

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5676747号  
(P5676747)

(45) 発行日 平成27年2月25日 (2015. 2. 25)

(24) 登録日 平成27年1月9日 (2015. 1. 9)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>HO 1 M</b> 4/58	<b>(2010. 01)</b>	HO 1 M	4/58
<b>HO 1 M</b> 4/136	<b>(2010. 01)</b>	HO 1 M	4/136
<b>CO 1 B</b> 25/45	<b>(2006. 01)</b>	CO 1 B	25/45 Z

請求項の数 18 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2013-506075 (P2013-506075)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成23年4月20日 (2011. 4. 20)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2013-525974 (P2013-525974A)		大韓民国・ソウル・ヨンドウンポグ・ヨ
(43) 公表日	平成25年6月20日 (2013. 6. 20)		イーデロ・128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2011/002828	(74) 代理人	100110364
(87) 国際公開番号	W02011/132930		弁理士 実広 信哉
(87) 国際公開日	平成23年10月27日 (2011. 10. 27)	(74) 代理人	100122161
審査請求日	平成24年11月29日 (2012. 11. 29)		弁理士 渡部 崇
(31) 優先権主張番号	10-2010-0036766	(72) 発明者	サン・フン・チョイ
(32) 優先日	平成22年4月21日 (2010. 4. 21)		大韓民国・テジョン・305-325・ユ
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		ソン・グ・ノウン・ドン・495・カウ
			ティーズ・ヴィラ・106-102

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池のためのカソード活物質およびそれを含むリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オリビン結晶構造を有するリン酸鉄リチウムであって、Li<sup>+</sup>拡散方向が結晶格子構造において方向[010]であるとき、方向[001]における長さが方向[010]における長さより大きく、

前記方向[001]は粒子が成長する主な方向であり、

前記粒子のマクロモルフォロジーはロッド構造であり、前記方向[001]において所定の角度で曲げられ、

前記リン酸鉄リチウムの一次粒子が凝集して、5から100 μmの平均粒子直径および15から40%の空隙率を有する二次粒子を形成する、リン酸鉄リチウム。

10

【請求項 2】

前記方向[001]における長さは前記方向[010]における長さの2倍以上である、請求項1に記載のリン酸鉄リチウム。

【請求項 3】

前記方向[001]における長さは前記方向[010]における長さの2から50倍以内である、請求項2に記載のリン酸鉄リチウム。

【請求項 4】

結晶の平面(001)は円形または長円形を有する、請求項1に記載のリン酸鉄リチウム。

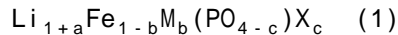
【請求項 5】

前記粒子は、20から50度の角度で曲げられる、請求項1に記載のリン酸鉄リチウム。

20

## 【請求項 6】

前記リン酸鉄リチウムは、以下の式 1 の構造を有する、請求項 1 に記載のリン酸鉄リチウム：



ここで、

Mは、Al、MgおよびTiから選択された少なくとも1つを示し、

Xは、F、SおよびNから選択された少なくとも1つを示し、

-0.5 ≤ a ≤ +0.5、0 ≤ b ≤ 0.5、0 ≤ c ≤ 0.1である。

## 【請求項 7】

前記リン酸鉄リチウムは、短い反応時間の急速反応によって調製される、請求項 1 に記載のリン酸鉄リチウム。 10

## 【請求項 8】

前記急速反応の反応時間は、0.5秒から1分である、請求項 7 に記載のリン酸鉄リチウム。

## 【請求項 9】

前記急速反応は、連続的な超臨界熱水方法によって実施される、請求項 7 に記載のリン酸鉄リチウム。

## 【請求項 10】

前記二次粒子に存在する孔サイズが300から600nmである、請求項 1 に記載のオリビン型リン酸鉄リチウム粒子。 20

## 【請求項 11】

前記一次粒子は物理的結合によって凝集され、二次粒子を形成する、請求項 1 に記載のオリビン型リン酸鉄リチウム粒子。

## 【請求項 12】

前記一次粒子の平均粒子直径は100から300nmであり、前記二次粒子の平均粒子直径は5から40 μ mである、請求項 1 に記載のオリビン型リン酸鉄リチウム粒子。

## 【請求項 13】

前記二次粒子は球形を有する、請求項 1 に記載のオリビン型リン酸鉄リチウム粒子。

## 【請求項 14】

請求項 1 から 9 の何れか 1 項に記載のオリビン型リン酸鉄リチウムをカソード活物質として含む、二次電池のためのカソード混合物。 30

## 【請求項 15】

請求項 1 4 に記載の二次電池のためのカソード混合物が電流コレクタに適用される、二次電池のためのカソード。

## 【請求項 16】

請求項 1 5 に記載の二次電池のためのカソードを含むリチウム二次電池。

## 【請求項 17】

請求項 1 6 に記載のリチウム二次電池を単一電池として含む、電池パック。

## 【請求項 18】

前記電池パックが、動力工具、電気自動車、電気二輪車、または電気ゴルフカートの電源として使用される、請求項 1 7 に記載の電池パック。 40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、二次電池のためのカソード活物質、およびそれを含む二次電池に関する。より具体的には、本発明はオリビン結晶構造を有するリン酸鉄リチウムに関し、ここで、Li<sup>+</sup>の拡散方向が結晶の格子構造において方向[010]であるとき、方向[001]における長さは方向[010]における長さより大きく、リチウム二次電池は、オリビン結晶構造形状のリン酸鉄リチウムをカソード活物質として含む。

## 【背景技術】

## 【 0 0 0 2 】

カーボン材料は通常、急増して使用されているリチウム二次電池のためのカソード活物質として使用される。また、リチウム金属、硫黄化合物、シリコン化合物、スズ化合物などの使用が考えられてきた。その一方で、リチウム含有コバルト酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) が通常、リチウム二次電池のためのカソード活物質として使用される。また、層状結晶構造を有する  $\text{LiMnO}_2$  およびスピネル結晶構造を有する  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などのリチウム含有酸化マンガン、およびリチウム含有酸化ニッケル ( $\text{LiNiO}_2$ ) のカソード活物質としての使用が考えられてきた。

## 【 0 0 0 3 】

$\text{LiCoO}_2$  は近年、サイクル特性などの優れた物理的特性により使用されているが、低安定性、天然資源の制限および電気自動車に対する電源としての大量使用の制限を受けるコバルトの使用による高コストの欠点を有する。 $\text{LiNiO}_2$  は、その調製方法に関する多くの特徴により、合理的コストでの量産に向けた実用的な応用には適していない。 $\text{LiMnO}_2$  および  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などのリチウムマンガン酸化物は、劣ったサイクル特性の欠点を有する。

10

## 【 0 0 0 4 】

近年、カソード活物質としてリチウムリン酸遷移金属を使用する方法が、研究されている。リチウムリン酸遷移金属は概して、ナシコン構造を有する  $\text{Li}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$  およびオリビン構造を有する  $\text{LiMPO}_4$  に分けられ、従来の  $\text{LiCoO}_2$  と比較して優れた高温安定性を示すことが見出されている。これまでに、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  はナシコン構造化合物として最も広く知られており、 $\text{LiFePO}_4$  および  $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{PO}_4$  はオリビン構造化合物として最も広く知られている。

