

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7041807号

(P7041807)

(45)発行日 令和4年3月25日(2022.3.25)

(24)登録日 令和4年3月16日(2022.3.16)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M	4/04 (2006.01)	H 0 1 M	4/04	A
H 0 1 M	4/139(2010.01)	H 0 1 M	4/139	
H 0 1 M	4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/505	
H 0 1 M	4/525(2010.01)	H 0 1 M	4/525	
H 0 1 M	10/052(2010.01)	H 0 1 M	10/052	

請求項の数 15 (全14頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-532790(P2019-532790)

(86)(22)出願日 平成30年5月25日(2018.5.25)

(65)公表番号 特表2020-502757(P2020-502757
A)

(43)公表日 令和2年1月23日(2020.1.23)

(86)国際出願番号 PCT/KR2018/005996

(87)国際公開番号 WO2018/217071

(87)国際公開日 平成30年11月29日(2018.11.29)

審査請求日 令和1年6月17日(2019.6.17)

(31)優先権主張番号 10-2017-0064830

(32)優先日 平成29年5月25日(2017.5.25)

(33)優先権主張国・地域又は機関
韓国(KR)

(73)特許権者 521065355

エルジー エナジー ソリューション リ
ミテッド大韓民国 ソウル ヨンドゥンポ-グ ヨ
イ-デロ 108 タワー1

(74)代理人 100188558

弁理士 飯田 雅人

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(72)発明者 ヨン・ジュ・イ

大韓民国・テジョン・34122・ユソ
ン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー
・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 スン・ヨン・シン

大韓民国・テジョン・34122・ユソ

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二次電池用正極の製造方法、それにより製造された二次電池用正極、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】

正極集電体上に、正極活物質、導電材、およびバインダーを含む正極活物質層を形成して正極を製造するステップと、

前記正極を、犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) を含む犠牲塩溶液に浸漬するステップと、

前記正極を犠牲塩溶液に浸漬した後に乾燥することで、前記正極活物質層の空隙 (pore) に犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) を充填させるステップと、を含み、

前記犠牲塩添加剤は、充電中にリチウムと N_2 、COまたは CO_2 に分解され、リチウムは負極に充電され、 N_2 、COまたは CO_2 は気化されてガス提供工程により除去可能なものである、二次電池用正極の製造方法。

【請求項2】

前記犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) は、アジ化リチウム (lithium azide)、 $Li_2C_3O_3$ 、 $Li_2C_4O_4$ 、 $Li_2C_5O_5$ 、または $Li_2C_6O_6$ から選択されるリチウムオキソカーボン (lithium oxocarbon)、 $Li_2C_2O_4$ 、 $Li_2C_3O_5$ 、または $Li_2C_4O_6$ から選択されるジカルボキシルリチウム (dicarboxylic lithium)、およびリチウムヒドラジド (lithium hydrazide) からなる群から選択される何れか1つ以上である、請求項1に記載の二次電池用正極の製造方法。

【請求項 3】

前記犠牲塩溶液は、40～80 の溶媒に犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) を溶解させて製造する、請求項 1 に記載の二次電池用正極の製造方法。

【請求項 4】

前記犠牲塩溶液は、犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) を 5～50 重量% で含む、請求項 1 に記載の二次電池用正極の製造方法。

【請求項 5】

前記犠牲塩溶液に浸漬してから乾燥する過程を 2～3 回繰り返す、請求項 1 に記載の二次電池用正極の製造方法。

10

【請求項 6】

前記犠牲塩溶液に浸漬する前の正極活物質層は、空隙率 (porosity) が 17～28% である、請求項 1 に記載の二次電池用正極の製造方法。

【請求項 7】

前記犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) が充填された正極活物質層は、空隙率 (porosity) が 10～20% である、請求項 1 に記載の二次電池用正極の製造方法。

【請求項 8】

前記正極活物質は、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、およびマンガン (Mn) からなる群から選択される何れか 1 つ以上を含むリチウム遷移金属酸化物である、請求項 1 に記載の二次電池用正極の製造方法。

20

【請求項 9】

前記犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) が充填された正極は、前記正極活物質 100 重量部に対して、犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) 0.2～10 重量部を含む、請求項 1 に記載の二次電池用正極の製造方法。

【請求項 10】

正極集電体と、

前記正極集電体上に形成され、正極活物質、導電材、バインダー、および犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) を含む正極活物質層と、を含み、前記正極活物質層は、空隙率 (porosity) が 20% 以下であり、

30

前記犠牲塩添加剤が、前記正極活物質層の空隙に充填されており、

前記正極活物質 100 重量部に対して犠牲塩添加剤 0.2～5 重量部を含み、

前記犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) は、アジ化リチウム (lithium azide)、およびリチウムヒドラジド (lithium hydrazide) からなる群から選択される何れか 1 つ以上である、二次電池用正極。

