

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-234814

(P2012-234814A)

(43) 公開日 平成24年11月29日(2012.11.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/485 (2010.01)	H O 1 M 4/48 1 O 2	4 G O 4 8
C O 1 G 45/00 (2006.01)	C O 1 G 45/00	5 H O 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2012-103049 (P2012-103049)	(71) 出願人	502411241
(22) 出願日	平成24年4月27日 (2012.4.27)		サムスンコーニング精密素材株式会社
(31) 優先権主張番号	10-2011-0041388		S a m s u n g C o r n i n g P r e
(32) 優先日	平成23年5月2日 (2011.5.2)		c i s i o n M a t e r i a l s C o
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		. , L t d .
			大韓民国慶尚北道龜尾市眞坪洞644-1
			番地
			644-1 J i n p y e o n g - d o n
			g , G u m i - s i , G y e o n g s a
			n g b u k - d o 730-360, K o
			r e a
		(74) 代理人	100083806
			弁理士 三好 秀和
		(74) 代理人	100095500
			弁理士 伊藤 正和
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法、これによって製造された正極活物質及びこれを含むリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】副産物である LiOH 又は Li_2CO_3 の含量が減少されたリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法を提供する。

【解決手段】第1のリチウム含有化合物と金属酸化物を混合して混合物を得る段階と、炉の内部に第2のリチウム含有化合物の粉末を散布する段階と、前記混合物を炉で熱処理する段階と、を含み、前記炉の内部に散布する第2のリチウム含有化合物の熱分解温度は、前記金属酸化物と混合する第1のリチウム含有化合物の熱分解温度より低いことを特徴とする正極活物質の製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 のリチウム含有化合物と金属酸化物を混合して混合物を得る段階と、
炉の内部に第 2 のリチウム含有化合物の粉末を散布する段階と、

前記混合物を炉で熱処理する段階と、を含み、前記炉の内部に散布する第 2 のリチウム含有化合物の熱分解温度は、前記金属酸化物と混合する第 1 のリチウム含有化合物の熱分解温度より低いことを特徴とする正極活物質の製造方法。

【請求項 2】

前記第 1 のリチウム含有化合物及び第 2 のリチウム含有化合物は、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム及び酢酸リチウムで構成される群から選択された 2 種以上のリチウム含有化合物の組合せであることを特徴とする請求項 1 に記載の正極活物質の製造方法。

10

【請求項 3】

前記第 2 のリチウム含有化合物の粉末の量は、前記金属酸化物と混合した第 1 のリチウム含有化合物 100 重量部当たり 0.5 乃至 1.5 重量部であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 4】

前記熱処理段階は、700～1000℃で10時間乃至30時間の間行われることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 5】

20

請求項 1 乃至請求項 4 のうち、いずれか一つの項による製造方法によって製造されたリチウムイオン二次電池用正極活物質。

【請求項 6】

請求項 1 乃至請求項 4 のうち、いずれか一つの項による製造方法によって製造された正極活物質を含む正極、負極、分離膜及び有機電解質を含むリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、 Li_2CO_3 及び LiOH などの副産物の生成が最小化され、電池の寿命特性と安定性を向上させることができるリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法、前記製造方法によって製造されたリチウムイオン二次電池用正極活物質及び前記正極活物質を含むリチウムイオン二次電池に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

最近、携帯電話、カムコーダ及びノートパソコンのような携帯用電子機器の発達及び小型化、軽量化の要求に伴って、これらの電力源として使用されるリチウムイオン二次電池の高容量、長寿命、高安全性などの特性の向上が要求されている。また、車両の電気化に対する関心が高まっており、電気自動車の電力源としてリチウムイオン二次電池が強力な代案として浮上している。

40

【0003】

リチウムイオン二次電池は、一般的にリチウムイオンの挿入及び離脱が可能な正極及び負極、正極と負極との物理的な接触を防止する分離膜、リチウムイオンを伝達する有機電解液又は高分子電解液で形成される。リチウムイオン二次電池は、正極及び負極でリチウムイオンが挿入／離脱される際、電気化学的酸化、還元反応によって電気エネルギーを生成する。

【0004】

一般的な正極の製造方法において、原料であるリチウム含有化合物と金属酸化物を混合して熱処理し、正極活物質を合成する。次に、正極活物質を溶媒中で P V D F 樹脂のようなバインダなどと混合してスラリを形成する。このスラリを、アルミニウム箔のような

50

正極集電体の両面に塗布した後、乾燥させて正極を得る。

【0005】

前記製造過程において、高温での熱処理の際、リチウムイオンの揮発によって正極活物質のうちリチウムの量が多少足りなくなることへ備え、リチウム含有化合物を金属酸化物に比べ過量に混合してモル比を制御する。このような理由で、過量に入れておいたリチウム化合物は、大部分金属酸化物内に拡散されて一部は揮発され、残りの一部は金属結晶格子内に拡散できず金属酸化物の表面に残り、か焼工程の途中に発生される H_2O と O_2 によって $LiOH$ 、 $LiHCO_3$ 、 Li_2CO_3 などの副産物を生成するようになる。

