

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5663567号
(P5663567)

(45) 発行日 平成27年2月4日(2015.2.4)

(24) 登録日 平成26年12月12日(2014.12.12)

(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	
CO 1 G 53/00 (2006.01)	CO 1 G 53/00	A
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/0566	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	

請求項の数 10 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2012-514864 (P2012-514864)	(73) 特許権者	512150107
(86) (22) 出願日	平成22年2月22日 (2010.2.22)		ポスコ イーエス マテリアルス カンパニー リミテッド
(65) 公表番号	特表2012-529741 (P2012-529741A)		POSCO ES Materials Co., Ltd.
(43) 公表日	平成24年11月22日 (2012.11.22)		大韓民国 730-850 ギョンサンブット グミシ サンドンミョン チョムダ
(86) 国際出願番号	PCT/KR2010/001086		ンギオブ1ロ 87
(87) 国際公開番号	W02010/143805	(74) 代理人	100121728
(87) 国際公開日	平成22年12月16日 (2010.12.16)		弁理士 井関 勝守
審査請求日	平成25年1月9日 (2013.1.9)	(72) 発明者	ソン ヤンクク
(31) 優先権主張番号	10-2009-0050475		大韓民国 135-240 ソウル ガンナムグ ゲボドン ジュゴン1ダンジ80-204
(32) 優先日	平成21年6月8日 (2009.6.8)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
前置審査			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質、この製造方法、及びこれを含むリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1

$$Li_z (Ni_{1-x-y} Co_x Mn_y) O_2$$

(前記式において、 $0.97 \leq z \leq 1.1$ 、 $1-x-y=0.8$ 、 $x:y=1:1.5 \sim 1:3$ である)

で表される化合物を含む、リチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 2】

ニッケル原料物質、コバルト原料物質、及びマンガン原料物質を水に添加して金属水溶液を製造し、前記ニッケル原料物質の使用量は 80 モル%、コバルト原料物質及びマンガン原料物質の混合使用量は 20 モル%であり、前記コバルト原料物質とマンガン原料物質との混合比は 1:1.5 ~ 1:3 モル比であり、

不活性雰囲気下で、反応器に前記金属水溶液、塩基及びキレート剤を添加し攪拌して、ニッケル、コバルト及びマンガンを共沈させて金属水酸化物を製造し、

前記金属水酸化物とリチウム原料物質を 1:1 ~ 1:1.10 のモル比で混合し、2 / 分 ~ 10 / 分の昇温速度で 1 次熱処理し、

前記 1 次熱処理の生成物を 2 次熱処理する

工程を含む、リチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 3】

前記金属水溶液の濃度は、1.5 M ~ 3 M である、請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記塩基は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及びこれらの組み合わせからなる群より選ばれる化合物を含む水溶液である、請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 5】

前記キレート剤は、アンモニア、エチレンジアミン、及びこれらの組み合わせからなる群より選ばれるものである、請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 6】

前記金属水溶液は、0.2 リットル/時間～1 リットル/時間の速度で前記反応器に添加するものである、請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 7】

前記金属水溶液、塩基及びキレート剤は、40 ～ 60 の温度で前記反応器に添加するものである、請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 8】

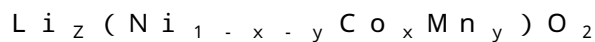
前記 1 次熱処理は、450 ～ 500 で実施するものである、請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 9】

前記 2 次熱処理は、800 ～ 900 で実施するものである、請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 10】

下記化学式 1



(前記式において、0.97 ≤ z ≤ 1.1、1 - x - y = 0.8、x : y = 1 : 1.5 ~ 1 : 3 である)

で表される化合物を含む正極活物質を含む正極と、

負極活物質を含む負極と、非水電解液と、を含むリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本記載は、リチウム二次電池用正極活物質、この製造方法、及びこれを含むリチウム二次電池に関するものである。更に詳細には、向上した熱的安定性を示すリチウム二次電池用正極活物質、この製造方法、及びこれを含むリチウム二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

電池は、正極と負極とに電気化学反応が可能な物質を用いることで電力を発生させるものである。かかる電池のうち代表的な例としては、正極及び負極でリチウムイオンがインターカレーション/デインターカレーションする時の化学ポテンシャル (chemical potential) の変化によって電気エネルギーを生成するリチウム二次電池がある。

【0003】

上記リチウム二次電池は、リチウムイオンの可逆的なインターカレーション/デインターカレーションが可能な物質を正極と負極の活物質として用い、上記正極と負極との間に有機電解液またはポリマー電解液を充填させて製造する。

【0004】

上記正極活物質としては、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (x は 0.95 ~ 1 で、M は Al、Co、Ni、Mn または Fe) または LiMn_2O_4 等が用いられている。しかし、このうち、 LiCoO_2 は、体積エネルギー密度 (volumetric energy density) が高く、高温特性、特に 60 におけるサイクル寿命特性、及び 90 におけるスウェリング特性等に優れるため、主として用いられている。

