

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7098185号

(P7098185)

(45)発行日 令和4年7月11日(2022.7.11)

(24)登録日 令和4年7月1日(2022.7.1)

(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 4/505(2010.01)

H 0 1 M 4/505

C 0 1 G 53/04 (2006.01)

C 0 1 G 53/04

請求項の数 8 (全15頁)

(21)出願番号 特願2020-524757(P2020-524757)

(86)(22)出願日 平成30年11月13日(2018.11.13)

(65)公表番号 特表2021-501975(P2021-501975

A)

(43)公表日 令和3年1月21日(2021.1.21)

(86)国際出願番号 PCT/KR2018/013852

(87)国際公開番号 WO2019/093869

(87)国際公開日 令和1年5月16日(2019.5.16)

審査請求日 令和2年5月7日(2020.5.7)

(31)優先権主張番号 10-2017-0150535

(32)優先日 平成29年11月13日(2017.11.13)

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

(31)優先権主張番号 10-2018-0139154

(32)優先日 平成30年11月13日(2018.11.13)

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 ヨンドゥンポ - グ ヨ

イ - デロ 1 0 8 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 スン・ビン・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 ワン・モ・ジュン

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】 二次電池用正極活物質の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ニッケル (N i) 、コバルト (C o) 、マンガン (M n) 及びアルミニウム (A l) を含む正極活物質前駆体を設ける段階と、

前記正極活物質前駆体及びリチウムソースを混合して焼成を行い、リチウム複合遷移金属酸化物を形成する段階とを含み、

前記正極活物質前駆体の金属元素全体中でニッケル (N i) の含量が 8 0 モル % 超であり、前記正極活物質前駆体の金属元素 (M) 全体に対する前記リチウムソースのリチウム (L i) のモル比 (L i / M) が 1 . 1 超過である、二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 2】

前記正極活物質前駆体の金属元素 (M) 全体に対する前記リチウムソースのリチウム (L i) のモル比 (L i / M) が 1 . 1 0 5 から 1 . 3 0 である、請求項 1 に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 3】

前記正極活物質前駆体の金属元素 (M) 全体に対する前記リチウムソースのリチウム (L i) のモル比 (L i / M) が 1 . 1 3 から 1 . 2 0 である、請求項 1 に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 4】

前記正極活物質前駆体は、下記化学式 1 で表され、

[化学式 1]

$Ni_{1-(x_1+y_1+z_1)}Co_{x_1}M^{a_1}y_1M^{b_1}z_1(OH)_2$

前記化学式 1 において、 M^a は、Mn 及び Al であり、 M^b は、Zr、W、Mg、Al、Ce、Hf、Ta、La、Ti、Sr、Ba、Nb、Mo、及び Cr でなる群から選択された少なくとも一つの元素であり、 $0.8 < 1 - (x_1 + y_1 + z_1) \leq 0.99$ 、 $0 < x_1$ 、 $0 < y_1$ 、 $0 \leq z_1 \leq 0.1$ である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 5】

前記焼成時の焼成温度は、700 から 900 °C である、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 6】

前記焼成時に 2 から 10 °C/min の昇温速度で焼成温度まで昇温させる、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 7】

前記焼成時に酸素雰囲気下で焼成する、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 8】

前記リチウム複合遷移金属酸化物を形成した後、前記リチウム複合遷移金属酸化物を水洗する段階をさらに含む請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

〔関連出願の相互参照〕

本出願は、2017 年 11 月 13 日付韓国特許出願第 10 - 2017 - 0150535 号及び 2018 年 11 月 13 日付韓国特許出願第 10 - 2018 - 0139154 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ている全ての内容は本明細書の一部として含まれる。

【0002】

本発明は、二次電池用正極活物質の製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

最近、携帯電話、ノート型パソコン、電気自動車等の電池を用いる電子器具の急速な普及に伴い、小型軽量でありつつも相対的に高容量の二次電池の需要が急速に増大している。特に、リチウム二次電池は、軽量で高エネルギー密度を有しているため、携帯機器の駆動電源として脚光を浴びている。これにより、リチウム二次電池の性能を向上させるための研究開発に対する努力が活発に進められている。

【0004】

リチウム二次電池は、リチウムイオンの挿入（インターカレーション，intercalation）及び脱離（デインターカレーション，deintercalation）が可能な活物質でなる正極と負極の間に有機電解液又はポリマー電解液を充填させた状態で、リチウムイオンが正極及び負極において挿入／脱離される時の酸化と還元反応によって電気エネルギーが生産される。

