

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7654927号

(P7654927)

(45)発行日 令和7年4月2日(2025.4.2)

(24)登録日 令和7年3月25日(2025.3.25)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 4/525(2010.01)

H 0 1 M 4/525

H 0 1 M 4/505(2010.01)

H 0 1 M 4/505

H 0 1 M 4/36 (2006.01)

H 0 1 M 4/36

Z

G 0 1 N 31/00 (2006.01)

G 0 1 N 31/00

T

G 0 1 N 31/00

C

請求項の数 7 (全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2023-554818(P2023-554818)

(86)(22)出願日 令和4年11月15日(2022.11.15)

(65)公表番号 特表2024-512911(P2024-512911
A)

(43)公表日 令和6年3月21日(2024.3.21)

(86)国際出願番号 PCT/KR2022/017993

(87)国際公開番号 WO2023/090817

(87)国際公開日 令和5年5月25日(2023.5.25)

審査請求日 令和5年9月7日(2023.9.7)

(31)優先権主張番号 10-2021-0157632

(32)優先日 令和3年11月16日(2021.11.16)

(33)優先権主張国・地域又は機関
韓国(KR)

(31)優先権主張番号 10-2022-0151580

(32)優先日 令和4年11月14日(2022.11.14)

最終頁に続く

(73)特許権者 500239823

エルジー・ケム・リミテッド

大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
ンポ-グ, ヨイ-デロ 128

(74)代理人 110000877

弁理士法人 R Y U K A 国際特許事務所

(72)発明者 キム、キェオンラク

大韓民国・テジョン・ユソング・ムン
ジーロ・188・エルジー・ケム・リサ
ーチ・パーク

(72)発明者 リー、ドン ウーク

大韓民国・テジョン・ユソング・ムン
ジーロ・188・エルジー・ケム・リサ
ーチ・パーク

(72)発明者 ジュン、ミン フワン

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 正極活物質内の残留リチウム化合物の分析方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウム二次電池用正極活物質内の残留リチウム化合物の分析方法であって、
正極活物質試料を酸素窒素水素分析器及びカールフィッシャー分析器で分析してH成分
の含量を測定する段階と、

前記正極活物質試料を炭素-硫黄分析器で分析してC成分及びS成分の含量を測定する
段階と、

前記正極活物質試料を誘導結合プラズマ発光分析器 (I C P - O E S) で分析して L i
成分の含量を測定する段階と、

前記H成分、C成分及びS成分の測定結果を用いて正極活物質試料内の L i O H、L i
2 C O 3 及び L i 2 S O 4 の含量をそれぞれ算出し、前記 L i 成分の測定結果を用いて正極
活物質試料内の L i 2 O の含量を算出する段階と、を含み、

数式1によって L i O H の含量を計算する段階を含む、分析方法：

【数1】

$$\text{LiOH(wt\%)} = \frac{\{(H1, \text{wt\%}) - (H2, \text{wt\%})\} * \text{MW}_{\text{LiOH}}}{\text{AM}_H}$$

前記数式 1 において、

H 1 は、O N H 分析器で分析された水素含量 (w t %) であり、

H 2 は、カールフィッシャー方法で分析された水素含量 (w t %) であり、

M W L i O H は、L i O H の重量平均分子量であり、

A M H は、水素の原子質量である。

【請求項 2】

前記 I C P - O E S 分析が正極活物質試料を超純水に溶解させた溶液で行われる、請求項 1 に記載の分析方法。

【請求項 3】

前記 H 成分の含量を測定する段階で測定された H 成分の結果を用いて算出された L i O H の含量は、正極活物質の全体重量を基準に 0 . 1 ~ 0 . 4 重量%である、請求項 1 に記載の分析方法。

【請求項 4】

前記 C 成分及び S 成分の含量を測定する段階で測定された C 成分の結果を用いて算出された L i 2 C O 3 の含量は、正極活物質の全体重量を基準に 0 . 1 ~ 1 . 0 重量%である、請求項 1 に記載の分析方法。

