

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7045557号
(P7045557)

(45)発行日 令和4年4月1日(2022.4.1)

(24)登録日 令和4年3月24日(2022.3.24)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 4/62 (2006.01)

H 0 1 M 4/62

Z

H 0 1 M 4/13 (2010.01)

H 0 1 M 4/13

H 0 1 M 10/052 (2010.01)

H 0 1 M 10/052

C 0 1 G 53/00 (2006.01)

C 0 1 G 53/00

A

C 0 1 B 25/45 (2006.01)

C 0 1 B 25/45

Z

請求項の数 14 (全19頁)

(21)出願番号 特願2019-559758(P2019-559758)

(86)(22)出願日 平成30年11月21日(2018.11.21)

(65)公表番号 特表2020-518967(P2020-518967
A)

(43)公表日 令和2年6月25日(2020.6.25)

(86)国際出願番号 PCT/KR2018/014368

(87)国際公開番号 WO2019/103459

(87)国際公開日 令和1年5月31日(2019.5.31)

審査請求日 令和1年10月31日(2019.10.31)

(31)優先権主張番号 10-2017-0156744

(32)優先日 平成29年11月22日(2017.11.22)

(33)優先権主張国・地域又は機関
韓国(KR)

(31)優先権主張番号 10-2018-0143870

(32)優先日 平成30年11月20日(2018.11.20)

最終頁に続く

(73)特許権者 521065355

エルジー エナジー ソリューション リ
ミテッド大韓民国 ソウル ヨンドウンポーク ヨ
イーデロ 108 タワー1

(74)代理人 100188558

弁理士 飯田 雅人

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(72)発明者 ウンソル・ルホ

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 ヘリム・ジョン

大韓民国・テジョン・34122・ユソ

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用正極添加剤の製造方法

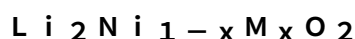
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウム原料物質と、ニッケル原料物質と、元素Mの原料物質と、を混合した後、不活性気体雰囲気下で熱処理して下記化学式1のリチウムニッケル酸化物を製造する段階を含み、前記熱処理は、300乃至500℃での1次熱処理と；前記1次熱処理後、550乃至800℃での2次熱処理段階とを含み、

前記1次熱処理は、全体熱処理時間中の30乃至50%の時間の間に行われる、下記化学式1のリチウムニッケル酸化物を含み、正極添加剤の総重量に対して11重量%未満のNiOおよび1重量%以下のLi₂Oをさらに含むものであって、前記NiOとLi₂Oの総量が11重量%以下である、リチウム二次電池用正極添加剤の製造方法：

【化学式1】



前記化学式1で、Mは遷移金属、両性元素、P、F、およびBからなる群より選択されるものであって、ただし、Mはニッケルではなく、0 < x < 1である。

【請求項2】

前記1次熱処理は、330乃至450℃で全体熱処理時間中の35乃至45%の時間の間に行われる、請求項1に記載のリチウム二次電池用正極添加剤の製造方法。

【請求項3】

前記1次熱処理は、300乃至500℃まで2乃至7℃/分の速度で加熱する昇温段階と、加熱された温度で前記1次熱処理段階の総時間中の40乃至80%の時間の間に維持す

る維持段階と、を含む、請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池用正極添加剤の製造方法。

【請求項 4】

前記 2 次熱処理は、600 乃至 800℃で行われる、請求項 1 から 3 の何れか一項に記載のリチウム二次電池用正極添加剤の製造方法。

【請求項 5】

前記 2 次熱処理は、550 乃至 800℃まで 2 乃至 7℃/分の速度で加熱する昇温段階と、加熱された温度で 2 次熱処理段階の総時間中の 60 乃至 90%の時間の間に維持する維持段階と、を含む、請求項 1 から 4 の何れか一項に記載のリチウム二次電池用正極添加剤の製造方法。

10

【請求項 6】

前記リチウム原料物質と、ニッケル原料物質と、元素 M の原料物質との混合時、前記リチウム原料物質がリチウム：（ニッケル＋元素 M）のモル比が 2：1 になるようにする含有量で使用される、請求項 1 から 5 の何れか一項に記載のリチウム二次電池用正極添加剤の製造方法。

【請求項 7】

前記リチウム原料物質は、リチウムを含有する、酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、ハロゲン化合物およびこれらの水和物からなる群より選択されるいずれか一つまたは二以上の混合物を含む、請求項 1 から 6 の何れか一項に記載のリチウム二次電池用正極添加剤の製造方法。

20

【請求項 8】

前記元素 M の原料物質は、元素 M を含有する、酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、ハロゲン化合物、リン酸塩およびこれらの水和物からなる群より選択されるいずれか一つまたは二以上の混合物を含む、請求項 1 から 7 の何れか一項に記載のリチウム二次電池用正極添加剤の製造方法。

【請求項 9】

前記ニッケル原料物質は、NiO を含む、請求項 1 から 8 の何れか一項に記載のリチウム二次電池用正極添加剤の製造方法。

【請求項 10】

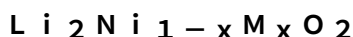
前記元素 M は、W、Ti、Zr、Al、P、F、および B からなる群より選択される、請求項 1 から 9 の何れか一項に記載のリチウム二次電池用正極添加剤の製造方法。

30

【請求項 11】

下記化学式 1 のリチウムニッケル酸化物を含み、
正極添加剤の総重量に対して 11 重量%未満の NiO および 1 重量%以下の Li₂O をさらに含むものであって、前記 NiO と Li₂O の総量が 11 重量%以下である、リチウム二次電池用正極添加剤：

【化学式 1】



前記化学式 1 で、M は遷移金属、両性元素、P、F、および B からなる群より選択されるものであって、ただし、M はニッケルではなく、 $0 < x < 1$ である。

40

【請求項 12】

前記正極添加剤は、25℃で 3.8V まで 0.1C で充電後、X 線回折分析時、 $2\theta = 30$ 乃至 35° で現れるピークの強度を d_1 、 $2\theta = 15$ 乃至 20° で現れるピークの強度を d_2 とするとき、 $d_1 / d_2 = 0$ である、請求項 11 に記載の正極添加剤。

【請求項 13】

請求項 11 または 12 に記載の正極添加剤を含むリチウム二次電池用正極。

【請求項 14】

請求項 11 または 12 に記載の正極添加剤を含む正極と；電解質と；負極とを含むリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

【関連出願との相互引用】

本出願は、2017年11月22日付韓国特許出願第10-2017-0156744号および2018年11月20日付韓国特許出願第10-2018-0143870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すべての内容は本明細書の一部として組み込まれる。

