

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7416436号  
(P7416436)

(45)発行日 令和6年1月17日(2024.1.17)

(24)登録日 令和6年1月9日(2024.1.9)

(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	D

請求項の数 15 (全21頁)

(21)出願番号	特願2020-571518(P2020-571518)	(73)特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国 0 7 3 3 6 ソウル, ヨンドゥ ンポ - グ, ヨイ - デロ 1 2 8
(86)(22)出願日	令和1年9月11日(2019.9.11)	(74)代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(65)公表番号	特表2021-536098(P2021-536098 A)	(74)代理人	100122161 弁理士 渡部 崇
(43)公表日	令和3年12月23日(2021.12.23)	(72)発明者	サン・スン・チェ 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ ン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー ・ケム・リサーチ・パーク
(86)国際出願番号	PCT/KR2019/011886	(72)発明者	ファ・ソク・チェ 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ ン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー 最終頁に続く
(87)国際公開番号	WO2020/055198		
(87)国際公開日	令和2年3月19日(2020.3.19)		
審査請求日	令和4年1月14日(2022.1.14)		
(31)優先権主張番号	10-2018-0110158		
(32)優先日	平成30年9月14日(2018.9.14)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用正極材の製造方法、及びこれにより製造されたリチウム二次電池用正極材

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

平均粒径(D<sub>50</sub>)が10 μmから30 μmである第1正極活物質前駆体とリチウム含有原料物質を混合し、第1仮焼成して第1仮焼成品を取得する段階と、

前記第1正極活物質前駆体と平均粒径(D<sub>50</sub>)が異なる第2正極活物質前駆体とリチウム含有原料物質を混合し、第2仮焼成して第2仮焼成品を取得する段階と、

前記第1仮焼成品及び第2仮焼成品をそれぞれ解砕する段階と、

解砕された第1仮焼成品及び解砕された第2仮焼成品を混合し、本焼成して正極材を取得する段階とを含む、正極材の製造方法。

【請求項2】

前記第1正極活物質前駆体とリチウム含有原料物質は1:1.03から1.1の当量比で混合するものである、請求項1に記載の正極材の製造方法。

【請求項3】

前記第2正極活物質前駆体とリチウム含有原料物質は1:1.01から1.07の当量比で混合するものである、請求項1または2に記載の正極材の製造方法。

【請求項4】

前記第2正極活物質前駆体は平均粒径(D<sub>50</sub>)が3 μmから7 μmである、請求項1から3の何れか一項に記載の正極材の製造方法。

【請求項5】

前記第1および第2仮焼成は500 から800 で3時間から24時間行われるもの

である、請求項 1 から 4 の何れか一項に記載の正極材の製造方法。

【請求項 6】

前記解砕された第 1 仮焼成品及び解砕された第 2 仮焼成品は 0.5 から 0.9 : 0.1 から 0.5 の重量比で混合するものである、請求項 1 から 5 の何れか一項に記載の正極材の製造方法。

【請求項 7】

前記本焼成は 700 から 950 で 3 時間から 24 時間行われるものである、請求項 1 から 6 の何れか一項に記載の正極材の製造方法。

【請求項 8】

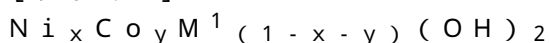
前記正極材を取得した後、水洗する工程をさらに含む、請求項 1 から 7 の何れか一項に記載の正極材の製造方法。

10

【請求項 9】

前記第 1 正極活物質前駆体及び第 2 正極活物質前駆体はそれぞれ独立して下記化学式 1 で表されるものである、請求項 1 から 8 の何れか一項に記載の正極材の製造方法：

[化学式 1]



前記化学式 1 において、

M<sup>1</sup> は、Mn 又は Al からなる群から選択される少なくとも何れか一つであり、

0.6 < x < 1.0、0 < y < 0.4、0.6 < x + y < 1.0 である。

【請求項 10】

平均粒径 (D<sub>50</sub>) が 10 μm から 30 μm である第 1 正極活物質と、前記第 1 正極活物質より平均粒径が小さい第 2 正極活物質とを含む正極材であって、前記第 1 正極活物質のリチウム当量と前記第 2 正極活物質のリチウム当量が異なり、前記正極材は 3.2 g/cc から 3.6 g/cc のタップ密度を有するものである、正極材。

20

【請求項 11】

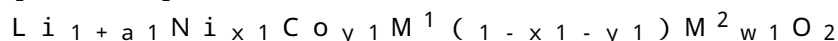
前記第 2 正極活物質は平均粒径 (D<sub>50</sub>) が 3 μm から 7 μm である、請求項 10 に記載の正極材。

【請求項 12】

前記第 1 正極活物質は下記化学式 2 で表されるものであり、前記第 2 正極活物質は下記化学式 3 で表されるものである、請求項 10 または 11 に記載の正極材。

30

[化学式 2]



前記化学式 2 において、

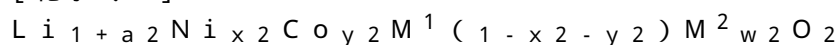
M<sup>1</sup> は、Mn 又は Al からなる群から選択される少なくとも何れか一つであり、

M<sup>2</sup> は、W、Cu、Fe、V、Cr、Ti、Zr、Zn、Al、In、Ta、Y、In、La、Sr、Ga、Sc、Gd、Sm、Ca、Ce、Nb、Mg、B、及び Mo からなる群から選択される少なくとも何れか一つであり、

0.002 < a<sub>1</sub> < 0.1、0.6 < x<sub>1</sub> < 1.0、0 < y<sub>1</sub> < 0.4、0.6 < x<sub>1</sub> + y<sub>1</sub> < 1.0、0 < w<sub>1</sub> < 0.05 である。

40

[化学式 3]



前記化学式 3 において、

M<sup>1</sup> は、Mn 又は Al からなる群から選択される少なくとも何れか一つであり、

M<sup>2</sup> は、W、Cu、Fe、V、Cr、Ti、Zr、Zn、Al、In、Ta、Y、In、La、Sr、Ga、Sc、Gd、Sm、Ca、Ce、Nb、Mg、B、及び Mo からなる群から選択される少なくとも何れか一つであり、

0.002 < a<sub>2</sub> < 0.1、0.6 < x<sub>2</sub> < 1.0、0 < y<sub>2</sub> < 0.4、0.6 < x<sub>2</sub> + y<sub>2</sub> < 1.0、0 < w<sub>2</sub> < 0.05 である。

50

## 【請求項 13】

前記第1正極活物質及び第2正極活物質は0.5～0.9：0.5～0.1の重量比で含まれる、請求項10から12の何れか一項に記載の正極材。

## 【請求項 14】

請求項10から13の何れか一項に記載の正極材を含む、リチウム二次電池用正極。

## 【請求項 15】

請求項14に記載の正極を含む、リチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

[関連出願の相互参照]

本出願は、2018年9月14日付け韓国特許出願第10-2018-0110158号に基づいた優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は本明細書の一部として含まれる。

## 【0002】

本発明は、リチウム二次電池用正極材の製造方法、前記正極材の製造方法により製造されたリチウム二次電池用正極材、前記正極材を含むリチウム二次電池用正極、及びこれを含むリチウム二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0003】

モバイル機器に対する技術の開発と需要の増加によってエネルギー源としての二次電池の需要が急激に増加している。このような二次電池のうち高いエネルギー密度と電圧を有し、サイクル寿命が長くて、自己放電率の低いリチウム二次電池が常用化され広く用いられている。

## 【0004】

リチウム二次電池の正極活物質としては、リチウム遷移金属複合酸化物が用いられており、この中でも作用電圧が高く、容量特性に優れた $\text{LiCoO}_2$ のリチウムコバルト系酸化物が主に用いられている。しかし、 $\text{LiCoO}_2$ は、脱リチウムによる結晶構造の不安定化により熱的特性が非常に劣悪であり、また、高価であるため電気自動車等のような分野の動力源として大量用いるには限界がある。