【請求項 5】

前記 C 成分及び S 成分の含量を測定する段階で測定された S 成分の結果を用いて算出された L i 2 S O 4 の含量は、正極活物質の全体重量を基準に 0 . 1 ~ 1 . 3 重量%である、請求項 1 に記載の分析方法。

【請求項 6】

前記 I C P - O E S 分析で測定された L i 成分の結果を用いて算出された L i 2 O の含量は、正極活物質の全体重量を基準に 0 . 2 ~ 0 . 5 重量%である、請求項 1 に記載の分析方法。

【請求項 7】

前記 L i 2 O の含量は、I C P - O E S 分析で測定された正極活物質試料内の全体残留 L i 成分から L i O H 、 L i 2 C O 3 及び L i 2 S O 4 に該当する L i 含量を差し引いて算出する、請求項 6 に記載の分析方法。

【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で充電・放電に関与しない残留リチウム化合物を分析する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池は、一般的にリチウムイオンを挿入／放出することができる電極活物質を含む正極と負極、前記 2 つの電極を分離するための分離膜で構成された電極組立体にリチウムイオンの伝達媒質である電解液が含浸されている構造からなっており、リチウムイオンが電解液を通じて負極と正極との間を往復し、電池の充電と放電とが起こる。前記電極は、フォイル (f o i l) 状の集電体に活物質、導電材、バインダーなどの電極材を含有するスラリーをコーティングして乾燥し、圧延 (p r e s s i n g) の工程を経て活物質層を形成することで製造されることが一般的である。

【0003】

このような二次電池の性能は、正極、負極、分離膜及び電解質の構成要素、前記各構成要素の組成、それによる充放電特性など多様な因子によって影響を受ける。特に、正極活物質の製造過程から生成されたリチウム副産物、すなわち、正極活物質に存在するが、充電・放電に関与しない残留リチウム化合物は、正極性能を阻害することができるので、その分析は、電池性能の評価に重要である。

【0004】

一般的に、L i O H 、 L i 2 C O 3 、 L i 2 S O 4 及び L i 2 O を正極活物質の 4 大残留

10

20

30

40

50

化合物として見ており、従来には、これらの残留成分を分析するために、正極活物質試料を水に攪拌させて残留化合物を溶出した後、濾過液に対してpHを測定する湿式方式が行われた。

【0005】

しかし、このような湿式方式は、 Li_2O が水分接触時にほとんど LiOH に変わるために、 Li_2O 及び LiOH の区分が難しく、 Li_2SO_4 は、pH測定自体ができなくて、前記4種の残留化合物のうち、 LiOH 及び Li_2CO_3 のみが測定される問題がある。また、正極活物質の表面に他の金属がコーティングされた場合、pH滴定時に、単一ピークではない多重ピークが表われて正確な分析が難しい。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、リチウム二次電池用正極活物質に存在する LiOH 、 Li_2CO_3 、 Li_2SO_4 及び Li_2O の4種の残留リチウム化合物をいずれも分析することができる方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一側面によれば、リチウム二次電池用正極活物質内の残留リチウム化合物を分析する方法であって、正極活物質試料を酸素窒素水素分析器（ ONH analyzer ）及びカールフィッシャー（ Karl Fischer ）分析器で分析してH成分の含量を測定する段階；前記試料を炭素－硫黄分析器（ CS analyzer ）で分析してC成分及びS成分の含量を測定する段階；前記試料を誘導結合プラズマ発光分析器（ $\text{inductively coupled plasma optical emission spectrometer}$ 、 ICP-OES ）で分析してLi成分の含量を測定する段階；及び前記H、C及びS成分の測定結果を用いて試料内の LiOH 、 Li_2CO_3 及び Li_2SO_4 の含量をそれぞれ算出し、前記Li成分の測定結果を用いて試料内の Li_2O の含量を算出する段階；を含む分析方法が提供される。

