

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7640177号  
(P7640177)

(45)発行日 令和7年3月5日(2025.3.5)

(24)登録日 令和7年2月25日(2025.2.25)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 M	4/1397(2010.01)	H 0 1 M	4/1397
H 0 1 M	4/58 (2010.01)	H 0 1 M	4/58
H 0 1 M	4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62 Z
H 0 1 M	4/136(2010.01)	H 0 1 M	4/136

請求項の数 14 (全16頁)

(21)出願番号	特願2023-544392(P2023-544392)	(73)特許権者	521065355
(86)(22)出願日	令和4年10月28日(2022.10.28)		エルジー エナジー ソリューション リ
(65)公表番号	特表2024-504150(P2024-504150		ミテッド
	A)		大韓民国 ソウル ヨンドゥンポ - グ ヨ
(43)公表日	令和6年1月30日(2024.1.30)		イ - デロ 1 0 8 タワー 1
(86)国際出願番号	PCT/KR2022/016645	(74)代理人	100188558
(87)国際公開番号	WO2023/075485		弁理士 飯田 雅人
(87)国際公開日	令和5年5月4日(2023.5.4)	(74)代理人	100110364
審査請求日	令和5年7月21日(2023.7.21)		弁理士 実広 信哉
(31)優先権主張番号	10-2021-0146518	(72)発明者	オ・ジョン・クォン
(32)優先日	令和3年10月29日(2021.10.29)		大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		ン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー
(31)優先権主張番号	10-2022-0136064		・エナジー・ソリューション・リサーチ
(32)優先日	令和4年10月21日(2022.10.21)	(72)発明者	キ・ウン・キム
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用正極の製造方法、それを用いて製造した正極、およびそれを含むリチウム二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リン酸鉄リチウム化合物を含む正極活物質層が集電体上に形成された正極を準備するステップと、

前記正極活物質層に有機溶媒を吸着させるステップを含み、

前記有機溶媒は、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートからなる群から選択される1つ以上を含む、リチウム二次電池用正極の製造方法。

【請求項 2】

前記リン酸鉄リチウム化合物は、下記化学式 1 の化合物であり、

[ 化学式 1 ]



前記化学式 1 において、Mは、Al、Mg、Ni、Co、Mn、Ti、Ga、Cu、V、Nb、Zr、Ce、In、ZnおよびYからなる群から選択されるいずれか1つまたは2つ以上の元素を含み、Xは、F、SおよびNからなる群から選択されるいずれか1つまたは2つ以上の元素を含み、そして、a、b、xは、それぞれ - 0.5 ≤ a ≤ 0.5、0 ≤ b ≤ 0.1、0 ≤ x ≤ 0.5である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極の製造方法。

【請求項 3】

前記リン酸鉄リチウム化合物は、オリビン結晶構造のLiFePO<sub>4</sub>である、請求項 1

に記載のリチウム二次電池用正極の製造方法。

【請求項 4】

前記リン酸鉄リチウム化合物の平均粒径 ( $D_{50}$ ) が  $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$  である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極の製造方法。

【請求項 5】

前記正極活物質層はバインダーをさらに含む、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極の製造方法。

【請求項 6】

前記バインダーは、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴムおよびカルボキシメチルセルロースからなる群から選択される 1 つ以上である、請求項 5 に記載のリチウム二次電池用正極の製造方法。

10

【請求項 7】

正極活物質層の全重量に対してバインダー含有量が 5 重量% 以下である、請求項 5 に記載のリチウム二次電池用正極の製造方法。

【請求項 8】

前記正極活物質層に有機溶媒を吸着させるステップは、正極に有機溶媒を直接スプレー噴射するか、または正極を密閉容器内に有機溶媒と共に密封して吸着させることである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極の製造方法。

【請求項 9】

前記有機溶媒を正極活物質層の全重量に対して  $2,000 \sim 20,000 \text{ ppm}$  の割合で吸着させる、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極の製造方法。

20

【請求項 10】

正極集電体と、前記正極集電体の少なくとも一面に形成され、リン酸鉄リチウム化合物を含む正極活物質層とを含み、

前記正極活物質層は、正極活物質層の全重量に対して  $2,000 \sim 20,000 \text{ ppm}$  の有機溶媒を含む、リチウム二次電池用正極。

【請求項 11】

前記正極活物質層と集電体との間の  $90^\circ$  剥離試験で測定される電極接着力が  $10 \text{ gf} / 2 \text{ cm}$  以上である、請求項 10 に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項 12】

前記正極活物質層は、前記正極集電体と直接接触する、請求項 10 に記載のリチウム二次電池用正極。

30

【請求項 13】

前記リン酸鉄リチウム化合物の平均粒径 ( $D_{50}$ ) が  $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$  である、請求項 10 に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項 14】

請求項 10 に記載のリチウム二次電池用正極を含むリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2021年10月29日付の韓国特許出願第10-2021-0146518号および2022年10月21日付の韓国特許出願第10-2022-0136064号に基づく優先権の利益を主張する。

40

【0002】

本発明は、リン酸鉄リチウム化合物の正極活物質を含むリチウム二次電池用正極の製造方法、それを用いて製造されたりチウム二次電池用正極、および上記正極を含むリチウム二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0003】

モバイル機器に対する技術開発と需要が増加するにつれて、エネルギー源としての二次

50

電池の需要が急激に増加している。リチウム二次電池の正極活物質としては、リチウム遷移金属複合酸化物が用いられており、その中でも作用電圧が高く容量特性に優れたリチウムコバルト複合金属酸化物が主に使用されている。しかしながら、リチウムコバルト複合金属酸化物は安定性が低く高価であるため、リチウム二次電池を大量生産することが難しいという問題点がある。

