

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6099741号  
(P6099741)

(45) 発行日 平成29年3月22日 (2017.3.22)

(24) 登録日 平成29年3月3日 (2017.3.3)

(51) Int. Cl.	F I	
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	E
CO 1 G 51/00 (2006.01)	HO 1 M 4/36	C
CO 1 G 53/00 (2006.01)	CO 1 G 51/00	A
請求項の数 10 (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2015-520078 (P2015-520078)  
 (86) (22) 出願日 平成25年7月31日 (2013.7.31)  
 (65) 公表番号 特表2015-528181 (P2015-528181A)  
 (43) 公表日 平成27年9月24日 (2015.9.24)  
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2013/006872  
 (87) 国際公開番号 W02014/021626  
 (87) 国際公開日 平成26年2月6日 (2014.2.6)  
 審査請求日 平成27年1月6日 (2015.1.6)  
 (31) 優先権主張番号 10-2012-0085167  
 (32) 優先日 平成24年8月3日 (2012.8.3)  
 (33) 優先権主張国 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, ヨンドウ  
 ンポ-グ, ヨイ-デロ 128  
 (74) 代理人 100110364  
 弁理士 実広 信哉  
 (74) 代理人 100122161  
 弁理士 渡部 崇  
 (72) 発明者 ソ-ジュン・キム  
 大韓民国・テジョン・305-380・ユ  
 ソン-グ・ミュンジ-ロ・188・エルジ  
 -・ケム・リミテッド・リサーチ・パーク

最終頁に続く

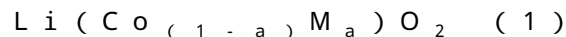
(54) 【発明の名称】 二次電池用正極活物質及びそれを含むリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

2.50V ~ 4.35Vの作動電圧領域を有する二次電池用正極活物質であって、リチウムコバルト系酸化物及び表面処理されたリチウムニッケル系酸化物を含み、前記正極活物質が、前記リチウムコバルト系酸化物の平均粒径とリチウムニッケル系複合酸化物の平均粒径が互いに異なるバイモーダル形態によって、前記バイモーダル形態でない、平均粒径がほぼ同じリチウムコバルト系酸化物とリチウムニッケル系酸化物で構成された正極活物質の圧延密度より高い圧延密度を有し、

前記リチウムコバルト系酸化物が、下記化学式1で表され、

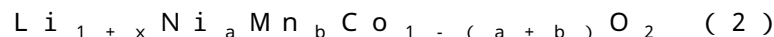


上記式中、

0.1 < a < 0.2であり、

前記Mが、Mg及びTiであり、

前記リチウムニッケル系酸化物が、下記化学式2で表され、前記正極活物質の全重量に対して10~50重量%含まれており、



上記式中、

0.2 < x < 0.2、0.5 < a < 0.6、0.2 < b < 0.3であり、

前記リチウムコバルト系酸化物が、表面全体にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がコーティングされており、Alの含有量は、前記リチウムコバルト系酸化物の全重量に対して0.001~2000

ppmであり、

前記リチウムニッケル系酸化物が、前記リチウムニッケル系酸化物の表面全体にコーティング層を有し、前記コーティング層が、前記リチウムニッケル系酸化物とフッ素含有ポリマーとの反応生成物であり、前記コーティング層のフッ素含有量が、前記リチウムニッケル系酸化物の全重量に対して0.001~3000ppmであることを特徴とする、正極活物質。

【請求項2】

前記正極活物質の圧延密度が3.8~4.0g/cc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】

前記リチウムコバルト系酸化物の平均粒径が16~25μmであり、前記リチウムニッケル系酸化物の平均粒径が2~10μm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】

前記リチウムコバルト系酸化物の平均粒径が2~10μmであり、前記リチウムニッケル系酸化物の平均粒径が16~25μm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A1の含有量が350~500ppm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6】

前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のコーティング厚さが0.5~2nm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】

前記リチウムニッケル系酸化物が、前記正極活物質の全重量に対して20~40重量%含まれてい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8】

前記フッ素含有ポリマーがPVdFまたはPVdF-HFP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】

前記フッ素含有ポリマーがPVdFであることを特徴とする、請求項8に記載の正極活物質。

【請求項10】

請求項1に記載の前記正極活物質を含み、作動電圧領域が2.50V~4.35Vであることを特徴とする、リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池用正極活物質及びそれを含むリチウム二次電池に係り、より詳細には、2.50V~4.35Vの作動電圧領域を有する二次電池用正極活物質であって、リチウムコバルト系酸化物及び表面処理されたリチウムニッケル系酸化物を含み、前記コバルト系酸化物の平均粒径とリチウムニッケル系複合酸化物の平均粒径が互いに異なるバイモダル(bimodal)形態によって高い圧延密度を有する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に関する。

