

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7628193号
(P7628193)

(45)発行日 令和7年2月7日(2025.2.7)

(24)登録日 令和7年1月30日(2025.1.30)

(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 4/36 (2006.01)	H 0 1 M	4/36	A
H 0 1 M 4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/36	C
	H 0 1 M	4/36	D
	H 0 1 M	4/505	
請求項の数 20 (全32頁)			

(21)出願番号	特願2023-573193(P2023-573193)	(73)特許権者	590002817 三星エスディアイ株式会社 S A M S U N G S D I C o . , L T D . 大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路 1 5 0 - 2 0 1 5 0 - 2 0 G o n g s e - r o , G i h e u n g - g u , Y o n g i n - s i , G y e o n g g i - d o , 4 4 6 - 9 0 2 R e p u b l i c o f K o r e a
(86)(22)出願日	令和4年6月7日(2022.6.7)	(74)代理人	110000408 弁理士法人高橋・林アンドパートナーズ ムン, ジョン ソク
(65)公表番号	特表2024-522031(P2024-522031 A)	(72)発明者	大韓民国, 1 7 0 8 4 , ギョンギ-ド, 最終頁に続く
(43)公表日	令和6年6月10日(2024.6.10)		
(86)国際出願番号	PCT/KR2022/007973		
(87)国際公開番号	WO2022/260383		
(87)国際公開日	令和4年12月15日(2022.12.15)		
審査請求日	令和5年11月27日(2023.11.27)		
(31)優先権主張番号	10-2021-0074304		
(32)優先日	令和3年6月8日(2021.6.8)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		

(54)【発明の名称】 複合正極活物質、それを採用した正極とリチウム電池及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 リチウム遷移金属酸化物を含む第 1 コアと、
第 2 リチウム遷移金属酸化物を含む第 2 コアと、
前記第 1 コア及び第 2 コアのうち 1 つ以上の表面に沿って配置されるシェル(shell)と、
を含み、

前記シェルが化学式 M_aO_b ($0 < a < 3$ 、 $0 < b < 4$ 、 a が 1、2、または、3 であれば、 b は、整数ではない) で表示される 1 種以上の第 1 金属酸化物と、炭素系材料と、を
含み、

前記第 1 金属酸化物が炭素系材料マトリックス内に配置され、前記 M は、元素周期律表
2 族ないし 1 3 族、1 5 族及び 1 6 族のうちから選択された 1 種以上の金属であり、

前記第 1 リチウム遷移金属酸化物と前記第 2 リチウム遷移金属酸化物とが互いに異なる
平均粒径を有する、複合正極活物質。

【請求項 2】

前記第 1 リチウム遷移金属酸化物が大径のリチウム遷移金属酸化物であり、前記第 1 リ
チウム遷移金属酸化物の粒径が大径であり、前記第 2 リチウム遷移金属酸化物の粒径より
大きい、請求項 1 に記載の複合正極活物質。

【請求項 3】

前記第 1 リチウム遷移金属酸化物と前記第 2 リチウム遷移金属酸化物とがバイモーダル
粒径分布を有する、請求項 1 に記載の複合正極活物質。

【請求項 4】

前記第 1 リチウム遷移金属酸化物の平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 超過 $25 \mu\text{m}$ であり、前記第 2 リチウム遷移金属酸化物の平均粒径が $1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ である、請求項 1 に記載の複合正極活物質。

【請求項 5】

前記第 1 リチウム遷移金属酸化物と第 2 リチウム遷移金属酸化物の重量比が $90 : 10 \sim 60 : 40$ である、請求項 1 に記載の複合正極活物質。

【請求項 6】

前記シェルが前記第 1 コア上にのみ配置されるか、
前記シェルが前記第 2 コア上にのみ配置されるか、または
前記シェルが前記第 1 コア及び前記第 2 コア上にいずれも配置される、請求項 1 に記載の複合正極活物質。

10

【請求項 7】

前記第 1 金属酸化物が含む金属は、Al、Nb、Mg、Sc、Ti、Zr、V、W、Mn、Fe、Co、Pd、Cu、Ag、Zn、Sb、及び Se のうちから選択された 1 種以上の金属である、請求項 1 に記載の複合正極活物質。

【請求項 8】

前記第 1 金属酸化物が Al_2O_z ($0 < z < 3$)、 NbO_x ($0 < x < 2.5$)、 MgO_x ($0 < x < 1$)、 Sc_2O_z ($0 < z < 3$)、 TiO_y ($0 < y < 2$)、 ZrO_y ($0 < y < 2$)、 V_2O_z ($0 < z < 3$)、 WO_y ($0 < y < 2$)、 MnO_y ($0 < y < 2$)、 Fe_2O_z ($0 < z < 3$)、 Co_3O_w ($0 < w < 4$)、 PdO_x ($0 < x < 1$)、 CuO_x ($0 < x < 1$)、 AgO_x ($0 < x < 1$)、 ZnO_x ($0 < x < 1$)、 Sb_2O_z ($0 < z < 3$)、及び SeO_y ($0 < y < 2$) のうちから選択される 1 つ以上である、請求項 1 に記載の複合正極活物質。

20

【請求項 9】

前記シェルが化学式 M_aO_c ($0 < a \leq 3$ 、 $0 < c \leq 4$ 、 a が 1、2、または、3 であれば、 c は、整数) で表示される第 2 金属酸化物をさらに含み、

前記第 2 金属酸化物が前記第 1 金属酸化物と同じ金属を含み、

前記第 2 金属酸化物の a と c の比率である c/a が、前記第 1 金属酸化物の a と b の比率である b/a に比べて、さらに大きい値を有する、請求項 1 に記載の複合正極活物質。

30

【請求項 10】

前記第 2 金属酸化物が Al_2O_3 、 NbO 、 NbO_2 、 Nb_2O_5 、 MgO 、 Sc_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 V_2O_3 、 WO_2 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 、 PdO 、 CuO 、 AgO 、 ZnO 、 Sb_2O_3 、及び SeO_2 のうちから選択され、前記第 1 金属酸化物が前記第 2 金属酸化物の還元生成物である、請求項 9 に記載の複合正極活物質。

【請求項 11】

前記シェルの厚さが $1 \text{nm} \sim 5 \mu\text{m}$ である、請求項 1 に記載の複合正極活物質。

【請求項 12】

前記シェルが前記第 1 金属酸化物と炭素系材料を含む複合体及び前記複合体のミーリング(milling)結果物のうちから選択された 1 つ以上を含み、

40

前記複合体及び前記複合体のミーリング結果物のうちから選択された 1 つ以上の含量が複合正極活物質の総重量の $3 \text{wt}\%$ 以下である、請求項 1 に記載の複合正極活物質。

【請求項 13】

前記複合体が前記第 1 金属酸化物と異なる組成を有する第 2 金属酸化物をさらに含み、
前記第 1 金属酸化物及び第 2 金属酸化物のうちから選択された 1 つ以上の平均粒径が $1 \text{nm} \sim 1 \mu\text{m}$ であり、

前記第 1 金属酸化物及び第 2 金属酸化物のうちから選択された 1 つ以上の均一度偏差が 3% 以下である、請求項 12 に記載の複合正極活物質。

【請求項 14】

前記炭素系材料は、分枝された構造(branched structure)を有し、前記第 1 金属酸化

50

物が前記分枝された構造内に分布され、

前記分枝された構造は、互いに接触する複数の炭素系材料粒子を含む、請求項 1 2 に記載の複合正極活物質。

【請求項 1 5】

前記炭素系材料は、球状構造(spherical structure)、前記球状構造が連結された螺旋状構造(spiral structure)、及び前記球状構造が凝集されたクラスタ構造(cluster structure)のうちから選択された 1 つ以上の構造を有し、前記第 1 金属酸化物は、前記球状構造内に分布され、前記球状構造の大きさが 5 0 n m ~ 3 0 0 n m であり、前記螺旋状構造の大きさが 5 0 0 n m ~ 1 0 0 μ m であり、前記クラスタ構造の大きさが 0 . 5 μ m ~ 1 0 μ m であり、

10

前記複合体は、シワのよった多面体ボール構造体(faceted-ball structure)または平面構造体(planar structure)であり、前記多面体ボール構造体または前記平面構造体の内部または表面に第 1 金属酸化物及び第 2 金属酸化物のうちから選択された 1 つ以上が分布され、

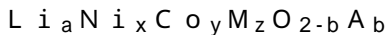
前記炭素系材料は、第 1 金属酸化物において 1 0 n m 以下の距離ほど延び、少なくとも 1 ~ 2 0 の炭素系材料層を含み、前記炭素系材料の総厚は、0 . 6 n m ~ 1 2 n m である、請求項 1 2 に記載の複合正極活物質。

【請求項 1 6】

前記第 1 リチウム遷移金属酸化物及び / 又は前記第 2 リチウム遷移金属酸化物が下記化学式 1 ないし化学式 5 のいずれかで表示される請求項 1 に記載の複合正極活物質：

20

< 化学式 1 >



前記化学式 1 において、

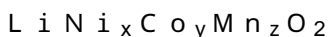
1 . 0 > a > 1 . 2、0 > b > 0 . 2、0 . 8 > x > 1、0 < y < 0 . 3、0 < z < 0 . 3、及び x + y + z = 1 であり、

M は、マンガン (M n)、ニオブ (N b)、バナジウム (V)、マグネシウム (M g)、ガリウム (G a)、シリコン (S i)、タングステン (W)、モリブデン (M o)、鉄 (F e)、クロム (C r)、銅 (C u)、亜鉛 (Z n)、チタン (T i)、アルミニウム (A l)、ホウ素 (B) またはそれらの組合わせであり、

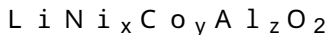
A は、F、S、C l、B r またはそれらの組合わせであり、

30

< 化学式 2 >



< 化学式 3 >



前記化学式 2 及び 3 において、0 . 8 > x > 0 . 9 5、0 < y < 0 . 2、0 < z < 0 . 2 及び x + y + z = 1 であり、

< 化学式 4 >



前記化学式 4 において、0 . 8 > x > 0 . 9 5、0 < y < 0 . 2、0 < z < 0 . 2、0 < w < 0 . 2、及び x + y + z + w = 1 であり、

40

< 化学式 5 >



前記化学式 5 において、

1 . 0 > a > 1 . 2、0 > b > 0 . 2、0 . 9 > x > 1、0 < y < 0 . 1、及び x + y = 1 であり、

M は、マンガン (M n)、ニオブ (N b)、バナジウム (V)、マグネシウム (M g)、ガリウム (G a)、シリコン (S i)、タングステン (W)、モリブデン (M o)、鉄 (F e)、クロム (C r)、銅 (C u)、亜鉛 (Z n)、チタン (T i)、アルミニウム (A l)、ホウ素 (B) またはそれらの組合わせであり、

A は、F、S、C l、B r またはそれらの組合わせである。

50

【請求項 17】

請求項 1 ~ 16 のうちいずれか 1 項に記載の複合正極活物質を含む、正極。

【請求項 18】

請求項 17 に記載の正極と、
負極と、

前記正極と負極との間に配置される電解質を含む、リチウム電池。

【請求項 19】

第 1 リチウム遷移金属酸化物を提供する段階と、

第 2 リチウム遷移金属酸化物を提供する段階と、

複合体を提供する段階と、

前記第 1 リチウム遷移金属酸化物と複合体とを機械的にミーリングして得られる第 1 コア/シェル構造体及び前記第 2 リチウム遷移金属酸化物と複合体とを機械的にミーリングして得られる第 2 コア/シェル構造体のうち 1 つ以上を準備する段階と、

前記第 1 コア/シェル構造体と前記第 2 リチウム遷移金属酸化物とを混合するか、前記第 2 コア/シェル構造体と前記第 1 リチウム遷移金属酸化物とを混合するか、または、前記第 1 コア/シェル構造体と前記第 2 コア/シェル構造体とを混合する段階と、を含み、

前記複合体が化学式 M_aO_b ($0 < a < 3$ 、 $0 < b < 4$ 、 a が 1、2、または、3 であれば、 b は、整数ではない) で表示される 1 種以上の第 1 金属酸化物と、炭素系材料と、を含み、

前記第 1 金属酸化物が炭素系材料マトリックス内に配置され、前記 M は、元素周期律表 2 族ないし 13 族、15 族及び 16 族のうちから選択された 1 種以上の金属である、複合正極活物質の製造方法。

【請求項 20】

前記複合体を提供する段階が、

M_aO_c ($0 < a < 3$ 、 $0 < c < 4$ 、 a が 1、2、または、3 であれば、 c は、整数) で表示される 1 種以上の第 2 金属酸化物に炭素供給源気体からなる反応ガスを供給して熱処理する段階を含み、

前記 M は、元素周期律表 2 族ないし 13 族、15 族及び 16 族のうちから選択された 1 種以上の金属である、請求項 19 に記載の複合正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、複合正極活物質、それを採用した正極とリチウム電池及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

各種機器の小型化、高性能化に符合するために、リチウム電池の小型化、軽量化以外に、高エネルギー密度化が重要視されている。すなわち、高容量のリチウム電池が重要になっている。

