

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-511990

(P2010-511990A)

(43) 公表日 平成22年4月15日(2010.4.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/505 (2010.01)	H01M 4/50 102	4G048
H01M 4/525 (2010.01)	H01M 4/52 102	5H050
H01M 4/36 (2006.01)	H01M 4/36 C	
CO1G 53/00 (2006.01)	H01M 4/36 E	
	CO1G 53/00 A	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)		

(21) 出願番号	特願2009-540119 (P2009-540119)	(71) 出願人	507354242
(86) (22) 出願日	平成18年12月5日 (2006.12.5)		エスケー エナジー 株式会社
(85) 翻訳文提出日	平成21年8月3日 (2009.8.3)		大韓民国 110-110 ソウル ゾン
(86) 国際出願番号	PCT/KR2006/005207		ローグ ソリンードン 99
(87) 国際公開番号	W02008/069351	(74) 代理人	100068618
(87) 国際公開日	平成20年6月12日 (2008.6.12)		弁理士 粁 経夫
		(74) 代理人	100104145
			弁理士 宮崎 嘉夫
		(74) 代理人	100104385
			弁理士 加藤 勉
		(74) 代理人	100156889
			弁理士 小山 京子
		(74) 代理人	100163360
			弁理士 伴 知篤

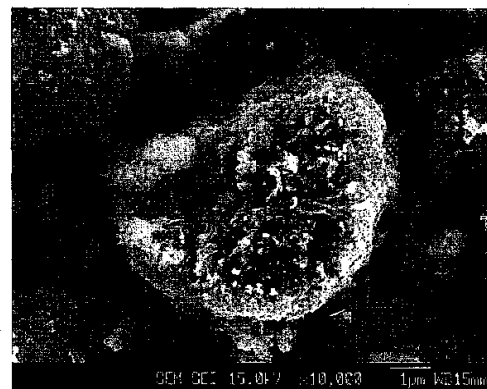
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池のためのコアーシェルスピネル正極活物質、上記を用いたリチウム二次電池及びその製造方法

(57) 【要約】

ここに開示されるのは、リチウム二次電池用コアーシェルスピネル正極活物質である。活性物質のコア部分は、フッ素又は硫黄で置換され、4V級の電位を有しそして低コスト及び高出力特性を有する、スピネルマンガン含有物質で作られ、そして電解液と接触するシェル部分は、優れた熱安定性及びサイクル寿命を有しそして電解液との低反応性を示す、スピネル遷移金属含有物質で作られる。したがって、正極活物質は、有意に改善されたサイクル寿命特性及び優れた熱安定性を示す。

【選択図】 なし



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コア部分が $\text{Li}_{1+a}\text{Mn}_{2-a}\text{O}_{4-y}\text{A}_y$ (式中、A は F 及び S の中から選ばれる少なくとも 1 種の元素を表し、 $0.04 \leq a \leq 0.15$ を表し、そして $0.02 \leq y \leq 0.15$ を表す。) で作られ、そして、シェル部分が $\text{Li}[\text{Li}_a(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)_{1-a}]_2\text{O}_{4-y}\text{A}_y$ (式中、M は Fe、Co、Ni、Cu、Cr、V、Ti 及び Zn からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素を表し、A は F 及び S から選ばれる少なくとも 1 種の元素を表し、 $0.01 \leq a \leq 0.333$ を表し、 $0.01 \leq x \leq 0.6$ を表し、そして $0.02 \leq y \leq 0.15$ を表す。) から作られる、
 コア-シェル多層構造を有する、
 リチウム二次電池用正極活物質。

10

【請求項 2】

コア部分が $\text{Li}_{1+a}[\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x]_{2-a}\text{O}_{4-y}\text{A}_y$ (式中、M は、Mg、Ca、Sr、Al、Ga、Fe、Co、Ni、V、Ti、Cr、Cu、Zn、Zr、In、Sb、P、Ge、Sn、Mo 及び W からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素を表し、A は F 及び S の中から選ばれる少なくとも 1 種の元素を表し、 $0.04 \leq a \leq 0.15$ を表し、 $0.02 \leq x \leq 0.25$ を表し、そして $0.02 \leq y \leq 0.15$ を表す。) で作られ、そして、シェル部分が $\text{Li}[\text{Li}_a(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)_{1-a}]_2\text{O}_{4-y}\text{A}_y$ (式中、M は Fe、Co、Ni、Cu、Cr、V、Ti 及び Zn からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素を表し、A は F 及び S の中から選ばれる少なくとも 1 種の元素を表し、 $0.01 \leq a \leq 0.333$ を表し、 $0.01 \leq x \leq 0.6$ を表し、そして $0.02 \leq y \leq 0.15$ を表す。) から作られる、
 コア-シェル多層構造を有する、
 リチウム二次電池用正極活物質。

20

【請求項 3】

前記シェル部分が、正極活物質の全半径の 1 乃至 50 % に対応する厚さを有する、請求項 1 又は 2 に記載の正極活物質。

【請求項 4】

前記正極活物質が 1 乃至 50 μm の粒径を有する、請求項 1 又は 2 に記載の正極活物質。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の正極活物質を含む、リチウム二次電池用電極。

30

【請求項 6】

請求項 5 に記載の電極を含む、リチウム二次電池。

【請求項 7】

a) アンモニア水溶液又は硫酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)、マンガン複合金属塩水溶液及び塩基性水溶液を空気雰囲気下の反応器内に添加し、そして反応器内のそれらの溶液を互いに混合し、球状の複合金属酸化物の沈殿物を得る工程；
 b) アンモニア水溶液又は硫酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)、前記球状の複合金属酸化物沈殿物、遷移金属含有金属塩水溶液及び塩基性水溶液を、窒素雰囲気下の反応器中で互いに混合し、シェルとして遷移金属水酸化物を含むコア-シェル構造を有する二層複合金属水酸化物沈殿物を得る工程；
 c) 前記複合金属酸化物-複合金属水酸化物沈殿物を濾過し、濾取された物質を水で洗浄し、洗浄された物質を乾燥し、 $[(\text{M}_x\text{Mn}_{1-x})_3\text{O}_4]_{1-z}[(\text{M}'_y\text{Mn}_{1-y})(\text{OH})_2]_z$ 前駆体を得、そして前駆体を乾燥またはプレ加熱処理する工程、そして
 d) 前記前駆体を、水酸化リチウム (LiOH) / フッ化リチウム (LiF)、水酸化リチウム (LiOH) / 硫化リチウム (Li_2S) 及び水酸化リチウム (LiOH) / 固体硫黄の中から選ばれるいずれか 1 種と所望の組成物比において混合し、混合物を 400 乃至 650 $^{\circ}\text{C}$ において 5 乃至 10 時間混合物を保持し、得られた混合物を粉碎し、700 乃至 1100 $^{\circ}\text{C}$ において 6 乃至 25 時間焼成し、そして、500 乃至 700 $^{\circ}\text{C}$ において 10 時間粉末を焼き戻す (annealing) 工程；

40

50

を含む方法を有する、

コアシェル多層構造を有する、リチウム二次電池用正極活物質を製造する方法。

【請求項 8】

前記工程 a) 及び b) のそれぞれにおける金属塩が、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、塩化物及びリン酸塩から選ばれるいずれか 1 つである、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記工程 a) 及び b) のそれぞれにおける塩基性水溶液が、水酸化ナトリウム (NaOH) 又は水酸化カリウム (KOH) の水溶液である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

前記工程 a) において使用されるマンガン複合金属塩水溶液が、Mg、Ca、Sr、Al、Ga、Fe、Co、Ni、V、Ti、Cr、Cu、Zn、Zr、In、Sb、P、Ge、Sn、Mo 及び W からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の金属塩と Mn を混合し、そして 0.5 乃至 3 M の濃度で水中に混合物を溶解させることにより製造され、アンモニア水溶液が、マンガン複合金属塩水溶液の濃度の 20 乃至 40 % に相当する濃度で使用され、そして塩基性水溶液が 4 乃至 5 M の濃度で使用される、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 11】

前記工程 b) において使用される遷移金属含有金属塩水溶液が、Fe、Co、Ni、Cu、Cr、V、Ti 及び Zn からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の金属塩と Mn を混合し、そして 0.5 乃至 3 M の濃度で水中に混合物を溶解させることにより製造され、アンモニア水溶液が、遷移金属含有金属塩水溶液の濃度の 20 乃至 40 % に相当する濃度で使用され、そして塩基性水溶液が 4 乃至 5 M の濃度で使用される、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 12】

