

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-72091

(P2020-72091A)

(43) 公開日 令和2年5月7日 (2020.5.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/525 (2010.01)	H01M 4/525	4G048
H01M 4/505 (2010.01)	H01M 4/505	5H050
H01M 4/36 (2006.01)	H01M 4/36 C	
C01G 53/00 (2006.01)	H01M 4/36 E	
	C01G 53/00 A	

審査請求 有 請求項の数 15 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2019-199977 (P2019-199977)	(71) 出願人	590002817
(22) 出願日	令和1年11月1日 (2019.11.1)		三星エスディアイ株式会社
(31) 優先権主張番号	10-2018-0133746		SAMSUNG SDI Co., LTD.
(32) 優先日	平成30年11月2日 (2018.11.2)		大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路150-20
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		150-20 Gongse-ro, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, 446-902 Republic of Korea
		(74) 代理人	100108453
			弁理士 村山 靖彦
		(74) 代理人	100133400
			弁理士 阿部 達彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質、その製造方法およびこれを含むリチウム二次電池

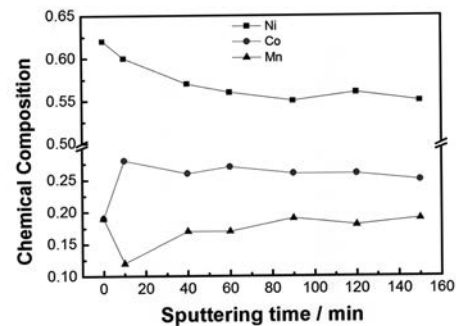
(57) 【要約】

【課題】 リチウム二次電池用正極活物質およびこれを含むリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 正極活物質は、化学式1で表される第1の化合物および前記第1の化合物よりも粒径が小さい化学式2で表される第2の化合物を含み、前記第1の化合物および第2の化合物のうち少なくとも一つは、コアおよびコアを取り囲む表面層を含み、前記表面層のLiを除いた金属中のNi原子濃度 (at%) が前記コアのLiを除いた金属中のNi原子濃度 (at%) よりも高く、陽イオン混合 (cation mixing) が3%以下であるリチウム二次電池用正極活物質を提供する。前記化学式1と化学式2は詳細な説明に記載の通りである。

。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 で表される第 1 の化合物および前記第 1 の化合物よりも粒径が小さい下記化学式 2 で表される第 2 の化合物を含み、

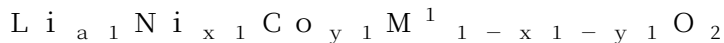
前記第 1 の化合物および第 2 の化合物のうち少なくとも一つは、コアおよびコアを取り囲む表面層を含み、

前記表面層の Li を除いた金属中の Ni 原子濃度 (at %) が前記コアの Li を除いた金属中の Ni 原子濃度 (at %) よりも高く、

陽イオン混合 (cation mixing) が 3 % 以下である、リチウム二次電池用正極活物質；

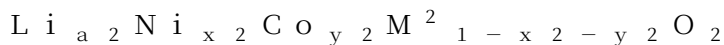
10

[化学式 1]



(前記化学式 1 中、 $0.9 \leq a1 \leq 1.05$ 、 $0.3 \leq x1 \leq 0.95$ 、 $0.1 \leq y1 \leq 0.3$ 、 M^1 は、Mn、Al、Cr、Fe、V、Mg、Ti、Zr、Nb、Mo、W、Cu、Zn、Ga、In、Sn、La、および Ce より選択される少なくとも一つの金属元素である。)

[化学式 2]



(前記化学式 2 中、 $0.9 \leq a2 \leq 1.05$ 、 $0.3 \leq x2 \leq 0.95$ 、 $0.1 \leq y2 \leq 0.3$ 、 M^2 は、Mn、Al、Cr、Fe、V、Mg、Ti、Zr、Nb、Mo、W、Cu、Zn、Ga、In、Sn、La、および Ce より選択される少なくとも一つの金属元素である。)

20

【請求項 2】

前記リチウム二次電池用正極活物質は、Li を除いた金属中の Ni 原子濃度が 30 at % ~ 60 at % である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 3】

前記コアの Li を除いた金属中の Ni 原子濃度に対して、前記表面層の Li を除いた金属中の Ni 原子濃度比が 1.03 ~ 1.20 である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 4】

30

前記第 1 の化合物の平均粒径 D50 は 15 μm ~ 20 μm である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 5】

前記第 2 の化合物の平均粒径 D50 は 2 μm ~ 5 μm である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 6】

前記第 1 の化合物と前記第 2 の化合物との混合比は、90 : 10 ~ 50 : 50 の重量比である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 7】

前記第 2 の化合物は、針状型、板状型またはこれらの組み合わせの形態を有する、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

40

【請求項 8】

前記表面層は、表面から 200 nm 深さに該当する領域である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 9】

下記化学式 1A で表される第 1A の化合物、前記第 1A の化合物よりも粒径が小さい下記化学式 2A で表される第 2A の化合物およびリチウム塩を混合して混合物を製造し；

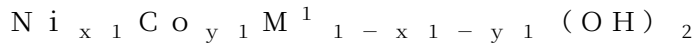
前記混合物を急速昇温条件で 1 次熱処理して残留リチウムを含有する第 1 焼成物を製造し；

前記第 1 焼成物を 2 次熱処理して；

50

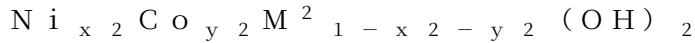
請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用正極活物質を製造する工程を含む、リチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【化学式 1 A】



(前記化学式 1 A 中、 $0.3 \leq x1 \leq 0.95$ 、 $0.1 \leq y1 \leq 0.3$ であり、 M^1 は、 Mn 、 Al 、 Cr 、 Fe 、 V 、 Mg 、 Ti 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 W 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 In 、 Sn 、 La 、および Ce より選択される少なくとも一つの金属元素である。)

【化学式 2 A】



(前記化学式 2 A 中、 $0.3 \leq x2 \leq 0.95$ 、 $0.1 \leq y2 \leq 0.3$ であり、 M^2 は、 Mn 、 Al 、 Cr 、 Fe 、 V 、 Mg 、 Ti 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 W 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 In 、 Sn 、 La 、および Ce より選択される少なくとも一つの金属元素である。)

10

【請求項 10】

前記第 1 A の化合物と前記第 2 A の化合物との混合比は、90：10～50：50 の重量比である、請求項 9 に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 11】

前記混合物で $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn})$ のモル比は 0.99 以上である、請求項 9 に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 12】

前記急速昇温条件は、 $4^\circ\text{C}/\text{min} \sim 6^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温する工程を含む、請求項 9 に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

20

【請求項 13】

前記 1 次熱処理は、前記混合物を $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ で 1～4 時間維持する工程である、請求項 9 に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 14】

前記第 2 A の化合物は、針状型、板状型またはこれらの組み合わせの形態を有する、請求項 9 に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 15】

請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用正極活物質を含む正極；

負極活物質を含む負極；および

電解質を含む、リチウム二次電池。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池用正極活物質、その製造方法およびこれを含むリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