【0008】

本発明は、正極活物質内の LiOH 含量算出時に、ONH分析法及びカールフィッシャー分析法からH含量を測定して水分による含量変化を補正する。

【0009】

さらに、本発明は、前記方法で分析されたリチウム二次電池用正極活物質であって、全体含量を基準に残留 LiOH の含量が0.1～0.4重量%、残留 Li_2CO_3 の含量が0.1～1.0重量%、残留 Li_2SO_4 の含量が0.1～1.3重量%、及び残留 Li_2O の含量が0.2～0.5重量%である正極活物質を提供する。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、正極活物質試料をONH分析、CS分析及びICP-OES分析をそれぞれ行い、これにより測定されたH、C、S及びLiの含量を用いて正極活物質に存在する LiOH 、 Li_2CO_3 、 Li_2SO_4 及び Li_2O の4種の残留リチウム化合物の含量をいずれも分析することができる。特に、前記ONH分析及びCS分析は、乾式方式で行われることにより、既存のpH滴定を通じた湿式方式とは異なって、 Li_2O 及び LiOH の含量を区分して測定することができ、湿式方式ではpH滴定が不可能であった Li_2SO_4 の含量まで測定することにより、リチウム二次電池の正確な性能評価に寄与することができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本明細書及び特許請求の範囲に使われた用語や単語は、通常の、または辞書的な意味として限定して解釈されてはならず、発明者は、自分の発明を最も最善の方法で説明するために、用語の概念を適切に定義できるという原則を踏まえて、本発明の技術的思想に符合

10

20

30

40

50

する意味と概念として解釈されなければならない。

【0012】

また、本明細書に記載の実施例に例示された構成は、本発明の最も望ましい一実施例に過ぎず、本発明の技術的思想をいずれも代弁するものではないので、本出願時点において、これらを代替する多様な均等物と変形例とがあることを理解しなければならない。

【0013】

本発明の一実施形態は、リチウム二次電池用正極活物質内の残留リチウム化合物である LiOH 、 Li_2CO_3 、 Li_2SO_4 及び Li_2O をいずれも分析することができる方法に関するものである。

【0014】

本発明の分析対象である正極活物質は、リチウム二次電池を構成する正極に使われるリチウムイオンが挿入されている化合物であり、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoPO_4 、 LiFePO_4 、及び $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M}_1\text{yM}_2\text{zO}_2$ (M_1 及び M_2 は、互いに独立して Al 、 Ni 、 Co 、 Fe 、 Mn 、 V 、 Cr 、 Ti 、 W 、 Ta 、 Mg 、及び Mo からなる群から選択された何れか1つであり、 x 、 y 及び z は、互いに独立して酸化物組成元素の原子分率であって、 $0 \leq x < 0.5$ 、 $0 \leq y < 0.5$ 、 $0 \leq z < 0.5$ 、 $0 < x + y + z \leq 1$ である) からなる群から選択された1つ以上を含む。

【0015】

このような正極活物質は、 Ni 、 Co 、 Mn などの遷移金属を含有する前駆体溶液とリチウムソース (Li_2CO_3 、 LiNO_3 、 Li_2O 、 Li_2SO_4 など) とを混合した後、 900°C 以上の温度で熱処理して立方晶系のスピネル構造または層状構造を有する結晶で製造されるが、前記結晶構造内に含まれていない Li が熱処理過程で空気中に存在する CO_2 と反応して Li_2CO_3 になるか、水と反応して LiOH が生成されうる。また、活物質の製造に使われて未反応したリチウムソースが最終活物質の表面に残留することができる。一般的に、 LiOH 、 Li_2CO_3 、 Li_2SO_4 及び Li_2O の4種のリチウム化合物を正極活物質に存在するが、充電・放電に関与しない副産物と見ており、正極の性能確保のためには、前記4種の残留リチウム化合物の正確な分析が必要である。