【背景技術】

【0002】

最近、モバイル機器が持続的に軽量化、小型化されながらも様々な機能が付与されるなど、次第に高機能化されている。そこで、二次電池は、次第に高い水準の容量と電圧を有し、サイクル寿命が長く、高電位状態で電池の安全性及び高温保存特性に優れた特性を必要とするようになった。

10

20

30

40

50

## 【0003】

リチウム二次電池の正極活物質として広く使用されているリチウム遷移金属酸化物のうち、 $\text{LiCoO}_2$  は、優れたサイクル特性など、諸物性に優れて、現在多く使用されているが、安定性が低く、原料としてのコバルトの資源的限界により高価であり、充放電電流量が約  $150 \text{ mAh/g}$  で低く、 $4.3 \text{ V}$  以上の電圧では結晶構造が不安定であり、電解液と反応を起こして発火の危険性を有しているなど、種々の問題点を有している。

## 【0004】

一方、リチウム二次電池用正極活物質として、ニッケルの一部をマンガン、コバルトなどの他の遷移金属で置換した形態のリチウム遷移金属酸化物が提案されている。しかし、このような金属置換されたニッケル系リチウム遷移金属酸化物は、相対的にサイクル特性及び容量特性に優れるという利点があるが、この場合にも、長期間使用時にはサイクル特性が急激に低下し、ガス発生によるスウェリング ( swelling ) 現象、及び低い化学的安定性などの問題を十分に解決できていない。

10

## 【0005】

これは、ニッケル系リチウム遷移金属酸化物において活物質の製造原料が残存して形成された不純物が電池容量を減少させたり、電池内で分解されてガスを発生させることによって電池のスウェリング現象を発生させるものと理解されている。

## 【0006】

上記問題点を解決するための方案の一つとして、2つ以上の互いに異なるリチウム遷移金属酸化物の混合物を正極材料として使用する技術が提示されており、これらは、それぞれのリチウム遷移金属酸化物単独で正極材料を構成するときの欠点を補完することができる。しかし、従来の混合物形態の正極材料は、2つの成分の単純な組み合わせ以上の上昇効果を期待することが難しいという限界を有している。

20

## 【0007】

したがって、高容量化に適すると共に、高温安全性の問題を解決することができる技術に対する必要性が高い実情である。

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

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。

30

## 【0009】

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、リチウムコバルト系酸化物及び表面処理されたリチウムニッケル系酸化物を含み、前記コバルト系酸化物の平均粒径とリチウムニッケル系複合酸化物の平均粒径が互いに異なるバイモーダル ( bimodal ) 形態の正極活物質を使用してリチウム二次電池を製造する場合、電池の容量が増大し、高温保存特性が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

したがって、本発明に係る正極活物質は、 $2.50 \text{ V} \sim 4.35 \text{ V}$  の作動電圧領域を有する二次電池用正極活物質であって、リチウムコバルト系酸化物及び表面処理されたリチウムニッケル系酸化物を含み、前記コバルト系酸化物の平均粒径とリチウムニッケル系複合酸化物の平均粒径が互いに異なるバイモーダル ( bimodal ) 形態によって高い圧延密度を有することを特徴とする。

40

## 【0011】

本出願の発明者らは、平均粒径が互いに異なる、優れたサイクル特性を有するリチウムコバルト系酸化物、及び高電圧において安定していることで、高い電位作動範囲を有すると共に容量特性に優れたリチウムニッケル系酸化物を含むバイモーダル ( bimodal ) 形態の正極活物質を使用してリチウム二次電池を製造する場合には、前記酸化物を単独で使用した場合、または平均粒径がほぼ同じ混合正極活物質を使用した場合よりも正極活

50

物質の圧延密度が向上することによって、体積当たりの容量が増加するだけでなく、作動電圧領域が、従来の3.0V～4.35Vであることと比較して2.50V～4.35Vに拡張され、放電終了電圧が低くなることで、容量の極大化が可能であることを確認した。

