

(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2014-517480

(P2014-517480A)

(43) 公表日 平成26年7月17日 (2014.7.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/505 (2010.01)	H01M 4/505	5H050
H01M 4/525 (2010.01)	H01M 4/525	5H125
H01M 4/36 (2006.01)	H01M 4/36	E
B60L 3/00 (2006.01)	B60L 3/00	S

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2014-513463 (P2014-513463)
 (86) (22) 出願日 平成24年12月6日 (2012.12.6)
 (85) 翻訳文提出日 平成25年11月27日 (2013.11.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2012/010575
 (87) 国際公開番号 W02013/085317
 (87) 国際公開日 平成25年6月13日 (2013.6.13)
 (31) 優先権主張番号 10-2011-0130207
 (32) 優先日 平成23年12月7日 (2011.12.7)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 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 100117787
 弁理士 勝沼 宏仁
 (74) 代理人 100109841
 弁理士 堅田 健史
 (72) 発明者 リー、ミン、ヒ
 大韓民国キョンギード、スウォンーシ、パ
 ルダルーグ、インゲードン、ハラ、シグマ
 、パレス、101-2405

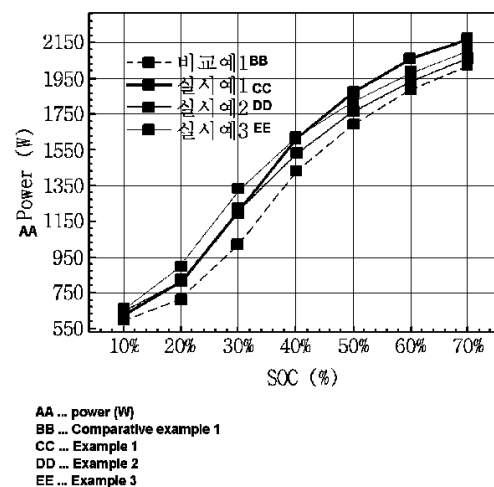
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 出力特性が向上した複合正極活物質、及びこれを含む二次電池、電池モジュール及び電池パック

(57) 【要約】

本発明は、層状構造のリチウムマンガン酸化物とリチウム含有金属酸化物を含む複合正極活物質を提供する。

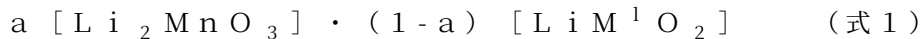
さらに、本発明は、前記複合正極活物質を含み、出力特性が向上した二次電池、電池モジュール及び電池パックを提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 で表される層状構造のリチウムマンガン酸化物と、下記化学式 2 で表されるリチウム含有金属酸化物を含んでなる、複合正極活物質。



〔前記式 1 において、

$0 < a < 1$ であり、

M^1 は Mn、Ni、Co、Fe、Cr、V、Cu、Zn、Ti、Al、Mg 及び B からなる群で選ばれた一種又は二種以上の金属である。〕



〔前記式 2 において、

前記 x 、 y 、 z はそれぞれ独立して $0 < x$ 、 y 、 $z < 1$ の範囲から選択され、

$x + y + z = 1$ である。〕

【請求項 2】

前記化学式 1 で表される層状構造のリチウムマンガン酸化物に対する前記化学式 2 で表されるリチウム含有金属酸化物の混合比が、99:1 乃至 50:50 の重量比であることを特徴とする、請求項 1 に記載の複合正極活物質。

【請求項 3】

前記化学式 1 で表される層状構造のリチウムマンガン酸化物が、前記化学式 1 における M^1 が Mn、Ni と Co を含んでいることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の複合正極活物質。

【請求項 4】

前記化学式 2 において、

x が、0.45 乃至 0.90 であり、

y が、0.05 乃至 0.35 であり、

z が、0.005 乃至 0.20 であることを特徴とする、請求項 1～3 の何れか一項に記載の複合正極活物質。

【請求項 5】

前記複合正極活物質が、リチウムコバルト酸化物；リチウムニッケル酸化物；リチウムマンガン酸化物；リチウムコバルト－ニッケル酸化物；リチウムコバルト－マンガン酸化物；リチウムマンガ－ニッケル酸化物；リチウムコバルト－ニッケル－マンガン酸化物；及び、これら酸化物に Al、Mg、Ni、Co、Fe、Cr、V、Ti、Cu、B、Ca、Zn、Zr、Nb、Mo、Sr、Sb、W、Ti 及び Bi からなる群から選ばれる 1 種以上の他元素が置換又はドーブされた酸化物；からなる群から選択された一種以上のものをさらに含んでなることを特徴とする、請求項 1～4 の何れか一項に記載の複合正極活物質。

【請求項 6】

請求項 1～5 の何れか一項に記載の複合正極活物質を備えてなる、二次電池。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の二次電池を備えた、電池モジュール。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の電池モジュールを備えた、電池パック。

