

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5759545号
(P5759545)

(45) 発行日 平成27年8月5日(2015.8.5)

(24) 登録日 平成27年6月12日(2015.6.12)

(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
HO 1 M 4/36 (2006.01)		HO 1 M 4/36	C
		HO 1 M 4/36	E

請求項の数 4 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2013-520675 (P2013-520675)	(73) 特許権者	512185512
(86) (22) 出願日	平成23年7月22日 (2011.7.22)		株式会社エコプロ
(65) 公表番号	特表2013-535771 (P2013-535771A)		ECOPRO CO. LTD.
(43) 公表日	平成25年9月12日 (2013.9.12)		大韓民国 363-883 チュンチョン
(86) 国際出願番号	PCT/KR2011/005445		ブクト チョンウォングン オチャンウッ
(87) 国際公開番号	W02012/011785		ブ ソンデリ 316-3
(87) 国際公開日	平成24年1月26日 (2012.1.26)	(74) 代理人	100121728
審査請求日	平成25年1月18日 (2013.1.18)		弁理士 井関 勝守
(31) 優先権主張番号	10-2010-0070920	(74) 代理人	100129997
(32) 優先日	平成22年7月22日 (2010.7.22)		弁理士 田中 米藏
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(72) 発明者	キム ジクス
			大韓民国 363-788 チュンチョン
			ブクト チョンウォングン オチャンウッ
			ブ カクリ デウォンカンタビルアパート
			503-306
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質の製造方法、それにより製造されたリチウム二次電池用正極活物質及びそれを用いたリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

a) ニッケル、コバルト、マンガン及び選択的に遷移金属を含有する第1の金属塩水溶液、キレート剤並びに塩基性水溶液を反応器で同時に混合した後、リチウム原料と混合焼成して、下記化学式1の化合物を含む中心部を製造する段階と、

[化学式1]

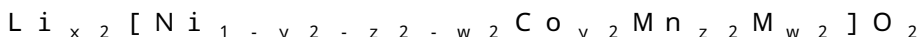


(前記式で、 $1.1 > x1 > 1.3$ 、 $0.09 > y1 > 0.3$ 、 $0.0 > z1 > 0.3$ 、 $0 > w1 > 0.1$ であり、MはMg、Zn、Ca、Sr、Cu、Zr、P、Fe、Al、Ga、In、Cr、Ge、Snから選択される1種以上の金属である)

10

b) ニッケル、コバルト、マンガン及び選択的に遷移金属を含有する第2の金属塩水溶液、キレート剤並びに塩基性水溶液を反応器で同時に混合した後、リチウム原料と混合焼成し、これをナノサイズに粉碎して、下記化学式2の化合物を含む外郭部形成用化合物を製造する段階と、

[化学式2]



(前記式で、 $0.9 > x2 > 1.1$ 、 $0 > y2 > 0.33$ 、 $0 > z2 > 0.5$ 、 $0 > w2 > 0.1$ であり、MはMg、Zn、Ca、Sr、Cu、Zr、P、Fe、Al、Ga、In、Cr、Ge、Snから選択される1種以上の金属である)

c) 前記a) 段階で得た中心部と、前記b) 段階で得た外郭部形成用化合物とを混合し

20

て、前記中心部表面に外郭部を形成させる段階と、

d) 前記 c) 段階で得た化合物を 500 ~ 800 で熱処理して、前記中心部と外郭部との接触境界面から前記外郭部の表面部までリチウムの濃度が減少する連続的な濃度勾配で存在する二重層構造を形成する段階とを含み、

前記 a) 段階での中心部の平均粒径は、3 μm ~ 20 μm であり、

前記 b) 段階での外郭部形成用化合物の平均粒径は、20 nm ~ 600 nm であるリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 2】

前記 c) 段階及び d) 段階で前記中心部の表面に形成される外郭部の厚みは 0.05 μm ~ 5 μm であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。 10

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の製造方法により製造され、

外郭部の表面部を基準として、外郭部内の一定地点までの距離を D (μm) とし、D が外郭部の表面部から中心部と外郭部との接触境界面まで変化する場合、前記 D の位置における金属元素のモル濃度に対するリチウムのモル濃度比を P とするとき、D と P との関係式が下記式、

$$P = aD + b$$

D (μm) = 外郭部の表面部を基準として、外郭部内の一定地点までの距離

P = D の位置における金属元素のモル濃度に対するリチウムのモル濃度比 20

$$0.07 \leq a \leq 0.7, 0.95 \leq b \leq 1.05$$

を満たすリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 4】

請求項 3 に記載のリチウム二次電池用正極活物質を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池用正極活物質の製造方法、それにより製造されたリチウム二次電池用正極活物質及びそれを用いたリチウム二次電池に関するもので、より具体的に、粒子内部から外部までリチウムの濃度が次第に減少する連続的な濃度勾配型構造を実現するリチウム二次電池用正極活物質の製造方法、それにより製造されたリチウム二次電池用正極活物質及びそれを用いたリチウム二次電池に関するものである。 30

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、1991年に登場してから、携帯機器の電源として広く用いられている。最近、電子、通信、コンピュータ産業の急速な発展に伴い、カムコーダー、携帯電話、ノートブックPCなどが出現して、目覚ましい発展を重ねており、これら携帯用電子情報通信機器を駆動する動力源として、リチウムイオン二次電池に対する需要が日ごとに増加している。特に、最近は、内燃機関とリチウム二次電池とのハイブリッドで、電気自動車用動力源に関する研究が米国、日本、欧州などで活発に行なわれている。 40

【0003】

電気自動車用の大型電池としては、まだ開発が始まった段階であり、特に安定性の観点からニッケル水素電池が用いられているが、エネルギー密度の観点からリチウムイオン電池の使用を考慮しているものの、最大の課題は高い価格と安定性である。特に、現在常用化されている LiCoO_2 や LiNiO_2 正極活物質は、いずれも充電時の脱リチウムによって結晶構造が不安定で、熱的特性が非常に劣悪であるというデメリットを有している。

【0004】

現在市販されている小型リチウムイオン二次電池は、正極活物質として LiCoO_2 を 50

主に使用している。LiCoO₂は安定した充・放電特性に優れた電子伝導性、高い安定性及び平坦な放電電圧特性を有する優れた物質であるが、Coは埋蔵量が少なく、高価である上、人体に対する毒性があるため、他の正極材料の開発が求められている。LiCoO₂のような層状構造を有するLiNiO₂は、大きい放電容量を示すが、サイクル寿命及び熱的に最も不安定で、高音での安定性に問題があり、いまだ商品化されていない。

【0005】

これを解決するために、ニッケルの一部を遷移金属元素に置換する試みが多く行なわれている。しかし、依然として満足する結果は得られていない。例えば、特許文献1には、MnとNiとの混合水溶液にアルカリ溶液を混合してMnとNiとを共沈させ、この共沈化合物に水酸化リチウムを混合した後に焼成して、LiNi_xMn_{1-x}O₂ (0.7

10

【0006】

最近、特許文献2にはLiNiO₂やLiMnO₂に遷移金属を部分置換する概念ではなく、MnとNiの化合物を原子レベルで均一に分散させて固溶体を作る新たな概念の正極活物質が開示されている。しかし、Ni⁴⁺の反応性により産業化するには問題点を有するだけでなく、依然としてNiを含む活物質の熱的安定性は解決できていない。

