

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6511521号
(P6511521)

(45) 発行日 令和1年5月15日(2019.5.15)

(24) 登録日 平成31年4月12日(2019.4.12)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 4/525 (2010.01)

H O 1 M 4/525

H O 1 M 4/505 (2010.01)

H O 1 M 4/505

H O 1 M 4/36 (2006.01)

H O 1 M 4/36

C

C O 1 G 53/00 (2006.01)

H O 1 M 4/36

E

C O 1 G 53/00

A

請求項の数 10 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2017-522956 (P2017-522956)
 (86) (22) 出願日 平成27年10月28日 (2015.10.28)
 (65) 公表番号 特表2018-500720 (P2018-500720A)
 (43) 公表日 平成30年1月11日 (2018.1.11)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2015/011419
 (87) 国際公開番号 W02016/068594
 (87) 国際公開日 平成28年5月6日 (2016.5.6)
 審査請求日 平成29年4月27日 (2017.4.27)
 (31) 優先権主張番号 10-2014-0147433
 (32) 優先日 平成26年10月28日 (2014.10.28)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

前置審査

(73) 特許権者 500239823
 エルジー・ケム・リミテッド
 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
 ンポ-グ, ヨイ-デロ 128
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (74) 代理人 100122161
 弁理士 渡部 崇
 (72) 発明者 ビュン・チュン・パク
 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

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) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウム複合金属酸化物形成用金属の原料物質を含む溶液に、アンモニウム陽イオン含有錯体形成剤と塩基性化合物を添加してpH10.5からpH12で共沈反応させ、金属含有化合物の粒子が生成された反応溶液を準備する段階；

前記金属含有化合物粒子の生成時より低い温度で、前記反応溶液にアンモニウム陽イオン含有錯体形成剤と塩基性化合物を、前記反応溶液のpHが10.5以下になるまで添加して前記金属含有化合物の粒子を成長させることにより前駆体を準備する段階；及び

前記前駆体をリチウム含有原料物質と混合した後、熱処理する段階

を含み、

前記金属含有化合物の粒子が生成された反応溶液の準備段階は、30℃から70℃で行われるものであり、

前記前駆体の準備段階は、金属含有化合物の粒子生成時より5℃から20℃さらに低い温度で行われるものである、リチウム二次電池用正極活物質の製造方法であって、

前記リチウム二次電池用正極活物質は、

第1リチウム複合金属酸化物を含むコア、

前記コアを取り囲みながら位置し、第2リチウム複合金属酸化物を含むシェル、及び

前記コアとシェルとの間に位置する緩衝層を含み、

前記緩衝層は、空隙、及び前記コアとシェルを連結する第3リチウム複合金属酸化物を含み、

10

20

前記シェルにおいて、第2リチウム複合金属酸化物は、活物質粒子の中心から表面に放射状に配向された結晶配向性を有するものである、方法。

【請求項2】

前記アンモニウム陽イオン含有錯体形成剤は、 NH_4OH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 、 NH_4Cl 、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、および NH_4CO_3 からなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の混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の製造方法。

【請求項3】

前記塩基性化合物は、アルカリ金属の水和物、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水和物及びアルカリ土類金属の水酸化物からなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の混合物を含むものである請求項1または請求項2に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

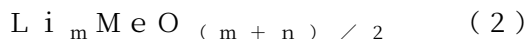
【請求項4】

前記熱処理は、700℃から1000℃の温度で行われるものである請求項1から請求項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の製造方法。

【請求項5】

前記熱処理段階の後、製造された正極活物質を下記化学式(2)のリチウム酸化物を含む組成物を利用して表面処理するか、またはMe原料物質と混合した後、熱処理して、正極活物質の表面上に下記化学式(2)の化合物を含む表面処理層を形成する段階をさらに含む請求項1から請求項4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の製造方法。

[化学式(2)]



(前記化学式(2)で、MeはB、W、Hf、Nb、Ta、Mo、Si、Sn及びZrからなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含み、 $2 \leq m \leq 10$ であり、nはMeの酸化数である)。

【請求項6】

リチウム複合金属酸化物形成用金属の原料物質を含む溶液にアンモニウム陽イオン含有錯体形成剤と塩基性化合物を添加してpH10.5からpH12で共沈反応させ、金属含有化合物の粒子が生成された反応溶液を準備する段階；及び

前記金属含有化合物粒子の生成時より低い温度で、前記反応溶液にアンモニウム陽イオン含有錯体形成剤と塩基性化合物を前記反応溶液のpHが10.5以下になるまで添加して前記金属含有化合物の粒子を成長させる段階

を含み、

前記金属含有化合物の粒子が生成された反応溶液の準備段階は、30℃から70℃で行われるものであり、

前駆体の準備段階は、金属含有化合物の粒子生成時より5℃から20℃さらに低い温度で行われるものである、リチウム二次電池用正極活物質前駆体の製造方法。

【請求項7】

コア；及び前記コアの表面上に位置するシェルを含み、

前記シェルは、前駆体粒子の中心から表面に放射状に配向された結晶配向性を有する金属含有化合物の粒子を含むものである請求項6に記載のリチウム二次電池用正極活物質前駆体の製造方法。

【請求項8】

前記シェルにおける金属含有化合物の粒子は、縦横比1超過の繊維状を有するものである請求項7に記載のリチウム二次電池用正極活物質前駆体の製造方法。

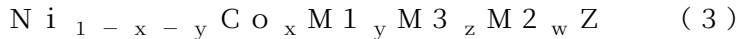
【請求項9】

前記シェルは、前記コアに比べて低い密度を有するものである請求項7または請求項8に記載のリチウム二次電池用正極活物質前駆体の製造方法。

【請求項10】

前記コア及びシェルにおける金属含有化合物は、それぞれ独立的に下記化学式(3)の化合物を含むものである請求項7から請求項9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前駆体の製造方法。

[化学式(3)]



(前記化学式(3)で、M1はAl及びMnからなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含み、M2はZr、Ti、Mg、Ta及びNbからなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含み、そしてM3はW、Mo及びCrからなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含み、Zはヒドロキシ基またはオキシヒドロキシ基であり、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.03$ 、 $0 \leq w \leq 0.02$ 、 $0 < x + y \leq 0.7$ である)。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願との相互引用

本出願は、2014年10月28日付韓国特許出願第2014-147433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た全ての内容は本明細書の一部として含まれる。

【0002】

技術分野

20

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】

【0003】

モバイル機器に対する技術開発と需要が増加するに伴い、エネルギー源として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常用化されて広く用いられている。

【0004】

しかし、リチウム二次電池は、充放電を繰り返す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、電池内部の水分やその他の影響によって電解質が分解されたり活物質が劣化され、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。

30

【0005】

これによって、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、寿命特性及び充放電効率が優れて最も多く用いられているが、構造的安定性が低いため、電池の高容量化技術に適用されるには限界がある。

【0006】

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長所があるが、簡単な固相反応では合成が困難であり、熱的安定性及びサイクル特性の低い問題点がある。また、 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、コストが安いとの長所があるが、容量が小さく、高温特性の低い問題点がある。特に、 LiMn_2O_4 の場合、低コスト製品として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、寿命特性が良くない。また、 LiFePO_4 は低いコストと安定性に優れ、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、低い伝導度によって他の分野への適用は困難な実情である

40

50

。

【0007】

このような事情によって、 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、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ （このとき、前記 x 、 y 、 z は、それぞれ独立的な酸化物組成元素等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 より低コストであり、高容量及び高電圧に用いられ得る長所があるが、レート特性（rate capability）及び高温での寿命特性が良くない短所を有している。

【0008】

10

これによって、リチウム遷移金属酸化物内組成の変化または結晶構造の制御を介して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。

【0009】

最近、携帯電話及びタブレットPCのようなポータブル機器等がますますさらに小型化されるにつれて、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要求されている。電池の単位体積当たりエネルギーを高めるためには、活物質の充填密度（packing density）を高めるか、電圧を高めなければならない。また、充填密度を高めるためには、粒子が大きい活物質を用いるのがよい。しかし、このような大きい粒子の活物質は、表面積が相対的に低いため、電解液と接触する活性面積（active area）もまた狭い。このように狭い活性面積は、キネティック（kinetic）的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ようになる。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明が解決しようとする第1課題は、前記のような問題点を解決し、高い出力特性及び寿命特性を有す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。

【0011】

30

また、本発明が解決しようとする第2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。

【0012】

また、本発明が解決しようとする第3課題は、前記正極活物質の製造に有用な前駆体及びその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

つまり、本発明は、下記の構成を有する：

（1）第1リチウム複合金属酸化物を含むコア、

前記コアを取り囲みながら位置し、第2リチウム複合金属酸化物を含むシェル、及び前記コアとシェルとの間に位置する緩衝層を含み、

40

前記緩衝層は、空隙、及び前記コアとシェルを連結する第3リチウム複合金属酸化物の3次元網目構造体を含むものであるリチウム二次電池用正極活物質。

【0014】

（2）前記コアは、前記第1リチウム複合金属酸化物の1次粒子であるか、または前記1次粒子が凝集された2次粒子であるものである前記（1）に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【0015】

（3）前記空隙は、正極活物質の総体積に対して5から30体積%で含まれるものである、前記（1）または（2）に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

50

【0016】

(4) 前記シェルにおいて、第2リチウム複合金属酸化物は、活物質粒子の中心から表面に放射状に配向された結晶配向性を有するものである、前記(1)から(3)のいずれか一つに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【0017】

(5) 前記シェルは、第2リチウム複合金属酸化物の粒子間に空隙をさらに含むものである、前記(1)から(4)のいずれか一つに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【0018】

(6) 下記数学式(1)によって決定されるシェル領域が0.2から1であるものである、前記(1)から(5)のいずれか一つに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

10

[数式(1)]

シェル領域 = (正極活物質の半径 - コアの半径 - 緩衝層の厚さ) / 正極活物質の半径
(1)

