

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7082702号
(P7082702)

(45)発行日 令和4年6月8日(2022.6.8)

(24)登録日 令和4年5月31日(2022.5.31)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 4/587(2010.01) H 0 1 M 4/587

H 0 1 M 4/133(2010.01) H 0 1 M 4/133

H 0 1 M 4/38 (2006.01) H 0 1 M 4/38 Z

H 0 1 M 4/48 (2010.01) H 0 1 M 4/48

H 0 1 M 4/58 (2010.01) H 0 1 M 4/58

請求項の数 6 (全15頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-57081(P2021-57081)
 (22)出願日 令和3年3月30日(2021.3.30)
 (65)公開番号 特開2022-55294(P2022-55294A)
 (43)公開日 令和4年4月7日(2022.4.7)
 審査請求日 令和3年3月30日(2021.3.30)
 (31)優先権主張番号 10-2020-0125635
 (32)優先日 令和2年9月28日(2020.9.28)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 韓国(KR)
 特許法第30条第2項適用 電気通信回線を通じての発
 表 掲載年月日: 2020年5月13日 掲載アドレス:
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ange.202002411>

(73)特許権者 304039548
 コリア・インスティテュート・オブ・サ
 イエンス・アンド・テクノロジー
 大韓民国, ソウル 136-791, ソ
 ンブクーク, ファランノ 14-ギル 5
 110000338
 (74)代理人
 特許業務法人HARAKENZO WO
 RLD PATENT & TRADEM
 ARK
 (72)発明者 イ, ミンア
 大韓民国, 02792, ソウル, ソンブ
 ックーク, ファランノ 14-ギル, 5
 (72)発明者 ホン, ジヒョン
 大韓民国, 02792, ソウル, ソンブ
 ックーク, ファランノ 14-ギル, 5
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 黒鉛又は黒鉛複合体負極の事前リチウム化溶液及びこれを用いた事前リチウム化方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) メチルテトラヒドロフラン又はテトラヒドロピラン; 及び

(b) 芳香族炭化水素-リチウム複合体; を含み、

前記芳香族炭化水素は、ビフェニルであり、還元電位が0.25V(vs Li/Li⁺)以下である、黒鉛又は黒鉛複合体負極の事前リチウム化溶液。

【請求項2】

請求項1による事前リチウム化溶液で事前リチウム化した黒鉛又は黒鉛複合体負極。

【請求項3】

シリコン(Si)、シリコン酸化物(SiO_x)、シリコンカーバイド(SiC)、ゲルマニウム(Ge)、アルミニウム(Al)、スズ(Sn)、金(Au)、銀(Ag)、リン(P)、ハードカーボン及びソフトカーボンからなる群から選ばれる1種以上をさらに含むことを特徴とする、請求項2に記載の事前リチウム化した黒鉛又は黒鉛複合体負極。

【請求項4】

(a) 請求項2による事前リチウム化した黒鉛又は黒鉛複合体負極;

(b) 正極; 及び

(c) 電解質; を含む、リチウム二次電池。

【請求項5】

(I) 集電体の一侧又は両側の表面に形成された黒鉛又は黒鉛複合体活物質層を含む負極

を準備する段階；及び

(ⅠⅠ) 前記負極を、メチルテトラヒドロフラン又はテトラヒドロピラン及び芳香族炭化水素－リチウム複合体を含み、前記芳香族炭化水素は、ビフェニルであり、還元電位が $0.25\text{ V (vs Li/Li}^+)$ 以下である事前リチウム化溶液に浸漬する段階；を含む、事前リチウム化した黒鉛又は黒鉛複合体負極の製造方法。

【請求項 6】

前記 (ⅠⅠ) 段階の浸漬は、 $-10\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度で $0.01\sim 1440$ 分間行われることを特徴とする、請求項 5 に記載の事前リチウム化した黒鉛又は黒鉛複合体負極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、黒鉛又は黒鉛複合体負極の事前リチウム化溶液及びこれを用いた事前リチウム化方法に関し、より詳細には、エーテル系溶媒に芳香族炭化水素－リチウム複合体を溶解させて、還元電位が $0.25\text{ V (vs Li/Li}^+)$ 以下である黒鉛又は黒鉛複合体負極の事前リチウム化溶液を得、これを用いて黒鉛又は黒鉛複合体負極を事前リチウム化させる方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオンバッテリーのエネルギー密度は、セルの電圧とセル体積（又は、質量）当たりに電気化学反応に伝達された Li イオンの数によって決定される。実際の電池では、最初サイクルにおいて負極上に固体電解質界面（solid-electrolyte interface, SEI）を形成する電解質の非可逆的な電気化学的還元反応が発生するが、これは、サイクリング前に正極に本来ローディングされている活性リチウムイオンを消費し、バッテリー作動のクーロン効率を低下させる不具合があった。

【0003】

このように減った活性リチウムイオンにより、次のサイクルにおいてバッテリーの可用容量及びエネルギー密度が大きく制限される。リチウムイオンバッテリーの負極として商用される黒鉛は、一般に、初期クーロン効率の約 90% を示すが、次世代高容量負極材であるシリコン又はシリコン酸化物（ SiO_x ）は、一般に、初期 80% 未満のクーロン効率を示し、商用化への妨げとなっている実情である。

