

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-134403

(P2004-134403A)

(43) 公開日 平成16年4月30日(2004.4.30)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02 D	5HO 1 7
HO 1 M 4/06	HO 1 M 4/06 X	5HO 2 4
HO 1 M 4/66	HO 1 M 4/66 A	5HO 2 9
HO 1 M 6/16	HO 1 M 6/16 Z	5HO 5 0
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40 Z	
審査請求 有 請求項の数 13 O L (全 9 頁)		

(21) 出願番号	特願2003-349215 (P2003-349215)	(71) 出願人	590002817
(22) 出願日	平成15年10月8日 (2003.10.8)		三星エスディアイ株式会社
(31) 優先権主張番号	2002-062256		大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞 5
(32) 優先日	平成14年10月12日 (2002.10.12)		7 5 番地
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100072349
			弁理士 八田 幹雄
		(74) 代理人	100102912
			弁理士 野上 敦
		(74) 代理人	100110995
			弁理士 奈良 泰男
		(74) 代理人	100111464
			弁理士 齋藤 悦子
		(74) 代理人	100114649
			弁理士 宇谷 勝幸
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 リチウム電池用リチウムメタル・アノード

(57) 【要約】

【課題】 リチウムメタル層及び前記リチウムメタル層の一面に付着された多孔性ポリマー層を含む一体型リチウムメタル・アノードを提供する。

【解決手段】 リチウムメタル層の多孔性ポリマー層付着面の反対面に付着された集電層をさらに含むリチウムメタル・アノード。また、前記多孔性ポリマー層と前記リチウムメタル層間に、リチウムイオン伝導性を有して電解液は透過させない保護被膜層をさらに含む。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムメタル層及び前記リチウムメタル層の一面に付着した多孔性ポリマー層を含むことを特徴とするリチウムメタル・アノード。

【請求項 2】

前記多孔性ポリマー層はポリエチレンまたはポリプロピレンからなることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムメタル・アノード。

【請求項 3】

前記リチウムメタル層の前記多孔性ポリマー層付着面の反対面に付着した集電層をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムメタル・アノード。

【請求項 4】

前記集電層はニッケルまたは銅を含有することを特徴とする請求項 3 に記載のリチウムメタル・アノード。

【請求項 5】

前記多孔性ポリマー層と前記リチウムメタル層間に保護被膜層をさらに含み、前記保護被膜層はリチウムイオン伝導性を有し、電解液は透過させないことを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムメタル・アノード。

【請求項 6】

前記保護被膜層は有機材料層であることを特徴とする請求項 5 に記載のリチウムメタル・アノード。

【請求項 7】

前記有機材料層はポリアクリレート、ポリエチレンオキシド、ポリシロキサン、ポリフッオスファジエン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンコポリマー、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ポリクロロフルオロエチレン、パーフルオロアルコキシコポリマー、ポリフルオロサイクリックエーテル、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、これらの誘導体、またはこれらの混合物のような高分子を含むことを特徴とする請求項 6 に記載のリチウムメタル・アノード。

【請求項 8】

前記有機材料層はリチウム塩をさらに含むことを特徴とする請求項 7 に記載のリチウムメタル・アノード。

【請求項 9】

前記保護被膜層は無機材料層であることを特徴とする請求項 5 に記載のリチウムメタル・アノード。

【請求項 10】

前記無機材料層は、リチウムシリケート、リチウムボレート、リチウムアルミネート、リチウムフォスフェート、リチウムフォスフォロスオキシナイトライド、リチウムシリコスルフィド、リチウムゲルマノスルフィド、リチウムランタンオキシド、リチウムチタンオキシド、リチウムボロスルフィド、リチウムアルミノスルフィド、リチウムフォスフォスルフィド、リチウムナイトライド、またはこれらの混合物を含むことを特徴とする請求項 9 に記載のリチウムメタル・アノード。

