

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7258409号
(P7258409)

(45)発行日 令和5年4月17日(2023.4.17)

(24)登録日 令和5年4月7日(2023.4.7)

(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 53/00 (2006.01)	C 0 1 G	53/00	A

請求項の数 10 (全18頁)

(21)出願番号	特願2021-566079(P2021-566079)	(73)特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国 0 7 3 3 6 ソウル, ヨンドゥ ンポ-グ, ヨイ-デロ 1 2 8
(86)(22)出願日	令和2年11月19日(2020.11.19)	(74)代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(65)公表番号	特表2022-532110(P2022-532110 A)	(74)代理人	100122161 弁理士 渡部 崇
(43)公表日	令和4年7月13日(2022.7.13)	(72)発明者	ウォン・シグ・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
(86)国際出願番号	PCT/KR2020/016402	(72)発明者	ヒョン・ア・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 最終頁に続く
(87)国際公開番号	WO2021/101281		
(87)国際公開日	令和3年5月27日(2021.5.27)		
審査請求日	令和3年11月5日(2021.11.5)		
(31)優先権主張番号	10-2019-0151077		
(32)優先日	令和1年11月22日(2019.11.22)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質の製造方法および前記製造方法により製造された正極活物質

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム遷移金属酸化物を水洗溶液で水洗するステップと、
前記水洗したリチウム遷移金属酸化物およびブレンステッド固体酸を固相混合して熱処理し、前記リチウム遷移金属酸化物の表面にコーティング層を形成するステップと、を含み、

前記ブレンステッド固体酸は、融点が500 以下の金属リン酸塩化合物であり、

前記コーティング層は厚さが80 nm以下になるように形成され、

前記ブレンステッド固体酸は $BiPO_4$ であり、

前記ブレンステッド固体酸は、前記リチウム遷移金属酸化物の総重量に対して500 ~ 3,000 ppmで混合され、

前記熱処理は300 ~ 500 の温度で行われる、正極活物質の製造方法。

【請求項 2】

前記水洗は、前記リチウム遷移金属酸化物の表面に存在するリチウム副産物の含量が前記リチウム遷移金属酸化物の総重量に対して0.5重量%以下になるように行われる、請求項1に記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 3】

前記コーティング層は、リチウム遷移金属酸化物のリチウムと前記ブレンステッド固体酸とが反応して形成される、請求項1または2に記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 4】

前記水洗は、前記リチウム遷移金属酸化物と水洗溶液を1：0.5超過1：2以下の重量比で混合して行われる、請求項1から3のいずれか一項に記載の正極活物質の製造方法。

【請求項5】

前記水洗時に弱酸溶液をさらに投入する、請求項1から4のいずれか一項に記載の正極活物質の製造方法。

【請求項6】

前記弱酸溶液は、リン酸、酢酸、シュウ酸、およびホウ酸からなる群から選択される何れか1つ以上である、請求項5に記載の正極活物質の製造方法。

【請求項7】

前記ブレンステッド固体酸は、前記リチウム遷移金属酸化物の総重量に対して1,000～1,500ppmで混合される、請求項1から6のいずれか一項に記載の正極活物質の製造方法。

10

【請求項8】

リチウム遷移金属酸化物と、
前記リチウム遷移金属酸化物の表面に位置し、融点が500以下の金属リン酸塩化合物および前記リチウム遷移金属酸化物のリチウムが反応して形成されるコーティング層と、
を含み、

前記コーティング層の厚さが80nm以下であり、

前記金属リン酸塩化合物は BiPO_4 であり、

前記コーティング層は LiBiPO_4 複合体を含み、

20

前記コーティング層の表面が極性を帯びている、正極活物質。

【請求項9】

請求項8に記載の正極活物質を含むリチウム二次電池用正極。

【請求項10】

請求項9に記載のリチウム二次電池用正極を含むリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2019年11月22日付けの韓国特許出願第10-2019-0151077号に基づく優先権の利益を主張し、該当韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は、本明細書の一部として組み込まれる。

30

【0002】

本発明は、リチウム二次電池用正極活物質の製造方法、前記製造方法により製造された正極活物質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に関する。

【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につれて、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。かかる二次電池の中でも、高いエネルギー密度および電圧を有し、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用いられている。

40

【0004】

リチウム二次電池の正極活物質としては、リチウム遷移金属酸化物が用いられており、中でも、作用電圧が高く、容量特性に優れた LiCoO_2 のリチウムコバルト酸化物が主に用いられた。しかし、 LiCoO_2 は、脱リチウムに応じた結晶構造の不安定化により熱的特性が非常に劣悪であり、また高価であるため、電気自動車などのような分野の動力源として大量使用するには限界がある。

【0005】

前記 LiCoO_2 を代替するための材料として、リチウムマンガン複合金属酸化物(LiMnO_2 または LiMn_2O_4 など)、リチウムリン酸鉄化合物(LiFePO_4 など)、またはリチウムニッケル複合金属酸化物(LiNiO_2 など)などが開発された。中で

50

も、約 200 mAh/g の高い可逆容量を持って大容量の電池の実現が容易なリチウムニッケル複合金属酸化物に対する研究開発がさらに活発に行われている。しかし、前記 LiNiO_2 は、 LiCoO_2 に比べて熱安定性が劣り、充電状態で外部からの圧力などにより内部短絡が発生すると、正極活物質それ自体が分解されて電池の破裂および発火を招くという問題があった。そこで、 LiNiO_2 の優れた可逆容量は維持しながらも低い熱安定性を改善するための方法として、ニッケルの一部をコバルトに置換した $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x = 0.1 \sim 0.3$)、または、ニッケルの一部を Mn、Co、または Al に置換したリチウムニッケルコバルト金属酸化物が開発された。

