

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2025-91402
(P2025-91402A)

(43)公開日 令和7年6月18日(2025.6.18)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
H O 1 M	4/13 (2010.01)	H O 1 M	4/13	Z	5 H 0 2 9
H O 1 M	4/38 (2006.01)	H O 1 M	4/38		5 H 0 5 0
H O 1 M	4/40 (2006.01)	H O 1 M	4/40		
H O 1 M	4/587(2010.01)	H O 1 M	4/587		
H O 1 M	10/0566(2010.01)	H O 1 M	10/0566		
		審査請求 有	請求項の数 16	O L (全19頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願2024-213417(P2024-213417)	(71)出願人 590002817
(22)出願日 令和6年12月6日(2024.12.6)	三星エスディアイ株式会社
(31)優先権主張番号 10-2023-0175693	S A M S U N G S D I C o . , L T
(32)優先日 令和5年12月6日(2023.12.6)	D .
(33)優先権主張国・地域又は機関 韓国(KR)	大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路15
	0-20
	150-20 Gongse-ro, G
	iheung-gu, Yongin-s
	i, Gyeonggi-do, 446
	-902 Republic of Ko
	rea
(特許庁注：以下のものは登録商標)	
1. テフロン	(71)出願人 515351884
	ユニスト (ウルサン ナショナル インス
	ティテュート オブ サイエンス アンド
	テクノロジー)
	最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用電極およびこれを含むリチウム二次電池

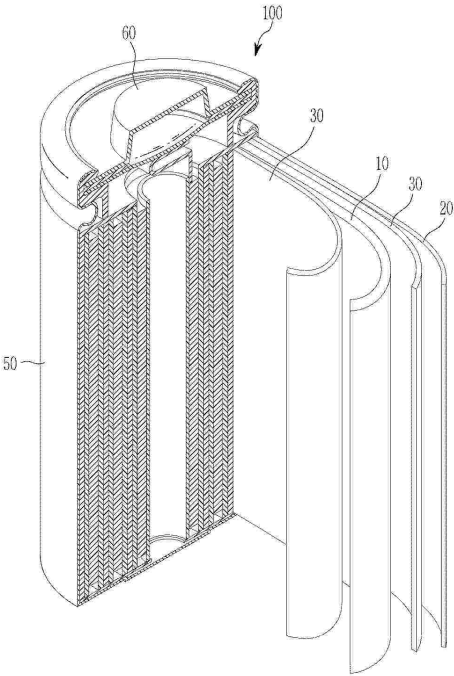
(57)【要約】

【課題】急速充電時に負極に析出するリチウムの可逆性を確保して、電池の急速充電寿命特性を改善し、固体—電解質—インターフェース（S E I）の改質により電池の寿命安定性を改善するリチウム二次電池用電極およびこれを含むリチウム二次電池の提供。

【解決手段】集電体と、前記集電体上に位置する電極活物質層と、機能層とを含み、前記機能層は、リチウム含有ポリオキサゾリンを含むリチウム二次電池用電極、そしてこれを含むリチウム二次電池に関する。

【選択図】図1

FIG. 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

集電体と、
前記集電体上に位置する電極活物質層と、
機能層とを含み、
前記機能層は、リチウム含有ポリオキサゾリンを含むリチウム二次電池用電極。

【請求項 2】

前記機能層は、電極活物質層上に位置するか、および／または集電体と電極活物質層との間に位置する、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 3】

前記機能層の厚さは、5 nm～900 nmである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 4】

前記機能層は、電気紡糸でコーティングされたものである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 5】

前記リチウム含有ポリオキサゾリンは、リチウム塩で重合を開始して得られたポリオキサゾリンである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 6】

前記リチウム塩は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 LiPO_2F_2 、 LiCl 、 LiI 、 LiFSI 、 LiTFSI 、 LiOTf 、 LiBOB 、 LiDFOB 、またはこれらの組み合わせを含む、請求項 5 に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 7】

前記リチウム含有ポリオキサゾリンは、リチウム含有ポリ（2-アルキル-2-オキサゾリン）、リチウム含有ポリ（2-アリール-2-オキサゾリン）、またはこれらの組み合わせを含み、

前記アルキルは、置換もしくは非置換の炭素数 1～10 のアルキルであり、前記アリールは、置換もしくは非置換の炭素数 6～20 のアリールである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 8】

前記リチウム含有ポリオキサゾリンは、リチウム含有ポリ（2-メチル-2-オキサゾリン）、リチウム含有ポリ（2-エチル-2-オキサゾリン）、リチウム含有ポリ（2-プロピル-2-オキサゾリン）、リチウム含有ポリ（2-イソプロピル-2-オキサゾリン）、リチウム含有ポリ（2-シクロプロピル-2-オキサゾリン）、またはこれらの組み合わせである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 9】

前記リチウム含有ポリオキサゾリンの重量平均分子量 (M_w) は、500 g/mol～500,000 g/mol である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 10】

前記リチウム含有ポリオキサゾリンの多分散度 (PDI ; M_w/M_n) は、1～4 である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 11】

前記電極は、負極であり、

前記電極活物質層は、負極活物質層であるか、負極コーティング層である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 12】

前記電極活物質層は、負極活物質層であり、前記負極活物質層は、リチウム金属、リチウム合金、炭素系負極活物質、シリコン系負極活物質、またはこれらの組み合わせを含む、請求項 11 に記載のリチウム二次電池用電極。

10

20

30

40

50

【請求項 1 3】

前記電極活物質層は、負極コーティング層であり、

前記負極コーティング層は、親リチウム性金属、炭素材、またはこれらの組み合わせを含み、

前記集電体と前記負極コーティング層との間に、充電によってリチウム金属層が形成されたものである、請求項 1 1 に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 1 4】

請求項 1 ～ 1 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極と電解質とを含むリチウム二次電池。

【請求項 1 5】

正極をさらに含み、

前記請求項 1 ～ 1 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極は負極である、請求項 1 4 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 1 6】

前記請求項 1 ～ 1 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極は負極であり、

正極と、

前記正極と前記リチウム二次電池用電極との間に位置する分離膜と、

電解液とをさらに含む、請求項 1 4 に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

リチウム二次電池用電極およびリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

世界的に電気車の急速な成長と気候変化による効率的な新再生エネルギーの使用、広範囲なモノのインターネット（IoT）の活用などでリチウム二次電池の需要が急激に増加している。高いエネルギー密度を有しながらも急速充電を可能にする技術に対する要求も急速に上昇し、該当する様々な研究が活発に進められている。このような多様な試みのうち、電極を構成する活物質をより厚く集電体上に載せる厚膜電極を作って単位体積あたりのエネルギー貯蔵量を高める研究は、比較的簡単なアプローチ法といえる。このような厚膜電極をどのように作製するかとともに、厚膜電極になった時、イオンおよび電子伝達の厚さ方向への移動がより難しくなる問題を共に解決すべき問題が残っている。特に、リチウムイオンの速い移動が要求される急速充電状況では、電流の集中と過電位による負極のリチウム析出問題が必然的に発生するので、これに対する解法が必要な状況である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 3】

