

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7642827号
(P7642827)

(45)発行日 令和7年3月10日(2025.3.10)

(24)登録日 令和7年2月28日(2025.2.28)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 M	4/525(2010.01)	H 0 1 M	4/525
H 0 1 M	4/131(2010.01)	H 0 1 M	4/131
H 0 1 M	4/36 (2006.01)	H 0 1 M	4/36 C
H 0 1 M	4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/36 D
H 0 1 M	4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/505
請求項の数 12 (全18頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2023-539907(P2023-539907)	(73)特許権者	521065355
(86)(22)出願日	令和4年6月9日(2022.6.9)		エルジー エナジー ソリューション リ
(65)公表番号	特表2024-501688(P2024-501688		ミテッド
	A)		大韓民国 ソウル ヨンドゥンボ - グ ヨ
(43)公表日	令和6年1月15日(2024.1.15)		イ - デロ 1 0 8 タワー 1
(86)国際出願番号	PCT/KR2022/008161	(74)代理人	100188558
(87)国際公開番号	WO2022/265296		弁理士 飯田 雅人
(87)国際公開日	令和4年12月22日(2022.12.22)	(74)代理人	100110364
審査請求日	令和5年6月28日(2023.6.28)		弁理士 実広 信哉
(31)優先権主張番号	10-2021-0079001	(72)発明者	ギ - ボム・ハン
(32)優先日	令和3年6月17日(2021.6.17)		大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		ン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー
			・ケム・リサーチ・パーク
		(72)発明者	ジョン - ウ・キム
			大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質、それを含む正極合剤、正極及びリチウム二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

所定の平均粒径（D 5 0）を有する小粒子と、前記小粒子よりも大きい平均粒径（D 5 0）を有する大粒子とが混合された正極活物質であって、

前記小粒子の平均粒径（D 5 0）が1～10 μmであり、前記小粒子は、平均粒径（D 5 0）1 μm以上の巨大一次粒子の表面の一部または全部に炭素材コーティング層が形成された粒子であるか、または、平均粒径（D 5 0）1 μm以上の巨大一次粒子の表面の一部または全部に炭素材コーティング層が形成された粒子と、前記巨大一次粒子が凝集されて形成された二次粒子の表面の一部または全部に炭素材コーティング層が形成された粒子との混合物であり、

前記大粒子の平均粒径（D 5 0）が5～20 μmであり、前記大粒子は、平均粒径（D 5 0）が前記巨大一次粒子よりも小さい微細一次粒子が凝集されて形成された二次粒子であり、

前記巨大一次粒子及び前記微細一次粒子は、ニッケル系リチウム遷移金属酸化物である、リチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 2】

前記巨大一次粒子の平均粒径（D 5 0）が1～3 μmであり、前記小粒子の平均粒径（D 5 0）が3～8 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 3】

前記巨大一次粒子の平均結晶サイズが150 nm以上である、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】

前記微細一次粒子の平均粒径（ D_{50} ）が $100 \sim 900 \text{ nm}$ 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】

前記大粒子の平均粒径（ D_{50} ）：前記小粒子の平均粒径（ D_{50} ）の比が $5 : 1 \sim 2 : 1$ 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】

前記小粒子の含量が、前記大粒子 100 重量部を基準にして $10 \sim 100$ 重量部である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

10

【請求項 7】

前記炭素材コーティング層の含量が、前記巨大一次粒子 100 重量部を基準にして $0.05 \sim 10$ 重量部である、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 8】

前記ニッケル系リチウム遷移金属酸化物が、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c-d}\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Q}_d\text{O}_{2+\delta}$ （ $1.0 > a > 1.5$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $0 < d < 0.1$ 、 $0 < b + c + d < 0.5$ 、 $-0.1 < \delta < 1.0$ 、Q は Al、Mg、V、Ti 及び Zr からなる群より選択された一種以上の金属元素）で表される、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】

請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質、及び導電材を含むリチウム二次電池用正極合剤。

20

【請求項 10】

前記導電材の含量が、正極合剤の総重量を基準にして $1 \sim 30$ 重量% である、請求項 9 に記載のリチウム二次電池用正極合剤。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の正極合剤を含むリチウム二次電池用正極。

【請求項 12】

請求項 11 に記載のリチウム二次電池用正極を含むリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、相異なる平均粒径を有するニッケル含有リチウム遷移金属酸化物粒子が混合された正極活物質、それを含む正極合剤、正極及びリチウム二次電池に関する。

本出願は、2021年6月17日付け出願の韓国特許出願第10-2021-0079001号に基づく優先権を主張し、当該出願の明細書及び図面に開示された内容は、すべて本出願に組み込まれる。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話、ノートパソコン、電気自動車など電池を使用する電子機器の急速な普及に伴って、小型軽量でありながらも相対的に高容量を有する二次電池の需要が急増している。特に、リチウム二次電池は、軽量であって高エネルギー密度を有しており、携帯機器の駆動電源として脚光を浴びている。そこで、リチウム二次電池の性能を向上させるための研究開発が活発に行われている。

40

【0003】

リチウム二次電池は、リチウムイオンの挿入（intercalation）及び脱離（deintercalation）が可能な活物質からなる正極と負極との間に有機電解液またはポリマー電解液を充填した状態で、リチウムイオンが正極及び負極において挿入／脱離するときの酸化反応及び還元反応によって電気エネルギーを発生させる。

【0004】

50

リチウム二次電池の正極活物質としては、リチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2)、ニッケル系リチウム遷移金属酸化物、リチウムマンガン酸化物 (LiMnO_2 または LiMn_2O_4 など)、リン酸鉄リチウム化合物 (LiFePO_4) などが使用されている。中でも、リチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2) は、作動電圧が高くて容量特性に優れるという長所から広く使用され、高電圧用正極活物質として適用されている。しかし、コバルト (Co) の価格上昇及び供給不安定のため、電気自動車などのような分野の動力源としての大量使用には限界があり、これに代替可能な正極活物質の開発が求められている。特に、高含量ニッケル含有 (Ni-rich) リチウム複合遷移金属酸化物からなる正極活物質は、高い容量発現の面で注目されている。

