

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5922410号
(P5922410)

(45) 発行日 平成28年5月24日 (2016. 5. 24)

(24) 登録日 平成28年4月22日 (2016. 4. 22)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 M 4/525 (2010. 01)		HO 1 M 4/525	
HO 1 M 4/36 (2006. 01)		HO 1 M 4/36	C
HO 1 M 4/505 (2010. 01)		HO 1 M 4/505	

請求項の数 13 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2011-544382 (P2011-544382)	(73) 特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成22年1月6日 (2010. 1. 6)		大韓民国・ソウル・ヨンドウンポグ・ヨ イーデロ・1 2 8
(65) 公表番号	特表2012-514834 (P2012-514834A)	(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(43) 公表日	平成24年6月28日 (2012. 6. 28)	(74) 代理人	100122161 弁理士 渡部 崇
(86) 国際出願番号	PCT/KR2010/000085	(72) 発明者	スン・キュン・チャン 大韓民国・テジョン・3 0 5 - 7 2 9 ・ユ ソン・グ・ジョンミン・ドン・(番地なし) ・チョング・ナレ・アパート・1 0 6 - 9 0 1
(87) 国際公開番号	W02010/079965		
(87) 国際公開日	平成22年7月15日 (2010. 7. 15)		
審査請求日	平成23年8月18日 (2011. 8. 18)		
審査番号	不服2014-19691 (P2014-19691/J1)		
審査請求日	平成26年10月1日 (2014. 10. 1)		
(31) 優先権主張番号	10-2009-0000703		
(32) 優先日	平成21年1月6日 (2009. 1. 6)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

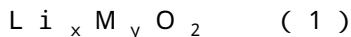
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用カソード活物質

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ニッケルの含有量がマンガン及びコバルトの合計含有量以上である、式(1)で表されるリチウムニッケル・マンガン・コバルト酸化物を含むカソード活物質であって、イオン伝導性固体化合物及び導電性炭素が前記リチウムニッケル・マンガン・コバルト酸化物の表面にそれぞれ独立した相で被覆されており、前記導電性炭素と前記イオン伝導性固体化合物との含有比率が、90質量%：10質量%から10質量%：90質量%の範囲であり、前記イオン伝導性固体化合物がリチウムを含む、カソード活物質：



式中、MがNi_{1-a-b}Mn_aCo_b(0.05 ≤ a ≤ 0.4, 0.1 ≤ b ≤ 0.4, (1-a-b) ≤ 0.9)、x+yが1.95から2.15であり、0.95 ≤ x ≤ 1.15である。

【請求項 2】

前記リチウムニッケル・マンガン・コバルト酸化物が、超微粒子の凝集体からなる凝集構造を有する粒子を含む、請求項1に記載のカソード活物質。

【請求項 3】

前記リチウムニッケル・マンガン・コバルト酸化物が、8 μm以下の粒径D50を有する、請求項1に記載のカソード活物質。

【請求項 4】

前記リチウムニッケル・マンガン・コバルト酸化物が、0.01から5 μmの粒径D90

0 を有する超微粒子の凝集体を含む、請求項 2 に記載のカソード活物質。

【請求項 5】

前記導電性炭素が、天然黒鉛と、人造黒鉛と、カーボンブラックと、アセチレンブラックと、ケッチェンブラックと、ファーネスブラックと、ランプブラックと、サマーブラックと、カーボンファイバーとからなる群から選択された少なくとも 1 つである、請求項 1 に記載のカソード活物質。

【請求項 6】

前記導電性炭素が、0.01 から 1 μm の粒径を有する、請求項 1 に記載のカソード活物質。

【請求項 7】

前記イオン伝導性固体化合物が、リン酸リチウムと、硫酸リチウムと、チタン酸リチウムランタンとからなる群から選択された少なくとも 1 つである、請求項 1 に記載のカソード活物質。

【請求項 8】

前記イオン伝導性固体化合物及び前記導電性炭素が、前記リチウムニッケル・マンガン・コバルト酸化物の表面に完全に又は部分的に被覆されている、請求項 1 に記載のカソード活物質。

【請求項 9】

前記リチウムニッケル・マンガン・コバルト酸化物の全表面の 20 から 80 % が、前記イオン伝導性固体化合物及び前記導電性炭素で被覆されている、請求項 1 に記載のカソード活物質。

【請求項 10】

被覆量が、前記活物質の総質量に対して 0.5 から 10 質量% の範囲である、請求項 1 に記載のカソード活物質。

【請求項 11】

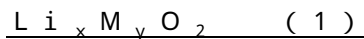
請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載のカソード活物質を含む、リチウム二次電池。

【請求項 12】

電動器具、電気自動車、電気二輪車、又は電気ゴルフカート用の電力供給装置として使用される、請求項 11 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 13】

