

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7065967号
(P7065967)

(45)発行日 令和4年5月12日(2022.5.12)

(24)登録日 令和4年4月28日(2022.4.28)

(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	4/36 (2006.01)	H 0 1 M	4/36	C
H 0 1 M	4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/36	D
		H 0 1 M	4/505	
		H 0 1 M	4/36	E

請求項の数 13 (全20頁)

(21)出願番号 特願2020-531515(P2020-531515)
 (86)(22)出願日 平成30年12月7日(2018.12.7)
 (65)公表番号 特表2021-506080(P2021-506080
 A)
 (43)公表日 令和3年2月18日(2021.2.18)
 (86)国際出願番号 PCT/KR2018/015537
 (87)国際公開番号 WO2019/112375
 (87)国際公開日 令和1年6月13日(2019.6.13)
 審査請求日 令和2年6月8日(2020.6.8)
 (31)優先権主張番号 10-2017-0168545
 (32)優先日 平成29年12月8日(2017.12.8)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 韓国(KR)

(73)特許権者 592000691
 ポスコ
 POSCO
 大韓民国 キョンサンブク - ド ポハン -
 シ ナム - グ ドンヘアン - ロ 6 2 6 1
 (コエドン - ドン)
 (73)特許権者 592000705
 リサーチ インスティテュート オブ イ
 ンダストリアル サイエンス アンド テ
 クノロジー
 大韓民国 7 9 0 - 3 0 0 キョンサンブ
 ク - ド ポハン - シ ナム - グ チョンア
 ム - ロ 6 7
 (74)代理人 100083806
 弁理士 三好 秀和

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質およびこれを含むリチウム二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ZrおよびAlでドーピングされたニッケル系リチウム金属酸化物粒子；および
 前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子の表面に位置するコーティング層；
 を含み、

前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子は、
 コア部、そして

前記コア部を囲み、前記コア部との境界面から外殻方向に行くほどニッケルの濃度が漸進
 的に減少する濃度勾配 (gradient) を形成するシェル部を含み、

前記コーティング層は、希土類元素のオキシヒドロキシドを含み、

前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子は、
 平均粒径が10 μm ~ 30 μmである第1化合物、そして
 平均粒径が1 μm ~ 6 μmである第2化合物を含む、
 リチウム二次電池用正極活物質。

【請求項2】

前記希土類元素は、セリウム (Ce) およびランタン (La) のうちの少なくとも一つで
 ある、請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

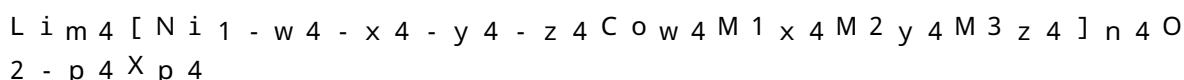
【請求項3】

前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子の1次粒子は、縦横比が1より大きい棒 (rod)
) 形状を有する、請求項1または2に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項4】

前記コア部およびシェル部を含むニッケル系リチウム金属酸化物粒子は、
下記化学式4で表される平均組成を有する、請求項1～3のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

[化学式4]



(上記化学式4中、

M1は、Mn、Mg、Sn、Ca、Ge、およびGaを含む群より選択されたいずれか一つの元素であり、

M2は、Zrであり、

M3は、Alであり、

Xは、F、N、およびPを含む群より選択されたいずれか一つの元素であり、

w4、x4、y4、z4、およびp4は、それぞれ、 $0 < w4 \leq 0.2$ 、 $0 < x4 \leq 0.2$ 、 $0 < y4 \leq 0.006$ 、 $0 < z4 \leq 0.006$ 、 $0 < w4 + x4 + y4 + z4 \leq 0.4$ 、 $0 < p4 \leq 0.1$ であり、

m4は、 $0.95 \leq m4 \leq 1.1$ 、n4は $0.95 \leq n4 \leq 1.1$ である。)

【請求項5】

前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子内のZrのドーピング量は、
2,000ppm～5,000ppmである、請求項1～4のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項6】

前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子内のAlのドーピング量は、
100ppm～1,500ppmである、請求項1～5のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

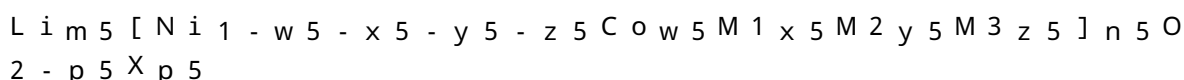
【請求項7】

前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子内のZr：Alのモル比は、
15：1～0.4：1である、請求項1～6のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項8】

前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子のコア部組成は、
全領域で下記化学式5で表される、請求項1～7のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

[化学式5]



(上記化学式5中、

M1は、Mn、Mg、Sn、Ca、Ge、およびGaを含む群より選択されたいずれか一つの元素であり、

M2はZrであり、M3はAlであり、

Xは、F、N、およびPを含む群より選択されたいずれか一つの元素であり、

w5、x5、y5、z5、およびp5は、それぞれ、 $0 < w5 \leq 0.1$ 、 $0 < x5 \leq 0.1$ 、 $0 < y5 \leq 0.005$ 、 $0 < z5 \leq 0.006$ 、 $0 < w5 + x5 + y5 + z5 \leq 0.2$ 、 $0 < p5 \leq 0.1$ であり、

m5は $0.95 \leq m5 \leq 1.1$ 、n5は $0.95 \leq n5 \leq 1.1$ である。)

【請求項9】

前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子のシェル部組成は、
前記コア部との境界面で前記化学式5で表され、前記シェル部の最外殻では下記化学式6で表され、前記境界面から前記最外殻に行くほどニッケル(Ni)、M1、M2およびM3の各モル含量が漸進的に変化する、請求項8に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

[化学式 6]

$Li_m [Ni_{1-w-x-y-z} Co_w M_1^x M_2^y M_3^z]_n O_{2-p} X_p$

(上記化学式 6 中、

M₁ は、Mn、Mg、Sn、Ca、Ge、およびGaを含む群より選択されたいずれか一つの元素であり、

M₂ はZrであり、M₃ はAlであり、

X は、F、N、およびPを含む群より選択されたいずれか一つの元素であり、

w、x、y、z、およびpは、それぞれ、 $0 < w \leq 0.3$ 、 $0 < x \leq 0.3$ 、 $0 < y \leq 0.007$ 、 $0 < z \leq 0.006$ 、 $0 < w + x + y + z \leq 0.5$ 、 $0 \leq p \leq 0.1$ であり、

mは0.95 ≤ m ≤ 1.1であり、nは0.95 ≤ n ≤ 1.1である。)

【請求項 10】

前記第1化合物および第2化合物の混合重量比は、

60 : 40 ~ 90 : 10である、請求項1 ~ 9のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 11】

前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子は、

下記式3の値が50%以上である、請求項1 ~ 7のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質：

[式 3]

$R_2 / (R_2 + D_2) * 100 \%$

上記式3中、R₂は前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子内のコア部の半径であり、D₂は前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子内のシェル部の厚さである。

