

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5544163号

(P5544163)

(45) 発行日 平成26年7月9日(2014.7.9)

(24) 登録日 平成26年5月16日(2014.5.16)

(51) Int. Cl.		F I	
CO 1 G	53/00	(2006.01)	CO 1 G 53/00 A
CO 1 G	51/00	(2006.01)	CO 1 G 51/00 A
HO 1 M	4/36	(2006.01)	HO 1 M 4/36 E
HO 1 M	4/505	(2010.01)	HO 1 M 4/505
HO 1 M	4/525	(2010.01)	HO 1 M 4/525

請求項の数 14 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2009-501346 (P2009-501346)
(86) (22) 出願日	平成19年3月16日 (2007.3.16)
(65) 公表番号	特表2009-530224 (P2009-530224A)
(43) 公表日	平成21年8月27日 (2009.8.27)
(86) 国際出願番号	PCT/KR2007/001293
(87) 国際公開番号	W02007/108611
(87) 国際公開日	平成19年9月27日 (2007.9.27)
審査請求日	平成22年2月25日 (2010.2.25)
(31) 優先権主張番号	10-2006-0025116
(32) 優先日	平成18年3月20日 (2006.3.20)
(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・ソウル・ヨンドウンポグ・ヨ イーデロ・128
(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(72) 発明者	ヤンス・エム・ポールセン 大韓民国・デジョン・305-340・ユ ソング・ドリョンドン・386-1・ エルジー・ケム・サウォン・アパート・6 -101

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム電池用高性能カソード材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

化学式 I によって表される酸化物粉末 (a) と化学式 II によって表される酸化物粉末 (b) の熱処理された混合物を含み、

前記酸化物粉末 (a) と酸化物粉末 (b) との重量比が、30 : 70 から 90 : 10 の範囲であり、

前記酸化物粉末 (a) が、10 μm 以上の D50 を有するモノリシック粒子であり、

前記酸化物粉末 (b) が、10 μm 未満の D50 を有する凝集粒子であり、

熱処理が、400 から 1050 の温度にて実行され、前記酸化物粉末 (a) は化学量論的組成を有し、前記酸化物粉末 (b) はリチウムバフア材料から成るリチウム二次電池用カソード材料：

$$LiCoO_2 \text{ (I)}$$

$$Li_zMO_2 \text{ (II)}$$

$0.95 < z < 1.1$; $M = Ni_{1-x-y}Mn_xCo_y$, $0 < y < 0.5$ 、及び Mn と Ni の比 $(x / (1 - x - y))$ が、 $0.4 \sim 1.1$ の範囲である。

【請求項2】

前記酸化物粉末の重量比が、40 : 60 から 70 : 30 の範囲である請求項1に記載のカソード材料。

【請求項3】

前記酸化物粉末 (a) が、15 μm 以上の D50 を有し、

10

20

前記酸化物粉末 (b) が、 $8 \mu\text{m}$ 未満の D 5 0 を有する請求項 1 に記載のカソード材料。

【請求項 4】

前記酸化物粉末 (a) が、 20 から $30 \mu\text{m}$ の D 5 0 を有し、
前記酸化物粉末 (b) が、 4 から $7 \mu\text{m}$ の D 5 0 を有する請求項 3 に記載のカソード材料。

【請求項 5】

前記酸化物粉末 (b) が、微粒子の凝集体から構成される請求項 1 に記載のカソード材料。

【請求項 6】

90 重量% 以上の前記粉末 (b) が、 1 から $4 \mu\text{m}$ の粒径を有する微粒子の凝集体から構成される請求項 5 に記載のカソード材料。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の前記カソード材料を含むリチウム二次電池。

【請求項 8】

(A) (i) Co 含有前駆体及び (ii) Mn - Ni 含有前駆体を混合する段階、又は (i) Co 含有前駆体、(ii) Mn - Ni 含有前駆体、及び (iii) Li 含有前駆体を混合する段階と、

(B) 酸素含有雰囲気下において 400 から 1050 の温度にて前記混合物を熱処理する段階とを含む請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の前記熱処理された混合物を 20

【請求項 9】

前記熱処理が、空気中において 700 から 1050 の温度にて実行される請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記熱処理が、空気中において 900 から 1000 の温度にて実行される請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記 Co 含有前駆体が、コバルト酸化物、コバルト水酸化物、コバルトオキシ水酸化物、コバルト炭酸塩、コバルト炭酸塩 - 水酸化物、リチウムコバルト酸化物及びこれらのい 30

ずれかの組み合わせから構成される群から選択され；
前記 Mn - Ni 含有前駆体が、混合酸化物、混合水酸化物、混合オキシ水酸化物、混合炭素塩、混合炭酸塩 - 水酸化物、リチウム - 混合遷移金属酸化物及びこれらのいずれかの組み合わせから構成される群から選択され；

前記 Li 含有前駆体が、 Li_2CO_3 である請求項 8 に記載の方法。

【請求項 12】

前記 Co 含有前駆体が、 Co_3O_4 又は LiCoO_2 である請求項 8 に記載の方法。

【請求項 13】

前記 Mn - Ni 含有前駆体が、
化学式 MOOH ($M = \text{Ni}_{1-x-y} \text{Mn}_x \text{Co}_y$: x 、 y 及び z は、前記に定義され 40

たおりである) の化合物、又は
化学式 $\text{Li}_z \text{Ni}_{1-x-y} \text{Mn}_x \text{Co}_y \text{O}_2$ (x 、 y 及び z は、前記に定義されたとおりである) のリチウム - 混合遷移金属酸化物である請求項 8 に記載の方法。

【請求項 14】

前記 Co 含有前駆体が、 $10 \mu\text{m}$ 以上の D 5 0 を有し、

前記 Mn - Ni 含有前駆体が、 $10 \mu\text{m}$ 未満の D 5 0 を有する請求項 8 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池用高性能カソード材料に関する。特に、本発明は、リチウ 50

ムコバルト酸化物粉末 (a) とリチウム金属酸化物粉末 (b) との熱処理された混合物を含むリチウム二次電池用カソード材料に関し、ここで、2つの酸化物粉末の混合比(酸化物粉末(a):酸化物粉末(b))が、30:70から90:10の範囲であり、酸化物粉末(a)が、10 μ m以上の平均粒径(D50)を有するモノリシック(monolithic)粒子であり、酸化物粉末(b)が、10 μ m未満のD50を有する凝集粒子であり、熱処理が、400又はそれ以上の温度にて実行される。

【背景技術】

【0002】

近年、移動無線装置用のエネルギー源として再充電可能な二次電池が広く使用されている。特に、高エネルギー密度、高放電電圧及び優れた出力安定性のため、リチウム二次電池に対する要求が増加している。

