

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7642796号
(P7642796)

(45)発行日 令和7年3月10日(2025.3.10)

(24)登録日 令和7年2月28日(2025.2.28)

(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	4/505
C 0 1 G	53/506(2025.01)	C 0 1 G	53/506

請求項の数 15 (全21頁)

(21)出願番号	特願2023-513852(P2023-513852)	(73)特許権者	521065355
(86)(22)出願日	令和3年11月26日(2021.11.26)		エルジー エナジー ソリューション リ
(65)公表番号	特表2023-540077(P2023-540077		ミテッド
	A)		大韓民国 ソウル ヨンドゥンポ - グ ヨ
(43)公表日	令和5年9月21日(2023.9.21)		イ - デロ 1 0 8 タワー 1
(86)国際出願番号	PCT/KR2021/017685	(74)代理人	100188558
(87)国際公開番号	WO2022/114872		弁理士 飯田 雅人
(87)国際公開日	令和4年6月2日(2022.6.2)	(74)代理人	100110364
審査請求日	令和5年2月27日(2023.2.27)		弁理士 実広 信哉
(31)優先権主張番号	10-2020-0163238	(72)発明者	ジョン - ヨブ・ド
(32)優先日	令和2年11月27日(2020.11.27)		大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)	(72)発明者	ン - ソル・ロ
			大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・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活物質、その製造方法及びそれを含むリチウム二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム二次電池用正極活物質であって、
一次巨大粒子の凝集体を含む少なくとも一つの二次粒子と、
前記二次粒子の表面に位置して炭素材を含むコーティング層と、のみからなり、
前記一次巨大粒子の平均粒径 (D 5 0) は 1 . 5 μ m 以上であり、
前記二次粒子の平均粒径 (D 5 0) は 3 ~ 1 0 μ m であり、
前記リチウム二次電池用正極活物質はニッケル系リチウム遷移金属酸化物を含み、
前記一次巨大粒子の平均粒径 (D 5 0) と前記一次巨大粒子の平均結晶サイズとの比が
2 以上である、リチウム二次電池用正極活物質。

10

【請求項 2】

前記コーティング層に含まれた炭素材の含量が、前記二次粒子 1 0 0 重量部を基準にし
て 0 . 3 ~ 5 重量部である、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】

前記コーティング層の厚さが 1 0 n m ~ 5 0 n m 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 4】

前記炭素材が、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノリボン
、カーボンナノベルト、カーボンナノロッド、グラフェン、酸化グラフェン、還元型酸化
グラフェン、カーボンブラック、活性炭、及びメソポーラスカーボンからなる群より選択

20

されるいずれか一つ以上を含む、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】

前記ニッケル系リチウム遷移金属酸化物が、 $Li_a [Ni_x Co_y Mn_{1-x-y}] O_{2+b}$ ($0.9 < a < 1.5$ 、 $-0.1 < b < 1.0$ 、 $0.5 < x < 0.95$ 、 $0 < y < 0.5$) 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 6】

前記一次巨大粒子の平均結晶サイズが 130 nm 以上である、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 7】

前記二次粒子の平均粒径 (D_{50}) と前記一次巨大粒子の平均粒径 (D_{50}) との比が 2 ~ 5 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。 10

【請求項 8】

請求項 1 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用正極。

【請求項 9】

請求項 1 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。

【請求項 10】

リチウム二次電池用正極活物質の製造方法であって、

(S1) ニッケル、コバルト及びマンガンを含む前駆体と水酸化物とを混合して多孔性のニッケル系リチウム遷移金属水酸化物前駆体を製造する段階と、

(S2) 前記多孔性のニッケル系リチウム遷移金属水酸化物前駆体とリチウム原料物質とを混合及び熱処理して二次粒子を製造する段階と、 20

(S3) 前記二次粒子と炭素材とを混合して前記二次粒子の表面に前記炭素材を含むコーティング層を形成する段階と、を含み、

前記リチウム二次電池用正極活物質は、一次巨大粒子の凝集体を含む少なくとも一つの二次粒子、及び前記二次粒子の表面に位置して炭素材を含むコーティング層のみからなり、

前記一次巨大粒子の平均粒径 (D_{50}) は $1.5 \mu m$ 以上であり、

前記二次粒子の平均粒径 (D_{50}) は $3 \sim 10 \mu m$ であり、

前記リチウム二次電池用正極活物質はニッケル系リチウム遷移金属酸化物を含む、リチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 11】 30

前記 (S1) の段階は、 $35 \sim 80$ で行われ、

前記 (S2) の段階は、 $700 \sim 1,000$ で行われる、請求項 10 に記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 12】

前記 (S3) の段階は、熱処理工程を経ずに行われる、請求項 10 に記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 13】

前記 (S1) の段階は、 $pH 8 \sim 12$ の条件で行われる、請求項 10 に記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 14】 40

前記 (S2) の段階と前記 (S3) の段階との間に別途の水洗過程を含まない、請求項 10 に記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 15】

前記 (S2) の段階における多孔性のニッケル系リチウム遷移金属水酸化物前駆体のタック密度が $2.0 g/cc$ 以下である、請求項 10 に記載の正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一次巨大粒子を含むリチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法に関する。

【0002】

本出願は、2020年11月27日付け出願の韓国特許出願第10-2020-0163238号に基づく優先権を主張し、当該出願の明細書及び図面に開示された内容は、すべて本出願に組み込まれる。

【背景技術】

【0003】

近年、携帯電話、ノートパソコン、電気自動車など電池を使用する電子機器の急速な普及に伴って、小型軽量でありながらも相対的に高容量を有する二次電池の需要が急増している。特に、リチウム二次電池は、軽量であって高エネルギー密度を有しており、携帯機器の駆動電源として脚光を浴びている。そこで、リチウム二次電池の性能を向上させるための研究開発が活発に行われている。

10

【0004】

リチウム二次電池は、リチウムイオンの挿入 (intercalation) 及び脱離 (deintercalation) が可能な活物質からなる正極と負極との間に有機電解液またはポリマー電解液を充填した状態で、リチウムイオンが正極及び負極において挿入/脱離するときの酸化反応及び還元反応によって電気エネルギーを発生させる。

【0005】

リチウム二次電池の正極活物質としては、リチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2)、リチウムニッケル酸化物 (LiNiO_2)、リチウムマンガン酸化物 (LiMnO_2 または LiMn_2O_4 など)、リン酸鉄リチウム化合物 (LiFePO_4) などが使用される。中でもリチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2) は、作動電圧が高くて容量特性に優れた長所を有することから広く使用されており、高電圧用正極活物質として適用されている。しかし、コバルト (Co) の価格上昇及び供給不安定のため、電気自動車などのような分野の動力源として大量で使用するには限界があり、これに代替可能な正極活物質の開発が求められている。そこで、コバルト (Co) の一部をニッケル (Ni) とマンガン (Mn) で代替したニッケルコバルトマンガン系リチウム複合遷移金属酸化物 (以下、単に「NCM系リチウム複合遷移金属酸化物」とする) が開発されている。

