

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6763548号  
(P6763548)

(45) 発行日 令和2年9月30日 (2020.9.30)

(24) 登録日 令和2年9月14日 (2020.9.14)

|                        |              |   |
|------------------------|--------------|---|
| (51) Int. Cl.          | F I          |   |
| HO 1 M 4/525 (2010.01) | HO 1 M 4/525 |   |
| HO 1 M 4/36 (2006.01)  | HO 1 M 4/36  | D |
| HO 1 M 4/505 (2010.01) | HO 1 M 4/505 |   |
| HO 1 M 4/131 (2010.01) | HO 1 M 4/131 |   |
| CO 1 G 53/00 (2006.01) | CO 1 G 53/00 | A |

請求項の数 13 (全 17 頁)

|                    |                               |           |                      |
|--------------------|-------------------------------|-----------|----------------------|
| (21) 出願番号          | 特願2018-518414 (P2018-518414)  | (73) 特許権者 | 500239823            |
| (86) (22) 出願日      | 平成28年11月25日 (2016.11.25)      |           | エルジー・ケム・リミテッド        |
| (65) 公表番号          | 特表2018-536253 (P2018-536253A) |           | 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ |
| (43) 公表日           | 平成30年12月6日 (2018.12.6)        |           | ンボーグ, ヨイーデロ 128      |
| (86) 国際出願番号        | PCT/KR2016/013708             | (74) 代理人  | 100110364            |
| (87) 国際公開番号        | W02017/095081                 |           | 弁理士 実広 信哉            |
| (87) 国際公開日         | 平成29年6月8日 (2017.6.8)          | (74) 代理人  | 100122161            |
| 審査請求日              | 平成30年4月9日 (2018.4.9)          |           | 弁理士 渡部 崇             |
| (31) 優先権主張番号       | 10-2015-0168682               | (72) 発明者  | チ・ホ・ジョ               |
| (32) 優先日           | 平成27年11月30日 (2015.11.30)      |           | 大韓民国・テジョン・34122・ユソン  |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 | 韓国 (KR)                       |           | ーグ・ムンジーロ・188・エルジー・ケ  |
| (31) 優先権主張番号       | 10-2016-0157559               |           | ム・リサーチ・パーク           |
| (32) 優先日           | 平成28年11月24日 (2016.11.24)      |           |                      |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 | 韓国 (KR)                       |           |                      |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用正極活物質、これを含む二次電池用正極及び二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平均粒径 ( $D_{50}$ ) が  $8\ \mu\text{m}$  超過  $20\ \mu\text{m}$  以下である第 1 リチウムニッケル酸化物粒子、及び、平均粒径 ( $D_{50}$ ) が  $8\ \mu\text{m}$  以下である第 2 リチウムニッケル酸化物粒子を含み、

前記第 1 リチウムニッケル酸化物粒子は  $150\text{MPa}$  から  $200\text{MPa}$  の粒子強度を有し、前記第 2 リチウムニッケル酸化物粒子は  $60\text{MPa}$  から  $70\text{MPa}$  の粒子強度を有し、

前記第 2 リチウムニッケル酸化物粒子の強度に対する前記第 1 リチウムニッケル酸化物粒子の強度比  $r$  が下記数式 (1) を満たし、

[数式 (1)]

$$2.24 \leq r \leq 3$$

前記第 1 リチウムニッケル酸化物粒子及び前記第 2 リチウムニッケル酸化物粒子は、それぞれ独立して酸化物内に存在するリチウム以外の金属元素の全体原子量に対して 80 原子% 以上の含量でニッケルを含むものである二次電池用正極活物質。

【請求項 2】

前記第 1 リチウムニッケル酸化物粒子及び前記第 2 リチウムニッケル酸化物粒子は、それぞれ独立して下記化学式 (1) で表される化合物を含み、

[化学式 (1)]



前記化学式(1)中、 $1.0 \leq a \leq 1.5$ 、 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $0 \leq w \leq 0.1$ 及び $0 \leq x + y \leq 0.2$ であり、

M1は、Mn及びAlでなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ全部を含み、

M2は、Ba、Ca、Zr、Ti、Mg、Ta、Nb及びMoでなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含むものである請求項1に記載の二次電池用正極活物質。

【請求項3】

前記化学式(1)で、 $1.0 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 < x \leq 0.2$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 、 $0 < w \leq 0.1$ 及び $0 < x + y \leq 0.2$ であるものである請求項2に記載の二次電池用正極活物質。

10

【請求項4】

前記ニッケルは、前記第1リチウムニッケル酸化物粒子及び前記第2リチウムニッケル酸化物粒子のうち少なくともいずれか一つの粒子で、粒子の中心から表面に行くほど漸的に減少する濃度勾配で分布するものである請求項1に記載の二次電池用正極活物質。

【請求項5】

前記第2リチウムニッケル酸化物粒子の平均粒径に対する前記第1リチウムニッケル酸化物粒子の平均粒径の比(前記第1リチウムニッケル酸化物粒子の平均粒径/前記第2リチウムニッケル酸化物粒子の平均粒径)が1.5から3である請求項1に記載の二次電池用正極活物質。

【請求項6】

20

前記二次電池用正極活物質のタップ密度が $2.0 \text{ g/cc}$ 以上である請求項1に記載の二次電池用正極活物質。

【請求項7】

請求項1から6のいずれか一項に記載の二次電池用正極活物質を含む二次電池用正極。

【請求項8】

前記二次電池用正極は、 $3.5 \text{ g/cc}$ 以上の電極密度を有するものである請求項7に記載の二次電池用正極。

【請求項9】

請求項7に記載の二次電池用正極を含むリチウム二次電池。

【請求項10】

30

請求項9に記載の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。

【請求項11】

請求項10に記載の電池モジュールを含む電池パック。

【請求項12】

中大型デバイスの電源として用いられるものである請求項11に記載の電池パック。

【請求項13】

前記中大型デバイスが、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、プラグインハイブリッド電気自動車及び電力貯蔵用システムでなる群より選択されるものである請求項12に記載の電池パック。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

[関連出願の相互参照]

本出願は、2015年11月30日に出願された韓国特許出願第10-2015-0168682号、及び2016年11月24日に出願された韓国特許出願第10-2016-0157559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ている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、高い電極密度を示すとともに、電池の出力特性を向上させることができる二次電池用正極活物質、これを含む二次電池用正極及び二次電池に関する。