【0004】

商用化の側面で、高い初期クーロン効率及びエネルギー密度の極大化を達成するために、バッテリー組立に当たって事前リチウム化（prelithiation）によって活性リチウムイオンの損失を余分のリチウムイオンで補償する試みがなされてきた。その試みの一環として、電極の製造過程において固相のリチウム粒子又はリチウム化合物を犠牲リチウムソースとして添加する方法が提示されている。しかし、ナノサイズの添加剤は、大規模に合成し難くかつ危険で、既存の電極の製造に用いられる通常の溶媒とは異なる溶媒を用いているため、新しい工程が必要であり、電極内に不純物の生成が回避で、純エネルギー密度が低下するという問題があった。

【0005】

上記の問題点を解決するための代案として、リチウム金属を製造された電極に物理的に接触させて事前リチウム化する方法があるが、リチウム金属を物理的に接触させる上でリチウムドープ量が高精度に制御に難しいという更なる問題がある。一方、リチウム金属を負極とする臨時のセルを作り、電気化学的に電極を事前リチウム化させる方法も提示されているが、これは電池の再組立て段階がさらに必要であり、商用化に適しない不具合があった。

【0006】

また、最近では、黒鉛の低い容量とシリコン系素材の低いクーロン効率及び寿命特性とを相互補完して活用するために、黒鉛／シリコン複合体及び類似概念の炭素／シリコン複合体が次世代負極素材として脚光を浴びている。このような複合体負極も同様に、シリコン

10

20

30

40

50

系負極表面の非可逆的反応によって90%未満の初期効率を示し、電池のエネルギー密度の極大化のためには事前リチウム化作業が必要である。線状又は環状エーテルを含有する還元性溶液を用いた事前リチウム化方法は、シリコン系負極に活性リチウムを挿入する化学反応を用いて初期効率を100%まで上げることが知られた。しかしながら、このような線状又は環状エーテルを含有する還元性溶液に複合体電極を処理する場合、溶媒化したリチウムイオンが黒鉛に挿入された後、溶媒が分解される反応によって、黒鉛の結晶構造が非可逆的に破壊される限界があり、依然として商用化への障害物となっている。

【0007】

そこで、本発明者らは、黒鉛又は黒鉛複合体負極の事前リチウム化に関する研究を続けた結果、環状又は線状のエーテル系溶媒に芳香族炭化水素-リチウム複合体を溶解させ、還元電位が0.25V (vs Li/Li⁺) 以下である事前リチウム化溶液を製造し、これを用いて事前リチウム化することによって、黒鉛の結晶構造が破壊されないままで事前リチウム化した負極は100%に近い初期クーロン効率を有し、高いエネルギー密度を示す商用化可能なリチウム二次電池を製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0008】

【文献】Holtstiege, F., Barmann, P., Nolle, R., Winter, M. & Placke, T. Pre-lithiation strategies for rechargeable energy storage technologies: Concepts, promises and challenges. Batteries 4, 4 (2018)。

Sun, Y. et al. High-capacity battery cathode prelithiation to offset initial lithium loss. Nat. Energy 1, 1-7 (2016)。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

したがって、本発明は、上記のような問題点を解決するために案出されたものであり、その目的は、溶液中で化学的にリチウムイオンを黒鉛又は黒鉛複合体負極の全体にわたって均一に挿入でき、高いレベルの事前リチウム化を達成できる還元電位0.25V (vs Li/Li⁺) 以下の事前リチウム化溶液を提供することである。

【0010】

また、本発明の他の目的は、上記事前リチウム化溶液を用いて黒鉛又は黒鉛複合体負極を事前リチウム化させることによって、100%に近い初期クーロン効率を有する負極、及びこれに基づいて高いエネルギー密度を示す商用化可能なリチウム二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上述したような目的を達成するための本発明は、(a) 環状又は線状エーテル系溶媒；及び(b) 芳香族炭化水素-リチウム複合体；を含み、還元電位が0.25V (vs Li/Li⁺) 以下である、黒鉛又は黒鉛複合体負極の事前リチウム化溶液を提供する。

【0012】

前記環状又は線状エーテル系溶媒は、該溶媒における酸素元素と炭素元素との比率が0.25以下である(O:C ≤ 0.25) ことを特徴とする。

【0013】

前記芳香族炭化水素は、置換又は非置換されたものであり、置換基以外の炭素数が10～22である多環芳香族化合物であることを特徴とする。

【0014】

また、本発明は、前記事前リチウム化溶液で事前リチウム化した黒鉛又は黒鉛複合体負極

10

20

30

40

50

を提供する。

【0015】

また、本発明は、前記事前リチウム化した黒鉛又は黒鉛複合体負極；正極；及び電解質；を含むリチウム二次電池を提供する。

【0016】

また、本発明は、(I) 集電体の一側又は両側の表面に形成された黒鉛又は黒鉛複合体活物質層を含む負極を準備する段階；及び(II) 前記負極を、環状又は線状エーテル系溶媒及び芳香族炭化水素-リチウム複合体を含み、還元電位が $0.25\text{ V (vs Li/Li}^+)$ 以下である事前リチウム化溶液に浸漬する段階；を含む、事前リチウム化した黒鉛又は黒鉛複合体負極の製造方法を提供する。

10

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、溶液中で化学的にリチウムイオンを黒鉛又は黒鉛複合体負極の全体にわたって均一に挿入でき、高いレベルの事前リチウム化を達成できる還元電位 $0.25\text{ V (vs Li/Li}^+)$ 以下の事前リチウム化溶液を提供することができる。また、前記事前リチウム化溶液を用いて黒鉛又は黒鉛複合体負極を事前リチウム化させることによって、100%に近い初期クーロン効率を有する負極、及びこれに基づいて高いエネルギー密度を示す商用化可能なリチウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