## 【0005】

前記 $\text{LiCoO}_2$ を代替するための材料として、リチウムマンガン複合金属酸化物( $\text{LiMnO}_2$ 又は $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等)、リン酸鉄リチウム化合物( $\text{LiFePO}_4$ 等)又はリチウムニッケル複合金属酸化物( $\text{LiNiO}_2$ 等)等が開発された。この中でも約200mAh/gの高い可逆容量を有するため、大容量の電池の具現が容易なりチウムニッケル複合金属酸化物に対する研究開発がより活発に研究されている。しかし、前記 $\text{LiNiO}_2$ は、 $\text{LiCoO}_2$ に比べて熱安定性が劣り、充電状態で外部からの圧力等によって内部短絡が生じると正極活物質そのものが分解され電池の破裂及び発火をもたらすという問題がある。これにより、 $\text{LiNiO}_2$ の優れた可逆容量は維持しつつも低い熱安定性を改善するための方法として、ニッケルの一部をコバルトで置換した $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $x=0.1\sim0.3$ )、又はニッケルの一部をMn、Co又はAlで置換したりチウムニッケルコバルト金属酸化物が開発された。

## 【0006】

しかし、前記リチウムニッケルコバルト金属酸化物の場合、容量が低いという問題点があった。前記リチウムニッケルコバルト金属酸化物の容量を増加させるために、ニッケルの含量を増加させるか、又は正極活物質の単位体積当たりの充填密度を増加させる方法が研究された。

## 【0007】

前記リチウムニッケルコバルト金属酸化物中のニッケルの含量を増加させる場合、リチウムニッケルコバルト金属酸化物中のニッケルが $\text{Ni}^{2+}$ に維持されようとする傾向によ

10

20

30

40

50

って、その表面に $\text{LiOH}$ 及び $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 等のリチウム副産物が多量生成されるという問題点があった。このように、表面にリチウムの含量が高いリチウムニッケルコバルト金属酸化物を用いる場合、リチウム二次電池に注入された電解液と副産物が過反応することで、リチウム二次電池においてスウェリング (swelling) 現象をもたらし得るため、これを含む二次電池は電池性能を十分に発揮できなかった。

【0008】

または、充填密度を増加させて高いエネルギー密度を有する電極を製造するために正極活物質を圧延する場合、前記正極活物質が損傷され電池の寿命特性が大きく低下するという問題点があった。

【0009】

したがって、スウェリング現象の発生を抑制し、容量が高い正極材を提供することで、電池への適用時に優れた電気化学的特性を示し得る正極材の開発が要求されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

前記のような問題点を解決するために、本発明の第1技術的課題は、平均粒径 ( $D_{50}$ ) が異なる異種の正極活物質を含む正極材の製造時、前駆体の平均粒径 ( $D_{50}$ ) によってリチウム化合物との当量比を調節することにより、単位体積当たりの充填密度が高く、焼成均一度に優れた正極材の製造方法を提供することである。

【0011】

本発明の第2技術的課題は、平均粒径 ( $D_{50}$ ) が異なる異種の正極活物質を含み、且つ、平均粒径 ( $D_{50}$ ) によってリチウム化合物の最適の当量比を適用した正極材を提供することである。

【0012】

本発明の第3技術的課題は、前記正極材を含むリチウム二次電池用正極を提供することである。

【0013】

本発明の第4技術的課題は、前記正極を含み、容量及び抵抗特性が改善されたりチウム二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、平均粒径 ( $D_{50}$ ) が  $10\ \mu\text{m}$  から  $30\ \mu\text{m}$  である第1正極活物質前駆体とリチウム含有原料物質を混合し、仮焼成して第1仮焼成品を取得する段階と、前記第1正極活物質前駆体と平均粒径 ( $D_{50}$ ) が異なる第2正極活物質前駆体とリチウム含有原料物質を混合し、仮焼成して第2仮焼成品を取得する段階と、前記第1仮焼成品及び第2仮焼成品をそれぞれ解砕する段階と、解砕された第1仮焼成品及び解砕された第2仮焼成品を混合し、本焼成して正極材を取得する段階とを含む、正極材の製造方法を提供する。

【0015】

また、本発明は、平均粒径 ( $D_{50}$ ) が  $10\ \mu\text{m}$  から  $30\ \mu\text{m}$  である第1正極活物質と、前記第1正極活物質より平均粒径が小さい第2正極活物質とを含み、前記第1正極活物質のリチウム当量と前記第2正極活物質のリチウム当量が異なる正極材を提供する。

【0016】

また、本発明による正極材を含む、リチウム二次電池用正極を提供する。

【0017】

また、本発明による正極を含む、リチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、平均粒径 ( $D_{50}$ ) が  $10\ \mu\text{m}$  以上の大粒径を有する第1正極活物質及び平均粒径 ( $D_{50}$ ) が  $7\ \mu\text{m}$  以下の小粒径を有する第2正極活物質を混合して用いることで、第1正極活物質の空き空間に第2正極活物質が入り、単位体積当たりの充填密度

10

20

30

40

50

が改善され、生産性及び容量が向上された正極材を提供できる。

【0019】

さらに、前記正極材の製造時、正極活物質前駆体の平均粒径 ( $D_{50}$ ) によって正極活物質前駆体とリチウム化合物との当量比を調節して仮焼成を行い、平均粒径 ( $D_{50}$ ) が異なる異種の正極活物質を混合してから本焼成を行うことで、大粒径を有する第1正極活物質及び小粒径を有する第2正極活物質の何れも均一な焼成均一度を示し得る。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明をより詳しく説明する。

【0021】

本明細書及び特許請求の範囲において用いられた用語や単語は、通常又は辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は自身の発明を最善の方法によって説明するために、用語の概念を適切に定義することができるという原則に即し、本発明の技術的思想に符合する意味と概念として解釈されなければならない。

【0022】

本明細書で用いられる用語は、単に例示的な実施形態等を説明するために用いられたものであり、本発明を限定しようとする意図ではない。単数の表現は、文脈上明白に異なるように意味しない限り、複数の表現を含む。

【0023】

本明細書において、『含む』、『備える』又は『有する』等の用語は、実施された特徴、数字、段階、構成要素又はこれらを組み合わせたものが存在することを指定しようとするものであって、一つ又はそれ以上の他の特徴や数字、段階、構成要素、又はこれらを組み合わせたもの等の存在又は付加の可能性を予め排除しないものとして理解されなければならない。

【0024】

本明細書において、『%』は、明示的な他の表示がない限り重量%を意味する。

【0025】

正極活物質の製造方法

一般的に、二次電池用正極の容量を向上させるために、高含量のニッケルを含むリチウム遷移金属酸化物の製造時、表面にリチウム副産物が多量生成されるという問題点があった。これを解決するために水洗工程を行うことで、前記リチウム遷移金属酸化物の表面に存在するリチウム副産物を除去することができた。

【0026】

しかし、前記リチウム遷移金属酸化物の平均粒径が  $7\ \mu\text{m}$  以下の小粒径だけで形成される場合、ろ過時に小粒径のリチウム遷移金属酸化物も共にろ過され得るため正極活物質の収得率が少なくなり、ろ過時にろ過時間が長くなってリチウム副産物が過度に除去され正極材の電気化学的特性（容量及び寿命特性）が劣り得る。また、乾燥時の水分蒸発速度が遅いため、むしろ乾燥工程中にリチウム副産物が再生成される場合もある。また、前記リチウム遷移金属酸化物の平均粒径が  $7\ \mu\text{m}$  以下の小粒径だけで形成されるか、又は前記リチウム遷移金属酸化物の平均粒径が  $10\ \mu\text{m}$  以上の大粒径だけで形成される場合、単位体積当たりの充填密度が低いため一定の体積のルツボに小分けする時、生産性の向上に限界があるという問題点があった。

【0027】

したがって、平均粒径が  $7\ \mu\text{m}$  以下の小粒径からなるリチウム遷移金属酸化物と、平均粒径が  $10\ \mu\text{m}$  以上の大粒径からなるリチウム遷移金属酸化物とを混合して用いることで、リチウム副産物の除去が容易であり、単位体積当たりの充填密度に優れた正極材を製造することができた。