前記工程 a) 中の反応器の内容物が、9.5 乃至 10.5 の pH を有し、工程 a) 中の反応温度が 30 乃至 80 °C であり、そして反応器内の攪拌機の回転速度が 500 乃至 2000 rpm である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 13】

前記工程 b) 中の反応器の内容物が、10.5 乃至 12.5 の pH を有し、工程 b) の反応温度が 30 乃至 80 °C であり、そして反応器内の攪拌機の回転速度が 500 乃至 2000 rpm である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 14】

前記工程 b) 中の反応時間が 0.5 乃至 10 時間に制御され、シェル層の厚さを制御する、請求項 7 乃至 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

前記工程 c) 中の乾燥またはプレ加熱が、110 °C において 15 時間で乾燥させるかまたは 400 乃至 550 °C において 5 乃至 10 時間加熱するものである、請求項 7 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、内部コア部分及び外部シェル部分が異なる遷移金属組成物分布を有する長寿命及び高出力スピネル正極活物質に関する。より詳細には、シェル部分が、マンガンの分解が起こらない組成物からなる 4 V 級の電位を示す $Li_{1+a}[Mn_{1-x}M_x]_2O_{4-y}A_y$ の外部の表面上に形成され、そしてこのように、正極活物質の内部、外部及び中間層が異なる遷移金属組成物分布を有する、スピネル正極活物質に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、日本のソニー株式会社により 1991 年に商品化されてから、携帯機器の電源として広く使用されてきた。電気、通信及びコンピューター産業、ビ

10

20

30

40

50

デオカメラ、携帯電話、ノートブックPC等の最近の開発が、出現しそして著しく発達してきており、そして、そのような携帯電子情報通信機器を作動させるための電源としてリチウムイオン二次電池の需要が日々増加してきた。電源としての内燃エンジン及びニッケル-水素電池を使用するハイブリッド電気自動車（HEV）は、日本のトヨタ自動車株式会社に1997年に実用化され、その研究は盛んに進められている。最近では、ハイブリッド電気自動車のための電源として、ニッケル-水素電池のようなものと比較して優れた高エネルギー密度及び優れた、低い温度動作特性を有するリチウム二次電池を用いた研究が盛んに進められている。ハイブリッド電気自動車のためのリチウム二次電池の商業化のために、電極物質の価格の約35%を占める正極（陽電極）物質は、高価でない材料でなければならない。HEVのための最も好適な物質は、4Vの電位において作動しそして低価格で高出力の特性を有する、スピネル LiMn_2O_4 である。しかし、このスピネル LiMn_2O_4 は、その中のマンガンが充電／放電サイクルの経過とともに電解液中に溶解するため、時間の経過とともに容量の減少を示す。特に、この現象は55℃より高温において加速され、そしてしたがって現実の電池においてスピネル物質の使用を不可能とする。この現象を解決する試みにおいて、リチウム及び遷移金属でマンガン部位を置き換えること又はフッ素で酸素部位を置き換えることに焦点を置いた多くの研究が、進められてきた（J. of Power Sources、101巻（2001年）、79頁）。これらの中でも、最も効果的なのは、マンガン部位はリチウム及びNiで置き換えられそして酸素部位はフッ素で置き換えられる、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ （ $0.04 \leq x \leq 0.06$ 、 $0.025 \leq y \leq 0.05$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.05$ ）である。この物質は、最も良好なサイクル寿命特性を有するものとして知られる（J. Electrochem. Soc.、148巻（2001年）A171頁）。しかし、この物質もまた、高温において容量の緩やかな減少を示す。この問題を解決するその他の試みにおいて、電解液中のフッ酸を中和しそして表面を保護するためにZnOでスピネル正極物質の表面をコーティングする研究が進められてきた。しかし、この方法は、マンガンの溶解に起因する容量における減少の問題を完全に解決しなかった。

【0003】

現在のところ、市販の小型リチウムイオン二次電池は、正極中に LiCoO_2 、そして負極中に炭素を採用する。 LiCoO_2 は、安定な充電／放電特性、優れた電子伝導率、高い安定性及び円滑な放電電圧特性を有する、優れた物質であるが、コバルトは少ない埋積量中にわずかであり高価でありそしてさらに人体内に毒性を有する。この理由のために、その他の物質を研究する必要がある。盛んに研究開発されている正極物質は、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、及び $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ のような $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ 、及び $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ を含み得る。 LiCoO_2 のような層構造を有する $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、又は $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ は、化学量論比において合成するのが困難であり、そして熱安定性に関する問題を有するため、未だ市販されていない。しかし、コア中に高容量を有する $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{0.2}$ 又は $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ を、シェル中に、優れた熱安定性及びサイクル寿命特性を有する重構造の遷移金属 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ を使用した、コア-シェル正極活物質が、最近合成された（韓国特許出願第10-2004-0118280号明細書）。この物質は、有意に改善された熱安定性及びサイクル寿命特性を有する。最近では、 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ の一種の $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ が、 LiCoO_2 と置き換えられ始め、そして小型電池用正極物質としてのその使用が、特に、日本の電池製造会社であるサンヨー株式会社及びソニー株式会社により増加してきた。最近では、環境に優しくそして安価な LiMn_2O_4 が幾つかの小型電池において使用されてきたが、大型電池、特にハイブリッド電気自動車（HEV）において主に使用されることが期待されている。しかし、4V級のスピネル LiMn_2O_4 は、 Mn^{3+} により引き起こされるそしてヤーン・テラー歪み（Jahn-Teller distortion）とよばれる構造転移及びその結果としてマンガン溶解を生じるために、乏しいサイクル寿命特性しか有さない。特に、55℃より高い高温において、この物質のマンガン溶解は、電解液中のフ

ッ酸（HF）との反応により加速され、この物質のサイクル寿命特性を急速に低下させ、この物質の商業化を困難にする。

【0004】

最近では、炭酸法を使用して如何なるマンガン溶解の問題も起こらない、4V級のスピネル LiMn_2O_4 で作られたコアと $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ で作られたシェルから成る二層正極物質が製造されたことを特許が報告した（韓国特許出願第10-2005-0027683号明細書）。この炭酸法を用いて製造された正極物質は、その広範な比表面積を有するがそれを制御することが難しいため、有意に改善されたサイクル寿命を有していない。また、炭酸法での共沈法を用いて製造された酸化マンガンは、高エネルギー密度を有する電池を得ることを困難にする低いタップ密度を有する。さらにまた、酸化マンガンは第一次粒子間の低い結合力を有する第二次粒子からなるため、電池電極板の製造において球状の粒子形態における酸化マンガンを保持することは困難である。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】韓国特許出願第10-2004-0118280号明細書

【特許文献2】韓国特許出願第10-2005-0027683号明細書

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】J. of Power Sources、101巻（2001年）、79頁

20

【非特許文献2】J. Electrochem. Soc.、148巻（2001年）A171頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

開示

技術的問題

したがって、本発明の目的は、先行技術において生じている問題である高温におけるマンガン溶解に起因する容量の減少に関連する種々の問題を解決することにある。この目的のために、本発明において、コア-シェル前駆体は、単分散された球状の4V級の前駆体物質を合成しそして、合成された前駆体物質を優れたサイクル寿命特性を有する高マンガン含有スピネル正極活物質でカプセル化することにより合成される。該コア-シェル前駆体は、リチウム塩と混合され、そして次に高温で焼成され、このようにして、優れた熱安定性及びサイクル寿命特性を有するリチウム二次電池用正極活物質が合成される。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

技術的解決

上記目的を達成するために、水酸化物を使用する共沈法を通して、高いタップ密度を有する球状のマンガン金属酸化物（ $(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_4$ ）の前駆体粉末を合成することによって、コアとして4V級の前駆体を形成し、さらに、該4V級の前駆体を、主に Mn^{4+} イオンを持ち電解液内のフッ酸に接触してもなおリチウム溶解を起こさないリチウム過剰スピネル前駆体の水酸化物でカプセル化し、このようにしてシェルを形成することにより、本発明者たちはマンガン溶解の問題を解決しようとしてきた。このようにして合成された正極物質は、高い荷電密度及び優れたサイクル寿命特性、容量特性及び効率特性を有する。

40

【0009】

本発明によれば、上記目的を達成するために、コア部分が $\text{Li}_{1+a}\text{Mn}_{2-a}\text{O}_{4-y}\text{A}_y$ （式中、AはF及びSの中から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 $0.04 \leq a \leq 0.15$ を表し、そして $0.02 \leq y \leq 0.15$ を表す。）で作られ、そして、シェル部分が $\text{Li}[\text{Li}_a(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)_{1-a}]_2\text{O}_{4-y}\text{A}_y$ （式中、MはFe、Co、Ni、Cu、Cr、