10

【0003】

リチウム二次電池は、カソード材料としてのLiCoO₂のような金属酸化物及びアノード材料としての炭素質材料を使用し、アノードとカソードの間に多孔性ポリオレフィンセパレータを堆積し及びLiPF₆のようなリチウム塩を含む非水性電界質に結果として生じる電極アセンブリを含浸することによって製造される。リチウム二次電池用のカソード材料として広く使用されているが、LiCoO₂は、相対的な高価さ、約150mAh/gの低い充電/放電容量、4.3V以上の電圧における結晶構造の不安定性、電解質との反応による発火のリスクのような様々な問題による難点がある。またさらに、LiCoO₂は、製造プロセスにおけるあるパラメータのわずかな変化に応じ、特性が大幅に変動するという欠点による難点がある。特に、プロセスパラメータのある変化が、高電位におけるサイクル特性及び高温ストレージ特性の大幅な変動を引き起こす。

20

【0004】

この点において、高電位における電池の操作を確保するために、LiCoO₂の外部表面を金属(例えば、アルミニウム)でコーティングする方法、及びLiCoO₂に熱処理を施す又はLiCoO₂を他の材料と混合するといった方法が提案されている。しかしながら、このようなカソード材料を使用して製造された二次電池は、高電位における低い安全性を示し、又はそれらが大規模な電池の製品に組み込む際における制限による難点がある。

【0005】

最近、また、二次電池は、ガソリン車及びディーゼル車のような自動車を動かす化石燃料によって生じる大気汚染の問題を解決することが出来る対応策とされる電気自動車(EVs)及びハイブリッド電池自動車(HEVs)用の電源として大きな注目を集めており、将来的に二次電池に対する要求がさらに増加することが予期されている。従って、高電位における電池の安全性及び高温特性と同様に、前述した問題に対する関心も増加している。

30

【0006】

LiCoO₂のこのような問題に対処するための様々な案の1つとして、それぞれのリチウム遷移金属酸化物の1つを使用したカソード材料を作製した際に起こりうる欠点を補うために、カソード材料として2つ以上の異なるリチウム遷移金属酸化物の混合物を使用する技術が提案された。特許文献1に開示されているように、このような混合物状のカソード材料は、通常、それぞれのリチウム遷移金属酸化物を別々に作製し、その後結果として生じる酸化物を混合することによって作製される。それぞれのリチウム遷移金属酸化物は、一般に、あるリチウム化合物と遷移金属化合物を混合し、この混合物を熱処理することによって作製される。

40

【0007】

一方、カソード材料の作製時において、熱処理を含むいくつかの実施例がある。このような熱処理は、カソード材料の表面処理又はカソード材料としての混合物の物理的特性の改良を目的とする。

【0008】

50

例えば、特許文献2は、マンガンイオンの溶解を防ぐために、粒子表面からある深さまでのコバルトイオンの濃度を増加させるための技術を開示しており、これにおいて、ゾル又はゲル状材料を作製するために、リチウム塩、コバルト塩、アルコール及びキレート剤の混合物が加熱され、結果として生じる材料が、 Li_2MnO_4 と混合され、続いて熱処理される。

【0009】

しかしながら、上記の技術は、所望の物理的特性を達成するためプロセスが複雑であり及び結果として二次電池の生産コストが増加するといった避けることのできない欠点を有する。さらに、このような単なる熱処理は、結晶状粒子の物理的特性に有利な効果を示さないため、上記の従来技術のような単なる熱処理だけでは、電池の高電位及び高温特性が所望のレベルにまで改善されないことが確認された。

10

【0010】

加えて、混合物状の従来のカソード材料は、2つの化合物を単純に結合することにより得られる効果をはるかに上回る相乗効果を達成することに制限があるという難点がある。

【特許文献1】韓国特許出願第424638号

【特許文献2】韓国特許出願第315227号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

従って、本発明は、未だ解決されていない上記の課題及び他の技術的課題を解決するためになされたものである。

20

【0012】

本発明の目的は、高電位における優れた安全性及び改善された高温ストレージ特性を有するカソード材料の新規なモルフォロジー、並びにこれを用いたリチウム二次電池を提供することである。

【0013】

本発明の他の目的は、大量生産プロセスにおける LiCoO_2 の特性変動が、主として LiCoO_2 内のリチウム化学ポテンシャルの差異によるものであるという事実を考慮し、リチウムとコバルトの化学量論的組成を所望の範囲に調整するための LiCoO_2 と固体状リチウム緩衝材との同時焼成(c o - f i r i n g)により、プロセスパラメータに影響されない LiCoO_2 を含むリチウム二次電池用のカソード材料を作製する方法を提供することである。

30

【0014】

本発明のさらに他の目的は、個々の原料をそれらの前駆体段階で混合し、カソード材料の調製においてこの混合物を熱処理することにより、 LiCoO_2 と Li_2MO_2 との混合が、それぞれの製造プロセスにおいてそれらの別個の熱処理の後に行われる場合と比較して、生産プロセスの大幅な削減、生産コストの削減、及び優れた特性を達成することが可能であるリチウム二次電池用のカソード材料を作製する方法を提供することである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

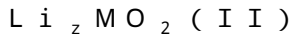
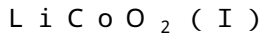
本発明の上記及び他の目的、特徴、並びに他の利点が、添付の図面と併用される以下の詳細な記述から、より明確に理解されるだろう。

40

【0016】

本発明の一側面によると、上記及び他の目的が、以下の化学式Iによって表される酸化物粉末(a)及び以下の化学式IIによって表される酸化物粉末(b)の熱処理された混合物を含むリチウム二次電池用カソード材料の提供により達成されることが出来、ここで、酸化物粉末(a)と酸化物粉末(b)との混合比が、30:70から90:10の範囲であり、酸化物粉末(a)が、10 μm 以上のD50を有するモノリシック粒子であり、酸化物粉末(b)が、10 μm 未満のD50を有する凝集粒子であり、熱処理が、400又はそれ以上の温度にて実行される。

50



ここで、 $0.95 < z < 1.1$; $M = \text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y$ 、 $0 < y < 0.5$ 、及び Mn と Ni の比 ($x / (1 - x - y)$) が、 $0.4 \sim 1.1$ の範囲である。

【0017】

本発明によるカソード材料は、2つ又はそれ以上の材料の熱処理によって生成される混合物であり、従来の技術によって提供されなかった新規なモルフォロジーを示し、優れた高電位安全性及び高温ストレージ特性を有する。