【0007】

NiCoO₂の代替材料として最も脚光を浴びている層状結晶構造を有する材料として、それぞれニッケル-マンガン1:1あるいはニッケル-コバルト-マンガンが1:1:1で混合されたLi[Ni_{1/2}Mn_{1/2}]O₂とLi[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂などが挙げられる。この材料は、LiCoO₂に比べて低価格、高容量、優れた熱的安定性などの特性を示すが、LiCoO₂に比べて低い電子伝導率により効率特性と低温特性とに劣り、低いタップ密度によって容量が高いにもかかわらず、電池のエネルギー密度が向上しない。特に、この材料は電子伝導率が低くて(非特許文献1)、電気自動車用のハイブリッド(hybrid)電源として使用するには、LiCoO₂、LiNiO₂、及びLiMn₂O₄に比べて高出力特性が劣る。

20

【0008】

以上からのように、Rm型層状結晶構造を有するリチウム遷移金属系酸化物としては、LiCoO₂、LiNiO₂、LiNi_{1-x}Co_xO₂、LiNi_{1-x}Co_yO₂ (M=Mn, Al, Mg, Ti, Ti_{1/2}Mg_{1/2})、LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂、LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂、LiNi_xCo_{1-2x}Mn_xO₂、Li_{1+z}[Ni_xCo_{1-2x}Mn_x]_{1-z}O₂などがある。一般に、このような物質は、粒子の表面と内部における組成が均一である。優れた正極性能を有するためには、正極粉末粒子の内部と表面における作用機能が互いに異ならなければならない。すなわち、粒子内部における組成は、リチウムの挿入/脱離スペースが多く、構造的に安定しなければならないが、粒子表面では電解液との反応性を最小化させなければならない。

30

【0009】

正極活物質の表面組成を変化させる一方法として、表面コーティング方法がある。一般に、コーティング量は正極活物質対比1wt%~2wt%以下の少量で、コーティング層は数ナノメートル程度の非常に薄い薄膜層を形成し、電解液との副反応を抑制することが知られているか、コーティング後の熱処理温度が高い場合、粉末粒子の表面に固溶体を形成して、粒子内部と異なる金属組成を有する場合がある。この場合、コーティング物質と結合した表面層は、数十ナノメートル以下であると知られており、コーティング層と粒子のバルクとの急激な組成差があり、数百サイクルの長期使用時にその効果が減少することになる。また、前記コーティング層が表面に均一に分布していない不完全なコーティングによってその効果が半減する。

40

【0010】

かかる短所をなくすために、従来の内部物質を合成した後、外部に異なる組成を有する物質を被せて二重層に製造した後、リチウム塩と混合して熱処理する方法で金属組成の濃度勾配を有するリチウム遷移金属酸化物が制限されてきた。例えば、特許文献3では、熱

50

処理過程を通じて金属組成の漸進的な勾配が行われることはできるものの、850 以上の高い熱処理温度では金属イオンの熱拡散により濃度勾配差が殆ど生じず、合成された粉末はタップ密度とエネルギー密度が低く、リチウム二次電池用正極活物質としての使用には適さない。また、前記方法は、内部物質としてリチウム遷移金属酸化物を用いる場合、外部層のリチウム量の制御が不可能であり、再現性に劣る。リチウムが過量に合成される場合、表面に炭酸リチウム及び水酸化リチウムが残留することになり、セル組立の際、高温において多量のガスが発生して電池ケースが膨らみやすく、セル組立のための電極ミキシング時にゲル化が生じやすく、電極コーティング時に固まりが生じるので、表面不良をもたらすという短所がある。

【先行技術文献】

10

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】J. of Power Sources, 112(2002)41~48

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開平8-171910号

【特許文献2】特開2002-042813号

【特許文献3】韓国特開2005-0083869号

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

上記のような問題点を解決するために、本発明は、粒子内部から外部まで金属原子の濃度に対するリチウムの濃度が次第に減少する連続的な濃度勾配型構造を実現して、熱安定性及び高容量、優れた寿命特性を有するリチウム二次電池用正極活物質の製造方法、それにより製造されたリチウム二次電池用正極活物質並びにそれを利用したリチウム二次電池を提供することをその目的とする。

【課題を解決するための手段】

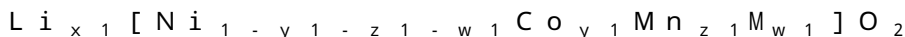
【0014】

上記のような目的を解決するために、本発明は、

30

a) ニッケル、コバルト、マンガン及び選択的に遷移金属を含有する第1の金属塩水溶液、キレート剤並びに塩基性水溶液を反応器で同時に混合した後、リチウム原料と混合焼成して、下記化学式1の化合物を含む中心部を製造する段階と、

[化学式1]

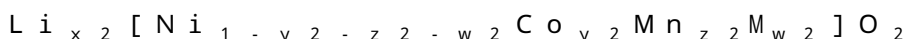


(前記式で、 $0.9 < x_1 < 1.3$ 、 $0 < y_1 < 0.3$ 、 $0 < z_1 < 0.3$ 、 $0 < w_1 < 0.1$ であり、MはMg、Zn、Ca、Sr、Cu、Zr、P、Fe、Al、Ga、In、Cr、Ge、Snから選択される1種以上の金属である)

b) ニッケル、コバルト、マンガン及び選択的に遷移金属を含有する第2の金属塩水溶液、キレート剤並びに塩基性水溶液を反応器で同時に混合した後、リチウム原料と混合焼成し、これをナノサイズに粉碎して、下記化学式2の化合物を含む外郭部形成用化合物を製造する段階と、

40

[化学式2]



(前記式で、 $0.9 < x_2 < 1+z_2$ 、 $0 < y_2 < 0.33$ 、 $0 < z_2 < 0.5$ 、 $0 < w_2 < 0.1$ であり、MはMg、Zn、Ca、Sr、Cu、Zr、P、Fe、Al、Ga、In、Cr、Ge、Snから選択される1種以上の金属である)

c) 前記a) 段階で得た中心部と、前記b) 段階で得た外郭部形成用化合物とを混合して、前記中心部表面に外郭部を形成させる段階と、

d) 前記c) 段階で得た化合物を500 ~ 800 で熱処理して、前記中心部と前記

50

外郭部との接触境界面から前記外郭部の表面部までリチウムが連続的な濃度勾配で存在する二重層構造を形成する段階とを含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供する。

【0015】

本発明において、前記b)段階での外郭部形成用化合物の平均粒径は、20nm~60nmであることを特徴とする。

【0016】

本発明において、前記c)段階及びd)段階で前記中心部の表面に形成された外郭部の厚みは0.5µm~5µmであることを特徴とする。

【0017】

また、本発明は、前記いずれかの製造方法によって製造され、中心部と外郭部との接触境界面から外郭部の表面部までリチウムが連続的な濃度勾配で存在するリチウム二次電池用正極活物質を提供する。

【0018】

また、本発明は、前記いずれかの製造方法によって製造され、外郭部の表面部を基準として、外郭部内の一定地点までの距離をD(µm)とし、前記Dの位置における金属元素のモル濃度に対するリチウムのモル濃度比をPとすると、Dが外郭部の表面部から中心部と外郭部との接触境界面まで変化する場合、DとPとの関係式が下記式を満たす。

$$P = aD + b$$

D(µm) = 外郭部の表面部を基準として、外郭部内の一定地点までの距離

P = D位置での金属元素のモル濃度に対するリチウムのモル濃度比

$$0.07 \leq a \leq 0.7, 0.95 \leq b \leq 1.05$$

【0019】

また、本発明は、前記リチウム二次電池用正極活物質を用いたことを特徴とするリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0020】

