

(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2012-43765
(P2012-43765A)

(43) 公開日 平成24年3月1日(2012.3.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/48 1 O 2	4 G O 4 7
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/50 1 O 2	5 H O 5 0
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/52 1 O 2	
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	
CO 1 G 23/00 (2006.01)	CO 1 G 23/00 C	

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2011-3610 (P2011-3610)
 (22) 出願日 平成23年1月12日 (2011.1.12)
 (31) 優先権主張番号 10-2010-0081005
 (32) 優先日 平成22年8月20日 (2010.8.20)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 590002817
 三星エスディアイ株式会社
 大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞428-5
 (74) 代理人 100083806
 弁理士 三好 秀和
 (74) 代理人 100095500
 弁理士 伊藤 正和
 (72) 発明者 嚴 智 勇
 大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞428-5番地 三星エスディアイ株式会社内
 Fターム(参考) 4G047 CA06 CB05 CB08 CC03 CD04

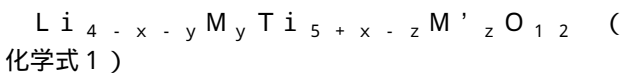
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム2次電池用負極活物質、その製造方法およびそれを含むリチウム2次電池

(57) 【要約】

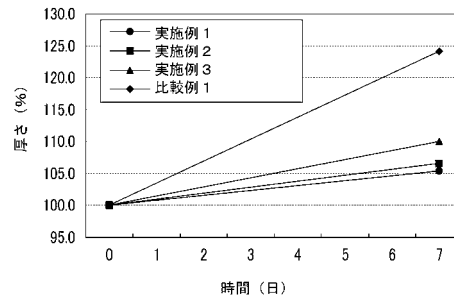
【課題】優れた高率特性および改善された膨張特性を有するリチウム2次電池を提供する。

【解決手段】下記の化学式1で表される化合物の1次粒子が造粒された2次粒子を含み、比表面積が2 m² / g 以上5 m² / g 以下であるリチウム2次電池用負極活物質である。



(化学式1で、xは、0~1の範囲にあり、yは、0~1の範囲にあり、zは、0~1の範囲にあり、Mは、La、Tb、Gd、Ce、Pr、Nd、Sm、Ba、Sr、Ca、Mg及びこれらの組み合わせからなる群より選択される元素であり、及びM'は、V、Cr、Nb、Fe、Ni、Co、Mn、W、Al、Ga、Cu、Mo、P及びこれらの組み合わせからなる群より選択される元素である。)

【選択図】図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の化学式 1 で表される化合物の 1 次粒子が造粒された 2 次粒子を含み、
比表面積が $2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である、リチウム 2 次電池用負極活物質。



(前記化学式 1 で、 x は、 $0 \sim 1$ の範囲にあり、 y は、 $0 \sim 1$ の範囲にあり、 z は、 $0 \sim 1$ の範囲にあり、

M は、 La 、 Tb 、 Gd 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Ba 、 Sr 、 Ca 、 Mg 及びこれらの組み合わせからなる群より選択される元素であり、及び M' は、 V 、 Cr 、 Nb 、 Fe 、 Ni 、 Co 、 Mn 、 W 、 Al 、 Ga 、 Cu 、 Mo 、 P 及びこれらの組み合わせからなる群より選択される元素である。) 10

【請求項 2】

前記比表面積は、 $2.5 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 4.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ である、請求項 1 に記載のリチウム 2 次電池用負極活物質。

【請求項 3】

前記 1 次粒子は、 $100 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ の平均サイズを有する、請求項 1 または 2 に記載のリチウム 2 次電池用負極活物質。

【請求項 4】

前記 2 次粒子は、 $5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ の平均サイズを有する、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム 2 次電池用負極活物質。 20

【請求項 5】

負極活物質全体に対してカーボネートを $0.01 \text{ 質量}\% \sim 0.3 \text{ 質量}\%$ 含む、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム 2 次電池用負極活物質。

【請求項 6】

リチウム原料物質とチタニウム原料物質とを溶媒中で混合してリチウム - チタニウム複合体微細粒子を含むリチウム - チタニウム液を製造する工程と；

前記リチウム - チタニウム液を噴霧乾燥して前記微細粒子が造粒された巨大粒子を形成する工程と；

前記巨大粒子を焼成する工程と；

を含む、リチウム 2 次電池用負極活物質の製造方法。 30

【請求項 7】

前記噴霧乾燥工程は、 $250 \sim 350$ で実施する、請求項 6 に記載のリチウム 2 次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 8】

前記焼成工程は、 $800 \sim 850$ で実施する、請求項 6 または 7 に記載のリチウム 2 次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 9】

前記混合工程で M - 含有物質 (M は、 La 、 Tb 、 Gd 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Ba 、 Sr 、 Ca 、 Mg 及びこれらの組み合わせからなる群より選択される元素である)、 M' - 含有物質 (M' は、 V 、 Cr 、 Nb 、 Fe 、 Ni 、 Co 、 Mn 、 W 、 Al 、 Ga 及びこれらの組み合わせからなる群より選択される元素である) またはこれらの組み合わせをさらに添加する、請求項 6 から 8 のいずれか 1 項に記載のリチウム 2 次電池用負極活物質の製造方法。 40

【請求項 10】

請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の負極活物質を含む負極と；

正極活物質を含む正極と；

非水電解質と；

を含む、リチウム 2 次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】 50

【0001】

本発明は、リチウム2次電池用負極活物質、その製造方法およびそれを含むリチウム2次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

最近の携帯用小型電子機器の電源として脚光を浴びているリチウム2次電池は、有機電解液を使用することに伴って、既存のアルカリ水溶液を使用した電池よりも2倍以上の高い放電電圧を示し、その結果、高いエネルギー密度を示す電池である。