急速充電時に負極に析出するリチウムの可逆性を確保して、電池の急速充電寿命特性を改善し、固体－電解質－インターフェース（SEI）の改質により電池の寿命安定性を改善する。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 4】

一実施形態では、集電体と、前記集電体上に位置する電極活物質層と、機能層とを含み、前記機能層は、リチウム含有ポリオキサゾリンを含むリチウム二次電池用電極を提供する。

【0 0 0 5】

他の実施形態では、前述した電極と電解質とを含むリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0 0 0 6】

一実施形態によれば、急速充電時に電極に析出するリチウムの可逆性が改善されて、急

10

20

30

40

50

速充電条件でのリチウム二次電池の寿命特性を向上させることができ、SEI被膜の改質によりリチウム二次電池の寿命安定性を改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】一実施形態によるリチウム二次電池を概略的に示す断面図である。

【図2】一実施形態によるリチウム二次電池を概略的に示す断面図である。

【図3】一実施形態によるリチウム二次電池を概略的に示す断面図である。

【図4】一実施形態によるリチウム二次電池を概略的に示す断面図である。

【図5】実施例1で製造した機能性高分子(Li-POX)およびPOXの赤外線分光分析(Infrared spectroscopy; IR)グラフである。

10

【図6】実施例1で製造した機能性高分子(Li-POX)およびPOXの赤外線分光分析(Infrared spectroscopy; IR)グラフである。

【図7】実施例1と比較例1のリチウム二次電池に対するToF-SIMS Depth分析結果であって、化成前後のSEI被膜の成分変化を示すグラフである。

【図8】実施例1と比較例1の急速充電条件での寿命特性を示したもので、サイクル数に応じた放電比容量を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下、具体的な実施形態について、この技術分野における通常の知識を有する者が容易に実施できるように詳しく説明する。しかし、本発明は種々の異なる形態で実現可能であり、ここで説明する実施形態に限定されない。

20

【0009】

ここで使用される用語は単に例示的な実施形態を説明するために使用されたものであり、本発明を限定しようとする意図ではない。単数の表現は文脈上明らかに異なって意味しない限り、複数の表現を含む。

【0010】

ここで、「これらの組み合わせ」とは、構成物の混合物、積層物、複合体、共重合体、合金、ブレンド、反応生成物などを意味する。

【0011】

ここで、「含む」、「備える」または「有する」などの用語は、実施された特徴、数字、段階、構成要素、またはこれらを組み合わせたものが存在することを指定しようとするものであって、1つまたはそれ以上の他の特徴や、数字、段階、構成要素、またはこれらを組み合わせたものの存在または付加の可能性を予め排除しないことが理解されなければならない。

30

【0012】

図面において様々な層および領域を明確に表現するために厚さを拡大して示し、明細書全体にわたって類似の部分については同一の図面符号を付した。層、膜、領域、板などの部分が他の部分の「上」にあるとする時、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。逆に、ある部分が他の部分の「直上」にあるとする時には、中間に他の部分がないことを意味する。

40

【0013】

また、ここで、「層」は、平面図で観察した時、全体面に形成されている形状だけでなく、一部の面に形成されている形状も含む。

【0014】

平均粒径は、当業者に幅広く公知の方法で測定可能であり、例えば、粒度分析器で測定するか、または透過電子顕微鏡イメージまたは走査電子顕微鏡イメージで測定してもよい。他の方法としては、動的光散乱法を利用して測定し、データ分析を実施して、それぞれの粒子サイズ範囲に対して粒子数をカウントした後、これから計算して平均粒径値を得ることができる。他に定義がない限り、平均粒径は、粒度分布において累積体積が50体積%の粒子径(D₅₀)を意味することができる。また、他に定義がない限り、平均粒径は

50

、走査電子顕微鏡イメージにおいてランダムに20個余りの粒子の大きさ（直径または長軸の長さ）を測定して粒度分布を得て、前記粒度分布において累積体積が50体積%の粒子径（ D_{50} ）を平均粒径として取ったものである。

【0015】

ここで、「または」は排他的な（exclusive）意味で解釈されず、例えば、「AまたはB」は、A、B、A+Bなどを含むと解釈される。

【0016】

「金属」は、一般金属と遷移金属および半金属（メタロイド）を含む概念で解釈される。

【0017】

10

リチウム二次電池用電極

一実施形態では、集電体と、集電体上に位置する電極活物質層と、機能層とを含み、機能層は、リチウム含有ポリオキサゾリンを含むリチウム二次電池用電極を提供する。

【0018】

機能層は、電極活物質層上に位置するか、および／または集電体と電極活物質層との間に位置することができる。一例として、電極は、集電体と、集電体上に位置する電極活物質層と、電極活物質層上に位置する機能層とを含むことができる。機能層は、機能性高分子を含有する一種のコーティング層といえる。電極内に機能層を導入することによって物理的な強度を向上させ、これによってリチウム析出の形状を樹枝状でない均一なフィルム状に誘導することができ、電着されたリチウム金属に対する脱着されたリチウム金属の比率である、析出されたリチウムの可逆性を改善することができる。さらに、機能層の機能性高分子は、リチウム塩および／または陰イオンのキャプター（captor）として作用でき、これによって電池の化成過程で生成されるSEIの成分に影響を与えることがあり、例えば、LiF-rich SEIを誘導可能であり、これによって電池の寿命安定性を改善することができる。

20

【0019】

機能層の厚さは特に制限されないが、一実施形態では、数マイクロメートル、または数から数百ナノメートル水準に薄く、これによって電池全体の厚さと体積を増加させることなく析出されたリチウムの可逆性を増大させることができる。前記機能層の厚さは、例えば、5nm～900nmであってもよく、5nm～700nm、10nm～500nm、または20nm～300nmであってもよい。機能層の厚さは、電極の断面のSEM画像を介して測定することができる。

30

【0020】

機能層は、電極内に多様な方法で導入可能であり、例えば、一般的なコーティング方法で導入することができ、一例として、電気紡糸方法でコーティングされる。電気紡糸方法で機能層をコーティングする場合、非常に薄くて強固な機能層を導入することができる。

