(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7217072号
(P7217072)

(45)発行日　令和5年2月2日(2023.2.2)

(24)登録日　令和5年1月25日(2023.1.25)

(51)国際特許分類		FI		
H01M	*4/62 (2006.01)*	H01M	4/62	Z
H01M	*4/131(2010.01)*	H01M	4/131	
H01M	*4/505(2010.01)*	H01M	4/505	
H01M	*4/525(2010.01)*	H01M	4/525	
H01M	*10/052(2010.01)*	H01M	10/052	

請求項の数　11　（全13頁）

(21)出願番号　特願2021-570213(P2021-570213)
(86)(22)出願日　令和2年8月18日(2020.8.18)
(65)公表番号　特表2022-534489(P2022-534489A)
(43)公表日　令和4年8月1日(2022.8.1)
(86)国際出願番号　PCT/KR2020/010968
(87)国際公開番号　WO2021/054620
(87)国際公開日　令和3年3月25日(2021.3.25)
審査請求日　令和3年11月25日(2021.11.25)
(31)優先権主張番号　10-2019-0116296
(32)優先日　令和1年9月20日(2019.9.20)
(33)優先権主張国・地域又は機関
韓国(KR)

(73)特許権者　521065355
エルジー エナジー ソリューション リミテッド
大韓民国 ソウル ヨンドゥンポーグ ヨイーデロ １０８ タワー１
(74)代理人　100188558
弁理士　飯田 雅人
(74)代理人　100110364
弁理士　実広 信哉
(72)発明者　ソン・チョル・イム
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン－グ・ムンジ－ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
(72)発明者　ミンチョル・チャン
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソ
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　二次電池用正極材に含まれる不可逆添加剤、これを含む正極材、および正極材を含む二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

二次電池用正極材に含まれる不可逆添加剤であって、

前記不可逆添加剤は、下記の化学式１で表される酸化物であり、

前記酸化物は、その結晶構造が三方晶系（ｔｒｉｇｏｎａｌ）である不可逆添加剤：

$Li_{2+a}Ni_{1-b}M_bO_{2+c}$　（１）

前記式中、－０．２≦ａ≦０．２、０≦ｂ＜０．５、０≦ｃ≦０．２であり、

前記Ｍは、Ｃｕ、Ｍｇ、Ｐｔ、Ａｌ、Ｃｏ、Ｐ、およびＢからなる群より選択される１種以上の元素である。

【請求項２】

前記酸化物は、空間群がＰ３－ｍ１に属する、請求項１に記載の不可逆添加剤。

【請求項３】

前記酸化物は、結晶格子はａ＝３．０９５４Å、ｃ＝５．０７００Å、γ＝１２０．００°である、請求項１または２に記載の不可逆添加剤。

【請求項４】

前記酸化物は、Li_2NiO_2である、請求項１から３のいずれか一項に記載の不可逆添加剤。

【請求項５】

請求項１から４のいずれか一項に記載の不可逆添加剤、および正極活物質を含む正極材。

【請求項６】

前記不可逆添加剤の含有量は、正極材の総重量対比、０．１重量％～１０重量％である、請求項５に記載の正極材。

【請求項７】

正極材が正極集電体上に塗布されている正極を含む二次電池であって、

前記正極材は、下記の化学式１で表される酸化物を含む不可逆添加剤、および正極活物質を含み、

前記不可逆添加剤は、三方晶系（ｔｒｉｇｏｎａｌ）を有し、二次電池の作動範囲が４．０Ｖ以上の範囲で単斜晶系（ｍｏｎｏｃｌｉｎｉｃ）へと可逆的構造に変換される二次電池：

$$Li_{2+a}Ni_{1-b}M_bO_{2+c} \quad (1)$$

前記式中、$-0.2 \leqq a \leqq 0.2$、$0 \leqq b < 0.5$、$0 \leqq c \leqq 0.2$であり、

前記Ｍは、Ｃｕ、Ｍｇ、Ｐｔ、Ａｌ、Ｃｏ、Ｐ、およびＢからなる群より選択される１種以上の元素である。

【請求項８】

前記不可逆添加剤が単斜晶系の結晶構造を有する時、Ｃ２／ｍの空間群に属する、請求項７に記載の二次電池。

【請求項９】

前記正極活物質は、下記の化学式２で表される酸化物を含む、請求項７または８に記載の二次電池：

$$Li(Ni_aCo_bMn_c)O_2 \quad (2)$$

前記式中、$0 < a < 1$、$0 < b < 1$、$0 < c < 1$、$a+b+c=1$である。

【請求項１０】

前記二次電池は、

前記正極；

負極活物質を含む負極材が負極集電体上に塗布されている負極；および

前記正極と負極との間に介在する分離膜；

を含む電極組立体が電池ケースに電解液と共に内蔵された構造である、請求項７から９のいずれか一項に記載の二次電池。

【請求項１１】

前記二次電池は、リチウム二次電池である、請求項７から１０のいずれか一項に記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

