

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-530184

(P2019-530184A)

(43) 公表日 令和1年10月17日(2019. 10. 17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/525 (2010.01)	H01M 4/525	5H029
H01M 4/36 (2006.01)	H01M 4/36	5H050
H01M 4/505 (2010.01)	H01M 4/505	
H01M 10/052 (2010.01)	H01M 10/052	
H01M 10/0566 (2010.01)	H01M 10/0566	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)

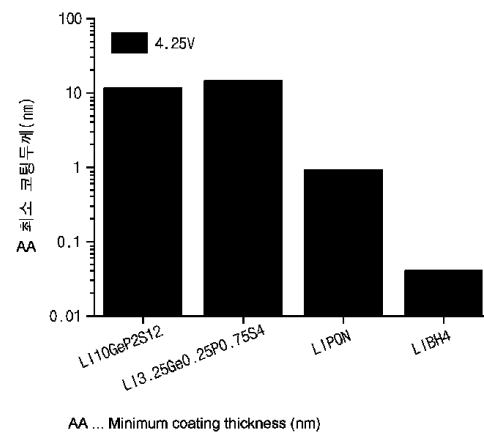
(21) 出願番号	特願2019-517278 (P2019-517278)	(71) 出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成29年9月29日 (2017. 9. 29)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
(85) 翻訳文提出日	平成31年3月29日 (2019. 3. 29)		ンボーグ, ヨイーデロ 128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2017/010966	(74) 代理人	100110364
(87) 国際公開番号	W02018/066928		弁理士 実広 信哉
(87) 国際公開日	平成30年4月12日 (2018. 4. 12)	(74) 代理人	100122161
(31) 優先権主張番号	10-2016-0128582		弁理士 渡部 崇
(32) 優先日	平成28年10月5日 (2016. 10. 5)	(72) 発明者	ウン・キョン・パク
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		大韓民国・テジョン・34122・ユソン
(31) 優先権主張番号	10-2017-0125953		ーグ・ムンジーロ・188・エルジー・ケ
(32) 優先日	平成29年9月28日 (2017. 9. 28)		ム・リサーチ・パーク
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用正極活物質及びこれを含む二次電池

(57) 【要約】

本発明では、リチウム複合金属酸化物を含むコアの表面上にバンドギャップが5.5 eVないし10 eVであるリチウムイオン伝導性化合物を1種以上含む膜形態のコーティング層を、充放電条件下でリチウム複合金属酸化物及びリチウムイオン伝導性化合物の種類によって絶縁破壊が発生しない厚さで形成することで、粒子表面を取り囲んでリチウムイオン伝導性を有するコーティング層によって活物質と電解液界面での電子移動が遮断されて酸化／還元反応が抑制されるし、その結果、電極のエネルギー密度及び電池の寿命特性を向上することができる二次電池用正極活物質、及びこれを含む二次電池が提供される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム複合金属酸化物を含むコア；及び
前記コアを取り囲んで位置する膜形態のコーティング層を含み、
前記コーティング層は、バンドギャップが 5.5 eV ないし 10 eV であるリチウムイオン伝導性化合物を 1 種以上含み、

前記コーティング層の厚さ (d) は、 $X < d \leq 100X$ (この時、X は、リチウム対比前記リチウム複合金属酸化物の開放回路電圧まで充電する時、電子が絶縁破壊電界 (breakdown electric field、 F_b) によってコーティング層を通過できる最大距離で、下記数式 1 によって決まる) を満たすが、前記 d は 500 nm 未満で

、
前記リチウムイオン伝導性化合物は、リチウムスルフィド、リチウムナイトライド、及びリチウムハイドライドからなる群から選択される少なくとも 1 種以上の二次電池用正極活物質：

〔数式 1〕

$$X = V / F_b$$

前記数式 1 において、V は、リチウム対比前記リチウム複合金属酸化物の開放回路電圧で、 F_b は、下記数式 2 によって計算される絶縁破壊電界値であり、

【数 1】

〔数式 2〕

$$F_b = 24.442 \exp(0.315 \sqrt{E_g \omega_{\max}})$$

前記数式 2 において、 E_g はバンドギャップであり、 $\omega_{\max}$ は最大フォノン (phonon) 振動数である。

【請求項 2】

前記コーティング層は、厚さ (d) が $X < d < X_b$ (この時、 X_b は、下記数式 3 によって計算されるコーティング層のバルク (bulk) 抵抗が 10 Ω である時のコーティング層の厚さ) である請求項 1 に記載の二次電池用正極活物質：

〔数式 3〕

コーティング層のバルク抵抗 = リチウムイオン伝導性化合物のリチウムイオン伝導度 X コーティング層の厚さ。

【請求項 3】

前記リチウムイオン伝導性化合物は、バンドギャップが 5.8 eV ないし 10 eV である請求項 1 に記載の二次電池用正極活物質。

【請求項 4】

前記リチウムイオン伝導性化合物は、25℃でのリチウムイオン伝導度が 1×10^{-8} S/cm ないし 1×10^{-2} S/cm で、密度が 0.5 g/cm³ 以上である請求項 1 に記載の二次電池用正極活物質。

【請求項 5】

前記リチウムイオン伝導性化合物は、 Li_2PO_2N 、 $LiBH_4$ 、 $LiBH_4-LiI$ 及び Li_2NH からなる群から選択される請求項 1 に記載の二次電池用正極活物質。

【請求項 6】

前記リチウム複合金属酸化物は、リチウム；及びニッケル、マンガン、コバルト及びアルミニウムからなる群から選択されるいずれか一つまたは二つ以上の金属を含む酸化物である請求項 1 に記載の二次電池用正極活物質。

【請求項 7】

前記リチウム複合金属酸化物は、W、Mo、Zr、Ti、Mg、Ta、Al、Fe、V

10

20

30

40

50

、Cr、Ba、Ca、及びNbからなる群から選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素によってドーピングされたものである請求項1に記載の二次電池用正極活物質。

【請求項8】

リチウム複合金属酸化物を含むコアに対し、バンドギャップが5.5 eVないし10 eVであるリチウムイオン伝導性化合物を1種以上利用して膜形態のコーティング層を $X < d \leq 100X$ の厚さ(d)で形成する段階を含むものの(この時、Xは、リチウム対比前記リチウム複合金属酸化物の開放回路電圧まで充電する時、電子が絶縁破壊電界によってコーティング層を通過できる最大距離で、下記数式1によって決まる)、前記コーティング層の厚さ(d)は500 μm未満で、

前記リチウムイオン伝導性化合物は、リチウムスルフィド、リチウムナイトライド、及びリチウムハイドライドからなる群から選択されるものである、二次電池用正極活物質の製造方法：

〔数式1〕

$$X = V / F_b$$

前記数式1において、Vは、リチウム対比前記リチウム複合金属酸化物の開放回路電圧で、 F_b は、下記数式2によって計算される絶縁破壊電界値であり、

〔数2〕

〔数式2〕

$$F_b = 24.442 \exp(0.315 \sqrt{E_g \omega_{\max}})$$

前記数式2において、 E_g はバンドギャップであり、 $\omega_{\max}$ は最大フォノン振動数である。

【請求項9】

請求項1ないし7のいずれか一項による正極活物質を含む二次電池用正極。

【請求項10】

請求項9による正極、負極、前記正極と負極の間に介在された分離膜及び電解液を含むリチウム二次電池。

【請求項11】

前記負極は、リチウム金属電極を含むものである、請求項10に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

〔関連出願との相互引用〕

本出願は、2016年10月5日付韓国特許出願第10-2016-0128582号及び2017年9月28日付韓国特許出願第10-2017-0125953号に基づく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】

〔技術分野〕

本発明は、粒子表面を取り囲んで、リチウムイオン伝導性を有するコーティング層によって活物質と電解液界面での電子移動を遮断することによって酸化／還元反応を防止し、電極のエネルギー密度及び電池の寿命特性を向上することができる、二次電池用正極活物質、及びこれを含む二次電池に関する。

【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ことによって、エネルギー源として二

10

20

30

40

50

次電池の需要が急増している。このような二次電池の中で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常用化されて広く使われている。

【0004】

しかし、リチウム二次電池は、充放電を繰り返すことによって寿命が急激に落ちる問題点があり、長寿命または高電圧電池でこのような問題はさらに深刻である。具体的に、高電圧電池用正極活物質である LiMeO_2 系リチウム複合金属酸化物の場合（ Me は、 Mn 、 Ni 及び Co の中で 1 種以上）、 4V （ vs. Li/Li^+ ）以上の高電圧で上記金属元素（ Me ）の湧出、または活物質と電解液界面での酸化／還元反応によって正極の退化が生じる。

