

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5379832号
(P5379832)

(45) 発行日 平成25年12月25日 (2013.12.25)

(24) 登録日 平成25年10月4日 (2013.10.4)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58

請求項の数 18 外国語出願 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-177103 (P2011-177103)	(73) 特許権者	390023582
(22) 出願日	平成23年8月12日 (2011.8.12)		財団法人工業技術研究院
(65) 公開番号	特開2012-134125 (P2012-134125A)		台湾新竹縣竹東鎮中興路四段195號
(43) 公開日	平成24年7月12日 (2012.7.12)		195 Chung Hsing Rd.
審査請求日	平成23年8月16日 (2011.8.16)		, Sec. 4, Chutung, Hsin
(31) 優先権主張番号	099144821		-Chu, Taiwan R. O. C
(32) 優先日	平成22年12月20日 (2010.12.20)	(74) 代理人	100147485
(33) 優先権主張国	台湾 (TW)		弁理士 杉村 憲司
		(74) 代理人	100134577
			弁理士 石川 雅章
		(74) 代理人	100153017
			弁理士 大倉 昭人
		(72) 発明者	王 宗雄
			台湾台中縣大里市日新里13鄰中興路二段
			706巷20號
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極材料構造およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粒径が 0.1 ~ 50 μm の材料本体と、
 前記材料本体の表面に塗布され、多孔構造および導電性を有する複合膜と、
 を含み、
前記複合膜が、少なくとも 1 つのハイパーブランチオリゴマー／ポリマーと、
前記少なくとも 1 つのハイパーブランチオリゴマー／ポリマーに混合された少なくとも
1 つのナノメートル導電材料と、を含む正極材料構造。

【請求項 2】

前記複合膜が、ネットワーク構造を有する請求項 1 記載の正極材料構造。

10

【請求項 3】

前記ナノメートル導電材料が、炭素材料、無機導電材料、有機導電材料およびその組み合わせからなる群から選ばれた請求項 1 または 2 記載の正極材料構造。

【請求項 4】

前記炭素材料の群が、カーボンブラック、グラファイト、アセチレンブラックおよびその組み合わせから成る請求項 3 記載の正極材料構造。

【請求項 5】

前記無機導電材料の群が、ニッケル粉末、アルミニウム粉末、チタン粉末、ステンレス粉末およびその組み合わせから成る請求項 3 記載の正極材料構造。

【請求項 6】

20

前記有機導電材料の群が、有機導電ポリマーから成る請求項3記載の正極材料構造。

【請求項7】

前記ハイパーブランチオリゴマー／ポリマーが、その骨格内に窒素原子を含んだ請求項1または2記載の正極材料構造。

【請求項8】

前記ハイパーブランチオリゴマー／ポリマーが、ジケトン化合物をアミン化合物、アミド化合物、イミド化合物およびマレイミド化合物から成る群から選ばれた少なくとも1つの化合物と重合させるプロセスで得られる請求項7記載の正極材料構造。

【請求項9】

前記ジケトン化合物が、バルビツール酸、バルビツール酸の誘導体、アセチルアセトン、アセチルアセトンの誘導体、およびその組み合わせから成る群から選ばれた請求項8記載の正極材料構造。

10

【請求項10】

前記材料本体が、Li-M-O系の材料およびLi-N-X-O系の材料から成る群から選ばれた少なくとも1つの材料を含み、Mが、Ni、Co、Mn、Mg、Ti、Al、Sn、Cr、VおよびMoから成る群から選ばれ、Nが、Fe、Ni、Co、Mn、VおよびMoから成る群から選ばれ、Xが、PおよびSiから成る群から選ばれた請求項1記載の正極材料構造。

【請求項11】

前記複合膜が、バインダーとしても機能する請求項1記載の正極材料構造。

20

【請求項12】

前記複合膜の厚さが、1nm～10μmの範囲である請求項1記載の正極材料構造。

【請求項13】

粒径が0.1～50μmの材料本体を提供するステップと、

前記材料本体の表面に、多孔構造および導電性を有する複合膜を塗布するステップと、を含む、

前記複合膜が、少なくとも1つのハイパーブランチオリゴマー／ポリマーと、前記少なくとも1つのハイパーブランチオリゴマー／ポリマーに混合された少なくとも1つのナノメートル導電材料と、を含む正極材料構造の製造方法。

【請求項14】

前記複合膜が、ネットワーク構造を有する請求項13記載の方法。

30

【請求項15】

前記材料本体の前記表面に前記複合膜を塗布するステップが、前記材料本体を前記ハイパーブランチオリゴマー／ポリマーおよび前記ナノメートル導電材料を含む溶液中に浸漬するステップを含む請求項13または14記載の方法。

【請求項16】

前記材料本体の前記表面に前記複合膜を塗布するステップが、

前記材料本体を前記ナノメートル導電材料および前記ハイパーブランチオリゴマー／ポリマーの前駆体を含む溶液中に浸漬するステップと、

前記前駆体を反応させて前記ハイパーブランチオリゴマー／ポリマーを形成し、前記ナノメートル導電材料とともに前記ハイパーブランチオリゴマー／ポリマーで前記材料本体の前記表面をその場被覆するステップと、を含む請求項13または14記載の方法。

40

【請求項17】

前記材料本体の前記表面に前記複合膜を塗布するステップが、

前記材料本体を前記ナノメートル導電材料およびモノマーを含む溶液中に浸漬して、前記ハイパーブランチオリゴマー／ポリマーを形成するステップと、

前記モノマーを重合して前記ハイパーブランチオリゴマー／ポリマーを形成し、前記ナノメートル導電材料とともに前記ハイパーブランチオリゴマー／ポリマーで前記材料本体の前記表面をその場被覆するステップと、

50

を含む請求項 1 3 または 1 4 記載の方法。

【請求項 1 8】

前記ナノメートル導電材料が、炭素材料、無機導電材料、有機導電材料およびその組み合わせからなる群から選ばれた請求項 1 3 または 1 4 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン電池に用いる正極材料構造および正極材料構造の製造方法に関するものである。

【背景技術】

10

【0002】

現在の携帯式電気製品、例えば、デジタルカメラ、携帯電話、ノート型パソコン等は、軽量電池を必要とする。様々なタイプの電池の中でも、充電式のリチウムイオン電池は、単位重量当たりの容量が従来の鉛蓄電池、ニッケル水素電池、Ni-Zn電池またはNi-Cd電池等の3倍もあり、急速に充電することができるため、幅広く使用されている。

【0003】

図1は、正極(cathode)100と、負極(anode)110と、これらの間に配置された電解液120およびセパレータ130とを含む従来のリチウムイオン電池の概略図である。正極100は、正極金属片102と、導電材料を混合したバインダー(binder)で正極金属片102の上に固定/塗布された正極材料104とを含む。負極110は、負極金属片112と、その上にある負極材料114とを含む。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

リチウムイオン電池の正極材料は、通常、リチウムや他の金属の酸化物であるが、以下の問題を有する。内部短絡が高熱を発した時、正極材料の結晶構造が破壊されて分解する上に、酸素ガスを放出して有機電解液と反応し、発火や爆発を起こす。現段階での解決法としては、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (LNCM)、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) またはその混合物等の熱/化学安定性の高い正極材料を使用することによって、結晶構造が容易に破壊されないようにするとともに、酸素ガスが容易

30

【0005】

さらに、固体電解質界面(solid electrolyte interface, SEI)フィルムが継続的に増大することによって、電池の内部抵抗が不可逆的に上がるため、容量、電力密度、サイクル寿命、作動電圧および充電/放電効率が急速に下がる。

【0006】

さらに、正極材料の過充電耐性および過放電耐性も上げなければならない。つまり、過充電または過放電動作の時に、正極の正極材料が顕著な膨張、拡張または収縮を起こさないようにし、且つ負極のリチウム成分の部分的な分解や沈殿も避ける必要がある。

40

【0007】

また、現在の正極材料は内部抵抗が高く、電力出力が高い時に比エネルギー(specific energy)が急速に下がるため、正極材料構造の機械的性能および靱性も強化して、外部圧迫による亀裂や破損を防がなければならず、特に、活性物質が脱落して直接的電気接続が内部短絡を起さないようにしなければならない。正極材料は電解液に溶けず、且つ安定した酸化還元反応(redox reaction)を持っていなければならないため、正極材料の化学安定性も重要である。

【0008】

さらに、リチウムイオン電池を高温と低温で繰り返し使用した時、正極材料の不可逆性が徐々に増すため、電池の性能が経時的に徐々に下がる。充電終止電圧(charging termi

50

nation voltage) を上げると、リチウムイオン電池の放電容量（比エネルギー）を増加させることができるが、それによって電池の寿命が短縮される。

【課題を解決するための手段】

【0009】

したがって、本発明は、正極材料構造およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

本発明は、下記の項などを含む。

【0011】

1. 粒径が0.1～50 μmの材料本体と、前記材料本体の表面に塗布され、多孔構造および導電性を有する複合膜とを含む正極材料構造。 10

【0012】

2. 前記複合膜が、ネットワーク構造を有する項1記載の正極材料構造。

【0013】

3. 前記複合膜が、少なくとも1つのハイパーブランチオリゴマー／ポリマーと、前記少なくとも1つのハイパーブランチオリゴマー／ポリマーに混合された少なくとも1つのナノメートル導電材料とを含む項2記載の正極材料構造。

【0014】

4. 前記ナノメートル導電材料が、炭素材料、無機導電材料、有機導電材料およびその組み合わせからなる群から選ばれた項3記載の正極材料構造。 20

【0015】

5. 前記炭素材料の群が、カーボンブラック、グラファイト、アセチレンブラックおよびその組み合わせから成る項4記載の正極材料構造。

【0016】

6. 前記無機導電材料の群が、ニッケル粉末、アルミニウム粉末、チタン粉末、ステンレス粉末およびその組み合わせから成る項4記載の正極材料構造。

【0017】

7. 前記有機導電材料の群が、有機導電ポリマーから成る項4記載の正極材料構造。

【0018】

8. 前記ハイパーブランチオリゴマー／ポリマーが、その骨格内に窒素原子を含んだ項3記載の正極材料構造。 30

【0019】

9. 前記ハイパーブランチオリゴマー／ポリマーが、ジケトン化合物をアミン化合物、アミド化合物、イミド化合物およびマレイミド化合物から成る群から選ばれた少なくとも1つの化合物と重合させるプロセスで得られる項8記載の正極材料構造。

【0020】

10. 前記ジケトン化合物が、バルビツール酸、バルビツール酸の誘導体、アセチルアセトン、アセチルアセトンの誘導体、およびその組み合わせから成る群から選ばれた項9記載の正極材料構造。

