

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6018588号
(P6018588)

(45) 発行日 平成28年11月2日(2016.11.2)

(24) 登録日 平成28年10月7日(2016.10.7)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/131
HO 1 M 4/136 (2010.01)	HO 1 M 4/136
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58

請求項の数 12 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-556559 (P2013-556559)	(73) 特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成24年4月4日(2012.4.4)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ ンポーグ, ヨイーデロ 128
(65) 公表番号	特表2014-510997 (P2014-510997A)	(74) 代理人	110000877 龍華国際特許業務法人
(43) 公表日	平成26年5月1日(2014.5.1)	(72) 発明者	オー、ソン、テク 大韓民国テジョン、ユソング、ソング ードン、ソング、グリーン、アパート、 317-804
(86) 国際出願番号	PCT/KR2012/002537	(72) 発明者	チャン、ソン、ギョ 大韓民国テジョン、ユソング、チョンミ ンードン、チョング、ナレ、アパート、1 06-901
(87) 国際公開番号	W02012/138127		
(87) 国際公開日	平成24年10月11日(2012.10.11)		
審査請求日	平成25年8月28日(2013.8.28)		
(31) 優先権主張番号	10-2011-0030665		
(32) 優先日	平成23年4月4日(2011.4.4)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
前置審査			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 出力向上のためのリチウム二次電池用正極材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】

下記化学式1で表される層状構造の3成分系リチウム含有金属酸化物と下記化学式2で表されるオリビン構造の金属酸化物とを含んでなる混合正極活物質、並びに

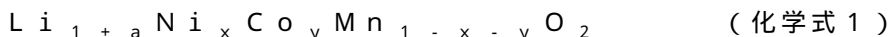
粒子の形状と大きさを異にする黒鉛及びアセチレンブラックからなる2種の導電材を含んでなり、

前記化学式2で表されるオリビン構造の金属酸化物が、化学式1で表される3成分系のリチウム含有金属酸化物との混合正極活物質の総重量対比5から50重量%で含まれ、

前記化学式1で表される3成分系のリチウム含有金属酸化物の粒子は、前記化学式2で表されるオリビン構造の金属酸化物の粒子より大きく、

前記粒子の形状と大きさを異にする2種の導電材が、リチウム二次電池正極材の総重量対比0.5から15重量%で含まれ、

前記アセチレンブラックは、前記リチウム二次電池正極材の総重量対比3から10重量%で含有され、黒鉛：アセチレンブラックの重量比は1：2であることを特徴とする、リチウム二次電池正極材。



〔上記化学式1において、

$$0 < a < 0.5、$$

$$0 < x < 1、$$

$$0 < y < 0.5、$$

$0 < 1 - x - y$]

LiMPO_4

(化学式2)

[上記化学式2において、

MはFe、Co、Ni及びMnからなる群から選択された一種である。]

【請求項2】

前記層状構造の3成分系リチウム含有金属酸化物の化学式1において、

$0 < a < 0.2$, $0 < x < 0.8$, $0 < y < 0.5$, $0 < 1 - x - y$ であることを特徴とする、請求項1に記載のリチウム二次電池正極材。

【請求項3】

前記化学式1で表される3成分系のリチウム含有金属酸化物が、

$\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($0 < a < 0.2$)であることを特徴とする、請求項1に記載のリチウム二次電池正極材。

【請求項4】

前記化学式2で表されるオリビン構造の金属酸化物が、 LiFePO_4 であることを特徴とする、請求項1から3の何れか一項に記載のリチウム二次電池正極材。

【請求項5】

前記化学式2で表されるオリビン構造の金属酸化物が、化学式1で表される3成分系のリチウム含有金属酸化物との混合正極活物質の総重量対比で10から40重量%で含まれることを特徴とする請求項1から4の何れか一項に記載のリチウム二次電池正極材。

【請求項6】

前記混合正極活物質が、リチウムマンガンスピネル及びこれらに他元素が置換又はドーピングされた酸化物からなる群から選択される一種又は二種以上のリチウム含有金属酸化物がさらに含まれていることを特徴とする、請求項1から5の何れか一項に記載のリチウム二次電池正極材。

【請求項7】

前記他元素が、Al、Mg、Mn、Ni、Co、Fe、Cr、V、Ti、Cu、B、Ca、Zn、Zr、Nb、Mo、Sr、Sb、W及びBiからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であることを特徴とする、請求項6に記載のリチウム二次電池正極材。