【0018】

上記のように、熱処理された混合物における2つの酸化物粉末の混合比は、30 : 70 から90 : 10の範囲である。酸化物粉末(a)の容量が過度に少ない又は酸化物粉末(b)の容量が過度に多い場合、これは放電容量の減少を引き起こしうる。一方、酸化物粉末(a)の容量が過度に多い又は酸化物粉末(b)の容量が過度に少ない場合、これはカソード材料の生産コストの増加を引き起こしうる。さらに、上記特定の容量範囲(混合比)を外れる場合、高電位安全性及び高温ストレージ特性における所望の改善を達成することが不可能である。さらに好ましくは、(a)と(b)の混合比が、40 : 60 から70 : 30の範囲である。

【0019】

上記に定義されるように、本発明のカソード材料は、特定のモルフォロジーのカソード材料である。

【0020】

第一に、酸化物粉末(a)が、モノリシック構造によって構成され、従って、実質的に内部に多孔性を有さず、 $10 \mu\text{m}$ 以上の粒径を示す。粒径の増加は、結晶状粒子の安定性の改善をもたらす、このような酸化物粉末を含む電池の容易な製造を可能にし、その結果、プロセス効率を高める。

【0021】

通常、カソード材料の粒径が大きい場合、電池内部における電解質との反応のための表面積の減少を引き起こす可能性があり、その結果、高電圧ストレージ特性及びレート特性の大幅な低下を引き起こし、このため、カソード材料の粒径を小さくすることが要求される。小さな粒径を有するカソード材料と比較して、大きな粒径を備えたカソード材料の使用が、優れた高温特性を含む比較的高い構造安定性をもたらす一方、電解質の分解を含む表面反応の減少を引き起こす。

【0022】

しかしながら、酸化物粉末(a)が $10 \mu\text{m}$ 以上の大きな粒径を有する場合でさえも、本発明による熱処理された混合物が、所望のレベルの優れた高電圧ストレージ特性及びレート特性を維持することが、意外にも確認された。

【0023】

このような矛盾する特性が同時に達成されることが出来る理由は、熱処理プロセスの間の化学式Iの酸化物粉末(a)上における、リチウムバッファ材料としての化学式IIの酸化物粉末(b)の緩衝効果により、化学量論的組成を有する LiCoO_2 又は適切なリチウム化学ポテンシャルを有する混合物を得ることが出来るためである。

【0024】

通常、化学量論的 LiCoO_2 ($\text{Li} : \text{Co} = 1 : 1$)におけるLiの容量が、1 : 1よりも高い場合、 LiCoO_2 が、過剰のリチウムを含み且つ大部分が Li_2Co_3 から構成される二次相と共存するだろう。 LiCoO_2 カソード材料内の Li_2Co_3 不純物が、高い温度及び電圧におけるストレージ特性の低下を引き起こすだろう。

【0025】

Liの容量が、1 : 1よりも低い場合、カソード材料が、二価コバルトを含む、すなわち、 LiCoO_2 が、コバルト酸化物(CoO_x)と共存する。リチウム - 不足 LiCoO_2 は、高電圧($> 4.3 \text{V}$)、特に高温において、低いサイクル安定性を示す。コバ

10

20

30

40

50

ルト酸化物相に存在する二価コバルトの高い触媒活性が、 LiCoO_2 の表面上における電解質の望ましくない酸化を促進することが推測される。あるいは、特に高電圧における二価コバルトが、電解質に溶解し、アノード側において沈殿し、これによって、アノード上におけるSEI (solid electrolyte interphase) 層にダメージを与えうる。

【0026】

通常、大量生産された LiCoO_2 は、ややリチウム - 過剰又はリチウム - 不足である。このような製品のリチウム化学ポテンシャルは、常に Li_2Co_3 と平衡する高い値、又は CoO_x と平衡する低い値を有する。従って、大量生産された LiCoO_2 は、化学ポテンシャルの上下間の適切な値 ($\text{Li} : \text{Co}$ のポテンシャル = 1 : 1 組成) を有することが困難である。

10

【0027】

電極材料としての商用の LiCoO_2 の性能特性は、正確な $\text{Li} : \text{Co}$ 比に極めて敏感に依存する。正確な $\text{Li} : \text{Co}$ 比からわずかにそれることにより、リチウム化学ポテンシャルの階段状の変化によって、 LiCoO_2 の特性に甚大な変化が引き起こされる。その結果、ストレージ特性及び高電圧サイクル特性を左右する表面特性も、階段状に急激に変化する。

【0028】

これに関連して、本発明の熱処理された混合物における化学式IIの酸化物粉末 (b) は、好ましくは、リチウム化学ポテンシャルが、リチウム化学量論によって変化せず、リチウム化学量論に対する化学ポテンシャルの勾配の絶対値が、化学式Iの酸化物粉末 (a) のそれよりも極めて小さい材料であり、これにより、リチウムアクセプタ及び/又はリチウムドナーとして機能することが出来るリチウムバッファ材料から構成されうる。

20

【0029】

すなわち、熱処理温度、場合により400 以上の、好ましくは、400 ~ 1050 の温度において、酸化物中の遷移金属カチオンはいまだ移動しないが、酸素は移動性が高くなる (参考までに、リチウムはその温度以下で移動性が高くなる)。ここで、リチウム化学ポテンシャルと酸素ポテンシャルが平衡する。その温度において、バッファが、 Li_2Co_3 不純物の分解によりリチウムを消費することが出来る、又はコバルト酸化物不純物をリチウム化するためにリチウムを放出することが出来る。最終的に、酸化物粉末 (a)、すなわち LiCoO_2 のリチウム化学ポテンシャルが、バッファ材料 (b) のポテンシャルと平衡する。

30

【0030】

この方法において、酸化物粉末 (a) とバッファ材料 (b) の同時焼成が、 LiCoO_2 のリチウムポテンシャルの階段状の急激な変化をなくし、これにより、好ましい範囲内にリチウムポテンシャルを固定する結果となる。次に、最適な化学量論値からのリチウム化学量論のわずかな狂いは、リチウム化学ポテンシャルのわずかな変化を引き起こすだけであり、結果として、表面特性が、最適からわずかに散らばるだけであり、通常、組成の変化に影響されない、よりしっかりとした材料が得られる。

【0031】

その一方で、酸化物粉末 (b) が、内部に多孔性を提供する凝集構造、すなわち、微粉化した粉末の凝集形状を有する。このような凝集粒子構造は、電界質との反応のための最大表面積を提供することにより、カソードの改善された可逆容量と同時に、高レート特性を発揮することが出来る。

40

【0032】

例えば、酸化物粉末 (a) は、10 μm 以上、好ましくは15 μm 以上のD50を有するポテト状モノリシック粒子である。特に、ポリマー電池において酸化物粉末 (a) を含むカソード材料を使用することが望ましい場合、15 から20 μm のD50がさらに好ましい。円筒形又は角形電池において酸化物粉末 (a) を使用する場合には、20 から30 μm のD50がさらに好ましい。