【0003】

前記用途に符合するリチウム電池を具現するために、高容量を有する正極活物質が検討されている。

【0004】

従来のニッケル系正極活物質は、副反応によって寿命特性が低下し、熱安定性も劣っていた。

【0005】

したがって、ニッケル系正極活物質を含みながら、電池性能の劣化を防止することができる方法が要求される。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

一側面は、複合正極活物質の副反応を抑制し、電極反応の可逆性を向上させてリチウム性能の劣化を防止することができる新たな複合正極活物質を提供することである。

【 0 0 0 7 】

他の一側面は、前記複合正極活物質を含む正極を提供することである。

【 0 0 0 8 】

さらに他の一側面は、前記正極を採用したリチウム電池を提供することである。

【 0 0 0 9 】

さらに他の一側面は、前記複合正極活物質の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

10

【 0 0 1 0 】

一側面によって、

第1リチウム遷移金属酸化物を含む第1コアと、

第2リチウム遷移金属酸化物を含む第2コアと、

前記第1コア及び第2コアのうち1つ以上の表面に沿って配置されるシェル(shell)と、
を含み、

前記シェルが化学式 M_aO_b ($0 < a < 3$ 、 $0 < b < 4$ 、 a が 1、2、または 3 であれば、 b は、整数ではない) で表示される 1 種以上の第 1 金属酸化物と、炭素系材料と、を含み、

前記第 1 金属酸化物が炭素系材料マトリックス内に配置され、前記 M は、元素周期律表 2 族ないし 13 族、15 族及び 16 族のうちから選択された 1 種以上の金属であり、

20

前記第 1 リチウム遷移金属酸化物と前記第 2 リチウム遷移金属酸化物とが互いに異なる平均粒径を有する、複合正極活物質が提供される。

【 0 0 1 1 】

他の一側面によって、前記複合正極活物質を含む正極が提供される。

【 0 0 1 2 】

さらに他の一側面によって、前記正極を含むリチウム電池が提供される。

【 0 0 1 3 】

さらに他の一側面によって、第 1 リチウム遷移金属酸化物を提供する段階と、

第 2 リチウム遷移金属酸化物を提供する段階と、

30

複合体を提供する段階と、

前記第 1 リチウム遷移金属酸化物と複合体とを機械的にミーリングして得られる第 1 コア/シェル構造体及び前記第 2 リチウム遷移金属酸化物と複合体とを機械的にミーリングして得られる第 2 コア/シェル構造体のうち 1 つ以上を準備する段階と、

前記第 1 コア/シェル構造体と前記第 2 リチウム遷移金属酸化物とを混合するか、前記第 2 コア/シェル構造体と前記第 1 リチウム遷移金属酸化物とを混合するか、または、前記第 1 コア/シェル構造体と前記第 2 コア/シェル構造体とを混合する段階と、を含み、

前記複合体が化学式 M_aO_b ($0 < a < 3$ 、 $0 < b < 4$ 、 a が 1、2、または、3 であれば、 b は、整数ではない) で表示される 1 種以上の第 1 金属酸化物と、炭素系材料と、を含み、

40

前記第 1 金属酸化物が炭素系材料マトリックス内に配置され、前記 M は、元素周期律表 2 族ないし 13 族、15 族及び 16 族のうちから選択された 1 種以上の金属である、複合正極活物質の製造方法が提供される。

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

一側面によれば、複合正極活物質が、大径のリチウム遷移金属酸化物及び小径のリチウム遷移金属酸化物のうち 1 つ以上のコア上に第 1 金属酸化物と炭素系材料とを含むシェルを配置することにより、リチウム電池の高温サイクル特性が向上し、内部抵抗の増加が抑制される。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 1 5 】

【 図 1 】 一具体例によるリチウム電池の概略図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 6 】

以下で説明される本技術的思想(present inventive concept)は、多様な変換を加え、様々な実施例を有することができる場所、特定の実施例を図面に例示し、詳細な説明において詳細に説明する。しかし、これは、本技術的思想を特定の実施形態に対して限定しようとするものではなく、本技術的思想の技術範囲に含まれる全ての変換、均等物または代替物を含むと理解されなければならない。

【 0 0 1 7 】

以下で使用される用語は、単に特定の実施例を説明するために使用されたものであって、本技術的思想を限定しようとする意図ではない。単数表現は、文脈上、明白に異なる意味を示さない限り、複数の表現を含む。以下、「含む。」または「有する。」などの用語は、明細書上に記載された特徴、数、段階、動作、構成要素、部品、成分、材料またはそれらの組み合わせ物が存在することを示すためのものであって、1つまたはそれ以上の他の特徴や、数、段階、動作、構成要素、部品、成分、材料、またはそれらの組み合わせ物などの存在または付加可能性を予め排除するものではないということが理解されねばならない。以下で使用される「/」は、状況によって、「及び」とも解釈され、「または」とも解釈されうる。

【 0 0 1 8 】

図面においてさまざまな層及び領域を明確に表現するために厚さを拡大するか、縮小して示す。明細書全体にわたって類似した部分に対しては、同じ図面符号を付した。明細書全体において、層、膜、領域、板などの部分が他の部分「上に」または「上方に」あるとするとき、これは、他の部分の直上にある場合だけではなく、その中間にさらに他の部分がある場合も含む。明細書全体において、第1、第2などの用語は、多様な構成要素を説明するのに使用されるが、構成要素は、用語によって限定されてはならない。用語は、1つの構成要素を、他の構成要素から区別する目的のみで使用される。

【 0 0 1 9 】

本明細書において粒子の「粒径」は、粒子が球状である場合の平均直径を示し、粒子が非球状である場合には、平均長軸長を示す。粒子の粒径は、粒径分析器(particle size analyzer : PSA)を用いて測定する。粒子の「粒径」は、例えば、平均粒径である。平均粒径は、例えば、メジアン粒径(D50)である。メジアン粒径(D50)は、例えば、レーザ回折法で測定される粒径分布において小さな粒子サイズを有する粒子側から計算して50%累積体積に該当する粒子サイズである。

【 0 0 2 0 】

以下、例示的な具体例による複合正極活物質、それを含む正極とリチウム電池及びその製造方法についてさらに詳細に説明する。

【 0 0 2 1 】

複合正極活物質は、第1リチウム遷移金属酸化物を含む第1コア(1st core)と、第2リチウム遷移金属酸化物を含む第2コア(2nd core)と、前記第1コア及び第2コアのうち1つ以上の表面に沿って配置されるシェル(shell)と、を含み、前記シェルが化学式 M_aO_b ($0 < a < 3$ 、 $0 < b < 4$ 、 a が1、2、または、3であれば、 b は、整数ではない)で表示される1種以上の第1金属酸化物と、炭素系材料と、を含み、前記第1金属酸化物が炭素系材料マトリックス内に配置され、前記 M は、元素周期律表2族ないし13族、15族及び16族のうちから選択された1種以上の金属であり、前記第1リチウム遷移金属酸化物と前記第2リチウム遷移金属酸化物とが互いに異なる平均粒径を有する。

【 0 0 2 2 】

以下、一具体例による複合正極活物質が優秀な効果を提供する理論的な根拠について説明するが、これは、本技術的思想に係わる理解の一助とするためのものであって、いかなる方式でも本技術的思想を限定しようとする意図ではない。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 3 】

正極活物質間の空隙に炭素系導電材が配置されることにより、正極の電子伝導度が向上しうる。しかし、導電材がイオン伝導度を有していないので、正極のイオン伝導度は、むしろ低下しうる。そして、正極活物質層の厚さが増加するほど、そのような正極のイオン伝導度低下が顕著になりうる。結果として、そのような正極を採用するリチウム電池の性能低下が顕著になりうる。一方、複合正極活物質が第1リチウム遷移金属酸化物に該当する第1コアと前記第2リチウム遷移金属酸化物に該当する第2コアとを含み、それらが互いに異なる粒径を有することにより、第1コア間の空隙に第2コアが配置されるか、第2コア間の空隙に第1コアが配置されうる。したがって、コア粒子間の空隙に他のコア粒子がさらに配置されることにより、そのような複合正極活物質を含む正極のイオン伝導度が向上しうる。また、コア粒子のシェルが炭素系材料を含むので、コア粒子間の空隙に他のコア粒子がさらに配置されることにより、複合正極活物質を含む正極の電子伝導度が向上しうる。結果として、そのような複合正極活物質を含むリチウム電池の高温サイクル特性が向上し、内部抵抗の増加が抑制されうる。また、コア粒子間の空隙に他のコア粒子がさらに配置されることにより、複合正極活物質を含むリチウム電池のエネルギー密度がさらに向上しうる。

10

【 0 0 2 4 】

従来の炭素系材料は、容易に凝集されることにより、コア上に均一なコーティングが困難である。一方、本複合正極活物質は、炭素系材料マトリックスに配置された複数の第1金属酸化物を含む複合体を使用することにより、炭素系材料の凝集を防止しつつ、第1コア及び/または第2コア上に均一なシェルが配置される。したがって、コアと電解液との接触を効果的に遮断することにより、コアと電解質との接触による副反応を防止する。また、電解液による陽イオンミキシング(cation mixing)が抑制されることにより、抵抗層の生成が抑制される。また、遷移金属イオンの溶出も抑制される。前記炭素系材料は、例えば、結晶性炭素系材料でもある。炭素系材料は、例えば、炭素系ナノ構造体でもある。炭素系材料は、例えば、炭素系2次元ナノ構造体でもある。炭素系材料は、一例として、グラフェンでもある。その場合、グラフェン及び/または該マトリックスを含むシェル(shell)は、柔軟性を有するので、充放電時に複合正極活物質の体積変化を容易に受容することにより、複合正極活物質内部のクラック(crack)の発生が抑制される。グラフェンは、高い電子伝導性を有するので、複合正極活物質と電解液との界面抵抗が減少する。したがって、グラフェンを含むシェル(shell)の導入にもかかわらず、リチウム電池の内部抵抗が保持されるか、あるいは減少する。

20

30

【 0 0 2 5 】

複合正極活物質のシェルが含む炭素系材料は、グラフェンマトリックスに由来するので、黒鉛系材料に由来する従来の炭素系材料に比べて、相対的に密度が低く、気孔率が高い。複合正極活物質のシェルが含む炭素系材料のd 0 0 2面間距離(interplanar distance)は、例えば、3.38以上、3.40以上、3.45以上、3.50以上、3.60以上、3.80以上、または4.00以上でもある。複合正極活物質のシェルが含む炭素系材料のd 0 0 2面間距離(interplanar distance)は、例えば、3.38~4.0、3.38~3.8、3.38~3.6、3.38~3.5、または3.38~3.45でもある。一方、黒鉛系材料に由来する従来の炭素系材料のd 0 0 2面間距離は、例えば、3.38以下、または3.35~3.38でもある。

40

【 0 0 2 6 】

第1金属酸化物は、耐電圧性を有するので、高電圧での充放電時にコアが含むリチウム遷移金属酸化物の劣化を防止することができる。シェルは、例えば、1種の第1金属酸化物または2種以上の互いに異なる第1金属酸化物を含む。結果として、上述した複合正極活物質を含むリチウム電池の高温サイクル特性が向上する。

【 0 0 2 7 】

複合正極活物質において、例えば、シェルの含量は、前記複合正極活物質の総重量の0.5wt%~3wt%、0.5wt%~2.5wt%、0.5wt%~2wt%、または

50

0.5wt%~1.5wt%である。また、第1金属酸化物の含量は、例えば、複合正極活物質の総重量の0.3wt%~1.8wt%、0.3wt%~1.5wt%、0.3wt%~1.2wt%、または0.3wt%~0.9wt%でもある。複合正極活物質が、そのような含量範囲のシェル及び第1金属酸化物をそれぞれ含むことにより、リチウム電池のサイクル特性がさらに向上する。

【0028】

複合正極活物質において、例えば、前記第1リチウム遷移金属酸化物の粒径が大径であり、前記第2リチウム遷移金属酸化物の粒径よりも大きい。例えば、第1リチウム遷移金属酸化物が大径のリチウム遷移金属酸化物である。前記粒径は、例えば、平均粒径である。

【0029】

複合正極活物質において、例えば、前記第2リチウム遷移金属酸化物の粒径が小径であり、前記第1リチウム遷移金属酸化物の粒径よりも小さい。例えば、第2リチウム遷移金属酸化物が小径のリチウム遷移金属酸化物である。前記粒径は、例えば、平均粒径である。

【0030】

複合正極活物質において、例えば、第1リチウム遷移金属酸化物は、大径のリチウム遷移金属酸化物であり、第2リチウム遷移金属酸化物は、小径のリチウム遷移金属酸化物でもある。すなわち、第1コアが大径のリチウム遷移金属酸化物であり、第2コアが小径のリチウム遷移金属酸化物である。例えば、第1コア間の空隙に、第1コアに比べて平均粒径が小さい第2コアが配置されうる。大径粒子である第1コア粒子間の空隙に小径粒子である第2コア粒子が配置されることにより、複合正極活物質を含む正極のイオン伝導度及び電子伝導度が同時に向上しうる。また、複合正極活物質を含む正極のエネルギー密度が向上しうる。結果として、複合正極活物質を含むリチウム電池のエネルギー密度が向上し、サイクル特性が向上しうる。

