

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6007431号
(P6007431)

(45) 発行日 平成28年10月12日(2016.10.12)

(24) 登録日 平成28年9月23日(2016.9.23)

(51) Int.Cl.	F 1
H O 1 M 4/525	(2010.01)
C O 1 G 51/00	(2006.01)
H O 1 M 4/36	(2006.01)
H O 1 M 4/505	(2010.01)
H O 1 M 10/052	(2010.01)
	H O 1 M 4/525
	C O 1 G 51/00
	H O 1 M 4/36
	H O 1 M 4/505
	H O 1 M 10/052

請求項の数 9 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-535519 (P2011-535519)
(86) (22) 出願日	平成21年11月10日 (2009.11.10)
(65) 公表番号	特表2012-508444 (P2012-508444A)
(43) 公表日	平成24年4月5日 (2012.4.5)
(86) 國際出願番号	PCT/KR2009/006566
(87) 國際公開番号	W02010/053328
(87) 國際公開日	平成22年5月14日 (2010.5.14)
審査請求日	平成23年7月11日 (2011.7.11)
審判番号	不服2014-17331 (P2014-17331/J1)
審判請求日	平成26年9月1日 (2014.9.1)
(31) 優先権主張番号	10-2008-0111323
(32) 優先日	平成20年11月10日 (2008.11.10)
(33) 優先権主張國	韓国 (KR)

(73) 特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドゥ ンポーク, ヨイデロ 128
(74) 代理人	110000877 龍華國際特許業務法人
(72) 発明者	コー、チャン-ワン 大韓民国テジョン、ユソン-グ、ドリョン -ドン、エルジー、ケム、サウォン、アパー ト、6-102
(72) 発明者	ペ、ジョン、スン 大韓民国テジョン、ユソン-グ、ジョンミ ン-ドン、サムスン、ブルン、アパート、 112-402

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高電圧における改善された特性を示すカソード活物質

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

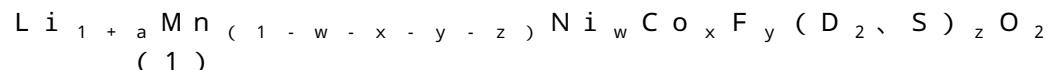
カソード活物質であって、

N i、M n 及びC o からなる群から選択された少なくとも一種の遷移金属に基づくリチウム遷移金属酸化物を含んでなり、

前記カソード活物質が、フッ素と、M g、T i、Z r、A l およびF e からなる群から選択された少なくとも一種の金属と、硫黄とで被覆されているリチウム遷移金属酸化物を有し、

前記フッ素が、前記リチウム遷移金属酸化物の内部よりも表面において高い濃度で存在してなり、及び、

前記リチウム遷移金属酸化物が、以下の化学式(1)によって表されてなり、



[上記式(1)において、

$$-0.3 \leq a \leq 0.3;$$

$$0 < w < 0.8;$$

$$0 < x < 0.8;$$

$$0.001 < y < 0.02;$$

$$0.005 < z < 0.1;$$

0 $(1-w-x-y-z) < 0.5$ であり、

10

20

D_2 は、Mg、Ti、Zr、Al および Fe からなる群から選択された少なくとも一種又は二種であり、

y は、フッ素のドーピング量を示してなり、

z は、Mg、Ti、Zr、Al および Fe からなる群から選択された少なくとも一種又は二種と硫黄のドーピング量の合計を示してなる。】

前記フッ素のドーピング量と被覆量との合計が、前記被覆されているリチウム遷移金属酸化物の総重量に対して、0.01重量% ~ 7重量% の範囲となり、

前記 Mg、Ti、Zr、Al および Fe からなる群から選択された少なくとも一種の金属、及び前記硫黄のドーピング量と被覆量との合計が、前記被覆されているリチウム遷移金属酸化物の総重量に対して、0.01重量% ~ 10重量% の範囲となる、カソード活物質。

10

【請求項2】

前記フッ素が、前記リチウム遷移金属酸化物の表面における高濃度から前記リチウム遷移金属酸化物の内側における低濃度まで、急速な濃度分析結果を有してなる、請求項1に記載されたカソード活物質。

【請求項3】

一部の金属が、前記リチウム遷移金属酸化物の表面を被覆するように存在してなり、

残部の金属が、前記リチウム遷移金属酸化物の内側にドープされてなる、請求項1または2に記載されたカソード活物質。

【請求項4】

20

前記金属が、Mg を含んでなる、請求項1に記載されたカソード活物質。

【請求項5】

一部の硫黄が、前記リチウム遷移金属酸化物の表面を被覆するように存在してなり、

残部の硫黄が、前記リチウム遷移金属酸化物の内側にドープされてなる、請求項1から4のいずれか1項に記載されたカソード活物質。

【請求項6】

前記硫黄の含有量が、前記被覆されているリチウム遷移金属酸化物の総重量に対して、0.005重量% ~ 5重量% の範囲である、請求項1から5のいずれか1項に記載されたカソード活物質。

【請求項7】

30

前記リチウム遷移金属酸化物が、リチウム ニッケルーマンガンーコバルト酸化物であり、

ニッケルの含有量が、ニッケルーマンガンーコバルトの総重量に対して、40% ~ 70% である、請求項1から6のいずれか1項に記載されたカソード活物質。

【請求項8】

請求項1から7のいずれか1項に記載された前記カソード活物質を備えてなる、リチウム二次電池。

【請求項9】

電解質が、添加剤として、プロパンスルトン (PRS) 及び / 又はフルオロ - エチレンカーボネート (FEC) を更に含んでなる、請求項8に記載されたリチウム二次電池。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム遷移金属酸化物を包含するカソード活物質、とりわけ、フッ素を含有するリチウム遷移金属酸化物を包含するカソード活物質に関する。このフッ素の大部分は、リチウム遷移金属酸化物の表面上に存在し、及び、このリチウム遷移金属酸化物は、Mg、Ti、Zr、Al と Fe からなる群から選択された少なくとも一種の金属、及び硫黄 (S) を更に含有する。

