

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-512374

(P2017-512374A)

(43) 公表日 平成29年5月18日 (2017.5.18)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	5 H 0 2 9
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	5 H 0 4 0
HO 1 M 2/10 (2006.01)	HO 1 M 2/10	S 5 H 0 5 0
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/131	
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/0525	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)		

(21) 出願番号 特願2016-575277 (P2016-575277)
(86) (22) 出願日 平成27年3月12日 (2015.3.12)
(85) 翻訳文提出日 平成28年9月9日 (2016.9.9)
(86) 国際出願番号 PCT/KR2015/002391
(87) 国際公開番号 W02015/137744
(87) 国際公開日 平成27年9月17日 (2015.9.17)
(31) 優先権主張番号 10-2014-0028887
(32) 優先日 平成26年3月12日 (2014.3.12)
(33) 優先権主張国 韓国 (KR)

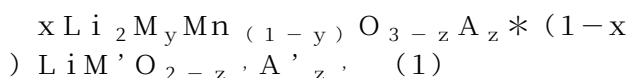
(71) 出願人 500239823
エルジー・ケム・リミテッド
大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
ンポグ, ヨイーデロ 128
(71) 出願人 516272607
リサーチ・アフェアーズ・オブ・エスエヌ
ユーアンドエスエヌユー・アールアンドデ
ィービー・ファウンデーション
大韓民国・ソウル・08826・クアナク
ーグ・クアナクロー・1・ソウル・ナショ
ナル・ユニヴァーシティ・アドミニストレ
ーション・ビルディング・#60・フィフ
ス・フロア
(74) 代理人 100110364
弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質及びそれを含むリチウム二次電池

(57) 【要約】

本発明は、下記化学式1から選択される1つ以上の化合物を含むことを特徴とする正極活物質及びそれを含むリチウム二次電池を提供して、優れた安全性を示しながら、寿命特性及びレート特性を向上させることができる。



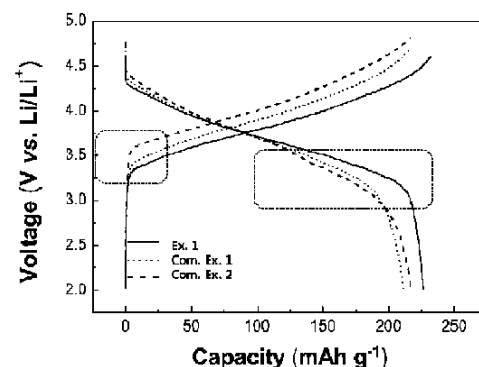
上記式中、

Mは、Ru、Mo、Nb、Te、Re、Ir、Pt、Cr、S、W、Os、及びPoからなる群から選択される1種以上であり、

M'は、Ni、Ti、Co、Al、Mn、Fe、Mg、B、Cr、Zr、Zn及び2周期の遷移金属からなる群から選択される1種以上であり、

A及びA'は、それぞれ独立して、-1又は-2価のアニオンであり、

$0 < x < 1$ 、 $0.3 < y < 1$ 、 $0 \leq z < 0.5$ 、及び $0 \leq z' < 0.5$ である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 から選択される 1 つ以上の化合物を含むことを特徴とする、正極活物質：

$$x \text{Li}_2 \text{M}_y \text{Mn}_{(1-y)} \text{O}_{3-z} \text{A}_z * (1-x) \text{LiM}' \text{O}_{2-z'} \text{A}'_{z'}$$

 (1)

上記式中、

M は、Ru、Mo、Nb、Te、Re、Ir、Pt、Cr、S、W、Os、及び Po からなる群から選択される 1 種以上であり、

M' は、Ni、Ti、Co、Al、Mn、Fe、Mg、B、Cr、Zr、Zn 及び 2 周期の遷移金属からなる群から選択される 1 種以上であり、

A 及び A' は、それぞれ独立して、-1 又は -2 価のアニオンであり、

$0 < x < 1$ 、 $0.3 < y < 1$ 、 $0 \leq z < 0.5$ 、及び $0 \leq z' < 0.5$ である。

【請求項 2】

前記 M は、Ru、Mo、S、W、Os、及び Po からなる群から選択される 1 種以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載の正極活物質。

【請求項 3】

前記 M は Ru であることを特徴とする、請求項 1 に記載の正極活物質。

【請求項 4】

前記 M' は、 $\text{Mn}_a \text{M}''_{1-a}$ (M'' は、Ni、Ti、Co、Al、Fe、Mg、B、Cr、Zr、Zn 及び 2 周期の遷移金属からなる群から選択される 1 種以上であり、 $0 < a < 1$ である) であることを特徴とする、請求項 1 に記載の正極活物質。