各種機器の小型化、高性能化に符合するためにリチウム二次電池の小型化、軽量化以外に高エネルギー密度化が重要になっている。また、電気自動車 (Electric Vehicle) などの分野に適用されるため、リチウム二次電池の高容量および高温、高電圧での安定性が重要になっている。

40

【0003】

前記用途に符合するリチウム二次電池を実現するため、多様な正極活物質が検討されている。

【0004】

Ni 、 Co 、 Mn などを全て含むニッケル系リチウム遷移金属酸化物は、 LiCoO_2 に比べて単位重量当たりの高い放電容量を提供するが、充填密度が低いことによって単位体積当たりの容量が小さくなり、結果的にリチウム二次電池で低い放電容量を示す。また、前記ニッケル系リチウム遷移金属酸化物を含むリチウム二次電池は、高電圧で駆動時に

50

安全性が低下し得る。

【0005】

具体的には、Ni原子濃度が33at%～60at%の場合、これを採用した二次電池の充放電効率が90%未満であり、陽イオン混合(cation mixing)が約5%であり、Li／遷移金属(transition metal)のモル比が1.01～1.05であることが一般的である。理論上、理想的なLi／遷移金属(transition metal)のモル比は1.00であるが、既存のNi系正極活物質の合成方法では、Liを遷移金属に比べて過剰で混合して合成するため、これを採用したリチウム二次電池は充放電効率が低下し、陽イオン混合が増加する。

【0006】

したがって、正極活物質の陽イオンの混合を低減させて、理想的な層構造を有する正極活物質およびこれを採用した高効率のリチウム二次電池に対する必要性が高まっている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の一実施形態は、充放電容量、充放電効率およびサイクル寿命に優れたリチウム二次電池用正極活物質を提供する。

【0008】

本発明の他の一実施形態は、前記正極活物質の製造方法を提供する。

【0009】

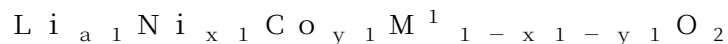
本発明のまた他の一実施形態は、前記正極活物質を含むリチウム二次電池を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0010】

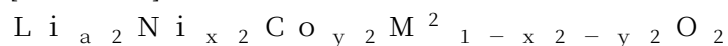
本発明の一実施形態は、下記化学式1で表される第1の化合物および前記第1の化合物よりも粒径が小さい下記化学式2で表される第2の化合物を含み、前記第1の化合物および第2の化合物のうち少なくとも一つは、コアおよびコアを取り囲む表面層を含み、前記表面層のLiを除いた金属中のNi原子濃度(at%)が前記コアのLiを除いた金属中のNi原子濃度(at%)よりも高く、陽イオン混合(cation mixing)が3%以下であるリチウム二次電池用正極活物質を提供する。

【化学式1】



(前記化学式1中、 $0.9 \leq a1 \leq 1.05$ 、 $0.3 \leq x1 \leq 0.95$ 、 $0.1 \leq y1 \leq 0.3$ 、 M^1 は、Mn、Al、Cr、Fe、V、Mg、Ti、Zr、Nb、Mo、W、Cu、Zn、Ga、In、Sn、La、およびCeより選択される少なくとも一つの金属元素である。)

【化学式2】



(前記化学式2中、 $0.9 \leq a2 \leq 1.05$ 、 $0.3 \leq x2 \leq 0.95$ 、 $0.1 \leq y2 \leq 0.3$ 、 M^2 は、Mn、Al、Cr、Fe、V、Mg、Ti、Zr、Nb、Mo、W、Cu、Zn、Ga、In、Sn、La、およびCeより選択される少なくとも一つの金属元素である。)

【0011】

前記正極活物質は、Liを除いた金属中のNi原子濃度が30at%～60at%であり得る。

【0012】

前記コアのLiを除いた金属中のNi原子濃度に対して前記表面層のLiを除いた金属中のNi原子濃度比が1.03～1.20であり得る。

【0013】

前記第1の化合物の平均粒径D50は15μm～20μmであり得る。

【0014】

10

20

30

40

50

前記第 2 の化合物の平均粒径 D_{50} は $2\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ であり得る。

【0015】

前記第 1 の化合物と前記第 2 の化合物は、 $90:10 \sim 50:50$ の重量比で混合され得る。

【0016】

前記第 2 の化合物は、針状型、板状型、またはこれらの組み合わせの形態を有し得る。

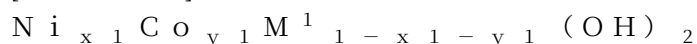
【0017】

前記表面層は、前記第 1 の化合物または第 2 の化合物の表面から $200\ \text{nm}$ 深さに該当する領域であり得る。

【0018】

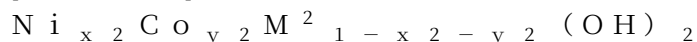
本発明の他の実施形態は、下記化学式 1 A で表される第 1 A の化合物、前記第 1 A の化合物よりも粒径が小さい下記化学式 2 A で表される第 2 A の化合物、およびリチウム塩を混合して混合物を製造し；前記混合物を急速昇温条件で 1 次熱処理して残留リチウムを含有する第 1 焼成物を製造し；前記第 1 焼成物を 2 次熱処理して；前記正極活物質を製造する工程を含む正極活物質の製造方法を提供する。

[化学式 1 A]



(前記化学式 1 A 中、 $0.3 \leq x1 \leq 0.95$ 、 $0.1 \leq y1 \leq 0.3$ であり、 M^1 は、 Mn 、 Al 、 Cr 、 Fe 、 V 、 Mg 、 Ti 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 W 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 In 、 Sn 、 La 、および Ce より選択される少なくとも一つの金属元素である。)

[化学式 2 A]



(前記化学式 2 A 中、 $0.3 \leq x2 \leq 0.95$ 、 $0.1 \leq y2 \leq 0.3$ であり、 M^2 は、 Mn 、 Al 、 Cr 、 Fe 、 V 、 Mg 、 Ti 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 W 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 In 、 Sn 、 La 、および Ce より選択される少なくとも一つの金属元素である。)

【0019】

前記第 1 A の化合物と前記第 2 A の化合物は、 $90:10 \sim 50:50$ の重量比で混合され得る。

【0020】

前記混合物で、 $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn})$ のモル比は 0.99 以上であり得る。

【0021】

前記急速昇温条件は、 $4^\circ\text{C} / \text{min} \sim 6^\circ\text{C} / \text{min}$ で昇温する工程を含んでもよい。

【0022】

前記 1 次熱処理は、混合物を空気雰囲気または酸化性ガス雰囲気で $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ で、1 時間～4 時間維持する工程を含んでもよい。

【0023】

前記第 2 A の化合物は、針状型、板状型、またはこれらの組み合わせの形態を有し得る。

【0024】

本発明のまた他の実施形態は、前記正極活物質を含む正極；負極活物質を含む負極；および電解質；を含むリチウム二次電池を提供する。

【0025】

正極活物質の陽イオン混合 (cation mixing) を低減させて、充放電効率が向上した二次電池を提供する。

【0026】

正極活物質表面の未反応の残留リチウムおよびガス発生量を低減させて、相安定性および寿命特性が向上したリチウム二次電池用正極活物質およびこれを含むリチウム二次電池を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0027】

10

20

30

40

50

【図 1】本発明の一実施形態によるリチウム二次電池の構造を概略的に示す図である。

【図 2】実施例 1 で製造された正極活物質の XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 分析結果を示すグラフである。