【請求項8】

前記リチウム含有金属酸化物が、混合正極活物質の総重量対比50重量%以内で含まれることを特徴とする、請求項6又は7に記載のリチウム二次電池正極材。

【請求項9】

請求項1から8の何れか一項に記載のリチウム二次電池正極材を含んでなる、二次電池用正極。

【請求項10】

請求項9に記載の二次電池用正極を備えてなる、リチウム二次電池。

【請求項11】

前記リチウム二次電池が、中大型デバイスの電源である電池モジュールの単位電池として使用されることを特徴とする、請求項10に記載のリチウム二次電池。

【請求項12】

前記中大型デバイスが、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(Hybrid Electric Vehicle、HEV)、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; E-Bike、E-scooterを含む電気二輪車; 電気ゴルフカート(Electric Golf Cart); 電気トラック; 電気商用車又は電力貯蔵用システムであることを特徴とする、請求項11に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本出願は、2011年4月4日に韓国特許庁に提出された特許出願第10-2011-0030665号の優先権を請求し、本明細書で参照として組み込まれる。

【0002】

本発明は、出力向上のためのリチウム二次電池用正極活物質とそれを含むリチウム二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0003】

モバイル機器に対する技術開発と需要の増加に伴い、エネルギー源としての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いずれか高いエネルギー密度と電圧を有して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実用化され広く使用されている。また、環境問題への関心が高まるにつれ、大気汚染の主な原因の一つであるガソリン車、ディーゼル車等の化石燃料を使用する車両に代替えすることができる電気自動車、ハイブリッド電気自動車等の研究が多く行われている。最近では、このような電気自動車、ハイブリッド電気自動車等の動力源としても高いエネルギー密度と放電電圧を有するリチウム二次電池を使用する研究が活発に進められており、いくつかの商用化段階にある。

【0004】

特に、電気自動車用大容量リチウム二次電池の正極材料の開発は、現在使用されている LiCoO_2 を代替するために、いくつかの研究が進められている。

【0005】

既存の代表的な正極材料である LiCoO_2 の場合、エネルギー密度の増加と出力特性の実用的な限界値に到達しており、特に、高エネルギー密度の用途に使用する場合は、その構造的不安定性により、高温充電の状態において構造変性と併せて構造内の酸素を放出し、電池内の電解質と発熱反応を起こして電池爆発の主な理由となる。このような LiCoO_2 の不安定性を改善するため、層状結晶構造の LiMnO_2 、スピネル結晶構造の LiMn_2O_4 等のリチウム含有マンガン酸化物とリチウム含有ニッケル酸化物(LiNiO_2)の使用が検討されてきており、最近では、Ni、Mn、Coの3成分系層状酸化物を使用することについての研究が着実に進められてきた。

【0006】

前記3成分系層状酸化物のうちで最も代表的な $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ は、充電時に Ni^{2+} の充電深度に応じて Ni^{3+} や Ni^{4+} に変わる。しかし、安定した Ni^{2+} とは異なり Ni^{3+} や Ni^{4+} (特に、 Ni^{4+})は不安定性による格子酸素を失って Ni^{2+} に還元され、この格子酸素は電解液と反応して電極の表面の性質を変えたり、表面の電荷移動(Charge Transfer)インピーダンスを増加させ、容量の減少や高率特性等を低下させる。

【0007】

このような3成分系層状酸化物の不安定性の問題点を改善するために、従来のオリビン構造の金属酸化物を前記層状構造の3成分系正極活物質に混合する技術が知られている。

【0008】

特に、Feを用いたオリビン構造の LiFePO_4 正極材料は、結晶構造の安全性と低コストのFeの使用で最初に多くの注目を受けており、このような性質を利用した LiFePO_4 と、前記3成分系層状酸化物の混合物は、安全性が改善された正極活物質として提案された。

【0009】

しかし、前記のオリビン構造の LiFePO_4 の3成分系層状酸化物の混合物を含む正極活物質の場合には、同じ3成分系層状酸化物を単独で適用した場合に比べて、同じOVC(Open Circuit Voltage)を有する同じ状態でも電氣的抵抗がより高く測定されており、これにより前記両物質を混合した正極活物質は、低コストと高安定性の利点にもかかわらず、低い電気伝導性により、出力特性が不足して要求出力に満足しているSOC領域が狭くなり、その結果、使用可能なSOC領域に限界があった。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 0 】