【請求項 5】

前記 M'' は、Ni、Ti、Co、Al、Fe、Mg、B、Cr、Zr、及び Zn からなる群から選択される 2 種以上の元素であることを特徴とする、請求項 4 に記載の正極活物質。

【請求項 6】

前記 M' は、 $\text{Mn}_a \text{Ni}_b \text{Co}_c$ ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、及び $a + b + c = 1$ である) であることを特徴とする、請求項 1 に記載の正極活物質。

【請求項 7】

前記 a は、 $0 < a < 0.5$ であることを特徴とする、請求項 4 又は 6 に記載の正極活物質。

【請求項 8】

前記 x は、 $0 < x \leq 0.7$ であることを特徴とする、請求項 1 に記載の正極活物質。

【請求項 9】

前記 y は、 $0.4 < y < 1$ であることを特徴とする、請求項 1 に記載の正極活物質。

【請求項 10】

前記 A 及び A' は、それぞれ独立して、ハロゲン元素、硫黄、及び窒素からなる群から選択される 1 種以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載の正極活物質。

【請求項 11】

前記 z 及び z' は、それぞれ独立して、 $0 \leq z \leq 0.2$ 、及び $0 \leq z' \leq 0.2$ であることを特徴とする、請求項 1 に記載の正極活物質。

【請求項 12】

前記化学式 1 の化合物は、層状構造の複合体 (composite) 又は固溶体 (solid solution) の形態であることを特徴とする、請求項 1 に記載の正極活物質。

【請求項 13】

請求項 1 に記載の正極活物質が集電体上に塗布されていることを特徴とする、正極。

【請求項 14】

請求項 13 に記載の正極を含むことを特徴とする、リチウム二次電池。

【請求項 15】

10

20

30

40

50

請求項 14 に記載のリチウム二次電池を単位電池として含むことを特徴とする、電池モジュール。

【請求項 16】

請求項 15 に記載の電池モジュールを含むことを特徴とする、電池パック。

【請求項 17】

請求項 16 に記載の電池パックを電源として使用することを特徴とする、デバイス。

【請求項 18】

前記デバイスは、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、プラグインハイブリッド電気自動車、または電力貯蔵装置であることを特徴とする、請求項 17 に記載のデバイス。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、正極活物質、及びそれを含むことによって優れた安全性を示しながらも、寿命特性及びレート特性が向上したリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

最近は、環境問題への関心が高まるにつれて、大気汚染の主要原因の一つであるガソリン車両、ディーゼル車両などの化石燃料を使用する車両を代替し得る電気自動車（EV）、ハイブリッド電気自動車（HEV）に対する研究が多く行われている。このような電気自動車、ハイブリッド電気自動車などの動力源としては、主にニッケル水素金属（Ni-MH）二次電池が使用されているが、高いエネルギー密度、高い放電電圧及び出力安定性のリチウム二次電池を使用する研究が盛んに行われており、一部は商用化されている。

20

【0003】

特に、電気自動車に使用されるリチウム二次電池は、高いエネルギー密度と短時間に大きな出力を発揮できる特性と共に、苛酷な条件下で 10 年以上使用可能でなければならぬため、既存の小型リチウム二次電池よりも格段に優れた安全性及び長寿命特性が必然的に要求される。また、電気自動車（EV）、ハイブリッド電気自動車（HEV）などに使用される二次電池は、車両の作動条件によって優れたレート（rate）特性及びパワー（power）特性が要求される。

【0004】

30

このようなリチウム二次電池の負極活物質としては、主に炭素材料が使用されており、リチウム金属、硫黄化合物などの使用も考慮されている。また、正極活物質としては、主にリチウム含有コバルト酸化物（LiCoO₂）が使用されており、その他に層状結晶構造の LiMnO₂、スピネル結晶構造の LiMn₂O₄ などのリチウム含有マンガン酸化物、及びリチウム含有ニッケル酸化物（LiNiO₂）の使用も考慮されている。

【0005】

前記正極活物質のうち LiCoO₂ は、寿命特性及び充放電効率に優れているため、最も多く使用されているが、構造的安定性が低く、原料として使用されるコバルトの資源的限界により高価であるため、価格競争力に限界があるという欠点を有しており、電気自動車などのような分野の動力源として大量使用するには限界がある。

40

【0006】

LiNiO₂ は、比較的安価であり、高い放電容量の電池特性を示しているが、充放電サイクルに伴う体積変化によって結晶構造の急激な相転移が発生し、空気と湿気にさらされたとき、安全性が急激に低下するという問題がある。

【0007】

また、LiMnO₂、LiMn₂O₄ などのリチウムマンガン酸化物は、熱的安全性に優れ、安価であるという利点があるが、容量が小さく、サイクル特性が悪く、高温特性が劣悪であるという問題がある。

