

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7515587号
(P7515587)

(45)発行日 令和6年7月12日(2024.7.12)

(24)登録日 令和6年7月4日(2024.7.4)

(51)国際特許分類 F I
H 0 1 M 4/139(2010.01) H 0 1 M 4/139
H 0 1 M 4/13 (2010.01) H 0 1 M 4/13

請求項の数 16 (全22頁)

(21)出願番号	特願2022-532651(P2022-532651)	(73)特許権者	521065355 エルジー エナジー ソリューション リ ミテッド 大韓民国 ソウル ヨンドゥンポ - グ ヨ イ - デロ 1 0 8 タワー 1
(86)(22)出願日	令和3年9月3日(2021.9.3)	(74)代理人	100188558 弁理士 飯田 雅人
(65)公表番号	特表2023-504159(P2023-504159 A)	(74)代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(43)公表日	令和5年2月1日(2023.2.1)	(72)発明者	ソ・ヨン・ジョン 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ ン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8
(86)国際出願番号	PCT/KR2021/011949	(72)発明者	イエ・リ・キム 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ ン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8
(87)国際公開番号	WO2022/075602		
(87)国際公開日	令和4年4月14日(2022.4.14)		
審査請求日	令和4年5月31日(2022.5.31)		
(31)優先権主張番号	10-2020-0128084		
(32)優先日	令和2年10月5日(2020.10.5)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		
前置審査			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 負極の前リチウム化装置及び負極の前リチウム化方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

含浸区間、前リチウム化区間及びエージング区間に順次に区画され、内部に負極構造体が走行する前リチウム化溶液が収容された前リチウム化反応槽と、

前記前リチウム化溶液の外部に配置され、走行前の負極構造体が巻取される負極ロールと、

前記前リチウム化区間の前リチウム化溶液内に配置され、かつ前リチウム化溶液内で走行する負極構造体と対面するように、前記負極構造体から所定の間隔を離隔して配置されるリチウム金属対極と、

前記負極構造体及びリチウム金属対極に連結される充放電部とを含み、

前記リチウム金属対極と負極構造体との間の離隔距離は7～15mmである、負極の前リチウム化装置であって、

前記負極において、

前記負極構造体の表面にSEI被膜が形成され、

前記SEI被膜内の $ROCO_2Li$ に対する Li_2CO_3 の含有量比が1.5～5である、負極の前リチウム化装置。

(前記Rは、炭素数1～4のアルキル基および炭素数1～4のアルキレングリコールを含む群から選択される1つ以上である。)

【請求項 2】

前記リチウム金属対極と負極構造体との間の離隔距離は9～13mmである、請求項 1

に記載の負極の前リチウム化装置。

【請求項 3】

前記リチウム金属対極は、負極構造体と平行に配置されている、請求項 1 または 2 に記載の負極の前リチウム化装置。

【請求項 4】

前記リチウム金属対極は、ステンレススチール基板にリチウム金属がラミネーションされたものである、請求項 1 から 3 の何れか一項に記載の負極の前リチウム化装置。

【請求項 5】

前記負極構造体は、負極集電体の少なくとも一面に負極活物質層が形成され、かつ負極活物質層の幅方向の少なくとも一側に無地部が形成されたものである、請求項 1 から 4 の何れか一項に記載の負極の前リチウム化装置。

10

【請求項 6】

前記リチウム金属対極は、負極活物質層のみに対面する状態で配置される、請求項 5 に記載の負極の前リチウム化装置。

【請求項 7】

有機溶媒を含む洗浄槽をさらに含む、請求項 1 から 6 の何れか一項に記載の負極の前リチウム化装置。

【請求項 8】

前記洗浄槽を通過した負極構造体を乾燥する乾燥部および前記乾燥部に移送された負極構造体を巻取および巻出し得る回収ロールをさらに含む、請求項 7 に記載の負極の前リチウム化装置。

20

【請求項 9】

負極の前リチウム化装置および負極構造体を準備するステップと、
前記負極構造体を、前リチウム化反応槽内の含浸区間を走行させながら、前リチウム化溶液で含浸させるステップと、

含浸された負極構造体を、前リチウム化区間の前リチウム化溶液の内部を走行させながら前リチウム化するステップと、

前リチウム化された負極構造体をエージング区間でエージングするステップとを含み、
前記前リチウム化は、負極構造体と離隔するように配置されたりチウム金属対極を前リチウム化区間に配置し、前記負極構造体を電気化学充電して行われ、

30

前記負極の前リチウム化装置は、
含浸区間、前リチウム化区間及びエージング区間に順次に区画され、内部に負極構造体が走行する前リチウム化溶液が収容された前リチウム化反応槽と、

前記前リチウム化溶液の外部に配置され、走行前の負極構造体が巻取される負極ロールと、

前記前リチウム化区間の前リチウム化溶液内に配置され、かつ前リチウム化溶液内で走行する負極構造体と対面するように、前記負極構造体から所定の間隔を離隔して配置されるリチウム金属対極と、

前記負極構造体及びリチウム金属対極に連結される充放電部とを含み、

前記リチウム金属対極と負極構造体との間の離隔距離は 7 ~ 15 mm である、負極の前リチウム化装置であり、

40

前記負極構造体の表面に S E I 被膜が形成され、

前記 S E I 被膜内の $R O C O_2 L i$ に対する $L i_2 C O_3$ の含有量比が 1 . 5 ~ 5 である、負極の前リチウム化方法。

(前記 R は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基および炭素数 1 ~ 4 のアルキレングリコールを含む群から選択される 1 つ以上である。)

【請求項 10】

前記リチウム金属対極と負極構造体との間の離隔距離は 9 ~ 13 mm である、請求項 9 に記載の負極の前リチウム化方法。

【請求項 11】

前記リチウム金属対極は、負極構造体と平行に配置される、請求項 9 または 10 に記載

50

の負極の前リチウム化方法。

【請求項 1 2】

前記リチウム金属対極は、ステンレススチール基板にリチウム金属がラミネーションされたものである、請求項 9 から 1 1 の何れか一項に記載の負極の前リチウム化方法。

【請求項 1 3】

前記負極構造体は、負極集電体の少なくとも一面に負極活物質層が形成され、かつ負極活物質層の幅方向の少なくとも一側に無地部が形成されたものである、請求項 9 から 1 2 の何れか一項に記載の負極の前リチウム化方法。

【請求項 1 4】

リチウム金属対極は、負極活物質層のみに対面する状態で配置される、請求項 1 3 に記載の負極の前リチウム化方法。

10

【請求項 1 5】

前記負極構造体を洗浄及び乾燥するステップをさらに含む、請求項 9 から 1 4 の何れか一項に記載の負極の前リチウム化方法。

【請求項 1 6】

表面に S E I 被膜が形成され、

前記 S E I 被膜内の $R O C O_2 L i$ に対する $L i_2 C O_3$ の含有量比が 1 . 5 ~ 2 である負極。

(前記 R は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基および炭素数 1 ~ 4 のアルキレングリコールを含む群から選択される 1 つ以上である。)

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本出願は、2020年10月05日付の韓国特許出願第10-2020-0128084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た全ての内容は、本明細書の一部として含まれる。

【0 0 0 2】

本発明は、負極の前リチウム化装置及び負極の前リチウム化方法に関するものである。

【背景技術】

【0 0 0 3】

最近、ワイヤレスモバイル機器の広い範囲での使用により、充放電が可能な二次電池の需要が高い状況である。また、炭素エネルギーが徐々に枯渇し、環境汚染に対する関心が高まりつつ、環境にやさしい代替エネルギー源として、二次電池が全世界的に脚光を浴びている。したがって、二次電池の活用範囲は、今よりも今後さらに多様化し拡大されることが期待される。それにより、多様なニーズに応えられる二次電池について多くの研究がなされている。

