

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7629998号
(P7629998)

(45)発行日 令和7年2月14日(2025.2.14)

(24)登録日 令和7年2月5日(2025.2.5)

(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	C
H 0 1 M 4/48 (2010.01)	H 0 1 M 4/48	

請求項の数 16 (全25頁)

(21)出願番号	特願2023-538657(P2023-538657)	(73)特許権者	592000691
(86)(22)出願日	令和3年12月20日(2021.12.20)		ポスコホールディングス インコーポレ
(65)公表番号	特表2024-500472(P2024-500472		ーティッド
	A)		大韓民国 キョンサンブク - ド ポハン -
(43)公表日	令和6年1月9日(2024.1.9)		シ ナム - グ ドンヘアン - ロ 6 2 6 1
(86)国際出願番号	PCT/KR2021/019443	(73)特許権者	592000705
(87)国際公開番号	WO2022/139388		リサーチ インスティテュート オブ イ
(87)国際公開日	令和4年6月30日(2022.6.30)		ングストリアル サイエンス アンド テ
審査請求日	令和5年6月21日(2023.6.21)		クノロジー
(31)優先権主張番号	10-2020-0179806		大韓民国 7 9 0 - 3 0 0 キョンサンブ
(32)優先日	令和2年12月21日(2020.12.21)		ク - ド ポハン - シ ナム - グ チョンア
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		ム - ロ 6 7
		(73)特許権者	511038879
			ポスコ ケミカル カンパニー リミテッド
			大韓民国 3 7 9 1 8 キョンサンブク -
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 正極活物質、その製造方法およびそれを含むリチウム二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム金属酸化物粒子；および
前記リチウム金属酸化物粒子の表面の少なくとも一部に位置するコート層を含み、
前記コート層は、5 族元素および6 族元素のうちいずれか一つ以上、B、L i O H、L i₂ C O₃ および L i₂ S O₄ を含む、リチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 2】

前記正極活物質は複数の 1 次粒子を含む 2 次粒子形態であり、
前記 1 次粒子の表面の少なくとも一部に前記 5 族元素および 6 族元素のうちいずれか一つ以上が位置する、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

10

【請求項 3】

前記 5 族元素は N b を含む、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 4】

前記 6 族元素は W を含む、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 5】

前記 5 族元素および 6 族元素の含有量は前記正極活物質全体を基準として、1 0 p p m ~ 1 0 0 0 0 p p m 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 L i O H の含有量は前記正極活物質全体を基準として、1 0 0 p p m ~ 1 0 0 0 0 p p m 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。

20

【請求項 7】

前記 Li_2SO_4 の含有量は前記正極活物質全体を基準として、 $10\text{ ppm} \sim 3000\text{ ppm}$ である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 8】

前記正極活物質は、XPS 分析時、

192.1 eV 付近のピークと 195.0 eV 付近のピークが存在し、 35.0 eV 付近のピークと 38.5 eV 付近のピークが存在する、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 9】

前記正極活物質は、EDS 分析時、

前記 1 次粒子の境界に存在する Ni と W の相対強度の比が下記式 1 を満たす、請求項 2 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

[式 1]

$$0.1 \leq [I_{\text{Ni}} / I_{\text{W}}] \leq 2.0$$

(ここで、 I_{Ni} は 1 次粒子の境界に存在する Ni の相対強度、 I_{W} は 1 次粒子の境界に存在する W の相対強度を意味する。)

【請求項 10】

前記リチウム金属酸化物粒子内の金属中のニッケルの含有量は 85 モル% 以上である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 11】

共沈反応器内の金属塩水溶液を投入して金属前駆体を得る段階；

前記金属前駆体、リチウム原料物質およびドーピング原料を混合して混合物を製造する段階；

前記混合物を 1 次熱処理した後冷却する段階；

前記冷却する段階で得られた生成物を 5 族元素および 6 族元素のうちいずれか一つ以上を含む物質で水洗する段階；および

前記水洗した生成物を乾燥した後、コート層形成物質と混合して 2 次熱処理してコート層が形成されたりチウム金属酸化物粒子を得る段階；

を含み、

前記コート層形成物質は、ホウ素化合物、 LiOH および Li_2SO_4 を含む、リチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 12】

前記水洗する段階で、

前記 5 族元素を含む物質は、

蒸留水およびアルコールのうち少なくとも一つ；そして

アンモニウムニオブオキサレート (ammonium niobium oxalate)、ニオブオキシド (niobium oxide)、ニオブナイトライド (niobium nitride)、ニオブボライド (niobium boride)、ニオブペンタエトキシド (niobium pentaethoxide)、ニオブ i - プロポキシド (niobium i - propoxide)、ニオブ n - プロポキシド (niobium n - propoxide)、ニオブ i - ブトキシド (niobium i - butoxide)、ニオブ n - ブトキシド (niobium n - butoxide)、ニオブハライド (niobium halide) およびニオブニترات (niobium nitrate) のうち少なくとも一つを混合したものである、請求項 11 に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 13】

前記水洗する段階で、

前記 6 族を含む物質は、

蒸留水およびアルコールのうち少なくとも一つ；そして

アンモニウムメタタングステート (ammonium metatungstate)

(AMT))、アンモニウムパラ - タングステート (ammonium para - tungstate)、タングステンオキシド (tungsten oxide)、タングステンハライド (tungsten halide)、タングステンヘキサエトキシド (tungsten hexaethoxide)、タングステニ - プロポキシド (tungsten i - propoxide)、タングステンボライド (tungsten boride) およびタングステンナイトライド (tungsten nitride)、およびタングステンカルボニル (tungsten carbonyl) のうち少なくとも一つを混合したものである、請求項 1 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 1 4】

10

前記 2 次熱処理は 2 0 0 ~ 4 5 0 温度範囲で行われる、請求項 1 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 1 5】

前記コート層は、5 族元素および 6 族元素のうちいずれか一つ以上、B、LiOH、Li₂CO₃ および Li₂SO₄ を含み、前記 Li₂CO₃ はリチウム原料として別に投入するものではなく、内部反応によるものである、請求項 1 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 1 6】

請求項 1 ないし 1 0 のいずれか一項に記載の正極活物質を含む正極；
負極；および
非水電解質
を含む、リチウム二次電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は正極活物質、その製造方法およびそれを含むリチウム二次電池に関する。より具体的には、リチウム金属酸化物粒子の表面に位置するコート層に 5 族元素および 6 族元素のうちいずれか一つ以上、B、LiOH、Li₂CO₃、および Li₂SO₄ をすべて含む正極活物質、その製造方法およびそれを含むリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

30

【0 0 0 2】

最近、IT モバイル機器および小型電力駆動装置 (e - bike、小型 EV など) の爆発的な需要の増大、走行距離 4 0 0 km 以上の電気車のニーズに支えられ、これを駆動するための高容量、高エネルギー密度を有する二次電池の開発が世界的に活発に進められている。

【0 0 0 3】

このような高容量の電池を製造するためには高容量の正極材を使用しなければならない。現存する層状系 (layered) 正極活物質のうち最も容量が高い素材は LiNiO₂ や (2 7 5 m A h / g)、充放電時に構造崩壊が起こりやすく、酸化数の問題による熱的安定性が低いため商用化が難しい実情である。

40

【0 0 0 4】

このような問題を解決するために Ni サイトに異種遷移金属 (Co , Mn など) を置換して電気化学的安定性を改善させた NCM 系正極活物質を開発した。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 5】

本発明は正極活物質、その製造方法およびそれを含むリチウム二次電池を提供する。より具体的には、リチウム金属酸化物粒子の表面に位置するコート層に 5 族元素および 6 族元素のうちいずれか一つ以上、B、LiOH、Li₂CO₃、および Li₂SO₄ をすべて含む正極活物質、その製造方法およびそれを含むリチウム二次電池を提供する。

50

【課題を解決するための手段】

【0006】

一実施例によるリチウム二次電池用正極活物質は、リチウム金属酸化物粒子；および前記リチウム金属酸化物粒子の表面の少なくとも一部に位置するコート層を含み、前記コート層は、5族元素および6族元素のうちいずれか一つ以上、 B 、 $LiOH$ 、 Li_2CO_3 および Li_2SO_4 を含み得る。

【0007】

前記正極活物質は複数の1次粒子を含む2次粒子形態であり、前記1次粒子の表面の少なくとも一部に前記5族元素および6族元素のうちいずれか一つ以上が位置し得る。

【0008】

前記5族元素は Nb を含み得る。

【0009】

前記6族元素は W を含み得る。

【0010】

前記5族元素および6族元素の含有量は前記正極活物質全体を基準として、 $10\text{ ppm} \sim 10000\text{ ppm}$ 範囲であり得る。

【0011】

前記 $LiOH$ の含有量は前記正極活物質全体を基準として、 $100\text{ ppm} \sim 10000\text{ ppm}$ 範囲であり得る。

【0012】

前記 Li_2SO_4 の含有量は前記正極活物質全体を基準として、 $10\text{ ppm} \sim 3000\text{ ppm}$ 範囲であり得る。

【0013】

前記 Li_2CO_3 はリチウム原料として別に投入するものではなく、内部反応によるものであり得る。

【0014】

前記正極活物質は、XPS分析時、 192.1 eV 付近のピークと 195.0 eV 付近のピークが存在し、 35.0 eV 付近のピークと 38.5 eV 付近のピークが存在し得る。