【0008】

したがって、これとは異なる構造を有する新たな正極活物質に対して多くの研究が行わ

50

れている。

【0009】

例えば、Mnが高含量で含まれたリチウム遷移金属酸化物において、リチウムの含量が遷移金属の含量よりも高いため、4.5V以上の高電圧下で270mAh/g以上の高容量を発揮するリチウム過剰(excess)組成の酸化物を使用しようとする試みがあった。

【0010】

しかし、リチウム過剰(excess)組成の前記酸化物は、不可逆容量が大きいだけでなく、余剰リチウムを活用するための高電圧活性化時にリチウム以外に酸素まで活物質構造の外に抜け出るため、活物質構造が崩壊し、それによる電圧降下(voltage sagging)現象が発生してしまい、電池セルの劣化を促進させる問題があることを見出した。

10

【0011】

その他に、層状構造の正極活物質の構造的安定性を確保するために、多くの研究者が Li_2MnO_3 を含有する層状構造の正極活物質を使用する方法を提案している。この場合、前記物質は、Mnを多く含有しているため、非常に安価であり、高電圧で容量が非常に大きく、安定しているという利点を有しているが、4.4~4.6Vの平坦区間に対する活性化(activation)区間が過ぎた後、層状構造からスピネル(spinel)構造に転移が起こってドメイン(domain)間の接触が緩むため、構造的変化が激しく、電気的特性を向上させるには改善の余地があった。

20

【0012】

上記のように、未だに所望の水準の寿命特性及び安全性を兼備した二次電池の構成が提案されていない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、上記のような従来技術の問題点及び過去から要請されてきた技術的課題を解決することを目的とする。

【0014】

本出願の発明者らは、鋭意研究と様々な実験を重ねた結果、後述するように、化学式1の組成を含む二次電池用正極活物質を開発するに至った。このような正極活物質は、充放電過程で構造的安定性を確保することができるので、これを含む二次電池は、安全性だけでなく、優れた寿命特性及びレート特性を発揮できることを確認し、本発明を完成するに至った。

30

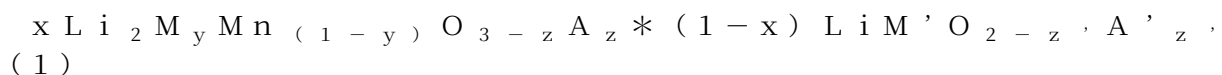
【課題を解決するための手段】

【0015】

このような目的を達成するための本発明は、

下記化学式1から選択される1つ以上の化合物を含むことを特徴とする正極活物質を提供する。

【0016】



40

上記式中、

Mは、Ru、Mo、Nb、Te、Re、Ir、Pt、Cr、S、W、Os、及びPoからなる群から選択される1種以上であり、

M'は、Ni、Ti、Co、Al、Mn、Fe、Mg、B、Cr、Zr、Zn及び2周期の遷移金属からなる群から選択される1種以上であり、

A及びA'は、それぞれ独立して-1又は-2価のアニオンであり、

$0 < x < 1$ 、 $0.3 < y < 1$ 、 $0 \leq z < 0.5$ 、及び $0 \leq z' < 0.5$ である。

【0017】

50

前述したように、リチウム過剰 (excess) であり、且つ高い含量のマンガンを含む正極活物質を使用する場合、価格に比べて優れた容量を得ることができるが、余剰リチウムを活用するための高電圧活性化時にリチウム以外に酸素まで活物質構造の外に抜け出てしまい、構造崩壊が起こり得るため、電気化学的性能が劣化するという問題があった。

【0018】

そこで、本出願の発明者らは、容量及びレート特性に優れると共に、高電圧下でも安定した結晶構造を有する正極活物質を製造するために鋭意研究を行った結果、Mnを所定の元素で置換する場合、このような問題を解決できることを見出した。

【0019】

具体的に、前記化学式1においてMとして定義される所定の元素でMnを置換する場合、高電圧下で活物質構造の酸素の離脱を防止して構造の安定性を確保することができるため、優れた容量及びレート特性を発揮できることを確認した。また、余剰リチウムを活用するための高電圧活性化電圧を低下させることができるため、高電圧下で電解液分解及び酸素ラジカル生成の抑制によってガス発生が防止され、これを使用した電池の安全性を向上させることができることを確認した。

【0020】

本発明において、前記金属Mは、リチウムのイオン半径よりも大きいイオン半径を有する元素を使用することができ、詳細には、Ru、Mo、S、W、Os、及びPoからなる群から選択される1種以上であってもよく、より詳細には、Ruであってもよい。