ニッケルの含有量がマンガン及びコバルトの合計含有量以上である、式(1)で表されるリチウムニッケル・マンガン・コバルト酸化物を含むカソード活物質であって、イオン伝導性固体化合物及び導電性炭素が前記リチウムニッケル・マンガン・コバルト酸化物の表面にそれぞれ独立した相で被覆されており、前記導電性炭素と前記イオン伝導性固体化合物との含有比率が、90質量%：10質量%から10質量%：90質量%の範囲であり、前記リチウムニッケル・マンガン・コバルト酸化物の全表面の20から80%が、前記イオン伝導性固体化合物及び前記導電性炭素で被覆されている、カソード活物質：



式中、M が $Ni_{1-a-b} Mn_a Co_b$ ($0.05 \leq a \leq 0.4, 0.1 \leq b \leq 0.4, 0.4 \leq (1-a-b) \leq 0.9$)、 $x+y$ が 1.95 から 2.15 であり、 $0.95 \leq x \leq 1.15$ である。

【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カソード活物質に関し、特に、イオン伝導性固体化合物及び導電性炭素がリチウムニッケル・マンガン・コバルト酸化物の表面に塗布された、式 1 で表されるリチウムニッケル・マンガン・コバルト酸化物系カソード活物質に関する。

【背景技術】

【0002】

携帯機器の技術的進歩及び需要にともなって、エネルギー源としての二次電池に対する

10

20

30

40

50

要求が急速に高まっている。このような二次電池のうち、高いエネルギー密度及び作動電位、長い寿命、及び低減された自己放電を有するリチウム二次電池が幅広く使用されている。

【0003】

リチウム二次電池用カソード活物質に関しては、リチウム含有コバルト酸化物 (LiCoO_2) が幅広く使用されている。さらに、層状結晶構造を有する LiMnO_2 及びスピネル結晶構造を有する LiMn_2O_4 などのリチウム含有マンガン酸化物、並びにリチウム含有ニッケル酸化物 (LiNiO_2) も使用され得る。

【0004】

このようなカソード活物質のうち、サイクル特性などの優れた物理特性を有する LiCoO_2 が幅広く使用されているが、この材料は、例えば、低い安全性、天然資源としてのコバルトの希少性に起因する高いコスト、電気自動車用途における電源としての大規模な使用における制限、などを含む欠点を有する。

【0005】

LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 などのマンガンを含むリチウムマンガン酸化物は、豊富に存在し、 LiCoO_2 に代わるため環境面で有益であり、大きな注目を集めている。しかしながら、このようなリチウムマンガン酸化物は、低い充電容量及び乏しいサイクル特性などの欠点を有する。

【0006】

その一方で、 LiNiO_2 などのリチウムニッケル系酸化物は、コバルト酸化物と比較して経済的メリットを有し、4.3Vで充電したときに高い放電容量を示す。ドープされた LiNiO_2 の可逆容量は約 200mAh/g であり、これは LiCoO_2 (約 165mAh/g) よりも高い。従って、平均放電電位及び体積密度はいくらか小さいにもかかわらず、カソード活物質を含む市販の電池は向上したエネルギー密度を示す。このような状況下で、高容量電池を開発するために、ニッケル系カソード活物質の研究及び調査が活発に行われている。しかしながら LiNiO_2 カソード活物質の実用化は、以下の問題のために実質的に制限されている。

【0007】

第1に、 LiNiO_2 酸化物は、充放電サイクルにともなう体積変化に起因する結晶構造の急速な相転移を示し、次々に粒子の破碎を引き起こし、粒界に孔を生成する。従って、リチウムイオンの吸収及び放出が妨げられ、分極抵抗が増大するため、充放電性能が低下する。これらの問題を解決するために、従来のプロセスによると、 Li 源を過剰に使用して酸素雰囲気において反応させて LiNiO_2 酸化物を生成する。生成されたカソード活物質は、電池の充電の間に酸素原子の原子斥力に起因して構造が膨張して不安定であり、充放電の繰り返しによってサイクル特性が深刻に低下するという欠点を有する。

【0008】

第2に、 LiNiO_2 は、保管又は充放電サイクルの間に過度の気体が発生するという問題に直面する。これは、 LiNiO_2 を生成する間に優れた結晶構造を形成させるために、 Li 源を過剰に加える間に加熱処理を行う結果、一次粒子の間に反応残留物として Li_2CO_3 、 LiOH などの水溶性塩基が残り、充電の間に分解又は電解質と反応して CO_2 ガスを発生する。さらに、 LiNiO_2 粒子は、一次粒子の凝集によって形成された二次粒子構造を実質的に有するため、電解質と接触する領域が増大し、前述の問題がより深刻となり、その結果、電池の膨張及び高温安定性の低下が生じる。

【0009】

第3に、 LiNiO_2 が空気及び/又は湿気にさらされると、酸化物の表面で耐化学性が激的に低減し、高いpHに起因して、NMP-PVDFスラリーが重合し始め、ゲル化が起こる。前述の特性は、電池の製造において深刻な問題を引き起こし得る。

【0010】

第4に、高品質の LiNiO_2 は、 LiCoO_2 の生成方法と違って、単純な固相反応によって調製することができない。いかなる LiNiMO_2 カソード活物質も、必須のド