20

## 【 0 0 0 5 】

オリビン構造化合物の中で、 $\text{LiFePO}_4$  は、リチウム ( $\text{Li}$ ) と比較して、3.5V の高出力電圧、 $3.6 \text{ g/cm}^3$  の高体積密度および  $170\text{mAh/g}$  の高理論容量を有し、コバルト ( $\text{Co}$ ) と比較して優れた高温安定性を示し、安価な  $\text{Fe}$  を原料として利用でき、故にリチウム二次電池に対するカソード活物質として大いに適用できる。

## 【 0 0 0 6 】

しかしながら、リチウム二次電池に対して使用される活物質は、高密度および率特性 (rate properties) を必要とする。このような  $\text{LiFePO}_4$  は、非常に低い  $\text{Li}^+$  拡散速度および導電性を示す。この理由のため、 $\text{LiFePO}_4$  がカソード活物質として使用されるとき、電池の内部抵抗は、不利なことに増加する。結果として、電池回路が閉じているとき、分極電圧が増加し、故に電池容量が減少する。

30

## 【 0 0 0 7 】

これらの問題を解決するために、日本国特許出願公開第2001-110414号では、導電率を改善させるために、オリビン型金属リン酸塩に導体材料を組み込むことが示唆されている。

## 【 0 0 0 8 】

しかしながら、 $\text{LiFePO}_4$  は通常、ソリッドステート方法、熱水法などによって、リチウム源として  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  または  $\text{LiOH}$  を使用して調製される。導電率を改善させるために添加されたリチウム源およびカーボン源は、不利なことに、多量の  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  をもたらす。

40

## 【 0 0 0 9 】

このような  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  は、充電の間に分解されるか、または電解質溶液と反応して  $\text{CO}_2$  ガスを作り、故に不利なことに、貯蔵またはサイクルの間に多量のガスの製造を引き起こす。結果として、不利なことに、電池の膨潤が生じ、高温安定性が悪化する。

## 【 0 0 1 0 】

加えて、拡散距離は  $\text{LiFePO}_4$  の粒子の減少により低減され得る。この場合、高い BET により、電池製造に高コストが必要とされる。

## 【 0 0 1 1 】

従って、不純物の発生を引き起こさず、適切な粒子サイズを維持し、 $\text{Li}^+$  拡散または導電率に関わる副作用をもたらさないリン酸鉄リチウムの必要性が増加している。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開2001-110414号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

従って、未だ解決されていない上記問題および他の技術的問題を解決するために、本発明がなされた。

【0014】

上記のような問題を解決するための様々な広範囲および集中的な研究並びに実験の結果、本発明の発明者は、 $\text{Li}^+$ 拡散方向の長さが結晶格子構造において以下の特定の条件を満たすオリビン結晶構造を有するリン酸鉄リチウムが、大きな粒子サイズにかかわらず優れた $\text{Li}^+$ 拡散速度を示し、故に電池製造コストを低減させることを発見した。この発見に基づき、本発明は完成された。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明の一側面によると、オリビン結晶構造を有するリン酸鉄リチウムであって、 $\text{Li}^+$ の拡散方向が結晶の格子構造において方向[010]であるとき、方向[001]における長さが方向[010]における長さより大きいリン酸鉄リチウムが開示される。

【0016】

結晶構造において、x、yおよびz軸（または、a、bおよびc方向）は、[100]、[010]および[001]によって示される。従って、この明細書では、“ $\text{Li}^+$ の拡散方向が結晶の格子構造において方向[010]であるとき、方向[001]における長さが方向[010]における長さより大きい”ということは、 $\text{Li}^+$ の拡散方向がy軸方向であるとき、z軸方向における長さがy軸方向における長さよりも大きいことを意味する。つまり、この表現は、 $\text{Li}^+$ 拡散方向と垂直な方向における長さが $\text{Li}^+$ 拡散方向における長さよりも大きいことを意味する。

【0017】

特定の実施形態では、方向[001]は結晶成長方向であり得る。この場合、結晶は $\text{Li}^+$ 拡散方向にはもはや成長せず、その垂直方向においてのみ成長する。結果として、結晶が成長するにも関わらず、 $\text{Li}^+$ 粒子が拡散する距離は維持され得る。 $\text{Li}^+$ 拡散速度は、距離に反比例する。上述のように、結晶は方向[001]においてのみ成長し、 $\text{Li}^+$ 拡散速度は低下しない。

【0018】

方向[001]における長さは、方向[010]における長さの好ましくは2倍以上であり、より好ましくは2から50倍である。従って、結晶は、球状よりはむしろ、ロッドの形状を有することができる。方向[001]における長さが方向[010]における長さの2倍以上より小さいとき、粒子サイズに対する $\text{Li}^+$ 拡散速度は所望のレベルまで得ることができず、一方、方向[001]における長さが過度に高いとき、粒子の長さは過度に大きくなり、二次粒子の形成に関わる問題が存在し得る。

【0019】

その一方で、格子構造において、記号“[ ]”は方向を表すのに使用され、記号“( )”は平面を表すのに使用される。ここで、記号“( )”における値は、x、yおよびz軸に接触する点の逆数を表す。つまり、x軸に垂直な平面は、各軸に対する接触点であり得(1 )、その逆数は(100)である。つまり、方向[010]に垂直な平面は、(100)である。

【0020】

このような表示方法において、本発明のリン酸鉄リチウムの結晶は、平面(001)の様々なフェーズを有することができる。好ましくは円形または長円形を有する。しかしながら、方向[001]における長さが方向[010]における長さよりも大きいとき、平面(001)の形状は変化し得る。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 1 】

本発明のリン酸鉄リチウム粒子のマクロモルフォロジーは、特にそれに限定されないが、前述の実施形態において、 $\text{Li}^+$ 拡散方向における所定の長さに垂直な方向における結晶の連続的な成長によって得られるロッド形状であり得る。

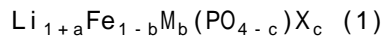
## 【 0 0 2 2 】

このようなロッド構造において、方向[001]における粒子のマクロモルフォロジーは、所定の角度を有するベント形状であり得る。例えば、マクロモルフォロジーにおいて、ロッド粒子は方向[001]に基づき、20から50度の角度で曲がり得る。

## 【 0 0 2 3 】

好ましい実施形態では、オリビン型リン酸鉄リチウムは、以下の式1の構造を有する化合物であり得る。

## [ 式 1 ]



ここで、Mは、Al、MgおよびTiから選択された少なくとも1つを示し、Xは、F、SおよびNから選択された少なくとも1つを示し、 $-0.5 \leq a \leq +0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.1$ である。