関連出願との相互参照

本出願は、２０１９年９月２０日付の韓国特許出願第１０－２０１９－０１１６２９６号に基づく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すべての内容は本明細書の一部として含まれる。

【０００２】

本発明は、不純物またはガスの発生を最小化できる二次電池用正極材に含まれる不可逆添加剤、これを含む正極材、および正極材を含む二次電池に関する。

【背景技術】

【０００３】

化石燃料使用の急激な増加によって代替エネルギー、クリーンエネルギーの使用に対する要求が増加しており、その一環として最も活発に研究されている分野が電気化学を利用した発電、蓄電分野である。

【０００４】

現在、このような電気化学的エネルギーを用いる電気化学素子の代表例として二次電池が挙げられ、ますますその使用領域が拡大する傾向にある。

【０００５】

最近は、携帯用コンピュータ、携帯用電話、カメラなどの携帯用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おり、そのような二次電池のうち、高いエネルギー密度と作動電位を示し、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に対して多くの研究が行われてきており、また、商用化されて幅広く用いられている。

【０００６】

また、環境問題への関心が大きくなるに伴い、大気汚染の主要原因の一つであるガソリン車両、ディーゼル車両などの化石燃料を使用する車両を代替できる電気自動車、ハイブリッド電気自動車などに関する研究が多く進められている。このような電気自動車、ハイブリッド電気自動車などの動力源としては、主にニッケル水素金属二次電池が用いられているが、高いエネルギー密度と放電電圧のリチウム二次電池を用いる研究が活発に進められており、一部商用化段階にある。

【０００７】

このようなリチウム二次電池の負極活物質としては炭素材料が主に使用されており、リチウム二次電池の正極活物質としてはリチウム遷移金属複合酸化物が用いられており、なかでも、作用電圧が高く容量特性に優れたＬｉＣｏＯ$_2$などのリチウムコバルト複合金属酸化物のほか、ＬｉＮｉＯ$_2$、ＬｉＭｎＯ$_2$、ＬｉＭｎ$_2$Ｏ$_4$またはＬｉＦｅＰＯ$_4$などの多様なリチウム遷移金属酸化物が開発されている。

【０００８】

一方、初期充放電時、Ｌｉイオンの消費によって、ＳＥＩ層の生成および正負極の不可逆性が発生する。

【０００９】

これによって、エネルギー密度が減少して、設計できる理論量を十分に使用できない問題がある。

【００１０】

このような問題を解決するために、正極材に不可逆添加剤を添加してリチウムイオンを補充していた。しかし、従来通常使用される不可逆添加剤であるＬｉ$_2$ＮｉＯ$_2$は斜方晶系（Ｏｒｔｈｏｒｈｏｍｂｉｃ）結晶構造を有し、Ｉｍｍｍの空間群に属していた。しかし、前記物質は、二次電池の初期充電後、作動電圧範囲で３段階の構造変化をしながら、不純物やガスの発生などをもたらす問題があった。

【００１１】

具体的には、前記物質は、３．０～３．５Ｖの範囲では斜方晶系（ｏｒｔｈｏｒｈｏｍｂｉｃ）の結晶構造を維持するが、Ｌｉの脱離により、３．５～４．０Ｖでは三方晶系（ｔｒｉｇｏｎａｌ）、３．５～４．２５Ｖでは単斜晶系（ｍｏｎｏｃｌｉｎｉｃ）へと３回の結晶構造の変化を経る。このような物質が分解されると、不純物の生成やガスの発生を起こしうる問題がある。

【００１２】

特に、斜方晶系の結晶構造を有する不可逆添加剤（Ｌｉ$_2$ＮｉＯ$_2$）は三方晶系に結晶構造が変化する時、予測しにくい副産物と、過剰なガスの発生が起こる。

【００１３】

したがって、上記の問題を解決して、初期充電にＬｉイオンを十分に発現させながらも、二次電池の作動電圧範囲内では不純物やガスの発生を起こさない技術に対する必要性が切実なのが現状である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１４】