このようなオリビン構造の金属酸化物と層状構造の3成分系金属酸化物の混合正極材の問題点を改善するために、導電材等を過量添加して前記混合正極材の導電性を向上させることで電気抵抗を下げるための試みがあった。

【 0 0 1 1 】

しかし、導電材等を過量添加する場合、活物質の割合が減少し、エネルギー密度は顕著に減少するが、前記混合正極材の抵抗は依然として高く測定されており、これにより出力特性の低下及び限定された使用可能なSOC領域の問題は依然とした実情である。

【 0 0 1 2 】

このような低出力特性の問題は、特に、リチウム二次電池を電気自動車等の電源である中・大型二次電池に使用するためには、必ず解決すべき課題であって、高出力を維持しながらも使用可能なSOC範囲が広い二次電池に対する研究が切実である。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 3 】

本発明は、前記のような従来技術の問題点と技術的課題を解決するために案出されたものである。

【 0 0 1 4 】

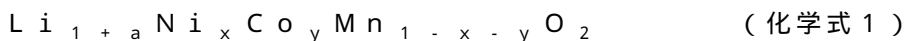
本出願の発明者らは深度ある研究と様々な実験を繰り返した末、前記オリビン構造の金属酸化物と層状構造の3成分系金属酸化物の混合正極活物質に導電材を過量添加しても導電性が改善されず、むしろ同じ3成分系を単独で使用した場合よりも電気抵抗が上昇する原因を究明し、導電材としての粒子の大きさと形を異にする2以上の導電性物質を同時にコーティングする場合には、それを含む混合正極材の導電性が改善され、これにより電気抵抗が低くなり、その結果、出力特性が向上されるリチウム二次電池用正極材の提供が可能であることを確認し、本発明を完成するのに至った。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 5 】

本発明は、前記のような課題を解決するためのものであって、

下記化学式1で表される層状構造の3成分系リチウム含有金属酸化物と下記化学式2で表されるオリビン構造の金属酸化物を含む混合正極活物質と粒子の形状と大きさを異にする2以上の導電材を含むことを特徴とするリチウム二次電池正極材を提供する。



〔上記化学式1において、

$$0 < a < 0.5、$$

$$0 < x < 1、$$

$$0 < y < 0.5〕$$



〔上記化学式2において、

Aがアルカリ金属から選択された一種又は二種以上のものであり、

M及びM'が遷移金属元素から選択された一種又は二種以上のものであり、

XがP、Si、S、As、Sb、及びこれらの組み合わせからなる群から選択された何れか一種であり、

$$x + y + z = 2 \text{ である。}〕$$

前記層状構造の3成分系リチウム含有金属酸化物の化学式1において $0 < a < 0.2$, $0 < x < 0.8$, $0 < y < 0.5$ であることを特徴とする。

【 0 0 1 6 】

また、前記化学式1で表される3成分系のリチウム含有金属酸化物は、 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($0 < a < 0.2$) であることを特徴とする。

【 0 0 1 7 】

一方、前記化学式2で表されるオリビン構造の金属酸化物は、好ましくは LiMPO_4

10

20

30

40

50

(MはFe、Co、Ni及びMnからなる群から選択された一種又は二種以上のものである)であり得るし、より好ましくはLiFePO₄であり得る。

【0018】

一方、前記化学式2で表されるオリビン構造の金属酸化物は、化学式1で表される3成分系のリチウム含有金属酸化物との混合正極活物質の総重量対比5乃至50重量%で含まれ得る。

【0019】

また、前記化学式2で表されるオリビン構造の金属酸化物は、化学式1で表される3成分系のリチウム含有金属酸化物との混合正極活物質の総重量対比で10乃至40重量%で含まれ得る。

10

【0020】

一方、前記粒子の形状と大きさを異にする2以上の導電材は黒鉛と導電性炭素でなり得ることがある。

【0021】

前記粒子の形状と大きさを異にする2以上の導電材の含量は、前記リチウム二次電池正極材の総重量対比0.5重量%乃至15重量%であることを特徴とする。

【0022】

導電性炭素は、カーボンブラック、アセチレンブラック、チェチンブラック、チャンネルブラック、ファーンブラック、ランプブラック、サマーブラックからなるカーボンブラック又は結晶構造がグラフェンやグラファイトを含む物質からなる群から選択された一種又は二種以上が混合された物質であることを特徴しており、

20

前記混合正極活物質は、リチウムマンガスピネル及びこれらに他元素が置換又はドーピングされた酸化物からなる群から選ばれる一種以上のリチウム含有金属酸化物がさらに含まれていることを特徴とする。