【0006】

また、正極活物質であるリチウム金属酸化物内にリチウムイオンが挿入されておらずイオン状態で存在する場合、充放電が重なることに連れ、過量のリチウムイオンが結晶構造内から離脱、又は結晶構造内に挿入できずイオン状態で残り、これが溶解又は析出されて樹枝状(dendrite)形態に成長するようになり、電池の内部における短絡の原因となって電池の寿命及び安定性に問題が生じる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

前記問題点を解決するため、本発明の目的は、副産物である $LiOH$ 又は Li_2CO_3 の含量が減少されたリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法を提供する。

また、本発明は、前記製造方法から製造された正極活物質及び前記正極活物質を含む安定性及び寿命特性が向上されたリチウムイオン二次電池を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

前記目的を達成するため、本発明は、第1のリチウム含有化合物と金属酸化物を混合して混合物を得る段階と、炉の内部に第2のリチウム含有化合物の粉末を散布する段階と、前記混合物を炉で熱処理する段階と、を含み、前記炉の内部に散布する第2のリチウム含有化合物の熱分解温度は、前記金属酸化物と混合する第1のリチウム含有化合物の熱分解温度より低いことを特徴とする正極活物質の製造方法を提供する。

本発明の一実施例において、前記第1のリチウム含有化合物及び第2のリチウム含有化合物は、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム及び酢酸リチウムで構成された群から選択された二種以上のリチウム含有化合物の組合せであってもよい。

本発明の一実施例において、前記第2のリチウム含有化合物の粉末の量は、前記金属酸化物と混合された第1のリチウム含有化合物100重量部当たり0.5重量部乃至1.5重量部であってもよい。

本発明の一実施例において、前記熱処理段階は、700～1000℃で10時間乃至30時間の間行われてもよい。

本発明はまた、本発明の製造方法によって製造されたリチウムイオン二次電池用正極活物質を提供する。

本発明はまた、本発明の製造方法によって製造された正極活物質を含む正極、負極、分離膜及び有機電解質を含むリチウムイオン二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0009】

本発明によると、 $LiOH$ 又は Li_2CO_3 などの副産物の量が減少されてこれらの分解による酸素の発生がなく、高温における長時間の充放電テストの後にも電池内部の圧力に変化がなく、デンドライトが形成されないため、電池の安定性及び寿命特性を向上させることができる正極活物質を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明は、第1のリチウム含有化合物と金属酸化物を混合して混合物を得る段階と、炉の内部に第2のリチウム含有化合物の粉末を散布する段階と、前記混合物を炉で熱処理

10

20

30

40

50

する段階と、を含み、前記炉の内部に散布する第2のリチウム含有化合物の熱分解温度は、前記金属酸化物と混合する第1のリチウム含有化合物の熱分解温度より低いことを特徴とする正極活物質の製造方法を提供する。

【0011】

前記第1及び第2のリチウム含有化合物は、リチウムイオン二次電池用正極活物質に通常的に使用されるものから上記熱分解温度の要件を満たす組合せを使用することができる。好ましくは、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム及び酢酸リチウムで構成される群から選択された2種以上のリチウム含有化合物の組合せであり、例えば、第1のリチウム含有化合物として炭酸リチウムを、第2のリチウム含有化合物として水酸化リチウムを使用することができる。第1及び第2のリチウム含有化合物が、夫々、2種以上のリチウム含有化合物の混合物であってもよい。

10

【0012】

前記金属酸化物もまた、リチウムイオン二次電池用正極活物質に通常的に使用されているものを使用してもよく、例えば、 NiCO_3 、 NiO 、 CoCO_3 、 Co_3O_4 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 などを使用してもよい。

【0013】

本発明の正極活物質の製造方法は、炉の内部に原料である第1のリチウム含有化合物の熱分解温度より低い熱分解温度を有する第2のリチウム化合物の粉末を散布する段階を含む。正極活物質の原料として使用する第1のリチウム含有化合物より熱分解温度が低い第2のリチウム含有化合物の粉末を炉の内部に散布すると、炉の内部に散布された第2のリチウム含有化合物が正極活物質の原料として使用された第1のリチウム含有化合物より先に分解され、炉内のリチウムの蒸気圧を高めて第1のリチウム含有化合物のリチウム揮発を抑制することができるものと考えられる。従って、金属酸化物と混合する第1のリチウム含有化合物の量を減少することが可能となり、か焼が終わった後、 LiOH 、 LiHCO_3 、 Li_2CO_3 などの副産物の生成が抑制される。第2のリチウム含有化合物の粉末の代わりにリチウム金属を使用してもよいが、リチウム金属は空气中で酸化されやすく、空気中の水分と急激に反応するので好ましくない。

