

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-536685

(P2017-536685A)

(43) 公表日 平成29年12月7日 (2017. 12. 7)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/525 (2010. 01)	H O 1 M 4/525	5 H O 5 0
H O 1 M 4/505 (2010. 01)	H O 1 M 4/505	
H O 1 M 4/36 (2006. 01)	H O 1 M 4/36	Z

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2017-534507 (P2017-534507)	(71) 出願人	517113750
(86) (22) 出願日	平成27年1月21日 (2015. 1. 21)		エコプロ ビーエム コーポレイテッド
(85) 翻訳文提出日	平成27年10月7日 (2015. 10. 7)		ECOPRO BM CO., LTD.
(86) 国際出願番号	PCT/KR2015/000647		大韓民国 28117 チュンチョンブク
(87) 国際公開番号	W02016/039511		ドウ チョンジュシ チョンウォング オ
(87) 国際公開日	平成28年3月17日 (2016. 3. 17)		チャンエウブ 2サンダンロ 100
(31) 優先権主張番号	10-2014-0119852		100, 2 sandan-ro, Oc
(32) 優先日	平成26年9月11日 (2014. 9. 11)		hang-eup, Cheongwon
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		-gu, Cheongju-si, C
			hungcheongbuk-do, 2
			8117, Republic of K
			OREA
		(74) 代理人	100095577
			弁理士 小西 富雅

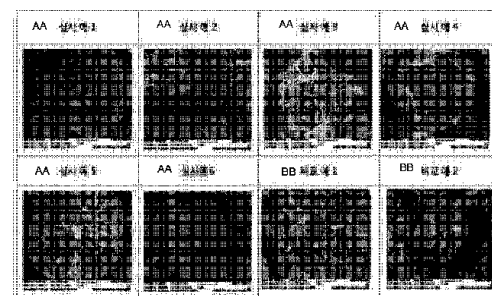
最終頁に続く

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

(57) 【要約】

本発明は、リチウム二次電池用正極活物質及びこれを含むリチウム二次電池に関し、より詳細には、一次粒子内及び二次粒子内のリチウムイオン拡散経路 (lithium ion diffusion path) が、特定の方向性を有して形成されることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質及びこれを含むリチウム二次電池に関するものである。本発明において、リチウム二次電池用正極活物質は、一次粒子内及び二次粒子内で方向性を示すリチウムイオン拡散経路によってリチウムイオンの伝導速度が速く、高いリチウムイオン伝導率を示すだけでなく、充放電を繰り返しても結晶構造が容易に崩壊されなくなりサイクル特性が向上する。

【選択図】 図3



AA ... Example
BB ... Comparative Example

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

遷移金属を含む層状構造の正極活物質であって、
一次粒子が凝集された球形の二次粒子で、一次粒子のアスペクト比が 1 以上であり、
前記一次粒子内のリチウムイオン拡散経路(lithium ion diffusion path)である a 軸方向が、一次粒子の長軸と平行に形成されていることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 2】

前記一次粒子内のリチウムイオン拡散経路である a 軸方向が、二次粒子の中心方向への方向性を示すことを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

10

【請求項 3】

前記一次粒子内のリチウムイオン拡散経路が、粒子全体の中心方向への方向性を有して形成され、前記二次粒子の表面から中心までリチウムイオン拡散経路が 1 次元又は二次元のトンネル構造を有することを特徴とする、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 4】

前記一次粒子内のリチウムイオン拡散経路である a 軸方向が、二次粒子の表面と二次粒子の中心とを連結する連結線と $\pm 40^\circ$ 以内の角度を形成することを特徴とする、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 5】

前記リチウムイオン拡散経路が、二次粒子の表面と二次粒子の中心とを連結する連結線と $\pm 40^\circ$ 以内の角度を形成する 1 次粒子が占める面積が 2 次粒子面積の 10% 以上であることを特徴とする、請求項 4 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

20

【請求項 6】

前記一次粒子の中で前記アスペクト比が 1 以上であり、前記粒子内のリチウムイオン拡散経路が、粒子の長軸と平行に形成される一次粒子が占める面積が二次粒子面積の 40% 以上であることを特徴とする、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 7】

前記二次粒子は、下記化学式 1 で表示され、

<化学式 1>



(前記化学式 1 で $0.9 \leq x \leq 1.15$ 、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.65$ 、 $0 \leq c \leq 0.15$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ 、Me は、Al、Mg、B、P、Ti、Si、Zr、Ba 及びこれらの組合からなる群より選択される少なくとも 1 つ以上の元素、X は、F、 BO_3 、及び PO_4 等の陰イオンから選択される少なくとも 1 つ以上の元素乃至分子である)