【0006】

前記リチウムニッケルコバルト金属酸化物の表面は、電気的に中性の表面特性を有する。これに対し、二次電池に用いられる電解液は、電気的に極性を示す有機溶媒を用いている。このため、正極活物質と電解液との間に形成される界面においては、Li エネルギーが通過するのに必要な位置エネルギーが大きくなってイオン伝導抵抗として作用し、充放電容量が低下するという問題がある。

したがって、上述した正極活物質と電解液との間に形成される界面の位置エネルギーを下げることができる正極活物質に対する開発が求められている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記のような問題を解決するために、本発明の第 1 技術的課題は、正極活物質と電解液との間に特定のコーティング層を形成することで、正極活物質 - 電解液の界面間の位置エネルギーを下げることで提供することができる正極活物質の製造方法を提供することにある。

【0008】

本発明の第 2 技術的課題は、コーティング層の形成により正極活物質と電解液の界面間の位置エネルギーが下がった正極活物質を提供することにある。

本発明の第 3 技術的課題は、上述した方法により製造され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ことにある。

本発明の第 4 技術的課題は、前記正極を含むリチウム二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

一実施形態によると、本発明は、リチウム遷移金属酸化物を水洗溶液で水洗するステップと、前記水洗したリチウム遷移金属酸化物およびブレンステッド固体酸を固相混合して熱処理し、前記リチウム遷移金属酸化物の表面にコーティング層を形成するステップと、を含む、正極活物質の製造方法を提供する。この際、前記ブレンステッド固体酸は、融点が 500 以下の金属リン酸塩化合物であり、前記コーティング層は、その厚さが 80 nm 以下になるように形成される。

【0010】

他の実施形態によると、本発明は、リチウム遷移金属酸化物と、前記リチウム遷移金属酸化物の表面に位置し、融点が 500 以下の金属リン酸塩化合物および前記リチウム遷移金属酸化物のリチウムが反応して形成されるコーティング層と、を含み、前記コーティング層の厚さが 80 nm 以下である正極活物質を提供する。

【0011】

また、本発明は、前記正極活物質を含むリチウム二次電池用正極を提供する。

また、本発明は、前記リチウム二次電池用正極を含むリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0012】

本発明は、リチウム遷移金属酸化物とブレンステッド固体酸とを反応させてリチウム遷移金属酸化物の表面にコーティング層を形成することで、正極活物質の表面が極性を帯びるようにし、正極活物質と電解液との界面において、Li イオンが通過するのに必要な位置エネルギーを減少させた。これにより、本発明の正極活物質を二次電池に適用する場合

10

20

30

40

50

、従来に比べて優れた容量特性および抵抗特性を得ることができる。

また、本発明は、コーティング物質であるブレンステッド固体酸としてリチウムとの反応性に優れたリン酸塩化合物を用いることで、コーティング層の形成が円滑に行われるようにした。

【0013】

また、本発明は、ブレンステッド固体酸として融点が500以下で低い物質を用いることで、比較的低い熱処理温度において固相混合によりコーティング層を形成できるようにすることにより、コーティング層の形成過程で、溶媒や熱によりリチウム遷移金属酸化物が損傷または変形するのを抑制できるようにした。これにより、本発明の方法により製造された正極活物質は、湿式コーティング法を用いてコーティング層を形成していた従来の正極活物質に比べて、さらに優れた容量特性、寿命特性、および抵抗特性を有する。

10

【0014】

また、本発明の正極活物質の製造方法は、水洗によりリチウム遷移金属酸化物表面の残留リチウムおよび水酸化基の含量を適切に調節することで、ブレンステッド固体酸との反応性を増加させて乾式コーティング方法によっても均一なコーティング層を形成できるようにし、コーティング層の厚さを適切に調節できるようにした。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明に係る正極活物質のコーティング層の形成前後の表面の極性を説明するための図である。

20

【図2】実施例1～4で製造した正極活物質のTOF SIMSデータである。

【図3】比較例2で製造した正極活物質のTOF SIMSデータである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明をより詳細に説明する。

本明細書および請求の範囲で用いられている用語や単語は、通常、もしくは辞書的な意味に限定して解釈してはならず、発明者らは、自分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することができるという原則に則って、本発明の技術的思想に合致する意味と概念で解釈すべきである。

【0017】

30

正極活物質の製造方法

本発明者らは、電気化学的物性が改善された正極活物質を開発するために研究を重ねた結果、リチウム遷移金属酸化物を特定のブレンステッド固体酸と反応させてコーティング層を形成することで、リチウム遷移金属酸化物と電解液との間の界面において位置エネルギーを下げることを見出し、本発明を完成した。

【0018】

具体的に、本発明の正極活物質の製造方法は、(1)リチウム遷移金属酸化物を水洗溶液で水洗するステップと、(2)前記水洗したリチウム遷移金属酸化物およびブレンステッド固体酸を固相混合して熱処理し、前記リチウム遷移金属酸化物の表面にコーティング層を形成するステップと、を含み、この際、前記ブレンステッド固体酸として融点が500以下の金属(M)リン酸塩化合物を用い、前記コーティング層の厚さが80nm以下になるように形成することを特徴とする。

40

【0019】

以下、本発明に係る正極活物質の製造方法をより具体的に説明する。

まず、リチウム遷移金属酸化物を水洗溶液で水洗する(第1ステップ)。

前記水洗ステップは、リチウム遷移金属酸化物表面の残留リチウムを減少させ、後述のコーティングステップにおいてブレンステッド固体酸との反応性を向上させるためのものである。