20

【0014】

前記第2のリチウム含有化合物の使用量は、原料として金属酸化物と混合された第1のリチウム含有化合物100重量部当たり0.5重量部乃至1.5重量部であることが好ましく、0.8重量部乃至1.1重量部であることが更に好ましい。第2のリチウム含有化合物の粉末の量が前記範囲内であれば、正極活物質の中の副産物の生成が抑制され、電池の安定性が向上される。

30

【0015】

前記熱処理段階は、か焼工程で700～1000℃の温度で10時間乃至30時間の間行われることが好ましく、更に好ましくは、800℃～900℃で12～24時間行われる。熱処理の温度が700℃未満であれば正極粉末の結晶性が低く、充放電によるリチウムの脱挿入の際安定した結晶構造を維持しにくいため電池寿命の劣化の原因となり、1000℃を超過して熱処理をする際には、粉末の大きさが過度に大きくなって固く凝集されてしまい、次の工程である粉碎工程の進行に難点が生じる恐れがある。粉末が凝集するという支障が出てしまい、次に電池製造のためのスラリの製造の際にもバインダ、導電材との均等な混合が難しくなる。

40

【0016】

本発明はまた、本発明の方法によって製造された正極活物質を含む正極、負極、分離膜及び有機電解質を含むリチウムイオン二次電池を提供する。

【0017】

リチウムイオン二次電池で使用される電極は、通常、活物質、バインダ及び導電材を溶媒と混合してスラリを形成し、これを電極集電体に塗布して乾燥及び圧着して製造される。

【0018】

50

本発明のリチウムイオン二次電池は、本発明の方法によって製造された正極活物質を含む正極を具備し、 LiOH 又は Li_2CO_3 などの副産物の量が減少され、電池の安定性及び寿命特性が向上される。

【0019】

本発明のリチウムイオン二次電池では、負極活物質として天然黒鉛、人造黒鉛、炭素繊維、コークス、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、活性炭、リチウム金属やリチウム合金などを使用してもよいが、これに限ることはない。

【0020】

リチウムイオン二次電池の集電体は、活物質の電気化学反応によって電子を集めるか、電気化学反応に必要な電子を供給する役割を果たす。

10

【0021】

負極集電体は、電池に化学的变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られず、例えば、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、焼成炭素、ステンレススチール、銅又はステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀などを処理したもの、アルミニウム-カドミウム合金などが使用されてもよい。

【0022】

正極集電体もまた、電池に科学的变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られず、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、アルミニウム又はステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀などを処理したものなどが使用されてもよい。

20

【0023】

これら集電体の表面に微細な凸凹を形成して電極活物質の結合力を強化させてもよく、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発砲体、不織布体など、多様な形態で使用されてもよい。

【0024】

バインダは、活物質と導電材を結着させて集電体に固定させる役割を果たし、ポリビニリデンフロライド、ポリプロピレン、カルボキシメチルセルロース、スターチ、ヒドロキシプロピルセルロース、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、エチレン-プロピレン-ジエンポリマー（EPDM）、ポリビニルアルコール、スチレン-ブタジエンゴム、フッ素ゴムなど、リチウムイオン二次電池で通常的に使用されるものを使用してもよい。

30

【0025】

前記導電材は、電池に科学的变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られず、例えば、人造黒鉛、天然黒鉛、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、ランブラック、サマーブラック、炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、アルミニウム、ニッケルなどの金属粉末などが使用されてもよい。

【0026】

リチウムイオン二次電池の電解質は、正極と負極のイオン移動を可能にする媒介体であり、有機溶媒にリチウム塩が溶解された有機電解質が使用される。

40

【0027】

前記リチウム塩としては、リチウムイオン二次電池の電解液として通常的に使用されるものを使用してもよい。例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ などがあり、これらを本発明の効果を損なわない範囲内で単独に又は組み合わせて使用してもよい。

【0028】

前記有機溶媒もまた、リチウムイオン二次電池に一般的に使用されるものを特に限らず使用してもよい。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカ

50

ーボネート、メチルエチルカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメトキシエタン及びジエトキシエタンなどがあり、これらを本発明の効果を損なわない範囲内で単独に又は組み合わせて使用してもよい。

【0029】

前記分離膜は、正極と負極との間に存在する多孔性膜であり、両極の間における短絡を防止し、イオン伝達の通路として機能する。分離膜としては特に限られないが、ポリエチレン（PE）とポリプロピレン（PP）のような単一オレフィンやオレフィンの複合体、ポリアミド（PA）、ポリ（アクリロニトリル）（PAN）、ポリ（エチレンオキシド）（PEO）、ポリ（プロピレンオキシド）（PPO）、ポリ（エチレングリコール）ジアクリレート（PEG A）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリビニリデンフルオライド（PVdF）、ポリビニルクロライド（PVC）などを使用してもよい。