【0012】

一具体例において、前記正極活物質の圧延密度は、前記バイモーダル形態でない、平均粒径がほぼ同じリチウムコバルト酸化物とリチウムニッケル系酸化物で構成された正極活物質の圧延密度よりも高くなり得、前記圧延密度は、詳細には3.8～4.0g/ccであり得る。これは、バイモーダル(bimodal)形態でない、平均粒径がほぼ同じリチウムコバルト酸化物とリチウムニッケル系酸化物の混合正極活物質の圧延密度が3.6

10

【0013】

図1には、本発明の一実施例に係る正極活物質の一部が模式的に示されており、図2には、SEM写真が示されている。図1の部分模式図を参照すると、正極活物質100は、リチウムコバルト酸化物120の粒子間の空き空間(interstitial volume)にリチウムニッケル-マンガン-コバルト酸化物110の粒子が満たされたバイモーダル(bimodal)の形態からなっている。

【0014】

このような構造において、リチウムコバルト酸化物120の粒径は、リチウムニッケル-マンガン-コバルト酸化物110の粒径よりも約3～4倍大きいことを確認することができる。

20

【0015】

これと関連して、本発明の構成要素について以下で説明する。

【0016】

一具体例において、前記リチウムコバルト酸化物は、ポテト状(potato shaped)の単一粒子であってもよく、前記リチウムニッケル系酸化物は、凝集状(agglomerated)構造、すなわち、微小粉末の凝集体の形態からなることができる。

【0017】

一具体例において、前記リチウムコバルト系酸化物の平均粒径は16～25μmであり、前記リチウムニッケル系酸化物の微笑粉末粒子の平均粒径は2～4μmであってもよく、その凝集状の平均粒径は2～10μmであってもよい。

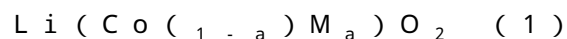
30

【0018】

また、逆に、前記リチウムコバルト系酸化物の平均粒径が2～10μmであり、前記リチウムニッケル系複合酸化物の凝集状の平均粒径が16～25μmであってもよい。

【0019】

一具体例において、正極活物質構造の安定性、電子伝導度及びレート(rate)特性の改善のために、前記リチウムコバルト系酸化物を異種金属元素でドーブしてもよい。このとき、リチウムコバルト系酸化物は、下記化学式1で表すことができる。



上記式中、

0.1 ≤ a ≤ 0.2であり、

前記Mは、Mg、Ti、Zr、Al及びSiからなる群から選択される少なくとも1つ以上の元素である。

40

【0020】

例えば、前記Mは、Mg及び/又はTiであってもよく、より詳細には、Mg及びTiであってもよい。

【0021】

本出願の発明者らは、リチウムコバルト系酸化物にMgをドーブする場合、正極活物質の構造的安定性が向上し、Tiをドーブする場合、既存より電子伝導度及びレート特性が改善されることを確認した。

50

## 【0022】

一具体例において、前記Mg及び/又はTiの含有量は、リチウムコバルト系酸化物の全重量に対して1000～2500ppmであってもよい。

## 【0023】

前記Mgの含有量が低すぎる場合、高電圧において構造的安定性が低下して高温寿命特性などが低下し、高すぎる場合、所望の容量を具現しにくい。そして、前記Tiの含有量が低すぎるか、または高すぎる場合には、所望の電子伝導度及びレート特性の改善効果を得ることができない。

## 【0024】

一具体例において、リチウム二次電池の高電圧、高温保存特性の改善のために、前記リチウムコバルト系酸化物の表面全体をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>でコーティングしてもよい。

10

## 【0025】

再び図1を参照すると、リチウムコバルト酸化物120の表面にはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のコーティング層140が形成されている。

## 【0026】

このとき、Alの含有量は、詳細には、リチウムコバルト系酸化物の全重量に対して0.001～2000ppmであってもよく、より詳細には、350～500ppmであってもよい。

## 【0027】

前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のコーティング厚さは、例えば、0.5nm～2nmであってもよい。

20

## 【0028】

前記Alを2000ppm以上含有するか、またはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が前記コーティング厚さ以上にコーティングされた場合には、相対的に表面の抵抗が増加してしまい、所望の容量を得ることができず、レート特性が低下することがあり、含有量が低すぎるか、またはコーティング厚さが薄すぎる場合には、所望の高温保存特性の改善効果を得ることができない。

## 【0029】

一具体例において、前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、湿式コーティング方式によりリチウムコバルト系酸化物の表面全体にコーティングすることができる。