50

【0033】

凝集構造を有する酸化物粉末 (b) は、 $1\ \mu\text{m}$ から $5\ \mu\text{m}$ のサイズを有する微粒子の凝集体である。粉末 (b) の D50 は、 $10\ \mu\text{m}$ 未満、好ましくは $8\ \mu\text{m}$ 未満、さらに好ましくは 4 から $7\ \mu\text{m}$ の範囲である。特に好ましくは、粉末 (b) の 90% 以上が、 1 から $4\ \mu\text{m}$ の粒径 (D50) を有する微粒子の凝集体から構成されうる。

【0034】

上記のような特定のモルフォロジー及び関連性のあるリチウム化学ポテンシャルの改良により、本発明によるカソード材料は、酸化物粉末 (a) と (b) の単なる混合物によって得られるそれらの特性と比較し、物理的特性において重要な相違点を示す。また、以下に説明される実施例及び比較例を通して、これらの事実を、容易に確認することが出来る。

10

【0035】

本発明の他の側面によると、リチウム二次電池用のカソード材料を作製する方法が提供される。

【0036】

具体的には、Co 含有前駆体、Mn - Ni 含有前駆体、任意の Li 含有前駆体を混合し、及び酸素含有雰囲気下において 400 以上の温度にてこの混合物を熱処理することによって、カソード材料を作製することが出来る。

【0037】

本発明の方法は、従来技術において示されるような表面コーティングプロセスなしに、原料の混合及び熱処理プロセスによって、又は、必要ならば、原材料を混合し、続いて、カソード材料を同時に作製するための混合物の単一の熱処理によって、カソード材料として 2 つ又はそれ以上のリチウム遷移金属酸化物の混合物を作製することにより、生産プロセスの大幅な削減及び生産コストの削減を達成することが出来る。さらに、上記のような特定のモルフォロジー及びリチウム化学ポテンシャルの関連性のある改良により、このようにして得られた熱処理された混合物は、優れた高電位安全性及び高温ストレージ特性を示す。

20

【0038】

好ましくは、熱処理が、 400 から 1050 の温度にて実行されてよい。熱処理温度が極端に低い場合、前駆体間の反応が十分に進まない結果となる可能性があり、この結果、大量の未反応材料が残り、均質に熱処理された混合物を作製することが不可能である。一方、熱処理温度が極端に高い場合、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のための結晶構造の望ましくない破壊を引き起こす可能性がある。

30

【0039】

さらに好ましくは、熱処理が、大気雰囲気下において 700 から 1050 の温度にて実行されてよい。従って、特定の条件を形成するための高価な装置を必要としない。特に好ましい熱処理温度は、 900 から 1000 の範囲である。

【0040】

制限されるものではないが、Co 含有前駆体の例には、コバルト酸化物、コバルト水酸化物、コバルトオキソ水酸化物、コバルト炭酸塩、コバルト炭酸塩 - 水酸化物、及びリチウムコバルト酸化物を含んでよい。これらの材料は、単一で又はそれらのいずれかの組み合わせで使用されてよい。 Co_3O_4 及び LiCoO_2 が特に好ましい。

40

【0041】

制限されるものではないが、Mn - Ni 含有前駆体の例には、混合酸化物、混合水酸化物、混合オキソ水酸化物、混合炭素塩、混合炭酸塩 - 水酸化物、及びマンガンとニッケルの混合リチウム遷移金属酸化物を含んでよい。これらの材料は、単一で又はそれらのいずれかの組み合わせで使用されてよい。化学式 MOOH ($\text{M} = \text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y$: x 、 y 及び z は、上記に定義されたとおりである) の混合水酸化物及び化学式 $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (x 、 y 及び z は、上記に定義されたとおりである) のリチウム - 混合遷移金属酸化物が特に好ましい。

50

【0042】

これに制限されるものではないが、Li含有前駆体の典型例は、 LiCO_3 でよい。従って、他のLi含有前駆体材料が、単一で又はそれらのいずれの組み合わせで使用されてよい。

【0043】

上記のように、Co含有前駆体として、 $10\ \mu\text{m}$ 以上の粒径を有する材料が使用されてよい。 LiCoO_2 が、Co含有前駆体として直接的に使用される場合、 LiCoO_2 は、熱処理により発生した反応によってわずかに増加したサイズを有する酸化物粉末(a)に変わる。従って、8から $9\ \mu\text{m}$ のD50を有する LiCoO_2 を使用することが好ましい。一方、Mn-Ni含有前駆体は、熱処理により発生した反応によって凝集構造に変わる。 $10\ \mu\text{m}$ 未満のD50を有するMn-Ni含有前駆体材料を使用することが好ましい。

10

【0044】

Co含有前駆体として、 LiCoO_2 が使用されてもよい。この場合、モノリシック LiCoO_2 と化学式 $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 0.5$ 、及びMnとNiの比($x / (1 - x - y)$))が、 $0.4 \sim 1.1$ の範囲である。)の組成を有するMn-Ni含有前駆体とを混合し、及び結果として生じる混合物を上記の熱処理プロセスにさらすことにより、カソード材料を作製することが可能である。

【0045】

本発明のさらなる側面によると、カソード材料として上記の熱処理された混合物を含むリチウム二次電池が提供される。通常、リチウム二次電池は、カソード、アノード、それらの間に配置されたセパレータ、及びリチウム含有非水性電解質から構成される。

20

【0046】

例えば、カソードは、上記カソード材料の混合物、導電体及びバインダーをカソード電流コレクタに適用し、続いて、乾燥及び加圧することによって製造される。必要ならば、上記混合物にフィラーをさらに加えてよい。

【0047】

カソード電流コレクタは、通常、3から $500\ \mu\text{m}$ の厚さを有するように製造される。製造された電池において化学変化を引き起こすことなく高伝導性を有する限り、カソード電流コレクタ用の材料に特に制限はない。カソード電流コレクタ用の材料の例としては、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼結した炭素、及び炭素、ニッケル、チタン又は銀を用いて表面処理されたアルミニウム又はステンレス鋼が挙げられうる。カソード材料との接着性を高めるために、電流コレクタは、その表面上に細かな凹凸を有するように製造されてよい。さらに、電流コレクタは、フィルム、シート、ホイール、ネット、多孔性構造、発泡体及び不織布を含む様々な形状を成してよい。

30

【0048】

通常、カソード材料を含む混合物の総重量に基づき、1から50重量%の量の導電体に加えらる。製造された電池において化学変化を引き起こすことなく適切な伝導性を有する限り、導電体に特に制限はない。導電体の例として、天然又は人造黒鉛のような黒鉛；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、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、サーマルブラックのようなカーボンブラック；炭素繊維及び金属繊維のような導電繊維；フッ化炭素粉末、アルミニウム粉末及びニッケル粉末のような金属粉末；酸化亜鉛及びチタン酸カリウムのような導電性ウイスカ(wiskers)；酸化チタンのような導電性金属酸化物；及びポリフェニレン誘電体を含む導電体。挙げられうる。

