

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7607619号
(P7607619)

(45)発行日 令和6年12月27日(2024.12.27)

(24)登録日 令和6年12月19日(2024.12.19)

(51)国際特許分類		F I		
H 0 1 M	4/525(2010.01)	H 0 1 M	4/525	
H 0 1 M	4/36 (2006.01)	H 0 1 M	4/36	C
H 0 1 M	4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/505	
C 0 1 G	53/00 (2006.01)	H 0 1 M	4/36	E
		C 0 1 G	53/00	A
請求項の数 19 (全28頁)				
(21)出願番号 特願2022-128906(P2022-128906)		(73)特許権者	590002817	
(22)出願日 令和4年8月12日(2022.8.12)			三星エスディアイ株式会社	
(65)公開番号 特開2023-26409(P2023-26409A)			S A M S U N G S D I C o . , L T	
(43)公開日 令和5年2月24日(2023.2.24)			D .	
審査請求日 令和4年8月12日(2022.8.12)			大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路 1 5	
(31)優先権主張番号 10-2021-0107568			0 - 2 0	
(32)優先日 令和3年8月13日(2021.8.13)			1 5 0 - 2 0 G o n g s e - r o , G	
(33)優先権主張国・地域又は機関			i h e u n g - g u , Y o n g i n - s	
韓国(KR)			i , G y e o n g g i - d o , 4 4 6	
(31)優先権主張番号 10-2022-0096847			- 9 0 2 R e p u b l i c o f K o	
(32)優先日 令和4年8月3日(2022.8.3)			r e a	
(33)優先権主張国・地域又は機関		(74)代理人	100108453	
韓国(KR)			弁理士 村山 靖彦	
前置審査		(74)代理人	100133400	
			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】

リチウムニッケル系複合酸化物を含み、複数の一次粒子が凝集された二次粒子と、前記二次粒子の表面に位置するコバルトコーティング部とを含む第1正極活物質、およびリチウムニッケル系複合酸化物を含み、単粒子と、前記単粒子の表面に位置するコバルトコーティング部とを含む第2正極活物質を含み、

第2正極活物質は、コバルトコーティングにより発生した凹凸が存在する凹凸面と、凹凸が存在しない平坦面とを有し、

前記凹凸面は、最大粗さ (R_{max} ; peak to peak height) が18 nm以上であり、平均粗さ (R_a ; average roughness) が1.9 nm以上であり、

前記平坦面は、最大粗さ (R_{max}) が15 nm以下であり、平均粗さ (R_a) が1.8 nm以下である、リチウム二次電池用正極活物質。

【請求項2】

第2正極活物質の前記凹凸面は、最大粗さ (R_{max}) が20 nm以上である、請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項3】

第2正極活物質の前記凹凸面は、二乗平均粗さ (R_q ; root mean square roughness) が2.3 nm以上である、請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 4】

第 2 正極活物質の前記平坦面は、最大粗さ (R_{max}) が 14 nm 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 5】

第 2 正極活物質の前記平坦面は、二乗平均粗さ (R_q) が 2.2 nm 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 6】

第 1 正極活物質と第 2 正極活物質とを含むリチウム二次電池用正極活物質の BET 比表面積は、 $0.2 \text{ m}^2/\text{g} \sim 0.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 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 7】

第 1 正極活物質の平均粒径は、 $7 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$ であり、

第 2 正極活物質の平均粒径は、 $1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 8】

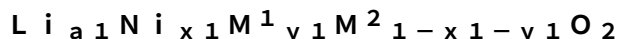
第 1 正極活物質と第 2 正極活物質の総量に対して、第 1 正極活物質は、50 重量%～90 重量%含まれ、第 2 正極活物質は、10 重量%～50 重量%含まれる、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 9】

第 1 正極活物質は、下記の化学式 1 で表されるリチウムニッケル系複合酸化物を含み、

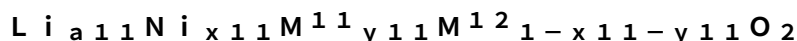
第 2 正極活物質は、下記の化学式 11 で表されるリチウムニッケル系複合酸化物を含む、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質：

【化学式 1】



前記化学式 1 において、 $0.9 \leq a1 \leq 1.8$ 、 $0.3 \leq x1 \leq 1$ 、 $0 \leq y1 \leq 0.7$ であり、 M^1 および M^2 は、それぞれ独立して、Al、B、Ba、Ca、Ce、Co、Cr、Cu、F、Fe、Mg、Mn、Mo、Nb、P、S、Si、Sr、Ti、V、W、Zr、またはこれらの組み合わせであり、

【化学式 11】



前記化学式 11 において、 $0.9 \leq a11 \leq 1.8$ 、 $0.3 \leq x11 \leq 1$ 、 $0 \leq y11 \leq 0.7$ であり、 M^{11} および M^{12} は、それぞれ独立して、Al、B、Ba、Ca、Ce、Co、Cr、Cu、F、Fe、Mg、Mn、Mo、Nb、P、S、Si、Sr、Ti、V、W、Zr、またはこれらの組み合わせである。

【請求項 10】

第 1 ニッケル系水酸化物およびリチウム原料を混合し、第 1 熱処理して、複数の一次粒子が凝集された二次粒子形態の第 1 ニッケル系酸化物を用意し、

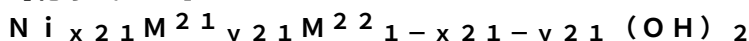
第 2 ニッケル系水酸化物およびリチウム原料を混合し、第 2 熱処理して、単粒子形態の第 2 ニッケル系酸化物を用意し、

第 1 ニッケル系酸化物、第 2 ニッケル系酸化物、およびコバルト原料を混合し、第 3 熱処理することを含む、請求項 1～9 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の製造方法。

【請求項 11】

第 1 ニッケル系水酸化物と第 2 ニッケル系水酸化物は、それぞれ独立して、下記の化学式 21 で表されるものである、請求項 10 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 21】



前記化学式 21 において、 $0.3 \leq x21 \leq 1$ 、 $0 \leq y21 \leq 0.7$ であり、 M^{21} および M^{22} は、それぞれ独立して、Al、B、Ba、Ca、Ce、Co、Cr、Cu、F

10

20

30

40

50

、Fe、Mg、Mn、Mo、Nb、P、S、Si、Sr、Ti、V、W、Zr、またはこれらの組み合わせである。

【請求項12】

第1ニッケル系水酸化物とリチウム原料とを混合することは、第1ニッケル系水酸化物に含まれる金属のモル数に対するリチウム原料でのリチウムのモル数の比が0.9以上1.2以下となるように混合することであり、

第2ニッケル系水酸化物とリチウム原料とを混合することは、第2ニッケル系水酸化物に含まれる金属のモル数に対するリチウム原料でのリチウムのモル数の比が0.9以上1.2以下となるように混合することである、請求項10に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

10

【請求項13】

第1熱処理は、600℃～900℃の温度範囲で5時間～20時間行われるものである、請求項10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14】

第2熱処理は、800℃～1100℃の温度範囲で5時間～20時間行われるものである、請求項10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15】

第2ニッケル系酸化物を用意することは、第2ニッケル系水酸化物およびリチウム原料を混合し、第2熱処理して、得られた収得物を粉碎することによって、単粒子の第2ニッケル系酸化物を得ることである、請求項10に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

20

【請求項16】

第1ニッケル系酸化物と第2ニッケル系酸化物とを混合することは、第1ニッケル系酸化物と第2ニッケル系酸化物の重量比が9:1～5:5となるように混合することである、請求項10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17】

第1ニッケル系酸化物、第2ニッケル系酸化物、およびコバルト原料を混合することは、第1ニッケル系酸化物と第2ニッケル系酸化物においてリチウムを除いた金属の総含有量を100モル部とする時、コバルト原料に含まれるコバルトが0.01モル部～7モル部となるように混合することである、請求項10に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

30

【請求項18】

第3熱処理は、650℃～900℃の温度範囲で5時間～30時間行われるものである、請求項10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19】

請求項1～9のいずれか1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】

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に関する。

40

【背景技術】

【0002】

携帯電話、ノートパソコン、スマートフォンなどの移動情報端末の駆動電源として、高いエネルギー密度を有しながらも携帯が容易なリチウム二次電池が主に用いられている。最近では、エネルギー密度が高いリチウム二次電池をハイブリッド自動車や電気自動車の駆動用電源または電力貯蔵用電源として用いるための研究が活発に行われている。

【0003】

このような用途に符合するリチウム二次電池を実現するために多様な正極活物質が検討

50

されている。そのうち、リチウムニッケル系酸化物、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物、リチウムコバルト酸化物などが主に正極活物質として使用される。しかし、このような正極活物質は、充放電を繰り返すにつれ、構造が崩れたり、クラックが発生して、リチウム二次電池の長期寿命が低下し、抵抗が増加して、満足できる容量特性を示していない問題がある。そこで、高容量、高エネルギー密度を実現しながらも、長期寿命特性を確保できる新たな正極活物質の開発が要求される。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

高い容量を実現しながら、寿命特性および安全性が向上した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を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

一実施形態では、リチウムニッケル系複合酸化物を含み、複数の一次粒子が凝集された二次粒子と、前記二次粒子の表面に位置するコバルトコーティング部とを含む第1正極活物質；およびリチウムニッケル系複合酸化物を含み、単粒子と、前記単粒子の表面に位置するコバルトコーティング部とを含む第2正極活物質を含み、第2正極活物質は、凹凸が存在する凹凸面と、凹凸が存在しない平坦面とを有しているリチウム二次電池用正極活物質を提供する。

【0006】

他の実施形態では、第1ニッケル系水酸化物およびリチウム原料を混合し、第1熱処理して、複数の一次粒子が凝集された二次粒子形態の第1ニッケル系酸化物を用意し；第2ニッケル系水酸化物およびリチウム原料を混合し、第2熱処理して、単粒子形態の第2ニッケル系酸化物を用意し；第1ニッケル系酸化物、第2ニッケル系酸化物、およびコバルト原料を混合し、第3熱処理するこ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。

【0007】

さらに他の実施形態では、前記正極活物質を含む正極と、負極と、電解質とを含むリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0008】

一実施形態により製造されたリチウム二次電池用正極活物質とこれを含むリチウム二次電池は、高容量および高エネルギー密度を実現しながら、優れた充放電効率と寿命特性および安全性を示すことができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】一実施形態によるリチウム二次電池を示す概略図である。