【0002】

本発明は、製造過程で発生する副産物および未反応物を減少させて電極作動時にガス発生量を顕著に低減させることができるリチウム二次電池用正極添加剤の製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0003】

モバイル機器に対する技術開発と需要が増加することに伴い、エネルギー源として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、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使用されている。

【0004】

リチウム二次電池の負極材料としては、黒鉛が主に利用されているが、黒鉛は単位質量当たりの容量が 372mAh/g と小さいため、リチウム二次電池の高容量化が難しい。そのため、黒鉛よりも高容量を示す非炭素系負極材料として、シリコン、スズおよびこれらの酸化物などの、リチウムと金属間化合物を形成する材料が開発、使用されているが、これらの負極材料は初期効率が低いため、初期充放電の間の不可逆容量損失が大きいという問題がある。

20

【0005】

これに対して正極材料にリチウムイオン供給源または保存所を提供することができ、電池全体の性能を低下させないように最初サイクルの後に電気化学的に活性を示す材料を使用し、負極の不可逆容量損失を克服しようとする方法が研究、提案されている。具体的に犠牲正極材または不可逆添加剤（または過放電防止剤）として Li_2NiO_2 のように過量のリチウムを含むリチウムニッケル系酸化物を正極に使用する方法がある。

【0006】

しかし、前記リチウムニッケル系酸化物は、主にニッケル酸化物やニッケル炭酸塩などを、過量のリチウム酸化物と反応させて製造されるが、この時、反応に参加しない未反応リチウム酸化物（ Li_2O ）、または LiOH 、 Li_2CO_3 のような副産物が最終的に製造されるリチウムニッケル系酸化物に残留するようになる。リチウムニッケル系酸化物に残留するリチウム酸化物および副産物は、初期電池サイクルの際に分解されて O_2 、 CO_2 などの過量のガスを発生させる。また LiOH のような副産物の場合、電極製造のための組成物製造時にバインダー成分と反応して組成物の粘度上昇またはゲル化を招き、これによって活物質層形成のための電極組成物の塗布時に均一な塗布が難しく、その結果として電池の特性が低下するという問題がある。また遊離 LiOH および／または LiOH に由来する遊離 Li は正極のサイクル効率を低下させるという問題がある。

30

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、前記問題を解決して、製造過程で発生する Li 系副産物および未反応リチウム酸化物の含有量を減少させて、電極作動時にガス発生量を顕著に低減させることができるリチウム二次電池用正極添加剤の製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

本発明はまた、前記製造方法により製造されて、ガス発生の原因になる Li 系副産物および未反応物の含有量が大幅に減少したリチウム二次電池用正極添加剤、そしてこれを含めて優れた電気化学的特性を示すリチウム二次電池用正極およびリチウム二次電池を提供す

50

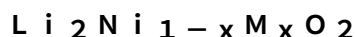
ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記課題を解決するために、本発明の一実施形態によれば、リチウム原料物質、ニッケル原料物質および元素Mの原料物質を混合した後、不活性気体雰囲気下で熱処理して下記化学式1のリチウムニッケル酸化物を製造する段階を含み、前記熱処理は、300乃至500℃での1次熱処理；および前記1次熱処理後、550乃至800℃での2次熱処理段階を含み、前記1次熱処理は、全体熱処理時間中の30乃至50%の時間の間に行われる、前記化学式1のリチウムニッケル酸化物を含むリチウム二次電池用正極添加剤の製造方法を提供する：

〔化学式1〕



前記化学式1で、Mは遷移金属、両性元素、P、F、およびBからなる群より選択されるものであって、ただし、Mはニッケルではなく、 $0 < x < 1$ である。

【0010】

また、本発明の他の一実施形態によれば、前記製造方法により製造されて、前記化学式1のリチウムニッケル酸化物を含み、11重量%未満のNiOおよび1重量%以下のLi₂Oをさらに含むものであって、前記NiOとLi₂Oの総量が11重量%以下である、リチウム二次電池用正極添加剤を提供する。

【0011】

本発明のさらに他の一実施例によれば、前記正極添加剤を含むリチウム二次電池用正極およびリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0012】

本発明によるリチウム二次電池用正極添加剤の製造方法は、製造過程で発生する副産物および未反応物を減少させて電極作動時にガス発生量を顕著に低減させることができる。そのため、前記正極添加剤を利用して製造された正極およびリチウム二次電池はより優れた電気化学的特性および寿命特性を示すことができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】試験例1での正極添加剤製造用混合物に対する熱分析結果を示すグラフである。

【図2】実施例1乃至3および比較例1乃至5による正極添加剤に対するX線回折分析（X-ray Diffraction Spectroscopy；XRD）結果を示すグラフである。

【図3】実施例1乃至3および比較例1乃至3による正極添加剤含有電池の駆動時のガス発生量を観察したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明に対する理解を助けるために本発明をより詳細に説明する。

【0015】

本明細書および特許請求の範囲に使用された用語や単語は通常的または辞書的意味に限定して解釈されてはならず、発明者は自己の発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適切に定義できるという原則に基づいて本発明の技術的な思想に符合する意味と概念に解釈されるべきである。

【0016】

以下、本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池用正極添加剤の製造方法、これによって製造された正極添加剤、そしてこれを含む正極およびリチウム二次電池について説明する。

【0017】

本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池用正極添加剤の製造方法は、リチウム原料物

10

20

30

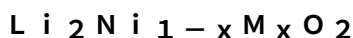
40

50

質、ニッケル原料物質および元素Mの原料物質を混合した後、不活性気体雰囲気下で熱処理して下記化学式1のリチウムニッケル酸化物を製造する段階を含み、
前記熱処理は、300乃至500℃での1次熱処理；および前記1次熱処理後、550乃至800℃で2次熱処理する段階を含み、
前記1次熱処理は、全体熱処理時間中の30乃至50%の時間の間に行われる。

【0018】

【化学式1】



前記化学式1で、Mは遷移金属、両性元素、P、F、およびBからなる群より選択されるものであって、ただし、Mはニッケルではなく、 $0 < x < 1$ である。

【0019】

このように前記発明の一実施形態に係る製造方法は、ニッケル原料物質、元素Mの原料物質、およびリチウム原料物質を利用した前記化学式1で表されるリチウムニッケル酸化物含有正極添加剤の製造時、使用される原料物質およびこれらの混合物に対する熱分析を通じて反応が起こる温度での多段階熱処理を通じてリチウム原料物質の反応が十分に起こり得るように誘導することによって、電池駆動時にガス発生の原因になる未反応リチウム酸化物および副反応物を顕著に低減させることができる。