【0023】

前記他元素は、Al、Mg、Ni、Co、Fe、Cr、V、Ti、Cu、B、Ca、Zn、Zr、Nb、Mo、Sr、Sb、W及びBiからなる群から選ばれるいずれか、または2つ以上の元素であることを特徴とする。

【0024】

前記リチウム含有金属酸化物は、混合正極活物質の総重量対比50重量%以内で含まれ得る。

30

【0025】

一方、本発明は、前記リチウム二次電池正極材を含む二次電池用正極を提供する。

【0026】

また、本発明は、前記二次電池用正極を含むリチウム二次電池を提供する。

【0027】

前記リチウム二次電池は、中大型デバイスの電源である電池モジュールの単位電池として使用される可能性があり、この場合、前記中大型デバイスは、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(Hybrid Electric Vehicle、HEV)、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、E-Bike、E-scooterを含む電気二輪車、電気ゴルフカート(Electric Golf Cart);電気トラック、電気商用車又は電力貯蔵用システムであり得る。

40

【発明の効果】

【0028】

本発明に係る正極活物質は、粒子のサイズと形状を異にする2以上の導電性物質を同時にコーティングした3成分系層状酸化物とオリビン構造の金属酸化物の混合正極材を提供し、前記混合正極材内の粒子が選んだ電気導電性を有するようにすることにより、前記混合正極材の電気抵抗を下げ、高い出力特性を有するようにして、使用可能なSOC範囲が

50

広い正極活物質及びこれを含むリチウム二次電池を提供することができる。

【0029】

特に、本発明に係るリチウム二次電池は、電気自動車等の電源として使用されている中大型の電池として利用時、要求される出力特性及び容量、安全性等の条件を十分に満たすことができる中・大型リチウム二次電池を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】本発明の実施例及び比較例に係るリチウム二次電池のSOCに応じた出力変化を示したグラフである。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0031】

前記のような従来の技術の問題と技術的課題を解決するために、本発明は、層状構造の3成分系リチウム含有金属酸化物(以下、「3成分系」とする)とオリビン構造の金属酸化物(以下、「オリビン」とする)の混合正極材に導電材としての粒子の大きさや形が異なる黒鉛と導電性炭素を同時にコーティングした混合正極材を提供し、このような混合正極材を含むリチウム二次電池を提供する。

【0032】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0033】

本発明の正極活物質に含まれる3成分系は、以下のように化学式1で表すことができる

20

$$Li_{1+a}Ni_xCo_yMn_{1-x-y}O_2 \quad (\text{化学式1})$$

$$(0 < a < 0.5, 0 < x < 1, 0 < y < 0.5)$$

前記化学式1の3成分系リチウム含有金属酸化物のうち、好ましくは、

$$Li_{1+a}Ni_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$$

$$(0 < a < 0.2, 0 < x < 0.8, 0 < y < 0.5)$$
 であることができ、
 $x = y = 1/3$ である $Li_{1+a}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ ($0 < a < 0.2$) がより好ましい。

【0034】

このような3成分系のリチウム含有金属酸化物は、前記したところのように、3成分系動作電圧の下段領域では抵抗が大きく上昇することにより、低SOC領域での出力が急激に低下して使用することができるSOC区間が大幅に制限されているところ、前記3成分系だけを単独で正極活物質として使用するには限界がある。

30

【0035】

このような3成分系のリチウム含有金属酸化物の不安定性の問題点を改善するために、本発明は構造的に安定オリビンを前記3成分系と混合して混合正極材を構成する。

【0036】

3成分系の不安定性を改善するための前記オリビンは、下記化学式2で表すことができる。

$$A_xM_yM'_zXO_4 \quad (\text{化学式2})$$

40

[上記化学式2において、

Aがアルカリ金属から選択された一種又は二種以上のものであり、

M及びM'が遷移金属元素から選択された一種又は二種以上のものであり、

XがP、Si、S、As、Sb、及びこれらの組み合わせからなる群から選択された何れか一種であり、

$x + y + z = 2$ である。]

前記オリビンは、好ましくは $LiMPO_4$ (化学式3)

(上記化学式3において、 $M = Fe, Mn, Co$ 及び Ni からなる群から選択された一種又は二種以上のものである) 表すことができ、より好ましくは3Vの領域帯での放電出力を確保するために、比較的充電電位が低く、安定した結晶構造を有し、コストもまた低

