

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6562576号
(P6562576)

(45) 発行日 令和1年8月21日 (2019.8.21)

(24) 登録日 令和1年8月2日 (2019.8.2)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/525 (2010.01)

H O 1 M 4/525

H O 1 M 4/505 (2010.01)

H O 1 M 4/505

H O 1 M 4/36 (2006.01)

H O 1 M 4/36 C

C O 1 G 53/00 (2006.01)

H O 1 M 4/36 E

C O 1 G 53/00 A

請求項の数 19 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2017-560215 (P2017-560215)
 (86) (22) 出願日 平成28年9月28日 (2016.9.28)
 (65) 公表番号 特表2018-521456 (P2018-521456A)
 (43) 公表日 平成30年8月2日 (2018.8.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2016/010862
 (87) 国際公開番号 W02017/057900
 (87) 国際公開日 平成29年4月6日 (2017.4.6)
 審査請求日 平成29年11月17日 (2017.11.17)
 (31) 優先権主張番号 10-2015-0137918
 (32) 優先日 平成27年9月30日 (2015.9.30)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 韓国 (KR)

(73) 特許権者 500239823
 エルジー・ケム・リミテッド
 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
 ンポ-グ, ヨイ-デロ 128
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (74) 代理人 100122161
 弁理士 渡部 崇
 (72) 発明者 サン・ウク・イ
 大韓民国・テジョン・34122・ユソン
 -グ・ムンジーロ・188・エルジー・ケ
 ム・リサーチ・パーク

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) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コア、

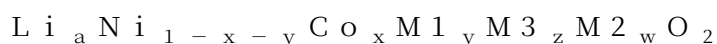
前記コアを取り囲んで位置するシェル、及び、

前記コアとシェルの間に位置し、前記コアとシェルを連結する 3 次元網目構造体及び空隙を含む緩衝層を含み、

前記コア、シェル、及び緩衝層での 3 次元網目構造体は、それぞれ独立して複数の結晶粒を含む下記化学式 (1) の多結晶リチウム複合金属酸化物を含み、

前記多結晶リチウム複合金属酸化物全体における平均結晶サイズが 50 nm から 150 nm であるものである二次電池用正極活物質であって、

[化学式 (1)]



であり、

前記化学式 (1) で、M1 は、Al 及び Mn からなる群より選択される少なくともいずれか一つの元素を含み、M2 は、Zr、Ti、Mg、Ta 及び Nb からなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含み、そして、M3 は、W、Mo 及び Cr からなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含み、 $1.0 \leq a \leq 1.5$ 、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 0.5$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.03$ 、 $0 \leq w \leq 0.02$ 、 $0 < x + y \leq 0.7$ であり、

前記コアは、単一粒子または一次粒子が凝集された 2 次粒子からなり、

10

20

前記シェルは、正極活物質の中心から表面の方向に放射状に成長された結晶配向性の多結晶リチウム複合金属酸化物の粒子を含む、二次電池用正極活物質。

【請求項 2】

ニッケル、コバルト及び M 1 のうち少なくともいずれか一つの金属元素は、活物質粒子内で変化する濃度勾配を表すものである請求項 1 に記載の二次電池用正極活物質。

【請求項 3】

前記コア内に含まれるニッケルの含量が、シェル内に含まれるニッケルの含量より多いものである請求項 1 に記載の二次電池用正極活物質。

【請求項 4】

前記コア内に含まれる M 1 の含量が、シェル内に含まれる M 1 の含量より少ないものである請求項 1 に記載の二次電池用正極活物質。 10

【請求項 5】

前記コア内に含まれるコバルトの含量が、シェル内に含まれるコバルトの含量より少ないものである請求項 1 に記載の二次電池用正極活物質。

【請求項 6】

前記コア内に含まれるニッケルの含量が、シェル内に含まれるニッケルの含量より多く、

前記コアは、コア内に含まれる遷移金属元素の総モルに対して 60 モル%以上 100 モル%未満の含量でニッケルを含み、

前記シェルは、シェル内に含まれる遷移金属元素の総モルに対して 30 モル%以上 65 モル%未満の含量でニッケルを含むものである請求項 1 に記載の二次電池用正極活物質。 20

【請求項 7】

ニッケル、コバルト及び M 1 は、活物質粒子の全体にかけてそれぞれ独立して変化する濃度勾配で分布し、

ニッケルは、活物質粒子の中心から表面の方向に減少する濃度勾配で分布し、そして、コバルト及び M 1 は、それぞれ独立して活物質粒子の中心から表面の方向に増加する濃度勾配で分布するものである請求項 1 に記載の二次電池用正極活物質。

【請求項 8】

前記正極活物質の半径に対するコア半径の比が 0 超過 0.4 未満であり、前記正極活物質の半径に対する、正極活物質の中心から緩衝層とシェルの界面までの長さの比が 0 超過 0.7 未満のものである請求項 1 に記載の二次電池用正極活物質。 30

【請求項 9】

下記数式 (1) によって決定される、正極活物質の半径に対するシェル厚さの比であるシェル領域が 0.2 から 1 のものであり、

[数式 (1)]

シェル領域 = (正極活物質の半径 - コア半径 - 緩衝層の厚さ) / 正極活物質の半径
である請求項 1 に記載の二次電池用正極活物質。

【請求項 10】

前記 M 1 が、マンガン (Mn) またはアルミニウム (Al) であるものである請求項 1 に記載の二次電池用正極活物質。 40

【請求項 11】

平均粒径 (D_{50}) が $2 \mu\text{m}$ から $20 \mu\text{m}$ 、BET 比表面積が $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ から $1.9 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、 1.2 g/cc から 2.5 g/cc のタップ密度を有するものである請求項 1 に記載の二次電池用正極活物質。

【請求項 12】

ニッケル原料物質、コバルト原料物質及び M 1 原料物質 (M 1 は、Al 及び Mn からなる群より選択される少なくともいずれか一つの元素を含む) を混合して製造した金属含有溶液に、アンモニウム陽イオン含有錯体形成剤及び塩基性化合物を添加して pH 11 から pH 13 で共沈反応させ、前駆体包含反応溶液を準備する段階、

前記前駆体包含反応溶液にアンモニウム陽イオン含有錯体形成剤と塩基性化合物を、前 50

記反応溶液のpHが8以上11未満になるまで添加して前駆体を成長させる段階、及び成長させた前記前駆体をリチウム原料物質と混合したあと、500℃から700℃での1次焼成及び700℃から900℃での2次焼成を行う段階を含み、

前記金属含有溶液の製造時、または前記成長された前駆体とリチウム原料物質との混合時に、M3原料物質（M3は、W、Mo及びCrからなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含む）を、最終的に製造されるリチウム複合金属酸化物におけるリチウムを除いた金属元素の総モルに対して0.0005から0.03モル比でさらに添加する、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13】

前記前駆体の成長段階は、反応物のpHを時間当りにpH 1からpH 2.5の速度で変化させながら行われるものである請求項12に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

10

【請求項14】

前記リチウム原料物質は、リチウム原料物質内に含まれるリチウムと前記前駆体内に含まれる金属元素（Me）とのモル比（リチウム／金属元素（Me）のモル比）が1.0以上になるように用いられるものである請求項12に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項15】

前記前駆体包含反応溶液の準備段階の際、前記金属含有溶液とは互いに異なる濃度でニッケル原料物質、コバルト原料物質及びM1原料物質を含む第2金属含有溶液をさらに添加する請求項12に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

20

【請求項16】

前記1次焼成及び前記2次焼成がそれぞれ独立して空気または酸素雰囲気下で行われるものである請求項12に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項17】

前記1次焼成及び前記2次焼成がそれぞれ独立して酸素分圧20%以下の雰囲気下で行われるものである請求項12に記載の二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項18】

請求項1に記載の正極活物質を含む二次電池用正極。

【請求項19】

請求項18に記載の正極を含むリチウム二次電池。

30

【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、2015年9月30日付韓国特許出願第2015-0137918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、高出力特性を表す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。

40

【背景技術】

【0003】

モバイル機器に対する技術の開発と需要の増加に伴い、エネルギー源としての二次電池の需要が急激に増加している。このような二次電池のうち、高いエネルギー密度と電圧を有し、サイクル寿命が長く、自己放電率が低いリチウム二次電池が商用化されて広く用いられている。

【0004】

ところが、リチウム二次電池は、充放電の反復に伴って寿命が急速に短縮されるという問題点がある。特に、高温ではこのような問題がさらに深刻である。このような理由は、

50

電池内部の水分やその他の影響によって電解質が分解されるか活物質が劣化され、さらに、電池の内部抵抗が増加して発生する現象のためである。

【0005】

これに伴い、現在活発に研究開発されて用いられているリチウム二次電池用正極活物質は、層状構造の LiCoO_2 である。 LiCoO_2 は、寿命特性及び充放電効率に優れるため最も多く用いられているが、構造的安定性が低いため、電池の高容量化技術に適用されるには限界がある。

【0006】

これを代替するための正極活物質として、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r)\text{O}_2$ などの多様なリチウム遷移金属酸化物が開発された。このうち、 LiNiO_2 の場合、高い放電容量の電池特性を表すという利点があるが、簡単な固相反応では合成が困難であり、熱的安定性及びサイクル特性が低いという問題点がある。また、 LiMnO_2 、または LiMn_2O_4 などのリチウムマンガン系酸化物は熱的安全性に優れ、価格が低廉であるという利点があるが、容量が小さく、高温特性が低いという問題点がある。特に、 LiMn_2O_4 の場合、低価の製品に一部商品化されているが、 Mn^{3+} による構造変形 (Jahn-Teller distortion) のため、寿命特性が不良である。さらに、 LiFePO_4 は、安い価格と優秀な安全性のため、現在ハイブリッド自動車 (hybrid electric vehicle、HEV) 用として多くの研究が行われているが、低い伝導度によって他の分野への適用は難しい実情である。

【0007】

このような事情でより、 LiCoO_2 の代替正極活物質として最近最も脚光を浴びている物質は、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物、 $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r)\text{O}_2$ (このとき、前記 p 、 q 、 r は、それぞれ独立的な酸化物組成元素等の原子分率であって、 $0 < p \leq 1$ 、 $0 < q \leq 1$ 、 $0 < r \leq 1$ 、 $0 < p + q + r \leq 1$ である) である。この材料は LiCoO_2 より低価であり、高容量及び高電圧に用いられ得るという利点があるが、レート特性 (rate capability) 及び高温での寿命特性が不良であるという欠点を有している。