#### 【0004】

そこで、リチウムコバルト複合金属酸化物を代替するための材料として、リチウムマンガン複合金属酸化物、リチウムニッケル複合金属酸化物、リン酸鉄リチウム化合物などが開発された。その中でも、オリビン (olivine) 構造を有するリン酸鉄リチウム化合物は高い体積密度を有し、高電位を発生し、理論容量も約 170 mAh/g と高い。また、初期状態では、リン酸鉄リチウム化合物は、電気化学的にアンドーピング可能な Li を各 Fe 原子当たり 1 個含むため、リチウム二次電池のための正極活物質として有望な材料である。さらに、リン酸鉄リチウム化合物は資源的に豊富で安価な材料である鉄を含むため、上述したリチウムコバルト複合金属酸化物、リチウムマンガン複合金属酸化物、またはリチウムニッケル複合金属酸化物よりは低価格であり、また毒性も低いため、環境汚染が少ないという利点がある。

10

#### 【0005】

しかしながら、リン酸鉄リチウム化合物は充放電時のリチウム挿入/脱離速度が低いという限界点があるため、他の組成の正極活物質に比べて小さい粒度で製造される。正極活物質の粒度が小さい場合には、集電体との接着力が低くなるという問題点があり、二次電池の組立工程中に電極に加わる機械的衝撃により正極活物質層の脱離が発生し得る。正極活物質層の脱離が発生する場合には、設計容量に比べて実際に測定される二次電池の容量が減少し、脱離された粒子によって微細ショート不良が起こるといった問題点がある。

20

#### 【0006】

従来には、このような問題点を解決するために、正極活物質層内の総バインダーの含有量を高めて電極接着力を改善するか、または電極コーティング時に乾燥時間を増やすことにより、バインダーマイグレーション (binder migration) を緩和 (mitigation) させて、集電体と活物質層界面にバインダー含有量が高くなるように調節して電極接着力を改善する技術が知られていた。

#### 【0007】

しかしながら、活物質層内でバインダー含有量が高くなると、電極の抵抗特性および電極の体積当たりのエネルギー密度が低下されるという短所がある。また、乾燥時間を増やす場合には、電極および二次電池の生産コストが上昇するという限界点がある。

30

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

本発明は、粒度が小さいリン酸鉄リチウム化合物正極活物質を含む正極の製造時に、正極活物質層に含まれるバインダーの含有量を高めるか、または電極の乾燥時間を増やせずに電極接着力を高め得るリチウム二次電池用正極の製造方法を提供することである。

#### 【0009】

また、上記製造方法により製造され、電極集電体に対する電極活物質層の接着性に優れた正極および、上記正極を含むリチウム二次電池を提供することである。

40

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

本発明の一実施形態に係る二次電池用正極の製造方法は、リン酸鉄リチウム化合物を含む正極活物質層が集電体上に形成された正極を準備するステップ、および上記正極活物質層に有機溶媒を吸着させるステップを含み得る。

#### 【0011】

本発明の一実施形態において、上記有機溶媒は、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ジメチルスルホキシド (dimethyl sulfoxide、DMSO)、イソ

50

プロピルアルコール (isopropyl alcohol)、アセトンおよびエタノールからなる群から選択される1つ以上を含み得る。

## 【0012】

本発明の一実施形態において、上記有機溶媒は、ジメチルカーボネート (dimethyl carbonate、DMC)、ジエチルカーボネート (diethyl carbonate、DEC)、メチルエチルカーボネート (methyl ethyl carbonate、MEC)、エチルメチルカーボネート (ethyl methyl carbonate、EMC)、エチレンカーボネート (ethylene carbonate、EC) およびプロピレンカーボネート (propylene carbonate、PC) からなる群から選択される1つ以上を含み得る。

10

## 【0013】

本発明の一実施形態において、上記リン酸鉄リチウム化合物は、下記化学式1の化合物であり得る。

## 【0014】

[化学式1]



## 【0015】

上記化学式1において、Mは、Al、Mg、Ni、Co、Mn、Ti、Ga、Cu、V、Nb、Zr、Ce、In、ZnおよびYからなる群から選択されるいずれか1つまたは2つ以上の元素を含み、Xは、F、SおよびNからなる群から選択されるいずれか1つまたは2つ以上の元素を含み、そして、a、b、xは、それぞれ  $-0.5 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.1$ 、 $0 \leq x \leq 0.5$  である。

20

## 【0016】

本発明の一実施形態において、上記リン酸鉄リチウム化合物は、オリビン結晶構造の  $LiFePO_4$  であり得る。

## 【0017】

本発明の一実施形態において、上記リン酸鉄リチウム化合物の平均粒径 ( $D_{50}$ ) が  $0.5 \sim 3 \mu m$  であり得る。

## 【0018】

本発明の一実施形態において、上記正極活物質層はバインダーをさらに含み得る。

30

## 【0019】

本発明の一実施形態において、上記バインダーは、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、スチレンブタジエンゴム (SBR) およびカルボキシメチルセルロース (CMC) からなる群から選択される1つ以上であり得る。

## 【0020】

本発明の一実施形態において、正極活物質層の全重量に対してバインダー含有量が5重量%以下であり得る。

## 【0021】

本発明の一実施形態において、上記正極活物質層に有機溶媒を吸着させるステップは、正極に有機溶媒を直接スプレー噴射するか、または正極を密閉容器内に有機溶媒と共に密封して吸着させる過程を含み得る。