【0019】

(7) 前記正極活物質の半径に対するコアの半径の比が0.4未満であり、前記正極活物質粒子の半径に対する、正極活物質粒子の中心から緩衝層とシェルの界面までの長さの比が、0.7未満であるものである、前記(1)から(6)のいずれか一つに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【0020】

(8) 前記コアの平均粒子直径(D_{50})が0.2 μm から10 μm であるものである、前記(1)から(7)のいずれか一つに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

20

【0021】

(9) 前記シェルの厚さが0.5 μm から8 μm であるものである、前記(1)から(8)のいずれか一つに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【0022】

(10) 2 μm から20 μm の平均粒子直径(D_{50})を有するものである、前記(1)から(9)のいずれか一つに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【0023】

(11) 前記第1から第3のリチウム複合金属酸化物は、それぞれ独立的にコバルト、マンガン、ニッケル及びアルミニウムからなる群より選択される1種以上の金属と、リチウムを含むリチウム複合金属酸化物であるものである、前記(1)から(10)のいずれか一つに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

30

【0024】

(12) 前記第1から第3のリチウム複合金属酸化物は、それぞれ独立的に下記化学式(1)の化合物を含むものである、前記(1)から(11)のいずれか一つに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

[化学式(1)]



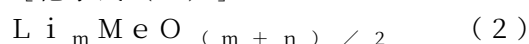
(前記化学式(1)で、M1は、Al及びMnからなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含み、M2はZr、Ti、Mg、Ta及びNbからなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含み、そしてM3はW、Mo及びCrからなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含み、 $1.0 \leq a \leq 1.5$ 、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.03$ 、 $0 \leq w \leq 0.02$ 、 $0 < x + y \leq 0.7$ である)。

40

【0025】

(13) 表面上に下記化学式(2)のリチウム酸化物を含む表面処理層をさらに含むものである、前記(1)から(12)のいずれか一つに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

[化学式(2)]



50

(前記化学式(2)で、MeはB、W、Hf、Nb、Ta、Mo、Si、Sn及びZrからなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含み、 $2 \leq m \leq 10$ であり、nはMeの酸化数である)。

【0026】

(14) リチウム複合金属酸化物形成用金属の原料物質を含む溶液に、アンモニウム陽イオン含有錯体形成剤と塩基性化合物を添加してpH10.5からpH12で共沈反応させ、金属含有化合物の粒子が生成された反応溶液を準備する段階；前記金属含有化合物粒子の生成時より低い温度で、前記反応溶液にアンモニウム陽イオン含有錯体形成剤と塩基性化合物を前記反応溶液のpHが10.5以下になるまで添加して、前記金属含有化合物の粒子を成長させることにより前駆体を準備する段階；及び前記前駆体をリチウム含有原料物質と混合した後、熱処理する段階を含む、前記(1)から(13)のいずれか一つに記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

10

【0027】

(15) 前記金属含有化合物の粒子が生成された反応溶液の準備段階は、30℃から70℃で行われるものである、前記(14)に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【0028】

(16) 前記アンモニウム陽イオン含有錯体形成剤は、 NH_4OH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 、 NH_4Cl 、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、および NH_4CO_3 からなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の混合物を含むものである、前記(14)または(15)に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

20

【0029】

(17) 前記塩基性化合物は、アルカリ金属の水和物、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水和物及びアルカリ土類金属の水酸化物からなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の混合物を含むものである、前記(14)から(16)のいずれか一つに記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【0030】

(18) 前記前駆体の準備段階は、金属含有化合物の粒子生成時より5℃から20℃より低い温度で行われるものである、前記(14)から(17)のいずれか一つに記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

30

【0031】

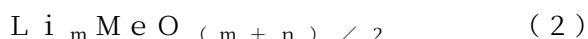
(19) 前記熱処理は、700℃から1000℃の温度で行われるものである、前記(14)から(18)のいずれか一つに記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【0032】

(20) 前記熱処理段階後、製造された正極活物質を下記化学式(2)のリチウム酸化物を含む組成物を用いて表面処理するか、またはMe原料物質と混合した後、熱処理して、正極活物質の表面上に下記化学式(2)の化合物を含む表面処理層を形成する段階をさらに含む、前記(14)から(19)のいずれか一つに記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

[化学式(2)]

40



(前記化学式(2)で、MeはB、W、Hf、Nb、Ta、Mo、Si、Sn及びZrからなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含み、 $2 \leq m \leq 10$ であり、nはMeの酸化数である)。

【0033】

(21) 前記(1)から(13)のいずれか一つに記載の正極活物質を含むリチウム二次電池用正極。

【0034】

(22) 前記(21)に記載の正極を含むリチウム二次電池。

【0035】

50

(23) 前記(22)に記載の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。

【0036】

(24) 前記(23)に記載の電池モジュールを含む電池パック。

【0037】

(25) 中大型デバイスの電源として用いられるものである、前記(24)に記載の電池パック。

【0038】

(26) 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前記(25)に記載の電池パック。

10

【0039】

(27) リチウム複合金属酸化物形成用金属の原料物質含有溶液にアンモニウム陽イオン含有錯体形成剤と塩基性化合物を添加してpH10.5からpH12で共沈反応させ、金属含有化合物の粒子が生成された反応溶液を準備する段階；及び前記金属含有化合物粒子の生成時より低い温度で、前記反応溶液にアンモニウム陽イオン含有錯体形成剤と塩基性化合物を前記反応溶液のpHが10.5以下になるまで添加して前記金属含有化合物の粒子を成長させる段階を含むリチウム二次電池用正極活物質前駆体の製造方法。

【0040】

(28) 前記(27)に記載の製造方法によって製造され、コア；及び前記コアの表面上に位置するシェルを含み、前記シェルは前駆体粒子の中心から表面に放射状に配向された結晶配向性を有する金属含有化合物の粒子を含むものであるリチウム二次電池用正極活物質前駆体。

20

【0041】

(29) 前記シェルにおける金属含有化合物の粒子は、縦横比1超過の繊維状を有するものである、前記(28)に記載のリチウム二次電池用正極活物質前駆体。

【0042】

(30) 前記シェルは、前記コアに比べて低い密度を有するものである、前記(28)または(29)に記載のリチウム二次電池用正極活物質前駆体。

【0043】

30

(31) 前記コア及びシェルにおける金属含有化合物は、それぞれ独立的に下記化学式(3)の化合物を含むものである、前記(28)から(30)のいずれか一つに記載のリチウム二次電池用正極活物質前駆体。

[化学式(3)]



(前記化学式(3)で、M1はAl及びMnからなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含み、M2はZr、Ti、Mg、Ta及びNbからなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含み、そしてM3はW、Mo及びCrからなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含み、Zはヒドロキシ基またはオキシヒドロキシ基であり、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.03$ 、 $0 \leq w \leq 0.02$ 、 $0 < x + y \leq 0.7$ である)。

40

【0044】

その他、本発明の実施形態等の具体的な事項は、以下の詳細な説明に含まれている。

【発明の効果】

【0045】

本発明によるリチウム二次電池用正極活物質は、コア-シェル構造を有する粒子におけるコアとシェルとの間に、コアとシェルを連結する3次元網目構造体及び前記網目構造体内に位置する空隙を有する緩衝層を含むことにより、電極製造時の圧延工程による活物質の破壊を最小化し、電解液との反応性を最大化し、またシェルを形成する粒子がリチウムイオンの挿入及び脱離が容易な配向の結晶構造を有するので、リチウム二次電池の出力特

50

性及び寿命特性を向上させることができる。これによって、本発明による正極活物質は、自動車用電池または電動工具用電池などのように高容量、高寿命及び高出力特性が要求される電池、特に電気自動車用電池のように高電圧時に性能劣化の最小化が要求される電池での正極活物質として有用である。

【0046】

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された事項にのみ限定されて解釈されてはならない。

【図面の簡単な説明】

【0047】

10

【図1】本発明の一実施形態によるリチウム二次電池用正極活物質を概略的に示した断面構造図である。

【図2】実施例1で製造した正極活物質の断面を電界放射状走査電子顕微鏡（field emission scanning electron microscopy, FE-SEM）で観察した写真である。

【発明を実施するための形態】

【0048】

以下、本発明に対する理解を助けるために本発明をさらに詳しく説明する。

【0049】

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、通常的且つ辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は自身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適合する意味と概念に解釈されなければならない。

20

【0050】

本発明の一実施形態によるリチウム二次電池用正極活物質は、

第1リチウム複合金属酸化物を含むコア；

前記コアを取り囲みながら位置し、第2リチウム複合金属酸化物を含むシェル；及び

前記コアとシェルとの間に位置する緩衝層を含み、

前記緩衝層は、空隙、及び前記コアとシェルを連結するリチウム複合金属酸化物の3次元網目構造体を含む。

30

【0051】

このように、本発明の一実施形態による二次電池用正極活物質は、コア-シェル構造を有する粒子におけるコアとシェルとの間に、前記コア及びシェルと連結された3次元網目構造体及び空隙を含む緩衝層がさらに形成されることにより、電極製造時の圧延工程による活物質の破壊を最小化し、電解液との反応性を最大化することができ、また前記シェルを形成する粒子がリチウムイオンの挿入及び脱離が容易な配向の結晶構造を有することにより、二次電池の出力特性及び寿命特性をさらに向上させることができる。

【0052】

図1は、本発明の一実施形態によるリチウム二次電池用正極活物質を概略的に示した断面構造図である。図1は、本発明を説明するための一例であるだけで、本発明がこれに限定されるものではない。

40

【0053】

図1を参照して説明すれば、本発明の一実施形態によるリチウム二次電池用正極活物質10は、コア1、前記コアを取り囲むシェル2、そしてコアとシェルとの間に位置する緩衝層3を含み、前記緩衝層3は空隙3aと3次元網目構造体3bを含む。