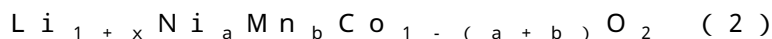
## 【0030】

前記湿式コーティング法については、当業界で公知となっているので、明細書では説明を省略する。

30

## 【0031】

一具体例において、前記リチウムニッケル系酸化物は、下記化学式2で表すことができる。



上記式中、

- 0.2 ≤ x ≤ 0.2、0.5 ≤ a ≤ 0.6、0.2 ≤ b ≤ 0.3である。

## 【0032】

前記化学式2で定義されるように、ニッケルの一部をマンガン、コバルトなどの他の遷移金属で置換した形態のリチウムニッケル系酸化物は、相対的に高容量であり、高いサイクル安定性を発揮する。

40

## 【0033】

前記コバルトの含量(1-(a+b))は、例えば、0.1～0.3であってもよい。コバルトの含量が多すぎる場合(1-(a+b) > 0.3)には、コバルトの高い含量によって原料物質のコストが全体的に増加し、可逆容量が多少減少する反面、コバルトの含量が低すぎる場合(1-(a+b) < 0.1)には、十分なレート特性及び電子伝導度効果を同時に達成することが難しい。

## 【0034】

また、前記ニッケル(Ni)の含量(a)は、マンガン及びコバルトに比べて相対的に

50

高くすることができ、詳細には0.5～0.6であってもよい。ニッケルの含量が0.5未満の場合には、高い容量を期待しにくく、反対に、0.6を超える場合には、安定性が低下し、高温保存時に副反応の増加で高温スウェリング (swelling) 問題が発生することがある。

【0035】

一具体例において、リチウムニッケル系酸化物の表面全体をフッ素含有ポリマーと反応させてコーティング層を形成するか、または金属酸化物でコーティングすることができる。

【0036】

一具体例において、前記フッ素含有ポリマーはPVdF又はPVdF-HFPであってもよく、より詳細にはPVdFであってもよい。

10

【0037】

一具体例において、前記金属酸化物はアルミニウム酸化物 ( $Al_2O_3$ ) であってもよい。

【0038】

再び図1を参照すると、リチウムニッケル-マンガン-コバルト酸化物110の表面には、フッ素含有ポリマーまたは金属酸化物を用いて生成されたコーティング層130が形成されている。

【0039】

上述したように、リチウムニッケル系酸化物を用いたリチウム二次電池は、活物質の製造原料が残存して形成された不純物による電池容量の減少、及びサイクルの間に電池内で不純物が分解されてガスを発生させるスウェリング (swelling) 現象の問題を有している。

20

【0040】

しかし、上記のように、リチウムニッケル系酸化物の表面をフッ素含有ポリマーと反応させてコーティング層を形成するか、または $Al_2O_3$ でコーティングする場合には、安定した結晶構造と高いニッケル含量によって優れたサイクル特性及び高い電池容量を發揮しながらも、前記リチウムニッケル系酸化物を製造する過程で使用された過剰のLiソースによって誘発されたLi含有副産物である $Li_2CO_3$ 、 $LiOH$ などの反応性を大きく抑制して、高温充電時にこれらが分解されるか、または電解液と反応して発生するガスを抑制することが可能である。

30

【0041】

前記Li含有副産物の反応性を抑制するという意味は、Li含有副産物の残留量を減少させたり、Li含有副産物の反応サイトを化学的に遮断したり、Li含有副産物を物理的に囲むなどの様々な方式で、Li含有副産物の自己反応、他の物質に対する誘発反応、他の物質との相互反応などを防止するというを全て含む概念として使用することができる。

【0042】

前記コーティング方法は、多様な方法があり得るが、好ましくは、乾式法または湿式法を使用することができる。

40

【0043】

一具体例において、前記リチウムニッケル系酸化物のフッ素含有ポリマーを用いたコーティングは、フッ素含有ポリマーとリチウムニッケル系酸化物をブレンディング (blending) し、高温で焼成して炭素を燃焼させ、フッ素のみが表面に残るようにすることで行うことができる。

【0044】

一方、 $Al_2O_3$ のコーティングは、Al供給前駆体としてアルミニウム-イソプロポキシド ( $Al$ -isopropoxide) 溶液をアルコール溶媒に混合した後、リチウムニッケル系酸化物を混合して、600～620の範囲で焼成させて、酸化物の表面にコーティング層が形成されるようにすることで行うことができる。

50

## 【 0 0 4 5 】

一具体例において、前記コーティング層のフッ素または金属元素の含有量は、リチウムニッケル系酸化物の全重量に対して0.001~3000ppmであってもよく、詳細には、1000~2000ppmであってもよい。