【請求項 12】

前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子は、

前記式3の値が75%以上である、請求項11に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 13】

負極；

請求項1 ~ 12のうちのいずれか一項のリチウム二次電池用正極活物質を含む正極；および電解質を含む、リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の実施形態は、電池の出力特性および寿命特性と高温環境で抵抗特性に優れたリチウム二次電池用正極活物質およびこれを含むリチウム二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池の構成要素のうちの一つである正極活物質は、電池のエネルギー密度を発現するのに直接寄与するだけでなく、寿命特性などを決定する要因になる。

【0003】

これに関連して、層状構造のニッケル系リチウム金属酸化物に対する研究が活発に行われている。ニッケル(Ni)の含量が増加するほど高容量を発現することができるためである。

【0004】

しかし、ニッケル系リチウム金属酸化物は、ニッケル(Ni)の含量が高まるほど構造的に不安定になり、高温環境で充放電サイクルを進行させる場合、抵抗が大きく増加する問題点がある。

【0005】

したがって、高いニッケル含量を有しながらも高温環境で抵抗特性に優れた構造的な安定性

10

20

30

40

50

に優れた正極活物質の開発が急を要する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

実施形態は高温環境でも抵抗特性に優れながらも高容量化および構造安定化を同時に実現することができるリチウム二次電池用正極活物質およびこれを含むリチウム二次電池を提供するためのものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

一実施形態によるリチウム二次電池用正極活物質は、ZrおよびAlでドーピングされたニッケル系リチウム金属酸化物粒子、および前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子の表面に位置するコーティング層を含み、前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子は、コア部、そして前記コア部を囲み、前記コア部との境界面から外殻方向に行くほどニッケルの濃度が漸進的に減少する濃度勾配 (gradient) を形成するシェル部を含み、前記コーティング層は、希土類元素のオキシヒドロキsidを含むことができる。

10

【0008】

前記希土類元素は、セリウム (Ce)、コバルト (Co)、タングステン (W)、ランタン (La)、ハフニウム (Hf)、およびセレンウム (Se) のうちの少なくとも一つであってよい。

【0009】

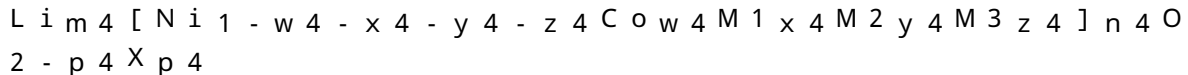
また、前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子の1次粒子は、縦横比が1より大きい棒 (rod) 形状を有することができる。

20

【0010】

前記コア部およびシェル部を含むニッケル系金属酸化物粒子は、下記化学式4で表される平均組成を有することができる。

[化学式4]



【0011】

上記化学式4中、M1は、Mn、Mg、Sn、Ca、Ge、およびGaを含む群より選択されたいずれか一つの元素であり、M2はZrであり、M3はAlであり、Xは、F、N、およびPを含む群より選択されたいずれか一つの元素であり、w、x、y、z、およびpは、それぞれ、 $0 < w < 0.2$ 、 $0 < x < 0.2$ 、 $0 < y < 0.006$ 、 $0 < z < 0.006$ 、 $0 < w + x + y + z < 0.4$ 、 $0 < p < 0.1$ であり、mは $0.95 \leq m \leq 1.1$ 、nは $0.95 \leq n \leq 1.1$ である。

30

【0012】

前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子内のZrのドーピング量は、 $2,000 \text{ ppm} \sim 5,000 \text{ ppm}$ であってよい。

【0013】

前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子内のAlのドーピング量は、 $100 \text{ ppm} \sim 1,500 \text{ ppm}$ であってよい。

40

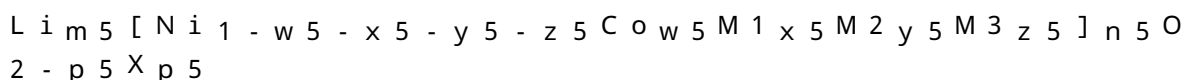
【0014】

前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子内のZr : Alのモル比は、 $15 : 1 \sim 0.4 : 1$ であってよい。

【0015】

前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子のコア部組成は、全領域で下記化学式5で表され得る。

[化学式5]



50

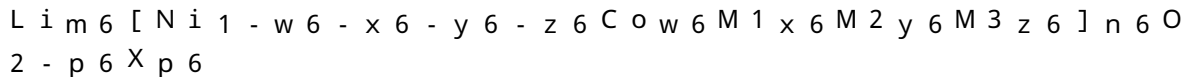
【0016】

上記化学式5中、M1はMn、Mg、Sn、Ca、Ge、およびGaを含む群より選択されたいずれか一つの元素であり、M2はZrであり、M3はAlであり、XはF、N、およびPを含む群より選択されたいずれか一つの元素であり、w5、x5、y5、z5、およびp5はそれぞれ、 $0 < w5 < 0.1$ 、 $0 < x5 < 0.1$ 、 $0 < y5 < 0.005$ 、 $0 < z5 < 0.006$ 、 $0 < w5 + x5 + y5 + z5 < 0.2$ 、 $0 < p5 < 0.1$ であり、m5は $0.95 < m5 < 1.1$ 、n5は $0.95 < n5 < 1.1$ である。

【0017】

前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子のシェル部組成は、前記コア部との境界面で前記化学式5で表され、前記シェル部の最外殻では下記化学式6で表され、前記境界面から前記最外殻に行くほどニッケル(Ni)、M1、M2およびM3の各モル含量が漸進的に変化するものであってもよい。

[化学式6]



【0018】

上記化学式6中、M1はMn、Mg、Sn、Ca、Ge、およびGaを含む群より選択されたいずれか一つの元素であり、M2はZrであり、M3はAlであり、XはF、N、およびPを含む群より選択されたいずれか一つの元素であり、w6、x6、y6、z6、およびp6はそれぞれ、 $0 < w6 < 0.3$ 、 $0 < x6 < 0.3$ 、 $0 < y6 < 0.007$ 、 $0 < z6 < 0.006$ 、 $0 < w6 + x6 + y6 + z6 < 0.5$ 、 $0 < p6 < 0.1$ であり、m6は $0.95 < m6 < 1.1$ であり、n6は $0.95 < n6 < 1.1$ である。

【0019】

前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子は、平均粒径が $10 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ である第1化合物、そして平均粒径が $1 \mu\text{m} \sim 6 \mu\text{m}$ である第2化合物を含むことができる。

【0020】

前記第1化合物および第2化合物の混合重量比は、 $60 : 40 \sim 90 : 10$ であっててもよい。

【0021】

前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子は、下記式3の値が50%以上であっててもよい。

[式3]

$$R2 / (R2 + D2) * 100\%$$

【0022】

上記式3中、R2は前記ニッケル系金属酸化物粒子内のコア部の半径であり、D2は前記ニッケル系金属酸化物粒子内のシェル部の厚さである。

【0023】

前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子は、前記式3の値が75%以上であっててもよい。

【0024】

一実施形態によるリチウム二次電池は、負極、本開示の一実施形態によるリチウム二次電池用正極活物質を含む正極および電解質を含むことができる。

【発明の効果】

【0025】

実施形態によるリチウム二次電池用正極活物質は、高温環境でも優れた抵抗特性を有し、充放電サイクル進行後にも抵抗増加率を最少化することができる。

【0026】

また、実施形態による正極活物質は、ニッケル系リチウム金属酸化物粒子のシェル部で濃度勾配を適切に制御することによって高容量化および構造安定化を同時に実現することができる。

