

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4330551号
(P4330551)

(45) 発行日 平成21年9月16日(2009.9.16)

(24) 登録日 平成21年6月26日(2009.6.26)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 4/02 (2006.01)

H O 1 M 4/02 1 O 5

請求項の数 16 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2005-133678 (P2005-133678)	(73) 特許権者	590002817
(22) 出願日	平成17年4月28日(2005.4.28)		三星エスディアイ株式会社
(65) 公開番号	特開2005-317551 (P2005-317551A)		大韓民国京畿道水原市靈通區梅灘洞 6 7 3
(43) 公開日	平成17年11月10日(2005.11.10)		ー 7
審査請求日	平成17年4月28日(2005.4.28)	(74) 代理人	100072349
(31) 優先権主張番号	10-2004-0029968		弁理士 八田 幹雄
(32) 優先日	平成16年4月29日(2004.4.29)	(74) 代理人	100110995
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		弁理士 奈良 泰男
		(74) 代理人	100114649
			弁理士 宇谷 勝幸
		(72) 発明者	趙 重 根
			大韓民国京畿道水原市勤善区九雲洞 8 9 0
			番地 エルディコーロンアパート 1 0 1 棟
			1 0 0 3 号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極電流集電体に形成された正極活物質を含む正極活物質層を有する正極と、
負極電流集電体に形成された負極活物質を含む負極活物質層を有する負極と、
前記正極及び前記負極の間に位置するセパレータと、
電解液とを
含むリチウム二次電池であって、
前記正極活物質層、前記負極活物質層及び前記セパレータのうちの少なくとも一つは表面に存在するアルカリ金属粉末層を含み、かつ当該アルカリ金属粉末は平均粒子の大きさが 1 乃至 1 0 0 μ mであることを特徴とする、リチウム二次電池。

10

【請求項 2】

前記アルカリ金属は L i、N a、及び K からなる群より選択される少なくとも 1 種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】

前記アルカリ金属は L iであることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】

前記アルカリ金属粉末層の厚さは 3 0 μ m 以下であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】

20

前記アルカリ金属粉末層の厚さは20 μm 以下であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項6】

前記アルカリ金属粉末層の厚さは10 μm 以下であることを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項7】

前記アルカリ金属粉末層の厚さは5 μm 以下であることを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項8】

前記正極活物質はリチウム化挿入化合物、無機硫黄 (S_8)、及び硫黄系列化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする、請求項1～7のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

10

【請求項9】

前記負極活物質は炭素系列物質、 Si 、 Sn 、酸化スズ、スズ合金複合体 (composite alloy)、遷移金属酸化物、リチウム金属窒化物、及びリチウム金属酸化物からなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする、請求項1～8のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項10】

前記アルカリ金属粉末層は、アルカリ金属組成物を高分子フィルムまたは正極活物質層が形成された電流集電体にコーティングする工程及び

20

前記コーティングされた高分子フィルムまたは電流集電体を乾燥する工程により形成されることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項11】

前記アルカリ金属は平均粒子の大きさが5乃至50 μm であることを特徴とする、請求項1～10のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項12】

前記アルカリ金属は平均粒子の大きさが10乃至20 μm であることを特徴とする、請求項1～11のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項13】

前記コーティング工程はナイフコーティング、ダイレクトロールコーティング、リバーシブルコーティング、グラビアロールコーティング、ギャップコーティング、スプレーコーティング、スロットダイコーティング、及びテープコーティング工程からなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする、請求項10～12のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

30

【請求項14】

前記コーティングされるアルカリ金属組成物は溶媒100質量部に対して1乃至30質量部のアルカリ金属を前記溶媒に添加して製造されることを特徴とする、請求項10～13のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項15】

前記コーティングされるアルカリ金属組成物は溶媒100質量部に対して1乃至30質量部のアルカリ金属及び1乃至20質量部のバインダーを前記溶媒に添加して製造されることを特徴とする、請求項10～14のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

40

【請求項16】

前記乾燥工程の後に圧力を加える工程をさらに実施することを特徴とする、請求項10～15のいずれか1項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】

本発明はリチウム二次電池用電極及びこれを含むリチウム二次電池に関し、より詳しくは、初期非可逆容量が減少し、エネルギー密度の優れた電池を提供することができる、リ

50

チウム二次電池用電極及びこれを含むリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池は、可逆的にリチウムイオンの挿入及び脱離が可能な物質を正極及び負極として使用し、前記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て製造し、リチウムイオンが正極及び負極に挿入／脱離される時の酸化／還元反応によって電気エネルギーを生成する。