50

V、Ti及びZnからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表し、AはF及びSの中から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 $0.01 \leq a \leq 0.333$ を表し、 $0.01 \leq x \leq 0.6$ を表し、そして $0.02 \leq y \leq 0.15$ を表す。)から作られる、
 コアーシェル多層構造を有する、
 リチウム二次電池用正極活物質、が提供される。

【0010】

本発明のその他の実施態様において、コア部分が $Li_{1+a}[Mn_{1-x}M_x]_{2-a}O_{4-y}A_y$ (式中、Mは、Mg、Ca、Sr、Al、Ga、Fe、Co、Ni、V、Ti、Cr、Cu、Zn、Zr、In、Sb、P、Ge、Sn、Mo及びWからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表し、AはF及びSの中から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 $0.04 \leq a \leq 0.15$ を表し、 $0.02 \leq x \leq 0.25$ を表し、そして $0.02 \leq y \leq 0.15$ を表す。)で作られ、そして、シェル部分が $Li[Li_a(Mn_{1-x}M_x)_{1-a}]_2O_{4-y}A_y$ (式中、MはFe、Co、Ni、Cu、Cr、V、Ti及びZnからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表し、AはF及びSの中から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 $0.01 \leq a \leq 0.333$ を表し、 $0.01 \leq x \leq 0.6$ を表し、そして $0.02 \leq y \leq 0.15$ を表す。)から作られる、
 コアーシェル多層構造を有する、
 リチウム二次電池用正極活物質、が提供される。

【0011】

本発明による上記正極活物質において、前記シェル部分が、好ましくは、正極活物質の全半径の1乃至50%に対応する厚さを有する。

【0012】

また、前記正極活物質は1乃至50 μm の粒径を有する。

【0013】

本発明のその他の特徴によれば、前記正極活物質の電解液を含む、リチウム二次電池の電解液が提供される。

【0014】

本発明のさらにその他の特徴によれば、前記リチウム二次電池用電解液を含むリチウム二次電池が提供される。

【0015】

コアーシェル多層構造を有するリチウム二次電池のための本発明のコアーシェル多層構造を有する正極活物質を製造する好ましい方法として、

a) アンモニア水溶液又は硫酸アンモニウム ($(NH_4)_2SO_4$)、マンガン複合金属塩水溶液及び塩基性水溶液を空気雰囲気下の反応器内に添加し、そして反応器内のそれらの溶液を互いに混合し、球状の複合金属酸化物の沈殿物を得る工程；

b) アンモニア水溶液又は硫酸アンモニウム ($(NH_4)_2SO_4$)、前記球状の複合金属酸化物沈殿物、遷移金属含有金属塩水溶液及び塩基性水溶液を、窒素雰囲気下の反応器内で互いに混合し、

シェルとして遷移金属水酸化物を含むコアーシェル構造を有する二層複合金属水酸化物沈殿物を得る工程；

c) 前記複合金属酸化物－複合金属水酸化物沈殿物を濾過し、濾取された物質を水で洗浄し、洗浄された物質を乾燥し、 $[(M_xMn_{1-x})_3O_4]_{1-z}[(M'_yMn_{1-y})(OH)_2]_z$ 前駆体を得、そして前駆体を乾燥又はプレ加熱処理する工程、そして

d) 前記前駆体を、水酸化リチウム ($LiOH$) / フッ化リチウム (LiF)、水酸化リチウム ($LiOH$) / 硫化リチウム (Li_2S) 及び水酸化リチウム ($LiOH$) / 固体硫黄の中から選ばれるいずれか1種と所望の組成物比において混合し、該混合物を400乃至650℃において5乃至10時間保持し、得られた混合物を粉碎し、700乃至1100℃において6乃至25時間焼成し、そして、500乃至700℃において10時間粉末を焼き戻す (annealing) 工程；

を含む方法を有する、

10

20

30

40

50

コアシェル多層構造を有する、リチウム二次電池用正極活物質を製造する方法、が提供される。

【0016】

本発明の方法において、前記工程 a) 及び b) のそれぞれにおける金属塩は好ましくは、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、塩化物及びリン酸塩から選ばれるいずれか1種である。

【0017】

また、前記工程 a) 及び b) のそれぞれにおける塩基性水溶液は、水酸化ナトリウム (NaOH) 又は水酸化カリウム (KOH) の水溶液である。

【0018】

好ましくは、前記工程 a) において使用されるマンガン複合金属塩水溶液は、Mg、Ca、Sr、Al、Ga、Fe、Co、Ni、V、Ti、Cr、Cu、Zn、Zr、In、Sb、P、Ge、Sn、Mo 及び W からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属塩と Mn を混合し、そして 0.5 乃至 3 M の濃度で水中に該混合物を溶解させることにより製造され、アンモニア水溶液が、マンガン複合金属塩水溶液の濃度の 20 乃至 40 % に相当する濃度で使用され、そして塩基性水溶液が 4 乃至 5 M の濃度で使用される。

10

【0019】

好ましくは、前記工程 b) 中の遷移金属含有金属塩水溶液が、Fe、Co、Ni、Cu、Cr、V、Ti 及び Zn からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属塩と Mn を混合し、そして 0.5 乃至 3 M の濃度で水中に混合物を溶解させることにより製造され、アンモニア水溶液が、遷移金属含有金属塩水溶液の濃度の 20 乃至 40 % に相当する濃度で使用され、そして塩基性水溶液が 4 乃至 5 M の濃度で使用される。

20

【0020】

好ましくは、前記工程 a) 中の反応器内の pH は、9.5 乃至 10.5 であり、工程 a) の反応温度は 30 乃至 80 °C であり、そして反応器内の攪拌機の回転速度は 500 乃至 2000 rpm である。

【0021】

好ましくは、前記工程 b) 中の反応器内の pH は、10.5 乃至 12.5 であり、工程 b) の反応温度は 30 乃至 80 °C であり、そして反応器内の攪拌機の回転速度は 500 乃至 2000 rpm である。

【0022】

好ましくは、前記工程 b) 中の反応時間が 0.5 乃至 10 時間に制御され、シェル層の厚さを制御する。

30

【0023】

好ましくは、前記工程 c) 中の乾燥又はプレ加熱が、110 °C において 15 時間で乾燥させるか又は 400 乃至 550 °C において 5 乃至 10 時間加熱される。

【0024】

有利な効果

本発明によるリチウム二次電池のためのコアシェルスピネル正極活物質において、コア部分は、フッ素又は硫黄で置換され、4 V 級の電位を有しそして低コスト及び高出力特性を有する、スピネルマンガン含有物質で作られ、そして電解液と接触するシェル部分は、優れた熱安定性及びサイクル寿命を有しそして電解液との低反応性を示す、スピネル遷移金属含有物質で作られる。したがって、正極活物質は、有意に改善されたサイクル寿命特性を示す。

40

【図面の簡単な説明】

【0025】

図面の説明

【図1】図1は、本発明による製造方法に使用される反応器の透視図である。

【図2】図2は、本発明により製造された正極活物質の二層コアシェル構造の断面図である。

【図3】図3は、本発明によるコア部分としての $(\text{Ni}_{0.025}\text{Mn}_{0.975})_3\text{O}_4$ 前駆体の S

50

SEM画像である。

【図4】図4は、本発明により得られたコアシェル多層構造としての $(\text{Ni}_{0.025}\text{Mn}_{0.975})_3\text{O}_4)_{0.7}(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}(\text{OH})_2)_{0.3}$ 前駆体の断面のSEM画像である。

【図5】図5は、本発明により得られたコアシェル多層構造としての $(\text{Ni}_{0.025}\text{Mn}_{0.975})_3\text{O}_4)_{0.7}(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}(\text{OH})_2)_{0.3}$ 前駆体の表面の断面のSEM画像である。

