

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7451009号

(P7451009)

(45)発行日 令和6年3月18日(2024.3.18)

(24)登録日 令和6年3月8日(2024.3.8)

(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	10/0562(2010.01)	H 0 1 M	10/0562
H 0 1 M	10/052(2010.01)	H 0 1 M	10/052
H 0 1 M	4/62(2006.01)	H 0 1 M	4/62
H 0 1 M	4/36(2006.01)	H 0 1 M	4/36

Z

C

請求項の数 11 (全14頁)

(21)出願番号	特願2021-549534(P2021-549534)
(86)(22)出願日	令和2年5月13日(2020.5.13)
(65)公表番号	特表2022-521946(P2022-521946 A)
(43)公表日	令和4年4月13日(2022.4.13)
(86)国際出願番号	PCT/KR2020/006241
(87)国際公開番号	WO2020/242095
(87)国際公開日	令和2年12月3日(2020.12.3)
審査請求日	令和3年8月23日(2021.8.23)
(31)優先権主張番号	10-2019-0061042
(32)優先日	令和1年5月24日(2019.5.24)
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)

(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
(74)代理人	100188558 弁理士 飯田 雅人
(74)代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(72)発明者	ジ・フン・リュ 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ ン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー ・ケム・リサーチ・パーク
(72)発明者	ウン・ピ・キム 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 全固体電池用負極の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

全固体電池用負極の製造方法であって、

- (a) 負極活物質、固体電解質及び導電剤を含むパウダー混合物を準備する段階と、
 (b) 前記パウダー混合物を反応器に投入する段階と、
 (c) 前記反応器に電解液を投入する段階と、
 (d) 前記反応器を回転させて固体電解質界面 (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 ; S E I 膜) を形成する段階と、
 を含み、

前記反応器は内側面がリチウム金属処理されている、全固体電池用負極の製造方法。

10

【請求項 2】

前記反応器の内側面にあるリチウム金属が電解液と反応して S E I 膜を形成する、請求項 1 に記載の全固体電池用負極の製造方法。

【請求項 3】

前記段階 (c) で添加剤をさらに追加し、

前記添加剤は、ビニルカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フルオロカーボネート及びサクシノニトリルからなる群から選択される 1 種以上である、請求項 1 または 2 に記載の全固体電池用負極の製造方法。

【請求項 4】

前記電解液を投入する前に、パウダー混合物が投入された反応器を回転させて負極活物

20

質とリチウム金属の接触面を増加させる、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の全固体電池用負極の製造方法。

【請求項 5】

前記段階 (b) と段階 (c) を同時に遂行し、前記負極活物質は、表面に形成された S E I 膜が均一な形態に形成される、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の全固体電池用負極の製造方法。

【請求項 6】

前記電解液は環状カーボネート系電解液である、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の全固体電池用負極の製造方法。

【請求項 7】

前記段階 (d) は、前記反応器を加熱する過程を含む、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の全固体電池用負極の製造方法。

【請求項 8】

前記段階 (d) の後に、前記反応器内の物質を洗浄及び乾燥する過程をさらに含む、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の全固体電池用負極の製造方法。

【請求項 9】

前記乾燥する過程の後に、残余物を篩で濾す過程を含む、請求項 8 に記載の全固体電池用負極の製造方法。

【請求項 10】

前記固体電解質は、酸化物系、硫化物系又は高分子系の固体電解質である、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の全固体電池用負極の製造方法。

【請求項 11】

前記 S E I 膜は主生成物及び副生成物を含み、
前記主生成物はリチウムを含む有機物から構成され、負極活物質に対する付着状態が維持され、
前記副生成物は Li_2O 及び / 又は Li_2CO_3 である、請求項 1 に記載の全固体電池用負極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は 2019 年 5 月 24 日付の韓国特許出願第 2019 - 0061042 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この明細書の一部として含まれる。

【0002】

本発明は全固体電池用負極の製造方法に関するものであり、具体的には内側面にリチウム金属処理された反応器に負極活物質、固体電解質及び導電剤を混合することにより、安定的な特性を有する固体電解質膜が形成された全固体電池用負極の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0003】

携帯電話を含むモバイル電子機器の多機能化につれて高エネルギー密度のリチウム二次電池に対する需要が増加している。

【0004】

さらに、大容量及び高出力のエネルギー源が必要な電力貯蔵装置及び電気自動車などにリチウム二次電池を使うためにリチウム二次電池の安全性向上及び高電圧化に対する研究が活発に行われている。

【0005】

リチウム二次電池の一種であるリチウムイオン二次電池はニッケルマンガン電池又はニッケルカドミウム電池に比べてエネルギー密度が高く自己放電率が低いし、寿命が長い利点があるが、過熱に対する安全性問題及び低出力などの問題が欠点として指摘されてい

10

20

30

40

50

る。

【0006】

このようなリチウムイオン二次電池の問題点を克服するために全固体電池が代案として提示されている。前記全固体電池は、固体電解質を含む正極及び固体電解質を含む負極層が固体電解質フィルムの両面に形成され、それぞれの電極には集電体が結合された構造を有することができる。

