

(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2010-517238

(P2010-517238A)

(43) 公表日 平成22年5月20日 (2010.5.20)

(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	5 H O 2 9
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 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58 1 O 1	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 E	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2009-547163 (P2009-547163)	(71) 出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国・ソウル・150-721・ヤン グデウングボグ・ヨイドードング・20
(86) (22) 出願日	平成20年1月16日 (2008.1.16)		
(85) 翻訳文提出日	平成21年6月24日 (2009.6.24)		
(86) 国際出願番号	PCT/KR2008/000275		
(87) 国際公開番号	W02008/091074		
(87) 国際公開日	平成20年7月31日 (2008.7.31)	(74) 代理人	100075812 弁理士 吉武 賢次
(31) 優先権主張番号	10-2007-0007406	(74) 代理人	100091487 弁理士 中村 行孝
(32) 優先日	平成19年1月24日 (2007.1.24)	(74) 代理人	100094640 弁理士 紺野 昭男
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100107342 弁理士 横田 修孝
		(74) 代理人	100109841 弁理士 堅田 健史
		最終頁に続く	

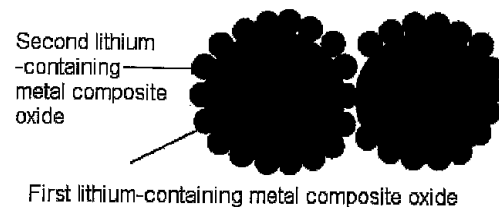
(54) 【発明の名称】 安全性に優れた二次電池

(57) 【要約】

本発明は、リチウム対電位 (Li / Li^+) 及び抵抗が互いに異なる2種以上のリチウム含有金属複合酸化物を含む正極であって、前記正極は、(a) 第1のリチウム含有金属複合酸化物；及び、(b) 前記第1のリチウム含有金属複合酸化物より抵抗が高くて、リチウム対電位 (Li / Li^+) が低い第2のリチウム含有金属複合酸化物を含むことを特徴とする正極、並びに、前記正極を備える二次電池を提供する。

本発明では、電位差及び抵抗差を同時に有する2種以上の正極活物質が混用された正極を用いることで、電池の内部短絡時の瞬間的な多量の電流通電現象を最小化でき、電池の熱蓄積の減少により電池の安全性を向上させることができる。

FIG. 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極であって、

リチウム対電位 (Li / Li^+) 及び抵抗が互いに異なる 2 種以上のリチウム含有金属複合酸化物を含んでなり、

前記正極が、

(a) 第 1 のリチウム含有金属複合酸化物と；及び、

(b) 前記第 1 のリチウム含有金属複合酸化物より抵抗が高くて、リチウム対電位 (Li / Li^+) が低い第 2 のリチウム含有金属複合酸化物を含んでなることを特徴とする、正極。

10

【請求項 2】

前記第 1 のリチウム含有金属複合酸化物のリチウム対電位 (Li / Li^+) が 3.7 V 以上であり、

第 2 のリチウム含有金属複合酸化物のリチウム対電位が 3.7 V 未満であることを特徴とする、請求項 1 に記載の正極。

【請求項 3】

第 1 のリチウム含有金属複合酸化物及び第 2 のリチウム含有金属複合酸化物のリチウム対電位 (Li / Li^+) の差 (P) が、 $0.3 \text{ V} < P < 5 \text{ V}$ であることを特徴とする、請求項 1 に記載の正極。

【請求項 4】

前記第 1 のリチウム含有金属複合酸化物及び第 2 のリチウム含有金属複合酸化物の電気伝導度が、 $10^{-1} \sim 10^{-7}$ であることを特徴とする、請求項 1 に記載の正極。

20

【請求項 5】

前記第 2 のリチウム含有金属複合酸化物が、表面の一部又は全部に伝導性物質でコーティングされていることを特徴とする、請求項 1 に記載の正極。

【請求項 6】

前記伝導性物質が、炭素材であることを特徴とする、請求項 5 に記載の正極。

【請求項 7】

前記正極内の第 1 のリチウム含有金属複合酸化物及び第 2 のリチウム含有金属複合酸化物が均一に混合されてなり、

第 2 のリチウム含有金属複合酸化物粒子が第 1 のリチウム含有金属複合酸化物の表面をカバーする構造であることを特徴とする、請求項 1 に記載の正極。

30

【請求項 8】

前記第 1 のリチウム含有金属複合酸化物及び第 2 のリチウム含有金属複合酸化物の重量比が、 $70 \sim 95 : 5 \sim 30$ であることを特徴とする、請求項 1 に記載の正極。

【請求項 9】

前記第 1 のリチウム含有金属複合酸化物粒子の粒径が $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、

第 2 のリチウム含有金属複合酸化物粒子の粒径が $50 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項 1 に記載の正極。

【請求項 10】

前記第 1 のリチウム含有金属複合酸化物粒子の比表面積が $0.01 \sim 0.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、

第 2 のリチウム含有金属複合酸化物粒子の比表面積が $0.5 \sim 30 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることを特徴とする、請求項 1 に記載の正極。

40

【請求項 11】

前記第 1 のリチウム含有金属複合酸化物が、 LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}, \text{Cr}, \text{V}$)、 LiMO_4 ($M = \text{CoMn}, \text{NiV}, \text{CoV}, \text{CoP}, \text{MnP}, \text{NiP}, \text{Mn}_2$) から選ばれる 1 種以上であり、

第 2 のリチウム含有金属複合酸化物が、 LiMO_4 ($M = \text{V}_2, \text{FeP}$)、 LiMO_2 ($M = \text{Mn}, \text{Mo}, \text{W}$)、 $\text{LiV}_6\text{O}_{13}$ 、 LiTiS_2 、 LiWO_2 から選ばれる 1 種以

50

上であることを特徴する、請求項 1 に記載の正極。

【請求項 1 2】

正極、負極、電解質及び分離膜を備えてなる二次電池であって、
前記正極が請求項 1 ~ 請求項 1 1 の何れか 1 項に記載のものであることを特徴とする、
二次電池。

【請求項 1 3】

前記二次電池が、5 C 以上に放電時、負極から正極に急激に伝えられる多量のリチウム
イオン及び電子の移動速度が緩和されるように調節されることで、発火を防止できること
を特徴とする、請求項 1 2 に記載の二次電池。

【請求項 1 4】

10

前記リチウム二次電池であることを特徴とする、請求項 1 2 に記載の二次電池。

【請求項 1 5】

(a) 第 1 のリチウム含有金属複合酸化物と；及び、

(b) 前記第 1 のリチウム含有金属複合酸化物より抵抗が高くて、リチウム対電位 (Li / Li^+) が低い第 2 のリチウム含有金属複合酸化物が混用された正極を備えてなること
により、内部短絡時、負極から正極に急激に伝えられる多量のリチウムイオン及び電子の
移動速度が緩和されるように調節されることを特徴とする、リチウム二次電池の製造方法