30

【0 0 0 4】

二次電池は、集電体の表面に電極活物質を含む電極合剤を塗布して正極と負極を構成し、その間に分離膜を介して電極組立体を作製した後、円筒状または角形の金属缶やアルミニウムラミネートシートのパウチ型ケースの内部に装着し、上記電極組立体に主に液体電解質を注入または含浸させるか、または固体電解質を使用して製造する。

40

【0 0 0 5】

具体的に、負極の場合、初期充電時に負極表面に固体電解質界面層 (S o l i d E l e c t r o l y t e I n t e r f a c e L a y e r 、 S E I l a y e r) のような不動態被膜が形成されるが、上記不動態被膜はリチウムイオンのみを通過させてイオントンネルの役割を行いつつ、有機溶媒が負極内に挿入されることを妨げ、電子の移動を防ぎ、有機溶媒の分解反応を抑制するので、負極構造の安定化、負極の可逆性を向上させ、負極としての使用を可能にする。しかし、不動態被膜の形成反応は非可逆的の反応であるため、リチウムイオンの消耗を招き、電池の容量を減少させるといった問題がある。また、電池の充放電効率は、完全に 1 0 0 % ではない。そのため、電池のサイクルが繰り返されるにつ

50

れてリチウムイオンの消耗が発生して容量の減少、サイクル寿命の低下が発生するという問題がある。

【0006】

そこで、上記負極にリチウムを挿入させる方法等により、前リチウム化 (pre-lithiation) することにより、負極表面に予め不動態被膜を形成させ、容量低下の防止、サイクル寿命の向上を図る方法が開発されている。

【0007】

このような前リチウム化方法には、リチウム金属を負極の表面に直接接触させる物理的な方法と、リチウム金属と負極とを連結した後に電気化学的に充電する方法とがある。このとき、電気化学的に充電する方法の場合、電解液内でリチウム金属と負極を所定の間隔で離隔させた状態で充電することになるが、この場合、リチウム金属と負極との間の距離に応じて、SEI被膜の組成に差が生じて、電池性能の低下が生じることがあり得るといった問題点がある。したがって、前リチウム化の際にリチウム金属および負極の間の距離を調節して、改善されたSEI被膜の形成を通じて電池の効率及びサイクル特性を高めるための技術開発が必要であるのが実情である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、電気化学充電方式による負極の前リチウム化を行うことにおいて、SEI被膜の組成を調節することにより、負極の初期効率を高め、電池の劣化を防止するための負極の前リチウム化装置及び負極の前リチウム化方法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】

【0009】

本発明に係る負極の前リチウム化装置は、含浸区間、前リチウム化区間及びエージング区間で順次に区画され、内部に負極構造体が走行する前リチウム化溶液が収容された前リチウム化反応槽と、上記前リチウム化溶液の外部に配置され、走行前の負極構造体が巻取される負極ロールと、上記前リチウム化区間の前リチウム化溶液内に配置され、かつ前リチウム化溶液内で走行する負極構造体と対面するように、上記負極構造体から所定の間隔を離隔して配置されるリチウム金属対極と、上記負極構造体およびリチウム金属対極に連結される充放電部とを含み、上記リチウム金属対極と負極構造体の離隔距離は、7～15mmであることを特徴とする。

【0010】

具体的な例において、上記リチウム金属対極と負極構造体の間の離隔距離は9～13mmであり得る。

【0011】

このとき、上記リチウム金属対極は、負極構造体と平行に配置され得る。

【0012】

一例において、上記リチウム金属対極は、ステンレススチール基板にリチウム金属がラミネートされたものである。

【0013】

一例において、上記負極構造体は、負極集電体の少なくとも一面に負極活物質層が形成され、かつ負極活物質層の幅方向の少なくとも一側に無地部が形成されたものである。

【0014】

このとき、上記リチウム金属対極は、負極活物質層のみに対面する状態で配置され得る。

【0015】

一例において、本発明に係る負極前リチウム化装置は、有機溶媒を含む洗浄槽をさらに含む。

【0016】

一例において、本発明に係る負極の前リチウム化装置は、上記洗浄槽を通過した負極構造体を乾燥する乾燥部および上記乾燥部に搬送された負極構造体を巻取および巻出し得る

10

20

30

40

50

回収ルールをさらに含む。

【0017】

また、本発明は、負極の前リチウム化方法を提供する。

【0018】

本発明に係る負極の前リチウム化方法は、上述したような負極の前リチウム化装置及び負極構造体を準備するステップと、上記負極構造体を前リチウム化反応槽内の含浸区間を走行させながら、前リチウム化溶液で含浸させるステップと、含浸された負極構造体を前リチウム化区間の前リチウム化溶液の内部を走行させながら前リチウム化するステップと、前リチウム化された負極構造体をエージング区間でエージングするステップとを含み、上記リチウム化は、負極構造体と離隔されるように配置されたりチウム金属対極を前リチウム化区間に配置し、上記負極構造体を電気化学充電して行われ、上記リチウム金属対極は負極構造体との離隔距離が7～15mmである。

10

【0019】

具体的に、上記リチウム金属対極と負極構造体との間の離隔距離は9～13mmであり得る。

【0020】

このとき、上記リチウム金属対極は、負極構造体と平行に配置され得る。

【0021】

一例において、上記リチウム金属対極は、ステンレススチール基板にリチウム金属がラミネートされたものである。

20

【0022】

一例において、上記負極構造体は、負極集電体の少なくとも一面に負極活物質層が形成され、かつ負極活物質層の幅方向の少なくとも一側に無地部が形成されたものである。

【0023】

このとき、リチウム金属対極は、負極活物質層のみに対面する状態で配置され得る。

【0024】

また、本発明に係る負極の前リチウム化方法は、上記負極構造体を洗浄及び乾燥するステップをさらに含む得る。

【0025】

一方、上記負極構造体の表面にSEI被膜が形成され、上記SEI被膜内 $ROCO_2Li$ に対する Li_2CO_3 の含量比が1.5～5であり得る。

30

(上記Rは、炭素数1～4のアルキル基および炭素数1～4のアルキレングリコールを含む群から選択される一つ以上である)

【0026】

また、本発明は負極を提供するところ、上記負極は、表面にSEI被膜が形成され、上記SEI被膜内 $ROCO_2Li$ に対する Li_2CO_3 の含量比が1.5～5であり得る。

(上記Rは、炭素数1～4のアルキル基および炭素数1～4のアルキレングリコールを含む群から選択される一つ以上である)

【発明の効果】

【0027】

本発明に係る負極の前リチウム化方法によると、負極を電気化学的に充電する過程において、リチウム金属対極と負極構造体との間の距離を7～15mmの範囲とすることによって、電池の初期効率及びサイクル特性を向上させることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】本発明に係る負極の前リチウム化装置の構造を示した模式図である。

【図2】本発明に係る負極の前リチウム化装置における負極構造体とリチウム金属対極との配列関係を示した模式図である。

【図3】本発明に係る負極の前リチウム化装置における負極構造体とリチウム金属対極との配列関係を示した模式図である。

50

【図4】本発明に係る負極の前リチウム化方法の手順を示したフローチャートである。

【図5】本発明に係る負極の前リチウム化方法によって製造された負極を示した模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0029】

以下、本発明について詳細に説明する。その前に、本明細書および特許請求の範囲で使用される用語または単語は、通常または辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は、彼自身の発明を最良の方法で説明するために用語の概念を適切に定義し得るといふ原則に立脚して、本発明の技術的思想に合致する意味と概念として解釈されるべきである。