## 【 0 0 4 6 】

前記コーティング厚さは、例えば、0.5nm~2nmであってもよい。

## 【 0 0 4 7 】

前記コーティング層がフッ素または金属元素を3000ppm以上含有するか、または前記コーティング厚さ以上にコーティングされた場合には、相対的にリチウムニッケル系酸化物の量が減少してしまい、所望の容量を得ることができず、含量が低すぎるか、またはコーティング厚さが薄すぎる場合には、所望のガス発生抑制効果を得ることができない。

10

## 【 0 0 4 8 】

一具体例において、前記リチウムニッケル系酸化物は、正極活物質の全重量に対して10~50重量%含まれてもよく、より詳細には、20~40重量%含まれてもよい。

## 【 0 0 4 9 】

正極活物質の全重量に対してリチウムニッケル系酸化物の重量%が10~50重量%である混合正極活物質をリチウム二次電池に使用する場合、リチウムニッケル系酸化物を単独で使用した場合よりも圧延密度が増加することは、上述した通りである。

## 【 0 0 5 0 】

反面、リチウムニッケル系酸化物の混合比が50重量%を超える場合には、相対的にリチウムコバルト系酸化物の量が減少してしまい、優れたサイクル特性などを達成することができず、リチウムニッケル系酸化物の比率の増加によって、高電圧、高温での保管特性が悪くなることがある。10重量%未満であると、圧延密度の増加、作動電圧領域が拡張されることによって発揮される容量の増加という所望の効果を得ることができない。

20

## 【 0 0 5 1 】

本発明はまた、前記バイモーダル形態の正極活物質を含むリチウム二次電池を提供する。

## 【 0 0 5 2 】

一具体例において、前記リチウム二次電池は、作動電圧領域が2.50~4.35Vであってもよい。

30

## 【 0 0 5 3 】

従来の高電圧リチウム二次電池は、作動電圧領域が3.0V~4.35Vである一方、本発明のリチウム二次電池は、作動電圧領域が2.50V~4.35Vであるので、作動電圧領域が拡張されて、セル容量の増加という効果を得ることができる。

## 【 0 0 5 4 】

前記リチウム二次電池は、正極、負極、分離膜及びリチウム塩含有非水電解質で構成されている。

## 【 0 0 5 5 】

前記正極は、例えば、正極集電体上に前記正極活物質、導電材及びバインダーの混合物を塗布した後、乾燥して製造され、必要によっては、充填剤をさらに添加することもある。

40

## 【 0 0 5 6 】

前記正極集電体は、一般に3~500μm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、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。

50

## 【0057】

前記導電材は、通常、正極活物質を含んだ混合物の全重量を基準として1～30重量%で添加される。このような導電材は、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、ファーンブラック、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イスキー；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。

## 【0058】

前記バインダーは、活物質と導電材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%で添加される。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ズ(CMC)、澱粉、ヒドロキシプロピルセルローズ、再生セルローズ、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。

## 【0059】

前記充填剤は、正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。

## 【0060】

前記負極は、負極集電体上に負極活物質を塗布、乾燥及びプレスして製造され、必要に応じて、上記でのような導電材、バインダー、充填剤などが選択的にさらに含まれてもよい。

## 【0061】

前記負極集電体は、一般に3～500 $\mu\text{m}$ 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てもよく、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で使用することができる。

## 【0062】

前記負極活物質は、例えば、難黒鉛化炭素、黒鉛系炭素などの炭素； $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{Li}_x\text{WO}_2$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$  (Me: Mn、Fe、Pb、Ge；Me': Al、B、P、Si、周期律表の1族、2族、3族元素、ハロゲン； $0 < x < 1$ ； $1 \leq y \leq 3$ ； $1 \leq z \leq 8$ )などの金属複合酸化物；リチウム金属；リチウム合金；ケイ素系合金；錫系合金； $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{Pb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{GeO}$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_5$ などの金属酸化物；ポリアセチレンなどの導電性高分子；Li-Co-Ni系材料などをさらに含むことができる。

## 【0063】

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。一般に、分離膜の気孔径は0.01～10 $\mu\text{m}$ で、厚さは5～30 $\mu\text{m}$ 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；ガラス繊維またはポリエチレンなどで作られたシートや不織布；クラフト紙などが使用される。現在市販中の代表的な例としては、セル

10

20

30

40

50

ガード系列 (Celgard (登録商標) 2400、2300 (Hoechst Celanese Corp. 社製)、ポリプロピレン分離膜 (Ube Industries Ltd. 社製または Pall RAI 社製)、ポリエチレン系列 (Tonen または Entek) などがある。