【0016】

このために、本発明では、正極活物質試料を準備して乾式方式で作動する酸素窒素水素分析器及び炭素－硫黄分析器、そして、湿式方式で作動する ICP-OES 分析器にそれぞれ導入して H 、 C 、 S 及び Li 成分の含量を測定した後、前記測定値を通じて LiOH 、 Li_2CO_3 、 Li_2SO_4 及び Li_2O の含量を算出する。

【0017】

具体的に、前記 ONH 分析器は、試料を加熱炉で溶融させた後、排出された酸素、窒素及び水素ガス成分を検出する装置であって、当該分野に通常使われる ONH 分析器に正極活物質試料を乾燥された粒子状に導入して試料内に含まれた H 成分の含量を測定することができる。

【0018】

前記 CS 分析器は、試料を酸素気流の中で燃焼させて生成された炭素及び硫黄の含量を検出する装置であって、当該分野に通常使われる CS 分析器のセラミック加熱炉に助燃剤と共に正極活物質試料を乾燥された粒子状に導入し、高周波誘導装置で酸素ガスを供給して、試料内に含まれた C 成分及び S 成分の含量を測定することができる。

【0019】

このような ONH 分析器と CS 分析器とを用いる場合、正極活物質試料が水分と接触しないので、 Li_2O 及び LiOH の含量を区分して測定することができる。すなわち、既存の方法で湿式方式の pH 滴定を用いて正極活物質内の残留リチウム含量を測定する時、 Li_2O が水分接触で LiOH に変わる現象で、 LiOH 及び Li_2CO_3 の測定に限っていた分析方法の限界を克服することができる。また、湿式方式では pH 滴定が不可能であ

10

20

30

40

50

った Li_2SO_4 を CS 分析器で測定された S 成分の含量を用いて分析することができる。

【0020】

本発明の一実施形態において、前記 ONH 分析で測定された H 成分の結果を用いて LiOH の含量を算出し、該算出された LiOH の含量は、正極活物質の全体重量を基準に $0.1 \sim 0.4$ 重量%である。

【0021】

また、前記 CS 分析で測定された C 成分及び S 成分の結果を用いて Li_2CO_3 及び Li_2SO_4 の含量をそれぞれ算出し、前記 Li_2CO_3 の含量は、正極活物質の全体重量を基準に $0.1 \sim 1.0$ 重量%、そして、 Li_2SO_4 の含量は、正極活物質の全体重量を基準に $0.1 \sim 1.3$ 重量%である。

10

【0022】

一方、前記 ICP-OES 分析は、正極活物質試料を分取して超純水に溶解させた溶液として使用して行われる。具体例を挙げれば、 ICP-OES 分析時に、正極活物質試料と超純水とを $1:50 \sim 1:500$ 重量部、例えば、 $1:50 \sim 300$ 重量部、または、 $1:50 \sim 200$ 重量部、または、 $1:80 \sim 150$ 重量部に、 $1 \sim 60$ 分、例えば、 $1 \sim 40$ 分、または、 $5 \sim 30$ 分、または、 $5 \sim 15$ 分間含浸する段階を含みうる。 ICP-OES から分析される値は、正極活物質内の総リチウムの含量 ($\text{Li wt\%}$)、すなわち、 LiOH 、 Li_2CO_3 、 Li_2SO_4 、 Li_2O などあらゆる Li 化合物の含量を意味する。

【0023】

20

前記 ICP-OES 分析は、不活性ガスであるアルゴンガスで誘導された高温のプラズマで試料に高い熱エネルギーを加えることにより、試料内の原子、イオンを浮き上がり状態 (*excited state*) に作った後、再び低いエネルギー準位に戻りながら放出する線を検出して成分分析を行うものであって、正極活物質試料内に含有された全体残留 Li の成分を測定することができる。