【請求項 11】

前記保護被膜層は有機材料層及び無機材料層のいずれも含むことを特徴とする請求項 5 に記載のリチウムメタル・アノード。

【請求項 12】

リチウムイオンを挿入／脱挿入できるか、またはリチウムと可逆反応できる活物質層を含むカソードを準備する段階と、

請求項 1 ないし 11 のうちいずれか 1 項によるアノードを準備する段階と、

前記カソードと前記アノードとを含む電極組立体を準備する段階と、

前記電極組立体及び電解液を電池ケース内に収納した後に密封する段階とを含むことを

10

20

30

40

50

特徴とするリチウム電池製造方法。

【請求項 13】

リチウムイオンを挿入／脱挿入できるか、またはリチウムと可逆反応できる活物質層を含むカソードと、

リチウムイオン伝導性を有する電解液と、

請求項 1 ないし 11 のうちいずれか 1 項によるアノードとを含むことを特徴とするリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はリチウム電池に係り、更に詳細にはリチウムメタル・アノード及びこれを採用したリチウム電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム電池のアノードに使用可能なリチウムメタルは理論的に約 3860 mAh/g または約 2045 mAh/cm^3 のエネルギー密度を有するが、それはアノード活物質として広く使われる炭素の理論的エネルギー密度の約 10 倍以上に達する。

【0003】

リチウムメタルは極めて柔らかくて弱い力でも容易に延びるため、リチウムバッテリーのアノードとしてリチウムメタル層を単独で巻き取るためには、その厚さが約 $50 \mu\text{m}$ 以上でなければならない。しかし、リチウムメタル層が厚くなればなるほどエネルギー密度が低下し、リチウム量が増加するにつれて爆発の危険性も高まる。このような理由で、従来は適切な厚さのリチウムメタル層を、ポリエチレンテレフタレートなどの高分子フィルムやホイル状の銅、ステンレススチールなどの金属基材に圧延または蒸着して使用していた。

【0004】

リチウムメタル・アノードを使用するリチウム二次電池の場合、充放電サイクルが反復される過程で、アノードにリチウムメタルのデンドライトが形成して電池の内部短絡が発生したり、アノードに苔状のデッド・リチウムが形成したりして、リチウムメタル・アノードの容量が減少するという問題点が発生している。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

充放電サイクルが反復される過程でリチウムメタル・アノードにデンドライトおよび／またはデッド・リチウムが形成する主な原因は、リチウムメタルと電解液との相互作用であることが知られている。

【0006】

このような問題点によりリチウムメタル・アノードを使用するリチウム二次電池について、長寿命の確保が難しく、結果的にリチウムメタル・アノードを使用するリチウム二次電池の商用化が実現されていないのが現状である。

【0007】

本発明がなそうとする技術的課題は、リチウムメタル層を含む電極組立体の製造及び取扱いを容易にすることにある。

【0008】

本発明がなそうとする他の技術的課題は、リチウムメタル・アノードを使用するリチウム二次電池の寿命を向上させることにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、リチウムメタル層及び前記リチウムメタル層の一面に付着した多孔性ポリマー層を含むことを特徴とするリチウムメタル・アノードに関する。

10

20

30

40

50

【0010】

また本発明は、リチウムイオンを挿入／脱挿入できるか、またはリチウムと可逆反応できる活物質層を含むカソードを準備する段階と、前記アノードを準備する段階と、前記カソードと前記アノードとを含む電極組立体を準備する段階と、前記電極組立体及び電解液を電池ケース内に収納した後に密封する段階とを含むことを特徴とするリチウム電池製造方法、に関する。

【0011】

さらに本発明は、リチウムイオンを挿入／脱挿入できるか、またはリチウムと可逆反応できる活物質層を含むカソードと、リチウムイオン伝導性を有する電解液と、前記アノードとを含むことを特徴とするリチウム電池、に関する。

10

【発明の効果】

【0012】

本発明によるリチウムメタル・アノードを使用すると、集電層などのリチウムメタル層支持のための別途の機材なしで電池を構成できる。

【0013】

本発明による、集電層をさらに含むリチウムメタル・アノードを使用すると、前記アノードで各層は強い付着力により一体化しており、安定性が非常に弱いリチウムメタル層は多孔性ポリマー層及び集電層により覆い包まれるので、電池製造過程で電極組立体の製造及び取扱い性が向上するだけでなく、各層間の緊密であって均一な接触を通じて電流密度の均一性も向上しうる。また、前記集電層は従来のホイル状の集電層より一層薄くなりうる

20

【0014】

本発明による、保護被膜層をさらに含むリチウムメタル・アノードを使用すると、前記多孔性ポリマー層とリチウムメタル層との間に位置する保護被膜層により電解液とリチウムメタルとの直接的な接触が妨害され、それによりリチウムメタル層と電解液との相互作用が抑制されるので、上記のメリットと共にリチウムメタル・アノードを使用するリチウム二次電池の寿命を向上しうる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明は、リチウムメタル層及び前記リチウムメタル層の一面に付着した多孔性ポリマー層を含むリチウムメタル・アノードを提供する。

