

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7536331号
(P7536331)

(45)発行日 令和6年8月20日(2024.8.20)

(24)登録日 令和6年8月9日(2024.8.9)

| | | | | |
|-------------------|-----------------------------|----------|--------------------------|---|
| (51)国際特許分類 | | F I | | |
| H 0 1 M | 10/058(2010.01) | H 0 1 M | 10/058 | |
| H 0 1 M | 4/38 (2006.01) | H 0 1 M | 4/38 | Z |
| H 0 1 M | 4/134(2010.01) | H 0 1 M | 4/134 | |
| H 0 1 M | 4/48 (2010.01) | H 0 1 M | 4/48 | |
| H 0 1 M | 10/0566(2010.01) | H 0 1 M | 10/0566 | |
| 請求項の数 10 (全21頁) | | | | |
| (21)出願番号 | 特願2022-514803(P2022-514803) | (73)特許権者 | 521065355 | |
| (86)(22)出願日 | 令和2年9月22日(2020.9.22) | | エルジー エナジー ソリューション リ | |
| (65)公表番号 | 特表2022-547501(P2022-547501 | | ミテッド | |
| | A) | | 大韓民国 ソウル ヨンドゥンポ - グ ヨ | |
| (43)公表日 | 令和4年11月14日(2022.11.14) | | イ - デロ 1 0 8 タワー 1 | |
| (86)国際出願番号 | PCT/KR2020/012799 | (74)代理人 | 100188558 | |
| (87)国際公開番号 | WO2021/060811 | | 弁理士 飯田 雅人 | |
| (87)国際公開日 | 令和3年4月1日(2021.4.1) | (74)代理人 | 100110364 | |
| 審査請求日 | 令和4年3月4日(2022.3.4) | | 弁理士 実広 信哉 | |
| (31)優先権主張番号 | 10-2019-0117069 | (72)発明者 | ヨン・ジェ・キム | |
| (32)優先日 | 令和1年9月23日(2019.9.23) | | 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ | |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 韓国(KR) | | ン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー | |
| 前置審査 | | | ・ケム・リサーチ・パーク | |
| | | (72)発明者 | ジュン・ウ・ユ | |
| | | | 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】 二次電池の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリコン系活物質を含む負極、前記負極に対向する正極、および前記負極と前記正極との間に介在されるセパレータを含む電極組立体を形成するステップと、

前記電極組立体に電解液を注入し、前記電極組立体を含浸させるステップと、
前記含浸させるステップの後、前記含浸された電極組立体を加圧しつつ、少なくとも1つのサイクルで第1充放電して活性化するステップと、

前記活性化された電極組立体をSOC 70%以上に充電した状態で40 ~ 80 に置くステップと、

前記置くステップの後、前記電極組立体から発生したガスを除去するステップと、
前記電極組立体から発生したガスを除去するステップの後、前記電極組立体を15 ~ 30 で少なくとも1つのサイクルで第2充放電するステップとを含み、

前記電極組立体を含浸させるステップは12時間~48時間行われ、
前記電極組立体の下記数学式1により計算されるN/P比は1.5~2.5である、二次電池の製造方法：

[数学式 1]

N/P比 = 負極の単位面積当たりの放電容量 / 正極の単位面積当たりの放電容量。

【請求項 2】

前記電極組立体を含浸させるステップは15 ~ 30 で行われる、請求項1に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 3】

前記第 1 充放電は 2 以上のサイクルで行われる、請求項 1 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 4】

前記第 1 充放電における加圧は $1.5 \text{ MPa} \sim 3.5 \text{ MPa}$ で行われる、請求項 1 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 5】

前記第 2 充放電は、前記電極組立体を加圧しつつ行われる、請求項 1 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 6】

前記置くステップは 12 時間 \sim 36 時間行われる、請求項 1 に記載の二次電池の製造方法。

10

【請求項 7】

前記シリコン系活物質は Si である、請求項 1 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 8】

前記負極は、負極集電体と、前記負極集電体上に形成された負極活物質層とを含み、
前記負極活物質層は、前記シリコン系活物質、バインダー、および導電材を含む、請求項 1 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 9】

前記シリコン系負極活物質は、前記負極活物質層中に 60 重量% \sim 90 重量%で含まれ、
前記バインダーは、前記負極活物質層中に 5 重量% \sim 30 重量%で含まれ、
前記導電材は、前記負極活物質層中に 5 重量% \sim 20 重量%で含まれる、請求項 8 に記載の二次電池の製造方法。

20

【請求項 10】

前記負極活物質層の厚さは $35 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ である、請求項 8 に記載の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、2019 年 9 月 23 日付けの韓国特許出願第 10 - 2019 - 011706 9 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組み込まれる。

30

本発明は、二次電池の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話、ノートブック型コンピュータ、電気自動車など、電池を用いる電子器具の急速な普及に伴い、小型軽量でありながらも相対的に高容量である二次電池の需要が急速に増大している。特に、リチウム二次電池は、軽量で且つ高エネルギー密度を有しており、携帯機器の駆動電源として脚光を浴びている。これにより、リチウム二次電池の性能を向上させるための研究開発に対する努力が活発に行われている。

【0003】

40

一般的に、リチウム二次電池は、正極、負極、前記正極と負極との間に介在されるセパレータ、電解質、有機溶媒などを含む。また、正極および負極は、集電体上に正極活物質または負極活物質を含む活物質層が形成されることができる。一般的に、前記正極には、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウム含有金属酸化物が正極活物質として用いられ、前記負極には、リチウムを含有しない炭素系活物質、シリコン系活物質などが負極活物質として用いられている。