【図 3】実施例 2 で製造された正極活物質の XPS 分析結果を示すグラフである。

【図 4】実施例 3 および比較例 2 で製造された半電池の常温サイクル寿命特性を示すグラフである。

【図 5】実施例 3 および比較例 2 で製造された半電池の高温サイクル寿命特性を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0028】

10

以下、本発明の実施形態について詳しく説明する。ただし、これは例示として提示されるものであって、これにより本発明が制限されず、本発明は後述する請求項の範疇により定義されるだけである。

【0029】

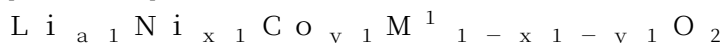
本明細書で特別な言及がない限り、層、膜、領域、板などの部分が他の部分の“上に”あるというとき、これは他の部分の“直上に”ある場合だけでなく、その中間にまた他の部分がある場合も含む。

【0030】

本発明の一実施形態は、下記化学式 1 で表される第 1 の化合物および前記第 1 の化合物よりも粒径が小さい下記化学式 2 で表される第 2 の化合物を含み、前記第 1 の化合物および第 2 の化合物のうち少なくとも一つは、コアおよびコアを取り囲む表面層を含み、前記表面層の Li を除いた金属中の Ni 原子濃度 (at %) が前記コアの Li を除いた金属中の Ni 原子濃度 (at %) よりも高く、陽イオン混合 (cation mixing) が 3 % 以下であるリチウム二次電池用正極活物質を提供する。

20

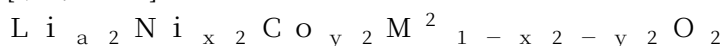
[化学式 1]



(前記化学式 1 中、 $0.9 \leq a1 \leq 1.05$ 、 $0.3 \leq x1 \leq 0.95$ 、 $0.1 \leq y1 \leq 0.3$ 、 M^1 は、Mn、Al、Cr、Fe、V、Mg、Ti、Zr、Nb、Mo、W、Cu、Zn、Ga、In、Sn、La、および Ce より選択される少なくとも一つの金属元素である。)

30

[化学式 2]



(前記化学式 2 中、 $0.9 \leq a2 \leq 1.05$ 、 $0.3 \leq x2 \leq 0.95$ 、 $0.1 \leq y2 \leq 0.3$ 、 M^2 は、Mn、Al、Cr、Fe、V、Mg、Ti、Zr、Nb、Mo、W、Cu、Zn、Ga、In、Sn、La、および Ce より選択される少なくとも一つの金属元素である。)

【0031】

前記第 1 の化合物および前記第 2 の化合物の Li を除いた Ni 原子濃度 (at %) を示す $x1$ および $x2$ が、それぞれ $0.30 \sim 0.95$ 、 $0.30 \sim 0.80$ 、 $0.30 \sim 0.70$ 、 $0.30 \sim 0.60$ 、 $0.50 \sim 0.60$ 、例えば $0.53 \sim 0.57$ であり得、また、正極活物質の Li を除いた金属全体 100 at % に対して、Ni 原子濃度が 30 at % $\sim$ 95 at %、30 at % $\sim$ 80 at %、30 at % $\sim$ 70 at %、30 at % $\sim$ 60 at %、50 at % $\sim$ 60 at %、例えば、53 at % $\sim$ 57 at % であり得る。これにより、充放電容量、効率およびサイクル寿命特性が向上した電池を得ることができる。

40

【0032】

商用化された高ニッケル NCM 系正極活物質は、初期充放電効率が 90 % 未満であることに比べて、本発明の一実施形態による正極活物質は、92 % 以上の初期充放電効率を得ることができ、Co を少なく用いることによって製造費用節減の効果を得ることもできる。

50

【0033】

一方、Niに対するMnの原子濃度比(Mn/Ni)は0.36~0.55であり得、Coに対するMnの原子濃度比(Mn/Co)は0.8~2.0であり得る。

【0034】

前記第2の化合物は、前記第1の化合物より平均粒径D50が小さく、例えば、前記第1の化合物の平均粒径は15 μ m以上、16 μ m以上または17 μ m以上および20 μ m以下、19 μ m以下または18 μ m以下であり得、前記第2の化合物の平均粒径は2 μ m以上または3 μ m以上および5 μ m以下、または4 μ m以下であり得る。第1の化合物と第2の化合物の平均粒径の差は10 μ m以上、11 μ m以上または12 μ m以上および18 μ m以下、17 μ m以下または16 μ m以下であり得る。

10

【0035】

前記第1の化合物および第2の化合物の平均粒径が前記範囲に該当する場合、極板合剤密度および高率特性が改善された電池を得ることができる。

【0036】

本発明の一実施形態によれば、互いに異なる平均粒径を有する第1の化合物と第2の化合物を含むバイモーダル形態(bimodal type)の正極活物質を得ることができる。このようなバイモーダル形態の正極活物質を採用すれば、極板合剤密度が改善されて高容量の電池を得ることができる。

【0037】

一方、前記第1の化合物および第2の化合物は、複数の一次粒子が組み立てられた二次粒子形態であり得る。

20

【0038】

一方、前記平均粒径は、二次粒子の平均粒径を意味する。

【0039】

前記第1の化合物および第2の化合物のうち少なくとも一つは、コアおよびコアを取り囲む表面層を含む。前記表面層は、第1の化合物の二次粒子または第2の化合物の二次粒子の表面から200nm、例えば190nmまたは180nm深さに該当する領域であり得、前記コアは、表面層を除いた残りの領域、つまり、前記二次粒子表面から200nm、例えば190nmまたは180nm地点から二次粒子の内部中心までに該当する領域であり得る。

30

【0040】

前記表面層のNi原子濃度(at%)は、前記コアのNi原子濃度(at%)よりも高い。前記正極活物質は、2回の熱処理工程を経て製造される。1次熱処理過程で第1の化合物または第2の化合物の二次粒子の表面に存在する残留リチウムが、2次熱処理時(酸素雰囲気)に遷移金属水酸化物と反応して前記二次粒子の内部に流入できる。これにより、最終生成される正極活物質表面層のNi原子濃度(at%)が増加すると考えられる。つまり、本発明の一実施形態による正極活物質は、実質的にリチウムイオンが可逆的にインターカレーション/デインターカレーションすることができる領域の表面層(200nm深さ)でのNi原子濃度がコアのNi原子濃度よりも高いため、二次電池の充放電容量、効率およびサイクル寿命特性を向上させることができる。

40

【0041】

前記コアのLiを除いた金属中のNi原子濃度に対して、前記表面層のLiを除いた金属中のNi原子濃度比が1.03~1.20、例えば1.03~1.15、または1.05~1.13であり得、これに該当する場合、極板合剤密度および高率特性が改善された電池を得ることができる。

【0042】

前記正極活物質は、陽イオン混合(cation mixing)が3%以下、例えば2.9%以下、2.8%以下、2.7%以下、2.6%以下、2.5%以下、または2.4%以下であり得る。