【図2】実施例1の第2正極活物質に対する走査電子顕微鏡写真である。

【図3】実施例2においてコバルトコーティング後、第3熱処理前の第2正極活物質に対する走査電子顕微鏡写真である。

【図4】実施例2において最終の第2正極活物質に対する走査電子顕微鏡写真である。

【図5】比較例1の第2正極活物質に対する走査電子顕微鏡写真である。

【図6】比較例2の第2正極活物質に対する走査電子顕微鏡写真である。

【図7】実施例1による第2正極活物質に対するSEM-EDS (Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectroscopy) 分析でコバルト元素をマッピングした写真である。

【図8】比較例1による第2正極活物質に対するSEM-EDS分析でコバルト元素をマッピングした写真である。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

【0010】

以下、具体的な実施形態について、この技術分野における通常の知識を有する者が容易に実施できるように詳細に説明する。しかし、本発明は種々の異なる形態で実現可能であり、ここで説明する実施形態に限定されない。

【0011】

ここで使用される用語は単に例示的な実施形態を説明するために使用されたもので、本発明を限定しようとする意図ではない。単数の表現は、文脈上明らかに異なって意味しない限り、複数の表現を含む。

【0012】

ここで、「これらの組み合わせ」とは、構成物の混合物、積層物、複合体、共重合体、合金、ブレンド、反応生成物などを意味する。

【0013】

ここで、「含む」、「備える」または「有する」などの用語は、実施された特徴、数字、段階、構成要素、またはこれらを組み合わせたものが存在することを指定しようとするものであって、1つまたはそれ以上の他の特徴や数字、段階、構成要素、またはこれらを組み合わせたものの存在または付加の可能性を予め排除しないことが理解されなければならない。

【0014】

図面において、様々な層および領域を明確に表現するために厚さを拡大して示し、明細書全体にわたって類似の部分については同一の図面符号を付した。層、膜、領域、板などの部分が他の部分の「上に」とする時、これは、他の部分の「直上に」とある場合のみならず、その中間にさらに他の部分がある場合も含む。逆に、ある部分が他の部分の「直上に」とする時には、中間に他の部分がないことを意味する。

【0015】

また、ここで、「層」は、平面図で観察した時、全体面に形成されている形状だけでなく、一部の面に形成されている形状も含む。

【0016】

また、平均粒径は当業者に広く公知の方法で測定可能であり、例えば、粒度分析器で測定するか、または透過電子顕微鏡写真または走査電子顕微鏡写真で測定することもできる。他の方法としては、動的光散乱法を利用して測定し、データ分析を実施してそれぞれの粒子サイズ範囲に対して粒子数をカウンティングした後、これから計算して平均粒径値を得ることができる。別途の定義がない限り、平均粒径は、粒度分布において累積体積が50体積%である粒子の直径(D50)を意味することができる。

【0017】

ここで、「または」は、排除的な(exclusive)意味で解釈されず、例えば、「AまたはB」は、A、B、A+Bなどを含むと解釈される。

【0018】

正極活物質

一実施形態では、リチウムニッケル系複合酸化物を含み、複数の一次粒子が凝集されてなる二次粒子形態であり、前記二次粒子の表面に位置するコバルトコーティング部を含む第1正極活物質、およびリチウムニッケル系複合酸化物を含み、単粒子形態であり、前記単粒子の表面に位置するコバルトコーティング部を含む第2正極活物質を含み、第2正極活物質は、凹凸が存在する凹凸面と、凹凸が存在しない平坦面とを有している、リチウム二次電池用正極活物質を提供する。このような正極活物質は、高容量および高エネルギー密度を実現しながら、向上した寿命特性を示すことができる。

【0019】

第1正極活物質

第1正極活物質は、多結晶(polycrystal)形態であって、少なくとも2個以上の一次粒子が凝集された二次粒子を含む。

【0020】

一実施形態による第1正極活物質は、前記二次粒子の表面に位置するコバルトコーティング部を含む。前記コバルトコーティング部は、前記二次粒子の表面の全体、または少なくとも一部に位置することができる。第1正極活物質は、コバルトでコーティングされることによって、充放電の繰り返しによる構造の崩壊が効果的に抑制され、常温および高温寿命の特性が向上できる。

【0021】

前記コバルトコーティング部は、コバルト含有化合物を含む。前記コバルト含有化合物は、例えば、コバルト酸化物、コバルト水酸化物、コバルトカーボネート、これらの合成物またはこれらの混合物などであってもよく、これらは、リチウムおよび／またはニッケルなどをさらに含んでもよい。例えば、前記コバルト含有化合物は、リチウムコバルト酸化物などであってもよい。

10

【0022】

第1正極活物質におけるコバルトコーティング部の含有量は、第1正極活物質全体に対して0.01モル%～7モル%であってもよく、例えば、0.01モル%～6モル%、0.1モル%～5モル%、0.5モル%～4モル%、1モル%～5モル%、または2モル%～5モル%であってもよく、また、0.01原子%～7原子%、0.1原子%～5原子%、または0.5原子%～4原子%であってもよい。この場合、第1正極活物質を含むリチウム二次電池は、優れた常温および高温寿命の特性を実現することができる。

【0023】

第1正極活物質におけるコバルトコーティング部の厚さは、コーティング時の焼成温度により可変的であり、焼成温度によりコバルトが活物質の内部に浸透してコーティングおよび／またはドーピングされてもよい。これによって、前記コバルトコーティング層の厚さは、例えば、1nm～2μmであってもよく、1nm～1.5μm、1nm～1μm、1nm～900nm、1nm～700nm、1nm～500nm、1nm～300nm、5nm～100nm、または5nm～50nmであってもよい。この場合、第1正極活物質を含むリチウム二次電池は、優れた常温および高温寿命の特性を示すことができる。

20

【0024】

第1正極活物質の平均粒径、つまり、前記二次粒子の平均粒径は、7μm～25μmであってもよい。例えば、9μm～25μm、10μm～25μm、15μm～25μm、または10μm～20μmであってもよい。第1正極活物質の二次粒子の平均粒径は、後述する単粒子の第2正極活物質の平均粒径に等しいか、より大きい。一実施形態による正極活物質は、多結晶でかつ大粒子である第1正極活物質と、単粒子でかつ小粒子である第2正極活物質とを混合した形態であってもよいし、これによって、合剤密度を向上させることができ、高い容量と高いエネルギー密度を実現することができる。

30

【0025】

ここで、平均粒径は、粒度分布において累積体積が50体積%である粒子の直径、つまり、D50を意味する。前記平均粒径は、走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡などの電子顕微鏡写真を通して測定したものであってもよい。例えば、正極活物質に対する走査電子顕微鏡写真において二次粒子形態の粒子のうち任意に30個を選択し、これらの大きさ（粒径あるいは長軸の長さ）を測定して粒度分布を得て、ここで、D50を算出して、これを第1正極活物質の平均粒径として取ることができる。

40

【0026】

第1正極活物質は、ニッケル系正極活物質であって、リチウムニッケル系複合酸化物（または第1ニッケル系酸化物）を含む。前記リチウムニッケル系複合酸化物におけるニッケルの含有量は、リチウムおよび酸素を除いた元素の総量を基準として30モル%以上であってもよく、例えば、40モル%以上、50モル%以上、60モル%以上、70モル%以上、80モル%以上、または90モル%以上であってもよく、99.9モル%以下、または99モル%以下であってもよい。一例として、リチウムニッケル系複合酸化物におけるニッケルの含有量は、コバルト、マンガン、アルミニウムなどの他の金属それぞれの含有量に比べてより高い。ニッケルの含有量が前記範囲を満足する場合、正極活物質は、高

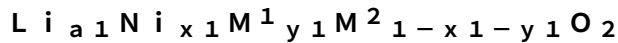
50

い容量を実現しながら、優れた電池性能を示すことができる。

【0027】

第1正極活物質は、具体的には、下記の化学式1で表されるリチウムニッケル系複合酸化物を含むことができる。

〔化学式1〕



【0028】

前記化学式1において、 $0.9 \leq a1 \leq 1.8$ 、 $0.3 \leq x1 \leq 1$ 、 $0 \leq y1 \leq 0.7$ であり、 M^1 および M^2 は、それぞれ独立して、Al、B、Ba、Ca、Ce、Co、Cr、Cu、F、Fe、Mg、Mn、Mo、Nb、P、S、Si、Sr、Ti、V、W、Zr、またはこれらの組み合わせである。

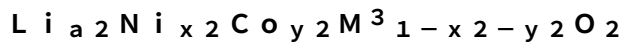
10

前記化学式1において、 $0.4 \leq x1 \leq 1$ および $0 \leq y1 \leq 0.6$ であってもよく、 $0.5 \leq x1 \leq 1$ および $0 \leq y1 \leq 0.5$ であるか、 $0.6 \leq x1 \leq 1$ および $0 \leq y1 \leq 0.4$ であるか、 $0.7 \leq x1 \leq 1$ および $0 \leq y1 \leq 0.3$ であるか、 $0.8 \leq x1 \leq 1$ および $0 \leq y1 \leq 0.2$ であるか、または $0.9 \leq x1 \leq 1$ および $0 \leq y1 \leq 0.1$ であってもよい。

【0029】

第1正極活物質は、例えば、下記の化学式2で表されるリチウムニッケル系複合酸化物を含むことができる。

〔化学式2〕



【0030】

前記化学式2において、 $0.9 \leq a2 \leq 1.8$ 、 $0.3 \leq x2 < 1$ 、 $0 < y2 \leq 0.7$ であり、 M^3 は、Al、B、Ba、Ca、Ce、Cr、F、Fe、Mg、Mn、Mo、Nb、P、S、Si、Sr、Ti、V、W、Zr、またはこれらの組み合わせである。

20

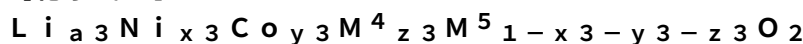
前記化学式2において、 $0.3 \leq x2 \leq 0.99$ および $0.01 \leq y2 \leq 0.7$ であってもよく、 $0.4 \leq x2 \leq 0.99$ および $0.01 \leq y2 \leq 0.6$ であるか、 $0.5 \leq x2 \leq 0.99$ および $0.01 \leq y2 \leq 0.5$ であるか、 $0.6 \leq x2 \leq 0.99$ および $0.01 \leq y2 \leq 0.4$ であるか、 $0.7 \leq x2 \leq 0.99$ および $0.01 \leq y2 \leq 0.3$ であるか、 $0.8 \leq x2 \leq 0.99$ および $0.01 \leq y2 \leq 0.2$ であるか、または $0.9 \leq x2 \leq 0.99$ および $0.01 \leq y2 \leq 0.1$ であってもよい。

