

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7076877号

(P7076877)

(45)発行日 令和4年5月30日(2022.5.30)

(24)登録日 令和4年5月20日(2022.5.20)

(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 4/505(2010.01)

H 0 1 M 4/505

H 0 1 M 4/36 (2006.01)

H 0 1 M 4/36

C

C 0 1 G 53/00 (2006.01)

C 0 1 G 53/00

A

請求項の数 16 (全32頁)

(21)出願番号 特願2019-551301(P2019-551301)

(86)(22)出願日 平成30年11月22日(2018.11.22)

(65)公表番号 特表2020-515010(P2020-515010
A)

(43)公表日 令和2年5月21日(2020.5.21)

(86)国際出願番号 PCT/KR2018/014453

(87)国際公開番号 WO2019/103488

(87)国際公開日 令和1年5月31日(2019.5.31)

審査請求日 令和1年9月17日(2019.9.17)

(31)優先権主張番号 10-2017-0156743

(32)優先日 平成29年11月22日(2017.11.22)

(33)優先権主張国・地域又は機関
韓国(KR)

(31)優先権主張番号 10-2018-0144888

(32)優先日 平成30年11月21日(2018.11.21)

最終頁に続く

(73)特許権者 521065355

エルジー エナジー ソリューション リ
ミテッド大韓民国 ソウル ヨンドウンポーク ヨ
イーデロ 108 タワー1

(74)代理人 100188558

弁理士 飯田 雅人

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(72)発明者 ヨンウク・バク

大韓民国・テジョン・34122・ユソ
ング・ムンジーロ・188・エルジー
・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 テ・グ・ユ

大韓民国・テジョン・34122・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およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の化学式1のリチウム複合金属酸化物を含む多結晶性の一次粒子が複数個凝集してなる二次粒子であり、

前記一次粒子は、平均結晶サイズが180～400nmであり、一次粒子の粒子サイズD50が1.5～3μmであり、Al、Ti、Mg、Zr、Y、SrおよびBからなる群より選択される1種以上の元素Mによって3,800～7,000ppmの量でドーピングまたは表面コーティングされていて、

前記二次粒子の粒子サイズD10が8μm以上であり、

【化学式1】



前記化学式1において、

Aは、W、V、Cr、Nb、およびMoからなる群より選択される1種以上の元素であり、
 $0.95 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 \leq b \leq 0.02$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y \leq 0.4$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 \leq w < 0.2$ 、 $x + y + z + w = 1$ である、リチウム二次電池用正極活物質。

【請求項2】

前記化学式1のリチウム複合金属酸化物は層状結晶構造を有する、請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項3】

前記化学式1において、 $a = 1$ 、 $0 \leq b \leq 0.02$ 、 $0.5 \leq x < 1$ 、 $0.1 \leq y < 0.4$ 。

4、 $0.1 \leq z < 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.05$ 、 $x + y + z + w = 1$ である、請求項1または2に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項4】

前記化学式1のリチウム複合金属酸化物は、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、および $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ からなる群より選択される、請求項1から3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。

【請求項5】

前記元素Mは、Zr、Mg、TiまたはAlである、請求項1から4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。

【請求項6】

前記一次粒子の粒子サイズD50が2～3 μmである、請求項1から5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。

【請求項7】

前記二次粒子の粒子サイズD50が10～16 μmであり、D50/D10の比が1.25～1.55である、請求項1から6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。

【請求項8】

前記元素Mが正極活物質の総重量に対して4,000～6,500 ppmの量でドーピングされるか、またはドーピングおよび表面コーティングされる、請求項1から7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。

【請求項9】

前記リチウム二次電池用正極活物質は、比表面積が0.25～0.39 m²/gであり、圧延密度が3～5 g/ccであり、正極活物質の総重量に対して残留リチウム量が0.15～0.2重量%である、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。

【請求項10】

請求項1から9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を製造するための方法であって、

前記化学式1のリチウム複合金属酸化物形成用前駆体を、リチウム原料物質および前記元素Mの原料物質と混合した後、960℃以上の温度で過焼成を行う段階か、または前記化学式1のリチウム複合金属酸化物形成用前駆体を、リチウム原料物質と混合した後、960℃以上の温度で過焼成を行い、結果として収得したリチウム複合金属酸化物を前記元素Mの原料物質と混合した後200～800℃で熱処理する段階を含み、前記リチウム複合金属酸化物形成用前駆体は粒子サイズD50が8 μm以上である、リチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項11】

前記リチウム複合金属酸化物形成用前駆体の粒子サイズD50が8～12 μmである、請求項10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】

前記リチウム複合金属酸化物形成用前駆体とリチウム原料物質は、前記リチウム複合金属酸化物形成用前駆体中に含まれているリチウムを除いた金属元素の総モル合計量(Me)に対するリチウム原料物質中に含まれているリチウム(Li)のモル比(Li/Meのモル比)が1.05～1.2となるように混合される、請求項10または11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13】

前記過焼成は990～1,050℃で行われる、請求項10から12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の製造方法。

【請求項14】

前記結果として収得したリチウム複合金属酸化物を前記元素Mの原料物質と混合した後2

10

20

30

40

50

00～800℃で熱処理することの前に、前記リチウム複合金属酸化物形成用前駆体をリチウム原料物質と混合する時に、前記元素Mの原料物質をさらに添加して混合した後過焼成する、請求項10から13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の製造方法。

【請求項15】

請求項1から9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正極。

【請求項16】

請求項1から9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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

【関連出願の相互参照】

本出願は、2017年11月22日付の韓国特許出願第10-2017-0156743号および2018年11月21日付の韓国特許出願第10-2018-0144888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全ての内容は本明細書の一部として含まれる。

【0002】

本発明は、正極活物質と電解液界面の最小化で高電圧性能および充放電時の体積変化の耐久性が改善されたり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】

20

【0003】

モバイル機器に対する技術開発と需要の増加に伴い、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幅広く使用されている。

【0004】

最近、コバルト（Co）価格の高騰により、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）で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】

30

NCMの場合、商用セルで上限電圧が4.2Vで駆動される。NCMを小型機器の4.35Vの上限電圧で使用すると、既存のLCOと対比して性能が劣位であるという問題がある。これは、同じ上限電圧でLCOと対比してNCMの場合、より多くのLiが脱離して高いSOC（State of Charge、充電状態）でより不安定になるからである。その結果、NCMを4.35V以上の高電圧で用いる場合、LCOと対比して正極活物質と電解液との間の副反応がさらに激しくなり、これは電池の性能低下につながる。

【0006】

したがって、高電圧で駆動が可能で安価な正極活物質であって、高いSOCで電解液との副反応が低減されたNCM正極活物質の開発が必要である。

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、正極活物質と電解液界面の最小化で高電圧性能および充放電時の体積変化に対する耐久性が改善されたり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】

前記課題を解決するために、本発明の一実施形態によれば、下記の化学式1のリチウム複合金属酸化物を含む多結晶性の一次粒子が複数個凝集してなる二次粒子であり、前記一次粒子は、平均結晶サイズが180～400nmであり、粒子サイズD50が1.5～3μ

50

mであり、Al、Ti、Mg、Zr、Y、SrおよびBからなる群より選択される1種以上の元素Mにより3,800~7,000ppmの量でドーピングまたは表面コーティングされた、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において、

Aは、W、V、Cr、Nb、およびMoからなる群より選択される1種以上の元素であり、 $0.95 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 \leq b \leq 0.02$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y \leq 0.4$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 \leq w < 0.2$ 、 $x + y + z + w = 1$ である。

【0009】

また、本発明の他の一実施形態によれば、前記化学式1のリチウム複合金属酸化物形成用前駆体を、リチウム原料物質および元素Mの原料物質（前記Mは、Al、Ti、Mg、Zr、Y、SrおよびBからなる群より選択される1種以上の元素を含む）と混合した後、960℃以上の温度で過焼成するか；または下記の化学式1のリチウム複合金属酸化物形成用前駆体を、リチウム原料物質と混合した後、960℃以上の温度で過焼成し、結果として収得したリチウム複合金属酸化物を元素Mの原料物質（前記MはAl、Ti、Mg、Zr、Y、SrおよびBからなる群より選択される1種以上の元素を含む）と混合した後、200~800℃で熱処理する段階を含み、前記前駆体は、粒子サイズD50が8μm以上である、前記リチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供する。

【0010】

本発明のまた他の一実施形態によれば、前記正極活物質を含むリチウム二次電池用正極およびリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0011】

本発明によるリチウム二次電池用正極活物質は、正極活物質と電解液界面の最小化で電池に適用時に高電圧性能および充放電時の体積変化の耐久性を改善させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】比較例1で製造した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2】参考例1で製造した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3】参考例1で製造した前駆体をSEMで観察した写真である。

【図4】参考例2で製造した前駆体をSEMで観察した写真である。

【図5】実施例2で製造した前駆体をSEMで観察した写真である。

【図6】比較例2で製造した正極活物質をSEMで観察した写真である。

【図7】比較例3で製造した正極活物質をSEMで観察した写真である。

【図8】比較例4で製造した正極活物質をSEMで観察した写真である。

【図9】実施例1で製造した正極活物質をSEMで観察した写真である。

【図10】比較例6で製造した正極活物質をSEMで観察した写真である。

【図11】比較例7で製造した正極活物質をSEMで観察した写真である。

【図12】比較例8で製造した正極活物質をSEMで観察した写真である。

【図13a】比較例9で製造した正極活物質を多様な倍率でSEMで観察した写真である。

【図13b】比較例9で製造した正極活物質を多様な倍率でSEMで観察した写真である。

【図13c】比較例9で製造した正極活物質を多様な倍率でSEMで観察した写真である。

【図14】比較例7~9で製造した正極活物質の寿命特性を観察したグラフである。

【図15】比較例7~9で製造した正極活物質を含む電池の高温保存時のガス発生量を測定したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明に対する理解を助けるために本発明をより詳細に説明する。

