

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6207153号  
(P6207153)

(45) 発行日 平成29年10月4日(2017.10.4)

(24) 登録日 平成29年9月15日(2017.9.15)

(51) Int. Cl.			F I		
HO 1 M	4/62	(2006.01)	HO 1 M	4/62	Z
HO 1 M	4/525	(2010.01)	HO 1 M	4/525	
HO 1 M	4/505	(2010.01)	HO 1 M	4/505	
HO 1 M	4/1391	(2010.01)	HO 1 M	4/1391	
HO 1 M	4/131	(2010.01)	HO 1 M	4/131	

請求項の数 6 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2012-285787 (P2012-285787)	(73) 特許権者	590002817
(22) 出願日	平成24年12月27日(2012.12.27)		三星エスディアイ株式会社
(65) 公開番号	特開2013-143380 (P2013-143380A)		SAMSUNG SDI Co., LTD.
(43) 公開日	平成25年7月22日(2013.7.22)		大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路150-20
審査請求日	平成27年12月4日(2015.12.4)		150-20 Gongse-ro, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, 446-902 Republic of Korea
(31) 優先権主張番号	10-2012-0002019	(74) 代理人	100070024
(32) 優先日	平成24年1月6日(2012.1.6)		弁理士 松永 宣行
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100159042
前置審査			弁理士 辻 徹二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム電池用の正極素材、それから得られる正極、及び該正極を採用したリチウム電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質、水系バインダー、三酸化タングステン ( $WO_3$ ) 及び水を含むリチウム電池用の正極スラリー組成物であって、

前記三酸化タングステン ( $WO_3$ ) の平均粒径は、10 nm ないし 5  $\mu$ m であり、

前記正極活物質は、リチウムニッケルコバルトマンガン系酸化物、及びリチウムニッケルコバルトアルミニウム系酸化物からなる群から選択される少なくとも一つを含み、

前記三酸化タングステン ( $WO_3$ ) の含量は、正極活物質 100 重量部に対して、1 ないし 50 重量部であることを特徴とする、

リチウム電池用の正極スラリー組成物。

【請求項2】

前記三酸化タングステン ( $WO_3$ ) の含量は、正極活物質 100 重量部に対して、1 ないし 10 重量部であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム電池用の正極スラリー組成物。

【請求項3】

前記水系バインダーは、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ブチルゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸及びその塩、ポリビニルピロリドン、ポリエピクロロヒドリン、ポリホスファゼン

10

20

、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、ポリビニルピリジン、クロロスルホン化ポリエチレン、ラテックス、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、プロピレンと炭素数2ないし8のオレフィンとの重合体、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの共重合体、及びそれらの組み合わせから選択される少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項1又は2に記載のリチウム電池用の正極スラリー組成物。

【請求項4】

前記水系バインダーの含量は、正極活物質100重量部に対して0.1ないし10重量部であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウム電池用の正極スラリー組成物。

10

【請求項5】

前記正極素材は、導電剤をさらに含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のリチウム電池用の正極スラリー組成物。

【請求項6】

前記導電剤は、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、炭素ファイバ、炭素ナノチューブ、金属粉末、金属ファイバ及び伝導性高分子からなる群から選択される少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項5に記載のリチウム電池用の正極スラリー組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、リチウム電池用の正極素材、それから得られる正極、及び該正極を採用したリチウム電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池は、リチウムイオンの吸蔵及び放出が可能な活物質を含む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させた状態で、リチウムイオンが正極及び負極に/から吸蔵/放出される時の酸化及び還元反応により電気エネルギーを生産する。

【0003】

30

リチウム二次電池の正極活物質としては、例えば、リチウムコバルト酸化物( $\text{LiCoO}_2$ )、リチウムニッケル酸化物( $\text{LiNiO}_2$ )、またはリチウムニッケルコバルトマンガン酸化物( $\text{Li}[\text{NiCoMn}]\text{O}_2$ ,  $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]\text{O}_2$ )などのように、リチウムイオンのインターカレーションが可能な構造を有するリチウムと遷移金属とからなる酸化物を使用する。

【0004】

リチウム二次電池用の正極活物質と水系用バインダーとを使用して、正極板を製作する場合、正極活物質のうち、未反応のアルカリ金属イオン、または水に解離されたアルカリ金属イオンの影響により、pHを著しく上昇させて、強い塩基性を有する。

【0005】

40

かかる強い塩基性を有する水系用の正極活物質スラリーをアルミニウム電極基材上にコーティングする場合、高いpHによってアルミニウム電極基材が腐食されて、 $\text{H}_2$ ガスが発生し、極板にピンホールが多量に発生し、極板の内部抵抗を上昇させるといった問題点が発生する。

したがって、アルミニウム基材の腐食を防止できる新たな水系用の正極素材が要求される。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、強アルカリに対して腐食性を有する金属基材、例えば、アルミニウム