30

【0031】

第1正極活物質は、例えば、下記の化学式3で表される化合物を含むことができる。

〔化学式3〕



【0032】

前記化学式3において、 $0.9 \leq a3 \leq 1.8$ 、 $0.3 \leq x3 \leq 0.98$ 、 $0.01 \leq y3 \leq 0.69$ 、 $0.01 \leq z3 \leq 0.69$ であり、 M^4 は、Al、Mn、またはこれらの組み合わせであり、 M^5 は、B、Ba、Ca、Ce、Cr、F、Fe、Mg、Mo、Nb、P、S、Si、Sr、Ti、V、W、Zr、またはこれらの組み合わせである。

40

前記化学式3において、 $0.4 \leq x3 \leq 0.98$ 、 $0.01 \leq y3 \leq 0.59$ 、および $0.01 \leq z3 \leq 0.59$ であってもよく、 $0.5 \leq x3 \leq 0.98$ 、 $0.01 \leq y3 \leq 0.49$ 、および $0.01 \leq z3 \leq 0.49$ であるか、 $0.6 \leq x3 \leq 0.98$ 、 $0.01 \leq y3 \leq 0.39$ 、および $0.01 \leq z3 \leq 0.39$ であるか、 $0.7 \leq x3 \leq 0.98$ 、 $0.01 \leq y3 \leq 0.29$ 、および $0.01 \leq z3 \leq 0.29$ であるか、 $0.8 \leq x3 \leq 0.98$ 、 $0.01 \leq y3 \leq 0.19$ 、および $0.01 \leq z3 \leq 0.19$ であるか、または $0.9 \leq x3 \leq 0.98$ 、 $0.01 \leq y3 \leq 0.09$ 、および $0.01 \leq z3 \leq 0.09$ であってもよい。

【0033】

一方、第1正極活物質の表面の最大粗さは、例えば、 $3\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ 、 $5\text{ nm} \sim 5$

50

0 nm、3 nm～15 nm、または3 nm～10 nmであってもよいし、平均粗さは、0.2 nm～10 nm、0.5 nm～3 nm、0.2 nm～1.5 nm、または0.2 nm～1 nmであってもよく、また、二乗平均粗さは、0.5 nm～10 nm、0.7 nm～3 nm、0.5 nm～2 nm、または0.5 nm～1.5 nmであってもよい。最大粗さ、平均粗さおよび二乗平均粗さの意味と測定方法などの詳しい事項は第2正極活物質の部分で後述する。

【0034】

第2正極活物質

第2正極活物質は、単粒子(single particle)形態であって、これは、粒子内に粒子境界(grain boundary)を有さず単独で存在し、1つの粒子からなるものを意味し、モルフォロジー上に粒子が相互凝集されない独立した相(phase)で存在するモノリス(monolith)構造または単一体構造または非凝集粒子を意味することができ、例えば単結晶であることができる。一実施形態による正極活物質は、このような第2正極活物質を含むことによって、高容量、高エネルギー密度を実現しながら、向上した寿命特性を示すことができる。

【0035】

第2正極活物質の形状は特に制限されず、多面体、球形、楕円形、プレート状、棒状、不定形などの多様な形状を有することができる。一実施形態による単粒子の第2正極活物質は、2個以上の面を有する多面体構造であってもよい。

【0036】

一実施形態による第2正極活物質は、単粒子の表面に位置するコバルトコーティング部を含む。第2正極活物質は、コバルトでコーティングされることによって、充放電の繰り返しによる構造の崩壊が効果的に抑制され、常温および高温寿命の特性が向上できる。

【0037】

前記コバルトコーティング部は、コバルト含有化合物を含む。前記コバルト含有化合物は、例えば、コバルト酸化物、コバルト水酸化物、コバルトカーボネート、これらの合成物、またはこれらの混合物などであってもよく、これらは、リチウムおよび／またはニッケルなどをさらに含んでもよい。例えば、前記コバルト含有化合物は、リチウムコバルト酸化物などであってもよい。

【0038】

後述する一実施形態による正極活物質の製造方法では、第1正極活物質と第2正極活物質に対して個別的にコバルトコーティングを進行させず、第1ニッケル系酸化物と第2ニッケル系酸化物およびコバルト原料を共に混合した後、第3熱処理を進行させて、同時コーティング(または同時焼成)を進行させる。これによれば、単粒子の第2正極活物質の結晶面のうち一部分にのみコバルトが効果的にコーティングされ、この部分に凹凸が発生することが確認される。これによって、第2正極活物質の1つの単粒子は、特定の形態の凹凸が生じてデコボコ形態を有する凹凸面と、平らまたは滑らかな平坦面とをすべて含む。これは、リチウムイオンの出入りがよく起こる結晶面にのみコバルトが効果的にコーティングされて凹凸が発生すると理解される。このような第2正極活物質は、特定の面での表面粗さが増加し、第2正極活物質とこれを含む正極活物質全体の比表面積が増加する。このような正極活物質を含むリチウム二次電池は、初期放電容量、充放電効率および寿命特性が向上する。

【0039】

前記凹凸面での凹凸は、線状または不定形などであってもよい。また、前記凹凸面は、コバルト含有化合物が線状または不定形などで付着している形態であるか、コバルト含有化合物がデコボコ形態に単粒子の表面を覆っている形状と表現してもよい。このような形態は、既存のアイランド形態のコーティングとは区別される。

【0040】

第2正極活物質の1つの単粒子は、表面粗さが高い凹凸面と、表面粗さが低い平坦面とを含むことができる。つまり、第2正極活物質において前記凹凸面は、高い表面粗さを有

10

20

30

40

50

する。前記表面粗さ (roughness) は、対象を原子力顕微鏡 (atomic force microscopy; AFM) など撮影した写真を用いて表面粗さ測定器、例えば、オプティカルプロファイラー (optical profiler) により測定したものであってもよい。

【0041】

表面粗さのうち最大粗さ ($R_{\max}$; peak to peak height; maximum roughness depth) は、粗さ断面曲線 (粗さプロファイル) の基準長さ内において最も高いピーク (highest peak) と最も深いピーク (lowest valley) との間の垂直距離を意味することができる。平均粗さ (R_a ; average roughness) は、中心線平均粗さともいい、粗さプロファイルの基準長さ内において縦値 (ordinate; 中心線からピークまでの長さ) の絶対値の算術平均を意味することができる。二乗平均粗さ (R_q ; root mean square roughness) は、粗さプロファイルの基準長さ内において縦値の二乗平均平方根 (rms) を意味することができる。このような表面粗さについては、KS B 0601またはISO 4287/1に定義されたパラメータ定義および測定方法を参照することができる。

10

【0042】

第2正極活物質の前記凹凸面は、最大粗さ ($R_{\max}$; peak to peak height) が18 nm以上であってもよく、例えば、20 nm以上であってもよく、18 nm~100 nm、18 nm~80 nm、19 nm~60 nm、または20 nm~40 nmであってもよい。この場合、第2正極活物質を含むリチウム二次電池用正極活物質は、高エネルギー密度および高容量を示し、優れた充放電効率および寿命特性を実現することができる。

20

【0043】

第2正極活物質の前記凹凸面は、平均粗さ (R_a ; average roughness) が1.9 nm以上であってもよく、例えば、2.0 nm以上であってもよいし、1.9 nm~10 nm、1.9 nm~8.0 nm、1.9 nm~6.0 nm、1.9 nm~5.0 nm、または2.0 nm~10 nmであってもよい。この場合、第2正極活物質を含むリチウム二次電池用正極活物質は、高エネルギー密度および高容量を示し、優れた充放電効率および寿命特性を実現することができる。

30

【0044】

第2正極活物質の前記凹凸面は、二乗平均粗さ (R_q ; root mean square roughness) が2.3 nm以上であってもよく、例えば、2.4 nm以上であってもよいし、2.3 nm~10 nm、2.3 nm~8 nm、2.3 nm~6 nm、2.3 nm~5 nm、または2.4 nm~10 nmであってもよい。この場合、第2正極活物質を含むリチウム二次電池用正極活物質は、高エネルギー密度および高容量を示し、優れた充放電効率および寿命特性を実現することができる。

【0045】

これに対し、第2正極活物質の前記平坦面は、前記凹凸面より低い表面粗さを示すことができる。例えば、第2正極活物質の前記平坦面は、最大粗さ ($R_{\max}$) が15 nm以下であってもよく、例えば、0.1 nm~14 nm、または1 nm~13 nmであってもよい。また、第2正極活物質の前記平坦面は、平均粗さ (R_a) が1.8 nm以下であってもよく、例えば、0.1 nm~1.8 nm、または0.5 nm~1.7 nmであってもよい。第2正極活物質の前記平坦面は、二乗平均粗さ (R_q) が2.2 nm以下であってもよく、例えば、0.1 nm~2.2 nm、または0.5 nm~2.1 nmであってもよい。

40

【0046】

このように凹凸面と平坦面とをすべて含む第2正極活物質は、高容量と高エネルギー密度を実現しながら、電池の充放電により構造の崩壊なしに安定した構造を有することができる。優れた寿命特性を示すことができる。

【0047】

50

第2正極活物質におけるコバルトコーティング部の含有量は、第2正極活物質全体に対して0.01モル%~10モル%であってもよく、例えば、0.05モル%~9モル%、0.1モル%~8モル%、0.5モル%~7モル%、または1モル%~6モル%であってもよく、また、0.01原子%~10原子%、0.1原子%~8原子%、または0.5原子%~6原子%であってもよい。この場合、第2正極活物質を含むリチウム二次電池は、優れた常温および高温寿命の特性を実現することができる。

【0048】

第2正極活物質の全体表面積に対して前記凹凸面が占める比率は、約40%~80%であってもよく、例えば、45%~80%、または50%~75%であってもよい。また、第2正極活物質の全体表面積に対して前記平坦面が占める比率は、約20%~60%であ

10

【0049】

第2正極活物質におけるコバルトコーティング部の厚さは、約1nm~2μmであってもよく、例えば、1nm~1μm、1nm~900nm、1nm~700nm、1nm~500nm、1nm~300nm、5nm~100nm、または5nm~50nmであってもよい。この場合、第2正極活物質を含むリチウム二次電池は、優れた常温および高温寿命の特性を示すことができる。前記コバルトコーティング部の厚さは、正極活物質に対する電子顕微鏡写真を通して測定できる。

20

【0050】

一方、第2正極活物質は、コバルト含有量が互いに異なる面を有することができる。つまり、第2正極活物質は、1つの単粒子においてコバルト含有量の高い面とコバルト含有量の低い面とをすべて有することができる。例えば、コバルト含有量の高い面でのコバルト含有量は、リチウムを除いた遷移金属全体に対して30at%~70at%、または35at%~65at%であってもよい。コバルト含有量の低い面でのコバルト含有量は、リチウムを除いた遷移金属全体に対して1at%~30at%、または3at%~25at%であってもよい。また、1つの単粒子においてコバルト含有量の高い面が占める比率は、20%~50%であってもよく、コバルト含有量の低い面が占める比率は、50%~80%であってもよい。このような第2正極活物質は、電池の容量特性と寿命特性を向上させることができる。

