

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第6929588号
(P6929588)

(45) 発行日 令和3年9月1日(2021.9.1)

(24) 登録日 令和3年8月13日(2021.8.13)

(51) Int.Cl. F I

HO 1 M 4/525 (2010.01)

HO 1 M 4/36 (2006.01)

HO 1 M 4/505 (2010.01)

HO 1 M 4/131 (2010.01)

CO 1 G 53/00 (2006.01)

HO 1 M 4/525

HO 1 M 4/36 C

HO 1 M 4/36 D

HO 1 M 4/505

HO 1 M 4/131

請求項の数 20 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2019-563197 (P2019-563197)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成30年11月21日 (2018.11.21)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2020-520539 (P2020-520539A)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
(43) 公表日	令和2年7月9日 (2020.7.9)		ンボーグ, ヨイードロ 128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2018/014367	(74) 代理人	100110364
(87) 国際公開番号	W02019/103458		弁理士 実広 信哉
(87) 国際公開日	令和1年5月31日 (2019.5.31)	(74) 代理人	100122161
審査請求日	令和1年11月14日 (2019.11.14)		弁理士 渡部 崇
(31) 優先権主張番号	10-2017-0156745	(72) 発明者	テ・グ・ユ
(32) 優先日	平成29年11月22日 (2017.11.22)		大韓民国・テジョン・34122・ユソン
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		ーグ・ムンジーロ・188・エルジー・ケ
(31) 優先権主張番号	10-2018-0143840		ム・リサーチ・パーク
(32) 優先日	平成30年11月20日 (2018.11.20)		
(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】 リチウム二次電池用正極活物質およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム二次電池用の正極活物質であって、
前記正極活物質がニッケル系リチウム複合金属酸化物の単粒子を含み、
前記単粒子が複数の結晶粒を含み、
Al、Ti、Mg、Zr、W、Y、Sr、Co、Si、Mg、Na、Cu、Fe、Ca
、およびBからなる群より選択される1種以上の第一金属が前記単粒子の結晶格子内にド
ーピングされている、正極活物質。

【請求項 2】

Al、Ti、Mg、Zr、W、Y、Sr、Co、Si、Mg、Na、Cu、Fe、Ca
、およびBからなる群より選択される1種以上の第二金属の金属化合物が前記単粒子の表
面にコーティングされている、請求項 1 に記載の正極活物質。

10

【請求項 3】

前記第一金属の量の割合が、前記正極活物質の総重量に対して2500～6000pp
mである、請求項 1 に記載の正極活物質。

【請求項 4】

前記第一金属と前記第二金属との総量の割合が、前記正極活物質の総重量に対して25
00～6000ppmである、請求項 2 に記載の正極活物質。

【請求項 5】

X線回折分析でシェラーの式を用いて求められる前記結晶粒のサイズが180nm～3

20

0 0 n mである、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の正極活物質。

【請求項 6】

前記単粒子の結晶格子構造が、

岩塩構造、スピネル構造、または岩塩構造とスピネル構造とが混在した構造を含む表面部、および

前記表面部との界面から前記単粒子の中心に至るまでの層状構造を含む中心部を含む、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の正極活物質。

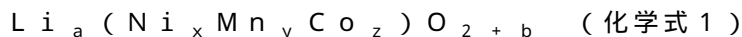
【請求項 7】

前記単粒子の平均粒子サイズ (D 5 0) が 3 . 5 μ m 以上 8 μ m 以下である、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の正極活物質。

10

【請求項 8】

前記ニッケル系リチウム複合金属酸化物が下記の化学式 1 で表され、



前記化学式 1 において、 $0.95 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 \leq b \leq 0.02$ 、 $0 < x < 0.6$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $0 \leq z < 1$ 、 $x + y + z = 1$ である、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の正極活物質。

【請求項 9】

前記第二金属が Al 及び / 又は B を含む、請求項 2 または 4 に記載の正極活物質。

【請求項 10】

前記第一金属が、Ti と Mg と Zr とを含むか、または、Zr を含む、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の正極活物質。

20

【請求項 11】

請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の正極活物質を含むリチウム二次電池用の正極。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の正極を含むリチウム二次電池。

【請求項 13】

リチウム二次電池用の正極活物質を製造するための製造方法であって、

ニッケル系リチウム複合金属水酸化物粒子と、リチウム原料物質と、Al、Ti、Mg、Zr、W、Y、Sr、Co、Si、Mg、Na、Cu、Fe、Ca、および B からなる群より選択される 1 種以上の第一金属の金属化合物とを含む第 1 混合物を製造する段階と、

30

前記第 1 混合物を第一温度で焼成する段階とを含む、

前記第一温度が 960 以上である、製造方法。

【請求項 14】

前記第 1 混合物を第一温度で焼成する段階の後に、

前記第 1 混合物の焼成体と、Al、Ti、Mg、Zr、W、Y、Sr、Co、Si、Mg、Na、Cu、Fe、Ca、および B からなる群より選択される 1 種以上の第二金属の金属化合物とを含む第 2 混合物を製造する段階と、

前記第 2 混合物を前記第一温度よりも低い第二温度で焼成する段階とをさらに含む請求項 13 に記載の製造方法。

40

【請求項 15】

前記ニッケル系リチウム複合金属水酸化物粒子の平均粒子サイズ (D 5 0) が 4 μ m 以上 8 μ m 以下である請求項 13 または 14 に記載の製造方法。

【請求項 16】

前記第一金属の量の割合が、前記正極活物質の総重量に対して 2500 ~ 6000 ppm である、請求項 13 に記載の製造方法。

【請求項 17】

前記第一金属と前記第二金属との総量の割合が、前記正極活物質の総重量に対して 2500 ~ 6000 ppm である、請求項 14 に記載の製造方法。

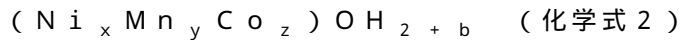
50

【請求項 18】

前記第二温度が 350 ～ 800 である、請求項 14 または 17 に記載の製造方法。

【請求項 19】

前記ニッケル系リチウム複合金属水酸化物粒子が、
下記の化学式 2 で表され、



前記化学式 2 において、 $0.95 < a < 1.2$ 、 $0 < b < 0.02$ 、 $0 < x < 0.6$ 、 $0 < y < 0.4$ 、 $0 < z < 1$ 、 $x + y + z + a = 1$ である、請求項 13 から 18 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 20】

前記第 1 混合物を第一温度で焼成する段階において、複数の結晶粒を含むニッケル系リチウム複合金属水酸化物の単粒子が合成されると同時に、前記ニッケル系リチウム複合金属水酸化物の単粒子の結晶格子に前記第一金属がドーピングされる、請求項 13 から 19 のいずれか一項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願との相互参照

本出願は、2017 年 11 月 22 日付の韓国特許出願第 10 - 2017 - 015674 5 号および 2018 年 11 月 20 日付の韓国特許出願第 10 - 2018 - 0143840 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たすべての内容は本明細書の一部として含まれる。

【0002】

本発明は、高電圧下での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その製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

モバイル機器に対する技術開発と需要増加に伴い、エネルギー源として二次電池の需要が急激に増加している。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】

最近、コバルト (Co) 価格高騰によって、小型電池用正極活物質として現在最も多く使用されるリチウムコバルト酸化物 (LCO) を、安価なリチウムニッケルコバルトマンガン酸化物 (NCM) に代替して価格競争力を高めようとする試みが続いている。

【0005】

NCM の場合、商用セルで上限電圧が 4.2 V で駆動される。NCM を小型機器 4.35 V 上限電圧で使用すれば、既存の LCO に比べて劣る性能を示す問題がある。これは、同一の上限電圧で、LCO に比べて、NCM の場合により多くの Li が脱離しながら、高 SOC (State of Charge, 充電状態) においてより不安定になるからである。その結果、NCM を 4.35 V 以上の高電圧で使用する場合、急激な寿命特性の低下が生じる。

【0006】

これにより、高電圧で駆動可能な安価な正極活物質として寿命特性が改善された NCM 正極活物質の開発が必要である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記の問題を解決して、高電圧下でも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その製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一実施形態では、多数の結晶粒 (grain) を含むニッケル系リチウム複合金属酸化物の単粒子 (Single Particle) ; を提供する。

【0009】

具体的には、前記単粒子は、前記単粒子の結晶格子内にドーピングされた金属 ($M = Al, Ti, Mg, Zr, W, Y, Sr, Co, F, Si, Mg, Na, Cu, Fe, Ca, S$ 、および B からなる群より選択される 1 種以上の金属) を含むか ; 前記単粒子の結晶格子内にドーピングされた金属 ($M = Al, Ti, Mg, Zr, W, Y, Sr, Co, F, Si, Mg, Na, Cu, Fe, Ca, S$ 、および B からなる群より選択される 1 種以上の金属) と共に、前記単粒子の表面にコーティングされた金属 ($M' = Al, Ti, Mg, Zr, W, Y, Sr, Co, F, Si, Mg, Na, Cu, Fe, Ca, S$ 、および B からなる群より選択される 1 種以上の金属) の化合物を含み ; 前記ドーピングされたり、前記表面コーティングされた金属化合物中の金属の総量を $2500 \sim 6000 \text{ ppm}$ 含み ; 前記単粒子に含まれる結晶粒 (grain) のサイズはそれぞれ、 $CuK\alpha X$ 線 ($X - ray$) による測定値で、 $180 \sim 300 \text{ nm}$ である。

