

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7670814号
(P7670814)

(45)発行日 令和7年4月30日(2025.4.30)

(24)登録日 令和7年4月21日(2025.4.21)

(51)国際特許分類	F I		
H 0 1 M 4/131(2010.01)	H 0 1 M	4/131	
H 0 1 M 4/525(2010.01)	H 0 1 M	4/525	
H 0 1 M 4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/505	
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z
H 0 1 M 10/052(2010.01)	H 0 1 M	10/052	
請求項の数 12 (全22頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2023-518308(P2023-518308)	(73)特許権者	521065355
(86)(22)出願日	令和3年10月14日(2021.10.14)		エルジー エナジー ソリューション リ
(65)公表番号	特表2023-542195(P2023-542195		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5年10月5日(2023.10.5)		イ - デロ 1 0 8 タワー 1
(86)国際出願番号	PCT/KR2021/014284	(74)代理人	100188558
(87)国際公開番号	WO2022/080910		弁理士 飯田 雅人
(87)国際公開日	令和4年4月21日(2022.4.21)	(74)代理人	100110364
審査請求日	令和5年3月20日(2023.3.20)		弁理士 実広 信哉
(31)優先権主張番号	10-2020-0132967	(72)発明者	ジ - ウン・キム
(32)優先日	令和2年10月14日(2020.10.14)		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
			・ケム・リサーチ・パーク
(31)優先権主張番号	10-2020-0186566	(72)発明者	ソ - ラ・イ
(32)優先日	令和2年12月29日(2020.12.29)		大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二次電池用の正極及びそれを含む二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

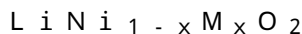
正極集電体及び前記正極集電体の少なくとも一表面に配置された正極活物質層を含み、前記正極活物質層は、集電体の表面に配置された下層及び前記下層の上面に配置された上層を含み、

前記上層は、第 1 正極活物質、導電材及びバインダー樹脂を含み、

前記下層は、第 2 正極活物質、犠牲正極材、導電材及びバインダー樹脂を含み、

前記第 1 及び第 2 正極活物質は、各々独立的に下記の化学式 1 で表される化合物より選択された少なくとも一種を含み、

[化学式 1]



前記化学式 1 において、M は、Mn、Co、Al、Cu、Fe、Mg、B 及び Ga のいずれか一つ以上を含み、x は 0 以上かつ 0.5 以下であり、

前記上層は、犠牲正極材を含まないものであり、

前記下層で前記犠牲正極材は、 $L i_6 C o O_4$ 及び下記の化学式 2 で表される化合物のうち一種以上を含み、

[化学式 2]



前記化学式 2 において、x は、0 以上 1 以下である、二次電池用の正極。

【請求項 2】

前記犠牲正極材が、 Li_6CoO_4 及び $\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_4$ より選択されたいずれか一種以上を含む、請求項1に記載の二次電池用の正極。

【請求項3】

前記犠牲正極材が、前記下層100wt%に対して1wt%～20wt%の範囲で含まれる、請求項1に記載の二次電池用の正極。

【請求項4】

前記犠牲正極材が、全体の正極活物質層100wt%に対して10wt%以下の量で含まれる、請求項1に記載の二次電池用の正極。

【請求項5】

前記化学式1において、前記xは、0以上0.15以下である、請求項1に記載の二次電池用の正極。

10

【請求項6】

前記化学式1において、前記Mは、Co、Al及びMnのうち二つ以上を含む、請求項1に記載の二次電池用の正極。

【請求項7】

前記化学式1は、 $\text{LiNi}_{1-x}(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Al})_x\text{O}_2$ であり、前記Alは、Niに対して0.001～0.02の原子比で含まれる、請求項1に記載の二次電池用の正極。

【請求項8】

正極、負極、前記正極と前記負極との間に介在される絶縁性分離膜及び電解液を含むリチウムイオン二次電池であって、

20

前記正極は、請求項1に記載の二次電池用の正極であり、

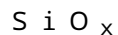
前記負極は、負極活物質としてのシリコン系化合物と、負極導電材としての線状導電材を含み、

前記導電材は、線状導電材を含む、二次電池。

【請求項9】

前記シリコン系化合物が、下記の化学式3で表される化合物のうち一種以上を含み、

[化学式3]



前記化学式3において、xは、0以上2未満である、請求項8に記載の二次電池。

【請求項10】

30

前記化学式3のxは、0.5以上1.5以下である、請求項9に記載の二次電池。

【請求項11】

前記線状導電材が、単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ及びグラフェンより選択された一種以上を含む、請求項8に記載の二次電池。

【請求項12】

前記線状導電材が単層カーボンナノチューブを含む、請求項8に記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池用の正極に関する。また、本発明は、前記正極を含む二次電池に関する。

40

【0002】

本出願は、2020年10月14日出願の韓国特許出願第10-2020-0132967号、2020年12月29日出願の韓国特許出願第10-2020-0186566号及び2021年10月14日出願の韓国特許出願第10-2021-0136984号及びに基づき優先権を主張し、当該出願の明細書及び図面に開示された内容は、すべて本出願に組み込まれる。

【背景技術】

【0003】

リチウムイオン二次電池などの二次電池は、ノートブック型パソコン(PC)、携帯電

50

話、デジカメ、カムコーダーなどの携帯電子器機の電源から、高出力及び高エネルギー密度電池の開発で電気自動車などの多様な分野に適用されている。

【0004】

このような二次電池のエネルギー密度の向上、高率特性の改善及び高容量電池の開発のために、正極は、Niリッチのリチウム複合酸化物材料を使用し、負極は、ケイ素系（シリコン及び/またはシリコン酸化物）材料を使用する技術が提案されている。また、前記Niリッチのリチウム複合酸化物を正極材料として使用する場、非可逆容量の高いLNO（リチウムニッケル酸化物、例えば、 Li_2NiO_2 ）を犠牲正極材として使用するが、このようなLNO犠牲正極材は、LNOの原価が高くて製造コストが増加するという短所がある。また、LNOよりも高い充電容量及び非可逆容量を有する犠牲正極材が求めら

10

【0005】

一方、通常、二次電池の電極は、電極集電体の上に電極スラリーを一回コーティングして形成され、この際、前記電極スラリーの上に含まれたバインダーは、コーティングされた電極活物質層に均一に分散せず、前記電極活物質層の表面に浮き上がる現象が発生する。この場合、前記バインダーによって電池の抵抗が増加して電池性能を低下させる問題が発生する。このような問題は、電極活物質のロード（load）量が多くなるほど、よりひどくなる。また、電極材料のうち電極の下層や上層など、電極の特定の部分に偏在して位置することで電池性能をさらに改善可能な場合、従来の単一層電極の形成によってはこのような性能の改善効果を発揮することが制限的であった。

20

【0006】

そこで、電極活物質の容量を高めた高容量の二次電池の開発及び前記二次電池の性能改善効果を極大化するために各層に適切な電極材料が配置された多層の電極活物質層を有する電極の開発が求められている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、厚さ方向へのバインダー分布が均一な正極活物質層を有する二次電池用の正極を提供することを目的とする。また、本発明は、正極の上層部と下層部の正極材料の組成を異にして、各層に適切な正極材料が配置された多層の正極活物質層を有する二次電池用の正極を提供することを他の目的とする。

30

【0008】

また、本発明は、正極活物質としてNiリッチのリチウム複合酸化物材料を使用する場合に発生する非可逆容量を補完し、ガスの発生を低めるために犠牲正極材を含む電池を提供することを目的とする。特に、犠牲正極材が空気と接触して劣化することを防止するために、犠牲正極材が正極の下層部に配置された二次電池用の正極を提供することを目的とする。

【0009】

最後に、本発明は、ケイ素系負極の電気伝導度の確保のために、導電材として単層カーボンナノチューブ（single walled carbon nanotube；SWCNT）が使用された電池を提供することを目的とする。

40

【0010】

なお、本発明の目的及び長所は、特許請求の範囲に示される手段または方法及びその組合せによって実現され得る。

【課題を解決するための手段】

【0011】

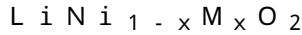
本発明の第1面によれば、二次電池用の正極は、正極集電体及び前記正極集電体の少なくとも一表面に配置された正極活物質層を含み、前記正極活物質層は、集電体の表面に配置された下層及び前記下層の上面に配置された上層を含み、前記上層は、第1正極活物質、導電材及びバインダー樹脂を含み、前記下層は、第2正極活物質、犠牲正極材、導電材

