

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5084648号
(P5084648)

(45) 発行日 平成24年11月28日 (2012.11.28)

(24) 登録日 平成24年9月14日 (2012.9.14)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/52 1 O 2
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 2
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 1
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 2

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2008-184725 (P2008-184725)	(73) 特許権者	590002817
(22) 出願日	平成20年7月16日 (2008.7.16)		三星エスディアイ株式会社
(65) 公開番号	特開2009-21251 (P2009-21251A)		大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞428-5
(43) 公開日	平成21年1月29日 (2009.1.29)	(74) 代理人	110000981
審査請求日	平成20年7月16日 (2008.7.16)		アイ・ピー・ディー国際特許業務法人
(31) 優先権主張番号	10-2007-0071105	(74) 代理人	100095957
(32) 優先日	平成19年7月16日 (2007.7.16)		弁理士 亀谷 美明
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100096389
			弁理士 金本 哲男
		(72) 発明者	朴 ▲ジョン▼凌
			大韓民国京畿道龍仁市器興区公税里428-5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池の正極活物質、その形成方法及びリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

$\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$, $0.03 < y < 0.1$)
(リチウム金属酸化物) として表され、二つ以上の結晶相を有するものであり、

前記結晶相のうち、X線回折分析での回折線において、相対的に高いピーク値を有する二つの結晶相は、X線回折分析における 2θ 値が 18° 近傍で観測される (003) 型結晶構造の結晶相と、 2θ 値が 45° 近傍で観測される (104) 型結晶構造の結晶相であり、X線回折分析における、 2θ 値が 18° 近傍と 45° 近傍で観測される、回折線のピーク値の比 $I(104)/I(003)$ が 46% ~ 51% の範囲にあり、

前記 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0.1 < x < 0.15$, $0.03 < y < 0.1$) は、水酸化リチウム結晶 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) に $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ を混合して 750 の焼成温度で 29 時間 ~ 40 時間処理したものであることを特徴とする、リチウム二次電池の正極活物質。

【請求項 2】

前記 X 線回折分析において、前記ピーク値は、特性 X 線として Cu - K α 線を利用して得られた値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の正極活物質。

【請求項 3】

$\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$, $0.03 < y < 0.1$) として表され、

X 線回折分析において、 2θ 値が 18° 近傍で観測される回折線のピーク値に対する 2

10

20

θ 値が 45° 近傍で観測される回折線のピーク値の割合である $I(2\theta = 45^\circ) / I(2\theta = 18^\circ)$ が、 $46\% \sim 51\%$ の範囲にあり、

前記 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0.1 < x < 0.15$ 、 $0.03 < y < 0.1$) は、水酸化リチウム結晶 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) に $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ を混合して 750 の焼成温度で 29 時間 ~ 40 時間処理したものであることを特徴とする、リチウム二次電池の正極活物質。

【請求項 4】

正極、負極、前記正極及び前記負極との間に介在されるセパレータを備えてなる電極組立体と、

前記電極組立体を収容するケースと、

を備えてなり、

前記正極は、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0.1 < x < 0.2$ 、 $0.03 < y < 0.1$) (リチウム金属酸化物) として表記され、二つ以上の結晶相を有するものであり、

前記結晶相のうち、X 線回折分析での回折線において、相対的に高いピーク値を有する二つの結晶相は、X 線回折分析における 2θ 値が 18° 近傍で観測される (003) 型結晶構造の結晶相と、 2θ 値が 45° 近傍で観測される (104) 型結晶構造の結晶相であり、X 線回折分析における、 2θ 値が 18° 近傍と 45° 近傍で観測される、回折線のピーク値の比 $I(104) / I(003)$ が $46\% \sim 51\%$ の範囲にあり、

前記 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0.1 < x < 0.15$ 、 $0.03 < y < 0.1$) は、水酸化リチウム結晶 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) に $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ を混合して 750 の焼成温度で 29 時間 ~ 40 時間処理したものであることを特徴とするリチウム二次電池の正極活物質を含む活物質層が電極集電体の少なくとも一部の表面に積層形成されたリチウム二次電池。

【請求項 5】

前記ケースは、前記電極組立体の挿入口になる開口を有する容器型カンと前記開口を封止するキャップ組立体を備えてなり、

前記ケースには前記電極組立体と別途の電解液が収容されることを特徴とする請求項 4 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 6】

請求項 1 $\sim$ 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池の正極活物質の製造方法であって、

水酸化リチウム ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) に $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0.1 < x < 0.2$ 、 $0.03 < y < 0.1$) を攪拌して混合物を得る段階と、