【0021】

前記化学式1において、M'は、前記条件を満足する遷移金属であって、例えば、 $Mn_a M''_{1-a}$ (M''は、Ni、Ti、Co、Al、Fe、Mg、B、Cr、Zr、Zn及び2周期の遷移金属からなる群から選択される1種以上であり、 $0 < a < 1$ である)であってもよい。特に、前記M''は、Ni、Ti、Co、Al、Fe、Mg、B、Cr、Zr、及びZnからなる群から選択される2種以上の元素の組み合わせであってもよい。

【0022】

詳細には、前記M'は、 $Mn_a Ni_b Co_c$ ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、及び $a + b + c = 1$ である)であってもよく、このように、M'がマンガン、ニッケル、及びコバルトの組み合わせを含む場合、それぞれの元素が有する欠点を補完して優れた効果を発揮することができる。

【0023】

また、前記M'において、a、b及びcは、前記条件を満足する範囲で様々な値を有することができるが、詳細には $0 < a < 0.5$ であってもよく、より詳細には $0.1 < a < 0.4$ であってもよい。

【0024】

前記化学式1において、xは、モル数の比を示す。前記xが過度に大きい場合、充放電容量は増加することができるが、電子伝導性が低下することがあるため、詳細には、 $0 < x \leq 0.7$ であってもよく、より詳細には $0.2 < x \leq 0.6$ であってもよく、より詳細には 0.5 であってもよい。

【0025】

前記化学式1において、yの含量が 0.3 以下である場合、所望の効果をj得ることができるが、 1 である場合、容量が低下することがあるため、層状結晶構造を維持できる範囲内で、詳細には、 $0.4 < y < 1$ であってもよく、より詳細には $0.6 \leq y < 1$ であってもよく、より詳細には 0.6 であってもよい。

【0026】

前記化学式1において、A及びA'は、それぞれ独立して、前記条件を満足する範囲で酸素イオンが所定量の他のアニオンで置換されてもよい。前記A及びA'は、詳細には、それぞれ独立して、F、Cl、Br、Iなどのハロゲン元素、硫黄、及び窒素からなる群から選択される1つ又は2つ以上の元素であってもよい。

【0027】

このようなアニオンの置換によって遷移金属との結合力が向上し、活物質の構造転移が防止されるため、電池の寿命を向上させることができる。一方、アニオンの置換量が0.5モル以上になると、化合物が安定した構造を維持することができず、むしろ寿命特性が低下するため、好ましくない。したがって、アニオンの置換量 z と z' は、それぞれ独立して、 $0 \leq z \leq 0.2$ 、及び $0 \leq z' \leq 0.2$ であってもよく、より詳細には、それぞれ独立して、 $0 \leq z \leq 0.1$ 、及び $0 \leq z' \leq 0.1$ であってもよい。

【0028】

前記化学式1の化合物は、層状構造の複合体 (c o m p o s i t e) であってもよく、固溶体 (s o l i d s o l u t i o n) の形態であってもよい。場合によっては、これらの混合形態で存在してもよい。

【0029】

金属Mは、化合物の表面及び内部に均一に位置することができるが、場合によっては、表面から内部に向かって濃度勾配をなすことができ、内部に向かうほど金属Mの含量がさらに大きくなることができる。このとき、化合物の粒径対比最外郭の表面から中心に1%の区間を表面として定義した場合、金属M全体の重量対比0.1~20重量%、詳細には0.2~10重量%が表面に位置することができる。

【0030】

前記正極活物質は、化学式1に提示されたりチウム、マンガンなどのモル比率を維持することができるれば、その製造方法には特に制限がないが、例えば、遷移金属水酸化物前駆体と炭酸リチウムの反応により製造することができる。具体的に、反応後に過量のリチウムを含む酸化物が製造され得る組成の遷移金属水酸化物前駆体を準備し、これをリチウム含有前駆体及び金属Mと混合して反応させた後、前記混合物を約800~1200℃で、約8~24時間焼成するステップを含むことによって製造することができる。

【0031】

本発明はまた、前記正極活物質が集電体上に塗布されていることを特徴とする正極を提供する。

【0032】

このような正極には、正極活物質として、前記化学式1の化合物以外に、前記条件を満足しない一般的なリチウム遷移金属酸化物がさらに含まれてもよい。このような一般的なリチウム遷移金属酸化物には、Ni、Co、Mnのうち1種類のみで構成された酸化物、2種類以上を含む酸化物が全て該当し、例えば、当業界に公知となっているリチウム遷移金属酸化物を挙げることができる。この場合、前記化学式1の化合物は、活物質の全重量を基準として少なくとも30重量%以上、詳細には50重量%以上含まれてもよい。