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、内部短絡時、瞬間的な多量の電子及びリチウムイオンの流れを抑制させるこ
とで、優れた安全性を確保できる二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

最近、電子装備の小型化や軽量化に伴い、携帯用電子機器の使用が一般化することによ
り、高エネルギー密度を有するリチウム二次電池に関する研究が活発に行われている。リ
チウム二次電池は、リチウムイオンのインターカレーション及びデインターカレーション
が可能な物質を正極及び負極として用い、正極及び負極間に有機電解液又はポリマー電解
液を充填させて製造し、リチウムイオンが正極及び負極でインターカレーション及びデイ
ンターカレーションされる時の酸化反応や還元反応により電気的エネルギーを生成する。

30

【0003】

現在、リチウム二次電池の正極活物質としてはリチウム対電位 (Li / Li^+) の高いリ
チウム含有金属複合酸化物 (例、 $LiCoO_2$) が用いられ、負極活物質としては炭素材が
主に用いられ、これにより電池の高容量や高出力が図られる。しかしながら、前述したリ
チウム対電位が高い正極活物質を単独に用いる場合、内部又は外部の条件による電池の内
部短絡時、電子及びリチウムイオンが急激に負極から正極に移動することで、瞬間的に多
量の電流が通電することになる。これにより、電池内の急激な発熱、これによる電池の発
火や爆発などのような問題点が発生する。

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明者らは、リチウム対電位 (Li / Li^+) 及び抵抗が互いに異なる 2 種以上の正極
活物質を混用するが、リチウム対電位の高い第 1 の正極活物質と、第 1 の正極活物質より
リチウム対電位 (Li / Li^+) が低くて抵抗が高い第 2 の正極活物質とを混用すれば、内
部短絡時、負極から正極に伝えられる多量のリチウムイオン及び電子の移動速度を緩和さ
せて瞬間的な過電流の発生による発熱を抑制させることで、電池の安全性を向上できるこ
とを見出した。

【0005】

よって、本発明の目的は、電位差及び抵抗差が互いに異なる 2 種以上の正極活物質が混

50

用された正極及び前記正極を含んで安全性が向上した二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、リチウム対電位(Li/Li^+)及び抵抗が互いに異なる2種以上のリチウム含有金属複合酸化物を含む正極であって、正極は、(a)第1のリチウム含有金属複合酸化物；及び(b)前記第1のリチウム含有金属複合酸化物より抵抗が高くて、リチウム対電位(Li/Li^+)が低い第2のリチウム含有金属複合酸化物を含むことを特徴とする正極、並びに、前記正極を備える二次電池、好ましくはリチウム二次電池を提供する。

【0007】

また、本発明は、(a)第1のリチウム含有金属複合酸化物；及び(b)前記第1のリチウム含有金属複合酸化物より抵抗が高くて、リチウム対電位(Li/Li^+)が低い第2のリチウム含有金属複合酸化物が混用された正極を備えることで、内部短絡時、負極から正極に急激に伝えられる多量のリチウムイオン及び電子の移動速度が緩和されるように調節されたリチウム二次電池の製造方法を提供する。

10

【0008】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0009】

本発明は、リチウム対電位(Li/Li^+)及び抵抗の特性が互いに異なる2種以上のリチウム金属複合酸化物を正極成分として混用することを特徴とする。

【0010】

従来のリチウム二次電池用正極としては、リチウム対電位(Li/Li^+)が互いに異なる正極活物質を混用することもあった。このときの主要な目的は、正極の放電電位を特定範囲に調節することにある。よって、このような正極を備える電池が外部又は内部の条件により短絡が発生する場合、混用された正極活物質間の電気伝導度、すなわち抵抗差が特別に考慮されなかったため、負極から正極に移動する瞬間的な多量の電流通電現象を緩和させることができなかった。これは、電池の急激な発火や爆発に繋がる。

20

【0011】

これに対し、本発明では、リチウム対電位(Li/Li^+)及び抵抗特性が互いに異なるリチウム金属複合酸化物を正極成分として混用するが、(a)第1のリチウム含有金属複合酸化物；及び(b)前記第1のリチウム含有金属複合酸化物より抵抗が高くて、リチウム対電位(Li/Li^+)が低い第2のリチウム含有金属複合酸化物を混用することを特徴とする。

30

【0012】

このような正極は、電池の内部短絡時、負極から正極に発生する瞬間的な多量のリチウムイオン及び電子の移動が著しく緩和されるので、多量の電流による電池の熱蓄積を著しく減少させることで、電池の急激な発火や爆発を抑制できる。

【0013】

また、第1のリチウム含有金属複合酸化物及び第2のリチウム含有金属複合酸化物は、リチウムのインターカレーション及びデインターカレーションが可能な正極活物質であるから、従来の電気化学的に非可逆性を持つ通常の電極添加剤の使用により発生する電池の性能低下、例えば容量や寿命特性の低下がほぼ発生しない。

40

【0014】

< 正極 >

本発明の正極は、リチウム対電位(Li/Li^+)及び抵抗特性が互いに異なる2種以上の正極活物質を含むことができる。

【0015】

より具体的な実施形態としては、(a)第1のリチウム含有金属複合酸化物；及び(b)前記第1のリチウム含有金属複合酸化物より抵抗が高くて、リチウム対電位(Li/Li^+)が低い第2のリチウム含有金属複合酸化物を含むことができる。

【0016】

50

正極において、電位が高い第1のリチウム金属複合酸化物は、主な正極活物質として作用し、電池の充放電を発生させる電気化学反応が主に起きることになる。これに対し、第2のリチウム金属複合酸化物は、電池内でアブース(abuse)時、抵抗の増加により、電池の内部短絡時、負極から正極に移動する多量の電子及びリチウムイオンの流れを妨害することになる。

【0017】

第1のリチウム金属複合酸化物及び第2のリチウム金属複合酸化物間のリチウム対電位差の範囲は、特別に制限していない。第1のリチウム金属複合酸化物の酸化及び還元反応が、比較的高いポテンシャル(potential)で行われるように、第1のリチウム金属複合酸化物のリチウム対電位(Li / Li^+)は3.7V以上を有するのが好ましい。また、第2のリチウム金属複合酸化物のリチウム対電位(Li / Li^+)は、第1のリチウム金属複合酸化物より比較的低いポテンシャルである3.7V未満であるのが好ましい。このとき、第1のリチウム含有金属複合酸化物及び第2のリチウム含有金属複合酸化物のリチウム対電位(Li / Li^+)の差(P)は、 $0.3\text{V} < P < 5\text{V}$ であるのが好ましいが、これに限定されるものではない。