【0003】

リチウム2次電池の正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) などのようにリチウムイオンの挿入が可能な構造を有するリチウムと遷移金属からなる酸化物が主に使用される。

10

【0004】

負極活物質としては、リチウムの挿入/脱離が可能な人造、天然黒鉛、ハードカーボンを含む多様な形態の炭素系材料が適用されている。炭素系材料中の黒鉛は、リチウム対比放電電圧が -0.2V と低く、この負極活物質を使用した電池は 3.6V の高い放電電圧を示すため、リチウム電池のエネルギー密度面で利点を提供し、また、優れた可逆性によりリチウム2次電池の長寿命を保障して幅広く使用されている。しかしながら、黒鉛活物質は極板製造時に黒鉛の密度(理論密度 2.2g/cc)が低いため、極板の単位体積当りエネルギー密度の側面では容量が低いという問題があり、高い放電電圧では使用される有機電解液との副反応が起こりやすいため、電池の膨張の発生およびこれに伴う容量低下の問題がある。

20

【0005】

また、リチウムチタン酸塩を負極材料として使用しようとする試みもある。リチウムチタン酸化物は、エネルギー密度が低いにもかかわらず、高速充電、長寿命、高安全性などで中大型リチウム2次電池の負極として多大な関心を受けている。

【0006】

特に、スピネル構造を有する $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は、リチウムの挿入および脱離反応を反復する時にも結晶構造の変化が小さく、充放電サイクルによる劣化が小さいと知られており、2次電池の負極活物質として有用な材料である。ただし、電気伝導度(約 10^{-9}S/cm)が低いため、リチウムの挿入および脱離時に反応抵抗が高く、急速充放電時に特性が顕著に低下するという問題があるため、高出力が要求される電池への応用が困難である。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的としては、伝導性に優れたリチウム2次電池用負極活物質を提供する。

【0008】

本発明の他の目的としては、上記負極活物質の製造方法を提供する。

【0009】

本発明のさらに他の目的としては、上記負極活物質を含むリチウム2次電池を提供する。

40

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の一側面としては、下記の化学式1で表される化合物の1次粒子が造粒された2次粒子を含み、比表面積が $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以下であるリチウム2次電池用負極活物質を提供する。

【0011】



(前記化学式1で、 x は、 $0 \sim 1$ の範囲にあり、 y は、 $0 \sim 1$ の範囲にあり、 z は、 0

50

～ 1 の範囲にあり、

M は、L a、T b、G d、C e、P r、N d、S m、B a、S r、C a、M g 及びこれらの組み合わせからなる群より選択される元素であり、及び M' は、V、C r、N b、F e、N i、C o、M n、W、A l、G a、C u、M o、P 及びこれらの組み合わせからなる群より選択される元素である。)

【0012】

前記化学式 1 で、z は、0 であっても良い。

【0013】

前記化合物は、 $Li_4Ti_5O_{12}$ であっても良い。

【0014】

前記負極活物質の比表面積は、 $2.5 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 4.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ であっても良い。

【0015】

前記 1 次粒子は、 $100 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ の平均サイズを有しても良く、前記 2 次粒子は、 $5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ の平均サイズを有しても良い。

【0016】

前記負極活物質は、負極活物質全体に対してカーボネートを $0.01 \text{ 質量}\% \sim 0.3 \text{ 質量}\%$ さらに含んでも良い。

【0017】

本発明の他の側面としては、リチウム原料物質とチタニウム原料物質とを溶媒中で混合してリチウム - チタニウム複合体微細粒子を含むリチウム - チタニウム液を製造する工程と；前記リチウム - チタニウム液を噴霧乾燥して前記微細粒子が造粒された巨大粒子を形成する工程と；前記巨大粒子を焼成する工程と；を含む、負極活物質の製造方法を提供する

【0018】

前記噴霧乾燥工程は、 $250 \sim 350$ で実施しても良い。

【0019】

前記焼成工程は、 $800 \sim 850$ で実施しても良い。

【0020】

また、前記混合工程で M - 含有物質 (M は、L a、T b、G d、C e、P r、N d、S m、B a、S r、C a、M g 及びこれらの組み合わせからなる群より選択される元素である)、M' - 含有物質 (M' は、V、C r、N b、F e、N i、C o、M n、W、A l、G a 及びこれらの組み合わせからなる群より選択される) またはこれらの組み合わせをさらに添加しても良い。

【0021】

本発明のさらに他の側面としては、上記負極活物質を含む負極と；正極活物質を含む正極と；非水電解質と；を含む、リチウム 2 次電池を提供する。

【発明の効果】

【0022】

本発明の一実施形態による負極活物質は、優れた高率特性および改善された膨張特性を有するリチウム 2 次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図 1】本発明の一実施形態によるリチウム 2 次電池の構造を概略的に示した図面である。

【図 2】実施例 1 により製造された負極活物質の SEM 写真である。

【図 3】実施例 1 ないし 3、および比較例 1 により製造された半電池の膨張特性評価を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明の実施形態を詳しく説明する。ただし、これは例示として提示されるもの

10

20

30

40

50

であり、これにより本発明が制限されることはなく、本発明は添付の特許請求の範囲により定義される。

【0025】

本発明の一実施形態による負極活物質は、下記の化学式1で表される化合物の1次粒子が造粒された2次粒子を含み、比表面積が $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるリチウム2次電池用負極活物質を提供する。

【0026】

$\text{Li}_{4-x-y}\text{M}_y\text{Ti}_{5+x-z}\text{M}'_z\text{O}_{12}$ [化学式1]