40

【0049】

バインダーは、電極材料と導電体との結合、及び電流コレクタとの結合を補助する成分である。通常、カソード材料を含む混合物の総重量に基づき、1から50重量%の量のバインダーが加えられる。バインダーの例としては、フッ化ビニリデン樹脂、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース(CMC)、でんぷん、ヒドロキシプロピルセル

50

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）、スルホン酸化したEPDM、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム及び様々なコポリマーが挙げられうる。

【0050】

フィラーは、カソードの膨張を抑制するために使用される任意の材料である。製造された電池において化学変化を引き起こすことなく、且つ繊維質の材料である限り、フィラーに特に制限はない。フィラーの例としては、ポリエチレン及びポリプロピレンのようなオレフィンポリマー；並びにガラス繊維及び炭素繊維のような繊維質の材料が使用されうる。

10

【0051】

アノードは、アノード材料をアノード電流コレクタに適応し、続いて、乾燥することにより製造される。必要ならば、上記のような他の成分がさらに含まれてもよい。

【0052】

通常、アノード電流コレクタは、3から500 μ mの厚さを有するように製造される。製造された電池において化学変化を引き起こすことなく適切な伝導性を有する限り、アノード電流コレクタ用の材料に特に制限はない。アノード電流コレクタ用の材料の例としては、銅；ステンレス鋼；アルミニウム；ニッケル；チタン；焼結した炭素；炭素、ニッケル、チタン又は銀を用いて表面処理された銅又はステンレス鋼；及びアルミニウム-カドミウム合金が挙げられうる。カソード電流コレクタと同様に、アノード材料との接着性を高めるために、アノード電流コレクタは、その表面上に細かな凹凸を形成するように処理されてもよい。さらに、アノード電流コレクタは、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔性構造、発泡体及び不織布を含む様々な形状で使用されてよい。

20

【0053】

本発明にて利用可能なアノード材料の例として、非-黒鉛化炭素及び黒鉛ベースの炭素のような炭素； $Li_xFe_2O_3$ ($0 < x < 1$)、 Li_xWO_2 ($0 < x < 1$)及び $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$ ($Me: Mn, Fe, Pb$ 又は Ge ； $Me': Al, B, P, Si$ 、元素周期表のI族、II族及びIII族の元素、又はハロゲン； $0 < x < 1$ ； $1 < y < 3$ ；及び $1 < z < 8$)のような複合酸化物；リチウム金属；リチウム合金；シリコンベース合金；スズベース合金； SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 GeO 、 GeO_2 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 及び Bi_2O_5 のような金属酸化物；ポリアセチレンのような導電性ポリマー；及びLi-Co-Niベース材料が挙げられうる。

30

【0054】

リチウム含有非水性電界質は、非水性電解質とリチウム塩から構成される。

【0055】

本発明にて使用することが出来る非水性電界質として、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、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、ガンマブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロキシフラン（Franc）、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、メチルアセテート、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及びプロピオン酸エチルのような非プロトン性有機溶媒が挙げられうる。

40

【0056】

リチウム塩は、上記の非水性電解質に容易に溶解する材料であり、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

50

Li_3SO_3 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、テトラフェニルホウ酸リチウム及びイミドを含んでよい。

【0057】

必要に応じて、非水性電解質として、有機固体電解質又は無機固体電解質が利用されてもよい。

【0058】

本発明にて利用される有機固体電界質の例として、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、ポリアジティションリシン、ポリエステルサルファイド、ポリビニルアルコール、ポリビニリデンフルオリド、及びイオン解離基を含むポリマーが挙げられうる。

10

【0059】

本発明にて利用される無機固体電界質の例として、窒化物、ハロゲン化合物及び 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 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 及び $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ のようなリチウムの硫酸塩が挙げられうる。

【0060】

さらに、充電/放電特性及び難燃性を改善するために、例えば、ピリジン、トリエチルフォスファイト(*triethylphosphite*)、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、ヘキサフォスフォリクトリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、*N*-置換オキサゾリジノン、*N,N*-置換イミダゾリドン、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、アルミニウム三塩化物等が、非水性電解質に加えられてよい。必要ならば、不燃性を与えるために、非水性電解質は、四塩化炭素及び三フッ化エチレンのようなハロゲン含有溶媒をさらに含んでよい。さらに、高温ストレージ特性を改善するために、非水性電解質は、二酸化炭素ガスをさらに含んでよい。

20

【0061】

<実施例>

ここから、以下の実施例を参照し、本発明がさらに詳細に記述されるだろう。これらの実施例は、本発明を説明するためにのみ提供され、本発明の範囲及び精神を制限するものとして解釈されるべきではない。

30

【0062】

<実施例1>

Co_3O_4 、化学式 MOOH ($\text{M} = \text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) の繊維金属オキソ水酸化物、及び Li_2CO_3 が反応混合物を作製するために混合された。反応成分の混合比が、最終生成物である Li_2CO_3 中の Li に対し、反応剤である Co_3O_4 及び MOOH 前駆体中の遷移金属全体が1.01:1のモル分率に設定された。使用された Co_3O_4 は、最終生成品 LiCoO_2 粒子のモノリシック構造と同じような構造及び LiCoO_2 のそれよりもわずかに小さなD50値(10から20%小さい)を有する材料であった。使用された MOOH は、多孔性粒子から構成され及び3から8 μm の粒径を有する材料であり、ここで、少なくとも50%(v/v)の割合がほぼ球形粒子であった。結果として得られた混合物が、大気圧下において1000で24時間の間熱処理された。

40

【0063】

結果として、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ の組成を有する LiCoO_2 と LiMO_2 の熱処理された混合物が得られた(LiCoO_2 : LiMO_2 の重量比 = 50 : 50)。 LiCoO_2 が、約15から20 μm のD50を有するモノリシック粒子として得られた。 LiMO_2 が、約1から2 μm の粒径を備えた微粒子の凝集体に対応する、約5から8 μm のD50を有する粒子として得られた。

【0064】

50

< 実施例 2 >

混合物中における LiCoO_2 と LiMO_2 の重量比が 80 : 20 であったことを除き、実施例 1 と同じ方法で、熱処理された混合物が作製された。

【 0065 】

< 実施例 3 >

オキソ水酸化物の遷移金属組成が、 $\text{Ni}_{0.533}\text{Mn}_{0.267}\text{Co}_{0.2}$ であり、熱処理温度が 920 以下であり、反応の間、ポンプによって空気が反応容器内に送り込まれたことを除き、実施例 1 と同じ方法で、熱処理された混合物が作製された。

