

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6755253号
(P6755253)

(45) 発行日 令和2年9月16日 (2020.9.16)

(24) 登録日 令和2年8月27日 (2020.8.27)

(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 11 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2017-540951 (P2017-540951)	(73) 特許権者	515351884
(86) (22) 出願日	平成27年6月15日 (2015.6.15)		ユニスト (ウルサン ナショナル インス
(65) 公表番号	特表2017-531911 (P2017-531911A)		ティテュート オブ サイエンス アンド
(43) 公表日	平成29年10月26日 (2017.10.26)		テクノロジー)
(86) 国際出願番号	PCT/KR2015/006011		大韓民国 44919 ウルサン ウルチ
(87) 国際公開番号	W02016/068436		ューグン オニャンーウップ ユニストー
(87) 国際公開日	平成28年5月6日 (2016.5.6)		ギル 50
審査請求日	平成29年5月15日 (2017.5.15)	(74) 代理人	100108453
審査番号	不服2018-16981 (P2018-16981/J1)		弁理士 村山 靖彦
審査請求日	平成30年12月20日 (2018.12.20)	(74) 代理人	100110364
(31) 優先権主張番号	10-2014-0146331		弁理士 実広 信哉
(32) 優先日	平成26年10月27日 (2014.10.27)	(74) 代理人	100133400
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		弁理士 阿部 達彦

最終頁に続く

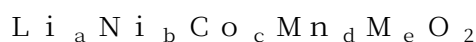
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質、その製造方法およびこれを含むリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

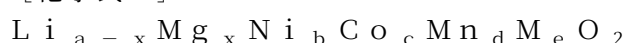
層状系リチウム複合酸化物コアと、
 前記コア表面に位置し、前記コア内のリチウムサイトにマグネシウムがドーピングされた形態の第1コーティング層と、
 前記第1コーティング層上に位置し、NiO相の第2コーティング層と、
 前記第2コーティング層上に位置し、リチウムマグネシウムホスフェートを含む第3コーティング層と、
 を含み、
 前記コアは、下記の化学式1で表され、
 前記第1コーティング層は、下記の化学式2で表され、
 前記第3コーティング層は、下記の化学式3で表される、リチウム二次電池用正極活物質。

〔化学式1〕



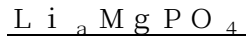
(前記化学式1中、Mは、Zr、Bまたはこれらの組み合わせである金属であり、 $0.98 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.1 \leq b \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq d \leq 0.9$ 、 $0 \leq e \leq 0.05$ 、および $b + c + d + e = 1$ である。)

〔化学式2〕



(前記化学式2中、Mは、Zr、B、またはこれらの組み合わせである金属であり、 $0.98 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.1 \leq b \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq d \leq 0.9$ 、 $0 \leq e \leq 0.05$ 、 $b + c + d + e = 1$ 、および $0.01 \leq x \leq 0.1$ である。)

[化学式3]



(前記化学式3中、 $0.1 \leq a \leq 0.9$ である。)

【請求項2】

前記正極活物質は、1次粒子形態であり、前記1次粒子は、直径が500nm以下である、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1次粒子がかたまって形成された2次粒子から構成され、前記2次粒子の直径は、1乃至10μm以下である、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】

層状系リチウム複合酸化物コア、マグネシウム原料物質と、リン酸塩とを溶媒に混合および攪拌して、前記コア表面にマグネシウムホスフェート化合物をコーティングする段階と、

前記マグネシウムホスフェート化合物がコーティングされたコアと、リチウム原料物質とを混合後に熱処理して、層状系リチウム複合酸化物コアと、前記コア表面に位置し、前記コア内のリチウムサイトにマグネシウムがドーピングされた形態の第1コーティング層と、前記第1コーティング層上に位置し、NiO相の第2コーティング層と、前記第2コーティング層上に位置し、リチウムマグネシウムホスフェートを含む第3コーティング層とを含むリチウム二次電池用正極活物質を得る段階と、

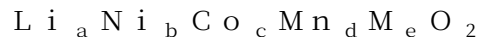
を含み、

前記コアは、下記の化学式1で表され、

前記第1コーティング層は、下記の化学式2で表され、

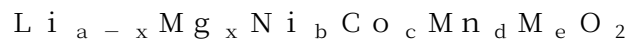
前記第3コーティング層は、下記の化学式3で表される、リチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

[化学式1]



(前記化学式1中、Mは、Zr、Bまたはこれらの組み合わせである金属であり、 $0.98 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.1 \leq b \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq d \leq 0.9$ 、 $0 \leq e \leq 0.05$ 、および $b + c + d + e = 1$ である。)

[化学式2]



(前記化学式2中、Mは、Zr、B、またはこれらの組み合わせである金属であり、 $0.98 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.1 \leq b \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq d \leq 0.9$ 、 $0 \leq e \leq 0.05$ 、 $b + c + d + e = 1$ 、および $0.01 \leq x \leq 0.1$ である。)

[化学式3]



(前記化学式3中、 $0.1 \leq a \leq 0.9$ である。)

【請求項5】

前記層状系リチウム複合酸化物コアと、マグネシウム原料物質と、リン酸塩とを溶媒に混合および攪拌して、前記コア表面にマグネシウムホスフェート化合物をコーティングする段階は、

30乃至90℃で行われる、請求項4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6】

前記層状系リチウム複合酸化物コアと、マグネシウム原料物質と、リン酸塩とを溶媒に混合および攪拌して、前記コア表面にマグネシウムホスフェート化合物をコーティングする段階は、