【0008】

これに伴い、リチウム遷移金属酸化物内の組成の変化または結晶構造の制御を介してリチウム二次電池の性能を向上させることができる正極活物質の製造方法が切実に求められている実情である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明が解決しようとする第1技術的課題は、結晶粒サイズの制御で高出力特性を表すことができる二次電池用正極活物質及びその製造方法を提供することである。

【0010】

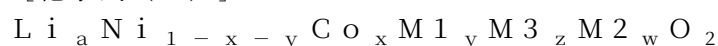
また、本発明が解決しようとする第2技術的課題は、前記正極活物質を含む二次電池用正極、リチウム二次電池、電池モジュール及び電池パックを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

前記課題を解決するため、本発明の一実施形態によれば、コア；前記コアを取り囲んで位置するシェル；及び、前記コアとシェルの間に位置し、前記コアとシェルを連結する3次元網目構造体及び空隙を含む緩衝層を含み、前記コア、シェル、及び緩衝層での3次元網目構造体は、それぞれ独立して複数個の結晶粒を含む下記化学式(1)の多結晶リチウム複合金属酸化物を含み、前記結晶粒の平均結晶サイズが50nmから150nmであるものである二次電池用正極活物質が提供される。

〔化学式(1)〕



10

20

30

40

50

(前記化学式(1)で、M1は、Al及びMnからなる群より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、Zr、Ti、Mg、Ta及びNbからなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含み、そして、M3は、W、Mo及びCrからなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含み、 $1.0 \leq a \leq 1.5$ 、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 0.5$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.03$ 、 $0 \leq w \leq 0.02$ 、 $0 < x + y \leq 0.7$ である)

【0012】

本発明の他の一実施形態によれば、ニッケル原料物質、コバルト原料物質及びM1原料物質(このとき、M1は、Al及びMnからなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含む)を混合して製造した金属含有溶液に、アンモニウム陽イオン含有錯体形成剤及び塩基性化合物を添加してpH 11からpH 13で共沈反応させ、前駆体包含反応溶液を準備する段階、前記前駆体包含反応溶液にアンモニウム陽イオン含有錯体形成剤と塩基性化合物を、前記反応溶液のpHが8以上11未満になるまで添加して前記前駆体を成長させる段階、及び前記成長された前駆体をリチウム原料物質と混合したあと、500℃から700℃での1次焼成及び700℃から900℃での2次焼成を行う段階を含み、前記金属含有溶液の製造時、及び前記成長された前駆体とリチウム原料物質との混合時のうち少なくともいずれか一つの工程の際に、M3原料物質(このとき、M3は、W、Mo及びCrからなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含む)を、最終的に製造されるリチウム複合金属酸化物におけるリチウムを除いた金属元素の総モルに対して0.0005から0.03モル比でさらに添加する、前記二次電池用正極活物質の製造方法が提供される。

【0013】

本発明のまた他の一実施形態によれば、前記正極活物質を含む二次電池用正極、リチウム二次電池、電池モジュール及び電池パックが提供される。

【0014】

その他、本発明の実施形態等の具体的な事柄は、以下の詳細な説明に含まれている。

【発明の効果】

【0015】

本発明に係る二次電池用正極活物質は、結晶粒サイズの制御によって優れた出力特性、特に低温で優れた出力特性を表すことができる。

【0016】

本明細書の次の図面等は、本発明の好ましい実施形態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さらに理解させる役割を担うものなので、本発明は、そのような図面に記載されている事柄だけに限定されて解釈されてはならない。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の一実施形態に係る二次電池用正極活物質の断面構造を概略的に示した図である。

【図2】実施例1で製造した前駆体を電界放射型電子顕微鏡(field emission scanning electron microscopy、FE-SEM)で観察した写真である。

【図3】実施例1で製造した正極活物質をFE-SEMで観察した写真である(観察倍率=3000倍)。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明に対する理解を助けるため、本発明をさらに詳しく説明する。

【0019】

本明細書及び特許請求の範囲に用いられた用語や単語は、通常的また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良の方法で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

10

20

30

40

50

と概念として解釈されなければならない。

【0020】

本発明では、コア-シェル構造を有する粒子におけるコアとシェルの間に、前記コア及びシェルと連結された3次元網目構造の緩衝層が形成された構造の二次電池用正極活物質の製造時、結晶粒のサイズの制御を介して二次電池の出力特性及び寿命特性を向上させることができる。

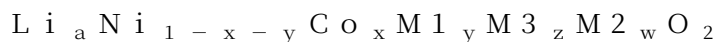
【0021】

つまり、本発明の一実施形態に係る二次電池用正極活物質は、コア；前記コアを取り囲んで位置するシェル；及び、前記コアとシェルの間に位置し、前記コアとシェルを連結する3次元網目構造体及び空隙を含む緩衝層を含み、

前記コア、シェル及び緩衝層における3次元網目構造体は、それぞれ独立して複数の結晶粒を含む下記化学式(1)の多結晶リチウム複合金属酸化物を含み、

前記結晶粒は、平均結晶サイズが50nmから150nmである：

[化学式(1)]



【0022】

前記化学式(1)で、M1は、Al及びMnからなる群より選択される少なくともいずれか一つの元素を含み、M2は、Zr、Ti、Mg、Ta及びNbからなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含み、そして、M3は、W、Mo及びCrからなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含み、a、x、y、z及びwは、酸化物組成元素等のそれぞれ独立的な原子分率であって、 $1.0 \leq a \leq 1.5$ 、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 0.5$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.03$ 、 $0 \leq w \leq 0.02$ 、 $0 < x + y \leq 0.7$ である。

【0023】

前記化学式(1)のリチウム複合金属酸化物の組成は、正極活物質粒子全体の平均組成である。

【0024】

より具体的に、前記化学式(1)において、M3は、周期律表6族(VIB族)に該当する元素であって、活物質粒子の製造時に焼成工程中の粒子成長を抑制する役割を担う。前記M3は、正極活物質の結晶構造において、Ni、CoまたはM1の一部を置換してこれらの元素が存在しなければならない位置に存在することもでき、または、リチウムと反応してリチウム酸化物を形成することもできる。これに伴い、M3の含量及び投入時期の調節を介して結晶粒のサイズを制御することができる。具体的に、前記M3は、W、Mo及びCrからなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素であってよく、より具体的には、W及びCrのうち少なくともいずれか一つの元素であってよい。

【0025】

このような前記M3は、前記化学式(1)のリチウム複合金属酸化物の中でzに該当する含量、即ち、 $0.0005 \leq z \leq 0.03$ で含まれてよい。zが0.0005未満であるか0.03を超過する場合、前述した特性を満たす活物質の具現が容易でなく、その結果、出力及び寿命特性の改善の効果が僅かであり得る。M3元素の含量の制御による粒子構造の具現、及びそれに伴う電池特性改善の効果の著しさを考慮するとき、より具体的に $0.001 \leq z \leq 0.01$ であってよい。

【0026】

また、前記化学式(1)のリチウム複合金属酸化物において、Liはaに該当する含量、即ち、 $1.0 \leq a \leq 1.5$ で含まれてよい。aが1.0未満であれば、容量が低下する恐れがあり、1.5を超過すれば、焼成工程で粒子が焼結されてしまい、活物質の製造が難しいことがあり得る。Li含量の制御による正極活物質の容量特性改善の効果の著しさ、及び活物質の製造時の焼結性のバランスを考慮するとき、前記Liは、より具体的に $1.0 \leq a \leq 1.15$ の含量で含まれてよい。

【0027】

また、前記化学式(1)のリチウム複合金属酸化物において、C oはxに該当する含量、即ち、 $0 < x \leq 0.5$ の含量で含まれてよい。xが0である場合、容量特性が低下する恐れがあり、また、0.5を超過する場合は費用増加の恐れがある。C oの包含による容量特性改善の効果の著しさを考慮するとき、前記C oは、より具体的に $0.10 \leq x \leq 0.35$ の含量で含まれてよい。

【0028】

また、前記化学式(1)のリチウム複合金属酸化物において、M 1は、A l及びM nからなる群より選択される少なくともいずれか一つであってよく、より具体的には、A lまたはM nであってよい。前記M 1は、yに該当する含量、即ち、 $0 < y \leq 0.5$ の含量で含まれてよい。yが0であれば、M 1の包含による改善の効果を得ることができず、0.5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恐れがある。M 1元素の包含による電池特性改善の効果の著しさを考慮するとき、前記M 1は、より具体的に $0.1 \leq y \leq 0.3$ の含量で含まれてよい。

10

【0029】

また、前記化学式(1)のリチウム複合金属酸化物または前記リチウム複合金属酸化物におけるN i、C o及びM 1の元素は、活物質内金属元素の分布の調節を介した電池特性の改善のため、また他の元素、即ち、M 2によって一部置換されるかドーピングされてもよい。前記M 2は、具体的に、Z r、T i、M g、T a及びN bからなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素であってよく、より具体的には、Z rまたはT iであってよい。

20

【0030】

前記M 2の元素は、正極活物質の特性を低下させない範囲内で、wに該当する量、即ち、 $0 \leq w \leq 0.02$ の含量で含まれてよい。

【0031】

また、前記化学式(1)のリチウム複合金属酸化物は、複数個の結晶粒を含む多結晶化合物であって、その製造の際に前記リチウム複合金属酸化物内に含まれるM 3元素の含量と焼成条件の制御を介し、高出力特性を表すことができるように結晶粒子のサイズを最適化したものである。リチウム複合金属酸化物が多結晶である場合、出力特性を高めることができる。さらに進んで、多結晶をなす結晶等の平均結晶サイズが50 nmから150 nmであるとき、結晶構造の安定性が一層増加し、その結果、出力特性改善の効果はさらに著しい。詳しくは、前記平均結晶サイズの範囲を外れる場合、出力特性が低下するとともに、特に平均結晶サイズが50 nm未満である場合は不安定な結晶構造の形成による寿命特性の低下の恐れがあり、150 nmを超過する場合、クラック(c r a c k)の発生などによる寿命特性の低下の恐れがある。結晶サイズの制御による出力特性改善の効果の著しさを考慮するとき、一次粒子の平均結晶サイズは、より具体的には80 nmから120 nmであってよい。

30

【0032】

本発明において、多結晶(poly crystal)とは、二つ以上の結晶粒子が集まってなる結晶体を意味する。また、本発明において、結晶粒の平均結晶サイズは、前記リチウム複合金属酸化物粒子をX線回折分析を利用して定量的に分析することができる。例えば、前記多結晶リチウム複合金属酸化物粒子をホルダーに入れ、X線を前記粒子に照射して得られる回折格子を分析することにより、一次粒子の平均結晶サイズを定量的に分析することができる。

