

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7536381号
(P7536381)

(45)発行日 令和6年8月20日(2024.8.20)

(24)登録日 令和6年8月9日(2024.8.9)

(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 4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/505	
H 0 1 M 4/58 (2010.01)	H 0 1 M	4/58	
H 0 1 M 4/36 (2006.01)	H 0 1 M	4/36	E
H 0 1 M 4/525(2010.01)	H 0 1 M	4/525	
請求項の数 14 (全18頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2022-535884(P2022-535884)	(73)特許権者	521065355
(86)(22)出願日	令和2年12月18日(2020.12.18)		エルジー エナジー ソリューション リ
(65)公表番号	特表2023-506034(P2023-506034		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2月14日(2023.2.14)		イ - デロ 1 0 8 タワー 1
(86)国際出願番号	PCT/KR2020/018647	(74)代理人	100188558
(87)国際公開番号	WO2021/125873		弁理士 飯田 雅人
(87)国際公開日	令和3年6月24日(2021.6.24)	(74)代理人	100110364
審査請求日	令和4年6月13日(2022.6.13)		弁理士 実広 信哉
(31)優先権主張番号	10-2019-0172316	(72)発明者	ドン・フィ・キム
(32)優先日	令和1年12月20日(2019.12.20)		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
		(72)発明者	・ケム・リサーチ・パーク
			デ・ジン・イ
			大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用正極、前記正極を含むリチウム二次電池

(57)【特許請求の範囲】

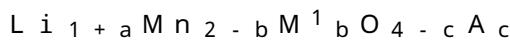
【請求項 1】

正極集電体上に形成された正極活物質層を含む正極であって、

前記正極活物質層は、正極集電体上に形成された下記化学式 1 で表される第 1 正極活物質及び下記化学式 2 で表される第 2 正極活物質を含む第 1 正極活物質層と、前記第 1 正極活物質層上に形成され、正極活物質が下記化学式 1 で表される第 3 正極活物質からなる第 2 正極活物質層と、を含む 2 層構造であり、

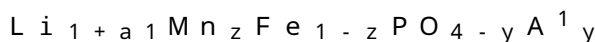
前記第 3 正極活物質は、平均粒径 D_{50} が前記第 1 正極活物質の平均粒径 D_{50} と同一又は異なるものである、正極：

[化学式 1]



前記化学式 1 において、 M^1 は、Al、Li、Mg、Zn、B、W、Ni、Co、Fe、Cr、V、Ru、Cu、Cd、Ag、Y、Sc、Ga、In、As、Sb、Pt、Au 及び Si からなる群から選択された 1 種以上の元素であり、A は、F、Cl、Br、I、At 及び S からなる群から選択された 1 種以上の元素であり、 $0 < a < 0.05$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.1$ であり、

[化学式 2]



前記化学式 2 において、 A^1 は、F、Cl、Br、I、At 及び S からなる群から選択された 1 種以上の元素であり、 $0 < a_1 < 0.03$ 、 $0 < y < 0.8$ 、 $0 < z < 1$ である。

【請求項 2】

前記第 1 正極活物質層及び第 2 正極活物質層の厚さ比は 3 : 7 ~ 7 : 3 である、請求項 1 に記載の正極。

【請求項 3】

前記第 1 正極活物質層及び第 2 正極活物質層の厚さ比は 3 : 7 ~ 5 : 5 である、請求項 1 に記載の正極。

【請求項 4】

前記第 1 正極活物質層に含まれる第 1 正極活物質及び第 2 正極活物質は 5 : 5 ~ 6 : 4 の重量比で含まれる、請求項 1 に記載の正極。

【請求項 5】

前記第 1 正極活物質は、平均粒径 D_{50} が $3 \mu\text{m} \sim 1.0 \mu\text{m}$ である、請求項 1 に記載の正極。

10

【請求項 6】

前記第 3 正極活物質は、平均粒径 D_{50} が $3 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ である、請求項 1 に記載の正極。

【請求項 7】

前記第 1 正極活物質は、結晶粒の大きさが $100 \text{nm} \sim 500 \text{nm}$ のものである、請求項 1 に記載の正極。

【請求項 8】

前記第 1 正極活物質層及び第 2 正極活物質層は、それぞれ独立して導電材をさらに含むものである、請求項 1 に記載の正極。

20

【請求項 9】

前記第 1 正極活物質層は線状導電材を含むものである、請求項 8 に記載の正極。

【請求項 10】

前記第 2 正極活物質層は点状導電材を含むものである、請求項 8 に記載の正極。

【請求項 11】

前記線状導電材はカーボンナノチューブである、請求項 9 に記載の正極。

【請求項 12】

前記点状導電材の平均粒径 D_{50} は $5 \text{nm} \sim 50 \text{nm}$ である、請求項 10 に記載の正極。

【請求項 13】

前記点状導電材は、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、ランプブラック及びサーマルブラックからなる群から選択される少なくともいずれか一つを含むものである、請求項 10 に記載の正極。

30

【請求項 14】

請求項 1 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、2019年12月20日付けの韓国特許出願第10-2019-0172316号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示されている全ての内容は、本明細書の一部として組み込まれる。

40

【0002】

本発明は、リチウム二次電池用正極及び前記正極を含むリチウム二次電池に関する。

【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二次電池の需要が急激に増加している。このような二次電池のうち、高いエネルギー密度と電圧を有し、サイクル寿命が長く、自己放電率の低いリチウム二次電池が商用化して広く使用されている。

【0004】

50

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、この中でも作用電圧が高く、容量特性に優れた LiCoO_2 などの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、 LiCoO_2 は、脱リチウムによる結晶構造の不安定化によって熱的特性が非常に劣悪であり、高価であるため、電気自動車などのような分野の動力源として大量使用するには限界がある。