30

【0051】

第2正極活物質の平均粒径、つまり、単粒子の平均粒径は、0.05μm~10μmであってもよく、例えば、0.1μm~8μm、0.1μm~7μm、0.1μm~6μm、0.1μm~10μmであってもよいし、具体的には、1μm~5μmであってもよい。第2正極活物質の粒径は、第1正極活物質に等しいか、より小さく、これによって、正極活物質の密度をさらに高めることができる。ここで、平均粒径は、粒度分布において累積体積が50体積%である粒子の直径、つまり、D50を意味する。一例として、正極活物質に対する走査電子顕微鏡写真において単粒子形態の粒子のうち任意に30個を選択し、これらの大きさ（粒径あるいは長軸の長さ）を測定して粒度分布を得て、ここで、D50を算出して、これを第2正極活物質の平均粒径として取ることができる。

40

【0052】

第1正極活物質と第2正極活物質とを含む正極活物質全体のBET比表面積は、0.2m²/g~0.6m²/gであってもよく、例えば、0.3m²/g~約0.5m²/g、0.3m²/g~約0.4m²/gであってもよい。この場合、正極活物質は、優れた充放電効率と寿命特性を実現することができる。

【0053】

上記のBET比表面積は、例えば、Micromeritics社製の比表面積測定装置のASAP 2020を用いて窒素ガス吸着方法により測定されたものであってもよい。具体的には、正極活物質試料の約0.4gをセルに充填し、220℃で加熱して前処理

50

した後、液体窒素の温度まで冷却させ、窒素 30%、He 70% のガスを飽和吸着させ、その後、室温まで加熱して脱着したガス量を計測する。得られた結果から通常の BET 法により比表面積を算出することができる。

【0054】

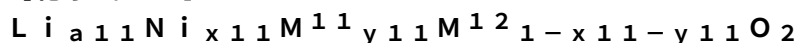
第2正極活物質は、ニッケル系活物質として、リチウムニッケル系複合酸化物（または第2ニッケル系酸化物）を含む。前記リチウムニッケル系複合酸化物におけるニッケルの含有量は、リチウムおよび酸素を除いた元素の総量を基準として30モル%以上であってもよく、例えば、40モル%以上、50モル%以上、60モル%以上、70モル%以上、80モル%以上、または90モル%以上であってもよく、99.9モル%以下、または99モル%以下であってもよい。一例として、リチウムニッケル系複合酸化物におけるニッケルの含有量は、コバルト、マンガン、アルミニウムなどの他の金属それぞれの含有量に比べてより高い。ニッケルの含有量が前記範囲を満足する場合、正極活物質は、高い容量を実現しながら、優れた電池性能を示すことができる。

10

【0055】

前記第2正極活物質は、例えば、下記の化学式11で表されるリチウムニッケル系複合酸化物を含むことができる。

【化学式11】



【0056】

前記化学式11において、 $0.9 \leq a11 \leq 1.8$ 、 $0.3 \leq x11 \leq 1$ 、 $0 \leq y11 \leq 0.7$ であり、 M^{11} および M^{12} は、それぞれ独立して、Al、B、Ba、Ca、Ce、Co、Cr、Cu、F、Fe、Mg、Mn、Mo、Nb、P、S、Si、Sr、Ti、V、W、Zr、またはこれらの組み合わせである。

20

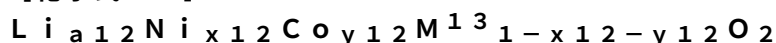
前記化学式11において、 $0.4 \leq x11 \leq 1$ および $0 \leq y11 \leq 0.6$ であってもよく、 $0.5 \leq x11 \leq 1$ および $0 \leq y11 \leq 0.5$ であるか、 $0.6 \leq x11 \leq 1$ および $0 \leq y11 \leq 0.4$ であるか、 $0.7 \leq x11 \leq 1$ および $0 \leq y11 \leq 0.3$ であるか、 $0.8 \leq x11 \leq 1$ および $0 \leq y11 \leq 0.2$ であるか、または $0.9 \leq x11 \leq 1$ および $0 \leq y11 \leq 0.1$ であってもよい。

【0057】

第2正極活物質は、一例として、下記の化学式12で表されるリチウムニッケル系複合酸化物を含むことができる。

30

【化学式12】



【0058】

前記化学式12において、 $0.9 \leq a12 \leq 1.8$ 、 $0.3 \leq x12 < 1$ 、 $0 < y12 \leq 0.7$ であり、 M^{13} は、Al、B、Ba、Ca、Ce、Cr、Cu、F、Fe、Mg、Mn、Mo、Nb、P、S、Si、Sr、Ti、V、W、Zr、またはこれらの組み合わせである。

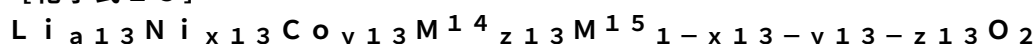
前記化学式12において、 $0.3 \leq x12 \leq 0.99$ および $0.01 \leq y12 \leq 0.7$ であってもよく、 $0.4 \leq x12 \leq 0.99$ および $0.01 \leq y12 \leq 0.6$ であるか、 $0.5 \leq x12 \leq 0.99$ および $0.01 \leq y12 \leq 0.5$ であるか、 $0.6 \leq x12 \leq 0.99$ および $0.01 \leq y12 \leq 0.4$ であるか、 $0.7 \leq x12 \leq 0.99$ および $0.01 \leq y12 \leq 0.3$ であるか、 $0.8 \leq x12 \leq 0.99$ および $0.01 \leq y12 \leq 0.2$ であるか、または $0.9 \leq x12 \leq 0.99$ および $0.01 \leq y12 \leq 0.1$ であってもよい。

40

【0059】

前記第2正極活物質は、具体例として、下記の化学式13で表されるリチウムニッケルコバルト複合酸化物を含むことができる。

【化学式13】



50

【0060】

前記化学式13において、 $0.9 \leq a_{13} \leq 1.8$ 、 $0.3 \leq x_{13} \leq 0.98$ 、 $0.01 \leq y_{13} \leq 0.69$ 、 $0.01 \leq z_{13} \leq 0.69$ であり、 M^{14} は、Al、Mn、またはこれらの組み合わせであり、 M^{15} は、B、Ba、Ca、Ce、Cr、Cu、F、Fe、Mg、Mo、Nb、P、S、Si、Sr、Ti、V、W、Zr、またはこれらの組み合わせである。

前記化学式13において、 $0.4 \leq x_{13} \leq 0.98$ 、 $0.01 \leq y_{13} \leq 0.59$ 、および $0.01 \leq z_{13} \leq 0.59$ であってもよく、 $0.5 \leq x_{13} \leq 0.98$ 、 $0.01 \leq y_{13} \leq 0.49$ 、および $0.01 \leq z_{13} \leq 0.49$ であるか、 $0.6 \leq x_{13} \leq 0.98$ 、 $0.01 \leq y_{13} \leq 0.39$ 、および $0.01 \leq z_{13} \leq 0.39$ であるか、 $0.7 \leq x_{13} \leq 0.98$ 、 $0.01 \leq y_{13} \leq 0.29$ 、および $0.01 \leq z_{13} \leq 0.29$ であるか、 $0.8 \leq x_{13} \leq 0.98$ 、 $0.01 \leq y_{13} \leq 0.19$ 、および $0.01 \leq z_{13} \leq 0.19$ であるか、または $0.9 \leq x_{13} \leq 0.98$ 、 $0.01 \leq y_{13} \leq 0.09$ 、および $0.01 \leq z_{13} \leq 0.09$ であってもよい。

【0061】

一実施形態による正極活物質において、第1正極活物質と第2正極活物質の総量に対して、第1正極活物質は、50重量%～90重量%含まれ、第2正極活物質は、10重量%～50重量%含まれる。第1正極活物質は、例えば、60重量%～90重量%、または70重量%～90重量%含まれ、第2正極活物質は、10重量%～40重量%、または10重量%～30重量%含まれる。第1正極活物質と第2正極活物質の含有量比率がこのような場合、これを含む正極活物質は、高い容量を実現し、合剤密度が向上し、高いエネルギー密度を示すことができる。

【0062】

正極活物質の製造方法

一実施形態では、第1ニッケル系水酸化物およびリチウム原料を混合し、第1熱処理して、第1ニッケル系酸化物を用意し、第2ニッケル系水酸化物およびリチウム原料を混合し、第2熱処理して、第2ニッケル系酸化物を用意し、そして、第1ニッケル系酸化物と第2ニッケル系酸化物、およびコバルト原料を混合し、第3熱処理して、第1正極活物質および第2正極活物質を含む最終正極活物質を得るこ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。

【0063】

ここで、前記第1ニッケル系酸化物および第1正極活物質は、複数の一次粒子が凝集されてなる二次粒子形態であり、前記第2ニッケル系酸化物および第2正極活物質は、単粒子形態である。第1正極活物質は、第1ニッケル系酸化物の表面にコバルトがコーティングされた物質であり、第2正極活物質は、第2ニッケル系酸化物の表面にコバルトがコーティングされた物質であるといえる。

【0064】

一実施形態では、第1正極活物質と第2正極活物質をそれぞれ個別的にコバルトコーティングを進行させず、第1ニッケル系酸化物と第2ニッケル系酸化物とを混合した状態で同時にコバルトコーティングを進行させる。これによれば、コバルトがコーティングされた単粒子の第2正極活物質は、デコボコ形態の凹凸面と、滑らかな形態の平坦面とをすべて有し、これによって、高い表面粗さと比表面積を有する。このような第2正極活物質を含むリチウム二次電池用正極活物質は、高い比表面積を示し、優れた容量特性および寿命特性を実現することができる。

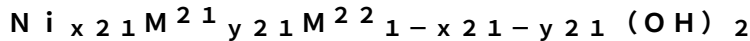
【0065】

第1ニッケル系水酸化物と第2ニッケル系水酸化物は、正極活物質の前駆体として、それぞれ独立して、ニッケル水酸化物であるか、ニッケル以外に他の元素を含むニッケル系複合水酸化物であってもよく、ニッケル以外に他の金属を含むニッケル-金属複合水酸化物であってもよいし、ニッケル以外に他の遷移金属を含むニッケル-遷移金属複合水酸化物であってもよい。