1乃至3時間にかけて行われる、請求項4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7】

前記層状系リチウム複合酸化物コアと、マグネシウム原料物質と、リン酸塩とを溶媒に混合および攪拌して、前記コア表面にマグネシウムホスフェート化合物をコーティングする段階以降に、

80乃至120℃で乾燥する段階をさらに含む、請求項4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8】

前記マグネシウムホスフェート化合物がコーティングされたコアと、リチウム原料物質とを混合後に熱処理して、層状系リチウム複合酸化物コアと、前記コア表面に位置し、前記コア内のリチウムサイトにマグネシウムがドーピングされた形態の第1コーティング層と、前記第1コーティング層上に位置し、NiO相の第2コーティング層と、前記第2コーティング層上に位置し、リチウムマグネシウムホスフェートを含む第3コーティング層とを含むリチウム二次電池用正極活物質を得る段階は、

400乃至700℃で行われる、請求項4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9】

前記マグネシウムホスフェート化合物がコーティングされたコアと、リチウム原料物質とを混合後に熱処理して、層状系リチウム複合酸化物コアと、前記コア表面に位置し、前記コア内のリチウムサイトにマグネシウムがドーピングされた形態の第1コーティング層と、前記第1コーティング層上に位置し、NiO相の第2コーティング層と、前記第2コーティング層上に位置し、リチウムマグネシウムホスフェートを含む第3コーティング層とを含むリチウム二次電池用正極活物質を得る段階は、

3乃至8時間にかけて行われる、請求項4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10】

前記層状系リチウム複合酸化物コアと、マグネシウム原料物質と、リン酸塩とを溶媒に混合および攪拌して、前記コア表面にマグネシウムホスフェート化合物をコーティングする段階において、

前記溶媒にポリビニルピロリドン (polyvinylpyrrolidone、PVP)、ポリエチレンオキシド (polyethylene oxide)、またはこれらの組み合わせをさらに溶解したものである、請求項4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11】

請求項1乃至3のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、

電解質と、

を含むリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池用正極活物質の製造方法およびリチウム二次電池用正極活物質に関する。

【背景技術】

【0002】

最近、携帯用電子機器の小型化および軽量化の傾向に伴ってこれらの機器の電源として使用される電池の高性能化および大容量化に対する必要性が高まっている。

【0003】

電池は、正極と負極に電気化学反応が可能な物質を使用することによって電力を発生さ

10

20

30

40

50

せるものである。このような電池の代表的な例としては、正極および負極でリチウムイオンがインターカレーション／デインターカレーションする時の化学ポテンシャル（chemical potential）の変化により電気エネルギーを生成するリチウム二次電池がある。

【0004】

前記リチウム二次電池は、リチウムイオンの可逆的なインターカレーション／デインターカレーションが可能な物質を正極と負極活物質として使用し、前記正極と負極との間に有機電解液またはポリマー電解液を充填させて製造する。

【0005】

リチウム二次電池の正極活物質としては、リチウム複合金属化合物が使用されており、その例として LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 などの複合金属酸化物が研究されている。

10

【0006】

前記正極活物質のうち、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 などのMn系正極活物質は、合成も容易であり、比較的安価であり、過充電時に他の活物質に比べて熱的安定性に最も優れており、環境に対する汚染が低いため、魅力のある物質ではあるが、容量が少ないという短所を有している。

【0007】

LiCoO_2 は、良好な電気伝導度と約3.7V程度の高い電池電圧を有し、サイクル寿命特性、安定性、放電容量にも優れているため、現在商用化して市販されている代表的な正極活物質である。しかし、 LiCoO_2 は、高価で電池価格の30%以上を占めるため、価格競争力が落ちるという問題点がある。

20

【0008】

また、 LiNiO_2 は、前記で言及した正極活物質のうち、最も高い放電容量の電池特性を示しているが、合成が難しいという短所がある。また、ニッケルの高い酸化状態は、電池および電極寿命低下の原因になり、磁気放電が激しく、可逆性が落ちるという問題がある。同時に、安定性確保が完全でないため、商用化に困難がある。

【0009】

前記のように従来の技術では電池特性を向上させるための多様なコーティング層を含むリチウム二次電池用正極活物質が提供されてきた。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、高容量、高効率および寿命特性に優れたリチウム二次電池用正極活物質を提供し、前記正極活物質を含む正極を含むリチウム二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

以下、本発明の実施形態を詳しく説明する。ただし、これは例示として提示されるものに過ぎず、本発明はこれによって本発明が制限されず、後述する特許請求の範囲の範疇のみによって定義される。

40

【0012】

本発明の一実施形態では、層状系リチウム複合酸化物コアと、前記コア表面に位置し、前記コア内のリチウムサイトにマグネシウムがドーピングされた形態の第1コーティング層と、前記第1コーティング層上に位置し、NiO相の第2コーティング層と、前記第2コーティング層上に位置し、リチウムマグネシウムホスフェートを含む第3コーティング層と、を含むリチウム二次電池用正極活物質を提供する。