10

【0005】

このような問題点を解決するために、正極活物質の表面に Al_2O_3 または AlPO_4 などの無機素材をコーティングする方法が提案された。しかし、これら無機素材は、リチウムイオン伝導性がなく、結晶状態で粒子表面にコーティングされるので、活物質全体に均一にコーティングしにくく、その結果、正極活物質と電解液の接触を十分に遮断することが難しかった。

【0006】

これによって、上記問題を解決しながらリチウム二次電池の性能を向上することができる正極活物質の開発が切実に求められている実情である。

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明が解決しようとする第 1 の技術的課題は、粒子表面を取り囲んで、リチウムイオン伝導性を有するコーティング層によって活物質と電解液界面での電子移動を遮断することによって酸化／還元反応を防止し、電極のエネルギー密度及び電池の寿命特性を向上することができる二次電池用正極活物質及びこの製造方法を提供することである。

【0008】

また、本発明が解決しようとする第 2 の技術的課題は、上記正極活物質を含む二次電池用正極及びリチウム二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

30

【0009】

上記課題を解決するための本発明の一実施例によれば、リチウム複合金属酸化物を含むコア；及び上記コアを取り囲んで位置する膜形態のコーティング層を含み、

上記コーティング層は、バンドギャップが 5.5eV ないし 10eV であるリチウムイオン伝導性化合物を 1 種以上含み、上記コーティング層の厚さ（ d ）は、 $X < d \leq 100X$ （この時、 X は、リチウム対比上記リチウム複合金属酸化物の開放回路電圧まで充電する時、電子が絶縁破壊電界（ $\text{breakdown electric field}$ 、 F_b ）によってコーティング層を通過できる最大距離で、下記数式 1 によって決まる）を満たすが、上記 d は 500nm 未満で、

上記リチウムイオン伝導性化合物は、リチウムスルフィド、リチウムナイトライド、及びリチウムハイドライドからなる群から選択される少なくとも 1 種以上の二次電池用正極活物質が提供される：

40

〔数式 1〕

$$X = V / F_b$$

上記数式 1 において、 V は、リチウム対比上記リチウム複合金属酸化物の開放回路電圧で、 F_b は、下記数式 2 によって計算される絶縁破壊電界値であり、

【0010】

【数 1】

[数式 2]

$$F_b = 24.442 \exp(0.315 \sqrt{E_g \omega_{\max}})$$

【0011】

10

上記数式 2 において、 E_g はバンドギャップであり、 $\omega_{\max}$ は最大フォノン (phonon) 振動数である。

【0012】

また、本発明の別の一実施例によれば、リチウム複合金属酸化物を含むコアに対して、バンドギャップが 5.5 eV ないし 10 eV であるリチウムイオン伝導性化合物を 1 種以上利用して、膜形態のコーティング層を $X < d \leq 100X$ の厚さ (d) で形成する段階を含むものの (この時、 X は、上記定義と同様である)、上記膜形態のコーティング層の厚さ (d) は 500 nm 未満で、上記リチウムイオン伝導性化合物は、リチウムスルフィド、リチウムナイトライド、及びリチウムハイドライドからなる群から選択される少なくとも 1 種以上であることの、上記二次電池用正極活物質の製造方法が提供される。

20

【0013】

本発明のまた別の一実施例によれば、上記正極活物質を含む二次電池用正極及びリチウム二次電池が提供される。

【0014】

その他、本発明の実施例の具体的事項は、以下の詳細な説明に含まれている。

【発明の効果】

【0015】

本発明による二次電池用正極活物質は、リチウムイオン伝導性を有し、粒子表面を取り囲む膜形態で形成されたコーティング層によって活物質と電解液界面での電子移動が遮られ、酸化／還元反応が抑制されるし、その結果、電極のエネルギー密度及び電池の寿命特性を向上することができる。

30

【0016】

本明細書に添付される次の図面は本発明の好ましい実施例を例示するものであり、前述した発明の内容とともに本発明の技術思想をより理解させる役割をするので、本発明はそれらの図面に記載された事項のみに限定して解釈されてはならない。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図 1】 様々なリチウムイオン伝導性化合物の破壊電界を示したグラフである。

【図 2】 様々なリチウムイオン伝導性化合物を利用したコーティング層の形成時、最小コーティング厚さを示したグラフである。

40

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明に対して理解させるために、本発明をより詳しく説明する。

【0019】

本明細書及び請求範囲に使用された用語や単語は、通常的や辞典的意味に限定して解釈されてはならず、発明者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基づいて、本発明の技術的思想に符合する意味と概念で解釈されなければならない。

【0020】

通常、二次電池用正極活物質と電解液界面の反応を抑制するために、正極活物質の表面

50

にコーティング層を形成する方法が試みられている。しかし、従来コーティング層形成に使われるコーティング物質は、リチウムイオン伝導性がなく、コーティングの際に正極活物質の表面全体を包むことができないため、その結果、正極活物質と電解液の酸化／還元反応を十分に抑制できない問題がある。また、上記コーティング層は、厚さが厚いほど抵抗として作用するので、その厚さを最適化する必要がある。

【0021】

これに対し、本発明では粒系ではない、活物質全面を包む膜形態のカプセル化されたコーティング層 (encapsulated coating layer) を形成することで、活物質と電解液界面での接触は遮断できる。また、リチウムイオン伝導性を有する化合物を利用して上記コーティング層を形成することにより、コーティング層内で電解液からのリチウムイオンの移動を可能とする。また、バンドギャップと最大フォノン (phonon) 振動数が大きいほど、絶縁破壊が発生する時の電界 (electric field、 F_b) が大きいので、電子の移動を遮断するためのコーティング層の厚さを薄くすることができる。ここで、計算化学シミュレーションを通じてコーティング物質のバンドギャップを計算した後、最大フォノン遮断周波数を分析して破壊電界を予測し、これより充放電条件下で絶縁破壊が発生しない最小コーティング厚さを決めた。これによって、電子のトンネル効果 (tunnel effect) による破壊を阻むことで、正極活物質と電解液界面での酸化／還元反応を抑制することができる。

【0022】

具体的に、本発明の一実施例による二次電池用正極活物質は、

リチウム複合金属酸化物を含むコア；及び

上記コアを取り囲んで位置する膜形態のコーティング層；を含み、

上記コーティング層は、バンドギャップが 5.5 eV ないし 10 eV であるリチウムイオン伝導性化合物を1種以上含み、厚さ (d) が $X < d \leq 100X$ を満たすものの (この時、 X は、リチウム対比上記リチウム複合金属酸化物の開放回路電圧まで充電する時、電子が絶縁破壊電界 (breakdown electric field、 F_b) によってコーティング層を通過できる最大距離であり、コーティング層内での電子移動を阻むための最小距離であって、下記数式1によって決まる)、上記厚さ (d) は、 500 nm 未満で、

上記リチウムイオン伝導性化合物は、リチウムスルフィド、リチウムナイトライド、及びリチウムハイドライドからなる群から選択される少なくとも1種以上のものである：

[数式1]

$$X = V / F_b$$

上記数式1において、 V は、リチウム対比上記リチウム複合金属酸化物の開放回路電圧で、 F_b は、下記数式2によって計算される絶縁破壊電界値であり、

【0023】

[数2]

[数式2]

$$F_b = 24.442 \exp(0.315 \sqrt{E_g \omega_{\max}})$$

【0024】

上記数式2において、 E_g はバンドギャップであり、 $\omega_{\max}$ は最大フォノン (phonon) 振動数である。

【0025】

本発明の一実施例による正極活物質において、上記コーティング層は、バンドギャップが 5.5 eV ないし 10 eV で、リチウムイオン伝導性を有する化合物を1種以上含む。

【0026】

上記バンドギャップは、化合物の結晶構造によって決まるもので、バンドギャップが大きいほど電子の移動抵抗が大きくなるので、コーティング層の厚さを薄くしてもよい。しかし、バンドギャップが大きすぎる場合、コーティング層の厚さが極めて薄くなって均一なコーティングが難しく、活物質と電解質が接触するおそれがあり、また、バンドギャップが小さすぎる場合、コーティング層の厚さが極めて厚くなってコーティング層自体がリチウムイオンの移動時の抵抗で作用することがある。これによって、リチウムイオン移動性は低下させずに最小限の厚さで電子の移動を遮断するために、上記リチウムイオン伝導性化合物は、具体的に 5.5 eV ないし 10 eV のバンドギャップを有してもよく、好ましくは、 5.8 eV ないし 10 eV 、より好ましくは、 6 eV ないし 10 eV のバンドギャップを有してもよい。