50

及びバインダー樹脂を含み、前記第1及び第2正極活物質は、各々独立的に下記の化学式1で表される化合物より選択された少なくとも一種を含む。

【0012】

[化学式1]



【0013】

前記化学式1において、Mは、Mn、Co、Al、Cu、Fe、Mg、B及びGaのいずれか一つ以上を含み、xは0以上かつ0.5以下である。

【0014】

本発明の第2面によれば、前記第1面において、前記下層で前記犠牲正極材は、 Li_6CoO_4 及び下記の化学式2で表される化合物のうち一種以上を含む。

10

【0015】

[化学式2]



【0016】

前記化学式2において、xは、0以上1以下である。

【0017】

本発明の第3面によれば、前記第1面または第2面において、前記犠牲正極材は、 Li_6CoO_4 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_4$ より選択されたいずれか一種以上を含む。

【0018】

本発明の第4面によれば、前記第1面から第3面のいずれか一面において、前記犠牲正極材は、前記下層100wt%に対して1wt%~20wt%の範囲で含まれる。

20

【0019】

本発明の第5面によれば、前記第1面から第4面のいずれか一面において、前記犠牲正極材は、全体の正極活物質層100wt%に対して10wt%以下の量で含まれる。

【0020】

本発明の第6面によれば、前記第1から第5面のいずれか一面において、前記化学式1において、前記xは、0以上0.15以下である。

【0021】

本発明の第7面によれば、前記第1から第6面のいずれか一面において、前記化学式1において、前記Mは、Co、Al及びMnのうち二つ以上を含む。

30

【0022】

本発明の第8面によれば、前記第1から第7面のいずれか一面において、前記化学式1において、前記正極活物質は、 $\text{LiNi}_{1-x}(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Al})_x\text{O}_2$ であり、前記Alは、Niに対して0.001~0.02の原子比で含まれる。

【0023】

本発明の第9面によれば、リチウムイオン二次電池は、正極、負極、前記正極と前記負極との間に介在される絶縁性分離膜及び電解液を含み、

前記正極は、第1面から第8面のいずれか一面に記載の正極であり、

前記負極は、負極活物質としてシリコン系化合物を含み、

前記導電材は、線状導電材を含む。

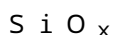
40

【0024】

本発明の第10面によれば、前記第9面において、前記シリコン系化合物は、下記の化学式3で表される化合物のうち一種以上を含む。

【0025】

[化学式3]



【0026】

前記化学式3において、xは、0以上2未満である。

【0027】

50

本発明の第 11 面によれば、前記 10 面において、前記 x は、0.5 以上 1.5 以下である。

【0028】

本発明の第 12 面によれば、前記第 9 面または第 11 面のいずれか一面において、前記線状導電材は、SWCNT、MWCNT (multi walled CNT; 多層カーボンナノチューブ) 及びグラフェンより選択された一種以上を含む。

【0029】

本発明の第 13 面によれば、前記第 9 面または第 12 面のいずれか一面において、前記線状導電材は SWCNT を含む。

【発明の効果】

【0030】

本発明は、下記のような効果を奏する。

【0031】

1) 本発明は、同じ厚さの正極を製造する場合、二重層コーティング方式を適用して電極活物質層の厚さ方向へのバインダー分布を均一にすることができ、正極活物質の下層部のバインダー樹脂が下層部に維持可能になり、結着力が改善する効果を奏する。

【0032】

2) 正極の上層部と下層部の正極材の組成を異にして、特に、下層部のみに犠牲正極材を投入することで、電池の電気化学的特性を改善することができる。

【0033】

3) また、発明による二次電池は、正極中のコバルトの一部が Zn で置換されたりチウムコバルト酸化物を犠牲正極材として使用することで電池の非可逆容量を補完する一方、前記リチウムコバルト酸化物がガス消去剤としての役割を果たして電池内部でのガス発生量を減らすことができる。

【0034】

4) 本発明による二次電池は、正極活物質として Ni リッチのリッチリチウム複合酸化物を含み、負極活物質としてケイ素酸化物を含むことから、高容量の電池製造が可能である。

【0035】

5) 最後に、本発明による二次電池は、負極導電材として SWCNT を使用することでケイ素酸化物を含む負極の電気伝導度が電池駆動に足りる程度に確保可能である。

【0036】

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。なお、本明細書に添付の図面における要素の形状、大きさ、縮尺または比率などは、より明確な説明を強調するために誇張され得る。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図 1】実施例 1 による電池の各週別の充電容量を示す。

【図 2】実施例 1 による電池の各週別の放電容量を示す。

【図 3】比較例 1 による電池の各週別の充電容量を示す。

【図 4】比較例 1 による電池の各週別の放電容量を示す。

【図 5】 Li_6CoO_4 が大気に露出した後に分解されて生成される多様な副産物の経時変化を示す。

【図 6】 Li_6CoO_4 が大気に露出した後に分解されて生成される多様な副産物の経時変化を示す。

【図 7】実施例 2 - 1、比較例 2 及び比較例 3 のサイクルによる容量維持率を示す。

【図 8】実施例 2 - 1 及び実施例 2 - 2 のサイクルによる容量維持率を示す。

【図 9】実施例 3、比較例 4 及び比較例 5 の C レート及びサイクルによる容量維持率を示す。

10

20

30

40

50

す。

【図 1 0】実施例 3、比較例 4 及び比較例 5 の C レート及びサイクルによる容量維持率を示す。

【図 1 1】実施例 3、比較例 4 及び比較例 5 の C レート及びサイクルによる容量維持率を示す。

【発明を実施するための形態】

【0038】

以下、添付された図面を参照して本発明の望ましい実施例を詳しく説明する。これに先立ち、本明細書及び特許請求の範囲に使わ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しも意味及び概念で解釈されねばならない。したがって、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、本発明のもっと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

【0039】

なお、明細書の全体にかけて、ある部分が、ある構成要素を「含む」とするとき、これは特に反する記載がない限り、他の構成要素を除くことではなく、他の構成要素をさらに含む得ることを意味する。

【0040】

本明細書の全体にかけて使われる用語、「約」、「実質的に」などは、言及された意味に、固有の製造及び物質許容誤差が提示されるとき、その数値またはその数値に近接した意味として使われ、本願の理解を助けるために正確または絶対的な数値が言及された開示内容を非良心的な侵害者が不当に用いることを防止するために使われる。

20

【0041】

本明細書の全体において、「A 及び/または B」の記載は、「A または B、もしくはこれら全部」を意味する。

【0042】

以下の詳細な説明において用いられた特定の用語は、便宜のためのものであって制限的なものではない。「右」、「左」、「上面」及び「下面」の単語は、参照される図面における方向を示す。「内側へ」及び「外側へ」の単語は各々、指定された装置、システム及びその部材の幾何学的中心に向けるか、それから離れる方向を示す。「前方」、「後方」、「上方」、「下方」及びその関連単語及び語句は、参照される図面における位置及び方位を示し、制限的なものではない。このような用語は、上記例示の単語、その派生語及び類似な意味の単語を含む。

30

【0043】

本発明第 1 面は、二次電池用の正極に関する。前記二次電池は、電気化学的反應によって化学的エネルギーを電氣的エネルギーに変換する装置であって、充電と放電が可能であり、この具体的な例には、リチウムイオン電池、ニッケル カドミウム電池、ニッケル水素電池などが挙げられる。

40

【0044】

本発明において、正極は、正極集電体及び前記集電体の少なくとも一表面に形成された正極活物質層を含み、前記正極活物質層は、正極活物質、導電材及びバインダー樹脂を含む。

【0045】

本発明の具体的な一実施形態において、前記正極活物質層は、下層及び上層を含む多層構造を有する。前記下層は、集電体の表面上に配置されるものであって、集電体と接触する層を意味する。また、前記上層は、下層の表面に配置されるものであり、電池の製造時に分離膜と対面する層を意味する。本発明の一実施形態において前記上層と下層との間に一つ以上の追加の電極活物質層がさらに介在され得る。