【0014】

本明細書および請求範囲に使用された用語や単語は通常的または辞典的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は自分の発明を最善の方法により説明するために用語の概念を適切に定義することができるという原則に立脚して本発明の技術的思想に符合する意味と概念として解釈されなければならない。

【0015】

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、並びに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。

【0016】

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は、

下記の化学式1のリチウム複合金属酸化物を含む多結晶性の一次粒子が複数個凝集してなる二次粒子であり、

前記一次粒子は、平均結晶サイズが180～400nmであり、粒子サイズD50が1.5～3μmであり、Al、Ti、Mg、Zr、Y、SrおよびBからなる群より選択される1種以上の元素Mによって3,800～7,000ppmの量でドーピングまたは表面コーティングされる：

〔化学式1〕



前記化学式1において、

Aは、W、V、Cr、Nb、およびMoからなる群より選択される1種以上の元素であり、 $0.95 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 \leq b \leq 0.02$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y \leq 0.4$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 \leq w < 0.2$ 、 $x + y + z + w = 1$ である。

【0017】

このように本発明の一実施形態による正極活物質は、製造時に前駆体を過焼成して単粒子（一次粒子）を作り、また、前駆体粒子のサイズを増加させて前記単粒子を二次粒子化することによって電解液との界面積を最小化できる。さらに、表面構造を安定化できる元素でドーピングまたは表面コーティングすることによって、高電圧性能が向上し、充放電時の体積変化が減少することによって耐久性が改善されることができる。

【0018】

具体的には、本発明が一実施形態による前記正極活物質は、複数個の一次粒子が凝集してなる二次粒子であって、前記一次粒子は、過焼成によって形成された多結晶性の単一粒子である。

【0019】

本発明において、多結晶（polycrystal）とは、180～400nm、より好ましくは180～300nm、さらに好ましくは180～250nm範囲の平均結晶サイズを有する2つ以上の結晶粒が集まってなる結晶体を意味する。このとき、前記一次粒子の平均結晶サイズは、X線回折分析（XRD）を用いて定量的に分析することができる。具体的には、一次粒子をホルダーに入れてX線（CuKαX線）を前記粒子に照射して出るX線回折を分析することによって、一次粒子の平均結晶サイズを定量的に分析できる。

【0020】

前記一次粒子内結晶粒が前記範囲の平均結晶サイズを有することによってより優れた容量特性を示すことができる。仮に、平均結晶サイズが180nm未満の場合、一次粒子が単一粒子として完璧な形態を有し難く、その結果、正極活物質と電解液界面積が大きく、充放電時の体積変化によって一次粒子間の接触が喪失になる虞がある。また、一次粒子の平均結晶サイズが400nmを超える場合、抵抗が過度に増加することによって容量が低下する虞がある。

【0021】

一方、前記化学式1のリチウム複合金属酸化物は、層状結晶構造（layered cr

10

20

30

40

50

ystal lattice structure) を有しており、電池適用時に優れた充放電容量特性を示し、また、電池の高温保存時、ガス発生量を大きく低減させることができる。また、Mnをリチウムを除いた酸化物に含まれる金属成分の総モルに対して0.4モル比以下の低い含有量で含むことによって、従来の0.5モル比以上にMnを過剰に含むリチウム複合金属酸化物と比較して、マンガンの溶出の虞がなく、その結果、より優れた寿命特性を示すことができる。

【0022】

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

【0023】

前記化学式1のリチウム複合金属酸化物において、リチウム(Li)はaに該当する量、具体的には $0.95 \leq a \leq 1.2$ の量で含まれ得る。aが0.95未満の場合前記リチウム複合金属酸化物を含む正極活物質と電解質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。また、aが1.2を超過すると電池の初期放電容量が減少するか、正極活物質表面のLiの副産物が多すぎて、電池を高温駆動する場合Gas発生が激しくなる虞がある。本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考えると、前記aは、より具体的には $0.98 \leq a < 1.05$ または $a = 1$ であり得る。

【0024】

また、前記化学式1のリチウム複合金属酸化物において、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に該当する量、具体的には $x + y + z + w = 1$ を満たす条件下で $0 < x < 1$ の量で含まれ得る。x値が0である場合充放電容量特性が低下する虞があり、x値が1を超過する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の低下の虞がある。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考えると、前記ニッケルは、より具体的には $x + y + z + w = 1$ を満たす条件下で $0.5 \leq x < 1$ 、さらに具体的には $0.5 \leq x \leq 0.8$ の量で含まれ得る。

【0025】

また、前記化学式1のリチウム複合金属酸化物において、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に該当する量、具体的には $x + y + z + w = 1$ を満たす条件下で $0 < y \leq 0.4$ の量で含まれ得る。y=0であれば熱安定性の低下および高温保存時にガス発生量の増加の虞があり、yが0.4を超えればマンガンの溶出量の増加で寿命特性が低下したり電池の放電抵抗が急激に増加したりする虞があり、また電池の高温保存時にガス発生量が増加する虞がある。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考えると、前記マンガンは、 $x + y + z + w = 1$ を満たす条件下で、より具体的には $0.1 \leq y < 0.4$ 、さらに具体的には $0.1 \leq y \leq 0.3$ の量で含まれ得る。

【0026】

また、前記化学式1のリチウム複合金属酸化物において、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に該当する量、具体的には $x + y + z + w = 1$ を満たす条件下で $0 < z < 1$ の量で含まれ得る。z=0であれば構造安定性の低下およびリチウムイオン伝導度の低下による充放電容量の低下の虞があり、z=1であれば正極活物質の駆動電圧が高くなり、与えられた上限電圧下で充放電容量の低下の虞がある。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考えると、前記コバルトは、より具体的には $0.1 \leq z < 0.4$ 、さらに具体的には $0.1 \leq z \leq 0.3$ の量で含まれ得る。

【0027】

また、本発明の一実施形態による正極活物質は、活物質の熱的／構造的安定性の改善による電池特性向上のために、前記金属元素と一緒に添加元素(A)を選択的にさらに含むことができる。

【0028】

10

20

30

40

50

前記元素Aは、Ni、CoまたはMoを置換して含まれることによって、活物質の熱的／構造的安定性を向上させる役割を果たす。具体的には、前記元素Aは、W、V、Cr、NbおよびMoからなる群より選択される1種以上であり得、この中でもリチウムとの反応性に優れて、また活物質に対する安定性改善効果がより優れた点からWまたはMoであり得る。

【0029】

前記元素Aをさらに含む場合wに該当する量として、好ましくは $0 < w \leq 0.2$ の量でリチウム複合金属酸化物内に含むことができる。wが0.2を超過すると還元反応に寄与する金属元素の減少によって充放電容量が低下する虞がある。また、リチウム複合金属酸化物内に含まれる元素Aの置換量制御による改善効果の顕著さを考えると、 $0 < w \leq 0.05$ または $0.01 \leq w \leq 0.05$ であり得る。

【0030】

より具体的には、前記リチウム複合金属酸化物は、化学式1において $a = 1$ 、 $0 \leq b \leq 0.02$ 、 $0.5 \leq x < 1$ 、 $0.1 \leq y < 0.4$ 、 $0.1 \leq z < 0.4$ 、 $0 \leq w \leq 0.05$ 、 $x + y + z + w = 1$ である、層状結晶構造の化合物であり得る。さらに具体的には、層状結晶構造を有する $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、または $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ などであり得、これらのうちいずれか1つまたは2つ以上の混合物が正極活物質中に含まれ得る。

【0031】

また、本発明の一実施形態による正極活物質において、前記一次粒子は、Al、Ti、Mg、Zr、Y、SrおよびBからなる群より選択される1種以上の元素Mによってドーピングまたは表面コーティングすることができ、ドーピングと表面コーティングを同時に行うこともできる。

【0032】

ドーピングの場合、以下で説明される製造方法でのように、前記正極活物質は、Ni-Co-Mn含有リチウム複合金属酸化物形成用前駆体とリチウム原料物質、そして元素Mの原料物質の混合後、過焼成によって製造されることになるが、このとき、過焼成の間に元素Mの原料物質由来の元素Mが一次粒子を構成する前記化学式1の化合物の結晶構造内の空き空間にドーピングされることになる。

【0033】

前記元素Mでドーピングする場合、前記元素Mの位置選好度により一次粒子の表面だけに位置することもあり、一次粒子の表面から粒子中心方向に減少する濃度勾配をもって位置することもあり、または、一次粒子全体にわたって均一に存在することもある。

【0034】

また、コーティングの場合、Ni-Co-Mn含有リチウム複合金属酸化物形成用前駆体とリチウム原料物質の混合後、過焼成して製造した正極活物質を元素Mの原料物質と混合した後に熱処理することによって、正極活物質の表面上に前記元素Mを含むコーティング層を形成することができる。このとき、前記元素Mは酸化物の形態で含まれ得る。

【0035】

具体的には、前記一次粒子が元素Mによってコーティングされた場合、一次粒子は、その表面上に全体または部分に形成された元素M含有コーティング層を含むことができる。また、元素Mによってドーピングされた場合、一次粒子は、前記元素Mでドーピングされた前記化学式1のリチウム複合金属化合物、一例として、下記の化学式2のリチウム複合金属酸化物を含むことができる：

【化学式2】



前記化学式2において、A、a、b、x、y、zおよびwは、上で定義した通りであり、Mは、Al、Ti、Mg、Zr、Y、Sr、およびBからなる群より選択される1種以上の元素を含み、vは、元素Mのドーピング量を示す独立変数であって、最終的に製造され

10

20

30

40

50

る正極活物質中に含まれる元素Mの含有量、具体的には3,800~7,000ppmの範囲内で決定される。

【0036】

前記のような元素Mによってドーピングまたは表面コーティングされる場合、1次活物質構造、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得る。前記元素の中でも表面構造の安定化効果の優秀さを考えると、前記元素Mは、Zr、Mg、TiおよびAlからなる群より選択される1種以上の元素を含み、より具体的にはZrであり得る。

