

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6284484号
(P6284484)

(45) 発行日 平成30年2月28日 (2018. 2. 28)

(24) 登録日 平成30年2月9日 (2018. 2. 9)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/525 (2010. 01)	HO 1 M 4/525
CO 1 G 53/00 (2006. 01)	CO 1 G 53/00 A
HO 1 M 4/505 (2010. 01)	HO 1 M 4/505

請求項の数 7 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2014-547125 (P2014-547125)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成25年1月29日 (2013. 1. 29)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2015-506075 (P2015-506075A)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
(43) 公表日	平成27年2月26日 (2015. 2. 26)		ンポーグ, ヨイーデロ 128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2013/000712	(74) 代理人	100110364
(87) 国際公開番号	W02013/115544		弁理士 実広 信哉
(87) 国際公開日	平成25年8月8日 (2013. 8. 8)	(74) 代理人	100122161
審査請求日	平成26年6月12日 (2014. 6. 12)		弁理士 渡部 崇
審判番号	不服2016-10702 (P2016-10702/J1)	(72) 発明者	ソン・ファン・カン
審判請求日	平成28年7月14日 (2016. 7. 14)		大韓民国・デジョン・305-762・ユ
(31) 優先権主張番号	10-2012-0011113		ソン・グ・ジョンミン・ドン・(番地なし)
(32) 優先日	平成24年2月3日 (2012. 2. 3))・エクスポ・アパート・401-140
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		4
(31) 優先権主張番号	10-2012-0097454		
(32) 優先日	平成24年9月4日 (2012. 9. 4)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用リチウム複合遷移金属酸化物の前駆体粒子及びそれを含む正極活物質

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム二次電池用リチウム複合遷移金属酸化物の遷移金属前駆体粒子であって、
前記遷移金属前駆体粒子は、2種以上の遷移金属を含み、平均粒径が1～8 μmの範囲内である複合遷移金属水酸化物粒子であり、前記複合遷移金属水酸化物粒子は、単分散された粒径分布を有し、変動係数が0.2～0.7であり、

前記複合遷移金属水酸化物粒子は、複合遷移金属水酸化物製造用遷移金属塩から由来する不純物を含んでおり、前記不純物は、複合遷移金属水酸化物粒子の全体重量に対して0.4重量%以下であり、

前記不純物は、硫酸イオン(SO₄²⁻)であることを特徴とする、前駆体粒子。

10

【請求項 2】

前記複合遷移金属水酸化物粒子の平均粒径は1～5 μmの範囲内であることを特徴とする、請求項1に記載の前駆体粒子。

【請求項 3】

前記不純物は、複合遷移金属水酸化物粒子の全体重量に対して0.3～0.4重量%であることを特徴とする、請求項1に記載の前駆体粒子。

【請求項 4】

前記遷移金属塩は硫酸塩であることを特徴とする、請求項1に記載の前駆体粒子。

【請求項 5】

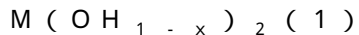
前記硫酸塩は、硫酸ニッケル、硫酸コバルト及び硫酸マンガンからなる群から選択され

20

る一つまたは2つ以上であることを特徴とする、請求項4に記載の前駆体粒子。

【請求項6】

前記複合遷移金属水酸化物は、下記化学式1で表される化合物であることを特徴とする、請求項1に記載の前駆体粒子：



上記式において、Mは、Ni、Co、Mn、Al、Cu、Fe、Mg、及びCrからなる群から選択される2つまたはそれ以上であり、 $0 < x < 0.8$ である。

【請求項7】

前記Mは、Ni、Co及びMnからなる群から選択される2種類の遷移金属、またはこれらを全て含んでいることを特徴とする、請求項6に記載の前駆体粒子。

10

【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リチウム複合遷移金属酸化物の遷移金属前駆体粒子及びそれを含む正極活物質に係り、より詳細には、2種以上の遷移金属を含み、平均粒径が1～8μmの範囲内である複合遷移金属水酸化物粒子であり、前記複合遷移金属水酸化物粒子は、単分散された粒径分布を有し、変動係数(Coefficient of Variation)が0.2～0.7であることを特徴とするリチウム二次電池用リチウム複合遷移金属酸化物の前駆体粒子及びそれを含む正極活物質に関する。

【背景技術】

20

【0002】

モバイル機器に対する技術開発及び需要の増加に伴い、エネルギー源としての二次電池の需要が急増しており、そのような二次電池のうち、高いエネルギー密度及び電圧を有し、サイクル寿命が長く、自己放電率の低いリチウム二次電池が商用化されて、広く使用されている。

【0003】

リチウム二次電池の構成要素のうち正極活物質は、電池内で電池の容量及び性能を左右する重要な役割を果たす。

【0004】

正極活物質としては、優れたサイクル特性など、諸物性に相対的に優れたリチウムコバルト酸化物(LiCoO₂)が主に使用されているが、LiCoO₂に用いられるコバルトは、いわゆる希少金属と呼ばれる金属であって、埋蔵量が少なく、生産地が偏在しているため、供給面で不安定であるという問題がある。また、このようなコバルトの供給不安定及びリチウム二次電池の需要増加のため、LiCoO₂は高価であるという問題がある。

30

【0005】

このような背景から、LiCoO₂を代替することができる正極活物質に関する研究が継続されており、代表的な代替物質として、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、コバルト(Co)のうち2種以上の遷移金属を含むリチウム複合遷移金属酸化物を挙げることができる。

40

【0006】

前記リチウム複合遷移金属酸化物は、リチウムニッケル酸化物(LiNiO₂)の高容量性、層状構造のリチウムマンガン酸化物(LiMnO₂)におけるマンガンの熱的安定性及び低い価格、LiCoO₂の安定した電気化学的特性を結合させて、優れた電気化学的性質を示しているが、単純な固相反応によっては合成が容易でない。

