

(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2008-71757

(P2008-71757A)

(43) 公開日 平成20年3月27日(2008.3.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	5E078
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 1 O 1	5H040
HO 1 M 2/10 (2006.01)	HO 1 M 2/10 E	5H050
HO 1 G 9/058 (2006.01)	HO 1 G 9/00 3 O 1 A	

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2007-235754 (P2007-235754)	(71) 出願人	502202007 エルジー・ケム・リミテッド
(22) 出願日	平成19年9月11日 (2007.9.11)		大韓民国、ソウル、ヨンドウンポ・ク、ヨ イド・ドン、20
(31) 優先権主張番号	10-2006-0087130	(74) 代理人	100075812 弁理士 吉武 賢次
(32) 優先日	平成18年9月11日 (2006.9.11)	(74) 代理人	100091487 弁理士 中村 行孝
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100094640 弁理士 紺野 昭男
		(74) 代理人	100107342 弁理士 横田 修孝
		(74) 代理人	100109841 弁理士 堅田 健史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘土鉱物を含む電極合剤及びこれを用いた電気化学セル

(57) 【要約】

【課題】粘土鉱物が含まれることで、機械的強度及び電解液の濡れ性を高い効率で向上させ、結果として、電池の安全性、寿命特性及びレート特性を向上させる電極合剤を提供する。

【解決手段】電極活物質を含む電極合剤として、電極合剤の機械的強度を高めて電解液の含浸性を向上させるために、粘土鉱物が電極合剤の全体重量を基準にして5重量%以下の範囲で含まれることを特徴とする電極合剤を構成する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電極活物質を含む電極合剤であって、電極合剤の機械的強度を高めて電解液の含浸性を向上させるために、粘土鉱物が電極合剤の全体重量を基準にして 5 重量 % 以下の範囲で含まれることを特徴とする電極合剤。

【請求項 2】

前記粘土鉱物の含量が、電極合剤の全体重量を基準にして 0.05 ~ 5 重量 % であることを特徴とする、請求項 1 に記載の電極合剤。

【請求項 3】

前記粘土鉱物粒子の粒径が、1 nm ~ 100 μm の範囲であることを特徴とする、請求項 1 に記載の電極合剤。

10

【請求項 4】

前記粘土鉱物が、スメクタイト、ベントナイト、ラポナイト、ヘクトライト、ギブサイト、クロライト、カオリナイト、ハロイサイト、ピロフィライト、タルク、モンモリロナイト (montmorillonite: MMT)、パーミキュライト、イライト、マイカ及びプリトルマイカからなる群から選択される一つまたは二つ以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載の電極合剤。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 の何れか一項による電極合剤が集電体に塗布された電極を備えてなる、電気化学セル。

20

【請求項 6】

前記電極が、正極及び/または負極であることを特徴とする、請求項 5 に記載の電気化学セル。

【請求項 7】

前記電極が、負極であることを特徴とする、請求項 5 に記載の電気化学セル。

【請求項 8】

前記セルが、二次電池またはキャパシタであることを特徴とする、請求項 5 に記載の電気化学セル。

【請求項 9】

前記二次電池が、リチウム二次電池であることを特徴とする、請求項 8 に記載の電気化学セル。

30

【請求項 10】

前記二次電池が、高出力・大容量の電池パックに単位電池として用いられることを特徴とする、請求項 8 に記載の電気化学セル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粘土鉱物が追加された電極合剤に関するもので、より詳細には、合剤の全体重量を基準にして 5 重量 % 以下の範囲で粘土鉱物が含まれており、電極合剤の機械的強度を高めるとともに、分離膜及び電極への電解液の含浸性を向上させることで、レート特性及び保存容量が向上するという効果を発揮する電極合剤及びこれを含む電気化学セルに関するものである。