【0020】

具体的に、前記一実施形態に係る製造方法において、前記熱処理工程は、不活性気体雰囲気下で300乃至500℃での1次熱処理を通じてリチウム原料物質、ニッケル原料物質および元素Mの原料物質を含む混合物中のリチウム原料物質と元素Mの原料物質を反応させてリチウム－元素M含有化合物を製造する段階；および不活性気体雰囲気下で550乃至800℃での2次熱処理を通じて前記化学式1のリチウムニッケル酸化物を製造すると同時に、段階1で反応せずに残ったリチウム原料物質とニッケル原料物質を反応させる段階を含む。

【0021】

前記1次熱処理段階は、具体的に300乃至500℃の温度条件で行われる。前記温度範囲内で1次熱処理が行われる場合、リチウム原料物質と元素Mの原料物質との反応が十分に起こり、高い収率にリチウムおよび元素M含有化合物を製造することができる。しかし、1次熱処理時に温度が300℃未満である場合、リチウム原料物質と元素Mの原料物質との反応が十分に起こらず、その結果として未反応原料物質が多量発生して後続の第2熱処理段階で副反応物を生成するおそれがある。500℃を超える場合、リチウム原料物質と元素Mの原料物質の反応速度制御が容易でないため、その結果、副反応物生成などのおそれがある。また500℃超過の温度では Li_2O と NiO そしてM原料物質が同時に反応するため、未反応 Li_2O を1次熱処理段階で先に制御する効果がわずかである。1次熱処理段階での温度制御による未反応物および副反応物生成制御、そしてリチウムおよび元素M含有化合物生成効果の優秀さを考慮すると、前記1次熱処理は330乃至450℃、より具体的には350乃至400℃で行われてもよい。

【0022】

また、前記1次熱処理は、全体熱処理時間中の30乃至50%の時間の間に行われてもよい。1次熱処理が前記時間範囲内で行われると、リチウム原料物質と元素Mの原料物質との反応が十分に起こり得る。しかし、1次熱処理時の時間が全体熱処理時間の30%未満である場合、リチウム原料物質と元素Mの原料物質との反応が十分に起こらず、その結果として未反応原料物質が多量発生して後続の第2熱処理段階で副反応物を生成する虞がある。また1次熱処理時間が全体熱処理時間中の50%を超える場合、2次熱処理時間が相対的に減ることによって2次熱処理段階の間の未反応リチウム原料物質とニッケル原料物質との反応時間が十分でないため、未反応リチウム酸化物の量が増加することがある。1次熱処理段階での熱処理時間制御による未反応物および副反応物生成制御、そしてリチウムおよび元素M含有化合物生成効果の優秀さを考慮すると、前記1次熱処理は全体熱処理時間中の35乃至45%、より具体的には40乃至45%間に行われてもよい。

【0023】

前記1次熱処理はまた、前記熱処理温度まで反応物質の混合物を加熱する昇温段階と、加熱された温度で一定時間維持して反応が十分に行われるようにする維持段階からなることができる。

【0024】

前記1次熱処理での昇温段階は、具体的に300乃至500℃まで2乃至7℃/分、より具体的には2乃至5℃/分の速度で加熱することによって行われてもよい。このように制御された加熱速度で昇温が行われると、反応効率をより増加させることができる。

【0025】

また、前記維持段階は、1次熱処理段階の総時間中の40乃至80%の時間の間に行われてもよい。前記時間の間に維持段階が行われる場合、粒子間の拡散反応が十分に行われ得るため、元素M含有原料物質とリチウム原料物質の反応完成度を高めることができる。前記維持時間の制御による改善効果の優秀さを考慮すると、前記維持段階は1次熱処理段階の総時間中40乃至70%の時間の間に行われてもよい。

10

【0026】

前記1次熱処理、具体的に昇温と維持段階を含む1次熱処理は、副反応生成抑制のために窒素、ヘリウム、またはアルゴンなどのような不活性気体雰囲気下で行われてもよい。この中でも反応効率増加および副反応生成抑制効果の優秀さを考慮すると、窒素気体雰囲気下で行われてもよい。

【0027】

20

一方、前記1次熱処理において、前記リチウム原料物質は、リチウムを含有する、酸化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、ハロゲン化合物、水酸化物またはオキシ水酸化物などが用いられてもよく、具体的に Li_2CO_3 、 LiNO_3 、 LiNO_2 、 LiOH 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 LiH 、 LiF 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 CH_3COOLi 、 Li_2O 、 Li_2SO_4 、 CH_3COOLi 、または $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ などが挙げられる。これらの中のいずれか一つまたは二以上の混合物が用いられてもよい。この中でも前記ニッケル含有前駆体物質との反応時、反応効率および副反応物生成減少効果を考慮すると、前記リチウム原料物質は Li_2O であってもよい。

【0028】

また、前記ニッケル原料物質は、酸化ニッケル(NiO)または水酸化ニッケル($\text{Ni}(\text{OH})_2$)のようにニッケル含有酸化物または水酸化物であってもよい。

30

【0029】

また、前記元素Mの原料物質は、元素Mを含有する、酸化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、ハロゲン化合物、水酸化物またはオキシ水酸化物、リン酸塩などが用いられてもよく、この中でもリン酸塩が用いられてもよい。この時、前記Mは最終的に製造されるリチウムニッケル含有酸化物でニッケルの一部を置換して含まれることによって熱安定性および構造安定性を向上させる役割を果たすもので、具体的にはCo、Mn、W、Fe、Mg、Ti、Cu、またはZrのような2価、3価または5価の酸化数を有する遷移金属元素；Alのような3価の酸化数を有する両性元素；そしてP、F、およびBからなる群より選択されるものであってもよく、この中でも前記MはW、Ti、Al、Zr、P、F、およびBからなる群より選択されるものであってもよく、さらに具体的にはリチウムとの反応性に優れており、またより安定した化合物形成が可能なW、Al、P、またはBであってもよく、この中でも特にW、AlまたはPであってもよい。

40

【0030】

前記のようなリチウム原料物質、ニッケル原料物質および元素Mの原料物質は、最終的に製造される化学式1で表されるリチウムニッケル酸化物でのリチウムとニッケルをはじめとする金属元素の組成比を充足するようにする含有量でそれぞれ用いられてもよい。具体的には前記リチウム原料物質がリチウム：(ニッケル+元素M)のモル比が2：1になるようにする含有量で用いられてもよい。リチウム：(ニッケル+元素M)のモル比が2：1を充足しない場合、化学式1の組成を充足せず、その結果、犠牲正極材または不可逆添