20

【0006】

一方、従来開発されたNCM系リチウム複合遷移金属酸化物は、一次微細 (micro) 粒子が凝集された二次粒子の形態であって、比表面積が大きく、粒子強度が低い。また、このような一次微細粒子が凝集された二次粒子を含む正極活物質で電極を製造した後、圧延する場合、粒子割れが酷いため、セル駆動時にガス発生量が多くて安定性が低下するおそれがある。特に、高容量を確保するためにニッケル (Ni) の含量を増加させた高容量ニッケル (high Ni) のNCM系リチウム複合遷移金属酸化物の場合、高い容量発現のため高エネルギー密度セルとして脚光を浴びている。しかし、ニッケル含量の増加とともに熱安定性が低下し、電気化学反応時の副反応が増加して抵抗が増加し、ガスが発生するなどの問題がある。

30

【0007】

このような問題を解決するため、単粒子 (monolith) が研究され開発された。単粒子とは、前記二次粒子とは独立的に存在するものであって、外観上粒界が存在しない粒子を意味する。このような単粒子は、正極活物質の表面の不安定な界面を最小化して、上述した熱安定性及びガス発生を改善する。

40

【0008】

しかし、このような単粒子は、上述した二次粒子に対比して充放電に参加可能な面積が狭いことから、同一充放電を行っても面積当たり流れる電流量が多くて副反応が増加し、粒子の表面に抵抗層が形成されるという問題がある。また、このような単粒子は、圧延時に一定圧力が加えられれば、単粒子が割れて微粉が発生し、このような微粉は電解液と副反応を起こす不安定な界面を増加させて電池の性能を低下させる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0009】

本発明が解決しようとする課題は、新たな概念の二次粒子を含む正極活物質を提供することである。

【0010】

本発明が解決しようとする課題は、前記二次粒子の表面に炭素材を含むコーティング層を形成して電気化学特性を向上させることである。

【0011】

具体的には、充放電の後、導電ネットワークの損失を最小化してサイクル特性を改善することができる。

【課題を解決するための手段】

10

【0012】

本発明の一態様は、下記具現例による正極活物質を提供する。具体的には、リチウム二次電池用正極活物質であって、一次巨大(macro)粒子の凝集体を含む少なくとも一つの二次粒子と、前記二次粒子の表面に位置して炭素材を含むコーティング層と、を含み、前記一次巨大粒子の平均粒径(D50)は、1.5 μm以上であり、前記二次粒子の平均粒径(D50)は、3~10 μmであり、前記正極活物質は、ニッケル系リチウム遷移金属酸化物を含む、リチウム二次電池用正極活物質を提供する。

【0013】

20

前記コーティング層に含まれた炭素材の含量は、前記二次粒子100重量部を基準にして0.3~5重量部であり得る。

【0014】

前記コーティング層の厚さは、10nm~50nmであり得る。

【0015】

前記炭素材は、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノリボン、カーボンナノベルト、カーボンナノロッド、グラフェン、酸化グラフェン、還元型酸化グラフェン、カーボンブラック、活性炭、及びメソポーラスカーボンからなる群より選択されるいずれか一つ以上を含み得る。

【0016】

30

前記ニッケル系リチウム遷移金属酸化物は、 $Li_a[Ni_xCo_yMn_{1-x-y}]O_{2+b}$ ($0.9 < a < 1.5$ 、 $-0.1 < b < 1.0$ 、 $0.5 < x < 0.95$ 、 $0 < y < 0.5$)であり得る。

【0017】

前記一次巨大粒子の平均粒径(D50)と前記一次巨大粒子の平均結晶サイズ(crystal size)との比は、2以上であり得る。

【0018】

前記一次巨大粒子の平均結晶サイズは、130nm以上であり得る。

【0019】

前記二次粒子の平均粒径(D50)と前記一次巨大粒子の平均粒径(D50)との比は、2~5であり得る。

40

【0020】

前記正極活物質を圧延するとき、前記一次巨大粒子が前記二次粒子から落ち、前記一次巨大粒子自体は割れないものであり得る。

【0021】

前記圧延は、1トン(ton)条件で行われ得る。

【0022】

前記正極活物質を9トン条件で圧延するとき、1 μm未満の微粉の存在比率が1%以下であり得る。

【0023】

50

本発明の他の一態様は、上述した正極活物質を含むリチウム二次電池用正極を提供する。

【0024】

本発明のさらに他の一態様は、上述した正極活物質を含むリチウム二次電池を提供する。

【0025】

本発明のさらに他の一態様は、下記の製造方法を提供する。具体的には、

リチウム二次電池用正極活物質の製造方法であって、

(S1) ニッケル、コバルト及びマンガンを含む前駆体と水酸化物とを混合して多孔性のニッケル系リチウム遷移金属水酸化物前駆体を製造する段階と、

(S2) 前記多孔性のニッケル系リチウム遷移金属水酸化物前駆体とリチウム原料物質とを混合及び熱処理して二次粒子を製造する段階と、

(S3) 前記二次粒子と炭素材とを混合して前記二次粒子の表面に前記炭素材を含むコーティング層を形成する段階と、を含み、

前記正極活物質は、一次巨大粒子の凝集体を含む少なくとも一つの二次粒子、及び前記二次粒子の表面に位置して炭素材を含むコーティング層を含み、

前記一次巨大粒子の平均粒径(D50)は、1.5 μm以上であり、

前記二次粒子の平均粒径(D50)は、3~10 μmであり、

前記正極活物質は、ニッケル系リチウム遷移金属酸化物を含む、リチウム二次電池用正極活物質の製造方法である。

【0026】

前記(S1)段階は35~80で行われ、前記(S2)段階は700~1,000で行われ得る。

【0027】

前記(S3)段階は、常温で行われ得る。

【0028】

前記(S1)段階は、pH8~12の条件で行われ得る。

【0029】

前記(S2)段階と(S3)段階との間に別途の水洗過程を含まない方法であり得る。

【0030】

前記(S2)段階における多孔性のニッケル系リチウム遷移金属水酸化物前駆体のタップ密度は、2.0 g/cc以下であり得る。

【発明の効果】

【0031】

本発明の一態様によれば、平均粒径(D50)が増加した一次巨大粒子を含んでなる二次粒子を含む正極活物質を提供することができる。このような二次粒子を使用することで、従来の二次粒子に比べて抵抗が減少し、熱安定性が増加した正極活物質を提供することができる。

【0032】

本発明の一態様によれば、二次粒子の表面に炭素材を含むコーティング層を含む。これにより、正極活物質の表面の電気伝導度を向上させることができる。また、炭素材コーティングによって表面粗度の大きい二次粒子の表面を滑らかにして圧延密度が増加し、圧延時の微粉発生を減少させることができる。

【0033】

また、導電性炭素材を使用することで、正極活物質を含む電極を製造するとき、別途の導電材を添加しなくてもよい。これにより、電極に含まれる正極活物質の量を増やすことができ、エネルギー密度を増加させることができる。

【0034】

本明細書に添付される図面は、本発明の望ましい実施形態を例示するものであり、発明の内容とともに本発明の技術的な思想をさらに理解させる役割をするものであるため、本発明は図面に記載された事項だけに限定されて解釈されてはならない。一方、本明細書に添付される図面における要素の形状、大きさ、縮尺または比率などはより明確な説明を強

10

20

30

40

50

調するため誇張されることもある。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 5 】

【図 1】本発明の一実施例による正極活物質のSEM写真である。

【図 2】本発明の比較例 1 による正極活物質のSEM写真である。

【図 3】本発明の比較例 2 による正極活物質のSEM写真である。

【図 4】本発明の比較例 3 による正極活物質のSEM写真である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 6 】

