

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6609644号
(P6609644)

(45) 発行日 令和1年11月20日(2019.11.20)

(24) 登録日 令和1年11月1日(2019.11.1)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 M 10/052 (2010.01)		HO 1 M 10/052	
HO 1 M 4/38 (2006.01)		HO 1 M 4/38	Z
HO 1 M 4/525 (2010.01)		HO 1 M 4/525	
HO 1 M 4/66 (2006.01)		HO 1 M 4/66	A

請求項の数 10 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2017-567684 (P2017-567684)	(73) 特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成29年6月12日 (2017. 6. 12)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ ンポ-グ, ヨイ-デロ 128
(65) 公表番号	特表2018-523890 (P2018-523890A)	(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(43) 公表日	平成30年8月23日 (2018. 8. 23)	(74) 代理人	100122161 弁理士 渡部 崇
(86) 国際出願番号	PCT/KR2017/006076	(72) 発明者	ビョンクック・ソン 大韓民国・テジョン・34122・ユソ -グ・ムンジーロ・188・エルジー・ケ ム・リサーチ・パーク
(87) 国際公開番号	W02018/016737		
(87) 国際公開日	平成30年1月25日 (2018. 1. 25)		
審査請求日	平成29年12月27日 (2017. 12. 27)		
(31) 優先権主張番号	10-2016-0092453		
(32) 優先日	平成28年7月21日 (2016. 7. 21)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コバルト酸リチウムを合成するための正極活物質を含むリチウム二次電池、この製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極集電体及び正極合剤を含む正極；
負極集電体及び負極合剤を含む負極；
前記負極合剤と前記負極集電体の間に介在される分離膜；及び
電解質；
を含むリチウム二次電池において、
前記正極合剤は正極活物質であって、Co、CoO、Co₃O₄及びLi₂Oが組み合
わせられた複合体を含み、
前記正極活物質は、Co : CoO : Co₃O₄ : Li₂O = 3.8 ~ 4.2 : 4.8 ~
5.2 : 0.8 ~ 1.2 : 5.8 ~ 6.2 のモル比で組み合わせられた複合体であり、
前記負極合剤はリチウム金属であって、負極集電体と分離されて正極合剤と分離膜の間に位置し、前記正極合剤の一面に前記リチウム金属が薄膜の形態で形成されたことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】

前記正極合剤に含まれる正極活物質は、Co : CoO : Co₃O₄ : Li₂O = 4 : 5 : 1 : 6 のモル比で組み合わせられた複合体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。

【請求項3】

前記リチウム二次電池は、50ないし70 の温度で初期充電されるとき、前記正極活

物質である Co 、 CoO 、 Co_3O_4 及び Li_2O が組み合わせられた複合体が LiCoO_2 に合成され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。

【請求項 4】

前記リチウム二次電池は、 0.01 ないし 0.5C の電流密度で初期充電されるとき、正極合剤上に形成されたリチウム金属をリチウムイオンの形態で負極集電体上に移動させ、負極集電体上にリチウム薄膜がコーティングされた負極が形成され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。

【請求項 5】

前記負極集電体の分離膜側に対向する一面には高分子保護層が形成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。

10

【請求項 6】

前記高分子保護層は、リチウムイオン伝導性高分子で形成されたことを特徴とする、請求項 5 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 7】

前記高分子保護層は、ポリエチレンオキシド (PEO)、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、及びポリフッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン (PVDF-HFP) からなる群より選択されることを特徴とする、請求項 5 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 8】

前記負極集電体の分離膜側に対向する一面には保護層が形成されており、
前記保護層は、 LiPON 、 Li_3N 、 $\text{Li}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 1$) 及び $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ からなる群から選択される、請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

20

【請求項 9】

正極集電体上に正極合剤を形成する段階；
前記正極合剤上にリチウム薄膜を形成する段階；
前記リチウム薄膜上に分離膜及び負極集電体を順次配置した後で合紙する段階；及び電解質を注入する段階；
を含み、
前記正極合剤は、正極活物質として、 Co 、 CoO 、 Co_3O_4 及び Li_2O が組み合わせられた複合体を含み、

30

前記正極活物質は、 $\text{Co}:\text{CoO}:\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Li}_2\text{O} = 3.8 \sim 4.2 : 4.8 \sim 5.2 : 0.8 \sim 1.2 : 5.8 \sim 6.2$ のモル比で組み合わせられた複合体であることを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

【請求項 10】

前記負極集電体の分離膜側に対向する一面には、高分子保護層を形成する段階；
をさらに行うことを特徴とする、請求項 9 に記載のリチウム二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本出願は、2016年7月21日付韓国特許出願第10-2016-0092453号に基づいた優先権の利益を主張し、該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容を本明細書の一部として含む。