【0007】

したがって、前記リチウム複合遷移金属酸化物は、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、コバルト(Co)のうち2種以上の遷移金属を含む複合遷移金属前駆体を、ゾル-ゲル(sol-gel)法、水熱(hydrothermal)法、噴霧熱分解(spray pyrolysis)法、共沈(co-precipitation)法などで別途

50

に製造した後、リチウム前駆体と混合し、高温で焼成して製造する。

【0008】

価格、生産性を考慮して、共沈法で複合遷移金属前駆体を製造するのが一般的である。

【0009】

従来は、共沈法で複合遷移金属前駆体を製造する場合、正極活物質として使用するとき優れた放電容量、寿命特性、レート特性などを有するリチウム複合遷移金属酸化物を製造するために、球状化などの粒子形状の最適化などに研究の焦点を合わせて複合遷移金属前駆体を製造したが、球状化度以外にも、複合遷移金属前駆体の構造的特性は非常に重要である。

10

【0010】

しかし、従来の共沈法で製造された複合遷移金属前駆体粒子は、広い粒径分布を有し、粒子形状が不均一であり、不純物が多量含まれているという問題があった。

【0011】

また、従来の共沈法で製造された複合遷移金属前駆体粒子は、最小平均粒径が $6\ \mu\text{m}$ ～ $10\ \mu\text{m}$ であった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、上記のような従来技術の問題点及び過去から要請されてきた技術的課題を解決することを目的とする。

20

【0013】

したがって、本発明の目的は、従来の複合遷移金属前駆体に比べて、優れた粒度を有し、均一であり、結晶化度の高い前駆体粒子及びリチウム遷移金属酸化物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記目的を達成するために、本発明のリチウム二次電池用リチウム複合遷移金属酸化物の遷移金属前駆体粒子は、

2種以上の遷移金属を含み、平均粒径が $1\sim 8\ \mu\text{m}$ の範囲内である複合遷移金属水酸化物粒子からなっており、前記複合遷移金属水酸化物粒子は単分散された粒径分布を有し、このような粒径分布を表現するパラメータは制限されないが、前記粒径分布を変動係数(Coefficient of Variation)で表すと、 $0.2\sim 0.7$ の範囲内であることを特徴とする。前記変動係数は、標準偏差を平均粒径(D_{50})で割った値である。

30

【0015】

従来の共沈法で製造された複合遷移金属水酸化物粒子は、最小平均粒径が $6\sim 10\ \mu\text{m}$ である反面、本発明の複合遷移金属水酸化物粒子は $1\sim 5\ \mu\text{m}$ の最小平均粒径を有することができ、変動係数が $0.2\sim 0.7$ で、従来の複合遷移金属水酸化物粒子に比べて単分散された粒径分布を有する。

40

【0016】

したがって、本発明の遷移金属前駆体粒子は、従来の遷移金属前駆体粒子に比べて、単分散された小さい粒度を有するので、充放電時にリチウムの移動距離が短くなることによって、レート特性が良くなる。また、低温レート特性においては、このような向上度がさらに大きく現れ、既存の大きな粒子と共に投入する場合、電極の圧縮密度(packaging density)が増加する。

【0017】

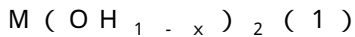
本発明の好ましい実施例において、遷移金属前駆体粒子の平均粒径は $1\sim 5\ \mu\text{m}$ であってもよい。

【0018】

50

前記複合遷移金属水酸化物は、下記化学式 1 で表される化合物であってもよい。

【0019】



【0020】

上記式において、Mは、Ni、Co、Mn、Al、Cu、Fe、Mg、B、Cr及び2周期の遷移金属からなる群から選択される2つまたはそれ以上であり； $0 < x < 0.8$ である。

【0021】

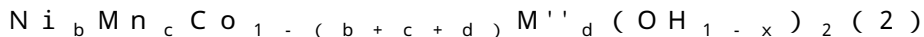
上記化学式 1 において、Mは、上記で定義したような元素から選択される2つまたはそれ以上からなっている。一つの好ましい例において、前記Mは、Ni、Co及びMnからなる群から選択される一つ以上の遷移金属を含んでいるので、前記遷移金属のうち少なくとも一つの物性が、リチウム複合遷移金属酸化物で発現できるように構成することができる。特に好ましくは、Ni、Co及びMnからなる群から選択される2種類の遷移金属、またはこれら全てを含む構成からなることができる。

10

【0022】

Mが、Ni、Co、Mnなどを含む好ましい例として、下記化学式 2 で表される化合物を挙げることができる。

【0023】



【0024】

上記式において、 $0.3 < b < 0.9$ 、 $0.1 < c < 0.6$ 、 $0 < d < 0.1$ 、 $b + c + d < 1$ 、 $0 < x < 0.8$ であり、M''は、Al、Mg、Cr、Ti及びSiからなる群から選択される一つまたは2つ以上である。すなわち、化学式 1 の化合物は、Ni、Co及びMnを含み、これらの一部がAl、Mg、Cr、Ti及びSiからなる群から選択される一つまたは2つ以上で置換された前記化学式 2 の化合物であってもよい。

20

【0025】

前記化学式 2 の化合物は、Niを高含量で含んでいるので、高容量のリチウム二次電池用正極活物質を製造するのに特に好ましく使用することができる。

【0026】

上記の複合遷移金属水酸化物粒子は、従来の遷移金属前駆体に比べて高い結晶化度を有する。具体的に、前記結晶化度は、複合遷移金属水酸化物製造用遷移金属塩から由来する不純物の含有量により判断することができる。