粒子全体において遷移金属の濃度が一定であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

30

【請求項 8】

請求項 1 乃至請求項 7 のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極活物質を含むリチウム二次電池。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池用正極活物質及びこれを含むリチウム二次電池に関し、より詳細には一次粒子内及び二次粒子内のリチウムイオン拡散経路(lithium ion diffusion path)が特定の方向性を有して形成されることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質及びこれを含むリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

最近、エネルギー貯蔵技術に対する関心がますます高くなっている。携帯電話、カムコ

50

ーダー及びノート型コンピュータ、さらには電気自動車のエネルギーまで適用分野が拡大され、電気化学素子の研究と開発に対する努力が益々具体化している。電気化学素子は、このような面で最も注目を浴びている分野であり、その中でも充放電が可能である二次電池の開発は関心の焦点となっている。

【0003】

現在、適用されている二次電池の中で1990年代初に開発されたリチウムイオン電池は小型、軽量、大容量電池として1991年に登場した以来、携帯機器の電源として広く使われている。リチウム二次電池は、水系電解液を使用するNi-MH、Ni-Cd、硫酸-鉛電池など従来の電池に比べて作動電圧が高く、エネルギー密度が著しく高いという長所によって脚光を浴びている。特に電気自動車及びエネルギー貯蔵用として使用される10 kWh級以上の中大型電池において主に採択されており、そのために高容量でありながらも、且つ長時間使用できる正極活物質が要求されている。

【0004】

熱安定性が優れたスピネルマンガン(LMO)及びオリビン系正極素材(LFP)の大容量二次電池の適用は、低いエネルギー密度により本格的な商用化に限界を示していて、電池特性を向上させるための高容量の層状系正極素材を適用する必要性が増加している。リチウム二次電池用正極素材のうち、層状系正極素材がこれまで商用化された素材の中において最も高い容量を具現することができる。スマートフォン等の小型IT機器において多く使用されるLiCoO₂は、中大型の電池に使用するためには安全性と低い容量と、そして主材料であるコバルト金属は、他の遷移金属と比較すると、高費用による経済性と、埋蔵量による資源の制限性、及び環境汚染による環境規制の問題等を有している。LiCoO₂と同一の構造を有するLiNiO₂は、価額が比較的に低価であり、理論容量が200mAh/gの高い容量を示すという長所によって、今まで多くの研究が行われて来た。しかし、脆弱な安全性と製造過程で発生される構造的な不安定性による急激な寿命性能低下の問題によって商用化されなかった。

【0005】

LiNiO₂の短所を改善するためにニッケルの一部を遷移金属元素に置換して、発熱開始温度を若干高温側に移動させるか、或いは急激な発熱を防止する等の試みがなされている。ニッケルの一部をコバルトに置換したLiNi_{1-x}Co_xO₂ (x=0.1~0.3)物質の場合、LiNiO₂に比べて比較的優れた充・放電特性と寿命特性とを示すが、十分な寿命性能を有していない。また、Ni位値に熱的安全性が優れるMnを一部置換したLi-Ni-Mn系複合酸化物又はMn及びCoに置換したLi-Ni-Mn-Co系複合酸化物の組成とその製造に関連した技術も広く公知され、最近、日本国特許出願2000-227858号では、LiNiO₂やLiMnO₂に遷移金属を部分置換する概念ではなく、MnとNi化合物とを原子レベルで均一に分散させて固溶体を作る新しい概念の正極活物質を開示した。

【0006】

NiをMn及びCoに置換したLi-Ni-Mn-Co系複合酸化物の組成に対するヨーロッパ特許第0918041号や米国特許第6040090号によれば、LiNi_{1-x}Co_xMn_yO₂ (0<y≤0.3)は、既存のNiおよびCoのみで構成された材料に比べて向上された寿命性能及び熱的安定性を有するが、依然としてNi系の熱的安定性及び寿命性能の低下を解決することができなかった。

【0007】

このような短所を無くすために韓国特許出願10-2005-7007548号に金属組成の濃度勾配を有するリチウム遷移金属酸化物に対する特許が提案されている。しかし、この方法は、合成の時、内部層と外部層との金属組成を異なりに合成して高い容量を具現することができるが、生成された正極活物質において金属組成が連続して漸進的に変化しない。熱処理過程により、金属組成の漸進的勾配をなすことはできるが、長期使用の際に内部層と外部層との界面が抵抗成分として作用して出力及び寿命性能を低下させ、850℃以上の高い熱処理温度では金属イオンの熱拡散によって濃度勾配差がほとんど発生し