10

20

30

40

50

ーパントとしてC oを含み、M n、A lなどのその他のドーパントは、L i O H・H₂Oなどのリチウム材料を複合遷移金属水酸化物と酸素雰囲気又は合成ガス雰囲気（つまり、C O₂を含まない雰囲気）の下で反応させることによって実質的に生成されるため、高い製造コストを要する。L i N i O₂の生成の間に不純物を除去するための洗浄またはコーティングなどの追加の処理が実施されると、生成コストが増加する。従って、従来の技術は通常、L i N i O₂カソード活物質の特性及びL i N i O₂の生成工程の向上に集中してきた。

【0011】

ニッケルが部分的にマンガン、コバルトなどのその他の遷移金属と置換されたリチウム遷移金属酸化物が提案されてきた。この酸化物は、優れたサイクル特性及び容量を有する

10

【0012】

前述の問題の原因は、ニッケル系リチウム遷移金属酸化物が小さな一次粒子の凝集によって得られる二次粒子の形態であり、その結果リチウムイオンが活物質表面に向かって移動し、空気中の湿気又はC O₂と反応してL i₂C O₃、L i O Hなどの不純物が生成され、ニッケル系リチウム遷移金属酸化物の生成後に残った残留物によって発生した不純物が電池容量を低下させ得る、又は不純物が電池内部で分解してガスを発生し、電池の膨張を引き起こすためであると考えられている。

20

【0013】

従って、電池の容量を増加させるのに適したリチウムニッケル系カソード活物質を活用する一方で、不純物に起因する高温安定性の問題を解決するための新規の技術を開発することが依然として必要とされている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

従って、本発明は、先に説明した従来の課題を解決し、従来技術の技術的制約を克服することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

30

【0015】

本発明者によって行われた広範囲な研究及び多くの実験の結果、イオン伝導性固体化合物及び導電性炭素をリチウムニッケル・マンガン・コバルト酸化物の表面に塗布することによって調製されたカソード活物質が、電気伝導性及びイオン伝導性のみならず、高温安定性の向上に基づく優れたレート特性を示すことが見出された。従って、本発明は成功裏に完了された。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】実験例1による実施例1において得られた材料を示すSEM写真である。

【図2】実験例1による比較例1において得られた材料を示すSEM写真である。

40

【図3】実験例3による比較例1において得られた材料のDSCグラフを示す。

【図4】実験例3による実施例1において得られた材料のDSCグラフを示す。

【図5】実験例3による実施例2において得られた材料のDSCグラフを示す。

【図6】実験例4による比較例1において得られた材料のSCCグラフを示す。

【図7】実験例4による実施例1において得られた材料のSCCグラフを示す。

【図8】実験例4による実施例2において得られた材料のSCCグラフを示す。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明の上記及びその他の目的、特徴及び利点は、添付の図面とあわせて以下の発明の詳細な説明からより明確に理解されるであろう。

50

【0018】

本発明は、式(1)で表されるリチウムニッケル・マンガン・コバルト酸化物を含むカソード活物質であって、イオン伝導性固体化合物及び導電性炭素が前記酸化物の表面に塗布されているカソード活物質を提供する：



式中、MがNi_{1-a-b}Mn_aCo_b(0.05 ≤ a ≤ 0.4, 0.1 ≤ b ≤ 0.4, 0.4 ≤ (1-a-b) ≤ 0.9)、x+yが約2、0.95 ≤ x ≤ 1.15である。

【0019】

イオン伝導性固体化合物及び導電性炭素をリチウムニッケル・マンガン・コバルト酸化物の表面に塗布することによって調製された本発明のカソード活物質は、高い電気伝導性及びイオン伝導性などの利点を有し、高温で安定性を維持するとともに優れたレート特性を示す。

10

【0020】

カソード活物質に関して、材料の不安定な表面が電解質にさらされ、内部及び/又は外部の衝撃を受けると、酸素が放出され、急速な発熱反応を引き起こす。このような発熱反応は、カソードの原材料以外の電解質、電解質塩などによって促進され得る。

【0021】

本発明者によって行われた様々な実験の結果、イオン伝導性固体化合物及び導電性炭素の両方がリチウムニッケル・マンガン・コバルト系酸化物カソード活物質の表面に塗布された場合、イオン伝導を妨げない安定な界面が電解質とカソード活物質との間に形成され、その結果、電池特性及び高温安定性を著しく強化することが分かった。

20

【0022】

イオン伝導性固体化合物を使用してカソード活物質と電解質の反応性を最小化することによって、電池の発火及び/又は破裂が抑制されるため、電池の安全性が著しく向上する。さらに、イオン伝導性固体化合物及び導電性炭素の相乗効果によって、イオン伝導性が著しく増加され得る。従って、導電性炭素及び優れたイオン伝導性を有する固体化合物を同時に使用することによって、電池の電気伝導性が強化され得る。以降において、本発明を詳細に説明する。