【0002】

本発明は、リチウム二次電池に係り、より詳細には、低価の正極活物質を適用し、負極活物質であるリチウム金属が正極側に形成されたリチウム二次電池、この製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

最近、携帯電話、無線家電機器、電気自動車に至るまで、電池を必要とする様々な機器

50

が開発されており、このような機器の開発によって二次電池に対する需要も増加している。特に、電子製品が小型化する傾向と共に二次電池も軽量化及び小型化している傾向である。

【0004】

このような傾向に合わせ、最近、リチウム金属を活物質として適用するリチウム二次電池が脚光を浴びている。リチウム金属は、酸化還元電位が低く（標準水素電極に対して -3.045 V）重量エネルギー密度が大きいという（3,860 mAh g⁻¹）特性を有していて、高容量二次電池の負極材料として期待されている。

【0005】

このようなリチウム二次電池としての正極活物質は、リチウムイオンの挿入と脱離が可能な金属のカルコゲン化（chalcogenide）化合物が1970年代から使われてきたが、低い作動電圧によってLiCoO₂、LiMn₂O₄、LiNiO₂、LiNi_{1-y}Co_yO₂（0 < y < 1）、LiMnO₂などの複合金属酸化物が取り替えられて実用化または研究されてきた。

【0006】

特に、LiCoO₂は、1980年にリチウム二次電池の正極活物質として有用なものとして報告された以来、現在まで多くの研究が行われており、常用化されたリチウム二次電池に正極活物質として採用されてきた。しかし、LiCoO₂の単価が電池製造単価の相当部分（約25%）を占めている実情において、どんどん加速化して行くリチウム二次電池分野の競争により、リチウム二次電池メーカーは生産コストをさらに下げるところに全力をつくすしかなかった。

【0007】

このようなLiCoO₂の高い単価は、以下の二つに起因する。第一に、コバルト原料の単価が高いことが一つの理由であり、第二に、量産スケールで製造時に品質管理と工程制御に入る費用がもう一つ理由である。特に、品質管理と工程制御の側面で電池メーカーは、最適化された物性を持つ再現性の高い製品を得ることを目標としていて、ここで全てのバッチ（batch）は、上記の最適化された性能からほぼ変動がないことを目標にする。再現性が高く、性能の変動の幅が非常に少ないLiCoO₂は、かなり自動化されている近年の大量生産規模のリチウム電池の生産ラインにおいて必須要素である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2015-159098号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

上述したように、リチウム二次電池の正極活物質として主に使われるLiCoO₂は、製造単価が高い短所がある。ここで、本発明者らは、多角的に研究を行った結果、安い前駆体物質を利用して別途の合成工程なしに電池の初期充電による電気化学反応でLiCoO₂を合成できる方法を見出し、本発明を完成した。

【0010】

したがって、本発明の目的は、より安価な正極活物質を適用しつつ、電池性能が向上されたリチウム二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記の目的を果たすため、本発明は正極集電体及び正極合剤を含む正極；負極集電体及び負極合剤を含む負極；これらの間に介在される分離膜；及び電解質；を含むリチウム二次電池において、前記正極合剤は、正極活物質として、Co、CoO、Co₃O₄及びLi₂Oが組み合わせられた複合体を含み、前記負極合剤はリチウム金属として、負極集電体と分離されて正極合剤と分離膜の間に位置し、前記正極合剤の一面にリチウム薄膜が形

10

20

30

40

50

成されたことを特徴とするリチウム二次電池を提供する。この時、前記負極集電体の分離膜側に対向する一面には高分子保護層が形成されてもよい。

【0012】

また、本発明は正極集電体上に正極合剤を形成する段階；前記正極合剤上にリチウム薄膜を形成する段階；前記リチウム薄膜上に分離膜及び負極集電体を順次配置した後で合紙する段階；及び電解質を注入する段階；を含み、前記正極合剤は正極活物質として、 Co 、 CoO 、 Co_3O_4 及び Li_2O が組み合わせられた複合体を含むことを特徴とするリチウム二次電池の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0013】

本発明によるリチウム二次電池は、通常の前記正極活物質である LiCoO_2 の代わりに比較的安価な Co 、 CoO 、 Co_3O_4 及び Li_2O が組み合わせられた複合体を適用するので生産単価を下げることができ、また別の熱処理工程なくとも電池の初期充電による電気化学的反応を通して LiCoO_2 を合成するので、製造工程が簡単であり量産が容易である。