本発明のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法及びこれにより製造されたリチウム二次電池用正極活物質は、リチウムの濃度が中心部から外郭部に行くほど次第に減少する二重層の濃度勾配型構造からなっており、高容量を示しながらも熱安定性と優れた寿命特性とを備えて、小型二次電池だけでなく、電気自動車及び電力貯蔵システム用大型電池にまで利用できる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】図1は、前記実施例1~2及び比較例1で製造されたリチウム金属複合酸化物の結晶構造を分析するために、粉末XRD(X-Ray Diffraction)を測定した結果のグラフである。

【図2】図2は、本発明の実施例による粒子のSEM写真測定結果である。

【図3】図3は、本発明の実施例による粒子のSEM写真測定結果である。

【図4】図4は、本発明の実施例による粒子のSEM写真測定結果である。

【図5】図5は、本発明の実施例による粒子のSEM写真測定結果である。

【図6】図6は、異種金属が後に導入された実施例1の初期放電容量及び効率は、同時共沈した製品である比較例1より高い容量を見せる反面、実施例2は低い容量を見せる写真である。

【図7】図7は、前記実施例2で製造されたすべての二重層構造のリチウム金属複合酸化物の中心部とコア部の向上を観察するために、透過型電子顕微鏡(TEM)で粒子を観察して示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下では、本発明が属する技術分野で通常の知識を有する者が本発明を容易に実施でき

10

20

30

40

50

るようにするために、本発明の好ましい実施例に関して添付の図面を参照して詳細に説明する。

【0023】

本発明は、a) ニッケル、コバルト、マンガン及び選択的に遷移金属を含有する第1の金属塩水溶液、キレート剤並びに塩基性水溶液を反応器で同時に混合した後、リチウム原料と混合焼成して中心部を製造する段階、b) ニッケル、コバルト、マンガン及び選択的に遷移金属を含有する第2の金属塩水溶液、キレート剤並びに塩基性水溶液を反応器で同時に混合した後、リチウム原料と混合焼成し、これをナノサイズに粉碎して外郭部形成用化合物を製造する段階、c) 前記a) 段階で得た中心部と、前記b) 段階で得た外郭部形成用化合物とを混合して、前記外郭部形成溶化合物が前記中心部表面に外郭部を形成させる段階、及びd) 前記c) 段階で得た化合物を500 ~ 800 で熱処理して、前記中心部と前記中心部表面に形成された外郭部との接触境界面からリチウムが連続的な濃度勾配で存在する二重層構造を形成する段階を含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供する。

10

【0024】

まず、a) ニッケル、コバルト、マンガン及び選択的に遷移金属を含有する第1の金属塩水溶液、キレート剤並びに塩基性水溶液を反応器で同時に混合した後、リチウム原料と混合焼成して中心部を製造する。

【0025】

より具体的に、まず、前駆体である金属複合水酸化物の沈殿物を製造するために、ニッケル、コバルト、マンガン及び選択的に遷移金属を含有する第1の金属塩水溶液、キレート剤並びに塩基性水溶液を反応器で混合する。前記第1の金属塩水溶液は、ニッケル塩、コバルト塩、マンガン塩及び遷移金属を含む塩を溶媒に添加して製造することもでき、それぞれのニッケル塩、コバルト塩、マンガン塩、及びMg、Zn、Ca、Sr、Cu、Zr、P、Fe、Al、Ga、In、Cr、Ge、Sn、並びにこれらの組合せからなる群より選択される少なくとも1種以上の元素を含んで使用できる。

20

【0026】

前記金属塩としては、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、ハロゲン化物、水酸化物などが使用でき、水に溶解できればよいため、特に限定はされない。また、前記第1の金属塩水溶液は、高容量特性を有するように、ニッケル、コバルト、マンガン及び遷移金属のモル比を調節して混合する。このようなモル比は、得ようとする最終の内部中心部の金属組成によって容易に算出できる。本発明では、それぞれ $1 - y_1 - z_1 - w_1$ をニッケル、 y_1 をコバルト、 z_1 をマンガン、 w_1 を遷移金属Mの割合として表するとき、 $0.9 < x_1 < 1.3$ 、 $0.1 < y_1 < 0.3$ 、 $0.0 < z_1 < 0.3$ 、 $0 < w_1 < 0.1$ となるようにし、ニッケル、コバルト、マンガンの割合が、例えば3:1:6、4:1:5及び4:0:6などになり得る。

30

【0027】

前記キレート剤としては、アンモニア水溶液、硫酸アンモニウム水溶液、これらの混合物などが使用できる。前記キレート剤と第1の金属塩水溶液とのモル比は、0.2 ~ 0.5:1であることが好ましく、0.2 ~ 0.4:1であることがより好ましい。前記キレート剤のモル比を第1の金属水溶液1モルに対して0.2 ~ 0.5としたのは、前記キレート剤は金属と1対1以上で反応して錯体を形成するが、この錯体がNaOHのような塩基性水溶液と反応し、残ったキレート剤が中間生成物に変わって、再度キレート剤として回収されて使用できるからであり、さらにこれが正極活物質の結晶性を高め、安定化するための最適の条件であるからである。

40

【0028】

前記塩基性水溶液の例としては、NaOH及びKOHが挙げられるが、これに限定されるのではなく、通常用いられる塩基性を帯びる水溶液であればどんなものも使用可能である。前記塩基性水溶液の濃度は、4M ~ 5Mのものをを用いることが好ましい。

【0029】

50

前記金属複合水酸化物の沈殿物の製造段階における反応をさらに詳細に説明すると、ニッケル塩、マンガン塩、コバルト塩、及び選択的に遷移金属塩を蒸留水に溶解した後、キレート剤、塩基性水溶液と共にそれぞれ反応器に投入して沈殿を起こす。共沈法は、水溶液中での中和反応を利用して、2元素以上を同時に沈殿させ複合水酸化物を得る方法である。ここで、前記混合溶液が前記反応器内に滞留する平均時間は4時間～12時間に調節し、pHは10～12.5、好ましくは10.5～11.5に調節し、反応器の温度は50～80に維持する。このように反応器の温度を高める理由は、生成されたコバルト水酸化物が低い温度では錯塩状で沈殿するため、高密度の複合水酸化物を得にくいからである。前記反応器内での反応時間は8時間～30時間、好ましくは10時間～30時間に調節することが好ましい。前記方法で製造された第1の金属水酸化物の沈殿物をスラリー状で集めた後、このスラリー溶液をろ過及び洗浄し、100～150で乾燥して、金属複合酸化物を得る。

10

【0030】

前記のように乾燥した金属複合水酸化物とリチウム原料とを一定比で混合して、空気の流れの下900～1000で熱焼成し、リチウム金属複合酸化物を得る。前記リチウム原料は、炭酸リチウム、硝酸リチウム等のリチウムを含むリチウム塩であれば特に制限されない。