【0024】

本発明の一実施形態において、前記正極活物質試料の超純水処理は、分取試料 100mg を基準に超純水を $0.1 \sim 100\text{ml}$ の範囲で添加した後、常温で約 5 分間攪拌する方式で行われる。前記超純水処理された溶液を濾過して溶解されていない成分を除去した後、残った濾過液に当該分野に通常使われる ICP-OES 分析器に導入して成分分析を行うことができる。

30

【0025】

前記 ICP-OES 分析で測定された正極活物質試料内の全体残留 Li 成分から LiOH 、 Li_2CO_3 及び Li_2SO_4 に該当する Li 含量を差し引いて Li_2O の含量を算出し、前記算出された Li_2O の含量は、正極活物質の全体重量を基準に $0.2 \sim 0.5$ 重量%である。

【0026】

本発明において、 ICP-OES 分析、 CS 分析及び ONH 分析段階の順序は、特に限定されるものではない。

【0027】

40

本発明は、 Li_2O が水分接触時にほとんど LiOH になるために、 Li_2O 及び LiOH の区分が難しいという問題点を解決するために、水分を含む正極活物質からそれぞれ ONH 分析及びカールフィッシャー分析を行い、カールフィッシャー分析で測定された水分含量値に基づいて水分接触で発生した LiOH 含量を除く補正を通じて LiOH 含量測定の正確度を改善する。

【0028】

具体的に、正極活物質内の LiOH 含量は、数式 1 のように計算して水分による含量変化を補正することができる。

【数 1】

50

$$\text{LiOH}(\text{wt}\%) = \frac{\{(\text{H1, wt}\%) - (\text{H2, wt}\%)\} * \text{MW}_{\text{LiOH}}}{\text{AM}_{\text{H}}}$$

前記式において、H1は、ONH分析器で分析された水素含量（wt%）であり、H2は、カールフィッシャー方法で分析された水素含量（wt%）であり、 MW_{LiOH} は、LiOHの重量平均分子量であり、 AM_{H} は、水素原子質量である。

10

【0029】

前記のような分析過程によれば、リチウム二次電池の正極活物質に存在しながら充電・放電には関与しないLiOH、 Li_2CO_3 、 Li_2SO_4 及び Li_2O の4種の残留リチウム化合物の含量をいずれも分析することができ、分析されたこれらの残留リチウム化合物の含量を適用して正極及びリチウム二次電池の正確な性能評価が可能である。

【0030】

したがって、本発明は、前記方法で分析されたリチウム二次電池用正極活物質をさらに提供する。

【0031】

前記正極活物質は、全体含量を基準に残留LiOHの含量が0.1～0.4重量%、残留 Li_2CO_3 の含量が0.1～1.0重量%、残留 Li_2SO_4 の含量が0.1～1.3重量%、及び残留 Li_2O の含量が0.2～0.5重量%である。

20

【0032】

以下、本発明の理解を助けるために、実施例を挙げて詳細に説明する。しかし、本発明による実施例は、いろいろ他の形態に変形され、本発明の範囲が、下記の実施例に限定されるものと解釈されてはならない。本発明の実施例は、当業者に本発明をより完全に説明するために提供されるものである。

【0033】

実施例

【0034】

（段階1）ONH分析

まず、分析のために、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.07}\text{Al}_{0.02}]\text{O}_2$ の正極活物質試料4種（試料1、2：焼成品；試料3、4：水洗品）を準備した。

【0035】

前記試料（固形分状態）のそれぞれに対して、10～50mgを分取してONH分析器（ONH836、LECO）の加熱炉に導入した後、2,200℃で熔融させた後、排出される水素ガスをキャリアガス（He）と共に移動させて分析して、試料内のH含量を測定した。

【0036】

（段階2）CS分析

前記試料（固形分状態）のそれぞれに対して、200～300mgを分取してCS分析器（CS844、LECO）に導入した後、酸素雰囲気下で助燃剤と共に焼成させて得られた炭素（C）化合物及び硫黄（S）化合物を分析して、試料内のC成分及びS成分の含量を測定した。