50

加剤としての役割を十分に行うことができない。

【0031】

また、前記原料物質の混合時、焼結剤が選択的にさらに添加されてもよい。前記焼結剤は、具体的に NH_4F 、 NH_4NO_3 、または $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ のようなアンモニウムイオンを含有する化合物； B_2O_3 または Bi_2O_3 のような金属酸化物；または NiCl_2 または CaCl_2 のような金属ハロゲン化物などであってもよく、これらの中のいずれか一つまたは二以上の混合物が用いられてもよい。前記焼結剤は、ニッケル含有原料物質1モルに対して0.01モル乃至0.2モルの含有量で用いられてもよい。前記含有量範囲内に使用時、焼結特性向上効果に優れ、正極添加剤の性能改善および充放電進行時に電池の初期容量低下を防止することができる。

10

【0032】

また、前記原料物質の混合時、水分除去剤が選択的にさらに添加されてもよい。具体的に前記水分除去剤としては、クエン酸、酒石酸、グリコール酸またはマレイン酸などが挙げられ、これらの中のいずれか一つまたは二以上の混合物が用いられてもよい。前記水分除去剤は、ニッケル原料物質1モルに対して0.01モル乃至0.2モルの含有量で用いられてもよい。

【0033】

このような1次熱処理の結果として、リチウム原料物質、ニッケル原料物質および元素Mの原料物質を含む混合物中のリチウム原料物質と元素Mの原料物質の反応によるリチウム－元素M含有化合物が生成されるようになる。具体的に前記リチウム－元素M含有化合物は、 Li_3PO_4 、 Li_5AlO_4 、または LiBO_2 などのような Li-M-O 相を有する化合物であってもよい（この時、前記Mは前述したとおりである）。この時、前記リチウム－元素M含有化合物と共に、 Li_2O のような未反応リチウム原料物質、ニッケル原料物質が反応生成物中に含まれて存在する。

20

【0034】

次に、前記2次熱処理は、具体的に550乃至800℃の温度条件で行われる。前記温度範囲内で2次熱処理が行われる場合、未反応原料物質の残留、副反応発生または反応物質の分解反応などによる単位重量当たり放電容量の低下、サイクル特性の低下および作動電圧の低下に対するおそれなしに優れた効率で化学式1のリチウムニッケル含有酸化物を製造することができ、同時に未反応リチウム酸化物とニッケル原料物質の反応を通じて未反応リチウム酸化物の含有量を減少させることができる。より具体的には加熱温度制御による効果の優秀さを考慮すると、前記2次熱処理は600乃至800℃、より具体的には600℃乃至700℃の温度条件で行われてもよい。

30

【0035】

また前記2次熱処理段階は、全体熱処理時間中の50乃至70%の時間の間に行われてもよい。2次熱処理段階の実施時間が全体熱処理時間中の50%未満である場合、短い反応時間により未反応リチウム酸化物とニッケル原料物質との十分な反応が起こりにくく、また反応効率が低下により正極添加剤内のリチウム系副産物減少効果がわずかになることもある。また2次熱処理段階の実施時間が70%を超える場合、過反応発生のおそれがあり、また熱処理時間が過度に長くなるなど工程上、非効率的になることもある。より具体的には前記2次熱処理段階は全体熱処理時間中の50乃至65%、より具体的には50乃至60%の時間の間に行われてもよい。

40

【0036】

また、前記2次熱処理段階は、段階1で製造したリチウム－元素M含有化合物とニッケル原料物質、未反応リチウム原料物質の混合物を加熱する昇温段階と、加熱された温度で一定時間維持して反応が十分に行われるようにする維持段階からなることができる。

【0037】

前記2次熱処理での昇温段階は、具体的に550乃至800℃、より具体的には600乃至800℃、さらに具体的には600℃乃至700℃の温度まで2乃至7℃/分、より具体的には2乃至5℃/分の速度で加熱することによって行われてもよい。このように制御

50

された加熱速度で昇温が行われると、反応効率をより増加させることができる。

【0038】

また、前記維持段階は、2次熱処理段階の総時間中の60乃至90%の時間の間に行われてもよい。前記時間の間に維持段階が行われる場合、粒子間の拡散反応が十分になされ得るため、元素M含有原料物質とリチウム原料物質の反応完成度を高めることができる。前記維持時間の制御による改善効果の優秀さを考慮すると、前記維持段階は2次熱処理段階の総時間中の60乃至80%の時間の間に行われてもよい。

【0039】

前記2次熱処理、具体的に昇温と維持段階を含む2次熱処理もまた副反応生成抑制のために窒素、ヘリウム、またはアルゴンなどのような不活性気体雰囲気下で行われてもよい。この中でも反応効率増加および副反応生成抑制効果の優秀さを考慮すると、窒素気体雰囲気下で行われてもよい。

10

【0040】

前記2次熱処理工程後には選択的に冷却工程がさらに行われてもよい。

【0041】

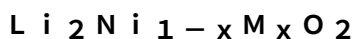
前記冷却工程は、通常の方法により行われてもよく、具体的には大気雰囲気下で自然冷却、熱風冷却などの方法により行われてもよい。

【0042】

このような2次熱処理工程により、前記1次熱処理の結果で得られた反応物内に含まれているLi-M-O相と未反応残留Li₂OおよびNiOが反応してMがドーピングされた下記化学式1のリチウムニッケル酸化物を含む正極添加剤が製造される：

20

【化学式1】



前記化学式1で、Mは遷移金属、両性元素、P、F、およびBからなる群より選択されるものであって、ただし、Mはニッケルではなく、 $0 < x < 1$ である。

【0043】

前記元素Mは、前記で具体的にはCo、Mn、W、Fe、Mg、Ti、Cu、またはZrのような2価、3価または5価の酸化数を有する遷移金属元素；Alのような3価の酸化数を有する両性元素；そしてP、F、およびBからなる群より選択されるものであってもよく、この中でも前記MはW、Ti、Zr、Al、P、F、およびBからなる群より選択されるものであってもよく、より具体的にはリチウムとの反応性に優れ、またより安定した化合物形成が可能なP、AlまたはBであってもよい。

30

【0044】

また、前記元素Mはxに該当する量でNiを置換して含まれてもよい。その置換量は具体的に $0 \leq x < 0.5$ であってもよく、リチウムニッケル酸化物内に含まれるMの置換量制御による改善効果の顕著さを考慮すると、 $0.01 \leq x \leq 0.1$ 、より具体的には $0.01 \leq x \leq 0.06$ であってもよい。