【図6】図6は、本発明の実施例3で得られたコアシェル多層構造を有する前駆体の表面のSEM画像である。

【図7】図7は、本発明により得られたコアシェル多層前駆体とマンガン前駆体のコアシェル多層前駆体のX線回折像である。

【図8】図8は、本発明により得られたコアシェル多層正極活物質とマンガン前駆体のコアシェル多層正極活物質のX線回折像である。

【図9】図9は、本発明により得られたコアシェル多層のフッ素で置換された正極活物質と、200回の充電／放電サイクル試験を行なった正極活物質のX線回折像である。

【図10】図10は、高温(60℃)において充電／放電のサイクル数に応じた、実施例1及び2及び比較例1において合成された正極活物質のサイクル寿命特性の図解である。

【図11】図11は、高温(60℃)において充電／放電のサイクル数に応じた、実施例8及び比較例5において合成された正極活物質のサイクル寿命特性の図解である。

【図12】図12は、高温(60℃)において充電／放電のサイクル数に応じた、実施例3及び比較例2において合成された正極活物質のサイクル寿命特性の図解である。

【図13】図13は、高温(60℃)において充電／放電のサイクル数に応じた、実施例7及び比較例4において合成された正極活物質のサイクル寿命特性の図解である。

【図14】図14は、高温(60℃)において充電／放電のサイクル数に応じた、実施例6及び比較例4において合成された正極活物質のサイクル寿命特性の図解である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

最良の形態

以下に、本発明はさらに詳細に説明する。

【0027】

本発明の1つの実施態様によるリチウム二次電池用正極活物質は、コアシェル多層構造を有するものであって、コア部分が $\text{Li}_{1+a}\text{Mn}_{2-a}\text{O}_{4-y}\text{A}_y$ (式中、AはF及びSの中から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 $0.04 \leq a \leq 0.15$ を表し、そして $0.02 \leq y \leq 0.15$ を表す。)で作られ、そして、シェル部分が $\text{Li}[\text{Li}_a(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)_{1-a}]_2\text{O}_{4-y}\text{A}_y$ (式中、MはFe、Co、Ni、Cu、Cr、V、Ti及びZnからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表し、AはF及びSの中から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 $0.01 \leq a \leq 0.333$ を表し、 $0.01 \leq x \leq 0.6$ を表し、そして $0.02 \leq y \leq 0.15$ を表す。)から作られる。

【0028】

本発明のその他の実施態様によれば、4V級の電位を有する内部のコア部分が $\text{Li}_{1+a}[\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x]_{2-a}\text{O}_{4-y}\text{A}_y$ (式中、Mは、Mg、Ca、Sr、Al、Ga、Fe、Co、Ni、V、Ti、Cr、Cu、Zn、Zr、In、Sb、P、Ge、Sn、Mo及びWからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表し、AはF及びSの中から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 $0.04 \leq a \leq 0.15$ を表し、 $0.02 \leq x \leq 0.25$ を表し、そして $0.02 \leq y \leq 0.15$ を表す。)で作られ、そして、外部のシェル部分が $\text{Li}[\text{Li}_a(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)_{1-a}]_2\text{O}_{4-y}\text{A}_y$ (式中、MはFe、Co、Ni、Cu、Cr、V、Ti及びZnからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表し、AはF及びSの中から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 $0.01 \leq a \leq 0.333$ を表し、 $0.01 \leq x \leq 0.6$ を表し、そして $0.02 \leq y \leq 0.15$ を表す。)から作られる、コアシェル多層構造を有する、リチウム二次電池用正極活物質が提供される。

【0029】

本発明において、コアシェル構造を有する正極活物質中に含まれるアニオンであるフッ素及び硫黄の量は、好ましくは、酸素1モルに基づき0.005乃至0.05モルである。置換されたアニオンの量が酸素1モルに基づき0.005モルより少ない場合は、サイクル寿命及び熱安定性特性の改善効果は見られないであろう、そして、0.05モルより多い場合は活性物質の容量が減少し、そのサイクル寿命特性もまた低下するであろう。

【0030】

その他の特徴によれば、本発明は、リチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供し、該方法は、

アンモニア水溶液又は硫酸アンモニウム、マグネシウム複合金属塩水溶液及び塩基性水溶液を空気雰囲気下において反応器中で、混合物溶液のpHを9.5乃至10.5に調節しながら互いに混合し、そして混合物を所定の時間(12乃至24時間)の間反応させ、球状の複合金属酸化物を得る工程；アンモニア水溶液又は硫酸アンモニウム、前記球状の複合金属酸化物沈殿物、遷移金属含有金属塩水溶液及び塩基性溶液を窒素雰囲気下において反応器中で、混合物溶液のpHを10.5乃至11.5に調節しながら互いに混合し、複合金属水酸化物が複合金属酸化物をカバーするコアシェル構造を有する複合金属水酸化物-複合金属水酸化物沈殿物を得る工程；

前記沈殿物を乾燥又は熱処理し、コアシェル構造を有する複合金属水酸化物-酸化物又は複合金属酸化物を得る工程；そして

前記コアシェル複合金属前駆体をリチウム塩と混合し、リチウム塩含有混合物を700乃至1100℃において6乃至25時間焼成し、そして500乃至700℃において焼成した混合物を焼き戻し、そしてコアシェル構造を有するスピネルリチウム複合金属酸化物を得る工程

を含む。

【0031】

図1は、本発明による正極活物質の製造方法に使用される反応器の透視図である。反応器は、羽根(インペラ)は逆向き方向の羽根の方式で設計され、そして4つの調節板(baffle)が反応器内壁から2乃至3cmはなれて間隔が空けられている構造を有する。また、円筒は反応器内の均一な垂直方向の攪拌を確保するために、調節板の間に配置される。反転方向への羽根の設計も同じ様に反応器内の均一な垂直方向の攪拌を確保するために提供され、そして反応器内に配置された調節板が反応器内壁から間隔を空けられている理由は、波の強度と集中を調節することとそして反応溶液の局在的な不均一性を解決するための乱流効果を増すためである。

【0032】

本発明の方法において、 $1-x:x$ ($0.02 \leq x \leq 0.25$) の比率において、Mn及びM(Mは、Mg、Ca、Sr、Al、Ga、Fe、Co、Ni、V、Ti、Cr、Cu、Zn、Zr、In、Sb、P、Ge、Sn、Mo及びWからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表す。)は、最初に蒸留水中に溶解される。金属複合前駆体、アンモニア水溶液及び塩基性水溶液は、反応器内で互いに混合される。

【0033】

工程a)及び工程b)それぞれにおける金属塩は、好ましくは、硫酸塩、酢酸塩、塩化物及びリン酸塩の中から選ばれるいずれか1種であり、そして塩基性水溶液は好ましくは、水酸化ナトリウム(NaOH)又は水酸化カリウム(KOH)である。

【0034】

ここに、マンガン複合金属塩水溶液は、好ましくは0.5乃至3Mの濃度で使用され、アンモニア水溶液はマンガン複合金属塩水溶液の濃度の20乃至40%に対応する濃度で使用され、そして水酸化ナトリウム水溶液は、4乃至5Mの濃度で使用される。

【0035】

アンモニア水溶液の濃度が、マンガン複合金属塩水溶液の濃度の20乃至40%である理由は、アンモニアが1:1の比率において金属前駆体と反応するとしても、中間体生成

10

20

30

40

50

物が回収されそしてアンモニアとして使用され得るためである。その他の理由は、たとえこの濃度は正極活物質の結晶性を増加させそして正極活物質を安定化させるために最適な条件であることである。

【0036】

また、物質同士の反応は、好ましくは、混合された溶液のpHが9.5乃至10.5に保持されるように水酸化ナトリウム溶液の添加と同時に進行される。さらにまた、反応器における反応時間は、好ましくは12乃至20時間に調節される。

【0037】

高いマンガン含有量及びタップ密度を有する球状のスピネル複合金属酸化物前駆体粉末を得るために、反応は、空気雰囲気下で行なわれることを必要とする。反応器の雰囲気が、窒素又はアルゴン雰囲気下である場合には、幾つかの生成された $Mn(OH)_2$ は Mn_2O_3 の形態の不純物へ酸化されるものがあり、一方、 $Mn(OH)_2$ は針状の形態であろうため、球状の粉末を形成することは難しいであろう。反応器の雰囲気が酸素雰囲気下である場合には球状の粉末が得られるが、マンガンの酸化速度は増加し、タップ密度が減少しそして得られた粉末の粒子サイズ分布が広範になるであろう。

【0038】

コア（内部層）を形成する前駆体酸化物が得られた後、Mnの酸化数が4+であるスピネル組成物を有する前駆体水酸化物は、複合金属酸化物前駆体上でカプセル化され、そしてシェル（外部層）を形成する。特に、Mnの酸化数が4+である場合、従来の斜方晶系又は重構造の $LiMnO_2$ 中のMnの3+又は4+価の酸化／還元反応により起こる構造転移（ヤーン・テラー歪み（Jahn-Teller distortion）を防ぐことが可能であり、そして、充電／放電サイクルの間の正極活物質の構造は、安定化し、マンガン溶解の問題を解決しそしてサイクル寿命特性を改善するであろう。