50

基材の腐食を防止できるリチウム電池用の正極素材を提供することである。

本発明の他の目的は、前記正極素材を含む正極を提供することである。

本発明のさらに他の目的は、前記正極を備えるリチウム電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

前記目的を達成するために、正極活物質、水系バインダー、及び三酸化タングステン ( $WO_3$ ) を含むリチウム電池用の正極素材が提供される。

一実施形態によれば、前記三酸化タングステン ( $WO_3$ ) の平均粒径は、10 nm ないし 5  $\mu m$  であってもよい。

一実施形態によれば、前記三酸化タングステン ( $WO_3$ ) の含量は、正極活物質 100 重量部に対して 0.001 ないし 50 重量部であってもよい。 10

一実施形態によれば、前記正極活物質は、リチウムコバルト系酸化物、リチウムニッケルコバルトマンガン系酸化物、及びリチウムニッケルコバルトアルミニウム系酸化物からなる群から選択される少なくとも一つを含んでもよい。

一実施形態によれば、前記水系バインダーは、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ブチルゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸及びその塩、ポリビニルピロリドン、ポリエピクロロヒドリン、ポリホスファゼン、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、ポリビニルピリジン、クロロスルホン化ポリエチレン、ラテックス、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、プロピレンと炭素数 2 ないし 8 のオレフィンとの重合体、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの共重合体、及びそれらの組み合わせから選択される少なくとも一つを含んでもよい。 20

一実施形態によれば、前記水系バインダーの含量は、正極活物質 100 重量部に対して 0.1 ないし 10 重量部であってもよい。

一実施形態によれば、前記正極素材は、選択的に導電剤をさらに含んでもよい。ここで、前記導電剤は、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、炭素ファイバ、炭素ナノチューブ、金属粉末、金属ファイバ及び伝導性高分子からなる群から選択される少なくとも一つを含んでもよい。 30

前記他の目的を達成するために、金属基材と、前記金属基材の少なくとも一面に配置される前記正極素材を含む正極層と、を備えるリチウム電池用の正極が提供される。

前記さらに他の目的を達成するために、前記正極と、負極活物質を含み、前記正極に対向して配置される負極と、前記正極と負極との間に配置される電解質と、を備えるリチウム電池が提供される。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、前記リチウム電池の正極素材は、アルミニウム基材の腐食を防止すると共に、高い電気伝導性を有する。前記正極素材を含む正極をリチウム電池に採用することで、極板の抵抗を減少させ、高いレート特性及び寿命特性を確保できる。 40

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】一実施形態によるリチウム電池の概略的な構造を示す概略図である。

【図2】実施例3で製造された正極板の表面に対する走査電子顕微鏡 (SEM) の写真を示す図面である。

【図3】比較例1で製造された正極板の表面に対する走査電子顕微鏡 (SEM) の写真を示す図面である。

【図4】実施例6ないし10及び比較例5のリチウム電池に対するインピーダンス測定結果を示す図面である。

【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 1 0 】

本発明の一実施形態によるリチウム電池用の正極素材は、正極活物質、水系バインダー及び三酸化タングステン ( $W O_3$ ) を含む。前記正極素材は、溶媒として水を使用する水系正極素材である。

## 【 0 0 1 1 】

一般的に、リチウム電池の正極構造において、集電体の役割を行うアルミニウム基材は、表面に  $A l_2 O_3$  の薄い酸化膜が存在し、該酸化膜は、中性の水溶液では、アルミニウム金属と水との反応を阻害するため、水素ガスが発生する下記反応式 1 の反応は起こらない。

[ 反応式 1 ]

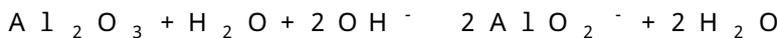


10

## 【 0 0 1 2 】

しかし、アルカリ性水溶液では、下記反応式 2 の反応によって、アルミナ酸化膜からアルミン酸イオンが溶液中に溶出され、これによって、アルミニウム基材の表面では、下記反応式 3 の反応が起こる。この時に発生した水素ガスにより、電極の表面にピンホールが発生する。

[ 反応式 2 ]



[ 反応式 3 ]

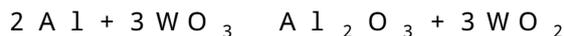


20

## 【 0 0 1 3 】

前記リチウム電池用の正極素材は、三酸化タングステン ( $W O_3$ ) を含み、これは強い酸化剤であるため、前記反応式 3 の反応が抑制され、下記反応式 4 のようにアルミナ酸化膜を形成させる反応を起こすことが見出された。

[ 反応式 4 ]



## 【 0 0 1 4 】

このように、三酸化タングステン ( $W O_3$ ) によりアルミニウムの腐食が防止されることで、極板にピンホールの形成を抑制でき、これによって、電極抵抗の上昇を抑制できる。また、三酸化タングステン ( $W O_3$ ) は、電気比抵抗が  $19.25 n m$  と低く、正極素材に高い電気伝導性を付与できるので、極板の抵抗を減少させるだけでなく、高いレート特性及び寿命特性を確保できる。