20

【図1】本発明の実施例1、2及び比較例1による事前リチウム化溶液を用いて事前リチウム化させた黒鉛電極の電圧曲線である。(a) 対照群として純粋黒鉛、(b) 実施例1、(c) 実施例2、(d) 比較例1。

【図2】本発明の実施例1及び比較例1による事前リチウム化溶液を用いて事前リチウム化させた黒鉛電極の走査電子顕微鏡(SEM)イメージである。(a) 対照群として純粋黒鉛、(b) 実施例1、(c) 比較例1。

【図3】本発明の実施例3～5及び比較例2による事前リチウム化溶液を用いて事前リチウム化させた黒鉛電極の電圧曲線である。(a) 実施例3、(b) 実施例4、(c) 実施例5、(d) 比較例2。

【図4】本発明の実施例6による事前リチウム化溶液を用いて事前リチウム化させた黒鉛／シリコン複合体(graphite/SiO_x)電極の電圧曲線である。(a) 対照群として純粋黒鉛／シリコン複合体、(b) 実施例6。

30

【図5】本発明の実施例6による事前リチウム化溶液を用いて事前リチウム化させたフルセル(full-cell)の初期電気化学的サイクル電圧プロファイルである。(a) LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ || 純粋黒鉛／シリコンフルセル、(b) LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ || 実施例6の黒鉛／シリコン複合体フルセル。

【図6】図5に係るフルセルの寿命特性を、正極と負極を合わせた重さで表すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0019】

40

以下、本発明に係る黒鉛又は黒鉛複合体負極の事前リチウム化溶液及びこれを用いた事前リチウム化方法について、実施例及び比較例と共に添付の図面を用いて詳しく説明する。

【0020】

まず、本発明では、(a) 環状又は線状エーテル系溶媒；及び(b) 芳香族炭化水素-リチウム複合体；を含み、還元電位が $0.25\text{ V (vs Li/Li}^+)$ 以下である、黒鉛又は黒鉛複合体負極の事前リチウム化溶液を提供する。

【0021】

一般に、化学的事前リチウム化は、他の事前リチウム化方法とは違い、特有の反応均一性を有し、工程が単純なため、量産工程への適用に有利である。従来、化学的事前リチウム化は、リチウムを含む還元性化合物を用いて初期クーロン効率を向上させたり保護膜を形

50

成することによって、前処理中にSEIを形成し、クーロン効率をある程度向上させることが可能であったが、十分に高い還元力（十分に低い還元電位）を持たず、理想的な活性リチウム含有量を達成することはできなかった。

【0022】

これに対し、本発明に係る事前リチウム化溶液は、 $0.25\text{ V (vs Li/Li}^+)$ 以下の低い還元電位を有することにより、事前リチウム化のための十分な還元力を示すことを確認した。特に、本発明に係る事前リチウム化溶液は、黒鉛又は黒鉛複合体負極にも成功的な化学的事前リチウム化が可能であり、且つ電極全体にわたって均一にリチウムを挿入することができた。

【0023】

本発明に係る黒鉛又は黒鉛複合体負極の事前リチウム化溶液は、必須の構成要素として環状又は線状エーテル系溶媒を含む。

【0024】

特に、前記環状又は線状エーテル系溶媒は、該溶媒における酸素元素と炭素元素との比率が 0.25 以下である（ $O:C \leq 0.25$ ）ことが好ましいが、環状又は線状エーテル系溶媒の酸素元素と炭素元素との比率が 0.25 を超えて溶媒化能力（*solvation power*）が高い環状又は線状エーテル系溶媒を用いる場合は、黒鉛又は黒鉛複合体などの高容量負極の処理が不可能である。すなわち、サイズの大きい溶媒化リチウムイオンの共挿入（*co-intercalation*）反応によって黒鉛が剥離（*exfoliation*）する現象が発生するため、溶媒化リチウムイオンが黒鉛に共挿入されることを防止するとともに、脱溶媒化（*desolvated*）リチウムイオンの挿入（*doping*）のみを可能にする技術が必要である。

【0025】

したがって、酸素元素と炭素元素との比率が 0.25 以下である環状エーテル系溶媒としては、メチルジオキソラン、ジメチルジオキソラン、ビニルジオキソラン、エチルメチルジオキソラン、オキサラン、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、ジメチルテトラヒドロフラン、エトキシテトラヒドロフラン、エチルテトラヒドロフラン、ジヒドロピラン、テトラヒドロピラン、メチルテトラヒドロピラン、ジメチルテトラヒドロピラン、ヘキサメチレンオキシド、フラン、ジヒドロフラン、ジメトキシベンゼン及びジメチルオキセタンからなる群から選ばれる1種以上を用いることができ、メチルテトラヒドロフラン又はテトラヒドロピランをより好ましく用いることができる。

【0026】

また、酸素元素と炭素元素との比率が 0.25 以下である線状エーテル系溶媒としては、エチレングリコールジブチルエーテル、メトキシプロパン、エチルプロピルエーテル、ジエチルエーテル、エチルプロピルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル及びエチルターシャリーブチルエーテルからなる群から選ばれる1種以上を用いることができる。