【0020】

正極活物質として用いられるリチウム遷移金属酸化物は、通常、遷移金属水酸化物形態

50

の前駆体とリチウム原料物質とを混合した後に焼成する方法により製造されるが、前記前駆体とリチウム原料物質との混合時に、リチウム原料物質を化学量論的に求められる量に比べて過量投入することが一般的であり、このため、焼成後にリチウム遷移金属酸化物の表面に残留リチウムが存在するようになる。

【0021】

リチウム遷移金属酸化物の表面に残留リチウムが過量に存在する場合、電池へ適用後に電解液と反応して膨れ (swelling) およびガス発生などの副作用をもたらす、このため、電池の膨張および発火をもたらす得る。また、前記残留リチウムは、後述のコーティング層の形成過程でコーティング層の形成原料として作用するため、リチウム遷移金属酸化物の表面に残留リチウムが過量に存在する場合にコーティング層が厚く形成され、このため、抵抗が増加するという問題がある。

10

【0022】

したがって、本発明においては、リチウム遷移金属酸化物を水洗溶液で水洗してリチウム遷移金属酸化物表面の残留リチウム量を減少させることで、上記のような副作用の発生を最小化できるようにした。

【0023】

好ましくは、前記水洗は、前記リチウム遷移金属酸化物の表面に存在するリチウム副産物の含量が、リチウム遷移金属酸化物の総重量を基準に0.5重量%以下、好ましくは0.01重量%~0.5重量%、より好ましくは0.1重量%~0.5重量%になるように行われてもよい。この際、前記リチウム副産物の含量は、例えば、リチウム遷移金属酸化物の表面に存在する炭酸リチウム (Li_2CO_3) および水酸化リチウム (LiOH) の含量の和であってもよい。リチウム遷移金属酸化物の表面に存在するリチウム副産物の含量が前記範囲を満たす際、膨れおよびガス発生などの副作用を抑制することができ、コーティング層の厚さを所望の範囲に形成することができる。

20

【0024】

一方、前記水洗溶液としては、正極活物質の水洗に用いられる一般的な水洗液、例えば、水、アルコールなどの有機溶媒、およびこれらの組み合わせを用いてもよく、その種類が特に制限されるものではない。

【0025】

一方、前記水洗は、前記リチウム遷移金属酸化物と水洗溶液を1:0.5超過1:2以下の重量比、好ましくは1:0.6~1:2の重量比、より好ましくは1:0.8~1:1.2の重量比で混合した後に攪拌する方法により行われてもよい。リチウム遷移金属酸化物と水洗溶液の混合比が前記範囲を満たす場合、リチウム副産物を効果的に除去するとともに、水洗過程でリチウム遷移金属酸化物の表面に水酸化基 (OH) を生成させ、後述のコーティング過程でプレnstेटド固体酸との反応性を向上させるという効果を得ることができる。

30

【0026】

一方、必須なものではないが、前記水洗時に弱酸 (weak acid) 溶液をさらに投入してもよい。弱酸をさらに投入して水洗を進行する場合、炭酸リチウム (Li_2CO_3) の除去効率が増加するという効果を得ることができる。炭酸リチウムは、二次電池の駆動初期に CO 、 CO_2 などのガスを発生させる。よって、炭酸リチウムの除去効率が高いほど、ガスおよび膨れの発生抑制効果にさらに優れる。

40

【0027】

前記弱酸溶液は、例えば、リン酸、酢酸、シュウ酸、およびホウ酸からなる群から選択される1つ以上を含む溶液であってもよい。

前記弱酸溶液は、リチウム遷移金属酸化物および水洗溶液の混合物のpHが8~10、好ましくは8.5~9.5になるように投入されてもよい。弱酸溶液の投入量が前記範囲を満たす際、リチウム遷移金属酸化物の損傷なしに炭酸リチウムを効果的に除去することができる。

【0028】

50

次に、水洗したリチウム遷移金属酸化物およびブレンステッド固体酸を固相混合した後、熱処理してコーティング層を形成する（第2ステップ）。

この際、前記ブレンステッド固体酸としては、融点が500以下の金属(M)リン酸塩化合物を用いる。具体的には、前記ブレンステッド固体酸はBiPO₄であってもよい。
【0029】

金属(M)リン酸塩化合物は、リチウムとの反応性が良いため、ブレンステッド固体酸として金属リン酸塩化合物を適用する場合、リチウム遷移金属酸化物に存在するリチウムと前記ブレンステッド固体酸とが反応してコーティング層を容易に形成することができる。
【0030】

但し、金属リン酸塩化合物であっても、AlPO₄、CoPO₄のように融点が高い化合物を用いる場合、固相混合を用いた乾式コーティングにより均一なコーティング層を形成することは難しい。よって、従来は、上記のような金属リン酸塩を含むコーティング層を形成するために、湿式コーティング法を主に用いた。しかし、湿式コーティング法によりコーティング層を形成する場合、コーティング工程が複雑であるだけでなく、コーティング溶液により、リチウム遷移金属酸化物の遷移金属が溶出されたり表面欠陥が発生したりするなどの問題が発生し得る。

【0031】

一方、融点が高い金属リン酸塩化合物を用いて乾式コーティング法によりコーティング層を形成する場合には、前記金属リン酸塩化合物をリチウム遷移金属酸化物の表面に付着するために、高い温度の熱処理が必要となる。しかし、コーティング層形成のための熱処理温度が高すぎると、リチウム遷移金属酸化物の結晶構造に変形が発生するため好ましくない。

