

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-149615
(P2013-149615A)

(43) 公開日 平成25年8月1日(2013.8.1)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	5H029
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	5H050
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 E	
HO 1 M 4/40 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C	

審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-5201 (P2013-5201)
 (22) 出願日 平成25年1月16日 (2013.1.16)
 (31) 優先権主張番号 61/587, 505
 (32) 優先日 平成24年1月17日 (2012.1.17)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 13/560, 954
 (32) 優先日 平成24年7月27日 (2012.7.27)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590002817
 三星エスディアイ株式会社
 Samsung SDI Co., Ltd
 .
 大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞428
 -5
 428-5, Gongse-dong, Giheung-gu, Yongin-si,
 Gyeonggi-do 446-57
 7 Republic of KOREA

最終頁に続く

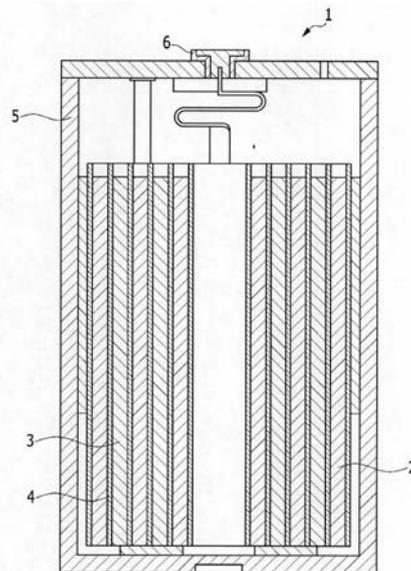
(54) 【発明の名称】 リチウム2次電池用正極活物質及びこれを含むリチウム2次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】高容量で、熱的安定性に優れ、常温サイクル、高温サイクル、及び高温放置寿命に優れた特性を有するリチウム2次電池用正極活物質と、前記正極活物質を含むリチウム2次電池とを提供する。

【解決手段】リチウム2次電池用正極活物質は、下記化学式1で表される化合物、下記化学式2で表される化合物、及びこれら化合物の組み合わせから選択されるリチウム複合金属酸化物を含むコア部並びにリチウム鉄リン酸塩(LiFePO₄)を含むシェル部を含み、前記リチウム鉄リン酸塩は、正極活物質総量に対して約5重量%~約15重量%含まれる。[化学式1] Li_xMO₂ (上記式において、Mは1種以上の遷移金属であり、1 < x < 1.1である。)[化学式2] yLi₂MnO₃ · (1-y)LiM'O₂ (上記式において、M'は1種以上の遷移金属であり、0 < y < 1である。)

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 で表される化合物、下記化学式 2 で表される化合物、及びこれらの化合物の組み合わせから選択されるリチウム複合金属酸化物を含むコア部、並びに

リチウム鉄リン酸塩 (LiFePO_4) を含むシェル部を含み、

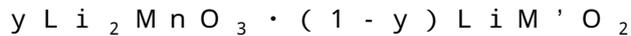
前記リチウム鉄リン酸塩が、正極活物質総量に対して約 5 重量% ~ 約 15 重量% 含まれる、リチウム 2 次電池用正極活物質。

[化学式 1]



(前記化学式 1 において、M は 1 種以上の遷移金属であり、 $1 < x < 1.1$ である。)

[化学式 2]



(前記化学式 2 において、M' は 1 種以上の遷移金属であり、 $0 < y < 1$ である。)

【請求項 2】

前記 M 及び M' は、それぞれ独立しており、 $\text{Ni}_a \text{Co}_b$ ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $a + b = 1$)、 $\text{Co}_a \text{Mn}_b$ ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $a + b = 1$)、 $\text{Ni}_a \text{Mn}_b$ ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $a + b = 1$)、 $\text{Ni}_a \text{Co}_b \text{Mn}_c$ ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$)、 $\text{Ni}_a \text{Co}_b \text{Al}_c$ ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$)、及びこれらの組み合わせから選択される、請求項 1 に記載のリチウム 2 次電池用正極活物質。

【請求項 3】

前記リチウム複合金属酸化物の平均粒径は $6 \sim 20 \mu\text{m}$ である、請求項 1 又は 2 に記載のリチウム 2 次電池用正極活物質。

【請求項 4】

前記リチウム複合金属酸化物は、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、及びこれらの組み合わせから選択される金属酸化物でコーティングされる、請求項 1 ~ 3 の何れか一項に記載のリチウム 2 次電池用正極活物質。

【請求項 5】

前記リチウム複合金属酸化物は、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、及びこれらの組み合わせから選択される金属酸化物でドーピングされる、請求項 1 ~ 3 の何れか一項に記載のリチウム 2 次電池用正極活物質。

【請求項 6】

前記リチウム複合金属酸化物は、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、及びこれらの組み合わせから選択される金属酸化物でコーティングされて、前記コア部及び前記シェル部の間に第 2 シェル部を形成する、請求項 4 に記載のリチウム 2 次電池用正極活物質。

【請求項 7】

前記シェル部は、炭素系物質をさらに含む、請求項 1 ~ 6 の何れか一項に記載のリチウム 2 次電池用正極活物質。

【請求項 8】

前記炭素系物質は、活性炭素、カーボンブラック、ケッチェンブラック、デンカブラック、V G C F、炭素ナノチューブ、及びこれらの組み合わせから選択される、請求項 7 に記載のリチウム 2 次電池用正極活物質。

【請求項 9】

前記炭素系物質の含量は、前記正極活物質総量に対して約 0.5 ~ 約 5 重量% である、請求項 7 又は 8 に記載のリチウム 2 次電池用正極活物質。

【請求項 10】

前記リチウム鉄リン酸塩は、前記正極活物質総量に対して約 5 重量% ~ 約 10 重量% である、請求項 1 ~ 9 の何れか一項に記載のリチウム 2 次電池用正極活物質。

【請求項 11】

10

20

30

40

50

前記コア部は、前記正極活物質総量に対して約 85 ~ 約 95 重量%である、請求項 1 ~ 10 の何れか一項に記載のリチウム 2 次電池用正極活物質。

【請求項 12】

前記コア部は、前記化学式 1 で表される前記リチウム複合金属酸化物を含む、請求項 1 ~ 11 の何れか一項に記載のリチウム 2 次電池用正極活物質。

【請求項 13】

前記化学式 1 において $x = 1$ である、請求項 1 ~ 12 の何れか一項に記載のリチウム 2 次電池用正極活物質。

【請求項 14】

前記化学式 1 において $x = 1$ であり、前記リチウム鉄リン酸塩は、前記正極活物質総量に対して約 5 重量% ~ 約 10 重量%の含量範囲で存在する、請求項 1 ~ 13 の何れか一項に記載のリチウム 2 次電池用正極活物質。

10

【請求項 15】

前記化学式 1 において、前記 M は $Ni_a Co_b Mn_c$ ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$) である、請求項 1 ~ 14 の何れか一項に記載のリチウム 2 次電池用正極活物質。

【請求項 16】

前記 a は、 $0.5 < a < 0.8$ である、請求項 15 に記載のリチウム 2 次電池用正極活物質。

【請求項 17】

20

- (1) 請求項 1 ~ 16 の何れか一項に記載の正極活物質を含む正極、
 - (2) 負極活物質を含む負極、及び
 - (3) 前記正極と前記負極との間に配置されている電解質；
- を含む、リチウム 2 次電池。

【請求項 18】

前記負極活物質が、リチウムイオンを可逆的にインターカレーション/デインターカレーションすることができる物質、リチウム金属、リチウム金属合金、リチウムをドーピング及び脱ドーピングすることができる物質、遷移金属酸化物、並びにこれらの組み合わせから選択される、請求項 17 に記載のリチウム 2 次電池。

【請求項 19】

30

前記電解質は、ホスファゼン又はその誘導体を、前記電解質の総体積に対して約 5 体積% ~ 約 10 体積%で含む、請求項 17 又は 18 に記載のリチウム 2 次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、2 次電池用正極活物質及びこれを含むリチウム 2 次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、環境汚染に対する関心が高まり、内燃機関を代替可能な動力源に対して関心が集まっている。電気自動車 (electric vehicle) 及びハイブリッド (hybrid) 電気自動車は電気を動力源として使用するため、このような要求を満たす親環境的な技術であるといえる。しかし、電気自動車を商用化するためには電気エネルギーを貯蔵させることができるバッテリー (battery) 技術が先行しなければならない。

40

【0003】

リチウム 2 次電池は、高いエネルギーとパワーを有するエネルギー貯蔵装置であって、他の電池に比べて容量や作動電圧が高いという優れた長所を有しているため、開発が加速している。しかし、このような高いエネルギーに起因する電池の安全性が問題であり、爆発や火災などの危険性を有している。特に、動力源として電気のみを使用する電気自動車の場合、走行距離を向上させるために高エネルギー密度の正極材料を使用せざるを得ないため、より安定性が脆弱になる。したがって、走行距離が向上し、安全性が改善された正

50

極材料の開発は、自動車用電池の開発において当面の最大の課題であるといえる。

【0004】

高エネルギー密度の正極材料の場合、充電時に正極からより多量のリチウムが抽出されて負極に挿入されるため、正極は構造的に不安定になり、内部及び外部短絡 (short)、過充電、又は熱露出時の熱暴走 (thermal runaway) を引き起こすことがあり、電池の爆発又は発火の恐れが高くなり得る。

【0005】

オリビン (olivine) は、地球上に最もありふれて存在する鉱物であって、低価格であり構造安定性に優れた物質である。リチウム二次電池に使用されるオリビン構造を有するリチウム鉄リン酸塩 (LiFePO₄) は、安全性及び価格競争力の側面でも有利であるが、相対的に低い電圧、容量、及び寿命により電気自動車用正極材料としては広く使用されていない。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の一実施形態は、高容量であり、熱的安定性に優れ、常温サイクル、高温サイクル、及び高温放置寿命に優れた特性を有するリチウム二次電池用正極活物質を提供することを目的とする。

【0007】

本発明の他の実施形態は、前記正極活物質を含むリチウム二次電池を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一実施形態によれば、下記化学式1で表される化合物、下記化学式2で表される化合物、及びこれらの化合物の組み合わせから選択されるリチウム複合金属酸化物を含むコア部、並びにリチウム鉄リン酸塩 (LiFePO₄) を含むシェル部を含み、前記リチウム鉄リン酸塩が正極活物質総量に対して約5重量% ~ 約15重量%含まれるリチウム二次電池用正極活物質を提供する。

【0009】

[化学式1]

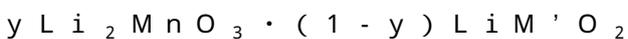


(前記化学式1において、Mは1種以上の遷移金属であり、 $1 < x < 1.1$ である。)

30

【0010】

[化学式2]



(前記化学式2において、M'は1種以上の遷移金属であり、 $0 < y < 1$ である。)

【0011】

本発明の一実施形態において、前記化学式1のM及び化学式2のM'は、それぞれ独立しており、Ni_aCo_b (0 < a < 1、0 < b < 1、a + b = 1)、Co_aMn_b (0 < a < 1、0 < b < 1、a + b = 1)、Ni_aMn_b (0 < a < 1、0 < b < 1、a + b = 1)、Ni_aCo_bMn_c (0 < a < 1、0 < b < 1、0 < c < 1、a + b + c = 1)、Ni_aCo_bAl_c (0 < a < 1、0 < b < 1、0 < c < 1、a + b + c = 1)、及びこれらの組み合わせからなる群より選択され得る。

40

【0012】

前記リチウム複合金属酸化物の平均粒径は、約6 ~ 約20 μmであってもよく、前記リチウム鉄リン酸塩の平均粒径は、約0.2 ~ 約1 μmであってもよい。

【0013】

前記リチウム複合金属酸化物は、ZrO₂、Al₂O₃、MgO、TiO₂、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される金属酸化物でドーピング (doping)、又はコーティングされ得る。

50

【0014】

例えばリチウム複合金属酸化物は、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される金属酸化物でコーティングされ得る。

【0015】

本発明の一実施形態において、前記リチウム複合金属酸化物は、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される金属酸化物でコーティングされて、コア部及びシェル部の間に第2シェル部を形成することができる。

【0016】

前記シェル部は、炭素系物質をさらに含むことができる。

【0017】

前記炭素系物質は、活性炭素 (activated carbon)、ケッチェンブラック (ketjen black)、デンカブラック (denka black) を含むカーボンブラック (carbon black)、VGCF (vapor grown carbon fiber)、炭素ナノチューブ (carbon nano tube)、及びこれらの組み合わせからなる群より選択され得る。