【0031】

第1リチウム遷移金属酸化物と第2リチウム遷移金属酸化物は、例えば、粒度分布図でバイモーダル粒径分布を有することができる。例えば、複合正極活物質は、粒径分析器(particle size analyzer(PSA))などを使用して得られる粒度分布図において2つのピークを有するバイモーダル粒径分布を有することができる。バイモーダル粒径分布は、第1リチウム遷移金属酸化物に対応する第1ピーク及び第2リチウム遷移金属酸化物に対応する第2ピークを有する。

【0032】

第1リチウム遷移金属酸化物の平均粒径は、例えば、10 μ m超過25 μ m、11 μ m~20 μ m、12 μ m~20 μ m、12 μ m~19 μ m、または15 μ m~19 μ mでもある。第1リチウム遷移金属酸化物の平均粒径は、例えば、メジアン粒径(D50)でもある。第2リチウム遷移金属酸化物の平均粒径は、例えば、1 μ m~10 μ m、2 μ m~10 μ m、2 μ m~9 μ m、2 μ m~8 μ mまたは2 μ m~6 μ mでもある。第1リチウム遷移金属酸化物の平均粒径は、例えば、メジアン粒径(D50)でもある。第1リチウム遷移金属酸化物と第2リチウム遷移金属酸化物が、そのような範囲の平均粒径を有することにより、複合正極活物質を含むリチウム電池のエネルギー密度及び/またはサイクル特性がさらに向上しうる。

【0033】

第1リチウム遷移金属酸化物及び第2リチウム遷移金属酸化物の平均粒径は、例えば、レーザ回折方式や動的光散乱方式の測定装置を使用して測定する。平均粒径は、例えば、レーザ散乱粒度分布計(例えば、堀場社LA-920)を用いて測定し、体積換算での小粒子側から50%累積されたときのメジアン粒径(D50)の値である。

【0034】

第1リチウム遷移金属酸化物と第2リチウム遷移金属酸化物の重量比は、例えば、90:10~60:40、85:15~65:35、80:20~65:35、または75:25~65:35でもある。第1リチウム遷移金属酸化物と第2リチウム遷移金属酸化物が、そのような範囲の重量比を有することにより、複合正極活物質を含むリチウム電池の

10

20

30

40

50

エネルギー密度及び/またはサイクル特性がさらに向上しうる。

【0035】

複合正極活物質において、例えば、シェルが前記第1コア上にのみ配置されうる。すなわち、シェルが第1コア上に配置され、第2コア上に配置されない。例えば、シェルが大径のリチウム遷移金属酸化物である第1リチウム遷移金属酸化物上に配置され、小径のリチウム遷移金属酸化物である第2リチウム遷移金属酸化物上には配置されないこともある。第1コア上にシェルが配置されることにより、第1コア/シェル構造体を得られる。複合正極活物質が第1コア/シェル構造体及び第2コアを含むことにより、リチウム電池のエネルギー密度及び/またはサイクル特性がさらに向上しうる。

【0036】

複合正極活物質において、例えば、シェルが前記第2コア上にのみ配置されうる。すなわち、シェルが第2コア上に配置され、第1コア上に配置されない。例えば、シェルが小径のリチウム遷移金属酸化物である第2リチウム遷移金属酸化物上に配置され、大径のリチウム遷移金属酸化物である第1リチウム遷移金属酸化物上には配置されないこともある。第2コア上にシェルが配置されることにより、第2コア/シェル構造体を得られる。複合正極活物質が第2コア/シェル構造体及び第1コアを含むことにより、リチウム電池のエネルギー密度及び/またはサイクル特性がさらに向上しうる。

【0037】

複合正極活物質において、例えば、シェルが前記第1コア及び第2コア上にいずれも配置されうる。すなわち、シェルが第1コア上に配置され、それと同時に第2コア上に配置されうる。例えば、シェルが大径のリチウム遷移金属酸化物である第1リチウム遷移金属酸化物上に配置され、小径のリチウム遷移金属酸化物である第2リチウム遷移金属酸化物上に配置されうる。第1コア上にシェルが配置されることにより、第1コア/シェル構造体を得られ、第2コア上にシェルが配置されることにより、第2コア/シェル構造体を得られる。複合正極活物質が第1コア/シェル構造体及び第2コア/シェル構造体をいずれも含むことにより、リチウム電池のエネルギー密度及び/またはサイクル特性がさらに向上しうる。

【0038】

第1金属酸化物が含む金属は、例えば、 Al_2O_z ($0 < z < 3$)、 NbO_x ($0 < x < 2.5$)、 MgO_x ($0 < x < 1$)、 Sc_2O_z ($0 < z < 3$)、 TiO_y ($0 < y < 2$)、 ZrO_y ($0 < y < 2$)、 V_2O_z ($0 < z < 3$)、 WO_y ($0 < y < 2$)、 MnO_y ($0 < y < 2$)、 Fe_2O_z ($0 < z < 3$)、 Co_3O_w ($0 < w < 4$)、 PdO_x ($0 < x < 1$)、 CuO_x ($0 < x < 1$)、 AgO_x ($0 < x < 1$)、 ZnO_x ($0 < x < 1$)、 Sb_2O_z ($0 < z < 3$)、及び SeO_y ($0 < y < 2$)のうちから選択された1つ以上でもある。炭素系材料マトリックス内にそのような第1金属酸化物が配置されることにより、コア上に配置されたシェルの均一性が向上し、複合正極活物質の耐電圧性がさらに向上する。例えば、シェルは、第1金属酸化物として Al_2O_x ($0 < x < 3$)を含む。

【0039】

シェルは、化学式 M_aO_c ($0 < a < 3$ 、 $0 < c < 4$ 、 a が1、2、または、3であれば、 c は、整数)で表示される1種以上の第2金属酸化物をさらに含む。前記 M は、元素周期律表2族ないし13族、15族及び16族のうちから選択された1種以上の金属である。例えば、第2金属酸化物は、前記第1金属酸化物と同じ金属を含み、第2金属酸化物の a と c の比率である c/a が、前記第1金属酸化物の a と b の比率である b/a に比べてさらに大きい値を有する。例えば、 $c/a > b/a$ である。第2金属酸化物は、例えば、 Al_2O_3 、 NbO 、 NbO_2 、 Nb_2O_5 、 MgO 、 Sc_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 V_2O_3 、 WO_2 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 、 PdO 、 CuO 、 AgO 、 ZnO 、 Sb_2O_3 、及び SeO_2 のうちから選択される。第1金属酸化物は、第2金属酸化物の還元生成物である。第2金属酸化物の一部または全部が還元されることにより、第1金属酸化物を得られる。したがって、第1金属酸化物は、第2金属酸化物に比べて酸素含量が低く、金属の酸化数がさらに高い。例えば、シェルは、第1金属酸化物である Al_2O_x

10

20

30

40

50

($0 < x < 3$) 及び第 2 金属酸化物である Al_2O_3 を含む。

【0040】

以下、取り立てて言及しない限り、「コア」は、「第 1 コア」及び「第 2 コア」のうち 1 つ以上を含む用語と解釈される。

【0041】

以下、取り立てて言及しない限り、「リチウム遷移金属酸化物」は、「第 1 リチウム遷移金属酸化物」及び「第 2 リチウム遷移金属酸化物」のうち 1 つ以上を含む用語と解釈される。

【0042】

複合正極活物質において、例えば、シェルが含む炭素系材料とコアが含むリチウム遷移金属酸化物の遷移金属が化学結合を通じて化学的に結合される (bound)。

10

【0043】

シェルが含む炭素系材料の炭素原子 (C) と前記リチウム遷移金属酸化物の遷移金属 (Me) は、例えば、酸素原子を媒介として C-O-Me 結合 (例えば、C-O-Ni 結合、または、C-O-Co 結合) を通じて化学的に結合される (bound)。シェルが含む炭素系材料とコアが含むリチウム遷移金属酸化物が化学結合を通じて化学的に結合されることにより、コアとシェルとが複合化される。したがって、炭素系材料とリチウム遷移金属酸化物の単純な物理的混合物と区別される。

【0044】

また、シェルが含む第 1 金属酸化物と炭素系材料も、化学結合を通じて化学的に結合される (bound)。ここで、化学結合は、例えば、共有結合またはイオン結合である。共有結合は、例えば、エステル基、エーテル基、カルボニル基、アミド基、カーボネート無水物基及び酸無水物基のうち、少なくとも 1 つを含む結合である。イオン結合は、例えば、カルボン酸イオン、アンモニウムイオン、アシル陽イオン基などを含む結合である。

20

【0045】

シェルの厚さは、例えば、 $1\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ 、 $1\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ 、 $1\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ 、 $1\text{ nm} \sim 90\text{ nm}$ 、 $1\text{ nm} \sim 80\text{ nm}$ 、 $1\text{ nm} \sim 70\text{ nm}$ 、 $1\text{ nm} \sim 60\text{ nm}$ 、 $1\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ 、 $1\text{ nm} \sim 40\text{ nm}$ 、 $1\text{ nm} \sim 30\text{ nm}$ 、または $1\text{ nm} \sim 20\text{ nm}$ である。シェルが、そのような範囲の厚さを有することにより、複合正極活物質を含む電極の伝導度が向上する。

30

【0046】

複合正極活物質において、例えば、コア上にドーピングされる第 3 金属または前記コア上にコーティングされる第 3 金属酸化物をさらに含む。そして、ドーピングされた第 3 金属またはコーティングされた第 3 金属酸化物上に前記シェルが配置されうる。例えば、コアが含むリチウム遷移金属酸化物の表面に第 3 金属がドーピングされるか、リチウム遷移金属酸化物の表面上に第 3 金属酸化物がコーティングされた後、前記第 3 金属及び/または第 3 金属酸化物上にシェルが配置されうる。例えば、複合正極活物質は、コアと、前記コア上に配置される中間層と、前記中間層上に配置されるシェルと、を含み、前記中間層が第 3 金属または第 3 金属酸化物を含みうる。第 3 金属は、Al、Zr、W、及び Co のうちから選択される 1 種以上の金属であり、第 3 金属酸化物は、 Al_2O_3 、 Li_2O-ZrO_2 、 WO_2 、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 などでもある。

40

【0047】

複合正極活物質が含むシェルは、例えば、第 1 金属酸化物、及び炭素系材料、例えば、グラフェンを含む複合体及び前記複合体のミリング (milling) 結果物のうちから選択された 1 つ以上を含み、第 1 金属酸化物が炭素系材料のマトリックス、例えば、グラフェンマトリックス内に配置される。シェルは、例えば、第 1 金属酸化物、及び炭素系材料、例えば、グラフェンを含む複合体から製造される。複合体は、第 1 金属酸化物以外に、第 2 金属酸化物をさらに含む。複合体は、例えば、2 種以上の第 1 金属酸化物を含む。複合体は、例えば、2 種以上の第 1 金属酸化物及び 2 種以上の第 2 金属酸化物を含みうる。

【0048】

50

複合正極活物質が含む複合体及びそのミーリング結果物のうち1つ以上の含量は、例えば、複合正極活物質の総重量の3wt%以下、2wt%以下、1wt%以下、または0.5wt%以下でもある。複合体及びそのミーリング結果物のうち1つ以上の含量は、複合正極活物質の総重量の0.01wt%~3wt%、0.01wt%~1wt%、0.01wt%~0.7wt%、または0.01wt%~0.5wt%でもある。複合正極活物質が、そのような範囲の複合体及びそのミーリング結果物のうち1つ以上を含むことにより、複合正極活物質を含むリチウム電池のサイクル特性がさらに向上する。

【0049】

第1コア/シェル構造体が含む複合体及びそのミーリング結果物のうち1つ以上の含量は、例えば、第1コア/シェル構造体総重量の3wt%以下、2wt%以下、1wt%以下、または0.5wt%以下でもある。複合体及びそのミーリング結果物のうち1つ以上の含量は、第1コア/シェル構造体総重量の0.01wt%~3wt%、0.01wt%~1wt%、0.01wt%~0.7wt%、または、0.01wt%~0.5wt%、でもある。第1コア/シェル構造体が、そのような範囲の複合体及びそのミーリング結果物のうち1つ以上を含むことにより、複合正極活物質を含むリチウム電池のサイクル特性がさらに向上する。

10

【0050】

第2コア/シェル構造体が含む複合体及びそのミーリング結果物のうち1つ以上の含量は、例えば、第2コア/シェル構造体総重量の3wt%以下、2wt%以下、1wt%以下、または0.5wt%以下でもある。複合体及びそのミーリング結果物のうち1つ以上の含量は、第2コア/シェル構造体総重量の0.01wt%~3wt%、0.01wt%~1wt%、0.01wt%~0.7wt%、または0.01wt%~0.5wt%、でもある。第2コア/シェル構造体が、そのような範囲の複合体及びそのミーリング結果物のうち1つ以上を含むことにより、複合正極活物質を含むリチウム電池のサイクル特性がさらに向上する。