【背景技術】

【0002】

50

移動式機器に対する技術開発及び需要増大は、エネルギー源として二次電池に対する需要の急速な増加をもたらした。これらの二次電池の中で、高い、エネルギー密度と出力電圧、長いサイクル寿命、及び低い自己放電比率を有するリチウム二次電池が、市販され広く使用されている。最近、携帯電気及び／又は電子デバイスに対する需要増大に伴い、二次電池への需要も増大し、とりわけリチウム二次電池は、二次電池市場の大半を占める。

【0003】

更に、携帯電気及び／又は電子デバイスに対する高性能及び小型化への最近の傾向に伴い、小型化及び高性能な様々なタイプのバッテリーが求められている。

【0004】

ラップトップコンピューターに関して、バッテリーの大きさが、コンピューターの厚さに大きく影響を与えることから、厚さを減少し、且つ、大容量と高性能を実現する新しいバッテリー構造を開発する試みが行われている。特に、環境問題への増加する関心が、空気汚染の主な原因である、ガソリン車及びディーゼル車のような化石燃料を使用する車両の代替として、電気自動車（EV）及びハイブリッド車（HEV）に関連した多くの研究をもたらした。10

【0005】

従来のリチウム二次電池において、炭素材がアノード活物質として通常使用され、リチウム金属、硫黄化合物等の使用もまた、検討される。一方、リチウムコバルト酸化物（LiCoO₂）は、カソード活物質として最もよく使用され、及び更に、層状構造を有するLiMnO₂のようなリチウムマンガン酸化物、スピネル型構造を有するLiMn₂O₄、LiNiO₂等のリチウムニッケル酸化物を含む、他のリチウム遷移金属酸化物もまた使用される。20

【0006】

単位質量あたりの容量を増加させるために、改善された大容量活物質を開発することが重要である。しかし、最近開発された活物質は、既にほぼ理論容量に近く、そのため、容量の増加を制限している。

【0007】

別の方法として、既存の活物質の作動電圧を高電圧に設定することが熟考され、充電電圧と放電電圧の範囲を延長し、従って活物質の容量を増加させる。しかし、従来の活物質は、高電圧でバッテリーの性能を劣化させる傾向があり、及び高電圧で副反応により寿命を短縮させる問題を引き起こす。例えば、もしリチウム二次電池の充電電圧が、高電圧状態で継続的に維持される場合、電解質の熱分解、電解質とリチウム含有のアノードの反応、カソード酸化、カソード活物質の熱分解等が発生する可能性がある。その結果、バッテリーの安全性に関して、深刻な問題に遭遇する可能性がある。30

【0008】

従って、前記問題を引き起こすこと無く、高電圧の条件下で、バッテリーを作動することによりバッテリーの容量を増加させる技術が必要である。

【技術的課題】

【0009】

従って、本発明は、未だに解決されていない前記及び他の技術的問題を解決するために行われた。40

【0010】

前記した問題を解決するために、広範囲で徹底した様々な研究と実験の結果として、本発明者等は、酸化物の表面上に主として存在する（又は濃縮された）フッ素、及び一部の金属と硫黄（S）を含む特定のリチウム遷移金属酸化物が、カソード活物質として使用される場合、バッテリーの性能低下、寿命の減少、副反応の発生等を抑制しながら、バッテリー容量が、高電圧でバッテリーを作動することにより、増加する可能性があることを知見した。本発明は、この知見に基づいて完成されたものである。

【技術的解決法】

【0011】

50

従って、本発明の一の態様において、Ni、Mn及びCoからなる群から選択された少なくとも一種の遷移金属に基づくりチウム遷移金属酸化物を含むカソード活物質が提供され、このリチウム遷移金属酸化物はフッ素を含み、フッ素の大部分は、リチウム遷移金属酸化物の表面上に存在し、及び、リチウム遷移金属酸化物は、Mg、Ti、Zr、Al、とFeからなる群から選択された少なくとも一種の金属、及び硫黄(S)を更に含んでなる。

【0012】

本発明によるカソード活物質は、約4.4Vの高電圧で使用されてもよいことが見出された。従って、本発明のカソード活物質が、例えば2.5Vの放電電圧と4.4Vの充電電圧、望ましくは4.35Vを含む電圧条件下で利用されるので、既存のカソード活物質と比べて、単位質量当たりより大きな容量が得られる可能性がある。10

【0013】

本発明のカソード活物質は、特定の形態のフッ素がリチウム遷移金属酸化物に含まれることを特徴とする。即ち、フッ素の大部分は、リチウム遷移金属酸化物の表面上に存在する。そのようなフッ素は、高電圧で、電解質の分解によるガス発生を抑制する可能性がある。任意に、一部のフッ素が、リチウム遷移金属酸化物の内側にドープ(dope:例えば、ドープ塗料で塗布)されてもよい。

【0014】

リチウム遷移金属酸化物の表面上に存在するフッ素の量は、フッ素の総重量に対して50%~99.9%の範囲であってよい。望ましくは、フッ素の含有量(リチウム遷移金属酸化物の表面上に存在する)は、リチウム遷移金属酸化物の総重量に対して、10重量%以下である。20

【0015】

更に、リチウム遷移金属酸化物の総重量に関して、フッ素は、リチウム遷移金属酸化物の表面上に0.01重量%~7重量%の量で被覆されてもよい。ここで、フッ素の前述の被覆は、リチウム遷移金属酸化物の表面とフッ素の物理的な接着、及び/又は、化学結合を意味する。