40

【0037】

（段階3）ICP-OES分析

前記各試料の100～200mgを分取して超純水10mlに添加して溶解させた。

【0038】

5分後に、それぞれの試料溶液を0.45μm PTFEフィルターで濾過して溶解されていない成分を除去した後、残った濾過液（上澄み液）をICP-OES装置（AVI

50

O 500、Perkin Elmer) に導入し、成分分析を行って、試料内に含有された全体残留 Li の成分を測定した。

【0039】

<ICP-OES 分析条件>

純方向電力 (Forward Power) : 1300W

トーチ高さ (Torch Height) : 15mm

プラズマガス流量 : 15.00 L/min

試料ガス流量 : 0.8 L/min

補助ガス流量 : 0.20 L/min

ポンプ速度 : 1.5 ml/min

10

【0040】

(段階4) LiOH、Li₂CO₃、Li₂SO₄ 及び Li₂O の含量算出

前記試料4種に対して得た H、C 及び S 成分の測定結果を用いて試料内の LiOH、Li₂CO₃ 及び Li₂SO₄ の含量をそれぞれ算出し、全体残留 Li 成分から LiOH、Li₂CO₃ 及び Li₂SO₄ に該当する Li 含量を差し引いて Li₂O の含量を算出し、その結果を下記表1に示した。

【0041】

【表1】

	CS analyzer			OIH analyzer			CS analyzer			Li of LC+LH+LS	ICP-OES 全体残留 Li	Li of LO	LO
	C	LC	Li of LC	H	LH	Li of LH	S	LS	Li of LS				
試料1	1141	7019	1319	151	3587	1040	3518	12062	1523	3881	5676	1794	3863
試料2	1546	9511	1787	119	2827	819	3770	12926	1632	4238	6342	2104	4529
試料3	186	1144	215	66	1568	454	332	1138	144	813	1974	1161	2499
試料4	289	1778	334	81	1924	558	347	1190	150	1042	2032	990	2130

*測定単位: ppm
** LH: LiOH, LC: Li₂CO₃, LS: Li₂SO₄, LO: Li₂O

20

【0042】

前記表1において、試料1及び試料2は、前駆体を焼成して収得した焼成品をそのまま試料として使用した結果、残留リチウムが多く、試料3及び試料4は、焼成品を洗浄して乾燥した水洗品を試料として使用することにより、残留リチウムが少ないということを確認することができる。

30

【0043】

(段階5)

グラファイト (graphite) 坩堝を用いてブランク (blank) を3回測定した。O、C、N 標準品試料を用いて較正 (calibration) を進めた。乾燥されていない 0.02 g の Li [Ni_{0.86}Co_{0.05}Mn_{0.07}Al_{0.02}] O₂ の正極活物質を錫 (tin) カプセルに入れ、シーリングした。次いで、錫カプセルをニッケルバスケット (Ni basket) に入れた。ニッケルバスケットを試料投入口に入れ、H 分析を実施した。試料を2回以上繰り返して定量分析した。

【0044】

1 g の Li [Ni_{0.86}Co_{0.05}Mn_{0.07}Al_{0.02}] O₂ の正極活物質をサンプル瓶に分取し、ゴム栓で密閉して空き瓶サンプルと共に装備 (C30 coulometric KF titrator、Mettler toledo) 内に装着した。200℃で600秒間サンプルを加熱しながら水分を気化させた後、ヨウ素滴定法で水分含量を測定した。水分を補正した後、LiOH 含量を数式1のように計算した。

40

【0045】

【数1】

50

$$\text{LiOH}(\text{wt}\%) = \frac{\{(\text{H1, wt}\%) - (\text{H2, wt}\%)\} * \text{MW}_{\text{LiOH}}}{\text{AM}_{\text{H}}}$$

