

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6369970号
(P6369970)

(45) 発行日 平成30年8月8日 (2018.8.8)

(24) 登録日 平成30年7月20日 (2018.7.20)

(51) Int.Cl.	F I	
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62	Z
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	A
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/131	

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2012-226868 (P2012-226868)	(73) 特許権者	590002817
(22) 出願日	平成24年10月12日 (2012.10.12)		三星エスディアイ株式会社
(65) 公開番号	特開2013-201116 (P2013-201116A)		S A M S U N G S D I C o . , L T D .
(43) 公開日	平成25年10月3日 (2013.10.3)		大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路150-20
審査請求日	平成27年9月29日 (2015.9.29)		150-20 Gongse-ro, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, 446-902 Republic of Korea
(31) 優先権主張番号	10-2012-0030122	(74) 代理人	100070024
(32) 優先日	平成24年3月23日 (2012.3.23)		弁理士 松永 宣行
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100159042
前置審査			弁理士 辻 徹二
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合正極活物質、これを含むリチウム2次電池用電極およびリチウム2次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

複合正極活物質 100重量部に対し、
下記化学式1で表示される正極活物質 97ないし 98重量部と、
活性炭 1ないし 15重量部と、
カーボンブラック 1ないし 5重量部とを含み、
前記カーボンブラック対活性炭は 1：0.5乃至 1：2の混合比 (w/w) で含まれ、
前記活性炭の比表面積が 800ないし 3000 m²/g であり、前記カーボンブラックの比表面積が 1000ないし 2000 m²/g であることを特徴とする複合正極活物質。

【化学式1】



ただし、MはNi、CoおよびMnであり、前記化学式1で表示される正極活物質が含むNi、CoおよびMnの中でCoの含量が0.1ではなく、xは0<x<1である。

【請求項2】

請求項1に記載の複合正極活物質と、バインダーとを含むことを特徴とするリチウム2次電池用電極。

【請求項3】

前記バインダーはフッ化ポリビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース (CMC)、デンプン、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチ

レンブチレンゴム、フッ素ゴムのうち、１種以上であることを特徴とする請求項２に記載のリチウム２次電池用電極。

【請求項４】

前記複合正極活物質対バインダーは９０：１０ないし９８：２の混合比（ｗ／ｗ）で含まれることを特徴とする請求項２に記載のリチウム２次電池用電極。

【請求項５】

請求項２に記載のリチウム２次電池用電極を含むことを特徴とするリチウム２次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は複合正極活物質、これを含むリチウム２次電池用電極およびリチウム２次電池に関する。

【背景技術】

【０００２】

カムコード、携帯電話機、ノートパソコンなどのような携帯用電子情報通信機器の小型化、軽量化および高性能化が急速に進められて、このような携帯用電子情報通信機器を駆動する動力源として使用されるリチウム２次電池の小型化、高エネルギー密度化などに対する要求も増加している傾向にある。また、最近は自動車用電池およびリチウム２次電池と混成化（ハイブリッド）した電気自動車用動力源にその使用範囲が拡大されており、このような分野にリチウム２次電池を適用するためには低温／高温特性および高容量の出力特性などの改善だけでなく、価格の経済性も求められている。

【０００３】

一般に、リチウム２次電池は硫黄系物質を正極活物質として使用するリチウム硫黄電池と、リチエイトド遷移金属酸化物を正極活物質として使用するリチウムイオン電池に分離される。リチウムイオン電池は正極活物質に使用される金属酸化物の低い電気伝導度によって、金属酸化物間の相互間、または集電体と正極活物質表面間の円滑な電子供給のために導電剤およびこれらを集電体に固定させるためにバインダーを含んでおり、前記金属酸化物、導電剤およびバインダー間の構成は電池性能および信頼性などに重要な影響を及ぼす。

【０００４】

前記正極活物質は電池性能および安全性に影響を与える主要構成成分であり、リチウム複合金属酸化物などが使用されており、これらの中で層状系酸化物は高い容量で、最近多くの研究が進められている。しかし、高容量の正極活物質である $yLi_2MnO_3 - (1 - y)LiMO_2$ ($0 < y < 1$) リチウム金属酸化物の場合、電極寿命、低温／高温安定性および高速放電効率などが低いため、自動車用電池に適用し難い。

【０００５】

これに高容量、高速放電効率および常温／高温安定性などを向上させるために、 $yLi_2MnO_3 - (1 - y)LiMO_2$ ($0 < y < 1$) 系酸化物の表面にリチウム遷移金属酸化物をコーティングした正極活物質、層状のリチウム遷移金属酸化物などのような正極活物質用酸化物が提示されているが、低温雰囲気中で安定的に出力特性などを得るには技術的困難が残っている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