## 【 0 0 2 4 】

本発明によるオリビン型リン酸鉄リチウムは、その方法が前述の粒子の形成を可能にする限り、任意の方法によって調製され得る。

## 【 0 0 2 5 】

例えば、オリビン型リン酸鉄リチウムは、短い反応時間の急速反応によって調製され得る。上述の特定の粒子形状は、急速反応プロセスにおいて熱力学的に安定な結晶面に沿って結晶を非相称的に成長させることによって形成されると考えられる。例えば、リン酸鉄リチウムの層状構造が連続的に成長する場合、結晶は層の端部から連続的に成長するが、層に垂直な中間層方向における成長は相対的に制限され、巨視的に長いロッド構造が故に形成される。例えば、急速反応の反応時間は、0.5秒から1分、好ましくは、1秒から10秒であり得る。

## 【 0 0 2 6 】

好ましい実施形態では、急速反応は、連続型超臨界熱水プロセスまたはマイクロ波プロセスによって実施され得る。

## 【 0 0 2 7 】

連続型超臨界熱水プロセスを含むリン酸鉄リチウムの調製プロセスは、例えば以下の(a)から(c)を含む。

(a)まず、出発原料、アルカリ化剤などを混合し、遷移金属水酸化物を沈殿させる段階；

(b)次に、段階(a)で得られた混合物と超臨界または亜臨界水とを混合し、リチウム金属複合酸化物を合成し、続いて乾燥させる段階；

(c)合成されたりチウム金属複合酸化物を焼成する段階。

## 【 0 0 2 8 】

段階(a)では、出発原料として、リチウム前駆体は、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{OH})$ 、 $\text{Li}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiNO}_3$ などであり得、鉄(Fe)前駆体は、 $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ または $\text{FeCl}_2$ などの二価鉄を含む化合物であり得、リン(P)前駆体は、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ または $\text{P}_2\text{O}_5$ などのアンモニウム塩であり得る。

## 【 0 0 2 9 】

加えて、アルカリ化剤の例は、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アンモニア化合物などを含む。段階(b)では、超臨界または亜臨界水は、200から700、180から550barの圧力での水であり得、段階(c)での焼成温度は、600から1200であり得る。

## 【 0 0 3 0 】

本発明は、5から100  $\mu\text{m}$ の平均粒子直径(D50)を有し、一次粒子の凝集体の形状をとる二次粒子を構成するリン酸鉄リチウム粒子を提供する。

## 【 0 0 3 1 】

10

20

30

40

50

一次粒子のサイズが小さいとき、調製プロセスの間のハンドリングは困難であり、調製コストは不利なことに増加する。この不利点を解決するために、二次粒子は、小さな粒子直径を有する一次粒子を凝集することによって形成され得る。しかしながら、一次粒子の間にほとんど孔がないとき、粒子直径は実質的に、強い結合力により増加し、導電率は不利なことに低下する。

【0032】

そして本発明者は、二次粒子が一次粒子を使用して調製される時二次粒子が高い空隙率を有することを発見した。

【0033】

本発明者は、高い空隙率を有する二次粒子が調製される時、二次粒子の形状が、それを使用する電極の製造の間の加圧プロセスにおいて少なくとも部分的に変形され、一次粒子に戻ることがあり、結果として導電率が改善されることを発見した。

【0034】

つまり、本発明によるオリビン型リン酸鉄リチウム粒子は、二次粒子（一次粒子の凝集体）であり、高い空隙率を有し、故に高い導電率および密度（一次粒子の利点）並びに高いプロセス効率（二次粒子の利点）を満たす。特に、電極混合物が二次粒子から調製される時、使用されるバインダーおよび溶媒の量は低減され、混合および乾燥時間は短縮することができる。

【0035】

従って、二次電池の製造のための本発明によるオリビン型リン酸鉄リチウム粒子の使用は最終的に、電極および電池の容量、並びにエネルギー密度を最大化することができる。

【0036】

本発明によるオリビン型リン酸鉄リチウム粒子では、二次粒子の空隙率は好ましくは、電極が加圧されたときに二次粒子が一次粒子に戻ることができるように、15から40%である。

【0037】

二次粒子の空隙率が15%未満であるとき、電極を加圧するプロセスにおいて通常適用される圧力以上の圧力が微細な粒子を得るために適用されるべきである点で望ましくない。加えて、空隙率が40%を超えると、ハンドリングは不利なことに、一次粒子間の低い結合力により困難である。さらに、一次粒子の均一分散およびプロセス効率の観点から、二次粒子の空隙率は、20から30%がより好ましい。

【0038】

二次粒子に存在する孔は、クローズドまたはオープンタイプであり得る。一次粒子への容易な変換および均一分散の観点から、二次粒子には好ましくは、複数の小さな孔が備わっている。従って、孔のサイズは好ましくは200から700nm、より好ましくは300から600nmである。

【0039】

その一方、二次粒子は電極の製造の間に変形され、一次粒子に変換されるが、結晶化一次粒子を使用する二次粒子の形成は、優れた導電率、結晶構造の安定性および高タップ密度を実現するために好ましい。つまり、好ましくは、一次粒子はそれぞれ独立して、オリビン型結晶構造を有する。

【0040】

一方、例えば、二次粒子が一次粒子を凝集し、続いて焼成および結晶化することで得られるとき、二次粒子を一次粒子に戻す高圧は、一次粒子間の高い結合力に起因して適用されるべきであり、結晶構造はまた、二次粒子が変形される時に変形され、故に小さな粒子直径に基づく伝導率を改善する効果を実現する困難性の観点から望ましくない。

【0041】

加えて、一次粒子への変換の促進の観点から、二次粒子は好ましくは、共有結合またはイオン結合などの化学的結合によりもむしるファンデルワールス力などの物理的結合を介して一次粒子を凝集することによって形成される。

10

20

30

40

50

## 【0042】

一次粒子の平均粒子直径が過度に大きいとき、イオン伝導率の改善は所望の程度に到達することができず、一方、過度に小さな平均粒子直径を有する粒子は、調製するのが容易でない。これらの側面を考慮して、一次粒子の平均粒子直径(D50)は、好ましくは50から550nmであり、より好ましくは100から300nmである。

## 【0043】

加えて、二次粒子の平均粒子直径が過度に大きいとき、二次粒子間の孔が増加し、タップ密度は不利なことに低下する。一方、粒子直径が過度に小さいときは、プロセス効率が悪い。従って、二次粒子は好ましくは、5から100 $\mu$ mの平均粒子直径(D50)を有し、より好ましくは、スラリーの混合および電極表面の均一性の観点から、5から40 $\mu$ mの平均粒子直径を有する。平均粒子直径が40 $\mu$ m以上のときは、不利なことに、スラリーの混合の間に沈殿が徐々に生じる。

10

## 【0044】

二次粒子は好ましくは、10 m<sup>2</sup>/gの比表面積(BET)を有する。

## 【0045】

加えて、二次粒子の形状は、特に限定されないが、タップ密度の観点から、好ましくは球状である。

## 【0046】

好ましい実施形態では、オリビン型リン酸鉄リチウムは、0.5から1.5 g/mLの体積密度を有することができる。体積密度がこの範囲内であるとき、導体材料間の接触面積は高レベルに維持することができ、優れた導電ネットワークの形成が可能であり、導電率が優れる。