【0032】

これに対し、本発明のように融点が500以下の金属(M)リン酸塩化合物を用いる場合、300~500程度の低い温度で熱処理を行っても均一なコーティング層を形成することができるため、コーティング層の形成のための熱処理によりリチウム遷移金属酸化物が損傷または変形するのを防止することができる。

【0033】

一方、前記ブレンステッド固体酸は、リチウム遷移金属酸化物の総重量に対して500~3,000ppm、好ましくは500~2,000ppm、最も好ましくは500~1,000ppmになるように投入してもよい。ブレンステッド固体酸の含量が多すぎると、リチウム遷移金属酸化物のリチウム含量が減少して正極活物質の物性が低下し得るし、少なすぎると、コーティング層が十分に形成されないため、物性の改善効果が微々たるものである。

【0034】

次に、熱処理により、前記ブレンステッド固体酸とリチウム遷移金属酸化物のリチウムとを反応させてコーティング層を形成する。本発明のように、融点が500以下の金属(M)リン酸塩化合物とリチウム遷移金属酸化物とを混合した後に熱処理を行うと、金属(M)リン酸塩化合物が熔融するにつれ、リチウム遷移金属酸化物の内部および/または表面に存在するリチウムと反応しつつ、LiMPO複合体を形成するようになって、コーティング層が形成される。この際、前記Mは金属リン酸塩化合物に由来した金属元素を意味する。すなわち、ブレンステッド固体酸としてBiPO₄を用いる場合、前記MはBiである。

【0035】

一方、本発明の方法により形成された前記コーティング層は、表面が極性を帯びる。図1には、コーティング層の形成により、改質された正極活物質の表面状態を示す図が示されている。図1に示されたように、コーティング層の形成前のリチウム遷移金属酸化物の表面は、電気的に中性状態である。しかし、前記リチウム遷移金属酸化物とブレンステッド固体酸とを混合した後に熱処理を行うと、ブレンステッド固体酸が熔融するにつれ、リチウム遷移金属酸化物の内部に存在するリチウムおよびリチウム遷移金属酸化物の表面に

10

20

30

40

50

存在する残留リチウムと反応し、イオン結合または共有結合を形成してコーティング層が形成され、前記コーティング層は、電氣的に陰電荷(-)を帯びるようになる。極性を帯びる表面を有するコーティング層が形成されると、前記コーティング層がリチウム遷移金属酸化物の表面と、極性の電解液とを繋ぐ界面活性剤としての役割をし、リチウム遷移金属酸化物と電解液との間の界面位置エネルギーを下げ、リチウム移動性が改善されるといふ効果を得ることができる。

【0036】

一方、前記熱処理は300 ~ 500、好ましくは300 ~ 400、より好ましくは330 ~ 380の温度で行われてもよい。熱処理温度が前記範囲を満たす際、リチウム遷移金属酸化物の損傷なしにコーティング層を円滑に形成することができる。

10

【0037】

一方、本発明によると、前記コーティング層は、その厚さが80nm以下、好ましくは5nm~80nm、最も好ましくは5nm~40nmである。前記コーティング層の厚さは、例えば、飛行時間型二次イオン質量分析器(TOF SIMS)を用いて測定することができる。具体的には、本発明において、コーティング層の厚さは、飛行時間型二次イオン質量分析器を用いて、正極活物質をスパッタリングして測定したスパッタリング深さ(sputtering depth)に応じたNi元素の強度(normalized intensity)の最小値と最大値の間となる地点のスパッタリング深さであってもよい。

【0038】

20

前記コーティング層の厚さが80nmを超過する場合、リチウム遷移金属酸化物中のリチウム含量が下がって容量特性が低下し、コーティング層の厚さ増加によりリチウムイオン移動性が低下し、抵抗が増加し、物性の改善効果を得ることができない。一方、前記コーティング層の厚さは、水洗可否、プレステッド固体酸の投入量、熱処理温度などに応じて異なるため、これらの条件を適切に調節することで、所望の厚さを有するコーティング層を形成することができる。

【0039】

正極活物質

また、本発明は、上述した製造方法により製造された正極活物質を提供する。

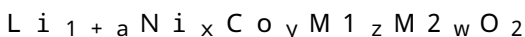
具体的に、本発明に係る正極活物質は、リチウム遷移金属酸化物と、前記リチウム遷移金属酸化物の表面に位置し、融点が500以下の金属リン酸塩化合物および前記リチウム遷移金属酸化物のリチウムが反応して形成されるコーティング層と、を含み、この際、前記コーティング層の厚さが80nm以下である。

30

【0040】

前記リチウム遷移金属酸化物は、下記化学式1で表されるものを含んでもよい。

[化学式1]



【0041】

前記化学式1中、

- 0.2 ≤ a ≤ 0.2、0 < x < 1、0 < y < 1、0 < z < 1、0 ≤ w ≤ 0.1、好ましくは、- 0.1 ≤ a ≤ 0.1、0.5 ≤ x < 1、0 < y ≤ 0.40、0 < z ≤ 0.40、0 ≤ w ≤ 0.05、最も好ましくは、- 0.1 ≤ a ≤ 0.1、0.7 ≤ x < 1、0 < y ≤ 0.25、0 < z ≤ 0.25、0 ≤ w ≤ 0.05であり、M1はMnおよびAlのうち何れか1つ以上を含み、M2はW、Cu、Fe、V、Cr、Ti、Zr、Zn、Al、In、Ta、Y、La、Sr、Ga、Sc、Gd、Sm、Ca、Ce、Nb、Mg、B、およびMoからなる群から選択される何れか1つ以上である。