【0013】

既存の層状系（具体的に、Ni系）正極素材の問題点を根本的に解決するためには、表面層と共に表面から内部につながる構造を安定化しなければならない。

【0014】

50

すべての反応は表面から始まるため、表面構造の強化が極めて重要である。

【0015】

既存の技術は、主に単なる表面コーティングを通じた高温特性の改善を試みたが、高温特性には問題が多く現れた。

【0016】

また、表面コーティング層が常温で律速評価にも影響を与えて性能を低下させる結果をもたらす。

【0017】

このような問題点を解決するために、本発明者は、表面に多層を形成時に前記の問題点を大きく改善することを発見した。

10

【0018】

図2は、本発明の一実施形態に係る多層コーティング構造の正極活物質の製造工程の概略図である。

【0019】

より具体的に、表面の構造安定性を強化するために、本発明者は、表面に数nm厚さを有するリチウムマグネシウムホスフェートコーティング層およびNiO層を形成した。

【0020】

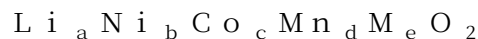
以降、NiO層の下にはコーティング工程時に入るマグネシウムイオンが侵入してリチウム層に位置付けながら構造の崩壊を最少化した。これによって、常温律速評価の時にも性能低下なしに高温特性がコーティング前に比べて50%以上改善される特性値を示すことを確認した。

20

【0021】

前記コアは、下記の化学式1で表されてもよい。

[化学式1]



(前記化学式1中、Mは、Al、Zr、Bまたはこれらの組み合わせの金属であり、 $0.98 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.1 \leq b \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq d \leq 0.9$ 、 $0 \leq e \leq 0.05$ 、および $b + c + d + e = 1$ である。)

【0022】

より具体的に、前記化学式1中、 $0.98 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.1 \leq b \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq d \leq 0.9$ 、 $0 \leq e \leq 0.005$ 、および $b + c + d + e = 1$ であってもよい。

30

【0023】

より具体的に、前記化学式1中、 $0.98 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.5 \leq b \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq d \leq 0.9$ 、 $0 \leq e \leq 0.005$ 、および $b + c + d + e = 1$ であってもよい。

【0024】

より具体的に、前記化学式1中、 $0.98 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.1 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq d \leq 0.9$ 、 $0 \leq e \leq 0.005$ 、および $b + c + d + e = 1$ であってもよい。

40

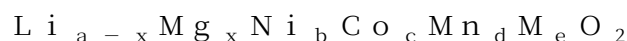
【0025】

前記範囲は、本願の一つの例示に過ぎず、本発明はこれに制限されない。

【0026】

前記第1コーティング層は、下記の化学式2で表されてもよい。

[化学式2]



(前記化学式2中、Mは、Al、Zr、B、またはこれらの組み合わせである金属であり、 $0.98 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.1 \leq b \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq d \leq 0.9$ 、 $0 \leq e \leq 0.05$ 、 $b + c + d + e = 1$ 、および $0.01 \leq x \leq 0.1$ である。)

【0027】

50

より具体的に、前記化学式 2 中、 $0.98 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.1 \leq b \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq d \leq 0.9$ 、 $0 \leq e \leq 0.2$ 、 $b + c + d + e = 1$ 、および $0.01 \leq x \leq 0.1$ である。

【0028】

より具体的に、前記化学式 2 中、 $0.98 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.5 \leq b \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq d \leq 0.9$ 、 $0 \leq e \leq 0.2$ 、 $b + c + d + e = 1$ 、および $0.01 \leq x \leq 0.1$ である。

【0029】

より具体的に、前記化学式 2 中、 $0.98 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.1 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq d \leq 0.9$ 、 $0 \leq e \leq 0.2$ 、 $b + c + d + e = 1$ 、および $0.01 \leq x \leq 0.1$ である。

10

【0030】

前記第 3 コーティング層は、下記の化学式 3 で表されてもよい。ただし、これに制限されない。

[化学式 3]

Li_aMgPO_4

(前記化学式 1 中、 $0.1 \leq a \leq 0.9$ である。)

前記コーティング層全体の含有量は、正極活物質全体 100 重量% に対して 0 超過および 3 重量% 以下であってもよい。このような場合、初期容量の大きい低下なしに高温特性が改善される。

20

【0031】

前記第 3 コーティング層の厚さは、0 超過および 10 nm 以下であってもよい。このような場合、初期容量の大きい低下なしに高温特性が改善される。

【0032】

前記第 2 コーティング層の厚さは、0 超過および 10 nm 以下であってもよい。このような場合、初期容量の大きい低下なしに高温特性が改善される。

【0033】

前記第 1 コーティング層において、マグネシウムのリチウムサイトのドーピング量は 1 乃至 10 モル% であってもよい。初期容量の大きい低下なしに高温特性が改善される。

【0034】

前記第 1、第 2 および第 3 コーティング層の総厚さは、0 超過および 30 nm 以下であってもよい。ただし、これに制限されない。

30

【0035】

前記正極活物質は、1 次粒子の直径が 100 ~ 500 nm である丸い形態の 2 次粒子からなる。

【0036】

また、前述した 1 次粒子がかたまって形成された 2 次粒子から構成され、前記 2 次粒子の直径は 1 乃至 10 μm 以下であるリチウム二次電池用正極活物質も本発明の範囲に含まれ得る。

【0037】

本発明の他の一実施形態では、層状系リチウム複合酸化物コアと、マグネシウム原料物質と、リン酸塩とを溶媒に混合および攪拌して、前記コア表面にマグネシウムホスフェート化合物をコーティングする段階と、前記マグネシウムホスフェート化合物がコーティングされたコアと、リチウム原料物質とを混合後に熱処理して、層状系リチウム複合酸化物コアと、前記コア表面に位置し、前記コア内のリチウムサイトにマグネシウムがドーピングされた形態の第 1 コーティング層と、前記第 1 コーティング層上に位置し、NiO 相の第 2 コーティング層と、前記第 2 コーティング層上に位置し、リチウムマグネシウムホスフェートを含む第 3 コーティング層とを含むリチウム二次電池用正極活物質を得る段階と、を含むリチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供する。

