

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6604635号
(P6604635)

(45) 発行日 令和1年11月13日(2019.11.13)

(24) 登録日 令和1年10月25日(2019.10.25)

(51) Int.Cl.	F I	
HO 1 M 4/1395 (2010.01)	HO 1 M 4/1395	
HO 1 M 4/1391 (2010.01)	HO 1 M 4/1391	
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/058	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38	Z
請求項の数 7 (全 12 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-515095 (P2017-515095)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成28年1月28日 (2016.1.28)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2018-503932 (P2018-503932A)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
(43) 公表日	平成30年2月8日 (2018.2.8)		ンポーグ, ヨイーデロ 128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2016/000917	(74) 代理人	100110364
(87) 国際公開番号	W02016/126046		弁理士 実広 信哉
(87) 国際公開日	平成28年8月11日 (2016.8.11)	(74) 代理人	100122161
審査請求日	平成29年9月22日 (2017.9.22)		弁理士 渡部 崇
(31) 優先権主張番号	10-2015-0015891	(72) 発明者	キョン・ホ・キム
(32) 優先日	平成27年2月2日 (2015.2.2)		大韓民国・テジョン・34122・ユソン
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		ーグ・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リミテッド・リサーチ・パーク
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 高容量の負極を含む二次電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウム二次電池の製造方法であって、
 (a) 金属シート上に負極タブ部に対応する部位を除いた負極集電体部に負極活物質を塗布した後、負極活物質が塗布されていない無地部で構成された負極タブ部に無機物をコーティングする過程と、
 (b) 前記過程(a)で製造された金属シートをリチウム塩含有非水性電解液に入れた後、電流を印加して前リチウム化(pre-lithiation)する過程と、
 (c) 前記過程(b)で製造された金属シートを負極集電体部及び負極タブ部を含む負極板の形状に裁断する過程と、
 (d) 前記過程(c)で製造された負極板を2つ以上積層した後、負極タブ部を負極リードと電氣的に結合して負極端子を形成する過程と
 を含み、
 前記リチウム二次電池は、2つ以上の負極板で構成された負極を含み、
 それぞれの前記負極板は、
 負極活物質が塗布されている負極集電体部に前リチウム化(pre-lithiation)反応を通じて形成されたりチウム副産物層を含み、
 前記負極集電体部の一側端部から延びており、負極活物質が塗布されていない無地部で構成された負極タブ部に無機物層が形成されており、前記無機物層が形成されている部分にはリチウム副産物層が形成されておらず、

前記負極板の負極タブ部が一つの負極リードに溶接されて負極端子を形成しており、
 前記負極活物質は SiO_y ($0.5 < y < 1.2$) を含み、
 前記無機物は、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 CaO 、 ZnO 、 Y_2O_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT) ($0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$)、 $\text{Pb}(\text{Mg}_3\text{Nb}_2/3)\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT) ($0 < y < 1$)、 BaTiO_3 、 hafnia (HfO_2)、 SrTiO_3 、及びこれらの2つ以上の混合物からなる群から選択される1つ以上であることを特徴とする、リチウム二次電池の製造方法。

【請求項2】

前記過程 (b) においてリチウム塩は、 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 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、及び $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ からなる群から選択される1つ以上であ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の製造方法。

10

【請求項3】

前記過程 (b) で $10\text{mA} \sim 10\text{A}$ の電流を印加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の製造方法。

20

【請求項4】

前記過程 (b) で電流を 0.1 時間 ~ 12 時間印加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の製造方法。

【請求項5】

前記過程 (b) と過程 (c) との間に、 $30 \sim 100$ 、及び6時間 ~ 12 時間の条件下で金属シートを安定化させる過程をさらに含むことを特徴とする、請求項1に記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項6】

前記過程 (d) において、負極タブ部と負極リードとの結合は溶接によって行われ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の製造方法。

30

【請求項7】

前記溶接は超音波溶接であることを特徴とする、請求項6に記載のリチウム二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2015年02月02日付けの韓国特許出願第2015-0015891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本明細書の一部として含まれる。