50

【0046】

前記上層は、正極活物質、導電材及びバインダー樹脂を含む。また、前記下層は、正極活物質、犠牲正極材、導電材及びバインダー樹脂を含む。前記上層は、望ましくは、犠牲正極材を含まない。即ち、本発明による正極において、前記犠牲正極材は、正極活物質層の表層部を通じて露出しないように設けられる。本発明の一実施形態において、前記追加の電極活物質層は、犠牲正極材を含むか、または含まないことがある。望ましくは、追加の電極活物質層は、犠牲正極材を含まない。

【0047】

本発明の具体的な一実施形態において、前記正極活物質は、下記の化学式1で表されるNiリッチのリチウム複合酸化物を含む。

10

【0048】

[化学式1]



【0049】

前記化学式1において、Mは、Mn、Co、Al、Cu、Fe、Mg、B及びGaのうちいずれか一つ以上である。望ましくは、前記Mは、Co、Al及びMnのうち二つ以上であり得る。前記化学式1において、xは、0以上0.5以下、望ましくは0以上0.3以下、より望ましくは0以上0.15以下のいずれか一つの値を有し得る。本発明の一実施形態において、前記Mは、Co、Mn、Alのいずれか一つ以上を含み得る。本発明の具体的な一実施形態において、前記正極活物質は、 $LiNi_{1-x}(Co, Mn, Al)_xO_2$ であり、この際、前記Alは、Niに対して0.001~0.02の原子比率で含まれ得る。

20

【0050】

望ましくは、前記正極活物質層は、正極活物質100wt%に対して前記化学式1のNiリッチのリチウム複合酸化物を90wt%以上含む。

【0051】

本発明の一実施形態において、前記上層及び下層は、各々独立的に正極活物質100wt%に対して前記化学式1のNiリッチのリチウム複合酸化物を90wt%以上含む。

【0052】

必要な場合、前記化学式1のNiリッチのリチウム複合酸化物の他に、リチウムマンガン複合酸化物(LiMn₂O₄、LiMnO₂など)、リチウムコバルト酸化物(LiCoO₂)、リチウムニッケル酸化物(LiNiO₂)などの層状化合物や1種またはそれ以上の遷移金属で置換された化合物；化学式Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄(ここで、xは、0~0.33である。)、LiMnO₃、LiMn₂O₃、LiMnO₂などのリチウムマンガン酸化物；リチウム銅酸化物(Li₂CuO₂)；LiV₃O₈、LiV₃O₄、V₂O₅、Cu₂V₂O₇などのバナジウム酸化物；化学式LiNi_{1-x}M_xO₂(ここで、M=Co、Mn、Al、Cu、Fe、Mg、BまたはGaであり、x=0.01~0.3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_xO₂(ここで、M=Co、Ni、Fe、Cr、ZnまたはTaであり、x=0.01~0.1である。)またはLi₂Mn₃MO₈(ここで、M=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；化学式のLiの一部がアルカリ土類金属イオンで置換されたLiMn₂O₄；ジスルフィド化合物；Fe₂(MoO₄)₃のうち一種または二種以上の混合物をさらに含み得る。

30

40

【0053】

前記バインダー樹脂は、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)系高分子及び/またはアクリル系高分子を含み得る。本発明の一実施形態において、前記PVDF系高分子は、フッ化ビニリデン及びフッ化ビニリデンと共重合可能なモノマーとの共重合体；及びこれらの混合物；のうち一つ以上を含み得る。本発明の一実施形態において、前記モノマーとしては、例えば、フッ素化した単量体及び/または塩素系単量体などを使用し得る。前記フッ素化した単量体の非制限的な例としては、フッ化ビニル；トリフルオロエチレン(

50

TrFE); クロロフルオロエチレン (CTFE); 1, 2 ジフルオロエチレン; テトラフルオロエチレン (TFE); ヘキサフルオロプロピレン (HFP); パーフルオロ (メチルビニル) エーテル (PMVE)、パーフルオロ (エチルビニル) エーテル (PEVE) 及びパーフルオロ (プロピルビニル) エーテル (PPVE) などのパーフルオロ (アルキルビニル) エーテル; パーフルオロ (1, 3 ジオキソール); 及びパーフルオロ (2, 2 ジメチル 1, 3 ジオキソール) (PDD) などがあり、これらのうち一つ以上が含まれ得る。本発明の一実施形態において、前記 PVDF 系高分子は、ポリビニリデンフルオライド ヘキサフルオロプロピレン (PVDF HFP)、ポリビニリデンフルオライド クロロフルオロエチレン (PVDF CTFE)、ポリビニリデンフルオライド テトラフルオロエチレン (PVDF TFE)、ポリビニリデンフルオライド - トリフルオロエチレン (PVDF TrFE) より選択された一種以上を含み得る。例えば、PVDF HFP、PVDF CTFE、PVDF TFE より選択された一種以上を含み得る。望ましくは、PVDF HFP 及び PVDF CTFE より選択された一種以上を含み得る。本発明において、アクリル系高分子は、例えば、(メタ)アクリル系重合体を含み得る。前記(メタ)アクリル系重合体は、単量体として(メタ)アクリル酸エステルを含み、このような単量体は、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、n-オキシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレートのようなモノマーなどが挙げられ、これらのうち一つまたは二つ以上を含み得る。

【0054】

前記導電材は、例えば、黒鉛、カーボンブラック、炭素繊維または金属繊維、金属粉末、導電性ウイスキー、導電性金属酸化物、活性炭 (activated carbon) 及びポリフェニレン誘導体からなる群より選択されたいずれか一つまたはこれらの二種以上の導電性材料の混合物であり得る。より具体的には、天然黒鉛、人造黒鉛、スーパーP (super p)、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、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラック、デンカ (denka) ブラック、アルミニウム粉末、ニッケル粉末、酸化亜鉛、チタン酸カリウム及び酸化チタンからなる群より選択された一種またはこれらの二種以上の導電性材料の混合物であり得る。

【0055】

前記犠牲正極材は、初期充電反応時において、負極での非可逆的な電気化学的反応によって発生するリチウムの所要に使用され得るリチウムを容易に提供する役割を果たす。前述したように、高容量の二次電池の製造のために正極活物質として Ni 含量の高いリチウム複合金属酸化物 (Ni リッチ正極活物質) と共に負極には Si 素材が適用されているが、このような負極での非可逆的な電気化学的反応によって正極ではリチウムを容易に提供するために犠牲正極材の添加が必要となる。

【0056】

本発明の一実施形態において、Ni リッチ正極活物質の非可逆容量を補充するために、前記犠牲正極材としてコバルトを含むリチウム複合酸化物を含み得る。本発明の一実施形態において、前記コバルトを含むリチウム複合酸化物は、 Li_6CoO_4 及び下記の化学式 2 で表される化合物のうち一つ以上を含み得る。

【0057】

[化学式 2]



【0058】

前記化学式 2 において、x は、0 以上 1 以下の値を有し得る。望ましくは、前記 x は 0 を超える。前記犠牲正極材は、例えば、 Li_6CoO_4 、 $Li_6Co_{0.7}Zn_{0.3}O_4$ より選択された一種以上を含み得る。

10

20

30

40

50

【0059】

一方、前記犠牲正極材は、大気中の水分や二酸化炭素と容易に反応し、 Li_6C 、 CoO 、 LiOH 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 Li_2CO_3 のような副産物を生成する。図5及び図6は、 Li_6CoO_4 を大気中に放置する場合、1時間～7日間多様な副産物が形成されることを示す。図5における単位は%であり、各測定回次で生成された副産物の総量に対する各成分の重量を百分率で示した。図6は、生成された副産物のFTIR測定結果を示す。図6において、バー(1)は Li_6CoO_4 、バー(2)は Li_2CO_3 、バー(3)は $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、バー(4)は CoO を示す。これは、図6で顕著に示されたバーを示したものであり、この他にも特定のWLから各成分別に検出結果が確認されている。これによって、本発明は、犠牲正極材が大気と接触することを防止するために電極活物質層の上層(または最上層)には含まれないようにし、電極活物質層の下層(または最下層)に偏在するように配置した。

10

【0060】

本発明の一実施形態において、前記犠牲正極材は、下層100wt%に対して約1wt%～20wt%の範囲で含まれ得る。また、前記犠牲正極材は、全体正極活物質層100wt%に対して10wt%以下の量で含まれ得る。

