

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-531726

(P2012-531726A)

(43) 公表日 平成24年12月10日 (2012. 12. 10)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/136 (2010.01)	H01M 4/02 106	5H029
H01M 10/0566 (2010.01)	H01M 10/00 111	5H050
H01M 4/58 (2010.01)	H01M 4/58 101	
H01M 4/36 (2006.01)	H01M 4/36 C	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2012-536723 (P2012-536723)	(71) 出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成23年9月30日 (2011. 9. 30)		大韓民国・ソウル・150-721・ヤングデウングボグ・ヨイドードング・20
(85) 翻訳文提出日	平成23年12月28日 (2011. 12. 28)		
(86) 国際出願番号	PCT/KR2011/007290		
(87) 国際公開番号	W02012/044132		
(87) 国際公開日	平成24年4月5日 (2012. 4. 5)	(74) 代理人	100117787 弁理士 勝沼 宏仁
(31) 優先権主張番号	10-2011-0100233	(74) 代理人	100091487 弁理士 中村 行孝
(32) 優先日	平成23年9月30日 (2011. 9. 30)	(74) 代理人	100109841 弁理士 堅田 健史
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(72) 発明者	キム、ジョン・ヒー
(31) 優先権主張番号	10-2010-0095376		大韓民国テジョン、ユソン・グ、バンソク
(32) 優先日	平成22年9月30日 (2010. 9. 30)		-ドン、612、バンソク、メウル、7、
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		ダンジ、704-1206

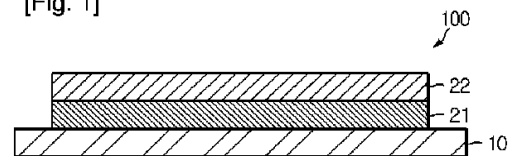
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極及びそれを備えたリチウム二次電池

(57) 【要約】

本発明は、リチウム二次電池用正極及びそれを備えたリチウム二次電池に関する。本発明のリチウム二次電池用正極は、集電体；前記集電体上に積層され、オリビン型リン酸鉄リチウム正極活物質の粉末とバインダーとが混合して形成された第1合剤層；及び前記第1合剤層上に積層され、オリビン型リン酸鉄リチウム正極活物質の粉末とバインダーとが混合して形成された第2合剤層；を含み、前記第2合剤層のオリビン型リン酸鉄リチウム正極活物質粉末の比表面積は前記第1合剤層のオリビン型リン酸鉄リチウム正極活物質粉末の比表面積に比べて0.8倍以下である。本発明のリチウム二次電池用正極によれば、安全性に優れながらも高エネルギー密度を実現でき、寿命特性が改善される。

[Fig. 1]



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム二次電池用正極であって、
集電体と、

前記集電体上に積層され、オリビン型リン酸鉄リチウム正極活物質の粉末とバインダーとが混合して形成された第 1 合剤層と、

前記第 1 合剤層上に積層され、オリビン型リン酸鉄リチウム正極活物質の粉末とバインダーとが混合して形成された第 2 合剤層とを備えてなり、

前記第 2 合剤層のオリビン型リン酸鉄リチウム正極活物質粉末の比表面積が、前記第 1 合剤層のオリビン型リン酸鉄リチウム正極活物質粉末の比表面積に比べて 0.8 倍以下であることを特徴とする、リチウム二次電池用正極。

10

【請求項 2】

前記第 2 合剤層のオリビン型リン酸鉄リチウム正極活物質粉末の比表面積が、前記第 1 合剤層のオリビン型リン酸鉄リチウム正極活物質粉末の比表面積に比べて 0.01 ないし 0.8 倍であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項 3】

前記第 1 合剤層の活物質粒子の平均粒径が、第 2 合剤層の活物質粒子の平均粒径より小さいことを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項 4】

前記第 1 合剤層の正極活物質のローディングレベルと第 2 合剤層の正極活物質のローディングレベルとが、同じであるか又は相異なることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極。

20

【請求項 5】

前記第 1 合剤層の活物質のローディングレベルが、5 ないし 25 mg/cm²であることを特徴とする、請求項 4 に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項 6】