ないので、性能向上の効果は微々たるものである。また、この発明により合成された粉末は、キレート剤であるアンモニアを使用しないので、粉末のタップ密度が低く、リチウム二次電池用正極活物質として使用するには好適ではない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上述のような課題を解決するために一次粒子内及び二次粒子内のリチウムイオン拡散経路 (lithiumion diffusion path) が特定の方向性を表れ、長寿命を具現できる新しい構造のリチウム二次電池用正極活物質を提供することを目的とする。

【0009】

また、本発明は、本発明によるリチウム二次電池用正極活物質を含むリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、前記のような課題を解決するために図1～図6に示すようなR3m構造の菱面体晶構造の層状構造であり、遷移金属を含む層状構造の正極活物質であって、一次粒子が凝集された二次粒子であり、一次粒子のアスペクト比が1以上であり、前記一次粒子内のリチウムイオン拡散経路であるa軸方向が一次粒子の長辺と平行に形成されていることを特徴とする。

【0011】

本発明によるリチウム二次電池用正極活物質は、前記一次粒子内のリチウムイオン拡散経路であるa軸方向が二次粒子の中心方向への方向性を示すことを特徴とする。

【0012】

本発明によるリチウム二次電池用正極活物質は、前記一次粒子内のリチウムイオン拡散経路が粒子全体の中心方向への方向性を有して形成され、前記二次粒子の表面から中心までリチウムイオン拡散経路が1次元又は二次元のトンネル構造を有することを特徴とする。

【0013】

本発明によるリチウム二次電池用正極活物質は、前記一次粒子内のリチウムイオン拡散経路が二次粒子の表面と二次粒子の中心とを連結する連結線と $\pm 40^\circ$ 以内の角度を形成することを特徴とする。

【0014】

また、本発明によるリチウム二次電池用正極活物質は、前記リチウムイオン拡散経路が、二次粒子の表面と二次粒子の中心とを連結する連結線と $\pm 40^\circ$ 以内の角度を形成する一次粒子が占める面積が二次粒子面積の10%以上であることを特徴とする。即ち、本発明によるリチウム二次電池用正極活物質は、前記一次粒子内でも、リチウムイオン拡散経路が二次粒子の中心部に向かって方向性を示しながら形成されることを特徴とする。

【0015】

本発明によるリチウム二次電池用正極活物質は、前記一次粒子内のリチウムイオン拡散経路が粒子全体の中心方向への方向性を有して形成され、前記二次粒子の表面から中心までリチウムイオン拡散経路が1次元又は二次元のトンネル構造を有することを特徴とする。

【0016】

本発明によるリチウム二次電池用正極活物質は、このようなりチウムイオン拡散経路によって、二次粒子内において一次粒子がリチウムイオンの伝導速度が速く、高いリチウムイオン伝導率を示すだけでなく、充放電を繰り返しても結晶構造が崩れ難くなりサイクル特性が向上される。即ち、本発明によるリチウム二次電池用正極活物質は、線型経路に1次元のトンネル構造で形成されたリチウムイオン拡散経路によって活物質の粒子とリチウムイオン又は電解質との間の電子伝達抵抗(chargetransfer resistance)、拡散(diffusion)、移動(migration)及び伝達(convection)が低いので、電池内部のインピーダンスを大

10

20

30

40

50

きく下げることができる。

【0017】

本発明によるリチウム二次電池用正極活物質は、前記一次粒子のアスペクト比が1以上であり、前記一次粒子内のリチウムイオン拡散経路が長軸、つまり、横軸と平行に形成されることを特徴とする。即ち、上述したようにリチウムイオンが充放電過程において一次粒子内部に吸蔵、脱離し、充放電が持続されてもリチウムイオン経路が長軸方向に形成されることによって、一次粒子内においてリチウムの吸蔵・脱離過程で影響を受ける結晶構造の部分が少なくなり、結果的に充放電により構造的安定性が確保されながら、寿命特性が改善される。

【0018】

本発明によるリチウム二次電池用正極活物質は、前記アスペクト比が1以上であり、前記粒子内のリチウムイオン拡散経路であるa軸方向が粒子の長軸と平行に形成される一次粒子が占める面積が、二次粒子面積の40%以上であることを特徴とする。