【0015】

前記正極活物質は、EDS分析時、前記1次粒子の境界に存在する Ni と W の相対強度の比が下記式1を満たし得る。

【0016】

[式1]

$$0.1 \leq [I_{Ni} / I_W] \leq 2.0$$

(ここで、 I_{Ni} は1次粒子の境界に存在する Ni の相対強度、 I_W は1次粒子の境界に存在する W の相対強度を意味する。)

【0017】

前記リチウム金属酸化物粒子内の金属中のニッケルの含有量は85モル%以上であり得る。

【0018】

他の実施例によるリチウム二次電池用正極活物質の製造方法は、共沈反応器内の金属塩水溶液を投入して金属前駆体を得る段階；前記金属前駆体、リチウム原料物質およびドーピング原料を混合して混合物を製造する段階；前記混合物を1次熱処理した後冷却する段階；前記冷却する段階で得られた生成物を5族元素および6族元素のうちいずれか一つ以上を含む物質で水洗する段階；および前記水洗した生成物を乾燥した後コート層形成物質と混合して2次熱処理する段階；を含み、前記コート層形成物質は、ホウ素化合物、 $LiOH$ および Li_2SO_4 を含み得る。

【0019】

前記水洗する段階で、前記5族元素を含む物質は、蒸留水およびアルコールのうち少なくとも一つ；そしてアンモニウムニオブオキサレート ($ammonium\ niobium$

10

20

30

40

50

oxalate)、ニオブオキシド(niobium oxide)、ニオブナイトライド(niobium nitride)、ニオブボライド(niobium boride)、ニオブペンタエトキシド(niobium pentaethoxide)、ニオブi-プロポキシド(niobium i-propoxide)、ニオブn-プロポキシド(niobium n-propoxide)、ニオブi-ブトキシド(niobium i-butoxide)、ニオブn-ブトキシド(niobium n-butoxide)、ニオブハライド(niobium halide)およびニオブニトラート(niobium nitrate)のうち少なくとも一つを混合したものであり得る。

【0020】

前記水洗する段階で、前記6族を含む物質は、蒸留水およびアルコールのうち少なくとも一つ；そしてアンモニウムメタタングステート(ammonium metatungstate (AMT))、アンモニウムパラ-タングステート(ammonium paratungstate)、タングステンオキシド(tungsten oxide)、タングステンハライド(tungsten halide)、タングステンヘキサエトキシド(tungsten hexaethoxide)、タングステンi-プロポキシド(tungsten i-propoxide)、タングステンボライド(tungsten boride)およびタングステンナイトライド(tungsten nitride)、およびタングステンカルボニル(tungsten carbonyl)のうち少なくとも一つを混合したものであり得る。

【0021】

前記2次熱処理は200～450 温度範囲で行われ得る。

【0022】

また他の実施例によるリチウム二次電池は、一実施例による正極活物質を含む正極；負極；および非水電解質を含み得る。

【発明の効果】

【0023】

本発明の一実施例による正極活物質は、コート層にW、Nbなどの5族または6族元素とB、LiOH、Li₂CO₃およびLi₂SO₄をすべて含むので、正極活物質の高容量を確保することができ、高温寿命の特性に優れ、初期抵抗および抵抗増加率を顕著に減少させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】実施例1の正極活物質のTEM/EDS分析写真である。

【図2】実施例1の正極活物質のCross-sectional EDS line profileイメージである。

【図3】実施例1の正極活物質のXPS分析を示す図である。

【図4】実施例1、および実施例2-1ないし2-6のW含有量に応じた放電容量の変化を示す図である。

【図5】実施例1、および実施例2-1ないし2-6のW含有量に応じたDC-IR変化を示す図である。

【図6】実施例1、および実施例2-1ないし2-6のW含有量に応じたDCIR増加率の変化を示す図である。

【図7】実施例1、および実施例4-1～4-4のLiOH含有量に応じた初期放電容量を示す図である。

【図8】実施例1、および実施例3-1～3-5のLi₂SO₄含有量に応じた放電容量の変化を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

本明細書で、第1、第2および第3等の用語は多様な部分、成分、領域、層および/またはセクションを説明するために使用されるが、これらに限られない。これらの用語はあ

10

20

30

40

50

る部分、成分、領域、層またはセクションを他の部分、成分、領域、層またはセクションと区別するために使用される。したがって、以下で叙述する第1部分、成分、領域、層またはセクションは本発明の範囲を逸脱しない範囲内で第2部分、成分、領域、層またはセクションと言及され得る。

【0026】

本明細書で、ある部分がある構成要素を「含む」という時、これは特に反対の意味を示す記載がない限り、他の構成要素を除くのではなく他の構成要素をさらに含み得ることを意味する。

【0027】

本明細書で、使用される専門用語は単に特定の実施例を言及するためのものであり、本発明を限定することを意図しない。ここで使用される単数形は文脈上明らかに逆の意味を示さない限り複数形も含む。明細書で使用される「含む」の意味は、特定の特性、領域、整数、段階、動作、要素および/または成分を具体化し、他の特性、領域、整数、段階、動作、要素および/または成分の存在や付加を除外させるものではない。

【0028】

本明細書で、マーカッシュ形式の表現に含まれた「これらの組み合わせ」の用語は、マーカッシュ形式の表現に記載された前記構成要素からなる群より選択される一つ以上の混合または組み合わせを意味するものであって、前記構成要素からなる群より選択される一つ以上を含むことを意味する。

【0029】

本明細書で、ある部分が他の部分の「上に」または「の上に」とあると言及する場合、これは他の部分のすぐ上にまたはの上にあるか、その間に他の部分が伴われ得る。対照的にある部分が他の部分の「すぐ上に」とあると言及する場合、その間に他の部分が介在しない。

【0030】

別に定義していないが、ここに使用される技術用語および科学用語を含むすべての用語は、本発明が属する技術分野で通常の知識を有する者が一般的に理解する意味と同じ意味を有する。一般に用いられている辞書に定義された用語は、関連技術文献と現在の開示された内容に合う意味を有するものとしてさらに解析され、定義されない限り理想的または公式的過ぎる意味に解釈されない。

【0031】

また、特記しない限り、%は重量%を意味し、1 ppmは0.0001重量%である。

【0032】

以下、本発明の実施例について本発明が属する技術分野で通常の知識を有する者が容易に実施できるように詳細に説明する。しかし、本発明は様々な異なる形態で実現することができ、ここで説明する実施例に限られない。

【0033】

一実施例によるリチウム二次電池用正極活物質は、リチウム金属酸化物粒子、および前記リチウム金属酸化物粒子の表面の少なくとも一部に位置するコート層を含み、前記コート層は、5族元素および6族元素のうちいずれか一つ以上、B、LiOH、Li₂CO₃およびLi₂SO₄を含むことを特徴とする。

【0034】

より具体的には、前記リチウム金属酸化物粒子は層状構造であり得、このような粒子の表面で5族元素および6族元素のうちいずれか一つ以上、B、LiOH、Li₂CO₃およびLi₂SO₄をすべて含むコート層が位置するので正極活物質の表面部の抵抗を減少させることができる。そのため、容量を増加させると同時に高温での寿命特性を向上させることができる。さらに、初期抵抗および高温での抵抗増加率も顕著に低減させる長所がある。

【0035】

より具体的には、前記5族元素および6族元素のうちいずれか一つ以上は1次的な湿式コーティングでコートされ、B、LiOH、Li₂CO₃およびLi₂SO₄は2次的な乾

10

20

30

40

50

式コーティングでコートされる。

【0036】

すなわち、本発明の一実施例による正極活物質は、複数の1次粒子を含む2次粒子形態であり、1次粒子の表面の少なくとも一部に前記5族元素および6族元素のうちいずれか一つ以上が位置し得る。この時、5族元素はNbであり得る。また、6族元素はWであり得る。

【0037】

一方、本実施例の正極活物質はコート層に上記のように少なくとも5個の元素または化合物を共に含むので、シナジー効果を示すことができる。

【0038】

本実施例で、前記5族元素および6族元素の含有量は、前記正極活物質全体を基準として、10ppm~10000ppm、より具体的には30ppm~5000ppm、さらに具体的には80ppm~2000ppm、さらに具体的には300ppm~800ppm範囲であり得る。5族元素および6族元素の含有量が少なすぎると抵抗増加率が増加する短所があり、逆に多すぎるとセル寿命が減少する短所がある。

【0039】

本実施例で、前記Bの含有量は、前記正極活物質全体を基準として、10ppm~3000ppm、より具体的には50ppm~2000ppm、さらに具体的には100ppm~1000ppm、さらに具体的には300ppm~800ppm範囲であり得る。Bの含有量が前記範囲を満たす場合、正極活物質の焼成時に平均結晶粒の大きさを減少させるため、正極活物質の初期抵抗および高温での抵抗増加率を顕著に減少させることができる。

【0040】

前記LiOHの含有量は前記正極活物質全体を基準として、100ppm~10000ppm、より具体的には500ppm~7000ppm、さらに具体的には1200ppm~3000ppm範囲であり得る。コート層に含まれるLiOHの含有量が前記範囲を満たす場合、高容量を確保すると同時に寿命特性を向上させることができる。

【0041】

前記Li₂CO₃の含有量は前記正極活物質全体を基準として、1000ppm~5000ppm、より具体的には1500ppm~4000ppm、さらに具体的には2000ppm~3500ppm範囲であり得る。Li₂CO₃の含有量が前記範囲を満たす場合、優れた常温および高温寿命の特性を向上させることができ、抵抗増加率および平均漏洩電流値を減少させることができる。この時、前記Li₂CO₃は別途のコート層形成原料を投入せず、リチウム金属酸化物を形成する金属原料と他のコート層形成原料の反応から起因する化合物である。