【0023】

本発明のカソード活物質に使用されるリチウムニッケル・マンガン・コバルト酸化物は、高容量及び優れたサイクル安定性を有し得る。

30

【0024】

式1によって表されるリチウムニッケル・マンガン・コバルト酸化物に関して、ニッケル含有量に言及するNi_(1-a-b)の総モル比は0.4から0.9の範囲内であり、マンガン及びコバルトよりも比較的高い。ニッケル含有量が0.4未満である場合、カソード活物質は高容量を有することができない。逆に、ニッケル含有量が0.9を超えると、安全性が大幅に低下する。

【0025】

コバルト含有量‘b’は、0.1から0.4の範囲である。b > 0.4である場合、つまり、コバルト含有量が過剰に高い場合、原材料コストが一般的に上昇すると同時に、可逆容量がわずかに低下する。一方でb < 0.1である場合、つまり、コバルト含有量が低すぎると、電池の望ましいレート特性及び高い電力密度を同時に達成することが困難である。

40

【0026】

また、リチウム含有量が高すぎると、つまり、x > 1.15である場合、特定の温度60で高い電圧(U = 4.35V)に起因して、サイクルの間に安全性が低下し得る。

【0027】

逆に、リチウム含有量が低すぎると、つまり、x < 0.95である場合、レート特性及び可逆容量が低下する。x + yは、好ましくは1.95から2.15の範囲である。

【0028】

50

リチウムニッケル・マンガン・コバルト酸化物は、 $8\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは4から $7\ \mu\text{m}$ の平均粒径(D50)を有し得る。

【0029】

リチウムニッケル・マンガン・コバルト酸化物は、凝集した粒子構造を有し得、内部細孔を有する凝集した超微粒粉末を含み得る。凝集した粒子構造は、電解質と反応する酸化物の表面積を最大化することを特徴とし、高いレート特性及びカソードの増大した可逆容量を示す。

【0030】

この点に関して、リチウムニッケル・マンガン・コバルト酸化物は、 0.01 から $5\ \mu\text{m}$ の平均粒径(D90)を有する凝集した超微粒粒子を含み得る。

10

【0031】

カソード活物質の表面に塗布された導電性炭素は、電気伝導性及びイオン伝導性を増大し、その結果レート特性が向上する。導電性炭素の例は、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サマーブラック、カーボンファイバー、及び類似のものを含み得る。これらは、単独で使用しても2つ以上を組み合わせて使用してもよい。

【0032】

導電性炭素のサイズが小さすぎると、粒子の凝集によって分散性が低下し、均一な被覆が困難となる可能性がある。一方で、導電性炭素のサイズが大きすぎると、導電性炭素を用いてリチウムニッケル・マンガン・コバルト酸化物の表面に界面コーティングを実施することが困難となり、十分な導電性が得られない。これらの条件を考慮すると、炭素系粒子は、 0.01 から $1\ \mu\text{m}$ の範囲の粒径を有することができる。

20

【0033】

導電性炭素の塗布は、レート特性の強化を具体化することができるが、高温安定性が低下する場合がある。従って、本発明は、イオン伝導性固体化合物及び導電性炭素をカソード活物質の表面に同時に塗布する方法を採用する。

【0034】

高温安定性を向上させるために非伝導性酸化物をカソード活物質の表面に塗布することに関して、少量の塗布は安全性に実質的に影響を及ぼさない。逆に、多量の塗布はイオン経路に著しい影響を及ぼし、結果として電気化学特性を低下させる。また、非導電性材料のために、電気経路が寸断され、電池特性が低下し得る。

30

【0035】

これに反して、本発明のイオン伝導性固体化合物は、電解質とカソード材料との間の界面を形成し、且つイオン伝導性を有することが可能であり、イオン及び電子の移動度の低下を最小限に抑える。

【0036】

このようなイオン伝導性固体化合物は、リン酸リチウムと、硫酸リチウムと、チタン酸リチウムランタンとからなる群から選択された少なくとも1つとすることができるが、これらに限定されるものではない。

【0037】

イオン伝導性固体化合物の量が多すぎると、イオン及び電子の移動が妨げられ、たとえ導電性炭素を添加したとしても電気伝導性及びイオン伝導性は向上され難い。イオン伝導性固体化合物の量が少なすぎると、高温安定性が十分ではない。さらに、導電性炭素の含有比率が増加すると導電性は向上するが、イオン伝導性固体化合物の被覆面積が減少し、高温安定性が強化されない。従って、導電性炭素に対するイオン伝導性固体化合物の相対含有比率は、好ましくは、 $90:10$ から $10:90$ (質量%)の範囲とすることができる。

40

【0038】

イオン伝導性固体化合物及び導電性炭素は、リチウムニッケル・マンガン・コバルト酸化物の表面にそれぞれ独立に塗布してもよく、又は導電性炭素がイオン伝導性固体化合物

50

内部に封入されるように複合形態で塗布してもよい。

【0039】

イオン伝導性固体化合物及び導電性炭素は、リチウムニッケル・マンガン・コバルト酸化物の表面に完全に塗布してもよく、又は部分的に被覆してもよい。言い換えると、リチウム遷移金属酸化物は、炭素系粒子及びポリマー樹脂で完全に被覆するべきではない。しかしながら、炭素系粒子及びイオン伝導性固体化合物の被覆面積が大きすぎると、リチウムイオンの移動度が低下し、レート特性が低下し得る。一方で、被覆面積が小さすぎると、望ましい効果を得られない可能性がある。従って、炭素系粒子及びイオン伝導性固体化合物を有するリチウム遷移金属酸化物の全表面の約20から80%を被覆することが好ましい。