40

【背景技術】

【0002】

モバイル機器に対する技術開発及び需要が増加するにつれて、エネルギー源としての二次電池に対する需要が急激に増加しており、最近、二次電池は、電気自動車 (EV)、ハイブリッド電気自動車 (HEV) の動力源として用いられている。そのため、電池パックを構成する電池の数及び電池の容量が増加することになり、電池の安全性に対する要求が一層増大している。また、車両に装着される場合、振動及び外部衝撃に対する露出が増加することになり、外部衝撃に対する抵抗性として動作できる電池の機械的強度も主要な特性

50

として要求される。このような多様な要求に相応する二次電池に対して多くの研究が行われており、特に、高いエネルギー密度、高い放電電圧及び出力安定性を有するリチウム二次電池に対する需要が高い。

【0003】

リチウム二次電池は、正極活物質として LiCoO_2 などの金属酸化物を使用し、負極活物質として炭素材料を使用し、負極と正極との間にポリオレフィン系多孔性分離膜を入れ、 LiPF_6 などのリチウム塩を含む非水性電解液を入れて製造される。充電時には、正極活物質のリチウムイオンが放出されて負極の炭素層に挿入され、その反対に、放電時には、負極炭素層のリチウムイオンが放出されて正極活物質に挿入される。このとき、非水性電解液は、負極と正極との間でリチウムイオンを移動させる媒質の役割をする。斯かるリチウム二次電池は、基本的に電池の作動電圧範囲で安定性を有するべきで、十分に速い速度でイオンを伝達できる性能を有するべきである。

10

【0004】

前記非水性電解液は、リチウム二次電池製造の最後の段階で電池内に投入されるが、ここで、電極が電解液によって迅速かつ完全に湿潤化されるときのみ、電池製造に消耗される時間を短縮させて電池性能を最適化することができる。

【0005】

リチウム二次電池の非水性電解液としては、主に、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、2-メチルテトラヒドロフランなどの非プロトン性有機溶媒が用いられる。斯かる電解液は、電解質塩を効果的に溶解・解離できる程度の極性を持つ極性溶媒であると同時に、活性水素を持っていない非プロトン性溶媒であり、電解液内部の広範囲な相互作用のために粘性及び表面張力が高い。したがって、リチウム二次電池の非水性電解液は、ポリテトラフルオロエチレン及びポリビニリデンフルオライド結合剤などを含む電極材料との親和性が少ないので、電極材料を容易に湿潤化させることができない。これは、後述するように、電池の製造工程時間を非効率的に増加させる主要原因の一つである。

20

【0006】

特に、リチウム二次電池に用いる負極の場合、親油性が強いので、親水性である電解液の濡れ性が良好でない。このように、電極に電解液が十分に濡れていない状態で電池の活性化作業が進行される場合、負極のSEI膜 (solid electrolyte interface film; 固体電解質界面膜) が確実に形成されないので、電池の寿命特性が低下するという問題がある。

30

【0007】

また、電池の高容量化が要求されることで、電極のエネルギー密度を一層高めたりリチウム二次電池が開発されている。しかしながら、このようなエネルギー密度の向上によって電極の気孔率が非常に低くなることで、電解液を電極の内部に均一に浸透させることが一層困難になっている。電極を構成する活物質の表面を電解液が十分に濡らさない場合、リチウムイオンの伝達経路が制限されることで、レート特性の低下、容量減少などの問題点が誘発される。したがって、電解液に対する濡れ性に優れた電極の構成が要求される。

【0008】

結果として、電極の電解液に対する濡れ性を増加させ、優秀な性能を有しながらも電池の安全性を向上できる技術に対し、その必要性が高くなりつつある。

40

【0009】

本発明では、後述するように、電池の安全性を向上させると同時に、電解液の濡れ性を向上させるために、粘土鉱物が含まれた電極合剤を提示している。

【0010】

これと関連し、電極合剤に粘土鉱物を含む技術は、未だに存在しておらず、電極活物質として粘土鉱物を用いるか、電極活物質に粘土鉱物を塗布する技術が一部知られている。例えば、特許文献1では、正極活物質と電解液との接触及び反応によって自己放電及び電解液が分解される現象を防止するために、正極活物質の表面にリチウム伝導性粘土材を被覆した技術を開示している。また、特許文献2では、負極活物質として層状粘土鉱物を用