40

【0033】

一方、本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池用正極活物質は、前記化学式(1)の多結晶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し、前記化学式(1)の多結晶リチウム複合金属酸化物を含むシェルを含み、また、前記コアとシェルの間に前記コアを取り囲んで位置し、空隙、及び前記コアとシェルを連結する前記化学式(1)の多結晶リチウム複合金属酸化物の3次元網目構造体を含む緩衝層をさらに含む。

【0034】

50

このように、本発明の一実施形態に係る二次電池用正極活物質は、コアシェル構造を有する粒子におけるコアとシェルの間に、前記コア及びシェルと連結された３次元網目構造の緩衝層が形成されることにより、電極の製造時に圧延工程による活物質の破壊を最小化し、電解液との反応性を最大化し、また、シェルを形成する粒子が、リチウムイオンの挿入及び脱離が容易な配向の結晶構造を有するので、二次電池の出力特性及び寿命特性を向上させることができる。

【００３５】

図１は、本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池用正極活物質の断面構造を概略的に示した図である。図１は、本発明を説明するための一例であるだけで、本発明がこれに限定されるものではない。

10

【００３６】

図１を参照しながら説明すれば、本発明の一実施形態に係る二次電池用正極活物質１０は、コア１、前記コアを取り囲むシェル２、そしてコアとシェルの間に前記コアを取り囲んで位置する緩衝層３を含み、前記緩衝層３は空隙３ａと３次元網目構造体３ｂを含む。

【００３７】

具体的に、前記正極活物質１０において、前記コア１は、前記化学式（１）の多結晶リチウム複合金属酸化物（以下、「第１リチウム複合金属酸化物」と記す）を含む。

【００３８】

さらに、前記コア１は、前記第１リチウム複合金属酸化物の単一粒子からなってもよく、または、前記第１リチウム複合金属酸化物の一次粒子等が凝集された２次粒子からなってもよい。このとき、一次粒子等は均一または不均一であってもよい。

20

【００３９】

また、前記正極活物質１０において、前記シェル２は、前記多結晶のリチウム複合金属酸化物（以下、「第２リチウム複合金属酸化物」と記す）を含む。

【００４０】

前記第２リチウム複合金属酸化物は、正極活物質の中心から外部へ放射状に成長された、結晶配向性粒子であってよい。このように、シェルを形成する第２リチウム複合金属酸化物の粒子が、リチウムの挿入及び脱離が円滑な方向への結晶配向性を有することにより、同一組成の結晶配向性を有しない粒子に比べて高い出力特性を具現することができる。

【００４１】

具体的に、前記シェル２において、前記第２リチウム複合金属酸化物の粒子は、六面体などの多角形、円柱、繊維状または鱗片状などの多様な形状を有することができる。具体的には、１．５以上の縦横比（*aspect ratio*）を有する繊維状であってよい。シェルをなす第２リチウム複合金属酸化物の粒子の縦横比が１．５未満であれば、均一な粒子の成長がなされないため電気化学特性が低下する恐れがある。このとき、前記縦横比は、第２リチウム複合金属酸化物粒子の長軸方向の長さに対する短軸方向の長さの比を意味する。また、前記シェル２は、第２リチウム複合金属酸化物の粒子の間に形成される空隙をさらに含むこともできる。

30

【００４２】

また、前記コア１とシェル２の間には、空隙３ａ、及び前記コアとシェルの間を連結する３次元網目構造体３ｂを含む緩衝層３が位置する。

40

【００４３】

前記緩衝層３において、空隙３ａは、活物質の製造時に反応物のｐＨを制御することにより、活物質粒子が中空形構造に変換される過程で形成されるものであって、前記コア１とシェル２の間に空間を形成して電極の製造のための圧延時に緩衝作用をする。また、活物質の内部まで電解液が容易に透過されてコアと反応できるようにすることにより、活物質の電解液との反応面積を増加させる役割を担う。このような空隙３ａは、正極活物質の総体積に対して３０体積％以下、より具体的には２体積％から３０体積％で含まれてよい。前記範囲内で含まれるとき、活物質の機械的強度が低下することなく、優れた緩衝作用及び電解液との反応面積増加の効果を奏することができる。前記空隙の形成による改善効

50

果の著しさを考慮するとき、前記空隙 3 a は、より具体的に正極活物質の総体積に対して 5 体積%から 20 体積%で含まれてよい。このとき、緩衝層の空隙率は、集束イオンビーム (focused ion beam、FIB) を利用した粒子の断面分析または水銀圧入法によって測定することができる。

【0044】

また、前記緩衝層 3 において、3 次元網目構造体 3 b は、活物質の製造時に活物質粒子が中空形構造に変換されて内部コアを生成する過程で形成されるものであって、コアとシェル間に連結されてコア 1 とシェル 2 の間の空間を支持する役割を担う。これに伴い、前記 3 次元網目構造体 3 b は、コア 1 及びシェル 2 と同様に、前記化学式 (1) の多結晶リチウム複合金属酸化物 (以下、第 3 リチウム複合金属酸化物と記す) を含む。

10

【0045】

また、本発明の一実施形態に係る前記正極活物質において、前記化学式 (1) の多結晶リチウム複合金属酸化物内に含まれるニッケル、M1 及びコバルトのうち少なくともいずれか一つの金属元素は、前記活物質粒子内で増加または減少する濃度勾配で分布することができる。

【0046】

本発明において、活物質内金属元素の濃度勾配または濃度プロファイルとは、X 軸が粒子の表面から中心部までの深さを表し、Y 軸が金属元素の含有量を表すとき、粒子の表面から中心部までの深さに応じた金属元素の含有量を示すグラフを意味する。一例として、濃度プロファイルの平均傾斜度が陽というのは、粒子の中心部区間が粒子の表面部分より当該金属元素が相対的に多く位置することを意味し、平均傾斜度が陰というのは、粒子の中心部区間より粒子の表面部分に金属元素が相対的に多く位置していることを意味する。本発明において、活物質粒子内での金属の濃度勾配及び濃度プロファイルは、X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)、ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) ともいう)、電子線マイクロアナライザー (Electron Probe Micro Analyzer、EPMA)、誘導結合プラズマ原子放出分光法 (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometer、ICP-AES)、または飛行時間型 2 次イオン質量分析機 (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry、ToF-SIMS) などの方法を利用して確認することができ、具体的には、XPS を利用して活物質内金属元素のプロファイルを確認する場合、粒子の表面から中心部の方向に活物質をエッチング (etching time) するに伴って、エッチング時間別に金属元素比 (atomic ratio) を測定し、これから金属元素の濃度プロファイルを確認することができる。

20

30

【0047】

具体的に、本発明の一実施形態に係る正極活物質において、ニッケル、コバルト及び M1 のうち少なくとも一つの金属元素は、活物質粒子全体にかけて金属の濃度が漸進的に変化する濃度勾配を有することができ、金属元素の濃度勾配の傾斜度は一つ以上の値を表すことができる。このように連続的な濃度勾配を有することにより、中心から表面に至るまで急激な相境界領域が存在しないため、結晶構造が安定化されて熱安定性が増加することになる。また、金属の濃度勾配の傾斜度が一定する場合、構造安定性改善の効果がさらに向上され得る。また、濃度勾配を介して活物質粒子内での各金属の濃度を異にすることにより、当該金属の特性を容易に活用して正極活物質の電池性能改善の効果をさらに向上させることができる。

40

【0048】

本発明において、『金属の濃度が漸進的に変化する濃度勾配を表す』というのは、金属の濃度が粒子全体にかけて段階的に変化する濃度分布で存在するということを意味する。具体的に、前記濃度分布は、粒子内で 1 μm 当たりの金属濃度の変化が、活物質粒子内に含まれる当該金属の総原子量を基準に、それぞれ 0.1 原子%から 30 原子%、より具体

50

的には0.1原子%から20原子%、さらに具体的には1原子%から10原子%の差があるものであってよい。

【0049】

より具体的には、前記正極活物質において、活物質内に含まれているニッケルの濃度は、活物質粒子の中心から粒子の表面の方向に連続的な濃度勾配を有しながら減少し得る。このとき、前記ニッケルの濃度勾配の傾斜度は、活物質粒子の中心から表面まで一定であり得る。このように、活物質粒子内に粒子の中心でニッケルの濃度が高濃度を維持し、粒子の表面側に行くほど濃度が減少する濃度勾配を含む場合、正極活物質の熱安定性を改善させることができる。

【0050】

また、前記正極活物質において、活物質内に含まれているM1の濃度は、活物質粒子の中心から粒子の表面の方向に連続的な濃度勾配を有しながら増加し得る。このとき、前記M1の濃度勾配の傾斜度は、活物質粒子の中心から表面まで一定であり得る。このように、活物質粒子内に粒子の中心でM1、特にマンガンの濃度が低濃度を維持し、粒子の表面側に行くほど濃度が増加する濃度勾配を含む場合、正極活物質の容量が減少することなく熱安定性を改善させることができる。より具体的に、前記M1はMnであってよい。

【0051】

また、前記正極活物質において、活物質内に含まれているコバルトの濃度は、活物質粒子の中心から粒子の表面の方向に連続的な濃度勾配を有しながら増加し得る。このとき、前記活物質の濃度勾配の傾斜度は、活物質粒子の中心から表面まで一定であり得る。このように、活物質粒子内に粒子の中心でコバルトの濃度が低濃度を維持し、表面側に行くほど濃度が増加する濃度勾配を含む場合、コバルトの使用量を減少させながらも正極活物質の容量特性を改善させることができる。

【0052】

また、本発明の一実施形態に係る前記正極活物質において、前記コア内に含まれるニッケルの含量がシェル内に含まれるニッケルの含量より多いことがあり、具体的に前記コアは、コア内に含まれる遷移金属元素の総モルに対して60モル%以上100モル%未満の含量でニッケルを含み、前記シェルはシェル内に含まれる遷移金属元素の総モルに対して30モル%以上65モル%未満の含量でニッケルを含むことができる。

【0053】

また、本発明の一実施形態に係る前記正極活物質において、前記コア内に含まれるマンガンの含量がシェル内に含まれるマンガンの含量より少ないことがある。

【0054】

また、本発明の一実施形態に係る前記正極活物質において、前記コア内に含まれるコバルトの含量がシェル内に含まれるコバルトの含量より少ないことがある。

【0055】

また、本発明の一実施形態に係る前記正極活物質において、ニッケル、マンガン及びコバルトは、活物質粒子全体にかけてそれぞれ独立して、連続的に変化する濃度勾配を表し、前記ニッケルの濃度は、活物質粒子の中心から表面の方向に連続的な濃度勾配を有しながら減少し、そして前記コバルト及びマンガンの濃度は、それぞれ独立して活物質粒子の中心から表面の方向に連続的な濃度勾配を有しながら増加することができる。