【0003】

正極活物質としてはカルコゲニド化合物が使用され、その例として、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 LiMnO_2 などの複合金属酸化物が研究されている。

10

【0004】

リチウム二次電池の負極活物質としてはリチウム金属を使用したか、リチウム金属を使用する場合、樹枝状結晶（デンドライド）の形成による電池短絡によって爆発の危険性があるため、リチウム金属の代わりに非晶質炭素または結晶質炭素などの炭素系物質が使用されている。しかし、このような炭素系物質は初期の数サイクルの間に5乃至30%の非可逆特性を示し、このような非可逆特性はリチウムイオンを消耗させて少なくとも一つ以上の活物質を完全に充電または放電することができないため、電池のエネルギー密度の面で不利に作用する。

【0005】

20

また、最近、高容量負極活物質として研究されているSi、Snなどの金属負極活物質は非可逆特性がさらに大きいという問題がある。

【0006】

このような問題を解決するために、特許文献1には1族元素を蒸発、スパッタリングなどのような真空蒸着方法を使用してセパレータや電極に付着させ、前記1族元素が正極及び負極の間に位置するようにした方法が記述されている。しかし、この方法は蒸着工程を行うので、初期投資額が高く設備の維持補修が難しいだけでなく、かつセパレータや電極を真空チャンバーに入れて真空状態にしたり排気するのに多くの時間がかかるので工程速度が遅いという問題がある。また、1族元素、特にリチウム金属の蒸着中に真空チャンバーに吸着されたりリチウム金属は定期的に除去しなければならないが、反応性が非常に高いため、安全性に問題がある。

30

【0007】

特許文献2にはリチウム金属粉末を活物質と均一に混合して負極を製造する方法が記述されている。しかし、この場合、リチウム金属と活物質との密度差が大きいため、スラリー製造、コーティング、乾燥工程で均一な形態を維持するのが難しく、また、リチウム金属粉末が初期充放電中に溶解されて残る孔隙は長期的に極板の変形をもたらすため、寿命及び電池の信頼性を低下させる問題がある。

【特許文献1】米国特許第5,948,569号

【特許文献2】米国特許公開第20020119373号

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、簡単で経済的な工程を利用して製造され、安全性、容量、及び寿命が優れているリチウム二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】

【0009】

前記目的を達成するために、本発明は、正極活物質を含む正極；負極活物質を含む負極；前記正極及び前記負極の間に位置するセパレータ；及び電解液；を含み、前記正極、前記負極、及び前記セパレータのうちの少なくとも一つは表面に存在するアルカリ金属粉末層が形成されているリチウム二次電池を提供する。

50

【 0 0 1 0 】

即ち、本発明者らは、上記課題解決のため鋭意研究を行った結果、以下の手段により目的を達成するに至った。

【 0 0 1 1 】

(1) 本発明は、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に位置するセパレータと、電解液とを含むリチウム二次電池であって、前記正極、前記負極、及び前記セパレータのうちの少なくとも一つは表面に存在するアルカリ金属粉末層を含むことを特徴とする、リチウム二次電池である。

【 0 0 1 2 】

(2) 本発明は、前記アルカリ金属は Li 、 Na 、及び K からなる群より選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする (1) に記載のリチウム二次電池である。

10

【 0 0 1 3 】

(3) 本発明は、前記アルカリ金属は Li であることを特徴とする (2) に記載のリチウム二次電池である。

【 0 0 1 4 】

(4) 本発明は、前記アルカリ金属粉末層の厚さは $30\ \mu m$ 以下であることを特徴とする (1) に記載のリチウム二次電池である。

【 0 0 1 5 】

(5) 本発明は、前記アルカリ金属粉末層の厚さは $20\ \mu m$ 以下であることを特徴とする (4) に記載のリチウム二次電池である。

20

【 0 0 1 6 】

(6) 本発明は、前記アルカリ金属粉末層の厚さは $10\ \mu m$ 以下であることを特徴とする (5) に記載のリチウム二次電池である。

【 0 0 1 7 】

(7) 本発明は、前記アルカリ金属粉末層の厚さは $5\ \mu m$ 以下であることを特徴とする (6) に記載のリチウム二次電池用電極。

【 0 0 1 8 】

(8) 本発明は、前記正極活物質はリチウム化挿入化合物、無機硫黄 (S_8)、及び硫黄系列化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする (1) に記載のリチウム二次電池である。