50

## 【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伴い、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するとともに、サイクル寿命が長く、自己放電率が低いリチウム二次電池が商用化されて広く用いられている。しかし、リチウム二次電池は、充放電を繰り返すに伴って寿命が急速に短縮されるという問題点がある。特に、高温ではこのような問題がさらに深刻である。これは、電池内部の水分やその他の影響によって電解質が分解されるか活物質が劣化し、また電池の内部抵抗が増加して発生する現象である。

## 【0004】

10

これに伴い、現在活発に研究／開発されて用いられているリチウム二次電池用正極活物質は、層状構造の $\text{LiCoO}_2$ である。 $\text{LiCoO}_2$ は、寿命特性及び充放電効率に優れるため最も多く用いられているが、構造安定性が低いため、電池の高容量化技術への適用には限界がある。

## 【0005】

これを代替するための正極活物質として、層状結晶構造の $\text{LiMnO}_2$ 及び $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 、スピネル (spinel) 結晶構造の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$ または $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ などの多様なリチウム遷移金属酸化物が開発されていた。

## 【0006】

20

このうち、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 及び $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などのリチウムマンガン系酸化物は、熱的安全性に優れ、価格が低廉であるという利点があるが、容量が小さく、高温特性が低いという問題点がある。

## 【0007】

これに伴い、リチウムコバルト系正極活物質に比べて20%以上高い放電容量を示すリチウムニッケル系正極活物質に対する研究が活発に進められている。 $\text{LiNiO}_2$ は、 $\text{LiCoO}_2$ のように層状構造をなしており、初期放電容量が $180\text{mAh/g} \sim 200\text{mAh/g}$ である。しかし、 $\text{LiNiO}_2$ は、充放電の際に単斜構造から六方構造に変化されて構造が不安定になるため、連続的な充放電の際に容量が急激に減少する。また、 $\text{LiNiO}_2$ は、熱的安全性及びサイクル特性が低く、定量的な量論比の材料の合成が困難であるという欠点がある。このような問題点を解決するため、 $\text{LiNiO}_2$ にコバルトを添加することによって構造の安定化を達成しようとする試みがあったが、構造の安定化のために添加されるコバルトの量は30モル%以上で高いため、相対的に容量の減少をもたらすという問題点があった。

30

## 【0008】

このような事情により、 $\text{LiCoO}_2$ の代替正極活物質として最近最も脚光を浴びている物質は、リチウムニッケルマンガンコバルト系酸化物、即ち、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ （このとき、前記 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は、それぞれ独立的な酸化物組成元素等の原子分率であって、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y \leq 1$ 、 $0 < z \leq 1$ 、 $0 < x + y + z \leq 1$ である）である。この材料は $\text{LiCoO}_2$ より廉価であり、高容量及び高電圧に用いられ得るという利点があるが、レート特性 (rate capability) 及び高温での寿命特性が不良であるという欠点を有している。

40

## 【0009】

このような問題を解決するため、コア物質を合成したあと、外部に別の組成を有する物質をコーティングしてコア-シェルの二重層に製造し、以後、リチウム塩と混合して熱処理することにより、コアとシェルの金属組成が相違する遷移金属酸化物を製造する方法が提案された。この方法によると、合成の際にコアとシェル層の金属組成を別に合成して構造の安定性を多少向上させることができるが、出力特性改善の効果が満足できず、また再現性が低い問題がある。

## 【0010】

50

また、リチウムコバルト系酸化物とリチウムニッケルマンガンコバルト系酸化物の利点を全て具現するため、これらを全て含む正極活物質を利用する方法も提案された。この場合、前記リチウムニッケルマンガンコバルト系酸化物を単独で含んだ正極活物質に比べ、電極密度の側面では優れた効果を奏することができた。しかし、前記リチウムコバルト系酸化物とリチウムニッケルマンガンコバルト系酸化物の場合、駆動電圧が互いに異なるため、充放電の際にスウェリング現象が発生して構造の安定性が却って低下する問題がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

10

本発明が解決しようとする第1技術的課題は、高い電極密度を示すとともに、電池の出力特性を向上させることができる二次電池用正極活物質を提供することである。

【0012】

本発明が解決しようとする第2技術的課題は、前記正極活物質を含む正極を提供することである。

【0013】

本発明が解決しようとする第3技術的課題は、前記正極を含むリチウム二次電池、電池モジュール及び電池パックを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

20

前記課題を解決するため、本発明の一実施形態によれば、平均粒径 ( $D_{50}$ ) が  $8\mu\text{m}$  超過  $20\mu\text{m}$  以下である第1リチウムニッケル酸化物粒子；及び、平均粒径 ( $D_{50}$ ) が  $8\mu\text{m}$  以下である第2リチウムニッケル酸化物粒子を含み、

前記第1リチウムニッケル酸化物粒子は  $100\text{MPa}$  から  $250\text{MPa}$  の粒子強度を有し、第2リチウムニッケル酸化物粒子は  $50\text{MPa}$  から  $100\text{MPa}$  の粒子強度を有し、

前記第2リチウムニッケル酸化物粒子の強度に対する前記第1リチウムニッケル酸化物粒子の強度比  $r$  が下記数式 (1) を満たし、

[数式 (1)]

$$1 < r \leq 3$$

前記第1及び第2リチウムニッケル酸化物は、それぞれ独立して酸化物内に存在するリチウム以外の金属元素の全体原子量に対して80原子%以上の含量でニッケルを含むものである二次電池用正極活物質が提供される。

30

【0015】

また、本発明の他の一実施形態によれば、前記正極活物質を含む正極が提供される。

【0016】

さらに、本発明のまた他の一実施形態によれば、前記正極を含むリチウム二次電池、電池モジュール及び電池パックが提供される。

【0017】

その他、本発明の実施形態等の具体的な事柄は、以下の詳細な説明に含まれている。

【発明の効果】

40

【0018】

本発明に係る二次電池用正極活物質は、互いに異なる粒径と粒子強度を有する二種のリチウムニッケル酸化物の粒子を含むことにより、二次電池用正極への適用時に電極密度を大幅に向上させることができ、電池への適用時に出力特性などの電池特性を大幅に向上させることができる。これに伴い、本発明に係る正極活物質は、自動車用電池または電動工具用電池などのように、高い出力特性が求められる電池、特に自動車用電池に有用であり得る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、本発明に対する理解を助けるため、本発明をさらに詳しく説明する。