【0005】

しかし、リチウム二次電池の容量増加に伴って、安定性に関する研究が依然として求め

10

20

30

40

50

られている。最近では、高容量特性を有するNi系の $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]\text{O}_2$ ($1-x-y>0.8$)と、高容量及び熱的安定性に優れたNi-Co-Mn系の $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ について、活発に研究がなされている。Ni系の $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]\text{O}_2$ ($1-x-y>0.8$)は、 LiCoO_2 に代替するために10年以上日本で研究が行われてきたが、熱的安定性の問題を解決できず、商業化に困難性がある。また、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]\text{O}_2$ 系の $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ は、日本のサンヨー(Sanyo)社が LiCoO_2 と混合することで産業化の最中にある。この材料は、Niが二価、Coが三価、Mnが四価で構成されているため、既存のNi系正極活物質で現れていた熱的安定性の問題が解決できるだけでなく、Mnは充/放電中に四価で固定されているため、寿命特性にも優れる。しかし、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ はCo含量が高く、高価であるため、経済的ではなく、タップ密度が $1.8\text{ g/cc} \sim 2.0\text{ g/cc}$ 程度であって、 $2.5 \sim 2.7$ 程度の LiCoO_2 または他の正極活物質に比べて低いという問題がある。

10

【0006】

加えて、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]\text{O}_2$ 系的一种である $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ は、Coを使用しないので安価で熱的安定性に優れており、正極活物質として今後期待される物質である。しかし、この物質もまた、他の材料に比べて可逆容量が低く、電子伝導度が劣るため、高速充/放電に問題がある。Ni系正極活物質は、Ni:Mn:Coのモル比によって、電気化学的特性が大きく変化する。各物質が正極活物質の電氣的、構造的特性に及ぼす影響に関する研究がさらに必要である。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の一具現例は、熱的安定性に優れたリチウム二次電池用正極活物質を提供するものである。

【0008】

本発明の別の具現例は、上記正極活物質の製造方法を提供するものである。

【0009】

本発明のまた別の具現例は、上記正極活物質を含むリチウム二次電池を提供するものである。

30

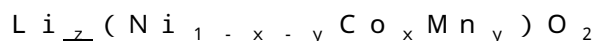
【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の一具現例は、下記化学式1で表される化合物を含むリチウム二次電池用正極活物質を提供する。

【0011】

[化学式1]



上記式において、 $0.97 \leq z \leq 1.1$ 、 $0.5 \leq 1-x-y \leq 0.8$ 、 $x:y=1:1.5 \sim 1:3$ である。

【0012】

40

本発明の別の具現例は、ニッケル原料物質、コバルト原料物質、及びマンガン原料物質を水に添加して金属水溶液を製造し、不活性雰囲気下で、反応器に上記金属水溶液、塩基及びキレート剤を添加し攪拌して、ニッケル、コバルト及びマンガンを共沈させて金属水酸化物を製造し、上記金属水酸化物とリチウム原料物質を1:1~1:1.10のモル比で混合し、 $2^\circ\text{C}/\text{分} \sim 10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で1次熱処理し、上記1次熱処理の生成物を2次熱処理する工程を含むリチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供する。上記金属水溶液の製造時、ニッケル原料物質は50モル%~80モル%で使い、コバルト原料物質及びマンガン原料物質はこの二つの物質を合わせて50モル%~20モル%使用し、この時、コバルト原料物質とマンガン原料物質を1:1.5~1:3のモル比になるように使用する。

50

【 0 0 1 3 】

本発明のまた別の一具現例は、上記正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水電解質とを含むリチウム二次電池を提供するものである。

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

本発明の一具現例による正極活物質は、Ni、Co及びMnの比率を調節して、高い容量を示すと共に、向上した熱的安定性を示し得る。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 5 】

【図1】図1は、本発明の実施例1及び比較例3と4によって製造された半電池に対する示差重量熱分析(DSC)を測定して示したグラフである。 10

【図2】図2は、本発明の実施例3及び比較例1によって製造された半電池に対する示差重量熱分析(DSC)を測定して示したグラフである。

【図3】図3は、本発明の実施例1及び比較例3と4によって製造されたコイン型半電池の高温サイクル寿命特性を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 6 】

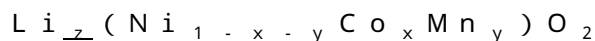
以下、本発明の具現例を詳細に説明することにする。但し、これは例示として提示されるものであって、これにより本発明が制限されることはなく、本発明は後述する請求項の範疇によって定義されるだけである。 20

【 0 0 1 7 】

本発明の一具現例による正極活物質は、下記化学式1で表される化合物を含む。

【 0 0 1 8 】

[化学式1]



上記式において、 $0.97 \leq z \leq 1.1$ 、 $0.5 \leq 1-x-y \leq 0.8$ 、 $x:y=1:1.5 \sim 1:3$ である。