10

【0018】

また、第1のリチウム含有金属複合酸化物及び第2のリチウム含有金属複合酸化物の抵抗比は、これら間の電気伝導度であって、第2のリチウム金属複合酸化物の電気伝導度(S / cm) / 第1のリチウム金属複合酸化物の電気伝導度(S / cm)のように表される。このとき、抵抗比は $10^{-1} \sim 10^{-7}$ の範囲であり得る。電池の性能を考慮すれば、第1のリチウム金属複合酸化物及び第2のリチウム金属複合酸化物間の抵抗比は、 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ の範囲が好ましい。

20

【0019】

一方、第1のリチウム金属複合酸化物及び第2のリチウム金属複合酸化物の電気伝導度の差が大きい場合には、前記のような抵抗比を有するようにするために、第2のリチウム金属複合酸化物の表面に伝導性に優れた導電性物質、例えばカーボン材などをコートすることができる。

【0020】

使用可能な第1のリチウム含有金属複合酸化物の非制限的な例としては、 LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}, \text{Cr}, \text{V}$)、 LiMO_4 ($M = \text{CoMn}, \text{NiV}, \text{CoV}, \text{CoP}, \text{MnP}, \text{NiP}, \text{Mn}_2$)又はこれらの混合物などがある。第2のリチウム含有金属複合酸化物の非制限的な例としては、 LiMO_4 ($M = \text{V}_2, \text{FeP}$)、 LiMO_2 ($M = \text{Mn}, \text{Mo}, \text{W}$)、 $\text{LiV}_6\text{O}_{13}$ 、 LiTiS_2 、 LiWO_2 又はこれらの混合物などがある。以外に、前述した電位差及び抵抗比により電池の安全性が図られる可逆性(リチウムのインターカレーション及びデインターカレーションが可能)化合物も、本発明の範ちゅうに属する。

30

【0021】

本発明による正極は、電極内の第1のリチウム含有金属複合酸化物及び第2のリチウム含有金属複合酸化物は、互いに均一に混合されており、第2のリチウム含有金属複合酸化物粒子が第1のリチウム含有金属複合酸化物の表面をカバーする構造が好ましい(図1及び図3参照)。

40

【0022】

このような構造の正極を構成するためには、第1のリチウム金属複合酸化物及び第2のリチウム金属複合酸化物の比表面積、サイズ、使用比率などを調節すべきである。よって、本発明では、前述した第2のリチウム金属複合酸化物の比表面積、サイズ、使用比率などを公知の通常の範囲内で適切に調節して正極を構成する。

【0023】

例えば、サイズ(粒径)が $20\mu\text{m}$ である第1のリチウム金属複合酸化物粒子をカバーするのに必要な第2のリチウム金属複合酸化物($5\mu\text{m}$ とする)粒子の量は、ほぼ20wt%程度である。このとき、第2のリチウム金属複合酸化物の粒径を $2.5\mu\text{m}$ に減少させる

50

場合、7.5 wt % 添加量だけでも第1のリチウム金属複合酸化物を十分にカバーすることができる。

【0024】

このとき、第1のリチウム含有金属複合酸化物及び第2のリチウム含有金属複合酸化物の使用比率(重量比率)は、70～95：5～30の範囲であるのが好ましいが、これに制限されるものではない。これら間の重量比率が、前述した範囲未満であれば電気化学性能の低下を招く、前記範囲を超過すれば抵抗として十分に作用できなくて安全性の向上をあまり期待できない。

【0025】

但し、第1のリチウム含有金属複合酸化物及び第2のリチウム含有金属複合酸化物の比表面積の差が大きいほど、前記重量比率が小さくても同様な効果を発揮できる。

【0026】

上記のように、第2のリチウム含有金属複合酸化物が第1のリチウム含有金属酸化物の表面をカバーするために、第1のリチウム含有金属複合酸化物粒子の粒径は5～20 μm 、第2のリチウム金属複合酸化物粒子の粒径は10 μm 以下であるのが好ましい。より好ましくは、第2のリチウム金属複合酸化物粒子の粒径範囲は50 nm～10 μm である。但し、第1のリチウム含有金属酸化物粒子の粒径は、第2のリチウム金属複合酸化物の粒径より大きい場合、前述した構造の正極を構成できる。

【0027】

さらに、第1のリチウム含有金属複合酸化物粒子の比表面積は、0.2 m^2/g 以下、好ましくは0.01～0.2 m^2/g である。また、第2のリチウム含有金属複合酸化物の比表面積は、0.5～30 m^2/g であるのが好ましい。しかしながら、前述した範囲に限定されるものではない。

【0028】

一例として、第1のリチウム金属複合酸化物として LiCoO_2 を用いる場合、その粒径は10～20 μm であり、伝導度は 10^{-2} S/cm であり、比表面積は0.2 m^2/g であり得る。これに対応する第2のリチウム金属複合酸化物としては、 LiMnO_4 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 などが用いられる。このとき、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ の場合、粒径は10 μm であり、伝導度は $10^{-3} \sim 10^{-4}$ であり、比表面積は0.5～1.2 m^2/g であり得る。このような $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ は、正極活物質100重量%に対し50重量%以上添加する場合、電池性能の低下を防止でき、安全性の向上を図ることができる。

【0029】

また、第2のリチウム金属複合酸化物として LiFePO_4 を用いる場合、伝導度はカーボンコーティングにより異なるが、ほぼ $10^{-4} \sim 10^{-9}$ であり、粒径は0.5～5 μm であり、比表面積は約13 m^2/g であり得る。このとき、第2のリチウム金属複合酸化物である LiFePO_4 の表面の一部又は全部をカーボン材でコーティングする場合、伝導度を $10^{-2} \sim 10^{-3}$ に上昇させることができる。

【0030】

前述したように構成される本発明の正極は、ショートによる高電流量(例えば5C以上)の放電時、負極から正極に移動するリチウムイオン及び/又は電子が、相対的に電位が高くて抵抗が低い第1のリチウム金属複合酸化物に先に入っていくとする。しかしながら、実際に、第1のリチウム金属複合酸化物は、リチウム対電位(Li/Li^+)が低くて抵抗が高い第2のリチウム金属複合酸化物と混合されていたり、好ましくは第2のリチウム金属複合酸化物にカバーされているため、リチウムイオン及び電子の移動を妨害して(すなわち、抵抗の増加)界面抵抗の増加が図られる(図11参照)。よって、負極から正極に移動する多量のリチウムイオン及び電子の移動速度が著しく緩和されることで、電池の安全性が向上される。

【0031】

このとき、注目すべき事項としては、電池の定常放電時には、第1のリチウム含有金属

10

20

30

40

50

複合酸化物及び第２のリチウム含有金属複合酸化物の抵抗値の高低と無関係にリチウム電位が高い第１の複合酸化物が先に還元されるが、電流量が急激に増加する内部短絡時には、これら間の抵抗差が電池の電気化学的作用に主な因子として作動することになる。