【0037】

また、前記元素Mは、正極活物質の総重量に対して3,800~7,000ppmの量でドーピングしたり表面コーティングしたりすることができる。または、前記範囲内でドーピングと表面コーティングとを同時に行うこともできる。元素Mの含有量が3,800ppm未満の場合元素Mの含有で構造安定化の効果が微小であり、7,000ppmを超える場合過剰の元素Mによりむしろ充放電容量の低下および抵抗増加の虞がある。元素Mの含有量制御による改善効果の優秀さを考えると、前記元素Mは、4,000~6,500ppmの量でコーティングまたはドーピングされることができる。また、ドーピングと表面コーティングとを同時に行う場合、前記元素Mの総含有量の範囲内でドーピングされる元素Mの含有量がコーティングされる元素の含有量よりも高いものが好ましく、具体的には、ドーピングされる元素Mの含有量が2,500~6,000ppmであり、コーティングされる元素Mの含有量は1000~2000ppmであり得る。前記含有量の範囲内でドーピングおよび表面コーティングが行われる場合、元素Mの位置最適化による実現の効果をさらに向上させることができる。

【0038】

また、本発明において正極活物質中の元素Mの含有量は、誘導結合プラズマ分光分析器(inductively coupled plasma spectrometer; ICP)を用いて測定できる。

【0039】

前記のような構成を有する一次粒子は、粒子サイズD50が1.5~3μmであり得る。

【0040】

従来の12μm級の二次粒子状のNCM系活物質で一次粒子の粒子サイズD50が1μm以下、より具体的には0.5~1μmであるものと比較すると、本発明での一次粒子はより大きい粒子サイズを有する。このように、一次粒子のD50が増加することによって活物質のBET比表面積が減少し、その結果として、電解液と正極活物質の界面積が最小化されて副反応が低減され電池の性能が改善されることができる。具体的には、本発明において、前記一次粒子の粒子サイズD50が1.5μm未満の場合電解液と正極活物質の界面積の減少効果が低下する虞があり、3μmを超過する場合活物質の圧延密度の減少で体積あたりのエネルギー密度が低下する虞がある。一次粒子の大きさの制御による改善効果の優秀さを考えると、前記一次粒子の粒子サイズD50は2~3μmであり得る。

【0041】

また、本発明において、D50は、粒子サイズによる粒子個数の累積分布の50%の地点での粒子サイズと定義され、レーザ回折法(laser diffraction method)を用いて測定することができる。具体的には、測定対象の粉末を分散媒中に分散させた後、市販のレーザ回折粒度測定装置(例えば、マイクロトラック(Microtrac) S3500)に導入して粒子がレーザービームを通過するとき、粒子サイズによる回折パターンの差を測定して粒度分布を算出する。測定装置における粒子サイズによる粒子個数の累積分布の50%となる地点での粒子直径を算出することによって、D50を測定できる。

【0042】

また、本発明の一実施形態による正極活物質は、前記一次粒子が複数個凝集してなる二次粒子であって、その製造過程で前駆体粒子に対する過焼成によって従来のNMC系活物質と比較して粒子サイズD50が増加し、BET比表面積が減少し、また残留Li量が低下

し、増加した圧延密度を有する。

【0043】

具体的には、二次粒子として前記正極活物質は、二次粒子の粒子サイズD50が10～16 μmであり、より具体的には12～16 μmであり得る。このように従来と対比して大きいD50値を有することによって、抵抗増加の虞がなく、優れた電池特性の改善効果を示すことができる。

【0044】

また、前記正極活物質は、二次粒子の粒子サイズD10が8 μm以上であり、より具体的には8～10 μmであり得る。このように従来と対比してより大きいD10の値を有することによってBET比表面積が減少し、残留Li量が低下することによって高温性能が改善され、増加した圧延密度を有することによって、電池の体積あたりのエネルギー密度が向上することができる。

【0045】

また、前記正極活物質は、二次粒子の粒子サイズD50/D10の比が1.25～1.55であり、活物質の製造時、過焼成と共に前駆体物質とリチウム原料物質の反応比制御を通して粒子サイズおよび構造をさらに制御することによって、二次粒子の粒子サイズD50/D10の比が具体的には1.25～1.45、より具体的には1.25～1.4であり得る。前記のようなD50/D10の比を満たすことで、従来と対比してより均一な粒子サイズを有することによって圧延密度が増加し、その結果として電池の体積あたりのエネルギー密度を増加させることができる。

【0046】

本発明において、正極活物質の二次粒子の粒子サイズD50およびD10は、粒子サイズによる粒子個数の累積分布の50%および10%の地点での粒子サイズと定義され、前述したとおり、レーザ回折法(laser diffraction method)を用いて測定することができる。

【0047】

また、前記のような粒子サイズD50およびD10の範囲およびD50/D10の比を同時に満たす条件下で、0.25～0.39 m²/g、より具体的には0.28～0.36 m²/gに低いBET比表面積を有する。これによって、電解液と正極活物質の間の接触界面の減少で、高い(high)SOCで電解液との副反応を最小化できる。

【0048】

また、本発明において、BET比表面積は、窒素ガス吸着によるBET(Brunauer-Emmett-Teller; BET)法により測定することができる。具体的には、ベルジャパン(BEL Japan)社のBELSORP-mino IIを用いて液体窒素温度(77 K)下での窒素ガス吸着量から算出することができる。

【0049】

また、前記正極活物質は、製造時に過焼成工程を通じて製造された活物質中に残留可能なリチウムを揮発させることによって、正極活物質の総重量に対して0.15～0.2重量%、より具体的には0.15～0.197重量%に顕著に減少した残留リチウム量を有する。これによって、電解液と正極活物質の間の副反応、特に高い(high)SOCで電解液と正極活物質の間の副反応が減少できる。

【0050】

本発明において、正極活物質中の残留リチウム量はpH滴定(titration)法を用いて測定することができる。具体的には、正極活物質での残留リチウム量はメトローム(Metrom)社のpH計を用いて測定することができ、より具体的には、正極活物質5±0.01 gを蒸留水100 gに入れ、5分間攪拌した後、ろ過し、ろ過された溶液50 mlを取った後、前記溶液のpHが4以下に下げるまで溶液に対して0.1 N濃度のHClを1 mLずつ滴定してpH値の変化を測定してpH滴定曲線(pH titration Curve)を得る。pH4になるまで使用されたHClの量を測定し、前記pH滴定曲線を用いて正極活物質中に残留する残留リチウム量を計算できる。

【0051】

また、前記正極活物質は $3 \sim 5 \text{ g/cc}$ 、より具体的には $3 \sim 4.5 \text{ g/cc}$ の高い圧延密度 (Pellet Density) を有する。これによって、電池適用の際体積あたりのエネルギー密度を増加させることができる。

【0052】

本発明において正極活物質の圧延密度は、Powder Resistivity Measurement System (Loresta) (粉体抵抗測定システム ロレスタ) を用いて、 2.5 トン (ton) の圧力を印加して測定することができる。

【0053】

本発明の一実施形態による前記正極活物質は、前記のような粒子サイズ D_{50} および D_{10} の範囲および D_{50}/D_{10} の比の条件を同時に満たすことによって、BET比表面積が減少し、圧延密度が増加できる。また、前記正極活物質は、低減された残留リチウム量を示す。これによって、高い (high) SOC (State Of Charge) で電解液と正極活物質の間の副反応が減少して、より優れた電池性能、特に高温寿命維持率を向上させることができ、高温保存時のガス発生量および金属溶出量を減少させることができる。また、電池適用の際体積あたりのエネルギー密度を増加させることができる。

【0054】

本発明の一実施形態による前記正極活物質は、粒子サイズ D_{50} が $8 \mu\text{m}$ 以上である前記化学式1のリチウム複合金属酸化物形成用前駆体を、リチウム原料物質および元素Mの原料物質 (前記Mは、Al、Ti、Mg、Zr、Y、SrおよびBからなる群より選択される1種以上の元素を含む) と混合した後、 960°C 以上の温度で過焼成する段階を含む製造方法 (方法1) ; または、粒子サイズ D_{50} が $8 \mu\text{m}$ 以上である前記化学式1のリチウム複合金属酸化物形成用前駆体を、リチウム原料物質および選択的に元素Mの原料物質 (前記Mは、Al、Ti、Mg、Zr、Y、SrおよびBからなる群より選択される1種以上の元素を含む) と混合した後、 960°C 以上の温度で過焼成し、結果のリチウム複合金属酸化物を前記元素Mの原料物質と混合した後、 $200 \sim 800^\circ\text{C}$ で熱処理する段階を含む製造方法 (方法2) により製造することができる。

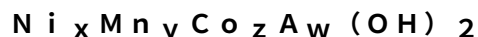
【0055】

まず、方法1は、元素Mがドーピングされた正極活物質の製造方法であって、粒子サイズ D_{50} が $8 \mu\text{m}$ 以上である前記化学式1のリチウム複合金属酸化物形成用前駆体を、リチウム原料物質および元素Mの原料物質と混合した後、 960°C 以上の温度で過焼成することによって行うことができる。

【0056】

具体的には、方法1で、前記前駆体は、前記化学式1のリチウム複合金属酸化物の製造のためのものであって、ニッケル、コバルト、マンガンおよび選択的に元素Aを含む酸化物、水酸化物またはオキシ水酸化物などが挙げられ、より具体的には、下記の化学式3で表される水酸化物であり得る。

【化学式3】



前記化学式3において、A、a、b、x、y、zおよびwは、上で定義した通りである。

【0057】

また、前記前駆体は、粒子サイズ D_{50} が $8 \mu\text{m}$ 以上、より具体的には $8 \sim 12 \mu\text{m}$ であり、さらに具体的には $8 \sim 10 \mu\text{m}$ である。前駆体粒子のサイズ D_{50} が $8 \mu\text{m}$ 未満の場合二次粒子化が起こらないことになる。

【0058】

前記前駆体粒子のサイズ D_{50} は、前述したように粒子サイズによる粒子個数の累積分布の50%の地点での粒子サイズで、レーザ回折法 (laser diffraction method) を用いて測定することができる。