【0021】

11. 前記材料本体が、Li-M-O系の材料およびLi-N-X-O系の材料から成る群から選ばれた少なくとも1つの材料を含み、Mが、Ni、Co、Mn、Mg、Ti、Al、Sn、Cr、VおよびMoから成る群から選ばれ、Nが、Fe、Ni、Co、Mn、VおよびMoから成る群から選ばれ、Xが、PおよびSiから成る群から選ばれた項1記載の正極材料構造。

【0022】

12. 前記複合膜が、バインダーとしても機能する項1記載の正極材料構造。

【0023】

13. 前記複合膜の厚さが、1 nm～10 μmの範囲である項1記載の正極材料構造。

【0024】

14. 粒径が0.1～50 μmの材料本体を提供するステップと、前記材料本体の表面に、多孔構造および導電性を有する複合膜を塗布するステップとを含む正極材料構造の製造方法。

【0025】

15. 前記複合膜が、ネットワーク構造を有する項14の方法。

【0026】

16. 前記複合膜が、少なくとも1つのハイパーブランチオリゴマー／ポリマーと、前記少なくとも1つのハイパーブランチオリゴマー／ポリマーに混合された少なくとも1つのナノメートル導電材料とを含む項15記載の方法。

【0027】

17. 前記材料本体の前記表面に前記複合膜を塗布するステップが、前記材料本体を前記ハイパーブランチオリゴマー／ポリマーおよび前記ナノメートル導電材料を含む溶液中に浸漬するステップを含む項16記載の方法。

【0028】

18. 前記材料本体の前記表面に前記複合膜を塗布するステップが、前記材料本体を前記ナノメートル導電材料および前記ハイパーブランチオリゴマー／ポリマーの前駆体を含む溶液中に浸漬するステップと、前記前駆体を反応させて前記ハイパーブランチオリゴマー／ポリマーを形成し、前記ナノメートル導電材料とともに前記ハイパーブランチオリゴマー／ポリマーで前記材料本体の前記表面をその場被覆するステップとを含む項16記載の方法。

【0029】

19. 前記材料本体の前記表面に前記複合膜を塗布するステップが、前記材料本体を前記ナノメートル導電材料およびモノマーを含む溶液中に浸漬して、前記ハイパーブランチオリゴマー／ポリマーを形成するステップと、前記モノマーを重合して前記ハイパーブランチオリゴマー／ポリマーを形成し、前記ナノメートル導電材料とともに前記ハイパーブランチオリゴマー／ポリマーで前記材料本体の前記表面をその場被覆するステップとを含む項16記載の方法。

【0030】

20. 前記ナノメートル導電材料が、炭素材料、無機導電材料、有機導電材料およびその組み合わせからなる群から選ばれた項16記載の方法。

【発明の効果】

【0031】

導電性を有する多孔複合膜を材料本体の表面に塗布することによって、先行技術の問題をかなり多く解決することができるとともに、十分な電子導電性 (electron conductivity) を提供することによって、電池の抵抗およびエネルギー消費量の増加を防ぐことができる。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】従来のリチウムイオン電池の概略図である。

【図2】本発明の実施形態に係る正極材料構造を示す概略図である。

【図3】陽電子消滅スペクトル (PAS) 分析の結果から得られた本発明の実施例のハイパーブランチポリマーaの自由体積－温度曲線を示したものである。

【図4】本発明の実験例で得られた LiNiCoO_2 (LNC O) を用いた改質正極材料bのDB-FIB検査画像である。

【図5】本発明の実験例で得られたLNC Mを用いた改質正極材料cのDB-FIB検査画像である。

【図6】レーザー粒度分布測定装置で測定した本発明の表面改質の前と後のLNC M正極材料の粒度分布を示したものである。

【図7A】a) 本発明の実験例で得られたハイパーブランチポリマーを2%含んだ新鮮な電極の表面、b) 電池が形成された後のハイパーブランチポリマーを2%含んだ電極の表

10

20

30

40

50

面、およびc)電池が形成された後のハイパーブランチポリマーを含まない電極の表面、のC o - 2 pのX線光電子スペクトル(X P S)である。

【図7B】a)本発明の実験例で得られたハイパーブランチポリマーを2%含んだ新鮮な電極の表面、b)電池が形成された後のハイパーブランチポリマーを2%含んだ電極の表面、およびc)電池が形成された後のハイパーブランチポリマーを含まない電極の表面、のN - 1 sのX P Sである。

【図7C】それぞれa 1) 0分、a 2) 5分、a 3) 10分、a 4) 20分、a 5) 40分およびa 6) 60分後の上記ケースaの電極表面のC o - 2 pのX P Sである。

【図7D】それぞれb 1) 0分、b 2) 5分、b 3) 10分、b 4) 20分、b 5) 40分およびb 6) 60分後の上記ケースbの電極表面のC o - 2 pのX P Sである。

【図8A】本発明の実施例の正極極板を含んだ半電池および比較例の正極極板を含んだ半電池の充電活性化試験における交流インピーダンスを示したものであり、その実数/虚数部分をZ' / Z''として示したものである。

【図8B】55℃の高温で充放電サイクルを480回行った後の前記2つの半電池の交流インピーダンスを示したものである。

【図9】本発明の実施例のリチウムイオン電池および比較例のリチウムイオン電池の充放電回数に伴う容量保持率の変化を示したものである。

【図10A】比較例の従来のリチウムイオン電池で内部短絡が発生した後の時間に伴う電圧、正極の温度、負極の温度および圧力の変化を示したものである。

【図10B】本発明の実施例のリチウムイオン電池で内部短絡が発生した後の時間に伴う電圧、正極の温度、負極の温度および圧力の変化を示したものである。

【発明を実施するための形態】

【0033】

以下に、実施形態を挙げて本発明の説明を行うが、本発明の範囲を限定するものではない。

【0034】

図2は、本発明の実施形態に係る正極材料構造を示した概略図である。

【0035】

図2を参照すると、正極材料構造200は、粒径が0.1~50μmの材料本体204と、その上に塗布された複合膜208とを含む。複合膜208は、多孔構造および導電性を有する。

【0036】

材料本体204の材料は、リチウムおよび他の1つまたは2つの金属の酸化物、すなわち、Li-M-O系の材料およびLi-N-X-O系の材料から選ばれる。そのうち、Mは、Ni、Co、Mn、Mg、Ti、Al、Sn、Cr、VおよびMoから成る群から選ばれ、Nは、Fe、Ni、Co、Mn、VおよびMoから成る群から選ばれ、Xが、PおよびSiから成る群から選ばれる。

【0037】

図2に示すように、複合膜208は、ハイパーブランチオリゴマー/ポリマー240と、その中に混合されたナノメートル導電材料250とを含む。複合膜208の厚さは、1nm~10μmの範囲である。特に注意すべきこととして、本発明の明細書および特許請求の範囲の両方において、「ハイパーブランチオリゴマー/ポリマー」という用語は、「少なくとも1つのハイパーブランチオリゴマー」、「少なくとも1つのハイパーブランチポリマー」および「少なくとも1つのハイパーブランチオリゴマーと少なくとも1つのハイパーブランチポリマーの混合物」を含む。

【0038】

ハイパーブランチオリゴマー/ポリマー240は、その骨格内に窒素原子を含むことができる。このようなハイパーブランチオリゴマー/ポリマーは、ジケトン(diketone)化合物をアミン(amine)化合物、アミド(amide)化合物、イミド(imide)化合物およびマレイミド(maleimide)化合物から成る群から選ばれた少なくとも1つの化合物と重合

10

20

30

40

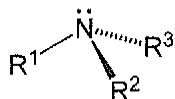
50

させるプロセスで得ることができる。このようなハイパーブランチオリゴマー／ポリマーの範囲は、多分岐アーキテクチャと自己終了オリゴマー（self-terminated oligomer with hyper-branched architecture）を含む。また、ハイパーブランチオリゴマー／ポリマー 240 は、正極材料のバインダーとしても機能する。

【0039】

アミン化合物の一般式は、以下の通りである。

【化1】



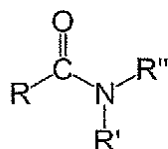
10

ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立して、水素、脂肪族基または芳香族基を示すが、同時に水素ではない。より好適なアミン化合物は、 R^1 、 R^2 、 R^3 のうち2つだけが水素である第一級アミン（primary amine）である。

【0040】

アミド化合物の一般式は、以下の通りである。

【化2】



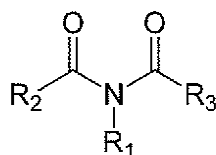
20

ここで、 R 、 R' 、 R'' は、それぞれ独立して、水素、脂肪族基または芳香族基を示すが、同時に水素ではない。より好適なアミド化合物は、 R' 、 R'' のみが水素である第一級アミドである。

【0041】

イミド化合物の一般式は、以下の通りである。

【化3】



30

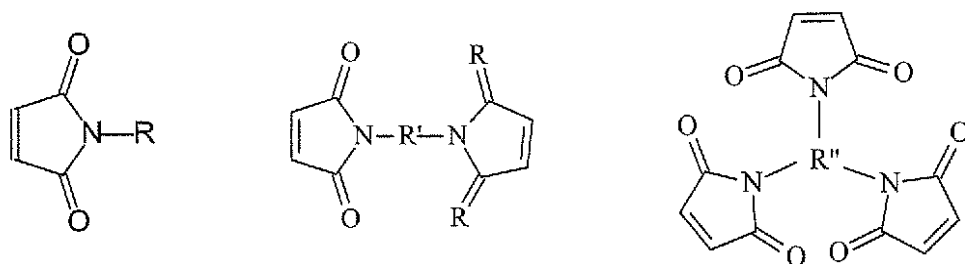
ここで、 R 、 R' 、 R'' は、それぞれ独立して、水素、脂肪族基または芳香族基を示すが、同時に水素ではない。

【0042】

マレイミド化合物は、下記のモノマレイミド化合物、ジマレイミド化合物およびトリマレイミド化合物と、ポリマレイミド化合物とを含む。 R 、 R' 、 R'' は、それぞれ独立して、脂肪族基または芳香族基を示す。

40

【化 4】

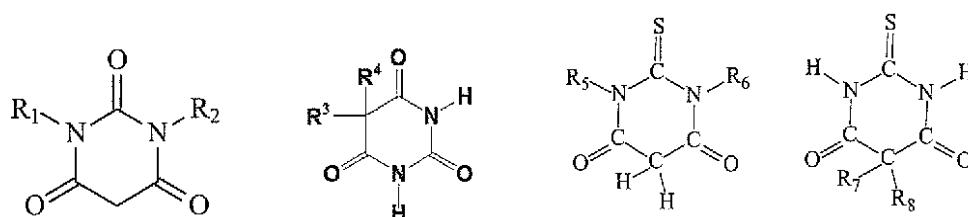


10

【0043】

ジケトン化合物は、バルビツール酸 (barbituric acid) およびその誘導体と、アセチルアセトン (acetylacetone) およびその誘導体とを含む。バルビツール酸およびその誘導体の化学構造を以下に示す。