【００３２】

すなわち、抵抗が小さい正極活物質（第１のリチウム金属複合酸化物）に、抵抗が大きい正極活物質（第２のリチウム金属複合酸化物）を混合して構成された正極では、電池の内部短絡により電子及びリチウムイオンが外部回路を通ずることなく負極から正極に直接移動する時、抵抗が大きい物質により移動速度が有意的に減少することになる。実際に、第１のリチウム含有金属複合酸化物及び第２のリチウム含有金属複合酸化物は、定常作動時にはこれらの抵抗差が発揮されていないが、電流量が急激に増加すればこれらの抵抗差が有意的に増加することを、本願の実験例により確認できた（図４～図８参照）。よって、これらの抵抗差により負極から正極に伝えられる多量のリチウムイオン及び電子の移動速度が緩和されて、瞬間的な過電流の発生による発熱を防止でき、これにより電池の安全性が向上されることを予測できる。

【００３３】

第１のリチウム含有金属複合酸化物及び第２のリチウム含有金属複合酸化物の抵抗差が、有意的に増大する電流量の範囲は、特別に制限していないが、一例として５Ｃ以上であり得る。

【００３４】

反面、前述したように構成される本発明の正極は、電池の正常放電時にはリチウム対電位が高くて抵抗が低い第１のリチウム金属複合酸化物の放電が先に開始され、以後３．７Ｖ以下で第２のリチウム金属複合酸化物の放電が行われる。結局、一定な電流の以下では単一活物質を用いる場合とあまり差がない。特に、定常作動区間では、リチウム対電位が高くて抵抗が低い第１のリチウム金属複合酸化物を単独に用いた場合と抵抗差がほぼなくなる（図４及び図８参照）。

【００３５】

さらに、正極は、単一正極活物質からなる正極に比べて体積当たり容量の低下はあり得るが、第１のリチウム含有金属複合酸化物に対して第２のリチウム金属複合酸化物の粒径が小さくて充填密度を高めることができるので、混用による性能低下が最小化できる。

【００３６】

本発明による正極の製造方法は、特別に制限されず、公知の通常の方法が用いられる。その一実施例によれば、第１のリチウム金属複合酸化物及び第２のリチウム金属複合酸化物を含む正極スラリーを電流集電体上に塗布及び乾燥して製造される。このとき、選択的に導電剤及び／又はバインダーを少量添加できる。

【００３７】

本発明は、電位差及び抵抗差を有する２種以上のリチウム金属複合酸化物が混用された正極、負極、電解液及び分離膜を含む二次電池を提供する。

【００３８】

本発明で提供する二次電池は、内部短絡時、負極から正極に急激に伝えられる多量のリチウムイオン及び電子の移動速度が緩和されて、電池の急激な発熱が抑制され、これにより電池の爆発や発火が防止できる。

【００３９】

二次電池としては、リチウム二次電池が好ましい。その非制限的な例としては、リチウム金属二次電池、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池又はリチウムイオンポリマー二次電池などがある。

【００４０】

本発明の二次電池は、公知の通常の方法により正極及び負極間に多孔性の分離膜を入れ、前記電解液を投入して製造できる。

【００４１】

本発明の正極と共に適用される負極、正極、電解質は、特別に制限されず、従来の電気

10

20

30

40

50

化学素子に用いられる通常のものを使用できる。

【0042】

上記の方法により製作された二次電池の外形は制限のないが、缶を使用した円筒形、角形、パウチ(pouch)型又はコイン(coin)型などがある。

【0043】

また、本発明は、(a)第1のリチウム含有金属複合酸化物；及び(b)前記第1のリチウム含有金属複合酸化物より抵抗が高くて、リチウム対電位(Li/Li^+)が低い第2のリチウム含有金属複合酸化物が混用された正極を備えることで、内部短絡時、負極から正極に急激に伝えられる多量のリチウムイオン及び電子の移動速度が緩和されるように調節されたリチウム二次電池の製造方法を提供する。

10

【0044】

このとき、リチウム二次電池の短絡発生時、多量のリチウムイオン及び電子の移動速度緩和作用、並びにこれによる電池の発熱防止効果は、前述したように同様であるので、省略する。

【発明の効果】

【0045】

本発明による二次電池は、リチウム対電位差及び抵抗差を同時に有する2種以上の正極活物質が混用された正極を用いることで、電池の内部短絡時の瞬間的な多量の電流通電現象を最小化でき、電池の熱蓄積の減少により電池の安全性を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0046】

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。但し、実施例は、本発明を例示するためのもので、これに限定されるものではない。

【0047】

実施例1

第1の正極活物質及び第2の正極活物質としては、 $LiCoO_2$ (伝導度 $10^{-2} S/cm$ 、比表面積 $0.2 m^2/g$ 、 $D_{50} = 5 \sim 20 \mu m$ 、 $Li/Li^+ = 3.8 \sim 4.2 V$) と、 $LiFePO_4$ (伝導度 $10^{-2} \sim 10^{-4} S/cm$ (カーボンコーティングされたLFPを用いる)、比表面積 $13 m^2/g$ 、 $D_{50} = 0.5 \sim 5 \mu m$ 、 $Li/Li^+ = 3.4 \sim 3.5 V$ 、 $P = 0.3 \sim 0.8 V$) とを80:20重量比で混合して用い、導電剤及び結合剤をNMP(N-methyl-2-pyrrolidone)に添加して正極スラリーを製造した後、これをアルミニウム(Al)集電体上にコーティングして正極を製造した。

30

【0048】

負極活物質としては黒鉛材を用い、結合剤をNMPに添加して負極スラリーを製造した後、銅(Cu)集電体上にコーティングして負極を製造した。

【0049】

電解液としては、1M $LiPF_6$ にEC/EMC(1:2体積比)系溶液を用いた。製造された正極及び負極間にポリオレフィン系分離膜を介在させた後、前記電解液を注入して電池を製作した。

【0050】

40

製造された正極の表面を見れば、 $LiFePO_4$ が $LiCoO_2$ の粒子周囲をカバーする構造からなることが分かる(図3参照)。

【0051】

実施例2

$LiCoO_2$ 及び $LiFePO_4$ を80:20の代りに85:15で用いた以外は、前記実施例1と同様な方法により電池を製作した。

【0052】

実施例3

$LiCoO_2$ 及び $LiFePO_4$ を80:20の代りに90:10で用いた以外は、前記実施例1と同様な方法により電池を製作した。

50

【 0 0 5 3 】

実施例 4

LiCoO_2 及び LiFePO_4 を 80 : 20 の代りに 92.5 : 7.5 で用いた以外は、前記実施例 1 と同様な方法により電池を製作した。

【 0 0 5 4 】

実施例 5

LiCoO_2 及び LiFePO_4 を 80 : 20 の代りに 95 : 5 で用いた以外は、前記実施例 1 と同様な方法により電池を製作した。

【 0 0 5 5 】

実施例 6

第 1 の正極活物質及び第 2 の正極活物質として、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ (伝導度 10^{-3} S/cm 、比表面積 $0.25 \text{ m}^2/\text{g}$ 、粒径 $= 10 \mu\text{m}$ 、 $\text{Li}/\text{Li}^+ = 3.8 \sim 4.2 \text{ V}$) と、 LiFePO_4 (伝導度 $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ S/cm}$ (カーボンコーティングされた LFP を用いる)、比表面積 $13 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $D_{50} = 0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、 $\text{Li}/\text{Li}^+ = 3.4 \sim 3.5$ 、 $P = 0.3 \sim 0.8 \text{ V}$) を用いた以外は、前記実施例 1 と同様な方法により電池を製作した。