40

【0038】

50

前記層状系リチウム複合酸化物コアと、マグネシウム原料物質とリン酸塩とを溶媒に混合および攪拌して、前記コア表面にマグネシウムホスフェート化合物をコーティングする段階は、30乃至90℃で行われてもよい。このような範囲は、低温でもコーティングする前駆体を効果的に溶媒で効果的に分散させることができる範囲である。

【0039】

前記層状系リチウム複合酸化物コアと、マグネシウム原料物質と、リン酸塩とを溶媒に混合および攪拌して、前記コア表面にマグネシウムホスフェート化合物をコーティングする段階は、1乃至3時間にかけて行われてもよい。このような範囲は、活物質とコーティング前駆体の均一な分散を促進させることができる。

【0040】

前記層状系リチウム複合酸化物コアと、マグネシウム原料物質と、リン酸塩とを溶媒に混合および攪拌して、前記コア表面にマグネシウムホスフェート化合物をコーティングする段階以降に、80乃至120℃で乾燥する段階をさらに含むことができる。このような乾燥段階は、300℃以上の熱処理前に溶媒を効果的に除去することができる。

【0041】

前記マグネシウムホスフェート化合物がコーティングされたコアと、リチウム原料物質とを混合後に熱処理して、層状系リチウム複合酸化物コアと、前記コア表面に位置し、前記コア内のリチウムサイトにマグネシウムがドーピングされた形態の第1コーティング層と、前記第1コーティング層上に位置し、NiO相の第2コーティング層と、前記第2コーティング層上に位置し、リチウムマグネシウムホスフェートを含む第3コーティング層とを含むリチウム二次電池用正極活物質を得る段階は、400乃至700℃で行われてもよい。このような範囲は、コーティング物質が表面のリチウム残留物であるリチウム水酸化物、リチウムカーボネートなどと反応してこのような残留物を除去する効果を得ることができる範囲である。また、コーティング物質が1次粒子の表面と反応して3重コーティング層の形成を促進させる効果を得ることができる。

【0042】

前記マグネシウムホスフェート化合物がコーティングされたコアと、リチウム原料物質とを混合後に熱処理して、層状系リチウム複合酸化物コアと、前記コア表面に位置し、前記コア内のリチウムサイトにマグネシウムがドーピングされた形態の第1コーティング層と、前記第1コーティング層上に位置し、NiO相の第2コーティング層と、前記第2コーティング層上に位置し、リチウムマグネシウムホスフェートを含む第3コーティング層とを含むリチウム二次電池用正極活物質を得る段階は、3乃至8時間にかけて行われてもよい。このような範囲は、コーティング物質が表面のリチウム残留物であるリチウム水酸化物、リチウムカーボネートなどと反応してこのような残留物を除去する効果を得ることができる範囲である。また、コーティング物質が1次粒子の表面と反応して3重コーティング層の形成を促進させる効果を得ることができる。

【0043】

前記層状系リチウム複合酸化物コアと、マグネシウム原料物質と、リン酸塩とを溶媒に混合および攪拌して、前記コア表面にマグネシウムホスフェート化合物をコーティングする段階において、前記溶媒にポリビニルピロリドン (polyvinylpyrrolidone、PVP)、ポリエチレンオキシド (polyethylene oxide)、ポリ塩化ビニル (polyvinylchloride)、またはこれらの組み合わせをさらに溶解したものであってもよい。

【0044】

このような物質は、コーティング前駆体物質を均一に正極表面にコーティングさせる役割を果たす。

【0045】

本発明のまた他の一実施形態では、前述した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を含む正極と、負極活物質を含む負極と、電解質と、を含むリチウム二次電池を提供する。

10

20

30

40

50

【0046】

より具体的に、正極と、負極と、電解質とを含むリチウム二次電池であり、前記正極は、電流集電体と、前記電流集電体上に形成された正極活物質層とを含み、前記正極活物質層は、前述した正極活物質を含むリチウム二次電池を提供する。

【0047】

前記正極活物質に関する説明は、前述した本発明の一実施形態と同一であるため省略する。

【0048】

前記正極活物質層は、バインダーと導電剤とを含むことができる。

【0049】

前記バインダーは、正極活物質粒子を互いに良好に付着させ、また正極活物質を電流集電体に良好に付着させる役割を果たし、その代表的な例としては、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)がある。ただし、これに制限されない。

【0050】

前記導電剤は、電極に導電性を付与するために使用されるものであり、構成される電池において化学変化を招かない電子伝導性材料であれば如何なるものでも使用可能であり、その例として天然黒鉛、人造黒鉛、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、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などの金属系物質；ポリフェニレン誘導体などの導電性ポリマー；またはこれらの混合物を含む導電性材料を使用することができる。

【0051】

前記負極は、集電体と、前記集電体の上に形成された負極活物質層とを含み、前記負極活物質層は、負極活物質を含む。

【0052】

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することができる物質、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可能な物質、または遷移金属酸化物を含む。

【0053】

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することができる物質としては、炭素物質であって、リチウムイオン二次電池において一般に使用される炭素系負極活物質は如何なるものでも使用可能であり、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。前記結晶質炭素の例としては、無定形、板状、鱗片状(flake)、球状または繊維状の天然黒鉛または人造黒鉛のような黒鉛が挙げられ、前記非晶質炭素の例としては、ソフトカーボン(soft carbon：低温焼成炭素)またはハードカーボン(hard carbon)、メソフェーズピッチ炭化物、焼成されたコークスなどが挙げられる。

