

(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2014-63752

(P2014-63752A)

(43) 公開日 平成26年4月10日(2014.4.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58	5 H 0 5 0
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C	

審査請求 有 請求項の数 22 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2013-249511 (P2013-249511)	(71) 出願人	500239823
(22) 出願日	平成25年12月2日 (2013.12.2)		エルジー・ケム・リミテッド
(62) 分割の表示	特願2011-533110 (P2011-533110)		大韓民国・ソウル・ヨンドウンポグ・ヨ
	の分割		イーデロ・128
原出願日	平成21年10月22日 (2009.10.22)	(74) 代理人	100117787
(31) 優先権主張番号	10-2008-0103569		弁理士 勝沼 宏仁
(32) 優先日	平成20年10月22日 (2008.10.22)	(74) 代理人	100109841
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		弁理士 堅田 健史
(31) 優先権主張番号	10-2008-0103562	(72) 発明者	チェ、サンホン
(32) 優先日	平成20年10月22日 (2008.10.22)		大韓民国テジョン、ユソン-グ、ノユン-
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		ドン、495、カウンティーズ、ピラ、1
(31) 優先権主張番号	10-2008-0103553		06-102
(32) 優先日	平成20年10月22日 (2008.10.22)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

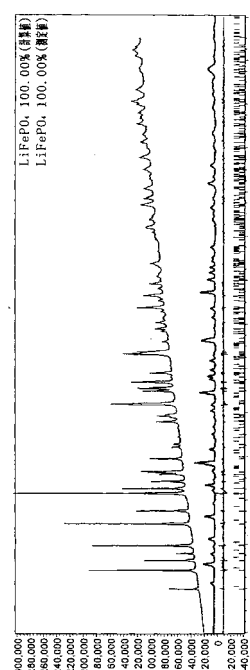
(54) 【発明の名称】 電極の効率及びエネルギー密度を改良するカソード活性材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 電極の効率及びエネルギー密度を改良するカソード活性材料を提供する。

【解決手段】 下記の式 (I) $\text{LiFe}(\text{P}_{1-x}\text{O}_4)$ (I) により表され、リン(P)のモル画分(1-x)が0.910~0.999の範囲内にある組成物を有し、カソード活性材料の操作効率を、アノード活性材料のより低い操作効率のレベルに合わせ、カソード活性材料のエネルギー密度を改良することができる、カソード混合物を提供する。さらに、リン(P)のモル画分(1-x)が1未満であるカソード活性材料は、 Fe^{2+} 及び Fe^{3+} の両方を含み、これによって、有利なことに、構造的変形を阻止し、イオン伝導性を改良し、優れた速度特性を示し、充電/放電によるIR低下を抑制し、それによって、バッテリーに高いエネルギー密度を与える。

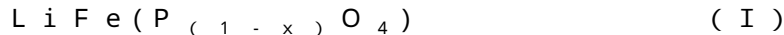
【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の式 (I) により表される組成のものを有するカソード活性材料。



[上記式中、リン(P)のモル画分(1-x)が0.910~0.999の範囲内にある。]

【請求項 2】

前記リン(P)のモル画分(1-x)が0.955~0.995の範囲内にある、請求項 1 に記載のカソード活性材料。

【請求項 3】

式 (I) 中の Fe が、Al、Mg、Ni、Co、Mn、Ti、Ga、Cu、V、Nb、Zr、Ce、In、Zn 及び Y からなる群から選択された少なくとも一種で部分的に置き換えられてなる、請求項 1 に記載のカソード活性材料。 10

【請求項 4】

前記カソード活性材料が、二次粒子から構成されてなり、

前記二次粒子が、平均粒子径(D50)5~100 μm であり、かつ、平均粒子径(D50)50~550nm である一次粒子の凝集により形成されてなるものであり、

前記一次粒子及び二次粒子が、前記式 (I) により表される組成のものを有し、前記二次粒子の気孔率が10%以上である、請求項 1 に記載のカソード活性材料。

【請求項 5】

前記気孔率が15~40%である、請求項 4 に記載のカソード活性材料。 20

【請求項 6】

前記一次粒子が物理的結合により凝集し、前記二次粒子を形成してなる、請求項 4 に記載のカソード活性材料。

【請求項 7】

前記二次粒子中に存在する細孔のサイズが10~1,000nm である、請求項 4 に記載のカソード活性材料。

【請求項 8】

前記一次粒子の平均粒子径(D50)が100~300nm であり、

前記二次粒子の平均粒子径(D50)が5~40 μm である、請求項 4 に記載のカソード活性材料。 30

【請求項 9】

前記二次粒子が球形状を有する、請求項 4 に記載のカソード活性材料。

【請求項 10】

前記二次粒子の比表面積(BET)が5~15m²/g である、請求項 4 に記載のカソード活性材料。

【請求項 11】

前記カソード活性材料の嵩密度が0.5~1.5g/mL である、請求項 4 に記載のカソード活性材料。

【請求項 12】

前記カソード活性材料の嵩密度が0.8~1.3g/mL である、請求項 11 に記載のカソード活性材料。 40

【請求項 13】

前記カソード活性材料が、0.02~5重量%のLi₃PO₄を含んでなり、Li₂CO₃を含まず、又は0.25%未満の量でLi₂CO₃を含んでなる、請求項 1 に記載のカソード活性材料。

【請求項 14】

前記Li₃PO₄が、0.1~5重量%の量で存在する、請求項 13 に記載のカソード活性材料。

【請求項 15】

前記Li₂CO₃が、0.1重量%以下の量で存在する、請求項 13 に記載のカソード活 50

性材料。

【請求項 16】

前記カソード活性材料のpHが8.5～11.5である、請求項13に記載のカソード活性材料。

【請求項 17】

前記カソード活性材料のpHが10.0～11.5である、請求項13に記載のカソード活性材料。

【請求項 18】

前記 Li_2CO_3 及び Li_3PO_4 の大部分が、前記粒子の表面上に存在する、請求項13に記載のカソード活性材料。

10

【請求項 19】

前記カソード活性材料が超臨界水熱方法により製造されてなる、請求項1に記載のカソード活性材料。

【請求項 20】

請求項1～19のいずれか一項に記載のカソード活性材料を含んでなる、カソード混合物。

【請求項 21】

請求項20に記載のカソード混合物が集電体上に塗布されている、二次バッテリー用カソード。

【請求項 22】

請求項21に記載のカソードを備えてなる、リチウム二次バッテリー。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電極効率及びエネルギー密度が改良されたカソード活性材料に関する。より詳しくは、本発明は、リン酸リチウム鉄($\text{LiFe}(\text{P}_{1-x}\text{O}_4)$)、式中、リン(P)のモル画分(1-x)が0.910～0.999である、の構造(組成を有するもの、組成物)を有するカソード活性材料に関する。

【0002】

このカソード活性材料は、その操作効率を、アノード活性材料のより低い操作効率のレベルに合わせることができ、改良されたエネルギー密度を示す。さらに、リン(P)のモル画分(1-x)が1未満のレベルに制御されているカソード活性材料は、 Fe^{2+} 及び Fe^{3+} を含み、これによって、リン(P)の不足により引き起こされる構造的変形を回避し、改良されたイオン伝導性を、従って、優れた速度特性を示し、充電/放電によるIR低下を抑制し、それによって、高いエネルギー密度を与える。

30

【発明の背景】

【0003】

可動装置の技術的開発及び需要増加により、エネルギー供給源として二次バッテリーの需要が急速に増加している。これら二次バッテリーの中で、エネルギー密度及び電圧が高く、耐用寿命が長く、自己放電が低いリチウム二次バッテリーが市販され、広く使用されている。

