

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4383681号
(P4383681)

(45) 発行日 平成21年12月16日(2009.12.16)

(24) 登録日 平成21年10月2日(2009.10.2)

(51) Int.Cl. F I
 HO 1 M 4/52 (2006.01) HO 1 M 4/52 I O 2
 HO 1 M 4/36 (2006.01) HO 1 M 4/36 C

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2001-43212 (P2001-43212)	(73) 特許権者	590002817 三星エスディアイ株式会社
(22) 出願日	平成13年2月20日(2001.2.20)		大韓民国京畿道水原市靈通區梅灘洞673-7
(65) 公開番号	特開2001-256979 (P2001-256979A)	(74) 代理人	100083806 弁理士 三好 秀和
(43) 公開日	平成13年9月21日(2001.9.21)		
審査請求日	平成16年8月10日(2004.8.10)	(72) 発明者	權 鏞 眞 大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24番地
(31) 優先権主張番号	2000-9829	(72) 発明者	ジュン-ジュン パク 大韓民国 チュンチェオンナムード チェ オナン-シティ セオンセオン-ドン サ ン24
(32) 優先日	平成12年2月28日(2000.2.28)	(72) 発明者	申 政 淳 大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24番地
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	2001-4897		
(32) 優先日	平成13年2月1日(2001.2.1)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

表面に、Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, およびVからなる群から選択されるいずれかの金属の酸化物の層が形成され、前記金属酸化物の層の上面に、前記金属群から選択されるいずれかの金属の酸化物の塊りが付着している、LiCoO₂を含むリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項2】

前記金属酸化物層の厚さは1~100nmである請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項3】

LiCoO₂を、Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、及びVからなる群より選択される金属のアルコキシドである金属アルコキシド溶液でコーティングし；

前記コーティングされた化合物を200乃至1000 で1乃至20時間熱処理し；

前記熱処理された化合物を100乃至500 に冷却し；

前記冷却された化合物を常温で急冷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4】

前記金属アルコキシド溶液は1乃至20%の濃度を有するものである請求項3に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はリチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法に関し、より詳しくは電気化学的特性に優れたリチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウム二次電池は可逆的にリチウムイオンの挿入及び脱離が可能な物質を正極及び負極として使用し、前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して製造し、リチウムイオンが正極及び負極において挿入/脱離する時の酸化、還元反応によって電気エネルギーを生成する。

10

【0003】

リチウム二次電池の負極活物質としては従来リチウム金属を使用していたが、リチウム金属を使用する場合、デンドライト(dendrite)の形成による電池短絡によって爆発する危険性があるため、リチウム金属の代わりに非晶質炭素または結晶質炭素などの炭素系物質に代替されつつある。特に、最近では炭素系物質の容量を増加させるために炭素系物質にホウ素を添加してホウ素コーティングされたグラファイト(BOC)を製造している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

正極活物質としてはカルコゲナイド(chalcogenide)化合物が用いられており、その例として LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 LiMnO_2 などの複合金属酸化物が研究されている。前記正極活物質の中の LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 などのMn系正極活物質は合成がしやすく、値段が比較的安く、環境に対する汚染も少ないので魅力がある物質ではあるが、容量が小さいという短所がある。 LiCoO_2 は良好な電気伝導度と高い電池電圧そして優れた電極特性を見せ、現在Sony社等で商業化されて市販されている代表的な正極活物質であるが、価格が高いという短所を内包している。 LiNiO_2 は前記で言及した正極活物質の中で最も値段が安く、最も高い放電容量の電池特性を示しているが合成が難しいという短所を抱えている。

20

【0005】

前述した正極及び負極活物質で構成されたリチウム二次電池は、使用するセパレータと電解質の種類によってリチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池及びリチウムポリマー電池に分類することができる。リチウムイオン電池はセパレータとして多孔性ポリプロピレン/ポリエチレンフィルムを使用し、電解質としてリチウム塩が溶解されたカーボネート系列の有機溶媒を使用する電池を言う。

