

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6284542号
(P6284542)

(45) 発行日 平成30年2月28日 (2018. 2. 28)

(24) 登録日 平成30年2月9日 (2018. 2. 9)

(51) Int. Cl.	F I	
HO 1 M 4/525 (2010. 01)	HO 1 M 4/525	
HO 1 M 4/36 (2006. 01)	HO 1 M 4/36	C
HO 1 M 4/505 (2010. 01)	HO 1 M 4/505	

請求項の数 18 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2015-545401 (P2015-545401)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成26年10月29日 (2014. 10. 29)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2015-536558 (P2015-536558A)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
(43) 公表日	平成27年12月21日 (2015. 12. 21)		ンボーグ, ヨイーデロ 128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2014/010257	(74) 代理人	100109841
(87) 国際公開番号	W02015/065046		弁理士 堅田 健史
(87) 国際公開日	平成27年5月7日 (2015. 5. 7)	(74) 代理人	100167933
審査請求日	平成27年5月22日 (2015. 5. 22)		弁理士 松野 知紘
審判番号	不服2017-7071 (P2017-7071/J1)	(72) 発明者	オ, ヒュン ジン
審判請求日	平成29年5月17日 (2017. 5. 17)		大韓民国 305-738 デジョン, ユ
(31) 優先権主張番号	10-2013-0129617		ソンーグ, ムンジーロ, 188, エルジー
(32) 優先日	平成25年10月29日 (2013. 10. 29)		ケム リサーチ パーク
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質の製造方法、及びこれによって製造されたリチウム二次電池用正極活物質

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質の製造方法であって、
 リチウム遷移金属酸化物と、及びボロン含有化合物とを乾式混合し、熱処理し、
 前記リチウム遷移金属酸化物の表面をホウ素リチウム酸化物でコーティングすることを
 含んでなり、

前記熱処理が 130°C から 160°C の温度範囲で行われてなり、

前記ボロン含有化合物が H_3BO_3 であることを特徴とする、正極活物質の製造方法。

【請求項 2】

前記ボロン含有化合物が、前記熱処理により、前記リチウム遷移金属酸化物上のリチウ
 ム不純物のうち少なくとも一部と反応し、ホウ素リチウム酸化物に転換されることを特徴
 とする、請求項 1 に記載の正極活物質の製造方法。

10

【請求項 3】

前記リチウム不純物が、 LiOH 、 Li_2CO_3 又はこれらの混合物であることを特徴と
 する、請求項 2 に記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 4】

前記ホウ素リチウム酸化物のうちの一部の元素 B が、前記熱処理により、前記リチウム
 遷移金属酸化物の内部にドーピングされ、

前記元素 B の含量が、前記リチウム遷移金属酸化物の表面から内部に行くほど減少する
 濃度勾配を有することを特徴とする、請求項 1 ～ 3 の何れか一項に記載の正極活物質の製

20

造方法。

【請求項5】

前記乾式混合が、モルタルグラインダー混合法 (mortar grinder mixing) 又は機械的ミーリング法によって行われることを特徴とする、請求項1～4の何れか一項に記載の正極活物質の製造方法。

【請求項6】

前記機械的ミーリング法による前記乾式混合が、ロールミル (roll-mill)、ボールミル (ball-mill)、高エネルギーボールミル (high energy ball mill)、遊星ミル (planetary mill)、攪拌ボールミル (stirred ball mill)、振動ミル (vibrating mill) 又はジェットミル (jet-mill) を用いて行われることを特徴とする、請求項5に記載の正極活物質の製造方法。

10

【請求項7】

前記ボロン含有化合物が、 B_2O_3 、 $C_6H_5B(OH)_2$ 、 $(C_6H_5O)_3B$ 、 $[CH_3(CH_2)_3O]_3B$ 、 $C_{13}H_{19}BO_3$ 、 $C_3H_9B_3O_6$ 及び $(C_3H_7O)_3B$ からなる群より選択された何れか一種又は二種以上の混合物をさらに含んでなることを特徴とする、請求項1～6の何れか一項に記載の正極活物質の製造方法。

【請求項8】

前記ボロン含有化合物が、前記リチウム遷移金属酸化物の総重量を基準にして0.05重量%から1重量%の量で用いられることを特徴とする、請求項1～7の何れか一項に記載の正極活物質の製造方法。

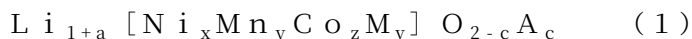
20

【請求項9】

前記ホウ素リチウム酸化物が、 $LiBO_2$ 、 $Li_2B_4O_7$ 又はこれらの混合物であることを特徴とする、請求項1～8の何れか一項に記載の正極活物質の製造方法。

【請求項10】

リチウム遷移金属酸化物が、下記化学式(1)で表されることを特徴とする、請求項1～9の何れか一項に記載の正極活物質の製造方法。



〔上記式中、

Mは、Al、Zr、Zn、Ti、Mg、Ga及びInからなる群より選択される何れか一種又は二種以上の元素であり、

30

Aは、P、F、S及びNからなる群より選択される一種又は二種以上の元素であり、

$$0 \leq x \leq 1.0、$$

$$0 \leq y < 0.6、$$

$$0 \leq z < 0.6、$$

$$0 \leq v \leq 0.1、$$

$$0 \leq a < 0.3、$$

$$0 \leq c \leq 0.2、$$

$$a + x + y + z + v = 1 \text{ である。}]$$

【請求項11】

40

正極活物質であって、

リチウム遷移金属酸化物と、及びコーティング層とを備えてなり、

前記コーティング層は、前記リチウム遷移金属酸化物の表面に、ホウ素リチウム酸化物が均一に塗布されたものであり、

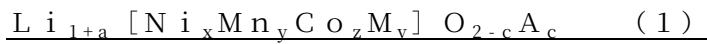
前記正極活物質が、リチウム不純物を前記正極活物質の総重量を基準にして0.3重量%未満で含んでなり、