40

【0004】

リチウム二次バッテリーは、一般的にアノード活性材料として炭素材料を使用する。また、アノード活性材料として、リチウム金属、硫黄化合物、等の使用が考えられている。一方、リチウム二次バッテリーは、カソード活性材料として、一般的にリチウムコバルト複合酸化物(LiCoO_2)を使用する。また、カソード活性材料として、リチウム-マンガン複合酸化物、例えば層状結晶構造を有する LiMnO_2 及びスピネル結晶構造を有する LiMn_2O_4 、及びリチウムニッケル複合酸化物(LiNiO_2)、の使用も考えられている。

【0005】

50

LiCoO_2 は、優れた物理的特性、例えば優れたサイクル寿命、のために現在使用されているが、安定性が低く、コバルトを使用するためにコストが高く、天然資源の制限及び電気自動車用電力供給源としての大量使用に制限があるのが難点である。 LiNiO_2 は、その製造方法に関連する多くの特徴により、妥当なコストにおける大量生産に実使用するには不適等である。リチウムマンガン酸化物、例えば LiMnO_2 及び LiMn_2O_4 、には、サイクル寿命が短いという欠点がある。

【0006】

近年、カソード活性材料としてリチウム遷移金属リン酸塩を使用する方法が研究されている。リチウム遷移金属リン酸塩は、大きく NASICON 構造を有する $\text{Li}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ 及びオリビン構造を有する LiMPO_4 に分類され、従来の LiCoO_2 と比較して、優れた高温安定性を示すことが分かっている。今日まで、NASICON 構造を有する $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ が良く知られており、 LiFePO_4 及び $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{PO}_4$ が最も広く知られているオリビン構造化合物である。

10

【0007】

オリビン構造化合物の中で、 LiFePO_4 は、リチウム (Li) と比較して $\sim 3.5\text{V}$ の高い出力電圧及び 170mAh/g の高い理論的容量を有し、コバルト (Co) と比較して優れた高温安定性を示し、成分として安価な Fe を使用し、従って、リチウム二次バッテリー用のカソード活性材料として非常に適している。しかし、そのようなオリビン型 LiFePO_4 は、操作効率が約 100% であり、従って、アノードの操作効率を制御するのが困難である。

20

【0008】

これに関して、バッテリー中のカソード及びアノードに同等の操作効率を与えることにより、電極の非効率的な浪費を最少に抑えることができる。例えば、約 100% の効率を有するアノードをバッテリーに使用する場合、そのバッテリーは 100% 効率を発揮することができるのに対し、 100% 効率を有するカソード及び 90% 効率を有するアノードをバッテリーに使用する場合、そのバッテリーは、 90% 効率しか発揮できない。その結果、カソードの 10% 効率は浪費され、不利である。

【0009】

例えば、一般的に使用される炭素系アノード活性材料の場合、第一充電を包含する初期充電/放電により約 $10\sim 20\%$ の不可逆的容量が発生し、その可逆的容量は約 $80\sim 90\%$ に過ぎない。従って、 100% の効率を有する材料をカソード活性材料として使用すると、その電極材料は、不利なことに、約 $10\sim 20\%$ の不可逆的容量に正比例して浪費される。さらに、比較的低い効率を有するアノード活性材料を使用する場合、カソードのより高い効率に応じて、アノード活性材料の量を増加する必要がある、必然的に製造コストが増加し、不利である。

30

【0010】

他方、 100% 効率を有するカソードを使用するバッテリーに 100% 効率を与えるには、約 100% 効率を有するアノードを使用すべきである。この場合、アノード活性材料の選択範囲が狭くなり、不利である。

【0011】

しかし、今日まで、カソード活性材料として LiFePO_4 の効率を制御する方法を示唆する技術は無い。

40

【0012】

さらに、 LiFePO_4 の導電率を著しく改良し、初期 IR 低下及び Li^+ 拡散特性を改良することにより、 Li^+ 拡散の問題を解決することができる技術的進歩が益々求められている。

【0013】

さらに、 LiFePO_4 をカソード活性材料として使用する場合、一般的なカソード活性材料と比較して、その導電率が低いためにバッテリーの内部抵抗が増加し、密度が低いためにエネルギー密度の十分な増加が制限され、不利である。さらに、リチウムが脱挿入

50

されているオリビン結晶構造は非常に不安定であるので、不利なことに、結晶表面上のリチウムが脱挿入されている区域の通路が必然的に遮断され、リチウム挿入/脱挿入速度が遅くなる。

【0014】

これに応答して、リチウムイオンの移動距離を短くし、放電容量を増加させるために、オリビン結晶のサイズをナノメートル規模に縮小することが提案されている(日本国特許出願公開第2002-15735号明細書及び第2004-259470号明細書参照)。

【0015】

しかし、そのような直径が小さいオリビン粒子を使用して電極を製造すると、必然的に大量の結合剤を使用することになり、スラリー混合時間が長くなり、プロセス効率が悪くなり、不利である。

10

【0016】

従って、優れた導電性及び密度ならびにプロセス効率を示すリン酸リチウム鉄、例えば LiFePO_4 、の必要性が高まっている。

【技術的問題】

【0017】

従って、本発明は、上記の問題及び他の未解決の技術的問題を解決するためになされたものである。

【0018】

上記の問題を解決するための、様々な広範囲で集中的な研究及び実験の結果、本発明者らは、高効率リン酸リチウム鉄におけるリン(P)のモル画分(1-x)を0.910~0.999の範囲内に制御することにより、カソード活性材料の効率を、アノード活性材料のより低い操作効率のレベルに合わせ、電極効率の浪費を最少に抑え、電極及びバッテリーの効率及び容量を究極的に最大限にすることが可能であること、及びFe原子価を制御することにより、IR低下及び速度特性の改良、充電/放電プラトー電位の改良、及びそれによってエネルギー密度の最大限の増加が可能になることを見出した。

20

【0019】

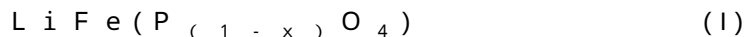
さらに、本発明者らは、小さな直径を有する一次粒子を凝集させることにより形成された、予め決められた気孔率を有する二次粒子から構成されたリン酸リチウム鉄が、小さな一次粒子の利点である優れた導電性、安定した結晶構造及び高い密度、ならびに二次粒子の利点である高いプロセス効率を満足させることができ、これによって究極的に電極及びバッテリーの容量及びエネルギー密度を最大限にすることを見出した。

30

【0020】

本発明は、これらの知見に基づいて完成された。

〔1〕 下記の式(I)により表される組成のものを有するカソード活性材料。



[上記式中、リン(P)のモル画分(1-x)が0.910~0.999の範囲内にある。]

〔2〕 前記リン(P)のモル画分(1-x)が0.955~0.995の範囲内にある、〔1〕に記載のカソード活性材料。

〔3〕 式(I)中のFeが、Al、Mg、Ni、Co、Mn、Ti、Ga、Cu、V、Nb、Zr、Ce、In、Zn及びYからなる群から選択された少なくとも一種で部分的に置き換えられてなる、〔1〕に記載のカソード活性材料。

