

(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2004-235151

(P2004-235151A)

(43) 公開日 平成16年8月19日(2004.8.19)

(51) Int.Cl.⁷

H01M 4/04

H01M 4/02

H01M 10/40

F I

H01M 4/04

H01M 4/02

H01M 10/40

A

D

Z

テーマコード (参考)

5H029

5H050

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2004-21112 (P2004-21112)

(22) 出願日 平成16年1月29日 (2004.1.29)

(31) 優先権主張番号 2003-005997

(32) 優先日 平成15年1月29日 (2003.1.29)

(33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 590002817

三星エスディアイ株式会社

大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞 5
7 5 番地

(74) 代理人 100095957

弁理士 亀谷 美明

(74) 代理人 100096389

弁理士 金本 哲男

(72) 発明者 金 映俊

大韓民国大田市西区邊洞 (番地なし) セ
ハンアパート 1-203

(72) 発明者 羅 載侯

大韓民国忠清南道天安市新芳洞 (番地なし)
) ハンラ冬柏2次アパート 106-23
03

最終頁に続く

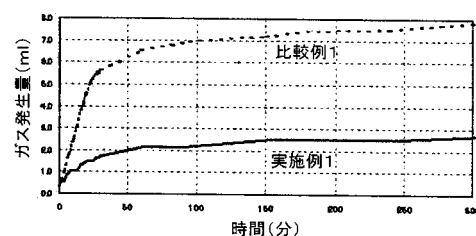
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極の製造方法、リチウム二次電池の製造方法及びリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 初期充電時のガス発生量が少ないリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 負極活物質及び水系バインダーを含む負極前駆体を、望ましくは90 ~ 150 の温度及び10 トール以下の圧力下で1 ~ 72時間真空乾燥する工程を含むリチウム二次電池用負極の製造方法と、負極、正極及び電解質を用いてリチウム二次電池を製造する工程と、製造されたりチウム二次電池を100 を超えない温度で真空乾燥する工程とを含むリチウム二次電池の製造方法とを提供し、かかる方法によりリチウム二次電池を製造する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

負極活物質及び水系バインダーを含む負極前駆体を真空乾燥する工程を含むことを特徴とする、リチウム二次電池用負極の製造方法。

【請求項 2】

前記真空乾燥工程は、80 ～ 200 の温度及び10トール以下の圧力で1～72時間実施す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用負極の製造方法。

【請求項 3】

前記真空乾燥工程は、90 ～ 150 の温度及び10トール以下の圧力で1～72時間実施す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用負極の製造方法。 10

【請求項 4】

前記負極前駆体は、負極活物質及び水系バインダーを含む負極活物質組成物を電流集電体に塗布して製造されることを特徴とする、請求項1、2または3に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

【請求項 5】

負極、正極及び電解質を用いてリチウム二次電池を製造する工程と、前記製造されたリチウム二次電池を真空乾燥する工程と、を含むことを特徴とする、リチウム二次電池の製造方法。

【請求項 6】

前記真空乾燥工程は、100 を超えない温度で実施することを特徴とする、請求項5に記載のリチウム二次電池の製造方法。 20

【請求項 7】

前記負極は、負極活物質及び水系バインダーを含む負極前駆体を真空乾燥して製造されることを特徴とする、請求項5または6に記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項 8】

前記負極前駆体を真空乾燥する工程は、80 ～ 200 の温度及び10トール以下の圧力で1～72時間実施することを特徴とする、請求項7に記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項 9】

前記負極前駆体を真空乾燥する工程は、90 ～ 150 の温度及び10トール以下の圧力で1～72時間実施することを特徴とする、請求項7または8に記載のリチウム二次電池の製造方法。 30

【請求項 10】

初期充電時に発生する総ガス量中のCOガスの含量が30%以下であることを特徴とする、リチウム二次電池。

【請求項 11】

前記リチウム二次電池の初期充電時に発生する総ガス量中のH₂の含量が0.2%以下であることを特徴とする、請求項10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負極の製造方法、リチウム二次電池の製造方法及びリチウム二次電池に関する。