50

いる技術として、粘土鉱物の層間にリチウムイオンを注入した層状粘土鉱物を分離することで、負極活物質を製造する技術を開示している。さらに、特許文献3では、層状粘土鉱物であるサポナイトまたはモンモリロナイトに炭素原子を挿入し、熱処理して重合した後、500～1200で炭素化した工程を経て製造された炭素積層体を負極活物質として用いる技術を開示している。

【0011】

しかしながら、上記のような技術は、膨張性積層粘土鉱物のみを用いており、放電特性を向上させるために負極活物質として粘土鉱物を用いたり、電解液の分解を防止するために正極活物質に粘土鉱物を被覆する技術であるので、粘土鉱物を電極合剤に付加することで電解液の濡れ性を向上させる本発明とは大きな差を持つ。

10

【0012】

一方、特許文献4では、導電性高分子を電極活物質として用いた電極において、初期の充放電特性を向上させるために、少なくとも1種以上の膨張性層状粘土化合物を含む二次電池用電極を製造する技術を開示している。前記技術は、導電性高分子を電極活物質として用いる電極のみに適用される技術であることを前提とし、親油性の表面を有する膨張性層状粘土化合物である場合、一層優れた特性を示すことを開示している。

【0013】

しかしながら、導電性高分子を電極として用いる場合、他の無機系電極物質に比べて安定性が非常に低いので、長寿命を要する電池に適していない。さらに、膨張性粘土化合物を導電性高分子内に添加する場合、大きく膨張された粘土鉱物のために緻密でない組織が作られるが、このような粗い組織は、充放電時に電極の反復的な収縮及び膨張過程で加えられる加圧力及び収縮力によって導電性高分子の形態変形を誘発し、結果的に電池の長期的な寿命及び電池の安全性を一層低下させることになる。また、粘土鉱物が導電性高分子内に添加されることで、導電性高分子が非常に硬直した傾向を示すので、外部的衝撃によって誘発される導電性高分子の部分的な破裂などの多くの問題点を有する。

20

【特許文献1】日本特許出願公開第1997 115505号

【特許文献2】日本特許出願公開第2004 296370号

【特許文献3】日本登録特許第3587935号

【特許文献4】日本特許出願公開第1996 279354号

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、上記のような従来技術の問題点及び技術的課題を解決することを目的とする。

【0015】

本出願の発明者たちは、深度ある研究及び多様な実験を重ねた結果、電極合剤に電極合剤の全体重量を基準にして5重量%以下の範囲で粘土鉱物を含む場合、電極合剤に対する電解液の濡れ性を向上させることで、電解液の移動が容易になって優れた電池性能を達成できるとともに、電極合剤の機械的強度及び電池の安全性を確保できることを確認し、本発明を完成するに至った。

40

【課題を解決するための手段】

【0016】

したがって、本発明に係る電極合剤は、電極活物質を含む電極合剤として、電極合剤の機械的強度を高めるとともに、電解液の含浸性を向上させるために、電極合剤の全体重量を基準にして5重量%以下の範囲で粘土鉱物が含まれて構成されている。

【0017】

一般的に、粘土鉱物は、数百nm～数十 μ m大きさの初期形態で存在するか、層間分離が起きて厚さが約1nmであり、側面から見て数 μ m～100 μ m程度の板状形態で存在する。本発明の粘土鉱物は、前記初期形態または板状形態を全て含む。

【0018】

50

前記粘土鉱物は、高い極性を有して極性溶媒に親和性を有するが、電極のエネルギー密度が非常に高く電極の気孔率が非常に低い場合も、電解液の濡れ性を大いに向上させることができ、結果として電池のレート特性及び保存容量を向上させることができる。より具体的に、電極合剤に粘土鉱物が含まれるので、電極合剤の界面において電解液の界面抵抗が低くなり、電解液が電極合剤の内部に容易に浸透することで、結果的に電解液の移動性を高めるようになる。