【0039】

反応器中の複合金属酸化物がこのように保持される一方、金属塩水溶液は以下の手順によって荷電される。第一に、 $1-y:y$ ($0.01 \leq y \leq 0.6$) の比であるMn及びM'（式中M'はFe、Co、Ni、Cu、Cr、V、Ti及びZnからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表す。）が蒸留水中に溶解される。複合金属前駆体のそれぞれ、アンモニア水溶液及び塩基性水溶液は、定量ポンプを使用して反応器内に連続して添加される。ここで、混合された金属水溶液が0.5乃至3Mの濃度で使用され、アンモニア水溶液は、混合された金属水溶液の濃度の20乃至40%に対応する濃度で使用され、そして水酸化ナトリウム水溶液は4乃至5Mの濃度で使用されるのが好ましい。反応器中で混合された溶液の反応は、混合された溶液のpHが10.5乃至12.5に保持されるように水酸化ナトリウム水溶液の添加と同時に、窒素フロー下で0.5乃至10時間の間行なわれ、このようにしてシェル層としての $(Mn_{1-y}M'_y)(OH)_2$ 層を形成する。窒素雰囲気下及びpH範囲は最適な水酸化物前駆体を形成するための条件である。

【0040】

シェル層の厚さは、反応器内のシェル層前駆体の合成時間により調整され得る。特に、シェル層の厚さは、反応時間を0.5乃至10時間に調整することにより調節され得る。

【0041】

コア-シェル構造中の内部 $Li_{1+a}[Mn_{1-x}M_x]_2O_{4-y}A_y$ 層の高出力特性を採用するために、内部層を覆う $Li[Li_a(Mn_{1-x}M_x)_{1-a}]_2O_{4-y}A_y$ シェルの厚さは、正極活物質の全厚さに基づき、好ましくは1乃至50%である。高出力特性の利点をさらに得るために、シェルの厚さは、より好ましくは30%より薄いものであり、そしてさらにより好ましくは20%より薄いものである。しかし、 $Li[Li_a(Mn_{1-x}M_x)_{1-a}]_2O_{4-y}A_y$ シェル層の厚さが1%より薄いと、正極活物質のサイクル寿命特性が低下するであろう。

【0042】

このようにして得られたコア-シェル構造を有する複合金属酸化物／水酸化物は、蒸留水で洗浄されそして次に濾過される。濾取された物質は110℃において15時間の間乾

10

20

30

40

50

燥されるか又は400乃至550℃において5乃至10時間加熱され前駆体としての使用するために製造される。

【0043】

次に、乾式法又はクエン酸、酒石酸、グリコール酸又はマレイン酸のような錯化剤を含む水溶液中における混合工程を行なう湿式法を用いて、前駆体は水酸化リチウム(LiOH)／フッ化リチウム(LiF)、水酸化リチウム(LiOH)／硫化リチウム(Li₂S)及び水酸化リチウム(LiOH)／固体硫黄の中から選ばれる何れか1種の混合物と混合される。次に、混合物は、予め400乃至650℃において焼成され、良く混合されそして酸化雰囲気中で6乃至25時間、700乃至1100℃において焼成される。焼成された物質は、500乃至700℃において10時間焼き戻され、そしてコアーシェル構造を有する、リチウム二次電池用正極活物質が製造される。

10

【0044】

上記で製造されたコアーシェル構造を有するリチウム二次電池用正極活物質は、好ましくは3m²/gより小さい球表面積を有する。これは、球表面積が3m²/gより大きい場合には、電解液との反応性が増加しそしてガスの発生が増加するであろうためである。

【0045】

また、本発明の反応器が用いられる場合、得られた前駆体のタップ密度は、従来の反応器が使用された場合と比較して、少なくとも約40%まで増加するであろう。前駆体のタップ密度は、1.5g/cm³より高いものであり、好ましくは1.7g/cm³より高く、そしてさらにより好ましくは1.8g/cm³より高い。

20

【0046】

また、本発明は該正極活物質を含むリチウム二次電池用電極を提供し得る。さらに、本発明は、リチウム二次電池用該電極を含むリチウム二次電池を提供し得る。

【実施例】

【0047】

発明の実施例

以下の実施例は本発明によるリチウム二次電池用正極活物質の製造方法の限定されない実例を提供することを意図したものであるが、本発明の範囲はこれに限定されない。

【0048】

実施例1

30

4V級の球状マンガ複合酸化物を製造するために、4Lの蒸留水を先ず、図1に示す共沈反応器へ加えた(容量:4L、そして回転モーター出力:80W以上)。次に0.07乃至0.1Mのアンモニア水溶液を共沈反応器へ加えた。反応器内の雰囲気は酸化雰囲気のままになるように、空気を反応器の中へ1L/分の速度で供給した。反応器内の温度を50℃に保持しながら、反応器の中身を1100rpmで攪拌した。硫酸マンガ及び硫酸ニッケルの0.975:0.025のモル比における混合物を含む、2Mの金属塩水溶液を、0.3L/時の速度で反応器の中へ連続的に加え、そして4.28Mのアンモニア水溶液を0.03L/時の速度で反応器内へ連続的に加えた。pHを調節するために、4Mの水酸化ナトリウム水溶液を、反応器内へ加え、反応器の中身をpH10に調節した。反応器の羽根の速度を1100rpmに制御し、そして、反応器内の反応物の平均滞留時間を約6時間に制御し、そして四酸化三マンガーンニッケル((Ni_{0.025}Mn_{0.975})₃O₄)を得た。

40

【0049】

上記で得られた四酸化三マンガーンニッケル(Ni_{0.025}Mn_{0.975})₃O₄へニッケル／マンガ複合金属水溶液の添加を止めた後、予め添加した複合金属水溶液を反応器内で四酸化物と完全に反応させるように保持し、そして高密度を有する酸化物を得た。合成された四酸化三マンガーンニッケルへ、0.75:0.25のモル比の硫酸マンガと硫酸ニッケルの混合物を含む、2Mの複合金属水溶液を添加した。ここで、アンモニア水溶液の濃度が、4.28Mから7.93Mへ変化し、そして供給ガスを窒素ガスに変え、そして還元雰囲気を形成した。4Mの水酸化ナトリウム溶液を反応器内へ0.3L/時の速度で

50

添加し、反応内容物の pH を 11 へ調整し、そして、シェル層が複合金属水酸化物 ($\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$) (OH)₂ でカプセル化された、コアセル構造を有する ($(\text{Mn}_{0.975}\text{Ni}_{0.025})_3\text{O}_4$)_{0.7} ($\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ (OH)₂)_{0.3} 前駆体を得た。ここで、シェル層を作るためにマンガン／ニッケル複合金属水溶液を 2 時間かけて添加しそして反応させた。

【0050】

反応器内で得られた ($(\text{Mn}_{0.975}\text{Ni}_{0.025})_3\text{O}_4$)_{0.7} ($\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ (OH)₂)_{0.3} 前駆体を蒸留水で洗浄し、濾過し、そして 110℃ の温風ドライヤーで 12 時間乾燥させ、残余の水を除去した。前駆体、水酸化リチウム (LiOH) 及びフッ化リチウム (LiF) を、1 : 1 : 0.05 のモル比で互いに混合し、そしてその混合物を 2℃/分の加熱速度で加熱し、500℃ において 5 時間保持し、そして 850℃ で 12 時間焼成し、そして、コア層が $[\text{Li}_{1.05}[\text{Mn}_{1.9}\text{Ni}_{0.05}]\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}]$ で作られ、そしてシェル層が $\text{Li}[\text{Li}_{0.05}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})_{0.95}]\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ で作られた、コア－シェル構造を有する、 $[\text{Li}_{1.05}[\text{Mn}_{1.9}\text{Ni}_{0.05}]\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}]_{0.7}-[\text{Li}[\text{Li}_{0.05}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})_{0.95}]\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}]_{0.3}$ の形態の、スピネル正極活物質粉末を得た。

【0051】

実施例 2

コア－シェル反応工程中のシェルの合成中、窒素雰囲気代わりに空気雰囲気を使用した以外は実施例 1 と同様の方法で、正極活物質粉末を製造した。

【0052】

実施例 3

焼成工程において、実施例 1 で得られた前駆体と水酸化リチウムを 1 : 1.05 のモル比で互いに混合した以外は実施例 1 と同様の方法で、正極活物質粉末を製造した。