本発明は、上記の問題を解決して、初期充電にＬｉイオンを提供して、不可逆を減少させながらも、二次電池の作動電圧範囲で不純物やガスの発生が最小化された不可逆添加剤を提供することを目的とする。

【００１５】

本発明はまた、前記不可逆添加剤を含む二次電池用正極材、そしてこれを含むことで、優れた電気化学的特性を示す二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１６】

本明細書および特許請求の範囲に使われた用語や単語は通常または辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は自らの発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適切に定義できるという原則に則り、本発明の技術的な思想に符合する意味と概念で解釈されなければならない。

【００１７】

以下、本発明の一実施形態による二次電池用正極材に含まれる不可逆添加剤、前記不可逆添加剤を含む正極材、そしてこれを含む二次電池について説明する。

【００１８】

本発明の一実施形態による二次電池用正極材に含まれる不可逆添加剤は、下記の化学式１で表される酸化物であり、前記酸化物は、その結晶構造が三方晶系（ｔｒｉｇｏｎａｌ）である。

【００１９】

$$Li_{2+a}Ni_{1-b}M_bO_{2+c} \quad (1)$$

前記式中、$-0.2 \leqq a \leqq 0.2$、$0 \leqq b < 0.5$、$0 \leqq c \leqq 0.2$であり、

前記Ｍは、Ｃｕ、Ｍｇ、Ｐｔ、Ａｌ、Ｃｏ、Ｐ、およびＢからなる群より選択される１種以上の元素である。

【００２０】

これに関連し、従来は、前記化学式を有する酸化物は、リチウム原料物質、ニッケル原料物質および元素Ｍの原料物質を混合した後、熱処理することによって製造した。

【００２１】

このように一般的な原料物質の混合および熱処理を処理した時、前記酸化物は、最も安定した形態である斜方晶系（ｏｒｔｈｏｒｈｏｍｂｉｃ）の結晶構造を有する物質で製造され、これにより、従来は、前記不可逆添加剤として、前記斜方晶系の結晶構造を有する酸化物が添加された。

【００２２】

しかし、本出願の発明者らが深い研究を繰り返した末に、このような結晶構造を有する物質を添加する場合には、二次電池の作動電圧範囲で、不純物や、ガスの発生を起こして、サイクルが進行するほど電池性能が急激に低下する問題があることを見出し、その原因が、上記で述べたように、３段階の結晶構造の変化を経ることによることを確認し、そこで、前記化学式１で表される酸化物を最初から三方晶系の結晶構造を有する物質として添加すれば、二次電池の作動電圧範囲内で二次電池の電圧に応じて、三方晶系と単斜晶系の結晶構造を可逆的に維持できることを突き止めた。

【００２３】

一方、前記二次電池内で電圧に応じて構造が変化する場合、三方晶系の結晶構造を有するものは$LiNiO_2$になり前記結晶構造を有するようになる。

【００２４】

しかし、本発明によれば、前記不可逆添加剤は、前記化学式１で表されているように、Ｌｉが遷移金属に対してモル比率約２倍の過剰リチウム化された酸化物である。より詳しくは、前記不可逆添加剤は、Li_2NiO_2であってもよい。

【００２５】

また、前記不可逆添加剤は、詳しくは、空間群がＰ３－ｍ１に属することができ、より詳しくは、前記酸化物の結晶格子がａ＝３．０９５４Å、ｃ＝５．０７００Å、γ＝１２０．００°であってもよい。

【００２６】

このような物質は、$LiNiO_2$をＬｉ＋ベンゾフェノン（ｂｅｎｚｏｐｈｅｎｏｎｅ

）－と混合し、ＴＨＦ下で反応させて結晶性が弱い三方晶系のLi_2NiO_2を得た後、これを不活性雰囲気下で熱処理することによって結晶性の高い三方晶系のLi_2NiO_2を得る方法で製造される。

【００２７】

前記ＴＨＦ下での反応は、具体的には、前記混合物を撹拌し、ろ過し、乾燥したＴＨＦ下で洗浄した後、真空下で乾燥することによって、行われる。

【００２８】

前記熱処理は、不活性雰囲気下において、２００～４００℃で１０時間～２４時間行われる。

【００２９】

前記不活性雰囲気は、ヘリウム、またはアルゴン雰囲気であってもよいし、前記気体を流しながら熱処理が行われる。

【００３０】

また、前記熱処理時の温度および時間範囲内で製造されてこそ、ＴＨＦ下で反応して形成された三方晶系のLi_2NiO_2を結晶構造に変化を与えることなく、結晶性だけを向上させることができる。過度に温度が低かったり、時間が短ければ、結晶性が十分に向上せず、過度に温度が高かったり、時間が長ければ、結晶構造自体に変化を与えることがあるので、望ましくない。