20

## 【0047】

本発明によるリン酸鉄リチウム粒子を調製する方法は、特に限定されない。

## 【0048】

好ましい実施形態では、方法は以下の(1)から(3)を含むことができる。

- (1)オリビン結晶構造を有する一次粒子を調製する段階；
- (2)一次粒子、バインダーおよび溶媒の混合物を調製する段階；
- (3)混合物を乾燥して、一次粒子を凝集させ、二次粒子を調製する段階。

## 【0049】

幾つかのケースでは、その方法は、段階(1)の後かつ段階(2)の前に、(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>などの)一次粒子、(金属前駆体から分解されたNO<sub>3</sub><sup>-</sup>およびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>などの)イオン性不純物などに残り得る塩不純物を除去するための洗浄段階を含むことができる。

30

## 【0050】

段階(2)では、好ましくは、混合物における一次粒子の含量は、溶媒の重量をベースとして5から20wt%であり、バインダーの含量は、溶媒の重量をベースとして5から20wt%である。この時、二次粒子の内部空隙率は、一次粒子の溶媒に対する比率を制御することで、制御することができる。段階(3)における乾燥および二次粒子の調製は、スプレー乾燥、流動床乾燥、振動乾燥などを含む当該技術分野で既知の様々な方法によって、同時に実施され得る。特に、回転スプレー乾燥が好ましいが、それは、それが球状の二次粒子を調製し、故にタップ密度を改善できるからである。

40

## 【0051】

乾燥温度は、120から200 であり得、段階(3)は好ましくは、不活性ガス(例えば、Ar、N<sub>2</sub>)雰囲気下で実施される。

## 【0052】

本発明は、カソード活物質としてオリビン型リン酸鉄リチウムを含む二次電池のためのカソード混合物を提供する。カソード混合物はさらに、場合によっては、カソード活物質に加えて、導体材料、バインダー、フィラーなどを含むことができる。

## 【0053】

導体材料は通常、カソード活物質を含む混合物の全量をベースとして、1から30重量%の

50

量で添加される。任意の導体材料は、それが電池において不利な化学的变化をもたらすことなく適切な伝導率を有する限り、特に制限なく使用され得る。導体材料の例は、グラファイト；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、ランプブラックおよびサーマルブラックなどのカーボンブラック；カーボンファイバーおよび金属ファイバーなどの導電性ファイバー；フッ化炭素パウダー、アルミニウムパウダーおよびニッケルパウダーなどの金属パウダー；酸化亜鉛およ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；およびポリフェニレン派生物；を含む導体材料を含む。

【0054】

バインダーは、電極活物質の導体材料および電流コレクタへの結合を高める成分である。バインダーは通常、カソード活物質を含む混合物の全量をベースとして、1から30重量%の量で添加される。バインダーの例は、ポリビニリデン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース(CMC)、スターチ、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)、スルホン酸化EPDM、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴムおよび様々なコポリマーを含む。

10

【0055】

フィラーは、場合によっては電極の膨張を抑制するために使用される成分である。任意のフィラーは、それが製造された電池において不利な化学的变化をもたらさず、繊維性材料である限り、特に限定されずに使用され得る。フィラーの例は、ポリエチレンおよびポリプロピレンなどのオレフィンポリマー；並びにガラスファイバーおよびカーボンファイバーなどの繊維性材料を含む。

20

【0056】

一方、カソード活物質は、オリビン型リン酸鉄リチウム、および必要であれば、オリビン型リン酸鉄リチウムおよびリチウム含有遷移金属酸化物の結合物のみから成り得る。

【0057】

リチウム遷移金属複合酸化物の例は、それらに限定されないが、リチウムコバルト酸化物(LiCoO<sub>2</sub>)およびリチウムニッケル酸化物(LiNiO<sub>2</sub>)などの層状化合物、または1つ以上の遷移金属で置換された化合物；式Li<sub>1+y</sub>Mn<sub>2-y</sub>O<sub>4</sub>(0 < y < 0.33)の化合物、LiMnO<sub>3</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびLiMnO<sub>2</sub>などのリチウムマンガン酸化物；リチウム銅酸化物(Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>)；LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>、LiFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>およびCu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>などのバナジウム酸化物；式LiNi<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>O<sub>2</sub>(M = Co、Mn、Al、Cu、Fe、Mg、BまたはGa、および0.01 < y < 0.3)のNiサイトタイプのリチウム化(lithiated)ニッケル酸化物；式LiMn<sub>2-y</sub>M<sub>y</sub>O<sub>2</sub>(M = Co、Ni、Fe、Cr、ZnまたはTa、および0.01 < y < 0.1)、または式Li<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>MO<sub>8</sub>(M = Fe、Co、Ni、CuまたはZn)のリチウムマンガン複合酸化物；Liの一部がアルカリ土類金属イオンで置換されているLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>；ジスルフィド化合物；およびFe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>を含む。

30

【0058】

本発明は、カソード混合物がコレクタに適用されるカソードを提供する。

【0059】

二次電池のためのカソードは、カソード混合物をNMPなどの溶媒と混合し、カソード電流コレクタとし、続いて乾燥およびプレスローリングすることによって得られるスラリーを適用することによって調製され得る。

40

【0060】

カソード電流コレクタは通常、3から500 μmの厚さを有するように作られる。それが製造された電池において不利な化学的变化をもたらすことなく適切な伝導率を有する限り、カソード電流コレクタに関し特に制限はない。カソード電流コレクタの例は、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼結カーボン、およびカーボン、ニッケル、チタンまたは銀で表面処理されたアルミニウムまたはステンレス鋼を含む。必要であれば、これらの電流コレクタはまた、カソード活物質への接着強度を高めるために、その表面上に微細な凸凹を形成するように処理され得る。加えて、電流コレクタは、フィルム、シート

50

、ホイル、ネット、多孔質構造、発泡体および不織布織物を含む様々な形態で使用され得る。

【0061】

本発明は、カソード、アノード、セパレータ、およびリチウム塩含有非水電解質を含むリチウム二次電池を提供する。

【0062】

例えば、アノードは、アノード活物質を含むアノード混合物をアノード電流コレクタに適用し、続いて乾燥することによって調製される。アノード混合物は、必要であれば、前述の構成要素、つまり、導体材料、バインダーおよびフィラーを含み得る。

【0063】

アノ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作られる。それが製造された電池において不利な化学的变化をもたらすことなく適切な伝導率を有する限り、アノード電流コレクタに関し特に制限はない。アノード電流コレクタの例は、銅、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼結カーボン、およびカーボン、ニッケル、チタンまたは銀で表面処理された銅またはステンレス鋼、アルミニウム - カドミウム合金を含む。カソード電流コレクタと同様に、必要であれば、これらの電流コレクタはまた、アノード活物質への接着強度を高めるために、その表面上に微細な凸凹を形成するように処理され得る。加えて、電流コレクタは、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質構造、発泡体および不織布織物を含む様々な形態で使用され得る。