【0014】

さらに、本発明によるリチウム二次電池は、負極集電体上にリチウム薄膜が形成される過程を通じて大気と遮られた状態でコーティングされるので、リチウム金属の大気中の酸素及び水分による表面酸化膜の形成を抑制することができ、結果的にサイクル寿命の特性が向上する効果がある。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明によって製造されたリチウム二次電池の模式図である。

【図2】本発明によって製造されたリチウム二次電池の初期充電時、リチウムイオン(Li^+)の移動を示す模式図である。

【図3】本発明によって製造されたリチウム二次電池の初期充電が完了された後の模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明が属する技術分野における通常の知識を有する者が容易に実施できるように添付の図面を参照にして詳しく説明する。しかし、本発明は種々の異なる形態で具現されてもよく、本明細書に限定されない。

【0017】

図面では、本発明を明確に説明するために説明と関係のない部分を省略し、明細書全体にわたって類似する部分に対しては類似の図面符号を付した。また、図面に示された構成要素の大きさ及び相対的大きさは、実際の縮尺とは無関係であり、説明の明瞭性のために縮小され、又は誇張されたものである。

【0018】

図1は、本発明によって製造されたリチウム二次電池の模式図に係り、本発明は、正極集電体11及び正極合剤12を含む正極10；負極集電体21及び負極合剤22を含む負極20；これらの間に介在される分離膜30；及び電解質（未図示）；を含むリチウム二次電池において、上記正極合剤12は正極活物質として、 Co 、 CoO 、 Co_3O_4 及び Li_2O が組み合わせられた複合体を含み、上記負極合剤22はリチウム金属として、負極集電体21と分離されて正極合剤12と分離膜30の間に位置し、上記正極合剤12の一面にリチウム薄膜22が形成されたことを特徴とするリチウム二次電池を開示する。

【0019】

本発明による正極合剤12は、正極活物質、導電材及びバインダーを含む組成物を正極集電体に製膜して正極の形態で製造することができる。

【0020】

上記正極活物質である Co 、 CoO 、 Co_3O_4 及び Li_2O が組み合わせられた複合

10

20

30

40

50

体は、別途の熱処理反応を行わなくても上記リチウム二次電池を初期充電する時、 LiCoO_2 に合成される。一般的に、 LiCoO_2 を合成するためには高温で反応させなければならないが、本発明は初期充電を50ないし70 くらいの低温状態で行っても、不足しているエネルギーを電気化学的エネルギーとして加えることで合成することができる。

【0021】

上記正極合剤12に含まれる正極活物質であるCo、CoO、 Co_3O_4 及び Li_2O が組み合わせられた複合体は、 $\text{Co}:\text{CoO}:\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Li}_2\text{O}=3.8\sim 4.2:4.8\sim 5.2:0.8\sim 1.2:5.8\sim 6.2$ のモル比で混合されたナノ混合物(nanocomposite)であってもよく、より好ましくは、 $\text{Co}:\text{CoO}:\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Li}_2\text{O}=4:5:1:6$ のモル比で混合された組み合わせである。上記モルの含量範囲を脱した組み合わせは、未反応物を引き起こすので、電池の性能に悪影響を及ぼすことがある。

10

【0022】

また、上記正極活物質複合体は、上記Co、CoO、 Co_3O_4 及び Li_2O の微細粉末の凝集体であって、内部空隙を持っている構造であってもよい。このような凝集型粒子構造は、電解液と反応する表面積を最大化させ、最終構造である LiCoO_2 への合成を促進する。上記微細粉末の粒度は5ないし1000nmで、これらの凝集体である複合体の粒度は0.1ないし30 μm であることが好ましい。このような粒度の分布は、効率的に反応が起きるようにする。

【0023】

20

上記導電材は、正極活物質の導電性をより向上させるための成分であって、非制限的な例として、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、ファーンズブラック、ランプブラック、サマー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われてもよい。

【0024】

上記バインダーは、正極活物質を正極集電体で維持させ、正極活物質の間を有機的に繋ぐ機能を有するものであって、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリビニールアルコール(PVA)、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、ポリビニールピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンポリマー(EPDM)、スルホン化-EPDM、スチレン-ブタジエンゴム、フッ素ゴム、これらの多様な共重合体などが挙げられる。

30

【0025】

上記正極集電体11は、電池に化学的変化を引き起こさずに高い導電性を持つものであれば、特に制限はないし、銅、アルミニウム、ステンレススチール、亜鉛、チタン、銀、パラジウム、ニッケル、鉄、クロム、これらの合金及びこれらの組み合わせからなる群より選択されるいずれか一つの金属であってもよい。上記ステンレススチールは、カーボン、ニッケル、チタンまたは銀で表面処理されてもよく、上記合金としてはアルミニウム-カドミウム合金を使うことができ、その外にも焼成炭素、導電材で表面処理された非伝導性高分子、または伝導性高分子などを使用してもよい。一般的に、正極集電体としては、アルミニウムホイルを適用する。