【0033】

本発明に係る正極は、前記のような正極活物質に導電剤及びバインダーを含む正極合剤を、例えば、水、NMPなどの所定の溶媒に混合してスラリーを作った後、このようなスラリーを正極集電体上に塗布した後、乾燥及び圧延して製造することができる。

【0034】

必要に応じて、前記正極合剤に粘度調節剤及び充填剤からなる群から選択される1種以上の物質がさらに含まれてもよい。

【0035】

前記正極集電体は、一般的に3~500 μ mの厚さに製造される。このような正極集電体は、当該電池に化学的変化を誘発せずに導電性を有するものであれば、特に制限されるものではなく、例えば、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、またはアルミニウムやステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したものなどを使用することができる。集電体は、その表面に微細な凹凸を形成して正極活物質の接着力を高めることもでき、フィルム、シート、ホイール、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体などの様々な形態が可能である。

【0036】

前記導電剤は、電極活物質の導電性をさらに向上させるための成分であって、電極合剤

10

20

30

40

50

の全重量を基準として0.01～30重量%添加されてもよい。このような導電剤は、当該電池に化学的变化を誘発せずに導電性を有するものであれば特に制限されるものではなく、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；カーボンブラック、アセチレンブラック、ケチエンブラック、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、サーマルブラックなどのカーボンブラック；炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維；フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉末などの金属粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体などの導電性素材などを使用することができる。

【0037】

前記バインダーは、活物質と導電剤などの結合及び集電体に対する結合を助ける成分であって、通常、正極活物質を含む混合物の全重量を基準として1～30重量%添加される。このようなバインダーの例としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース（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、様々な共重合体などを挙げることができる。

【0038】

前記粘度調節剤は、電極合剤の混合工程及びその集電体上の塗布工程を容易に行うことができるように電極合剤の粘度を調節する成分であって、電極合剤の全重量を基準として30重量%まで添加されてもよい。このような粘度調節剤の例としては、カルボキシメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデンなどがあるが、これらのみに限定されるものではない。場合によっては、上述した溶媒が粘度調節剤としての役割を兼ねることができる。

【0039】

前記充填剤は、電極の膨張を抑制する成分として選択的に使用され、当該電池に化学的变化を誘発せずに繊維状材料であれば特に制限されるものではなく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系重合体；ガラス繊維、炭素繊維などの繊維状物質が使用される。

【0040】

本発明はまた、前記正極、負極、分離膜、及びリチウム塩含有非水電解液で構成されたリチウム二次電池を提供する。

【0041】

前記負極は、負極集電体上に負極活物質を含んでいる負極合剤を塗布した後、乾燥して製造され、前記負極合剤には、必要に応じて、上述したような導電剤、バインダーなどの成分がさらに含まれてもよい。

【0042】

前記負極集電体は、一般的に3～500 μm の厚さに製造される。このような負極集電体は、当該電池に化学的变化を誘発せずに高い導電性を有するものであれば、特に制限されるものではなく、例えば、銅、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅やステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したもの、アルミニウム-カドミウム合金などを使用することができる。また、正極集電体と同様に、表面に微細な凹凸を形成して負極活物質の結合力を強化させることもでき、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体などの様々な形態で使用するすることができる。

【0043】

前記負極活物質としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛、炭素繊維、難黒鉛化性炭素、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、フラーレン、活性炭などの炭素及び黒鉛材料；リチウムと合金可能なAl、Si、Sn、Ag、Bi、Mg、Zn、In、Ge、Pb、Pt、Tiなどの金属及びこのような元素を含む化合物；金属及びその化合物と炭素及び黒鉛材料の複合物；リチウム含有窒化物などを挙げることができる。その中でも、炭素系活物質、錫系活物質、ケイ素系活物質、またはケイ素-炭素系活物質がより

好ましく、これらは、単独又は2つ以上の組み合わせで使用されてもよい。

【0044】

前記分離膜は、正極と負極との間に介在し、高いイオン透過度及び機械的強度を有する、絶縁性の薄い薄膜が使用される。一般的に、分離膜の気孔径は0.01~10 μm であり、厚さは5~300 μm である。このような分離膜としては、例えば、耐化学性及び疎水性のポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマー；ガラス繊維又はポリエチレンなどで作られたシートや不織布などが使用される。電解質としてポリマーなどの固体電解質が使用される場合には、固体電解質が分離膜を兼ねることもできる。

【0045】

前記リチウム塩含有非水系電解液は、電解液及びリチウム塩からなっている。前記電解液としては、非水系有機溶媒、有機固体電解質、無機固体電解質などが使用される。

【0046】

前記非水系有機溶媒としては、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、 γ -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(f r a n c)、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、ホルム酸メチル、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、プロピオン酸エチルなどの非プロトン性有機溶媒を使用することができる。