【００３１】

前記$LiNiO_2$は、一般に従来知られた製造方法で製造できる。

【００３２】

例えば、リチウム原料物質と、ニッケル原料物質とを前記組成比を満たすモル比で混合し熱処理することによって製造される。

【００３３】

前記熱処理は、空気雰囲気下において、６５０～８００℃で１２時間～３６時間行われる。湿式の場合、乾燥過程をさらに含むことができる。

【００３４】

前記熱処理時の温度および時間範囲内で製造されてこそ、リチウム原料物質とニッケル原料物質との反応が十分に起こり、未反応物質を最小化させることができる。

【００３５】

前記リチウム原料物質は、リチウム含有酸化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、ハライド、水酸化物またはオキシ水酸化物などが使用可能であり、具体的には、Li_2CO_3、$LiNO_3$、$LiNO_2$、ＬｉＯＨ、$LiOH \cdot H_2O$、ＬｉＨ、ＬｉＦ、ＬｉＣｌ、ＬｉＢｒ、ＬｉＩ、CH_3COOLi、Li_2O、Li_2SO_4、CH_3COOLi、または$Li_3C_6H_5O_7$などが挙げられる。これらのいずれか１つまたは２以上の混合物が使用可能である。

【００３６】

前記ニッケル原料物質は、ニッケル含有酸化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、ハライド、水酸化物またはオキシ水酸化物などが使用可能であり、具体的には、ＮｉＯ、$Ni(NO_3)_2$、$LiNO_2$、$NiSO_4$、$Ni(OH)_2$などが挙げられる。これらのいずれか１つまたは２以上の混合物が使用可能である。

【００３７】

このような結晶構造の不可逆添加剤は、リチウム過剰で、初期充電で十分なＬｉを提供して、不可逆性の問題を解決できながらも、作動電圧範囲内での結晶構造の変化段階を低減することによって、過剰なＬｉイオンの脱離による不純物やガスの発生といった付随的に付いてくる問題を最小化することができる。

【００３８】

一方、本発明の一実施形態によれば、前記不可逆添加剤、および正極活物質を含む正極材が提供される。

【００３９】

この時、前記不可逆添加剤の含有量は、正極材の総重量対比、０．１重量％～１０重量％、詳しくは１重量％～５重量％、より詳しくは１重量％～３重量％であってもよい。

【００４０】

前記範囲を外れて、０．１重量％より小さい場合、不可逆添加剤を追加することによる負極効率の補償効果を得ることができず、１０重量％を超える場合には、不純物や、ガスの発生などによる電極の体積膨張、寿命劣化などの問題をもたらすことがある。

【００４１】

また、本発明の一実施形態によれば、

正極材が正極集電体上に塗布されている正極を含む二次電池であって、

前記正極材は、下記の化学式１で表される酸化物を含む不可逆添加剤、および正極活物質を含み、

前記不可逆添加剤は、三方晶系（ｔｒｉｇｏｎａｌ）を有し、二次電池の作動範囲が４．０Ｖ以上の範囲で単斜晶系（ｍｏｎｏｃｌｉｎｉｃ）へと可逆的構造に変換される二次電池が提供される。

【００４２】

$$Li_{2+a}Ni_{1-b}M_bO_{2+c} \quad (1)$$

前記式中、$-0.2 \leqq a \leqq 0.2$、$0 \leqq b < 0.5$、$0 \leqq c \leqq 0.2$であり、

前記Ｍは、Ｃｕ、Ｍｇ、Ｐｔ、Ａｌ、Ｃｏ、Ｐ、およびＢからなる群より選択される１種以上の元素である。

【００４３】

上記で説明したように、リチウムニッケル酸化物の不可逆添加剤は、二次電池の作動電圧範囲で結晶構造が変化し、これは、本発明による不可逆添加剤を使用する時も類似している。

【００４４】

したがって、本発明により、三方晶系の結晶構造を有する化学式１で表される酸化物を不可逆添加剤として添加しても、前記酸化物は、二次電池の作動電圧範囲で、Ｌｉイオンの挿入、脱離により、単斜晶系に結晶構造が変化できる。