前記式において、H1は、ONH分析器で分析された水素含量（wt%）であり、H2は、カールフィッシャー方法で分析された水素含量（wt%）であり、 MW_{LiOH} は、 LiOH の重量平均分子量であり、 AM_{H} は、水素の原子質量である。

10

【0046】

比較例：

$\text{Li}[\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.07}\text{Al}_{0.02}]\text{O}_2$ の正極活物質試料4種を準備した後、各試料の5gを分取して超純水1000mlに添加して溶解させた。

【0047】

それぞれの試料溶液を0.45μm PTFEフィルターで濾過して溶解されていない成分を除去した後、残った濾過液（上澄み液）に対してpH滴定を行って試料内の LiOH 及び Li_2CO_3 の含量を測定した。

【0048】

前記実施例及び比較例から算出された成分の含量結果を重量%（wt%）に表示して、下記表2に示した。

20

【表2】

	実施例 (wt%)					比較例 (wt%)	
	LC (Li_2CO_3)	LS (Li_2SO_4)	LH (LiOH)	LO (Li_2O)	LH+LO	LC (Li_2CO_3)	LH (LiOH)
試料1	0.702	1.206	0.359	0.386	0.745	0.699	0.805
試料2	0.951	1.293	0.283	0.453	0.736	0.987	0.823
試料3	0.114	0.114	0.157	0.250	0.407	0.144	0.385
試料4	0.178	0.119	0.192	0.213	0.405	0.208	0.381

30

【0049】

前記表2から、実施例によって正極活物質試料に対して乾式及び湿式方式の成分分析をそれぞれ行った後、その結果を総合した場合、 LiOH 、 Li_2CO_3 、 Li_2SO_4 及び Li_2O の4種の残留リチウム化合物の含量をいずれも測定することができ、試料の全体含量を基準に残留 LiOH の含量が0.1～0.4重量%、残留 Li_2CO_3 の含量が0.1～1.0重量%、残留 Li_2SO_4 の含量が0.1～1.3重量%、及び残留 Li_2O の含量が0.2～0.5重量%であることを確認することができる。

【0050】

一方、比較例では、湿式方式のpH滴定分析のみを行うことによって、 LiOH 及び Li_2CO_3 のみが測定された。前記比較例によって測定された LiOH は、 Li_2O が LiOH に変わった含量を含むものであって、実施例による LiOH 及び Li_2O の和と類似していることを確認することができる。これにより、実施例によって測定された LiOH 、 Li_2O 及び Li_2CO_3 の総和と比較例によって測定された LiOH 及び Li_2CO_3 の総和とを残留リチウム含量として比較し、その結果を下記表3に示した。

40

【0051】

50

【表 3】

	実施例 (wt%)	比較例 (wt%)	RSD(%) ¹⁾
	LC+LH+LO	LC+LH	
試料 1	1.447	1.504	2.732
試料 2	1.687	1.810	4.974
試料 3	0.521	0.529	1.077
試料 4	0.583	0.589	0.724
1) RSD (相対標準偏差) = 標準偏差 / 平均 X 100			

【0052】

前記表 3 から、実施例の残留リチウム含量は、比較例と比較する時、相対標準偏差 (RSD) が 5 % 以内であるということを確認することができる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I		
	G 0 1 N	31/00	E
	G 0 1 N	31/00	L
	G 0 1 N	31/00	P

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

大韓民国・テジョン・ユソング・ムンジーロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 セオ、ヨウキョン

大韓民国・テジョン・ユソング・ムンジーロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 前田 寛之

- (56)参考文献 国際公開第２００３／０１９７１３（WO，A１）
特開２０１０－１５５７７５（JP，A）
国際公開第２０１７／２２１５５４（WO，A１）
特表２０１７－５０８２５３（JP，A）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，DB名)

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
H 0 1 M 1 0 / 0 0 - 1 0 / 3 9
H 0 1 G 1 1 / 0 0 - 1 1 / 8 6
G 0 1 N 3 1 / 0 0 - 3 1 / 2 2