40

【0026】

上記正極集電体11では一般的に3ないし500 μm の厚さで作ることができ、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体または不織布など多様な形態が可能である。

【0027】

上記製造された正極10の正極合剤12の一面には負極合剤22が位置する。本発明に

50

よる負極合剤 2 2 は、好ましくはリチウム金属であり、上記リチウム金属は、薄膜の形態で正極合剤 1 2 上に形成されることが好ましいが、その形成方法は合紙または蒸着される工程であれば特に制限されないし、例えば、電子ビーム蒸着法、有機金属化学気相蒸着法、反応性スパッタリング、高周波スパッタリング、及びマグネトロンスパッタリングなど多様な蒸着法が利用可能であり、これに限定されない。例示したそれぞれの蒸着法は公知の方法であるので、これに対する具体的な説明は本明細書で省略する。

【 0 0 2 8 】

上記正極合剤 1 2 の一面に形成されたリチウム薄膜は、電極を製造し易いように電極形態に応じて幅が調節されることができ、具体的に、その厚さが 1 ないし 1 0 0 μm であることが好ましい。1 μm 未満であれば、リチウムの効率の不足により、サイクル特性を満たすことが難しく、1 0 0 μm を超過すれば、リチウムの厚さが増加することによるエネルギー密度減少の問題点が発生するためである。

10

【 0 0 2 9 】

本発明によって製造されたリチウム二次電池では、正極合剤 1 2 の一面にリチウム薄膜 2 2 が形成されたリチウム二次電池は、初期充電によって正極合剤 1 2 上に位置するリチウムを負極集電体 2 1 上に積層させることが可能である。リチウム薄膜 2 2 は、リチウムイオン (Li^+) の状態で電解質を通して負極方向へ移動し、負極集電体 2 1 上にリチウム金属として析出されて積層されることになる。また、高分子保護層が備えられたリチウム二次電池の場合、初期充電時の負極集電体と高分子保護層の間にリチウム金属が積層される。

20

【 0 0 3 0 】

図 2 は、本発明によって製造されたリチウム二次電池を初期充電する時、リチウムイオン (Li^+) の移動を示す模式図で、図 3 は、本発明によって製造されたリチウム二次電池の初期充電が完了された後の模式図である。図 2 と図 3 を参考にして説明すると、本発明は、リチウム二次電池の負極活物質に適用されるリチウム金属 2 2 を負極集電体 2 1 ではなく正極合剤 1 2 の一面に形成して電池を製造し、以後電池作動時の初期充電によってリチウムイオンが負極側に移動して負極集電体 2 1 上にリチウム薄膜 2 2 が形成されるようになる。

【 0 0 3 1 】

本発明によるリチウム二次電池は、負極集電体 2 1 上にリチウム薄膜 2 2 が形成される過程を通して大気と遮られた状態でコーティングされるので、リチウム金属の大気の中で酸素及び水分による表面酸化膜の形成を抑制することができるし、結果的にサイクル寿命の特性が向上する。

30

【 0 0 3 2 】

この時、上記初期充電は 0 . 0 1 ないし 0 . 5 C の電流密度で行うことが好ましいが、その理由は、初期の充電電流密度によって負極に形成されるリチウム金属の形象が変わるためである。

【 0 0 3 3 】

このとき、 Co 、 CoO 、 Co_3O_4 及び Li_2O の微細粒子が LiCoO_2 に合成されるために、上記初期充電は 5 0 ないし 7 0 位の比較的低温状態で行うことができるし、合成に必要な不足エネルギーは、電圧及び電流による電気化学的エネルギーで補われる。

40

【 0 0 3 4 】

上記負極集電体 2 1 の分離膜 3 0 側に対向する一面には、高分子保護層 (未図示) が形成されてもよい。このような場合、上記初期充電を行えば、高分子保護層と負極集電体 2 1 の間にリチウム薄膜 2 2 が形成される。高分子保護層は、負極集電体 2 1 上に形成されるリチウムと電解質との副反応を抑制し、ひいてはデンドライトの成長を遮断する役割をする。

【 0 0 3 5 】

上記高分子保護層は、リチウムイオン伝導性高分子であって、例えば、ポリエチレンオ

50

キシド (PEO)、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリフッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン (PVDF-HFP)、LiPON、 Li_3N 、 $Li_xLa_{1-x}TiO_3$ ($0 < x < 1$) 及び $Li_2S - GeS - Ga_2S_3$ からなる群より選択されたいずれか一つ、またはこれらの中で2種以上の混合物からなってもよいが、これに限定されず、リチウムイオン伝導性を有する高分子であれば、制限されずに使用することができる。