【0005】

前記 LiCoO_2 を代替するための材料として、リチウムマンガン系酸化物 (LiMnO_2 又は LiMn_2O_4 等)、リチウムリン酸鉄化合物 (LiFePO_4 等) 又はリチウムニッケル複合金属酸化物 (LiNiO_2 等) などが開発されている。このうち、リチウムマンガン系酸化物は、高電圧における酸化安定性が劣るため、安定性が低下するという問題点があり、且つ出力特性が従来使用される正極活物質に比べて劣るといった問題があった。

10

【0006】

したがって、構造安定性及び出力特性を改善することができるリチウムマンガン系酸化物に対する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】

前記のような問題点を解決するために、本発明の第1技術的課題は、2層構造の正極活物質層を含むことにより、出力特性及び安定性が改善された正極を提供することである。

【0008】

本発明の第2技術的課題は、前記正極を含むリチウム二次電池を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

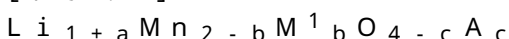
本発明は、正極集電体上に形成された正極活物質層を含む正極において、前記正極活物質層は、正極集電体上に形成された下記化学式1で表される第1正極活物質及び下記化学式2で表される第2正極活物質を含む第1正極活物質層と、前記第1正極活物質層上に形成され、下記化学式1で表される第3正極活物質を含む第2正極活物質層と、を含む2層構造であり、

前記第3正極活物質は、平均粒径 D_{50} が前記第1正極活物質の平均粒径 D_{50} と同一又は異なるものである、正極を提供する。

30

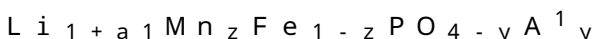
【0010】

[化学式1]



前記化学式1において、 M^1 は、Al、Li、Mg、Zn、B、W、Ni、Co、Fe、Cr、V、Ru、Cu、Cd、Ag、Y、Sc、Ga、In、As、Sb、Pt、Au 及び Si からなる群から選択された1種以上の元素であり、A は、F、Cl、Br、I、At 及び S からなる群から選択された1種以上の元素であり、 $0 < a < 0.05$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.1$ であり、

[化学式2]



前記化学式2において、 A^1 は、F、Cl、Br、I、At 及び S からなる群から選択された1種以上の元素であり、 $0 < a_1 < 0.03$ 、 $0 < y < 0.8$ 、 $0 < z < 1$ である。

40

【0011】

また、本発明は、前記正極を含むリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、2層構造の正極活物質層を含む正極を製造することにより、これを電池に適用するとき出力特性及び安定性を改善することができる。

【0013】

また、前記2層構造の正極活物質層のそれぞれに含まれる導電材を異ならせることで、

50

出力特性を改善する効果を達成することができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明に係る2層構造を有する正極の構造図である。

【図2】従来の単層構造を有する正極の構造図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明において、「結晶粒(Crystalline)」とは、規則的な原子配列を有する単結晶の粒子単位を意味する。前記結晶粒の大きさは、正極活物質粉末をX線回折分析して得られたXRDデータをリートベルト解析(Rietveld refinement)法で分析して測定することができる。このとき、前記X線回折分析は、LynxEye XE-T-position sensitive detectorが装着されたBruker D8 Endeavor(Cu-K α , $\lambda = 1.54$)を用いて、一般粉末用ホルダー(holder)の溝に試料を入れ、スライドガラス(slide glass)を用いて試料の表面を均一にし、試料の高さがホルダーの端に一致するように充填した後、FDS0.5°、2 $\theta = 15^\circ \sim 90^\circ$ の領域に対してステップサイズ(step size) = 0.02°、総スキャン時間(total scan time) = 約20分の条件で測定した。結晶粒の大きさを分析する際に機器による広がり(instrumental broadening)は、Bruker TOPASプログラムに内蔵されているFundamental Parameter Approach(FPA)を用いて考慮され、フィッティング(fitting)時には測定範囲の全ピークを使用した。

【0016】

本発明において「平均粒径D₅₀」とは、粒径による面積累積分布の50%地点での粒径を意味する。これは、レーザー回折法(laser diffraction method)を用いて測定することができる。具体的に、測定対象粉末を分散媒中に分散させた後、市販のレーザー回折粒度測定装置(例えば、Microtrac S3500)に導入して、粒子がレーザービームを通過する際の粒径による回折パターンの差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面積累積分布の50%となる地点での粒径を算出することにより、D₅₀を測定することができる。

【0017】

正極

本発明の一実施例に係る二次電池用正極は、正極集電体上に形成された正極活物質層を含む正極において、前記正極活物質層は、正極集電体上に形成された第1正極活物質及び第2正極活物質を含む第1正極活物質層と、前記第1正極活物質層上に形成され、第3正極活物質を含む第2正極活物質層と、を含む2層構造のものである。

以下、本発明に係る二次電池用正極をより詳細に説明する。

【0018】

まず、本発明に係る前記正極は、正極集電体上に2層構造の正極活物質層が形成された構造である。前記正極集電体は、電池に化学的变化を誘発することなく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、焼成炭素又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、銀などで表面処理したものなどが使用されてもよい。また、前記正極集電体は、通常3~500 μm の厚さを有することができ、前記集電体の表面上に微細な凹凸を形成して正極活物質の接着力を高めることもできる。例えば、フィルム、シート、箔、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体など、様々な形態で使用されることができる。

【0019】

本発明に係る前記正極100は、図1に示すように、正極集電体10上に形成された第1正極活物質層20及び前記第1正極活物質層20上に形成された第2正極活物質層30

を含む2層構造である。

【0020】

2層構造の正極活物質層を使用することにより、従来、図2に示すような単層構造の正極活物質層20'を適用した正極の使用時に、高電圧において酸化安定性の低下等の問題で適用できなかった高容量の LiMn_2O_4 正極活物質の適用が可能であり、これにより、二次電池の出力特性を改善することができる。また、各正極活物質の種類に応じて適切な導電材とバインダーとの混合割合が異なるため、これをそれぞれ適用する場合、ゲル化(gelation)による粘度上昇によるコーティング安定性の低下などの工程上の問題を克服することができる。