【0010】

また、本発明の他の実施形態では、 $D50$ が $8 \mu m$ 以下のニッケル系リチウム複合金属水酸化物粒子 ; リチウム原料物質 ; および金属 ($M = Al, Ti, Mg, Zr, W, Y, Sr, Co, F, Si, Mg, Na, Cu, Fe, Ca, S$ 、および B からなる群より選択される 1 種以上) 化合物 ; を含むが、総量中の前記金属 (M) 化合物の含有量が $2500 \sim 6000 \text{ ppm}$ である第 1 混合物を製造する段階と、前記第 1 混合物を 960 以上の温度で焼成する段階とを含む、リチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供する。

【0011】

一方、前記第 1 混合物を 960 以上の温度で焼成する段階の後に、前記第 1 混合物の焼成体 ; および金属 ($M' = Al, Ti, Mg, Zr, W, Y, Sr, Co, F, Si, Mg, Na, Cu, Fe, Ca, S$ 、および B からなる群より選択される 1 種以上) 化合物 ; を含む第 2 混合物を製造する段階と、前記第 2 混合物を $350 \sim 800$ の温度で焼成する段階とをさらに含んでもよい。

【0012】

この時、前記コーティング元素 M' とドーピング元素 M は、同一であるか異なる元素であってもよい。

【0013】

本発明のさらに他の実施形態によれば、前記正極活物質を含むリチウム二次電池用正極および前記正極を含むリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0014】

本発明によるリチウム二次電池用正極活物質は、高電圧下でも寿命特性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図 1 A】実施例 2 で製造した各正極活物質を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した写真である。

【図 1 B】実施例 4 で製造した各正極活物質を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した写真である。

【図 1 C】実施例 6 で製造した各正極活物質を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した写真である。

【図 1 D】実施例 8 で製造した各正極活物質を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した写真である。

【図 1 E】実施例 10 で製造した各正極活物質を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した

10

20

30

40

50

写真である。

【図 1 F】実施例 1 2 で製造した各正極活物質を走査型電子顕微鏡 (S E M) で観察した写真である。

【図 2 A】H R - T E M を用いて実施例 2 を観察した写真である。

【図 2 B】T E M - A S T A R を用いて実施例 2 を観察した写真である。

【図 2 C】T E M - A S T A R を用いて実施例 2 を観察した写真である。

【図 2 D】T E M - A S T A R を用いて実施例 2 を観察した写真である。

【図 2 E】H R - T E M を用いて比較例 1 を観察した写真である。

【図 2 F】T E M - A S T A R を用いて比較例 1 を観察した写真である。

【図 2 G】T E M - A S T A R を用いて比較例 1 を観察した写真である。

10

【図 3 A】実施例による正極活物質に対するガス発生量を示す。

【図 3 B】比較例による正極活物質に対するガス発生量を示す。

【図 4 A】実験例 4 による寿命特性を比較したグラフである。

【図 4 B】実験例 4 による寿命特性を比較したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 6 】

以下、本発明の一実施形態によるリチウム二次電池用正極活物質の製造方法、これによって製造された正極活物質、そしてこれを含む正極およびリチウム二次電池について説明する。

【 0 0 1 7 】

20

ただし、本明細書および特許請求の範囲において、「多数の結晶粒を含む」というのは、特定範囲の平均結晶サイズを有する 2 以上の結晶粒子が集まってなる結晶体を意味する。この時、前記結晶粒の結晶サイズは、C u K α X 線 (X - r α) による X 線回折分析 (X R D) を用いて定量的に分析される。具体的には、製造された粒子をホルダーに入れて X 線を前記粒子に照射して出る回折格子を分析することによって、結晶粒の平均結晶サイズを定量的に分析することができる。

【 0 0 1 8 】

また、本明細書および特許請求の範囲において、D 5 0 は、粒子サイズ分布の 5 0 % 基準における粒子サイズで定義され、レーザ回折法 (l a s e r d i f f r a c t i o n m e t h o d) を用いて測定される。

30

【 0 0 1 9 】

この他、本明細書および特許請求の範囲に使用された用語や単語は、通常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、自ら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できるという原則に則り、本発明の技術的な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。

【 0 0 2 0 】

正極活物質

本発明では、単粒子 (S i n g l e P a r t i c l e) 形態である正極活物質の 2 つの実施形態を提供する。

【 0 0 2 1 】

40

具体的には、前記 2 つの実施形態の単粒子は、共通して、

1) ニッケル系リチウム複合金属酸化物の単粒子 (S i n g l e P a r t i c l e) であり；

2) C u K α X 線 (X - r α) による X 線回折分析の結果、サイズがそれぞれ 1 8 0 ~ 3 0 0 n m の多数の結晶粒 (g r a i n) を含み；

3) その結晶格子内にドーピングされた金属 (M = A l 、 T i 、 M g 、 Z r 、 W 、 Y 、 S r 、 C o 、 F 、 S i 、 M g 、 N a 、 C u 、 F e 、 C a 、 S 、 および B からなる群より選択される 1 種以上の金属) を含む。

4) ただし、前記 2 つの実施形態の単粒子は、表面コーティングの有無で区別される。

4 - 1) より具体的には、一実施形態の単粒子 (以下、「第 1 単粒子」と称する) は

50

、その内部の結晶格子内にドーピングされた金属 ($M = Al, Ti, Mg, Zr, W, Y, Sr, Co, F, Si, Mg, Na, Cu, Fe, Ca, S$ 、およびBからなる群より選択される1種以上の金属)を含むが、その表面はコーティングされていないものである。

4 - 2) 他の実施形態の単粒子 (以下、「第2単粒子」と称する) は、その内部の結晶格子内にドーピングされた金属 ($M = Al, Ti, Mg, Zr, W, Y, Sr, Co, F, Si, Mg, Na, Cu, Fe, Ca, S$ 、およびBからなる群より選択される1種以上の金属)を含みかつ、その表面にコーティングされた金属酸化物 ($M' = Al, Ti, Mg, Zr, W, Y, Sr, Co, F, Si, Mg, Na, Cu, Fe, Ca, S$ 、およびBからなる群より選択される1種以上の金属)を含むものである。

10

4 - 3) ただし、前記第1および第2単粒子において、その内部の結晶格子内にドーピングされた金属；およびその表面にコーティングされた金属酸化物中の金属；の総含有量は、2500 ~ 6000 ppmに抑えられる。つまり、前記第1単粒子の場合、その表面にコーティングされた金属酸化物を含まないため、その内部の結晶格子内にドーピングされた金属の含有量が2500 ~ 6000 ppmである。また、前記第2単粒子の場合、その内部の結晶格子内にドーピングされた金属；およびその表面にコーティングされた金属酸化物中の金属；の総含有量が2500 ~ 6000 ppmである。

【0022】

前記第1および第2単粒子は、前記1) ~ 4) の特徴を有することによって、電池の高電圧寿命特性を向上させるのに寄与することができる。

20

【0023】

以下、前記第1および第2単粒子が有する前記1) ~ 4) の特性を詳しく説明する。

【0024】

粒子形態および結晶粒サイズ

1) 一般に、ニッケル系リチウム複合金属酸化物は二次粒子であるが、前記第1および第2単粒子は、単粒子形態で実現されたニッケル系リチウム複合金属酸化物である。

【0025】

具体的には、共沈法によって製造されたニッケル系リチウム複合金属水酸化物の二次粒子を前駆体とし、その前駆体をリチウム原料と混合して960 未満の温度で低温焼成すれば、ニッケル系リチウム複合金属酸化物の二次粒子が得られる。

30

【0026】

しかし、焼成温度を960 以上に高めると、それ以上二次粒子の形態を有さず、単粒子化されたニッケル系リチウム複合金属酸化物が得られる。この時の収得物を前記第1および第2実施形態の単粒子とすれば良い。

【0027】

2) 一方、前記ニッケル系リチウム複合金属酸化物の二次粒子および前記2つの実施形態の単粒子はいずれも、焼成温度にかかわらず、多数の結晶粒 (grain) を含む。ここで、「多数の結晶粒を含む」というのは、特定範囲の平均結晶サイズを有する2以上の結晶粒子が集まってなる結晶体を意味する。この時、前記結晶粒の結晶サイズは、CuK α X線 (X-ray) によるX線回折分析 (XRD) を用いて定量的に分析される。具体的には、製造された粒子をホルダーに入れてX線を前記粒子に照射して出る回折格子を分析することによって、結晶粒の平均結晶サイズを定量的に分析することができる。

40

【0028】

ただし、焼成温度によって、その結晶粒サイズにおいて差が発生しうる。具体的には、960 未満の温度で低温焼成する場合、サイズが180 nm未満の結晶粒が生成される。このように結晶粒のサイズが180 nm未満の場合、単粒子として完璧な形態を有しにくく、その結果、正極活物質と電解液との界面積が大きく、充放電時の体積変化によって粒子間の電解液の接触が増加する虞がある。また、粒子の平均結晶サイズが300 nmを超える場合、結晶粒の肥大化による容量減少の虞がある。

【0029】

50

それに対し、前記第1および第2実施形態の単粒子は、960以上の温度、具体的には960～1100、例えば990～1100で過焼成する場合、結晶粒が粗大化されて、そのサイズがそれぞれ180～300nmに達する単粒子を含むことができる。

【0030】

このように粗大化された結晶粒(180～300nm)を含む第1および第2単粒子は、それより小さい結晶粒を含むニッケル系リチウム複合金属酸化物の二次粒子に比べて、比表面積(BET)が小さくて、電解液との反応性が低く、ガス発生および内部金属溶出が低減できる。

【0031】

一方、粒子の形態を問わず、同一の組成の時、焼成温度が増加するほど単粒子サイズおよび単粒子内の結晶粒サイズが増加することが一般的である。ただし、CuK α X線(X-r α)によるX線回折分析の結果としては、同一の組成の時、前記2つの実施形態の単粒子の結晶粒サイズは、1010で過焼成した場合(実施例7～12)より、990で過焼成した場合(実施例1～6)により大きかった。これは、1010で過焼成した場合(実施例7～12)、一般的な傾向を抜け出すというよりは、焼成温度に応じた単粒子のかたまりの程度およびこれを測定する機器に関連づけられる。