【0042】

前記Li₂SO₄の含有量は前記正極活物質全体を基準として、10ppm~10000ppm、より具体的には80ppm~3000ppm、さらに具体的には100ppm~2000ppm、さらに具体的には100ppm~800ppm、さらに具体的には100ppm~400ppm範囲であり得る。Li₂SO₄の含有量が前記範囲を満たす場合、優れた容量特性を確保すると同時に寿命特性を向上させて初期抵抗値を減少させることができる。

【0043】

このように、本実施例の正極活物質は、コート層に5族元素および6族元素のうちいずれか一つ以上、B、LiOH、Li₂CO₃およびLi₂SO₄をすべて含むので、これを適用したリチウム二次電池は優れた放電容量を示すと同時に、向上した初期効率、優れた常温および高温寿命の特性を示す。また、初期抵抗、抵抗増加率を顕著に減少させることができる。

【0044】

このような効果は5族元素および6族元素のうちいずれか一つ以上、B、LiOH、L

10

20

30

40

50

Li_2CO_3 および Li_2SO_4 をすべて含む場合に得られるものであって、仮にこの中で一つでも含まない場合には所望の物性を得ることはできない。

【0045】

一方、本発明の一実施例の正極活物質の XPS 分析時、 192.1 eV 付近のピークと 195.0 eV 付近のピークが存在し、 35.0 eV 付近のピークと 38.5 eV 付近のピークが存在し得る。

【0046】

一方、本発明の一実施例の正極活物質の EDS 分析時、前記 1 次粒子の境界に存在する Ni と W の相対強度の比が下記式 1 を満たす。

【0047】

[式 1]

$$0.1 \leq [I_{\text{Ni}} / I_{\text{W}}] \leq 2.0$$

【0048】

ここで、 I_{Ni} は 1 次粒子の境界に存在する Ni の相対強度、 I_{W} は 1 次粒子の境界に存在する W の相対強度を意味する。

【0049】

より具体的には前記式 1 の下限は 0.2 、または 0.4 であり得、上限は 1.5 、 1.0 、または 0.8 であり得る。

【0050】

一方、本実施例で、前記リチウム金属酸化物内の金属中のニッケルの含有量は $85\text{ mol\%}$ 以上、より具体的には $88\text{ mol\%}$ または $90\text{ mol\%}$ 以上であり得る。

【0051】

本実施例のようにリチウム金属酸化物内の金属中のニッケルの含有量が 80% 以上である場合、高出力特性を有する正極活物質を実現することができる。このような組成を有する本実施例の正極活物質は、体積当たりエネルギー密度が高くなるので、これを適用する電池の容量を向上させることができ、電気自動車用に使用するにも適している。

【0052】

他の実施例による正極活物質の製造方法は、共沈反応器内の金属塩水溶液を投入して金属前駆体を得る段階、前記金属前駆体、リチウム原料物質およびドーピング原料を混合して混合物を製造する段階、前記混合物を 1 次熱処理した後冷却する段階、前記冷却する段階で得られた生成物を 5 族元素および 6 族元素のうちいずれか一つ以上を含む物質で水洗する段階；および前記水洗した生成物を乾燥した後コート層形成物質と混合して 2 次熱処理する段階を含み、前記コート層形成物質は、5 族元素および 6 族元素のうちいずれか一つ以上、ホウ素化合物、 LiOH および Li_2SO_4 を含むことができる。

【0053】

先に、共沈反応器内の金属塩水溶液を投入して金属前駆体を得る段階を実施する。

【0054】

より具体的には、リチウム金属酸化物を構成する金属原料物質、例えば、ニッケル原料物質、コバルト原料物質、マンガン原料物質などを蒸留水と混合して金属塩水溶液を準備した後反応器に投入して共沈工程を行うことによって金属前駆体を得ることができる。

【0055】

次に、前記金属前駆体、リチウム原料物質およびドーピング原料を混合して混合物を製造する段階を行う。

【0056】

本実施例のリチウム金属酸化物は、Al などの元素でドーピングされたものであり得る。この時、ドーピング元素の含有量は前記リチウム金属酸化物全体を基準として、例えば、Zr を $3000\text{ ppm} \sim 4000\text{ ppm}$ 、そして Al を $200\text{ ppm} \sim 350\text{ ppm}$ 範囲で含まれるようにドーピング原料を投入してリチウム金属酸化物を製造することができる。

【0057】

Zr は Zr イオンが Li サイトを占めるので、一種のピラー (pillar) の役割を

10

20

30

40

50

し、充電および放電過程中的リチウムイオン経路 (lithium ion path) の収縮を緩和させて層状構造の安定化をもたらす。また、Al は正極活物質の層状構造を安定化させることができる。したがって、リチウム二次電池の寿命特性をより向上させることができる。したがって、このようなドーブ元素を含むことによって本実施例の正極活物質を適用したリチウム二次電池の寿命特性をより向上させることができる。

【0058】

その後、前記混合物を1次熱処理した後冷却する段階を行う。

【0059】

1次熱処理は、例えば、700度～850度範囲で行われ得る。1次熱処理する時間は3時間～40時間範囲であり得る。1次熱処理条件が前記範囲を満たす場合、正極表面の残留リチウムであるLiOHとLi₂CO₃の合計が10000ppm未満、結晶粒の大きさが80nm～210nmの範囲になるので、寿命および抵抗の特性に優れ、熱安定性に優れたリチウム二次電池を実現することができる。

10

【0060】

このように熱処理した後に焼成体を冷却する段階を行う。具体的には冷却する段階は、通常の方法で行われることができる。

【0061】

次に、冷却する段階で生成された生成物を5族元素および6族元素のうちいずれか一つ以上を含む物質で水洗する段階を行う。

【0062】

前記水洗は表面の残留リチウムを除去するためのものであり、5族元素および6族元素のうちいずれか一つ以上を含む物質で水洗する理由は、1次粒子の表面または2次粒子の表面の少なくとも一部を5族元素および6族元素のうちいずれか一つ以上で湿式コートするためである。この時、5族元素および6族元素はWまたはNbであり得る。湿式コート法によりコート層を形成することによって、2次粒子だけでなく1次粒子までも均一にコートすることができ、これにより抵抗増加率を大きく低減させることができる。

20

【0063】

この時、Wを含む物質は蒸留水またはアルコールにアンモニウムメタタングステート (ammonium meta-tungstate (AMT))、アンモニウムパラ-タングステート (ammonium para-tungstate)、タングステンオキシド (tungsten oxide)、タングステンハライド (tungsten halide)、タングステンヘキサエトキシド (tungsten hexaethoxide)、タングステニ-プロポキシド (tungsten i-propoxide)、タングステンボライド (tungsten boride) およびタングステンナイトライド (tungsten nitride)、タングステンカルボニル (tungsten carbonyl) のうちいずれか一つ以上を混合した物質であり得る。Wを含む物質の濃度は0.0001M～0.1M、より具体的には0.001M～0.005Mであり得る。Wを含む物質の濃度が少なすぎると抵抗増加率が高くなる短所があり、逆に高すぎると寿命特性が低下する短所がある。

30

【0064】

この時、Nbを含む物質は蒸留水またはアルコールにアンモニウムニオブオキサレート (ammonium niobium oxalate)、ニオブオキシド (niobium oxide)、ニオブナイトライド (niobium nitride)、ニオブボライド (niobium boride)、ニオブペンタエトキシド (niobium pentaethoxide)、ニオブi-プロポキシド (niobium i-propoxide)、ニオブn-プロポキシド (niobium n-propoxide)、ニオブi-ブトキシド (niobium i-butoxide)、ニオブn-ブトキシド (niobium n-butoxide)、ニオブハライド (niobium halide) およびニオブニトラート (niobium nitrate) のうちいずれか一つ以上を混合した物質であり得る。Nbを含む物質の濃度は0.001M～0.5M、より具

40

50

体的には0.01M~0.2M、さらに具体的には0.025M~0.1M、さらに具体的には0.025M~0.045Mであり得る。Nbを含む物質の濃度が少なすぎると抵抗増加率が高くなる短所があり、逆に高すぎると寿命特性が低下する短所がある。

【0065】

次に、水洗した生成物を乾燥した後コート層形成物質と混合して2次熱処理する段階を行う。

【0066】

乾燥段階は、水洗処理された正極活物質の表面の水分を除去するためのものである。このような乾燥は通常の方法で行われる。

【0067】

前記2次熱処理は200~450 温度範囲で行われ、熱処理時間は1hr~12hr 範囲であり得る。これは高温寿命特性を阻害しない適切な温度および時間範囲である。2次熱処理工程がこのような条件を満たす場合、5族元素および6族元素のうちいずれか一つ以上、B、LiOH、Li₂CO₃およびLi₂SO₄をすべて含むコート層が形成される。

【0068】

製造された正極活物質で5族元素および6族元素のうちいずれか一つ以上、B、LiOH、Li₂CO₃およびLi₂SO₄の各含有量の範囲は前述した一実施例で説明した内容と同一であるためここでは省略する。

【0069】

一方、本実施例で、コート層形成物質はホウ素化合物、LiOHおよびLi₂SO₄を含む。すなわち、最終的に得られた正極活物質のコート層に含まれるLi₂CO₃は製造過程で投入された他の原料の内部反応により形成されたものであり、別途の原料を投入しない。

【0070】

コート層形成物質で、ホウ素化合物の含有量は、前記コート層形成物質全体を基準として、300ppm~2000ppm、より具体的には300ppm~1000ppmであり得る。コート層形成物質として投入するホウ素化合物の含有量が前記範囲を満たす場合、正極活物質の結晶粒の大きさが80nm~210nmの範囲になるので優れた熱安定性を示す。