以下、本発明の具現例を詳しく説明する。これに先立ち、本明細書及び特許請求の範囲において使用された用語や単語は通常的及び辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者自らは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則して本発明の技術的な思想に応ずる意味及び概念で解釈されねばならない。したがって、本明細書に記載された実施形態に示された構成は、本発明のもっとも望ましい一実施形態に過ぎず、本発明の技術的な思想のすべてを代弁するものではないため、本出願の時点においてこれらに代替できる多様な均等物及び変形例があり得ることを理解せねばならない。

10

【 0 0 3 7 】

本明細書の全体において、ある部分が他の構成要素を「含む」とは、特に言及しない限り、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み得ることを意味する。

20

【 0 0 3 8 】

本明細書及び特許請求の範囲において、「多数の結晶粒を含む」とは、特定範囲の平均結晶サイズを有する二つ以上の結晶粒子が集まってなる結晶体を意味する。このとき、前記結晶粒の結晶サイズは、CuK X線(Xr)によるX線回折分析(XRD)を用いて定量的に分析され得る。具体的には、製造した粒子をホルダーに入れ、X線を前記粒子に照射して作られる回折パターンを分析することで、結晶粒の平均結晶サイズを定量的に分析可能である。

【 0 0 3 9 】

本明細書及び請求範囲において、D50は、粒度分布の50%基準における粒子径として定義され得、レーザー回折法を用いて測定され得る。例えば、前記正極活物質の平均粒径(D50)の測定方法は、正極活物質の粒子を分散媒中に分散させた後、市販のレーザー回折粒度測定装置(例えば、マイクロトラックMT3000)に導入し、約28kHzの超音波を出力60Wで照射した後、測定装置における体積累積量の50%に該当する平均粒径(D50)を算出し得る。

30

【 0 0 4 0 】

本発明において、「一次粒子」とは、走査型電子顕微鏡を用いて5000倍~20000倍の視野で観察したとき、外観上粒界が存在しない粒子を意味する。本発明において一次粒子は、平均粒径(D50)によって一次微細粒子と一次巨大粒子とに分けられ得る。

【 0 0 4 1 】

本発明において、「二次粒子」とは、前記一次粒子が凝集されて形成された粒子である。

40

【 0 0 4 2 】

本発明において、「単粒子」とは、前記二次粒子とは独立的に存在し、外観上粒界が存在しない粒子であって、例えば、粒径が0.5µm以上の粒子を意味する。

【 0 0 4 3 】

本発明において、「粒子」と記載する場合は、単粒子、二次粒子、一次粒子のうちのいずれか一つまたは全てが含まれる意味であり得る。

【 0 0 4 4 】

< 正極活物質 >

本発明の一態様は、従来と異なる二次粒子形態の正極活物質を提供する。

【 0 0 4 5 】

50

具体的には、

1) 一次巨大粒子の凝集体を含む少なくとも一つの二次粒子を含むリチウム二次電池用正極活物質であって、

2) 前記一次巨大粒子の平均粒径 (D50) は $1.5 \mu\text{m}$ 以上であり、

3) 前記二次粒子の表面に位置して炭素材を含むコーティング層を含み、

4) 前記二次粒子の平均粒径 (D50) は $3 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、

5) 前記正極活物質はニッケル系リチウム遷移金属酸化物を含む、リチウム二次電池用正極活物質を提供する。

【0046】

前記二次粒子は、前記1)～5)の特徴を有することで、高温、高電圧における安定性が向上したニッケル系正極活物質を提供することができる。

10

【0047】

以下、前記二次粒子が有する前記1)～5)の特性を詳しく説明する。

【0048】

< 粒子の形態及び一次巨大粒子 >

一般に、ニッケル系リチウム遷移金属酸化物は二次粒子である。このような二次粒子は一次粒子が凝集された形態であり得る。

【0049】

具体的には、共沈法によって製造された密度の高い (dense) ニッケル系リチウム遷移金属水酸化物二次粒子を前駆体とし、該前駆体をリチウム前駆体と混合して 960 未満の温度で焼成すると、一次微細粒子を含むリチウム遷移金属酸化物二次粒子が取得され得る。しかし、このような従来の二次粒子を含む正極活物質を集電体上に塗布してから圧延する場合、粒子自体が割れて比表面積が広がる。比表面積が広くなれば、表面に岩塩 (rock salt) 型構造が形成されて抵抗が低下するという問題がある。

20

【0050】

このような問題を解決しようとして、従来、単粒子からなる正極活物質がさらに開発された。具体的には、上述した密度の高いニッケル系リチウム遷移金属水酸化物二次粒子を前駆体とする従来方法とは異なって、従来の前駆体に対比して多孔性 (porous) の前駆体を使用して、同一ニッケル含量に対する焼成温度を高めることで、それ以上二次粒子の形態を持たず、単粒子化されたニッケル系リチウム遷移金属酸化物が取得され得る。しかし、このような単粒子は、単粒子の合成時に、粒子表面の結晶構造が層状 (layered) 構造から岩塩型構造に変わる問題がある。不導体である岩塩型構造の表面は、充放電時にリチウムイオンの移動を妨害して電池の寿命を低下させる問題がある。

30

【0051】

本発明の一態様は、このような問題を解決するためのものである。

【0052】

従来と同様に密度の高い前駆体をもって焼成温度のみを高めて焼成する場合、一次粒子の平均直径 (D50) だけでなく、二次粒子の平均粒径 (D50) も大きくなることが不可避であった。

【0053】

一方、本発明の一態様による二次粒子は、従来の単粒子取得方法と次のような点で相違する。

40

【0054】

従来の単粒子は、上述したように、従来の二次粒子用前駆体をそのまま使用し、一次焼成温度のみを高めて単粒子を形成した。一方、本発明の一態様による二次粒子は、気孔度の高い前駆体を別途に使用する。これにより、焼成温度を高めなくても粒径の大きい一次巨大粒子が成長でき、その一方で二次粒子は従来に比べて相対的に不十分に成長する。

【0055】

これにより、本発明の一態様による二次粒子は、従来と同一または類似の平均粒径 (D50) を有しながらも、一次粒子の平均直径 (D50) が大きい形態である。すなわち、

50

従来の正極活物質が有する一般的な形態、すなわち平均粒径の小さい一次粒子が集まって二次粒子を形成する形態とは異なって、一次粒子を大きくした一次巨大粒子が凝集された二次粒子の形態を提供する。

【0056】

本発明において、「一次巨大粒子」は、平均直径(D50)が1.5 μm以上のものである。

【0057】

本発明の具体的な一実施形態において、前記一次巨大粒子の平均粒径は、1.5 μm以上、2 μm以上、2.5 μm以上、3 μm以上、または3.5 μm以上であり得、5 μm以下、4.5 μm以下、または4 μm以下であり得る。前記一次巨大粒子の平均粒径が1.5 μm未満である場合、従来の二次小粒子に該当し、圧延時に粒子割れが発生する問題があり得る。

10

【0058】

本発明において、「一次巨大粒子」は、平均粒径(D50)と平均結晶サイズとの比が2以上であるが望ましい。すなわち、前記一次巨大粒子は、従来の二次粒子を構成する一次微細(micro)粒子と比べるとき、一次粒子の平均粒径と平均結晶サイズとが同時に成長可能である。