【0027】

また、本発明に係る黒鉛又は黒鉛複合体負極の事前リチウム化溶液は、必須構成要素として芳香族炭化水素-リチウム複合体を含むところ、負極の理想的な化学的リチウム化のためには、事前リチウム化溶液の電気化学的電位を負極の電位よりも低く調整する必要がある。前記芳香族炭化水素は、置換又は非置換されたものでよく、置換基以外の炭素数が $10 \sim 22$ である多環芳香族化合物でよい。炭素数 10 未満の芳香族炭化水素は、還元電位がリチウムに比べて低いため、リチウムイオンと芳香族炭化水素との複合体溶液の形成が不可能であり、炭素数が 22 を超える場合には還元電位が高いため、十分な還元力を持たない不都合があり、好ましくない。

【0028】

前記芳香族炭化水素としては、例えば、置換又は非置換されたナフタレン、アントラセン、フェナントレン、テトラセル、アズレン、フルオランテン、フェニルアントラセン、ジフェニルアントラセン、ペリレン、ピレン、トリフェニレン、ピアントリル、ビフェニル

10

20

30

40

50

、テルフェニル、クォーターフェニル、又はスチルベンなどを用いることができ、置換又は非置換されたビフェニル又はナフタレンをより好ましく用いることができる。

【0029】

前記置換された芳香族炭化水素の置換基は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～10のアルコキシ基及び炭素数1～6のアルキルハライドの中から選ばれる1種以上の置換基を含むことができ、炭素数1～4のアルキル基をさらに好適に含む。

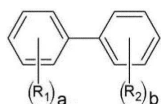
【0030】

前記置換又は非置換されたビフェニル又はナフタレンは、具体的に、下記化学式1又は化学式2で表示される化合物であり得る。

【0031】

【化1】

[化学式1]



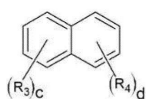
【0032】

前記化学式1において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、又は互いに同一であるか異なり、炭素数1～6のアルキル、炭素数6～20のアリール、炭素数1～10のアルコキシ又は炭素数1～6のアルキルハライドであり、 a 及び b は、1～5の整数である。

【0033】

【化2】

[化学式2]



【0034】

前記化学式2において、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、水素原子、又は互いに同一であるか異なり、炭素数1～6のアルキル、炭素数6～20のアリール、炭素数1～10のアルコキシ又は炭素数1～6のアルキルハライドであり、 c 及び d は、1～4の整数である。

【0035】

本発明に係る事前リチウム化溶液は、電極の表面に保護層を形成し、形成された保護層は、乾燥大気においても事前リチウム化した電極の安定性を付与する点で、製造工程に有利である。

【0036】

好ましい具現例によれば、前記化学式1において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、又は互いに同一であるか異なり、炭素数1～4のアルキルであり、 a 及び b は1～2の整数である。また、前記化学式2において、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、水素原子、又は互いに同一であるか異なり、炭素数1～4のアルキルであり、 c 及び d は1～2の整数である。

【0037】

10

20

30

40

50

本発明に係るリチウムイオン及び置換又は非置換された芳香族炭化水素との複合体は、シリコン系負極に比べて十分に低い還元電位を有するので、黒鉛又は黒鉛複合体負極の化学的事前リチウム化に適用でき、純粋シリコン系負極に比べて初期クーロン効率が顕著に向上し、100%に近い初期クーロン効率を示す。

【0038】

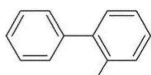
前記化学式1又は化学式2で表示される置換又は非置換されたビフェニル又はナフタレン化合物のより好ましい具現例としては、下記化学式1-1～1-3及び2-1～2-3のいずれか一つで表示される化合物からなる群から選ばれる1種以上が挙げられる。

【0039】

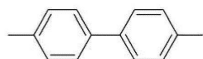
【化3】

10

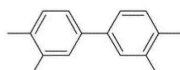
[化学式1-1]



[化学式1-2]

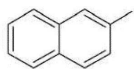


[化学式1-3]

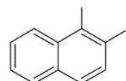


20

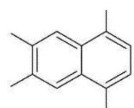
[化学式2-1]



[化学式2-2]



[化学式2-3]



30

【0040】

また、本発明は、上述したような事前リチウム化溶液で事前リチウム化した黒鉛又は黒鉛複合体負極を提供する。

【0041】

40

また、前記黒鉛複合体負極は、シリコン(Si)、シリコン酸化物(SiO_x)、シリコンカーバイド(SiC)、ゲルマニウム(Ge)、アルミニウム(Al)、スズ(Sn)、金(Au)、銀(Ag)、リン(P)、ハードカーボン及びソフトカーボンからなる群から選ばれる1種以上を含むことができ、負極の添加剤又は支持体の機能を有することもできる。

【0042】

また、本発明は、前記事前リチウム化した黒鉛又は黒鉛複合体負極；正極；及び電解質；を含むリチウム二次電池を提供する。

【0043】

また、本発明は、(I)集電体の一側又は両側の表面に形成された黒鉛又は黒鉛複合体活

50

物質層を含む負極を準備する段階；及び（ＩＩ）前記負極を、環状又は線状エーテル系溶媒及び芳香族炭化水素－リチウム複合体を含み、還元電位が $0.25\text{ V (vs Li/Li}^+)$ 以下である事前リチウム化溶液に浸漬する段階；を含む、事前リチウム化した黒鉛又は黒鉛複合体負極の製造方法を提供する。

【0044】

本発明に係る事前リチウム化した黒鉛又は黒鉛複合体負極の製造方法は、負極を事前リチウム化溶液に浸漬して事前リチウム化した負極を製造するため、工程が単純であり、製造された事前リチウム化した負極は、電極の表面に保護層が形成されるため、乾燥大気においても長時間安定であり、事前リチウム化のためには難しい条件を満たさなければならない従来の方法と違い、リチウム二次電池の量産に適用可能である。