【0021】

リチウム含有ポリオキサゾリンは、一般的なポリオキサゾリンとは異なり、リチウムイオンを含有していることを特徴とする。ポリオキサゾリンとリチウムとは化学的に結合していたり、物理的に結着していてもよいし、例えば、ポリオキサゾリン内の酸素グループや窒素グループとリチウム陽イオンとが結合していてもよい。リチウムを含有しない一般のポリオキサゾリンは、リチウムイオン伝達機能がなく、これを極板内に機能層として導入する場合、むしろ抵抗として作用しうる。これに対し、一実施形態によるリチウム含有ポリオキサゾリンは、リチウムイオン伝達性能に優れてこれを機能層として導入する場合、急速充電時に析出したリチウムの可逆性を高めるだけでなく、リチウムイオン伝導度を向上させて電池の性能を向上させることができ、また、SEIの成分をLiF-rich（LiF-rich）SEIに調節して電池の性能をさらに改善することができる。

40

【0022】

リチウム含有ポリオキサゾリンは、例えば、リチウム塩で重合を開始して得られたポリオキサゾリンであってもよい。例えば、リチウム含有ポリオキサゾリンは、単量体溶液に

50

リチウム塩を溶かした後、約 30℃～100℃で 24 時間～72 時間処理して重合されたものであってもよい。

【0023】

ここで、リチウム塩は、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 LiPO_2F_2 、 LiCl 、 LiI 、 LiFSI 、 LiTFSI 、 LiOTf 、 LiBOB 、 LiDFOB 、またはこれらの組み合わせを含むことができる。また、単量体溶液に添加するリチウム塩の濃度は、1M～5M、または 3M～4M であってもよい。

【0024】

リチウム含有ポリオキサゾリンは、具体的には、リチウム含有ポリ(2-アルキル-2-オキサゾリン)、リチウム含有ポリ(2-アリール-2-オキサゾリン)、またはこれらの組み合わせを含むことができる。ここで、アルキルは、置換もしくは非置換の炭素数 1～10 のアルキルであるか、置換もしくは非置換の炭素数 1～5 のアルキルであってもよい。アリールは、置換もしくは非置換の炭素数 6～20 のアリールであるか、置換もしくは非置換の炭素数 6～12 のアリールであってもよい。

10

【0025】

一例として、リチウム含有ポリオキサゾリンは、リチウム含有ポリ(2-メチル-2-オキサゾリン)、リチウム含有ポリ(2-エチル-2-オキサゾリン)、リチウム含有ポリ(2-プロピル-2-オキサゾリン)、リチウム含有ポリ(2-イソプロピル-2-オキサゾリン)、リチウム含有ポリ(2-シクロプロピル-2-オキサゾリン)、またはこれらの組み合わせであってもよい。

20

【0026】

リチウム含有ポリオキサゾリンの重量平均分子量(M_w)は、500g/mol～5000,000g/mol であってもよいし、具体的には 10,000g/mol～70,000g/mol であってもよい。また、リチウム含有ポリオキサゾリンの多分散度(PDI; M_w/M_n)は、例えば、1～4 であってもよいし、具体的には 1.2～1.8 であるか、3～4 であってもよい。

【0027】

一実施形態によるリチウム二次電池用電極は、正極または負極であり、一例として、負極であってもよい。負極内に機能層を導入することによって、急速充電時に析出するリチウムの可逆性を改善し、これによって急速充電条件での寿命特性を画期的に向上させることができる。

30

【0028】

電極が負極の場合、集電体は、負極集電体であり、電極活物質層は、負極活物質層としてもよいし、または他の例として、電極活物質層は、析出型負極に使用される負極コーティング層であってもよい。

【0029】

負極集電体

負極集電体は、例えば、インジウム(In)、銅(Cu)、マグネシウム(Mg)、ステンレス鋼、チタン(Ti)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、亜鉛(Zn)、アルミニウム(Al)、ゲルマニウム(Ge)、リチウム(Li)、またはこれらの合金を含むことができ、箔、シート、または発泡体形態であってもよい。負極集電体の厚さは、例えば、1μm～20μm であってもよく、5μm～15μm、または 7μm～10μm であってもよい。

40

【0030】

負極活物質層

負極活物質層は、負極活物質を含み、選択的に、バインダー、導電材、またはこれらの組み合わせをさらに含むことができる。

【0031】

負極活物質

50

負極活物質は、リチウムイオンを可逆的に挿入／脱離可能な物質、リチウム金属、リチウム金属の合金、リチウムにドーブおよび脱ドーブ可能な物質または遷移金属酸化物を含む。

【0032】

リチウムイオンを可逆的に挿入／脱離可能な物質としては、炭素系負極活物質で、例えば、結晶質炭素、非晶質炭素、またはこれらの組み合わせを含むことができる。結晶質炭素の例としては、無定形、板状型、鱗片状 (flake)、球状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、非晶質炭素の例としては、ソフトカーボンまたはハードカーボン、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。

【0033】

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およびSnから選択される金属との合金が使用できる。

【0034】

リチウムにドーブおよび脱ドーブ可能な物質としては、Si系負極活物質またはSn系負極活物質を使用することができる。Si系負極活物質としては、シリコン、シリコンー炭素複合体、 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族元素、14族元素 (Siを除く)、15族元素、16族元素、遷移金属、希土類元素、およびこれらの組み合わせから選択される元素であり、例えば、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、およびこれらの組み合わせから選択される)、またはこれらの組み合わせであってもよい。Sn系負極活物質としては、Sn、 SnO_2 、Sn合金、またはこれらの組み合わせであってもよい。

【0035】

シリコンー炭素複合体は、シリコンと非晶質炭素との複合体であってもよい。シリコンー炭素複合体粒子の平均粒径 (D_{50}) は、例えば、 $0.5 \mu m \sim 20 \mu m$ であってもよい。一実施形態によれば、シリコンー炭素複合体は、シリコン粒子およびシリコン粒子の表面に非晶質炭素がコーティングされた形態であってもよい。例えば、シリコンー一次粒子が造粒された二次粒子 (コア) および該二次粒子の表面に位置する非晶質炭素コーティング層 (シェル) を含むことができる。非晶質炭素は、シリコンー一次粒子の間にも位置して、例えば、シリコンー一次粒子が非晶質炭素でコーティングされる。二次粒子は、非晶質炭素マトリックスに分散して存在することができる。

【0036】

シリコンー炭素複合体は、結晶質炭素をさらにも含む。例えば、シリコンー炭素複合体は、結晶質炭素およびシリコン粒子を含むコアおよび該コアの表面に位置する非晶質炭素コーティング層を含むことができる。結晶質炭素は、人造黒鉛、天然黒鉛、またはこれらの組み合わせであってもよい。非晶質炭素は、ソフトカーボンまたはハードカーボン、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。