40

【0042】

一方、前記コーティング層は、融点が500以下の金属(M)リン酸塩化合物と前記リチウム遷移金属酸化物のリチウムとが反応して形成されるものであり、Li₁M₁P₁O₄の複合体を含む。この際、前記金属リン酸塩化合物は、例えば、BiPO₄であっても

50

よく、この場合、前記コーティング層は、リチウム 金属リン酸塩は Li Bi P O 複合体を含んでもよい。

【0043】

一方、本発明の正極活物質において、前記コーティング層の厚さは80nm以下、好ましくは5nm~80nm、最も好ましくは5nm~40nmである。前記コーティング層の厚さは、例えば、飛行時間型二次イオン質量分析器(TOF SIMS)を用いて測定することができる。

【0044】

コーティング層の厚さが80nmを超過する場合、リチウム遷移金属酸化物中のリチウム含量が下がって容量特性が低下し、コーティング層の厚さ増加によりリチウムイオン移動性が低下し、抵抗が増加し、物性の改善効果を得ることができない。

【0045】

正極

また、本発明は、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。

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少なくとも一面に位置し、上記した正極活物質を含む正極活物質層を含む。

【0046】

前記正極集電体は、電池に化学的变化を誘発せず且つ導電性を有したものであれば特に制限されず、例えば、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、またはアルミニウムやステンレススチールの表面に炭素、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したものが用いられてもよい。また、前記正極集電体は通常3~500 μm の厚さを有してもよく、前記集電体の表面上に微細な凹凸を形成して正極活物質の接着力を高めてもよい。例えば、フィルム、シート、箔、網、多孔質体、発泡体、不織布体などの多様な形態で用いられてもよい。

【0047】

前記正極活物質層は、前記正極活物質とともに、導電材およびバインダーを含むことができる。

この際、前記正極活物質は、正極活物質層の総重量に対して80~99重量%、より具体的には85~98重量%の含量で含まれてもよい。上記した含量範囲で含まれる際、優れた容量特性を示すことができる。

【0048】

この際、前記導電材は、電極に導電性を付与するために用いられるものであり、構成される電池において、化学変化を引き起こさず電子伝導性を有するものであれば特に制限されずに使用可能である。具体的な例としては、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラック、炭素繊維などの炭素系物質；銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末または金属繊維；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー；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、この中の1種の単独または2種以上の混合物が用いられてもよい。前記導電材は、正極活物質層の総重量に対して1~30重量%で含まれてもよい。

【0049】

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する。具体的な例としては、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)、ビニリデンフルオライド ヘキサフルオロプロピレンコポリマー(PVDF-co-HFP)、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル(polyacrylonitrile)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、デンプン、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン プロピレン ジエンポリマー(EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム(SBR)、フッ素ゴム、またはこれらの多様な共重合

10

20

30

40

50

体などが挙げられ、この中の1種の単独または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、正極活物質層の総重量に対して1～30重量%で含まれてもよい。

【0050】

前記正極は、上記した正極活物質を用いることを除いては、通常の前記正極製造方法により製造されてもよい。具体的に、上記した正極活物質、および選択的に、バインダーおよび導電材を溶媒中に溶解または分散させて製造した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で製造されてもよい。この際、前記正極活物質、バインダー、導電材の種類および含量は前述したとおりである。

【0051】

前記溶媒としては、当該技術分野で一般的に用いら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、この中の1種の単独または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、導電材、およびバインダーを溶解または分散させ、その後、正極製造のための塗布時に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充分である。

10

【0052】

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の支持体上にキャストした後、該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トすることで製造されてもよい。

20

【0053】

リチウム二次電池

また、本発明は、前記正極を含む電気化学素子を製造することができる。前記電気化学素子は、具体的には電池、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。

【0054】

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、前記正極と負極との間に介在するセパレータ、および電解質を含み、前記正極は前述したものと同様であるため、具体的な説明は省略し、以下では残りの構成についてのみ具体的に説明する。

30

【0055】

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。

【0056】

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。

前記負極集電体は、電池に化学的变化を誘発せず且つ高い導電性を有するものであれば特に制限されず、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 ～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、箔、網、多孔質体、発泡体、不織布体などの多様な形態で用いられてもよい。

40

【0057】

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および導電材を含む。

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合金などのリチウムと

50

合金化が可能な金属質化合物； SiO ($0 < x < 2$)、 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が可能な金属酸化物；または $Si-C$ 複合体または $Sn-C$ 複合体のように前記金属質化合物と炭素質材料とを含む複合物などが挙げられ、これらの何れか1つまたは2つ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てもよい。また、炭素材料としては、低結晶性炭素および高結晶性炭素などの何れが用いられてもよい。低結晶性炭素としては、ソフトカーボン (soft carbon) およびハードカーボン (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)、メソフェーズピッチ系炭素繊維 (mesophase pitch based carbon fiber)、メソカーボンマイクロビーズ (meso carbon microbeads)、メソフェーズピッチ (Mesophase pitches)、および石油または石炭系コークス (petroleum or coal tar pitch derived cokes) などの高温焼成炭素が代表的である。

10

前記負極活物質は、負極活物質層の総重量100重量部に対して80重量部～99重量部で含まれてもよい。

【0058】

前記バインダーは、導電材、活物質、および集電体間の結合に助力をする成分であり、通常、負極活物質層の総重量100重量部に対して0.1重量部～10重量部で添加される。かかるバインダーの例としては、ポリビニリデンフルオライド (PVDF)、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース (CMC)、デンプン、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン プロピレン ジエンポリマー (EPDM)、スルホン化EPDM、スチレン ブタジエンゴム、ニトリル ブタジエンゴム、フッ素ゴム、これらの多様な共重合体などが挙げられる。