【0016】

フッ素の量が、0.01重量%以下の場合、フッ素添加の効果が十分に発揮されないことがある。一方で、フッ素の量が、7重量%を超える際、内部バッテリー抵抗が増加し、その結果バッテリー性能を望ましくなく劣化させる可能性がある。30

【0017】

フッ素が、リチウム遷移金属酸化物の表面上とリチウム遷移金属酸化物の内側の両方に存在する場合、リチウム遷移金属酸化物の表面のより高濃度から、リチウム遷移金属酸化物の内側のより低濃度まで、はっきりした濃度分析結果に遭遇する可能性がある。

【0018】

更に、本発明によるカソード活物質のリチウム遷移金属酸化物は、Mg、Ti、Zr、AlとFeからなる群から選択された少なくとも一種の金属、及び硫黄(S)を含んでもよい。金属の一部と硫黄がリチウム遷移金属酸化物の表面上に存在し、また残部が同酸化物の内側にドープ塗料で塗られてもよい。40

【0019】

そのような成分が、リチウム遷移金属酸化物の構造的安定性に寄与する可能性がある。その結果、高電圧条件化で、構造の崩壊、劣化等を防ぎ、電解質とカソードの反応を抑制する。

【0020】

前述の成分(金属と硫黄)の含有量は、リチウム遷移金属酸化物の総重量に対して、0.01重量%~10重量%の範囲であってよい。

【0021】

前述の含有量が、0.01重量%以下の場合、上述したように構造的安定性及び副反応の抑制を実現することが困難な可能性がある。一方で、その含有量が10重量%を超える50

際、遷移金属の量が相対的に減少し、バッテリー容量の望ましくない減少をもたらす。

【0022】

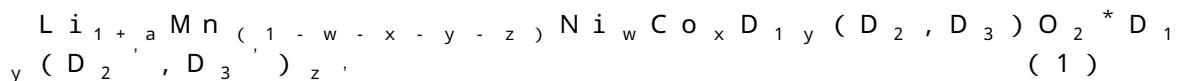
本明細書で使用される金属は、マグネシウム(Mg)を含んでもよい。Mgはフッ素と反応し、高電圧(4.2V以上の)で、優れたサイクル寿命特性を示すことが可能である。即ち、Mgは、結晶格子構造を維持するために、リチウム遷移金属酸化物の表面と部分的に結合し、従って、膨張/収縮に対して構造的安全性を与え、且つ、遷移金属原子が直接電解質に接触する機会を減らし、従って、高電圧条件化で、リチウム遷移金属酸化物の劣化を抑制するものと考えてもよい。

【0023】

リチウム遷移金属酸化物に含まれる硫黄は、リチウム遷移金属酸化物の表面上に部分的に存在し、且つ、残部が、同酸化物の内側にドープされてもよい。Sの含有量は、リチウム遷移金属酸化物の総重量に対して、0.005重量%~5重量%の範囲であってよい。

【0024】

本発明のリチウム遷移金属酸化物は、遷移金属の種類次第で様々な組合せを含んでもよく、且つ、望ましい実施態様に従って、次の化学式1によって表されたリチウム遷移金属酸化物が用いられてもよい。



上記の化学式1において、

$$-0.3 \leq a \leq 0.3; 0 \leq w \leq 0.8; 0 < x < 0.8; 0.001 \leq y \leq 0.02 \\ ; 0.005 \leq z \leq 0.1; 0 \leq (1-w-x-y-z) \leq 0.5;$$

D₁はフッ素である。

D₂はMg、Ti、Zr、AlとFeからなる群から選択された少なくとも一種又は二種である。

D₃は硫黄である。

yはD₁のドーピング量を示す。

zはD₂とD₃のドーピング量の合計を示す。

D₁、D₂とD₃は、各々、リチウム遷移金属酸化物の表面上に存在するD₁、D₂とD₃を示す。

y'、yの合計が、リチウム遷移金属酸化物の総重量に対して、0.01重量%~7重量%の範囲の場合、y'は、D₁の被覆量を示す。

z'、zの合計が、リチウム遷移金属酸化物の総重量に対して、0.01重量%~10重量%の範囲の場合、z'は、D₂とD₃の被覆量の合計を示す。

【0025】

そのようなリチウム遷移金属酸化物は、一般に、Coだけを含む一種、及びNi、Mn及びCoの組合せを含む別の種に分類されてもよい。

【0026】

リチウム遷移金属酸化物が、Ni、MnとCoの組合せを含む場合、Ni含有量がMnとCo含有量より高い可能性があり、及び、望ましくは、遷移金属の全モルに対して40%~70%の範囲であってよい。上述のような構成成分に従って、リチウム遷移金属混合酸化物は、優れた結晶構造を有するものであってよい。

【0027】

より好ましい態様によれば、図1に示されるように、ニッケルーマンガンーコバルトの総量に対して、40%~70%のニッケル含有量を有するリチウムニッケルーマンガンーコバルト酸化物が、混合された遷移金属酸化物層の間でリチウムイオンを吸収し、及び放出してもよく、且つ、混合された遷移金属層から抽出されたNiイオンは、リチウムイオンの吸着と放電のため、可逆リチウム層の中に挿入される。それにより、混合された遷移金属酸化物層の相互接続を可能にする。

【0028】

一般に、層状の結晶構造及び高いNi含有量を有する、リチウムニッケルーマンガン

10

20

30

40

50

一コバルト酸化物が、カソード活物質として使用される場合、リチウムが、充電中、可逆リチウム層から取り出され、混合された遷移金属酸化物層中の酸素原子間の反発力により、結晶構造を膨張させ、不安定にさせる。その結果、結晶構造は、繰り返される充放電の間に変更され、従って容量及びサイクル寿命を著しく減少させる。