【0019】

一般的に、電極合剤は、主に非極性素材からなるので、電解液が電極合剤を通過する過程で、電極合剤と電解液との間の界面抵抗は、電解液移動性の律速段階で作用することができる。したがって、電極合剤に含まれた粘土鉱物は、このような界面抵抗を低下させて電解液の移動性を大いに向上させる。

10

【0020】

また、電極合剤に含まれた粘土鉱物は、フィラーとして作用し、高分子系であるバインダー及び複合物を形成しながら電極合剤の機械的強度を強化させ、充放電時に電極の膨張及び収縮過程で加えられる電極の加圧力及び収縮力による電極合剤の脱離を防止する。

【0021】

前記粘土鉱物の含量は、電極合剤の全体重量を基準にして5重量%以下で追加されるが、0.05~5重量%範囲であることが好ましい。前記粘土鉱物の含量が過度に少ない場合は、所望の電解液の濡れ性を発揮することが難しく、その反対に、前記粘土鉱物の含量が5重量%を超える場合は、過量の粘土鉱物によって電気抵抗が増加し、電解液中のイオンの伝導度を低下させるので好ましくない。

20

【0022】

前記粘土鉱物の平均粒径は、1nm~100µmの範囲であることが好ましい。

【0023】

前記粘土鉱物は、電池の作動特性に悪影響を与えずに極性溶媒に親和性を有する粘土鉱物であれば、特別に制限されるものでなく、スメクタイト、ベントナイト、ラボナイト、ヘクトライト、ギブサイト、クロライト、カオリナイト、ハロイサイト、ピロフィライト、タルク、モンモリロナイト(montmorillonite:MMT)、パーミキュライト、イライト、マイカ及びプリトルマイカからなる群から選択される一つまたは二つ以上であることが好ましい。

30

【0024】

前記粘土鉱物としては、モンモリロナイトを用いることが一層好ましいが、モンモリロナイトは、アルミナ八面体シートで Al^{3+} の代わりに Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} イオンが置換され、シリケート四面体シートで Si^{4+} の代わりに Al^{3+} イオンが置換された構造として、全体的に負電荷を帯びており、全体的に電荷の平衡を合せるために、シリケート層間に交換可能な陽イオンと水分子を含有している。したがって、極性が強いので、極性溶媒でありながら非プロトン性溶媒である電解液の捕集力が非常に優秀である。

【0025】

本発明に係る電極合剤には、電極活物質の他にも、粘土調節剤、導電剤、充填剤、カップリング剤、接着促進剤などの成分が選択的にまたは二つ以上の組み合わせによってさらに含まれる。

40

【0026】

前記粘土調節剤は、電極合剤の混合工程及びその集電体上の塗布工程を容易に行えるように電極合剤の粘度を調節する成分として、電極合剤の全体重量を基準にして30重量%にまで添加される。この粘土調節剤の例としては、カルボキシメチルセルローズ、ポリビニリデンフロライドなどが挙げられるが、これらに限定されることはない。場合によっては、上述した溶媒が、粘土調節剤としての役割を兼ねることもある。

【0027】

前記導電剤は、電極活物質の導電性を一層向上させるための成分として、電極合剤の全体重量を基準にして1~20重量%で添加される。この導電剤は、当該電池に化学的変化

50

を誘発せずに導電性を有するものであれば、特別に制限されることなく、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛と；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、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラックと；炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維と；フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉末などの金属粉末と；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキーと；酸化チタンなどの導電性金属酸化物と；ポリフェニレン誘導体などの導電性素材などが用いられる。

【0028】

前記充填剤は、電極の膨張を抑制する補助成分として、当該電池に化学的変化を誘発しない繊維状材料であれば、特別に制限されることなく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオリフィン系重合体や、ガラス繊維及び炭素繊維などの繊維状物質が用いられる。