10

【 0 0 5 6 】

比較例 1

正極活物質として LiCoO_2 を単独に用いた以外は、前記実施例 1 と同様な方法により二次電池を製作した。製造された正極の表面構造は、図 2 のようである。

20

【 0 0 5 7 】

比較例 2

LiCoO_2 及び $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (LCO との電位差 (Li/Li^+) = $-0.2 \sim -0.5 \text{ V}$ 、伝導度 10^{-2} 、比表面積 $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、粒径 $10 \mu\text{m}$) を各々第 1 の正極活物質及び第 2 の正極活物質として用いた以外は、前記実施例 1 と同様な方法により電池を製作した。これらの電位及び抵抗差は、下記の表 1 のようである。

【 0 0 5 8 】

前記二次電池を用いる場合、適切な抵抗差が図られないため、電池の安全性の向上を期待し難い。

【 0 0 5 9 】

比較例 3

LiCoO_2 及び $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ (LCO との電位差：ほぼ差異なし、伝導度 10^{-3} 、比表面積 $0.25 \text{ m}^2/\text{g}$ 、粒径 $10 \mu\text{m}$) を各々第 1 の正極活物質及び第 2 の正極活物質として用いた以外は、前記実施例 1 と同様な方法により電池を製作した。これらの電位及び抵抗差は、下記の表 1 のようである。

30

【 0 0 6 0 】

上記のように二次電池を構成すれば、第 2 の正極活物質として用いられた $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ の添加量が 50 % 以上になる場合、安全性の向上効果を発揮できた。

【表 1】

	第 1 の正極活物質	第 2 の正極活物質	電位差 (Δ P)
	(電位、抵抗、比表面積、粒径)		
実施例 1	LiCoO ₂	LiFePO ₄	Δ P : 0.3 ~ 0.8 V
実施例 2	-Li/Li ⁺ : 3.8 ~ 4.2 V	-Li/Li ⁺ : 3.4 ~ 3.5 V	
実施例 3	-抵抗 : 10 ⁻²	-抵抗 : 10 ⁻² ~ 10 ⁻⁴	
実施例 4	-比表面積 : 0.2 m ² /g	-比表面積 : 1.3 m ² /g	
実施例 5	-粒径 : 10 ~ 20 μm	-粒径 : 2 μm	
実施例 6	Li(Ni _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3})O ₂ -Li/Li ⁺ : 3.8 ~ 4.2 V -抵抗 : 10 ⁻³ -比表面積 : 0.25 m ² /g -粒径 : 10 μm		
比較例 1	LiCoO ₂	-	-
比較例 2	-Li/Li ⁺ : 3.8 ~ 4.2 V -抵抗 : 10 ⁻² -比表面積 : 0.2 m ² /g -粒径 : 10 μm ~ 20 μm	LiNi _{0.9} Co _{0.1} O ₂ -Li/Li ⁺ : 3.7 ~ 4.0 V -抵抗 : 10 ⁻² -比表面積 : 0.4 m ² /g -粒径 : 10 μm	Δ P : - 0.2 ~ 0.5 V
比較例 3		Li(Ni _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3})O ₂ -Li/Li ⁺ : 3.8 ~ 4.2 V -抵抗 : 10 ⁻³ -比表面積 : 0.25 m ² /g -粒径 : 10 μm	Δ P : 0 V

【0061】

実験例 1 . 電池の安全性の評価

本発明によりリチウム対電位差及び抵抗差を同時に有する 2 種以上の正極活物質が混用された正極を備える二次電池の釘刺し試験(nail penetration、60 、4.3 V、0.3 m/min)を行った。

【0062】

実施例 1 ~ 実施例 5 の二次電池を用い、単一の正極活物質を用いる比較例 1 ~ 比較例 3 の電池を対照群として用いた。

【0063】

実験の結果、比較例 1 ~ 比較例 3 の電池は、釘刺しにより内部短絡が発生して発火が発生させるが、実施例 1 ~ 実施例 5 の電池は、発火や爆発が発生しないため、電池の安全性がそのまま維持された(表 2 参照)。これは、外部衝撃により内部短絡が発生しても、負極から正極に発生する瞬間的な多量のリチウムイオン移動及び電流通電現象が著しく緩和されると共に、多量の電流通電による電池の熱蓄積が減少されることで、電池の急激な発火や爆発が抑制されることを立証するものである。

【表 2】

	0.3 m/min	1 m/min	3 m/min
実施例 1	Pass (0/3)	Pass (0/3)	Pass (0/3)
実施例 2	Pass (0/3)	Pass (0/3)	Pass (0/3)
実施例 3	Pass (0/3)	Pass (0/3)	Pass (0/3)
実施例 4	Pass (0/3)	Pass (0/3)	Pass (0/3)
実施例 5	Pass (0/3)	Pass (0/3)	Pass (0/3)
実施例 6	Pass (0/3)	Pass (0/3)	Pass (0/3)
比較例 1	Fail (3/3)	Fail (3/3)	Fail (3/3)
比較例 2	Fail (3/3)	Fail (3/3)	Fail (3/3)
比較例 3	Fail (3/3)	Fail (3/3)	Fail (3/3)

10

【0064】

実験例 2 . 電池の抵抗の評価

本発明によりリチウム対電位差及び抵抗差を同時に有する 2 種以上の正極活物質が混用された正極を備える二次電池の抵抗を測定した。

【0065】

実施例 2 の二次電池及び対照群である比較例 1 の電池を各々使い、1 C、5 C、10 C、20 C 及び 30 C に変化させて電流量による電池の内部抵抗(DC impedance)を各々測定した。

20

【0066】

実験の結果、放電電流量が増加するほど、LCO 及び LFP の DC 抵抗が大きくなることが分かる(図 4 ~ 図 8 参照)。これは、放電時、第 2 のリチウム含有金属複合酸化物で作用する LFP が抵抗として作用することを立証する間接証拠になり得る。

【0067】

一方、リチウム対電位差及び抵抗差を同時に有する 2 種以上の正極活物質が混用された本発明の二次電池、LCO を単独に用いた電池及び LFP を単独に用いた電池に対し、EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) テストを行った。

30

【0068】

テストの結果、LCO 及び LFP を単独に用いる場合、電圧による抵抗が多少低いことが分かる。反面、リチウム対電位差及び抵抗差を同時に有する 2 種以上の正極活物質が混用された本発明の二次電池は、3.7 V 付近で抵抗差が急激に増加することが分かる(図 11 参照)。これは、アブユース時、抵抗が大きくなって電流が減少するものと推定される。

