



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I630751 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：105102859

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 29 日

(51)Int. Cl. : H01M4/66 (2006.01)

H01M4/38 (2006.01)

H01M10/04 (2006.01)

(30)優先權：2015/02/02 南韓

10-2015-0015891

(71)申請人：L G 化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：金京昊 KIM, KYOUNGHO (KR)；金彩兒 KIM, CHAE AH (KR)；宋周容 SONG, JOOYONG (KR)；李慧娟 LEE, HYEYOUN (KR)；河會珍 HAH, HOEJIN (KR)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 102447088A

CN 104081573A

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：1 共 27 頁

(54)名稱

包括高容量負極之二次電池及製造彼之方法

SECONDARY BATTERY INCLUDING HIGH-CAPACITY NEGATIVE ELECTRODE AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

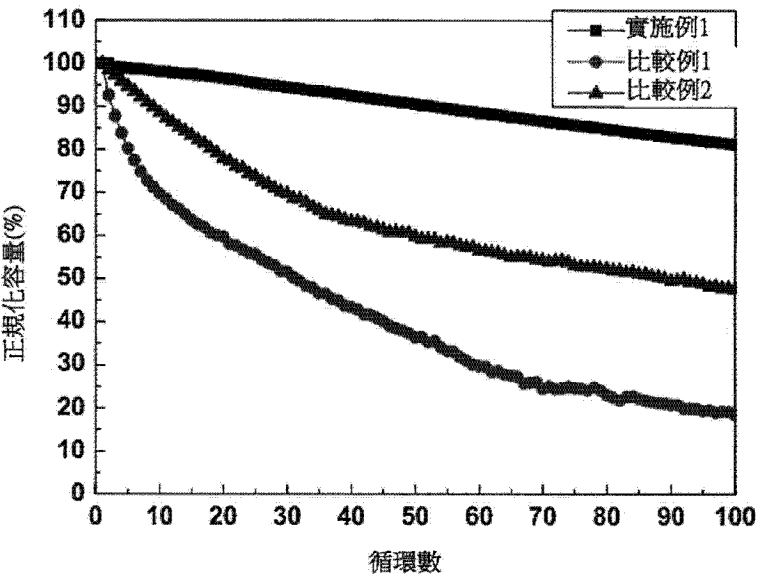
(57)摘要

所揭示者係一種二次電池，其包含由二或更多個負極板所構成之負極，及一種製造該二次電池之方法，其中該等負極板之各者包括透過在以負極活性材料塗佈之負極集電器上的預鋰化反應所形成之鋰副產物層，其中無機物質層係在負極片上形成，該負極片係從負極集電器的一側之一端部延伸且由未以負極活性材料塗佈之活性材料非塗佈部分所構成，及負極板之負極片係與一個負極引線電連接以形成負極端子。

Disclosed are a secondary battery comprising a negative electrode composed of two or more negative electrode plates and a method of manufacturing the secondary battery, wherein each of the negative electrode plates includes a lithium by-product layer formed through pre-lithiation reaction on a negative electrode current collector coated with a negative electrode active material, wherein an inorganic substance layer is formed on a negative electrode tab that is extended from an end at one side of the negative electrode current collector and is composed of an active material-non-coated portion not coated with the negative electrode active material, and negative electrode tabs of the negative electrode plates are electrically connected with one negative electrode lead to form a negative electrode terminal.

指定代表圖：

圖 1



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

包括高容量負極之二次電池及製造彼之方法

Secondary battery including high-capacity negative electrode and method of manufacturing the same

【技術領域】

本申請案主張於 2015 年 02 月 02 日向韓國智慧財產局(Korean Intellectual Property Office)申請之韓國專利申請案第 10-2015-0015891 號的利益，該申請案之揭示以引用方式全部併入本文中。

本發明關於一種包括高容量負極之二次電池及製造彼之方法。更具體地說，本發明關於一種二次電池，其包括：包括預鋰化負極集電器之負極、和負極片(negative electrode tab)，其上形成無機物質層，以提供高容量，且因此，提高壽命和速率特性並增加生產效率，及製備彼之方法。

【先前技術】

由於各種裝置的技術發展及對其需求繼續增加，所以對於作為能源之二次電池的需求迅速增加。此等二次電池之中，具有高能量密度和電壓且呈現長現壽命和低自放電率之鋰二次電池為市售的且廣泛使用。

在該等鋰二次電池中，具有層狀晶體結構的含鋰之鈷氧化物(LiCoO_2)、具有層狀晶體結構的 LiMnO_2 、具有尖晶石晶體結構的含鋰之錳氧化物諸如 LiMn_2O_4 、或含鋰之鎳氧化物諸如 LiNiO_2 通常係用作正極活性材料。此外，以碳為基礎之材料主要係用作其負極活性材料。最近，對於高容量二次電池的需求正在增加，並因此，正在考慮使用具有有效容量比以碳為基礎之材料高 10 倍或更高之以矽為基礎的材料或包括以矽氧化物為基礎之材料的混合物。