前記第 2 合剤層の活物質のローディングレベルが、5 ないし 25 mg/cm²であることを特徴とする、請求項 4 に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項 7】

前記第 1 合剤層の厚さが、10 ないし 150 μmであることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極。

30

【請求項 8】

前記第 2 合剤層の厚さが、10 ないし 150 μmであることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項 9】

前記オリビン型リン酸鉄リチウムの正極活物質粉末の粒子が、炭素系物質、金属または半金属、及び前記金属または半金属の酸化物からなる群より選択された物質でコーティングされたことを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項 10】

前記炭素系物質が、軟質炭素、硬質炭素、天然黒鉛、人造黒鉛、キッシュ黒鉛、熱分解炭素、メソフェーズピッチ系炭素繊維、メソカーボンマイクロビーズ、メソフェーズピッチ、石油系または石炭系コークスからなる群より選択されたいずれか一種またはこれらのうちの二種以上の混合物であることを特徴とする、請求項 9 に記載のリチウム二次電池用正極。

40

【請求項 11】

前記金属または半金属、及び前記金属または半金属の酸化物が、Si、Ti、及びAlからなる群より選択されたいずれか一種またはこれらのうちの二種以上の混合物、及びその酸化物であることを特徴とする、請求項 9 に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項 12】

リチウム二次電池であって、

50

正極と、負極と、及び前記正極と前記負極との間に介在されたセパレーターとを備えた電極構造体と、

前記電極構造体を収納する電池容器と、

前記電池容器内に注入される非水電解液とを備えてなるものであり、

前記正極が、請求項 1 ~ 11 の何れか一項に記載の正極であることを特徴とする、リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池用正極及びそれを備えたリチウム二次電池に関する。より詳しくは、オリビン型リン酸鉄リチウムを正極活物質として使用し、エネルギー密度の高いリチウム二次電池用正極及びそれを備えたリチウム二次電池に関する。

10

【0002】

本出願は、2010年9月30日出願の韓国特許出願第10-2010-0095376号、及び2011年9月30日出願の韓国特許出願第10-2011-0100233号に基づく優先権を主張し、該当出願の明細書及び図面に開示された内容は、すべて本出願に援用される。

【背景技術】

【0003】

近年、エネルギー貯蔵技術に対する関心が高まりつつある。携帯電話、カムコーダー、及びノートパソコン、さらには電気自動車のエネルギーまで適用分野が広がるとともに、このような電子機器の電源として使用される電池の高エネルギー密度化に対する要求が高くなっている。リチウム二次電池は、このような要求に最も応えられる電池であって、これに対する研究が活発に行われている。

20

【0004】

現在使用されている二次電池のうち1990年代の初めに開発されたリチウム二次電池は、リチウムイオンを吸蔵及び放出できる炭素材などからなる負極、リチウム含有酸化物などからなる正極、及び混合有機溶媒にリチウム塩が適量溶解された非水電解液で構成されている。

【0005】

30

リチウム二次電池の正極活物質としては、リチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2)、リチウムニッケル酸化物 (LiNiO_2)、リチウム複合金属酸化物 ($\text{Li}(\text{Ni}-\text{Co}-\text{Al})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}-\text{Co}-\text{Mn})\text{O}_2$) などが使用され、その中でもリチウムコバルト酸化物は、 O_3 の層状結晶構造を有してリチウムイオンの吸蔵・放出が非常に容易であるため、現在殆どのリチウム二次電池で使用されている。

【0006】

しかし、リチウムコバルト酸化物は、原料であるコバルトが重金属であるため環境にやさしくなく、さらに高価であるため、これに代替できる新たな正極活物質に対する研究が続いていた。このような代案的な正極活物質として、安価であって安定性の高いスピネル型リチウムマンガン酸化物 (LiMn_2O_4) 及びオリビン型リン酸鉄リチウム化合物 (LiFePO_4) などが提案された。

40

【0007】

その中でもオリビン型リン酸鉄リチウムは、非常に安定した構造を有しており、リン酸系材料自体が難燃性材料として使用されるほど材料の熱的安定性が優れるため、近年リチウム二次電池に一層求められている高い安定性に応えられる正極活物質の材料である。