【0028】

しかし、前記正極材を製造するために、平均粒径 ( $D_{50}$ ) が異なる異種の正極活物質前駆体を混合してこれをリチウム含有原料物質とともに焼成する場合、正極活物質前駆体

10

20

30

40

50

の大きさによって比表面積が異なるためリチウム含有原料物質との反応性が変わり、平均粒径 ( $D_{50}$ ) が相対的に大きい大粒径の正極活物質は部分的に焼成されないことがあり、平均粒径 ( $D_{50}$ ) が相対的に小さい小粒径の正極活物質は過焼成が起こるため、正極材の焼成均一度が変わり、これを電池に適用した時、寿命特性及び抵抗特性等が低下するという問題点があった。

【0029】

そのため、本発明者は、容量特性を改善できる正極材を開発するために、平均粒径が異なる2種の正極活物質前駆体を用い、ただし、正極活物質前駆体の平均粒径 ( $D_{50}$ ) によって最適化された当量比でリチウム含有原料物質と混合してから仮焼成を行った2種の仮焼成品を混合し本焼成を行うことで、最終製造された正極材の焼成均一度が優秀であり、電極密度が改善され、これを電池に適用した時、寿命特性及び抵抗特性が改善されることを見出し、本発明を完成した。

10

【0030】

以下、本発明による正極活物質の製造方法に対して具体的に説明する。

【0031】

本発明による正極活物質の製造方法は、平均粒径 ( $D_{50}$ ) が  $10\ \mu\text{m}$  から  $30\ \mu\text{m}$  である第1正極活物質前駆体とリチウム含有原料物質を混合し、仮焼成して第1仮焼成品を取得する段階と、前記第1正極活物質前駆体と平均粒径 ( $D_{50}$ ) が異なる第2正極活物質前駆体とリチウム含有原料物質を混合し、仮焼成して第2仮焼成品を取得する段階と、前記第1仮焼成品及び第2仮焼成品をそれぞれ解砕する段階と、解砕された第1仮焼成品及び解砕された第2仮焼成品を混合し、本焼成して正極材を取得する段階とを含む。

20

【0032】

以下、各段階別に一層詳しく説明する。

【0033】

まず、平均粒径 ( $D_{50}$ ) が  $10\ \mu\text{m}$  から  $30\ \mu\text{m}$  である第1正極活物質前駆体とリチウム含有原料物質を混合し、仮焼成して第1仮焼成品を取得する。

【0034】

これと別に、前記第1正極活物質前駆体と平均粒径 ( $D_{50}$ ) が異なる第2正極活物質前駆体とリチウム含有原料物質を混合し、仮焼成して第2仮焼成品を取得する。

【0035】

例えば、前記第2正極活物質前駆体は、前記第1正極活物質前駆体より平均粒径 ( $D_{50}$ ) が小さく、好ましくは、前記第2正極活物質前駆体は平均粒径 ( $D_{50}$ ) が  $3\ \mu\text{m}$  から  $7\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは、 $4\ \mu\text{m}$  から  $5\ \mu\text{m}$  であってよい。

30

【0036】

前記第1正極活物質前駆体と前記第2正極活物質前駆体の粒子の平均粒径 ( $D_{50}$ ) によってリチウム含有原料物質との反応性が異なるため、平均粒径 ( $D_{50}$ ) によって最適化された当量でリチウム化合物を混合してこそ追って焼成均一度に優れた正極材を製造できる。

【0037】

具体的に、平均粒径が  $10\ \mu\text{m}$  から  $30\ \mu\text{m}$  である第1正極活物質前駆体とリチウム含有原料物質は、 $1:1.03\sim 1.1$ の当量比、より好ましくは、 $1:1.05\sim 1.09$ の当量比で混合するものであってよい。

40

【0038】

平均粒径 ( $D_{50}$ ) が  $3\ \mu\text{m}$  から  $7\ \mu\text{m}$  である第2正極活物質前駆体とリチウム含有原料物質は、 $1:1.01\sim 1.07$ の当量比、より好ましくは、 $1:1.01\sim 1.05$ の当量比で混合するものであってよい。

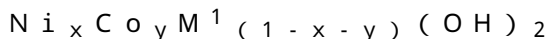
【0039】

前記第1正極活物質前駆体及び/又は前記第2正極活物質前駆体は、それぞれ独立して下記化学式1で表されるものであってよい。

【0040】

50

[ 化学式 1 ]



前記化学式 1 において、 $0.6 < x < 1.0$ 、 $0 < y < 0.4$ 、 $0.6 < x + y < 1.0$  である。

【 0 0 4 1 】

前記化学式 1 で表されるニッケル - コバルト - マンガン水酸化物は、市販の製品を購入して用いるか、当該技術分野によく知られたニッケル - コバルト - マンガン水酸化物の製造方法によって製造されてよい。

【 0 0 4 2 】

例えば、前記化学式 1 で表されるニッケル - コバルト - マンガン水酸化物は、ニッケル含有原料物質、コバルト含有原料物質及びマンガン含有原料物質を含む金属溶液に、アンモニウム陽イオン含有錯物形成剤と塩基性化合物を添加し共沈反応させて製造されるものであってよい。

10

【 0 0 4 3 】

前記ニッケル含有原料物質は、例えば、ニッケル含有の酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、ハライド、硫化物、水酸化物、酸化物又はオキシ水酸化物等であってよく、具体的には、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{NiOOH}$ 、 $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、脂肪酸ニッケル塩、ニッケルハロゲン化物又はこれらの組み合わせであってよいが、これに限定されるものではない。

20

【 0 0 4 4 】

前記コバルト含有原料物質は、コバルト含有の酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、ハライド、硫化物、水酸化物、酸化物又はオキシ水酸化物等であってよく、具体的には、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CoOOH}$ 、 $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  又はこれらの組み合わせであってよいが、これに限定されるものではない。

【 0 0 4 5 】

前記マンガン含有原料物質は、例えば、マンガン含有の酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、ハライド、硫化物、水酸化物、酸化物、オキシ水酸化物又はこれらの組み合わせであってよく、具体的には、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  等のようなマンガン酸化物と、 $\text{MnCO}_3$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{MnSO}_4$ 、酢酸マンガン、ジカルボキシル酸マンガン塩、クエン酸マンガン、脂肪酸マンガン塩のようなマンガン塩と、オキシ水酸化マンガン、塩化マンガン又はこれらの組み合わせであってよいが、これに限定されるものではない。

30

【 0 0 4 6 】

前記金属溶液は、ニッケル含有原料物質、コバルト含有原料物質及びマンガン含有原料物質を溶媒、具体的には水、又は水と均一に混合できる有機溶媒（例えば、アルコール等）の混合溶媒に添加して製造されるか、又はニッケル含有原料物質の水溶液、コバルト含有原料物質の水溶液、マンガン含有原料物質の水溶液を混合して製造されたものであってよい。

【 0 0 4 7 】

前記アンモニウム陽イオン含有錯物形成剤は、例えば、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{CO}_3$  又はこれらの組み合わせであってよいが、これに限定されるものではない。一方、前記アンモニウム陽イオン含有錯物形成剤は、水溶液の形態で用いられてもよく、このとき、溶媒としては、水、又は水と均一に混合可能な有機溶媒（具体的に、アルコール等）と水の混合物が用いられてよい。

40

【 0 0 4 8 】

前記塩基性化合物は、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$  又は  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  等のようなアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、これらの水和物又はこれらの組み合わせであってよい。前記塩基性化合物もまた水溶液の形態で用いられてもよく、このとき、溶媒としては、水、又は水と均一に混合可能な有機溶媒（具体的に、アルコール等）と水の混合物が用いら

50

れてよい。

【 0 0 4 9 】

前記塩基性化合物は、反応溶液の pH を調節するために添加されるものであり、金属溶液の pH が 1 0 . 5 から 1 3、好ましくは、1 1 から 1 3 になる量で添加されてよい。

【 0 0 5 0 】

一方、前記共沈反応は、窒素又はアルゴン等の非活性雰囲気下で、4 0 から 7 0 の温度で行われてよい。

【 0 0 5 1 】

前記のような工程によってニッケル - マンガン - コバルト水酸化物の粒子が生成され、反応溶液内に沈殿する。沈殿したニッケル - マンガン - コバルト水酸化物粒子を通常の方法によって分離させ、乾燥させて遷移金属前駆体を得ることができる。