然而，鋰二次電池具有各種問題。例如，一些鋰二次電池具有與在製造和操作負極中之特性有關的問題。

例如，在以碳為基礎之負極活性材料之初始充電和放電過程(活化過程)中，在負極活性材料的表面上形成固態電解質界面(SEI)層，且因此，誘發初始不可逆性。此外，在連續充電和放電過程中 SEI 層崩塌及在再生過程中電解質溶液耗盡，因此電池容量減小。

此外，在以矽為基礎之材料的情況下，呈現高容量，但隨著循環數增加，其體積膨脹比率為 300%或更大。因此，電解質溶液的電阻和副反應可能增加，並因此，由於 SEI 層形成(諸如電極結構損壞)之問題可能加劇。

因為相較於以矽為基礎之材料，以矽氧化物為基礎之材料具有較低的體積膨脹比和優異的疲勞壽命特性，而可考慮其應用。然而，以矽氧化物為基礎之材料亦具有諸如在充電期間形成 SEI 層和高頻率之由於活性材料中所存在

的氧之對 Li_2O 的初始不可逆性之問題。

為了解決該一問題，積極地進行研究一種改變存在於以矽氧化物為基礎之材料的氧之方法，透過以矽氧化物為基礎之材料的預鋰化，引起成為鋰氧化物之高不可逆容量。該一方法可藉由降低以矽氧化物為基礎之材料的初不可逆性來增加壽命。然而，當使用此方法時，在以矽氧化物為基礎之材料用鋰源預鋰化且大部分鋰氧化物在以矽氧化物為基礎之材料的表面上產生的方法中產生大量的副產物。因此，在降低不可逆性方面有限制。

最近，為了解決該等問題，嘗試完全降低初始不可逆性，並因此，藉由饋送負極至含有鋰源的溶液中，施加電流至負極，且因此，允許進行預鋰化反應來提高循環特性。然而，當透過施加電流在負極上形成鋰層時，在沒有塗佈負極活性材料的活性材料非塗佈的部分 (active material-non-coated-portion) 之負極上也形成鋰副產物。因此，難以將負極之活性材料非塗佈的部分焊接至負極引線，從而不可能製造電池。

因此，迫切需要製造具有高能量密度之二次電池同時解決該等問題的技術。

【發明內容】

[揭示]

[技術問題]

因此，本發明已進行解決上述和其他尚未解決的技術

問題。

本發明之一目的為提供一種具有提高的壽命和速率特性之二次電池，其係藉由根據負極活性材料的應用而同時使用高容量負極活性材料、使用預鋰化負極集電器以最小化不可逆性，及一種製造二次電池之方法。

本發明之另一目的為提供一種具有大大提高生產效率的二次電池，其係藉由透過應用其上形成無機物質層之負極片來促進負極片連接至負極引線，和一種製造二次電池之方法。

[技術解決方案]

根據本發明之一態樣，上述和其他目的可藉由提供一種二次電池來實現，該二次電池包括由二或更多個負極板構成之負極，

其中該等負極板之各者包含透過在以負極活性材料塗佈之負極集電器上的預鋰化反應所形成之鋰副產物層，

其中無機物質層係在負極片上形成，該負極片係從負極集電器的一側之一端部延伸且由未以負極活性材料塗佈之活性材料非塗佈部分所構成，及

負極板之負極片係與一個負極引線電連接以形成負極端子。

如上所述，當使用高容量負極活性材料時，由於 SEI 層的形成，負極的不可逆性可加劇。為了解決此問題，不可逆性可藉由預先插入鋰並因此使預鋰化而防止。然而，

在此情況下，鋰副產物層也在未塗佈負極活性材料之負極片的表面上形成，從而阻止負極片連接至負極引線。因此，不可能製造出二次電池。

因此，本發明之發明人證實：當無機物質層預先在負極板之負極片形成時，塗佈無機物質之部分的電阻增加並因此在經預鋰時電流不能在該部分良好流動，即使在以鋰為基礎之溶劑中。因此，本發明之發明人證實鋰並不容易沉積且因此沒有形成鋰副產物層。

因此，本發明藉由預先在負極板的負極片上形成無機物質層且因此僅預鋰化負極板的以負極活性材料塗佈之負極部分，從而增加負極片和負極引線之間的偶合力，而可提供一種具有增加的壽命和速率特性以及增加的生產效率之二次電池。