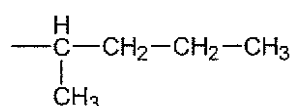
【化 5】



20

ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ独立して、水素、メチル、エチル、フェニル、イソプロピル、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ および

【化 6】



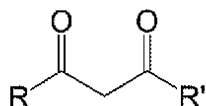
30

から成る群から選ばれた同じ置換基または異なる置換基であり、 R^1 および R^2 （または R^3 および R^4 ）がいずれも水素である化合物は、バルビツール酸である。

【0044】

アセチルアセトンおよびその誘導体の一般式は、以下の通りである。

【化 7】



40

ここで、 R 、 R' は、それぞれ独立して、脂肪族基または芳香族基を示し、 R および R' がいずれもメチルである化合物は、アセチルアセトンである。

【0045】

ナノメートル導電材料 250 は、炭素材料、無機導電材料、有機導電材料およびその組み合わせからなる群から選ばれる。炭素材料の例には、カーボンブラック (carbon black)、グラファイト (graphite)、アセチレンブラック (acetylene black) およびその組み合わせが含まれる。無機導電材料の例には、ニッケル粉末、アルミニウム粉末、チタン粉末、ステンレス粉末およびその組み合わせが含まれる。有機導電材料の例には、有機導電ポリマーが含まれる。また、ナノメートル導電材料 250 の粒径は、 $1 \sim 500 \text{ nm}$ であり、より好適には、 $10 \sim 200 \text{ nm}$ である。

50

【0046】

本発明の1つの実施形態において、ハイパーブランチオリゴマー／ポリマー240は、厚さが40～50nmであり、正極全体に対する量が0.3～0.8wt%の多分岐アーキテクチャと自己終了オリゴマーである。ナノメートル導電材料250は、粒径が30～80nmの導電性カーボンブラックSuper P^(R)であり、ハイパーブランチオリゴマー／ポリマー240およびバインダー（図1の106）におけるSuper P^(R)の総量は、正極全体に対して0.01～10wt%または0.5～2wt%である。

【0047】

正極材料構造200は、以下のプロセスで形成される。ナノメートル導電材料250をハイパーブランチオリゴマー／ポリマー240のモノマーの溶液に加え、まず、溶液を加熱してナノメートル導電材料250に対してモノマーのキレート化を誘発する。それから、正極材料の材料本体204を加えて、これより低い温度で材料本体204の表面にその場被覆反応（in-situ coating reaction）を誘発し、その上に均等に塗布された複合膜208を形成する。この時、ナノメートル導電材料250を混合したハイパーブランチオリゴマー／ポリマー240の分子が伸長される。

【0048】

別の実施形態において、材料本体204に複合膜208を塗布するステップは、以下のプロセスを含んでもよい。ハイパーブランチオリゴマー／ポリマー240およびナノメートル導電材料250を含んだ溶液に、材料本体204を浸漬する。それから、室温と150℃の間の温度で溶液を攪拌し、ハイパーブランチオリゴマー／ポリマー240に混合したナノメートル導電材料250とともに、材料本体204の表面にハイパーブランチオリゴマー／ポリマー240のその場被覆を行う。ハイパーブランチオリゴマー／ポリマー240およびナノメートル導電材料250を含む溶液を製造する実験例は、後で説明する。

【0049】

1つの実施形態において、材料本体204に複合膜208を塗布するステップは、以下のプロセスを含んでもよい。ナノメートル導電材料250およびハイパーブランチオリゴマー／ポリマー240の前駆体を含んだ溶液に、材料本体204を浸漬する。それから、室温と150℃の間の温度で溶液を攪拌し、ハイパーブランチオリゴマー／ポリマー240に混合したナノメートル導電材料250とともに、材料本体204の表面にオリゴマー／ポリマー240のその場合成（in-situ synthesis）およびその場被覆を行う。ハイパーブランチオリゴマー／ポリマー240の前駆体およびナノメートル導電材料250を含む溶液を製造する実験例は、後で説明する。

【0050】

本発明の実施形態に係るリチウムイオン電池は、上述した正極材料構造200を使用する。リチウムイオン電池の全体的構造は、従来の正極材料104を本発明の正極材料構造200に置き換える以外は、図1に示したものと同一である。また、バインダー106は、ポリフッ化ビリニデン（polyvinylidene fluoride, PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（polytetrafluoroethylene, PTFE）、ナトリウムカルボキシメチルセルロース（sodium carboxymethylcellulose, NaCMC）またはスチレンーブタジエンゴム（styrene-butadiene rubber, SBR）を含んでもよい。

【実施例】

【0051】

〔ハイパーブランチポリマーの合成例〕

<ハイパーブランチポリマーaの合成>

250mlの四口反応容器に、バルビツール酸0.45g（0.0036M）およびN,N'-4,4'-ジフェニルメタンジマレイミド（N,N'-4,4'-diphenylmethane-dimaleimide）2.55g（0.0071M）を加え、それから、N-メチルピロリドン（N-methylpyrrolidone, NMP）97.0gを加えて攪拌し、2つの化合物を溶解させた。130℃でN₂雰囲気にて48時間重合反応させて、固形分3.0%の窒素含有ポリマーを得た。このポリマーは、DSC分析（10℃/分、N₂ガス中）で測定した結果、熱作動

10

20

30

40

50

温度が90～260℃であり、最適範囲は140～200℃であった。

<ハイパーブランチポリマーbの合成>

【0052】

250mlの四口反応容器に、バルビツール酸3.033g(0.0237M)およびN,N'-4,4'-ジフェニルメタン-ジマレイミド16.97g(0.0474M)を加え、それから、g-ブチロラクトン(g-butyrolactone, GBL)80.0gを加えて攪拌し、2つの化合物を溶解させた。130℃でN₂雰囲気にて6時間重合反応させて、固形分20%の窒素含有ポリマーを得た。このポリマーは、DSC分析(10℃/分、N₂ガス中)で測定した結果、熱作動温度が100～240℃であり、最適範囲は120～180℃であった。

10

<ハイパーブランチポリマーcの合成>

【0053】

250mlの四口反応容器に、バルビツール酸1.14g(0.0089M)およびN,N'-4,4'-ジフェニルメタン-ジマレイミド6.36g(0.0178M)を加え、それから、NMPおよびN,N'-ジメチルアセタミド(N,N'-dimethylacetamide, DMAC)を1:1の重量比で含有する共溶媒92.5gを加えて攪拌し、2つの化合物を溶解させた。130℃でN₂雰囲気にて12時間重合反応させて、固形分7.5%の窒素含有ポリマーを得た。このポリマーは、DSC分析(10℃/分、N₂ガス中)で測定した結果、熱作動温度が90～260℃であり、最適範囲は140～200℃であった。

<ハイパーブランチポリマーdの合成>

20

【0054】

250mlの四口反応容器に、アセチルアセトン0.45g(0.0039M)およびN,N'-4,4'-ジフェニルメタン-ジマレイミド2.55g(0.0071M)を加え、それから、ジメチルホルムアミド(dimethylformamide, DMF)97.0gを加えて攪拌し、2つの化合物を溶解させた。130℃でN₂雰囲気にて48時間重合反応させて、固形分3.0%の窒素含有ポリマーを得た。このポリマーは、DSC分析(10℃/分、N₂ガス中)で測定した結果、熱作動温度が150～250℃であり、最適範囲は170～210℃であった。

<ハイパーブランチポリマーeの合成>

【0055】

30

250mlの四口反応容器に、1,3-ジメチルバルビツール酸(1,3-dimethylbarbituric acid)0.45g(0.0029M)およびポリマレイミド2.55g(0.0071M)を加え、それから、炭酸プロピレン(propylene carbonate)および炭酸ジエチル(diethyl carbonate, DEC)を体積比4:6で含有する共溶媒97.0gを加えて攪拌し、2つの化合物を溶解させた。130℃でN₂雰囲気にて48時間重合反応させて、固形分3.0%の窒素含有ポリマーを得た。このポリマーは、DSC分析(10℃/分、N₂ガス中)で測定した結果、熱作動温度が170～280℃であり、最適範囲は190～240℃であった。

<ハイパーブランチポリマーfの合成>

【0056】

40

機械式攪拌機能を有する反応容器に、バルビツール酸1.77g(0.014M)およびポリマレイミドを1.23g(0.0026M)を加え、130℃でN₂雰囲気にて固体攪拌(500rpm)して30分重合させ、窒素含有ポリマーを生成した。このポリマーは、DSC分析(10℃/分、N₂ガス中)で測定した結果、熱作動温度が180～250℃であり、最適範囲は190～230℃であった。

<ハイパーブランチポリマーgの合成>

【0057】

機械式攪拌機能を有する反応容器に、バルビツール酸0.20g(0.0016M)およびポリマレイミドを2.8g(0.0060M)を加え、130℃でN₂雰囲気にて固体攪拌(500rpm)して30分重合させ、窒素含有ポリマーを生成した。このポリマ

50

ーは、DSC分析（10℃/分、N₂ガス中）で測定した結果、熱作動温度が130～240℃であり、最適範囲は160～220℃であった。

<ハイパーブランチポリマーhの合成>

【0058】

250mlの四口反応容器に、バルビツール酸0.91g（0.0071M）およびN, N'-4, 4'-ジフェニルメタン-ジマレイミド2.55g（0.0071M）を加え、それから、N-メチルピロリドン（NMP）95.0gを加えて攪拌し、3つの化合物を溶解させた。130℃でN₂雰囲気にて24時間重合反応させて、固形分5.0%の窒素含有ポリマーを得た。このポリマーは、DSC分析（10℃/分、N₂ガス中）で測定した結果、熱作動温度が90～220℃であり、最適範囲は130～180℃であった。

10

〔前駆体（precursor）溶液の製造〕

<前駆体溶液a>

【0059】

機械式攪拌機能を有する反応容器に、バルビツール酸0.715g（0.0056M）およびN, N'-4, 4'-ジフェニルメタン-ジマレイミド10g（0.0279M）を加え、25℃で固体攪拌（500rpm）して5分反応させ、前駆体aとして微粉末を生成した。NMP200gに前駆体aを溶解させて、固形分5%の前駆体aの溶液を製造した。

<前駆体溶液b>

20

【0060】

機械式攪拌機能を有する反応容器に、バルビツール酸1.6g（0.0125M）およびN, N'-4, 4'-ジフェニルメタン-ジマレイミド8.9g（0.0249M）を加え、25℃で固体攪拌（500rpm）して5分反応させ、前駆体bとして微粉末を生成した。NMP200gに前駆体bを溶解させて、固形分5%の前駆体bの溶液を製造した。