【0045】

前記環状又は線状エーテル系溶媒及び芳香族炭化水素－リチウム複合体を含み、還元電位が $0.25\text{ V (vs Li/Li}^+)$ 以下である事前リチウム化溶液に関しては、上述した通りであり、その説明を省略する。

【0046】

前記事前リチウム化溶液中の芳香族炭化水素－リチウム複合体の濃度は、 $10\text{ mmol/L} \sim 5\text{ mol/L}$ の範囲とすることができる。一般に、 $10\text{ mmol/L} \sim 5\text{ mol/L}$ の濃度範囲で前記複合体の還元電位は減少し、向上した還元力は初期クーロン効率を向上させることができる。前記 10 mmol/L 未満の濃度では、還元電位が過度に高くなり、事前リチウム化反応が十分に起こらないことがあり、 5 mol/L を超える濃度では、芳香族炭化水素－リチウム複合体の溶解度によって沈殿が起き、電極表面に不所望の副産物を残すことがあるため、好ましくない。

【0047】

前記（ＩＩ）段階の浸漬は、 $-10 \sim 80^\circ\text{C}$ の温度で行うことができる。好ましくは、 $10 \sim 50^\circ\text{C}$ の温度で行うことができる。 $-10 \sim 80^\circ\text{C}$ の温度範囲で前記複合体の還元電位は典型的に減少し、向上した還元力は、初期クーロン効率を向上させることができる。 -10°C 未満の温度で行われる場合は、還元電位が過度に高くなり、事前リチウム化反応が起こらないことがあり、 80°C を超える温度で行われる場合は、リチウム金属の沈殿が発生するか、溶媒が蒸発することがあるため、好ましくない。

【0048】

前記（ＩＩ）段階の浸漬は、 $0.01 \sim 1440$ 分間行うことができ、好ましくは、 $1 \sim 600$ 分、より好ましくは $5 \sim 240$ 分間行うことができる。浸漬して5分までは、製造される負極の初期クーロン効率が急激に増加し、30分経過した時点から徐々にその増加速度が減少し、120分経過すると、初期クーロン効率はそれ以上向上せずに維持される傾向を示す。また、セルの開放回路電圧（open circuit voltage, OCV）は、初期クーロン効率とは反対の傾向を示す。したがって、前記浸漬時間が 0.01 分未満の場合は、事前リチウム化による負極性能向上の効果が期待し難く、 1440 分を超える場合は、それ以上の初期クーロン効率向上又はOCV減少などの効果が期待できないため、適切な範囲で上限を決める。

【0049】

このとき、前記（ＩＩ）段階は、ロールツーロール（roll-to-roll）工程によって連続して行うことができる。前記ロールツーロール工程は、ロールツーロール設備によって行われ、前記ロールツーロール設備は、アンワインダーとリワインダーを含む。前記アンワインダーは、前記負極を連続して解く部分を意味し、リワインダーは、工程を終えた後、供給される負極を連続して巻き取る部分を意味する。前記アンワインダー及びリワインダーは、前記リチウムイオン電池用負極に所定の張力を付与する。前記負極は、前記アンワインダー及びリワインダーによって連続して供給され、供給された負極は、前記事前リチウム化溶液を収容する事前リチウム化溶液収容部を通過し、前記収容部に収容された事前リチウム化溶液に浸漬されて事前リチウム化が進行される。事前リチウム化溶液収容部を通過した負極は、リワインダーが巻く。前記事前リチウム化溶液に浸漬される

10

20

30

40

50

時間は、ロールツーロール工程の速度を調節したり、又はロールの個数及び位置などを変更して調節できる。前記事前リチウム化が施された負極は、洗浄のために追加の溶液収容部を通過でき、残留溶液の除去のために乾燥装置を通過できる。本発明の製造方法で用いられる事前リチウム化溶液は、負極の表面に保護層を形成し、乾燥大気上においても長時間安定性を維持できるため、大量生産が可能なロールツーロール工程に適用できるという長所がある。

【0050】

以下、本発明の理解を助けるために好ましい実施例を提示する。しかし、これらの実施例は、本発明をより具体的に説明するためのものであり、本発明の範囲がそれによって制限されず、本発明の範ちゅう及び技術思想範囲内で様々な変更及び修正が可能であることは、当業界における通常の知識を有する者に自明であろう。

10

【実施例】

【0051】

【実施例】事前リチウム化溶液及び事前リチウム化した負極の製造

(実施例1)

リチウム金属スライスと芳香族炭化水素であるビフェニル (BP) 0.2 Mの複合体を、2-メチルテトラヒドロフラン (2-MeTHF) 溶媒に溶解させ、30°Cの温度及びアルゴン雰囲気グローブボックスで2時間攪拌して事前リチウム化溶液を製造した。この時、十分のリチウムの供給のために、リチウム：ビフェニル化合物のモル比は4：1に固定した。続いて、前記製造した事前リチウム化溶液に黒鉛負極を浸漬した後、1M LiPF₆ EC/DEC (1：1 v/v) 電解質で洗浄して事前リチウム化溶液及び負極の追加反応をクエンチング (quenching) し、事前リチウム化した負極を製造した。

20

【0052】

(実施例2)

事前リチウム化溶液を製造するための溶媒としてテトラヒドロピラン (THP) を用いた以外は実施例1と同じ方法で事前リチウム化した負極を製造した。

【0053】

(比較例1)

事前リチウム化溶液を製造するための溶媒としてジメトキシエタン (DME) を用いた以外は実施例1と同じ方法で事前リチウム化した負極を製造した。

30

【0054】

(実施例3)