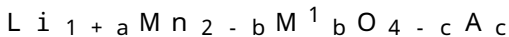
【0021】

例えば、上述した第1及び第2正極活物質を適用しても、これを2層構造ではなく単層構造に適用する場合、導電材及びバインダーを正極活物質の種類に応じて適用しにくいいため、ゲル化等の問題が発生する可能性があり、これにより、出力特性又は安定性が低下する可能性がある。

【0022】

具体的に、前記第1正極活物質層は、下記化学式1で表される第1正極活物質及び下記化学式2で表される第2正極活物質を含むものである。

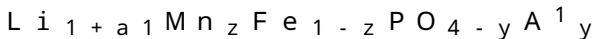
[化学式1]



前記化学式1において、 M^1 は、Al、Li、Mg、Zn、B、W、Ni、Co、Fe、Cr、V、Ru、Cu、Cd、Ag、Y、Sc、Ga、In、As、Sb、Pt、Au及びSiからなる群から選択された1種以上の元素であり、Aは、F、Cl、Br、I、At及びSからなる群から選択された1種以上の元素であり、 $0 < a < 0.05$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.1$ である。

【0023】

[化学式2]



前記化学式2において、 A^1 は、F、Cl、Br、I、At及びSからなる群から選択された1種以上の元素であり、 $0 < a_1 < 0.03$ 、 $0 < y < 0.8$ 、 $0 < z < 1$ である。

【0024】

このとき、前記第1正極活物質は、平均粒径 D_{50} が $3\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $4\mu\text{m} \sim 8\mu\text{m}$ 、最も好ましくは $5\mu\text{m} \sim 7\mu\text{m}$ であり、結晶粒の大きさが $100\text{nm} \sim 500\text{nm}$ 、好ましくは $200\text{nm} \sim 300\text{nm}$ 、さらに好ましくは $220\text{nm} \sim 270\text{nm}$ の単一粒子の形態であってもよい。

【0025】

前記第1正極活物質が上述した結晶粒の大きさを有する場合、高い比表面積を有しながらも同時に高い圧延密度を実現することができ、電極の体積当たりのエネルギー密度を増加させることができる。一方、前記第1正極活物質の平均粒径 D_{50} が上述した範囲を有する場合、前記範囲を外れる場合に比べて出力特性及び高容量性能がさらに改善されることができる。

【0026】

前記第1正極活物質の場合、優れた容量特性を示すのに対し、高電圧では劣った酸化安定性のため、これを適用すると、電池の安定性が低下するという問題及びこれにより出力特性が劣るといった問題があった。

【0027】

そこで、前記第1正極活物質層に構造的に安定したオリビン構造の正極活物質、具体的には、前記化学式2で表される第2正極活物質をさらに含むことにより、構造安定性を改善するものであってもよい。前記第2正極活物質は、Mn及びFeを共に含むことにより、Feのみを含む活物質に比べて作動電圧が高く、それによるエネルギーに優れるため、電圧降下による電圧が改善され、抵抗特性の面で有利である。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 8 】

本発明によれば、前記第 1 正極活物質層に含まれる前記第 1 正極活物質及び前記第 2 正極活物質は 5 : 5 ~ 6 : 4 の重量比で含まれてもよい。上述した重量範囲で第 1 正極活物質及び第 2 正極活物質が含まれる場合、接着力及び接触力 (c o n t a c t) が改善されることができる。例えば、上述した範囲から外れて第 2 正極活物質の含量が第 1 正極活物質の含量より多くなる場合、電極の接着力が低下するという問題が発生する可能性がある。

【 0 0 2 9 】

前記第 1 及び第 2 正極活物質は、正極活物質層の総重量に対して 8 0 ~ 9 9 重量%、より具体的には 8 5 ~ 9 8 重量%の含量で含まれてもよい。上述の含量範囲で含まれるとき、優れた容量特性を示すことができる。

10

【 0 0 3 0 】

また、前記第 1 正極活物質層は、上述した第 1 及び第 2 正極活物質だけでなく、導電材及び必要に応じて選択的にバインダーをさらに含む。具体的に、前記第 1 正極活物質層に含まれる前記導電材は、電極に導電性を付与するために使用されるものであって、構成される電池において、化学変化を引き起さずに電子伝導性を有するものが使用可能である。具体的に、前記第 1 正極活物質層に含まれる前記導電材は、線状導電材を含むものであってもよく、例えば、平均長さが 0 . 1 ~ 1 μ m のカーボンナノチューブを含むものであってもよい。

【 0 0 3 1 】

本発明のように第 1 正極活物質層に線状の導電材を含む場合、導電経路を改善する効果を達成することができ、これを適用すると、正極活物質層内に導電材を相対的に少量含ませても導電性の改善によるリチウムイオン伝導度等が改善され、エネルギー密度の改善及びイオン伝導度の改善効果等を達成することができる。例えば、前記線状の導電材は、第 1 正極活物質層の総重量に対して 0 . 1 ~ 0 . 4 重量%で含まれてもよい。前記線状の導電材が上述した範囲で含まれる場合、出力特性、容量特性及び高温特性の改善効果をさらに達成するものであることができる。

20

【 0 0 3 2 】

前記バインダーは、正極活物質粒子間の付着及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 (P V D F)、ビニリデンフルオライド - ヘキサフルオロプロピレンコポリマー (P V D F - c o - H F P)、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル (p o l y a c r y l o n i t r i l e)、カルボキシメチルセルロース (C M C)、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、ポリ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 (E P D M)、スルホン化 - E P D M、スチレンブタジエンゴム (S B R)、フッ素ゴム、又はこれらの様々な共重合体などが挙げられ、これらのうち 1 種単独又は 2 種以上の混合物が使用されてもよい。例えば、前記バインダーは、第 1 正極活物質層の総重量に対して 1 . 0 ~ 1 0 . 0 重量部、好ましくは 1 . 0 ~ 5 . 0 重量部、さらに好ましくは 1 . 0 ~ 1 . 8 重量部で含まれてもよい。