【0061】

本発明の一実施形態において、前記犠牲正極材である Li_6CoO_4 は粒径D50が正極活物質粒子の粒径D50よりも大きく、具体的な例として前記犠牲正極材の粒径D50は、 $10\mu\text{m}$ ～ $25\mu\text{m}$ の範囲を有し得る。

20

【0062】

前記犠牲正極材は、本発明の二次電池において非可逆容量を補完する犠牲正極材の役割を果たす一方、電池駆動中のガス発生を低減させるガス消去剤の役割を同時に果たし得る。これによって、本発明の二次電池は、前記犠牲正極材を含むことで容量低下を防止すると共に、ガス発生量を低める役割を果たすことができる。

【0063】

前記正極活物質層のうち前記下層と上層において正極活物質とバインダー樹脂の含量は、各々独立的に80:20～99:1の重量比で含まれ得る。

【0064】

一方、前記導電材は、下層の場合、前記下層100wt%に対して0.4wt%～1.5wt%の含量で含まれ、上層の場合、前記上層100wt%に対して0.4wt%～1.0wt%の含量で含まれ得る。下層の場合、犠牲正極材として含まれる LiCoO_4 が正極活物質に対して粒径が大きくて伝導性が低いことから、下層の場合、導電材の含量を上層よりも高める必要がある。

30

【0065】

一方、本発明の一実施形態において、前記正極活物質層の総厚さ100%に対して前記下層の厚さは40%～60%であり得る。

【0066】

前記集電体は、当該電池に化学的变化を誘発せず、かつ高い導電性を有するものであれば、特に制限されない。例えば、ステンレススチール、銅、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カーボン、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。

40

【0067】

本発明による前記正極は、例えば、集電体の一表面に下層を形成し、前記下層の表面に上層を形成する方法によって製造され得る。

【0068】

正極の製造方法は、前記構造を有する正極が設けられるものであれば、特にある一つの方法のみに限定されない。

【0069】

例えば、まず、適切な溶媒を準備し、バインダー樹脂、導電材、正極活物質及び犠牲正

50

極材を溶媒に投入して下層用スラリーを準備する。前記材料の投入順序は分散性を考慮して適切に決定し得る。次に、前記下層用スラリーを集電体の表面に塗布して乾燥する。前記下層は、集電体の両面または一面に選択的に形成され得る。

【0070】

次に、上記のようにして準備された下層の表面に上層を形成する。

【0071】

上層の場合にも、溶媒を準備して、バインダー樹脂、導電材、正極活物質及び犠牲正極材を溶媒に投入して下層用スラリーを準備する。前記材料の投入順序は、分散性を考慮して適切に決定され得る。その後、準備された上層用スラリーを下層の表面に塗布して乾燥する。

【0072】

前記溶媒の非制限的な例としては、水、アセトン(acetone)、テトラヒドロフラン(tetrahydrofuran)、メチレンクロリド(methylene chloride)、クロロホルム(chloroform)、ジメチルホルムアミド(dimethylformamide)、N-メチル-2-ピロリドン(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)及びシクロヘキサン(cyclohexane)からなる群より選択された一種または二種以上の混合物が挙げられる。次に、前記下層用スラリーを集電体の表面に塗布する。

【0073】

前記塗布方法は、当業界における公知のコーティング方法を用い得る。例えば、ディップ(dip)コーティング、ダイ(die)コーティング、ロール(roll)コーティング、コンマ(comma)コーティング、マイヤーバー、ダイコーティング、リバースロールコーティング、グラビアコーティングまたはこれらの混合方式などの多様な方式を用い得る。前記乾燥は、自然乾燥、送風乾燥などの通常の乾燥方式を特に限定なく適用し得る。

【0074】

一方、本発明の一実施形態において、前記下層用スラリーを塗布した後、乾燥する前に上層用スラリーを塗布して上層と下層を共に乾燥工程に投入し得る。

【0075】

また、本発明は、前記正極を含む二次電池を提供する。前記二次電池は、正極、負極、前記正極と前記負極との間に介在された分離膜及び電解液を含み、前記正極は、本発明による構成的特徴を有する。

【0076】

一方、本発明の第2面は、前記正極を含む電気化学素子及び前記電気化学素子を含む二次電池に関する。

【0077】

前記二次電池は、電気化学的反応によって化学的エネルギーを電気的エネルギーに変換する装置であって、充電と放電が可能であり、この具体的な例として、リチウムイオン電池、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-水素電池などが挙げられる。本発明において、前記二次電池は、望ましくは、リチウムイオン二次電池であり得る。これによって、本明細書ではリチウムイオン二次電池を例に挙げて説明する。前記リチウムイオン二次電池は、正極、負極及び前記正極と負極との間に介在された分離膜を含む。次に、前記リチウムイオン二次電池について各構成要素別に詳細に説明する。

【0078】

本発明の一面によれば、前記負極は、負極集電体と、前記集電体の少なくとも一面に、負極活物質、導電材及びバインダー樹脂を含む負極活物質層と、を備える。

【0079】

本発明の一面によれば、前記負極は、負極集電体と、前記負極集電体の少なくとも一面に位置した負極活物質層と、を含む。前記負極活物質層は、負極活物質として黒鉛及びシリコン系化合物を含み、この際、黒鉛とシリコン系化合物は、重量比で70:30~99

10

20

30

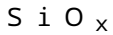
40

50

: 1の範囲で含まれ得る。本発明の一実施形態において、前記シリコン系化合物は、ケイ素及び/またはケイ素酸化物を含み得る。本発明の一実施形態において、前記ケイ素酸化物は、下記の化学式3で表される化合物を一種以上含み得る。

【0080】

[化学式3]



【0081】

前記化学式3において、 $0 < x < 2$ である。前記化学式3において、 SiO_2 （前記化学式1で $x = 2$ である場合）の場合、リチウムイオンと反応せずリチウムが保存できないため、 x は2未満であることが望ましい。具体的には、電極活物質の構造的安定性の面で x は $0.5 < x < 1.5$ であり得る。

10

【0082】

一方、本発明の一実施形態において、前記シリコン系化合物は、活物質粒子の表面を全部または少なくとも一部被覆する炭素コーティング層をさらに含み得る。前記炭素コーティング層は、シリコン系化合物を含む負極活物質粒子の体積膨張を抑制し、電解液との副反応を防止する保護層として機能し得る。前記炭素コーティング層は、前記シリコン系化合物中に0.1重量%~10重量%、望ましくは3重量%~7重量%で含まれ、前記範囲であるときに前記炭素コーティング層がシリコン系化合物を含む負極活物質粒子の体積膨張を優秀な水準に制御しながら、電解液との副反応が防止可能であるという面で望ましい。

【0083】

20

一方、本発明の一実施形態において、前記シリコン系化合物を含む負極活物質粒子は、粒径 D_{50} が $3 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 、望ましくは $3 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ であり得る。前記粒径 D_{50} が $3 \mu\text{m}$ に及ばない場合、比表面積が高くて電解液との反応面積が増加するので、充放電時に電解液との副反応の発生頻度が増加することがあり、これによって電池寿命が低下し得る。一方、 $10 \mu\text{m}$ を超える場合には、充放電時に活物質粒子の体積膨張/収縮による体積変化が大きいため、活物質粒子に割れまたはクラックが生じるなど、劣化による電池性能低下の問題が発生し得る。

【0084】

一方、前記黒鉛は、人造黒鉛及び天然黒鉛より選択された少なくとも一種を含み得る。前記天然黒鉛は、鱗片状黒鉛、鱗状黒鉛、土状黒鉛のような未加工の天然黒鉛や球状化天然黒鉛などを使用し得る。鱗片状黒鉛及び鱗状黒鉛は、ほとんど完全な結晶を示し、土状黒鉛はそれより結晶性が低い。電極容量の面を考慮したとき、結晶性が高い鱗片状黒鉛及び鱗状黒鉛を使用し得る。例えば、前記鱗片状黒鉛を球状化して使用し得る。球状化天然黒鉛の場合、粒子の大きさは $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、望ましくは $10 \sim 25 \mu\text{m}$ の粒径を有し得る。