【0059】

前記前駆体は、ニッケル、コバルト、マンガンおよび元素Aの原料物質を前記化学式1で

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粒子のサイズD50が8 μm以上となるようにしたことを除いては、通常の方法により製造することができる。一例として、前記前駆体は、ニッケル酸化物、コバルト酸化物、マンガン酸化物および選択的に元素A含む酸化物を前記化学式1で定義された含有量となるように混合した後、熱処理する固相法によって製造することもでき、または、ニッケル、コバルト、マンガンおよび元素A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）と水の混合物に添加した後、アンモニウムイオン含有溶液および塩基性水溶液の存在下で共沈反応させることによって製造することができ、前記共沈反応の際充分な熟成時間を有するように制御することによって、前駆体粒子のサイズD50を8 μm以上となるようにすることができる。

10

【0060】

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、ハロゲン化物、水酸化物またはオキシ水酸化物などを使用することができ、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 、 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。これらのうちいずれか1つまたは2つ以上の混合物を使用することができる。その中でも、前記リチウム複合金属酸化物形成用前駆体との反応の際、反応効率および副反応物生成の減少効果を考えると、前記リチウム原料物質は Li_2O または Li_2CO_3 であり得る。

【0061】

また、前記元素Mの原料物質は、一次粒子に対する元素Mのドーピングのためのものであって、具体的には、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、ハロゲン化物、水酸化物またはオキシ水酸化物などを使用することができる。このとき、前記Mは前述の通りである。より具体的には、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 MgO 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 SrO 、 SiO 、 SiO_2 、 W_2O_3 、 WO_2 、 WO_3 、 B_2O_3 、 B_2O 、 B_6O および H_3BO_3 からなる群より選択されるいずれか1つまたは2つ以上の混合物を使用することができる。

20

【0062】

前記のようなリ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の原料物質は、最終的に製造される化学式1のリチウム複合金属酸化物でのリチウム含有量、および正極活物質中に含まれる元素Mの含有量の範囲を満たすことができる含有量で混合、使用することができる。

30

【0063】

また、前記元素Mの原料物質は、最終的に製造される正極活物質中の元素Mの含有量が3,800~7,000 ppm、より具体的には4,000~6,500 ppmとなるようにする量で使用することができる。このような含有量で使用の際、正極活物質の一次粒子の成長を促進させ、同時に表面構造の安定性を向上させることができる。

【0064】

また、本発明の一実施形態による製造方法において、後述する960℃以上の高温での過焼成工程を通じて製造される活物質での一次粒子のサイズが増加できるが、前記リチウム原料物質と前駆体の混合時、前記リチウム原料物質と前駆体の混合比の制御を通して二次粒子を構成する一次粒子のサイズを付加的に制御することができる。具体的には、前記リチウム原料物質は、リチウム複合金属酸化物形成用前駆体中にリチウムを除いた金属元素、つまり、ニッケル、マンガン、コバルト、元素Mおよび選択的に元素Aのモル合計量（Me）に対するリチウム原料物質中のリチウム元素のモル比（ Li/Me のモル比）が1.05以上、より具体的には1.05~1.2、さらに具体的には1.06~1.08になるように投入できる。この場合、製造される正極活物質中の結晶粒サイズおよびこれを含む一次粒子のサイズが増加するだけでなく、また、活物質中に含まれる金属元素と対比して豊富なリチウム含有量により層状構造をさらに完璧に形成することができる。また、過剰のリチウムを投入しても製造されるリチウム複合金属酸化物内のリチウムと金属元素

40

50

との比が変わることがなく、過剰に投入されたリチウムのうちリチウム複合金属酸化物の形成に関与しないリチウムの大部分は過焼成過程で揮発する。揮発しない極少量のリチウムが活物質表面に水酸化リチウム、炭酸リチウムなどの化合物形態で残留することもできるが、その量がごく少なく、活物質特性および電池特性には影響を与えない。

【0065】

また、前記過焼成工程は960℃以上、より具体的には960～1,050℃で行うことができる。前記温度範囲で行う場合、一次粒子の粒子サイズD50が1.5～2μmの正極活物質が製造され得、その結果、BET比表面積の減少および残留Li量の低減効果によって、高い(high)SOCで電解液と正極活物質の副反応が低減されて電池性能が向上することができる。また、増加した圧延密度を有することによって、電池の体積あたりのエネルギー密度が向上する長所がある。仮に、過焼成時の温度が960℃未満であれば製造される活物質のD50増加、BET比表面積の減少および残留Li量の低減効果が微小であり、その結果、高い(high)SOCで電解液と正極活物質の副反応が発生して電池性能が低下する虞がある。過焼成温度の制御による二次粒子化の効果の優秀さを考えると、前記過焼成工程は990～1,050℃で行うことができる。

10

【0066】

前記過焼成工程は、酸素を含む酸化性雰囲気下で行うことができ、より具体的には、酸素含有量20体積%以上の雰囲気下で行うことができる。

【0067】

また、前記過焼成工程は2時間～24時間、好ましくは5時間～12時間行うことができる。焼成時間が前記範囲を満たすと、高結晶性の正極活物質を収得でき、生産効率も向上できる。

20

【0068】

前記のような過焼成工程の間に前駆体粒子は、所定の結晶サイズを有する多結晶性の単粒子（または単一粒子）に一次粒子化された後、前記一次粒子間の物理的または化学的結合を通じた凝集によって二次粒子化される。また、前記元素Mの原料物質に由来する元素Mが一次粒子を構成する前記化学式1の化合物の結晶構造内の空き空間に導入、ドーピングされることになる。

【0069】

前記過焼成工程の後に、冷却工程を選択的にさらに行うことができる。

30

【0070】

前記冷却工程は、通常の方法により行うことができ、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うことができる。

【0071】

また、方法2は、活物質表面に元素Mがコーティングされた正極活物質の製造方法であって、粒子サイズD50が8μm以上である前記化学式1のリチウム複合金属酸化物形成用前駆体を、リチウム原料物質と混合した後、960℃以上の温度で過焼成し、結果のリチウム複合金属酸化物を元素Mの原料物質と混合した後、200～800℃で熱処理することによって行うことができる。

【0072】

具体的には、前記方法2で、前駆体、リチウム原料物質の種類および使用量、そして過焼成工程については、前記方法1と同様の方法で行うことができる。

40

【0073】

また、前記前駆体とリチウム原料物質の混合時、元素Mの原料物質を選択的にさらに添加することができる。この場合、方法1と同様に元素Mでドーピングされたリチウム複合金属酸化物を製造することができる。

【0074】

前記過焼成工程後、結果として収得したリチウム複合金属酸化物を元素Mの原料物質と混合した後、200～800℃、より具体的には280℃～720℃の温度で熱処理することによって元素M含有コーティング層を形成することができる。熱処理温度が前記範囲を

50

満たすと、粒子表面にコーティング層が適切な厚さに分布して正極表面のパッシベーション (passivation) 機能をよく行うことができる。

【0075】

また、前記熱処理工程は2時間～24時間、より具体的には4時間～10時間行うことができる。熱処理時間が前記範囲を満たすと、均一なコーティング層を有する正極活物質を収得でき、生産効率も向上できる。

【0076】

前記元素Mの原料物質は、最終的に製造される正極活物質の総重量に対して元素Mの含有量が3,800～7,000ppm、より具体的には4,000～6,500ppmとなるようにする量で使用する事ができる。仮に、過焼成によって製造されたリチウム複合金属酸化物が元素Mによってドーピングされた場合であれば、ドーピング量とコーティング量の総合計量が最終的に製造される正極活物質中の元素Mの含有量でドーピング量を除いた量になるように使用することができる。

【0077】

元素M含有コーティング層が表面に形成される場合、前記正極活物質の表面が高電圧または高温環境で安定に維持されることによって電解液との副反応を防止し、結局、高電圧／高温性能を改善させることができる。

【0078】

前記のように本発明による製造方法は、8μm以上の粒子サイズを有する前駆体を使用して960℃以上の温度で過焼成することによって製造される正極活物質は、複数個の一次粒子が凝集してなる二次粒子状を有するが、二次粒子のサイズが12μm水準の従来の活物質と比較して、一次粒子の粒子サイズおよび一次粒子を構成する結晶粒のサイズが増加し、BET比表面積は減少する。これによって、電解液との界面積が減少し、また過焼成によって活物質中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。また、充放電時の体積変化でも一次粒子間の接触を維持して優れた耐久性を示すことができ、圧延密度の増加で電池適用の際増加した体積あたりのエネルギー密度を示すことができる。その結果、前記正極活物質は、4.35V以上の高電圧下における電池駆動時に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。

【0079】

本発明のまた他の一実施形態によれば、前記正極活物質を含むリチウム二次電池用正極およびリチウム二次電池が提供される。

【0080】

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、高い (high) SOCで電解液と正極活物質の間の副反応が減少し、体積あたりのエネルギー密度が増加することによって、より優れた電池特性を示すことができる。

【0081】

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。

【0082】

前記正極集電体は、電池に化学的変化を誘発せずとも導電性を有するものであれば、特に制限されるものではなく、例えば、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、またはアルミニウムやステンレススチールの表面に炭素、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したものなどを使用することができる。また、前記正極集電体は、3μm～500μmの厚さを有することができ、前記集電体の表面上に微細な凹凸を形成して正極活物質の接着力を高めることもできる。例えば、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体などの様々な形態で使用する事ができる。

【0083】

また、前記正極活物質層は、前記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。

【0084】

このとき、前記導電材は、電極に導電性を付与するために使用するものであって、構成される電池において、化学的变化を誘発せずとも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、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケチエンブラック、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1種単独または2種以上の混合物を使用することができる。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%で含まれ得る。

10

【0085】

また、前記バインダーは、正極活物質の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（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、またはこれらの様々な共重合体などが挙げられ、これらの1種単独または2種以上の混合物を使用することができる。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%で含まれ得る。

20

【0086】

前記正極は、前記正極活物質を使用したことを除いては、通常の正極の製造方法により製造することができる。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含む正極活物質層形成用組成物を正極集電体上に塗布した後、乾燥および圧延することによって製造することができる。このとき、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前述の通りである。