【0002】

本発明は、高容量の負極を含む二次電池及びその製造方法に関し、詳細には、前リチウム化 (pre-lithiation) された負極集電体及び無機物層が形成されている負極タブ部を備えた負極を含むことによって、高容量を提供するので、寿命特性及びレート特性が向上するだけでなく、生産効率が向上した二次電池及びその製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0003】

様々な機器に対する技術開発及び需要の増加に伴い、エネルギー源としての二次電池の需要が急増しており、そのような二次電池の中でも、高いエネルギー密度と電圧を有し、サイクル寿命が長く、自己放電率の低いリチウム二次電池が商用化されて広く使用されている。

50

【0004】

このようなリチウム二次電池は、正極活物質として、層状結晶構造のリチウム含有コバルト酸化物 (LiCoO_2)、層状結晶構造の LiMnO_2 、スピネル結晶構造の LiMn_2O_4 などのリチウム含有マンガン酸化物、及びリチウム含有ニッケル酸化物 (LiNiO_2) を一般的に使用する。また、負極活物質として炭素系物質が主に使用され、最近では、高容量の二次電池の需要の増加により、炭素系物質よりも10倍以上の有効容量を有するケイ素系物質、ケイ素酸化系物質との混合使用が考慮されている。

【0005】

しかし、リチウム二次電池は様々な問題点を内包しているところ、そのうちの一部は、負極の製造及び作動特性と関連する問題点である。

10

【0006】

例えば、炭素系負極活物質は、初期充放電過程(活性化過程)で負極活物質の表面に固体電解質界面(solid electrolyte interface: SEI)層(layer)が形成されるところ、それにより初期不可逆現象が誘発されることはもちろん、継続的な充放電過程でSEI層の崩壊及び再生過程で電解液が枯渇して電池の容量が減少するという問題点を有している。

【0007】

さらに、ケイ素系物質は高容量を示すが、サイクルが進行するにつれて、体積膨張率が300%以上になり、抵抗の増加及び電解液の副反応の増加につながるため、電極構造の損傷などのSEI層の形成による問題が深刻になり得る。

20

【0008】

ケイ素酸化系物質は、ケイ素系物質に比べて体積膨張率が低く、耐久寿命特性にも優れるため、使用を考慮し得るが、これもまた、充電時にSEI層の形成と活物質内の酸素による Li_2O で初期不可逆が大きいという問題点を有している。

【0009】

このような問題点を解決するために、ケイ素酸化系物質に前リチウム化(pre-lithiation)を試みることで、大きな不可逆容量の原因となるケイ素酸化系物質にある酸素をリチウム酸化物に変更させる方法に対する研究が盛んに行われている。このような方法は、ケイ素酸化系物質の初期不可逆を減少させて寿命を向上させることができるが、リチウムソースをケイ素酸化系物質に前リチウム化させる過程で副産物が多く発生し、リチウム酸化物がほとんどケイ素酸化系物質の表面にのみ生成されるため、不可逆を減少させるのに限界がある。

30

【0010】

最近では、このような問題点を解決するために、リチウムソースがある溶液に負極電極を入れ、電流を印加して前リチウム化(pre-lithiation)反応をさせることによって、初期不可逆を完全に低下させてサイクル特性を向上させようとする試みがあった。しかし、電流を印加して負極にリチウム層を形成する場合、負極活物質がコーティングされない負極の無地部にもリチウム副産物が生成される問題により、負極の無地部と負極リードとの溶接が難しくなるため、セルの作製が不可能であるという問題があった。

40

【0011】

そのため、このような問題点を解決すると共に高エネルギー密度を有する二次電池を作製できる技術に対する必要性が高いのが実情である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、上記のような従来技術の問題点及び過去から要請されてきた技術的課題を解決することを目的とする。

【0013】

本発明の目的は、高容量を提供する負極活物質を使用しながらも、前記負極活物質の使用による不可逆現象を最小化するために、前リチウム化(pre-lithiation

50

)された負極集電体を備えることによって、寿命特性及びレート特性が向上した二次電池及びその製造方法を提供することにある。

【0014】

また、本発明の目的は、無機物層が形成されている負極タブ部を使用して負極リードとの電気的結合を容易にすることによって、生産効率が大幅に向上した二次電池及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0015】