50

い LiFePO_4 であり得る。

【0037】

前記オリピンは、平均理論容量が 170 mAh/g であり、標準還元電位が 3.4 V であり、この水準の電圧は、電解液分解等の副反応を誘発する程度で高くないものでありつつ、エネルギー密度を安定的に維持することができる。

【0038】

前記オリピンの含有量は、化学式 1 で表される 3 成分系との混合正極材の総重量対比 5 乃至 50 重量% で含むことが好ましく、より好ましくは 10 乃至 40 重量% を含むようにする。

【0039】

オリピンの含量が 5 重量% 以下の場合、オリピンの含有量が少なすぎて、本発明が追求する低 SOC 区間での出力補助及び安全性の向上という目的達成が難しくなり得るし、50 重量% 以上の場合、オリピンの低エネルギー密度により、セルの高エネルギー化が難しくなり得る。

【0040】

このような 3 成分系のオリピンの混合正極材は、低導電性を有するオリピンの導電性向上はもちろん、前記混合正極材全体の導電性を改善するために導電材を含むことが一般的であるが、本出願の発明者らは、前記 3 成分系とオリピンの混合正極材の一般的な方法で導電材を添加する場合、前記混合正極材の導電性向上効果が不備であることはもちろん、さらに前記 3 成分系のオリピンの混合正極材は同一の 3 成分系のみからなる正極材より、同じ OVC (Open Circuit Voltage) を有する同一状態でさえ、むしろ抵抗がより高く示される電圧帯がある問題を確認し、これは前記混合正極材に添加される導電材の量を増加させたとしても同様であった。

【0041】

本出願の発明者らは深度ある研究と様々な実験を繰り返した末、前記 3 成分系のオリピン混合正極材の電気抵抗が高くて導電性が低い原因は、混合された 3 成分系とオリピンの粒径乃至表面積の大きな差によることを明らかにした。

【0042】

即ち、混合される成分間の粒子の大きさや表面積の差が大きい場合には、コーティングされる導電材が表面積が大きいいずれか一方の成分に偏り、これによって導電材が相対的に少なく分布される他の成分は、単一成分の場合よりもむしろ高い抵抗が発現されて導電性が低くなる結果が発生されるわけである。このような現象は導電材の量を継続的に増やしても同様である。

【0043】

具体的には、前記 3 成分系と、前記オリピンの混合正極材の場合、3 成分系に比べてオリピンの粒径のサイズは大分小さく、具体的には 3 成分系は、平均約 $0.3 - 1 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度の表面積を有するのに対し、オリピンの場合、平均約 $10 - 40 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度の表面積を有するところ、両成分の表面積において約 20 乃至 50 倍の差が現れることとなる。

【0044】

したがって、前記のように表面積の差が大きい成分を含む混合正極材の場合、添加された導電材は選択的にオリピンの周囲にのみ存在するようになるため、多量の導電材を継続的に添加しても、導電材がコーティングされていない 3 成分系の導電性はさらに弱化され、全体的に混合正極材の導電性が低下して抵抗が大きく上昇することとなる結果が現れる。

【0045】

したがって、本発明では、3 成分系のオリピン混合正極材内で導電材がいずれか一方に偏らずに均等に分布して導電性が向上した 3 成分系とオリピン混合正極材を提供するために、導電材としての粒子の大きさと形状が他の導電性物質を 2 以上添加することを特徴とする。

【0046】

本発明の好ましい一実施例として、前記2以上の導電性物質は、円形の導電性炭素と板状型の黒鉛を同時に適用することができる。即ち、円形の導電性炭素と板状型の黒鉛のように、粒子の大きさや形が異なる導電材を同時に適用する場合、導電材が混合正極材を構成するいずれかの成分にのみ偏る現象を抑制することができ、混合正極材内に均一にコーティングすることができるようになり、また、3成分系とオリビンの表面のみに導電材が分布するのではなく、前記両物質の接触部分にも導電材が十分に分散して、3成分系のオリビン間にも導電Pathが十分に形成されるようになる。

【0047】

これにより、前記混合正極材の電気導電性を高め、抵抗を下げることで、出力が向上する効果を得ることができるようになる。

10

【0048】

前記混合正極材の形成のために、本発明の好ましい一実施例として適用される黒鉛と導電性炭素は、電気伝導度が優れている二次電池の内部環境で副反応を誘発したり、当該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制限されない。