【００４５】

言い換えれば、本発明による不可逆添加剤は、三方晶系の結晶構造形態で、正極材に添加されて、二次電池の作動電圧範囲内で単斜晶系と可逆的に変換できる。

【００４６】

この時、単斜晶系の結晶構造を有する酸化物は、詳しくは、Ｃ２／ｍの空間群に属することができる。

【００４７】

一方、前記正極材に含まれる正極活物質は、例えば、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMnO_2$、$LiMn_2O_2$、$Li(Ni_aCo_bMn_c)O_2$（$0<a<1$、$0<b<1$、$0<c<1$、$a+b+c=1$）、$LiNi_{1-d}Co_dO_2$、$LiCo_{1-d}Mn_dO_2$、$LiNi_{1-d}Mn_dO_2$（$0 \leqq d<1$）、$Li(Ni_aCo_bMn_c)O_4$（$0<a<2$、$0<b<2$、$0<c<2$、$a+b+c=2$）、$LiMn_{2-e}Ni_eO_4$、$LiMn_{2-e}Co_eO_4$（$0<e<2$）、$LiCoPO_4$、または$LiFePO_4$などが挙げられ、これらのいずれか１つまたは２以上の混合物が使用可能である。

【００４８】

このうち、詳しくは、化学式２で表される酸化物を含むことができる。

【００４９】

$$Li(Ni_aCo_bMn_c)O_2 \quad (2)$$

前記式中、$0<a<1$、$0<b<1$、$0<c<1$、$a+b+c=1$である。

【００５０】

前記化学式２の酸化物は、二次電池の作動電圧範囲でＬｉイオンが脱離、挿入されるにつれ、結晶構造が六方晶系（ｈｅｘａｇｏｎａｌ）から単斜晶系に容易に変化するので、作動範囲で本発明の不可逆添加剤のような構造を有することができることから、本発明に

よる不可逆添加剤の使用にさらに効果的である。

【００５１】

より詳しくは、前記化学式２で表される酸化物を正極活物質の全体重量を基準として８０重量％以上含むことができる。

【００５２】

前記正極材はさらに、正極活物質および不可逆添加剤のほか、導電材、バインダー、および充填剤などをさらに含むことができる。

【００５３】

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、化学変化をもたら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。具体例としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック、炭素繊維などの炭素系物質；天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；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、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー；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導電性高分子などが挙げられ、これらの１種単独または２種以上の混合物が使用できる。前記導電材は、正極材の総重量に対して１重量％～３０重量％含まれる。

【００５４】

前記バインダーは、正極活物質粒子間の付着および正極活物質と集電体との接着力を向上させる役割を果たす。具体例としては、ポリビニリデンフルオライド（ＰＶＤＦ）、ビニリデンフルオライド－ヘキサフルオロプロピレンコポリマー（ＰＶＤＦ－ｃｏ－ＨＦＰ）、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル（ｐｏｌｙａｃｒｙｌｏｎｉｔｒｉｌｅ）、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、デンプン、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、エチレン－プロピレン－ジエンポリマー（ＥＰＤＭ）、スルホン化－ＥＰＤＭ、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、フッ素ゴム、またはこれらの多様な共重合体などが挙げられ、これらの１種単独または２種以上の混合物が使用できる。前記バインダーは、正極材の総重量に対して１重量％～３０重量％含まれる。

【００５５】

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特に限定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使用できる。また、前記正極集電体は、３μｍ～５００μｍ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、箔、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体などの多様な形態で使用可能である。

【００５６】

一方、前記二次電池は、前記正極；

負極活物質を含む負極材が負極集電体上に塗布されている負極；および

前記正極と負極との間に介在する分離膜；

を含む電極組立体が電池ケースに電解液と共に内蔵された構造であってもよい。

【００５７】

詳しくは、前記二次電池は、リチウム二次電池であってもよい。

【００５８】

前記負極も、負極活物質を含む負極材が負極集電体上に塗布される形態に製造され、前記負極材は同じく、負極活物質と共に、上記で説明したような導電材およびバインダーをさらに含むことができる。

【００５９】

前記負極活物質は、リチウムの可逆的な挿入および脱離可能な化合物が使用できる。具体例としては、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；Ｓ