【0053】

実施例 4

4V 級の球状マンガン酸化物を製造するために、4L の蒸留水を先ず、共沈反応器へ加えた (容量 : 4L、そして回転モーター出力 : 80W 以上)。次に 0.07 乃至 0.1M のアンモニア水溶液を共沈反応器へ加えた。反応器内の雰囲気酸が酸化雰囲気に保持されるように、空気を反応器の中へ 1L/分の速度で供給した。反応器内の温度を 50℃ に保持しながら、反応器の中身を 1100rpm で攪拌した。2M の硫酸マンガン金属塩水溶液を、0.3L/時の速度で反応器内へ連続的に加え、そして 4.28M のアンモニア水溶液を 0.03L/時の速度で反応器内へ連続的に加えた。pH を調節するために、4M の水酸化ナトリウム水溶液を、反応器内へ加え、反応器の中身を pH10 に調節した。反応器の羽根の速度を 1100rpm に制御し、そして、反応器内の反応物の平均滞留時間を約 6 時間に設定し、そして四酸化三マンガン (Mn_3O_4) 前駆体を得た。

【0054】

上記で得られた四酸化三マンガン (Mn_3O_4) へ硫酸マンガン金属塩水溶液の添加を止めた後、予め添加した複合金属水溶液を反応器内で四酸化物と完全に反応させるように保持し、そして高密度を有する酸化物を得た。合成された四酸化三マンガンへ、0.75 : 0.25 のモル比の硫酸マンガンと硫酸ニッケルの混合物を含む、2M の複合金属水溶液を、添加した。ここで、アンモニア水溶液の濃度が、4.28M から 7.93M へ変化し、そして供給ガスを窒素ガスに変え、そして還元雰囲気を形成した。4M の水酸化ナトリウム溶液を反応器内へ 0.3L/時の速度で添加し、反応内容物の pH を 11 へ調整し、そして、シェル層が複合金属水酸化物 ($\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$) (OH)₂ でカプセル化された、コアセル構造を有する ($(\text{Mn}_3\text{O}_4)_{0.7}(\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}(\text{OH})_2)_{0.3}$) 前駆体を得た。ここで、シェル層を作るためにマンガン／ニッケル複合金属水溶液を 2 時間かけて添加しそして反応させた。

【0055】

反応器内で得られた ($(\text{Mn}_3\text{O}_4)_{0.7}(\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}(\text{OH})_2)_{0.3}$) 前駆体を蒸留水で洗浄し、濾過し、そして 110℃ の温風ドライヤーで 12 時間乾燥させ、残余の

水を除去した。前駆体、水酸化リチウム (LiOH) 及びフッ化リチウム (LiF) を、 $1:1:0.05$ のモル比で互いに混合し、そしてその混合物を $2^\circ\text{C}/\text{分}$ の加熱速度で加熱し、 500°C において5時間保持し、そして 850°C で12時間焼成し、そして、コア層が $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ で作られ、そしてシェル層が $\text{Li}[\text{Li}_{0.05}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})_{0.95}]\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ で作られた、コア-シェル構造を有する、 $[\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}]_{0.7} - [\text{Li}[\text{Li}_{0.05}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})_{0.95}]\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}]_{0.3}$ の形態の、スピネル正極活物質粉末を得た。

【0056】

実施例 5

コア-シェル反応工程におけるシェルの合成中、窒素雰囲気代わりに空気雰囲気を使用した以外は実施例 4 と同様の方法で、正極活物質粉末を製造した。

10

【0057】

実施例 6

焼成工程において、実施例 4 で得られた前駆体と水酸化リチウムを $1:1.05$ のモル比で互いに混合した以外は実施例 4 と同様の方法で、正極活物質粉末を製造した。

【0058】

実施例 7

焼成工程において、実施例 4 で得られた前駆体と水酸化リチウムを $1:1.05$ のモル比で互いに混合した以外は実施例 5 と同様の方法で、正極活物質粉末を製造した。

【0059】

20

実施例 8

焼成工程において、温度が 750°C であり、そして、フッ化リチウム (LiF) の代わりにフッ化アンモニウムを使用した以外は実施例 4 と同様の方法で、正極活物質粉末を製造した。

【0060】

実施例 9

4 V 級の球状マンガン複合酸化物を実施例 1 と同様の方法で製造した。次に、コア-シェル構造を有する遷移金属複合水酸化物構造の製造を、マンガン複合酸化物を用いて以下の方法で行なった。上記で得られた四酸化三マンガン-ニッケル ($\text{Ni}_{0.025}\text{Mn}_{0.975}$) $_3\text{O}_4$ へ Ni 及び Mn の添加を止めた後、予め添加した複合金属水溶液を反応器内で四酸化物と完全に反応させるように保持し、そして高密度を有する酸化物を得た。次に、外部のシェルに対応する ($\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$) (OH) $_2$ を用いて酸化物を覆うために、 $0.975:0.025$ のモル比で硫酸マンガン及び硫酸ニッケルを含む金属塩溶液の供給を、 $0.5:0.5$ のモル比で混合された硫酸ニッケルと硫酸マンガンの 2M の混合溶液に置き換えた。また、アンモニア水溶液の濃度が、 7.93M へ変化し、そして供給ガスを窒素ガスに変え、そして還元雰囲気を形成した。 4M の水酸化ナトリウム溶液を反応器内へ、反応器内の内容物を pH に調製するよう、 $0.3\text{L}/\text{時}$ の速度で金属溶液と $1:1$ の割合で連続的に供給した。このようにして、外部シェルとしての複合金属水酸化物 ($\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$) (OH) $_2$ を有するコア-シェル構造からなる ($(\text{Mn}_{0.975}\text{Ni}_{0.025})_3\text{O}_4$) $_{1-z}$ ($\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$) (OH) $_2$ 前駆体を得た。ここで、シェル層を作るためにマンガン/ニッケル複合金属水溶液を2時間かけて添加しそして反応させた。

30

40

【0061】

反応器内で得られた ($(\text{Mn}_{0.975}\text{Ni}_{0.025})_3\text{O}_4$) $_{1-z}$ ($\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$) (OH) $_2$ 前駆体を蒸留水で洗浄し、濾過し、そして 110°C の温風ドライヤーで12時間乾燥させ、残余の水を除去した。前駆体、水酸化リチウム (LiOH) 及びフッ化リチウム (LiF) を、 $1:1:0.05$ のモル比で互いに混合し、そしてその混合物を $2^\circ\text{C}/\text{分}$ の加熱速度で加熱し、 500°C において5時間保持し、そして 900°C で12時間焼成し、そして、コア層が $\text{LiMn}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ で作られ、そしてシェル層が $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ で作られた、コア-シェル構造を有する、 $[\text{LiMn}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}]_{1-z} - [\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}]_z$ の形態の、スピネル正

50

極活物質粉末を得た。

【0062】

比較例 1

シェル層を $\text{Li} [\text{Li}_{0.05} (\text{Ni}_{0.5} \text{Mn}_{1.5})_{0.95}] \text{O}_{3.95} \text{F}_{0.05}$ の代わりに $\text{Li}_{1.05} \text{Mn}_{1.9} \text{Ni}_{0.05} \text{O}_{3.95} \text{F}_{0.05}$ で作成した以外は実施例 1 と同様の方法で、正極活物質粉末を合成した。

【0063】

比較例 2

シェル層を $\text{Li} [\text{Li}_{0.05} (\text{Ni}_{0.5} \text{Mn}_{1.5})_{0.95}] \text{O}_{3.95} \text{F}_{0.05}$ の代わりに $\text{Li}_{1.05} \text{Mn}_{1.9} \text{Ni}_{0.05} \text{O}_4$ で作成した以外は実施例 3 と同様の方法で、正極活物質粉末を合成した。

10

【0064】

比較例 3

シェル層を $\text{Li} [\text{Li}_{0.05} (\text{Ni}_{0.5} \text{Mn}_{1.5})_{0.95}] \text{O}_{3.95} \text{F}_{0.05}$ の代わりに $\text{Li}_{1.05} \text{Mn}_{1.95} \text{O}_{3.95} \text{F}_{0.05}$ で作成した以外は実施例 1 と同様の方法で、正極活物質粉末を合成した。

【0065】

比較例 4

シェル層を $\text{Li} [\text{Li}_{0.05} (\text{Ni}_{0.5} \text{Mn}_{1.5})_{0.95}] \text{O}_{3.95} \text{F}_{0.05}$ の代わりに $\text{Li}_{1.05} \text{Mn}_{1.95} \text{O}_4$ で作成した以外は実施例 6 及び 7 と同様の方法で、正極活物質粉末を合成した。