【0049】

具体的には、前記黒鉛は天然黒鉛や人造黒鉛等を制限しておらず、導電性炭素は導電性の高いカーボン系物質が特に好ましく、具体的には、カーボンブラック、アセチレンブラック、チェチンブラック、チャンネルブラック、ファナスブラック、ランプブラック、サマーブラック等のカーボンブラックや結晶構造がグラフェンやグラファイトを含む物質が挙げられるが、これらに限定されるものではない。場合によっては、導電性の高い導電性高分子も可能であることは勿論である。

20

【0050】

この時、コーティングされる前記黒鉛と導電性炭素を混合した混合物の量は、少なすぎると望む効果を期待し難く、逆に多すぎると相対的に活物質の量が少なくなり、容量が低下することができる。前記黒鉛と導電性炭素を混合した混合物の含量は、前記の化学式1で表される3成分系と、前記化学式2で表されるオリビンと黒鉛と導電性炭素を混合した混合正極材の総重量対比0.5重量%乃至15重量%であることが好ましく、このうち、前記導電性炭素の重量は、1重量%乃至13重量%といえるものであり、好ましくは3重量%乃至10重量%である。

【0051】

前記混合正極材の製造方法は特に限定されず、公知の正極材の製造方法を用いることができ、具体的には、溶媒にバインダーと正極活物質、前記2以上の導電材を入れて分散してスラリーを製造する方法等で製造されることができ、これらに限定されない。

30

【0052】

一方、本発明による混合正極材には、前記の化学式1で表される3成分系と、前記化学式2で表されるオリビン、粒子の形と大きさを異にする2以上の導電材を含んでいること以外にも、リチウムマンガンスピネルと、これらの他元素が置換又はドーピングされた酸化物等が含まれることができ、前記他元素は、Al、Mg、Mn、Ni、Co、Fe、Cr、V、Ti、Cu、B、Ca、Zn、Zr、Nb、Mo、Sr、Sb、W及びBiからなる群から選択される一種以上である可能性があります。

40

【0053】

具体的には、これらのリチウム含有金属酸化物は、前記混合正極材100重量部に対して50重量部以内含めることができる。

【0054】

また、前記混合正極材は必要に応じてバインダー、充填剤等が含まれる。

【0055】

前記バインダーは、3成分系及びオリビンと導電材等の結合と集電体に対する結合に助力する成分として、一般的に混合正極材の総重量対比1乃至50重量%で添加される。このようなバインダーの例としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、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

50

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-ジエンテルポリマー(E P D M)、スルホン化E P D M、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム、多様な共重合体等を挙げることができる。

【0056】

前記充填剤は、正極の膨張を抑制する成分として必要に応じて使用され、当該電池に化学的变化を誘発せず、繊維状材料であれば特に制限されるものではなく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオリフィン系重合体;ガラス繊維、炭素繊維等の繊維状の物質が使用される。

【0057】

本発明はまた、前記混合正極材が集電体上に塗布されている二次電池用正極を提供する。

10

【0058】

二次電池用正極は、例えば、正極集電体上に前記混合正極材と導電材、バインダー、充填剤等をNMP等の溶媒に混合して作られたスラリーを負極集電体上に塗布した後乾燥し、圧延して製造することができる。

【0059】

前記正極集電体は、一般的に3乃至500 μ mの厚さで作られる。このような正極集電体は、当該電池に化学的变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、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、或いはアルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀等で表面処理したもの等が使用され得る。集電体は、その表面に微細な凹凸を形成し、正極活物質の接着性を高めることができ、フィルム、シート、箔、ネット、多孔質体、発泡剤、不織布体等の多様な形態が可能である。

20

【0060】

本発明はまた、前記正極と、負極、分離膜、及びリチウム塩含有非水電解液で構成されたリチウム二次電池を提供する。

【0061】

前記負極は、例えば、負極集電体上に負極活物質を含む負極合剤を塗布、乾燥して製作し、前記負極合剤には必要に応じて前述したような成分が多く含まれ得る。

【0062】

前記負極集電体は、一般的に3乃至500 μ mの厚さで作られる。このような負極集電体は、当該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制限されるものではなく、例えば、銅、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀等で表面処理したもの、アルミニウム-カドミウム合金等が使用され得る。

30

【0063】

また、正極集電体と同様に、表面に微細な凹凸を形成し、負極活物質の結合力を強化させることもでき、フィルム、シート、箔、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体等多様な形で使用され得る。