40

〔4〕 前記カソード活性材料が、二次粒子から構成されてなり、

前記二次粒子が、平均粒子径(D50)5~100μmであり、かつ、平均粒子径(D50)50~550nmである一次粒子の凝集により形成されてなるものであり、

前記一次粒子及び二次粒子が、式(I)により表される組成のものをそれぞれ有し、前記二次粒子の気孔率が10%以上である、〔1〕に記載のカソード活性材料。

〔5〕 前記気孔率が15~40%である、〔4〕に記載のカソード活性材料。

〔6〕 前記一次粒子が物理的結合により凝集し、前記二次粒子を形成してなる、〔4〕に記載のカソード活性材料。

50

〔 7 〕 前記二次粒子中に存在する細孔のサイズが10～1,000nmである、〔 4 〕に記載のカソード活性材料。

〔 8 〕 前記一次粒子の平均粒子径(D50)が100～300nmであり、
前記二次粒子の平均粒子径(D50)が5～40 μmである、〔 4 〕に記載のカソード活性材料。

〔 9 〕 前記二次粒子が球形状を有する、〔 4 〕に記載のカソード活性材料。

〔 10 〕 前記二次粒子の比表面積(BET)が5～15m²/gである、〔 4 〕に記載のカソード活性材料。

〔 11 〕 前記カソード活性材料の嵩密度が0.5～1.5g/mLである、〔 4 〕に記載のカソード活性材料。

〔 12 〕 前記カソード活性材料の嵩密度が0.8～1.3g/mLである、〔 11 〕に記載のカソード活性材料。

〔 13 〕 前記カソード活性材料が、0.02～5重量%のLi₃PO₄を含んでなり、Li₂CO₃を含まず、又は0.25%未満の量でLi₂CO₃を含んでなる、〔 1 〕に記載のカソード活性材料。

〔 14 〕 前記Li₃PO₄が、0.1～5重量%の量で存在する、〔 13 〕に記載のカソード活性材料。

〔 15 〕 前記Li₂CO₃が、0.1重量%以下の量で存在する、〔 13 〕に記載のカソード活性材料。

〔 16 〕 前記カソード活性材料のpHが8.5～11.5である、〔 13 〕に記載のカソード活性材料。

〔 17 〕 前記カソード活性材料のpHが10.0～11.5である、〔 13 〕に記載のカソード活性材料。

〔 18 〕 前記Li₂CO₃及びLi₃PO₄の大部分が、前記粒子の表面上に存在する、〔 13 〕に記載のカソード活性材料。

〔 19 〕 前記カソード活性材料が超臨界水熱方法により製造されてなる、〔 1 〕に記載のカソード活性材料。

〔 20 〕 〔 1 〕～〔 19 〕のいずれか一項に記載のカソード活性材料を含んでなる、カソード混合物。

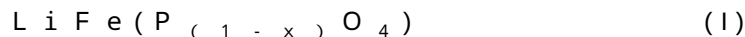
〔 21 〕 〔 20 〕に記載のカソード混合物が集電体上に塗布されている、二次バッテリー用カソード。

〔 22 〕 〔 21 〕に記載のカソードを備えてなる、リチウム二次バッテリー。

【技術的解決策】

【0021】

本発明の一態様により、上記の、及び他の目的は、下記の式(Ⅰ)



により表され、リン(P)のモル画分(1-x)が0.910～0.999の範囲内にある組成のもの(組成物)を有するカソード活性材料を提供することにより、達成される。

【0022】

式(Ⅰ)の組成物を有するカソード活性材料は、リン(P)のモル画分(1-x)を0.910～0.999の範囲内に制御することにより、カソード活性材料の効率を、アノード活性材料のより低い操作効率のレベルに合わせることができ、エネルギー密度を改良することができる。

【0023】

前に述べたように、LiFePO₄は、約100%の操作効率を有する。従って、相対的に低い効率を有するアノード活性材料をアノード活性材料として使用する場合、アノード活性材料にカソード活性材料に匹敵する可逆的容量を持たせるために、様々な電極材料が必要になり、従って、必然的に製造コストの増加を引き起こし、不利である。

【0024】

これに関して、本発明者らは、リン(P)のモル画分(1-x)を0.910～0.999の範囲内に

10

20

30

40

50

制御することにより、初期操作効率を相対的に下げられることを見出した。この発見により、操作効率が低いアノード活性材料を使用しても、カソード活性材料の操作効率をアノード活性材料の操作効率レベルに合わせることができる。

【0025】

従って、本発明により、電極材料の浪費を最少に抑え、それによって、製造コストを著しく下げ、バッテリーの所望の効率及び容量を確保することができ、製造プロセスが非常に有利になる。さらに、本発明により、アノード活性材料の不可逆的容量に関連する問題が解決され、バッテリー効率を考慮した時に、使用できるアノード活性材料の範囲が広がる。

【0026】

さらに、一般的な LiFePO_4 は原子価が $^{2+}$ の Fe だけを含むのに対し、本発明によるリン(P)のモル画分 $(1-x)$ が $0.910 \sim 0.999$ の範囲にある $\text{LiFeP}_{(1-x)}\text{O}_4$ は、リン(P)のモル画分が減少しており、従って、 Fe^{2+} 及び Fe^{3+} の両方を含む。活性材料の構造中に存在する金属が混合された原子価(例えば $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)を有する場合、単一原子価(Fe^{2+})を有する金属と比較して、導電率及び Li^+ 拡散に関連するイオン伝導率が増加し、従って、全体的な速度特性が著しく改良される。

【0027】

本発明者らは、本発明のカソード活性材料が、構造的変化を全く引き起こさずに、充電/放電による IR 低下を抑制し、放電プロファイルを改良し、従って、究極的にバッテリーのエネルギー密度を増加させることを発見した。

【0028】

ここで使用する用語「比較的低い操作効率を有するアノード活性材料」は、カソード活性材料としての式(I)の化合物より低い操作効率を有する材料を意味し、カソード活性材料に匹敵する理論的容量を有するが、最初の充電を含む初期充電/放電により内部に発生した不可逆的容量のために、カソード活性材料と比較して、より低い効率を有する全てのアノード活性材料及び操作効率が低下したアノード活性材料を包含する。

【0029】

このアノード活性材料は、100%より低い、好ましくは90~98%、より好ましくは90~95%の操作効率を有する。

【0030】

例えば、そのようなアノード活性材料は、好ましくは高い放電容量を発揮できる炭素系材料である。

【0031】

リチウムイオンの可逆的挿入/脱挿入を可能にする限り、どのような炭素系材料でも、特に制限無く、使用できる。炭素系材料は、結晶性炭素系材料、無定形炭素系材料、またはそれらの組合せでよい。結晶性炭素系材料の代表的な例は、グラファイトである。グラファイト系結晶性炭素には、ポテト-またはメソカーボンマイクロビーズ(MCMB)-形状の人造グラファイト、平らな縁部を得るために表面処理した天然グラファイト、等が挙げられる。さらに、無定形炭素系化合物は、無定形結晶構造を有する炭素原子を含んでなる材料であり、その例には、フェノールまたはフラン樹脂を熱分解にかけることにより調製した難黒鉛化性炭素(硬質炭素)及びコークス、ニードルコークスまたはピッチを炭素化することにより調製した易黒鉛化性炭素(軟質炭素)が挙げられる。

【0032】

好ましい実施態様では、炭素材料は、優れた密度及び導電性のために高い容量及び高いエネルギー密度を有し、従って、優れた出力及び速度特性を示す天然または人造グラファイトでよい。より好ましくは、炭素材料は、コークス、ピッチ、等を約400 で加熱することにより調製した光学的異方性球状粒子であるメソカーボンマイクロビーズ(MCMB)でよい。

