

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-531901

(P2017-531901A)

(43) 公表日 平成29年10月26日(2017. 10. 26)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/525 (2010.01)	H O 1 M 4/525	4 G O 4 8
H O 1 M 4/36 (2006.01)	H O 1 M 4/36	C 5 H O 5 O
H O 1 M 4/505 (2010.01)	H O 1 M 4/36	E
C O 1 G 51/00 (2006.01)	H O 1 M 4/505	A
	C O 1 G 51/00	
	審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 33 頁)	

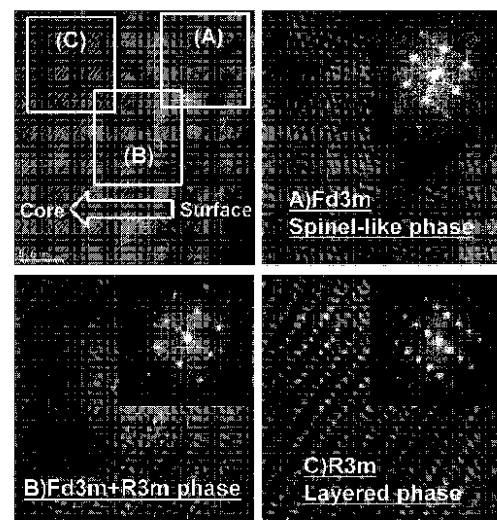
(21) 出願番号	特願2017-517286 (P2017-517286)	(71) 出願人	500239823
(86) (22) 出願日	平成27年10月2日 (2015. 10. 2)		エルジー・ケム・リミテッド
(85) 翻訳文提出日	平成29年3月30日 (2017. 3. 30)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
(86) 国際出願番号	PCT/KR2015/010456		ンボーグ, ヨイードロ 128
(87) 国際公開番号	W02016/053056	(74) 代理人	100110364
(87) 国際公開日	平成28年4月7日 (2016. 4. 7)		弁理士 実広 信哉
(31) 優先権主張番号	10-2014-0133466	(74) 代理人	100122161
(32) 優先日	平成26年10月2日 (2014. 10. 2)		弁理士 渡部 崇
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(72) 発明者	ミン・ソク・カン
(31) 優先権主張番号	10-2014-0133473		大韓民国・テジョン・34122・ユソン
(32) 優先日	平成26年10月2日 (2014. 10. 2)		ーグ・ムンジーロ・188・エルジー・ケ
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		ム・リサーチ・パーク
(31) 優先権主張番号	10-2015-0138718		
(32) 優先日	平成27年10月1日 (2015. 10. 1)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

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

(57) 【要約】

本発明は、リチウム二次電池用正極活物質、この製造方法及びこれを含むリチウム二次電池に関し、前記正極活物質は、リチウムコバルト酸化物の粒子；及び前記リチウムコバルト酸化物の粒子の表面上に位置する表面処理層を含み、前記リチウムコバルト酸化物の粒子は、粒子の表面側に Li/Co のモル比が1未満であり、空間群が $Fd-3m$ に属し、立方晶系の結晶構造を有するリチウム欠乏のリチウムコバルト酸化物を含み、また、前記表面処理層は、遷移金属及び13族元素からなる群より選択される何れか一つまたは2以上の元素を含むリチウム化合物を含むことにより、電解液との副反応が抑制され、高い充填密度を有して高容量特性とともに改善したレート特性及び初期容量特性を表すことができ、また、リチウム伝導性に優れて、優秀な出力特性及び寿命特性を表すことができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムコバルト酸化物の粒子；及び

前記リチウムコバルト酸化物の粒子の表面上に位置する表面処理層を含み、

前記リチウムコバルト酸化物の粒子は、粒子の表面側に Li/Co のモル比が 1 未満であり、空間群が $\text{Fd}-3\text{m}$ に属し、立方晶系の結晶構造を有するリチウム欠乏のリチウムコバルト酸化物を含み、

前記表面処理層は、遷移金属及び 13 族元素からなる群より選択される何れか一つまたは 2 以上の元素を含むリチウム化合物を含むものであるリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 2】

10

前記表面処理層は、スピネル型結晶構造を有するリチウム遷移金属酸化物を含むものである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 3】

前記リチウム遷移金属酸化物は、 LiCo_2O_4 、 LiMn_2O_4 、 LiNi_2O_4 、 $\text{LiNi}_m\text{Mn}_{2-m}\text{O}_4$ （このとき、 $0 < m < 2$ ）、及び $\text{LiNi}_m\text{Mn}_n\text{Co}_{2-m-n}\text{O}_4$ （このとき、 $0 < m < 2$ 、 $0 < n < 2$ であり、 $0 < m+n < 2$ である）からなる群より選択される何れか一つまたは 2 以上の混合物を含むものである、請求項 2 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 4】

前記リチウム遷移金属酸化物は、正極活物質の総重量に対し 0.01 から 20 重量％で含まれるものである、請求項 2 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

20

【請求項 5】

前記表面処理層は、ホウ酸リチウム系化合物を含むものである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 6】

前記ホウ酸リチウム系化合物は、 LiBO_2 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 及び LiB_3O_6 からなる群より選択される何れか一つまたは 2 以上の混合物を含むものである、請求項 5 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 7】

前記ホウ酸リチウム系化合物は、正極活物質の総重量に対し 0.01 から 0.1 重量％で含まれるものである、請求項 5 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

30

【請求項 8】

前記表面処理層は、前記リチウムコバルト酸化物の粒子の平均粒径に対し 0.001 から 1 の厚さ比で形成されるものである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

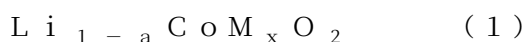
【請求項 9】

前記リチウムコバルト酸化物の粒子は、粒子の表面、及び前記粒子の表面から中心までの距離（ r ）に対し、粒子の表面から 0％以上で 100％未満の距離に該当する領域内にリチウム欠乏のリチウムコバルト酸化物を含むものである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

40

【請求項 10】

前記リチウム欠乏のリチウムコバルト酸化物は、下記化学式（1）の第 1 リチウムコバルト酸化物を含むものである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。



（前記化学式（1）で、 M は、 W 、 Mo 、 Zr 、 Ti 、 Mg 、 Ta 、 Al 、 Fe 、 V 、 Cr 、 Ba 、 Ca 及び Nb からなる群より選択されるいずれか一つまたは 2 以上の金属元素を含み、 a は $0 < a \leq 0.05$ 、 x は $0 \leq x \leq 0.02$ である。）

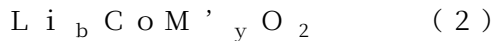
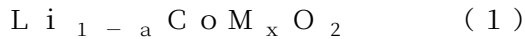
【請求項 11】

前記リチウムコバルト酸化物の粒子は、コア部及び前記コア部の表面上に位置するシェル部のコア-シェル構造を有し、

50

前記シェル部は、下記化学式（１）の第１リチウムコバルト酸化物を含み、

前記コア部は、下記化学式（２）の第２リチウムコバルト酸化物を含むものである、請求項１に記載のリチウム二次電池用正極活物質。



（前記化学式（１）及び（２）で、M及びM'は、それぞれ独立的にW、Mo、Zr、Ti、Mg、Ta、Al、Fe、V、Cr、Ba、Ca及びNbからなる群より選択されるいずれか一つまたは２以上の金属元素を含み、 a 、 b 、 x 及び y は、 $0 < a \leq 0.05$ 、 $1 \leq b \leq 1.2$ 、 $0 \leq x \leq 0.02$ 及び $0 \leq y \leq 0.02$ である。）

【請求項１２】

前記第１リチウムコバルト酸化物は空間群がFd-3mに属し、立方晶系の結晶構造を有し、

前記第２リチウムコバルト酸化物は層状結晶構造を有するものである、請求項１１に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項１３】

前記シェル部は、リチウムコバルト酸化物粒子の表面から中心までの距離に対し、表面から０％から９９％の距離に該当する領域のものである、請求項１１に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項１４】

前記コア部とシェル部は、 $1:0.01$ から $1:0.1$ の厚さ比を有するものである、請求項１１に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項１５】

前記コア部及びシェル部は、それぞれリチウムコバルト酸化物の粒子の中心に行くほど増加する濃度勾配で分布するリチウムを含むものである、請求項１１に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項１６】

前記コア部内でのリチウムの濃度勾配の傾斜度とシェル部内でのリチウムの濃度勾配の傾斜度とは、互いに同一であるか、または互いに異なる傾斜度の値を有するものである、請求項１１に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項１７】

前記コア部は、シェル部に比べて高い濃度のリチウムを含み、

前記コア部及びシェル部のうち少なくとも一つは、当該領域内で一つの濃度値で存在するリチウムを含むものである、請求項１１に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項１８】

前記リチウムコバルト酸化物の粒子の表面から中心に行くほどリチウムが漸進的に増加する濃度勾配で分布し、

前記化学式（１）及び（２）で、 a は $0 < a \leq 0.05$ の範囲内で粒子の中心に行くほど減少し、 b は $1 \leq b \leq 1.2$ の範囲内で粒子の中心に行くほど増加するものである、請求項１１に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項１９】

$3\mu\text{m}$ から $50\mu\text{m}$ の平均粒径を有する単一体構造のものである、請求項１に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項２０】

充電及び放電に伴う電圧プロファイルの測定時、 4.0V から 4.2V の電圧区間で変曲点を有するものである、請求項１に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項２１】

コバルト原料物質及びリチウム原料物質を $1 \leq \text{Li}/\text{Co}$ モル比になるようにする量で混合した後、１次熱処理して第２リチウムコバルト酸化物の粒子を準備する段階、

前記第２リチウムコバルト酸化物の粒子に対し、コバルト原料物質及びリチウム原料物質を $0 < \text{Li}/\text{Co}$ モル比 < 1 になるようにする量で混合した後、２次熱処理して、粒子

10

20

30

40

50

の表面側にリチウム欠乏の第 1 リチウムコバルト酸化物を含むリチウムコバルト酸化物の粒子を準備する段階、及び

前記リチウムコバルト酸化物の粒子の表面上に、遷移金属及び 13 族元素からなる群より選択される何れか一つまたは 2 以上の元素を含むリチウム化合物を含む表面処理層を形成する段階を含み、

前記リチウム欠乏の第 1 リチウムコバルト酸化物は、 Li/Co のモル比が 1 未満であり、空間群が $Fd-3m$ に属し、立方晶系の結晶構造を有するものである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 22】

前記第 2 リチウムコバルト酸化物の粒子の準備段階で、コバルト原料物質及びリチウム原料物質の混合時に W 、 Mo 、 Zr 、 Ti 、 Mg 、 Ta 、 Al 、 Fe 、 V 、 Cr 、 Ba 、 Ca 及び Nb からなる群より選択されるいずれか一つまたは 2 以上の金属元素含有の原料物質を添加する工程をさらに含む、請求項 21 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 23】