【0054】

前記正極活物質10において、コア1は具体的にリチウムの可逆的なインターカレーション及びデインターカレーションが可能な化合物（リチエイトドインターカレーション化合物）としてリチウム複合金属酸化物（以下、簡単に「第1リチウム複合金属酸化物」とする）を含む。

50

【0055】

また、前記コア1は、前記第1リチウム複合金属酸化物の単一粒子からなってもよく、または前記第1リチウム複合金属酸化物の1次粒子等が凝集された2次粒子からなってもよい。このとき、1次粒子等は均一であってもよく、不均一であってもよい。

【0056】

また、前記正極活物質10において、前記コアを取り囲みながら位置するシェル2は、リチウムの可逆的なインターカレーション及びデインターカレーションが可能な化合物（リチエイテッドインターカレーション化合物）としてリチウム複合金属酸化物（以下、簡単に「第2リチウム複合金属酸化物」とする）を含む。

【0057】

また、前記第2リチウム複合金属酸化物は、正極活物質の中心から表面に放射状に成長された、結晶配向性粒子であってよい。このように、シェルを形成する第2リチウム複合金属酸化物の粒子が、リチウムイオンの挿入及び脱離が円滑な方向への結晶配向性を有することにより、同一組成の、結晶配向性を有しない活物質に比べて高い出力特性を具現することができる。

【0058】

具体的に、前記第2リチウム複合金属酸化物の粒子は、六面体などの多角形、円柱、繊維状、または鱗片状などの多様な形状を有することができ、より具体的には第2リチウム複合金属酸化物粒子の中心を通る短軸方向の長さに対して、前記短軸方向の長さに垂直な長軸方向の長さがさらに長い、具体的には1.5以上の縦横比（*aspect ratio*）を有する繊維状であってよい。シェルを構成する第2リチウム複合金属酸化物の粒子の縦横比が1.5未満であれば、均一な粒子成長が行われなため電気化学特性が低下される恐れがある。このとき、前記縦横比は、第2リチウム複合金属酸化物粒子の中心を通る短軸方向の長さ、すなわち直径に対する、第2リチウム複合金属酸化物粒子の中心を通り、前記短軸方向に垂直な長軸方向の長さの比（＝長軸方向の長さ／短軸方向の長さ）を意味する。

【0059】

また、前記シェル2は、第2リチウム複合金属酸化物の粒子等の間に形成される空隙をさらに含むこともできる。具体的に、シェル2はシェルの総体積に対して15体積%以下、あるいは0.1から15体積%の空隙率を有することができる。シェルの空隙率が15体積%を超過すれば、シェルの構造安定性低下の恐れがある。また、前記シェルの空隙率は、集束イオンビーム（*focused ion beam*, *FIB*）を利用した粒子の断面分析または水銀圧入法によって測定することができる。

【0060】

一方、前記正極活物質10において、前記コア1とシェル2との間には、空隙3a及び前記コアとシェルとの間を連結する3次元網目構造体3bを含む緩衝層3が位置する。

【0061】

前記緩衝層3での3次元網目構造体3bは、活物質の製造時に反応物のpHを制御することによって互いに異なる密度を有するコア及びシェルを含む前駆体粒子が、熱処理により活物質の内部コアを生成する過程で密度差によって形成されるものであって、コアとシェルとの間に連結されてコア1とシェル2との間の空間を支持する役割を担う。これによって、前記3次元網目構造体3bは、コア1及びシェル2と同様にリチウムの可逆的なインターカレーション及びデインターカレーションが可能な化合物（リチエイテッドインターカレーション化合物）として、リチウム複合金属酸化物（以下、簡単に「第3リチウム複合金属酸化物」とする）の粒子がコアからシェルに並んだ連子状または絡まった蜘蛛の巣状を有する。

【0062】

また、前記緩衝層3において、空隙3aは活物質の製造時に反応物のpHを制御することによって活物質粒子が中空型構造に変換される過程で形成されるものであって、3次元網目構造体内に位置することができる。前記空隙は、前記コア1とシェル2との間に空間

10

20

30

40

50

を形成し、電極製造のための圧延時に緩衝作用をし、また活物質内部へまで電解液が容易に透過されてコアと反応できるようにすることにより、活物質の電解液との反応面積を増加させる役割を担う。

【0063】

前記のような空隙3aは、正極活物質の総体積に対して30体積%以下で含まれ得る。前記範囲内で含まれる際、活物質の機械的強度の低下なしに優れた緩衝作用及び電解液との反応面積増加の効果を奏することができる。前記空隙形成による改善効果の顕著さを考慮するとき、前記空隙3aはより具体的に正極活物質の総体積に対して2から30体積%、さらに具体的には5から20体積%で含まれ得る。このとき、緩衝層の空隙率は集束イオンビーム(focused ion beam, FIB)を利用した粒子の断面分析または水銀圧入法によって測定することができる。

10

【0064】

一方、前記のような構造を有する正極活物質10において、前記コア、シェル及び緩衝層における第1から第3のリチウム複合金属酸化物は、その位置によって区分して定義したものであって、互いに同一の化合物であってもよく、異なる化合物であってもよい。具体的に、前記第1から第3のリチウム複合金属酸化物は、それぞれ独立的にコバルト、マンガン、ニッケル及びアルミニウムからなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の金属元素と、リチウムとの複合金属酸化物であってよく、より具体的な例としては、リチウム-マンガン系酸化物(例えば、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 など)、リチウム-コバルト系酸化物(例えば、 LiCoO_2 など)、リチウム-ニッケル系酸化物(例えば、 LiNiO_2 など)、リチウム-ニッケル-マンガン系酸化物(例えば、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (ここで、 $0 < y < 1$)、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ (ここで、 $0 < z < 2$)など)、リチウム-ニッケル-コバルト系酸化物(例えば、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ (ここで、 $0 < y < 1$)など)、リチウム-マンガン-コバルト系酸化物(例えば、 $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (ここで、 $0 < y < 1$)、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ (ここで、 $0 < z < 2$)など)、リチウム-ニッケル-マンガン-コバルト系酸化物(例えば、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、または $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ など)のような $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r)\text{O}_2$ (ここで、 $0 < p < 1$ 、 $0 < q < 1$ 、 $0 < r < 1$ 、 $p+q+r=1$)または $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r)\text{O}_4$ (ここで、 $0 < p < 2$ 、 $0 < q < 2$ 、 $0 < r < 2$ 、 $p+q+r=2$)など)、またはリチウム-ニッケル-コバルト-金属(M)酸化物(例えば、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ のような $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{M}_r)\text{O}_2$ (ここで、MはAl、Fe、V、Cr、Ti、Ta、Mg、Mo、Zr、W、Sn、Hf、Nd及びGdからなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素であり、p、q、及びrはそれぞれ独立的な元素等の原子分率であって、 $0 < p < 1$ 、 $0 < q < 1$ 、 $0 < r < 1$ 、 $p+q+r=1$ である)など)などを挙げることができる。

20

30

【0065】

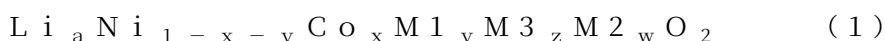
また、前記リチウム複合金属酸化物は、Zr、Ti、Mg、Ta、Nb、W、Mo及びCrからなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素によって置換またはドーピングされてもよい。このように、正極活物質を構成するリチウム複合金属酸化物が前記元素等に置換またはドーピングされる場合、活物質の構造安定性を向上させて出力特性を高めることができる。

40

【0066】

より具体的に、前記コア、シェル及び緩衝層における第1から第3のリチウム複合金属酸化物は、それぞれ独立的に下記化学式(1)の化合物を含むことができる。

[化学式(1)]



前記化学式(1)で、M1はAl及びMnからなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含み、M2はZr、Ti、Mg、Ta及びNbからなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含み、そしてM3はW、Mo及びCrからなる

50

群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含み、 $1.0 \leq a \leq 1.5$ 、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.03$ 、 $0 \leq w \leq 0.02$ 、 $0 < x + y \leq 0.7$ である。

【0067】

前記化学式(1)のリチウム複合金属酸化物の組成は、正極活物質粒子全体の平均組成である。

【0068】

前記化学式(1)のリチウム複合金属酸化物において、Liはaに該当する含量、すなわち $1.0 \leq a \leq 1.5$ で含まれ得る。aが1.0未満であれば、容量が低下される恐れがあり、1.5を超過すれば、焼成工程で粒子が焼結されてしまい、活物質の製造が困難になり得る。Li含量の制御による正極活物質の容量特性改善効果の顕著さ及び活物質製造時の焼結性のバランスを考慮するとき、前記Liはより具体的に $1.0 \leq a \leq 1.15$ の含量で含まれ得る。

10

【0069】

また、前記化学式(1)のリチウム複合金属酸化物において、Coはxに該当する含量、すなわち $0 < x \leq 0.5$ の含量で含まれ得る。xが0の場合、容量特性が低下される恐れがあり、また0.5を超過する場合、費用増加の恐れがある。Coを含むことによる容量特性改善効果の顕著さを考慮するとき、前記Coはより具体的に $0.10 \leq x \leq 0.35$ の含量で含まれ得る。

【0070】

20

また、前記化学式(1)のリチウム複合金属酸化物において、M1はAl及びMnからなる群より選択される少なくともいずれか一つの元素を含むことができ、より具体的にはAlまたはMnであってよい。前記M1は、yに該当する含量、すなわち $0 < y \leq 0.5$ の含量で含まれ得る。yが0であれば、M1を含むことによる改善効果を得ることができず、0.5を超過すれば、却って電池の出力特性及び容量特性が低下される恐れがある。M1元素を含むことによる電池特性改善効果の顕著さを考慮するとき、前記M1はより具体的に $0.1 \leq y \leq 0.3$ の含量で含まれ得る。

【0071】

また、前記化学式(1)のリチウム複合金属酸化物または前記リチウム複合金属酸化物におけるNi、Co及びM1の元素は、活物質内金属元素の分布調節を介した電池特性改善のために、また他の元素、すなわちM2により一部置換されるか、ドーピングされてもよい。

