

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5687496号  
(P5687496)

(45) 発行日 平成27年3月18日(2015.3.18)

(24) 登録日 平成27年1月30日(2015.1.30)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/139
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2010-548607 (P2010-548607)	(73) 特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポーク・ヨ イーデロ・128
(86) (22) 出願日	平成21年2月24日 (2009.2.24)	(74) 代理人	230104019 弁護士 大野 聖二
(65) 公表番号	特表2011-513912 (P2011-513912A)	(74) 代理人	100167933 弁理士 松野 知絵
(43) 公表日	平成23年4月28日 (2011.4.28)	(74) 代理人	100173185 弁理士 森田 裕
(86) 國際出願番号	PCT/KR2009/000867	(72) 発明者	ペ、エン・ジュン 大韓民国テジョン、ソグ、ドゥンサン- ドン、936、テサン、シグマ、ビル、1 004
(87) 國際公開番号	W02009/107964		
(87) 國際公開日	平成21年9月3日 (2009.9.3)		
審査請求日	平成22年10月25日 (2010.10.25)		
審判番号	不服2013-19907 (P2013-19907/J1)		
審判請求日	平成25年10月11日 (2013.10.11)		
(31) 優先権主張番号	10-2008-0016734		
(32) 優先日	平成20年2月25日 (2008.2.25)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 LiF系化合物でコーティングされた負極及びその製造方法、並びにその負極を含むリチウムイオン二次電池

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

リチウムイオン二次電池用負極の製造方法であつて、

前記リチウムイオン二次電池用負極が、

負極と、

前記負極の表面にLiF系粒子で形成されたコーティング層とを備えてなり、

前記LiF系コーティング層の厚さが0.05μm～1μmであり、

(S1) カーボネット系有機溶媒にLiPF<sub>6</sub>を溶解させた電解液に負極を浸漬させて3電極セルまたは2電極セルを形成する段階と、

(S2) 前記セルに電圧を印加して前記負極の表面にLiF系粒子で形成されたコーティング層を形成する段階とを含んでなり、 10

それぞれの段階が、50重量ppm～1000重量ppmの水分を含んでなる水分環境下で行われてなり、

前記(S2)段階で、LiF系粒子からなるコーティング層を0.05μm～1μmの厚さで形成してなる、リチウムイオン二次電池用負極の製造方法。

## 【請求項 2】

前記カーボネット系有機溶媒が、エチレンカーボネット、プロピレンカーボネット、ジメチルカーボネット、ジエチルカーボネット、メチルプロピルカーボネット、エチルプロピルカーボネット、エチルメチルカーボネット、ブチレンカーボネット及びフッ素化ビニルカーボネットからなる群より選択されてなる一種又はこれらの二種以上の混合物である

、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用負極の製造方法。

【請求項 3】

前記 (S 2) 段階において、3 電極セルまたは 2 電極セルに印加される電圧が 0 . 1 V ~ 3 V (v s . L i / L i + ) である、請求項 1 又は 2 に記載のリチウムイオン二次電池用負極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、リチウムイオン二次電池用負極及びその製造方法に関し、より詳しくは、長期的にセル寿命が向上するように別途のコーティング層を備えたリチウムイオン二次電池用負極及びその製造方法に関する。 10

【背景技術】

【0 0 0 2】

近年、情報通信産業の発展に伴って電子機器が小型化、軽量化、薄型化及び携帯化するにつれて、このような電子機器の電源として使用される電池の高エネルギー密度化に対する要求が高まりつつある。リチウムイオン二次電池は、このような要求に最も応えられる電池であって、これに対する研究が活発に行われている。

【0 0 0 3】

リチウムイオン二次電池は、正極、負極、正極と負極との間にリチウムイオンの移動経路を提供する電解質及びセパレーターで構成される電池であって、リチウムイオンが前記正極及び負極で挿入 / 脱離されるときの酸化、還元反応によって電気エネルギーを生成する。このようなリチウムイオン二次電池の最初の形態はエネルギー密度の高いリチウム金属を負極とし、液体溶媒を電解質とするものであったが、このようなリチウムイオン二次電池はデンドライト (d e n d r i t e) のため寿命が短縮する短所があった。このような短所を改善するためにリチウム金属の代りにリチウムイオンを多量吸収可能な炭素材を負極とし、有機液体または固体高分子を電解質としたリチウムイオン二次電池が開発された。 20