【0066】

例えば、前記第1ニッケル系水酸化物と第2ニッケル系水酸化物は、それぞれ独立して、下記の化学式21で表されるものであってもよい。

〔化学式21〕



【0067】

前記化学式21において、 $0.3 \leq x_{21} \leq 1$ 、 $0 \leq y_{21} \leq 0.7$ であり、 M^{21} および M^{22} は、それぞれ独立して、Al、B、Ba、Ca、Ce、Co、Cr、Cu、F、Fe、Mg、Mn、Mo、Nb、P、S、Si、Sr、Ti、V、W、Zr、またはこれらの組み合わせである。

10

【0068】

第1ニッケル系水酸化物の粒径は、 $10\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ であってもよく、例えば、 $10\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ 、または $10\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ であってもよい。

第2ニッケル系水酸化物の粒径は、 $1\mu\text{m} \sim 9\mu\text{m}$ であってもよく、例えば、 $2\mu\text{m} \sim 9\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m} \sim 8\mu\text{m}$ 、または $3\mu\text{m} \sim 7\mu\text{m}$ であってもよい。ここで、第1ニッケル系水酸化物の粒径は、レーザ回折法による粒度分析器により分析したものであって、例えば、D50を意味することができる。

【0069】

前記リチウム原料は、正極活物質のリチウム供給源として、例えば、 Li_2CO_3 、 LiOH 、これらの水和物、またはこれらの組み合わせであってもよい。

20

【0070】

第1ニッケル系水酸化物とリチウム原料とを混合する時、第1ニッケル系水酸化物に含まれる金属のモル数に対するリチウム原料でのリチウムのモル数の比は、例えば、0.8以上、0.85以上、0.9以上、0.95以上、または1.0以上であってもよく、1.8以下、1.5以下、1.2以下、1.1以下、または1.05以下であってもよい。

【0071】

前記第1熱処理は、酸化性ガス雰囲気で行われ、例えば、酸素雰囲気または空気雰囲気で行われてもよい。また、第1熱処理は、例えば、 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ または $600^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ で施され、例えば、5～20時間、または5～15時間施されてもよい。第1熱処理により得た第1ニッケル系酸化物は、第1リチウムニッケル系酸化物ともいえる。

30

【0072】

第2ニッケル系水酸化物とリチウム原料とを混合する時、第2ニッケル系水酸化物に含まれる金属のモル数に対するリチウム原料でのリチウムのモル数の比は、例えば、0.8以上、0.85以上、0.9以上、0.95以上、または1.0以上であってもよく、1.8以下、1.5以下、1.2以下、1.1以下、または1.05以下であってもよい。

【0073】

前記第2熱処理も、酸化性ガス雰囲気で行われ、例えば、酸素雰囲気または空気雰囲気で行われてもよい。また、第2熱処理は、例えば、 $800^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ 、または $900^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ で施され、例えば、5～20時間または5～15時間施されてもよい。第2熱処理により得た第2ニッケル系酸化物は、第2リチウムニッケル系酸化物と表現してもよい。

40

【0074】

第2ニッケル系酸化物は、単粒子形態であって、第2熱処理の温度、時間などの条件を調節することによって単粒子形態を得ることもでき、第2ニッケル系水酸化物を共沈法で合成する時の様々な条件により単粒子形態を得ることもできる。

【0075】

前記リチウム二次電池用正極活物質の製造方法は、第2ニッケル系水酸化物およびリチウム原料を混合し、第2熱処理した後に、収得物を粉砕することをさらに含むことができ、これによって、単粒子の第2ニッケル系酸化物を得ることもできる。前記粉砕することは、ジェットミルなどの多様な粉砕装置などを用いて行われる。ここで、収得物を粉砕す

50

ることは、単粒子の活物質を得る過程であって、一般的な活物質の解砕（*crush*）とは区分される。

【0076】

第1ニッケル系酸化物と第2ニッケル系酸化物とを混合する過程で、第1ニッケル系酸化物と第2ニッケル系酸化物の重量比は、9：1～5：5であってもよく、例えば、9：1～6：4、または8：2～7：3であってもよい。第1ニッケル系酸化物と第2ニッケル系酸化物との混合比が前述した範囲を満足する場合、製造された正極活物質は、高容量高エネルギー密度を示すことができ、高い極板密度を示すことができる。

【0077】

次に、第1ニッケル系酸化物と第2ニッケル系酸化物、およびコバルト原料を混合し、第3熱処理することによって、コバルトコーティングを進行させる。コバルトコーティングは、乾式または湿式で行われてもよい。例えば、溶媒なしに、第1ニッケル系酸化物、第2ニッケル系酸化物およびコバルト原料を混合した後、第3熱処理することによって、乾式コーティングを進行させることができる。ここで、コバルト化合物を投入しながら水酸化リチウムなどのリチウム含有化合物を共に投入することができる。この時、前記リチウム含有化合物の投入量は、正極活物質の金属全体含有量100モル部を基準として0.01モル部～5モル部、または0.1モル部～3モル部などであってもよい。前記リチウム原料は、共に投入されるコバルト原料1モル部に対して1モル部～4モル部で混合されてもよく、例えば1.5モル部～3モル部で混合されてもよい。即ち、前記リチウム原料はコバルト原料の1倍～4倍、または1.5倍～3倍で投入されてもよい。

【0078】

あるいは、蒸留水などの溶媒に第1ニッケル系酸化物と第2ニッケル系酸化物とを投入して混合しながら洗浄し、コバルト原料を滴下して湿式コーティングを進行させ、第3熱処理をしてもよい。この時、コバルト原料を投入しながら、水酸化リチウムなどのリチウム含有化合物および／または水酸化ナトリウムなどのpH調整剤を共に投入してもよい。前記リチウム含有化合物の含有量は上記の通りである。前記pH調整剤は、コバルト原料1モル部に対して0.5モル部～5モル部で投入されてもよい。このようにリチウム含有化合物とpH調整剤などを用いて一実施形態によるコバルトコーティング部を効果的に形成させることができる。

【0079】

前記コバルト原料は、例えば、硫酸コバルト塩、酸化コバルト、硝酸コバルト塩などであってもよい。

【0080】

前記コバルト原料を混合することは、全体正極活物質内のリチウムを除いた金属の含有量を100モル部とする時、コバルト原料に含まれるコバルトが0.01モル部～7モル部、または0.01モル部～5モル部、または0.1モル部～4モル部などとなるように混合することであってもよい。

【0081】

第3熱処理は、酸素または空気雰囲気などの酸化性ガス雰囲気で行われる。また、第3熱処理は、例えば、650℃～900℃または650℃～800℃で施されてもよい。第3熱処理時間は、熱処理温度などにより可変的であるが、例えば、5～30時間または10～24時間施す。

【0082】

以後、熱処理を終了し、室温に冷却させて、前述した一実施形態によるリチウム二次電池用正極活物質を製造することができる。製造された正極活物質は、一次粒子が凝集されてなる二次粒子を含む第1正極活物質と、単粒子形態の第2正極活物質とが混合された状態であり、第1正極活物質と第2正極活物質それぞれは、コバルトでコーティングされており、第2正極活物質は、凹凸面と、平坦面とをすべて含む。

【0083】

正極

リチウム二次電池用正極は、集電体と、該集電体上に位置する正極活物質層とを含むことができる。前記正極活物質層は、正極活物質を含み、バインダーおよび／または導電材をさらに含むことができる。

【0084】

前記バインダーは、正極活物質粒子を互いによく付着させ、また、正極活物質を電流集電体によく付着させる役割を果たし、その代表例としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロライド、カルボキシ化されたポリビニルクロライド、ポリビニルフルオライド、エチレンオキッドを含むポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン-ブタジエンラバー、アクリル化スチレン-ブタジエンラバー、エポキシ樹脂、ナイロンなどを使用することができるが、これに限定されるものではない。

10

【0085】

前記正極活物質層におけるバインダーの含有量は、正極活物質層の全体重量に対して約1重量%～5重量%であってもよい。

【0086】

前記導電材は、電極に導電性を付与するために使用されるものであって、構成される電池において、化学変化を起こすことなく電子伝導性材料であればいかなるものでも使用可能であり、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、炭素ナノチューブなどの炭素系物質；銅、ニッケル、アルミニウム、銀などを含有し、金属粉末または金属繊維形態の金属系物質；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。

20

【0087】

前記正極活物質層における導電材の含有量は、正極活物質層の全体重量に対して1重量%～5重量%であってもよい。

【0088】

前記正極集電体としては、アルミニウム箔を使用することができるが、これに限定されるものではない。

【0089】

30

負極

リチウム二次電池用負極は、集電体と、該集電体上に位置する負極活物質層とを含む。前記負極活物質層は、負極活物質を含み、バインダーおよび／または導電材をさらに含むことができる。

【0090】

前記負極活物質は、リチウムイオンを可逆的に挿入／脱離可能な物質、リチウム金属、リチウム金属の合金、リチウムに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。

【0091】

前記リチウムイオンを可逆的に挿入／脱離可能な物質としては、炭素系負極活物質として、例えば、結晶質炭素、非晶質炭素、またはこれらの組み合わせを含むことができる。前記結晶質炭素の例としては、無定形、板状型、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、ソフトカーボンまたはハードカーボン、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。

40

【0092】

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が使用できる。

【0093】

50

前記リチウムにドーブおよび脱ドーブ可能な物質としては、 Si 系負極活物質または Sn 系負極活物質を使用することができ、前記 Si 系負極活物質としては、シリコン、シリコン-炭素複合体、 SiO_x ($0 < x < 2$)、 Si-Q 合金（前記 Q は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、15族元素、16族元素、遷移金属、希土類元素、およびこれらの組み合わせからなる群より選択される元素であり、 Si ではない）、前記 Sn 系負極活物質としては、 Sn 、 SnO_2 、 Sn-R 合金（前記 R は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、15族元素、16族元素、遷移金属、希土類元素、およびこれらの組み合わせからなる群より選択される元素であり、 Sn ではない）などが挙げられ、また、これらの少なくとも1つと SiO_2 とを混合して使用してもよい。前記元素 Q および R としては、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Ra 、 Sc 、 Y 、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 Rf 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Db 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Sg 、 Tc 、 Re 、 Bh 、 Fe 、 Pb 、 Ru 、 Os 、 Hs 、 Rh 、 Ir 、 Pd 、 Pt 、 Cu 、 Ag 、 Au 、 Zn 、 Cd 、 B 、 Al 、 Ga 、 Sn 、 In 、 Tl 、 Ge 、 P 、 As 、 Sb 、 Bi 、 S 、 Se 、 Te 、 Po 、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。