50

## 【0020】

本明細書及び特許請求の範囲に用いられた用語や単語は、通常的や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良の方法で説明するために用語の概念を適宜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適合する意味と概念として解釈されなければならない。

## 【0021】

高容量及び高出力リチウム二次電池の具現のために正極の密度を増加させるための多様な方法が試みられている。そのうち一つとして正極活物質の充填密度を増加させる方法があるが、このように正極活物質の充填密度を増加させる場合、正極活物質層内の非水電解質と活物質の接触面積が制限されてレート特性が低下する問題がある。また、活物質層に活物質粒子が高密度で充填されているため、充放電の間に粒子の分裂が生じやすく、その結果、サイクル特性が低下する恐れがある。このような問題に対して互いに異なる粒径を有する二種の正極活物質を混合して使用する方法が利用されているが、この場合、正極の容量密度は改善され得るものの、電極の体積容量密度、安全性及びサイクル特性は低下する問題がある。

10

## 【0022】

一方、正極は通常、正極活物質粒子を圧密化して製造される。このとき、圧縮応力エネルギーが圧縮破壊強度の低い活物質粒子に集中され、その結果として、圧縮破壊強度の低い活物質粒子が破壊されて超微細化される。そして、この超微細化された活物質粒子は、共に用いられた相対的に圧縮破壊強度の高い活物質粒子の間に圧入されて高密度で充填されることにより、全体的に高い充填性を有する、体積容量密度の大きい正極が製造され得る。

20

## 【0023】

これに伴い、本発明では、ニッケルを高含量で含み、ただし、互いに異なる平均粒径及び粒子強度を有する二種のリチウムニッケル酸化物を正極活物質として利用することにより、サイクル特性及び大電流放電特性などの、正極に求められる電気化学的特性を低下させることなく高い電極密度を具現することができ、その結果として電池の出力特性を向上させることができる。

## 【0024】

つまり、本発明の一実施形態に係る二次電池用正極活物質は、平均粒径 ( $D_{50}$ ) が  $8\mu\text{m}$  超過  $20\mu\text{m}$  以下である第1リチウムニッケル酸化物粒子；及び、平均粒径 ( $D_{50}$ ) が  $8\mu\text{m}$  以下である第2リチウムニッケル酸化物粒子を含み、前記第1リチウムニッケル酸化物粒子は  $100\text{MPa}$  から  $250\text{MPa}$  の粒子強度を有し、第2リチウムニッケル酸化物粒子は  $50\text{MPa}$  から  $100\text{MPa}$  の粒子強度を有し、前記第2リチウムニッケル酸化物粒子の強度に対する前記第1リチウムニッケル酸化物粒子の強度比  $r$  が下記数式 (1) を満たし、

30

[数式 (1)]

$$1 < r \leq 3$$

前記第1及び第2リチウムニッケル酸化物は、それぞれ独立して酸化物内に存在するリチウム以外の金属元素の全体原子量に対して80原子%以上の含量でニッケルを含むものである。

40

## 【0025】

本発明において、前記第1及び第2リチウムニッケル酸化物粒子の強度は、粒子強度分析機を利用し、それぞれの粒子に対して  $100\text{mN}$  の圧力を1分間加えながら粒子が碎ける時の力を測定した値であり、単位面積当たりの圧力である  $\text{MPa}$  単位で表す。

## 【0026】

具体的に、本発明の一実施形態に係る前記正極活物質において、前記第1及び第2リチウムニッケル酸化物の粒子は、ニッケルを高含量、具体的には酸化物内に存在するリチウム以外の金属元素の全体原子量に対して80原子%以上の高含量で含むことにより、高い放電容量特性を示すことができる。

50

## 【0027】

より具体的に、前記第1及び第2リチウムニッケル酸化物の粒子は、それぞれ独立して下記化学式(1)で表されるリチウムニッケル酸化物を含むものであってよい：

[化学式(1)]



前記化学式(1)中、

1.  $0 \leq a \leq 1.5$ 、 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $0 \leq w \leq 0.1$  及び  $0 \leq x + y \leq 0.2$  であり、より具体的には  $1.0 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 < x \leq 0.2$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 、 $0 < w \leq 0.1$  及び  $0 < x + y \leq 0.2$  であり、

M1は、Mn及びAlでなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ全部を含み、

M2は、Ba、Ca、Zr、Ti、Mg、Ta、Nb及びMoでなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含むものであってよい。

10

## 【0028】

前記化学式(1)で表される組成を有する場合、優れた構造安定性ととともに一層優れた容量特性を示すことができる。

## 【0029】

具体的に、前記化学式(1)で表されるリチウムニッケル酸化物において、Liはaに該当する含量、即ち、 $1.0 \leq a \leq 1.5$  で含まれてよい。aが1.0未満であれば、容量が低下する恐れがあり、1.5を超過すれば、焼成工程で粒子が焼結されてしまい、活物質の製造が難しいことがある。Li含量の制御による正極活物質の容量特性改善の効果の著しさ、及び活物質製造時の焼結性のバランスを考慮するとき、前記Liは、より具体的に  $1.0 \leq a \leq 1.2$ 、さらに具体的に  $1.0 \leq a \leq 1.15$  の含量で含まれてよい。

20

## 【0030】

また、前記化学式(1)で表されるリチウムニッケル酸化物において、Niは $1-x-y$ に該当する含量、即ち、 $0.8 \leq 1-x-y \leq 1$  の含量で含まれてよい。 $1-x-y$ が0.8未満の場合、容量特性が低下する恐れがあり、また、1を超過する場合、高温安定性が低下する恐れがある。Ni包含による容量特性改善の効果の著しさを考慮するとき、前記Niは、より具体的に  $0.8 \leq 1-x-y < 1$ 、さらに具体的には  $0.8 \leq 1-x-y < 0.95$  の含量で含まれてよい。

## 【0031】

30

また、前記化学式(1)で表されるリチウムニッケル酸化物において、M1は、Al及びMnでなる群より選択される少なくともいずれか一つであってよく、より具体的にはAlまたはMnであってよい。前記M1は、yに該当する含量、即ち、 $0 \leq y \leq 0.2$  の含量で含まれてよい。yが0.2を超過すれば、却って電池の出力特性及び容量特性が低下する恐れがある。M1元素の包含による電池特性改善の効果の著しさを考慮するとき、前記M1は、より具体的に  $0 < y \leq 0.2$ 、さらに具体的に  $0.05 \leq y \leq 0.2$  の含量で含まれてよい。