前記リチウム不純物が、 $LiOH$ 、 Li_2CO_3 又はこれらの混合物であり、

前記リチウム遷移金属酸化物が、下記化学式(1)で表されるものであり、

前記リチウム遷移金属酸化物の内部に、前記ホウ素リチウム酸化物の一部の元素Bがさらに含まれてなることを特徴とする、正極活物質。

50



〔上記式中、

Mは、Al、Zr、Zn、Ti、Mg、Ga及びInからなる群より選択される何れか一種又は二種以上の元素であり、

Aは、P、F、S及びNからなる群より選択される一種又は二種以上の元素であり、

$$0 \leq x \leq 1.0、$$

$$0 \leq y < 0.6、$$

$$0 \leq z < 0.6、$$

$$0 \leq v \leq 0.1、$$

$$0 \leq a < 0.3、$$

$$0 \leq c \leq 0.2、$$

$$a + x + y + z + v = 1 \text{ である。}]$$

【請求項12】

前記正極活物質が、元素Bを100ppmから2000ppmの量で含むことを特徴とする、請求項11に記載の正極活物質。

【請求項13】

前記正極活物質が、元素Bを250ppmから1100ppmの量で含むことを特徴とする、請求項11に記載の正極活物質。

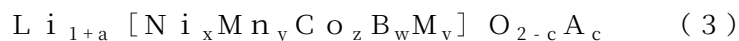
【請求項14】

前記コーティング層の厚さが、10nmから1000nmであることを特徴とする、請求項11～13の何れか一項に記載の正極活物質。

【請求項15】

前記リチウム遷移金属酸化物が、下記化学式(3)で表されるものであり、

下記化学式(3)において、wがリチウム遷移金属酸化物の表面から内部に行くほど減少する濃度勾配を有する係数であることを特徴とする、請求項11～14の何れか一項に記載の正極活物質。



〔上記式中、

Mは、Al、Zr、Zn、Ti、Mg、Ga及びInからなる群より選択される何れか一種又は二種以上の元素であり、

Aは、P、F、S及びNからなる群より選択される一種又は二種以上の元素であり、

$$0 \leq x \leq 1.0、$$

$$0 \leq y < 0.6、$$

$$0 \leq z < 0.6、$$

$$0 \leq v \leq 0.1、$$

$$0 \leq a < 0.3、$$

$$0 \leq c \leq 0.2、$$

$$a + x + y + z + v = 1、$$

$$0 \leq w \leq 0.1 \text{ である。}]$$

【請求項16】

前記ホウ素リチウム酸化物が、 LiBO_2 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 又はこれらの混合物であることを特徴とする、請求項11～15の何れか一項に記載の正極活物質。

【請求項17】

請求項11～16の何れか一項に記載の正極活物質を備えてなることを特徴とする、正極。

【請求項18】

請求項17に記載の正極を備えてなることを特徴とする、リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、正極活物質の製造方法、及びこれによって製造されたリチウム二次電池用正極活物質に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池は、小型、軽量、大容量電池として1991年に登場して以来、携帯機器の電源として広く用いられた。最近、電子、通信、コンピュータ産業の急速な発展に伴い、ビデオカメラ、携帯電話、ノートパソコンPCなどが出現して眩しい発展を重ねており、これらポータブル電子通信機器を駆動する動力源としてリチウム二次電池に対する需要が日々に増加している。

【0003】

10

リチウム二次電池は、充放電を重ねることによって寿命が急速に落ちる問題点がある。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、電池内部の水気やその他の影響によって電解質が分解されるか、活物質が劣化され、また電池の内部抵抗が増加されて生じる現象のためである。

【0004】

このような問題点を解決するために正極活物質の表面にMg、Al、Co、K、Na、Caなどの金属酸化物を熱処理を介してコーティングする技術が開発された。また、LiCoO₂活物質にTiO₂を添加してエネルギー密度と高率特性を改善する研究が行われた。

しかし、未だに寿命劣化の問題や充放電中に電解質などの分解によるガス発生の問題を完全に解決したものではない。

20

【0005】

一方、リチウム二次電池の電極製造工程のうち、正極活物質の表面に不純物が存在する場合、リチウム二次電池の電極製造工程のうち電極スラリーの製造段階において、経時変化に影響を与えることができるだけでなく、リチウム二次電池に注入された電解液と反応することによりリチウム二次電池でスウェリング（swelling）現象を発生させ得る。

このような問題を解決するため、H₃BO₃を用いて正極活物質の表面をコーティングする方法が開発された。

【0006】

30

このような方法で、正極活物質をH₃BO₃とシェーカーを用いて数回振って混合することにより、正極活物質の表面をコーティングする方法がある。しかし、この場合、正極活物質の表面にH₃BO₃粒子がそのまま固まって形成される問題がある。