【0056】

また、本発明の一実施形態に係る前記正極活物質において、ニッケル、マンガン及びコバルトは、コア及びシェル内でそれぞれ独立して連続的に変化する濃度勾配を表し、前記ニッケルの濃度は、コアの中心からコアと緩衝層の界面まで、そして緩衝層とシェルの界面からシェルの表面まで連続的な濃度勾配を有しながら減少し、そして前記コバルト及びマンガンの濃度は、それぞれ独立してコアの中心からコアと緩衝層の界面まで、そして緩衝層とシェルの界面からシェルの表面まで連続的な濃度勾配を有しながら増加することができる。

【0057】

このように、活物質内に部分的にまたは全体にかけて、正極活物質粒子の表面側に行くほどニッケルの濃度は減少し、マンガン及びコバルトの濃度は増加する組み合わせられた濃度勾配を含むことにより、容量特性を維持しながらも熱安定性を表すことができる。

【0058】

また、前記活物質において、ニッケル、M1及びコバルトは、活物質粒子の全体にかけてそれぞれ独立して、変化する濃度勾配を表し、前記ニッケルの濃度は、活物質粒子の中心から表面の方向に連続的な濃度勾配を有しながら減少し、そして、前記コバルト及びM1の濃度は、それぞれ独立して活物質粒子の中心から表面の方向に連続的な濃度勾配を有しながら増加し得る。このように、活物質全体にかけて活物質粒子の表面側に行くほどニッケルの濃度は減少し、M1及びコバルトの濃度は増加する組み合わせられた濃度勾配を含むことにより、正極活物質の容量特性を維持しながらも熱安定性を改善させることができる。

10

【0059】

前記のような構造を有する本発明の一実施形態に係る前記正極活物質は、一次粒子が組み立てられた2次粒子であってよい。

【0060】

具体的に、前記正極活物質は、平均粒径(D_{50})が $2\mu\text{m}$ から $20\mu\text{m}$ 、より具体的には $3\mu\text{m}$ から $15\mu\text{m}$ であるものであってよい。正極活物質の平均粒径が $2\mu\text{m}$ 未満であれば、多結晶リチウム複合金属酸化物粒子の安定性が低下する恐れがあり、 $20\mu\text{m}$ を超過すれば、二次電池の出力特性が低下する恐れがある。また、本発明に係る前記正極活物質は、前記結晶粒サイズと2次粒子の平均粒径を同時に満たすことにより、優れた構造安定性ととも、電池への適用時に一層改善された出力特性を表すことができる。

20

【0061】

本発明において、前記正極活物質の平均粒径(D_{50})は、粒径分布の50%基準での粒径で定義することができる。本発明において、正極活物質粒子の平均粒径(D_{50})は、例えば、走査電子顕微鏡(scanning electron microscopy、SEM)または電界放射型電子顕微鏡(field emission scanning electron microscopy、FE-SEM)などを利用した電子顕微鏡観察、またはレーザ回折法(laser diffraction method)を利用して測定することができる。レーザ回折法によって測定するとき、より具体的には、正極活物質の粒子を分散媒の中に分散させたあと、市販されるレーザ回折粒度測定装置(例えば、Microtrac MT 3000)に導入して約 28kHz の超音波を出力 60W で照射してから、測定装置における粒径分布の50%基準での平均粒子直径(D_{50})を算出することができる。

30

【0062】

また、前記正極活物質において、正極活物質の半径に対するコア半径の比が0超過0.4未満、より具体的には0.01から0.2、さらに具体的には0.1から0.2であり、正極活物質の半径に対する、正極活物質中心から緩衝層とシェルの界面までの長さの比が0超過0.7未満、より具体的には0.01から0.5、さらに具体的には0.1から0.3であってよい。

40

【0063】

また、前記正極活物質において、正極活物質の半径に対するシェルの厚さの比をシェル領域とするとき、下記数式(1)によって決定されるシェル領域が0.2から1、より具体的には0.25から0.7、さらに具体的には0.5から0.6であってよい。

[数式(1)]

シェル領域 = (正極活物質の半径 - コア半径 - 緩衝層の厚さ) / 正極活物質の半径

【0064】

前記のところのような割合で正極活物質内にコア、緩衝層及びシェルが形成され、また、それぞれの領域内で金属元素の濃度勾配が形成される場合、活物質粒子内のニッケル、コバルト及びM1の分布が一層最適化されて制御されることにより、電極の製造時に圧延

50

工程による活物質の破壊を最少化し、電解液との反応性を最大化することにより、二次電池の出力特性及び寿命特性をさらに一層向上させることができる。

【0065】

本発明において、コア部の粒径は、集束イオンビーム（forced ion beam、fib）を利用した粒子断面分析を介して測定することができる。

【0066】

また、本発明の一実施形態に係る前記正極活物質は、BET比表面積が $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ から $1.9\text{ m}^2/\text{g}$ であるものであってよい。前記正極活物質のBET比表面積が $1.9\text{ m}^2/\text{g}$ を超過すれば、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の低下及び電極内抵抗の増加の恐れがあり、また、BET比表面積が $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合、正極活物質自体の分散性及び容量の低下の恐れがある。

10

【0067】

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あって、具体的には、BEL Japan社のBELSORP－mino IIを利用して液体窒素温度下（77K）での窒素ガスの吸着量から算出することができる。

【0068】

また、本発明の一実施形態に係る前記正極活物質は、前記平均粒径及び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表すことができる。より具体的に、前記正極活物質は、 $3\text{ }\mu\text{m}$ から $15\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒径（ D_{50} ）及び $0.15\text{ m}^2/\text{g}$ から $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有することができる。

20

【0069】

また、本発明の一実施形態に係る前記正極活物質は、 1.2 g/cc 以上、或いは 1.2 g/cc から 2.5 g/cc のタップ密度を有することができる。前記範囲の高いタップ密度を有することにより、高容量特性を表すことができる。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器を利用して測定することができ、具体的には、タップ密度試験器（tap density tester）を利用して測定することができる。

【0070】

前記のような構造及び物性的特性を有する本発明の一実施形態に係る正極活物質は、ニッケル原料物質、コバルト原料物質及びM1原料物質（このとき、M1は、Al及びMnからなる群より選択される少なくともいずれか一つの元素を含む）を混合して製造した金属含有溶液に、アンモニウム陽イオン含有錯体形成剤及び塩基性化合物を添加してpH 11からpH 13で共沈反応させ、前駆体包含反応溶液を準備する段階（段階1）、前記前駆体包含反応溶液にアンモニウム陽イオン含有錯体形成剤と塩基性化合物を、前記反応溶液のpHが8以上11未満になるまで添加して前記前駆体を成長させる段階（段階2）、及び前記成長された前駆体をリチウム原料物質と混合したあと、 500°C から 700°C での1次焼成、及び 700°C から 900°C での2次焼成を行う段階（段階3）を含み、前記金属含有溶液の製造時、及び前記成長された前駆体とリチウム原料物質との混合時のうち少なくともいずれか一つの工程の際に、M3原料物質（このとき、M3は、W、Mo及びCrからなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含む）をさらに添加する製造方法によって製造されてよい。このとき、前記正極活物質がM2（このとき、M2は、Zr、Ti、Mg、Ta及びNbからなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含む）をさらに含む場合、前記段階1における各金属元素の原料物質の混合時にM2原料物質が添加されてもよく、または、段階2でリチウム原料物質との混合時にM2原料物質が添加されてもよい。これに伴い、本発明の他の一実施形態によれば、前記正極活物質の製造方法が提供される。

30

40

【0071】

以下、各段階別に詳しく説明すれば、前記正極活物質の製造のための製造方法において、段階1は、ニッケル原料物質、コバルト原料物質、M1原料物質、及び選択的にM3ま

50

たはM2原料物質を利用して前駆体を準備する段階である。

【0072】

具体的に、前記前駆体は、ニッケル原料物質、コバルト原料物質、M1原料物質、及び選択的にM3またはM2原料物質を混合して製造した金属含有溶液に、アンモニウム陽イオン含有錯体形成剤及び塩基性化合物を添加して共沈反応させることによって製造される。このとき、各原料物質の混合比は、最終的に製造される正極活物質における各金属元素の含量条件を満たすようにする範囲内で適宜決まり得る。

【0073】

前記金属含有溶液は、それぞれニッケル原料物質、コバルト原料物質、M1含有原料物質、そして選択的にM3またはM2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（具体的に、アルコールなど）と水の混合物に添加して製造することもでき、または、それぞれの金属含有原料物質を含む溶液、具体的には水溶液を製造したあと、これを混合して用いることもできる。

10

【0074】

前記金属含有原料物質には、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、ハライド、硫化物、水酸化物、酸化物またはオキシ水酸化物などが用いられてよく、水に溶解できる限り特に限定されない。

【0075】

一例として、前記コバルト原料物質には、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoOOH 、 $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ または $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 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用いられてよい。

20

【0076】

また、ニッケル原料物質には、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiO 、 NiOOH 、 $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NiSO_4 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、脂肪酸ニッケル塩またはニッケルハロゲン化物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用いられてよい。

【0077】

また、前記M1原料物質には、M1元素を含む酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、ハライド、硫化物、水酸化物、酸化物またはオキシ水酸化物などが用いられてよい。一例として、M1がMnである場合、マンガン原料物質には、 Mn_2O_3 、 MnO_2 及び Mn_3O_4 などのマンガン酸化物； 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、クエン酸マンガン及び脂肪酸マンガン塩のようなマンガン塩；オキシ水酸化物、そして塩化マンガン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用いられてよい。また、前記M1がAlである場合、アルミニウム原料物質には、 AlSO_4 、 AlCl または AlNO_3 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用いられてよい。

30

【0078】

また、前記M2原料物質には、M2元素を含む酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、ハライド、硫化物、水酸化物、酸化物またはオキシ水酸化物などが用いられてよい。一例として、M2がTiである場合、酸化チタンが用いられてよい。前記M2原料物質は、最終的に製造される正極活物質でのM2元素の含量条件を満たすことができるようにする範囲で用いられてよい。

40

【0079】

また、前記M3原料物質には、M3元素を含む酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、ハライド、硫化物、水酸化物、酸化物またはオキシ水酸化物などが用いられてよい。一例として、M3がWである場合、酸化タングステンが用いられてよい。前記M3原料物質は、最終的に製造される正極活物質でのM3元素の含量条件を満たすことができるようにする範囲で用いられてよい。