【0019】

本発明によるリチウム二次電池用正極活物質において、前記二次粒子は、下記化学式1で表され、粒子全体で遷移金属の濃度が一定であることを特徴とする。

【0020】

<化学式1>



(前記化学式1で $0.9 \leq x \leq 1.15$ 、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.65$ 、 $0 \leq c \leq 0.15$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ 、Meは、Al、Mg、B、P、Ti、Si、Zr、Ba、及びこれらの組合からなる群より選択される少なくとも1つ以上の元素であり、Xは、F、 BO_3 、 PO_4 等の陰イオンから選択される少なくとも1つ以上の原子乃至分子である)

本発明は、また本発明によるリチウム二次電池用正極活物質を含むリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0021】

本発明によるリチウム二次電池用正極活物質は、前記一次粒子内のリチウムイオン拡散経路(lithiumion diffusion path)であるa軸方向が一次粒子の長辺と平行な方向に形成され、また二次粒子の中心方向への方向性を有して形成されるので、充放電過程で一次粒子内へのリチウムイオンの吸蔵放出が容易になって本発明によるリチウム二次電池用正極活物質を含む電池の容量特性及び寿命特性が大きく改善される。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】図1は、菱面体晶(rhombohedral)構造を示す。

【図2】図2は、本発明の実施例1乃至6及び比較例1、2で製造された正極活物質粒子のSEM写真を示す。

【図3】図3は、本発明の実施例1乃至6及び比較例1、2で製造された正極活物質粒子の破断面のSEM写真を測定した結果を示す。

【図4】図4は、本発明の実施例4における粒子内で一次粒子の形状及び構造を、TEMを用いて測定した結果を示す。

【図5】図5は、本発明の比較例1の粒子内で一次粒子の形状及び構造を、TEMを用いて測定した結果を示す。

【図6】図6は、本発明の正極活物質粒子断面、一次粒子、及びリチウムイオン拡散経路に対する模式図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下では、本発明を実施例によってさらに詳細に説明する。しかし、本発明が以下の実施例によって限定されるものではない。

【0024】

10

20

30

40

50

<実施例 1>

共沈反応器（容量100 L、回転モーターの出力80 W以上）に蒸留水20 Lとキレート剤としてアンモニアを1000 gとを加えた後、反応器内の温度を48℃に維持しながら、モーターを350 rpmで攪拌した。反応槽に窒素ガスを3 L/min流量で連続的に供給した。

【0025】

硫酸ニッケル、硫酸コバルト、及び硫酸マンガンのモル比が1:1:1で混合された2.5 M濃度の前駆体水溶液を3.25 L/hr、28%濃度のアンモニア水溶液0.15 L/hrを反応器に連続的に投入した。また、pH調整のために25%濃度の水酸化ナトリウム水溶液を0.835 L/hr供給してpHを11.5に合わせて反応槽内の液面に連続して供給した。反応溶液温度を48℃~50℃に維持し、反応溶液のpHを11.5になるように25%濃度の水酸化ナトリウム水溶液を加えて金属水酸化物粒子を形成させた。反応が終結された後、共沈反応器(co-precipitation reactor)から球形のニッケルマンガンコバルト複合水酸化物の沈殿物を得た。

【0026】

前記沈殿された複合金属水酸化物を濾過し、水で洗浄した後に100℃温風乾燥機で12時間乾燥させて $(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})(\text{OH})_2$ の組成を有する金属複合水酸化物形態の前駆体粉末を得た。

【0027】

前記金属複合水酸化物と炭酸リチウム(Li_2CO_3)を1:1.00~1.10モル比に混合した後に2℃/minの乗温速度で700℃~1000℃の温度で10~20時間焼成させて $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})\text{O}_2$ の正極活物質粉末を得た。

【0028】

<実施例 2>

正極の組成が $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ になるように、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、及び硫酸マンガンの投入モル比を調整することを除いては、実施例1と同一の方法によって正極を製造した。

【0029】

<実施例 3>

正極の組成が $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ になるように硫酸ニッケル、硫酸コバルト、及び硫酸マンガンのモル比を調整することと、炭酸リチウムの代わりに水酸化リチウムを使用することとを除いては、実施例1と同一の方法によって正極を製造した。

【0030】

<実施例 4>

正極の組成が $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ になるように硫酸ニッケル、硫酸コバルト、及び硫酸マンガンのモル比を調整することを除いては、実施例1と同一の方法によって正極を製造した。