【0064】

アノード活物質の例は、天然グラファイト、人工グラファイト、膨張グラファイト、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、ペリレン、活性カーボンなどのカーボンおよびグラファイト材料；Al、Si、Sn、Ag、Bi、Mg、Zn、In、Ge、Pb、Pd、PtおよびTiなどの、リチウムと合金可能な金属、並びにこれらの元素を含む化合物；カーボンおよびグラファイト材料と金属との複合材料、およびその化合物；およびリチウム含有窒化物を含む。もちろん、カーボンベースの活物質、シリコンベースの活物質、スズベースの活物質、またはシリコン - カーボンベースの活物質はより好ましい。その材料は、単独で、またはその2つ以上の組み合わせで使用され得る。

【0065】

セパレータは、カソードとアノードとの間に挟まれる。セパレータとして、高いイオン透過性および機械的強度を有する絶縁薄膜が使用される。セパレータは典型的に、0.01から10  $\mu\text{m}$ の孔径および5から300  $\mu\text{m}$ の厚さを有する。セパレータとして、ポリプロピレンなどのオレフィンポリマーおよび/またはガラスファイバーまたはポリエチレンで作られ、耐薬品性および疎水性を有するシートまたは不織布織物が使用される。ポリマーなどの固体電解質が電解質として採用されるとき、固体電解質はまた、セパレータおよび電解質の両方としての役割を果たし得る。

【0066】

リチウム塩含有非水電解質は、非水電解質およびリチウム塩から成る。非水電解質として、非水電解質溶液、固体電解質および無機固体電解質が利用され得る。

【0067】

本発明で使用され得る非水電解質溶液の例は、N - メチル - ピロリジノン (pyrrolidone)、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 - ジオキソラン (dioxolane)、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、ギ酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン派生物、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派生物、テトラヒドロキシフラン派生物、エーテル、プロピオン酸メチルおよびプロピオン酸エチルなどの非プロトン有機溶媒を含む。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 8 】

本発明で利用され得る有機固体電解質の例は、ポリエチレン派生物、ポリエチレン酸化物派生物、ポリプロピレン酸化物派生物、リン酸エステルポリマー、ポリアギテーションリシン (poly agitation lysine)、ポリエステルスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリビニリデンフッ化物、およびイオン解離グループを含むポリマーを含む。

## 【 0 0 6 9 】

無機固体電解質の例は、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_5\text{NI}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 $\text{LiSiO}_4$ 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ および $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ などのリチウムの窒化物、ハロゲン化物および硫酸塩を含む。

## 【 0 0 7 0 】

リチウム塩は、上述の非水電解質に容易に溶ける材料であり、その例は、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、クロロボランリチウム、低脂肪族カルボン酸リチウム、リチウムテトラフェニルホウ酸塩およびイミドを含む。

## 【 0 0 7 1 】

追加的に、充電/放電特性および難燃性を改善するために、例えば、ピリジン、トリエチルホスファイト (triethylphosphite)、トリエタノールアミン (triethanolamine)、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、ニトロベンゼン派生物、硫黄、キノンイミン染料、*N*-置換オキサゾリジノン、*N,N*-置換イミダゾリジノン、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が、非水電解質に添加され得る。必要であれば、不燃性を与えるために、非水電解質はさらに、カーボンテトラクロリドおよびエチレン三フッ化物などのハロゲン含有溶媒を含み得る。さらに、高温保管特性を改善するために、非水電解質はさらに、二酸化炭素ガスなどを含み得る。

## 【 0 0 7 2 】

本発明によるリチウム二次電池は、当該技術分野で既知の通常の方法によって作られ得る。加えて、本発明によるリチウム二次電池では、カソード、アノードおよびセパレータの構造は、特に限定されないが、例えば、リチウム二次電池は、各シートが屈曲または積層する方法で円形、角型またはパウチケース内に挿入される構造を有する。

## 【 0 0 7 3 】

本発明は、単一電池としてリチウム二次電池を含む中型および大型電池パックを提供する。

## 【 0 0 7 4 】

中型および大型電池パックは、高率特性および高温安定性を必要とする様々なデバイスに使用され得、その例は、電池駆動モーターを動力源とした動力工具を含む；電気自動車 (EVs)、ハイブリッド電気自動車 (HEVs) およびプラグインハイブリッド電気自動車 (PHEVs) を含む電気車両；電気バイク (E-bikes)、電気スクーター (E-scooter) を含む電気二輪車；電気ゴルフカートなど。

## 【 0 0 7 5 】

本発明の上記および他の目的、特徴、他の利点は、添付の図面と併用される以下の詳細な説明からより明確に理解されるであろう。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 7 6 】

【 図 1 】 実施例 1 で調製されたオリビン結晶構造を有するリン酸鉄リチウム (二次粒子) の SEM 画像である。

【 図 2 】 図 1 の拡大図である。

【 図 3 】 図 1 の拡大図である。

【 図 4 】 実施例 1 で調製されたオリビン結晶構造を有するリン酸鉄リチウム (一次粒子) の SEM 画像である。

【 図 5 】 図 4 の部分 “ A ” の ( 左側に 90 度回転された ) 拡大図である。

10

20

30

40

50

【図6】図4の部分“B”の(左側に90度回転された)拡大図である。

【図7】試験例2における実施例2の電極および比較例2の電極の抵抗および導電率の試験結果を示すグラフである。

【図8】試験例3における実施例3の電池および比較例3の電池の充電および放電試験結果を示すグラフである。

【図9】試験例3における実施例3の電池および比較例3の電池の充電および放電試験結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0077】

ここで、本発明が、以下の実施例を参照してより詳細に記載される。これらの実施例は、本発明を例示するのみに提供され、本発明の範囲および精神を制限すると解釈されてはならない。

【0078】

<実施例1>

硫酸鉄、リン酸および糖類の水溶液を含む第1流体ストリームと、アンモニアとリチウム水酸化物水溶液との混合物を含む第2流体ストリームとが、5ml/minの速度および270barの圧力で、加圧下で汲み上げられ、460 の超純水を含む第4流体ストリームは、第1反応器から供給される第3流体ストリームに、100ml/minの速度、同一の圧力で、加圧下で汲み上げられ、続いて第2反応器で混合された。

【0079】

第1流体ストリームにおいて、混合水溶液は、22重量部の硫酸鉄および9重量部のリン酸(84wt%)から成り、硫酸鉄の重量をベースとして10重量%の糖類が含まれる。第2流体ストリームは、1.4重量%のアンモニアおよび6.5重量%の含水リチウム水酸化物から成る。

【0080】

第2反応器から得られる混合物は、略400 の第3反応器に10秒間並べられ、冷却され、濃縮され、130 でスプレー乾燥され、窒素雰囲気下、650 で11時間焼結され、リン酸鉄リチウムを調製する。

【0081】

<比較例1>

LiOH-H<sub>2</sub>O、FeSO<sub>4</sub>およびH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>が、3:1:1(LiOH-H<sub>2</sub>O:FeSO<sub>4</sub>:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)のモル比で熱水法による加圧滅菌器に添加され、内部温度が200 に上昇する間、インペラを用いて攪拌され、リン酸鉄リチウムを調製する。