【0005】

10

現在、商用化されたニッケル含有リチウム複合遷移金属酸化物の正極活物質としては、平均粒径 (D_{50}) が数百 nm レベルの微細一次粒子が凝集されて形成された二次粒子を用いるが、出力及び圧延密度を高めるため、二次粒子の平均粒径 (D_{50}) が異なる 2 種、すなわち平均粒径が大きい二次粒子からなる大粒子と平均粒径が小さい二次粒子からなる小粒子とを混合したバイモーダル (bimodal) 正極活物質が通常用いられている。

【0006】

微細一次粒子が凝集された二次粒子は比表面積が大きく、粒子強度が低い。したがって、バイモーダル正極活物質で電極を製造した後、圧延する場合、特に二次大粒子の割れが酷くてセル駆動時のガス発生量が多く、安定性が低下するという問題がある。高容量を確保しようとしてニッケル (Ni) の含量を増加させた高含量ニッケル系 (high-Ni) リチウム遷移金属酸化物の場合、構造的な問題によって粒子割れが発生すれば、化学的安定性がさらに低下し、熱安定性も確保し難い。

20

【0007】

一方、平均粒径が大きい大粒子と平均粒径が小さい小粒子とを混合したバイモーダル正極活物質を用いて正極合剤を製造するとき、大粒子と小粒子とが必要とする導電材の適正含量が異なる。すなわち、平均粒径が相対的に小さい小粒子がさらに多くの導電材を必要とする。大粒子を基準にして導電材の含量を調節すると、小粒子は必要な含量よりも低い含量の導電材を含むことになり、反対に小粒子を基準にして導電材の含量を調節すると、大粒子は必要な含量よりも高い含量の導電材を含むようになる。それにより、正極活物質同士の間で抵抗の差が生じ、劣化が集中して、正極材全体の劣化が深刻になる結果につながる。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明が解決しようとする課題は、相異なる平均粒径を有する正極活物質大粒子と正極活物質小粒子とを含み、圧延過程での割れ現象と寿命特性が改善されるとともに、相異なる平均粒径を有する混合正極活物質同士の間での抵抗差を減らして劣化現象を改善することができるリチウム二次電池用正極活物質を提供することである。

【0009】

また、本発明が解決しようとする課題は、上述した特性を有するリチウム二次電池用正極活物質を含む正極合剤、正極及びリチウム二次電池を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の一態様は、下記具現例によるリチウム二次電池用正極活物質を提供する。

【0011】

第 1 具現例は、

所定の平均粒径 (D_{50}) を有する小粒子と、前記小粒子よりも大きい平均粒径 (D_{50}) を有する大粒子とが混合された正極活物質であって、

前記小粒子の平均粒径 (D_{50}) が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、且つ、前記小粒子は、平均粒径 (D_{50}) $1 \mu\text{m}$ 以上の巨大一次粒子の表面の一部または全部に炭素材コーティング層

50

が形成された粒子と、前記巨大一次粒子が凝集されて形成された二次粒子の表面の一部または全部に炭素材コーティング層が形成された粒子と、これら粒子の混合物とからなる群より選択された少なくとも一種であり、

前記大粒子の平均粒径（ D_{50} ）が $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、且つ、前記大粒子は、平均粒径（ D_{50} ）が前記巨大一次粒子よりも小さい微細一次粒子が凝集されて形成された二次粒子であり、

前記巨大一次粒子及び微細一次粒子は、ニッケル系リチウム遷移金属酸化物である、リチウム二次電池用正極活物質に関する。

【0012】

第2具現例は、第1具現例において、

10

前記巨大一次粒子の平均粒径（ D_{50} ）が $1 \sim 3 \mu\text{m}$ であり、前記小粒子の平均粒径（ D_{50} ）が $3 \sim 8 \mu\text{m}$ であるリチウム二次電池用正極活物質に関する。

【0013】

第3具現例は、第1または第2具現例において、

前記巨大一次粒子の平均結晶サイズが 150 nm 以上であるリチウム二次電池用正極活物質に関する。

【0014】

第4具現例は、第1～第3具現例のうちのいずれか一具現例において、

前記微細一次粒子の平均粒径（ D_{50} ）が $100 \sim 900 \text{ nm}$ であるリチウム二次電池用正極活物質に関する。

20

【0015】

第5具現例は、第1～第4具現例のうちのいずれか一具現例において、

前記大粒子の平均粒径（ D_{50} ）：前記小粒子の平均粒径（ D_{50} ）の比が $5 : 1 \sim 2 : 1$ であるリチウム二次電池用正極活物質に関する。

【0016】

第6具現例は、第1～第5具現例のうちのいずれか一具現例において、

前記小粒子の含量が、前記大粒子 100 重量部を基準にして $10 \sim 100$ 重量部であるリチウム二次電池用正極活物質に関する。

【0017】

第7具現例は、第1～第6具現例のうちのいずれか一具現例において、

30

前記炭素材コーティング層の含量が、巨大一次粒子 100 重量部を基準にして $0.05 \sim 10$ 重量部であるリチウム二次電池用正極活物質に関する。

【0018】

第8具現例は、第1～第7具現例のうちのいずれか一具現例において、

前記ニッケル系リチウム遷移金属酸化物が、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c-d}\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Q}_d\text{O}_{2+\delta}$ （ $1.0 > a > 1.5$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $0 < d < 0.1$ 、 $0 < b + c + d < 0.5$ 、 $-0.1 < \delta < 1.0$ 、QはAl、Mg、V、Ti及びZrからなる群より選択された一種以上の金属元素）で表されるリチウム二次電池用正極活物質に関する。

【0019】

40

第9具現例は、上述した正極活物質及び導電材を含むリチウム二次電池用正極合剤を提供する。

【0020】

第10具現例は、第9具現例において、

前記導電材の含量が、正極合剤の総重量を基準にして $1 \sim 30$ 重量%であるリチウム二次電池用正極合剤に関する。

【0021】

第11具現例は、上述した正極合剤含むリチウム二次電池用正極を提供する。

【0022】

第12具現例は、上述した正極を含むリチウム二次電池を提供する。

50

【発明の効果】

【0023】

本発明の一態様による正極活物質は、大粒子と小粒子とを一緒に含み、圧延密度が良好である。また、巨大一次粒子を含んで表面に炭素材コーティング層が形成された小粒子は、圧延の際、二次粒子である大粒子が割れる前に、小粒子の巨大一次粒子の一部が離れ落ちて分離されるか、または、表面にコーティングされた炭素材コーティング層が粒子間の接触面における摩擦を減少させる役割をすることで、大粒子の割れ現象を改善する。それにより、本発明の正極活物質を備えたリチウム二次電池の寿命特性が改善される。