10

【0027】

本発明において、バンドギャップは、密度関数理論 (density-functional theory、DFT) に基づく一般化勾配近似 (Generalized gradient approximation、GGA) 方法 (DFT-GGA (PBEsol)) で測定対象化合物の構造を最適化した後、バンドギャップ測定プログラム、具体的に、GWまたはHSE06 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) を利用して計算することができる。

【0028】

また、上記リチウムイオン伝導性化合物は、上記バンドギャップ条件を満たす条件下でリチウムイオンの伝導が可能な化合物であって、具体的には、 25°C でのリチウムイオン伝導度が $1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ ないし $1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ であってもよい。より具体的に、上記リチウムイオン伝導性化合物は、リチウムスルフィド、リチウムナイトライド及びリチウムハイドライドからなる群から選択されるいずれか一つまたは二つ以上の混合物を含んでも良い。これら化合物は、活物質を製造する時、高温焼結工程が不要であるため、工程が簡単で、高温焼結による副反応発生のおそれがなく、また、通常の酸化物系リチウムイオン伝導性化合物に比べてイオン伝導度は低い、コーティング層の厚さを減少させることができるし、また密度が低いので、電池のエネルギー密度の側面でより有利である。

20

【0029】

上記リチウムイオン伝導性化合物において、上記リチウムスルフィドとしては、具体的に、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{B}_2\text{S}_3-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{X}^1_a\text{S}_b$ (この時、 a 及び b は、それぞれ独立して1以上の整数で、 X^1 は、 Ge 、 Zn 及び Ga からなる群から選択されるいずれか一つである)、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、または $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_c\text{X}^2\text{O}_d$ (この時、 c 及び d は、それぞれ独立して1以上の整数で、 X^2 は P 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al 、 Ga 及び In からなる群から選択されるいずれか一つである)などを挙げることができ、これらのうち、いずれか一つまたは二つ以上の混合物が使用されてもよい。

30

40

【0030】

また、上記リチウムナイトライドとしては、 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ ；または $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ などのような $\text{Li}_e\text{PO}_f\text{N}_g$ 系化合物 ($2.6 \leq e \leq 3.0$ 、 $3.0 \leq f \leq 4.0$ 、 $0.1 \leq g \leq 0.6$)などを挙げることができ、これらのうち、いずれか一つまたは二つ以上の混合物が使用されてもよい。

【0031】

また、上記リチウムハイドライドは、 LiBH_4 、 LiBH_4-LiI または Li_2N

50

Hなどを挙げることができる。

【0032】

この中でもリチウムイオン伝導性化合物のコーティング層形成による改善効果の著しさを考慮する時、上記リチウムイオン伝導性化合物は、 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ 、 LiBH_4 、 LiBH_4-LiI 及び Li_2NH からなる群から選択されるものであってもよい。

【0033】

また、上記リチウムイオン伝導性化合物の密度は、活物質のエネルギー密度にも影響を及ぼすことができる。これによって、コーティング層形成による改善効果の著しさを考慮する時、上記リチウムイオン伝導性化合物は、上記バンドギャップ及びイオン伝導性条件を満たす条件下で、密度が 0.5 g/cm^3 以上、より具体的には、密度が 0.5 g/cm^3 以上、通常、酸化物系リチウムイオン伝導性化合物の密度より低い 2.5 g/cm^3 以下のものであってもよい。このように低い密度を有することによって、酸化物系リチウムイオン伝導性化合物に比べて電池のエネルギー密度の側面でより有利である。

【0034】

上記リチウムイオン伝導性化合物の中でもコーティング層形成による電解液との界面での酸化／還元反応の抑制及び優れたリチウムイオン伝導性を考慮する時、 8 eV ないし 10 eV のバンドギャップ及び 0.5 g/cm^3 ないし 2.5 g/cm^3 の密度を有するリチウムナイトライドまたはリチウムハイドライドであってもよい。

【0035】

本発明において上記リチウムイオン伝導性化合物でのバンドギャップ、イオン伝導度及び密度は、リチウムイオン伝導性化合物を構成する構成成分と含量比、そして結晶構造の制御を通じて具現されてもよい。

【0036】

また、上記リチウムイオン伝導性化合物を含むコーティング層は、厚さ(d)は $X < d \leq 100X$ であってもよい。この時、Xはリチウム対比上記リチウム複合金属酸化物の開放回路電圧まで充電する時、電子が絶縁破壊電界(breakdown electric field)によってコーティング層を通過できる最大距離で、同一電圧でコーティング層の電子移動を阻むための最小距離限界を意味する。上記Xは、下記数式1によって決まる：

[数式1]

$$X = V / F_b$$

上記数式1において、Vは、リチウム対比上記リチウム複合金属酸化物の開放回路電圧で、 F_b は下記数式2によって計算される絶縁破壊電界値であり、

【0037】

【数3】

[数式2]

$$F_b = 24.442 \exp(0.315 \sqrt{E_g \omega_{\max}})$$

【0038】

上記数式2において、 E_g はバンドギャップであり、 $\omega_{\max}$ は最大フォノン(phonon)振動数である。

【0039】

より具体的には、 $X < d < X_b$ (この時、 X_b は、下記数式3によって計算されるコーティング層のバルク(bulk)抵抗が $10\ \Omega$ の時のコーティング層の厚さ)であってもよい。

【0040】

10

20

30

40

50

〔数式 3〕

コーティング層のバルク抵抗＝リチウムイオン伝導性化合物のリチウムイオン伝導度
X コーティング層の厚さ

【0041】

コーティング層のバルク抵抗が10Ω以上であれば、大きい抵抗によってセルを駆動する時の出力特性が低くて好ましくない。

【0042】

これと係り、図1は、本発明で使用する様々なリチウムイオン伝導性化合物の破壊電界を示したグラフで、図2は、様々なリチウムイオン伝導性化合物を利用して、LiCoO₂のリチウム複合金属酸化物を含むコアに対してコーティング層を形成する時、最小コーティング厚さを示したグラフである。この時、上記正極活物質をそれぞれ含む電池に対して4.25Vで充電を行い、バンドギャップは当該リチウムイオン伝導性化合物をバンドギャップは密度関数理論に基づく一般化勾配近似方法(DFT-GGA)で、構造を最適化した後、バンドギャップ測定プログラムより計算した値で(単位eV)、フォノン振動数はphonopy codeによる有限変位解釈(finite displacement)及びDFPTより計算した値である(単位=THz)。

10

【0043】

上記数式1及び2によって計算されたコーティング層の厚さは、500nm未満、好ましくは、300nm以下、より好ましくは、1nmないし100nmであってもよい。

【0044】

上記厚さを有する時、コーティング層自体の抵抗を最小限に減少しつつ、電子のトンネル効果(tunnel effect)による破壊(breakdown)を阻むことができ、これによって活物質と電解液界面での酸化／還元反応を抑制することができる。

20

【0045】

本発明において、上記コーティング層の厚さは平均厚さを意味し、集束イオンビーム(forced ion beam、FIB)を利用した粒子断面分析を通して測定することができる。

【0046】

これと係り、図1は、本発明で使用する様々なリチウムイオン伝導性化合物の破壊電界を示したグラフで、図2は、様々なリチウムイオン伝導性化合物を利用して、LiCoO₂のリチウム複合金属酸化物を含むコアに対して、コーティング層を形成する時、最小コーティング厚さを示したグラフである。この時、上記正極活物質をそれぞれ含む電池に対して4.25Vで充電を行い、バンドギャップは当該リチウムイオン伝導性化合物を密度関数理論に基づく一般化勾配近似方法(DFT-GGA、PBEsol)より構造最適化した後、バンドギャップ測定プログラムより計算した値で(単位eV)、フォノン振動数はphonopy codeによる有限変位解釈(finite displacement)及びDFPTより計算した値である(単位=THz)。上記数式1及び2によって計算されたコーティング層の厚さが図2で計算された最小コーティング厚さの未満である場合、電子のトンネル効果(tunnel effect)による正極活物質の絶縁破壊が発生することがある。