【0069】

したがって、2 種以上の正極活物質を含む正極において、これら間の抵抗差が発生する 5 C 以上に放電(例、電池の内部短絡)される場合、負極から正極に伝えられる多量のリチウムイオン及び電子の移動速度が緩和されることで、瞬間的な過電流の発生による発熱を防止でき、これにより電池の安全性が向上することを予測できた。

40

【図面の簡単な説明】

【0070】

【図 1】本発明による正極の一実施例を示す構造図である。

【図 2】LiCoO₂ の粒子(平均粒径 20 μm)の電子顕微鏡の写真である。

【図 3】第 1 のリチウム含有金属複合酸化物及び第 2 のリチウム含有金属複合として各々 LiCoO₂ (平均粒径 5 ~ 20 μm) 及び LiFePO₄ (平均粒径 50 ~ 500 nm) を用いる電極の電子顕微鏡の写真である。

【図 4】実施例 2 の電池及び比較例 1 の電池を各々 1 C 充電させた後、放電電流量による

50

内部抵抗の変化を示すグラフである。

【図 5】実施例 2 の電池及び比較例 1 の電池を各々 5 C 充電させた後、放電電流量による内部抵抗の変化を示すグラフである。

【図 6】実施例 2 の電池及び比較例 1 の電池を各々 10 C 充電させた後、放電電流量による内部抵抗の変化を示すグラフである。

【図 7】実施例 2 の電池及び比較例 1 の電池を各々 20 C 充電させた後、放電電流量による内部抵抗の変化を示すグラフである。

【図 8】実施例 2 の電池及び比較例 1 の電池を各々 30 C 充電させた後、放電電流量による内部抵抗の変化を示すグラフである。

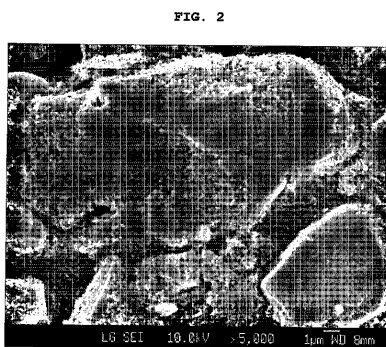
【図 9】 LiCoO_2 (LCO)、 LiFePO_4 (LFP) 及び LCO と LFP が各々正極活物質として混合される電池の放電電圧を示すグラフである。

【図 10】本発明による正極を備える実施例 4 の電池の釘刺し試験 (60 、 4.3 V、 0.3 m/min) を行った結果のグラフである。

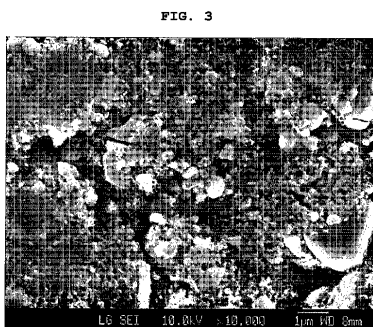
【図 11】印加電圧による電極の界面反応抵抗 (EIS) の変化を示すグラフである。