【0031】

本発明では、金属複合酸化物とリチウム塩との割合を1:1.1～1:1.5となるようにすることが好ましい。正極活物質の表面にリチウムが過量に形成され残留する場合、電池ケースが膨らみ、表面不良が生じるなどの問題点が発生するので、正極活物質の粒子の外部より内部にリチウムを多量配置して、問題点を最小化するためである。

20

【0032】

前記のように得られたリチウム金属複合酸化物は、正極活物質の中心部に位置する「中心部」となるものであって、前記中心部は下記化学式1で表すことができる。

【0033】

[化学式1]

$$Li_{x_1} [Ni_{1-y_1-z_1-w_1}Co_{y_1}Mn_{z_1}M_{w_1}]O_2$$
(前記式で、 $0.9 < x_1 < 1.3$ 、 $0 < y_1 < 0.3$ 、 $0 < z_1 < 0.3$ 、 $0 < w_1 < 0.1$ であり、MはMg、Zn、Ca、Sr、Cu、Zr、P、Fe、Al、Ga、In、Cr、Ge、Snから選択される1種以上の金属である)

30

前記中心部の平均粒径は、好ましくは3μm～20μmであり、さらに好ましくは5μm～15μmである。前記中心部の平均粒径が3μmより小さいと、放電容量が減少する問題点があり、20μm以上であると、熱的安定性が低下する問題点があるからである。

【0034】

前記方法で製造された中心部は、高容量及び高エネルギー密度を有し、熱安定性に優れ、高電圧特性を維持できるというメリットを有する。

【0035】

次に、b)ニッケル、コバルト、マンガン及び選択的に遷移金属を含有する第2の金属塩水溶液、キレート剤並びに塩基性水溶液を反応器で同時に混合した後、リチウム原料と混合焼成し、これをナノサイズに粉碎して球状の外郭部形成用化合物を製造する。

40

【0036】

まず、前駆体である金属複合水酸化物の沈殿物を製造するために、ニッケル、コバルト、マンガン及び選択的に遷移金属を含有する第2の金属塩水溶液、キレート剤並びに塩基性水溶液を反応器で混合する。前記第2の金属塩水溶液は、ニッケル塩、コバルト塩、マンガン塩及び遷移金属を含む塩を溶媒に添加して製造することもでき、それぞれのニッケル塩、コバルト塩、マンガン塩、及びMg、Zn、Ca、Sr、Cu、Zr、P、Fe、Al、Ga、In、Cr、Ge、Sn、並びにこれらの組合せからなる群より選択される少なくとも1種以上の元素を含んで使用できる。

【0037】

50

前記金属塩としては、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、ハロゲン化物、水酸化物などが使用でき、水に溶解できればよいため、特に限定はされない。また、前記第1の金属塩水溶液は、高容量特性を有するように、ニッケル、コバルト、マンガン及び遷移金属のモル比を調節して混合する。このようなモル比は、得ようとする最終の内部中心部の金属組成によって容易に算出できる。本発明では、それぞれ $1 - y_2 - z_2 - w_2$ をニッケル、 y_2 をコバルト、 z_2 をマンガン、 w_2 を遷移金属Mの割合として表するとき、 $0.9 < x_2 < 1 + z_2$ 、 $0 < y_2 < 0.33$ 、 $0 < z_2 < 0.5$ 、 $0 < w_2 < 0.1$ となるようにし、ニッケル、コバルト、マンガンの割合が例えば1:1:1及び5:2:3などになり得る。
【0038】

前記キレート剤及び塩基性水溶液の種類と使用量は、中心部の製造方法で使用されたものと同一である。

【0039】

前記中心部の製造方法と同じ方法で乾燥された金属複合酸化物とリチウム原料とを一定比で混合して、空気の流れの下900 ~ 1000 で熱焼成し、リチウム金属複合酸化物を得る。前記リチウム原料は、炭酸リチウム、硝酸リチウム等のリチウムを含むリチウム塩であれば特に制限されない。

【0040】

本発明では、金属複合酸化物とリチウム塩の割合を1:0.6 ~ 1:1.1となるようにすることが好ましい。上述のような理由で、正極活物質の粒子と外側である外郭部のリチウムが中心部に比べて少量含まれるようにし、中心部と外郭部との境界面から外郭部の表面部に向けてリチウムが連続的に減少する濃度勾配を形成するために、中心部より少ない1.1未満になるようにする。

【0041】

前記のように得られたリチウム金属複合酸化物は、エアージェットミルを用いて数ナノメートルの大きさに粉砕する。粒子が数nmの平均粒径を有するように粉砕されれば、電気伝導度が向上する。

【0042】

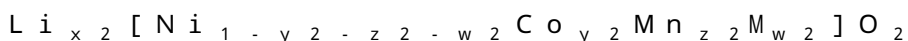
前記のようにして得られたリチウム金属複合酸化物は、正極活物質の外郭に位置する外郭部を形成する原料となるため、「外郭部形成用化合物」と称する。前記外郭部形成用化合物の平均粒径は、好ましくは20nm ~ 600nm、さらに好ましくは30nm ~ 500nmである。平均粒径が前記範囲内であってこそ中心部の被覆時に好ましい被覆厚の形成が可能である。

【0043】

前記外郭部形成用化合物は、下記化学式2で表記できる。

【0044】

[化学式2]



(前記式で、 $0.9 < x_2 < 1 + z_2$ 、 $0 < y_2 < 0.33$ 、 $0 < z_2 < 0.5$ 、 $0 < w_2 < 0.1$ であり、MはMg、Zn、Ca、Sr、Cu、Zr、P、Fe、Al、Ga、In、Cr、Ge、Snから選択される1種以上の金属である)

その後、c)前記a)段階で得た中心部と、前記b)段階で得た外郭部形成用化合物とを混合して、前記中心部表面に外郭部を形成させ、d)ここで得た化合物を500 ~ 800 で熱処理して、前記中心部と外郭部との接触境界面から前記外郭部の表面部までリチウムが連続的な濃度勾配で存在する二重層構造を形成する。

【0045】

本段階では、a)段階で得た中心部と、b)段階で得た外郭部形成用化合物とを共に高速乾式コーティング機に入れ、5000rpm ~ 15000rpmの速度で混合させる。その際、数ナノメートルの大きさの外郭部形成用化合物が中心部を一定の厚みで囲みながら被覆して、外郭部を形成する。

【0046】

10

20

30

40

50

前記中心部を被覆した外郭部は、高速乾式コーティング機などの反応器での滞留時間、温度、回転速度を調節すると、その厚みを調節することができる。本発明で形成された外郭部の厚みは、好ましくは $0.5\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$ であってもよい。外郭部の厚みが前記範囲内では熱的安定性を向上させることができるという利点があるので好ましく、前記範囲を外れる場合、放電容量が減少するという問題点があるので好ましくない。

【0047】

このように得られた二重層構造を $500 \sim 800$ で熱処理して、中心部と前記中心部表面に被覆された外郭部との接触境界面で前記外郭部の表面部までリチウムが連続的な濃度勾配で存在する二重層構造が得られる。熱処理雰囲気は空気や酸素の酸化性雰囲気が好ましく、熱処理時間は10時間～30時間であることが好ましい。前記熱処理工程前に $250 \sim 650$ で5時間～20時間維持させ、予備焼成を実施することもできる。また、前記熱処理工程後に $600 \sim 750$ で10時間～20時間アニール工程を実施することもできる。