【0032】

990で過焼成した場合(実施例1～6)、相対的に小さい単粒子がある程度かたまってまるで二次粒子のように見えることがある。よって、XRDでは、その二次粒子のように見える状態を認識し、その単粒子間の境界をまるで結晶粒界(grain boundary)として認識して、単粒子サイズを結晶粒サイズとして検出すると把握される。

【0033】

これとは異なり、1010で過焼成した場合(実施例7～12)、相対的に大きい単粒子がある程度距離を維持して独立しているように見えることがある。よって、XRDでは、その独立した単粒子を認識し、単粒子内の結晶粒サイズをきちんと認識すると把握される。

【0034】

平均粒子サイズ(D50)および結晶構造

前記ニッケル系リチウム複合金属酸化物の二次粒子および前記2つの実施形態の単粒子は、平均粒子サイズ(D50)と結晶構造においても相違がある。

【0035】

前記ニッケル系リチウム複合金属酸化物の二次粒子の平均粒子サイズ(D50)が10 μ m～18 μ mであり、前記2つの実施形態の単粒子が有する平均粒子サイズ(D50)は3.5 μ m以上～8 μ m以下であってもよい。

【0036】

このように粒子のD50が減少するにつれて活物質のBET比表面積が増加するが、粒子サイズの減少によるBETの増加よりは、過焼成による前記結晶粒サイズの増加によるBETの減少が大きい。その結果として、電解液と正極活物質との界面積が最小化されて副反応が低減され、電池性能が改善される。また、活物質を小粒子化することによって、容量および効率が増加し、単粒子化をより容易に進行させることができる。

【0037】

前記2つの実施形態の単粒子の平均粒子サイズ(D50)が3.5 μ m未満の場合、電解液と正極活物質の耐久性の低下が懸念され、8 μ mを超える場合、過焼成による容量減少および寿命特性の減少が懸念されるので、前記2つの実施形態の単粒子が有する平均粒子サイズ(D50)は3.5 μ m以上～8 μ m以下に制御することができる。

【0038】

一方、前記ニッケル系リチウム複合金属酸化物の二次粒子は、その内部の全面において、結晶格子構造が層状(layered)構造であってもよい。これは、960未満の温度で、粒子の表面から中心に至るまで、リチウム(Li)層-陽イオン(cation mixing)層-リチウム(Li)層-陽イオン(cation mixing)層

10

20

30

40

50

の層状構造が均一に形成されたことに起因する。

【0039】

それに対し、前記2つの実施形態の単粒子は、その中心部と表面部での結晶構造が互いに異なってもよい。これは、960以上の温度で、粒子の表面部の構造がそれ以上層状(layered)構造に維持されず、岩塩(rock salt)構造、スピネル(spinel)構造、またはこれらが混在した構造に変化するのに起因し得る。具体的には、960以上、具体的には960~1100、例えば990~1100の温度で、前記ニッケル系リチウム複合金属酸化物の単粒子の表面でリチウムの一部が失われ、その下部の Ni^{2+} イオンはその基底のリチウム(Li)層に移動するなど、陽イオン(cation mixing)層の退化が連鎖的に起こる。このような連鎖的な反応は、前記ニッケル系リチウム複合金属酸化物の単粒子の表面から特定深さに至るまで起こり得る。

10

【0040】

具体的には、前記2つの実施形態の単粒子は、互いに異なる結晶格子構造(crystal lattice structure)を有する、表面部と中心部を有することができる。

【0041】

より具体的には、前記2つの実施形態の単粒子の表面部は、各単粒子の表面から、各単粒子の半径の0.13~5.26%の深さ、例えば0.13~2.63%の深さに至る領域で、岩塩(rock salt)構造、スピネル(spinel)構造、またはこれらが混在した構造；を含むことができる。一方、前記2つの実施形態の単粒子の中心部は、前記表面部との界面から、前記単粒子の中心に至る領域で、層状(layered)構造；を含むことができる。

20

【0042】

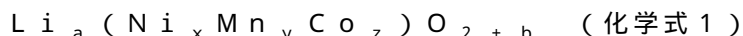
前記ニッケル系リチウム複合金属酸化物の二次粒子の層状(layered)構造の表面部に比べて、前記2つの実施形態の単粒子が有する岩塩(rock salt)構造、スピネル(spinel)構造、またはこれらが混在した構造；の表面部は、電解液との反応性が小さく、構造的に安定的であり、4.2V超過、4.4V以上、さらに4.45V以上の充電電圧を適用してもその構造の安定性が維持できる。

【0043】

30

組成

3) 前記第1単粒子は、下記の化学式1で表されるリチウム複合金属酸化物の結晶構造内にドーピングされた金属(M)を含むことができ；前記第2実施形態の単粒子は、下記の化学式1で表されるリチウム複合金属酸化物の結晶構造内にドーピングされた金属を含むと同時に、前記単粒子の表面にコーティングされた金属化合物を含むことができる。



前記化学式1において、a、x、y、およびzは、リチウム複合金属酸化物内の各元素のモル比を表す。

【0044】

前記第1および第2単粒子の結晶格子内にドーピングされた金属(M)と、前記第2単粒子の表面にコーティングされた金属化合物の金属(M')は、互いに同一であるか異なり、それぞれAl、Ti、Mg、Zr、W、Y、Sr、Co、F、Si、Mg、Na、Cu、Fe、Ca、S、およびBからなる群より選択される1種以上の金属であってもよい。

40

【0045】

前記第1および第2単粒子において、前記元素(M)は、元素Mの位置選好度によって粒子の一部表面にのみ位置していてもよく、粒子の表面から粒子の中心方向に減少する濃度勾配を有して位置していてもよいし、または粒子全体にわたって均一に存在していてもよい。

【0046】

50

前記第 1 および第 2 単粒子のような元素 (M) によってドーピング、またはコーティングおよびドーピングされる場合、特に表面構造の安定化で活物質の高電圧特性がさらに改善される。前記元素の中でも、表面構造の安定化効果の卓越性を考慮する時、前記元素 (M) は、具体的には、Ti、Mg、およびZrの3元素が共にドーピング、またはコーティングおよびドーピングされていてもよく、またはZr単独でドーピング、またはコーティングおよびドーピングされていてもよい。

【0047】

このような元素 (M) は、2500 ~ 6000 ppm の量でドーピング、またはコーティングおよびドーピングされていてもよい。元素 (M) の含有量が2500 ppm未満の場合、元素 (M) のドーピング、コーティングによる構造安定化効果がわずかであり、6000 ppmを超える場合、容量低下、抵抗増加による寿命特性およびレート特性低下の虞がある。元素 (M) 含有量の制御による改善効果の卓越性を考慮する時、前記元素 (M) は、具体的には2500 ~ 5500 ppm、さらに具体的には3500 ~ 5000 ppmの量でコーティングまたはドーピングされていてもよい。

【0048】

一方、前記化学式 1 は、一般に知られたニッケル系リチウム複合金属酸化物の二次粒子の組成によれば良い。

【0049】

例えば、前記化学式 1 において、リチウム (Li) は、a に相当する量、具体的には $0.95 \leq a \leq 1.2$ の量で含まれる。a が 0.95 未満の場合、正極活物質と電解質との間の接触界面で発生する界面抵抗の増加で電池の出力特性が低下する虞がある。一方、a が 1.2 を超える場合、電池の初期放電容量が減少する虞がある。発明の一実施形態による活物質の特徴的構造との組み合わせの効果を検討する時、前記 a は、より具体的には $0.98 \leq a < 1.07$ 、さらにより具体的には $a = 1$ であってもよい。

【0050】

また、前記化学式 1 において、ニッケル (Ni) は、二次電池の高電位化および高容量化に寄与する元素であって、x に相当する量、具体的には $x + y + z = 1$ を満たす条件下で $0 < x < 0.6$ の量で含まれる。x 値が 0 の場合、充放電容量特性が低下する虞があり、x 値が 0.6 以上の場合、活物質の構造および熱安定性の低下、これに伴う寿命特性低下の虞がある。ニッケル含有量の制御による高電位化および高容量化の効果を検討する時、前記ニッケルは、より具体的には $x + y + z = 1$ を満たす条件下で $0.4 \leq x < 0.6$ 、さらにより具体的には $0.5 \leq x < 0.6$ の量で含まれる。

【0051】

さらに、前記化学式 1 において、マンガン (Mn) は、活物質の熱安定性の向上に寄与する元素であって、y に相当する量、具体的には $x + y + z = 1$ を満たす条件下で $0 \leq y < 0.4$ の量で含まれる。y が 0.4 を超えると、マンガン溶出量の増加で寿命特性低下の虞がある。マンガン含有量の制御による活物質の熱安定性の改善および寿命特性の向上効果を検討する時、前記マンガンは、 $x + y + z = 1$ を満たす条件下で、より具体的には $0.1 \leq y < 0.4$ 、さらにより具体的には $0.1 \leq y \leq 0.3$ の量で含まれる。

【0052】

また、前記化学式 1 において、コバルト (Co) は、活物質の充放電サイクル特性の向上に寄与する元素であって、z に相当する量、具体的には $x + y + z = 1$ を満たす条件下で $0 \leq z < 1$ の量で含まれる。z = 1 の場合、構造安定性の低下で充放電容量が低下する虞がある。コバルト含有量の制御による活物質のサイクル特性の向上効果を検討する時、前記コバルトは、より具体的には $0.1 \leq z < 0.4$ 、さらにより具体的には $0.1 \leq z \leq 0.3$ の量で含まれる。