<前駆体溶液c>

【0061】

機械式攪拌機能を有する反応容器に、バルビツール酸4.38g（0.0342M）およびN, N'-4, 4'-ジフェニルメタン-ジマレイミド6.1g（0.0171M）を加え、25℃で固体攪拌（500rpm）して5分反応させ、前駆体cとして微粉末を生成した。NMP200gに前駆体cを溶解させて、固形分5%の前駆体cの溶液を製造した。

30

<前駆体溶液d>

【0062】

バルビツール酸0.715g（0.0056M）およびN, N'-4, 4'-ジフェニルメタン-ジマレイミド10g（0.0279M）をNMP200gに溶解させて溶液を製造し、60℃に加熱して1時間反応させてから、室温に冷却した。こうして、固形分5%の前駆体dの溶液を製造した。

<前駆体溶液e>

40

【0063】

バルビツール酸1.6g（0.0125M）およびN, N'-4, 4'-ジフェニルメタン-ジマレイミド8.9g（0.0249M）をNMP200gに溶解させて溶液を製造し、60℃に加熱して1時間反応させてから、室温に冷却した。こうして、固形分5%の前駆体eの溶液を製造した。

〔反応性モノマーの組み合わせ溶液の製造〕

<反応性モノマーの組み合わせ溶液a>

【0064】

バルビツール酸0.715g（0.0056M）およびN, N'-4, 4'-ジフェニルメタン-ジマレイミド10g（0.0279M）をNMP200gに溶解させて、固形

50

分5%の反応性モノマーの組み合わせ溶液aを製造した。

<反応性モノマーの組み合わせ溶液b>

【0065】

バルビツール酸1.6g(0.0125M)およびN,N'-4,4'-ジフェニルメタンジマレイミド8.9g(0.0249M)をNMP200gに溶解させて、固形分が5%の反応性モノマーの組み合わせ溶液bを製造した。

〔複合膜を塗布した改質正極材料の製造〕

<改質正極材料a>

【0066】

反応性モノマーの組み合わせ溶液aにナノメートル導電材料としてSuper P^(R)10gを加えて70℃に加熱し、6時間反応させた。得られた溶液に正極材料としてLiCoO₂(LCO)100gを加えてから130℃に加熱して、連続的に30分反応させ、複合膜を塗布した改質正極材料aのスラリー(slurry)を生成した。約5gのスラリーを取り出し、アセトンで抽出して数回濾過してから、40℃の真空乾燥器(vacuum oven)で濾液を吸い乾かし、複合膜を塗布した改質正極材料aとして微粉末を得た。

<改質正極材料b>

【0067】

反応性モノマーの組み合わせ溶液aにSuper P^(R)10gを加えて70℃に加熱し、6時間反応させた。得られた溶液に正極材料としてLiNiCoO₂(LNCO)100gを加えてから130℃に加熱して、連続的に30分反応させ、複合膜を塗布した改質正極材料bのスラリーを生成した。約5gのスラリーを取り出し、アセトンで抽出して数回濾過してから、40℃の真空乾燥器で濾液を吸い乾かし、複合膜を塗布した改質正極材料bとして微粉末を得た。

<改質正極材料c>

【0068】

反応性モノマーの組み合わせ溶液aにSuper P^(R)10gを加えて70℃に加熱し、6時間反応させた。得られた溶液に正極材料としてLNCO100gを加えて130℃に加熱し、連続的に30分反応させて、複合膜を塗布した改質正極材料cのスラリーを生成した。約5gのスラリーを取り出し、アセトンで抽出して数回濾過してから、40℃の真空乾燥器で濾液を吸い乾かし、複合膜を塗布した改質正極材料cとして微粉末を得た。

<改質正極材料d>

【0069】

反応性モノマーの組み合わせ溶液aにSuper P^(R)10gを加えて70℃に加熱し、6時間反応させた。得られた溶液に正極材料としてLiFePO₄100gを加えて130℃に加熱し、連続的に30分反応させて、複合膜を塗布した改質正極材料dのスラリーを生成した。約5gのスラリーを取り出し、アセトンで抽出して数回濾過してから、40℃の真空乾燥器で濾液を吸い乾かし、複合膜を塗布した改質正極材料dとして微粉末を得た。

<改質正極材料e>

【0070】

反応性モノマーの組み合わせ溶液aにSuper P^(R)10gを加えて70℃に加熱し、6時間反応させた。得られた溶液に正極材料としてLiMn₂O₄100gを加えて130℃に加熱し、連続的に30分反応させて、複合膜を塗布した改質正極材料eのスラリーを生成した。約5gのスラリーを取り出し、アセトンで抽出して数回濾過してから、40℃の真空乾燥器で濾液を吸い乾かし、複合膜を塗布した改質正極材料eとして微粉末を得た。

〔改質正極極板の製造〕

<改質正極材料aを有する改質正極極板a>

【0071】

改質正極材料aの粉末91g、KS6(導電性添加物)6gおよびPVDFバインダー3gをNMP中に分散させてスラリーペーストを製造し、アルミニウム箔に塗布してから、130℃で乾燥させた。それから、アルミニウム箔を圧縮および裁断して、改質正極極

10

20

30

40

50

板 a を形成した。

<改質正極材料 b を有する改質正極極板 b >

【0072】

改質正極材料 b の粉末 91 g、KS6 を 6 g および P V D F バインダー 3 g を N M P 中に分散させてスラリーペーストを製造し、アルミニウム箔に塗布してから、130℃で乾燥させた。それから、アルミニウム箔を圧縮および裁断して、改質正極極板 b を形成した。

<改質正極材料 c を有する改質正極極板 c >

【0073】

改質正極材料 c の粉末 91 g、KS6 を 6 g および P V D F バインダー 3 g を N M P 中に分散させてスラリーペーストを製造し、アルミニウム箔に塗布してから、130℃で乾燥させた。それから、アルミニウム箔を圧縮および裁断して、改質正極極板 c を形成した。

10

<改質正極材料 d を有する改質正極極板 d >

【0074】

改質正極材料 d の粉末 91 g、KS6 を 6 g および P V D F バインダー 3 g を N M P 中に分散させてスラリーペーストを製造し、アルミニウム箔に塗布してから、130℃で乾燥させた。それから、アルミニウム箔を圧縮および裁断して、改質正極極板 d を形成した。

<改質正極材料 e を有する改質正極極板 e >

20

【0075】

改質正極材料 e の粉末 91 g、KS6 を 6 g および P V D F バインダー 3 g を N M P 中に分散させてスラリーペーストを製造し、アルミニウム箔に塗布してから、130℃で乾燥させた。それから、アルミニウム箔を圧縮および裁断して、改質正極極板 e を形成した。

<混合した改質正極材料を有する改質正極極板 f >

【0076】

改質正極材料 c と改質正極材料 e を重量比 7 : 3 で混合した粉末 91 g、KS6 を 6 g および P V D F バインダー 3 g を N M P 中に分散させてスラリーペーストを製造し、アルミニウム箔に塗布してから、130℃で乾燥させた。それから、アルミニウム箔を圧縮および裁断して、改質正極極板 f を形成した。

30

〔リチウムイオン電池の組み立て〕

【0077】

上記のプロセスで得られたそれぞれの改質正極極板を標準的なリチウムイオン電池に用いる商用グラファイト負極極板 M C M B 2 5 2 8 (大阪ガス社製) および P P / P E / P P 三層セパレータと合わせて巻き取り、電池芯 (cell core) を形成した。アルミニウムカバーと組み合わせて、503759 (厚さが 0.5 cm、幅が 3.7 cm、長さが 5.0 cm) 電池を形成した。この時、3 辺は 4.0 kg f / c m² および 180℃ / 3 s の圧着条件で封止したが、1 辺は封止しなかった。リチウムイオン電池用の標準電解液 (体積比 3 : 2 : 5 で混合された E C、P C および D E C の溶液中、1.1 M の L i P F₆ を含む) を封止していない辺から電池内に注入して、空気を抜いた後、同じ圧着条件で封止した。各電池に 4.2 g の電解液を注入して、標準化プロセス (standard formation process) により活性化を行い、本発明の実施例のリチウムイオン電池を形成した。

40

〔試験結果〕

< P A S で調べた温度に伴う自由体積の変化 >

【0078】

上述したプロセスで得られたハイパーブランチポリマー a を異なる温度で陽電子消滅スペクトル (Positron Annihilation Spectrum, PAS) 分析 (放射線源: ²²Na) に向け、温度に伴う自由体積の変化を測定した。ポリイミド (P I) フィルム (厚さが 25 μm の DoPont 社製の Kapton^(R) フィルム)、P V D F (Atofina 社製) および N, N' - 4, 4'

50

ージフェニルメタンジマレイミド (Aldrich社製のBMIモノマー) も同じ測定にかけた。図3に示した結果から比較を行う。

【0079】

図3に示すように、室温から110℃までは、ハイパーブランチポリマーaの分子構造中の自由体積は増加する傾向にあった。そのうち、約65℃で最大に達するが、電池の作動温度範囲内である。110℃から150℃までは、自由体積はそれほど変化しないが、150℃を超えると急速に減少するため、リチウムイオンの伝導が効果的にブロックされた。さらに詳しく説明すると、溶媒和したリチウムイオンの電界効果半径は、数オングストローム (angstrom) であったが、室温、70℃、110℃、150℃、190℃および230℃で測定したハイパーブランチポリマーaの自由体積は、それぞれ2.63オングストローム、3.14オングストローム、2.97オングストローム、2.97オングストローム、2.78オングストロームおよび1.73オングストロームであったため、温度が150℃を超えた時、リチウムイオンの伝導は効果的にブロックされなかった。

10

【0080】

また、図3からわかるように、BMIモノマーの自由体積は、温度の上昇に伴って増加するが、高温でハイパーブランチポリマーのような自由体積が減少する特性を持っていない。通常予測されるように、線状高分子構造を有するポリイミド (PI) の自由体積も温度の上昇に伴って増加する。多孔性材料PVDFは、リチウムイオン電池の正極材料と導電材料とのバインダーとしての機能を果たし、一般的に、150℃で長時間作用することができる。

20

【0081】

さらに、温度に伴うPVDFの自由体積の変化からわかるように、PVDFは、110℃~150℃でアニール (anneal) された後、150℃で長期間動作の規格を満たしている。しかしながら、室温での値に比べ、110~230℃で自由体積が減少しても、リチウムイオンをブロックする効果を持つことができない。ハイパーブランチポリマーの場合と比較して、温度に伴うPVDFの自由体積の変化はかなり異なっている。ハイパーブランチポリマーは、特に、熱作動安全機構および応答温度において、PVDFよりも優れている。