10

【0018】

前記炭素系物質は、正極活物質総量に対して約0.5重量%~約5重量%で存在することができる。前記リチウム鉄リン酸塩は、前記正極活物質総量に対して約5重量%~約10重量%である。

【0019】

本発明の一実施形態において、前記コア部は、正極活物質総量に対して約85~95重量%で存在することができる。

20

【0020】

本発明の一実施形態において、前記コア部は、化学式1で表される前記リチウム複合金属酸化物を含むことができる。

【0021】

例えば前記コアは、化学式1で表される前記リチウム複合金属酸化物を含むことができ、化学式1で $x = 1$ である。また、前記リチウム鉄リン酸塩は、正極活物質総量に対して約5重量%~約10重量%の含量範囲に存在することができる。

【0022】

本発明の一実施形態において、前記コアは、化学式1で表される前記リチウム複合金属酸化物を含むことができ、化学式1でMは、 $Ni_aCo_bMn_c$ ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$) である。また、本発明の一実施形態において、 $0.5 < a < 0.8$ である。

30

【0023】

本発明の他の実施形態によれば、前記正極活物質を含む正極、負極活物質を含む負極、及び電解質を含むリチウム2次電池を提供する。

【0024】

前記負極活物質は、リチウムイオンを可逆的にインターカレーション/デインターカレーションすることができる物質、リチウム金属、リチウム金属の合金、リチウムをドーブ及び脱ドーブすることができる物質、遷移金属酸化物、並びにこれらの組み合わせからなる群より選択され得る。

40

【0025】

前記有機溶媒は、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、ジプロピルカーボネート (DPC)、メチルプロピルカーボネート (MPC)、エチルプロピルカーボネート (EPC)、メチルエチルカーボネート (MEC)、メチルプロピオン酸塩 (MP)、エチルプロピオン酸塩 (EP)、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート (BC)、及びこれらの組み合わせからなる群より選択され得る。

【0026】

50

前記リチウム塩は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiBF_6 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiClO_4 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (ここで、 x 及び y は自然数である。)、 LiCl 、 LiI 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、及びこれらの組み合わせからなる群より選択され得る。

【0027】

前記電解質は、ホスファゼン (phosphazene) 又はその誘導体をさらに含むことができる。

【0028】

前記電解質は、前記ホスファゼン又はその誘導体を前記電解質総量に対して約5体積% ~ 約10体積%含むことができる。

10

【0029】

前記電解質は、フルオロ置換されたエーテル系有機溶媒、フルオロ置換されたカーボネート系有機溶媒、又はこれらの組み合わせをさらに含むことができる。

【0030】

前記電解質は、フルオロ置換されたエーテル系有機溶媒、フルオロ置換されたカーボネート系有機溶媒、及びこれらの組み合わせを電解質総量の約5体積% ~ 約50体積%含むことができる。

【発明の効果】

【0031】

本発明の一実施形態によるリチウム2次電池用正極活物質は、過充電又は内部短絡の時にも優れた熱的安定性を有する。

20

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1A】本発明の一実施形態による正極活物質を概略的に示した断面図である。

【図1B】本発明の他の実施形態による正極活物質を概略的に示した断面図である。

【図2】本発明の一実施形態によるリチウム2次電池の断面図である。

【図3】製造例3により製造された正極活物質のSEM写真である。

【図4】製造例1及び比較製造例4により製造された正極活物質の示差走査熱量測定 (DSC) を比較したグラフである。

30

【図5】製造例2及び比較製造例5により製造された正極活物質の示差走査熱量測定 (DSC) を比較したグラフである。

【図6】製造例3及び比較製造例1により製造された正極活物質の示差走査熱量測定 (DSC) を比較したグラフである。

【図7】製造例4及び比較製造例1により製造された正極活物質の示差走査熱量測定 (DSC) を比較したグラフである。

【図8】製造例5~7により製造された正極活物質の示差走査熱量測定 (DSC) を比較したグラフである。

【図9】ARC (accelerating rate calorimeter) を利用して実施例3により製造されたリチウム2次電池の断熱短絡 (heat abuse) 評価を測定したグラフである。

40

【図10】ARCを利用して比較例1により製造されたリチウム2次電池の断熱短絡評価を測定したグラフである。

【図11】ARCを利用して実施例3及び比較例1により製造された正極活物質の加温 - 待機 - 温度変化 (Heat - Wait - Seek) を比較したグラフである。

【図12】実施例3により製造されたリチウム2次電池の過充電評価グラフである。

【図13】実施例6により製造されたリチウム2次電池の過充電評価グラフである。

【図14】比較例1により製造されたリチウム2次電池の過充電評価グラフである。

【発明を実施するための形態】

【0033】

50

以下、添付図面を参照して本発明の実施形態について本発明が属する技術分野の通常の知識を有する者が容易に実施することができるように詳しく説明する。しかし、本発明は多様な異なる形態に実現することができ、ここで説明する実施形態に限定されない。

【0034】

明確な表現のために、図面における層、膜、パネル、領域などの厚さを誇張して示した。

【0035】

層、膜、領域、パネルなどの部分が他の部分の「上」にあるという時、これは他の部分の「直上」にある場合のみならず、その中間にさらに他の部分がある場合も含む。反対に、ある部分が他の部分の「直上」にあるという時は、中間に他の部分がないことを意味する。

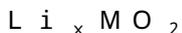
10

【0036】

本発明の一実施形態によれば、リチウム2次電池用正極活物質は、コア部及びシェル部を含むコア-シェル構造を有し、具体的には、下記化学式1で表される化合物、下記化学式2で表される化合物、及びこれら化合物の組み合わせから選択されるリチウム複合金属酸化物を含むコア部、並びにコア部の上に形成されたシェル部を含み、シェル部はリチウム鉄リン酸塩(LiFePO_4)を含み、リチウム鉄リン酸塩が正極活物質総量に対して約5重量%~約15重量%含まれるリチウム2次電池用正極活物質を提供する。

【0037】

[化学式1]



(化学式1において、Mは1種以上の遷移金属であり、 $1 < x < 1.1$ である。)

20

【0038】

[化学式2] $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiM}'\text{O}_2$

(化学式2において、M'は1種以上の遷移金属であり、 $0 < y < 1$ である。)

【0039】

化学式1において、Mは1種以上の遷移金属であってもよく、例えば本発明の一実施形態においてMは、Ni、Co、Mn、Mg、Fe、Cu、Zn、Cr、Ag、Ca、Na、K、In、Ga、Ge、V、Mo、Nb、Si、Ti、Zr、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される1種以上の金属であってもよい。

30

【0040】

また、Mは、 Ni_aCo_b ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $a + b = 1$)、 Co_aMn_b ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $a + b = 1$)、 Ni_aMn_b ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $a + b = 1$)、 $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c$ ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$)、 $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Al}_c$ ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$)などで表される複合金属化合物であってもよい。例えばMは、 Ni 、 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$ 、 $\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}$ 、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}$ 、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}$ 、 $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.15}$ 、 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}$ 、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}$ などであってもよい。

【0041】

化学式1において、xの範囲は約1~約1.1の範囲を有することができ、xが1を超える場合、化学式1で表されるリチウム複合金属酸化物には過量のリチウムが含まれる。化学式1で表されるリチウム複合金属酸化物は、例えば、 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}$ などで表され得る。

40

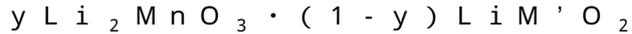
【0042】

下記化学式2で表されるリチウム複合金属酸化物は、 Li_2MnO_3 及び $\text{LiM}'\text{O}_2$ が固溶状態で存在する固溶体(solid solution)である。

【0043】

50

[化学式 2]



(化学式 2 において、M' は 1 種以上の遷移金属であり、 $0 < y < 1$ である。)

【 0 0 4 4 】

このように固溶体で存在する場合、 $\text{Li}_2 \text{MnO}_3$ に存在する Mn の化学的安定性が向上するため、充放電の反復時に Mn が溶出されて劣化することを抑制可能である、又は溶出及び劣化が減少して、究極的に容量低下を防止若しくは低減する。

【 0 0 4 5 】

化学式 2 のリチウム複合金属酸化物で $\text{Li}_2 \text{MnO}_3$ 及び $\text{LiM}'\text{O}_2$ の固相の組成比を示す y は、連続的に変動可能で、 $0 \sim 1$ の範囲を有することができる。y の範囲は、例えば $0.1 \sim 0.5$ であってもよい。

10

【 0 0 4 6 】

化学式 2 において、M' は 1 種以上の遷移金属であってもよく、例えば本発明の一実施形態において M' は、Ni、Co、Mn、Mg、Fe、Cu、Zn、Cr、Ag、Ca、Na、K、In、Ga、Ge、V、Mo、Nb、Si、Ti、Zr、及びこれらの組み合わせから選択される 1 種以上の金属であってもよい。また、M' は、 $\text{Ni}_a \text{Co}_b$ ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $a + b = 1$)、 $\text{Co}_a \text{Mn}_b$ ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $a + b = 1$)、 $\text{Ni}_a \text{Mn}_b$ ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $a + b = 1$)、 $\text{Ni}_a \text{Co}_b \text{Mn}_c$ ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$)、 $\text{Ni}_a \text{Co}_b \text{Al}_c$ ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$) などで表される複合金属化合物であってもよい。より具体的には、M' は、 $\text{Ni}_{1/3} \text{Co}_{1/3} \text{Mn}_{1/3}$ 、 $\text{Ni}_{0.8} \text{Co}_{0.1} \text{Mn}_{0.1}$ 、 $\text{Ni}_{0.5} \text{Co}_{0.2} \text{Mn}_{0.3}$ 、 $\text{Ni}_{0.6} \text{Co}_{0.2} \text{Mn}_{0.2}$ 、 $\text{Ni}_{0.8} \text{Co}_{0.15} \text{Al}_{0.05}$ などで表され得る。

20

【 0 0 4 7 】

また、化学式 2 のリチウム複合金属酸化物を構成する成分において $\text{Li}_2 \text{MnO}_3$ は、層状構造を有することができ、 $\text{Li}_2 \text{MnO}_3$ 中の Mn 成分は、他の異種金属元素に代替され得る。例えば本発明の一実施形態として、 $\text{Li}_2 \text{MnO}_3$ 中の Mn は、Al、Ga、Ge、Mg、Nb、Zn、Cd、Ti、Co、Ni、K、Na、Ca、Si、Fe、Cu、Sn、V、B、P、Se、Bi、As、Zr、Mn、Cr、Sr、V、Sc、Y、希土類元素、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される元素によってドーピングされ得る。このように Mn 成分が他の異種元素群に代替されると、充放電の過程で Mn 成分の層間移動が抑制されるため、より多くの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することができ、結果的に正極活物質の容量特性などの電気的特性が向上する。

30

【 0 0 4 8 】

コア部に含まれているリチウム複合金属酸化物の平均粒径は、約 $6 \sim 20 \mu\text{m}$ であってもよく、例えば約 $10 \sim 15 \mu\text{m}$ であってもよい。また、リチウム鉄リン酸塩の平均粒径は、約 $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ であってもよく、例えば約 $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であってもよい。リチウム複合金属酸化物の平均粒径が上記数値範囲であり、リチウム鉄リン酸塩の平均粒径が上記数値範囲内である場合、コア部のリチウム複合金属酸化物の表面に対するリチウム鉄リン酸塩のコーティング性が優秀である。反面、リチウム複合金属酸化物の平均粒径が約 $6 \mu\text{m}$ よりも小さく、リチウム鉄リン酸塩の平均粒径が約 $1 \mu\text{m}$ よりも大きい場合、コアに該当する複合金属酸化物の表面コーティング工程の効率及び再現性が減少するため好ましくない。

40

【 0 0 4 9 】

コア・シェル構造を有する正極活物質は、化学式 1 若しくは化学式 2 で示される化合物、又はこれらの組み合わせを含むリチウム複合金属酸化物とリチウム鉄リン酸塩とを含む組み合わせを、メカノフュージョンなどの乾式方法で機械的混合して表面コーティングし、機械的混合は混合速度約 $8,000 \sim 12,000 \text{rpm}$ で約 10 分～120 分間行われ得る。一方、上記方法により正極活物質表面をリチウム鉄リン酸塩でコーティングする