前記混合物を酸素雰囲気中で 750 の温度で 29 時間 ~ 40 時間焼成する段階とを備えてなることを特徴とするリチウム二次電池の正極活物質製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池に関し、より詳しくは、リチウム二次電池の正極活物質、その形成方法及びその正極活物質を用いたリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池は、リチウムイオンが正極と負極との間を繰り返して移動しながら、電気化学的作用、すなわち、電池作用ができる電池である。リチウム金属電池の場合を除いてリチウムイオンがインターカレーション - デインターカレーションできる物質を正極及び負極の活物質として用いる。通常、負極活物質でリチウムイオンのインターカレーション - デインターカレーションが可能な炭素系材料あるいは金属 (金属酸化物含み) 炭素複合系材料を正極活物質としてリチウム金属酸化物を用いる。

【0003】

正極活物質を構成する金属としては、コバルトが多く用いられ、他の特性改善のため或いは資源稀少性準備用として、ニッケル、マンガンなどの他の金属、特に遷移金属が論議または使用されている。また、正極活物質を構成する金属として、コバルトが単一に用いられる場合が多いが、他の金属が含まれた金属複合物のリチウム金属酸化物も用いられる。

【0004】

正極活物質をなす金属複合物は、例えば、 LiMO_2 、 LiM_2O_4 などの結晶形態を有し、Mは複合物をなす個別金属造成によって $\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y$ (x、yは1より小さい数、 $1-x-y$ は1より小さいか、同一である)などとして表せる。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、コバルト酸リチウム(LiCoO_2)は、安定された充放電特性、優れた電子伝導性、高い安定性及び平坦な放電電圧の特性を有する優れた物質であるが、コバルトは埋蔵量が少なく高価であり、また、人体に対する毒性があるため他の正極材料開発が要望されている。

【0006】

また、コバルト酸リチウムのような層状構造を有するニッケル酸リチウム(LiNiO_2)は放電用量が大きい、純粋な層状構造を有する物質を合成し難く、充電後の反応性が非常に良い Ni^{4+} イオンのためロックソルト(rock salt)状の構造を有する $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ に転移されて過量の酸素を放出するので、寿命及び熱的不安定性が問題になる。

20

【0007】

さらに、ニッケルの一部をコバルトに切り替えたニッケル-コバルト系の正極活物質である $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x=0.1\sim0.3$)の場合、優れた充放電特性と寿命特性を有するが、熱的安定性に対する問題は解決できなかった。

【0008】

そこで、本発明は、リチウム二次電池の充電後の高温放置状態で電池内部の副反応による内部抵抗が増加される問題点を解決するためになされたものであって、その目的は、高温放置特性を改善することができるリチウム二次電池の正極活物質及びその形成方法と、このような正極活物質を用いて製作されるリチウム二次電池を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

上述の目的を達成するため、本発明の一側面にあるリチウム二次電池の正極活物質は、 LiMO_2 (Mは遷移金属が一つ以上の金属複合物)として表記され、二つ以上の結晶相を有するものであり、上記結晶相のうち、X線回折分析での回折線において、相対的に高いピーク値を有する二つの結晶相のうち、相対的に低い方の温度で安定した結晶相におけるX線回折分析での回折線のピーク値に対する相対的に高い温度で安定された結晶相のX線回折分析上の回折線の強度のピーク値の割合が46%以上であることを特徴とする。

40

【0010】

この時、本発明において、X線回折分析上のピーク値の割合は、例えば46%~51%であることが好ましい。

【0011】

また、本発明において、金属複合物のMを含む LiMO_2 は、金属複合物がニッケルを主な成分にする $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ または $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.1-x-0.2$ 、 $0.03<y<0.1$)であってもよい。この時、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ は、水酸化リチウム結晶($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$)に遷移金属複合物の水酸化物($\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$)を交ぜて750の焼成温度で29時間~40時間処理して製造することができ、(104)型結晶

50

構造 ((1 0 4)) の結晶構造を有するものを指す。以下同じ。) に対する X 線回折分析のピーク値が (0 0 3) 型結晶構造 ((0 0 3)) の結晶構造を有するものを指す。以下同じ。) に対する X 線回折分析のピーク値に比べて 4 6 % ~ 5 1 % を有することができる。

【 0 0 1 2 】

また、本発明の他の側面において、リチウム二次電池の正極活物質は、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ または $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$ 、 $0.03 < y < 0.1$) の形態に表示され、X 線回折分析で 2θ 値がスキャン位置の 18° で発見される回折線のピーク値に対する、 2θ 値がスキャン位置の 45° で発見される回折線のピーク値の割合 $I(2\theta = 45^\circ) / I(2\theta = 18^\circ)$ が 4 6 % ~ 5 1 % の範囲にあることを特徴とする。ここで、 18° 及び 45° とは、厳密な値である必要はなく、 18° 近傍及び 45° 近傍であってもよい。