【0033】

さらに、本発明で使用する炭素材料の例としては、 $\text{Li}_y\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 < y < 1$)、

10

20

30

40

50

Li_yWO_2 ($0 < y < 1$) 及び $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Pb}, \text{Ge}, \text{Me}' = \text{Al}, \text{B}, \text{P}, \text{Si}$ 、周期律表のⅠ族、Ⅱ族及びⅢ族元素、ハロゲン、 $0 < x < 1$ 、 $1 < y < 3$ 、及び $1 < z < 8$) 金属複合酸化物、リチウム金属、リチウム合金、ケイ素系合金、スズ系合金、及び金属酸化物、例えば SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 GeO 、 GeO_2 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、 Bi_2O_5 、等が挙げられる。

【0034】

本発明では、リン(P)のモル画分が0.910~0.999、好ましくは0.955~0.995の範囲内にある。リン(P)のモル画分が1である場合、操作効率は100%に近くなり、モル画分が0.910未満である場合、 $\text{LiFeP}_{(1-x)}\text{O}_4$ の結晶構造が変形し、不利なことに構造的安定性を維持するのが困難になる。

10

【0035】

カソード活性材料の操作効率は、実質的にリン(P)のモル画分に比例する。従って、本発明によるリン(P)のモル画分が0.910~0.999であるカソード活性材料は、90~99.9%、好ましくは95~99%の操作効率のレベルに合わせることができる。

【0036】

リン(P)のモル画分を0.910~0.999に調節するための幾つかの方法がある。例えば、 LiFePO_4 を製造する工程で添加するリン(P)前駆物質の量を下げるか、または合成工程でpH調節により制御する。前者の方法では、添加するリン(P)前駆物質の量を短時間反応の際に下げる場合、僅かに不足したリン(P)の存在下で反応生成物が製造され、望ましい範囲のモル画分が得られる。後者の方法では、僅かに低下したpHの下で、リン(P)の一部が反応生成物から溶離し、望ましい範囲のモル画分を確保する。

20

【0037】

必要であれば、Feを、Al、Mg、Ni、Co、Mn、Ti、Ga、Cu、V、Nb、Zr、Ce、In、Zn及びYからなる群から選択された少なくとも一種で部分的に置き換えることができる。この場合、有利なことに、結晶構造の安定性及び導電性を改良することができる。しかし、置き換えるFeの量が0.5モルを超えると、容量が下がり、不利な場合がある。

【0038】

好ましい実施態様では、本発明のカソード活性材料が、平均粒子径(D50)50~550nmの一次粒子の凝集により形成された、平均粒子径(D50)5~100 μm の二次粒子から構成され、その際、一次及び二次粒子は、下の式(I)により表される組成物を有し、二次粒子は気孔率が10%以上である。

30

【0039】

二次粒子が一次粒子から形成され、その際、細孔がそれらの間にほとんど存在しない場合、これらの粒子はそれらの形状を維持し、二次粒子の表面からそれらの中心までの Li^+ 拡散距離が長くなり、速度特性が悪化する。さらに、所望により、そのような二次粒子上に炭素を被覆する場合、二次粒子の内側部分に被覆することができず、究極的に導電性が損なわれる。

【0040】

本発明者らは、高い気孔率を有する二次粒子を製造し、プレス加工工程に使用して電極を製造する場合、それらの粒子の少なくとも一部が変形して一次粒子に戻り、 Li^+ 拡散能力及び導電性を損なう場合があることを見出した。

40

【0041】

すなわち、本発明の好ましい実施態様では、カソード活性材料が二次粒子の形態をとり、その際、一次粒子が凝集し、高い気孔率を有し、それによって、小さい一次粒子の利点である優れた導電性及び高い密度、ならびに二次粒子の利点である高いプロセス効率を示す。より詳しくは、電極混合物の製造に二次粒子を使用することにより、使用する結合剤及び溶剤を少なくし、混合及び乾燥時間を短縮することができる。これによって、電極及びバッテリーの容量及びエネルギー密度を最大限にすることができる。

50

【 0 0 4 2 】

カソード活性材料中で、二次粒子は、気孔率が少なくとも10%であり、15~40%の気孔率を有するので、電極をプレス加工する工程で一次粒子に戻ることもある。

【 0 0 4 3 】

二次粒子が15%未満の気孔率を有する場合、二次粒子の精製には、一般的な場合よりも高い圧力を作用させる必要がある。他方、気孔率が40%を超えると、一次粒子間の結合強度が低くなり、取扱が困難になり、不利である。さらに、一次粒子の様な分散及びプロセス効率を考慮して、二次粒子は気孔率が20~30%であるのがより好ましい。

【 0 0 4 4 】

二次粒子中に存在する細孔は、独立型または連続型細孔でよい。一次粒子の容易な製造及び様な分散を考慮すると、一次粒子は、複数の小細孔を有するのが好ましい。従って、これらの細孔は、Hg多孔度計を使用して測定した場合、サイズが10~1000nm、より好ましくは200~700nmである。

10

【 0 0 4 5 】

一方、一次粒子は、電極の製造中に変形した二次粒子から転換されるが、優れた導電性、安定した結晶構造、及び高い嵩密度を確保できるように二次粒子を形成するためには、結晶形態で使用するべきである。すなわち、一次粒子は、それぞれ独立してオリビン結晶構造を有するのが好ましい。

【 0 0 4 6 】

他方、一次粒子を凝集させることにより、及び焼結により結晶化させて二次粒子を調製することは、一次粒子間の結合が高くなるために、二次粒子を一次粒子に戻すのに高い圧力をかける必要があり、二次粒子は、変形する時に結晶構造を失うので、好ましくない。これは、小さな直径のために、Li⁺拡散及び導電性の改良を実現できないことを示唆している。

20

【 0 0 4 7 】

さらに、二次粒子を一次粒子に容易に戻すために、二次粒子は、化学的結合、例えば共有結合またはイオン結合、ではなく、物理的結合、例えばファンデルワールス引力、により一次粒子を凝集させることにより、形成するのが好ましい。

【 0 0 4 8 】

一次粒子の平均粒子径が過度に大きい場合、イオン伝導性を所望のレベルに改良することができないこと、及び過度に小さい直径を有する粒子を調製するのが困難であることを考慮して、一次粒子は、平均粒子径(D50)が50~550nm、より好ましくは100~300nmであるのが好ましい。

30

【 0 0 4 9 】

さらに、二次粒子が過度に大きい平均粒子直径を有する場合、粒子間の気孔率が増加し、嵩密度が悪化し、二次粒子が過度に小さい平均粒子直径を有する場合、高いプロセス効率を得ることができない。従って、二次粒子は、平均粒子径(D50)が5~100μmであるのが好ましい。スラリー混合及び電極表面の平滑性の観点からは、二次粒子の平均粒子径(D50)は5~40μmであるのが好ましい。40μmを超える平均粒子径(D50)は、スラリー混合時に沈殿が起こるので、好ましくない。

40

【 0 0 5 0 】

好ましくは、二次粒子は、比表面積(BET)が5~15m²/gである。

【 0 0 5 1 】

カソード活性材料の形状には、特に制限は無い。好ましくは、オリビン型リン酸リチウム鉄は、嵩密度の観点から球形を有することができる。

【 0 0 5 2 】

好ましい実施態様では、カソード活性材料は、嵩密度が0.5~1.5g/mLである。カソード活性材料が上に規定する嵩密度を有する場合、導電性材料と接触する表面積が増加し、優れた導電性ネットワークを形成することができ、優れた導電性を発揮する。より詳しくは、カソード活性材料の嵩密度は、0.8~1.3g/mLである。