【0045】

また、前記2次熱処理の間に未反応残留Li₂OおよびNiOが反応することによって、製造される正極添加剤は従来に比べて未反応残留Li₂OおよびNiOの含有量が大幅に減少され、特にLi₂Oをはじめとするリチウム系副産物の含有量が顕著に減少する。

40

【0046】

具体的に、前記製造方法により製造された正極添加剤は、前記化学式1のリチウムニッケル酸化物を含み、また正極添加剤の総重量に対して11重量%未満のNiOおよび1重量%以下のLi₂Oをさらに含むものであって、NiOとLi₂Oの総量が11重量%以下であってもよい。

【0047】

より具体的に前記正極添加剤は、0.5重量%以下のLi₂Oを含むことができ、さらに具体的にはLi₂Oを0重量%、つまり、含まない。このように減少した未反応物およびリチウム副産物の含有量により電池駆動時にガス発生量を大幅に減少させることができる。

50

【0048】

また、前記正極添加剤は、25℃で3.8Vまで0.1Cで充電後、X線回折分析時、 $2\theta = 30$ 乃至 35° で現れる Li_2O ピークの強度を $d1$ 、 $2\theta = 15$ 乃至 20° で現れる LiNiO_2 のピークの強度を $d2$ とすると、 $d1/d2 = 0$ であってもよい。

【0049】

一方、本発明において正極添加剤に対するX線回折分析は、X線回折分析器を利用した通常のXRD分析方法により行われてもよく、本発明では具体的にCu-K α 放射(radiation)を利用するD4-Endeavor(商品名、Bruker AXS GmbH社製)XRDを用いてXRD分析を行った($2\theta = 15 \sim 35^\circ$ 、走査速度 = $4^\circ/\text{分}$)。

10

【0050】

また、前記製造方法により製造された正極添加剤は、リチウム系副産物であって、5重量%以下、より具体的には4.5重量%以下、さらに具体的には4.2重量%以下の LiOH 、および0.5乃至1重量%の Li_2CO_3 をさらに含むことができる。また、前記 LiOH および Li_2CO_3 を含むリチウム系副産物を正極添加剤の総重量に対して0.5乃至3.5重量%以下、より具体的には0.5乃至3.1重量%で含むことができる。このように顕著に減少した LiOH により正極製造のためのミキシング工程時にゲル化のおそれがない。そのために、前記正極添加剤は通常のリチウムイオンを吸蔵および放出可能なリチウム遷移金属酸化物に対する犠牲正極材または不可逆添加剤として使用時により優れた効果を示すことができる。また、 Li_2CO_3 は正極添加剤表面に位置して、短絡などの発生時に正極の発熱を抑制することができ、大気中の水分吸着を抑制することができる。

20

【0051】

前記製造方法により製造されたリチウム二次電池用正極添加剤は、製造過程で必然的に発生する副産物および未反応物が減少することによって電池駆動時にガス発生量を顕著に低減させることができる。そのために、前記正極添加剤を利用して製造された正極およびリチウム二次電池はより優れた電気化学的特性および寿命特性を示すことができる。

【0052】

また、前記正極添加剤は、過量のリチウムを含むことによって負極の不可逆容量損失を補完可能な犠牲正極材または不可逆添加剤(または過放電防止剤)として用いられることもできる。

30

【0053】

本発明のさらに他の一実施形態によれば、前記製造方法により製造された正極添加剤を含むリチウム二次電池用正極およびリチウム二次電池が提供される。

【0054】

具体的に前記正極は、正極集電体、および前記正極集電体の上に形成され、前記正極添加剤を含む正極活物質層を含む。

【0055】

前記正極集電体は、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もよい。また、前記正極集電体は $3\mu\text{m}$ 乃至 $500\mu\text{m}$ の厚さを有することができ、前記集電体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、不織布体など多様な形態で用いられてもよい。

40

【0056】

また、前記正極活物質層は、前述した正極添加剤と共に、正極活物質、導電剤およびバインダーを含むことができる。

【0057】

この時、前記導電剤は、電極に導電性を付与するために使用されるものであって、構成さ

50

れる電池において、化学変化を招くことなく、電気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、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；天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；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イスキー；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が挙げられ、これらの中の1種単独または2種以上の混合物が用いられてもよい。前記導電剤は正極活物質層の総重量に対して1重量%乃至30重量%で含まれてもよい。

【0058】

また、前記バインダーは、正極活物質粒子間の付着および正極活物質と集電体との接着力を向上させる役割を果たす。具体的な例としては、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、フッ化ビニリデン-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-ジエンモノマー（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が挙げられ、これらの中の1種単独または2種以上の混合物が用いられてもよい。前記バインダーは、正極活物質層総重量に対して1重量%乃至30重量%で含まれてもよい。

【0059】

また、前記正極添加剤が犠牲正極材または不可逆添加剤として活物質層内に含まれる場合、前記正極活物質層はリチウムイオンを吸蔵および放出可能なリチウム遷移金属酸化物を正極活物質として含むことができる。

【0060】

具体的に前記リチウム遷移金属化合物としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_2 、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$)、 $\text{LiNi}_{1-d}\text{Co}_d\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-d}\text{Mn}_d\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-d}\text{Mn}_d\text{O}_2$ ($0 \leq d < 1$)、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$ 、 $0 < b < 2$ 、 $0 < c < 2$ 、 $a + b + c = 2$)、 $\text{LiMn}_2 - e\text{Ni}_e\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_2 - e\text{Co}_e\text{O}_4$ ($0 < e < 2$)、 LiCoPO_4 、または LiFePO_4 などが挙げられ、これらの中のいずれか一つまたは二以上の混合物が用いられてもよい。この中でも前記化学式1のリチウムニッケル系化合物との組み合わせ使用時、改善効果の顕著さを考慮すると、前記リチウム遷移金属化合物は LiCoO_2 または LiNiO_2 であってもよい。

【0061】

前記正極活物質層が正極活物質を含む場合、正極活物質100重量部に対して前記正極添加剤は0.1乃至10重量部で含まれてもよい。

【0062】

前記正極は、前記正極添加剤を利用することを除いては、通常の正極製造方法により製造されてもよい。具体的に、前記正極添加剤および選択的に、バインダー、導電剤および正極活物質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後、乾燥および圧延することによって製造されてもよい。この時、前記正極活物質、バインダー、導電剤の種類および含有量は前述したとおりである。