【請求項 9】

前記電池パックが、電気車(Electric Vehicle、EV)、ハイブリッド電気車(Hybrid Electric Vehicle、HEV)及びプラグインハイブリッド電気車(Plug-in Hybrid Electric Vehicle、PHEV)からなる群から選択された電気車；イーバイク(E-Bike)、イースクーター(E-scooter)；電気ゴルフカート(Electric Golf Cart)；電気トラック；及び電気商用車からなる中大型デバイス群から選択された一つ以上の電源として使用されることを特徴とする、請求項 8 に記載の電池パック。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、出力特性が向上した複合正極活物質、及びこれを含む二次電池、電池モジュールや電池パックに関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話、PDA、ラップトップコンピューター等の携帯電子機器をはじめ、多方面でのリチウム二次電池が使用されている。特に、環境問題への関心が高まるにつれ、大気汚染の主な原因の一つであるガソリン車、ディーゼル車等の化石燃料を用いる車両を代替することができる電気自動車の駆動源として、高エネルギー密度と放電電圧を有するリチウム二次電池の研究が活発に進められており、一部は商用化段階にある。一方、リチウム二次電池をこのような電気自動車の駆動源として使用するためには、高出力とともに広い区間の充電状態(SOC: State Of Charge)で安定した出力を保つことができない。 10

【0003】

電気自動車は、駆動源の種類に応じて、典型的な電気自動車(Electric Vehicle、EV)、バッテリー式電気自動車(Battery Electric Vehicle、BEV)、ハイブリッド電気自動車(Hybrid Electric Vehicle、HEV)及びプラグインハイブリッド電気自動車(Plug-in Hybrid Electric Vehicle、PHEV)等に分類される。 20

【0004】

このうち、電気自動車(EV)及びシリアル方式のプラグインハイブリッド電気自動車(series type PHEV)は、自動車の駆動において、エンジンよりは、バッテリーに完全に依存するので、走行の安定性のためには使用するSOC区間でバッテリーの特性に応じた安定した出力維持が、他の種類の電気自動車よりも非常に重要な要素であり、広範囲の使用可能なSOC区間を有する電池を必要とする。

【0005】

一方、高容量のリチウム二次電池の正極材として、従来の代表的な正極材料であるLiCoO₂の場合、エネルギー密度の増加と出力特性の実用的な限界値に到達しており、特に、高エネルギー密度の応用分野に用いられる場合、その構造的不安定性により高温充電状態での構造変性とともに構造内の酸素を放出し、電池内の電解質と発熱反応を起こして電池爆発の主な原因となる。 30

【0006】

このようなLiCoO₂の安全性の問題を改善するため、層状結晶構造のLiMnO₂、スピネル結晶構造のLiMn₂O₄等のリチウム含有マンガン酸化物とリチウム含有ニッケル酸化物(LiNiO₂)の使用が検討されてきており、最近では高容量の材料として層状構造のリチウムマンガン酸化物に必要な遷移金属としてMnを他の遷移金属(リチウムを除く)よりも多量に添加する層状構造のリチウムマンガン酸化物について多くの研究が進められている。 40

【0007】

前記リチウムマンガン酸化物は、比較的大きな容量を示し、高SOC領域では出力特性も比較的高い方であるが、作動電圧末端、すなわち、低SOC領域では、抵抗が急激に上昇し、それに応じて出力が急激に低下するとの欠点があり、初期不可逆容量が大きいという問題がある。

【0008】

このように、従来知られているリチウム二次電池の正極活物質材料の単独使用には、このような問題があり、これら材料間の混合された混合物の使用が要され、特に中・大型機器の電源として使用するためには、大容量を有しながら全SOC領域で急激な電圧降下なしに選んだプロファイル(Profile)を示すことにより、安全性が改善されたリチウ 50

ム二次電池の必要性が切実である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上述した問題を解決するために、リチウムマンガン酸化物と放電電位が高いリチウム含有金属酸化物を混合し、広範囲のSOC区間で安定した出力供給が可能な出力特性が向上された複合正極活物質を提供することができる。

【0010】

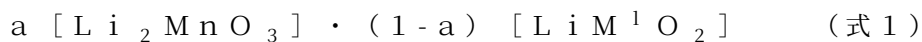
本発明は又、前記の複合正極活物質を含む二次電池、電池モジュールや電池パックを提供することができる。

10

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、上述した問題を解決するために、下記化学式1で表される層状構造のリチウムマンガン酸化物と下記化学式2で表されるリチウム含有金属酸化物を含む複合正極活物質を提供する：



前記式において、 $0 < a < 1$ であり、前記 M^1 はMn、Ni、Co、Fe、Cr、V、Cu、Zn、Ti、Al、Mg及びBからなる群で選ばれた一種又は二種以上の金属である；



20

前記式において、前記 x 、 y 、 z はそれぞれ独立して $0 < x$ 、 y 、 $z < 1$ の範囲から選択され、 $x + y + z = 1$ である。

【0012】

本発明の一実施例によれば、前記化学式1で表される層状構造のリチウムマンガン酸化物の化学式2で表されるリチウム含有金属酸化物の混合比は99：1乃至50：50の重量比であり得る。

【0013】

本発明の一実施例によれば、前記化学式1で表される層状構造のリチウムマンガン酸化物は、前記化学式1の M^1 がMn、NiとCoを含んでいる。

【0014】

30

本発明の一実施例によれば、前記化学式2の x は、0.45乃至0.90、 y は0.05乃至0.35及び z は0.005乃至0.20であり得る。

【0015】

本発明の一実施例によれば、複合正極活物質は、リチウムコバルト酸化物；リチウムニッケル酸化物；リチウムマンガン酸化物；リチウムコバルト－ニッケル酸化物；リチウムコバルト－マンガン酸化物；リチウムマンガ－ニッケル酸化物；リチウムコバルト－ニッケル－マンガン酸化物；及びこれらにAl、Mg、Ni、Co、Fe、Cr、V、Ti、Cu、B、Ca、Zn、Zr、Nb、Mo、Sr、Sb、W、Ti及びBiからなる群から選ばれる1種以上の他元素が置換又はドーブされた酸化物；からなる群から選ばれた1種以上のものをさらに含むことができる。