10

【0040】

さらに、前述の材料の被覆量が過度に少ない場合、望ましい被覆効果が認められない可能性がある。逆に、被覆量が多すぎると、電池性能が低下し得る。従って、前述の材料の被覆量は、好ましくは、活物質の全質量に対して0.5から10質量%の範囲とすることができる。

【0041】

さらに、被覆厚は、有機溶媒の種類、イオン伝導性固体化合物の添加量、リチウムニッケル・マンガン・コバルト酸化物の添加量、凝集速度、速度など、様々な因子に依存するため、特に制限されない。被覆厚は、好ましくは、0.1から10 μm の範囲とすることができる。

20

【0042】

本発明はまた、上述のカソード活物質を含むリチウム二次電池を提供する。リチウム二次電池は、例えば、カソード、アノード、セパレータ、及びリチウム塩含有非水系電解質を備え得る。

【0043】

カソードは、例えば、カソード活物質、導電性材料、及びバインダーの混合物をカソード集電体に塗布し、被覆された集電体を乾燥させることによって製造される。任意で、混合体にフィラー (filler) を加えても良い。アノードは、アノード活物質をアノード集電体に塗布し、被覆された集電体を乾燥させることによって製造され、必要であればさらに前述の材料を含んでよい。

30

【0044】

アノード活物質は、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、膨張性黒鉛、カーボンファイバー、ハードカーボン、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；Al、Si、Sn、Ag、Bi、Mg、Zn、In、Ge、Pb、Pd、Pt、Tiなどのリチウムと合金化できる金属、及び当該金属を含有する化合物；炭素及び黒鉛材料と金属の複合体並びにその化合物；窒化物含有リチウム、及びその他のものを含み得る。これらのうち、炭素系活物質、シリコン系活物質、スズ系活物質、及び/又はシリコン-炭素系活物質がより好ましく、単体又は2種以上を組み合わせて使用してよい。

【0045】

セパレータは、カソードとアノードとの間に配置され、高いイオン透過性及び優れた機械強度を有する絶縁薄膜からなる。セパレータにおける各孔の径は、一般的に0.01から10 μm の範囲にあり、厚さは一般的に5から300 μm の範囲にある。このようなセパレータは、例えば、耐化学性及び疎水性を有するポリプロピレンなどのオレフィン重合体、ガラスファイバー又はポリエチレンからなるシート又は不織布を使用して製造され得る。ポリマー電解質などの固体電解質を使用する場合、該電解質がセパレータとしても作用し得る。

40

【0046】

セパレータの別の例は、ポリオレフィン系セパレータ基板、基板の表面、及び活性フィルムの多孔性領域の一部から選択された少なくとも1つの領域が、無機粒子及びバインダ

50

ーポリマーの混合物で被覆されたことを特徴とする、活性フィルムを有する有機/無機複合多孔性セパレータであり得る。任意で、無機粒子は電極側に塗布され得る。

【0047】

このような無機粒子は、例えば、誘電率5以上を有する無機粒子、圧電性を示す無機粒子、リチウムイオン移動性を有する無機粒子、及び類似のものを含み得る。

【0048】

バインダーは、例えば、：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）；でんぷん；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-ブチレンゴム；フッ化ゴム；異なるコポリマー；高酸化ポリビニルアルコール、及び類似のものを含み得る。

【0049】

導電性材料は、電極活物質の導電性を向上させるために使用され、電極混合物の総質量に対して1から30質量%の量だけ添加され得る。導電性材料は、電池の化学変化を引き起こさないと同時に導電性を呈する限り、特に制限されない。例えば、導電性材料は、天然黒鉛又は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、サマーブラックなどのカーボンブラック；カーボンナノチューブまたはフラーレンを含む炭素誘導体、カーボンファイバー、金属繊維などの導電性繊維；フッ化炭素、アルミニウム又はニッケル粉末などの金属粉末；スズ酸化物及びチタン酸カリウムなどの導電性ウイスカ；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材料、及び類似のものを含み得る。

【0050】

粘度調整剤とは、電極混合物を混合して集電体に塗布する工程をより容易に実施できるようにするために、電極混合物の粘度を調節する成分に言及する。粘度調整剤は、好ましくは、電極混合物の全質量に対して最大30質量%の量だけ添加される。このような粘度調整剤の例は、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を含み得るが、これらに限定されるものではない。任意で、前述の溶媒は、粘度調整剤としても作用し得る。