【0036】

上記高分子保護層の厚さは、薄いほど電池の出力特性に有利であるが、一定の厚さ以上に形成されないと、前述の高分子保護層による効果を確保することができない。本発明では、上記保護膜の厚さは、好ましくは0.01ないし50 μm であってもよい。保護層の厚さが0.01 μm 未満であれば、過充電または高温保存などの条件で増加するリチウムと電解液の副反応及び発熱反応を効果的に抑制することができないので安全性の向上を成すことができないし、また50 μm を超過する場合、保護層内の高分子マトリックスが電解液によって含浸または膨潤されるのに長期間が要され、リチウムイオンの移動が低下するので、全体的な電池性能が低下するおそれがある。保護層の形成による改善効果の著しさを考慮すると、上記保護層は10 nmないし1 μm の厚さで形成されることがより好ましい。

【0037】

上記高分子保護層は、上記イオン伝導性高分子と溶媒の混合物である高分子組成物を負極集電体上に塗布または噴霧し、または負極集電体を上記高分子保護層組成物に浸漬した後、乾燥することで製造することができる。より具体的に、上記高分子組成物を溶媒に分散させてスラリーで製造した後、負極集電体上に塗布することができる。

【0038】

このとき、適用される溶媒は、イオン伝導性高分子20と溶解度指数が類似し、沸点 (boiling point) が低いものが好ましい。これは、均一に混合することができ、以後溶媒を容易に取り除くことができるためである。具体的に、N,N'-ジメチルアセトアミド (N,N-dimethylacetamide: DMAc)、ジメチルスルホキシド (dimethyl sulfoxide: DMSO)、N,N'-ジメチルホルムアミド (N,N-dimethylformamide: DMF)、アセトン (acetone)、テトラヒドロフラン (tetrahydrofuran)、塩化メチレン (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)、シクロヘキサン (cyclohexane)、水またはこれらの混合物を溶媒として使用することができる。

【0039】

上記製造された高分子保護層組成物を負極集電体に塗布する方法としては、材料の特性などに鑑みて、公知の方法から選択し、又は新たな適切な方法で行うことができる。例えば、上記高分子保護層組成物を集電体上に分配した後、ドクターブレード (doctor blade) などを使って均一に分散させることが好ましい。場合によっては、分配と分散過程を一つの工程として行う方法を用いてもよい。これ以外も、ディープコーティング (dip coating)、グラビアコーティング (gravure coating)、スリットダイコーティング (slit die coating)、スピコーティング (spin coating)、コンマコーティング (comma coating)、バーコーティング (bar coating)、リバースロールコーティング (reverse roll coating)、スクリーンコーティング (screen coating)、キャップコーティング (cap coating) 方法などを行って製造することができる。このとき、上記負極集電体は、前述したものと同一である。

【0040】

以後、負極集電体上に形成された高分子保護層に対して乾燥工程が施されてもよいし、

10

20

30

40

50

この時、乾燥工程は上記高分子組成物で使われた溶媒の種類によって80ないし120の温度での加熱処理または熱風乾燥などの方法によって行われてもよい。

【0041】

リチウム二次電池は、正極及び負極を除いた他の構成に対しては、通常の当業者が行う公知の技術を通じて製造可能であり、以下で具体的に説明する。

【0042】

本発明による分離膜は、特にその材質を限定せずに、正極と負極を物理的に分離し、電解質及びイオン透過能を有するものであって、通常、電気化学素子で分離膜として使われるものであれば特に制限することなく使用できるが、多孔性で非伝導性、または絶縁性の物質として、特に電解液のイオンの移動に対して低抵抗でありながら電解液の含湿能力に優れたものが好ましい。例えば、ポリオレフィン系多孔性膜(membrane)または不織布を使うことができるが、これに特に限定されることはない。

10

【0043】

上記ポリオレフィン系多孔性膜の例としては、高密度ポリエチレン、線形低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレンのようなポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリペンテンなどのポリオレフィン系高分子をそれぞれ単独で、またはこれらを混合した高分子で形成した膜を挙げることができる。