50

【0053】

必要であれば、導電性を改良するために、カソード活性材料を、炭素、貴金属及び導電性重合体からなる群から選択された少なくとも一種で被覆することができる。特に、カソード活性材料を炭素で被覆する場合、製造コスト及び重量を大きく増加させることなく、導電性を効果的に改良することができるので有利である。

【0054】

別の好ましい実施態様では、カソード活性材料が、総重量に対して0.02～5重量%の Li_3PO_4 を含み、 Li_2CO_3 を含まないか、または0.25%未満の量で Li_2CO_3 を含む。

【0055】

カソード活性材料は、極めて少量の炭酸リチウムを含んでなり、それによって、ガス発生を低減させ、優れた高温及び貯蔵安定性を示す。さらに、カソード活性材料は、非常に優れた電気化学的安定性、熱的安定性及びイオン伝導性を有する Li_3PO_4 を含んでなり、従って、リチウム二次バッテリー用のカソード活性材料として使用した時に、優れた速度特性を発揮するので有利である。リン酸リチウム鉄中に Li_3PO_4 を配合することにより、導電性を改良するという考え自体は、新規である。

【0056】

上に記載したように、 Li_2CO_3 は、導電性を改良するために添加した炭素材料とリチウムイオンの反応により形成できるか、または未反応残留リチウム前駆物質でよい。 Li_2CO_3 の含有量は、できるだけ小さい方が好ましい。特に、膨潤現象は、 Li_2CO_3 が0.25重量%以上の量で存在する場合に増加することがある。従って、 Li_2CO_3 は、好ましくは0.25重量%未満、より好ましくは0.1重量%以下の量で存在する。

【0057】

一方、 Li_3PO_4 は、非常に優れた電気化学的安定性及び優れた熱的安定性を示す。従って、 Li_3PO_4 は、バッテリー中で副反応を引き起こさずに、及びバッテリーの充電/放電特性を悪化させずに、式(I)のカソード活性材料の高温安定性を改良することができる。さらに、 Li_3PO_4 は、イオン伝導性を改良することができ、従って、有利なことに、カソード活性材料の低い導電性を補償し、バッテリーの速度特性を改良する。 Li_3PO_4 が5重量%を超える量で存在すると、バッテリーの容量は同等の規格下で悪化するので不利である。従って、 Li_3PO_4 は、0.1～5重量%の量で存在する必要がある。

【0058】

Li_3PO_4 は、別に添加するか、または式(I)のカソード活性材料を超臨界水熱反応により製造する工程中で形成することができる。

【0059】

本発明により、適切な量の Li_3PO_4 及び/または Li_2CO_3 を含んでなる式(I)のカソード活性材料は、pHが8.5～11.5、より好ましくは10.0～11.5である。

【0060】

好ましい実施態様では、 Li_3PO_4 及び Li_2CO_3 の量は、下記の方法を使用して測定することができる。

【0061】

第一の方法は、 Li_3PO_4 の存在を確認するために使用するKaが1.6～2である元素のX線回折である。Kaが1.6～2である元素は、コバルト(Co)または鉄(Fe)でよい。

【0062】

Li_3PO_4 は、干渉のために、CuまたはKa X線回折により容易に検出できないのが特徴である。従って、本発明者らは、様々な試みを通して、Kaが1.6～2である元素を利用するX線の使用により、 Li_3PO_4 の存在を効率的に分析できることを確認した。

【0063】

第二の方法は、 Li_2CO_3 及び/または Li_3PO_4 の含有量を検定する方法であり、試料10gを蒸留水100mlと混合し、混合物を5～10分間攪拌し、反応混合物を濾過し、濾

10

20

30

40

50

液を酸で滴定し、得られた溶液のpHを測定することを含んでなる。

【0064】

これらの方法では、試料中に存在する Li_2CO_3 または Li_3PO_4 が蒸留水中に完全に溶解し得るように、試料に対して浸漬及びデカンテーションを繰り返し行うとよい。その結果、含有量の精度をさらに改良することができる。この時、総試料添加時間のようなパラメータは大きく変化しない。滴定に使用する酸には特に制限は無いが、 HCl が好ましい。

【0065】

Li_2CO_3 及び Li_3PO_4 の大部分がカソード活性材料の表面上に存在するのが好ましい。これは、 Li_3PO_4 が粒子の表面上に存在する場合、その Li_3PO_4 はイオン伝導性を効率的に改良できるのに対し、 Li_2CO_3 がカソード活性材料中に存在する場合、粒子を除去するのが困難である。一次粒子の製造方法の例には、固相方法、共沈、水熱方法及び超臨界水熱方法が挙げられるが、これらに限定するものではない。

10

【0066】

好ましい実施態様では、超臨界水熱方法を使用するカソード活性材料の製造を、下記の工程(a)~(c)、すなわち

(a)第一に、原料をアルカリ性付与剤(alkalinizing agent)と混合し、遷移金属水酸化物を調製すること、

(b)第二に、超臨界または臨界未満水を、工程(a)で得た混合物と混合し、リチウム金属複合酸化物を合成し、これを乾燥させること、及び

20

(c) リチウム金属複合酸化物をか焼することにより行う。

【0067】

工程(a)では、リチウム前駆物質として、成分 Li_2CO_3 、 $\text{Li}(\text{OH})$ 、 $\text{Li}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 LiNO_3 、等の一種を使用することができる。鉄(Fe)前駆物質としては、2価の鉄含有化合物、例えば FeSO_4 、 $\text{Fe}_2\text{CO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ または FeCl_2 、を使用することができる。リン(P)前駆物質としては、アンモニウム塩、例えば H_3PO_4 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ または P_2O_5 、を使用することができる。

【0068】

さらに、アルカリ性付与剤は、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物またはアンモニア化合物でよい。

30

【0069】

工程(b)では、超臨界または臨界未満水は、180~550barの圧力下で200~700 の温度を有することができる。工程(c)では、か焼温度は600~1,200 でよい。

【0070】

さらに、二次粒子から構成されたリチウム金属複合酸化物は、予め決められた直径を有する一次粒子、結合剤及び溶剤からなる混合物を乾燥させ、続いて凝集させることにより、製造することができる。この混合物では、一次粒子及び結合剤が、溶剤の重量に対して、それぞれ5~20重量%及び5~20重量%の量で存在する。二次粒子の気孔率は、一次粒子と溶剤の比率を変えることにより、制御することができる。この工程で使用する溶剤は、極性溶剤、例えば水、及び非極性溶剤を包含する全ての溶剤を包含することができる。この工程で使用する結合剤の例には、スクロース及びラクトース系の糖、PVDFまたはPE系の重合体及び極性溶剤に可溶なコークスが挙げられるが、これらに限定するものではない。

40

【0071】

二次粒子の乾燥及び調製は、噴霧乾燥、流動床乾燥、振動乾燥、等を包含する、この分野で公知の様々な方法により、同時に行うことができる。特に、回転噴霧乾燥は、球の形態にある二次粒子を製造でき、タップ密度を改良するので、好ましい。