【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（ $LiMnO_2$ 又は $LiMn_2O_4$ 等）、リン酸鉄リチウム化合物（ $LiFePO_4$ ）等が用いられた。また、リチウムニッケル酸化物（ $LiNiO_2$ ）の優れた可逆容量は維持しつつも低い熱安定性を改善するための方法として、ニッケル（Ni）の一部をコバルト（Co）やマンガン（Mn）／アルミニウム（Al）で置換したリチウム複合金属酸化物（以下、簡単に「NCM 系リチウム複合遷移金属酸化物」又は「NCA 系リチウム複合遷移金属酸化物」と記す

10

20

30

40

50

）が開発された。しかし、従来に開発された N C M 系 / N C A 系リチウム複合遷移金属酸化物は、容量特性が十分でないため適用に限界があった。

【 0 0 0 6 】

このような問題点を改善するため、最近には、N C M 系 / N C A 系リチウム酸化物においてニッケル (N i) の含量を増加させようとする研究が行われている。しかし、高含量ニッケル (H i g h - N i) の N C M 系 / N C A 系リチウム酸化物の場合、ニッケル (N i) が酸化数 2 + に維持されようとする傾向のため、初期酸化数 3 + のニッケル (N i) を有するように形成するためには、焼成温度及び焼成雰囲気等の焼成条件を厳しく制御しなければならないという難しさがあった。また、ニッケル (N i) の含量が増加するほど焼成時に結晶が急激に大きく成長するため、結晶サイズの制御が難しく、正極活物質の構造的安定性及び化学的安定性が低下するため、電池容量及び寿命特性の改善に限界があるという問題点があった。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明は、高容量の確保のためにニッケル (N i) を 6 0 モル % 以上含有した高含量ニッケル (H i g h - N i) 系のリチウム複合遷移金属酸化物の正極活物質の製造において、焼成温度及び焼成雰囲気等の焼成条件に対する敏感度を緩和させ、焼成の完成度を容易に高めることができ、製造される正極活物質の構造的安定性及び化学的安定性を向上させることができる二次電池用正極活物質の製造方法の提供を図るものである。

20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明は、ニッケル (N i) 、コバルト (C o) を含み、マンガン (M n) 及びアルミニウム (A l) でなる群から選択された少なくとも一つを含む正極活物質前駆体を設ける段階と、前記正極活物質前駆体及びリチウムソースを混合して焼成し、リチウム複合遷移金属酸化物を形成する段階とを含み、前記正極活物質前駆体の金属元素全体中でニッケル (N i) の含量が 6 0 モル % 以上であり、前記正極活物質前駆体の金属元素 (M) 全体に対する前記リチウムソースのリチウム (L i) のモル比 (L i / M) が 1 . 1 超過である二次電池用正極活物質の製造方法を提供する。

【発明の効果】

30

【 0 0 0 9 】

本発明によれば、高容量の確保のために、ニッケル (N i) を 6 0 モル % 以上含有した高含量ニッケル (H i g h - N i) 系リチウム複合遷移金属酸化物の正極活物質の製造において、焼成温度及び焼成雰囲気等の焼成条件に対する敏感度が緩和され、焼成条件を厳しく制御する困難なく焼成の完成度を容易に高めることができる。

【 0 0 1 0 】

また、本発明によって製造される正極活物質は、高含量ニッケル (H i g h - N i) 系のリチウム複合遷移金属酸化物であるにも拘わらず、結晶サイズがよく制御され、構造的安定性及び化学的安定性が向上され得る。

【 0 0 1 1 】

40

また、本発明によって製造される正極活物質を用いて製造されたりチウム二次電池は、初期容量、効率及び寿命特性が改善され得る。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

【図 1】実施例及び比較例によって製造された正極活物質を用いたリチウム二次電池のサイクル特性の評価を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

以下、本発明に対する理解を深めるために本発明をさらに詳細に説明する。

【 0 0 1 4 】

50

ここで、本明細書及び特許請求の範囲において用いられた用語や単語は、通常の又は辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は自身の発明を最善の方法によって説明するために、用語の概念を適宜定義することができるという原則に即し、本発明の技術的思想に適合する意味と概念として解釈されなければならない。

【0015】

本発明の二次電池用正極活物質の製造方法は、(1) ニッケル(Ni)、コバルト(Co)を含み、マンガン(Mn)及びアルミニウム(Al)でなる群から選択された少なくとも一つを含む正極活物質前駆体を設ける段階と、(2) 前記正極活物質前駆体及びリチウムソースを混合して焼成し、リチウム複合遷移金属酸化物を形成する段階とを含み、前記正極活物質前駆体の金属元素全体中でニッケル(Ni)の含量が60モル%以上であり、前記正極活物質前駆体の金属元素(M)全体に対する前記リチウムソースのリチウム(Li)のモル比(Li/M)が1.1超過である。