【0059】

クラック(crack)の観点から見ると、従来の単粒子のように、外観上粒界が存在しないながらも平均粒径の大きいものが有利である。そこで、本発明者らは一次粒子の平均粒径(D50)を成長させることに集中した。その過程で、過焼成などによって一次粒子の平均粒径(D50)のみを増加させると、一次粒子の表面に岩塩型構造が形成されて抵抗が高くなる問題があることを見つけた。本発明者らは、このような問題を解決するため、一次巨大粒子の結晶サイズと一緒に増加させる場合、抵抗が低下することを確認した。

20

【0060】

すなわち、本発明における一次巨大粒子は、平均粒径だけでなく平均結晶サイズも大きくなり、外観上粒界が存在しない粒子であることが望ましい。

【0061】

このように一次粒子の平均粒径と平均結晶サイズとが同時に成長する場合、高温での焼成によって表面に岩塩型構造が生じて抵抗増加が大きい従来の単粒子に比べて、抵抗が低くなって長寿命の面でも有利である。

30

【0062】

このように従来の単粒子に比べて、本発明の一態様で使われる「二次巨大粒子の凝集体から構成された二次粒子」の場合、一次粒子自体の大きさ増加及び岩塩型構造の形成減少によって抵抗が低くなるという面で有利である。

【0063】

このとき、前記一次巨大粒子の平均結晶サイズ(crystal size)は、CuK X線(X ray)によるX線回折分析(XRD)を用いて定量的に分析され得る。具体的には、製造した粒子をホルダーに入れ、X線を粒子に照射して作られる回折パターンを分析することで、一次巨大粒子の平均結晶サイズを定量的に分析可能である。

40

【0064】

本発明の具体的な一実施形態において、前記平均粒径(D50)と平均結晶サイズとの比は、2以上、2.5以上、3以上であり得、50以下、40以下、35以下であり得る。

【0065】

また、前記一次巨大粒子の平均結晶サイズは、130 nm以上、150 nm以上、170 nm以上、200 nm以上であり得、300 nm以下、270 nm以下、または250 nm以下であり得る。

【0066】

<二次粒子>

本発明の一態様による二次粒子は、従来と同一または類似の平均粒径(D50)を有し

50

ながらも、一次粒子の平均直径（ D_{50} ）が大きい形態である。すなわち、従来の正極活物質が有する一般的な形態、すなわち平均粒径の小さい一次粒子が集まって二次粒子を形成する形態とは異なって、一次粒子を大きくした一次巨大粒子が凝集された二次粒子の形態を提供する。

【0067】

本発明の具体的な一実施形態において、前記二次粒子は、前記一次巨大粒子が1個から10個以内で凝集されたものであり得る。より具体的には、前記二次粒子は、上記の数値範囲内で前記一次巨大粒子が1個以上、2個以上、3個以上、または4個以上凝集されたものであり得、上記の数値範囲内で前記一次巨大粒子が10個以下、9個以下、8個以下または7個以下に凝集されたものであり得る。

10

【0068】

本発明の一態様による二次粒子は、平均直径（ D_{50} ）が $3\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ である。より具体的には、 $3\mu\text{m}$ 以上、 $3.5\mu\text{m}$ 以上、 $4\mu\text{m}$ 以上、または $4.5\mu\text{m}$ 以上であり、 $10\mu\text{m}$ 以下、 $8\mu\text{m}$ 以下、または $7\mu\text{m}$ 以下である。

【0069】

一般に粒子の形態にかかわらず、同じ組成であると、焼成温度が上昇するほど粒子の大きさ及び粒子内の平均結晶サイズが増加する。一方、本発明の一態様による二次粒子は、多孔性の前駆体を用いて、従来に比べて焼成温度を高めなくても粒径の大きい一次巨大粒子が成長でき、その一方で二次粒子は従来に比べて相対的に不十分に成長する。

【0070】

これにより、本発明の一態様による二次粒子は、従来の二次粒子と平均直径（ D_{50} ）が同一または類似しながらも、従来の一次微細粒子に比べて平均直径及び平均結晶サイズが大きい一次巨大粒子からなっている。

20

【0071】

本発明の具体的な一実施形態において、前記二次粒子の平均粒径（ D_{50} ）と前記一次巨大粒子の平均粒径（ D_{50} ）との比は2～5であり得る。

【0072】

このとき、前記二次粒子の圧延時に、前記一次巨大粒子が落ちて一次巨大粒子自体は割れなくなる。このとき、前記圧延条件は1トン～9トンであり得る。具体的には、1トンであり得る。

30

【0073】

前記二次粒子は、ニッケル系リチウム遷移金属酸化物を含むものである。

【0074】

具体的には、前記ニッケル系リチウム遷移金属酸化物は、 $\text{Li}_a[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}]\text{O}_{2+b}$ （ $0.9 \leq a \leq 1.5$ 、 $-0.1 \leq b \leq 1.0$ 、 $0.5 \leq x \leq 0.95$ 、 $0 < y \leq 0.5$ ）を含むものである。

【0075】

例えば、前記ニッケル系リチウム遷移金属酸化物は、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、及び $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ からなる群より選択され得る。

40

【0076】

ニッケル（Ni）は、二次電池の高電位化及び高容量化に寄与する元素であって、 x に該当する量は、 $0 < x < 1$ の量で含まれ得る。 x 値が0であると、充放電容量特性が低下する恐れがあり、 x 値が1を超過すると、活物質の構造及び熱安定性の低下、それによる寿命特性低下のおそれがある。ニッケル含量の制御による高電位化及び高容量化の効果を考慮すると、前記ニッケルは、より具体的には $0.5 \leq x < 1$ 、さらに具体的には $0.5 \leq x \leq 0.8$ の量で含まれ得る。

【0077】

コバルト（Co）は、活物質の充放電サイクル特性の向上に寄与する元素であって、 y に該当する量は、 $0 < y \leq 0.35$ の量で含まれ得る。 y が0であると、構造安定性及び

50

リチウムイオン伝導度の低下による充放電容量低下のおそれがあり、 y が0.35を超過すると、正極活物質の駆動電圧が高くなり、与えられた上限電圧下で充放電容量が低下するおそれがある。コバルト含量の制御による活物質のサイクル特性向上の効果を考慮すると、前記コバルトは、より具体的には $0.1 < y < 0.35$ 、さらに具体的には $0.1 < y < 0.3$ の量で含まれ得る。

【0078】

一方、本発明において、前記二次粒子は、粒子の表面の一部が炭素材を含むコーティング層を含む。

【0079】

前記コーティング層に含まれた炭素材の含量は、前記二次粒子100重量部を基準にして0.3~5重量部であり得る。

10

【0080】

前記コーティング層の厚さは、10nm~50nmであり得る。

【0081】

前記炭素材は、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノリボン、カーボンナノベルト、カーボンナノロッド、グラフェン、酸化グラフェン、還元型酸化グラフェン、カーボンブラック、活性炭、及びメソポーラスカーボンからなる群より選択されるいずれか一つ以上を含み得る。

【0082】

このように炭素材コーティング層を含むことで、正極活物質の表面の電気伝導度を向上させることができる。また、炭素材コーティングによって表面粗度の大きい二次粒子の表面を滑らかにして圧延密度が増加し、圧延時の微粉発生を減少させることができる。具体的には、前記正極活物質を9トン条件で圧延するとき、1 μ m未満の微粉の存在比率が1%以下、さらに具体的には0.6%以下であり得る。