10

【 0 0 1 3 】

本発明のリチウム二次電池の正極活物質製造方法は、水酸化リチウム ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) に $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ または $\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$ 、 $0.03 < y < 0.1$) を攪拌して混合物を得る段階及び上記混合物を酸素雰囲気中で 750°C の温度で 2 9 時間 ~ 4 0 時間を焼成する段階を含むことを特徴とする。

【 0 0 1 4 】

本発明のリチウム二次電池は、正極、負極、その正極及び負極との間に介在されるセパレータを備える電極組立体と、この電極組立体を収容するケースを備え、この時、正極は電極集電体が少なくとも一部の表面に正極活物質層が積層形成され、正極活物質層内の正極活物質は $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ または $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$ 、 $0.03 < y < 0.1$) の形態に表示され、X 線回折分析で 2θ 値がスキャン位置の 18° 近傍で発見される回折線のピーク値に対する、 2θ 値がスキャン位置の 45° 近傍で発見される回折線のピーク値の割合 $I(2\theta = 45^\circ) / I(2\theta = 18^\circ)$ が 4 6 % ~ 5 1 % の範囲にあることを特徴とする。

20

【 0 0 1 5 】

この時、ケースは、電極組立体の挿入口になる開口を有する容器型のカンと開口を封止するキャップ組立体を備えてなることができ、ケースには電極組立体と別途の電解液が収容されることができる。

30

【 発明の効果 】

【 0 0 1 6 】

以上説明したように本発明によれば、焼成時間の調節のような正極活物質の形成条件の変化を介してニッケルコバルト系の金属複合物を有するリチウム金属酸化物の内で高温高圧時の正極活物質と電解液などの副反応を起こす結晶造成を変更させることができる。

【 0 0 1 7 】

従って、本発明によれば、高温充電時のリチウム二次電池の内部の抵抗増加を抑制することができ、劣化防止を通じて電池のサイクル寿命を増加させることができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 8 】

まず、従来の発明について説明すると、正極活物質として、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) は、安定された充放電特性、優れた電子伝導性、高い安定性及び平坦な放電電圧の特性を有する優れた物質であるが、コバルトは埋蔵量が少なく高価であり、また、人体に対する毒性があるため他の正極材料開発が要望されている。

40

【 0 0 1 9 】

また、コバルト酸リチウムのような層状構造を有するニッケル酸リチウム (LiNiO_2) は放電用量が大きい、純粋な層状構造を有する物質を合成し難しく、充電後の反応性が非常に良い Ni^{4+} イオンのためロックソルト (*rock salt*) 状の構造を有する ' $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ ' に転移されて過量の酸素を放出するので、寿命及び熱的不安定性が問題になる。

50

【0020】

さらに、ニッケルの一部をコバルトに切り替えたニッケル - コバルト系の正極活物質である $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x = 0.1 \sim 0.3$) の場合、優れた充放電特性と寿命特性を有するが、熱的安定性に対する問題は解決できなかった。

【0021】

一方、正極活物質において、リチウム金属酸化物は、その形成経路に沿って結晶相を有することもでき、結晶及び非晶質の混合形態をなすことができる。結晶相の場合にもリチウム金属酸化物は、結晶構造の相異なる二つ以上の結晶部分が混在された状態に形成される。結晶構造の差は、電池作用時に活物質と周辺物質との反応の差を齎しうる。

【0022】

例えば、正極活物質が電池充電状態で接している電解液の成分と結晶構造別に他の副反応を起こすことができる。その結果、正極活物質の表面には負極表面の固体電解質界面層 (SEI) のような副産物層が形成でき、副産物層は電解質とイオン伝導性の差を有して電池内部抵抗の変化を齎しうる。電池内部抵抗の増加は、電池の効率を低下させる結果を齎し、熱発生によって電池機能の劣化や寿命の短縮をもたらす。

【0023】

幾つの高温放置実験を介して 4.2 ボルト (V) のみ充電状態でニッケルコバルト系リチウムイオン電池を 60 () で 50 日間に放置した後、高温放置の前と抵抗を比較した。比較結果、高温放置前後にほぼ 150 % 以上の抵抗が増加された。

【0024】

上記従来技術をもとに発明された、本発明について、以下、本発明の実施形態及び比較例について図面に基づいて説明する。なお、本明細書及び図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