前記第 2 リチウムコバルト酸化物の粒子の準備段階は、コバルト原料物質及びリチウム原料物質を $1 \leq Li/Co \text{ モル比} \leq 1.2$ になるようにする量で混合した後、 $800^\circ C$ から $1100^\circ C$ で熱処理して実施されるものである、請求項 21 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 24】

前記 2 次熱処理は、 $800^\circ C$ から $1100^\circ C$ で加熱処理して実施されるものである請求項 21 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 25】

前記第 2 リチウムコバルト酸化物に対するコバルト原料物質及びリチウム原料物質の混合時、 W 、 Mo 、 Zr 、 Ti 、 Mg 、 Ta 、 Al 、 Fe 、 V 、 Cr 及び Nb からなる群より選択される何れか一つまたは 2 以上の金属元素含有の原料物質を添加する工程をさらに含む、請求項 21 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 26】

前記表面処理層の形成段階は、前記リチウムコバルト酸化物の粒子を、遷移金属及び 13 族元素からなる群より選択される何れか一つまたは 2 以上の元素を含むリチウム化合物またはその前駆体と混合した後、 $650^\circ C$ から $800^\circ C$ の温度で熱処理する方法によって実施されるものである、請求項 21 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 27】

請求項 1 から請求項 20 の何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 28】

請求項 27 に記載の正極を含むリチウム二次電池。

【請求項 29】

請求項 28 に記載のリチウム二次電池を単位セルで含む電池モジュール。

【請求項 30】

請求項 29 に記載の電池モジュールを含む電池パック。

【請求項 31】

中大型デバイスの電源として用いられるものである、請求項 30 に記載の電池パック。

【請求項 32】

前記中大型デバイスが、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、プラグインハイブリッド電気自動車及び電力貯蔵用システムからなる群より選択されるものである、請求項 31 に記載の電池パック。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

(関連出願との相互引用)

本出願は、2014年10月2日付韓国特許出願第2014-0133466号及び第2014-0133473号、及び2015年10月1日付韓国特許出願第2015-0138718号に基づいた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ている全ての内容は本明細書の一部として含まれる。

(技術分野)

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

【背景技術】

【0002】

10

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の二次電池の需要が急激に増加している。このような二次電池のうち、高いエネルギー密度と電圧を有し、サイクル寿命が長く、自己放電率が低いリチウム二次電池が商用化されて広く用いられている。

【0003】

しかし、リチウム二次電池は、充放電の反復に伴って寿命が急速に短縮するという問題点がある。特に、高温ではこのような問題がさらに深刻である。このような理由は、電池内部の水分やその他の影響によって電解質が分解されるか活物質が劣化し、さらに、電池の内部抵抗が増加して発生する現象のためである。

【0004】

20

これに伴い、現在活発に研究／開発されて用いられているリチウム二次電池用正極活物質は層状構造の LiCoO_2 である。 LiCoO_2 は、合成が容易で、寿命特性を含めた電気化学的性能に優れて最も多く用いられているが、構造的な安定性が低いため、電池の高容量化技術に適用されるには限界がある。

【0005】

これを代替するための正極活物質として、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ などの多様なリチウム遷移金属酸化物が開発された。このうち、 LiNiO_2 の場合、高い放電容量の電池特性を表すとの利点があるが、簡単な固相反応では合成が難しく、熱的安定性及びサイクル特性が低いという問題点がある。さらに、 LiMnO_2 、または LiMn_2O_4 などのリチウムマンガン系酸化物は熱的安定性に優れ、価格が低廉であるとの利点があるが、容量が小さく、高温特性が低いという問題点がある。特に、 LiMn_2O_4 の場合、低価の製品に一部商品化されているが、 Mn^{3+} による構造変形(Jahn-Teller distortion)のため寿命特性が不良である。さらに、 LiFePO_4 は、低い価格と優秀な安全性のため、現在ハイブリッド自動車(hybrid electric vehicle、HEV)用として多くの研究が行われているが、低い導電度によって他の分野への適用は難しい実情である。

30

【0006】

このような事情により、 LiCoO_2 の代替正極活物質として最近最も脚光を浴びている物質は、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ (ここで、前記 x 、 y 、 z は、それぞれ独立的な酸化物組成元素の原子分率であって、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y \leq 1$ 、 $0 < z \leq 1$ 、 $0 < x + y + z \leq 1$ である)である。この材料は、 LiCoO_2 より廉価で、高容量及び高電圧に使用可能な利点があるが、レート特性及び高温での寿命特性が不良な欠点を有している。よって、リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物の構造安定性を高めるために酸化物内に含まれる遷移金属の含量に比べ Li の含量を高く含ませて用いている。

40

【0007】

最近、携帯電話及びタブレットPCのような携帯用機器の更なる小型化に伴い、これに適用される電池に対しても、小型化とともに高容量化及びエネルギー化が求められている。電池の単位体積当たりのエネルギーを高めるためには、活物質の充填密度(packi

50

ng density) を高めるか電圧を高めなければならない。さらに、充填密度を高めるためには、粒子の大きい活物質を用いる方がよい。しかし、このような大きい粒子の活物質は表面積が相対的に狭いため、電解液と接触する活性面積 (active area) もまた狭い。このような狭い活性面積は速度論的 (kinetically) に不利に作用するので、相対的に低いレート特性と初期容量を表す。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明が解決しようとする第1技術的課題は、電解液との副反応が抑制され、高い充填密度を有して高容量特性とともに改善したレート特性及び初期容量特性を表すことができ、また、リチウム伝導性に優れて、改善した出力特性及び寿命特性を表すことができるリチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法を提供することである。

10

【0009】

本発明が解決しようとする第2技術的課題は、前記正極活物質を含む正極、リチウム二次電池、電池モジュール及び電池パックを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

前記課題を解決するため、本発明の一実施形態によれば、

リチウムコバルト酸化物の粒子；及び

前記リチウムコバルト酸化物の粒子の表面上に位置する表面処理層を含み、

20

前記リチウムコバルト酸化物の粒子は、粒子の表面側に Li/Co のモル比が1未満であり、空間群が $Fd-3m$ に属し、立方晶系の結晶構造を有するリチウム欠乏のリチウムコバルト酸化物を含み、

前記表面処理層は、遷移金属及び13族元素からなる群より選択される何れか一つまたは2以上の元素を含むリチウム化合物を含むものであるリチウム二次電池用正極活物質を提供する。

【0011】

本発明の他の一実施形態によれば、コバルト原料物質及びリチウム原料物質を $1 \leq Li/Co$ モル比になるようにする量で混合した後、1次熱処理して第2リチウムコバルト酸化物の粒子を準備する段階、前記第2リチウムコバルト酸化物の粒子に対する2次熱処理を1回以上行い、粒子の表面側にリチウム欠乏の第1リチウムコバルト酸化物を含むリチウムコバルト酸化物の粒子を準備する段階、及び前記リチウムコバルト酸化物の粒子の表面上に、遷移金属及び13族元素からなる群より選択される何れか一つまたは2以上の元素を含むリチウム化合物を含む表面処理層を形成する段階を含み、前記第1リチウムコバルト酸化物は Li/Co のモル比が1未満であり、空間群が $Fd-3m$ に属し、立方晶系の結晶構造を有するものである、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。

30

【0012】

本発明のさらに他の一実施形態によれば、前記正極活物質を含む正極、そして前記正極を含むリチウム二次電池を提供する。

40

【0013】

併せて、本発明のさらに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として含む電池モジュールを提供する。

【0014】

さらに進んで、本発明の他の一実施形態によれば、前記電池モジュールを含む電池パックを提供する。

【0015】

その他、本発明の実施形態等の具体的な事項は、下記詳細な説明に含まれている。

【発明の効果】

【0016】

50

本発明に係るリチウム二次電池用正極活物質は、電解液との副反応が抑制され、高い充填密度を有して高容量特性とともに改善したレート特性及び初期容量特性を表すことができ、また、リチウム伝導性に優れて、優秀な出力特性及び寿命特性を表すことができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

本明細書の次の図面等は、本発明の好ましい実施形態を例示するものであり、前述した発明の内容とともに本発明の技術思想をさらに理解させる役割を担うものなので、本発明は、そのような図面に記載の事柄にのみ限定して解釈されてはならない。

【0018】

【図1】製造例11で製造したリチウムコバルト酸化物の粒子に対し、アトムプローブトモグラフィー (atom probe tomography、APT) を利用して粒子の表面側でのリチウム分布を観察した写真である。

【図2】製造例11で製造したリチウムコバルト酸化物の粒子に対し、透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy、TEM) を利用して観察した結晶構造の写真である。

【図3】製造例1及び比較例1で製造した正極活物質をそれぞれ含むリチウム二次電池に対する充放電の際、初期の充放電特性を観察したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明に対する理解を助けるため、本発明をさらに詳しく説明する。

【0020】

本明細書及び特許請求の範囲に用いられた用語や単語は、通常のかつ辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は自己の発明を最善の方法で説明するため、用語の概念を適宜定義することができるという原則に即し、本発明の技術的思想に適合する意味と概念として解釈されなければならない。

【0021】

本発明は、正極活物質の製造時、リチウムコバルト酸化物粒子の外部、すなわち、表面側にリチウムイオンの3次元的移动が可能なりチウム欠乏 (lithium deficient) 構造を形成し、また、前記リチウムコバルト酸化物粒子の表面上に、遷移金属及び13族元素からなる群より選択される何れか一つまたは2以上の元素を含むリチウム化合物を含む表面処理層を形成することにより、電解液との副反応が抑制され、高い充填密度を有して高容量特性とともに改善したレート特性及び初期容量特性を表すことができ、また、リチウムイオン伝導性に優れて、優秀な出力特性及び寿命特性を表すことができる。

【0022】

つまり、本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池用正極活物質は、

リチウムコバルト酸化物の粒子；及び

前記リチウムコバルト酸化物の粒子の表面上に位置する表面処理層を含み、

前記リチウムコバルト酸化物の粒子は、粒子の表面側にLi/Coのモル比が1未満であり、空間群がFd-3mに属し、立方晶系の結晶構造を有するリチウム欠乏のリチウムコバルト酸化物を含み、

前記表面処理層は、遷移金属及び13族元素からなる群より選択される何れか一つまたは2以上の元素を含むリチウム化合物を含む。

【0023】

具体的に、本発明の一実施形態に係る前記正極活物質において、リチウムコバルト酸化物の粒子は、粒子の表面側にLi/Coのモル比が1未満、より具体的には0.95以上1未満であるリチウム欠乏のリチウムコバルト酸化物を含む。