10

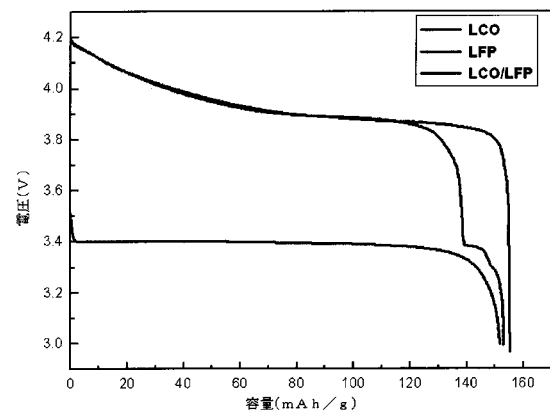
【図 2】



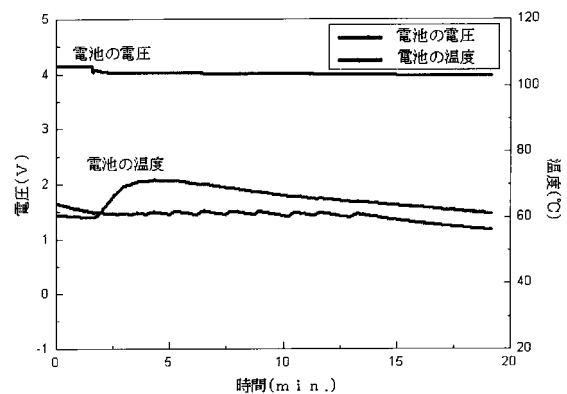
【図 3】



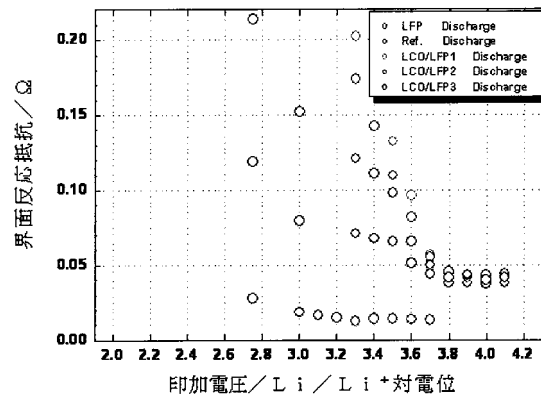
【図 9】



【図 10】



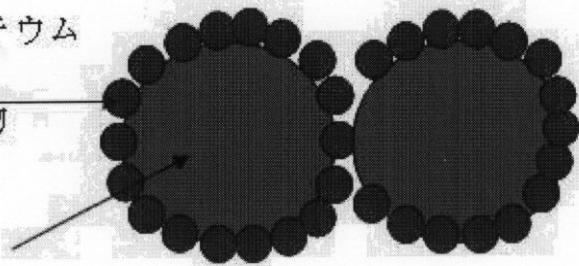
【図 11】



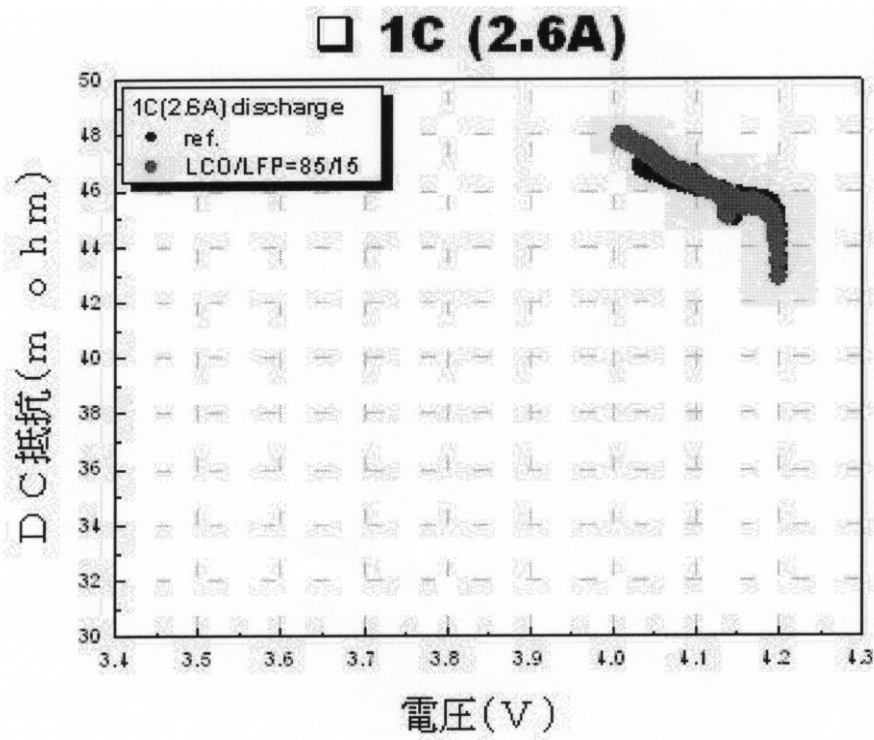
【図 1】

第2のリチウム
含有金属
複合酸化物

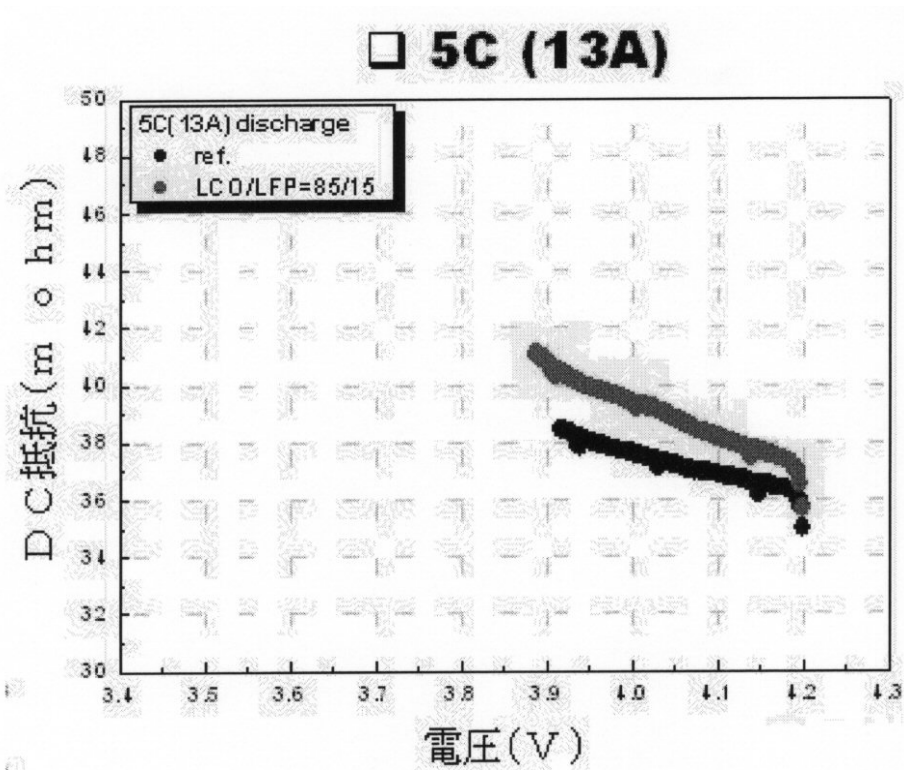
第1のリチウム含有金属複合酸化物



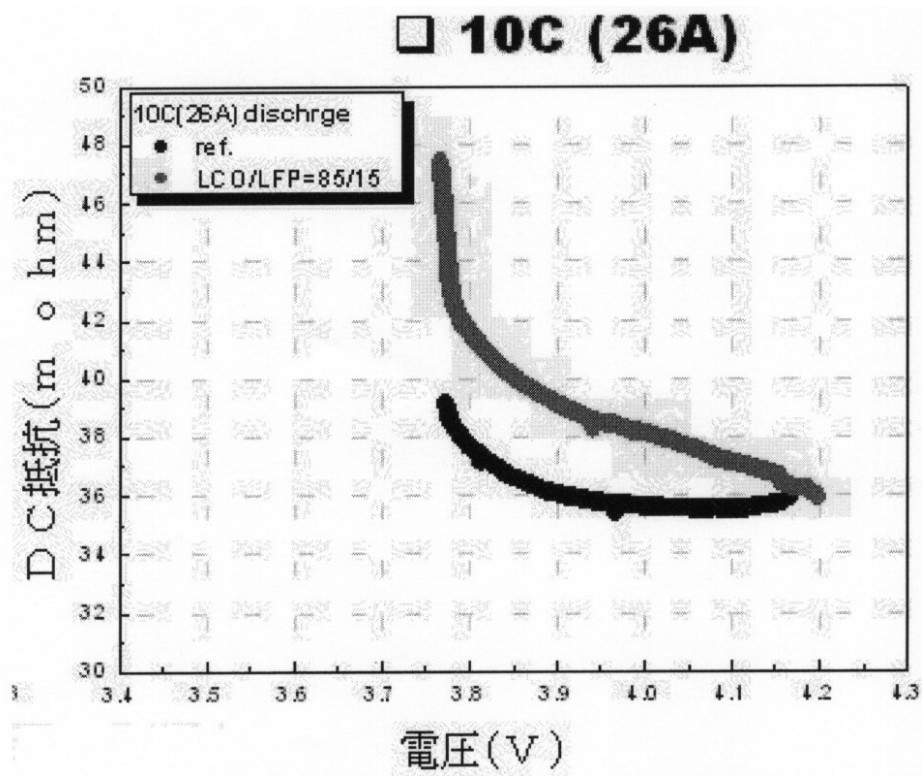
【図4】



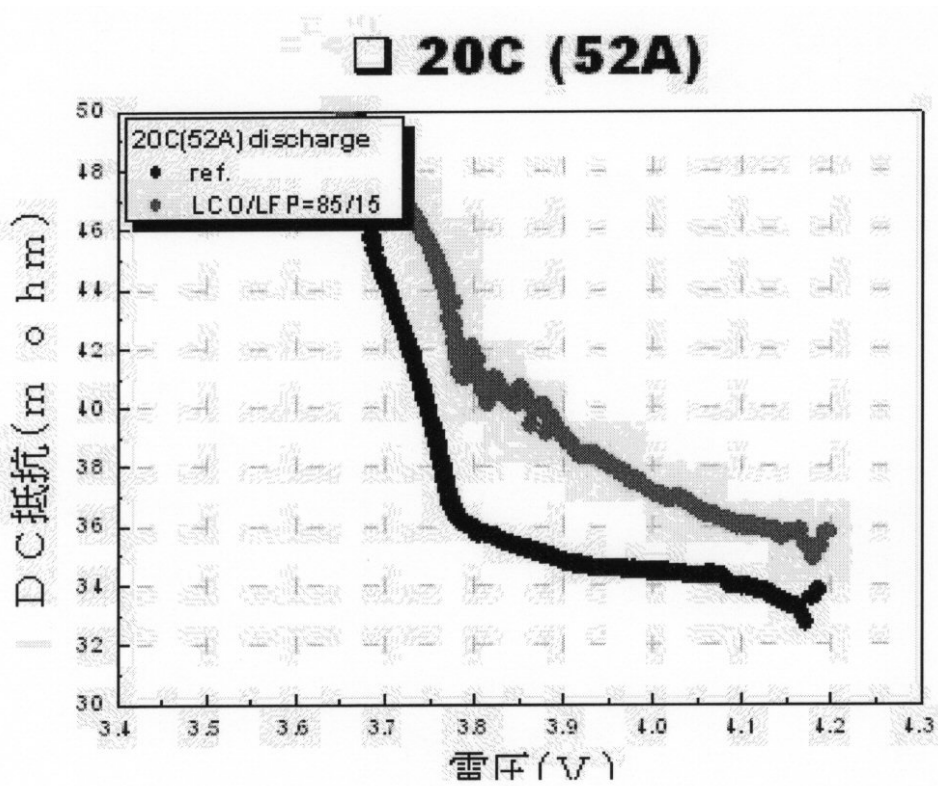
【図5】



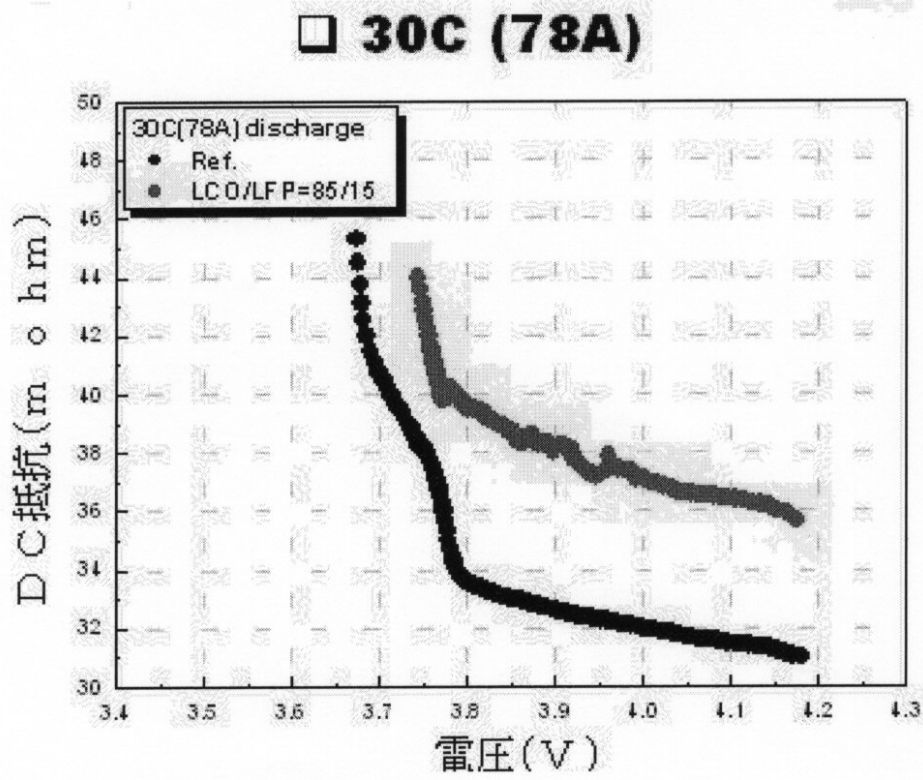
【図6】



【図7】



【図 8】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2008/000275
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/02(2006.01);		
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) IPC 8 H01M 4/02		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) e-KIPASS (KIPO internal) and keywords: electrode, battery, lithium cobaltate, lithium iron phosphate, oxide, potential, resistance, and similar terms		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-279989 A (SONY CORP.) 27 SEPTEMBER 2002 See abstract, claims 1-8, and paragraphs 0015-0021, 0023, 0075, 0090-0094, 0099, and 0100	1-15
A	JP 2001-110414 A (NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE CORP.) 20 APRIL 2001 See abstract, claim 1, example 1, and figure 1	1-15
A	KR 10-2004-0003738 A (KOREA ELECTROTECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE et al.) 13 JANUARY 2004 See abstract, claim 12, and example 1	1-15