【請求項 11】

前記正極活物質層の空隙率 (porosity) は 10～20% である、請求項 10 に記載の二次電池用正極。

【請求項 12】

前記正極活物質 100 重量部に対して犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) 1～5 重量部を含む、請求項 10 に記載の二次電池用正極。

40

【請求項 13】

前記正極活物質は、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、およびマンガン (Mn) からなる群から選択される何れか 1 つ以上を含むリチウム遷移金属酸化物である、請求項 10 に記載の二次電池用正極。

【請求項 14】

正極と、負極と、前記正極と負極との間に介在されたセパレータと、を含み、

前記正極が、請求項 10 から 13 の何れか一項に記載の二次電池用正極である、リチウム二次電池。

50

【請求項 15】

前記負極が Si 系負極活物質を含む、請求項 14 に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2017年5月25日付けの韓国特許出願第10-2017-0064830号に基づく優先権の利益を主張し、該当韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は、本明細書の一部として組み込まれる。

【0002】

本発明は、二次電池用正極の製造方法、それにより製造された二次電池用正極、およびそれを含むリチウム二次電池に関する。

10

【背景技術】

【0003】

近年、携帯電話、ノート型パソコン、電気自動車などの電池を用いる電子機器の急速な普及に伴い、小型・軽量で、且つ相対的に高容量の二次電池の需要が急速に増大している。特に、リチウム二次電池は、軽量であって、高エネルギー密度を有しているため、携帯機器の駆動電源として脚光を浴びている。したがって、リチウム二次電池の性能を向上させるための研究開発および努力が活発に行われている。リチウム二次電池は、リチウムイオンの挿入 (intercalations) および脱離 (deintercalation) が可能な活物質からなる正極と負極との間に有機電解液またはポリマー電解液を充填させた状態で、正極と負極との間におけるリチウムイオンの挿入/脱離時の酸化および還元反応により、電気エネルギーが生成される。

20

【0004】

リチウム二次電池の正極活物質としては、リチウムコバルトオキシド (LiCoO₂)、リチウムニッケルオキシド (LiNiO₂)、リチウムマンガンオキシド (LiMnO₂) などのようなリチウム遷移金属酸化物が通常用いられている。そして、負極活物質としては、通常、軟化程度の大きい天然黒鉛や人造黒鉛のような結晶質系炭素材料、または 1000 ~ 1500 の低い温度で炭化水素や高分子などを炭化させることで得られる擬グラファイト (pseudo graphite) 構造または乱層構造を有する非晶質系 (low crystalline) 炭素材料が用いられている。結晶質系炭素材料は、真密度 (true density) が高いため、活物質のパッキングにおいて有利であり、電位平坦性、初期容量および充放電可逆性に優れるという利点があるが、活物質の単位体積あるいは単位グラム当たりのエネルギー密度の点で、容量が低いという問題がある。

30

【0005】

そこで、容量の小さい炭素材に代替可能な高容量の電極活物質が求められている。そのために、炭素材に比べて高い充放電容量を示し、且つリチウムとの電気化学的な合金化が可能な (半) 金属、例えば、Si、Snなどを電極活物質として利用する研究が進んでいる。

【0006】

通常、リチウム二次電池を構成するに際し、エネルギー効率を高めるために、1回目の充放電で正極を充電し放電時に受けられるリチウムの量と、負極が充電されて放電時に放出できるリチウムの量とを等しく設計するが、高容量の負極素材である Si 系複合体を含む負極素材は、充放電効率が正極よりも低いため、初期効率の高い正極を使用するにつれて寿命特性が低下していく。初期効率の高い正極を使用すると、放電時に負極電位が上昇し、収縮が大きくなって、電氣的短絡が発生する恐れがある。そのため、Si 系負極を適用する際に、寿命特性、容量特性、および高温貯蔵特性が劣化することなく初期効率を低めることができる正極が求められている状況である。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、正極の放電容量の低下、正極活物質の性能劣化、正極の容量密度の減少などが

50

ないながらも、初期効率を低めることができる二次電池用正極の製造方法、およびそれにより製造された二次電池用正極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】

【0008】

本発明は、正極集電体上に、正極活物質、導電材、およびバインダーを含む正極活物質層を形成して正極を製造するステップと、前記正極を、犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) を含む犠牲塩溶液に浸漬するステップと、前記正極を犠牲塩溶液に浸漬した後に乾燥することで、前記正極活物質層の空隙 (pore) に犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) を充填させるステップと、を含む、二次電池用正極の製造方法を提供する。