20

【0066】

比較例 5

シェル層を $\text{Li} [\text{Li}_{0.05} (\text{Ni}_{0.5} \text{Mn}_{1.5})_{0.95}] \text{O}_{3.95} \text{F}_{0.05}$ の代わりに $\text{Li}_{1.05} \text{Mn}_{1.95} \text{O}_{3.95} \text{F}_{0.05}$ で作成した以外は実施例 8 と同様の方法で、正極活物質粉末を合成した。

【0067】

上記実施例及び比較例で製造された二層コア-シェル正極活物質の特性を評価するために、XRD 及び SEM を使用した。

【0068】

実施例 1 で得られたコア部分前駆体の SEM 画像及びコア-シェルスピネル前駆体粉末の SEM 画像を、それぞれ図 3、4 及び 5 に示す。図 3 に見られるように、粒子は約 5 乃至 8 μm の均一なサイズを有し、そして、図 4 及び 5 に見られるように、粒子は球状の形状でありそして約 8 乃至 10 μm の均一なサイズを有していた。また、全ての粉末は球状の形態を有していた。図 3 及び 5 の SEM 画像の間の比較から、コア前駆体及びコア-シェル構造は、明らかに異なる表面を有していた。また、図 6 に示すコア-シェル構造表面は、2 つのコア-シェル構造の間のシェル組成物における差異に起因して図 5 に示す表面と異なったものであった。特に、コア-シェル構造は、図 4 の粉末の断面において見られ得る。

30

【0069】

X 線回折分析機（モデル番号 R i n t - 2 0 0 0、株式会社リガク製、日本）を X 線回折画像を得るために使用した。図 7 に見られるように、それぞれのコア-シェル前駆体の分析結果は、その組成物に起因して、 Mn_3O_4 のピークからわずかに異なるものであった。図 8 は、図 7 で示された前駆体の焼成後に得られた正極活物質の X 線回折分析結果を示す。図 8 に見られるように、不純物に関連する如何なるピークも X 線回折分析の結果においては見られず、そして焼成された物質は良く発達したスピネル立方構造を有していた。図 9 は、コア-シェル正極活物質を使用して製造された電池で実施された 200 サイクルの充電／放電試験後のコア-シェル正極活物質の X 線回折結果を示す。図 9 に見られるように、コア-シェル正極活物質は、200 回の充電／放電サイクルの後でさえも構造変化がなく、良好に維持されていた。

40

50

【0070】

実施例1で製造されたコアーシェル正極活物質を含む電池の特性を評価するために、60℃の高温において、電位範囲が3.4乃至4.3Vにおいて、電流密度が1.4mA/cm²において、電気化学分析機（モデル番号Toscat3000U、東洋システム株式会社製、日本）を使用し、充電／放電試験を行なった。この目的のために、電極を、正極活物質として実施例1で製造された粉末を使用して作製し、そして120℃において真空下で乾燥した。製造された正極、対電極としてリチウム金属、分離帯として多孔性ポリエチレン膜（CelgardLLC、Celgard2300、厚さ：25μm）、そしてエチレンカーボネートとジエチルカーボネート（1：1v/v）の混合溶液に溶解された1MのLiPF₆を含む電解液を用いて、当該分野で知られた従来の方法により、コイン型電池を製造した。本発明の正極活物質を含む上記で製造された電池の特性を、電気化学分析機（モデル番号Toscat3000U、東洋システム株式会社製、日本）を使用して評価した。

10

【0071】

図10は、実施例1及び2で製造されたコアーシェルスピネル酸化物を含む電池の60℃におけるサイクル寿命に対する放電容量を示すグラフ図である。図10に見られるように、該電池のサイクル特性は3.4乃至4.3Vの電位範囲において試験され、その結果、マンガンスピネルのサイクル特性は非常に乏しいものであった。マンガン溶解の問題を解決するために合成されたシェル部分としてのLi[Li_{0.05}(Ni_{0.5}Mn_{1.5})_{0.95}]O_{3.95}F_{0.05}を有する正極活物質は、良好な容量維持を示した。特に、窒素雰囲気下で合成されたシェル部分を有する活物質は、最も良好な特性を示した。また、酸素部位において置換されたフッ素（F）を有する活物質は、改善されたサイクル寿命を示した。図10に見られるように、如何なるシェルも活物質上に形成されない活物質は、70サイクル後には、初期の容量に対し73.5%の容量維持を示し、一方、コアーシェル構造を有するものは、窒素雰囲気下で合成されたシェルについては97.9%、酸素雰囲気下で合成されたシェルについては98.2%の高い容量維持を示した。

20

【0072】

図11は、フッ素（F）との置換において、フッ化リチウムの代わりにフッ化アンモニウム（NH₄F）を用いて合成された活物質の試験結果を示す。図11に見られるように、フッ化アンモニウムを用いて合成された活物質は、フッ化リチウムを用いて合成された活物質と比較してわずかに低下したサイクル特性を示したが、先行技術と比較してフッ素の効果に起因した性能におけるわずかな上昇を示した。

30

【0073】

図12は、実施例3及び比較例2の間でのサイクル特性の比較を示すグラフ図である。図12に見られるように、実施例3は、初期容量が減少していたが、70サイクルにおける97.5%の容量維持の良好な特性を有していた。また、実施例3はフッ素又は硫黄のような置換なしで良好な性能を示した。

【0074】

図13及び14は、空気雰囲気下及び窒素雰囲気下において合成されたシェルを有する正極活物質のサイクル特性をそれぞれ示す。図13及び14に見られるように、コアーシェル構造を有する正極活物質は、シェルを全く有さない物質と比較して非常に良好な結果を示した。しかし、窒素雰囲気下で合成されたシェルを有する活物質は、やや低い初期容量を有するものの、空気雰囲気下で合成されたシェルの場合よりも高い容量維持率を示した。如何なるシェルも有さない正極活物質は、約78%の容量維持を有したが、コアーシェル構造を有するものは、窒素雰囲気下で合成されたシェルについては97.6%、空気雰囲気下で合成されたシェルについては95.7%の高い容量維持を示した。

40

【0075】

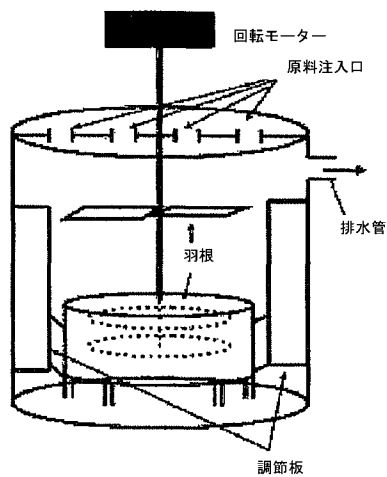
上記の結果から、過酷な60℃の実験条件においても当初の容量と比較して良好な放電容量を示したので、本発明の二層（コアーシェル）構造を有する正極活物質を含む、リチウム二次電池は、良好なサイクル寿命特性を有することが認められた。

50

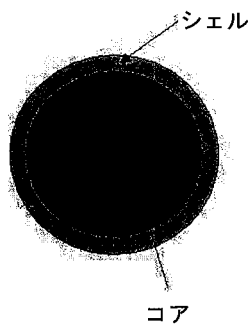
【 0 0 7 6 】

本発明の好ましい実施態様を実例する目的のために述べてきたが、当業者にとり、添付の特許請求の範囲に開示された発明の範囲及び精神から逸脱することなく、種々の変形、追加及び置換が可能であることは明らかである。