10

【0030】

本発明の明細書全体で使用される「含む」または「有する」などの用語は、明細書上に記載された特徴、数字、ステップ、動作、構成要素、部品、またはこれらを組み合わせたものが存在することを指定するものであって、一つまたはそれ以上の異なる特徴や数字、ステップ、動作、構成要素、部分品、またはこれらを組み合わせたものの存在または付加可能性を予め排除しないこととして理解されるべきである。

【0031】

また、層、膜、領域、板などの部分が他の部分の「上に」あるとする場合、これは他の部分の「真上に」ある場合のみならず、その中間に別の部分がある場合も含む。逆に、層、膜、領域、板などの部分が他の部分の「下に」あるとする場合、これは他の部分の「真下に」ある場合のみならず、その中間に別の部分がある場合も含む。また、本発明の明細書において「上に」配置されるということは、上部のみならず下部に配置される場合も含むものであり得る。

20

【0032】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0033】

図1は、本発明に係る負極の前リチウム化装置の構造を示した模式図である。図2及び図3は、本発明に係る負極の前リチウム化装置における負極構造体とリチウム金属対極との配列関係を示した模式図である。

【0034】

図1を参照すると、本発明に係る負極の前リチウム化装置1は、含浸区間10a、前リチウム化区間10b及びエージング区間10cに順次に区画され、内部に負極構造体20が走行する前リチウム化溶液30が収容された前リチウム化反応槽10と、上記前リチウム化溶液30の外部に配置され、走行前の負極構造体20が巻き取られる負極ロール40と、上記前リチウム化区間10bの前リチウム化溶液30内に配置され、かつ前リチウム化溶液30内で走行する負極構造体20と対面するように上記負極構造体20から所定の間隔で離隔されて配置されるリチウム金属対極50と、上記負極構造体20及びリチウム金属対極50に連結される充放電部60とを含む構造である。

30

【0035】

一方、本発明において、負極構造体20が各区間内で走行する方向を走行方向と定義し、x軸方向として表示される。また、負極構造体の幅方向は、上記走行方向に垂直な方向で、y軸方向として表示されている。

40

【0036】

上述したように、従来のような電気化学充電による前リチウム化方法の場合、電解液内でリチウム金属と負極を所定の間隔で離隔させた状態で充電することになるが、この場合、上記間隔に応じて、SEI被膜の組成が変わることになり、電池の性能が低下され得るという問題がある。

【0037】

そこで、本発明は、負極を電気化学的に充電する過程において、図2及び図3に図示されるように、リチウム金属対極と負極構造体の離隔距離dを7～15mmの範囲とするこ

50

とにより、酸素又は二酸化炭素との反応を防止し得るSEI被膜を形成することができ、これにより、電池の初期効率及びサイクル特性を向上させることができる。

【0038】

具体的には、上記離隔距離dが9～13mmであることを特徴とすることができる。

【0039】

以下、本発明に係る負極の前リチウム化装置の構成について詳細に説明する。

【0040】

図1を参照すると、本発明の負極の前リチウム化装置1は、負極構造体を前リチウム化、例えば、電気化学充電によって負極を前リチウム化し得る装置であり得る。そして、ロールツーロール(roll-to-roll)工程によって負極を前リチウム化する装置

10

【0041】

具体的に、前リチウム化反応槽10は、前リチウム化溶液30が収容され、負極構造体の含浸、前リチウム化反応及びエージングが行われる場所である。前リチウム化反応槽10は、含浸区間10a、前リチウム化区間10b及びエージング区間10cが順次に区画される。これにより、負極ロール40から巻出される負極構造体20は、前リチウム化溶液30内に投入されて、前リチウム化反応槽10の各区間を走行することになる。

【0042】

このとき、各区間は前リチウム化反応槽10内で互いに閉鎖的に区画されたものではなく、前リチウム化反応槽10における負極構造体20の位置に応じて行われる工程により、抽象的に区画されたものである。具体的に、図1に示すように、含浸区間10a、前リチウム化区間10b及びエージング区間10cは、物理的に区画されたものではなく、負極構造体20が当該区間で行われる工程によって抽象的に区画されたものである。負極構造体20は、前リチウム化反応槽10内で走行することによって、各区間を経ながら前リチウム化される。上記負極構造体の走行は、前リチウム化溶液内の移送ロールによって行われ得る。

20

【0043】

一方、上記前リチウム化溶液30は、リチウム塩及び有機溶媒を含み得る。上記リチウム塩は、リチウム二次電池用の非水電解液として通常的に使用されるものが制限無く使用され得る。具体的に、上記リチウム塩は、LiCl、LiBr、LiI、LiClO₄、LiBF₄、LiB₁₀Cl₁₀、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、(CF₃SO₂)₂NLi、クロロポランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、四フェニルホウ酸リチウム、またはこれらのうちの何れか一つ以上を含み得る。

30

【0044】

上記有機溶媒は、当業界で通常的に使用される有機溶媒であれば、特に制限なく使用され得るが、前リチウム化中に、蒸発による前リチウム化用電解液の消耗が最小限に抑えられるように、高沸点の有機溶媒が好ましく使用され得る。

【0045】

例えば、上記有機溶媒は、カーボネート系溶媒、エステル系溶媒、またはこれらのうちの2種以上を含み得る。上記非水系溶媒の例としては、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)、ガンマブチロラクトン(g-ブチロラクトン)、エチルプロピオネート、メチルプロピオネート等を単独または2以上を混合して使用することができるが、これに制限されない。

40

【0046】

また、上記前リチウム化溶液は、添加剤をさらに含んでいてもよく、上記添加剤としては、ビニレンカーボネート(vinylethylene carbonate)、ビニ

50

ルエチレンカーボネート(vinylethylene carbonate)、フルオロエチレンカーボネート(fluoroethylene carbonate)、サリチル酸(salicylic acid)、 LiBF_4 、LITFSI(Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)、 LiBOB (Lithium bis(oxalato)borate)、 LiODFB (Lithium difluoro(oxalato)borate)またはこれらのうちの1以上を含み得る。

【0047】

また、上記前リチウム化溶液の温度は $10 \sim 80$ 、詳細には $20 \sim 60$ 、さらに詳しくは $25 \sim 40$ であり得る。上記温度範囲での前リチウム化時、リチウムの拡散が円滑に行われ得る。

10

【0048】

前リチウム化反応槽10に前リチウム化溶液30が収容されることによって、含浸区間10a、前リチウム化区間10b及びエージング区間10cにも全て前リチウム化溶液30が含まれる。

【0049】

前リチウム化反応槽10の大きさ、形状などは、負極構造体の含浸、前リチウム化、エージング程度、ロールツーロールによる負極構造体の走行距離などを考慮して、適切に設計され得る。

【0050】

また、含浸区間10a、前リチウム化区間10b及びエージング区間10cの大きさ又は長さは、負極構造体20の電解液含浸、前リチウム化及びエージング程度を考慮して、適切に設計され得る。具体的に、含浸区間10a、前リチウム化区間10bおよびエージング区間10cの長さの比は、前リチウム化の円滑な実施のために適切に設計され得る。

20

【0051】

一方、本発明に係る負極の前リチウム化装置1は、負極構造体20が巻取される負極ロール40を含む。負極構造体20は、負極ロール40に巻取されて準備された後、負極ロール40から巻出されて、前リチウム化反応槽10内の前リチウム化溶液30に投入され得る。負極ロール40は、ロールツーロール工程において、通常使用されるロールが制限なく使用され得る。

30

【0052】

負極ロール40の直径、幅などは、巻取される負極構造体の厚さ、量などを考慮して、適切に設計され得る。例えば、負極ロール40の直径は $3 \sim 50$ cm、詳細には $5 \sim 12$ cmであり得る。負極ロール40の幅は $5 \sim 40$ cm、詳細には $10 \sim 20$ cmであり得る。