30

## 【 0 0 1 5 】

かかる三酸化タングستنは、粒子サイズが特に限定されるものではないが、平均粒径が  $5 \mu m$  以下の粒子粉末を使用することが、正極活物質の空隙の間に挿入されて、極板の全体の密度を向上させるという点で望ましい。また、三酸化タングستنの粒子サイズは、物理的な分散方法により高い分散性を具現できるように、 $10 n m$  以上であることが望ましい。前記三酸化タングستنは、具体的に、例えば、平均粒径が  $5 n m$  ないし  $1 \mu m$ 、より具体的には、 $10 n m$  ないし  $100 n m$  の粒子粉末を使用する。ここで、平均粒径とは、全体体積を  $100\%$  とした粒度の累積分布曲線において  $50$  体積% に該当する累積平均粒径  $D 50$  を意味する。平均粒径 ( $D 50$ ) は当業者にとって広く知られた方法で測定でき、例えば粒度分析器 (Particle size analyzer) で測定したり、TEM または SEM 写真から、またはレーザ回折法により測定することもできる。他の方法の例としては、動的光散乱法 (dynamic Light-scattering) を用いた装置を用いて測定した後、データ分析を施してそれぞれのサイズ範囲の粒子数をカウントし、これに基づき計算して  $D 50$  を得ることができる。

40

## 【 0 0 1 6 】

前記正極素材において、三酸化タングستنの含量は、特に限定されるものではないが、三酸化タングستنの含量が少なすぎれば、アルミニウム集電体の腐食を防止する効果を得ることが困難であり、含量が多すぎれば、極板で相対的に正極活物質の割合が減って

50

容量を減少させるので、かかる点を考慮して決定される。一実施形態によれば、三酸化タングステンの含量は、正極活物質100重量部に対して、0.001ないし50重量部である。例えば、三酸化タングステンの含量は、正極活物質100重量部に対して、0.001ないし30重量部、0.01ないし20重量部、0.1ないし10重量部、1ないし10重量部、1ないし5重量部、または1ないし3重量部である。

【0017】

前記正極素材は、正極活物質として、水系バインダー及び水系溶媒に脆弱ではなく、金属イオンが溶出されないものであれば、当該技術分野で利用可能なあらゆる正極活物質を使用する。例えば、リチウムコバルト系酸化物、リチウムニッケルコバルト系マンガン酸化物、リチウムニッケルコバルトアルミニウム系酸化物などの正極活物質を一つ以上含むが、必ずしもそれらに限定されるものではない。また、前記正極活物質の例は、必要に応じて一つ以上の異種元素でドーピングされてもよい。

10

【0018】

具体的に、例えば、 $Li_a A_{1-b} B_b D_2$  (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ である)； $Li_a E_{1-b} B_b O_{2-c} D_c$  (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ である)； $Li E_{2-b} B_b O_{4-c} D_c$  (前記式で、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ である)； $Li_a Ni_{1-b-c} Co_b B_c D$  (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < D < 2$ である)； $Li_a Ni_{1-b-c} Co_b B_c O_2 - F$  (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < F < 2$ である)； $Li_a Ni_{1-b-c} Co_b B_c O_2 - F_2$  (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < F_2 < 2$ である)； $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b B_c D$  (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < D < 2$ である)； $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b B_c O_2 - F$  (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < F < 2$ である)； $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b B_c O_2 - F_2$  (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ 、 $0 < F_2 < 2$ である)； $Li_a Ni_b E_c G_d O_2$  (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.9$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $0.001 < d < 0.1$ である)； $Li_a Ni_b Co_c Mn_d Ge O_2$  (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.9$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $0 < d < 0.5$ 、 $0.001 < e < 0.1$ である)； $Li_a Ni G_b O_2$  (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0.001 < b < 0.1$ である)； $Li_a Co G_b O_2$  (前記式で、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0.001 < b < 0.1$ である)； $QO_2$ ； $QS_2$ ； $LiQS_2$ ； $V_2O_5$ ； $LiV_2O_5$ ； $LiIO_2$ ； $LiNiVO_4$ ； $Li_{(3-f)} J_2 (PO_4)_3 (0 < f < 2)$ の化学式のうちいずれかが一つで表現される化合物を使用する。

20

30

【0019】

前記化学式において、Aは、Ni、Coまたはそれらの組み合わせであり、Bは、Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、希土類元素またはそれらの組み合わせであり、Dは、O、F、S、Pまたはそれらの組み合わせであり、Eは、Co、Mnまたはそれらの組み合わせであり、Fは、F、S、Pまたはそれらの組み合わせであり、Gは、Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、Vまたはそれらの組み合わせであり、Qは、Ti、Mo、Mnまたはそれらの組み合わせであり、Iは、Cr、V、Fe、Sc、Yまたはそれらの組み合わせであり、Jは、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cuまたはそれらの組み合わせである。