【発明を実施するための形態】

【0027】

10

20

30

40

50

以下、本発明の様々な実施形態について本発明の属する技術分野における通常の知識を有する者が容易に実施することができるように詳しく説明する。本発明は様々な異なる形態に実現でき、ここで説明する実施形態に限定されない。

【0028】

また、明細書全体で、ある部分がある構成要素を“含む”というとき、これは特に反対になる記載がない限り、他の構成要素を除くのではなく他の構成要素をさらに含むことができることを意味する。

【0029】

本発明の一実施形態では、コア部およびシェル部を含むニッケル系リチウム金属酸化物粒子および前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子の表面に位置するコーティング層を含み、前記コーティング層は希土類元素のオキシヒドロキシドを含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質を提供する。

10

【0030】

具体的に、前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子は、コア部、そして前記コア部を囲み、前記コア部との境界面から外殻方向に行くほどニッケルの濃度が漸進的に減少する濃度勾配 (gradient) を形成するシェル部を含む。

【0031】

また、前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子の表面には前記シェル部の外面を囲むコーティング層が位置し、前記コーティング層は希土類元素のオキシヒドロキシドを含むことができる。

20

【0032】

具体的に、前記希土類元素は、例えば、セリウム (Ce)、コバルト (Co)、タングステン (W)、ランタン (La)、ハフニウム (Hf) およびセレンウム (Se) のうちの少なくとも一つであってもよい。

【0033】

このように、前記コーティング層に含まれている希土類元素のオキシヒドロキシドによって、正極界面での電解液による分解反応を抑制することができる。具体的に、電解液に存在するルイス酸 (Lewis acid) と正極界面に位置する元素間の副反応を抑制することができるのである。これにより、高温環境でも抵抗特性が顕著に向上した正極活物質を実現することができる。

30

【0034】

一方、前述のように、ニッケル系金属酸化物は、ニッケルの含量が高まるほど高容量化は可能であるが、構造的に不安定になる短所がある。

【0035】

しかし、本発明の一実施形態で提供される正極活物質は、コア - シェル濃度勾配 (Core - Shell Gradient、以下、“CSG”) が形成されたものである。前記CSG形態は、コア部ではニッケルの平均濃度が一定水準以上高濃度に維持され、コア部およびシェル部の境界面でニッケルの濃度が急降下された後、前記境界面でシェル部の最外殻方向に行くほど漸進的にニッケルの濃度が減少することを意味する。

【0036】

即ち、前記正極活物質は、CSG形態に構成されたニッケル系リチウム金属酸化物粒子を含むため、高いニッケル含量にもかかわらず、構造的な安定性に優れている。

40

【0037】

したがって、コア部内のニッケルのモル含量は高く維持して高容量化しながらも、シェル部内のニッケルのモル含量は減少させるが、異種金属 (例えば、Mn、Co、Alなど) のモル含量を増加させて正極活物質の構造を安定化することができる。

【0038】

さらに、前記CSG形態を有するニッケル系リチウム金属酸化物粒子は、シェル (shell) 部で金属濃度が変わることによってその1次粒子 (primary particle) が縦横比 (長軸対短軸の比) が1より大きい棒 (rod) 形状を有することができる

50

る。

【0039】

このような1次粒子形態を有する場合、結晶構造上、a面が表面部に向かうようになって、電解質と正極活物質間のリチウム(Li)イオンの移動が行われ易くなる利点がある。また、イオン伝導性および電気伝導性が高く、本実施形態の正極活物質を適用する場合、電池の初期効率、寿命特性などを向上させるのに有利な長所がある。

【0040】

一方、ニッケル系リチウム金属酸化物は、その前駆体を焼成する温度によって結晶の大きさが変化し、それによって1次粒子特性(形態、大きさなど)が変化する問題がある。

【0041】

しかし、本発明の一実施形態で提供される正極活物質は、前記CSG形態を有しながら、ZrおよびAlが同時ドーピングされたニッケル系リチウム金属酸化物粒子を含むため、結晶大きさおよびそれによる1次粒子特性を適切に制御するのに有利である。これによって、本実施形態の正極活物質を適用した電池の出力特性および寿命特性の向上、高温充放電サイクル進行時のDC-IR抵抗増加率の最小化などの効果を実現することができる。

【0042】

具体的に、前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子内のZr:Alのモル比は、15:1~0.4:1、例えば10:1~2:1であってもよい。前記範囲でZrと共にドーピングされるAlのドーピング量が増加するほど、同一な焼成温度でさらに結晶の大きさが減少した粒子が得られ、それによって活物質の1次粒子の大きさは減少し、その形態がより明確に制御される。

【0043】

より具体的に、前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子内のZrのドーピング量は2,000~5,000ppmであってもよく、2,000~4,000ppm、具体的に2,200~3,800ppmであってもよい。ニッケル系リチウム金属酸化物粒子内のZrドーピング量が2000ppm未満である場合、サイクル性能が低下され、5000ppmを超過する場合、放電容量が低下されうる問題点がある。したがって、Zrのドーピング量が前記範囲を満足する場合、本実施形態による正極活物質を適用する場合、放電容量低下がなくサイクル性能に優れた二次電池を実現することができる。

【0044】

また、これと共にドーピングされるAlのドーピング量は、100~1,500ppm、100~500ppm、具体的に120~320ppmであってもよい。ニッケル系リチウム金属酸化物粒子内のAlドーピング量が100ppm未満である場合、サイクル性能が低下され、1500ppmを超過する場合、放電容量が低下されうる問題点がある。したがって、Alのドーピング量が前記範囲を満足する場合、本実施形態による正極活物質を適用すると、放電容量低下がなくサイクル性能に優れた二次電池を実現することができる。

【0045】

同時に、前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子は、粒子の大きさ別に均一な内部組成(即ち、CSG形態とドーピング量)を有することができる。即ち、粒子が異なる2種の前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子を一定比率で混合して、正極のエネルギー密度を高めることができる。

【0046】

これは、いわゆるバイモーダル(bi-modal)技術であって、大きさが大きい粒子(以下、“大粒径粒子”という)の間の空隙を、大きさが小さい粒子(以下、“小粒径粒子”という)で埋めるようにして、単位体積内で多量の正極活物質を集積することができる技術である。

【0047】

即ち、本実施形態による、ニッケル系リチウム金属酸化物粒子は複数(plural)であり、互いに異なる粒径を有する2種の前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子の混合物

10

20

30

40

50

であってもよい。

【0048】

これは、同様なCSG形態およびドーピング特性を有するが、互いに異なる粒径を有するニッケル系リチウム金属酸化物粒子を混合したものである。したがって、大粒径粒子の間の空隙を小粒径粒子が埋めることによって、単位体積内で多量の正極活物質を集積することができる。よって、正極のエネルギー密度を高めるのが有利である。