40

【0016】

又、本発明の一実施例によれば、複合正極活物質を含む二次電池を提供する。

【0017】

さらに、本発明の一実施例によれば、前記二次電池を含む電池モジュールを提供する。

【0018】

併せて、本発明の一実施例によれば、前記電池モジュールが含まれている電池パックを提供する。

【0019】

本発明の一実施例によれば、前記電池パックは、電気車(Electric Vehicle、EV)、ハイブリッド電気車(Hybrid Electric Vehicle

50

、HEV)及びプラグインハイブリッド電気車(Plug-in Hybrid Electric Vehicle、PHEV)からなる群から選択された電気車;イーバイク(E-Bike)、イースクーター(E-scooter);電気ゴルフカート(Electric Golf Cart);電気トラック;及び電気商用車からなる中大型デバイス群から選択された一つ以上の電源として使用することができる。

【発明の効果】

【0020】

本発明の複合正極活物質は、無毒性であり、コスト面で経済的であるだけでなく、広範囲のSOC区間で安定した出力を供給することができる。

【0021】

又、本発明に係る複合正極活物質を二次電池、電池モジュール及び電池パックに含ませて、出力特性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】本発明の実施例1乃至3及び比較例1によるセルの充電状態(SOC)別の出力(POWER)を示すグラフである。

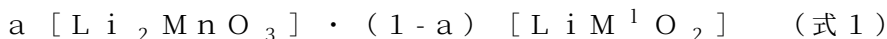
【図2】本発明の実施例1乃至3及び比較例1によるセルの充電状態(SOC)別の抵抗(Resistance)を示したグラフである。

【図3】本発明の実施例3及び比較例1によるセルの充放電曲線〔Voltage電圧(V)とCapacity容量(mAh/g)〕を示すグラフである。

【発明を実施するため形態】

【0023】

本発明の一実施形態に係る複合正極活物質は、下記化学式1で表される層状構造のリチウムマンガン酸化物と化学式2で表されるリチウム含有金属酸化物を含む：



前記式において、 $0 < a < 1$ であり、前記 M^1 はMn、Ni、Co、Fe、Cr、V、Cu、Zn、Ti、Al、Mg及びBからなる群で選ばれた一種又は二種以上の金属である；



前記式において、前記 x 、 y 、 z はそれぞれ独立して $0 < x$ 、 y 、 $z < 1$ の範囲から選択され、 $x + y + z = 1$ である。

【0024】

本発明の一実施形態に係る複合正極活物質は、前記化学式1で表される層状構造のリチウムマンガン酸化物と前記化学式2で表されるリチウム含有金属酸化物をともに含むことにより、無毒性であり、 LiCoO_2 に比べて相対的に低コストなりチウムマンガン酸化物の利点を有しているだけでなく、広範囲のSOC区間で安定した出力を供給することができる。

【0025】

しかし、前記化学式1で表される層状構造のリチウムマンガン酸化物を単独で正極活物質として使用する場合、これを含む二次電池は、低充電状態(SOC: State Of Charge)で抵抗が急激に増加し、出力が低下する現象を示す。

【0026】

これについては様々な説明がなされているが、一般的に次のように説明されている。すなわち、下記反応式のように、初期充電時に正極電位基準で4.5V以上の高電圧状態で前記層状構造のリチウムマンガン酸化物の複合体を構成する Li_2MnO_3 から、2つのリチウムイオンと2つの電子が酸素ガスとともに脱離されるが、放電時には1つのリチウムイオンと1つの電子のみが可逆的に正極に挿入されるからである。



【0027】

10

20

30

40

50

したがって、前記化学式1で表される層状構造のリチウムマンガ氧化物の初期充放電効率は、 Li_2MnO_3 含量(aの値)に応じて異なるが、通常の層状構造正極活物質は、例えば LiCoO_2 、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 又は $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 等より低いという欠点がある。

【0028】

この場合、前記化学式1で表される層状構造のリチウムマンガ氧化物の大きな不可逆容量による初期サイクルにおける負極でのリチウム析出を防ぐためには、負極の容量を過剰に設けなければならないため、実際の可逆容量が小さくなる問題があり得る。又、層状構造物の場合には、安全性の面でも問題となり得る。

【0029】

したがって、本発明では、前記問題を解決し、前記化学式1で表される層状構造のリチウムマンガ氧化物の利点を保ちながらも、広範囲の充電状態(SOC)で安定した出力を確保するために、前記化学式1で表される層状構造のリチウムマンガ氧化物と前記化学式2で表されるリチウム含有金属酸化物とともに含まれている複合正極活物質を提供することである。

【0030】

本発明の一実施例によると、経済的な利点と大容量の二次電池を提供するため、前記化学式1において、 M^1 はMn、NiとCoを含むことが好ましい。

【0031】

本発明の一実施例によれば、前記化学式2で表されるリチウム含有金属酸化物は、化学式1で表される層状構造のリチウムマンガ氧化物と混合され、全般的に放電電位を高めることができるように、前記層状構造のリチウムマンガ氧化物の放電電位よりも高い放電電位を有する化合物を使用することが好ましい。