10

【0048】

本発明において、「連続的な濃度勾配で存在する」という意味は、金属の濃度が次第に変化する濃度分布で存在するというものである。濃度分布は、正極活物質内部の中心部の最外郭部から外郭部の表面部まで連続的に実現される。

【0049】

前記のような連続的な濃度勾配は、前記中心部と前記外郭部とが接する界面での遷移金属及びリチウム組成の急激な差により発生し得る不純物上の生成問題を予防することができて、急激な相境界領域が現れないので、結晶構造を安定化することができる。

20

【0050】

本発明において、外郭部の表面部を基準として、外郭部内の一定地点までの距離を D とし、 D が外郭部の表面部から中心部と外郭部との接触境界面まで変化する場合、前記 D の位置における金属元素の濃度に対するリチウムの濃度比を P とすると、 D と P との関係式が下記式、

$$P = aD + b$$

D = 外郭部の表面部を基準として、外郭部内の一定地点までの距離

P = D の位置における金属元素の濃度に対するリチウムの濃度比

$$0.07 \leq a \leq 0.7, \quad 0.95 \leq b \leq 1.05$$

30

を満たすリチウム二次電池用正極活物質を提供する。

【0051】

すなわち、外郭部の表面から内部へ行くほど金属元素の濃度に対するリチウムの濃度が増加するが、 a が 0.07 以下のときは、中心部と外郭部のリチウム濃度の差が殆ど出ないため、外郭部でも金属元素の濃度に対するリチウムの濃度が高く、リチウムが過量に形成されて残留する場合の問題点をそのまま示すことになり、 a が 0.7 以上のときは、中心部と外郭部のリチウム濃度が急激に変わるため、構造的に不安定になる問題点がある。

【0052】

前記の製造方法により製造され、中心部と外郭部との接触境界面から外郭部の表面部までリチウムが連続的な濃度勾配で存在するリチウム二次電池用正極活物質は、中心部で高容量及び高エネルギー密度、熱安定性、高電圧特性を維持すると共に、外郭部では中心部の素材の短所である過量リチウムの問題を最小化させて、全体的に熱安定性、高容量、優れた寿命特性を有する。

40

【0053】

また、本発明による前記リチウム二次電池用正極活物質を用いたことを特徴とするリチウム二次電池を提供する。

【0054】

前記リチウム二次電池に使用できる電解質としては、エステル(ester)、例えば、エチレンカーボネート(ethylene carbonate)(EC)、プロピレ

50

ンカーボネート(propylene carbonate)(PC)、ブチレンカーボネート(butylene carbonate)(BC)、及びビニレンカーボネート(vinylene carbonate)(VC)等の環状カーボネート(cyclic carbonate)、ジメチルカーボネート(dimethyl carbonate)(DMC)、ジエチルカーボネート(diethyl carbonate)(DEC)、エチルメチルカーボネート(ethyl methyl carbonate)(EMC)、及びジプロピルカーボネート(dipropyl carbonate)(DPC)等の非環状カーボネート(non cyclic carbonate)、ホルム酸メチル(methyl formate)(MF)、酢酸メチル(methyl acetate)(MA)、プロピオン酸メチル(methyl propionate)(MP)、及びプロピオン酸エチル(ethyl propionate)(MA)等の脂肪族カルボン酸エステル(aliphatic carboxylic acid ester)、ブチロラクトン(butyrolactone)(GBL)等の環状カルボン酸エステル(cyclic carboxylic acid ester)等が挙げられる。また、必要に応じて、脂肪族カルボン酸エステル(aliphatic carboxylic acid ester)を20%以下の範囲で用いることも好ましい。

10

【0055】

前記溶媒に溶解するリチウム塩としては、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiBOB (Lithium Bis(oxalato)borate)、低級脂肪族カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、テトラフェニル硼酸リチウム、そして $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ などのイミド類などが使用できる。前記リチウム塩は、それぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で任意に組み合わせ用いることができる。特に、 LiPF_6 の使用が好ましい。

20

【0056】

また、電解液を不燃性とするために、四塩化炭素、三フッ化塩化エチレン、あるいはリンが含まれたリン酸塩等を電解液に含ませることができる。

【0057】

上記のみならず、次のような固体電解質も利用できる。無機固体電解質には、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-x)Li}_4\text{SiO}_4$ 、 Li_2SiS_3 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、硫化リン化合物等の使用が好ましい。

30

【0058】

有機固体電解質としては、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、フルオロプロピレン等や、このような誘導体、混合物、複合体等のポリマー材料の使用が好ましい。

【0059】

セパレータは、多孔性ポリエチレンのようなポリエチレン系、或いはポリプロピレン系ポリマーを用いることが好ましい。

40

【0060】

前記負極材料としては、リチウム、リチウム合金、合金、金属間化合物、炭素、有機化合物、無機化合物、金属錯体、及び有機高分子化合物等、リチウムイオンを吸着、放出できる化合物を用いる。前記の化合物をそれぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で任意に組み合わせ用いることが好ましい。

【0061】

リチウム合金としては、 Li-Al 系合金、 Li-Al-Mn 系合金、 Li-Al-Mg 系合金、 Li-Al-Sn 系合金、 Li-Al-In 系合金、 Li-Al-Cd 系合金、 Li-Al-Te 系合金、 Li-Ga 系合金、 Li-Cd 系合金、 Li-In 系合金、

50

Li - Pb系合金、Li - Bi系合金、及びLi - Mg系合金等の使用が好ましい。

【0062】

合金、金属間化合物としては、遷移金属と珪素の化合物や遷移金属と錫の化合物等を使用することができ、特に、ニッケルと珪素の化合物が好ましい。

【0063】

炭素質材料としては、コークス(c o k e)、熱分解炭素類、天然黒鉛、人造黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ(mesophase carbon micro beads)、黒鉛化メソフェーズ(graphitized mesophase)小球体、気相成長炭素、ガラス状炭素類、炭素繊維(ポリアクリロニトリル(polyacrylonitrile)系、ピッチ(pitch)系、セルロース(cellulose)系、気相成長炭素系)、不定形炭素、及び有機物が焼成される炭素等を使用することが好ましい。これらは、それぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で任意に組み合わせて用いることが好ましい。

【0064】

また、外装材としては、金属カンまたはアルミニウムと幾重のポリマー層で構成された包装材を用いることが好ましい。

【0065】

以下、本発明の実施例を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0066】

<実施例1>熱処理していない二重層構造

1. 中心部の合成

Ni : Co : Mnのモル比が28 : 12 : 60になるように、2.5Mの硫酸ニッケル六水和物($NiSO_4 \cdot 6H_2O$)と硫酸コバルト七水和物($CoSO_4 \cdot 7H_2O$)及び硫酸マンガン一水和物($MnSO_4 \cdot H_2O$)の混合金属溶液を製造した。1Mのアンモニア水溶液を満たした内容積90Lを有する連続反応器を利用し、初期溶液のpHは11~12の範囲とした。前記製造された2.5Mのニッケル/コバルト/マンガンの混合金属溶液と、28%のアンモニア水、及び25%の水酸化ナトリウム溶液を窒素投入下において500rpmの速度で攪拌しながら、定量ポンプを用いて同時に連続的に投入した。このとき、反応器内の温度は50℃を維持しながら、混合金属溶液は7L/hr、アンモニア水は1.0L/hrの速度で投入し、水酸化ナトリウムは反応器内のpHが11~12を維持するように投入量を調整しながら連続反応を行なった。反応器の滞留時間は10時間であった。連続反応で反応器のオーバーフロー(overflow)を通じて排出される反応生成物であるスラリーを集めておいた。このように集めたスラリー溶液を濾過及び高純度の蒸留水で洗浄後、110℃の真空オーブンで12時間乾燥して、前駆体であるニッケル/コバルト/マンガンの金属複合水酸化物を得た。得られた金属複合水酸化物の組成は、 $[Ni_{0.28}Co_{0.12}Mn_{0.60}(OH)_2]$ であった。