【0049】

具体的に、前記混合物は、平均粒径(D50粒径)が互いに異なる第1化合物および第2化合物を含むことができる。

【0050】

第1化合物は、例えば、平均粒径(D50粒径)が $10\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ 、より具体的に、 $12\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ である大粒径ニッケル系リチウム金属酸化物粒子であってもよい。大粒径ニッケル系リチウム金属酸化物粒子の平均粒径が前記範囲を満足する場合、小粒子と混合してバイモーダル形態の正極活物質を製造する場合にペレット密度が増加するので、本実施形態による正極活物質を適用する場合、二次電池の容量を向上させることができる。

【0051】

また、第2化合物は、例えば、平均粒径(D50粒径)が $1\ \mu\text{m} \sim 6\ \mu\text{m}$ 、より具体的に $4\ \mu\text{m} \sim 6\ \mu\text{m}$ の小粒径ニッケル系リチウム金属酸化物粒子であってもよい。

【0052】

また、小粒径ニッケル系リチウム金属酸化物粒子の平均粒径が前記範囲を満足する場合、大粒子と混合してバイモーダル形態の正極活物質を製造する場合にペレット密度が増加するので、本実施形態による正極活物質を適用する場合、二次電池の容量を向上させることができる。

【0053】

本明細書において、D50粒径は、多様な粒子が分布されている活物質粒子を体積比として50%まで粒子を累積させた時の粒子大きさを意味する。

【0054】

この場合、大粒径ニッケル系リチウム金属酸化物粒子および小粒径ニッケル系リチウム金属酸化物粒子の混合重量比は、60:40~90:10であってもよい。

【0055】

また、前述のように、本実施形態による前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子は、1次粒子形態が棒(rod)形態であってもよい。

【0056】

したがって、前記第1化合物は、a軸格子定数(lattice parameter)が $2.85 \sim 2.88$ 、より具体的に、 $2.86 \sim 2.88$ であってもよい。また、c軸格子定数(lattice parameter)は $14.13 \sim 14.37$ 、より具体的に、 $14.17 \sim 14.34$ であってもよい。同時に、結晶大きさ(Crystalline size)は $60\ \text{nm} \sim 200\ \text{nm}$ 、より具体的に、 $80\ \text{nm} \sim 120\ \text{nm}$ であってもよい。

【0057】

但し、大粒径ニッケル系リチウム金属酸化物粒子にZrが単独ドーピングされた場合も、前記範囲のa軸およびc軸格子定数(lattice parameter)を有することができる。即ち、大粒径ニッケル系リチウム金属酸化物粒子に対して、ZrおよびAl同時ドーピングされた場合、Zr単独ドーピングされた場合に比べてa軸およびc軸格子定数(lattice parameter)には大きな変化がない。

【0058】

しかし、大粒径ニッケル系リチウム金属酸化物粒子にZrおよびAl同時ドーピングされた場合、Zr単独ドーピングされた場合に比べて結晶大きさ(Crystalline size)に大きな変化がある。具体的に、大粒径ニッケル系リチウム金属酸化物粒子にZrおよびAl同時ドーピングされた場合の結晶大きさは、 $60\ \text{nm} \sim 200\ \text{nm}$ 、具体

10

20

30

40

50

的に80 nm ~ 120 nm、80 nm ~ 100 nmであってもよい。また、Zr単独ドーピングされた場合の結晶サイズは、100 nmを超過することがある。

【0059】

一方、前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子は、粒子大きさ別に均一な内部組成（即ち、CSG形態とドーピング量）を有することができる。よって、先に説明したバイモダル活物質を実現するのに有利である。

【0060】

前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子は、粒子大きさ別に、下記式3の値が50%以上90%以下、具体的に75%以上85%以下であってもよい。ニッケル系リチウム金属酸化物粒子が下記式3の値が50%以上を満足する場合、本実施形態による正極活物質を適用した二次電池の電気化学特性および熱安全性を向上させることができる。

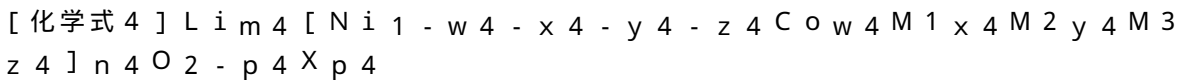
$$[\text{式3}] R^2 / (R^2 + D^2) * 100\%$$

【0061】

上記式3中、R²は前記ニッケル系金属酸化物粒子内のコア部の半径であり、D²は前記ニッケル系金属酸化物粒子内のシェル部の厚さである。

【0062】

前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子の平均組成、即ち、第1化合物および第2化合物を含むニッケル系リチウム金属酸化物の平均組成は、下記化学式4で表される。



【0063】

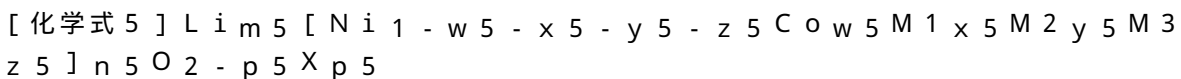
上記化学式4中、M₁はMn、Mg、Sn、Ca、Ge、およびGaを含む群より選択されたいずれか一つの元素であり、M₂はZrであり、M₃はAlであり、XはF、N、およびPを含む群より選択されたいずれか一つの元素であり、w₄、x₄、y₄、z₄、およびp₄はそれぞれ、0 < w₄ < 0.2、0 < x₄ < 0.2、0 < y₄ < 0.006、0 < z₄ < 0.006、0 < w₄ + x₄ + y₄ + z₄ < 0.4、0 ≤ p₄ ≤ 0.1であり、m₄は0.95 ≤ m₄ ≤ 1.1、n₄は0.95 ≤ n₄ ≤ 1.1である。

【0064】

より具体的に、0.002 < y₄ < 0.005、0.0004 ≤ z₄ ≤ 0.0015、p₄ ≧ 0であってもよい。

【0065】

また、前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子のコア部組成は、即ち、第1化合物および第2化合物を含むニッケル系リチウム金属酸化物でコア部の組成は、下記化学式5で表される。



【0066】

上記化学式5中、M₁はMn、Mg、Sn、Ca、Ge、およびGaを含む群より選択されたいずれか一つの元素であり、M₂はZrであり、M₃はAlであり、XはF、N、およびPを含む群より選択されたいずれか一つの元素であり、w₅、x₅、y₅、z₅、およびp₅はそれぞれ、0 ≤ w₅ ≤ 0.1、0 ≤ x₅ ≤ 0.1、0 < y₅ < 0.005、0 < z₅ < 0.006、0 ≤ w₅ + x₅ + y₅ + z₅ ≤ 0.2、0 ≤ p₅ ≤ 0.1であり、m₅は0.95 ≤ m₅ ≤ 1.1、n₅は0.95 ≤ n₅ ≤ 1.1である。

【0067】

より具体的に、0.002 < y₅ < 0.004、0 < z₅ < 0.0015、p₅ ≧ 0であってもよい。

【0068】

前記ニッケル系リチウム金属酸化物粒子のシェル部組成は、即ち、第1化合物および第2化合物を含むニッケル系リチウム金属酸化物でシェル部の組成は、前記境界面で前記化学式5で表され、前記最外殻では下記化学式6で表され、前記境界面からシェル部の最外殻