【0024】

通常、リチウムコバルト酸化物が層状結晶構造を有するのとは異なり、前記リチウム欠乏のリチウムコバルト酸化物は空間群がFd-3mに属する立方晶系の結晶構造を有し、

10

20

30

40

50

格子定数 (a_0) は 7.992 から 7.994 (25℃) であってよい。前記結晶構造はスピネル結晶構造と類似するので、スピネル結晶構造のように、3 次元的にリチウムイオンの移動が可能である。これに伴い、リチウムイオンの 2 次元的な移動が可能な層状構造に比べて、リチウムイオンの移動が一層円滑であり、その速度が速く、その結果、リチウムイオンの挿入と脱離がより容易であるといえる。これに伴い、本発明では、前記結晶構造を有するリチウム欠乏のリチウムコバルト酸化物をリチウムコバルト酸化物粒子の表面側に位置させることにより、リチウムイオンの移動が容易なので、電池のレート (rate) 特性が改善され得る。さらに、表面側での抵抗の減少により出力特性が向上し得る。

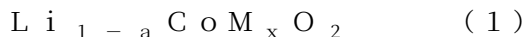
【0025】

10

前記リチウム欠乏のリチウムコバルト酸化物の結晶構造は、通常の結晶構造の確認方法によって確認することができ、具体的に透過電子顕微鏡を利用して結晶構造を確認することができる。

【0026】

より具体的に、前記リチウム欠乏のリチウムコバルト酸化物は、下記化学式 (1) の第 1 リチウムコバルト酸化物を含むことができる。



(前記化学式 (1) で、 a 及び x は、それぞれ独立的な酸化物組成元素の原子分率であって、 $0 < a \leq 0.05$ であり、 x は $0 \leq x \leq 0.02$ である)

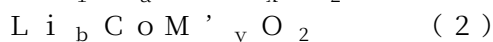
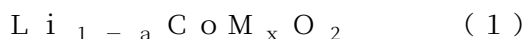
【0027】

20

さらに、前記化学式 (1) で、 M はドーピング元素として W 、 Mo 、 Zr 、 Ti 、 Mg 、 Ta 、 Al 、 Fe 、 V 、 Cr 、 Ba 、 Ca 及び Nb からなる群より選択されるいずれか一つまたは 2 以上の元素を含み、前記第 1 リチウムコバルト酸化物内の x の含量、すなわち、 $0 \leq x \leq 0.02$ の含量で含まれてよい。このようにリチウム欠乏のリチウムコバルト酸化物に前記金属元素がさらにドーピングされる場合、構造安定性が向上してリチウム欠乏による正極活物質の構造安定性の低下に対する恐れがなく、さらに、電池の出力特性を向上させることができる。また、前記含量でドーピングすることにより、その改善効果がさらに向上し得る。

【0028】

より具体的に、本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池用正極活物質において、前記リチウムコバルト酸化物の粒子はコアシェル構造を有することができ、このとき、前記シェル部は下記化学式 (1) のリチウム欠乏の第 1 リチウムコバルト酸化物を含み、そして、前記コア部は下記化学式 (2) のリチウムコバルト酸化物を含むことができる。



(前記化学式 (1) 及び (2) で、

M 及び M' は、それぞれ独立的に W 、 Mo 、 Zr 、 Ti 、 Mg 、 Ta 、 Al 、 Fe 、 V 、 Cr 、 Ba 、 Ca 及び Nb からなる群より選択されるいずれか一つまたは 2 以上の金属元素を含み、

a 、 b 、 x 及び y は、それぞれ独立的な酸化物組成元素の原子分率であって、 $0 < a \leq 0.05$ 、 $1 \leq b \leq 1.2$ 、 $0 \leq x \leq 0.02$ 及び $0 \leq y \leq 0.02$ である)

40

【0029】

前記化学式 (1) において $0 < a \leq 0.05$ 、 $1 \leq b \leq 1.2$ の条件を同時に満たす場合が、 a が 0.05 を超過するか、または b が 1.2 を超過する場合の活物質に比べ、リチウム欠乏構造の形成に伴うレート特性改善の効果が 10% 以上であり、また、リチウム欠乏構造を形成していないリチウムコバルト酸化物 ($LiCoO_2$) に比べては、レート特性改善の効果が最大 30% まで改善可能である。

【0030】

さらに、前記リチウムコバルト酸化物の粒子において、前記第 1 リチウムコバルト酸化物は、前記で説明したところのように、スピネル状構造 (spinel like st

50

structure)、即ち、空間群が $Fd-3m$ に属し、立方晶系の結晶構造を有し、そして、前記第2リチウムコバルト酸化物は層状構造 (layered structure) を有するものであり得る。

【0031】

前記したところのように、本発明の一実施形態に係る前記正極活物質は、リチウムイオンの移動と関連し、活物質粒子の表面側、即ち、シェル部にリチウムイオンの3次元的移动が可能で、欠乏構造のリチウムコバルト酸化物を含むことによりリチウムの移動度を円滑にし、リチウム二次電池の初期の電池内部の抵抗を減少させて、電池のレート特性を向上させることができる。また、活物質粒子の内部、即ち、コア部には Li/Co の比が1以上であるリチウムリッチ (rich) のリチウムコバルト酸化物を含むことにより、活物質の構造安定性、特に高温での構造安定性が改善されて、高温でも容量の劣化を防止することができる。このような効果は、大粒子の正極活物質であるほどさらに効果的である。

10

【0032】

前記したところのように、活物質粒子内の位置に応じた Li/Co 比の制御、及びそれに伴う改善効果の著しさを考慮するとき、前記化学式 (1) 及び (2) において、 $0.01 < a \leq 0.05$ 、 $1 \leq b \leq 1.05$ であってよい。

【0033】

より具体的に、前記のようなコア-シェルの構造の正極活物質において、前記コア部及びシェル部は、それぞれの領域内でリチウムコバルト酸化物粒子の中心に行くほど漸進的に増加する濃度勾配で分布するリチウムを含むことができる。

20

【0034】

この場合、前記コア部及びシェル部内でのリチウムの濃度勾配の傾斜度は、それぞれ独立的に活物質粒子の中心から粒子の厚さに従い変化する1次関数であってもよく、または2次関数であってもよい。また、前記コア部内でのリチウムの濃度勾配の傾斜度とシェル部内でのリチウムの濃度勾配の傾斜度とは、互いに同一であるか、または互いに異なる傾斜度の値を有することもできる。

【0035】

他の一方、前記のようなコア-シェル構造の正極活物質において、前記コア部及びシェル部は、それぞれの領域内で一つの濃度値で存在するリチウムを含むこともできる。この場合、前記コア部に含まれているリチウムの濃度が、シェル部に含まれているリチウムの濃度に比べて高いものであり得る。

30

【0036】

さらに、前記したところのように、コア部及びシェル部内でそれぞれ独立的に相違する様子のリチウム濃度分布を有する場合、前記コア部とシェル部の接触界面では、コア部及びシェル部でのリチウム濃度の差異による高低差が形成され得る。

【0037】

さらに他の一方、前記のようなコア-シェル構造の正極活物質は、活物質粒子の全体にかけて、つまり、粒子の表面から中心に行くほど漸進的に増加する濃度勾配で分布するリチウムを含むことができる。この場合、前記化学式 (1) 及び (2) において、 a は $0 < a \leq 0.05$ の範囲内で粒子の中心に行くほど減少し、 b は $1 \leq b \leq 1.2$ の範囲内で粒子の中心に行くほど増加することができる。また、前記リチウムの濃度勾配の傾斜度は、活物質粒子の中心から粒子の厚さに従い変化する1次関数であってもよく、または2次関数であってもよい。このように粒子の全体にかけて濃度勾配を有することにより、中心から表面に至るまで急激な相境界領域が存在しないため、結晶構造が安定化され、熱安定性が増加することになる。また、金属の濃度勾配の傾斜度が一定な場合、構造安定性改善の効果がさらに向上し得る。

40

【0038】

一方、本発明において、前記粒子の表面及び内部でのリチウムの濃度変化は通常の方法によって測定されてよく、具体的に、表面に存在するリチウムを含めた各元素の濃度は、X線光電子分析法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

50

y、XPS)、透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy、TEM)またはエネルギー分散型X線分析(Energy Dispersive x-ray spectroscopy、EDS)で測定することができる。また、リチウムコバルト酸化物のリチウム組成は、誘導結合プラズマ原子放出分光法(Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometer、ICP-AES)で測定することができ、飛行時間型2次イオン質量分析器(Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry、ToF-SIMS)を介してリチウムコバルト酸化物の形態を確認することができる。

【0039】

さらに、本発明において、リチウムコバルト酸化物粒子の「表面側」は、粒子の中心を除いた表面に近接した領域を意味し、具体的には、リチウムコバルト酸化物粒子の表面から中心までの距離、即ち、リチウムコバルト酸化物の半径に対し、粒子の表面から0%以上100%未満の距離に該当する領域を意味する。また、リチウムコバルト酸化物粒子のシェル部は、リチウムコバルト酸化物の粒子の表面から中心までの距離、即ち、粒子の半径に対し粒子の表面から0%から99%の距離に該当する領域であり、より具体的には、0%から95%の距離に該当する領域を意味する。これに伴い、コア部は前記シェル部の内側に存在し、リチウムコバルト酸化物粒子内で前記シェル部を除いた領域を意味する。

【0040】

具体的に、前記リチウムコバルト酸化物粒子において、前記コア部の半径とシェル部の厚さは1:0.01から1:0.1の厚さ比を有することができる。前記比の範囲を外れて、コア部の半径が大きすぎる場合、リチウム欠乏のリチウムコバルト酸化物を含むシェル部の形成に伴うリチウムイオンの移動度増加の効果、及びこれに伴う電池特性改善の効果が僅かであり、また、前記厚さ比を外れてシェル部の厚さが厚すぎる場合、コア部の相対的な減少で活物質粒子の内部での構造安定化の効果が僅かであり得る。より具体的には、前記コア部の半径とシェル部の厚さ比の条件下で、前記シェル部の厚さは1から500nm、或いは10から450nmであってよい。

【0041】

さらに、本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池用正極活物質において、前記リチウム欠乏構造の第2リチウムコバルト酸化物は、正極活物質の総重量に対し10から30重量%で含まれてよい。第2リチウムコバルト酸化物の含量が10重量%未満であれば、リチウム欠乏構造の形成による改善の効果が僅かであり、30重量%を超過する場合、容量の減少及び構造崩壊の恐れがある。

【0042】

本発明において、前記リチウム欠乏構造の第2リチウムコバルト酸化物の含量は、透過電子顕微鏡(TEM)を利用した分析を介してシェル内のLi表面の欠乏構造を確認し、その厚さを確認し、全体の体積比を介して質量比を確認するか、またはICP分析時に弱酸に溶解させる時間を調節し、リチウムコバルト酸化物粒子の表面から少しずつ溶解させていきながら、そのろ液を介してLi/遷移金属(例えば、コバルト(Co)など)の比を分析した後、溶解されていない量の重量を測定することにより第2リチウムコバルト酸化物の含量を確認することができる。