30

【0072】

前記M2は、具体的にZr、Ti、Mg、Ta及びNbからなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素であってよく、より具体的にはZrまたはTiであってよい。前記M2の元素は、正極活物質の特性を低下させない範囲内で、wに該当する量、すなわち $0 \leq w \leq 0.02$ の含量で含まれ得る。

【0073】

また、前記化学式(1)において、前記M3は周期律表6族(VIB族)に該当する元素であって、活物質粒子の製造時に焼成工程中の粒子成長を抑制する役割が可能である。前記M3は、正極活物質の結晶構造において、Ni、CoまたはM1の一部を置換してこれら元素が存在すべき位置に存在することもでき、またはリチウムと反応してリチウム酸化物を形成することもできる。これによって、M3の含量及び投入時期の調節を介して、結晶粒の大きさを制御することができる。具体的に、前記M3は、W、Mo及びCrからなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素であってよく、より具体的にはW及びCrのうち少なくともいずれか一つの元素であってよい。

40

【0074】

このような前記M3は、前記化学式(1)のリチウム複合金属酸化物のうちzに該当する含量、すなわち $0 \leq z \leq 0.03$ で含まれ得る。zが0.03を超過する場合、前述した特性を満たす活物質の具現が容易でなく、その結果、出力及び寿命特性改善効果が僅か

50

であり得る。M3元素の含量制御による粒子構造の具現及びそれによる電池特性改善効果の顕著さを考慮するとき、より具体的には、 $0.0005 \leq z \leq 0.03$ あるいは $0.001 \leq z \leq 0.01$ であり得る。

【0075】

この中でも、電池の容量特性及び安定性を高めることができる点で、前記リチウム複合金属酸化物は、より具体的には $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ のようにリチウム複合金属酸化物内に含まれるニッケルの含量が60原子%以上であるリチウムニッケルマンガノコバルト系酸化物であり得る。

【0076】

一方、前記構造の正極活物質は、比表面積及び正極合剤密度を考慮して $2\mu\text{m}$ から $20\mu\text{m}$ の平均粒子直径(D_{50})を有することができる。正極活物質の平均粒子直径が $2\mu\text{m}$ 未満であれば、正極活物質間の凝集によって活物質層内の分散性低下の恐れがあり、 $20\mu\text{m}$ を超過する場合、正極活物質の機械的強度の低下及び比表面積の低下の恐れがある。また、その特異的な構造によるレート特性及び初期容量特性の改善効果を考慮するとき、3から $20\mu\text{m}$ 、より具体的には3から $15\mu\text{m}$ の平均粒子直径(D_{50})を有するものであり得る。本発明において、前記正極活物質の平均粒子直径(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。本発明において、前記正極活物質粒子の平均粒子直径(D_{50})は、例えば、走査電子顕微鏡(scanning electron microscopy, SEM)または電界放射状電子顕微鏡(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)などを用いた電子顕微鏡の観察や、またはレーザ回折法(laser diffraction method)を用いて測定することができる。レーザ回折法によって測定の際、より具体的には、正極活物質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、Microtrac 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%基準での平均粒子直径(D_{50})を算出することができる。

【0077】

また、前記正極活物質において、正極活物質の半径に対するコア半径の比が0超過0.4未満、より具体的には0.01から0.2、さらに具体的には0.1から0.2であり、正極活物質の半径に対する、正極活物質の中心から緩衝層とシェルの界面までの長さの比が、0超過0.7未満、より具体的には0.01から0.5、より具体的には0.1から0.3であり得る。

【0078】

また、前記正極活物質において、正極活物質の半径に対するシェルの厚さの比をシェル領域とするとき、下記数学式(1)によって決定されるシェル領域が0.2から1、より具体的には0.25から0.7、さらに具体的には0.5から0.6であり得る。

[数式(1)]

$$\text{シェル領域} = (\text{正極活物質の半径} - \text{コアの半径} - \text{緩衝層の厚さ}) / \text{正極活物質の半径} \quad (1)$$

【0079】

本発明において、正極活物質及びコアの半径、シェルの厚さ及び正極活物質の粒子直径は特に言及しない限り平均値を意味する。

【0080】

より具体的に、前記正極活物質において、コア1が第1リチウム複合金属酸化物の単一粒子である場合、電解液と反応するコアの比表面積を考慮し、前記コアの平均粒子直径(D_{50})は $0.2\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ であり得る。また、前記コアが1次粒子の凝集による2次粒子の場合、前記1次粒子の平均粒子直径は $0.01\mu\text{m}$ から $5\mu\text{m}$ であり、2次粒子の平均粒子直径は $0.2\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ であり得る。

【0081】

本発明において、前記コア及び第1リチウム複合金属酸化物の平均粒子直径(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。また、前記コア及び第1リチウム複合金属酸化物粒子の平均粒子直径(D_{50})は、例えば、走査電子顕微鏡(scanning electron microscopy, SEM)または電界放射状電子顕微鏡(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)などを利用した電子顕微鏡観察を介して粒径分布の50%基準での平均粒子直径(D_{50})を算出することができる。

【0082】

また、前記正極活物質において、前記シェル3は0.5から8 μm の厚さを有することができる。シェルの厚さが0.5 μm 未満であれば、電極製造過程での圧延時にシェルが壊れる恐れがあり、シェルの厚さが8 μm を超過すれば、リチウムイオンの移動距離が長くなり、これによって抵抗が増加する恐れがある。

10

【0083】

本発明において、シェルの厚さは走査電子顕微鏡(scanning electron microscopy, SEM)または電界放射状電子顕微鏡(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)などを利用した電子顕微鏡観察を介して測定することができる。

【0084】

前記のような割合で正極活物質内のコア、緩衝層及びシェルが形成されることにより、電極製造時の圧延工程による活物質の破壊を最小化し、電解液との反応性を最大化することにより、二次電池の出力特性及び寿命特性をさらに向上させることができる。

20

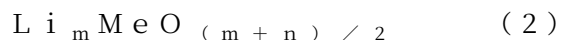
【0085】

また、本発明の一実施形態による正極活物質は、その表面上に前記リチウム複合金属酸化物粒子と電解液との接触を遮断して副反応発生を抑制し、サイクル特性を向上させるとともに、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をさらに含むことができる。

【0086】

前記表面処理層は、下記化学式(2)のリチウム酸化物を含むことができる。

[化学式(2)]



(前記化学式(2)で、MeはB、W、Hf、Nb、Ta、Mo、Si、Sn及びZrからなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含み、 $2 \leq m \leq 10$ であり、nはMeの酸化数である)。

30

【0087】

前記化学式(2)のリチウム酸化物は、表面処理層全体の平均組成である。

【0088】

より具体的に、前記化学式(2)でMeがBである場合、前記リチウム酸化物は LiBO_2 または $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ などであってよく、これらのうちいずれか一つまたは二つ以上の混合物を含むことができる。また、前記化学式(2)でMeがWである場合、前記リチウム酸化物は Li_2WO_4 、 Li_4WO_5 または Li_6WO_6 などであってよく、これらのうちいずれか一つまたは二つ以上の混合物を含むことができる。

40

【0089】

前記化学式(2)のリチウム酸化物内に含まれるMeは、正極活物質の総重量に対して100ppmから20,000ppmの含量で含まれ得る。Meの含量が100ppm未満であれば、前記リチウム酸化物を含む表面処理層の形成による改善効果が僅かであり、20,000ppmを超過すれば、過量のMeにより却って電池特性が低下される恐れがある。

【0090】

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 Spectromet

50

er, ICP-AES)で測定することができ、飛行時間型二次イオン質量分析器(Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, ToF-SIMS)を介してリチウム複合金属酸化物の形態を確認することができる。

【0091】

前記のような表面処理層は、コアの表面全体に形成されてもよく、部分的に形成されてもよい。具体的に、前記表面処理層が部分的に形成される場合、コア全体表面積のうち25%以上100%未満で形成されてよい。表面処理層の形成面積が25%未満である場合、表面処理層の形成による改善効果が僅かである。

【0092】

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(D_{50})に対して0.001から1の厚さ比で形成され得る。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効果が僅かであり、厚さ比が1を超過すれば、表面処理層内のリチウム移動距離増加に伴う抵抗の増加によって、電池特性が低下される恐れがある。

【0093】

本発明の一実施形態による前記構造の正極活物質は、リチウム複合金属酸化物形成用金属の原料物質を含む溶液にアンモニウム陽イオン含有錯体形成剤と塩基性化合物を添加してpH10.5からpH12で共沈反応させ、金属含有化合物の粒子が生成された反応溶液を準備する段階(段階1)；前記金属含有化合物の粒子生成時より低い温度で、前記反応溶液にアンモニウム陽イオン含有錯体形成剤と塩基性化合物を前記反応溶液のpHが10.5以下になるまで添加して、前記金属含有化合物の粒子を成長させることにより前駆体を準備する段階(段階2)；また、前記前駆体をリチウム含有原料物質と混合した後、熱処理する段階(段階3)を含む製造方法によって製造され得る。また、前記遷移金属含有溶液の製造時、及び前記成長された前駆体とリチウム原料物質との混合時のうち少なくともいずれか一つの工程を行う際に、ドーピングまたは置換元素(M2またはM3)を含む原料物質がさらに添加され得る。これによって、本発明の他の一実施形態によれば、前記正極活物質の製造方法が提供される。

【0094】

以下、各段階別により詳しく説明すれば、前記正極活物質の製造のための段階1は、金属含有化合物の粒子を製造する段階である。

【0095】

前記金属含有化合物の粒子は、リチウム複合金属酸化物形成用金属の原料物質を含む溶液にアンモニウム陽イオン含有錯体形成剤と塩基性化合物を添加して、pH10.5からpH12で共沈反応させることにより製造され得る。