(上記化学式1で、 x は、 $0\sim 1$ の範囲にあり、 y は、 $0\sim 1$ の範囲にあり、 z は、 $0\sim 1$ の範囲にあり、

M は、 La 、 Tb 、 Gd 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Ba 、 Sr 、 Ca 、 Mg 及びこれらの組み合わせからなる群より選択される元素であり、及び M' は、 V 、 Cr 、 Nb 、 Fe 、 Ni 、 Co 、 Mn 、 W 、 Al 、 Ga 、 Cu 、 Mo 、 P 及びこれらの組み合わせからなる群より選択される元素である。)

【0027】

上記化学式1で、 z は、 0 であっても良い。

【0028】

上記化合物は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ であっても良い。

【0029】

上記負極活物質の比表面積は、 $2.5\text{ m}^2/\text{g}\sim 4.5\text{ m}^2/\text{g}$ であっても良い。負極活物質の比表面積がこの範囲に含まれる場合、電解液との反応性が小さいため、高温膨張特性改善効果に優れており、したがって、高温で長時間放置時に厚さ膨張率が小さい効果を得ることができる。また、電解液と反応性が小さいことによって初期充放電効率が増加することができる。

【0030】

本発明の一実施形態による負極活物質で、上記1次粒子は $100\text{ nm}\sim 500\text{ nm}$ の平均サイズを有するものであっても良い。このように、本発明の一実施形態による負極活物質は、ナノサイズの1次粒子を含んでいるため、電気伝導度が向上してリチウム充放電速度が増加し、高率特性が向上することができる。

【0031】

また、本発明の一実施形態による負極活物質で、上記1次粒子が造粒されて形成された2次粒子は $5\text{ }\mu\text{m}\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の平均サイズを有するものであっても良い。2次粒子のサイズがこの範囲に含まれる場合、充放電特性は変化させることなく、負極活物質の比表面積を調節することができ、膨張を抑制することができる。

【0032】

上記負極活物質は負極活物質全体に対してカーボネートを $0.01\text{ 質量}\%\sim 0.3\text{ 質量}\%$ 含んでも良い。

【0033】

本発明の他の一実施形態は、リチウム2次電池用負極活物質の製造方法を提供する。上記製造方法は、リチウム原料物質とチタニウム原料物質とを溶媒中で混合してリチウム-チタニウム複合体微細粒子を含むリチウム-チタニウム液を製造し、上記リチウム-チタニウム液を噴霧乾燥して上記微細粒子が造粒された巨大粒子を形成し、上記巨大粒子を焼成する工程を含む。

【0034】

以下、本発明の一実施形態による製造方法を詳しく説明する。

【0035】

リチウム原料物質とチタニウム原料物質とを溶媒中で混合してリチウム-チタニウム複合体微細粒子を含むリチウム-チタニウム液を製造する。

【0036】

上記リチウム原料物質としては、リチウムカーボネート、水酸化リチウム、硝酸リチウ

10

20

30

40

50

ム、酢酸リチウムまたはこれらの混合物を使用することができる。

【0037】

上記チタニウム原料物質としては、チタニウム酸化物、チタニウムクロライド、チタニウムスルフェートまたはこれらの混合物を使用することができる。

【0038】

また、上記溶媒としては、水、エタノール、メタノールまたはこれらの混合物を使用することができる。

【0039】

本発明の一実施形態で、リチウム原料物質およびチタニウム原料物質と共に、M - 含有物質 (Mは、La、Tb、Gd、Ce、Pr、Nd、Sm、Ba、Sr、Ca、Mg及びこれらの組み合わせからなる群より選択される元素である) またはM' - 含有物質 (M'は、V、Cr、Nb、Fe、Ni、Co、Mn、W、Al、Ga及びこれらの組み合わせからなる群より選択される元素である) のうちの少なくとも一つの物質をさらに含むこともできる。上記M - 含有物質としては、酸化物、水酸化物、窒化物、硫化物またはこれらの混合物を使用することができ、M' - 含有物質としては、酸化物、水酸化物、窒化物、硫化物またはこれらの混合物を使用することができる。

【0040】

上記リチウム原料物質、チタニウム原料物質、選択的にM - 含有物質およびM' - 含有物質の混合比率は、下記の化学式1の組成が得られるように適切に調節することができる。

【0041】

上記混合工程により、リチウム原料物質表面にチタニウム原料物質が位置する、リチウム - チタニウム複合体微細粒子が形成され、リチウム - チタニウム複合体微細粒子を含むリチウム - チタニウム液が製造される。上記微細粒子の平均粒子サイズは500nm ~ 2μmであっても良い。

【0042】

次に、上記リチウム - チタニウム液を噴霧乾燥する。この噴霧乾燥工程によりリチウム - チタニウム複合体微細粒子が造粒されて巨大粒子を形成する。この巨大粒子の平均粒子サイズは20μm ~ 100μmであっても良い。巨大粒子の平均粒子がこの範囲に含まれる場合、所望のサイズおよび比表面積を有する最終負極活物質を得ることができる。

【0043】

上記噴霧乾燥工程は、250 ~ 300 の温度で実施することができる。

【0044】

次に、上記巨大粒子を焼成し、焼成生成物を粉砕する。この焼成工程でリチウム - チタニウム複合体を構成するリチウム原料物質とチタニウム物質、選択的にM - 含有物質およびM' - 含有物質の間に化学反応が起こって下記の化学式1で表される化合物が製造される。また、上記化学反応は微細粒子の間で起こり、この微細粒子が造粒されて形成された巨大粒子の間では起こらないため、その形態は維持され得る。つまり、微細粒子の間に化学反応が起こって下記の化学式1で表される化合物の1次粒子が形成され、上記1次粒子が造粒されて2次粒子が形成され得る。

【0045】

$Li_{4-x-y}M_yTi_{5+x-z}M'_zO_{12}$ (化学式1)