【0043】

また、本発明の一実施形態に係る前記正極活物質において、リチウムコバルト酸化物の粒子は、1次粒子からなる単一体(Monolith)構造を有する。

【0044】

本発明において、「単一体(Monolith)構造」とは、モルホロジー(Morphology)的に粒子等が互いに凝集されていない独立した相(phase)で存在する構造を意味する。このような単一体構造と対比される粒子の構造には、小さな大きさの粒子(「1次粒子」)等が物理的及び/または化学的に凝集されて相対的に大きい大きさの粒子形態(「2次粒子」)をなす構造を挙げることができる。

【0045】

通常、電池の高容量化のためには正極活物質の粒子の大きさが大きいことが好ましいが、この場合、表面積が相対的に低いため、電解液と接触する活性面積の減少でレート特性と初期容量が低下する問題がある。これを解決するため、微粒子の1次粒子を組み立てた2次粒子相の正極活物質が主に用いられている。しかし、このように2次粒子化された正極活物質の場合、リチウムイオンが活物質の表面に移動しながら空気中の水分または CO_2 などと反応して、 Li_2CO_3 、 LiOH などの表面不純物を形成しやすく、このように形成された表面不純物等は、電池容量を減少させるか、電池内で分解されてガスを発生させることにより電池のスウェリング (swelling) 現象を発生させるので、高温安定性に深刻な問題点を有している。これに対し、本発明の一実施形態に係る正極活物質を形成するリチウムコバルト酸化物の粒子は、単一体構造を有することにより、2次粒子相の正極活物質が有する問題点の発生の恐れがない。

10

【0046】

さらに、前記のような単一体構造のリチウムコバルト酸化物の粒子は、比表面積及び正極合剤の密度を考慮して $3\mu\text{m}$ から $50\mu\text{m}$ の平均粒径 (D_{50}) を有することができ、リチウムイオンの挿入及び脱離が容易な構造的特徴により、従来に比べて一層高い、 $10\mu\text{m}$ から $50\mu\text{m}$ の平均粒径 (D_{50}) を有することもできる。

【0047】

本発明において、前記リチウムコバルト酸化物の粒子の平均粒径 (D_{50}) は、粒径分布の50%基準での粒径と定義することができる。前記リチウムコバルト酸化物の粒子の平均粒径 (D_{50}) は、例えば、レーザ回折法 (laser diffraction method) を利用して測定することができる。具体的には、リチウムコバルト酸化物の粒子を分散媒中に分散させた後、市販されるレーザ回折粒度測定装置 (例えば、Microtrak MT 3000) に導入して約28kHzの超音波を出力60Wで照射した後、測定装置における粒径分布の50%基準での平均粒径 (D_{50}) を算出することができる。

20

【0048】

一方、本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池用正極活物質において、リチウムコバルト酸化物の粒子の表面上には、前記リチウムコバルト酸化物粒子と電解液との接触を遮断し、副反応の発生を抑制するとともに正極活物質の充填密度を増加させることができる表面処理層が存在する。

30

【0049】

前記表面処理層は、遷移金属及び13族元素からなる群より選択される何れか一つまたは2以上の元素を含むリチウム化合物を含み、具体的には、ニッケル (Ni)、マンガン (Mn)、コバルト (Co) 及びホウ素 (B) からなる群より選択される何れか一つまたは2以上の元素を含むリチウム化合物、より具体的には、リチウムイオンの3次元移動が可能なスピネル結晶構造を有するリチウム遷移金属酸化物、または、正極活物質と電解液との副反応を抑制するとともにリチウム伝導性に優れたホウ酸リチウム系化合物を含むことができる。

【0050】

前記表面処理層がリチウム遷移金属酸化物を含む場合、前記リチウム遷移金属酸化物は、具体的にコバルト、マンガン及びニッケルからなる群より選択される何れか一つまたは2以上の遷移金属とリチウムとの複合酸化物であってよく、より具体的には LiCo_2O_4 、 LiMn_2O_4 、 LiNi_2O_4 、 $\text{LiNi}_m\text{Mn}_{2-m}\text{O}_4$ (このとき、 $0 < m < 2$)、または $\text{LiNi}_m\text{Mn}_n\text{Co}_{2-m-n}\text{O}_4$ (このとき、 $0 < m < 2$ 、 $0 < n < 2$ であり、 $0 < m + n < 2$ である) などであってよく、これらのうち何れか一つまたは2以上の混合物が含まれてよい。

40

【0051】

前記スピネル結晶構造のリチウム遷移金属酸化物は、正極活物質の総重量に対し0.01から20重量%で含まれてよい。前記リチウム遷移金属酸化物の含量が正極活物質の総

50

重量に対し 0.01 重量%未満の場合、スピネル構造のリチウム遷移金属酸化物の表面処理層の形成による改善の効果が僅かであり、20 重量%を超過する場合、リチウムの移動距離の増加で抵抗が増加して電池特性が却って低下する恐れがある。

【0052】

さらに、前記表面処理層がホウ酸リチウム系化合物を含む場合、前記ホウ酸リチウム系化合物は、具体的に LiBO_2 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ または LiB_3O_6 などであってよく、これらのうち何れか一つまたは 2 以上の混合物が含まれてよい。

【0053】

前記ホウ酸リチウム系化合物は、正極活物質の総重量に対し 0.01 から 0.1 重量%で含まれてよい。前記ホウ酸リチウム系化合物の含量が正極活物質の総重量に対し 0.01 重量%未満の場合、ホウ酸リチウム系化合物の表面処理層の形成による改善の効果が僅かであり、0.1 重量%を超過する場合、正極活物質の電気化学的容量の減少により電池特性が却って低下する恐れがある。

【0054】

本発明において、前記表面処理層内に含まれるリチウム遷移金属酸化物またはホウ酸リチウム系化合物におけるリチウムを含めた遷移金属の量は、誘導結合プラズマ原子放出分光法 (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometer、ICP-AES) で測定することができ、飛行時間型 2 次イオン質量分析器 (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry、ToF-SIMS) を介してリチウム遷移金属酸化物の形態を確認することができる。

【0055】

さらに、本発明の一実施形態に係る正極活物質において、前記表面処理層は、前記リチウムコバルト酸化物の粒子の平均粒子直径に対し 0.001 から 1 の厚さ比で形成されてよい。前記リチウムコバルト酸化物の粒子に対する表面処理層の厚さ比が 0.001 未満であれば、表面処理層の形成による改善の効果が僅かであり、厚さ比が 1 を超過する場合、表面処理層内のリチウムの移動距離の増加に伴う抵抗の増加で電池特性が低下する恐れがある。

【0056】

前記のような構造を有する本発明の一実施形態に係る正極活物質は、コバルト原料物質及びリチウム原料物質を $1 \leq \text{Li} / \text{Co}$ モル比になるようにする量で混合した後、1 次熱処理して第 2 リチウムコバルト酸化物の粒子を準備する段階 (段階 1)、前記第 2 リチウムコバルト酸化物の粒子に対する 2 次熱処理を 1 回以上行い、粒子の表面側に Li / Co のモル比が 1 未満であるリチウム欠乏の第 1 リチウムコバルト酸化物を含むリチウムコバルト酸化物の粒子を準備する段階 (段階 2)、及び前記リチウムコバルト酸化物の粒子の表面上に、遷移金属及び 13 族元素からなる群より選択される何れか一つまたは 2 以上の元素を含むリチウム化合物を含む表面処理層を形成する段階 (段階 3) を含む製造方法によって製造されてよい。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用正極活物質の製造方法が提供される。

【0057】

以下、各段階別に詳しく説明すると、段階 1 は、第 2 リチウムコバルト酸化物の粒子を準備する段階である。

【0058】

具体的に、前記第 1 リチウムコバルト酸化物の粒子は、コバルト原料物質及びリチウム原料物質を $1 \leq \text{Li} / \text{Co}$ モル比になるようにする量で混合した後、1 次熱処理して製造することができる。

【0059】

このとき、前記コバルト原料物質は、具体的に、コバルト含有酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、ハロゲン化物、硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩または硫酸塩などであってよく、より具体的には、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoO 、 CoOOH 、 $\text{Co}(\text{O})$

$\text{OCoCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ または $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ などであってよく、これらのうちいずれか一つまたは2以上の混合物が用いられてよい。

【0060】

さらに、前記リチウム原料物質は、具体的に、リチウム含有酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、ハロゲン化物、硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩または硫酸塩などであってよく、より具体的には、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 、 LiNO_2 、 LiOH 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 LiH 、 LiF 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 CH_3COOLi 、 Li_2O 、 Li_2SO_4 、 CH_3COOLi または $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ などであってよく、これらのうちいずれか一つまたは2以上の混合物が用いられてよい。

10

【0061】

前記コバルト原料物質とリチウム原料物質は、 Li/Co モル比が $1 \leq \text{Li}/\text{Co}$ モル比の条件を満たすようにする量で混合されてよい。前記含量範囲で混合されるとき、層状構造を有するリチウムリッチ型のリチウムコバルト酸化物を含むコアが形成され得る。より具体的には、改善効果の顕著さを考慮するとき、コバルト原料物質とリチウム原料物質は Li/Co モル比が $1 \leq \text{Li}/\text{Co}$ モル比 ≤ 1.2 、さらに具体的には $1 \leq \text{Li}/\text{Co}$ モル比 ≤ 1.1 の条件を満たすようにする量で混合されてよい。また、前記コバルト原料物質とリチウム原料物質の投入時、時間の経過に伴って Li/Co モル比が $1 \leq \text{Li}/\text{Co}$ モル比 ≤ 1.2 の範囲内で減少するように投入することにより、第2リチウムコバルト酸化物の粒子内に、粒子の中心から表面に行くほどリチウムの濃度が減少する濃度勾配を有するようにすることができる。

20

【0062】

さらに、製造される第2リチウムコバルト酸化物がドーピングされた場合、前記コバルト原料物質とリチウム原料物質の混合時にドーピング用金属元素(M')の原料物質が選択的にさらに添加されてよい。

【0063】

前記ドーピング用金属元素(M')の原料物質は、具体的には、 W 、 Mo 、 Zr 、 Ti 、 Mg 、 Ta 、 Al 、 Fe 、 V 、 Cr 、 Ba 、 Ca 及び Nb からなる群より選択されるいずれか一つまたは2以上の金属、またはこれを含む酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、ハロゲン化物、硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩または硫酸塩などであってよく、これらのうちいずれか一つまたは2以上の混合物が用いられてよい。

30

【0064】

さらに、前記原料物質等の混合物に対する1次熱処理は、 800°C から 1100°C での温度で行われてよい。熱処理温度が 800°C 未満であれば、未反応原料物質の残留によって単位重量当りの放電容量の低下、サイクル特性の低下及び作動電圧の低下の恐れがあり、 1100°C を超過すれば、副反応物の生成によって単位重量当りの放電容量の低下、サイクル特性の低下及び作動電圧の低下の恐れがある。