【0007】

また他の方法で、機械的複合化装置で、例えばノビルタ（Nobilta）装置を用いて正極活物質とH₃BO₃を混合してコーティングする方法がある。この場合、H₃BO₃を一定含量以上添加する場合、正極活物質に含まれるコーティング層の含量が増加しないため、工程反応に限界がある問題があり得る。

したがって、前記問題を解決するとともに、リチウム二次電池の性能を向上させることができる正極活物質の製造方法が切実に要求されている実情である。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】日本公開特許公報第2009-152214号

【発明の概要】

【0009】

本発明が解決しようとする第1技術的課題は、ボロン含有化合物を用いて熱処理することにより、リチウム遷移金属酸化物上に存在するリチウム不純物を構造的に安定したホウ素リチウム酸化物に転換させることができる正極活物質の製造方法を提供することにある。

50

【0010】

本発明が解決しようとする第2技術的課題は、前記正極活物質の製造方法によってリチウム遷移金属酸化物の表面にホウ素リチウム酸化物を含有するコーティング層を含む正極活物質を提供することにある。

本発明が解決しようとする第3技術的課題は、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ことにある。

【0011】

前記課題を解決するために、本発明は、リチウム遷移金属酸化物及びボロン含有化合物を乾式混合して熱処理し、リチウム遷移金属酸化物の表面をホウ素リチウム酸化物でコーティングする段階を含む正極活物質の製造方法を提供する。

10

【0012】

また、本発明は、リチウム遷移金属酸化物、及び前記リチウム遷移金属酸化物の表面にホウ素リチウム酸化物を含むコーティング層を含むことを特徴とする正極活物質を提供する。

また、本発明は、前記正極活物質を含む正極を提供する。

さらに、本発明は、前記正極を含むリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0013】

本発明の一実施形態による正極活物質の製造方法は、ボロン含有化合物の融点付近で熱処理することにより、リチウム遷移金属酸化物上に存在するリチウム不純物を構造的に安定したホウ素リチウム酸化物に容易に転換させることができる。

20

【0014】

また、低い熱処理温度でもボロン含有化合物の使用量に比例する量でリチウム遷移金属酸化物の表面にホウ素リチウム酸化物が均一に塗布されたコーティング層を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

本明細書の次の図面等は、本発明の好ましい実施例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された事項にのみ限定されて解釈されてはならない。

30

【図1】本発明の一実施形態による正極活物質の製造方法の模式図である。

【図2】本発明の実施例1、及び比較例1と2で製造された正極活物質のリチウム不純物の量を調べるためのpH滴定(titration)結果を示したグラフである。

【図3】実験例3によって、実施例5及び比較例4のリチウム二次電池の高温貯蔵(60℃)後の容量特性を測定した結果を示すグラフである。

【図4】実験例4によって、実施例5及び比較例4のリチウム二次電池の高温(45℃)サイクル特性を測定した結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

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。

40

【0017】

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、発明者は自分の発明を最良の方法で説明するために用語の概念を適宜定義することができるとの原則に即して、本発明の技術的思想に符合する意味と概念に解釈されなければならない。

【0018】

本発明の一実施形態による正極活物質の製造方法は、図1に示すように、リチウム遷移金属酸化物及びボロン含有化合物を乾式混合して熱処理し、リチウム遷移金属酸化物の表面をホウ素リチウム酸化物でコーティングする段階を含むことができる。

【0019】

50

本発明の一実施形態による正極活物質の製造方法は、リチウム遷移金属酸化物及びボロン含有化合物を乾式混合して、熱処理し、特にボロン含有化合物の融点付近で熱処理を行うことにより、リチウム遷移金属酸化物上に存在するリチウム不純物を構造的に安定したホウ素リチウム酸化物に容易に転換させることができる。また、低い熱処理温度でもボロン含有化合物の使用量に比例する量でリチウム遷移金属酸化物の表面にホウ素リチウム酸化物が均一に塗布されたコーティング層を形成することができる。

【0020】

本発明の一実施形態による正極活物質の製造方法において、前記ボロン含有化合物は、 H_3BO_3 、 B_2O_3 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{B}$ 、 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}]_3\text{B}$ 、 $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{BO}_3$ 、 $\text{C}_3\text{H}_9\text{B}_3\text{O}_6$ 及び $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{B}$ からなる群より選択された何れか一種、又はこれらのうち二種以上の混合物であり得る。

10

【0021】

リチウム遷移金属酸化物の表面にコーティング層を形成する方法は、一般的に乾式混合方法及び湿式混合法を挙げることができる。湿式混合法を用いる場合、リチウム遷移金属酸化物の表面に形成されるコーティング層をさらに均一に得ることができる長所がある。しかし、湿式混合法の場合、ボロン含有化合物を水溶液状態で用いなければならないが、この場合、水溶液によりリチウム遷移金属酸化物にダメージ(damage)が発生する可能性がある。

【0022】

よって、本発明の一実施形態による正極活物質の製造方法によれば、前記ボロン含有化合物をリチウム遷移金属と乾式混合して前記ボロン含有化合物の融点付近で熱処理を行い、ボロン含有化合物を熔融させて流れるようにすることにより、湿式混合法の問題であるリチウム遷移金属酸化物にダメージが発生することなく、湿式混合法の長所、すなわち均一なコーティング層を具現することができるものである。

20

具体的に検討してみれば、前記ボロン含有化合物、例えば H_3BO_3 の場合、低い温度、例えば約 130°C から 160°C の温度範囲で軟化されながら溶け始める。