## 【0032】

また、前記化学式(1)で表されるリチウムニッケル酸化物におけるNi、Co及びM1の元素は、活物質内の金属元素の分布調節を介した電池特性の改善のため、また他の元素、即ち、M2によって一部置換されるかドーピングされてもよい。前記M2は、具体的にBa、Ca、Zr、Ti、Mg、Ta、Nb及びMoでなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素であってよく、より具体的にはZrまたはTiであってよい。前記M2の元素は、正極活物質の特性を低下させない範囲内でwに該当する量、即ち、 $0 \leq w \leq 0.1$  の含量で含まれてよい。より具体的には、前記M2は、 $0 < w \leq 0.1$ 、さらに具体的には  $0 < w \leq 0.02$  の含量で含まれてよい。

40

## 【0033】

具体的に、本発明の一実施形態に係る正極活物質において、ニッケル、コバルト及びM1のうち少なくとも一つの金属元素は、活物質粒子全体にかけて金属の濃度が漸進的に変化する濃度勾配を有することができ、金属元素の濃度勾配の傾斜度は一つ以上の値を示す

50

ことができる。具体的に、前記正極活物質内に含まれたニッケル、コバルト及びM1は、正極活物質粒子の中心から粒子の表面まで、またはコア及びセル内で、それぞれ濃度プロファイルの平均傾斜度が陽（+）または陰（-）になるように分布されてよい。このように漸進的な濃度勾配を有することにより、中心から表面に至るまで急激な相境界領域が存在しないため、結晶構造が安定化されて熱安定性が増加することになる。また、金属の濃度勾配の傾斜度が一定である場合、構造安定性改善の効果がさらに向上され得る。また、濃度勾配を介して活物質粒子内での各金属の濃度を異にすることにより、当該金属の特性を容易に活用して正極活物質の電池性能改善の効果をさらに向上させることができる。

#### 【0034】

本発明において、金属元素の濃度勾配または濃度プロファイルとは、X軸が粒子の表面から中心部までの深さを表し、Y軸が金属元素の含有量を表すとき、粒子の表面から中心部までの深さに応じた金属元素の含有量を示すグラフを意味する。一例として、濃度プロファイルの平均傾斜度が陽というのは、粒子の表面部分より粒子の中心部区間で当該金属元素が相対的に多く位置することを意味し、平均傾斜度が陰というのは、粒子の中心部区間より粒子の表面側に金属元素が相対的に多く位置していることを意味する。本発明において、活物質内での金属の濃度勾配及び濃度プロファイルは、X線光電子分光法（X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)、ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) とも記す）、電子線マイクロアナライザー（Electron Probe Micro Analyzer、EPMA）、誘導結合プラズマ-原子放出分光法（Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer、ICP-AES）、または飛行時間型2次イオン質量分析機（Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry、ToF-SIMS）などの方法を利用して確認することができ、具体的には、XPSを利用して活物質内の金属元素のプロファイルを確認する場合、粒子の表面から中心部の方向へ活物質をエッチング（etching time）しながら、エッチング時間別に金属元素比（atomic ratio）を測定し、これから金属元素の濃度プロファイルを確認することができる。

#### 【0035】

より具体的に、前記第1及び第2リチウムニッケル酸化物の粒子のうち少なくともいずれか一つの粒子におけるニッケルは、活物質粒子の中心から粒子の表面の方向へ漸進的な濃度勾配を有しながら減少し得る。このとき、前記ニッケルの濃度勾配の傾斜度は、活物質粒子の中心から表面まで一定であり得る。このように活物質粒子内の粒子の中心でニッケルの濃度が高濃度を維持し、粒子の表面側に行くほど濃度が減少する濃度勾配を含む場合、熱安定性を示しながらも容量の減少を防止することができる。

#### 【0036】

また、本発明の一実施形態に係る正極活物質において、正極活物質内に含まれているコバルトの濃度は、活物質粒子の中心から粒子の表面の方向へ漸進的に変化する濃度勾配を有しながら増加するか；または、コア及びセル内でそれぞれ独立して、活物質粒子の中心から粒子の表面の方向へ漸進的な濃度勾配を有しながら増加し得る。このとき、前記コバルトの濃度勾配の傾斜度は、正極活物質粒子の中心から表面まで、またはコア及びセル内で、それぞれ一定であり得る。このように活物質粒子内に粒子の中心でコバルトの濃度が低濃度を維持し、表面側に行くほど濃度が増加する濃度勾配を含む場合、コバルトの使用量を減少させながらも容量の減少を防止することができる。

#### 【0037】

また、本発明の一実施形態に係る前記正極活物質において、正極活物質内に含まれているM1の濃度は、活物質粒子の中心から粒子の表面の方向に漸進的な濃度勾配を有しながら増加するか；または、コア及びセル内でそれぞれ独立して、活物質粒子の中心から粒子の表面の方向に漸進的な濃度勾配を有しながら増加し得る。このとき、前記M1の濃度勾配の傾斜度は、正極活物質粒子の中心から表面まで、またはコア及びセル内でそれぞ

れ一定であり得る。このように、活物質粒子内に粒子の中心でM 1の濃度が低濃度を維持し、粒子の表面側に行くほど濃度が増加する濃度勾配を含む場合、容量を減少させることなく熱安定性を改善させることができる。より具体的に、前記M 1はマンガン (Mn) であってよい。

#### 【0038】

また、本発明の一実施形態に係る前記正極活物質において、ニッケル、コバルト及びM 1は、活物質粒子の全体にかけてそれぞれ独立して、漸進的に変化する濃度勾配を示し、前記ニッケルの濃度は、活物質粒子の中心から表面の方向に漸進的な濃度勾配を有しながら減少し、そして、前記コバルト及びM 1の濃度は、それぞれ独立して活物質粒子の中心から表面の方向に漸進的な濃度勾配を有しながら増加し得る。このように、活物質内に部分的にまたは全体にかけて、正極活物質粒子の表面側に行くほどニッケルの濃度は減少し、コバルト及びM 1の濃度は増加する組み合わせられた濃度勾配を含むことにより、容量特性を維持しながらも熱安定性を示すことができる。