20

【0051】

複合体が含む第1金属酸化物及び第2金属酸化物のうちから選択された1つ以上の平均粒径は、1nm~1µm、1nm~500nm、1nm~200nm、1nm~100nm、1nm~70nm、1nm~50nm、1nm~30nm、3nm~30nm、3nm~25nm、5nm~25nm、5nm~20nm、7nm~20nm、または7nm~15nmでもある。第1金属酸化物及び/または第2金属酸化物が、そのようなナノ範囲の粒径を有することにより、複合体の炭素系材料マトリックス内にさらに均一に分布されうる。したがって、そのような複合体が凝集することなく、コア上に均一にコーティングされてシェルを形成することができる。また、第1金属酸化物及び/または第2金属酸化物が、そのような範囲の粒径を有することにより、コア上にさらに均一に配置されうる。

30

【0052】

したがって、コア上に第1金属酸化物及び/または第2金属酸化物が均一に配置されることにより、耐電圧特性をさらに効果的に発揮することができる。

【0053】

第1金属酸化物及び第2金属酸化物の平均粒径は、例えば、レーザ回折方式や動的光散乱方式の測定装置を使用して測定する。平均粒径は、例えば、レーザ散乱粒度分布計(例えば、堀場社LA-920)を用いて測定し、体積換算における小粒子側から50%累積したときのメジアン粒径(D50)の値である。

40

【0054】

複合体が含む第1金属酸化物及び第2金属酸化物のうちから選択された1つ以上の均一度偏差が3%以下、2%以下、または1%以下でもある。均一度は、例えば、XPSによって求められる。したがって、複体内で第1金属酸化物及び第2金属酸化物のうちから選択された1つ以上が、3%以下、2%以下、または1%以下の偏差を有しつつ、均一に分布されうる。

【0055】

50

複合体が含む炭素系材料は、例えば、分枝された構造(branched structure)を有し、第1金属酸化物及び第2金属酸化物のうちから選択された1種以上の金属酸化物が炭素系材料の分枝された構造内に分布されうる。炭素系材料の分枝された構造は、例えば、互いに接触する複数の炭素系材料粒子を含む。炭素系材料が分枝された構造を有することにより、多様な伝導性経路を提供することができる。

【0056】

複合体が含む炭素系材料は、例えば、グラフェンでもある。前記グラフェンは、例えば、分枝された構造(branched structure)を有し、第1金属酸化物及び第2金属酸化物のうちから選択された1種以上の金属酸化物がグラフェンの分枝された構造内に分布されうる。グラフェンの分枝された構造は、例えば、互いに接触する複数のグラフェン粒子を含む。グラフェンが分枝された構造を有することにより、多様な伝導性経路を提供することができる。

10

【0057】

複合体が含む炭素系材料は、例えば、球状構造(spherical structure)を有し、第1金属酸化物及び第2金属酸化物のうちから選択された1種以上の金属酸化物は、前記球状構造内に分布されうる。炭素系材料の球状構造の大きさが50nm~300nmでもある。球状構造を有する炭素系材料が複数個でもある。炭素系材料が球状構造を有することにより、複合体が堅固な構造を有することができる。

【0058】

複合体が含む炭素系材料は、例えば、グラフェンでもある。前記グラフェンは、例えば、球状構造(spherical structure)を有し、第1金属酸化物及び第2金属酸化物のうちから選択された1種以上の金属酸化物は、前記球状構造内に分布されうる。グラフェンの球状構造の大きさが50nm~300nmでもある。球状構造を有するグラフェンが複数個でもある。グラフェンが球状構造を有することにより、複合体が堅固な構造を有することができる。

20

【0059】

複合体が含む炭素系材料は、例えば、複数の球状構造(spherical structure)が連結された螺旋状構造(spiral structure)を有し、第1金属酸化物及び第2金属酸化物のうちから選択された1種以上の金属酸化物は、前記螺旋状構造の球状構造内に分布されうる。炭素系材料の螺旋状構造の大きさが500nm~100μmでもある。炭素系材料が螺旋状構造を有することにより、複合体が堅固な構造を有することができる。

30

【0060】

複合体が含む炭素系材料は、例えば、グラフェンでもある。前記グラフェンは、例えば、複数の球状構造(spherical structure)が連結された螺旋状構造(spiral structure)を有し、第1金属酸化物及び第2金属酸化物のうちから選択された1種以上の金属酸化物は、前記螺旋状構造の球状構造内に分布されうる。グラフェンの螺旋状構造の大きさが500nm~100μmでもある。グラフェンが螺旋状構造を有することにより、複合体が堅固な構造を有することができる。

【0061】

複合体が含む炭素系材料は、例えば、複数の球状構造(spherical structure)が凝集されたクラスタ構造(cluster structure)を有し、第1金属酸化物及び第2金属酸化物のうちから選択された1種以上の金属酸化物は、前記クラスタ構造の球状構造内に分布されうる。炭素系材料のクラスタ構造の大きさが0.5mm~10cmでもある。炭素系材料がクラスタ構造を有することにより、複合体が堅固な構造を有することができる。

40

【0062】

複合体が含む炭素系材料は、例えば、グラフェンでもある。前記グラフェンは、例えば、複数の球状構造(spherical structure)が凝集されたクラスタ構造(cluster structure)を有し、第1金属酸化物及び第2金属酸化物のうちから選択された1種以上の金属酸化物は、前記クラスタ構造の球状構造内に分布されうる。グラフェンのクラスタ構造の大きさが0.5mm~10cmでもある。グラフェンがクラスタ構造を有することにより、複合

50

体が堅固な構造を有することができる。

【0063】

複合体は、例えば、シワの入った多面体ボール構造体(faceted-ball structure)であり、構造体内部または表面に第1金属酸化物及び第2金属酸化物のうちから選択された1つ以上が分布されうる。複合体は、そのような多面体ボール構造体によってコアの不規則的な表面凹凸上に容易に被覆されうる。

【0064】

複合体は、例えば、平面構造体(planar structure)であり、構造体内部または表面に第1金属酸化物及び第2金属酸化物のうちから選択された1つ以上が分布されうる。複合体が、そのような2次元平面構造体によって複合体がコアの不規則的な表面凹凸上に容易に被覆されうる。

10

【0065】

複合体が含む炭素系材料は、第1金属酸化物において10nm以下の距離ほど延び、少なくとも1~20の炭素系材料層を含む。例えば、複数の炭素系材料層が積層されることにより、第1金属酸化物上に12nm以下の総厚を有する炭素系材料が配置されうる。例えば、炭素系材料の総厚は、0.6~12nmでもある

【0066】

複合体が含む炭素系材料は、例えば、グラフェンでもある。前記グラフェンは、第1金属酸化物において10nm以下の距離ほど延び、少なくとも1ないし20個のグラフェン層を含む。例えば、複数のグラフェン層が積層されることにより、第1金属酸化物上に12nm以下の総厚を有するグラフェンが配置されうる。例えば、グラフェンの総厚は、0.6~12nmでもある。

20

【0067】

複合正極活物質が含む第1コア及び/又は第2コアは、例えば、下記化学式1で表示されるリチウム遷移金属酸化物を含む：

【0068】

<化学式1>



【0069】

前記化学式1において、

1.0 ≤ a ≤ 1.2、0 ≤ b ≤ 0.2、0.9 ≤ x ≤ 1、0 ≤ y ≤ 0.1、及び x + y = 1 であり、

30

Mは、マンガン(Mn)、ニオブ(Nb)、バナジウム(V)、マグネシウム(Mg)、ガリウム(Ga)、シリコン(Si)、タングステン(W)、モリブデン(Mo)、鉄(Fe)、クロム(Cr)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、チタン(Ti)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)またはそれらの組合わせであり、Aは、F、S、Cl、Brまたはそれらの組合わせである。

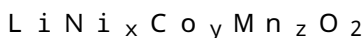
【0070】

複合正極活物質が含む第1コア及び/または第2コアは、例えば、下記化学式2ないし4で表示されるリチウム遷移金属酸化物を含む：

40

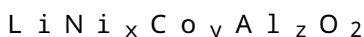
【0071】

<化学式2>



【0072】

<化学式3>



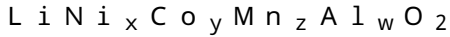
【0073】

前記化学式2及び3において、0.8 ≤ x ≤ 0.95、0 < y ≤ 0.2、0 < z ≤ 0.2 及び x + y + z = 1 である。

【0074】

50

< 化学式 4 >



【0075】

前記化学式 4 において、 $0.8 > x > 0.95$ 、 $0 < y < 0.2$ 、 $0 < z < 0.2$ 、 $0 < w < 0.2$ 、及び $x + y + z + w = 1$ である。

【0076】

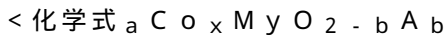
化学式 1 ないし 4 のリチウム遷移金属酸化物は、総遷移金属モル数に対して 80 mol % 以上、85 mol % 以上、または 90 mol % 以上の高いニッケル含量を有しつつも、優秀な初期容量、常温寿命特性及び高温寿命特性を提供することができる。例えば、化学式 1 ないし 4 のリチウム遷移金属酸化物におけるニッケル含量は、総遷移金属モル数に対して 80 mol % ~ 95 mol %、85 mol % ~ 95 mol %、または 90 mol % ~ 95 mol % である。

10

【0077】

複合正極活物質が含む第 1 コア及び/または第 2 コアは、例えば、下記化学式 5 ないし 6 で表示されるリチウム遷移金属酸化物を含む：

【0078】



【0079】

前記化学式 5 において、

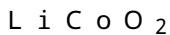
$1.0 > a > 1.2$ 、 $0 < b < 0.2$ 、 $0.9 > x > 1$ 、 $0 < y < 0.1$ 、及び $x + y = 1$ であり、

20

M は、マンガン (Mn)、ニオブ (Nb)、バナジウム (V)、マグネシウム (Mg)、ガリウム (Ga)、シリコン (Si)、タングステン (W)、モリブデン (Mo)、鉄 (Fe)、クロム (Cr)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、チタン (Ti)、アルミニウム (Al)、ホウ素 (B) またはそれらの組合わせであり、A は、F、S、Cl、Br またはそれらの組合わせである。

【0080】

< 化学式 6 >



【0081】

他の一具体例による正極は、上述した複合正極活物質を含む。正極が上述した複合正極活物質を含むことにより、向上したサイクル特性と増加した伝導度を提供する。

30

【0082】

正極は、例えば、下記の例示的な方法によって製造されるが、必ずしもそのような方法に限定されず、要求される条件によって調節される。

【0083】

まず、上述した複合正極活物質、導電材、結合剤及び溶媒を混合して正極活物質組成物を準備する。準備された正極活物質組成物をアルミニウム集電体上に直接コーティング及び乾燥させて正極活物質層が形成された正極極板を製造する。あるいは、前記正極活物質組成物を別途の支持体上にキャストした後、該支持体から剥離して得たフィルムを前記アルミニウム集電体上にラミネーションして正極活物質層が形成された正極極板を製造する。

40

【0084】

導電材としては、カーボンブラック、黒鉛微粒子、天然黒鉛、人造黒鉛、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維；炭素ナノチューブ；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または金属チューブ；ポリフェニレン誘導体のような伝導性高分子などが使用されるが、それらに限定されず、当該技術分野で導電材として使用するものであれば、いずれも使用可能である。あるいは、正極は、例えば、別途の導電材を含まないこともある。結合剤としては、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、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレ

50

ート、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、前述した高分子の混合物、スチレンブタジエンゴム系ポリマーなどが使用され、溶媒としては、N-メチルピロリドン（NMP）、アセトン、水などが使用されるが、必ずしもそれらに限定されず、当該技術分野で使用するものであれば、いずれも使用可能である。

【0085】

正極活物質組成物に可塑剤または気孔形成剤をさらに付け加えて電極板内部に気孔を形成することも可能である。

【0086】

正極に使用される複合正極活物質、導電材、結合剤及び溶媒の含量は、リチウム電池で通常使用するレベルである。リチウム電池の用途及び構成によって、前記導電材、結合剤及び溶媒のうち1つ以上の省略が可能である。

10

【0087】

正極が含むバインダ含量は、正極活物質層総重量の0.1~10wt%または0.1~5wt%でもある。正極が含む複合正極活物質含量は、正極活物質層総重量の90wt%~99wt%または95wt%~99wt%もある。