10

【0029】

前記カップリング剤は、電極活物質とバインダーとの間の接着力を増加させるための補助成分として、二つ以上の官能基を有することを特徴とし、バインダーの重量を基準にして30重量%まで用いられる。このカップリング剤は、例えば、一つの官能基がシリコン、錫、または黒鉛系活物質表面のヒドロキシル基やカルボキシル基と反応して化学的な結合を形成し、他の官能基が高分子バインダーとの反応を通して化学結合を形成する物質である。カップリング剤の具体的な例としては、トリエトキシシリルプロピルテトラスルフィド、メルカプトプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、クロロプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、メタアクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、シアナトプロピルトリエトキシシランなどのシラン系カップリング剤が挙げられるが、これらに限定されることはない。

20

【0030】

前記接着促進剤は、集電体に対する活物質の接着力を向上させるために添加される補助成分として、バインダーに対して10重量%以下で添加されるもので、例えば、シュウ酸、アジピン酸、ギ酸、アクリル酸誘導体、イタコン酸誘導体などが挙げられる。

【0031】

本発明の電極合剤において、前記電極活物質の負極活物質としては、炭素系物質、シリコン系物質、錫系物質、シリコン炭素系物質などが用いられ、正極活物質としては、リチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2)、リチウムニッケル酸化物 (LiNiO_2) などの層状化合物や、1またはそれ以上の転移金属に置換された化合物と；化学式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2-x\text{O}_4$ (ここで、 x は、 $0 \sim 0.33$ である)、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 、 LiMnO_2 などのリチウムマンガン酸化物と；リチウム銅酸化物 (Li_2CuO_2) と； LiV_3O_8 、 LiFe_3O_4 、 V_2O_5 、 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ などのバナジウム酸化物と；化学式 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (ここで、 $M = \text{Co}$ 、 Mn 、 Al 、 Cu 、 Fe 、 Mg 、 B または Ga で、 $x = 0.01 \sim 0.3$ である) で表現される Ni サイト型リチウムニッケル酸化物と；化学式 $\text{LiMn}_2-x\text{M}_x\text{O}_2$ (ここで、 $M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Fe 、 Cr 、 Zn または Ta で、 $x = 0.01 \sim 0.1$ である) または $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (ここで、 $M = \text{Fe}$ 、 Co 、 Ni 、 Cu または Zn である) で表現されるリチウムマンガン複合酸化物と；化学式において Li の一部がアルカリ土金属イオンに置換された LiMn_2O_4 と；ジスルフィド化合物と； $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ などが用いられる。

30

40

【0032】

また、本発明は、前記電極合剤が集電体に塗布された電極を含んで構成された電気化学セルを提供し、前記電極は、正極及び/または負極であるが、このうち負極であることが好ましい。

【0033】

本発明に係る電極において、集電体は、活物質の電気化学的反応で電子の移動が起きる部位として、電極の種類によって負極集電体と正極集電体が存在する。

50

【0034】

一般的に、前記負極集電体は、3～500 μmの厚さで製造される。この負極集電体は、当該電池に化学的变化を誘発せずに導電性を有するものであれば、特別に制限されることなく、例えば、銅、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、塑性炭素、または、銅やステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したもの、アルミニウム カドミウム合金などが用いられる。

【0035】

一般的に、前記正極集電体は、3～500 μmの厚さで製造される。この正極集電体は、当該電池に化学的变化を誘発せずに高い導電性を有するものであれば、特別に制限されることなく、例えば、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、塑性炭素、または、アルミニウムやステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したものなどが用いられる。

10

【0036】

これら集電体は、その表面に微細な凹凸を形成することで、電極活物質の接着力を強化させることもでき、フィルム、シート、ホイール、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体などの多様な形態で用いられる。

【0037】

本発明に係る二次電池用電極は、負極と正極の全てに使用可能であるが、このうち負極に用いることが一層好ましい。これは、疎水性の負極における電解液の濡れ性が向上することで、SEI膜の不完全な形成及び寿命特性の低下を防止できるためである。