【 0066 】

< 実施例 4 >

混合物中における LiCoO_2 と LiMO_2 の重量比が 70 : 30 であったことを除き、実施例 3 と同じ方法で、熱処理された混合物が作製された。

【 0067 】

< 実施例 5 >

30 μm の D50 を有する CoCO_3 が、Co 含有前駆体として使用され、 LiCoO_2 と LiMO_2 の重量比が 70 : 30 であったことを除き、実施例 3 と同じ方法で、熱処理された混合物が作製された。

【 0068 】

< 実施例 6 >

15 から 20 μm の D50 を有するモノリシック LiCoO_2 が、Co 含有前駆体として使用され、 MOOH ($M = \text{Ni}_{0.533}\text{Mn}_{0.267}\text{Co}_{0.2}$) が、Mn - Ni 含有前駆体として使用された。 MOOH は、わずかに多孔性粒子であり、それらの少なくとも 50% (v/v) の割合が、3 から 8 μm の粒径を有するほぼ球形の粒子から構成された。反応成分の混合比が、 Li_2CO_3 中の Li に対し、 MOOH 前駆体中の遷移金属全体が 1.01 : 1 のモル分率に設定された。熱処理が、920 で 24 時間の間、実行された。結果として、1 : 1 の重量比である LiCoO_2 と LiMO_2 の熱処理された混合物が得られた。

【 0069 】

< 実施例 7 >

MOOH ($M = \text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$) が使用され、熱処理が、1000 で 24 時間の間、実行されたことを除き、実施例 6 と同じ方法で、約 7 : 3 の重量比である LiCoO_2 と LiMO_2 の熱処理された混合物が作製された。

【 0070 】

< 実施例 8 >

15 から 20 μm の D50 を有するモノリシック LiCoO_2 が、Co 含有前駆体として使用され、5 から 8 μm の D50 を有する LiMO_2 ($M = \text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$) が、Mn - Ni 含有前駆体として使用された。 LiMO_2 が、低い内部多孔性を有し、約 2 μm の粒径を有する微粒子の凝集体から構成された。熱処理が、850 で 10 時間の間、実行された。結果として、90 : 10 の重量比である LiCoO_2 と LiMO_2 の熱処理された混合物が得られた。

【 0071 】

< 実施例 9 >

MOOH ($M = \text{Ni}_{0.533}\text{Mn}_{0.267}\text{Co}_{0.2}$) が使用され、熱処理が、800 で 10 時間の間、実行されたことを除き、実施例 6 と同じ方法で、約 50 : 50 の重量比である LiCoO_2 と LiMO_2 の熱処理された混合物が、作製された。

【 0072 】

< 実施例 10 >

3.6 kg の安価な LiCoO_2 (低価格生産業者から入手することが出来る) と 400 g の商用 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ が、スローボールローリングによって混合され、続いて、空気中において 900 で 10 時間の間、共焼結された。

10

20

30

40

50

【0073】

図1は、Co含有前駆体として使用された LiCoO_2 及び熱処理された混合物のFESSEM顕微鏡写真を示す。図1に示すように、熱処理された混合物のモルフォロジーは、前駆体のそれと全く同じであった。具体的には、 LiCoO_2 粉末がモノリシック構造から構成され、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 粉末が凝集構造から構成された。 LiCoO_2 と $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ は、まだ分離された粒子であり、凝集体に焼結されていなかった。しかしながら、図1において点線の円によって示されるように、大多数の $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 粒子が、 LiCoO_2 粒子の表面と密接していることが確認でき、従って、高温熱処理が発生していることを示した。

10

【0074】

混合物の高温熱処理に関し、900の温度は、リチウムと酸素の化学ポテンシャルを早く平衡させるために十分なほど高い。従って、 LiCoO_2 のリチウムポテンシャルが、コバルト酸化物と共存する LiCoO_2 の最小値よりも高く、 Li_2CO_3 と共存する LiCoO_2 の最大値よりも低い範囲に固定される。さらに、 LiCoO_2 には、基本的に、コバルト酸化物又は Li_2CO_3 不純物が存在しなかった。これらの不純物がないことが、pH滴定により確認された。

【0075】

<比較例1>

90:10の重量比である LiCoO_2 と $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ の非熱処理された混合物が、実施例8と同じ方法で作製された。結果として得られた混合物を分析することにより、図1の点線の円によって示される領域に見られたような密接した構造が存在しないことが確認され、これは、両方の成分の単なる混合状態の存在を示した。

20

【0076】

<実験例1>

本発明における熱処理の効果を確認するために、実施例1、6及び8において作製された熱処理された混合物並びに比較例1において作製された単なる混合物の電気化学的特性を測定した。以下表1に結果をまとめる。

【0077】

30

【表1】

サンプル	容量 (mAh/g) at C/5, 4.5V, 50°C	容量損失 (% / 100サイクル)	
		4.5V 25°C	4.5V 50°C
実施例1	185	6.4%	15%
実施例6	187	3.2%	10%
実施例8	187	2.0%	6%
比較例1	190	12%	31%

<表1>

表 1 の結果から見て分かるように、本発明の様々な熱処理された混合物（実施例 1、6 及び 8）が、高電圧において高いサイクル安定性を示したが、一方、熱処理されていない LiCoO_2 と $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ の単なる混合物（比較例 1）は、高電圧において高いサイクル安定性を達成するのに十分ではなかった。

【0079】

< 実験例 2 >

カソード材料として実施例 8 において作製された熱処理された混合物のサンプルを使用し、カソードが、作製された。次に、コイン電池（Li 金属アノードを備えた）が作製され、4.4 V 及び 4.5 V 並びに 25 及び 50 にて試験された。図 2 及び以下の表 2 に、電池の性能特性に対して得られた結果をまとめる。

【0080】

【表2】

サンプル (Li:Mターゲット)	容量 (mAh/g) at C/5		容量損失 %/100サイクル	
	4.4V 25°C	4.5V 50°C	4.4V 50°C	4.5V 50°C
実施例8の電池	171	187	2.5%	2.0% 6%

<表2>

表 2 及び図 2 に与えられた結果から、実施例 8 の熱処理された混合物サンプル（好ましい範囲に固定されたリチウム化学ポテンシャルを有する LiCoO_2 ）が、高電圧におけるサイクル特性を改善したことが分かる。

【0082】

< 比較例 2 >

カソード材料として安価な LiCoO_2 を使用したことを除き、実験例 2 と同じ方法でコイン電池が作製され、同じ条件下において試験された。この例において使用された LiCoO_2 は、実施例 8 における前駆体として使用されたものと同じ製品であった。安価な LiCoO_2 粉末が、実施例 8 の熱処理された混合物と同じ熱処理過程を経るよう 900 に加熱され、冷却された。しかしながら、上記の比較用サンプルは、リチウムバッファの作用によるリチウム化学ポテンシャルの平衡を達成するための処理にさらされなかった。

