滞留させた後、冷却して濃縮させ、この濃縮液をスプレー乾燥器を用いて120℃で乾燥しながら顆粒化した。前記顆粒体を1000℃の酸化炉で6時間か焼させて、リチウム-金属複合酸化物($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)を完成した。製造されたリチウム-金属複合酸化物($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)の比表面積及びタップ密度は下記表2に示す。

【0059】

10

1-2. 正極及び電池の製造

前記実施例1-1で製造されたリチウム-金属複合酸化物を正極活物質として用い、正極活物質、導電剤、バインダーの比率を95:2.5:2.5の重量比として溶媒に混合させて正極スラリーを製造し、前記スラリーをアルミニウムホイル上に塗布及び乾燥して正極電極を得た。

【0060】

電解液としてEC(ethylene carbonate)/EMC(ethyl methyl carbonate)を1:2体積比で混合した溶媒に1モルの LiPF_6 を溶解してコイン型電池を製作した。

【0061】

実施例2

20

前記実施例1で合成した濃縮液を清浄水で洗浄し、残存イオンを除去した後、合成されたリチウム-金属複合酸化物のモルに対し0.30のモル比の LiOH を水溶液で混合した後、スプレー乾燥器を用いて120℃で乾燥しながら顆粒化した。顆粒体を1000℃の酸化炉で6時間か焼させてリチウム-金属複合酸化物顆粒体($\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$)を完成した。

【0062】

比較例1. 共沈法によるリチウム-金属複合酸化物の製造

硝酸コバルト($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸ニッケル($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸マンガン($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)を、1:1:1の当量比で蒸留水に各々溶解させた後、同じ当量の水酸化リチウム(LiOH)水溶液に徐々に添加しながら攪はんした。混合液のpHが約12になるように、10%NaOH水溶液を少しずつ添加した。共沈された水酸化物前駆体を採取して、120℃で12時間乾燥させて乾燥粒子を得、乾燥粒子を1000℃酸化炉で12時間か焼させた。製造されたリチウム-金属複合酸化物を、前記実施例1~2と同様な方法により、正極及びこれを備えたリチウム二次電池を製造した。

30

【0063】

製造されたリチウム-金属複合酸化物($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)の比表面積及びタップ密度は、下記の表2に示す。

【0064】

実験例1. リチウム-金属複合酸化物の製造段階別の物性評価

40

本発明により製造されたリチウム-金属複合酸化物の製造段階による物性変化を各々測定した。

【0065】

前記実施例1による製造工程のうち、顆粒化段階前、顆粒化段階後、顆粒及びか焼段階後に、リチウム-金属複合酸化物($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)を各々採取し、1.5cm直径を有するモルドに2.5gずつ入れ、4000paの圧力で5分間加圧した後、厚さを測定した。

【0066】

実験の結果、顆粒後、焼成されたリチウム-金属複合酸化物は、顆粒前及び顆粒後、焼成が進行されないリチウム-金属複合酸化物に比べてパッキング密度が非常に高いことを

50

確認できた(表1参照)。

【表1】

リチウム－金属複合酸化物	顆粒前	顆粒後、焼成前	顆粒及び焼成後 (実施例1)
厚さ(mm)	12.4	4.51	3.84

【0067】

実験例2. リチウム－金属複合酸化物顆粒体の物性評価

10

本発明により製造されたリチウム－金属複合酸化物顆粒体の物性を評価するために、下記のような分析法を実施した。

【0068】

実施例1及び実施例2で製造されたリチウム－金属複合酸化物顆粒体を用い、その対照群として比較例1のリチウム－金属複合酸化物を用いる。

【0069】

2-1. SEM分析

走査電子顕微鏡(scanning electron microscope:SEM)で表面を分析した結果、実施例1及び実施例2で製造されたリチウム－金属複合酸化物顆粒体は、乾燥やか焼の後にも形状がそのまま維持され、サイズが10～30μm程度で均一な球形を有することが分かった。また、顆粒体を構成する1次粒子のサイズが1μm以上であることが分かった(図2a、図2b及び図4参照)。