【0047】

前記有機固体電解質としては、例えば、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、リン酸エステルポリマー、ポリエジテーションリシン(a g i t a t i o n l y s i n e)、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、イオン性解離基を含む重合体などを使用することができる。

【0048】

前記無機固体電解質としては、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 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ などのLiの窒化物、ハロゲン化物、硫酸塩などを使用することができる。

【0049】

前記リチウム塩は、前記非水系電解質に溶解しやすい物質であって、例えば、 LiCl 、 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 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、4フェニルホウ酸リチウム、イミドなどを使用することができる。

【0050】

また、電解液には、充放電特性、難燃性などの改善を目的として、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-グリム(g l y m e)、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノニンイミン染料、N-置換オキサゾリジノン、N,N-置換イミダゾリジン、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などが添加されてもよい。場合によっては、不燃性を付与するために、四塩化炭素、三フッ化エチレンなどのハロゲン含有溶媒をさらに含ませることもでき、高温保存特性を向上させるために二酸化炭酸ガスをさらに含ませることもでき、FEC(F l u o r o - E t h y l e n e c a r b o n a t e)、PRS(P r o p e n e s u l

10

20

30

40

50

tone)、FEC (Fluoro-Ethylene carbonate)などをさらに含ませることができる。

【0051】

本発明に係る二次電池は、特に、高温安全性及び長いサイクル特性などが要求される中大型デバイスの電源である電池モジュールの単位電池として使用することができる。

【0052】

詳細には、前記中大型デバイスは、電池的モーターによって動力を受けて動くパワーツール (power tool) ; 電気自動車 (Electric Vehicle、EV)、ハイブリッド電気自動車 (Hybrid Electric Vehicle、HEV)、プラグインハイブリッド電気自動車 (Plug-in Hybrid Electric Vehicle、PHEV) などを含む電気車; 電気自転車 (E-bike)、電気スクーター (E-scooter) を含む電気二輪車; 電気ゴルフカート (electric golf cart)などを挙げるができるが、これに限定されるものではない。

【0053】

したがって、本発明は、前記二次電池を単位電池とする中大型電池パックを提供する。中大型電池パックの一般的な構造及び作製方法は当業界に公知となっているので、それについての詳細な説明は本明細書で省略する。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図1】実験例1による電池の2サイクル目での充放電結果を示したグラフである。

【図2】実験例2による電池の2～7サイクル目の容量微分曲線を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0055】

以下、実施例を参照して本発明をさらに詳述するが、下記の実施例は本発明を例示するためのものであり、本発明の範疇がこれらに限定されるものではない。

【0056】

<実施例1>

遷移金属前駆体である NiCO_3 、 MnCO_3 、 RuO_2 及び Li_2CO_3 を化学量論的割合に合わせて1:1.8:1.2:3のモル数の比で遊星ミル (planetary mill) に入れた後、400rpmで約5時間適宜混合して得た混合物を、摂氏90度の空気雰囲気中で8時間焼成させることで、Ruがドーブされた正極活物質 $0.5\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ を製造した。

【0057】

<比較例1>

遷移金属前駆体である NiCO_3 、 MnCO_3 、 RuO_2 及び Li_2CO_3 を化学量論的割合に合わせて1:2.4:0.6:3のモル数の比で適宜混合した以外は、実施例1と同様の方法で、 $0.5\text{Li}_2\text{Ru}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ を製造した。

【0058】

<比較例2>

Ru塩を使用していないこと以外は、実施例1と同様の方法で $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ を製造した。

【0059】

<実験例1>

前記実施例1、及び比較例1及び2でそれぞれ製造された正極活物質87重量%に、導電材としてデンカブラック7重量%及びバインダーとしてPVDF6重量%を添加して、正極合剤を製造した。このような正極合剤をNMPに添加してスラリーを作り、これを正極集電体に塗布した後、圧延及び乾燥して、二次電池用正極を製造した。このような正極と、リチウム金属をベースとした負極との間に多孔性ポリエチレンの分離膜を介在し、リ

10

20

30

40

50

チウム電解液を注入して、コイン型リチウム半電池を作製した。

【0060】

前記コイン型リチウム半電池の2サイクル目での充放電結果を図1に示した。

【0061】

これら図面を参照すると、実施例1の電池の場合、比較例1及び2の電池と比較して相対的に低い電圧で高容量を発揮することを確認することができ、電圧降下現象が減少することを確認することができる。

【0062】

<実験例2>

実験例1による実施例1と比較例1及び2による正極活物質を使用したリチウム半電池を7サイクル目まで充放電を行った後、2～7番目の電気化学サイクルの容量微分曲線を図2に示した。