30

【0085】

前記人造黒鉛は、通常、コールタール、コールタールピッチ (coal tar pitch) 及び石油系中質油などの原料を2,500以上に焼結する黒鉛化方法によって製造され、このような黒鉛化の後に粉碎及び二次粒子形成のような粒度調整を経て負極活物質として使用される。

【0086】

40

通常、人造黒鉛は、結晶が粒子中にランダムで分布しており、天然黒鉛に比べて球形度が低く、多少尖った形状を有する。前記人造黒鉛は、粉末状、フレーク状、ブロック状、板状または棒状であり得るが、出力特性の向上のためにリチウムイオンの移動距離が短縮するように結晶粒の配向度が等方性を有することが望ましい。このような面を考慮すると、フレーク状及び/または板状であり得る。

【0087】

本発明の一実施例で使用される人造黒鉛としては、商業的によく使用されているMCM B (mesophase carbon microbeads; メソフェーズカーボンマイクロビーズ)、MPCF (mesophase pitch based carbon fiber; メソフェーズピッチ系炭素繊維)、ブロック形態に黒鉛化された人造黒鉛、

50

粉体形態に黒鉛化された人造黒鉛などがある。また、前記人造黒鉛は、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、望ましくは $10 \sim 25 \mu\text{m}$ の粒径を有し得る。

【0088】

前記人造黒鉛の比表面積は、BET (Brunauer Emmett Teller) 法で測定し得る。例えば、気孔分布測定器 (Porosimetry analyzer; Bell Japan社 Belsorp II mini) を使用して窒素ガス吸着流
通法によってBET 6点法で測定し得る。下記に説明する天然黒鉛の比表面積の測定に対しても同様の方法による。

【0089】

前記人造黒鉛のタップ密度は、 $0.7 \text{ g/cc} \sim 1.1 \text{ g/cc}$ であり、望ましくは、 $0.8 \text{ g/cc} \sim 1.05 \text{ g/cc}$ であり得る。前記範囲から外れ、タップ密度が 0.7 g/cc 未満である場合、粒子間の接触面積が足りなくて接着特性が低下し、体積当たりの容量が低下し、 1.1 g/cc を超える場合には、電極の屈曲度 (tortuosity) の低下及び電解液の濡れ性 (wettability) が低下して充放電時の出力特性が低下する問題があるので、望ましくない。

【0090】

ここで、前記タップ密度は、COPLEY社のJV-1000測定器機やSEISHIN (KYT-4000) 測定器機を用いて100ccタッピング用シリンダーに前駆体を50g入れた後、3000回タッピングを加えて求める。下記で説明する天然黒鉛のタップ密度の測定に対しても同様の方法による。

【0091】

また、前記人造黒鉛は平均粒径D50が $8 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ 、望ましくは $12 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$ であり得る。前記人造黒鉛の平均粒径D50が $8 \mu\text{m}$ 未満である場合、比表面積の増加によって二次電池の初期効率が減少して電池性能が低下することがあり、平均粒径D50が $30 \mu\text{m}$ を超える場合、接着力が低下して、充填密度が低いので容量が低下し得る。

【0092】

前記人造黒鉛の平均粒径は、例えば、レーザー回折法 (laser diffraction method) を用いて測定し得る。前記レーザー回折法は、通常サブミクロン (submicron) 領域から数mm程度の粒径の測定が可能であり、高再現性及び高分解性の結果を得ることができる。前記人造黒鉛の平均粒径D50は、粒径分布の50%基準での粒径として定義し得る。前記人造黒鉛の平均粒径D50の測定方法は、例えば、人造黒鉛をエタノール/水の溶液に分散させた後、市販のレーザー回折粒度測定装置 (例えば、Microtrac MT3000) に導入して約28kHzの超音波を出力60Wで照射した後、測定装置における粒径分布の50%基準での平均粒径D50を算出し得る。本発明の人造黒鉛の他の粒径の測定にも、このような方法による。

【0093】

本発明の具体的な一実施形態において、前記導電材は、例えば、黒鉛、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、炭素繊維または金属繊維、金属粉末、導電性ウイスキー、導電性金属酸化物、活性炭及びポリフェニレン誘導体からなる群より選択されたいずれか一つまたはこれらの二種以上の導電性材料の混合物であり得る。より具体的には、天然黒鉛、人造黒鉛、スーパーP (super p)、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、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラック、デンカ (denka) ブラック、アルミニウム粉末、ニッケル粉末、酸化亜鉛、チタン酸カリウム及び酸化チタンからなる群より選択された一種またはこれらの二種以上の導電性材料の混合物であり得る。

【0094】

特に、本発明において、前記負極導電材は、負極活物質としてシリコン系化合物の含量が高いことを考慮したとき、カーボンナノチューブ、より望ましくは、単層カーボンナノチューブ (single walled carbon nanotube; SWCNT)、多層カーボンナノチューブ (multi walled CNT, MWCNT) 及びグ

10

20

30

40

50

ラフェンのように線接触や面接触する線状導電材を一種以上含むことが望ましい。シリコン系化合物を負極活物質として使用する場合、電極の容量を高めることができるが、充放電による体積変化が大きくてLiの消耗が大きく、表面にSEI被膜が厚く形成されて粒子間の接触が断絶されることによって孤立される特性があり、黒鉛など炭素系負極材料に比べて電気化学的効率が低い。これによって、SWCNTなどの線状導電材を含ませることで、孤立しやすいSiなどのような素材の粒子間の接触を増やし、これによって寿命特性が改善できる。本発明の一実施形態において、前記線状導電材は、 $0.5\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ の長さを有し得る。例えば、前記SWCNTは、平均長さが $2\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ であり、MWCNTは、平均長さが $0.5\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ を有し得る。一方、前記線状導電材は、 $1\ \text{nm} \sim 70\ \text{nm}$ の断面直径を有し得る。

10

【0095】

前記集電体は、当該電池に化学的变化を誘発することなく、高い導電性を有するものであれば、特に制限されない。例えば、ステンレススチール、銅、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、または銅、アルミニウムやステンレススチールの表面に、カーボン、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。前記集電体の厚さは、特に制限されないが、通常適用される $3 \sim 500\ \mu\text{m}$ の厚さを有し得る。

【0096】

前記バインダー樹脂としては、当業界で電極に通常使用される高分子を用い得る。このようなバインダー樹脂の非制限的な例としては、ポリビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン (polyvinylidene fluoride co hexafluoropropylene)、ポリビニリデンフルオライド-トリクロロエチレン (polyvinylidene fluoride cotrichloroethylene)、ポリメチルメタクリレート (polymethylmethacrylate)、ポリエチルヘキシルアクリレート (polyethylhexylacrylate)、ポリブチルアクリレート (polybutylacrylate)、ポリアクリロニトリル (polyacrylonitrile)、ポリビニルピロリドン (polyvinylpyrrolidone)、ポリビニルアセテート (polyvinylacetate)、エチレンビニルアセテート共重合体 (polyethylene co vinyl acetate)、ポリエチレンオキシド (polyethylene oxide)、ポリアリレート (polyarylate)、セルロースアセテート (cellulose acetate)、セルロースアセテートブチレート (cellulose acetate butyrate)、セルロースアセテートプロピオネート (cellulose acetate propionate)、シアノエチルプルラン (cyanoethylpullulan)、シアノエチルポリビニルアルコール (cyanoethylpolyvinylalcohol)、シアノエチルセルロース (cyanoethylcellulose)、シアノエチルスクロース (cyanoethylsucrose)、プルラン (pullulan) 及びカルボキシメチルセルロース (carboxymethylcellulose) などが挙げられるが、これらに限定されない。

20

30

【0097】

前記分離膜は、二次電池用分離膜に使用されるものであれば、特に限定されない。前記分離膜は、電気絶縁特性を有し、イオン伝導経路を提供するものであって、本技術分野で電気化学素子用の分離膜に使用可能であるものであれば、制限なく使用可能である。例えば、高分子フィルムや不織布などの高分子材料を含む多孔性シートを分離膜として使用し得る。本発明の一実施形態において、前記分離膜は、前記多孔性シートの表面に無機物粒子などを含む耐熱性コーティング層がさらに形成されていることもある。

40

【0098】

前記電極組立体を製造する方法は、特定の方法に限定されない。例えば、前記正極、負極及び分離膜が準備されると、正極/分離膜/負極の順に積層して電極組立体を準備し、前記電極組立体を適切なケースに入れて電解液を注入して電池を製造し得る。