10

#### 【0039】

また、本発明の一実施形態に係る前記正極活物質において、第1または第2リチウムニッケル酸化物がM 2の元素でドーピングまたは置換される場合、粒子の表面側でのドーピング量がさらに高いことがある。具体的には、粒子の内部と表面側でのドーピング元素の濃度差が10原子%から70原子%であってよい。このようにリチウムニッケル酸化物の粒子内に含まれるドーピング元素の含量差が前記範囲内であるとき、粒子自体の構造安定性がさらに向上され、その結果、寿命特性が改善され得る。

20

#### 【0040】

本発明において、粒子の「内部」は、粒子の内側に存在し、粒子の表面を除いた、粒子の中心に近接した領域を意味する。具体的には、粒子の中心から表面までの距離 ( $r_{in}$ )、即ち、粒子の半径に対して粒子の中心から0%以上70%以下の距離に該当する領域を意味する。また、本発明において、粒子の「表面側」は、粒子の中心または粒子の内部を除いた、表面に近接した領域を意味し、具体的には、粒子の表面及び前記1次粒子の表面から中心までの距離 ( $r_{sur}$ )、即ち、粒子の半径に対して粒子の表面から0%以上30%未満の距離に該当する領域を意味する。

#### 【0041】

また、本発明において、前記粒子の表面及び内部でのドーピング元素の含量の変化は通常の方法によって測定可能であり、具体的に、表面に存在するドーピング元素の含量は、X線光電子分析法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy、XPS)、透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy、TEM) またはエダックス (Energy Dispersive X-ray spectroscopy、EDS) で測定することができる。

30

#### 【0042】

また、本発明の一実施形態に係る前記正極活物質において、第1リチウムニッケル酸化物粒子は、平均粒径 ( $D_{50}$ ) が8  $\mu\text{m}$ 超過20  $\mu\text{m}$ 以下のものであり、前記第2リチウムニッケル酸化物粒子は、平均粒径 ( $D_{50}$ ) が8  $\mu\text{m}$ 以下であるものであってよい。このように最適化された平均粒径を有する第1及び第2リチウムニッケル酸化物粒子を用いることにより、互いに異なる平均粒径を有する正極の製造時に重量容量密度を向上させることができる。

40

#### 【0043】

本発明において、前記第1及び第2リチウムニッケル酸化物粒子の平均粒径 ( $D_{50}$ ) は、粒径分布の50%基準での粒径と定義することができる。本発明の一実施形態に係る前記第1及び第2リチウムニッケル酸化物粒子の平均粒径 ( $D_{50}$ ) は、例えば、レーザー回折法 (laser diffraction method) を利用して測定することができる。例えば、前記第1または第2リチウムニッケル酸化物粒子の平均粒径 ( $D_{50}$ ) の測定方法は、前記第1または第2リチウムニッケル酸化物粒子を分散媒中に分散させた後、市販されるレーザー回折粒度測定装置 (例えば、Microtrac MT 3

50

000)に導入して約28kHzの超音波を出力60Wで照射し、測定装置における粒径分布の50%基準での平均粒径( $D_{50}$ )を算出することができる。

【0044】

より具体的に、前記第1リチウムニッケル酸化物粒子と第2リチウムニッケル酸化物粒子は、前記それぞれの最適の平均粒径の範囲内で1.5から3の平均粒径の比(第1リチウムニッケル酸化物粒子/第2リチウムニッケル酸化物粒子の比)を有するものであってよい。このように前記第1及び第2リチウムニッケル酸化物それぞれの粒径の範囲を満たす条件下で、第1及び第2リチウムニッケル酸化物粒子間の粒径の比をさらに制御することにより、電極の体積容量密度、安全性及びサイクル特性の低下に対する恐れなく正極の重量容量密度をさらに向上させることができる。より具体的には、前記第1及び第2リチウムニッケル酸化物粒子の平均粒径の比は、1.5から2.5、さらに具体的には1.7から2.5であってよい。

10

【0045】

また、本発明の一実施形態に係る前記正極活物質において、第1リチウムニッケル酸化物粒子は、強度を測定したとき、前記第1リチウムニッケル酸化物粒子は100MPaから250MPaの粒子強度を有し、第2リチウムニッケル酸化物粒子は50MPaから100MPaの粒子強度を有するものであってよく、このとき、前記第1リチウムニッケル酸化物粒子は第2リチウムニッケル酸化物粒子より大きい強度を有する。酸化物粒子の強度は、各組成及び結晶性などの制御を介して決定されてよく、混合して用いられる酸化物粒子の強度値を前記範囲に制御することにより、以後の正極の製造時に正極内の充填性を高めることができ、その結果、正極の体積容量密度を向上させることができる。より具体的には、前記第1リチウムニッケル酸化物粒子は150MPaから250MPaの粒子強度を有し、第2リチウムニッケル酸化物粒子は60MPaから80MPaの粒子強度を有するものであってよい。

20

【0046】

また、前記第2リチウムニッケル酸化物粒子の強度に対し、前記第1リチウムニッケル酸化物粒子の強度比 $r$ が下記数式(1)を満たすことができる。

[数式(1)]

$$1 < r \leq 3$$

前記強度比を満たす範囲で第1及び第2リチウムニッケル酸化物を含むことにより、サイクル特性及び大電流放電特性などの、正極に求められる電気化学的特性を低下させることなく高い電極密度を具現することができる。より具体的に、前記正極活物質は、前記特性を有する第1及び第2リチウムニッケル酸化物を、前記数式(1)での $r$ 値が1.5から3、より好ましくは1.5から2となるように含むことができる。

30

【0047】

また、本発明の一実施形態に係る前記正極活物質は、タップ密度が2.0g/cc以上、或いは2.0g/ccから2.5g/ccであるものであってよく、より具体的には2.3g/ccから2.5g/ccであるものであってよい。前記範囲の高いタップ密度を有することにより、高容量特性を示すことができる。本発明において、正極活物質のタップ密度は、通常のタップ密度測定器を利用して測定することができ、具体的にはタップ密度試験機器(tap density tester)を利用して測定することができる。

40

【0048】

本発明の一実施形態に係る前記正極活物質は、前記物性的特徴を満たす第1及び第2リチウムニッケル酸化物粒子を前記混合比で混合することによって製造可能である。このとき、前記混合工程は特に制限されず、通常の方法によって行われてよい。