在本發明中，負極活性材料可包括(呈以矽為基礎之材料)一或更多種選自由下列所組成之群組：例如，矽(Si)、矽之合金、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_5Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 VSi_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_v ，其中 $0.5 \leq v \leq 1.2$ 、和 LiSiO 。負極活性材料可特別地包括 SiO_v ，其中 $0.5 \leq v \leq 1.2$ ，更特別地為 SiO ，在以矽為基礎之材料中其具有最小體積膨脹和優異的循環特性。

當該 SiO 係用作負極活性材料時，由於存在於活性材料中之氧，不可逆性增加且容量可隨循環計數增加而迅速

減少。然而，本發明可藉由透過預鋰化在活性材料中產生鋰氧化物(其藉由預先反應氧和鋰而形成)來降低不可逆性，且隨循環計數增加，容量減少。

負極活性材料除上述以矽為基礎之材料以外，可另外包括以碳為基礎之材料。

以碳為基礎之材料可為該項技術中可用之以碳為基礎之材料。以碳為基礎之材料可為一或更多種選自由下列所組成之群組：例如，石墨、人造石墨、中間相碳微珠(mesocarbon microbead)(MCMB)、碳纖維、碳黑，乙炔黑、和科琴(Ketjen)黑。特別地，以碳為基礎之材料可為石墨。

當負極活性材料包括以矽為基礎之材料和以碳為基礎之材料時，該以矽為基礎之材料包括量以負極活性材料之總重量計可為 80 重量%或更小，特別地 50 重量%或更小。更特別地，以矽為基礎之材料包括量可為 30 重量%或更小。更特別地，以矽為基礎之材料包括量可為 15 重量%或更小。當以矽為基礎之材料與以碳為基礎之材料混合時，且在此情況下，以矽為基礎之材料的量太小，不可能預期所要的容量增加。當以矽為基礎之材料的量太大時，相較於以碳為基礎之材料，其體積膨脹可能加劇。

在本發明中，以負極活性材料塗佈之負極集電器上所形成之鋰副產物包括鋰。例如，鋰副產物可為一或更多種選自由下列所組成之群組：鋰金屬諸如 Li，鋰氧化物諸如 Li_2O 或 Li_2O 、鋰氯化物諸如 LiCl 、和無機化合物諸如

LiCl_4 。特別地，鋰副產物可為 Li_2O 。

雖然鋰副產物層的厚度取決於預鋰化條件，但厚度可為 $0.01\ \mu\text{m}$ 至 $1\ \mu\text{m}$ ，特別是 $0.05\ \mu\text{m}$ 至 $0.5\ \mu\text{m}$ ，更特別為 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $0.3\ \mu\text{m}$ 。

當鋰副產物層的厚度小於 $0.01\ \mu\text{m}$ 時，負極難以預鋰化。因此，不能充分防止負極活性材料的不可逆性且因此可能無法獲得所要的效果。當鋰副產物層的厚度大於 $1\ \mu\text{m}$ 時，負極的內電阻意外地增加。

此外，在由沒有用負極活性材料塗佈的非活性材料塗佈之部分所構成的負極片上形成之無機物質可為一或更多種選自由下列所組成之群組： SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 CaO 、 ZnO 、 Y_2O_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3(\text{PZT})$ 、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3(\text{PLZT})$ ，其中 $0 < x < 1$ 和 $0 < y < 1$ 、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3(\text{PMN-PT})$ 、 BaTiO_3 、氧化鈦(HfO_2)、 SrTiO_3 、及其二種或更多種的混合物。

根據需要，在本發明的效果不減少之範圍內，無機物質可為一種包括選自聚合物樹脂(例如)聚乙烯、聚丙烯、聚(醚醯亞胺)、聚縮醛、聚砜、聚醚醯酮、聚酯、聚醯胺、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚苯乙烯、聚四氟乙烯、聚矽氧烷、和聚醯亞胺、其共聚物，及其混合物之一或更多者的混合物。

無機物質層的厚度可為 $1\ \text{nm}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ ，特別為 $10\ \text{nm}$ 至 $5\ \mu\text{m}$ ，更特別為 $100\ \text{nm}$ 至 $2\ \mu\text{m}$ 。