30

【 0 0 1 9 】

(9) 本発明は、前記負極活物質は炭素系列物質、 Si 、 Sn 、酸化スズ、スズ合金複合体 (composite tin alloys)、遷移金属酸化物、リチウム金属窒化物、及びリチウム金属酸化物からなる群より選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする (1) に記載のリチウム二次電池である。

【 0 0 2 0 】

(10) 本発明は、前記アルカリ金属粉末層は、アルカリ金属組成物を高分子フィルムまたは活物質層が形成された電流集電体にコーティングする工程及び前記コーティングされた高分子フィルムまたは電流集電体を乾燥する工程により形成されることを特徴とする (1) に記載のリチウム二次電池である。

40

【 0 0 2 1 】

(11) 本発明は、前記アルカリ金属は平均粒子の大きさが 1 乃至 $100\ \mu m$ であることを特徴とする (10) に記載のリチウム二次電池である。

【 0 0 2 2 】

(12) 本発明は、前記アルカリ金属は平均粒子の大きさが 5 乃至 $50\ \mu m$ であることを特徴とする (11) に記載のリチウム二次電池である。

【 0 0 2 3 】

(13) 本発明は、前記アルカリ金属は平均粒子の大きさが 10 乃至 $20\ \mu m$ であることを特徴とする、請求項 12 に記載のリチウム二次電池である。

【 0 0 2 4 】

50

(14) 本発明は、前記コーティング工程はナイフコーティング、ダイレクトロールコーティング、リバースロールコーティング、グラビアロールコーティング、ギャップコーティング、スプレーコーティング、スロットダイコーティング、及びテープコーティング工程からなる群より選択される少なくとも１種であることを特徴とする(10)に記載のリチウム二次電池である。

【0025】

(15) 本発明は、前記コーティングされるアルカリ金属組成物は溶媒100質量部に対して1乃至30質量部のアルカリ金属を前記溶媒に添加して製造されることを特徴とする(10)に記載のリチウム二次電池である。

【0026】

(16) 本発明は、前記コーティングされるアルカリ金属組成物は溶媒100質量部に対して1乃至30質量部のアルカリ金属及び1乃至20質量部のバインダーを前記溶媒に添加して製造されることを特徴とする(10)に記載のリチウム二次電池である。

【0027】

(17) 本発明は、前記乾燥工程の後に圧力を加える工程をさらに実施することを特徴とする、(10)に記載のリチウム二次電池である。

【発明の効果】

【0028】

本発明のリチウム二次電池は、液コーティング工程で形成されたアルカリ金属粉末層を有するので、簡単に経済的な工程で製造され、安全性、容量、及び寿命が優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

本発明は、リチウム二次電池において、電池を充放電する時の活物質の初期非可逆容量による電池の効率性の低下を防止したり、また、 V_2O_5 のようにリチウムを含有しない活物質を使用する場合に、リチウムイオンのソースとして活用されるアルカリ金属粉末層を通常のコーティング工程で正極若しくは負極の電極表面またはセパレータ表面に形成することにより、電池の充放電時の初期非可逆容量が減少して優れたエネルギー密度を示すリチウム二次電池を提供する。

【0030】

本発明のリチウム二次電池は、正極活物質を含む正極、負極活物質を含む負極、前記正極及び前記負極の間に位置するセパレータ、及び電解液を含み、前記正極、前記負極、及び前記セパレータのうちの少なくとも一つの表面にはアルカリ金属粉末層が形成されている。

【0031】

前記アルカリ金属としてはLi、Na、またはKが好ましく、Liが最も好ましい。前記アルカリ金属はまた、溶媒または電解液との反応性を減少させるために、アルカリ金属粉末の製造工程中に二酸化炭素、フッ酸、硫黄、または少量の水を添加したり、またはアルカリ金属を高分子コーティングして使用することもできる。高分子コーティング工程は、高分子を適当な溶媒に添加して高分子溶液を調製した後、前記アルカリ金属をこの高分子液に浸した後で取り出して乾燥させる工程で実施する。この時に使用可能な高分子としては、ポリエチレンオキシド、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ(フッ化ビニリデン=ヘキサフルオロプロピレン)共重合体、ポリウレタン、またはポリアクリレートがある。

【0032】

前記アルカリ金属粉末層の厚さは負極活物質の非可逆特性により消費されるリチウムイオンを十分に補充することができる程度の厚さを有しなければならない。または、リチウムイオンを含有しない正極活物質を使用した電池では、正極活物質の容量に該当するだけのリチウムイオンを提供する程度の厚さを有しなければならない。このような物性を満足させる適当なアルカリ金属粉末層の厚さは30 μ m以下で、20 μ m以下が好ましく、10 μ m以下がより好ましく、5 μ m以下が最も好ましい。前記アルカリ金属粉末層の厚さ