【0051】

ここで使用されるフィラーは、電極の膨張を抑制する追加の成分であり、電池の化学変化を引き起こさないと同時に繊維状材料を含む限り、特に制限されない。例えば、フィラーは、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又はガラスファイバー、カーボンファイバーなどの繊維状材料を使用して形成され得る。

【0052】

結合剤は、電極活物質とバインダーとの間の接着力を増加させるための少なくとも2つの官能基を含むことを特徴とする、別の追加成分であり、バインダーの質量に対して最大30質量%の量だけ使用され得る。このような結合剤の例は、一方の官能基がシリコン、スズ、又は黒鉛系活物質の表面に存在するヒドロキシル又はカルボキシル基と反応して化学結合を形成し、もう一方の官能基がポリマーバインダーと反応して別の化学結合を形成する、少なくとも2つの官能基を有する材料とすることができる。結合剤の好ましい例は、トリエトキシシリルプロピルテトラスルフィド；メルカプトプロピルトリエトキシシラン；アミノプロピルトリエトキシシラン；クロロプロピルトリエトキシシラン；ビニルトリエトキシシラン；メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン；グリチドキシプロピルトリエトキシシラン；イソシアナトプロピルトリエトキシシラン；シアナトプロピルトリエトキシシランなどを含むシラン系結合剤とすることができるが、これらに限定されるものではない。

【0053】

ここで使用される接着促進剤は、活物質の集電体への接着力を向上させる追加の成分で

10

20

30

40

50

あり、以下バインダーに対して10質量%以下の量で添加され得る。接着促進剤の例は、シュウ酸、アジピン酸、ギ酸、アクリル酸誘導体、イタコン酸誘導体、及び類似のものを含み得る。

【0054】

分子量調整剤は、例えば、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタンなどを含み得る。架橋剤は、例えば、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、アリアルアクリレート、アリールメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、及び類似のものを含み得る。

10

【0055】

電極集電体は、活物質の電気化学反応の間に電子が移動する部分であり、電極の種類に基づいて、アノード集電体及びカソード集電体に分類され得る。

【0056】

アノード集電体は、通常厚さ3から500 μ mに製造される。アノード集電体が導電性を示し、電池の化学変化を引き起こさない限り、アノード集電体の材料は特に制限されず、例えば、銅、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、又は炭素、ニッケル、チタン、銀などで表面処理された銅もしくはステンレス鋼、又はアルミニウムカドニウム合金などを含み得る。

20

【0057】

カソード集電体は、通常厚さ3から500 μ mに製造される。カソード集電体が高い導電性を示し、電池の化学変化を引き起こさない限り、カソード集電体の材料は特に制限されず、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、又は炭素、ニッケル、チタン、銀などで表面処理されたアルミニウム又はステンレス鋼を含み得る。

【0058】

集電体は、電極活物質の接着を強化するために、その表面に微細な凹凸が形成され、フィルム、シート、箔、ネット、多孔質体、発泡体、不織布、及び類似のものなど、様々な形態で利用され得る。

【0059】

ここで使用されるリチウム含有非水電解質は、非水電解質及びリチウム塩を含み得る。

30

【0060】

前述の非水電解質は、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； 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；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；プロピオン酸エチルなどを含む非プロトン性溶媒とすることができる。

40

【0061】

ここで使用されるリチウム塩は、非水電解質に容易に溶解される物質であり、その例は、LiCl、LiBr、LiI、LiClO₄、LiBF₄、LiB₁₀Cl₁₀、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、(CF₃SO₂)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、テトラフェニルホウ酸リチウム、イミドなどを含み得る。

【0062】

任意で、有機固体電解質又は無機固体電解質を使用することも可能である。

50

【0063】

有機固体電解質は、例えば、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、ポリアジテーションリジン、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、及びイオン解離基を有するポリマーを含み得る。

【0064】

無機固体電解質は、Li 窒化物、ハロゲン化物、硫化物など、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 、 $Li_4SiO_4-LiI-LiOH$ 、 $Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2$ 、及び類似のものを含み得る。

10

【0065】

充放電特性及び/又は難燃性を向上させるために、非水電解質は、例えば、ピリジン、亜リン酸トリエチル、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、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノリンイミン染料、*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、アルミニウムトリクロリドなどをさらに含み得る。任意で、電解質は、不燃性を与えるために四塩化炭素、三フッ化エチレンなどのハロゲン溶媒を含み、且つ/又は電解質の高温保存を向上させるために CO_2 ガスを含み得る。

【0066】

20

本発明のリチウム二次電池は、従来技術において知られている任意の方法によって製造され得る。本発明のリチウム二次電池に関して、カソード、アノード及びセパレータの構成は特に制限されず、例えば、各シートは、巻き型または積層型で円形、角形又はパウチ型のケースに配置され得る。

【0067】

本発明のリチウム二次電池は、優れたレート特性及び高温安定性を必要とする様々なデバイス、例えば、電気モーターで駆動する電動器具；電気自動車（EV）、ハイブリッド電気自動車（HEV）、プラグインハイブリッド電気自動車（PHEV）などの電気自動車；E-自転車、E-スクーターなどの電気二輪車；電気ゴルフカートなどに特に制限されることなく採用することができる。