したがって、本発明は、2つ以上の負極板で構成された負極を含んでいる二次電池であって、

それぞれの前記負極板は、

負極活物質が塗布されている負極集電体部に前リチウム化 (pre-lithiation) 反応を通じて形成されたりチウム副産物層を含み、

前記負極集電体部の一側端部から延びており、負極活物質が塗布されていない無地部で構成された負極タブ部に無機物層が形成されており、

前記負極板の負極タブ部が一つの負極リードと電気的に結合されて負極端子を形成していることを特徴とする二次電池を提供する。

【0016】

上述したように、高容量の負極活物質を使用する場合、SEI層の形成によって負極の不可逆現象が激しくなり得る。これを解決するために、前リチウム化反応を通じてリチウムを予め入れて不可逆現象を防止することができるが、この場合、負極活物質がコーティングされていない負極タブの表面にもリチウム副産物層が形成されてしまい、負極タブと負極リードとの結合を難しくするため、二次電池の作製が不可能であるという問題がある。

【0017】

そこで、本発明の発明者らは、負極板の負極タブ部に無機物層を予め形成する場合、リチウム系溶媒内で前リチウム化反応を行っても、無機物がコーティングされている部分は抵抗が高いため電流がよく流れず、そのため、リチウムの析出が難しく、リチウム副産物層が形成されないことを確認した。

【0018】

したがって、本発明は、負極板の負極タブ部に無機物層を予め形成して、負極板の負極活物質が塗布されている負極維持部にのみ前リチウム化反応をさせ、負極タブと負極リードとの結合力を向上させることによって、二次電池の生産効率だけでなく、寿命特性及びレート特性が向上した二次電池を提供することができる。

【0019】

本発明において、前記負極活物質は、ケイ素系物質として、例えば、ケイ素 (Si)、ケイ素の合金、 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 、 Si_2N_2O 、 SiO_v ($0.5 < v < 1.2$)、及び $LiSiO$ からなる群から選択される1つ以上を含むことができ、詳細には SiO_v ($0.5 < v < 1.2$)を含むことができ、より詳細には、前記ケイ素系物質のうち、体積膨張が最も少なく、サイクル特性に優れた SiO を含むことができる。

【0020】

このような SiO を負極活物質として使用する場合、活物質内の酸素により不可逆現象が増加し、サイクルの進行時に急激な容量の減少が発生し得るが、本発明は、前リチウム化反応を通じて、活物質内の酸素とリチウムを予め反応させてリチウム酸化物を生成することによって、不可逆現象を減らし、サイクルの進行時の容量の減少を低減することができる。

【0021】

10

20

30

40

50

前記負極活物質は、上述したケイ素系物質以外に、炭素系材料をさらに含むことができる。

【0022】

前記炭素系材料は、当業界で使用されるものであれば制限がないが、例えば、黒鉛、人造黒鉛、MCMB (MesoCarbon MicroBead)、炭素繊維 (Carbon fiber)、カーボンブラック、アセチレンブラック、及びケチエンブラックからなる群から選択される1つ以上であってもよく、詳細には黒鉛であってもよい。

【0023】

負極活物質がケイ素系物質及び炭素系材料を含む場合、負極活物質の全重量を基準として、ケイ素系物質は80重量%以下であってもよく、詳細には50重量%以下であってもよく、より詳細には30重量%以下、さらに詳細には15重量%以下の値を有することができる。ケイ素系物質を炭素系材料と混合して使用する場合、ケイ素系材料の量が少なすぎると、所望の容量向上の効果を期待することができず、ケイ素系材料の量が多すぎると、炭素系物質に比べて体積膨張が激しくなって問題が発生し得るため、好ましくない。