【0008】

しかし、オリビン型リン酸鉄リチウムの場合は、正極活物質のスラリーを製造するときの固形分の含量が80重量%以上になれば、粘度があまりにも高くなる。そのために、パイプを通る移送が難しくなり、コーティング性も低くなるため、正極を製造し難くなるという問題がある。オリビン型リン酸鉄リチウムの固形分を80重量%以上含有できないと

50

いうことは、近年求められる高エネルギー密度を有する電池の製造において大きい障害になっている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、安定性の優れたオリビン型リン酸鉄リチウムを使用しながらも高エネルギー密度を実現することができ、寿命性能が改善されたリチウム二次電池用正極及びそれを備えたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

10

【0010】

上記の課題を解決するため、本発明は、集電体；前記集電体上に積層され、オリビン型リン酸鉄リチウム正極活物質の粉末とバインダーとが混合して形成された第1合剤層；及び前記第1合剤層上に積層され、オリビン型リン酸鉄リチウム正極活物質の粉末とバインダーとが混合して形成された第2合剤層；を含み、前記第2合剤層のオリビン型リン酸鉄リチウム正極活物質粉末の比表面積は前記第1合剤層のオリビン型リン酸鉄リチウム正極活物質粉末の比表面積に比べて0.8倍以下であるリチウム二次電池用正極を提供する。

【0011】

本発明において、前記第2合剤層のオリビン型リン酸鉄リチウム正極活物質粉末の比表面積が、前記第1合剤層のオリビン型リン酸鉄リチウム正極活物質粉末の比表面積に比べて0.01ないし0.8倍であることが望ましい。

20

【0012】

本発明において、前記第1合剤層の平均粒径が第2合剤層の平均粒径より小さいことが望ましい。

【0013】

本発明において、リン酸鉄リチウムの正極活物質粉末の粒子は、炭素系物質、金属または半金属、及び前記金属または半金属の酸化物でコーティングされ得る。

【0014】

本発明による正極は、安全性に優れながらも高エネルギー密度を実現でき、寿命性能が改善されるため、リチウム二次電池の正極として有用に使用することができる。

30

【発明の効果】

【0015】

本発明のリチウム二次電池用正極は、オリビン型リン酸鉄リチウムを正極活物質として使用し、高い安全性を有する。

【0016】

また、本発明の正極は、合剤層を複数の層として備えて高いエネルギー密度を有することができ、前記複数の正極合剤層の比表面積が相異なるため、集電体と合剤層との間及び合剤層と合剤層との間の接着性が高い。

【0017】

また、本発明の正極は、正極の外郭層に相対的に比表面積が小さい活物質層を形成することで、リチウムイオンの過剰な放出を抑制して持続的な放出を誘導し、寿命性能を向上することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0018】

本明細書に添付される次の図面は、本発明の望ましい実施例を例示するものであり、発明の詳細な説明とともに本発明の技術的な思想をさらに理解させる役割をするため、本発明は図面に記載された事項だけに限定されて解釈されてはならない。

【図1】本発明によるリチウム二次電池用正極の概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

50

以下、本発明を図面を参照して詳しく説明する。本明細書及び請求範囲に使用された用語や単語は通常的や辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者自らは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できるという原則に則して本発明の技術的な思想に必ず意味及び概念で解釈されねばならない。

【0020】

図1には、本発明によるリチウム二次電池用正極100の一実施例が概略的に示されている。しかし、以下、本明細書に記載された実施例及び図面に示された構成は、本発明の最も望ましい一実施例に過ぎず、本発明の技術的な思想のすべてを代弁するものではないため、本出願の時点においてこれらに代替できる多様な均等物及び変形例があり得ることを理解せねばならない。

10

【0021】

本発明のリチウム二次電池用正極100は、集電体10上に積層され、オリビン型リン酸鉄リチウム正極活物質の粉末とバインダーとが混合して形成された第1合剤層21、及び前記第1合剤層上に積層され、オリビン型リン酸鉄リチウム正極活物質の粉末とバインダーとが混合して形成された第2合剤層22が順次積層された構造を有することができる。また、本発明のリチウム二次電池用正極100は、前記第2合剤層22に含まれるオリビン型リン酸鉄リチウム正極活物質粉末の比表面積が第1合剤層21のオリビン型リン酸鉄リチウム正極活物質粉末の比表面積に比べて0.8倍以下であることを特徴とする。