【0064】

場合によって、前記分離膜上には、電池の安全性を高めるためにゲルポリマー電解質がコーティングされてもよい。このようなゲルポリマーの代表的な例としては、ポリエチレンオキシド、ポリビニリデンフルオライド、ポリアクリロニトリルなどを挙げることができる。

【0065】

電解質としてポリマーなどの固体電解質が用いられる場合には、固体電解質が分離膜を兼ねることもできる。

【0066】

前記リチウム塩含有非水電解質は、非水電解質とリチウムからなっており、非水電解質としては、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が、これらに限定されるものではない。

【0067】

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、 $\gamma$ -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 (THF)、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-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、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、ジオキサラン誘導体、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。

【0068】

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 (agitation lysine)、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。

【0069】

前記無機固体電解質としては、例えば、 $Li_3N$ 、 $LiI$ 、 $Li_5NI_2$ 、 $Li_3N-LiI-LiOH$ 、 $LiSiO_4$ 、 $LiSiO_4-LiI-LiOH$ 、 $Li_2SiS_3$ 、 $Li_4SiO_4$ 、 $Li_4SiO_4-LiI-LiOH$ 、 $Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2$  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。

【0070】

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、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 $LiI$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB_{10}Cl_{10}$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $CH_3SO_3Li$ 、 $(CF_3SO_2)_2NLi$ 、クロロポランリチウム、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。

【0071】

また、電解液には、充放電特性、難燃性などの改善の目的で、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 (glyme)、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

10

20

30

40

50

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 (Fluoro-Ethylene Carbonate)、PRS (Propene sul tone)などをさらに含ませることができる。

【0072】

一つの好ましい例において、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ などのリチウム塩を、高誘電性溶媒であるECまたはPCの環状カーボネートと、低粘度溶媒であるDEC、DMCまたはEMCの線状カーボネートとの混合溶媒に添加して、リチウム塩含有非水系電解質を製造することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0073】

【図1】本発明の一実施例に係る正極活物質の部分模式図である。

【図2】本発明の一実施例に係る正極活物質のSEM写真である。

【図3】実験例1及び比較例1に係る正極活物質の圧力による密度変化に対する比較グラフである。

【図4】実験例2及び比較例2～4に係る温度変化及びリチウム二次電池の高温保存特性の比較グラフである。

【発明を実施するための形態】

【0074】

20

以下、本発明の実施例を参照して説明するが、下記の実施例は、本発明を例示するためのもので、本発明の範疇がこれらに限定されるものではない。

【0075】

<実施例1>

(正極活物質の製造)

$\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ とPVdFを混合した後、150～600の温度範囲で9時間加熱処理して、表面がF(2000ppm)でコーティングされた $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ を製造した。

【0076】

単一相構造であって、16～25 $\mu\text{m}$ の $\text{D}_{50}$ を有する $\text{LiCoO}_2$ と約2～10 $\mu\text{m}$ の $\text{D}_{50}$ を有する上記の $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ を、70:30の割合で混合して混合正極活物質を製造した。

30

【0077】

<比較例1>

バイモーダル形態の混合正極活物質でない、 $\text{LiCoO}_2$ 及び前記 $\text{LiCoO}_2$ と平均粒径がほぼ同じ $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ を混合して、混合正極活物質を製造した。

【0078】

<実験例1>

実施例1及び比較例1の正極活物質に加えた圧力による圧延密度の変化を比較し、その結果を図3に示した。

40

【0079】

図3で確認できるように、バイモーダル形態の正極活物質は、バイモーダルでない、 $\text{LiCoO}_2$ 及び前記 $\text{LiCoO}_2$ と平均粒径がほぼ同じリチウムニッケル系酸化物で構成された正極活物質よりも、圧延密度が約0.4g/cc高いことを確認することができる。

【0080】

<実施例2>

(正極の製造)

上記実施例1において、Mg(1000ppm)及びTi(1000ppm)でドーブ

50

し、表面全体をAl(400ppm)でコーティング処理したLiCoO<sub>2</sub>を使用したこと以外は、実施例1と同様の方法でパイモダル形態の正極活物質を製造し、前記パイモダル形態の正極活物質、導電材であるSuper P及びバインダーであるポリビニリデンフルオライド(polyvinylidene fluoride)を重量比96:2:2で混合した後、NMP(N-methyl pyrrolidone)を添加してスラリーを製造した。このような正極スラリーをアルミニウム集電体に塗布した後、120の真空オーブンで乾燥して、正極を製造した。