【0063】

前記溶媒としては、当該技術分野で一般に使用される溶媒であってもよく、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）または水などが挙げられ、これらの中の1種単独または2種以上の混合物が用いられてもよい。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活物質、導電剤およびバインダーを溶解または分散させ、以降、正極製造の

10

20

30

40

50

ための塗布時、優れた厚さ均一度を示すことができる粘度を有するようにする程度であれば十分である。

【0064】

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によって製造されることもできる。

【0065】

本発明のさらに他の一実施例によれば、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もよく、より具体的にはリチウム二次電池であってもよい。

【0066】

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されるセパレータおよび電解質を含み、前記正極は前述したとおりである。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、およ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。

【0067】

一方、発明の一実施形態に係る前記リチウム二次電池において、前記負極は、負極集電体および前記負極集電体上に位置する負極活物質層を含む。

【0068】

前記負極集電体は、電池に化学的変化を誘発しないながら、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もよい。また、前記負極集電体は、通常3 μm乃至500 μmの厚さを有してもよく、正極集電体と同様に、前記集電体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、不織布体など多様な形態で用いられてもよい。

【0069】

前記負極活物質層は、負極活物質と共に選択的にバインダーおよび導電剤を含む。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、および選択的にバインダーおよび導電剤を含む負極形成用組成物を塗布して乾燥したり、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によって製造されることもできる。

【0070】

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およびデインターカレーションが可能な化合物が用いられてもよい。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合金などリチウムと合金化が可能な金属質化合物； SiO_x ($0 < x < 2$)、 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および脱ドーブすることができる金属酸化物；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が挙げられ、これらの中のいずれか一つまたは二以上の混合物が用いられてもよい。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ることもできる。また、炭素質材料は、低結晶炭素および高結晶性炭素などがすべて用いられてもよい。低結晶性炭素としては、軟質炭素 (soft carbon) および硬質炭素 (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、球状または繊維状の天然黒鉛または人造黒鉛、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 pitch)

10

20

30

40

50

ches) およ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。

【0071】

また、前記バインダーおよび導電剤は、前記で正極において説明したものと同一のものであってもよい。

【0072】

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、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使用されるものであれば特別な制限なしに使用可能であり、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／ヘキセン共重合体およびエチレン／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もよい。また通常の多孔性不織布、例えば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ることもできる。また、耐熱性または機械的強度確保のために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ることもでき、選択的に単層または多層構造で用いられてもよい。

10

【0073】

また、本発明で使用される電解質としては、リチウム二次電池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が挙げられ、これらに限定されるのではない。

20

【0074】

具体的に、前記電解質は、有機溶媒およびリチウム塩を含むことができる。

【0075】

前記有機溶媒としては、電池の電気化学的反応に関与するイオンが移動することができる媒質の役割を果たすものであれば特別な制限なしに用いられてもよい。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)、 γ -ブチロラクトン (γ -butyrolactone)、 ϵ -カプロラクトン (ϵ -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乃至C20の直鎖状、分枝状または環構造の炭化水素基であり、二重結合方向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もよい。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およ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乃至約1:9の体積比に混合して使うことが電解液の性能が優秀になり得る。

30

40

50

【0076】

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しに用いられてもよい。具体的に前記リチウム塩は、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCl 、 LiI 、または $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ などが用いられてもよい。前記リチウム塩の濃度は、0.1M乃至2.0M範囲内で用いることがよい。リチウム塩の濃度が前記範囲に含まれると、電解質が適切な伝導度およ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することができる。

10

【0077】

前記電解質には、前記電解質構成成分以外にも、電池の寿命特性向上、電池容量減少抑制、電池の放電容量向上などを目的で、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ート、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。この時、前記添加剤は電解質総重量に対して0.1重量%乃至5重量%で含まれてもよい。

20

【0078】

前記のように本発明による正極添加剤を含むリチウム二次電池は、優れた放電容量、出力特性および容量維持率を安定的に示すため、携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラなどの携帯用機器、およ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。

【0079】

そのために、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で含む電池モジュールおよびこれを含む電池パックが提供される。

【0080】

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、およ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のいずれか一つ以上の中大型デバイス電源として用いられてもよい。

30

【0081】

以下、本発明が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できるように本発明の実施例について詳細に説明する。しかし、本発明は、多様な異なる形態に実現することができ、ここで説明する実施例に限定されない。

【0082】

実施例1

リチウム原料物質として Li_2O 26.7g、ニッケル原料物質として NiO 66.5g、そして元素Mの原料物質としてアンモニウムホスフェート (Ammonium phosphate) 6.8gと混合した後、窒素雰囲気下で $2^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 400°C まで約3時間で昇温し、昇温した温度で4時間維持して1次熱処理し、窒素雰囲気下で $2^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で 700°C まで約2時間30分間で昇温した後、6時間維持して2次熱処理した。結果の反応物を冷却して $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.94}\text{P}_{0.06}\text{O}_2$ の正極添加剤粒子を得た。

40

【0083】

実施例2

リチウム原料物質として Li_2O 26.7g、ニッケル原料物質として NiO 66.5

50

g、そして元素Mの原料物質としてアルミニウムホスフェート6.8gと混合した後、窒素雰囲気下で2℃/分の昇温速度で400℃まで約3時間で昇温し、昇温した温度で4時間維持して1次熱処理し、窒素雰囲気下で2℃/分の速度で700℃まで約2時間30分間で昇温した後、7時間維持して2次熱処理した。結果の反応物を冷却して正極添加剤粒子を得た。

【0084】

実施例3

リチウム原料物質としてLi₂O 26.7g、ニッケル原料物質としてNiO 66.5g、そして元素Mの原料物質としてWO₃ 12.4gと混合した後、窒素雰囲気下で2℃/分の昇温速度で400℃まで約3時間で昇温し、昇温した温度で4時間維持して1次熱処理し、窒素雰囲気下で2℃/分の速度で700℃まで約2時間30分間で昇温した後、6時間維持して2次熱処理した。結果の反応物を冷却してLi₂NiO_{0.94}WO_{0.06}O₂の正極添加剤粒子を得た。

【0085】

比較例1

リチウム原料物質としてLi₂O 26.7g、ニッケル原料物質としてNiO 66.5g、そして元素Mの原料物質としてアルミニウムホスフェート6.8gと混合した後、窒素雰囲気下で2℃/分の昇温速度で700℃まで約5時間30分間で昇温し、6時間維持した。結果の反応物を冷却して正極添加剤粒子を得た。