30

【 0 0 3 3 】

前記第 1 正極活物質層の厚さは 5 0 μ m ~ 1 3 0 μ m、好ましくは 5 0 μ m ~ 1 1 0 μ m であってもよい。例えば、前記第 1 正極活物質層の厚さが前記範囲を超える場合、電極内のイオンの拡散経路 (i o n d i f f u s i o n p a t h) が長くなることによって、これを含む電池の出力特性が低下する可能性がある。

40

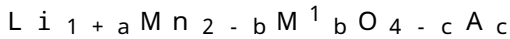
【 0 0 3 4 】

一方、本発明の正極は、上述した第 1 正極活物質層に形成され、下記化学式 1 で表される第 3 正極活物質を含む第 2 正極活物質層を含む。前記第 3 正極活物質は、前記第 1 正極活物質と組成は同一であり、平均粒径 D_{50} が同一又は異なるものである。

【 0 0 3 5 】

[化学式 1]

50



前記化学式 1 において、 M^1 は、Al、Li、Mg、Zn、B、W、Ni、Co、Fe、Cr、V、Ru、Cu、Cd、Ag、Y、Sc、Ga、In、As、Sb、Pt、Au 及び Si からなる群から選択された 1 種以上の元素であり、A は、F、Cl、Br、I、At 及び S からなる群から選択された 1 種以上の元素であり、 $0 \leq a \leq 0.05$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.1$ である。

【0036】

前記第 2 正極活物質層が前記化学式 1 で表される正極活物質を含むことにより、二次電池の高容量化を達成することができる。本発明の一実施形態において、前記第 3 正極活物質は、平均粒径 D_{50} が $3 \mu m \sim 20 \mu m$ 、好ましくは $4 \mu m \sim 15 \mu m$ 、最も好ましくは $5 \mu m \sim 13 \mu m$ であり、結晶粒の大きさが $100 nm \sim 500 nm$ 、好ましくは $100 nm \sim 300 nm$ の単一粒子の形態であってもよい。

10

【0037】

本発明の一実施形態において、前記第 3 正極活物質の平均粒径 D_{50} は、前記第 1 正極活物質の平均粒径 D_{50} と同一であってもよい。この場合、出力が改善される利点がある。

【0038】

本発明の一実施形態において、前記第 3 正極活物質の平均粒径 D_{50} は、前記第 1 正極活物質の平均粒径 D_{50} と異なってもよい。この場合、安全性が改善される利点がある。

【0039】

また、前記第 2 正極活物質層は、上述した第 3 正極活物質だけでなく、導電材及び必要に応じて選択的にバインダーをさらに含む。具体的に、前記第 2 正極活物質層に含まれる前記導電材は、電極に導電性を付与するために使用されるものであって、構成される電池において、化学変化を起こすことなく電子伝導性を有するものが使用可能である。具体的に、前記第 2 正極活物質層に含まれる前記導電材は、点状導電材を含むものであってもよく、例えば、前記点状導電材は、平均粒径 D_{50} が $5 nm \sim 50 nm$ であるカーボンブラック、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、ファーンズブラック、ランプブラック、及びサーマルブラックからなる群から選択される少なくともいずれか一つを含むものであってもよい。

20

【0040】

本発明のように第 2 正極活物質層に平均粒径 D_{50} が $5 nm \sim 50 nm$ である点状の導電材を含む場合、導電経路を改善するだけでなく、前記導電材が正極活物質間の緩衝効果を行い、これを電池に適用すると、圧延時の活物質粒子の割れを抑制する効果を達成することができる。例えば、前記点状の導電材は、第 2 正極活物質層の総重量に対して $1.0 \sim 3.0$ 重量% で含まれてもよい。前記点状の導電材が上述した範囲に含まれる場合、電極内の粒子の割れを抑制する効果をさらに達成するものであることができる。

30

【0041】

一方、前記第 2 正極活物質層に含まれるバインダーは、上述した第 1 正極活物質層に含まれるものと同一であってもよい。前記第 2 正極活物質層の厚さは $50 \mu m \sim 130 \mu m$ 、好ましくは $50 \mu m \sim 110 \mu m$ であってもよい。例えば、前記第 2 正極活物質層の厚さが上述の範囲を超える場合、電極内のイオンの拡散経路が長くなることによって、これを含む電池の出力特性が低下する可能性がある。

40

【0042】

本発明のように高容量特性を有する二次電池を製造するために、第 1 正極活物質として高容量特性を有する化合物を使用し、且つこのとき電池の安定性を改善するために高い安定性を有する第 2 正極活物質を混合して第 1 正極活物質層を形成し、前記第 1 正極活物質層の表面に高容量特性を有する第 2 正極活物質層をさらに形成することにより、これを電池に適用するときに安定性及び出力特性を共に改善することができる。

【0043】

好ましくは、前記第 1 正極活物質層及び第 2 正極活物質層の厚さ比は $3 : 7 \sim 7 : 3$ 、さらに好ましくは $3 : 7 \sim 5 : 5$ 、最も好ましくは $3 : 7 \sim 4 : 6$ であってもよい。特に