【0022】

前述したように、オリビン型リン酸鉄リチウムを含む正極合剤層を形成するための正極スラリーは、オリビン型リン酸鉄リチウムの固形分を80重量%以上含むことができない。それ故に、80重量%以下の固形分を含有するオリビン型リン酸鉄リチウムを含む正極スラリーをもってエネルギー密度を高めるためには、塗布される層を厚くする方法が考えられる。ところが、正極スラリーが塗布される層を厚くする場合には、乾燥過程で蒸発する溶媒の気体によって合剤層にクラックが生じるという問題点がある。

20

【0023】

しかし、本発明の発明者等は、正極合剤層を2層構造に形成して上記の問題点を解決した。すなわち、正極活物質スラリーを1次塗布し乾燥することで溶媒を蒸発させて第1合剤層を形成した後、その上に正極活物質スラリーを再び塗布し乾燥して第2合剤層を形成することで、蒸発する溶媒による合剤層のクラックを防止することができる。

30

【0024】

さらに、本発明の正極合剤層は、第2合剤層22に含まれるオリビン型リン酸鉄リチウム粉末の比表面積が第1合剤層21のオリビン型リン酸鉄リチウム粉末の比表面積に比べて0.8倍以下であることを特徴とする。正極活物質スラリーを繰り返して塗布する場合は、合剤層の間における界面間接着力が低下し得る。ところが、本発明の発明者等は、各層に使用されるオリビン型リン酸鉄リチウムの正極活物質の比表面積に20%以上の差がある場合は、界面間の接着力も良好に維持できるということに着目し、上記の問題点を解決した。

【0025】

また、本発明の正極合剤層において、セパレーターに接触する第2合剤層22の活物質の比表面積が集電体に接触する第1合剤層21の0.8倍以下であれば、リチウムイオンが吸蔵及び放出される量を小さく調節できるようになり、寿命特性を向上させることができる。

40

【0026】

また、リチウムイオンの拡散性能はセパレーターから遠くなるほど低下する。一方、セパレーターに近い方(すなわち、集電体から遠い方)の正極合剤層22の比表面積がセパレーターから遠い方(すなわち、集電体に近い方)の正極合剤層21の比表面積より相対的に大きければ、リチウムイオンの拡散性能が急に低下し、セパレーターから遠い方の正極活物質には到達し難いことがあるため、集電体10と相対的に遠い第2合剤層22に使用された正極活物質の比表面積が集電体10に接触する第1合剤層21に使用された正極

50

活物質の比表面積の 0.8 倍以下であることが望ましい。

【0027】

本発明において、第 1 合剤層 21 に使用された活物質の比表面積に対する第 2 合剤層 22 に使用された活物質の比表面積は、例えば 0.01 ないし 0.8 倍、望ましくは 0.01 ないし 0.7 倍、より望ましくは 0.015 ないし 0.5 倍である。

【0028】

また、本発明のリチウム二次電池の正極において、第 1 合剤層 21 の活物質粒子の平均粒径は第 2 合剤層 22 の活物質粒子の平均粒径より小さい。

【0029】

相異なる正極合剤層に使用される正極活物質粉末の平均粒径が、上記のように異なれば、合剤層間の界面で平均粒径がより小さい粒子が平均粒径がより大きい粒子の間に多少入り込むことができるため、接着力の向上に有利である。

【0030】

例えば、2つの合剤層のうち、集電体と接触している第 1 合剤層 21 の平均粒径が第 2 合剤層 22 の平均粒径の 20% 以下であり得るが、これに限定されることはない。集電体に接触する合剤層 21 の正極活物質粉末の平均粒径が小さいほど集電体との接着力が向上でき、リチウムイオンの拡散性の点からもセパレーターに近い合剤層 22 の正極活物質粒子の平均粒径が相対的に大きい方がリチウムイオンの拡散を抑制する効果が増大する。