10

【 0 0 5 2 】

前記リチウム原料物質としては、当該技術分野で知られている多様なリチウム原料物質が制限なく用いられてよく、例えば、リチウム含有炭酸塩（例えば、炭酸リチウム等）、リチウム含有水和物（例えば、水酸化リチウム I 水和物（ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）等）、リチウム含有水酸化物（例えば、水酸化リチウム等）、リチウム含有硝酸塩（例えば、硝酸リチウム（ $\text{LiNO}_3$ ）等）、リチウム含有塩化物（例えば、塩化リチウム（ $\text{LiCl}$ ）等）等が用いられてよい。好ましくは、前記リチウム原料物質は、水酸化リチウム及び炭酸リチウムからなる群から選択された 1 種以上を用いてよい。

【 0 0 5 3 】

一方、前記第 1 仮焼成品又は第 2 仮焼成品の製造時、前記仮焼成はそれぞれ独立して 5 0 0 から 8 0 0 で 3 時間から 2 4 時間、好ましくは、5 5 0 から 7 0 0 で 3 時間から 1 2 時間行われるものであってよい。

20

【 0 0 5 4 】

前記温度範囲で仮焼成を行うことで、リチウム含有原料物質から起因したリチウムイオンが第 1 正極活物質前駆体及び / 又は第 2 正極活物質前駆体のそれぞれに拡散されるものであってよく、このとき、第 1 正極活物質前駆体及び / 又は第 2 正極活物質前駆体のそれぞれに存在していた水分や気体等を除去することで、結果的に製造された第 1 仮焼成品又は第 2 仮焼成品の単位体積当たりの密度が増加され得る。

【 0 0 5 5 】

具体的に、前記仮焼成によって前記リチウム原料物質と、前記化学式 1 で表される第 1 正極活物質前駆体及び / 又は第 2 正極活物質前駆体がそれぞれ反応しながら、スピネル構造を有するリチウムニッケルコバルトマンガン酸化物と層状構造を有するリチウムニッケルコバルトマンガン酸化物のシード（seed）が混合された第 1 仮焼成品及び / 又は第 2 仮焼成品が形成されるようになる。

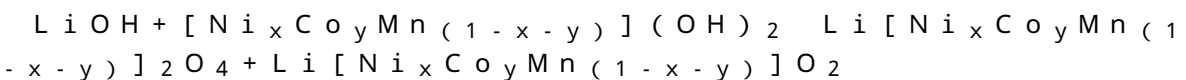
30

【 0 0 5 6 】

これに関連して、下記反応式 1 は、リチウム原料物質として  $\text{LiOH}$  を用い、正極活物質前駆体として前記化学式 1 で表されるニッケルマンガンコバルト水酸化物を用いた際、仮焼成時に発生する反応を例示したものである。

【 0 0 5 7 】

[ 反応式 1 ]



40

【 0 0 5 8 】

また、前記仮焼成は、酸素雰囲気又は大気雰囲気で行われてよい。前記のとおり温度範囲で仮焼成を行う場合、スピネル構造のリチウムニッケルコバルトマンガン系酸化物が形成されるようになり、このようなスピネル構造は、前記反応式 1 に記載された通り酸化過程を介して形成されるため、酸素分圧が高い条件で結晶サイズ（crystal size）が増加し、陽イオン混合（cation mixing）値が減少するようになる。よって、前記仮焼成は、酸素分圧が高い酸素雰囲気又は大気雰囲気で行われるのが好ま

50

しい。

【0059】

また、前記第1仮焼成品を取得するための仮焼成及び前記第2仮焼成品を取得するための仮焼成は同一の温度で行われてよく、又は平均粒径が相対的に大きい第1正極活物質前駆体を用いる第1仮焼成品を取得するための仮焼成が、第2仮焼成品を取得するための仮焼成より高い温度、好ましくは、20 以上高い温度で行われてよい。

【0060】

一方、前記第1仮焼成品及び/又は第2仮焼成品はリチウム原料物質及び前記化学式1で表される前駆体以外に、必要に応じて選択的に、活物質の安定性及び物性を向上させるためのドーピング元素 $M^2$ -含有原料物質をさらに含んでよい。例えば、前記ドーピング元素 $M^2$ -含有原料物質は、ドーピング元素 $M^2$ (前記 $M^2$ は、W、Cu、Fe、V、Cr、Ti、Zr、Zn、Al、In、Ta、Y、In、La、Sr、Ga、Sc、Gd、Sm、Ca、Ce、Nb、Mg、B、及びMoからなる群から選択される少なくとも何れか一つである)-含有硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、ハライド、水酸化物又はオキシ水酸化物等が用いられてよく、水等の前記溶媒に溶解され得るものであれば、特に制限なく用いられてよい。

10

【0061】

次いで、前記第1仮焼成品及び第2仮焼成品をそれぞれ解砕する。

【0062】

具体的に、前記仮焼成を介して形成された第1仮焼成品及び第2仮焼成品をそれぞれ解砕する。

20

【0063】

前記解砕は、当該技術分野に知られた一般的な解砕方法を用いるものであってよく、例えば、ボールミル、ジェットミル、ふるい分け(sieving)等を介して行うことができる。

【0064】

例えば、前記仮焼成を介して形成された第1仮焼成品及び第2仮焼成品は、部分的に粒子の凝集現象が発生し得る。よって、前記凝集された粒子を解砕することで、以後の本焼成時、焼成均一度を改善できる。

【0065】

最後に、前記解砕された第1仮焼成品及び解砕された第2仮焼成品を混合し、本焼成する。

30

【0066】

前記解砕段階を経た第1仮焼成品及び解砕された第2仮焼成品は、0.5~0.9:0.5~0.1の重量比、好ましくは、0.6~0.9:0.4~0.1の重量比で混合するものであってよい。

【0067】

前記解砕段階を経た第1仮焼成品及び第2仮焼成品を混合することで、平均粒径( $D_{50}$ )が10 $\mu\text{m}$ から30 $\mu\text{m}$ である第1仮焼成品の空き空間内に、相対的に平均粒径( $D_{50}$ )が小さい第2仮焼成品が位置するようになり、単位体積当たりの充填密度がより増加し、同一焼成炉内で焼成しても単位体積当たりの充填密度の改善によってより多い量の正極材を提供できる。

40

【0068】

例えば、前記解砕された第1仮焼成品及び解砕された第2仮焼成品を混合し、これを一度に焼成することで、第1仮焼成品及び第2仮焼成品をそれぞれ焼成して第1正極活物質及び第2正極活物質を製造した後、これを混合する場合に比べて工程時間の低減によるコスト低減が可能である。また、本発明のように第1仮焼成品及び第2仮焼成品を混合し、これを一度に本焼成する場合、単位体積当たりの充填密度がより増加されて正極材の生産性が増加し得る。さらに、水洗時に正極材の損傷を最小化できるため、電気化学的特性を改善できる。

50

【0069】

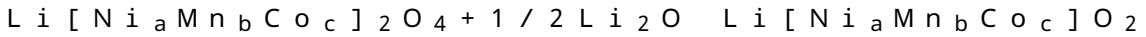
前記本焼成は、700 から950 で3時間から24時間、好ましくは、730 から900 で5時間から12時間行われるものであってよい。

【0070】

前記本焼成によって、第1仮焼成品及び第2仮焼成品に存在していたスピネル構造は、下記反応式2のように、層状構造に変換されるものであってよく、層状構造のリチウムニッケルコバルトマンガン酸化物シードは結晶が成長するものであってよい。

【0071】

[反応式2]



10

【0072】

前記反応式2に記載された通り、層状構造のリチウムニッケルマンガンコバルト酸化物を形成する過程は還元過程であるため、酸素分圧が低い条件で行われるのが構造の形成に有利であり得る。具体的には、前記2次熱処理を低い酸素分圧で行う場合、結晶サイズが増加し、陽イオン混合(cation mixing)が減るようになる。具体的に、層状構造が形成される2次熱処理を酸素分圧が20%以下の条件で行ってよい。または、より具体的には、前記2次熱処理は窒素雰囲気、大気(空気)雰囲気、真空雰囲気、又は窒素及び空気が給気されていない雰囲気で行われてよく、これにより物性及び電気化学特性に優れた正極活物質が製造され得る。