10

【0009】

また、本発明は、正極集電体と、前記正極集電体上に形成され、正極活物質、導電材、バインダー、および犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) を含む正極活物質層と、を含み、前記正極活物質層は、空隙率 (porosity) が20%以下である、二次電池用正極を提供する。

【0010】

また、本発明は、正極と、負極と、前記正極と負極との間に介在されたセパレータと、を含み、前記正極が本発明の二次電池用正極である、リチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0011】

本発明によると、正極の放電容量の低下、正極活物質の性能劣化、正極の容量密度の減少などがないながらも、初期効率を低めることができる正極を製造することができる。

20

【0012】

また、このように製造された正極は、容量特性などに優れるとともに、初期効率が低いため、Si系負極とともに用いて高容量および優れた寿命特性を有するリチウム二次電池を実現することができる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明が容易に理解されるように、本発明をより詳細に説明する。この際、本明細書および請求の範囲で用いられている用語や単語は、通常もしくは辞書的な意味に限定して解釈してはならず、発明者らは、自分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することができるという原則に則って、本発明の技術的思想に合致する意味と概念で解釈すべきである。

30

【0014】

本発明の二次電池用正極の製造方法は、正極集電体上に、正極活物質、導電材、およびバインダーを含む正極活物質層を形成して正極を製造するステップと、前記正極を、犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) を含む犠牲塩溶液に浸漬するステップと、前記正極を犠牲塩溶液に浸漬した後に乾燥することで、前記正極活物質層の空隙 (pore) に犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) を充填させるステップと、を含む。

40

【0015】

従来は、正極の初期効率を低めるために、不可逆性の大きい活物質を添加したり、初期効率が低くなるように、正極活物質を改質したりして用いていた。しかしながら、不可逆性の大きい活物質を添加する場合は、放電容量が低下するという問題があり、初期効率が低くなるように改質した正極活物質を用いる場合は、寿命特性、容量特性、および高温貯蔵特性などの正極活物質の性能がともに劣化してしまうという問題があった。そこで、正極に犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) を添加して初期効率を低める方法が考慮されている。犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) とは、初期充電容量を増加させ得る不可逆添加剤を意味する。例えば、犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) は、充電中にリ

50

チウムと N_2 、 CO または CO_2 に分解され、リチウムは負極に充電され、 N_2 、 CO または CO_2 は気化されてガス提供工程により除去可能なものである。

【0016】

しかし、犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) を既存の正極活物質と混合して正極スラリーを製造し、それをを用いて正極を製造する場合、犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) のための別の空間が必要となり、また、圧延の限界によって過度な圧延も不可能であるため、犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) の添加による正極の容量密度の減少が不可避であるという問題があった。

【0017】

そこで、本発明は、上記のような問題を解決するために、先ず正極活物質を含む正極を製造した後、それを犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) が含まれた犠牲塩溶液に浸漬してから乾燥することで、正極活物質層の空隙 (pore) に犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) を充填した。これにより、正極の容量密度を減少させないながらも、初期効率を低めることができる。

【0018】

本発明をより具体的に説明すると、先ず、正極集電体上に、正極活物質、導電材、およびバインダーを含む正極活物質層を形成して正極を製造する。

【0019】

前記正極は、通常の正極の製造方法により製造されることができる。具体的に、前記正極活物質、導電材、およびバインダーを溶媒中に溶解または分散させて製造した正極活物質層形成用組成物を正極集電体上に塗布した後、乾燥および圧延することで製造されることができる。

【0020】

また、他の方法として、前記正極は、前記正極活物質層形成用組成物を別の支持体上にキャストした後、その支持体から剥離して得られたフィルムを正極集電体上にラミネートすることで製造されてもよい。

【0021】

前記正極集電体としては、電池に化学的変化を誘発することなく、且つ導電性を有するものであれば特に制限されるものではなく、例えば、ステンレス鋼、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鋼の表面に炭素、ニッケル、チタン、銀などで表面処理を施したものなどが用いられてもよい。また、前記正極集電体は、通常、 $3 \sim 500 \mu m$ の厚さを有し、前記集電体の表面上に微細な凹凸を形成することで、正極活物質の接着力を高めてもよい。例えば、フィルム、シート、箔、網、多孔質体、発泡体、不織布体などの様々な形態が可能である。