【0053】

つまり、前記化学式 1 において、 $a = 1$ 、 $0 \leq b \leq 0.02$ 、 $0.4 \leq x < 0.6$ 、 $0.1 \leq y < 0.4$ 、 $0.1 \leq z < 0.4$ 、 $x + y + z = 1$ であってもよいし、さらにより具体的には、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}$

10

20

30

40

50

O_2 などであってもよいし、これらのいずれか1つまたは2以上の混合物が正極活物質内に含まれる。

【0054】

正極活物質の製造方法

本発明では、前記2つの実施形態の単粒子を製造する方法を提供する。

【0055】

具体的には、前記第1単粒子は、

D50が8 μ m以下のリチウム複合金属水酸化物粒子；リチウム原料物質；および金属（M = Al、Ti、Mg、Zr、W、Y、Sr、Co、F、Si、Mg、Na、Cu、Fe、Ca、S、およびBからなる群より選択される1種以上）化合物；を含む第1混合物を製造する段階と、

10

前記第1混合物を960以上の温度で焼成する段階とを含む一連の工程により製造することができる。

【0056】

前記第1混合物を960以上の温度で焼成する段階において、多数の結晶粒（grain）を含むニッケル系リチウム複合金属酸化物の単粒子（Single Particle）が合成されると同時に、前記リチウム複合金属酸化物の単粒子の結晶格子に前記金属（M）化合物中の金属（M）がドーピングされ、最終的に前記第1単粒子を得ることができる。

【0057】

20

最終的に得られる第1単粒子内のドーピング金属の含有量を考慮して、前記第1混合物の総量中、前記金属（M）化合物の含有量が2500～6000ppmとなるように制御することができる。

【0058】

一方、前記第2単粒子は、

D50が8 μ m以下のニッケル系リチウム複合金属水酸化物粒子；リチウム原料物質；および金属（M = Al、Ti、Mg、Zr、W、Y、Sr、Co、F、Si、Mg、Na、Cu、Fe、Ca、S、およびBからなる群より選択される1種以上）化合物；を含む第1混合物を製造する段階と、

前記第1混合物を960以上の温度で焼成する段階と、

30

前記第1混合物の焼成体；および金属（M' = Al、Ti、Mg、Zr、W、Y、Sr、Co、F、Si、Mg、Na、Cu、Fe、Ca、S、およびBからなる群より選択される1種以上）化合物；を含む第2混合物を製造する段階と、

前記第2混合物を350～800の温度で焼成する段階とを含む一連の工程により製造することができる。

【0059】

前記第1単粒子と同様に、前記第2単粒子の製造時にも、前記第1混合物を960以上の温度で焼成する段階において、多数の結晶粒（grain）を含むニッケル系リチウム複合金属酸化物の単粒子（Single Particle）が合成されると同時に、前記リチウム複合金属酸化物の単粒子の結晶格子に前記金属（M）化合物中の金属（M）がドーピングされる。

40

【0060】

ただし、前記第1単粒子とは異なり、前記第1混合物の焼成体；および金属（M'）化合物；を含む第2混合物を製造した後、前記第2混合物を350～800の温度で焼成する段階をさらに含み、最終的に前記第2単粒子を得ることができる。

【0061】

また、前記第1混合物および前記第2混合物の総量中、前記金属（M）化合物および前記金属（M'）化合物の総含有量が2500～6000ppmとなるようにする。

【0062】

前記第1および第2単粒子を製造する方法に関連して、前述した説明との重複する説明

50

は除くものの、工程上の特徴を詳しく説明する。

【0063】

焼成工程

前記第1および第2単粒子の製造時、共通して、前記第1混合物、つまり、D50が8 μm 以下のリチウム複合金属水酸化物粒子；リチウム原料物質；および金属(M)化合物の混合物を960以上の温度で焼成すれば、多数の結晶粒(grain)を含むリチウム複合金属水酸化物の単粒子(Single Particle)が合成されると同時に、前記リチウム複合金属水酸化物の単粒子の結晶格子に前記金属(M)化合物の金属(M)がドーピングされる。

【0064】

10

前記焼成温度は、単粒子化、結晶粒サイズ制御などの前述した事項を考慮して、960以上の温度に制御することができる。より具体的には、前記焼成温度を960~1100、例えば990~1100に制御することができる。特にNiの組成が0.6未満で含まれる場合、960未満の温度では過焼成が起こらないことがある。したがって、焼成温度が960未満であれば、製造される活物質のD50が本発明による範囲に大きくなく、高SOCで電解液と正極活物質との副反応が発生して電池性能が低下する虞がある。これに対し、1100を超えると、結晶粒の肥大化による容量減少の問題があつて、好ましくない。

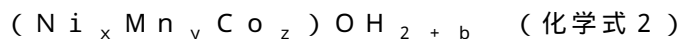
【0065】

前記過焼成工程は、酸素を含む酸化性雰囲気下で行われ、より具体的には、酸素含有量20体積%以上の雰囲気下で行われる。

20

【0066】

前記D50が8 μm 以下のリチウム複合金属水酸化物粒子は、前述した一実施形態の単粒子を製造するための前駆体で、下記の化学式2で表されるものであつてもよい：



前記化学式2において、0.95 $\leq a \leq 1.2$ 、0 $\leq b \leq 0.02$ 、0 < x < 0.6、0 $\leq y \leq 0.4$ 、0 $\leq z < 1$ 、x + y + z + b = 1である。

【0067】

前記リチウム複合金属水酸化物粒子の平均粒子サイズ(D50)は、より具体的には4 μm 以上~8 μm 以下であつてもよい。前記範囲の前駆体のサイズに正極活物質を製造する時、4 μm 以上~8 μm 以下のD50を有しかつ、単粒子化された形態の正極活物質の製造が可能である。

30

【0068】

具体的には、前記前駆体は、D50が8 μm 以下のリチウム複合金属水酸化物粒子は、ニッケル、コバルト、およびマンガンを含む酸化物、水酸化物、またはオキシ水酸化物などであつてもよい。

【0069】

前記前駆体は、ニッケル、コバルト、およびマンガンの原料物質を前記化学式1に定義された含有量となるように使用し、最終的に製造される前駆体の平均粒子サイズ(D50)が7マイクロメートル以下となるようにすることを除けば、通常の方法によって製造される。一例として、ニッケル酸化物、コバルト酸化物、およびマンガン酸化物を混合後、熱処理する固相法によって製造されてもよく、またはニッケル、コバルト、およびマンガンをそれぞれ含む金属塩を溶媒、具体的には水、または水と均一に混合可能な有機溶媒(具体的には、アルコールなど)と水との混合物に添加して共沈反応させることによって製造される。

40

【0070】

また、前記リチウム原料物質は、リチウム含有酸化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、ハライド、水酸化物、またはオキシ水酸化物などが使用可能であり、具体的には、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 、 LiNO_2 、 LiOH 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 LiH 、 LiF 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 CH_3COOLi 、 Li_2O 、

50

Li_2SO_4 、 CH_3COOLi 、または $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ などが挙げられる。これらのいずれか1つまたは2以上の混合物が使用可能である。なかでも、前記リチウム複合金属酸化物形成用前駆体との反応時の反応効率および副反応物生成の減少効果を考慮する時、前記リチウム原料物質は、 Li_2O または Li_2CO_3 であってもよい。

【0071】

また、前記ドーピング元素Mの原料物質は、元素M含有酸化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、ハライド、水酸化物、またはオキシ水酸化物などが使用できる。この時、前記Mは、先に説明した通りである。

【0072】

このようなりチウム複合金属酸化物形成用前駆体、リチウム原料物質、および元素MまたはM'の原料物質は、最終的に製造される化学式1のりチウム複合金属酸化物でのリチウム含有量、および正極活物質内に含まれる元素Mの含有量範囲（製造方法において、MとM'の総和に対応）を満たすようにする含有量で混合して使用できる。

【0073】

コーティング工程

前記第2単粒子の製造時には、追加的に、前記第1混合物を960以上の温度で焼成する段階の後に、前記第1混合物の焼成体；および金属（M' = Al、Ti、Mg、Zr、W、Y、Sr、Co、F、Si、Mg、Na、Cu、Fe、Ca、S、およびBからなる群より選択される1種以上）化合物；を含む第2混合物を製造する段階と、前記第2混合物を350～800の温度で焼成する段階とをさらに含んでもよい。

【0074】

このような工程をさらに含むと、前記単粒子の表面全体または部分に、金属（M'）化合物を含むコーティング層が形成され、前記金属化合物の形態は、例えば、金属酸化物形態であってもよい。

【0075】

この時、前記コーティング元素M'は、ドーピング元素Mと同一であるか異なる元素であってもよい。また、前記コーティング元素M'の原料物質は、元素M'含有酸化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、ハライド、水酸化物、またはオキシ水酸化物などが使用できる。この時、前記Mは、先に説明した通りである。前記コーティング層を形成するための追加の熱処理工程は、350～800の温度、より具体的には350～650の温度で行われ、ドーピングの場合と同様に、酸化性雰囲気下で行われてもよい。

【0076】

追加のコーティングのための2次熱処理温度が350未満であれば、コーティング層が十分に形成されないことがあり、800を超えると、陽イオン混合、容量およびレート特性低下の問題があって、好ましくない。

【0077】

後処理工程

一方、前記第1単粒子の製造時の前記過焼成後；そして前記第2単粒子の製造時の2次熱処理後にはそれぞれ、冷却工程が選択的にさらに行われてもよい。

【0078】

前記冷却工程は、通常の方法によって行われ、具体的には、大気雰囲気下で自然冷却、熱風冷却などの方法によって行われる。

【0079】

前記製造方法によって製造されたりチウム二次電池用正極活物質は、比表面積（BET）が減少することによって電解液との界面積が減少し、また、過焼成によって活物質内の残留リチウム量が減少することによって電解液との副反応が減少できる。これにより、前記正極活物質は、4.35V以上の高電圧下の電池駆動時において優れた電池性能および寿命特性を示すことができ、特に構造安定化で優れた高温寿命特性を示すことができる。