10

【0024】

本発明において、負極活物質が塗布されている負極集電体部に形成されるリチウム副産物は、リチウムを含む物質として、例えば、Liのようなりチウム金属、 Li_2O 又は Li_2O のようなりチウム酸化物、 $LiCl$ のようなりチウム塩化物、 $LiCl_4$ のようなりチウム無機化合物からなる群から選択される1つ以上であってもよく、詳細には Li_2O であってもよい。

20

【0025】

前記リチウム副産物層の厚さは、前リチウム化反応の条件に応じて異なり得るが、 $0.01\mu m \sim 1\mu m$ の範囲内であってもよく、詳細には $0.05\mu m \sim 0.5\mu m$ であってもよく、より詳細には $0.1\mu m \sim 0.3\mu m$ であってもよい。

【0026】

リチウム副産物層の厚さが $0.01\mu m$ 未満の場合、負極電極の前リチウム化がほとんど行われないため、負極活物質の不可逆現象を十分に防止することができず、所望の効果を達成することができないため、好ましくなく、リチウム副産物層の厚さが $1\mu m$ を超える場合、むしろ負極電極の内部抵抗が大きくなるため、好ましくない。

【0027】

また、負極活物質が塗布されていない無地部で構成された負極タブ部に形成される無機物は、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 CaO 、 ZnO 、 Y_2O_3 、 $Pb(Zr, Ti)O_3$ (PZT)、 $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$ (PLZT) ($0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$)、 $PB(Mg_3Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ (PMN-PT) ($0 < y < 1$)、 $BaTiO_3$ 、 $hafnia$ (HfO_2)、 $SrTiO_3$ 、及びこれらの2つ以上の混合物からなる群から選択される1つ以上であってもよい。

30

【0028】

場合によっては、本発明の効果を損なわない範囲内で、前記無機物は、高分子樹脂、すなわち、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエーテルイミド、ポリアセタール、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエステル、ポリアミド、エチレン-ビニルアセテート共重合体、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリシロキサン、ポリイミド、これらのランダム共重合体、及びこれらのランダム混合物から選択される1つ以上を混合して使用することができる。

40

【0029】

前記無機物層の厚さは、 $1nm \sim 10\mu m$ の範囲内であってもよく、詳細には $10nm \sim 5\mu m$ であってもよく、より詳細には $100nm \sim 2\mu m$ であってもよい。

【0030】

無機物層の厚さが $1nm$ 未満の場合、無機物の量が十分でないため、前リチウム化反応時にリチウム副産物層が負極タブ部に形成されることがあり、 $10\mu m$ の範囲を超える場

50

合、むしろ負極タブ部と負極リードとの溶接が難しく、電氣的接続が難しくなるため、好ましくない。

【0031】

前記無地部で構成された負極タブ部に形成される無機物層は、詳細には、負極タブ部の全体に形成されてもよい。

【0032】

本発明は、前記二次電池の製造方法であって、

(a) 金属シート上に負極タブ部に対応する部位を除いた負極集電体部に負極活物質を塗布した後、負極活物質が塗布されていない無地部で構成された負極タブ部に無機物をコーティングする過程；

(b) 前記過程(a)で製造された金属シートをリチウム系溶媒に入れた後、電流を印加して前リチウム化(pre-lithiation)する過程；

(c) 前記過程(b)で製造された金属シートを、負極集電体部及び負極タブ部を含む負極板の形状に裁断する過程；及び

(d) 前記過程(c)で製造された負極板を2つ以上積層した後、負極タブ部を負極リードと電氣的に結合して負極端子を形成する過程；を提供する。

【0033】

前記過程(a)において、金属シートは、生産性の向上のために、多数の負極を裁断できるように幅及び長手方向に延びていてもよく、例えば、銅、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅やステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したもの、アルミニウム-カドミウム合金などを使用することができる、詳細には銅を使用することができる。

【0034】

前記過程(b)は、例えば、2つの対向するロールの間に金属シートを介在させて、リチウム系溶媒が入っているチャンバーを通過するように移動させることによって行うことができる。

【0035】

前記リチウム系溶媒は、 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 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、及び $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ からなる群から選択される1つまたは2つ以上の混合物であってもよいが、上述した物質に限定されるものではない。