(上記化学式1で、xは、0 ~ 1の範囲にあり、yは、0 ~ 1の範囲にあり、zは、0 ~ 1の範囲にあり、

Mは、La、Tb、Gd、Ce、Pr、Nd、Sm、Ba、Sr、Ca、Mg及びこれらの組み合わせからなる群より選択される元素であり、及びM'は、V、Cr、Nb、Fe、Ni、Co、Mn、W、Al、Ga、Cu、Mo、P及びこれらの組み合わせからなる群より選択される元素である。)

【0046】

上記化学式1で、zは、0であっても良い。

10

20

30

40

50

【0047】

上記化合物は、 $Li_4Ti_5O_{12}$ であっても良い。

【0048】

上記焼成工程は800 ~ 850 で実施することができる。また、上記焼成工程は酸化または還元雰囲気下で実施することができ、この酸化または還元雰囲気は、空気雰囲気、酸素、窒素、アルゴンまたはこれらの組み合わせであっても良い。

【0049】

上記焼成工程を上記温度範囲で実施する場合、より適切な結晶性を有する負極活物質を製造することができ、充放電特性をより向上させることができる。

【0050】

また、上記焼成工程を還元雰囲気下で実施する場合、酸化雰囲気下で実施する場合に比べて、最終負極活物質表面に残留し得るリチウム原料物質含量をより減少させることができる。

【0051】

上記粉砕工程は、2次粒子の平均サイズが $5\mu m \sim 20\mu m$ になるように実施することができる。また、粉砕工程を実施した後の1次粒子の平均サイズは、 $100nm \sim 500nm$ であっても良い。

【0052】

本発明のまた他の一実施形態は、リチウム2次電池に関する。

【0053】

リチウム2次電池は、使用するセパレータおよび電解質の種類によりリチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池およびリチウムポリマー電池に分類され得、形態により円筒型、角型、コイン型、パウチ型などに分類され得、サイズによりバルク型と薄膜型に分類され得る。これら電池の構造と製造方法は当該分野に広く知られているので、詳細な説明は省略する。

【0054】

本発明のさらに他の一実施形態によるリチウム2次電池は、負極活物質を含む負極と、正極活物質を含む正極と、非水電解質とを含む。

【0055】

上記負極は、例えば、集電体と、上記集電体の上に形成された負極活物質層とを含み、上記負極活物質層は本発明の一実施形態による負極活物質を含む。

【0056】

上記負極活物質層における負極活物質の含量は、負極活物質層全体に対して95質量% ~ 99質量%であっても良い。

【0057】

上記負極活物質層はまたバインダーを含み、選択的に導電剤をさらに含むこともできる。上記負極活物質層におけるバインダーの含量は、負極活物質層全体に対して1質量% ~ 5質量%であっても良い。また、導電剤をさらに含む場合には、負極活物質を90質量% ~ 98質量%、バインダーを1質量% ~ 5質量%、導電剤を1質量% ~ 5質量%使用することができる。

【0058】

上記バインダーは、負極活物質粒子を互いに適切に付着させ、また負極活物質を電流集電体に適切に付着させる役割を果たす。上記バインダーとしては、非水溶性バインダー、水溶性バインダーまたはこれらの組み合わせを使用することができる。

【0059】

上記非水溶性バインダーとしては、ポリ塩化ビニル、カルボキシル化されたポリ塩化ビニル、ポリビニルフルオライド、エチレンオキシドを含むポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミドイミド、ポリイミドまたはこれらの組み合わせが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0060】

上記水溶性バインダーとしては、スチレン-ブタジエンラバー、アクリレート化スチレン-ブタジエンラバー、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、プロピレンと炭素数2~8のオレフィン共重合体、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸アルキルエステルの共重合体またはこれらの組み合わせが挙げられる。

【0061】

上記負極バインダーとして水溶性バインダーを使用する場合、粘性を付与できるセルロース系化合物を増粘剤としてさらに含むことができる。このセルロース系化合物としては、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、またはこれらのアルカリ金属塩などを1種以上混合して使用することができる。上記アルカリ金属としては、Na、KまたはLiを使用することができる。このような増粘剤使用含量は、バインダー100質量部に対して0.1質量部~3質量部であっても良い。

10

【0062】

上記導電剤は電極に導電性を付与するために使用されるものであって、構成される電池において、化学変化を発生させることのない電子伝導性材料であれば如何なるものでも使用可能であり、その例として、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維などの炭素系物質；銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末または金属繊維などの金属系物質；ポリフェニレン誘導体などの導電性ポリマー；またはこれらの混合物を含む導電性材料を使用することができる。

20

【0063】

上記集電体としては、銅箔、ニッケル箔、ステンレス鋼箔、チタニウム箔、ニッケル発泡体(f o a m)、銅発泡体、伝導性金属がコーティングされたポリマー基材、およびこれらの組み合わせからなる群より選択されるものを使用することができる。

【0064】

上記正極は、例えば、電流集電体と、この電流集電体に形成される正極活物質層とを含む。上記正極活物質としては、リチウムの可逆的な挿入および脱離が可能な化合物(リチエイト挿入化合物)を使用することができる。具体的には、コバルト、マンガン、ニッケル、およびこれらの組み合わせより選択される金属とリチウムとの複合酸化物中の1種以上のものを使用することができる。正極活物質の代表的な例としては、下記の化学式中のいずれか一つで表される化合物を使用することができる。