【0025】

本発明の一側面にあるリチウム二次電池の正極活物質は、 LiMO_2 (M は遷移金属が一つ以上の金属複合物) として表記され、二つ以上の結晶相を有するものであり、上記結晶相のうち、X 線回折分析での回折線において、相対的に高いピーク値を有する二つの結晶相のうち、相対的に低い方の温度で安定した結晶相における X 線回折分析での回折線のピーク値に対する相対的に高い温度で安定された結晶相の X 線回折分析上の回折線の強度のピーク値の割合が 46 % 以上であることを特徴とする。X 線回折分析のピーク値が 51 % を超える場合には、内部抵抗の増加が 145 % を超えてしまうので好ましくない。

【0026】

この時、本発明において、X 線回折分析上のピーク値の割合は、例えば 46 % ~ 51 % であることが好ましい。

【0027】

また、本発明において、金属複合物の M を含む LiMO_2 は、金属複合物がニッケルを主な成分にする $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ または $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$ 、 $0.03 < y < 0.1$) であってもよい。この時、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ は、水酸化リチウム結晶 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) に遷移金属複合物の水酸化物 ($\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$) を交ぜて 750 °C の焼成温度で 29 時間 ~ 40 時間処理して製造することができ、(104) 型結晶構造 ((104) の結晶構造を有するものを指す。以下同じ。) に対する X 線回折分析のピーク値が (003) 型結晶構造 ((003) の結晶構造を有するものを指す。以下同じ。) に対する X 線回折分析のピーク値に比べて例えば 46 % ~ 51 % を有することができる。

【0028】

また、リチウム二次電池の正極活物質は、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ または $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$ 、 $0.03 < y < 0.1$) の形態に表示されてもよく、X 線回折分析で 2θ 値がスキャン位置の 18° で発見され

10

20

30

40

50

る回折線のピーク値に対する、 2θ 値がスキャン位置の 45° で発見される回折線のピーク値の割合 $I(2\theta = 45^\circ) / I(2\theta = 18^\circ)$ が例えば $46\% \sim 51\%$ の範囲にあることを特徴とする。ここで、 18° 及び 45° とは、厳密な値である必要はなく、 18° 近傍及び 45° 近傍であってもよく、装置の精度や、実験する者の経験回数、サンプルの状態によって、ずれることがあるので厳密に 45° 、 18° である必要はない。

【0029】

本発明のリチウム二次電池の正極活物質製造方法は、水酸化リチウム($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)に $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ または $\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$ 、 $0.03 < y < 0.1$)を攪拌して混合物を得る段階及び上記混合物を酸素雰囲気中で 750°C の温度で29時間～40時間を焼成する段階を含むことを特徴とする。

10

【0030】

本発明のリチウム二次電池は、正極、負極、その正極及び負極との間に介在されるセパレータを備える電極組立体と、この電極組立体を収容するケースを備え、この時、正極は電極集電体が少なくとも一部の表面に正極活物質層が積層形成され、正極活物質層内の正極活物質は $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ または $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$ 、 $0.03 < y < 0.1$)の形態に表示され、X線回折分析で 2θ 値がスキャン位置の 18° 近傍で発見される回折線のピーク値に対する、 2θ 値がスキャン位置の 45° 近傍で発見される回折線のピーク値の割合 $I(2\theta = 45^\circ) / I(2\theta = 18^\circ)$ が $46\% \sim 51\%$ の範囲にあることを特徴とする。

20

【0031】

この時、ケースは、電極組立体の挿入口になる開口を有する容器型のカンと開口を封止するキャップ組立体を備えてなることができ、ケースには電極組立体と別途の電解液が収容されることができる。

【0032】

(実施形態)

(材料物質の焼成)

先ず、本発明の正極活物質は、正極材料物質を混合焼成して形成することができる。焼成加工は、金属複合物(M)の具体的な構成によって変更可能であるが、通常、 700°C から 900°C 程度の加熱が行われる。非常に高温である場合、形成される活物質の電池特性が劣化されやすく、非常に低い温度では所望の造成及び均一性を確保し難いということがある。また、通常、焼成は、一定温度で一定時間をかけて行う。焼成は、水分を除去する予備加熱を焼成温度より $300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ の低い温度でした後、熱ショックがないように一定昇温率で焼成温度まで昇温させた後に実施することができる。焼成に引き続き、焼成温度より $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 程度に低い温度で加熱するアニーリング期間を置くことができる。正極活物質の焼成は、通常、酸素を有する酸化雰囲気で行う。