40

## 【0022】

本発明の一実施形態において、上記有機溶媒を正極活物質層の全重量に対して2,000~20,000ppmの割合で吸着させ得る。

## 【0023】

本発明の一実施形態に係る正極は、正極集電体、および上記正極集電体の少なくとも一面に形成され、リン酸鉄リチウム化合物を含む正極活物質層を含み、上記正極活物質層は、正極活物質層の全重量に対して2,000~20,000ppmの有機溶媒を含み得る。

## 【0024】

本発明の一実施形態において、上記正極活物質層と集電体との間の90°剥離試験 (p

50

e e l t e s t ) で測定される電極接着力が  $10 \text{ g f} / 2 \text{ cm}$  以上であり得る。

【0025】

本発明の一実施形態において、上記正極活物質層は、上記正極集電体と直接接触し得る。

【0026】

本発明の一実施形態において、上記リン酸鉄リチウム化合物は、平均粒径 ( $D_{50}$ ) が  $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$  であり得る。

【0027】

本発明に係るリチウム二次電池は、上記正極を含む。

【発明の効果】

【0028】

本発明により製造した正極を使用した場合、電極活物質層と電極集電体との間の接着力が高いため、二次電池の組立工程中に発生する活物質の脱離による容量減少および微細ショートなどの不良発生が抑制される効果がある。

【0029】

具体的には、本発明においては、活物質、バインダー、集電体と吸着されやすい有機溶媒を使用して、集電体と活物質層との間の接触界面に有機溶媒分子が位置するようにすることにより、原子/分子間の引力形成によって接着力が増大されるようにする。

【0030】

また、本発明に係る正極は、バインダーの含有量を増加させずに十分な電極接着力を示すため、二次電池の抵抗特性が改善され、電極の柔軟性が改善される。さらに、正極製造時に乾燥時間を増加させずに十分な電極接着力を示すため、二次電池の製造コストおよび製造時間を短縮し得る。

【発明を実施するための形態】

【0031】

本明細書および特許請求の範囲で使用された用語や単語は、通常的または辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者が彼自身の発明を最善の方法で説明するために、用語の概念を適切に定義し得るという原則に基づいて、本発明の技術的な思想に合致する意味と概念として解釈されるべきである。

【0032】

本明細書において「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、ステップ、構成要素、またはこれらの組み合わせ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、数字、ステップ、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可能性を予め排除しないものとして理解されるべきである。

【0033】

本発明において正極活物質の「粒径  $D_n$ 」とは、粒径による体積累積分布の  $n\%$  地点での粒径を意味する。すなわち、 $D_{50}$  は粒径による体積累積分布の  $50\%$  地点での粒径であり、 $D_{90}$  は粒径による体積累積分布の  $90\%$  地点での粒径を、 $D_{10}$  は粒径による体積累積分布の  $10\%$  地点での粒径である。上記  $D_n$  はレーザー回折法 (laser diffraction method) を用いて測定し得る。具体的には、測定対象の粉末を分散媒中に分散させた後、市販されるレーザー回折粒度測定装置 (例えば、Microtrac S3500) に導入して粒子がレーザービームを通過するとき粒子のサイズによる回折パターンの違いを測定して粒度分布を算出する。測定装置における粒径による体積累積分布の  $10\%$ 、 $50\%$  および  $90\%$  となる地点での粒子の直径を算出することにより、 $D_{10}$ 、 $D_{50}$  および  $D_{90}$  を測定し得る。

【0034】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0035】

本発明のリチウム二次電池用正極の製造方法は、リン酸鉄リチウム化合物を含む正極活物質層が集電体上に形成された正極を準備するステップ、および上記正極活物質層に有機

10

20

30

40

50

溶媒を吸着させるステップを含み得る。

【0036】

具体的には、本発明に係るリチウム二次電池用正極の製造方法は、リン酸鉄リチウム化合物系正極活物質を含む正極活物質層形成用組成物を正極集電体の少なくとも一面上に塗布した後、乾燥して正極活物質層が集電体上に形成された正極を準備し得る。

【0037】

上記正極活物質層形成用組成物は、正極活物質を溶媒中に混合または分散させて製造し得る。

【0038】

上記正極活物質は、具体的には、下記化学式1の組成を有するリン酸鉄リチウム化合物を含み得、より具体的にはオリビン結晶構造の $\text{LiFePO}_4$ を含み得る。リン酸鉄リチウム化合物を正極活物質として使用する場合、正極の体積密度が高く、高電位を発生させ得、容量が大きいという利点がある。

【0039】

[化学式1]



【0040】

上記化学式1において、Mは、Al、Mg、Ni、Co、Mn、Ti、Ga、Cu、V、Nb、Zr、Ce、In、ZnおよびYからなる群から選択されるいずれか1つまたは2つ以上の元素を含み、Xは、F、SおよびNからなる群から選択されるいずれか1つまたは2つ以上の元素を含み、 $-0.5 < a < 0.5$ 、 $0 < b < 0.1$ 、 $0 < x < 0.5$ である。

【0041】

本発明の発明者らは、上記正極活物質を含む正極の接着力を向上させるための努力を重ねた結果、正極活物質層に有機溶媒を吸着させるステップを追加することにより、正極の接着力が飛躍的に上昇することを発見し、本発明に至った。

【0042】

上記有機溶媒としては、正極活物質層に含まれるバインダー、正極活物質および集電体と引力形成が可能な有機溶媒であれば、その種類は特に限定されない。具体的には、このような有機溶媒は、正極用スラリーに使用される有機溶媒またはリチウム二次電池の電解液に使用される有機溶媒であることが好ましい。

【0043】

正極用スラリーに使用される有機溶媒の具体例としては、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルスルホキシド(dimethyl sulfoxide、DMSO)、イソプロピルアルコール(isopropyl alcohol)、アセトンおよびエタノールからなる群から選択される1つ以上を含み得る。