20

【0070】

2-2. XRD分析

X線回折分析を遂行した結果、実施例1及び実施例2で製造されたリチウム－金属複合酸化物の2θ値は、30～40°(回折線006、102)及び60～70°(回折線108、110)のピーク割れが明確に示され、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ の特性ピークが明確に示すことを確認できた(図3参照)。

【0071】

2-3. タップ密度及び比表面積(BET)の分析

30

か焼前及びか焼後のリチウム－金属複合酸化物が持つ比表面積及びタップ密度の変化を測定して分析した結果、本発明により製造されたリチウム－金属複合酸化物は、公知の通常の方法により製造された比較例1に比べ、か焼後の比表面積が小さく、タップ密度が高いことが分かる(表2参照)。これは、乾燥段階において、球形の顆粒体で形成されてか焼工程を経るため、構成する結晶間の焼結による結晶成長がよく起きて結晶サイズが大きくなるようになり、球形によるパッキング効率に優れるためである。

【表2】

項目	条件	実施例		比較例1
		1	2	
比表面積 (m^2/g)	か焼前	9	8.6	8.3
	か焼後	0.23	0.23	0.63
タップ密度 (g/cm^3)	か焼前	1.8	1.9	1.3
	か焼後	2.4	2.6	2.0

40

【0072】

50

2-4. Li-NMR分析

実施例1及び実施例2で製造されたリチウム-金属複合酸化物($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)を用い、その対照群として共沈法により製造された比較例1のリチウム-金属複合酸化物($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)を用いる。

【0073】

300MHz 7Li-MAS(Magic Angle Spinning)NMRで32kHz回転数で測定し、その分析結果は下記のようなものである。

【0074】

図5に示すように、従来の共沈法により製造された比較例1のリチウム金属複合酸化物($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)は、0ppm付近のシャープなピーク(Aピーク)と、240ppm付近に質量中心がある非常にブロードなピーク(Bピーク)とが観測された。このとき、0ppm付近のシャープなLiピーク(Aピーク)は、周囲に反磁性遷移金属である $\text{Co}^{3+}(\text{t}_{2g}^6\text{e}_g^0)$ だけが配位されているLiピークを示し、また、240ppm付近に質量中心がある非常にブロードなピーク(B)は、 $\text{Ni}^{2+}(\text{t}_{2g}^6\text{e}_g^0)$ 、 $\text{Mn}^{4+}(\text{t}_{2g}^6)$ 、 $\text{Co}^{3+}(\text{t}_{2g}^6\text{e}_g^0)$ により配位されているLiピークを示す。

【0075】

これに対し、同じ成分からなる実施例1及び実施例2のリチウム-金属複合酸化物($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)は、Co-クラスター周囲にあるLiピークの強度が大きく減少し、これらの線幅比が減少したことが分かった(図5及び表3参照)。実際に、 $I_A/I_B(I_{0\text{ppm}}/I_{240\text{ppm}})$ 値の変化を数値化するために、デコンボリューション(deconvolution)方法により重畳されているそれぞれのメインピーク(A、B)とスピニングサイドバンドと(spinning side band)をフィットして分離し、それぞれのメインピークの強度を求めた後、これらを下記の表3に記載した。 $I_A/I_B(I_{0\text{ppm}}/I_{240\text{ppm}})$ 値が小さくなるほどCo偏析(segregation)の減少を意味するところ、本発明のリチウム金属複合酸化物は、従来の方法により製造されたリチウム金属複合酸化物に比べ、特定金属が結晶内で1ヶ所に集中されている、例えばCo偏析の比率が大きく減少することで、リチウム-金属複合酸化物を構成する各金属成分がより均一に分布していることが分かった(図5及び表3参照)。

【0076】

また、240ppm付近のブロードなピーク(Bピーク)の可視的な線幅の変化を数値化するために、デコンボリューション方法により、240ppm付近のピークとスピニングサイドバンドのピークとを分離してフィットした後、これらの平均線幅と0ppm付近のシャープなピークの線幅との相対的比率を求めた。これを下記の表3に示す。