30

【0033】

例えば、本発明の正極活物質は、ニッケルを主な金属とするニッケルコバルト系の金属複合物でリチウム金属酸化物(LiMO_2)を粒子上に先に形成し、ここにまた、粒子上のアルミニウム材料(ソース: source)或いはマンガン材料を入れた後に溶媒などを用いて均一に混合した後、 750°C の温度で焼成した。通常、正極活物質の形成のための材料として、酸化物や焼成によって酸化物になる材料が用いられる。

40

【0034】

正極活物質のリチウム材料(ソース: source)として、リチウムの水酸化物と室酸塩が多く用いられる。

【0035】

ニッケル材料とコバルト材料としては、これらの元素の酸化物、水酸化物、室酸塩が一般に用いられる。ニッケルとコバルトの均一な混合を介して正極活物質の用量効率を向上させるためには、反応性結晶化反応(reactive crystallization process)から得られたニッケルコバルト水酸化物が用いられる。

50

【 0 0 3 6 】

アルミニウム材料としても、アルミニウムの酸化物、水酸化物、窒酸塩が用いられる。

【 0 0 3 7 】

リチウム金属酸化物のリチウム含量は、1モルを基準として20%範囲から超過するモル数(1モル~1.2モル)を含むことができる。リチウム含量が少ない場合、形成される正極活物質結晶にリチウム欠損部分が多くなって結果的には電池充放電の用量が低下される。一方、リチウムが非常に多い場合、正極活物質の形成過程で炭酸リチウムなどの材料物質からリチウム金属酸化物への工程反応が難しくなり、逆に、炭酸リチウム或いは水酸化リチウムが正極活物質中に析出して残りうる。

【 0 0 3 8 】

コバルトの含量は、0.1~0.2モルにし、この含量範囲はコバルトと共に金属複合物を構成するニッケルに関連して熱的安定性と充放電用量を共に有する範囲である。

【 0 0 3 9 】

本発明において、アルミニウム或いはマンガンが添加された場合を含んでニッケル-コバルト系の金属複合物を活物質で作る時、活物質の主な二つの結晶相のうち低い温度で安定された結晶相のX線回折分析上のピーク値、つまり光ピーク値に対する高い温度(以上、低い温度及び高い温度は焼成温度のように二つの結晶相の遷移が可能な高温を基準)で安定された結晶相のX線回折分析上の光ピーク値の割合が46%以上になることは、高い温度(焼成温度)で安定された結晶の割合が高くなる役割を有する。

【 0 0 4 0 】

高い温度で安定された結晶の割合が高くなると、高温(60)で長期間に放置時にも電解質添加物などとの反応による副反応物質が正極表面、あるいは正極活物質表面に形成される量が小さくなる。すなわち、高温放置時にも電池内部のイオン伝導性が急激に高くなり、それによる電池の充放電効率や寿命の減少を防止することができる。上述の光ピーク値の割合を高めるためには、材料物質から正極活物質を形成するために焼成をする時に既存の焼成温度範囲で焼成時間を一定範囲増加させることができる。

【 0 0 4 1 】

また、本発明において、正極活物質のニッケルコバルトの主成分の金属複合物に特にアルミニウム(A1)を含有させる時、アルミニウムをリチウム1モルに対して0.03~0.1モルの割合で含有させることは、充放電時に正極活物質の内部でリチウムイオンの拡散速度を向上させる効果がある。従って、このような実施形態は、高出力を要する電動工具用の電池やハイブリッド自動車用の電池に有効である。また、アルミニウムの添加は、充電時にもニッケルコバルトの主成分の金属複合物が安定された結晶構造を有するように助ける。これによって、アルミニウムが金属複合物に含まれると、正極活物質は高温環境条件にも比較的安定された結晶構造を維持して用量低下を防止することができる。但し、アルミニウム自体は、充放電用量に大きく寄与しないので、0.1モル以上を含有させることは用量の観点で不利である。

【 0 0 4 2 】

一方、本発明において、ニッケルコバルトの主成分の金属複合物に特にマンガンを含ませる時、マンガンは正極活物質全体の熱的安定性を向上させる役割を有する。マンガンは微量を添加させた場合から例えば、リチウム1モル当たり0.3モル程度に添加させる相当範囲まで熱的安定性及び安定性を向上させる作用ができる。0.3モル以上のマンガンを含ませると、正極活物質の熱的安定性は高くなるが、ニッケルコバルト系の正極活物質の優れた充放電特性が減少される。従って、マンガンは上記範囲で適量を含むことが好ましい。

【 実施例 】

【 0 0 4 3 】

下記の表1は、本発明の実施例及び比較例の正極活物質の試料に対する二つの特定結晶構造が示されるX線回折分析のピーク値の割合及び高温放置実験で測定された内部抵抗値の増加を示す表である。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 4 】