當無機物質層的厚度小於 $1\ \text{nm}$ 時，無機物質的量不

足，並因此，在預鋰化期間鋰副產物層可在負極片上形成。當無機物質層的厚度大於 10 μm 時，負極片和負極引線之間難以焊接，並因此，可能難以完成其電連接。

由活性材料非塗佈之部分所構成的負極片上所形成之無機物質層特別可在負極片整個上形成。

本發明提供一種製造二次電池之方法，該方法包括：

(a) 將負極活性材料塗佈在金屬板之負極集電器部分上，惟對應負極片之部分除外，並接著以無機物質塗佈由未以負極活性材料塗佈之活性材料非塗佈的部分構成之負極片；

(b) 藉由將透過塗佈(a)製造之金屬板饋入以鋰為基礎之溶劑中及接著對其施加電流來預鋰化；

(c) 將透過預鋰化(b)製造之金屬板切割成包括負極集電器部分和負極片的負極板的形狀；及

(d) 藉由堆疊透過切割(c)製造之二或更多個負極板及接著電偶合負極片與負極引線而形成負極端子。

在塗佈(a)中，金屬板可在其寬度和長度方向延伸以便切割多個負極。金屬板可由例如不鏽鋼、鋁、鎳、鈦、燒結碳、或銅或用碳、鎳、鈦、或銀處理之不鏽鋼表面、或鋁-鎳合金製成。特別地，該金屬板可由銅製成。

預鋰化(b)可藉由(例如)將金屬板配置在兩個相反的輓之間並使此金屬板通過含有以鋰為基礎之溶劑的腔(chamber)來進行。

以鋰為基礎之溶劑可為選自由下列所組成群組之一者

或二或更多者之混合物： LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、和 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 。然而，本發明不限於此等材料。

預鋰化可藉由施加 10 mA 至 10 A 之電流經 0.1 小時至 12 小時，特別是 100 mA 至 5 A 之電流經 1 小時至 10 小時來進行。

預鋰化的電流水平和時間條件為進行所要預鋰化之最佳條件。當此等條件超出該等範圍時，預鋰化很難進行，或鋰副產物層的厚度增加。因此，電阻增加及預鋰化所費時間延長，因而降低生產率。

甚至當預鋰化(b)在以鋰為基礎之溶劑中進行時，不容易形成鋰副產物層，因為電流由於在塗佈(a)中以無機物質塗佈之負極片的高電阻而不容易流動。

因此，在切割(c)中，負極集電器部分可包括透過預鋰化所形成之鋰副產物層。

此外，在預鋰化(b)和切割(c)之間可額外包括將金屬板在 30°C 至 100°C 下穩定 6 小時至 12 小時(特別是在 40°C 至 100°C 下穩定 6 小時至 10 小時)之程序。

當在將金屬板預鋰化之後在該等條件下額外進行穩定程序時，可在金屬板之負極集電器(其以負極活性材料塗

佈)上充分形成鋰氧化物層。

在成形(d)中，因為在未塗佈負極活性材料之負極片上預先形成無機物質層，所以可防止由於預鋰化而產生鋰副產物層。因此，負極片連接至負極引線可透過焊接而容易地完成。

通常，雷射焊接取決於表面狀態而不均勻地進行，和電阻焊接提供高結合力，但在連接部分由於暴露在高溫而呈現大的變形。因此，因為在本發明中使用磨擦熱進行焊接，所以連接部分的表面變形降低及可進行允許均勻焊接而不管連接面狀態之超音波焊接。

透過該超音波焊接結合之原理如下。振動能量在使用以約 20 kHz 之超音波所產生之高頻振動而由於在負極片之間及在負極片和負極引線之間的界面之摩擦而轉換成熱能時，焊接被迅速地進行。將藉由界面的塗佈層之局部塑性變形而新露出之電極片表面藉由伴隨振動之彼此摩擦而黏著。此外，原子的擴散和再結晶係藉由因磨擦熱而局部溫度升高來進行，且因此，可形成固體壓焊部分。

此外，即使當無機物質層在負極片上形成時，由於以施加超音波而產生的摩擦熱，所以負極片可與負極引線容易地焊接。

該二次電池可為作為一實施態樣之鋰電池，但本發明不限於此。

鋰二次電池包括正極，其係藉由下列製備：將正極活性材料、導電材料和黏合劑之混合物塗佈在正極集電器上

並乾燥和壓製該經塗佈之正極集電器，及使用與製造正極相同的方法製備之負極。在此情況下，混合物可根據需要進一步包括填料。

正極集電器通常製造成 3 至 500 μm 的厚度。不特別限制正極集電器，只要其在所製造的鋰二次電池中不引起化學變化且具有高導電性即可。例如，正極集電器可由不鏽鋼、鋁、鎳、鈦、燒結碳、鋁或用碳、鎳、鈦或銀表面處理之不鏽鋼、或類似者製造。正極集電器在其表面可具有微細凹凸以增加正極活性材料和正極集電器之間的黏著。此外，正極集電器可以包括薄膜、薄片、箔、網、多孔結構、發泡體、及非織造織物的各種形式之任一者使用。