【 0 0 1 9 】

本発明の一具現例による正極活物質は、上記化学式1に示したように、MnをCo 1モルに対して1.5倍～3倍のモル比で含むものであって、Mnの含量がこの範囲に含まれる場合、向上した熱的安定性を示し得る。Mnの含量がCo 1モルに対して1.5倍未満の量で含まれる場合には、熱的安定性の減少及び寿命特性の低下等の問題点があり得、または3倍を超える場合には、イオン伝導度の減少によって容量特性が低下し得る。 30

【 0 0 2 0 】

また、上記化学式1に示したように、Niの含量は全正極活物質の100モル%に対して50モル%～80モル%のものが、高容量を示し得る。Niの含量が50モル%未満であれば、容量低下の恐れがあり、80モル%を超えると、熱安定性の減少と寿命特性低下の問題点があり得る。

【 0 0 2 1 】

すなわち、本発明の一具現例による正極活物質は、MnをCo 1モルに対して1.5倍～3倍のモル比で含むと共に、Niは全正極活物質の100モル%に対して50モル%～80モル%で含むものであって、Mn、Co及びNiの含量はこの範囲を全て満たさなければならない。万が一、Mn、Co及びNiのうち一つでも上記含量範囲を外れる場合には、向上した熱的安定性と高い容量を示すことができなくなる。また、正極活物質を構成するリチウムを除く3つの元素がMn、Co及びNiである場合にのみ上記範囲を満たす時、所望の熱的安定性と高い容量の効果を得ることができ、3つの元素のうちいずれか一つでも他の元素に変更される場合には、所望の効果を得ることができない。 40

【 0 0 2 2 】

本発明の別の具現例は、正極活物質の製造方法に関するものである。

【 0 0 2 3 】

まず、ニッケル原料物質、コバルト原料物質、及びマンガン原料物質を水に添加して金属水溶液を製造する。その際、上記ニッケル原料物質の使用量は50モル%～80モル%とする。また、コバルト原料物質とマンガン原料物質は、二つの物質の使用量を合わせた量が50モル%～20モル%となるように使用し、この範囲内で、上記コバルト原料物質と上記マンガン原料物質との混合比が1：1.5～1：3モル比となるように使用するのが適切である。

【0024】

上記ニッケル原料物質としては、硫酸ニッケル、水酸化ニッケル、窒化ニッケル、酢酸ニッケル、またはこれらの混合物を使用することができ、上記コバルト原料物質としては、硫酸コバルト、水酸化コバルト、窒化コバルト、酢酸コバルト、またはこれらの混合物を使用することができる。また、上記マンガン原料物質としては、硫酸マンガン、水酸化マンガン、窒化マンガン、酢酸マンガン、またはこれらの混合物を使用することができる。

10

【0025】

上記製造される金属水溶液の濃度は、1.5M～3Mが好ましく、1.8M～2.4Mでもあり得る。金属水溶液の濃度が上記範囲に含まれる場合、球状のタップ密度が向上した活物質を得ることができるというメリットがあり得る。

【0026】

次いで、不活性雰囲気下で、反応器に上記金属水溶液、塩基及びキレート剤を添加して攪拌する。上記工程によって、ニッケル、コバルト及びマンガンが共沈されて、金属水酸化物が製造される。上記塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、またはこれらの組み合わせ等を含む水溶液の使用が共沈工程における水酸化基を供給すると共に、pHの調節を行うことができてもよい。その際、pHは、10～12であり得、10.5～11.5でもあり得る。pHが上記範囲に含まれる場合、適切な共沈反応が起こり得ると共に、粒子の金属が再度溶け出すという問題がある。

20

【0027】

上記キレート剤は、粒子の形成を助ける役割をし、その例としては、アンモニア、エチレンジアミン($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)またはこれらの組み合わせ等が使用できる。

【0028】

上記塩基は、金属水溶液のモル濃度に対して1.8倍～2.2倍のモル濃度での使用が適切な反応を引き起こすことができるので適切であり、上記キレート剤は金属水溶液のモル濃度に対して0.1倍～0.4倍のモル濃度で使用でき、0.2倍～0.3倍のモル濃度で使用できることもある。

30

【0029】

上記不活性雰囲気としては、窒素ガス雰囲気またはアルゴンガス雰囲気を使用できる。

【0030】

また、上記金属水溶液は、0.2リットル/時間～1リットル/時間の速度で上記反応器に添加するのが適切である。上記金属水溶液を上記範囲の速度で添加することで、生成される金属水酸化物を一定の形態で得ることができる効果を得ることができる。

【0031】

上記金属水溶液、塩基及びキレート剤は、40～60の温度で上記反応器に添加するのが適切である。金属水溶液、塩基及びキレート剤を上記反応器に添加する温度が40～60の温度のとき、一定の大きさの粒子を得ることができる効果を得ることができる。

40

【0032】

次いで、上記金属水酸化物とリチウム原料物質とを1：1～1：1.10のモル比で混合する。上記金属水酸化物とリチウム原料物質は、1：1～1：1.05のモル比で混合することもできる。上記金属水酸化物とリチウム原料物質との混合比が上記範囲に含まれる場合、高容量及び安定した構造の効果を得ることができる。