【0077】

前記ピーク間の線幅比(W_B/W_A)値が小さいほど、Ni、Mn、Coと配位結合しているLiピークの拡がり(broadening)の減少を意味するところ、本発明のリチウム金属複合酸化物は、通常の方法により製造された比較例1のリチウム金属複合酸化物に比べ、局部的にLiと相互作用する常磁性のサイズが減少し、酸化物内の $\text{Ni}^{2+}/\text{Mn}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ が規則的に配列することで、リチウム-金属複合酸化物を構成する各金属成分がより均一に分布して、改善されたメタルオーダーリングを図ることが分かった。

【表 3】

	比較例 1	実施例 1	実施例 2
I_A / I_B	0.039	0.021	0.012
W_B / W_A	21.45	20.30	15.31
I_A : Co-クラスター周囲の Li ピークの強度 I_B : Ni、Mn、Co 周囲の Li ピークの強度 W_A : Co-クラスター周囲の Li ピークの線幅(Hz 単位) W_B : Ni、Mn、Co 周囲のブロードな Li ピークの平均線幅(Hz 単位)			

10

【0078】

実験例 3. リチウム二次電池の性能評価

本発明のリチウム-金属複合酸化物を用いたリチウム二次電池の性能評価を、下記のように遂行した。

【0079】

3-1. 充放電容量の評価

充電は、CC/CV で 4.4 V まで充電し、放電は CC で 3 V まで放電し、0.1 C 2 サイクル、0.2 C 2 サイクル、0.5 C 1 サイクル、1 C 1 サイクルで実験してレート特性値を得、以後、0.5 C 充放電によりサイクルを進行した。

20

【0080】

実験の結果、リチウム-金属複合酸化物($LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$)を正極活物質として用いた実施例 2 のリチウム二次電池は、充電容量 192 mAh/g、放電容量 176 mAh/g を示すことから、優れた性能を具現できることが分かった(図 6 参照)。

【0081】

3-2. 寿命特性の評価

実施例 1 及び実施例 2 により製造されたリチウム-金属複合酸化物($LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$)を正極活物質として用いたリチウム二次電池を使用した。

30

【0082】

実験の結果、実施例 1 及び実施例 2 により製造された正極活物質を備えたリチウム二次電池は、20 回が経過した後にも性能低下がほぼ発生しなかった(図 8 参照)。

【0083】

3-3. 通常のリチウム-金属複合酸化物の性能評価

同じ成分からなるリチウム-金属複合酸化物を、それぞれ正極活物質として備えたリチウム二次電池の性能比較評価を実施した。

【0084】

実施例 1 及び実施例 2 により製造されたリチウム-金属複合酸化物($LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$)を正極活物質として用いたリチウム二次電池を用い、その対照群として比較例 1 の電池を使用した。

40

【0085】

実験の結果、本発明により製造されたリチウム-金属複合酸化物を正極活物質として含む実施例 1 及び実施例 2 の電池は、共沈法により製造された同じ成分のリチウム-金属複合酸化物($LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$)を正極活物質として用いた比較例 1 の電池に比べて優れたレート特性を持つことを確認できた(図 7 参照)。

【0086】

実験例 4. リチウム-金属複合酸化物の粒径(grain size)とリチウム二次電池の性能との関係検査

本発明により製造されたリチウム-金属複合酸化物の粒径(grain size)と電池性能との

50

関連関係を検査するために、下記のように実施した。

【0087】

表4は、実施例1及び実施例2のリチウム－金属複合酸化物($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)と、比較例1(共沈法)のリチウム－金属複合酸化物の粒径とをそれぞれ示す。このとき、粒径は、XRD測定の後、ピークの半価幅に基づいたシェラー(Scherrer's eqn)の式により決定された。

【0088】

一般に、電極活物質の粒径、1次粒子のサイズ、2次粒子のサイズが小さいほど電池のレート特性が向上する。よって、本発明で製造されたりチウム－金属複合酸化物と、共沈法(比較例1)により製造されたりチウム－金属複合酸化物とを各々用いて測定した結果、本発明のリチウム－金属複合酸化物は、共沈法(比較例1)により製造されたりチウム－金属複合酸化物に比べ、著しく大きい粒径を有するにも関わらず、良好なレート特性を示すことが分かった(表4及び図7)。