30

【0068】

上記のように、本発明のカソード活物質をリチウム二次電池に導入すると、電池の性能を低下させずに、電池のレート特性及び高温安定性を向上させることができる。

【0069】

以下において、実施例を参照して本発明の典型的な実施形態をより詳細に説明する。しかしながら、当業者であれば、これらの実施形態は単に例示目的で提案されたものであり本発明の範囲を限定しないことを理解するであろう。

【0070】

[実施例1]

活物質：炭素： Li_3PO_4 を相対質量比100：2：2でドライコーティング装置内に配置した後、混合物を2.5kW及び3,000rpmで5分間処理した。活物質は $LiNi_{0.53}Mn_{0.27}Co_{0.20}O_2$ であった。

40

【0071】

[実施例2]

$LiNi_{0.53}Mn_{0.27}Co_{0.20}O_2$ ：炭素： Li_3PO_4 の相対質量比が100：1：1であること以外は、実施例1で説明したものと同一手順を繰り返して活物質を処理した。

【0072】

[実施例3]

$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$ ：炭素： Li_3PO_4 の相対質量比が100

50

: 2 : 2 であること以外は、実施例 1 で説明したものと同一手順を繰り返して活物質を処理した。

【 0 0 7 3 】

[比較例 1]

実施例 1 で使用した活物質を追加の処理を施さずに調製した。

【 0 0 7 4 】

[実験例 1]

実施例 1 及び比較例 1 において得られた活物質の各々に対して、活物質の表面を SEM で観察した。実施例 1 及び比較例 1 の材料の得られた結果をそれぞれ図 1 及び図 2 に示す。

10

【 0 0 7 5 】

[実験例 2]

実施例 1 から 3 及び比較例 1 において得られた活物質の各々を、活物質を導電性材料及びバインダーと相対質量比 9 5 : 2 . 5 : 2 . 5 で混合することによってスラリーに形成し、スラリーを Al 箔に塗布して電極を形成した。形成した電極を空隙率 (porosity) が 2 5 % となるようにパンチング (punching) した後、パンチされた電極を使用してコインセルを製造した。アノードは Li であり、電解質は 1 M の LiPF₆ が溶解されたカーボネート溶媒であった。製造されたセルで、0 . 1 C で 3 から 4 . 2 5 V まで充放電処理を行って容量及び電池効率を測定した後、実施例 1 及び 2 並びに比較例 1 の材料の場合に得られた結果を表 1 に示す。

20

【 0 0 7 6 】

【 表 1 】

< 表 1 >

	初回充電 (mAh/g)	初回放電 (mAh/g)	初期効率 (%)
比較例 1	184.3	162.1	87.9
実施例 1	184.8	163.0	88.2
実施例 2	185.0	162.8	88.0

30

【 0 0 7 7 】

表 1 に示すように、全ての活物質が好ましい電気化学特性を示し、実施例 3 で得られた活物質は実質的に同じ結果を示すことがわかった。

【 0 0 7 8 】

[実験例 3]

実験例 2 による活物質の各々を使用して製造されたセルを、0 . 1 C で 4 . 3 V まで充電した後、示差走査熱量計 (DSC) を使用して加熱点 (heating position) 及び加熱強度 (heating intensity) を測定した。比較例 1、実施例 1 及び 2 の結果をそれぞれ図 3、4 及び 5 に示す。

40

【 0 0 7 9 】

比較例 1 と比較すると、実施例 1 及び 2 において得られた活物質の両方が大幅に低減された加熱強度を有することがわかった。さらに、活物質中の炭素及び Li₃PO₄ 含有量が増加すると、加熱強度がさらに低減されることが観察された。実施例 3 も実施例 1 と実質的に同じ結果を示した。従って、活物質の安全性が好ましく強化されたものと判断した。

【 0 0 8 0 】

[実験例 4]

実験例 2 による活物質の各々を使用して製造されたセルに対して、短絡電流 (SCC) を測定した。図 6、7 及び 8 は、それぞれ比較例 1、実施例 1 及び 2 の結果を示す。

50

【 0 0 8 1 】

比較例 1 と比較すると、実施例 1 及び 2 において得られた活物質の両方が幅広い電流ピークを示すことがわかった。この実験では、電流ピークサイズは見かけ上変化していないように見える。しかしながら、実際は、計量装置の測定限界のために、ピーク電流として短絡時（つまり、時間がゼロ ' 0 ' に近い）の電流を決定することは困難である。電流曲線が緩やかな傾斜を有する場合、つまり、電流ピークが幅広い場合、電流は、前述の時間 = 0 時点でのピーク電流よりも小さくなり得る。従って、炭素及び Li_3PO_4 の塗布によって、電流ピークが低下したものと考えられる。このような電流ピークの広がり、活物質に塗布された炭素及び Li_3PO_4 の含有量が増加すると、より顕著になることが観察された。同様に、実施例 3 は、実施例 1 と実質的に同じ結果を示す。従って、活物質の安全性が好ましく強化されたものと判断した。