50

場合、高速攪拌により正極活物質内部で自発的に熱が発生するため、コーティング後に別途の熱処理工程を要しない。したがって、適切な攪拌速度及び時間を調節する場合、従来の方法と異なり、本発明の実施形態は別途の熱処理工程なしにリチウム鉄リン酸塩のシェル部を含む正極活物質を高い再現性及び効率で製造することができるため、工程時間及び費用を節減することができる。

【0050】

図1Aは、本発明の一実施形態による正極活物質10の断面図であり、本発明の一実施形態において正極活物質10は、リチウム複合金属酸化物を含むコア部11と、コア部11を囲んでいるリチウム鉄リン酸塩とを含むシェル部13とからなる。

【0051】

このようなコア-シェル構造を有する正極活物質は、熱的に非常に安定なリチウム鉄リン酸塩をシェル部に含むため、過充電、内部短絡、高温への露出など電池の異常発生時に、コア部に含まれているリチウム複合金属酸化物が電解液と直接接触することを防止する、又はリチウム複合金属酸化物と電解液との接触を減少させて電池の熱暴走及び燃焼を抑制することができる。

【0052】

また、電解質内に生成された副産物であるフッ化水素(HF)と、実際の容量を実現するコア部のリチウム複合金属酸化物とが反応することを抑制するため、電池の寿命特性が改善される。また、既存の正極活物質の場合、比容量の増加に比例して発熱量も増加するため、電気自動車用電池などの高容量電池内の通常の活物質に適用するには無理があるが、本発明の実施形態によれば、コア-シェル構造を有する正極活物質は、コア部に含まれるリチウム複合金属酸化物により(例えば、過量のNiを包含可能であることによつて)高容量を実現しながらもシェル部により熱的安定性を確保することができる。

【0053】

本発明の一実施形態により、コア-シェル構造においてシェル部は、正極活物質総量に対して約5重量%~約15重量%で含まれ、例えば約5重量%~約10重量%であってもよい。「正極活物質総量」は、コア部及びシェル部を含む総量を意味する。シェル部の含量が上記数値範囲を満たす場合、熱的安定性及び寿命特性に優れ、高容量のリチウム2次電池を提供することができる。もし、本発明の一実施形態でシェル部の含量が約15重量%を超えると高容量正極活物質を実現することができず(例えば、生成された正極活物質は高容量を有さない)、また、他の一実施形態で、シェル部の含量が約5重量%未満であると、コア部と電解質とが反応することを十分に抑制できず、結果的に正極活物質の熱安全特性が改善されない。

【0054】

また、シェル部の厚さは、0.5~1.5 μ mであってもよく、例えば0.8~1 μ mであってもよい。シェル部の含量及び厚さが上記数値範囲を満たす正極活物質は、コア部のリチウム複合金属酸化物の表面が十分にコーティングされるため、優れた熱的安全性を有する。

【0055】

また、本発明の一実施形態でリチウム鉄リン酸塩を含むシェル部は、炭素系物質をさら

【0056】

に含むことができる。

炭素系物質の具体的な例としては、表面積が比較的大きい活性炭、ケッチェンブラック(ketchen black)、デンカブラック(denka black)などのカーボンブラック(carbon black)、VGCF(vapor grown carbon fiber)、炭素ナノチューブ(carbon nano tube)、又はこれらの組み合わせを使用することができる。このように炭素系物質をシェル部にさら

に含ませる場合、リチウム鉄リン酸塩の電気伝導性が向上するため、リチウム2次電池の高率特性及びサイクル特性が向上する。

【0057】

10

20

30

40

50

一方この時、炭素系物質は正極活物質総量に対して約0.5重量%～約5重量%で含まれてもよく、例えば1～3重量%である。また、炭素系物質は、比表面積が増加するほど正極活物質の特性を改善させるための炭素系物質の使用量をさらに少なくできるため、シェル部に含まれる炭素系物質の比表面積が大きいほど有利である。したがって、炭素系物質の平均粒径は、約20～60nmであってもよく、例えば30～40nmであってもよい。炭素系物質の平均粒径が上記数値範囲内である場合、炭素系物質はコア部のリチウム複合金属酸化物の表面に対するコーティング性に優れ、正極活物質に優れた電気伝導性を付与する。

【0058】

本発明の他の実施形態によれば、正極活物質は、リチウム複合金属酸化物を含むコア部、コア部表面に ZrO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、及びこれらの組み合わせから選択される金属酸化物をドーピング又はコーティングして形成された第1シェル部、並びに第1シェル部表面にリチウム鉄リン酸塩をコーティングして形成された第2シェル部を含むことができる。正極活物質は、リチウム複合金属酸化物を ZrO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、及びこれらの組み合わせから選択される金属酸化物でドーピング又はコーティングしたコア正極活物質にリチウム鉄リン酸塩を乾式コーティングすることによって得ることができる。

【0059】

これと関連して、図1Bは、本発明の他の実施形態による正極活物質20の概略的な断面図であり、正極活物質20は、リチウム複合金属酸化物を含むコア部21の上に、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、及びこれらの組み合わせから選択される1以上の金属酸化物でドーピング又はコーティングして形成された第1シェル部22、及び第1シェル部表面にリチウム鉄リン酸塩をコーティングして形成された第2シェル部23を有する。

【0060】

金属酸化物を含む第1シェル部22は、金属酸化物の金属を含む前駆体をふるい工程(sieving process)を通じてコア21にコーティングした後に熱処理して得る、又は金属酸化物とコア21とを前駆体段階で共に混合した後、得られた混合物を焼成することによって得ることができる。コーティング工程は、コア部の物性に悪影響を与えない如何なる方法も使用することができる。例えばコーティング工程は、スプレーコーティング、浸漬法などを含むことができる。これについては当業者によく理解されているため、詳しい説明は省略する。

【0061】

このように、リチウム複合金属酸化物表面に第1シェル部及び第2シェル部を含む正極活物質は、充放電の過程で電解液内に生成されたフッ化水素などの不純物と接触することを効果的に抑制し、リチウム2次電池の容量低下を防止することができる。

【0062】

本発明のさらに他の実施形態によれば、正極活物質を含む正極、負極活物質を含む負極、及び正極と負極との間に有機溶媒とリチウム塩とを含んでいる電解質を含むリチウム2次電池を提供する。

【0063】

リチウム2次電池は、使用するセパレータ及び電解質の種類に応じてリチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池、又はリチウムポリマー電池に分類され、形態に応じて円筒型、角型、コイン型、パウチ型などに分類され、サイズに応じてバルク電池と薄膜電池とに分類され得る。これら電池の構造と製造方法とは、当該分野に広く知られているため詳細な説明は省略する。これと関連して、図2に本発明のリチウム2次電池の代表的な構造を概略的に示した。図2に示したように、リチウム2次電池1は、負極3、正極2、負極3と正極2との間に存在するセパレータ4に含浸させた電解質を含む電池ケース5、及び電池ケース5を封入するキャッププレート6を含む。

【0064】

正極は、集電体及びこの集電体の上に正極活物質層を含むことができ、集電体は、一面又は両面に正極活物質を含むことができる。この時、正極活物質は前述したとおりである。

【0065】

正極活物質層は、バインダー及び導電材を含むことができる。

【0066】

バインダーは、正極活物質粒子を互いに良好に付着させ、また正極活物質を電流集電体に良好に付着させる役割を果たし、その代表的な例としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ジアセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、カルボキシ化されたポリ塩化ビニル、ポリビニルフルオライド、エチレンオキシドを含むポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン-ブタジエンラバー、アクリレイトッドスチレン-ブタジエンラバー、エポキシ樹脂、ナイロンなどを使用することができるが、これに限定されない。

10

【0067】

導電材は、電極に導電性を付与するために使用されるものであって、化学変化を招かない電子伝導性材料であれば如何なるものでも使用可能であり、その例として天然黒鉛、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、炭素繊維、銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末、金属繊維などを使用することができ、又はポリフェニレン誘導体などの導電性材料を1種又は1種以上を混合して使用することができる。

20

【0068】

電流集電体としては、アルミニウム(Al)を使用することができるが、これに限定されない。

【0069】

負極は、集電体及び集電体の上に形成された負極活物質層を含み、負極活物質層は、負極活物質を含むことができる。

【0070】

負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的にインターカレーション/デインターカレーションすることができる物質、リチウム金属、リチウム金属の合金、リチウムをドーブ及び脱ドーブすることができる物質、又は遷移金属酸化物を使用することができる。

30

【0071】

リチウムイオンを可逆的にインターカレーション/デインターカレーションすることができる物質としては、炭素物質であって、リチウムイオン2次電池で一般に使用される炭素系負極活物質は如何なるものでも使用可能であり、その代表的な例としては、結晶質炭素、非晶質炭素、又はこれらの組み合わせを使用することができる。結晶質炭素の例としては、無定形、板状、フレーク状(flake)、球状、又は繊維状の天然黒鉛又は人造黒鉛のような黒鉛が挙げられ、非晶質炭素の例としては、ソフトカーボン(soft carbon:低温焼成炭素)、ハードカーボン(hard carbon)、メソフェーズピッチ炭化物、焼成されたコークスなどが挙げられる。

40

【0072】

リチウム金属の合金としては、リチウムとNa、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Si、Sb、Pb、In、Zn、Ba、Ra、Ge、Al、又はSnとの合金を使用することができる。

【0073】

リチウムをドーブ及び脱ドーブすることができる物質としては、Si、SiO_x (0 < x < 2)、Si-Q合金(Qは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13族~16族元素、遷移金属、希土類元素、又はこれらの組み合わせであり、Siではない。)、Sn、SnO₂、Sn-R合金(Rは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13族~16族元素、遷移金属、希土類元素、又はこれらの組み合わせであり、Snではない。)などが挙げら

50

れ、またこれらの中の少なくとも一つと SiO_2 とを混合して使用することもできる。Q 及び R の具体的な元素としては、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Pb、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、Sn、In、Tl、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po、又はこれらの組み合わせが挙げられる。

【0074】

遷移金属酸化物としては、バナジウム酸化物、リチウムバナジウム酸化物などが挙げられる。

【0075】

負極活物質層はまたバインダーを含み、選択的に導電材をさらに含むこともできる。

【0076】

バインダーは、負極活物質粒子を互いに良好に付着させ、且つ負極活物質を電流集電体に良好に付着させる役割を果たし、その代表的な例としてポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリ塩化ビニル、カルボキシ化されたポリ塩化ビニル、ポリビニルフルオライド、エチレンオキsidを含むポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン-ブタジエンラバー、アクリレイトッドスチレン-ブタジエンラバー、エポキシ樹脂、ナイロンなどを使用することができるが、これに限定されない。

【0077】

導電材は、電極に導電性を付与するために使用されるものであって、構成される電池において化学変化を招かない電子伝導性材料であれば如何なるものでも使用可能であり、その例として天然黒鉛、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、若しくは炭素繊維などの炭素系物質、銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末若しくは金属繊維などの金属系物質、ポリフェニレン誘導体などの導電性ポリマー、又はこれらの組み合わせを含む導電性材料を使用することができる。

【0078】

集電体としては、銅箔、ニッケル箔、ステレンス鋼箔、チタニウム箔、ニッケル発泡体 (foam)、銅発泡体、金属がコーティングされたポリマー基材、又はこれらの組み合わせを使用することができる。

【0079】

負極及び正極はそれぞれ、活物質、導電材、及びバインダーを溶媒中で混合して活物質組成物を製造し、この組成物を電流集電体に塗布して製造する。このような電極製造方法は当該分野に広く知られた内容であるため、本明細書で詳細な説明は省略する。本発明の一実施形態において、溶媒としては N-メチルピロリドンなどを使用することができるが、これに限定されない。

【0080】

電解質は、非水性有機溶媒及びリチウム塩を含む。

【0081】

非水性有機溶媒は、電池の電気化学的反応に関与するイオンが移動することができる媒質の役割を果たす。

【0082】

非水性有機溶媒としては、カーボネート系、エステル系、エーテル系、ケトン系、アルコール系又は非プロトン性溶媒を使用することができ、これに限定されない。カーボネート系溶媒としては、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、ジプロピルカーボネート (DPC)、メチルプロピルカーボネート (MPC)、エチルプロピルカーボネート (EPC)、メチルエチルカーボネート (MEC)、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート (BC) などを使用することができ、エステル系溶媒としては、メチルアセテート、エチルアセテ-