鋰二次電池可包括，作為正極活性材料，鋰鎳氧化物 (LiNiO_2 ；鋰錳氧化物諸如式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 之化合物(其中 $0 \leq x \leq 0.33$)、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 、及 LiMnO_2 ；鋰銅氧化物 (Li_2CuO_2)；釩氧化物諸如 LiV_3O_8 、 LiV_3O_4 、 V_2O_5 、及 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ；式 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 之 Ni-位置類型鋰鎳氧化物，其中 $\text{M} = \text{Co}$ 、 Mn 、 Al 、 Cu 、 Fe 、 Mg 、 B 、或 Ga ，且 $0.01 \leq x \leq 0.3$ ；式 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 之鋰錳複合氧化物，其中 $\text{M} = \text{Co}$ 、 Ni 、 Fe 、 Cr 、 Zn 、或 Ta ，且 $0.01 \leq x \leq 0.1$)、或式 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ ，其中 $\text{M} = \text{Fe}$ 、 Co 、 Ni 、 Cu 、或 Zn ；式 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 之尖晶石結構鋰錳複合氧化物，其中 $x=0.01$ 至 0.6 ； LiMn_2O_4 ，其中一些 Li 原子係經鹼土金屬離子取代；二硫化物化合物； $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ；等等。

導電材料通常以相對於包括正極活性材料之混合物的總重量為 1 至 50 wt%之量添加。不特別限制該導電材料，只要其在製造電池中不會引起化學變化並具有導電性即可。例如，可使用石墨諸如天然或人造石墨；碳黑諸如碳黑、乙炔黑、科琴黑 (Ketjen black)、槽黑 (channel black)、爐黑、燈黑、和熱碳黑 (thermal black)；導電纖維諸如碳纖維和金屬纖維；金屬粉末諸如氟碳粉末、鋁粉、和鎳粉；導電晶鬚諸如氧化鋅晶鬚和鈦酸鉀晶鬚；導電金屬氧化物諸如氧化鈦；或導電材料諸如聚伸苯衍生物；等等。

黏合劑為幫助活性材料和導電材料之間的結合和幫助活性材料黏合至集電器的結合之成分。黏合劑通常以相對於包括正極活性材料之混合物的總重量為 1 至 50 wt%之量添加。黏合劑之實例包括、但不限於聚偏二氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纖維素 (CMC)、澱粉、羥丙基纖維素、再生纖維素、聚乙烯基吡咯酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯三元聚合物 (EPDM)、磺酸化 EPDM、苯乙烯丁二烯橡膠、氟橡膠及各種共聚物。

填料係隨意地用作抑制正極膨脹之成分。不特別限制填料，只要其為在製造電池中不會引起化學變化的纖維材料即可。填料之實例包括以烯烴基礎之聚合物諸如聚乙烯和聚丙烯；和纖維材料諸如玻璃纖維和碳纖維。

負極集電器通常製造成 3 至 500 μm 的厚度。

鋰二次電池可具有其中包括正極、負極和配置於正極

和負極之間的分隔件之電極組合作係以含鋰鹽之電解質溶液浸漬的結構。

分隔件係配置於正極和負極之間，且，作為分隔件，使用具有高離子滲透性和高機械強度之絕緣薄膜。分隔件一般具有 0.01 至 10 μm 之孔徑和 5 至 300 μm 的厚度。作為分隔件，例如，使用由以烯烴為基礎之聚合物諸如聚丙烯製成的片材或非織物；或具有耐化學性和疏水性之玻璃纖維或聚乙烯。當使用固體電解質諸如聚合物或類似物作為電解質時，固體電解質也可充當分隔件。

含鋰鹽之電解質溶液係由非水溶劑和鋰鹽構成。鋰鹽為容易溶於非水性電解質之材料且其實例包括、但不限於 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、氯硼烷鋰、低級脂族羧酸鋰、四苯硼酸鋰、與鹽亞胺類。

不特別限制該非水溶劑，只要為該項技術中已知的即可，且可為一或更多種選自由下列所組成之群組：例如，碳酸伸乙酯(EC)、碳酸伸丙酯(PC)、碳酸伸丁酯(BC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、丙酸甲酯(MP)和丙酸乙酯(EP)。

此外，為了改良充電/放電特性與阻燃性，舉例而言，吡啶、亞磷酸三乙酯、三乙醇胺、環醚、乙二胺、正甘醇二甲醚(n-glyme)、六磷酸三鹽胺、硝基苯衍生物、硫、醌亞胺染料、N-取代之噁唑啉酮、N,N-取代之咪唑啉