本発明は、前記問題点を解決するためになされたものであり、本発明の目的は、低温特性が改善されて低温雰囲気下で優れた充放電効率および高容量を提供するだけでなく、優れた電池安定性を提供できる複合正極活物質、これを含むリチウム２次電池用電極およびリチウム２次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

10

20

30

40

50

前記目的を達成するために、本発明に係る複合正極活物質は、複合正極活物質 100 重量部に対し、下記化学式 1 で表示される正極活物質 80 ないし 98 重量部と、活性炭 1 ないし 15 重量部と、カーボンブラック 1 ないし 5 重量部とを含み、前記活性炭の比表面積が 800 ないし 3000 m^2/g であり、前記カーボンブラックの比表面積が 1000 ないし 2000 m^2/g である。

【0008】

[化学式 1]



ただし、M は Mg、Ni、Co、Cr、Al、V、Fe、Cu、Zn、Ti、Sr、Mn、B および La の中の 1 種以上であり、x は $0 < x < 1$ である。

10

【0009】

前記カーボンブラック対活性炭は 1 : 0.2 乃至 1 : 15 の混合比 (w/w) で含むことができる。

【0010】

また、本発明は、前記複合正極活物質およびバインダーを含むリチウム 2 次電池用電極に関する。

【0011】

また、本発明は、前記リチウム 2 次電池用電極を含むリチウム 2 次電池に関する。

【発明の効果】

【0012】

20

本発明による複合正極活物質は低温特性が改善されて低温雰囲気下で向上した充放電効率および高い発現容量を有するリチウム 2 次電池を提供することができる。また、本発明による複合正極活物質は容量が高く、低温 / 高温特性に優れて携帯用電子製品および自動車用動力源に適用可能なリチウム 2 次電池を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明についてより詳細に説明する。

【0014】

本発明は、リチウム金属酸化物を含む複合正極活物質を提供する。前記複合正極活物質は低温特性が向上して低温雰囲気下で充放電時に高い発現容量を表し、電池安定性に優れたリチウム 2 次電池を提供することができる。

30

【0015】

前記複合正極活物質はリチウム金属酸化物、活性炭およびカーボンブラックを含む。前記リチウム金属酸化物は下記化学式 1 で表示される。

【0016】

[化学式 1]



前記 M は Mg、Ni、Co、Cr、Al、V、Fe、Cu、Zn、Ti、Sr、Mn、B および La の中の 1 種以上であり、好ましくは Ni、Co および Mn であり、x は $0 < x < 1$ である。

40

【0017】

前記リチウム金属酸化物は複合正極活物質 100 重量部に対して 80 ないし 98 重量部で含まれ、好ましくは 90 ないし 98 重量部である。前記リチウム金属酸化物の含有量が前記範囲内に含まれれば活性炭およびカーボンブラックと均一に混合されて電気伝導性が改善され、低温雰囲気下で高い発現容量を提供しつつより向上した電池安定性を提供することができる。

【0018】

前記活性炭およびカーボンブラックは導電剤に適用され、正極活物質の電気伝導性を改善させ、低温雰囲気下で電池の特性低下を防止することができる。前記カーボンブラックは 1000 ないし 2000 m^2/g の比表面積を表し、好ましくは 1000 ないし 1500

50

$0 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。また、前記活性炭は 800 ないし $3000 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積を表し、好ましくは 800 ないし $1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。前記カーボンブラックおよび活性炭の比表面積が前記範囲内に含まれれば複合正極活物質と電解液間の接触範囲が増大して円滑な電子供給が可能となり、正極活物質との混合がよく行われて複合体の形成が容易になる。

【0019】

前記カーボンブラックは前記複合正極活物質 100 重量部に対して 1 ないし 5 重量部で含むことができ、前記活性炭は前記複合正極活物質 100 重量部に対して 1 ないし 15 重量部で含むことができる。好ましくは、前記カーボンブラックおよび活性炭の全体重量比は正極活物質 100 重量部に対して 1 ないし 20 重量部である。前記カーボンブラックおよび活性炭が前記範囲内に含まれれば電池の低温特性などを改善させることができ、前記範囲を外れると体積電池容量が低下するので、好ましくない。