【0043】

50

一方、陽イオン混合とは、イオン半径が類似した Li^+ ($0.76 \text{ \AA}$) と Ni^{2+} ($0.69 \text{ \AA}$) が互いのサイトを変えて結晶をなす現象を称する。具体的には、ニッケルは3価よりは2価の原子価を好む傾向があるため、高温焼成時に原料リチウム塩の揮発によってリチウム欠乏が起こるリチウム層の空間で、リチウムイオンとイオン半径が類似した2価の原子価を有するニッケルイオン (Ni^{2+}) が混入できる。その結果、非化学量論的組成を有するリチウムニッケル酸化物が製造される問題が発生する。また、前記リチウム層に混入したニッケルイオン (Ni^{2+}) は、リチウムイオンの拡散を妨害するだけでなく、電池のイオン酸化還元反応の不可逆を大きく増加させて、二次電池の容量を低下させる。本発明の場合、一実施形態による正極活物質の製造時、1次熱処理の急速昇温条件を導入し、1次熱処理の維持時間を短くすることにより、前記陽イオン混合が増加する問題を改善することができる。陽イオン混合が前記範囲に該当する場合、前記陽イオン混合による問題が発生する恐れがない。ただし、前記正極活物質の製造時、1次熱処理を短時間、高温で進行すれば陽イオン混合は低減する反面、未反応の残留リチウムが多量発生する問題がある。しかし、以降の前記2次熱処理で未反応の残留リチウムを酸化物前駆体と反応するリチウムのソースとして使用して除去でき、これに対しては一実施形態による正極活物質の製造方法で詳しく説明する。

【0044】

一方、前記陽イオン混合の数値範囲 (%) は、リチウムサイト (Li site) にニッケルイオン (Ni^{2+}) が混入して占める比率 (%) を意味し、X線回折分析法 ($\text{XRD: X-ray Diffraction}$) で測定して計算できる。

【0045】

前記第1の化合物と前記第2の化合物は90:10~50:50、例えば80:20~70:30の重量比で混合できる。前記第1の化合物と前記第2の化合物との混合比が前記範囲に含まれると、正極活物質の合剤密度を増加させることができ、高電圧および高温条件でガス発生による膨張 (swelling) 現象を抑制して、体積当たりの容量特性に優れた電池を製作することができる。

【0046】

前記第2の化合物は、針状型、板状型またはこれらの組み合わせの形態を有し得る。前記形態を有する場合、正極活物質の合剤密度が増加し、電池の充放電容量および効率特性を改善させることができる。

【0047】

本発明の一実施形態による前記正極活物質の製造方法を提供する。

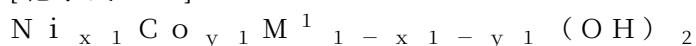
【0048】

以下、前記製造方法について詳細に説明する。

【0049】

本発明の一実施形態による正極活物質の製造方法は、下記化学式1Aで表される第1Aの化合物、前記第1Aの化合物より粒径が小さい下記化学式2Aで表される第2Aの化合物およびリチウム塩を混合して混合物を製造し、前記混合物を急速昇温条件で1次熱処理して未反応の残留リチウムを含有する第1焼成物を製造し；前記第1焼成物を2次熱処理する工程を含む。

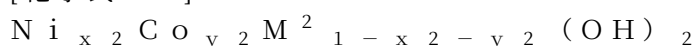
[化学式1A]



前記化学式1A中、

$0.3 \leq x1 \leq 0.95$ 、 $0.1 \leq y1 \leq 0.3$ であり、 M^1 は、 Mn 、 Al 、 Cr 、 Fe 、 V 、 Mg 、 Ti 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 W 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 In 、 Sn 、 La 、および Ce より選択される少なくとも一つの金属元素である。

[化学式2A]



前記化学式2A中、

$0.3 \leq x2 \leq 0.95$ 、 $0.1 \leq y2 \leq 0.3$ であり、 M^2 は、 Mn 、 Al 、 Cr 、

Fe、V、Mg、Ti、Zr、Nb、Mo、W、Cu、Zn、Ga、In、Sn、La、およびCeより選択される少なくとも一つの金属元素である。

【0050】

前記リチウム塩および前記第1Aの化合物と第2Aの化合物はLi/(Ni+Co+Mn)のモル比0.99以上、例えば1.00~1.25の範囲で混合される。前記リチウム塩および前記第1Aの化合物と第2Aの化合物が前記モル比で混合されると、1次熱処理から製造される第1焼成物(第1の化合物および第2の化合物のうち少なくとも一つ)の表面に多量の未反応リチウムが残留することができる。次に、2次熱処理過程で第1Aの化合物および第2Aの化合物のうち少なくとも一つと前記未反応の残留リチウムが反応して、本発明の一実施形態による第1の化合物および第2の化合物を含む正極活物質を製造することができる。

10

【0051】

前記第1Aの化合物と前記第2Aの化合物は90:10~50:50、例えば、80:20~70:30の重量比で混合される。前記第1Aの化合物と前記第2Aの化合物との混合比が前記範囲であると正極活物質の合剤密度が増加し、高電圧および高温条件でガス発生による膨張(swell ing)現象を抑制でき、体積当たりの容量特性に優れた電池を製作することができる。

【0052】

前記リチウム塩は、リチウムカーボネート、水酸化リチウム、および硝酸リチウムのうち少なくとも一つを使用することができる。

20

【0053】

前記急速昇温条件は、混合物を4℃/min~6℃/minの昇温速度で25℃~100℃から1次熱処理の反応温度である800℃~1000℃まで昇温する工程を含む。前記急速昇温を短時間に行うことによって陽イオン混合を防止し、前記第1焼成物が多量の未反応の残留リチウムを含むことができる。

【0054】

前記1次熱処理は、空気雰囲気または酸化性ガス雰囲気で1時間~4時間行うことができる。前記1次熱処理を短時間に行うことによって陽イオン混合を防止し、前記第1焼成物が多量の未反応の残留リチウムを含むことができる。

【0055】

一方、酸化性ガス雰囲気は、空気に酸素がさらに含まれた気体雰囲気をいい、酸化性ガス雰囲気で酸素の含有量は、20体積%~40体積%であり得る。

30

【0056】

前記1次熱処理は、空気雰囲気または酸化性ガス雰囲気下の高温(800℃~1000℃)で短時間(1時間~4時間)熱処理することによって、反応に参加しないニッケル系遷移金属水酸化物(第1Aの化合物および第2Aの化合物のうち少なくとも一つ)が多量に存在することになる。したがって、NiのNi²⁺への変化を抑制し、LiサイトにNi²⁺の移動を抑制して陽イオン混合を防止することができる。また、ニッケル系リチウム遷移金属酸化物(第1の化合物および第2の化合物のうち少なくとも一つ)の表面に多量の未反応の残留リチウムを含むことができる。

40

【0057】

前記1次熱処理工程は、装入高さを5cm以上、例えば5cm~8cmとすることができる。このように熱処理工程を、混合物を熱処理設備に5cm以上の高さから投入しながら実施すれば、生産量が増加して生産コストの面で経済的である。また、第1焼成物(第1の化合物および第2の化合物のうち少なくとも一つ)の表面に残留する未反応リチウム量が増加して、以後の2次熱処理過程で正極活物質を良好に形成できる。

【0058】

前記第1焼成物を2次熱処理する。2次熱処理工程は5℃/min~10℃/minの速度で、25℃~100℃から700℃~900℃まで昇温し、700℃~900℃で3時間~10時間維持した後、2.5℃/min~5℃/minの速度で、25℃~100