【0029】

一方で、本発明による特定の組成を有するリチウム ニッケルーマンガンーコバルト酸化物は、その中に挿入され挿入され、及びそれと結合された一部のNiイオンを含む可逆リチウム層を有し、従って、リチウムが充電中に放出される時でさえ、可逆リチウム層の中に挿入されたNiイオンの酸化数は、変更されない。従って、結晶構造の崩壊が無く、適切に増大した層状の構造、即ち、前述の構造を有するリチウム ニッケルーマンガンーコバルト酸化物が、カソード活物質として使用される際、バッテリーは高容量及び優れたサイクル寿命を有することがある。10

【0030】

上記の結果は、リチウム層の中に移動し、次にその内で固定される一部のニッケルイオンが、リチウムの収着／放電を防ぐ従来の考えと、実質的に矛盾する。即ち、酸素挿入低下(de-insertion)による構造のさらなる崩壊が発生する可能性がなく、及びNi²⁺の更なる発生が抑制され、従って同時にバッテリー寿命と安全性を改善する。更に、所望の高速特性が達成される可能性がある。

【0031】

本発明の望ましい実施例に従って、Ni²⁺とNi³⁺は、上述されたニッケルーマンガンーコバルト酸化膜中に共存されてもよく、及びこの膜は、一部のNi²⁺イオンが可逆的リチウム層に挿入される構造を有してもよい。即ち、そのような構造において、可逆的なリチウム層に挿入され挿入されたNiイオンは実質的にはNi²⁺で、及び、充電中、不变の酸化数を有する可能性がある。20

【0032】

より好ましい態様によれば、Ni²⁺及びNi³⁺が共存する過剰なニッケルを有するリチウム遷移金属混合酸化物が、予め定められた条件下(反応雰囲気、Li含有量等)で、酸素欠乏状態にあるとき、Niの酸化数が変更され、及び、一部のNi²⁺イオンが、可逆リチウム層に挿入されてもよい。

【0033】

本発明のカソード活物質に関して、リチウム遷移金属酸化物が、リチウム前駆体、遷移金属前駆体及びフッ素(「ドーピングする金属フッ化物」)のようなドーピング金属前駆体を混合し、且つ、次にその混合物を焼結することにより準備されてもよい。リチウム前駆体は、例えばリチウム炭酸塩でもよく、一方で遷移金属前駆体は、例えば遷移金属酸化物、混合遷移金属水和物等でもよい。30

【0034】

上述されたリチウム遷移金属酸化物中の硫黄は、遷移金属前駆体又はドーピング金属前駆体から抽出されてもよく、あるいは別の方法で、その製造中、硫酸又は硫酸塩を添加することにより提供されてもよい。

【0035】

焼結は、例えば1時間～20時間、900～1100で実施されてもよい。しかし、これらの焼結条件は、特別な制限が無く、構成上の組成次第で変化してもよい。40

【0036】

本発明はまた、上述されたカソード活物質を含むリチウム二次電池を提供する。リチウム二次電池は、例えば、カソード、アノード、セパレータ、及びリチウム塩含有の非水電解質からなってもよい。

【0037】

カソードは、例えば、カソード活物質、導電体と結合剤の混合物をカソード電流コレクタに塗付し、且つ、被覆されたコレクタを乾燥することにより製造される。必要ならば、充填剤を混合物に更に添加してもよい。又、アノードは、例えば、アノード活物質をアノ50

ード電流コレクタに塗付し、次に被覆されたコレクタを乾燥することにより製造される。必要ならば、アノードは、前述の成分を更に含んでよい。

【0038】

アノード活物質の例は、天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛、炭素纖維、非黒鉛化炭素（しばしば硬質炭素と呼ばれる）、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、フラーレン、活性炭等の炭素及び黒鉛材料、Al、Si、Sn、Ag、Bi、Mg、Zn、In、Ge、Pb、Pd、Pt、Ti等のリチウムと合金できる金属、及び同金属を含む化合物、その金属及び化合物と炭素及び黒鉛材料の組合せ、窒化物を含むリチウム等を含んでよい。これらの中で、炭素活物質、シリコン活物質、スズ活物質又はシリコン-炭素活物質が、望ましく使用され、及びこれらの物質は、単独で又は二つ以上の組合せで使用されてもよい。10

【0039】

セパレータが、カソードとアノードの間に配置され、且つ、高イオン透過性及び優れた機械的強度を有する薄い絶縁膜を使用して形成されてもよい。セパレータは、通常、0.01 μm ~ 10 μm の孔径、及び 5 μm ~ 300 μm の厚さを有する。セパレータとして、耐化学性及び疎水性を有するポリプロピレン等のオレフィン重合体、及び / 又は、ガラス纖維、又は、ポリエチレンでできたシート又は不織布が使用される。ポリマーを包含する固体電解質が電解質として使用される際、固体電解質は又、セパレータとしての機能を果たす可能性がある。20

【0040】

結合剤の例は、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチセルロース（CMC）、澱粉、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニリデン、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三元共重合体（EPDM）、スルホン化したEPDM、スチレンブチレンゴム、フッ素化されたゴム、様々な共重合体、ポリマー高ケン化ポリビニルアルコール等を含んでよい。

【0041】

導電体（材）は、一般に、電極活物質の導電性を改善するために使用され、及び、電極混合の総重量に対して 1 重量 % ~ 30 重量 % の量を添加されてよい。そのような導電体は、バッテリーに化学的な変更を引き起こすこと無く、導電性を有する限り、特別に制限されない。導電体は、例えば、天然黒鉛又は人工黒鉛等の黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッテンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サマーブラック等のカーボンブラック、カーボンナノチューブ又はフラーレン等の炭素誘導体、炭素纖維又は金属纖維等の導電纖維、フッ化炭素、アルミニウム、ニッケル粉末等の金属粉、酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウィスカ、酸化チタン等の導電性金属酸化物、ポリフェニレン誘導体等の導電性物質を含んでよい。30