10

【0020】

前記カーボンブラック対活性炭は $1 : 0.2$ 乃至 $1 : 15$ の混合比 (w/w) で含むことができ、好ましくは $1 : 0.5$ ないし $1 : 3$ の混合比 (w/w)、さらに好ましくは $1 : 0.5$ ないし $1 : 2$ の混合比 (w/w) であることができる。前記カーボンブラックおよび活性炭が前記混合比内に含まれれば正極の電気伝導性および低温特性が改善されて低温雰囲気下で高い発現容量を表すことができる。

【0021】

前記複合正極活物質は、リチウム金属酸化物、活性炭およびカーボンブラックをボールミリング、乳鉢などを利用して混合する乾式法、または、リチウム金属酸化物、活性炭およびカーボンブラックを溶媒に分散させて混合し、乾燥する湿式法で製造でき、好ましくは乾式法を利用する。

20

【0022】

本発明は、前記複合正極活物質を含むリチウム2次電池用電極を提供する。

【0023】

前記リチウム2次電池用電極は複合正極活物質およびバインダーを含む正極活物質形成用組成物を正極集電体に塗布し乾燥した後、圧延して製造することができる。

【0024】

前記バインダーは複合正極活物質間の結合と集電体にこれらを固定させる役割を果たし、本技術分野にて使用されるバインダーであれば制限なしに用いることができ、好ましくはフッ化ポリビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース (CMC)、デンプン、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレンブチレンゴム、フッ素ゴムのうち、1種以上であることができる。前記バインダーは選択的に NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone) 等のような溶媒に希釈して製造することができる。

30

【0025】

前記組成物で複合正極活物質対バインダーは $90 : 10$ ないし $98 : 2$ の混合比 (w/w) で含むことができ、好ましくは $97 : 3$ ないし $96 : 4$ の混合比である。前記範囲内に含まれれば正極活物質と集電体との結合力を増大させて結合力不足による複合正極活物質層の剥離を防止し、不導体であるバインダーによる電気抵抗の増加を防止することができる。

40

【0026】

前記正極集電体としては、銅、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素；銅およびステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀等で表面処理したもの；アルミニウム-カドミウム合金などであることができ、フィルム、シート、箔、ネット、多孔質体、発泡剤、不織布体など多様な形態も可能である。

【0027】

本発明は前記リチウム2次電池用電極を含むリチウム2次電池を提供する。

50

【0028】

前記リチウム2次電池は本発明による複合正極活物質で構成されて低温で安定的に電池特性の発現が可能であり、高容量を表すことができ、高電流および高出力が必要な装置への適用が可能である。

【0029】

前記リチウム2次電池は前記リチウム2次電池用電極を正極に使って、その他陰極、分離膜および非水電解液をさらに構成する。前記リチウム2次電池の構造および製造方法については本発明の技術分野にて知られており、本発明の範囲を逸脱しない限り適切に選択することができる。

【0030】

例えば、前記陰極は陰極集電体上に陰極活物質を含む陰極活物質形成用組成物を塗布し、乾燥して製造することができる。また、コイン型半電池の場合、陰極はリチウム金属であることができる。

【0031】

前記陰極活物質形成用組成物はバインダーおよび導電剤などを選択的にさらに含むことができる。前記陰極活物質としては人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛化炭素繊維、非晶質炭素などの炭素質材料、リチウムとSi、Al、Sn、Pb、Zn、Bi、In、Mg、Ga、Cd、Si合金、Sn合金、Al合金などのような合金化が可能な金属質化合物および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る。

【0032】

前記陰極集電体としては銅、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素；銅およびステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀等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挙げられ、フィルム、シート、箔、ネット、多孔質体、発泡剤、不織布体など多様な形態が可能である。

【0033】

前記分離膜は陰極および正極の間に配置され、ポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマー；ガラス繊維またはポリエチレン等からなるシートや不織布などであることができる。

【0034】

前記非水電解液は非水電解液にリチウム塩を溶解したのを使用することができ、前記リチウム塩としてはLiCl、LiBr、LiI、LiClO₄、LiBF₄、LiB₁₀OCl₁₀、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、(CF₃SO₂)₂NLi、クロロボランリチウムなどが挙げられる。

【0035】

前記非水電解液は非水系有機溶媒、有機固体電解質、無機固体電解質などを含むことができ、例えば、前記非水系有機溶媒としてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,2-ジオキサン、2-メチルテトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリジノン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルホラン、メチルスルホランまたはこれらの混合物などが挙げられる。

【0036】

前記有機固体電解質としてはポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルなどの重合体電解質に電解液を含浸したゲル状重合体電解質などが挙げられる。