【0 0 0 4】

しかし、炭素材を負極としたリチウムイオン二次電池も電池の充放電が繰り返されると、電解質として使用される L i P F 6 の副反応によって生成される L i F が負極の表面に不規則に形成されて電池の性能を低下させ、結果的に電池の寿命を短縮させるという問題点がある。 30

【0 0 0 5】

特許文献 1 及び特許文献 2 は負極の表面に金属または金属酸化物をコーティングする技術を開示し、特許文献 3 は負極の表面に多孔性金属薄膜を形成する技術を開示しているが、負極の表面に L i F が不規則に形成される問題は解決されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0 0 0 6】

【特許文献 1】韓国特許登録第 0 4 3 3 8 2 2 号公報

40

【特許文献 2】特開 2 0 0 0 - 0 1 2 0 2 6 号公報

【特許文献 3】韓国特許登録第 0 3 2 4 6 2 3 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 7】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、リチウムイオン二次電池の負極の表面に L i F が比較的均一に形成されるリチウムイオン二次電池用負極及びその製造方法、並びにそれを含むリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 8】

50

上記の課題を達成するため、本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、負極、及び前記負極の表面に LiF 系粒子で形成されたコーティング層を備えることを特徴とする。LiF 系粒子で予めコーティングされた負極を備える本発明のリチウムイオン二次電池は、初期性能は多少低下しても、LiPF<sub>6</sub> の副反応によって生成される LiF が負極の表面に均一に形成されるように誘導し、寿命を延ばすことができる。

#### 【0009】

本発明のリチウムイオン二次電池用負極において、LiF 系コーティング層の厚さは 0.05 ~ 1 μm であることが望ましい。

#### 【0010】

上記のリチウムイオン二次電池用負極の製造方法は、(S1) カーボネット系有機溶媒に LiPF<sub>6</sub> を溶解させた電解液に負極を浸漬させて 3 電極セルまたは 2 電極セルを形成する段階、及び (S2) 前記セルに電圧または電流を印加して前記負極の表面に LiF 系粒子からなるコーティング層を形成する段階を含み、それぞれの段階は 水分環境 (a moisture circumstance : 水分 (湿気、湿潤) の状況 (環境)) 下で行われることを特徴とする。

10

#### 【発明の効果】

#### 【0011】

本発明の LiF 系コーティング層を備えたリチウムイオン二次電池負極は、初期容量は多少低下し得るものとの、初期段階で負極の表面に LiF 層が比較的均一に形成されるようにして、電池の高温劣化現象を抑制することができる。

20

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0012】

【図1】本発明の実施例1によって製造された負極の表面を示すSEM写真(6,000倍)である。

【図2】本発明の実施例1によって製造された負極の表面を示すSEM写真(10,000倍)である。

【図3】比較例1によって製造された負極の表面を示すSEM写真(6,000倍)である。

【図4】本発明の実施例1によって製造された負極をXPS分析した結果を示したグラフである。

30

【図5】比較例1によって製造された負極をXPS分析した結果を示したグラフである。

【図6】実施例2及び比較例2によって製造されたコインセルのC-レート特性を分析した結果を示したグラフである。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0013】

以下、本発明の LiF 層がコーティングされたリチウムイオン二次電池用負極を詳しく説明する。本明細書及び請求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なければならない、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応ずる意味及び概念で解釈されねばならない。