【0096】

前記リチウム複合金属酸化物形成用金属の原料物質を含む溶液は、最終的に製造される正極活物質を構成する第1リチウム複合金属酸化物において、リチウムを除いた金属を含む原料物質、及び選択的に置換またはドーピング元素(M2またはM3)含有原料物質を溶媒、具体的には水、または水と均一に混合可能な有機溶媒(具体的に、アルコールなど)と水の混合物に添加して製造することもでき、またはそれぞれの金属含有原料物質を含む溶液、具体的には水溶液を製造した後、これを混合して用いることもできる。

【0097】

前記リチウム複合金属酸化物形成用金属の原料物質としては、目的とする活物質を構成するリチウム複合金属酸化物、具体的には第1リチウム複合金属酸化物の組成によって前記リチウム複合金属酸化物を構成する金属、具体的にはCo、Mn、Ni、Al、Fe、V、Cr、Ti、Ta、Mg、Mo、Zr、W、Sn、Hf、Nd及びGdからなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の金属含有化合物、具体的には酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、ハライド、水酸化物、酸化物またはオキシ水酸化物などが用いられ得、水に溶

10

20

30

40

50

解され得る限り、特に限定されない。

【0098】

具体的に、前記正極活物質がリチウム複合金属化合物として、リチウム－ニッケル－コバルト－マンガン系化合物を含む場合、原料物質として、ニッケル含有原料物質、コバルト含有原料物質、そしてマンガン含有原料物質が用いられ得る。

【0099】

また、前記コバルト原料物質としては、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoOOH 、 $\text{Co}(\text{OCCOH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ または $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ などを挙げることができ、これらのうちいずれか一つまたは二つ以上の混合物が用いられ得る。

10

【0100】

また、ニッケル原料物質としては、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiO 、 NiOOH 、 $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiC}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NiSO_4 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、脂肪酸ニッケル塩またはニッケルハロゲン化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二つ以上の混合物が用いられ得る。

【0101】

また、マンガン原料物質としては、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、および Mn_3O_4 などのマンガン酸化物； MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 MnSO_4 、酢酸マンガン、ジカルボン酸マンガン塩、クエン酸マンガン及び脂肪酸マンガン塩のようなマンガン塩；オキシ水酸化物、そして塩化マンガン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二つ以上の混合物が用いられ得る。

20

【0102】

前記リチウム複合金属酸化物形成用金属の原料物質は、最終的に製造される正極活物質におけるリチウム複合金属酸化物内の金属元素等の含量を考慮して適切な含量比で用いることができる。一例として、前記リチウム複合金属酸化物がリチウム－ニッケル－コバルト－マンガン系酸化物の場合、ニッケル、コバルト及びマンガンの合計モル数が、0.5 Mから2.5 M、あるいは1 Mから2.2 Mであり得る。また、このような金属元素の濃度が維持されるようにリチウム複合金属酸化物の析出速度に合わせて、リチウム複合金属酸化物形成用金属の原料物質を連続的に供給するのが好ましい。

30

【0103】

また、アンモニウム陽イオン含有錯体形成剤は、具体的に NH_4OH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 、 NH_4Cl 、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、または NH_4CO_3 などであってよく、これらのうち1種単独または2種以上の混合物が使用されてよい。また、前記アンモニウム陽イオン含有錯体形成剤は、水溶液の形態で使用されてもよく、このとき、溶媒としては水、または水と均一に混合可能な有機溶媒（具体的にアルコールなど）と水の混合物が使用されてよい。

【0104】

前記アンモニウム陽イオン含有錯体形成剤は、前記リチウム複合金属酸化物形成用金属の原料物質を含む溶液1モルに対して0.5から1のモル比になるようにする量で添加され得る。一般的に、アンモニウム陽イオン含有錯体形成剤は、金属と1：1モル比以上に反応して錯体を形成するが、形成された錯体のうち塩基性水溶液と反応しない未反応錯体が中間生成物に変化し、アンモニウム陽イオン含有錯体形成剤として回収され再使用され得るので、本発明では通常に比べてキレーティング使用量を低めることができる。その結果、正極活物質の結晶性を高め、安定化することができる。

40

【0105】

また、前記塩基性化合物は、 NaOH 、 KOH または $\text{Ca}(\text{OH})_2$ などのようなアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物またはこれらの水和物であってよく、これらのうち1種単独または2種以上の混合物が使用されてよい。前記塩基性化合物もまた水溶液の形態で使用されてもよく、このとき、溶媒としては水、または水と均一に混合可能な

50

有機溶媒（具体的に、アルコールなど）と水の混合物が使用されてよい。

【0106】

また、前記金属含有化合物の粒子形成のための共沈反応は、リチウム複合金属酸化物形成用金属の原料物質を含む溶液のpHが10.5から12である条件で行われ得る。pHが前記範囲を外れる場合、製造される正極活物質前駆体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、正極活物質前駆体の表面に金属イオンが溶出され、副反応により各種酸化物を形成する恐れがある。より具体的には、リチウム複合金属酸化物形成用金属の原料物質含有溶液のpHが11から12である条件で行われ得る。また、前記pH範囲を満たすようにするために、前記アンモニウム陽イオン含有錯体形成剤と塩基性化合物は、1:10から1:2のモル比で用いられ得る。このとき、前記pH値は、液体の温度25でのpH値を意味する。

10

【0107】

また、前記共沈反応は、窒素またはアルゴンなどの非活性雰囲気下で、30℃から70℃、より具体的には40℃から60℃の温度で行われ得る。また、前記反応時の反応速度を増加させるために、攪拌工程が選択的に行われ得、このとき、攪拌速度は100rpmから2000rpmであり得る。

【0108】

前記のような工程によって金属含有化合物の粒子が生成され、反応溶液中に析出されることとなる。具体的に最終的に製造される正極活物質でのリチウム複合金属酸化物が前記化学式(1)の化合物である場合、前記金属含有化合物は下記化学式(3)の化合物を含むことができる。

20

[化学式3]



(前記化学式(3)で、M1、M2、M3、x、y、z及びwは前記で定義したところと同一であり、Zはヒドロキシ基(OH)またはオキシヒドロキシ基(OOH)である)。

【0109】

前記反応の結果により沈澱された金属含有化合物に対しては、通常の方法によって分離後、乾燥工程が選択的に行われてもよい。

【0110】

30

前記乾燥工程は、通常の方法によって行われ得、具体的には100℃から200℃の温度範囲での加熱処理、熱風注入などの方法で15から30時間行われ得る。

【0111】

次に、前記正極活物質の製造のための製造方法において段階2は、前記段階1で製造した金属含有化合物の粒子を成長させて正極活物質の前駆体を準備する工程である。

【0112】

具体的に、前記金属含有化合物の粒子の成長は、前記金属含有化合物の粒子が生成された反応溶液にアンモニウム陽イオン含有錯体形成剤と塩基性化合物を前記反応溶液のpHが共沈反応するとき、すなわち段階1での金属含有化合物の粒子生成段階よりpHが低くなるまで添加することにより成長され得る。より具体的には、段階2でのpHより低い、pH10.5以下、より具体的にはpH8から10.5の範囲で行われ得る。

40

【0113】

また、前記金属含有化合物の粒子の成長は、反応物のpHを時間当たりpH1から2.5の速度で変化させて行われ得る。このように共沈反応時に比べて低いpHで前記のようなpH変化速度で行われることにより、所望の粒子構造を容易に形成することができる。

【0114】

また、前記金属含有化合物の粒子の成長は、段階1での金属含有化合物の粒子生成段階より低い温度で行われ得、具体的には段階1での反応温度に比べて5℃から20℃低い温度で行われ得る。このように低い温度で行われることにより、粒子の成長速度を調節し、所望の粒子構造を容易に形成することができる。

50

【0115】

また、前記金属含有化合物の粒子が生成された反応溶液に対するアンモニウム陽イオン含有錯体形成剤と塩基性化合物の投入の際に、同一速度で投入することもでき、または投入速度を連続的に減少させながら投入することができる。投入速度を減少させながら投入する場合、20%以上100%未満の速度減少率で投入速度を減少させながら投入することができる。

【0116】

前記のようにアンモニウム陽イオン含有錯体形成剤と塩基性化合物を投入速度と濃度、そして反応温度を制御することにより、粒子成長段階での前記金属含有化合物の析出速度を、段階1での金属含有化合物の析出速度より速やかにすることができる。その結果、前記金属含有化合物の粒子の外表面近傍部の密度を低くし、後続の熱処理工程時に粒子成長方向を容易に誘導することができる。

10

【0117】

また、前記段階2の工程は非活性雰囲気下で行われ得る。

【0118】

前記段階2の工程後、成長された金属含有化合物の粒子、すなわち前駆体を反応溶液から分離した後、洗浄及び乾燥する工程を選択的にさらに行うことができる。

【0119】

前記乾燥工程は、通常の乾燥方法によって行われ得、具体的には100℃から120℃の温度範囲での加熱処理、熱風注入などの方法で行われ得る。

20

【0120】

前記のような段階2での工程によって、第1リチウム複合金属酸化物を含むコア；及び前記コア上で成長した繊維状の第2リチウム複合金属酸化物を含むシェルを含むコア-シェル構造の前駆体が製造される。このとき、前記コアとシェルは、反応溶液のpH制御を介して互いに異なる密度を有するものであってよい。

【0121】

段階3は、前記段階2で製造した前駆体をリチウム含有原料物質と混合した後、熱処理し、緩衝層を介在してコア-シェルが形成された構造を有する正極活物質を製造する段階である。

【0122】

30

前記リチウム原料物質としては、リチウム含有炭酸塩（例えば、炭酸リチウムなど）、水和物（例えば、水酸化リチウムI水和物（ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）など）、水酸化物（例えば、水酸化リチウムなど）、硝酸塩（例えば、硝酸リチウム（ LiNO_3 ）など）、塩化物（例えば、塩化リチウム（ LiCl ）など）などを挙げることができ、これらのうち1種単独または2種以上の混合物が用いられ得る。また、前記リチウム含有原料物質の使用量は、最終的に製造されるリチウム複合金属酸化物でのリチウムと遷移金属の含量によって決定され得、具体的にはリチウム原料物質内に含まれるリチウムと前駆体内に含まれる金属元素（Me）とモル比（リチウム／金属元素（Me）のモル比）が1.0以上になるようにする量で用いられ得る。