10

20

30

40

50

が30 μm より厚いと、電極とセパレータとの間隔が充放電中に広がって電池の寿命の面で不利であるため好ましくない。

【0033】

本発明の電池において、前記アルカリ金属粉末層は、前記アルカリ金属粉末を溶媒に添加してアルカリ金属組成物を製造し、この組成物を従来の電極表面またはセパレータ表面にコーティングし、乾燥して形成される。前記コーティング工程は、一般的な液コーティング工程は全て使用可能であり、代表的な例として、ナイフコーティング、ダイレクトロールコーティング(direct roll coating)、リバースロールコーティング(reverse roll coating)、グラビアロールコーティング(gravure roll coating)、ギャップコーティング(gap coating)、スプレーコーティング(spray coating)、スロットダイコーティング(slot die coating)またはテープキャストイング(tape casting)工程がある。

10

【0034】

このように、本発明では、アルカリ金属粉末層を蒸着工程ではない液コーティング工程で形成するので、形成されたアルカリ金属粉末層が蒸着によるコーティング層とは違って多くの気孔を含有しているため、電解液の注入時に電極内部に電解液の接近が容易で電解液含浸に有利であるので、電池の容量及び寿命特性をより向上させることができる。

【0035】

前記アルカリ金属粉末の平均粒子の大きさは1乃至100 μm が適切で、5乃至50 μm がより好ましく、10乃至20 μm が最も好ましい。

20

【0036】

前記粉末の平均粒子の大きさが100 μm より大きいと、コーティングされた層の厚さが厚すぎてエネルギー密度の面で不利であり、充放電中にセパレータと電極との間隔が開きすぎて寿命の面で不利であるので好ましくない。また、前記粉末の平均粒子が1 μm より小さいと、アルカリ金属を取扱うのが非常に難しいので好ましくない。

【0037】

前記アルカリ金属組成物において、アルカリ金属の濃度は、電池のアルカリ金属粉末層にアルカリ金属が負極及び正極活物質の非可逆容量を除去するのに十分な量になるように、またはリチウムを含有しない正極活物質を使用する場合には、正極活物質と完全に吸蔵し、反応する程度に十分に存在するように調節するのが好ましい。このような条件を満足させるアルカリ金属の使用量は、使用される活物質の非可逆容量を計算してアルカリ金属の理論容量で割って求めることができ、これによると好ましいアルカリ金属の濃度は、溶媒100質量部に対して1乃至30質量部であり、3乃至20質量部がより好ましい。前記アルカリ金属の量が1質量部未満であると、アルカリ金属を添加する効果がほとんどないので容量向上及び安全性向上の効果が得られない。また、前記アルカリ金属の量が30質量部を超えると、アルカリ金属が非可逆容量を満たして残る剰余量が発生し、この残ったアルカリ金属が電池で不必要な空間を占めて樹枝状結晶などの問題を誘発させるので好ましくない。

30

【0038】

前記溶媒としては、沸点が低くて除去されやすく、アルカリ金属との反応性が低く、乾燥後に残留物を残さない性質を有するものであれば、特別の制限なく使用することができる。その代表的な例として、アセトニトリル、アセトン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリジノンなどがある。

40

【0039】

前記乾燥工程の温度は、アルカリ金属の溶融温度、例えばリチウムの場合には180を超えないようにし、溶媒をより完全に除去するために、乾燥工程を真空雰囲気で行うこともできる。また、乾燥工程まで実施した電極またはセパレータにコーティングされたアルカリ金属粉末層は延性が強くて、相互間の接着性もあるが、これをより緻密で均一に電極またはセパレータとの接着力を向上させるために、乾燥工程を実施した後に圧力を

50

加える工程をさらに実施することもできる。加えられる圧力は 10 g f / cm^2 乃至 500 kg f / cm^2 が好ましい。圧力が 10 g f / cm^2 未満であると、圧着が十分でなく、 100 kg f / cm^2 を超えると、セパレータとリチウム金属層の損傷が発生するので好ましくない。このように圧力を加える工程をさらに実施すれば、粉末層の厚さを減少させて充放電後のセパレータと電極との間隔を減少させることができ、電池の寿命の面で有利なので好ましい。