【0024】

また、小粒子の表面に形成された炭素材コーティング層によって小粒子の電気伝導度が改善されるため、小粒子が必要とする導電材の適正含量を低減させることができる。すなわち、小粒子が必要とする導電材の適正含量を大粒子が必要とする導電材の適正含量と同一または類似レベルに低減させることができる。それにより、相異なる平均粒径を有する大粒子と小粒子との間の抵抗差を減らすことができ、正極材の劣化現象を改善することができる。

10

【0025】

本明細書に添付される図面は、本発明の望ましい実施形態を例示するものであり、発明の内容とともに本発明の技術的な思想をさらに理解させる役割のためのものであるため、本発明は図面に記載された事項だけに限定されて解釈されるものではない。一方、本明細書に添付される図面における要素の形状、大きさ、縮尺または比率などはより明確な説明を強調するため誇張されることもある。

20

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】比較例1の正極活物質を適用して形成した正極電極の断面に対する走査型拡がり抵抗分析(SSRM、Scanning Spreading Resistance Microscopy)イメージである。

【図2】実施例1の正極活物質を適用して形成した正極電極の断面に対する走査型拡がり抵抗分析(SSRM)イメージである。

【発明を実施するための形態】

【0027】

30

以下、本発明の具現例を詳しく説明する。これに先立ち、本明細書及び特許請求の範囲において使用された用語や単語は通常的及び辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者自らは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して本発明の技術的な思想に必ずしも意味及び概念で解釈されるものである。したがって、本明細書に記載された実施形態に示された構成は、本発明の最も望ましい一実施形態に過ぎず、本発明の技術的な思想のすべてを表すものではないため、本出願の時点においてこれらに代替できる多様な均等物及び変形例があり得ることを理解されたい。

【0028】

本明細書の全体において、ある部分が他の構成要素を「含む」とは、特に言及しない限り、他の構成要素を除くのではなく、他の構成要素をさらに含み得ることを意味する。

40

本明細書及び特許請求の範囲において、「多数の結晶粒を含む」とは、特定範囲の平均結晶サイズを有する二つ以上の結晶粒子が集まってなる結晶体を意味する。このとき、前記結晶粒の結晶サイズは、CuK α X線(Xr α)によるX線回折分析(XRD)を用いて定量的に分析され得る。具体的には、製造した粒子をホルダーに入れ、X線を粒子に照射して作られる回折パターンを分析することで、結晶粒の平均結晶サイズを定量的に分析可能である。

【0029】

本明細書及び特許請求の範囲において、D50は、粒度分布の50%基準における粒子径として定義され得、レーザー回折法(laser diffraction method)を用いて測定され得る。例えば、前記正極活物質の平均粒径(D50)の測定方法は

50

、正極活物質の粒子を分散媒中に分散させた後、市販のレーザー回折粒度測定装置（例えば、マイクロトラック社製のMT3000）に導入し、約28kHzの超音波を出力60Wで照射した後、測定装置における体積累積量の50%に該当する平均粒径（D50）を算出し得る。

【0030】

本発明において、「一次粒子」とは、走査型電子顕微鏡を用いて5,000倍～20,000倍の視野で観察したとき、外観上粒界が存在しない粒子を意味する。

【0031】

本発明において、「二次粒子」とは、前記一次粒子が凝集されて形成された粒子である。

【0032】

本発明において、「単粒子」とは、前記二次粒子とは独立的に存在し、外観上粒界が存在しない粒子であって、例えば、粒径が0.5μm以上の粒子を意味する。

【0033】

本発明において、「粒子」と記載する場合は、単粒子、二次粒子、一次粒子のうちのいずれか一つまたは全てが含まれる意味であり得る。

【0034】

本発明において、「正極合剤」と記載する場合は、正極活物質層を形成するための材料であって、正極活物質粒子と導電材が混合され、追加的にバインダーなどがさらに混合された混合物の意味であり得る。

【0035】

本発明の一態様によれば、

所定の平均粒径（D50）を有する小粒子と、前記小粒子よりも大きい平均粒径（D50）を有する大粒子とが混合された正極活物質であって、

前記小粒子は、平均粒径（D50）が1～10μmであり、且つ、平均粒径（D50）1μm以上の巨大一次粒子の表面の一部または全部に炭素材コーティング層が形成された粒子、前記巨大一次粒子が凝集されて形成された二次粒子の表面の一部または全部に炭素材コーティング層が形成された粒子、及びこれら粒子の混合物からなる群より選択された少なくとも一種であり、

前記大粒子は、平均粒径（D50）が5～20μmであり、且つ、平均粒径（D50）が前記巨大一次粒子よりも小さい微細一次粒子が凝集されて形成された二次粒子であり、

前記巨大一次粒子及び微細一次粒子は、ニッケル系リチウム遷移金属酸化物である、リチウム二次電池用正極活物質を提供する。

【0036】

<小粒子>

本発明の正極活物質は、平均粒径（D50）が1～10μmである小粒子であって、平均粒径（D50）1μm以上の巨大一次粒子の表面の一部または全部に炭素材コーティング層が形成された粒子、前記巨大一次粒子が凝集されて形成された二次粒子の表面の一部または全部に炭素材コーティング層が形成された粒子、及びこれら粒子の混合物からなる群より選択された少なくとも一種を含む。

【0037】

巨大一次粒子は、ニッケル系リチウム遷移金属酸化物であって、具体的には $Li_aNi_{1-b-c-d}Co_bMn_cQ_dO_{2+\delta}$ （ $1.0 > a > 1.5$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $0 < d < 0.1$ 、 $0 < b + c + d < 0.5$ 、 $-0.1 < \delta < 1.0$ 、QはAl、Mg、V、Ti及びZrからなる群より選択された一種以上の金属元素）で表される正極活物質である。

【0038】

正極活物質は、後述する大粒子と一緒に小粒子を含むことで、圧延密度が改善される。

【0039】

本発明の一態様による小粒子において、具体的には前記巨大一次粒子の平均粒径（D50）が1～3μmであり、前記小粒子の平均粒径（D50）が3～8μmであり得る。

10

20

30

40

50

【0040】

巨大一次粒子は、後述する従来の二次粒子である大粒子を構成する微細（micro）一次粒子と比べて、一次粒子の平均粒径と平均結晶サイズとが同時に成長したものである。

【0041】

クラック（crack）の観点から見ると、従来の単粒子のように、外観上粒界が存在しないながらも平均粒径が大きいものが有利である。過焼成などによって一次粒子の平均粒径（D50）のみを増加させると、一次粒子の表面に岩塩（rock salt）型構造が形成されて初期（initial）抵抗が高くなる問題がある。一次粒子の結晶サイズも一緒に成長させれば、抵抗を下げるができる。これにより、本発明による巨大一次粒子は、平均粒径だけでなく平均結晶サイズも大きく、外観上粒界が存在しない粒子である。