【0071】

この時、ホウ素化合物としては、例えば、H₃BO₃、ホウ素酸化物、Liを含むホウ素化合物、BN、B₄C、B₂H₆、B₂F₄、B₂Cl₄、B₂Br₄、B₂I₄などがある。

【0072】

また、コート層形成物質に含まれる前記LiOHの含有量は、前記コート層形成物質全体を基準として、10ppm~1000ppm、より具体的には50ppm~700ppm、さらに具体的には120ppm~300ppm範囲であり得る。コート層形成物質として投入するLiOHの含有量が前記範囲を満たす場合、残留リチウムによるスラリーのゲル化(gelation)現象を抑制して正極の製造時に電極に塗布可能な状態のスラリーの製造が可能である。

【0073】

コート層形成物質に含まれるLi₂SO₄の含有量は、前記コート層形成物質全体を基準として、10ppm~500ppm、より具体的には10ppm~200ppm、さらに具体的には10ppm~100ppm、より具体的には20ppm~5ppm範囲であり得る。コート層形成物質として投入するLi₂SO₄の含有量が前記範囲を満たす場合、表面でLi-B-C-SO₄系のイオン伝導体を形成するので、正極活物質の表面でのリチウムイオンの移動性を向上させて優れた寿命特性を有するリチウム二次電池を実現することができる。

【0074】

10

20

30

40

50

すなわち、本実施例で、 LiOH および Li_2SO_4 の投入量は最終的に得られた正極活物質のコート層に存在する LiOH および Li_2SO_4 より少ない。これはコート層形成物質の投入後に2次熱処理過程でリチウム金属酸化物内に存在するリチウムおよび金属原料の反応によるものと予測される。

【0075】

前記のような方法で製造された正極活物質に関する具体的な特性は一実施例で説明した内容と同一であるため、ここでは省略する。

【0076】

また、本実施例の正極活物質の製造のための工程条件については後述する実施例でより具体的に説明する。

10

【0077】

本発明の他の実施例では、前述した本発明の一実施形態による正極活物質を含む正極、負極活物質を含む負極、および前記正極および負極の間に位置する電解質を含むリチウム二次電池を提供する。

【0078】

前記正極活物質と関連する説明は前述した本発明の一実施例と同一であるので省略する。

【0079】

前記正極活物質層はバインダおよび導電材を含むことができる。

【0080】

前記バインダは正極活物質粒子を互いによく付着させ、また、正極活物質を電流集電体によく付着させる役割をする。

20

【0081】

前記導電材は電極に導電性を付与するために使用されるものであって、構成される電池において、化学変化を引き起こさず、電子伝導性材料であればいかなるものでも使用可能である。

【0082】

前記負極は集電体および前記集電体の上に形成された負極活物質層を含み、前記負極活物質層は負極活物質を含む。

【0083】

前記負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的にインターカレーション/デインターカレーションできる物質、リチウム金属、リチウム金属の合金、リチウムをドーブおよび脱ドーブできる物質、または遷移金属酸化物を含む。

30

【0084】

前記リチウムイオンを可逆的にインターカレーション/デインターカレーションできる物質としては炭素物質として、リチウムイオン二次電池で一般的に使用される炭素系負極活物質はいかなるものでも使用でき、その代表的な例としては結晶質炭素、非晶質炭素またはこれらを共に使用することができる。

【0085】

前記リチウム金属の合金としてはリチウムと Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Fr 、 Be 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Si 、 Sb 、 Pb 、 In 、 Zn 、 Ba 、 Ra 、 Ge 、 Al および Sn からなる群より選択される金属の合金を使用できる。

40

【0086】

前記リチウムをドーブおよび脱ドーブできる物質としては Si 、 SiO_x ($0 < x < 2$)、 $\text{Si}-\text{Y}$ 合金(前記 Y はアルカリ金属、アルカリ土金属、13族元素、14族元素、遷移金属、希土類元素およびこれらの組み合わせからなる群より選択される元素であり、 Si ではない)、 Sn 、 SnO_2 、 $\text{Sn}-\text{Y}$ (前記 Y はアルカリ金属、アルカリ土金属、13族元素、14族元素、遷移金属、希土類元素およびこれらの組み合わせからなる群より選択される元素であり、 Sn ではない)などが挙げられる。

【0087】

前記遷移金属酸化物としてはバナジウム酸化物、リチウムバナジウム酸化物などが挙げ

50

られる。前記負極活物質層はまた、バインダを含み、選択的に導電材をさらに含むこともできる。

【0088】

前記バインダは負極活物質粒子を互いによく付着させて、また、負極活物質を電流集電体によく付着させる役割をする。

【0089】

前記導電材は電極に導電性を付与するために使用されるものであって、構成される電池において、化学変化を引き起こさず、電子伝導性材料であればいかなるものでも使用可能である。

【0090】

前記集電体としては銅箔、ニッケル箔、ステンレス鋼箔、チタニウム箔、ニッケル発泡体（foam）、銅発泡体、伝導性金属がコートされたポリマー基材、およびこれらの組み合わせからなる群より選択されるものを使用することができる。

【0091】

前記負極と正極は活物質、導電材および結着剤を溶媒中で混合して活物質組成物を製造し、この組成物を電流集電体に塗布して製造する。このような電極製造方法は当該分野に広く知られた内容であるから本明細書では詳細な説明は省略する。前記溶媒としてはN-メチルピロリドンなどを使用できるが、これに限定されるものではない。

【0092】

前記電解質は非水性有機溶媒とリチウム塩を含む。

【0093】

前記非水性有機溶媒は電池の電気化学的反応に関与するイオンが移動できる媒質の役割をする。

【0094】

前記リチウム塩は有機溶媒に溶解し、電池内でリチウムイオンの供給源として作用して基本的なリチウム二次電池の作動を可能にし、正極と負極の間のリチウムイオン移動を促進する役割をする物質である。

【0095】

リチウム二次電池の種類によって正極と負極の間にセパレータが存在し得る。このようなセパレータとしてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニリデンフルオライドまたはこれらの2層以上の多層膜を使用でき、ポリエチレン/ポリプロピレン2層セパレータ、ポリエチレン/ポリプロピレン/ポリエチレン3層セパレータ、ポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレン3層セパレータなどのような混合多層膜を使用できるのはもちろんである。

【0096】

リチウム二次電池は使用するセパレータと電解質の種類によってリチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池およびリチウムポリマー電池に分類することができ、形状によって円筒型、角型、コイン型、パウチ型などに分類でき、サイズによってバルクタイプと薄膜タイプに分けることができる。これらの電池の構造と製造方法はこの分野に広く知られているので詳細な説明は省略する。

【実施例】

【0097】

以下では実施例により本発明をより詳細に説明する。しかし、このような実施例は単に本発明を例示するためであり、本発明はこれに限定されるものではない。

【0098】

「製造例1 - 正極活物質前駆体の製造」

($\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.04}$)(OH)₂の組成を有する前駆体を一般的な共沈法によって製造した。

【0099】

具体的には、ニッケル原料物質としては $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、コバルト原料物質とし

10

20

30

40

50

では $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、マンガン原料物質としては $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を用いた。これらの原料を蒸留水に溶解させて金属塩水溶液を製造した。

【0100】

次に、共沈反応器を準備した後、共沈反応時の金属イオンの酸化を防止するために N_2 をパージ (purging) し、反応器温度は 50°C を維持した。

【0101】

前記共沈反応器にキレート剤として $\text{NH}_4(\text{OH})$ を投入し、pH調節のために NaOH を使用した。

【0102】

共沈工程により得られた沈殿物を濾過して、蒸留水で洗浄した後、 100°C オープンで24時間の間乾燥して平均粒度の直径が $14.8\text{ }\mu\text{m}$ である正極活物質前駆体を製造した。

【0103】

「比較例1 - Ni 90%正極活物質の製造」

前記製造例1で製造した正極活物質前駆体1モルを基準として、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (samchun化学、battery grade) 1.05モルとドーピング原料物質を均一に混合して混合物を製造した。この時、ドーピング原料としては Zr は3,400ppmになるように ZrO_2 (Aldrich、3N)、 Al は280ppmになるように $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Aldrich、4N) を使用した。

【0104】

前記混合物をチューブ (tube furnace) に装入して、酸素を 200 mL/min で流入させながら焼成した。この焼成工程は 480°C で5時間の間1次熱処理し、次に、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で 760°C まで昇温した後、この温度で16時間の間維持し、次に、焼成工程を実施した生成物を 25°C まで自然冷却して正極活物質を製造した。

【0105】

「比較例2 - W 500ppmを含む Ni 90%正極活物質」

前記製造例1で製造した正極活物質前駆体1モルを基準として、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (samchun化学、battery grade) 1.05モルとドーピング原料物質を均一に混合して混合物を製造した。この時、ドーピング原料としては Zr は3,400ppmになるように ZrO_2 (Aldrich、3N)、 Al は280ppmになるように $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Aldrich、4N) を使用した。

【0106】

前記混合物をチューブ (tube furnace) に装入して、酸素を 200 mL/min で流入させながら焼成した。この焼成工程は 480°C で5時間の間1次熱処理し、次に、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で 760°C まで昇温した後、この温度で16時間の間維持し、次に、焼成工程を実施した生成物を 25°C まで自然冷却した。

【0107】

次に、冷却生成物を蒸留水を用いて ammonium meta-tungstate (AMT) を 0.002 M 混合した蒸留水で正極粉末を水洗した後に濾過して乾燥させてタングステン (W) が表面にコートされた正極活物質を製造した。