【0022】

前記正極活物質としては、正極活物質として通常用いられるリチウム遷移金属酸化物が使用可能であり、より好ましくは、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、およびマンガン (Mn) からなる群から選択される何れか1つ以上を含むリチウム遷移金属酸化物が使用できる。例えば、リチウムコバルト酸化物 ($LiCoO_2$)、リチウムニッケル酸化物 ($LiNiO_2$) などの層状化合物や、化学式 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ (ここで、 x は $0 \sim 0.33$ である)、 $LiMnO_3$ 、 $LiMn_2O_3$ 、 $LiMnO_2$ などのリチウムマンガン酸化物、化学式 $LiNi_{1-x}M^1_{x}O_2$ (ここで、 $M^1 = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B$ 、または Ga であり、 $x = 0.01 \sim 0.3$ である) で表されるNiサイト型リチウムニッケル酸化物、化学式 $LiMn_{2-x}M^2_{x}O_2$ (ここで、 $M^2 = Co, Ni, Fe, Cr, Zn$ 、または Ta であり、 $x = 0.01 \sim 0.1$ である)、または $Li_2Mn_3M^3O_8$ (ここで、 $M^3 = Fe, Co, Ni, Cu$ 、または Zn である) で表されるリチウムマンガン複合酸化物、 $LiNi_xMn_{2-x}O_4$ (ここで、 $x = 0.01 \sim 1$ である) で表されるスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物などが挙げられるが、これらにのみ限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【0023】

または、前記正極活物質として、下記化学式1で示されるリチウム遷移金属酸化物を含んでもよい。

【0024】

[化学式1]



【0025】

上記式中、Mは、Al、Zr、Ti、Mg、Ta、Nb、Mo、およびCrからなる群から選択される何れか1つ以上の元素であり、 $0 < a < 0.5$ 、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < z < 0.1$ 、 $0 < x + y + z < 0.7$ である。

10

【0026】

前記正極活物質は、正極活物質層の総重量に対して、80～99重量%、より具体的には85～98重量%の含量で含まれてもよい。上記の含量範囲で含まれる場合、優れた容量特性を示すことができる。

【0027】

前記導電材は、電極に導電性を付与するために用いられるものであって、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、且つ電子伝導性を有するものであれば特に制限されずに使用可能である。具体的な例としては、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；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、チャンネルブラック、ファーンブラック、ランプブラック、サーマルブラック、カーボンナノチューブ(CNT)、炭素繊維などの炭素系物質；銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末または金属繊維；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；またはポリフェニレン誘導体などの伝導性高分子などが挙げられ、これらのうち1種が単独で、または2種以上の混合物が用いられてもよい。前記導電材は、正極活物質層の総重量に対して1～30重量%で含まれてもよい。

20

【0028】

前記バインダーは、正極活物質粒子同士の付着、および正極活物質と集電体との接着力を向上させる役割を果たす。具体的な例としては、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)、ビニリデンフルオライドヘキサフルオロプロピレン共重合体(PVDF-co-HFP)、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル(polyacrylonitrile)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、澱粉、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(SBR)、フッ素ゴム、またはこれらの種々の共重合体などが挙げられ、これらのうち1種が単独で、または2種以上の混合物が用いられてもよい。前記バインダーは、正極活物質層の総重量に対して1～30重量%で含まれてもよい。

30

【0029】

前記溶媒としては、当該技術分野において一般に用いられる溶媒であればよく、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)、Nメチルピロリドン(NMP)、アセトン(acetone)、または水などが挙げられ、これらのうち1種が単独で、または2種以上の混合物が用いられてもよい。前記溶媒の使用容量は、スラリーの塗布厚さ、製造収率を考慮して、前記正極活物質、導電材、およびバインダーを溶解または分散させ、後続の正極製造のための塗布時に優れた厚さ均一性を示すことができる粘度を有するようにする程度であれば十分である。

40

【0030】

前記正極活物質層形成用組成物を塗布した後、圧延する時に、過度に圧延すると、正極集電体の伸びが大きくなり、電極の断線が起こる恐れがあり、正極活物質の損傷により容量が減少するという問題があり得る。したがって、電極の断線および正極活物質の損傷が発

50

生しない程度で圧延する必要があり、これにより製造された正極の正極活物質層には、通常、ある程度の空隙 (pore) が生じることになる。例えば、上記のように製造された正極の正極活物質層の空隙率 (porosity) は、15 ~ 35 %、より好ましくは15 ~ 30 %、最も好ましくは17 ~ 28 %であってもよい。

【0031】

次に、前記製造された正極を、犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) を含む犠牲塩溶液に浸漬する。

【0032】

前記犠牲塩溶液は、犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) を溶媒に溶解して製造することができる。前記溶媒としては、犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) を溶解させ、且つ後で乾燥可能なものであれば特に制限されず、例えば、水などが使用できる。また、前記犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) の溶解度を増加させるために、溶媒を加熱し、40 ~ 80 °C、より好ましくは40 ~ 70 °C、最も好ましくは50 ~ 70 °C の溶媒に犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) を溶解させてもよい。