【0053】

上記負極構造体20は、負極集電体21の少なくとも一面に、負極活物質層22が形成され、かつ負極活物質層22の幅方向の少なくとも一側に無地部23が形成されたものである。このとき、負極活物質層22は、負極活物質を含む負極スラリーを塗布した後、乾燥及び圧延して形成される。負極スラリーは、導電材およびバインダーなどをさらに含み得る。

40

【0054】

負極集電体の場合、一般的に $3 \sim 500 \mu\text{m}$ の厚さで作られる。このような負極集電体は、当該電池に化学的变化を誘発せずに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い。例えば、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、銅や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得る。また、正極集電体と同様に、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、フィルム、シート、箔、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体など多様な形態で使用され得る。

【0055】

50

負極活物質は、炭素系活物質およびシリコン系活物質からなる群から選択された少なくとも1種を含み得る。

【0056】

上記シリコン系活物質は、本発明の負極または二次電池に優れた容量特性を付与することができ、 SiO_x ($0 < x < 2$) で表される化合物を含み得る。 SiO_2 の場合、リチウムイオンと反応しないので、リチウムを貯蔵できない。そのため、 x は上記範囲内であることが好ましく、より好ましくはシリコン系酸化物は SiO であり得る。上記シリコン系酸化物の平均粒径 (D_{50}) は、充放電時の構造的安定性を期しながら電解液との副反応を減少させるという観点から $1 \sim 30 \mu m$ 、好ましくは $3 \sim 15 \mu m$ であり得る。平均粒径 D_{50} は、例えば、レーザー回折法 (laser diffraction method) を用いて測定し得る。

10

【0057】

上記炭素系活物質は、本発明の二次電池用の負極または二次電池に優れたサイクル特性または電池寿命性能を付与することができる。具体的に、上記炭素系活物質は、人造黒鉛、天然黒鉛、ハードカーボン、ソフトカーボン、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、スーパーP、グラフェン及び繊維状炭素からなる群から選択される少なくとも1種を含むことができ、好ましくは人造黒鉛および天然黒鉛からなる群から選択された少なくとも1種を含み得る。上記炭素系酸化物の平均粒径 (D_{50}) は、充放電時に構造的安定性を期し、電解液との副反応を減らすという観点から $10 \sim 30 \mu m$ 、好ましくは $15 \sim 25 \mu m$ であり得る。

20

【0058】

具体的に、上記負極活物質は、容量特性およびサイクル特性を同時に改善させる側面から、上記シリコン系活物質と上記炭素系活物質の何れも用いることができる。具体的には、上記負極活物質は、上記炭素系活物質及び上記シリコン系活物質を $50 : 50 \sim 95 : 5$ の重量比、好ましくは $60 : 40 \sim 80 : 20$ の重量比で含み得る。

【0059】

上記導電材は、通常、正極活物質を含む混合物全体の重量を基準にして $1 \sim 30$ 重量% で添加される。このような導電材は、当該電池に化学的变化を誘発せずに導電性を有するものであれば特に限定されるものではない。例えば、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、ファーネスブラック、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、フッ化炭素、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得る。

30

【0060】

上記バインダーは、活物質と導電材等の結合と集電体に対する結合に助力する成分であって、通常、正極活物質を含む混合物全体の重量を基準にして $1 \sim 30$ 重量% で添加される。このようなバインダーの例としては、ポリフッ化ビニリデン、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、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、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-ジエンテルポリマー (EPDM)、スルホン化 EPDM、スチレンブチレンゴム、フッ素ゴム、多様な共重合体などが挙げられる。

40

【0061】

上記負極構造体 20 は、後述するリチウム金属対極 50 と共に充放電部 60 に連結された後、充放電部 60 によって充放電されることにより、前リチウム化され得る。

【0062】

一方、本発明において、リチウム金属対極 50 は、前リチウム化溶液 30 内に配置され、かつ前リチウム化溶液 30 内で走行する負極構造体 20 と対面するように、上記負極構造体 20 から所定の間隔を離隔して配置されることにより、前リチウム化のための電気化学充電時に負極構造体に対する対極として機能し得る。具体的に、リチウム金属対極 50

50

は、電気化学充電による前リチウム化時に、リチウムイオンを負極構造体 20 内に伝達するリチウムソースとして機能し得る。上記リチウム金属対極 50 は、上記負極構造体 20 と対向するように配置されたシート形態であり得る。

【0063】

上記リチウム金属対極 50 の厚さは、前リチウム化の程度を考慮して適切に設定することができ、具体的には $10\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $40\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ であり得る。

【0064】

また、上記リチウム金属対極 50 は、ステンレススチール基板にリチウム金属がラミネートされたものであり得る。これにより、リチウム金属対極を充放電部に容易に連結することができ、前リチウム化の進行によってリチウム金属の大きさが減少しても、リチウム金属が負極構造体から所定の距離で離隔された状態で支持され得る。

10

【0065】

一方、リチウム金属対極 50 は、負極構造体 20 と所定の間隔を離隔して配置され得る。これにより、リチウム金属対極 50 は、負極構造体 20 と離隔されることにより、電気化学充電時の負極構造体 20 とリチウム金属対極 50 が直接接触して発生し得るショート現象を防止し得る。また、後述するように、負極構造体 20 とリチウム金属対極 50 との間の距離調節を通じて SEI 被膜に含まれる成分の含有量を調整することにより、負極の表面で酸化還元反応が発生することを防止し得る。

【0066】

具体的には、図 2 ~ 図 3 を図 1 と共に参照すると、上記リチウム金属対極 50 と負極構造体 20 との間の離隔距離 d は $7 \sim 15\ \text{mm}$ であってもよく、詳細には $9 \sim 13\ \text{mm}$ であってもよい。

20

【0067】

このとき、上記リチウム金属対極 50 と負極構造体 20 は平行に配置することが可能である。

【0068】

リチウム金属対極と負極構造体との距離 d を上記範囲のように調節することにより、 ROCO_2Li のような有機被膜よりは Li_2CO_3 のような無機成分の含有量がより高い SEI 被膜を形成することができる。このとき、上記 R は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基および炭素数 1 ~ 4 のアルキレングリコールを含む群から選択される少なくとも 1 つ以上であり、より詳細には、上記 R はメチル基、エチル基またはエチレングリコール基であり得る。この場合、 ROCO_2Li に対する Li_2CO_3 の含量比は $1.5 \sim 5$ であり得る。上記 R は有機溶媒によって変わり得る。また、 ROCO_2Li の具体的な構造及び発生原因を表 1 に示した。

30

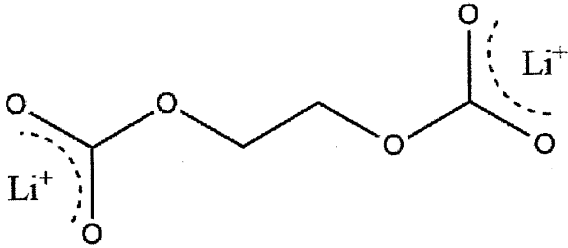
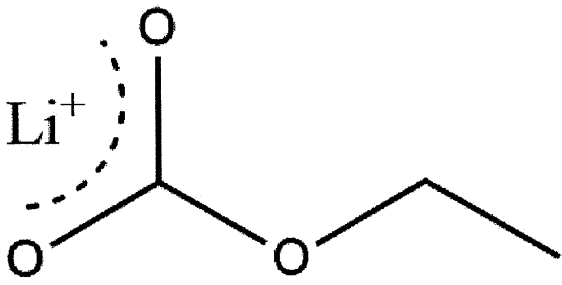
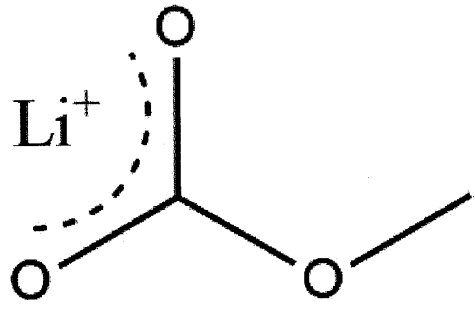
【0069】