【0094】

前記シリコン-炭素複合体は、例えば、結晶質炭素およびシリコン粒子を含むコアと、該コアの表面に位置する非晶質炭素コーティング層とを含むシリコン-炭素複合体であってもよい。前記結晶質炭素は、人造黒鉛、天然黒鉛、またはこれらの組み合わせであってもよい。前記非晶質炭素前駆体としては、石炭系ピッチ、メソフェーズピッチ、石油系ピッチ、石炭系オイル、石油系重質油、またはフェノール樹脂、フラン樹脂、ポリイミド樹脂などの高分子樹脂を使用することができる。この時、シリコンの含有量は、シリコン-炭素複合体の全体重量に対して10重量%～50重量%であってもよい。また、前記結晶質炭素の含有量は、シリコン-炭素複合体の全体重量に対して10重量%～70重量%であってもよく、前記非晶質炭素の含有量は、シリコン-炭素複合体の全体重量に対して20重量%～40重量%であってもよい。さらに、前記非晶質炭素コーティング層の厚さは、5nm～100nmであってもよい。前記シリコン粒子の平均粒径(D_{50})は、10nm～20 μm であってもよい。前記シリコン粒子の平均粒径(D_{50})は、好ましくは、10nm～200nmであってもよい。前記シリコン粒子は、酸化された形態で存在することができ、この時、酸化程度を示すシリコン粒子内の $\text{Si}:\text{O}$ の原子含有量比率は、99:1～33:67であってもよい。前記シリコン粒子は、 SiO_x 粒子であってもよいし、この時、 SiO_x において、 x の範囲は、0超過、2未満であってもよい。

【0095】

前記 Si 系負極活物質または Sn 系負極活物質は、炭素系負極活物質と混合して使用できる。 Si 系負極活物質または Sn 系負極活物質と炭素系負極活物質とを混合使用する時、その混合比は、重量比で1:99～90:10であってもよい。

【0096】

前記負極活物質層における負極活物質の含有量は、負極活物質層の全体重量に対して95重量%～99重量%であってもよい。

【0097】

一実施形態において、前記負極活物質層は、バインダーをさらに含み、選択的に導電材をさらに含むことができる。前記負極活物質層におけるバインダーの含有量は、負極活物質層の全体重量に対して1重量%～5重量%であってもよい。また、導電材をさらに含む場合、前記負極活物質層は、負極活物質を90重量%～98重量%、バインダーを1重量%～5重量%、導電材を1重量%～5重量%含むことができる。

【0098】

前記バインダーは、負極活物質粒子を互いによく付着させ、また、負極活物質を電流集電体によく付着させる役割を果たす。前記バインダーとしては、非水溶性バインダー、水溶性バインダー、またはこれらの組み合わせを使用することができる。

【0099】

前記非水溶性バインダーとしては、ポリビニルクロライド、カルボキシル化されたポリビニルクロライド、ポリビニルフルオライド、エチレンオキシドを含むポリマー、エチレンプロピレン共重合体、ポリスチレン、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミドイミド、ポリイミド、またはこれらの組み合わせが挙げられる。

【0100】

前記水溶性バインダーとしては、ゴム系バインダーまたは高分子樹脂バインダーが挙げられる。前記ゴム系バインダーは、スチレンーブタジエンラバー、アクリル化スチレンーブタジエンラバー、アクリロニトリルーブタジエンラバー、アクリルゴム、ブチルゴム、フッ素ゴム、およびこれらの組み合わせから選択されるものであってもよい。前記高分子樹脂バインダーは、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリエピクロロヒドリン、ポリホスファゼン、ポリアクリロニトリル、エチレンプロピレンジエン共重合体、ポリビニルピリジン、クロロスルホン化ポリエチレン、ラテックス、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルアルコール、およびこれらの組み合わせから選択されるものであってもよい。

【0101】

前記負極バインダーとして水溶性バインダーを使用する場合、粘性を付与可能なセルロース系化合物をさらに含むことができる。このセルロース系化合物としては、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、またはこれらのアルカリ金属塩などを1種以上混合して使用することができる。前記アルカリ金属としては、Na、K、またはLiを使用することができる。このような増粘剤の使用含有量は、負極活物質100重量部に対して0.1重量部～3重量部であってもよい。

【0102】

前記導電材は、電極に導電性を付与するために使用されるものであって、構成される電池において、化学変化を起こすことなく電子伝導性材料であればいかなるものでも使用可能であり、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、炭素ナノチューブなどの炭素系物質；銅、ニッケル、アルミニウム、銀などを含み、金属粉末または金属繊維形態の金属系物質；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。

【0103】

前記負極集電体としては、銅箔、ニッケル箔、ステレンス銅箔、チタン箔、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。

【0104】

リチウム二次電池

他の実施形態は、正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に位置する分離膜と、電解質とを含むリチウム二次電池を提供する。

【0105】

図1は、一実施形態によるリチウム二次電池を示す概略図である。図1を参照すれば、一実施形態によるリチウム二次電池100は、正極114と、正極114に対向して位置する負極112と、正極114と負極112との間に配置されているセパレータ113と、正極114、負極112およびセパレータ113を含浸するリチウム二次電池用電解質とを含む電池セルと、前記電池セルを含んでいる電池容器120と、前記電池容器120を密封する密封部材140とを含む。

前記電解質は、非水性有機溶媒と、リチウム塩とを含む。

【0106】

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。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。前記カーボネー

10

20

30

40

50

ト系溶媒としては、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジブロピルカーボネート（DPC）、メチルブロピルカーボネート（MPC）、エチルブロピルカーボネート（EPC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）などが使用できる。前記エステル系溶媒としては、メチルアセテート、エチルアセテート、*n*-ブロピルアセテート、ジメチルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、 γ -ブチロラクトン、デカノリド（decanolide）、バレロラクトン、メバロノラクトン（mevalonolactone）、カプロラクトン（caprolactone）などが使用できる。前記エーテル系溶媒としては、ジブチルエーテル、テトラグリム、ジグリム、ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランなどが使用可能であり、前記ケトン系溶媒としては、シクロヘキサノンなどが使用可能である。また、前記アルコール系溶媒としては、エチルアルコール、イソブロピルアルコールなどが使用可能であり、前記非プロトン性溶媒としては、 $R-CN$ （ここで、 R は、 $C_2 \sim C_{20}$ 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-ジオキサランなどのジオキサラン類、スルホラン（sulfolane）類などが使用できる。

【0107】

前記非水性有機溶媒は、単独でまたは1つ以上混合して使用することができ、1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可能であり、これは、当該分野にて従事する者には広く理解できる。

【0108】

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）カーボネートとを混合して使用することができる。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～約1：9の体積比で混合して使用する場合、電解液の性能が優れる。

【0109】

前記非水性有機溶媒は、前記カーボネート系溶媒に芳香族炭化水素系有機溶媒をさらに含んでもよい。この時、前記カーボネート系溶媒と芳香族炭化水素系有機溶媒は、約1：1～約30：1の体積比で混合できる。

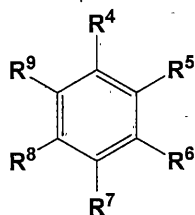
【0110】

前記芳香族炭化水素系溶媒としては、下記の化学式Iの芳香族炭化水素系化合物が使用できる。

【0111】

【化1】

[化学式 I]



【0112】

前記化学式Iにおいて、 $R^4 \sim R^9$ は、互いに同一または異なり、水素、ハロゲン、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロアルキル基、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である。

【0113】

前記芳香族炭化水素系溶媒の具体例としては、ベンゼン、フルオロベンゼン、1, 2-ジフルオロベンゼン、1, 3-ジフルオロベンゼン、1, 4-ジフルオロベンゼン、1, 2, 3-トリフルオロベンゼン、1, 2, 4-トリフルオロベンゼン、クロロベンゼン、1, 2-ジクロロベンゼン、1, 3-ジクロロベンゼン、1, 4-ジクロロベンゼン、1, 2, 3-トリクロロベンゼン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、ヨードベンゼン、1, 2-ジヨードベンゼン、1, 3-ジヨードベンゼン、1, 4-ジヨードベンゼン、1, 2, 3-トリヨードベンゼン、1, 2, 4-トリヨードベンゼン、トルエン、フルオロトルエン、2, 3-ジフルオロトルエン、2, 4-ジフルオロトルエン、2, 5-ジフルオロトルエン、2, 3, 4-トリフルオロトルエン、2, 3, 5-トリフルオロトルエン、クロロトルエン、2, 3-ジクロロトルエン、2, 4-ジクロロトルエン、2, 5-ジクロロトルエン、2, 3, 4-トリクロロトルエン、2, 3, 5-トリクロロトルエン、ヨードトルエン、2, 3-ジヨードトルエン、2, 4-ジヨードトルエン、2, 5-ジヨードトルエン、2, 3, 4-トリヨードトルエン、2, 3, 5-トリヨードトルエン、キシレン、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である。

10

【0114】

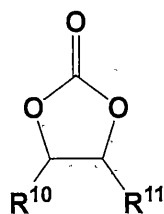
前記電解液は、電池寿命を向上させるために、ビニレンカーボネートまたは下記の化学式ⅠⅠのエチレン系カーボネート系化合物を寿命向上添加剤としてさらに含んでもよい。

【0115】

【化2】

20

[化学式ⅠⅠ]



30

【0116】

前記化学式ⅠⅠにおいて、 R^{10} および R^{11} は、互いに同一または異なり、水素、ハロゲン基、シアノ基、ニトロ基およびフッ素化された炭素数1～5のアルキル基からなる群より選択され、前記 R^{10} および R^{11} の少なくとも1つは、ハロゲン基、シアノ基、ニトロ基およびフッ素化された炭素数1～5のアルキル基からなる群より選択されるが、ただし、 R^{10} および R^{11} とも水素ではない。

【0117】

前記エチレン系カーボネート系化合物の代表例としては、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romoエチレンカーボネート、ジブromo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可能である。

40

【0118】

前記リチウム塩は、非水性有機溶媒に溶解して、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リ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。

【0119】

リチウム塩の代表例としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 、 $LiN(SO_3C_2F_5)_2$ 、 Li

50

i (FSO₂)₂N (リチウムビスフルオロスルホニルイミド (lithium bis (fluorosulfonyl) imide) : LiFSI)、LiC₄F₉SO₃、LiClO₄、LiAlO₂、LiAlCl₄、LiPO₂F₂、LiN(C_xF_{2x+1}SO₂) (C_yF_{2y+1}SO₂) (ここで、xおよびyは、自然数であり、例えば、1~20の整数である)、リチウムジフルオロビスオキサトホスフェート (lithium difluoro (bisoxalato) phosphate)、LiCl、LiI、LiB(C₂O₄)₂ (リチウムビス(オキサト)ボレート (lithium bis (oxalato) borate ; LiBOB)、およびリチウムジフルオロ(オキサト)ボレート (LiDFOB) からなる群より選択される1または2以上が挙げられる。