30

40

【0047】

一方、本発明の一実施例による正極活物質において、上記コアは、リチウム複合金属酸化物を含む単一の粒子相1次構造体であるか、または上記粒子相1次構造体が二つ以上凝集されてなる2次構造体であってもよい。

【0048】

本発明において、「1次構造体」は単一粒子構造体を意味し、「2次構造体」は、2次構造体を構成する1次構造体に対する意図的な凝集または組み立て工程がなくても、1次構造体間の物理または化学的結合によって、1次構造体同士が凝集された凝集体を意味する。

【0049】

50

上記リチウム複合金属酸化物は、リチウムの可逆的インターカレーション及びデインターカレーションできる化合物（リチエーションインターカレーション化合物）であって、具体的には、コバルト、マンガン、ニッケルまたはアルミニウムのような１種以上の金属とリチウムを含むリチウム複合金属酸化物を含むことができる。

【００５０】

より具体的に、上記リチウム複合金属酸化物は、リチウム－マンガン系酸化物（例えば、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 など）、リチウム－コバルト系酸化物（例えば、 LiCoO_2 など）、リチウム－ニッケル系酸化物（例えば、 LiNiO_2 など）、リチウム－ニッケル－マンガン系酸化物（例えば、 $\text{LiNi}_{1-h}\text{Mn}_h\text{O}_2$ （ここで、 $0 < h < 1$ ））、 $\text{LiMn}_{2-i}\text{Ni}_i\text{O}_4$ （ここで、 $0 < i < 2$ ）など）、リチウム－ニッケル－コバルト系酸化物（例えば、 $\text{LiNi}_{1-j}\text{Co}_j\text{O}_2$ （ここで、 $0 < j < 1$ ）など）、リチウム－マンガン－コバルト系酸化物（例えば、 $\text{LiCo}_{1-k}\text{Mn}_k\text{O}_2$ （ここで、 $0 < k < 1$ ）または $\text{LiMn}_{2-l}\text{Co}_l\text{O}_4$ （ここで、 $0 < l < 2$ ）など）、リチウム－ニッケル－マンガン－コバルト系酸化物（例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}_m\text{Co}_n\text{Mn}_p)\text{O}_2$ （ここで、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $0 < p < 1$ 、 $m+n+p=1$ ）または $\text{Li}(\text{Ni}_q\text{Co}_r\text{Mn}_s)\text{O}_4$ （ここで、 $0 < q < 2$ 、 $0 < r < 2$ 、 $0 < s < 2$ 、 $q+r+s=2$ ）など）、またはリチウム－ニッケル－コバルト－金属（ Me ）酸化物（例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}_t\text{Co}_u\text{Mn}_v\text{M}_w)\text{O}_2$ （ここで、 M は、 Al 、 Cu 、 Fe 、 V 、 Cr 、 Ti 、 Zr 、 Zn 、 Ta 、 Nb 、 Mg 、 B 、 W 及び Mo からなる群から選択されるいずれか一つまたは二つ以上を含み、 t 、 u 、 v 及び w は、それぞれ独立的元素の原子分率として、 $0 < t < 1$ 、 $0 < u < 1$ 、 $0 < v < 1$ 、 $0 < w < 1$ 、 $t+u+v+w=1$ である）など）などを挙げる

10

20

【００５１】

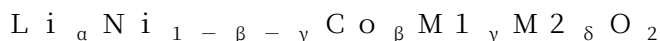
また、上記リチウム複合金属酸化物において、リチウムを除いた金属元素の少なくとも一つは、 Al 、 Cu 、 Fe 、 V 、 Cr 、 Ti 、 Zr 、 Zn 、 In 、 Ta 、 Y 、 In 、 La 、 Sr 、 Ga 、 Sc 、 Gd 、 Sm 、 Ca 、 Ce 、 Nb 、 Mg 、 B 、 W 及び Mo からなる群から選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素によってドーピングされることもある。このように、リチウム欠陥のリチウム複合金属酸化物に上記金属元素がさらにドーピングされる場合、正極活物質の構造安定性が改善され、その結果、電池の出力特性が向上することがある。この時、リチウム複合金属酸化物内に含まれるドーピング元素の含量は、正極活物質の特性を低下させない範囲内で適宜調節されてもよく、具体的には０．０２原子％以下であってもよい。

30

【００５２】

より具体的に、本発明の一実施例による正極活物質において、上記リチウム複合金属酸化物は、下記化学式１の化合物を含んでもよい。

〔化学式１〕



（上記化学式１において、 M1 は、 Al 及び Mn からなる群から選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含み、 M2 は、 Al 、 Cu 、 Fe 、 V 、 Cr 、 Ti 、 Zr 、 Zn 、 In 、 Ta 、 Y 、 In 、 La 、 Sr 、 Ga 、 Sc 、 Gd 、 Sm 、 Ca 、 Ce 、 Nb 、 Mg 、 B 、 W 及び Mo からなる群から選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含み、ただし、 M1 と M2 は相互異なる元素であり、 $1.0 \leq \alpha \leq 1.5$ 、 $0 < \beta \leq 0.5$ 、 $0 < \gamma \leq 0.5$ 、 $0 \leq \delta \leq 0.02$ 、 $0 < \beta + \gamma \leq 0.4$ であってもよく、より具体的には、 $1.0 \leq \alpha \leq 1.2$ 、 $0 < \beta \leq 0.5$ 、 $0 < \gamma \leq 0.5$ 、 $0.0005 \leq \delta \leq 0.02$ 、 $0 < \beta + \gamma \leq 0.4$ であってもよい。この時、上記 α は未充電時の値であり、上記化学式１の組成は平均値である。）

40

【００５３】

この中でも電池の容量特性及び安定性を高めることができるという点で、上記リチウム複合金属酸化物は、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、リチウムニッケルマンガニコバルト酸化物（例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 LiNi

50

$\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ または $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ など）、またはリチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物（例えば、 $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ など）などであってもよく、リチウム複合金属酸化物を形成する構成元素の種類及び含量比制御による改善効果の著しさを考慮する時、上記リチウム複合金属酸化物は、 $\text{Li}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ または $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ などであってもよい。

【0054】

一方、上記コアにおいて、上記リチウム複合金属酸化物を含む1次構造体は、平均粒子直径 (D_{50}) が50nmないし1000nm、より具体的には100nmないし500nmのものであってもよい。1次構造体の平均粒子直径が50nm未満であれば、1次構造体間の凝集力が強く分散性が低く、また活物質を製造する時、1次構造体間の界面にリチウムイオン伝導性化合物が含まれにくいことがある。また、1次構造体の平均粒子直径が1000nm超であれば、1次構造体自体の分散性が低く、また、2次構造体を形成する時、構造体内の空隙が極めて大きくなるおそれがある。

【0055】

また、上記1次構造体の凝集からなる2次構造体を含む正極活物質は、比表面積及び正極合剤密度を考慮して、1 μm ないし20 μm の平均粒子直径 (D_{50}) を有してもよい。正極活物質の平均粒子直径が1 μm 未満であれば、正極活物質間の凝集によって正極合剤内で分散性低下のおそれがあり、20 μm を超える場合、正極活物質の機械的強度低下及び比表面積減少のおそれがある。また、正極活物質の粒子の大きさの制御による電池の率特性及び初期容量特性改善効果の著しさを考慮する時、1 μm ないし15 μm の平均粒子直径 (D_{50}) を有するものであってもよい。

【0056】

本発明において、上記正極活物質の1次構造体及び2次構造体の平均粒子直径 (D_{50}) は、粒子直径分布の50%基準での粒子直径と定義することができる。本発明において、上記1次構造体及び2次構造体の平均粒子直径 (D_{50}) は、例えば、レーザー回折法 (laser diffraction method) を利用して測定することができる。具体的に、上記正極活物質の平均粒子直径 (D_{50}) は、正極活物質の粒子を分散媒中に分散した後、市販のレーザー回折粒度測定装置（例えば、Microtrac MT 3000）に取り入れ、約28kHzの超音波を出力60Wで照射し、測定装置における粒子直径分布の50%基準での平均粒子直径 (D_{50}) を算出することができる。

【0057】

また、本発明の一実施例による上記正極活物質は、2次構造体内に1次構造体の間の空隙に位置する気孔をさらに含んでもよい。上記気孔は、活物質の内部への電解液浸透を容易にして、活物質と電解液の接触界面を増加させ、その結果、電解液から活物質内へのリチウムイオン移動を容易にして電池特性をより向上することができる。具体的に、上記正極活物質は、正極活物質の総体積を基準にして1体積%ないし10体積%、より具体的には、1体積%ないし5体積%の気孔度を有するものであってもよい。