【0044】

上記不織布は、前述したポリオレフィン系不織布の他に、例えば、ポリフェニレンオキシド(polyphenyleneoxide)、ポリイミド(polyimide)、ポリアミド(polyamide)、ポリカーボネート(polycarbonate)、ポリエチレンテレフタレート(polyethyleneterephthalate)、ポリエチレンナフタレート(polyethylenenaphthalate)、ポリブチレンテレフタレート(polybutyleneterephthalate)、ポリフェニレンスルフィド(polyphenylenesulfide)、ポリアセタール(polyacetal)、ポリエーテルスルホン(polyethersulfone)、ポリエーテルエーテルケトン(polyetheretherketone)、ポリエステル(polyester)などをそれぞれ単独で、またはこれらを混合した高分子で形成した不織布が可能であり、このような不織布は、多孔性ウェブ(web)を形成する繊維の形態であって、張繊維で構成されたスパンボンド(spunbond)またはメルトブローン(meltblown)の形態を含む。

20

30

【0045】

上記分離膜の厚さは、特に制限されないが、1ないし100 μm の範囲が好ましく、より好ましくは、5ないし50 μm の範囲である。上記分離膜の厚さが1 μm 未満である場合には、機械的物性を維持することができないし、100 μm を超過する場合には、上記分離膜が抵抗層として作用することになり、電池の性能が低下する。

【0046】

上記分離膜の気孔の大きさ及び気孔度は、特に制限されないが、気孔の大きさは0.1ないし50 μm で、気孔度は10ないし95%であることが好ましい。上記分離膜の気孔の大きさが0.1 μm 未満であるか、または気孔度が10%未満であると、分離膜が抵抗層として作用するようになり、気孔の大きさが50 μm を超過し、又は気孔度が95%を超過する場合は、機械的物性を維持することができない。

40

【0047】

本発明で適用可能な電解質は、リチウム金属と反応しない非水電解液または固体電解質が可能であるが、好ましくは非水電解質であり、電解質塩及び有機溶媒を含む。

【0048】

上記非水電解液に含まれる電解質塩はリチウム塩である。上記リチウム塩は、リチウム二次電池用電解液に通常使われるものなどが制限されずに使われてもよい。例えば、上記リチウム塩のアニオンとしては、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、

50

(CF_3)₄PF₂⁻、(CF_3)₅PF⁻、(CF_3)₆P⁻、 CF_3SO_3^- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、(CF_3SO_2)₂N⁻、(FSO_2)₂N⁻、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、(CF_3SO_2)₂CH⁻、(SF_5)₃C⁻、(CF_3SO_2)₃C⁻、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 CF_3CO_2^- 、 CH_3CO_2^- 、SCN⁻及び($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2$)₂N⁻からなる群より選択されるいずれか一つ、またはこれらの中で2種以上を含むことができる。

【0049】

上記非水電解液に含まれる有機溶媒としては、リチウム二次電池用電解液に通常使われるものなどを制限なしに使うことができ、例えば、エーテル、エステル、アミド、線形カーボネート、環状カーボネートなどをそれぞれ単独で、または2種以上混合して使用することができる。その中で、代表的なものとしては、環状カーボネート、線形カーボネート、またはこれらの混合物であるカーボネート化合物を含むことができる。

10

【0050】

上記環状カーボネート化合物の具体的な例としては、炭酸エチレン(ethylene carbonate、EC)、炭酸プロピレン(propylene carbonate、PC)、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンチレンカーボネート、2,3-ペンチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニール炭酸エチレン、及びこれらのハロゲン化物からなる群より選択されるいずれか一つ、またはこれらの中で2種以上の混合物がある。これらのハロゲン化物としては、例えば、フルオロ炭酸エチレン(fluoroethylene carbonate、FEC)などがあり、これに限定されることはない。

20

【0051】

また、上記線形カーボネート化合物の具体的な例としては、炭酸ジメチル(DMC)、炭酸ジエチル(DEC)、炭酸ジプロピル、炭酸エチルメチル(EMC)、炭酸メチルプロピル及び炭酸エチルプロピルからなる群より選択されるいずれか一つ、またはこれらの中で2種以上の混合物などが代表的に使われることができるが、これに限定されることはない。

【0052】

特に、上記カーボネート系有機溶媒の中で、環状カーボネートである炭酸エチレン及び炭酸プロピレンは、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もっとよく解離することができ、このような環状カーボネートに炭酸ジメチル及び炭酸ジエチルのような低粘度、低誘電率の線形カーボネートを適当な割合で混合して使用すれば、より高い電気伝導率を有する電解液を作ることができる。

30

【0053】

また、上記有機溶媒の中で、エーテルとしては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテル及びエチルプロピルエーテルからなる群より選択されるいずれか一つ、またはこれらの中で2種以上の混合物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。

【0054】

そして、上記有機溶媒の中で、エステルとしては、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 ϵ -バレロラクトン及び ϵ -カプロラクトンからなる群より選択されるいずれか一つ、またはこれらの中で2種以上の混合物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。