30

【0006】

リチウムイオンポリマー電池は電解質として多孔性 SiO_2 などとポリフッ化ビニリデン系列のポリマー基材に前記有機溶媒を含浸(impregnation)させたものを使用し、この電解質がセパレータの役割もするので別途のセパレータを使用する必要はない。

【0007】

また、リチウムポリマー電池は電解質として純粋なリチウムイオン導電性を有する SO_2 系列の無機物質または有機物質を使用する電池を言う。前記構成のリチウム二次電池の形態としては円筒形、角形またはコイン形などがある。円筒形電池はリチウムイオン二次電池を例にして説明すると、正極、負極とセパレータをワインディングしてジェリーロールタイプ(jelly-roll type)の極板群を製造し、この極板群を円筒形電池ケースに入れた後、電解液を注入した電池を言う。

40

【0008】

角形電池は前記極板群を角形電池ケースに入れて製造した電池を言い、コイン形電池は前記極板群をコイン形電池ケースに入れて製造した電池を言う。また、ケースの材質によってスチールまたはAl材質の缶を使用した電池とパウチ(pouch)電池とに区別することができる。缶電池は前記電池ケースがスチールまたはAlの薄い板で製造されたもので

50

あり、パウチ電池はビニールバックのような多層構造からなる1mm以内の厚さの柔軟な材質に前記極板群を入れて製造された電池であって、電池の厚さが缶電池に比べて薄くて、柔軟な構造を有する電池を言う。

【0009】

このようなりチウム二次電池は、最近電子機器が小型化及び軽量化するのに伴って、ますます高容量、長寿命などの電気化学的特性に優れた電池を開発するための研究が進められている。

【0010】

本発明の目的は電気化学的特性、特に寿命、定電流充電量、放電電位、電力量及び高温寿命の特性が向上したりチウム二次電池用正極活物質を提供することにある。

10

【0011】

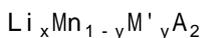
本発明の他の目的は前述した物性を有するリチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するために本発明は、表面に金属酸化物層が形成され、この金属酸化物層上面に金属酸化物の塊りが付着している下記の化学式1乃至9からなる群より選択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。

[化学式1]

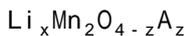


20

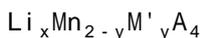
[化学式2]



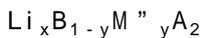
[化学式3]



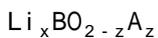
[化学式4]



[化学式5]



[化学式6]

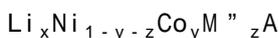


30

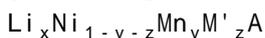
[化学式7]



[化学式8]



[化学式9]



(前記式において、 $0.95 < x < 1.1$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < z < 0.5$ 、 0

2 であり、 M' はAl、Cr、Co、Fe、Mg、Sr、V、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ac、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、No及びLrからなる群より選択される一つ以上の元素であり、 M'' はAl、Cr、Mn、Fe、Mg、Sr、V、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ac、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、No及びLrからなる群より選択される一つ以上の元素であり、AはO、F、S及びPからなる群より選択される元素で、BはNiまたはCoである。)

40

【0013】

前記化学式1乃至9からなる群より選択される一つ以上の化合物を金属アルコキシド溶液、金属塩有機溶液または金属水溶液でコーティングし、前記コーティングされた化合物を熱処理し、前記熱処理された化合物を100乃至500℃に冷却し、前記冷却された化合

50

物を常温で急冷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。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明者は金属酸化物がコーティングされた正極活物質を研究していたところ、金属アルコキシド溶液で活物質をコーティングした後、冷却方法の変化によって電気化学的特性が変化し得るということを知って完成された。