50

、上述した範囲で第1正極活物質層及び第2正極活物質層を含むことにより、安定性の改善及び出力特性の改善効果がさらに高く達成されることができる。

【0044】

前記正極は、2層構造の正極活物質層を形成することを除いては、通常の前記正極の製造方法に従って製造されてもよい。具体的に、上述の第1正極活物質、第2正極活物質、導電材及び選択的にバインダーを溶媒中に溶解又は分散させて製造した第1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、乾燥及び圧延し、次いで前記第3正極活物質を含む第2正極活物質層形成用組成物を、第1正極活物質層が形成された正極集電体上に塗布した後、乾燥及び圧延することにより製造することができる。このとき、前記第1正極活物質、第2正極活物質、第3正極活物質、バインダー及び導電材の種類及び含量は前述した通りである。

10

【0045】

前記溶媒としては、当該技術分野において一般的に使用される溶媒であってもよく、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)又は水などが挙げられ、これらのうち1種単独又は2種以上の混合物が使用されてもよい。前記溶媒の使用量は、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、導電材及びバインダーを溶解又は分散させ、以後の前記正極製造のための塗布時に、優れた厚さ均一度を示すことができる粘度を有し得る程度であれば十分である。

20

【0046】

リチウム二次電池

また、本発明は、前記正極を含む電気化学素子を製造することができる。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。前記リチウム二次電池は、具体的に、正極、前記正極と対向して位置する負極、及び前記正極と負極との間に介在される分離膜及び電解質を含み、前記正極は前述したものと同様であるため、具体的な説明を省略し、以下、残りの構成についてのみ具体的に説明する。また、前記リチウム二次電池は、前記正極、負極、分離膜の電極組立体を収納する電池容器、及び前記電池容器を封止する封止部材を選択的にさらに含むことができる。

30

【0047】

前記リチウム二次電池において、前記負極は、負極集電体及び前記負極集電体上に位置する負極活物質層を含む。前記負極集電体は、電池に化学的変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、銀などで表面処理したもの、アルミニウム-カドミウム合金などが使用されてもよい。また、前記負極集電体は、通常 $3\mu\text{m}$ ~ $500\mu\text{m}$ の厚さを有することができ、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、箔、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体など、様々な形態で使用されることができる。

40

【0048】

前記負極活物質層は、負極活物質と共に選択的にバインダー及び導電材を含む。前記負極活物質としては、リチウムの可逆的なインターカレーション及びデインターカレーションが可能な化合物が使用されることができる。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合金又はAl合金など、リチウムとの合金化が可能な金属質化合物； SiO ($0 < < 2$)、 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及び脱ドーブすることができる金属酸化物；又はSi-C複合体又はSn-C複合体のように、前記金属質化合物と炭素質材料とを含む複合体などが挙げられ、これらのうちいずれか一つ又は二つ以上の混合物が使用され

50

てもよい。また、前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。また、炭素材料は、低結晶炭素及び高結晶性炭素などのいずれも使用されることができる。低結晶性炭素としては、軟化炭素 (soft carbon) 及び硬化炭素 (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、球状又は繊維状の天然黒鉛又は人造黒鉛、キッシュ黒鉛 (Kish graphite)、熱分解炭素 (pyrolytic carbon)、メソ相ピッチ系炭素繊維 (mesophase pitch based carbon fiber)、メソ炭素微小球体 (meso-carbon microbeads)、メソ相ピッチ (Mesophase pitches) 及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。前記負極活物質は、負極活物質層の総重量 100 重量部に対して 80 重量部 ~ 99 重量部で含まれてもよい。

10

【0049】

前記バインダーは、導電材、活物質及び集電体間の結合に助力する成分であって、通常的に、負極活物質層の総重量 100 重量部に対して 0.1 重量部 ~ 10 重量部で添加される。このようなバインダーの例としては、ポリビニリデンフルオライド (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)、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、ポリ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、ニトリル-ブタジエンゴム、フッ素

20

【0050】

前記導電材は、負極活物質の導電性をさらに向上させるための成分であって、負極活物質層の総重量 100 重量部に対して 10 重量部以下、好ましくは 5 重量部以下で添加されることができる。このような導電材は、当該電池に化学的变化を誘発することなく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、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；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、サーマルブラックなどのカーボンブラック；炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維；フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉末などの金属粉末；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使用されてもよい。

30

【0051】

例えば、前記負極活物質層は、負極集電体上に負極活物質、及び選択的にバインダー及び導電材を溶媒中に溶解又は分散させて製造した負極合材を塗布して乾燥することにより製造されるか、又は前記負極合材を別途の支持体上にキャストした後、こ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ションすることにより製造されることができる。

【0052】

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、及び選択的にバインダー及び導電材を溶媒中に溶解又は分散させて製造した負極合材を塗布して乾燥するか、又は前記負極合材を別途の支持体上にキャストした後、こ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ションすることにより製造されることもできる。

40

【0053】

一方、前記リチウム二次電池において、分離膜は負極と正極を分離し、リチウムイオンの移動通路を提供するものであって、通常リチウム二次電池において分離膜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も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/ヘキセン共重合体及びエチレン/メタクリレート共重合体等のようなポリオレフィン系高分子から製造した多孔性高分子フィルム又はこれら 2 層以上の積層構造

50

体が使用されてもよい。また、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った不織布が使用されることもできる。また、耐熱性又は機械的強度の確保のために、セラミック成分又は高分子物質が含まれたコーティングされた分離膜が使用されてもよく、選択的に単層又は多層構造で使用されてもよい。

【0054】

なお、本発明で使用さ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、熔融型無機電解質などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0055】

具体的に、前記電解質は有機溶媒及びリチウム塩を含むことができる。前記有機溶媒としては、電池の電気化学的反応に關与するイオンが移動し得る媒質の役割を果たすことができるものであれば、特に制限なく使用することができる。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)、 γ -ブチロラクトン(γ -butyrolactone)、 ϵ -カプロラクトン(ϵ -caprolactone)等のエステル系溶媒；ジブチルエーテル(dibutyl ether)又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)、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；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、分岐状又は環構造の炭化水素基であり、二重結合芳香環又はエーテル結合を含むことができる)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-ジオキサランなどのジオキサラン類；又はスルホラン(sulfolane)類などが使用されてもよい。こ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ることができる高いイオン伝導度及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又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又はジエチルカーボネートなど)の混合物がより好ましい。この場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートは、約1:1~約1:9の体積比で混合して使用することが、優れた電解液の性能を示すことができる。