【0099】

50

本発明において、前記電解液は、 A^+B^- のような構造の塩であって、 A^+ は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ のようなアルカリ金属陽イオンまたはこれらの組合せからなるイオンを含み、 B^- は、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $C(CF_2SO_2)_3^-$ のような陰イオンまたはこれらの組合せからなるイオンを含む塩が、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)、ジプロピルカーボネート(DPC)、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、テトラヒドロフラン、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ブチロラクトンまたはこれらの混合物からなる有機溶媒に溶解または解離したものが挙げられるが、これらに限定されることではない。

10

【0100】

また、本発明は、前記電極組立体を含む電池を単位電池で含む電池モジュール、前記電池モジュールを含む電池パック、及び前記電池パックを電源として含むデバイスを提供する。前記デバイスの具体的な例としては、電気モーターによって動力を受けて動く電動工具(power tool)；電気自動車(Electric Vehicle, EV)、ハイブリッド電気自動車(Hybrid Electric Vehicle, HEV)、プラグインハイブリッド電気自動車(Plug in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)などを含む電気車；電気自転車(E-bike)、電気スクーター(E-scooter)を含む電気二輪車；電気ゴルフカート(electric golf cart)；電力貯蔵用システムなどが挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0101】

以下、本発明を具体的に説明するために実施例を挙げて詳細に説明する。しかし、本発明による実施例は、多様な形態で変形可能であり、本発明の範囲が下記の実施例に限定されることはない。本発明の実施例は、当業界における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。

【0102】

実施例1(二重層正極)

(1)正極の準備

正極活物質($LiNi_{0.89}Co_{0.07}Mn_{0.04}Al_{0.01}O_2$)、バインダー(PVDF)、導電材(CNTバンドル)及び犠牲正極材(Li_6CoO_2)を重量比で96.65:1.34:0.84:1.17の割合でNMPに投入して下部正極活物質層形成用のスラリー(固形分含量70wt%)を準備した。これをアルミニウム薄膜(厚さ約10 μ m)に塗布して60 $^\circ$ Cで6時間乾燥して電極活物質層の下層を形成した。次に、正極活物質($LiNi_{0.89}Co_{0.01}Mn_{0.1}O_2$)、バインダー(PVDF)及び導電材(CNTバンドル)を重量比で98.74:0.66:0.6の割合でNMPに投入して上部正極活物質層形成用のスラリー(固形分含量70wt%)を準備した。これを前記下層の表面に塗布して60 $^\circ$ Cで6時間乾燥して電極活物質層の上層を形成した。

30

【0103】

前記上層の電極活物質層と下層の電極活物質層の厚さの割合は5:5であり、電極活物質層の総厚さは150 μ mにした。

40

【0104】

(2)電池の製造

分離膜としてポリエチレン素材の多孔性フィルム(10 μ m)を準備し、前記正極/分離膜/リチウム金属の順にコインセルに入れて電解液を注入して電池を製造した。前記電解液は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、プロピオン酸エチル及びプロピオン酸プロピルを、質量比2:1:2.5:4.5で混合して $LiPF_6$ を1.4Mの濃度で投入して準備された。

【0105】

比較例1

50

正極活物質 ($\text{LiNi}_{0.89}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.04}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$)、バインダー (PVDF)、導電材 (アセチレンブラック) 及び犠牲正極材 (Li_6CoO_2) を重量比で 97.11 : 1.0 : 0.72 : 1.17 の割合で NMP に投入して正極活物質層形成用のスラリー (固形分含量 70 wt%) を準備した。これをアルミニウム薄膜 (厚さ約 10 μm) に塗布し、60 で 6 時間乾燥して正極を準備した。

【0106】

次に、実施例 1 と同様の方法で負極を準備し、実施例 1 と同様の方法で前記負極と正極を用いて電池を製造した。

【0107】

容量維持率の評価

実施例 1 及び比較例 1 の電池を各々相対湿度 10% の環境で 4 週間維持し、毎週、充放電特性及び容量維持率を評価した。前記充電は、CC / CV 方式で 0.2 C で 4.25 V になるまで充電し、カットオフ (cut-off) は 50 mA にしており、0.2 C で 2.5 V まで放電し、前記条件で充放電を反復した。この実験は、常温 (25) で行われた。図 1 及び図 2 は、各々実施例 1 の充電容量及び放電容量を示したグラフであり、図 3 及び図 4 は各々、比較例 1 の電池の充電容量及び放電容量を示したものであって、各電池を製造した直後及び一週 ~ 4 週間維持しながら測定したものである。これを参考すると、実施例 1 による電池の場合、犠牲正極材が電極活物質層の下層に配置され、水分との接触が防止される結果、正極の退化が遅延され、充放電時に容量変化が少ないことが確認された。

【0108】

一方、下記の表 1 は、各実施例 1 及び比較例 1 で得られた正極を 4 週間、相対湿度 10% の条件に維持しながら正極活物質層中の水分含量及び Li_2CO_3 含量の変化程度を測定したものである。これによれば、実施例 1 で製造された正極は、比較例 1 で製造された正極に比べて水分含量及び Li_2CO_3 含量や、経時による増加量がより少ないことを確認することができた。

【0109】

【表 1】

	実施例1			比較例1		
	水分	Li_2CO_3 含量		水分	Li_2CO_3 含量	
	ppm	ppm	%	ppm	ppm	%
0 day	100.3	0.22	100	98.7	0.23	100
2 week	251.1	0.45	205	298.0	0.51	222
4 week	310.2	0.49	223	388.4	0.64	278

【0110】

実施例 2 - 1

(1) 正極の準備

正極活物質 ($\text{LiNi}_{0.89}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$)、バインダー (PVDF)、導電材 (アセチレンブラック) 及び犠牲正極材 (Li_6CoO_2) を重量比で 97.00 : 1.12 : 0.60 : 1.28 の割合で NMP に投入して正極活物質層形成用のスラリー (固形分含量 70 wt%) を準備した。それをアルミニウム薄膜 (厚さ約 10 μm) に塗布して 60 で 6 時間乾燥して正極活物質層の下層を準備した。次に、正極活物質 ($\text{LiNi}_{0.89}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$)、バインダー (PVDF) 及び導電材 (アセチレンブラック) を重量比で 98.74 : 0.66 : 0.6 の割合で NMP に投入して上部正極活物質層形成用のスラリー (固形分含量 70 wt%) を準備した。それを前記下層の表面に塗布して 60 で 6 時間乾燥して正極活物質層の上層を形成した。

【0111】

(2) 負極の準備

負極活物質、バインダー（P V D F）、導電材（単層C N T，L G化学）及び増粘剤（カルボキシメチルセルロース；C M C）を重量比で97.78：1.15：0.12：0.95の割合でN M Pに投入して負極活物質層形成用のスラリー（固形分含量45wt%）を準備した。前記負極活物質は、人造黒鉛（D50約15 μ m、比表面積約0.9m²/g）とS i（D50 6 μ m、比表面積約6m²/g）が重量比で90：10の含量で混合されたものである。それを銅薄膜（厚さ約10 μ m）に塗布し、60 で6時間乾燥して負極を準備した。

【0112】

（3）電池の製造

分離膜としてポリエチレン素材の多孔性フィルム（10 μ m）を準備し、前記正極/分離膜/負極の順に積層して80 の条件で加圧するラミネート工程を行って電極組立体を得た。前記電極組立体を18650サイズの円筒状の金属缶（0.2C容量、3.0Ah規格）に入れて電解液を注入して電池を製造した。前記電解液は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、プロピオン酸エチル及びプロピオン酸プロピルを質量比2：1：2.5：4.5で混合してL i P F₆を1.4M濃度で投入されたして準備された。

【0113】

実施例2-2

正極活物質の下層の犠牲正極材としてL i₆C o O₂の代わりにL i₆C o_{0.7}Z n o_{.3}O₄を使用することを除いては、実施例2-1と同様の方法で電池を製造した。