【0049】

また、前記第1及び第2リチウムニッケル酸化物の粒子も通常のリチウムニッケル酸化物粒子の製造方法によって製造可能であり、ただし、前記物性的要件を満たすことができるよう、その製造時に原料物質の種類と含量、投入時期、製造条件などを適宜調節するこ

50

とができる。

【0050】

本発明のまた他の一実施形態によれば、前記正極活物質を含む正極を提供する。

【0051】

具体的に、前記正極は、正極集電体、及び前記正極集電体の上に形成され、前記正極活物質を含む正極活物質層を含む。

【0052】

前記正極集電体は、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、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炭素、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したものなどが用いられてよい。また、前記正極集電体は、通常  $3\text{ }\mu\text{m}$  から  $500\text{ }\mu\text{m}$  の厚さを有することができ、前記集電体の表面上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、不織布体などの多様な形態に用いられてよい。

【0053】

また、前記正極活物質層は、前記で説明した正極活物質とともに、導電材及びバインダーを含むことができる。

【0054】

このとき、前記導電材は、電極に導電性を与えるために用いられるものであって、構成をなす電池において、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などの黒鉛；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、炭素繊維などの炭素系物質；銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末または金属繊維；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；またはポリフェニレン誘導体などの伝導性高分子などを挙げることができ、これらのうち1種単独または2種以上の混合物が用いられてよい。前記導電材は、通常、正極活物質層の総重量に対して1重量%から30重量%で含まれてよい。

【0055】

また、前記バインダーは、正極活物質粒子等間の付着及び正極活物質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）、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、またはこれらの多様な共重合体などを挙げることができ、これらのうち1種単独または2種以上の混合物が用いられてよい。前記バインダーは、正極活物質層の総重量に対して1重量%から30重量%で含まれてよい。

【0056】

前記正極は、前記正極活物質を用いることを除き、通常の前極の製造方法によって製造され得る。具体的に、前記正極活物質、並びに選択的にバインダー及び導電材を含む正極活物質層形成用組成物を正極集電体上に塗布したあと、乾燥及び圧延することにより製造され得る。このとき、前記正極活物質、バインダー、導電材の種類及び含量は前記で説明した通りである。

【0057】

前記溶媒としては、当該技術分野で一般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

10

20

30

40

50

ン (acetone) または水などを挙げることができ、これらのうち1種単独または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、スラリーの塗布の厚さ、製造収率を考慮して前記正極活物質、導電材及びバインダーを溶解または分散させ、その後、正極の製造のための塗布時に、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。

【0058】

また、他の方法として、前記正極は、前記正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あと、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により製造されてもよい。

【0059】

本発明のさらに他の一実施形態によれば、前記正極を含む電気化学素子が提供される。前記電気化学素子は、具体的に電池、キャパシタなどであってよく、より具体的にはリチウム二次電池であってよい。

【0060】

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、前記正極と負極の間に介在されるセパレータ及び電解質を含み、前記正極は前記で説明した通りである。また、前記リチウム二次電池は、前記正極、負極、セパレータ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むことができる。

【0061】

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。

【0062】

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が用いられてよい。また、前記負極集電体は、通常3  $\mu\text{m}$  から500  $\mu\text{m}$  の厚さを有することができ、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、不織布体などの多様な形態に用いられてよい。

【0063】

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。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含む負極形成用組成物を塗布し乾燥するか、または前記負極形成用組成物を別途の支持体上にキャストしたあと、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により製造されてもよい。

【0064】

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ジインターカレーションが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、非晶質炭素などの炭素質材料；Si、Al、Sn、Pb、Zn、Bi、In、Mg、Ga、Cd、Si合金、Sn合金またはAl合金などのリチウムとの合金化が可能な金属質化合物； $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ )、 $\text{SnO}_2$ 、バナジウム酸化物、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可能な金属酸化物；またはSi-C複合体または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などを挙げることができ、これらのうちいずれか一つまた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などが全て用いられ得る。低結晶性炭素としては、軟化炭素 (soft carbon) 及び硬化炭素 (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、球形または繊維状の天然黒鉛ま

10

20

30

40

50

たは人造黒鉛、キッシュ黒鉛 (Kish graphite)、熱分解炭素 (pyrolytic carbon)、液晶ピッチ系炭素繊維 (mesophase pitch based carbon fiber)、炭素微小球体 (meso-carbon microbeads)、液晶ピッチ (Mesophase pitches)、及び石油と石炭系コークス (petroleum or coal tar pitch derived cokes) などの高温焼成炭素が代表的である。

【0065】

また、前記バインダー及び導電材は、前述の正極で説明したところと同一なものであってよい。

【0066】

一方、前記リチウム二次電池において、セパレータは、負極と正極を分離して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セパレータ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ながら電解液含湿能力に優れるものが好ましい。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など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、またはこれらの2層以上の積層構造体が用いられてよい。また、通常の高融点のガラス繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維などからなる不織布が用いられてもよい。また、耐熱性または機械的強度の確保のため、セラミック成分または高分子物質が含まれているコーティングされたセパレータが用いられてもよく、選択的に単層または多層構造で用いられてよい。

【0067】

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、熔融型無機電解質などを挙げることができ、これらに限定されるものではない。

【0068】

具体的に、前記電解質は、有機溶媒及びリチウム塩を含むことができる。

【0069】

前記有機溶媒としては、電池の電気化学的反応に携わるイオン等が移動できる媒質の役割が可能なものであれば、特別な制限なく用いられ得る。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) などのエステル系溶媒；ジブチルエーテル (dibutyl ether) またはテトラヒドロフラン (tetrahydrofuran) などのエーテル系溶媒；シクロヘキサノン (cyclohexanone) などのケトン系溶媒；ベンゼン (benzene)、フルオロベンゼン (fluorobenzene) などの芳香族炭化水素系溶媒；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 (methylethyl carbonate、MEC)、エチルメチルカーボネート (ethylmethyl 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) などのカーボネート系溶媒；エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶媒；R-CN (Rは、C2からC20の直鎖状、分岐状または環構造の炭化水素基であり、二重結合芳香環またはエーテル結合を含むことができる) などのニトリル類；ジメチルホルムアミドなどのアミド類；1,3-ジオキソランなどのジオキソラン類；またはスルホラン (sulfolane) 類などが用いられてよい。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またはプロピレンカーボネートなど)