10

【0083】

図 3 に示すように、比較用サンプルは、熱処理を通して優れた安定性を示したが、熱処理された混合物（図 2 及び 3 を参照）のそれよりも低かった。

【0084】

さらに、比較用サンプルは、4.5 V、50 及び 4.5 V、25 において大幅な容量の減少（C/10 データを参照）、及びさらなるインピーダンスの上昇（C/1 の電圧降下を参照）を示すことがわかる。

【0085】

< 実験例 3 >

商用のサイズのポリマー電池（厚さ 3.6 mm）が、パイロットプラント規模に作製された。このポリマー電池は、95 重量%の熱処理された混合物（実施例 8 において作製された）、2.5 重量%の PVdF バインダー及び 2.5 重量%の導電体（Super P）から構成される、15 マイクロメートルのアルミニウムホイル上の両側にコーティングされたカソードを含む。アノード材料は、商用の MCMB（メソカーボンマイクロビーズ）であった。標準的な商用の電解質（過充填添加物を含まない）が使用された。アノード装填物が、4.4 V のセル電圧において平衡化された電池を達成するように選択された（アノード容量 = Li / Li^+ に対する 4.45 V に充電されたカソード容量）。

20

【0086】

ポリマー電池を、400 サイクル循環させた（充電レート 0.6 C、放電レート 1 C、1 C = 800 mA）。緩やかな充電/放電レート（0.2 C）が適応された間の、それぞれの 100 回目のサイクルは、“容量検査” サイクルとされた。この電池を、3.0 - 4.2 V、3.0 - 4.3 V、4.0 - 3.5 V 又は 3.0 - 4.35 V で充放電させた。サイクル温度は、23 又は 45 であった。頻繁に、長期サイクルにおける厚さの増加が検査された。さらに、1000 Hz でのインピーダンス測定により、耐性の改善が検査された。

30

【0087】

図 4 は、4.2、4.3 及び 4.35 V における 23 及び 45 でのサイクル安定性の測定結果を示す。4.35 V の高いセル電圧、及び 45 の高温においてさえも、大幅にインピーダンスが上昇することなく、極めて高いサイクル安定性が観察された。

40

【0088】

さらに重要なことは、23 において、全ての電圧に対し同様なレートの容量損失が得られ、さらに、C/1 及び C/5 レートにおける容量損失が、同様なパターンに発展した。45 においても同様に、全ての電圧に対して同様な挙動の容量損失が観察された。従って、セル電圧の増加は、カソード材料の劣化を引き起こさないと結論付けることが出来る。

【0089】

以下の表 3 に、得られた結果をまとめる。

【0090】

50

【表 3】

＜表3＞

			サイクル 100	サイクル 200	サイクル 300	サイクル 400
厚さ (mm) 2つの それぞれの セル	23℃	4.2V	3.474/3.486	3.484/3.495	3.479/3.516	3.475/3.509
		4.3V	3.519/3.536	3.522/3.533	3.549/3.554	3.562/3.561
		4.35V	3.563/3.567	3.599/3.624	3.617/3.604	3.628/3.60
	45℃	4.2V	3.538/3.548	3.558/3.578	3.571/3.584	3.612/3.637
		4.3V	3.611/3.610	データなし	3.650/3.648	3.671/3.670
		4.35V	3.607/3.626	データなし	3.653/3.658	3.689/3.662
インピーダンス 1 kHz mΩ	23℃	4.2V	19.6/19.7	20.2/20.5	21.2/21.3	22.1/22.9
		4.3V	20.8/20.3	22.2/22.0	26.8/26.4	24.8/24.6
		4.35V	データなし	22.9/22.8	25.1/24.5	25.0/24.6
mΩ 2つの それぞれの セル	45℃	4.2V	22.1/22.8	25.8/26.3	29.0/29.8	31.1/32.3
		4.3V	24.6/25.1	データなし	33.4/34	37.4/37.8
		4.35V	25.3/25.6	データなし	35.8/36.3	38.1/39.7

10

20

【0091】

好ましい範囲内に固定されたりチウム化学ポテンシャルを備えた改良された LiCoO_2 が、高温（45℃）においてさえ、高電圧（ Li/Li^+ に対する少なくとも 4.4 V 以下の）における改善された優れた安定性を有することが、得られた結果から明確に裏づけられる。

【0092】

＜実験例 4＞

実験例 3 と同じ方法で作製されたポリマー電池が、4.2、4.3 又は 4.35 V に充電された。充電した後、電池が温度室内に配置され、1 時間にわたって温度を 90 度に上昇させた。電池が、4 時間の間 90℃ に保持され、その後、1 時間にわたって温度を室温に下げた。温度プロフィールの間、電池の厚さが、機械的に測定された。試験の前後において、電池容量が、C/1 及び C/5 レートにおいて測定された。

30

【0093】

調査された充電電圧のいずれにおいても、大幅ではない厚さの増加が観察された。また、ストレージ電圧の増加に伴い、リカバリー割合が減少しなかった。セル電圧の増加は、カソードの劣化を引き起こさないと結論付けることが出来る。

【0094】

以下の表 4 に結果をまとめる。

【0095】

40

【表 4】

	増加厚さ (μm)	前 (mAh)		後 (mAh)		リカバリ (%)	
		1C	0.2C	1C	0.2C	1C	0.2C
4.2V	< 40	709	715	673	681	94.9	95.3
4.3V	< 30	773	779	739	752	95.7	96.5
4.35V	< 0	795	801	764	779	96.2	97.2

<表 4>

表4から見て分かるように、好ましい範囲内に固定されたリチウム化学ポテンシャルを備えた改良された LiCoO_2 が、高電圧(Li/Li^+ に対する少なくとも4.4V以下の)における改善された優れたストレージ特性を有することが、得られた結果から明確に裏づけられる。

【0097】

<比較例3>

カソード材料として安価な LiCoO_2 を使用したことを除き、ポリマー電池が、実験例3と同じ方法で作製され、実験例3及び4と同じ条件下にて試験された。しかしながら、電池は、 $>4.3\text{V}$ において極めて劣る安定性を常に示し、90 ストレージ試験の間、大きな膨張を常に示した。

10

【0098】

標準的な商用の LiCoO_2 を備えた電池は、4.2 - 4.25Vにおいて順調なサイクルを示すが、4.3 - 4.35Vにおいて、容量差の大きな上昇(インピーダンス上昇)と同時に、容量損失の割合の増加が観察された。この挙動は、 Li/Li^+ に対する4.3V超の電圧における LiCoO_2 のサイクル安定性の欠如によって引き起こされた。