40

【0055】

上記非水電解液の注入は、最終製品の製造工程及び要求物性によって、電気化学素子の製造工程中、適切な段階で行われてもよい。すなわち、電気化学素子を組み立てる前、または電気化学素子の組み立ての最終段階などで適用されてもよい。

【0056】

本発明によるリチウム二次電池は、一般的な工程である巻取(winding)以外に

50

もセパレーターと電極の積層 (l a m i n a t i o n 、 s t a c k) 及び折り畳み (f o l d i n g) 工程が可能である。そして、上記電池ケースは、円筒形、角形、ポーチ (p o u c h) 形、またはコイン (c o i n) 形などであってもよい。

【 0 0 5 7 】

本発明の第 1 具現例によるリチウム二次電池は、正極集電体上に前述の正極合剤を形成する段階；上記正極合剤上にリチウム薄膜を形成する段階；上記リチウム薄膜上に分離膜及び負極集電体を順次配置した後で合紙する段階；及び電解質を注入する段階を行って製造されてもよい。

【 0 0 5 8 】

本発明の第 2 具現例によるリチウム二次電池は、正極集電体上に前述の正極合剤を形成する段階；上記正極合剤上にリチウム薄膜を形成する段階；負極集電体の分離膜側に対向する一面に高分子保護層を形成する段階；上記リチウム薄膜上に分離膜及び負極集電体を順次配置した後で合紙する段階；及び電解質を注入する段階を行って製造されてもよい。

10

【 0 0 5 9 】

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、出力特性及び容量維持率を安定的に示すので、携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラなどのポータブル機器、及びハイブリッド電気自動車 (h y b r i d e l e c t r i c v e h i c l e 、 H E V) などの電気自動車分野などで有用である。

【 0 0 6 0 】

これによって、本発明の他の一具現例よれば、上記リチウム二次電池を単位セルを含む電池モジュール、及びこれを含む電池パックが提供される。上記電池モジュールまたは電池パックは、パワーツール (p o w e r t o o l) ；電気自動車 (e l e c t r i c v e h i c l e 、 E V) 、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 (p l u g - i n h y b r i d e l e c t r i c v e h i c l e 、 P H E V) を含む電気車；または電力保存用システムの中でいずれか一つ以上の中大型デバイス電源として利用されてもよい。

20

【 0 0 6 1 】

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、様々な別の形態で変形されてもよく、本発明の範囲が以下で説明する実施例に限定されるものとして解釈されてはならない。本発明の実施例は、当業界における平均の知識を有する者に、本発明を完全に説明するために提供される。

30

【 0 0 6 2 】

(実施例 1)

$C o : C o O : C o _ 3 O _ 4 : L i _ 2 O = 4 : 5 : 1 : 6$ のモル比で混合した後、遊星ボールミル (p l a n e t a r y b a l l m i l l) で 2 時間攪拌した正極活物質組成物と、Super - P 及び P V d F を 9 2 : 4 : 4 の重量比で混合して正極合剤を形成した (ロードイング $4 5 0 m g / 2 5 c m ^ 2$) 。さらに $2 0 \mu m$ 厚さのリチウム金属をラミネーション方法で合紙した。

【 0 0 6 3 】

銅集電体の一面に $0 . 2 \mu m$ の厚さの L i P O N 保護層が形成された負極体を製造した。

40

【 0 0 6 4 】

上記製造された正極体と負極体の間に多孔性ポリエチレンの分離膜を介在して電極組み立て体を製造し、上記電極組み立て体をケース内部に位置させた後、電解質を注入してリチウム二次電池を製造した。このとき、電解質は F E C : E C : D E C : D M C が 1 : 1 : 2 : 1 の体積比からなる有機溶媒に 1 M の L i P F ₆ と 2 重量 % の V C を溶解させて製造したものを使った。

【 0 0 6 5 】

(実施例 2)

実施例 1 の負極体で L i P O N 保護層を形成しない点を除いては、実施例 1 と同様に実

50

施してリチウム二次電池を製造した。

【0066】

(実施例3)

実施例1の負極体で銅集電体の一面に、LiPON保護層の代わりに0.3μmの厚さのPVdF-HFP(HFP含量5重量%)保護層を形成したことを除いては、実施例1と同様に実施してリチウム二次電池を製造した。

【0067】

(比較例1)

実施例1の正極活物質の代わりにLCO系正極活物質、Super-P及びPVdFを95:2.5:2.5の重量比で混合した組成物を使ったことを除いては、実施例1と同様に実施してリチウム二次電池を製造した。

10

【0068】

(実験例1)