〔改質正極材料の溶液中のハイパーブランチポリマーの形成の検出〕

【0082】

改質正極材料を合成する前と後の改質正極材料の製造に用いる溶液の上部層を取り出し、0.45 μmのポリテトラフルオロエチレン (PTFE) フィルタで濾過して、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 分析にかけた。合成反応後のGPCのピークの下降および上昇に基づいて、前記モノマー組み合わせa~bの系列および前記前駆体a~eの系列中のいずれにおいても、モノマーは明確なピークがないため、モノマー分子の大部分が重合されてハイパーブランチ構造を有するポリマーを形成した。ハイパーブランチ構造は、正極材料の表面に塗布された構造と類似する。

30

〔改質正極材料のDB-FIB検査〕

【0083】

L N C Oを用いた改質正極材料bおよびL N C Mを用いた改質正極材料cの二重ビーム集束イオンビーム (double-beam focused ion beam, DB-FIB) 検査結果を図4および図5に示す。

40

【0084】

図4および図5を参照すると、正極材料L N C OまたはL N C Mの表面をカバー率がほぼ100%のハイパーブランチポリマーフィルムで塗布した。側面図からわかるように、ハイパーブランチポリマーは多孔構造を有する。また、Super P^(R)の粒子をL N C OまたはL N C Mに塗布されたハイパーブランチポリマーに埋め込み、ハイパーブランチポリマーをバインダーとして用いて、Super P^(R)を正極材料L N C OまたはL N C Mの表面に接合した。

〔改質正極材料の分散度の増大〕

50

【0085】

図6は、レーザー粒度分布測定装置を用いて測定した本発明の表面改質の前と後の正極材料LNCMの粒度分布を示したものである。

【0086】

図6に示すように、三金属正極材料LNCMの最も占められる粒径は、約 $8\mu\text{m}$ であり、ハイパーブランチポリマーを塗布したLNCMを用いた改質正極材料cの粒径は、約 $8.2\mu\text{m}$ であった。改質する前と後の2つのLNCM材料の粉末を使用して、それぞれ0.1wt%のLNCMを含んだNMP溶液を調製し、粒度分布の測定を行った。その結果、NMP中の未改質のLNCMの最も占められる粒径は、約 $15\mu\text{m}$ であり、LNCM粒子の凝集が形成された。NMP中の複合膜を塗布した改質LNCMの最も占められる粒径は、約 $8.9\mu\text{m}$ であり、NMP中にない改質LNCMの粒径よりもわずかに大きかったが、LNCM粒子の凝集は形成されなかった。したがって、改質LNCMもより優れた分散性を有する。

〔改質正極材料の電子導電性の向上〕

【0087】

正極材料(A)、ハイパーブランチポリマー(B)、ナノメートル導電材料(Super P^(R))、ハイパーブランチポリマーを塗布したナノメートル導電材料(C)、ハイパーブランチポリマーを塗布した正極材料(D)、およびハイパーブランチポリマーとそれに混合されたナノメートル導電材料とを含んだ複合膜を塗布した正極材料(E)を、それぞれ特定の体積でサンプルを取り、直径が1cm、厚さが2mmのパレットに $8\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力で圧縮した。ボルトーオームーミリアンペア計を用いて、各パレットの表面上の5cm離れた2つの点の間の抵抗を測定した。結果は、表1に示す通りである。

【0088】

【表1】

材料 (パレット)	A	B	Super P [®]	C	D	E
導電性	$\times^a$	$\times$	$\sqrt^b$	$\sqrt$	$\times$	$\sqrt$

a : $>20\text{M}\Omega$; b : $<1\text{M}\Omega$

【0089】

表1に示すように、ハイパーブランチポリマーとナノメートル導電材料とを含んだ複合膜を表面に塗布した改質正極材料の粒子間の電子導電性は、比較的良好であった。

〔改質正極材料の耐熱性の向上および放熱量の減少〕

【0090】

上述したプロセスで得られた未改質のLCOを有する正極極板および改質正極材料aを有するLCO正極極板をそれぞれ使用して、ボタン型の半電池(half cell)を作った。4.3Vで完全に充電した後、アルゴンで満たしたグローブボックス(glove box)内で半電池を分解し、電解液を含んだ7~10mgの各正極極板を剥がし取って、耐圧150barの熱分析用サンプルプレート中に置き、示差走査熱量測定(DSC)試験を行った。洗浄して乾燥させた後、LCO正極極板を熱重量分析(TGA)にかけた。DSC試験結果に示されているように、改質後の正極材料は、発熱開始温度が高まっただけでなく、放熱量を減少することもできた。

【0091】

また、LCOの代わりに LiNiCoO_2 (LNCO)、 LiMn_2O_4 (LMO)、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (LNCM)または $[\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2 + \text{LiMn}_2\text{O}_4]$ (LNCM+LMO)を用いて、別の改質正極材料を製造した。これらの未改質および改質正極材料を用いて未改質および改質正極極板を作り、これらを使用してLCOと同様にボタン型の半電池を作った。4.3Vで完全に充電した後、アルゴンで満たしたグローブボックス内で半電池を分解し、電解液を含んだ7~10mgの各正極極板を剥がし取って、耐圧150barの熱分析用サンプルプレート中に置き、DSC測定を行っ

た。結果は、表 2 に示す通りである。

【0092】

【表 2】

DSC サンプル	項目	正極極板に使用された正極材料				
		LCO	LNCO	LMO	LNCM	[LNCM+LMO]
未改質の正極材料	放熱量 (ΔH_1 , J/g)	935	180	743	870	788
	オンセットピーク温度(°C)	221	152	225	221	283
改質正極材料	改質剤の重量%(wt%)	2.5	1.0	2.0	2.0	0.3
	放熱量(ΔH_2 , J/g)	503	158	359	700	522
	オンセットピーク温度(°C)	223	187	208	218	289
放熱量の減少	$(\Delta H_1 - \Delta H_2) / \Delta H_1 \times 100\%$	46.2%	12.2%	51.7%	19.5%	33.8%

*電解液システム：1.0 Mの LiPF_6 ，EC:PC:DEC=3:2:5（体積比）

*DSCテスト条件：1.気体を N_2 （20 ml/min）に切換；2.30 °Cから850 °Cに加熱（10 °C/min）

【0093】

表 2 に示すように、改質された正極材料は放熱量が少なく、未改質の放熱量と比べて少なくとも10%以上減少した。

〔XPS表面分析〕

【0094】

上述した未改質の正極材料を有する正極極板と改質した正極材料を有する正極極板をそれぞれ使用して、ボタン型の半電池を作った。4. 3 Vで完全に充電した後、アルゴンで満たしたグローブボックス内で半電池を分解した。DMCで洗浄して乾燥させた後、2種類の正極極板をX線光電子分光（X-ray photoelectron spectroscopy, XPS）表面分析にかけた。

【0095】

LiCoO_2 （LCO）正極材料を例として挙げると、図7Aおよび図7Bは、a）本発明の実験例で得られたハイパーブランチポリマーを2%含んだ新鮮な電極の表面、b）電池が形成された後のハイパーブランチポリマーを2%含んだ電極の表面、c）電池が形成された後のハイパーブランチポリマーを含まない電極の表面の Co-2p のX線光電子スペクトル（XPS）および N-1s のXPSを示したものである。図7Cは、それぞれa1）0分、a2）5分、a3）10分、a4）20分、a5）40分およびa6）60分後の上記ケースaの電極表面の Co-2p のXPSである。図7Dは、それぞれb1）0分、b2）5分、b3）10分、b4）20分、b5）40分およびb6）60分後の上記ケースbの電極表面の Co-2p のXPSである。

【0096】

図7A～図7Dに示すように、新鮮な状態で、改質されたLCO正極極板では Co シグナルがほとんど見られなかったが（図7D）、未改質のLCO正極極板では明らかな Co シグナルが見られた（図7A）。これは、改質されたLCOが窒素を含む有機表面保護膜によって覆われていることを示す。改質されたLCO正極極板の Co シグナルは、アルゴンイオンで5分間スパッタリングされた後にはっきりと現れ始め、スパッタリング時間が長くなるにつれてさらに増加した。 Co-2p および N-1s のXPS表面分析結果からわかるように、改質されたLCO正極極板は、窒素含有有機表面保護膜を含み、アルゴンイオンで20分間スパッタリングした後もシグナルは依然として強い。窒素を含む有機表面保護膜は、LCOに塗布された厚さ約80～150 nmのハイパーブランチポリ

マーフィルムである。

〔比較例〕

【0097】

本発明の実施例の改質正極材料を用いたリチウムイオン電池の製造方法と同じ方法で、比較例の正極材料を用いたリチウムイオン電池を製造した。異なる点は、正極材料を改質していないことのみである。つまり、負極材料、電解液、組み立てプロセスおよび成分比は、どちらも同じである。

<リチウムイオン電池の交流インピーダンスおよびサイクル寿命試験>

【0098】

実施例と比較例との正極極板をそれぞれ使用してボタン型の半電池を組み立てて、1日静置した後、4.3Vで活性化試験を行った。2つの半電池の交流インピーダンス（AC impedance）を図8Aに示す。充電前は、実施例と比較例の半電池の交流インピーダンスはほぼ同じであった。しかしながら、充電が進むに従い、窒素含有ポリマーで改質した正極材料を有する半電池は、固体-固体インターフェース、固体-液体インターフェースのいずれにおいても比較的大きなインピーダンスを示した。インピーダンスが大きいということは、窒素含有ポリマーがリチウムイオン電池活性化の過程でより厚い保護膜が形成されたことを意味する。

【0099】

それから、実施例と比較例の半電池をそれぞれ55℃の高温で480回の充電-放電サイクルにかけ、充電過程中的それぞれの交流インピーダンスを図8Bに示した。実施例の改質正極材料を使用した半電池の交流インピーダンスの上昇度は、未改質の正極材料を使用した場合よりもはるかに小さく、図9に示すように、改質正極材料は、リチウムイオン電池のサイクル寿命も増加している。注意すべきこととして、図9の「VC」で示した曲線は、炭酸ビニレン（vinylene carbonate, VC）の存在における未改質の正極材料の実験結果であり、通常、リチウムイオン電池の電解液を製造するために使用される溶媒である。

<リチウムイオン電池の内部短絡をシミュレートする過電圧試験>

【0100】

本発明の改質正極材料を使用したリチウムイオン電池で内部短絡が発生し、瞬間的な高電流と高温が生じた時、電極板間のセパレータの第1安全保険と合わせて、電界効果作動を有する多重の安全メカニズムが起動して、ハイパーブランチポリマーの孔が全て一斉且つ全体的に縮小し、電極板間のリチウムイオンの拡散伝導および電気化学反応が急速に遮断される。そうすることによって、電解液と正極材料のインターフェースにおける放熱量を45%以上まで効果的に減らして、酸素の放出を抑制し、リチウムイオン電池の熱暴走を防ぐことができる。