$Li_a A_{1-b} X_b D_2$ (0.90 a 1.8、0 b 0.5) ; $Li_a E_{1-b} X_b O_{2-c} D_c$ (0.90 a 1.8、0 b 0.5、0 c 0.05) ; $Li_a E_{2-b} X_b O_{4-c} D_c$ (0.90 a 1.8、0 b 0.5、0 c 0.05) ; $Li_a Ni_{1-b-c} Co_b X_c D$ (0.90 a 1.8、0 b 0.5、0 c 0.05、0 2) ; $Li_a Ni_{1-b-c} Co_b X_c O_2 - T$ (0.90 a 1.8、0 b 0.5、0 c 0.05、0 < 2) ; $Li_a Ni_{1-b-c} Co_b X_c O_2 - T_2$ (0.90 a 1.8、0 b 0.5、0 c 0.05、0 < 2) ; $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b X_c D$ (0.90 a 1.8、0 b 0.5、0 c 0.05、0 2) ; $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b X_c O_2 - T$ (0.90 a 1.8、0 b 0.5、0 c 0.05、0 < 2) ; $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b X_c O_2 - T_2$ (0.90 a 1.8、0 b 0.5、0 c 0.05、0 < 2) ; $Li_a Ni_b E_c G_d O_2$ (0.90 a 1.8、0 b 0.9、0 c 0.5、0.001 d 0.1) ; $Li_a Ni_b Co_c Mn_d G_e O_2$ (0.90 a 1.8、0 b 0.9、0 c 0.5、0 d 0.5、0.001 e 0.1) ; $Li_a Ni G_b O_2$ (0.90 a 1.8、0.001 b 0.1) ; $Li_a Co G_b O_2$ (0.90 a 1.8、0.001 b 0.1) ; $Li_a Mn G_b O_2$ (0.90 a 1.8、0.001 b 0.1) ; $Li_a Mn_2 G_b O_4$ (0.90 a 1.8、0.001 b 0.1) ; QO_2 ; QS_2 ; $LiQS_2$; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; $LiZO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)} J_2 (PO_4)_3$ (0 f 2) ; $Li_{(3-f)} Fe_2 (PO_4)_3$ (0 f 2) ; $Li_a FePO_4$ (0.90

30

40

50

a 1.8)

【0065】

上記化学式において、Aは、Ni、Co、Mn、およびこれらの組み合わせからなる群より選択され；Xは、Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、希土類元素およびこれらの組み合わせからなる群より選択され；Dは、O、F、S、P、およびこれらの組み合わせからなる群より選択され；Eは、Co、Mn、およびこれらの組み合わせからなる群より選択され；Tは、F、S、P、およびこれらの組み合わせからなる群より選択され；Gは、Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、V、およびこれらの組み合わせからなる群より選択され；Qは、Ti、Mo、Mn、およびこれらの組み合わせからなる群より選択され；Zは、Cr、V、Fe、Sc、Y、およびこれらの組み合わせからなる群より選択され；Jは、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、およびこれらの組み合わせからなる群より選択される。

10

【0066】

もちろん、この化合物表面にコーティング層を有するものも使用することができ、または上記化合物とコーティング層を有する化合物とを混合して使用することもできる。このコーティング層はコーティング元素のオキシド、ヒドロキシド、コーティング元素のオキシヒドロキシド、コーティング元素のオキシカーボネートおよびコーティング元素のヒドロキシカーボネートからなる群より選択される少なくとも一つのコーティング元素化合物を含むことができる。これらコーティング層をなす化合物は、非晶質または結晶質であっても良い。上記コーティング層に含まれるコーティング元素としては、Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、B、As、Zrまたはこれらの混合物を使用することができる。コーティング層形成工程は、上記化合物にこのような元素を使用して正極活物質の物性に悪影響を与えない方法（例えば、スプレーコーティング、浸漬法）などによりコーティングすることができれば、如何なるコーティング方法を使用しても良く、これについては当該分野に務める者によく理解され得る内容であるので、詳細な説明は省略する。

20

【0067】

上記正極活物質層における上記正極活物質の含量は、正極活物質層全体に対して90質量%～98質量%であっても良い。

【0068】

上記正極活物質層はまたバインダーおよび導電剤を含む。このとき、上記バインダーおよび導電剤の含量は、正極活物質層全体に対してそれぞれ1質量%～5質量%であっても良い。

30

【0069】

上記バインダーは、正極活物質粒子を互いに適切に付着させ、また正極活物質を電流集電体に適切に付着させる役割を果たす。バインダーの代表的な例としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ジアセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、カルボキシル化されたポリ塩化ビニル、ポリビニルフルオリド、エチレンオキシドを含むポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン-ブタジエンラバー、アクリレート化スチレン-ブタジエンラバー、エポキシ樹脂、ナイロンなどを使用することができるが、これに限定されるのではない。

40

【0070】

上記導電剤は、電極に導電性を付与するために使用されるものであって、構成される電池において、化学変化を発生させることのない電子伝導性材料であれば如何なるものでも使用可能であり、その例として、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維などの炭素系物質；銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末または金属繊維などの金属系物質；ポリフェニレン誘導体などの導電性ポリマー；またはこれらの混合物を含む導電性材料を使用することができる。

【0071】

50

上記電流集電体としては、アルミニウム箔を使用することができるが、これに限定されるのではない。

【0072】

上記負極と正極は、活物質、導電剤およびバインダーを溶媒中で混合して活物質組成物を製造し、この組成物を電流集電体に塗布して製造する。このような電極製造方法は当該分野に広く知られた内容であるので、本明細書で詳細な説明は省略する。上記溶媒としては、N-メチルピロリドンなどを使用することができるが、これに限定されるのではない。

【0073】

上記非水電解質は、非水性有機溶媒とリチウム塩を含む。

10

【0074】

上記非水性有機溶媒は、電池の電気化学的反応に関与するイオンが移動できる媒質の役割を果たす。

【0075】

非水性有機溶媒としては、カーボネート系、エステル系、エーテル系、ケトン系、アルコール系、または非陽子性溶媒を使用することができる。上記カーボネート系溶媒としては、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジプロピルカーボネート(DPC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)、エチルプロピルカーボネート(EPIC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)などを使用することができ、上記エステル系溶媒としては、メチルアセテート、エチルアセテート、n-プロピルアセテート、ジメチルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、 γ -ブチロラクトン、デカノライド、パレオラクトン、メパロノラクトン、カプロラクトン、などを使用することができる。上記エーテル系溶媒としては、ジブチルエーテル、テトラグライム、ジグライム、ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランなどが使用することができ、上記ケトン系溶媒としては、シクロヘキサノンなどを使用することができる。また上記アルコール系溶媒としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどを使用することができ、上記非陽子性溶媒としては、R-CN(Rは、炭素数2~20の直鎖状、分枝状、または環構造の炭化水素基であり、二重結合方向環またはエーテル結合を含むことができる)などのニトリル類ジメチルホルムアミドなどのアミド類、1,3-ジオキサランなどのジオキサラン類、スルホラン類などを使用することができる。