【0108】

「比較例3 - B 500ppmを含む Ni 90%正極活物質」

冷却生成物を蒸留水およびAMTの混合物でない蒸留水を用いて水洗した後、濾過して乾燥させた後に 500 ppm の H_3BO_3 (Aldrich) を乾式混合した後、前記混合物を 280°C で5時間の間2次熱処理したことを除いては比較例2と同様の方法で表面に B 500ppmを含むコート層が形成された正極活物質を製造した。

【0109】

「比較例4 - LiOH 1700ppm、 Li_2CO_3 3000ppmを含む Ni 90%正極活物質」

冷却生成物を Li を基準として LiOH 250ppmを乾式混合した後2次熱処理することを除いては比較例3と同様の方法で表面に LiOH 1700ppmおよび Li_2

10

20

30

40

50

CO₃ 3000 ppmを含むコート層が形成された正極活物質を製造した。

【0110】

「比較例5 - LiOH 1700 ppm、Li₂CO₃ 3000 ppm、Li₂SO₄ 300 ppmを含むNi 90%正極活物質」

冷却生成物をLiおよびSを基準としてLiOH 250 ppm、Li₂SO₄ 30 ppmを乾式混合した後2次熱処理することを除いては比較例3と同様の方法で表面にLiOH 1700 ppmおよびLi₂CO₃ 3000 ppm、Li₂SO₄ 500 ppmを含むコート層が形成された正極活物質を製造した。

【0111】

「実施例1 - B 500 ppm、W 500 ppm、LiOH 1700 ppm、Li₂CO₃ 3000 ppm、Li₂SO₄ 300 ppmを含むNi 90%正極活物質」

冷却生成物をLiとSを基準としてH₃BO₃ 500 ppm、LiOH 250 ppm、Li₂SO₄ 30 ppmを乾式混合した後2次熱処理することを除いては比較例2と同様の方法で表面にW 500 ppm、B 500 ppm、LiOH 1700 ppm、Li₂CO₃ 3000 ppmおよびLi₂SO₄ 300 ppmを含むコート層が形成された正極活物質を製造した。

【0112】

「実施例2 - 1 - W 10 ppm、B 500 ppm、LiOH 1700 ppm、Li₂CO₃ 3000 ppm、Li₂SO₄ 300 ppmを含むNi 90%正極材の製造」

(Ni_{0.92}Co_{0.04}Mn_{0.04})(OH)₂組成を有する前駆体はLiOH・H₂O (samchun化学、battery grade)を1:1.05モル比、Zr 3,400 ppmになるようにZrO₂ (Aldrich、4N)、Alは280 ppmになるようにAl(OH)₃ (Aldrich、4N)をこれを均一に混合した後tube furnace (内径50 mm、長さ1,000 mm)に装入して酸素を200 mL/minで流入させながら焼成した。焼成条件は480 で5 h、その後700~750 で16 hを維持し、昇温速度は5 /minであった。

【0113】

その後常温に冷却した後に焼成体を粉碎/分級して正極材を製造した。正極材200 gを基準として正極材を蒸留水(DI water)100 gにammonium metatungstate (AMT)を0.002 M混合した混合物で正極粉末を水洗した後に濾過してfilter pressで脱水した。回収された正極材は80度で12時間乾燥をさせ、ミキサーを用いてH₃BO₃ 500 ppm、LiOH 250 ppm、Li₂SO₄ 30 ppmを定量して混合した後、280 で2次熱処理して正極材を製造した。

【0114】

「実施例2 - 2 - W 50 ppm、B 500 ppm、LiOH 1700 ppm、Li₂CO₃ 3000 ppm、Li₂SO₄ 300 ppmを含むNi 90%正極材の製造」

水洗工程でAMTを0.0002 M溶かして水洗したことを除いては実施例2 - 1と同様の方法で正極材を製造した。

【0115】

「実施例2 - 3 - W 100 ppm、B 500 ppm、LiOH 1700 ppm、Li₂CO₃ 3000 ppm、Li₂SO₄ 300 ppmを含むNi 90%正極材の製造」

水洗工程でAMTを0.0005 M溶かして水洗したことを除いては実施例2 - 1と同様の方法で正極材を製造した。

【0116】

「実施例2 - 4 - W 1000 ppm、B 500 ppm、LiOH 1700 ppm、Li₂CO₃ 3000 ppm、Li₂SO₄ 300 ppmを含むNi 90%正極材の製造」

水洗工程でAMTを0.01 M溶かして水洗したことを除いては実施例2 - 1と同様の

10

20

30

40

50

方法で正極材を製造した。

【0117】

「実施例2-5-W 3000ppm、B 500ppm、LiOH 1700ppm、 Li_2CO_3 3000ppm、 Li_2SO_4 300ppmを含むNi 90%正極材の製造」

水洗工程でAMTを0.05M溶かして水洗したことを除いては実施例2-1と同様の方法で正極材を製造した。

【0118】

「実施例2-6-W 10000ppm、B 500ppm、LiOH 1700ppm、 Li_2CO_3 3000ppm、 Li_2SO_4 300ppmを含むNi 90%正極材の製造」

水洗工程でAMTを0.5M溶かして水洗したことを除いては実施例2-1と同様の方法で正極材を製造した。

【0119】

「実施例3-1-W 500ppm、B 500ppm、LiOH 1700ppm、 Li_2CO_3 3000ppm、 Li_2SO_4 10ppmを含むNi 90%正極材の製造」
($\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.04}$)(OH)₂の組成を有する前駆体はLiOH・H₂O(samchun化学、battery grade)を1:1.05モル比、Zr 3,400ppmになるようにZrO₂(Aldrich、4N)、Alは280ppmになるようにAl(OH)₃(Aldrich、4N)をこれを均一に混合した後tube furnace(内径50mm、長さ1,000mm)に装入して酸素を200mL/minで流入させながら焼成した。焼成条件は480℃で5h、その後700~750℃で16hを維持し、昇温速度は5℃/minであった。

【0120】

その後常温に冷却後に焼成体を粉碎/分級して正極材を製造した。正極材200gを基準として正極材を蒸留水(DI water)100gにammonium metatungstate(AMT)を0.002M混合した混合物で正極粉末を水洗した後に濾過してfilter pressで脱水した。回収された正極材は80℃で12時間乾燥をさせて、ミキサーを用いてH₃BO₃ 500ppm、LiOH 250ppm、 Li_2SO_4 10ppmを定量して混合した後、280℃で2次熱処理して正極材を製造した。

【0121】

「実施例3-2-W 500ppm、B 500ppm、LiOH 1700ppm、 Li_2CO_3 3000ppm、 Li_2SO_4 100ppmを含むNi 90%正極材の製造」
B 500ppm、LiOH 250ppm、 Li_2SO_4 20ppmを添加することを除いては残りの正極材の製造方法は実施例3-1と同様の方法で正極材を製造した。

【0122】

「実施例3-3-W 500ppm、B 500ppm、LiOH 1700ppm、 Li_2CO_3 3000ppm、 Li_2SO_4 500ppmを含むNi 90%正極材の製造」
B 500ppm、LiOH 250ppm、 Li_2SO_4 60ppmを添加することを除いては残りの正極材の製造方法は実施例3-1と同様の方法で正極材を製造した。

【0123】

「実施例3-4-W 500ppm、B 500ppm、LiOH 1700ppm、 Li_2CO_3 3000ppm、 Li_2SO_4 1000ppmを含むNi 90%正極材の製造」

B 500ppm、LiOH 250ppm、 Li_2SO_4 120ppmを添加することを除いては残りの正極材の製造方法は実施例3-1と同様の方法で正極材を製造した。

【0124】

「実施例3-5-W 500ppm、B 500ppm、LiOH 1700ppm、 Li_2CO_3 3000ppm、 Li_2SO_4 3000ppmを含むNi 90%正極材の製造」

10

20

30

40

50

B 500 ppm、LiOH 250 ppm、Li₂SO₄ 250 ppmを添加すること
を除いては残りの正極材の製造方法は実施例 3 - 1 と同様の方法で正極材を製造した。

【0125】

「実施例 4 - 1 - W 500 ppm、B 500 ppm、LiOH 100 ppm、Li₂CO₃ 3000 ppm、Li₂SO₄ 300 ppmを含むNi 90%正極材の製造」
LiOH 50 ppmを添加することを除いては残りの正極材の製造方法は実施例 1 と
同様の方法で正極材を製造した。

【0126】

「実施例 4 - 2 - W 500 ppm、B 500 ppm、LiOH 1000 ppm、Li₂CO₃ 3000 ppm、Li₂SO₄ 300 ppmを含むNi 90%正極材の製造」
LiOH 100 ppmを添加することを除いては残りの正極材の製造方法は実施例 1
と同様の方法で正極材を製造した。

【0127】

「実施例 4 - 3 - W 500 ppm、B 500 ppm、LiOH 5000 ppm、Li₂CO₃ 3000 ppm、Li₂SO₄ 300 ppmを含むNi 90%正極材の製造」

【0128】

LiOH 500 ppmを添加することを除いては残りの正極材の製造方法は実施例 1
と同様の方法で正極材を製造した。

【0129】

「実施例 4 - 4 - W 500 ppm、B 500 ppm、LiOH 10000 ppm、Li₂CO₃ 3000 ppm、Li₂SO₄ 300 ppmを含むNi 90%正極材の
製造」