【0056】

前記リチウム塩は、リチウム二次電池で使用されるリチウムイオンを提供することができる化合物であれば、特に制限なく使用することができる。具体的に、前記リチウム塩は、LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、LiSbF₆、LiAlO₄、LiAlCl₄、LiCF₃SO₃、LiC₄F₉SO₃、LiN(C₂F₅SO₃)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)₂、LiCl、LiI、又はLiB(C₂O₄)₂などが使用されてもよい。前記リチウム塩の濃度は0.1~2.0Mの範囲内で使用することが良い。リチウム塩の濃度が前記範囲に含まれると、電解質が適切な伝導度及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。

【0057】

前記電解質には、前記電解質構成成分の他にも、電池の寿命特性の向上、電池の容量減少の抑制、電池の放電容量の向上等を目的として、例えば、ジフルオロエチレンカーボネート等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、キノニン染料、N-

10

20

30

40

50

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又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、前記添加剤は、電解質の総重量100重量部に対して0.1~5重量部で含まれてもよい。

【0058】

前記のように本発明に係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、出力特性及び寿命特性を安定的に示すため、携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラ等の携帯用機器、及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。これにより、本発明の他の一実現例によれば、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及びこれを

10

【0059】

前記電池モジュール又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、及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;又は電力貯蔵用システムのうちいずれか一つ以上の中大型デバイスの電源として用いられることができる。

【0060】

本発明のリチウム二次電池の外形には特に制限がないが、缶を使用した円筒型、角型、ポーチ(pouch)型又はコイン(coin)型などであってもよい。本発明に係るリチウム二次電池は、小型デバイスの電源として使用さ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の電池モジュールに単位電池としても好ましく使用されることができる。

20

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。

【0061】

<実施例>

実施例1.

平均粒径(D_{50})が $6\mu\text{m}$ であり、結晶粒の大きさが $220\text{nm}\sim 270\text{nm}$ の LiMn_2O_4 、平均粒径(D_{50})が $6\mu\text{m}$ の $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ 、カーボンナノチューブ導電材、及び非水系バインダー(ポリビニリデンフルオライド、PVdF)を66.5:28.5:2.5:2.5の重量比でN-メチルピロリドン(NMP)溶媒中で混合して第1正極活物質層形成用スラリーを製造した。

30

【0062】

これとは別途に、平均粒径が $6\mu\text{m}$ の LiMn_2O_4 、平均粒径(D_{50})が 30nm の点状導電材(super P)及びPVdFバインダーを95:2.5:2.5の重量比でN-メチルピロリドン(NMP)溶媒中で混合して第2正極活物質層形成用スラリーを製造した。厚さが $12\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に、前記で製造した第1正極活物質層形成用スラリーを塗布した後、 120°C で乾燥し、空隙率が30%となるようにロールプレスを実施してアルミニウム箔の表面に $100\mu\text{m}$ 厚さの第1正極活物質層を形成した。

【0063】

次いで、前記第1正極活物質層が形成された正極集電体に第2正極活物質層形成用スラリーを塗布し、 120°C で乾燥し、空隙率が30%となるようにロールプレスを実施して前記第1正極活物質層上に $100\mu\text{m}$ 厚さの第2正極活物質層が形成された2層構造の正極活物質層を含む正極を製造した。

40

【0064】

実施例2.

アルミニウム箔の表面に $60\mu\text{m}$ 厚さの第1正極活物質層及び $140\mu\text{m}$ 厚さの第2正極活物質層を形成して、第1正極活物質層及び第2正極活物質層の厚さ比が3:7となるように調節することを除いては、前記実施例1と同様の方法で2層構造の正極活物質層を含む正極を製造した。

50

【 0 0 6 5 】

実施例 3 .

アルミニウム箔の表面に 1 4 0 μm 厚さの第 1 正極活物質層及び 6 0 μm 厚さの第 2 正極活物質層を形成し、第 1 正極活物質層及び第 2 正極活物質層の厚さ比が 7 : 3 となるように調節することを除いては、前記実施例 1 と同様の方法で 2 層構造の正極活物質層を含む正極を製造した。

【 0 0 6 6 】

実施例 4 .

第 2 正極活物質層形成用スラリーに平均粒径が 6 μm の LiMn_2O_4 の代わりに平均粒径が 1 2 μm の LiMn_2O_4 を使用することを除いては、前記実施例 1 と同様の方法で 2 層構造の正極活物質層を含む正極を製造した。

10

【 0 0 6 7 】

実施例 5 .

第 1 正極活物質層形成用スラリー及び第 2 正極活物質層形成用スラリーの製造時に、導電材として平均粒径 (D_{50}) が 3 0 nm の点状導電材 (super P) を使用することを除いては、前記実施例 1 と同様の方法で 2 層構造の正極活物質層を含む正極を製造した。

【 0 0 6 8 】

比較例 1 .

平均粒径が 6 μm の LiMn_2O_4 、平均粒径 (D_{50}) が 3 0 nm の点状導電材 (スーパー P)、及び PVdF バインダーを 9 5 : 2 . 5 : 2 . 5 の重量比で N - メチルピロリドン (NMP) 溶媒中で混合して正極活物質スラリーを製造し、これを用いて厚さが 1 2 μm のアルミニウム箔上に厚さが 2 0 0 μm の単層構造の正極活物質層を形成した。

20

【 0 0 6 9 】

比較例 2 .