【0089】

また、本発明によるチウム－金属複合酸化物の粒径(grain size)を調節して、電池のレート特性を容易に向上させることができると共に、前記顆粒体の粒径が大きいほどタップ密度及びパッキング密度が高いという長所を持つ(表4参照)。パッキング密度が高いほど電極密度が高くなって、高容量の電池を具現できる。

【表4】

	比較例1	実施例1	実施例2
粒径(nm)	339	668	1000

【0090】

なお、本発明の詳細な説明では具体的な実施例について説明したが、本発明の要旨から逸脱しない範囲内で多様に変形・実施が可能である。よって、本発明の範囲は、前述の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲の記載及びこれと均等なものに基づいて定められるべきである。

【図面の簡単な説明】

【0091】

【図1】本発明による製造工程図を図式的に示す図である。

【図2】実施例1により合成されたりチウム金属複合酸化物($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)のSEM写真であって、(a)及び(b)はそれぞれ乾燥後及び焼後を示す。

【図3】実施例1により合成されたりチウム金属複合酸化物($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)のXRDグラフである。

【図4】実施例2により合成されたりチウム金属複合酸化物($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)のSEM写真である。

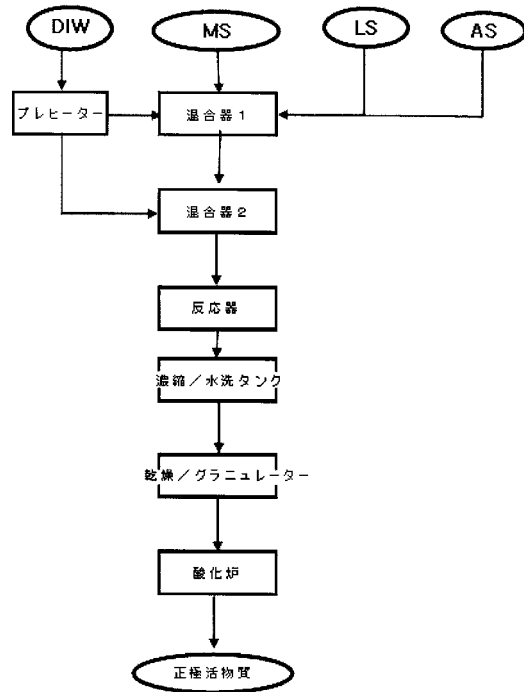
【図5】実施例1、実施例2及び比較例1により各々合成されたりチウム金属複合酸化物($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)の ^7Li -NMR分析結果グラフである。

【図6】実施例2により合成されたりチウム金属複合酸化物($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)を正極活物質として用いたりチウム二次電池の充放電グラフである。

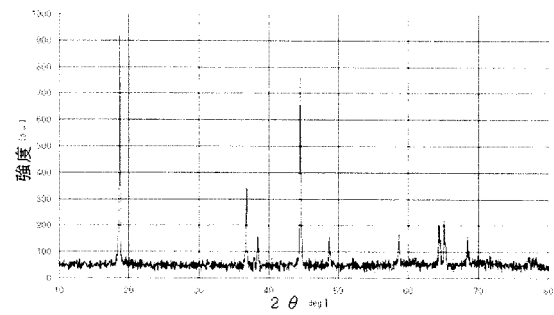
【図7】実施例1、実施例2及び比較例1により合成されたりチウム金属複合酸化物($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)を各々正極活物質として用いたりチウム二次電池のレート特性比較グラフである。

【図8】実施例1及び実施例2により合成されたりチウム金属複合酸化物($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)を各々正極活物質として用いたりチウム二次電池の寿命特性グラフである。