【0087】

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く、ジメチルスルホキシド（dimethyl sulfoxide、DMSO）、イソプロピルアルコール（isopropyl alcohol）、N-メチルピロリドン（NMP）、アセトン（acetone）または水などが挙げられ、これらの1種単独または2種以上の混合物を使用することができる。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、導電材およびバインダーを溶解または分散させ、以降に正極の製造のための塗布の際優れた厚さの均一度を示すことができる粘度を有するようにする程度であれば十分である。

30

【0088】

また、他の方法で、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、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することもできる。

40

【0089】

本発明のまた他の一実施形態によれば、前記正極を含む電気化学素子が提供される。前記電気化学素子は、具体的には電池、キャパシタなどであり得、より具体的にはリチウム二次電池であり得る。

【0090】

前記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するセパレータ、および電解質を含み、前記正極は前述の通りである。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、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むことができる。

50

【0091】

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。

【0092】

前記負極集電体は、電池に化学的变化を誘発せずとも高い導電性を有するものであれば、特に制限されるものではなく、例えば、銅、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅やステンレススチールの表面に炭素、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したもの、アルミニウム-カドミウム合金などを使用することができる。また、前記負極集電体は、通常、 $3\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ の厚さを有することができ、正極集電体と同様に、前記集電体の表面に微細な凹凸を形成して負極活物質の結合力を強化させることもできる。例えば、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体など様々な形態で使用する事ができる。

10

【0093】

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含む負極形成用組成物を塗布し乾燥するか、または前記負極形成用組成物を別途の支持体上にキャストした後、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することもできる。

【0094】

前記負極活物質としては、リチウムを可逆的に挿入および脱離することが可能な化合物を使用することができる。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_x ($0 < x < 2$)、 SnO_2 、バナジウム酸化物、リチウムバナジウム酸化物のようにリチウムをドーピングおよび脱ドーピングが可能な金属酸化物；またはSi-C複合体またはSn-C複合体のように前記金属質化合物と炭素質材料を含む複合物などが挙げられ、これらのうち1つまたは2つ以上の混合物を使用することができる。また、前記負極活物質として金属リチウム薄膜を使用することもできる。また、炭素質材料としては低結晶炭素および高結晶性炭素などが全て用いられ得る。低結晶性炭素としては軟化炭素 (soft carbon) 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、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。

20

30

【0095】

また、前記バインダーおよび導電材は、前記正極で説明したものと同様である。

【0096】

また、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り、通常リチウム二次電池でセパレータとして使用す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低抵抗であり、かつ電解液含湿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、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することができる。また、通常多孔性不織布、例えば、高融点のガラス繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維などからなる不織布を使用することもできる。また、耐熱性または機械的強度の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

40

50

ティングされたセパレータを使用することもでき、選択的に単層または多層構造に使用することができる。

【0097】

また、本発明で用いられる電解質としては、リチウム二次電池の製造時に使用可能な有機系液体電解質、無機系液体電解質、固体高分子電解質、ゲル型高分子電解質、固体無機電解質、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。

【0098】

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。

【0099】

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するものであれば、特に制限なく使用することができる。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 (methylethyl carbonate、MEC)、エチルメチルカーボネート (ethylmethyl carbonate、EMC)、エチレンカーボネート (ethylenecarbonate、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、分岐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；またはスルホラン (sulfolane) 類などを使用することができる。この中でもカーボネート系溶媒が好ましく、電池の充放電性能を高めることができる高いイオン伝導度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用いるのが電解液の性能に優れて表れ得る。

【0100】

前記リチウム塩は、リチウム二次電池で用いられるリチウムイオンを提供できる化合物であれば、特に制限なく用いられ得る。具体的には前記リチウム塩は、LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、LiSbF₆、LiAlO₄、LiAlCl₄、LiCF₃SO₃、LiC₄F₉SO₃、LiN(C₂F₅SO₃)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)₂、LiCl、LiI、またはLiB(C₂O₄)₂などを使用することができる。前記リチウム塩の濃度は0.1M～2.0Mの範囲内で使用することが好ましい。リチウム塩の濃度が前記範囲に含まれると、電解質が適した伝導度および粘度を有するので優れた電解質性能を示すことができ、リチウムイオンが効果的に移動することができる。

【0101】

前記電解質には、前記電解質構成成分以外にも、電池の寿命特性の向上、電池容量減少の抑制、電池の放電容量の向上などを目的に、例えば、ジフルオロエチレンカーボネートなどのようなハロアルキレンカーボネート系化合物、ピリジン、トリエチルホスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グライム (glyme)、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、N-置換

10

20

30

40

50

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得る。このとき、前記添加剤は電解質の総重量に対して0.1重量%～5重量%で含まれ得る。

【0102】

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)などの電気自動車の分野などに有用である。

【0103】

これに伴い、本発明の他の一実施形態によれば、前記リチウム二次電池を単位セルに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。

【0104】

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いずれか一つ以上の中大型デバイスの電源として利用され得る。

【0105】

以下、本発明の属する技術分野で通常の知識を有する者が容易に実施できるよう、本発明の実施例に対して詳細に説明する。しかし、本発明は様々な異なる形態で具現でき、ここで説明する実施例に限定されない。

【0106】

また、以下、試験例で活物質または前駆体に対する物性測定時に用いられる方法は、以下のとおりである：

【0107】

1) 粒子サイズD50およびD10(μm)：レーザ回折粒度測定装置(Microtrac MT3000)を用いたレーザ回折法(Laser Diffraction Method)により前駆体と活物質の一次粒子および二次粒子に対して、粒子サイズによる粒子個数の累積分布の50%および10%の地点での粒子サイズ(D50およびD10)をそれぞれ測定した。

【0108】

2) 比表面積(BET、m²/g)：窒素ガス吸着によるBET(Brunauer - Emmett - Teller；BET)法により、BEL Japan社のBELSORP - mino IIを用いて液体窒素温度(77K)下での窒素ガス吸着量から比表面積を算出した。

【0109】

3) 残留リチウム量(Excess Li)(重量%)：メトローム(Metrohm)社のpH計を用いたpH滴定(titration)法で正極活物質中の残留リチウム含有量(Excess Li)を測定した。具体的には、正極活物質5±0.01gを蒸留水100gに入れて、5分間攪拌した後、ろ過し、ろ過された溶液50mlを取った後、前記溶液のpHが4以下に下げるまで溶液に対して0.1N濃度のHClを1mLずつ滴定してpH値の変化を測定してpH滴定曲線を得た。pH4になるまで使用されたHClの量を測定し、前記pH滴定曲線を用いて正極活物質中に残留する残留リチウム量を算出した。

【0110】

4) 平均結晶サイズ(Crystallite size、nm)：X線回折分析器(ブルカー(Bruker)社のAXS D4 - Endeavor XRD)を用いて一次粒子の結晶粒サイズを測定し、平均値を示した。

【0111】

10

20

30

40

50

Cu K α X線によるXRD (X-Ray Diffraction) を測定し、このとき、印加電圧を40 kV、印加電流を40 mAとし、測定した2 θ の範囲は10°～90°であり、0.05°間隔でスキャンして測定した。このとき、スリット (slit) は、可変発散スリット (variable divergence slit) 6 mmを使用し、PMMAホルダーによるバックグラウンドノイズ (background noise) をなくすため、サイズが大きいPMMAホルダー (直径=20 mm) を使用した。ピークの強さ比率は、EVAプログラム (ブルカー (Bruker) 社製) を用いて算出した。

【0112】

5) 圧延密度 (Pellet Density、g/cc) : Powder Resistivity Measurement System (Loresta) を用いて2.5 tonの圧力印加下で測定した。

10

【0113】

6) 元素Mの含有量：誘導結合プラズマ分光分析器 (inductively coupled plasma spectrometer; ICP) を用いて活物質中コーティングまたはドーピングされて含まれている元素Mの含有量を測定した。

【0114】

7) 4.40 Vコイン型ハーフセルでの充放電特性評価

以下、実施例または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、重量比で96:2:2の比率で混合して正極形成用組成物 (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、130°Cで乾燥して正極を製造した。負極としてはLi-metalを用い、エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート/ジエチルカーボネートからなる有機溶媒 (EC:DMC:DECの混合体積比=1:2:1) に1MのLiPF₆が含まれている電解液を使用してコイン型ハーフセル (Coin Half Cell) を製造した。

20

【0115】

前記で製造したコイン型ハーフセルを3.0～4.40 Vの電圧範囲で0.2 C-rateの電流条件で初期サイクルを行った時の充電容量および放電容量を測定し、(放電容量/充電容量)×100で計算した値を1サイクルあたりの充放電効率とした。

30

【0116】

8) 4.35 Vフルセルでの高温寿命特性評価

下記の実施例または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、重量比で96:2:2の比率で混合して正極形成用組成物 (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、130°Cで乾燥圧延して正極を製造した。

【0117】

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、重量比で96:2:2の比率で混合して負極形成用組成物を製造し、これを銅集電体に塗布し乾燥して負極を製造した。

40

【0118】

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して電極組立体を製造し、前記電極組立体をケース内部に位置させた後、ケース内部に電解液を注入してリチウム二次電池 (full cell) を製造した。このとき、電解液は、エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート/エチルメチルカーボネートからなる有機溶媒 (EC:DMC:EMCの混合体積比=3:4:3) に1.15 MのLiPF₆を含む。

【0119】

高温容量維持率 (%) : 前記で製造したリチウム二次電池を45°C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

50

で3.0Vまで0.5Cで放電し、その放電容量を測定した。また、前記充電と放電を1サイクルとして100サイクルを繰り返し実施し、(100サイクル後の容量/1サイクル後の容量)×100で計算した値を高温容量維持率(capacity retention)(%)で示した。その結果から高温寿命特性を評価した。

【0120】

9) ガス発生量(μL)：前記7)で製造した4.40Vコイン型ハーフセルを0.2Cで4.40Vまで充電し、コイン型セルを分解して充電正極を収去し、DMCでウォッシング(washing)した。次に、EC:DMC:DECの混合体積比=1:2:1の溶媒に1MのLiPF₆が含まれている電解液80μLで前記充電正極をウェット(wetting)させた状態でパウチに入れた後、93kPaでシーリングを行った。前記パウチシーリングされた電解液含浸充電正極を60℃温度で2週間保管した後、GC(Gas Chromatography, ガスクロマトグラフィー)を用いて電池のガス発生量を測定した。