【0032】

つまり、前記化学式1で表される層状構造のリチウムマンガ氧化物と、放電電位が高い前記化学式2で表されるリチウム含有金属酸化物を含む複合正極活物質は、化学式1で表される層状構造のリチウムマンガ氧化物を単独でした場合よりも全般的に放電電位が高くなることにより、広範囲の充電状態(SOC)で出力が安定しており、低充電状態(SOC)でも抵抗が急激に増加する現象が緩和することができる。

【0033】

より詳細には、前記化学式1で表される層状構造のリチウムマンガ氧化物の放電電位は前記化学式1の M^1 の選択される金属の種類により異なるが、平均で約3.5Vの放電電位を有することができる。したがって、前記化学式2で表示されるリチウム含有金属酸化物の放電電位は3.5V以上であることが好ましいが、これに限定されるものではない。

【0034】

本発明の一実施例による前記複合正極活物質において、前記化学式1で表される層状構造のリチウムマンガ氧化物と、化学式2で表されるリチウム含有金属酸化物の混合比は、99:1乃至50:50の重量比であることが好ましい。若し、前記リチウム含有金属酸化物が1重量比未満で混合された場合、広範囲の充電状態(SOC)の区間で安定した出力を保障することができず、前記リチウム含有金属酸化物が50重量比を超えて混合された場合、前記層状構造のリチウムマンガ氧化物に比べて、高価なリチウム含有金属酸化物を過量に含ませることになり、大容量デバイスに前記複合正極活物質を適用することがコスト面において好ましくない。

【0035】

本発明に係るリチウム含有金属酸化物は、下記化学式3で表される金属酸化物を使用することができるが、これらに限定されるものではない。



【0036】

前記 M^2 はMn、Ni、Co、Fe、Cr、V、Cu、Zn、Ti、Al、Mg及びB

10

20

30

40

50

からなる群で選ばれた一種又は二種以上の金属である。

【0037】

本発明では、前記化学式3で表される金属の酸化物の中でも M^2 がNi、Co及びAlである、前記化学式2で表されるリチウム含有金属酸化物を使用することができる。

【0038】

本発明の一実施例によれば、前記化学式2のxは、0.45乃至0.90、yは0.05乃至0.35、zは0.005乃至0.20であることが好ましく、この範囲で放電電位が3乃至4.4Vで化学式1で表示される層状構造のリチウムマンガン酸化物に比べて十分に高い。

【0039】

本発明の一実施形態に係る複合正極活物質には、必要に応じて、リチウムコバルト酸化物；リチウムニッケル酸化物；リチウムマンガン酸化物；リチウムコバルト－ニッケル酸化物；リチウムコバルト－マンガン酸化物；リチウムマンガン－ニッケル酸化物；リチウムコバルト－ニッケル－マンガン酸化物；及びこれらに他元素が置換又はドーブされた酸化物；等からなる群から選ばれた1種以上の化合物がさらに混合され得る。

【0040】

前記他元素は、Al、Mg、Ni、Co、Fe、Cr、V、Ti、Cu、B、Ca、Zn、Zr、Nb、Mo、Sr、Sb、W、Ti及びBiからなる群から選ばれる1種以上であり得るが、これに限定されない。

【0041】

本発明は又、前記複合正極活物質を含む二次電池を提供する。

【0042】

本発明の一実施形態に係る複合正極活物質を二次電池に含ませる方法は、当業界で使用する通常の方法に応じて含ませることができ、下記非制限的例で、前記複合正極活物質を含む二次電池の提供に対して説明する。

【0043】

前記二次電池は、正極、負極、分離膜及び電解質を含んでなり、前記正極は、本発明に係る複合正極活物質を含むことが特徴である。

【0044】

前記複合正極活物質を含む正極は、前記複合正極活物質、導電材及び結合剤等を分散媒に分散させて得られた正極スラリーを正極集電体に塗布した後、乾燥させて製造することができる。

【0045】

前記導電材、正極結合剤、分散媒及び集電体は、リチウム二次電池に使用されるものであれば、公知のものを使用しても構わない。

【0046】

前記導電材の非限定的な例としては、人造黒鉛、天然黒鉛、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、デンカブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、炭素繊維、金属繊維、アルミニウム、錫、ビスマス、シリコン、アンチモン、ニッケル、銅、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、亜鉛、モリブデン、タングステン、銀、金、ランタン、ルテニウム、白金、イリジウム、酸化チタン、ポリアニリン、ポリチオフエン、ポリアセチレン及びポリピロール等からなる群から選択された1種以上を挙げることができる。

【0047】

前記導電材複合正極活物質100重量部に対して3乃至20重量部で使用する 것이好ましいが、導電材の含量が5重量部未満の場合には、電池の電気化学的特性が低下し、20重量部を超える場合には、重量当たりのエネルギー密度が低下するとの問題点があり好ましくない。

【0048】

前記結合剤の非制限的な例としては、ポリビニリデンフルオライド(PVdF)、ポリヘ

10

20

30

40

50

キサフルオロプロピレンーポリビニリデンフルオライドの共重合体(PVdF/HFP)、ポリ(ビニルアセテート)、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、アルキル化ポリエチレンオキシド、ポリビニルエーテル、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリ(エチルアクリレート)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピリジン、スチレンーブタジエンゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム、エチレンプロピレンジエンモノマー(EPDM)及びこれらの混合物からなる群から選ばれた1種以上を挙げることができる。