【0023】

前記熱処理によりボロン含有化合物が熔融されて流れながらリチウム遷移金属酸化物上に存在するリチウム不純物のうち少なくとも一部と反応して、ボロン含有化合物がホウ素リチウム酸化物に容易に転換されてリチウム金属酸化物の表面にコーティングされ得る。このように、前記リチウム不純物のホウ素リチウム酸化物への転換によってリチウム遷移金属酸化物上に存在するリチウム不純物を減少させることができる。

30

【0024】

本発明の一実施形態による正極活物質の製造方法によれば、前記熱処理は前記ボロン含有化合物の融点付近である 130°C から 300°C 、好ましくは 130°C から 200°C で、例えば3時間から10時間の間行われ得る。

【0025】

熱処理温度が 130°C 未満の場合、ボロン含有化合物が十分に熔融されないので、リチウム遷移金属酸化物上にボロン含有化合物がそのまま残っているか、ホウ素リチウム酸化物に転換されても均一なコーティング層を形成することができず、 300°C を超過する場合、高い温度によって反応があまりにも早く行われ、リチウム遷移金属酸化物の表面に均一なコーティング層を形成することができない問題点がある。

40

【0026】

本発明の一実施形態による正極活物質の製造方法によれば、前記特定の温度で熱処理することにより、ボロン含有化合物の使用量に比例する量でリチウム遷移金属酸化物の表面にホウ素リチウム酸化物が均一に塗布されたコーティング層を形成することができる。

【0027】

本発明の一実施形態による製造方法において、前記乾式混合方法は、モルタルグラインダー混合(mortar grinder mixing)法及び機械的ミーリング法を用いた混合法を用いて行うことができ、好ましくは機械的ミーリング法を用いるのが、均一

50

なコーティング層の形成において好ましい。

【0028】

具体的に検討してみれば、前記モルタルグラインダー混合法はリチウム遷移金属酸化物とボロン含有化合物をモルタルを用いて均一に混合した後、前記熱処理温度の範囲で熱処理することができる。

【0029】

また、前記機械的ミールリング法は、例えば、ロールミル (roll-mill)、ボールミル (ball-mill)、高エネルギーボールミル (high energy ball mill)、遊星ミル (planetary mill)、攪拌ボールミル (stirred ball mill)、振動ミル (vibrating mill) 又はジェットミル (jet-mill) を用いて、リチウム遷移金属酸化物とボロン含有化合物を機械的摩擦により混合を行うことができ、例えば回転数 100 rpm から 1500 rpm で回転させて機械的に圧縮応力を加えることができる。

10

【0030】

前記機械的ミールリング法を用いる場合、リチウム遷移金属酸化物とボロン含有化合物を前記機械的ミールリング法によって混合した後、混合物を前記温度範囲で熱処理することができるか、前記ミールリング装置内で混合と熱処理を同時に行うことができる。本発明の一実施形態によれば、均一なコーティング層を形成するためにモルタルグラインダー混合法より機械的ミールリング法を用いるのが好ましい。

【0031】

20

本発明の一実施形態による正極活物質の製造方法において、前記ボロン含有化合物の使用量は、前記リチウム遷移金属酸化物の総重量に対して 0.05 重量% から 1 重量%、好ましくは 0.1 重量% から 0.8 重量% の量であり得る。

【0032】

本発明の一実施形態によれば、前記ボロン含有化合物の使用量が前記範囲内で増加するほど、正極活物質のコーティング層に含まれる元素 B の含量が増加することができる。

【0033】

また、本発明の一実施形態によれば、前記熱処理によってホウ素リチウム酸化物のうちの元素 B がリチウム遷移金属酸化物の内部にドーピングされ、前記 B の含量は前記リチウム遷移金属酸化物の表面から内部に行くほど減少する濃度勾配を有し得る。

30

【0034】

また、本発明は、リチウム遷移金属酸化物、及び前記リチウム遷移金属酸化物の表面にホウ素リチウム酸化物を含むコーティング層を含む正極活物質を提供する。

前記コーティング層は、元素 B を 100 ppm から 2000 ppm、好ましくは 250 ppm から 1100 ppm の量で含むことができる。

【0035】

また、本発明の一実施形態による正極活物質において、前記コーティング層に含まれるホウ素リチウム酸化物は、正極活物質の総重量に対して 0.05 重量% から 1 重量%、好ましくは 0.1 重量% から 0.8 重量% の量で含まれ得る。

【0036】

40

前記ホウ素リチウム酸化物が 0.05 重量% 未満の場合、リチウム遷移金属酸化物の表面に形成されるコーティング層が薄くなり、充放電時に電解液間の副反応を抑制し得る効果が僅かであり得、1 重量% を超過する場合、ホウ素リチウム酸化物の過量含有によってコーティング層の厚さが厚くなり、これによる抵抗の増加によりリチウム二次電池の電気化学的特性の低下をもたらすことがあった。

前記ホウ素リチウム酸化物は、 LiBO_2 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、又はこれらの混合物であり得る。

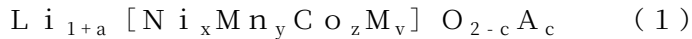
また、前記コーティング層の厚さは、10 nm から 1000 nm であり得る。