10

【0121】

10) 金属溶出量(ppm)：前記9)で製造したパウチシーリングされた電解液含浸充電正極を60℃温度で2週間保管した後、溶出した金属の含有量をICP(パーキンエルマー(PerkinElmer)社製、7100モデル)で分析した。

【0122】

製造例

NiSO₄、CoSO₄、およびMnSO₄をニッケル：コバルト：マンガンのモル比が50：30：20になるようにする量で、H₂Oで混合して遷移金属含有溶液を準備した。前記遷移金属含有溶液を180mL/分の速度で共沈反応器内に連続投入し、NaOH水溶液を180mL/分、NH₄OH水溶液を10mL/分の速度でそれぞれ投入して12時間共沈反応させて、ニッケルマンガンコバルト複合金属水酸化物の粒子を沈殿および球形化させた。沈殿したニッケルマンガンコバルト系複合金属含有水酸化物の粒子を分離して水洗した後、120℃のオーブンで12時間乾燥してD50が12μmのNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}(OH)₂前駆体を製造した。

20

【0123】

実施例1

前記粒子サイズD50が12μmのNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}(OH)₂前駆体113.9g、リチウム原料物質としてLi₂CO₃ 48.47gおよび元素Mの原料物質としてZrO₂ 0.839gを乾式混合した後、990℃で過焼成して、Zrが正極活物質の総重量に対して5500ppmでドーピングされたLiNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}O₂正極活物質を製造した。

30

【0124】

実施例2

前駆体の製造時の条件変更を通して製造した、粒子サイズD50が11μmのNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}(OH)₂前駆体を使用し、また、990℃で過焼成しZr/Mg/Tiドーピングしたことを除いては、前記実施例1と同様の方法で行い、Zr/Mg/Tiドーピングされた正極活物質を製造した。

40

【0125】

実施例3

前記実施例1で製造したZrドーピングのLiNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}O₂正極活物質をAl₂O₃ 0.095gと乾式混合した後、500℃で熱処理して、Alが正極活物質の総重量に対して1000ppmでコーティングされた正極活物質を製造した。

【0126】

実施例4

Ni_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}(OH)₂前駆体内ニッケル、コバルト、マンガン含有金属元素(Me)の総合計モルに対するLi₂CO₃リチウム原料物質中のリチウムのモル比(Li/Meのモル比)が1.02となるようにリチウム原料物質を添加したことを

50

除いては、前記実施例 1 と同様の方法で行い、Zr が正極活物質の総重量に対して 5500 ppm でドーピングされた $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正極活物質を製造した。

【0127】

比較例 1

前駆体の製造時の条件変更を通して粒子サイズ D50 が 5 μm の $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 前駆体を使用し、920℃で焼成し、Zr/Mg/Ti ドーピングしたことを除いては、前記実施例 1 と同様の方法で行い、Zr/Mg/Ti ドーピングされた正極活物質を製造した。

【0128】

具体的には、粒子サイズ D50 が 5 μm の $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 前駆体 113.9 g、リチウム原料物質として Li_2CO_3 47.1 g および元素 M の原料物質として ZrO_2 0.534 g、 MgO 0.012 g、 TiO_2 0.049 g を乾式混合した後、920℃で過焼成して、Zr/Mg/Ti ドーピングされた正極活物質を製造した。

【0129】

比較例 2

前記製造例で製造した粒子サイズ D50 が 12 μm の $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 前駆体を 990℃で過焼成し、Zr ドーピング処理していないことを除いては、前記実施例 1 と同様の方法で行い、未ドーピングの正極活物質を製造した。

【0130】

比較例 3

前記製造例で製造した粒子サイズ D50 が 12 μm の $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 前駆体を使用し、また、990℃で過焼成し、Zr 1500 ppm の量でドーピングしたことを除いては、前記実施例 1 と同様の方法で行い、Zr 1500 ppm のドーピングされた正極活物質を製造した。

【0131】

比較例 4

前記製造例で製造した粒子サイズ D50 が 12 μm の $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 前駆体を使用し、また、990℃で過焼成し、Zr 3500 ppm の量でドーピングしたことを除いては、前記実施例 1 と同様の方法で行い、Zr 3500 ppm のドーピングされた正極活物質を製造した。

【0132】

比較例 5

前記製造例で製造した粒子サイズ D50 が 12 μm の $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 前駆体を使用し、また、990℃で過焼成し、Zr 7500 ppm の量でドーピングしたことを除いては、前記実施例 1 と同様の方法で行い、Zr 7500 ppm のドーピングされた正極活物質を製造した。

【0133】

比較例 6

前記製造例で製造した粒子サイズ D50 が 12 μm の $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 前駆体内ニッケル、コバルト、マンガン含有金属元素 (Me) の総合計モルに対する Li_2CO_3 リチウム原料物質中のリチウムのモル比 (Li/Me のモル比) が 1.02 となるようにリチウム原料物質を添加し、920℃で焼成したことを除いては、前記実施例 1 と同様の方法で行い、Zr が正極活物質の総重量に対して 5500 ppm でドーピングされた $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正極活物質を製造した。

【0134】

比較例 7

過焼成時の温度を 920℃に変更したことを除いては、前記実施例 2 と同様の方法で行い、Zr/Mg/Ti ドーピングされた正極活物質を製造した。

10

20

30

40

50

【0135】

比較例 8

最終的に製造される前駆体での $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn}$ のモル比が $0.35 : 0.05 : 0.6$ となるように各金属の原料物質の使用量を変更したことを除いては、前記製造例と同様の方法で行い、 $\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.6}(\text{OH})_2$ 前駆体を製造した。

【0136】

前記前駆体を使用し、過焼成時の温度を 1030°C に変更したことを除いては、前記実施例 2 と同様の方法で行い、 Mn - rich なリチウム複合金属酸化物を含み、 $\text{Zr}/\text{Mg}/\text{Ti}$ ドーピングされた正極活物質を製造した。

【0137】

比較例 9

Mn の原料物質を使用せず、最終的に製造される前駆体での $\text{Ni} : \text{Co}$ のモル比が $0.5 : 0.5$ となるように各金属の原料物質の使用量を変更したことを除いては、前記製造例と同様の方法で行い、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{OH})_2$ 前駆体を製造した。

【0138】

前記前駆体を使用し、過焼成時の温度を 850°C に変更したことを除いては、前記実施例 2 と同様の方法で行い、 $\text{Zr}/\text{Mg}/\text{Ti}$ ドーピングされた正極活物質を製造した。

【0139】

参考例 1

$5\text{ }\mu\text{m}$ の前駆体を使用し、また、 990°C で過焼成し $\text{Zr}/\text{Mg}/\text{Ti}$ ドーピングしたことを除いては、前記実施例 1 と同様の方法で行い、 $\text{Zr}/\text{Mg}/\text{Ti}$ ドーピングされた正極活物質を製造した。

【0140】

参考例 2

$7\text{ }\mu\text{m}$ の前駆体を使用し、また、 990°C で過焼成し $\text{Zr}/\text{Mg}/\text{Ti}$ ドーピングしたことを除いては、前記実施例 1 と同様の方法で行い、 $\text{Zr}/\text{Mg}/\text{Ti}$ ドーピングされた正極活物質を製造した。

【0141】

実験例 1：過焼成の効果

前記比較例 1 および参考例 1 で製造した活物質を走査型電子顕微鏡 (SEM) などを用いて観察および分析し、このことから過焼成の効果を評価した。その結果を下記表 1、および図 1、2 に示す。

【0142】

【表 1】

	比較例 1	参考例 1	差 (Δ)
二次粒子のサイズ D50 (μm)	4.6	6.8	▲48%
二次粒子の BET 比表面積 (m^2/g)	0.57	0.38	▼33%
Excess Li (%)	0.17	0.11	▼35%
平均結晶サイズ (nm)	146	233	▲60%
圧延密度 (g/cc)	2.75	2.98	▲8%

【0143】

結果、同じ前駆体で焼成温度を増加させると粒子サイズ D50 が増加し、BET 比表面積が減少し、残留 Li 量が低減し、平均結晶サイズおよび圧延密度が増加した。

【0144】

通常、D50の増加、比表面積の減少および残留Li量の低減は、高い（high）SOCで電解液と正極活物質の間の副反応を低くして電池性能を向上させる効果があり、圧延密度の増加は、電池の体積あたりのエネルギー密度を向上させる効果がある。これによって、過焼成によって活物質の電池性能および体積あたりのエネルギー密度を改善できることが分かる。

【0145】

実験例2：前駆体粒子のサイズの効果

前記参考例1、2および実施例2で製造した活物質を走査型電子顕微鏡（SEM）などを用いて観察および分析し、このことから前駆体粒子のサイズが二次粒子化に及ぼす影響を評価した。その結果を下記表2、および図3～5に示す。

【0146】

【表2】

	単位	参考例1	参考例2	実施例2
前駆体粒子のサイズ D50	μm	5	7	11
二次粒子のサイズ D50	μm	6.8	9.2	11.7
圧延密度(2.5ton)	g/cc	2.98	3.11	3.18
平均結晶サイズ	nm	233	224	218
活物質の二次粒子化 の可否		単粒子が粒単位 で別々に存在	単粒子が粒単位 で別々に存在	単粒子が二次粒 子形態で集まっ ている

【0147】

結果、前駆体を同じ温度で過焼成をしても前駆体粒子のサイズにより、最終的に製造される活物質の粒子サイズおよび形態が変わった。具体的には、990℃で過焼成してNCM系活物質を製造するとき、前駆体粒子のサイズ（D50）が7μmを超える時点から二次粒子化が発生した（実施例2参照）。このように過焼成の一次粒子が二次粒子化されると電解液と正極活物質の界面積が最小化され、その結果として副反応が低減されて電池性能が向上することができる。また、圧延密度が10%程度向上することによって、体積あたりのエネルギー密度が増加した。