10

【0030】

本発明によるリチウムイオン二次電池は、当業者に公知の、通常の方法によって製造されてもよい。また、本発明によるリチウムイオン二次電池の形状としては、コイン状、ボタン状、シート状、円筒状、平板状及び角状など、通常的にリチウムイオン二次電池に使用されるものを使用してもよい。

以下、本発明を実施例によって更に詳しく説明する。しかし、本発明がこれらの実施例によって限られることはない。

【実施例1】

20

【0031】

Li_2CO_3 と EMD（Electrolytic Manganese Dioxide） MnO_2 を 1：2 のモル比で混合した。前記混合物を炉に入れ、炉の内部に LiOH 粉末を Li_2CO_3 100 重量部当たり 1 重量部ばら撒いた。次に、 850°C で 12 時間の間熱処理し、 LiMn_2O_4 粉末を製造した。

【実施例2】

【0032】

LiOH 粉末を Li_2CO_3 100 重量部当たり 0.1 重量部ばら撒いたことを除いては、実施例 1 と同じく LiMn_2O_4 粉末を製造した。

【実施例3】

30

【0033】

熱処理の際、 LiOH 粉末を Li_2CO_3 100 重量部当たり 2 重量部ばら撒いたことを除いては、実施例 1 と同じく LiMn_2O_4 粉末を製造した。

【0034】

〔比較例1〕

LiOH 粉末を散布しなかったことを除いては、実施例 1 と同じく LiMn_2O_4 粉末を製造した。

【0035】

〔比較例2〕

Li_2CO_3 と EMD MnO_2 を 1.03：2 のモル比で混合し、 LiOH 粉末をばら撒かなかったことを除いては、実施例 1 と同じく LiMn_2O_4 粉末を製造した。

40

【0036】

前記実施例及び比較例において、製造したそれぞれの LiMn_2O_4 粉末 10 g を蒸留水 90 g に入れ、1 時間程攪拌させた後、粉末をろ過してろ液の pH を測定した。また、これを pH 滴定法で滴定して OH 基を分析し、ICP を利用して Li、Mn のモル比を測定した。その結果を表 1 に示した。

【表 1】

	p H	OH基	L i : M n の比
実施例 1	9. 5	1 4 5 p p m	1 : 2
実施例 2	9. 7	1 2 8 p p m	1 : 2
実施例 3	9. 4	2 4 2 p p m	1 : 2
比較例 1	1 1. 7	6 4 0 p p m	0. 9 8 : 2
比較例 2	1 2. 3	7 5 0 p p m	1. 0 1 : 2

10

【0037】

前記表 1 に示したように、 LiMn_2O_4 粉末の製造の際、 LiOH をばら撒いた実施例 1 では OH 基が 1 4 5 p p m で検出され、 LiMn_2O_4 に副産物である LiOH が少量存在し、 $\text{Li} : \text{Mn}$ の比が 1 : 2 で維持されていることが確認できた。

しかし、 LiOH を散布しなかった比較例 1 では、 $\text{Li} : \text{Mn}$ の比が 0. 9 8 : 2 で Li が不足であった。 LiOH を散布せず Li_2CO_3 を過量に混合した比較例 2 では、 $\text{Li} : \text{Mn}$ の比が 1. 0 1 : 2 であったが、OH 基を分析した結果 7 5 0 p p m で検出され、過量で混合された Li_2CO_3 が、か焼工程において LiOH の副産物を生成したことが分かった。

20

フロントページの続き

(72)発明者 ユン チュ チョー
大韓民国 チュンチョンナムード アサンーシ タンジョンーミョン ヨンドーリ 220 サム
スンコーニング精密素材株式会社 気付

(72)発明者 ピル サン ユン
大韓民国 チュンチョンナムード アサンーシ タンジョンーミョン ヨンドーリ 220 サム
スンコーニング精密素材株式会社 気付

(72)発明者 ミ ソン イ
大韓民国 チュンチョンナムード アサンーシ タンジョンーミョン ヨンドーリ 220 サム
スンコーニング精密素材株式会社 気付

(72)発明者 ヘ イン チョー
大韓民国 チュンチョンナムード アサンーシ タンジョンーミョン ヨンドーリ 220 サム
スンコーニング精密素材株式会社 気付

F ターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AC06 AD03 AE05
5H050 AA07 AA19 BA16 BA17 CA07 CA09 CB07 CB08 CB09 CB11
CB12 DA19 FA17 GA02 GA10 HA01 HA14 HA20