【0036】

前記前リチウム化反応は、10mA~10Aの電流を、0.1時間~12時間印加して行うことができ、詳細には100mA~5Aの電流を、1時間~10時間印加して行うことができる。

【0037】

前リチウム化反応において電流の大きさや時間条件は、所望の前リチウム化を形成するための最適の条件であり、前記範囲を外れる場合、前リチウム化がほとんど行われなから、またはリチウム副産物層の厚さが厚くなって抵抗が増加し、時間が長くかかって生産性が低下し得るため、好ましくない。

【0038】

前記過程(b)でリチウム系溶媒内で前リチウム化反応を行っても、過程(a)で無機物を塗布した負極タブ部は抵抗が高いため電流がよく流れず、そのため、リチウム副産物層が形成されにくい。

【0039】

したがって、過程(c)の負極集電体部は、前リチウム化反応を通じて形成されたりチ

10

20

30

40

50

ウム副産物層を含むことができる。

【0040】

また、前記過程(b)と過程(c)との間に、30 ~ 100、及び6時間~12時間の条件下で、詳細には、40 ~ 100、及び6時間~10時間の条件下で金属シートを安定化させる過程をさらに含むことができる。

【0041】

金属シートの前リチウム化反応後、前記条件で安定化するステップをさらに含む場合、金属シートにおいて負極活物質が塗布された負極集電体上にリチウム酸化物層が十分に形成され得る。

【0042】

前記過程(d)において、負極活物質が塗布されていない負極タブ部は、既に無機物層が形成されているので、前リチウム化反応によるリチウム副産物層の生成を防止できるところ、負極タブと負極リードとの結合を溶接によって容易に達成することができる。

【0043】

一般的に、レーザー溶接は、溶接面の表面状態に応じて溶接が均一でなく、抵抗溶接は、高い結合力を提供するが、高い熱により接合部の変形が大きい。そこで、本発明では、摩擦熱を用いて溶接するため、接合部の表面の変形が少なく、溶接面の表面状態に関係なく均一に溶接される超音波溶接で行うことができる。

【0044】

このような超音波溶接による結合は、約20kHz程度の超音波によって発生した高周波振動を用いて、負極タブと負極タブとの間及び負極タブと負極リードとの間の境界面で振動エネルギーが摩擦によって熱エネルギーに変換されながら急速に溶接が行われる原理であって、振動に伴う摩擦によって接合面のコーティング層の局所的な塑性変形によって新たに露出された電極タブの表面同士が密着し、摩擦熱による局所的な温度上昇によって原子の拡散及び再結晶が促進されて、堅固な圧接部が形成され得る。

【0045】

また、負極タブ部に無機物層が形成されていても、超音波を印加しながら発生する摩擦熱により負極リードと容易に溶接され得る。

【0046】

このような二次電池は、一例としてリチウム二次電池であってもよいが、これらに限定されない。

【0047】

リチウム二次電池は、正極集電体上に正極活物質、導電材及びバインダーの混合物を塗布した後、乾燥及びプレスして製造される正極と、同じ方法を用いて製造される負極とを含み、この場合、必要に応じて、前記混合物に充填剤をさらに添加することもある。

【0048】

前記正極集電体は、一般的に3~500μmの厚さに製造される。このような正極集電体は、当該電池に化学的变化を誘発せず高い導電性を有するものであれば、特に制限されるものではなく、例えば、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、またはアルミニウムやステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したものなどを使用することができる。集電体は、その表面に微細な凹凸を形成して正極活物質の接着力を高めることもでき、フィルム、シート、ホイール、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体などの様々な形態が可能である。

【0049】

前記正極活物質として、リチウムニッケル酸化物(LiNiO₂)、化学式Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄(ここで、xは0~0.33である)、LiMnO₃、LiMn₂O₃、LiMnO₂などのリチウムマンガン酸化物;リチウム銅酸化物(Li₂CuO₂);LiV₃O₈、LiFe₃O₄、V₂O₅、Cu₂V₂O₇などのバナジウム酸化物;化学式LiNi_{1-x}M_xO₂(ここで、M=Co、Mn、Al、Cu、Fe、Mg、BまたはGaであり、x=0.01~0.3である)で表されるNiサイト型リチウムニッケル