【0031】

<実施例 5>

正極のバルク組成が $\text{Li}(\text{Ni}_{0.820}\text{Co}_{0.145}\text{Al}_{0.035})\text{O}_2$ になるように硫酸ニッケル、硫酸コバルト、及び硫酸マンガンのモル比を調整することを除いては、実施例4と同一の方法によって正極を製造した。

【0032】

<実施例 6>

正極組成が $\text{Li}(\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.07}\text{Al}_{0.03})\text{O}_2$ になるように硫酸ニッケル、硫酸コバルト、及び硫酸マンガンのモル比を調整することを除いては、実施例4と同一の方法によって正極を製造した。

【0033】

<比較例 1>

容量 100 L の反応器に蒸留水 80 リットルとキレート剤としてアンモニアを 1000 g 加えた後、反応器内の温度を $50 \pm 2^\circ\text{C}$ で維持しながら、モーターを 5000 rpm にして攪拌した。また、反応槽に窒素ガスを 3 L/min 流量で連続的に供給した。次に硫酸ニッケル、硫酸コバルト、及び硫酸マンガンのモル比 8 : 1 : 1 で混合された 1 M 濃度の前駆体水溶液を 6.5 L/hr で、28 % 濃度のアンモニア水溶液を 0.6 L/hr で、反応器に連続的に投入した。また、pH 調整のために 25 % 濃度の水酸化ナトリウム水溶液を 1.5 ~ 2.0 L/hr で供給して pH を 11 ~ 12 に合わせて、反応槽内の液面に連続的に供給した。反応溶液温度を $50 \pm 2^\circ\text{C}$ に維持し、反応溶液の pH を 11 乃至 12 に維持されるように 25 % 濃度の水酸化ナトリウム水溶液を加えて金属水酸化物粒子を形成した。反応器内部が正常状態になった 30 時間後、オーバーフローパイプから排出された水酸化物粒子を連続的に取り水で洗浄した後、100 °C の温風乾燥機で 12 時間乾燥して $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 組成を有する金属複合水酸化物状の前駆体粉末を得た。

10

【0034】

前記金属複合水酸化物と水酸化リチウム ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) を 1 : 1.00 ~ 1.10 モル比で混合した後に $2^\circ\text{C}/\text{min}$ の乗温速度で加熱した後、 550°C で 10 時間熱処理を行った後、 750°C において 20 時間焼成させて正極活物質粉末を得た。

【0035】

<比較例 2>

硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硝酸アルミニウムのモル比が 81.5 : 15 : 3.5 比率に混合された 1 M 濃度の前駆体水溶液を使用したことを除いては、比較例 1 と同様の方法で合成した。

20

【0036】

<実験例：SEM 写真測定>

実施例 1 乃至 6 及び比較例 1 及び 2 において製造された正極活物質粒子及び破断面の SEM 写真を測定し、その結果を図 2 及び図 3 に示した。

【0037】

図 2 において、本発明の実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 及び 2 で製造された正極活物質粒子は、一次粒子が凝集された球形の二次粒子であることが分かる。

30

【0038】

粒子の破断面に対する SEM 写真である図 3 において、本発明の実施例 1 ~ 6 において製造された粒子の場合、一次粒子のアスペクト比が 1 以上であり、一次粒子が長軸方向に、粒子の中心方向への方向性を有して成長したことに比べて、比較例 1 及び 2 の場合、一次粒子が円状に近く、二次粒子の内部に一次粒子の方向性が観察されないことが分かる。

【0039】

<実験例：TEM 写真測定>

前記実施例 4 及び比較例 1 の一次粒子の模様及び構造を、TEM を用いて測定し、その結果を図 4 ~ 図 5 に示した。

【0040】

図 4 において、本発明の実施例 4 にて製造された粒子の場合、一次粒子内のリチウムイオン拡散経路 (lithium ion diffusion path) である a 軸方向が粒子の長軸方向に形成されることと同時に、また、前記一次粒子内のリチウムイオン拡散経路である a 軸方向が二次粒子の中心方向への方向性を示すことを確認することができる。

40

【0041】

これに比べて比較例 1 にて製造された粒子の TEM 写真を示す図 5 の場合、リチウムイオン拡散経路である a 軸方向が粒子の中心方向に向かわないことのみでなく、長軸と平行になされていないことを確認することができる。