【0015】

本発明の正極活物質は前記化学式1乃至9の化合物を金属アルコキシド溶液または金属水溶液でコーティング(encapsulation)して製造される。

【0016】

前記コーティング方法としてはスパッタリング法、CVD(chemical Vapor Deposition)法、沈積法(impregnation)であるディップコーティング(dip coating)法などの一般的なコーティング方法を使用することができるが、最も簡便なコーティング法である単に粉末をコーティング溶液に浸して取り出すディップコーティング法が一般的に用いられる。前記金属としては、Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、BまたはAsを用いることができ、Alを用いるのが好ましい。

【0017】

前記金属アルコキシド溶液は、アルコールとこのアルコールに対して0.1~20重量%、好ましくは0.1乃至10重量%に該当する量の金属を混合した後、これを還流させて製造した。前記アルコールとしては、メタノール、エタノールまたはイソプロパノールを用いることができる。前記金属塩有機溶液は、有機溶媒とこの有機溶媒に対して0.1乃至20重量%、好ましくは0.1乃至10重量%に該当する金属塩を混合して製造される。有用な有機溶媒としては、ヘキサン、クロロフォルム、テトラヒドロフラン、エーテル、メチレンクロライドまたはアセトンなどがある。

【0018】

前記金属アルコキシド溶液のうち、Siアルコキシド溶液の代表的な例としては、Aldrich社で市販するテトラオルトシリケート(tetraortho silicate)があり、シリケートをエタノールに溶解して製造したテトラエチルオルトシリケートを使用することもできる。前記金属水溶液の代表的な例としては、バナジウムオキシド(vanadium oxide)、アンモニウムバナデート(ammonium vanadate)水溶液などがある。

【0019】

前記金属の濃度が0.1重量%より低いと金属アルコキシドまたは金属水溶液で前記化学式1~9の化合物をコーティングする効果が現れず、前記金属の濃度が20重量%を超過するとコーティング層の厚さがあまりにも厚くなり好ましくない。

【0020】

このように金属アルコキシド溶液または金属水溶液がコーティングされた粉末を約120で約5時間乾燥する。この乾燥工程で粉末内にリチウム塩がさらに均一に分布する。

【0021】

金属アルコキシド溶液または金属水溶液がコーティングされた化学式1~9の化合物粉末を200~1000で1~20時間熱処理する。前記熱処理工程で金属アルコキシド溶液または金属水溶液が金属酸化物に変化し、表面に金属酸化物がコーティングされた活物質が製造される。活物質の表面に形成された金属酸化物は前記コバルト、ニッケル、ニッケルマンガン塩またはマンガン塩と、金属アルコキシド溶液から由来した金属の複合金属酸化物または金属アルコキシド溶液から由来した金属の酸化物等と見なされる。

【0022】

例えば、LiCoO₂をアルミニウムアルコキシドゾルでコーティングした後、熱処理すると、コバルトとアルミニウムの複合金属酸化物(CoAlO₂)及び/またはアルミニウムの酸化物(Al₂O₃)層が表面に形成された正極活物質が製造される。より均一な結晶

10

20

30

40

50

性活物質を製造するために、前記熱処理工程は乾燥空気または酸素をブローイングする条件下で遂行するのが好ましい。この時、熱処理温度が200より低いとコーティングされた金属アルコキシド溶液が結晶化しないので、この活物質を電池に適用するとリチウムイオンの移動が妨害を受けることがある。また、熱処理温度が1000より高いとリチウムの増発及び表面に形成された金属酸化物層の結晶度が高まって Li^+ の移動に問題がある。同時に、熱処理時間が前記範囲を外れる場合にもリチウムの増発及び表面に形成された金属酸化物層の結晶度が高まって Li^+ の移動に問題がある。

【0023】

表面に形成された金属酸化物層の厚さは1~100nmであるのが好ましい。表面に形成された金属酸化物層の厚さが1nm未満であると金属酸化物でコーティングすることによる効果が微小であり、厚さが100nmを超過するとコーティング層の厚さが厚すぎて好ましくない。