【0007】

前記リチウム二次電池は初期充放電過程で正極から負極に移動するリチウムイオンが負極と反応して負極に付着し、電解液と反応したリチウムイオンが負極活物質の表面に固体電解質界面 (Solid Electrolyte Interface、SEI膜) を形成する。このように、初期充電過程で負極に移動したリチウムイオンの一部は負極に残存し放電過程で正極に移動しない非可逆リチウムイオンになる。

10

【0008】

二次電池の充放電過程で負極活物質の膨張及び収縮によって前記SEI膜が割れて負極活物質の表面から除去されることができ、除去されたSEI膜を補充するために持続的に追加のリチウムが非可逆リチウムイオンとして消耗される。これは電池の容量を著しく低下させ、寿命が短くなる問題を引き起こす。

【0009】

充放電による負極活物質の収縮及び膨張にもかかわらず、負極活物質で割れるまたは分離されない安定的なSEI膜を製造してリチウムイオンの非可逆容量を減少させるための多くの研究が行われている。

20

【0010】

特許文献1は、正極活物質及びリチウムイオン伝導性固体電解質の混合物から構成される正極材の表面にリチウムイオン伝導性固体電解質層を押圧して積層した後、前記積層された固体電解質層の表面に負極活物質及びリチウムイオン伝導性固体電解質の混合物から構成される負極材を積層して積層体を形成し、前記積層体を袋形容器内に封入した後、所定の電圧を印加することにより前記負極材にリチウムイオンを前もってドーブする負極材の製造方法に関するものである。

【0011】

前記特許文献1は前もって負極材にリチウムイオンをドーブしているが、正極、固体電解質層、及び負極層を積層して電圧を印加してリチウムイオンを前もってドーブし、前記前もってドーブされた負極を新しい正極に積層して電極組立体を製造する方法を使っているが、リチウムイオンの事前ドーピングのために正極材が必要であり、製造工程が複雑になる問題がある。

30

【0012】

特許文献2は、二次電池用シリコン酸化物負極を電解液に浸漬させて湿潤 (wetting) させる第1段階と、前記湿潤 (wetting) された二次電池用シリコン酸化物負極をリチウム金属に直接接触させる第2段階とを含んでなる二次電池用シリコン酸化物負極の前リチウム化方法に関するものである。

【0013】

前記特許文献2は液体電解質を使う二次電池に使用する負極の製造方法であるが、固体電解質を使う二次電池で望むSEI膜を製造するための方法を認識することができていない。

40

【0014】

特許文献3は、リチウムドーピング可能な材料とリチウム金属を溶剤の存在下で混合することにより、リチウムをリチウムドーピング可能な材料に前もってドーブする工程を含み、前記工程中にボールとの衝突や摩擦によって混合する工程を含むリチウムの事前ドーピング方法を開示している。

【0015】

前記特許文献3は負極活物質にリチウムを前もってドーブする過程を開示しているが、

50

負極活物質の表面にSEI膜を形成する方法については開示していない。

【0016】

このように、全固体電池用負極活物質において、リチウムの非可逆容量を減らし、所望のSEI膜を形成するための技術に対する具体的な解決策は提示されなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0017】

【文献】特許第5435469号公報

【文献】韓国公開特許第2018-0127044号公報

【文献】特開第2012-204306号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明は前記のような問題を解決するためのものであり、全固体電池用電極組立体の製造の前に負極活物質の表面にSEI膜を予め形成することにより、リチウムの非可逆容量を最小化することができ、寿命特性が向上し、電池の容量低下を防止することができる全固体電池用負極の製造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】

【0019】

このような目的を達成するための本発明は、全固体電池用負極の製造方法であって、(a)負極活物質、固体電解質及び導電剤を含むパウダー混合物を準備する段階と、(b)前記パウダー混合物を反応器に投入する段階と、(c)前記反応器に電解液を投入する段階と、(d)前記反応器を回転させて固体電解質界面(Solid Electrolyte Interface; SEI膜)を形成する段階とを含み、前記反応器は内側面がリチウム金属処理されている全固体電池用負極の製造方法を提供する。

20

【0020】

前記反応器の内側面にあるリチウム金属が電解液と反応してSEI膜を形成することができる。

【0021】

前記段階(c)で添加剤をさらに追加することができる。

30

【0022】

前記電解液を投入する前に、パウダー混合物が投入された反応器を回転させて負極活物質とリチウム金属の接触面を増加させることができる。

【0023】

前記段階(b)と段階(c)を同時に遂行し、前記負極活物質は、表面に形成されたSEI膜が均一な形態に形成されることができる。

【0024】

前記電解液は環状カーボネート系電解液であってもよい。

【0025】

前記段階(d)は、前記反応器を加熱する過程を含むことができる。

40

【0026】

前記段階(d)の後に、前記反応器内の物質を洗浄及び乾燥する過程をさらに含むことができる。

【0027】

前記乾燥する過程の後に、残余物を篩で濾す過程を含むことができる。

【0028】

前記固体電解質は、酸化物系、硫化物系又は高分子系の固体電解質であることができる。

【0029】

前記SEI膜は主生成物及び副生成物を含み、前記主生成物はリチウムを含む有機物から構成され、負極活物質に対する付着状態が安定的に維持されることができる。

50

【0030】

また、本発明は、前記全固体電池用負極の製造方法によって製造された負極、固体電解質フィルム及び正極を含む電極組立体を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】本発明による反応器の垂直断面を示す模式図である。