【0101】

一般的に、従来のリチウムイオン電池で内部短絡が発生した後、図10Aに示した比較例のリチウムイオン電池の試験結果（過電圧＝20V、電流＝133mA h）からわかるように、正極の温度は550℃以上、負極の温度は300℃以上に上がり、且つ大気圧を超える圧力で酸素ガスも発生する。酸素ガスの発生は、電池が発火や爆発を起こすキープポイントでもある。しかしながら、本発明のハイパーブランチポリマーによって塗布された正極材料を有するリチウムイオン電池で内部短絡が発生した後、図10Bに示した本発明の実施例のリチウムイオン電池の試験結果（過電圧＝20V、電流＝133mA h）からわかるように、正極の最高温度は約140℃で制御され、負極の最高温度は単に127℃で制御されて、酸素の発生も抑制される。

【0102】

したがって、ハイパーブランチポリマーで構成された多重の安全メカニズムは、リチウムイオン電池の短絡によって生じる温度を約150℃まで効果的に下げることができ、従来のリチウムイオン電池の場合が500℃の高温であるのに比べてはるかに低いため、先行技術にあった発火や爆発の問題を解決することができる。一方、電解液と正極材料の間

10

20

30

40

50

のインターフェースでの反応を大幅に減らして酸素の放出を抑制するため、目立った電池の膨張現象も生じない。

【0103】

また、改質および未改質のLNCM+LMO（重量比＝7．3）を用いたリチウムイオン電池をそれぞれ6C／30Vで過電圧放電試験にかける。試験の後、正極極板を取り出し、SEM／EDX成分分析にかけた。結果は、表3に示す通りである。

【0104】

【表3】

	正極材料	Ni/Co/Mn に対する 最初の酸素量	Ni/Co/Mn に対する 試験後の酸素量
比較例	未改質	4.0-1.4%	1.2-1.5%
実施例	改質	4.3-4.8%	3.8-4.3%

10

【0105】

表3からわかるように、本発明の改質正極材料は、酸素ガスの生成および放出を効果的に抑制することができる。

<リチウムイオン電池の安全性試験>

20

【0106】

LCOを基本の正極材料として使用して、比較例（未改質のLCO）および実施例（改質されたLCO）の503759型のリチウムイオン電池を製造した。4．2Vで活性化した後、実施例のリチウムイオン電池は、平均容量が1274mAh、放電率が0．2Cであり、比較例のリチウムイオン電池は、平均容量が1340mAh、放電率が同じであった。

【0107】

比較例および実施例の503759型のリチウムイオン電池を釘刺し試験にかけ、熱電対温度計を釘に装着した。釘刺し試験の結果は、表4に示す通りである。

【0108】

【表4】

	サンプルの数/試験結果	電池の短絡部位の温度（℃）
比較例	2/2 失敗	>600℃
実施例	5/5 合格	105-200℃

30

【0109】

表4からわかるように、本発明のハイパーブランチポリマーで塗布された改質正極材料を有する正極極板を使用することによって、リチウムイオン電池の安全性を向上させることができ、電池短絡点の温度（℃）も比較例に比べて大幅に低下させることができた。

40

【0110】

また、改質および未改質のLMO、LCOおよびLNCMを使用したリチウムイオン電池をそれぞれ釘刺し試験にかけた。結果は、表5に示す通りである。

【0111】

【表 5】

正極材料		LMO	LCO	LNCM
電池エネルギー密度 (Wh/kg)		132	195	150・180
電池の形態		18650	503759 (ソフトパック)	2799130, 7799130 (ソフトパック)
電池容量 (Ah)		1.4, 2.8	1.4	3, 10
釘刺試験 (釘φ=2.5 mm)	比較例	発火、爆発	発火、爆発	発火、爆発

10

【0112】

表5に示すように、従来の正極材料を使用したリチウムイオン電池は、高温により発火や爆発を起こしたが、それに比べ、改質された正極材料を使用したリチウムイオンは、発火または爆発を起こさなかった。したがって、本発明の改質正極材料の表面に塗布された複合膜は、リチウムイオン電池に対して熱作動安全メカニズムを有すると言える。

【0113】

本発明の上記の実施形態および実施例では、正極材料の表面に導電性を有するハイパーブランチポリマーを塗布する。そのため、ハイパーブランチポリマーの安全スイッチ機能およびその他の機能が得られるだけでなく、十分な電子導電性も提供することができるため、リチウムイオン電池の抵抗およびエネルギー消費量の増加を防ぐことができる。

20

【0114】

以上のごとく、この発明を実施形態により開示したが、もとより、この発明を限定するためのものではなく、当業者であれば容易に理解できるように、この発明の技術思想の範囲内において、適当な変更ならびに修正が当然なされうるものであるから、その特許権保護の範囲は、特許請求の範囲および、それと均等な領域を基準として定めなければならない。

【符号の説明】

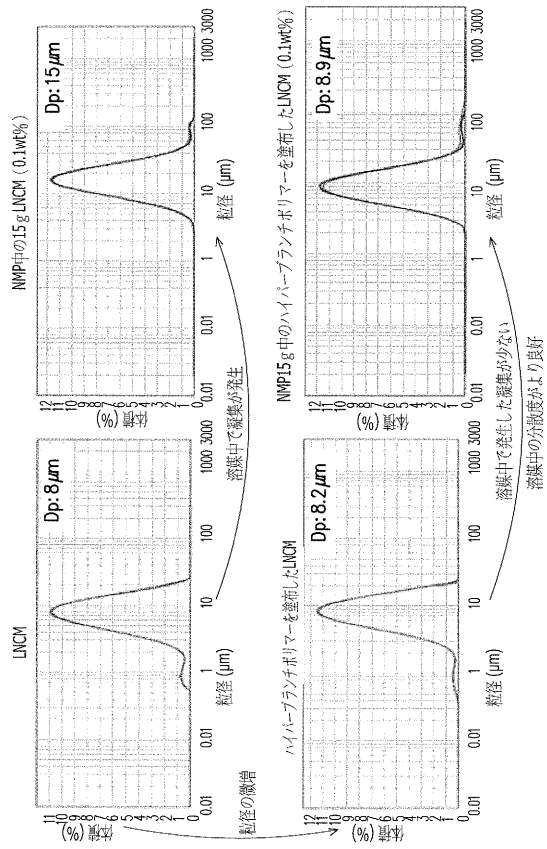
30

【0115】

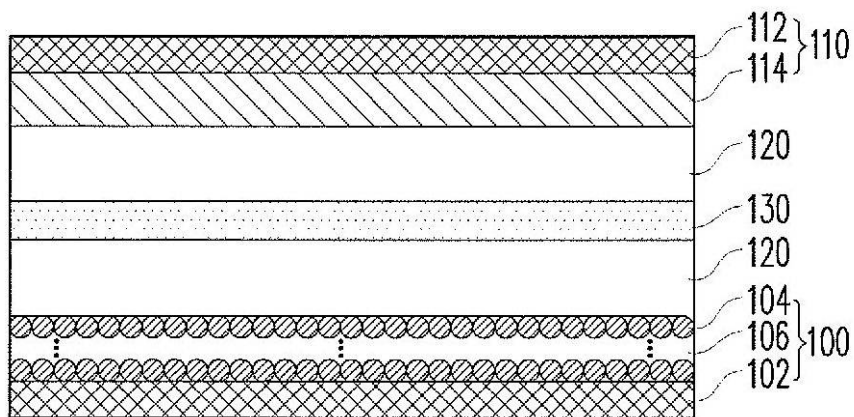
- 100 正極
- 102 正極金属片
- 104 正極材料
- 106 バインダー
- 110 負極
- 112 負極金属片
- 114 負極材料
- 120 電解液
- 130 セパレータ
- 200 改質正極材料
- 204 材料本体
- 208 複合膜
- 240 ハイパーブランチオリゴマー／ポリマー
- 250 ナノメートル導電材料