【0054】

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との合金を使用することができる。

【0055】

前記リチウムをドーブおよび脱ドーブ可能な物質としては、Si、SiO_x (0 < x < 2)、Si-Y合金(前記Yは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、遷移金属、希土類元素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るが、Siではない。) などを使用することができる。

【0056】

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られる。

【0057】

前記負極活物質層はまた、バインダーを含み、選択的に導電剤をさらに含むこともでき

10

20

30

40

50

る。

【0058】

前記バインダーは、スチレンーブタジエンラバーを使用することができるが、これに限定されない。

【0059】

前記導電剤は、電極に導電性を付与するために使用されるものであり、構成される電池において化学変化を招かない電子伝導性材料であれば如何なるものでも使用可能であり、その例としては、天然黒鉛、人造黒鉛、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、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などの金属系物質；ポリフェニレン誘導体などの導電性ポリマー；またはこれらの混合物を含む導電性材料を使用することができる。

10

【0060】

前記集電体としては、銅箔、ニッケル箔、ステレンス鋼箔、チタニウム箔、ニッケル発泡体（foam）、銅発泡体、伝導性金属がコーティング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。

【0061】

前記電流集電体としては、アルミニウム（Al）を使用することができるが、これに限定されない。

【0062】

前記負極と正極は、活物質、導電剤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ため、本明細書で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することができるが、これに限定されない。

20

【0063】

前記電解質は、非水性有機溶媒とリチウム塩とを含む。

【0064】

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果たす。

【0065】

前記非水性有機溶媒としては、カーボネート系、エステル系、エーテル系、ケトン系、アルコール系、または非プロトン性溶媒を使用することができる。

30

【0066】

前記非水性有機溶媒は、単独でまたは一つ以上混合して使用することができ、一つ以上混合して使用する場合の混合比率は、目的とする電池性能に応じて適切に調節することができ、これは当該分野に務める者には幅広く理解され得る。

【0067】

また、前記カーボネート系溶媒の場合、環状（cyclic）カーボネートと鎖状（chain）カーボネートを混合して使用することがよい。

【0068】

より具体的に、エチレンカーボネート系化合物の代表的な例としては、ジフルオロエチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ジクロロエチレンカーボネート、ブロモエチレンカーボネート、ジブロモエチレンカーボネート、ニトロエチレンカーボネート、シアノエチレンカーボネートまたはフルオロエチレンカーボネートなどが挙げられる。このような寿命向上添加剤をさらに使用する場合、その使用量は適切に調節することができる。

40

【0069】

前記リチウム塩は、有機溶媒に溶解されて、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りチウム二次電池の作動を可能にし、正極と負極との間のリチウムイオンの移動を促進する役割を果たす物質である。このようなリチウム塩の代表的な例としては、LiPF₆などがある。

50

【0070】

リチウム塩の濃度は、0.1乃至2.0Mの範囲内で使用することがよい。リチウム塩の濃度が前記範囲に含まれる場合、電解質が適切な伝導度および粘度を有するため、優れた電解質性能を示すことができ、リチウムイオンが効果的に移動することができる。

【0071】

リチウム二次電池の種類に応じて正極と負極との間にセパレータが存在することもできる。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、ポリフッ化ビニリデンまたはこれらの2層以上の多層膜を使用することができ、ポリエチレン／ポリプロピレンの2層セパレータ、ポリエチレン／ポリプロピレン／ポリエチレンの3層セパレータ、ポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレンの3層セパレータなどのような混合多層膜を使用可能であることはもちろんである。

10

【0072】

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応じ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され、形態に応じて円筒型、角型、コイン型、パウチ型などに分類され、サイズに応じてバルクタイプと薄膜タイプに分類され得る。これらの電池の構造と製造方法は、当該分野に広く知られているため、詳細な説明は省略する。

【発明の効果】

【0073】

優れた電池特性を有する正極活物質およびこれを含むリチウム二次電池を提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0074】

【図1】本発明の一実施形態に係る正極活物質の概略図である。

【図2】本発明の一実施形態に係る多層コーティング構造の正極活物質の製造工程の概略図である。

【図3】前記製造例1、3、および4による粉末(3wt%)を用いたXRD分析結果である。

【図4】製造例3のTEMのEDX(energy dispersive X-ray)分析である。

30

【図5】製造例3の高解像度TEM写真分析結果である。

【図6】実施例1(bare)、実施例3(1.5wt%)の60℃高温評価結果である。

【図7】製造例1のSEM写真である。

【図8】製造例1のSEM写真である。

【発明を実施するための形態】

【0075】

以下、本発明の実施例および比較例を記載する。しかし、下記の実施例は本発明の一実施例に過ぎず、本発明が下記の実施例に限定されない。

【0076】

40

〔製造例〕：正極活物質の製造

製造例1(コーティング前の粉末合成)

$\text{Li}_{1.167}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.167}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 正極粉末は、50gの LiOH と47gの $\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.167}\text{Mn}_{0.5}(\text{OH})_2$ 粉末を乾式でミキシングして900℃で10時間焼成した。

【0077】

製造された正極粉末は、1次粒子がかたまった2次粒子形態であり、1次粒子の粒径は100～500nmであり、2次粒子の粒径は10μmであった。

【0078】

図7および8は、製造例1のSEM写真である。概略的な粒径を確認できる。

50

【0079】

製造例2

0.75gの $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ を水30gに溶かした後、0.1gのポリビニルピロリドン (polyvinylpyrrolidone、PVP) を溶かす。