【0040】

圧力を加える工程以外に、前記アルカリ金属組成物に高分子バインダーをさらに添加してコーティング工程の容易性及び接着性を改善させることもできる。前記高分子バインダーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ(フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン)共重合体、またはスチレンブタジエンラバーを使用することができる。高分子バインダーの使用量は溶媒 100 質量部に対して 1 乃至 20 質量部を使用することができる。高分子バインダーを 1 質量部未満だけ使用すると、粘度低すぎてコーティングが難しく、 20 質量部を超えると、粘度が高すぎるので好ましくない。このように高分子バインダーを使用してアルカリ金属粉末層を電極に形成する場合には、電池の充放電を実施した後、極板表面に残存するバインダーの含量が一般に電極製造用組成物に使用されたバインダーの含量より増加するようになる。その理由は、充放電が進むとアルカリ金属粉末層を形成する成分のうちのアルカリ金属は非可逆容量を補償しながら極板表面からなくなり、バインダー成分だけが残存するためである。従って、極板表面でのバインダーの比率が 30 質量%程度に増加するようになる。この時、極板表面とは、極板の最外表面から約 $1 \mu\text{m}$ 程度の深さまでの部分を意味する。

【0041】

勿論、前記圧力を加える工程を実施して、さらにアルカリ金属組成物に高分子バインダーを使用することもできる。

【0042】

このような工程で形成される本発明のアルカリ金属粉末層は、正極または負極の電極及びセパレータのうちの少なくともいずれか一つの表面に形成されているので、電池全体から見ると、粉末層はセパレータと正極との間またはセパレータと負極との間に存在することがある。アルカリ金属粉末層 100 が電極またはセパレータ 102 の表面に存在する形態を、図2に概略的に示した。アルカリ金属粉末層が正極または負極の電極表面に存在する場合には、電流集電体に形成された正極活物質層または負極活物質層表面に位置する。

【0043】

前記正極活物質としては、電気化学的に可逆的な酸化/還元反応が可能で、リチウムイオン電池に一般に使用されるリチウム化挿入化合物を使用することもでき、リチウム硫黄電池に一般に使用される無機硫黄 (S_8) または硫黄系列化合物を使用することもできる。

【0044】

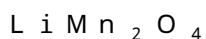
前記リチウム化挿入化合物の例としては、下記の化学式 1 乃至 14 からなる群より選択される少なくとも 1 種のものである。

【0045】

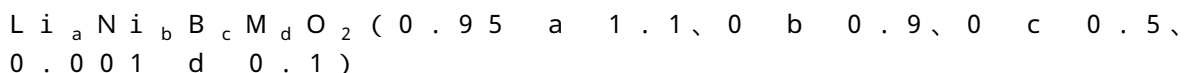
[化学式1]



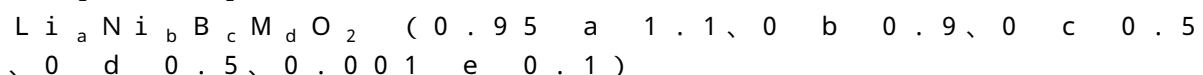
[化学式2]



[化学式3]



[化学式4]



10

20

30

40

50

[化学式 5]

$\text{Li}_a \text{Mn}_2 \text{M}_b \text{O}_4$ (0 . 9 5 a 1 . 1、0 . 0 0 1 b 0 . 1)

[化学式 6]

$\text{Li}_a \text{Mn}_2 \text{M}_b \text{O}_4$ (0 . 9 5 a 1 . 1、0 . 0 0 1 b 0 . 1)

[化学式 7]

DX_2

[化学式 8]

LiDS_2

[化学式 9]

$\text{V}_2 \text{O}_5$

[化学式 10]

$\text{LiV}_2 \text{O}_5$

[化学式 11]

LiEO_2

[化学式 12]

LiNiVO_4

[化学式 13]

$\text{Li}_{(3-x)} \text{F}_2 (\text{PO}_4)_3$ (0 x 3)

[化学式 14]

$\text{Li}_{(3-x)} \text{Fe}_2 (\text{PO}_4)_3$ (0 x 2)

(前記化学式 1 乃至 14 中、A は Co、Ni、及び Mn からなる群より少なくとも 1 種以上選択されるものであり、

B は Co または Mn であり、

D は Ti、Mo、または Mn であり、

E は Cr、V、Fe、Sc、及び Y からなる群より少なくとも 1 種以上選択されるものであり、

F は V、Cr、Mn、Co、Ni、及び Cu からなる群より少なくとも 1 種以上選択されるものであり、

M は Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、及び V からなる群より選択される遷移金属及び / 又はランタニド金属のうちの一つ以上の金属であり、

X は O または S である)