【0073】

一方、前記本焼成を介して取得した前記正極材を取得した後、水洗する工程をさらに含んでよい。

20

【0074】

例えば、前記水洗工程は、10 から40、好ましくは、10 から25 の水洗溶液(好ましくは、蒸留水)に前記正極材を混合した後、攪拌及びろ過することで行われるものであってよい。前記水洗溶液は、正極材の重さ対比50%から300%、好ましくは、50%から200%で投入して正極材を水洗するものであってよい。しかし、リチウム副産物の除去の側面では、前記水洗溶液の投入量は特に制限されなくてよい。

【0075】

前記水洗工程によって正極材表面のリチウム副産物が前記水洗溶液内に解離され、正極材の表面から除去され得る。

30

【0076】

正極活物質

また、本発明は、前記正極活物質の製造方法により製造されたりチウム二次電池用正極活物質を提供する。

【0077】

具体的に、前記正極活物質は、平均粒径(D50)が10µmから30µmである第1正極活物質と、前記第1正極活物質より平均粒径が小さい第2正極活物質とを含み、前記第1正極活物質のリチウム当量と前記第2正極活物質のリチウム当量が異なっていてよい。

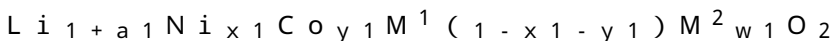
【0078】

具体的に、前記第1正極活物質は下記化学式2で表されてよい。

40

【0079】

[化学式2]



【0080】

前記化学式2において、M<sup>1</sup>は、Mn又はAlからなる群から選択される少なくとも何れか一つであり、M<sup>2</sup>は、W、Cu、Fe、V、Cr、Ti、Zr、Zn、Al、In、Ta、Y、In、La、Sr、Ga、Sc、Gd、Sm、Ca、Ce、Nb、Mg、B、及びMoからなる群から選択される少なくとも何れか一つであり、0.002 ≤ a ≤ 0.1、0.6 ≤ x<sub>1</sub> ≤ 1.0、0 < y<sub>1</sub> ≤ 0.4、0.6 ≤ x<sub>1</sub> + y<sub>1</sub> ≤ 1.0、0 ≤ w

50

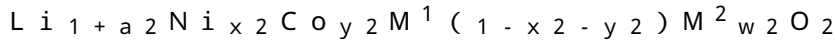
1 0 . 0 5 である。

【 0 0 8 1 】

前記第 2 正極活物質は下記化学式 3 で表されてよい。

【 0 0 8 2 】

[ 化学式 3 ]



【 0 0 8 3 】

前記化学式 3 において、 $\text{M}^1$  は、Mn 又は Al からなる群から選択される少なくとも何れか一つであり、 $\text{M}^2$  は、W、Cu、Fe、V、Cr、Ti、Zr、Zn、Al、In、Ta、Y、In、La、Sr、Ga、Sc、Gd、Sm、Ca、Ce、Nb、Mg、B、及び Mo からなる群から選択される少なくとも何れか一つであり、 $0.002 \leq a \leq 0.1$ 、 $0.6 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 < y \leq 0.4$ 、 $0.6 \leq x + y \leq 1.0$ 、 $0 \leq w \leq 0.05$  である。

10

【 0 0 8 4 】

前記第 2 正極活物質は、平均粒径 ( $D_{50}$ ) が  $3 \mu\text{m}$  から  $7 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $4 \mu\text{m}$  から  $5 \mu\text{m}$  であってよい。

【 0 0 8 5 】

前記第 1 正極活物質及び第 2 正極活物質は、 $0.5 \sim 0.9 : 0.5 \sim 0.1$  の重量比、好ましくは、 $0.6 \sim 0.9 : 0.4 \sim 0.1$  の重量比で含まれてよい。前記第 1 正極活物質及び前記第 2 正極活物質が前記範囲で含まれる場合、充填密度を最大化でき、水洗工程時のろ過時間を低減できる。また、電気化学的特性（容量及び寿命特性）を改善できる。例えば、前記第 2 正極活物質の含量が前記範囲以上で多い場合、容量は増加するが寿命特性が悪化し得る。一方、前記第 1 正極活物質の含量が前記範囲以上で多い場合、寿命特性は改善されるが容量が低くなるという短所がある。また、第 1 正極活物質だけ存在する場合、電極圧延時に粒子が割れることにより、小粒径の正極活物質を含む場合に比べて寿命特性が悪化するという短所がある。

20

【 0 0 8 6 】

前述した通り、本発明による正極材は、リチウムを除いた遷移金属酸化物の全体モル数に対し、ニッケルの含量が 60 モル% 以上、好ましくは 70 モル% 以上、より好ましくは 80 モル% 以上の高含量でニッケルを含むことで、高含量のニッケルを含むことによる容量特性を改善できる正極材を提供できる。

30

【 0 0 8 7 】

さらに、平均粒径 ( $D_{50}$ ) が異なる異種の正極活物質、具体的に、平均粒径 ( $D_{50}$ ) が  $10 \mu\text{m}$  から  $30 \mu\text{m}$  である第 1 正極活物質と平均粒径が  $3 \mu\text{m}$  から  $7 \mu\text{m}$  である第 2 正極活物質を含むことで、平均粒径 ( $D_{50}$ ) が相対的に大きい第 1 正極活物質の空き空間内に、平均粒径 ( $D_{50}$ ) が相対的に小さい第 2 正極活物質が位置するようになり、単位体積当たりの充填密度がより増加し、前記正極材は、 $2.8 \text{ g/cc}$  から  $4.0 \text{ g/cc}$  のタップ密度、より好ましくは、 $3.0 \text{ g/cc}$  から  $3.6 \text{ g/cc}$  のタップ密度を有するものであってよい。

【 0 0 8 8 】

正極

また、本発明は、前記正極材を含むリチウム二次電池用正極を提供する。具体的に、前記二次電池用正極は、正極集電体、前記正極集電体上に形成された正極材層を含み、前記正極材層は本発明による正極材を含むものである。

40

【 0 0 8 9 】

このとき、前記正極材として前述した通りの第 1 正極活物質及び第 2 正極活物質を含む正極材を用いることで、高い圧延密度を有する正極を提供する。

【 0 0 9 0 】

このとき、前記正極材は、前述した通りであるため、具体的な説明を省略し、以下の他の構成に対してのみ具体的に説明する。

50

## 【0091】

前記正極集電体は、電池に化学的变化を誘発することなく導電性を有するものであれば、特に制限されるのではなく、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、又はアルミニウムやステンレススチールの表面に炭素、ニッケル、チタン、銀等で表面処理したもの等が用いられてよい。また、前記正極集電体は、通常3 μmから500 μmの厚さを有してよく、前記集電体の表面上に微細な凹凸を形成し正極材の接着力を高めてもよい。例えば、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体等、多様な形態で用いられてよい。

## 【0092】

前記正極材層は、前記正極材とともに導電材、及び必要に応じて選択的にバインダーを含んでよい。

10

## 【0093】

このとき、前記正極材は、正極材層の全重量に対して80から99重量%、より具体的には、85から98.5重量%の含量で含まれてよい。前記含量範囲で含まれる時に優れた容量特性を示し得る。

## 【0094】

前記導電材は、電極に導電性を付与するために用いられるものであって、構成される電池において、化学変化を引き起こすことなく電子伝導性を有するものであれば、特別な制限なく使用可能である。具体的な例としては、天然黒鉛や人造黒鉛等の黒鉛と、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラック、炭素繊維等の炭素系物質と、銅、ニッケル、アルミニウム、銀等の金属粉末又は金属繊維と、酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウイスキーと、酸化チタン等の導電性金属酸化物と、又はポリフェニレン誘導体等の伝導性高分子等が挙げられ、これらのうち1種単独又は2種以上の混合物が用いられてよい。前記導電材は、正極材層の全重量に対して0.1から15重量%で含まれてよい。