【0037】

本発明の一実施形態による前記正極活物質において、前記リチウム遷移金属酸化物は通

50

常用いられるリチウム遷移金属酸化物を用いることができ、例えばリチウム－コバルト系酸化物、リチウム－マンガン系酸化物、リチウム－ニッケル－マンガン系酸化物、リチウム－マンガン－コバルト系酸化物及びリチウム－ニッケル－マンガン－コバルト系酸化物からなる群より選択された何れか一種、又はこれらのうち二種以上の混合物になり得る。特に、高容量の特性を有する層状構造のリチウム遷移金属酸化物が好ましく、下記化学式(1)で表され得る。



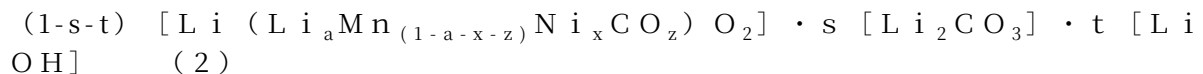
上記式中、MはAl、Zr、Zn、Ti、Mg、Ga及びInからなる群より選択される何れか一種、又はこれらのうち二種以上の元素であり、AはP、F、S及びNからなる群より選択される一種以上であり、 $0 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y < 0.6$ 、 $0 \leq z < 0.6$ 、 $0 \leq v \leq 0.1$ 、 $0 \leq a < 0.3$ 、 $0 \leq c \leq 0.2$ 、 $a + x + y + z + v = 1$ である。

10

【0038】

前記リチウム遷移金属酸化物の表面に存在し得るリチウム不純物は、LiOH及び Li_2CO_3 のうち少なくとも何れか一種を含むことができる。

前記リチウム不純物は、例えば、下記化学式(2)の形態でリチウム遷移金属酸化物に含まれ得る。



上記式中、 $0 \leq a < 0.3$ 、 $0 \leq x < 0.9$ 、 $0 \leq z < 0.6$ 、 $0 < s < 0.05$ 、及び $0 < t < 0.05$ である。

20

【0039】

前記リチウム遷移金属酸化物上に存在するリチウム不純物は、リチウム遷移金属酸化物の総重量に比べて0.1重量%から0.6重量%であり得る。

【0040】

本発明の一実施形態によって、リチウム遷移金属酸化物上のリチウム不純物のうち少なくとも一部が反応して前記ホウ素リチウム酸化物に転換されることにより、リチウム不純物の量をホウ素リチウム酸化物に転換される前に比べて約30%から70%、好ましくは40%から70%程度に減少させることができる。

【0041】

さらに、具体的に本発明に係る正極活物質に存在するリチウム不純物の量は、正極活物質の総重量に対して0.3重量%未満で存在するのが好ましい。LiOH、又は Li_2CO_3 などのリチウム不純物は、電解液に対して高い反応性を有するので、リチウム遷移金属酸化物の表面に存在するリチウム不純物の量が0.3重量%以上の場合、過度なスウェリング現象が発生するなどの問題点があるためである。

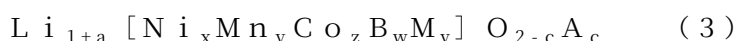
30

また、本発明の一実施形態によれば、前記リチウム遷移金属酸化物の内部にホウ素リチウム酸化物のうち一部の元素Bが微量ドーピングされてさらに含まれ得る。

【0042】

前記リチウム遷移金属酸化物の内部にホウ素リチウム酸化物のうち一部の元素Bがドーピングされる場合、例えば、前記リチウム遷移金属酸化物は下記化学式(3)で表される。

40



上記式中、MはAl、Zr、Zn、Ti、Mg、Ga及びInからなる群より選択される何れか一種、又はこれらのうち二種以上の元素であり、AはP、F、S及びNからなる群より選択される一種以上であり、 $0 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y < 0.6$ 、 $0 \leq z < 0.6$ 、 $0 \leq v \leq 0.1$ 、 $0 \leq a < 0.3$ 、 $0 \leq c \leq 0.2$ 、 $a + x + y + z + v = 1$ 、 $0 \leq w \leq 0.1$ であり、この時、前記wは、リチウム遷移金属酸化物の表面から内部に行くほど減少する濃度勾配を有し得る。

【0043】

本発明は、前記正極活物質を含む正極を提供する。また、本発明は、前記正極活物質を含む正極を提供する。

50

前記正極は、当分野に知られている通常の方法で製造することができる。例えば、正極活物質に溶媒、必要に応じてバインダ、導電剤、分散剤を混合及び攪拌してスラリーを製造した後、これを金属材料の集電体に塗布（コーティング）し圧縮した後、乾燥して正極を製造することができる。

【0044】

金属材料の集電体は伝導性が高い金属であって、前記正極活物質のスラリーが容易に接着し得る金属として電池の電圧範囲で反応性のないものであれば、いずれも用いることができる。正極集電体の非制限的な例としては、アルミニウム、ニッケル又はこれらの組合せにより製造されるホイルなどがある。

【0045】

前記正極を形成するための溶媒としては、NMP（N-メチルピロリドン）、DMF（ジメチルホルムアミド）、アセトン、ジメチルアセトアミドなどの有機溶媒又は水などがあり、これら溶媒は単独で又は二種以上を混合して用いることができる。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、バインダ、導電剤を溶解及び分散させることができる程度であれば充分である。

【0046】

前記バインダとしては、ポリビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー（PVDF-co-HEP）、ポリビニリデンフルオライド（polyvinylidene fluoride）、ポリアクリロニトリル（polyacrylonitrile）、ポリメチルメタクリレート（polymethylmethacrylate）、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース（CMC）、澱粉、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリル酸、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム、ポリアクリル酸（polyacrylic acid）及びこれらの水素をLi、Na又はCaなどに置換させた高分子、又は多様な共重合体などの多様な種類のバインダ高分子が用いられ得る。