10

【0016】

本発明は、高容量の確保のために、ニッケル(Ni)を60モル%以上含有した高含量ニッケル(High-Ni)系リチウム複合遷移金属酸化物の正極活物質の製造において、正極活物質前駆体の金属元素(M)全体に対するリチウムソースのリチウム(Li)のモル比(Li/M)を1.1超過にすることで、焼成温度及び焼成雰囲気等の焼成条件に対する敏感度を緩和させ、焼成条件を厳しく制御する困難なく焼成の完成度を容易に高めることができるようにした。

【0017】

本発明によって正極活物質を製造するとき、高含量ニッケル(High-Ni)系のリチウム複合遷移金属酸化物であるにも拘わらず、結晶サイズがよく制御され、構造的安定性及び化学的安定を向上させることができる。

20

【0018】

また、本発明によって製造される正極活物質を用いて製造されたりチウム二次電池は、初期容量、効率及び寿命特性が改善され得る。

【0019】

前記正極活物質の製造方法を段階別に具体的に説明する。

【0020】

まず、(1) 段階は、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)を含み、マンガン(Mn)及びアルミニウム(Al)でなる群から選択された少なくとも一つを含む正極活物質前駆体を設ける。

30

【0021】

本発明の前記正極活物質前駆体の金属元素全体中でニッケル(Ni)の含量が60モル%以上の高含量ニッケル(High-Ni)の正極活物質前駆体である。より好ましくは、金属元素全体中でニッケル(Ni)の含量が80モル%以上であってよい。本発明のように、金属元素全体中でニッケル(Ni)の含量が60モル%以上の高含量ニッケル(High-Ni)の正極活物質前駆体を用いて形成されたりチウム複合遷移金属酸化物は、高容量の確保が可能である。

【0022】

より具体的に、前記正極活物質前駆体は下記化学式1で表されてよい。

40

[化学式1]



前記式において、 M^a は、Mn及びAlでなる群から選択された少なくとも一つの元素であり、 M^b は、Zr、W、Mg、Al、Ce、Hf、Ta、La、Ti、Sr、Ba、Nb、Mo、及びCrでなる群から選択された少なくとも一つの元素であり、 $0 < x_1 \leq 0.4$ 、 $0 < y_1 \leq 0.4$ 、 $0 \leq z_1 \leq 0.1$ であり、 $0 < x_1 + y_1 + z_1 \leq 0.4$ である。

【0023】

前記化学式1の正極活物質前駆体において、Niは、 $1 - (x_1 + y_1 + z_1)$ に該当す

50

る含量、例えば、 $0.6 \leq 1 - (x_1 + y_1 + z_1) < 1$ で含まれてよい。前記化学式 1 の正極活物質前駆体内の Ni の含量が 0.6 以上の組成になれば、充電 / 放電への寄与に十分な Ni 量が確保され高容量化を図ることができる。より好ましくは、Ni は、 $0.8 \leq 1 - (x_1 + y_1 + z_1) \leq 0.99$ で含まれてよい。このように、本発明で用いられる正極活物質前駆体の金属元素全体中でニッケル (Ni) が 60 モル % 以上の高含量ニッケル (High-Ni) 系であって、ニッケル (Ni) が 60 モル % 未満の場合より焼成温度、焼成雰囲気等の焼成条件による敏感度が大きく、構造的安定性及び化学的安定性が確保された正極活物質を形成することが一層難しいため、焼成条件を制御して焼成の完成度を高めるのがより重要である。

【0024】

前記化学式 1 の正極活物質前駆体において、Co は、 x_1 に該当する含量、すなわち、 $0 < x_1 \leq 0.4$ で含まれてよい。前記化学式 1 の正極活物質前駆体内の Co の含量が 0.4 を超過する場合、コスト増加の虞がある。Co を含むことによって容量特性を改善させる効果の顕著さを考慮するとき、前記 Co は、より具体的に $0.05 \leq x_1 \leq 0.2$ の含量で含まれてよい。