【 図 1 】

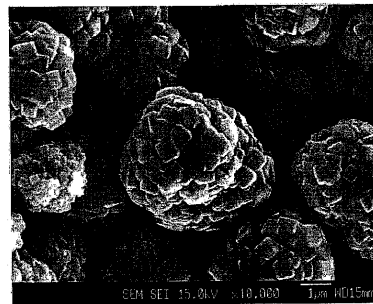


【 図 2 】



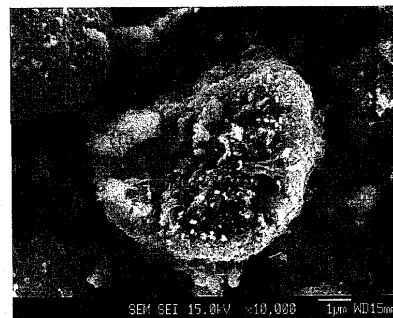
【 図 3 】

FIG. 3



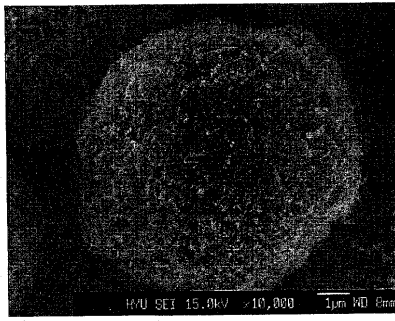
【 図 4 】

FIG. 4



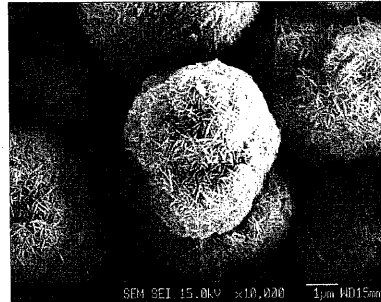
【図 5】

FIG. 5

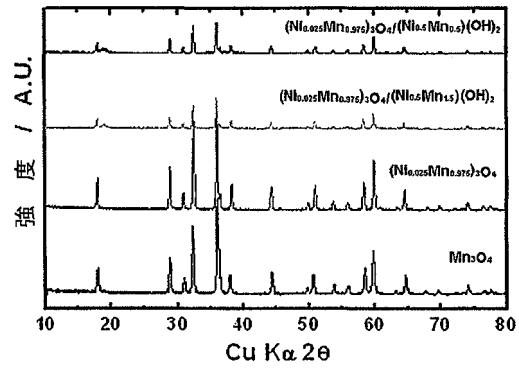


【図 6】

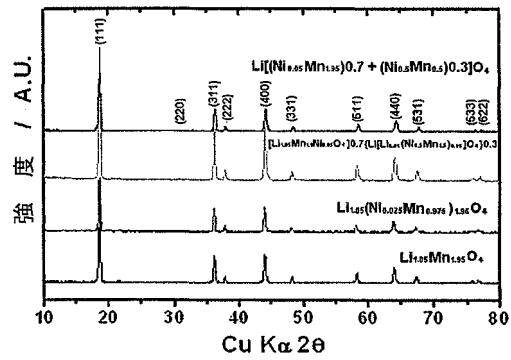
FIG. 6



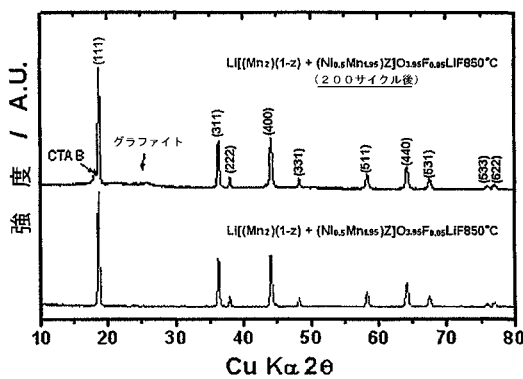
【図 7】



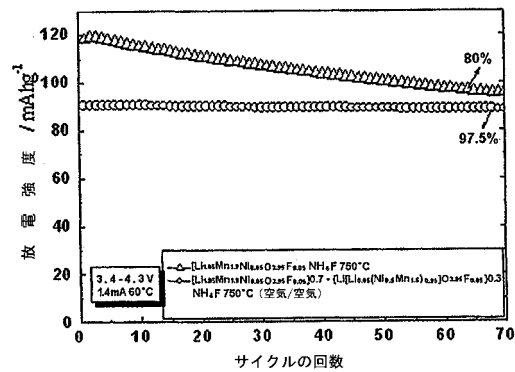
【図 8】



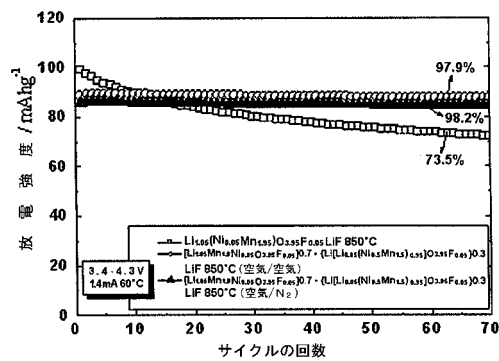
【図 9】



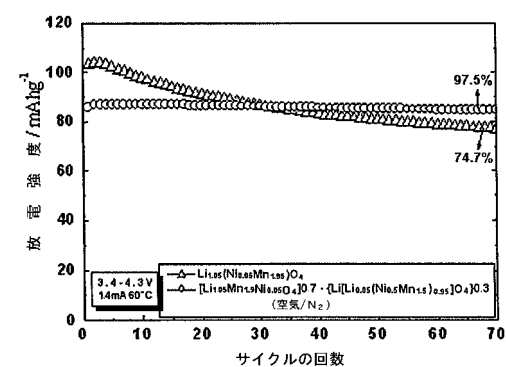
【図 11】



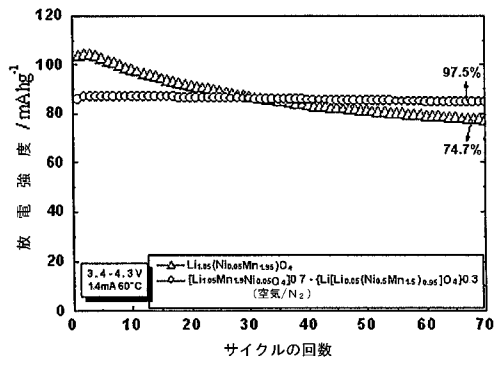
【図 10】



【図 12】



【図 13】



【図 14】

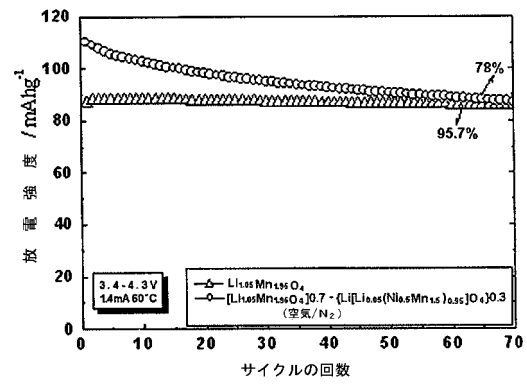
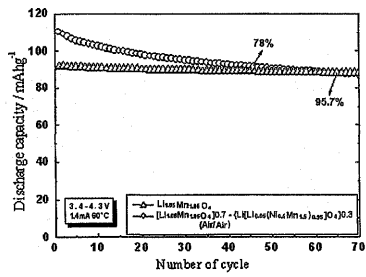


FIG. 13



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2006/005207
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/48(2006.01)i, H01M 4/52(2006.01)i, H01M 4/50(2006.01)i, H01M 4/38(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 8 : H01M 4/48		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKIPASS(KIPO internal) "spinel", "manganeses"		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10172571 A(AICHI STEEL WORKS LTD.) 26 June 1998 See abstract, paragraphs [0005]-[0050], claims 1-8.	1-15
A	KR 1020060035547 A (SUN, YANG KOOK et al.) 26 April 2006 A See abstract, pages 3-5, claims 1-14.	1-15
A	JP 12195513 A (ASAHI CHEM IND CO LTD.) 14 July 2000 A See abstract, paragraphs [0009]-[0035], claims 1-3.	1-15
A	KR 1020040007356 A (SUN, YANG KOOK et al.) 24 January 2004 A See abstract, pages 3-6, claims 1-15.	1-15
A	KR 1020060059715 A(SAMSUNG SDI LTD.) 02 June 2006 A See abstract, pages 2-6, claims 1-8.	1-15
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 03 SEPTEMBER 2007 (03.09.2007)		Date of mailing of the international search report 03 SEPTEMBER 2007 (03.09.2007)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer CHOI Byung Chul Telephone No. 82-42-481-8402 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2006/005207

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP10172571A	26.06.1998	None	
KR102006035547A	26.04.2006	W02006070977A1	06.07.2006
JP12195513A	14.07.2000	None	
KR1020040007356A	24.01.2004	CN1886847A	27.12.2006
		JP2007512668T2	17.05.2007
		US2007111098AA	17.05.2007
		W02005053064A1	09.06.2005
KR1020060059715A	02.06.2006	None	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ション、ヤン クック

大韓民国、ソウル 135-280、ガンナムグ、ダイチードン、974、ダイチ ヒュンダ
イ アパート、104-1603

(72)発明者 リ、キ ス

大韓民国、ソウル 137-829、ショチョグ、バンベボンードン、786-5、サード
フロアー

Fターム(参考) 4G048 AA04 AA06 AA07 AB02 AB04 AC06 AD03 AE05

5H050 AA05 AA07 AA08 AA13 BA16 CA08 CA09 CA29 CB12 FA02

FA17 FA18 GA02 GA05 GA10 GA12 GA26 GA27 HA02 HA04

HA05 HA10 HA14 HA20