【0088】

また、正極は、上述した複合正極活物質以外に他の一般的な正極活物質をさらに含むことができる。

【0089】

一般的な正極活物質は、リチウム含有金属酸化物として、当該技術分野で通常使用されるものであれば、制限なしにいずれも使用可能である。例えば、コバルト、マンガン、ニッケル、及びそれらの組合わせから選択される金属とリチウムとの複合酸化物のうち1種以上のものを使用し、その具体例としては、 $Li_a A_{1-b} B_b D_2$ （前記式において、 $0.90 < a < 1$ 、及び $0 < b < 0.5$ である）； $Li_a E_{1-b} B_b O_{2-c} D_c$ （前記式において、 $0.90 < a < 1$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ である）； $Li_a E_{2-b} B_b O_{4-c} D_c$ （前記式において、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ である）； $Li_a Ni_{1-b-c} Co_b B_c D$ （前記式において、 $0.90 < a < 1$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < D < 2$ である）； $Li_a Ni_{1-b-c} Co_b B_c O_2 - F$ （前記式において、 $0.90 < a < 1$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < F < 2$ である）； $Li_a Ni_{1-b-c} Co_b B_c O_2 - F_2$ （前記式において、 $0.90 < a < 1$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < F_2 < 2$ である）； $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b B_c D$ （前記式において、 $0.90 < a < 1$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < D < 2$ である）； $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b B_c O_2 - F$ （前記式において、 $0.90 < a < 1$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < F < 2$ である）； $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b B_c O_2 - F_2$ （前記式において、 $0.90 < a < 1$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < F_2 < 2$ である）； $Li_a Ni_b E_c G_d O_2$ （前記式において、 $0.90 < a < 1$ 、 $0 < b < 0.9$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $0 < d < 0.5$ 、 $0.001 < e < 0.1$ である）； $Li_a Ni_b G_b O_2$ （前記式において、 $0.90 < a < 1$ 、 $0.001 < b < 0.1$ である）； $Li_a Co G_b O_2$ （前記式において、 $0.90 < a < 1$ 、 $0.001 < b < 0.1$ である）； $Li_a Mn G_b O_2$ （前記式において、 $0.90 < a < 1$ 、 $0.001 < b < 0.1$ である）； $Li_a Mn_2 G_b O_4$ （前記式において、 $0.90 < a < 1$ 、 $0.001 < b < 0.1$ である）； QO_2 ； QS_2 ； $LiQS_2$ ； V_2O_5 ； LiV_2O_5 ； $LiIO_2$ ； $LiNiVO_4$ ； $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3(0 < f < 2)$ ； $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3(0 < f < 2)$ ； $LiFePO_4$ の化学式のうちいずれか1つで表現される化合物を使用することができる：

20

30

40

【0090】

上述した化合物を表現する化学式において、Aは、Ni、Co、Mn、またはそれらの組合わせであり、Bは、Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、希土類元素またはそれらの組合わせであり、Dは、O、F、S、P、またはそれらの組合わせで

50

あり、Eは、Co、Mn、またはそれらの組合わせであり、Fは、F、S、P、またはそれらの組合わせであり、Gは、Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、V、またはそれらの組合わせであり、Qは、Ti、Mo、Mn、またはそれらの組合わせであり、Iは、Cr、V、Fe、Sc、Y、またはそれらの組合わせであり、Jは、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、またはそれらの組合わせである。

【0091】

上述した化合物表面にコーティング層が付け加えられた化合物の使用も可能であり、上述した化合物とコーティング層が付け加えられた化合物の混合物の使用も可能である。上述した化合物の表面に付加されるコーティング層は、例えば、コーティング元素のオキシド、ヒドロキシド、コーティング元素のオキシヒドロキシド、コーティング元素のオキシカーボネート、またはコーティング元素のヒドロキシカーボネートのコーティング元素化合物を含む。そのようなコーティング層をなす化合物は、非晶質または結晶質である。コーティング層に含まれるコーティング元素としては、Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、B、As、Zrまたはそれらの混合物である。コーティング層形成方法は、正極活物質の物性に悪影響を与えない範囲内で選択される。コーティング方法は、例えば、スプレーコーティング、浸漬法などである。具体的なコーティング方法は、当該分野に従事する者によく理解されうる内容なので、詳細な説明は省略する。

10

【0092】

さらに他の具体例によるリチウム電池は、上述した複合正極活物質を含む正極を採用する。

20

【0093】

リチウム電池が上述した複合正極活物質を含む正極を採用することにより、向上したサイクル特性と熱安定性を提供する。

【0094】

リチウム電池は、例えば、下記の例示的な方法によって製造されるが、必ずしもそのような方法に限定されず、要求される条件によって調節される。

【0095】

まず、上述した正極製造方法によって正極が製造される。

【0096】

次いで、負極が次のように製造される。負極は、例えば、複合正極活物質の代わりに、負極活物質を使用することを除いては、正極と実質的に同じ方法によって製造される。また、負極活物質組成物において、導電材、結合剤及び溶媒は、正極と実質的に同じものを使用することができる。例えば、負極活物質、導電材、結合剤及び溶媒を混合して負極活物質組成物を製造し、それを銅集電体に直接コーティングして負極極板を製造する。あるいは、製造された負極活物質組成物を別途の支持体上にキャストリングして該支持体から剥離させた負極活物質フィルムを銅集電体にラミネーションして負極極板を製造する。

30

【0097】

負極活物質は、当該技術分野でリチウム電池の負極活物質として使用するものであれば、いずれも使用可能である。例えば、リチウム金属、リチウムと合金可能な金属、遷移金属酸化物、非遷移金属酸化物及び炭素系材料からなる群から選択された1つ以上を含む。

40

【0098】

リチウムと合金可能な金属は、例えば、Si、Sn、Al、Ge、Pb、Bi、Sb、Si-Y合金（前記Yは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、遷移金属、希土類元素またはそれらの組合わせ元素であり、Siではない）、Sn-Y合金（前記Yは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、遷移金属、希土類元素またはそれらの組合わせ元素であり、Snではない）などである。元素Yは、例えば、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Pb、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、Sn、

50

In、Ti、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po、またはそれらの組合わせである。

前記遷移金属酸化物は、例えば、リチウムチタン酸化物、バナジウム酸化物、リチウムバナジウム酸化物などである。

【0099】

非遷移金属酸化物は、例えば、 SnO_2 、 SiO_x ($0 < x < 2$) などである。

【0100】

炭素系材料は、例えば、結晶質炭素、非晶質炭素またはそれらの混合物である。結晶質炭素は、例えば、無定形、板状、鱗片状(flake)、球状または繊維状の天然黒鉛または人造黒鉛のような黒鉛である。非晶質炭素は、例えば、ソフトカーボン(soft carbon: 低温焼成炭素)またはハードカーボン(hard carbon)、メソフェーズピッチ(mesophase pitch)炭化物、焼成されたコークスなどである。

10

【0101】

負極活物質、導電材、結合剤及び溶媒の含量は、リチウム電池で通常使用するレベルである。リチウム電池の用途及び構成によって前記導電材、結合剤及び溶媒のうち1つ以上の省略が可能である。

【0102】

負極が含むバインダ含量は、例えば、負極活物質層総重量の0.1~10wt%または0.1~5wt%でもある。負極が含む導電材含量は、例えば、負極活物質層総重量の0.1~10wt%または0.1~5wt%でもある。負極が含む負極活物質含量は、例えば、負極活物質層の総重量の90wt%~99wt%または95wt%~99wt%でもある。

20

【0103】

負極活物質がリチウム金属である場合、負極は、バインダ及び導電材を含まないこともある。

【0104】

次いで、前記正極と負極との間に挿入されるセパレータが設けられる。

【0105】

セパレータは、リチウム電池で通常使用されるものであれば、いずれも使用可能である。

【0106】

セパレータは、例えば、電解質のイオン移動に対して低抵抗でありながら、電解液含湿能に優れたものが使用される。セパレータは、例えば、ガラス繊維、ポリエステル、テフロン(登録商標)、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)またはそれらの組合わせ物のうちから選択されたものであって、不織布または織布形態である。リチウムイオン電池には、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンのような巻取可能なセパレータが使用され、リチウムイオンポリマー電池には、有機電解液含湿能に優れたセパレータが使用される。

30

【0107】

セパレータは、下記の例示的な方法によって製造されるが、必ずしもそのような方法に限定されず、要求される条件によって調節される。

40

【0108】

まず、高分子樹脂、充填剤及び溶媒を混合してセパレータ組成物が準備される。セパレータ組成物が電極上部に直接コーティング及び乾燥されてセパレータが形成される。あるいは、セパレータ組成物が支持体上にキャスト及び乾燥された後、前記支持体から剥離させたセパレータフィルムが電極上部にラミネーションされてセパレータが形成される。

【0109】

セパレータ製造に使用される高分子は、特に限定されず、電極板の結合材に使用される高分子であれば、いずれも使用可能である。例えば、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、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリアクリロニトリル、ポ

50

リメチルメタクリレートまたはそれらの混合物などが使用される。

【0110】

次いで、電解質が準備される。

【0111】

電解質は、例えば、有機電解液である。有機電解液は、例えば、有機溶媒にリチウム塩が溶解されて製造される。

【0112】

有機溶媒は、当該技術分野で有機溶媒として使用するものであれば、いずれも使用可能である。有機溶媒は、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ブ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、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ベンゾニトリル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトン、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、スルホラン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、ジエチレングリコール、ジメチルエーテルまたはそれらの混合物などである。

【0113】

リチウム塩も、当該技術分野でリチウム塩として使用するものであれば、いずれも使用可能である。リチウム塩は、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (但し、 x 、 y は、それぞれ1ないし20の自然数)、 LiCl 、 LiI またはそれらの混合物などである。

【0114】

あるいは、電解質は、固体電解質である。固体電解質は、例えば、酸化ホウ素、リチウムオキシナイトライドなどであるが、それらに限定されず、当該技術分野において固体電解質として使用するものであれば、いずれも使用可能である。

【0115】

固体電解質は、例えば、スパッタリングなどの方法で前記負極上に形成されるか、別途の固体電解質シートが負極上に積層される。

【0116】

固体電解質は、例えば、酸化物系固体電解質または硫化物系固体電解質である。

【0117】

固体電解質は、例えば、酸化物系固体電解質である。酸化物系固体電解質は、 $\text{Li}_{1+x} + y\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$)、 BaTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT) ($0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$)、 $\text{PB}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ (PMN-PT)、 HfO_2 、 SrTiO_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、 Na_2O 、 MgO 、 NiO 、 CaO 、 BaO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 Li_3PO_4 、 $\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$)、 $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 3$)、 $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$)、 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ ($0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$)、 Li_2O 、 LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiAlO_2 、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2 - \text{GeO}_2$ 、 $\text{Li}_{3+x}\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Te}$ 、 Nb 、または Zr 、 x は、1~10の整数)のうちから選択された1つ以上である。固体電解質は、焼結法などによって作製される。例えば、酸化物系固体電解質は、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 及び $\text{Li}_{3+x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-a}\text{M}_a\text{O}_{12}$ (M doped LLZO、 $\text{M} = \text{Ga}$ 、 W 、 Nb 、 Ta 、または Al 、 x は、1~10の整数)のうちから選択されたガーネット系(Garnet-type)固体電解質である。

10

20

30

40

50

【0118】

硫化物(sulfide)系固体電解質は、例えば、硫化リチウム、硫化ケイ素、硫化リン、硫化ホウ素またはそれらの組合わせを含む。硫化物系固体電解質粒子は、 Li_2S 、 P_2S_5 、 SiS_2 、 GeS_2 、 B_2S_3 またはそれらの組合わせを含む。硫化物系固体電解質粒子は、 Li_2S または P_2S_5 でもある。硫化物系固体電解質粒子は、他の無機化合物に比べて高いリチウムイオン伝導度を有すると知られている。例えば、硫化物系固体電解質は、 Li_2S 及び P_2S_5 を含む。硫化物系固体電解質を構成する硫化物固体電解質材料が $Li_2S - P_2S_5$ を含む場合、 $Li_2S : P_2S_5$ の混合モル比は、例えば、約50 : 50 ~ 約90 : 10の範囲でもある。また、 Li_3PO_4 、ハロゲン、ハロゲン化合物、 $Li_{2+2x}Zn_{1-x}GeO_4$ （「LISICON」、 $0 < x < 1$ ）、 $Li_{3+y}PO_4 - xN_x$ （「LIPON」、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 3$ ）、 $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$ （「Thio-LISICON」）、 $Li_2O - Al_2O_3 - TiO_2 - P_2O_5$ （「LATP」）などを、 $Li_2S - P_2S_5$ 、 SiS_2 、 GeS_2 、 B_2S_3 、またはそれらの組合わせの無機固体電解質に添加して製造された無機固体電解質が硫化物固体電解質として使用されうる。硫化物固体電解質材料の非制限的な例は、 $Li_2S - P_2S_5$ ； $Li_2S - P_2S_5 - LiX$ （ $X =$ ハロゲン元素）； $Li_2S - P_2S_5 - Li_2O$ ； $Li_2S - P_2S_5 - Li_2O - LiI$ ； $Li_2S - SiS_2$ ； $Li_2S - SiS_2 - LiI$ ； $Li_2S - SiS_2 - LiBr$ ； $Li_2S - SiS_2 - LiCl$ ； $Li_2S - SiS_2 - B_2S_3 - LiI$ ； $Li_2S - SiS_2 - P_2S_5 - LiI$ ； $Li_2S - B_2S_3$ ； $Li_2S - P_2S_5 - Z_mS_n$ （ $0 < m < 10$ 、 $0 < n < 10$ 、 $Z = Ge$ 、 Zn または Ga ）； $Li_2S - GeS_2$ ； $Li_2S - SiS_2 - Li_3PO_4$ ；及び $Li_2S - SiS_2 - Li_pMO_q$ （ $0 < p < 10$ 、 $0 < q < 10$ 、 $M = P$ 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al 、 Ga または In ）を含む。これと関連して、硫化物系固体電解質材料は、硫化物系固体電解質物質の原料出発物質（例えば、 Li_2S 、 P_2S_5 など）を熔融焼入れ法（melt quenching method）、機械的ミーリング法などによって処理することで製造されうる。また、焼成（calcinations）工程が前記処理後に遂行されうる。硫化物系固体電解質は、非晶質であるか、結晶質であるか、それらが混合された状態でもある。