【0080】

以降、100gの製造例1の $\text{Li}_{1.167}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.167}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 正極粉末と共に0.75gのアンモニウムホスフェート (ammonium phosphate、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) を入れて60℃で2時間攪拌した。

【0081】

以降、100℃で5時間乾燥後、0.75gの酢酸リチウムと乾式攪拌後、450℃で5時間熱処理した (0.75重量%コーティング)。 10

【0082】

前記コーティング層は、1次粒子の表面に形成され、その厚さは5nmであった。

【0083】

製造例3

1.5gの $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ を水30gに溶かした後、0.2gのポリビニルピロリドン (PVP) を溶かす。以降、100gの $\text{Li}_{1.167}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.167}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 正極粉末 (粒度5ミクロン) と共に1.5gのアンモニウムホスフェート ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) を入れて60℃で2時間攪拌した。以降、100℃で5時間乾燥後、0.75gの酢酸リチウムと乾式攪拌後、450℃で5時間熱処理した (1.5重量%コーティング)。 20

【0084】

製造例4

3gの $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ を水30gに溶かした後、0.2gのポリビニルピロリドン (PVP) を溶かす。以降、100gの $\text{Li}_{1.167}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.167}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 正極粉末 (粒度5ミクロン) と共に3gのアンモニウムホスフェート ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) を入れて60℃で2時間攪拌した。以降、100℃で5時間乾燥後、3gの酢酸リチウムと乾式攪拌後、450℃で5時間熱処理した (3重量%コーティング)。

【0085】

製造例5

50gの LiOH と50gの $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 粉末を乾式でミキシングして800℃で15時間焼成して $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末を合成した。 30

【0086】

製造例6

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末を用いて前記製造例2と同様にし、焼成条件を600℃で5時間実施した (0.75重量%コーティング)。

【0087】

製造例7

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末を用いて前記製造例3と同様にし、焼成条件を600℃で5時間実施した (1重量%コーティング)。 40

【0088】

製造例8

50gの LiOH と50gの $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 粉末を乾式でミキシングして800℃で15時間焼成して $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粉末を合成した。

【0089】

製造例9

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粉末を用いて前記製造例2と同様にし、焼成条件を600℃で5時間実施した (0.75重量%コーティング)。 50

【0090】

製造例10

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粉末を用いて前記製造例3と同様にし、焼成条件を600℃で5時間実施した（1重量%コーティング）。

【0091】

実施例および比較例：コインセルの製造

前記製造例1乃至10で製造された正極活物質80重量%、導電剤としてSuper P 10重量%、結合剤としてPVDF 10重量%を溶剤（ソルベント）であるN-メチル-2ピロリドン（NMP）に添加して正極スラリーを製造した。前記正極スラリーを厚さ20乃至40μmの正極集電体であるアルミニウム（Al）薄膜に塗布および真空乾燥し、ロールプレス（roll press）を施して正極を製造した。

【0092】

負極としてはLi-金属を使用した。

【0093】

このように製造された正極とLi-金属を対極とし、電解液としては1.15MのLiPF₆・EC：EMC：DMC（3：4：3vol%）を用いてコインセルタイプの半電池を製造した。

【0094】

定電流充放電実験を行い、C-rateは0.1Cまたは20Cを使用した。評価温度は24および60℃である。

【0095】

[実験例]

素材分析

図3は、前記製造例1、2、3、および4による粉末（コーティング前、0.75、1.5、3wt%）を用いたXRD分析結果である。

【0096】

前記製造例1、2、3、および4による粉末（コーティング前、0.75、1.5、3wt%）を用いたXRD分析結果、LiMgPO₄が形成されることを確認できた。より具体的に、表面にこのコーティング物質がある程度の結晶質として存在することを確認できる。

【0097】

リートフェルト分析結果（Rietveld）

下記表1および2は、リートフェルト分析結果である。XRD装置、Full prof softwareを用いて測定した。

【0098】

リートフェルト分析結果、元来正極素材が有する層間構造がよく発達することをすべての物質から確認できた。特にコーティング時に入るMgの影響によりLiのサイト（3a）にMgが置換されて1.5wt%コーティング時は0.6%まで置換が起こることが分かる。Mgは、Liサイトに置換時に構造を安定化させる役割を果たす。類似した結果は製造例5～10から発見することができる。

【0099】

【表1】

構造		製造法1	製造法2	製造法3	製造法4
R-3m	Ni in Li (3a) (%)	1	0.3	0.6	0.8
	Mg in Li (3b)	0	0.7	0.6	1.86
C2/m	Ni in Li (3a) (%)	0	0.5	3	6.31
	Mg in Li (3b)	0	0	1	0.89

10

20

30

40

50

【0100】

【表2】

	製造法 5	製造法 6	製造法 7	製造法 8	製造法 9	製造法 10
Ni in Li (3a) (%)	2	1.5	1	1.5	1	0.6
Mg in Li (3b)	0	0.4	0.6	0	0.3	0.5

【0101】

TEMのEDX (energy dispersive X-ray) の分析結果

10

図4は、製造例3のTEMのEDX (energy dispersive X-ray) 分析である。

【0102】

TEMのEDX分析を通じて正極表面層の元素の量を分析結果、MgはPと表面層に共存すると同時に表面層の内部に拡散して入った反面、Pは外部にだけ存在して Li_xMgPO_4 層が存在することを確認できた。