【0025】

前記化学式 1 の正極活物質前駆体において、M^a は、Mn 又は Al であるか、又は Mn 及び Al であってよく、このような金属元素は、活物質の安定性を向上させ、結果として電池の安定性を改善させることができる。寿命特性を改善させる効果を考慮するとき、前記 M^a は、 y_1 に該当する含量、すなわち、 $0 < y_1 \leq 0.4$ の含量で含まれてよい。前記化学式 1 の正極活物質前駆体内の y_1 が 0.4 を超過すれば、却って電池の出力特性及び容量特性が低下する虞があり、前記 M^a は、より具体的に $0.05 \leq y_1 \leq 0.2$ の含量で含まれてよい。

【0026】

前記化学式 1 の正極活物質前駆体において、M^b は、正極活物質前駆体内に含まれたドーピング元素であってよく、M^b は、 z_1 に該当する含量、すなわち $0 \leq z_1 \leq 0.1$ で含まれてよい。

【0027】

本発明で用いられる前記正極活物質前駆体は、ニッケル (Ni)、コバルト (Co) 及びマンガン (Mn) を含む NCM 系化合物であってよく、又はニッケル (Ni)、コバルト (Co) 及びアルミニウム (Al) を含む NCA 系化合物であってよく、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、マンガン (Mn) 及びアルミニウム (Al) の 4 成分を必須に含む 4 成分系の正極活物質前駆体であってもよい。容量、効率及び寿命特性の側面で、ニッケル (Ni)、コバルト (Co) 及びマンガン (Mn) を含む NCM 系化合物又はニッケル (Ni)、コバルト (Co)、マンガン (Mn) 及びアルミニウム (Al) の 4 成分を必須に含む 4 成分系の正極活物質前駆体がより好ましい。前記 4 成分系の正極活物質前駆体で正極活物質を製造する場合、正極活物質の安定性を向上させることができ、NCM / NCA の正極活物質より出力特性及び容量特性を劣化させることなく寿命を向上させることができる。

【0028】

次に、(2) 段階は、前記正極活物質前駆体及びリチウムソースを混合して焼成し、リチウム複合遷移金属酸化物を形成する。ここで、本発明は、前記正極活物質前駆体の金属元素 (M) 全体に対する前記リチウムソースのリチウム (Li) のモル比 (Li / M) が 1.1 を超過させる。

【0029】

前記リチウムソースとしては、リチウム含有の硫酸塩、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、水酸化物又はオキシ水酸化物等が用いられてよく、水に溶解できる限り、特に限定されない。具体的に前記リチウムソースは、 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 、又は

10

20

30

40

50

$\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 等であってよく、これらのうち何れか一つ又は二つ以上の混合物が用いられてよい。

【0030】

従来には、一般に正極活物質前駆体の金属元素 (M) 全体に対するリチウムソースのリチウム (Li) のモル比 (Li/M) を約 1.02 ~ 1.05 にしていたが、この場合、焼成温度及び焼成雰囲気等の焼成条件に対する敏感度が大きいため、少しでも焼成条件が制御されないか外れると、ニッケル (Ni) が酸化数 2+ に維持されようとする傾向のため、初期酸化数 3+ のニッケル (Ni) を有するように形成しにくく、結晶サイズが急激に増加するなど、焼成の完成度を確保することが困難であり、焼成の完成度が低下すると、十分に高い容量の具現が不可能であった。

10

【0031】

このような問題を解決するために、本発明は、ニッケル (Ni) を 60 モル% 以上含有した高含量ニッケル (High-Ni) 系リチウム複合遷移金属酸化物の正極活物質の製造において、前記正極活物質前駆体の金属元素 (M) 全体に対する前記リチウムソースのリチウム (Li) のモル比 (Li/M) を 1.1 超過にすることで、焼成温度及び焼成雰囲気等の焼成条件に対する敏感度を緩和させ、焼成条件を厳しく制御する困難なく焼成の完成度を容易に高めることができるようにした。また、本発明によって正極活物質を製造するとき、高含量ニッケル (High-Ni) 系のリチウム複合遷移金属酸化物であるにも拘わらず、結晶サイズがよく制御され、構造的安定性及び化学的安定を向上させることができ、これにより、安定的に高容量の具現が可能な正極活物質を製造できることを確認した。

20

【0032】

前記正極活物質前駆体の金属元素 (M) 全体に対する前記リチウムソースのリチウム (Li) のモル比 (Li/M) が 1.1 以下の場合、焼成の完成度を高めるための焼成条件の制御が非常に厳しく、結晶サイズの制御が困難であるため、高容量の具現及び安定性が確保された正極活物質の製造が難しい問題が発生し得る。