10

【0063】

これら図面を参照すると、実施例1の電池の場合、比較例1及び2の電池と比較して点線ボックスで色付けした部分（低い電圧）での活性度が低下するため、多数のサイクルが進行しても電圧降下現象が減少することを確認できる。

【産業上の利用可能性】

【0064】

以上で説明したように、本発明に係る正極活物質は、リチウム過剰の組成を有しながらも、特定の元素が所定の含量でドーピングされているので、余剰リチウムを活用するための高電圧活性化時にも酸素の離脱を防止して構造的安定性を確保できるので、サイクル進行時、構造変化による電圧降下を抑制することができ、寿命特性を向上させることができる。

20

【0065】

また、余剰リチウムを十分に活用できるので不可逆容量が減少し、そのため、優れた充放電効率を有し、レート特性を向上させることができる。

【0066】

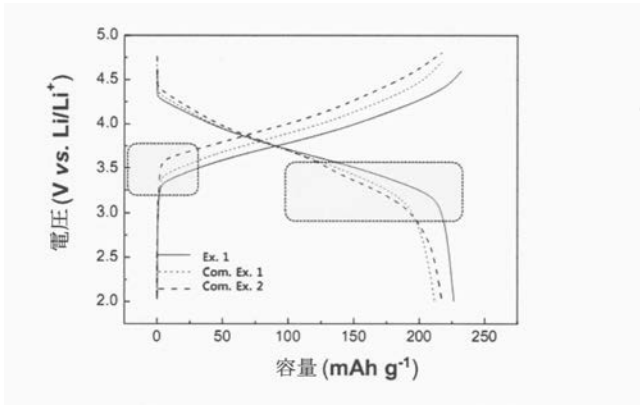
最後に、高電圧活性化電圧もまた低下させることができるので、電解液分解の抑制によって酸素ラジカル生成が防止され、電池の安全性を向上させることができる。

【0067】

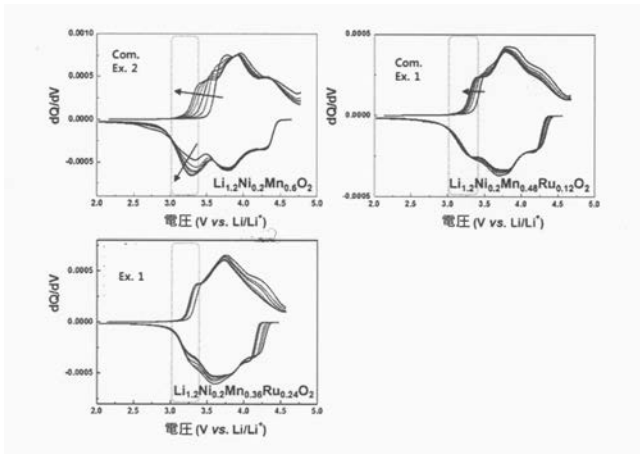
本発明の属する分野における通常の知識を有する者であれば、上記内容に基づいて本発明の範疇内で様々な応用及び変形を行うことが可能であろう。

30

【図 1】



【図 2】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/002391

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/131(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/505; H01M 4/50; H01M 4/525; H01M 4/58; C01G 39/00; H01M 4/131; H01M 10/052 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: cathode active material, xLi ₂ MyMn(1-y) · O ₃ (1-x)LiM'O ₂ , layered structure, composite, solid solution, lithium secondary battery, structural safety, lithium excess		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6677082 B2 (THACKERAY, Michael M. et al.) 13 January 2004 See abstract; claims 1-13; column 2, line 45 - column 3, line 10, column 3, lines 61-67, column 4, lines 59-65; example 2; figure 3.	1-3,8-9,12-18
Y		4-7,10-11
Y	KR 10-2013-0058590 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 04 June 2013 See abstract; claims 1 and 8-9; paragraphs [0037]-[0055].	4-7
Y	KR 10-2009-0006897 A (LG CHEM, LTD.) 16 January 2009 See abstract; claims 1-6; paragraphs [0011] and [0015]-[0028].	10-11
Y	SINGH, GURPREET et al., "Electrochemical behavior of Cr-doped composite Li ₂ MnO ₃ -LiMn _{0.5} Ni _{0.5} O ₂ cathode materials", Journal of The Electrochemical Society, 2012, vol. 159, no. 4, pages A410-A420. Published online 30 January 2012 See abstract; A410-A412 and A419; experimental details of page A411.	1-9,12-18
Y	JP 2000-231920 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 22 August 2000 See abstract; claims 1-6; paragraphs [0006]-[0017] and [0035]-[0038]; figure 2.	1-9,12-18
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 MAY 2015 (28.05.2015)		Date of mailing of the international search report 29 MAY 2015 (29.05.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seousa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/002391