20

## 【0095】

前記バインダーは、正極材粒子同士の付着及び正極材と集電体との接着力を向上させる役割を担う。具体的な例としては、ポリビニリデンフルオリド(PVDF)、ポリビニリデンフルオリド-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー(PVDF-co-HFP)、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル(polyacrylonitrile)、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-ポリマー(EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム(SBR)、フッ素ゴム、又はこれらの多様な共重合体等が挙げられ、これらのうち1種単独又は2種以上の混合物が用いられてよい。前記バインダーは、正極材層の全重量に対して0.1から15重量%で含まれてよい。

30

## 【0096】

前記正極は、前記正極材を用いることを除いては通常の正極の製造方法により製造されてよい。具体的に、前記正極材、並びに選択的にバインダー及び導電材を溶媒中に溶解又は分散させて製造した正極材層形成用組成物を正極集電体上に塗布した後、乾燥及び圧延することで製造してよい。

40

## 【0097】

前記溶媒としては、当該技術分野で一般的に用いられる溶媒であってよく、ジメチルスルホキシド(dimethyl sulfoxide、DMSO)、イソプロピルアルコール(isopropyl alcohol)、N-メチルピロリドン(NMP)、アセトン(acetone)又は水等が挙げられ、これらのうち1種単独又は2種以上の混合物が用いられてよい。前記溶媒の使用量はスラリーの塗布厚さ、製造収率を考慮して前記正極材、導電材及びバインダーを溶解又は分散させ、その後正極を製造するための塗布の際、優れた厚さ均一度を示し得る粘度を有するようにする程度であれば十分である。

## 【0098】

50

また、他の方法として、前記正極は、前記正極材層形成用組成物を別途の支持体上にキャストした後、この支持体から剥離して得たフィルムを正極集電体上にラミネーションすることで製造されてもよい。

【0099】

リチウム二次電池

また、本発明は、前記正極を含む電気化学素子を製造できる。前記電気化学素子は、具体的に電池、キャパシター等であってよく、より具体的にはリチウム二次電池であってよい。

【0100】

前記リチウム二次電池は、具体的に正極、前記正極と対向して位置する負極、及び前記正極と負極との間に介在される分離膜及び電解質を含み、前記正極は、先立って説明した通りであるため、具体的な説明を省略し、以下の他の構成に対してのみ具体的に説明する。

10

【0101】

また、前記リチウム二次電池は、前記正極、負極、分離膜の電極組立体を収納する電池容器、及び前記電池容器を密封する密封部材を選択的にさらに含んでよい。

【0102】

前記リチウム二次電池において、前記負極は、負極集電体及び前記負極集電体上に位置する負極活物質層を含む。

【0103】

前記負極集電体は、電池に化学的変化を誘発することなく高い導電性を有するものであれば、特に制限されるのではなく、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炭素、ニッケル、チタン、銀等で表面処理したもの、アルミニウム - カドミウム合金等が用いられてよい。また、前記負極集電体は、通常3 μmから500 μmの厚さを有してよく、正極集電体と同様に、前記集電体の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ることもできる。例えば、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体等、多様な形態で用いられてよい。

20

【0104】

前記負極活物質層は、負極活物質とともに選択的にバインダー及び導電材を含む。

【0105】

前記負極活物質としては、リチウムの可逆的なインターカレーション及びデインターカレーションの可能な化合物が用いられてよい。具体的な例としては、人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛化炭素繊維、非晶質炭素等の炭素質材料と、Si、Al、Sn、Pb、Zn、Bi、In、Mg、Ga、Cd、Si合金、Sn合金又はAl合金等リチウムと合金化が可能な金属質化合物と、SiO (0 < < 2)、SnO<sub>2</sub>、バナジウム酸化物、リチウムチタン酸化物、リチウムバナジウム酸化物のようにリチウムをドーブ及び脱ドーブできる金属酸化物と、又はSi-C複合体又はSn-C複合体のように、前記金属質化合物と炭素質材料を含む複合物等が挙げられ、これらのうち何れか一つ又は二つ以上の混合物が用いられてよい。また、前記負極活物質として、金属リチウム薄膜が用いられてもよい。また、炭素材料は、低結晶炭素及び高結晶性炭素等の何れも用いられてよい。低結晶性炭素としては、軟質炭素(soft carbon)及び硬質炭素(hard carbon)が代表的であり、高結晶性炭素としては、無定形、板状、鱗片状、球状又は繊維型の天然黒鉛又は人造黒鉛、キッシュ黒鉛(Kish graphite)、熱分解炭素(pyrolytic carbon)、メソ相ピッチ系炭素繊維(mesophase pitch based carbon fiber)、メソ炭素微小球体(meso-carbon microbeads)、メソ相ピッチ(Mesophase pitches)及び石油と石炭系コークス(petroleum or coal tar pitch derived cokes)等の高温焼成炭素が代表的である。

30

40

【0106】

前記負極活物質は、負極活物質層の全重量を基準に80重量%から99重量%で含まれ

50

てよい。

【0107】

前記バインダーは、導電材、活物質及び集電体の間の結合を助ける成分であって、通常負極活物質層の全重量を基準に0.1重量%から10重量%で添加される。このようなバインダーの例としては、ポリビニリデンフルオリド(PVDF)、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、これらの多様な共重合体等が挙げられる。

【0108】

前記導電材は、負極活物質の導電性をさらに向上させるための成分であって、負極活物質層の全重量を基準に10重量%以下、好ましくは、5重量%以下で添加されてよい。このような導電材は、当該電池に化学的変化を誘発することなく導電性を有するものであれば、特に制限されるのではなく、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛等の黒鉛と、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、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、サーマルブラック等のカーボンブラックと、炭素繊維や金属繊維等の導電性繊維と、フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉末等の金属粉末と、酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウイスキーと、酸化チタン等の導電性金属酸化物と、ポリフェニレン誘導体等の導電性素材等が用いられてよい。

【0109】

例えば、前記負極活物質層は、負極集電体上に負極活物質、及び選択的にバインダー及び導電材を溶媒中に溶解又は分散させて製造した負極活物質層形成用組成物を塗布し乾燥することで製造されるか、又は、前記負極活物質層形成用組成物を別途の支持体上にキャストした後、この支持体から剥離して得たフィルムを負極集電体上にラミネーションすることで製造されてよい。

【0110】

前記負極活物質層は、一例として、負極集電体上に負極活物質、及び選択的にバインダー及び導電材を溶媒中に溶解又は分散させて製造した負極活物質層形成用組成物を塗布し乾燥するか、又は、前記負極活物質層形成用組成物を別途の支持体上にキャストした後、この支持体から剥離して得たフィルムを負極集電体上にラミネーションすることで製造されてもよい。

【0111】

一方、前記リチウム二次電池において、分離膜は、負極と正極を分離し、リチウムイオンの移動通路を提供するものであって、通常リチウム二次電池で分離膜として用いられるものであれば特別な制限なく使用可能であり、特に電解質のイオン移動に対して低抵抗であり、かつ、電解液含湿能に優れたものが好ましい。具体的には、多孔性高分子フィルム、例えば、エチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン/ブテン共重合体、エチレン/ヘキセン共重合体、及びエチレン/メタクリレート共重合体等のようなポリオレフィン系高分子で製造した多孔性高分子フィルム、又はこれらの2層以上の積層構造体を用いられてよい。また、通常多孔性不織布、例えば、高融点の硝子繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維等からなる不織布が用いられてもよい。また、耐熱性又は機械的強度の確保のためにセラミック成分又は高分子物質が含まれたコーティングされた分離膜が用いられてもよく、選択的に単層又は多層構造で用いられてよい。

【0112】

また、本発明で用いられる電解質としては、リチウム二次電池の製造時に使用可能な有機系液体電解質、無機系液体電解質、固体高分子電解質、ゲル型高分子電解質、固体無機電解質、溶融型無機電解質等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0113】