【0064】

前記分離膜は、負極と負極の間に介在され、高いイオン透過度と機械的強度を有する絶縁性の薄膜が使用される。分離膜の気孔径は、一般的に0.01乃至10 μ mであり、厚さは、一般的に5乃至300 μ mである。これらの分離膜には、例えば、耐薬品性及び疎水性のポリプロピレン等のオレフィン系ポリマー;ガラス繊維又はポリエチレン等で作られたシートや不織布等が使用される。電解質としてポリマー等の固体電解質を使用する場合には、固体電解質が分離膜を兼ねることもできる。

40

【0065】

前記リチウム塩含有非水系電解液は、非水電解液とリチウム塩で構成されている。

【0066】

非水電解液には、非水系有機溶媒、有機固体電解質、無機固体電解質等が使用される。

50

【0067】

前記非水系有機溶媒としては、例えば、N - メチル - 2 - ピロリジノン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ガンマ - ブチロラクトン、1, 2 - ジメトキシエタン、テトラヒドロキシフラン(franc)、2 - メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1, 3 - ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、ギ酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エーテル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の非プロトン性溶媒を使用することができる。

10

【0068】

前記有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキシド誘導体、ポリプロピレンオキシド誘導体、リン酸エステルポリマー、ポリアジテーションリジン(agitation lysine)、ポリエステルスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、イオン性解離基を含む重合体等が使用され得る。

【0069】

前記無機固体電解質としては、例えば、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $Li_3N - LiI - LiOH$ 、 $LiSiO_4$ 、 $LiSiO_4 - LiI - LiOH$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $Li_4SiO_4 - LiI - LiOH$ 、 $Li_3PO_4 - Li_2S - S$ 、 iS_2 等のLiの窒化物、ハロゲン化物、硫酸塩等が使用され得る。

20

【0070】

前記リチウム塩は、前記非水系電解質に溶解されるのに良い物質として、例えば、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB_{10}Cl_{10}$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAlCl_4$ 、 CH_3SO_3Li 、 CF_3SO_3Li 、 $(CF_3SO_2)_2NLi$ 、クロロボランリチウム、低級脂肪酸カルボン酸リチウム、4フェニル硼酸リチウム、イミド等が使用され得る。

【0071】

また、非水系電解液は、充放電特性、難燃性等の改善を目的として、例えば、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 - グライム(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 - 置換イミダゾリデン、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、三塩化アルミニウム等が添加され得る。場合によっては、不燃性を付与するために、四塩化炭素、三フッ化エチレン等のハロゲン含有溶媒をさらに含ませることもあり、高温保存特性を向上させるために二酸化炭酸ガスをさらに含ませることもある。

30

【0072】

このような本発明に係る二次電池は、小型デバイスの電源として使用される電池セルに使用することができるだけでなく、複数の電池セルを含む中大型電池モジュールの単位電池にも好ましく使用することができる。

40

【0073】

前記中大型デバイスの好ましい例としては、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(Hybrid Electric Vehicle、HEV)、及びプラグインハイブリッド電気自動車(Plug-in Hybrid Electric Vehicle、PHEV)を含む電気自動車、E - Bike、E - scooterを含む電気二輪車、電気ゴルフカート(Electric Golf Cart);電気トラック、電気商用車や電力貯蔵システム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0074】

50

以下では、実施例を通じて本発明の内容をさらに詳述するが、下記実施例は本発明を例示するためのものであり、本発明の範囲をそれにより限定されるものではない。

【実施例】

【0075】

[正極の製造]

$\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 70重量%と、
 LiFePO_4 30重量%とからなる混合物90重量%と、黒鉛2重量%、デンカブラック4重量%及びPVDF4重量%とともにNMPに添加してスラリーを作った。これを正極集電体に塗布して圧延し、乾燥して二次電池用正極を製造した。

【0076】

[リチウム二次電池の製造]

前記のように製造され正極を含み、黒鉛を基とした負極との間に多孔性のポリエチレン分離膜を介在して、リチウム電解液を注入し、ポリマー型リチウム二次電池を作製した。

【0077】

前記ポリマータイプのリチウム二次電池を4.2Vでフォーメーションした後、4.2Vと2.5Vの間で充放電してSOCに応じて出力を測定した。(C-rate=1C)

【0078】

[比較例1]

$\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 70重量%と、
 LiFePO_4 30重量%とからなる混合物90重量%と、デンカブラック6重量%及びPVDF4重量%を含む正極活物質を製造し、前記実施例と同様の方法にポリマータイプのリチウム二次電池を製作した。