10

20

【0119】

図1に示されたように、例示的なリチウム電池1は、正極3、負極2及びセパレータ4を含む。正極3、負極2及びセパレータ4がワインディングされるか、折り畳まれて電池ケース5に収容される。電池ケース5に有機電解液が注入され、キャップ(cap)アセンブリー6によって密封されてリチウム電池1が完成される。電池ケース5は、円筒状であるが、必ずしもそのような形態に限定されず、例えば、角状、薄膜状などであってもよい。

30

【0120】

パウチ型リチウム電池は、1つ以上の電池構造体を含む。正極及び負極間にセパレータが配置されて電池構造体が形成される。電池構造体がバイセル構造によって積層された後、有機電解液に含浸され、パウチに収容及び密封されてパウチ型リチウム電池が完成される。

【0121】

リチウム電池が複数個積層されて電池モジュール及び/または電池パックを形成し、そのような電池モジュール及び/または電池パックが高容量及び高出力が要求される全ての機器に使用される。例えば、ノート型パソコン、スマートフォン、電気車両などに使用されうる。

40

【0122】

固体電解質を使用するリチウム電池は、固体電池または全個体電池でもある。固体電解質を使用するリチウム電池は、正極と負極との間にセパレータの代わりに、固体電解質層が配置されうる。固体電解質を使用するリチウム電池は、正極及び負極のうち1つ以上に固体電解質をさらに含む。例えば、硫化物系固体電解質を含む電解質層が正極と負極との間に配置されるリチウム電池において、正極及び負極のうち1つ以上が硫化物系固体電解質を含む。

50

【 0 1 2 3 】

リチウム電池は、寿命特性及び高率特性に優れるので、例えば、電気車両(electric vehicle、EV)、エネルギー保存装置(ESS, Energy Storage System)などに使用される。例えば、プラグインハイブリッド車両(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV)などのハイブリッド車両に使用される。また、多量の電力貯蔵が要求される分野に使用される。例えば、電気自転車、電動工具などに使用される。

【 0 1 2 4 】

さらに他の一具体例による複合正極活物質の製造方法は、第1リチウム金属酸化物を提供する段階と、第2リチウム金属酸化物を提供する段階と、複合体を提供する段階と、前記第1リチウム金属酸化物と複合体とを機械的にミーリングして得られる第1コア/シェル構造体及び前記第2リチウム金属酸化物と複合体とを機械的にミーリングして得られる第2コア/シェル構造体のうち1つ以上を準備する段階と、前記第1コア/シェル構造体と前記第2リチウム金属酸化物を混合するか、前記第2コア/シェル構造体と前記第1リチウム金属酸化物とを混合するか、または前記第1コア/シェル構造体と前記第2コア/シェル構造体とを混合する段階と、を含み、複合体が化学式 M_aO_b ($0 < a \leq 3$ 、 $0 < b < 4$ 、 a は、1、2または3であり、 b は、整数ではない)で表示される1種以上の第1金属酸化物と、炭素系材料と、を含み、第1金属酸化物が炭素系材料マトリックス内に配置され、前記 M は、元素周期律表2族ないし13族、15族及び16族のうちから選択された1種以上の金属である。機械的にミーリングする段階においてミーリング方法は、特に限定されず、リチウム遷移金属酸化物と複合体とを機械を使用して接触させる方法であって、当該技術分野で使用可能な方法であれば、いずれも使用可能である。

10

20

【 0 1 2 5 】

第1リチウム遷移金属酸化物が提供される。第1リチウム遷移金属酸化物は、例えば、上述した化学式1ないし6で表示される化合物である。

【 0 1 2 6 】

第2リチウム遷移金属酸化物が提供される。第2リチウム遷移金属酸化物は、例えば、上述した化学式1ないし6で表示される化合物である。

【 0 1 2 7 】

複合体を提供する段階は、例えば、金属酸化物を含む構造体に炭素供給源気体からなる反応ガスを供給し熱処理してアンドーブド(undoped)複合体を提供する段階と、アンドーブド複合体とフッ素(F)含有化合物とを混合して複合体を準備する段階と、を含む。

30

【 0 1 2 8 】

複合体を提供する段階は、例えば、 M_aO_c ($0 < a \leq 3$ 、 $0 < c \leq 4$ 、 a が1、2または3である場合、 b が整数)で表示される1種以上の第2金属酸化物に炭素供給源気体からなる反応ガスを供給し熱処理してアンドーブド複合体を製造する段階を含み、前記 M は、元素周期律表2族ないし13族、15族及び16族のうちから選択された1種以上の金属である。

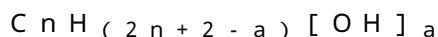
【 0 1 2 9 】

炭素供給源ガスは、下記化学式7で表示される化合物であるか、または下記化学式7で表示される化合物と、下記化学式8で表示される化合物と下記化学式9で表示される酸素含有気体からなる群から選択された1つ以上の混合ガスである。

40

【 0 1 3 0 】

< 化学式 7 >



【 0 1 3 1 】

前記化学式7において、 n は、1ないし20、 a は、0または1であり；

【 0 1 3 2 】

< 化学式 8 >



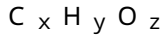
【 0 1 3 3 】

50

前記化学式 8 において、 n は、2 ないし 6 であり；

【0134】

< 化学式 9 >



【0135】

前記化学式 9 において、 x は、0 または 1 ないし 20 の整数であり、 y は、0 または 1 ないし 20 の整数であり、 z は、1 または 2 である。

【0136】

化学式 7 で表示される化合物及び化学式 8 で表示される化合物がメタン、エチレン、プロピレン、メタノール、エタノール、プロパノールからなる群から選択された 1 つ以上である。化学式 9 で表示される酸素含有気体は、例えば、二酸化炭素 (CO_2) 及び一酸化炭素 (CO)、水蒸気 (H_2O) またはそれらの混合物を含む。

10

【0137】

$M_a O_c$ ($0 < a \leq 3$ 、 $0 < c \leq 4$ 、 a が 1、2、または 3 であれば、 c は、整数) で表示される第 2 金属酸化物に炭素供給源気体からなる反応ガスを供給し、熱処理する段階以後に、窒素、ヘリウム及びアルゴンからなる群から選択された 1 つ以上の不活性気体を用いた冷却段階をさらに経る。冷却段階は、常温 ($20 \sim 25$) で調節する段階を意味する。炭素供給源気体は、窒素、ヘリウム、アルゴンからなる群から選択された 1 つ以上の不活性気体を含みうる。

【0138】

複合体の製造方法において気相反応によって炭素系材料、例えば、グラフェンの成長過程は、多様な条件で遂行されうる。

20

【0139】

第 1 条件によれば、例えば、 $M_a O_c$ ($0 < a \leq 3$ 、 $0 < c \leq 4$ 、 a が 1、2、または 3 であれば、 c は、整数) で表示される第 2 金属酸化物が配置された反応器に、まずメタンを供給し、熱処理温度 T まで昇温処理する。熱処理温度 T までの昇温時間は、10 分ないし 4 時間であり、熱処理温度 T は、 $700 \sim 1100$ 範囲である。熱処理温度 T における反応時間の間、熱処理を実施する。反応時間は、例えば、4 ないし 8 時間である。熱処理された結果物を常温に冷却させて複合体を製造する。熱処理温度 T から常温までの冷却過程の所要時間は、例えば、1 ないし 5 時間である。

30

【0140】

第 2 条件によれば、例えば、 $M_a O_c$ ($0 < a \leq 3$ 、 $0 < c \leq 4$ 、 a が 1、2、または 3 であれば、 c は、整数) で表示される第 2 金属酸化物が配置された反応器に、まず水素を供給し、熱処理温度 T まで昇温処理する。熱処理温度 T までの昇温時間は、10 分ないし 4 時間であり、熱処理温度 T は、 $700 \sim 1100$ 範囲である。熱処理温度 T における一定反応時間の間、熱処理した後、メタンガスを供給し、残余反応時間の間、熱処理を実施する。反応時間は、例えば、4 ないし 8 時間である。熱処理された結果物を常温に冷却させて複合体を製造する。冷却する過程で窒素を供給する。熱処理温度 T から常温までの冷却過程の所要時間は、例えば、1 ないし 5 時間である。

【0141】

第 3 条件によれば、例えば、 $M_a O_c$ ($0 < a \leq 3$ 、 $0 < c \leq 4$ 、 a が 1、2、または 3 であれば、 c は、整数) で表示される第 2 金属酸化物が配置された反応器に、まず水素を供給し、熱処理温度 T まで昇温処理する。熱処理温度 T までの昇温時間は、10 分ないし 4 時間であり、熱処理温度 T は、 $700 \sim 1100$ 範囲である。熱処理温度 T における一定反応時間の間、熱処理した後、メタンと水素の混合ガスを供給し、残余反応時間の間、熱処理を実施する。反応時間は、例えば、4 ないし 8 時間である。熱処理された結果物を常温に冷却させて複合体を製造する。冷却する過程で窒素を供給する。熱処理温度 T から常温までの冷却過程の所要時間は、例えば、1 ないし 5 時間である。

40

【0142】

複合体を製造する過程で、炭素供給源気体が水蒸気を含む場合、非常に優秀な伝導度を

50

有する複合体が得られる。気体混合物内の水蒸気の含量は、制限されず、例えば、炭素供給源気体全体100体積%を基準にして0.01~10体積%である。炭素供給源気体は、例えば、メタン、メタンと不活性気体を含む混合気体、またはメタンと酸素含有気体とを含む混合気体である。

【0143】

炭素供給源気体は、例えば、メタン、メタンと二酸化炭素との混合気体、またはメタンと、二酸化炭素と水蒸気との混合気体でもある。メタンと二酸化炭素との混合気体においてメタンと二酸化炭素のモル比は、約1:0.20~1:0.50、約1:0.25~1:0.45、または約1:0.30~1:0.40である。メタンと二酸化炭素と水蒸気の混合気体においてメタンと二酸化炭素と水蒸気のモル比は、約1:0.20~0.50:0.01~1.45、約1:0.25~0.45:0.10~1.35、または約1:0.30~0.40:0.50~1.0である。

10

【0144】

炭素供給源気体は、例えば、一酸化炭素または二酸化炭素である。炭素供給源気体は、例えば、メタンと窒素との混合気体である。メタンと窒素との混合気体においてメタンと窒素のモル比は、約1:0.20~1:0.50、約1:0.25~1:0.45、約1:0.30~1:0.40である。炭素供給源気体は、窒素のような不活性気体を含まないこともある。

【0145】

熱処理圧力は、熱処理温度、気体混合物の組成及び所望の炭素コーティング量などを考慮して選択しうる。熱処理圧力は、流入される気体混合物の量と流出される気体混合物の量を調整して制御することができる。熱処理圧力は、例えば、0.5 atm以上、1 atm以上、2 atm以上、3 atm以上、4 atm以上、または5 atm以上である。

20

【0146】

熱処理時間は、特に制限されず、熱処理温度、熱処理時の圧力、気体混合物の組成及び所望の炭素コーティング量によって適切に調節することができる。例えば、熱処理温度での反応時間は、例えば、10分~100時間、30~90時間、または50分~40時間である。例えば、熱処理時間が増加するほど、沈積される炭素量、例えば、グラフェン(炭素)量が多くなり、これにより、複合体の電気的物性が向上しうる。但し、そのような傾向が時間に必ずしも正比例するものではない。例えば、所定時間経過後には、それ以上の炭素沈積、例えば、グラフェン沈積が起こらないか、沈積率が低くなる。

30

【0147】

上述した炭素供給源気体の気相反応を通じて比較的低い温度でも、 M_aO_c ($0 < a < 3$ 、 $0 < c < 4$ 、 a が1、2、または3であれば、 c は、整数)で表示される第2金属酸化物及びその還元生成物である M_aO_b ($0 < a < 3$ 、 $0 < b < 4$ 、 a は、1、2、または3であり、 b は、整数ではない)で表示される第1金属酸化物のうちから選択された1つ以上に均一な炭素系材料のコーティング、例えば、グラフェンコーティングを提供することにより、アンドロイド複合体が得られる。