【0114】

比較例2

（1）正極の準備

正極活物質（L i N i_{0.89}C o_{0.01}M n_{0.1}O₂）、バインダー（P V D F）、導電材（アセチレンブラック）及び犠牲正極材（L i₂N i O₂）を重量比で94.28：1.12：0.6：4.0の割合でN M Pに投入して正極活物質層形成用のスラリー（固形分含量70wt%）を準備した。それをアルミニウム薄膜（厚さ約10 μ m）に塗布して60 で6時間乾燥して正極活物質層の下層を準備した。次に、正極活物質（L i N i_{0.89}C o_{0.01}M n_{0.1}O₂）、バインダー（P V D F）及び導電材（アセチレンブラック）を重量比で98.74：0.66：0.6の割合でN M Pに投入して上部正極活物質層形成用のスラリー（固形分含量70wt%）を準備した。これを前記下層の表面に塗布して60 で6時間乾燥して正極活物質層の上層を形成した。

【0115】

（2）負極の準備

負極活物質、バインダー（P V D F）、導電材（多層C N T，L G化学）及び増粘剤（カルボキシメチルセルロース；C M C）を重量比97.4：1.15：0.5：0.95の割合でN M Pに投入し、負極活物質層形成用のスラリー（固形分含量45wt%）を準備した。前記負極活物質は、人造黒鉛（D50約15 μ m、比表面積約0.9m²/g）とS i（D50 6 μ m、比表面積約6m²/g）が重量比で90：10の含量で混合された。それを銅薄膜（厚さ約10 μ m）に塗布して60 で6時間乾燥して負極を準備した。

【0116】

（3）電池の製造

実施例2-1と同様の方法で電池を製造した。

【0117】

比較例3

（1）正極の準備

比較例2と同様の方法で正極を準備した。

【0118】

（2）負極の準備

負極活物質、バインダー（P V D F）、導電材（単層C N T，L G化学）及び増粘剤（

10

20

30

40

50

カルボキシメチルセルロース；CMC）を重量比で97.78：1.15：0.12：0.95の割合でNMPに投入して負極活物質層形成用のスラリー（固形分含量45wt%）を準備した。前記負極活物質は、人造黒鉛（D50約15 μ m～16 μ m、比表面積約0.9m²/g）とSi（D50 6 μ m、比表面積約6m²/g）が重量比で90：10の含量で混合された。それを銅薄膜（厚さ約10 μ m）に塗布して60℃で6時間乾燥して負極を準備した。

【0119】

（3）電池の製造

実施例1と同様の方法で電池を製造した。

【0120】

実施例3

（1）正極の準備

正極活物質、バインダー（ポリフッ化ビニリデン；PVDF）、導電材（アセチレンブラック）及び犠牲正極材（LiCoO₂）を重量比で97.00：1.12：0.6：1.28の割合でNMPに投入して正極活物質層形成用のスラリー（固形分含量70wt%）を準備した。それをアルミニウム薄膜（厚さ約10 μ m）に塗布して60℃で6時間乾燥して正極活物質層の下層を準備した。次に、正極活物質、バインダー（PVDF）及び導電材（アセチレンブラック）を重量比で98.74：0.66：0.6の割合でNMPに投入して上部正極活物質層形成用のスラリー（固形分含量70wt%）を準備した。それを前記下層の表面に塗布して60℃で6時間乾燥して正極活物質層の上層を形成した。

【0121】

前記正極活物質は、LiNi_{0.89}Co_{0.01}Mn_{0.1}O₂とLi₂NiO₂が重量比で約95：5の割合で混合されている。

【0122】

（2）負極の準備

負極活物質、バインダー（PVDF）、導電材（単層CNT，LG化学）及び増粘剤（カルボキシメチルセルロース；CMC）を重量比で97.78：1.15：0.12：0.95の割合でNMPに投入して負極活物質層形成用のスラリー（固形分含量70wt%）を準備した。それを銅薄膜（厚さ約10 μ m）に塗布して60℃で6時間乾燥して負極を準備した。前記負極活物質は、人造黒鉛（D50 15～16 μ m、比表面積約0.9m²/g）とSi（D50 6 μ m）が重量比で84：16で混合された。

【0123】

（3）電池の製造

分離膜としてポリエチレン素材の多孔性フィルム（10 μ m）を準備し、前記正極/分離膜/負極の順に積層して80℃の条件で加圧するラミネート工程を行って電極組立体を得た。前記電極組立体を21700サイズの円筒状金属缶（0.2C容量、5.0Ah規格）に入れて電解液を注入して電池を製造した。前記電解液は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、プロピオン酸エチル及びプロピオン酸プロピルを質量比2：1：2.5：4.5で混合してLiPF₆を1.4M濃度で投入して準備された。

【0124】

比較例4

（1）正極の準備

正極活物質、バインダー（ポリフッ化ビニリデン；PVDF）及び導電材（アセチレンブラック）を重量比で98.28：1.12：0.6の割合でNMPに投入して正極活物質層形成用のスラリー（固形分含量70wt%）を準備した。これをアルミニウム薄膜（厚さ約10 μ m）に塗布して60℃で6時間乾燥して正極活物質層の下層を準備した。前記正極活物質は、LiNi_{0.89}Co_{0.01}Mn_{0.1}O₂とLi₂NiO₂が重量比で約95：5の割合で混合されている。次に、正極活物質（LiNi_{0.89}Co_{0.01}Mn_{0.1}O₂）、バインダー（PVDF）及び導電材（アセチレンブラック）を重量比で98.74：0.66：0.6の割合でNMPに投入して上部正極活物質層形成用のスラリ

10

20

30

40

50

ー（固形分含量70wt%）を準備した。それを前記下層の表面に塗布して60℃で6時間乾燥して正極活物質層の上層を形成した。

【0125】

（2）負極の準備

負極活物質、バインダー（PVDF）、導電材（単層CNT、LG化学）及び増粘剤（カルボキシメチルセルロース；CMC）を重量比で97.78：1.15：0.12：0.95の割合でNMPに投入して負極活物質層形成用のスラリー（固形分含量70wt%）を準備した。それを銅薄膜（厚さ約10μm）に塗布して60℃で6時間乾燥して負極を準備した。前記負極活物質は、人造黒鉛（D50 15～16μm、比表面積約0.9m²/g）とSi（D50 6μm）が重量比で90：10で混合された。

10

【0126】

（3）電池の製造

実施例2と同様の方法で電池を製造した。

【0127】

比較例5

（1）正極の準備

正極活物質、バインダー（ポリフッ化ビニリデン；PVDF）及び導電材（アセチレンブラック）を重量比で98.28：1.12：0.6の割合でNMPに投入して正極活物質層形成用のスラリー（固形分含量70wt%）を準備した。それをアルミニウム薄膜（厚さ約10μm）に塗布して60℃で6時間乾燥して正極活物質層の下層を準備した。前記正極活物質は、LiNi_{0.89}Co_{0.01}Mn_{0.1}O₂とLi₂NiO₂が重量比で約95：5の割合で混合されている。次に、正極活物質（LiNi_{0.89}Co_{0.01}Mn_{0.1}O₂）、バインダー（ポリフッ化ビニリデン；PVDF）及び導電材（アセチレンブラック）を重量比で98.28：1.12：0.6の割合でNMPに投入して正極活物質層形成用のスラリー（固形分含量70wt%）を準備した。それを前記下層の表面に塗布して60℃で6時間乾燥して正極活物質層の上層を準備した。

20

【0128】

（2）負極の準備

負極活物質、バインダー（PVDF）、導電材（Multi wall CNT、LG化学）及び増粘剤（カルボキシメチルセルロース；CMC）を重量比で97.78：1.15：0.12：0.95の割合でNMPに投入して負極活物質層形成用のスラリー（固形分含量70wt%）を準備した。それを銅薄膜（厚さ約10μm）に塗布して60℃で6時間乾燥して負極を準備した。前記負極活物質は、人造黒鉛（D50 15～16μm、比表面積約0.9m²/g）とSi（D50 6μm）が重量比で90：10で混合された。

30

【0129】

（3）電池の製造

実施例2と同様の方法で電池を製造した。

【0130】

容量維持率の評価

40

（1）実験1

実施例2-1、実施例2-2、比較例2及び比較例3の各電池に対して充放電を行って容量維持率を評価した。前記充電は、CC/CV方式で3Aで4.2Vになるまで充電し、カットオフ（cut off）は50mAにし、10Aで2.5Vまで放電しており、このような条件で充放電を反復した。この実験は、常温（25℃）で行われた。その結果を下記の図7に示した。実施例2-1（鎖線）の電池の場合、容量維持率が他の比較例2（実線）及び比較例3（破線）の電池に比べて優秀であることを確認することができた。一方、図8を参考すると、実施例2-2（破線）の容量維持率は実施例2-1（実線）と同じ水準として確認された。