50

℃まで減温する条件で行うことができる。

【0059】

前記2次熱処理工程は、酸素の含有量が40体積%～100体積%の酸素雰囲気で行うことができる。

【0060】

前記第2Aの化合物は、針状型、板状型、またはこれらの組み合わせの形態を有し得る。前記正極活物質の製造方法で製造された第2の化合物は、前記第2Aの化合物の形態をそのまま維持できる。仮に、第1の化合物と第2の化合物をそれぞれ別途製造した後、これを混合し熱処理して正極活物質を製造する場合、針状型、板状型、またはこれらの組み合わせの形態を有するニッケル系遷移金属水酸化物前駆体 ($\text{Ni}_{x/2}\text{Co}_{y/2}\text{M}^{2+}_{1-x/2-y/2}(\text{OH})_2$) を使用しても陽イオン混合 (cation mixing) 量が3%を超えるか、または通常5%以上であり得る。

10

【0061】

本発明の他の一実施形態は、前記正極活物質を含む正極；負極活物質を含む負極；および電解質を含むリチウム二次電池を提供する。

【0062】

前記正極は、電流集電体および前記電流集電体に形成され、正極活物質を含む正極活物質層を含む。

【0063】

前記正極活物質層で、前記正極活物質の含有量は、正極活物質層の総量に対して90重量%～98重量%であり得る。また、前記正極活物質層は、バインダーおよび導電剤をさらに含むことができる。前記バインダーおよび前記導電剤の含有量は、正極活物質層の総量に対して、それぞれ1重量%～5重量%であり得る。

20

【0064】

前記バインダーとしては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ジアセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリビニルフルオリド、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン-ブタジエンゴム、アクリレイトッドスチレン-ブタジエンゴム、エポキシ樹脂、ナイロンなどを使用することができるが、これらに限定されるものではない。

30

【0065】

前記導電剤としては、天然黒鉛、人造黒鉛、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、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などの金属系物質；ポリフェニレン誘導体などの導電性ポリマー；またはこれらの混合物を含む導電性材料を使用することができる。

【0066】

前記電流集電体としては、アルミ箔 (foil)、ニッケル箔、またはこれらの組み合わせを使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0067】

前記負極は、電流集電体および前記電流集電体に形成される負極活物質を含む負極活物質層を含む。

40

【0068】

前記負極活物質は、リチウムイオンを可逆的にインターカレーション／デインターカレーションすることができる物質、リチウム金属、リチウム金属の合金、リチウムをドーピングおよび脱ドーピングすることができる物質または遷移金属酸化物を含む。

【0069】

前記リチウムイオンを可逆的にインターカレーション／デインターカレーションすることができる物質としては、炭素物質であって、リチウムイオン二次電池で一般に使用される炭素系負極活物質は如何なるものでも使用可能であり、その代表的な例としては、結晶質炭素、非晶質炭素またはこれらの組み合わせを使用することができる。前記結晶質炭素

50

の例としては、無定形、板状、鱗片状 (flake)、球状または繊維状の天然黒鉛または人造黒鉛のような黒鉛が挙げられ、前記非晶質炭素の例としては、ソフトカーボン (soft carbon) またはハードカーボン (hard carbon)、メソフェーズピッチ炭化物、焼成されたコークスなどが挙げられる。

【0070】

前記リチウム金属の合金としては、リチウムとNa、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Si、Sb、Pb、In、Zn、Ba、Ra、Ge、Al、およびSnからなる群より選択される金属の合金を使用することができる。

【0071】

前記リチウムをドーブおよび脱ドーブすることができる物質としては、Si、SiO_x (0 < x < 2)、Si-Q合金 (前記Qは、アルカリ金属、アルカリ土金属、13族元素、14族元素、15族元素、16族元素、遷移金属、希土類元素またはこれらの組み合わせからなる群より選択される元素であり、Siではない)、Sn、SnO₂、Sn-R合金 (前記Rは、アルカリ金属、アルカリ土金属、13族元素、14族元素、15族元素、16族元素、遷移金属、希土類元素またはこれらの組み合わせからなる群より選択される元素であり、Snではない) などが挙げられ、またこれらのうち少なくとも一つとSiO₂を混合して使用することもできる。前記元素QおよびRとしては、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Pb、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、Sn、In、Tl、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po、およびこれらの組み合わせから選択されるものを使用することができる。

【0072】

前記遷移金属酸化物としては、バナジウム酸化物、リチウムバナジウム酸化物またはリチウムチタン酸化物などが挙げられる。

【0073】

前記負極活物質層において、負極活物質の含有量は、負極活物質層の総量に対して95重量%~99重量%であり得る。

【0074】

本発明の一実施形態において、前記負極活物質層はバインダーを含み、選択的に導電剤をさらに含むこともできる。前記負極活物質層において、バインダーの含有量は、負極活物質層の総量に対して1重量%~5重量%であり得る。また、導電剤をさらに含む場合、負極活物質を90重量%~98重量%、バインダーを1重量%~5重量%、導電剤を1重量%~5重量%使用することができる。

【0075】

前記バインダーは、負極活物質粒子を互いに良好に付着させ、また負極活物質を電流集電体に良好に付着させる役割を果たす。前記バインダーとしては、非水溶性バインダー、水溶性バインダーまたはこれらの組み合わせを使用することができる。

【0076】

前記非水溶性バインダーとしては、ポリ塩化ビニル、カルボキシル化されたポリ塩化ビニル、ポリビニルフルオリド、エチレンオキシドを含むポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン、エチレンプロピレン共重合体、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミドイミド、ポリイミドまたはこれらの組み合わせが挙げられる。

【0077】

前記水溶性バインダーとしては、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、アクリレイテッドスチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、アクリルゴム、ブチルゴム、フッ素ゴム、ポリエピクロロヒドリン、ポリホスファゼン、ポリアクリロニトリル、エチレンプロピレンジエン共重合体、ポリビニルピリジン、クロロスルホン化ポリエチレン、ラテックス、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹

10

20

30

40

50

脂、ポリビニルアルコールまたはこれらの組み合わせであり得る。

【0078】

前記負極バインダーとして水溶性バインダーを使用する場合、粘性を付与できるセルロース系化合物を増粘剤としてさらに含むことができる。このセルロース系化合物としては、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、またはこれらのアルカリ金属塩などを1種以上混合して使用することができる。前記アルカリ金属としては、Na、KまたはLiを使用することができる。このような増粘剤の使用含有量は、負極活物質100重量部に対して0.1重量部～3重量部であり得る。

【0079】

前記導電剤としては、天然黒鉛、人造黒鉛、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、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などの金属系物質；ポリフェニレン誘導体などの導電性ポリマー；またはこれらの混合物を含む導電性材料を使用することができる。

10

【0080】

前記集電体としては、銅箔、ニッケル箔、ステレンス鋼箔、チタン箔、ニッケル発泡体(f o a m)、銅発泡体、伝導性金属がコーティングされたポリマー基材、およびこれらの組み合わせから選択される少なくとも一つを使用することができる。