ｉ、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な、リチウムをドープおよび脱ドープ可能な金属酸化物；またはＳｉ－Ｃ複合体またはＳｎ－Ｃ複合体のような、前記金属質化合物と炭素質材料とを含む複合物などが挙げられ、これらのいずれか１つまたは２以上の混合物が使用できる。また、前記負極活物質として金属リチウム薄膜が使用されてもよい。なお、炭素材料は、低結晶性炭素および高結晶性炭素などがすべて使用可能である。低結晶性炭素としては、軟化炭素（ｓｏｆｔ　ｃａｒｂｏｎ）および硬化炭素（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）、メソ相ピッチ系炭素繊維（ｍｅｓｏｐｈａｓｅ　ｐｉｔｃｈ　ｂａｓｅｄ　ｃａｒｂｏｎ　ｆｉｂｅｒ）、メソ炭素微小球体（ｍｅｓｏ－ｃａｒｂｏｎ　ｍｉｃｒｏｂｅａｄｓ）、メソ相ピッチ（Ｍｅｓｏｐｈａｓｅ　ｐｉｔｃｈｅｓ）およ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。

【００６０】

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限定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使用できる。また、前記負極集電体は、通常３μｍ～５００μｍ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、箔、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体などの多様な形態で使用可能である。

【００６１】

前記分離膜は、負極と正極を分離し、リチウムイオンの移動通路を提供するもので、通常リチウム二次電池における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かつ電解液含湿能力に優れていることが好ましい。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／ヘキセン共重合体およびエチレン／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が使用できる。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もよい。なお、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用いられてもよいし、選択的に単層または多層構造で使用可能である。

【００６２】

また、本発明で使用される電解液としては、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、ゲル状高分子電解質、固体無機電解質、溶融型無機電解質などが挙げられ、これらに限定されるものではない。

【００６３】

具体的には、前記電解液は、有機溶媒およびリチウム塩を含むことができる。

【００６４】

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が移動可能な媒質の役割を果たすものであれば、特別な制限なく使用可能である。具体的には、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（ｔｅｔｒａｈｙｄ

ｒｏｆｕｒａｎ）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（ｄｉｍｅｔｈｙｌｃａｒｂｏｎａｔｅ、ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（ｄｉｅｔｈｙｌｃａｒｂｏｎａｔｅ、ＤＥＣ）、エチルメチルカーボネート（ｅｔｈｙｌｍｅｔｈｙｌｃａｒｂｏｎａｔｅ、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、Ｃ２～Ｃ２０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）類などが使用できる。なかでも、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られる高いイオン伝導度およ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、低粘度の線状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～約１：９の体積比で混合して使用する方が、電解液の性能が優れたものになり得る。

【００６５】

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可能である。具体的には、前記リチウム塩は、$LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAlO_4$、$LiAlCl_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiN(C_2F_5SO_3)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、ＬｉＣｌ、ＬｉＩ、または$LiB(C_2O_4)_2$などが使用できる。前記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。

【００６６】

前記電解液には、前記構成成分以外にも、電池の寿命特性の向上、電池容量の減少抑制、電池の放電容量の向上などを目的として、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－グリム（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。この時、前記添加剤は、電解液の総重量に対して０．１重量％～５重量％含まれる。

【００６７】

上記のように、本発明によるリチウム二次電池は、携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラなどの携帯用機器、およ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においてデバイス電源として利用可能である。

【発明の効果】

【００６８】

本発明による不可逆添加剤は、前記化学式１で表される酸化物であって、三方晶系の結晶構造を有することによって、二次電池の作動電圧範囲で、過剰なＬｉイオンの脱離による不純物や、ガスの発生問題を顕著に減少させることができることから、これを含む正極材を用いて製造されたリチウム二次電池は、効果的に、不可逆を補償しながらも、より優れた電気化学的特性および寿命特性を示すことができる。