10

【0033】

前記犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) は不可逆添加剤であって、充電中にリチウムとN₂、COまたはCO₂に分解され、リチウムは負極に充電され、N₂、COまたはCO₂は気化されてガス提供工程により除去可能なものであれば使用可能であり、より好ましくは、アジ化リチウム (lithium azide)、リチウムオキソカーボン (lithium oxocarbon)、ジカルボキシルリチウム (dicarboxylic lithium)、およびリチウムヒドラジド (lithium hydrazide) からなる群から選択される何れか1つ以上であってもよい。より具体的に、前記犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) は、LiN₃のアジ化リチウム (lithium azide)、Li₂C₃O₃、Li₂C₄O₄、Li₂C₅O₅、またはLi₂C₆O₆などのリチウムオキソカーボン (lithium oxocarbon)、Li₂C₂O₄、Li₂C₃O₅、またはLi₂C₄O₆などのジカルボキシルリチウム (dicarboxylic lithium)、Li₂C₂O₂N₄などのリチウムヒドラジド (lithium hydrazide) が挙げられ、最も好ましくはLiN₃のアジ化リチウム (lithium azide) であってもよい。

20

30

【0034】

前記犠牲塩溶液は、犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) を5 ~ 50重量%で含んでもよく、より好ましくは10 ~ 45重量%、最も好ましくは20 ~ 40重量%で含んでもよい。また、前記犠牲塩溶液に前記正極を浸漬する時間は、10 ~ 300分、より好ましくは30 ~ 250分、最も好ましくは60 ~ 200分であってもよい。

【0035】

次に、前記犠牲塩溶液に浸漬させた正極を乾燥することで、前記正極活物質層の空隙 (pore) に犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) が充填されるようにする。

40

【0036】

前記乾燥は、80 ~ 200 °C、より好ましくは100 ~ 180 °C、最も好ましくは110 ~ 150 °C で150 ~ 500分間行ってもよい。

【0037】

このように犠牲塩溶液に浸漬してから乾燥させた正極は、正極活物質層の空隙 (pore) に犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) が充填されるため、正極の容量密度が減少することがなく、犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) によって初期充電容量は増加するのに対し、放電容量は犠

50

牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) の添加によって低下せずに維持されるため、正極の初期効率を低めることができる。

【0038】

前記正極活物質層の空隙 (pore) に充填される犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) の含量を増加させるために、前記犠牲塩溶液に浸漬してから乾燥する過程を2~3回繰り返してもよい。

【0039】

前記犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) が充填された正極は、前記正極活物質100重量部に対して、犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) を0.2~10重量部、より好ましくは0.5~7重量部、最も好ましくは1~5重量部含んでもよい。前記犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) が0.2~10重量部の範囲で含まれることで、正極の初期効率低下の効果が大きくなり、充電中のガスの発生によって電極間の接触が低下することを防止することができ、充放電に必要な空隙を確保することで充放電をより円滑にすることができる。

10

【0040】

このように前記犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) が充填された正極は、犠牲塩溶液に浸漬する前の正極活物質層に比べて空隙率 (porosity) が減少し、より好ましくは、前記犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) が充填された正極活物質層の空隙率 (porosity) は20%以下、最も好ましくは10~20%であってもよい。

20

【0041】

一方、本発明は、上記の本発明の一実施形態により製造された二次電池用正極を提供する。本発明の前記正極は、正極集電体と、前記正極集電体上に形成され、正極活物質、導電材、バインダー、および犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) を含む正極活物質層と、含み、前記正極活物質層は、空隙率 (porosity) が20%以下である。より好ましくは、前記正極活物質層の空隙率 (porosity) は10~20%であってもよい。

【0042】

上述のように、電極の断線および正極活物質の損傷を考慮して、一般に圧延して製造された正極の正極活物質層には、通常、ある程度の空隙 (pore) が生じることになるが、例えば、17~28%の空隙率 (porosity) を有し得る。しかし、本発明は、前記正極活物質層の空隙 (pore) に犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) を充填することで、空隙率 (porosity) が20%以下、より好ましくは10~20%となる。

30

【0043】

また、本発明の一実施形態による正極は、空隙 (pore) に犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) が充填されるため、犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) の添加によって正極の体積が増加することがなく、容量密度が減少しない。

40

【0044】

前記正極活物質層の平均厚さは10~100 μm であり、より好ましくは20~90 μm 、最も好ましくは30~80 μm であってもよい。

【0045】

その他に、前記正極活物質、導電材、バインダー、および犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) の種類および含量は、上述のとおりである。

【0046】

本発明のさらに他の一例によると、前記正極を含む電気化学素子が提供される。前記電気化学素子は、具体的に、電池、キャパシタなどであってもよく、より具体的にはリチウム二次電池であってもよい。