と、低粘度の線形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またはジエチルカーボネートなど）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るのが電解液の性能に優れて表れ得る。

#### 【0070】

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得る。具体的に前記リチウム塩は、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiI}$ または $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ などが用いられてよい。前記リチウム塩の濃度は、0.1 M から 2.0 M の範囲内で用いるのがよい。リチウム塩の濃度が前記範囲に含まれると、電解質が適した伝導度及び粘度を有するので優れた電解質性能を表すことができ、リチウムイオンが効果的に移動することができる。

10

#### 【0071】

前記電解質には、前記電解質構成成分等の他にも、電池の寿命特性の向上、電池容量減少の抑制、電池の放電容量の向上などを目的に、例えば、ジフルオロエチレンカーボネートなど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-グライム (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または三塩化アルミニウムなどの添加剤が 1 種以上さらに含まれてもよい。このとき、前記添加剤は、電解質の総重量に対して 0.1 から 5 重量%で含まれてよい。

20

#### 【0072】

前記のように、本発明に係る正極活物質を含むリチウム二次電池は、優れた放電容量、出力特性及び容量維持率を安定的に表すため、携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラなどの携帯用機器、及びハイブリッド電気自動車 (hybrid electric vehicle、HEV) などの電気自動車分野などに有用である。

#### 【0073】

これに伴い、本発明の他の一具現例によれば、前記リチウム二次電池を単位セルを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。

30

#### 【0074】

前記電池モジュールまたは電池パックは、パワーツール (Power Tool) ; 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; または電力貯蔵用システムのうちいずれか一つ以上の中大型デバイスの電源として利用され得る。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0075】

以下、本発明の属する技術分野で通常の知識を有する者が容易に実施できるよう、本発明の実施例に対して詳しく説明する。しかし、本発明は幾多の異なる形態に具現されてよく、ここで説明する実施例に限定されない。

40

#### 【0076】

[実施例及び比較例：正極活物質の製造]

下記表 1 に記載された第 1 及び第 2 リチウムニッケル酸化物粒子を 8 : 2 の重量比で混合し、それぞれの正極活物質を製造した。

#### 【0077】

【表 1】

| 区分   | 第1リチウムニッケル酸化物粒子                                                                           |                                |            | 第2リチウムニッケル酸化物粒子                                                                           |                                |            | r値   | タップ<br>密度    |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|------------|------|--------------|
|      | 組成                                                                                        | 平均<br>粒径<br>(D <sub>50</sub> ) | 粒子<br>強度   | 組成                                                                                        | 平均<br>粒径<br>(D <sub>50</sub> ) | 粒子<br>強度   |      |              |
| 実施例1 | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>                    | 15<br>μm                       | 200<br>MPa | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>                    | 8<br>μm                        | 70<br>MPa  | 2.86 | 2.35<br>g/cc |
| 実施例2 | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>                    | 13<br>μm                       | 180<br>MPa | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>                    | 6<br>μm                        | 60<br>MPa  | 3.00 | 2.35<br>g/cc |
| 実施例3 | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> Zr <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub> | 12<br>μm                       | 150<br>MPa | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> Zr <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub> | 7<br>μm                        | 67<br>MPa  | 2.24 | 2.32<br>g/cc |
| 実施例4 | LiNi <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub><br>(濃度勾配)          | 18<br>μm                       | 250<br>MPa | LiNi <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub><br>(濃度勾配)          | 7<br>μm                        | 120<br>MPa | 2.08 | 2.30<br>g/cc |
| 比較例1 | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>                    | 15<br>μm                       | 130<br>MPa | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>                    | 6<br>μm                        | 130<br>MPa | 1.00 | 2.35<br>g/cc |
| 比較例2 | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>                    | 18<br>μm                       | 240<br>MPa | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>                    | 6<br>μm                        | 70<br>MPa  | 3.43 | 2.45<br>g/cc |
| 比較例3 | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>                    | 8<br>μm                        | 70<br>MPa  | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>                    | 6<br>μm                        | 70<br>MPa  | 1.00 | 2.35<br>g/cc |
| 比較例4 | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>                    | 15<br>μm                       | 200<br>MPa | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>                    | 12<br>μm                       | 150<br>MPa | 1.33 | 2.35<br>g/cc |
| 比較例5 | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>                    | 15<br>μm                       | 90<br>MPa  | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>                    | 10<br>μm                       | 90<br>MPa  | 1.00 | 2.25<br>g/cc |

※ r値は、小数点以下三位で四捨五入する。

## 【0078】

前記表1で、r = 第1リチウムニッケル酸化物粒子の強度 / 第2リチウムニッケル酸化物粒子の強度比であり、この時の強度は、粒子強度分析機を利用して、それぞれの粒子に対して100mNの圧力を1分間加えながら粒子が碎ける時の力を測定した（単位：MPa）。

## 【0079】

また、前記表1で、実施例4の第1及び第2リチウムニッケル酸化物の粒子は、粒子内のニッケル、コバルト及びマンガンが濃度勾配を有しながら分布するように下記のような方法で製造された。

## 【0080】

詳しくは、60℃に設定された回分式バッチ（batch）型の5L反応器で、ニッケルスルフェート、コバルトスルフェート及びマンガンスルフェートを水中で90：5：5のモル比で混合して2M濃度の第1金属含有溶液を準備し、また、ニッケルスルフェート、コバルトスルフェート及びマンガンスルフェートを水中で80：10：10のモル比で混合して2M濃度の第2金属含有溶液を準備した。第1金属含有溶液入りの容器は反応器に入るように連結し、第2金属含有溶液入りの容器は第1金属含有溶液容器に入るように連結した。さらに、4M NaOH溶液と7%濃度のNH<sub>4</sub>OH水溶液を準備してそれぞ

10

20

30

40

50

れ反応器に連結した。共沈反応器（容量5 L）に脱イオン水3リットルを入れたあと、窒素ガスを反応器に2リットル／分の速度でパージして水中の溶存酸素を除去し、反応器内を非酸化雰囲気造成した。以後、4 M NaOHを100 ml投入したあと、60℃で1,200 rpmの攪拌速度でpH 11になるように維持させた。以後、前記第1金属含有溶液を180 ml／hr、NaOH水溶液を180 ml／hr、NH<sub>4</sub>OH水溶液を10 ml／hrの速度でそれぞれ投入して30分間反応させたあと、第2金属含有溶液を第1金属含有溶液の容器に150 ml／hrで投入させ、水酸化物粒子の成長を誘導するとともに粒子の内部に濃度勾配が生じるように誘導した。以後、下記表2に記載された時間で反応を維持してニッケルマンガンコバルト系複合金属水酸化物を成長させた。結果として形成された前駆体粒子を、リチウム原料物質としてのリチウム水酸化物と1：1のモル比（Me／Liのモル比、Meは、前駆体内の金属元素の総モル含量）で混合したあと、酸素雰囲気（酸素分圧20％）下で、750℃で10時間熱処理して濃度勾配を有するリチウムニッケル酸化物粒子を製造した。