一方、図 3 において、本発明の正極活物質の各実施例あるいは比較例のピーク値の割合は、範囲形態に示されており、図 4 は本発明の正極活物質を用いたリチウム二次電池の各実施例あるいは比較例で高温放置時に内部抵抗値の増加が示されている。

【 0 0 4 5 】

表 1 及び図 3、図 4 に示すように、実施例 1、2、3 において、(1 0 4) 型結晶構造に対する X 線回折分析のピーク値が (0 0 3) 型結晶構造に対する X 線回折分析のピーク値に比べて、4 6 % 以上 5 1 % 以下の値を示している。そして、内部抵抗の増加は、焼成時間を 3 0 時間にした場合は 1 3 8 %、焼成時間を 3 5 時間にした場合は 1 3 5 %、焼成時間を 4 0 時間にした場合は 1 3 7 % の増加を示し、1 4 0 % 以下の値を示している。また、図 1 に示すように、(1 0 4) 型結晶構造に対する X 線回折分析のピーク値とは、2 θ 値が 4 5 ° 近傍におけるピーク値を指し、(0 0 3) 型結晶構造に対する X 線回折分析のピーク値とは、2 θ 値が 1 8 ° 近傍におけるピーク値を指す。

【 0 0 4 6 】

これらの実施例に比べて比較例である焼成時間が 2 0 時間、2 5 時間の場合には、(1 0 4) 型結晶構造に対する X 線回折分析のピーク値が (0 0 3) 型結晶構造に対する X 線回折分析のピーク値に比べて、それぞれ 4 2 % より低い値を含み、ほぼ 4 3 %、4 4 %、4 5 % の値を示す。そして、これらの焼成時間の試料について内部抵抗の増加がそれぞれ 1 5 8 %、1 4 9 % として、1 4 0 % 以上の値を示している。ここで、1 4 0 % を基準とするのは、抵抗増加率の低下が飽和状態を示す一番高い値であるため、それに該当するグラフ上の焼成時間は 2 9 時間程度になる。これより低い焼成時間にも内部抵抗値の増加率が徐々に低い値を示しているので、内部抵抗率減少の効果を有するが、焼成時間の抵抗率減少との効率性には基準として 1 4 0 % が好ましい。

【 0 0 4 7 】

本発明の実施例及び比較例において、試料を得るための $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ の混合の割合はモル基準に 1 . 0 3 : 1 にした。

【 0 0 4 8 】

【表 1】

(表 1)

	正極活物質材料の量	焼成温度	焼成維持時間	回折線ピーク比 $I(104)/I(003)$	高温放置後、 抵抗増加率 (ΔR)
比較例 1	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$	750℃	20 時間	42.8% 42.2% 42.9%	158%
比較例 2	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$	750℃	25 時間	43.7% 44.6% 44.3%	149%
実施例 1	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$	750℃	30 時間	47.8% 49.1% 49.1%	138%
実施例 2	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$	750℃	35 時間	48.3% 49.0% 48.7%	135%
実施例 3	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$	750℃	40 時間	48.9% 49.6% 48.1%	137%

【 0 0 4 9 】

以下、より具体的に本発明の実施例及び比較例を説明する。

【 0 0 5 0 】

(実施例 1)

水酸化リチウム ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) に遷移金属複合物の水酸化物 ($\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$) を $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ との混合割合は、モル基準として 1.03 : 1 に混合して 750 の温度で 30 時間焼成する方法でアルミニウムが少量含まれたニッケルコバルト系のリチウム金属酸化物 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) 試料を得た。

【0051】

また、試料を X 線回折分析機に入れて試料内の (104) 型結晶構造が有する回折線の強度ピーク値が (003) 型結晶構造が有する回折線の強度ピーク値に対して有する割合 ($I(104)/I(003)$) を繰り返して検査してそれぞれ 47.8%、49.1%、49.1% のピーク値の割合を得た。このようなピーク値の割合は、上記の表に示されている。

10

【0052】

そして、これらの試料を正極活物質でリチウム二次電池を構成し、このリチウム二次電池を定電流定電圧 (CC-CV) 方式に充電する。即ち、初期充電率は、4 A の一定電流に充電し、電池電圧が 4.2 V 到達後、定電圧で継続に充電する。以後、充電電流がカットオフ電流である 100 mA に低下されれば、充電を中断する。このように充電された二次電池を 60 で 50 日間放置した後の電池内部直流抵抗値を測定した。

【0053】

また、同一な方法に製作されたリチウム二次電池を常温で同一な 4 A、4.2 V で定電流定電圧を充電した後、100 mA のカットオフ電流で充電を中断した後に 2 時間の休止期を有し、電池内部の直流抵抗値を測定した。