【0081】

前記電解質は、非水性有機溶媒およびリチウム塩を含む。

【0082】

前記非水性有機溶媒は、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としての役割をする。

20

【0083】

前記非水性有機溶媒としては、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジプロピルカーボネート(DPC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)、エチルプロピルカーボネート(EP C)、メチルエチルカーボネート(MEC)、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、メチルアセテート、エチルアセテート、n-プロピルアセテート、酢酸tert-ブチル、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、デカノリド(decanolide)、メバルロノラクトン(mevalonolactone)、カプロラクトン(caprolactone)、ジブチルエーテル、テトラグライム、ジグライム、ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、R-CN(Rは、炭素数2～20の直鎖状、分枝状または環構造の炭化水素基であり、Rは、二重結合芳香環(aromatic ring)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-ジオキサランなどのジオキサラン類、スルホラン(sulfolane)類などを使用することができる。

30

【0084】

前記有機溶媒は、単独または複数の溶媒を混合して使用することができ、複数の溶媒を混合して使用する場合、混合比率は目的とする電池性能に応じて適切に調節することができ、これは当該分野に務める者には広く理解され得る。

40

【0085】

また、前記有機溶媒は、芳香族炭化水素系有機溶媒をさらに含むこともできる。前記芳香族炭化水素系有機溶媒の具体的な例としては、ベンゼン、フルオロベンゼン、1,2-ジフルオロベンゼン、1,3-ジフルオロベンゼン、1,4-ジフルオロベンゼン、1,2,3-トリフルオロベンゼン、1,2,4-トリフルオロベンゼン、クロロベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン、1,3-ジクロロベンゼン、1,4-ジクロロベンゼン、1,2,3-トリクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、ヨードベンゼン、1,2-ジヨードベンゼン、1,3-ジヨードベンゼン、1,4-ジヨードベンゼン、1,2,3-トリヨードベンゼン、1,2,4-トリヨードベンゼン、トルエン、フルオロト

50

ルエン、2，3-ジフルオロトルエン、2，4-ジフルオロトルエン、2，5-ジフルオロトルエン、2，3，4-トリフルオロトルエン、2，3，5-トリフルオロトルエン、クロロトルエン、2，3-ジクロロトルエン、2，4-ジクロロトルエン、2，5-ジクロロトルエン、2，3，4-トリクロロトルエン、2，3，5-トリクロロトルエン、ヨードトルエン、2，3-ジヨードトルエン、2，4-ジヨードトルエン、2，5-ジヨードトルエン、2，3，4-トリヨードトルエン、2，3，5-トリヨードトルエン、キシレンまたはこれらの組み合わせから選択される少なくとも一つを使用することができる。

【0086】

前記電解質は、ビニレンカーボネートまたはエチレンカーボネート系化合物を寿命向上添加剤としてさらに含むこともできる。

10

【0087】

前記エチレンカーボネート系化合物の代表的な例としては、ジフルオロエチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ジクロロエチレンカーボネート、ブromoエチレンカーボネート、ジブromoエチレンカーボネート、ニトロエチレンカーボネート、シアノエチレンカーボネート、またはフルオロエチレンカーボネートなどが挙げられる。このような寿命向上添加剤をさらに使用する場合、その使用量は適切に調節することができる。

【0088】

前記リチウム塩は有機溶媒に溶解して、電池内でリチウムイオンの供給源として作用して、基本的なリチウム二次電池の作動を可能にし、正極と負極の間のリチウムイオンの移動を促進する役割をする物質である。このようなリチウム塩の代表的な例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiClO_4 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ （ここで、 x および y は自然数であり、例えば1～20の整数である）、 LiCl 、 LiI および $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ （リチウムビス（オキサレート）ボレート（lithium bis(oxalato)borate: LiBOB）より選択される一つまたは二つ以上を支持（supporting）電解塩として含む。前記リチウム塩の濃度は、0.1M～2.0Mの範囲内で使用することがよい。リチウム塩の濃度が前記範囲に含まれると、電解質が適切な電導度および粘度を有するため、優れた電解質性能を示すことができ、リチウムイオンが効果的に移動することができる。

20

30

【0089】

リチウム二次電池の種類に応じて正極と負極との間にセパレータが存在することもできる。前記セパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデンまたはこれらの2層以上の多層膜を使用することができ、ポリエチレン／ポリプロピレンの2層セパレータ、ポリエチレン／ポリプロピレン／ポリエチレンの3層セパレータ、ポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレンの3層セパレータなどのような混合多層膜を使用することができることはもちろんである。

【0090】

図1に、本発明の一実施形態によるリチウム二次電池の分解斜視図を示す。本発明の一実施形態によるリチウム二次電池は、角型を例に挙げて説明するが、本発明はこれに限定されず、円筒型、パウチ型など多様な形態の電池に適用され得る。

40

【0091】

図1を参照すると、本発明の一実施形態によるリチウム二次電池100は、正極10と負極20との間にセパレータ30を介して巻き取られた電極組立体40、および前記電極組立体40が内蔵されるケース50を含むことができる。前記正極10、前記負極20および前記セパレータ30は、電解液（図示せず）に含浸されている。

【実施例】

【0092】

以下、本発明の実施例および比較例を記載する。ただし、下記実施例は本発明の一実施例に過ぎず、本発明は下記実施例に限定されない。

50

【0093】

(実施例1)

リチウムカーボネート (Li_2CO_3) および $\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}(\text{OH})_2$ を $\text{Li} : (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn})$ が 1.01 : 1.00 のモル比になるように混合して混合物を製造した。この時、 $\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}(\text{OH})_2$ は、組成が同一で互いに異なる粒径を有する第1Aの化合物および第2Aの化合物を 8 : 2 の重量比で混合したものである。

【0094】

前記混合物を $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で 25°C から 900°C まで昇温し、 900°C で 2 時間維持した後、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で 25°C まで減温する条件で 1 次熱処理して、第1の化合物 ($\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$)、および第2の化合物 ($\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$) を含む第1焼成物を製造した。一方、1次熱処理工程は、装入高さを 5 cm とし、空気雰囲気で行った。

10

【0095】

第1焼成物を $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で 25°C から 850°C まで昇温し、 850°C で 10 時間維持した後、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で 25°C まで減温する条件で 2 次熱処理して、第1の化合物 ($\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$) と第2の化合物 ($\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$) とを 8 : 2 の重量比で混合した正極活物質を製造した。一方、前記 2 次熱処理は酸素 (O_2) 雰囲気で行った。

【0096】

この時、前記第1の化合物の平均粒径 D_{50} は $20\ \mu\text{m}$ であり、第2の化合物の平均粒径 D_{50} は $3\ \mu\text{m}$ であり、第1の化合物および第2の化合物の平均粒径 D_{50} の平均値は $17\ \mu\text{m}$ であった。一方、第2の化合物は、細長い針状型および板状型を組み合わせた形態を有する。

20

【0097】

(実施例2)

第1Aの化合物および第2Aの化合物が、それぞれ $\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.25}(\text{OH})_2$ の組成を有することを除いて、実施例1と同様にして、第1の化合物 ($\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$) と第2の化合物 ($\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$) とを 8 : 2 の重量比で混合した正極活物質を製造した。