【0044】

リチウム二次電池の電解液に使用される有機溶媒は、電池の電気化学的反応に関連するイオンが移動する媒質としての役割を果たす非水性有機溶媒であり、このような有機溶媒の具体例としては、メチルアセテート(methyl acetate)、エチルアセテート(ethyl acetate)、ブチロラクトン(butyrolactone)、カプロラクトン(caprolactone)などのエステル系溶媒、ジブチルエーテル(dibutyl ether)またはテトラヒドロフラン(tetrahydrofuran)などのエーテル系溶媒、シクロヘキサノン(cyclohexanone)などのケトン系溶媒、ベンゼン(benzene)、フルオロベンゼン(fluorobenzene)などの芳香族炭化水素系溶媒、ジメチルカーボネート(dimethyl carbonate、DMC)、ジエチルカーボネート(diethyl carbonate、DEC)、メチルエチルカーボネート(methylethyl carbonate、MEC)、エチルメチルカーボネート(ethylmethyl carbonate、EMC)、エチレンカーボネート(ethylene carbona

10

20

30

40

50

te、EC)、プロピレンカーボネート(propylene carbonate、PC)などのカーボネート系溶媒、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶媒、R<sub>n</sub>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結合を含み得る)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 ジオキソランなどのジオキソラン類、または、スルホラン(sulfolane)類などを列挙し得る。その中でもカーボネート系溶媒が好ましい。

【0045】

本発明においては、リン酸鉄リチウム化合物正極活物質の充放電時のリチウム挿入/脱離速度を高めるために、正極活物質の平均粒径(D<sub>50</sub>)を0.5~3 μm、好ましくは0.5~2.7 μm、さらに好ましくは0.6~2.5 μmに調節し得る。

10

【0046】

また、上記正極活物質層形成用組成物は、上記の正極活物質以外にバインダーをさらに含み得る。

【0047】

上記バインダーは、正極活物質粒子間の付着および正極活物質と正極集電体との接着力を向上させる役割を果たす。具体例としては、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース(CMC)、デンプン、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンジエンポリマー(EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴムまたはこれらの多様な共重合体などが挙げられ、これらのうち1種単独または2種以上の混合物が使用され得る。

20

【0048】

このうち、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)は他のバインダーと比較して本発明の有機溶媒と分子間の引力形成に有利であるため、本発明の正極のバインダーとしてはポリフッ化ビニリデン(PVDF)が好ましい。

【0049】

上記バインダーは、正極活物質層形成用組成物内の固形分の全重量を基準にして5重量%以下、好ましくは1~5重量%、さらに好ましくは2~3.5重量%で含まれ得る。バインダーの含有量が上記範囲よりさらに少ない場合には電極接着力が低下しすぎるとい

30

【0050】

本発明の上記正極活物質層形成用組成物は、導電材、充填剤または分散剤などの添加剤を1種以上さらに含み得る。

【0051】

上記導電材は、電極への導電性を向上させるために使用されるものであって、二次電池において化学変化を起せずに電子伝導性を有するものであれば特に制限なく使用可能である。具体例としては、例えば、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、またはサーマルブラックなどの炭素粉末、天然黒鉛、人造黒鉛、またはグラファイトなどの黒鉛粉末、炭素繊維、カーボンナノチューブ、金属繊維などの導電性繊維、フッ化カーボン粉末、アルミニウム粉末、ニッケル粉末などの導電性粉末、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、ポリフェニレン誘導体などの導電性素材などが挙げられ、これらのうち1種単独または2種以上の混合物が使用され得る。

40

【0052】

上記導電材は、通常的に、正極活物質層形成用組成物内の固形分の全重量を基準にして0.3~5重量%、好ましくは0.3~4重量%、さらに好ましくは0.5~3.5重量%で含まれ得る。

【0053】

50

上記分散剤は、リチウムリン酸鉄系正極活物質の分散性を改善するためのものであり、通常的に使用される分散剤であれば制限されず、例えば、水系分散剤または有機分散剤が使用され得る。必ずしも制限されるわけではないが、より好ましくは水素化ニトリルゴム（HNBR）を使用し得る。上記水素化ニトリルゴム（HNBR）は、ニトリルブタジエンゴム（NBR）を水素添加反応させて元のニトリルブタジエンゴム（NBR）に含まれていた二重結合が単結合になったものを意味する。

【0054】

上記分散剤は、正極活物質層形成用組成物内の固形分の全重量を基準にして0～4重量%、好ましくは0～2重量%、さらに好ましくは0.10～1.3重量%で含まれ得る。

【0055】

本発明の製造方法において、上記正極集電体は、電池に化学的変化を誘発せずに導電性を有するものであれば特に制限されるわけではなく、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、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炭素、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したものなどが使用され得る。

【0056】

また、上記正極集電体は8～20 $\mu$ mの厚さを有し得、また正極集電体の表面上に微細な凹凸を形成して正極活物質層に対する接着力を高めることもできる。例えば、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体などの多様な形態で使用され得る。

【0057】

本発明の製造方法において、正極活物質層形成用組成物の正極集電体に対する塗布工程は、当業界で通常的に公知された方法により行い得るが、例えばドクターブレード（doctor blade）などを使用して均一に分散させるか、またはダイカスト（die casting）、コンマコーティング（comma coating）、スクリーン印刷（screen printing）などの方法により行い得る。

【0058】

本発明の製造方法において、正極集電体上に塗布された正極活物質層形成用組成物を乾燥することは、通常の乾燥方法に従って行われ得、例えば、上記した温度範囲での真空加熱処理、または熱風注入などの熱処理方法で行われ得る。