【0042】

粘度調整剤が、電極混合の粘度を調整するのに用いられ、電極材の混合、及び電流コレクタにその混合物を塗付することを容易にし、電極混合の総重量に対して、30 重量 % 以下の量を添加されてよい。粘度調整剤の例は（これらに限定されるわけではないが）カルボキシルメチセルロース、ポリフッ化ビニリデン等を含んでよい。任意で、溶媒も又、粘度調整剤としての機能を果たしてもよい。40

【0043】

本明細書で使用される充填材は、電極の膨張を抑制するための補助成分であり、バッテリーの化学的変更を引き起こすこと無く、纖維状物質を包含する限り、特別に限定されない。充填材は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン重合体、ガラス纖維又は炭素纖維等の纖維性物質を含んでよい。

【0044】

カップリング剤は、電極活物質と結合剤の間の接着を改善するための補助成分であり、少なくとも二種の官能基を有することを特徴とし、結合剤の総重量に関して、約 30 重量50

%の量で添加されてよい。このカップリング剤は、一種の官能基が、シリコン、スズ、又は黒鉛ベースの活物質の表面上で、ヒドロキシル基又はカルボキシル基と反応する物質を包含してもよく、化学結合を作り出す。一方で、残りの官能基は、高分子接着剤と反応し、別の化学結合を作り出す。そのようなカップリング剤の特別な例は、これらに特別限定されるわけではないが、トリエトキシシリルプロピル四硫化ナトリウム、メルカプトプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、クロロプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、シアナーントロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤でもよい。

【0045】

10

本明細書で使用される接着促進剤は、活物質の電流コレクタに対する接着を増加させるための補助成分であり、結合剤の総重量に対して、10重量%以下の量を添加されてよい。接着促進剤の例は、シュウ酸、アジピン酸、ギ酸、アクリル酸誘導体、イタコン酸誘導体等を含んでもよい。

【0046】

本明細書で使用されるモル重量レギュレータは、例えば、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン等を含んでもよい。本明細書で使用される架橋剤は、例えば、1,3ブタンジオールジアクリレート、1,3ブタンジオールジメタクリレート、1,4ブタンジオールジアクリレート、1,4ブタンジオールジメタクリレート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、トリメチルオルプロパン、トリアクリレート、テトラエチレンジアクリレート、テトラエチレンジコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン等を含んでもよい。

20

【0047】

電極において使用される電流コレクタは、活物質の電気化学反応の間、電子が移動する場所であり、且つ、電極タイプに関して、アノード電流コレクタとカソード電流コレクタを含んでもよい。

【0048】

30

アノード電流コレクタは一般に、3μm～500μmの範囲の厚さを有して製造される。そのようなアノード電流コレクタは、バッテリーに対して化学的変更を引き起こすこと無く、望ましい伝導性を有する限り、特別に制限されない。例えば、アノード電流コレクタは、銅、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタニウム、焼成炭素、炭素、ニッケル、チタニウム、又は、銀で表面処理された銅又はステンレス鋼、アルミニウムーカドミウム合金等を使用して製造されてもよい。

【0049】

カソード電流コレクタは一般に、3μm～500μmの範囲の厚さを有して製造される。そのようなカソード電流コレクタは、バッテリーの化学的変更を引き起こすこと無く、高い伝導性を有する限り、特別に制限されない。例えば、カソード電流コレクタは、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタニウム、焼成炭素、又は、炭素、ニッケル、チタニウム、又は、銀で表面処理されたステンレス鋼又はアルミニウム等を使用して製造されてもよい。

40

【0050】

電流コレクタは、電極活物質に対する接着を強化するために、その表面上に細かい凸凹を有するように処理されてもよい。更に、電流コレクタは、膜、シート、ホイル、網、多孔質構造、泡、不織布等を含む様々な形態を有してもよい。

【0051】

リチウム塩を含む非水電解質は、リチウム塩及び非水電解質も包含する。

【0052】

非水電解質は、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、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、2-

50

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、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート等を含む非プロトン性溶媒でもよい。

【0053】

リチウム塩は、非水電解質に容易に溶解される物質で、例えば、LiCl、LiBr、LiI、LiClO₄、LiBF₄、LiB₁₀Cl₁₀、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li、(CF₃SO₂)₂NLi、クロロボランリチウム、低脂肪族カルボン酸リチウム、リチウム4-フェニルボレート、イミド等を含んでもよい。
10

【0054】

任意に、有機固体電解質、無機固体電解質等もまた使用されてもよい。

【0055】

そのような有機固体電解質の例は、ポリエチレン誘導体、ポリエチレン酸化物誘導体、ポリプロピレン酸化物誘導体、リン酸エステルポリマー、ポリ攪拌リジン、ポリエステル硫化物、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、イオン解離基を有するポリマー等を含んでもよい。

【0056】

そのような無機固体電解質の例は、窒化物、Li₃N、LiI、Li₅NI₂、Li₃N-LiI-LiOH, LiSiO₄、LiSiO₄-LiI-LiOH, Li₂SiS₃, Li₄SiO₄、Li₄SiO₄-LiI-NiOH, Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂等のLiのハロゲン化合物、及び/又は、硫酸塩を含んでもよい。

20

【0057】

更に、充放電の特性及び難燃性を改善するために、例えば、ピリジン、トリエチル亜リン酸塩、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グリム、ヘキサホスホリックトリアミド、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が、非水電解質に添加されてもよい。必要ならば、難燃性を与るために、非水電解質が、四塩化炭素及び三フッ化物エチレン、トリフッ化エチレン等のハロゲン含有溶媒を更に含んでもよい。更に、高温保存特性を改善するために、非水電解質が、二酸化炭素ガスを更に含んでもよい。