20

30

【0076】

上記非水性有機溶媒は、単独してまたは一つ以上混合して使用することができ、一つ以上混合して使用する場合の混合比率は目的とする電池性能に応じて適切に調節することができ、これは当該分野に務める者には幅広く理解され得る。

【0077】

また、上記溶媒の場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートを混合して使用した方がよい。この場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートは1:1~1:9の体積比で混合して使用することが電解液の性能が優秀に示され得る。

40

【0078】

本実施形態の非水性有機溶媒は、上記カーボネート系溶媒に芳香族炭化水素系有機溶媒をさらに含むこともできる。このとき、上記カーボネート系溶媒と芳香族炭化水素系有機溶媒は1:1~30:1の体積比で混合されてもよい。

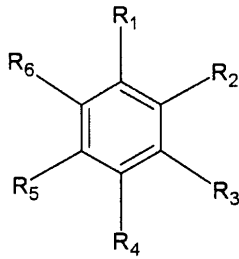
【0079】

上記芳香族炭化水素系有機溶媒としては、下記の化学式2の芳香族炭化水素系化合物を使用することができる。

【0080】

【化 1】

(化学式 2)



10

【0081】

(上記化学式 2 で、 $R_1 \sim R_6$ は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、炭素数 1 ないし 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のハロアルキル基およびこれらの組み合わせからなる群より選択されるものである。)

【0082】

上記芳香族炭化水素系有機溶媒の具体例としては、ベンゼン、フルオロベンゼン、1, 2 - ジフルオロベンゼン、1, 3 - ジフルオロベンゼン、1, 4 - ジフルオロベンゼン、1, 2, 3 - トリフルオロベンゼン、1, 2, 4 - トリフルオロベンゼン、クロロベンゼン、1, 2 - ジクロロベンゼン、1, 3 - ジクロロベンゼン、1, 4 - ジクロロベンゼン、1, 2, 3 - トリクロロベンゼン、1, 2, 4 - トリクロロベンゼン、ヨードベンゼン、1, 2 - ジヨードベンゼン、1, 3 - ジヨードベンゼン、1, 4 - ジヨードベンゼン、1, 2, 3 - トリヨードベンゼン、1, 2, 4 - トリヨードベンゼン、トルエン、フルオロトルエン、2, 3 - ジフルオロトルエン、2, 4 - ジフルオロトルエン、2, 5 - ジフルオロトルエン、2, 3, 4 - トリフルオロトルエン、2, 3, 5 - トリフルオロトルエン、クロロトルエン、2, 3 - ジクロロトルエン、2, 4 - ジクロロトルエン、2, 5 - ジクロロトルエン、2, 3, 4 - トリクロロトルエン、2, 3, 5 - トリクロロトルエン、ヨードトルエン、2, 3 - ジヨードトルエン、2, 4 - ジヨードトルエン、2, 5 - ジヨードトルエン、2, 3, 4 - トリヨードトルエン、2, 3, 5 - トリヨードトルエン、キシレン、およびこれらの組み合わせからなる群より選択されるものである。

20

30

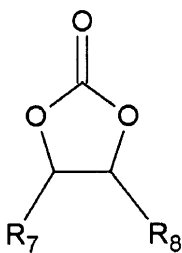
【0083】

上記非水性電解質は、電池寿命を向上させるためにピニレンカーボネートまたは下記の化学式 3 のエチレンカーボネート系化合物を寿命向上剤としてさらに含むこともできる。

【0084】

【化 2】

(化学式 3)



40

【0085】

(上記化学式 3 で、 R_7 および R_8 は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン基、シアノ基 (CN)、ニトロ基 (NO_2) およびフッ素化された炭素数 1 ~ 5 のアルキル基からなる群より選択され、上記 R_7 および R_8 中の少なくとも一つは、ハロゲン基、シアノ基 (CN)、ニトロ基 (NO_2) およびフッ素化された炭素数 1 ~ 5 のアルキル基からなる群

50

より選択され、 R_7 と R_8 の全てが水素であってはならない。)

【0086】

上記エチレンカーボネート系化合物の代表的な例としては、ジフルオロエチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ジクロロエチレンカーボネート、しゅう素エチレンカーボネート、ジしゅう素エチレンカーボネート、ニトロエチレンカーボネート、シアノエチレンカーボネートまたはフルオロエチレンカーボネートなどが挙げられる。このような寿命向上添加剤をさらに使用する場合、その使用量は適切に調節することができる。

【0087】

上記リチウム塩は、有機溶媒に溶解され、電池内でリチウムイオンの供給源として作用して基本的なリチウム二次電池の作動を可能にし、正極と負極との間のリチウムイオンの移動を促進する役割を果たす物質である。このようなリチウム塩の代表的な例としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 、 $LiN(SO_3C_2F_5)_2$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAlO_2$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ (ここで、 x および y は自然数である)、 $LiCl$ 、 LiI および $LiB(C_2O_4)_2$ (リチウムビスオキサレートポレート ($LiBOB$) からなる群より選択される一つまたは二つ以上を支持電解質として含む。リチウム塩の濃度は、 $0.1 \sim 2.0$ Mの範囲内で使用した方がよい。リチウム塩の濃度が上記範囲に含まれると、電解質が適切な電導度および粘度を有するため、優秀な電解質性能を示すことができ、リチウムイオンが効果的に移動することができる。