【0080】

10

20

30

40

50

リチウム二次電池

本発明のさらに他の実施形態によれば、前記2つの実施形態の単粒子のうちのいずれか1つを正極活物質として含むリチウム二次電池用正極および前記正極を含むリチウム二次電池が提供される。

【0081】

前記正極活物質を用いて製造された正極およびリチウム二次電池は、高SOCでもより優れた寿命特性を示すことができる。

【0082】

具体的には、前記正極は、正極集電体と、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とを含む。

10

【0083】

前記正極集電体は、電池に化学的変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限定はなく、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使用できる。また、前記正極集電体は、 $3\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ 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、箔、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体などの多様な形態で使用可能である。

【0084】

また、前記正極活物質層は、先に説明した正極活物質と共に、導電材およびバインダーを含むことができる。

20

【0085】

この時、前記導電材は、電極に導電性を付与するために使用されるものであって、構成される電池において、化学変化を引き起こすことなく電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。具体例としては、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；天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末または金属繊維；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；またはポリフェニレン誘導体などの導電性高分子などが挙げられ、これらの1種単独または2種以上の混合物が使用できる。前記導電材は、正極活物質層の総重量に対して1重量%～30重量%含まれる。

30

【0086】

また、前記バインダーは、正極活物質粒子間の付着および正極活物質と集電体との接着力を向上させる役割を果たす。具体例としては、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー(PVDF-co-HFP)、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル(polyacrylonitrile)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、デンプン、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンポリマー(EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム(SBR)、フッ素ゴム、またはこれらの多様な共重合体などが挙げられ、これらの1種単独または2種以上の混合物が使用できる。前記バインダーは、正極活物質層の総重量に対して1重量%～30重量%含まれる。

40

【0087】

前記正極は、前記正極活物質を用いることを除けば、通常の正極の製造方法によって製造される。具体的には、前記正極活物質および選択的に、バインダー、および導電材を溶媒下で混合した正極活物質層形成用スラリーを正極集電体上に塗布した後、乾燥および圧延することによって製造される。この時、前記正極活物質、バインダー、導電材の種類および含有量は、先に説明した通りである。

【0088】

前記溶媒としては、当該技術分野で一般に使用される溶媒であってもよいし、ジメチル

50

スルホキシド (dimethyl sulfoxide、DMSO)、イソプロピルアルコール (isopropyl alcohol)、N-メチルピロリドン (NMP)、アセトン (acetone)、または水などが挙げられ、これらの1種単独または2種以上の混合物が使用できる。前記溶媒の使用量は、スラリーの塗布厚さ、製造歩留まりを考慮して、前記正極活物質、導電材、およびバインダーを溶解または分散させ、この後、正極製造のための塗布時に優れた厚さ均一度を示す粘度をもたせる程度であれば十分である。

【0089】

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スラリー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られ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って製造されてもよい。

10

【0090】

本発明のさらに他の実施形態によれば、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、具体的には、電池、キャパシタなどであってもよいし、より具体的には、リチウム二次電池であってもよい。

【0091】

前記リチウム二次電池は、具体的には、正極、前記正極に対向して位置する負極、前記正極と負極との間に介在するセパレータおよび電解質を含み、前記正極は、先に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、セパレータの電極アセンブリを収納する電池容器、および前記電池容器を密封する密封部材を選択的にさらに含んでもよい。

20

【0092】

前記リチウム二次電池において、前記負極は、負極集電体と、前記負極集電体上に位置する負極活物質層とを含む。

【0093】

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限定はなく、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使用できる。また、前記負極集電体は、通常 $3\text{ }\mu\text{m} \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ 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、箔、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体などの多様な形態で使用可能である。

30

【0094】

前記負極活物質層は、負極活物質と共に、選択的に、バインダーおよび導電材を含む。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、および選択的に、バインダーおよび導電材を溶媒下で混合した負極形成用スラリー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後、この支持体から剥離して得られ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って製造されてもよい。

【0095】

前記負極活物質としては、リチウムの可逆的な挿入および脱離が可能な化合物が使用できる。具体例としては、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な、リチウムをドーブおよ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複合体のような、前記金属質化合物と炭素質材料とを含む複合物などが挙げられ、これらのいずれか1つまたは2以上の混合物が使用できる。また、前記負極活物質として金属リチウム薄膜が使用されてもよい。さらに、炭素質材料は、低結晶炭素および高結晶性炭素などがすべて使用可能である。低結晶性炭素としては、軟化炭素 (soft carbon) および硬化炭素 (hard carbon) が代表的であり、高結晶性炭素としては、無定形

40

50

、板状、鱗片状、球状、または繊維状の天然黒鉛または人造黒鉛、キッシュ黒鉛 (Kish graphite)、熱分解炭素 (pyrolytic carbon)、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)、およ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。

【0096】

また、前記バインダーおよび導電材は、先に正極で説明したものと同一であり得る。

【0097】

一方、前記リチウム二次電池において、セパレータは、負極と正極を分離し、リチウムイオンの移動通路を提供するもので、通常、リチウム二次電池でセパレータとして使用さ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の移動に対して低抵抗かつ電解液含湿能力に優れているものが好ましい。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、およびエチレン/メタクリレート共重合体などのようなポリオレフィン系高分子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できる。また、通常の高融点の不織布、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。尚、耐熱性または機械的強度確保のために、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使用されてもよいし、選択的に、単層または多層構造で使用可能である。

【0098】

また、本発明で使用さ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、ゲル状高分子電解質、固体無機電解質、熔融型無機電解質などが挙げられ、これらに限定されるものではない。

【0099】

具体的には、前記電解質は、有機溶媒およびリチウム塩を含むことができる。

【0100】

前記有機溶媒としては、電池の電気化学的反応に關与するイオンが移動可能な媒質の役割を果たせるものであれば特別な制限なく使用可能である。具体的には、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 (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~C₂₀の直鎖状、分枝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) 類などが使用できる。なかでも、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られる高いイオン伝導度および高誘電率を有する環状カーボネート (例えば、エチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートなど) と、低粘度の線状カーボネート系化合物 (例えば、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネ

ート、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~約1:9の体積比で混合して使用する方が、電解液の性能が優れたものになる。

【0101】

前記リチウム塩は、リチウム二次電池で使用さ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使用可能である。具体的には、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 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ などが使用できる。前記リチウム塩の濃度は、0.1M~2.0Mの範囲内で使用するの
10

【0102】

前記電解質には、前記電解質の構成成分以外にも、電池の寿命特性の向上、電池容量の減少抑制、電池の放電容量の向上などを目的として、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-グリム(glyme)、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、N-置換オキサゾリジノン、N,N-置換イミダゾリジン、エチレングリコールジアルキルエーテル、アンモニウム塩、ピロール、2-メトキシエタノール、または三塩化アルミニウムなどの添加剤が1種以上さらに含まれてもよい。この時、前記添加剤は、電解質の総重量に対して0.1重量%~5重量%含まれる。
20

【0103】

前記のように、本発明による正極活物質を含むリチウム二次電池は、優れた放電容量、出力特性および容量維持率を安定的に示すため、携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラなどの携帯用機器、およびハイブリッド電気自動車(hybrid electric vehicle、HEV)などの電気自動車分野などに有用である。

【0104】

これにより、本発明の他の実施形態によれば、前記リチウム二次電池を単位セルとして含む電池モジュールおよびこれを含む電池パックが提供される。
30

【0105】

前記電池モジュールまたは電池パックは、パワーツール(Power Tool);電気自動車(Electric Vehicle、EV)、ハイブリッド電気自動車、およびプラグインハイブリッド電気自動車(Plug-in Hybrid Electric Vehicle、PHEV)を含む電気車;または電力貯蔵用システムのうちのいずれか1つ以上の中大型デバイスの電源として利用可能である。

【0106】

[実施例]

以下、本発明の属する技術分野における通常の知識を有する者が容易に実施できるように本発明の実施例について詳細に説明する。しかし、本発明は種々の異なる形態で実現可能であり、ここで説明する実施例に限定されない。また、以下の試験例において、活物質または前駆体に対する物性の測定時に利用された方法は、下記の通りである：
40

【0107】

1) 平均粒子サイズD50(μm): レーザ回折粒度法(Laser Diffraction Method: Microtrac MT3000)を用いて、前駆体および活物質の粒子サイズ分布の50%および10%基準における粒子サイズをそれぞれ測定した。

【0108】

2) 結晶粒子サイズ(Crystallite size、nm): $\text{CuK}\alpha$ X線(X
50

- $r\alpha$) による XRD (X-Ray Diffraction) を測定する、X 線回折分析器 (Bruker AXS D4-Endeavor XRD) を用いて、単粒子の結晶粒サイズ (Crystallite size、X-size) を測定した。

【0109】

3) ドーピング量および表面コーティングされた金属化合物中の金属量：誘導結合プラズマ分光分析器 (inductively coupled plasma spectrometer; ICP) を用いて、ドーピングされた金属量および / または表面コーティングされた金属化合物中の金属量を測定した。

【0110】

4) 4.35 V フルセルにおける高温特性評価

10

下記の実施例および比較例で製造した正極活物質、カーボンブラック導電材、および PVdF バインダーを、N-メチルピロリドン溶媒中で重量比 96:2:2 の比率で混合して正極形成用スラリー (粘度: 5000 mPa·s) を製造し、これを厚さ 20 μ m のアルミニウム集電体に塗布した後、乾燥圧延して正極を製造した。