50

【0047】

前記リチウム二次電池は、具体的に、正極と、前記正極と対向して位置する負極と、前記正極と負極との間に介在されるセパレータと、電解質と、を含み、前記正極は上述のとおりである。また、前記リチウム二次電池は、前記正極、負極、セパレータの電極組立体を収納する電池容器と、前記電池容器を密封する密封部材と、を選択的にさらに含んでもよい。

【0048】

前記リチウム二次電池において、前記負極は、負極集電体と、前記負極集電体上に位置する負極活物質層と、を含む。

【0049】

前記負極集電体としては、電池に化学的变化を誘発することなく、且つ高い導電性を有するものであれば特に制限されるものではなく、例えば、銅、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅やステンレス鋼の表面に炭素、ニッケル、チタン、銀などで表面処理を施したもの、アルミニウム カドミウム合金などが用いられてもよい。また、前記負極集電体は、通常、 $3\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ の厚さを有し、正極集電体と同様に、前記集電体の表面に微細な凹凸を形成することで、負極活物質の結合力を強化させてもよい。例えば、フィルム、シート、箔、網、多孔質体、発泡体、不織布体などの様々な形態が可能である。

【0050】

前記負極活物質層は、負極活物質とともに、選択的に、バインダーおよび導電材を含む。

【0051】

前記負極活物質としては、リチウムの可逆的な挿入および脱離が可能な化合物が使用可能である。具体的な例としては、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、リチウムと合金化が可能な金属質化合物； SiO ($0 < x < 2$)、 SnO_2 、バナジウム酸化物、リチウムバナジウム酸化物のように、リチウムをドーブおよび脱ドーブできる金属酸化物；またはSi-C複合体またはSn-C複合体のように、前記金属質化合物と炭素質材料を含む複合物などが挙げられ、これらのうち何れか1つまたは2つ以上の混合物が使用可能である。また、前記負極活物質として、金属リチウム薄膜が用いられてもよい。また、炭素質材料としては、低結晶性炭素および高結晶性炭素などの何れが用いられてもよい。低結晶性炭素としては、ソフトカーボン (soft carbon) およびハードカーボン (hard carbon) が代表的であり、高結晶性炭素としては、無定形、板状、鱗片状、球状、または繊維状の天然黒鉛または人造黒鉛、キッシュ黒鉛 (Kish graphite)、熱分解炭素 (pyrolytic carbon)、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)、および石油と石炭系コークス (petroleum or coal tar pitch derived cokes) などの高温焼成炭素が代表的である。より好ましくは、高い容量を実現するために、Si系負極活物質を用いてもよい。

【0052】

負極活物質としてSi系化合物を含む負極を用いる際に、空隙 (pore) に犠牲塩添加剤 (Sacrificial salt additive) が充填された本発明の正極を用いることで、正極の初期効率を低め、寿命特性を改善することができる。

【0053】

また、前記バインダーおよび導電材は、上述の正極についての説明と同様である。

【0054】

前記負極活物質層は、一例として、負極集電体上に、負極活物質、および選択的にバインダーおよび導電材を溶媒中に溶解または分散させて製造した負極活物質層形成用組成物を塗布して乾燥するか、または前記負極活物質層形成用組成物を別の支持体上にキャストし

10

20

30

40

50

た後、その支持体から剥離して得られたフィルムを負極集電体上にラミネートすることで製造されてもよい。

【0055】

一方、前記リチウム二次電池において、セパレータは、負極と正極を分離し、且つリチウムイオンの移動通路を提供するものであって、リチウム二次電池でセパレータとして通常用いられるものであれば特に制限されずに使用可能であり、特に、電解質のイオン移動に対する抵抗が低く、且つ電解液含浸能に優れたものが好適である。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可能である。また、通常多孔性不織布、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用いられてもよい。また、耐熱性または機械的強度を確保するために、セラミック成分または高分子物質がコーティングされたセパレータが用いられてもよく、選択的に、単層または多層構造として用いられてもよい。

10

【0056】

また、本発明で用いられる電解質としては、リチウム二次電池の製造時に使用可能な有機系液体電解質、無機系液体電解質、固体高分子電解質、ゲル型高分子電解質、固体無機電解質、溶融型無機電解質などが挙げられ、これらに限定されるものではない。

【0057】

具体的に、前記電解質は、有機溶媒およびリチウム塩を含んでもよい。

20

【0058】

前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可能な媒質の役割を果たすことができるものであれば特に制限されずに用いられてもよい。具体的に、前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)、フルオロエチレンカーボネート(fluoroethylene carbonate、FEC)、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-CN(Rは、炭素数2~20の直鎖状、分岐状、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んでもよい)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-ジオキサランなどのジオキサラン類；またはスルホラン(sulfolane)類などが用いられてもよい。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ることができ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、低粘度の直鎖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)との混合物がより好ましい。この際、環状カーボネートと直鎖状カーボネートは、約1:1~約1:9の体積比で混合して用いることが、電解液の性能に優れてよい。