【0059】

このとき、上記乾燥工程の温度は、60～130、具体的には80～130、より具体的には100～130であり得る。このとき、温度を上記範囲にする場合には、リン酸鉄リチウム化合物内の水分含有量を最小化することができ、工程過程で含まれた揮発性成分を十分に除去し、その後の電池の充放電時にこれらの成分による副反応の発生および電池特性の低下を防止し得る。

【0060】

また、上記乾燥工程の所要時間は、5分～3時間、具体的には5分～20分、より具体的には5分～10分であり得る。本発明に係る製造方法に従う場合には、上記範囲まで乾燥工程の所要時間を短縮し得る。

【0061】

次に、本発明に係る製造方法は、上記正極活物質層に有機溶媒を吸着させるステップを含み得る。上記有機溶媒は、活物質、バインダー、集電体と吸着されやすい物質であって、集電体と活物質層との間の接触界面に有機溶媒分子が位置するようにして原子/分子間の引力形成により電極接着力を増大させ得る。

【0062】

本発明の一実施形態において、上記有機溶媒は、正極用スラリーに使用される有機溶媒であり得、具体的には、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルスルホキシド（dimethyl sulfoxide、DMSO）、イソプロピルアルコール（isopropyl alcohol）、アセトンおよびエタノールからなる群から選択される1つ以上を含み得る。

10

20

30

40

50

## 【0063】

本発明の他の実施形態において、上記有機溶媒は、リチウム二次電池の電解液を構成する有機溶媒であり得、具体的には、ジメチルカーボネート(dimethyl carbonate、DMC)、ジエチルカーボネート(diethyl carbonate、DEC)、メチルエチルカーボネート(methylethyl carbonate、MEC)、エチルメチルカーボネート(ethylmethyl carbonate、EMC)、エチレンカーボネート(ethylene carbonate、EC)およびプロピレンカーボネート(propylene carbonate、PC)からなる群から選択される1つ以上を含み得る。上記カーボネート系溶媒は、接着力向上効果に優れる。

## 【0064】

上記正極活物質層に吸着させる有機溶媒として、二次電池の電解液構成成分と同一に上記有機溶媒を選択した場合には、有機溶媒の吸着ステップの後に、有機溶媒を乾燥する乾燥工程を省略し得るという利点がある。

## 【0065】

本発明の製造方法においては、上記有機溶媒を正極活物質層の全重量に対して2,000~20,000ppm、好ましくは2,000~10,000ppm、さらに好ましくは2,000~4,000ppmの割合で吸着させ得る。吸着量が上記範囲より低い場合には接着力向上効果が制限的であり、高い場合には分離膜との接着力が低くなるという短所がある。

## 【0066】

具体的には、上記正極活物質層に有機溶媒を吸着させるステップは、正極に有機溶媒を直接スプレー噴射するか、または正極を密閉容器内に有機溶媒と共に密封して吸着させる方法で行われ得る。

## 【0067】

上記有機溶媒をスプレーノズルで噴射する場合は、0.01~2mg/cm<sup>2</sup>、好ましくは0.01~1mg/cm<sup>2</sup>、さらに好ましくは0.05~0.5mg/cm<sup>2</sup>の量で噴射し得る。上記噴射量で噴射する場合には、有機溶媒が正極活物質層に好適な量で吸着されるようにし得る。また、表面に塗布された有機溶媒が電極の内部に全量吸収および含浸されるように常温ドライルーム環境で正極をエージングし得る。

## 【0068】

また他には、有機溶媒が入ったペトリ皿と正極を密閉容器内に位置させて密封した後、数日間保管し、密閉容器内で揮発された有機溶媒が正極活物質層に吸着されるようにし得る。

## 【0069】

上記のように有機溶媒を吸着させた正極、負極および分離膜を積層した積層体を電池の外装材内部に収納した後、電解液の注液前に、吸着された有機溶媒による電気的特性の低下防止のために、上記有機溶媒を乾燥する工程を経ることができる。しかしながら、正極に吸着された有機溶媒が電解液成分と同一である場合には、正極に吸着された有機溶媒がリチウムイオンの移動のための媒質としての役割を果たし得るため、乾燥工程を省略し得る。

## 【0070】

本発明の製造方法に従って製造された正極は、有機溶媒を吸着するステップを経ることによって、正極活物質層中に有機溶媒を含んでいる。正極活物質層中に含まれる有機溶媒の含有量は、正極活物質層の全重量に対して2,000~20,000ppmである。

## 【0071】

上記有機溶媒の含有量は、正極を一定のサイズに裁断した正極試片に対して、HSCFID(Headspace Gas Chromatography with flame ionization detection、ヘッドスペースガスクロマトグラフィ-炎イオン化検出)設備で有機溶媒の吸着量を3回測定後、その平均値を計算した値として定義され得る。

10

20

30

40

50

## 【0072】

上記有機溶媒がNMPのように正極用スラリーに使用される有機溶媒である場合には、有機溶媒の含有量が2,000~12,000ppm、2,500~10,000ppm、3,000~9,000ppmであることが好ましい。

## 【0073】

上記有機溶媒が電解液に使用される有機溶媒である場合には、有機溶媒の含有量が2,000~20,000ppm、好ましくは3,000~15,000ppm、さらに好ましくは4,000~12,000ppmであり得る。

## 【0074】

本発明の一実施形態に係る正極は、上記正極活物質層が上記正極集電体と直接接触する構造であり、正極活物質層と正極集電体との間に接着力向上のための別途の層を含まないことがあり得る。