【図2】実施例及び比較例によるコインハーフセルの1回充放電の結果を示すグラフである。

【図3】実施例及び比較例で製造されたコインハーフセルの充放電回数による容量維持率(cycle retention)を示すグラフである。

10

【発明を実施するための形態】

【0032】

リチウム二次電池は反復的な充放電が可能な二次電池であり、充電の際には正極にあるリチウムイオンが負極に移動し、放電の際には負極にあるリチウムイオンが正極に移動しながら電子の移動を引き起こして電流の流れを形成する。

【0033】

一般に、液体電解質を使うリチウム二次電池の場合には、初期活性化段階で負極に移動したリチウムイオンが電解液及び添加剤と反応して負極の表面に固体電解質界面(以下、SEI膜という)を形成する。ここで、電解液及び添加剤の種類によって生成されるSEI膜の種類及びメカニズムが多様に現れる。

20

【0034】

具体的に、SEI膜は形成段階によってステージI及びステージIIに区分することができ、一般的に、負極の初期電圧が1.3V以上の場合にはステージIの反応が優勢に起こり、1.3Vより低くなればステージII反応が進む。

【0035】

前記ステージI反応で生成されるSEI膜は無機物から構成される。例えば、LiFから生成されたSEI膜は非常に不安定であって分解しやすい。このように、ステージI反応で生成されたSEI膜は二次電池の充放電過程で負極活物質の膨張及び収縮によって割れて負極活物質の表面から除去されることができ、除去されたSEI膜を補充するために持続的に追加のリチウムが非可逆リチウムイオンとして消耗される。これは電池の容量を著しく低下させ、寿命を短縮させる問題を引き起こす。

30

【0036】

また、前記ステージIの反応生成物である Li_2O 、 Li_2CO_3 などは電解液と反応してガスを発生する原因になり、電池のスウェリング現象が早く起こる問題が発生し得る。

【0037】

一方、前記ステージII反応で生成されるSEI膜は有機物から構成され、負極活物質の膨張及び収縮にもめったに割れずに安定的な状態を維持する。

【0038】

したがって、割れるまたは分離されることのない安定的なSEI膜を形成するために、前記ステージII反応を長く持続させるか、ステージI反応を短縮させることが好ましい。

40

【0039】

一般に、液体電解質を使うリチウムイオン二次電池の場合には、多様な種類の電解液が混合された混合物と添加剤を使うから、ステージI反応とステージII反応が共に起こる。よって、2種のSEI膜が一緒に形成されることができる。

【0040】

一方、固体電解質を使うリチウム二次電池の場合には、パウダー状の負極活物質、固体電解質及び導電材を含む混合物を使うから、液体電解液又は添加剤によるステージII反応はほとんど起こらず、リチウムイオンによるステージI反応のみ少し発生すると予想される。よって、固体電解質用負極はステージIIによる安定的なSEI膜が形成されることができない。

50

【 0 0 4 1 】

全固体電池も初期活性化過程で負極に移動したリチウムイオンが負極又は固体電解質と反応して捕集されるステージ I 反応による S E I 膜が形成され、負極に移動したリチウムイオンの一部は正極に帰る可逆反応をすることができない。特に、全固体電池の場合、固体電解質の種類によって非可逆容量に差がある。例えば、高分子系固体電解質の場合には 20% ~ 30% 水準まで観察される。

【 0 0 4 2 】

このようなりチウムイオンの非可逆容量が増えれば電池の容量が減少することになるが、電極組立体を組み立てて初期活性化過程を遂行する前に、前もって負極に S E I 膜を形成する前リチウム化反を遂行すれば、二次電池の組立の後に S E I 膜の初期形成のためにリチウムイオンが消耗されることを防止することができる。

10

【 0 0 4 3 】

本発明による全固体電池用負極の製造方法は、負極活物質、固体電解質及び導電材を含むパウダー混合物を準備し（段階（a））、これを回転可能であるとともに内側面にリチウム金属処理されている円筒型反応器に投入して（段階（b））、ステージ I による S E I 膜を予め形成する点に特徴がある。

【 0 0 4 4 】

もしくは、前記反応器に電解液を投入して（段階（c））、液体電解液を使うリチウム二次電池で S E I 膜を形成する過程を遂行することができる。前記反応器の内側面にあるリチウム金属が電解液に溶解してリチウムイオンを生成すれば、前記リチウムイオンが電解液と反応して負極活物質の表面に S E I 膜を形成することができる。

20

【 0 0 4 5 】

これに関連して、図 1 は本発明による反応器の垂直面を示している。

【 0 0 4 6 】

図 1 を参照すると、円筒形構造を有する反応器は内側面がリチウム金属処理された構造を有し、円筒の中心を軸として回転しながら反応を遂行する。

【 0 0 4 7 】

前記反応器に負極活物質、固体電解質及び導電材粒子を投入し、電解液をさらに投入した後、反応器を回転させながら攪拌すれば、全体負極活物質、リチウムイオン及び電解液が反応して前記負極活物質の表面に S E I 膜を形成することができる。