【0037】

シリコンー炭素複合体がシリコンおよび非晶質炭素を含む場合、シリコンの含有量は、シリコンー炭素複合体100重量%に対して10重量%~50重量%であり、非晶質炭素の含有量は、50重量%~90重量%であってもよい。また、シリコンー炭素複合体がシリコン、非晶質炭素および結晶質炭素を含む場合、シリコンー炭素複合体100重量%に対して、シリコンの含有量は、10重量%~50重量%であってもよく、結晶質炭素の含有量は、10重量%~70重量%であってもよく、非晶質炭素の含有量は、20重量%~40重量%であってもよい。

【0038】

また、非晶質炭素コーティング層の厚さは、5 nm~100 nmであってもよい。前記

10

20

30

40

50

シリコン粒子（一次粒子）の平均粒径（ D_{50} ）は、 $10\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 、または $10\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ であってもよい。シリコン粒子は、シリコン単独で存在するか、シリコン合金形態で存在してもよく、または酸化された形態で存在してもよい。シリコンの酸化された形態は、 SiO_x （ $0 < x < 2$ ）で表される。この時、酸化程度を示す $\text{Si}:\text{O}$ の原子含有量比率は、 $99:1 \sim 33:67$ であってもよい。本明細書において、他に定義がない限り、平均粒径（ D_{50} ）は、粒度分布において累積体積が50体積%の粒子径を意味する。

【0039】

Si 系負極活物質または Sn 系負極活物質は、炭素系負極活物質と混合して使用できる。 Si 系負極活物質または Sn 系負極活物質と炭素系負極活物質とを混合して使用する場

10

【0040】

バインダー

バインダーは、負極活物質粒子を互いによく付着させ、また、負極活物質を電流集電体によく付着させる役割を果たす。バインダーとしては、非水系バインダー、水系バインダー、乾式バインダー、またはこれらの組み合わせを使用することができる。

【0041】

非水系バインダーとしては、ポリビニルクロライド、カルボキシ化されたポリビニルクロライド、ポリビニルフルオライド、エチレンプロピレン共重合体、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミドイミド、ポリイミド、またはこれらの組み合わせが挙げられる。

20

【0042】

水系バインダーは、スチレンーブタジエンラバー、（メタ）アクリル化スチレンーブタジエンラバー、（メタ）アクリロニトリルーブタジエンラバー、（メタ）アクリルゴム、ブチルゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、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（メタ）アクリロニトリル、エチレンプロピレンジエン共重合体、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、（メタ）アクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルアルコール、およびこれらの組み合わせから選択されるものであってもよい。

30

【0043】

負極バインダーとして水系バインダーを使用する場合、粘性を付与可能なセルロース化合物をさらに含むことができる。このセルロース系化合物としては、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、またはこれらのアルカリ金属塩などを1種以上混合して使用することができる。アルカリ金属としては、 Na 、 K または Li を使用することができる。

【0044】

乾式バインダーは、繊維化可能な高分子物質として、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレンオキシド、またはこれらの組み合わせであってもよい。

40

【0045】

導電材

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、化学変化を引き起こすことなく電子伝導性材料であればいかなるものでも使用可能である。具体例としては、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、炭素繊維、炭素ナノ繊維、炭素ナノチューブなどの炭素系物質；銅、ニッケル、アルミニウム、銀などを含み、金属粉末または金属繊維形態の金属系物質；ポリフェニレン誘導体などの導電性ポリマー；またはこれらの混合物が挙げられる。

【0046】

負極活物質の含有量は、負極活物質層100重量%に対して95重量%～99.5重量

50

%であってもよく、バインダーの含有量は、負極活物質層100重量%に対して0.1重量%～5重量%であってもよい。例えば、負極活物質層は、負極活物質を90重量%～99重量%、バインダーを0.1重量%～5重量%、導電材を0.1重量%～5重量%含むことができる。

【0047】

負極コーティング層

析出型負極は、電池組立時には負極活物質を含まないが、電池充電時に負極にリチウム金属などが析出または電着されて、これが負極活物質の役割を果たす負極を意味する。

【0048】

析出型負極は、集電体と、集電体上に位置する負極コーティング層とを含むことができる。このような析出型負極を有するリチウム二次電池は、負極活物質が存在しない状態で初期充電が開始され、充電時、集電体と負極コーティング層との間、あるいは負極コーティング層上に高密度のリチウム金属が析出または電着されてリチウム金属層が形成され、これが負極活物質の役割を果たすことができる。これによって、1回以上の充電が行われたリチウム二次電池において、析出型負極は、例えば、集電体と、集電体上に位置するリチウム金属層と、リチウム金属層上に位置する負極コーティング層とを含むことができる。

10

【0049】

リチウム金属層は、電池の充電過程でリチウム金属などが析出した層を意味し、金属層、リチウム層、リチウム電着層、または負極活物質層などと称することができる。

20

【0050】

負極コーティング層は、リチウム電着誘導層、または負極触媒層ともいえ、金属、炭素材、またはこれらの組み合わせを含むことができる。

【0051】

金属は、親リチウム性金属であってもよく、例えば、金、白金、パラジウム、シリコン、銀、アルミニウム、ビスマス、スズ、亜鉛、またはこれらの組み合わせを含むことができ、これらの1種で構成されるか、または複数種の合金で構成されてもよい。金属が粒子状に存在する場合、その平均粒径(D₅₀)は、約4μm以下であってもよく、例えば、10nm～4μmであってもよい。

【0052】

炭素材は、例えば、結晶質炭素、非晶質炭素、またはこれらの組み合わせであってもよい。結晶質炭素は、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、メソフェーズカーボンマイクロビーズ、またはこれらの組み合わせであってもよい。非晶質炭素は、例えば、カーボンブラック、活性炭、アセチレンブラック、デンカブラック、ケッチェンブラック、またはこれらの組み合わせであってもよい。

30

【0053】

負極コーティング層が金属と炭素材とをすべて含む場合、金属と炭素材との混合比率は、例えば、1:10～2:1の重量比であってもよい。この場合、効果的にリチウム金属の析出を促進し、全固体二次電池の特性を向上させることができる。負極コーティング層は、例えば、触媒金属が担持された炭素材を含むことができ、または金属粒子および炭素材粒子の混合物を含むことができる。

40

【0054】

負極コーティング層は、一例として、前記親リチウム性金属と非晶質炭素とを含むことができ、この場合、リチウム金属の析出を効果的に促進することができる。具体例として、負極コーティング層は、非晶質炭素に親リチウム性金属が担持された形態の複合体を含むことができる。

【0055】

負極コーティング層は、バインダーをさらに含むことができ、バインダーは、一例として、伝導性バインダーであってもよい。また、負極コーティング層は、一般的な添加剤であるフィラー、分散剤、イオン導電剤などをさらに含むことができる。