【0148】

実験例3：ドーピング量効果

前記実施例1、および比較例2～4で製造した正極活物質を走査型電子顕微鏡（SEM）などを用いて観察および分析し、さらに、前記正極活物質を用いて正極形成用組成物およびリチウム二次電池を製造した後、電池性能を評価した。その結果を下記表3、および図6～9に示す。

【0149】

10

20

30

40

50

【表 3】

		単位	比較例 2	比較例 3	比較例 4	実施例 1
活物質粒子の物性	ドーピング量	ppm	Bare	1500	3500	5500
	一次粒子のサイズD50	μm	2.7	2.5	2.6	2.4
	二次粒子のサイズD10	μm	8.9	8.8	9.2	9.1
	二次粒子のサイズD50	μm	12.8	12.5	12.8	12.2
	D50/D10の比		1.44	1.42	1.39	1.34
	圧延密度 (2.5ton)	g/cc	3.25	3.26	3.24	3.19
	平均結晶サイズ	nm	213	199	207	193
4.40V Coin Half Cellでの充放電特性評価	1st 0.2C 充電容量	mAh/g	194.8	195.4	197.0	194.7
	1st 0.2C 放電容量	mAh/g	173.6	172.4	173.0	174.2
	1stサイクル時の充放電効率	%	89.1	88.2	87.9	89.5
4.35Vフルセルでの高温特性評価	高温寿命維持率	%	84.2	82.0	88.7	90.5

【0150】

Zrドーピング時の表面構造の安定化により優れた高電圧特性を示し、Zrドーピング含有量が3,500ppm超過、より具体的には3,800ppm以上であると高温寿命特性面でより改善された効果を示した。

【0151】

実験例4：Li／Me比および過焼成の効果

前記比較例6と実施例1、4で製造した活物質を走査型電子顕微鏡（SEM）などを用いて観察および分析し、このことからリチウム原料物質と前駆体の混合時、Li／Me金属比の制御および過焼成の効果を評価した。その結果を下記表4および図10に示す。

【0152】

【表 4】

		単位	比較例 6	実施例 1	実施例 4
焼成時の熱処理温度		℃	920	990	990
活物質の製造時、リチウム原料物質中のリチウムと前駆体中の金属元素 (Me) のモル比 (Li/Me のモル比)		—	1.02	1.06	1.02
活物質粒子の物性	元素Mの含有量	ppm	5500	5500	5500
	二次粒子のサイズD10	μm	6.9	9.1	8.0
	二次粒子のサイズD50	μm	12.2	12.2	12.2
	D50/D10の比		1.77	1.34	1.53
	平均結晶サイズ	nm	154	193	180
	圧延密度 (2.5ton)	g/cc	2.93	3.19	3.02

10

【0153】

前記表 4 と共に図 9 および図 10 の結果から、960℃以上で過焼成した実施例 1 および 4 は、950℃以下の温度で焼成した比較例 6 と比較して二次粒子のサイズは同等水準であったが、二次粒子を構成する一次粒子の平均結晶サイズが大きく増加し、その結果、より高い圧延密度を示すことを確認した。このことから実施例 1 および 4 の活物質が電池適用の際増加した体積あたりのエネルギー密度を示すことができることを分かる。また、リチウム原料物質と前駆体の混合時、前駆体中の金属元素 (Me) とリチウム原料物質中のリチウムとのモル比 (Li/Me モル比) が 1.05 以上である実施例 1 は、Li/Me モル比が 1.02 である実施例 4 と比較して、より大きい結晶粒サイズとともに増加した圧延密度を示した。このことから過焼成工程とともにリチウム原料物質と前駆体の混合時、混合比の制御を通して一次粒子のサイズまたは結晶サイズを追加的に制御できることを確認できる。

20

30

【0154】

実験例 5：高電圧の電池性能評価

前記実施例 1～3、そして比較例 1、2 および 5 で製造した正極活物質を分析し、さらに、前記正極活物質を用いて正極形成用組成物およびリチウム二次電池を製造した後、電池性能を評価した。その結果を下記表 5 に示す。

【0155】

40

50

【表 5】

		単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 5
処理条件	過焼成の適用 の可否		○	○	○	×	○	○
	二次粒子化の 可否(大粒子の 有無)		○	○	○	×	○	○
	ドーピングの 有無		○	○	○	○	×	○
活物質粒子の物性	元素Mの含有 量	ppm	Zr 5500	Zr 3500 Mg 500 Ti 250	Zr 5500/ Al 1000	Zr 3500 Mg 500 Ti 250	-	Zr 7500
	一次粒子のサ イズD50	μm	2.4	2.7	2.5	1.8	2.7	2.4
	二次粒子のサ イズD10	μm	9.1	8.9	9.0	3.7	8.9	9.0
	二次粒子のサ イズD50	μm	12.2	11.7	12.1	4.6	12.8	12.0
	D50/D10の比		1.34	1.31	1.34	1.24	1.44	1.33
	BET比表面積	m ² /g	0.302	0.292	0.325	0.570	0.357	0.308
	正極活物質中 の残留リチウ ム量(Excess Li)	重量 %	0.197	0.157	1.75	0.170	0.187	0.208
	圧延密度 (2.5ton)	g/cc	3.19	3.18	3.17	2.75	3.25	3.14
	平均結晶サイ ズ	nm	193	218	195	146	213	188
4.40Vコ イン型ハ ーフセル での充放 電特性評 価	1st 0.2C 充電 容量	mAh/ g	194.7	195.2	194.5	198.2	194.8	193.8
	1st 0.2C 放電 容量	mAh/ g	174.2	175.3	174.0	181.9	173.6	169.5
	1st サイクル時 の充放電効率	%	89.5	89.8	89.5	91.8	89.1	87.5
4.35Vフ ルセルで の高温特 性評価	高温容量維持 率	%	90.5	90.8	90.4	82.1	85.2	87.2
	高温保存時ガ ス発生量	μ L/g	54	62	45	121	95	52
	金属溶出量	ppm	197	185	182	460	272	192

【0156】

前駆体粒子の過焼成、活物質粒子の二次粒子化およびドーピングの技術的構成を全て有する実施例1の活物質は、優れた高電圧の電池性能改善効果を示した。詳しくは、比較例1と比較して、前駆体粒子の過焼成によって単一粒子形状を有することによって、高電圧4.35Vフルセル適用時、高温寿命維持率が増加し、高温保存時ガス発生量および金属溶出量が減少した。また、実施例1と比較例2を比較すると、Zrドーピングによって4.35Vフルセル適用時に電池性能がさらに改善されることを確認できる。

【0157】

また、前駆体粒子の過焼成、活物質粒子の二次粒子化およびドーピングの技術的構成を全

て有するが、ドーピング量が過剰の比較例 5 の場合、実施例 1 ～ 3 と比較して平均結晶粒サイズが減少し、正極活物質中の残留リチウム量が増加し、電池適用の際、1 s t サイクル時の充放電効率および高温寿命維持率が全て低下した。

【0158】

実験例 6：活物質分析および電池特性評価

前記比較例 7 ～ 9 で製造した正極活物質を S E M で観察し、その結果を図 1 1、図 1 2 および図 1 3 a ～ 1 3 c にそれぞれ示した。

【0159】

観察結果、比較例 7 ～ 9 の正極活物質は、全て一次粒子が凝集した二次粒子状を示した。

【0160】

しかし、低い焼成温度で製造された比較例 7 の活物質は、一次粒子のサイズ (D 5 0) が 1 μ m 未満に本発明での一次粒子のサイズ条件を外れることを確認できる。また、M n を過剰に含む比較例 8 の場合、二次粒子が非球形であり、二次粒子をなす一次粒子のサイズ (D 5 0) も 0.5 μ m 未満に顕著に小さかった。また、M n を含まない比較例 9 の場合、一次粒子のサイズ (D 5 0) が 5 μ m に大きく増加した。

【0161】

前記実験結果からリチウム複合金属酸化物の製造時、本発明での過焼成温度条件または M n 含有量の条件を満たさないと、本発明での物性要件を満たす二次粒子状の活物質の実現が難しいことを確認できる。

【0162】

さらに、前記 8) 4.35 V フルセルでの高温寿命特性評価と同様の方法で、前記比較例 7 ～ 9 で製造した正極活物質をそれぞれ用いてリチウム二次電池を製造し、45℃で定電流／定電圧 (C C / C V) の条件で 4.35 V / 38 mA まで 0.7 C で充電した後、定電流 (C C) 条件で 3.0 V まで 0.5 C で放電し、その放電容量を測定した。前記充電と放電を 1 サイクルとして 100 サイクルを繰り返し実施し、(100 サイクル後の容量 / 1 サイクル後の容量) × 100 で計算した値を高温容量維持率 (%) で示した。その結果を図 1 4 に示す。

【0163】

実験結果、前記実験例 5 の高電圧電池性能評価で、実施例 1 ～ 3 の正極活物質含有電池が 90% 以上の高い容量維持率を示したのと比較して、一次粒子のサイズ条件を満たさない比較例 7、M n を過剰に含む比較例 8 および M n を含まない比較例 9 では、顕著に低下した容量維持率を示した。このことから実施例での正極活物質がより優れた寿命特性を示すことを確認できる。

【0164】

また、前記 9) ガス発生量測定方法と同様の方法で、比較例 7 ～ 9 で製造した正極活物質を用いてコイン型ハーフセルを製造した後、G C (g a s c h r o m a t o g r a p h y) を用いて、製造したコイン型ハーフセルを 60℃高温で 2 週間保存時ガス発生量および発生ガスを分析した。その結果を図 1 5 に示す。

【0165】

前記実験例 5 の高電圧電池性能評価の結果、実施例 1 ～ 3 の場合 200 ppm 以下にガス発生量が大きく低減されたのと比較して、一次粒子のサイズ条件を満たさない比較例 7、M n を過剰に含む比較例 8 および M n を含まない比較例 9 では、約 2000 μ l / g 以上の高いガス発生量を示し、特に、M n を過剰に含む比較例 8 の場合 3000 μ l / g 以上に最も高いガス発生量を示した。