40

【0020】

前記正極活物質の平均粒径(D50)は、例えば1µmないし50µmでありうる。

【0021】

前記正極活物質は、表面にコーティング層を有するものを使用しても、前記化合物とコーティング層を有する化合物とを混合して使用してもよい。前記コーティング層は、コーティング元素の酸化物、コーティング元素の水酸化物、コーティング元素のオキシ水酸化

50

物、コーティング元素のオキシ炭酸塩、またはコーティング元素のヒドロキシ炭酸塩のコーティング元素化合物を含む。それらのコーティング層をなす化合物は、非晶質または結晶質である。前記コーティング層に含まれるコーティング元素としては、Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zrまたはそれらの混合物を使用する。コーティング層の形成工程は、前記化合物にかかる元素を使用して、正極活物質の物性に悪影響を与えない方法（例えば、気相反応、スプレーコーティング、浸漬法など）でコーティングできれば、いかなるコーティング法を使用してもよく、これについては、当業者によく理解される内容であるので、詳細な説明は省略する。

【0022】

例えば、 $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ),  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  ( $0 < x < 0.5$ ,  $0 < y < 0.5$ ),  $\text{LiFeO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiS}$ ,  $\text{MoS}$ などが使われる。

10

【0023】

前記正極素材は、水系であるので、水を溶媒として使用可能な水系バインダーを含む。水系バインダーは、N-メチルピロリドン(NMP)のような非水系バインダーと異なり、水分があってもよいので、ドライルームが不要であり、リサイクル処理工程が不要であるため、環境的に好ましく、量産設備を短縮させるという長所を有する。また、水系バインダーは、電極素材の比表面積に大きく影響を受けない結着メカニズムを有しているため、比表面積の大きい色々な素材に適用され、電解液との反応性が低く、安定性(発熱)の側面でも有利である。

20

【0024】

かかる水系バインダーとしては、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ブチルゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸及びその塩、ポリビニルピロリドン、ポリエピクロロヒドリン、ポリホスファゼン、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、ポリビニルピリジン、クロロスルホン化ポリエチレン、ラテックス、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、プロピレンと炭素数2ないし8のオレフィンとの重合体、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの共重合体、またはそれらの組み合わせを含むが、必ずしもそれらに限定されず、当該技術分野で水系バインダーとして使われるものであれば、いずれも使用可能である。

30

【0025】

前記水系バインダーは、分散した正極活物質の粒子間の結着力、及び正極活物質の粒子と集電体との結着力を付与するように、適切な含量範囲で使われ、特に限定されるものではない。例えば、正極活物質100重量部に対して、0.1ないし10重量部の範囲で使われる。具体的には、正極活物質100重量部に対して、0.5ないし5重量部、より具体的には、1ないし3重量部の範囲である。

【0026】

前記正極素材は、導電剤をさらに含んでもよい。前記導電剤は、前記正極素材の導電性を向上させる役割を行う。前記導電剤としては、例えば、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、炭素ファイバ、炭素ナノチューブ、金属粉末、金属ファイバ及び伝導性高分子からなる群から選択される少なくとも一つを使用でき、それらの導電剤を単独または二つ以上混合して使用することが可能である。しかし、必ずしもそれらに限定されず、当該技術分野で導電剤として使われるものであれば、いずれも使用可能である。

40

【0027】

かかる正極素材は、アルミニウム基材のような集電体の腐食を抑制させるだけでなく、高い電気伝導性を付与できるので、極板の抵抗を減少させ、高いレート特性及び寿命特性を確保できる。

50

## 【 0 0 2 8 】

他の具現例によるリチウム電池用の正極は、金属基材と、前記金属基材の少なくとも一面に配置される前記正極素材を含む正極層と、を備える。

## 【 0 0 2 9 】

前記正極において、金属基材は、集電体の役割を行うものであって、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、特に制限されない。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、焼成炭素、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使われる。前記金属基材は、強アルカリにより腐食される性質を有し、かかる金属基材の例としては、アルミニウム基材が挙げられる。この場合、前記正極素材を適用することで、効果的にアルミニウム基材の腐食を防止できる。前記金属基材の厚さは、3ないし500  $\mu\text{m}$  範囲であるが、特に限定されるものではない。

10

## 【 0 0 3 0 】

前記正極は、例えば、前記正極素材を含むスラリー組成物を一定の形状に成形するか、または前記スラリー組成物をアルミ箔などの金属基材に塗布することによって製造される。

## 【 0 0 3 1 】

具体的に、前述した正極素材を含むスラリー組成物を金属基材上に直接コーティング及び乾燥させて、正極層を形成する。または、前記スラリー組成物を別途の支持体上にキャストした後、前記支持体から剥離して得たフィルムを金属基材上にラミネーションして、正極層を製造する。前記正極は、前記で列挙した形態に限定されるものではなく、前記形態以外の形態であってもよい。