50

【0056】

負極コーティング層の厚さは、例えば、100nm～20μm、または500nm～10μm、または1μm～5μmであってもよい。

【0057】

正極活物質層

一例として、前述したリチウム二次電池用電極は、正極であってもよいし、この場合、集電体は、正極集電体であり、電極活物質層は、正極活物質層であってもよい。

【0058】

正極活物質層は、正極活物質を含み、選択的に、バインダー、および／または導電材を含むことができる。

【0059】

正極活物質

正極活物質としては、リチウムの可逆的な挿入および脱離可能な化合物（リチウム化挿入化合物）を使用することができる。具体的には、コバルト、マンガン、ニッケル、およびこれらの組み合わせから選択される金属と、リチウムとの複合酸化物のうちの1種以上を使用することができる。

【0060】

複合酸化物は、リチウム遷移金属複合酸化物であってもよいし、具体例としては、リチウムニッケル系酸化物、リチウムコバルト系酸化物、リチウムマンガン系酸化物、リチウムリン酸鉄系化合物、コバルトフリーニッケルマンガン系酸化物、リチウム過剰層状系酸化物、またはこれらの組み合わせが挙げられる。

【0061】

一例として、正極活物質は、リチウム遷移金属複合酸化物においてリチウムを除いた金属100mol%に対するニッケルの含有量が80mol%以上である高ニッケル系正極活物質であってもよい。高ニッケル系正極活物質におけるニッケルの含有量は、リチウムを除いた金属100mol%に対して85mol%以上、90mol%以上、91mol%以上、または94mol%以上であってもよく、99mol%以下であってもよい。高ニッケル系正極活物質は、高い容量を実現可能で、高容量、高密度リチウム二次電池に適用可能である。

【0062】

より具体的な例としては、下記の化学式のいずれか1つで表現される化合物を使用することができる。 $Li_aA_{1-b}X_bO_{2-c}D_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $Li_aMn_{2-b}X_bO_{4-c}D_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-\alpha}D_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 < \alpha < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-\alpha}D_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 < \alpha < 2$); $Li_aNi_bCo_cL^1_dGeO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0 \leq e \leq 0.1$); $Li_aNiG_bO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); Li_aCoG_bO ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMn_{1-b}G_bO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMn_2G_bO_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMn_{1-g}G_gPO_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq g \leq 0.5$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); Li_aFePO_4 ($0.90 \leq a \leq 1.8$)

【0063】

前記化学式において、Aは、Ni、Co、Mn、またはこれらの組み合わせであり；Xは、Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、希土類元素、またはこれらの組み合わせであり；Dは、O、F、S、P、またはこれらの組み合わせであり；Gは、Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、V、またはこれらの組み合わせであり；Qは、Ti、Mo、Mn、またはこれらの組み合わせであり；Zは、Cr、V、Fe、Sc、Y、またはこれらの組み合わせであり；L¹は、Mn、Al、またはこれらの組み合わせである。

10

20

30

40

50

【0064】

正極活物質は、複数の一次粒子が凝集してなる二次粒子状であってもよく、または単粒子状であってもよい。また、正極活物質は、球形または球形に近い形状であってもよいし、あるいは多面体または不定形 (irregular shape) であってもよい。

【0065】

一方、正極活物質は、粒子の表面にバッファ層を含むことができる。バッファ層は、コーティング層、保護層などで表現され、正極活物質と硫化物系固体電解質粒子の界面抵抗を低下させる役割を果たすことができる。一例として、バッファ層は、リチウム-金属-酸化物を含むことができ、ここで、金属は、例えば、Al、B、Ca、Ce、Cr、Fe、Mg、Mo、Nb、Si、Sn、Sr、Ta、V、W、およびZrからなるグループより選択される1つ以上の元素であってもよい。リチウム-金属-酸化物は、リチウムイオンの移動と電子伝導を円滑にして正極活物質の性能を改善しながら、正極活物質と固体電解質粒子の界面抵抗を低下させるのに寄与する。

【0066】

正極活物質は、前記正極活物質層100重量%に対して55重量%~99.5重量%含まれ、例えば、65重量%~95重量%、または75重量%~91重量%含まれる。

【0067】

バインダー

バインダーは、正極活物質粒子を互いによく付着させ、また、正極活物質を集電体によく付着させる役割を果たす。バインダーの代表例としては、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、ポリビニルクロライド、カルボキシ化ポリビニルクロライド、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、ポリビニリデンフルオライド、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、(メタ)アクリル化スチレン-ブタジエンラバー、エポキシ樹脂、(メタ)アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ナイロンなどが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0068】

導電材

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、化学変化を引き起こすことなく電子伝導性材料であればいかなるものでも使用可能である。導電材の例として、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、炭素ナノ繊維、炭素ナノチューブなどの炭素系物質；銅、ニッケル、アルミニウム、銀などを含有し、金属粉末または金属繊維形態の金属系物質；ポリフェニレン誘導体などの導電性ポリマー；またはこれらの混合物が挙げられる。

【0069】

バインダーおよび導電材の含有量は、正極活物質層100重量%に対してそれぞれ0.1重量%~5重量%であってもよい。

【0070】

正極集電体としては、Al、SUSなどを使用することができるが、これに限定されるものではない。

【0071】

リチウム二次電池

一実施形態では、上述した電極と電解質とを含むリチウム二次電池を提供する。前記リチウム二次電池は、電解液を適用するリチウムイオン電池であってもよく、他の例として、固体電解質を適用する全固体二次電池であってもよい。一例として、電解液を適用したリチウム二次電池について説明する。

【0072】

リチウム二次電池は、形態により、円筒形、角型、パウチ型、コイン型などに分類され

10

20

30

40

50

る。図 1～図 4 は、一実施形態によるリチウム二次電池を示す概略図で、図 1 は円形、図 2 は角型、図 3 と図 4 はパウチ型の電池形態といえる。図 1～4 を参照すれば、リチウム二次電池 100 は、正極 10 と負極 20 との間にセパレータ 30 を介在した電極組立体 40 と、電極組立体 40 が内蔵されるケース 50 とを含むことができる。正極 10、負極 20 およびセパレータ 30 は、電解液（図示せず）で含浸されていてもよい。リチウム二次電池 100 は、図 1 のように、ケース 50 を密封する密封部材 60 を含むことができる。また、図 2 にて、リチウム二次電池 100 は、正極リードタブ 11 および正極端子 12 と、負極リードタブ 21 および負極端子 22 とを含むことができる。図 3 および図 4 のように、リチウム二次電池 100 は、電極組立体 40 で形成された電流を外部に誘導するための電氣的通路の役割を果たす電極タブ 70、つまり、正極タブ 71 および負極タブ 72 を含むことができる。