【0086】

比較例2

リチウム原料物質としてLi₂O 26.7g、ニッケル原料物質としてNiO 66.5g、そして元素Mの原料物質としてアンモニウムホスフェート6.8gと混合した後、窒素雰囲気下で5℃/分の昇温速度で400℃まで約1時間で昇温し、昇温した温度で2時間維持して1次熱処理し、窒素雰囲気下で2℃/分の速度で700℃まで約2時間30分間で昇温した後、6時間維持して2次熱処理した。結果の反応物を冷却して正極添加剤粒子を得た。

【0087】

比較例3

リチウム原料物質としてLi₂O 26.7g、ニッケル原料物質としてNiO 66.5g、そして元素Mの原料物質としてアンモニウムホスフェート6.8gと混合した後、窒素雰囲気下で1℃/分の昇温速度で400℃まで約6時間で昇温し、昇温した温度で6時間維持して1次熱処理し、窒素雰囲気下で2℃/分の速度で700℃まで約2時間30分間で昇温した後、6時間維持して2次熱処理した。結果の反応物を冷却して正極添加剤粒子を得た。

【0088】

比較例4

リチウム原料物質としてLi₂O 26.7g、ニッケル原料物質としてNiO 66.5g、そして元素Mの原料物質としてアルミニウムホスフェート6.8gと混合した後、酸素雰囲気下で2℃/分の昇温速度で400℃まで約3時間で昇温し、昇温した温度で4時間維持して1次熱処理し、窒素雰囲気下で2℃/分の速度で700℃まで約2時間30分間で昇温した後、6時間維持して2次熱処理した。

【0089】

しかし、1次熱処理が酸素雰囲気で行われることによって本発明による正極添加剤は合成されず、通常正極活物質として使用される層状(layered)相のリチウム複合酸化物が形成された。

【0090】

比較例5

リチウム原料物質としてLi₂O 26.7g、ニッケル原料物質としてNiO 66.5g、そして元素Mの原料物質としてアルミニウムホスフェート6.8gと混合した後、窒

素雰囲気下で $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 200°C まで約1時間半間で昇温し、昇温した温度で4時間維持して1次熱処理し、窒素雰囲気下で $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で 400°C まで約1時間30分間で昇温した後、6時間維持して2次熱処理した。

【0091】

しかし、1次熱処理時の低い温度により結晶構造が生成されないことによって正極添加剤は合成されず、未反応 Li_2O のみが残っていることをX線回折分析結果から確認した（試験例2参照）。

【0092】

試験例1：反応温度の分析

前記実施例1による正極添加剤の製造時に使用される Li_2O 、 NiO およびM原料物質（*Source*）としてのアンモニウムホスフェートの混合物に対して熱重量分析器（*Thermogravimetric Analysis*；*TGA*）を利用して混合物内反応物質の反応温度を分析した。比較のために、 Li_2O 単独物質、および Li_2O と前記M原料物質の混合物質に対しても熱分析を行い、その結果を図1に示した。

【0093】

図1に示すように、*TGA*分析を通じてM原料物質であるアンモニウムホスフェートと Li_2O が約 400°C 付近で先に反応して $\text{Li}-\text{M}-\text{O}$ 相として Li_3PO_4 を形成し、 700°C 付近で前記 $\text{Li}-\text{M}-\text{O}$ 相と残った Li_2O と NiO が反応してPがドーピングされた Li_2NiO_2 相が形成されることを確認した。これによって、反応が起こる温度での多段階熱処理を通じて未反応 Li_2O の含有量を減少させ得ることを確認した。

【0094】

試験例2：正極添加剤の分析

前記実施例1乃至3、および比較例1乃至5で製造した正極添加剤または正極活物質粒子を利用して正極を製造し、3.8Vで充電後、正極をX線回折分析（*XRD*）した。

【0095】

詳しくは、前記実施例1乃至3または比較例1乃至5で製造した正極添加剤、カーボンブラック導電剤およびPVdFバインダーをN-メチルピロリドン溶媒中で重量比85：10：5の比率で混合して正極形成用組成物（粘度： $5000\text{mPa}\cdot\text{s}$ ）を製造し、これをアルミニウム集電体に塗布した後、乾燥圧延して正極を製造した。また、負極としては金属Liを用い、エチレンカーボネート（*EC*）／ジメチルカーボネート（*DMC*）／エチルメチルカーボネート（*EMC*）の混合体積比 $=3/4/3$ である溶媒に1.15Mの LiPF_6 が含まれている電解液を用いてパウチ形態の電池を製造した。

【0096】

製造した電池を 25°C で3.8Vまで0.1Cで充電した後、正極を分離し、 $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ 放射（*radiation*）を利用するD4-Endeavor（商品名、*Bruker AXS GmbH*社製）を用いてXRD分析を行った（ $2\theta=15\sim35^{\circ}$ 、走査速度 $=4^{\circ}/\text{分}$ ）。その結果を図2に示した。

【0097】

分析結果、充電の間に Li_2NiO_2 は LiNiO_2 に変換されることによって、実施例1乃至3の正極添加剤含有電極では LiNiO_2 のピークのみが観察された。これによって、 $2\theta=30^{\circ}$ 乃至 35° で現れるピークの強度をd1、 $2\theta=15$ 乃至 20° で現れるピークの強度をd2とすると、 $d1/d2=0$ であった。

【0098】

しかし、比較例1乃至3の場合、 LiNiO_2 のピーク以外に Li_2O ピークが共に観察され、比較例4の場合、1次熱処理が酸素雰囲気下で行われることによって通常正極活物質として使用される層状（*layered*）相のリチウム複合酸化物が形成された。また、比較例5の場合、1次熱処理時の低い温度により正極添加剤が合成されず、未反応 Li_2O のみが確認された。

【0099】

このような結果から、実施例のように正極添加剤の製造時に制御された条件での多段階

10

20

30

40

50

熱処理工程を通じて未反応 Li_2O を減少させ得ることを確認することができる。

【0100】

また、前記 XRD 結果から、正極添加剤内の未反応 Li_2O 、副産物、 Li_2NiO_2 および元素 M 含有リチウム酸化物の含有量を定量分析した。その結果を下記表 1 に示した。

【0101】

【表 1】

	a (Å)	B (Å)	C (Å)	$\text{Li}_2\text{Ni}_{0.94}\text{P}_{0.06}\text{O}_2$ (重量%)	NiO (重量%)	Li_2O (重量%)
比較例 1	3.7431	2.7791	9.0266	84.1	12	3.9
比較例 2	3.7435	2.7796	9.0272	87.2	11	1.8
比較例 3	3.7438	2.7791	9.0276	86.8	10.9	2.3
比較例 4	2.872	2.872	14.23	層状 (Layered) 相形成	—	—
比較例 5	—	—	—	—	—	—
実施例 1	3.7439	2.7793	9.0278	89.3	10.7	0
実施例 2	3.7439	2.7792	9.0278	89.2	10.8	0
実施例 3	3.7439	2.7793	9.0277	89.5	10.5	0