【0065】

さらに、前記1次熱処理は、前記温度範囲内で以後の2次熱処理に比べて低い温度で行われることが、リチウムの拡散速度の制御に容易であり得る。

40

【0066】

さらに、前記1次熱処理は、大気中または酸素雰囲気下で行われてよく、また、5から30時間の間に行われるのが混合物の粒子間の拡散反応が十分になされ得る。

【0067】

次に、段階2は、前記段階1で製造した第2リチウムコバルト酸化物の粒子の表面にリチウム欠乏構造を有する第1リチウムコバルト酸化物の層を形成する段階である。

【0068】

具体的に、前記リチウム欠乏の第1リチウムコバルト酸化物は、前記段階1で製造した第2リチウムコバルト酸化物の粒子に対し、 800°C から 1100°C で2次熱処理を1回以上、より具体的には1回から3回、さらに具体的には1回または2回行うことにより形

50

成され得る。このとき、それぞれの熱処理時の温度は、前記温度範囲内で同一であってもよく、または相違してもよい。

【0069】

このような2次熱処理の際、前記第2リチウムコバルト酸化物粒子の表面に存在するリチウムが、空気中の酸素と反応してリチウム酸化物を形成するに伴い、リチウム欠乏された前記第1リチウムコバルト酸化物を形成することができる。また、前記2次熱処理の実施回数が増加するほど、リチウムコバルト酸化物におけるリチウム欠乏もまた増加することになり、その結果で、第1リチウムコバルト酸化物の中心から表面に行くほどリチウムの濃度が低くなる濃度勾配が形成されることになる。

【0070】

また、前記2次熱処理の際、コバルト原料物質、またはコバルト原料物質とリチウム原料物質が選択的にさらに添加されてよい。前記物質等は、2次熱処理時に特定の段階で一括して添加されてもよく、各段階別にそれぞれ同一または相違する含量で添加されてもよい。

【0071】

具体的に、コバルト原料物質のみを選択的にさらに添加する場合、コバルト原料物質内のコバルトが第2リチウムコバルト酸化物粒子の表面に存在するリチウムと反応し、 Li/Co のモル比が1未満であるリチウム欠乏のリチウムコバルト酸化物を形成することができる。このとき、コバルト原料物質は前記で説明したところと同一なものであってよく、その使用量は Li の濃度勾配に従って適宜調節されてよい。

【0072】

さらに、コバルト原料物質とリチウム原料物質を選択的にさらに添加する場合、前記コバルト原料物質及びリチウム原料物質は $0 < Li/Co$ モル比 < 1 、 $0.95 \leq Li/Co$ モル比 < 1 、さらに具体的には $0.95 \leq Li/Co$ モル比 ≤ 0.99 の条件を満たすようにする量で添加されてよい。コバルト原料物質とリチウム原料物質が前記含量範囲で混合されるとき、リチウム欠乏のリチウムコバルト酸化物を含む層が形成されることになる。このとき、コバルト原料物質及びリチウム原料物質は段階1の場合と同一なものであってよい。

【0073】

また、製造される第1リチウムコバルト酸化物がドーピングされた場合、前記コバルト原料物質とリチウム原料物質の混合時にドーピング用金属元素(M)の原料物質が選択的にさらに添加されてよい。

【0074】

前記ドーピング用金属元素(M)の原料物質は、具体的には、W、Mo、Zr、Ti、Mg、Ta、Al、Fe、V、Cr、Ba、Ca及びNbからなる群より選択されるいずれか一つまたは2以上の金属、またはこれを含む酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、ハロゲン化物、硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩または硫酸塩などであってよく、これらのうちいずれか一つまたは2以上の混合物が用いられてよい。

【0075】

一方、前記段階2における2次熱処理は、 $800^{\circ}C$ から $1100^{\circ}C$ の温度で行われてよい。熱処理温度が $800^{\circ}C$ 未満であれば、表面上に形成されたリチウムコバルト酸化物の結晶化が十分になされないので、リチウムイオンの移動が妨げられる恐れがある。また、熱処理温度が $1100^{\circ}C$ を超過すれば、結晶化が過度に起こられるか、または結晶構造内の Li の蒸発による不安定な構造の形成の恐れがある。これに伴い、未反応原料物質の残留または副反応生成物、そして生成されたリチウムコバルト酸化物の未結晶化または過結晶化による単位重量当りの放電容量の低下、サイクル特性の低下及び作動電圧の低下を防止するため、前記2次熱処理はより具体的に $1000^{\circ}C$ から $1100^{\circ}C$ の温度で行われてよい。

【0076】

さらに、前記2次熱処理時の温度が高いほど活物質内のリチウムの移動及び拡散が促進

10

20

30

40

50

されるので、2次熱処理の温度に応じて正極活物質内のリチウムの分布を制御することができる。具体的に、前記温度範囲内で2次熱処理時の温度が1000℃以上、1000℃から1100℃である場合、活物質内のリチウムが濃度勾配を有して分布され得る。

【0077】

また、前記2次熱処理は、大気中でまたは酸素雰囲気下で行われてよく、7から50時間の間行われてよい。熱処理時間が長すぎると、リチウムの蒸発、及び表面に形成された金属酸化物層の結晶度が高くなるので、 Li^+ の移動に問題が発生する恐れがある。

【0078】

次に、段階3は、段階2で製造したリチウムコバルト酸化物の粒子の表面上に表面処理層を形成する段階である。

【0079】

具体的に、前記表面処理層は、前記段階2で製造したリチウムコバルト酸化物の粒子と、遷移金属及び13族元素からなる群より選択される何れか一つまたは2以上の元素を含むリチウム化合物、より具体的には、スピネル結晶構造を有するリチウム遷移金属酸化物；またはホウ酸リチウム系化合物とを混合した後、熱処理する方法によって形成され得る。このとき、前記スピネル構造を有するリチウム遷移金属酸化物及びホウ酸リチウム系化合物の種類及び含量は前記で説明したところと同一である。

【0080】

さらに、前記熱処理工程は、650℃から800℃での温度で、大気中でまたは酸素雰囲気下で、7から50時間の間行われてよい。

【0081】

本発明の一実施形態に係る前記正極活物質の製造方法は、溶媒を用いない乾式方法である。

【0082】

正極活物質の製造及び表面処理工程の際に溶媒を利用する湿式方法は、金属前駆体を溶媒に溶解させて用いるため、溶媒のpHを変化させやすく、これにより、最終的に製造される正極活物質の大きさを変化させるか粒子の割れを誘発する恐れがある。また、 Li を含有している正極活物質の表面から Li イオンが溶出され、表面に副反応物質として各種の酸化物が形成される恐れがある。その反面、本発明では乾式方法によって正極活物質を製造することにより、溶媒の使用による前記問題の発生の恐れがなく、また、活物質の製造効率性及び工程容易性の面で一層優秀である。併せて、乾式方法による表面処理方法はバインダーを用いないため、バインダーの使用による副反応の発生の恐れがない。

【0083】

前記のような製造方法により製造された正極活物質は、単一体構造を有するリチウムコバルト酸化物粒子の表面側にリチウムの挿入及び脱離が容易なリチウム欠乏構造を有するリチウムコバルト酸化物を含み、また、前記粒子の表面上にスピネル結晶構造のリチウム遷移金属酸化物またはホウ酸リチウム系化合物などを含む表面処理層を含むことにより、電解液との副反応が抑制され、高い充填密度を有して高容量特性とともに改善したレート特性及び初期容量特性を表すことができる。具体的に、前記表面処理層が、リチウムの3次元移動が容易なスピネル結晶構造のリチウム遷移金属化合物を含む場合、大粒子であっても、低いレート特性及び初期容量特性の低下に対する恐れなく優れた高電圧特性を表すことができる。また、前記表面処理層がホウ酸リチウム系化合物を含む場合、粒子の表面に対して電解液との副反応を抑制することができ、同時に優れたリチウム伝導性を有して電池の出力特性及び寿命特性を向上させることができる。

【0084】

これに伴い、本発明のさらに他の一実施形態によれば、前記正極活物質を含む正極及びリチウム二次電池を提供する。

【0085】

具体的に、前記正極は、正極集電体及び前記正極集電体の上に形成され、前記正極活物質を含む正極活物質層を含む。

10

20

30

40

50

【0086】

前記正極集電体は、電池に化学的变化を誘発することなく導電性を有するものであれば特に制限されるものではなく、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素またはアルミニウムやステンレス鋼の表面に炭素、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したものなどが用いられてよい。また、前記正極集電体は、通常3から500 μm 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、不織布体などの多様な形態に用いられてよい。

【0087】

一方、前記正極活物質層は、正極活物質とともに、導電材及びバインダーを含むことができる。このとき、正極活物質は前記で説明したところと同一である。

10

【0088】

前記導電材は電極に導電性を与えるために用いられるものであって、構成される電池において、化学変化を引き起こすことなく電子伝導性を有するものであれば、特別な制限なく使用可能である。具体的な例としては、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファネースブラック、ランプブラック、サーマルブラック、炭素繊維などの炭素系物質；銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末または金属繊維；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；またはポリフェニレン誘導体などの伝導性高分子などを挙げることができ、これらのうち1種の単独でまたは2種以上の混合物が用いられてよい。前記導電材は、通常、正極活物質層の総重量に対し1から30重量%で含まれてよい。

20

【0089】

さらに、前記バインダーは、正極活物質の粒子等間の付着、及び正極活物質と集電体との接着力を向上させる役割を担う。具体的な例としては、ポリビニリデンフルオリド（PVDF）、ビニリデンフルオリド-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー（PVDF-co-HFP）、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル（polyacrylonitrile）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、澱粉、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンポリマー（EPDM）、スルホン化-EPDM、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム、またはこれらの多様な共重合体などを挙げることができ、これらのうち1種の単独でまたは2種以上の混合物が用いられてよい。前記バインダーは、正極活物質層の総重量に対し1から30重量%で含まれてよい。

30

【0090】

前記のような構造を有する正極は、前記正極活物質を利用することを除き、通常の前極の製造方法によって製造されてよい。具体的に、前記正極活物質、バインダー及び導電材を溶媒中に溶解及び分散させて製造した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、乾燥及び圧延することにより製造されてよい。このとき、前記正極活物質、バインダー、導電材の種類及び含量は前記で説明した通りである。

40

【0091】

また、前記正極活物質層形成用組成物において、溶媒としては、当該技術分野で一般に用いられる溶媒であってよく、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）または水などを挙げることができ、これらのうち1種の単独でまたは2種以上の混合物が用いられてよい。前記溶媒の使用量は、スラリーの塗布の厚さ、製造収率を考慮して前記正極活物質、導電材及びバインダーを溶解または分散させ、以後、正極の製造のための塗布時に優れた厚さ均一度を表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。

【0092】

50

さらに、他の方法として、前記正極は、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、この支持体から剥離して得たフィルムを正極集電体上にラミネートすることにより製造されてもよい。