20

【0038】

二次電池用電極は、電極活物質、バインダー、及び導電剤及び充填剤などを選択的に混合した電極合剤を集電体にコーティングして製造される。具体的に、電極合剤を所定の溶媒に添加してスラリーを製造した後、これを金属ホイールなどの集電体上に塗布し、乾燥及び圧延して所定のシート型電極を製造することができる。

【0039】

前記電極スラリーの製造時に用いられる溶媒の好ましい例としては、ジメチルスルホキシド (dimethyl sulfoxide; DMSO)、N-メチルピロリドン (N-methyl pyrrolidone; NMP) などが挙げられるが、この溶媒は、電極合剤の全体重量を基準にして400重量%まで用いることができ、乾燥過程で除去される。

30

【0040】

前記電気化学セルは、電気化学反応を通して電気を提供するもので、例えば、電気化学二次電池または電気化学キャパシタである。

【0041】

特に、本発明は、上記のような電極組立体を電池ケースの内部に装着した状態で、リチウム電解液を注入して製造されるリチウム二次電池に好ましく適用される。

【0042】

また、上記のような二次電池は、単位電池として多数個が組み合わされることで、高出力・大容量の電池パック製造に用いられる。高出力・大容量の電池パックには、振動及び外部衝撃などの外力が頻繁に加えられるので、外力に対する優れた機械的強度が要求される。また、電池パックを構成する電池セルの構造において、集電体に対する電極活物質のローディング量が多いので、所定の作動特性を発揮するためには、電解液の含浸性が重要な要素として作用する。

40

【0043】

以下、本発明に係るリチウム二次電池の他の成分に対して説明する。

【0044】

リチウム二次電池用分離膜は、正極と負極との間に介在されるもので、高いイオン透過度及び機械的強度を有する絶縁性の薄い薄膜が用いられる。一般的に、分離膜の気孔直径は0.01～10 μmで、厚さは5～300 μmである。この分離膜としては、例えば、耐

50

化学性及び疎水性のポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマーと；ガラス繊維またはポリエチレンなどで製造されたシートや不織布などが用いられる。電解質としてポリマーなどの固体電解質が用いられる場合、固体電解質が分離膜を兼ねることもある。

【0045】

リチウム二次電池用非水系電解質は、非水電解質およびリチウム塩からなる。非水電解質としては、非水電解液、固体電解質、無機固体電解質などが用いられる。

【0046】

前記非水電解液としては、例えば、N-メチル-2-ピロリジノン、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、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、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、ホルム酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、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誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エーテル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの非プロトン性有機溶媒が用いられる。

【0047】

前記有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキサイド誘導体、ポリプロピレンオキサイド誘導体、リン酸エステルポリマー、ポリアジテーションリシン (agitation lysine)、ポリエステルスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、イオン性解離基を含む重合体などが用いられる。

【0048】

前記無機固体電解質としては、例えば、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 Li_3N 、 LiI 、 $LiOH$ 、 $LiSiO_4$ 、 $LiSiO_4$ 、 LiI 、 $LiOH$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 Li_4SiO_4 、 LiI 、 $LiOH$ 、 Li_3PO_4 、 Li_2S 、 SiS_2 などのLiの窒化物、ハロゲン化物、硫酸塩などが用いられる。

【0049】

前記リチウム塩は、前記非水系電解質によく溶解される物質であり、例えば、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB_{10}Cl_{10}$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAlCl_4$ 、 CH_3SO_3Li 、 CF_3SO_3Li 、 $(CF_3SO_2)_2NLi$ 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、4フェニルホウ酸リチウム、イミドなどが用いられる。

【0050】

また、非水系電解質には、充放電特性及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、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グリム (glyme)、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、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、三塩化アルミニウムなどが添加される。場合によっては、不燃性を与えるために四塩化炭素、三フッ化エチレンなどのハロゲン含有溶媒がさらに含まれ、高温保存特性を向上させるために二酸化炭酸ガスがさらに含まれる。