【0002】

電子製品、電子機器、通信機器の電源として広く用いられている二次電池の電極は活物質合材（バインダー、必要であれば更に導電材）及び有機溶媒を含む活物質組成物を電流集電体に塗布して製造されることが多かった。

【0003】

このように製造された電極を使用した電池は、活物質合材が電流集電体によく付着され 50

ている場合にのみ充放電が繰り返されても電池容量及びサイクル寿命を十分に発揮することができる。したがって、活物質合材を集電体によく付着させるためには適切なバインダーの選定がなによりも重要である。この時、バインダーが有しなければならない性質としては、少量の添加のみでも電極に物理的強度を与えることができ、高エネルギー密度の正極製造に容易であり、電解液との反応性がなく、電池使用温度範囲で安定した形態を維持することができる必要がある。

【 0 0 0 4 】

このようなバインダーとしては最近、スチレンブタジエンラバーとカルボキシメチルセルロースなどの水系バインダーが使用されている。

【 発明の開示 】

10

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

しかし、上記の水系バインダーを使用した電池は、初期充電過程で極板内の水分やカルボキシメチルセルロース分解、負極表面被膜形成反応などによりガスが発生して電池の体積が膨脹するなどの問題点があった。

【 0 0 0 6 】

そこで、本発明は、このような問題に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、電池の初期充電時のガス発生量を減少させることの可能なリチウム二次電池用負極の製造方法、リチウム二次電池の製造方法及び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 】

20

【 0 0 0 7 】

上記課題を解決するために、本発明のある観点によれば、負極活物質及び水系バインダーを含む負極前駆体を真空乾燥する工程を含むことを特徴とする、リチウム二次電池用負極の製造方法が提供される。

【 0 0 0 8 】

上記発明によれば、負極前駆体を真空乾燥することによって負極前駆体に含まれる水分を除去することができ、その結果、電池の初期充電時のガス発生量を減少させることができる。

【 0 0 0 9 】

上記真空乾燥工程は、80 ~ 200 の温度及び10トール以下の圧力下で1 ~ 72 30 時間実施することが望ましい。

【 0 0 1 0 】

上記真空乾燥工程は、90 ~ 150 の温度及び10トール以下の圧力下で1 ~ 72 時間実施することがさらに望ましい。

【 0 0 1 1 】

上記負極前駆体は、負極活物質及び水系バインダーを含む負極活物質組成物を電流集電体に塗布して製造されることが望ましい。

【 0 0 1 2 】

上記課題を解決するために、本発明の別の観点によれば、負極、正極及び電解質を用いてリチウム二次電池を製造する工程と、製造されたリチウム二次電池を真空乾燥する工程とを含むことを特徴とする、リチウム二次電池の製造方法が提供される。 40

【 0 0 1 3 】

上記発明によれば、初期充電時のガス発生量が減少した電池を製造することができる。また、ガス発生量とガス成分を調節することができる。

【 0 0 1 4 】

上記真空乾燥工程は、100 を超えない温度で実施することが望ましい。

【 0 0 1 5 】

上記負極は、負極活物質及び水系バインダーを含む負極前駆体を真空乾燥して製造されることが望ましい。

【 0 0 1 6 】

50

上記負極前駆体を真空乾燥する工程は、 $80 \sim 200$ の温度及び 10 トール以下の圧力下で $1 \sim 72$ 時間実施することが望ましい。

【0017】

上記負極前駆体を真空乾燥する工程は、 $90 \sim 150$ の温度及び 10 トール以下の圧力下で $1 \sim 72$ 時間実施することがさらに望ましい。

【0018】

上記課題を解決するために、本発明のまた別の観点によれば、初期充電時に発生する総ガス量中の CO ガスの含量が 30% 以下であることを特徴とする、リチウム二次電池が提供される。

【0019】

上記発明によれば、ガスの発生による電池の体積の膨張を減少させることができる。

【0020】

上記リチウム二次電池の初期充電時に発生する総ガス量中の H_2 の含量が 0.2% 以下であることが望ましい。

【発明の効果】

【0021】

以上説明したように本発明によれば、初期充電時のガス発生量が少ないリチウム二次電池を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