30

【0058】

望ましくは、高電圧で安全性を改善するために、フルオロエチレンカーボネート(FEC)、プロペンスルトン(PRS)又はフルオロ-プロピレンカーボネート(EPC)等を、非水電解質に更に添加してもよい。これに関して、下記に示される実験例4に従って、PRS、FEC等を含むリチウム二次電池の温度が、高電圧条件下で、高いレベルまで上昇する際、安全性が著しく改善されることが発見された。

40

【0059】

この場合、添加されたPRS、及び/又は、FECの量は、電解質の総重量に対して、0.01重量%~5重量%の範囲であってよい。

【0060】

本発明によるリチウム二次電池は、技術的によく知られた従来の方法により製造されてもよい。更に、リチウム二次電池のカソード、アノードとセパレータの構造が、特に制限されない。例えば、前述の構造の各々は、螺旋モード又は積層モードで、円筒状、角のある又はポーチ型ケースの中にシートを差し込むことにより製造されてもよい。

【0061】

本発明によるリチウム二次電池は、高速特性及び高温安定性が要求されるハイブリッド

50

車、電気自動車、動力工具等の動力源として、効果的に使用されてもよい。

【図面の簡単な説明】

【0062】

本発明の上記及び他の目的、特徴、及び他の利点を、添付の図表と併せて、以下詳細な説明からよりはっきりと理解するだろう。

【図1】図1は、本発明の一の実施態様によるカソード活物質の結晶構造を示す概略図である。

【図2】図2は、本発明の実験例2の過充電条件下で、本発明の実施例7～10及び比較例2で製造された電池の寿命特性を示すグラフである。

【図3】図3は、高電圧条件下で、温度の上昇に応じて、本発明の実施例7、11と12及び比較例3で製造されたバッテリーからのO₂発生の量を示すグラフである。 10

【図4】図4は、高電圧条件下で、温度の上昇に応じて、本発明の実施例13～16で製造されたバッテリーからのO₂発生の量を示すグラフである。

【最良の形態】

【0063】

本発明は、以下の実施例を参考により詳細に説明されるだろう。これらの実施例は、本発明を説明するためにだけ提供され、及び本発明の範囲と目的を限定するように解釈されるべきものではない。

【実施例1】

【0064】

遷移金属前駆体としてCo₃O₄、ドーピング金属前駆体として焼結されるべき混合物の総重量に対して0.01重量%のMgF₂、及びLi₂CO₃が、化学量論の相対比率で混合され、混合物を準備した。硫酸の予め定められた量が、その混合物に添加され、最終産物、即ち、リチウム遷移金属酸化物は、0.005重量%の硫黄含有量を有する。この混合物は、10時間、1000で、焼結にさらされ、その結果、リチウム遷移金属酸化物は、LiCoO₂、及び、該混合物に含まれるMg、FとSを包含する。 20

【実施例2】

【0065】

リチウム遷移金属酸化物は、ドーピング金属前駆体が、焼結されるべき混合物の総重量に対して、0.1重量%の量を添加された以外、実施例1で説明されたと同様な過程に従って準備された。 30

【実施例3】

【0066】

リチウム遷移金属酸化物は、ドーピング金属前駆体が、焼結されるべき混合物の総重量に対して、0.25重量%の量を添加された以外、実施例1で説明されたのと同様な過程に従って準備された。

【実施例4】

【0067】

リチウム遷移金属酸化物は、ドーピング金属前駆体が、焼結されるべき混合物の総重量に対して、0.5重量%の量を添加された以外、実施例1で説明されたのと同様な過程に従って準備された。 40

【実施例5】

【0068】

リチウム遷移金属酸化物は、ドーピング金属前駆体が、焼結されるべき混合物の総重量に対して、0.75重量%の量を添加された以外、実施例1で説明されたのと同様な過程に従って準備された。

【実施例6】

【0069】

リチウム遷移金属酸化物は、ドーピング金属前駆体が、焼結されるべき混合物の総重量に対して、1.0重量%の量を添加された以外、実施例1で説明されたのと同様な過程に 50

従って準備された。

【比較例 1】

【0070】

リチウム遷移金属酸化物 (LiCoO_2) は、ドーピング金属前駆体が除外された以外、実施例 1 で説明されたのと同様な過程に従って準備された。

【実験例 1】

【0071】

実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 で準備されたリチウム遷移金属酸化物の各々に残っている Mg の量が測定され、及びその結果が次の表 1 に示される。

【表 1】

10

<表 1>

	ドーピング金属前駆体の供給量 (重量%)	Mg ドーピング量 (ppm)	Mg 被覆量 (ppm)
実施例 1	0.01	80	20
実施例 2	0.1	500	300
実施例 3	0.25	1200	1000
実施例 4	0.5	2800	1300
実施例 5	0.75	5300	2500
実施例 6	1.0	8300	3500
比較例 1	0	10	0

20

【0072】

表 1 で示されたように、ドーピング金属添加剤として使用される金属フッ化物から抽出された Mg は、リチウム遷移金属の内側にドープ塗料で塗られただけでなく、その表面にも塗付されたことがわかる。リチウム遷移金属酸化物の内側にドープ塗料で塗られた Mg の量は、その表面に塗付された Mg の量より多いことが発見された。

30

【0073】

別の方法として、ドーピング金属添加剤から抽出される、リチウム遷移金属酸化物に含まれる F の状態を調査するために、実施例 3、4 と 6 及び比較例 1 で準備されたリチウム遷移金属酸化物の各々は、ESCA 分析が課せられた。分析結果の一部が、次の表 2 で示される。表 2 において、「nm」の単位の数値は、リチウム遷移金属酸化物の表面からの深さを示す。

【表 2】

40

<表 2>

	ドーピング金属前駆体の供給量 (重量%)	0nm (重量%)	10nm (重量%)	20nm (重量%)	30nm (重量%)
実施例 3	0.25	2.2	1.5	1.0	0.5
実施例 4	0.5	5.0	1.7	1.2	0.5
実施例 6	1.0	6.4	2.5	2.0	1.5
比較例 1	0	—	—	—	—