【発明の効果】

【0051】

本発明に係る電極合剤は、粘土鉱物が含まれることで、機械的強度及び電解液の濡れ性を高い効率で向上させるので、結果として、電池の安全性、寿命特性及びレート特性を向上させるという効果を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0052】

以下、本発明の内容を、実施例及び比較例に基づいて説明するが、これらによって本発

10

20

30

40

50

明の範疇が限定されることはない。

【0053】

[実施例1]

1 1. 正極の製造

正極活物質としての LiCoO_2 95重量%、Super P (導電剤) 2.5重量%、及びPVdF (結合剤) 2.5重量%を、溶剤であるNMP (N-methyl-2-pyrrolidone) に添加し、正極活物質に対して0.05重量%のモンモリロナイトを添加して正極混合物スラリーを製造した後、長いシート状のアルミニウムホイル上にコーティング、乾燥及び圧着を行って正極を製造した。

【0054】

1 2. 負極の製造

負極活物質としての人造黒鉛95重量%、Super P (導電剤) 2.5重量%、及びPVdF (結合剤) 2.5重量%を、溶剤であるNMPに添加し、負極活物質に対して0.05重量%のモンモリロナイトを添加して負極混合物スラリーを製造した後、長いシート状の銅ホイル上にコーティング、乾燥及び圧着を行って負極を製造した。

【0055】

1 3. 電池の製造

前記1 1及び1 2の正極と負極を多孔性ポリエチレン分離膜 (CelgardTM) の間に介在し、1MのLiPF₆を含むEC/EMC電解液を注入してリチウム二次電池を製造した。

【0056】

[実施例2]

負極にモンモリロナイトを添加しないことを除けば、上記の実施例1と同一の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0057】

[実施例3]

正極にモンモリロナイトを添加しないことを除けば、上記の実施例1と同一の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0058】

[実施例4]

正極にモンモリロナイトを5重量%添加し、負極にモンモリロナイトを5重量%添加したことを除けば、上記の実施例1と同一の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0059】

[実施例5]

負極にモンモリロナイトを5重量%を添加しないことを除けば、上記の実施例4と同一の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0060】

[実施例6]

正極にモンモリロナイトを5重量%を添加しないことを除けば、上記の実施例4と同一の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0061】

[比較例1]

負極と正極の全てにモンモリロナイトを添加しないことを除けば、上記の実施例1と同一の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0062】

[比較例2]

正極にモンモリロナイトを0.02重量%添加し、負極にモンモリロナイトを0.02重量%添加したことを除けば、上記の実施例1と同一の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0063】

10

20

30

40

50

[比較例 3]

正極にモンモリロナイトを 7 重量 % 添加し、負極にモンモリロナイトを 7 重量 % 添加したことを除けば、上記の実施例 1 と同一の方法でリチウム二次電池を製造した。

【 0 0 6 4 】

[比較例 4]

正極にモンモリロナイトを 1 0 重量 % 添加し、負極にモンモリロナイトを 1 0 重量 % 添加したことを除けば、上記の実施例 1 と同一の方法でリチウム二次電池を製造した。

【 0 0 6 5 】

[実験例 1]

前記各実施例及び比較例でそれぞれ製造された電池 3 0 個を 4 . 2 V にまで充電した後、インパクトテストを進行し、発火した電池の数を下記の表 1 に示した。インパクトテストは、1 5 . 8 mm 長さの 9 . 1 kg の金属バーを 6 1 cm の高さから電池の中心部に落下する方式で進行した。

【 0 0 6 6 】

[実験例 2]

前記各実施例及び比較例でそれぞれ製造された電池に充放電を進行した後、3 0 0 サイクル経過後の容量を初期容量との割合で計算し、その結果を下記の表 1 に示した。

【 0 0 6 7 】

[実験例 3]

前記各実施例及び比較例でそれぞれ製造された電池を 4 . 2 V にまで充電した後、0 . 5 C の電流と 5 C の電流でそれぞれ放電するとき、容量の比率を下記の表 1 に示した。