平均粒径が 6 μm の $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ 、点状導電材、及び PVdF バインダーを 9 5 : 2 . 5 : 2 . 5 の重量比で N - メチルピロリドン (NMP) 溶媒中で混合して正極活物質スラリーを製造し、これを用いて厚さが 1 2 μm のアルミニウム箔上に厚さが 2 0 0 μm の単層構造の正極活物質層を形成した。

【 0 0 7 0 】

比較例 3 .

平均粒径が 6 μm の LiMn_2O_4 、平均粒径が 6 μm の $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ 、平均粒径 (D_{50}) が 3 0 nm の点状導電材 (super P)、及び PVdF バインダーを 6 6 . 5 : 2 8 . 5 : 2 . 5 : 2 . 5 の重量比で N - メチルピロリドン (NMP) 溶媒中で混合して正極活物質スラリーを製造した。厚さが 1 2 μm のアルミニウム箔上に、前記で製造した正極活物質スラリーを塗布した後、1 2 0 で乾燥してアルミニウム箔の表面に 2 0 0 μm 厚さの単層構造の正極活物質層を含む正極を製造した。

30

【 0 0 7 1 】

比較例 4 .

第 1 正極活物質層形成用スラリーの製造時に LiMn_2O_4 は使用せず、平均粒径 (D_{50}) が 6 μm の $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ 、カーボンナノチューブ導電材、及び PVdF を 9 5 : 2 . 5 : 2 . 5 の重量比で N - メチルピロリドン (NMP) 溶媒中で混合して第 1 正極活物質層形成用スラリーを製造したことを除いては、前記実施例 1 と同様の方法で 2 層構造の正極活物質層を含む正極を製造した。

40

【 0 0 7 2 】

比較例 5 .

第 1 正極活物質層形成用スラリーの製造時に、平均粒径 (D_{50}) が 6 μm の $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ の代わりに平均粒径 (D_{50}) が 6 μm の LiFePO_4 を使用したことを除いては、前記実施例 5 と同様の方法で 2 層構造の正極活物質層を含む正極を製造した。

【 0 0 7 3 】

50

< 実験例 >

実験例 1 : 出力特性の評価

前記実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 5 の正極を含む二次電池を用いてそれぞれ常温及び低温出力特性を測定した。上述の特性を測定するために、まず、前記実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 5 でそれぞれ製造した正極を使用して二次電池を製造した。具体的に、実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 5 で製造した正極を使用し、負極活物質として人造黒鉛、導電材としてファーンズブラック (super C)、及びバインダーとしてカルボキシメチルセルロース及びスチレンブタジエンゴムを負極活物質 : 導電材 : バインダーが 96 . 5 : 0 . 5 : 3 . 0 の重量比となるように混合して溶媒である H₂O に添加して負極活物質スラリーを製造した。これを厚さが 250 μm の銅箔上に塗布して乾燥した後、ロールプレス (roll press) を実施して負極を製造した。

10

【0074】

前記で製造した正極と負極との間にポリプロピレン / ポリエチレン生地 の分離膜を介在して電極組立体を製造した後、これを電池ケースの内部に位置させてから、前記ケースの内部に電解液を注入してリチウム二次電池を製造した。このとき、電解液として、エチレンカーボネート (EC) : ジメチルカーボネート (DMC) : ジエチルカーボネート (DEC) を 1 : 2 : 1 の体積比で混合した有機溶媒に 1 . 0 M の LiPF₆ を溶解させた電解液の総重量 100 重量部に対してビニレンカーボネート (VC) が 2 重量% となるように注入し、実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 5 に係りリチウム二次電池を製造した。

【0075】

前記実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 5 で製造したりチウム二次電池を用いて常温及び低温での出力特性を確認し、その結果を下記表 1 に示した。具体的に、実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 5 で製造したりチウム二次電池にそれぞれに対して -10 で SOC 15 (SOC 35 % から SOC 20 %) だけ放電し、1,350 秒間 0.4 C IR ドロップ (drop) により電圧値の変化を確認して本発明の低温出力特性を測定した。

20

【0076】

一方、常温 (25) で SOC 15 (SOC 35 % から SOC 20 %) だけ放電し、1,350 秒間 0.4 C IR ドロップ (drop) により電圧値の変化を確認して本発明の常温出力特性を測定した。上述した低温出力特性及び常温出力特性の結果を下記表 1 に示した。

30

【0077】

【表 1】

	IR ドロップ (drop) (ΔV)	
	低温	常温
実施例 1	0.21	0.1
実施例 2	0.28	0.14
実施例 3	0.38	0.21
実施例 4	0.34	0.17
実施例 5	0.33	0.16
比較例 1	0.53	0.30
比較例 2	0.48	0.26
比較例 3	0.50	0.28
比較例 4	0.46	0.26
比較例 5	0.44	0.25

40

50

【 0 0 7 8 】

前記表 1 に示すように、実施例 1 ~ 5 で製造した二次電池は、比較例 1 ~ 5 の二次電池に比べて低温及び常温の両方で電圧低下率が改善されたことが確認できる。特に、二層の正極を構成しても、第 1 正極活物質層に、前記化学式 1 で表される第 1 正極活物質が含まれないか（比較例 4）、又は前記化学式 2 で表される第 2 正極活物質の代わりにマンガンが含まれない活物質を使用する場合（比較例 5）、常温及び低温の出力特性が本発明に係る実施例に達していないことが確認できる。

【 0 0 7 9 】

実験例 2：過充電試験

前記実験例 1 で製造した実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 5 の二次電池を用いて過充電実験を行った。具体的に 0.33C で満充電圧（4.2V）まで 0.05C カットオフで充電を実施した後、2 時間休止期間を与えて電圧を安定化させた。セル電圧が安定化した後、1C、8.5V で過充電を実施し、この結果を下記表 2 に示した。

【 0 0 8 0 】

【表 2】

	過充電時の最高温度（℃）
実施例 1	110
実施例 2	120
実施例 3	145
実施例 4	132
実施例 5	128
比較例 1	—
比較例 2	155
比較例 3	—
比較例 4	153
比較例 5	148