【0031】

本発明において、第 1 合剤層及び第 2 合剤層のそれぞれの正極活物質のローディングレベル (loading level) は本発明の範囲から逸脱しない限度内で適切に採択することができる。例えば、それぞれ 5 ないし 25 mg/cm² であり得るが、これに限定されることはない。また、第 1 合剤層の正極活物質と第 2 合剤層の正極活物質とのローディングレベルは同一であっても異なっても良い。

【0032】

本発明による正極合剤層のうち第 1 合剤層の厚さは 10 ないし 150 μm であり、第 2 合剤層の厚さは 10 ないし 150 μm であり得る。第 1 合剤層及び第 2 合剤層の厚さがこの範囲を満たす場合、出力特性を改善させることができる。

【0033】

本発明による正極 100 は、正極活物質、バインダー及び有機溶媒を含む正極活物質スラリーを集電体 10 に塗布し乾燥して正極合剤層を形成することで製造することができる。

【0034】

本発明に使用される正極活物質は、オリビン型リン酸鉄リチウムであり、選択的に前記オリビン型リン酸鉄リチウム粒子は、当分野で周知のコーティング物質である炭素系物質、金属または半金属、及び前記金属または半金属の酸化物でコーティングされ得る。このようにコーティングすることで活物質粒子の伝導性を向上させるか又は電解液溶媒の活物質表面における副反応を防止することができる。コーティング可能な炭素系物質としては、軟質炭素、硬質炭素、天然黒鉛、人造黒鉛、キッシュ黒鉛、熱分解炭素、メソフェーズピッチ系炭素繊維 (mesophase pitch based carbon fiber)、メソカーボンマイクロビーズ (meso-carbon microbeads)、メソフェーズピッチ (Mesophase pitches)、石油系または石炭系コークスなどが挙げられ、前記金属または半金属としては Si、Ti、Al などが挙げられるが、これに限定されることはない。

【0035】

本発明で使用するバインダーとしては、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (PVDF-co-HFP)、ポリフッ化ビニリデン (polyvinylidene fluoride)、ポリアクリロニトリル (polyacrylonitrile)、ポリメチルメタクリレート (polymethylmethacrylate) などの多様な種類のバインダー高分子を使用することができる。

10

20

30

40

50

【0036】

本発明で使用する有機溶媒としては、*n*-メチルピロリドン（NMP）など当分野で通常使用する有機溶媒を制限なく使用することができる。

【0037】

選択的に、本発明による正極活物質スラリーは導電材をさらに含むことができる。導電材としては通常導電性炭素を使用し、例えば、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（Ketjen Black）、スーパーP、炭素ナノチューブなど多様な導電性炭素材を使用することができる。

【0038】

本発明のリチウム二次電池用正極は、正極、負極、及び正極と負極との間に介在されたセパレーターで構成された電極構造体として製造される。該電極構造体を電池容器に収納した後、電池容器内に非水電解液を注入してリチウム二次電池を製造する。本発明による正極とともに電極構造体をなす負極、セパレーター、及び非水電解液はリチウム二次電池の製造に通常使用されるものを制限なく使用することができる。

10

【0039】

本発明による負極は、前記正極と同様に、負極活物質にバインダーと溶媒、必要に応じて導電材と分散剤を混合及び攪拌してスラリーを製造した後、これを集電体に塗布し乾燥して製造することができる。

【0040】

通常負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵及び放出できる炭素材、リチウム金属、珪素または錫などを使用でき、リチウムに対する電位が2V未満の TiO_2 、 SnO_2 のような金属酸化物も使用することができる。望ましくは炭素材を使用でき、炭素材としては低結晶性炭素及び高結晶性炭素などを全て使用することができる。低結晶性炭素としては軟質炭素及び硬質炭素が代表的であり、高結晶性炭素としては天然黒鉛、人造黒鉛、キッシュ黒鉛、熱分解炭素、メソフェーズピッチ系炭素繊維、メソカーボンマイクロビーズ、メソフェーズピッチ、石油系または石炭系コークスなどの高温焼成炭素が代表的である。