30

【0098】

この時、前記第1の化合物の平均粒径 D_{50} は $20\ \mu\text{m}$ であり、第2の化合物の平均粒径 D_{50} は $3\ \mu\text{m}$ であり、第1の化合物および第2の化合物の平均粒径 D_{50} の平均値は $17\ \mu\text{m}$ であった。一方、第2の化合物は、細長い針状型および板状型を組み合わせた形態を有する。

【0099】

(比較例1)

リチウムカーボネート (Li_2CO_3) および第1Aの化合物 $\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}(\text{OH})_2$ を $\text{Li} : (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn})$ が 1.03 : 1 のモル比で混合して混合物を製造した。

40

【0100】

前記混合物を $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で 25°C から 850°C まで昇温し、 850°C で 20 時間維持した後、 $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で 25°C まで減温する条件で熱処理して、第1の化合物 ($\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$) を製造した。一方、前記 1 次熱処理工程は、装入高さを 5 cm とし、空気雰囲気で行った。

【0101】

リチウムカーボネート (Li_2CO_3) および細長い針状型と板状型を組み合わせた形態である第2Aの化合物 ($\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}(\text{OH})_2$) を、 $\text{Li} : (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn})$ が 1.00 : 1 のモル比で混合物を製造し、この混合物を $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で 25°C から 750°C まで昇温し、 750°C で 15 時間維持した後、 $5^\circ\text{C}/\text{m}$

50

inで25℃まで減温する条件で熱処理して、 $(\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2)$ で表される第2の化合物を製造した。前記工程は、空気雰囲気で行った。

【0102】

前記第1の化合物と前記第2の化合物を8：2の重量比で混合し、前記混合物を400℃条件で3次熱処理して、第1の化合物と第2の化合物を含む正極活物質を製造した。この時、前記第1の化合物の平均粒径D50は20μmであり、前記第2の化合物の平均粒径D50は3μmであった。

【0103】

評価例1：第1の化合物表面層のNi原子濃度とコアのNi原子濃度との比較

X線光電子分光法（X-ray Photoelectron Spectroscopy：XPS）分析

実施例1、2、および比較例1で製造された第1の化合物を表面スパッタリングした後、X線光電子分光法を用いて第1の化合物の原子濃度分布を求めた。スパッタリングはアルゴンイオンを使用し、0.5nm/min（SiO₂換算）のスパッタリング速度（sputtering rate）を適用した。第1の化合物全体の平均Ni、CoおよびMnの含有量分析結果は下記表1に示し、スパッタリング時間に応じたNi、CoおよびMnの含有量分析結果は下記表2～表4に示す。また、実施例1および2で製造された第1の化合物のスパッタリング時間に応じたNi、CoおよびMnの含有量分析結果を図2および図3に示す。

【0104】

一方、スパッタリング時間0分～10分間に現れた原子濃度分布は、表面層（表面から200nm深さ）に該当する。

【0105】

【表1】

[表1]

Ni+Co+Mn=1	Ni (at%)	Co (at%)	Mn (at%)
実施例1の第1の化合物 ($\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$)	56	25	19
実施例2の第1の化合物 ($\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$)	56	18	26
比較例1の第1の化合物 ($\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$)	56	26	18

【0106】

上記表1に示すように、実施例1、2、および比較例1で製造されたそれぞれの第1の化合物は、全体Ni原子濃度が56at%で同一であることが分かる。

【0107】

【表 2】

[表2]実施例1: Sputtering results of XPS

スパッタリング時間 (分)	Ni(単位:at%)	Co(単位:at%)	Mn(単位:at%)
0	62	19	19
10	60	28	12
40	57	26	17
60	56	27	17
90	55	26	19
120	56	26	18
150	55	25	20

10

20

【0108】

【表 3】

[表3]実施例2: Sputtering results of XPS

スパッタリング時間 (分)	Ni(単位:at%)	Co(単位:at%)	Mn(単位:at%)
0	64	18	18
10	61	23	16
40	58	21	21
60	57	24	19
90	57	22	21
120	57	23	20
150	57	23	20

30

40

【0109】

【表 4】

[表4]比較例1：Sputtering results of XPS

スパッタリング時間 (分)	Ni(単位:at%)	Co(単位:at%)	Mn(単位:at%)
0	56	26	18
10	57	27	16
40	53	26	21
60	54	26	20
90	54	25	21
120	57	23	20
150	55	25	20

10

20

【0110】

上記表2、表3、図2、および図3に示したように、実施例1および実施例2の正極活物質は、表面層（表2、および表3、スパッタリング時間10分以下）のNiの原子濃度がそれぞれ60、61 Ni at%であり、比較例1の正極活物質は、表面層（表4、スパッタリング時間10分以下）のNiの原子濃度が58 at%未満であることを確認できた。

【0111】

30

つまり、上記表2～表4を参照すると、実施例1および実施例2で製造された第1の化合物は、コアに比べて表面層でNiの原子濃度が高い反面、比較例1で製造された第1の化合物は、表面層とコアのNiの原子濃度が実質的に同一であった。

【0112】

EDS (Energy dispersive x-ray spectroscopy) 分析

前記実施例1および実施例2で製造された正極活物質をEDSで分析し、正極活物質全体のNi、Co、Mn原子の含有量 (at%) を分析した。その結果を下記表5に示す。

【0113】

【表 5】

[表 5]

	Ni (at%)	Co (at%)	Mn (at%)
実施例1	56.7	24.9	18.4
実施例2	55.4	20.2	24.4
比較例1	56.6	24.8	18.6

10

【0114】

上記表 5 に示すように、実施例 1 および実施例 2 で製造された正極活物質の Ni、Co、Mn の平均原子濃度は、上記表 1 の XPS 分析結果と実質的に一致した。

【0115】

評価例 2：陽イオン混合 (Cation mixing) 分析

20

実施例 1、実施例 2、および比較例 1 で製造された正極活物質粉末の XRD 分析を行った。

【0116】

XRD 分析は、分析機器 (Xpert PRO、Philips/Power 3kW) を用い、Rietveld 分析を行い、XRD 分析の際、励起源としては、Cu K-α 特性 X 線波長 1.541 Å を利用した。分析結果を下記表 6 に示す。

【0117】

【表 6】

30

[表 6]

	Ni of Li site (%)
実施例1	2.4
実施例2	2.7
比較例1	4.8

40

【0118】

上記表 6 を参照すると、実施例 1 および実施例 2 で製造された正極活物質の陽イオン混合は 3 % 以下で、比較例 1 に比べて改善されたことを確認した。

【0119】

実施例 3：テストセルの製造

実施例 1 で製造された正極活物質 94 重量%、ケッチェンブラック 3 重量%、およびポリフッ化ビニリデン 3 重量%を N-メチルピロリドン溶媒中で混合して正極活物質スラリーを製造した。前記正極活物質スラリーを Al 箔にコーティング、乾燥および圧延して正

50

極を製造した。前記正極、リチウム金属対極および電解質を使用し、通常の方法で2032型の半電池を製造した。前記電解質としては、1.0M LiPF_6 が溶解されたエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒（50：50の体積比）を使用した。