【0033】

より好ましくは、前記正極活物質前駆体の金属元素 (M) 全体に対する前記リチウムソースのリチウム (Li) のモル比 (Li/M) は、1.105 から 1.30 であってよく、より好ましくは、1.13 から 1.20 であってよい。

30

【0034】

前記焼成時の焼成温度は、700 から 900 で行われてよく、より好ましくは、750 から 850 で行われてよい。

【0035】

また、前記焼成の際、焼成温度まで 2 から 10 /min の昇温速度で昇温させてよく、より好ましくは、3 から 7 /min の昇温速度で昇温させてよい。

【0036】

また、前記焼成の際に酸素雰囲気下で焼成してよく、より具体的には、前記焼成温度及び酸素雰囲気下で 5 時間から 30 時間焼成を行ってよい。

【0037】

40

次に、前記のように高含量ニッケル (High-Ni) のリチウム複合遷移金属酸化物を形成した後、残留リチウム副産物を除去するために、水洗する段階をさらに含んでよい。

【0038】

高含量ニッケル (High-Ni) のリチウム複合遷移金属酸化物の場合、正極活物質の表面に LiOH 、 Li_2CO_3 の形態で存在するリチウム副産物の残留量が高くなるので、これによるガスの発生及びスウェリング (swelling) 現象の発生の問題が生じ得る。したがって、残留リチウム副産物を除去するための水洗工程を経ることができる。

【0039】

前記水洗する段階は、例えば、純水にリチウム複合遷移金属酸化物を投入して攪拌させる方法で行われてよい。このとき、前記リチウム複合遷移金属酸化物 100 重量部に対して

50

、純水 30 から 300 重量部、より好ましくは、50 から 150 重量部を用いて行ってよい。

【0040】

また、前記水洗時の温度は、30 以下、好ましくは、-10 から 30 であってよく、水洗時間は、10 分から 1 時間程度であってよい。水洗温度及び水洗時間が前記範囲を満たすとき、リチウム副産物が効果的に除去され得る。

【0041】

本発明は、前記正極活物質前駆体の金属元素 (M) 全体に対する前記リチウムソースのリチウム (Li) のモル比 (Li/M) が 1.1 を超過するようにリチウムソースを投入するため、残留リチウム副産物が多くなり得るが、このように水洗工程を経る場合、残留リチウム副産物を除去できるようになるため、問題にならないことがある。

10

【0042】

このように本発明によって製造されたリチウム複合遷移金属酸化物の正極活物質は、ニッケル (Ni) を 60 モル% 以上含有した高含量ニッケル (High-Ni) 系のリチウム複合遷移金属酸化物であり、焼成の完成度が向上され高容量の具現が可能であり、構造的安定性及び化学的安定性が向上され得る。また、本発明によって製造される正極活物質を用いて製造されたリチウム二次電池は、初期容量、効率及び寿命特性が向上され得る。

【0043】

本発明の他の一実施形態によれば、前記のように製造された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。

20

【0044】

具体的に、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。

【0045】

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することなく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、焼成炭素又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、銀等で表面処理したもの等が用いられてよい。また、前記正極集電体は、通常 3 から 500 μm の厚さを有してよく、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、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体等、多様な形態で用いられてよい。

30

【0046】

また、前記正極活物質層は、前記で説明した正極活物質とともに、導電材及びバインダーを含んでよい。

【0047】

ここで、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って、構成される電池において、化学変化を引き起こす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、天然黒鉛や人造黒鉛等の黒鉛と、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、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック、炭素繊維等の炭素系物質と、銅、ニッケル、アルミニウム、銀等の金属粉末又は金属繊維と、酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウィスカーと、酸化チタン等の導電性金属酸化物と、又はポリフェニレン誘導体等の伝導性高分子等が挙げられ、これらのうち 1 種単独又は 2 種以上の混合物が用いられてよい。前記導電材は、通常正極活物質層の全重量に対して、1 から 30 重量% で含まれてよい。

40

【0048】

また、前記バインダーは、正極活物質粒子間の付着及び正極活物質と集電体との接着力を向上させる役割を担う。具体的な例としては、ポリビニリデンフルオリド (PVDF)、ポリビニリデンフルオリド-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)

50

ile)、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-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、又はこれらの多様な共重合体等が挙げられ、これらのうち1種単独又は2種以上の混合物が用いられてよい。前記バインダーは、正極活物質層の全重量100重量部に対して、1から30重量%で含まれてよい。

【0049】

前記正極は、前記の正極活物質を用いることを除いては、通常の正極の製造方法によって製造されてよい。具体的に、前記の正極活物質、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てよい。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、前記で説明した通りである。