【0033】

50

上記リチウム原料物質としては、炭酸リチウム、水酸化リチウム、窒化リチウム、酢酸リチウム、またはこれらの混合物を使用することができる。

【0034】

上記混合物を2 /分～10 /分の昇温速度で1次熱処理（予備焼成）し、上記1次熱処理生成物を2次熱処理する。このとき、上記昇温速度は2 /分～5 /分であり得もする。

【0035】

また、上記1次熱処理工程は、450 ～500 で実施し、上記2次熱処理工程は、800 ～900 で実施することができる。さらに、上記1次熱処理工程は、5時間～10時間の間実施し、上記2次熱処理工程は、5時間～20時間の間、実施することができる。

10

【0036】

上記昇温速度、1次熱処理工程及び2次熱処理工程を上記温度及び時間の範囲で実施する場合、結晶構造が適切に形成されて、リチウムの挿入と脱離が容易に起こり得る。

【0037】

また、上記1次及び2次の熱処理は、CO₂ 雰囲気、酸素雰囲気、または空気雰囲気で実施することができる。

【0038】

本発明の一具現例による正極活物質は、リチウム二次電池の正極に有用に使用できる。上記リチウム二次電池は、正極と共に負極活物質を含む負極及び非水電解質を含む。

20

【0039】

上記正極は、本発明の一具現例による正極活物質と、導電材、結合剤、及び溶媒を混合して正極活物質組成物を製造した後、アルミニウム集電体上に直接コーティング及び乾燥して製造する。または、上記正極活物質組成物を別途の支持体上にコーティングした後、該支持体から剥離して得たフィルムをアルミニウム集電体上にラミネーションして製造が可能である。

【0040】

その際、導電材として、カーボンブラック、黒鉛、金属粉末を使用し、結合剤として、ビニリデンフルオライド/ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ポリビニリデンフルオライド、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリテトラフルオロエチレン、及びその混合物の使用が可能である。また、溶媒は、N-メチルピロリドン、アセトン、テトラヒドロフラン、デカン等を用いる。その際、正極活物質、導電材、結合剤、及び溶媒の含量は、リチウム二次電池で通常用いる水準にて用いられる。

30

【0041】

上記負極は、正極と同様に負極活物質、結合剤及び溶媒を混合して、アノード活物質組成物を製造し、これを銅集電体に直接コーティングするか、別途の支持体上にキャストイングし、該支持体から剥離させた負極活物質フィルムを銅集電体にラミネーションして製造する。その際、負極活物質組成物には、必要に応じて導電材をさらに含有してもよい。

【0042】

上記負極活物質としては、リチウムをインターカレーション/デインターカレーションし得る材料が用いられ、例えば、リチウム金属やリチウム合金、コークス、人造黒鉛、天然黒鉛、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維等を用いる。また、導電材、結合剤、及び溶媒は、前述の正極の場合と同様に用いられる。

40

【0043】

上記セパレータとして、リチウム二次電池で通常用いられるものであれば全て使用可能である。一例として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニリデンフルオライド、またはこれらの2層以上の多層膜が使用でき、ポリエチレン/ポリプロピレンの2層セパレータ、ポリエチレン/ポリプロピレン/ポリエチレンの3層セパレータ、ポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレンの3層セパレータ等のような混合多層膜が使用できるのはもちろんである。

50

【0044】

上記リチウム二次電池に充填される電解質としては、非水性電解質または公知の固体電解質等が使用可能であり、リチウム塩が溶解されたものを使用する。

【0045】

上記非水性電解質の溶媒としては、特に限定されるものではないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート、アセト酸メチル、アセト酸エチル、アセト酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル類、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,2-ジオキサン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、またはジメチルホルムアミド等のアミド類等が使用できる。これらを単独または複数組み合わせ使用できる。特に、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒が好ましく使用できる。

10

【0046】

また、電解質としては、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル等の重合体電解質に電解液を含浸したゲル状の重合体電解質や、 LiI 、 Li_3N 等の無機固体電解質が使用可能である。

【0047】

このときリチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、及び LiI からなる群より選ばれた1種を使用可能である。

20

【0048】

以下、本発明の好ましい実施例及び比較例を記載する。しかし、下記実施例は本発明の好ましい一実施例であるだけで、本発明が下記実施例に限定されるのではない。

【0049】

(実施例1)

共沈反応器(容量4L、回転モータの出力80W以上)に蒸留水4リットルを入れた後、窒素ガスを反応器に0.5リットル/分の速度で供給することで、溶存酸素を除去し、反応器の温度を50℃に維持すると共に、1000rpmで撹拌した。

30

【0050】

硫酸ニッケル、硫酸コバルト及び硫酸マンガンが5.8モル%、1.4モル%及び2.8モル%で混合された2.4M濃度の金属水溶液を0.3リットル/時間で、0.48mol濃度のアンモニア溶液を0.03リットル/時間で反応器に連続的に投入した。また、pHの調整のために4.8mol濃度の水酸化ナトリウム溶液を供給して、pHが11に維持されるようにした。