40

#### 【0014】

本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、負極、及び前記負極の表面に LiF 系粒子で形成されたコーティング層を備えることを特徴とする。リチウムイオン二次電池は充放電が繰り返されれば、電解液の中で LiPF<sub>6</sub> の副反応によって負極の表面に LiF が形成され、電池の性能を低下させる。さらに、上記のような副反応によって形成される LiF は不均一であるため、電池性能の低下速度を増加させる。本発明のように負極の表面に予め LiF 系コーティング層を備えれば、電池の初期性能は多少低下しても、電池の充放電過程で LiPF<sub>6</sub> の副反応によって形成される LiF が比較的均一に形成されるように誘導し、電池性能の低下速度を低減させることができる。電池性能の低下速度が低減すれば、電池性能が長期間比較的均一に維持され、電池の寿命を延ばせるようになる。

50

## 【0015】

前記LiF系コーティング層の厚さは0.05~1μmであることが望ましい。前記コーティング層は、その厚さが0.05μm以上であるとき均一なコーティング層が得られ、上記のような厚さの範囲内で最も好適なセルの初期抵抗を得ることができる。

## 【0016】

本発明のリチウムイオン二次電池用負極において、負極はリチウムイオン二次電池に一般に使用されるものであれば、特に制限されない。例えば、負極活物質、結合剤、導電剤及び溶媒を含む負極活物質組成物を用いて集電体上に負極活物質層を形成して製造し得る。

## 【0017】

このとき、負極集電体としては、銅、金、ニッケルまたは銅合金、若しくはこれらの組合せによって製造されるホイルなどが代表的である。また、負極活物質層は、負極活物質組成物を集電体上に直接コーティングする方法、または負極活物質組成物を別の支持体の上部にコーティングして乾燥した後、支持体から剥離して得られたフィルムを集電体上にラミネーションする方法で形成され得る。ここで、支持体は活物質層を支持できるものであれば何れも使用可能であり、具体的な例としてはマイラーフィルム、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムなどが挙げられる。10

## 【0018】

前記負極活物質、結合剤、導電剤及び溶媒は、リチウム二次電池の製造に通常使用されるものであれば何れも使用し得る。具体的に、負極活物質としてはリチウム金属またはリチウム合金、炭素材などのようなりチウム吸着物質が代表的である。そのうち炭素材としては、低結晶性炭素及び高結晶性炭素などを全て使用し得る。低結晶性炭素としては軟質炭素及び硬質炭素が代表的であり、高結晶性炭素としては天然黒鉛、キッシュ黒鉛、熱分解炭素、メソフェーズピッチ系炭素纖維(mesophase pitch based carbon fiber)、メソカーボンマイクロビーズ(meso-carbon microbeads)、メソフェーズピッチ(Mesophase pitches)、及び石油または石炭系コークスなどの高温焼結炭素が代表的である。20

## 【0019】

前記結合剤としては、フッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン共重合体(PVDF-co-HFP)、ポリフッ化ビニリデン(polyvinylidene fluoride)、ポリアクリロニトリル(polyacrylonitrile)、ポリメチルメタクリレート(poly methyl methacrylate)及びその混合物を使用し得る。前記導電剤としてはカーボンブラックまたはアセチレンブラックが代表的であり、前記溶媒としてはアセトン、N-メチルピロリドンが代表的である。30

## 【0020】

以下、本発明のLiF系粒子層がコーティングされたリチウムイオン二次電池用負極の製造方法を詳しく説明する。

## 【0021】

まず、前述した負極を電解液であるLiPF<sub>6</sub>が溶解されたカーボネット系有機溶媒に浸漬させ、3電極セルまたは2電極セルを形成する(S1)。

## 【0022】

ここで、カーボネット系有機溶媒はリチウムイオン二次電池に使用されるものであれば特に制限されず、代表的にはエチレンカーボネット、プロピレンカーボネット、ジメチルカーボネット、ジエチルカーボネット、メチルプロピルカーボネット、エチルプロピルカーボネット、エチルメチルカーボネット、ブチレンカーボネット及びフッ素化ビニルカーボネットのうち少なくとも1種(又はこれらの二種以上の混合物)を使用し得る。40