20

【0083】

また、導電性炭素材を使用することで、正極活物質を含む電極を製造するとき、別途の導電材を添加しなくてもよい。これにより、電極に含まれる正極活物質の量を増やすことができ、エネルギー密度を増加させることができる。

【0084】

<正極活物質の製造方法>

30

本発明の一態様による正極活物質は、次のような方法で製造され得るが、これに制限されるものではない。

【0085】

具体的には、(S1)ニッケル、コバルト及びマンガンを含む前駆体と水酸化物とを混合して多孔性のニッケル系リチウム遷移金属水酸化物前駆体を製造する段階と、

(S2)前記多孔性のニッケル系リチウム遷移金属水酸化物前駆体とリチウム原料物質とを混合及び熱処理して二次粒子を製造する段階と、

(S3)前記二次粒子と炭素材化合物とを混合及びミーリングする段階と、を含み、前記正極活物質は、一次巨大粒子の凝集体を含む少なくとも一つの二次粒子と、前記二次粒子の表面に位置して炭素材を含むコーティング層と、を含みリチウム二次電池用正極活物質であって、

40

前記一次巨大粒子の平均粒径(D50)は1.5 μ m以上であり、

前記二次粒子の平均粒径(D50)は3~10 μ mであり、

前記正極活物質はニッケル系リチウム遷移金属水酸化物を含む、リチウム二次電池用正極活物質の製造方法に関する。

【0086】

前記正極活物質の製造方法を段階毎にさらに説明する。

【0087】

まず、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)及びマンガン(Mn)を含む正極活物質前駆体を用意する。

50

【0088】

このとき、正極活物質の製造のための前駆体は、市販の正極活物質前駆体を使用するか、または、当技術分野で周知の正極活物質前駆体の製造方法によって製造され得る。

【0089】

例えば、前記前駆体は、ニッケル含有原料物質、コバルト含有原料物質、及びマンガン含有原料物質を含む遷移金属溶液に、アンモニウム陽イオン含有キレート剤と塩基性化合物を添加して共沈反応させて製造されるものであり得る。

【0090】

前記ニッケル含有原料物質は、例えば、ニッケル含有酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物、硫化物、水酸化物、酸化物、またはオキシ水酸化物などであり得、具体的には、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiO 、 NiOOH 、 $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiC}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NiSO_4 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、脂肪酸ニッケル塩、ニッケルハロゲン化物、またはこれらの組み合わせであり得るが、これらに限定されることはない。

10

【0091】

前記コバルト含有原料物質は、コバルト含有酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物、硫化物、水酸化物、酸化物、またはオキシ水酸化物などであり得、具体的には、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoOOH 、 $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 CoSO_4 、 $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、またはこれらの組み合わせであり得るが、これらに限定されることはない。

20

【0092】

前記マンガン含有原料物質は、例えば、マンガン含有酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物、硫化物、水酸化物、酸化物、オキシ水酸化物、またはこれらの組み合わせであり得、具体的には、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 Mn_3O_4 などのようなマンガン酸化物； MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 MnSO_4 、酢酸マンガン、ジカルボン酸マンガン塩、クエン酸マンガン、脂肪酸マンガン塩のようなマンガン塩；オキシ水酸化マンガン、塩化マンガン、またはこれらの組み合わせであり得るが、これらに限定されることはない。

【0093】

前記遷移金属溶液は、ニッケル含有原料物質、コバルト含有原料物質、及びマンガン含有原料物質を溶媒、具体的には水、または水と均一に混合可能な有機溶媒（例えば、アルコールなど）の混合溶媒に添加して製造されるか、または、ニッケル含有原料物質の水溶液、コバルト含有原料物質の水溶液、及びマンガン含有原料物質を混合して製造されたものであり得る。

30

【0094】

前記アンモニウム陽イオン含有キレート剤は、例えば、 NH_4OH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 、 NH_4Cl 、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、 NH_4CO_3 、またはこれらの組み合わせであり得るが、これらに限定されることはない。一方、前記アンモニウム陽イオン含有キレート剤は、水溶液の形態で使用されてもよく、このときの溶媒としては、水、または水と均一に混合可能な有機溶媒（具体的には、アルコールなど）と水との混合物が使用され得る。

40

【0095】

前記塩基性化合物は、 NaOH 、 KOH または $\text{Ca}(\text{OH})_2$ などのようなアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、これらの水和物、またはこれらの組み合わせであり得る。前記塩基性化合物も水溶液の形態で使用されてもよく、このときの溶媒としては、水、または水と均一に混合可能な有機溶媒（具体的には、アルコールなど）と水との混合物が使用され得る。

【0096】

前記塩基性化合物は、反応溶液の pH を調節するために添加されるものであって、金属溶液の pH が 8 ~ 12 になる量で添加され得る。

【0097】

50

次いで、ニッケル、コバルト及びマンガンを含む前駆体と水酸化物とを混合して多孔性のニッケル系リチウム遷移金属水酸化物前駆体を用意する。

【0098】

このとき、共沈反応は、窒素またはアルゴンなどの不活性雰囲気、35 ~ 80 の温度で行われ得る。

【0099】

これにより、ニッケル、コバルト及びマンガンを含む前駆体と水酸化物とを混合して多孔性のニッケル系リチウム遷移金属水酸化物前駆体を製造することができる(S1)。

【0100】

上記のような工程によってニッケル コバルト マンガン水酸化物の粒子が生成され、反応溶液内に沈殿する。ニッケル含有原料物質、コバルト含有原料物質、及びマンガン含有原料物質の濃度を調節して、金属全体含量中のニッケル(Ni)の含量が60モル%以上である前駆体を製造し得る。沈殿したニッケル コバルト マンガン水酸化物粒子を通常の方法によって分離し、乾燥してニッケル コバルト マンガン前駆体を収得し得る。前記前駆体は、一次粒子が凝集されて形成された二次粒子であり得る。

10

【0101】

その後、上述した前駆体とリチウム原料物質とを混合して熱処理(一次焼成)する(S2)。

【0102】

前記リチウム原料物質としては、リチウム含有硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、ハロゲン化物、水酸化物、またはオキシ水酸化物などが使用され得、水に溶解可能なものであれば特に限定されない。具体的には、前記リチウム原料物質は、 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 $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ などであり得、これらのうちのいずれか一つまたは二つ以上の混合物が使用され得る。

20

【0103】

前記一次焼成は、ニッケル(Ni)の含量が60モル%以上である高含量ニッケル(high Ni)NCM系リチウム複合遷移金属酸化物の場合、700 ~ 1,000 で焼成し得、より望ましくは780 ~ 980、さらに望ましくは780 ~ 900 で焼成し得る。前記一次焼成は、空気または酸素雰囲気下で行われ得、15 ~ 35時間行われ得る。

30

【0104】

次いで、前記一次焼成の後、前記二次粒子と炭素材化合物とを混合し、ミールリングする(S3)。

【0105】

本発明の一態様では、従来と異なって、物理的な方法によって炭素材化合物をコーティングする。例えば、ミキシング(mixing)またはミールリング(milling)によって前記炭素材化合物を二次粒子の表面にコーティングし得る。