(imidazolidine)、乙二醇二烷基醚、銨鹽、吡咯、2-甲氧基乙醇、三氯化鋁或類似物可添加至電解質中。如果需要的話，為了賦予不燃性，電解質可進一步包括含鹵素溶劑諸如四氯化碳與三氟乙烯。另外，為了改良高溫儲存特性，非水性電解質可進一步包括二氧化碳氣體、及丙烯磺酸內酯(PRS)等等。

在一較佳實施態樣中，含鋰鹽之非水電解質可藉由將鋰鹽諸如 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、或類似者加至高介電溶劑而製備。

本發明也提供一種包括該二次電池作為電源之裝置。該裝置可選自行動電話、可攜式電腦、智慧型手機、平板PC、智慧型平板、筆記型電腦、輕型電動載具(LEV)、輕型電動載具、油電混合載具、插電式油電混合載具及蓄電裝置、等等。

此等裝置之結構和製造該裝置之方法在該項技術中為已知的，並因此，省略其詳細說明。

【圖式簡單說明】

從以下與附圖結合的詳細說明將更清楚地理解本發明之上述和其他目的、特徵和其他優點，其中：

圖 1 為顯示實驗例 2 中所測量之根據實施例 1 及比較例 1 和 2 的鋰電池之壽命特性的曲線圖。

【實施方式】

[發明模式]

現在，將參照下列實施例來更詳細地描述本發明。提供這些實施例僅用於說明本發明而不應解釋為限制本發明的範疇及精神。

<實施例 1>

1-1) 負極板的製造

將負極漿料(其係藉由將 92 重量%的包括於 30:70 之重量比的 SiO 和石墨的負極活性材料、3 重量%的 Super-P(作為導電材料)、3.5 重量%的 SBR(作為黏合劑)、和 1.5 重量%的 CMC(作為增稠劑)加至 H_2O (作為溶劑)製造)塗佈在銅片之負極集電器部分上(惟對應於負極片之部分除外)至 50 μm 的厚度，接著壓製。隨後，以 Al_2O_3 塗佈由未以負極混合物塗佈之活性材料非塗佈的部分構成之負極片至 0.2 μm 的厚度。

將此所得銅片饋入含有 LiCl 鹽和 1M LiPF_6 之鋰鹽的以非水 EC/EMC 為基礎之電解質溶液及接著對其施加 100 mA 之電流經一小時，從而將銅片預鋰化高達不可逆的量。

隨後，將金屬板切割成包括經塗佈之負極部分和負極片的負極板之形狀。

1-2. 正極板的製造

使用 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 作為正極活性材料。將 94

重量%的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 、3.5 重量%作為導電材料的 Super-P、和 2.5 重量%作為黏合劑的 PVdF 加至作為溶劑的 NMP 以製備正極漿料。將所製備之正極漿料塗佈在鋁箔上至 80 μm 的厚度，接著壓製和乾燥。結果，製得正極板。

1-3. 鋰電池的製造

將多孔分隔件 (CelgardTM) 配置在所製得之正極板和負極板之間。將正極片和負極片聚集及排列，且接著進行超音波焊接以分別連接至正極引線和負極引線。隨後，對其添加含有 1 M LiPF_6 之以非水 EC/EMC 為基礎之電解質溶液，從而製造鋰電池。

<比較例 1>

以與實施例 1 中相同之方法製造鋰電池，不同的是在製造負極板時，負極之活性材料非塗佈的部分沒有以無機物質塗佈。

<比較例 2>

以與實施例 1 中相同之方法製造鋰電池，不同的是在製造負極板時，不進行預鋰化反應。

<實驗例 1>

測量根據實施例 1 及比較例 1 和 2 製造之鋰二次電

池的速率特性。為了測量速率特性，在 2.5 V 至 4.3 V 的電壓下於 25℃ 進行充電/放電。特別地，以 0.1C 恆定電流/恆定電壓(CC/CV)充電方式進行充電高達 67.5 mA 及以 0.1C、0.5 C 和 1 C 恆定電流(CC)放電方式在 2.5V 的截止條件下進行放電。相對於 0.1 C 放電容量之 0.5 C 和 1 C 放電效率總結在表 1 中。

<表 1>

	0.1 C 放電效率	0.5 C 放電效率	2 C 放電效率
實施例 1	100%	91.2%	81.3%
比較例 1	100%	70.8%	37.7%
比較例 2	100%	89.5%	73.9%

如圖 1 中所示，可確認：相較於其中活性材料非塗佈的負極部分沒有以無機物質塗佈和預鋰化的根據比較例 1 之電池，其中以無機物質塗佈的活性材料非塗佈和預鋰化之負極部分的根據實施例 1 之電池呈現優越的壽命。

出現這種情況是因為：當活性材料非塗佈的負極部分沒有以無機物質塗佈時，活性材料非塗佈的負極部分由於預鋰化期間所產生之鋰副產物而不與負極引線焊接，或速率性能由於與負極引線之高接觸電阻而劣化。