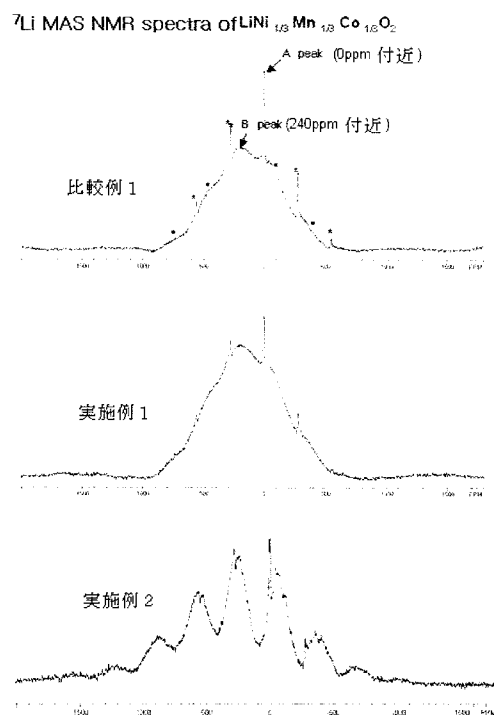
【図 1】



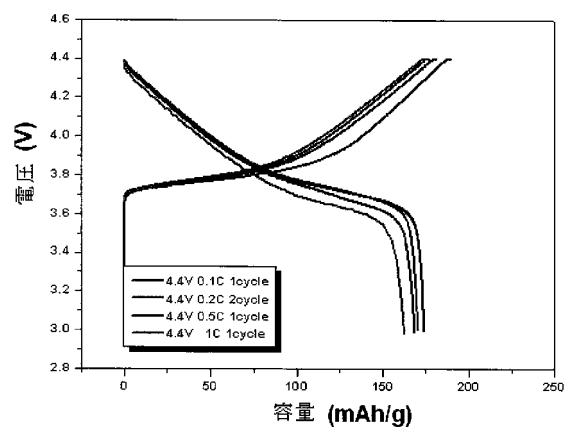
【図 3】



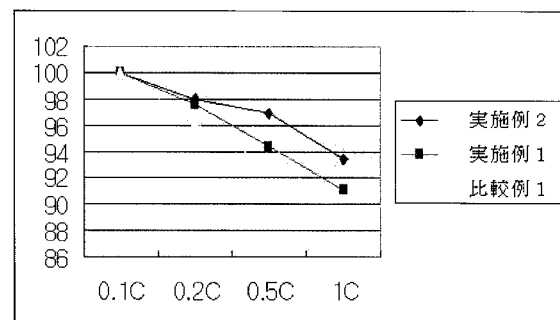
【図 5】



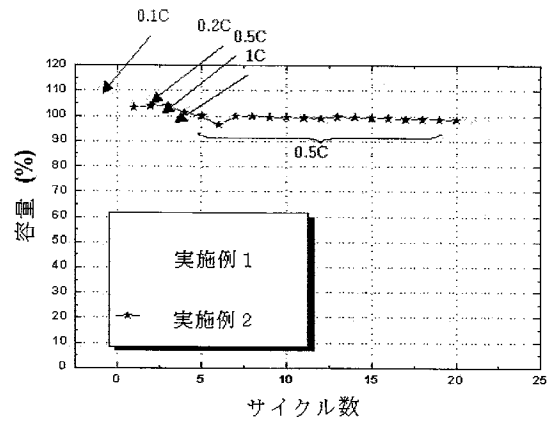
【図 6】



【図 7】

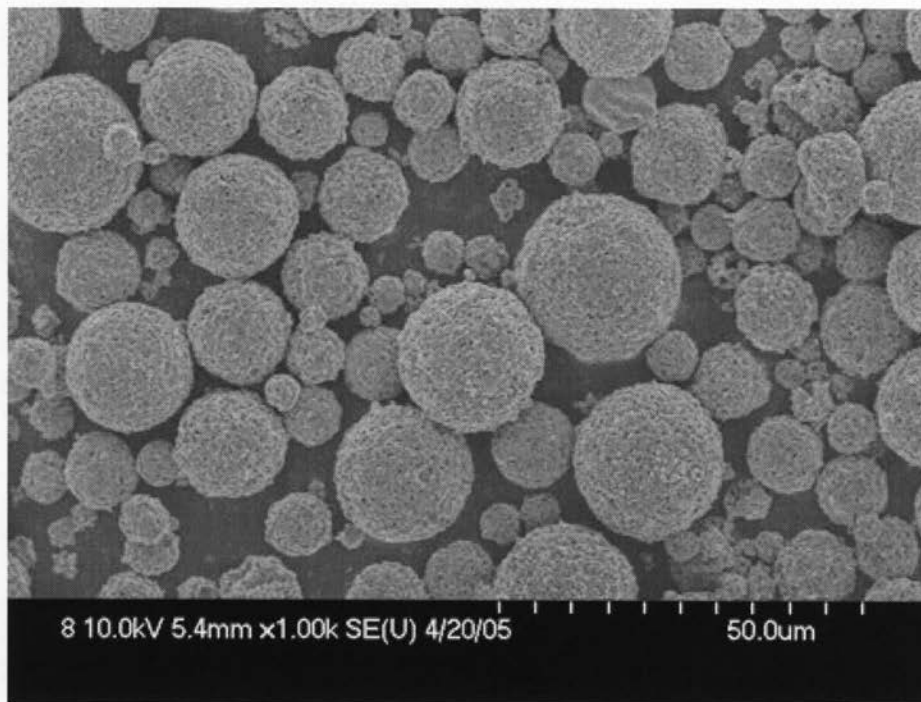


【図 8】

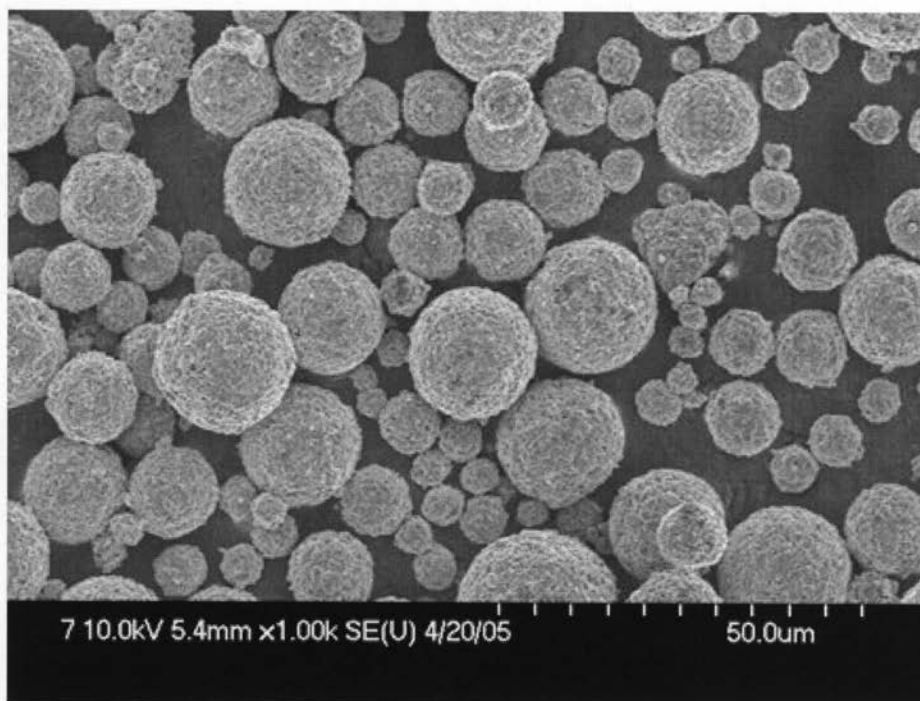


【図 2】

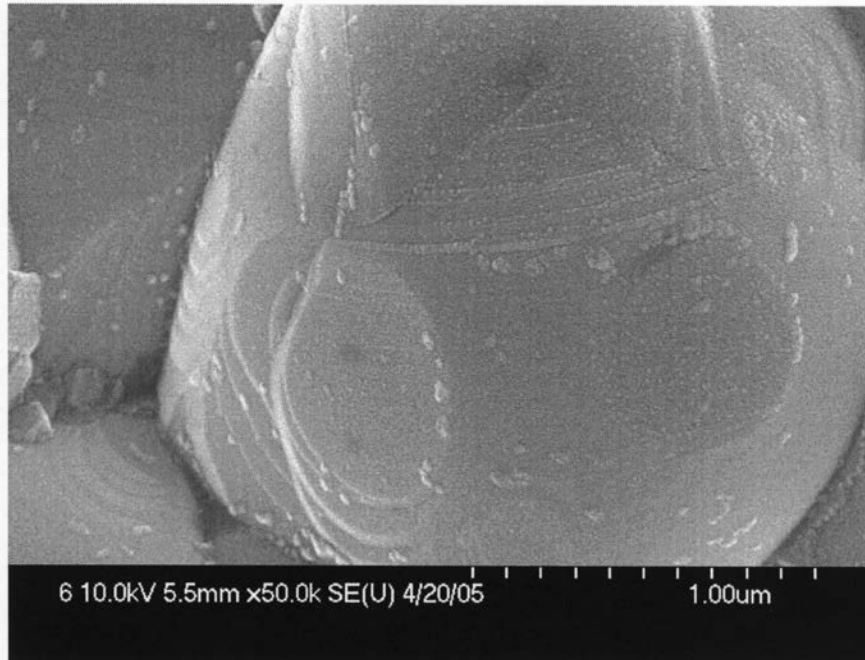
(a)



(b)



【図 4】



フロントページの続き

- (74)代理人 100107342
弁理士 横田 修孝
- (74)代理人 100109841
弁理士 堅田 健史
- (72)発明者 チャン、スン-キュン
大韓民国テジョン、ユソン-グ、ジョンミン-ドン、チョング、ナレ、アパートメント、106-901
- (72)発明者 バン、ユイ-ヨン