10

【0050】

前記溶媒としては、当該技術分野で一般に用いられる溶媒であってよく、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)又は水等が挙げられ、これらのうち1種単独又は2種以上の混合物が用いられてよい。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、導電材及びバインダーを溶解又は分散させ、その後、正極を製造するための塗布の際、優れた厚さ均一度を示し得る粘度を有するようにする程度であれば十分である。

20

【0051】

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で製造されてもよい。

【0052】

本発明のまた他の一実施形態によれば、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、電池又はキャパシター等であってよく、より具体的にはリチウム二次電池であってよい。

【0053】

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在されるセパレーター及び電解質を含み、前記正極は前記で説明した通りである。また、前記リチウム二次電池は、前記正極、負極、セパレーターの電極組立体を収納する電池ケース、及び前記電池ケースを密封する密封部材を選択的にさらに含んでよい。

30

【0054】

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。

【0055】

前記負極集電体は、電池に化学的変化を誘発することなく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、銀等で表面処理したもの、アルミニウム-カドミウム合金等が用いられてよい。また、前記負極集電体は、通常3から500 μm の厚さを有してよく、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、不織布体等、多様な形態で用いられてよい。

40

【0056】

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

50

材を含む負極形成用組成物を塗布し乾燥するか、又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で製造されてもよい。

【0057】

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及びデインターカレーションの可能な化合物が用いられてよい。具体的な例としては、人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛化炭素繊維、非晶質炭素等の炭素質材料と、Si、Al、Sn、Pb、Zn、Bi、In、Mg、Ga、Cd、Si合金、Sn合金又はAl合金等、リチウムとの合金化が可能な金属質化合物と、 SiO_{α} ($0 < \alpha < 2$)、 SnO_2 、バナジウム酸化物、リチウムチタン酸化物、リチウムバナジウム酸化物のようにリチウムをドーブ及び脱ドーブできる金属酸化物と、又はSi-C複合体又は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等が挙げられ、これらのうち、何れか一つ又は二つ以上の混合物が用いられてよい。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、炭素材料は、低結晶性炭素及び高結晶性炭素等の何れも用いられてよい。低結晶性炭素としては、軟質炭素 (soft carbon) 及び硬質炭素 (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、球状又は繊維型の天然黒鉛又は人造黒鉛、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 pitches) 及び石油と石炭系コークス (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 等の高温焼成炭素が代表的である。

10

20

【0058】

また、前記バインダー及び導電材は、前記正極で説明したところと同一のものであってよい。

【0059】

一方、前記リチウム二次電池において、セパレーターは、負極と正極を分離して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においてセパレーターとして用いられるものであれば、特別な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低抵抗であり、かつ、電解液の含湿能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、及びエチレン/メタクリレート共重合体等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、又はこれらの2層以上の積層構造体が用いられてよい。また、通常の高融点の不織布、例えば、高融点の硝子繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維等からなる不織布が用いられてもよい。また、耐熱性又は機械的強度の確保のためにセラミック成分又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ーが用いられてもよく、選択的に単層又は多層構造で用いられてよい。

30

【0060】

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、熔融型無機電解質等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0061】

具体的に、前記電解質は、有機溶媒及びリチウム塩を含んでよい。

【0062】

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できる媒質の役割ができるものであれば、特別な制限なく用いられてよい。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) 等のエステル系溶媒と、ジブチルエーテル

50

(dibutyl ether)又はテトラヒドロフラン(tetrahydrofuran)等のエーテル系溶媒と、シクロヘキサノン(cyclohexanone)等のケトン系溶媒と、ベンゼン(benzene)、フルオロベンゼン(fluorobenzene)等の芳香族炭化水素系溶媒と、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)等のカーボネート系溶媒と、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒と、R-CN(RはC₂からC₂₀の直鎖状、分岐状又は環状構造の炭化水素基であり、二重結合芳香環又はエーテル結合を含んでよい)等のニトリル類と、ジメチルホルムアミド等のアミド類と、1,3-ジオキソラン等のジオキソラン類と、又はスルホラン(sulfolane)類等が用いられてよい。この中でも、カーボネート系溶媒が好ましく、電池の充電/放電性能を高めることができる高いイオン伝導度及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又はプロピレンカーボネート等)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又はジエチルカーボネート等)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から約1:9の体積比で混合し用いた方が電解液の性能が優れて現れ得る。