【0120】

リチウム塩の濃度は、0.1M~2.0Mの範囲内で使用するのが良い。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および粘度を有するので、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できる。

【0121】

セパレータ113は、正極114と負極112とを分離し、リチウムイオンの移動通路を提供するもので、リチウムイオン電池において通常使用されるものであればすべて使用可能である。つまり、電解質のイオン移動に対して低い抵抗を有しかつ、電解液含湿能力に優れたものが使用できる。セパレータ113は、例えば、ガラス繊維、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、またはこれらの組み合わせを含むことができ、不織布 (non-woven) または織布 (woven) 形態であってもよい。例えば、リチウムイオン電池には、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのようなポリオレフィン系高分子セパレータが主に使用され、耐熱性または機械的強度確保のために、セラミック成分または高分子物質が含まれているコーティングされたセパレータが使用されてもよいし、選択的に単層または多層構造で使用できる。

【0122】

リチウム二次電池は、使用するセパレータと電解質の種類によって、リチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池およびリチウムポリマー電池に分類され、形態によって、円筒形、角型、コイン型、パウチ型などに分類されてもよいし、サイズによって、バルクタイプと、薄膜タイプとに分けられる。これら電池の構造と製造方法はこの分野にて広く知られているので、詳しい説明は省略する。

【0123】

一実施形態によるリチウム二次電池は、高容量を実現し、高温での保存安定性、寿命特性および高率特性などに優れ、電気車両 (electric vehicle、EV) に使用可能であり、プラグインハイブリッド車両 (plug-in hybrid electric vehicle、PHEV) などのハイブリッド車両に使用可能であり、携帯用電子機器などに使用されてもよい。

【0124】

以下、本発明の実施例および比較例を記載する。下記の実施例は本発明の一例に過ぎず、本発明が下記の実施例に限定されるのではない。

【0125】

実施例1

1. 二次粒子形態の第1ニッケル系酸化物の製造

共沈法で得た第1ニッケル系水酸化物 (Ni_{0.95}Co_{0.04}Mn_{0.01}(OH)₂) と、その遷移金属の総量に対するリチウムのモル比率が1.04となるようにLiOHを混合して、酸素雰囲気下、約750℃で15時間第1熱処理することによって、第1ニッケル系酸化物 (LiNi_{0.95}Co_{0.04}Mn_{0.01}O₂) を得る。得られた第1ニッケル系酸化物の平均粒径は約13.8 μmであり、一次粒子が凝集された二次粒子形態である。

【0126】

2. 単粒子形態の第2ニッケル系酸化物の製造

〔共沈工程〕

硫酸ニッケル ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸コバルト ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) および硫酸マンガン ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) を溶媒の蒸留水に溶かして混合溶液を用意する。錯化合物形成のために、アンモニア水 (NH_4OH) 希釈液と、沈殿剤として水酸化ナトリウム (NaOH) を用意する。以後、反応器に金属原料混合溶液、アンモニア水、水酸化ナトリウムをそれぞれ反応器の内部に投入する。次に、攪拌を行いながら約 20 時間反応を進行させる。以後、反応器内のスラリー溶液をろ過および高純度の蒸留水で洗浄後、24 時間乾燥して、第 2 ニッケル系水酸化物 ($\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.01}(\text{OH})_2$) 粉末を得る。得られた第 2 ニッケル系水酸化物粉末は平均粒径が約 $4.0 \mu\text{m}$ であり、BET 測定法によって測定される比表面積は約 $15 \text{m}^2/\text{g}$ である。

10

〔0127〕

〔酸化工程〕

得られた第 2 ニッケル系水酸化物と LiOH を $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn}) = 1.05$ を満足するように混合して焼成炉に投入し、酸素雰囲気下、 910°C で 8 時間第 2 熱処理を施す。以後、収得物を約 30 分間粉碎して、単粒子構造を有する多数の第 2 ニッケル系酸化物に分離／分散させる。得られた単粒子構造の第 2 ニッケル系酸化物 ($\text{LiNi}_{0.94}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$) の平均粒径は約 $3.7 \mu\text{m}$ である。

〔0128〕

3. コバルトコーティングおよび最終正極活物質の製造

第 1 ニッケル系酸化物と第 2 ニッケル系酸化物を 7 : 3 の重量比で混合し、その混合物と水の重量比を 1 : 1 として攪拌機で水洗浄を進行させ、 150°C で乾燥する。これに、ニッケル系酸化物の遷移金属 100 モル部に対して水酸化リチウム 5 モル部および酸化コバルト 2.5 モル部を追加的に混合して焼成炉に投入後、酸素雰囲気下、約 710°C で 15 時間第 3 熱処理を施す。以後、焼成炉を室温に冷却して、第 1 正極活物質と第 2 正極活物質とが混合された最終正極活物質を得る。

20

〔0129〕

最終正極活物質は、二次粒子形態の第 1 正極活物質と単粒子形態の第 2 正極活物質とが混合されており、それぞれはコバルトでコーティングされている。

〔0130〕

図 2 は、実施例 1 により製造された最終正極活物質において第 2 正極活物質に相当する粒子に対する走査電子顕微鏡写真である。図 2 を参照すれば、単粒子である第 2 正極活物質は表面に凹凸面と平坦面とが形成された状態であることを確認できる。

30

〔0131〕

4. 正極の製造

最終正極活物質 95 重量%、ポリビニリデンフルオライドバインダー 3 重量%および炭素ナノチューブ導電材 2 重量%を、N-メチルピロリドン溶媒中で混合して、正極活物質スラリーを製造する。アルミニウム集電体に前記正極活物質スラリーを塗布し、乾燥した後、圧延して正極を用意する。

〔0132〕

5. リチウム二次電池の製造

40

用意された正極とリチウム金属対極を用い、その間にポリエチレンポリプロピレン多層構造のセパレータを介在し、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを 50 : 50 の体積比で混合した溶媒に、1.0 M の LiPF_6 リチウム塩を添加した電解液を注入して、コインハーフセルを製造する。

〔0133〕

実施例 2

前記実施例 1 の「3. コバルトコーティングおよび最終正極活物質の製造」において、コバルトコーティングを湿式で進行させることを除けば、実施例 1 と同様の方法で正極活物質と正極および電池を製造する。コバルトコーティング工程は次の通りである。第 1 ニッケル系酸化物と第 2 ニッケル系酸化物を 7 : 3 の重量比で混合して、蒸留水に投入し、

50

混合しながら洗浄する。これに、ニッケル系酸化物の遷移金属 100 モル部に対して 2.5 モル部に相当する硫酸コバルト (CoSO_4) をゆっくり投入してコバルトコーティングを進行させる。また、水酸化ナトリウム (NaOH) をゆっくり投入する。以後、収得物を 150℃で 12 時間乾燥する。図 3 は、前記乾燥した物質中において単粒子に相当する第 2 ニッケル系酸化物に対する走査電子顕微鏡写真で、表面に凹凸面と平坦面とが形成されていることを確認できる。

【0134】

次に、乾燥した物質を焼成炉に投入後、酸素雰囲気下、約 710℃で 15 時間第 3 熱処理を施す。以後、焼成炉を室温に冷却して、第 1 正極活物質と第 2 正極活物質とが混合された最終正極活物質を得る。

【0135】

図 4 は、得られた最終正極活物質において単粒子の第 2 正極活物質に相当する粒子に対する走査電子顕微鏡である。図 4 を参照すれば、第 2 正極活物質の表面に凹凸面と平坦面とが形成されていることを確認できる。第 2 正極活物質の平均粒径は約 4 μm である。

【0136】

比較例 1

前記実施例 1 の「3. コバルトコーティングおよび最終正極活物質の製造」において、第 1 ニッケル系酸化物と第 2 ニッケル系酸化物とを混合した後、コバルトコーティングを進行させず、第 1 ニッケル系酸化物と第 2 ニッケル系酸化物に個別的にコバルトコーティングを進行させた後、混合する方法を用いることを除けば、実施例 1 と同様の方法で正極活物質と電池を製造する。

【0137】

コバルトコーティング工程は次の通りである。第 1 ニッケル系酸化物に、遷移金属 100 モル部に対して水酸化リチウム 5 モル部および酸化コバルト 3 モル部を混合して焼成炉に投入後、酸素雰囲気下、約 700℃で 15 時間第 3 熱処理を施し、焼成炉を室温に冷却して、第 1 正極活物質を得る。また、第 2 ニッケル系酸化物に、遷移金属 100 モル部に対して水酸化リチウム 5 モル部および酸化コバルト 3 モル部を混合して焼成炉に投入後、酸素雰囲気下、約 850℃で 15 時間第 3 熱処理を施し、焼成炉を室温に冷却して、第 2 正極活物質を得る。コバルトがコーティングされた第 1 正極活物質とコバルトがコーティングされた第 2 正極活物質を 7 : 3 の重量比で混合して、比較例 1 による最終正極活物質を用意する。

【0138】

図 5 は、比較例 1 により製造された第 2 正極活物質に対する走査電子顕微鏡写真である。図 5 を参照すれば、比較例 1 の第 2 正極活物質の表面は、凹凸が形成されず、滑らかで平坦であることを確認できる。

【0139】

比較例 2

比較例 1 において、第 2 ニッケル系酸化物に対する第 3 熱処理段階を、酸素雰囲気下、約 700℃で 15 時間進行させたことを除けば、比較例 1 と同様の方法で正極活物質および電池を製造する。

【0140】

図 6 は、比較例 2 により製造された第 2 正極活物質に対する走査電子顕微鏡写真である。図 6 を参照すれば、比較例 2 の第 2 正極活物質の表面は、凹凸が形成されず、滑らかで平坦であることを確認できる。

【0141】

評価例 1：第 2 正極活物質の表面粗さ評価

実施例 1、2 および比較例 1、2 で製造した正極活物質に対して、原子力顕微鏡を用いた表面粗さ測定器 (DME UHV AFM; scan speed 0.25 $\mu\text{m}/\text{s}$ 、non-contact mode range 250 nm $\times$ 250 nm) により、第 2 正極活物質の表面粗さを測定する。その結果を下記表 1 に示す。表 1 中、各数値の単位は

10

20

30

40

50

nmである。

【0142】

【表1】

	実施例1		実施例2		比較例1	比較例2
	凹凸面	平坦面	凹凸面	平坦面		
最大粗さ (R_{max})	35	12.0	23.8	10	6.7	10.1
平均粗さ (R_a)	3.35	1.7	2.0	1.2	0.73	0.99
二乗平均粗さ (R_q)	4.5	2.0	2.5	1.8	0.8	1.3