【0088】

図1に本発明の一実施形態によるリチウム二次電池の代表的な構造を概略的に示す。図1に示したように、上記リチウム二次電池1は、正極4、負極2および上記正極4と負極2との間に存在するセパレータ3に含浸された電解液を含む電池容器5と、上記電池容器5を封入する封入部材6を含む。

【0089】

リチウム二次電池の種類に応じて正極と負極との間にセパレータが存在することもある。このようなセパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデンまたはこれらの2層以上の多層膜を使用することができ、ポリエチレン/ポリプロピレン2層セパレータ、ポリエチレン/ポリプロピレン/ポリエチレン3層セパレータ、ポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレン3層セパレータなどのような混合多層膜を使用することができることはもちろんである。

【実施例】

【0090】

以下、本発明を実施例および比較例を挙げて説明する。しかしながら、下記の実施例は本発明の一実施例に過ぎず、本発明は下記の実施例に限定されない。

【0091】

(実施例1)

Li_2CO_3 と TiO_2 を4:5モル比で、水中でビーズミルを使用して攪拌してリチウム-チタニウム複合体微細粒子を含むスラリーを製造した。このとき、リチウム-チタニウム複合体微細粒子の平均粒子サイズは $1 \mu m$ であった。

【0092】

上記スラリーを300 で噴霧乾燥してリチウム-チタニウム複合体巨大粒子を製造した。得られたリチウム-チタニウム複合体巨大粒子の平均粒子サイズは $50 \mu m$ であった。

【0093】

上記巨大粒子を空気雰囲気での焼成炉で850 の温度で5時間焼成し、焼成生成物を1次粒子の平均粒子サイズが $250 nm$ ($100 nm \sim 500 nm$ の範囲で存在する)であり、2次粒子の平均粒子サイズが約 $20 \mu m$ になるように粉碎した。その結果、図2に示したSEM写真のように、 $Li_4Ti_5O_{12}$ で表される1次粒子が造粒された2次粒子

を含む負極活物質が製造された。この負極活物質の比表面積は約 $2.1 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。また、上記負極活物質はカーボネートを負極活物質全体に対して 0.05 質量%の含量で含んだ。

【0094】

上記負極活物質 90 質量%、カーボンブラック導電剤 5 質量%およびポリフッ化ビニリデンバインダー 5 質量%をN-メチルピロリドン溶媒中で混合して負極活物質スラリーを製造した。

【0095】

上記負極活物質スラリーをCu箔電流集電体に塗布し圧延して負極を製造した。

【0096】

上記負極と、リチウム金属を対極として使用し、電解液およびセパレータを使用してリチウム半電池を製造した。上記電解液は $1.0 \text{ mol} / \text{L}$ の LiPF_6 が溶解されたエチレンカーボネート、エチルメチルカーボネートの混合溶媒 ($3:7$ 体積比) を使用した。上記セパレータとしては、厚さ $20 \mu\text{m}$ のポリエチレン多孔性フィルムを使用した。

【0097】

(実施例2)

上記実施例1により製造された $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で表される1次粒子が造粒された2次粒子を粒子紛砕機で、2次粒子の平均粒子サイズが約 $10 \mu\text{m}$ になるように再び粉砕して負極活物質を製造した。

【0098】

上記負極活物質の比表面積は約 $3.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。また、1次粒子の平均粒子サイズは 250 nm ($100 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ 範囲で存在する) であった。同時に、上記負極活物質はカーボネートを負極活物質全体に対して 0.1 質量%の含量で含んだ。

【0099】

製造された負極活物質を利用して上記実施例1と同様に半電池を製造した。

【0100】

(実施例3)

上記実施例1により製造された $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で表現される1次粒子が造粒された2次粒子を粒子紛砕機で、2次粒子の平均粒子サイズが約 $5 \mu\text{m}$ になるように再び粉砕して負極活物質を製造した。この負極活物質の比表面積は約 $5.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。また、1次粒子の平均粒子サイズは 250 nm ($100 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ 範囲で存在する) であった。同時に、上記負極活物質はカーボネートを負極活物質全体に対して 0.3 質量%の含量で含んだ。

【0101】

製造された負極活物質を利用して上記実施例1と同様に半電池を製造した。

【0102】

(比較例1)

上記実施例1により製造された $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で表現される1次粒子が造粒された2次粒子を粒子紛砕機で、2次粒子の平均粒子サイズは約 $2 \mu\text{m}$ になるように再び粉砕して負極活物質を製造した。この負極活物質の比表面積は約 $6.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。また、1次粒子の平均粒子サイズは 250 nm ($100 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ 範囲で存在する) であった。同時に、上記負極活物質はカーボネートを負極活物質全体に対して 0.5 質量%の含量で含んだ。

【0103】

製造された負極活物質を利用して上記実施例1と同様に半電池を製造した。

【0104】

<充放電特性評価>

【0105】

上記実施例1ないし3および比較例1により製造された半電池を 0.1 C 、 0.2 C 、 0.5 C 、 1 C 、 2 C 、 5 C 、 10 C および 20 C で充放電速度を変更しながら、各充放