【0103】

高解像度TEM写真の分析結果

図5は、製造例3の高解像度TEM写真の分析結果である。

【0104】

20

コーティング前に、前述したとおり、層間 (layered) 構造が表面の3地域ですべて観察されることが分かるが、製造例3 (1.5 wt %) コーティング後には内部 (赤色地域) では層間構造、青色地域では下の緑色地域で発見された NiO 相と層状 (layered) が混在することが分かる。また、最外側の表面側では LiMgPO_4 相が非常に小さい結晶相形態でランダムに配列されていることが分かる。

【0105】

電気化学特性評価 (24℃常温評価4.7V-2V)

下記表3および4は、常温における電気化学特性評価結果である。

【0106】

常温ではベア物質 (bare) に比べてコーティングした粉末が初期効率および容量維持率で優れた特性を示すことを確認できる。

30

【0107】

また、コーティングした粉末のうち、1.5 wt %コーティング品とベア (bare) 品と20C放電まで容量を比較評価した結果、ほぼ同等な特性を示すことを確認できる。

【0108】

【表3】

4.7V-2V	製造法 1	製造法 2	製造法 3	製造法 4
初期充電容量	342	307	305	297
初期放電容量	254	258	255	254
初期効率	74	84	84	85
100回後の容量	146	153	150	157
容量維持率 (%)	82	84	84	83

40

【0109】

【表 4】

製造法 5 乃至 10 は、常温で 1 C で充放電を 100 回実施した。

4.3V - 3V	製造法 5	製造法 6	製造法 7	製造法 8	製造法 9	製造法 10
初期充電容量	213	211	211	194	194	193
初期放電容量	190	188	188	175	175	174
初期効率	89	89	89	90	90	90
100 回後の容量	150	165	175	160	167	170
容量維持率 (%)	79	88	93	91	95	98

10

【0110】

電気化学特性評価（60℃高温評価 1 C、4.7 V - 2 V）

図 6 は、実施例 1（bare）、実施例 3（1.5 wt %）の 60℃高温評価結果である。図 6 で、（a）は実施例 1 のデータであり、（c）は製造例 3 のデータである。

【0111】

60℃高温評価結果、コーティング品がベアに比べて 250 サイクルの寿命維持率が 52 % 改善されることを確認できる。

【0112】

また、図 6 の（c）および（d）から分かるように、平均電圧帯の維持特性もコーティング品が 80 % 以上改善されてエネルギー密度でも 180 Wh / kg に比べて 560 Wh / kg と画期的に改善されることを確認できる。

20

【0113】

前記結果から分かるように、表面の多層構造のコーティング層により、正極の構造的な安定性を増強させて高温特性が 50 % 以上改善される結果を得ることができる。

【0114】

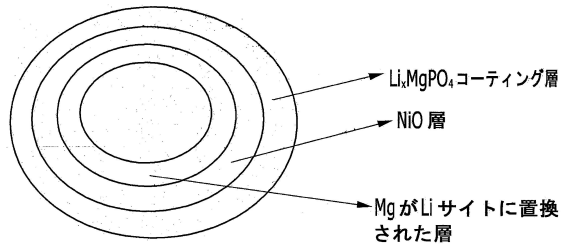
これは、電気自動車用電池の最も重要な特性の一つである高温特性の改善につながり得る。

【0115】

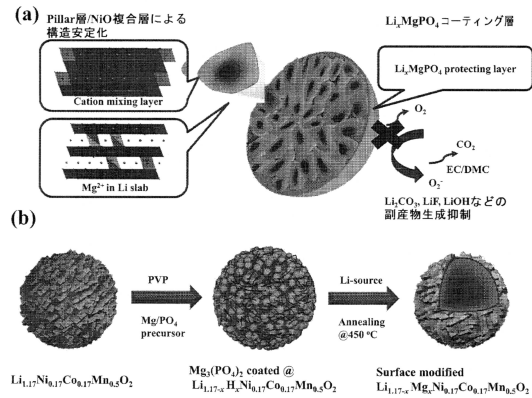
本発明は、前記実施例に限定されず、互いに異なる多様な形態に製造することができ、本発明が属する技術分野における通常の知識を有する者は、本発明の技術的な思想や必須の特徴を変更することなく、他の具体的な形態に実施可能であることを理解できるはずである。したがって、以上で記述した実施例は、すべての面で例示的なものであり、限定的なものではないことに理解しなければならない。