【0051】

インペラ速度は1000rpmに調節した。流量を調節して溶液の反応器内の平均滞留時間は6時間程度となるようにし、反応が正常状態に到達した後、上記反応物である金属水酸化物を持続的に得ることができるようにした。上記金属水酸化物をろ過し、水洗浄した後に、110℃の温風乾燥機で15時間乾燥させた。

40

【0052】

上記金属水酸化物と水酸化リチウム(LiOH)を1:1.06のモル比で混合した後に、空気雰囲気下で2℃/分の昇温速度にて1次熱処理した後、500℃で10時間維持させて1次熱処理(予備焼成)を行い、次に空気雰囲気下で、850℃の温度にて15時間2次熱処理(焼成)して、 $\text{Li}_{1.06}(\text{Ni}_{0.58}\text{Co}_{0.14}\text{Mn}_{0.28})\text{O}_2$ の正極活物質粉末を得た。

【0053】

上記製造された正極活物質と、導電剤としてスーパー-P、バインダとしてポリビニリ

50

デンプルオライドを各々 85 : 7.5 : 7.5 の重量比で混合してスラリーを製造した。このスラリーを 20 μm の厚みのアルミ箔に均一に塗布し、120 で真空乾燥して正極を製造した。

【0054】

上記製造された正極とリチウム箔を対電極とし、多孔性ポリエチレン膜（セルガードエルエルシー製、Celgard 2300、厚み：25 μm ）をセパレータとし、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートが体積比 1 : 1 で混合された溶媒に LiPF_6 が 1 M の濃度で溶けている液体電解液を用いて、通常知られている製造工程によってコイン電池を製造した。

【0055】

（実施例 2 ~ 5）

硫酸ニッケル、硫酸コバルト及び硫酸マンガンの使用量を下記表 1 に示した Ni、Co 及び Mn のモル比が得られるように調節したことを除いては、上記実施例 1 と同様に実施した。

【0056】

（比較例 1 ~ 6）

最終の正極活物質の Ni、Co 及び Mn のモル比が下記表 1 に示したもののようになるように、硫酸ニッケル、硫酸コバルト及び硫酸マンガンのモル比を調節したことを除いては、上記実施例 1 と同様に実施して、正極活物質及びコイン型半電池を製造した。

下記表 1 において、Ni、Co 及び Mn の値は、 $\text{Li}_{1.06}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y)\text{O}_2$ におけるそれぞれのモル比を意味する。

【0057】

【表 1】

	Ni	Co	Mn
実施例1	0.58	0.14	0.28
実施例2	0.58	0.105	0.315
実施例3	0.8	0.067	0.133
実施例4	0.7	0.1	0.2
実施例5	0.5	0.166	0.333
比較例1	0.8	0.1	0.1
比較例2	0.7	0.15	0.15
比較例3	0.58	0.21	0.21
比較例4	0.58	0.28	0.14

【0058】

熱的安定性の評価

上記実施例 1 及び 3 と、比較例 1、3 及び 4 によって製造された半電池に対する熱的安定性は、次のように評価した。製造された半電池を 0.2 C で 3.0 V ~ 4.3 V のカット・オフ電圧にて充放電を 2 回実施した後（化成工程（formation））、0.2 C、4.3 V のカット・オフ電圧にて充電を 1 回行った。充電が完了した半電池から正極をアルゴン雰囲気下で回収した後、該正極から正極活物質 5 mg を得て、示差重量熱分析（DSC: differential Scanning Calorimetry）装置を用いて、熱量変化を測定した。測定開始点である 50 から 350 まで熱量変化を測定して、計算された発熱量（DSC 上の発熱数値曲線を温度に対して積分した数値）を下記表 2 に示した。また、DSC の測定結果を図 1 及び図 3 に示し、該発熱ピークが現れた発熱温度を下記表 2 及び表 3 に示した。図 1 及び図 2 において、Y 軸は発熱数値（hea

t f l o w、W / g) を示したものである。

【 0 0 5 9 】

【表 2】

	Ni	Co	Mn	発熱温度(℃)	発熱量(J/g)
実施例1	0.58	0.14	0.28	277.4	1309
比較例3	0.58	0.21	0.21	267.4	1539
比較例4	0.58	0.28	0.14	260.7	1741

10

【 0 0 6 0 】

図 1 及び表 2 において、N i のモル%は一定である中、C o とM n の比率を異にして合成した正極活物質の発熱温度と発熱量とを示した。C o とM n のモル比率が 1 : 2 である実施例 1 は、C o とM n の比率がそれぞれ 1 : 1 か 2 : 1 である比較例 3 ~ 4 の正極活物質に比べて、発熱ピークが現れる発熱温度が高く、且つその発熱数値及び発熱量もまた低いことが分かる。発熱温度は、周囲の温度が上昇すると、構造的に不安定な充電状態の正極活物質で金属と酸素の結合が壊れて、酸素が分解される温度を意味する。このように分解された酸素は電池内部で電解液と反応して爆発する危険性があるため、発熱温度が高いということは熱的安定性に優れることを意味する。また、発熱数値が低いということは、発生する熱量もまた少ないということなので、熱的安定性に優れることを示す。