【図面の簡単な説明】

【００６９】
【図１】実験例１による比較例１のＸＲＤ測定結果を示すグラフである；
【図２】実験例１による実施例１のＸＲＤ測定結果を示すグラフである。
【発明を実施するための形態】
【００７０】
以下、本発明の属する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本発明の実施例について詳細に説明する。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例に限定されない。
【００７１】
＜比較例１＞
Li_2O ２２．９ｇ、ＮｉＯ ３０ｇを（モル比１：１）混合した後、N_2雰囲気下において、摂氏６８５度で１８時間熱処理した後、結果の反応物を冷却して不可逆添加剤粒子Li_2NiO_2を得た。
【００７２】
＜実験例１＞
$LiNiO_2$と１．５M超過のLi^+ベンゾフェノン（ｂｅｎｚｏｐｈｅｎｏｎｅ）－をテトラヒドロフラン（ＴＨＦ：ｔｅｔｒａｈｙｄｒｏｆｕｒａｎ）下において、不活性雰囲気で反応させた。
【００７３】
具体的には、前記物質の混合物を１日間撹拌し、混合粉末をろ過した。得られた混合粉末を乾燥したＴＨＦで洗浄し、真空下で乾燥して、三方晶系のLi_2NiO_2と、$LiNiO_2$とが少量混合された予備粉末を得た。
【００７４】
以後、予備粉末を２２５℃で１４時間、乾燥ヘリウムの流れ下で熱処理して、結晶性が向上した三方晶系構造を有するLi_2NiO_2粉末を得た。
【００７５】
＜実験例１＞
前記比較例１および実施例１で製造した不可逆添加剤粒子２ｇをそれぞれサンプルとして採取して、これに対してＸＲＤ分析を行い、その結果を図１および図２に示した。
【００７６】
ＸＲＤ分析はＢｒｕｋｅｒ ＸＲＤ Ｄ４装置で測定し、Ｃｕソースターゲット（ｓｏｕｒｃｅ ｔａｒｇｅｔ）を用い、０．０２ステップ（ｓｔｅｐ）で１０度から８０度まで実験した。
【００７７】
図１および図２を参照すれば、比較例１および実施例１により異なる構造のLi_2NiO_2が形成されることが分かる。
【００７８】
具体的には、比較例１は斜方晶系構造に、実施例１は三方晶系構造に形成されることが分かる。
【００７９】
＜比較例２および実施例２＞
前記比較例１および実施例１で製造された不可逆添加剤を用いて、下記の方法で正極およびリチウム二次電池を製造した。
【００８０】
詳しくは、前記比較例１、および実施例１で製造した不可逆添加剤、正極活物質として$LiNi_{0.4}Mn_{0.3}Co_{0.3}O_2$、カーボンブラック導電材およびＰＶｄＦバインダーをＮ－メチルピロリドン溶媒中にて重量比４．６：８７．９：３．５：４の比率で混合して正極スラリーを製造し、これをアルミニウム集電体に塗布した後、乾燥圧延して正極を製造した。
【００８１】

また、負極活物質としてＳｉＯが１０重量％で混合された人造黒鉛であるメソ炭素微小球体（ＭＣＭＢ：ｍｅｓｏｃａｒｂｏｎ　ｍｉｃｒｏｂｅａｄ）、カーボンブラック導電材およびＰＶｄＦバインダーをＮ－メチルピロリドン溶媒中にて重量比９０：５：５の比率で混合して負極形成用組成物を製造し、これを銅集電体に塗布して負極を製造した。

【００８２】

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分離膜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。この時、電解液は、エチレンカーボネート／ジメチルカーボネート／エチルメチルカーボネート（ＥＣ／ＤＭＣ／ＥＭＣの混合体積比＝３／４／３）からなる有機溶媒に１．１５Ｍ濃度のリチウムヘキサフルオロホスフェート（$LiPF_6$）を溶解させて製造した。

【００８３】

＜実験例２＞

前記実施例１および比較例１で製造した不可逆添加剤粒子２ｇをそれぞれサンプルとして採取して、これらの酸素形成エネルギーを測定して、その結果を下記表１に示した。

【００８４】

具体的には、酸素形成エネルギーの計算は、ＤＦＴ（ｄｅｎｓｉｔｙ　ｆｕｎｃｔｉｏｎａｌ　ｔｈｅｏｒｙ）計算、ＰＢＥ　ｆｕｎｃｔｉｏｎａｌ　ＰＡＷ＿ＰＢＥ　ｐｓｅｕｄｏｐｏｔｅｎｔｉａｌ　Ｈｕｂｂａｒｄ　Ｕ　ｔｅｒｍ　ｆｏｒ　Ｎｉ＝６．２ｅＶ、カットオフエネルギー（Ｃｕｔ－ｏｆｆ　ｅｎｅｒｇｙ）＝５２０ｅＶ、計算モデル：$Li_{48}Cu_{24}O_{48}$原子を有するスーパーセル（ｓｕｐｅｒｃｅｌｌ　ｗｉｔｈ　$Li_{48}Ni_{24}O_{48}$　ａｔｏｍｓ）、酸素空孔（Ｏｘｙｇｅｎ　ｖａｃａｎｃｙ）（ＶＯ）生成濃度＝１／４８（～２．１ａｔ．％）O_2ガス（ｇａｓ）に対する計算値を基準とした（Ｏリッチ（ｒｉｃｈ）環境）。