50

【0080】

また、前記アンモニウム陽イオン含有錯体形成剤は、具体的に NH_4OH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 、 NH_4Cl 、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ または NH_4CO_3 などであってよく、これらのうち1種単独または2種以上の混合物が用いられてよい。また、前記アンモニウム陽イオン含有錯体形成剤は水溶液の形態で用いられてもよく、このとき、溶媒には水、または水と均一に混合可能な有機溶媒（具体的に、アルコールなど）と水の混合物が用いられてよい。

【0081】

前記アンモニウム陽イオン含有錯体形成剤は、前記金属塩溶液1モルに対して0.5から1のモル比になるようにする量で添加されてよい。一般に、キレート剤は金属と1:1モル比以上に反応して錯体を形成するところ、形成された錯体の中で塩基性水溶液と反応していない未反応錯体が中間生成物に変わり、キレート剤として回収されて再使用され得るため、本発明では通常に比べてキレートの使用量を低減させることができる。その結果、正極活物質の結晶性を高めて安定化することができる。

【0082】

また、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またはこれらの水和物であってよく、これらのうち1種単独または2種以上の混合物が用いられてよい。前記塩基性化合物もまた水溶液の形態で用いられてもよく、このとき、溶媒には水、または水と均一に混合可能な有機溶媒（具体的に、アルコールなど）と水の混合物が用いられてよい。

【0083】

また、前記共沈反応は、pHが11から13の条件で行われてよい。pHが前記範囲を外れる場合、製造される前駆体の大きさを变化させるか粒子の分裂を誘発する恐れがある。さらに、前駆体の表面に金属イオンが溶出され、副反応によって各種酸化物を形成する恐れがある。より具体的には、混合溶液のpHが11から12の条件で行われてよい。

【0084】

また、前記pH範囲を満たすようにするため、前記アンモニウム陽イオン含有錯体形成剤と塩基性化合物は1:10から1:2のモル比で用いられてよい。このとき、前記pH値は液体の温度25℃でのpH値を意味する。

【0085】

また、前記共沈反応は、窒素またはアルゴンなどの非活性雰囲気下で、40℃から70℃の温度で行われてよい。さらに、前記反応時に反応速度を増加させるために攪拌工程が選択的に行われてよく、このとき、攪拌速度は100rpmから2000rpmであってよい。

【0086】

また、最終的に製造される正極活物質内金属元素の濃度勾配を形成しようとする場合は、前記金属含有溶液とは互いに異なる濃度で、ニッケル、コバルト、M1含有金属塩、そして、選択的にM2含有金属塩を含む第2金属含有溶液を準備したあと、前記金属含有溶液と前記第2金属含有溶液の混合比が100体積%:0体積%から0体積%:100体積%まで漸進的に変化するように、前記第1金属含有溶液に前記第2金属含有溶液を添加するとともに、アンモニウム陽イオン含有錯体形成剤と塩基性化合物を添加して反応させることによって行われてよい。

【0087】

このように前記金属含有溶液に対する第2金属含有溶液の投入量を連続的に増加させながら反応速度及び反応時間を制御することにより、一つの共沈反応工程でニッケル、コバルト及びM1がそれぞれ独立して、粒子の中心から表面まで連続的に変化する濃度勾配を表す複合金属水酸化物を製造することができる。このときに生成される水酸化物内での金属の濃度勾配とその傾斜度は、金属含有溶液及び第2金属含有溶液の組成と混合供給の割合によって容易に調節可能であり、特定の金属の濃度が高い高密度状態を作るためには、反応時間を長くし、反応速度を緩めるのが好ましく、特定の金属の濃度が低い低密度状態

10

20

30

40

50

を作るためには、反応時間を短くし、反応速度を増加させることが好ましい。

【0088】

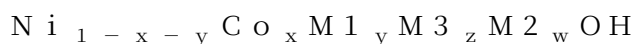
具体的に、前記金属含有溶液に添加される第2金属含有溶液の速度は、初期投入速度を基準に1%から30%の範囲内で連続的に増加させながら行われてよい。具体的に、金属含有溶液の投入速度は150ml/hから210ml/hであってよく、前記第2金属含有溶液の投入速度は120ml/hから180ml/hであってよく、前記投入速度の範囲内で初期投入速度を基準に1%から30%の範囲内で、第2金属含有溶液の投入速度が連続的に増加し得る。このとき、前記反応は40℃から70℃で行われてよい。また、前記第1金属含有溶液に対する第2金属含有溶液の供給量及び反応時間を調節することにより、前駆体粒子のサイズを調節することができる。

10

【0089】

前記のような工程により、前駆体として、複合金属水酸化物の粒子が生成されて反応溶液中に析出されることになる。具体的に、前記前駆体は、下記化学式(2)の化合物を含むことができる。

[化学式(2)]



(前記化学式(2)で、M1、M2、M3、x、y、z及びwは、前記で定義した通りである)

【0090】

前記反応の結果で沈澱された前駆体に対しては、通常の方法によって分離したあと、乾燥工程が選択的に行われてよい。

20

【0091】

前記乾燥工程は通常の方法によって実施されてよく、具体的には、100℃から200℃の温度範囲での加熱処理、熱風注入などの方法で15時間から30時間の間行われてよい。

【0092】

次いで、前記正極活物質の製造のための製造方法において、段階2は、前記段階1で製造した金属含有水酸化物の粒子を成長させる工程である。

【0093】

具体的に、前記遷移金属含有水酸化物の粒子は、前記金属含有水酸化物の粒子が生成された反応溶液に、前記反応溶液のpHが共沈反応時のpHより低くなるまでアンモニウム陽イオン含有錯体形成剤と塩基性化合物を添加することによって成長され得る。

30

【0094】

具体的に、ニッケルイオン、コバルトイオン及びマンガンイオンの合計モル数が0.5Mから2.5M、或いは1Mから2.2Mであってよい。また、このようなイオン濃度が維持されるよう、遷移金属水酸化物の析出速度に合わせて遷移金属の原料物質を連続的に供給するのが好ましい。

【0095】

また、前記段階2における金属含有水酸化物の粒子成長段階は、段階1における金属含有水酸化物の粒子生成段階より低いpHで実施されてよく、具体的には段階1におけるpHより低い、pH 8以上でpH 11未満、より具体的にはpH 8からpH 10.5の範囲で実施されてよい。

40

【0096】

また、前記ニッケル-コバルト-マンガンの複合金属含有水酸化物粒子の成長段階は、反応物のpHを時間当りにpH 1からpH 2.5の速度で変化させながら行われてよい。このように共沈反応時に比べて低いpHで前記のようなpH変化速度で行われることにより、所望の粒子構造を容易に形成することができる。

【0097】

また、前記金属含有水酸化物の粒子が生成された反応溶液に対するアンモニウム陽イオン含有錯体形成剤と塩基性化合物の投入の際、同一速度で投入することもでき、または投

50

入速度を連続的に減少させながら投入することができる。投入速度を減少させながら投入する場合、20%以上100%未満の速度減少率で投入速度を減少させながら投入することができる。

【0098】

前記のように、アンモニウム陽イオン含有錯体形成剤と塩基性化合物を投入速度と濃度、そして反応温度を制御することにより、粒子成長段階における遷移金属水酸化物の析出速度を、段階1におけるリチウム遷移金属水酸化物の析出速度より速くすることができる。その結果、前駆体になる遷移金属水酸化物の粒子の外表面近傍部の密度を低くして、後続の熱処理工程時に粒子成長の方向を容易に誘導することができる。

【0099】

前記段階2の工程は非活性雰囲気下で実施され得る。

【0100】

前記段階2の工程後、成長された遷移金属水酸化物の粒子を反応溶液から分離したあと、洗浄及び乾燥する工程が選択的にさらに実施され得る。

【0101】

前記乾燥工程は通常の乾燥方法によって実施されてよく、具体的には100℃から120℃の温度範囲での加熱処理、熱風注入などの方法で実施されてよい。

【0102】

前記正極活物質の製造のための製造方法において、段階3は、前記段階2で成長させた金属含有水酸化物の粒子をリチウム原料物質、及び選択的にM3またはM2原料物質と混合したあと、焼成処理することによって正極活物質を製造する段階である。このとき、M3及びM2原料物質は、前記で説明したところと同一である。

【0103】

前記リチウム原料物質としては、リチウム含有炭酸塩（例えば、炭酸リチウムなど）、水和物（例えば、水酸化リチウムI水和物（ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）など）、水酸化物（例えば、水酸化リチウムなど）、硝酸塩（例えば、硝酸リチウム（ LiNO_3 ）など）、塩化物（例えば、塩化リチウム（ LiCl ）など）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種以上の混合物が用いられてよい。また、前記リチウム含有原料物質の使用量は、最終的に製造されるリチウム複合金属酸化物におけるリチウムと遷移金属の含量によって決定されてよく、具体的には、リチウム原料物質内に含まれるリチウムと、複合金属水酸化物内に含まれる金属元素（Me）とのモル比（リチウム／金属元素（Me）のモル比）が1.0以上になるようにする量で用いられてよい。

【0104】

また、前記焼成工程は、250℃から500℃での1次焼成、及び700℃から900℃での2次焼成の多段階で行われてよい。

【0105】

前記1次焼成は2次焼成時の焼成率を高めるためのものであり、以後、1次焼成時に比べて高温で2次焼成を行うことにより、前述した結晶粒サイズを含めた物性的特性の具現が可能である。より具体的に、前記焼成工程は、400℃から500℃での1次焼成、及び750℃から850℃での2次焼成の2段階で行われてよい。

【0106】

また、前記焼成工程は、空気雰囲気または酸素雰囲気（例えば、 O_2 など）で可能であり、より具体的には、酸素分圧20体積%以上の酸素雰囲気下で行われてよい。さらに、前記焼成工程は、前記条件で5時間から48時間、或いは10時間から20時間実施されてよい。

【0107】

また、前記焼成工程の際に焼結補助剤が選択的にさらに添加されてよい。

【0108】

焼結補助剤の添加の際に低温で結晶を容易に成長させることができ、また、乾式混合の際に不均一反応を最少化することができる。さらに、前記焼結補助剤は、リチウム複合金

10

20

30

40

50

属酸化物一次粒子の角部分を鈍くして、丸い曲線形態の粒子に作る効果がある。一般に、マンガンを含むリチウム酸化物系正極活物質では、粒子の角からマンガンの溶出が頻繁に発生し、このようなマンガン溶出によって二次電池の特性、特に高温時の寿命特性が減少する。これに対し、焼結補助剤を用いる場合、一次粒子の角を丸くすることにより、マンガンの溶出部位を減少させることができ、その結果、二次電池の安定性及び寿命特性を向上させることができる。