30

【0027】

本出願の発明者らが確認したところによれば、前記複合遷移金属水酸化物粒子は、複合遷移金属水酸化物製造用遷移金属塩から由来する不純物を、複合遷移金属水酸化物粒子の全体重量に対して0.4重量%以下含む。

【0028】

前記不純物は、硫酸イオン(SO_4^{2-})含有塩イオンであってもよい。前記硫酸イオン(SO_4^{2-})含有塩イオンが由来する遷移金属塩は、硫酸塩であってもよく、このような硫酸塩の例としては、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸マンガンなどを挙げることができ、これらは、単独で使用してもよく、2つ以上の組み合わせで使用してもよい。

40

【0029】

場合によっては、前記硫酸イオン(SO_4^{2-})含有塩イオンは、硝酸イオン(NO_3^-)をさらに含むことができ、このような硝酸イオンは、遷移金属塩としての硝酸ニッケル、硝酸コバルト、硝酸マンガンなどから由来することができる。

【0030】

より好ましい硫酸イオン(SO_4^{2-})含有塩イオンの含量は、複合遷移金属水酸化物粒子の全体重量に対して0.3~0.4重量%であってもよい。

【0031】

前駆体粒子中の塩イオンの含量を測定する方法は多様であり、好ましくは、イオンクロ

50

マトグラフ (ion chromatograph) 法による検出方式を用いることができる。

【0032】

本発明はまた、上記の遷移金属前駆体粒子をリチウム前駆体と焼成反応させて製造したことを特徴とするリチウム複合遷移金属酸化物を提供する。

【0033】

リチウム複合遷移金属酸化物の製造のための遷移金属前駆体とリチウム含有物質の反応条件は、当業界において公知であるので、それについての詳細な説明は、本明細書では省略する。

【0034】

前記リチウム前駆体は、特に制限されず、例えば、水酸化リチウム、炭酸リチウム、酸化リチウムなどを挙げることができ、好ましくは、炭酸リチウム (Li_2CO_3) 及び/または水酸化リチウム (LiOH) であってもよい。

【0035】

本発明のリチウム複合遷移金属酸化物粒子は、2種以上の遷移金属を含み、平均粒径が $1.0 \sim 8.5 \mu\text{m}$ の範囲内、好ましくは、 $1.0 \sim 5.5 \mu\text{m}$ の範囲内であるリチウム複合遷移金属酸化物粒子であり、前記リチウム複合遷移金属酸化物粒子は、単分散された粒径分布を有し、変動係数が $0.2 \sim 0.7$ であることを特徴とする。

【0036】

本発明の複合遷移金属水酸化物粒子は、下記の反応器の流入口を介して、反応器の回転反応空間内に、2種以上の遷移金属塩の水溶液を含む原料物質の水溶液、及び前記原料物質の水溶液の pH が $10 \sim 12$ の範囲内で一定に維持されるように塩基性水溶液を投入し、非窒素雰囲気下で、1～6時間共沈反応を行うことによって製造することができる。前記複合遷移金属水酸化物粒子は、排出口を介して収得することができる。

【0037】

前記反応器は、中空状の固定円筒と；
前記固定円筒と同軸をなし、固定円筒の内径よりも小さい外径を有する回転円筒と；
前記回転円筒の回転運動のための動力を発生させる電動機と；
前記固定円筒と回転円筒との間の離隔空間であって、回転軸方向に沿って周期的に配列され、互いに反対方向に回転する環状の渦対が生成される回転反応空間と；
前記回転反応空間に反応流体を導入及び排出する流入口及び排出口と；を含む密閉構造からなっている。

【0038】

従来の共沈反応器、例えば、CSTRを用いて複合遷移金属水酸化物を製造する場合、約6時間以上の高い滞留時間が要求される。

【0039】

反面、本発明の反応器を用いて複合遷移金属水酸化物を製造する場合には、最大6時間の滞留時間が要求されるので、CSTRに比べて、反応器体積当たりの生産量が約 $1.5 \sim 10$ 倍増加する。

【0040】

上記の効果は、回転円筒の外径半径に対する固定円筒と回転円筒間の間隔の比率が 0.05 を超える場合に発現することができる。具体的に、回転円筒の外径半径に対する固定円筒と回転円筒間の間隔の比率が 0.05 以下である場合には、固定円筒と回転円筒間の間隔が過度に微細であるため、作製が不可能である。

【0041】

また、作製が可能な場合であっても、前記渦対が生成される回転反応空間の有効体積が小さくなって滞留時間が減少するため、生産量が大幅に減少し、好ましくない。

【0042】

一方、一つの渦対は、実質的に1個の微細CSTRの役割をするので、回転軸に沿って周期的に配列される渦対は、微細CSTRが連結されているのと同じの役割をし、前記渦

10

20

30

40

50

対の個数が多くなるほど流動特性が強化される。

【0043】

しかし、前記一つの渦対の大きさは、固定円筒と回転円筒間の間隔とほぼ同一であるので、回転円筒の外径半径に対する固定円筒と回転円筒間の間隔の比率が大きくなるほど、または、固定円筒と回転円筒間の間隔が大きくなるほど、反応器内の前記渦対の個数（‘CSTRの個数’）は次第に減少する。

【0044】

したがって、回転円筒の外径半径に対する固定円筒と回転円筒間の間隔の比率が0.4以上である場合には、回転円筒の外径半径に対する固定円筒と回転円筒間の間隔の比率が0.05超過～0.4未満である場合に比べて、前記渦対の流動特性が低下し、そのため、狭い粒径分布を有し、小さい平均粒径を有する均一な前駆体粒子の生成が難しい。