10

20

【0063】

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、特別な制限なく用いられてよい。具体的に、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、又はLiB(C₂O₄)₂等が用いられてよい。前記リチウム塩の濃度は、0.1から2.0Mの範囲内で用いた方がよい。リチウム塩の濃度が前記範囲に含まれれば、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すことができ、リチウムイオンが効果的に移動できる。

30

【0064】

前記電解質には、前記電解質構成成分の他にも、電池の寿命特性の向上、電池の容量減少の抑制、電池の放電容量の向上等を目的として、例えば、ジフルオロエチレンカーボネート等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又は三塩化アルミニウム等の添加剤が1種以上さらに含まれてもよい。このとき、前記添加剤は、電解質全重量に対して0.1から5重量%で含まれてよい。

40

【0065】

前記のように、本発明によ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、出力特性及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、デジタルカメラ等の携帯用機器、及びハイブリッド電気自動車(hybrid electric vehicle、HEV)等の電気自動車分野等に有用である。

【0066】

これにより、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として含む電池モジュール、及びこれを含む電池パックが提供される。

【0067】

前記電池モジュール又は電池パックは、パワーツール(Power Tool)と、電気

50

自動車 (Electric Vehicle、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 (Plug-in Hybrid Electric Vehicle、PHEV) を含む電気車と、又は電力保存用システムのうち、何れか一つ以上の中大型デバイスの電源に用いられてよい。

【0068】

以下、本発明が属する技術分野において、通常の知識を有する者が容易に実施できるように、本発明の実施形態に対して詳しく説明する。しかし、本発明は、色々と異なる形態に具現されてよく、ここで説明する実施形態に限定されない。

【0069】

[実施例]

10

実施例 1

正極活物質前駆体 $\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.02}\text{Al}_{0.02}(\text{OH})_2$ の金属元素 (M) 全体に対するリチウムソース LiOH のリチウム (Li) のモル比 (Li/M) が 1.15 になるようにヘンシェルミキサー (700 L) に投入し、中心部 300 rpm で 20 分間ミキシング (mixing) した。混合された粉末を 330 mm × 330 mm の大きさのアルミナるつぼに入れて、5 /min で昇温させ酸素 (O_2) 雰囲気下 790 で 10 時間焼成し、リチウム複合遷移金属酸化物を製造した。

【0070】

製造されたリチウム複合遷移金属酸化物 300 g を 10 の純水 240 mL に入れて、30 分間攪拌して水洗してから 20 分間フィルタリングを行った。フィルタリングされたリチウム複合遷移金属酸化物を真空オーブンで 130 で 10 時間乾燥し、正極活物質を製造した。

20

【0071】

実施例 2

正極活物質前駆体 $\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.02}\text{Al}_{0.02}(\text{OH})_2$ の金属元素 (M) 全体に対するリチウムソース LiOH のリチウム (Li) のモル比 (Li/M) が 1.20 になるように投入したことを除いては、実施例 1 と同様に実施して正極活物質を製造した。

【0072】

実施例 3

30

正極活物質前駆体 $\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.02}\text{Al}_{0.02}(\text{OH})_2$ の金属元素 (M) 全体に対するリチウムソース LiOH のリチウム (Li) のモル比 (Li/M) が 1.105 になるように投入したことを除いては、実施例 1 と同様に実施して正極活物質を製造した。

【0073】

比較例 1

正極活物質前駆体 $\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.02}\text{Al}_{0.02}(\text{OH})_2$ の金属元素 (M) 全体に対するリチウムソース LiOH のリチウム (Li) のモル比 (Li/M) が 1.02 になるように投入したことを除いては、実施例 1 と同様に実施して正極活物質を製造した。

40

【0074】

比較例 2

正極活物質前駆体 $\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.02}\text{Al}_{0.02}(\text{OH})_2$ の金属元素 (M) 全体に対するリチウムソース LiOH のリチウム (Li) のモル比 (Li/M) が 1.05 になるように投入したことを除いては、実施例 1 と同様に実施して正極活物質を製造した。

【0075】

比較例 3

正極活物質前駆体 $\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.02}\text{Al}_{0.02}(\text{OH})_2$ の金属元素 (M) 全体に対するリチウムソース LiOH のリチウム (Li) のモル比 (Li/M)

50

が 1.08 になるように投入したことを除いては、実施例 1 と同様に実施して正極活物質を製造した。

【0076】

比較例 4

正極活物質前駆体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 30g を $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})$ 13.80g と混合した後、酸化雰囲気下 700 で 10 時間焼成し、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の正極活物質を得た。

【0077】

[製造例：リチウム二次電池の製造]