【0106】

すなわち、前記(S3)段階は常温で行われ得る。

40

【0107】

換言すると、前記(S3)段階は、別途の熱処理工程を設けない。このように、熱処理工程を経ないことで、簡単な工程だけで本発明の一態様による正極活物質を製造することができる。また、別途の熱処理工程を経ないことで、遷移金属化合物の酸化数または構造を変化させずに済む。これにより、副反応の少ない正極活物質を製造することができる。一方、前記(S2)段階と前記(S3)段階との間に別途の水洗過程を含まなくてもよい。このとき、一次焼成の後、粒子の表面に残留するリチウムの総量は、正極活物質の全体重量に対して0.5 ~ 1.5wt%であり得る。従来は正極活物質の表面に存在するリチウム副産物を水洗する工程を経た。リチウム副産物が存在する場合、電池への適用時に電解液との副反応が発生し、高温貯蔵時にガス発生量が増加するなどの問題があったため

50

ある。一方、本発明の一態様による製造方法では、別途の水洗過程を設けない。これにより、粒子の表面にリチウム副産物が存在するようになり、このようなりチウム副産物が正極活物質の全体重量に対して0.5~1.5wt%であるとき、本発明の一態様による一次巨大粒子を含む二次粒子凝集体を備えた正極活物質を製造することができる。

【0108】

<正極及びリチウム二次電池>

本発明の他の一態様によれば、前記正極活物質を含むリチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池を提供する。

【0109】

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

10

【0110】

前記正極において、正極集電体は、電池に化学的变化を誘発せず導電性を有するものであれば特に制限されなく、例えばステンレス鋼、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鋼の表面に炭素、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したものなどが使用され得る。また、前記正極集電体は、通常、3~500µmの厚さを有し得、前記正極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てもよい。例えば、フィルム、シート、ホイール、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体などの多様な形態で使用され得る。

【0111】

前記正極活物質層は、上述した正極活物質とともに、導電材及びバインダーを含み得る。このとき、前記導電材は、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、構成される電池において、化学変化を引き起こせず、電子伝導性を有するものであれば、特に制限なく使用可能である。具体例としては、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導電性高分子などが挙げられ、これらのうちの1種単独または2種以上の混合物が使用され得る。前記導電材は、通常、正極活物質層の総重量に対して1~30重量%で含まれ得る。

20

30

【0112】

また、前記バインダーは、正極活物質粒子同士の付着及び正極活物質と正極集電体との接着力を向上させる役割をする。具体例としては、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、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、これらのうちの1種単独または2種以上の混合物が使用され得る。前記バインダーは、正極活物質層の総重量に対して1~30重量%で含まれ得る。

40

【0113】

前記正極は、上述した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。具体的には、前記正極活物質、及び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後、乾燥及び圧延することで製造され得る。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、上述した通りである。

【0114】

前記溶媒は、当技術分野で一般に使用される溶媒であり得、ジメチルスルホキシド(D

50

M S O)、イソプロピルアルコール、N-メチルピロリドン (N M P)、アセトン、または水などが挙げられ、これらのうちの1種単独または2種以上の混合物が使用され得る。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、導電材及びバインダーを溶解または分散させ、以後の正極製造のための塗布時に優れた厚さ均一度を実現可能な粘度を持たせる程度であれば十分である。

【0115】

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、支持体から剥離して得たフィルムを正極集電体上にラミネーションすることで製造されてもよい。

【0116】

本発明のさらに他の一態様によれば、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、具体的には電池またはキャパシタなどであり得、より具体的にはリチウム二次電池であり得る。

【0117】

前記リチウム二次電池は、具体的には、正極、前記正極と対向して位置する負極、前記正極と負極と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、上述の通りである。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み得る。

【0118】

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。

【0119】

前記負極集電体は、電池に化学的変化を誘発せず高い導電性を有するものであれば特に制限されなく、例えば、銅、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅やステンレス鋼の表面に炭素、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使用され得る。また、前記負極集電体は、通常、3~500 μmの厚さを有し得、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てもよい。例えば、フィルム、シート、ホイール、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体などの多様な形態で使用され得る。

【0120】

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て乾燥するか、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後、支持体から剥離して得たフィルムを負極集電体上にラミネーションすることで製造され得る。

【0121】

前記負極活物質としては、リチウムの可逆的な挿入 (i n t e r c a l a t i o n) 及び脱離 (d e i n t e r c a l a t i o n) が可能な化合物が使用され得る。具体例としては、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合金化可能な金属質化合物；SiO (0 < < 2)、SnO₂、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ピング及び脱ドーピング可能な金属酸化物；若しくは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とを含む複合物などが挙げられ、これらのうちのいずれか一つまたは二つ以上の混合物が使用され得る。また、前記負極活物質として金属リチウム薄膜が使われてもよい。また、炭素材料としては、低結晶性炭素及び高結晶性炭素などがすべて使用され得る。低結晶性炭素としては、軟質炭素及び硬質炭素が代表的であり、高結晶性炭素としては、無定形、板状、鱗片状、球形または繊維形の天然黒鉛または人造黒鉛、キッシュ黒鉛、熱分解炭素、メソフェーズピッチ系炭素繊維 (m e s o p h a s e p i t c h b a s e d c a r b o n f i b e r)、メソカーボンマイクロビーズ (m e s o c a

10

20

30

40

50

arbon microbeads)、メソフェーズピッチ(mesophase pitches)、及び石油または石炭系コークスなどの高温焼成炭素が代表的である。

【0122】

また、前記バインダー及び導電材は、正極に対して上述したものと同様である。

【0123】

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とを分離し、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のセパレータとして使用されるものであれば特に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抵抗が低く且つ電解液含浸能力に優れたものが望ましい。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から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で使用され得る。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使用されてもよい。また、耐熱性または機械的強度の確保のため、セラミックス成分または高分子物質が含まれたコーティングされたセパレータが使用され得、選択的に単層または多層構造で使用され得る。

10

【0124】

また、本発明で使わ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が挙げられるが、これらに限定されることはない。

20

【0125】

具体的には、前記電解質は、有機溶媒及びリチウム塩を含み得る。

【0126】

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可能な媒質の役割を果たせるものであれば、特に制限なく使用され得る。具体的には、前記有機溶媒としては、メチルアセテート、エチルアセテート、ブチロラクトン、カプロラクトンなどのエステル系溶媒；ジブチルエーテルまたはテトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒；ベンゼン、フルオロベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒；ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(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_nCN(RはC₂~C₂₀の直鎖状、分枝状または環状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み得る)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-

30

ジオキソランなどのジオキソラン類；またはスルホラン類などが使用され得る。中でも、カーボネート系溶媒が望ましく、電池の充放電性能を向上可能な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)との混合物がより望ましい。この場合、環状カーボネートと線状カーボネートとは、約1:1~約1:9の体積比で混合して使用することが電解液性能に優れて望ましい。

40

【0127】

前記リチウム塩は、リチウム二次電池で使われるリチウムイオンを提供可能な化合物であれば、特に制限なく使用され得る。具体的には、前記リチウム塩は、LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、LiSbF₆、LiAlO₄、LiAlCl₄、LiCF₃SO₃、LiC₄F₉SO₃、LiN(C₂F₅SO₃)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)₂、LiCl、LiI、またはLiB(C₂O₄)₂などが使用され得る。前記リチウム塩の濃度は、0.1~2.0M範囲内であり得る。リチウム塩の濃度が上記の範囲に含まれれば、電解質が適切な伝導度及び粘度を有するため、優れた電解質性能を示し、リチウムイオンが効果的に移動可能である。