10

20

30

40

50

酸化物；化学式 $LiMn_{2-x}M_xO_2$ （ここで、 $M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn$ または Ta であり、 $x = 0.01 \sim 0.1$ である）または $Li_2Mn_3MO_8$ （ここで、 $M = Fe, Co, Ni, Cu$ または Zn である）で表されるリチウムマンガン複合酸化物； $LiNi_xMn_{2-x}O_4$ （ $x = 0.01 \sim 0.6$ である）などのようなスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物；化学式の Li の一部がアルカリ土金属イオンで置換された $LiMn_2O_4$ ；ジスルフィド化合物； $Fe_2(MoO_4)_3$ などを含むことができる。

【0050】

前記導電材は、通常、正極活物質を含む混合物の全重量を基準として1～50重量%添加される。このような導電材は、当該電池に化学的变化を誘発せずに導電性を有するものであれば特に制限されるものではなく、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；カーボンブラック、アセチレンブラック、ケチエンブラック、チャンネルブラック、ファーンブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック；炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維；フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉末などの金属粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体などの導電性素材などを使用することができる。

10

【0051】

前記バインダーは、活物質と導電材などの結合及び集電体に対する結合を助ける成分であって、通常、正極活物質を含む混合物の全重量を基準として1～50重量%添加される。このようなバインダーの例としては、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-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム、様々な共重合体などを挙げることができる。

20

【0052】

前記充填剤は、正極の膨張を抑制する成分として選択的に使用され、当該電池に化学的变化を誘発せずに繊維状材料であれば特に制限されるものではなく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系重合体；ガラス繊維、炭素繊維などの繊維状物質が使用される。

【0053】

前記負極集電体は、一般的に3～500 μ mの厚さに製造される。

30

【0054】

このようなりチウム二次電池は、正極と負極との間に分離膜が介在した構造の電極組立体にリチウム塩含有電解液が含浸されている構造からなることができる。

【0055】

前記分離膜は、正極と負極との間に介在し、高いイオン透過度及び機械的強度を有する絶縁性の薄い薄膜が使用される。一般的に、分離膜の気孔径は0.01～10 μ mであり、厚さは5～300 μ mである。このような分離膜としては、例えば、耐化学性及び疎水性のポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマー；ガラス繊維又はポリエチレンなどで作られたシートや不織布などが使用される。電解質としてポリマーなどの固体電解質が使用される場合には、固体電解質が分離膜を兼ねることもできる。

40

【0056】

前記リチウム塩含有電解液は非水系溶媒及びリチウム塩からなっており、前記リチウム塩は、前記非水系電解質に溶解しやすい物質であって、例えば、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB_{10}Cl_{10}$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAlCl_4$ 、 CH_3SO_3Li 、 $(CF_3SO_2)_2NLi$ 、クロロポランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、4フェニルホウ酸リチウム、イミドなどを使用することができる。

【0057】

非水系溶媒としては、当業界に公知されたものであれば制限されないが、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（

50

BC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、メチルプロピオネート(MP)及びエチルプロピオネート(EP)からなる群から選択される1つ以上であってもよい。

【0058】

また、電解液には、充放電特性、難燃性などの改善を目的として、例えば、ピリジン、トリエチルホスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グリム(glyme)、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノニン染料、N-置換オキサゾリジノン、N,N-置換イミダゾリジン、エチレングリコールジアルキルエーテル、アンモニウム塩、ピロール、2-メトキシエタノール、三塩化アルミニウムなどが添加されてもよい。場合によっては、不燃性を付与するために、四塩化炭素、三フッ化エチレンなどのハロゲン含有溶媒をさらに含ませることもでき、高温保存特性を向上させるために二酸化炭酸ガスをさらに含ませることもでき、PRS(Propene sulfone)などをさらに含ませることができる。