50

【0074】

表2で示されるように、ドーピング金属前駆体から抽出されたFが、リチウム遷移金属酸化物の内部よりも表面において高い濃度で存在し、また一部のFは、同酸化物の内側に存在することが確認された。更に、リチウム遷移金属酸化物の表面から同酸化物の内側に向かって、Fの配分が、減少した濃度のはっきりとした分析結果を示すことがわかる。

【0075】

本発明の実験結果により数値的に示されないが、例えば、焼結された混合物に添加された硫酸の濃度に応じて、Sが、リチウム遷移金属酸化物中に含まれてもよいことが確認された。更に、リチウム遷移金属酸化物の表面からその内側に向かって、Sの配分は、低下した濃度のなだらかな分析結果を示すことがわかる。

10

【0076】

更に、Mg以外の、もしTiが使用されるなら、リチウム遷移金属酸化物の表面からその内側に向かって、Tiの配分は、濃度のだいたい均一な分析結果を有する。

【実施例7】

【0077】

実施例1において準備されたリチウム遷移金属酸化物を、導電体としてカーボンブラックの1.0重量%と混合し、次にPVdFの3重量%を添加することにより、カソード混合を準備した。溶媒としてNMPとカソード混合を攪拌した後、その混合物を、金属電流コレクタとしてアルミニウムホイルに塗付した。その被覆されたホイルを、2時間以上、120°の真空オーブンで乾燥し、カソードを形成した。

20

【0078】

次に、形成されたカソード、MCMB人造黒鉛を銅ホイルに塗付することにより形成されたアノード、及びポリプロピレン多孔質セパレータを使用して、電極集合体を製造した。電極集合体を角度がついた円筒缶に配置した後、1:1の容量の割合でエチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)の溶液に溶解された1M LiPF₆を包含する電解質を、缶の中に導入した。次に、CID等のキャップアッセンブリが、缶の開口最上部上に備え付けられ、それによりリチウム二次電池を製造した。

【実施例8】

【0079】

リチウム二次電池は、実施例2で準備されたリチウム遷移金属酸化物が使用された以外、実施例7で説明されたのと同様な過程により製造された。

30

【実施例9】

【0080】

リチウム二次電池は、実施例3で準備されたリチウム遷移金属酸化物が使用された以外、実施例7で説明されたのと同様な過程により製造された。

【実施例10】

【0081】

リチウム二次電池は、実施例4で準備されたリチウム遷移金属酸化物が使用された以外、実施例7で説明されたのと同様な過程により製造された。

40

【比較例2】

【0082】

リチウム二次電池は、比較例1で準備されたリチウム遷移金属酸化物が使用された以外、実施例7で説明されたのと同様な過程により製造された。

【実験例2】

【0083】

実施例7～10及び比較例2で製造されたバッテリーに関して、高電圧寿命特性が確定された。そのような高電圧寿命特性の確定が、300充放電サイクルを繰り返しながら、放電容量を測定することにより行われた。各サイクルは、1Cと4.4Vの定電流/定電圧(CC/CV)充電方式において50mAまでバッテリーを充電し、次に、1Cと3.0Vの遮断条件下でCC放電方式において同バッテリーを放電することからなる。

50

【0084】

比較例2で製造されたバッテリーに関して、図2に示されるように、放電容量は、200^{t h}サイクルで減少し始め、及び、300^{t h}サイクルまで当初容量の約30%まで減少した。一方、実施例7～10で製造されたバッテリーは、比較例2のバッテリーと比較して、それほど大きい容量の減少を示さなかった。とりわけ、実施例8～10のバッテリーは、300^{t h}サイクルで当初の容量の少なくとも70%の容量を有した。

【実施例11】**【0085】**

リチウム遷移金属酸化物は、硫酸が添加され、最終産物、即ち、リチウム遷移金属酸化物が0.01重量%の硫黄含有量を有する以外、実施例1で説明されたのと同様な過程により準備された。準備されたリチウム遷移金属酸化物を使用して、リチウム二次電池が、実施例7で説明されるのと同様な過程により製造された。

10

【実施例12】**【0086】**

リチウム遷移金属酸化物は、硫酸が添加され、最終産物、即ち、リチウム遷移金属酸化物が0.024重量%の硫黄含有量を有する以外、実施例1で説明されたのと同様な過程により準備された。準備されたリチウム遷移金属酸化物を使用して、リチウム二次電池が、実施例7で説明されるのと同様な過程により製造された。

20

【比較例3】**【0087】**

リチウム遷移金属酸化物は、硫酸が添加されなかった以外、実施例1で説明されたのと同様な過程により準備された。準備されたリチウム遷移金属酸化物を使用して、リチウム二次電池が、実施例7で説明されるのと同様な過程により製造された。

【実験例3】**【0088】**

実施例7、11、12及び比較例3で製造されたリチウム二次電池の各々が、4.35Vに充電された後、一つの室の中のバッテリーの温度の上昇の間、O₂発生が測定された。測定された結果は、図3に示される。

【0089】

高電圧条件下で温度が上昇するなら、O₂が一般に放出され、その結果、リチウム遷移金属酸化物の構造を壊す。図3で示すように、S含有量の増加が、酸素放出を引き起こす温度を上昇させる可能性があることがわかる。従って、構造上の安定性は、リチウム遷移金属酸化物のS含有量を増加することにより改善され、その結果、二次電池の安全性を強化することが確認される。

30

【実施例13】**【0090】**

リチウム遷移金属酸化物は、硫酸が添加され、最終産物が、即ち、リチウム金属酸化物が0.02重量%の硫黄含有量を有した以外、実施例1に説明されるのと同様な過程により準備された。準備されたリチウム遷移金属酸化物を使用して、リチウム二次電池が、実施例7で説明されたのと同様な過程により製造された。