20

【0059】

前記導電材は、負極活物質の導電性をさらに向上させるための成分であり、負極活物質層の総重量100重量部に対して10重量部以下、好ましくは5重量部以下で添加されてもよい。かかる導電材は、当該電池に化学的変化を誘発せず且つ導電性を有したものであれば特に制限されず、例えば、天然黒鉛や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、サーマルブラックなどのカーボンブラック；炭素繊維や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材料などが用いられてもよい。

30

【0060】

例えば、前記負極活物質層は、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材を溶媒中に溶解または分散させて製造した負極合材を塗布し乾燥することで製造されるか、または前記負極合材を別の支持体上にキャストした後、該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トすることで製造されてもよい。

40

【0061】

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材を溶媒中に溶解または分散させて製造した負極合材を塗布し乾燥するか、または前記負極合材を別の支持体上にキャストした後、該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トすることで製造されてもよい。

【0062】

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り、通常、二次電池においてセパレータとして用いられるものであれば特に制限されずに使用可能であり、特に電解質のイオン移動に対して低

50

抵抗であり、且つ、電解液含湿能力に優れることが好ましい。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が用いられてもよい。また、通常多孔性不織布、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てもよい。また、耐熱性または機械的強度を確保するためにセラミック成分または高分子物質含みのコーティングされたセパレータが用いられてもよく、選択的に単層または多層構造として用いられてもよい。

【0063】

また、本発明で用いられる電解質としては、リチウム二次電池の製造時に使用可能な有機系液体電解質、無機系液体電解質、固体高分子電解質、ゲル型高分子電解質、固体無機電解質、溶融型無機電解質などが挙げられ、これらに限定されるものではない。

【0064】

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。

前記有機溶媒としては、電池の電気化学的反応に關与するイオンが移動可能な媒質の役割を行うことができるものであれば特に制限されず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)、ブチロラクトン(butyrolactone)、カプロラクトン(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は炭素数2~20の直鎖状、分岐状、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んでもよい)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、低粘度の直鎖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)との混合物がより好ましい。この場合、環状カーボネートおよび直鎖状カーボネートは、約1:1~約1:9の体積比で混合して用いることが、優れた電解液の性能を示すことができる。

【0065】

前記リチウム塩としては、リチウム二次電池で用いられるリチウムイオンを提供可能な化合物であれば特に制限されずに用いられてもよい。具体的に、前記リチウム塩としては、 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、0.1~2.0Mの範囲内で用いることが好ましい。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

20

30

40

50

【0066】

前記電解質には、前記電解質の構成成分の他にも電池の寿命特性の向上、電池容量の減少抑制、電池の放電容量の向上などを目的に、例えば、ジフルオロエチレンカーボネートなどのようなハロアルキレンカーボネート系化合物、ピリジン、トリエチルホスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n グリム (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。この際、前記添加剤は、電解質の総重量100重量部に対して0.1~5重量部で含まれてもよい。

10

【0067】

上記のように、本発明に係る正極活物質を含むリチウム二次電池は、優れた放電容量、出力特性、および寿命特性を安定的に示すため、携帯電話、ノートブック型コンピュータ、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) などの電気自動車の分野などに有用である。

【0068】

これにより、本発明の他の一実施形態によると、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およびそれを含む電池パックが提供される。

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何れか1つ以上の中大型デバイスの電源として用いられてもよい。

20

【0069】

本発明のリチウム二次電池の外形は特に制限されないが、缶を用いた円筒型、角型、パウチ (pouch) 型、またはコイン (coin) 型などであってもよい。

本発明に係るリチウム二次電池は、小型デバイスの電源として用いられる電池セルに用いられるだけでなく、複数の電池セルを含む中大型電池モジュールに単位電池として好ましく用いられてもよい。

【0070】

[実施例]

以下、本発明を具体的に説明するために実施例を挙げて詳細に説明する。しかし、本発明に係る実施例は多様な他の形態に変形可能であり、本発明の範囲が以下に詳述する実施例に限定されるものと解釈されてはならない。本発明の実施例は、当業界における平均的な知識を有する者に本発明をより完全に説明するために提供されるものである。

30

【0071】

実施例1

$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ で表されるリチウム遷移金属酸化物を水と1:1の重量比で混合し、5分間水洗した。次いで、前記水洗したリチウム遷移金属酸化物にブレンステッド固体酸として $BiPO_4$ を1,000ppmで混合し、350℃で5時間熱処理し、コーティング層が形成された正極活物質を製造した。

40

【0072】

実施例2

$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ で表されるリチウム遷移金属酸化物と水を1:1の重量比で混合し、これに10重量%濃度の P_2O_5 水溶液をpH9になるまで投入した後、5分間水洗した。次いで、前記水洗したリチウム遷移金属酸化物に $BiPO_4$ を1,000ppmで混合し、350℃で5時間熱処理し、コーティング層が形成された正極活物質を製造した。