10

【0024】

その後、熱処理した物質を100乃至500に冷却する。前記冷却温度は200乃至400であるのが好ましい。冷却工程は一般的に炉(furnace)で実施する。次に、冷却した化合物を大気中に急速に取り出す、つまり、常温で急冷(quenching)する工程を実施する。急冷速度は0.5/min以上であるのが好ましい。この急冷工程によって、表面に形成された金属酸化物層に含まれていた金属が外部に出て、金属酸化物の塊りとして表面に付着するようになる。つまり、表面に多量の金属酸化物の塊りが付着して不均一な表面を形成するようになる。この原理を図1に簡略に示した。

20

【0025】

図1に示したように、急冷工程を実施すると、金属酸化物層上面に金属酸化物、例えば Al_2O_3 の塊りが付着している反面、徐冷工程を実施したものは、金属酸化物層上面に Al_2O_3 の塊りが付着していない均一な表面を形成するようになる。

【0026】

このような金属酸化物の塊りによって、活物質の体積が膨脹し、従ってリチウムイオンが容易に移動することができる表面構造を有するようになるので放電電位が向上する。また、金属酸化物の塊りによって電解液が活物質に含沈されやすくなるので、均一な電池反応及び効率が增加する。

【0027】

前記化学式1乃至9の化合物は商業的に流通している化合物を使用することもでき、次のような方法で製造された化学式1乃至9の化合物を使用することもできる。

30

【0028】

前記化学式1乃至9の化合物を合成する方法は次の通りである。まず、リチウム塩及び金属塩を所望の当量比通りに混合する。前記リチウム塩としては一般的にマンガン系リチウム二次電池用正極活物質を製造するのに用いられるものはいずれも使用することができ、その代表的な例として窒化リチウム、リチウムアセテート、水酸化リチウムなどを使用することができる。前記金属塩としてはマンガン塩、コバルト塩、ニッケル塩またはニッケルマンガン塩を使用することができ、前記マンガン塩としては酢酸マンガン、二酸化マンガンなどを使用することができる。

40

【0029】

前記コバルト塩としては水酸化コバルト、硝酸コバルトまたは炭酸コバルトなどを使用することができ、ニッケル塩としては水酸化ニッケル、硝酸ニッケルまたはニッケルアセテートなどを使用することができる。前記ニッケルマンガン塩はニッケル塩とマンガン塩を共沈方法で沈殿させて製造したものを使用することができる。金属塩としてはマンガン塩、コバルト塩、ニッケル塩またはニッケルマンガン塩と共にふっ素塩、硫黄塩または燐塩を共に沈殿させることもできる。

【0030】

このふっ素塩としてはフッ化マンガン、フッ化リチウムなどを用いることができ、前記硫黄塩としてはマンガンスルファイド、リチウムスルファイドなどを使用することができ、

50

前記燐塩としては H_3PO_4 を使用することができる。前記マンガン塩、コバルト塩、ニッケル塩、ニッケルマンガン塩、ふっ素塩、硫黄塩及び燐塩が前記化合物に限られるわけではない。

【0031】

この時、リチウム塩及び金属塩の反応を促進するために、エタノール、メタノール、水、アセトンなどの適切な溶媒を添加して溶媒が殆どなくなるまで(solvent-free)モルタルグラインダー混合(mortar grinder mixing)を実施することもできる。

【0032】

得られた混合物を約400~600の温度で熱処理して準結晶性(semi crystalline)状態の化学式1乃至9の化合物前駆体粉末を製造する。熱処理温度が400より低いとリチウム塩と金属塩の反応が十分でないとの問題点がある。また熱処理して製造された前駆体粉末を乾燥した後、または熱処理過程後に乾燥空気をブローイング(blowing)しながら正極活物質前駆体粉末を常温で再混合(remixing)してリチウム塩を均一に分布させることもできる。

10

【0033】

前記混合物を約400~600の温度で1次熱処理して準結晶性状態の前駆体粉末を製造した後、得られた準結晶性前駆体粉末を700~900の温度で約10~15時間2次熱処理することもできる。前記1次熱処理温度が400より低いとリチウム塩と金属塩の反応が十分でなく、2次熱処理温度が700より低いと結晶性物質が形成されにくい問題点がある。前記熱処理工程は乾燥空気または酸素をブローイングする(blowing)条件下で1~5/分の速度で昇温して実施し、各熱処理温度で一定の時間維持した後、自然冷却することからなる。