10

【0143】

評価例2：比表面積評価

実施例1および2と比較例1および2の正極活物質に対して比表面積を測定して、その結果を下記表2に示した。比表面積は、物理的吸着および化学的吸着現象およびBrunauer-Emmett-Teller (BET) 方法を用いて測定した。つまり、製造された活物質の重量を測定した後、この活物質の表面に窒素を吸着させて、吸着した窒素ガスの量を測定した後、BET計算式を用いて比表面積を求めた。

【0144】

【表2】

	BET比表面積 (m^2/g)
実施例1	0.3856
実施例2	0.3652
比較例1	0.2575
比較例2	0.2521

20

30

【0145】

表2を参照すれば、実施例1および実施例2の場合、第1正極活物質と第2正極活物質とを含む正極活物質全体の比表面積が、比較例に比べて上昇したことを確認できる。

【0146】

評価例3：表面のコバルト含有量評価

実施例1と比較例1で製造した正極活物質において単粒子の第2正極活物質の表面に対して走査電子顕微鏡-エネルギー分散型分光分析 (SEM-EDS) を行って、表面におけるニッケルおよびコバルト含有量に対するコバルトの含有量比率 (at%) を測定する。図7は、実施例1の第2正極活物質に対する走査電子顕微鏡写真であり、1番～4番位置におけるコバルトの含有量を測定し、その結果を下記表3に示す。図8は、比較例1の第2正極活物質に対する走査電子顕微鏡写真で、5番～8番位置におけるコバルト含有量を測定して、その結果を下記表4に示す。

40

【0147】

50

【表 3】

	位置	Co/(Ni+Co) (%)
実施例1	#1	19.4
	#2	60.2
	#3	40.7
	#4	52.9

10

【0148】

【表 4】

	位置	Co/(Ni+Co) (%)
比較例1	#5	8.9
	#6	15.5
	#7	12
	#8	8.6

20

【0149】

図7および表3を参照すれば、実施例1の場合、第2正極活物質におけるコバルト含有量が19.4at%水準であるコバルト含有量の低い面が存在し、コバルト含有量が40～60at%水準であるコバルト含有量の高い面が存在することが分かる。

【0150】

図8および表4を参照すれば、第1正極活物質と第2正極活物質に対して個別的にコバルトコーティングを進行させた比較例1の場合、第2正極活物質の表面のコバルト含有量は約8～16at%の範囲であり、結晶面間の差がほとんどないことが確認される。また、表面のコバルトコーティング含有量は実施例1に比べて低い範囲であることを確認できる。

30

【0151】

評価例4：充放電効率および寿命特性

実施例1および2と比較例1および2のコインハーフセルそれぞれを定電流（0.2C）および定電圧（4.25V、0.05C cut-off）条件で充電して充電容量を測定し、10分間休止し、定電流（0.2C）条件下で3.0Vになるまで放電して放電容量を測定する。充電容量に対する放電容量の比率を効率で示す。結果は下記表5に示した。

40

【0152】

また、初期充放電実施後、45℃、1Cで50回充放電を繰り返して50回目での放電容量を測定し、初期放電容量に対する50回目の放電容量の比率（%）を容量維持率、つまり、寿命特性として表5に示す。

【0153】

50

【表 5】

	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	効率(%)	50サイクルの容 量維持率(%, 45℃)
実施例1	238.3	211.6	88.8	95.2
実施例2	238.8	208.5	87.3	96.4
比較例1	236.2	203.8	86.3	93.5
比較例2	234.5	200.7	85.6	92.3

【0154】

前記表5を参照すれば、実施例1および2の場合、第1正極活物質と第2正極活物質に個別的にコバルトコーティングして焼成した比較例1および2に比べて、放電容量が増加し、充放電効率が改善され、高温寿命の特性も向上することを確認できる。

【0155】

第1正極活物質と第2正極活物質をすべてコバルトでコーティングしかつ、単粒子である第2正極活物質において一部の面にのみコバルトが効果的にコーティングされながら凹凸面が発生して比表面積が増加するなどの変化が現れ、このような正極活物質を適用した電池の場合、初期放電容量と充放電効率および寿命などの特性が向上することを確認できる。

【0156】

以上、好ましい実施例について詳細に説明したが、本発明の権利範囲はこれに限定されるものではなく、以下の特許請求の範囲で定義している基本概念を利用した当業者の様々な変形および改良形態も本発明の権利範囲に属する。

【符号の説明】

【0157】

- 100：リチウム二次電池

112：負極

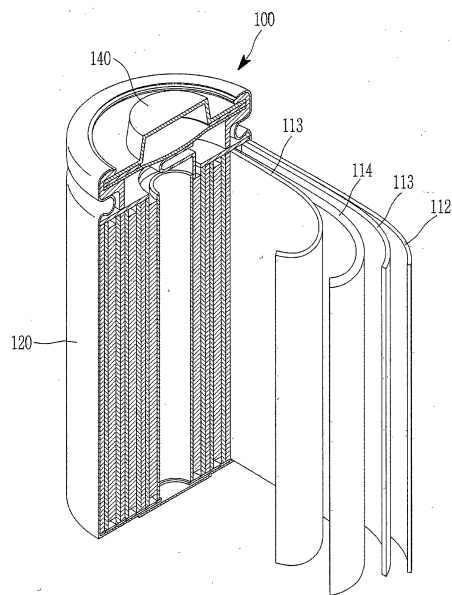
113：分離膜

114：正極

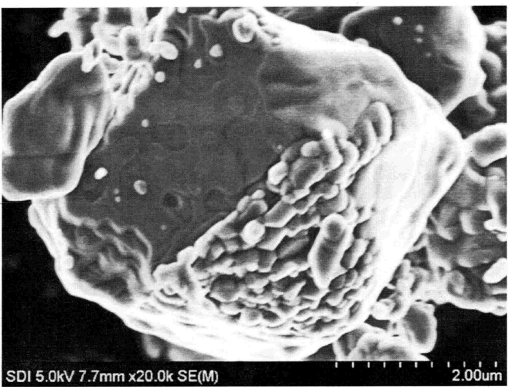
120：電池容器

140：密封部材

【図面】
【図 1】



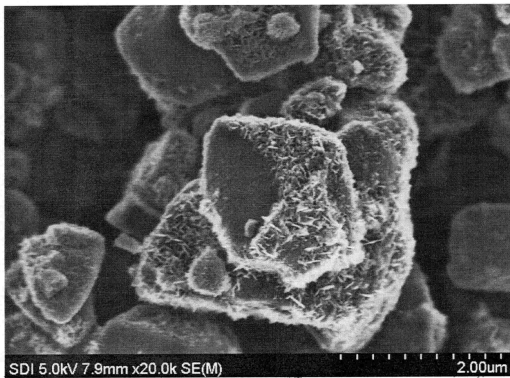
【図 2】



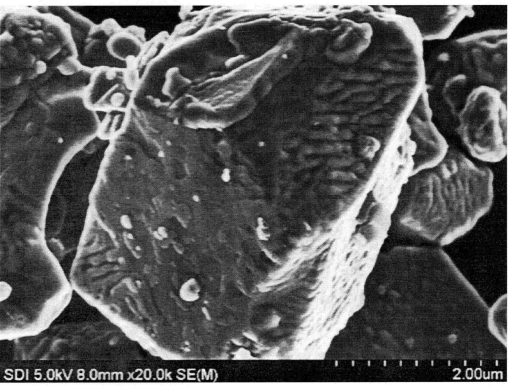
10

20

【図 3】



【図 4】

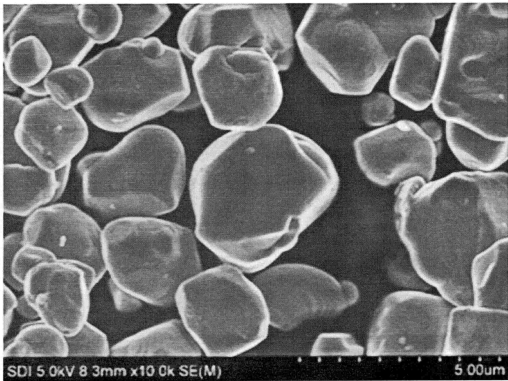


30

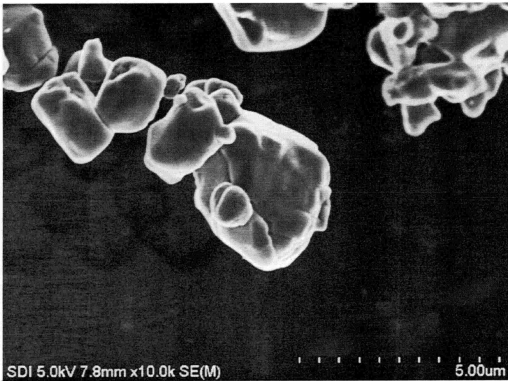
40

50

【図 5】

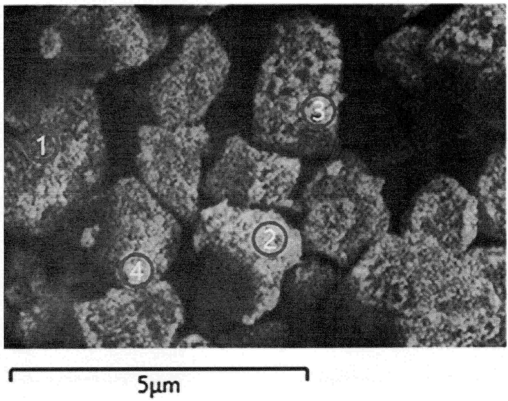


【図 6】

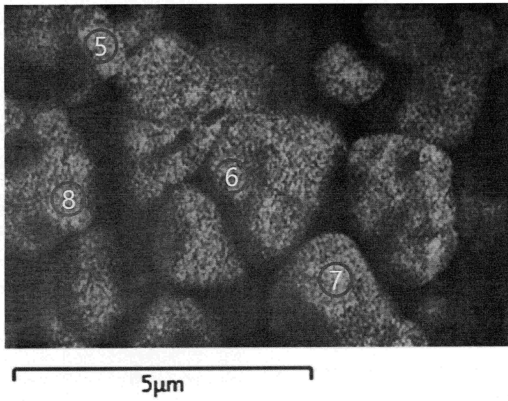


10

【図 7】



【図 8】



20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 張 錠洙
大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路150-20
- (72)発明者 吉 桐玄
大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路150-20
- (72)発明者 金 眞永
大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路150-20
- (72)発明者 沈 載賀
大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路150-20
- 審査官 山下 裕久
- (56)参考文献 特開2020-087879 (JP, A)
特開2020-072092 (JP, A)
国際公開第2021/125535 (WO, A1)
特開2021-095298 (JP, A)
特開2020-077611 (JP, A)
特表2021-508410 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01M 4/13-62
C01G 53/00