## 【0023】

特に、前記カーボネット系有機溶媒のうち環状カーボネットであるエチレンカーボネット及びプロピレンカーボネット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よく解離させるため、望ましく使用し得る。また、このような環状カーボネットにジメチルカーボネット及びジエチルカーボネットのような低粘度、低誘電率の線状力50

一ボネットを適當な比率で混合して使用すれば、高い電気伝導率を有する電解液を製造でき、より望ましい。

【0024】

次いで、前記セルに電圧または電流を印加して前記負極の表面にLiF系粒子からなるコーティング層を形成する(S2)。

【0025】

前記3電極セルまたは2電極セルに電圧または電流を印加すれば、前記負極の表面にLiF系粒子からなるコーティング層が形成される。このとき、電圧または電流を印加する条件によってLiF系コーティング層の厚さ及び密度を調節し得る。電解液の分解反応を非常に効率的に誘導するため、3電極セルまたは2電極セルに印加される電圧は、望ましくは0.1~3V(vs.Li/Li<sup>+</sup>)であり、より望ましくは0.5~2.5Vである。前述したように、セルの初期抵抗により有利な望ましいLiF系コーティング層の厚さは0.05~1μmである。

10

【0026】

通常有機溶媒を使用する電解液において、有機といつても微量の水分が含まれることは避けられない。本発明においては、電解液に本来含まれている水分の外に、さらに水分環境下で負極を製造することが負極表面のコーティング層の形成により効果的である。コーティング層が最もよく形成され得る水分環境は、水分の濃度が50~2,000重量ppmであるが、これに限定されることはない。

20

【0027】

本発明は、前述した本発明によるLiF系コーティング層を備えた負極を含むリチウムイオン二次電池を提供する。

【0028】

本発明のリチウムイオン二次電池は、当業界に周知の方法によって製造でき、一例を挙げれば、負極と正極との間にセパレーターを介在させて組み立てた後、電解液を注入することで製造することができる。

【0029】

本発明において、正極は特に制限されず、当業界に周知の方法によって正極活物質が正極集電体に結着された形態に製造することができる。

30

【0030】

前記正極活物質の非制限的な例としては、従来リチウムイオン二次電池の正極に使用される通常の正極活物質を使用し得、特にリチウムマンガン酸化物、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウム鉄酸化物、またはこれらを組み合わせたリチウム複合酸化物などが望ましい。

【0031】

正極電流集全体の非制限的な例としては、アルミニウム、ニッケル、またはこれらの組合せで製造されるホイルなどが挙げられる。

【0032】

本発明で使用可能な電解液はA<sup>+</sup>B<sup>-</sup>のような構造の塩であって、A<sup>+</sup>はLi<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>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<sup>-</sup>はPF<sub>6</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、N(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>、C(CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>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である。このような塩は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され得る。しかし、本発明で使用し得る電解液が、これらに限定されることはない。

40

【0033】

50

セパレーターは、両電極の内部短絡を遮断し、電解液に含浸できる多孔性物質であれば特に制限されない。その非制限的な例としては、ポリプロピレン系、ポリエチレン系、ポリオレフィン系多孔性分離膜または前記多孔性分離膜に無機物材料が添加された複合多孔性分離膜などが挙げられる。

#### 【0034】

本発明のリチウムイオン二次電池の外形は特に制限されないが、缶を使用した円筒型、角型、パウチ型、またはコイン型などであり得る。

#### 【実施例】

#### 【0035】

以下、本発明を具体的な実施例を挙げて説明する。しかし、本発明による実施例は多くの他の形態に変形されることができ、本発明の範囲が後述する実施例に限定されると解釈されてはならない。本発明の実施例は当業界で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ものである。 10

#### 【0036】

#### 実施例1

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとが1:2の体積比で混合された有機溶媒の混合液に1M濃度になるようにLiPF<sub>6</sub>を添加し、作用電極として炭素材負極、基準電極及び対電極としてそれぞれリチウム金属を使用して3電極ビーカーセルを構成した。それにサイクリック・ボルタノメトリー(cyclic voltammetry)方法で0.1V(vs.Li/Li<sup>+</sup>)まで電圧を印加し(スキャンレート:0.5mV/s)、負極にコーティング層を形成した。本実施例は、空気中への直接的な露出を防止するためにドライボックス(水分(H<sub>2</sub>O)約50重量ppm)内で行われた。図1及び図2に実施例1によって製造された負極表面のSEM写真を示したが、その表面に大きさ0.3~0.5μm程度の粒子が観察される。 20