事前リチウム化溶液を製造するための溶媒としてテトラヒドロフラン (THF)、芳香族炭化水素としてナフタレン (NP) を用いた以外は実施例1と同じ方法で事前リチウム化した負極を製造した。

【0055】

(実施例4)

事前リチウム化溶液を製造するための溶媒としてテトラヒドロピラン (THP)、芳香族炭化水素としてナフタレン (NP) を用いた以外は実施例1と同じ方法で事前リチウム化した負極を製造した。

40

【0056】

(実施例5)

事前リチウム化溶液を製造するための溶媒として2-メチルテトラヒドロフラン (2-MeTHF)、芳香族炭化水素としてナフタレン (NP) を用いた以外は実施例1と同じ方法で事前リチウム化した負極を製造した。

【0057】

(比較例2)

事前リチウム化溶液を製造するための溶媒としてジメトキシエタン (DME)、芳香族炭化水素としてナフタレン (NP) を用いた以外は実施例1と同じ方法で事前リチウム化した負極を製造した。

50

【0058】

(実施例6)

実施例1による事前リチウム化溶液に黒鉛／シリコン複合体 (graphite/SiO_x) 負極を浸漬した以外は実施例1と同じ方法で事前リチウム化した負極を製造した。

【0059】

〔試験例〕電気化学的分析

黒鉛 (Hitachi, Japan) 又は黒鉛とシリコン (Wellcos Corporation, Korea) との混合物を活物質として用い、カーボンブラック (Super-P, Timcal, Switzerland)、バインダー (Aekyung Chemical Co., Ltd. Korea) と純粋黒鉛電極の場合は8.5:0.5:1、黒鉛／シリコン複合電極の場合は8:1:1の重量比にして遠心分離機 (THINKY corporation, Japan) で混合し、電極水溶性スラリーを製造した。該スラリーをCuホイル集電体にキャストした後、80℃で1時間乾燥させ、ロールプレス後に直径11.3mm (面積1.003cm²) に切って120℃真空オーブンで一晩乾燥させた。各電極にローディングされた活物質の量は、1.0±0.5mg/cm²とした。CR2032コインセルは、アルゴン雰囲気グローブボックス中でPP/PE/PP分離膜を用い、1M LiPF₆をエチレンカーボネート (EC) 及びジエチルカーボネート (DEC) (1:1v/v) に混合して電解質として用いて製造した。以下、電気化学的分析は、WBCS-3000バッテリーサイクラー (Wonatech Co. Ltd., Korea) 及びVMP3 potentiogalvanostat (Bio-logic Scientific Instruments, France) を用いて行ったが、全ての電気化学的分析は30℃の温度で行った。

【0060】

ハーフセル実験において黒鉛／シリコン混合コインセルは、一定の電流でリチウムの還元電圧に比べて+30mVまで放電後に、電流密度が既存電流密度の10%に減少するまで終端電圧から定電圧でさらに放電し、1.2Vに充電した。初期2サイクル及び続くサイクルにおいて電流密度はそれぞれ、可逆容量対比0.2C、0.5Cを使用した。

【0061】

ハーフセル実験において純粋黒鉛コインセルは、図1の実施例1を除けば、リチウムの還元電圧対比+5mVまで定電流で放電後に、1Vに充電した。充電と放電時に、全てのサイクルにおける電流密度は、可逆容量対比0.1Cを使用した。

【0062】

フルセル実験において、正極は、Li(Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3})O₂ (NCM523) (Wellcos Corporation, Korea)、Super P、及びポリビニリデンフルオリド (polyvinylidene fluoride, PVdF) バインダーを8:1:1の重量比でNMP (N-methyl-2-pyrrolidone) 溶媒に混合したスラリーを、炭素がコーティングされたアルミニウムホイルにキャストして製造した。正極及び負極の直径はそれぞれ、11.3mm及び12mmとした。フルセルは、N/P比率 (実際の負極と正極との容量比) が1.2となるように設計した。コインセルは、前記ハーフセルを製造した方法と同様にして製造し、FEC (fluoroethylene carbonate) を添加剤として追加した。

【0063】

図1には、本発明の実施例1、2及び比較例1による事前リチウム化溶液を用いて事前リチウム化させた黒鉛電極の電圧曲線を示す [(a) 対照群として純粋黒鉛、(b) 実施例1、(c) 実施例2、(d) 比較例1]。

【0064】

図1の(a)は、従来純粋黒鉛の電気化学曲線であり、91.7%の初期効率を示している。図1の(b)は、実施例1によって2-メチルテトラヒドロフラン (2-MeTHF) を溶媒として用いた結果であり、初期効率は62.7%と観察された。従来の純粋黒鉛に比べて高い初期効率は、化学的なりチウム挿入が成功的になされたことを意味する。従来

10

20

30

40

50

の純粋黒鉛と同じ充電曲線形態は、黒鉛の事前リチウム化過程において構造破壊が起きていないことを意味する。また、図 1 の (c) は、テトラヒドロピラン (THP) 溶媒を使用した結果であり、初期効率は 49.7% と観察された。テトラヒドロピラン溶媒を使用した場合にも、黒鉛の構造破壊無しで事前リチウム化が可能であることを確認した。これに対し、図 1 の (d) の結果のように、ジメトキシエタン (DME) を溶媒とした場合、従来の純粋黒鉛と異なる 0.9 V 近傍の放電曲線が観察され、充電時に容量が大きく減少することを確認した。これは、事前リチウム化反応時に溶媒化イオンの挿入によって黒鉛が損傷したことによる結果である。