【0148】

アンドロイド複合体は、例えば、球状構造(spherical structure)、複数の球状構造(spherical structure)が連結された螺旋状構造(spiral structure)、複数の球状構造(spherical structure)が凝集されたクラスタ構造(cluster structure)及びスポンジ構造(spongy structure)のうちから選択された1つ以上の構造を有する炭素系材料のマトリックス、例えば、グラフェンマトリックスと、前記グラフェンマトリックス内に配置される M_aO_b ($0 < a < 3$ 、 $0 < b < 4$ 、 a は、1、2、または3であり、 b は、整数ではない)で表示される第1金属酸化物、及び M_aO_c ($0 < a < 3$ 、 $0 < c < 4$ 、 a が1、2、または3であれば、 c は、整数)で表示される第2金属酸化物のうちから選択された1つ以上を含む。

40

【0149】

次いで、第1リチウム遷移金属酸化物と複合体とを機械的にミールリング(milling)して第

50

1コア/シェル構造体を製造する。ミーリング時にノビルタミキサーなどを使用することができる。ミーリング時のミキサーの回転数は、例えば、1000rpm~2500rpmである。ミーリング速度が1000rpm未満であれば、第1リチウム遷移金属酸化物と複合体に加えられせん断力が弱いので、第1リチウム遷移金属酸化物と複合体が化学結合を形成し難い。ミーリング速度が過度に高ければ、複合化が過度に短時間に進められることにより、第1リチウム遷移金属酸化物上に複合体が均一にコーティングされて均一で連続したシェルを形成し難い。ミーリング時間は、例えば、5分~100分、5分~60分、または5分~30分である。ミーリング時間が過度に短ければ、第1リチウム遷移金属酸化物上に複合体が均一にコーティングされて均一で連続したシェルを形成し難い。

【0150】

ミーリング時間が過度に長くなれば、生産効率が低下しうる。複合体の含量は、第1リチウム遷移金属酸化物と複合体の総重量の3wt%以下、2wt%以下、または、1wt%以下でもある。複合体の含量は、例えば、第1リチウム遷移金属酸化物と複合体の総重量の0.01~3wt%、0.1~2wt%、0.1~1wt%でもある。例えば、第1リチウム遷移金属酸化物と複合体の混合物100重量部に対して複合体含量は、0.01~3重量部、0.1~3重量部、0.1~2重量部、または、0.1~1重量部でもある。第1リチウム遷移金属酸化物と複合体の機械的ミーリング(milling)に使用される複合体の平均粒径(D50)は、例えば、1μm~20μm、3μm~15μm、または5μm~10μmである。

【0151】

あるいは、第2リチウム遷移金属酸化物と複合体とを機械的にミーリング(milling)して第2コア/シェル構造体を製造する。第1リチウム遷移金属酸化物の代わりに、第2リチウム遷移金属酸化物を使用したことを除いては、第1コア/シェル構造体と同じ方法で製造する。

【0152】

あるいは、上述した方法によって、第1コア/シェル構造体と第2コア/シェル構造体をそれぞれ製造する。

【0153】

次いで、第1コア/シェル構造体と第2リチウム金属酸化物とを混合して複合正極活物質を製造する。第1コア/シェル構造体と第2リチウム遷移金属酸化物の混合は、重量比で、例えば、90:10~60:40、85:15~65:35、または80:20~70:30でもある。第1コア/シェル構造体と第2リチウム遷移金属酸化物が、そのような範囲の重量比を有することにより、複合正極活物質を含むリチウム電池のエネルギー密度及び/またはサイクル特性がさらに向上しうる。

【0154】

あるいは、第1リチウム遷移金属酸化物と第2コア/シェル構造体とを混合して複合正極活物質を製造する。第1リチウム遷移金属酸化物と第2コア/シェル構造体との混合は、重量比に、例えば、90:10~60:40、85:15~65:35、または80:20~70:30でもある。第1リチウム遷移金属酸化物と第2コア/シェル構造体が、そのような範囲の重量比を有することにより、複合正極活物質を含むリチウム電池のエネルギー密度及び/またはサイクル特性がさらに向上しうる。

【0155】

あるいは、第1コア/シェル構造体と第2コア/シェル構造体とを混合して複合正極活物質を製造する。第1コア/シェル構造体と第2コア/シェル構造体との混合は、重量比で、例えば、90:10~60:40、85:15~65:35、または80:20~70:30でもある。第1コア/シェル構造体と第2コア/シェル構造体が、そのような範囲の重量比を有することにより、複合正極活物質を含むリチウム電池のエネルギー密度及び/またはサイクル特性がさらに向上しうる。

【0156】

以下の実施例及び比較例を通じて本発明がさらに詳細に説明される。但し、実施例は、

10

20

30

40

50

本発明の一例示に過ぎず、それらによって本発明の範囲が限定されるのではない。

【0157】

(複合体の製造)

製造例1: $Al_2O_3@Gr$ 複合体

【0158】

Al_2O_3 粒子(平均粒径: 約20nm)を反応器内に位置させた後、反応器内で CH_4 を約300sccm、1atmにおいて約30分間供給した条件で反応器の内部温度を1000に上昇させた。

【0159】

次いで、前記温度で7時間保持して熱処理を遂行した後、反応器の内部温度を常温(20~25)に調節して Al_2O_3 粒子及びその還元生成物である Al_2O_z ($0 < z < 3$)粒子がグラフェンに埋め込まれたアンドロッド複合体を得た。

10

【0160】

アンドロッド複合体が含むアルミナ含量は、60wt%であった。

【0161】

比較製造例1: $SiO_2@Gr$ 複合体

【0162】

SiO_2 粒子(平均粒径: 約15nm)を反応器内に位置させた後、反応器内で CH_4 を約300sccm、1atmにおいて約30分間供給した条件で反応器の内部温度を1000に上昇させた。

20

【0163】

次いで、前記温度で7時間保持して熱処理を遂行した後、反応器の内部温度を常温(20~25)に調節して SiO_2 粒子及びその還元生成物である SiO_y ($0 < y < 2$)粒子がグラフェンに埋め込まれた複合体を得た。

【0164】

(複合正極活物質の製造)

実施例1: $Al_2O_3@Gr$ 複合体0.4wt%(アルミナ0.24wt%)コーティング大径NCA91及び $Al_2O_3@Gr$ 複合体0.4wt%(アルミナ0.24wt%)コーティング小径NCA91

【0165】

平均粒径17 μ mの大径 $LiNi_{0.91}Co_{0.05}Al_{0.04}O_2$ (以下、大径NCA91と称する)と製造例1で準備された複合体をノビルタミキサー(Nobilta Mixer, Hosokawa, Japan)を用いて約1000~2000rpmの回転数で約5~30分間ミリングを実施して第1コア/シェル構造体を得た。大径NCAと製造例1によって得た複合体の混合重量比は、99.6:0.4であった。

30

【0166】

平均粒径3.5 μ mの小径 $LiNi_{0.91}Co_{0.05}Al_{0.04}O_2$ (以下、小径NCA91と称する)と製造例1で準備された複合体をノビルタミキサー(Nobilta Mixer, Hosokawa, Japan)を用いて約1000~2000rpmの回転数で約5~30分間ミリングを実施して第2コア/シェル構造体を得た。小径NCAと製造例1によって得た複合体の混合重量比は、99.6:0.4であった。

40

【0167】

第1コア/シェル構造体と第2コア/シェル構造体を7:3重量比で混合して複合正極活物質を製造した。

【0168】

粒径分析器(particle size analyzer(PSA))を使用して粒度分布を測定した結果、バイモダル粒度分布を有することを確認した。

【0169】

実施例2: $Al_2O_3@Gr$ 複合体0.4wt%(アルミナ0.24wt%)コーティング大径NCA91及びbare小径NCA91

50

【0170】

平均粒径17 μ mの大径LiNi_{0.91}Co_{0.05}Al_{0.04}O₂(以下、大径NCA91と称する)と製造例1で準備された複合体をノビルタミキサー(Nobilta Mixer, Hosokawa, Japan)を用いて約1000~2000rpmの回転数で約5~30分間ミリングを実施して第1コア/シェル構造体を得た。大径NCAと製造例1によって得た複合体の混合重量比は、99.6:0.4であった。

【0171】

平均粒径3.5 μ mの小径LiNi_{0.91}Co_{0.05}Al_{0.04}O₂(以下、小径NCA91と称する)をそのまま使用した。

【0172】

第1コア/シェル構造体と小径NCAを7:3重量比で混合して複合正極活物質を製造した。

【0173】

粒径分析器(particle size analyzer(PSA))を使用して粒度分布を測定した結果、バイモダル粒度分布を有することを確認した。

【0174】

実施例3: bare大径NCA91及びAl₂O₃@Gr複合体0.4wt%(アルミナ0.24wt%)コーティング小径NCA91

【0175】

平均粒径17 μ mの大径LiNi_{0.91}Co_{0.05}Al_{0.04}O₂(以下、大径NCA91と称する)をそのまま使用した。

【0176】

平均粒径3.5 μ mの小径LiNi_{0.91}Co_{0.05}Al_{0.04}O₂(以下、小径NCA91と称する)と製造例1で準備された複合体をノビルタミキサー(Nobilta Mixer, Hosokawa, Japan)を用いて約1000~2000rpmの回転数で約5~30分間ミリングを実施して第2コア/シェル構造体を得た。小径NCAと製造例1によって得た複合体の混合重量比は、99.6:0.4であった。

【0177】

大径NCAと第2コア/シェル構造体を7:3重量比で混合して複合正極活物質を製造した。

【0178】

粒径分析器(particle size analyzer(PSA))を使用して粒度分布を測定した結果、バイモダル粒度分布を有することを確認した。

【0179】

比較例1: bare大径NCA91単独

【0180】

平均粒径17 μ mの大径NCAをそのまま複合正極活物質として使用した。

【0181】

粒径分析器(particle size analyzer(PSA))を使用して粒度分布を測定した結果、モノモダル粒度分布を有することを確認した。

【0182】

比較例2: SiO₂@Gr複合体0.4wt%(シリカ0.24wt%)コーティング大径NCA91及び: SiO₂@Gr複合体0.4wt%(シリカ0.24wt%)コーティング小径NCA91

【0183】

製造例1で製造されたAl₂O₃@Gr複合体の代わりに、比較製造例1で製造されたSiO₂@Gr複合体を使用したことを除いては、実施例1と同じ方法で複合正極活物質を製造した。

【0184】

(リチウム電池(half cell)の製造)

10

20

30

40

50

実施例 4

(正極の製造)

実施例 1 で製造された複合正極活物質、炭素導電材(Denka Black)、及びポリフッ化ビニリデン(PVDF)を96:2:2の重量比で混合した混合物をN-メチルピロリドン(NMP)と共に、メノウ乳鉢で混合してスラリーを製造した。

【0185】

15 μm厚さのアルミニウム集電体上に前記スラリーをバーコーティング(bar coating)し、常温で乾燥させた後、真空、120 の条件で再度乾燥させ、圧延及びパンチングして60 μm厚さの正極板を製造した。

【0186】

(コインセルの製造)

前記で製造された正極板を使用してリチウム金属を相対電極とし、PTFE隔離膜(separator)と1.15M LiPF₆がEC(エチレンカーボネート)+EMC(エチルメチルカーボネート)+DMC(ジメチルカーボネート)(2:4:4体積比)に溶解している溶液を電解質として使用してコインセルをそれぞれ製造した。

【0187】

実施例 5 ないし 6

実施例 1 で製造された複合正極活物質の代わりに、実施例 2 ないし 3 で準備された複合正極活物質をそれぞれ使用したことを除いては、実施例 4 と同じ方法でコインセルを製造した。

【0188】

比較例 3 ないし 4

実施例 1 で製造された複合正極活物質の代わりに、比較例 1 ないし 2 で準備された複合正極活物質をそれぞれ使用したことを除いては、実施例 4 と同じ方法でコインセルを製造した。

【0189】

評価例 1 : XPS スペクトル評価

【0190】

製造例 1 で製造されたアンドロイド複合体の製造過程で経時的なQuantum 2000(Physical Electronics)を使用してXPSスペクトルを測定した。昇温前、1分経過後、5分経過後、30分経過後、1時間経過後及び4時間経過後の試料に対するC 1s オービタル及びAl 2p オービタルのXPSスペクトルをそれぞれ測定した。昇温初期には、Al 2p オービタルに対するピークのみ示され、C 1s オービタルに対するピークは示されていない。

【0191】

30分経過後には、C 1s オービタルに対するピークが鮮明に示され、Al 2p オービタルに対するピークの大きさが顕著に減少した。

【0192】

30分経過後には、284.5 eV 近傍でグラフェンの成長によるC-C結合及びC=C結合に起因したC 1s オービタルに対するピークが鮮明に示された。

【0193】

反応時間が経過することにより、アルミニウムの酸化数が減少し、Al 2p オービタルのピーク位置がさらに低い結合エネルギー(binding energy, eV)側にシフトした。

【0194】

したがって、反応が進むことにより、Al₂O₃ 粒子上にグラフェンが成長し、Al₂O₃ の還元生成物であるAl₂O_x (0 < x < 3) が生成されることを確認した。