【0047】

前記導電剤は、当該電池に化学的変化を誘発しないながらも導電性を有するものであれば特に制限されるものではなく、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック；炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維；炭素ナノチューブなどの導電性チューブ；フルオロカーボン、アルミニウム、ニッケル粉末などの金属粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカ；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体などの導電性素材などが用いられ得る。

【0048】

また、本発明は、前記正極、負極、前記正極と負極との間に介在されたセパレータを含むリチウム二次電池を提供する。

本発明の一実施形態による前記負極に用いられる負極活物質としては、通常、リチウムイオンが吸蔵及び放出され得る炭素材、リチウム金属、ケイ素又は錫などを用いることができる。

【0049】

また、負極集電体は、一般的に3 μm から500 μm の厚さに作製される。このような負極集電体は、当該電池に化学的変化を誘発しないながらも導電性を有するものであれば特に制限されるものではなく、例えば、銅、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅やステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したもの、アルミニウム-カドミウム合金などが用いられ得る。負極に用いられるバインダ及び導電剤は正極と同様に当分野に通常用いられ得るものを用いることができる。負極は、負極活物質及び前記添加剤等を混合及び攪拌して負極活物質組成物

10

20

30

40

50

を製造した後、これを集電体に塗布し圧縮して負極を製造することができる。

【0050】

前記セパレータは負極と正極との間に介在され、高いイオン透過度と機械的強度を有する絶縁性の薄い薄膜が用いられ得、当業界に公知となっているので、それに対する詳細な説明は本明細書で略する。

本発明のリチウム二次電池の外形は特に制限がないが、缶を用いた円筒型、角型、パウチ(pouch)型又はコイン(coin)型などになり得る。

【0051】

本発明に係るリチウム二次電池は、小型デバイスの電源として用いられる電池セルに用いられるものだけでなく、多数の電池セルを含む中大型電池モジュールに単位電池として

10

【0052】

前記中大型デバイスの好ましい例としては、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などを挙げることができるが、これらのみに限定されるものではない。

【実施例】

【0053】

以下、本発明を具体的に説明するために実施例を挙げて詳しく説明する。しかし、本発明に係る実施例はいくつかの異なる形態に変形され得、本発明の範囲が下記で詳述する実施例に限定されるものと解釈されてはならない。本発明の実施例は、当業界で平均的な知識を有する者に本発明をより完全に説明するために提供されるものである。従って、以下、実施例及び実験例を挙げてさらに説明するが、本発明がこれらの実施例及び実験例によって制限されるものではない。

20

【0054】

＜正極活物質の製造＞

実施例1

混合遷移金属前駆体として MOOH ($\text{M}=\text{Ni}_{0.78}\text{Mn}_{0.11}\text{Co}_{0.11}$)を用いており、前記混合遷移金属前駆体と Li_2CO_3 を化学量論的割合 ($\text{Li}:\text{M}=1.00:1$)で混合し、この混合物を空气中で約 800°C から 900°C で10時間の間焼成して $\text{LiNi}_{0.78}\text{Mn}_{0.11}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$ を製造した。

30

【0055】

$\text{LiNi}_{0.78}\text{Mn}_{0.11}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$ 及び H_3BO_3 を $100:0.17$ の重量比で定量して乾式混合機(CYCLOMIX, HOSOKAWA Micron Corporation)で混合して、混合粉末を得た。得られた粉末を酸素雰囲気中に 150°C で5時間の間熱処理を行った。前記方法によって $\text{LiNi}_{0.78}\text{Mn}_{0.11}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$ の表面に LiBO_2 及び $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を含む正極活物質を得た。前記コーティング層の厚さは 150nm であった。

【0056】

実施例2

$\text{LiNi}_{0.78}\text{Mn}_{0.11}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$ 及び H_3BO_3 を $100:0.34$ 重量比で用いたことを除いては、実施例1と同じ方法で正極活物質を製造した。

40

前記正極活物質において、前記コーティング層の厚さは 230nm であった。

【0057】

実施例3

$\text{LiNi}_{0.78}\text{Mn}_{0.11}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$ 及び H_3BO_3 を $100:0.68$ 重量比で用いたことを除いては、実施例1と同じ方法で正極活物質を製造した。

前記正極活物質において、前記コーティング層の厚さは 300nm であった。

【0058】

比較例1

$\text{LiNi}_{0.78}\text{Mn}_{0.11}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$ 及び H_3BO_3 を $100:0.09$ 重量比で用いて、

50

熱処理しないことを除いては、実施例 1 と同じ方法で正極活物質を製造した。

前記正極活物質において、前記コーティング層の厚さは 100 nm であった。

【0059】

比較例 2

$\text{LiNi}_{0.78}\text{Mn}_{0.11}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$ 及び H_3BO_3 を 100 : 0.17 重量比で用いたことを除いては、比較例 1 と同じ方法で正極活物質を製造した。

前記正極活物質において、前記コーティング層の厚さは 150 nm であった。

【0060】

比較例 3

$\text{LiNi}_{0.78}\text{Mn}_{0.11}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$ 及び H_3BO_3 を 100 : 0.34 重量比で用いたことを除いては、比較例 1 と同じ方法で正極活物質を製造した。