【産業上の利用可能性】

【0099】

上記から明らかのように、本発明のカソード材料は、特定のモルフォロジー及びリチウム化学ポテンシャルの関連性のある改良を備えた熱処理された混合物であり、優れた高電位安定性及び改善された高温ストレージ特性を示す。さらに、本発明は、個々の原料をそれらの前駆体段階において混合し、続いて、熱処理することによって、生産プロセス及び生産コストの大幅な削減を可能にする。

20

【0100】

説明を目的とし、本発明の好ましい実施形態が開示されたが、当業者は、添付の特許請求の範囲に開示されるような本発明の範囲及び精神から外れることなく、様々な改良、追加及び置換が可能であることを理解するだろう。

【図面の簡単な説明】

【0101】

【図1】本発明による、実施例10においてCo含有前駆体として使用された LiCoO_2 及び熱処理された混合物を示すFESEM(Field Emission Scanning Electron Microscope)画像である。

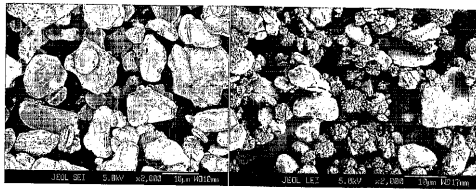
30

【図2】本発明による、カソード材料として熱処理された混合物を使用した実験例2におけるコイン電池のサイクル安定性を示すグラフである。

【図3】カソード材料として安価な LiCoO_2 を使用した比較例2におけるコイン電池のサイクル安定性を示すグラフである。

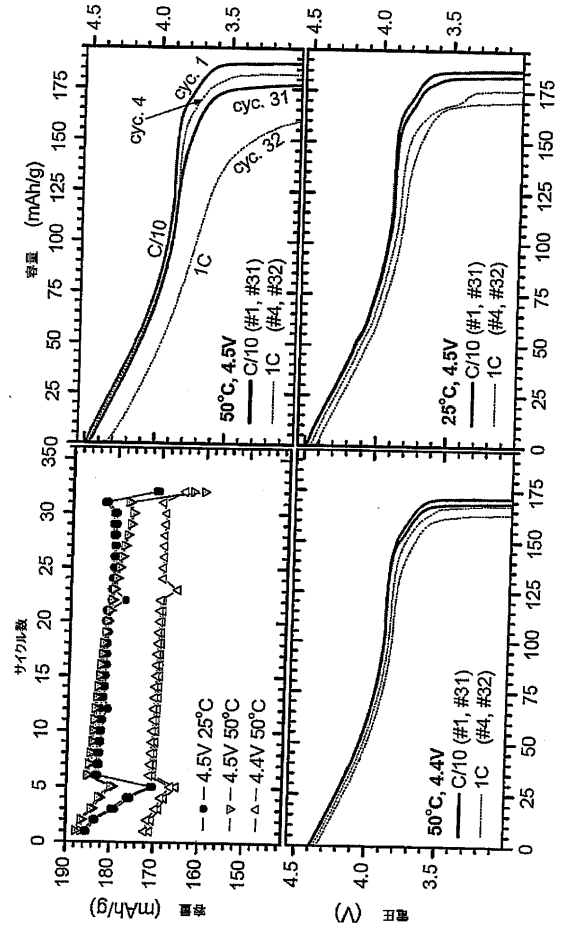
【図4】本発明による、カソード材料として熱処理された混合物を使用した実験例3におけるポリマー電池のサイクル安定性を示すグラフである(23、45、1Cレート(放電) - 0.6Cレート(充電)、3.0V~4.2V、3.0V~4.3V、3.0V~4.35V、及び3.0V~4.4V、400サイクル)。

【 図 1 】

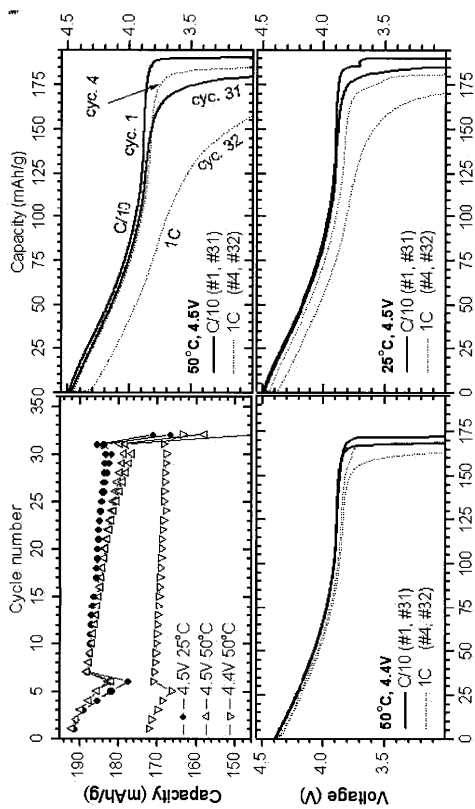


[Fig. 1]

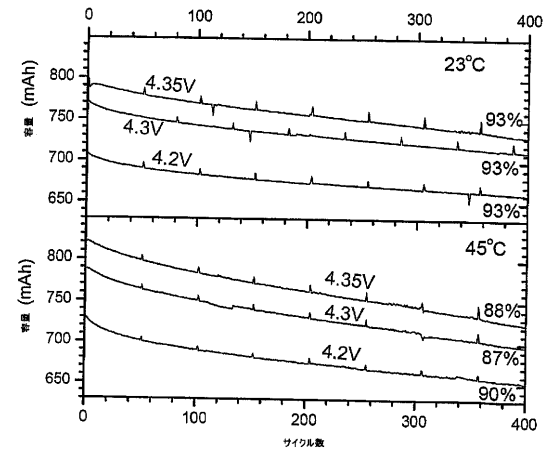
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (72)発明者 ホン - キュ・パク
大韓民国・デジョン・305 - 325・ユソン - グ・ノウ - ドン・(番地なし)・ソングリマウル・3 - ダンジ・アパート・301 - 1306
- (72)発明者 スン・シク・シン
大韓民国・デジョン・305 - 308・ユソン - グ・ジャンデ - ドン・(番地なし)・ワールドカップ・ファミリー・アパート・103 - 1002
- (72)発明者 シンヤン・パク
大韓民国・デジョン・305 - 340・ユソン - グ・ドリヨン - ドン・エルジー・ケム・サウォン・アパート・シンヨリップ・201
- (72)発明者 ヘユン・チャ
大韓民国・デジョン・302 - 120・ソ - グ・ダウンサン - ドン・921・ジェウン・リデセウテル・1317

審査官 壺内 信吾

- (56)参考文献 国際公開第2005/064715(WO, A1)
特開2007 - 048711(JP, A)
特開2006 - 331943(JP, A)
特開2006 - 228733(JP, A)
特開平09 - 035715(JP, A)
特表2007 - 517368(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01G25/00 - 47/00, 49/10 - 99/00
H01M4/00 - 4/62