10

【0042】

このように一次粒子の平均粒径と平均結晶サイズとが同時に成長する場合、高温での焼成によって表面に岩塩型構造が生じて抵抗の増加が大きい従来の単粒子に比べて、抵抗が低くなって長寿命の面でも有利である。

【0043】

このように、従来の単粒子に比べて、本発明の一態様で使われる「巨大一次粒子」やその凝集体、またはそれらの混合物から構成された小粒子の場合、一次粒子自体のサイズ増加及び岩塩型構造の減少によって抵抗が低くなるという面で有利である。

【0044】

このとき、巨大一次粒子の平均結晶サイズは、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得る。具体的には、製造した粒子をホルダーに入れ、X線を粒子に照射して作られる回折パターンを分析することで、巨大一次粒子の平均結晶サイズを定量的に分析可能である。巨大一次粒子の平均結晶サイズは、150nm以上、具体的には200nm以上、より具体的には250nm以上であり得る。

20

【0045】

一方、小粒子が巨大一次粒子からなった粒子を用いる場合、巨大一次粒子はその表面に炭素材コーティング層が形成されるが、炭素材コーティング層は巨大一次粒子の表面の一部または全部に形成される。また、小粒子が巨大一次粒子の凝集体である二次粒子からなった粒子を用いる場合、炭素材コーティング層は二次粒子の表面の一部または全部に形成され、炭素材コーティング層同士が連結されて巨大一次粒子同士の間の間隙をすべて埋めるように形成される形態も炭素材コーティング層の一形態に含まれる。

30

【0046】

小粒子の表面に形成された炭素材コーティング層によって小粒子の電気伝導度が改善されるため、小粒子が必要とする導電材の適正含量を低減させることができる。すなわち、小粒子が必要とする導電材の適正含量を後述する大粒子が必要とする導電材の適正含量と同一または類似レベルに低減させることができる。それにより、相異なる平均粒径を有する正極活物質大粒子と正極活物質小粒子との間の抵抗差を減らすことができ、正極材の劣化現象を改善することができる。

【0047】

一方、炭素材コーティング層が形成された巨大一次粒子の凝集体粒子は、巨大一次粒子同士の間の凝集力が二次粒子である大粒子が割れる力よりも弱い。したがって、圧延の際、大粒子が割れる前に、巨大一次粒子の凝集体が先に分離されることで、大粒子の割れ現象を改善する。また、表面にコーティングされた炭素層が粒子間の接触面における摩擦を減少させる役割をすることで、大粒子及び小粒子の割れ現象を改善する。分離された巨大一次粒子自体は強度が高くて割れ難く、露出した表面は、大粒子を構成する微細一次粒子と異なり、炭素材コーティング層が形成されているため、寿命特性が低下する現象も低減される。

40

【0048】

炭素材コーティング層は、電子伝導性を有する炭素材であれば、特に制限なく使用可能

50

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、ファーネスブラック、ランブブラック、サーマルブラック、炭素繊維などの炭素系物質で形成され得るが、これらに限定されない。

【0049】

また、炭素材コーティング層の含量は、巨大一次粒子100重量部を基準にして0.05～10重量部であり得るが、これに限定されず、大粒子が必要とする導電材の適正含量と同一または類似レベルに低減可能に炭素材コーティング層の含量を調節し得る。

【0050】

<大粒子>

本発明の正極活物質は、平均粒径(D50)が前記小粒子を構成する巨大一次粒子よりも小さい微細一次粒子が凝集されて形成された二次粒子であって、平均粒径(D50)が5～20μmである大粒子を、上述した小粒子とともに含む。

【0051】

微細一次粒子は、ニッケル系リチウム遷移金属酸化物であって、 $Li_aNi_{1-b-c-d}Co_bMn_cQ_dO_{2+\delta}$ ($1.0 > a > 1.5$, $0 < b < 0.5$, $0 < c < 0.5$, $0 < d < 0.1$, $0 < b + c + d < 0.5$, $-0.1 < \delta < 1.0$, QはAl、Mg、V、Ti及びZrからなる群より選択された一種以上の金属元素)で表される正極活物質である。

【0052】

微細一次粒子の平均粒径(D50)は、小粒子を構成する巨大一次粒子の平均粒径(D50)よりも小さく、通常、数百nmレベル、例えば100～900nmの平均粒径(D50)を有し、特に300～700nmの平均粒径(D50)を有する。一方、大粒子の平均粒径(D50)は5～20μmであって、上述した小粒子の平均粒径(D50)よりも大きい。

【0053】

このような大きさを有する大粒子は、一般に、バイモーダル正極活物質の大粒子として用いられる粒子であって、後述する通常の製造方法によって製造される。

【0054】

上述したように微細一次粒子が凝集されたこのような大粒子は、比表面積が大きく、粒子強度が低い。したがって、微細一次粒子が凝集されて形成され、大粒子よりも平均粒径が小さい小粒子と混用した従来の正極活物質を用いて電極を製造した後、圧延する場合、大粒子の割れが酷くてセル駆動時のガス発生量が多く、安定性が低下するという問題がある。また、大粒子と小粒子とは必要とする導電材の適正含量が異なる。

【0055】

本発明者らは、このような問題を上述した形態の小粒子を混用することで解決した。

【0056】

<大粒子及び小粒子を含む正極活物質>

上述した特性を有する大粒子と小粒子と導電材を一緒に含む本発明の正極活物質において、大粒子の平均粒径(D50)：小粒子の平均粒径(D50)は5：1～2：1であり得る。また、小粒子の含量は、大粒子100重量部を基準にして10～100重量部であり得る。