10

【0045】

また、回転円筒の外径半径に対する固定円筒と回転円筒間の間隔の比率が0.4以上である場合には、回転円筒の回転速度の増加によって、回転軸方向に沿って周期的に配列され、互いに反対方向に回転する環状の渦対（‘層流の渦’）、波動の渦、変調された波動の渦、乱流の渦の連続的な渦流の特性が現れず、前記層流の渦の領域から乱流の渦の領域への転移がすぐ起こるため、前記渦対の流動特性が低下し、そのため、狭い粒径分布を有し、小さい平均粒径を有する均一な前駆体粒子の生成が難しい。

【0046】

すなわち、上記の反応器を用いて製造された複合遷移金属水酸化物粒子は、CSTRを用いて製造された複合遷移金属水酸化物粒子に比べて狭い粒径分布を有し、小さい平均粒径を有する均一な遷移金属前駆体粒子として製造することができるが、このような粒径分布及び平均粒径の制御は、回転円筒の外径半径に対する固定円筒と回転円筒間の間隔の比率が0.4未満である場合に発現することができる。

20

【0047】

したがって、前記回転円筒の外径半径に対する固定円筒と回転円筒間の間隔の比率が、0.05超過～0.4未満であることが好ましい。

【0048】

前記反応器は、リチウム二次電池用リチウム複合遷移金属酸化物の前駆体として、複合遷移金属水酸化物粒子の製造のために最適化設計されたものであって、このとき、反応流体の動粘度は0.4～400cPであり、単位質量当たりの動力消費量は0.05～100W/kgである。前記単位質量当たりの動力消費量は、回転円筒の撹拌速度として定義することができる。

30

【0049】

前記渦対が発生する臨界レイノルズ数は300であり、前記渦対は、レイノルズ数が300以上である場合、中心が同一である固定円筒と回転円筒との間を流れる流体が、遠心力によって固定円筒の方向に出ようとする傾向により不安定になるため、回転反応空間の全面にわたって形成される。

【0050】

前記遷移金属塩は、焼成時に容易に分解され、揮発しやすいアニオンを有することが好ましく、硫酸塩または硝酸塩であってもよい。例えば、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸マンガン、硝酸ニッケル、硝酸コバルト、硝酸マンガンなどからなる群から選択される一つまたは2つ以上であってもよいが、これに限定されるものではない。

40

【0051】

また、前記塩基性水溶液は、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液などを挙げることができ、好ましくは、水酸化ナトリウム水溶液を使用することができるが、これに限定されるものではない。

【0052】

一つの好ましい例において、前記原料物質の水溶液には、遷移金属と錯体を形成できる添加剤及び/または炭酸アルカリをさらに添加することができる。

50

【0053】

前記添加剤としては、例えば、アンモニウムイオン供給体、エチレンジアミン類化合物、クエン酸類化合物などを使用することができる。前記アンモニウムイオン供給体は、例えば、アンモニア水、硫酸アンモニウム塩水溶液、硝酸アンモニウム塩水溶液などを挙げることができる。前記炭酸アルカリは、炭酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム及び炭酸リチウムからなる群から選択することができる。場合によっては、これらを2つ以上混合して使用してもよい。

【0054】

前記添加剤と炭酸アルカリの添加量は、遷移金属含有塩の量、pHなどを考慮して適切に決定することができる。

10

【0055】

本出願の発明者らは、本発明の製造方法によって複合遷移金属水酸化物を製造する場合、錯体形成添加剤、例えば、アンモニア水溶液の使用量を減少させることができることを確認した。

【0056】

本発明の具体的な実施例において、前記アンモニア水溶液は、2種以上の遷移金属塩の全体量を基準として、5～90mol%の範囲内で投入される。

【0057】

これは、CSTRを用いて複合遷移金属水酸化物を製造する場合に比べて、約60%の添加剤のみで複合遷移金属水酸化物を製造するもので、本発明に係る製造方法は、相対的に低廉なリチウム複合遷移金属酸化物を提供することができる。

20

【0058】

一方、マンガンを(Mn)は、酸化して Mn^{3+} になりやすく、例えば、 Mn^{3+} は、 Ni^{2+} と均質な複合酸化物を形成しにくくするため、従来の共沈法では、Mn酸化物の形成を防止する添加剤が追加的に投入されたが、本発明に係る製造方法は、密閉構造の反応器内で行われるので、反応液内に外部の空気が混入してMn酸化物が形成されるおそれがない。

【0059】

したがって、本発明に係る製造方法は、還元剤、例えば、窒素を投入する必要がなく、非窒素雰囲気下で行われるので、窒素投入コストが減少するという効果があり、工程の効率性が向上するという効果を有する。

30

【0060】

本発明はまた、上記のリチウム複合遷移金属酸化物を含むリチウム二次電池用正極活物質スラリー、及び前記正極活物質スラリーを含むリチウム二次電池を提供する。

【0061】

本発明に係る正極活物質スラリーには、正極活物質として、前記リチウム複合遷移金属酸化物以外に、当業界において公知の物質が選択的にさらに含まれてもよいことは勿論である。

【0062】

リチウム二次電池は、一般に、正極、負極、分離膜及びリチウム塩含有非水電解質で構成されている。

40

【0063】

正極は、例えば、正極集電体上に正極活物質、導電材及びバインダーの混合物を塗布した後、乾燥して製造され、必要によっては、前記混合物に充填剤をさらに添加することもある。

【0064】

前記正極集電体は、一般的に3～500 μm の厚さに製造される。このような正極集電体は、当該電池に化学的変化を誘発せず高い導電性を有するものであれば、特に制限されるものではなく、例えば、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、またはアルミニウムやステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、チタン

50

、銀などで表面処理したものなどを使用することができる。集電体は、その表面に微細な凹凸を形成して正極活物質の接着力を高めることもでき、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体などの様々な形態が可能である。