【0093】

本発明のさらに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、具体的に電池またはキャパシタなどであってよく、より具体的にはリチウム二次電池であってよい。

【0094】

前記リチウム二次電池は、具体的に、正極、前記正極と対向して位置する負極、前記正極と負極の間に介在されるセパレータ及び電解質を含み、前記正極は前記で説明した通りである。また、前記リチウム二次電池は、前記正極、負極、セパレータの電極組立体を収納する電池容器、及び前記電池容器を密封する密封部材を選択的にさらに含むことができる。

【0095】

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

【0096】

前記負極集電体は、電池に化学的変化を誘発することなく高い導電性を有するものであれば特に制限されるものではなく、例えば、銅、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅やステンレス鋼の表面に炭素、ニッケル、チタンまたは銀などで表面処理したもの、またはアルミニウム-カドミウム合金などが用いられてよい。また、前記負極集電体は、通常、3から500 μm 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、発泡体または不織布体などの多様な形態に用いられてよい。

【0097】

前記負極活物質層は、負極活物質とともに選択的にバインダー及び導電材を含む。前記負極活物質層は、一例として、負極集電体上に負極活物質、及び選択的にバインダー及び導電材を含む負極形成用組成物を塗布して乾燥するか、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たフィルムを負極集電体上にラミネートすることにより製造されてもよい。

【0098】

前記負極活物質としては、リチウムの可逆的なインターカレーション及びジインターカレーションが可能な化合物が用いられてよい。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の合金化が可能な金属質化合物； SiO_x ($0 < x < 2$)、 SnO_2 、バナジウム酸化物、リチウムバナジウム酸化物のようにリチウムをドーブ及び脱ドーブすることができる金属酸化物；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を挙げることができ、これらのうちいずれか一つまたは2以上の混合物が用いられてよい。さらに、前記負極活物質として金属リチウム薄膜が用いられてもよい。また、炭素質材料は低結晶炭素及び高結晶性炭素などが全て用いられてよい。低結晶性炭素としては軟化炭素 (soft carbon) 及び硬質炭素 (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、球形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) 及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。

【0099】

また、前記バインダー及び導電材は、前記正極で説明したところと同一なものであってよい。

【0100】

一方、前記リチウム二次電池において、セパレータは、負極と正極を分離してリチウムイオンの移動通路を提供するものであって、通常リチウム二次電池でセパレータとして用いられるものであれば特別な制限なく使用可能であり、特に、電解質のイオン移動に対して低抵抗であるとともに、電解液の含湿能力に優れたものが好ましい。具体的には、多孔性高分子フィルム、例えば、エチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン／ブテン共重合体、エチレン／ヘキセン共重合体及びエチレン／メタクリレート共重合体などのようなポリオレフィン系高分子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が用いられてよい。また、通常の多孔性不織布、例えば、高融点の硝子繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維などからなる不織布が用いられてもよい。また、耐熱性または機械的強度の確保のため、セラミック成分または高分子物質が含まれているコーティングされたセパレータが用いられてもよく、選択的に単層または多層構造で用いられてよい。

10

【0101】

さらに、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、溶融型無機電解質などを挙げることができ、これらに限定されるものではない。

20

【0102】

具体的に、前記電解質は、有機溶媒及びリチウム塩を含むことができる。

【0103】

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等が移動することができる媒質の役割ができるものであれば、特別な制限なく用いられてよい。具体的に、前記有機溶媒には、メチルアセテート (methyl acetate)、エチルアセテート (ethyl acetate)、 γ -ブチロラクトン (γ -butyrolactone)、 ϵ -カプロラクトン (ϵ -caprolactone) などのエステル系溶媒；ジブチルエーテル (dibutyl ether) またはテトラヒドロフラン (tetrahydrofuran) などのエーテル系溶媒；シクロヘキサノン (cyclohexanone) などのケトン系溶媒；ベンゼン (benzene)、フルオロベンゼン (fluorobenzene) などの芳香族炭化水素系溶媒；ジメチルカーボネート (dimethyl carbonate、DMC)、ジエチルカーボネート (diethyl carbonate、DEC)、メチルエチルカーボネート (methyl ethyl carbonate、MEC)、エチルメチルカーボネート (ethyl methyl carbonate、EMC)、エチレンカーボネート (ethylene carbonate、EC)、プロピレンカーボネート (propylene carbonate、PC) などのカーボネート系溶媒；エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶媒；R-CN (Rは、C2からC20の直鎖状、分枝状または環構造の炭化水素基であり、二重結合芳香環またはエーテル結合を含むことができる) などのニトリル類；ジメチルホルムアミドなどのアミド類；1,3-ジオキソランなどのジオキソラン類；またはスルホラン (sulfolane) 類などが用いられてよい。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及び高誘電率を有する環状カーボネート (例えば、エチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートなど) と、低粘度の線形カーボネート系化合物 (例えば、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネートまたはジエチルカーボネートなど) との混合物がより好ましい。この場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートとは、約1:1から約1:9の体積比で混合して用いる方が電解液の性能が優秀に表れ得る。

30

40

【0104】

50

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することができる化合物であれば、特別な制限なく用いられてよい。具体的に、前記リチウム塩は、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCl 、 LiI または $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ などが用いられてよい。前記リチウム塩の濃度は、0.1から2.0Mの範囲内で用いることがよい。リチウム塩の濃度が前記範囲に含まれると、電解質が適した伝導度及び粘度を有するので、優れた電解質性能を表すことができ、リチウムイオンが効果的に移動することができる。

【0105】

10

前記電解質には、前記電解質の構成成分等以外にも、電池の寿命特性の向上、電池容量の減少の抑制、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、トリエチルホスフェート、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グリコール(glyme)、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、N-置換オキサゾリジノン、N,N-置換イミダゾリジン、エチレングリコールジアルキルエーテル、アンモニウム塩、ピロール、2-メトキシエタノールまたは三塩化アルミニウムなどの添加剤が1種以上さらに含まれてもよい。このとき、前記添加剤は、電解質の総重量に対し0.1から5重量%で含まれてよい。

【0106】

20

前記のように、本発明に係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、出力特性及び容量維持率を安定的に表すため、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、及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。

【0107】

これに伴い、本発明の他の一具現例によれば、前記リチウム二次電池を単位セルを含む電池モジュール、及びこれを含む電池パックが提供される。

【0108】

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、及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。

30

【0109】

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することができるよう、本発明の実施形態に対して詳しく説明する。しかし、本発明は幾多の相違する形態に具現されてよく、ここで説明する実施形態に限定されない。

【0110】

[製造例1：正極活物質の製造]

Li_2CO_3 粉末及び Co_3O_4 粉末を、 Li/Co モル比が1になるようにする量で混合した後、900℃で10時間の間、1次熱処理した。結果として収得した粉末を粉砕及び分級して第2リチウムコバルト酸化物の粒子を製造した。

40

【0111】

前記で製造した第2リチウムコバルト酸化物粒子に対し、 Li_2CO_3 粉末及び Co_3O_4 粉末を Li/Co モル比が0.95になるようにする量で乾式で混合し、1050℃で20時間の間、2次熱処理し、粒子の全体にかけてリチウムが粒子の中心から表面に行くほど減少する濃度勾配を有しながら分布する、リチウムコバルト酸化物の粒子(平均粒径：12μm)を製造した。

【0112】

引続き、前記リチウムコバルト酸化物の粒子をスピネル構造のリチウム遷移金属酸化物

50

、 LiCo_2O_4 と均質混合した後、大気中、 800°C で10時間の間、熱処理し、前記リチウムコバルト酸化物の粒子の表面を取り囲む表面処理層（厚さ：約100nm）を形成することにより、単一体構造の正極活物質を製造した。このとき、 LiCo_2O_4 は、最終的に製造される正極活物質の総重量に対し、0.01重量%になるようにする量で用いた。前記 LiCo_2O_4 の量は、誘導結合プラズマ原子放出分光分析（ICP-AES）を介して確認し、飛行時間型二次イオン質量分析（TOF-SIMS）を介して表面処理層内のリチウム遷移金属酸化物の形態を確認した。

【0113】

〔製造例2：正極活物質の製造〕

スピネル構造のリチウム遷移金属酸化物として LiMn_2O_4 を用いることを除き、前記製造例1と同様の方法で行って正極活物質を製造した。

10

【0114】

〔製造例3：正極活物質の製造〕

スピネル構造のリチウム遷移金属酸化物として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を用いることを除き、前記製造例1と同様の方法で行って正極活物質を製造した。

【0115】

〔製造例4：正極活物質の製造〕

Li_2CO_3 粉末及び Co_3O_4 粉末を、 Li/Co モル比が1.02になるようにする量で混合した後、 900°C で10時間の間、1次熱処理した。結果として収得した粉末を粉砕及び分級して第2リチウムコバルト酸化物の粒子を製造した。

20

【0116】

前記で製造した第2リチウムコバルト酸化物粒子に対し、 Li_2CO_3 粉末及び Co_3O_4 粉末を Li/Co モル比が0.95になるようにする量で乾式で混合し、 1050°C で20時間の間、2次熱処理し、粒子の全体にかけてリチウムが粒子の中心から表面に行くほど減少する濃度勾配を有しながら分布する、リチウムコバルト酸化物の粒子（平均粒径：12 μm ）を製造した。

【0117】

引続き、前記リチウムコバルト酸化物の粒子を、ホウ酸リチウム系化合物、 LiBO_2 と均質混合した後、大気中、 800°C で10時間の間、熱処理し、前記リチウムコバルト酸化物の粒子の表面を取り囲む表面処理層（厚さ：100nm）を形成することにより単一体構造の正極活物質を製造した。このとき、 LiBO_2 は、最終的に製造される正極活物質の総重量に対し0.01重量%になるようにする量で用いた。

30

【0118】

〔製造例5：正極活物質の製造〕

ホウ酸リチウム系化合物として $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を用いることを除き、前記製造例4と同様の方法で実施して正極活物質を製造した。

【0119】

〔製造例6：正極活物質の製造〕

ホウ酸リチウム系化合物として LiB_3O_6 を用いることを除き、前記製造例4と同様の方法で実施して正極活物質を製造した。

40

【0120】

〔製造例7：リチウム二次電池の製造〕

ホウ酸リチウム系化合物（ LiBO_2 ）の代わりに LiAlO_4 を用いることを除き、前記製造例4と同様の方法で実施して、表面上に LiAlO_4 含有の表面処理層が形成された正極活物質を製造した。

【0121】

〔製造例8：正極活物質の製造〕

Li_2CO_3 粉末及び Co_3O_4 粉末を、 Li/Co モル比が1になるようにする量で混合した後、 900°C で10時間の間、1次熱処理した。結果として収得した粉末を粉砕及び分級して第2リチウムコバルト酸化物の粒子を製造した。