【0042】

<実験例：粒子特性測定>

50

【0043】

【表1】

区分	I C P 結果 (m o l e %)				粒度結果 (μ m)		
	N i	C o	M n	A l	D 1 0	D 5 0	D 9 0
実施例 1	33.6	33.7	32.7	—	7.8	10.4	14.1
実施例 2	49.6	20.3	30.1	—	7.8	10.6	14.6
実施例 3	70.2	20.3	9.6	—	7.5	9.9	12.8
実施例 4	79.1	11.3	9.7	—	7.2	9.5	11.9
実施例 5	82.1	14.4	—	3.5	4.1	10.7	14.4
実施例 6	89.5	7.5	—	3.1	4.5	11.4	15.3
比較例 1	80.2	9.9	9.7	—	4.7	9.3	14.0
比較例 2	81.5	14.8	—	3.4	7.2	11.4	15.3

10

20

【0044】

<製造例：電池製造>

前記実施例1～6及び比較例1及び2で製造された正極活物質と、導電剤としてs u p e r - P、結合剤としては、ポリビニリデンフルオライド (P V d F) を92：5：3の重量比で混合してスラリーを製造した。前記スラリーを15 μ m厚さのアルミニウム薄に均一に塗布し、135℃で真空乾燥してリチウム二次電池用正極を製造した。

30

【0045】

前記正極と、リチウムホイルを相対電極とし、多孔性ポリエチレン膜 (C e l g a r d , L L C . 製、C e l g a r d 2300、厚さ：25 μ m) をセパレータとし、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとが体積比3：7で混合された溶媒にL i P F₆が1.15 M濃度で含まれている液体電解液を使用して、公知の製造工程によってコイン型電池を製造した。

【0046】

<実験例：電池特性の測定>

前記実施例1乃至6及び比較例1及び2にて製造された活物質で製造された電池の初期容量、初期効率、比率特性、及び寿命特性を測定し、その結果を下記表2に示した。

40

【0047】

下記表2において、本発明の実施例にて製造された活物質を含む電池の場合、電池特性が比較例より大きく向上されることが確認できる。

【0048】

【表 2】

区分	Li/M	BET	初期容量 (mAh/g)		初期効率	比率特性	寿命性能
	ratio	m ² /g	充電量	放電量	(%)	%(2C/0.1C)	%@100回
実施例1	1.07	0.23	180	161	89.4	88.3	96.8
実施例2	1.02	0.25	192	171	89.1	87.6	89.7
実施例3	1.01	0.28	210	199	94.5	87.1	89.5
実施例4	1.01	0.27	224	203	90.6	87.9	90.9
実施例5	1.00	0.32	220	201	91.3	87.2	88.2
実施例6	0.99	0.48	237	210	88.7	86.2	82.8
比較例1	1.02	0.47	227	204	89.8	82.5	81.4
比較例2	1.01	0.26	219	201	91.6	83.4	80.3

10

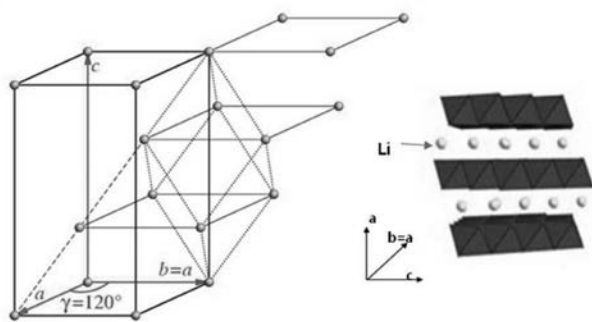
【産業上の利用可能性】

【0049】

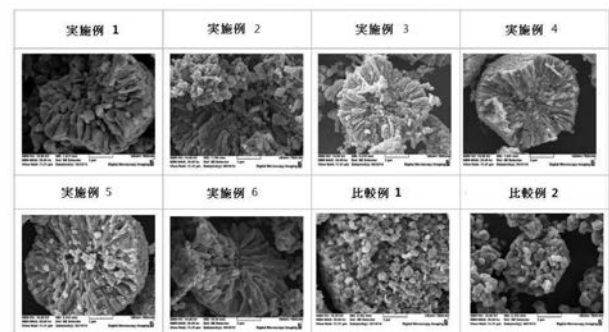
以上のように、本発明によるリチウム二次電池用正極活物質は、前記一次粒子内のリチウムイオン拡散経路であるa軸方向が、一次粒子の長辺と平行な方向に形成され、また二次粒子の中心方向への方向性を有して形成されるので、充放電過程で一次粒子内へのリチウムイオンの吸蔵放出が容易になり、本発明によるリチウム二次電池用正極活物質を含む電池の容量特性及び寿命特性が大きく改善されるという点で非常に有用である。