前記正極活物質において、前記コーティング層の厚さは 160 nm であった。

【0061】

<リチウム二次電池の製造>

実施例 4

正極の製造

前記実施例 1 で製造された $\text{LiNi}_{0.78}\text{Mn}_{0.11}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$ の表面に LiBO_2 及び $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を含有するコーティング層を含む正極活物質を用いた。

前記正極活物質 94 重量%、導電剤としてカーボンブラック (carbon black) 3 重量%、バインダとしてポリビニリデンフルオライド (PVdF) 3 重量%を、溶媒である N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に添加して正極混合物スラリーを製造した。前記正極混合物スラリーを厚さが 20 μm 程度の正極集電体であるアルミニウム (Al) 薄膜に塗布し、乾燥して正極を製造した後、ロールプレス (roll press) を行って正極を製造した。

【0062】

負極の製造

負極活物質として炭素粉末 96.3 重量%、導電剤として super-p 1.0 重量%及びバインダとしてスチレンブタジエンゴム (SBR) 及びカルボキシメチルセルロース (CMC) を 1.5 重量%と 1.2 重量%を混合し、溶媒である NMP に添加して負極活物質スラリーを製造した。前記負極活物質スラリーを厚さが 10 μm の負極集電体である銅 (Cu) 薄膜に塗布し、乾燥して負極を製造した後、ロールプレス (roll press) を行って負極を製造した。

【0063】

非水性電解液の製造

一方、電解質としてエチレンカーボネート及びジエチルカーボネートを 30 : 70 の体積比で混合して製造された非水電解液溶媒に LiPF_6 を添加して 1 M の LiPF_6 非水性電解液を製造した。

【0064】

リチウム二次電池の製造

このように製造された正極と負極をポリエチレンとポリプロピレンの混合セパレータを介在させた後、通常の方法でポリマー型の電池を製作した後、製造された前記非水性電解液を注液してリチウム二次電池の製造を完成した。

【0065】

実施例 5 及び実施例 6

前記実施例 2 及び 3 で製造されたそれぞれの正極活物質を用いたことを除いては、実施例 4 と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

【0066】

比較例 4 から比較例 6

前記比較例 1 から 3 で製造されたそれぞれの正極活物質を用いたことを除いては、実施例 4 と同じ方法でリチウム二次電池を製造した。

【0067】

実験例1：ICP質量分析（ICP mass analysis）

実施例1から3、及び比較例1から3で製造された正極活物質のコーティング層に含まれる元素Bの含量を調べるため、ICP-AES法（Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy）で分析した。

【0068】

具体的に、測定しようとする実施例1から3、及び比較例1から3で製造された正極活物質をそれぞれ0.1gずつ取って、これに蒸留水2mlと濃い硝酸3mlを添加して蓋を閉めて試料を溶解させた。その後、試料が完全に溶解されれば、超純水50mlを添加して希釈した。その後、前記希釈された溶液に再び10倍希釈した後、ICPAES（Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer）で分析した。ICP-AES（ICP 5300DV, Perkinelmer）は次のような条件で運転した：順方向電力（Forward Power）1300W、トーチ高さ（Torch Height）15mm、プラズマガス流れ15.00L/min、試料ガス流れ0.8L/min、補助ガス流れ0.20L/min及びポンプ速度1.5ml/min。その結果、前記実施例1から3、及び比較例1から3で製造された正極活物質のコーティング層に含まれる元素Bの含量を下記表1に示した。

【0069】

【表1】

例	H ₃ BO ₃ 使用量 (重量%)	B含量(ICP)	
		B(実験値、ppm)	B(理論値、ppm)
実施例1	0.17	275	290
実施例2	0.34	575	585
実施例3	0.68	1110	1170
比較例1	0.09	145	145
比較例2	0.17	290	290
比較例3	0.34	290	585

【0070】

前記表1で分かるように、同一の量のH₃BO₃を用いても、150℃で熱処理した実施例と熱処理しない比較例に含まれる元素Bの含量は差があった。

具体的に検討してみれば、H₃BO₃の融点付近である150℃で熱処理を行った実施例1から3の場合、H₃BO₃の使用量を0.17重量%から0.68重量%を用いることによって、正極活物質に含まれる元素Bの含量も理論値と類似に275ppmから1110ppmに増加した。

【0071】

しかし、熱処理を行わない比較例1から3の場合、H₃BO₃の使用量を0.09、0.17及び0.34に変化させた結果、H₃BO₃の使用量が0.09及び0.17の場合、正極活物質に含まれる元素Bの含量が理論値と類似に増加したが、H₃BO₃の使用量が0.34重量%の場合には、0.17重量%を用いた場合と同一の元素Bの含量を得た。

比較例のように熱処理を行わない場合、H₃BO₃を一定含量以上添加する場合、正極活

物質に含まれる元素Bの含量は増加しないことが分かる。

これに反して、実施例1から3のように熱処理を行った場合、用いた H_3BO_3 の量ほど正極活物質に元素Bが検出されることが分かる。

実験例2：リチウム不純物の量を調べるためのpH滴定 (t i t r a t i o n) 実験
【0072】

実施例1、及び比較例1と2で製造された正極活物質に対するリチウム不純物の量を調べるためにpH滴定 (t i t r a t i o n) を行っており、その結果を図2に示した。pH meterは、metrohm 794を用いており、0.02mlずつ滴定してpHを記録した。