活物質を集電体によく付着させるために、最近研究されているスチレンブタジエンラバーとカルボキシシルメチルセルロースなどの水系バインダーを使用する場合には、電池の初期充電時に極板内水分やカルボキシシルメチルセルロースの分解、負極活物質表面被膜形成反応などによってガスが発生する。ガス発生量が過度な場合には、電池の体積膨張によって爆発する可能性があるなど安全性に問題があり、電池寿命劣化などの問題が発生することがある。したがって、ガス発生量を予測して調節する必要がある。しかし、極板のガス発生量は極板水分量で調査することができるが、最終電池組立後に発生するガス発生量は極板水分量によっては予測が不可能であった。本発明者はガス発生量を調節するための方法を鋭意研究している途中、極板を真空乾燥したり電池製造工程中に任意的にガスを除去することなどによって最終電池から発生するガス量及びガス成分を調節することができることを確認して本発明を完成した。

【0023】

以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。なお、本明細書及び図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

【0024】

本実施形態において、ガス発生量を調節するための方法はまず、通常の方法で製造された負極活物質及び水系バインダーを含む負極前駆体を $80 \sim 200$ 、好ましくは $90 \sim 150$ の温度及び 10 トール (torr) 以下の真空圧力下で 1 時間 ~ 72 時間程度真空乾燥する。本実施形態において、負極前駆体の一例として極板を用い、極板を上記条件によって真空乾燥する。このように、極板を真空乾燥すると極板に残存する水分を除去することができ、バインダーとして主に用いられるカルボキシシルメチルセルロース自体内に含まれている水分が揮発されて除去される。したがって、カルボキシメチルセルロースバインダーの使用によるガス放出を抑制することができる。

【0025】

負極前駆体は負極活物質組成物を電流集電体に塗布する通常の方法で製造され、負極活物質組成物は負極活物質及び水系バインダーを含む。負極活物質としては一般的にリチウム二次電池の負極活物質として用いられる炭素化合物であればいずれも用いることができる。つまり、電気化学的な酸化還元可能な物質としてリチウムイオンの可逆的な挿入/脱離が可能な化合物であれば全て可能である。これらのうち、代表的な例として非晶質炭

10

20

30

40

50

素または結晶質炭素を用いることができ、非晶質炭素の例としてはソフトカーボン（低温焼成炭素）またはハードカーボン（高温焼成炭素）、メゾフェースピッチ炭化物、焼成されたコークスなどが挙げられ、結晶質炭素の例としては無定形、板状、鱗片状（flake）、球形または繊維状の天然黒鉛または人造黒鉛を挙げることができる。

【0026】

水系バインダーとしてはスチレン-ブタジエンラバー、アクリロニトリル-ブタジエンラバー、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンラバー等のスチレン系列ラバーと、カルボキシメチルセルロースまたはヒドロキシプロピルメチルセルロース等のセルロース系列化合物との混合物を用いることができる。

【0027】

ガス放出量を調節するための他の方法として、通常の方法で製造された負極を利用して電池を組立てた後、組立てられた電池を真空乾燥することもできる。この場合、真空乾燥は電池に用いられるセパレータの延伸を考慮して100を超えない温度で10分以上実施すればよい。

【0028】

もちろん、上述の極板を真空乾燥した後、真空乾燥された負極極板を利用して電池を組み立て、この電池を再び真空乾燥することができ、この場合はガス発生量を最も減少させることができるので好ましい。