このとき、 ROCO_2Li に対する Li_2CO_3 の割合は、例えば、NMR (Nuclear Magnetic Resonance) で確認し得る。この場合、多様な核種に対する分析が可能な NMR 装置であれば制限なく使用可能であり、例えば、Varian 社の NMR 装置を使用することができ、 ^1H NMR に対するスペクトルを測定することができる。

40

【0070】

【表 1】

R	構造及び成分名	備考
エチレングリコール基	 Lithium Ethylene Dicarboxylate (LEDC)	EC還元分解
エチル基	 Lithium Ethyl Carbonate (LEC)	EMC還元分解
メチル基	 Lithium Methyl Carbonate (LMC)	EMC還元分解

10

20

30

【0071】

前リチウム化によって負極の表面に形成されるSEI被膜は、どの電圧領域帯で形成されるかによって成分が変わる。低電位に行くほど電子を多く受けて、無機成分である Li_2CO_3 の含有量が多いSEI被膜がよく形成される。そして、高電位では、電子一つを消費して有機成分である ROCO_2Li の含有量が多いSEI被膜がよく形成される。したがって、距離が増加すると抵抗が増加することになり、分極が大きくなるにつれて電位が減少することになる。このような原理を用いて距離を適切に増加させて低電位を形成するようにすると、 Li_2CO_3 の含有量が高い無機被膜形成が可能である。このような無機被膜は、負極に対して外部の酸素又は二酸化炭素を遮断し得る特性がある。そのため、負極が外部の酸素又は二酸化炭素と酸化還元反応を行うことを効果的に遮断し得る。すなわち、前リチウム化によって予め導入したリチウムイオン及び電子の消耗を遮断することができ、これにより、電池の初期効率及びサイクル特性を向上させることができる。

40

50

【0072】

一方、リチウム金属対極50と負極構造体20との間の離隔距離dが7mm未満の場合、近距離に起因してSEI被膜内の有機成分が増加し得る。また、リチウム金属対極50と負極構造体20との間の離隔距離dが15mmを超える場合、距離が遠すぎるので、前リチウム化反応が円滑に行われ難いことがあり得る。

【0073】

また、図3を参照すると、リチウム金属対極50は、負極活物質層22のみに対面する状態で配置される。すなわち、リチウム金属対極50は、負極活物質層22の両側に形成される無地部23には対面しないように配置される。これは、リチウム金属対極50が無地部23に対面して無地部23にリチウム金属が析出するのを防止するためである。

10

【0074】

そのために、上記リチウム金属対極50の幅(y軸方向)は、例えば、負極活物質層22の幅と同じであってもよく、または、上記負極構造体の走行時に揺れる程度を反映してリチウム金属対極の幅を負極活物質層の幅より短くしてもよい。

【0075】

一方、図1～図3には、負極活物質層22が負極集電体21の一面のみに形成されており、リチウム金属対極50は負極活物質層22が形成された一面のみに対向して配置されたものとして図示されているが、負極活物質層が負極集電体の両面に形成される場合、リチウム金属対極は負極集電体の両面で負極活物質層と対面するように2つが配置され得る。

【0076】

また、図1を参照すると、本発明に係る負極の前リチウム化装置1は、有機溶媒71を含む洗浄槽70をさらに含む。洗浄槽70は、前リチウム化反応槽10とは独立して配置され、前リチウム化が行われた負極構造体20を洗浄する場所として提供され得る。そのために、負極構造体20を前リチウム化反応槽10から洗浄槽70に移送する移送ロールが前リチウム化反応槽10と洗浄槽70との間に配置され得る。これにより、負極構造体20が洗浄槽70内の有機溶媒71内部で走行し、負極構造体20に残留する不純物が除去され得る。上記有機溶媒71はリチウム塩を含まないものであって、上述の前リチウム化溶液に使用される有機溶媒と同じものを使用することができる。具体的には、ジメチルカーボネート(dimethyl carbonate、DMC)、エチルメチルカーボネート(ethyl methyl carbonate、EMC)及びエチレンカーボネート(ethylene carbonate、EC)からなる群から選択された少なくとも1種を使用することができる。

20

30

【0077】

洗浄槽70の長さ又は洗浄槽70における負極構造体20の走行距離は、前リチウム化区間10bの長さに対して0.1倍～5倍、好ましくは0.5倍～3倍であり得る。上記範囲にあるとき、負極構造体の残留不純物が円滑に除去され得る。

【0078】

また、図1を参照すると、本発明に係る負極の前リチウム化装置は、上記洗浄槽70を通過した負極構造体20を乾燥する乾燥部80及び上記乾燥部80に移送された負極構造体20を巻取および巻出することができる回収ロール90をさらに含む。

40

【0079】

上記乾燥部80は、前リチウム化反応槽10および洗浄槽70を経た負極構造体20が乾燥される場所として提供され得る。負極構造体20を洗浄槽70から乾燥部80に移送する移送ロールが前リチウム化反応槽10と洗浄槽70との間に配置され得る。また、上記乾燥部80は空気または非活性気体を含み得る。上記非活性気体は、Ar、N₂およびHeからなる群から選択された少なくとも1種であり得る。

【0080】

上記乾燥部80の温度は10～80、詳細には20～60、より詳細には25～40であり得る。そして、上記範囲にあるとき、負極構造体の酸化を防止して前リチウム化状態を維持し得るという点で好ましい。

50

【 0 0 8 1 】

乾燥部 8 0 の長さ又は乾燥部 8 0 における負極構造体の走行距離は、前リチウム化区間の長さ比べて 0 . 1 倍 ~ 5 倍、好ましくは 0 . 5 倍 ~ 2 倍であり得る。また、上記範囲にあるとき、負極構造体に残留する有機溶媒が円滑に除去され得る。そして、有機溶媒が負極構造体内に長らく残存することによって、発生し得る負極構造体の損傷が防止され得るので、好ましい。

【 0 0 8 2 】

回収ロール 9 0 は、乾燥部 8 0 に移送された負極構造体を巻取および巻出し得る。回収ロール 9 0 は、前リチウム化、洗浄および乾燥を完了した負極構造体を回収する機能を行うことができる。回収ロール 9 0 は、上述した負極ロールと同じものであり得る。

10

【 0 0 8 3 】

本発明は、上述した負極の前リチウム化装置を用いた負極の前リチウム化方法を提供する。

【 0 0 8 4 】

図 4 は、本発明に係る負極の前リチウム化方法の手順を示したフローチャートである。

【 0 0 8 5 】

図 4 を参照すると、本発明に係る負極の前リチウム化方法は、上述した負極の前リチウム化装置および負極構造体を準備するステップ S 1 0 と、上記負極構造体を、前リチウム化反応槽内の含浸区間を走行させながら、前リチウム化溶液で含浸させるステップ S 2 0 と、含浸された負極構造体を、前リチウム化区間の前リチウム化溶液内部を走行させながら、前リチウム化するステップ S 3 0 と、前リチウム化された負極構造をエージング区間でエージングするステップ S 4 0 とを含む。このとき、上記前リチウム化は、負極構造体と離隔するように配置されたりチウム金属対極を前リチウム化区間に配置し、上記負極構造体を電気化学充電することにより行われる。そして、上記リチウム金属対極と負極構造体との間の離隔距離は 7 ~ 1 5 mm、詳細には 9 ~ 1 3 mm であることを特徴とする構造である。上記離隔距離に起因して無機被膜含量が高くなるにつれて、電池の初期効率及びサイクル特性を向上させることができる。