【0065】

また、図 2 には、本発明の実施例 1 及び比較例 1 による事前リチウム化溶液を用いて事前リチウム化させた黒鉛電極の走査電子顕微鏡 (SEM) イメージを示す [(a) 対照群として純粋黒鉛、(b) 実施例 1、(c) 比較例 1]。

10

【0066】

図 2 から、実施例 1 のように黒鉛の化学的リチウム化後に 2-Me THF を溶媒として使用した場合、黒鉛粒子の形態がそのまま維持されたが、比較例 1 のように DME を溶媒とした場合には、黒鉛の微細構造に大きい変化が観察されたことを分かる。すなわち、図 1 に見られる電気化学的に観察された電圧曲線の変化と容量の減少が、黒鉛粒子の微細構造の変化に起因することが確認できた。

【0067】

また、図 3 には、本発明の実施例 3～5 及び比較例 2 による事前リチウム化溶液を用いて事前リチウム化させた黒鉛電極の電圧曲線を示す [(a) 実施例 3、(b) 実施例 4、(c) 実施例 5、(d) 比較例 2]。

20

【0068】

図 3 に見られるように、ナフタレンで事前リチウム化させた黒鉛電極の OCV は、比較例 2 の DME を溶媒として用いた場合を除けば、ピフェニルの結果と類似に、従来純粋黒鉛に比べて著しく減少し、クーロン効率も 100% 以上と観察された。このことから、溶媒として THF、THP 又は 2-Me THF を用いて事前リチウム化する場合、黒鉛の構造破壊無しで安定した化学的リチウム化が可能であることを確認した。

【0069】

また、安定した化学的事前リチウム化により黒鉛/シリコン複合体負極の初期クーロン効率も向上することによって、事前リチウム化した黒鉛/シリコン複合体負極を含むフルセルのエネルギー密度が向上したが、図 4 に、本発明の実施例 6 による事前リチウム化溶液を用いて事前リチウム化させた黒鉛/シリコン複合体電極の電圧曲線を示す [(a) 対照群として純粋黒鉛/シリコン複合体、(b) 実施例 6]。

30

【0070】

図 5 に見られるように、負極の事前リチウム化後にフルセルは顕著なエネルギー密度向上を示したが、事前リチウム化によって存在する剰余活性リチウムによって可逆的な容量が増加したためである。事前リチウム化前には 142 mA h g^{-1} の放電容量と 73.5% の初期クーロン効率を示したが、事前リチウム化後には 165 mA h g^{-1} の放電容量と 89% の初期クーロン効率を示した。

40

【0071】

また、図 5 には、本発明の実施例 6 による事前リチウム化溶液を用いて事前リチウム化させたフルセル (full-cell) の初期電気化学的サイクル電圧プロファイルを示す [(a) $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ || 純粋黒鉛/シリコンフルセル、(b) $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ || 実施例 6 の黒鉛/シリコン複合体フルセル]

図 5 の (a) に見られるように、負極に事前リチウム化過程が施されないことから非可逆容量が発生し、初期効率は 73.5% と測定され、非可逆反応によって正極の可逆容量が $142 - 136 \text{ mA h g}^{-1}$ しか発現しないことが分かった。これに対し、図 5 の (b) に見られるように、事前リチウム化を成功的に行うことによって非可逆容量を最小化し

50

、初期効率は89%と示され、正極の可逆容量は $161-165\text{mAh g}^{-1}$ と発現することが分かった。

【0072】

なお、図6には、図5によるフルセルの寿命特性を、正極と負極を合わせた重さで表したグラフを示すが、事前リチウム化した黒鉛／シリコン複合体負極を使用したフルセルの容量は、事前リチウム化前に比べて 25mAh g^{-1} （負極と正極の重さの和を基準に）増加し、サイクル特性も安定に維持されることを確認した。

【0073】

したがって、本発明によれば、溶液中で化学的にリチウムイオンを黒鉛又は黒鉛／シリコン複合体負極の全体にわたって均一に挿入でき、高いレベルの事前リチウム化を達成できる還元電位 $0.25\text{V (vs Li/Li}^+)$ 以下の事前リチウム化溶液を提供することができる。また、前記事前リチウム化溶液を用いて黒鉛又は黒鉛／シリコン複合体負極を事前リチウム化させることによって、100%に近い初期クーロン効率を有する負極及びこれに基づいて高いエネルギー密度を示す商用化可能なリチウム二次電池を提供することができる。