【0058】

本発明において、正極活物質の気孔度は、水銀押込法のようなポロシメータ (Porosimeters) やBETのようなガス吸着法などの気孔分布測定方法を利用して測定することができる。

【0059】

また、本発明の一実施例による上記正極活物質は、BET比表面積が0.5 m^2/g ないし1.9 m^2/g であってもよい。正極活物質のBET比表面積が1.9 m^2/g を超えれば、正極活物質間の凝集による活物質層内の正極活物質の分散性低下及び電極内での抵抗増加のおそれがあり、BET比表面積が0.5 m^2/g 未満の場合、正極活物質自体の分散性低下及び容量低下のおそれがある。

10

20

30

40

50

【0060】

本発明において、正極活物質の比表面積は、BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法によって測定したもので、具体的には、BEL Japan社BELSORP-mini IIを用いて液体窒素温度下(77K)での窒素ガス吸着量から算出することができる。

【0061】

また、本発明の一実施例による正極活物質は、上記平均粒子直径及びBET比表面積の条件を同時に満たすことにより、優れた容量及び充放電特性を示すことができる。より具体的に、上記正極活物質は、 $3\mu\text{m}$ ないし $15\mu\text{m}$ の平均粒子直径(D_{50})及び $1.0\text{m}^2/\text{g}$ ないし $1.5\text{m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有してもよい。

10

【0062】

また、本発明の一実施例による上記正極活物質は、 1.7g/cc 以上、あるいは 1.7g/cc ないし 2.5g/cc のタップ密度を有してもよい。上記範囲の高いタップ密度を有することにより、高容量特性を示すことができる。本発明において、正極活物質のタップ密度は、通常のタップ密度測定機を利用して測定してもよく、具体的には、LOGAN社製のTAP-2Sを利用して測定してもよい。

【0063】

上記構成及び構造を有する本発明の一実施例による正極活物質は、リチウム複合金属酸化物を含むコアに対し、バンドギャップが 5.5eV ないし 10eV であるリチウムイオン伝導性化合物を利用して膜形態のコーティング層を形成する段階を含む製造方法によって製造されてもよい。この時、上記リチウムイオン伝導性化合物は、上記バンドギャップ条件を満たす条件下でリチウムスルフィド、リチウムナイトライド、及びリチウムハイドライドからなる群から選択される少なくとも1種以上を含んでもよく、また、上記コーティング層の形成は、形成される膜形態を有するコーティング層の厚さがリチウム対比上記リチウム複合金属酸化物の開放回路電圧まで充電する時、上記数式1によって計算される破壊電界値で、絶縁破壊が起きない値の逆数の値以上であるように行われてもよい。これによって、本発明の別の実施例によれば、上記正極活物質の製造方法が提供される。

20

【0064】

上記リチウム複合金属酸化物を含むコアは前述したとおりであり、通常のリチウム複合金属酸化物の製造方法によって製造されてもよい。具体的には、コバルト、マンガン、ニッケルまたはアルミニウムのような1種以上の金属を含む金属の原料物質を乾式混合後に熱処理する方法によって製造されてもよく、または金属の原料物質を水、または水と均一に混合できる有機溶媒(具体的に、アルコールなど)と水の混合溶媒中で混合した後、 NH_4OH または $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ などのアンモニウム陽イオン含有錯物形成剤、及び NaOH または KOH などの塩基性化合物を添加して共沈反応させ、 Li_2CO_3 及び LiOH などのリチウム原料物質と混合した後で熱処理する方法によって製造されてもよい。

30

【0065】

また、上記コーティング層は、乾式または湿式方法によって行われてもよい。

【0066】

具体的に、湿式方法によってコーティング層を形成する場合、上記リチウムイオン伝導性化合物を溶媒中に分散して製造した組成物を塗布、浸漬、噴霧などの通常のスラリーコーティング法を利用してコアに表面処理した後、熱処理することで上記コアの表面に均一な膜形態のコーティング層を形成することができる。

40

【0067】

上記組成物を製造する時、使用可能な溶媒としては、水または炭素数1ないし8のアルコール(例えば、メタノール、エタノールまたはイソプロピルアルコールなど)、またはジメチルスルホキシド(dimethyl sulfoxide、DMSO)、N-メチルピロリドン(NMP)、アセトン(acetone)などの極性有機溶媒を有してもよく、これらの中でいずれか一つまたは二つ以上の混合物が使用されてもよい。上記溶媒は、上記組成物が表面処理する時、適切な塗布性を示すことができ、また以後の熱処理時に

50

容易に除去される量で含まれてもよい。

【0068】

上記表面処理後の熱処理は、上記組成物中に使われた溶媒を除去することのできる温度範囲で行われてもよい。具体的には、100℃ないし250℃で行われてもよい。熱処理時の温度が100℃未満であれば、残留溶媒の成分によって副反応発生、及びこれによる電池特性低下のおそれがあり、また250℃を超える場合、高温の熱による副反応発生のおそれがある。コーティング層の形成効率を考慮する時、上記熱処理は180℃ないし250℃で行われてもよい。

【0069】

また、乾式方法によってコーティング層を形成する場合、上記コアとリチウムイオン伝導性化合物の混合後、600℃ないし850℃の温度で熱処理することにより、コーティング層を上記コアの表面に均一な膜形態のコーティング層を形成することができる。熱処理時の温度が600℃未満であれば、コーティング層の形成が微々たるものであり、850℃を超える場合、正極活物質及びリチウムイオン伝導性化合物の変性をもたらすことがあるし、また、過焼結による副反応物生成のおそれがある。より具体的には、上記熱処理工程は、700℃ないし850℃の温度で行われてもよい。

【0070】

または、スパッタリング装置を利用して上記コアの表面にリチウムイオン伝導性化合物を含むコーティング層を蒸着することができる。この時、上記スパッタリング装置の駆動条件、例えば、圧力及び温度条件などは、一般的スパッタリング装置の駆動時に使われる圧力範囲及び温度範囲であれば、特に制限されずに使用することができる。

【0071】

また、上記熱処理工程は、上記温度範囲内において多段階で行われてもよく、この時、各段階の進行によって温度を多様に変化させて行われてもよい。

【0072】

また、上記熱処理時の雰囲気は特に限定されないし、真空、不活性または大気雰囲気下で行われてもよい。また、上記熱処理工程は、上記条件で5時間ないし48時間、あるいは10時間ないし20時間実施されてもよい。

【0073】

また、コーティング層を形成する時、リチウムイオン伝導性化合物は、最終製造される活物質でのコーティング層が前述したような厚さの条件を満たす量で使用されてもよい。

【0074】

上記のような製造方法によって製造された正極活物質は、リチウム複合金属酸化物を含むコアの表面全体をリチウムイオン伝導性化合物が取り囲むコーティング層(encapsulized coating layer)を最適の厚さで形成することで、コーティング層自体の抵抗を最小限に減少しながらも、電子のトンネル効果による破壊を阻むことで、活物質と電解液界面での酸化／還元反応を抑制することができる。

【0075】

本発明の別の一実施例によれば、上記正極活物質を含む正極及びリチウム二次電池を提供する。

【0076】

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

【0077】

上記正極集電体は、電池に化学的变化を引き起こすことなく、導電性を有するものであれば、特に制限されないし、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使用されてもよい。また、上記正極集電体は、通常3μmないし500μmの厚さを有してもよく、上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ることもできる。例えば、フィルム、シート、ホイル、ネッ

10

20

30

40

50

ト、多孔質体、発泡体、不織布体など様々な形態で使用されてもよい。

【0078】

一方、上記正極活物質層は、前述した正極活物質を含み、また必要に応じて導電材及びバインダーの少なくとも1種を選択的にさらに含むことができる。

【0079】

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

【0080】

また、上記導電材は電極に導電性を与えるために使われるものであって、構成される電池において、化学変化を引き起こさずに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、サマーブラック、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伝導性高分子などを挙げることができ、これらの中で1種単独で、または2種以上の混合物が使用されてもよい。この時、上記導電材は、正極活物質層の総重量に対して1重量%ないし30重量%で含まれてもよい。

【0081】

また、上記バインダーは、正極活物質の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する役割をする。具体的な例としては、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、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）、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、またはこれらの様々な共重合体などを挙げることができ、これらのうち、1種単独または2種以上の混合物が使用されてもよい。上記バインダーは、正極活物質層の総重量に対して1重量%ないし30重量%で含まれてもよい。