10

20

30

40

50

ト、*n*-プロピルアセテート、ジメチルアセテート、メチルプロピオン酸塩、エチルプロピオン酸塩、 ϵ -ブチロラクトン、デカノライド (decanolide)、バレロラクトン、メバロノラクトン (mevalonolactone)、カプロラクトン (caprolactone) などを使用することができる。エーテル系溶媒としては、ジブチルエーテル、テトラグライム、ジグライム、ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランなどが使用することができ、ケトン系溶媒としては、シクロヘキサノンなどが使用することができる。またアルコール系溶媒としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどが使用することができ、非プロトン性溶媒としては、R-CN (Rは、C₂~C₂₀の直鎖状、分枝状又は環構造の炭化水素基であり、二重結合、芳香環、又はエーテル結合を含むことができる。) などのニトリル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、1,3-ジオキサランなどのジオキサラン類、スルホラン (sulfolane) 類などを使用することができる。

10

【0083】

また電解質は、フルオロ置換されたエーテル系有機溶媒、フルオロ置換されたカーボネート系有機溶媒、又はこれらの組み合わせをさらに含むことができる。具体的には電解質は、フルオロ置換されたエーテル系有機溶媒、フルオロ置換されたカーボネート系有機溶媒、又はこれらの組み合わせを電解質総量の5~50体積%含むことができる。

【0084】

非水性有機溶媒は、単独又は一つ以上を混合して使用することができ、一つ以上を混合して使用する場合の混合比率は、目的とする電池性能に応じて適切に調節することができ、これは当該分野に務める者には広く理解され得る。

20

【0085】

また、カーボネート系溶媒の場合、環状 (cyclic) カーボネートと鎖状 (chain) カーボネートとを混合して使用することが良い。この場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートとは、約1:1~約1:9の体積比で混合して使用することができる。例えば環状カーボネートと鎖状カーボネートとは、約2:8~約3:7の体積比で混合して使用することができ、この場合、電解質の優れた性能が現れ得る。

【0086】

非水性有機溶媒は、カーボネート系溶媒に芳香族炭化水素系有機溶媒をさらに含むこともできる。この時、芳香族炭化水素系有機溶媒とカーボネート系有機溶媒とは、約0.5:99.5~3:97の重量比で使用することができる。

30

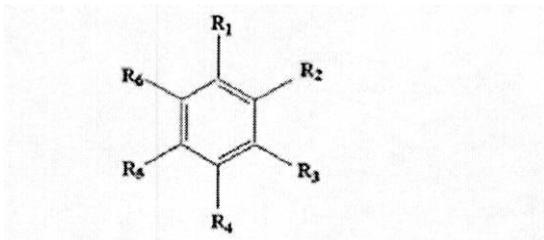
【0087】

芳香族炭化水素系有機溶媒としては、下記化学式3の芳香族炭化水素系化合物を使用することができる。

【0088】

[化学式3]

【化1】



40

【0089】

化学式3において、R₁~R₆はそれぞれ独立しており、水素、ハロゲン、C₁~C₁₀のアルキル基、C₁~C₁₀のハロアルキル基、又はこれらの組み合わせである。

【0090】

芳香族炭化水素系有機溶媒は、ベンゼン、フルオロベンゼン、1,2-ジフルオロベンゼン、1,3-ジフルオロベンゼン、1,4-ジフルオロベンゼン、1,2,3-トリフ

50

ルオロベンゼン、1, 2, 4 - トリフルオロベンゼン、クロロベンゼン、1, 2 - ジクロロベンゼン、1, 3 - ジクロロベンゼン、1, 4 - ジクロロベンゼン、1, 2, 3 - トリクロロベンゼン、1, 2, 4 - トリクロロベンゼン、ヨードベンゼン、1, 2 - ジヨードベンゼン、1, 3 - ジヨードベンゼン、1, 4 - ジヨードベンゼン、1, 2, 3 - トリヨードベンゼン、1, 2, 4 - トリヨードベンゼン、トルエン、フルオロトルエン、1, 2 - ジフルオロトルエン、1, 3 - ジフルオロトルエン、1, 4 - ジフルオロトルエン、1, 2, 3 - トリフルオロトルエン、1, 2, 4 - トリフルオロトルエン、クロロトルエン、1, 2 - ジクロロトルエン、1, 3 - ジクロロトルエン、1, 4 - ジクロロトルエン、1, 2, 3 - トリクロロトルエン、1, 2, 4 - トリクロロトルエン、ヨードトルエン、1, 2 - ジヨードトルエン、1, 3 - ジヨードトルエン、1, 4 - ジヨードトルエン、1, 2, 3 - トリヨードトルエン、1, 2, 4 - トリヨードトルエン、キシレン、又はこれらの組み合わせを使用することができる。リチウム塩は、非水性有機溶媒に溶解されて、電池内でリチウムイオンの供給源として作用して基本的なリチウム2次電池の動作を可能にし、正極と負極との間のリチウムイオンの移動を促進する役割を果たす物質である。リチウム塩の代表的な例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiBF_6 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiClO_4 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (ここで、 x 及び y は、自然数である。)、 LiCl 、 LiI 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (リチウムビスオキサラトボレート (lithium bis(oxalato)borate))、又はこれらの組み合わせが挙げられ、これらを支持 (supporting) 電解質として含む。リチウム塩の濃度は、0.1 ~ 2.0 Mの範囲内で使用することがよい。リチウム塩の濃度が上記範囲に含まれると、電解質が適切な伝導度及び粘度を有するため、優れた電解質性能を示すことができ、リチウムイオンが効果的に移動することができる。

10

20

30

40

50

【0091】

リチウム2次電池の種類に応じて正極と負極との間にセパレータが存在することもできる。セパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、又はこれらの2層以上の多層膜を使用することができ、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層セパレータなどのような混合多層膜を使用することができることはもちろんである。また、セパレータ表面に Al_2O_3 などのセラミック層をコーティングしたセパレータも使用可能である。

【0092】

(実施例)

以下、本発明の製造例及び比較製造例を記載する。下記実施例は、本発明の一実施例に過ぎず、本発明は下記実施例に限定されない。

【0093】

(製造例1)

(正極活物質の製造)

平均粒径 (D_{50}) が $13.7 \mu\text{m}$ である $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ と平均粒径が $1 \mu\text{m}$ であるリチウム鉄リン酸塩とを準備し、正極活物質100重量%に対してコア部及びシェル部がそれぞれ90重量%及び10重量%になるように準備した $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 及びリチウム鉄リン酸塩、それぞれ900g及び100gをメカノフュージョン装置に入れた後、10,000rpmで60分間回転させて $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 表面をリチウム鉄リン酸塩でコーティングした。コア部及びシェル部を構成するリチウム複合酸化物及びリチウム鉄リン酸塩の粒度差により高速回転時にリチウム鉄リン酸塩の微粒子がコア部表面にコーティングされた。これから $1 \mu\text{m}$ の厚さのシェル部を含む正極活物質を得た。

【0094】

(製造例2)

平均粒径が $7 \mu\text{m}$ である $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を使用すること

を除いては、製造例 1 と同様な方法でコア - シェル構造を有する正極活物質を製造した。

【0095】

(製造例 3)

平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ である $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ を使用することを除いては、製造例 1 と同様な方法でコア - シェル構造を有する正極活物質を製造した。

【0096】

(製造例 4)

平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ である $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ を使用し、正極活物質 100 重量% に対してコア部及びシェル部がそれぞれ 95 重量% 及び 5 重量% になるようにコーティングすることを除いては、製造例 1 と同様な方法でコア - シェル構造を有する正極活物質を製造した。

10

【0097】

(製造例 5)

平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ である $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ であるリチウム鉄リン酸塩、及び平均粒径が $40\ \text{nm}$ であるデンカブラックを準備した。

【0098】

正極活物質総量に対して 89 重量% の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、10 重量% のリチウム鉄リン酸塩、及び 1 重量% のデンカブラックをメカノフュージョン装置に入れた後、 $10,000\ \text{rpm}$ で 60 分間回転させて $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 表面をリチウム鉄リン酸塩でコーティングした。

20

【0099】

(製造例 6)

平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ である $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ であるリチウム鉄リン酸塩、及び平均粒径が $40\ \text{nm}$ であるデンカブラックを準備した。

【0100】

正極活物質総量に対して 87 重量% の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、10 重量% のリチウム鉄リン酸塩、及び 3 重量% のデンカブラックをメカノフュージョン装置に入れた後、 $10,000\ \text{rpm}$ で 60 分間回転させて $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 表面をリチウム鉄リン酸塩でコーティングした。

30

【0101】

(製造例 7)

平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ である $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ であるリチウム鉄リン酸塩、及び平均粒径が $40\ \text{nm}$ であるデンカブラックを準備した。

【0102】

正極活物質総量に対して 85 重量% の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、10 重量% のリチウム鉄リン酸塩、及び 5 重量% のデンカブラックをメカノフュージョン装置に入れた後、 $10,000\ \text{rpm}$ で 60 分間回転させて $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 表面をリチウム鉄リン酸塩でコーティングした。

40

【0103】

(製造例 8)

平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ である $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、及び平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ であるリチウム鉄リン酸塩を準備した。

【0104】

正極活物質総量に対して 85 重量% の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、及び 15 重量% のリチウム鉄リン酸塩をメカノフュージョン装置に入れた後、 $10,000\ \text{rpm}$ で 60 分間回転させて $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 表面をリチウム鉄リン酸塩でコーティングした。

50

【0105】

(製造例9)

平均粒径が $11.8\ \mu\text{m}$ である $0.1\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.9\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、及び平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ であるリチウム鉄リン酸塩を準備した。準備された $0.1\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.9\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、及びリチウム鉄リン酸塩をそれぞれ90重量%及び10重量%でメカノフュージョン装置に入れた後、 $10,000\ \text{rpm}$ で60分間回転させて $0.1\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.9\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 表面をリチウム鉄リン酸塩でコーティングした。

【0106】

(製造例10)

平均粒径が $11.8\ \mu\text{m}$ である $0.1\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.9\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、及び平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ であるリチウム鉄リン酸塩を準備した。

【0107】

正極活物質総量に対して85重量%の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、及び15重量%のリチウム鉄リン酸塩をメカノフュージョン装置に入れた後、 $10,000\ \text{rpm}$ で60分間回転させて $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 表面をリチウム鉄リン酸塩でコーティングした。

【0108】

(比較製造例1)

本発明の実施形態によるシェル部を有していない $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ を正極活物質として使用した。正極活物質の平均粒径は $10\ \mu\text{m}$ であった。

【0109】

(比較製造例2)

正極活物質100重量%に対してコア部及びシェル部がそれぞれ98重量%及び2重量%になるようにすることを除いては、製造例1と同様な方法により正極活物質を製造した。

【0110】

(比較製造例3)

正極活物質100重量%に対してコア部及びシェル部がそれぞれ83重量%及び17重量%生成されるようにすることを除いては、製造例1と同様な方法により正極活物質を製造した。

【0111】

(比較製造例4)

正極活物質として、本発明の実施形態によるシェル部を表面に有していない $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ を準備した。

【0112】

(比較製造例5)

正極活物質として、本発明の実施形態によるシェル部を表面に有していない $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を準備した。

【0113】

(比較製造例6)

正極活物質として、本発明の実施形態によるシェル部を表面に有していない $0.1\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.9\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ を準備した。

【0114】

(比較製造例7)

平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ であるリチウム鉄リン酸塩でコーティングされた平均粒径が $11.8\ \mu\text{m}$ である $0.1\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.9\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ が使用されたことを除いては、製造例1と同様な方法によりコア-シェル構造を有する正極活物質が製造され、コア部及びシェル部は正極活物質100重量%に対してそれぞれ98重量%及び2重量%で存在する。