20

【 0 0 6 1 】

【表 3】

	Ni	Co	Mn	発熱温度(℃)	発熱量(J/g)
実施例3	0.8	0.066	0.133	253.4	1955
比較例1	0.8	0.1	0.1	214.3	2465

30

【 0 0 6 2 】

図 2 及び表 3 において、N i のモル比率が 8 0 モル%である組成に対して、C o とM n の比率が 1 : 2 (実施例 3) である場合と 1 : 1 (比較例 1) である場合を示した。上記表 3 の場合も、C o とM n の比率が 1 : 2 である実施例 3 の組成で、発熱温度が非常に高く発熱量が低いことが分かる。

【 0 0 6 3 】

サイクル寿命特性

上記実施例 1 と比較例 3 ~ 4 によって製造されたコイン型半電池を高温 (寿命特性の加速化実験) でサイクル寿命特性を確認するために、常温で 3 . 0 V ~ 4 . 3 V 及び 0 . 2 C で化成工程を 2 回実施した後、高温 (5 5) にて、3 . 0 V ~ 4 . 3 V 及び 0 . 5 C で充放電を 5 0 回実施して、サイクル寿命特性を測定した。その結果を図 3 及び表 4 に示した。

40

【 0 0 6 4 】

実施例 1、比較例 3 ~ 4 に対するサイクル寿命特性の測定時、一番目のサイクルに対する放電容量、5 0 番目のサイクルに対する放電容量及びサイクル寿命を下記表 4 に示した。下記表 4 において、サイクル寿命は 5 0 番目のサイクルに対する放電容量 / 1 番目のサイクルに対する放電容量の % 値で示した。

【 0 0 6 5 】

【表 4】

	Ni	Co	Mn	1 番目のサイクル に対する放電容量 (mAh/g)	50 番目のサイクル に対する放電容量 (mAh/g)	サイクル 寿命 (%)
実施例1	0.58	0.14	0.28	178.8	168.8	94.4
比較例3	0.58	0.21	0.21	175.1	161.6	92.3
比較例4	0.58	0.28	0.14	173.1	123.2	70.9

10

【0066】

上記表 4 に示したように、サイクル寿命特性は、実施例 1 が非常に優れており、比較例 3 の場合サイクル寿命特性の減少が見られ、比較例 4 の場合最も劣化したサイクル寿命特性を示すことが分かる。

【0067】

加えて、図 3 に示したように、実施例 1 の高温サイクル寿命特性が非常に優れて表れており、この結果から Ni を 58 モル% 含む活物質の場合、Co と Mn のモル比が 1 : 2 以上でなければならないことが分かる。

20

【0068】

また、Ni のモル% が 80 モル% である実施例 3 及び比較例 1 の組成と、Ni のモル% が 70 モル% である実施例 4 及び比較例 2 の組成において、Co と Mn の比率がそれぞれ 1 : 2 の場合（実施例 3 及び 4）と、1 : 1 の場合（比較例 1 及び 2）のサイクル寿命特性を測定し、その結果を各々表 5 及び 6 に示した。

【0069】

サイクル寿命特性の実験は、上記実施例 3 と 4 及び比較例 1 と 2 によって製造されたコイン型半電池を常温（25℃）にて 3.0V ~ 4.3V 及び 0.2C で化成工程を 2 回実施した後、3.0V ~ 4.3V 及び 0.5C で充放電を 50 回実施して測定した。下記表 5 及び 6 において、サイクル寿命は 50 番目のサイクルに対する放電容量 / 1 番目のサイクルに対する放電容量の % 値で示した。

30

【0070】

【表 5】

	Ni	Co	Mn	1 番目のサイクル に対する放電容量 (mAh/g)	50 番目のサイクル に対する放電容量 (mAh/g)	サイクル 寿命 (%)
実施例3	0.8	0.066	0.133	190.9	165.3	86.6
比較例1	0.8	0.1	0.1	195.1	155.1	79.5

40

【0071】

【表 6】

	Ni	Co	Mn	1 番目のサイクル に対する放電容量 (mAh/g)	50 番目のサイクル に対する放電容量 (mAh/g)	サイクル 寿命 (%)
実施例4	0.7	0.1	0.2	180.1	168.6	93.6
比較例2	0.7	0.15	0.15	181.3	155.2	85.6

10

【0072】

上記表 5 及び表 6 で示したように、Ni のモル% が 80 モル% の組成と 70 モル% で Co と Mn の比率が 1 : 2 のモル比である実施例 3 及び 4 の電池が、Co と Mn のモル比が 1 : 1 である比較例 1 及び 2 の電池に比べて向上したサイクル寿命特性を示した。

【0073】

加えて、上記実施例 1 ~ 5 によって製造されたコイン型半電池を常温 (25) にて 3 . 0 V ~ 4 . 3 V 及び 0 . 2 C で化成工程を 2 回実施した後、3 . 0 V ~ 4 . 3 V 及び 0 . 5 C で充放電を 50 回実施して測定した。下記表 7 において、サイクル寿命は 50 番目のサイクルに対する放電容量 / 1 番目のサイクルに対する放電容量の % 値で示した。