10

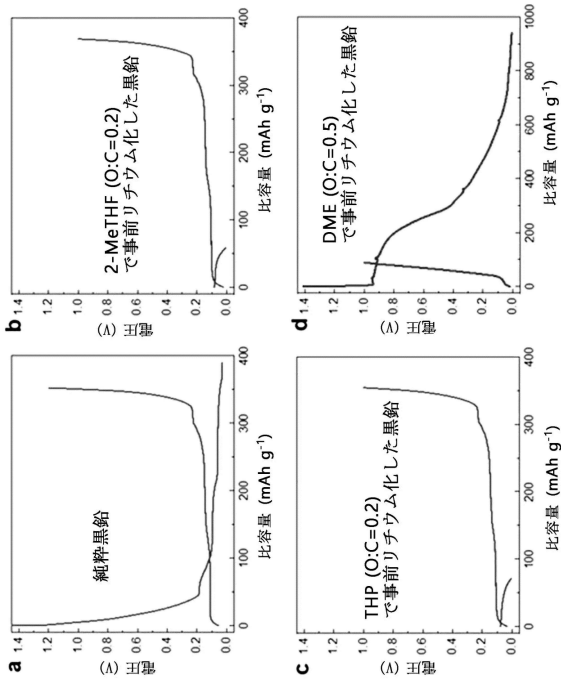
20

30

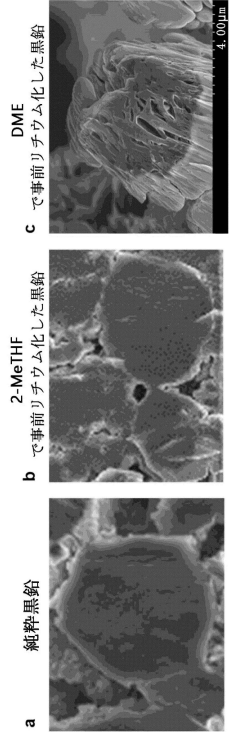
40

50

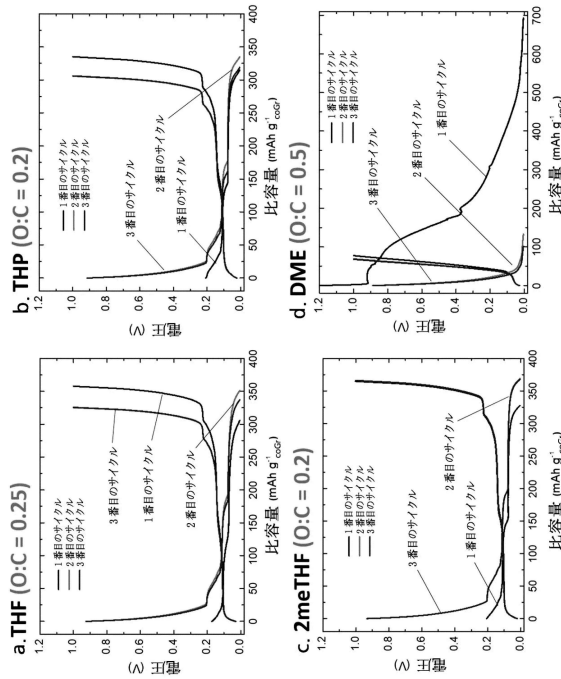
【図面】
【図 1】



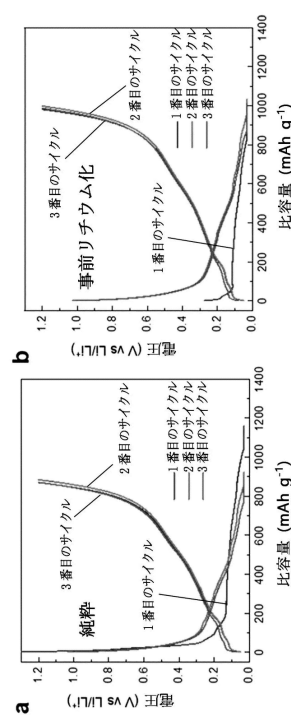
【図 2】



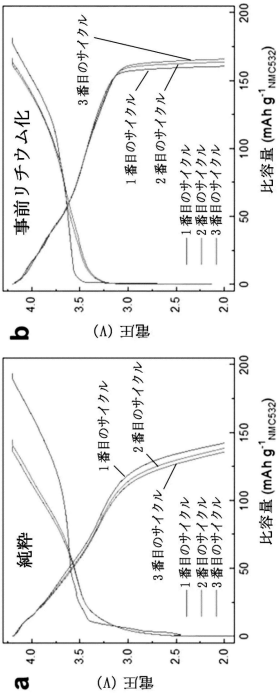
【図 3】



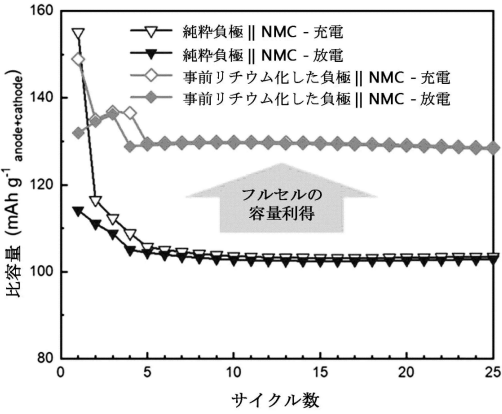
【図 4】



【図 5】



【図 6】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
C 0 1 B 32/21 (2017.01) C 0 1 B 32/21

(72)発明者 ジョン, キョン ユン
大韓民国, 0 2 7 9 2, ソウル, ソンブックーク, ファランーロ 1 4 -ギル, 5
(72)発明者 チェ, ジン クァン
大韓民国, 0 2 7 9 2, ソウル, ソンブックーク, ファランーロ 1 4 -ギル, 5
(72)発明者 チャン, ジュ ヨン
大韓民国, 0 2 7 9 2, ソウル, ソンブックーク, ファランーロ 1 4 -ギル, 5

審査官 式部 玲

(56)参考文献 特表 2 0 1 7 - 5 2 6 1 0 6 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 2 4 4 1 6 4 (J P , A)
特開 2 0 1 7 - 2 0 4 3 6 4 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)
H 0 1 M 4 / 5 8 7
H 0 1 M 4 / 1 3 3
H 0 1 M 4 / 3 8
H 0 1 M 4 / 4 8
H 0 1 M 4 / 5 8
C 0 1 B 3 2 / 2 1