【0073】

実施例3

50

BiPO_4 を2,000ppmで混合したことを除いては、前記実施例1と同様の方法により、コーティング層が形成された正極活物質を製造した。

【0074】

実施例4

BiPO_4 を3,000ppmで混合したことを除いては、前記実施例1と同様の方法により、コーティング層が形成された正極活物質を製造した。

【0075】

実施例5

熱処理を300 で5時間行ったことを除いては、前記実施例1と同様の方法により、コーティング層が形成された正極活物質を製造した。

【0076】

実施例6

熱処理を400 で5時間行ったことを除いては、前記実施例1と同様の方法により、コーティング層が形成された正極活物質を製造した。

【0077】

比較例1

コーティング層を形成していないことを除いては、前記実施例1と同様の方法により、正極活物質を製造した。

【0078】

比較例2

BiPO_4 を10,000ppmで混合したことを除いては、前記実施例1と同様の方法により、コーティング層が形成された正極活物質を製造した。

【0079】

比較例3

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属酸化物を水と1:1の重量比で混合し、5分間水洗した。次いで、前記水洗したリチウム遷移金属酸化物にブレンステッド固体酸として融点が1800 の AlPO_4 を1,000ppmで混合し、700 で5時間熱処理し、コーティング層が形成された正極活物質を製造した。

【0080】

比較例4

水洗工程を行わず、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属酸化物および1,000ppmの BiPO_4 を混合し、350 で5時間熱処理し、コーティング層が形成された正極活物質を製造した。

【0081】

実験例1

実施例1および2で用いられたリチウム遷移金属酸化物の水洗前のサンプルおよび水洗後のサンプルを採取し、pH滴定法(titration)によりリチウム副産物の含量を測定した。

【0082】

具体的には、それぞれのサンプル50gを蒸留水50mLに投入し攪拌して測定用溶液を製造した後、前記測定用溶液に0.1MのHCl溶液を1mLずつ滴定しながらpHを測定して滴定曲線(titration curve)を得た後、それを用いて炭酸リチウムおよび水酸化リチウムの含量を計算した。測定結果は下記表1に示した。

【0083】

10

20

30

40

50

【表 1】

	水洗前		水洗後	
	Li ₂ CO ₃ (wt%)	LiOH (wt%)	Li ₂ CO ₃ (wt%)	LiOH (wt%)
実施例 1	0.398	0.518	0.133	0.254
実施例 2	0.382	0.521	0.095	0.238

【0084】

10

前記表 1 から、水洗によりリチウム副産物の含量が減少したことを確認することができ、実施例 2 のように水洗時に弱酸溶液を添加した場合に、炭酸リチウム (Li₂CO₃) の割合がさらに減少したことを確認することができる。

【0085】

実験例 2

前記実施例 1 ~ 6 および比較例 1 ~ 4 で製造した正極活物質の特性を以下に記載された方法により測定した。

【0086】

(1) コーティング層の厚さの測定

飛行時間型二次イオン質量分析器 (TOF SIMS、IONTOF 社) を用いて、前記実施例 1 ~ 6 および比較例 2 ~ 4 で製造した正極活物質でのコーティング層の厚さを測定した。具体的には、飛行時間型二次イオン質量分析器を用いて、正極活物質をスパッタリングしながら、スパッタリング深さ (sputtering depth) に応じた Ni 元素の強度 (normalized intensity) を測定し、測定誤差を考慮し、Ni 元素の強度 (Intensity) の最小値と最大値の間となる地点のスパッタリング深さをコーティング層の厚さに判断した。測定結果は下記 [表 2] に示した。

20

また、参照のため、図 2 に実施例 1 ~ 4 の TOF SIMS 測定データを示し、図 2 に比較例 3 の TOF SIMS 測定データを示した。

【0087】

【表 2】

30

	水洗可否	ブレンステッド固体酸の種類、投入量 (ppm)	熱処理温度 (°C)	コーティング層の厚さ (nm)
実施例 1	○	BiPO ₄ 、1,000	350	25.5
実施例 2	○	BiPO ₄ 、1,000	350	28.2
実施例 3	○	BiPO ₄ 、2,000	350	44.3
実施例 4	○	BiPO ₄ 、3,000	350	66.5
実施例 5	○	BiPO ₄ 、1,000	300	9.8
実施例 6	○	BiPO ₄ 、1,000	400	18.6
比較例 2	○	BiPO ₄ 、10,000	350	132.2
比較例 3	○	AlPO ₄ 、1,000	700	38.6
比較例 4	×	BiPO ₄ 、1,000	350	114.2

40

【0088】

前記表 2 に示されたように、本発明の実施例 1 ~ 6 で製造した正極活物質は、コーティング層の厚さが 80 nm 以下であるのに対し、比較例 2 の場合は、ブレンステッド固体酸を過量投入し、コーティング層が 132 nm 以上に厚く形成されたことを確認することができる。一方、比較例 3 の場合は、融点が高い AlPO₄ を用いたため、コーティング層

50

の形成のために700以上の高温熱処理が求められた。また、水洗工程を行わずにコーティング層を形成した比較例4の場合は、リチウム遷移金属酸化物の表面に、過量のリチウム副産物により、実施例1と同じ量の BiPO_4 を用いたにもかかわらず、コーティング層が非常に厚く形成されたことを確認することができる。

【0089】

実験例3

前記実施例1～6および比較例1～4で製造した正極活物質を用いてリチウム二次電池を製造し、実施例1～6および比較例1～4の正極活物質を含むリチウム二次電池それぞれに対して高率での容量特性および抵抗特性を評価した。

【0090】

具体的に、実施例1～6および比較例1～4でそれぞれ製造した正極活物質、カーボンブラック導電材、およびポリビニリデンフルオライドバインダーを97.5:1.0:1.5の重量比でNメチルピロリドン溶媒中で混合し、正極スラリーを製造した。前記正極スラリーをアルミニウム集電体の一面に塗布した後、130で乾燥した後に圧延し、正極を製造した。