30

【 0 0 4 8 】

もしくは、前記反応器に電解液をさらに投入する前に、反応器を回転させながら攪拌して負極活物質の表面にステージ I 反応による S E I 膜を形成した後、電解液を前記反応器に追加してステージ II 反応による S E I 膜を形成する過程を遂行することができる。

【 0 0 4 9 】

このように、回転する円筒型反応器を使う場合には、負極活物質を平面構造に広く配置した状態でリチウム金属と対面で接触させる方法で S E I 膜を形成することと比較すると、大容量の負極活物質の表面に S E I 膜の形成が可能であるだけでなく、均一な反応生成物を得ることができる利点がある。

【 0 0 5 0 】

本発明では、反応器に前記パウダー混合物を先に投入し、反応器を回転させれば、反応器の内側面に処理されたりチウム金属から取り外されたりチウムイオンが負極活物質と混合され、負極活物質がリチウムイオンと反応する面積が増加するから、S E I 膜形成反応が均一に進んだ負極活物質を得ることができる。

40

【 0 0 5 1 】

その後、前記反応器に電解液を投入すれば、リチウムイオンが電解液と反応して前記負極活物質の表面にステージ II 反応による S E I 膜を形成することができる。ここで、前記段階（b）でステージ I 反応による S E I 膜形成によって負極の電圧が低くなって 1.3 V より低い状態であれば、ステージ II 反応のみ進んで安定的な性質を有する S E I 膜を形成することができる。

50

【0052】

前記段階（b）と段階（c）を順次遂行する場合には、段階（b）でステージⅠ反応が進み、段階（c）でステージⅡ反応が進むことができる。ここで、段階（c）ではステージⅡ反応のためのソースのみ使うことにより、ステージⅠ反応は少なく起こり、ステージⅡ反応が優勢に起こることができる。

【0053】

一方、前記ステージⅠ反応はリチウムイオンが固体電解質によってのみ移動することができるから、リチウムイオンの移動経路が長くなって反応が長くなる。

【0054】

もしくは、前記段階（b）と段階（c）を同時に遂行することができる。このような場合には、ステージⅠ反応及びステージⅡ反応が区別なしに同時に起こることができ、ステージⅠ反応及びステージⅡ反応は共に電解液を介してリチウムイオンが伝達されるから早い反応が進むことができる。

10

【0055】

ただ、このような場合、前記段階（b）と段階（c）を順次遂行する場合と比較すると、相対的に早いステージⅠ反応が起こることができるので、前記電解液として環状カーボネート系のみ使うなど、電解液においてステージⅠのソースとして使用可能な成分を最小化してステージⅡ反応が主反応として進むようにすることができる。

【0056】

前記段階（c）で添加剤をさらに追加することができる。前記添加剤は、例えば、ビニルカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フルオロカーボネート及びサクシノニトリルからなる群から選択される1種以上であることができる。前記添加剤は電解液とともにリチウムイオンと反応して有機物からなるSEI膜を形成するので、安定的なSEI膜を形成することができる。

20

【0057】

前述したように、本発明によって製造された負極は、2種のSEI膜が形成されることができる。前記SEI膜は主生成物と副生成物を含み、前記主生成物はリチウムを含む有機物から構成され、負極活物質に対する付着状態が安定的に維持されることができる。

【0058】

したがって、前記SEI膜の追加生成のためにリチウムイオンが消費されることを防止することができるので、電池の寿命短縮を最小化することができるだけでなく、負極活物質が空気などによって酸化及び分解することを防止することができる。

30

【0059】

本発明はステージⅠ反応を短く進めながらステージⅡ反応を長く進めることが好ましく、反応器の温度が高い場合にはステージⅠ反応を短く進めることができる。よって、前記段階（d）は前記反応器を加熱する過程を含むことができる。例えば、前記反応器の温度は45～70の範囲に維持することができ、反応器の温度が70より高い場合にはSEI膜が分解されることがあり、45より低い場合にはステージⅠを短縮させる効果を達成しにくいので好ましくない。

【0060】

前記のように反応器でのSEI膜の形成過程が終わった後には、反応器内の物質を洗浄及び乾燥して電解液と添加剤を完全に除去することができる。

40

【0061】

一般に、リチウム金属の粒径は数mmのサイズを有し、十マイクロメートル単位のサイズである負極活物質、固体電解質及び導電材の粒径と比較すると相対的に大きいサイズである。よって、前記固形分からリチウム金属のみ除去して負極用パウダー混合物を得るために、残余物を篩で濾す過程を遂行することができる。

【0062】

前記環状カーボネート系電解液は、例えば、エチレンカーボネート（EC）及びプロピレンカーボネート（PC）などからなる群から選択される1種以上であることができる。

50

【 0 0 6 3 】

前記固体電解質は、硫化物系固体電解質、酸化物系固体電解質又は高分子系固体電解質であることができる。

【 0 0 6 4 】

前記硫化物系固体電解質は、硫黄原子 (S) を含み、また周期表の第 1 族又は第 2 族に属する金属のイオン伝導性を有し、また電気絶縁性を有することが好ましい。硫化物系固体電解質は、元素として少なくとも Li、S 及び P を含み、リチウムイオン伝導性を有することが好ましいが、目的又は場合によっては、Li、S 及び P 以外の元素を含むことができる。