【0079】

[比較例2]

$\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 70重量%と、
 LiFePO_4 30重量%とからなる混合物88重量%と、デンカブラック8重量%及びPVDF4重量%を含む正極活物質を製造し、前記実施例と同様の方法にポリマータイプのリチウム二次電池を製作した。

【0080】

前記実施例及び比較例によって製作されたフルセル(full cell)リチウム二次電池に対して4.2V-2.5Vの電圧範囲でSOCによる出力の変化を測定し、図1に示した。

【0081】

図1に示したデータは1つの例であるだけで、SOCに応じた詳細なPower数値は、セルのスペックに応じて異なるものであるところ、細部的な数値よりは、グラフの傾向が重要だといえることができ、このような観点から図1を参照すると、本発明の一実施例によるリチウム二次電池の場合、比較例によるリチウム二次電池よりも全SOC区間にわたってはるかに高いレベルの出力が現れることを確認することができる。また、比較例1に比べて比較例2の出力向上効果が不十分なところ、これによりいずれか一種類の導電材のみを含む場合には、その添加量を増やしても、電池の出力向上効果は不備であることを確認することができる。

【0082】

結局、本発明に係るリチウム二次電池は、3成分系とオリビン混合正極材の多様な構造と大きさの導電材を同時に適用することにより、前記混合正極材の低導電性とそれによる高抵抗の発現問題を改善し、全SOC区間にわたって出力特性が大きく向上されたことを確認した。

【0083】

以上の説明は、本発明の技術思想を例示的に説明したものに過ぎないものであって、本発明が属する技術分野で通常の知識を有した者なら本発明の本質的な特性を脱しない範囲

10

20

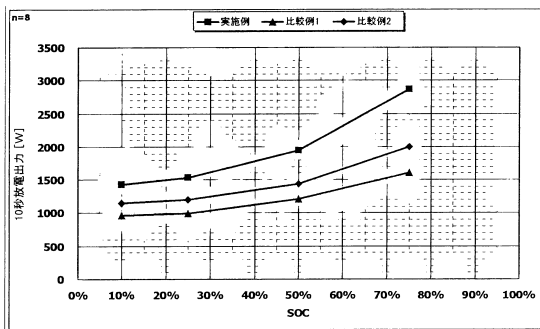
30

40

50

で様々な修正及び変形が可能であろう。したがって、本発明に開示された実施例は、本発明の技術思想を限定するためではなく説明するためのものであって、本発明の保護範囲は次の特許請求範囲によって解釈されなければならない、それと同等な範囲内にある全ての技術思想は、本発明の権利範囲に含まれるものと解釈されなければならないであろう。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
H 0 1 M	4/62	(2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z
H 0 1 M	4/36	(2006.01)	H 0 1 M	4/36	E

- (72)発明者 バク、シン、ヤン
大韓民国テジョン、ユソン - グ、クアンピョン - ドン、ハンファ、クグメグリーン、108 - 1101
- (72)発明者 ファン、ソン、ジョン
大韓民国テジョン、ユソン - グ、クアンピョン - ドン、チュンアン、ハイツ、ビル、302 - 604
- (72)発明者 イム、ジン、ヒョン
大韓民国テジョン、テドク - グ、ポプ - ドン、ユウォン、アパート、5 - 303
- (72)発明者 チョン、グン、チャン
大韓民国テジョン、ユソン - グ、ジジョク - ドン、バンソクマウル、アパート、210 - 1202
- (72)発明者 キム、ジン、ギョ
大韓民国テジョン、ユソン - グ、クアンピョン - ドン、1342、ディーティーパーン、エイ - 416
- (72)発明者 チェ、ジョン、ソク
大韓民国テジョン、ユソン - グ、チョンミン - ドン、エキスポ、アパート、107 - 1106
- (72)発明者 アン、グン、ワン
大韓民国テジョン、ユソン - グ、トリョン - ドン、381 - 42エルジー、ケミカル、エンプロイ - 、アパート、8 - 409

審査官 瀧 恭子

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2010/0062339 (US, A1)
特開2007 - 207490 (JP, A)
特開2011 - 113889 (JP, A)
特開2007 - 234565 (JP, A)
特開2008 - 047512 (JP, A)
特開2011 - 044245 (JP, A)
米国特許出願公開第2012/0099244 (US, A1)
特開2007 - 317583 (JP, A)
米国特許出願公開第2007/0026315 (US, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2