前記表 1 で「—」は、測定されないことを意味する。

【0102】

表 1 に示すように、本発明により製造された実施例 1 乃至 3 の正極添加剤は、比較例 1 乃至 3 に比べて顕著に減少した NiO および Li_2O 含有量を示した。

【0103】

試験例 3：正極添加剤の評価

前記実施例 1 乃至 3、または比較例 1 乃至 3 で製造した正極添加剤をそれぞれ利用して下記のような方法で正極を製造した後、電池充放電時にガス発生を評価した。

【0104】

詳しくは、前記実施例 1 乃至 3、または比較例 1 乃至 3 で製造した正極添加剤、カーボンブラック導電剤および PVdF バインダーを N-メチルピロリドン溶媒中で重量比 85 : 10 : 5 の比率で混合して正極形成用組成物（粘度：5000 mPa・s）を製造し、これをアルミニウム集電体に塗布した後、乾燥圧延して正極を製造した。負極としては金属 Li を用い、EC / DMC / EMC の混合体積比 = 3 / 4 / 3 である溶媒に 1.15 M の LiPF_6 が含まれている電解液を用いてパウチ形態の電池を製造した。

【0105】

製造した電池を 25℃で 4.25 V まで 0.1 C で充電し、パウチ内に捕集されたガスを GC-TCD (gas chromatography-thermal conductivity detector) を利用して分析した。同一の実験を 2 回繰り返して実施した。その結果を下記図 3 および表 2 に示した。参考までに、比較例 4 および 5 の場合、

【0106】

10

20

30

40

50

【表 2】

		比較例 1		比較例 2		比較例 3		実施例 1		実施例 2		実施例 3	
		1 回	2 回	1 回	2 回	1 回	2 回	1 回	2 回	1 回	2 回	1 回	2 回
ガス含有量 (μ l)	CO	63.8	76.1	51.8	53.8	47.8	45.1	32.7	26.6	30.2	29.8	31.6	30.1
	CO ₂	677	797	612	602	499	508	336	305	325	348	320	335
	CH ₄	2.2	2.9	3.6	2.8	2.9	3.6	3.2	3.2	3	3.2	3	2.5
	C ₂ H ₄	10	11	12.6	12.4	12	11.5	12.5	12	13.1	11.8	10.2	13.2
	総量	753	887	680	671	561.7	568.2	384.4	346.8	371.3	392.8	364.8	380.8

10

【0107】

実験結果から本発明による製造方法により製造された実施例 1 乃至 3 の正極添加剤を含む場合、正極添加剤内に含まれている副産物および未反応物の減少により、正極添加剤の製造時に熱処理を 1 段階行った比較例 1、熱処理を 2 段階行ったが、1 次熱処理時間が過度に短い比較例 2、そして 1 次熱処理時間が過度に長い比較例 3 に比べてガス発生量が大幅に減少し、特に比較例 1 に比べてはガス発生量が 50% 以上減少した。

20

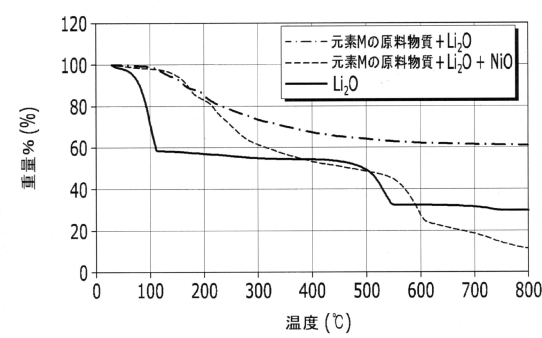
30

40

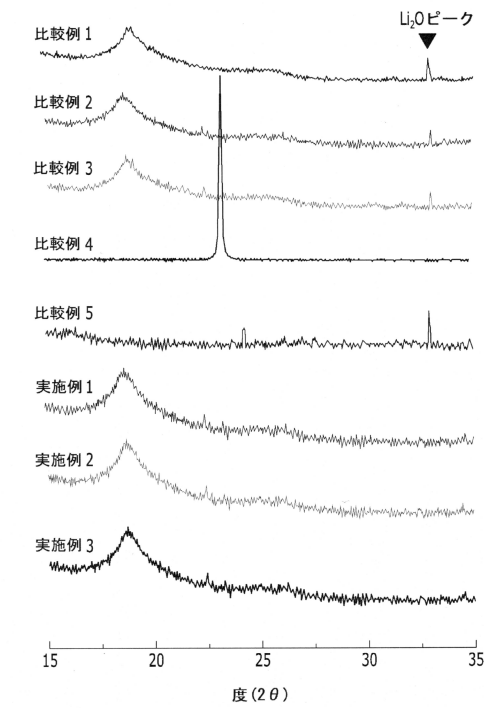
50

【図面】

【図 1】



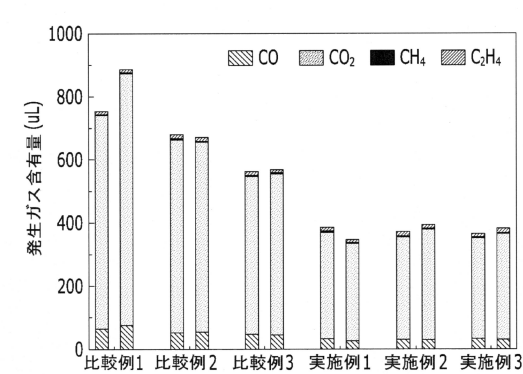
【図 2】



10

20

【図 3】



30

40

50

フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

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 ドンフン・イ

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 サン・ウク・イ

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 ミンスク・カン

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 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 儀同 孝信

(56)参考文献 特開2004-284845 (JP, A)

韓国公開特許第10-2006-0008568 (KR, A)

特開平10-158017 (JP, A)

米国特許出願公開第2012/0148920 (US, A1)

C. T. Love他, Characterization and Electrochemical Properties of $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ Lithium-ion Battery Cathodes, ECS Transactions, The Electrochemical Society, 2009年, 16 (29), 27-35

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01M 4/62

C01B 25/45

C01G 53/00

H01M 4/13

H01M 10/052