20

【 0 0 8 6 】

本発明は、負極を電気化学的に充電する過程でリチウム金属対極と負極構造体の離隔距離を所定の範囲に調節することにより、酸素または二酸化炭素との反応を防止し得る S E I 被膜を形成することができ、これにより、電池の初期効率およびサイクル特性を向上させることができる。

30

【 0 0 8 7 】

このとき、上記リチウム金属対極は、負極構造体と平行に配置されてもよく、ステンレス基板にリチウムがラミネートされたものであってもよい。

【 0 0 8 8 】

図 4 を図 1 ~ 図 3 と共に参照すると、上述したように、前リチウム化装置 1 に負極構造体 2 0 を投入する。負極構造体 2 0 は、負極集電体 2 1 の少なくとも一側に負極活物質層 2 2 が形成され、かつ負極活物質層 2 2 の幅方向の少なくとも一側に無地部 2 3 が形成された構造である。そして、負極集電体上に負極活物質を含む負極スラリーを塗布して形成される。上記負極構造体は負極ロール上に巻取される。

40

【 0 0 8 9 】

その後、負極構造体 2 0 は負極ロール 4 0 から巻出され、前リチウム化反応槽 1 0 に投入される。ひとまず、負極構造体 2 0 は、前リチウム化反応槽 1 0 内の含浸区間 1 0 a に投入されて、走行しながら前リチウム化溶液 3 0 で含浸される。

【 0 0 9 0 】

このとき、含浸時間は、前リチウム化条件に応じて適切に設定することができ、例えば、5 分 ~ 1 2 0 分、詳細には 1 0 ~ 9 0 分、さらに詳細には 1 5 分 ~ 4 0 分であり得る。これにより、負極構造体が前リチウム化溶液に十分にウェッティングされて、負極構造体で前リチウム化が均一に行われ得る。含浸時間が上記範囲を超えると、負極構造体の耐久

50

性が弱くなり、活物質が集電体から脱離され易くなり得る。また、含浸時間が上記範囲未満であると、前リチウム化溶液が負極構造体の内部まで十分に浸透しにくくなり、前リチウム化が均一に進むのが難しくなり得る。

【0091】

その後、負極構造体20は、リチウム金属対極50が配置された前リチウム化区間10bを走行しながら前リチウム化反応が進行される。上記前リチウム化は、負極構造体20と離隔するように配置されたリチウム金属対極50を前リチウム化区間10bに配置し、上記負極構造体20を充放電部60を介して電気化学充電して行われる。

【0092】

このとき、上記リチウム金属対極50は、負極構造体20と離隔されることにより、電気化学充電時の負極構造体20とリチウム金属対極50とが直接接触して発生し得るショート現象を防止することができる。

10

【0093】

また、上記リチウム金属対極50は、負極構造体20との離隔距離を7~15mm、詳細には9~13mmとすることで、無機被膜の含量が高い前リチウム化が可能である。これに対する具体的な内容は上述した通りである。

【0094】

あわせて、上記リチウム金属対極50は、負極活物質層22のみに対面する状態で配置される。すなわち、リチウム金属対極50は、負極活物質層22の両側に形成される無地部23には対面しないように配置される。これは、リチウム金属対極50が無地部23に対面して無地部23にリチウム金属が析出されることを防止するためである。

20

【0095】

一方、前リチウム化のための電気化学充電過程は、 $0.2 \sim 10 \text{ mA/cm}^2$ 、好ましくは $2 \sim 6 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度で行われ得る。また、上記範囲の電流密度で電気化学的充電するとき、負極活物質に安定的で均一な前リチウム化を行うことができる。

【0096】

負極構造体50が前リチウム化区間10bで前リチウム化されると、その後にエージング区間10cを経ながらエージングするステップが行われる。ここで、エージングとは、前リチウム化された負極構造体20を前リチウム化溶液30内で所定の時間放置するステップである。

30

【0097】

この過程で、前リチウム化により挿入されたりチウムイオンが、負極活物質の表面及び内部に、より均一に拡散され得る。万一、前リチウム化後にエージングステップを行わないと、前リチウム化を行ったとしても、リチウムイオンが負極活物質に均一に拡散されず、SEI層の生成時にリチウムイオンが含まれて発生する不可逆容量(初期充電容量-初期放電容量)の十分な除去が困難であり得る。また、負極作製後に均一な充放電が起こらないおそれがあるので、好ましくない。

【0098】

負極構造体20がエージング区間10cを走行する時間は、負極構造体20が前リチウム化区間10bを走行する時間に対して0.5倍~2.1倍、好ましくは1.8倍~1.0倍であり得る。また、上記範囲であるとき、負極活物質内部へのリチウムイオン拡散がより均一に行われ得るので好ましい。そして、過度のエージングに起因して負極活物質層が集電体から脱離されたり、負極表面被膜が厚くなって抵抗が増加したりする現象を防止することができる。

40

【0099】

また、本発明による負極の前リチウム化方法は、上記エージングされた負極構造体20を前リチウム化反応槽10から取り出して洗浄するステップをさらに含む。具体的には、負極構造体20が洗浄槽70内の有機溶媒71内で走行され、負極構造体に残留する不純物が除去され得る。上記有機溶媒71はリチウム塩を含まないものであって、上述した前リチウム化溶液に使用される有機溶媒と同じものを使用することができる。

50

【0100】

上記エージングされた負極構造体20が洗浄槽71を走行する時間は、上記負極構造体が前リチウム化区間10bを走行する時間に比べて0.1倍～5倍、好ましくは0.5倍～2倍であり得る。そして、上記範囲にあるとき、負極構造体20の残留不純物が円滑に除去され得る。

【0101】

本発明に係る負極の前リチウム化方法は、上記洗浄された負極構造体を乾燥させるステップをさらに含む。

【0102】

上記乾燥ステップによる含浸、前リチウム化、エージング及び/又は洗浄工程によって負極構造体に残留する有機溶媒を除去することができる。

10

【0103】

具体的に、上記乾燥工程は、上記洗浄された負極構造体20を洗浄槽70から取り出し、それを別途に設けられた乾燥部80に投入して走行させることによって、行われ得る。

【0104】

上記乾燥ステップは、空気または非活性気体によって行われ得る。具体的に、上記非活性気体は、Ar、N₂およびHeからなる群から選択された少なくとも1種であり得る。

【0105】

上記乾燥ステップは、10～80、好ましくは20～60、より好ましくは25～40で行われ得る。また、上記範囲にあるとき、負極構造体の酸化を防止し、前リチウム化状態を維持し得るといふ点から好ましい。

20

【0106】

上記洗浄された負極構造体20を乾燥させる時間は、上記負極構造体が上記前リチウム化区間10bを走行する時間に比べて0.1倍～5倍、好ましくは0.5倍～2倍であり得る。また、上記範囲にあるときに負極構造体に残留する有機溶媒が円滑に除去され得る。そして、有機溶媒が負極構造体内に長らく残留することによって、発生し得る負極構造体の損傷が防止され得るので、好ましい。

【0107】

乾燥部80には回収ロール90を設けることができ、乾燥部80を走行した負極構造体20は回収ロール90によって巻取され得る。回収ロール90によって巻取された負極構造20は、適切なサイズに裁断されて、最終的な負極に製造され得る。