【 表 1 】

[表 1]

	正極添加量 (重量%)	負極添加量 (重量%)	発火した 電池の数	3 0 0 サイクル 後の残存容量比 率	3 C で放電時 の容量比率
実施例 1	0 . 0 5	0 . 0 5	0	9 2	9 3
実施例 2	0 . 0 5	—	1	8 6	9 0
実施例 3	—	0 . 0 5	2	9 1	9 2
実施例 4	5 . 0	5 . 0	0	9 0	8 9
実施例 5	5 . 0	—	0	8 3	8 5
実施例 6	—	5 . 0	0	8 8	8 8
比較例 1	—	—	1 3	6 5	7 2
比較例 2	0 . 0 2	0 . 0 2	8	6 7	7 4
比較例 3	7 . 0	7 . 0	0	7 5	7 9
比較例 4	1 0 . 0	1 0 . 0	0	6 9	7 5

【 0 0 6 8 】

前記表 1 から分かるように、粘土鉱物が正極のみに添加された実施例 2 及び実施例 5 は、粘土鉱物が電極の全てに添加された実施例 1 または実施例 2 に比べると、相対的に低い安全性、寿命及びレート特性を示すが、粘土鉱物を全く添加していない比較例 1 に比べると、安全性、寿命及びレート特性の全てが大いに向上したことを確認できた。また、粘土鉱物が負極のみに添加された実施例 3 及び実施例 6 は、粘土鉱物が電極の全てに添加された実施例 1 または実施例 2 とほぼ同じ安全性、寿命及びレート特性を示すことを確認でき

た。これは、電解液の濡れ性が向上するにつれて、負極のSEI膜の形成が向上することに起因するものと推測される。

【0069】

一方、粘土鉱物が電極合剤の全体重量を基準にして0.02重量%添加された比較例2の電池は、比較例1の電池に比べると、安全性、寿命及びレート特性がやや向上したが、実施例1～6の電池に比べると、寿命及びレート特性が大いに低下したことを確認できた。

【0070】

また、比較例3及び4の電池は、比較例1及び2の電池に比べて、安全性は大いに向上したが、寿命及びレート特性はやや向上した程度であり、実施例1～6の電池に比べると、寿命及びレート特性が大いに低下しことを確認できた。これは、粘土鉱物が過量添加されることで、相対的に電気抵抗が増加し、電解液中のイオンの伝導度を低下させたことに起因するものと推測される。

10

【0071】

前記安全性の増加は、粘土鉱物が電極合剤自体の機械的強度を増加させた結果であり、前記寿命及びレート特性の向上は、粘土鉱物が電極合剤に添加されることで、電極合剤に対する優れた電解液の濡れ性によって、同一時間に対する電極の電解液含浸量を増加させたことに起因する。

【0072】

本発明の属する技術分野で通常の知識を有する者であれば、上記の内容に基づいて本発明の範疇内で多様な応用及び変形が可能であろう。

20

フロントページの続き

- (72)発明者 リュ、ジ、ホン
大韓民国ソウル特別市、ガンブク グ、ボン、1 ドン、460-15
- (72)発明者 ヨン、ソンフン
大韓民国テジョン、ユソン グ、ジョンミン ドン、サムスン、プルン、アパート、112-1106
- (72)発明者 イ、ハンホ
大韓民国テジョン、ユソン グ、ドリヨン ドン、431-6、ヒュンダイ、アパート、103-204
- (72)発明者 イ、ユン、ジュ
大韓民国テジョン、ソ グ、マンニョン ドン、158、406

Fターム(参考) 5E078 AA03 AB02 BA13 BA26 FA07 FA12
5H040 AA22 AS07 AY08
5H050 AA01 AA14 AA15 BA16 BA17 CA02 CA07 CA08 CA09 CA19
CB07 CB11 DA09 EA12 EA24 FA17 GA22 HA01 HA05