30

【0016】

前記多孔性ポリマー層としては、例えば多孔性を有するポリエチレン（PE）またはポリプロピレン（PP）などが使われうる。また、前記多孔性ポリマー層は多層構造を有し、例えばPE／PP 2層構造、PE／PP／PE 3層構造またはPP／PE／PP 3層構造などが使われうる。前記多孔性ポリマー層には有機溶媒とリチウム塩を含む電解液とを担持できる細孔が形成されている。

【0017】

前記リチウムメタル層は、例えば真空蒸着法を使用して前記多孔性ポリマー層の一面に形成できる。リチウムメタル層の厚さは、電池容量を考慮して決定され、一般的には約1

40

～100 μmである。

【0018】

本発明のリチウムメタル・アノードは、前記リチウムメタル層の前記多孔性ポリマー層付着面の反対面に付着した集電層をさらに含む。前記集電層は、例えばニッケルまたは銅を含有できる。前記集電層をリチウムメタル層に付着させるために、例えば真空蒸着、スパッタリングなどの方法を使用できる。本発明では、従来のホイル状の集電層の代わりに薄膜状の集電層を使用することにより電池のエネルギー密度を一層向上できる。

【0019】

また、本発明のリチウムメタル・アノードは前記多孔性ポリマー層と前記リチウムメタル層との間に位置する、リチウムイオン伝導性及び低い電解液透過性を有する保護被膜層

50

をさらに含むうる。

【0020】

本発明の一実施態様によれば、前記保護被膜層は、リチウムイオン伝導性を有する一方、電解液透過性は低いかまたは有さない有機材料層でありうる。有機材料層は真空蒸着中に発生する熱に耐えられるように十分な熱的安定性を有さねばならない。冷却効率により要求される熱的特性は多少異なるが、50℃までは変形してはならない。また、有機材料層は電気化学的安定性、イオン伝導度及び電解液に溶解しない耐溶媒性を備えなければならない。

【0021】

前記有機材料層は、例えばポリアクリレート、ポリエチレンオキシド、ポリシロキサン、ポリフォスファジェン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンコポリマー、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ポリクロロフルオロエチレン、パーフルオロアルコキシコポリマー、ポリフルオロサイクリックエーテル、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、これらの誘導体、またはこれらの混合物のような高分子を含むうる。この場合に、電池の製造過程で注入される電解液中のリチウム塩が一部前記有機材料層に移動し、前記有機材料層にイオン伝導性が与えられる。

【0022】

前記有機材料層は、始めから前記のような高分子と共にリチウム塩をさらに含むこともある。

【0023】

前記有機材料層形成時に使われる高分子溶液は、高分子微細粒子が分散した分散液または高分子が完全に溶解した溶液でありうる。緻密な有機材料層を形成するためには、分散液よりも溶液を使用することが一層望ましい。高分子及びリチウム塩を分散または溶解させるための溶媒としては、沸点が低く除去されやすく残留物を残さない性質を有するものならば特別の制限なしに使用可能であり、例えばアセトニトリル、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使われうる。リチウム塩としては、例えば過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム、三フッ化メタンスルホン酸リチウム、リチウムビストリフルオロメタンスルホンアミド ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) またはこれらの混合物などが使われうる。前記高分子、有機溶媒および／またはリチウム塩を含む混合物を、蒸着、ディッピング、コーティング、スプレーなどの方法で前記多孔性ポリマー層の一面にコーティングした後、乾燥して有機保護層を形成する。

【0024】

一実施態様において、例えば前記有機材料層はアクリレートモノマーと、リチウム塩と、重合開始剤とを含む組成物から形成されうる。前記組成物を、蒸着、ディッピング、コーティング、スプレーなどの方法で前記多孔性ポリマー層の一面にコーティングした後、乾燥して保護被膜層を形成する。アクリレートモノマーとしては、例えばエポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、シリコンアクリレート、アクリレーティドアミン、グリコールアクリレート及びポリグリコールアクリレートのうちから選択された一つ以上が使われうる。リチウム塩としては、前述の材料が使われうる。重合開始剤としては、熱または光により容易に分解してラジカルを発生する重合開始剤であり、例えばベンゾフェノン、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、ジブチルチンジアセテート、アゾビスイソブチロニトリルまたはこれらの混合物などが使われうる。