実施例1及び比較例1で製造されたリチウム二次電池を充電0.2C、4.25VのCC/CV(5% current cut at 1C)、放電0.5C CC 3Vの条件で充放電テストを実施し、初期容量に比べて80%に至る時点のサイクル数を下記表1に記した。

【0069】

【表1】

20

[表1]

	初期容量対比80%時点のサイクル数
実施例1	215
比較例1	130

【0070】

上記テスト結果、実施例1のリチウム二次電池が比較例1のリチウム二次電池に比べて寿命特性が約1.65倍増加したものと表れたし、これは製造工程上、リチウムが大気に露出することを遮って表面酸化膜の形成を抑制したことと、負極集電体上に高分子保護層による効果であることが分かる。

30

【0071】

したがって、Co、CoO、Co₃O₄及びLi₂Oが組み合わせられた正極活物質複合体を適用して製造単価を下げても、本発明によって正極合剤上にリチウム薄膜を形成し、初期充電時に負極集電体上に移動させる方法でリチウム薄膜が形成される工程において、空気中の酸素及び水分と遮断すれば、通常のコバルト酸リチウム系正極活物質を適用したリチウム二次電池に比べて寿命特性が向上することを確認した。

【0072】

(実験例2)

実施例1ないし3で製造されたリチウム二次電池を0.15C、4.25VのCC/CV(5% current cut at 1C)の条件で充電した後、放電0.5C 3V CC、充電0.2C 4.25VのCC/CV(5% current cut at 1C)の条件で充放電テストを実施し、初期容量に比べて80%に達する時点のサイクル数を下記表2に記した。

40

【0073】

【表 2】

[表 2]

	初期容量対比80%時点のサイクル数
実施例1	320
実施例2	241
実施例3	296

【0074】

上記テストは、高分子保護層の効果を立証するためのもので、LiPON保護層を適用した実施例1、高分子保護層がない実施例2、及びPVdF-HFP保護層を適用した実施例3を比べた結果、高分子保護層がある電池の寿命特性が優秀であり、特に、LiPON保護層がPVdF-HFP保護層に比べて寿命特性をさらに向上させることを確認することができる。

10

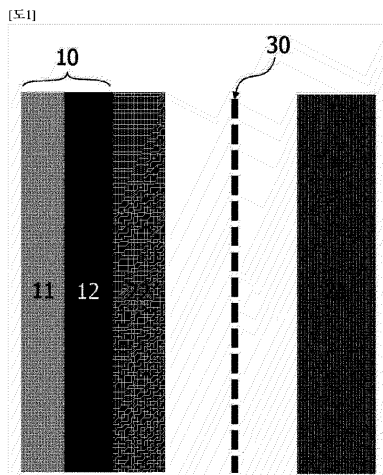
【符号の説明】

【0075】

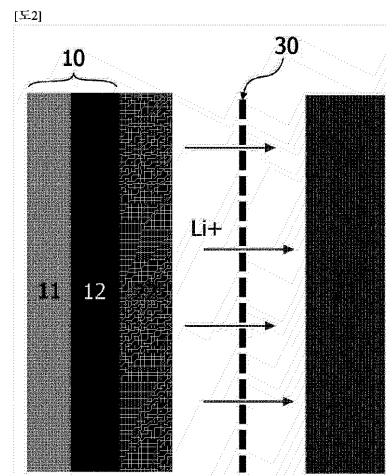
- 10 正極
- 11 正極集電体
- 12 正極合剤
- 20 負極
- 21 負極集電体
- 22 負極合剤（リチウム薄膜）
- 30 分離膜

20

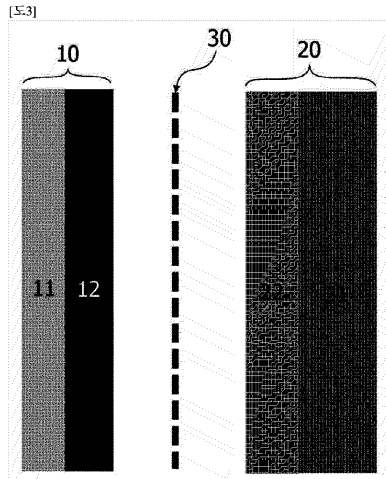
【図 1】



【図 2】



【 図 3 】



フロントページの続き

- (72)発明者 ミンチュル・ジャン
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 ジュンフン・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 ダ・ヨン・ソン
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 セ・ホ・パク
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 藤原 敬士

- (56)参考文献 特開2002-237293(JP,A)
特開2015-159098(JP,A)
国際公開第2014/065067(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M	10/05	-	10/0587
H01M	4/00	-	4/84