10

【0073】

電解質

リチウム二次電池用電解質は、一例として、電解液であってもよいし、これは非水性有機溶媒およびリチウム塩を含むことができる。

【0074】

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できる媒質の役割を果たす。非水性有機溶媒は、カーボネート系、エステル系、エーテル系、ケトン系、またはアルコール系溶媒、非プロトン性溶媒、またはこれらの組み合わせであってもよい。

【0075】

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）、ジブ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）などが使用できる。エステル系溶媒としては、メチルアセテート、エチルアセテート、*n*-プロピルアセテート、ジメチルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、デカノリド（decanolide）、メバロノラクトン（mevalonolactone）、バレロラクトン（valerolactone）、カプロラクトン（caprolactone）などが使用できる。エーテル系溶媒としては、ジブチルエーテル、テトラグリム、ジグリム、ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、2,5-ジ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できる。また、ケトン系溶媒としては、シクロヘキサノンなどが使用できる。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可能であり、非プロトン性溶媒としては、 $R-CN$ （ R は、炭素数 2～20 の直鎖状、分枝状、または環構造の炭化水素基であり、二重結合、芳香環、またはエーテル基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-ジオキソラン、1,4-ジオキソランなどのジオキソラン類；スルホラン（sulfolane）類などが使用できる。

20

30

【0076】

非水性有機溶媒は、単独でまたは 2 種以上混合して使用することができ、2 種以上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より適切に調節することができ、これは当該分野に従事する者に広く理解できる。

40

【0077】

カーボネート系溶媒を使用する場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートとを混合して使用することができ、環状カーボネートと鎖状カーボネートは、1：1～1：9 の体積比で混合できる。

【0078】

非水性有機溶媒は、芳香族炭化水素系有機溶媒をさらに含んでもよい。例えば、カーボネート系溶媒と芳香族炭化水素系有機溶媒は、1：1～30：1 の体積比で混合されて使用できる。

【0079】

50

電解液は、電池寿命を向上させるために、ビニルエチルカーボネート、ビニレンカーボネートまたはエチレンカーボネート系化合物をさらに含んでもよい。

【0080】

前記エチレンカーボネート系化合物の代表例としては、フルオロエチレンカーボネート、ジフルオロエチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ジクロロエチレンカーボネート、ブromoエチレンカーボネート、ジブromoエチレンカーボネート、ニトロエチレンカーボネート、シアノエチレンカーボネートなどが挙げられる。

【0081】

リチウム塩は有機溶媒に溶解して、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二次電池の作動を可能にし、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。リチウム塩の代表例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 LiPO_2F_2 、 LiCl 、 LiI 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ （リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド； LiFSI ）、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ （ x および y は、1～20の整数である）、リチウムトリフルオロメタンスルホネート、リチウムテトラフルオロエタンスルホネート、リチウムジフルオロビス（オキサト）ホスフェート（ LiDFBOP ）、リチウムビス（オキサト）ボレート（ LiBOB ）から選択される1つまたは2以上を含むことができる。

【0082】

リチウム塩の濃度は、0.1M～2.0Mの範囲内で使用するのが良い。リチウム塩の濃度が前記範囲に含まれると、電解液が適切なイオン伝導度および粘度を有するので、優れた性能を示すことができ、リチウムイオンが効果的に移動できる。

【0083】

セパレータ

リチウム二次電池の種類によって、正極と負極との間にセパレータが存在してもよい。このようなセパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニリデンフルオリド、またはこれらの2層以上の多層膜が使用可能であり、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が使用できることはもちろんである。

【0084】

セパレータは、多孔性基材、そして多孔性基材の一面または両面に位置する有機物、無機物、またはこれらの組み合わせを含むコーティング層を含むことができる。

【0085】

多孔性基材は、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリアセタール、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエーテルケトン、ポリアリーールエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリベンズイミダゾール、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、サイクリックオレフィンコポリマー、ポリフェニレンスルフィド、ポリエチレンナフタレート、ガラス繊維、テフロン、およびポリテトラフルオロエチレンから選択されたいずれか1つの高分子、またはこれらの2種以上の共重合体または混合物で形成された高分子膜であってもよい。

【0086】

多孔性基材は、約1μm～40μmの厚さを有することができ、例えば、1μm～30μm、1μm～20μm、5μm～15μm、または10μm～15μmの厚さを有することができる。

【0087】

有機物は、（メタ）アクリルアミドから誘導される第1構造単位と、（メタ）アクリル酸または（メタ）アクリレートから誘導される構造単位および（メタ）アクリルアミドスルホン酸またはその塩から誘導される構造単位の少なくとも1つを含む第2構造単位とを

10

20

30

40

50

含む（メタ）アクリル系共重合体を含むことができる。

【0088】

無機物は、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 NiO 、 CaO 、 GaO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 SrTiO_3 、 BaTiO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、ベーマイト（boehmite）、およびこれらの組み合わせから選択される無機粒子を含むことができるが、これに限定されるものではない。無機粒子の平均粒径（ D_{50} ）は、 $1\text{ nm} \sim 2000\text{ nm}$ であってもよく、例えば、 $100\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ 、 $100\text{ nm} \sim 700\text{ nm}$ であってもよい。

【0089】

有機物と無機物は、1つのコーティング層に混合されて存在するか、有機物を含むコーティング層と無機物を含むコーティング層とが積層された形態で存在することができる。

【0090】

コーティング層の厚さは、それぞれ $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ であってもよいし、例えば、 $1\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 、または $1\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ であってもよい。

【0091】

以下、本発明の実施例および比較例を記載する。下記の実施例は本発明の一例に過ぎず、本発明が下記の実施例に限定されるものではない。

【0092】

実施例 1

1. 機能性高分子の製造

液状の単量体 2-エチル-2-オキサゾリンに 3M LiFSI リチウム塩を投入し、完全に溶解した後、 60°C で重合が完了するまで加熱してリチウム含有ポリマー（2-エチル-2-オキサゾリン）（Li-POX）を重合した。このようにリチウム塩で開始されて重合された機能性高分子（Li-POX）をアセトンとIPAとが 5：5 の体積比で混合された溶媒に 0.5 重量％に溶解して高分子溶液を準備した。

【0093】

2. 負極の製造

黒鉛負極活物質 97 重量％、カルボキシメチルセルロース 1.7 重量％およびスチレンブタジエンラバー 0.8 重量％、アセチレンブラック 0.5 重量％を水溶媒中で混合して負極活物質層スラリーを製造した。銅箔集電体に負極活物質層スラリーをコーティングし、乾燥および圧延して、集電体上に黒鉛系負極活物質層を形成した。