【0082】

上記正極は、上記正極活物質を利用することを除き、通常の前記製造方法によって製造されてもよい。具体的に、上記正極活物質、そして必要な場合、バインダー及び導電材の中で少なくとも1種を溶媒中に分散または溶解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、乾燥及び圧延することで製造されてもよい。この時、上記正極活物質、バインダー、導電材の種類及び含量は、前述したとおりである。

【0083】

上記溶媒としては、当該技術分野において、一般に使わ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）または水などを挙げることができ、これらの中で1種単独または2種以上の混合物が使用されてもよい。上記溶媒の使容量は、スラリーの塗布厚さ、製造収率を考慮して上記正極活物質、導電材及びバインダーを溶解または分散させ、以後、正極製造のための塗布時、優れた厚さ均一度を示すことができる粘度を持たせる程度であれば十分である。

【0084】

また、別の方法として、上記正極は上記正極活物質層形成用組成物を別途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。

【0085】

本発明のまた別の一実施例によれば、上記正極を含む電気化学素子が提供される。上記電気化学素子は、具体的に、電池、キャパシターなどであってもよい、より具体的には、リチウム二次電池であってもよい。

【0086】

上記リチウム二次電池は、具体的に正極、上記正極と対向して位置する負極、上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、上記正極は前述したとおりである。また、上記リチウム二次電池は、上記正極、負極、セパレーターの電極組立体を収める電池容器、及び上記電池容器を密封するシーリング部材を選択的にさらに含むことができる。

10

【0087】

上記リチウム二次電池において、上記負極は、負極集電体及び上記負極集電体上に位置する負極活物質層を含む。

【0088】

上記負極集電体は、電池に化学的変化を引き起こすことなく、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使用されてもよい。また、上記負極集電体は、 $3\text{ }\mu\text{m}$ ないし $500\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有することができ、正極集電体と同様、上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することもできる。例えば、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体など様々な形態で使用されてもよい。

20

【0089】

上記負極活物質層は、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。上記負極活物質層は、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、または上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。

【0090】

上記負極活物質は、リチウムの可逆的インターカレーション及びデインターカレーションができる化合物であって、当該技術分野で使われる負極活物質であれば、制限されずに使用されてもよい。

30

【0091】

例えば、上記負極活物質は、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、リチウムと合金化できる金属質化合物； SiO_ε ($0 < \varepsilon < 2$)、 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及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複合体のように上記金属質化合物と炭素質材料を含む複合物などを挙げることができ、これらの中でいずれか一つまたは二つ以上の混合物が使用されてもよい。また、炭素材料は低結晶炭素及び高結晶性炭素などが全て使用されてもよい。低結晶性炭素としては、軟化炭素 (soft carbon) 及び硬化炭素 (hard carbon) が代表的で、高結晶性炭素としては無定形、板状、鱗片状、球形または繊維型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)、液晶ピッチ系炭素繊維 (mesophase pitch based carbon fiber)、炭素微小球体 (meso-carbon microbeads)、液晶ピッチ (Mesophase pitches) 及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。

40

【0092】

50

また、上記負極活物質としてリチウム金属薄膜が使用されてもよい。上記リチウム金属薄膜は、イオン化傾向が高く、原子量が小さくて低い密度を持っているだけでなく、標準電極電位が非常に低いため、高い比容量を有することができる。これによって、これを利用する場合、高いエネルギー密度を有する負極を製造することができる。これを電池に適用する時、高容量特性を示す電池を製造することができる。

【0093】

また、上記バインダー及び導電材は正極で説明したものと同一のものであってもよい。

【0094】

一方、上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、通常リチウム二次電池でセパレーターとして使われるものであれば、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抵抗でありながら電解液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を使用されてもよい。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使用されてもよい。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ーが使われてもよく、選択的に単層または多層構造で使用されてもよい。

【0095】

また、本発明で使われる電解質としては、リチウム二次電池を製造する時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を挙げることができるし、これらに限定されない。

【0096】

具体的に、上記電解質は、有機溶媒及びリチウム塩を含むことができる。

【0097】

上記有機溶媒としては、電池の電気化学的反応に関わ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に制限されずに使用されてもよい。具体的に、上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)、プロピルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、プロピルプロピオネート、ブチルプロピオネートなどのエステル系溶媒；ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、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 (methyl ethyl carbonate、MEC)、エチルメチルカーボネート (ethyl methyl 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；エタノール、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ないし20の直鎖状、分岐状または環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) 類などが使用されてもよい。

【0098】

一方、負極としてリチウム金属電極を使用する場合は、電解質の有機溶媒としてエーテ

ル系溶媒を使用することが好ましい。リチウム金属電極は、電解質との反応性が高く、電解質成分とリチウム金属が接触する場合、自発的反応によって上記負極の表面に保護膜 (passivation layer) を形成することができる。すなわち、二次電池の充放電時、負極の表面に形成された保護膜は、生成及び除去を繰り返すことになるので、電池の繰り返しの充放電を行う場合、リチウム負極内で保護膜成分は増加するようになり、電解質が枯渇する問題が発生することがある。また、電解質の中で一部変換された物質がリチウム金属と副反応を起こしてリチウムの消耗速度が早くなることがある。

【0099】

しかし、リチウムより低い酸化電位を有するエーテル系溶媒を電解質溶媒として使用する場合、上記エーテル系溶媒は、リチウムより低いイオン化傾向を有するようになるので、リチウムとの反応性が低くなってリチウムの消耗を遅延させることがある。

10

【0100】

上記リチウム塩は、リチウム二次電池で使われるリチウムイオンを提供できる化合物であれば特に制限されずに使用されてもよい。具体的に、上記リチウム塩は、 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 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ などが使用されてもよい。上記リチウム塩の濃度は、0.1ないし2.0Mの範囲内で使用した方がよい。リチウム塩の濃度が上記範囲に含まれば、電解質が適切な伝導度及び粘度を有するので、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。

20

【0101】

上記電解質には、上記電解質の構成成分の他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、上記添加剤は、電解質の総重量に対して0.1重量%ないし5重量%で含まれてもよい。

30

【0102】

上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ので、携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラなどのポータブル機器、及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で有用である。

【0103】

これによって、本発明の他の一具現例によれば、上記リチウム二次電池を単位セルで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。

【0104】

上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、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；または電力貯蔵用システムのいずれか一つ以上の中大型デバイス電源として利用されてもよい。

40

【0105】

本発明のまた別の一実施例によれば、リチウム複合金属酸化物を含むコア及び上記コアを取り囲む膜形態のリチウムイオン伝導性化合物のコーティング層を含む二次電池用正極活物質を製造する時、下記数式1によって計算されるX値超の厚さ、好ましくは、 $X < d \leq 100X$ の厚さで上記コーティング層を形成する、コーティング層の最小形成厚さを予

50

測する方法が提供される：

[数式 1]

$$X = V / F_b$$

上記数式 1 において、V は、リチウム対比上記リチウム複合金属酸化物の開放回路電圧で、 F_b は、下記数式 2 によって計算される絶縁破壊電界値であり、

【0106】

【数 4】

[数式 2]

$$F_b = 24.442 \exp(0.315 \sqrt{E_g \omega_{\max}})$$

10

【0107】

上記数式 2 において、 E_g はバンドギャップであり、 $\omega_{\max}$ は最大フォノン振動数である。

【0108】

以上、本発明の好ましい実施例について詳しく説明したが、本発明の権利範囲はこれに限定されないし、以下の請求範囲で定義する本発明の基本概念を利用した当業者の幾つかの変形及び改良形態も本発明の権利範囲に属する。

20

【0109】

以下では、本発明による実施例を参照して説明するが、これは本発明より容易に理解させるためのものであって、本発明の範疇がそれによって限定されることはない。

【0110】

[実施例]

実施例 1

LiCoO_2 を Ar 雰囲気真空チャンバで Li_3PO_4 ターゲットを使用して 1 分間スパッタリングしてコーティング層を形成した。蒸着時間によって表面コーティング層の厚さが調節されることを確認し、この時、上記表面に形成されたコーティング層の厚さは、走査電子顕微鏡を利用して確認した。 LiCoO_2 表面に 1 nm の Li_2PON コーティング層が形成された正極活物質を製造した。