大韓民国テジョン、ソ-グ、ドゥンサン-ドン、921、ジュン、リーダーステル、1607
- (72)発明者 ジャン、ミン-チュル
大韓民国テジョン、ユソン-グ、ソンガン-ドン、ソンガン、グリーン、アパートメント、305-1503
- (72)発明者 チョイ、サン-ホン
大韓民国テジョン、ユソン-グ、ノユン-ドン、495、カウンテス、ピラ、106-102
- (72)発明者 リー、キ-ヤン
大韓民国テジョン、ユソン-グ、ガジョン-ドン、236-2、ケイアイティー、プロフェッサー、アパートメント、14-202
- (72)発明者 パク、セボミ
大韓民国テジョン、ユソン-グ、ジョンミン-ドン、チョング、ナレ、アパートメント、102-503
- (72)発明者 ミョン、ワン-ジェ
大韓民国テジョン、ユソン-グ、シンスン-ドン、152-1、テリム、デュレ、アパートメント、108-305
- (72)発明者 ソン、キュ-ホ
大韓民国テジョン、ソ-グ、サムチョン-ドン、グクファ、シンドンガ、アパートメント、304-403
- (72)発明者 リー、ジョ-ヒョン
大韓民国テジョン、ユソン-グ、シンスン-ドン、ハナ、アパートメント、101-505
- (72)発明者 ハーン、ヤン-シク
大韓民国テジョン、ユソン-グ、ジョンミン-ドン、エキスポ、アパートメント、103-906
- (72)発明者 チョ、ミュン-ホ
大韓民国テジョン、ユソン-グ、シンスン-ドン、152-1、テリム、デュレ、アパートメント、110-1106

審査官 山田 貴之

- (56)参考文献 特開2001-202947 (JP, A)
特表平10-501369 (JP, A)
特開2001-206722 (JP, A)
特表2009-526735 (JP, A)
特開2004-095386 (JP, A)
特開2001-167762 (JP, A)
特開2001-163700 (JP, A)
特開2003-192353 (JP, A)
特開2000-072445 (JP, A)
特表2005-532897 (JP, A)
特開2003-151548 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G 25/00-47/00
C01G 49/10-99/00
H01M 4/00- 4/62
JSTPlus (JDreamIII)
Science Direct