【0029】

上述の真空乾燥工程を実施した負極極板を使用して製造した電池や、真空乾燥工程を実施した電池は、初期充電時に発生する総ガス量中のCOの含量を50%以下に制御することができる。本明細書において、初期充電とは0.1~1.0Cの充電速度で1~5サイクル行った時を言う。初期充電時に発生するガスの成分を分析してみると、H₂、N₂、O₂、CO、CO₂、CH₄及びC₂H₄で構成されており、この中で、水素ガスは水分の分解によって発生し、COガスは負極表面被膜形成によっても少量発生するが、主にカルボキシメチルセルロースの分解によって発生する。特に、COの含量が電池の厚さなどを制御するのに最も重要な要素である。本実施形態にかかる電池は総ガス量中のCO及びCO₂の総含量が全体ガス量の30体積%以下、窒素対比構成成分比50体積%以下である。初期充電時に発生する総ガス量が30体積%より大きい場合には電池体積が増加し過ぎて安定性が低下し、ケースが膨張するため好ましくない。また、水素ガスの発生量は総ガス量の0.2体積%を越えない。

【0030】

このように製造された本実施形態にかかるリチウム二次電池の一例を図3に示した。図3は、本発明にかかるリチウム二次電池を非水系電解質電池1に適用したものである。図示の通り、非水系電解質電池1は、正極3、負極4及び正極3と負極4との間に位置するセパレータ2を含み、正極3及び負極4の間に電解液が位置する角形タイプの非水系電解質電池である。もちろん、本発明のリチウム二次電池はこの形状に限定されず、円筒形、パウチなどいずれの形状でも可能であることは当然である。

【0031】

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過ぎず、本発明が下記の実施例に限られるわけではない。

【0032】

（実施例1）

グラファイト96g、カルボキシメチルセルロース2g、スチレン-ブタジエンラバー2gを水で混練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銅箔上にコーティング（被膜化）し、乾燥及び圧延して負極を製造した。

【0033】

製造された負極を90で1時間真空乾燥した。真空乾燥された負極、LiCoO₂正極及びエチレンカーボネートとメチレンカーボネート（1：1体積比）に溶解された1M LiPF₆電解液を使用してリチウム二次電池を製造した。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 4 】

(実施例 2)

1 2 0 で 1 時間真空乾燥工程を実施したことを除いては実施例 1 とほぼ同一に実施した。

【 0 0 3 5 】

(実施例 3)

グラファイト 9 6 g、カルボキシメチルセルロース 2 g、スチレン - ブタジエンラバー 2 g を水で混練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銅箔上にコーティングし、乾燥及び圧延して負極を製造した。

【 0 0 3 6 】

製造された負極、 LiCoO_2 正極及びエチレンカーボネートとメチレンカーボネート (1 : 1 体積比) に溶解された 1 M LiPF_6 電解液を使用してリチウム二次電池を製造した。

【 0 0 3 7 】

(実施例 4)

グラファイト 9 6 g、カルボキシメチルセルロース 1 g、スチレン - ブタジエンラバー 1 g を水で混練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銅箔上にコーティングし、乾燥及び圧延して負極を製造した。

【 0 0 3 8 】

製造された負極を 9 0 で 1 時間 1 次真空乾燥した。真空乾燥された負極、 LiCoO_2 正極及びエチレンカーボネートとメチレンカーボネート (1 : 1 体積比) に溶解された 1 M LiPF_6 電解液を使用してリチウム二次オン電池を製造した。製造されたリチウム二次電池を 1 0 0 で 2 次真空乾燥した。

【 0 0 3 9 】

(比較例 1)

真空乾燥工程を実施しないことを除いては実施例 1 とほぼ同一に実施した。

【 0 0 4 0 】

実施例 1 乃至 2 及び比較例 1 の方法で製造されたリチウム二次電池を初期充電 (化成工程) して発生するガスを採取し、成分を分析してその結果を下記の表 1 及び表 2 に示した。表 1 に示した結果は相対面積を比較した結果であり、表 2 に示した結果は大気から混入した N_2 対比成分別面積比を示した結果である。分析条件はガスクロマトグラフィ (Haye sep column (All tech 社製) を使用) 方法を使用し、採取されたガスを 0 . 1 c c 注入して実施した。

【 0 0 4 1 】

【 表 1 】

	比較例 1	実施例 1	実施例 2
H_2	0 . 3	微量	微量
N_2	4 7 . 2	6 3 . 5	7 4 . 7
O_2	1 2 . 0	1 0 . 7	1 2 . 2
CO	3 7 . 6	2 3 . 7	1 1 . 2
CH_4	1 . 6	1 . 5	1 . 4
C_2H_4	1 . 3	0 . 5	0 . 3