20

【0054】

この時、リチウム二次電池の製作は、通常の電池製作方法と同一である。例えば、正極板、負極板、セパレータを形成した後にこれらを積層したり、積層及び巻回して電極組立体を製作し、この電極組立体をケースに挿入した後にケースを封止して形成することができる。電極組立体の電極引出のために各電極には、封止されたケースを通過して外部に引出される電極タブが設置される。各電極は、集電体に正極あるいは負極活物質を含む活物質層を積層形成して形成される。活物質層の積層のためには、活物質を含むスラリーを集電体の表面に塗布し、スラリーを乾燥する方法が用いられる。

【0055】

30

ケースは、パウチ形態または、容器型カンの開口をキャップ組立体で封止して形成することができる。容器型カンの開口は、主に電極組立体の引入口になり、電極組立体を導入しながら、電極組立体と別途の電解液が引入可能である。

【0056】

高温放置後の内部直流抵抗値を常温で充電した状態から得られた直流抵抗値に分けて、この値に 100 をかけた抵抗値の増加率 (R) が得られ、その値の平均として 138% が得られた。

【0057】

この時、直流抵抗値は、電池の該当充電状態で 10 秒間に 10 アンペア放電、10 秒間に 1 アンペア放電、4 秒間に 10 アンペア放電の手順で放電を行い、放電スタート後に 18 秒及び 23 秒での電圧を測定してその電圧差を 9 アンペアに分けた値で定義する。

40

【0058】

実験において、X 線回折分析 (XDR) には、Cu-K α 線を利用した X 線回折分析機を使って、特に Bruker 社の D8 Advance モデルを使った。

【0059】

分析条件として、ジェネレーターセッティング値 (generator setting) 40 kV / 30 mA と、スキャン範囲 (Scan range) 15 ~ 70° (degree) と、スタップあたりに大きさ (step size) 0.04° と、スキャンタイプ (scan type) 連続 (continuous) と、スタップあたりにスキャン時間 (scan time per step) 1.00 秒 / s と、ダイバージェンス

50

スリット (divergence slit) 1° と、受光スリット (receiving slit) 0.1 mm にして進行した。

【0060】

(実施例2)

他の条件を上記の実施例1と同一にし、正極活物質の試料を形成する焼成時間を750で35時間にした。

【0061】

また、試料それぞれをX線回折分析機に入れて試料内の(104)型結晶構造が有する回折線の強度ピーク値が(003)型結晶構造が有する回折線の強度ピーク値に対して有する割合 ($I(104)/I(003)$) を検査してそれぞれ48.3%、49.0%、48.7%のピーク値の割合を得た。

10

【0062】

そして、これらの試料を正極活物質でリチウム二次電池を構成して60°で50日間放置した前/後の内部抵抗を測定し、抵抗値増加率 (R) の平均135%を得た。

【0063】

(実施例3)

他の実施例の条件は同一な状態で焼成時間を40時間にした。この場合、回折線のピーク比が48.9%、49.6%、48.1%の水準に実施例2の焼成時間35時間と有意な違いがなく、抵抗増加率137%で35時間焼成に比べて、少し増えた結果を示す。しかし、このような抵抗増加率の差は、微量であり、実際抵抗増加率が増えたと思うよりは実施例2、実施例3の測定時の誤差に起因したものだと思われ、35時間以上には焼成時間が増えてもただもう以上に抵抗増加率が小さくならないという意味に解釈可能である。

20

【0064】

従って、750の焼成温度で焼成時間は、30~40時間で十分であり、その以上の場合には熱処理費用と時間面で生産費用が増加して量産性が低下される製造条件領域になりやすい。

【0065】

(比較例1)

他の条件を上記の実施例1と同一にし、正極活物質の試料を形成する焼成時間を750で20時間にした。

30

【0066】

試料それぞれをX線回折分析機に入れて試料内の(104)型結晶構造が有する回折線の強度ピーク値が(003)型結晶構造が有する回折線の強度ピーク値に対して有する割合 ($I(104)/I(003)$) を検査してそれぞれ42.8%、42.2%、42.9%のピーク値の割合を得た。

【0067】

そして、これらの試料を正極活物質でリチウム二次電池を構成して60°で50日間放置した前/後の内部抵抗を測定して抵抗値増加率 (R) の平均158%を得た。

【0068】

(比較例2)

40

他の条件を上記の実施例1と同一にし、正極活物質の試料を形成する焼成時間を750で25時間にした。

【0069】

試料それぞれをX線回折分析機に入れて試料内の(104)型結晶構造が有する回折線の強度ピーク値が(003)型結晶構造が有する回折線の強度ピーク値に対して有する割合 ($I(104)/I(003)$) を検査してそれぞれ43.7%、44.6%、44.3%のピーク値の割合を得た。