【0037】

前記無機固体電解質としてはLi₃N、LiI、Li₅NI₂、Li₃N-LiI-LiOH、LiSiO₄、LiSiO₄-LiI-LiOH、Li₂SiS₃、Li₄Si

10

20

30

40

50

O_4 、 Li_4SiO_4 - LiI - LiOH 、 Li_3PO_4 - Li_2S - SiS_2 等の Li の窒化物、ハロゲン化物、硫酸塩などが挙げられる。

【0038】

以下、本発明を実施例および比較例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0039】

[実施例1]

(1) 複合正極活物質

表1に示したような含有量で正極活物質、活性炭およびカーボンブラックを乳鉢で30分間乾式混合して、複合正極活物質を製造した。

10

【0040】

(2) リチウム2次電池の電極

複合正極活物質97重量%およびNMPに6wt%に溶かしたPVDF(フッ化ポリビニリデン)3重量%を混合してスラリーを製作した後、アルミニウム薄板上にコーティングする。次に、ロールプレスを通して圧密化処理を行って、リチウム2次電池用複合正極活物質を含むリチウム2次電池の電極を製造した。

【0041】

(3) リチウム2次電池

前記製造された電極を含み、陰極(リチウムメタル、FMC)、分離膜(PP、Celgard)およびリチウム電解液(LiPF_6 1.3M in EC:EMC:DEC = 3:2:5、(株)パナックステック(panaxetec)からなるコイン型リチウム2次電池を製造した。

20

【0042】

[実施例2、3]

表1に示したような成分および含有量を構成したこと以外は、実施例1と同様の方法でリチウム2次電池を製造した。

【0043】

[比較例1、2]

表1に示したような成分および含有量を構成したこと以外は、実施例1と同様の方法でリチウム2次電池を製造した。

30

【0044】

[実験例：低温特性]

前記製造された電池をコインセルに製造した後、常温で0.1Cで1サイクル(cycle)充放電し、-30℃で0.2Cで1サイクル、1Cで1サイクル、2Cで2サイクル充放電後、0.2C対比2Cで発現した容量比率を測定し、その結果を表1に示す。

【表 1】

構成(重量%)		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 2	比較例 1
複合正極活物質	$\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{—LiMO}_2$	97	98	97	80	97
	カーボンブラック	2	1	1	5	—
	活性炭	1	1	2	15	—
	Super P	—	—	—	—	3
	カーボン：活性	1：0.5	1：1	1：2	1：3	—
電極組成物	複合正極活物質	97	97	97	97	97
	バインダー	3	3	3	3	3
電池容量 (mAh/g)		135	123	130	119	108
率特性 (2/0.2C, -30 °C, %)		85	76	80	50	55

【0045】

上記表 1 で使用した成分に対する説明

(1) $0.82\text{LiNi}_{0.58}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.22}\text{O}_2 \cdot 0.18\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 30

(2) カーボンブラック：比表面積 $1250\text{ m}^2/\text{g}$

(3) 活性炭：比表面積 $1000\text{ m}^2/\text{g}$

表 1 を参照すれば、本発明による複合正極活物質は低温特性が改善されて、-30 で充放電時に優れた率特性を提供することを確認できる。

フロントページの続き

- (72)発明者 李 美 善
大韓民国 チュンチョンナム - ド アサン - シ タンジョン - ミョン ヨンド - リ 220 サム
スンコーニング精密素材株式会社 気付
- (72)発明者 尹 弼 相
大韓民国 チュンチョンナム - ド アサン - シ タンジョン - ミョン ヨンド - リ 220 サム
スンコーニング精密素材株式会社 気付
- (72)発明者 李 斗 均
大韓民国 チュンチョンナム - ド アサン - シ タンジョン - ミョン ヨンド - リ 220 サム
スンコーニング精密素材株式会社 気付
- (72)発明者 趙 允 珠
大韓民国 チュンチョンナム - ド アサン - シ タンジョン - ミョン ヨンド - リ 220 サム
スンコーニング精密素材株式会社 気付
- (72)発明者 崔 信 政
大韓民国 チュンチョンナム - ド アサン - シ タンジョン - ミョン ヨンド - リ 220 サム
スンコーニング精密素材株式会社 気付

審査官 小森 重樹

- (56)参考文献 特開2004 - 103546 (JP, A)
特開2010 - 086690 (JP, A)
特開2009 - 259505 (JP, A)
特開2007 - 103069 (JP, A)
特開2005 - 276604 (JP, A)
米国特許出願公開第2006 / 0269802 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4 / 525
H01M 4 / 131
H01M 4 / 36
H01M 4 / 505
H01M 4 / 62