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 6677082 B2	13/01/2004	US 2002-0114995 A1	22/08/2002
		US 2002-0136954 A1	26/09/2002
		US 2004-0081888 A1	29/04/2004
		US 2006-0099508 A1	11/05/2006
		US 6680143 B2	20/01/2004
		US 7135252 B2	14/11/2006
		US 7468223 B2	23/12/2008
KR 10-2013-0058590 A	04/06/2013	JP 2013-114815 A	10/06/2013
		US 2013-0136993 A1	30/05/2013
KR 10-2009-0006897 A	16/01/2009	KR 10-1392795 B1	08/05/2014
JP 2000-231920 A	22/08/2000	JP 03670875 B2	13/07/2005
		US 6346348 B1	12/02/2002

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2015/002391
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/131(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/505; H01M 4/50; H01M 4/525; H01M 4/58; C01G 39/00; H01M 4/131; H01M 10/052 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 양극 활물질, $x\text{Li}_2\text{Mn}(1-y) \cdot \text{O}_3(1-x)\text{LiM}'\text{O}_2$, 층상 구조, 복합체, 고용체, 리튬 이차전지, 구조적 안정성, 리튬 과잉		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 6677082 B2 (THACKERAY, MICHAEL M. 외 3명) 2004.01.13 요약; 청구항 1-13; 컬럼 2, 라인 45 - 컬럼 3, 라인 10, 컬럼 3, 라인 61-67, 컬럼 4, 라인 59-65; 실시예 2; 도면 3 참조.	1-3, 8-9, 12-18
Y		4-7, 10-11
Y	KR 10-2013-0058590 A (삼성에스디아이 주식회사) 2013.06.04 요약; 청구항 1 및 8-9; 단락 [0037]-[0055] 참조.	4-7
Y	KR 10-2009-0006897 A (주식회사 엘지화학) 2009.01.16 요약; 청구항 1-6; 단락 [11] 및 [15]-[28] 참조.	10-11
Y	SINGH, GURPREET 외 3명, "Electrochemical behavior of Cr-doped composite $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMn}_0.5\text{Ni}_0.5\text{O}_2$ cathode materials", Journal of The Electrochemical Society, 2012, 제159권, 제4호, A410-A420페이지. 온라인 공개 2012.01.30 요약; A410-A412 및 A419; A411페이지의 Experimental Details 참조.	1-9, 12-18
Y	JP 2000-231920 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 2000.08.22 요약; 청구항 1-6; 단락 [0006]-[0017] 및 [0035]-[0038]; 도면 2 참조.	1-9, 12-18
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "B" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2015년 05월 28일 (28.05.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 05월 29일 (29.05.2015)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 김동석 전화번호 +82-42-481-5405

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/002391

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 6677082 B2	2004/01/13	US 2002-0114995 A1 US 2002-0136954 A1 US 2004-0081888 A1 US 2006-0099508 A1 US 6680143 B2 US 7135252 B2 US 7468223 B2	2002/08/22 2002/09/26 2004/04/29 2006/05/11 2004/01/20 2006/11/14 2008/12/23
KR 10-2013-0058590 A	2013/06/04	JP 2013-114815 A US 2013-0136993 A1	2013/06/10 2013/05/30
KR 10-2009-0006897 A	2009/01/16	KR 10-1392795 B1	2014/05/08
JP 2000-231920 A	2000/08/22	JP 03670875 B2 US 6346348 B1	2005/07/13 2002/02/12

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

フロントページの続き

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

(74)代理人 100122161

弁理士 渡部 崇

(72)発明者 ヘ・ジン・ハー

大韓民国・34122・テジョン・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リミテッド・リサーチ・パーク

(72)発明者 スン・シク・シン

大韓民国・34122・テジョン・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リミテッド・リサーチ・パーク

(72)発明者 キョン・ホ・キム

大韓民国・34122・テジョン・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リミテッド・リサーチ・パーク

(72)発明者 イル・ホン・キム

大韓民国・34122・テジョン・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リミテッド・リサーチ・パーク

(72)発明者 ジェ・ヨン・キム

大韓民国・34122・テジョン・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リミテッド・リサーチ・パーク

(72)発明者 キスク・カン

大韓民国・34122・テジョン・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リミテッド・リサーチ・パーク

(72)発明者 ジヒョン・ホン

大韓民国・34122・テジョン・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リミテッド・リサーチ・パーク

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AJ06 AJ12 AK03 AK18 AL06 AL11 BJ03 BJ12 CJ02

CJ08 DJ07 HJ02

5H040 AA36 AS02 AS07 AT06 AY06

5H050 AA07 AA12 AA15 BA17 CA08 CA09 CA29 CB07 CB11 DA02

DA04 EA08 EA23 EA24 FA02 GA02 GA10 HA02 HA14