【００８５】

【表１】

	酸素(V_0)形成エネルギー(eV)
比較例1	4.56
実施例1	5.63

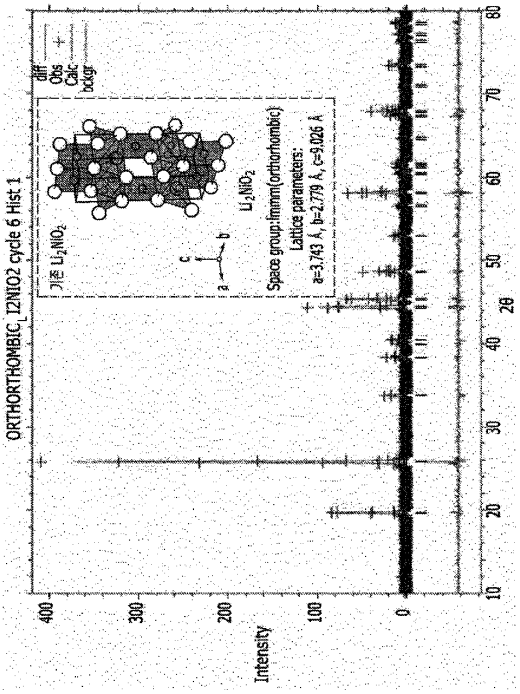
【００８６】

前記表１を参照すれば、比較例１の斜方晶系よりも、実施例１の三方晶系不可逆添加剤のエネルギーが高いことからみて、充放電時、Ｌｉイオンのインターカレーション（ｉｎｔｅｒｃａｌａｔｉｏｎ）における構造変化において斜方晶系より強固な構造をなすものと推定される。したがって、実施例２および比較例２のように正極に使用する場合、三方晶系不可逆添加剤が斜方晶系不可逆添加剤よりは副反応を起こさないことが予想される。

【図面】

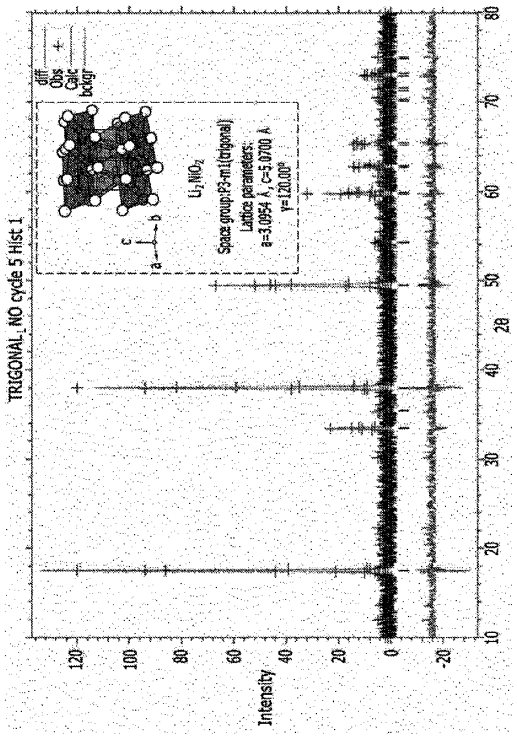
【図１】

【도 1】


ORTHORTHOMBIC_I2/N1O2 cycle 6 Hist 1
diff
Obs
Calc
bckgr
기존 Li_2NiO_2
Li_2NiO_2
Space group:Immm(orthorhombic)
Lattice parameters:
a=3.743 Å, b=2.779 Å, c=9.026 Å
c
a
b
Intensity
2θ

【図２】

【도 2】


TRIGONAL_NO cycle 5 Hist 1
diff
Obs
Calc
bckgr
Li_2NiO_2
Space group:P3-m1(trigonal)
Lattice parameters:
a=3.0954 Å, c=3.0700 Å
γ=120.00°
c
a
b
Intensity
2θ

フロントページの続き

ン－グ・ムンジ－ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
(72)発明者　インソン・オム
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン－グ・ムンジ－ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
(72)発明者　ヒ・チャン・ユン
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン－グ・ムンジ－ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官　冨士 美香
(56)参考文献　韓国公開特許第２０１９－００７９５３４（ＫＲ，Ａ）
(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ　４／６２
Ｈ０１Ｍ　４／１３１
Ｈ０１Ｍ　４／５０５
Ｈ０１Ｍ　４／５２５
Ｈ０１Ｍ　１０／０５２