20

【0034】

次に、製造された化学式1~9の化合物の粉末を常温で再混合(remixing)してリチウム塩をさらに均一に分布させることもできる。

【0035】

詳述した方法で製造された正極活物質は前記化学式1~9の化合物からなるコアとこのコア上に形成された金属酸化物層から構成されており、この金属酸化物層上面に金属酸化物の塊りが多量付着している。従って、表面が不均一な正極活物質である。このような構成の本発明の正極活物質は、表面に形成された金属酸化物層が充放電時の活物質の構造的な安定性を向上させ、金属酸化物の塊りは活物質の体積を膨脹させるのでリチウムイオンが容易に移動することができる表面構造にして放電電位を向上させることができる。また、金属酸化物の塊りによって電解液が活物質に容易に含沈され得るので電池反応が均一に起こって電池効率を増加させることができる。

30

【0036】

以下本発明の好ましい実施例及び比較例を記載する。しかし下記の実施例は本発明の好ましい一実施例であるだけで、本発明が下記の実施例に限られるわけではない。

【0037】

(実施例1)

$LiCoO_2$ (日本のNippon Chem社、C-10)の表面を5%濃度のAl-イソプロポキシドエタノール溶液(95重量%エタノール/5重量%Al-イソプロポキシド粉末)でコーティングした。コーティングされた $LiCoO_2$ を300で10時間熱処理して $LiCoO_2$ の表面に Al_2O_3 とCo-Al-O成分で構成された層がかぶせられたコア/シェルタイプの $LiCoO_2$ を合成した。

40

【0038】

合成された $LiCoO_2$ を炉内で200に冷却した後、前記温度で0.5/minの速度で大気温度に急冷させた。急冷過程を経た物質に分級過程を実施して最終リチウム二次電池用正極活物質粉末を製造した。

【0039】

50

(実施例2)

LiCoO₂ (日本のNippon Chem社、C-10)の表面を5%濃度のAl-イソプロポキシドエタノール溶液(95重量%エタノール/5重量%Al-イソプロポキシド粉末)でコーティングした。コーティングされたLiCoO₂を500℃で10時間熱処理してLiCoO₂の表面にAl₂O₃とCo-Al-O成分で構成された層がかぶせられたコア/シェルタイプのLiCoO₂を合成した。

【0040】

合成されたLiCoO₂を炉内で250℃に冷却した後、前記温度で3℃/minの速度で大気温度を急冷させた。急冷過程を経た物質を分級過程を経て最終リチウム二次電池用正極活物質粉末を製造した。

10

【0041】

(実施例3)

LiCoO₂ (日本のNippon Chem社、C-10)の表面を5%濃度のAl-イソプロポキシドエタノール溶液(95重量%エタノール/5重量%Al-イソプロポキシド粉末)でコーティングした。コーティングされたLiCoO₂を700℃で10時間熱処理してLiCoO₂の表面にAl₂O₃とCo-Al-O成分で構成された層がかぶせられたコア/シェルタイプのLiCoO₂を合成した。

【0042】

合成されたLiCoO₂を炉内で300℃に冷却した後、前記温度で5℃/minの速度で大気温度に急冷させた。急冷過程を経た物質に分級過程を実施して最終リチウム二次電池用正極活物質粉末を製造した。

20

【0043】

(比較例1)

LiCoO₂ (日本のNippon Chem社、C-10)の表面を5%濃度のAl-イソプロポキシドエタノール溶液(95重量%エタノール/5重量%Al-イソプロポキシド粉末)でコーティングした。コーティングされたLiCoO₂を300℃で10時間熱処理してLiCoO₂の表面にCo-Al-O成分で構成された層がかぶせられたコア/シェルタイプのLiCoO₂を合成した。