10

20

30

40

50

【0115】

下記表1は、製造例1～7及び比較製造例1～5により製造された正極活物質の組成及び平均粒径を示したものである。

【0116】

【表1】

	コア部		シェル部 (重量%)		D50 (μm)		
	組成	重量%	リチウム鉄リン酸塩	炭素	コア部	シェル部	炭素系物質
製造例1	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	90	10		13.7	1	—
製造例2	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	90	10	—	7	1	—
製造例3	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	90	10	—	10	1	—
製造例4	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	95	5	—	10	1	—
製造例5	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	89	10	1	10	1	0.04
製造例6	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	87	10	3	10	1	0.04
製造例7	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	85	10	5	10	1	0.04
製造例8	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	85	15	—	10	1	—
製造例9	$0.1\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.9\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	90	10	—	11.8	1	—
製造例10	$0.1\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.9\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	85	15	—	11.8	1	—
比較製造例1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	100	—	—	10	—	—
比較製造例2	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	98	2	—	10	—	—
比較製造例3	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	83	17	—	10	—	—
比較製造例4	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	100	—	—	13.7	—	—
比較製造例5	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	100	—	—	7	—	—
比較製造例6	$0.1\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.9\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	100	—	—	11.8	—	—
比較製造例7	$0.1\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.9\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	98	2	—	11.8	1	—

10

20

30

40

50

【0117】

(正極活物質のSEM写真撮影)

図3に、製造例3における正極活物質のSEM写真をそれぞれ示す。メカノフュージョンを利用した高速乾式ミキシング法でコーティングする場合、図3に示されているように、リチウム複合金属酸化物の1次粒子がかたまって2次粒子を形成する時に凹凸部位を適切に生成するため、凹凸部位の間にリチウム鉄リン酸塩がコーティングされ得る。製造例1~7は、コア部のリチウム複合金属酸化物及びリチウム鉄リン酸塩の、粒径及び含量比を調節し、リチウム鉄リン酸塩をコーティングした正極活物質である。

【0118】

(実施例1~10及び比較例1~7)

(リチウム2次電池の製造)

製造例1~7及び比較製造例1~3で得られたそれぞれの正極活物質、導電材としてのデンカブラック(Denkablack)、及びバインダーとしてのPVDFを準備し、正極活物質、デンカブラック、及びバインダーをN-メチルピロリドン溶媒内でそれぞれ92:4:4の重量比に混合して正極スラリーを製造した。このスラリーをアルミニウム箔の上に塗布した後に乾燥し、一定の厚さ131 μ mにプレスした正極を製造した。また、負極活物質として人造黒鉛、スチレンブタジエンゴム(SBR)バインダー、及びカルボキシメチルセルロース(CMC)増粘剤を98:1:1の重量比に混合して負極スラリーを製造した後、銅箔に塗布して乾燥させた後、プレスして負極を製造した。

【0119】

正極と負極との間にポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレンのセパレータを配して巻き取ってリチウム2次電池を製造した。電解質として1.3MのLiPF₆を含むエチレンカーボネート(EC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、及びジメチルカーボネート(DC)を3:4:3の体積比に混合した有機溶媒を使用した。

【0120】

(電気化学的特性の評価及び熱安定性の評価)

上記方法により製造された実施例1~10、及び比較例1~7によるリチウム2次電池を60 $^{\circ}$ Cで高温放置した時の容量維持率、及び45 $^{\circ}$ Cで300サイクル後の容量維持率を求めた。

【0121】

(1) 高温(60 $^{\circ}$ C)放置後の容量維持率(%)の評価

実施例1~10及び比較例1~7により製造された電池を4.2VまでSOC(State of charge)100%に充電し、60 $^{\circ}$ Cの高温チャンバーに30日間放置した後、電池を0.2C電流密度で2.8Vまで放電後、0.5C電流密度で4.2Vまで一定の電流-一定の電圧、つまりCC-CV充電した後、0.2C電流密度で2.8Vまで放電して放電容量を測定した。その後、下記数式(1)により電池セルを高温(60 $^{\circ}$ C)で30日放置した後の容量維持率を求めた。

【0122】

[数式1]:

$$\text{高温放置後の容量維持率(\%)} = (\text{高温放置後の放電容量} / \text{初期放電容量}) \times 100$$

【0123】

(2) 45 $^{\circ}$ Cで300サイクル後の容量維持率(%)の評価

電池を45 $^{\circ}$ Cの恒温チャンバーに入れた後、2.8V~4.2V電圧範囲にて1C/1C電流条件で充電/放電を300サイクルまで行った後、1C電流密度で4.2VまでCC-CV充電した後、0.2C電流密度で2.8Vまで放電して放電容量を測定した。その後、下記数式2により容量維持率を評価した。

【0124】

[数式2]:

$$\text{300サイクル後の容量維持率(\%)} = (\text{300サイクル後の放電容量} / \text{初期放電容量}) \times 100$$

10

20

30

40

50

【 0 1 2 5 】

(3) 熱的安定性の評価 1 : D S C 測定

製造例 1 ~ 7 及び比較製造例 1 ~ 3 で製造された正極活物質約 2 g に対して示差走査熱量測定 (D S C : d i f f e r e n t i a l s c a n n i n g c a l o r i m e t r y) 装置 (T A インスツルメント社製の Q 2 0 0 0) を利用して熱量変化を測定した。まず、製造例 1 ~ 7 及び比較製造例 1 ~ 3 による電池を 0 . 2 C で 4 . 2 V まで 1 0 0 % 充電した後、電池を解体して、正極極板を D M C (d i m e t h y l c a r b o n a t e) で洗浄し、同一のサイズで正極をサンプリングした後、正極重量を測定した。その後、正極と電解液との重量比が 1 : 0 . 8 7 になるように電解液を入れた後、D S C 評価を行った。測定開始点である 5 0 から 4 0 0 まで熱量変化を測定して、計算された発熱量 (D S C 上の発熱数値曲線を温度に対して積分した数値)、オンセット (O n s e t) 温度、及び発熱温度を下記表 2 に示した。

10

【 0 1 2 6 】

実験結果を下記表 2 に記載した。

【 0 1 2 7 】

【表 2】

	300サイクル 容量維持率 (%)	高温 (60℃) での 放置容量 維持率 (%)	D S C		
			発熱量 (J / g)	オンセット 温度 (℃)	ピーク 温度 (℃)
製造例 1	63%	89%	987	242	269
製造例 2	72%	91%	992	189	315
製造例 3	91%	91%	957	332	339
製造例 4	95%	94%	1110	247	271
製造例 5	97%	98%	652	239	258
製造例 6	98%	97%	203	258	278
製造例 7	93%	90%	460	256	278
製造例 8	93%	91%	1005	262	280
製造例 9	95%	92%	642	252	263
製造例 10	92%	91%	983	240	250
比較製造例 1	89%	90%	1323	298	307
比較製造例 2	90%	91%	1257	298	312
比較製造例 3	92%	89%	1111	252	266
比較製造例 4	55%	84%	1630	220	238
比較製造例 5	65%	90%	1520	241	250
比較製造例 6	90%	91%	1136	236	248
比較製造例 7	90%	90%	1102	234	247

20

30

40

【 0 1 2 8 】

表 2 から分かるように、リチウムリン酸塩を含むシェル部でコーティングされた製造例 1 ~ 7 は、比較製造例 1 ~ 5 と比較して発熱量が顕著に低かった。特に、製造例 3 ~ 7 それぞれの発熱量は、957 J / g、1110 J / g、652 J / g、203 J / g、460 J / g と示され、これら数値は同一のリチウム複合金属を使用した比較製造例 1 ~ 3 に比べて顕著に低かった。これは実施例 3 ~ 7 のコア部をコーティングしているリチウム鉄リン酸塩によって、電解液とリチウム複合金属酸化物の反応が抑制されることによってリチウム 2 次電池の熱的安定性が改善されたことを示す。しかし、正極活物質総量に対してそれぞれ 2 重量% 及び 17 重量% のリチウム鉄リン酸塩をシェル部として含む比較例 2 及び 3 の場合には、比較例 1 と比較して発熱量がほとんど改善されなかった。また、0 . 1

50

$\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.9\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ がそれぞれ 10 重量% 及び 15 重量% 使用された実施例 9 及び 10 (642 J/g、983 J/g) は、 $0.1\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.9\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ が 2 重量% 使用された比較例 7 (1102 J/g) と比較して発熱量が顕著に低いことが明らかになった。

【0129】

同様に、Ni を過量含む実施例 1 及び 2 は、比較例 4 及び 5 と比較して発熱量が顕著に低かった。これは Ni を過量含むコアをリチウムリン酸塩でコーティングすることによって、正極活物質の熱的安定性を改善可能であることを意味する。

【0130】

また、リチウムリン酸塩を含むシェル部でコーティングされた実施例 3 ~ 7 の正極活物質は、同一のリチウム複合金属を使用した。ただし、本発明の実施形態によるシェル部を含まない比較例 1 ~ 3 と比較する時、300 サイクル容量維持率及び高温で放置後の容量維持率は優秀又は類似であり、実施例 1 及び 2 も比較例 4 及び 5 に比べて 300 サイクル容量維持率及び高温で放置後の容量維持率が向上した。

10

【0131】

図 4 ~ 図 6 は、DSC 測定結果グラフである。

【0132】

図 4 ~ 図 6 から分かるように、製造例 1 ~ 3 のそれぞれは、それに対応する比較製造例 4、5 及び比較製造例 1 に比べて、発熱量が顕著に低かった。これから、コア - シェル構造を有する正極活物質は優れた熱的安定性を有することが分かる。

20

【0133】

また、図 7 及び図 8 から分かるように、比較製造例 1 は、310 付近で高いピークを有し、一方製造例 4 ~ 7 は、正極分解ピークが低くなる反面、より高い温度で緩やかな形態のピーク模様を示すことが分かる。これから、リチウム複合金属酸化物の表面にリチウム鉄リン酸塩、及び導電材として炭素系物質をコーティングした時、発熱量が大幅に減少し、熱的安定性がさらに改善されることを確認した。

【0134】

(4) 熱的安定性の評価 2 : 暴走反応測定実験

実施例 3 及び比較例 1 による電池 (18650 サイズ、1.3 Ah) を 4.2 V まで SOC 100% に充電した後、ARC (accelerating rate calorimeter) を利用して断熱状態で昇温させながらセルの温度変化を測定した。ARC 評価条件は下記表 3 のとおりである。

30

【0135】

【表 3】

セッティングパラメーター	設定値
測定開始温度 (Start Temperature)	60℃
測定終了温度 (End Temperature)	450℃
感度 (Slope Sensitivity)	0.02℃/分
温度上昇ステップ (Heat Step Temperature)	5℃
温度上昇後安定時間 (Wait Time)	15分
データステップ温度 (Data Step Temperature)	1℃
データステップ時間 (Data Step Time)	0.5分
計算ステップ温度 (Calculation Step Temperature)	0.2℃

10

20

【0136】

A R C 評価結果を下記表 4 に示し、時間に応じた温度変化グラフを図 9 ~ 図 1 1 に示した。

【0137】

下記表 4 から分かるように、表面にリチウム鉄リン酸塩をコーティングした実施例 3 は、比較例 1 に比べて、自己昇温率 (self heat rate) が半分程度で、熱暴走が発生するまでの所要時間 (exotherm time) が二倍以上長かった。また、実施例 3 で実際に発生する発熱量 (heat of reaction、J/g) も低かった。

30

【0138】

【表 4】

	実施例 3	比較例 1
セル重さ (g)	33.43	33.31
初期電圧 (V)	4.18	4.18
熱容量 (J/gK)	0.951	0.945
オンセット温度 (T _o °C) (Onset Temp)	115.30	135.28
T _o での自己昇温率 (°C/分) (Self heat rate)	0.020	0.044
最終断熱温度 (°C) (Final adiabatic Temp)	468.40	581.54
断熱温度上昇 (°C) (Adiabatic Temp. Rise)	353.10	446.26
発熱量 (J/g) (Heat of reaction)	335.8	421.7
熱暴走発生時間 (分) (Exothermic time)	1192.17	459.87

10

20

【0139】

図 9 及び図 10 はそれぞれ、実施例 3 及び比較例 1 によるリチウム 2 次電池の断熱短絡 (heat abuse) 評価を示したものであり、実施例 3 は比較例 1 と比べて、温度上昇時間が遅延することが分かる。また、図 11 は、実施例 3 及び比較例 1 による ARC を評価し、断熱状態で加温 - 待機 - 温度変化 (Heat - wait - seek comparison) を測定したグラフであり、同量の熱が加わった時、実施例 3 のリチウム 2 次電池の場合、温度が上昇する速度が遅く、結果的に最高温度に到達するまで時間がさらにかかることが分かる。したがって、本発明の一実施形態において、リチウム複合金属酸化物表面にリチウム鉄リン酸塩がコーティングされると熱暴走の発生が抑制され得る。