【0195】

参考製造例 1 で製造された複合体試料の10個領域でのXPS分析結果を通じて炭素及びアルミニウムの平均含量を測定した。測定結果に対して各領域別アルミニウム含量の偏差(deviation)を計算した。アルミニウム含量の偏差を平均値に対する百分率で示し、そ

10

20

30

40

50

れを均一度(uniformity)と称した。アルミニウム含量の偏差の平均値に対する百分率、すなわち、アルミニウム含量の均一度(uniformity)は、1%であった。したがって、参考製造例1で製造された複合体内にアルミナが均一に分布されることを確認した。

【0196】

評価例2：SEM、HR-TEM及びSEM-EDAX分析

【0197】

製造例1で製造された複合体、実施例1で製造された複合正極活物質及び比較例1のbare NCAに対する走査電子顕微鏡、高解像度透過電子顕微鏡及びEDAX分析を遂行した。

【0198】

SEM-EDAX分析時、Philips社のFEI Titan80-300を使用した。

【0199】

製造例1で製造された複合体は、 Al_2O_3 粒子及びその還元生成物である Al_2O_z ($0 < z < 3$)粒子がグラフェンに埋め込まれた構造を有することを示す。 Al_2O_3 粒子及び Al_2O_z ($0 < z < 3$)のうちから選択された1つ以上の粒子の外郭にグラフェン層が配置されることを確認した。 Al_2O_3 粒子及び Al_2O_z ($0 < z < 3$)のうちから選択された1つ以上の粒子は、グラフェンマトリックス内に均一に分散された。 Al_2O_3 粒子及び Al_2O_z ($0 < z < 3$)粒子のうち1つ以上の粒径は、約20nmであった。製造例1で製造された複合体の粒径は、約100nm~200nmであった。

【0200】

実施例1で製造された複合正極活物質においてNCAコア上に、グラフェンを含む複合体によって形成されたシェル(shell)が配置されることを確認した。

【0201】

比較例1のbare NCA及び実施例1で製造された複合正極活物質に対するSEM-EDAX分析を実施した。

【0202】

比較例1のbare NCA複合正極活物質の表面に比べて、実施例1の複合正極活物質の表面に分布されたアルミニウム(Al)の濃度が増加することを確認した。

【0203】

したがって、実施例1の複合正極活物質においてNCAコア上に製造例1で製造された複合体が均一にコーティングされてシェル(shell)を形成することを確認した。

【0204】

評価例3：ペレット密度測定

【0205】

実施例1ないし3及び比較例1で製造された複合正極活物質に対してペレット密度を測定し、その結果を下記表1に示した。

【0206】

直径1cmの円形モールド内に実施例1ないし3及び比較例1で製造された正極活物質1gをそれぞれ投入し、 1000kgf/cm^2 圧力を加えて得られたペレット形態を有する正極活物質の体積当たりの質量で密度を測定した。

【0207】

10

20

30

40

50

【表 1】

	ペレット密度 [g/cc]
実施例1: Al ₂ O ₃ @Gr 複合体 0.4wt% コーティング/大径 NCA91コア及び小径 NCAコア	3.7
実施例2: Al ₂ O ₃ @Gr 複合体 0.4wt% コーティング/大径 NCA91コア及びbare小径NCAコア	3.7
実施例3: Al ₂ O ₃ @Gr 複合体 0.4wt% コーティング/小径 NCA91コア及びbare大径NCAコア	3.8
比較例1: Bare大径NCA91 単独	3.3

10

【0208】

表 1 に示されたように、パイモダル粒度分布を有する実施例 1 ないし 3 の複合正極活物質は、モノモダル粒度分布を有する比較例 1 の複合正極活物質に比べて、ペレット密度が増加した。

【0209】

したがって、実施例 1 ないし 3 の複合正極活物質を含むリチウム電池は、比較例 1 の複合正極活物質を含むリチウム電池に比べて、向上したエネルギー密度を提供することを確認した。

20

【0210】

評価例 4 : 常温 (25) での充放電特性評価

【0211】

実施例 4 ないし 6、比較例 3 ないし 4 で製造されたりチウム電池を 25 で 0.1 C rate の電流で電圧が 4.4 V (vs . Li) に至るまで定電流充電し、引き続き、定電圧モードで 4.4 V を保持しながら、0.05 C rate の電流でカットオフ (cut-off) した。次いで、放電時に電圧が 2.8 V (vs . Li) に至るまで 0.1 C rate の定電流で放電した (化成 (formation) サイクル) 。

【0212】

化成サイクルを経たりチウム電池を 25 で 0.2 C rate の電流で電圧が 4.4 V (vs . Li) に至るまで定電流充電し、引き続き、定電圧モードで 4.4 V を保持しながら、0.05 C rate の電流でカットオフ (cut-off) した。次いで、放電時に電圧が 2.8 V (vs . Li) に至るまで 0.2 C rate の定電流で放電した (第 1 サイクル) 。そのようなサイクルを第 50 サイクルまで同一条件で繰り返した (50 回反復) 。

30

【0213】

全ての充放電サイクルにおいて 1 回の充電 / 放電サイクル後、10 分間の停止時間を置いた。常温充放電実験結果の一部を下記表 1 に示した。初期効率は、下記数式 1 で定義され、容量維持率は、下記数式 2 で定義される。

【0214】

< 数式 1 >

初期効率 [%] = [第 1 サイクルでの放電容量 / 第 1 サイクルでの充電容量] X 100

40

【0215】

< 数式 2 >

容量維持率 [%] = [第 50 サイクルでの放電容量 / 第 1 サイクルでの放電容量] X 100

【0216】

評価例 5 : 常温充放電前後の直流内部抵抗 (DC-IR, Direct Current Internal Resistance) 評価

【0217】

実施例 4 ないし 6、比較例 3 ないし 4 で製造されたりチウム電池に対して、常温充放電

50

評価前及び常温充放電評価後に、直流内部抵抗 (DC - IR) を下記方法で測定した。

【0218】

第1サイクルで0.5Cの電流でSOC(state of charge)50%の電圧まで充電した後、0.02Cでカットオフした後、10分間休止させた後、

0.5Cで30秒間定電流放電した後、30秒間休止させた後、0.5Cで30秒定電流充電させ、10分間休止させ、

1.0Cで30秒間定電流放電した後、30秒間休止させた後、0.5Cで1分定電流充電させ、10分間休止させ、

2.0Cで30秒間定電流放電した後、30秒間休止させた後、0.5Cで2分定電流充電させ、10分間休止させ、

3.0Cで30秒間定電流放電した後、30秒間休止させた後、0.5Cで3分定電流充電させ、10分間休止させた。

【0219】

それぞれのC-rateで定電流放電する間の平均電圧変化 (V) 及び平均電流変化 (I) の比率から直流内部抵抗 (DC - IR、 $R = V / I$) を計算し、それらの平均値を測定値とした。

【0220】

測定された高温充放電評価前の直流内部抵抗及び常温充放電評価後の直流内部抵抗の一部を下記表2に示した。

【0221】

【表2】

	初期 効率 [%]	容量 維持率 [%]	初期 DC-IR [ohm]	100 サイクル後 DC-IR [ohm]
実施例4: Al ₂ O ₃ @Gr 複合体 0.4wt% コーティング/大径 NCA91コア及び 小径 NCAコア	90.7	91.7	5.8	11.2
実施例5: Al ₂ O ₃ @Gr 複合体 0.4wt% コーティング/大径 NCA91コア及び bare小径NCAコア	90.6	91.4	6.2	11.8
実施例6: Al ₂ O ₃ @Gr 複合体 0.4wt% コーティング/小径 NCA91コア及び bare大径NCAコア	91.1	92.3	4.4	8.6
比較例3: Bare大径NCA91 単独 (no コーティング)	88.9	85.8	5.5	15.7

【0222】

表2に示されたように、実施例4ないし6のリチウム電池は、比較例3のリチウム電池に比べて、初期効率及び常温寿命特性が向上した。

【0223】

表に示されていないが、比較例4のリチウム電池も、実施例4ないし6のリチウム電池に比べて、常温寿命特性に劣っていた。

【0224】

また、実施例4ないし6のリチウム電池は、比較例3のリチウム電池に比べて、常温充放電後の直流内部抵抗の増加が顕著に抑制された。

【0225】

評価例6：高温 (45 充放電特性評価)

【0226】

実施例4ないし6、比較例3ないし4で製造されたリチウム電池を25 で0.2C

rateの電流で電圧が4.4V (vs. Li) に至るまで定電流充電し、引き続き、定電圧モードで4.4Vを保持しながら、0.05C rateの電流でカットオフ(cut-off)した。次いで、放電時に電圧が2.8V (vs. Li) に至るまで0.2C rateの定電流で放電した(化成(formation)サイクル)。

【0227】

化成サイクルを経たりチウム電池を45で0.2C rateの電流で電圧が4.4V (vs. Li) に至るまで定電流充電し、引き続き、定電圧モードで4.4Vを保持しながら0.05C rateの電流でカットオフ(cut-off)した。次いで、放電時に電圧が2.8V (vs. Li) に至るまで0.2C rateの定電流で放電した(第1サイクル)。このようなサイクルを第100サイクルまで同一条件で繰り返した(100回反復)。

10

【0228】

全ての充放電サイクルで1回の充電/放電サイクル後、10分間の停止時間を置いた。

【0229】

高温充放電実験結果の一部を下記表3に示した。容量維持率は、下記数式3で定義される。

【0230】

<数式3>

容量維持率 [%] = [第100サイクルでの放電容量 / 第1サイクルでの放電容量] × 100

20

【0231】

【表3】

	高温容量維持率 [%]
実施例4: Al ₂ O ₃ @Gr 複合体 0.4wt% コーティング / 大径 NCA91コア及び小径 NCAコア	73.1
実施例5: Al ₂ O ₃ @Gr 複合体 0.4wt% コーティング / 大径 NCA91コア及びbare小径NCAコア	71.3
実施例6: Al ₂ O ₃ @Gr 複合体 0.4wt% コーティング / 小径 NCA91コア及びbare大径NCAコア	74.6
比較例3: Bare大径NCA91 単独 (no コーティング)	50.5

30

【0232】

表3に示されたように、実施例4ないし6のリチウム電池は、比較例3のリチウム電池に比べて、高温寿命特性が向上した。

【0233】

表3に示されていないが、実施例4ないし6のリチウム電池に比べて、比較例4のリチウム電池の高温寿命特性が顕著に低下した。

40

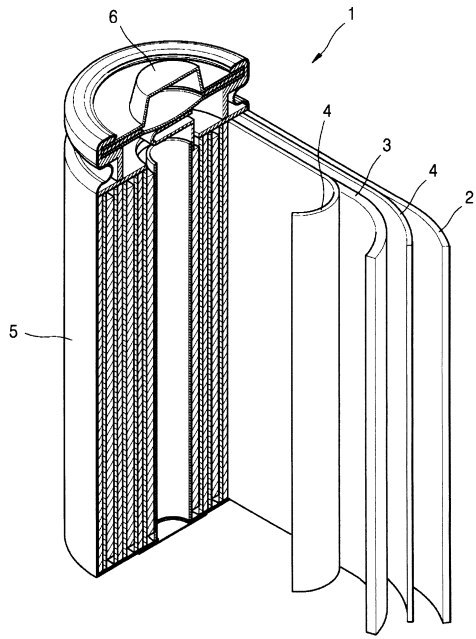
【産業上の利用可能性】

【0234】

一側面によれば、複合正極活物質が、大径のリチウム遷移金属酸化物及び小径のリチウム遷移金属酸化物のうち1つ以上のコア上に第1金属酸化物と炭素系材料を含むシェルを配置することにより、リチウム電池の高温サイクル特性が向上し、内部抵抗の増加が抑制される。

50

【図面】
【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- ヨンイン - シ, ギフン - ク, ゴンセ - 口, 150 - 20
(72)発明者 ソン, イン ヒョク
大韓民国, 17084, ギョンギ - ド, ヨンイン - シ, ギフン - ク, ゴンセ - 口, 150 - 20
(72)発明者 カピロウ, アンドレイ
大韓民国, 17084, ギョンギ - ド, ヨンイン - シ, ギフン - ク, ゴンセ - 口, 150 - 20
(72)発明者 キム, ギュ ソン
大韓民国, 17084, ギョンギ - ド, ヨンイン - シ, ギフン - ク, ゴンセ - 口, 150 - 20
(72)発明者 マ, サン グク
大韓民国, 17084, ギョンギ - ド, ヨンイン - シ, ギフン - ク, ゴンセ - 口, 150 - 20
(72)発明者 チョ, ソン ニム
大韓民国, 17084, ギョンギ - ド, ヨンイン - シ, ギフン - ク, ゴンセ - 口, 150 - 20
審査官 守安 太郎
(56)参考文献 特開2015 - 170476 (JP, A)
特開2012 - 169217 (JP, A)
特表2021 - 506080 (JP, A)
特表2020 - 537316 (JP, A)
特開2015 - 130340 (JP, A)
特開2013 - 077421 (JP, A)
特開2021 - 190430 (JP, A)
(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01M 4/13 - 4/62
H01M 10/05 - 10/0587
H01M 10/36 - 10/39