【0072】

乾燥は、不活性ガス(例えばAr、 N_2)雰囲気下、120~200 で行うことができる。

【0073】

50

本発明は、カソード活性材料を含んでなるカソード混合物も提供する。

【0074】

カソード活性材料に加えて、カソード混合物は、所望により導電性材料、結合剤、充填材、等を含んでなることができる。

【0075】

導電性材料は、一般的に、カソード活性材料を包含する混合物の総重量に対して1~50重量%の量で加える。導電性材料が好適な導電率を有し、バッテリー中で有害な化学変化を引き起こさない限り、どのような導電性材料でも使用できる。本発明で使用できる導電性材料の例としては、グラファイト、例えば天然または人造グラファイト、カーボンブラック、例えばカーボンブラック、アセチレンブラック、Ketjenブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック及びサーマルブラック、導電性繊維、例えば炭素繊維及び金属繊維、金属粉末、例えばフッ化炭素粉末、アルミニウム粉末及びニッケル粉末、導電性ホイスカー、例えば酸化亜鉛及びチタン酸カリウム、導電性金属酸化物、例えば酸化チタン、及びポリフェニレン誘導体を包含する導電性材料を挙げることができる。

10

【0076】

結合剤は、活性材料を導電性材料及び集電体に結合し易くする成分である。結合剤は、一般的にアノード活性材料を包含するコンパウンドの総重量に対して1~50重量%の量で添加する。結合剤の例には、ポリビニリデン、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ターポリマー(EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム及び各種の共重合体を挙げることができる。

20

【0077】

充填材は、アノードの膨脹を抑制するために使用する成分である。充填材には、製造されたバッテリー中で有害な化学変化を引き起こさず、繊維状材料である限り、特に制限は無い。充填材の例としては、オレフィン重合体、例えばポリエチレン及びポリプロピレン、及び繊維状材料、例えばガラス繊維及び炭素繊維、を使用することができる。

【0078】

また、本発明は、二次バッテリー用のカソードを提供するが、そこではカソード混合物を集電体に塗布する。

30

【0079】

二次バッテリー用のカソードは、カソード混合物を溶剤、例えばNMP、と混合して得たスラリーをカソード集電体に塗布し、続いて乾燥及びプレス・ロール加工することにより、製造することができる。

【0080】

カソード集電体は、一般的に厚さが約3~500 μm になるように製造する。カソード集電体が、製造するバッテリーで有害な化学変化を引き起こさず、高い導電性を有する限り、カソード集電体には特に制限は無い。カソード集電体の例としては、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼結させた炭素、及び炭素、ニッケル、チタンまたは銀で表面処理したアルミニウムまたはステンレス鋼を挙げることができる。必要であれば、これらの集電体は、カソード活性材料に対する密着強度を高めるために、その表面上に細かい凹凸を形成するように加工することができる。さらに、集電体は、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質構造、フォーム及び不織布を包含する様々な形態で製造することができる。

40

【0081】

また、本発明は、カソード、アノード、セパレータ、及びリチウム塩含有非水性電解質を含んでなるリチウム二次バッテリーを提供する。リチウム二次バッテリーは、カソード活性材料として、 $\text{LiFe}(\text{P}_{1-x}\text{O}_4)$ 、式中、リン(P)のモル画分(1-x)が0.910~0.999の範囲内にある、を使用し、それによって、カソード活性材料の操作効率を、ア

50

ノード活性材料の操作効率のレベルに合わせ、有利なことに、高い導電性及びイオン伝導性により、バッテリー効率を最大にし、優れた速度特性及び改良されたエネルギー密度を実現することができる。

【0082】

例えば、アノードは、アノード活性材料を含んでなるアノード混合物をアノード集電体に塗布し、続いて乾燥させることにより、製造される。アノード混合物は、上記の成分、すなわち、導電性材料、結合剤及び充填材、を含んでなることができる。

【0083】

アノード集電体は、一般的に厚さが約3~500 μm になるように製造する。アノード集電体には、それが、製造されるバッテリー中で有害な化学変化を引き起こさずに、好適な導電性を有する限り、特に制限は無い。アノード集電体の例としては、銅、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼結させた炭素、及び炭素、ニッケル、チタンまたは銀で表面処理した銅またはステンレス鋼、及びアルミニウム-カドミウム合金を挙げることができる。カソード集電体と同様に、必要であれば、これらの集電体も、アノード活性材料に対する密着強度を高めるために、処理して表面上に微小の凹凸を持たせることができる。さらに、集電体は、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質構造、フォーム及び不織布を包含する様々な形態で使用するすることができる。

【0084】

カソードとアノードの間には、セパレータを配置する。セパレータとしては、高いイオン透過性及び機械的強度を有する絶縁性の薄いフィルムを使用する。セパレータは、典型的には細孔直径が0.01~10 μm 、厚さが5~300 μm である。セパレータとしては、耐薬品性及び疎水性を有するオレフィン重合体、例えばポリプロピレン、及び/またはガラス繊維またはポリエチレンから製造されたシートまたは不織布を使用する。固体の電解質、例えば重合体、を電解質として使用する場合、その固体電解質は、セパレータ及び電解質の両方として作用することができる。

【0085】

リチウム塩含有非水性電解質は、非水性電解質及びリチウム塩から構成される。非水性電解質としては、非水性有機溶剤、固体電解質及び無機固体電解質を使用できる。

【0086】

本発明で使用する非水性有機溶剤の例には、非プロトン性有機溶剤、例えばN-メチル-2-ピロリドン、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及びプロピオン酸エチルが挙げられる。

【0087】

本発明で使用する有機固体電解質の例には、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、リン酸エステル重合体、ポリ攪拌リシン、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、及びイオン系解離基を含む重合体が挙げられる。

【0088】

本発明で使用する無機固体電解質の例としては、リチウムの窒化物、ハロゲン化物及び硫酸塩、例えば Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 及び $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ が挙げられる。

【0089】

リチウム塩は、上記の非水性電解質に容易に溶解する材料であり、例えば LiCl 、 L

10

20

30

40

50

LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、塩化ホウ素酸リチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、リチウムテトラフェニルボレート及びイミドを包含することができる。

【0090】

さらに、充電/放電特性及び難燃性を改良するために、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)、ヘキサホスホリクトリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、 N -置換されたオキサゾリジノン、 N,N -置換されたイミダゾリジン、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、三塩化アルミニウム、等を非水性電解質に加えることができる。必要であれば、不燃性を付与するために、非水性電解質は、ハロゲン含有溶剤、例えば四塩化炭素及び三フッ化エチレン、をさらに包含することができる。さらに、高温貯蔵特性を改良するために、非水性電解質は、二酸化炭素ガスをさらに包含することができる。

10

【0091】

本発明の上記の、及び他の目的、特徴及び利点は、添付の図面を参照しながら記載する下記の詳細な説明により、より深く理解される。

【図面の簡単な説明】

【0092】

20

【図1】図1は、実験例2におけるXRD/ND精製検定の結果を示すグラフである。

【図2】図2は、実験例2におけるHRTEM構造分析の結果を示す画像である。

【図3】図3は、実験例2におけるMossbauer効果を使用するFe原子価分析の結果を示すグラフである。

【図4】図4は、実験例2における放電結果を示すグラフである。

【最良の形態】

【0093】

ここで、下記の例を参照しながら、本発明をより詳細に説明する。これらの例は、本発明を説明するためにのみ記載するのであって、本発明の範囲及び精神を制限するものではない。

30

【0094】

[製造例1~4]

LiFePO_4 の製造方法として良く知られている水熱製法により、リン(P)の含有量が0.94(製造例1)、0.96(製造例2)、0.97(製造例3)及び0.985(製造例4)であるカソード活性材料($\text{LiFeP}_{1-x}\text{O}_4$)を下記の方法に従って製造した。より詳細な説明を以下に記載する。