【0065】

前記導電材は、通常、正極活物質を含む混合物全体の重量を基準として1～20重量%で添加される。このような導電材は、当該電池に化学的变化を誘発せずに導電性を有するものであれば、特に制限されるものではなく、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；カーボンブラック、アセチレンブラック、ケチエンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック；炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維；フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉末などの金属粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体などの導電性素材などを使用することができる。

10

【0066】

前記バインダーは、活物質と導電材などの結合及び集電体に対する結合を助ける成分であって、通常、正極活物質を含む混合物全体の重量を基準として1～20重量%で添加される。このようなバインダーの例としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース(CMC)、澱粉、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム、様々な共重合体などが挙げられる。

20

【0067】

前記充填剤は、正極の膨張を抑制する成分として選択的に使用され、当該電池に化学的变化を誘発せずに繊維状材料であれば、特に制限されるものではなく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系重合体；ガラス繊維、炭素繊維などの繊維状物質が使用される。

【0068】

負極は、負極集電体上に負極材料を塗布、乾燥して作製され、必要によって、上述したような成分がさらに含まれてもよい。

【0069】

前記負極材料は、例えば、難黒鉛化炭素、黒鉛系炭素などの炭素； $Li_x Fe_2 O_3$ ($0 < x < 1$)、 $Li_x WO_2$ ($0 < x < 1$)、 $Sn_x Me_{1-x} Me'_y O_z$ ($Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si$ 、周期律表の1族、2族、3族元素、ハロゲン； $0 < x < 1$ ； $1 < y < 3$ ； $1 < z < 8$)などの金属複合酸化物；リチウム金属；リチウム合金；ケイ素系合金；錫系合金； SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 GeO 、 GeO_2 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、及び Bi_2O_5 などの金属酸化物；ポリアセチレンなどの導電性高分子； $Li-Co-Ni$ 系材料などを使用することができる。

30

【0070】

前記負極集電体は、一般的に3～500 μm の厚さに製造される。このような負極集電体は、当該電池に化学的变化を誘発せずに導電性を有するものであれば、特に制限されるものではなく、例えば、銅、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅やステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したもの、アルミニウム-カドミウム合金などを使用することができる。また、正極集電体と同様に、表面に微細な凹凸を形成して負極活物質の結合力を強化させてもよく、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体などの様々な形態で使用することができる。

40

【0071】

分離膜は、正極と負極との間に介在し、高いイオン透過度及び機械的強度を有する絶縁性の薄い薄膜が使用される。一般に、分離膜の気孔径は0.01～10 μm で、厚さは5～300 μm である。このような分離膜としては、例えば、耐化学性及び疎水性のポリブ

50

ロピレンなどのオレフィン系ポリマー；ガラス繊維またはポリエチレンなどで作られたシートや不織布などが使用される。電解質としてポリマーなどの固体電解質が使用される場合には、固体電解質が分離膜を兼ねることもできる。

【0072】

リチウム含有非水系電解質は、非水電解質及びリチウムからなっている。非水電解質としては、非水電解液、有機固体電解質、無機固体電解質などが使用される。

【0073】

前記非水電解液としては、例えば、N-メチル-2-ピロリジノン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロキシフラン(franc)、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、ギ酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エーテル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの非プロトン性有機溶媒を使用することができる。

10

【0074】

前記有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキシド誘導体、ポリプロピレンオキシド誘導体、リン酸エステルポリマー、ポリエジテーションリシン(agitation lysine)、ポリエステルスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、イオン性解離基を含む重合体などを使用することができる。

20

【0075】

前記無機固体電解質としては、例えば、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $Li_3N-LiI-LiOH$ 、 $LiSiO_4$ 、 $LiSiO_4-LiI-LiOH$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $Li_4SiO_4-LiI-LiOH$ 、 $Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2$ などのLiの窒化物、ハロゲン化物、硫酸塩などを使用することができる。

【0076】

前記リチウム塩は、前記非水系電解質に溶解しやすい物質であって、例えば、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB_{10}Cl_{10}$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAlCl_4$ 、 CH_3SO_3Li 、 CF_3SO_3Li 、 $(CF_3SO_2)_2NLi$ 、クロロポランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、4フェニルホウ酸リチウム、イミドなどを使用することができる。

30

【0077】

また、非水系電解質には、充放電特性、難燃性などの改善の目的で、例えば、ピリジン、トリエチルホスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グリム(glyme)、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、N-置換オキサゾリジノン、N,N-置換イミダゾリジン、エチレンジアミンリコールジアルキルエーテル、アンモニウム塩、ピロール、2-メトキシエタノール、三塩化アルミニウムなどが添加されてもよい。場合によっては、不燃性を付与するために、四塩化炭素、三フッ化エチレンなどのハロゲン含有溶媒をさらに含ませることもでき、高温保存特性を向上させるために二酸化炭酸ガスをさらに含ませることもできる。

40

【0078】

本発明に係るリチウム二次電池は、小型デバイスの電源として使用される電池セルに使用できるだけでなく、多数の電池セルを含む中大型電池モジュールにおいて単位電池としても好ましく使用することができる。

【0079】

また、本発明は、前記電池モジュールを中大型デバイスの電源として含む電池パックを

50

提供し、前記中大型デバイスとしては、電気自動車 (Electric Vehicle、EV)、ハイブリッド電気自動車 (Hybrid Electric Vehicle、HEV)、プラグインハイブリッド電気自動車 (Plug-in Hybrid Electric Vehicle、PHEV) などを含む電気車及び電力貯蔵装置などを挙げることができるが、これに限定されるものではない。