10

## 【0075】

本発明に係る正極は、その特有の製造工程により、正極活物質層中に上記有機溶媒を含んでおり、上記有機溶媒が正極活物質と集電体との間に引力を形成することによって、正極活物質層と正極集全体との間の接触界面間に接着力を向上させる効果を有する。したがって、本発明の正極は、正極集電体と正極活物質層との間に、接着力向上のために介在され得る結着層または接着層または結合層またはプライマーコーティング層などの別途の層を含まなくても、90°剥離試験(peek test)で測定される電極接着力が10gf/2cm以上、好ましくは15gf/2cm以上となり、優れた接着力を示し得る。

20

## 【0076】

その結果、本発明の正極は、増加された接着力により電池の容量および出力特性を向上させ得、製造工程で発生する不良を減らし得る。

## 【0077】

本発明においては、上記した正極を含むリチウム二次電池を提供する。

## 【0078】

上記リチウム二次電池は、正極、負極、上記正極と負極との間に介在されたセパレーターおよび非水電解質を含み、上記正極は前もって説明した通りである。

## 【0079】

上記リチウム二次電池において、負極は、例えば負極集電体上に、負極活物質および選択的にバインダー、導電材、充填剤、分散剤などの添加剤を含む負極形成用組成物を製造した後、それを負極集電体上に塗布して製造され得る。

30

## 【0080】

このとき、上記負極活物質としては特に制限されず、通常リチウムの可逆的なインターカレーションおよびデインターカレーションが可能な化合物が使用され得る。具体例としては、人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛化炭素繊維、非晶質炭素、高結晶性炭素などの炭素質材料、Si、Al、Sn、Pb、Zn、Bi、In、Mg、Ga、Cd、Si合金、Sn合金、またはAl合金などのリチウムと合金化が可能な金属質化合物、または金属質化合物と炭素質材料とを含む複合物などが挙げられる。また、低結晶性炭素としては軟化炭素(soft carbon)および硬化炭素(hard carbon)が挙げられ、高結晶性炭素としては天然黒鉛、キッシュ黒鉛(kish graphite)、熱分解炭素(pyrolytic carbon)、液晶ピッチピッチ係炭素繊維(mesophase pitch based carbon fiber)、炭素微小球体(mesocarbon microbeads)、液晶ピッチ(mesophase pitches)および石油または石炭系コークス(petroleum or coal tar pitch derived cokes)などの高温焼成炭素が挙げられる。これらのうち1種単独または2種以上の混合物が使用され得、また、上記負極活物質として金属リチウム薄膜が使用されることもできる。

40

## 【0081】

また、上記バインダー、導電材、充填剤および分散剤などの添加剤は、前もって正極に

50

において説明したものと同一のものであり得る。

【0082】

一方、上記負極集電体は、電池に化学的変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るわけではなく、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、焼成炭素、銅やステンレススチールの表面に炭素、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使用され得る。

【0083】

また、上記負極集電体は、通常的に3～500 μmの厚さを有し得、正極集電体と同様に、上記正極集電体の表面に微細な凹凸を形成して負極活物質の結合力を強化させることもできる。例えば、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体などの多様な形態で使用され得る。

10

【0084】

一方、上記リチウム二次電池において、セパレーターは、通常リチウム二次電池においてセパレーターとして使用されるものであれば特に制限なく使用可能であり、特に電解質のイオン移動に対して低抵抗でありながら電解液の含湿能力に優れたものが好ましい。具体的には、多孔性高分子フィルム、例えばエチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン/ブテン共重合体、エチレン/ヘキセン共重合体およびエチレン/メタクリレート共重合体などのようなポリオレフィン系高分子で製造した多孔性高分子フィルムまたはこれらの2層以上の積層構造体を使用され得る。また、通常的な多孔性不織布、例えば高融点のガラス繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維などからなる不織布が使用されることもできる。また、上記セパレーターは、0.01 μm～10 μmの気孔直径および5 μm～300 μmの厚さを有する多孔性薄膜であり得る。

20

【0085】

また、上記電解質は、電解質に通常的に使用される有機溶媒およびリチウム塩を含み得、特に制限されるわけではない。

【0086】

上記有機溶媒としては、電池の電気化学的反応に関与するイオンが移動し得る媒質としての役割を果たし得るものであれば、特に制限なく使用され得る。具体的には、上記有機溶媒としては、メチルアセテート(methyl acetate)、エチルアセテート(ethyl acetate)、ブチロラクトン(butyrolactone)、カプロラクトン(caprolactone)などのエステル系溶媒、ジブチルエーテル(dibutyl ether)またはテトラヒドロフラン(tetrahydrofuran)などのエーテル系溶媒、シクロヘキサノン(cyclohexanone)などのケトン系溶媒、ベンゼン(benzene)、フルオロベンゼン(fluorobenzene)などの芳香族炭化水素系溶媒、ジメチルカーボネート(dimethyl carbonate、DMC)、ジエチルカーボネート(diethyl carbonate、DEC)、メチルエチルカーボネート(methylethyl carbonate、MEC)、エチルメチルカーボネート(ethylmethyl carbonate、EMC)、エチレンカーボネート(ethylene carbonate、EC)、プロピレンカーボネート(propylene carbonate、PC)などのカーボネート系溶媒などが使用され得る。

30

40

【0087】

その中でもカーボネート系溶媒が好ましく、電池の充放電性能を高め得る高いイオン伝導度および高誘電率を有する環状カーボネート(例えば、エチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートなど)と、低粘度の線状カーボネート系化合物(例えば、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネートまたはジエチルカーボネートなど)の混合物がより好ましい。

【0088】

上記リチウム塩は、リチウム二次電池において使用されるリチウムイオンを提供し得る化合物であれば、特に制限なく使用され得る。具体的には、上記リチウム塩は、LiPF

50

6、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiI}$ または $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ などが使用され得る。上記リチウム塩は、上記電解質内に約0.6mol%~2mol%の濃度で含まれることが好ましい。