40

【実施例14】**【0091】**

リチウム遷移金属酸化物は、硫酸が添加され、最終産物、即ち、リチウム遷移金属酸化物が0.02重量%の硫黄含有量を有した以外、実施例1で説明されたのと同様な過程により準備された。準備されたリチウム遷移金属酸化物を使用し、且つ、電解質の総重量に対してプロペンスルトン(PRS)の1重量%が、電解質に添加された以外、リチウム二次電池は、実施例7で説明されたのと同様な過程により製造された。

【実施例15】**【0092】**

リチウム二次電池は、電解質の総重量に対し、フルオローエチレンカーボネート(FE

50

C)の1重量%が、電解質に添加された以外、実施例1~4で説明されたのと同様な過程により製造された。

【実施例16】

【0093】

リチウム二次電池は、PRSの1重量%、及び(FEC)の1重量%が、電解質に添加された以外、実施例1~4で説明されたのと同様な過程により製造された。

【実験例4】

【0094】

実施例13~16で製造されたリチウム二次電池に関して、実験例3で説明されたのと同様な実験が繰り返され、及びその結果は、図4に示される。

10

【0095】

図4に示されるように、酸素が放出される温度が、PRS又はFECを添加することにより上昇する可能性があり、及び、とりわけ、酸素放出が最高レベルに達する温度は、PRSとFECの両方を添加することにより、更に上昇する可能性がある。

【産業上の利用性】

【0096】

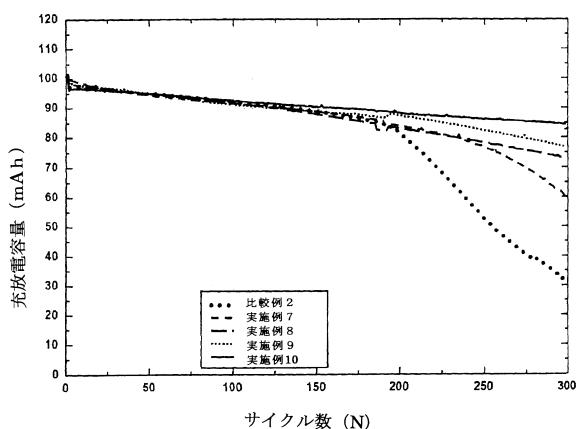
前述の説明から明らかなように、本発明によるカソード活物質は、バッテリーの電気特性が著しく劣化すること無く、高電圧で使用でき、それにより、高電圧特性を改善し、且つ、バッテリー容量の著しい増加を可能にする。

【0097】

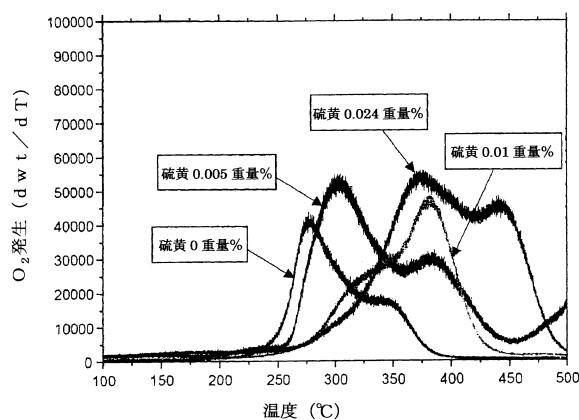
当業者は、特許請求の範囲で定義されているように、本発明の範囲と精神から逸脱することなく、前述の説明に基づいて、様々な修正及び交代が可能であることを、認識するだろう。

20

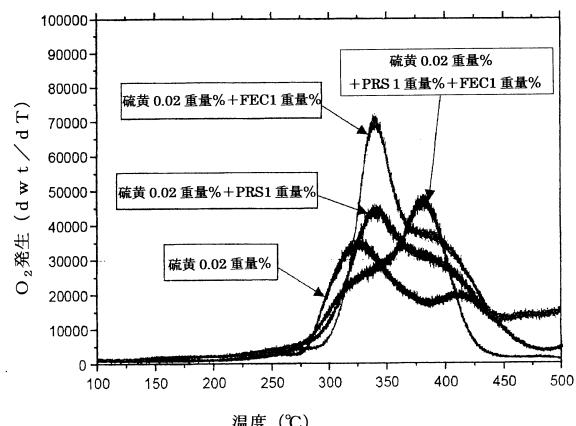
【図2】



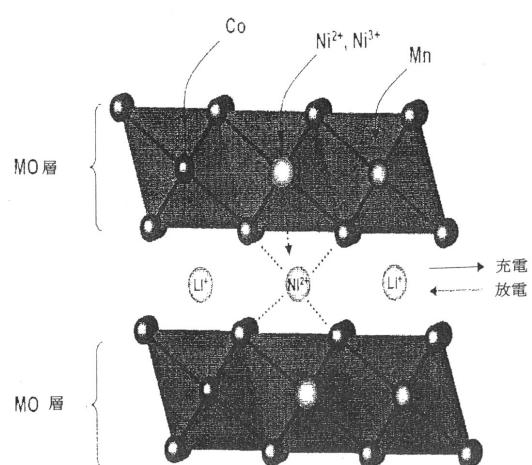
【図3】



【図4】



【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 01M 10/0567 (2010.01) H 01M 10/0567

(72)発明者 ゴー、ウン ヤン
大韓民国テジョン、ユソン グ、ジョンミン ドン、エキスボ、アパート、305-1604

合議体

審判長 板谷 一弘

審判官 宮澤 尚之

審判官 小川 進

(56)参考文献 特開2009-26640 (JP, A)
特開2000-21402 (JP, A)
特開2004-149409 (JP, A)
特表2008-536285 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M4/00-4/62
H01M10/05-10/0587