30

【0108】

このように、前リチウム化が完了された負極構造体には、表面にSEI被膜が形成される。このとき、上記SEI被膜は、負極に対して外部の酸素及び二酸化炭素を遮断し得る特性を有するものであって、これにより、電池の初期効率及びサイクル特性を改善することができる。

【0109】

具体的に、上記SEI被膜内のROCO₂Liに対するLi₂CO₃の含量比は1.5～5であってもよく、詳細には1.5～3であってもよく、さらに詳細には1.5～2であってもよい。ここで、上記Rは、炭素数1～4のアルキル基および炭素数1～4のアルキレングリコールを含む群から選択される1つ以上であり、詳細には、メチル基、エチル基またはエチレングリコール基であり得る。ROCO₂Liに対するLi₂CO₃の含量比が上記範囲にあるとき、サイクル特性などの所望する電池の性能を達成し得る。

40

【0110】

また、本発明は負極を提供する。

【0111】

図5は、本発明に係る負極の前リチウム化方法によって製造された負極を示した模式図である。上記負極は、集電体21上に負極活物質層22が形成された構造である。このとき、上記負極は、上述した前リチウム化方法で前リチウム化され、表面にSEI被膜24が形成される。上記SEI被膜は、負極に対して外部の酸素及び二酸化炭素を遮断し得る

50

特性を有するものであって、これにより、電池の初期効率及びサイクル特性を改善することができる。

【0112】

具体的に、上記SEI被膜内の ROCO_2Li に対する Li_2CO_3 の含量比は1.5~5であってもよく、詳細には1.5~3であってもよく、さらに詳細には1.5~2であってもよい。ここで、上記Rは、炭素数1~4のアルキル基および炭素数1~4のアルキレングリコールを含む群から選択される1つ以上であり、詳細にはメチル基、エチル基またはエチレングリコール基であり得る。 ROCO_2Li に対する Li_2CO_3 の含量比が上記範囲にあるとき、サイクル特性などの目的とする電池の性能を達成し得る。

【0113】

以下、本発明の理解を助けるために実施例を挙げて詳細に説明する。しかし、本発明に係る実施例は多様な異なる形態に変更することができ、本発明の範囲が下記の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、当業界において平均的な知識を有する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。

【0114】

実施例1

負極構造体の製造

負極活物質（黒鉛100%）92重量%、導電材（Denka Black）3重量%、バインダー（SBR）3.5重量%及び増粘剤（CMC）1.5重量%を水に添加して負極スラリーを製造した。

【0115】

銅集電体（厚さ：8 μm ）の一面に上記負極スラリーをコーティング及び圧延（roll press）し、130 $^\circ\text{C}$ の真空オーブンで12時間を乾燥して、銅負極集電体一面に負極活物質層（厚さ：70 μm 、幅10cm）を形成し、その両側に無地部（両側に1cmずつ形成）を形成して、負極構造体を製造した。

【0116】

上記負極構造体をステンレススチール素材、直径3インチの負極ロールに巻取した。

【0117】

前リチウム化反応槽の製造

横×縦×高さが270cm×20cm×60cmであるステンレススチール素材の前リチウム化反応槽を用意した。上記前リチウム化反応槽には、前リチウム化溶液を反応槽の高さの30%になるように投入した。上記前リチウム化反応槽の温度は25 $^\circ\text{C}$ に維持した。

【0118】

上記前リチウム化溶液は、エチレンカーボネート（EC）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）を10：20：70の体積比で混合した有機溶媒にリチウム塩として LiPF_6 を1.4Mの濃度で添加して製造した。

【0119】

上記前リチウム化反応槽には、含浸区間、前リチウム化区間、エージング区間が区画された。上記含浸区間、前リチウム化区間及び上記エージング区間の内部には、負極構造体の円滑な走行のために複数の移送ロールが設置された。

【0120】

前リチウム化

上記負極ロールから上記負極構造体を巻出して、1cm/minの速度で前リチウム化反応槽に投入、進行させた。上記巻出された負極構造体は含浸区間に進入して、50分間を走行して電解液で含浸された。

【0121】

含浸区間を通過した負極構造体は前リチウム化区間に入り、8.84mA/cm²の電流密度で電流が印加された。このとき、電流は5秒周期のパルス形態で印加された。

【0122】

前リチウム化区間には、負極構造体に10mmの間隔で離隔されるようにリチウム金属

10

20

30

40

50

対極を配置し、リチウム金属対極には、それを支持するためのステンレススチール（SUS）が接合された。

【0123】

前リチウム化区間を通過した負極構造体は、続いてエージング区間に入し、30分間を走行しながらエージングされた。

【0124】

洗浄及び乾燥

横×縦×高さが50cm×20cm×60cmであるステンレススチール素材の洗浄槽を用意した。前リチウム化反応槽および洗浄槽との間には、負極構造体を移送するためのロールが設置された。洗浄槽には、有機溶媒としてジメチルカーボネートが洗浄槽の高さの30%で含まれた。

10

【0125】

上記エージングされた負極構造体を、前リチウム化反応槽から取り出し、洗浄槽に投入して50分間走行させた。

【0126】

その後、横×縦×高さが20cm×20cm×60cmであるステンレススチール素材の乾燥部を用意した。上記乾燥部の温度は25℃であり、非活性気体が充填された。洗浄槽および乾燥部の間には、負極構造体を移送するための移送ロールが設置された。上記乾燥部の内部には回収ロールが設置された。

20

【0127】

上記洗浄された負極構造体は、上記移送ロールを通じて乾燥部を走行し、上記負極構造体が乾燥部を走行した時間は20分であった。乾燥部を走行した負極構造体は回収ロールによって巻取された。

【0128】

実施例2

負極構造体の製造時、負極活物質は黒鉛90%、SiO₂10%の組成とし、前リチウム化区間でリチウム金属対極と負極構造体の離隔距離を12mmとしたことを除いて、実施例1と同じく負極構造体を製造した。

【0129】

比較例1

前リチウム化区間でリチウム金属対極と負極構造体との間の距離を6mmに一定に保った。上記事項を除いて、実施例1と同じく負極構造体を製造した。

30

【0130】

比較例2

負極構造体の製造時、負極活物質は黒鉛90%、SiO₂10%の組成とし、前リチウム化区間でリチウム金属対極と負極構造体との間の距離を6mmに一定に保った。上記事項を除いて、実施例1と同じく負極構造体を製造した。

【0131】

実験例1

正極の製造

正極活物質として、LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂97.5重量%、導電材(Denkabrack)1重量%、バインダー(PVDF)1.5重量%をNMP(N-Methyl-2-pyrrolidone)に添加して正極スラリーを製造した。

40

【0132】

アルミニウム集電体の両面に上記製造された正極スラリーをコーティングし、これを乾燥および圧延して正極を製造した。

【0133】

電池セルの製造

上記実施例及び比較例で製造された負極構造体とポリプロピレン分離膜を間に置いて上記製造した正極を積層した後にパウチに入れ、4mlの電解液を注入した後、シーリング

50

してパウチ型フルセルを製造した。

【0134】

このとき、上記電解液は、エチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネート（EMC）を30：70の体積比で混合した溶媒にフルオロエチレンカーボネート（FEC）を2重量%添加し、1MのLiPF₆を溶解させて製造した。

【0135】

サイクルの充放電実験

上記のように製造されたパウチ型フルセルを電気化学充放電器を用いて充放電可逆性テストを行った。充電時に4.2V（vs Li/Li⁺）の電圧まで0.33Cのシーレート（C-rate）の電流密度で電流を加えて充電し、放電時に同じ電流密度で2.5Vの電圧まで放電を行った。このとき、第1番目のサイクル放電容量と比較して100番目のサイクル時の容量維持率を下記式1に従って計算し、表3に示した。一方、表2は、上記実施例及び比較例の実験条件を整理したものである。