【0044】

合成されたLiCoO₂を炉内で100℃未満まで0.05℃/minの速度で徐冷した。完全に冷却されてから炉から取り出した後、分級過程を経て最終リチウム二次電池用正極活物質粉末を製造した。

30

【0045】

(比較例2)

LiCoO₂ (日本のNippon Chem社、C-10)の表面を5%濃度のAl-イソプロポキシドエタノール溶液(95重量%エタノール/5重量%Al-イソプロポキシド粉末)でコーティングした。コーティングされたLiCoO₂を500℃で10時間熱処理してLiCoO₂の表面にCo-Al-O成分で構成された層がかぶせられたコア/シェルタイプの表面特性が変化した新たなLiCoO₂を合成した。

【0046】

合成されたLiCoO₂を炉内で100℃以下まで0.05℃/minの速度で徐冷した。完全に冷却されてから炉から取り出した後、分級過程を経て最終リチウム二次電池用正極活物質粉末を製造した。

40

【0047】

(比較例3)

LiCoO₂ (日本のNippon Chem社、C-10)の表面を5%濃度のAl-イソプロポキシドエタノール溶液(95重量%エタノール/5重量%Al-イソプロポキシド粉末)でコーティングした。コーティングされたLiCoO₂を700℃で10時間熱処理してLiCoO₂の表面にCo-Al-O成分で構成された層がかぶせられたコア/シェルタイプの表面特性が変化した新たなLiCoO₂を合成した。

50

【0048】

合成された LiCoO_2 を炉内で100 以下まで $0.05/\text{min}$ の速度で徐冷した。完全に冷却されてから炉から取り出した後、分級過程を経て最終リチウム二次電池用正極活物質粉末を製造した。

【0049】

前記実施例3及び比較例3の方法で製造された正極活物質のXRDを測定してその結果を図2に示した。図2に示したように、急冷工程を実施した実施例3の正極活物質と徐冷工程を実施した比較例3の正極活物質とはその構造は類似していることが分かる。つまり、急冷工程が正極活物質の格子構造を変化させないことが分かる。

【0050】

実施例3と比較例3との方法で製造された正極活物質のSEM写真を図3a及び図3bに各々示した。図3aと図3bとを見ると、急冷工程を実施した実施例3の正極活物質の表面には多量の Al_2O_3 粒子の塊りが付着されて不均一な表面を形成しており、比較例3の正極活物質の表面は Al_2O_3 粒子が殆ど見られない均一な表面を形成していることが分かる。

10

【0051】

また、実施例3と比較例3との方法で製造された正極活物質とリチウム金属とを対極として使用してコインタイプの半電池を製造した。この時、電解質としては炭酸エチレンとジメチレンカーボネート(1:1体積比)の混合溶媒に 1M LiPF_6 が溶解されたものを使用した。この半電池を用いて 0.2C 充放電速度で充放電を実施した後、その結果を図4aに示した。図4aを見ると、実施例3の活物質を利用した電池(a)が比較例3の活物質を利用した電池(b)より放電電位が多少高いことが分かる。また、 1C 充放電速度で充放電を実施し、結果を図4bに示した。図4bを見ると、 1C の高率充放電では実施例3の活物質を利用した電池(a)が比較例3の活物質を利用した電池(b)より 0.05V 高い放電電位を示すことが分かる。このような結果は、実施例3の活物質は表面に Al_2O_3 の塊りが付着して不均一な表面を形成しているため、リチウムイオンが容易に移動することができる表面構造を有することによると見られる。

20

【0052】

また、実施例3及び比較例3の方法で製造された正極活物質を用いて 18650 円筒形全電池(full cell)を製造した。この時、負極としてはグラファイト系列炭素材を使用し、電解質としては炭酸エチレンとジメチレンカーボネート(1:1体積比)の混合溶媒に 1M LiPF_6 が溶解されたものを使用した。前記全電池の放電電位を測定してその結果を図5aに示し、比較を容易にするために、図5aの拡大図を図5bに示した。図5a及び図5bで、x軸は実施例3と比較例3との電池の最大容量を100%に換算した値を示したものである。図5a及び図5bに示したように、実施例3の活物質を利用した電池の放電電圧が比較例1の活物質を利用した電池の放電電圧より優れていることが分かる。