【0089】

上記電解質には、上記電解質構成成分の他にも、電池の寿命特性向上、電池の容量減少抑制、電池の放電容量向上などを目的として、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 グライム (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または三塩化アルミニウムなどの添加剤が1種以上さらに含まれることもできる。このとき、上記添加剤は電解質の総重量に対して0.1~5重量%で含まれ得る。

10

【0090】

本発明のリチウム二次電池は、正極と負極との間に分離膜を配置して電極組立体を形成し、上記電極組立体は、円筒形電池ケースまたは角形電池ケースに入れた後、電解質を注入して製造し得る。または、上記電極組立体を積層した後、それを電解質に含浸させて得られた結果物を電池ケースに入れて密封して製造することもできる。

【0091】

本発明のリチウム二次電池を製造するときには、電極組立体を乾燥させて正極製造時に使用されたNメチル2ピロリドン (NMP)、アセトン、エタノール、プロピレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートからなる群から選択される1つ以上の有機溶媒を除去し得る。

20

【0092】

もし、電解質として正極製造時に使用した有機溶媒と同一の成分の電解質を使用する場合には、上記電極組立体を乾燥する工程を省略し得る。

【0093】

上記電池ケースは、当分野で通常的に使用されるものが採択され得、電池の用途に応じた外形に制限はなく、例えば、缶を使用した円筒形、角形、パウチ (pouch) 型またはコイン (coin) 型などになり得る。

30

【0094】

本発明に係るリチウム二次電池は、優れた放電容量、出力特性および容量維持率を安定的に示すため、携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラなどの携帯用機器、およびハイブリッド電気自動車 (hybrid electric vehicle、HEV) などの電気自動車分野などで有用である。

【0095】

以下、本発明が属する技術分野において通常の知識を有する者が容易に実施し得るように本発明の実施例について詳細に説明する。しかしながら、本発明は様々な異なる形態で具現され得、ここで説明する実施例に限定されない。

40

【0096】

<実施例1>

平均粒径 ( $D_{50}$ ) が  $2\ \mu\text{m}$  である  $\text{LiFePO}_4$  の正極活物質と、カーボンナノチューブ導電材と、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) バインダーと、水素化ニトリルゴム (HNBR) 分散剤をNメチルピロリドン溶媒中で重量比で95.4:0.8:3.0:0.8の割合で混合 (固形分60重量%) して正極形成用組成物を製造し、 $15\ \mu\text{m}$  の厚さのアルミニウム薄膜に最終製造された正極の放電比容量が  $2.9\ \text{mAh/cm}^2$  となるように均一に塗布し、ロールプレス (Roll press) して正極活物質層の厚さが  $96\ \mu\text{m}$  となるように圧延して正極を製造した。製造された正極の水分含有量を下げするために、 $130^\circ\text{C}$  で10時間真空乾燥を行った。

50

## 【 0 0 9 7 】

次に、上記製造された正極の正極活物質層表面にプロピレンカーボネート（PC）溶媒をスプレーノズルで  $0.1 \text{ mg/cm}^2$  の量で噴射して均一に塗布した。表面に塗布されたプロピレンカーボネート（PC）が電極の内部に全量吸収および含浸されるように常温ドライルーム環境で15分間正極をエージングした。

## 【 0 0 9 8 】

スプレーノズルで分散されたPCが揮発せずにして正極に吸着された場合、活物質層全体に対するPC吸着量は  $4,000 \text{ ppm}$  であった。

## 【 0 0 9 9 】

## &lt; 実施例 2 &gt;

塗布溶媒としてアセトンを使用したことを除いては実施例1と同様に正極を製造した。

10

## 【 0 1 0 0 】

## &lt; 実施例 3 &gt;

平均粒径 ( $D_{50}$ ) が  $2 \mu\text{m}$  である  $\text{LiFePO}_4$  の正極活物質と、カーボンナノチューブ導電材と、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）バインダーと、水素化ニトリルゴム（HNBR）分散剤をNメチルピロリドン溶媒中で重量比で  $95.4 : 0.8 : 3.0 : 0.8$  の割合で混合（固形分60重量%）して正極形成用組成物を製造し、 $15 \mu\text{m}$  の厚さのアルミニウム薄膜に最終製造された正極の放電比容量が  $2.9 \text{ mAh/cm}^2$  となるように均一に塗布し、ロールプレス（Roll press）して正極活物質層の厚さが  $96 \mu\text{m}$  となるように圧延して正極を製造した。製造された正極の水分含有量を下げたため

20

## 【 0 1 0 1 】

次に、上記製造された正極とNメチルピロリドン（NMP）溶媒が入ったペトリ皿を密閉容器内に位置させて密封した後、1日間保管し、密閉容器内で揮発されたNMP溶媒が正極活物質層に吸着されるようにした。

## 【 0 1 0 2 】

実施例3の正極を  $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$  のサイズに準備し、HS GC FID（Headspace Gas Chromatography with flame ionization detection、ヘッドスペースガスクロマトグラフィー炎イオン化検出）設備でNMP溶媒の吸着量を3回測定後、その平均値を計算すると、正極活物質層全体に対して  $2,600 \text{ ppm}$  であった。

30

## 【 0 1 0 3 】

## &lt; 実施例 4 &gt;

製造された正極とNメチルピロリドン（NMP）溶媒が入ったペトリ皿を密閉容器内に位置させて密封した後、5日間保管した点を除いては実施例3と同一に正極を製造した。

## 【 0 1 0 4 】

実施例4の正極を  $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$  のサイズに準備し、HS GC FID（Headspace Gas Chromatography with flame ionization detection、ヘッドスペースガスクロマトグラフィー炎イオン化検出）設備でNMP溶媒の吸着量を3回測定後、その平均値を計算すると、正極活物質層全体に対して  $8,600 \text{ ppm}$  であった。