20

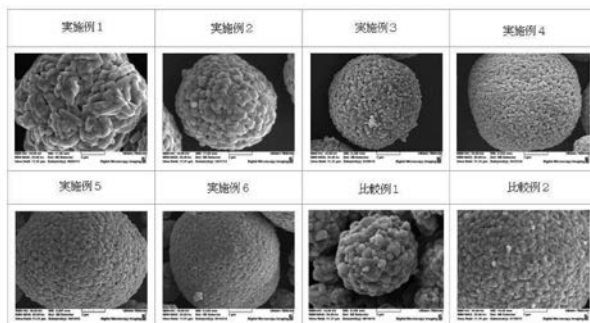
【図 1】



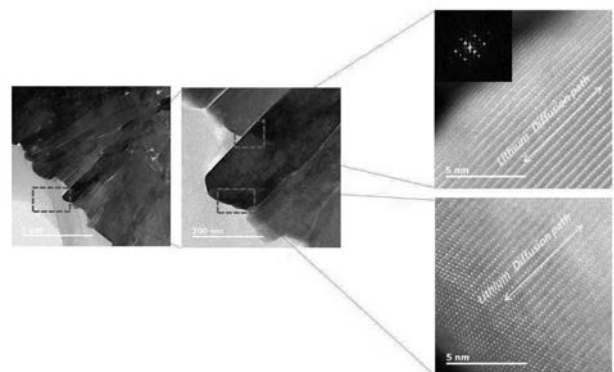
【図 3】



【図 2】



【図 4】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/000647

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/525; H01M 10/05; C01G 53/00; H01M 4/505; H01M 4/58; H01M 10/052 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: lithium, diffusion, a axis, c axis, aspect ratio, spherical, coprecipitation, anode		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2013-0138073 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY) et al.) 18 December 2013 See : abstract, claims 1 - 3, 7, 15, figures 1, 4, 5	1-6,8
Y		7
X	KR 10-2007-0116158 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 06 December 2007 See : abstract, claims 1 - 6, paragraphs [0028] - [0029], figure 1	1-3,8
Y		7
A		4-6
A	JP 2014-067645 A (NGK INSULATORS LTD.) 17 April 2014 See : abstract, claim 1, paragraphs [0011] - [0015] figures 2 - 5	1-8
A	JP 2014-049410 A (NGK INSULATORS LTD.) 17 March 2014 See : abstract, claims 1 - 9, figures 2, 3	1-8
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 APRIL 2015 (14.04.2015)		Date of mailing of the international search report 29 APRIL 2015 (29.04.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2015/000647

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0138073 A	18/12/2013	KR 10-1510940 B1 KR 10-2015-0024371 A US 2014-0158932 A1 WO 2013-183974 A1	10/04/2015 06/03/2015 12/06/2014 12/12/2013
KR 10-2007-0116158 A	06/12/2007	CN100589265 C CN101167209 A EP 1876664 A1 EP 1876664 B1 JP 04-726896B2 KR 10-1220677 B1 US 2009-0029253 A1 US 8728666 B2 WO 2006-118279 A1	10/02/2010 23/04/2008 09/01/2008 15/06/2011 20/07/2011 09/01/2013 29/01/2009 20/05/2014 09/11/2006
JP 2014-067645 A	17/04/2014	NONE	
JP 2014-049410 A	17/03/2014	NONE	