30

【0053】

実施例1乃至2の活物質を用いて製造された電池のXRD、SEM及び半電池と全電池の放電電位を測定した結果も実施例3と類似していた。

40

【0054】

(実施例4)

LiCoO_2 の代わりに LiMn_2O_4 (日本のNikkis社LM4)を使用したことを除いては前記実施例1と同一の方法で実施した。

【0055】

(実施例5)

LiCoO_2 の代わりに LiMn_2O_4 (日本のNikkis社LM4)を使用したことを除いては前記実施例2と同一の方法で実施した。

【0056】

(実施例6)

50

LiCoO_2 の代わりに LiMn_2O_4 (日本の N i k k i 社 L M 4) を使用したことを除いては前記実施例 3 と同一の方法で実施した。

【 0 0 5 7 】

(実施例 7)

LiCoO_2 の代わりに $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$ (日本の H o n j o 社) を使用したことを除いては前記実施例 1 と同一の方法で実施した。

【 0 0 5 8 】

(実施例 8)

LiCoO_2 の代わりに $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$ (日本の H o n j o 社) を使用したことを除いては前記実施例 2 と同様に実施した。

10

【 0 0 5 9 】

(実施例 9)

LiCoO_2 の代わりに $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$ (日本の H o n j o 社) を使用したことを除いては前記実施例 3 と同一の方法で実施した。

【 0 0 6 0 】

【発明の効果】

本発明のリチウム二次電池用正極活物質は非常に優れた放電電位を示し、電力量を増加させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施例及び比較例の活物質製造メカニズムを概略的に示した図面である。

20

【図 2】本発明の実施例及び比較例で製造された正極活物質の X R D パターンを示したグラフである。

【図 3】図 3 A は本発明の実施例で製造された正極活物質の S E M 写真である。図 3 B は比較例で製造された正極活物質の S E M 写真である。

【図 4】図 4 A は本発明の実施例及び比較例で製造された正極活物質を含むコイン電池の低率充放電の結果を示したグラフである。図 4 B は本発明の実施例及び比較例で製造された正極活物質を含むコイン電池の高率充放電の結果を示したグラフである。

【図 5】図 5 A は本発明の実施例及び比較例で製造された正極活物質を含む円筒形電池の放電容量を示したグラフである。図 5 B は図 5 A に示した放電容量グラフの拡大図である。