【0067】

乾燥した前記金属複合水酸化物を炭酸リチウム(Li_2CO_3)と $Li/(Ni+Co+Mn)=1.25$ のモル比で混合して、コルデライト(Cordierite)の坩堝(Sega)に入れ、空気の流れの下950℃で10時間焼成してリチウム金属複合酸化物を得た。焼成物であるリチウム金属複合酸化物の化学組成は $Li_{1.25}[Ni_{0.28}Co_{0.09}Mn_{0.45}]O_2$ であった。

【0068】

2. 外郭部形成用化合物の合成

Ni : Co : Mnのモル比が33.3 : 33.3 : 33.3になるように、2.5Mの硫酸ニッケル六水和物($NiSO_4 \cdot 6H_2O$)と硫酸コバルト七水和物($CoSO_4 \cdot 7H_2O$)及び硫酸マンガン一水和物($MnSO_4 \cdot H_2O$)の混合金属溶液を製造した。1Mのアンモニア水溶液を満たした内容積90Lを有する連続反応器を利用し、初期溶液のpHは11~12の範囲とした。前記製造された2.5Mのニッケル/コバルト/マ

10

20

30

40

50

マンガンの混合金属溶液と、28%のアンモニア水、及び25%の水酸化ナトリウム溶液を700rpmの速度で窒素投入下において攪拌しながら、定量ポンプを用いて同時に連続的に投入した。このとき、反応器内の温度は50℃を維持しながら、混合金属溶液は7L/hr、アンモニア水は0.4L/hrの速度で投入し、水酸化ナトリウムは反応器内のpHが11~12を維持するように投入量を調整しながら連続反応を行なった。反応器の滞留時間は10時間であった。連続反応で反応器のオーバーフロー(overflow)を通じて排出される反応生成物であるスラリーを集めておいた。このように集めたスラリー溶液をろ過及び高純度の蒸留水で洗浄後、110℃の真空オーブンで12時間乾燥して、ニッケル/コバルト/マンガンの金属複合水酸化物を得た。得られた金属複合水酸化物の組成は、 $[Ni_{0.333}Co_{0.333}Mn_{0.333}(OH)_2]$ であった。

10

【0069】

乾燥した前記金属複合水酸化物を炭酸リチウム(Li_2CO_3)と $Li/(Ni+Co+Mn)=1.0$ のモル比で混合して、コルデライト(Cordierite)の坩堝(Seega)に入れ、空気の流れの下950℃で10時間焼成してリチウム金属複合酸化物を得た。得られた焼成物を、エアージェットミルを用いてナノサイズに粉碎し、100nm以下の大きさの化学組成 $Li[Ni_{0.333}Co_{0.333}Mn_{0.333}]O_2$ である層状構造のリチウム金属複合酸化物を得た。

【0070】

3. 二重層構造の合成

前記合成された中心部と外郭部形成用化合物とを80:20の割合で高速乾式コーティング機に共に入れ、10,000rpmの回転速度で混合して、二重層構造を合成した。

20

【0071】

<実施例2> 熱処理した二重層構造

前記実施例1で合成された二重層構造の素材を600℃の空気雰囲気下で2時間熱処理して合成した。

【0072】

<比較例1>

実施例1の1. 中心部の合成の方法と同様に実行して、リチウム金属複合酸化物 $Li_{1.25}[Ni_{0.21}Co_{0.09}Mn_{0.45}]O_2$ を得た。

【0073】

30

<比較例2>

実施例1の2. 外郭部の合成の方法と同様に実行して、層状構造のリチウム金属複合酸化物 $Li[Ni_{0.333}Co_{0.333}Mn_{0.333}]O_2$ を得た。

【0074】

<実験例1> XRD測定

前記実施例1~2及び比較例1で製造されたリチウム金属複合酸化物の結晶構造を分析するために、粉末XRD(X-Ray Diffraction)を測定した結果のグラフを図1に示した。XRDの分析の結果、前記実施例1~2で得られた二重層構造のリチウム金属複合酸化物は、中心部のリチウム金属複合酸化物と同じ構造を有することが分かる。

40

【0075】

<実験例2> SEM測定

前記実施例1~2及び比較例1~2で製造された全てのリチウム金属複合酸化物の粒子形状及び表面を観察するために、電子走査顕微鏡(SEM)で粒子を観察し、その結果をそれぞれ図2~図5に示した。実施例1~2及び比較例2は、10nm~100nmの小さな一次粒子が集まって球状を有する1µm~12µmの二次粒子を形成したことが見られる。また、実施例1と実施例2でコーティング後、比較例2の外郭部物質が見えないことが確認できるため、外郭部の物質が中心部に完全にコーティングされていることが分かる。

【0076】

50

< 実験例 3 > 電池試験 (Coin Half Cell Test)

前記実施例 1 ~ 2、比較例 1 で合成された正極活物質をカーボンブラックと結着剤である PVDF (Polyvinylidene fluoride) と 94 : 3 : 3 の重量比で有機溶媒である NMP と混合してスラリーを製造した。このスラリーを厚さ 20 μm のアルミ箔 (foil) に塗布した後、乾燥して正極を製造した。前記正極と共に、負極として金属リチウムと、分離膜として多孔性ポリエチレンフィルム (Cell Gard 2502) を用いて、CR2016 コイン半電池を組立て、電解液としては 1.1 M の LiPF₆ EC/EMC/DEC 溶液を用いた。前記方法で製造したコイン電池を 0.1 C の電流密度にて 2.0 V ~ 4.6 V で充放電試験を行なった。これに対する初期容量及び効率を下記表 1 に示した。図 6 で分かるように、異種金属が後に導入された実施例 2 の初期放電容量及び効率は、同時共沈した製品である比較例 1 よりも高い容量を見せる反面、実施例 1 は低い容量を見せた。これは、コーティングを通じて形成された二重層構造は中心部と外郭部との界面抵抗があり、容量が低下したり、熱処理を通じてこの界面の抵抗がなくなったりということを反証する。

10

【0077】

【表 1】

		比較例 1	実施例 1	実施例 2
充電容量	mAh/g	291.0	287.1	287.4
放電容量		247.5	239.9	249.7
初期効率	%	81.5	83.6	86.9

20

< 実施例 6 > TEM 測定

前記実施例 2 で製造された全ての二重層構造のリチウム金属複合酸化物の中心部とコア部の形状を観察するために、透過型電子顕微鏡 (TEM) で粒子を観察し、図 7 に示した。中心部に外郭部の物質が 50 nm ~ 200 nm の厚みでコーティングされていることが分かる。