【0166】

前記実験結果から、本発明による正極活物質は、一次粒子のサイズ条件および M n 含有量の制御を通してより優れた高温寿命特性およびガス発生量低減効果を示すことが分かる。

10

20

30

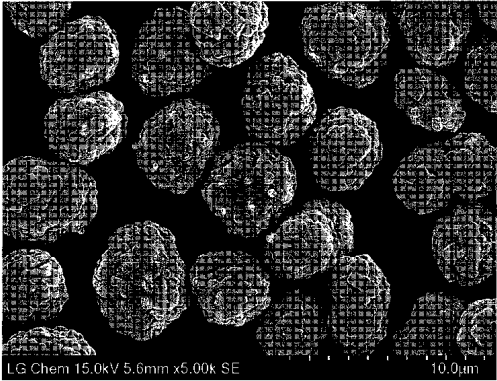
40

50

【図面】

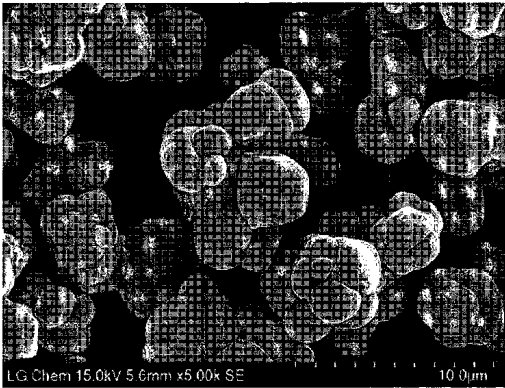
【図 1】

【図 1】



【図 2】

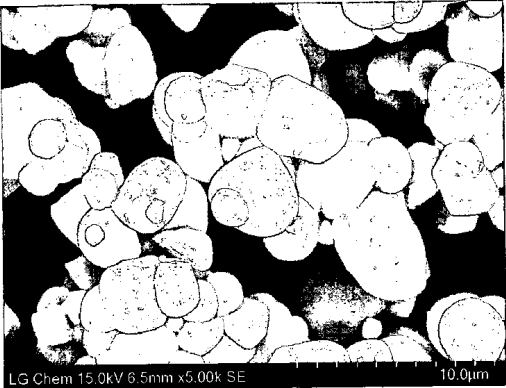
【図 2】



10

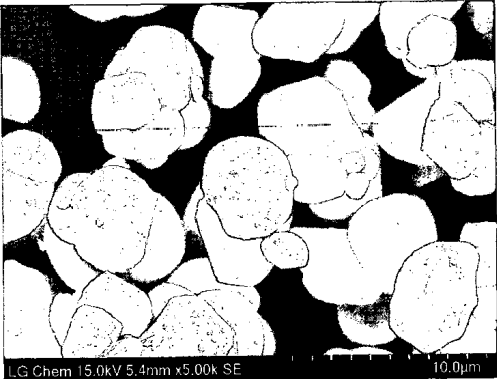
【図 3】

【図 3】



【図 4】

【図 4】



20

30

40

50

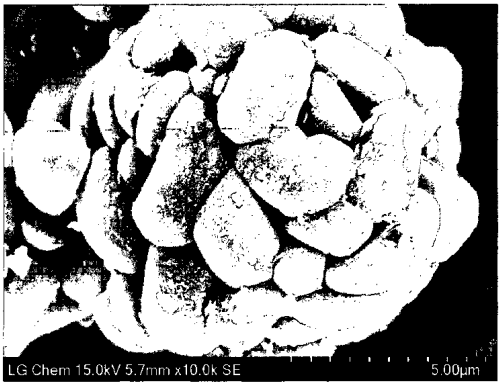
【図 5】

【図 5】



【図 6】

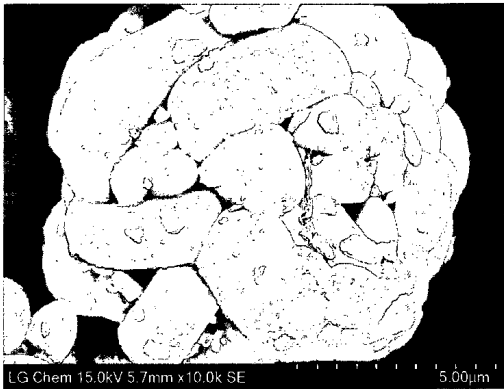
【図 6】



10

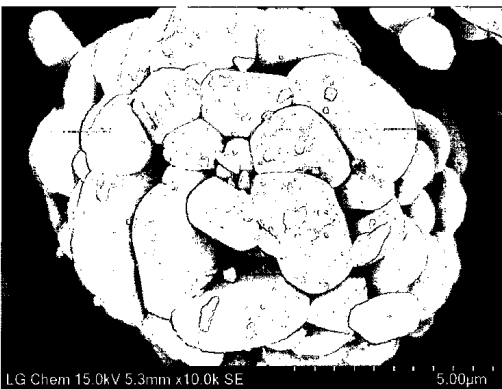
【図 7】

【図 7】



【図 8】

【図 8】



20

30

40

50

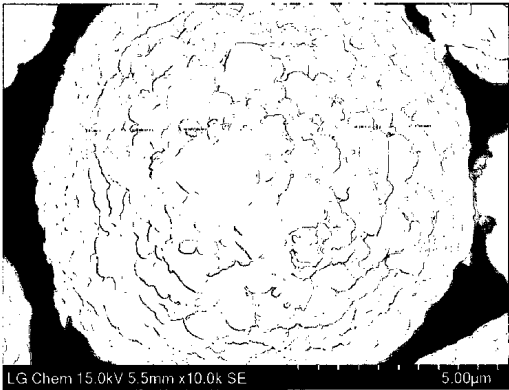
【図 9】

【図 9】



【図 10】

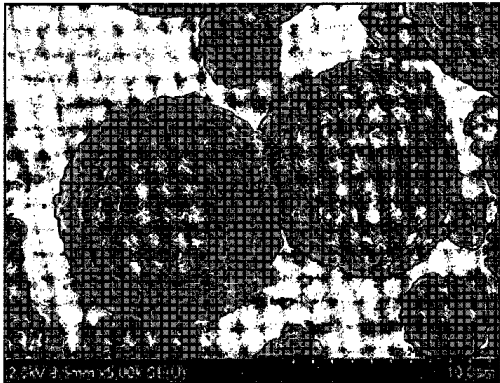
【図 10】



10

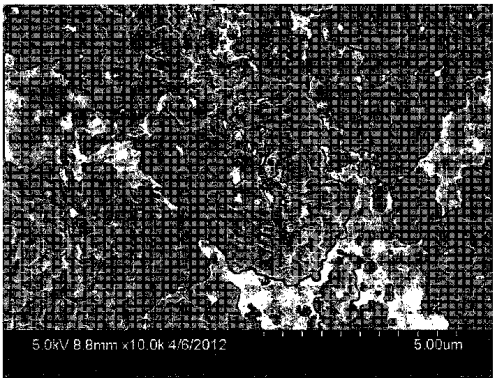
【図 11】

【図 11】



【図 12】

【図 12】



20

30

40

50

【図 1 3 a】

【図 13a】



【図 1 3 b】

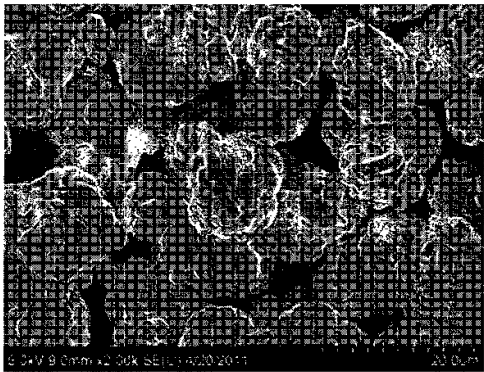
【図 13b】



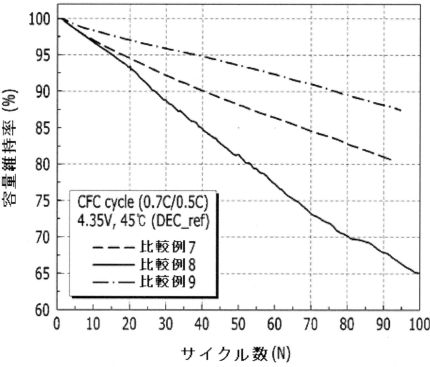
10

【図 1 3 c】

【図 13c】



【図 1 4】



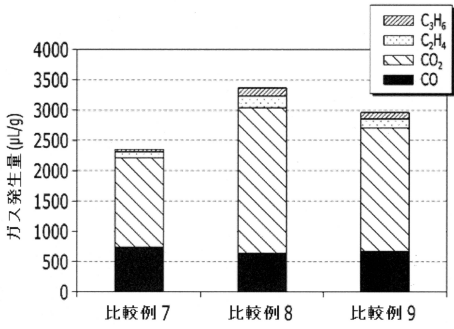
20

30

40

50

【図 15】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

ン・グ・ムンジーロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ジンテ・ファン

大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソング・ムンジーロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ワン・モ・ジュン

大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソング・ムンジーロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ソンビン・パク

大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソング・ムンジーロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 福井 晃三

(56)参考文献

特開２０１５－１４４１０８（ＪＰ，Ａ）

特開２０１２－１１３８２３（ＪＰ，Ａ）

国際公開第２０１４／０６１６５３（ＷＯ，Ａ１）

特開２０１７－１８８４２８（ＪＰ，Ａ）

特表２０１７－５２５０８９（ＪＰ，Ａ）

特表２０１３－５３９１６９（ＪＰ，Ａ）

特開２００９－２２４３０７（ＪＰ，Ａ）

荒川 正文，粒度測定入門，粉体工学会誌，日本，１９８０年０６月１０日，Vol.17, No.6, pp.29 9-307

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

H 01 M 4 / 00 - 4 / 62

H 01 M 10 / 05 - 10 / 0587

C 01 G 53 / 00