30

【0140】

(5) 熱的安定性の評価 3 : 過充電の評価

実施例 3、6 及び比較例 1 による電池に対して 1C - rate 過充電試験を行って発熱温度を測定して得た結果をそれぞれ図 12 ~ 図 14 に示した。セル表面に温度センサーを配したパウチセルを、1C - rate で 12V まで充電する実験条件で、それぞれ電圧と温度変化を測定した。図 12 及び図 13 に示されているように、実施例 3 及び実施例 6 の最高発熱温度は、それぞれ約 35 及び約 28 であったが、図 14 に示されているように、シェル部でコーティングされていない比較例 1 の最高発熱温度は約 50 であって、実施例 3 及び実施例 6 と比較して相当高かった。また、過充電に至るまでの時間に関して、比較例 1 は実施例 3 及び 6 に比べて顕著に短かった。

40

【0141】

実験結果から、本発明は熱的安定性に優れていることが分かる。

【0142】

以上で本発明の好適な実施例について詳細に説明したが、本発明の権利範囲はこれに限定されず、特許請求の範囲で定義している本発明の基本概念を利用した当業者による多様な変形及び改良形態も本発明の権利範囲に属する。

【符号の説明】

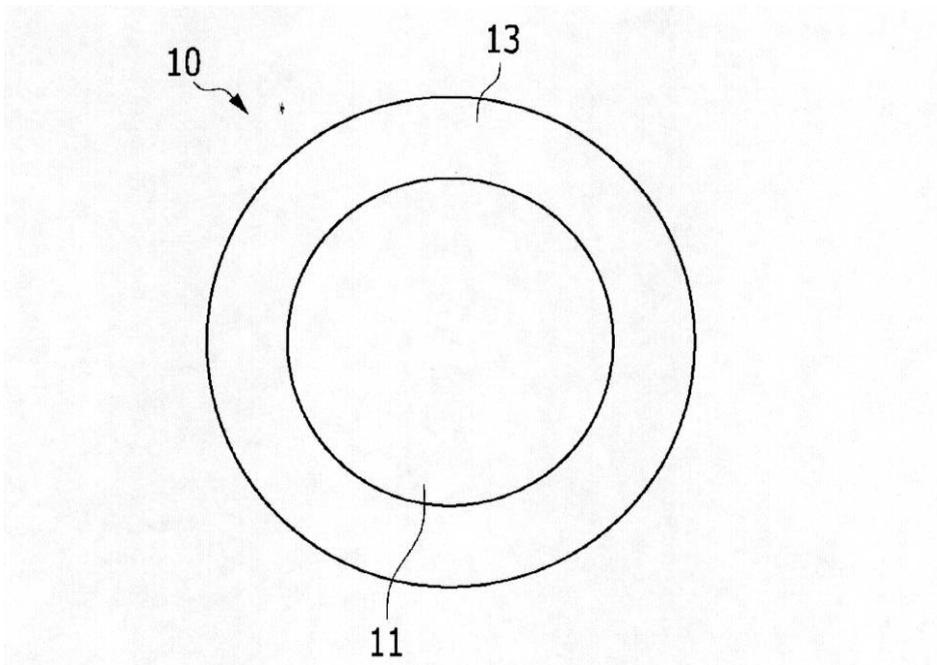
【0143】

- 1 リチウム 2 次電池
- 2 正極

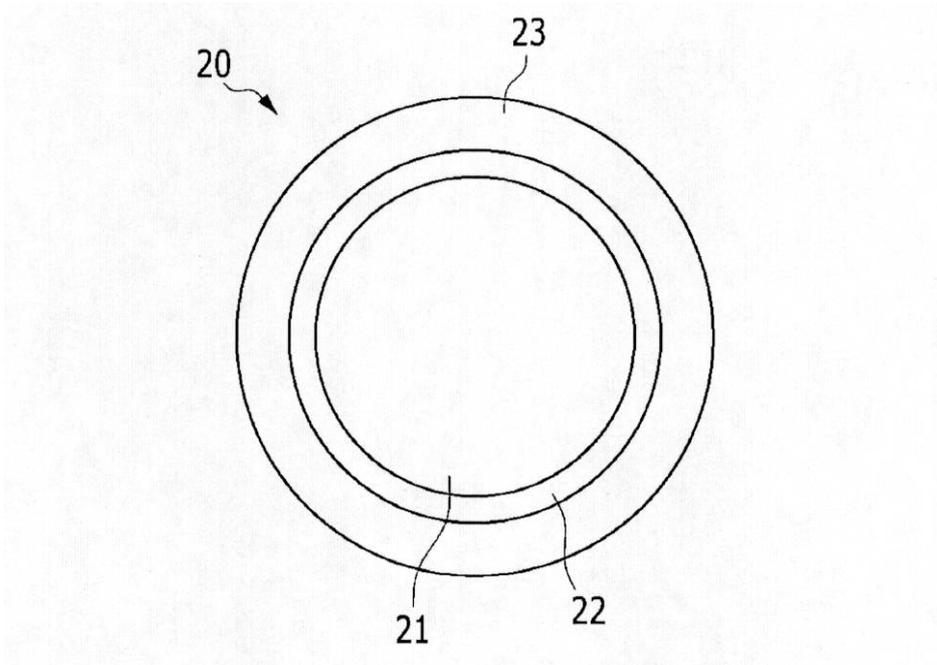
50

- 3 負極
- 4 セパレータ
- 5 電池ケース
- 6 キャッププレート
- 10 正極活物質
- 11 リチウム複合金属酸化物を含むコア部
- 13 リチウム鉄リン酸塩を含むシェル部
- 20 正極活物質
- 21 リチウム複合金属酸化物を含むコア部
- 22 第1シェル部
- 23 第2シェル部