10

20

30

40

50

に至るまでニッケル (Ni)、M1、M2 および M3 の各モル含量が漸進的に変化するものであってもよい。

【化学式6】 $Li_m [Ni_{1-w-x-y-z} Co_w M_1^x M_2^y M_3^z]_n O_{2-p} X_p$
【0069】

上記化学式6中、M1はMn、Mg、Sn、Ca、Ge、およびGaを含む群より選択されたいずれか一つの元素であり、M2はZrであり、M3はAlであり、XはF、N、およびPを含む群より選択されたいずれか一つの元素であり、w、x、y、z、およびpはそれぞれ、 $0 < w \leq 0.3$ 、 $0 < x \leq 0.3$ 、 $0 < y \leq 0.007$ 、 $0 < z \leq 0.006$ 、 $0 < w + x + y + z \leq 0.5$ 、 $0 \leq p \leq 0.1$ であり、mは0.95 ≤ m ≤ 1.1であり、nは0.95 ≤ n ≤ 1.1である。

10

【0070】

より具体的に、 $0.002 < y \leq 0.0065$ 、 $0 < z \leq 0.002$ 、 $p \leq 0$ であってもよい。

【0071】

したがって、本実施形態によるニッケル系リチウム金属酸化物粒子は、前記化学式4の全体組成および前記化学式5のコア部組成によって高容量を発現しながらも、前記化学式6のシェル部組成によって安定した構造を有することができる。

【0072】

前述の正極活物質は、リチウム二次電池の正極に有用に使用できる。即ち、一実施形態によるリチウム二次電池は、負極と共に、前述の正極活物質を含む正極、および電解質を含む。

20

【0073】

一実施形態によるリチウム二次電池は、正極、負極、そして前記正極および負極の間に配置されたセパレータを含む電極組立体を含むことができる。このような電極組立体はワインディングされるか折りたたまれてケースに収容されることによってリチウム二次電池を構成する。

【0074】

この時、ケースは円筒形、角型、薄膜型などの形態を有することができ、適用しようとする装置の種類によって適切に変形することができる。

30

【0075】

前記負極は、負極活物質、バインダーおよび選択的に導電材を混合して負極活物質層形成用組成物を製造した後、これを銅などの負極集電体に塗布して製造できる。

【0076】

前記負極活物質としては、リチウムをインターカレーション/デインターカレーションすることができる材料が使用され、例えば、リチウム金属やリチウム合金、コークス、人造黒鉛、天然黒鉛、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維などを使用する。

【0077】

前記バインダーとしては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース/スチレン-ブタジエンゴム、ヒドロキシプロピレンセルロース、ジアセチレンセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリエチレンまたはポリプロピレンなどを使用することができるが、これに限定されるのではない。前記バインダーは、前記負極活物質層形成用組成物の総量に対して1重量% ~ 30重量%で混合できる。

40

【0078】

前記導電材としては、電池に化学的変化を誘発しないながら導電性を有するものであれば特に制限されるわけではなく、具体的には天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛；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、サマーブラックなどのカーボンブラック；炭素繊維、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

50

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が使用できる。前記導電材は、前記負極活物質層形成用組成物の総量に対して0.1重量%～30重量%で混合できる。

【0079】

前記正極は、一実施形態による正極活物質を含むことができる。

【0080】

即ち、前述の正極活物質、バインダーおよび選択的に導電材を混合して正極活物質層形成用組成物を製造した後、この組成物をアルミニウムなどの正極集電体に塗布して製造することができる。また、導電材、結合剤および溶媒は前述の正極の場合と同様に使用される。

【0081】

前記リチウム二次電池に充填される電解質としては非水系電解質または公知の固体電解質などを使用することができ、リチウム塩が溶解されたものを使用することができる。

【0082】

前記リチウム塩は、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、および LiI からなる群より選択された1種以上を使用することができる。

【0083】

前記非水性電解質の溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネートなどの環状カーボネート；ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトンなどのエステル類；1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,2-ジオキサン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；アセトニトリルなどのニトリル類；ジメチルホルムアミドなどのアミド類などを使用することができるが、これに限定されるのではない。これらを単独または複数個を組み合わせ使用することができる。特に、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒を好ましく使用することができる。

【0084】

また、電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルなどの重合体電解質に電解液を含浸したゲル状重合体電解質や、 LiI 、 Li_3N などの無機固体電解質が可能である。

【0085】

前記セパレータは、耐化学性および疎水性のポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマー；ガラス繊維、ポリエチレンなどから製造されたシートや不織布などを使用することができる。電解液としてポリマーなどの固体電解質が使用される場合、固体電解質が分離膜を兼ねることもできる。

【0086】

以下、実験例を通じて本発明をさらに詳細に説明する。このような実験例は単に本発明を例示するためのものであり、本発明はここに限定されない。

【実施例】

【0087】

製造例1（大粒径正極活物質前駆体）

1) 金属塩溶液の製造

まず、ニッケル原料物質としては $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、コバルト原料物質としては $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、マンガン原料物質としては $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を用いて、 Ni 、 Co 、および Mn 濃度が互いに異なる二つの金属塩水溶液を製造した。

【0088】

コア部形成のための第1金属塩水溶液は、蒸留水内で $(\text{Ni}_{0.98}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{0.01})(\text{OH})_2$ の化学量論的モル比を満足するように前記各原料物質を混合し、全体

10

20

30

40

50

金属塩のモル濃度が 2.5 M になるように製造した。

【0089】

これと独立的に、シェル部形成のための第 2 金属塩水溶液は、蒸留水内で (Ni_{0.64}Co_{0.23}Mn_{0.13})(OH)₂ の化学量論的モル比を満足するように前記各原料物質を混合し、全体金属塩のモル濃度が 2.5 M になるように製造した。

【0090】

2) 共沈工程

二つの金属塩水溶液供給タンクが直列に連結された共沈反応器を準備し、それぞれの金属塩水溶液供給タンクに前記第 1 金属塩水溶液および前記第 2 金属塩水溶液を装入した。

【0091】

前記共沈反応器 (容量 20 L、回転モータの出力 200 W) に蒸留水 3 リットルを入れた後、窒素ガスを 2 リットル/分の速度で供給することによって、溶存酸素を除去し反応器の温度を 50 で維持させながら 140 rpm で攪拌した。

【0092】

また、キレート剤として 1.4 M 濃度の NH₄(OH) を 0.06 リットル/時間で、pH 調節剤として 8 M 濃度の NaOH 溶液を 0.1 リットル/時間で、それぞれ反応器に連続的に投入し、工程の進行中反応器内 pH 12 で維持されるようにその投入量を適切に制御した。

【0093】

このように pH が一定に維持されキレート剤が供給される反応器に、前記直列連結された二つの金属塩水溶液供給タンクから各金属塩溶液の投入時間および投入量を調節した。