具体的に、前記電解質は、有機溶媒及びリチウム塩を含んでよい。

【0114】

10

20

30

40

50

前記有機溶媒としては、電池の電気化学的反応に關与するイオンが移動できる媒質の役割ができるものであれば、特別な制限なく用いられてよい。具体的に、前記有機溶媒としては、メチルアセテート (methyl acetate)、エチルアセテート (ethyl acetate)、 $\gamma$ -ブチロラクトン ( $\gamma$ -butyrolactone)、 $\epsilon$ -カプロラクトン ( $\epsilon$ -caprolactone) 等のエステル系溶媒と、ジブチルエーテル (dibutyl ether) 又はテトラヒドロフラン (tetrahydrofuran) 等のエーテル系溶媒と、シクロヘキサノン (cyclohexanone) 等のケトン系溶媒と、ベンゼン (benzene)、フルオロベンゼン (fluorobenzene) 等の芳香族炭化水素系溶媒と、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)、メチルエチルカーボネート (methyl ethyl carbonate、MEC)、エチルメチルカーボネート (ethyl methyl carbonate、EMC)、エチレンカーボネート (ethylene carbonate、EC)、プロピレンカーボネート (propylene carbonate、PC) 等のカーボネート系溶媒と、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒と、R-CN (RはC2からC20の直鎖状、分岐状又は環状構造の炭化水素基であり、二重結合芳香環又はエーテル結合を含んでよい) 等のニトリル類と、ジメチルホルムアミド等のアミド類と、1,3-ジオキサラン等のジオキサラン類と、又はスルホラン (sulfolane) 類等が用いられてよい。この中でも、カーボネート系溶媒が好ましく、電池の充電・放電性能を高めることができる高いイオン伝導度及び高誘電率を有する環状カーボネート (例えば、エチレンカーボネート又はプロピレンカーボネート等) と、低粘度の直鎖状カーボネート系化合物 (例えば、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート又はジエチルカーボネート等) の混合物がより好ましい。この場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートは、約1:1から約1:9の体積比で混合して用いた方が電解液の性能が優れて現れ得る。

#### 【0115】

前記リチウム塩は、リチウム二次電池で用いられるリチウムイオンを提供できる化合物であれば、特別な制限なく用いられてよい。具体的に、前記リチウム塩は、LiPF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiAlO<sub>4</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiCl、LiI、又はLiB(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>等が用いられてよい。前記リチウム塩の濃度は、0.1から2.0Mの範囲内で用いた方がよい。リチウム塩の濃度が前記範囲に含まれれば、電解質が適切な伝導度及び粘度を有するため、優れた電解質性能を示すことができ、リチウムイオンが効果的に移動できる。

#### 【0116】

前記電解質には、前記電解質の構成成分の他にも電池の寿命特性の向上、電池の容量減少の抑制、電池の放電容量の向上等を目的として、例えば、ジフルオロエチレンカーボネート等のようなハロアルキレンカーボネート系化合物、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、エチレング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又は三塩化アルミニウム等の添加剤が1種以上さらに含まれてもよい。このとき、前記添加剤は、電解質の全重量に対して0.1から5重量%で含まれてよい。

#### 【0117】

前記のように、本発明による正極材を含むリチウム二次電池は、優れた放電容量、出力特性及び寿命特性を安定的に示すため、携帯電話、ノート・パソコン、デジタルカメラ等の携帯用機器、及びハイブリッド電気自動車 (hybrid electric vehicle、HEV) 等の電気自動車の分野等に有用である。

#### 【0118】

10

20

30

40

50

これにより、本発明の他の一実施形態によれば、前記リチウム二次電池を単位セルとして含む電池モジュール、及びこれを含む電池パックが提供される。

【0119】

前記電池モジュール又は電池パックは、パワーツール(Power Tool)と、電気自動車(Electric Vehicle、EV)、ハイブリッド電気自動車、及びプラグインハイブリッド電気自動車(Plug-in Hybrid Electric Vehicle、PHEV)を含む電気車と、又は電力貯蔵用システムのうち、何れか一つ以上の中大型デバイスの電源に用いられてよい。

【0120】

本発明のリチウム二次電池の外形は、特に制限はないが、カンを用いた円筒型、角形、パウチ(pouch)型、又はコイン(coin)型等であってよい。

10

【0121】

本発明によるリチウム二次電池は、小型デバイスの電源として用いられる電池セルに用いられ得るだけでなく、多数の電池セルを含む中大型電池モジュールに単位電池としても好ましく用いられ得る。

【実施例】

【0122】

以下、本発明を具体的に説明す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、色々と異なる形態に変形されてよく、本発明の範囲が以下で詳述する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、当業界で平均的な知識を有する者に本発明をより完全に説明するために提供される。

20

【0123】

実施例1

第1正極活物質前駆体として平均粒径( $D_{50}$ )が $16\mu\text{m}$ である $20\text{kg}$ の $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.075}\text{Mn}_{0.075}(\text{OH})_2$ に $\text{LiOH}$ を $1.09$ 当量( $10.29\text{kg}$ )になるように混合し、 $650^\circ\text{C}$ で $10$ 時間仮焼成して、第1仮焼成品を製造した。

【0124】

次いで、第2正極活物質前駆体として平均粒径( $D_{50}$ )が $4\mu\text{m}$ である $20\text{kg}$ の $\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.09}(\text{OH})_2$ に $\text{LiOH}$ を $1.05$ 当量( $9.75\text{kg}$ )になるように混合し、 $650^\circ\text{C}$ で $10$ 時間仮焼成して、第2仮焼成品を製造した。

30

【0125】

このとき、前記第1仮焼成品のタップ密度は $2.8\text{g/cc}$ であり、第2仮焼成品のタップ密度は $1.8\text{g/cc}$ であった。

【0126】

前記で製造した第1仮焼成品及び第2仮焼成品をそれぞれ空気分類ミル(air classified mill)(ACM)に投入して解砕した。次いで、第1仮焼成品と第2仮焼成品を $8:2$ の体積比で混合した後、 $770^\circ\text{C}$ で $15$ 時間本焼成して二次電池用正極材を製造した。

【0127】

前記で製造した正極材、カーボンブラック導電材、及びポリビニリデンフルオリドバインダーを $96.5:1.5:2$ の重量比で混合し、これをNMP溶媒中で混合して正極形成用組成物を製造した。前記正極形成用組成物を厚さが $20\mu\text{m}$ であるアルミニウムホイルに塗布してから乾燥し、ロールプレスを実施して正極を製造した。

40

【0128】

負極としてLi金属を用いた。

【0129】

前記で製造した正極と負極を厚さ $20\mu\text{m}$ の分離膜とともに積層して電極組立体を製造した後、これを電池ケースに入れてエチレンカーボネート(EC):エチルメチルカーボネート(EMC):フルオロベンゼン(FB)を $3:4:3$ の体積比で混合した混合溶媒に $1\text{M}$ の $\text{LiPF}_6$ を溶解させた電解液を注入し、リチウム二次電池(コイン型の半電池

50

)を製造した。

【0130】

実施例2

第1正極活物質前駆体として平均粒径( $D_{50}$ )が $13\mu\text{m}$ である $20\text{kg}$ の $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ に $\text{LiOH}$ を $1.05$ 当量( $9.75\text{kg}$ )になるように混合し、 $600^\circ\text{C}$ で $10$ 時間仮焼成して、第1仮焼成品を製造した。

【0131】

次いで、第2正極活物質前駆体として平均粒径( $D_{50}$ )が $4\mu\text{m}$ である $20\text{kg}$ の $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ に $\text{LiOH}$ を $1.03$ 当量( $9.56\text{kg}$ )になるように混合し、 $600^\circ\text{C}$ で $10$ 時間仮焼成して、第2仮焼成品を製造した。このとき、前記第1仮焼成品のタップ密度は $2.7\text{g/cc}$ であり、第2仮焼成品のタップ密度は $1.8\text{g/cc}$ であった。

10

【0132】

前記で製造した第1仮焼成品及び第2仮焼成品を $8:2$ の体積比で混合した後、 $750^\circ\text{C}$ で $15$ 時間本焼成し、これを二次電池用正極材として用いることを除いては、前記実施例1と同一の方法を用いて正極及びリチウム二次電池を製造した。