【 0 0 6 5 】

具体的な硫化物系無機固体電解質の例を以下で示す。例えば、 $Li_2S - P_2S_5$ 、 $Li_2S - P_2S_5 - LiCl$ 、 $Li_2S - P_2S_5 - H_2S$ 、 $Li_2S - P_2S_5 - H_2S - LiCl$ 、 $Li_2S - LiI - P_2S_5$ 、 $Li_2S - LiI - Li_2O - P_2S_5$ 、 $Li_2S - LiBr - P_2S_5$ 、 $Li_2SLi_2O - P_2S_5$ 、 $Li_2S - Li_3PO_4 - P_2S_5$ 、 $Li_2S - P_2S_5 - P_2O_5$ 、 $Li_2S - P_2S_5 - SiS_2$ 、 $Li_2S - P_2S_5 - SiS_2 - LiCl$ 、 $Li_2S - P_2S_5 - SnS$ 、 $Li_2S - P_2S_5 - Al_2S_3$ 、 $Li_2S - GeS_2$ 、 $Li_2S - GeS_2 - ZnS$ 、 $Li_2S - Ga_2S_3$ 、 $Li_2S - GeS_2 - Ga_2S_3$ 、 $Li_2S - GeS_2 - P_2S_5$ 、 $Li_2S - GeS_2 - Sb_2S_5$ 、 $Li_2S - GeS_2 - Al_2S_3$ 、 $Li_2S - SiS_2$ 、 $Li_2S - Al_2S_3$ 、 $Li_2S - SiS_2 - Al_2S_3$ 、 $Li_2S - SiS_2 - P_2S_5$ 、 $Li_2S - SiS_2 - P_2S_5 - LiI$ 、 $Li_2S - SiS_2 - LiI$ 、 $Li_2S - SiS_2 - Li_4SiO_4$ 、 $Li_2S - SiS_2 - Li_3PO_4$ 、及び $Li_{10}GeP_2S_{12}$ などを挙げるができる。

【 0 0 6 6 】

硫化物系無機固体電解質材料を合成する方法としては、例えば非晶質化法を挙げるができる。前記非晶質化法としては、例えばメカニカルミリング法、溶液法及び熔融急冷法を挙げることができ、その中でもメカニカルミリング法は常温 (25) で処理することができ、製造工程の簡素化を図ることができる利点があるので好ましい。

【 0 0 6 7 】

前記酸化物系固体電解質は、酸素原子 (O) を含み、周期表の第 1 族又は第 2 族に属する金属のイオン伝導性を有し、電気絶縁性を有する化合物が好ましい。

【 0 0 6 8 】

前記酸化物系固体電解質として、例えば、 $Li_x a L a y a T i O_3$ ($x a = 0.3 \sim 0.7$ 、 $y a = 0.3 \sim 0.7$) (L L T)、 $Li_x b L a y b Z r z b M^{b b} m b O n b$ ($M^{b b}$ は Al、Mg、Ca、Sr、V、Nb、Ta、Ti、Ge、In、及び Sn の少なくとも 1 種以上の元素であり、 $x b$ は $5 - x b - 10$ を満たし、 $y b$ は $1 - y b - 4$ を満たし、 $z b$ は $1 - z b - 4$ を満たし、 $m b$ は $0 - m b - 2$ を満たし、 $n b$ は $5 - n b - 20$ を満たす)、 $Li_x c B y c M^{c c} z c O n c$ ($M^{c c}$ は C、S、Al、Si、Ga、Ge、In、及び Sn の少なくとも 1 種以上の元素であり、 $x c$ は $0 - x c - 5$ を満たし、 $y c$ は $0 - y c - 1$ を満たし、 $z c$ は $0 - z c - 1$ を満たし、 $n c$ は $0 - n c - 6$ を満たす)、 $Li_x d (A l、G a) y d (T i、G e) z d S i a d P m d O n d$ (ただし、 $1 - x d - 3$ 、 $0 - y d - 1$ 、 $0 - z d - 2$ 、 $0 - a d - 1$ 、 $1 - m d - 7$ 、 $3 - n d - 13$)、 $Li_{(3-2x e)} M^{e e} x e D^{e e} O$ ($x e$ は 0 以上 0.1 以下の数を示し、 $M^{e e}$ は 2 価の金属原子を示し、 $D^{e e}$ はハロゲン原子又は 2 種以上のハロゲン原子の組合せを示す)、 $Li_x f S i y f O z f$ ($1 - x f - 5$ 、 $0 < y f - 3$ 、 $1 - z f - 10$)、 $Li_x g S y g O z g$ ($1 - x g - 3$ 、 $0 < y g - 2$ 、 $1 - z g - 10$)、 $Li_3 B O_3 - Li_2 S O_4$ 、 $Li_2 O - B_2 O_3 - P_2 O_5$ 、 $Li_2 O - S i O_2$ 、 $Li_6 B a L a_2 T a_2 O_{12}$ 、 $Li_3 P O (4 - 3 / 2 w) N_w$ (w は $w < 1$)、L I S I C O N (L i t h i u m s u p e r i o n i c c o n d u c t o r) 型結晶構造を有する $Li_{3.5} Z n_{0.25} G e O_4$ 、ペロブスカイト型結晶構造を有する $L a_{0.55} L i_{0.35} T i O_3$ 、N A S I C O N (N a t r i u m s u p e r i o n i c c o n d u c t o r) 型結晶構造を有する L