【0049】

前記結合剤は、複合正極活物質100重量部に対して3乃至15重量部で使用的ことが好ましいが、結合剤の含量が3重量部未満の場合には、電極活物質と集電体との密着性が不十分との問題点があり、15重量部を超えた場合には、接着力は良好であるが、それだけ電極活物質の含量が減少し、電池容量が低下するという問題があり、好ましくない。

【0050】

前記分散媒の非限定例としては、N-メチルピロリドン(N-methyl pyrrolidone)、DMF(dimethyl formamide)、DMSO(dimethyl sulfoxide)、エタノール、イソプロパノール、水及びこれらの混合物等を挙げることができる。

【0051】

前記正極集電体の非制限的例としては、白金(Pt)、金(Au)、パラジウム(Pd)、イリジウム(Ir)、銀(Ag)、ルテニウム(Ru)、ニッケル(Ni)、ステンレススチール(STS)、アルミニウム(Al)、モリブデン(Mo)、クロム(Cr)、カーボン(C)、チタン(Ti)、タングステン(W)、ITO(Indoped SnO₂)、FTO(Fdoped SnO₂)、及びそれらの合金等アルミニウム(Al)やステンレス鋼の表面にカーボン(C)、ニッケル(Ni)、チタン(Ti)や銀(Ag)を表面処理したもの等が挙げられる。

【0052】

前記二次電池に使用される負極、分離膜及び電解質は、当業界で使用されているものであれば、制限なく使用することが可能である。

【0053】

具体的に、前記負極は、リチウム金属、リチウム合金、非晶質炭素、結晶質炭素、炭素複合体及びSnO₂等の負極活物質を負極集電体上にコーティング、乾燥、圧延することにより製造することができる。

【0054】

より詳細には、前記リチウム合金としてリチウムとアルミニウム、亜鉛、ビスマス、カドミウム、アンチモン、シリコン、鉛、錫、カリウム又はインジウム等の金属との合金を使用することができる。

【0055】

前記負極集電体としては、白金(Pt)、金(Au)、パラジウム(Pd)、イリジウム(Ir)、銀(Ag)、ルテニウム(Ru)、ニッケル(Ni)、ステンレススチール(STS)、銅(Cu)、モリブデン(Mo)、クロム(Cr)、カーボン(C)、チタン(Ti)、タングステン(W)、ITO(Indoped SnO₂)、FTO(Fdoped SnO₂)、及びそれらの合金を使用することができ、銅(Cu)やステンレス鋼の表面にカーボン(C)、ニッケル(Ni)、チタン(Ti)や銀(Ag)を表面処理したもの等が使用できる。

【0056】

上述した正極集電体及び負極集電体の形状は、共に箔、フィルム、シート、パンチングされたもの、多孔質体又は発泡体等の形態であり得る。

【0057】

前記の分離膜は、正極と負極との間の短絡を防止し、リチウムイオンの移動経路を提供する役割をし、二次電池に使用される公知の物質を使用することが可能であり、非限定的例として、ポリプロピレン及びポリエチレン等のポリオレフィン系高分子膜又はこれらの多重膜、微細多孔質フィルム、織布や不織布等のようなものを使用することができる。

10

20

30

40

50

【0058】

前記電解液は、カーボネート、エステル、エーテル又はケトンを単独又は混合して使用することができ、前記カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、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等を使用することができ、前記エステルとしては、 γ -ブチロラクトン、 n -メチルアセテート、 n -エチルアセテート、 n -プロピルアセテート等を使用することができ、前記エーテルとしては、ジブチルエーテル等を使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0059】

前記電解液は、リチウム塩をさらに添加して使用することができ、前記リチウム塩としては、公知のものが使用可能であるが、非限定的例として、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 又は $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ 等を挙げることができる。

【0060】

又、本発明は、当業界の通常の技術に基づいて、前記複合正極活物質を含む二次電池を直列又は並列連結して含まれる電池モジュールを提供する。

【0061】

前記電池モジュールに含まれる二次電池の数量は、電池モジュールの用途及び容量等を考慮して調整することができることは勿論である。

【0062】

さらに、本発明は、当業界の通常の技術に基づいて、前記電池モジュールを電氣的に接続した電池パックを提供する。

【0063】

前記電池パックは、電気車(Electric Vehicle、EV)、ハイブリッド電気車(Hybrid Electric Vehicle、HEV)及びプラグインハイブリッド電気車(Plug-in Hybrid Electric Vehicle、PHEV)等の電気車;イーバイク(E-Bike)又はイースクーター(E-scooter)等の電気二輪車、電動ゴルフカート(Electric Golf Cart);電気トラック、及び電気商用車等の中大型デバイスの電源として使用可能であるが、これに限定されるものではない。

【発明を実施するための形態】

【0064】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

【0065】

$(0.5)[\text{Li}_2\text{MnO}_3] \cdot (0.5)[\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2)]$ 90重量部と $[\text{Li}(\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2)]$ 10重量部を混合して複合正極活物質を製造した。

【0066】

以後、前記の複合正極活物質100重量部、導電材としてカーボンブラック5重量部及び結合剤としてポリビニリデンデンジフルオライド5重量部を1-メチル-2-ピロリドンに投入して正極製造用スラリーを製造した。

【0067】

次に、アルミホイルに前記スラリーを塗布した後、乾燥して正極を製造した。正極形成は、110℃で熱間圧延を行い、80℃の真空オーブンの中で24時間乾燥させることにより行った。