【図面の簡単な説明】

【0080】

【図1A】本発明の具体的な実施例1のSEM写真である。

【図1B】本発明の具体的な比較例1のSEM写真である。

【図2】実施例1の遷移金属前駆体粒子 (D50: 4.07 μm) の粒度分布図である。 10

【図3】本発明の一実施例に係る製造方法で製造した遷移金属前駆体粒子を含むリチウム二次電池の電気化学的特性を示すグラフである。

【図4】本発明の一実施例に係る反応器の側面模式図である。

【図5】図4の反応器の回転反応空間内で発生する環状の渦対及び反応流体の流動形態を模式的に示す図である。

【図6】本発明の他の実施例に係る反応器の模式図である。

【図7】CSTRと本発明に係る反応器との単位質量当たりの動力消費量を比較したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0081】 20

以下、本発明の一部の実施例及びそれに係る図面を参照して本発明をより詳細に説明するが、本発明の範疇はこれらに限定されるものではない。

【0082】

<実施例1>

ニッケル硫酸塩、コバルト硫酸塩及びマンガン硫酸塩を、0.50:0.20:0.30の比率(モル比)で混合して、1.5M濃度の遷移金属水溶液を準備し、3M水酸化ナトリウム水溶液を準備した。アンモニア溶液としては、25wt%のアンモニウムイオンが溶解した水溶液を準備した。

【0083】

上記準備した遷移金属水溶液を、滞留時間が1時間になるように、定量ポンプを用いて反応器内に投入した。前記水酸化ナトリウム水溶液は、pHが11.0に維持されるように、定量ポンプを用いて可変的に投入した。前記アンモニア水溶液は、遷移金属水溶液対比30mol%の濃度で連続的に供給した。 30

【0084】

平均滞留時間は1時間であり、正常状態に到達した後、20時間持続的に反応して製造されたニッケル-コバルト-マンガン複合遷移金属前駆体を、蒸留水で複数回洗浄し、120の恒温乾燥機で24時間乾燥させて、ニッケル-コバルト-マンガン複合遷移金属前駆体を製造した。

【0085】

<実施例2> 40

滞留時間が2時間になるように供給量を変更したこと以外は、実施例1と同様の方法でニッケル-コバルト-マンガン複合遷移金属前駆体を製造した。

【0086】

<実施例3>

滞留時間が3時間になるように供給量を変更したこと以外は、実施例1と同様の方法でニッケル-コバルト-マンガン複合遷移金属前駆体を製造した。

【0087】

<実施例4>

滞留時間が6時間になるように供給量を変更したこと以外は、実施例1と同様の方法でニッケル-コバルト-マンガン複合遷移金属前駆体を製造した。 50

【0088】

<比較例1>

CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor) を使用し、アンモニア水溶液を遷移金属水溶液対比50mol%の濃度で供給したこと以外は、実施例4と同様の方法でニッケル - コバルト - マンガン複合遷移金属前駆体を製造した。

【0089】

<実験例1> - 滞留時間による反応器体積当たりの生産性の比較

実施例1～4及び比較例1に使用された反応器の体積当たりの生産量を比較し、その結果を、下記表1に示す。

【0090】

【表1】

	滞留時間	反応器体積当たりの生産量(g/L-hr)
実施例1	1時間	55.4
実施例2	2時間	27.7
実施例3	3時間	18.5
実施例4	6時間	9.2
比較例1	6時間	6.1

10

20

【0091】

<実験例2> - 不純物含量の分析

製造された遷移金属前駆体0.01gを、50mL Corning tubeに正確に測定して入れ、少量の酸を滴加した後、振って混合した。混合された試料が溶解して、透明になったとき、Ion Chromatograph (Dionex社製のモデルDX500)で試料の SO_4^{2-} の濃度を測定する。その結果を下記に示す。

【0092】

【表2】

	滞留時間	SO_4^{2-} の濃度(wt%)
実施例1	1時間	0.40
実施例2	2時間	0.38
実施例3	3時間	0.34
実施例4	6時間	0.30
比較例1	6時間	0.45

30

【0093】

<実験例3> - 粒度分布グラフ

図1A及び図1Bは、本発明の具体的な実施例1及び比較例1のSEM写真であり、図2は、実施例1の前駆体粒子(平均粒径(D50)4.07 μm)の粒度分布図である。

40

【0094】

下記の表3は、実施例1の前駆体粒子及び比較例1の前駆体粒子の平均粒径(D50)と変動係数(Coefficient of Variation)を示す。これを参照すると、実施例1の前駆体粒子は、平均粒径が5 μm 以下であり、変動係数が0.375で、単分散度を示しているが、比較例1の前駆体粒子は、平均粒径が8 μm を超え、変動係数が0.706で、実施例1の前駆体粒子に比べて単分散度がよくないことがわかる。

【0095】

【表 3】

	平均粒径(D50)	C.V.
実施例 1	4.07 μ m	0.375
比較例 1	9.46 μ m	0.706

【0096】

< 実験例 4 > - コインセルの製造及び電気化学特性の評価

製造された遷移金属前駆体を、 Li_2CO_3 と1：1の比率（重量比）で混合した後、5 /分の昇温速度で加熱して、920 で10時間焼成させて、リチウム遷移金属酸化物粉末（正極活物質）を製造した。このように製造された正極活物質粉末に、導電材としてDenkaと、バインダーとしてKF 1100を、95：2.5：2.5の重量比で混合してスラリーを製造し、20 μ mの厚さのアルミニウム箔（Al foil）に均一にコーティングした。これを130 で乾燥して、リチウム二次電池用正極を製造した。

【0097】

このように製造されたリチウム二次電池用正極と、対向電極（負極）としてのリチウム金属箔と、分離膜としてのポリエチレン膜（Celgard、厚さ：20 μ m）と、エチレンカーボネート、ジメチレンカーボネート、ジエチルカーボネートが1：2：1で混合された溶媒LiPF₆が1M溶解している液体電解液と、を用いて、2032コイン電池を製造した。