50

【0128】

前記電解質には、上述した電解質構成成分の外にも、電池寿命特性の向上、電池容量減少の抑制、電池の放電容量向上などを目的として、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得る。このとき、前記添加剤は、電解質の総重量に対して0.1~5重量%で含まれ得る。

10

【0129】

本発明による正極活物質を含むリチウム二次電池は、携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラなどの携帯機器、及びハイブリッド電気自動車 (HEV) などの電気自動車分野などにおいて有用である。

【0130】

これにより、本発明のさらに他の一態様によれば、前記リチウム二次電池を単位セルとして含む電池モジュール、及びそれを含む電池パックが提供される。

【0131】

前記電池モジュールまたは電池パックは、電動工具；電気自動車 (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 (PHEV) を含む電気車両；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の電源として用いられ得る。

20

【0132】

以下、本発明が属する技術分野で通常の知識を持つ者が本発明を容易に実施できるように実施例を挙げて詳しく説明する。しかし、本発明は多様な他の形態で具現可能であって、後述する実施例に限定されることはない。

【0133】

<比較例1>

共沈反応器 (容量20L) に蒸留水4リットルを入れ、50 を維持しながら、ニッケル：コバルト：マンガンのモル比が0.8：0.1：0.1になるようにNiSO₄、CoSO₄、MnSO₄が混合された3.2mol/L濃度の遷移金属溶液、及び28重量%のアンモニア水溶液をそれぞれ300mL/hr及び42mL/hrで反応器に連続的に投入した。400rpmのインペラ速度で攪拌し、pHを9に維持するため、40重量%の水酸化ナトリウム溶液を投入した。10時間共沈反応させて前駆体粒子を形成した。前記前駆体粒子を分離して洗浄した後、130 のオープンで乾燥して前駆体を製造した。

30

【0134】

共沈反応で合成したNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)₂前駆体を、Li/Me (Ni, Co, Mn) モル比が1.05になるようにLi₂CO₃と混合し、酸素雰囲気、850 で10時間熱処理してLiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ニッケル系リチウム遷移金属酸化物二次粒子を含む正極活物質を製造した。

40

【0135】

比較例1において、前記二次粒子は一次巨大粒子を含むものである。

【0136】

<実施例1>

比較例1で製造した二次粒子とケッチェンブラックとを99：1の重量比で混合した後、ノビルタ (Nobilita) ミキサーに投入して10分間3000rpmの回転速度でミーリングし、前記二次粒子の表面にケッチェンブラック炭素材がコーティングされた正極活物質を製造した。

【0137】

<実施例2>

50

比較例 1 で製造した二次粒子とケッチェンブラックとを 99.5 : 0.5 の重量比で混合したことを除き、実施例 1 と同様の方法で二次粒子の表面にケッチェンブラック炭素材がコーティングされた正極活物質を製造した。

【0138】

< 比較例 2 >

共沈反応器（容量 20 L）に蒸留水 4 リットルを入れ、50 を維持しながら 28 重量 % 濃度のアンモニア水溶液 100 mL を投入した後、ニッケル：コバルト：マンガンのモル比が 0.8 : 0.1 : 0.1 になるように NiSO₄、CoSO₄、MnSO₄ が混合された 3.2 mol / L 濃度の遷移金属溶液、及び 28 重量 % のアンモニア水溶液をそれぞれ 300 mL / hr 及び 42 mL / hr で反応器に連続的に投入した。400 rpm のインペラ速度で攪拌し、pH を 11.0 に維持するため、40 重量 % の水酸化ナトリウム溶液を投入した。24 時間共沈反応させて前駆体粒子を形成した。前記前駆体粒子を分離して洗浄した後、130 のオーブンで乾燥して前駆体を製造した。

10

【0139】

共沈反応で合成した Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)₂ 前駆体を、Li / Me (Ni, Co, Mn) モル比が 1.05 になるように Li₂CO₃ と混合し、酸素雰囲気、800 で 10 時間熱処理して LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ リチウム複合遷移金属酸化物二次粒子を含む正極活物質を製造した。

【0140】

比較例 2 において、前記二次粒子は一次微細粒子を含むものである。

20

【0141】

< 比較例 3 >

比較例 2 で製造した二次粒子とケッチェンブラックとを 99 : 1 の重量比で混合した後、ノピルタミキサーに投入して 10 分間 3000 rpm の回転速度でミールングし、前記二次粒子の表面にケッチェンブラック炭素材がコーティングされた正極活物質を製造した。

【0142】

[実験例 1 : 電気伝導度の測定]

比較例 1 ~ 3 及び実施例 1 による正極活物質の電気伝導度を、1 トン条件で圧延した後測定した。その結果を表 1 に示した。

【0143】

電気伝導度は粉体抵抗測定装置を用いて測定した。具体的には、実施例 1、比較例 1 ~ 3 の正極活物質 5 g をそれぞれ円柱形の 4 ピンプローブモールドに投入した後、1 トンで正極活物質が入っているモールドを加圧して粉体抵抗を測定し、電気伝導度を算定した。

30

【0144】

【表 1】

電気伝導度 (S/cm)	比較例1	実施例1	実施例2	比較例2	比較例3
1トン加圧時	2.71 × 10 ⁻⁴	1.43 × 10 ⁻²	9.51 × 10 ⁻³	3.94 × 10 ⁻⁴	3.55 × 10 ⁻³

40

【0145】

表 1 から分かるように、実施例 1、2 の場合、比較例 1 に比べて電気伝導度がそれぞれ 53 倍、35 倍に増加したことが確認できる。一方、本発明による一次巨大粒子を含む二次粒子ではなく、従来の一次微細粒子を含む二次粒子を使用した比較例 2、3 の場合、炭素材コーティング前（比較例 2）に比べて炭素材コーティング後（比較例 3）の場合に電気伝導度が 9 倍増加したことが確認できる。このことから、本発明の一態様による一次巨大粒子を含む二次粒子において、炭素材をコーティングした場合に、より明らかな効果が現れることを確認できる。また、客観的な数値を見ても、実施例 1 が比較例 3 に比べて電気伝導度が高く、炭素材コーティング量を半分に減らした実施例 2 も比較例 3 に比べて電

50

気伝導度が高いことを確認することができる。

【 0 1 4 6 】

[実験例 2 : 圧延密度の測定]

実施例 1、2 及び比較例 1 ~ 3 で製造した正極活物質を 1 トン条件で圧延した後、圧延密度を測定し、その結果を下記表 2 に示した。

【 0 1 4 7 】

圧延密度は H P R M 1 0 0 0 を用いて測定した。具体的には、実施例 1、比較例 1 ~ 3 の正極活物質 5 g をそれぞれ円柱形のモールドに投入した後、1 トンで正極活物質が入っているモールドを加圧した。その後、加圧されたモールドの高さをバーニヤキャリパーで測定して圧延密度を求めた。