【0025】

有機材料層が薄すぎればピンホールの発生により正常な表面被覆がなされず、厚すぎれば内部抵抗が大きくなってエネルギー密度が低下する傾向がある。このような点を考慮して有機保護層の厚さは、例えば0.05～5μmほどにできる。

【0026】

10

20

30

40

50

本発明の他の実施態様において、前記保護被膜層はリチウムイオン伝導性を有する一方、電解液透過性は低いかまたは有さない無機材料層でありうる。前記無機材料層は、リチウムシリケート、リチウムボレート、リチウムアルミネート、リチウムフォスフェート、リチウムフォスフォロスオキシナイトライド、リチウムシリコスルフィド、リチウムゲルマノスルフィド、リチウムランタンオキシド、リチウムチタンオキシド、リチウムボロスルフィド、リチウムアルミノスルフィド、リチウムフォスフォスルフィド、リチウムナイトライドまたはこれらの混合物を含みうる。

【0027】

前記無機材料層はスパッタリング、蒸発蒸着、化学気相蒸着などによって前記多孔性ポリマー層の一面に形成されうる。

【0028】

前記無機材料層が薄すぎればピンホールの発生により正常な表面被覆がなされず、厚すぎれば内部抵抗が大きくなってエネルギー密度が低下する傾向がある。このような点を考慮して無機保護層の厚さは、例えば0.01～2 μmほどにできる。

【0029】

本発明のさらに他の実施態様において、前記保護被膜層は前述の有機材料層及び無機材料層をいずれも含む多層構造でありうる。

【0030】

例えば、多孔性ポリマー層の一面に有機材料層が形成され、前記有機材料層の接触面の反対面に無機材料層が形成されうる。有機材料層は多孔性ポリマー層表面の細孔を充填すると同時に平坦な表面を提供し、さらに平坦な無機材料層を形成させる役割を担う。また、有機材料層はもろい無機材料層に、電池製造過程及び充放電中に亀裂が生ずることを抑制する役割を担う。また、有機材料層は真空蒸着中に発生する内部応力を弱める役割を担う。特に、リチウム金属と反応できるフッ素系樹脂は、無機材料層のピンホールを介して成長したデンドライトの先端部と反応し、イオン伝導度の低いLiF膜を形成してそれ以上のデンドライト成長を防止する役割を担う。

【0031】

また、保護被膜層を形成するにあたり、有機材料層及び無機材料層の数または積層順序を異にする多様な変形が可能であり、これは本発明の技術的思想の範囲内にある。

【0032】

このように保護被膜層を前記多孔性ポリマー層の一面に形成した後、例えば多孔性ポリマー層の一面にリチウム金属層を形成する方法と同じ方法を使用し、前記保護被膜層の前記多孔性ポリマー層接触面の反対側一面にリチウム金属層を形成する。

【0033】

本発明によるリチウム金属・アノードによって、各層は単純に接触している状態ではなくて強い付着力により一体化しており、それにより各層間の緊密で均一な接触がなされる。

【0034】

本発明によるリチウム金属・アノードはリチウム二次電池だけでなくリチウム一次電池にも適用しうる。

【0035】

本発明によるリチウム金属・アノードを利用してさまざまな方法で電池を製造できる。例えば、次のような方法が使われうる。リチウム電池の製造時に使われる一般的な方法によりカソードを製造する。このときカソード活物質としては、リチウムイオンを挿入／脱挿入できるかまたはリチウムと可逆反応できるリチウム金属複合酸化物、遷移金属化合物、サルファ化合物などが使用できる。前述の方法で本発明によるリチウム金属・アノードを製造する。前記カソードと前記アノードとをワインディングするかまたはスタッキングして電極組立体を製造した後、これを電池ケースに入れて電池を組み立てる。電極組立体が収納された電池ケース内に、有機溶媒とリチウム塩とを含有する電解液を注入することによってリチウム電池を完成させる。

10

20

30

40

50

【0036】

前記リチウム電池に使われるリチウム塩、有機溶媒は該当技術分野で公知のものならば制限なく使用できる。

【0037】

このような方法を介して本発明では、例えばリチウムイオンを挿入／脱挿入またはリチウムと可逆反応できる活物質層を含むカソードと、リチウムイオン伝導性を有する電解液と、本発明によるリチウムメタル・アノードとを含むリチウム電池を提供する。

【0038】

以下、実施例を通じて本発明を一層詳細に説明する。しかし、本発明の技術的思想が実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