10

20

30

40

50

$i\text{Ti}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{1+xh+yh}(\text{Al}, \text{Ga})_{xh}(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-xh}\text{Si}_{yh}\text{P}_{3-yh}\text{O}_{12}$ (ただし、 $0 < xh < 1$ 、 $0 < yh < 1$)、及びガーネット型結晶構造を有する $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)などを挙げることができる。また、Li、P及びOを含むリン化合物も好ましい。例えば、リン酸リチウム(Li_3PO_4)、リン酸リチウムの酸素の一部を窒素に置換した LiPON 、 LiPOD^1 (D^1 は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、Pt、及びAuなどから選択される少なくとも1種)などを挙げることができる。また、 LiA^1ON (A^1 は、Si、B、Ge、Al、C、及びGaなどから選択される少なくとも1種)なども好ましく用いることができる。

【0069】

10

前記高分子系固体電解質はそれぞれ独立的に溶媒化したリチウム塩に高分子樹脂を添加して形成された固体高分子電解質であるか、有機溶媒とリチウム塩を含む有機電解液を高分子樹脂に含有させた高分子ゲル電解質であることができる。

【0070】

例えば、前記固体高分子電解質はイオン伝導性材質であり、通常全固体電池の固体電解質材料として使われる高分子材料であれば特に限定されるものではない。前記固体高分子電解質は、例えば、ポリエーテル系高分子、ポリカーボネート系高分子、アクリレート系高分子、ポリシロキサン系高分子、ホスファゲン系高分子、ポリエチレンオキシド、ポリエチレン誘導体、アルキレンオキシド誘導体、リン酸エステルポリマー、ポリアジテーションリシン、ポリエステルスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、イオン性解離基を含む重合体などを含むことができる。本発明の具体的な一実施例において、前記固体高分子電解質は、高分子樹脂としてポリエチレンオキシド(PEO: polyethylene oxide)主鎖にポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリカーボネート、ポリシロキサン及び/又はホスファゲンのような無晶形高分子をコモノマーで共重合させた分岐共重合体、状高分子樹脂(comb-like polymer)及び架橋高分子樹脂などを含むことができる。

20

【0071】

前記高分子ゲル電解質はリチウム塩を含む有機電解液と高分子樹脂を含むものであり、前記有機電解液は高分子樹脂の重量に対して60重量部~400重量部を含むものである。前記高分子ゲル電解質に適用される高分子樹脂は特定の成分に限定されるものではないが、例えば、ポリビニルクロリド系(Poly vinyl chloride、PVC)、ポリメチルメタクリレート系(Poly Methyl Methacrylate、PMMA)、ポリアクリロニトリル(Polyacrylonitrile、PAN)、ポリフッ化ビニリデン(poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)、PVdF)、及びポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン(poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene: PVDF-HFP)などを含むことができる。

30

【0072】

前記リチウム塩はイオン化可能なリチウム塩であり、 Li^+X^- で表現することができる。このようなりチウム塩の陰イオンとしては、特に制限されないが、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 CF_3CO_2^- 、 CH_3CO_2^- 、 SCN^- 及び $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ などを例示することができる。

40

【0073】

また、本発明は、前記全固体電池用負極の製造方法によって製造された負極、固体電解質フィルム及び正極が積層された構造を有する電極組立体を含む。

【0074】

50

本発明による電極組立体は、前もってSEI膜が形成された負極から製造され、電池組立後の最初充放電の際に追加のSEI膜の形成過程を遂行しない。よって、従来、電池組立後の最初充放電の際にSEI膜の形成によって非可逆リチウムが発生することによって電池の容量及び寿命が減少した問題を防止することができる。

【0075】

前記正極及び負極は二次電池の正極又は負極として通常使われるものを用いることができる。

【0076】

例えば、前記正極として使われる正極活物質はリチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出することができる物質であれば特に限定されない。例えば、リチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2)、リチウムニッケル酸化物 (LiNiO_2)、 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}'_v]\text{O}_2$ (前記式で、MはAl、Ga及びInからなる群から選択されるいずれか1種又は2種以上の元素であり； $0.3 < x < 1.0$ 、 $0 < y$ 、 $z > 0.5$ 、 $0 < v < 0.1$ 、 $x + y + z + v = 1$ である)、 $\text{Li}(\text{Li}_a\text{M}_b - a - b\text{M}'_{b'})\text{O}_2 - c\text{A}_c$ (前記式で、 $0 < a < 0.2$ 、 $0.6 < b < 1$ 、 $0 < b' < 0.2$ 、 $0 < c < 0.2$ であり；MはMnと、Ni、Co、Fe、Cr、V、Cu、Zn及びTiとからなる群から選択される1種以上を含み；M'はAl、Mg及びBからなる群から選択される1種以上であり、AはP、F、S及びNからなる群から選択される1種以上である)などの層状化合物又は1種又はそれ以上の遷移金属に置換された化合物；化学式 $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (ここで、yは0~0.33である)、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 、及び LiMnO_2 などのリチウムマンガニ酸化物；リチウム銅酸化物 (Li_2CuO_2)； LiV_3O_8 、 LiFe_3O_4 、 V_2O_5 、及び $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ などのバナジウム酸化物；化学式 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (ここで、M=Co、Mn、Al、Cu、Fe、Mg、B又はGaであり、 $y = 0.01 \sim 0.3$ である)で表現されるNiサイト型リチウムニッケル酸化物；化学式 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (ここで、M=Co、Ni、Fe、Cr、Zn又はTaであり、 $y = 0.01 \sim 0.1$ である)又は $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (ここで、M=Fe、Co、Ni、Cu又はZnである)で表現されるリチウムマンガニ複合酸化物；化学式のLiの一部がアルカリ土類金属イオンに置換された LiMn_2O_4 ；ジスルフィド化合物； $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ などを挙げることができるが、これらのみ限定されるものではない。