20

## 【 0 0 3 2 】

さらに他の具現例によるリチウム電池は、前記正極を備える。例えば、前記リチウム電池は、前述した正極素材を含む正極と、負極活物質を含み、前記正極に対向して配置される負極と、前記正極と負極との間に配置される電解質と、を備える。前記リチウム電池は、例えば、次のように製造される。

## 【 0 0 3 3 】

まず、前記正極の製造過程によって、正極が製造される。

前記負極は、負極活物質、バインダー及び選択的に導電剤を溶媒中に混合して、負極スラリー組成物を製造した後、それを一定の形状に成形するか、または銅箔などの金属集電体上に直接コーティング及び乾燥させて、負極板が製造される。または、前記負極スラリー組成物が別途の支持体上にキャストされた後、前記支持体から剥離されたフィルムが金属集電体上にラミネーションされて、負極板が製造される。前記負極スラリー組成物は、選択的に結着剤をさらに含んでもよい。

30

## 【 0 0 3 4 】

前記負極活物質は、リチウムの吸蔵/放出が可能な化合物であって、当該技術分野で負極活物質として使われるものであれば、いずれも使用可能である。例えば、リチウム金属、リチウム合金、リチウムと合金が可能な金属または前記金属の酸化物、遷移金属酸化物、炭素材、グラファイト、またはそれらの混合物などが使われる。

40

## 【 0 0 3 5 】

例えば、前記遷移金属酸化物は、バナジウム酸化物、リチウムバナジウム酸化物などである。

## 【 0 0 3 6 】

例えば、前記リチウムと合金が可能な金属、または前記金属の酸化物は、 $\text{Si}$ 、 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x \leq 2$ )、 $\text{Si}-\text{Y}$ 合金（前記Yは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、遷移金属、希土類元素またはそれらの組み合わせ元素であり、 $\text{Si}$ ではない）、 $\text{Sn}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Sn}-\text{Y}$ （前記Yは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、遷移金属、希土類元素またはそれらの組み合わせ元素であり、 $\text{Sn}$ ではない）などが挙げられ、それらのうち少なくとも一つと $\text{SiO}_2$ とを混合して使用

50

してもよい。前記元素Y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またはそれらの組み合わせである。

【0037】

例えば、炭素材及び/またはグラファイトは、結晶質炭素、非晶質炭素またはそれらの混合物である。前記結晶質炭素の例としては、無定形、板状、鱗片状、球形または繊維状の天然黒鉛または人造黒鉛のような黒鉛が挙げられ、前記非晶質炭素の例としては、ソフトカーボン（低温焼成炭素）またはハードカーボン、メゾ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。

10

【0038】

負極スラリー組成物において、導電剤、バインダー及び溶媒は、前記正極スラリー組成物の場合と同じものを使用しても、異なるものを使用してもよい。前記溶媒は、水または有機溶媒である。前記バインダーは、水系または非水系のバインダーである。

【0039】

例えば、負極スラリー用のバインダーとしては、スチレン・ブタジエンゴム、アクリレートスチレン・ブタジエンゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴム、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレンゴム、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ブチルゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸及びその塩、ポリビニルピロリドン、ポリエピクロロヒドリン、ポリホスファゼン、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、ポリビニルピリジン、クロロスルホン化ポリエチレン、ラテックス、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、プロピレンと炭素数2ないし8のオレフィンとの重合体、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの共重合体、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ポリメチルメタクリレート、またはそれらの組み合わせなどが使われる。しかし、必ずしもそれらに限定されず、当該技術分野でバインダーとして使われるものであれば、いずれも使用可能である。

20

30

【0040】

例えば、前記溶媒としては、N-メチルピロリドン、アセトンまたは水などが使われるが、それらに限定されず、当該技術分野で使われるものであれば、いずれも使用可能である。

【0041】

前記負極活物質、導電剤、バインダー及び溶媒の含量は、リチウム電池で通常的に使われるレベルである。リチウム電池の用途及び構成によって、前記導電剤、バインダー及び溶媒のうち一つ以上が省略されてもよい。

【0042】

前記正極と負極とは、セパレータにより分離され、前記セパレータは、リチウム電池で通常的に使われるものであれば、いずれも使用可能である。電解質のイオン移動に対して低抵抗であり、かつ電解液の含浸能に優れたものが使われる。例えば、ガラス繊維、ポリエステル、テフロン（登録商標）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、またはそれらの組み合わせのうち選択されたものであって、不織布または織布の形態であってもよい。例えば、リチウムイオン電池には、ポリエチレン及びポリプロピレンのような巻取可能なセパレータが使われ、リチウムイオンポリマー電池には、有機電解液の含浸能に優れたセパレータが使われる。例えば、前記セパレータは、下記方法によって製造される。前記セパレータは、気孔の直径が0.01~10µmであり、厚さは、一般的に5~300µmであるものを使用する。