10

【0059】

一つの好ましい例において、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ などのリチウム塩を高誘電性溶媒に添加してリチウム塩含有非水系電解質を製造することができる。

【0060】

本発明はまた、前記二次電池を電源として含むデバイスを提供し、前記デバイスは、携帯電話、携帯用コンピュータ、スマートフォン、タブレットPC、スマートパッド、ネットブック、LEV(Light Electronic Vehicle)、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、プラグインハイブリッド電気自動車、及び電力貯蔵装置などから選択されるものであってもよい。

20

【0061】

これらのデバイスの構造及びその作製方法は当業界に公知となっているので、本明細書では、それについての詳細な説明は省略する。

【図面の簡単な説明】

【0062】

【図1】実験例2において実施例1、比較例1及び2によるリチウム二次電池の寿命特性を測定して記録した結果を示したグラフである。

30

【発明を実施するための形態】

【0063】

以下、本発明の実施例を参照して説明するが、下記の実施例は本発明を例示するためのものであり、本発明の範疇がこれらだけに限定されるものではない。

【0064】

<実施例1>

1-1. 負極板の製造

銅シート上に、負極活物質(SiO:黒鉛が重量比で30:70)92重量%、導電材としてSuper-P3重量%、バインダーとしてSBR3.5重量%、増粘剤としてCMC1.5重量%を溶剤である H_2O に添加して製造した負極スラリーを、負極タブ部に対応する部位を除いた負極集電体部に50 μm の厚さに塗布した後、圧着し、その後、前記負極合剤が塗布されていない無地部で構成された負極タブ部に、 Al_2O_3 が0.2 μm の厚さを有するようにコーティングした。

40

【0065】

このような銅シートをLiCl塩と1M LiPF_6 のリチウム塩を含有したEC/EMC系非水性電解液に入れた後、100mAの電流を1時間印加して、銅シートを不可逆容量に該当する分だけ前リチウム化(pre-lithiation)反応をさせた。

【0066】

その後、前記金属シートを負極コーティング部及び負極タブ部を含む負極板の形状に裁断した。

50

【0067】

1-2. 正極板の製造

正極活物質として $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ を使用し、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 94重量%、Super-P(導電材) 3.5重量%、PVdF(バインダー) 2.5重量%を溶剤であるNMPに添加して製造した正極スラリーを、80 μm の厚さでアルミニウムホイル上に塗布した後、圧着及び乾燥する過程を含むことによって、正極板を製造した。

【0068】

1-3. リチウム二次電池の製造

前記で製造された正極板と負極板との間に多孔性分離膜(セルガードTM)を位置させ、正極タブ及び負極タブを集めて整列させた後、超音波溶接をしてそれぞれ正極リード及び負極リードと結合させた後、1M LiPF_6 のリチウム塩を含有したEC/EMC系非水性電解液を入れてリチウム二次電池を製造した。

10

【0069】

<比較例1>

負極板の製造において、負極無地部に無機物をコーティングしていないこと以外は、実施例1と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

【0070】

<比較例2>

負極板の製造において、前リチウム化反応を行っていないこと以外は、実施例1と同様の方法でリチウム二次電池を製造した。

20

【0071】

<実験例1>

実施例1、比較例1及び2のリチウム二次電池に対してレート特性を測定した。レート特性は、25の温度で2.5V~4.3Vの電圧範囲で充放電を行い、充電は、0.1Cの定電流/定電圧(CC/CV)充電方式で67.5mAまで充電し、放電は、0.1C、0.5C、1Cの定電流(CC)放電方式で2.5Vのカットオフ条件で放電して実験を行った。これを、0.1Cの放電容量に対する0.5C、1Cの放電容量の効率で表1に示す。

【0072】

30

【表1】

	0.1Cの放電効率	0.5Cの放電効率	1Cの放電効率
実施例1	100%	91.2%	81.3%
比較例1	100%	70.8%	37.7%
比較例2	100%	89.5%	73.9%