【0074】

20

【表 7】

	Ni	Co	Mn	1 番目のサイクル に対する放電容量 (mAh/g)	50 番目のサイクル に対する放電容量 (mAh/g)	サイクル 寿命 (%)
実施例1	0.58	0.14	0.28	167.4	166.6	98.5
実施例2	0.58	0.105	0.315	158.6	157.7	99.4
実施例3	0.8	0.066	0.133	190.9	165.3	86.6
実施例4	0.7	0.1	0.2	180.1	168.6	93.6
実施例5	0.5	0.166	0.333	160.0	158.7	98.4

30

【0075】

上記表 7 の結果から、Ni のモル% が各々 50 モル% ~ 80 モル% であると共に、Co と Mn のモル比が 1 : 2 ~ 3 である場合、優れたサイクル寿命特性を示すことが分かる。

【0076】

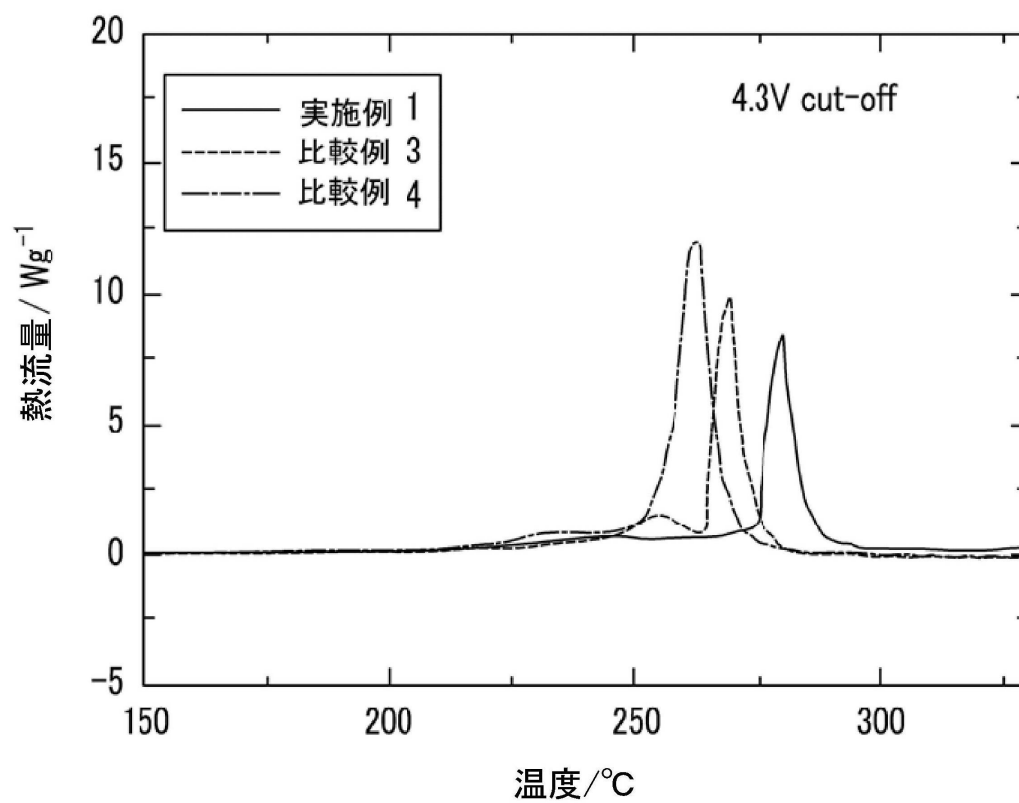
結果的に、実施例 1 ~ 5 の正極活物質は、比較例 1 ~ 4 の正極活物質に比べて向上したサイクル寿命特性を維持し、大変向上した熱的安定性を示すと共に、類似した容量を示すことが分かる。