【0057】

勿論、正極活物質は、上述した特性を有する大粒子及び小粒子の他に、本発明の目的を阻害しない限度内で異なる平均粒径を有する正極活物質粒子をさらに含む得る。

【0058】

<正極合剤>

本発明による正極合剤は、導電材を含む。

【0059】

導電材は、正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

10

20

30

40

50

化学変化を引き起こさず電子伝導性を有するものであれば、特に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、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック、炭素繊維などの炭素系物質；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導電性高分子などが挙げられ、これらのうちの１種単独でまたは２種以上の混合物が使用され得る。前記導電材は、通常、正極合剤の総重量に対して１～３０重量％で含まれ得る。

【００６０】

一方、正極合剤は、バインダーを含み得る。

10

【００６１】

バインダーは、正極活物質粒子同士の間の付着及び正極活物質と正極集電体との接着力を向上させる役割を果たす。具体的な例としては、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、フッ化ビニリデン－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、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、ポリ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－ジエンモノマー（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、これらのうちの１種単独または２種以上の混合物が使用され得るが、これらに限定されない。前記バインダーは、正極合剤の総重量に対し、例えば１～３０重量％で含まれ得る。

20

【００６２】

<正極活物質、正極合剤及び正極の製造方法>

本発明の一態様によるニッケル系リチウム遷移金属酸化物からなる正極活物質小粒子、特に巨大一次粒子の凝集体からなった小粒子は、次のような方法で製造され得るが、これに制限されることはない。

【００６３】

ニッケル系リチウム遷移金属酸化物として $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c-d}\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Q}_d\text{O}_{2+\delta}$ ($1.0 > a > 1.5$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $0 < d < 0.1$ 、 $0 < b + c + d < 0.5$ 、 $-0.1 < \delta < 1.0$ 、ＱはＡｌ、Ｍｇ、Ｖ、Ｔｉ及びＺｒからなる群より選択された一種以上の金属元素）で表される化合物からなる正極活物質の製造方法を例に挙げて説明する。

30

【００６４】

ニッケル、コバルト、マンガン及びＱ（ＱはＡｌ、Ｍｇ、Ｖ、Ｔｉ及びＺｒからなる群より選択された一種以上の金属元素）を所定のモル比で含む遷移金属含有溶液とアンモニウム陽イオン含有キレート剤と塩基性水溶液とを混合して、共沈反応を通じて遷移金属水酸化物前駆体粒子を形成し、それを分離して乾燥した後、所定の平均粒径（Ｄ５０）を有するように前記遷移金属水酸化物前駆体粒子を粉砕する（Ｓ１段階）。

【００６５】

Ｑは任意選択的な成分であるため、Ｑを含まない場合を挙げて具体的に説明する。

40

【００６６】

前記遷移金属含有溶液は、ニッケル含有原料物質、コバルト含有原料物質、及びマンガン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（例えば、アルコールなど）の混合溶媒に添加して製造されるか、または、ニッケル含有原料物質の水溶液、コバルト含有原料物質の水溶液、及びマンガン含有原料物質を混合して製造されたものであり得る。

【００６７】

前記ニッケル含有原料物質は、例えば、ニッケル含有酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物、硫化物、水酸化物、酸化物、またはオキシ水酸化物などであり得、具体的には、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiO 、 NiOOH 、 $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 NiC

50

$2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NiSO_4 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、脂肪酸ニッケル塩、ニッケルハロゲン化物、またはこれらの組み合わせであり得るが、これらに限定されることはない。

【0068】

前記コバルト含有原料物質は、コバルト含有酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物、硫化物、水酸化物、酸化物、またはオキシ水酸化物などであり得、具体的には、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoOOH 、 $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 CoSO_4 、 $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、またはこれらの組み合わせであり得るが、これらに限定されることはない。

【0069】

前記マンガン含有原料物質は、例えば、マンガン含有酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物、硫化物、水酸化物、酸化物、オキシ水酸化物、またはこれらの組み合わせであり得、具体的には、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 Mn_3O_4 などのようなマンガン酸化物； 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、脂肪酸マンガン塩のようなマンガン塩；オキシ水酸化マンガン、塩化マンガン、またはこれらの組み合わせであり得るが、これらに限定されることはない。

【0070】

前記アンモニウム陽イオン含有キレート剤は、例えば、 NH_4OH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 、 NH_4Cl 、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、またはこれらの組み合わせであり得るが、これらに限定されることはない。一方、前記アンモニウム陽イオン含有キレート剤は、水溶液の形態で使用されてもよく、このときの溶媒としては、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）と水との混合物が使用され得る。

【0071】

前記塩基性水溶液は、塩基性化合物であって、 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、これらの水和物、またはこれらの組み合わせの水溶液であり得る。このときの溶媒としては、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）と水との混合物が使用され得る。

【0072】

前記塩基性化合物は、反応溶液の pH を調節するために添加されるものであって、全体溶液の pH が 7 ~ 9 になる量で添加され得る。

【0073】

共沈反応は、窒素またはアルゴンなどの不活性雰囲気、25 ~ 60 の温度で行われ得る。

【0074】

次いで、粉碎された遷移金属水酸化物前駆体粒子をリチウム原料物質と混合して酸素雰囲気中で焼成することで、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c-d}\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Q}_d\text{O}_{2+\delta}$ ($1.0 - a - 1.5$ 、 $0 < b \leq 0.5$ 、 $0 < c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.1$ 、 $0 < b + c + d \leq 0.5$ 、 $-0.1 \leq \delta \leq 1.0$ 、Q は Al、Mg、V、Ti 及び Zr からなる群より選択された一種以上の金属元素) で表され、且つ、平均粒径 (D50) が 1 μm 以上である巨大一次粒子が凝集されたコア小粒子を製造する (S2 段階)。

【0075】

このように (S1) 及び (S2) 段階によって前駆体粒子を製造 - 粉碎 - 焼成することで、所定の平均粒径を有する巨大一次粒子が凝集されたコア小粒子を製造することができる。

【0076】

前記 (S2) 段階において、リチウム原料物質としては、リチウム含有硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、ハロゲン化物、水酸化物、またはオキシ水酸化物などが使用され得、水に溶解可能なものであれば特に限定されない。具体的には、前記リチウム原料物質は、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 、 LiNO_2 、 LiOH 、 $\text{LiOH} \cdot$

10

20

30

40

50

H_2O 、 LiH 、 LiF 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 CH_3COOLi 、 Li_2O 、 Li_2SO_4 、 CH_3COOLi 、または $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ などであり得、これらのうちのいずれか一つまたは二つ以上の混合物が使用され得る。