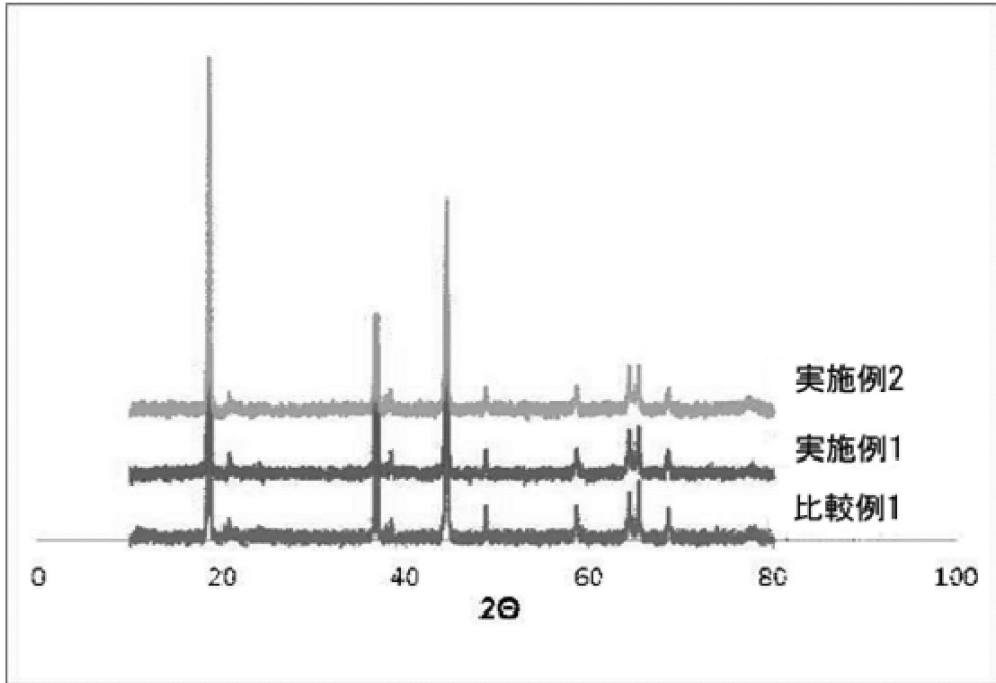
【産業上の利用可能性】

【0078】

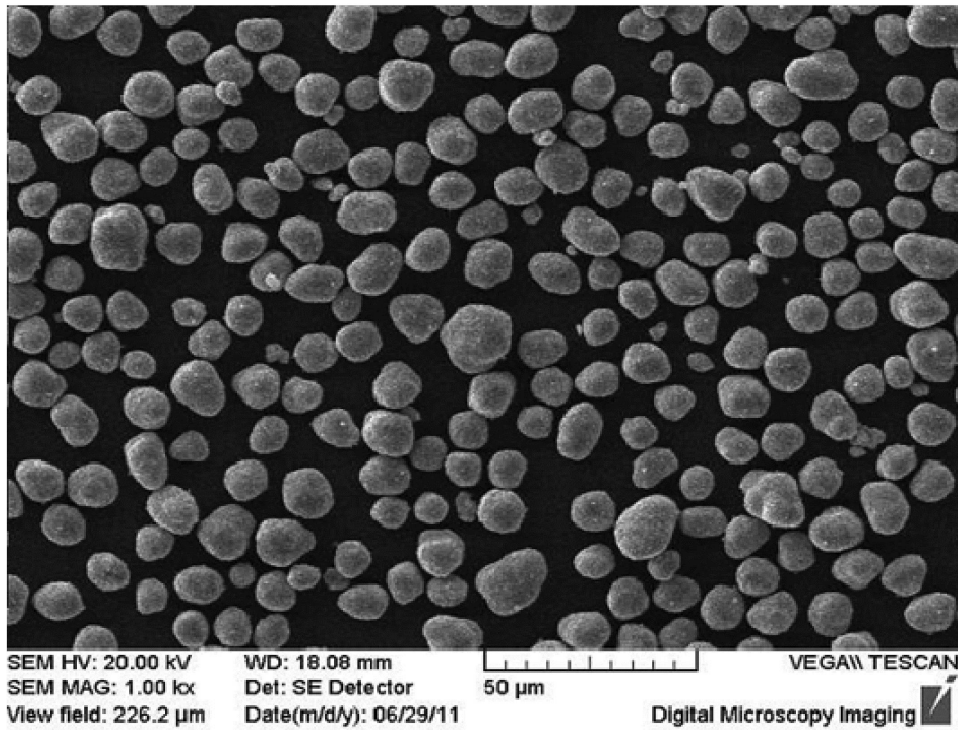
本発明のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法、及びこれによって製造されたりチウム二次電池用正極活物質は、リチウムの濃度が最外郭部から内部に行くほど次第に増加する二重層の濃度勾配型構造からなっており、高容量を示しながらも熱安定性と優れた寿命特性とを備えて、小型二次電池だけでなく、電気自動車及び電力貯蔵システム用大型電池にまで利用できる。