【0109】

具体的に、前記焼結補助剤は、ホウ酸、四ホウ酸リチウム、酸化ホウ素及びホウ酸アンモニウムなどのホウ素化合物；酸化コバルト（ⅠⅠ）、酸化コバルト（ⅠⅠⅠ）、酸化コバルト（ⅠⅤ）及び四酸化三コバルトなどのコバルト化合物；酸化バナジウムなどのバナジウム化合物；酸化ランタニウムなどのランタニウム化合物；ホウ化ジルコニウム、ケイ酸カルシウムジルコニウム及び酸化ジルコニウムなどのジルコニウム化合物；酸化イットリウムなどのイットリウム化合物；または酸化ガリウムなどのガリウム化合物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用いられてよい。

10

【0110】

前記焼結補助剤は、前駆体の総重量を基準に0.2重量部から2重量部、より具体的には0.4重量部から1.4重量部の量で用いられてよい。

【0111】

また、前記焼成工程の際に水分除去剤が選択的にさらに添加されてもよい。具体的に前記水分除去剤としては、クエン酸、酒石酸、グリコール酸またはマレイン酸など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用いられてよい。前記水分除去剤は、前駆体の総重量に対して0.01重量部から2重量部の含量で用いられてよい。

20

【0112】

前記段階2及び3を介して生成、成長された金属含有水酸化物の粒子は、その製造工程時の工程条件、即ち、pHなどの差異により、粒子の内部と、その後に粒子の成長によって形成された粒子外部との結晶が互いに異なる性質を有する。これに伴い、pHが高い時に作られた内部の結晶は前記のような焼成工程中に収縮し、低いpH及び温度で作られた結晶は成長することにより、収縮された結晶はコアを形成し、外部に成長した結晶はシェルを形成する。そして、このようなコアとシェルの形成で前記コアとシェルの間に空隙が形成されるとともに、コアとシェルの間に位置する結晶は、前記粒子の内部と外部を連結する3次元網目構造が形成されることになる。また、前記粒子外部の結晶は、粒子の中心から外部へ放射状に成長して結晶配向性を有することになる。

30

【0113】

前記製造方法によって製造された正極活物質は、反応物のpH、濃度及び速度を制御してコアとシェルの間に空隙を含む緩衝層を含むことにより、電極の製造工程での圧延時に活物質の破壊を最少化し、電解液との反応性が最大化し、また、シェルを形成する粒子がリチウムイオンの挿入及び脱離が容易な配向の結晶構造を有するので、二次電池の抵抗の減少及び寿命特性の向上が可能である。併せて、前記正極活物質は、活物質粒子全体にかけて遷移金属の分布が制御されることにより、電池への適用時に高容量、高寿命及び熱安定性を表すとともに高電圧時の性能の劣化を最少化することができる。

40

【0114】

さらに、前記のような工程により製造される正極活物質は、前述したところのような結晶粒サイズの制御によって高出力特性、特に低温で優れた出力特性を表すことができる。また、前記正極活物質内遷移金属の分布がさらに制御可能であり、その結果として熱安定性が改善され、高電圧時の性能の劣化を最少化することができる。

【0115】

これに伴い、本発明のさらに他の一実施形態によれば、前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。

【0116】

50

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。

【0117】

前記正極集電体は、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、特に制限されるものではなく、例えば、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、またはアルミニウムやステンレススチールの表面に炭素、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したものなどが用いられてよい。また、前記正極集電体は、通常3 μm から500 μm の厚さを有することができ、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ることもできる。例えば、フィルム、シート、ホイール、ネット、多孔質体、発泡体または不織布体などの多様な形態に用いられてよい。

10

【0118】

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のうち少なくとも1種を選択的にさらに含むことができる。

【0119】

このとき、前記導電材は、電極に導電性を与えるために用いられるものであって、構成をなす電池において、化学変化を引き起こすことなく電子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ィスカー；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、これらのうち1種単独または2種以上の混合物が用いられてよい。前記導電材は、正極活物質層の総重量に対して1重量%から30重量%で含まれてよい。

20

【0120】

また、前記バインダは、正極活物質粒子等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)、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、またはこれらの多様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種以上の混合物が用いられてよい。前記バインダは、正極活物質層の総重量に対して1重量%から30重量%で含まれてよい。

30

【0121】

前記正極は、前記正極活物質を用いることを除き、通常の正極の製造方法によって製造され得る。具体的に、前記正極活物質とともに、必要な場合、バインダ及び導電材のうち少なくとも1種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あと、乾燥及び圧延することにより製造され得る。このとき、前記正極活物質、バインダ、導電材の種類及び含量は前記で説明した通りである。

40

【0122】

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)または水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種以上の混合物が用いられてよい。前記溶媒の使用量は、スラリーの塗布の厚さ、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を溶解または分散させ、その後、正極の製造のための塗布時に、優れた厚さ均一度を表し得る粘度を有するようにする程度であ

50

れば十分である。

【0123】

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

【0124】

本発明のさらに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、具体的に電池またはキャパシタなどであってよく、より具体的にはリチウム二次電池であってよい。

【0125】

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されるセパレータ及び電解質を含み、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むことができる。

【0126】

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。

【0127】

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、特に制限されるものではなく、例えば、銅、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅やステンレススチールの表面に炭素、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したもの、アルミニウム-カドミウム合金などが用いられてよい。また、前記負極集電体は、3 μm から 500 μm の厚さを有することができ、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、不織布体などの多様な形態に用いられてよい。

【0128】

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及び導電材を含む負極形成用組成物を塗布し乾燥するか、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あと、この支持体から剥離して得たフィルムを負極集電体上にラミネーションすることにより製造されてもよい。

【0129】

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ジインターカレーションが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が可能な金属質化合物； SiO_x ($0 < x < 2$)、 SnO_2 、バナジウム酸化物、リチウムバナジウム酸化物のようにリチウムをドーブ及び脱ドーブ可能な金属酸化物；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を含む複合物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、低結晶炭素及び高結晶性炭素などが全て用いられ得る。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)、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

10

20

30

40

50

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。

【0130】

また、前記バインダ及び導電材は、前述の正極で説明したところと同一なものであってよい。

【0131】

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、リチウム二次電池でセパレータ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ながら電解液含湿能力に優れるものが好ましい。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が用いられてよい。また、通常の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の確保のため、セラミック成分または高分子物質が含まれているコーティングされたセパレータが用いられてもよく、選択的に単層または多層構造で用いられてよい。

【0132】

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を挙げることができ、これらに限定されるものではない。

【0133】

具体的に、前記電解質は、有機溶媒及びリチウム塩を含むことができる。

【0134】

前記有機溶媒としては、電池の電気化学的反応に携わるイオン等が移動できる媒質の役割が可能なものであれば、特別な制限なく用いられ得る。具体的に前記有機溶媒としては、メチルアセテート (methyl acetate)、エチルアセテート (ethyl acetate)、γ-ブチロラクトン (γ-butyrolactone)、ε-カプロラクトン (ε-caprolactone) などのエステル系溶媒；ジブチルエーテル (dibutyl ether) またはテトラヒドロフラン (tetrahydrofuran) などのエーテル系溶媒；シクロヘキサノン (cyclohexanone) などのケトン系溶媒；ベンゼン (benzene)、フルオロベンゼン (fluorobenzene) などの芳香族炭化水素系溶媒；ジメチルカーボネート (dimethyl carbonate、DMC)、ジエチルカーボネート (diethyl carbonate、DEC)、メチルエチルカーボネート (methylethyl carbonate、MEC)、エチルメチルカーボネート (ethylmethyl carbonate、EMC)、エチレンカーボネート (ethylene carbonate、EC)、プロピレンカーボネート (propylene carbonate、PC) などのカーボネート系溶媒；エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶媒；R-CN (Rは、C2からC20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むことができる) などのニトリル類；ジメチルホルムアミドなどのアミド類；1,3-ジオキソランなどのジオキソラン類；またはスルホラン (sulfolane) 類などが用いられてよい。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またはプロピレンカーボネートなど) と、低粘度の線形カーボネート系化合物 (例えば、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネートまたはジエチルカーボネートなど) の混合物がより好ましい。この場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートは、約1:1から約1:9の体積比で混合して用いるのが電解液の性能に優れて表れ得る。

【0135】

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得る。具体的に前記リチウム塩は、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCl 、 LiI または $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ などが用いられてよい。前記リチウム塩の濃度は、0.1Mから2.0Mの範囲内で用いるのがよい。リチウム塩の濃度が前記範囲に含まれると、電解質が適した伝導度及び粘度を有するので優れた電解質性能を表すことができ、リチウムイオンが効果的に移動することができる。

10

【0136】

前記電解質には、前記電解質構成成分等の他にも、電池の寿命特性の向上、電池容量減少の抑制、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。このとき、前記添加剤は、電解質の総重量に対して0.1重量%から5重量%で含まれてよい。

20

【0137】

前記のように、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、出力特性及び容量維持率を安定的に表すため、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に有用である。

【0138】

これに伴い、本発明の他の一具現例によれば、前記リチウム二次電池を単位セルを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。

【0139】

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、及びプラグインハイブリッド電気自動車 (Plug-in Hybrid Electric

30

【0140】

Vehicle、PHEV) を含む電気車; または電力貯蔵用システムのうちいずれか一つ以上の中大型デバイスの電源として利用され得る。

【0141】

以下、本発明の属する技術分野で通常の知識を有する者が容易に実施することができるよう、本発明の実施形態に対して詳しく説明する。ところが、本発明は幾多の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。

40

【0142】

[実施例1: 正極活物質の製造]

60℃に設定された回分式バッチ (batch) 型5L反応器で、ニッケルスルフェート、コバルトスルフェート、マンガンスルフェート、及びタングステン含有原料物質としてタングステン酸ナトリウム二水和物 (sodium tungstate dehydrate) を、水中で各化合物内に含まれている金属元素のモル比を基準に80:10:10:0.25のモル比で混合して2M濃度の第1金属塩溶液を準備し、また、ニッケルスルフェート、コバルトスルフェート、マンガンスルフェート、及びタングステン含有原料物質としてタングステン酸ナトリウム二水和物 (sodium tungstate dehydrate) を、水中で各化合物内に含まれている金属元素のモル比を基準に2