実施例 1 から 3 及び比較例 1 から 4 によって製造されたそれぞれの正極活物質、カーボンブラック導電材及び PVDf バインダーを N-メチルピロリドン溶媒中で重量比 95 : 2 : 5 : 2.5 の比率で混合して正極合剤（粘度：5,000 mPa・s）を製造し、これをアルミニウム集電体の片面に塗布した後、130 で乾燥後、圧延して正極を製造した。

【0078】

また、負極活物質として天然黒鉛、カーボンブラック導電材及び 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 の比率で混合して負極活物質形成用組成物を製造し、これを銅集電体の片面に塗布して負極を製造した。

【0079】

前記のように製造された正極と負極の間に多孔性ポリエチレンのセパレーターを介して電極組立体を製造し、前記電極組立体をケースの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 / ジメチルカーボネート / エチルメチルカーボネート（EC / DMC / EMC の混合体積比 = 3 / 4 / 3）からなる有機溶媒に 1.0 M 濃度のリチウムヘキサフルオロホスファート（LiPF₆）を溶解させて製造した。

【0080】

[実験例 1：電池容量及び効率の評価]

前記のように実施例 1 から 3 及び比較例 1 から 4 により製造されたそれぞれの正極活物質を用いて製造された各リチウム二次電池セル（full cell）に対して充電 / 放電の実験を行い、0.2 C 初期容量及び初期効率を測定し、その結果を下記表 1 に示した。

【0081】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
充電容量 (mAh/g)(0.2C)	230.1	231.2	230.7	228.4	229.3	229.6	221.2
放電容量 (mAh/g)(0.2C)	205.4	205.5	205.7	202.2	203.4	203.6	190.2
効率(%) (0.2C)	89.3	88.9	89.2	88.5	88.7	88.7	86.0

* 温度 25°C、ローディング 420mg/25cm²、電圧 4.25V

【0082】

前記表 1 を参照すれば、リチウム（Li）及び金属元素（M）のモル比（Li / M）を 1.1 以下にした比較例 1 から 4 に比べ、リチウム（Li）及び金属元素（M）のモル比（Li / M）を 1.1 超過にした実施例 1 から 3 の場合が多少優れた初期容量及び効率を示した。

【0083】

[実験例 2：寿命特性の評価]

前記のように製造された各リチウム二次電池セル（full cell）に対して、45 で CCCV モードで 0.5 C、4.25 V になるまで充電し、0.55 C 条件でカットオフ（cut off）し、1.0 C の定電流で 2.5 V になるまで放電し、30 回の充

電 / 放電を実施しながら容量維持率 (Capacity Retention [%]) を測定した。その結果を図 1 に示した。

【 0 0 8 4 】

図 1 に示されている通り、リチウム (Li) 及び金属元素 (M) のモル比 (Li / M) を 1 . 1 以下にした比較例 1 から 4 に比べ、リチウム (Li) 及び金属元素 (M) のモル比 (Li / M) を 1 . 1 超過にした実施例 1 から 3 の場合が、サイクル進行による容量維持率が高く表れることが確認できる。すなわち、リチウム (Li) 及び金属元素 (M) のモル比 (Li / M) を 1 . 1 超過にした実施例 1 から 3 の場合、寿命特性が非常に向上したことが分かる。

10

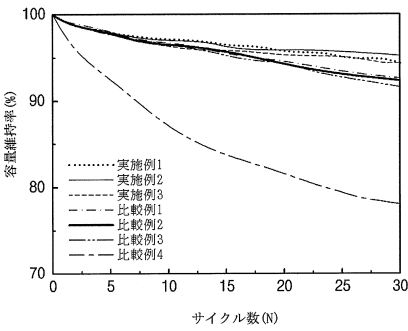
20

30

40

50

【図面】
【図 1】



10

20

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 - ロ・ 1 8 8 ・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・ 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 ジ・ヘ・キム

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 ドン・フィ・キム

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 ヒュン・マン・チョ

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 ジュン・ミン・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

審査官 儀同 孝信

(56)参考文献 特開 2 0 1 0 - 0 6 4 9 4 4 (J P , A)

特開 2 0 1 5 - 1 9 1 8 4 4 (J P , A)

特開 2 0 1 2 - 1 0 9 1 9 0 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 6 / 1 0 8 3 8 5 (W O , A 1)

中国特許出願公開第 1 0 4 1 8 3 8 4 2 (C N , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 4 / 5 2 5

H 0 1 M 4 / 5 0 5

C 0 1 G 5 3 / 0 4