また、前記硫黄系列化合物としては、 $\text{Li}_2 \text{S}_n$ ($n \geq 1$)、有機硫黄化合物、及び炭素硫黄ポリマー ($(\text{C}_2 \text{S}_x)_n$: $x = 2.5$ 乃至 5.0、 $n \geq 2$) からなる群より選択される少なくとも 1 種以上のものを使用することができる。

【 0046 】

前記負極は、負極活物質として、炭素系列物質、Si、Sn、酸化スズ、スズ合金複合体 (composite tin alloys)、遷移金属酸化物、リチウム金属ナイトライド、またはリチウム金属酸化物を使用することができ、この中でも炭素系列物質を使用するのが好ましい。特に、グラファイトまたはカーボンブラックを使用するのがより好ましい。

【 0047 】

また、前記セパレータとしては、ポリエチレンセパレータ、ポリプロピレンセパレータ、ポリエチレン / ポリプロピレン 2 層セパレータ、ポリエチレン / ポリプロピレン / ポリエチレン 3 層セパレータ、またはポリプロピレン / ポリエチレン / ポリプロピレン 3 層セパレータを使用することができる。

【 0048 】

本発明のリチウム二次電池において、電解液は、非水性有機溶媒及びリチウム塩を含む。

【 0049 】

前記リチウム塩は、有機溶媒に溶解されて電池内でリチウムイオンの供給源として作用

10

20

30

40

50

して基本的なリチウム二次電池の作動を可能にし、正極と負極との間のリチウムイオンの移動を促進する役割を果たす物質である。このようなリチウム塩の代表的な例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiClO_4 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ （ここで、 x 及び y は自然数である）、 LiCl 、及び LiI からなる群より選択される一つまたは二つ以上を支持（supporting）電解塩として含む。リチウム塩の濃度は0.1乃至2.0 Mの範囲内であるのが好ましい。リチウム塩の濃度が0.1 M未満であると、電解質の電導度が低くなって電解質の性能が落ち、2.0 Mを超えると、電解質の粘度が増加してリチウムイオンの移動性が減少する問題がある。

10

【0050】

前記非水性有機溶媒は、電池の電気化学的反応に関与するイオンが移動することができる媒質役割を果たす。前記非水性有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、フルオロベンゼン、1,2-ジフルオロベンゼン、1,3-ジフルオロベンゼン、1,4-ジフルオロベンゼン、1,2,3-トリフルオロベンゼン、1,2,4-トリフルオロベンゼン、クロロベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン、1,3-ジクロロベンゼン、1,4-ジクロロベンゼン、1,2,3-トリクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、ヨードベンゼン（iodobenzene）、1,2-ジヨードベンゼン、1,3-ジヨードベンゼン、1,4-ジヨードベンゼン、1,2,3-トリヨードベンゼン、1,2,4-トリヨードベンゼン、フルオロトルエン、1,2-ジフルオロトルエン、1,3-ジフルオロトルエン、1,4-ジフルオロトルエン、1,2,3-トリフルオロトルエン、1,2,4-トリフルオロトルエン、クロロトルエン、1,2-ジクロロトルエン、1,3-ジクロロトルエン、1,4-ジクロロトルエン、1,2,3-トリクロロトルエン、1,2,4-トリクロロトルエン、ヨードトルエン、1,2-ジヨードトルエン、1,3-ジヨードトルエン、1,4-ジヨードトルエン、1,2,3-トリヨードトルエン、1,2,4-トリヨードトルエン、 R-CN （ここで、 R は炭素数2-50個の直鎖状、分枝鎖状、または環状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むことができる）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセテート、キシレン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、サイクロヘキサノン、エタノール、イソプロピルアルコール、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、プロピレンカーボネート、メチルプロピオン酸塩、エチルプロピオン酸塩、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、ジメトキシエタン、1,3-ジオキソラン、ジグライム、テトラグライム、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、バレロラクトン、デカノライド、メバロラクトンの一つあるいは二つ以上を混合して使用することができる。前記有機溶媒を一つ以上混合して使用する場合の混合比率は、目的とする電池の性能によって適切に調節することができ、これは当業者には周知である。

20

30

【0051】

前記の構成を有する本発明のリチウム二次電池の一例を図1に示した。図1は、負極2、正極3、前記負極2及び正極3の間に配置されたセパレータ4、前記負極2、前記正極3、及び前記セパレータ4に含浸された電解液、電池容器5、電池容器5を封入する封入部材6を主な部分として構成されている円筒形リチウムイオン電池1を示したものである。もちろん、本発明のリチウム二次電池がこの形状に限定されるのではなく、本発明の正極活物質を含み、電池として作動する角形、パウチなどのいかなる形状も可能である。