【0077】

焼成は、ニッケル(Ni)の含量が80モル%以上である高含量ニッケル(high-Ni)NCM系リチウム複合遷移金属酸化物の場合、790~950 で焼成し得、酸素雰囲気下で5~35時間行われ得る。本明細書において、酸素雰囲気とは、大気雰囲気を含み、焼成に十分な程度の酸素を含む雰囲気を意味する。特に、酸素分圧が大気雰囲気より高い雰囲気で行うことが望ましい。

【0078】

次いで、前記コア小粒子と炭素材化合物とを混合した後、ミリングして炭素材化合物をコア小粒子の表面にコーティングする(S3段階)。前記(S3)段階は常温で行われ得、簡単な工程だけで本発明の一態様による正極活物質小粒子を製造することができる。

【0079】

上述した(S1)~(S3)段階によって、上述した性相の小粒子を製造することができる。

【0080】

製造された小粒子を、上述した性相の大粒子と混合することで正極活物質混合物を製造する。

【0081】

大粒子は、市販のものを購入して使用してもよく、公知の共沈法を用いて直接製造して使用してもよい。より具体的には、一般に、当業界に周知の共沈法を用いて高含量のニッケル系複合遷移金属水酸化物粒子が複数個集合された二次粒子を前駆体として収得し、リチウム源と混合した後、焼成することで製造することができる。ここで、共沈法を用いて前駆体の組成を制御する方法、リチウム源の種類などは、当業界に周知の技術常識に従い得る。

【0082】

このように製造した正極活物質を、上述した正極合剤の構成成分である導電材などとともに正極合剤を構成し、それを通常の方法によって正極集電体上に位置させて正極を製造する。

【0083】

具体的には、前記正極活物質及び導電材を含む正極合剤を溶媒に分散させて正極活物質層形成用組成物を製造した後、それを正極集電体上に塗布、乾燥及び圧延することで製造し得る。溶媒は、当技術分野で一般に使用される溶媒であり得、ジメチルスルホキシド(DMSO)、イソプロピルアルコール、N-メチルピロリドン(NMP)、アセトン、または水などが挙げられ、これらのうちの1種単独または2種以上の混合物が使用され得る。前記溶媒の使用量は、スラリーの塗布厚さ、製造収率を考慮して前記正極活物質、導電材及びバインダーを溶解または分散させ、以後の正極製造のための塗布時に優れた厚さ均一度を実現可能な粘度を持たせる程度であれば十分である。

【0084】

また、他の方法として、前記正極は、前記正極活物質層形成用組成物を別途の支持体上にキャストした後、支持体から剥離して得たフィルムを正極集電体上にラミネーションすることで製造されてもよい。

【0085】

正極集電体は、電池に化学的変化を誘発せず導電性を有するものであれば特に制限されなく、例えばステンレス鋼、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鋼の表面に炭素、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したものなどが使用され得る。また、前記正極集電体は、通常、3 μm ~500 μm の厚さを有し得、前記正極集電体の表面上に微細な凹凸を形成して正極活物質の接着力を高めてもよい。例えばフィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体など多様な形態で

10

20

30

40

50

使用され得る。

【0086】

<リチウム二次電池>

本発明のさらに他の一態様によれば、前記正極を含むリチウム二次電池を提供する。

【0087】

リチウム二次電池は、具体的には、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、上述した通りである。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み得る。

【0088】

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。

【0089】

前記負極集電体は、電池に化学的变化を誘発せず高い導電性を有するものであれば特に制限されなく、例えば、銅、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅やステンレス鋼の表面に炭素、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したもの、アルミニウム-カドミウム合金などが使用され得る。また、前記負極集電体は、通常 $3\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ の厚さを有し得、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接着力を高めてもよい。例えば、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体など多様な形態で使用され得る。

【0090】

前記負極活物質層は、負極活物質とともに、選択的にバインダー及び導電材を含む。前記負極活物質層は、一例として負極集電体上に負極活物質、及び選択的にバインダー及び導電材を含む負極形成用組成物を塗布して乾燥するか、又は、前記負極形成用組成物を別途の支持体上にキャストした後、支持体から剥離して得たフィルムを負極集電体上にラミネーションすることで製造され得る。

【0091】

前記負極活物質としては、リチウムの可逆的な挿入 (intercalation) 及び脱離 (deintercalation) が可能な化合物が使用され得る。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可能な金属質化合物； SiO_β ($0 < \beta < 2$)、 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ピング及び脱ドーピング可能な金属酸化物；若しくは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とを含む複合物などが挙げられ、これらのうちのいずれか一つまたは二つ以上の混合物が使用され得る。また、前記負極活物質として金属リチウム薄膜が使われてもよい。また、炭素材料としては、低結晶性炭素及び高結晶性炭素などがすべて使用され得る。低結晶性炭素としては、軟質炭素及び硬質炭素が代表的であり、高結晶性炭素としては、無定形、板状、鱗片状、球形または繊維形の天然黒鉛または人造黒鉛、キッシュ黒鉛、熱分解炭素、メソフェーズピッチ系炭素繊維 (mesophase pitch based carbon fiber)、メソカーボンマイクロビーズ (meso-carbon microbeads)、メソフェーズピッチ (mesophase pitches)、及び石油または石炭系コークスなどの高温焼成炭素が代表的である。

【0092】

また、前記バインダー及び導電材は、正極に対して上述したものと同様である。

【0093】

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とを分離し、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のセパレータとして使われるものであれば特に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抵抗が低く且つ電解液含浸能力に優れたものが望ましい。具体的には、多孔性高分子フィルム

10

20

30

40

50

、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から製造した多孔性高分子フィルム、または、これらの2層以上の積層構造体を使用され得る。また、通常の多孔性不織布、例えば高融点のガラス繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維などからなる不織布が使用されてもよい。また、耐熱性または機械的強度の確保のため、セラミックス成分または高分子物質が含まれたコーティングされたセパレータが使用され得、選択的に単層または多層構造で使用され得る。

【0094】

また、本発明で使われる電解質としては、リチウム二次電池の製造時に使用可能な有機系液体電解質、無機系液体電解質、固体高分子電解質、ゲル型高分子電解質、固体無機電解質、熔融型無機電解質などが挙げられるが、これらに限定されることはない。