【0123】

40

また、前記前駆体とリチウム含有原料物質の混合の際、焼結補助剤が選択的にさらに添加され得る。

【0124】

焼結補助剤の添加時に低温で結晶を容易に成長させることができ、また乾式混合の際に不均一反応を最小化することができる。また、前記焼結補助剤は、リチウム複合金属酸化物一次粒子の角部分を鈍くして、丸い曲線形態の粒子に作る効果がある。一般的に、マンガンを含むリチウム酸化物系正極活物質では、粒子の角からマンガンの溶出が頻繁に発生し、このようなマンガンの溶出によって二次電池の特性、特に高温時の寿命特性が減少される。これに対して、焼結補助剤を用いる場合、一次粒子の角を丸くすることにより、マンガンの溶出部位を減少させることができ、その結果、二次電池の安定性及び寿命特性を向

50

上させることができる。

【0125】

具体的に、前記焼結補助剤は、ホウ酸、四ホウ酸リチウム、酸化ホウ素及びホウ酸アンモニウムなどのホウ素化合物；酸化コバルト（ⅠⅠ）、酸化コバルト（ⅠⅠⅠ）、酸化コバルト（ⅠⅤ）及び四酸化三コバルトなどのコバルト化合物；酸化バナジウムなどのバナジウム化合物；酸化ランタニウムなどのランタニウム化合物；ホウ化ジルコニウム、珪酸カルシウムジルコニウム及び酸化ジルコニウムなどのジルコニウム化合物；酸化イットリウムなどのイットリウム化合物；または酸化ガリウムなどのガリウム化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二つ以上の混合物が用いられ得る。

【0126】

前記焼結補助剤は、前駆体の総重量対比0.2重量部から2重量部、より具体的には0.4重量部から1.4重量部の量で用いられ得る。

【0127】

また、前記前駆体とリチウム含有原料物質の混合の際、水分除去剤が選択的にさらに添加されることもある。

【0128】

具体的に前記水分除去剤としては、クエン酸、酒石酸、グリコール酸またはマレイン酸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二つ以上の混合物が用いられ得る。前記水分除去剤は、前駆体の総重量に対して0.01から2重量部の含量で用いられ得る。

【0129】

また、前記金属含有化合物の粒子とリチウム含有原料物質の混合物に対する熱処理工程は、空気雰囲気または酸化雰囲気（例えば、 O_2 など）で可能であり、より具体的には酸化雰囲気下で行われ得る。

【0130】

また、前記熱処理工程は、700℃から1000℃、あるいは800℃から900℃で行われ得る。また、前記熱処理工程は、前記温度条件で5時間から48時間、あるいは10時間から20時間行われ得る。熱処理時の温度が700℃未満であるか、または熱処理時間が5時間未満であれば、熱処理中の結晶の成長が十分でないことがあり、また熱処理時の温度が1000℃を超過するか、熱処理時間が20時間を超過すれば、結晶が成長しすぎるので好ましくない。

【0131】

また、前記熱処理工程は、濃度勾配及び粒子配向性維持のために低温焼成工程を追加して2段階または3段階の多段階で行われてもよい。具体的には、250℃から450℃で5から15時間、450℃から600℃で5から15時間、そして700℃から900℃で5から15時間維持する方法により行われ得る。

【0132】

前記段階1及び2を介して生成及び成長された金属含有化合物の粒子は、その製造工程時の工程条件、すなわち、pH及び温度などの差によって、粒子の内部とそれ以後の粒子の成長により形成された粒子外部の結晶が互いに異なる性質を有する。すなわち、pHが高いときに作られた内部の結晶は、前記のような熱処理工程時に収縮し、低いpH及び温度で作られた結晶は成長をするようになる。その結果、収縮された結晶はコアを形成し、外部で成長した結晶はシェルを形成し、このようなコアとシェルの形成により前記コアとシェルとの間に空隙が形成されるとともに、コアとシェルとの間に位置する結晶は、前記粒子の内部と外部を連結する3次元網目構造を形成するようになる。また、前記粒子外部の結晶は、粒子の中心から外部に放射状に成長して結晶配向性を有するようになる。

【0133】

一方、前記正極活物質が表面に表面処理層をさらに含む場合、製造された正極活物質に対する表面処理層形成工程がさらに行われ得る。

【0134】

具体的に、前記表面処理層は、前記段階1で製造したコアに対して前記化学式(2)のリチウム酸化物を含む組成物を用いて表面処理を行うか、または前記コアをMe原料物質と混合した後、熱処理することにより形成され得る。

【0135】

先ず、前記化学式(2)のリチウム酸化物を含む組成物を用いて表面処理する場合、化学式(2)のリチウム酸化物を溶媒中に分散させて製造した組成物を塗布、沈漬、噴霧などの通常のスラリーコーティング法を用いてコアに表面処理した後、熱処理することにより行われ得る。前記リチウム酸化物は、前記説明したところと同一である。

【0136】

また、前記組成物の製造時に使用可能な溶媒としては、水または炭素数1から8のアルコール(例えば、メタノール、エタノールまたはイソプロピルアルコールなど)、またはジメチルスルホキシド(dimethyl sulfoxide, DMSO)、N-メチルピロリドン(NMP)、アセトン(acetone)などの極性有機溶媒を挙げることができ、これらのうちいずれか一つまたは二つ以上の混合物が用いられ得る。また、前記溶媒は、前記組成物が表面処理時に適切な塗布性を表すことができ、またそれ以後の熱処理時に容易に除去され得る量で含まれ得る。

【0137】

前記表面処理後の熱処理は、前記組成物中に用いられた溶媒を除去することができる温度範囲で行われ得る。具体的には、100℃から250℃で行われ得る。熱処理時の温度が100℃未満であれば、残留溶媒成分によって副反応発生及びこれによる電池特性低下の恐れがあり、また250℃を超過する場合、高温の熱による副反応発生の恐れがある。

【0138】

また、他の方法で前記コアをMe原料物質と混合した後、熱処理する場合、Me原料物質としてMeを含む酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、ハライド、硫化物、水酸化物、酸化物またはオキシ水酸化物などが用いられ得る。一例として、前記MeがBの場合、ホウ酸、四ホウ酸リチウム、酸化ホウ素及びホウ酸アンモニウム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二つ以上の混合物が用いられ得る。また、前記Meがタングステンの場合、酸化タングステン(VI)などを挙げることができる。

【0139】

前記コアとMe原料物質を混合した後、熱処理は300℃から1200℃で行われ得る。熱処理温度が300℃未満であれば、前記化学式(2)のリチウム酸化物の形成が容易でなく、1200℃を超過すれば、過焼結による副反応物生成の恐れがある。

【0140】

また、前記熱処理時の雰囲気は特に限定されず、真空、不活性または大気雰囲気下で行われ得る。

【0141】

前記製造方法によって製造された正極活物質は、反応物のpH、濃度及び速度を制御してコアとシェルとの間に空隙を含む緩衝層を含むことにより、電極製造工程での圧延時の活物質の破壊を最小化し、電解液との反応性を最大化し、またシェルを形成する粒子がリチウムイオンの挿入及び脱離が容易な配向の結晶構造を有するので、リチウム二次電池の抵抗を減少させ、その結果、出力特性を向上させ、また寿命特性を向上させることができる。

【0142】

これによって、本発明のまた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。

【0143】

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

【0144】

前記正極集電体は、電池に化学的変化を誘発することなく導電性を有するものであれば

10

20

30

40

50

、特に制限されるものではなく、例えば、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素またはアルミニウムやステンレススチールの表面に炭素、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得る。また、前記正極集電体は、通常 $3\text{ }\mu\text{m}$ から $500\text{ }\mu\text{m}$ 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得る。

【0145】

また、前記正極活物質層は、前記で説明した正極活物質とともに、導電材及びバインダを含むことができる。

【0146】

このとき、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；酸化亜鉛ウィスカー、炭酸カルシウムウィスカー、二酸化チタンウィスカー、酸化珪素ウィスカー、炭化珪素ウィスカー、ホウ酸アルミニウムウィスカー、ホウ酸マグネシウムウィスカー、チタン酸カリウムウィスカー、窒化珪素ウィスカー、シリコンカーバイドウィスカー、アルミナウィスカーなどの針状または分枝状の導電性ウィスカー（whisker）；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種単独または2種以上の混合物が用いられ得る。前記導電材は、通常、正極活物質層の総重量に対して1から30重量%で含まれ得る。

【0147】

また、前記バインダは、正極活物質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ライド（PVDF）、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、EPDMゴム（エチレンープロピレンージエンモノマーゴム）、スルホン化EPDMゴム、スチレンーブタジエンゴム、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種単独または2種以上の混合物が用いられ得る。前記バインダは、正極活物質層の総重量に対して1から30重量%で含まれ得る。

【0148】

前記正極は、前記正極活物質を利用することを除いては、通常の正極製造方法によって製造され得る。具体的に、前記正極活物質、及び選択的にバインダ及び導電材を溶媒中に溶解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得る。このとき、前記正極活物質、バインダ、導電材の種類及び含量は、前記で説明したところと同一である。

【0149】

また、前記溶媒としては、当該技術分野で一般的に用いられる溶媒であり得、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種単独または2種以上の混合物が用いられ得る。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を溶解または分散させ、それ以後の正極製造のための塗布時に優れた厚さ均一度を表し得る粘度を有するようにする程度であれば十分である。

【0150】

また、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

10

20

30

40

50

ィングした後、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ションすることにより製造されてもよい。

【0151】

本発明のまた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、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。

【0152】

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、前記正極と負極との間に介在されたセパレータ及び非水電解液を含み、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。