30

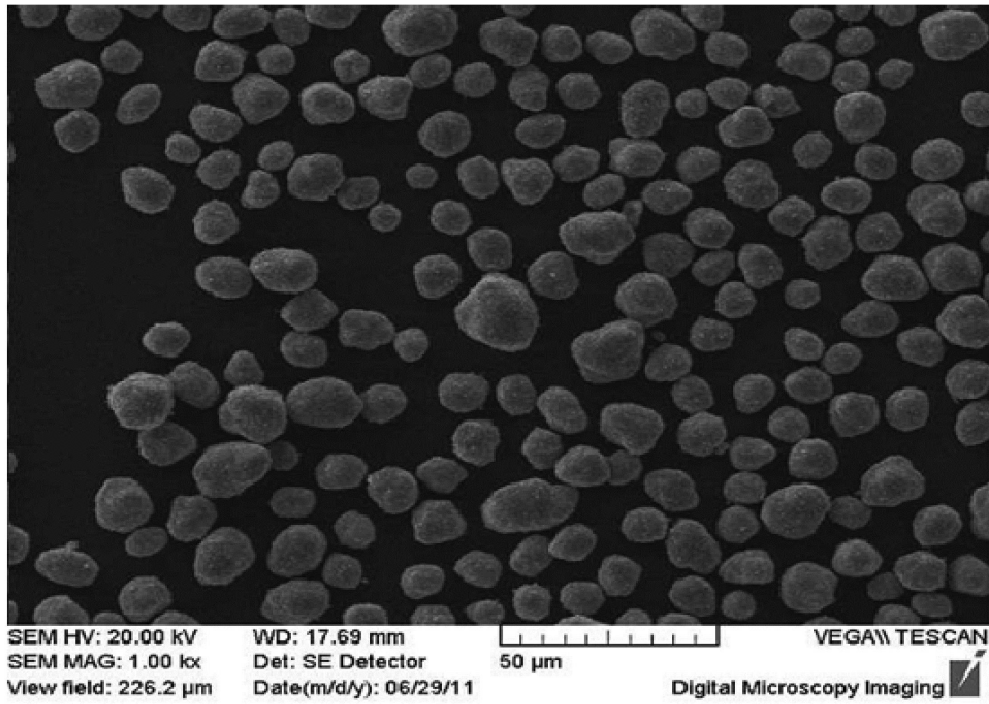
【 図 1 】



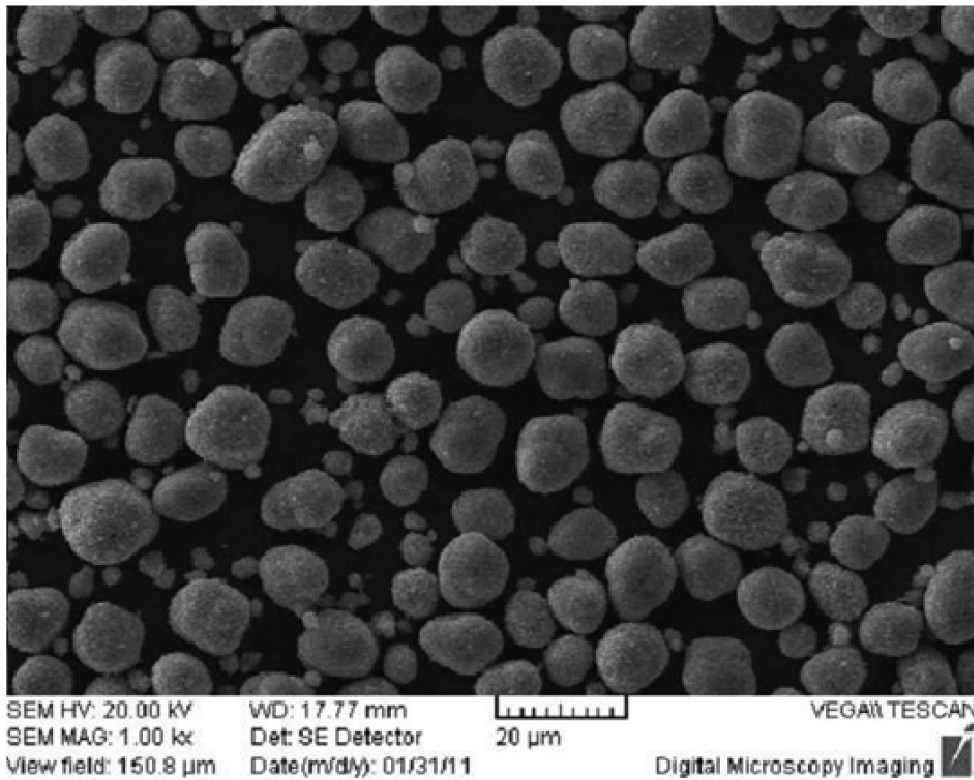
【 図 2 】



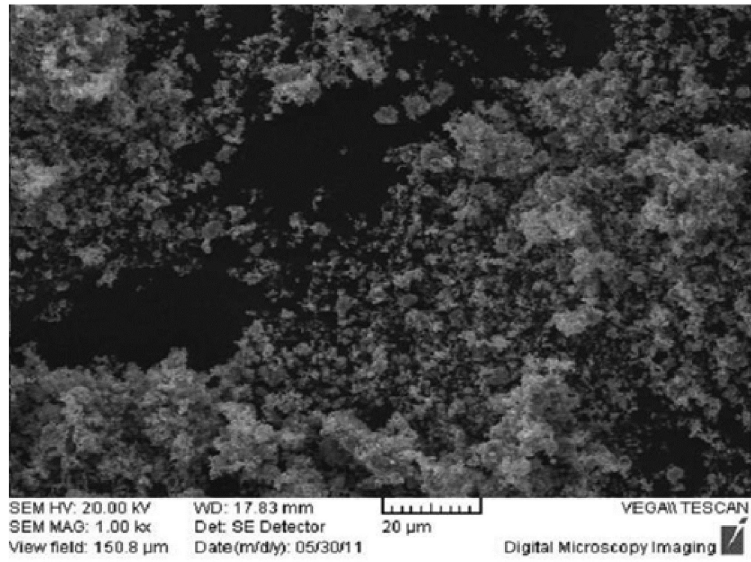
【 図 3 】



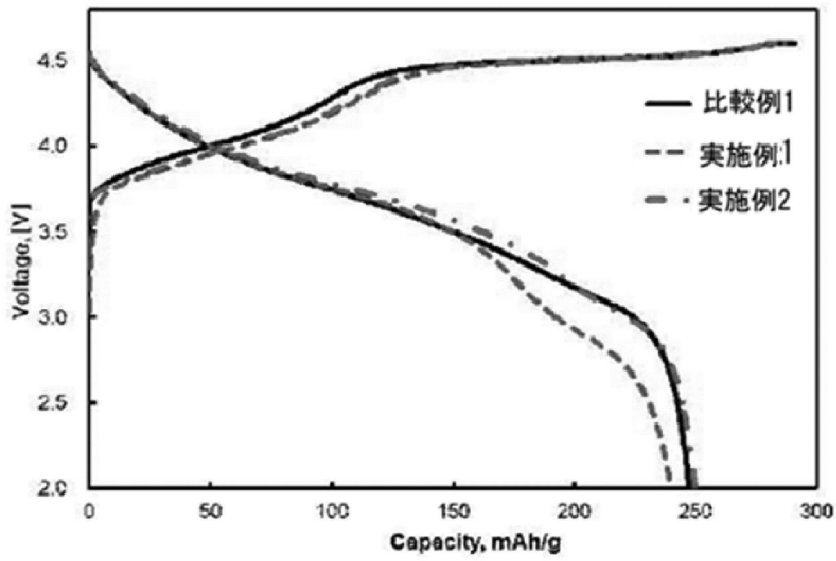
【 図 4 】



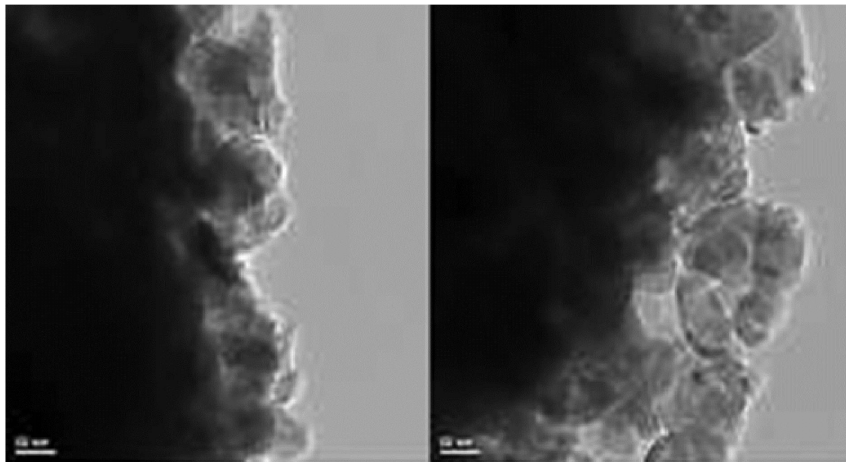
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

(72)発明者 チョエ ムンホ

大韓民国 363-883 チュンチョンブクト チョンウォングン オチャンウップ カクリ
637-6 ジュンアンハイツアパート 206-1804

(72)発明者 チョエ ドンギ

大韓民国 403-761 インチョン ブピヨング ブピヨン1トン 70-5 ドンアアパー
ト 27-111

(72)発明者 ユ ジョンリョル

大韓民国 422-040 ギョンギド ブチョンシ ソサグ ソンネドン 365-1 ソンウ
アパート ガ-111

審査官 川村 裕二

(56)参考文献 特開2010-092848(JP,A)

特開2008-251532(JP,A)

米国特許出願公開第2009/0068561(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62

H01M 10/00 - 10/0587

C01G 53/00