【0094】

具体的に、前記第 1 金属塩水溶液を 0.4 リットル/時間で投入しながら、反応器のインペラ速度を 140 rpm に調節して、沈殿物の直径が約 11.1 μm になるまで共沈反応を行った。この時、流量を調節して溶液の反応器内の平均滞留時間は 10 時間程度になるようにし、反応が定常状態に到達した後に前記反応物に対して定常状態持続時間を与えて、より密度が高い共沈化合物を得るようにした。

【0095】

その次に、前記第 1 金属塩水溶液と前記第 2 金属塩水溶液の混合比率を変更させながら、全体供給溶液を 0.4 リットル/時間で投入し、前記第 1 金属塩水溶液の供給速度は 0.05 リットル/時間に漸進的に減少させ、前記第 2 金属塩水溶液の供給速度は 0.35 リットル/時間に漸進的に増加させた。この時、流量を調節して溶液の反応器内の平均滞留時間は 20 時間以内になるようにし、最終的に沈殿物の直径が 14.8 μm になるまで共沈反応を行った。

【0096】

3) 後処理工程

前記一連の共沈工程によって得られる沈殿物をろ過し、水で洗浄した後、100 のオーブン (oven) で 24 時間乾燥させて、粒子全体での組成が (Ni_{0.88}Co_{0.095}Mn_{0.025})(OH)₂ であり、平均粒径が 15 μm である複数の大粒径粒子を製造例 1 の活物質前駆体として得た。

【0097】

製造例 2 (小粒径正極活物質前駆体)

1) 金属塩溶液の製造

製造例 1 と同一の第 1 金属塩水溶液および第 2 金属塩水溶液を製造した。

【0098】

2) 共沈工程

製造例 1 と同一の反応器を用いて、他の条件は同一にし、各金属塩溶液の投入時間および投入量を異にした。

【0099】

具体的に、前記第 1 金属塩水溶液を 0.4 リットル/時間で投入しながら、反応器のイン

10

20

30

40

50

ペラ速度を140rpmに調節して、沈殿物の直径が約3.8~4.5μmになるまで共沈反応を行った。この時、流量を調節して溶液の反応器内の平均滞留時間は10時間程度になるようにし、反応が定常状態に到達した後に前記反応物に対して定常状態持続時間を与えて、より密度が高い共沈化合物を得るようにした。

【0100】

その次に、前記第1金属塩水溶液と前記第2金属塩水溶液の混合比率を変更させながら、全体供給溶液を0.4リットル/時間で投入し、前記第1金属塩水溶液の供給速度は0.05リットル/時間に漸進的に減少させ、前記第2金属塩水溶液の供給速度は0.35リットル/時間に漸進的に増加させた。この時、流量を調節して溶液の反応器内の平均滞留時間は15時間以内になるようにし、最終的に沈殿物の直径が5.3μmになるまで共沈反応を行った。

10

【0101】

3) 後処理工程

前記一連の共沈工程によって得られる沈殿物をろ過し、水で洗浄した後、100のオーブン(oven)で24時間乾燥させて、粒子全体での組成が(Ni_{0.88}Co_{0.095}Mn_{0.025})(OH)₂であり、平均粒径が5μmである複数の小粒径粒子を製造例2の活物質前駆体として得た。

【0102】

実施例1 (CeO_xOHyコーティング層が形成されたバイモダル正極活物質、Zr:0.0037モルおよびAl:0.0005モル同時ドーピング)

20

正極活物質の製造

1) 焼成工程

(1) 製造例1で得られた大粒径正極活物質前駆体に対して、リチウム塩であるLiOH・H₂O(三全化学、battery grade)、ドーピング原料であるZrO₂(Aldrich、4N)およびAl(OH)₃(Aldrich、4N)を均一に混合した。

【0103】

前記混合時、前駆体：リチウム塩のモル比が1:1.05になるようにし、総量中のZrの含量は0.0037モル、Alの含量は0.0005モルになるようにした。

【0104】

前記混合物をtube furnace(内径50mm、長さ1,000mm)に装入して、酸素を200mL/minで流入させながら焼成した。

30

【0105】

前記焼成時、480で5h維持した後、700~750で16h維持し、昇温速度は5/minであった。これにより、粒子全体での組成がLi_{1.05}(Ni_{0.88}Co_{0.095}Mn_{0.025})(0.9958)Zr_{0.0037}Al_{0.0005}O₂である大粒径焼成体粉末を独立的に収得した。

【0106】

(2) 大粒径正極活物質前駆体の代わりに製造例2で得られた小粒径正極活物質前駆体を使用したことを除いては、前記(1)と同様な方法で粒子全体の組成がLi_{1.05}(Ni_{0.88}Co_{0.095}Mn_{0.025})(0.9958)Zr_{0.0037}Al_{0.0005}O₂である小粒径焼成体粉末を収得した。

40

【0107】

2) 混合および焼成工程

前記1)で製造された大粒径焼成体および前記小粒径焼成体を混合し、大粒径焼成体：小粒径焼成体の重量比は8:2にした。

【0108】

前記混合物の焼成後に水洗過程を経て表面の残留リチウムを除去した。

【0109】

3) コーティング工程

50

前記混合および焼成工程を経た物質に対して、 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ (Aldrich) を乾式混合後熱処理して CeO_xOH_y ($0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $x + y = 1$) が表面に均一にコーティングされるようにして、コーティング層が形成された正極活物質を製造した。

【0110】

コインセル製造

前記のように製造された正極活物質に対して、バインダーである PVDF (Polyvinylidene Fluoride、KF1100)、導電材であるデンカブラック (商業名: superp) を 92.5 : 3.5 : 4 (活物質 : バインダー : 導電材) の重量比で混合し、NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone) を添加してスラリー粘度を調整した。

10

【0111】

前記スラリーはドクターブレード (Doctor blade) を用いてアルミニウム箔 (Al foil、厚さ: 15 μm) 上にコーティングし、乾燥した後に圧延して正極を製造した。前記正極のローディング量は 14.6 mg/cm^2 になるようにした。

【0112】

電解液としては、1M LiPF_6 in EC : DMC : EMC = 3 : 4 : 3 (vol%) に対して、1.5 vol% の VC を添加したものを使用した。前記正極、電解液、PP 分離膜とリチウム負極 (200 μm 、Honzometal) を使用して通常の製造方法によって 2032 半電池 (half coin cell) を製造した。

【0113】

実施例 2 (CeO_xOH_y コーティング層が形成されたバイモーダル正極活物質、Zr : 0.0037 モルおよび Al : 0.001 モル同時ドーピング)

20

正極活物質の製造

1) 焼成工程

(1) 製造例 1 で得られた大粒径正極活物質前駆体に対して、リチウム塩である $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (三全化学、battery grade)、ドーピング原料である ZrO_2 (Aldrich、4N) および $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Aldrich、4N) を均一に混合した。

【0114】

前記混合時、前駆体 : リチウム塩のモル比が 1 : 1.05 になるようにし、総量中の Zr の含量は 0.0037 モル、Al の含量は 0.001 モルになるようにした。