【0070】

そして、これらの試料を正極活物質でリチウム二次電池を構成して60°で50日間放置した前/後の内部抵抗を測定して抵抗値増加率 (R) の平均149%を得た。

50

【 0 0 7 1 】

以上、本発明は、上述した特定の好適な実施例に限定されるものではなく、特許請求範囲から請求する本発明の基本概念に基づき、当該技術分野における通常の知識を有する者であれば、様々な実施変形が可能であり、そのような変形は本発明の特許請求範囲に属するものである。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 7 2 】

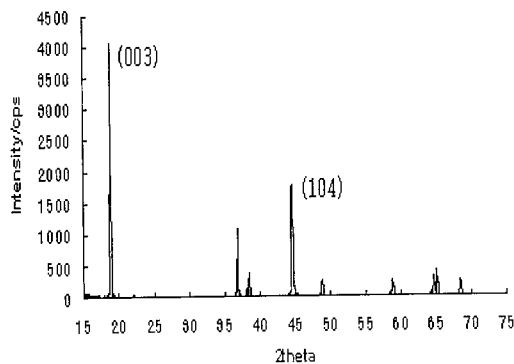
【図 1】 X線回折分析機から得られた一試料に対する分析結果グラフである。グラフの x 軸は入射反射の角度差のスキャン範囲を、y 軸は回折線の強度を示す。

【図 2】 特定回折線の強度ピーク値を説明するためのグラフであり、図 1 で 1 0 4 型結晶に該当する回折線部分を拡大したものである。

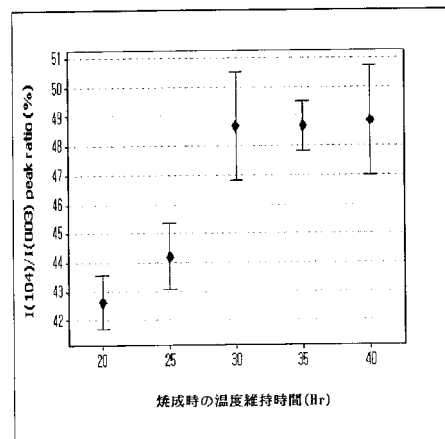
【図 3】 本発明の各実施例及び比較例に対する正極活物質形成のための焼成温度維持時間とこれらのそれぞれに対する (1 0 4) 型結晶と (0 0 3) 型結晶の X 線回折ピーク値との間の大きさの割合関係を示すグラフである。

【図 4】 本発明の各実施例及び比較例に対する正極活物質形成のための焼成温度維持時間とこれらそれぞれの高温放置時の抵抗増加率との間の関係を示すグラフである。

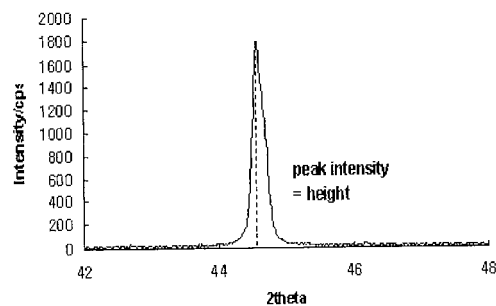
【 図 1 】



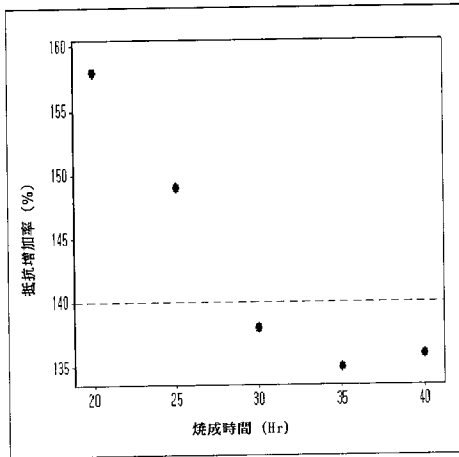
【 図 3 】



【 図 2 】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 宋 守鎬

大韓民国京畿道龍仁市器興邑公稅里428-5

審査官 植前 充司

(56)参考文献 国際公開第2007/000286(WO, A1)

特開平10-069910(JP, A)

特開平06-060887(JP, A)

特開2006-310181(JP, A)

特開2006-054107(JP, A)

特開2002-128526(JP, A)

特開2001-167761(JP, A)

特開平11-214002(JP, A)

特開2003-187801(JP, A)

特開2003-197256(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/525

H01M 4/131

H01M 10/052

H01M 10/0566