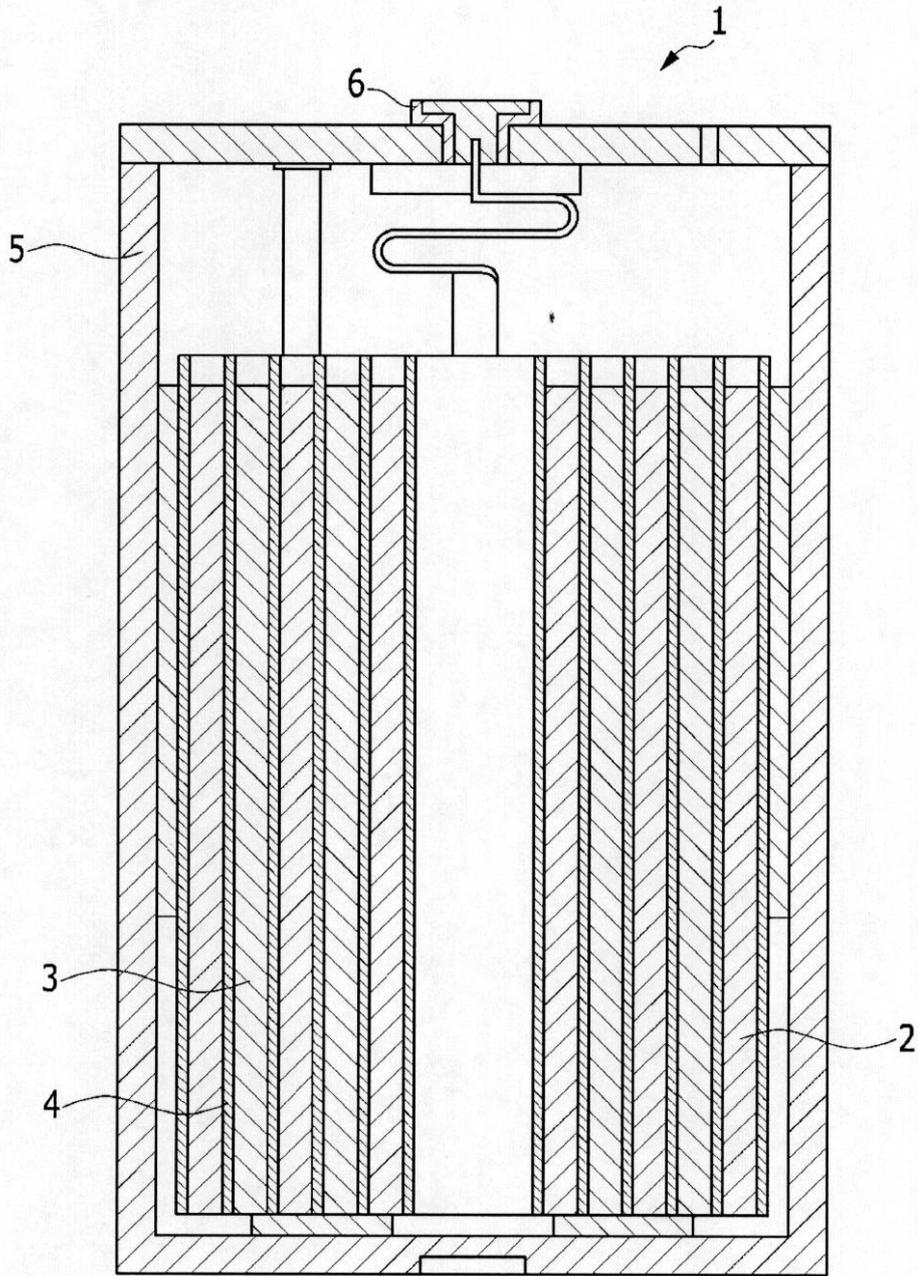
【図1A】



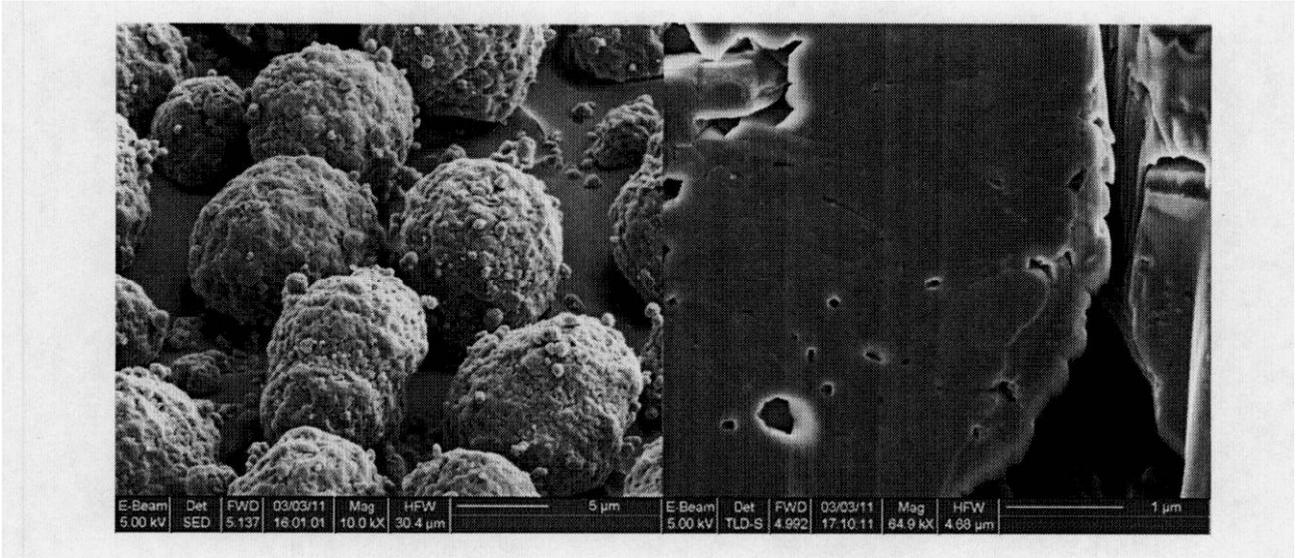
【図 1 B】



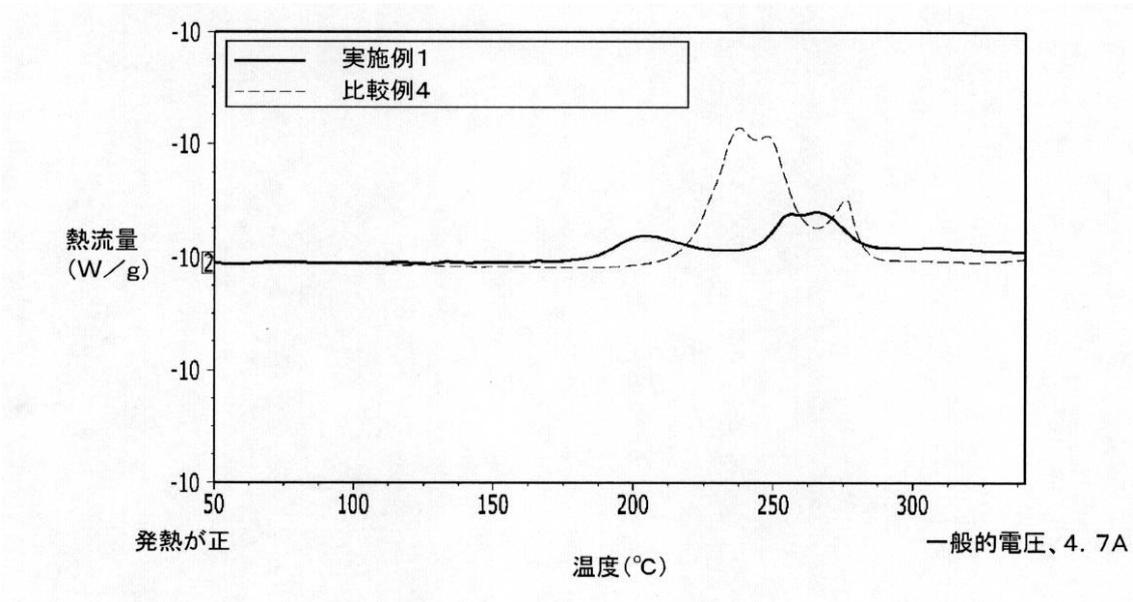
【 図 2 】



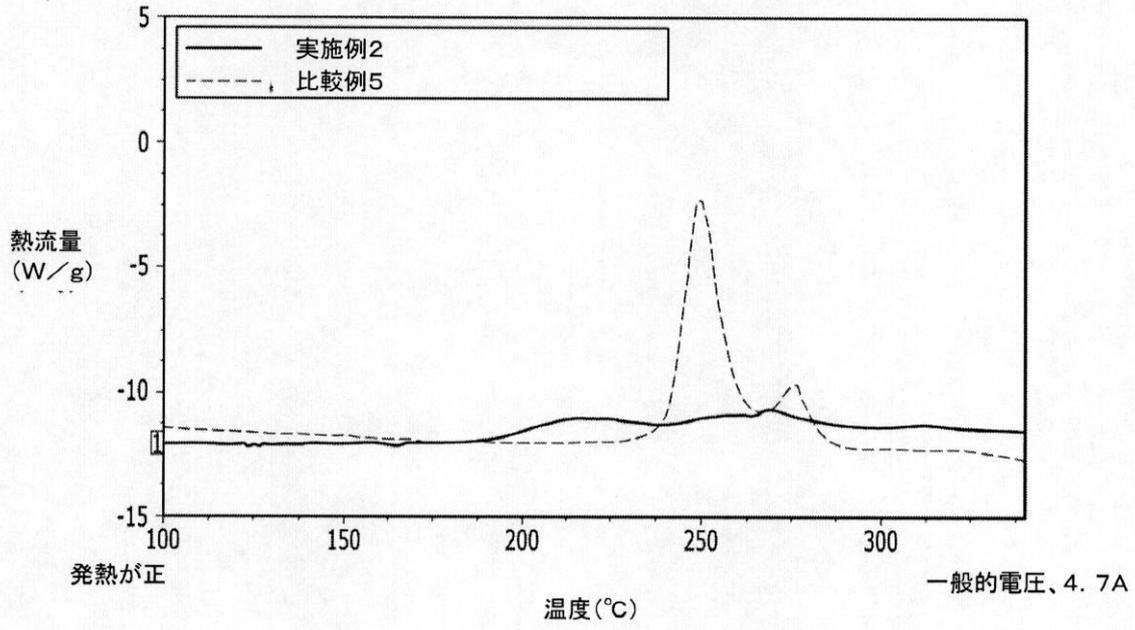
【 図 3 】



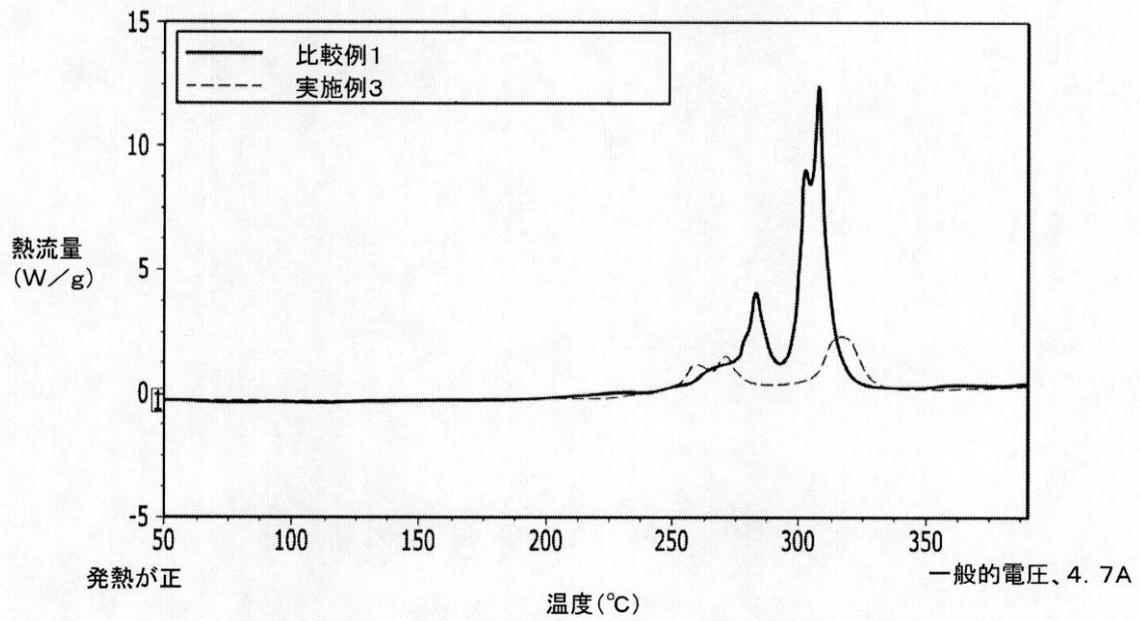
【 図 4 】



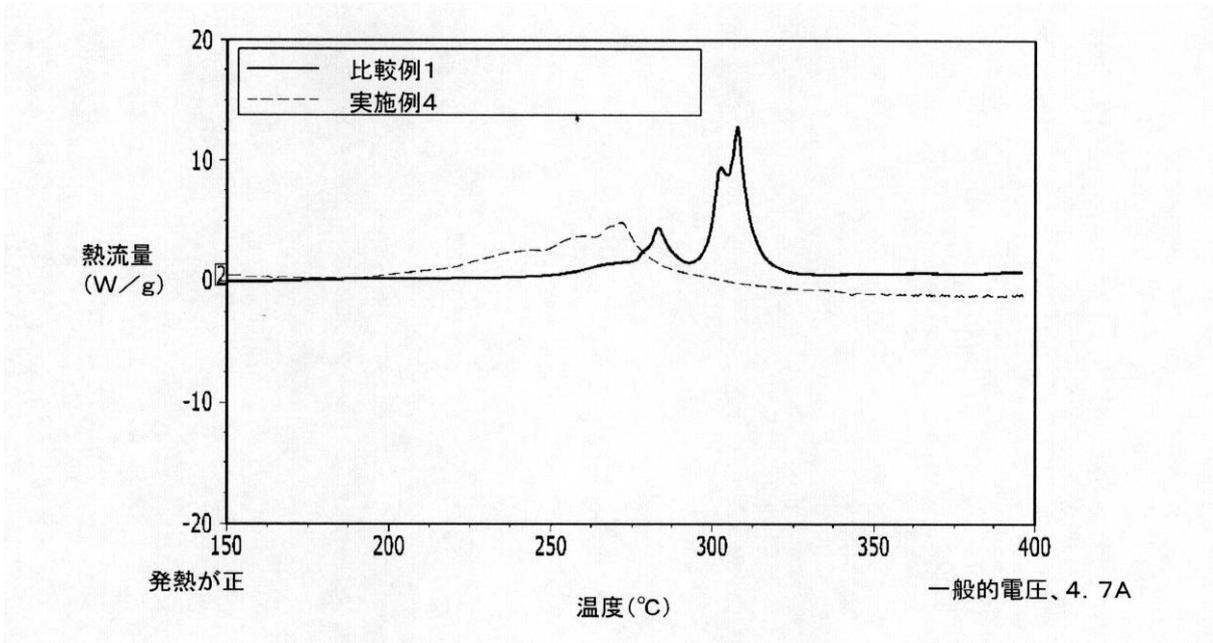
【 図 5 】



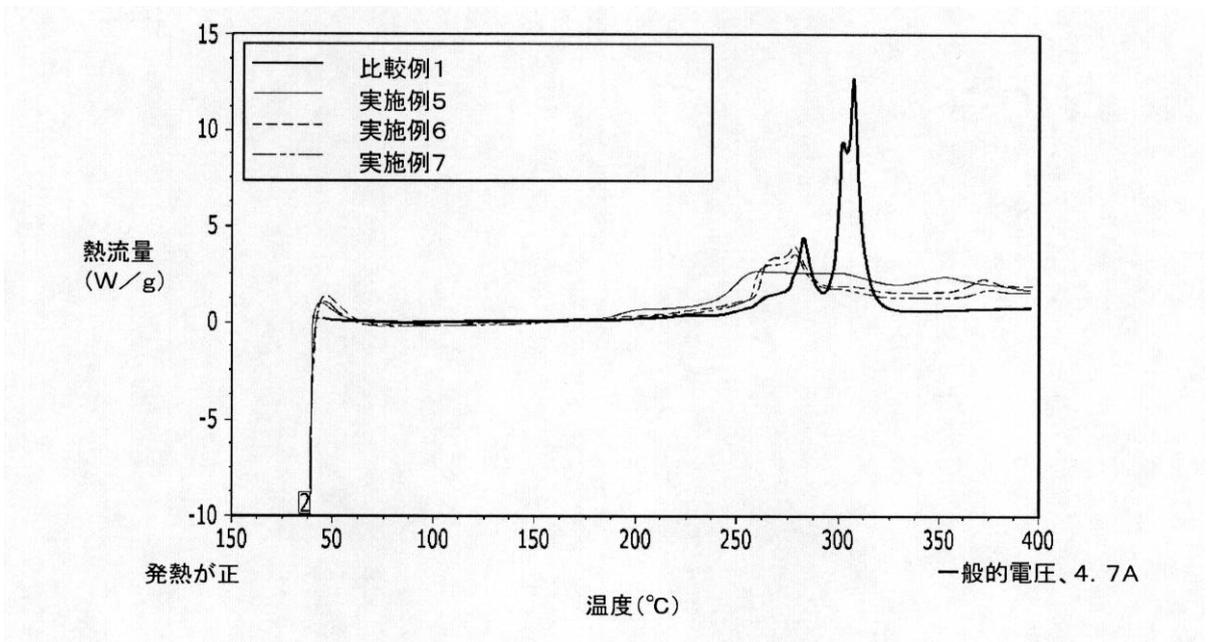
【 図 6 】



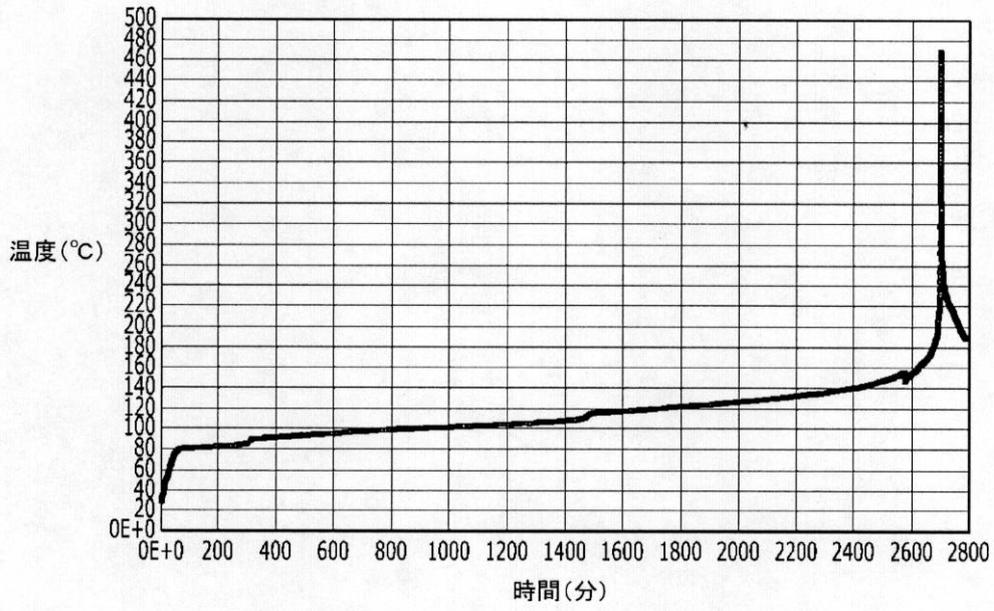
【 図 7 】



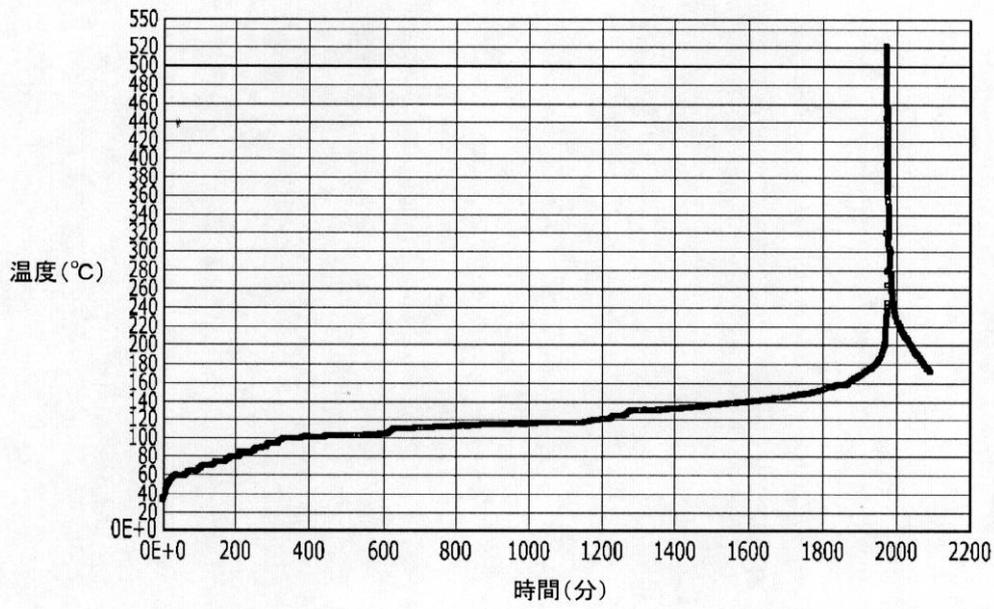
【 図 8 】



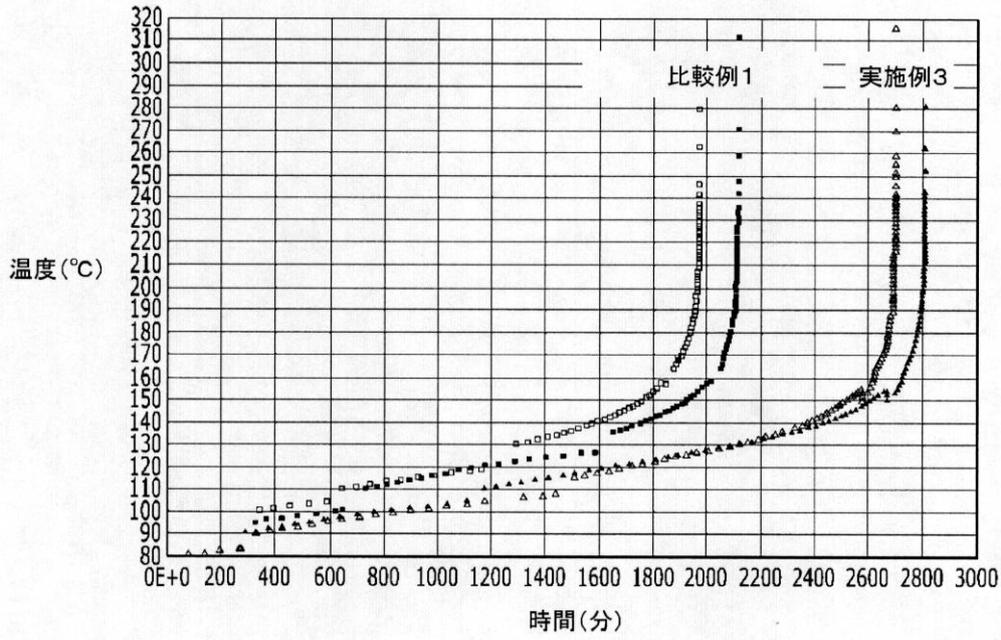
【 図 9 】



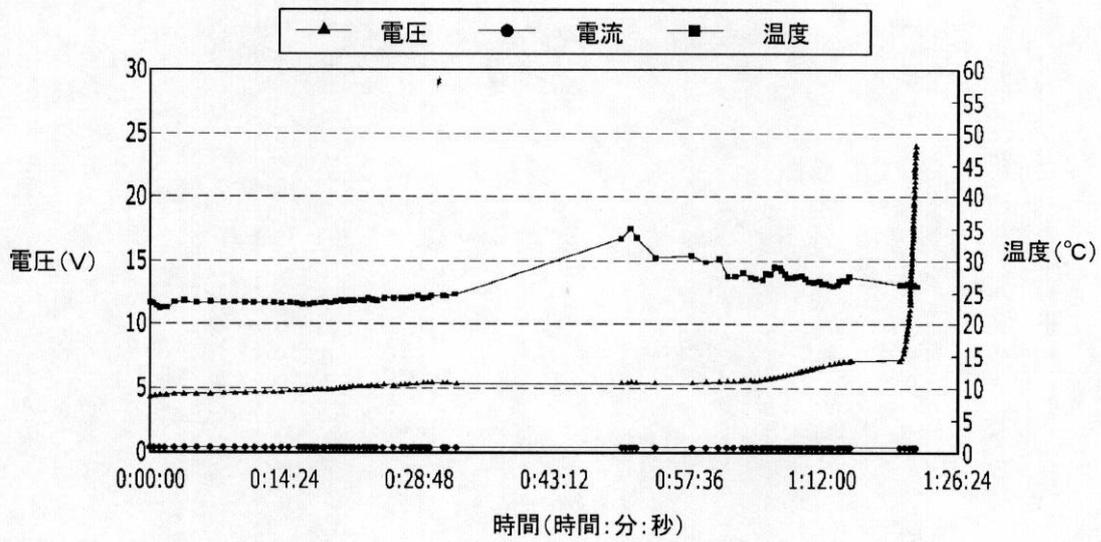
【 図 1 0 】



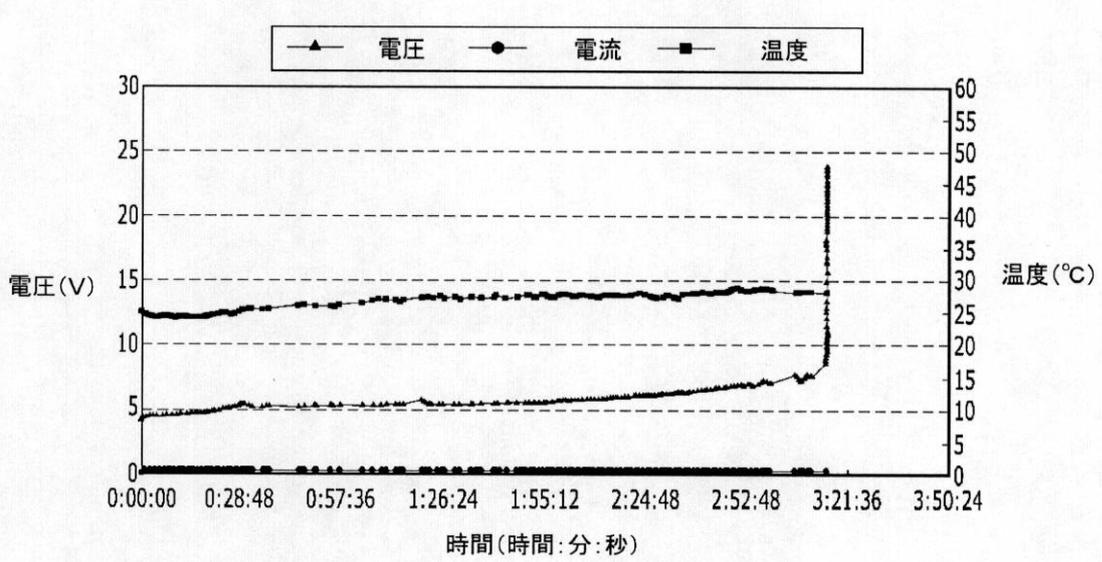
【 図 1 1 】



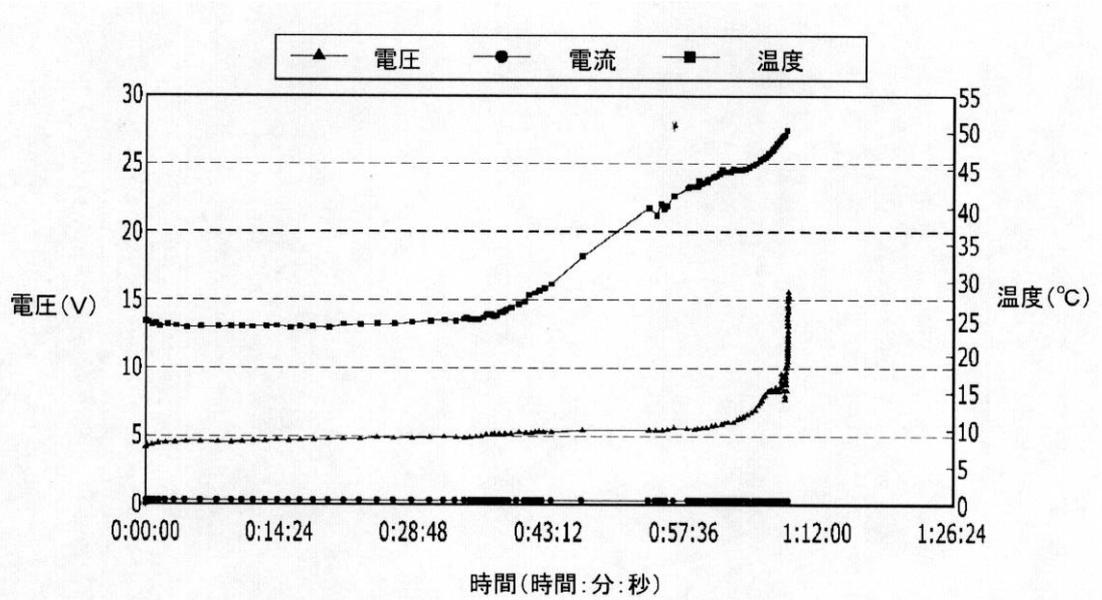
【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



【 図 1 4 】



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 10/052 (2010.01)	H 0 1 M 4/40	
H 0 1 M 10/0567 (2010.01)	H 0 1 M 10/052	
	H 0 1 M 10/0567	

(71)出願人 595041660
 ロベルト ボッシュ ゲー . エム . ベー . ハー .
 ドイツ連邦共和国、デー - 7 0 4 4 2 シュトウツガルト、ポストファック 3 0 0 2 2 0

(74)代理人 100089037
 弁理士 渡邊 隆

(74)代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦

(72)発明者 金 承模
 大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞 4 2 8 - 5 番地

(72)発明者 鄭 準植
 大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞 4 2 8 - 5 番地

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ04 AJ05 AJ12 AK01 AK03 AK18 AL02 AL06 AL07
 AL08 AL11 AL12 AM02 AM03 AM05 AM07 CJ22 DJ16 HJ01
 HJ02 HJ05 HJ07
 5H050 AA07 AA08 AA10 AA15 BA16 BA17 CA01 CA08 CA09 CA29
 CB02 CB07 CB08 CB09 CB11 CB12 EA10 EA24 FA17 FA18
 GA22 HA01 HA02 HA05 HA07