☐ 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 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of 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 29 APRIL 2008 (29.04.2008)		Date of mailing of the international search report 29 APRIL 2008 (29.04.2008)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer PARK Jin Telephone No. 82-42-481-8274 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family membersInternational application No.
PCT/KR2008/000275

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP14279989A	27.09.2002	NONE	
JP13110414A	20.04.2001	NONE	
KR1020040003738A	13.01.2004	NONE	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M 4/36 C	
H 0 1 M 10/052 (2010.01)	H 0 1 M 4/62 Z	
H 0 1 M 10/058 (2010.01)	H 0 1 M 10/00 1 0 2	
	H 0 1 M 10/00 1 1 5	

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

- (72)発明者 パク、ピル - キュ
大韓民国テジョン、チュン - グ、サンスン - ドン、1 3 5 - 1 1
- (72)発明者 パク、ヤン - スン
大韓民国テジョン、ユソン - グ、ジョンミン - ドン、エキスポ、アパートメント、4 1 0 - 5 0 4
- (72)発明者 オ、ビュン - フン
大韓民国テジョン、ソ - グ、ダウンサン - ドン、クムナム、アパートメント、2 0 2 - 5 0 4
- (72)発明者 キム、キ - テ
大韓民国テジョン、ユソン - グ、ジョンミン - ドン、チョング、ナレ、アパートメント、1 0 6 - 1 6 0 3
- (72)発明者 リー、ミョン - フン
大韓民国テジョン、ユソン - グ、ムンジ - ドン、1 0 4 - 1、エルジー、ケム、リサーチ、パーク、パテント、マネージメント、チーム
- (72)発明者 リー、ジェ - ウォン
大韓民国テジョン、テドク - グ、ボブ、2 - ドン、ボラム、アパートメント、1 0 2 - 7 0 3

F ターム(参考) 5H029 AJ12 AK01 AK03 AK18 AL07 AL11 AM03 AM05 AM07 DJ08
DJ16 EJ01 EJ04 HJ02 HJ05 HJ07 HJ18 HJ20
5H050 AA15 BA17 CA01 CA08 CA09 CA29 CB08 DA02 DA09 EA08
FA17 FA18 HA02 HA05 HA07 HA17 HA18