【0111】

また、負極活物質として人造黒鉛の MCMB (mesocarbon microbead)、カーボンブラック導電材、PVdF バインダー、BM-L301 分散剤を、N-メチルピロリドン溶媒中で重量比 96.5:0.75:1.25:1.5 の比率で混合して負極形成用スラリーを製造し、これを銅集電体に塗布して負極を製造した。

【0112】

20

前記のように製造された正極と負極との間に多孔性ポリエチレンの分離膜を介在して電極アセンブリを製造し、前記電極アセンブリをケース内部に位置させた後、ケース内部に電解液を注入してリチウム二次電池を製造した。この時、電解液は、エチレンカーボネート / ジメチルカーボネート / エチルメチルカーボネート (EC / DMC / EMC の混合体積比 = 3 / 4 / 3) からなる有機溶媒に 1.15 M 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。

【0113】

高温寿命維持率 (%) : 前記製造したリチウム二次電池を 45 で定電流 / 定電圧 (CC / CV) 条件で 4.35 V / 38 mA まで 0.7 C で充電した後、定電流 (CC) 条件で 2.5 V まで 0.5 C で放電し、その放電容量を測定した。これを 1 ~ 100 サイクルで繰り返し実施し、その結果を図 4 に示した。

30

【0114】

実施例 1 ~ 6 (過焼成温度: 990)

実施例 1

粒子サイズ D50 が 4.2 μ m の Ni_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}(OH)₂ 前駆体 94.91702 g、リチウム原料物質として LiOH 38.86741 g、および元素 M の原料物質として ZrO₂ 0.444807 g、MgO 0.010392 g、TiO₂ 0.02594 g を乾式混合した後、990 で過焼成して、Zr が 3500 ppm、Mg が 250 ppm、Ti が 250 ppm で、正極活物質の総重量に対して Zr / Mg / Ti が 4000 ppm ドーピングされた LiNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}O₂ 正極活物質を製造した。

40

【0115】

実施例 2

5.2 μ m の前駆体を 990 で過焼成し、Zr が 3500 ppm、Mg が 250 ppm、Ti が 500 ppm で、Zr / Mg / Ti を 4250 ppm ドーピングした以外は、前記実施例 1 と同様の方法で行って、Zr / Mg / Ti ドーピングされた正極活物質を製造した。

【0116】

実施例 3

実施例 2 の Zr / Mg / Ti を 4250 ppm ドーピングされた LiNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}O₂ 正極活物質を製造した。

50

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ と元素 M' の原料物質として Al_2O_3 0.026291 g、 B_2O_3 0.028722 g を混合した後、500 で焼成して、Al が 500 ppm、B が 400 ppm で、Al / B が追加的に 900 ppm コーティングされたドーピング正極活物質を製造した。

【0117】

実施例 4

5.2 μm の前駆体を 990 で過焼成し、元素 M の原料物質として ZrO_2 0.44807 g を用いて、Zr が 3500 ppm ドーピングした以外は、前記実施例 1 と同様の方法で行って、Zr ドーピングされた正極活物質を製造した。

【0118】

10

実施例 5

5.2 μm の前駆体を 990 で過焼成し、元素 M の原料物質として ZrO_2 0.698983 g を用いて、Zr が 5500 ppm ドーピングした以外は、前記実施例 1 と同様の方法で行って、Zr ドーピングされた正極活物質を製造した。

【0119】

実施例 6

実施例 2 の Zr / Mg / Ti を 4250 ppm ドーピングされた $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ と元素 M' の原料物質として Al_2O_3 0.078872 g を混合した後、500 で焼成して、Al が追加的に 1500 ppm コーティングされたドーピング正極活物質を製造した。

20

【0120】

実施例 7 ~ 12 (過焼成温度: 1010)

実施例 7

実施例 1 の過焼成温度 990 の代わりに 1010 で過焼成処理した点を除き、実施例 1 と同様の方法で、Zr が 3500 ppm、Mg が 250 ppm、Ti が 250 ppm で、正極活物質の総重量に対して Zr / Mg / Ti が 4000 ppm ドーピングされた $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正極活物質を製造した。

【0121】

実施例 8

実施例 2 の過焼成温度 990 の代わりに 1010 で過焼成処理した点を除き、実施例 2 と同様の方法で、Zr が 3500 ppm、Mg が 250 ppm、Ti が 500 ppm で、Zr / Mg / Ti を 4250 ppm ドーピングした以外は、前記実施例 1 と同様の方法で行って、Zr / Mg / Ti ドーピングされた正極活物質を製造した。

30

【0122】

実施例 9

実施例 3 の過焼成温度 990 の代わりに 1010 で過焼成処理した点を除き、実施例 3 と同様の方法で、Zr / Mg / Ti を 4250 ppm ドーピングされた $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ を製造した。この後、実施例 3 と同様の方法で、Al が 500 ppm、B が 400 ppm で、Al / B が追加的に 900 ppm コーティングされたドーピング正極活物質を製造した。

40

【0123】

実施例 10

実施例 4 の過焼成温度 990 の代わりに 1010 で過焼成処理した点を除き、実施例 4 と同様の方法で、Zr が 3500 ppm ドーピングされた正極活物質を製造した。

【0124】

実施例 11

実施例 5 の過焼成温度 990 の代わりに 1010 で過焼成処理した点を除き、実施例 5 と同様の方法で、Zr が 5500 ppm ドーピングされた正極活物質を製造した。

【0125】

実施例 12

50

実施例 6 の過焼成温度 990 の代わりに 1010 で過焼成処理した点を除き、実施例 6 と同様の方法で、Zr / Mg / Ti 4250 ppm ドーピングされた $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ を製造した。この後、実施例 6 と同様の方法で、Al が追加的に 1500 ppm コーティングされたドーピング正極活物質を製造した。

【0126】

比較例 1

920 で焼成したことを除けば、前記実施例 2 と同様の方法で行って、Zr / Mg / Ti を 4250 ppm ドーピングされた正極活物質を製造した。

【0127】

比較例 2

950 で焼成したことを除けば、前記実施例 2 と同様の方法で行って、Zr / Mg / Ti を 4250 ppm ドーピングされた正極活物質を製造した。

【0128】

比較例 3

Zr 1500 ppm の量でドーピングすることを除けば、前記実施例 4 と同様の方法で行って、Zr 1500 ppm のドーピングされた正極活物質を製造した。

【0129】

比較例 4

Zr 7500 ppm の量でドーピングすることを除けば、前記実施例 4 と同様の方法で行って、Zr 7500 ppm のドーピングされた正極活物質を製造した。

【0130】

比較例 5

Zr ドーピング処理しない以外は、前記実施例 4 と同様の方法で行って、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正極活物質を製造した。

【0131】

比較例 6

11 μm の前駆体を 920 で焼成したことを除けば、前記実施例 2 と同様の方法で行って、Zr / Mg / Ti を 4250 ppm ドーピングされた正極活物質を製造した。

【0132】

比較例 7

12 μm の前駆体を 960 で過焼成し、Zr 1500 ppm の量でドーピングすることを除けば、前記実施例 4 と同様の方法で行って、Zr 1500 ppm のドーピングされた正極活物質を製造した。

【0133】

実験例 1 (CuK α X 線回折 (CuK α XRD) 分析による結晶粒サイズの確認)

前記実施例 2、4、6、8、10、および 12 で製造した各活物質を走査電子顕微鏡 (SEM) などを用いて観察および分析し、その結果を下記の図 1A (実施例 2)、1B (実施例 4)、1C (実施例 6)、1D (実施例 8)、1E (実施例 10)、および 1F (実施例 12) に示した。また、実施例 1 ~ 8、10 ~ 12、および比較例 1 ~ 7 の正極活物質を、X 線回折分析器 (Bruker AXS D4 - Endeavor XRD) を用いて、結晶粒サイズを確認して、その結果を下記表 1 に示した。

【0134】

具体的には、各正極活物質の結晶粒サイズの測定は、Cu ソース (CuK α) を用いて X 線回折 (X-ray diffraction) 分析を実施した後、各分析結果から半値幅 (FWHM、Full Width at Half Maximum) を求め、その半値幅の値を下記式に代入して各結晶粒サイズが求められる。

$$\tau = (K \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta)$$

【0135】

上記式は、シェラーの式 (Scherrer equation) として広く知られており、K は形状係数 (shape factor) で単位なしに 0.9 を代入することが一

10

20

30

40

50

般的であり、 λ は X 線波長、 β は最大強度を有するピーク (p e a k) の半値幅 (F W H M)、 θ はピーク (p e a k) が最大強度を有する角度を代入すれば、結晶粒サイズの τ が求められるのである。

【 0 1 3 6 】

【表 1】

	コーティング、ドーピング総量(ppm)	結晶粒サイズ(nm)
実施例 1	4000	264
実施例 2	4250	233
実施例 3	5150	207
実施例 4	3500	225
実施例 5	5500	233
実施例 6	5750	229
実施例 7	4000	181
実施例 8	4250	194
実施例 1 0	3500	194
実施例 1 1	5500	195
実施例 1 2	5750	206
比較例 1	4250	151
比較例 2	4250	178
比較例 3	1500	215
比較例 4	7500	239
比較例 5	0	232
比較例 6	4250	154
比較例 7	1500	199

【 0 1 3 7 】

図 1 A ~ 1 F を参照すれば、本発明により製造された活物質は、 $3.5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ の粒子サイズを有する単粒子形態に製造されることを確認することができる。