50

【0122】

前記で製造した第2リチウムコバルト酸化物粒子に対し、 Li_2CO_3 粉末及び Co_3O_4 粉末を Li/Co モル比が0.95になるようにする量で乾式で混合し、900℃で20時間の間、2次熱処理し、粒子の表面側にリチウム欠乏構造の第1リチウムコバルト酸化物を含むリチウムコバルト酸化物粒子（平均粒径：12 μm）を製造した。

【0123】

前記で製造したリチウムコバルト酸化物の粒子を用いることを除き、前記実施例4と同様の方法で実施して、 LiBO_2 の表面処理層を有する単一体構造の正極活物質を製造した。

【0124】

[製造例9：正極活物質の製造]

Li_2CO_3 粉末及び Co_3O_4 粉末を、 Li/Co モル比が1になるようにする量で混合した後、900℃で10時間の間、1次熱処理した。結果として収得した粉末を粉砕及び分級して第2リチウムコバルト酸化物の粒子を製造した。

【0125】

前記で製造した第2リチウムコバルト酸化物粒子に対し、 Li_2CO_3 粉末及び Co_3O_4 粉末を Li/Co モル比が0.95になるようにする量で乾式で混合し、追加的に MgO 及び TiO_2 粉末を、 Li 1モルに対し Mg 及び Ti 金属の含量がそれぞれ0.01モルになるようにする量で添加、混合した後、1050℃で20時間の間、2次熱処理し、粒子の全体にかけてリチウムが粒子の中心から表面に行くほど減少する濃度勾配を有しながら分布し、シェル部に Mg 及び Ti がドーブされたりチウム欠乏構造の第1リチウムコバルト酸化物を含むリチウムコバルト酸化物の粒子（平均粒径：12 μm）を製造した。

【0126】

引続き、前記リチウムコバルト酸化物の粒子を、 LiBO_2 と均質混合した後、大気中、800℃で10時間の間、熱処理し、前記リチウムコバルト酸化物の粒子の表面を取り囲む表面処理層（厚さ：100 nm）を形成することにより単一体構造の正極活物質を製造した。このとき、 LiBO_2 は、最終的に製造される正極活物質の総重量に対し0.05重量%になるようにする量で用いた。

【0127】

前記で製造したリチウムコバルト酸化物の粒子を用いることを除き、前記実施例4と同様の方法で実施して、 LiBO_2 の表面処理層を有する正極活物質を製造した。

【0128】

[製造例10：正極活物質の製造]

Li_2CO_3 粉末及び Co_3O_4 粉末を、 Li/Co モル比が1.0から1.02の範囲内で、時間の経過に伴い Li/Co モル比が漸次減少するようにする量で混合した後、900℃で10時間の間、1次熱処理した。結果として収得した粉末を粉砕及び分級して第2リチウムコバルト酸化物の粒子を製造した。

【0129】

前記で製造した第2リチウムコバルト酸化物粒子に対し、 Li_2CO_3 粉末及び Co_3O_4 粉末を Li/Co モル比が0.95になるようにする量で乾式で混合し、1050℃で20時間の間、2次熱処理し、粒子の全体にかけてリチウムが粒子の中心から表面に行くほど減少する濃度勾配を有しながら分布するリチウムコバルト酸化物の粒子（平均粒径：10 μm）を製造した。

【0130】

前記で製造したリチウムコバルト酸化物の粒子を用いることを除き、前記実施例4と同様の方法で実施して、 LiBO_2 の表面処理層を有する単一体構造の正極活物質を製造した。

【0131】

[製造例11：正極活物質の製造]

Li_2CO_3 粉末及び Co_3O_4 粉末を、 Li/Co モル比が 1 になるようにする量で混合した後、 900°C で 10 時間の間、熱処理して第 2 リチウムコバルト酸化物の粒子を製造した。

【0132】

製造した第 2 リチウムコバルト酸化物に対し、酸素雰囲気下、 900°C で 5 時間の間の熱処理を 2 回繰り返して行い、粒子の表面側にリチウム欠乏構造のリチウムコバルト酸化物が濃度勾配を有しながら分布するリチウムコバルト酸化物の粒子（平均粒径： $10\mu\text{m}$ ）を製造した。

【0133】

前記で製造したリチウムコバルト酸化物の粒子を用いることを除き、前記実施例 4 と同様の方法で実施して、 LiBO_2 の表面処理層を有する単一体構造の正極活物質を製造した。

10

【0134】

[製造例 12：正極活物質の製造]

Li_2CO_3 粉末及び Co_3O_4 粉末を、 Li/Co モル比が 1 になるようにする量で混合した後、 900°C で 10 時間の間、熱処理して第 2 リチウムコバルト酸化物の粒子を製造した。

【0135】

製造した第 2 リチウムコバルト酸化物を、酸素雰囲気下、 900°C で 5 時間の間の熱処理を 2 回繰り返して行った。このとき、各熱処理段階で Co_3O_4 を 0.05mol 及び 0.25mol の量でそれぞれ投入した。結果として、粒子の表面側にリチウム欠乏構造のリチウムコバルト酸化物が濃度勾配を有しながら分布するリチウムコバルト酸化物の粒子（平均粒径： $10\mu\text{m}$ ）を製造した。

20

【0136】

前記で製造したリチウムコバルト酸化物の粒子を用いることを除き、前記実施例 4 と同様の方法で実施して、 LiBO_2 の表面処理層を有する単一体構造の正極活物質を製造した。

【0137】

[製造例 13：正極活物質の製造]

Li_2CO_3 粉末及び Co_3O_4 粉末を、 Li/Co モル比が 1 になるようにする量で混合した後、 900°C で 10 時間の間、1 次熱処理した。結果として収得した粉末を粉碎及び分級して第 2 リチウムコバルト酸化物の粒子を製造した。

30

【0138】

前記で製造した第 2 リチウムコバルト酸化物粒子に対し、 Li_2CO_3 粉末及び Co_3O_4 粉末を Li/Co モル比が 0.95 になるようにする量で乾式で混合し、追加的に ZrO_2 粉末を、 Li 1 モルに対し Zr 金属の含量が 0.01 モルになるようにする量で添加、混合した後、 1050°C で 20 時間の間、2 次熱処理し、粒子の表面側にリチウム欠乏構造のリチウムコバルト酸化物が濃度勾配を有しながら分布し、前記リチウム欠乏構造のリチウムコバルト酸化物は Zr がドーピングされたものであるリチウムコバルト酸化物の粒子（平均粒径（ D_{50} ）： $10\mu\text{m}$ ）を製造した。

40

【0139】

前記で製造したリチウムコバルト酸化物の粒子を用いることを除き、前記実施例 4 と同様の方法で実施して、 LiBO_2 の表面処理層を有する単一体構造の正極活物質を製造した。

【0140】

[実施例 1 から 13：リチウム二次電池の製造]

前記製造例 1 から 13 で製造した正極活物質をそれぞれ利用してリチウム二次電池を製造した。

【0141】

詳しくは、前記製造例 1 から 13 で製造したそれぞれの正極活物質、カーボンブラック

50

導電材及びPVdFバインダーを、N-メチルピロリドン溶媒中で重量比で90：5：5の割合で混合して正極形成用組成物（粘度：5000mPa・s）を製造し、これをアルミニウムの集電体に塗布した後、乾燥／圧延して正極を製造した。

【0142】

また、負極活物質として人造黒鉛であるMCMB（mesocarbon micro bead）、カーボンブラック導電材及びPVdFバインダーを、N-メチルピロリドン溶媒中で重量比で85：10：5の割合で混合して負極形成用組成物を製造し、これを銅の集電体に塗布して負極を製造した。

【0143】

前記のように製造された正極と負極との間に多孔性ポリエチレンの分離膜を介在して電極組立体を製造し、前記電極組立体をケースの内部に位置させた後、ケースの内部に電解液を注入してリチウム二次電池を製造した。このとき、電解液は、エチレンカーボネート（EC）／ジメチルカーボネート（DMC）／エチルメチルカーボネート（EMC）（EC／DMC／EMCの混合体積比＝3／4／3）からなる有機溶媒に1.15M濃度のリチウムヘキサフルオロホスフェート（LiPF₆）を溶解させて製造した。

【0144】

〔比較例1：リチウム二次電池の製造〕

正極活物質としてLiCoO₂（平均粒径：12μm）を用いることを除き、前記実施例1と同様の方法で実施してリチウム二次電池を製造した。

【0145】

〔比較例2：リチウム二次電池の製造〕

リチウムコバルト酸化物の粒子としてLiCoO₂（平均粒径：12μm）を用いることを除き、前記製造例1と同様の方法で実施して、LiCoO₂の表面上にLiCo₂O₄の表面処理層（厚さ：100nm）が形成されている正極活物質を製造した。

【0146】

前記で製造した正極活物質を用いることを除き、前記実施例1と同様の方法で実施してリチウム二次電池を製造した。

【0147】

〔実験例1〕

前記製造例1、4、8及び10～12における正極活物質の製造中、表面処理層の形成前に製造したリチウムコバルト酸化物粒子に対し、X線光電子分光器（X-ray photoelectron spectroscopy、XPS）を利用して活物質の表面から内部までの深さプロファイル（depth profile）に応じたLi／Coのモル比の変化を観察した。その結果を下記表1及び2に示した。

【0148】

10

20

30

【表 1】

[表 1]

リチウムコバルト酸化 物の粒子の表面からの 深さ (nm)	Li/Coのモル比		
	製造例1	製造例4	製造例8
50	0.95	0.96	0.95
150	0.96	0.96	0.95
250	0.98	0.97	0.95
300	0.98	0.98	0.95
450	0.99	0.99	0.95
500	1.00	1.00	1.00
1000	1.00	1.00	1.00
1500	1.00	1.00	1.00
2000	1.00	1.00	1.00
2500	1.00	1.00	1.00
3000	1.00	1.00	1.00
3500	1.00	1.00	1.00
4000	1.02	1.02	1.00
4500	1.02	1.02	1.00
5000	1.02	1.02	1.00
5500	1.02	1.02	1.00
6000 (粒子の中心)	1.02	1.02	1.00

10

20

30

【表 2】

[表 2]

正極活物質の粒子の表 面からの深さ (nm)	Li/Coモル比		
	製造例10	製造例11	製造例12
30	0.95	0.97	0.95
50	0.95	0.98	0.95
150	0.96	0.99	0.96
250	0.96	0.99	0.97
300	0.97	1.00	0.98
450	0.98	1.00	0.99
500	1.00	1.00	1.00
1000	1.00	1.00	1.00
1500	1.01	1.00	1.00
2000	1.01	1.00	1.00
2500	1.01	1.00	1.00
3000	1.02	1.00	1.00
3500	1.02	1.00	1.00
4000	1.02	1.00	1.00
4500	1.02	1.00	1.00
5000 (粒子の中心)	1.02	1.00	1.00

【0150】

表1及び2に示されているところのように、活物質粒子の半径を基準に、粒子の表面から0.05から0.1の距離比に該当する領域に、リチウム欠乏構造を有する第1リチウムコバルト酸化物を含むシェルが形成された。