30

【0111】

上記で製造した正極活物質 100 重量部に対して、カーボンブラック導電材及びポリフッ化ビニリデン (PVDF) バインダーを 95 : 2.5 : 2.5 の重量比で混合し、これを N-メチルピロリドン溶媒の中で混合して正極形成用組成物 (粘度 : 5,000 mPa·s) を製造した。上記正極形成用組成物を 20 μm 厚さのアルミニウム集電体に塗布した後、130 °C で乾燥し、圧延して正極を製造した。

【0112】

一方、厚さが 10 μm の銅集電体上に 20 μm のリチウム金属電極を積層し、負極で使

40

【0113】

上記で製造した正極と負極の間に多孔性ポリエチレン分離膜とともに積層して電極組立体を製造した後、これを電池ケースに入れてジメトキシエタン溶媒に 3 M のリチウムビスフルオロスルホニルイミド (LiFSI) を溶解させた電解液を注入し、リチウム二次電池を製造した。

【0114】

実施例 2

コーティング層を蒸着する時、蒸着時間を 10 分にして表面に 80 μm 厚さの Li_2PON コーティング層が形成された正極活物質を製造することを除き、上記実施例 1 と同様の方法を利用してこれを含む正極及びリチウム二次電池を製造した。

50

【0115】

実施例 3

コーティング層を蒸着する時、蒸着時間を45分にして表面に450 μm 厚さの $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ コーティング層が形成された正極活物質を製造することを除き、上記実施例1と同様の方法を利用してこれを含む正極及びリチウム二次電池を製造した。

【0116】

実施例 4

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ を Ar 雰囲気中の真空チャンバで Li_3PO_4 ターゲットを使用してコーティング層を形成した。蒸着時間を1にして表面に1 μm 厚さの $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ コーティング層が形成された正極活物質を製造することを除き、上記実施例1と同様の方法を利用してこれを含む正極及びリチウム二次電池を製造した。

10

【0117】

実施例 5

コーティング層を蒸着する時、蒸着時間を10分にして表面に80 μm 厚さの $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ コーティング層が形成された正極活物質を製造することを除き、上記実施例1と同様の方法を利用してこれを含む正極及びリチウム二次電池を製造した。

【0118】

実施例 6

コーティング層を蒸着する時、蒸着時間を45分にして表面に450 μm 厚さの $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ コーティング層が形成された正極活物質を製造することを除き、上記実施例1と同様の方法を利用してこれを含む正極及びリチウム二次電池を製造した。

20

【0119】

比較例 1

表面にコーティング層が形成されない LiCoO_2 正極活物質を使用することを除き、上記実施例1と同様の方法を利用してこれを含む正極及びリチウム二次電池を製造した。

【0120】

比較例 2

コーティング層を蒸着する時、蒸着時間を50分にして表面に500 μm 厚さの $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ コーティング層が形成された正極活物質を製造することを除き、上記実施例1と同様の方法を利用してこれを含む正極及びリチウム二次電池を製造した。

30

【0121】

比較例 3

コーティング層を蒸着する時、蒸着時間を90分にして表面に800 μm 厚さの $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ コーティング層が形成された正極活物質を製造することを除き、上記実施例1と同様の方法を利用してこれを含む正極及びリチウム二次電池を製造した。

【0122】

比較例 4

コーティング層を蒸着する時、蒸着時間を20秒にして表面にアイルランド形態で分布された $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ が形成された正極活物質を製造することを除き、上記実施例1と同様の方法を利用してこれを含む正極及びリチウム二次電池を製造した。

40

【0123】

比較例 5

表面にコーティング層が形成されない $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 正極活物質を使用することを除き、上記実施例1と同様の方法を利用してこれを含む正極及びリチウム二次電池を製造した。

【0124】

比較例 6

コーティング層を蒸着する時、蒸着時間を50分にして表面に500 μm 厚さの $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ コーティング層が形成された正極活物質を製造することを除き、上記実施例4と同様の方法を利用してこれを含む正極及びリチウム二次電池を製造した。

50

【0125】

比較例 7

コーティング層を蒸着する時、蒸着時間を90分にして表面に800 μ m厚さの $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ コーティング層が形成された正極活物質を製造することを除き、上記実施例4と同様の方法を利用してこれを含む正極及びリチウム二次電池を製造した。

【0126】

比較例 8

コーティング層を蒸着する時、蒸着時間を20秒にして表面にアイルランド形態の $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ が分布された正極活物質を製造することを除き、上記実施例4と同様の方法を利用してこれを含む正極及びリチウム二次電池を製造した。

10

【0127】

実験例 1：内部抵抗増加率の測定

上記実施例1～6及び比較例1～8で製造したリチウム二次電池を常温25℃で1日間維持した後、Hioki 3541 (Hioki社)を利用して測定したインピーダンスの1kHzの内部抵抗に基づいて、3週間貯蔵した後、内部抵抗を測定し、この増加率を計算して下記表1に示した。

【0128】

【表 1】

	電池内部抵抗の増加率 (%)
実施例 1	5 3. 2
実施例 2	4 4. 2
実施例 3	3 9. 1
実施例 4	5 2. 2
実施例 5	3 9. 2
実施例 6	3 4. 1
比較例 1	6 1. 2
比較例 2	3 9. 4
比較例 3	3 3. 5
比較例 4	6 3. 4
比較例 5	6 7. 2
比較例 6	3 3. 5
比較例 7	2 8. 7
比較例 8	7 1. 2

10

20

30

【0129】

表 1 に示したように、上記実施例 1～3 で製造したリチウム二次電池がコーティング層を含まない比較例 1 に比べて、低い内部抵抗増加率を示すことを確認することができた。また、実施例 4～6 で製造したリチウム二次電池がコーティング層を含まない比較例 5 に比べて低い内部抵抗を示すことを確認することができた。

40

【0130】

ただし、コアの表面にコーティング層をそれぞれ 500 nm 及び 800 nm 厚さで形成した比較例 2～3 は、実施例 1～3 と比べると、同等の水準または実施例 1～3 より低い内部抵抗増加率を示すことを確認することができた。また、コアの表面にコーティング層をそれぞれ 500 nm 及び 800 nm 厚さで形成した比較例 6～7 は、実施例 4～6 と比べると、同等の水準または実施例 4～6 より低い内部抵抗増加率を示すことを確認することができた。これは、上記比較例 2～3 及び 6～7 のように、コーティング層の厚さが厚くなるほど正極活物質と電解液間の副反応を抑制して内部抵抗が低下される。

【0131】

50

一方、コアの表面にアイルランド形態でコーティングした比較例 4 及び 8 の場合、実施例 1～6 より内部抵抗増加率が高く示されたことを確認することができた。

【0132】

実験例 2：寿命特性測定

上記実施例 1～6 及び比較例 1～8 で製造したリチウム二次電池を常温（25℃）で 1 日間維持した後、0.1C 定電流で 4.25V まで充電した。以後、0.1C 定電流で 3.0V になるまで放電して初期充放電を行った。この後の充放電は、0.5C 定電流で 4.25V まで充電し、0.5C 定電流で 3.0V になるまで放電した。これを 1 サイクルにして繰り返した後、初期放電容量に対比して残存容量 80% の時のサイクルを記録した。また、サイクル寿命増加率は、実施例 1～3 及び比較例 2～4 の場合、コーティング層がない比較例 1 のサイクル数を基準にして増加率を計算し、実施例 4～6 及び比較例 6～8 の場合、コーティング層がない比較例 5 のサイクル数を基準にして増加率を計算し、これを書下記表 2 に示した。

【0133】

【表 2】

	寿命増加率 (%)
実施例 1	80
実施例 2	180
実施例 3	30
実施例 4	76
実施例 5	152
実施例 6	28
比較例 1	Ref.
比較例 2	-20
比較例 3	-80
比較例 4	0
比較例 5	Ref.
比較例 6	-32
比較例 7	-88
比較例 8	12

【0134】

上記表 2 で示されたように、実施例 1 ～ 3 は、コアの表面にコーティング層を形成しない比較例 1 のサイクルを基準にして寿命増加率を計算した時、30%～180%程度で寿命が増加したことを確認することができた。一方、比較例 2 ～ 4 の寿命増加率は、コアの表面にコーティング層を形成しない比較例 1 と同一であるか、または 20%～80%低下されたことを確認することができた。

【0135】

また、実施例 4 ～ 6 は、コアの表面にコーティング層を形成しない比較例 5 のサイクルを基準にして寿命増加率を計算した時、28%～152%程度で寿命が増加したことを確認することができた。一方、比較例 6 ～ 8 の寿命増加率は、コアの表面にコーティング層を形成しない比較例 1 と同等水準であるか、またはそれより 32%～88%程度低下されたことを確認できた。