40

【0052】

以下、本発明の好ましい実施例及び比較例を記載する。しかし、下記の実施例は本発明の好ましい一実施例にすぎず、本発明が下記の実施例に限られるわけではない。

【0053】

（実施例1）

LiCoO_2 正極活物質 94 質量%、スーパーP（M.M.M.社製）導電剤 3 質量%

50

、及びフッ化ビニリデン樹脂バインダー 3 質量%を N - メチルピロリドン溶媒中で混合して正極活物質スラリーを製造した。この時、前記 LiCoO_2 正極活物質は初期充電時に 0 . 1 C、4 . 3 V まで充電した時に 1 6 0 m A h / g の充電容量及び 3 . 0 V までの放電時に 1 5 7 m A h / g の放電容量を示す活物質である。

【 0 0 5 4 】

前記正極活物質スラリーを A l ホイル電流集電体にコーティングし、乾燥して前記電流集電体に正極活物質層を形成した。この正極活物質層にリチウム金属組成物をコーティングし、1 1 0 ° で乾燥して、7 μm の厚さのリチウム金属粉末層を有する正極を製造した。前記リチウム金属組成物は、平均粒子が約 5 μm であるリチウム金属をテトラヒドロフラン溶媒 1 0 0 質量部に対して 1 0 質量部になるように前記溶媒に添加して製造した。この時、前記リチウム金属量は、使用される負極活物質の非可逆容量を計算してリチウム理論容量で割って求める。

10

【 0 0 5 5 】

初期容量が 3 7 0 m A h / g であり、可逆容量が 3 5 0 m A h / g である黒鉛負極活物質 9 0 質量%及びポリフッ化ビニリデン樹脂バインダー 1 0 質量%を N - メチルピロリドンの中で混合して負極活物質スラリーを製造した。この負極活物質スラリーを C u ホイル電流集電体にコーティングし、乾燥して負極を製造した。

【 0 0 5 6 】

前記正極及び負極を利用し、前記正極及び負極の間にポリエチレン高分子セパレータを嵌合して、可逆容量を基準にする時に正極容量対比に必要な負極活物質の量を示す N / P 比率が 1 : 1 . 2 になるようにしてリチウム二次電池を製造した。この時、電解液としては、1 M の LiPF_6 が溶解されたエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、及びフルオロベンゼンの混合溶媒 (3 : 5 : 1 : 1 体積比) を使用した。

20

【 0 0 5 7 】

(実施例 2)

正極としては実施例 1 で製造された正極活物質組成物を A l ホイル電流集電体にコーティングして製造したものを使用し、負極活物質スラリーを C u ホイルにコーティングして負極活物質層を形成した後、リチウム金属組成物をコーティングし、1 1 0 ° で乾燥して製造された負極を使用したことを除いては、前記実施例 1 と同一に実施した。

30

【 0 0 5 8 】

(実施例 3)

正極としては実施例 1 で製造された正極活物質組成物を A l ホイル電流集電体にコーティングして製造したものを使用し、リチウム金属組成物を前記ポリエチレン高分子表面にコーティングし、6 0 ° で乾燥してリチウム金属粉末層が形成されたセパレータを使用したことを除いては、前記実施例 1 と同一に実施した。この時、前記リチウム金属粉末層が正極表面に接するように位置させた。

【 0 0 5 9 】

(実施例 4)

正極としては実施例 1 で製造された正極活物質組成物を A l ホイル電流集電体にコーティングして製造したものを使用し、リチウム金属組成物を前記ポリエチレン高分子表面にコーティングし、6 0 ° で乾燥してリチウム金属粉末層が形成されたセパレータを使用したことを除いては、前記実施例 1 と同一に実施した。この時、前記リチウム金属粉末層が負極表面に接するように位置させた。

40

【 0 0 6 0 】

(比較例 1)

正極として実施例 1 で製造された正極活物質組成物を A l ホイル電流集電体にコーティングして製造したものを使用したことを除いては、前記実施例 1 と同一に実施した。