【0068】

前記のように製造された正極と黒鉛系負極の間に多孔性のポリエチレンの分離膜を介在して、リチウム電解液を注入し、ポリマー型リチウム二次電池を製造した。

10

20

30

40

50

【実施例 2】

【0069】

複合正極活物質として $(0.5)[Li_2MnO_3] \cdot (0.5)[Li(Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2)]$ 80重量部と $[Li(Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2)]$ 20重量部を混合したことを除いては実施例1と同様の過程を経て、ポリマー型リチウム二次電池を製造した。

【実施例 3】

【0070】

複合正極活物質として $(0.5)[Li_2MnO_3] (0.5)[Li(Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2)]$ 70重量部と $[Li(Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2)]$ 30重量部を混合したことを除いては実施例1と同様の過程を経て、ポリマー型リチウム二次電池を製造した。

【比較例 1】

【0071】

複合正極活物質の代わりに $(0.5)[Li_2MnO_3] \cdot (0.5)[Li(Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2)]$ 100重量部を単独で使用したことを除いては、実施例1と同様の過程を経て、ポリマー型リチウム二次電池を製造した。

【0072】

〔実験例〕

(1) 充電状態に応じた出力評価

実施例1乃至3及び比較例1によって製造されたポリマー型リチウム二次電池の充電状態(SOC)に応じた出力(Power)を測定し、その結果を図1に示した。

【0073】

(2) 充電状態に応じた抵抗測定

実施例1乃至3及び比較例1によって製造されたポリマー型リチウム二次電池の充電状態(SOC)による抵抗(Resistance)を測定し、その結果を図2に示した。

【0074】

(3) 充放電電位測定

実施例3及び比較例1によって製造されたポリマー型リチウム二次電池の充放電電位を測定し、その結果を図3に示した。

【0075】

下記図1乃至図3に示したデータは1つの例であるだけで、その具体的な数値はセルのスペック、周囲の環境等によって異なるものであるところ、細部的な数値よりは、各セルの充電状態に応じた出力、抵抗及び充放電電位の相対的な傾向が重要であるといえる。

【0076】

図1を参照すると、比較例1の場合、全般的に実施例1乃至3より出力(Power)が低く測定され、充電状態(SOC)が50%より低くなる場合、出力(Power)が減少する傾向が著しく、特に充電状態(SOC)20乃至40%区間では、比較例1及び実施例1乃至3に応じたセルの出力差が10%以上であることが分かる。

【0077】

図2を参照すると、比較例1の場合、全般的に実施例1乃至3よりも抵抗(Resistance)の値が大きく測定され、特に比較例1の場合、充電状態(SOC)が10乃至40%と低い場合、抵抗が急激に増加することを確認することができるが、実施例1乃至3の場合、抵抗が比較例1のように急激には増加はせず、その抵抗値も比較例1に比べて小さいことが確認できる。

【0078】

図3を参照すると、比較例1の放電グラフは、実施例3の放電グラフの下に位置し、これにより、実施例3の複合正極活物質を含むセルの放電電位が比較例1の単一の正極活物質を含むセルの放電電位よりも高いことを確認することができる。

【0079】

前記実施例及び実験例を挙げて、本発明に係る複合正極活物質を含むセルは、低充電状態(SOC)で急激に抵抗が増加しておらず、広範囲の充電状態(SOC)で安定した出力を保障することができることを確認することができた。

【0080】

以上の説明は、本発明の技術思想を例示的に説明したものに過ぎず、本発明が属する技術分野において通常の知識を有する者であれば、本発明の本質的な特性を脱しない範囲で、多様な修正及び変形が可能であろう。したがって、本発明に開示された実施例は、本発明の技術思想を限定するためのものではなく説明するためのものであって、本発明の保護範囲は、以下の特許請求範囲によって解釈されるべきであり、それ以外の同等の範囲内にある全ての技術思想は、本発明の権利範囲に含まれるものと解釈されるべきである。