【0098】

これらコイン電池に対して、電気化学分析装置（Toyo System、Toscat 3100U）を用いて、3.0～4.25Vの領域で正極活物質の電気的特性を評価した。その結果を下記に示す。

【0099】

【表 4】

	初期放電容量 (mAh/g)	初期効率 (%)	2C/0.1C (%)
実施例 1	168.3	89.8	88.5
実施例 2	167.3	89.1	87.9
実施例 3	166.9	89.4	87.8
実施例 4	166.8	89.6	87.0
比較例 1	165.2	87.6	85.2

【0100】

図4は、本発明の一実施例に係る反応器の側面模式図であり、図5は、図4の反応器の回転反応空間内で発生する環状の渦対及び反応流体の流動形態を模式的に示し、図6は、本発明の他の実施例に係る反応器を模式的に示したものである。

【0101】

図4を参照すると、本発明に係るリチウム二次電池用リチウム複合遷移金属酸化物の前駆体製造用反応器100は、地表面と水平に設置されている円筒形の固定円筒110の中空内部に、固定円筒110と同一の回転軸をなし、固定円筒の内径（ $2 \times r_1$ ）よりも小さい外径（ $2 \times r_2$ ）を有する円筒形の回転円筒120が設置されており、固定円筒110と回転円筒120の間には回転反応空間が形成されており、固定円筒110上には、回転反応空間に反応流体を導入する複数個の流入口140、141、142及び反応流体を排出する排出口151が備えられており、固定円筒110の一側面には、回転円筒120を回転させるための動力を発生させる電動機130が備えられている。

【0102】

回転円筒120の外径半径 r_2 に対する固定円筒110と回転円筒120間の間隔 d の比率(d/r_2)によって、回転反応空間の有効体積が決定される。

【0103】

図4及び図5を共に参照すると、電動機130から発生した動力で回転円筒120が回転して臨界レイノルズ数に達すると、流入口140, 141, 142を介して回転反応空間に投入された複合遷移金属水酸化物の水溶液、アンモニア水溶液、水酸化ナトリウム水溶液などの反応流体は、回転円筒120から固定円筒110の方向に遠心力を受けて不安定になり、その結果、回転軸方向に沿って互いに反対方向に回転する環状の渦対160が、回転反応空間内で周期的に配列される。

10

【0104】

環状の渦対160の重力方向の長さは、固定円筒110と回転円筒120との間隔 d とほぼ同一である。

【0105】

回転円筒120の回転時に回転軸とベアリング間の隙間に吸入される空気を遮断するために、回転軸の外部にオーリング(O-ring)のような密封手段を用いて密封することができる。

【0106】

図4及び図6を共に参照すると、遷移金属塩水溶液、アンモニア水溶液、水酸化ナトリウム水溶液などは、流入口140を介して回転反応空間に流入することができ、コーティング物質のような異種物質は、流入口141または流入口142を介して回転反応空間に流入することができる。

20

【0107】

図6において、本発明の他の実施例に係る反応器には、遷移金属塩水溶液、アンモニア水溶液、水酸化ナトリウム水溶液などをそれぞれ貯蔵する貯蔵タンク180, 181、及び回転反応空間に流入する反応流体の量を制御する定量ポンプ170がさらに備えられている。

【0108】

遷移金属塩水溶液は、滞留時間を考慮して、定量ポンプ170を用いて回転反応空間に流入することができ、水酸化ナトリウム水溶液は、一定のpHを維持するように、定量ポンプ170を用いて回転反応空間に可変的に投入することができ、アンモニア水溶液は、定量ポンプ170を用いて連続的に供給することができる。

30

【0109】

反応完了後、複合遷移金属水酸化物は、排出口151を介して収得する。

【0110】

反応器100は、固定円筒110と回転円筒120との間の回転反応空間で渦対160を用いて反応流体を混合する過程で反応温度を調節するために、固定円筒110上に熱交換器をさらに備えることができ、熱交換器は、本発明の属する技術分野において一般的に知られている熱交換器を用いることができる。

【0111】

図7は、CSTRと本発明に係る反応器との単位質量当たりの動力消費量を比較したグラフである。4L CSTRの場合、前駆体の合成時に、所望の粒度の形成のために1200~1500rpmの回転力が消耗され、これを単位質量当たりの攪拌動力に換算すると、約13~27W/kgとなる(A領域)。反面、本発明に係る0.5Lの反応器は、600~1400rpmの範囲で、所望の粒度を有する前駆体合成が可能であり、これを単位質量当たりの攪拌動力に換算すると、1~8W/kgとなる(B領域)。

40

【0112】

すなわち、本発明の反応器は、CSTRに比べて、小さい単位質量当たりの攪拌動力で、所望の粒度の前駆体合成が可能である。これは、本発明の反応器が、CSTRに比べて攪拌効率性に優れていることを示す。

50

【 0 1 1 3 】

本発明の属する分野における通常の知識を有する者であれば、上記内容に基づいて本発明の範疇内で様々な応用及び変形を行うことが可能であろう。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 1 4 】

以上で説明したように、本発明の複合遷移金属水酸化物粒子は、平均粒径が小さく、単分散された粒度分布を有し、均一であるので、優れたレート特性、低温レート特性及び電極構成密度を発揮する。