LiOH 1000 ppmを添加することを除いては残りの正極材の製造方法は実施例
1 と同様の方法で正極材を製造した。

【0130】

「実施例 5 - 1 - W 500 ppm、B 500 ppm、LiOH 1700 ppm、Li₂CO₃ 3000 ppm、Li₂SO₄ 300 ppmを含むNi 90%正極材の製造」
2次熱処理温度を200 で実施することを除いては残りの正極材の製造方法は実施例
1 と同様の方法で正極材を製造した。

【0131】

「実施例 5 - 2 - W 500 ppm、B 500 ppm、LiOH 1700 ppm、Li₂CO₃ 3000 ppm、Li₂SO₄ 300 ppmを含むNi 90%正極材の製造」
2次熱処理温度を220 で実施することを除いては残りの正極材の製造方法は実施例
1 と同様の方法で正極材を製造した。

【0132】

「実施例 5 - 3 - W 500 ppm、B 500 ppm、LiOH 1700 ppm、Li₂CO₃ 3000 ppm、Li₂SO₄ 300 ppmを含むNi 90%正極材の製造」
2次熱処理温度を240 で実施することを除いては残りの正極材の製造方法は実施例
1 と同様の方法で正極材を製造した。

【0133】

「実施例 5 - 4 - W 500 ppm、B 500 ppm、LiOH 1700 ppm、Li₂CO₃ 3000 ppm、Li₂SO₄ 300 ppmを含むNi 90%正極材の製造」
2次熱処理温度を260 で実施することを除いては残りの正極材の製造方法は実施例
1 と同様の方法で正極材を製造した。

【0134】

「実施例 5 - 5 - W 500 ppm、B 500 ppm、LiOH 1700 ppm、Li₂CO₃ 3000 ppm、Li₂SO₄ 300 ppmを含むNi 90%正極材の製造」
2次熱処理温度を300 で実施することを除いては残りの正極材の製造方法は実施例
1 と同様の方法で正極材を製造した。

【0135】

「実施例 5 - 6 - W 500 ppm、B 500 ppm、LiOH 1700 ppm、 Li_2CO_3 3000 ppm、 Li_2SO_4 300 ppmを含むNi 90%正極材の製造」
2次熱処理温度を450 で実施することを除いては残りの正極材の製造方法は実施例 1と同様の方法で正極材を製造した。

【0136】

「実施例 6 - 1 - Nb 10 ppm、B 500 ppm、LiOH 1700 ppm、 Li_2CO_3 3000 ppm、 Li_2SO_4 300 ppmを含むNi 90%正極材の製造」
水洗工程で ammonium meta tungstate (AMT) の代わりに Nb ソースとして ammonium niobium oxalate を0.005 M溶かして水洗することを除いては残りの正極材の製造方法は実施例 1と同様の方法で正極材を製造した。

10

【0137】

「実施例 6 - 2 - Nb 50 ppm、B 500 ppm、LiOH 1700 ppm、 Li_2CO_3 3000 ppm、 Li_2SO_4 300 ppmを含むNi 90%正極材の製造」
水洗工程で ammonium meta tungstate (AMT) の代わりに Nb ソースとして ammonium niobium oxalate を0.01 M溶かして水洗することを除いては残りの正極材の製造方法は実施例 1と同様の方法で正極材を製造した。

【0138】

「実施例 6 - 3 - Nb 100 ppm、B 500 ppm、LiOH 1700 ppm、 Li_2CO_3 3000 ppm、 Li_2SO_4 300 ppmを含むNi 90%正極材の製造」
水洗工程で ammonium meta tungstate (AMT) の代わりに Nb ソースとして ammonium niobium oxalate を0.02 M溶かして水洗することを除いては残りの正極材の製造方法は実施例 1と同様の方法で正極材を製造した。

20

【0139】

「実施例 6 - 4 - Nb 500 ppm、B 500 ppm、LiOH 1700 ppm、 Li_2CO_3 3000 ppm、 Li_2SO_4 300 ppmを含むNi 90%正極材の製造」
水洗工程で ammonium meta tungstate (AMT) の代わりに Nb ソースとして ammonium niobium oxalate を0.03 M溶かして水洗することを除いては残りの正極材の製造方法は実施例 1と同様の方法で正極材を製造した。

30

【0140】

「実施例 6 - 5 - Nb 1000 ppm、B 500 ppm、LiOH 1700 ppm、 Li_2CO_3 3000 ppm、 Li_2SO_4 300 ppmを含むNi 90%正極材の製造」
水洗工程で ammonium meta tungstate (AMT) の代わりに Nb ソースとして ammonium niobium oxalate を0.05 M溶かして水洗することを除いては残りの正極材の製造方法は実施例 1と同様の方法で正極材を製造した。

40

【0141】

「実施例 6 - 6 - Nb 3000 ppm、B 500 ppm、LiOH 1700 ppm、 Li_2CO_3 3000 ppm、 Li_2SO_4 300 ppmを含むNi 90%正極材の製造」
水洗工程で ammonium meta tungstate (AMT) の代わりに Nb ソースとして ammonium niobium oxalate を0.1 M溶かして水洗することを除いては残りの正極材の製造方法は実施例 1と同様の方法で正極材を製造した。

【0142】

50

「実施例 6 - 7 - Nb 10000 ppm、B 500 ppm、LiOH 1700 ppm、 Li_2CO_3 3000 ppm、 Li_2SO_4 300 ppmを含むNi 90%正極材の製造」

水洗工程で ammonium metatungstate (AMT) の代わりに Nb ソースとして ammonium niobium oxalate を 0.3 M 溶かして水洗することを除いては残りの正極材の製造方法は実施例 1 と同様の方法で正極材を製造した。

【0143】

(実験例 1) 電気化学性能の評価

(1) コイン型半電池の製造

実施例 1、実施例 2 - 1 ないし 2 - 6、実施例 3 - 1 ~ 3 - 5、実施例 4 - 1 ~ 4 - 4、実施例 5 - 1 ~ 5 - 6、実施例 6 - 1 ~ 6 - 7、および比較例 1 ~ 5 により製造された正極活物質を用いてコイン型半電池を製造した。

10

【0144】

具体的には、正極活物質、デンカブラック導電材、およびポリビニリデンフルオライドバインダ(商品名:KF1100)を 92.5 : 3.5 : 4 の重量比で混合し、この混合物を固形分が約 30 重量%になるように N - メチル - 2 - ピロリドン (N - Methyl - 2 - pyrrolidone) 溶媒に添加して正極活物質スラリーを製造した。

【0145】

前記スラリーをドクターブレード (Doctor blade) を用いて正極集電体であるアルミ箔 (Al foil、厚さ: 15 μm) 上にコートし、乾燥した後圧延して正極を製造した。前記正極のローディング量は 14.6 mg/cm^2 であり、圧延密度は 3.1 g/cm^3 であった。

20

【0146】

前記正極、リチウム金属負極 (200 μm 、Honzometal)、電解液とポリプロピレンセパレータを使用して通常の方法で 2032 コイン型半電池を製造した。前記電解液は 1 M LiPF_6 をエチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネート (EMC) の混合溶媒 (混合比 EC : DMC : EMC = 3 : 4 : 3 体積%) に溶解させて 1.5% VC を添加した混合溶液を使用した。

【0147】

(2) 25、0.1 C 放電容量および常温初期抵抗の評価

30

前記 (1) で製造されたコイン型半電池を常温 (25) で 10 時間の間エージング (aging) した後、充放電テストを行った。

【0148】

容量評価は 215 mAh/g を基準容量とし、充放電条件は CC / CV 2.5 ~ 4.25 V、1 / 20 C cut-off を適用した。初期容量は 0.1 C 充電 / 0.1 C 放電条件で行った。

【0149】

抵抗は 0.2 C で 4.25 V 充電 100% で 0.2 C 放電電流を印加した後 60 秒間の電圧変動を測定して計算した。結果は下記表 1 に示した。

【0150】

40

(3) 45 寿命および抵抗増加率の評価

高温サイクル寿命特性は高温 (45) で 0.3 C 充電 / 0.3 C 放電条件で 30 回を測定後の最初の容量に対して 30 回目容量比率を測定し、抵抗は 4.25 V 充電 100% で放電電流を印加した後 60 秒後の電圧変動を測定して計算した。

【0151】

抵抗増加率は高温 (45) で初期に測定した抵抗 (高温初期抵抗) に対するサイクル寿命 30 回後の初期抵抗測定方法と同一に実施して抵抗を測定し、その上昇率を百分率 (%) で換算して計算した。前記測定結果は下記表 2 に示した。