#### 【0081】

(負極の製造)

SiとSiO<sub>2</sub>を1:1のモル比で混合した混合物を800で減圧熱処理して、SiO<sub>1-x</sub>(x=0)を製造した。前記SiO<sub>1-x</sub>(信越社製)、MAG-V2(日立社製)、及びAGM01(三菱社製)を5:10.6:84.4の割合で混合して、混合負極活物質を製造した。

10

#### 【0082】

前記製造された混合負極活物質、導電材であるSuper P(またはDB)、バインダーであるSBR、及び増粘剤であるCMCを96.55:0.7:1.75:1の比率(重量比)で混合して分散させた後、銅ホイルにコーティングして、負極を製造した。

#### 【0083】

(リチウム二次電池の製造)

上記で製造された負極と正極との間に分離膜を介在して電極組立体を製造した。このように製造された電極組立体をアルミニウム缶またはアルミニウムパウチに入れ、電極リードを連結した後、1MのLiPF<sub>6</sub>が含まれたカーボネート(carbonate)系列の複合溶液を電解質として注入した後、密封して、リチウム二次電池を組み立てた。

20

#### 【0084】

<比較例2>

実施例1において、Mg(1000ppm)及びTi(1000ppm)でドーブし、表面全体をAl(400ppm)でコーティング処理したLiCoO<sub>2</sub>を使用したこと、及び表面コーティング処理していないLiNi<sub>0.55</sub>Mn<sub>0.30</sub>Co<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub>を使用したこと以外は、実施例2と同様の方法で正極、負極、電解液及びリチウム二次電池を製造した。

30

#### 【0085】

<比較例3>

実施例1において、Mg(1000ppm)及びTi(1000ppm)でドーブし、表面全体をAl(400ppm)でコーティング処理したLiCoO<sub>2</sub>を使用したこと、及び表面がF(100ppm)でコーティングされたLiNi<sub>0.55</sub>Mn<sub>0.30</sub>Co<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub>を使用したこと以外は、実施例2と同様の方法で正極、負極、電解液及びリチウム二次電池を製造した。

#### 【0086】

<比較例4>

実施例1において、Mg(1000ppm)及びTi(1000ppm)でドーブし、表面全体をAl(400ppm)でコーティング処理したLiCoO<sub>2</sub>を使用したこと、及び表面がF(3500ppm)でコーティングされたLiNi<sub>0.55</sub>Mn<sub>0.30</sub>Co<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub>を使用したこと以外は、実施例2と同様の方法で正極、負極、電解液及びリチウム二次電池を製造した。

40

#### 【0087】

<実験例2>

リチウムニッケル-マンガン-コバルト酸化物の表面コーティングによる効果を確認するために、上記実施例2及び比較例2~4でそれぞれ製造された電池に対して、温度変化による電池のスウェリング現象による厚さの変化量を比較して、その結果を図4に示し、上記実施例2及び比較例2~4でそれぞれ製造された電池の放電容量を表1に示す。

50

【 0 0 8 8 】

【表 1】

[表 1]

	4.4V 放電容量
実施例 2	175mAh/g
比較例 2	175mAh/g
比較例 3	175mAh/g
比較例 4	173mAh/g

10

【 0 0 8 9 】

図 4 で確認できるように、正極材料として、リチウムニッケル系酸化物の全重量に対して 2 0 0 0 p p m のフッ素含有物でコーティングされたリチウムニッケル - マンガン - コバルト酸化物を含んだバイモーダル形態の正極活物質を使用する場合、コーティングを施していないリチウムニッケル - マンガン - コバルト酸化物、またはリチウムニッケル系酸化物の全重量に対して 1 0 0 p p m のフッ素含有物でコーティングされたリチウムニッケル - マンガン - コバルト酸化物を含んだバイモーダル形態の正極活物質を使用した電池に比べて、高温保存特性に優れることが確認できた。

【 0 0 9 0 】

また、表 1 で確認できるように、正極材料として、リチウムニッケル系酸化物の全重量に対して 3 5 0 0 p p m のフッ素含有物でコーティングされたリチウムニッケル - マンガン - コバルト酸化物を含んだバイモーダル形態の正極活物質を使用する場合、実施例 2 の電池に比べて放電容量が約 1 % 減少したことがわかる。

20

【 0 0 9 1 】

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。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 9 2 】