【0151】

さらに、製造時に熱処理温度の制御及び投入物質の含量比の連続変化を介し、粒子の全体にかけてリチウムが粒子の中心から表面に行くほど減少する濃度勾配を有して分布する正極活物質（製造例1、4及び10）、2次熱処理を繰り返して行うことにより、粒子の表面側にだけリチウム欠乏構造のリチウムコバルト酸化物が濃度勾配を有して分布する正極活物質（製造例11及び12）、そして、粒子の全体にかけて濃度勾配がなく、粒子の表面側にだけリチウム欠乏のリチウムコバルト酸化物を含む正極活物質（製造例8）がそれぞれ製造された。また、製造例12の正極活物質の場合、2次熱処理を繰り返して行うことに加え、各熱処理段階別にリチウムと反応するコバルト酸化物を投入することにより、リチウム欠乏構造を含むシェル部の厚さがさらに厚く、シェル部内のLi/Coモル比の変化が急激であった。

【0152】

[実験例2]

前記製造例11で製造したリチウムコバルト酸化物の粒子に対し、アトムプローブトモグラフィー（atom probe tomography、APT）を利用して粒子の表面側におけるリチウムの分布を観察した。その結果を図1に示した。

【0153】

図1でa)は、製造例11でのリチウムコバルト酸化物の粒子の表面側（粒子の表面から中心方向の50nmまで）におけるリチウムの分布をAPTで観察したものであり、b)は、a)での3D情報を2Dで投影して密度を測定した映像である。

【0154】

図1に示されているところのように、リチウムコバルト酸化物の粒子の中心に行くほどリチウムの密度が増加することを確認することができる。一方、図1で右側の上段部に見える黄色のリチウムリッチ部分は、実験中の誤差によるものである。

【0155】

[実験例3]

前記製造例11で製造したリチウムコバルト酸化物粒子に対し、電子回折分析器を利用して活物質の表面側と内部での結晶構造をそれぞれ観察した。その結果を図2に示した。

【0156】

図2に示されているところのように、リチウムコバルト酸化物粒子の表面側に存在する第1リチウムコバルト酸化物の場合(A)、スピネル結晶構造と似て、空間群Fd-3mの立方晶系の結晶構造を有することを確認することができる。一方、活物質粒子の内部に存在する第2リチウムコバルト酸化物の場合(C)、空間群R-3mの層状結晶構造を有することを確認することができる。

【0157】

[実験例4]

前記製造例1及び比較例1で製造した正極活物質を利用してコインセル(Li金属の負極を使用)を製造し、常温(25℃)で0.1C/0.1Cの条件で充放電を行った後、初期充放電特性を評価した。その結果を下記図3に示した。

【0158】

実験の結果、図3に示されているところのように、リチウムコバルト酸化物の粒子内部にリチウム欠乏構造を有する製造例1の正極活物質は、リチウム欠乏構造を有しない比較例1のLiCoO₂の正極活物質に比べて同等の水準の初期充放電特性を表した。但し、製造例1の正極活物質の場合、粒子の内部に存在するリチウム欠乏構造により、初期充放電の際に4.05Vから4.15Vの間で電圧プロファイルの折れ、即ち、変曲点が観察された。

【0159】

[実験例5]

前記製造例1から9の正極活物質を含む実施例1から9のリチウム二次電池、及び比較例1及び2で製造したリチウム二次電池に対し、下記のような方法で電池特性を評価した。

【0160】

詳しくは、前記実施例1から9、及び比較例1、2で製造したリチウム二次電池に対し、常温(25℃)で3から4.4Vの駆動電圧の範囲内で2C/0.1Cの条件で充放電時のレート特性と、高温(60℃)で3から4.4Vの駆動電圧の範囲内で0.5C/1Cの条件で充放電を50回行った後、初期容量に対する50サイクル目の放電容量の割合であるサイクル容量維持率(capacity retention)とをそれぞれ測定し、下記表3に示した。

【0161】

10

20

30

40

【表 3】

[表 3]

	常温 (25℃) レート特性 (2C/0.1C %)	高温 (60℃) での50回サイ クルの容量維持率 (%)
比較例1	91.5	94.4
比較例2	92.0	94.6
実施例1	94.3	95.3
実施例2	95.2	94.8
実施例3	94.7	96.1
実施例4	98.5	97.0
実施例5	97.1	96.2
実施例6	97.3	97.5
実施例7	97.5	96.5
実施例8	98.0	97.5
実施例9	98.2	98.0

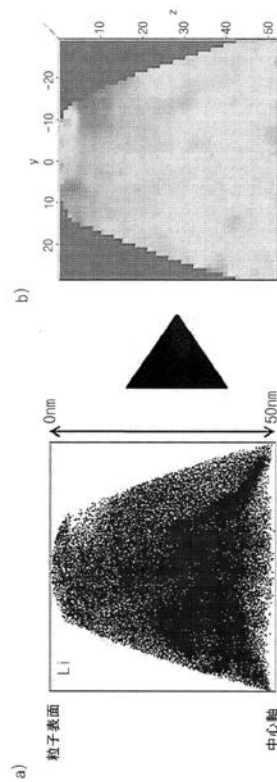
10

20

【0162】

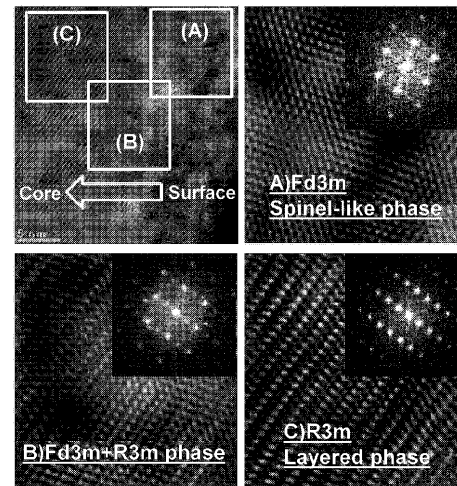
実験の結果、粒子内にリチウム欠乏構造を有する正極活物質を含む実施例1から9の電池は、リチウム欠乏構造を有しないリチウムコバルト酸化物を正極活物質として含む比較例1及び2の電池に比べて改善したレート特性及び高温サイクル特性を表した。

【図 1】

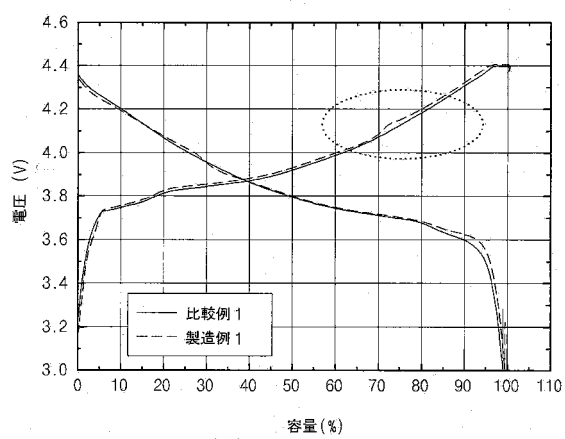


【図 2】

[52]



【図 3】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/010456

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C01G 51/00(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/525; H01M 10/40; H01M 4/58; H01M 4/505; H01M 10/052; C01G 51/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: lithium cobalt oxide, lithium defect, surface treating layer, Fd-3m space group, cathode active material		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2014-0067508 A (SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD.) 05 June 2014 See claim 1.	1-32
A	GUMMOW, R. J. et al., "Spinel versus layered structures for lithium cobalt oxide synthesised at 400 °C", Materials Research Bulletin, 1993, vol. 28, no. 3, pages 235-246 See abstract; pages 236, 244, 245.	1-32
A	CHOI, S. et al., "Chemical synthesis and properties of spinel Li _{1-x} Co ₂ O _{4-δ} ", Journal of Solid State Chemistry, 2002, vol. 164, no. 2, pages 332-338 See abstract; pages 333, 335.	1-32
A	VAN DER VEN, A. et al., "Electrochemical properties of spinel Li _x CoO ₂ : A first-principles investigation", Physical Review B, 1999, vol. 59, no. 2, pages 742-749 See abstract; pages 742, 745, 747; figure 3.	1-32
A	JP 2003-217586 A (NEC TOKIN TOCHIGI, LTD.) 31 July 2003 See claim 1; example 1; table 1.	1-32
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 JANUARY 2016 (14.01.2016)		Date of mailing of the international search report 14 JANUARY 2016 (14.01.2016)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korea Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family membersInternational application No.
PCT/KR2015/010456

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0067508 A	05/06/2014	KR 10-1458676 B1	05/11/2014
JP 2003-217586 A	31/07/2003	NONE	

국제조사보고서

국제출원번호

PCT/KR2015/010456

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C01G 51/00(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/525; H01M 10/40; H01M 4/58; H01M 4/505; H01M 10/052; C01G 51/00 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eCOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 리튬 코발트 산화물, 리튬 결합, 표면 처리층, Fd-3m 공간군, 양극 활물질		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2014-0067508 A (삼성정밀화학 주식회사) 2014.06.05 청구항 1 참조.	1-32
A	GUMMOW, R. J. 등, "Spinel versus layered structures for lithium cobalt oxide synthesised at 400 °C", Materials Research Bulletin, 1993, 제28권, 제3호, 제235-246페이지 요약; 제236, 244, 245페이지 참조.	1-32
A	CHOI, S. 등, "Chemical synthesis and properties of spinel Li _{1-x} Co ₂ O ₄ -δ", Journal of Solid State Chemistry, 2002, 제164권, 제2호, 제332-338페이지 요약; 제333, 335페이지 참조.	1-32
A	VAN DER VEN, A. 등, "Electrochemical properties of spinel Li _x CoO ₂ : A first-principles investigation", Physical Review B, 1999, 제59권, 제2호, 제742-749페이지 요약; 제742, 745, 747페이지; 도면 3 참조.	1-32
A	JP 2003-217586 A (NEC TOKIN TOCHIGI, LTD.) 2003.07.31 청구항 1; 실시예 1; 표 1 참조.	1-32
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "B" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가진 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2016년 01월 14일 (14.01.2016)		국제조사보고서 발송일 2016년 01월 14일 (14.01.2016)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 김동석 전화번호 +82-42-481-5405

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/010456

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0067508 A	2014/06/05	KR 10-1458676 B1	2014/11/05
JP 2003-217586 A	2003/07/31	없음	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ

(72)発明者 チ・ホ・チョ

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 ジ・フン・リュ

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・シク・シン

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・チョン

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

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AB06 AC06 AD04 AD06 AE05

5H050 AA02 AA07 AA08 AA13 BA16 BA17 CA08 CA09 CA29 CB02

CB03 CB07 CB08 CB11 CB12 FA18 GA02 GA10 HA01 HA02

HA04 HA05 HA14 HA18