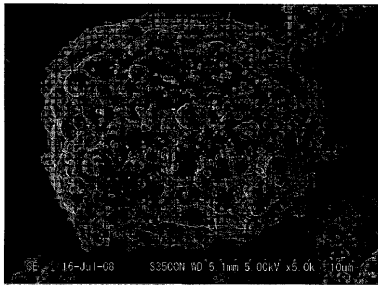
10

【 0 0 8 2 】

本発明の好ましい実施形態を例示目的で説明したが、当業者であれば、上述の発明の詳細な説明に基づいて、添付の特許請求の範囲に記載された範囲及び精神から逸脱することなく、さまざまな用途及び変更が可能であることを理解するであろう。

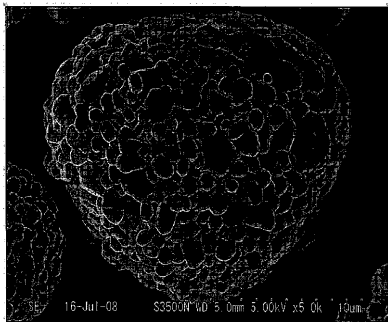
【 図 1 】

[Fig. 1]



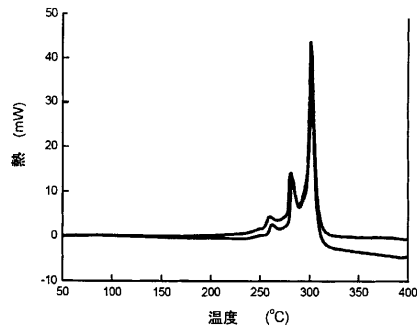
【 図 2 】

[Fig. 2]



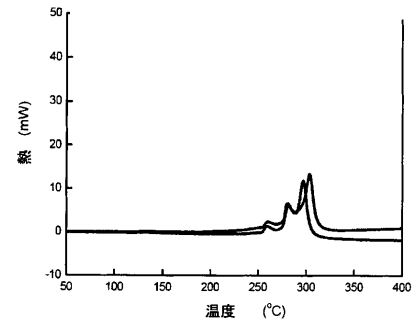
【 図 3 】

FIG. 3



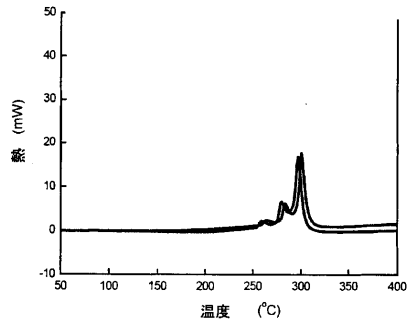
【 図 4 】

FIG. 4



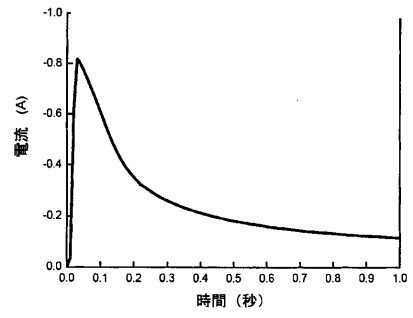
【 図 5 】

FIG. 5



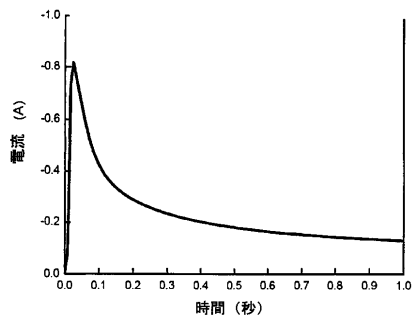
【 図 7 】

FIG. 7



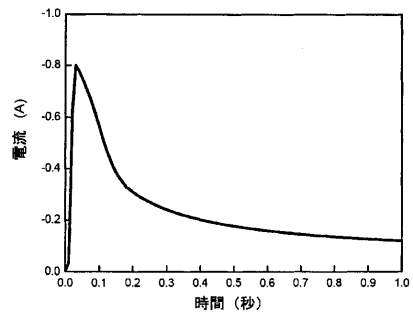
【 図 6 】

FIG. 6



【 図 8 】

FIG. 8



フロントページの続き

(72)発明者 ホン - キュ・パク
大韓民国・テジョン・305 - 759・ユソン - グ・ハギ - ドン・(番地なし)・ソンリムマウル
・アパート・301 - 1306

(72)発明者 シンヨン・パク
大韓民国・テジョン・305 - 728・ユソン - グ・ジョンミン - ドン・(番地なし)・セジョン
・アパート・111 - 1105

合議体

審判長 池淵 立

審判官 宮澤 尚之

審判官 河本 充雄

(56)参考文献 特開2003 - 100296 (JP, A)
特開2006 - 107818 (JP, A)
特開2007 - 157459 (JP, A)
特開2006 - 073482 (JP, A)
特開2006 - 344523 (JP, A)
国際公開第03 / 044882 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M4 / 13 - 4 / 587