【0094】

負極活物質層の表面に電気紡糸方法で準備した高分子溶液をコーティングした。これを 60°C で 12 時間乾燥して、負極活物質層上に機能層が形成された負極を製造した。電気紡糸の設定は、具体的には、次の通りである。TCD（Tip to collector distance）は 9 cm であり、Tip size は 21 号であり、適用電圧は 25 kV であり、流速は 4 mL/hr であり、紡糸時間は 2 分である。

【0095】

3. リチウム二次電池の製造

対極としてリチウム金属を使用し、負極と対極との間にポリテトラフルオロエチレンセパレータを介在して単位セルを製造し、これをケースに挿入した後、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネートおよびジエチルカーボネートを 2：4：4 の体積比で混合した溶媒に 1.15M LiPF₆を溶解した電解液を注入して、通常の方法でリチウム二次電池（ハーフセル）を製造した。

【0096】

比較例 1

負極活物質層上に機能層を形成しないことを除けば、実施例 1 と実質的に同様の方法で負極およびリチウム二次電池を製造した。

【0097】

評価例 1：機能性高分子の IR 分析

リチウム塩で開始されて重合された実施例 1 による機能性高分子 (Li-POX) の特性を把握するために、Li-POX とリチウム塩なしに一般的な方法で重合されたポリ (2-エチル-2-オキサゾリン) (POX) それぞれに対して赤外線分光分析を実施し、C=O 伸縮に相当するピークを図 5 に示し、C-N 伸縮に相当するピークを図 6 に示した。

【0098】

図 5 を参照すれば、実施例による Li-POX は、POX 対比の C=O 伸縮に相当するピークで赤色偏移 (Red shift) 現象が現れることを確認でき、これは酸素とリチウム陽イオンとの間の結合によると理解される。また、図 6 を参照すれば、実施例による Li-POX は、POX 対比の C-N 伸縮に相当するピークで青色偏移 (Blue shift) 現象が現れ、これは窒素とリチウム塩の陰イオンとの間の結合によると理解される。

【0099】

評価例 2 : 化成工程後の SEI 成分変化の分析

実施例 1 と比較例 1 のリチウム二次電池を 25℃、0.1C の定電流で 0.01V まで充電した後、1.5V まで 0.2C で定電流放電して、初期充放電、つまり、化成工程を進行させた。化成工程を進行させる前と後のそれぞれに対して負極の表面を ToF-SIMS Depth 分析を行って SEI の成分変化を分析し、その結果を図 7 に示した。図 7 のグラフはすべてフッ素イオン (F⁻) の強度を示す。負極の表面に一実施形態による機能層を導入した実施例 1 は、化成工程後、負極表面の SEI で強い F⁻ 強度が現れることが分かる。これによって機能層を導入することによって、化成工程後、LiF-rich SEI が形成されることが確認される。

【0100】

評価例 3 : 急速充電寿命特性評価

実施例 1 と比較例 1 で正極としてリチウム金属の代わりに、次のように製造した正極を用いてフルセルを製造した。LiNi_{0.78}Co_{0.2}Al_{0.02}O₂ 正極活物質 96 重量%、ポリビニリデンフルオライドバインダー 2.0 重量%、およびアセチレンブラック導電材 2.0 重量% を混合して正極活物質層スラリーを製造し、これをアルミニウム箔集電体にコーティングし、乾燥および圧延して正極を製造した。

【0101】

実施例 1 と比較例 1 のフルセルを 25℃、0.1C で 4.25V まで定電流充電し、定電圧で 0.05C 充電した後、2.8V まで 0.1C で放電して初期充放電を進行させ、次に、25℃、1C / 1C で 2.8V ~ 4.25V の電圧範囲で充放電することを 400 回以上進行させて寿命特性を評価し、図 8 にサイクル数に応じた比容量の変化を示した。

【0102】

図 8 を参照すれば、実施例 1 の場合、比較例 1 に比べて長期寿命特性が改善されることを確認できる。これによって一実施形態による機能層を導入したリチウム二次電池は、急速充電条件で寿命特性が改善されることが確認され、これは急速充電により電極に析出するリチウムの可逆性が増加し、SEI の組成が変化して電極と電解液との間の副反応が減少したためと理解される。

【0103】

以上、好ましい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るものではなく、以下の特許請求の範囲で定義している基本概念を利用した当業者の様々な変形および改良形態も本発明の権利範囲に属する。

【符号の説明】

【0104】

100 : リチウム二次電池、10 : 正極

11 : 正極リードタブ、12 : 正極端子

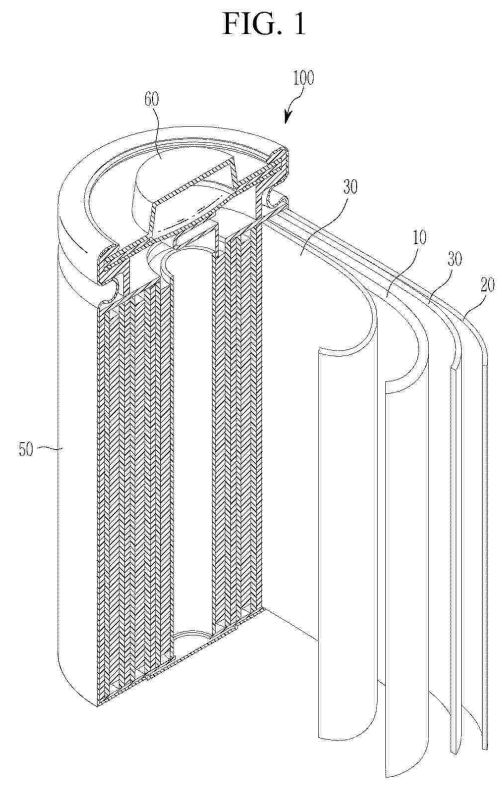
20 : 負極、21 : 負極リードタブ

22 : 負極端子、30 : セパレータ

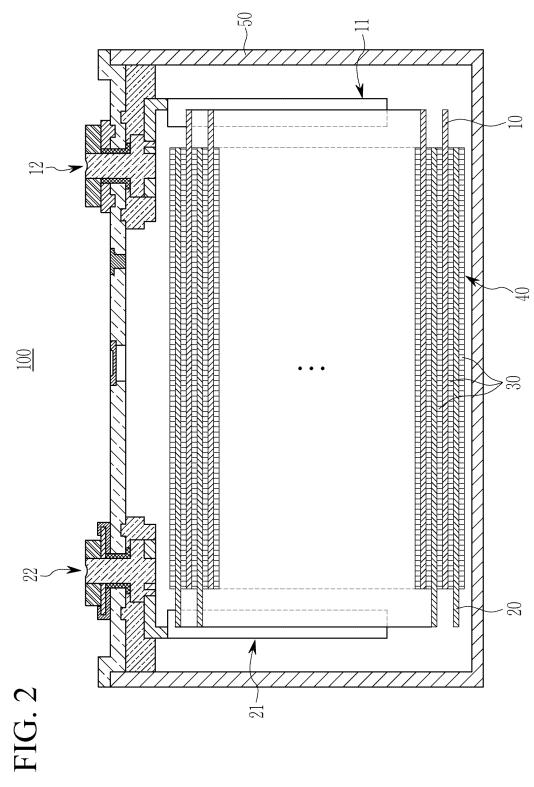
40：電極組立体、50：ケース
60：密封部材、70：電極タブ
71：正極タブ、72：負極タブ