【0077】

前記負極として使われる負極活物質としては、通常リチウムイオンが吸蔵及び放出することができる炭素材、リチウム金属、珪素又はスズなどを使うことができ、好ましくは炭素材を使うことができる。炭素材としては、低結晶性炭素及び高結晶性炭素のいずれも使うことができる。低結晶性炭素としては軟質炭素 (soft carbon) 及び硬質炭素 (hard carbon) が代表的であり、高結晶性炭素としては天然黒鉛、キッシュ黒鉛 (Kish graphite)、熱分解炭素 (pyrolytic carbon)、メソフェーズピッチ系炭素繊維 (mesophase pitch based carbon fiber)、メソ炭素マイクロビーズ (meso-carbon microbeads)、メソフェーズピッチ (Mesophase pitches) 及び石油又はコールタールピッチコークス (petroleum or coal tar pitch derived cokes) などの高温塑性炭素が代表的である。

【0078】

前記正極及び負極は電極活物質と導電材などの結合と集電体に対する結合に役立つ成分としてバインダー使用し、例えば、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)、澱粉、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-ブタジエンゴム、フッ素ゴム、及び多様な共重合体などを挙げることができる。

【0079】

以下では、本発明の実施例を参照して説明するが、これは本発明のより容易な理解のため

10

20

30

40

50

めのものであり、本発明の範疇がこれによって限定されるものではない。

【0080】

(実施例)

負極活物質として人造黒鉛、導電材としてカーボンブラック、固体電解質としてポリエチレンオキシド(PEO)を含むパウダー混合物を準備し、前記パウダー混合物を、図1のように内側面にリチウム金属処理されている反応器に投入する。

【0081】

前記反応器にさらにエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートが混合された電解液を投入した後、反応器を25で60分間回転させながらSEI膜を形成するための反応を進める。

【0082】

前記反応器で進んだ反応の生成物を回収し、洗浄して乾燥した後、篩で濾して前記リチウム金属を除いた負極活物質、導電材及び固体電解質を分離する。

【0083】

このように分離されたパウダー混合物から得た負極活物質として人造黒鉛83重量%、導電材としてカーボンブラック1重量%、及び固体電解質としてポリエチレンオキシド13重量%とともにバインダーとしてスチレン-ブタジエンゴムとカルボキシメチルセルロースが混合された混合物3重量%をアセトニトリル(Acetonitrile、AN)に溶解して負極スラリーを製造する。

【0084】

前記負極スラリーをニッケルホイルに塗布及び乾燥して負極を製造する。

【0085】

固体電解質膜は、ポリエチレンオキシドとリチウム塩としてLiTFSIを20mol:1molの比で混合してアセトニトリルに溶解し、ガラス板上に薄くキャストした後、真空乾燥して30µmの厚さを有するように製造した。

【0086】

前記負極及び固体電解質膜を用いてコイン-halfセルを製造した。

【0087】

(比較例)

前記実施例のようにリチウム金属処理されている反応器でSEI膜を形成するための反応を実施しなかった人造黒鉛、カーボンブラック及びポリエチレンオキシドを含むパウダー混合物を用いた点を除き、前記実施例と同様な方法でコイン-halfセルを製造した。

【0088】

(実験例1)初期容量評価試験

前記実施例及び比較例で製造されたコイン-halfセルに対して0.05Cで定電流/定電圧(CC/CV)充電を遂行し、カットオフ(cut-off)の際に電圧が0.005V、レート(rate)が0.02Cになるまで充電を遂行し、0.05Cで1.5Vになるまで放電する過程を1回遂行した。前記1回充放電の結果を図2に示した。

【0089】

図2を参照すると、実施例と比較例で製造されたコイン-halfセルの初期効率を比較すると、比較例は約58%の初期効率を示す反面、実施例は約66%の初期効率を示すことが分かる。

【0090】

したがって、本発明のように電池組立の前にSEI膜を形成した負極を使う場合には初期効率が著しく向上することが分かる。

【0091】

(実験例2)容量評価試験

前記実験例1と同じ条件で充電及び放電を繰り返し実施しながら充放電回数による容量維持率(cycle retention)を測定し、その結果を図3に示した。

【0092】

10

20

30

40

50

図3を参照すると、2回の容量を100%にしたとき、充放電回数による容量維持率を示している。実施例は、比較例に対して約5.5%の容量改善果があることが分かる。よって、実施例で製造された負極を含む電池を使う場合には、電池の寿命が著しく向上することが分かる。