10

20

30

40

50

電速度で1回ずつ充放電を実施した。これに伴う放電容量および充放電効率（充電容量 / 放電容量）を下記表1に示した。

【0106】

【表1】

充放電速度	実施例1		実施例2		実施例3		比較例1	
	放電容量 (mAh/g)	充放電効率 (%)	放電容量 (mAh/g)	充放電効率 (%)	放電容量 (mAh/g)	充放電効率 (%)	放電容量 (mAh/g)	充放電効率 (%)
0.1C	168.01	97.62	168.53	97.65	167.06	96.45	165.24	94.99
0.2C	167.38	99.02	168.30	99.27	166.28	98.74	164.67	98.40
0.5C	166.51	99.15	167.90	99.38	165.42	98.91	163.97	98.63
1C	165.08	98.33	167.41	99.17	164.14	98.22	162.36	97.90
2C	136.60	98.02	166.63	98.85	162.87	97.67	160.48	97.10
5C	161.67	97.03	165.15	98.09	160.42	96.37	157.06	95.36
10C	159.27	96.07	163.00	96.93	158.11	95.11	152.40	92.85
20C	147.26	87.05	152.76	89.34	140.11	84.37	123.99	75.71

10

【0107】

上記表1に示したように、実施例1ないし3の電池は比較例1に比べて高充電時放電容量および充放電効率が優秀なことが分かった。

20

【0108】

< 膨張特性評価 >

上記実施例1ないし3および比較例1により製造された半電池を60℃で7日間保管しながら厚さ膨張率を測定し、その結果を図3に示した。図3に示したように、比表面積が約2.1 m²/g、約3.0 m²/g、および約5.0 m²/gである負極活物質を使用した実施例1ないし3の場合、高温（60℃）で7日間保管しても厚さ膨張率が約105.0%ないし約110.0%に過ぎないが、比表面積が約6.5 m²/gである負極活物質を使用した比較例1の場合、厚さ膨張率が約124%程度と非常に大きいことが分かった。

30

【0109】

本発明の単なる変形または変更は全て当該分野の通常の知識を有する者により容易に実施され得、このような変形や変更は全て本発明の領域に含まれると見ることができる。

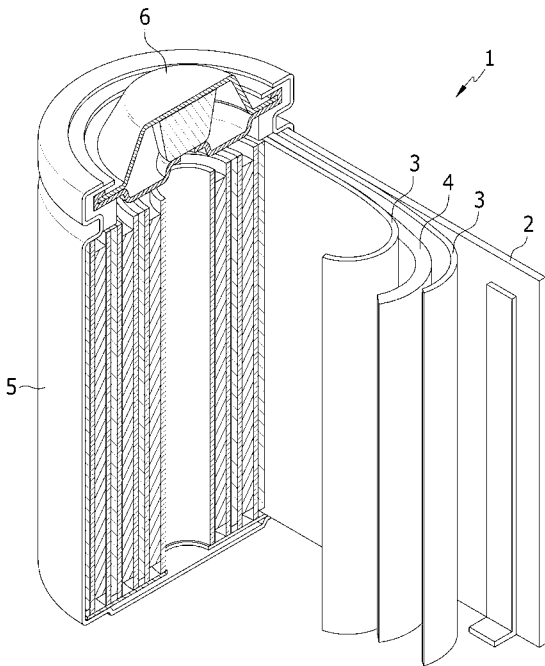
【符号の説明】

【0110】

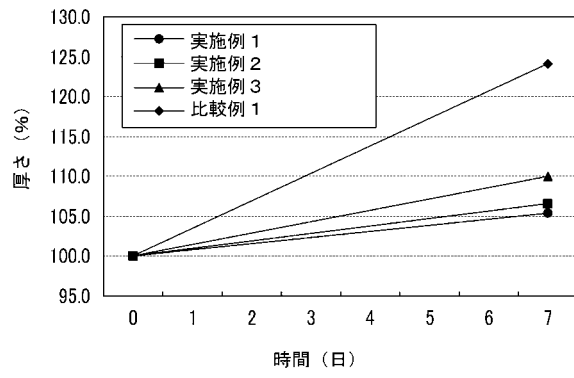
- 1 リチウム2次電池
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 正極
- 5 電池容器
- 6 封入部材

40

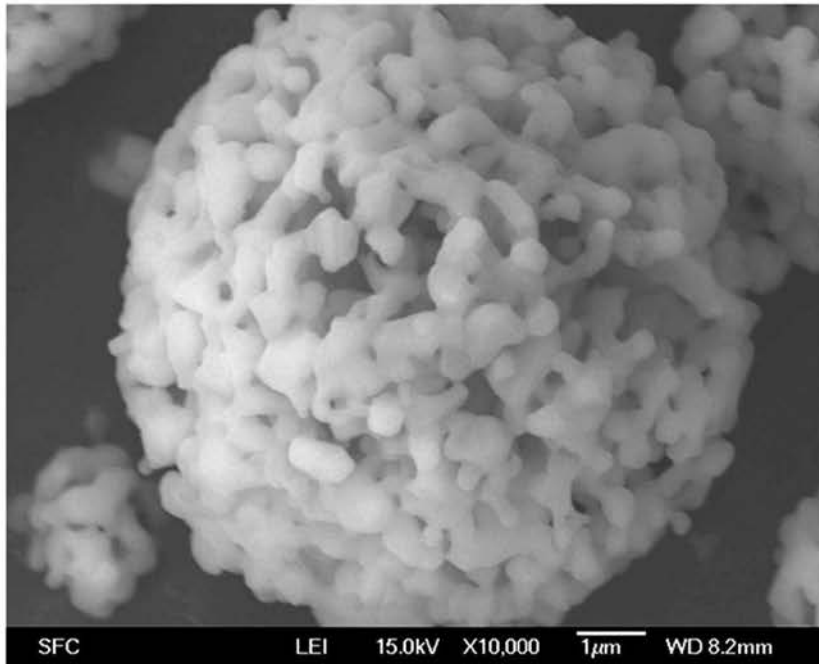
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA12 BA17 CA01 CA02 CA07 CA08 CA09 CB03 DA09 EA01
EA02 EA03 EA04 EA05 EA09 EA10 EA23 EA24 EA28 FA17
GA02 GA06 GA10 HA01 HA02 HA05 HA07 HA14