【 0 1 4 8 】

【表 2】

圧延密度 (g/cc)	比較例1	実施例1	実施例2	比較例2	比較例3
1トン加圧時	2.81	3.09	2.95	2.6	2.84

10

【 0 1 4 9 】

表 2 から分かるように、炭素材をコーティングする場合、圧延密度が約 5 ~ 1 0 % ほど増加することが確認できる。ただし、本発明の一態様による一次巨大粒子を含む二次粒子に炭素材をコーティングする場合は、従来の一次微細粒子を含む二次粒子に炭素材をコーティングする場合に比べて、優れた圧延密度値を見せる。

20

【 0 1 5 0 】

[実験例 3 : 9 トン圧延条件での 1 μ m 未満微粉の存在比率]

実施例 1、2 及び比較例 1 ~ 3 で製造した正極活物質を 5 g ずつ直径 2 c m の円柱形金属モールドに入れ、同一直径の金属円柱を用いて圧力を加えて 9 トン条件で圧延した後、回収して各正極活物質の粒度分布を P S D (P a r t i c l e S i z e D i s t r i b u t i o n) を用いて測定し、その結果を下記表 3 に示した。

【 0 1 5 1 】

【表 3】

1μm未満微粉の存在比率 (%)	比較例1	実施例1	実施例2	比較例2	比較例3
圧延前	0	0	0	0	0
圧延後	1.91	0.18	0.51	9.14	13.63

30

【 0 1 5 2 】

表 3 から分かるように、実施例 1、2 の場合、微粉形成が約 9 0 . 6 % と 7 3 . 3 % ほど改善されたことが確認できる。一方、一次微細粒子を含む二次粒子に炭素材をコーティングした比較例 3 の場合、炭素材コーティング前である比較例 2 に比べて微粉形成が改善されず、かえって 4 9 . 1 % ほど劣ることが確認できる。

40

【 0 1 5 3 】

[実験例 4 : 1 0 0 回充放電における電池残存容量の比較]

実施例 1、2 及び比較例 1 ~ 3 で製造した正極活物質を用いてリチウム二次電池ハーフセルを製造し、次のような方法で容量維持率及び抵抗増加率を測定した。

【 0 1 5 4 】

実施例及び比較例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 P V D F バインダーを、N - メチルピロリドン溶媒に重量比で 9 6 : 2 : 2 の比率で混合して正極合剤を製造し、それをアルミニウム集電体の一面に塗布した後、1 0 0 で乾燥し、圧延して正極を製造した。

50

【0155】

負極としてはリチウムメタルを使用した。

【0156】

このように製造した正極と負極との間に多孔性ポリエチレンのセパレータを介在して電極組立体を製造し、該電極組立体をケース内部に位置させた後、ケース内部に電解液を注入してリチウム二次電池を製造した。このとき、電解液は、エチレンカーボネート/エチルメチルカーボネート/ジエチルカーボネート(E C / E M C / D E C の混合体積比 = 3 / 4 / 3) からなる有機溶媒に、1.0 M 濃度のヘキサフルオロリン酸リチウム(L i P F ₆) を溶解させて製造した。

【0157】

製造したリチウム二次電池ハーフセルに対し、45 で C C (定電流 (C o n s t a n t C u r r e n t)) C V (定電圧 (C o n s t a n t V o l t a g e)) モードで 0.7 C で 4.2 V になるまで充電し、0.5 C の定電流で 3.0 V まで放電して 100 回充放電実験を行ったときの容量維持率を測定して寿命特性を評価した。その結果を表 4 に示した。

【0158】

【表 4】

100回サイクル後	比較例1	実施例1	実施例2	比較例2	比較例3
容量維持率(%)	94.0	97.2	96.5	92.9	93.0
抵抗増加率(%)	158.5	112.4	120.3	114.4	118.6

【0159】

表 4 から分かるように、実施例 1、2 の場合、比較例 1 に比べて容量維持率及び抵抗増加率がすべて優れていることが確認できる。一方、一次微細粒子を含む二次粒子に関連する比較例 2、3 の場合、炭素材をコーティングした比較例 3 の場合、炭素材をコーティングしていない比較例 2 と比較して、容量維持率は同等な水準であり、抵抗増加率はかえって高くなることが確認できる。

10

20

30

40

50

【図面】

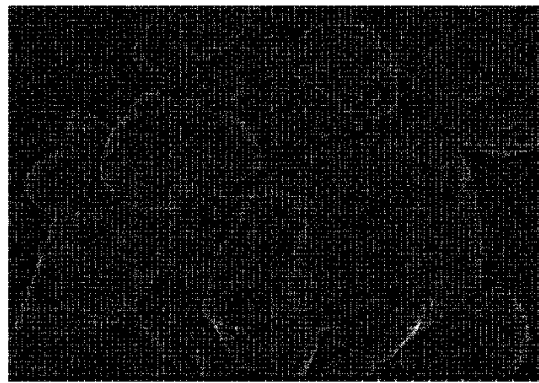
【図 1】

[図1]



【図 2】

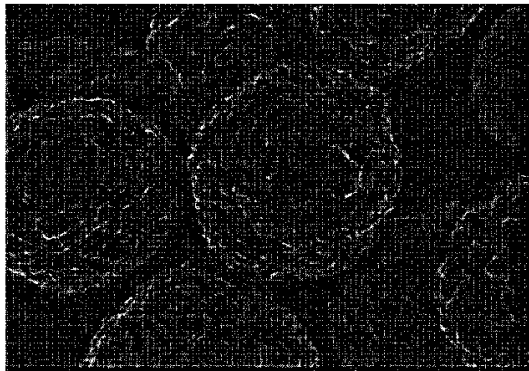
[図2]



10

【図 3】

[図3]



【図 4】

[図4]



20

30

40

50

フロントページの続き

- ン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
 (72)発明者 カン - ジョン・パク
 大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ
 ・パーク
 (72)発明者 ギ - ボム・ハン
 大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ
 ・パーク
 (72)発明者 ミン・カク
 大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ
 ・パーク
 (72)発明者 サン - ミン・パク
 大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ
 ・パーク
 (72)発明者 デ - ジン・イ
 大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ
 ・パーク
 (72)発明者 サン - ウク・イ
 大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ
 ・パーク
 (72)発明者 ワン - モ・ジュン
 大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ
 ・パーク
 審査官 小森 利永子
 (56)参考文献 国際公開第 2 0 2 0 / 1 3 7 2 9 6 (W O , A 1)
 韓国公開特許第 1 0 - 2 0 1 4 - 0 1 2 6 5 8 6 (K R , A)
 国際公開第 2 0 1 0 / 0 3 5 6 8 1 (W O , A 1)
 韓国公開特許第 1 0 - 2 0 1 5 - 0 0 1 5 8 3 5 (K R , A)
 韓国公開特許第 1 0 - 2 0 1 5 - 0 0 6 5 0 4 6 (K R , A)
 米国特許出願公開第 2 0 1 1 / 0 1 5 1 3 2 8 (U S , A 1)
 特表 2 0 2 0 - 5 1 5 0 1 0 (J P , A)
 特開 2 0 1 5 - 0 1 8 8 0 3 (J P , A)
 米国特許出願公開第 2 0 1 5 / 0 2 4 3 9 7 8 (U S , A 1)
 国際公開第 2 0 0 8 / 1 2 0 4 4 2 (W O , A 1)
 (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
 H 0 1 M 4 / 1 3 1 - 4 / 5 2 5
 C 0 1 G 5 3 / 4 0 - 5 3 / 5 0 6
 H 0 1 G 1 1 / 2 2