10

【0095】

具体的には、前記電解質は、有機溶媒及びリチウム塩を含み得る。

【0096】

前記有機溶媒としては、電池の電気化学的反応に関与するイオンが移動可能な媒質の役割を果たせるものであれば、特に制限なく使用され得る。具体的には、前記有機溶媒としては、メチルアセテート、エチルアセテート、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどのエステル系溶媒；ジブチルエーテルまたはテトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒；ベンゼン、フルオロベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒；ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（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、分枝状または環状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み得る）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；またはスルホラン類などが使用され得る。中でも、カーボネート系溶媒が望ましく、電池の充放電性能を向上可能な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）との混合物がより望ましい。この場合、環状カーボネートと線状カーボネートとは、約1：1～約1：9の体積比で混合して使用することが電解液性能に優れて望ましい。

20

30

【0097】

前記リチウム塩は、リチウム二次電池で使われるリチウムイオンを提供可能な化合物であれば、特に制限なく使用され得る。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 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ などが使用され得る。前記リチウム塩の濃度は、0.1～2.0M範囲内であり得る。リチウム塩の濃度が上記の範囲に含まれれば、電解質が適切な伝導度及び粘度を有するため、優れた電解質性能を示し、リチウムイオンが効果的に移動可能である。

40

【0098】

前記電解質には、上述した電解質構成成分の外にも、電池寿命特性の向上、電池容量減少の抑制、電池の放電容量向上などを目的として、例えば、ジフルオロエチレンカーボネートなどのようなハロアルキレンカーボネート系化合物、ピリジン、トリエチルホスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グライム（glyme）、ヘキサメチルリン酸トリアミド、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シルエーテル、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得る。このとき、前記添加剤は、電解質

50

の総重量に対して 0.1 ~ 5 重量 % で含まれ得る。

【0099】

本発明による二次電池は正極材の劣化現象が改善されるため、携帯電話、ノート型パソコン、デジタルカメラなどの携帯機器、及びハイブリッド電気自動車 (HEV) などの電気自動車分野などにおいて有用である。

【0100】

これにより、本発明のさらに他の一態様によれば、前記リチウム二次電池を単位セルとして含む電池モジュール、及びそれを含む電池パックが提供される。

【0101】

前記電池モジュールまたは電池パックは、電動工具；電気自動車 (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 (PHEV) を含む電気車両；または電力貯蔵用システムのうちのいずれか一つ以上の中大型デバイスの電源として用いられ得る。

10

【0102】

以下、本発明が属する技術分野で通常の知識を持つ者が本発明を容易に実施できるように実施例を挙げて詳しく説明する。しかし、本発明は多様な他の形態で具現可能であって、後述する実施例に限定されることはない。

【0103】

<実施例 1>

(大粒子の製造)

20

当業界に周知の共沈法を用いて高含量のニッケル系複合遷移金属水酸化物粒子が複数個集合された二次粒子を前駆体として収得し、リチウム源と混合した後、焼成することで、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ からなって平均粒径 (D50) が 500 nm である微細一次粒子が凝集されて形成された、平均粒径 (D50) が 15 μm である二次粒子からなった大粒子を用意した。

【0104】

(小粒子の製造)

共沈反応器 (容量 20 L) に蒸留水 4 リットルを入れた後、50 を維持しながら、 NiSO_4 、 CoSO_4 、 MnSO_4 をニッケル：コバルト：マンガンのモル比が 0.8 : 0.1 : 0.1 になるように混合した 3.2 mol/L 濃度の遷移金属溶液を 300 mL/hr で、28 重量 % のアンモニア水溶液を 42 mL/hr で反応器に連続的に投入した。400 rpm のインペラ速度で攪拌し、pH 維持のため、40 重量 % の水酸化ナトリウム溶液を用いて pH 9 に維持されるように投入した。10 時間共沈反応させて前駆体粒子を形成した。前記前駆体粒子を分離して洗浄した後、130 のオーブンで乾燥して前駆体を製造した。

30

【0105】

共沈反応で合成された $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前駆体をミキサーに投入し、1 μm 程度の大きさに粉碎した後、粉碎された前駆体を LiOH とモル比が 1.05 になるように混合し、酸素雰囲気下、850 で 15 時間熱処理して $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ リチウム複合遷移金属酸化物である二次粒子からなったコア小粒子を製造した。

40

【0106】

得られたコア小粒子とケッチェンブラックとを 99 : 1 の重量比で混合した後、ノビルタ (Nobilta) ミキサーに投入して 10 分間、3000 rpm の回転速度でミリングすることで、コア小粒子の表面にケッチェンブラック炭素材 (巨大一次粒子 100 重量部を基準にして 1 重量部コーティング) がコーティングされた正極活物質小粒子を製造した。

【0107】

得られた小粒子は、平均結晶サイズ 250 nm、平均粒径 (D50) 1 μm の巨大一次粒子が凝集されて形成された平均粒径 (D50) が 4 μm である粒子に、炭素材コーティ

50

ング層が形成された粒子である。

【0108】

(正極活物質、正極及び二次電池の製造)

上述した方法で得られた大粒子と小粒子とを7:3の重量比で混合した正極活物質98重量部、導電材として1重量部のケッチェンブラック、及びバインダーとして1重量部のP V D Fを溶媒に分散させて正極活物質層形成用組成物を製造した後、それをアルミニウムホイル集電体に塗布、乾燥及び圧延して正極を製造した。

【0109】

負極活物質として人造黒鉛と天然黒鉛とが5:5で混合された混合物と、導電材としてのスーパーPと、バインダーとしてのS B R / C M Cとを96:1:3の重量比で混合して負極スラリーを製造し、それを銅集電体の一面に塗布、乾燥及び圧延して負極を製造した。

10

【0110】

上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セパレータを介して電極組立体を製造し、前記電極組立体をケースの内部に位置させた後、ケースの内部に電解液を注入してリチウム二次電池フルセルを製造した。

【0111】

このとき、電解液はエチレンカーボネート/エチルメチルカーボネート/ジエチルカーボネート(E C / E M C / D E Cの混合体積比=3/4/3)からなる有機溶媒に1.0M濃度のヘキサフルオロリン酸リチウム(L i P F₆)を溶解させて製造した。

20

【0112】

<実施例2>

小粒子製造のための前駆体粒子を形成するとき、共沈反応時間を15時間に変更したことを除き、実施例1と同様の方法でリチウム二次電池フルセルを製造した。

【0113】

<比較例1>

小粒子として炭素材コーティング層を形成していない小粒子を使用し、導電材の含量を正極合剤の総重量を基準にして1.3重量%に変更したことを除き、実施例1と同様の方法でリチウム二次電池フルセルを製造した。