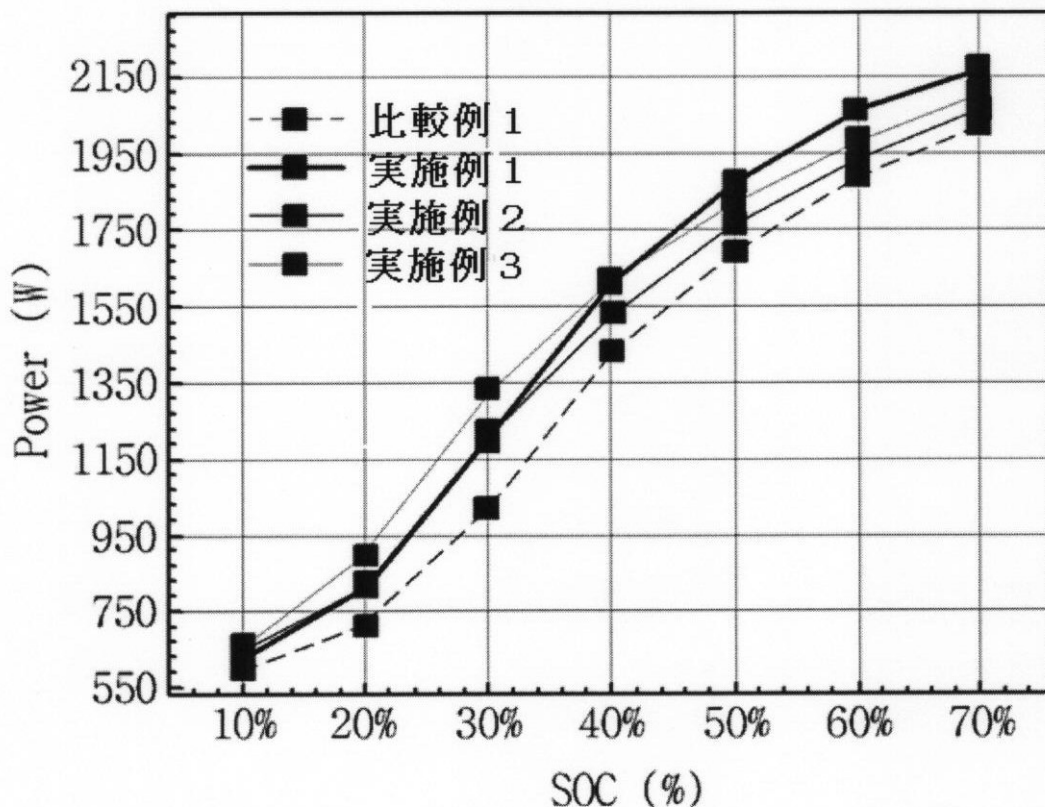
10

【産業上の利用可能性】

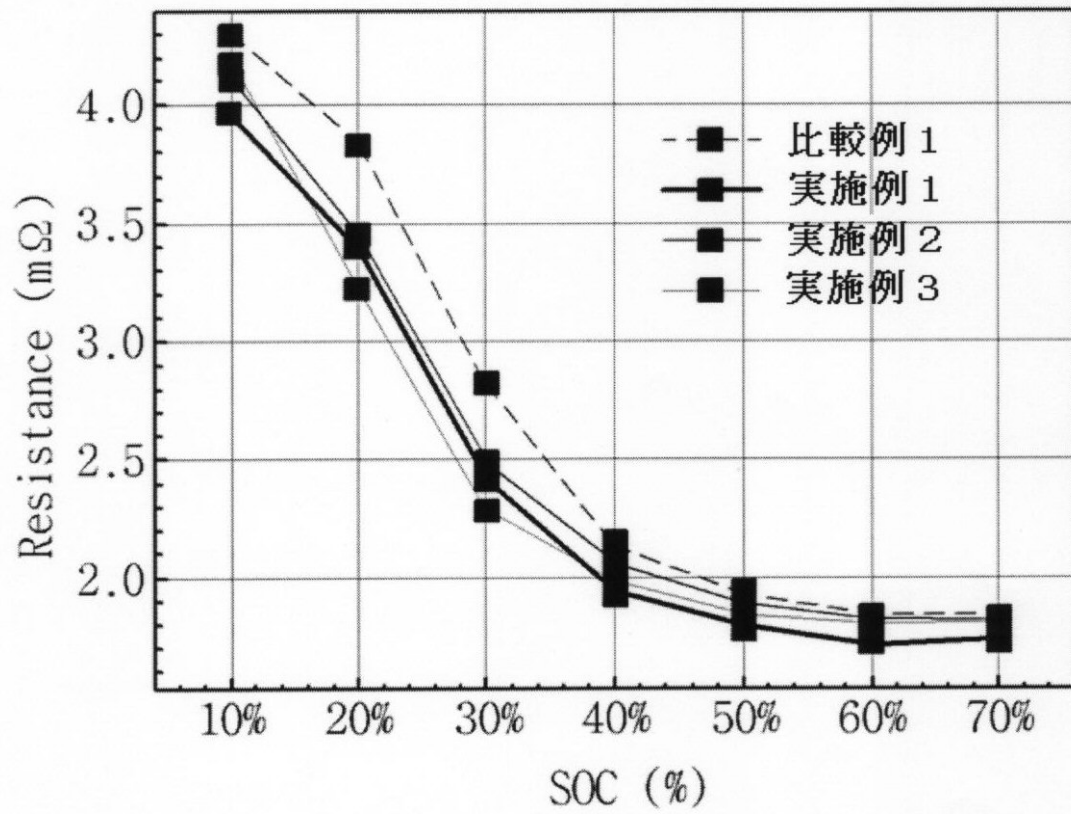
【0081】

本発明の複合正極活物質は無毒性であり、コストが経済的であるだけでなく、広範囲のSOC区間で安定した出力を供給することができる。又、本発明の複合正極活物質を二次電池、電池モジュール及び電池パックに適用することにより、出力特性を向上させることができる。