【 0 1 1 5 】

また、本発明の複合遷移金属水酸化物粒子は、結晶化度が高いので、リチウム前駆体との反応性が向上して、リチウム複合遷移金属酸化物の焼成温度を低下させることができる。

10

【符号の説明】

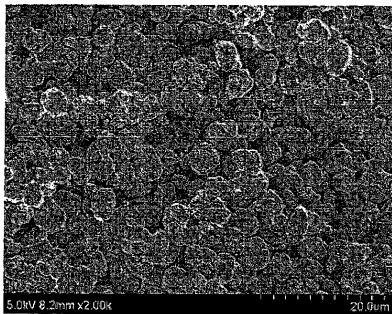
【 0 1 1 6 】

- 1 0 0 前駆体製造用反応器
- 1 1 0 固定円筒
- 1 2 0 回転円筒
- 1 3 0 電動機
- 1 4 0 , 1 4 1 , 1 4 2 流入口
- 1 5 1 排出口
- 1 6 0 渦対
- 1 7 0 定量ポンプ
- 1 8 0 , 1 8 1 貯蔵タンク

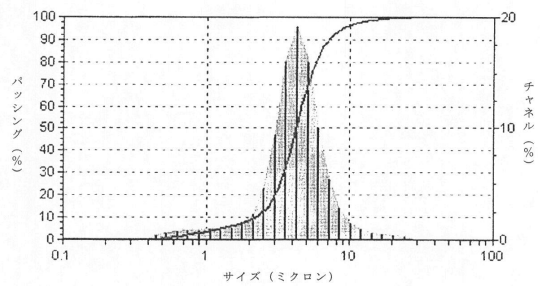
20

【 図 1 a 】

[Fig. 1a]

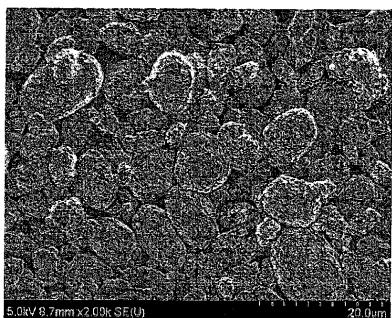


【 図 2 】

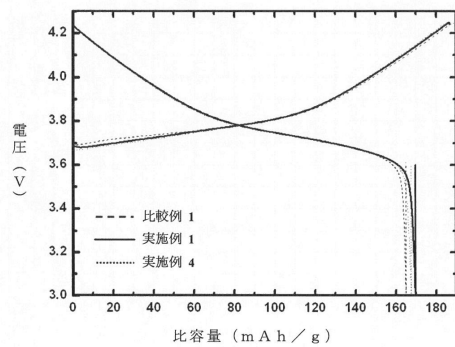


【 図 1 b 】

[Fig. 1b]

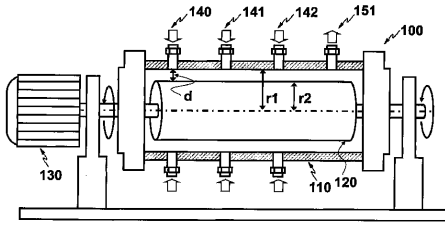


【 図 3 】



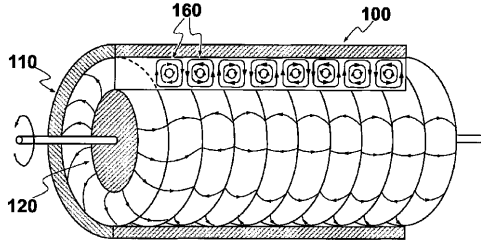
【 図 4 】

[Fig. 4]



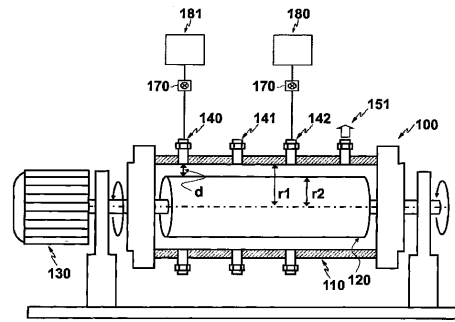
【 図 5 】

[Fig. 5]

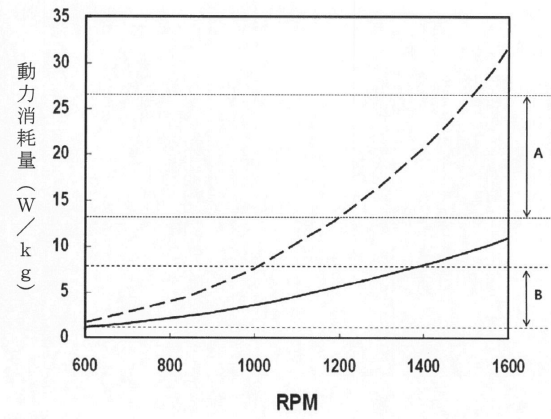


【 図 6 】

[Fig. 6]



【 図 7 】



フロントページの続き

- (72)発明者 ビュン・チュン・パク
大韓民国・デジョン・302-122・ソ・グ・トゥンサン・2 - ドン・(番地なし)・セムモリ
・1 - ダンジ・アパート・106-201
- (72)発明者 ホ・スク・シン
大韓民国・ソウル・140-800・ヨンサン - グ・ガルウォル - ドン・7 - 71・アロマヴィル
・ディー - 401
- (72)発明者 サン・ミン・パク
大韓民国・デジョン・305-709・ユソン - グ・ボンミョン - ドン・(番地なし)・ドン - ア
・ヴェンチャー・タワー・620
- (72)発明者 ホン・キュ・パク
大韓民国・デジョン・302-122・ソ・グ・トゥンサン - ドン・(番地なし)・セムモリ・ア
パート・218-1604

合議体

審判長 池淵 立
審判官 結城 佐織
審判官 河本 充雄

- (56)参考文献 特開2004-342548(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M4/00-4/62

C01G53/00