10

【0136】

実験例 3：1C 充電時の過電圧増加率測定

上記実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 8 で製造したリチウム二次電池を常温（25℃）で 1 日間維持した後、0.1C 充電と対比して 1C 充電の過電圧増加率を測定した。具体的に、上記過電圧増加率は、0.1C 充電時の容量－電圧プロファイルと、1C 充電時の容量－電圧プロファイルを比べることにより、0.1C 電圧と対比して 1C 電圧の超過増加分を計算し、これを下記表 3 に示した。

【0137】

【表 3】

	1 C 充電時の過電圧増加率 (%)
実施例 1	3. 1
実施例 2	4. 7
実施例 3	7. 3
実施例 4	8. 2
実施例 5	10. 1
実施例 6	16. 5
比較例 1	3. 0
比較例 2	8. 9
比較例 3	充電されない
比較例 4	2. 9
比較例 5	7. 5
比較例 6	18. 1
比較例 7	充電されない
比較例 8	7. 5

10

20

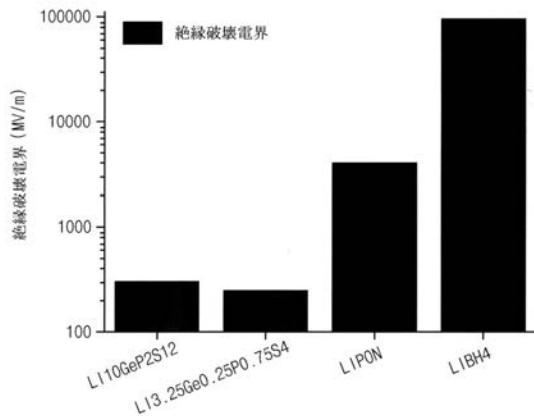
30

【0138】

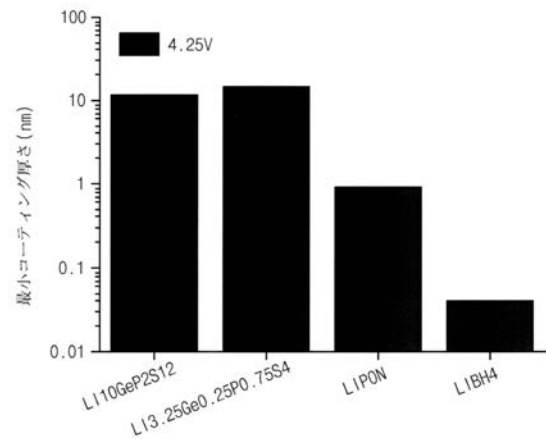
上記表 3 で示されたように、コーティング層が厚くなるほど過電圧増加率が高くなることを確認することができた。特に、コアの表面に 800 μm 厚さのコーティング層を形成した比較例 3 及び比較例 7 の場合、二次電池が充電されないことを確認することができた。これは、1 C 充電時、過電圧の増加によって二次電池にガス発生量が増加して電池の膨脹が発生し、充電終了電圧に達することで充電がそれ以上行われなかったことである。

40

【図 1】



【図 2】



【手続補正書】

【提出日】平成31年3月29日(2019.3.29)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0051】

また、上記リチウム複合金属酸化物において、リチウムを除いた金属元素の少なくとも一つは、Al、Cu、Fe、V、Cr、Ti、Zr、Zn、In、Ta、Y、In、La、Sr、Ga、Sc、Gd、Sm、Ca、Ce、Ba、Nb、Mg、B、W及びMoからなる群から選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素によってドーピングされることもある。このように、リチウム欠陥のリチウム複合金属酸化物に上記金属元素がさらにドーピングされる場合、正極活物質の構造安定性が改善され、その結果、電池の出力特性が向上することがある。この時、リチウム複合金属酸化物内に含まれるドーピング元素の含量は、正極活物質の特性を低下させない範囲内で適宜調節されてもよく、具体的には0.02原子%以下であってもよい。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/010966

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/131(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/36; H01M 4/38; H01M 4/134; C01G 53/00; H01M 4/1391; H01M 10/052; H01M 4/58; H01M 4/505; H01M 4/485; H01M 4/525; H01M 4/131; H01M 10/0525 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: core, shell, secondary battery, cathode active material, lithium complex metal oxide, lithium ion conductive compound, shell thickness, band gap, bulk resistance		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-318815 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 24 November 2006 See claims 1, 2, 4, 6, 7, 9; paragraphs [0017], [0018], [0023], [0026]-[0028], [0033], [0034], [0050]-[0055], [0060]; and figure 1.	1-10
Y		11
Y	KR 10-2016-0052351 A (LG CHEM, LTD.) 12 May 2016 See claims 1, 7; and paragraph [0003].	11
A	KR 10-2015-0094095 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 19 August 2015 See claims 1, 4, 12, 16, 19-21; and paragraphs [0021], [0025], [0026], [0124], [0129], [0149].	1-11
A	CN 102569774 A (BYD CO., LTD.) 11 July 2012 See the entire document.	1-11
A	WO 2015-099243 A1 (KYUNGPOOK NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 02 July 2015 See the entire document.	1-11
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 JANUARY 2018 (15.01.2018)		Date of mailing of the international search report 15 JANUARY 2018 (15.01.2018)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/010966

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2006-318615 A	24/11/2006	JP 5470669 B2	16/04/2014
KR 10-2016-0052351 A	12/05/2016	KR 10-1755121 B1	06/07/2017
KR 10-2015-0094095 A	19/08/2015	US 2015-0228970 A1	13/08/2015
CN 102569774 A	11/07/2012	CN 102569774 B	13/05/2015
WO 2015-099243 A1	02/07/2015	KR 10-2015-0074744 A	02/07/2015

국제조사보고서

국제출원번호

PCT/KR2017/010966

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/131(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/36; H01M 4/38; H01M 4/134; C01G 53/00; H01M 4/1391; H01M 10/052; H01M 4/58; H01M 4/505; H01M 4/485; H01M 4/525; H01M 4/131; H01M 10/0525 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 코어, 셀, 이차전지, 양극활물질, 리튬 복합금속 산화물, 리튬 이온 전도성 화합물, 셀 두께, 밴드 갭, 벌크 저항		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2006-318815 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 2006.11.24 청구항 1, 2, 4, 6, 7, 9; 단락 [0017], [0018], [0023], [0026]-[0028], [0033], [0034], [0050]-[0055], [0060]; 및 도면 1 참조.	1-10
Y		11
Y	KR 10-2016-0052351 A (주식회사 엘지화학) 2016.05.12 청구항 1, 7; 및 단락 [0003] 참조.	11
A	KR 10-2015-0094095 A (삼성에스디아이 주식회사) 2015.08.19 청구항 1, 4, 12, 16, 19-21; 및 단락 [0021], [0025], [0026], [0124], [0129], [0149] 참조.	1-11
A	CN 102569774 A (BYD CO., LTD.) 2012.07.11 문헌 전체 참조.	1-11
A	WO 2015-099243 A1 (KYUNGPOOK NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 2015.07.02 문헌 전체 참조.	1-11
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “B” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2018년 01월 15일 (15.01.2018)		국제조사보고서 발송일 2018년 01월 15일 (15.01.2018)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 김전희 전화번호 +82-42-481-5405

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2017/010966

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2006-318815 A	2006/11/24	JP 5470669 B2	2014/04/16
KR 10-2016-0052351 A	2016/05/12	KR 10-1755121 B1	2017/07/06
KR 10-2015-0094095 A	2015/08/19	US 2015-0228970 A1	2015/08/13
CN 102569774 A	2012/07/11	CN 102569774 B	2015/05/13
WO 2015-099243 A1	2015/07/02	KR 10-2015-0074744 A	2015/07/02

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

フロントページの続き

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

(72)発明者 ミン・チュル・ジャン

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 チャン・ユプ・チュン

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 ダ・ヨン・スン

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 チャン・フン・パク

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

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AJ06 AK03 AL02 AL03 AL06 AL07 AL08 AL11
AL12 CJ24 HJ00 HJ02 HJ04 HJ14 HJ20
5H050 AA07 AA08 AA12 BA16 BA17 CA08 CA09 CB02 CB03 CB07
CB08 CB09 CB11 CB12 FA18 GA24 HA00 HA02 HA04 HA14
HA17