<實驗例 2>

測量根據實施例 1 及比較例 1 和 2 製造之鋰二次電池的壽命特性。為了測量速壽命特性，以 0.5 C 和 4.3 V 之恆定電流/恆定電壓(CC/CV)的充電方式在 25℃ 進行充

電高達 67.5 mA。以恆定電流(CC)放電方式在 0.5 C 和 2.5 V 的截止條件下進行放電 100 次。結果總結於圖 1。

如圖 1 中所示，可確認：相較於其中活性材料非塗佈的負極部分沒有以無機物質塗佈和預鋰化之比較例 1 的電池與負極沒有預鋰化的比較例 2 之電池，藉由以無機物質塗佈的活性材料非塗佈的負極部分和預鋰化製造的實施例 1 之電池呈現優越的壽命。

出現這種情況是因為：其中活性材料非塗佈的負極部分沒有以無機物質塗佈和預鋰化的比較例 1 之電池呈現在負極引線的高電阻，及由於鋰副產物的副反應而減少之壽命。此外，出現這種情況是因為：在其中負極不預鋰化的比較例 2 之電池的情況下，Li 由於高不可逆容量和大體積膨脹而大量消耗，並因此，循環壽命降低。

[產業應用]

因為根據本發明之二次電池可透過使用高容量負極活性材料之預鋰化反應減少不可逆性，所以其壽命和速率特性可提高。

此外，因為先在負極片上形成無機物質層及接著在以鋰為基礎之溶劑中進行預鋰化反應，所以鋰副產物層不會在負極片上形成。因此，負極片可容易地連接到負極引線，並因此，生產效率得以提高。

雖然為了說明目的而已經揭示本發明的較佳實施態樣，但熟習該項技術者將理解各種修改、增加和替代是可

能的，而不會偏離如所附申請專利範圍中所揭示之本發明的範圍和精神。

I630751

發明摘要

※申請案號：105102859

※申請日：105 年 01 月 29 日

※IPC 分類：
H01M 4/66 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 10/04 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

包括高容量負極之二次電池及製造彼之方法

Secondary battery including high-capacity negative electrode and method
of manufacturing the same

【中文】

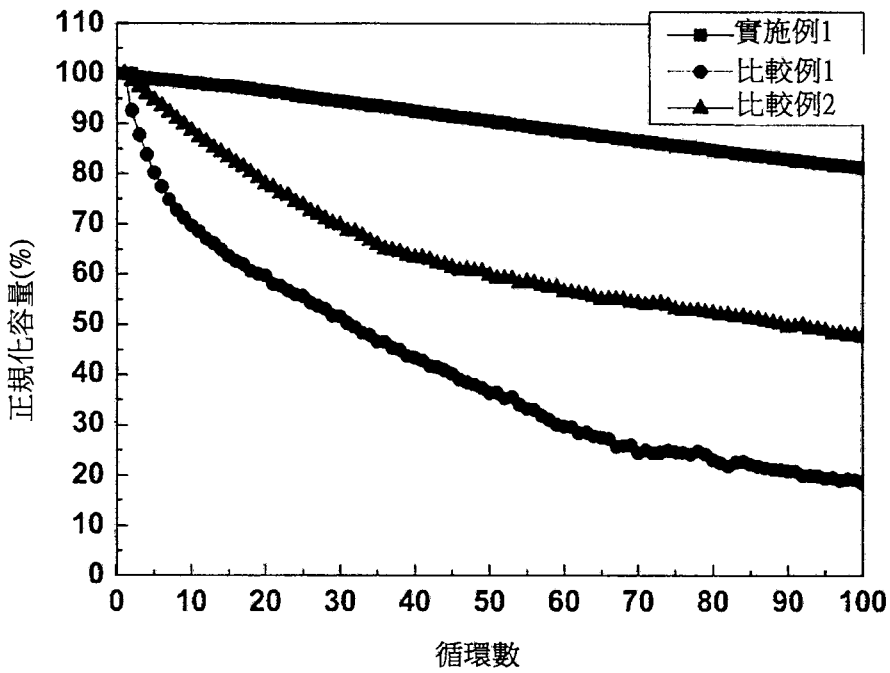
所揭示者係一種二次電池，其包含由二或更多個負極板所構成之負極，及一種製造該二次電池之方法，其中該等負極板之各者包括透過在以負極活性材料塗佈之負極集電器上的預鋰化反應所形成之鋰副產物層，其中無機物質層係在負極片上形成，該負極片係從負極集電器的一側之一端部延伸且由未以負極活性材料塗佈之活性材料非塗佈部分所構成，及負極板之負極片係與一個負極引線電連接以形成負極端子。

◦ 【 英 文 】

Disclosed are a secondary battery comprising a negative electrode composed of two or more negative electrode plates and a method of manufacturing the secondary battery, wherein each of the negative electrode plates includes a lithium by-product layer formed through pre-lithiation reaction on a negative electrode current collector coated with a negative electrode active material, wherein an inorganic substance layer is formed on a negative electrode tab that is extended from an end at one side of the negative electrode current collector and is composed of an active material-non-coated portion not coated with the negative electrode active material, and negative electrode tabs of the negative electrode plates are electrically connected with one negative electrode lead to form a negative electrode terminal.