30

40

【0059】

前記リチウム塩としては、リチウム二次電池で用いられるリチウムイオンを提供できる化

50

合物であれば特に制限されずに使用可能である。具体的に、前記リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCl 、 LiI 、または $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ などが用いられてもよい。前記リチウム塩の濃度は、 $0.1 \sim 2.0$ Mの範囲内で用いることが好ましい。リチウム塩の濃度が前記範囲内である場合、電解質が適切な伝導度および粘度を有するため、優れた電解質性能を示すことができ、リチウムイオンが効果的に移動することができる。

【0060】

前記電解質には、上記の電解質の構成成分の他にも、電池の寿命特性の向上、電池容量減少の抑制、電池の放電容量の向上などを目的として、例えば、ジフルオロエチレンカーボネートなどのようなハロアルキレンカーボネート系化合物、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てもよい。この際、前記添加剤は、電解質の総重量に対して $0.1 \sim 5$ 重量%で含まれてもよい。

10

【0061】

上記のように、本発明による正極活物質を含む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して示すため、携帯電話、ノート型パソコン、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に有用である。

20

【0062】

これにより、本発明の他の態様によると、前記リチウム二次電池を単位セルとして含む電池モジュール、およびそれを含む電池パックが提供される。

【0063】

前記電池モジュールまたは電池パックは、パワーツール (Power Tool)；電気自動車 (Electric Vehicle、EV)、ハイブリッド電気自動車、およびプラグインハイブリッド電気自動車 (Plug in Hybrid Electric Vehicle、PHEV) を含む電気車；または電力貯蔵用システムの何れか1つ以上の中大型デバイスの電源として利用されることができる。

30

【0064】

本発明のリチウム二次電池の外形は特に制限されないが、缶を用いた円筒形、角形、パウチ (pouch) 形、またはコイン (coin) 形などが可能である。

【0065】

本発明によるリチウム二次電池は、小型デバイスの電源として用いられる電池セルに使用可能であるだけでなく、多数の電池セルを含む中大型電池モジュールにおける単位電池としても好適に使用可能である。

【0066】

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できるように、本発明の実施例について詳細に説明する。しかし、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例に限定されない。

40

【0067】

実施例 1

LiCoO_2 、カーボンブラック、PVDFバインダーを95:2.5:2.5の割合 (重量比) でN-メチルピロリドン溶媒中に混合して正極活物質層形成用組成物を製造し、それをアルミニウム集電体の一面に塗布した。その後、 130°C で乾燥後、圧延密度 3.53 g/cc で圧延して正極を製造した。この際、集電体上に形成された正極活物質層は 3.53 g/cc 、厚さ $61 \mu\text{m}$ であり、空隙率 (porosity) は25%であった。

50

【 0 0 6 8 】

また、アジ化リチウム (LiN_3) 20 重量%の水溶液中の水を蒸発させた後、60 に維持することで、30 重量%の犠牲塩溶液を製造した。製造された正極を前記犠牲塩溶液に60分間浸漬した後、取り出して130 で200分間乾燥した。

【 0 0 6 9 】

この時の空隙率は18%に減少し、アジ化リチウム (LiN_3) が $\text{LiCoO}_2 : \text{LiN}_3 = 98 : 2$ の重量比で含まれていることを確認した。

【 0 0 7 0 】

実施例 2

犠牲塩溶液に正極を浸漬してから乾燥する過程を3回繰り返したことを除き、実施例1と同様に行って正極を製造した。

【 0 0 7 1 】

この時の空隙率は13%に減少し、アジ化リチウム (LiN_3) が $\text{LiCoO}_2 : \text{LiN}_3 = 96.5 : 3.5$ の重量比で含まれていることを確認した。

【 0 0 7 2 】

比較例 1

犠牲塩溶液に浸漬および乾燥する過程を行わなかったことを除き、実施例1と同様に行って正極を製造した。

【 0 0 7 3 】

比較例 2

実施例1の正極活物質形成用組成物に、 $\text{LiCoO}_2 : \text{LiN}_3$ の重量比が98:2となるようにアジ化リチウム (LiN_3) を混合し、それをアルミニウム集電体の一面に塗布した後、130 で乾燥後、電極密度 3.53 g/cc で圧延して正極を製造した。