30

【 図 1 】

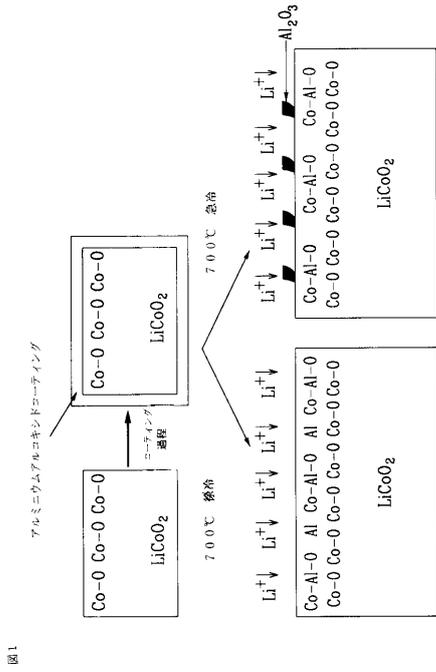


図1

【 図 2 】

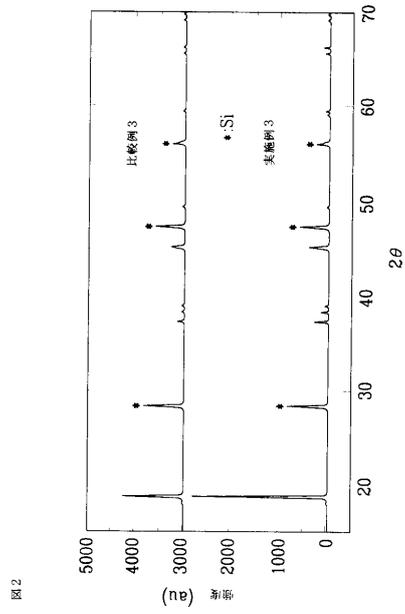


図2

【 図 3 】

図3A

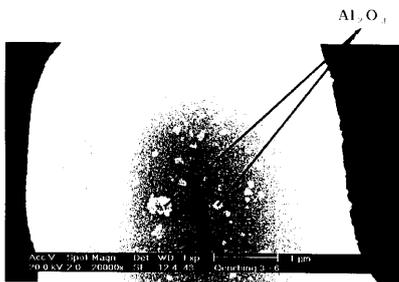
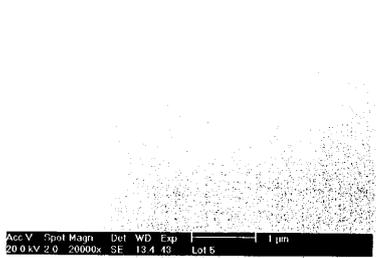


図3B



【 図 4 】

図4A

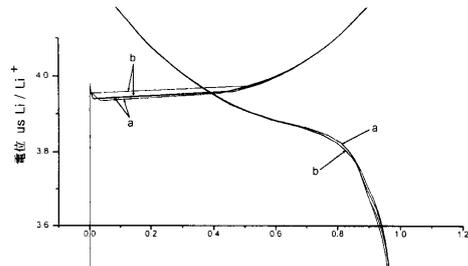
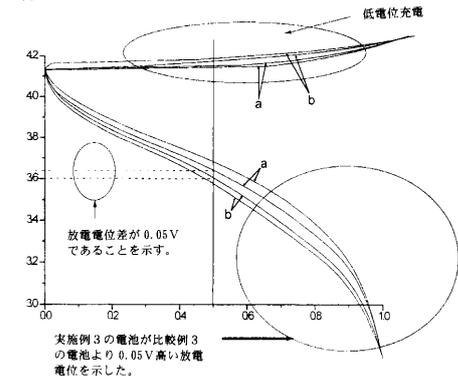


図4B



【 図 5 】

图 5 A

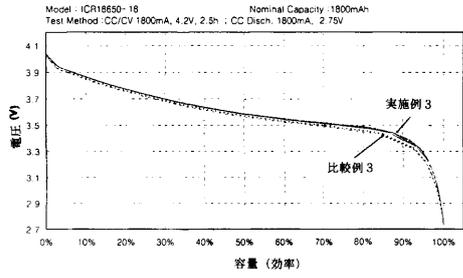
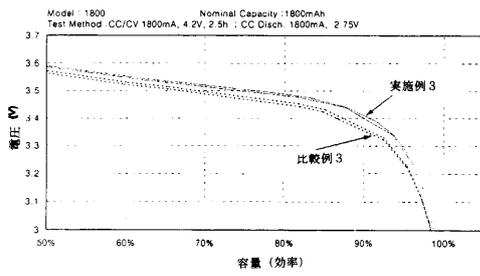


图 5 B



フロントページの続き

(72)発明者 ケオン - ミン ジェオン
大韓民国 チュンチェオンナム - ド チェオナン - シティ セオンセオン - ドン サン 2 4

審査官 新居田 知生

(56)参考文献 特開平 1 1 - 0 9 2 1 1 9 (J P , A)
特開平 1 1 - 1 6 2 4 6 6 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 3 6 8 2 6 (J P , A)
特開平 0 5 - 0 5 8 6 0 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 4/36

H01M 4/52