40

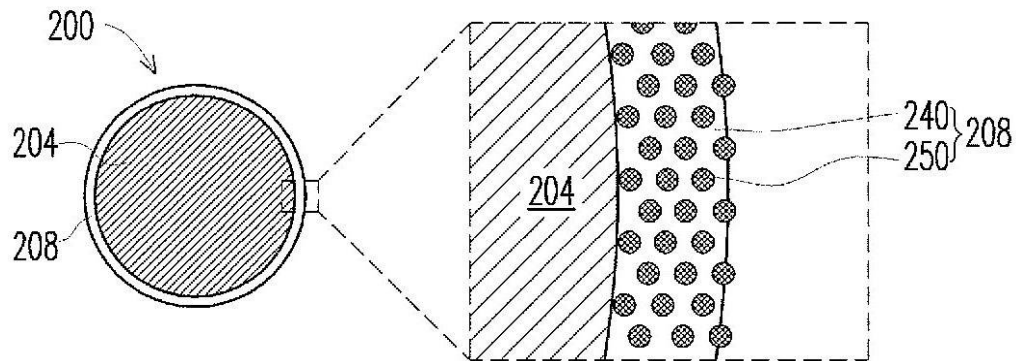
【図 6】



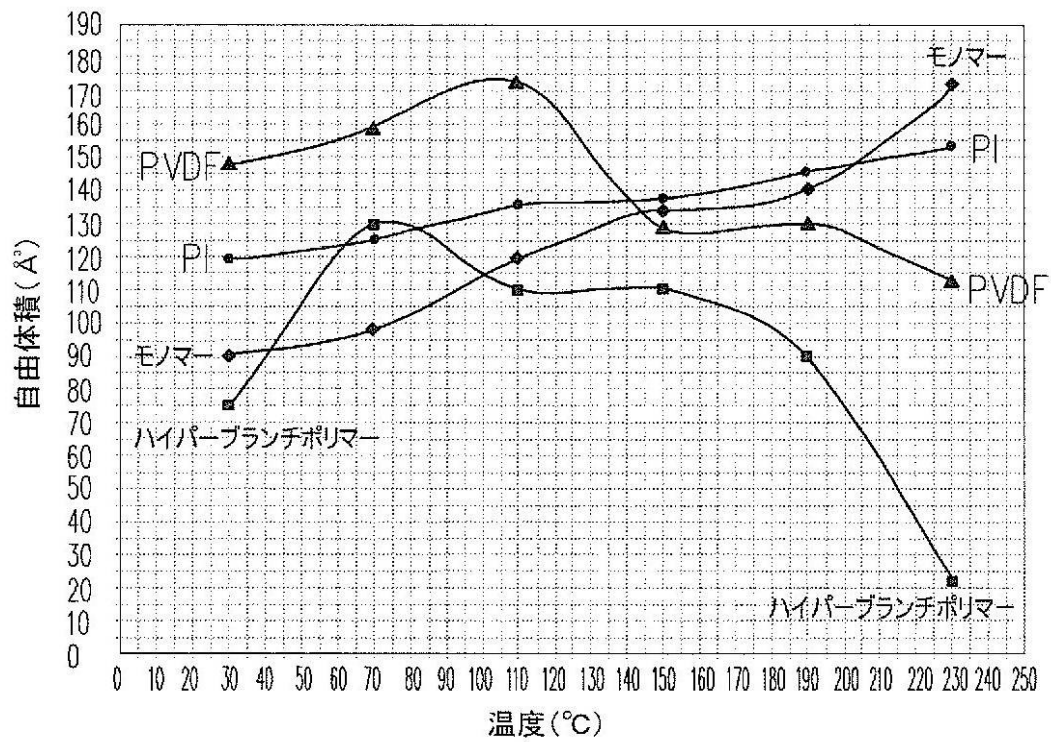
【図 1】



【図 2】



【図 3】



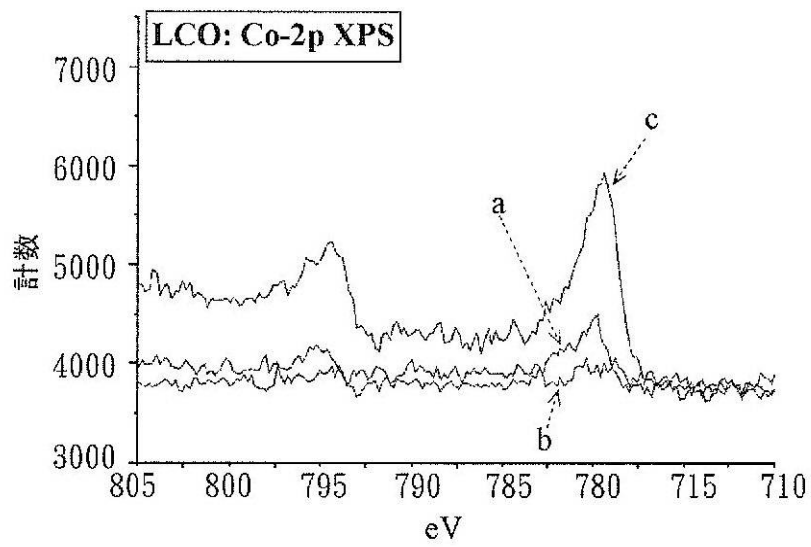
【図 4】



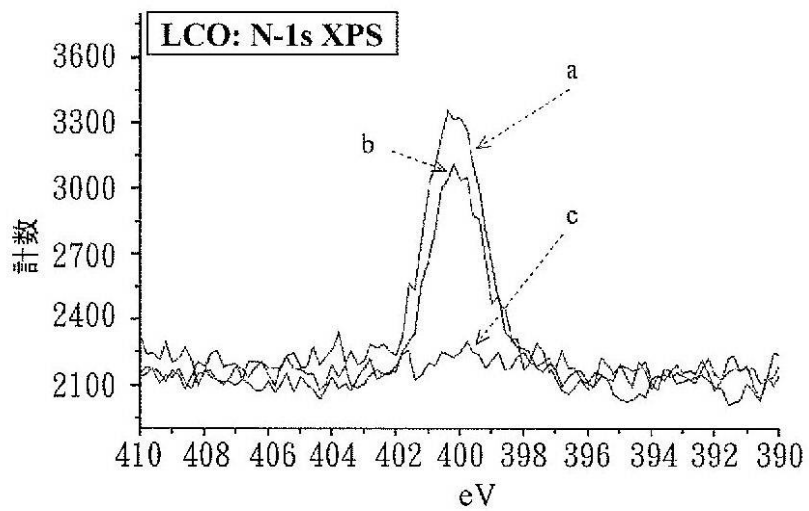
【図 5】



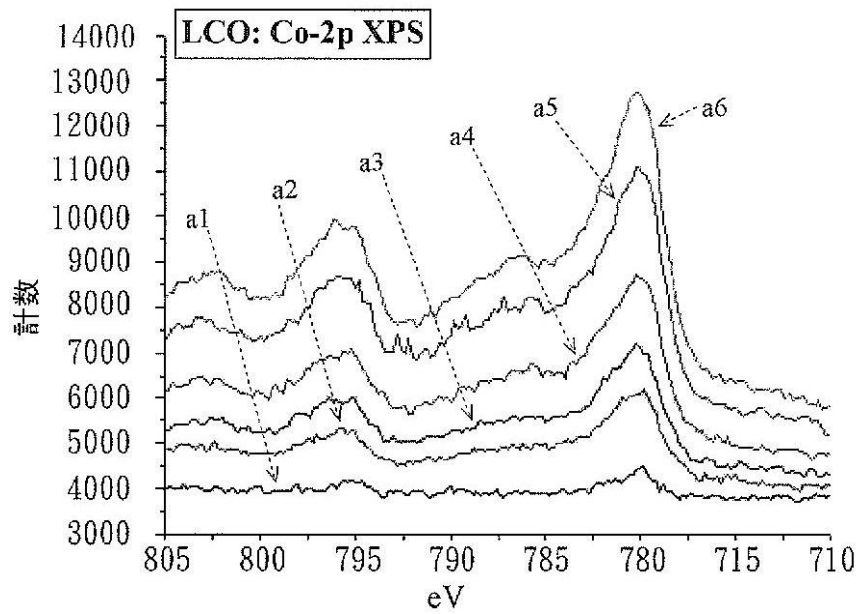
【図 7 A】



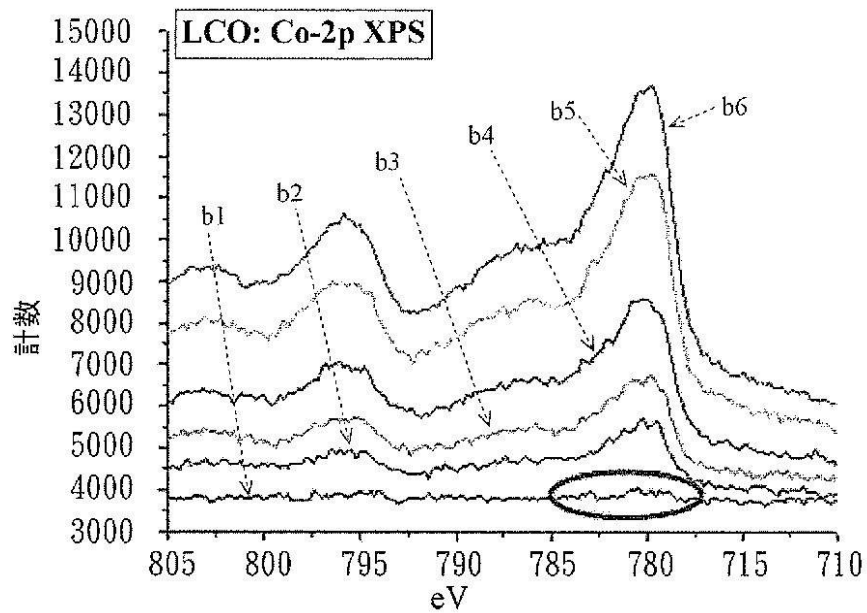
【図 7 B】



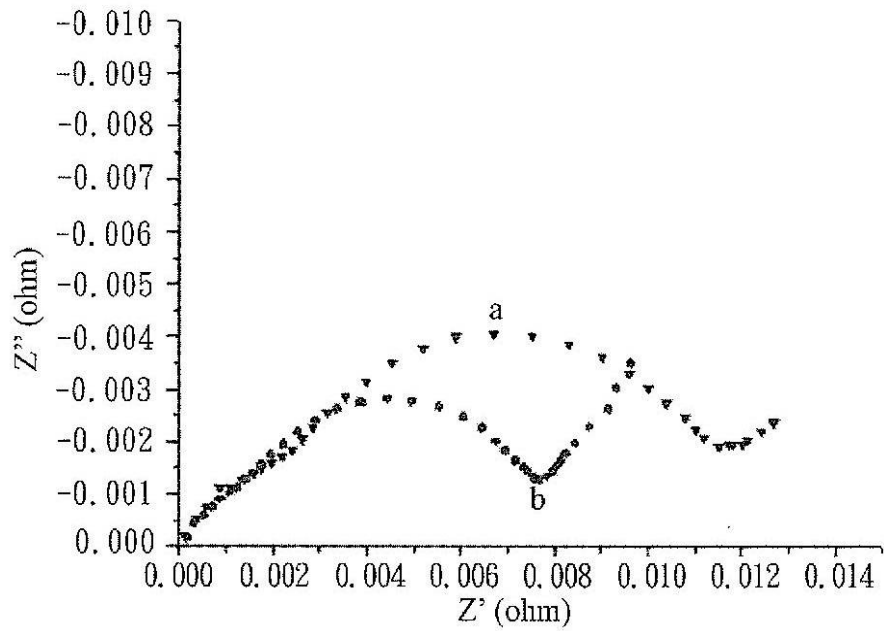
【図 7 C】



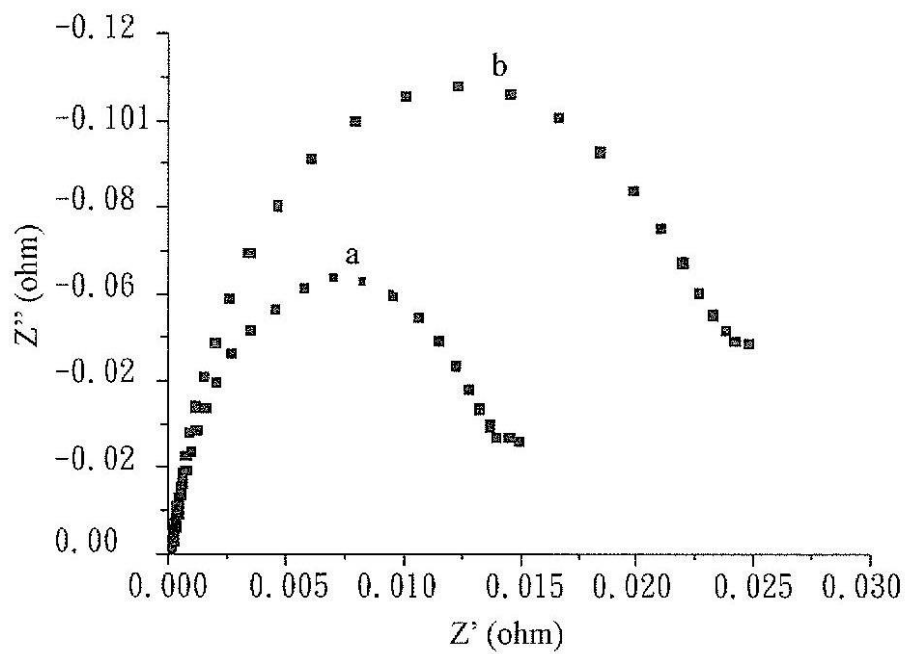
【図 7 D】



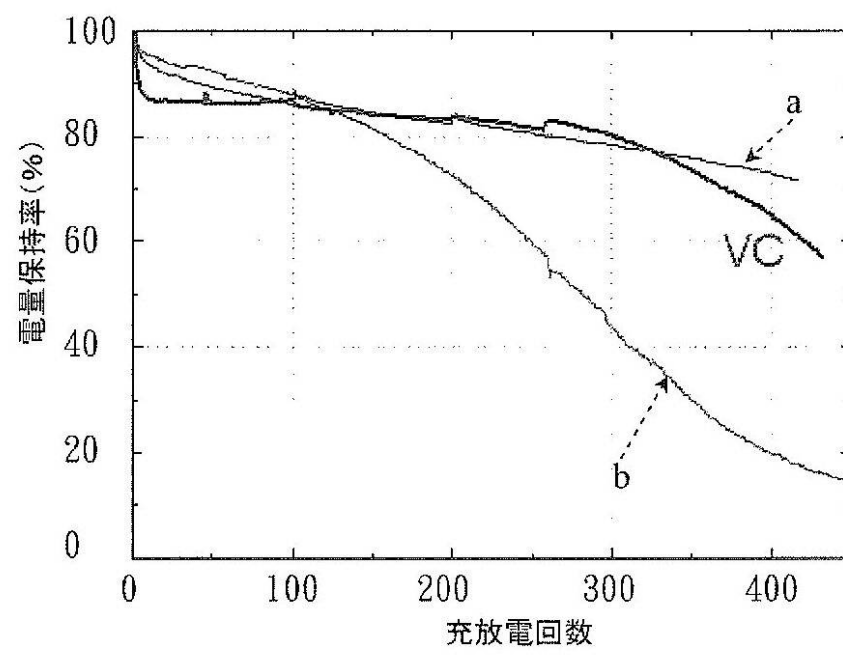
【図 8 A】



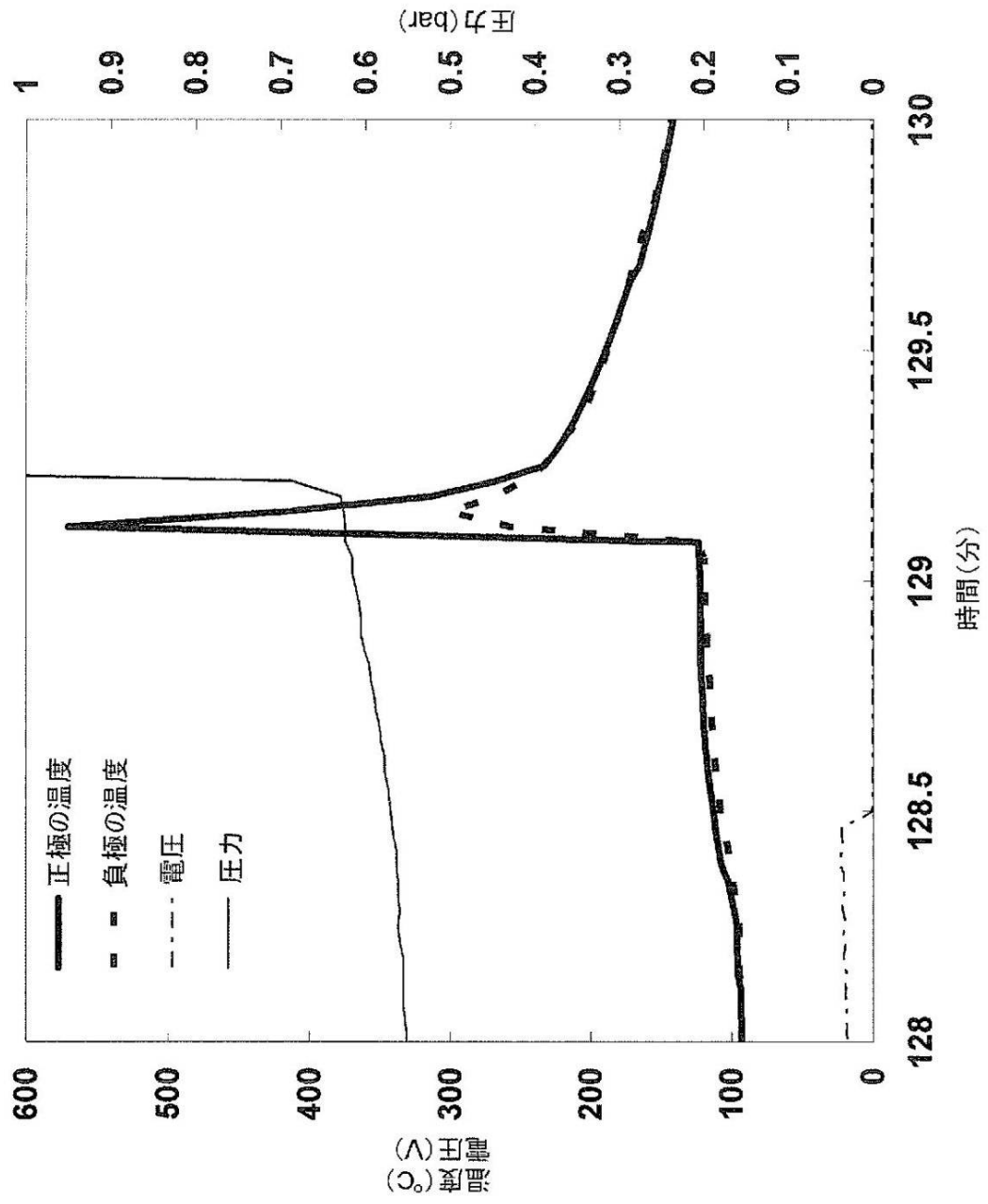