20

【0041】

負極のバインダー、溶媒及び導電材などは、前述した正極の製造に使用した物質を同様に使用することができる。

30

【0042】

また、セパレーターとしては、従来セパレーターとして使用された通常の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、及びエチレン/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を単独でまたはこれらを積層して使用することができ、または通常の多孔性不織布、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を使用することができるが、これに限定されることはない。

【0043】

本発明で使用する電解液に電解質として含まれるリチウム塩は、リチウム二次電池用電解液に通常使用されるものなどを制限なく使用することができる。例えば、前記リチウム塩の陰イオンとしては、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 CF_3CO_2^- 、 CH_3CO_2^- 、 SCN^- 及び $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ からなる群より選択されたいずれか1つが挙げられる。

40

【0044】

本発明で使用する電解液に含まれる有機溶媒は、リチウム二次電池用電解液に通常使用

50

されるものを制限なく使用することができる。代表的には、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、メチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ビニレンカーボネート、スルホラン、 γ -ブチロラクトン、プロピレンスルファイト及びテトラヒドロフランからなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうちの2種以上の混合物などを使用することができる。特に、前記カーボネート系有機溶媒のうち環状カーボネートであるエチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートは、高粘度の有機溶媒であって、誘電率が高く電解質内のリチウム塩をよく解離させるため望ましい。このような環状カーボネートにジメチルカーボネート及びジエチルカーボネートのような低粘度、低誘電率線状カーボネートを適当な比率で混合して使用すれば、高い電気伝導率を有する電解液が得られるためより望ましい。

10

【0045】

選択的に、本発明で使用される電解液は、通常の電解液に含まれる過充電防止剤などのような添加剤をさらに含むことができる。

【0046】

本発明で使用される電池容器は、当分野で通常使用されるものを採択することができる。また、電池の用途によって外形が制限されることはなく、例えば、缶を使用した円筒型、角型、パウチ型、またはコイン型などであり得る。

20

【実施例】

【0047】

以下、本発明を具体的な実施例を挙げて説明する。しかし、本発明による実施例は多くの他の形態に変形されることができ、本発明の範囲が後述する実施例に限定されると解釈されてはならない。本発明の実施例は当業界で平均的な知識を持つ者に本発明をより完全に説明するために提供されるものである。

【0048】

実施例 1

< 正極の製造 >

正極活物質として比表面積が $14 \text{ m}^2 / \text{g}$ の LiFePO_4 、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVdF）、及び導電材としてカーボンブラックを 89 : 6 : 5 の重量比で混合した後、N-メチル-2-ピロリドンに分散させて正極第1スラリーを製造した。

30

【0049】

また、比表面積が $7 \text{ m}^2 / \text{g}$ の LiFePO_4 を正極活物質として使用したことを除き、第1スラリーと同様に正極第2スラリーを製造した。

【0050】

前記第1スラリーをアルミニウム集電体にコーティングして第1合剤層を形成し（ローディングレベル： $8 \text{ mg} / \text{cm}^2$ ）、その上にさらに前記第2スラリーをコーティングして第2合剤層を形成した後（ローディングレベル： $8 \text{ mg} / \text{cm}^2$ ）、乾燥及び圧延して正極を製造した。第1合剤層の厚さは $35 \text{ }\mu\text{m}$ であって、第2合剤層の厚さは $35 \text{ }\mu\text{m}$ であった。

40

【0051】

< 電池の製造 >

また、負極活物質として人造黒鉛、バインダーとしてスチレン-ブタジエンゴム、及び増粘剤としてカルボキシルメチルセルロースを 96 : 8 : 2 : 2 : 1 の重量比で混合した後、水に分散させて負極スラリーを製造した。前記スラリーを銅集電体にコーティングしてから、乾燥及び圧延して負極を製造した。

【0052】

エチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート：ジメチルカーボネート = 3 : 3 : 4（体積比）の組成を有する混合溶媒に LiPF_6 を 1 M 濃度になるように添加して非水