40

【0043】

50

高分子樹脂、充填剤及び溶媒を混合して、セパレータ組成物を用意する。前記セパレータ組成物が電極の上部に直接コーティング及び乾燥されて、セパレータが形成される。または、前記セパレータ組成物が支持体上にキャスト及び乾燥された後、前記支持体から剥離させたセパレータフィルムが電極の上部にラミネーションされて、セパレータが形成される。

## 【0044】

前記セパレータの製造に使われる高分子樹脂は、特に限定されず、電極板の結合材に使われる物質がいずれも使われる。例えば、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン copolymer、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、またはそれらの混合物などが使われる。

10

## 【0045】

正極と負極との間に配置される電解質は、リチウム塩含有非水系電解質である。前記非水系電解質は、非水電解液、固体電解質、または無機固体電解質などが使われる。

## 【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、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ブチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、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-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、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、ジオキサラン誘導体、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、炭酸プロピレン誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エーテル、ピロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの非陽子性の有機溶媒が使われる。

20

## 【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、ポリエステルスルファイド、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使われる。

## 【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、硫酸塩などが使われる。

30

前記リチウム塩は、リチウム電池で通常的に使われるものであれば、いずれも使用可能であり、前記非水系電解質に溶解されやすい物質として、例えば、 $LiCl$ ,  $LiBr$ ,  $LiI$ ,  $LiClO_4$ ,  $LiBF_4$ ,  $LiB_{10}Cl_{10}$ ,  $LiPF_6$ ,  $LiCF_3SO_3$ ,  $LiCF_3CO_2$ ,  $LiAsF_6$ ,  $LiSbF_6$ ,  $LiAlCl_4$ ,  $CH_3SO_3Li$ ,  $CF_3SO_3Li$ ,  $(CF_3SO_2)_2NLi$ , リチウムクロロボレート、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、イミドなどの物質を一つ以上使用できる。

40

## 【0049】

リチウム電池は、使用するセパレータと電解質との種類によって、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され、形態によって、円筒形、角形、コイン型、ポーチ型などに分類され、サイズによって、バルク型及び薄膜型に分類される。また、リチウム一次電池及びリチウム二次電池がいずれも可能である。

## 【0050】

それらの電池の製造方法は、当該分野に広く知られているので、詳細な説明は省略する。

## 【0051】

図1は、本発明の一具現例によるリチウム電池の代表的な構造を概略的に示すものであ

50

る。

図1を参照して、前記リチウム電池30は、正極23、負極22及び前記正極23と負極22との間に配置されたセパレータ24を備える。前述した正極23、負極22及びセパレータ24がワインディングされるか、または折り畳まれて電池容器25に収容される。次いで、前記電池容器25に電解質が注入され、封入部材26により密封されて、リチウム電池30が完成される。前記電池容器25は、円筒形、角形、薄膜型などである。前記リチウム電池は、リチウムイオン電池である。

#### 【0052】

前記リチウム電池は、既存の携帯電話、ポータブルコンピュータなどの用途以外に、電気自動車のような高容量、高出力及び高温駆動が要求される用途にも適しており、既存の内燃機関、燃料電池、スーパーキャパシタなどと結合して、ハイブリッド車両などにも使われる。また、前記リチウム電池は、高出力、高電圧及び高温駆動が要求されるその他のあらゆる用途に使われる。

10

#### 【0053】

以下の実施例及び比較例を通じて、例示的な具現例をさらに詳細に説明する。ただし、実施例は、技術的思想を例示するためのものであって、これによって本発明の範囲が限定されるものではない。

#### 【実施例1】

#### 【0054】

$\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  粉末480g、アセチレンブラック10g、カルボキシメチルセルロース5g、平均粒径90nmの $\text{WO}_3$  ナノ粉末0.48g、及び水90gを混合器に投入して混合して、混合物を得た。前記混合物に、水210g及びアクリル系共重合エマルジョン（日本ゼオン社製、AX-4069）12.5gを投入して混合して、正極スラリー組成物を製造した。

20

前記正極スラリー組成物を、厚さ15 $\mu\text{m}$ のアルミニウム基板上に、バーコータを使用して110 $\mu\text{m}$ 厚にコーティングし、110のオーブンで10分間乾燥させて、正極を製造した。