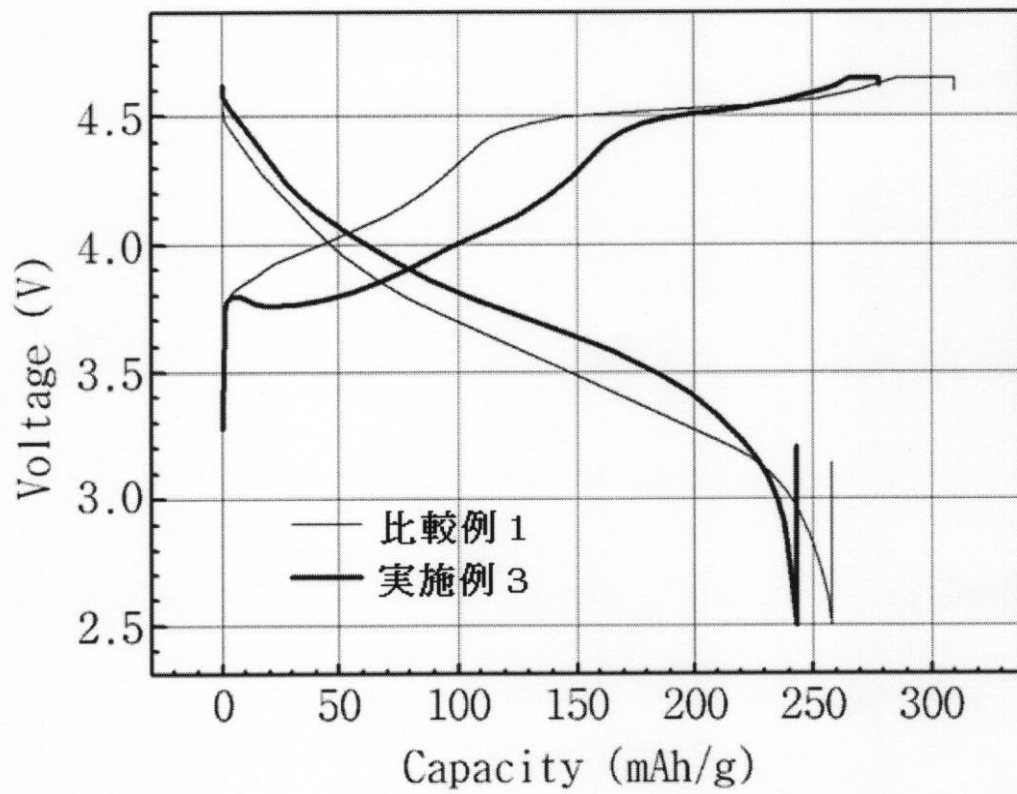
【図1】



【図 2】



【図 3】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2012/010575

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 10/05(2010.01)i, H01M 4/131(2010.01)i 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) H01M 4/505; H01M 4/583; H01M 4/525; H01M 4/58 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: lithium, secondary battery, positive-electrode active material		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2011-0063388 A (ROUTE JJ CO., LTD) 10 June 2011 See claims 1, 5.	1-9
A	KR 10-2010-0130973 A (LG CHEM. LTD.) 14 December 2010 See claim 1.	1-9
A	KR 10-2009-0082790 A (ENERCERAMIC INC.) 31 July 2009 See claims 4, 5.	1-9
☐ 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 another 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 22 FEBRUARY 2013 (22.02.2013)		Date of mailing of the international search report 25 FEBRUARY 2013 (25.02.2013)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2012/010575

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0063388 A	10.06.2011	EP 2509143 A2	10.10.2012
		US 2012-0241666 A1	27.09.2012
		WO 2011-068391 A2	09.06.2011
		WO 2011-068391 A3	09.06.2011
		WO 2011-068391 A9	09.06.2011
KR 10-2010-0130973 A	14.12.2010	CN 101595582 A	02.12.2009
		EP 2108203 A1	14.10.2009
		JP 2010-517218 A	20.05.2010
		TW 200841507 A	16.10.2008
		US 2010-0028776 A1	04.02.2010
		US 2012-0100430 A1	26.04.2012
		US 8084159 B2	27.12.2011
		US 8304111 B2	06.11.2012
KR 10-2009-0082790 A	31.07.2009	WO 2008-088180 A1	24.07.2008
		NONE	

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2012/010575

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))		
H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 10/05(2010.01)i, H01M 4/131(2010.01)i		
B. 조사된 분야		
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/505; H01M 4/583; H01M 4/525; H01M 4/58		
조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: lithium, secondary battery, positive-electrode active material		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2011-0063388 A (주식회사 루트제이제이) 2011.06.10 청구항 1, 5 참조.	1-9
A	KR 10-2010-0130973 A (주식회사 엘지화학) 2010.12.14 청구항 1 참조.	1-9
A	KR 10-2009-0082790 A (주식회사 에너세라믹) 2009.07.31 청구항 4, 5 참조.	1-9
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 외문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2013년 02월 22일 (22.02.2013)		국제조사보고서 발송일 2013년 02월 25일 (25.02.2013)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (문산동, 정부대전청사) 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 한상일 전화번호 82-42-481-8185

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2009년 7월)



국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2012/010575

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0063388 A	2011.06.10	EP 2509143 A2 US 2012-0241666 A1 WO 2011-068391 A2 WO 2011-068391 A3 WO 2011-068391 A9	2012.10.10 2012.09.27 2011.06.09 2011.06.09 2011.06.09
KR 10-2010-0130973 A	2010.12.14	CN 101595582 A EP 2108203 A1 JP 2010-517218 A TW 200841507 A US 2010-0028776 A1 US 2012-0100430 A1 US 8084159 B2 US 8304111 B2 WO 2008-088180 A1	2009.12.02 2009.10.14 2010.05.20 2008.10.16 2010.02.04 2012.04.26 2011.12.27 2012.11.06 2008.07.24
KR 10-2009-0082790 A	2009.07.31	없음	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(72)発明者 パク、ジョン、ファン

大韓民国テジョン、ユソング、クワンピョンードン、ハンファ、クグメグリーン、103-1502

(72)発明者 クウォン、キ、ヤン

大韓民国テジョン、ソーグ、トゥンサン、2ードン、939、マグノリア、1103

Fターム(参考) 5H050 AA02 BA16 BA17 CA08 CA09 CB02 CB07 CB08 CB12 EA10

EA24 FA19 GA10 HA01 HA02

5H125 AA01 AA14 FF04