50

0 : 50 : 30 : 0.25 のモル比で混合して 2 M 濃度の第 2 金属塩水溶液を準備した。第 1 金属塩入りの容器は反応器に入るように連結し、第 2 金属塩入りの容器は第 1 金属塩容器に入るように連結した。さらに、4 M NaOH 溶液と 7 % 濃度の NH₄OH 水溶液を準備してそれぞれ反応器に連結した。

【0143】

共沈反応器（容量 5 L）に脱イオン水 3 リットルを入れたあと、窒素ガスを反応器に 2 リットル／分の速度でパージして水中の溶存酸素を除去し、反応器内を非酸化雰囲気を作成した。以後、4 M NaOH を 100 ml 投入したあと、60℃ 温度で 1200 rpm の攪拌速度で pH 12.0 になるように維持させた。以後、前記第 1 金属塩を 180 ml / hr、NaOH 水溶液を 180 ml / hr、NH₄OH 水溶液を 10 ml / hr の速度でそれぞれ投入して 30 分間反応させ、第 1 金属塩の水酸化物のシードを形成した。以後、前記 NaOH 水溶液及び NH₄OH 水溶液を時間当りに pH 2 の速度で pH を低めて投入することにより、pH を 9.5 に変化させるとともに、第 2 金属塩を第 1 金属塩の容器に 150 ml / hr で投入させ、水酸化物粒子の成長を誘導するとともに粒子の内部に濃度勾配が生ずるように誘導した。以後、24 時間反応を維持してニッケルマンガンコバルト系複合金属水酸化物を成長させた。

10

【0144】

結果として形成されたニッケルマンガンコバルト系複合金属水酸化物の粒子を、リチウム原料物質としてのリチウム水酸化物と、リチウム (Li) : 複合金属 (Me) のモル比が 1 : 1.07 のモル比になるように混合したあと、酸素雰囲気（酸素分圧 20 %）下で、500℃ で 10 時間 1 次熱処理し、820℃ で 10 時間 2 次熱処理して正極活物質を製造した。

20

【0145】

[実施例 2 : 正極活物質の製造]

60℃ に設定された回分式バッチ (batch) 型 5 L 反応器で、ニッケルスルフェート、コバルトスルフェート、マンガンスルフェート、及びタングステン含有原料物質としてタングステン酸ナトリウム二水和物 (sodium tungstate dehydrate) を、水中で各化合物内に含まれている金属元素のモル比を基準に 60 : 20 : 20 : 0.25 のモル比で混合して 2 M 濃度の金属塩溶液を準備した。金属塩溶液入りの容器は反応器に入るように連結し、さらに、4 M NaOH 溶液と 7 % 濃度の NH₄OH 水溶液を準備してそれぞれ反応器に連結した。

30

【0146】

共沈反応器（容量 5 L）に脱イオン水 3 リットルを入れたあと、窒素ガスを反応器に 2 リットル／分の速度でパージして水中の溶存酸素を除去し、反応器内を非酸化雰囲気を作成した。以後、4 M NaOH を 100 ml 投入したあと、60℃ 温度で 1200 rpm の攪拌速度で pH 12.0 になるように維持させた。以後、前記金属塩溶液を 180 ml / hr、NaOH 水溶液を 180 ml / hr、NH₄OH 水溶液を 10 ml / hr の速度でそれぞれ投入して 30 分間反応させ、金属塩の水酸化物のシードを形成した。以後、前記 NaOH 水溶液及び NH₄OH 水溶液を時間当りに pH 2 の速度で pH を低めて投入することにより、pH を 9.5 に変化させるとともに水酸化物粒子の成長を誘導した。以後、24 時間反応を維持してニッケルマンガンコバルト系複合金属水酸化物を成長させた。

40

【0147】

結果として形成されたニッケルマンガンコバルト系複合金属水酸化物の粒子を、リチウム原料物質としてのリチウム水酸化物と、リチウム (Li) : 複合金属 (Me) のモル比が 1 : 1.07 のモル比で混合したあと、酸素雰囲気（酸素分圧 20 %）下で、500℃ で 10 時間 1 次熱処理し、820℃ で 10 時間 2 次熱処理して正極活物質を製造した。

【0148】

[実施例 3 : 正極活物質の製造]

60℃ に設定された回分式バッチ (batch) 型 5 L 反応器で、ニッケルスルフェー

50

ト、コバルトスルフェート、マンガンスルフェート、及びタングステン含有原料物質としてタングステン酸ナトリウム二水和物 (sodium tungstate dehydrate) を、水中で各化合物内に含まれている金属元素のモル比を基準に 60 : 20 : 20 : 0.25 のモル比で混合して 2 M 濃度の金属塩溶液を準備した。金属塩溶液入りの容器は反応器に入るように連結し、さらに、4 M NaOH 溶液と 7 % 濃度の NH₄OH 水溶液を準備してそれぞれ反応器に連結した。

【0149】

共沈反応器 (容量 5 L) に脱イオン水 3 リットルを入れたあと、窒素ガスを反応器に 2 リットル/分の速度でパージして水中の溶存酸素を除去し、反応器内を非酸化雰囲気造成した。以後、4 M NaOH を 100 ml 投入したあと、60℃ 温度で 1200 rpm の攪拌速度で pH 12.0 になるように維持させた。以後、前記金属塩溶液を 180 ml/hr、NaOH 水溶液を 180 ml/hr、NH₄OH 水溶液を 10 ml/hr の速度でそれぞれ投入して 30 分間反応させ、金属塩の水酸化物のシードを形成した。以後、前記 NaOH 水溶液及び NH₄OH 水溶液を時間当りに pH 2 の速度で pH を低めて投入することにより、pH を 9.5 に変化させるとともに水酸化物粒子の成長を誘導した。以後、24 時間反応を維持してニッケルマンガンコバルト系複合金属水酸化物を成長させた。

10

【0150】

結果として形成されたニッケルマンガンコバルト系複合金属水酸化物の粒子を、リチウム原料物質としてのリチウム水酸化物及びマグネシウム水酸化物と、リチウム (Li) : 複合金属 (Me = リチウムとマグネシウムを除く金属等) : Mg のモル比が 1 : 1.07 : 0.01 のモル比で混合したあと、酸素雰囲気 (酸素分圧 20 %) 下で、500℃ で 10 時間 1 次熱処理し、820℃ で 10 時間 2 次熱処理して正極活物質を製造した。

20

【0151】

[比較例 1 : 正極活物質の製造]

60℃ に設定された回分式バッチ (batch) 型 5 L 反応器で、ニッケルスルフェート、コバルトスルフェート及びマンガンスルフェートを、水中で各化合物内に含まれている金属元素のモル比を基準に 60 : 20 : 20 のモル比で混合して 2 M 濃度の金属塩溶液を準備した。前記金属塩溶液入りの容器は反応器に入るように連結し、4 M NaOH 溶液と 7 % 濃度の NH₄OH 水溶液を準備してそれぞれ反応器に連結した。

30

【0152】

共沈反応器 (容量 5 L) に脱イオン水 3 リットルを入れたあと、窒素ガスを反応器に 2 リットル/分の速度でパージして水中の溶存酸素を除去し、反応器内を非酸化雰囲気造成した。以後、4 M NaOH を 100 ml 投入したあと、60℃ 温度で 1200 rpm の攪拌速度で pH 12.0 になるように維持させた。以後、前記金属塩溶液を 180 ml/hr、NaOH 水溶液を 180 ml/hr、NH₄OH 水溶液を 10 ml/hr の速度でそれぞれ投入して 30 分間反応させ、金属塩の水酸化物のシードを形成した。以後、前記 NaOH 水溶液及び NH₄OH 水溶液を時間当りに pH 2 の速度で pH を低めて投入することにより、pH を 9.5 に変化させるとともに水酸化物粒子の成長を誘導した。以後、24 時間反応を維持してニッケルマンガンコバルト系複合金属水酸化物を成長させた。

40

【0153】

結果として形成されたニッケルマンガンコバルト系複合金属水酸化物の粒子を、リチウム原料物質としてのリチウム水酸化物と、リチウム (Li) : 複合金属 (Me) のモル比が 1 : 1.07 のモル比で混合したあと、酸素雰囲気 (酸素分圧 20 %) 下で、500℃ で 10 時間 1 次熱処理し、820℃ で 10 時間 2 次熱処理して正極活物質を製造した。

【0154】

[参考例 : 正極活物質の製造]

60℃ に設定された回分式バッチ (batch) 型 5 L 反応器で、ニッケルスルフェート、コバルトスルフェート及びマンガンスルフェートを、水中で各化合物内に含まれてい

50

る金属元素のモル比を基準に80:10:10のモル比で混合して2M濃度の第1金属塩溶液を準備し、また、ニッケルスルフェート、コバルトスルフェート及びマンガンスルフェートを、水中で各化合物内に含まれている金属元素のモル比を基準に20:50:30のモル比で混合して2M濃度の第2金属塩溶液を準備した。前記第1金属塩溶液入りの容器は反応器に入るように連結し、第2金属塩溶液入りの容器は第1金属塩溶液入りの容器に入るように連結した。さらに、4M NaOH溶液と7%濃度のNH₄OH水溶液を準備してそれぞれ反応器に連結した。

【0155】

共沈反応器（容量5L）に脱イオン水3リットルを入れたあと、窒素ガスを反応器に2リットル／分の速度でパージして水中の溶存酸素を除去し、反応器内を非酸化雰囲気を作成した。以後、4M NaOHを100ml投入したあと、60℃温度で1200rpmの攪拌速度でpH 12.0になるように維持させた。以後、前記第1金属塩溶液を180ml/hr、NaOH水溶液を180ml/hr、NH₄OH水溶液を10ml/hrの速度でそれぞれ投入して30分間反応させ、第1金属塩の水酸化物のシードを形成した。以後、時間当りにpH 2の速度でpHを低めてpHを9.5に変化させるとともに、第2金属塩溶液を第1金属塩の容器に150ml/hrで投入させ、水酸化物粒子の成長を誘導するとともに粒子の内部に濃度勾配が生ずるように誘導した。以後、24時間反応を維持してニッケルマンガンコバルト系複合金属水酸化物を成長させた。

【0156】

結果として形成されたニッケルマンガンコバルト系複合金属水酸化物の粒子を、リチウム原料物質としてのリチウム水酸化物と、リチウム(Li):複合金属(Me)のモル比が1:1.07のモル比で混合したあと、酸素雰囲気(酸素分圧20%)下で、500℃で10時間1次熱処理し、820℃で10時間2次熱処理して正極活物質を製造した。

【0157】

[製造例:リチウム二次電池の製造]