【0152】

50

【表 1】

区分	区分	0.1C 充電量 [mAh/g]	0.1C 放電量 [mAh/g]	1st 効率 [%]	初期抵抗 [Ω]
bare	比較例1	232.3	205.9	88.6	16.8
W	比較例2	238.3	217	91.1	23.3
B	比較例3	238	215.7	90.6	23.3
O, C	比較例4	239	217.6	91.0	22.7
O, C, S	比較例5	240.4	219.7	91.4	22
W, B, O, C, S	実施例 1	243.2	223.4	91.9	21
W10	実施例 2-1	240.3	219.6	91.4	22.8
W50	実施例 2-2	240.2	220	91.6	21.8
W100	実施例 2-3	239.6	220.7	92.1	22.1
W500	実施例 1	243.2	223.4	91.9	20.3
W1000	実施例 2-4	240.5	219.3	91.2	21
W3000	実施例 2-5	240.1	219.1	91.3	21.5
W10000	実施例 2-6	240.2	215	89.5	23.5
S10	実施例 3-1	240	219.6	91.5	21.7
S100	実施例 3-2	240.3	219.3	91.3	21.8
S300	実施例 1	243.2	223.4	91.9	21
S500	実施例 3-3	239.4	218.9	91.4	21.9
S1000	実施例 3-4	238.2	215.1	90.3	22.9
S3000	実施例 3-5	238.8	215.9	90.4	22.6
O500	実施例 4-1	238.9	218.6	91.5	22.7
O1000	実施例 4-2	240.3	220.8	91.9	22.1
O1700	実施例 1	243.2	223.4	91.9	21
O5000	実施例 4-3	235.3	217.4	92.4	22.2
O10000	実施例 4-4	233.1	215.8	92.6	24.7
T200	実施例 5-1	237	217.2	91.6	26.1
T220	実施例 5-2	239.8	218.8	91.2	25.9
T240	実施例 5-3	237.1	219.5	92.6	23.8
T260	実施例 5-4	240	220.1	91.7	23.5
T280	実施例 1	243.2	223.4	91.9	21
T300	実施例 5-5	238.5	217.5	91.2	23.1
T450	実施例 5-6	237.1	208.9	88.1	25.1
Nb10	実施例 6-1	237.5	215.1	90.6	23.9
Nb50	実施例 6-2	240.2	217.5	90.5	23.7
Nb100	実施例 6-3	239.7	218.8	91.3	22.1
Nb500	実施例 6-4	240.1	219.8	91.5	22
Nb1000	実施例 6-5	241.5	217.5	90.1	23.8
Nb3000	実施例 6-6	237.2	215.8	91.0	24.2
Nb10000	実施例 6-7	235	210.1	89.4	24.6

【 0 1 5 3 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	寿命 [%]	1 st 抵抗 [Ω]	30 th 抵抗 [Ω]	抵抗増加率 [%]
比較例1	71.2	10.5	19.4	84.8
比較例2	81.2	13.5	24.6	82.2
比較例3	79.9	13.6	24.7	81.6
比較例4	71.2	13.5	24.7	83.0
比較例5	89.4	12.9	27.6	114.0
実施例 1	91	13.5	19.6	45.2
実施例 2-1	90.9	13.1	23.1	76.3
実施例 2-2	90.5	12.9	22.5	74.4
実施例 2-3	90.3	13.2	21.2	60.6
実施例 1	91	13.5	19.6	45.2
実施例 2-4	87.5	13.5	20.5	51.9
実施例 2-5	88.6	12.5	22	76.0
実施例 2-6	90.5	12.9	23.6	82.9
実施例 3-1	89.6	13.1	20.4	55.7
実施例 3-2	88.7	13.5	21.2	57.0
実施例 1	91	13.5	19.6	45.2
実施例 3-3	92.5	12.4	18	45.2
実施例 3-4	91	12.9	19	47.3
実施例 3-5	89	12.8	19	48.4
実施例 3-6	90.1	12.3	18.6	51.2
実施例 4-1	91.8	13.2	20.1	52.3
実施例 1	91	13.5	19.6	45.2
実施例 4-3	90.8	13.3	22.1	66.2
実施例 4-4	89.5	14.1	25	77.3
実施例 5-1	90.5	14.8	26	75.7
実施例 5-2	90.1	15.1	25	65.6
実施例 5-3	90.8	14	22.6	61.4
実施例 5-4	91.2	13.9	21.5	54.7
実施例 1	91	13.5	19.6	45.2
実施例 5-5	90.5	13.4	21.4	59.7
実施例 5-6	85	12.9	23.5	82.2
実施例 6-1	90.1	15.1	25.8	70.9
実施例 6-2	90.4	14.5	24.5	69.0
実施例 6-3	91.5	13.5	22	63.0
実施例 6-4	93.7	13.2	21.2	60.6
実施例 6-5	92.5	13.9	23.3	67.6
実施例 6-6	92	14.8	24.6	66.2
実施例 6-7	89.7	15.8	26.9	70.3

【0154】

表1は実施例1、実施例2-1ないし2-6、実施例3-1～3-5、実施例4-1～4-4、実施例5-1～5-6、実施例6-1～6-7、および比較例1～5により製造された正極活物質に対する常温での初期効率および初期抵抗の測定結果を示す図である。

【0155】

表2は実施例1、実施例2-1ないし2-6、実施例3-1～3-5、実施例4-1～4-4、実施例5-1～5-6、実施例6-1～6-7、および比較例1～5により製造された正極活物質に対する高温寿命および抵抗増加率の測定結果を示す図である。

【0156】

10

20

30

40

50

表 1 および表 2 を参照すると、コート層に W または Nb、B、LiOH、Li₂CO₃ および Li₂SO₄ を含む実施例 1、実施例 2 - 1 ないし 2 - 6、実施例 3 - 1 ~ 3 - 5、実施例 4 - 1 ~ 4 - 4、実施例 5 - 1 ~ 5 - 6、実施例 6 - 1 ~ 6 - 7、および比較例 1 ~ 5 による正極活物質は、コート層が形成されていないか、W または Nb、B、LiOH、Li₂CO₃ および Li₂SO₄ をすべて含まないコート層が形成された比較例 1 ~ 5 による正極活物質と比較すると、全体的に初期容量および高温寿命特性は向上し、初期および高温抵抗と抵抗増加率はすべて減少することを確認することができる。

【0157】

(実験例 2) 正極活物質に対する TEM の分析

実施例 1 で製造した正極活物質を TEM (Transmission Electron Microscope) / EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer) 分析を行って図 1 および図 2 に示した。

10

【0158】

図 1 の結果から、タングステンが 1 次粒子の間に浸透してコート層を形成していることが分かる。

【0159】

図 2 は実施例 1 の Cross-sectional EDS line profile イメージを示したものであり、正極材の 1 次粒子の間に W が均一に分布していることが分かる。

【0160】

この時、EDS line profile 結果から Ni と W ピークの intensity 絶対値の比 (I_{Ni} / I_W) が約 0.60 であることを確認した。

20

【0161】

(実験例 3) 正極活物質に対する XPS の分析

実施例 1 で製造した正極活物質の XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 分析を行って図 3 および下記表 3 に示した。図 3 および下記表 3 には実施例 1 と B₂O₃、Li₂WO₄ の B³⁺、W⁶⁺ のピークを示した。すなわち、図 3 と表 3 は実施例 1 と B₂O₃、WO₃ の XPS B1s、W4f ピーク分析に関するものであり、実施例 1 の場合、B1s (195.0 eV) および W4f (38.5 eV) でいずれも新規相の形成が確認された。

30

【0162】

【表 3】

	B1s		W4f (2個のセットピークのうち左側ピーク基準)	
	Ref	新規相	Ref	新規相
Ref (B ₂ O ₃ / WO ₃)	192.1	—	34.9	—
実施例 1	192.1	195.0	35.0	38.5

40

【0163】

図 4 は実施例 1、および実施例 2 - 1 ないし 2 - 6 の W 含有量に応じた放電容量の変化を示す図である。

【0164】

図 4 を参照すると、W が 500 ppm であるときに容量が最も大きいことを確認することができる。

【0165】

図 5 は実施例 1、および実施例 2 - 1 ないし 2 - 6 の W 含有量に応じた DC-IR の変化を示す図である。

【0166】

50

図 5 を参照すると、W が 5 0 0 p p m であるときに初期抵抗が最も低い最適点であることを確認することができる。

【 0 1 6 7 】

図 6 は実施例 1、および実施例 2 - 1 ないし 2 - 6 の W 含有量に応じた D C I R 増加率の変化を示す図である。

【 0 1 6 8 】

図 6 を参照すると、W が 5 0 0 p p m であるときに抵抗増加率が最も小さいことを確認することができる。

【 0 1 6 9 】

図 7 は実施例 1、および実施例 4 - 1 ~ 4 - 4 の L i O H 含有量に応じた初期放電容量を示す図である。

10

【 0 1 7 0 】

図 7 を参照すると、L i O H の含有量が 1 7 0 0 p p m であるときに放電容量が最も高いことを確認することができる。

【 0 1 7 1 】

図 8 は実施例 1、および実施例 3 - 1 ~ 3 - 5 の L i ₂ S O ₄ 含有量に応じた放電容量の変化を示す図である。

【 0 1 7 2 】

図 8 を参照すると、L i ₂ S O ₄ の含有量が 3 0 0 p p m の場合、放電容量が最も高いことを確認することができる。

20

【 0 1 7 3 】

本発明は実施例に限定されるものではなく、互いに異なる多様な形態で製造することができ、本発明が属する技術分野で通常の知識を有する者は本発明の技術的思想や必須の特徴を変更せず、他の具体的な形態で実施できることを理解することができる。したがって、上記一実施例はすべての面で例示的なものであり、限定的なものではないと理解しなければならない。