【0095】

Li及びFe供給源として水酸化リチウム($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)及び硫酸鉄($\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)の蒸留水溶液及びP供給源としてリン酸(H_3PO_4)を反応チャンバーに入れた。反応チャンバー中に入れたこれらの材料のモル範囲は、 FeSO_4 0.5mol、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.5mol~1.5mol、 H_3PO_4 0.5mol~0.6molであった。

40

【0096】

反応は、反応チャンバー中、380℃で15秒間行った。反応圧力は、圧力制御装置を使用して270barに維持した。過剰のLi及びP化合物を、一般的に遅い反応速度を有する水熱反応に加えた場合、高温、高圧下で不純物が一般的に発生し易い。従って、この例では、急反応速度を維持することにより、不純物の発生を抑制した。少量の水性アンモニアを加えることにより、溶液のpHを6に調整した。こうして調製した LiFePO_4 粒子を洗浄し、次いで真空下90℃で乾燥させた。乾燥した粒子を、スクロースで炭素被覆し、700℃で10時間熱処理にかけた。

【0097】

50

[例1]

カソード活性材料として、製造例1で調製した $\text{LiFeP}_{0.94}\text{O}_4$ 90重量%、導電性材料としてSuper-P 5重量%及び結合剤としてPVdF 5重量%を、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)に加え、カソード混合物スラリーを調製した。このカソード混合物スラリーをアルミニウムホイルの一表面に塗布し、続いて乾燥させ、プレス加工してカソードを製造した。

【0098】

アノード活性材料として、炭素95重量%、導電性材料としてSuper-P 1.5重量%及び結合剤としてPVdF 3.5重量%を、溶剤としてNMPに加え、アノード混合物スラリーを調製した。このアノード混合物スラリーをアルミニウムホイルの一表面に塗布し、続いて乾燥させ、プレス加工してアノードを製造した。

10

【0099】

セパレータとしてcellguard(商品名)を使用し、カソード及びアノードを張り合わせて電極アセンブリーを製造し、この電極アセンブリーに、環状及び直鎖状カーボネート混合溶剤中に1M LiPF_6 を含むリチウム非水性電解質を加え、バッテリーを製造した。

【0100】

[例2]

カソード活性材料として、製造例2で調製した $\text{LiFeP}_{0.96}\text{O}_4$ を使用した以外は、例1と同じ様式でバッテリーを製造した。

【0101】

20

[例3]

カソード活性材料として、製造例3で調製した $\text{LiFeP}_{0.97}\text{O}_4$ を使用した以外は、例1と同じ様式でバッテリーを製造した。

【0102】

[例4]

カソード活性材料として、製造例4で調製した $\text{LiFeP}_{0.985}\text{O}_4$ を使用した以外は、例1と同じ様式でバッテリーを製造した。

【0103】

[比較例1]

カソード活性材料として、 LiFePO_4 を使用した以外は、例1と同じ様式でバッテリーを製造した。

30

【0104】

[実験例1]

例1及び比較例1で製造したバッテリーに対して操作効率を測定し、得られた結果を下記の表1に示す。

【0105】

【表 1】

<表1>

	Li : Fe : P	効率
例1	1 : 1 : 0.94	95.8%
例2	1 : 1 : 0.96	96.8%
例3	1 : 1 : 0.97	97.6%
例4	1 : 1 : 0.985	99.6%
比較例1	1 : 1 : 1	100%

10

【0106】

下記の表1から分かるように、各サイクルにおける充電/放電効率は、 LiFePO_4 中に存在するPの量を1未満のレベルに調整することにより、100%未満のレベルに調節することができる。

20

【0107】

[実験例2]

製造例4で得たカソード活性材料をXRDにかけ、例4及び比較例1で製造したバッテリーをND(中性子)精製検定、HRTEM構造的分析、及びMossbauer効果を使用するFe原子価分析にかけた。得られた結果を図1～3に示す。

【0108】

これらの図から分かるように、本発明のカソード活性材料は、Pのモル画分が1未満であるが、構造的変化を受けず、その、不純物を含まない単結晶オリビン構造化合物を維持していた。

【0109】

さらに、0.5C放電による電圧の変動を測定し、得られた結果を図4に示す。図4から分かるように、本発明のバッテリー($\text{LiFe}(\text{P}_{1-x}\text{O}_4)$ 、 $x=0.015$)は、比較例1のバッテリー($\text{LiFe}(\text{PO}_4)$)と比較して、初期IR低下がより低く、より高温で放電プロファイルを示した。これは、イオン伝導性及び導電性の著しい改良、従って、バッテリーのエネルギー密度の著しい改良を示唆している。

30

【0110】

この挙動は、図3に示すように、Mossbauer効果を使用するFe原子価分析で、支配的な量の Fe^{2+} 及び少量の Fe^{3+} が測定されたことを考慮し、 Fe^{2+} 及び Fe^{3+} がカソード活性材料中に共存しているためであると考えられる。これに関して、図1及び2から明らかなように、XRD/ND精製及びHRTEMで不純物を含まない単一相が観察され、これは、オリビン構造中における $\text{Fe}^{2+}/^{3+}$ 共存を示唆している。

40

【0111】

[実験例3]

一次粒子を製造例1で調製し、スクロースと共に水に加え、続いて攪拌して混合物を調製し、この混合物を凝集させ、回転噴霧乾燥により乾燥させ、気孔率28%の二次粒子を調製した。この二次粒子を、噴霧乾燥機を使用して120℃で乾燥させ、窒素雰囲気下、700℃で10時間が焼した。

【0112】

このようにして調製した二次粒子90重量%、導電性材料としてSuper-P 5重量%及び結合剤としてPVdF 5重量%を、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)に加え、カソード混合物スラリー

50

ーを調製した。このカソード混合物スラリーをアルミニウムホイルの一表面に塗布し、続いて乾燥させた。次いで、カソード混合物スラリーをプレス加工してカソードを製造した。複数の二次粒子が粉碎され、一次粒子に戻ったことが確認された。

【0113】

他方、細孔が存在しない二次粒子を、共沈により調製した。この二次粒子を使用し、上記と同じ様式でカソードを製造した。ほとんどの粒子がアルミニウムホイル上に、粉碎されていない状態で塗布されたことが確認された。

【0114】

次いで、カソード及びアノードを張り合わせ、それらの間にセパレータとしてcellguard(商品名)を挿入して電極アセンブリーを製造し、この電極アセンブリーに、環状及び直鎖状カーボネート混合溶剤中に1M LiPF_6 を含むリチウム非水性電解質を加え、バッテリーを製造した。

10

【0115】

バッテリーの電流速度を0.1C、0.5C、1.0C、2.0C及び5.0Cに変化させ、バッテリーの放電速度特性を測定した。本発明の、バッテリー製造工程で二次粒子が一次粒子に戻ったバッテリーは、二次粒子が維持されたバッテリーと比較して、全体的に高い放電容量(特に、5.0Cの高速放電で約50%の容量差)を示すことが確認された。

【0116】

[実験例4]

製造例で調製したカソード活性材料10gを蒸留水100ml中で5分間攪拌し、続いて濾過した。次いで、得られた濾液に0.1M HCl 溶液を加え、混合物を攪拌しながらpH滴定にかけ、pHを時間の関数として記録した。この実験は、pHが3以下に達するまで行い、滴定が約20~30分間で行われるように、流量を適切に決定した。水溶性塩基の含有量は、pHが5以下に達するまで、使用した酸の量に基づいて計算し、水溶性塩基は、pHプロファイルにより試験した。