【0082】

<試験例1>

実施例1で調製されたオリビン結晶構造を有するリン酸鉄リチウム(二次粒子)のSEM画像が図1に示され、その拡大画像が、図2及び3に示される。

【0083】

図1に示されるように、リン酸鉄リチウム粒子は一般的な球形を有し、図2及び3に示すように、二次粒子は、一次粒子が高空隙率で凝集された構造を有する。測定の結果、空隙率は略28%であった。

【0084】

一次粒子は、物理的結合を介して高空隙率で凝集され、二次粒子を構成する。従って、電極がこれらの二次粒子を用いて作られるとき、二次粒子は加圧プロセスで変形され、次いで一次粒子に変換され、故に優れた導電性を発揮する。

【0085】

加えて、図3に示すように、複数の一次粒子は一般的なロッド構造を有する。1つの一次粒子のSEM画像が、図4に示される。

【0086】

図4を参照すると、リン酸鉄リチウムの一次粒子は、実質的に円筒形を有し、結晶格子構造において、図4の水平方向は方向[100]によって表され得、その垂直方向は方向[001]

10

20

30

40

50

によって表され得、グラウンドと直角を成す方向は方向[010]によって表され得る。方向[001]における長さは方向[010]における長さの2倍以上であり得ることが分かる。このような構造では、 $\text{Li}^+$ 拡散は初めに方向[010]で生じ、結晶の成長は方向[001]で生じる。従って、粒子は連続的にリン酸鉄リチウム調製プロセスにおいて成長するが、方向[010]における長さは大幅には変化せず、 $\text{Li}^+$ 拡散速度に大きな影響を有しない。

【0087】

図5および6は、図4の部分“ A ”および“ B ”の拡大画像である。

【0088】

これらの図面を参照すると、リン酸鉄リチウム粒子は層状構造を有し、方向[001]における結晶成長は層の端部で生じ、方向[001]と直角を成す、つまり層間方向である方向[010]および方向[100]ではほとんど生じない。

10

【0089】

上述のように、このような特定の結晶構造を介し、リン酸鉄リチウム、導電率および $\text{Li}^+$ 拡散の低下の問題は、大幅に低減され得る。

【0090】

<実施例2>

(カソード活物質として)実施例1で調製された90重量%のリン酸鉄リチウム、(導体材料として)5重量%のスーパーP(Super-P)、および(バインダーとして)5重量%のPVdFがNMPに添加され、カソード混合物スラリーを調製した。スラリーは、アルミニウムホイルの一表面を覆い、続いて乾燥および加圧され、カソードを製造した。

20

【0091】

<比較例2>

比較例1で調製されたリン酸鉄リチウムがカソード活物質として使用されたことを除いて、実施例2と同様の方法でカソードが製造された。

【0092】

<試験例2>

実施例2の電極(カソード)および比較例2の電極(カソード)の抵抗および導電率が測定された。結果が図7に示される。

【0093】

図7に示すように、比較例2の電極と比べて、実施例2の電極は顕著に低い抵抗および高い導電率を示した。この理由は、実施例2のリン酸鉄リチウム粒子がロッド形状および小さいBETを有し、故に、同量(2.2wt%)のカーボンがリン酸鉄リチウムを覆っているにもかかわらず、比較例2よりも良好なカーボン被覆効果を示すからである。

30

【0094】

<実施例3>

カソード活物質として実施例1で調製された97重量%のリン酸鉄リチウム、および5重量%のPVdF(バインダー)がNMPに添加され、カソード混合物スラリーを調製した。スラリーは、アルミニウムホイルの一表面を覆い、続いて乾燥および加圧され、カソードを製造した。

【0095】

40

セパレータとしてのセルガード(商標)がカソードおよびアノードとしてのLi金属ホイル間に挿入された電極アセンブリが製造され、1Mの $\text{LiPF}_6$ を含むリチウム非水電解質溶液が環状および直鎖カーボネートの混合溶媒に添加され、電池を製造した。

【0096】

<比較例3>

96重量%のリン酸鉄リチウムがカソードを製造するためにカソード活物質として使用され、4重量%のPVdFがバインダーとして使用されたことを除き、実施例3と同様の方法で電池が製造された。

【0097】

<試験例3>

50

初めに、実施例3の電池と比較して、比較例3の電池に対するカソードの製造プロセスにおいて多量のバインダーを使用する理由は、比較例3に使用される比較例1のリン酸鉄リチウム粒子が球状および高いBETを有し、故に、バインダー含量が4重量%以上であるときに結合力を発揮するからである。

【0098】

加えて、 $\text{Li}^+$ 拡散速度への導体材料の影響が排除された状態での充電および放電特性を保証するため、実施例3および比較例3のカソードの製造に対し、導体材料は添加されなかった。

【0099】

これらの条件下、実施例3の電池および比較例3の電池は、充電され放電された。結果は図8および9に示される。参考として、比較例3の電池は0.5C充電/放電条件下でコストの大幅な削減を示し、1C条件下では充電および放電はできなかった。

10

【0100】

図8および9を参照すると、比較例3の電池と比較して、実施例3の電池は大幅に優れた充電/放電特性を示した。この理由は、実施例3の電池に使用される実施例1のリン酸鉄リチウムが、追加の導体材料が添加されなかったにもかかわらず、格子構造および優れた充電/放電特性により、高い $\text{Li}^+$ 拡散速度を示したからである。

【0101】

加えて、粒子はロッド形状を有するため、大きな粒子の製造が $\text{Li}^+$ 拡散距離に悪影響を及ぼすことなく可能であり、それは少量のバインダーの使用が可能であることを意味する。従って、顕著に高いエネルギー密度を有する電極の製造が可能であり、高い容量を有する電池の製造も故に可能である。

20

【0102】

本発明の好ましい実施形態が例示の目的で開示されたが、添付の特許請求の範囲に開示された本発明の範囲および精神を逸脱することなく様々な修正、追加および置換が可能であることは、当業者には理解されるであろう。

【産業上の利用可能性】

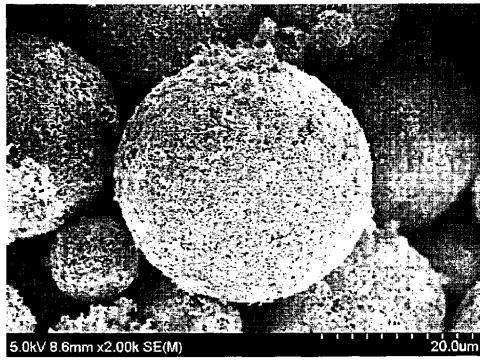
【0103】

前述から明らかのように、本発明によるオリビン結晶構造を有するリン酸鉄リチウムは特定の結晶構造を有し、故に有利には、大きな粒子サイズにもかかわらず $\text{Li}^+$ 拡散に悪影響を及ぼさないカソード活物質の調製が可能であり、故に低コストで優れた性能を示す。