【0081】

【表2】

| 区分                   | 反応維持時間 |
|----------------------|--------|
| 実施例4の第1リチウムニッケル酸化物粒子 | 32時間   |
| 実施例4の第2リチウムニッケル酸化物粒子 | 18時間   |

【0082】

[製造例：リチウム二次電池の製造]

実施例1から実施例4、比較例1から比較例5で製造した正極活物質をそれぞれ利用してリチウム二次電池を製造した。

【0083】

詳しくは、実施例1から実施例4、比較例1から比較例5で製造したそれぞれの正極活物質、カーボンブラック導電材及びPVDFバインダーを、N-メチルピロリドン溶媒中で90：5：5の重量比で混合して正極形成用組成物（粘度：5,000 mPa・s）を製造し、これをアルミニウム集電体に塗布したあと、乾燥圧延して正極を製造した。

【0084】

また、負極活物質として人造黒鉛であるMCMB（mesocarbon microbead）、カーボンブラック導電材及びPVDFバインダーを、N-メチルピロリドン溶媒中で85：10：5の重量比で混合して負極形成用組成物を製造し、これを銅集電体に塗布して負極を製造した。

【0085】

前記のように製造された正極と負極の間に多孔性ポリエチレンの分離膜を介在して電極組立体を製造し、前記電極組立体をケースの内部に位置させたあと、ケースの内部に電解液を注入してリチウム二次電池を製造した。この時の電解液は、エチレンカーボネート／ジメチルカーボネート／エチルメチルカーボネート（EC／DMC／EMCの混合体積比＝3／4／3）でなる有機溶媒に1.15 M濃度のリチウムヘキサフルオロホスフェート（LiPF<sub>6</sub>）を溶解させて製造した。

【0086】

[実験例1：電極密度の評価]

実施例1、実施例2、比較例1から比較例5で製造した正極活物質を利用して、前記製造例に基づいて製造したそれぞれの正極に対し、圧延機を利用して4,000 kg・fの力を加えて圧延した後、厚さ及び電極の重さを測定し、これから限界電極密度を評価した。その結果を下記表3に示した。

【0087】

【表 3】

| 区分   | 第1リチウムニッケル酸化物粒子                                                        |                                |            | 第2リチウムニッケル酸化物粒子                                                        |                                |            | r値   | 限界<br>電極<br>密度 |
|------|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|------------|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|------------|------|----------------|
|      | 組成                                                                     | 平均<br>粒径<br>(D <sub>50</sub> ) | 粒子<br>強度   | 組成                                                                     | 平均<br>粒径<br>(D <sub>50</sub> ) | 粒子<br>強度   |      |                |
| 実施例1 | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> | 15<br>μm                       | 200<br>MPa | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> | 8<br>μm                        | 70<br>MPa  | 2.86 | 3.6<br>g/cc    |
| 実施例2 | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> | 13<br>μm                       | 180<br>MPa | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> | 6<br>μm                        | 60<br>MPa  | 3.00 | 3.6<br>g/cc    |
| 比較例1 | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> | 15<br>μm                       | 130<br>MPa | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> | 6<br>μm                        | 130<br>MPa | 1.00 | 3.2<br>g/cc    |
| 比較例2 | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> | 18<br>μm                       | 240<br>MPa | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> | 6<br>μm                        | 70<br>MPa  | 3.43 | 3.3<br>g/cc    |
| 比較例3 | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> | 8<br>μm                        | 70<br>MPa  | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> | 6<br>μm                        | 70<br>MPa  | 1.00 | 3.1<br>g/cc    |
| 比較例4 | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> | 15<br>μm                       | 200<br>MPa | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> | 12<br>μm                       | 150<br>MPa | 1.33 | 3.0<br>g/cc    |
| 比較例5 | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> | 15<br>μm                       | 90<br>MPa  | LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> | 10<br>μm                       | 90<br>MPa  | 1.00 | 3.0<br>g/cc    |

## 【0088】

## [実験例2：電池特性の評価]

実施例1及び比較例1で製造した正極活物質を利用して、前記製造例に基づいて製造したそれぞれのリチウム二次電池に対し、常温（25℃）で2.8Vから4.25Vの駆動電圧の範囲内で0.5C/0.5Cの条件で充放電を実施し、SOC 50%を基準に充電して抵抗を測定した。SOC 50%での実施例1の初期抵抗を100%の基準にして比較例1と比べた。その結果を下記表4に示した。

## 【0089】

【表 4】

| 区分   | SOC 50%初期抵抗比 (%) |
|------|------------------|
| 実施例1 | 100              |
| 比較例1 | 106              |

## 【0090】

実験の結果、比較例1の正極活物質を含むリチウム二次電池は、実施例1に比べて高い初期抵抗を示した。このことから、本発明に係る正極活物質を含むリチウム二次電池が一層優れた出力特性を有することを確認することができる。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 シン・ヨン・パク  
大韓民国・テジョン・34122・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 ワン・モ・ジュン  
大韓民国・テジョン・34122・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 ビョン・チョン・パク  
大韓民国・テジョン・34122・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 ソ・ラ・ベク  
大韓民国・テジョン・34122・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 吉川 潤

- (56)参考文献 特開2013-065468 (JP, A)  
特表2009-525578 (JP, A)  
特開2007-257985 (JP, A)  
特開2014-191925 (JP, A)  
国際公開第2014/010730 (WO, A1)  
国際公開第2005/124898 (WO, A1)  
国際公開第2005/020354 (WO, A1)  
国際公開第2017/057078 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

|      |       |   |       |
|------|-------|---|-------|
| H01M | 4/13  | — | 4/131 |
| H01M | 4/36  |   |       |
| H01M | 4/50  | — | 4/525 |
| C01G | 53/00 |   |       |