20

【0117】

これら結果から、初期pHが約11であり、 Li_3PO_4 の量が約0.2重量%であり、極めて少量の Li_2CO_3 が存在することが確認される。

【0118】

このカソード活性材料を使用し、例1と同様にバッテリーを製造した。他方、 Li_2CO_3 約0.27%を含むカソード活性材料を使用し、例1と同様にバッテリーを製造した。これらのバッテリーに対して、C-速度の増加による容量維持、サイクル増加による放電容量及び高温貯蔵特性を試験した。高温貯蔵特性は、十分に充電したバッテリーを高温チャンバー中に90℃で4時間保持し、室温におけるバッテリーの厚さ変化を測定することにより、測定した。

30

【0119】

結果として、本発明のバッテリーは、それぞれの試験で、非常に優れた特性(特に、5Cの高速放電で約40%以上の高い維持率及び約30%以上の小さな厚さ変化)を示した。

【産業上の利用可能性】

【0120】

上記の説明から明らかなように、本発明により、高効率カソード活性材料としての LiFePO_4 におけるリン(P)のモル画分(1-x)が0.910~0.999の範囲内に制御し、それによって、カソード活性材料の操作効率を、アノード活性材料の操作効率のレベルに合わせることににより、バッテリーの操作効率を最大限にし、電極浪費を最少に抑え、バッテリーの製造コストを下げるができる。さらに、Fe原子価を制御することにより、IR低下及び速度特性ならびに充電/放電プラトー電位が改良され、エネルギー密度を増加した優れたバッテリーの製造が実現される。

40

【0121】

さらに、本発明のカソード活性材料は、高気孔率二次粒子から構成されているので、電極製造用の電極活性材料として使用する場合、取扱が容易であり、プロセス効率を示す。

50

さらに、製造されたバッテリー中に一次粒子が存在するので、高い導電性及び嵩密度を示し、バッテリーの容量及び速度特性を改良する。

【 0 1 2 2 】

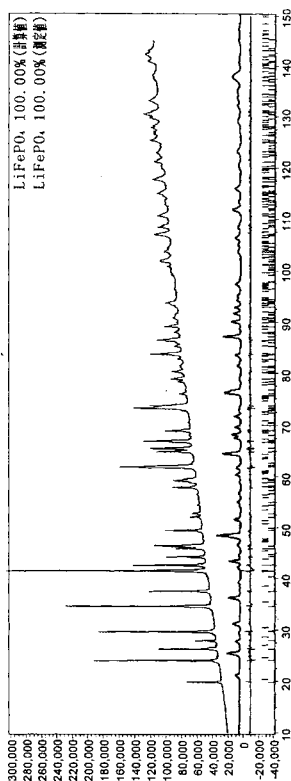
さらに、本発明のカソード活性材料は、適切な量の Li_3PO_4 及び極めて少量の Li_2CO_3 を含んでなり、リチウム二次バッテリーのカソード活性材料として使用した時に、有利なことに、リチウム二次バッテリーの高温貯蔵安定性を与えると共に、安定性及び速度特性を改良する。

【 0 1 2 3 】

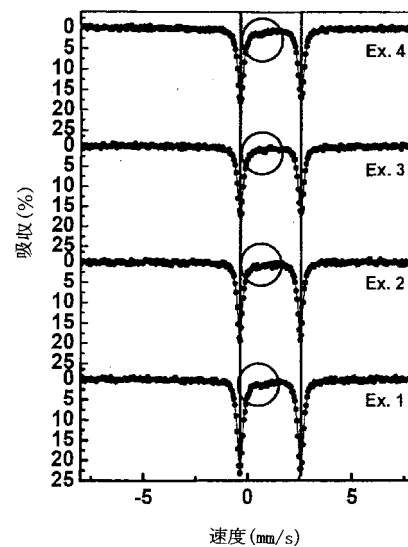
本発明の好ましい実施態様を例示のために開示したが、当業者には明らかなように、請求項に記載する本発明の範囲及び精神から離れることなく、様々な修正、追加、及び置き換えが可能である。

10

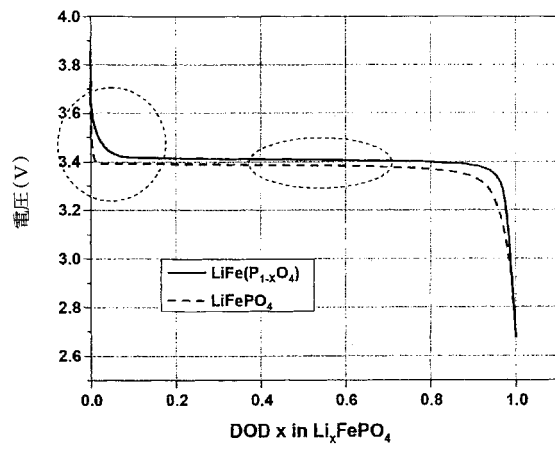
【 図 1 】



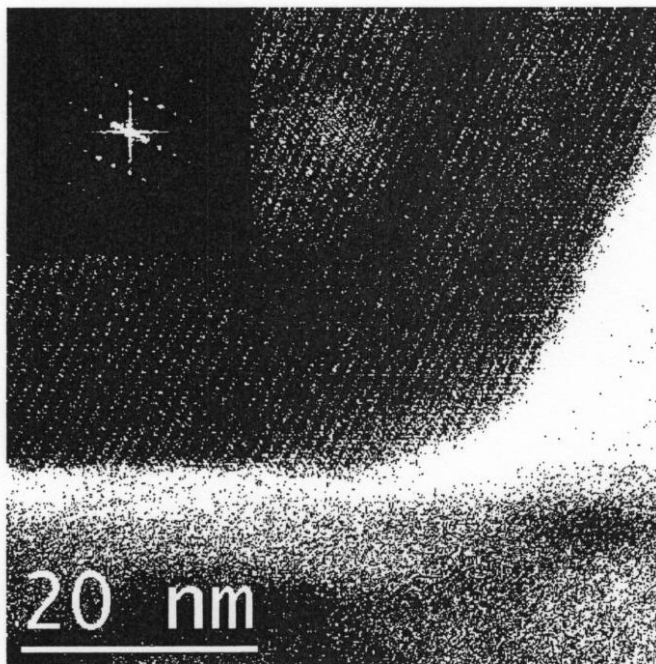
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (72)発明者 リー、ヨン、テ
大韓民国ジョラブック - ド、ジョンジュ - シ、ワンサン - グ、キョンウォンドン、1 - ガ、126 -
32
- (72)発明者 バク、ホン - キュ
大韓民国テジョン、ユソン - グ、ハギ - ドン、ソンリムメウル、アパート、301 - 1306
- (72)発明者 バク、ソー、ミン
大韓民国テジョン、ユソン - グ、ソンガン - ドン、ハンメウル、アパート、112 - 1001
- (72)発明者 キル、ヒョ - シク
大韓民国テジョン、ソ - グ、ガジャン - ドン、サムスン、レミアン、アパート、204 - 2002
- (72)発明者 バク、チョル - ヒー
大韓民国テジョン、ユソン - グ、ジョンミン - ドン、エキスポ、アパート、101 - 309
- (72)発明者 リー、ジ、ユン
大韓民国ソウル特別市、ソテムン - グ、ナムガジワ - ドン、381、ドンブ、センタービル、20
2 - 5

Fターム(参考) 5H050 AA08 AA10 AA12 AA19 BA17 CA01 CB02 CB03 CB07 CB08
CB11 CB12 DA02 FA17 GA06 HA01 HA02 HA05 HA06 HA07
HA08 HA09 HA10