【 0 0 8 1 】

前記表 2 を参照すると、実施例 1 ~ 5 及び比較例 2、4 及び 5 で製造した二次電池は、過充電の発生時に 110 以上で過充電が終了することが確認できる。ただし、比較例 2、4 及び 5 の場合、過充電時に実施例に比べて高い温度まで上昇することが現れた。これに対し、比較例 1 及び 3 の二次電池は、過充電の発生時に電池の発火又は爆発により過充電が終了する温度を測定することができなかった。

【 0 0 8 2 】

実験例 3：釘貫通試験

前記実験例 1 で製造した実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 5 の二次電池を用いて釘貫通試験を行った。具体的に、実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 5 の二次電池を常温で満充電した後、GB/T 条件（釘径 5mm、貫通速度 25mm/sec）で釘を貫通させるとき、発火の有無及び発火温度を測定して、二次電池の安全性評価実験を実施した。貫通する金属釘によってリチウム二次電池の内部に短絡が発生し、これにより電池の発熱が発生するが、発熱が発火につながる場合、二次電池の安全性が非常に脆弱であると評価される。釘貫通後 12 時間の間、発火がないと「P」、発火が発生すると「F (fail)」と表し、その結果は下記表 3 に示した。

【 0 0 8 3 】

【表 3】

	発火の有無	発火が起こった温度 (°C)
実施例 1	P	—
実施例 2	P	—
実施例 3	P	—
実施例 4	P	—
実施例 5	P	—
比較例 1	F	6 0
比較例 2	P	—
比較例 3	F	8 4
比較例 4	F	7 6
比較例 5	F	8 8

10

【 0 0 8 4 】

前記表 3 に示すように、実施例 1 ~ 5 で製造した二次電池の場合、釘貫通試験後 1 2 時間が経過しても発火が起こらないことが確認できる。これに対し、比較例 1 及び 3 ~ 5 で製造した二次電池は、釘貫通試験後に発火が起こったことが確認できる。単層構造の正極を適用した実験のうち、比較例 2 で発火が起こらなかったことから、LMO に比べて電気伝導度が低い LMF P 正極活物質を含む場合、電池の安全性が改善されることが確認できる。一方、比較例 4 及び 5 と、実施例 1 ~ 5 の結果比較により 2 層構造である場合、集電体と近い第 1 正極活物質層に互いに異なる 2 つの正極活物質を共に使用することで、ブレンドイング (b l e n d i n g) 効果により安定性が向上することが分かる。

20

【 0 0 8 5 】

実験例 4 : 抵抗特性

前記実験例 1 で製造した実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 5 の二次電池を用いて抵抗特性を測定した。具体的に、前記実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 5 の二次電池のそれぞれについて、4 5 において 0 . 5 C の定電流で 4 . 2 V まで 0 . 0 5 C カットオフで充電を実施した。次いで、0 . 5 C の定電流で 3 . 0 V になるまで放電を実施した。前記充電及び放電挙動を 1 サイクルとし、このようなサイクルを 1 0 0 回繰り返し実施した後、前記実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 5 の二次電池に対して抵抗特性を測定し、これを下記表 4 に示した。

30

【 0 0 8 6 】

40

50

【表 4】

	抵抗増加率 (%)
実施例 1	1 1 5
実施例 2	1 2 2
実施例 3	1 3 8
実施例 4	1 3 3
実施例 5	1 3 0
比較例 1	1 8 0
比較例 2	1 5 6
比較例 3	1 6 5
比較例 4	1 4 8
比較例 5	1 4 5

10

【0087】

前記表 4 に示すように、実施例 1 ~ 5 で製造した二次電池は、比較例 1 ~ 5 の二次電池に比べて抵抗増加率が改善されたことが確認できる。

20

【符号の説明】

【0088】

- 10 : 集電体
- 20 : 第 1 正極活物質層
- 30 : 第 2 正極活物質層
- 20' : 正極活物質層
- 100 : 正極

30

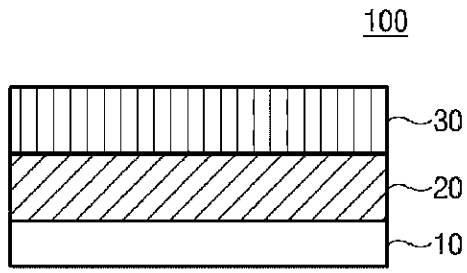
40

50

【図面】

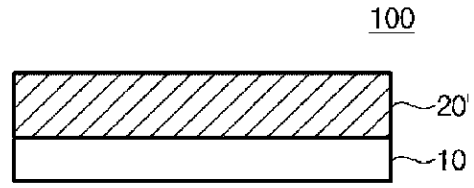
【図 1】

[図1]



【図 2】

[図2]



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

H 0 1 M 4/62 (2006.01)

F I

H 0 1 M

4/62

Z

ン・グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ジン・テ・ファン

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 ヒョン・イル・キム

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 スル・キ・チェ

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 ワン・モ・ジョン

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 ドン・フン・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

審査官 森 透

(56)参考文献

特開2007-026676(JP,A)

米国特許出願公開第2015/0349334(US,A1)

特開2018-190720(JP,A)

特開平11-302020(JP,A)

特開2014-238944(JP,A)

特開2007-035589(JP,A)

特開2008-198596(JP,A)

特表2015-524992(JP,A)

特表2015-519005(JP,A)

特開2010-033924(JP,A)

特開2015-144104(JP,A)

特開2006-134770(JP,A)

特開2019-149368(JP,A)

特開2019-204795(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 1 3 1

H 0 1 M 4 / 5 0 5

H 0 1 M 4 / 5 8

H 0 1 M 4 / 3 6

H 0 1 M 4 / 5 2 5

H 0 1 M 4 / 6 2