30

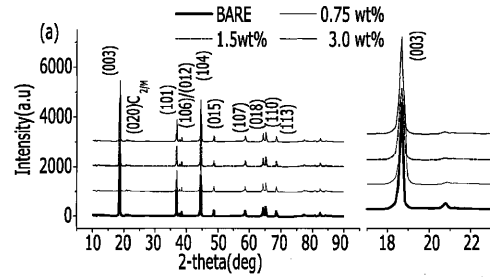
【図 1】



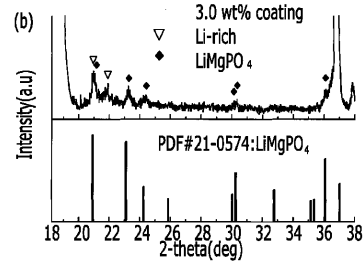
【図 2】



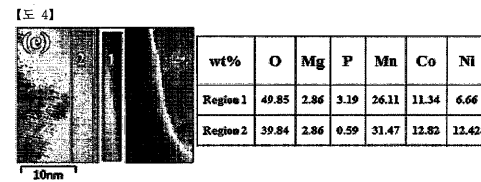
【図 3 (a)】



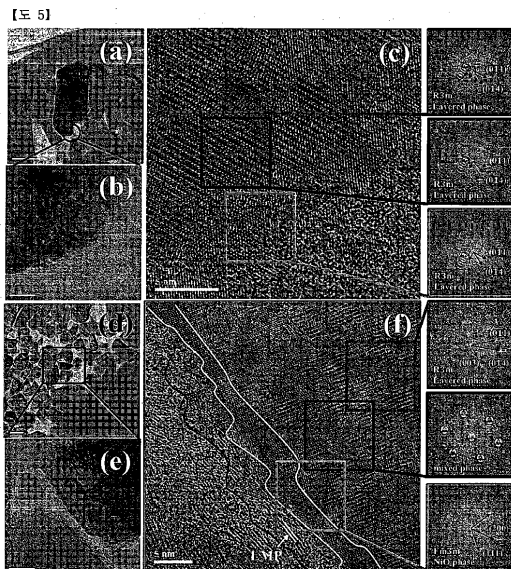
【図 3 (b)】



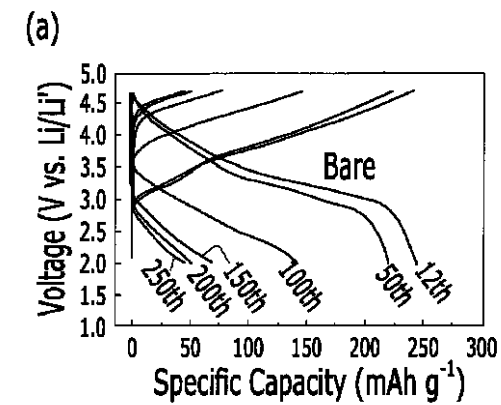
【図 4】



【図 5】

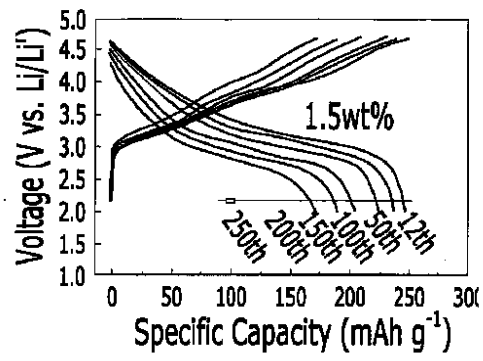


【図 6 (a)】



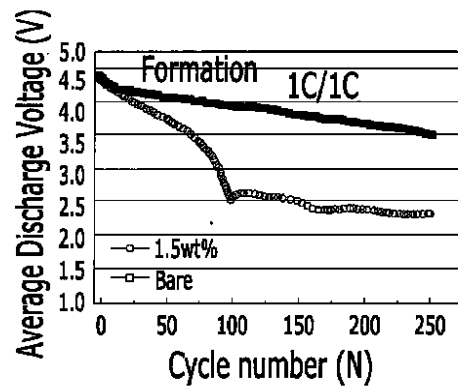
【図 6 (b)】

(b)



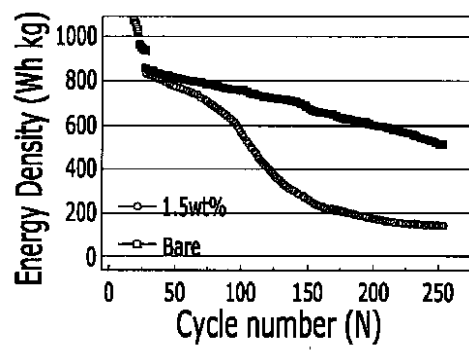
【図 6 (c)】

(c)



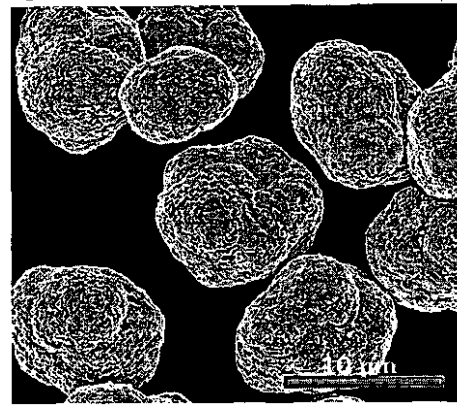
【図 6 (d)】

(d)



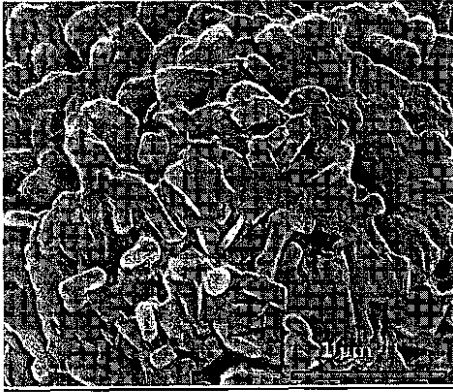
【図 7】

【図 7】



【図 8】

【図 8】



フロントページの続き

(72)発明者 ジェフィ爾・チョ
大韓民国・ウルサン・６８０－７９２・ナム－グ・ムンス－ロ・４０９ボン－ギル・２０・１０５
－１７０１

合議体

審判長 平塚 政宏

審判官 井上 猛

審判官 中澤 登

(56)参考文献 特開２０１２－３８５３４（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００６／１２３５７２（ＷＯ，Ａ１）
特開２０１１－１３８７１８（ＪＰ，Ａ）
特開平９－８２３１２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)

H01M 4/525

H01M 4/36