【図 8 B】



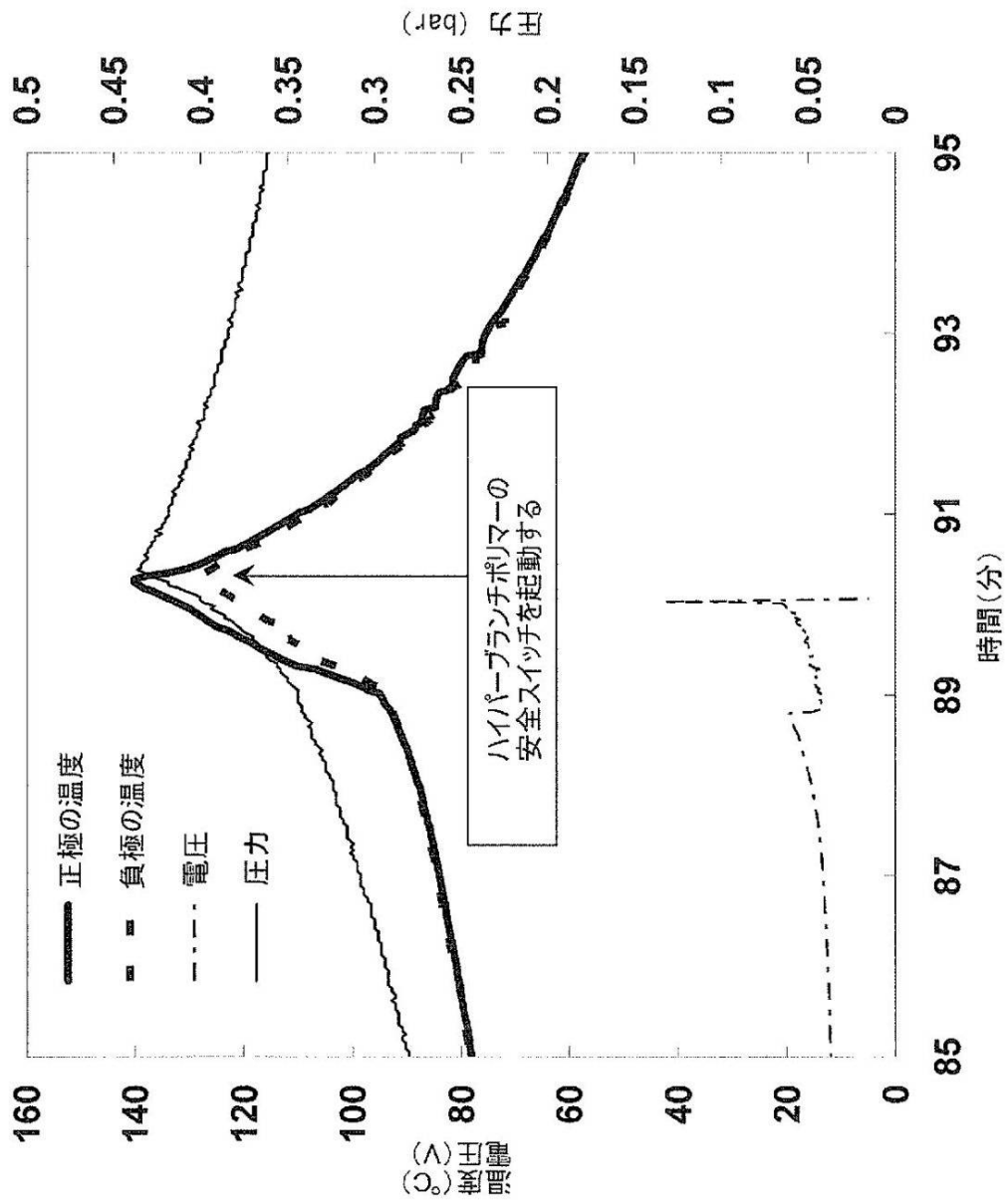
【図 9】



【図10A】



【図10B】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C O 8 L 101/00 (2006.01) C O 8 L 101/00

(72)発明者 潘 金平
台湾新竹縣竹東鎮二重里12鄰光明路76巷52號

(72)発明者 張 中良
台湾新竹市延平路214巷47之1號

(72)発明者 林▲ユ▼玲
台湾台北縣中和市福美路256巷16弄3號5樓

審査官 原 和秀

(56)参考文献 特開平11-329504 (JP, A)
特開2000-048807 (JP, A)
特開2009-043514 (JP, A)
特開2010-108771 (JP, A)
特開2010-157512 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/36
C O 8 L 101/00
H01M 4/505
H01M 4/525
H01M 4/58
H01M 4/62