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2015/000647																								
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i																										
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/525; H01M 10/05; C01G 53/00; H01M 4/505; H01M 4/58; H01M 10/052 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 리튬, 확산, a축, c축, 종횡비, 구형, 공침, 양극																										
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>KR 10-2013-0138073 A (한양대학교 산학협력단 외 1명) 2013.12.18 참조 : 요약, 청구항 제1항 - 제3항, 제7항, 제15항, 도면 1,4,5</td> <td>1-6,8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>KR 10-2007-0116158 A (닛산 지도우샤 가부시키가이샤) 2007.12.06 참조 : 요약, 청구항 제1항 - 제6항, 식별번호 [0028-0029], 도면 1</td> <td>1-3,8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>4-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2014-067645 A (NGK INSULATORS LTD) 2014.04.17 참조 : 요약, 청구항 제1항, 식별번호 [0011 - 0015] 도면 2-5</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2014-049410 A (NGK INSULATORS LTD) 2014.03.17 참조 : 요약, 청구항 제1항 - 제9항, 도면 2,3</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	X	KR 10-2013-0138073 A (한양대학교 산학협력단 외 1명) 2013.12.18 참조 : 요약, 청구항 제1항 - 제3항, 제7항, 제15항, 도면 1,4,5	1-6,8	Y		7	X	KR 10-2007-0116158 A (닛산 지도우샤 가부시키가이샤) 2007.12.06 참조 : 요약, 청구항 제1항 - 제6항, 식별번호 [0028-0029], 도면 1	1-3,8	Y		7	A		4-6	A	JP 2014-067645 A (NGK INSULATORS LTD) 2014.04.17 참조 : 요약, 청구항 제1항, 식별번호 [0011 - 0015] 도면 2-5	1-8	A	JP 2014-049410 A (NGK INSULATORS LTD) 2014.03.17 참조 : 요약, 청구항 제1항 - 제9항, 도면 2,3	1-8
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																								
X	KR 10-2013-0138073 A (한양대학교 산학협력단 외 1명) 2013.12.18 참조 : 요약, 청구항 제1항 - 제3항, 제7항, 제15항, 도면 1,4,5	1-6,8																								
Y		7																								
X	KR 10-2007-0116158 A (닛산 지도우샤 가부시키가이샤) 2007.12.06 참조 : 요약, 청구항 제1항 - 제6항, 식별번호 [0028-0029], 도면 1	1-3,8																								
Y		7																								
A		4-6																								
A	JP 2014-067645 A (NGK INSULATORS LTD) 2014.04.17 참조 : 요약, 청구항 제1항, 식별번호 [0011 - 0015] 도면 2-5	1-8																								
A	JP 2014-049410 A (NGK INSULATORS LTD) 2014.03.17 참조 : 요약, 청구항 제1항 - 제9항, 도면 2,3	1-8																								
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.																										
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "B" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌																										
국제조사의 실제 완료일 2015년 04월 14일 (14.04.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 04월 29일 (29.04.2015)																								
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 ++82 42 472 7140		심사관 박상호 전화번호 +82-42-481-8709																								

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/000647

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0138073 A	2013/12/18	KR 10-1510940 B1 KR 10-2015-0024371 A US 2014-0158932 A1 WO 2013-183974 A1	2015/04/10 2015/03/06 2014/06/12 2013/12/12
KR 10-2007-0116158 A	2007/12/06	CN100589265 C CN101167209 A EP 1876664 A1 EP 1876664 B1 JP 04-726896B2 KR 10-1220677 B1 US 2009-0029253 A1 US 8728666 B2 WO 2006-118279 A1	2010/02/10 2008/04/23 2008/01/09 2011/06/15 2011/07/20 2013/01/09 2009/01/29 2014/05/20 2006/11/09
JP 2014-067645 A	2014/04/17	없음	
JP 2014-049410 A	2014/03/17	없음	

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ

(74)代理人 100100424
弁理士 中村 知公

(74)代理人 100188411
弁理士 阪下 典子

(74)代理人 100121728
弁理士 井関 勝守

(72)発明者 キム ジクス
大韓民国 363-885 チュンチョンブクド チョンジュシ チョンウォング オチャンウッ
プ オチャンジュンアンロ 64 デウォン・カンタビル・アパート 503-306

(72)発明者 チョエ ムンホ
大韓民国 636-785 チュンチョンブクド チョンジュシ チョンウォング オチャンウッ
プ オチャンジュンアンロ 32 ジュンアン・ハイツ・アパート 206-901

(72)発明者 ユン ジンギョン
大韓民国 363-215 チュンチョンブクド チョンジュシ チョンウォング ユルヤンロ
138ボンギル 52-16、302

(72)発明者 ジョン ジェヨン
大韓民国 360-778 チュンチョンブクド チョンジュシ サンダング ジュンフンロ 1
48 ドクイル・マイビル・アパート 505-502

(72)発明者 ジョン ソクヨン
大韓民国 380-110 チュンチョンブクド チュンジュシ グクウォンチョ 1ギル 46
エリシア・アパート 103-101

(72)発明者 シン ジョンスン
大韓民国 363-782 チュンチョンブクド チョンジュシ チョンウォング オチャンウッ
プ オチャンジュンアンロ 13 ウリム・フィルユ・1チャ・アパート101-201

Fターム(参考) 5H050 AA07 BA16 BA17 CA08 CA09 CB12 FA17 FA19 HA00 HA05

HA07