50

電解液を製造した。

【0053】

次いで、製造された正極、負極、及びPEセパレーターを使用して中大型ポリマー電池を製作した後、電解液を注液して電池を完成した。

【0054】

比較例 1

< 正極の製造 >

正極活物質として比表面積が $14 \text{ m}^2 / \text{g}$ の LiFePO_4 、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVdF)、及び導電材としてカーボンブラックを 89 : 6 : 5 の重量比で混合した後、N - メチル - 2 - ピロリドンに分散させて正極スラリーを製造した。

10

【0055】

前記正極スラリーをアルミニウム集電体にコーティングして合剤層を形成し (ローディングレベル : $12 \text{ mg} / \text{cm}^2$)、乾燥及び圧延して正極を製造した。合剤層の厚さは $80 \text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0056】

< 電池の製造 >

また、負極活物質として人造黒鉛、バインダーとしてスチレン - ブタジエンゴム、及び増粘剤としてカルボキシルメチルセルロースを 96 . 8 : 2 . 2 : 1 の重量比で混合した後、水に分散させて負極スラリーを製造した。前記スラリーを銅集電体にコーティングしてから、乾燥及び圧延して負極を製造した。

20

【0057】

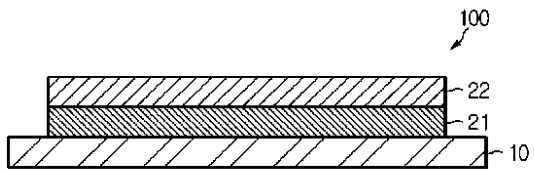
エチレンカーボネート : エチルメチルカーボネート : ジエチルカーボネート = 3 : 3 : 4 (体積比) の組成を有する混合溶媒に LiPF_6 を 1 M 濃度になるように添加して非水電解液を製造した。

【0058】

次いで、製造された正極、負極、及びPEセパレーターを使用して中大型ポリマー電池を製作した後、電解液を注液して電池を完成した。

【 図 1 】

[Fig. 1]



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2011/007290

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/136(2010.01)i, H01M 4/58(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/136; H01M 10/0525; H01M 4/36; H01M 4/02; H01M 10/052; H01M 10/02; H01M 4/58; H01M 4/485 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: olivine, ferric phosphate, lithium, anode, active material, secondary battery		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-293875 A (NEC TOKIN CORP.) 04 December 2008 See: abstract, detailed description of the invention paragraphs [0012]-[0042], claims 1-4, figure 1.	1-12
A	KR 10-2010-0103850 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 28 September 2010 See: abstract, detailed description of the invention paragraphs [0007]-[0126], claims 1-9, figures 1-2.	1-12
A	JP 2008-243529 A (HITACHI VEHICLE ENERGY LTD.) 09 October 2008 See: abstract, detailed description of the invention paragraphs [0007]-[0040], claims 1-8, figures 1-2.	1-12
A	KR 10-2008-0068593 A (LG CHEM. LTD.) 23 July 2008 See: abstract, detailed description of the invention paragraphs [0005]-[0088], claims 1-13, figures 1-5.	1-12
A	KR 10-2009-0102138 A (ENERCERAMIC INC.) 30 September 2009 See: abstract, detailed description of the invention paragraphs [0008]-[0182], claims 1-23, figures 1-9.	1-12
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 APRIL 2012 (23.04.2012)		Date of mailing of the international search report 23 APRIL 2012 (23.04.2012)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2011/007290

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2008-293875 A	04.12.2008	NONE	
KR 10-2010-0103850 A	28.09.2010	CN 101911347 A JP 04-352349 B2 JP 2009-176540 A US 2010-0297497 A1 WO 2009-093504 A1	08.12.2010 07.08.2009 06.08.2009 25.11.2010 30.07.2009
JP 2008-243529 A	09.10.2008	NONE	
KR 10-2008-0068593 A	23.07.2008	CN 101595582 A EP 2108203 A1 JP 2010-517218 A KR 10-2010-0130973 A TW 200841507 A US 2010-0028776 A1 US 8084159 B2 WO 2008-088180 A1	02.12.2009 14.10.2009 20.05.2010 14.12.2010 16.10.2008 04.02.2010 27.12.2011 24.07.2008
KR 10-2009-0102138 A	30.09.2009	CN 102037589 A KR 10-1071336 B1 US 2011-0027651 A1 WO 2009-120019 A1	27.04.2011 07.10.2011 03.02.2011 01.10.2009