40

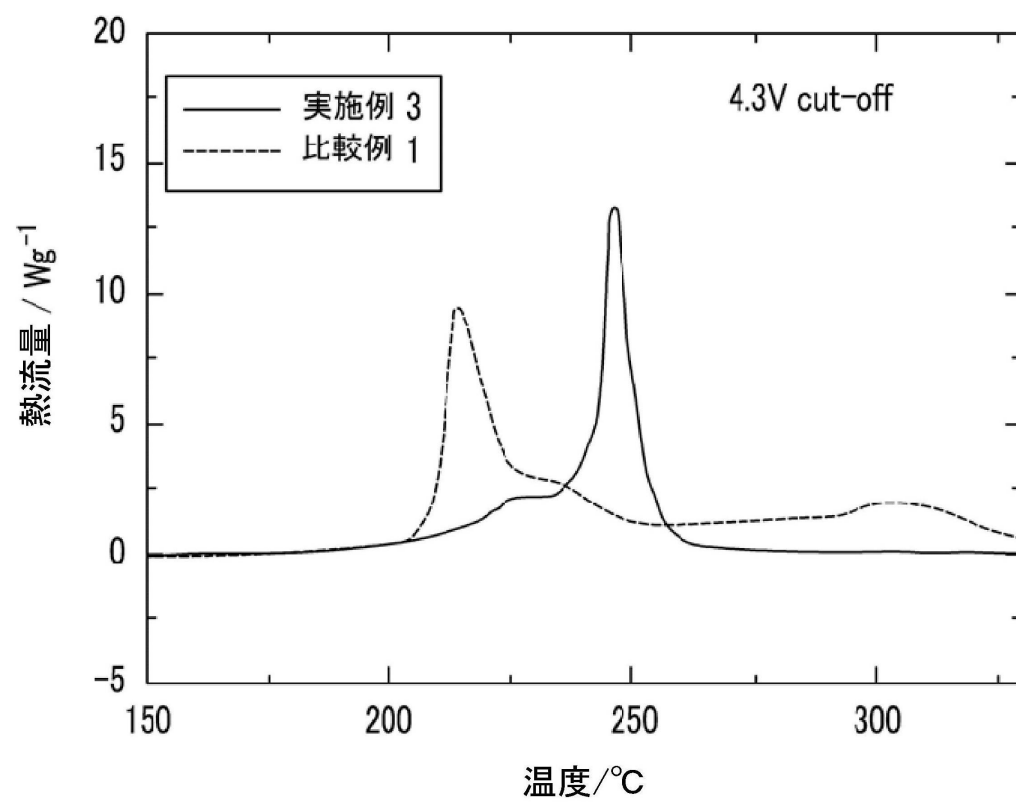
【0077】

本発明の単純な変形または変更は、いずれもこの分野の通常の知識を有する者によって容易に実施でき、かかる変形や変更はいずれも本発明の領域に含まれると見ることができる。

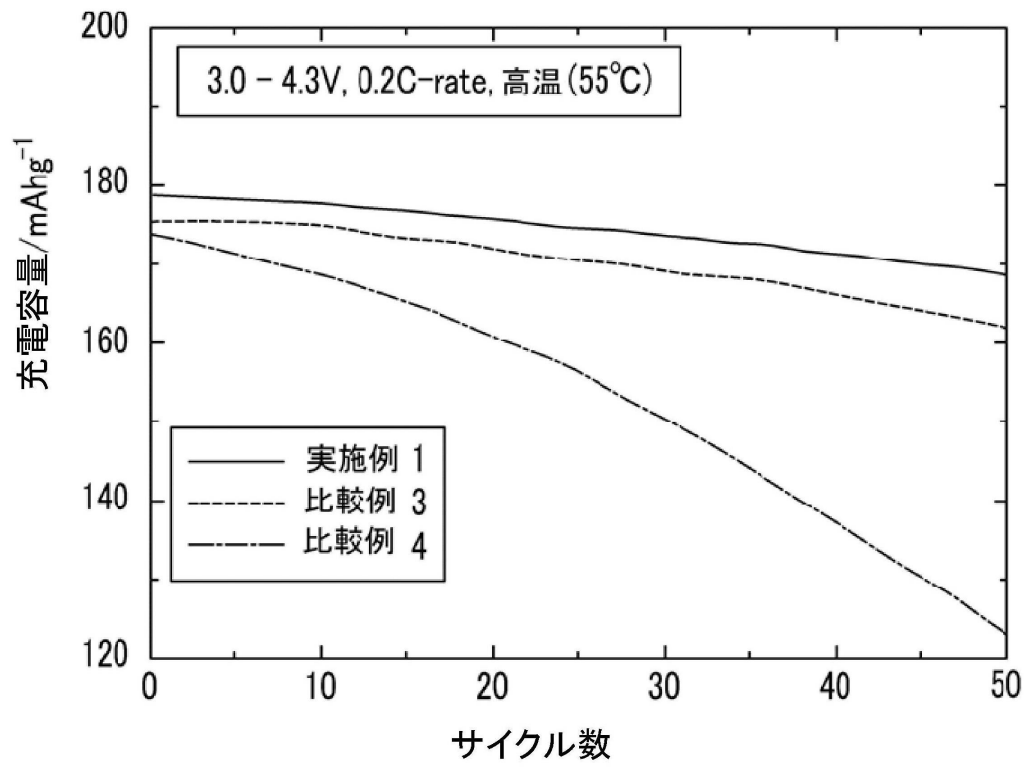
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 カン ハンビョル

大韓民国 300-768 デジョンシ ドング ヨンジョンドン ハンスッブアパート102-202

(72)発明者 キム ドンヒ

大韓民国 133-071 ソウル ソンドング ヘンダン1トン1-61-303

審査官 山下 裕久

(56)参考文献 特開2006-107845(JP,A)

特開平09-237624(JP,A)

特開2003-229128(JP,A)

特開2003-238165(JP,A)

特開2005-336004(JP,A)

特開2008-293988(JP,A)

特開2002-100356(JP,A)

特開2006-294393(JP,A)

特表2008-521196(JP,A)

特開2000-149943(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/13-587

H01M 10/05-0587