【 0 0 7 4 】

比較例 3

実施例1の正極活物質形成用組成物に、 $\text{LiCoO}_2 : \text{LiN}_3$ の重量比が98:2となるようにアジ化リチウム (LiN_3) を混合し、130 で乾燥後、電極密度 3.6 g/cc で圧延して正極を製造した。

【 0 0 7 5 】

[実験例 1 : 正極密度、厚さ、および空隙率 (porosity) の測定]

実施例1、2および比較例1~3で製造された正極の正極活物質層の密度、厚さ、および空隙率 (porosity) を測定し、その結果を表1に示した。

【 0 0 7 6 】

具体的に、正極活物質層の厚さおよび重量を測定し、電極密度 = 重量 / 体積、体積 = 厚さ × 面積で計算した。空隙率は、構成物質が有する真密度および電極密度を用いて計算した。

【 0 0 7 7 】

空隙率 = { (真密度 - 電極密度) / 真密度 } × 100 %

【 0 0 7 8 】

【 表 1 】

	電極密度 (g/cc)	厚さ (μm)	空隙率 (%)
実施例 1	3.60	61	18
実施例 2	3.66	61	13
比較例 1	3.53	61	25
比較例 2	3.53	63	21
比較例 3	3.60	61	18

10

20

30

40

50

【0079】

前記表1を参照すると、犠牲塩溶液に正極を浸漬してから乾燥することで正極の空隙(pore)に犠牲塩添加剤(sacrificial salt additive)が充填されるようにした実施例1および2は、犠牲塩を添加していない比較例1の正極に比べて、空隙率が20%以下に減少し、電極密度は犠牲塩添加剤(sacrificial salt additive)の追加により増加し、厚さは、既に存在する空隙(pore)に犠牲塩添加剤(sacrificial salt additive)が充填されたものであるため増加せず、同等レベルであった。これに対し、犠牲塩添加剤(sacrificial salt additive)を正極活物質と混合して正極を製造し、正極活物質層を犠牲塩添加剤(sacrificial salt additive)の添加前と同等な密度(3.53g/cc)で圧延した比較例2は、犠牲塩添加剤(sacrificial salt additive)のための別の空間が必要であるため、正極活物質層の厚さが63μmに増加した。また、犠牲塩添加剤(sacrificial salt additive)を正極活物質と混合して正極を製造し、容量密度の増加のために3.60g/ccで圧延した比較例3は、厚さ増加は大きくなかったが、過度な圧延によって正極活物質が損傷し、容量が減少する問題があった。

10

【0080】

[実験例2：充放電容量および初期効率の評価]

実施例1、2および比較例1～3で製造された正極を用いてコイン半電池(coin half cell)充放電実験を行って0.1C容量および効率を測定し、その結果を下記表2に示した。

20

【0081】

充電条件：0.1C、CC/CV(4.4V、0.05C cut off)

放電条件：0.1C、CC(3.0V cut off)

【0082】

【表2】

	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	初期効率 (%)	容量密度 (mAh/cc)
実施例1	189	172	91.5	607
実施例2	197	172	87.3	607
比較例1	177	172	97.5	607
比較例2	187	171	91.4	584
比較例3	181	167	92.1	590

30

【0083】

前記表2を参照すると、犠牲塩溶液に正極を浸漬してから乾燥することで正極の空隙(pore)に犠牲塩添加剤(sacrificial salt additive)が充填されるようにした実施例1および2は、犠牲塩を添加していない比較例1の正極に比べて、放電容量は同等レベルであったが、充電容量が増加して初期効率が低下しており、放電容量密度は減少していなかった。これに対し、比較例2は、放電容量密度が著しく減少しており、比較例3は、過度な圧延によって正極活物質が損傷し、容量および放電容量密度が著しく減少した。

40

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M	4/13 (2010.01)	H 0 1 M	4/13	
H 0 1 M	4/02 (2006.01)	H 0 1 M	4/02	Z
H 0 1 M	4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z
H 0 1 M	4/38 (2006.01)	H 0 1 M	4/38	Z

ン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 セ・ミ・パク

大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 イル・グン・オ

大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ウン・ギョン・キム

大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 小森 利永子

(56)参考文献

国際公開第 2 0 1 7 / 0 3 7 3 6 3 (W O , A 1)

国際公開第 2 0 1 7 / 1 2 6 6 8 2 (W O , A 1)

国際公開第 2 0 1 7 / 0 6 7 9 9 6 (W O , A 1)

特開 2 0 0 8 - 3 0 0 2 1 4 (J P , A)

米国特許出願公開第 2 0 1 6 / 0 3 7 2 7 8 4 (U S , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

H 0 1 M 4 / 0 4

H 0 1 M 4 / 0 2

H 0 1 M 4 / 1 3 - 4 / 6 2

H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7