【0114】

30

[実験例1:平均粒径]

D50は、粒度分布の50%基準での粒子サイズと定義され、レーザー回折法を用いて測定した。

【0115】

[実験例2:一次粒子の平均結晶サイズ]

L y n x E y e X E - T位置検出素子を取り付けられたブルカー社製のE n d e a v o r (C u K α 、 $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)を用いてF D S 0.5°、 $2\theta = 15^\circ \sim 90^\circ$ 領域に対し、ステップサイズ0.02°で全スキャン時間が20分になるように試料を測定した。

【0116】

40

測定されたデータに対し、各位置(s i t e)から電荷(c h a r g e)(遷移金属サイトでの金属は+3、L iサイトのN iは+2)とカチオンミキシングを考慮してリートベルト解析を行った。結晶サイズ分析の際、計器的拡張(i n s t r u m e n t a l b r o a d e n i n g)はブルカー社製のT O P A Sプログラムに実装されているファンダメンタルパラメータアプローチ(F u n d e m e n t a l P a r a m e t e r A p p r o a c h : F P A)を用いて考慮され、フィッティング時、測定範囲の全体ピークが使われた。ピーク形態はT O P A Sで使用可能なピークタイプのうちのF P (F i r s t P r i n c i p l e)でローレンツコントリビューション(L o r e n z i a n c o n t r i b u t i o n)のみを用いてフィッティングし、このときストレインは考慮しなかった。

50

【 0 1 1 7 】

[実験例 3 : 寿命特性の測定]

実施例及び比較例によって製造したリチウム二次電池フルセルに対し、次のような方法で 400 サイクル後の容量維持率及び抵抗増加率を測定した。

【 0 1 1 8 】

製造されたりチウム二次電池フルセルに対し、45 で CC (定電流 (Constant Current)) - CV (定電圧 (Constant Voltage)) モードで 0.5 C で 4.2 V になるまで充電し、1 C の定電流で 3.0 V まで放電して 400 回充放電実験を行ったときの容量維持率と抵抗増加率を測定して寿命特性を評価した。

【 0 1 1 9 】

【 表 1 】

	単位	比較例1	実施例1	実施例2
容量維持率 (400サイクル)	%	90	94	92
抵抗増加率 (400サイクル)	%	100	35	55

10

【 0 1 2 0 】

表 1 から、実施例 1 及び 2 の場合、比較例 1 に比べて容量維持率及び抵抗増加率がいずれも優れることを確認できる。

【 0 1 2 1 】

[実験例 4 : 正極内の電気伝導度分布の比較]

実施例及び比較例によって製造したリチウム二次電池正極に対し、断面処理の後、走査型拡がり抵抗分析 (SSRM) 分析を行った。

【 0 1 2 2 】

図 1 は、比較例 1 に対する分析結果であって、大粒子が小粒子よりも明るい色相を呈しており、小粒子に比べて多くの電流が流れていることが分かり、大粒子の抵抗が小粒子よりも低くて大粒子と小粒子との抵抗差が大きい状態であることが分かる。

30

【 0 1 2 3 】

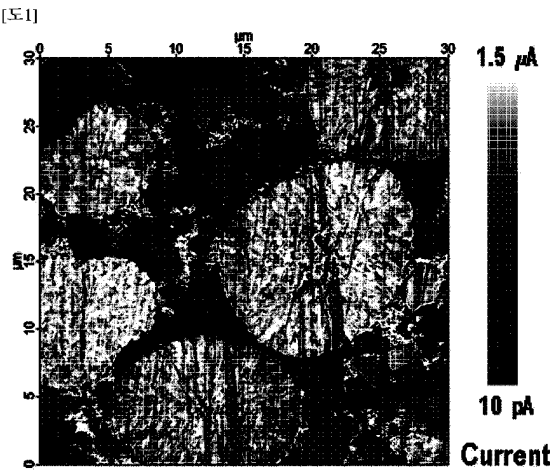
図 2 は、実施例 1 に対する分析結果であって、図 1 に比べて大粒子が暗くなっており、大粒子と小粒子との明るさの差が減ったことが確認できる。このことから、大粒子と小粒子とに流れる電流の差、または、大粒子と小粒子との抵抗差が減少した状態であることが分かる。

40

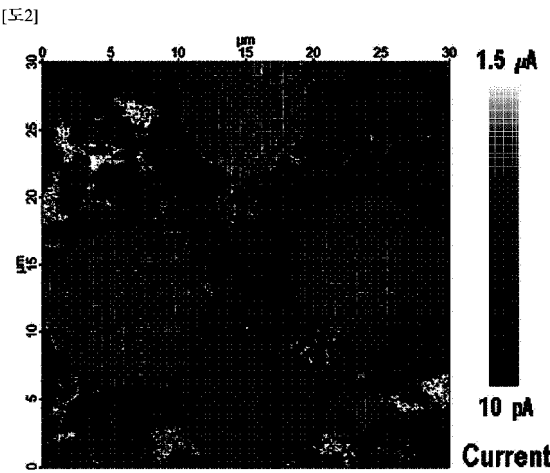
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I
H 0 1 M 4/62 Z

- ン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
 (72)発明者 ウン - ソル・ロ
 大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
 (72)発明者 カン - ジュン・パク
 大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
 (72)発明者 ミン・カク
 大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
 (72)発明者 スル - キ・キム
 大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
 (72)発明者 ヒョン - イル・キム
 大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
 (72)発明者 サン - ミン・パク
 大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
 (72)発明者 サン - ウク・イ
 大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
 (72)発明者 ワン - モ・ジュン
 大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 鈴木 雅雄

(56)参考文献

国際公開第 2 0 2 1 / 0 6 5 1 6 2 (W O , A 1)
 特開 2 0 1 6 - 0 7 6 4 7 1 (J P , A)
 特開 2 0 1 8 - 2 0 6 7 4 7 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 6 / 1 1 0 7 7 1 (W O , A 1)
 国際公開第 2 0 1 9 / 0 4 4 7 3 3 (W O , A 1)
 特開 2 0 1 6 - 2 1 9 2 7 8 (J P , A)
 特開 2 0 0 4 - 2 5 3 1 6 9 (J P , A)
 国際公開第 2 0 2 0 / 0 0 3 6 4 2 (W O , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

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