【0039】

25 μm の厚さの多孔性PE（ポリエチレン）フィルム上に1.4 μm のリチウムメタルを蒸着し、リチウムメタル・アノードを得た。

【0040】

アセトニトリル溶液に67.5質量%の単体硫黄、11.4質量%のケッチェンブラック、21.1質量%のポリエチレンオキシドを混合した後、均一な状態になるまで攪拌した。このようにして得られたスラリーを、カーボンがコーティングされたアルミニウム集電体上に塗布した後、乾燥及び圧延した。それにより、1 mA h / cm^2 のエネルギー密度を示すカソードを得た。

【0041】

ジオキソラン／ジグリム／スルホラン／ジメトキシエタンの体積比が5／2／1／2である混合有機溶媒と1 M濃度のLiCF₃SO₃を含有する電解液を製造した。

【0042】

このように得られたリチウムメタル・アノード、カソード及び電解液を利用してパウチ型電池を製造した。かかる電池のサイクル効率を測定すると、結果は63%であった。

【実施例2】

【0043】

25 μm の厚さの多孔性PEフィルム上に1.4 μm のリチウムメタルを蒸着した後、前記リチウムメタル層上に集電層として銅を蒸着してリチウムメタル・アノードを得た。

【0044】

このようにして得られたリチウムメタル・アノードと実施例1で得られたカソード及び電解液を利用してパウチ型電池を製造した。かかる電池のサイクル効率を測定すると、結果は70%であった。

【実施例3】

【0045】

25 μm の厚さの多孔性PEフィルム上にポリエチレンオキシド溶液をコーティングして有機保護被膜層を形成した。ポリエチレンオキシド溶液は、ポリエチレンオキシド0.2 gをアセトニトリル9.8 gに加えて攪拌し、完全に溶かして製造した。コーティング方式はディッピングを使用し、常温で3時間、60℃で12時間以上乾燥してアセトニトリルを十分に除去した。この上に1.4 μm のリチウムメタルを蒸着し、[PEフィルム／有機材料－保護被膜層／リチウムメタル]の構成を有する一体型アノードを得た。

【0046】

このようにして得られたリチウムメタル・アノードと実施例1で得られたカソード及び電解液を利用し、パウチ型電池を製造した。かかる電池のサイクル効率を測定すると、結果は75%であった。

【実施例4】

【0047】

25 μm の厚さの多孔性PEフィルム上に0.5 μm のリチウムメタルを蒸着した後、N₂ガスを0.5 torrになるまで徐々にチャンバに注入した。注入したN₂ガスとリ

10

20

30

40

50

チウムメタルとを完全に常温で反応させて Li_3N 無機保護膜を形成した。この上に $1.4\text{ }\mu\text{m}$ のリチウムメタルを蒸着し、[PEフィルム／無機材料－保護被膜層／リチウムメタル]の一体型アノードを得た。

【0048】

このようにして得られたリチウムメタル・アノードと実施例1で得られたカソード及び電解液を利用し、パウチ型電池を製造した。かかる電池のサイクル効率を測定すると、結果は77%であった。

【産業上の利用可能性】

【0049】

本発明は、リチウム一次及びリチウム二次電池の製造に適用しうる。

フロントページの続き

(74)代理人 100124615

弁理士 藤井 敏史

(72)発明者 趙 重 根

大韓民国京畿道水原市勸善区九雲洞 8 9 0 番地 コーロングアパート 1 0 1 棟 1 0 0 3 号

(72)発明者 李 相 睦

大韓民国京畿道水原市八達区靈通洞 1 0 4 6 - 1 番地 三星アパート 4 3 9 棟 8 0 4 号

(72)発明者 李 鐘 基

大韓民国漢城市松波区可楽洞 7 0 - 1 9 番地 可楽大林アパート 1 棟 5 0 3 号

(72)発明者 金 ▲びん▼ ▲せき▼

大韓民国大田広域市儒城区新城洞 1 4 5 - 1 5 番地 (4 3 / 1) 2 0 5 号

F ターム(参考) 5H017 AA03 AS02 AS10 CC01 EE01 EE04

5H024 AA07 AA12 CC07 CC20 DD15 DD17 EE06 EE09

5H029 AJ05 AJ14 AK05 AL12 AM02 AM04 AM05 AM07 BJ13 DJ07

DJ08 DJ17 EJ05 EJ12

5H050 AA07 AA19 BA06 BA16 CA11 CB12 DA03 DA06 DA07 DA09

EA12 EA23 FA04 FA18 FA19 GA22