【図面】

【図1】



【図2】



10

20

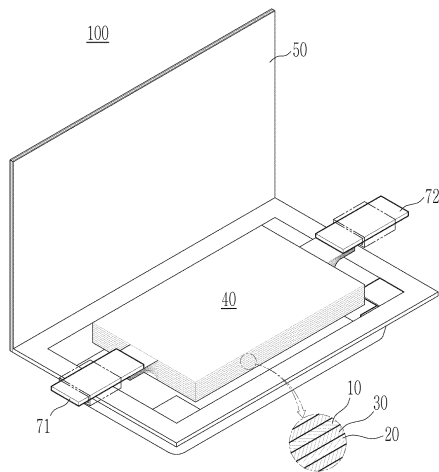
30

40

50

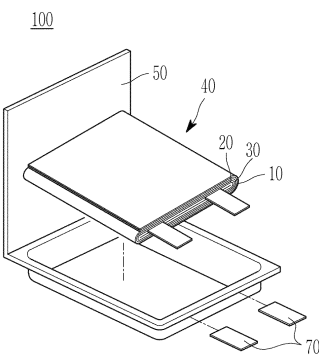
【図 3】

FIG. 3



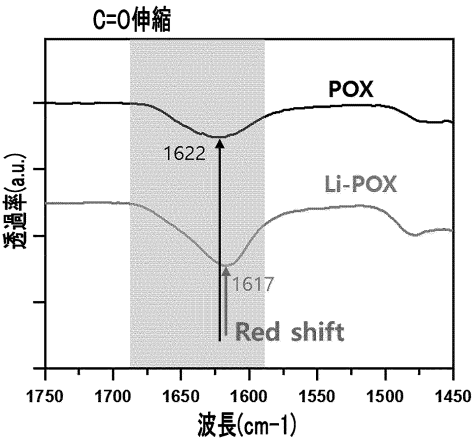
【図 4】

FIG. 4



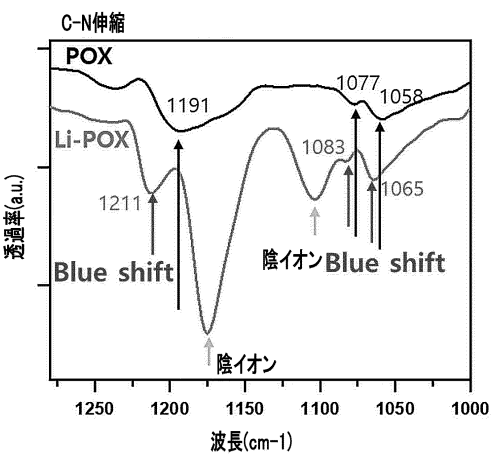
【図 5】

FIG. 5



【図 6】

FIG. 6



10

20

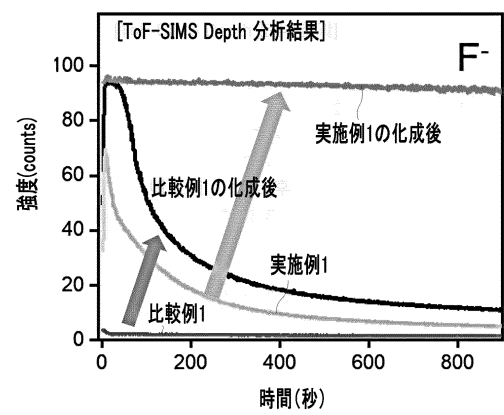
30

40

50

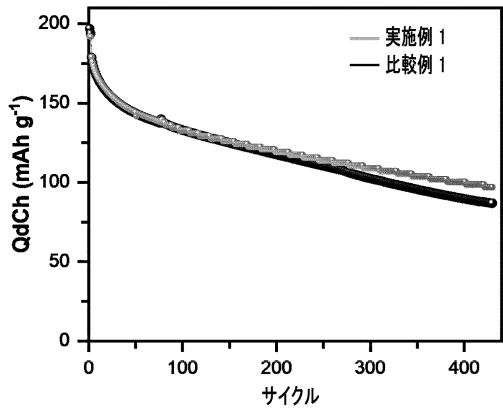
【 図 7 】

FIG. 7



【 図 8 】

FIG. 8



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 10/052 (2010.01)	H 0 1 M 10/052	
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M 4/62	Z
H 0 1 M 4/139 (2010.01)	H 0 1 M 4/139	

- 大韓民国 4 4 9 1 9 ウルサン ウルチューグン オニャンーウップ ユニストーギル 5 0
- (74)代理人 110001243
弁理士法人谷・阿部特許事務所
- (72)発明者 ▲黄▼ ▲テ▼ 鉉
大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路 1 5 0 - 2 0
- (72)発明者 賈 福 鉉
大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路 1 5 0 - 2 0
- (72)発明者 金 浩
大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路 1 5 0 - 2 0
- (72)発明者 全 盛 湖
大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路 1 5 0 - 2 0
- (72)発明者 南 重 鉉
大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路 1 5 0 - 2 0
- (72)発明者 薛 ▲チョン▼ 憲
大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路 1 5 0 - 2 0
- (72)発明者 宋 ▲ヒョン▼ 坤
大韓民国蔚山市蔚州郡▲彦▼陽邑ユニストギル 5 0
- (72)発明者 李 明 熙
大韓民国蔚山市蔚州郡▲彦▼陽邑ユニストギル 5 0
- (72)発明者 金 星 秀
大韓民国蔚山市蔚州郡▲彦▼陽邑ユニストギル 5 0
- (72)発明者 鄭 知 弘
大韓民国蔚山市蔚州郡▲彦▼陽邑ユニストギル 5 0

F ターム (参考) 5H029 AJ05 AK03 AL02 AL06 AL07 AL08 AL11 AL12 AM03 AM04
AM05 AM07 CJ22 EJ12 HJ04
5H050 AA07 BA16 BA17 CA08 CA09 CB02 CB07 CB08 CB09 CB11
CB12 DA03 EA11 EA23 FA02 FA16 GA22 HA00 HA02 HA04