【0131】

50

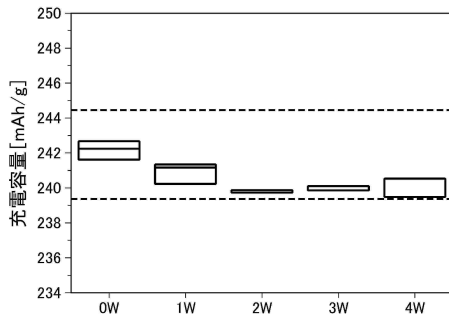
(2) 実験2

実施例3、比較例4及び比較例5の各電池に対して充放電を行って容量維持率を評価した。前記充電は、CC/ CV方式で3Aで4.2Vになるまで充電し、カットオフは50mAにし、各々10A、20A及び30Aで2.5Vまで放電しており、このような条件で充放電を反復した。この実験は、常温で行われた。その結果を下記の図9～図11に示した。図9は、放電時10Aで行った結果を示す。図10は、放電時20Aで行った結果を示す。図11は、放電時30Aで行った結果を示す。図9～図11から分かるように、実施例3の電池の場合、容量維持率が比較例4、比較例5に比べて優秀であることを確認することができた。ここで、図9～図11の各々において、鎖線は実施例3、破線は比較例4、実線は比較例5を示す。

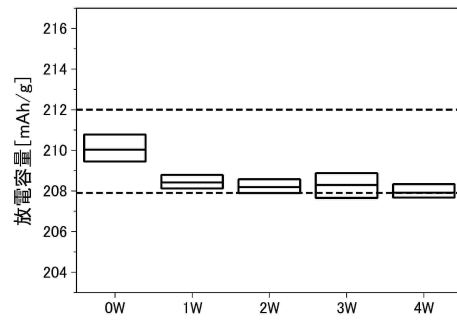
10

【図面】

【図1】

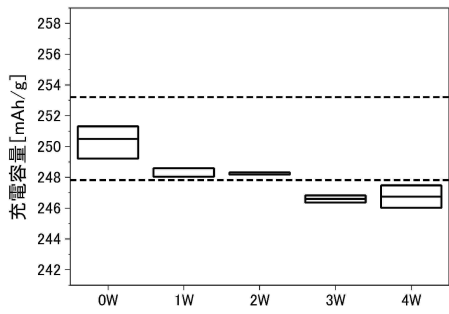


【図2】

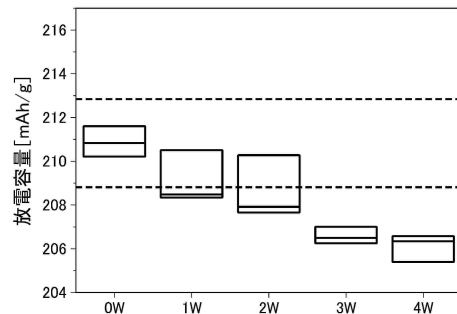


20

【図3】



【図4】



30

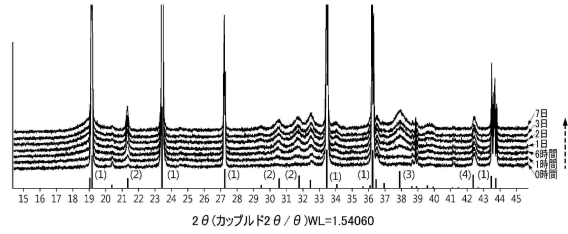
40

50

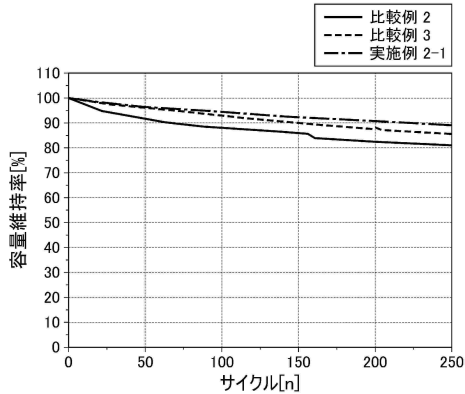
【図 5】

	0H	1H	6H	3D	7D
L_6C	95.9	84.3	73.2	63.8	59.9
CoO	2.4	2.1	2.0	1.7	1.7
LiOH	1.7	2.1	2.9	4.1	6.1
$Co(OH)_2$	—	3.3	7.1	13.6	14.7
Li_2CO_3		8.2	14.8	16.7	17.5

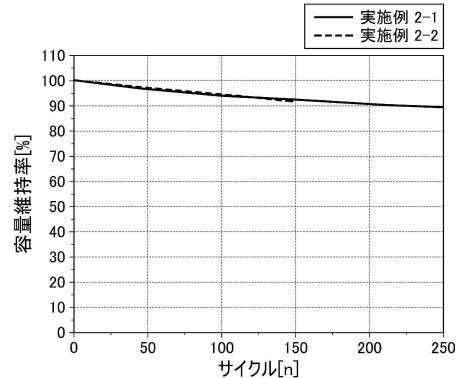
【図 6】



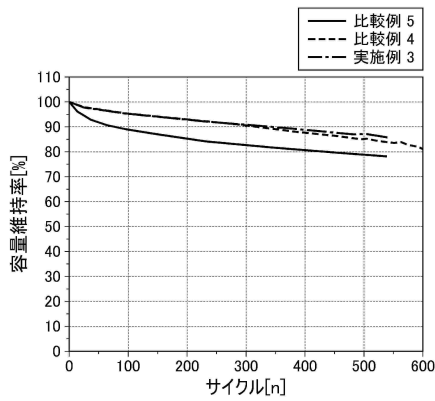
【図 7】



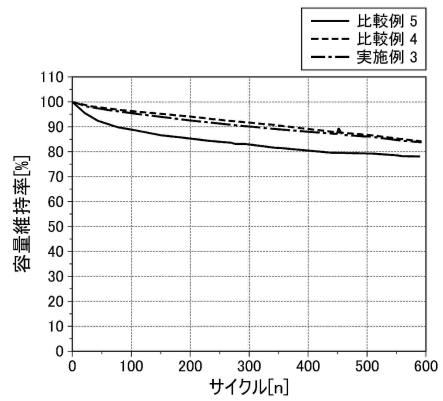
【図 8】



【図 9】



【図 10】



10

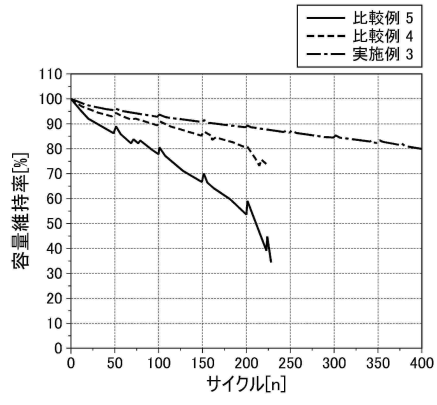
20

30

40

50

【図 11】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I		
<i>H 0 1 M</i>	<i>10/0566(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>10/0566</i>	
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/48 (2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/48</i>	
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/13 (2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/13</i>	
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/38 (2006.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/38</i>	Z
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/134(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/134</i>	

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

(31)優先権主張番号 10-2021-0136984

(32)優先日 令和3年10月14日(2021.10.14)

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

ン・グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 渡部 朋也

(56)参考文献	国際公開第2019/059655(WO, A2)
	国際公開第2019/022422(WO, A1)
	国際公開第2019/198351(WO, A1)
	特開2020-102347(JP, A)
	特開2020-053315(JP, A)
	特開2019-140054(JP, A)
	国際公開第2015/115052(WO, A1)
	中国特許出願公開第109980199(CN, A)
	特表2018-503234(JP, A)
	国際公開第2018/221024(WO, A1)
(58)調査した分野	(Int.Cl., DB名)
	H 0 1 M 4 / 1 3 - 4 / 1 3 9 9
	H 0 1 M 4 / 3 6 - 4 / 6 2
	H 0 1 M 1 0 / 0 5 2
	H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 6