以上で説明したように、本発明に係る正極活物質は、平均粒径の大きさの異なるリチウムコバルト系酸化物とリチウムニッケル系酸化物が特定の混合比で混合されたバイモーダル ( b i m o d a l ) 形態であって、前記酸化物を単独で使用した場合、または平均粒径がほぼ同じ混合正極活物質を使用した場合よりも圧延密度が大きいので、前記正極活物質を含むリチウム二次電池の容量を増加させるという効果がある。

30

【 0 0 9 3 】

また、M g 及び T i の元素がドーブされ、表面にアルミニウム ( A l ) がコーティングされたリチウムコバルト系酸化物と、フッ素含有ポリマー又は金属酸化物がコーティングされたリチウムニッケル系酸化物とを含む場合には、二次電池の電子伝導度、レート ( r a t e ) 特性及びサイクル特性を改善させることができるだけでなく、高温保存時に G a s の発生を抑制して、高温での安全性が向上するという効果がある。

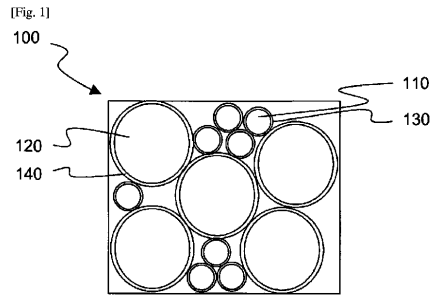
【符号の説明】

40

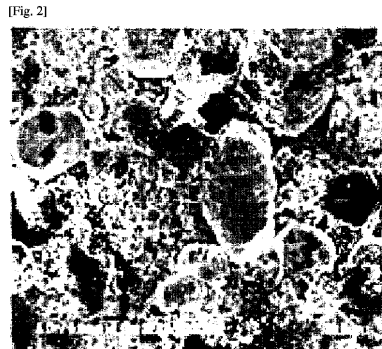
【 0 0 9 4 】

- 1 0 0 正極活物質
- 1 1 0 リチウムニッケル - マンガン - コバルト酸化物
- 1 2 0 リチウムコバルト酸化物
- 1 3 0 コーティング層
- 1 4 0 コーティング層

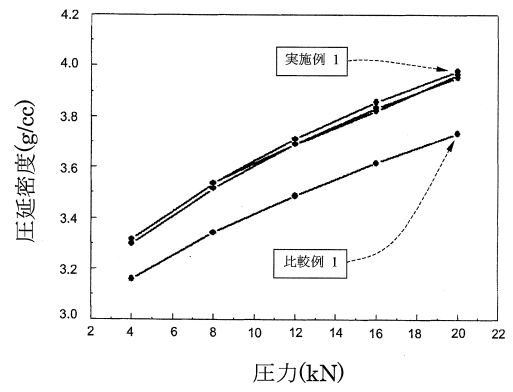
【 図 1 】



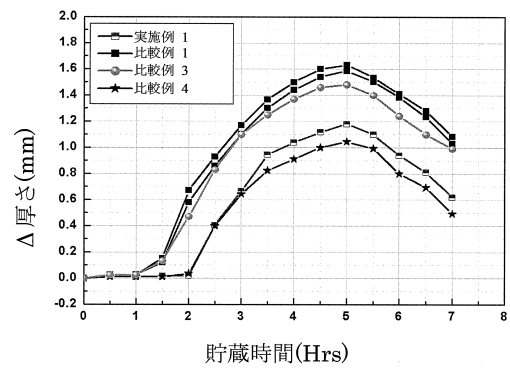
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 1 G 53/00 A

(72)発明者 ジェ・ビン・チュン  
大韓民国・テジョン・305-380・ユソン-グ・ミュンジ-ロ・188・エルジー・ケム・リ  
ミテッド・リサーチ・パーク

(72)発明者 ビュン・オー・パク  
大韓民国・テジョン・305-380・ユソン-グ・ミュンジ-ロ・188・エルジー・ケム・リ  
ミテッド・リサーチ・パーク

審査官 辻 弘輔

(56)参考文献 特開2006-228733(JP,A)  
特開2008-234872(JP,A)  
特開2006-286336(JP,A)  
特表2008-532221(JP,A)  
国際公開第2011/054440(WO,A1)  
米国特許出願公開第2011/0151328(US,A1)  
米国特許出願公開第2008/0118847(US,A1)  
特表2013-510392(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2  
C 0 1 G 5 1 / 0 0  
C 0 1 G 5 3 / 0 0