#### 【実施例2】

#### 【0055】

$\text{WO}_3$  2.4gを使用した点を除いては、実施例1と同じ方法により、正極スラリー組成物及び正極を製造した。

30

#### 【実施例3】

#### 【0056】

$\text{WO}_3$  4.8gを使用した点を除いては、実施例1と同じ方法により、正極スラリー組成物及び正極を製造した。

#### 【実施例4】

#### 【0057】

$\text{WO}_3$  14.4gを使用した点を除いては、実施例1と同じ方法により、正極スラリー組成物及び正極を製造した。

#### 【実施例5】

#### 【0058】

$\text{WO}_3$  48gを使用した点を除いては、実施例1と同じ方法により、正極スラリー組成物及び正極を製造した。

40

#### 【0059】

#### 比較例1

$\text{WO}_3$ を添加しない点を除いては、実施例1と同じ方法により、正極スラリー組成物及び正極を製造した。

#### 【0060】

#### 比較例2

$\text{WO}_3$ の代わりに、 $\text{MoO}_3$  4.8gを使用した点を除いては、実施例1と同じ方法

50

により、正極スラリー組成物及び正極を製造した。

【0061】

比較例3

WO<sub>3</sub>の代わりに、MoO<sub>3</sub> 24gを使用した点を除いては、実施例1と同じ方法により、正極スラリー組成物及び正極を製造した。

【0062】

比較例4

WO<sub>3</sub>の代わりに、MoO<sub>3</sub> 48gを使用した点を除いては、実施例1と同じ方法により、正極スラリー組成物及び正極を製造した。

(リチウム電池ハーフセルの製造)

10

【実施例6】

【0063】

実施例1で製造された正極板を使用して、直径20mmのコインセル(CR2032 type)を製造した。

セルの製造時、対極としてリチウム金属を使用し、PTFE隔離膜(セパレータ)を用い、電解質としては、炭酸エチレン(EC):炭酸ジエチル(DEC)(3:7の体積比)の混合溶媒に1.3M LiPF<sub>6</sub>が溶解されたものを使用して、CR2032規格のコインセルを製造した。

【0064】

実施例7ないし10

20

実施例2ないし5で製造された正極板をそれぞれ使用した点を除いては、実施例6と同じ方法によりコインセルを製造した。

【0065】

比較例5ないし8

比較例1ないし4で製造された正極板をそれぞれ使用した点を除いては、実施例6と同じ方法によりコインセルを製造した。

【0066】

評価1:正極板の表面の外観評価

前記実施例3及び比較例1で製造された正極板の表面について、走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)写真を撮影して、図2及び図3にそれぞれ示した。

30

図2に示すように、実施例3の正極板は、表面に気孔や割れ目が発生しなかったが、図3に示すように、比較例1の正極板は、表面に気孔及び割れ目が発生した。

これに基づき、WO<sub>3</sub>の添加により、アルミニウムの腐食が抑制されたものと判断された。

【0067】

評価例2:比抵抗の測定

比抵抗の測定のために、実施例1ないし5及び比較例1ないし4で製造された正極板を厚さ方向に、比抵抗測定器(CIS社製)を使用して測定した。測定結果を下記表1に示した。

前記正極板それぞれは、集電体の厚さ15μm及び正極活物質層の厚さ60ないし180μmであって、正極板の全厚75ないし195μm及び面積3.14cm<sup>2</sup>であり、半径が1cmである円形サンプルを使用した。

40

【表 1】

	比抵抗 [ $\Omega \cdot m$ ]
実施例1	46.4
実施例2	40.8
実施例3	19.6
実施例4	24.3
実施例5	37.1
比較例1	62.7
比較例2	48.1
比較例3	27.9
比較例4	34.4

10

## 【0068】

前記表 1 に示すように、 $WO_3$  を一定量以上入れた実施例では、比抵抗が減少する結果を確認できた。すなわち、 $WO_3$  を添加した正極板は、 $WO_3$  を添加しない比較例 1 の正極板に比べて、比抵抗が顕著に低かった。

また、 $MoO_3$  を使用した比較例 2 ないし 4 の場合は、実施例 3 と比較例 3 を比べて分かるように、 $WO_3$  に比べてより多い量 (5 倍) を入れて初めて腐食を防止でき、抵抗も  $WO_3$  に比べて増加した結果を示した。

20

## 【0069】

評価 3：インピーダンス測定

実施例 6 ないし 10 及び比較例 5 のコインセルについて、インピーダンス分析器 (Material Mates 7260) を使用して、2 - プローブ法により前記リチウム電池のインピーダンスを測定した。周波数範囲は、100 kHz ないし 10 mHz、 $V_a$  (sinus amplitude) は、10 mV、 $P_w$  (period before the measurement at each frequency) は、0.1 であった。測定結果を、図 4 に示した。

図 4 のグラフに示すように、実施例 6 ないし 10 のリチウム電池は、比較例 5 に比べて減少したインピーダンスを示した。特に、実施例 8 及び 9 のリチウム電池は、比較例 5 に比べてインピーダンスが著しく減少した。