【 0 0 6 1 】

前記実施例 1 乃至 4 及び比較例 1 の方法によってリチウム二次電池を各々 5 個ずつ製造

50

して、この電池に対して過充電貫通実験を実施した。その結果を下記の表 1 に示した。

【 0 0 6 2 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
正極活物質 (g)	4. 4 5 9	4. 4 5 8	4. 4 5 8	4. 4 5 7	4. 8 2 7
負極活物質 (g)	2. 2 0 0	2. 2 0 0	2. 2 0 0	2. 2 0 0	2. 2 0 0
第 1 充電 (mAh/g)	8 1 4	7 1 3	8 1 2	7 1 4	8 1 4
第 1 放電 (mAh/g)	7 0 0.	7 0 1	6 9 9	7 0 0	7 0 0
第 2 充電 (mAh/g)	7 0 1	7 0 0	6 9 9	7 0 0	7 0 0
第 2 放電 (mAh/g)	7 0 0	7 0 0	7 0 0	7 0 0	7 0 0
過充電貫通実験	5 L 0	5 L 0	5 L 0	5 L 0	5 L 3

* L 0 : 変化無し、L 1 : 漏液、L 2 : 発煙、L 3 : 発熱 2 0 0 ℃以下、L 4 : 発熱 2 0 0 ℃以上、L 5 : 爆発 尚、表中において 5 L 0 は 5 個の電池全てが過充電貫通実験で変化がないことを意味する。

【 0 0 6 3 】

前記表 1 に示した結果から、実施例 1 乃至 4 の電池は比較例 1 に比べて少量の正極活物質を使用してもほとんど同等水準の電池充放電容量を示すことが分かる。このような結果は、実施例 1 乃至 4 の電池はリチウム金属粉末層を含んでいるため負極の非可逆容量を減少させることができ、容量向上の効果を得ることができるものであると考えられる。

【 0 0 6 4 】

また、前記表 1 で、5 L 0 は 5 個の電池全てが過充電貫通実験で変化がないということの意味するので、実施例 1 乃至 4 の電池は全て過充電貫通実験を通過した安全な電池であることが分かる。これに対して、比較例 1 の電池は 5 個の電池全てが 2 0 0 以下の発熱をしたので、実施例に比べて安全性が落ちることが分かる。このように実施例 1 乃至 4 の電池が比較例 1 に比べて安全性が非常に優れているのは、実施例 1 乃至 4 の場合、リチウム金属粉末層を含むので非可逆容量が減少し、同等水準の容量を示すための正極活物質の量が比較例 1 に比べて少ないためであると考えられる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 5 】

【図 1】本発明のリチウム二次電池の概略的な構造を示した図である。

【図 2】リチウム金属粉末が電極またはセパレータにコーティングされた形態を示した図

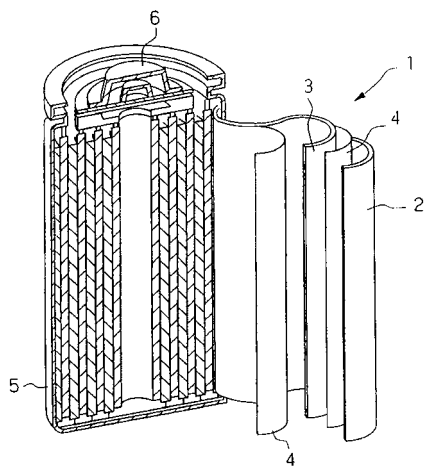
である。

【符号の説明】

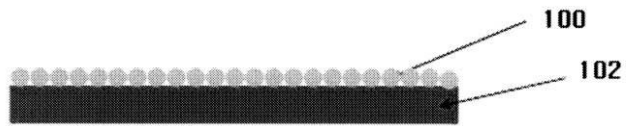
【 0 0 6 6 】

- 1 円筒形リチウムイオン電池
- 2 負極
- 3 正極
- 4 セパレータ
- 5 電池容器
- 6 封入部材

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 李 相 睦
大韓民国京畿道龍仁市器興邑甫羅里 現代モーニングサイド2次アパート103棟401号
- (72)発明者 柳 永 均
大韓民国京畿道水原市八達区靈通洞 ビョクジョクゴル韓新アパート813棟1403号
- (72)発明者 黄 勝 しょく
大韓民国京畿道水原市靈通区 しん 洞575番地
- (72)発明者 李 濟 玩
大韓民国京畿道水原市靈通区 しん 洞575番地
- (72)発明者 新田 芳明
大韓民国京畿道水原市靈通区 しん 洞575番地
- (72)発明者 金 俊 燮
大韓民国京畿道水原市靈通区 しん 洞575番地
- (72)発明者 金 性 洙
大韓民国京畿道水原市靈通区 しん 洞575番地
- (72)発明者 尹 在 久
大韓民国京畿道水原市靈通区 しん 洞575番地

審査官 新居田 知生

(56)参考文献 特開平11-120993(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/02