【0073】

図2は、実施例1、及び比較例1と2の正極活物質それぞれに対してリチウム不純物の量の減少量を比べたグラフである。

10

すなわち、10gの正極活物質に対する0.1MのHClの量を比べてみた結果、図2を参照して塩酸の滴定に用いられた塩酸の量を比べてみれば、実施例1は約11.6ml、比較例1は15ml、比較例2は約14.2mlであって、実施例1は比較例1及び2に比べ約20%以上程度減少することが分かる。

【0074】

実験例3：高温貯蔵後の容量特性及び抵抗増加率評価実験

図3は実験例3によって、実施例5及び比較例4のリチウム二次電池の高温貯蔵(60℃)後の容量特性を測定した結果を示すグラフである。

実施例5(実施例2の正極活物質)及び比較例4(比較例1の正極活物質)のリチウム二次電池を60℃で貯蔵後の定電流/定電圧(CC/CV)条件で4.15V/30mAまで1Cで充電した後、定電流(CC)条件で2.5Vまで1Cで放電し、その放電容量を測定した。その結果を図3に示す。

20

【0075】

図3を参照すれば、本発明の実施例5のリチウム二次電池は、貯蔵期間4週まで容量保有率の傾斜が比較例4のリチウム二次電池に比べて緩かった。具体的に、本発明の実施例5のリチウム二次電池は、比較例4のリチウム二次電池に比べて貯蔵期間4週には約3%程度増加することが分かる。

また、抵抗増加率の場合、実施例5のリチウム二次電池は、比較例4のリチウム二次電池に比べて約25%程度減少することが分かる。このように貯蔵増加率が約25%程度までの減少は、出力特性にも影響を及ぼすことが分かる。すなわち、実施例5のリチウム二次電池の抵抗増加率の減少によって優れた出力特性を表すことができることが分かる。

30

【0076】

実験例4：高温(45℃)サイクル特性及び抵抗増加率評価実験

実施例5及び比較例4のリチウム二次電池を45℃で定電流/定電圧(CC/CV)条件で4.15V/30mAまで1Cで充電した後、定電流(CC)条件で2.5Vまで2Cで放電し、その放電容量を測定した。これを1から400サイクルで繰り返して行い、測定した放電容量を図4に示した。

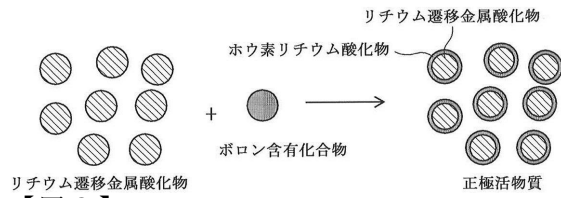
図4を参照すれば、本発明の実施例5のリチウム二次電池は、400サイクル目まで容量保有率の傾斜が比較例4のリチウム二次電池と類似に表れた。

40

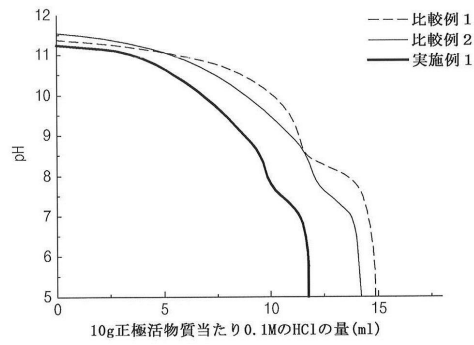
【0077】

しかし、抵抗増加率の場合、実施例5のリチウム二次電池は、比較例4のリチウム二次電池に比べて400サイクル目で約7%程度減少することが分かる。このように貯蔵増加率の減少は、出力特性にも影響を及ぼし得ることが分かる。すなわち、実施例5のリチウム二次電池の抵抗増加率の減少によって優れた出力特性を現わすことができることが分かる。

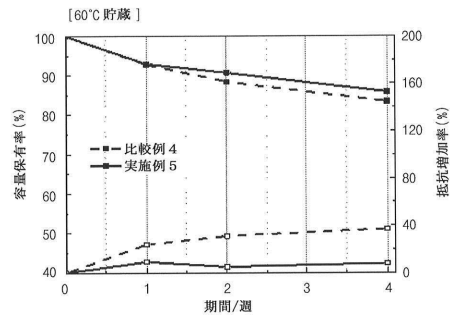
【図 1】



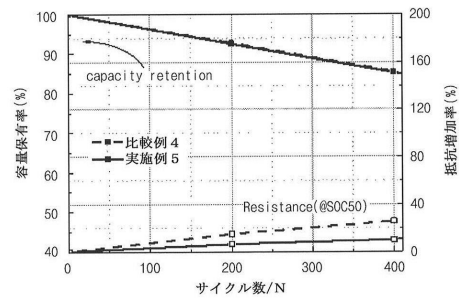
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 シン, ホ スク
大韓民国 305-738 デジョン, 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 リン, ジン ヒュン
大韓民国 305-738 デジョン, 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 リー, ドン フン
大韓民国 305-738 デジョン, 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 ジン, ジュー ホン
大韓民国 305-738 デジョン, 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 ジュン, ワン モ
大韓民国 305-738 デジョン, ユソング, ムンジーロ, 188, エルジー ケム リサ
ーチ パーク

合議体

審判長 千葉 輝久

審判官 土屋 知久

審判官 小川 進

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2013/0277604 (US, A1)
国際公開第2012/111116 (WO, A1)
国際公開第2012/117638 (WO, A1)
特開2011-171113 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M10/00-10/0587

H01M4/00-4/84