【0091】

一方、負極活物質としてカーボンブラックおよびポリビニリデンフルオライドバインダーを97.5:2.5の重量比で混合し、溶媒であるNメチルピロリドンに添加し、負極活物質スラリーを製造した。それを厚さが16.5 μm の銅箔上に塗布し乾燥した後にロールプレス(roll press)を実施し、負極を製造した。

【0092】

上記で製造した正極と負極との間に多孔性ポリエチレンセパレータを介在して電極組立体を製造した後、それを電池ケースの内部に位置させた後、前記ケースの内部に電解液を注入し、リチウム二次電池を製造した。この際、電解液として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)を3:4:3の割合で混合した有機溶媒に1Mの LiPF_6 を溶解させた電解液を注入し、実施例1～6および比較例1～4に係るリチウム二次電池を製造した。

【0093】

上記のように製造されたリチウム二次電池それぞれに対して、25で0.2Cの定電流で4.25Vまで充電した後、0.2Cの定電流で2.5Vまで放電を実施し、初期充電容量および初期放電容量を測定した。

【0094】

その後、前記初期充放電された二次電池それぞれに対して、45で0.33Cの定電流で4.25Vまで充電し、0.33Cの定電流で2.5Vまで放電することを1サイクルとし、30サイクルの充放電を実施した後、容量維持率および抵抗増加率を測定した。測定結果は下記表3に示した。

【0095】

10

20

30

40

50

【表 3】

	初期充電容量 (mAh/g)	初期放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)	抵抗増加率 (%)
実施例 1	221.7	196.5	94.6	40.8
実施例 2	222.7	197.1	96.0	38.7
実施例 3	221.6	195.1	95.5	84.6
実施例 4	220.1	194.2	91.2	120.2
実施例 5	219.1	193.5	93.1	75.2
実施例 6	219.5	193.4	92.7	74.9
比較例 1	218.4	193.8	90.2	80.6
比較例 2	210.1	184.5	87.4	204.3
比較例 3	218.6	190.8	89.8	155.4
比較例 4	216.5	187.2	88.5	186.4

10

【0096】

前記表 3 に示されたように、表面にブレンステッド固体酸を含むコーティング層が形成されないか（比較例 1）、またはコーティング層の厚さが 80 nm を超過する場合（比較例 2 および 4）、実施例 1～6 に比べて、充放電効率および抵抗増加率の何れも劣ることを確認することができた。また、コーティング層の厚さが 80 nm 以下に形成されとしても融点の高いブレンステッド固体酸を用いてコーティング層を形成した場合（比較例 3）にも、実施例 1～6 に比べて、充放電効率が低下し、高い抵抗増加率を示すことを確認することができた。

20

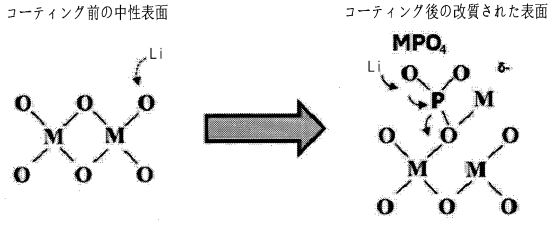
30

40

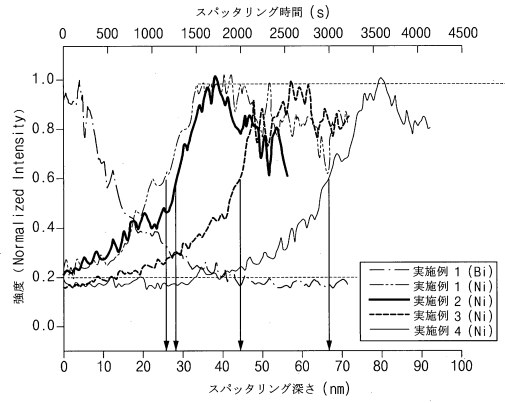
50

【図面】

【図 1】

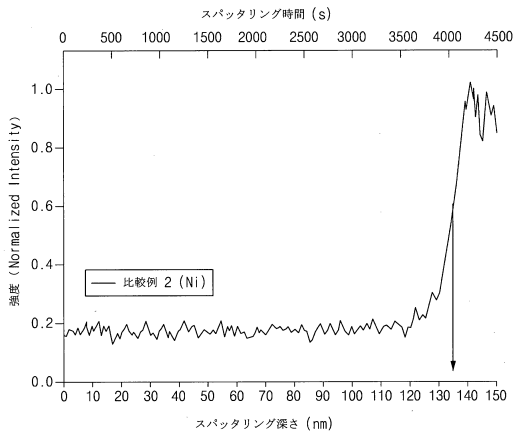


【図 2】



10

【図 3】



20

30

40

50

フロントページの続き

- ・ケム・リサーチ・パーク
 (72)発明者 ヨ・ジュン・ユン
 大韓民国・テジョン・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
 ・パーク
 (72)発明者 カン・ヒョン・イ
 大韓民国・テジョン・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
 ・パーク
 審査官 井原 純
 (56)参考文献 米国特許出願公開第2018/0083315(US, A1)
 米国特許出願公開第2019/0140265(US, A1)
 特開2015-144119(JP, A)
 特開2012-230898(JP, A)
 特開2016-056072(JP, A)
 特表2017-531911(JP, A)
 特表2019-522882(JP, A)
 米国特許出願公開第2018/0205084(US, A1)
 国際公開第2019/212321(WO, A1)
 国際公開第2019/132381(WO, A1)
 国際公開第2019/172568(WO, A1)
 W. Liu et al., Effect of Voltage Range and BiPO₄ Coating on the Electrochemical Properties
 of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂, Chemistry Select Communications, 2018年, p.7660-7666
 (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
 H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
 C 0 1 G 5 3 / 0 0