圖式

圖 1



【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

申請專利範圍

1. 一種二次電池，其包含由二或更多個負極板構成之負極，

其中該等負極板之各者包含：

負極集電器，其係以負極活性材料塗佈之負極部分，
及

負極片，其係從該負極集電器的一側之一端部延伸且由未以該負極活性材料塗佈之活性材料非塗佈部分所構成，但其上形成無機物質層，

其中僅該負極部分包含透過預鋰化反應所形成之鋰副產物層，及

其中該等負極板之該等負極片及其上形成該無機物質層之該等負極片係與一個負極引線電連接以形成負極端子。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之二次電池，其中該負極活性材料為一或更多種選自由下列所組成之群組：矽 (Si)、矽之合金、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_5Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 VSi_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_v ，其中 $0.5 \leq v \leq 1.2$ 、和 LiSiO 。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之二次電池，其中該負極活性材料包含 SiO_v ，其中 $0.5 \leq v \leq 1.2$ 。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之二次電池，其中該鋰副產物為一或更多種選自由下列所組成之群組：Li、

Li_2O 、 Li_2CO_3 、 LiCl 、和 LiClO_4 。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之二次電池，其中該鋰副產物層的厚度為 $0.01\ \mu\text{m}$ 至 $1\ \mu\text{m}$ 。

6. 根據申請專利範圍第 1 項之二次電池，其中該無機物質為一或更多種選自由下列所組成之群組： SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 CaO 、 ZnO 、 Y_2O_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3(\text{PZT})$ 、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3(\text{PLZT})$ ，其中 $0 < x < 1$ 和 $0 < y < 1$ 、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3(\text{PMN-PT})$ 、 BaTiO_3 、氧化鈦(HfO_2)、 SrTiO_3 、及其二種或更多種的混合物。

7. 根據申請專利範圍第 1 項之二次電池，其中該無機物質層的厚度為 $1\ \text{nm}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ 。

8. 一種製造根據申請專利範圍第 1 項之二次電池之方法，該方法包含：

將負極活性材料塗佈在金屬板之負極集電器部分上，惟對應負極片之部分除外，並接著以無機物質塗佈由未以該負極活性材料塗佈之該活性材料非塗佈的部分構成之該負極片；

藉由將透過塗佈所製造之該金屬板饋入以鋰為基礎之溶劑中及接著對其施加電流來預鋰化；

切割透過預鋰化成包含該負極集電器部分和該負極片的負極板的形狀所製造之該金屬板；及

藉由堆疊透過切割及接著電偶合該負極片與負極引線所製造之二或更多個負極板而形成負極端子。

9. 根據申請專利範圍第 8 項之方法，其中，在該預鋰化中，該以鋰為基礎之溶劑為一或更多種選自由下列所組成之群組： LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、和 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 。

10. 根據申請專利範圍第 8 項之方法，其中，在該預鋰化中，施加 10 mA 至 10 A 之電流。

11. 根據申請專利範圍第 8 項之方法，其中，在該預鋰化中，電流係施加 0.1 小時至 12 小時。

12. 根據申請專利範圍第 8 項之方法，其中該切割之該負極集電器部分包含透過預鋰化反應形成之鋰副產物層。

13. 根據申請專利範圍第 8 項之方法，其中在該預鋰化和該切割之間進一步包含將該金屬板在 30°C 至 100°C 下穩定 6 小時至 12 小時之程序。

14. 根據申請專利範圍第 8 項之方法，其中，在該形成中，該負極片連接至該負極引線係焊接完成。

15. 根據申請專利範圍第 14 項之方法，其中該焊接為超音波焊接。

16. 一種裝置，其包含根據申請專利範圍第 1 項之二次電池作為電源。

17. 根據申請專利範圍第 16 項之裝置，其中該裝置為一或更多種選自：行動電話、可攜式電腦、智慧型手機、智慧型平板、筆記型電腦、可穿戴裝置、輕型電動載具(LEV)、輕型電動載具、油電混合載具、插電式油電混合載具、及蓄電裝置。