【0073】

表1によれば、負極無地部に無機物をコーティングし、前リチウム化処理を行った実施例1の電池の場合、負極無地部に無機物をコーティングせずに前リチウム化処理を行った比較例1の電池よりもレート性能に優れることを確認できる。

40

【0074】

これは、負極無地部に無機物をコーティングしない場合、前リチウム化反応時に発生したリチウム副産物により、負極リードと溶接が行われないか、または負極リードとの接触抵抗が大きいため、レート性能が低下するためである。

【0075】

<実験例2>

実施例1、比較例1及び2のリチウム二次電池に対して寿命特性を測定した。寿命特性は、25の温度条件で、0.5C及び4.3Vの定電流/定電圧(CC/CV)充電方式で67.5mAまで充電し、0.5C及び2.5Vのカットオフ条件で定電流(CC)

50

放電方式で放電することを1サイクルとして、100サイクルまで行った。その結果を図1に示した。

【0076】

図1によれば、負極無地部に無機物をコーティングし、前リチウム化処理を行った実施例1の電池の場合、負極無地部に無機物をコーティングせずに前リチウム化処理を行った比較例1の電池、及び負極に前リチウム化反応を行っていない比較例2の電池に比べて、サイクル寿命に優れることを確認できる。

【0077】

これは、負極無地部に無機物をコーティングしていない比較例1の電池の場合、負極リードで抵抗が高く、リチウム副産物による副反応によってサイクル寿命が低下するためである。また、負極に前リチウム化反応を行っていない比較例2の電池の場合には、不可逆容量が高く、体積膨張が大きいため、Liが多く消耗され、そのため、サイクル寿命が低下するためである。

10

【産業上の利用可能性】

【0078】

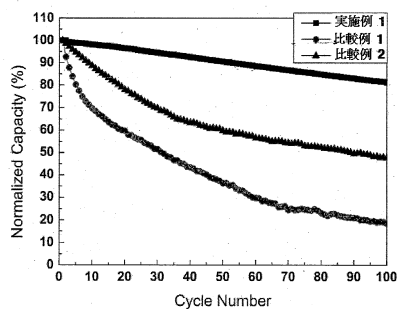
本発明に係る二次電池は、高容量の負極活物質を使用しながらも、前リチウム化反応を通じて不可逆現象を最小化することができるので、寿命特性及びレート特性を向上させることができる。

【0079】

また、負極タブ部に無機物層を予め形成した後、リチウム系溶媒内で前リチウム化反応を行う過程を含んで製造されるので、前記負極タブ部にはリチウム副産物層が形成されないところ、負極タブと負極リードとを容易に電氣的に結合させることができ、生産効率を向上させることができる。

20

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
H 0 1 M	4/48	(2010.01)	H 0 1 M	4/48	
H 0 1 M	2/26	(2006.01)	H 0 1 M	2/26	A

(72)発明者 チェ・ア・キム
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン・グ・ムンジ - 口・1 8 8・エルジー・ケム・リミテッド・リサーチ・パーク

(72)発明者 ジュヨン・ソン
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン・グ・ムンジ - 口・1 8 8・エルジー・ケム・リミテッド・リサーチ・パーク

(72)発明者 ヘ・ヨン・イ
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン・グ・ムンジ - 口・1 8 8・エルジー・ケム・リミテッド・リサーチ・パーク

(72)発明者 フェ・ジン・ハ
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン・グ・ムンジ - 口・1 8 8・エルジー・ケム・リミテッド・リサーチ・パーク

審査官 宮田 透

(56)参考文献 特開2010-160983(JP,A)
特開2009-043624(JP,A)
米国特許出願公開第2014/0335400(US,A1)
国際公開第2014/077113(WO,A1)
特開2011-060520(JP,A)
特開平10-308212(JP,A)
特開平09-022690(JP,A)
特表2015-507316(JP,A)
韓国公開特許第2006-0068426(KR,A)
特開2012-079696(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M	4 / 3 6 - 4 / 6 2
H 0 1 M	4 / 1 3 - 4 / 1 3 9 9
H 0 1 M	1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7
H 0 1 M	2 / 2 0 - 2 / 3 4