40

## 【 0 1 0 5 】

## &lt; 実施例 5 &gt;

塗布溶媒としてジメチルカーボネートを使用したことを除いては実施例1と同様に正極を製造した。

## 【 0 1 0 6 】

## &lt; 比較例 1 &gt;

平均粒径 ( $D_{50}$ ) が  $2 \mu\text{m}$  である  $\text{LiFePO}_4$  の正極活物質と、カーボンナノチューブ導電材と、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）バインダーと、水素化ニトリルゴム（HNBR）分散剤をNメチルピロリドン溶媒中で重量比で  $95.4 : 0.8 : 3.0 : 0$

50

． 8 の割合で混合（固形分 6 0 重量％）して正極形成用組成物を製造し、1 5 μ m の厚さのアルミニウム薄膜に最終製造された正極における正極活物質層の厚さが 9 6 μ m となるように均一に塗布して正極を製造した。製造された正極の水分含有量を下げするために、1 3 0 ° C で 1 0 時間真空乾燥を行った。

【 0 1 0 7 】

比較例 1 の正極を 5 0 mm × 5 0 mm のサイズに準備し、H S - G C - F I D ( H e a d s p a c e G a s C h r o m a t o g r a p h y w i t h f l a m e i o n i z a t i o n d e t e c t i o n 、ヘッドスペースガスクロマトグラフィー炎イオン化検出) 設備で N M P 溶媒の吸着量を 3 回測定後、その平均値を計算すると、正極活物質層全体に対して 1 6 0 p p m であった。

10

【 0 1 0 8 】

< 比較例 2 >

塗布溶媒として蒸留水を使用したことを除いては実施例 1 と同様に正極を製造した。

【 0 1 0 9 】

比較例 1 の正極を 5 0 mm × 5 0 mm のサイズに準備し、カールフィッシャー滴定 ( K a r l f i s c h e r t i t r a t i o n ) 水分測定器 ( M e t r o h m 社 ) で水の吸着量を 3 回測定後、その平均値を計算すると、正極活物質層全体に対して 9 5 0 0 p p m であった。

【 0 1 1 0 】

[ 実験例：接着力評価 ]

上記実施例 1 ~ 5 および比較例 1 ~ 2 で製造した正極について、正極活物質層と正極集電体との間の接着力を比較した。

20

【 0 1 1 1 】

具体的には、上記実施例 1 ~ 5 および比較例 1 ~ 2 で製造した正極を長さ 1 5 0 mm 、幅 2 0 mm のサイズに裁断し、電極表面を長さ 7 5 mm 、幅 2 5 mm のスライドガラスに長手方向に両面テープを用いて付着した。すなわち、正極の長手方向の半分に該当する領域にスライドガラスが付着されるようにした。そして、両面テープが均一に付着されるように 2 k g 荷重のローラー ( r o l l e r ) を 1 0 回こすって評価試料を製造した。評価試料のスライドガラスの部位を万能材料試験機 ( U n i v e r s a l T e s t i n g M a c h i n e 、 U T M ) ( L F P l u s 、 L L O Y D 社製 ) のサンプルステージに固定し、スライドガラスが付着されない正極の半分を U T M 設備のロードセルに連結した。ロードセルを 1 0 0 m m / m i n の速度で 5 0 mm まで移動させながら、ロードセルに印加される荷重を測定した。このとき、走行区間のうち 2 0 mm ~ 4 0 mm 区間で測定された荷重の最小値を各試料の電極接着力 ( g f / 2 c m ) で測定した。各正極に対して合計 5 回評価後、その平均値を下記表 1 に示した。

30

【 0 1 1 2 】

【表 1】

	塗布溶媒	活物質層に対する溶媒の塗布量	電極接着力(gf/2cm)
実施例 1	PC	4000ppm	20
実施例 2	アセトン	4000ppm	16
実施例 3	NMP	2600ppm	15
実施例 4	NMP	8600ppm	22
実施例 5	ジメチルカーボネート	4000ppm	24
比較例 1	-	160ppm NMP	7
比較例 2	H <sub>2</sub> O	9500ppm	6

40

【 0 1 1 3 】

実験の結果、実施例 1 ~ 5 の正極は、比較例 1 ~ 2 の正極に比べて著しく高い接着力を示した。比較例 1 の場合、本発明と異なり、正極活物質層に有機溶媒を吸着させなかった

50

ため、電極接着力が劣ったことを確認し得る。比較例 2 の蒸留水は、比較的極性が低いバインダーである P V D F バインダーとの分子間引力が低いため、電極接着力効果が低いと解釈される。

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

## (33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

大韓民国・テジョン・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・エナジー・ソリューション・リサーチ・パーク

## (72)発明者 イン・グ・アン

大韓民国・テジョン・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・エナジー・ソリューション・リサーチ・パーク

## (72)発明者 ミン・ヒュン・キム

大韓民国・テジョン・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・エナジー・ソリューション・リサーチ・パーク

## (72)発明者 ユン・チョル・ジェ

大韓民国・テジョン・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・エナジー・ソリューション・リサーチ・パーク

## (72)発明者 ジョン・グン・ジョ

大韓民国・テジョン・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・エナジー・ソリューション・リサーチ・パーク

審査官 前田 寛之

(56)参考文献 特開2017-027679(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62

H01M10/00 - 10/39

H01G11/00 - 11/86