10

【0153】

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。

【0154】

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炭素、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。また、前記負極集電体は、通常 $3\text{ }\mu\text{m}$ から $500\text{ }\mu\text{m}$ 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得る。

20

【0155】

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及び導電材を含む負極形成用組成物を塗布し乾燥するか、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ションすることにより製造されてもよい。

30

【0156】

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デインターカレーションの可能な化合物が用いられ得る。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可能な金属酸化物；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二つ以上の混合物が用いられ得る。また、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、炭素材料は、低結晶性炭素及び高結晶性炭素などが全て用いられ得る。低結晶性炭素としては、軟化炭素 (soft carbon) 及び硬化炭素 (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、球状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。

40

【0157】

50

また、前記バインダ及び導電材は、前記正極で説明したところと同一のものであり得る。

【0158】

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りながら電解液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を使用されてよい。また、通常の多孔性不織布、例えば高融点のガラス繊維、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使用されてよい。また、耐熱性または機械的強度の確保のために、セラミック成分または高分子物質が含まれたコーティングされたセパレータが使用されてもよく、選択的に単層または多層構造で使用されてよい。

10

【0159】

また、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。

【0160】

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。

20

【0161】

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可能なるものであれば、特別な制限なく使用され得る。具体的に前記有機溶媒としては、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 (methylethyl carbonate, MEC)、エチルメチルカーボネート (ethylmethyl 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、 C_2 から C_{20} 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) 類などが使用され得る。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) 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は、約1：1から約1：9の体積比で混合して用いるのが電解液の性能が優秀に表れ得る。

30

40

【0162】

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できる化合物であれば、特別な制限なく使用され得る。具体的に前記リチウム塩は、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAlO_4$ 、 $LiAlCl_4$ 、

50

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 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ などが使用され得る。前記リチウム塩の濃度は、0.1Mから2.0Mの範囲内で用いるのが良い。リチウム塩の濃度が前記範囲に含まれると、電解質が適切な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。

【0163】

前記電解質には、前記電解質構成成分等の他にも電池の寿命特性の向上、電池容量減少の抑制、電池の放電容量の向上などを目的とし、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、トリエチルホスファイト、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て0.1から5重量%で含まれ得る。

【0164】

前記のように、本発明によ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ポータブル機器、及びハイブリッド電気自動車（hybrid electric vehicle, HEV）などの電気自動車分野などで有用である。

【0165】

これによって、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として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。

【0166】

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電源として利用され得る。

【0167】

本発明のまた他の一具現例によれば、前記正極活物質の製造に有用な前駆体の製造方法及びこれによって製造された前駆体が提供される。

【0168】

前記前駆体は、具体的に前記の正極活物質の製造方法で説明したところのように、リチウム複合金属酸化物形成用金属の原料物質を含む溶液に、アンモニウム陽イオン含有錯体形成剤と塩基性化合物を添加してpH10.5からpH12で共沈反応させ、金属含有化合物の粒子が生成された反応溶液を準備する段階；及び前記金属含有化合物粒子の生成時より低い温度で、前記反応溶液にアンモニウム陽イオン含有錯体形成剤と塩基性化合物を前記反応溶液のpHが10.5以下になるまで添加して前記金属含有化合物の粒子を成長させる段階を含む製造方法によって製造され得る。このとき、最終的に製造される正極活物質を構成するリチウム複合金属酸化物が置換またはドーピングされた場合、前記前駆体の製造工程のうち反応溶液の準備段階で置換またはドーピング元素（M2またはM3）を含む原料物質がさらに添加され得る。

【0169】

前記前駆体の製造方法において、各段階の実施方法は前記で説明したところと同一であるので、詳細な説明は略する。

【0170】

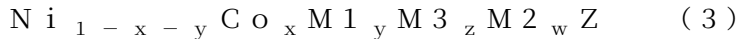
また、前記製造方法によって製造される前駆体は、コア；及び前記コアの表面上に位置するシェルを含むコア-シェル構造を有し、その製造過程での温度及びpH制御を介して

前記シェルは前記コアに比べて低い密度を有するものであり得る。

【0171】

また、前記前駆体においてコア及びシェルは、それぞれ独立的に金属含有化合物を含み、このとき、前記金属は、具体的にはCo、Mn、Ni、Al、Fe、V、Cr、Ti、Ta、Mg、Mo、Zr、W、Sn、Hf、Nd及びGdからなる群より選択されるいずれか一つまたは二つ以上の元素を含むことができる。より具体的に、前記コア及びシェルを構成する金属含有化合物は、それぞれ独立的に下記化学式(3)の化合物を含むことができる。

[化学式3]



10

(前記化学式(3)で、M1、M2、M3、x、y、z及びwは、前記で定義したところと同一であり、Zはヒドロキシ基またはオキシヒドロキシ基である)。

【0172】

また、前記前駆体において、シェルを構成する金属含有化合物の粒子は、針状、繊維状などのように縦横比1超過、具体的には1.5以上の繊維状の形態を有するものであってよく、またシェルを構成する金属含有化合物の粒子は、前駆体の中心から表面に放射状の結晶配向を有するものであってよい。

【0173】

前記前駆体は、最終的に製造される正極活物質の比表面積及び正極合剤の密度を考慮して、3μmから20μmの平均粒子直径(D₅₀)を有することができる。前駆体の平均粒子直径(D₅₀)が3μm未満であれば、前駆体間の凝集が発生する恐れがあり、また20μmを超過すれば、前駆体の機械的強度及び比表面積低下の恐れがある。また、その特異的な構造による正極活物質のレート特性及び初期容量特性の改善効果を考慮するとき、3μmから15μmの平均粒子直径(D₅₀)を有するものであってよい。

20

【0174】

本発明において、前記前駆体の平均粒子直径(D₅₀)は、粒径分布の50%基準での粒径と定義することができる。前記前駆体粒子の平均粒子直径(D₅₀)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、より具体的には前駆体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、Microtrac MT 3000)に導入して約28kHzの超音波を出力60Wで照射し、測定装置における粒径分布の50%基準での平均粒子直径(D₅₀)を算出することができる。

30

【0175】

また、前記前駆体において、コアは金属含有化合物の1次粒子が凝集された2次粒子であってよい。また、前記前駆体において、前駆体粒子の半径に対するコア半径の比が0超過0.5未満、より具体的には0.01から0.4、さらに具体的には0.1から0.2である。

【0176】

また、前記前駆体において、前駆体の半径に対するシェルの厚さの比をシェル領域であるとする、下記数学式(2)によって決定されるシェル領域が0.2から1、より具体的には0.25から0.7、さらに具体的には0.5から0.6であり得る。

40

[数式(2)]

$$\text{シェル領域} = (\text{前駆体の半径} - \text{コアの半径}) / \text{前駆体の半径} \quad (2)$$

本発明において、前駆体及びコアの半径、シェルの厚さ及び前駆体の粒子直径は、特に言及しない限り平均値を意味する。

【0177】

前記したところのような割合で前駆体内のコア及びシェルが形成され、またそれぞれの領域内で金属元素の濃度勾配が形成される場合、活物質粒子内のニッケル、コバルト及びマンガンの分布がより最適化されて制御されることにより、電極製造時の圧延工程による活物質の破壊を最小化し、電解液との反応性を最大化することにより、二次電池の出力特

50

性及び寿命特性をさらに向上させることができる。

【0178】

本発明において、コア部の粒径は、集束イオンビーム (f o c u s e d i o n b e a m, f i b) を利用した粒子断面分析を介して測定することができる。

【0179】

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できるように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、いくつか異なる形態に具現可能であり、ここで説明する実施形態に限定されない。

【0180】

実施例1：正極活物質の製造

60℃に設定された回分式バッチ (b a t c h) 型4L反応器で、正極活物質を構成するリチウム複合金属酸化物が $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の組成となるように、ニッケルサルフェート、コバルトサルフェート、マンガンサルフェートを水中にそれぞれ添加して、リチウム複合金属酸化物形成用金属の原料物質含有水溶液を製造した。このとき、前記水溶液中の金属原料物質の全体濃度が2Mとなるようにし、反応器に入るように連結した。さらに、4MのNaOH溶液と、7%濃度の NH_4OH 水溶液を準備してそれぞれ反応器に連結した。

【0181】

共沈反応器 (容量5L) に脱イオン水3リットルを入れた後、窒素ガスを反応器に2リットル/分の速度でパージングして水中の溶存酸素を除去し、反応器内を非酸化雰囲気造成した。前記水溶液に NH_4OH とNaOHを1:10のモル比で、水溶液のpHが12となるように添加した。それ以後、反応温度を45℃に下げた後、水溶液のpHが10.5まで時間当たりpH2の速度で徐々に落ちるように、 NH_4OH とNaOHの量を連続的に減少させながらそれぞれ160ml/hrの速度で添加して金属含有水酸化物の粒子を形成及び成長させた。

【0182】

結果として形成された金属含有水酸化物の粒子、すなわち前駆体を分離して水洗した後、120℃のオーブンで乾燥した。前記で製造した前駆体をリチウム原料物質としてリチウム水酸化物と1:1.07のモル比で混合した後、850℃で15時間熱処理して正極活物質を製造した。

【0183】

実施例2：正極活物質の製造

60℃に設定された回分式バッチ (b a t c h) 型4L反応器で、正極活物質を構成するリチウム複合金属酸化物が $\text{LiNi}_{0.8}\text{Al}_{0.05}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ の組成となるように、ニッケルサルフェート、コバルトサルフェート、アルミニウムサルフェートを水中にそれぞれ添加し、リチウム複合金属酸化物形成用金属の原料物質含有水溶液を製造した。このとき、前記水溶液中の金属原料物質の全体濃度が2Mとなるようにし、反応器に入るように連結した。さらに、4MのNaOH溶液と、7%濃度の NH_4OH 水溶液を準備してそれぞれ反応器に連結した。