30

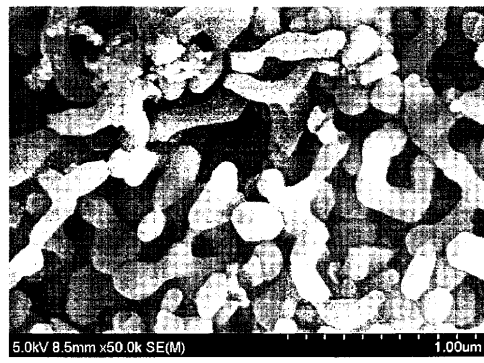
【 1 】

[Fig. 1]



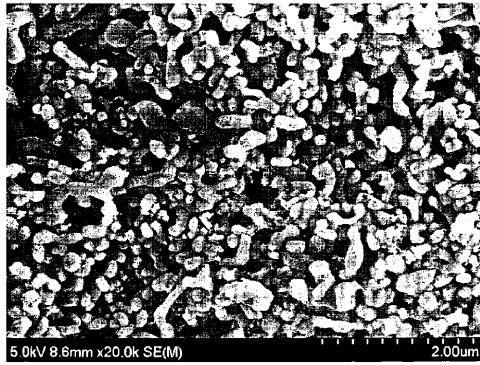
【 3 】

[Fig. 3]



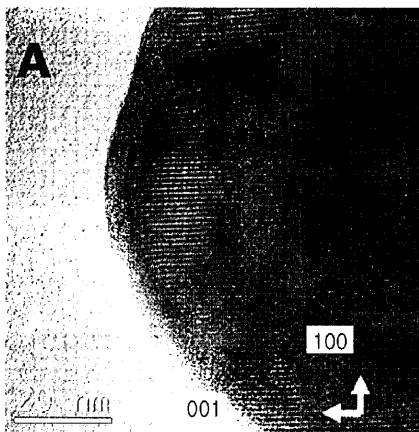
【 2 】

[Fig. 2]



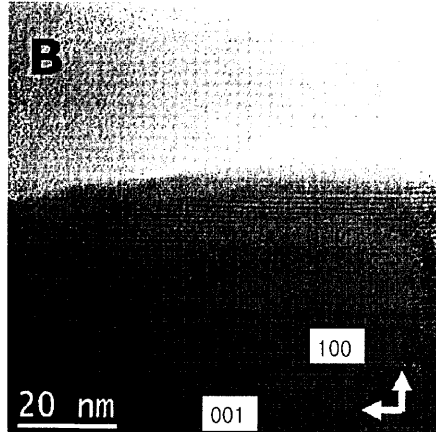
【 5 】

[Fig. 5]

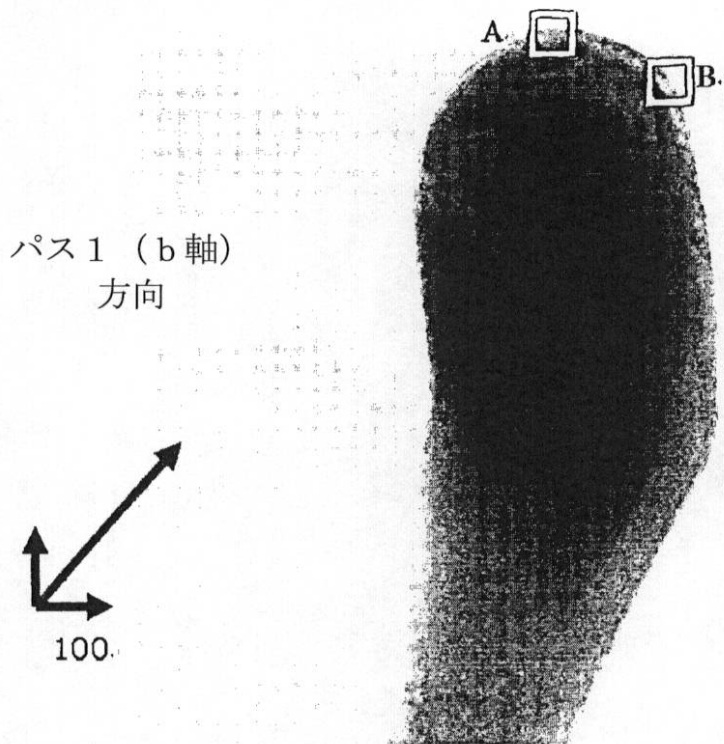


【 6 】

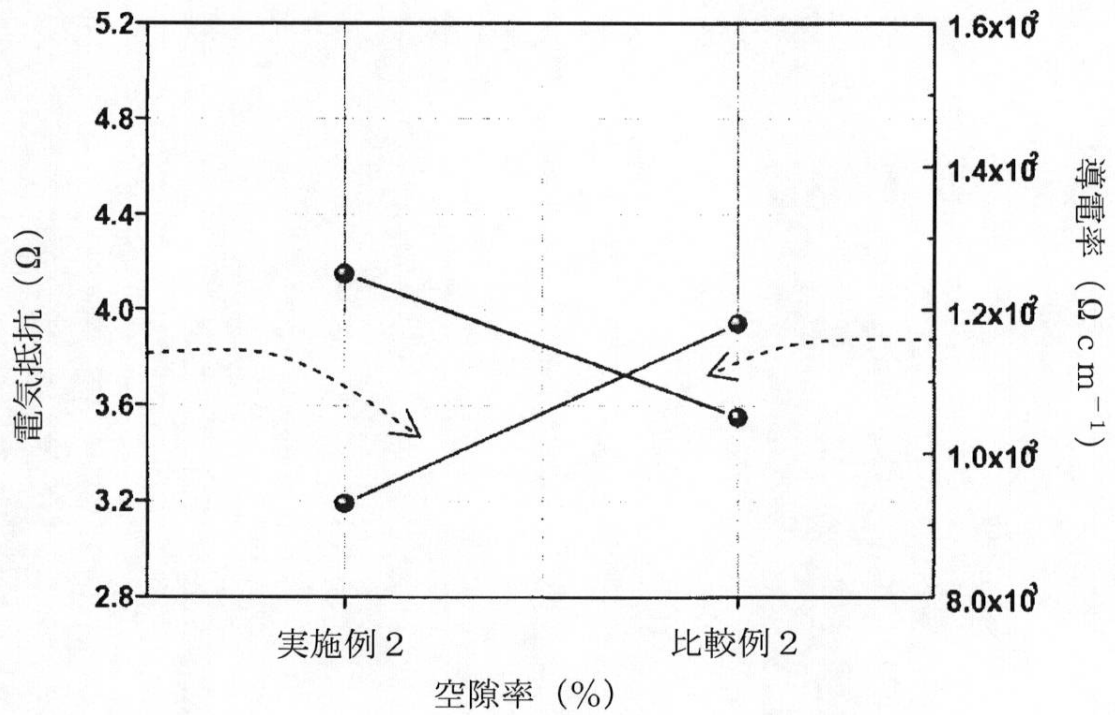
[Fig. 6]