【0133】

比較例1

実施例1で製造した第1仮焼成品を解砕した後、 $770^\circ\text{C}$ で $15$ 時間本焼成し、これを二次電池用正極材として用いることを除いては、前記実施例1と同一の方法を用いて正極及びリチウム二次電池を製造した。

20

【0134】

比較例2

実施例1で製造した第2仮焼成品を解砕した後、 $750^\circ\text{C}$ で $15$ 時間本焼成し、これを二次電池用正極材として用いることを除いては、前記実施例1と同一の方法を用いて正極及びリチウム二次電池を製造した。

【0135】

比較例3

実施例1で製造した第1仮焼成品を $770^\circ\text{C}$ で本焼成して第1正極活物質を製造した。一方、実施例2で製造した第2仮焼成品を $750^\circ\text{C}$ で本焼成して第2正極活物質を製造した。前記で製造した第1正極活物質及び第2正極活物質を $8:2$ の体積比で混合し、これを二次電池用正極材として用いることを除いては、前記実施例1と同一の方法を用いて正極及びリチウム二次電池を製造した。

30

【0136】

比較例4

実施例2で製造した第1仮焼成品を $750^\circ\text{C}$ で本焼成して第1正極活物質を製造した。一方、実施例2で製造した第2仮焼成品を $730^\circ\text{C}$ で本焼成して第2正極活物質を製造した。前記で製造した第1正極活物質及び第2正極活物質を $8:2$ の体積比で混合し、これを二次電池用正極材として用いることを除いては、前記実施例2と同一の方法を用いて正極及びリチウム二次電池を製造した。

40

【0137】

実験例1：正極材のタップ密度

$100\text{mL}$ の容器に実施例1~2、比較例1~4で取得した正極材 $50\text{g}$ を充填した後、一定の条件で振動させて得られる粒子の見掛け密度を測定した。具体的に、タップ密度試験機(LINEAR WEIGHING MACHINE STAV-II、J.Engelmann AG社製)を用いて前記正極材のタップ密度を測定した。

【0138】

50

【表 1】

	正極材のタップ密度 (g/cc)
実施例 1	3.2
実施例 2	3.22
比較例 1	3.17
比較例 2	2.56
比較例 3	1.64
比較例 4	3.15

10

## 【0139】

表 1 に示された通り、実施例 1 ~ 2 で製造した正極材の場合、比較例 1 ~ 4 で製造した正極材に比べてタップ密度が高いことが確認できる。これにより、正極材の製造時、同一容量の反応容器を用いるとしても正極材の生成率がより向上されることを予測できた。

## 【0140】

実験例 2 : 正極材の容量特性の確認

前記実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 ~ 4 で製造したりチウム二次電池それぞれに対し、常温 (25 ) で 0.2 C の定電流で 4.25 V まで 0.005 C カットオフ (cut off) で充電を実施した。その後、0.2 C の定電流で 2.5 V になるまで放電を実施して充電容量及び放電容量を測定し、これを下記表 2 に示した。

20

## 【0141】

【表 2】

	コインセル容量	
	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)
実施例 1	229.2	204.2
実施例 2	242.3	220.0
比較例 1	227.2	202.2
比較例 2	220.6	200.8
比較例 3	225.9	201.4
比較例 4	241.5	218.1

30

## 【0142】

前記表 2 に示された通り、実施例 1 ~ 2 で製造した二次電池の場合、単位体積当たりの充填密度が改善され、比較例 1 ~ 2 で製造した二次電池に比べて充電容量及び放電容量の何れも改善されたことが確認できた。

40

## 【0143】

また、正極材の製造時、平均粒径が異なる 2 種の正極活物質をそれぞれ製造してから混合した比較例 3 及び 4 それぞれの場合、同一組成で仮焼成品を混合し焼成して製造した実施例 1 及び 2 に比べ、充電容量及び放電容量が劣っている。

## 【0144】

実験例 3 : リチウム二次電池の寿命特性の確認

実施例 1 ~ 2、比較例 1 ~ 4 でそれぞれ製造したりチウム二次電池の寿命特性を測定した。

50

## 【 0 1 4 5 】

具体的に、前記実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 ~ 4 で製造したリチウム二次電池それぞれに対し、高温 ( 4 5 ) で 0 . 2 C の定電流で 4 . 2 5 V まで 0 . 0 0 5 C カットオフ ( c u t o f f ) で充電を実施した。その後、0 . 2 C の定電流で 2 . 5 V になるまで放電を実施した。前記充電及び放電挙動を 1 サイクルとし、このようなサイクルを 3 0 回繰り返し実施した後、前記実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 ~ 4 によるリチウム二次電池の寿命特性を測定し、これを下記表 3 に示した。

## 【 0 1 4 6 】

## 【表 3】

	30 回目のサイクルでの容量維持率 (%)
実施例 1	9 6
実施例 2	9 3 . 4
比較例 1	9 3 . 7
比較例 2	9 4 . 6
比較例 3	9 4 . 7
比較例 4	9 2 . 7

10

20

## 【 0 1 4 7 】

前記表 3 に示された通り、実施例 1 で製造した二次電池の場合、単位体積当たりの充填密度が改善され、比較例 1 ~ 2 で製造した二次電池に比べて充電容量及び放電容量の何れも改善されたことが確認できた。

## 【 0 1 4 8 】

また、正極材の製造時、平均粒径が異なる 2 種の正極活物質をそれぞれ製造してから混合した比較例 3 及び 4 それぞれの場合、同一組成で仮焼成品を混合し焼成して製造した実施例 1 及び 2 に比べ、寿命特性が劣っていることを確認した。

## 【 0 1 4 9 】

## 実験例 4 : リチウム二次電池の抵抗特性の確認

前記実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 ~ 4 で製造したリチウム二次電池の 4 5 での抵抗特性をそれぞれ確認した。具体的に、前記実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 ~ 4 で製造したリチウム二次電池を 4 5 で 0 . 2 C の定電流で充電した後、6 0 秒間 0 . 2 C の定電流で放電して 6 0 秒間の電圧降下を測定し、これを電流値で分けて 4 5 での抵抗を測定した。抵抗増加率は一回目のサイクルに対する抵抗増加量を百分率で計算し、これを下記表 4 に示した。

## 【 0 1 5 0 】

30

40

50

【表 4】

	30回目のサイクルでの抵抗増加率 (%)
実施例 1	50.3
実施例 2	126.5
比較例 1	82.1
比較例 2	74.1
比較例 3	82.8
比較例 4	151.2

10

## 【0151】

前記表 4 に示された通り、実施例 1 で製造したリチウム二次電池の場合、平均粒径が異なる異種の正極材が均一に焼成されることによって抵抗増加率が改善された。

## 【0152】

実施例 1 の正極活物質と同一の組成を有する比較例 1 及び 2 の場合、それぞれ大粒径の正極材及び小粒径の正極材だけを含むため、それぞれ正極材が均一に焼成されることによって抵抗増加率も低いことが確認できた。

20

## 【0153】

また、正極材の製造時、平均粒径が異なる 2 種の正極活物質をそれぞれ製造してから混合した比較例 3 及び 4 それぞれの場合、同一組成で仮焼成品を混合し焼成して製造した実施例 1 及び 2 に比べ、抵抗特性が劣っていることが確認できた。

30

40

50

## フロントページの続き

- ・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 ジェ・グン・キム  
大韓民国・テジョン・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ  
・パーク
- (72)発明者 ソン・フン・カン  
大韓民国・テジョン・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ  
・パーク
- 審査官 鈴木 雅雄
- (56)参考文献 特開2013-179044(JP, A)  
米国特許出願公開第2005/0271576(US, A1)  
米国特許出願公開第2015/0340686(US, A1)  
国際公開第2017/057078(WO, A1)  
国際公開第2017/095081(WO, A1)  
韓国公開特許第10-2018-0066623(KR, A)  
米国特許出願公開第2013/0302685(US, A1)  
国際公開第2013/038918(WO, A1)  
特表2011-508378(JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
H01M 4/525  
H01M 4/505  
H01M 4/36