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2011/007290
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/136(2010.01)i, H01M 4/58(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/136; H01M 10/0525; H01M 4/36; H01M 4/02; H01M 10/052; H01M 10/02; H01M 4/58; H01M 4/485 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 올리빈, 인산철, 리튬, 양극, 활물질, 이차전지		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2008-293875 A (NEC TOKIN CORP.) 2008.12.04 참조: 초록, 발명의 상세한 설명 [0012]-[0042] 단락, 청구항 1-4, 도 1.	1-12
A	KR 10-2010-0103850 A (도요타지도사카부시키가이샤) 2010.09.28 참조: 초록, 발명의 상세한 설명 [0007]-[0126] 단락, 청구항 1-9, 도 1-2.	1-12
A	JP 2008-243529 A (HITACHI VEHICLE ENERGY LTD.) 2008.10.09 참조: 초록, 발명의 상세한 설명 [0007]-[0040] 단락, 청구항 1-8, 도 1-2.	1-12
A	KR 10-2008-0068593 A (주식회사 엘지화학) 2008.07.23 참조: 초록, 발명의 상세한 설명 [0005]-[0088] 단락, 청구항 1-13, 도 1-5.	1-12
A	KR 10-2009-0102138 A (주식회사 에너세라믹) 2009.09.30 참조: 초록, 발명의 상세한 설명 [0008]-[0182] 단락, 청구항 1-23, 도 1-9.	1-12
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이슈를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2012년 04월 23일 (23.04.2012)		국제조사보고서 발송일 2012년 04월 23일 (23.04.2012)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 정부대전청사 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 조기윤 전화번호 

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2009년 7월)

국제조사보고서 대응특허에 관한 정보		국제출원번호 PCT/KR2011/007290	
국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2008-293875 A	2008.12.04	없음	
KR 10-2010-0103850 A	2010.09.28	CN 101911347 A JP 04-352349 B2 JP 2009-176540 A US 2010-0297497 A1 WO 2009-093504 A1	2010.12.08 2009.08.07 2009.08.06 2010.11.25 2009.07.30
JP 2008-243529 A	2008.10.09	없음	
KR 10-2008-0068593 A	2008.07.23	CN 101595582 A EP 2108203 A1 JP 2010-517218 A KR 10-2010-0130973 A TW 200841507 A US 2010-0028776 A1 US 8084159 B2 WO 2008-088180 A1	2009.12.02 2009.10.14 2010.05.20 2010.12.14 2008.10.16 2010.02.04 2011.12.27 2008.07.24
KR 10-2009-0102138 A	2009.09.30	CN 102037589 A KR 10-1071336 B1 US 2011-0027651 A1 WO 2009-120019 A1	2011.04.27 2011.10.07 2011.02.03 2009.10.01

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2009년 7월)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA

(72)発明者 リム、ヒュン - キュ

大韓民国テジョン、ユソン - グ、ジョンミン - ドン、エキスポ、アパート、201 - 402

(72)発明者 キム、イン - ジュン

大韓民国テジョン、ユソン - グ、ドリョン - ドン、エルジーケミカル、エンプロイー、アパート、3 - 523

(72)発明者 ヤン、イン - ソク

大韓民国キョンギ - ド、ナムヤンジュ - シ、ドノン - ドン、ナムヤン、アパート、714 - 1605

(72)発明者 パク、ソク - ジュン

大韓民国ソウル特別市、ドンテムン - グ、ジャンガン - ドン、329 - 3、レミアン、ジャンガン、2、チャ、アパート、206 - 1804

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AK01 AL02 AL06 AL07 AL11 AL12 AM02
AM03 AM05 AM07 BJ02 BJ03 BJ04 DJ08 DJ12 EJ03 EJ04
EJ05 HJ04 HJ05 HJ07 HJ08
5H050 AA02 AA07 AA08 BA17 CA01 CB02 CB07 CB08 CB11 CB12
DA09 EA08 EA09 EA10 EA12 EA23 EA24 FA08 FA18 HA04
HA05 HA07 HA08