30

【0115】

前記混合物を tube furnace (内径 50 mm、長さ 1,000 mm) に装入して、酸素を 200 mL/min で流入させながら焼成した。

【0116】

前記焼成時、480 で 5 h 維持した後、700 ~ 750 で 16 h 維持し、昇温速度は 5 / min であった。これにより、粒子全体での組成が $\text{Li}_{1.05}(\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.095}\text{Mn}_{0.025})_{0.09953}\text{Zr}_{0.0037}\text{Al}_{0.001}\text{O}_2$ である大粒径焼成体粉末を独立的に収得した。

【0117】

(2) 大粒径正極活物質前駆体の代わりに製造例 2 で得られた小粒径正極活物質前駆体を使用したことを除いては、前記 (1) と同様な方法で粒子全体の組成が $\text{Li}_{1.05}(\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.095}\text{Mn}_{0.025})_{0.09953}\text{Zr}_{0.0037}\text{Al}_{0.001}\text{O}_2$ である小粒径焼成体粉末を収得した。

40

【0118】

2) 混合および焼成工程

前記 1 で製造された大粒径焼成体および前記小粒径焼成体を混合し、大粒径焼成体 : 小粒径焼成体の重量比は 8 : 2 にした。

【0119】

前記混合物の焼成後に水洗過程を経て表面の残留リチウムを除去した。

50

【 0 1 2 0 】

3) コーティング工程

前記混合および焼成工程を経た物質に対して、 $Ce(OH)_4$ (Aldrich) を乾式混合後熱処理して CeO_xOH_y ($0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $x + y = 1$) が表面に均一にコーティングされるようにして、コーティング層が形成された正極活物質を製造した。

【 0 1 2 1 】

コインセル製造

実施例 1 と同様な方法でコインセルを製造した。

【 0 1 2 2 】

比較例 1 (コーティング層が形成されない場合—バイモダル正極活物質)

10

正極活物質の製造

実施例 1 で 3) コーティング層形成工程を除いて、1) および 2) に記載されたものと同様な方法で、コーティング層が形成されない正極活物質を製造した。

【 0 1 2 3 】

コインセル製造

実施例 1 と同様な方法でコインセルを製造した。

【 0 1 2 4 】

比較例 2 (ボロンがコーティングされた場合)

正極活物質の製造

実施例 1 と同様な方法で 1) 焼成工程、2) 混合および焼成工程を経た後、混合および焼成工程を経た物質に対して、水洗過程を経て表面の残留リチウムを除去した。 H_3BO_3 粉末を乾式混合した後に熱処理して、各焼成体粒子表面に B が均一にコーティングされるようにした。

20

【 0 1 2 5 】

最終的に、コーティング層全体を基準にして、B が 800 ppm コーティングされた正極活物質として得た。

【 0 1 2 6 】

コインセル製造

実施例 1 と同様な方法でコインセルを製造した。

【 0 1 2 7 】

比較例 3 (バイモダル正極活物質、Zr 単独ドーピング、Ce コーティング)

30

正極活物質の製造

1) 焼成工程

(1) 製造例 1 で得られた大粒径正極活物質前駆体に対して、リチウム塩である $LiOH \cdot H_2O$ (三全化学、battery grade)、ドーピング原料である ZrO_2 (Aldrich、4N) を均一に混合した。

【 0 1 2 8 】

前記混合時、前駆体：リチウム塩のモル比が 1 : 1.05 になるようにし、総量中の Zr の含量は 0.0037 モルになるようにした。

前記混合物を tube furnace (内径 50 mm、長さ 1,000 mm) に装入して、酸素を 200 mL/min で流入させながら焼成した。

40

【 0 1 2 9 】

前記焼成時、480 で 5 h 維持した後、700 ~ 750 で 16 h 維持し、昇温速度は 5 /min であった。これにより、粒子全体での組成が $Li_{1.05}(Ni_{0.88}Co_{0.095}Mn_{0.025})_{0.9963}Zr_{0.0037}O_2$ 大粒径焼成体粉末を独立的に収得した。

【 0 1 3 0 】

(2) 大粒径正極活物質前駆体の代わりに製造例 2 で得られた小粒径正極活物質前駆体を使用したことを除いては、前記 (1) と同様な方法で、組成が $Li_{1.05}(Ni_{0.88}Co_{0.095}Mn_{0.025})_{0.9963}Zr_{0.0037}O_2$ である小粒径焼成

50

体粉末を収得した。

【0131】

2) 混合および焼成工程

前記1)で製造された大粒径焼成体および前記小粒径焼成体を混合し、大粒径焼成体：小粒径焼成体の重量比は8：2にした、

【0132】

前記混合物の焼成後に水洗過程を経て表面の残留リチウムを除去した。

【0133】

3) コーティング工程

前記混合および焼成工程を経た物質に対して、 $Ce(OH)_4$ (Aldrich) を乾式混合後熱処理して CeO_xOH_y ($0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $x + y = 1$) が表面に均一にコーティングされるようにして、コーティング層が形成された正極活物質を製造した。

【0134】

コインセル製造

実施例1と同様な方法でコインセルを製造した。

【0135】

比較例4 (パイモダル正極活物質、Al単独ドーピング、Ceコーティング)

正極活物質の製造

1) 焼成工程

(1) 製造例1で得られた大粒径正極活物質前駆体に対して、リチウム塩である $LiOH \cdot H_2O$ (三全化学、battery grade)、ドーピング原料である ZrO_2 (Aldrich、4N) および $Al(OH)_3$ (Aldrich、4N) を均一に混合した。

【0136】

前記混合時、前駆体：リチウム塩のモル比が1：1.05になるようにし、総量中のAlの含量は0.0005モルになるようにした。

【0137】

前記混合物を tube furnace (内径50mm、長さ1,000mm) に装入して、酸素を200mL/minで流入させながら焼成した。

【0138】

前記焼成時、480℃で5h維持した後、700～750℃で16h維持し、昇温速度は5℃/minであった。これにより、粒子全体での組成が $Li_{1.05}(Ni_{0.88}Co_{0.095}Mn_{0.025})_{0.9995}Al_{0.0005}O_2$ である大粒径焼成体粉末を独立的に収得した。

【0139】

(2) 大粒径正極活物質前駆体の代わりに製造例2で得られた小粒径正極活物質前駆体を使用したことを除いては、前記(1)と同様な方法で粒子全体の組成が $Li_{1.05}(Ni_{0.88}Co_{0.095}Mn_{0.025})_{0.9995}Al_{0.0005}O_2$ である小粒径焼成体粉末を収得した。

【0140】

2) 混合および焼成工程

前記1)で製造された大粒径焼成体および前記小粒径焼成体を混合し、大粒径焼成体：小粒径焼成体の重量比は8：2にした。

【0141】

前記混合物の焼成後に水洗過程を経て表面の残留リチウムを除去した。

【0142】

3) コーティング工程

前記混合および焼成工程を経た物質に対して、 $Ce(OH)_4$ (Aldrich) を乾式混合後熱処理して CeO_xOH_y ($0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $x + y = 1$) が表面に均一にコーティングされるようにして、コーティング層が形成された正極活物質を製造した。

10

20

30

40

50

【0143】

コインセル製造

実施例1と同様な方法でコインセルを製造した。

【0144】

比較例5 (CeO₂コーティング層が形成された正極活物質)