30

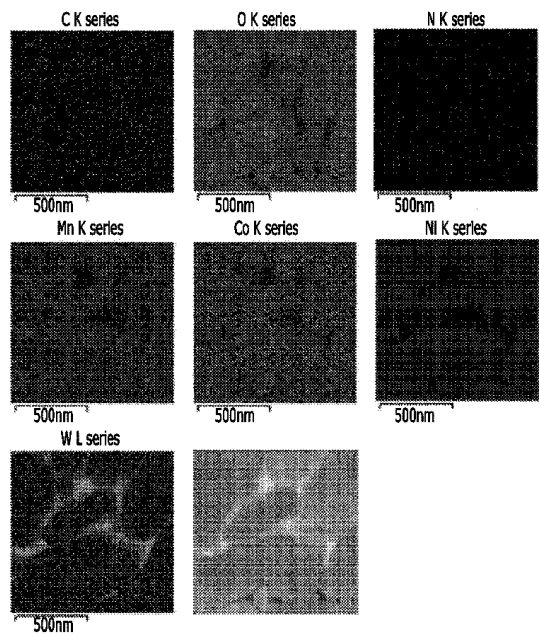
40

50

【 図 面 】

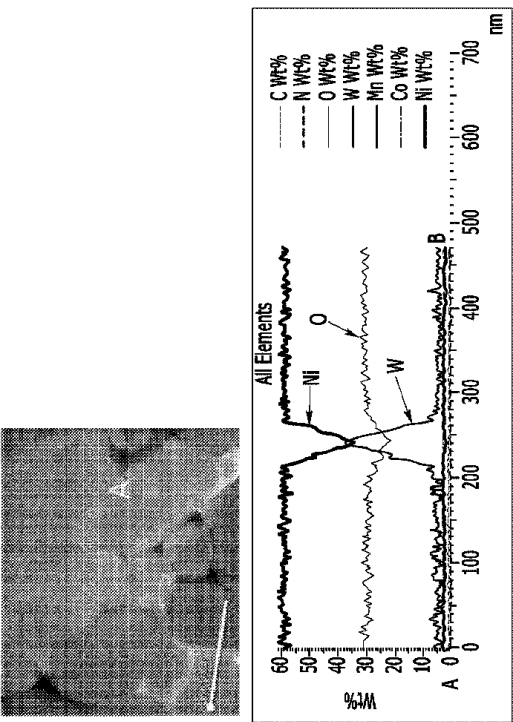
【 図 1 】

[図 1]



【 図 2 】

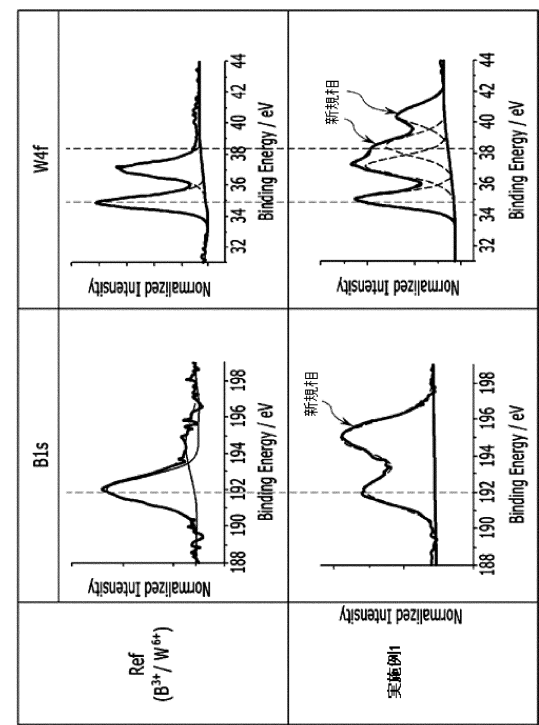
[図 2]



10

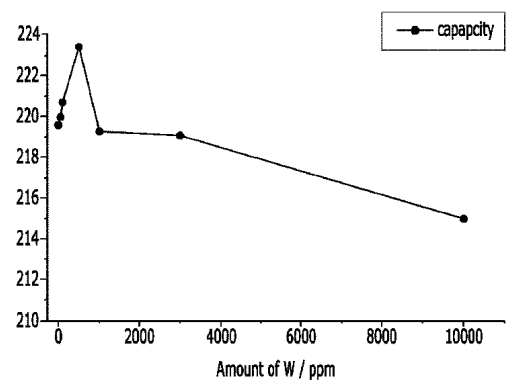
20

【 図 3 】



【 図 4 】

[図 4]



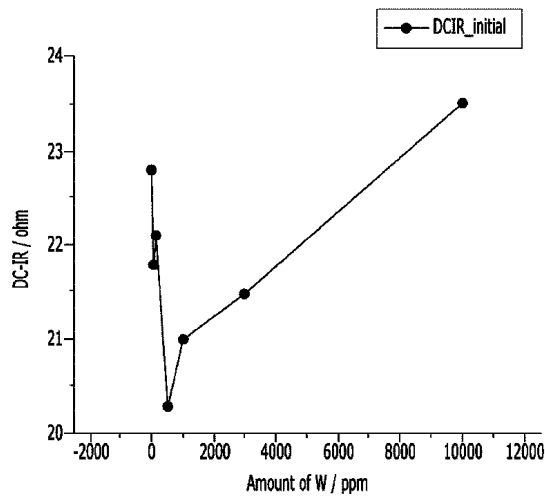
30

40

50

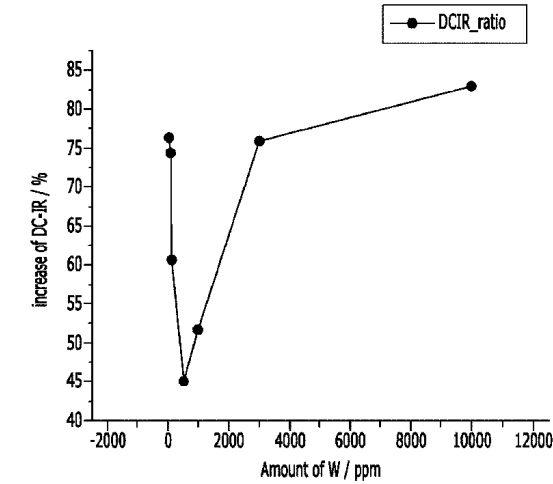
【 図 5 】

[図 5]



【 図 6 】

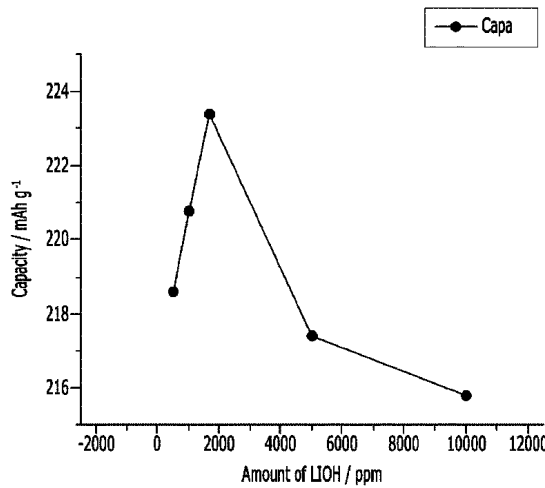
[図 6]



10

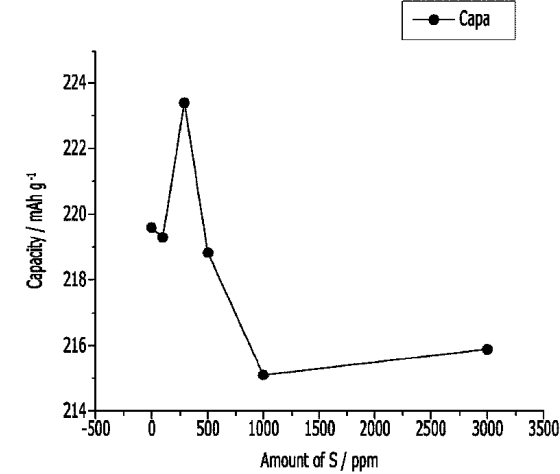
【 図 7 】

[図 7]



【 図 8 】

[図 8]



20

30

40

50

フロントページの続き

- ド ポハン - シ ナム - グ シンハン - ロ 1 1 0 (チョンニム - ドン)
- (74)代理人 100083806
弁理士 三好 秀和
- (74)代理人 100111235
弁理士 原 裕子
- (74)代理人 100195257
弁理士 大淵 一志
- (72)発明者 クウォン、 オーミン
大韓民国 2 2 0 1 8 インチョン ヨンス - グ ランドマーク - ロ 1 1 0
- (72)発明者 チェ、 クォン ヤン
大韓民国 0 7 9 8 7 ソウル ヤンチョン - グ モクドンドン - ロ 3 5 0 ナンバー 5 3 2 - 1 5 0 5
- (72)発明者 イ、 サンヒョク
大韓民国 2 2 4 0 5 インチョン チュン - グ ハヌルダルビット - ロ 9 5
- (72)発明者 ソン、 ジュン フン
大韓民国 1 3 8 3 5 キョンギード クワチョン - シ ビョルヤン - ロ 1 2 ナンバー 3 1 9 - 1 9 0 3
- (72)発明者 バク、 ジョン イル
大韓民国 3 7 6 7 3 キョンサンブク - ド ポハン - シ ナム - グ チゴク - ロ 1 5 5 ナンバー 5 - 1 0 0 2
- (72)発明者 ナム、 サン チョル
大韓民国 0 2 5 8 7 ソウル トンデムン - グ チョンギェチョン - ロ 4 7 1 ナンバー 1 0 1 - 1 6 0 2
- (72)発明者 バク、 インチョル
大韓民国 2 2 0 0 8 インチョン ヨンス - グ インチョン タワー - デロ 2 5 3 - 2 5
- (72)発明者 フワンボ、 ゲン
大韓民国 2 1 6 7 0 インチョン ナムドン - グ チョンナン - デロ 7 1 8 ボン - ギル 7 ナンバー 1 1 2 - 1 7 0 5
- 審査官 富士 美香
- (56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 0 7 3 4 8 2 (J P , A)
韓国公開特許第 1 0 - 2 0 1 7 - 0 0 7 5 5 9 6 (K R , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- H 0 1 M 4 / 5 2 5
H 0 1 M 4 / 3 6
H 0 1 M 4 / 4 8