【 0 1 3 8 】

また、表 1 を参照すれば、平均粒子サイズ $7 \mu\text{m}$ 以下の前駆体を用い、 960°C 以上で過焼成する場合 (実施例 1 ~ 1 2)、CuK α X 線 (X - r a) によって測定された結晶粒サイズが $180 \sim 300 \text{ nm}$ の範囲の比較的大きい値を有することを確認することができる。それに対し、焼成温度が 960°C 未満の場合 (比較例 1、2、および 6) には、前駆体のサイズに関係なく結晶粒サイズが 180 nm 未満と小さくて過焼成されないことを確認した。

【 0 1 3 9 】

一方、同一の組成の時、焼成温度が増加するほど単粒子サイズおよび単粒子内の結晶粒サイズが増加することが一般的である。ただし、CuK α X 線 (X - r a) によって測定されたところでは、同一の組成の時、CuK α X 線 (X - r a) によって測定された結晶粒のサイズは、 1010°C で過焼成した場合 (実施例 7 ~ 1 2) より、 960°C で過焼成した場合 (実施例 1 ~ 6) により大きかった。これは、 1010°C で過焼成した場合 (実施例 7 ~ 1 2)、一般的な傾向から抜け出すというよりは、焼成温度に応じた単粒子のかたまりの程度およびこれを測定する機器に関連づけられる。

【 0 1 4 0 】

960°C で過焼成した場合 (実施例 1 ~ 6)、相対的に小さい単粒子がある程度かたまってまるで二次粒子のように見えることがある。よって、XRD では、その二次粒子のよ

うに見える状態を認識し、その単粒子間の境界をまるで結晶粒界 (grain boundary) として認識して、単粒子サイズを結晶粒サイズとして検出すると把握される。

【 0 1 4 1 】

これとは異なり、1 0 1 0 で過焼成した場合 (実施例 7 ~ 1 2)、相対的に大きい単粒子がある程度距離を維持して独立しているように見えることがある。よって、XRDでは、その独立した単粒子を認識し、単粒子内の結晶粒サイズをきちんと認識すると把握される。

【 0 1 4 2 】

つまり、9 6 0 で過焼成した場合 (実施例 1 ~ 6) および 1 0 1 0 で過焼成した場合 (実施例 7 ~ 1 2) を比較する時、CuK α X線 (X - r α) によって測定された結晶粒サイズは、前者の方がより大きく現れるのは、測定機器上の限界によるものである。

【 0 1 4 3 】

ただし、9 6 0 で過焼成した場合 (実施例 1 ~ 6) および 1 0 1 0 で過焼成した場合 (実施例 7 ~ 1 2) とともに、実際の結晶粒サイズはCuK α X線 (X - r α) によって測定された値の誤差範囲 ($\pm 1 \%$) 内にあるものであるもので、1 8 0 ~ 3 0 0 nmの範囲内にあるのである。

【 0 1 4 4 】

実験例 2 (結晶構造評価)

TEM - A S T A R と HR - T E M を用いて、実施例 2 および比較例 1 をそれぞれ観察した。具体的には、実施例 2 の HR - T E M イメージは図 2 A に示し、その表面部に対する TEM - A S T A R イメージは図 2 B および 2 C に示し、その中心部に対する TEM - A S T A R イメージは図 2 D に示した。また、比較例 1 の HR - T E M イメージは図 2 E に示し、その表面部に対する TEM - A S T A R イメージは図 2 F に示し、その中心部に対する TEM - A S T A R イメージは図 2 G に示した。

【 0 1 4 5 】

図 2 A ~ 図 2 G を参照すれば、同一の組成でも、前駆体の焼成温度に応じて表面部の結晶構造が異なることが分かる。具体的には、過焼成されない比較例 1 の場合、その粒子の表面から中心に至るまでの結晶格子構造 (crystal lattice structure) が層状 (layered) 構造に一定に形成されたことが確認される。

【 0 1 4 6 】

それに対し、過焼成された実施例 2 の場合、中心部と表面部の結晶構造が異なることが確認される。より具体的には、過焼成された実施例 2 の単粒子 D 5 0 は 6 . 8 μ m であり、その表面部から 2 5 nm の深さまでは岩塩構造、スピネル (spinel) 構造、またはこれらが混在した構造 ; であり、その中心部は層状構造である。

【 0 1 4 7 】

実験例 3 (ガス発生量評価)

前記実施例および比較例による正極活物質に対して、それぞれのガス発生量を測定して、下記表 2 および 3、図 3 A および 3 B に示した。

【 0 1 4 8 】

具体的には、それぞれのガス発生量の測定方法は、次の通りである。

【 0 1 4 9 】

4 . 3 5 V の電圧 (フルセル基準) で充電された N C M 電極 (片面あたりのローディング量 : 1 0 0 0 m g / c m ²) 2 枚、および分離膜 2 枚をコインセルの下板に置いてガスケットで固定させた後、電解液 (D E C R E F . (E C / P C / D E C = 3 / 1 / 6、V C / P S = 0 . 5 / 1 W t %)) 8 0 μ l を 2 回真空後注入し、6 . 5 $\times$ 1 0 c m の規格のアルミニウムパウチ (A l p o u c h) を用いて、各面を 0 . 5 c m の厚さに真空シーリング (v a c u u m s e a l i n g) した。ここで、真空シーリングは、モノセル真空シーリング 9 5 k P a / 9 3 k P a の条件でシーリングしたことを意味する。この後、6 0 のコンベクションオーブン (c o n v e c t i o n o v e n) で 2 週間保存後、電池内のガス発生量を測定した。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 0 】

【表 2】

	ガスの種類	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
ガス発生量 (uL)	H ₂	0	0	0	0	0	0
	CO	586.4	524.8	535.6	597.2222222	402.7	262.2504537
	CO ₂	899.7	891.3	871.1	805.5555556	639.2	412.8856624
	CH ₄	0	0	0	0	0	0
	C ₂ H ₂	0	0	0	0	0	0
	C ₂ H ₄	101.2	118.3	100.8	81.1965812	117.8	0
	C ₂ H ₆	0.0	0.0	0.0	0	0.0	0
	C ₃ H ₆	49.8	50.8	46.8	25.64102564	40.7	26.31578947
	C ₃ H ₈	0.0	0.0	0.0	0	0.0	0
	Σ (9種のガス)	1638.6	1582.7	1556.8	1509.6	1203.7	701.4519056

10

【 0 1 5 1 】

【表 3】

	ガスの種類	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 1 0	実施例 1 1	実施例 1 2
ガス発生量 (uL)	H ₂	0	0	0	0	0	0
	CO	597.2222222	295.4545455	504.8638132	283.7620579	486.0486049	95.54140127
	CO ₂	805.5555556	795.4545455	885.2140078	1020.900322	612.9612961	286.6242038
	CH ₄	0	0	0	0	0	0
	C ₂ H ₂	0	0	0	0	0	0
	C ₂ H ₄	81.1965812	215.9090909	97.27626459	138.2636656	0	222.9299363
	C ₂ H ₆	0	0	0	0	0	0
	C ₃ H ₆	25.64102564	147.7272727	35.9922179	52.25080386	19.8019802	53.07855626
	C ₃ H ₈	0	0	0	0	0	0
	Σ (9種のガス)	1506.410256	1454.545455	1527.237354	1495.2	1116.111611	658.1740977

20

30

【 0 1 5 2 】

表 2 および 3、図 3 A および 3 B によれば、960 以上で過焼成する場合（実施例 1 ~ 12）、ガス発生量が顕著に低下することを確認することができる。

【 0 1 5 3 】

960 で過焼成した場合（実施例 1 ~ 6）および 1010 で過焼成した場合（実施例 7 ~ 12）を比較する時、後者のガス発生量がより少ないが、これは、残留リチウム量が減少したことと、過焼成された粒子内部のクラック（Crack）および粒子表面の界面が減少したことに起因するものである。ここで、粒子内部のクラック（Crack）および粒子表面の界面は、電解液との副反応が発生しうる部位であるが、そのような副反応発生可能部位が減少することによってガス発生量が顕著に減少したのである。

40

【 0 1 5 4 】

実験例 4（電池の高温駆動特性評価）

前記実施例および比較例による正極活物質を用いて正極形成用スラリーおよびリチウム二次電池を製造した後、高温寿命特性を評価し、その結果を下記図 4 A および 4 B に示した。

50

【 0 1 5 5 】

図 4 A および 4 B を参照すれば、前駆体粒子の過焼成、およびドーピング（およびコーティング）の含有量限定の技術的構成をすべて有する実施例 1 ～ 1 2 の活物質は、優れた高電圧、高温寿命特性を示した。それに対し、過焼成条件を満足しない比較例 1 および 2 は、1 0 0 サイクルで 8 5 % 以下に減少し、次第にその傾きが大きくなることから、1 0 0 サイクル後にはさらに急激に減速すると予想され、コーティングおよびドーピング含有量の条件を外れる比較例 3 および 4 は、サイクルが進行するほど容量維持率が減少し、その傾きがサイクルが進行するほど減少することから、1 0 0 サイクル後にさらに減少することを確認し、コーティングおよびドーピングを行わない比較例 5 は、初期には優れた容量維持率を示すものの、7 0 サイクル後に急激な減少が現れることを確認することができ、過焼成も行われず前駆体の粒子サイズも大きい比較例 6 は、初期から急激な容量の低下を確認することができ、過焼成されたものの、前駆体の粒子サイズおよびコーティング、ドーピング含有量が本願発明の限定事項を満足しない比較例 7 は、初期に急激な容量減少と共に、サイクルに応じた寿命特性が低下することを確認することができる。

10

【 0 1 5 6 】

特に、9 6 0 で過焼成した場合（実施例 1 ～ 6 ）より、1 0 1 0 で過焼成した場合（実施例 7 ～ 1 2 ）に電池の容量がさらに優れたものに維持されることを確認することができる。これは、実験例 3 から確認されたガス発生量と関係される。具体的には、9 6 0 で過焼成した場合（実施例 1 ～ 6 ）より、C o 溶出量が低い 1 0 1 0 で過焼成した場合（実施例 7 ～ 1 2 ）の電池において電気化学的特性が向上できるのである。