#### 【0037】

また、XPS分析をした結果のグラフを図4に示した。図4に示されたように、表面に過量のLi、F成分が存在することが分かり、このことから図1及び図2に示された表面の粒子がLi<sub>x</sub>F<sub>y</sub>系列の化合物であることが予測できる。

#### 【0038】

実施例2 30  
エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとが1:2の体積比で混合された有機溶媒の混合液に1M濃度になるようにLiPF<sub>6</sub>を添加し、前記電解液に1000重量ppmの水分(H<sub>2</sub>O)を添加した。負極材として黒鉛、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Li(Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub>=7:3の正極材、多孔性分離膜を使用してコインセルを製造した。

#### 【0039】

#### 比較例1

ビーカーセルを構成した後、電圧を印加しないことを除き、実施例1と同様の方法で負極を製造した。図3に比較例1によって製造された負極のSEM写真を示し、XPS分析結果グラフを図5に示した。 40

#### 【0040】

#### 比較例2

電解液に水分を注液しないことを除き、実施例2と同様の方法でコインセルを製造した。

#### 【0041】

#### 高温保存セルのC-レート特性実験

実施例2及び比較例2で製造されたコインセルを用いてLi<sub>x</sub>F<sub>y</sub>負極表面層がセル性能に及ぼす影響を評価した。

#### 【0042】

高温保存に対するセル性能を比べるために、それぞれのコインセルを50℃で1週間保存した後、容量劣化程度及びC-レート特性をそれぞれ比べた。容量劣化は、実施例2で18% 50

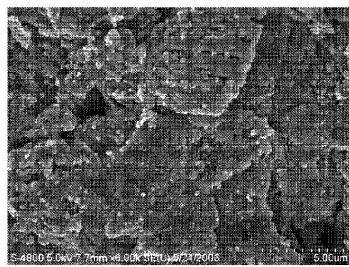
%、比較例2で14%であって、これは水分の添加によって容量劣化が増加することを示す。

### 【0043】

一方、50℃で保存した後のC-レート特性をグラフで図6に示した。図6から、実施例2のコインセルでC-レート特性が大幅に向上了ることが分かる。すなわち、実施例2のコインセルにおいて、負極被膜の高温安全性が向上して被膜抵抗の増加を抑制したことが分かる。

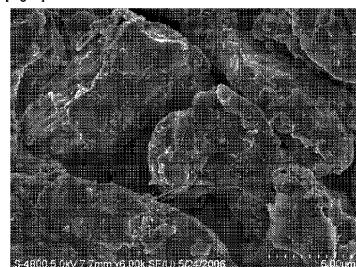
【図1】

[Fig. 1]



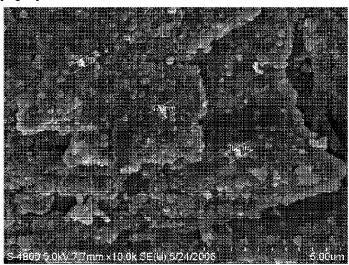
【図3】

[Fig. 3]