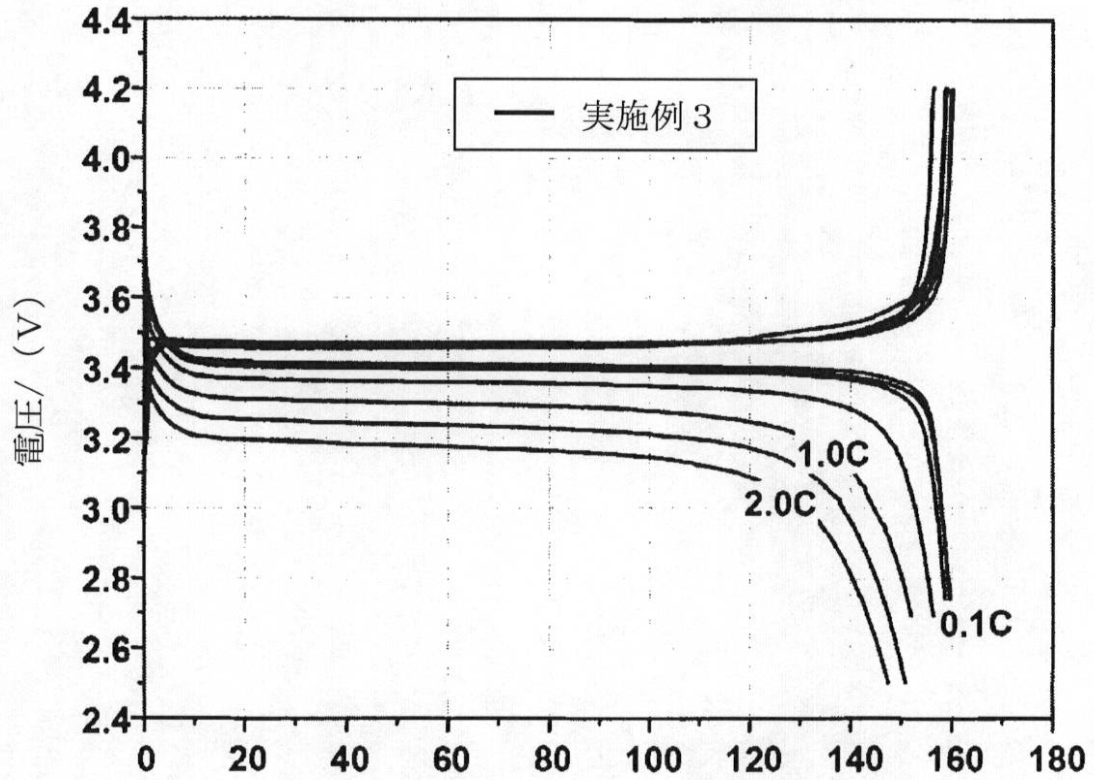
【図4】



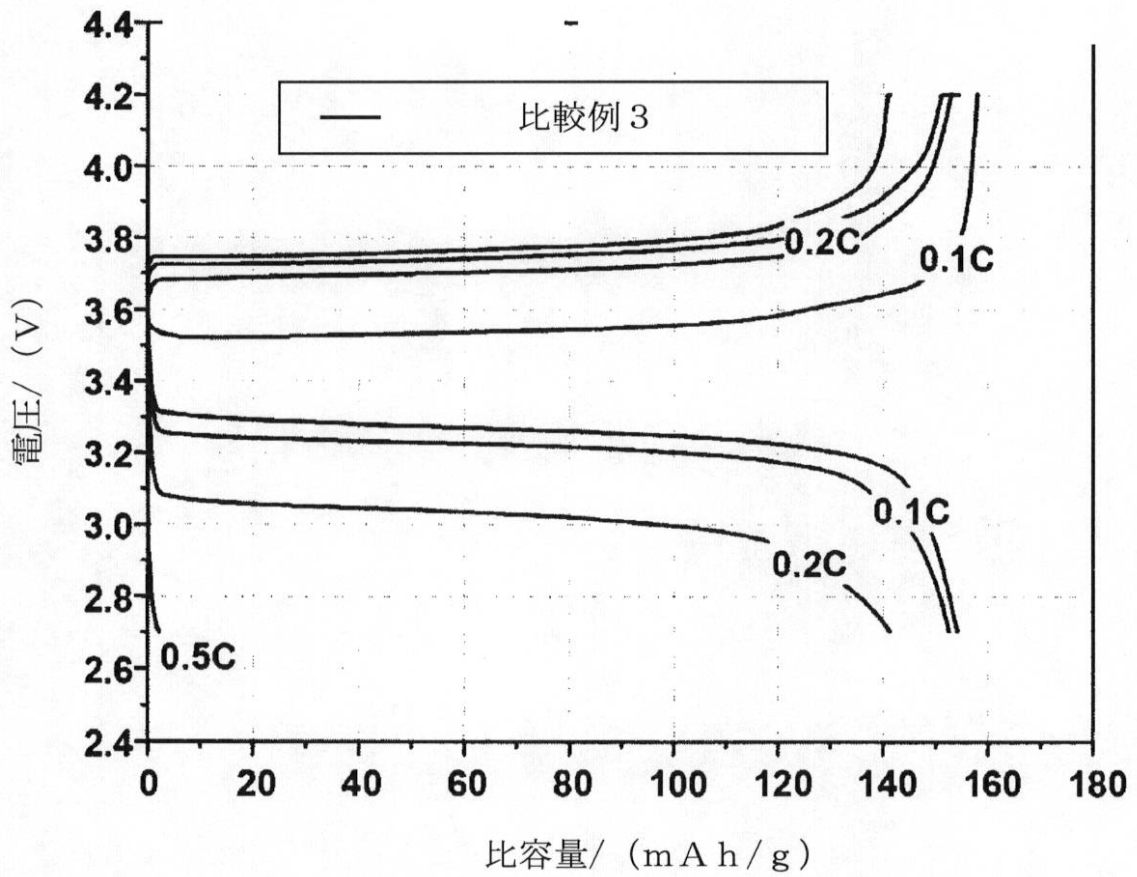
【図7】



【 図 8 】



【 図 9 】



## フロントページの続き

- (72)発明者 ヨン・テ・イ  
大韓民国・ジョラブック - ド・560 - 021・ジョンジュ - シ・ワンサン - グ・ギョンウォンドン  
・1 - ガ・126 - 32
- (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

審査官 宮部 裕一

- (56)参考文献 特開2004 - 095386 (JP, A)  
特表2008 - 541364 (JP, A)  
特開2011 - 076820 (JP, A)  
特開2005 - 276474 (JP, A)  
特開2009 - 152188 (JP, A)  
特開2006 - 032241 (JP, A)  
Jaewon Lee, Aryn S. Teja, Synthesis of LiFePO<sub>4</sub> micro and nanoparticles in supercritical water, Materials Letters, 2006年 8月, Volume 60, Issue 17-18, Pages 2105-2109  
Chunbao Xu, Jaewon Lee, Aryn S. Teja, Continuous hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate particles in subcritical and supercritical water, The Journal of Supercritical Fluids, 2008年 2月, Volume 44, Issue 1, Pages 92-97

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/58  
C01B 25/45