10

【0136】

[式1]

容量維持率(%) = {(100番目のサイクルでの放電容量) / (1番目のサイクルでの放電容量)} × 100

【0137】

実験例2

実施例及び比較例に従って前リチウム化された負極について、負極表面に形成されたSEI被膜の成分をNMRを通じて測定した。上記NMR測定装置としては、Varian社の500MHz ¹H NMRを用いた。その結果を下記表3に図示した。

20

【0138】

【表2】

例	負極の組成	前リチウム化の区間でのリチウム金属対極と負極構造体間の離隔距離(d)
実施例1	Graphite 100%	10mm
実施例2	SiO 10%、Graphite 90%	12mm
比較例1	Graphite 100%	6mm
比較例2	SiO 10%、Graphite 90%	6mm

30

【0139】

40

50

【表 3】

例	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{ROCO}_2\text{Li}$	容量維持率(100サイクル)
実施例 1	1.82	96%
実施例 2	1.90	93%
比較例 1	1.41	90%
比較例 2	1.19	85%

10

【0140】

表3を参照すると、実施例1及び実施例2による負極は、前リチウム化後、表面のSEI被膜に含まれた Li_2CO_3 の割合が比較例よりもさらに大きかった。これにより、実施例1及び実施例2による負極を含む電池セルの容量維持率は、比較例1及び比較例2に比べて優れていることが分かる。これは、実施例の場合、負極構造体とリチウム金属対極との間の距離を7mm以上に調節することによって、 Li_2CO_3 を含む無機成分をより多く含むSEI被膜が形成されたためである。これにより、負極を外部の CO_2 雰囲気から保護することができ、電極に挿入(interpolation)されているリチウムがリチウム貯蔵所(Li-reservoir)として機能することで、高い容量維持率を示すことができるのである。

20

【0141】

その反面、比較例1および比較例2の場合、負極構造体とリチウム金属対極との間の距離が小さく形成され、前リチウム化の結果、被膜内無機成分が比較的少なかった。これにより、負極が外部の CO_2 等と反応しながら、前リチウム化を通じて挿入(interpolation)されたリチウムが追加的に消費された。これにより、負極内でリチウム貯蔵所(Li-reservoir)の役割をするリチウムが相対的に減ることで、サイクル特性が減少したことが分かる。

30

【0142】

一方、負極活物質としてシリコン系活物質 SiO を用いる場合、充放電時に活物質が膨張することになってSEI被膜を破壊することになり、これに起因して、リチウム消費が追加的に発生するので、 SiO を含む電極はさらに強固なSEI被膜を必要とする。しかし、比較例2の場合、むしろSEI被膜に含まれた Li_2CO_3 の割合が最も小さく現れた。そして、これにより、容量維持率も低く現れたことが分かる。

【0143】

したがって、本発明は、負極構造体とリチウム金属対極との間の距離を調節することによって、SEI被膜内の無機成分含量をさらに増加させることができ、これにより、電池の寿命を増加させることができる。

40

【0144】

以上の説明は、本発明の技術思想を例示的に説明したものに過ぎないものであって、本発明が属する技術分野において通常の知識を有する者であれば、本発明の本質的な特性から逸脱しない範囲で多様な修正及び変形が可能である。したがって、本発明に開示された図面は、本発明の技術思想を限定するためのものではなく説明するためのものであり、このような図面によって本発明の技術思想の範囲が限定されるものではない。本発明の保護範囲は、特許請求の範囲によって解釈されるべきであり、それと同等の範囲内にある全ての技術思想は本発明の権利範囲に含まれるものとして解釈されるべきである。

【符号の説明】

【0145】

50

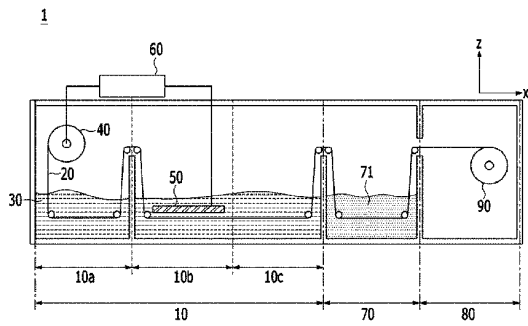
- 1 : 負極の前リチウム化装置
- 10 : 前リチウム化反応槽
- 10a : 含浸区間
- 10b : 前リチウム化区間
- 10c : エージング区間
- 20 : 負極構造体
- 21 : 負極集電体
- 22 : 負極活物質層
- 23 : 無地部
- 24 : S E I 被膜
- 30 : 前リチウム化溶液
- 40 : 負極ロール
- 50 : リチウム金属対極
- 60 : 充放電部
- 70 : 洗浄槽
- 71 : 有機溶媒
- 80 : 乾燥部
- 90 : 回収ロール

10

【図面】

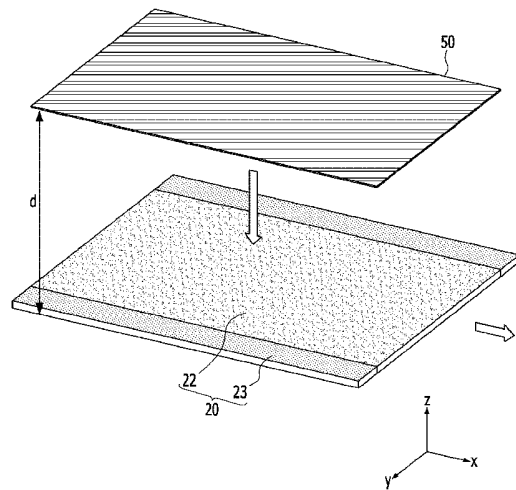
【図 1】

[図1]



【図 2】

[図2]



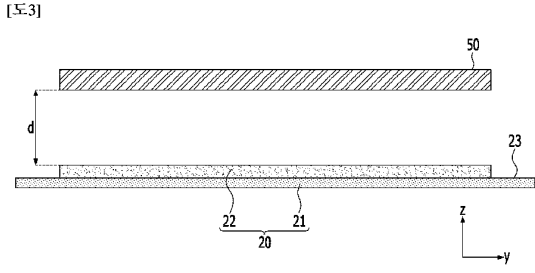
20

30

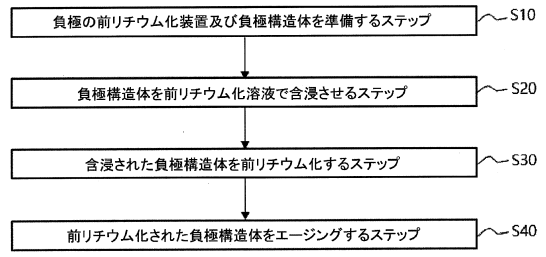
40

50

【図3】

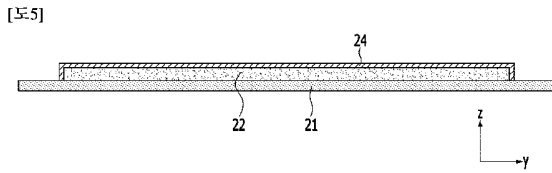


【図4】



10

【図5】



20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 オ・ビョン・チェ

大韓民国・テジョン・34122・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188

(72)発明者 スン・ヘ・ファン

大韓民国・テジョン・34122・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188

審査官 村岡 一磨

(56)参考文献 特開2013 - 232413 (JP, A)

SUN, Ho-Hyun et al. , Journal of Materials Chemistry A , 2019年 , vol.7, no.30 , pp.17782

-17789

(58)調査した分野 (Int.Cl. , DB名)

H01M 4/00 - 4/62