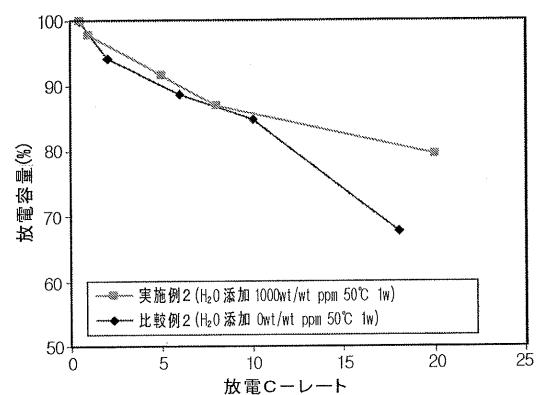


【図2】

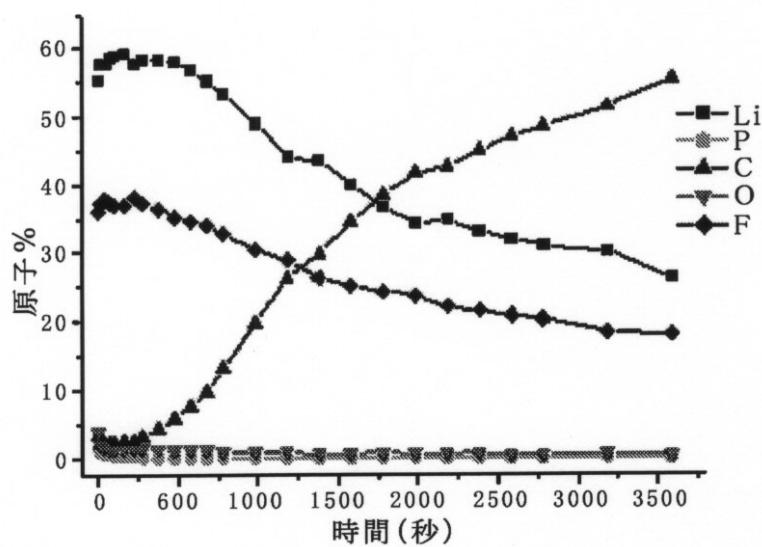
[Fig. 2]



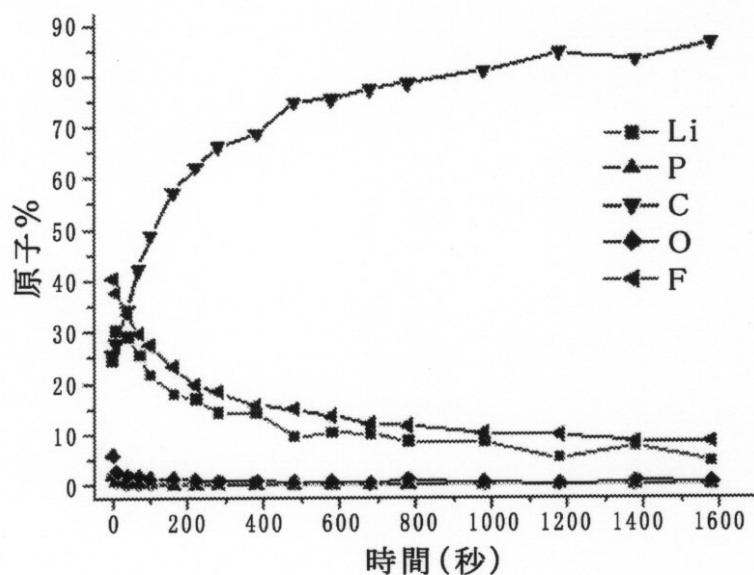
【図6】



【図4】



【図5】



---

フロントページの続き

(72)発明者 リー、ハン ホ  
大韓民国テジョン、ユソン グ、ドリヨン ドン、431-6、ヒュンダイ、アパート、103-  
204

(72)発明者 ミン、ジン ヒュク  
大韓民国テジョン、ユソン グ、グワンピョン ドン、テドク、テクノ、パリー、6、ダンジ、6  
04-503

(72)発明者 リー、ウン ジュ  
大韓民国テジョン、ソ グ、ガルマ ドン、306-12、302

(72)発明者 ジョン、ジョン ソク  
大韓民国テジョン、ユソン グ、ジョンミン ドン、チョング、ナレ、アパート、106-406

合議体

審判長 鈴木 正紀

審判官 池渕 立

審判官 小川 進

(56)参考文献 特開2006-179305(JP,A)

特開平10-189009(JP,A)

特開2006-331749(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M4/13,139

H01M4/36

H01M10/052

H01M10/0568,0569