20

【 0 1 5 7 】

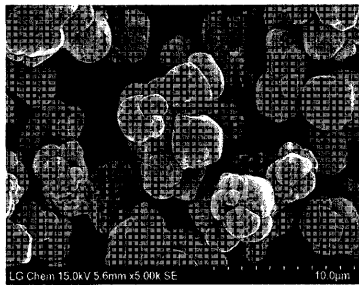
ただし、9 6 0 で過焼成した場合（実施例 1 ～ 6 ）および 1 0 1 0 で過焼成した場合（実施例 7 ～ 1 2 ）とも、比較例に比べて容量維持率が顕著に改善されたのである。

【 0 1 5 8 】

以上、本発明の好ましい実施例について詳細に説明したが、本発明の権利範囲はこれに限定されるものではなく、以下の特許請求の範囲で定義している本発明の基本概念を利用した当業者の様々な変形および改良形態も本発明の権利範囲に属する。

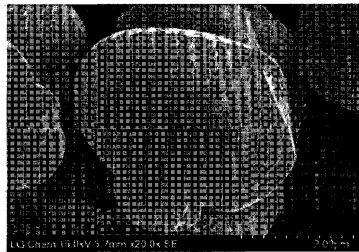
【図 1 a】

【図 1a】



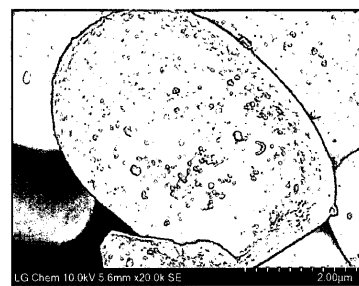
【図 1 b】

【図 1b】



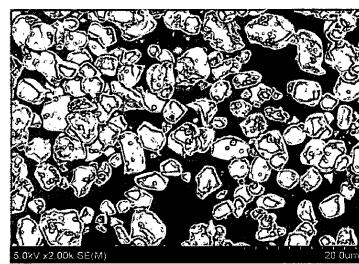
【図 1 c】

【図 1c】



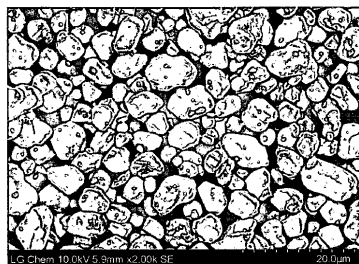
【図 1 d】

【図 1d】



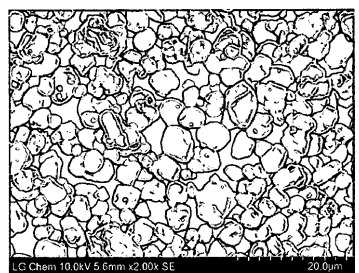
【図 1 e】

【図 1e】

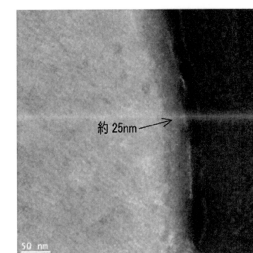


【図 1 f】

【図 1f】

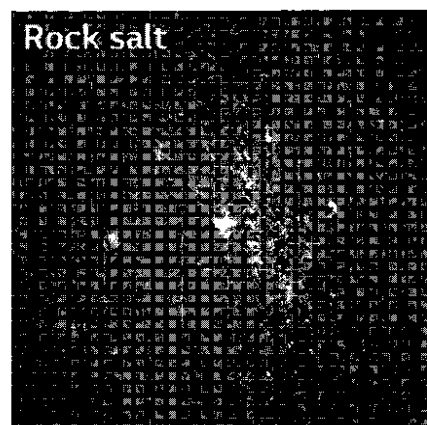


【図 2 A】



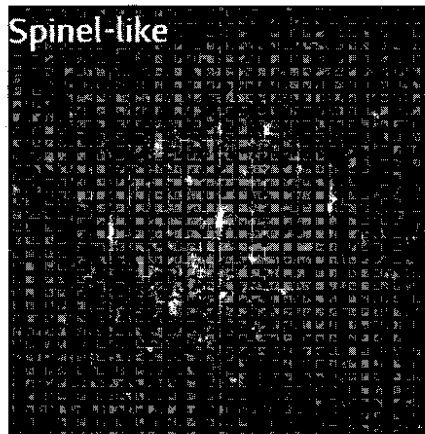
【図 2 B】

【図 2b】



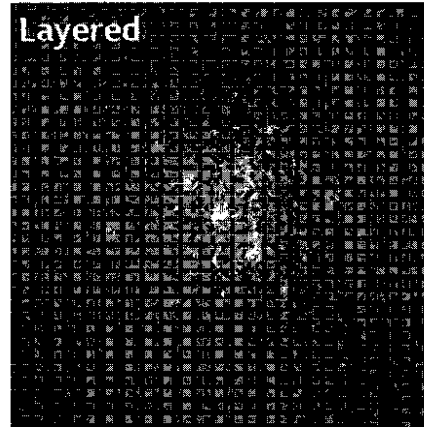
【図 2 C】

【図 2c】



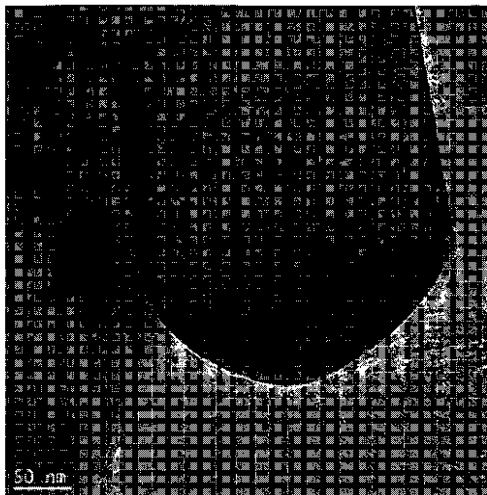
【図 2 D】

【図 2d】

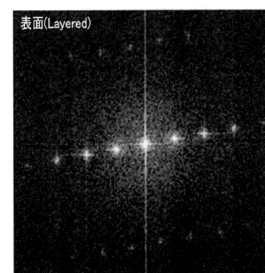


【図 2 E】

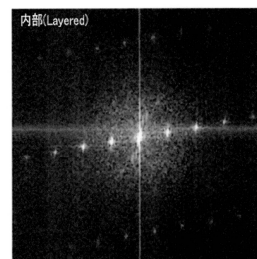
【図 2e】



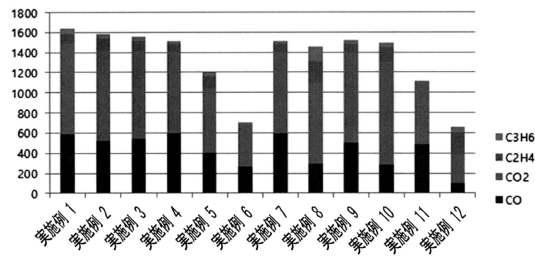
【図 2 F】



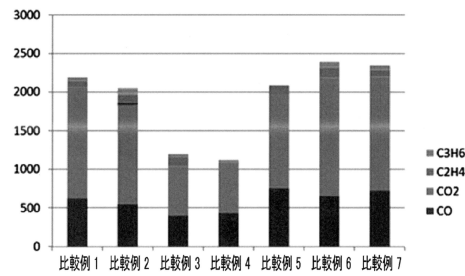
【図 2 G】



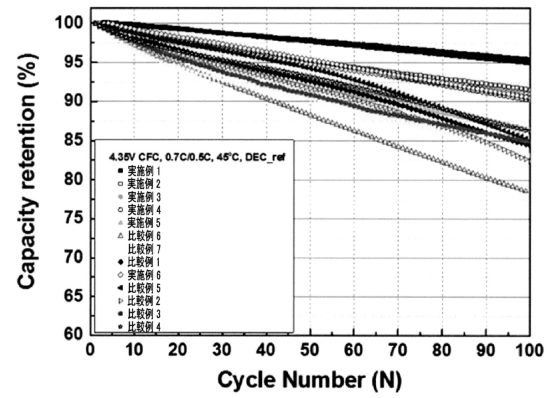
【図 3 A】



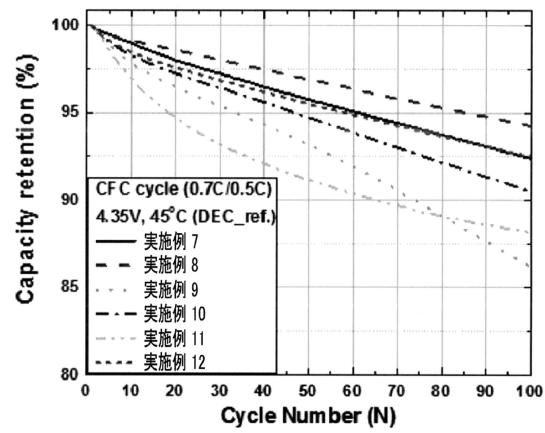
【図 3 B】



【図 4 A】



【図 4 B】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 1 G 53/00 A

- (72)発明者 ヨンウク・パク
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 ジンテ・ファン
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 ワン・モ・ジュン
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 スンビン・パク
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 特表２０１５ - ５３０７２１(ＪＰ,Ａ)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

H 0 1 M 4 / 5 2 5
C 0 1 G 5 3 / 0 0
H 0 1 M 4 / 1 3 1
H 0 1 M 4 / 3 6
H 0 1 M 4 / 5 0 5