【0120】

実施例4：テストセルの製造

実施例2で製造された正極活物質を使用したことを除いて、実施例3と同様にして、2032型の半電池を製造した。

【0121】

比較例2：テストセルの製造

比較例1で製造された正極活物質を使用したことを除いて、実施例3と同様にして、2032型の半電池を製造した。

【0122】

評価例3：初期充放電容量測定

実施例3、実施例4、および比較例2で製造された半電池を0.2Cで1回充放電した。これによる充電容量、放電容量および充放電効率を下記表7に示す。

【0123】

【表7】

[表7]

	充電容量(mAh/g)	放電容量(mAh/g)	充放電効率(%)
実施例3	186.4	177.3	95.1
実施例4	186.5	176.8	94.8
比較例2	186.8	166.8	89.3

【0124】

上記表7に示すように、実施例3および実施例4で製造された半電池の充電容量、放電容量および充放電効率が比較例2で製造された半電池に比べて向上した。

【0125】

評価例4：サイクル寿命特性評価

実施例3および比較例2で製造された半電池を常温（25℃）で、定電流一定電圧条件で1.0C（1C=160mAh/g）、4.3Vおよび0.05Cカットオフで充電し、定電流条件で1.0C、3.0Vカットオフで放電することを1サイクルとして100サイクルの充放電を実施して、各サイクルで放電容量を測定し容量維持率を求めた。その結果を図4に示す。

【0126】

また、半電池を高温（45℃）で、定電流一定電圧条件で1.0C（1C=160mAh/g）、4.3V、0.05Cカットオフで充電し、定電流条件で1.0C、3.0Vカットオフで放電することを1サイクルとして総100サイクルの充放電を実施して、放電容量を測定し容量維持率を求めた。その結果を図5に示す。

【0127】

図4および図5に示したように、実施例3による半電池の常温および高温放電容量維持率が、比較例3による半電池に比べて改善されることが分かった。

【0128】

以上、本発明の好ましい実施形態について説明したが、本発明はこれに限定されず、特許請求の範囲、発明の詳細な説明および添付した図面の範囲内で多様に変形して実施可能であり、これもお本発明の範囲に属することはもちろんである。

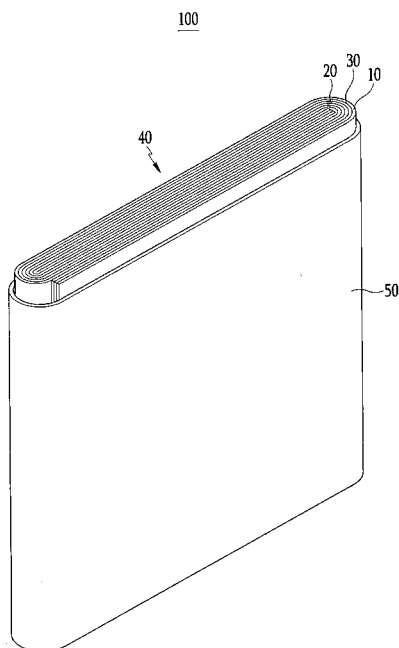
【符号の説明】

【0129】

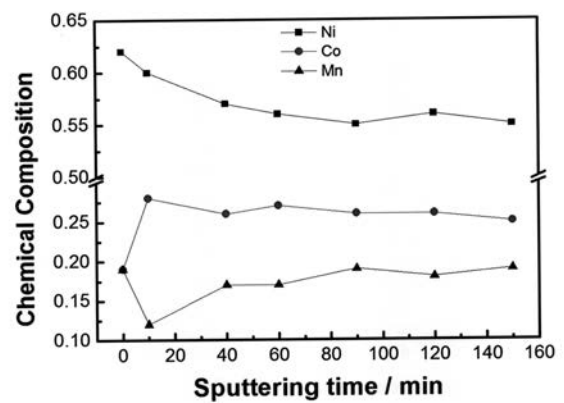
- 10：正極
- 20：負極
- 30：セパレータ
- 40：電極組立体
- 50：電池ケース
- 100：リチウム二次電池

10

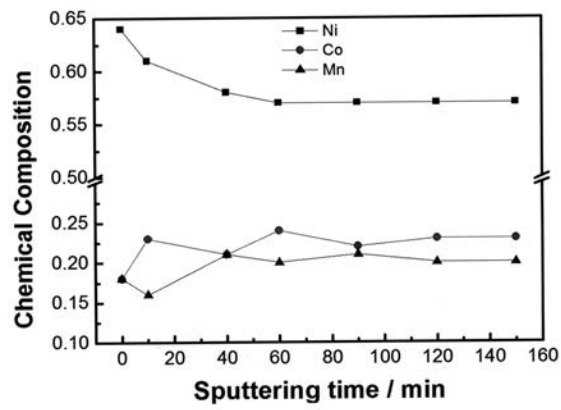
【図1】



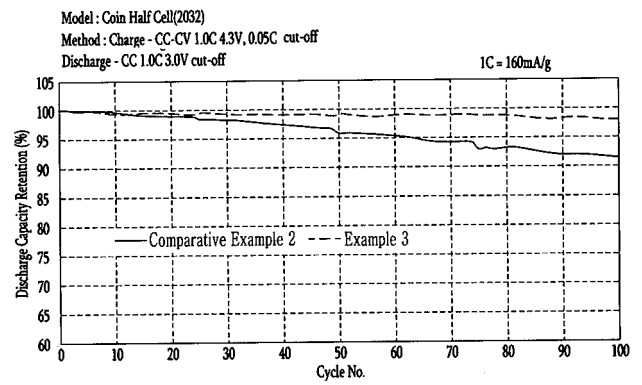
【図2】



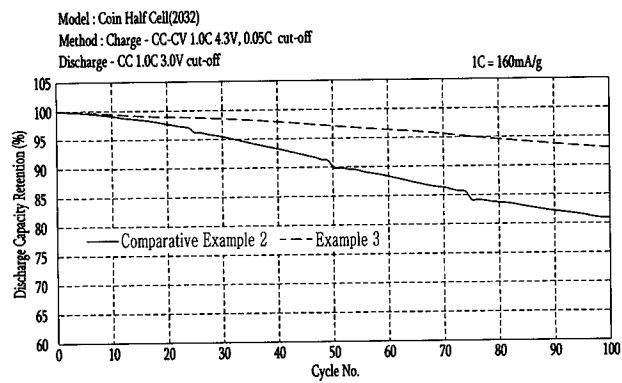
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

- (72)発明者 洪 明子
大韓民国京畿道水原市霊通区三星路 1 3 0
- (72)発明者 金 榮基
大韓民国京畿道水原市霊通区三星路 1 3 0
- (72)発明者 朴 ▲ジュン▼浚
大韓民国京畿道水原市霊通区三星路 1 3 0
- (72)発明者 李 淳律
大韓民国京畿道水原市霊通区三星路 1 3 0
- (72)発明者 蔡 榮周
大韓民国京畿道水原市霊通区三星路 1 3 0
- (72)発明者 崔 益圭
大韓民国京畿道水原市霊通区三星路 1 3 0
- (72)発明者 洪 淳基
大韓民国京畿道水原市霊通区三星路 1 3 0

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AC06 AD04 AE05
5H050 AA07 AA08 BA17 CA08 CA29 CB02 CB03 CB07 CB08 CB11
CB12 DA09 EA02 EA03 EA04 EA05 EA08 EA09 EA10 EA12
EA23 EA24 EA28 FA18 GA02 HA01 HA02 HA05