正極活物質の製造

実施例1で1)および2)に記載されたものと同様な方法で表面の残留リチウムが除去された物質を収得し、前記混合および焼成工程を経た物質に対して、CeO₂を乾式混合後熱処理してCeO₂が表面に均一にコーティングされるようにして、コーティング層が形成された正極活物質を製造した。

10

【0145】

コインセル製造

実施例1と同様な方法でコインセルを製造した。

【0146】

参考例1 (大粒径正極活物質前駆体、AlおよびZrドーピング、Ceコーティング)

製造例1で得られた大粒径正極活物質前駆体に対して、リチウム塩であるLiOH・H₂O(三全化学、battery grade)、ドーピング原料であるZrO₂(Aldrich、4N)およびAl(OH)₃(Aldrich、4N)を均一に混合した。

【0147】

前記混合時、前駆体：リチウム塩のモル比が1:1.05になるようにし、総量中のZrの含量は0.0037モル、Alの含量は0.0005モルになるようにした。

20

【0148】

前記混合物をtube furnace(内径50mm、長さ1,000mm)に装入して、酸素を200mL/minで流入させながら焼成した。

【0149】

前記焼成時、480℃で5h維持した後、700~750℃で16h維持し、昇温速度は5℃/minであった。これにより、粒子全体での組成がLi_{1.05}(Ni_{0.88}Co_{0.095}Mn_{0.025})Zr_{0.0037}Al_{0.0005}O₂であり、平均粒径が15μmである大粒径焼成体粉末を収得した。

【0150】

焼成後に水洗過程を経て表面の残留リチウムが除去された大粒径焼成体を製造した。

30

【0151】

前記表面残留リチウムが除去された物質に対して、Ce(OH)₄(Aldrich)を乾式混合後熱処理してCeO_xOH_y(0<x<1、0<y<1、x+y=1)が表面に均一にコーティングされるようにして、コーティング層が形成された正極活物質を製造した。

【0152】

参考例2 (小粒径正極活物質前駆体、AlおよびZrドーピング、Ceコーティング)

製造例2で得られた小粒径正極活物質前駆体を使用したことを除いては、参考例1と同様な方法で、粒子全体での組成がLi_{1.05}(Ni_{0.88}Co_{0.095}Mn_{0.025})Zr_{0.0037}Al_{0.0005}O₂であり、平均粒径が5μmである小粒径焼成体粉末を収得した。

40

【0153】

焼成後に水洗過程を経て表面の残留リチウムが除去された小粒径焼成体を製造した。

【0154】

前記表面残留リチウムが除去された物質に対して、Ce(OH)₄(Aldrich)を乾式混合後熱処理してCeO_xOH_y(0<x<1、0<y<1、x+y=1)が表面に均一にコーティングされるようにして、コーティング層が形成された正極活物質を製造した。

【0155】

50

実験例 1 - 充放電特性評価

実施例 1 ~ 2、比較例 1 ~ 2 および参考例 1 によって製造されたりチウム二次電池に対し
て、

定電流 - 定電圧で 0.2 C、4.25 V、0.005 C カット - オフ条件で充電および定
電流 0.2 C、2.5 V カット - オフ条件で放電して充電容量および放電容量を測定した。

【 0 1 5 6 】

結果は、下記表 1 に示した。

【 0 1 5 7 】

【表 1】

区分	充電容量 [mAh / g]	放電容量 [mAh / g]	クーロン効率 [%]
実施例 1	234.2	213.8	91.3
実施例 2	233.4	212.6	91.1
比較例 1	232.2	209.1	90.1
比較例 2	237.5	215.2	90.6
参考例 1	232.2	207.3	89.3

10

【 0 1 5 8 】

表 1 を参照すれば、実施例 1 ~ 2 によって製造されたりチウム二次電池の場合、比較例 1
、 2 および参考例 1 によって製造されたりチウム二次電池と比較する時、充電および放電
容量に優れ、これにより、クーロン効率も優れたことが分かる。

20

【 0 1 5 9 】

したがって、本実施例による正極活物質をリチウム二次電池に適用する場合、充放電特性
を向上させることができることを確認できる。

【 0 1 6 0 】

実験例 2 - 直流内部抵抗 (Direct Current、Internal resistance : DC - IR) 測定

実施例 1 ~ 2、比較例 1 ~ 5 および参考例 2 によって製造されたりチウム二次電池に対し
て、実験例 2 のような条件で充放電を実施し、各サイクルで放電初期 60 秒間電圧変動基
準にして直流内部抵抗 (DC - IR) を測定した。

30

【 0 1 6 1 】

1st サイクルでの DC - IR 値および 30th サイクルでの DC - IR 値を表示し、そ
の増加量を計算して下記表 2 に示した。

【 0 1 6 2 】

【表 2】

区分	1 st DC - IR [Ω]	30 th DC - IR [Ω]	増加量 [Ω]
実施例 1	11.8	25.3	13.5
実施例 2	11.3	25.1	13.8
比較例 1	12.5	35.0	22.5
比較例 2	19.7	39.1	19.4
比較例 3	11.8	29.1	17.3
比較例 4	11.6	29.3	17.7
比較例 5	11.5	28.3	16.8
参考例 2	10.0	45.0	35.0

40

【 0 1 6 3 】

表 2 を参照すれば、実施例 1 ~ 2 によって製造されたりチウム二次電池の場合、充放電を

50

30 回行った後にも抵抗増加量が大きくないことが分かる。

【0164】

これに反し、比較例 1 ~ 5 および参考例 2 によって製造されたりチウム二次電池の場合、30 サイクル進行後に、抵抗増加量が顕著に上昇した。

【0165】

したがって、本実施例による正極活物質を適用する場合、抵抗特性に優れたリチウム二次電池を実現することができることを確認できる。

【0166】

本発明は前記実施例に限定されるわけではなく、互いに異なる多様な形態に製造でき、本発明の属する技術分野における通常の知識を有する者は本発明の技術的な思想や必須の特徴を変更せず他の具体的な形態に実施できるということが理解できるはずである。したがって、以上で記述した実施例はすべての面で例示的なものであり、限定的でないものと理解しなければならない。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (74)代理人 100095500
弁理士 伊藤 正和
- (74)代理人 100111235
弁理士 原 裕子
- (72)発明者 チェ、クォン ヤン
大韓民国 07987 ソウル ヤンチョン - グ モクドンドン - 口 350 532 - 1505
- (72)発明者 パク、ジョン イル
大韓民国 37673 キョンサンブク - ド ポハン - シ ナム - グ チゴク - 口 155 5 - 1002
- (72)発明者 ナム、サン チョル
大韓民国 02587 ソウル トンデムン - グ チヨンゲチョン - 口 471 101 - 1602
- (72)発明者 イ、サン - ヒュク
大韓民国 22405 インチョン チュン - グ ハヌルダルビット - 口 95
- 審査官 前田 寛之
- (56)参考文献 特開2012 - 230898 (JP, A)
特開2011 - 159619 (JP, A)
国際公開第2014 / 049976 (WO, A1)
特開2010 - 108899 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01M 4 / 525
H01M 4 / 505
H01M 4 / 36