【0184】

共沈反応器 (容量5L) に脱イオン水3リットルを入れた後、窒素ガスを反応器に2リットル/分の速度でパージングして水中の溶存酸素を除去と、反応機内を非酸化雰囲気造成した。前記水溶液に NH_4OH とNaOHを1:10のモル比で、水溶液のpHが12となるように添加した。それ以後、反応温度を45℃に下げた後、水溶液のpHが10.5まで時間当たりpH2の速度で徐々に落ちるように、 NH_4OH とNaOHの量を連続的に減少させながらそれぞれ160ml/hrの速度で添加し、金属含有水酸化物の粒子を形成及び成長させた。

【0185】

結果として形成された金属含有水酸化物の粒子、すなわち前駆体を分離して水洗した後、120℃のオーブンで乾燥した。前記で製造した前駆体をリチウム原料物質としてリチ

10

20

30

40

50

ウム水酸化物と1：1．07のモル比で混合した後、850℃で15時間熱処理して正極活物質を製造した。

【0186】

実施例3：正極活物質の製造

60℃に設定された回分式バッチ（batch）型4L反応器で、正極活物質を構成するリチウム複合金属酸化物が $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ の組成となるように、ニッケルサルフェート、コバルトサルフェート、マンガンサルフェート及びタングステン酸ナトリウム二水和物（sodium tungstate dehydrate）を水中にそれぞれ添加し、リチウム複合金属酸化物形成用金属の原料物質含有水溶液を製造した。このとき、前記水溶液中の金属原料物質の全体濃度が2Mとなるようにし、反応器に入るように連結した。さらに、4MのNaOH溶液と、7%濃度の NH_4OH 水溶液を準備してそれぞれ反応器に連結した。

10

【0187】

共沈反応器（容量5L）に脱イオン水3リットルを入れた後、窒素ガスを反応器に2リットル／分の速度でパージングして水中の溶存酸素を除去し、反応機内を非酸化雰囲気造成した。前記水溶液に NH_4OH とNaOHを1：10のモル比で、水溶液のpHが12となるように添加した。それ以後、反応温度を45℃に下げた後、水溶液のpHが10．5まで時間当たりpH2の速度で徐々に落ちるように、 NH_4OH とNaOHの量を連続的に減少させながらそれぞれ160ml／hrの速度で添加し、金属含有水酸化物の粒子を形成及び成長させた。

20

【0188】

結果として形成された金属含有水酸化物の粒子、すなわち前駆体を分離して水洗した後、120℃のオーブンで乾燥した。前記で製造した前駆体をリチウム原料物質としてリチウム水酸化物と1：1．07のモル比で混合した後、850℃で15時間熱処理して正極活物質を製造した。

【0189】

実施例4：正極活物質の製造

前記実施例1で製造した正極活物質100重量部に対して H_3BO_3 0．1重量部を乾式混合器（CYCLOMIX, HOSOKAWA Micron Corporation）で混合した後、大気雰囲気下に350℃で1時間の間熱処理を行った。前記方法によって、コアの表面に LiBO_2 及び $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を含む表面処理層が形成された正極活物質を製造した（表面処理層の厚さ：150nm）。

30

【0190】

比較例1：正極活物質の製造

60℃に設定された回分式バッチ（batch）型4L反応器で、正極活物質を構成するリチウム複合金属酸化物が $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の組成となるように、ニッケルサルフェート、コバルトサルフェート、マンガンサルフェートを水中にそれぞれ添加し、リチウム複合金属酸化物形成用金属の原料物質含有水溶液を製造し、但し、前記水溶液中のリチウム複合金属酸化物形成用金属の原料物質の濃度が2Mとなるようにした。前記水溶液に NH_4OH とNaOHを1：10のモル比で、水溶液のpHが12となるように添加した。同一の温度及びpHを維持しながら、 NH_4OH とNaOHを同一量で連続して添加した。

40

【0191】

結果として形成された金属含有化合物の粒子を分離して水洗した後、120℃のオーブンで乾燥した。前記で製造した金属含有化合物の粒子をリチウム原料物質としてリチウム水酸化物と1：1．07のモル比で混合した後、850℃で熱処理して正極活物質を製造した。

【0192】

製造例：リチウム二次電池の製造

前記実施例1～4及び比較例1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

50

電池を製造した。

【0193】

詳しくは、前記実施例1～4及び比較例1で製造した正極活物質、カーボンブラック導電材及びPVdFバインダを、N-メチルピロリドン溶媒中で重量比として95：2.5：2.5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、130℃で乾燥してから、圧延して正極を製造した。

【0194】

また、負極活物質として天然黒鉛、カーボンブラック導電材及びPVdFバインダを、N-メチルピロリドン溶媒中で重量比として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。

【0195】

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セパレータ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1.0M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。

【0196】

実験例1：前駆体及び正極活物質の構造の観察

前記実施例1で製造した前駆体に対して電界放射状電子顕微鏡（field emission scanning electron microscopy, FE-SEM）で観察し、その結果からコア及び前駆体粒子の半径と体積、シェルの厚さ及び体積、前駆体内の体積の割合をそれぞれ計算した。その結果を下記表1に示した。

【0197】

【表1】

	半径（μm）	体積（μm ³ ）	比（体積％）
コア	6.1	950.8	30
シェル	3.0*	2205.8	70
全体	9.1	3156.6	100

【0198】

前記表1で「＊」はシェルの厚さである。

【0199】

実験の結果、実施例1で製造した前駆体物質は、コア上にリチウム複合金属酸化物の粒子が粒子の中心から表面側に放射状に成長した縦横比1以上の繊維状構造を有することを確認し、また、前記数学式（2）によって計算した前駆体でのシェル領域は0.33であった。

【0200】

また、前記実施例1で製造した正極に対して、イオンミリング（ion milling）を利用して加工した後、電界放射状電子顕微鏡（field emission scanning electron microscopy, FE-SEM）を利用して正極活物質の断面構造を観察した。その結果を図2に示した。

【0201】

断面構造を確認した結果、コア1及びシェル2の間に3次元網目構造体を含む緩衝層3

が形成され、前記シェル 2 内の粒子が粒子の中心から表面方向に結晶配向性を表した。また、正極活物質の全体粒子直径は $10.7\ \mu\text{m}$ であり、コア 1 の半径は $1.05\ \mu\text{m}$ であり、シェル 2 の厚さは $3.14\ \mu\text{m}$ であった。これから体積比を換算して、シェル内の空隙率を排除した緩衝層内の空隙率を計算した結果、正極活物質内の緩衝層 3 の空隙率は約 6.3% であった。

【0202】

実験例 2：リチウム二次電池の電池特性の評価

前記製造例で製造した、実施例 1、4 及び比較例 1 での正極活物質をそれぞれ含むリチウム二次電池に対して出力及びサイクル特性を評価した。

【0203】

詳しくは、前記リチウム二次電池に対して常温 (25°C) の温度で 2.8 から $4.15\ \text{V}$ の駆動電圧範囲内で $1\ \text{C}/2\ \text{C}$ の条件で充放電を 800 回行った。

【0204】

また、出力特性を評価するために常温 (25°C) で充放電した電池を、SOC 50% を基準に充電して抵抗を測定し、低温 (-30°C) では SOC 50% を基準に電流印加時の電圧が降下される幅を測定した。

【0205】

その結果として、常温 (25°C) 及び低温 (-30°C) での抵抗、そして常温での充放電を 800 回行った後の初期容量に対する 800 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) をそれぞれ測定し、下記表 2 に示した。

【0206】

【表 2】

	常温 (25°C) 抵抗 ($\text{m}\Omega$)	低温 (-30°C) 電圧降下 (V)	常温 (25°C) での 800 回サ イクル容量維持率 (%)
実施例 1	1.25	1.22	94.2
実施例 4	1.04	1.13	97.1
比較例 1	1.57	1.46	93.4

【0207】

実験の結果、実施例 1 及び 4 で製造した正極活物質を利用したリチウム二次電池は、比較例 1 に比べて常温及び低温での出力特性、そしてサイクル特性の面で全て優れた効果を奏しており、その中でも表面処理層が形成された実施例 4 の正極活物質を利用したリチウム二次電池は、実施例 1 に比べてより優れた出力特性及びサイクル特性を表した。

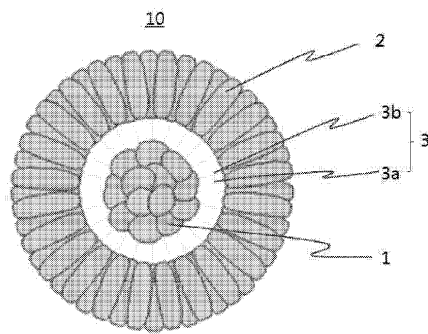
【符号の説明】

【0208】

- 1 コア
- 2 シェル
- 3 緩衝層
- 3 a 空隙
- 3 b 3 次元網目構造体
- 10 正極活物質

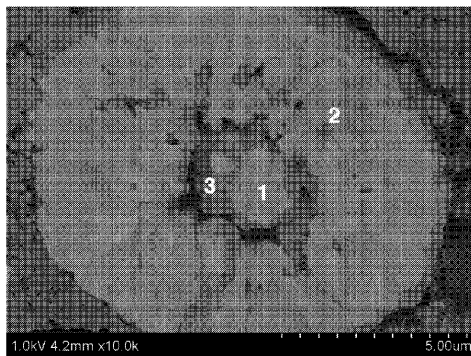
【図 1】

[図1]



【図 2】

[図2]



フロントページの続き

- (72)発明者 ホン・キュ・パク
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・ジュン
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 ソン・フン・カン
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

審査官 松村 駿一

- (56)参考文献 特開2013-134871 (JP, A)
特開2012-238581 (JP, A)
特開2004-050147 (JP, A)
国際公開第2014/181891 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|-------|
| H01M | 4/525 |
| H01M | 4/505 |
| H01M | 4/36 |
| C01G | 53/00 |