前記実施例1~2、比較例1及び参考例で製造した正極活物質をそれぞれ利用してリチウム二次電池を製造した。

【0158】

詳しくは、前記実施例1~2、比較例1及び参考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PVdFバインダを、N-メチルピロリドン溶媒中で重量比で95:2.5:2.5の割合で混合して正極形成用組成物(粘度:5000mPa・s)を製造し、これをアルミニウム集電体に塗布したあと、130℃で乾燥後、圧延して正極を製造した。

【0159】

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バインダを、N-メチルピロリドン溶媒中で重量比で85:10:5の割合で混合して負極形成用組成物を製造し、これを銅集電体に塗布して負極を製造した。

【0160】

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を介在して電極組立体を製造し、前記電極組立体をケース内部に位置させたあと、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/エチレンメチルカーボネート(EC/EMC/DECの混合体積比=3/4/3)からなる有機溶媒に1.0M濃度のリチウムヘキサフルオロホスフェート(LiPF₆)を溶解させて製造した。

【0161】

[実験例1:正極活物質の構造の観察]

前記実施例1に係る正極活物質の前駆体として製造したニッケルマンガンコバルト系複合金属水酸化物の粒子に対して電界放射型電子顕微鏡(field emission scanning electron microscopy、FE-SEM)で観察し、その結果からコア及びシェルの半径(シェルの場合、厚さに該当する)と体積をそれぞ

れ計算した。その結果を図 2 及び下記表 1 に示した。

【0162】

【表 1】

	半径 (μm)	体積 (μm^3)
コア	0.94	3.5
シェル	1.085	31.3
全体	2.025	34.8

10

【0163】

また、前記実施例 1 で製造した正極活物質に対してイオンミリング (ion milling) を利用して加工したあと、FE-SEM を利用して正極活物質の断面構造を観察した。その結果を図 3 に示した。

【0164】

断面構造を確認した結果、コア及びシェル部内に 3 次元網目構造体を含む緩衝層の形成を確認することができ、また、シェル内の粒子が粒子の中心から表面の方向に結晶配向性を表していることを確認することができる。さらに、正極活物質の総粒径は $4.3 \mu\text{m}$ であり、正極活物質の半径 $2.15 \mu\text{m}$ で、コア部の厚さ (半径) は $0.4 \mu\text{m}$ であり、緩衝層の厚さは $0.6 \mu\text{m}$ 、シェルの厚さは $1.15 \mu\text{m}$ であった。このことから体積比を換算して空隙率を計算した結果、正極活物質内の緩衝層の空隙率は約 10 体積%であった。

20

【0165】

さらに、前記実施例 1 で製造した正極活物質に対して BET 比表面積及びタップ密度をそれぞれ測定した。

【0166】

前記 BET 比表面積は、BEL Japan 社の BELSORP-mini II を利用して液体窒素温度下 (77 K) での窒素ガス吸着量から算出し、タップ密度は、タップ密度試験器 (tap density tester) を利用して測定した。

30

【0167】

測定の結果、前記実施例 1 で製造した正極活物質の BET 比表面積は $0.92 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、タップ密度は $1.75 \text{ g}/\text{m}^3$ であった。

【0168】

[実験例 2：正極活物質の結晶サイズの観察]

実施例 1～2、比較例 1 及び参考例の多結晶リチウム複合金属酸化物粒子に対し、XRD 結晶分析によって粒子の結晶サイズを測定した。

【0169】

詳しくは、前記実施例 1～2、比較例 1 及び参考例の多結晶リチウム複合金属酸化物粒子をそれぞれホルダーに 5 g 程度入れ、X 線を粒子に照射して得られる回折格子を分析したあと、主ピーク (main peak) または 3 個以上のピークの半値幅から結晶粒サイズ及びリチウムサイト内に挿入されたニッケル (Ni) の含量を求めた。その結果を下記表 2 に示した。

40

【0170】

【表 2】

	a-axis (Å)	c-axis (Å)	単位格子 セル体積 (Å ³)	c/a	結晶粒 サイズ (nm)	密度 (g/cc)	Ni occ. @ Li site (モル%)
実施例1 (Wドーピング & 濃度勾配)	2.868	14.220	101.26	4.959	106	4.769	1.1
実施例2 (Wドーピング)	2.867	14.216	101.19	4.959	108	4.772	1.0
比較例1 (bare)	2.866	14.210	101.1	4.959	178	4.777	1.1
参考例 (濃度勾配)	2.867	14.212	101.14	4.958	157	4.774	0.6

【0171】

実験の結果、Wドーピングによって活物質をなす多結晶リチウム複合金属酸化物の結晶粒サイズが制御された実施例1及び2の正極活物質は、ほぼ同等な水準の結晶粒サイズ及びリチウムサイト内に挿入されたニッケル含量を表した。一方、結晶粒のサイズが制御されていない比較例1及び参考例の正極活物質は、150nm以上の大きい結晶粒サイズを表し、また、参考例の正極活物質は、実施例1に比べて低い、リチウムサイト内に挿入されたニッケル(Ni)の含量を表した。

【0172】

[実験例3：正極活物質内金属元素の濃度勾配の確認]

前記実施例1で製造した正極活物質に対し、EPMAを利用して成分分析を実施した。その結果を下記図3及び表3に示した。

【0173】

【表 3】

	Scan	Ni (mol%)	Co (mol%)	Mn (mol%)
コア	01	68	18	14
緩衝層	02	65	20	15
シェル	03	62	21	16
	04	60	22	16
	05	58	24	19
全体		60	23	17

【0174】

前記表3におけるscanの位置は、図3に示されている通りである。

【0175】

図3及び表3に示されているところのように、正極活物質でも濃度値の差はあるものの、前駆体と同様に、粒子の中心から表面に行くほどNiの濃度は減少し、Co及びMnの

濃度は増加する濃度勾配を確認することができる。

【0176】

[実験例4：リチウム二次電池の電池特性の評価]

前記製造例で製造した、前記実施例1～2、比較例1及び参考例での正極活物質をそれぞれ含むリチウム二次電池に対し、下記のような方法で電池特性を評価した。

【0177】

詳しくは、前記リチウム二次電池に対し、25℃の温度で2.8Vから4.15Vの駆動電圧の範囲内で1C/2Cの条件で充放電を800回実施した。

【0178】

また、出力特性を評価するため、常温(25℃)で充放電した電池をSOC 50%を基準に充電して抵抗を測定し、低温(-30℃)ではSOC 50%を基準に電流の印加時に電圧が降下される幅を測定した。

【0179】

その結果として、常温(25℃)及び低温(-30℃)での抵抗、そして、常温での充放電800回実施後の初期容量に対する800サイクル目の放電容量の割合であるサイクル容量維持率(capacity retention)をそれぞれ測定し、下記表4に示した。

【0180】

【表4】

	常温 (25℃) 抵抗 (mohm)	低温 (-30℃) での電 圧降下 (V)	常温 (25℃) での 800回サイクル容量 維持率 (%)
実施例1	1.18	1.02	94.5
実施例2	1.23	1.11	92.8
比較例1	1.45	1.59	92.5
参考例	1.34	1.25	95.4

【0181】

実験の結果、本発明に基づき、コアとシェルの間に3次元網目構造体及び空隙を有する緩衝層が形成され、活物質粒子の全体にかけてニッケル、マンガン及びコバルトの金属元素がそれぞれ濃度勾配で分布し、また、活物質をなす多結晶リチウム複合金属酸化物の結晶粒サイズが制御された実施例1の正極活物質を含むリチウム二次電池、及び前記実施例1と比べて金属元素が濃度勾配を有しないことを除いては同一である実施例2の正極活物質を含むリチウム二次電池は、コア-シェル構造を有さず、金属元素の濃度勾配が形成されず、また、活物質をなすリチウム複合金属酸化物の結晶粒サイズが制御されていない比較例1の正極活物質を含むリチウム二次電池に比べて、常温での抵抗及び低温での電圧降下が大幅に減少して容量維持率が向上された。このことから、本発明に係る正極活物質が優れた出力特性、及び寿命特性の改善の効果を奏することが分かる。

【0182】

また、実施例1の正極活物質を含むリチウム二次電池は、コア-シェル構造及び緩衝層を含み、活物質粒子内金属元素が濃度勾配を有して分布するが、活物質をなすリチウム複合金属酸化物の結晶粒サイズが制御されていない参考例の正極活物質を含むリチウム二次電池に比べて、改善された常温及び低温での出力特性を表すとともに、同等な水準の優れた容量維持率、即ち、寿命特性を表した。

【0183】

また、実施例1の正極活物質を含むリチウム二次電池は、前記実施例1と比べて金属元

素が濃度勾配を有しないことを除いては同一である実施例 2 の正極活物質を含むリチウム二次電池に比べ、より優れた出力特性、及び寿命特性の改善の効果を奏した。

【符号の説明】

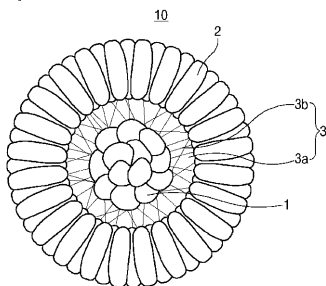
【 0 1 8 4 】

- 1 コア
- 2 シェル
- 3 緩衝層
- 3 a 空隙
- 3 b 3 次元網目構造体
- 1 0 正極活物質

10

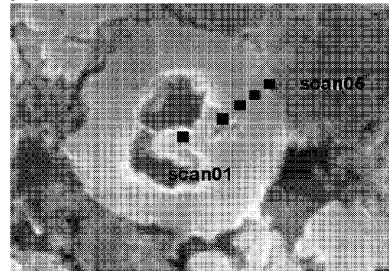
【図 1】

[5:1]



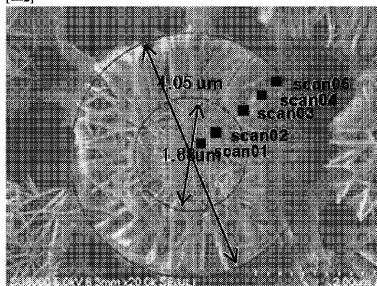
【図 3】

[5:3]



【図 2】

[5:2]



フロントページの続き

- (72)発明者 ワン・モ・ジュン
大韓民国・テジョン・34122・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 ビョン・チョン・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
- (72)発明者 ジュ・キョン・シン
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 ジ・フン・リュ
大韓民国・テジョン・34122・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 サン・ミン・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

審査官 青木 千歌子

- (56)参考文献 特開2013-134871 (JP, A)
国際公開第2014/181891 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/00- 4/62
C01G 53/00