・・・ (表 1)

【 0 0 4 2 】

10

20

30

40

【表 2】

	比較例 1	実施例 1	実施例 2
H ₂	0. 6	微量	微量
N ₂	1 0 0	1 0 0	1 0 0
O ₂	2 5. 4	1 6. 9	1 6. 3
CO	7 9. 7	3 7. 3	1 5. 0
CH ₄	3. 4	2. 4	1. 9
C ₂ H ₄	2. 8	0. 8	0. 4

・・・ (表 2)

10

【0043】

さらに、実施例 1 と比較例 1 のガス発生量を測定してその結果を図 1 に示した。図 1 に示したように、真空乾燥した負極を使用した電池（実施例 1）はガス発生量が真空乾燥しない負極を使用した電池（比較例 1）より非常に少ないことが分かる。

【0044】

また、実施例 1、2 及び比較例 1 の電池の初期の厚さを測定した結果、4. 2 mm であった。初期充電時におけるこれらの電池の厚さの変化を調査するために、初期充電時の電池の厚さを測定してその結果を図 2 に示した。図 2 に示すように、真空乾燥しない負極を使用した比較例 1 の電池は厚さの変化が最も激しく、真空乾燥した場合には温度 90 （実施例 1）よりも 120 （実施例 2）に高めた方が電池厚さの変化が少なく、ガス発生が少ないであろうことが分かる。

20

【0045】

以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は係る例に限定されないことは言うまでもない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

【産業上の利用可能性】

【0046】

本発明は、リチウム二次電池用負極の製造方法、リチウム二次電池の製造方法及びリチウム二次電池に適用可能であり、特に、初期充電時のガス発生量が少ないリチウム二次電池に適用可能である。

30

【図面の簡単な説明】

【0047】

【図 1】本発明の実施例 1 及び比較例 1 の方法で製造されたりチウム二次電池の初期充電時のガス発生量を測定して示したグラフである。

【図 2】本発明の実施例 1 乃至 2 及び比較例 1 の方法で製造されたりチウム二次電池の初期充電を実施した後の厚さの変化を示したグラフである。

【図 3】本実施形態にかかるリチウム二次電池の概略図である。

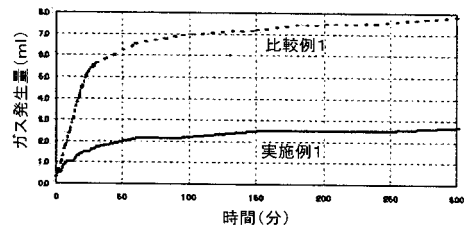
40

【符号の説明】

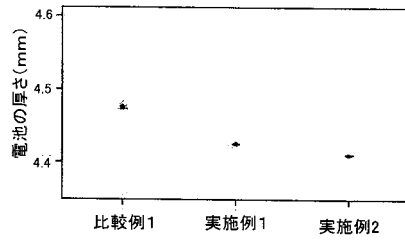
【0048】

- 2 セパレータ
- 3 正極
- 4 負極

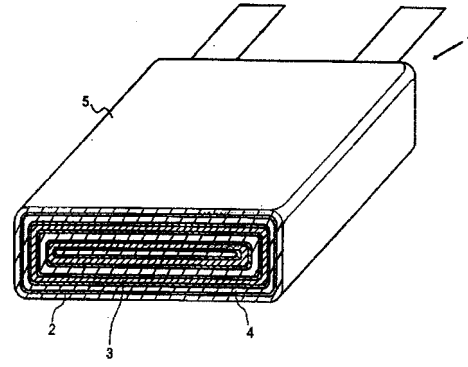
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ12 AK03 AL06 AM03 AM05 AM07 CJ01 CJ02 CJ16 CJ28
HJ14 HJ15
5H050 AA15 BA16 CA07 CB07 DA03 DA11 EA23 GA02 HA01 HA14
HA15