30

## 【0070】

評価 4：充放電特性の評価

前記実施例 6 ないし 10 及び比較例 5 ないし 8 で製造された前記コインセルを、25 でリチウム金属に対して 3.0 ないし 4.2 V の電圧範囲で、4.4 mA/g (1.0 C rate) の定電流で 100 回充放電させた。前記常温充放電の測定結果を下記表 2 に示した。容量維持率は、下記数式 1 で表示される。

## [数式 1]

容量維持率 [%] = [100 回目サイクルでの放電容量 / 1 回目サイクルでの放電容量] × 100

【表 2】

	容量維持率[%]
実施例6	81.4
実施例7	85.6
実施例8	94.3
実施例9	90.9
実施例10	87.0
比較例5	78.9
比較例6	80.7
比較例7	85.4
比較例8	78.1

10

## 【0071】

前記表 2 に示すように、実施例 6 ないし 10 のリチウム電池は、比較例 5 ないし 8 のリチウム電池に比べて向上したサイクル特性（容量維持率）を表した。

以上、図面及び実施形態を参照して本発明による望ましい具現例が説明されたが、これは、例示的なものに過ぎず、当業者ならば、これから多様な変形及び均等な他の具現例が可能であるという点を理解できるであろう。したがって、本発明の保護範囲は、特許請求の範囲により決まらねばならない。

20

## 【産業上の利用可能性】

## 【0072】

本発明は、例えば、リチウム電池関連の技術分野に適用可能である。

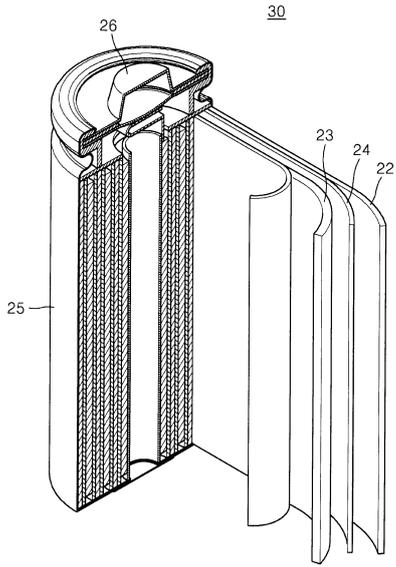
## 【符号の説明】

## 【0073】

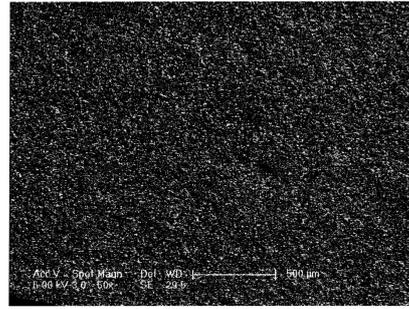
- 2 2 負極
- 2 3 正極
- 2 4 セパレータ
- 2 5 電池容器
- 2 6 封入部材
- 3 0 リチウム電池

30

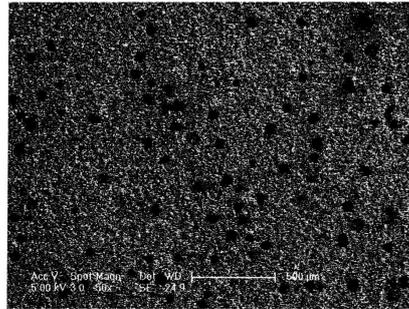
【 図 1 】



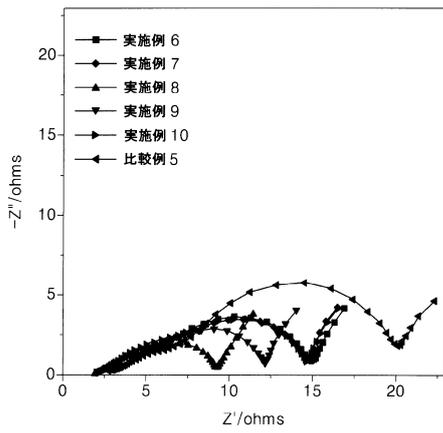
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



## フロントページの続き

- (72)発明者 韓 承 勳  
大韓民国京畿道龍仁市器興區貢税洞428-5 三星エスディアイ株式会社内
- (72)発明者 車 準 圭  
大韓民国京畿道龍仁市器興區貢税洞428-5 三星エスディアイ株式会社内
- (72)発明者 鄭 惠 先  
大韓民国京畿道龍仁市器興區貢税洞428-5 三星エスディアイ株式会社内
- (72)発明者 金 基 俊  
大韓民国京畿道龍仁市器興區貢税洞428-5 三星エスディアイ株式会社内

審査官 光本 美奈子

- (56)参考文献 国際公開第2012/111116(WO, A1)  
国際公開第2011/078263(WO, A1)  
特開2001-093582(JP, A)  
米国特許出願公開第2011/0315918(US, A1)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/131 - 4/137

H01M 4/36 - 4/62

H01M 4/66

H01M 10/052

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)