【0093】

本発明が属する分野で通常の知識を有する者であれば前記内容に基づいて本発明の範疇内で多様な応用及び変形が可能であろう。

【産業上の利用可能性】

【0094】

以上で説明したように、本発明による全固体電池用負極の製造方法は、円筒型反応器の回転過程によって多量の負極活物質とリチウムイオンの接触をなすことができるので、大容量の全固体電池用負極を製造することができる。

10

【0095】

また、全固体電池用負極パウダー混合物を電解液に投入する過程を含むから負極活物質の表面に安定的なSEI膜を形成することができるので、一般的に電解液を使わない全固体電池で安定的なSEI膜を形成することができなかった問題を解決することができる。

【0096】

また、表面にSEI膜が形成された状態の負極活物質を使って電極組立体を組み立てるので、電極組立体の組立の後に負極にSEI膜が形成された従来の電池とは違い、SEI膜の分析のための電池の分解過程が不必要であり、前記分解過程でSEI膜が空気と反応する追加の問題が発生しないので、SEI膜の分析を容易になすことができる。

20

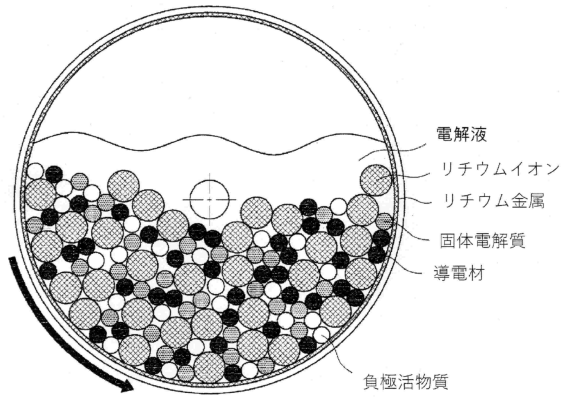
30

40

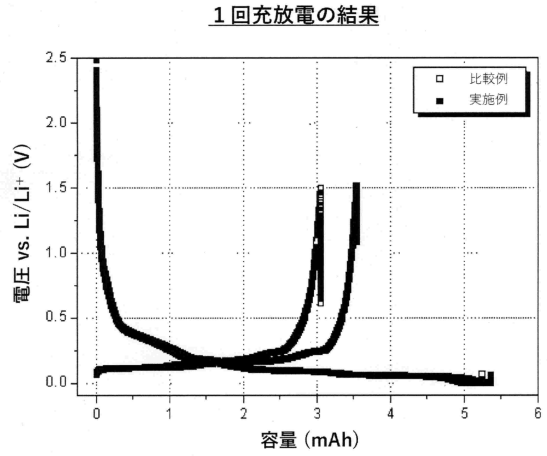
50

【図面】

【図 1】

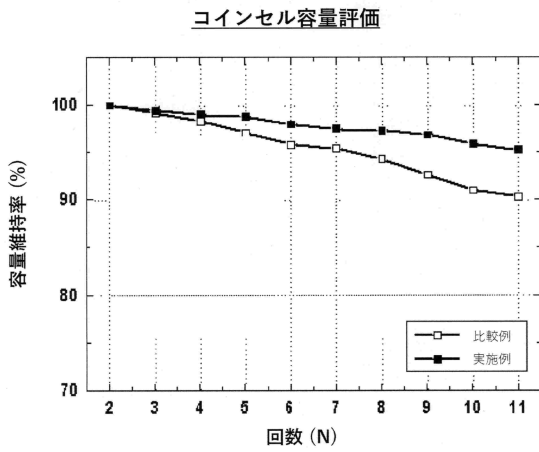


【図 2】



10

【図 3】



20

30

40

50

フロントページの続き

- ン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
(72)発明者 チョン・ピル・イ
大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
(72)発明者 スク・ウ・イ
大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
審査官 小森 利永子
(56)参考文献 韓国公開特許第 1 0 - 2 0 1 2 - 0 0 7 3 6 0 3 (K R , A)
中国特許出願公開第 1 0 2 6 1 0 7 7 4 (C N , A)
中国特許出願公開第 1 0 4 8 6 8 1 6 9 (C N , A)
中国特許出願公開第 1 0 4 9 9 3 1 0 4 (C N , A)
国際公開第 2 0 1 9 / 0 5 4 7 2 9 (W O , A 1)
特開 2 0 1 7 - 0 5 9 3 2 5 (J P , A)
特表 2 0 1 7 - 5 3 4 1 6 4 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 7 / 1 8 8 3 8 8 (W O , A 1)
特開 2 0 1 7 - 0 5 0 2 4 8 (J P , A)
特表 2 0 1 7 - 5 1 3 1 7 7 (J P , A)
中国特許出願公開第 1 0 6 6 8 4 4 2 6 (C N , A)
(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
H 0 1 M 4 / 1 3 - 4 / 6 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 2 - 1 0 / 0 5 8