【0004】

特に、シリコン系活物質は、炭素系活物質に比べて約 10 倍程度の高い容量を有するという点で注目されており、高い容量により薄い電極によっても高いエネルギー密度を実現できるという長所がある。しかし、シリコン系活物質は、充電および放電に応じた体積の

50

膨張、それによる活物質粒子の亀裂／損傷、それによる寿命特性の低下という問題を有するため、汎用的に用いられていない状況である。

【 0 0 0 5 】

一方、二次電池は、二次電池を組み立てる工程、および前記二次電池を活性化する工程を経て製造される。この際、前記活性化は、組み立てられた二次電池に電解液を注入して含浸させ、充電および放電用装置を介して含浸された二次電池を充電および放電することで行われることができる。

【 0 0 0 6 】

前記活性化により、二次電池に含まれた負極にはリチウムが挿入され、負極表面において電解液とリチウム塩が反応して Li_2CO_3 、 Li_2O 、 LiOH などの化合物を生成する。これらの化合物は、負極表面に一種の不動態被膜 (passivation layer) を形成し、かかる不動態被膜を固体電解質界面膜 (Solid Electrolyte Interface layer、以下、SEI層) という。前記SEI層は形成された後にイオントネルの役割をしてリチウムイオンを通過させ、リチウムイオンは負極または他の物質と副反応を再度しなくなり、SEI層に消耗された電荷量は不可逆容量で放電時に可逆的に反応しないという特性を有する。よって、SEI層の形成により、これ以上の電解液の分解が発生せず、電解液中のリチウムイオンの量が可逆的に維持されて安定した充電および放電が維持されるようにする。

10

【 0 0 0 7 】

これと関連し、シリコン系活物質を適用した負極に活性化工程を行う場合、上述したようにシリコン系活物質は充電および放電に応じた体積の膨張／収縮程度が大きいため、活物質が割れたり活物質間の接触が離れたりするなどにより、新しい負極表面が継続的に生成されることができる。これにより、新しい負極表面に継続的にSEI層の生成反応が起こることとなるが、過度なSEI層の形成は、SEI層の生成反応時に生成されるガスを増加させ得るし、かかるガスの発生による負極の局部的な抵抗の増加、リチウムの析出により電池の寿命特性が低下するという問題がある。

20

【 0 0 0 8 】

したがって、シリコン系活物質の高い容量、エネルギー密度を実現しながらも、SEI層の安定した形成、充電および放電性能、寿命特性を向上させたシリコン系活物質を適用した負極および二次電池の開発が必要な状況である。

30

【 0 0 0 9 】

韓国公開特許第10 - 2017 - 0074030号公報は、リチウム二次電池用の負極活物質、その製造方法、およびそれを含むリチウム二次電池に関し、多孔性シリコン - 炭素複合体を含む負極活物質を開示しているが、前述した問題を解決するには限界がある。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 0 】

【 文献 】韓国公開特許第10 - 2017 - 0074030号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

40

【 0 0 1 1 】

本発明の一課題は、向上した寿命特性を示す二次電池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 】

【 0 0 1 2 】

本発明は、シリコン系活物質を含む負極、前記負極に対向する正極、および前記負極と前記正極との間に介在されるセパレータを含む電極組立体を形成するステップと、前記電極組立体に電解液を注入し、前記電極組立体を含浸させるステップと、前記含浸された電極組立体を加圧しつつ、少なくとも1つのサイクルで第1充放電して活性化するステップと、前記活性化された電極組立体をSOC 70%以上に充電した状態で40 ~ 80に置くステップと、前記置くステップの後、前記電極組立体から発生したガスを除去する

50

ステップと、前記電極組立体から発生したガスを除去するステップの後、前記電極組立体を 15 ～ 30 で少なくとも 1 つのサイクルで第 2 充放電するステップとを含む、二次電池の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0013】

本発明の二次電池の製造方法は、シリコン系活物質を含む電極組立体の活性化のための充放電の実行後、電極組立体を高温に置く工程を行うことで、負極に安定的で且つ優れた強度を有するSEI層を形成することができるため、寿命性能が向上した二次電池の製造が可能である。

【0014】

また、本発明の二次電池の製造方法は、シリコン系活物質を含む電極組立体の活性化のための充放電の実行後、電極組立体を高温に置く工程を行うことで、残留水分による副反応が加速化されてガスを多く発生させることができ、その後の脱気 (degassing) 工程により前記ガスを除去する。高温に置くことにより負極の副反応により発生したガスが最大限に除去されることができ、その後の二次電池の製品への適用時にガスの発生が抑制可能であるので、寿命性能の向上に好ましい。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】実施例1～5および比較例1～9の二次電池の容量維持率を評価したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本明細書および請求の範囲で用いられている用語や単語は、通常のものもしくは辞書的な意味に限定して解釈してはならず、発明者らは、自分の発明を最善の方法で説明するために、用語の概念を適切に定義することができるという原則に則って、本発明の技術的思想に合致する意味と概念で解釈すべきである。

【0017】

本明細書で用いられている用語は、単に例示的な実施形態を説明するために用いられたものであって、本発明を限定しようとするものではない。単数の表現は、文脈上、明らかに他を意味しない限り、複数の表現を含む。

【0018】

本明細書において、「含む」、「備える」、または「有する」などの用語は、実施された特徴、数字、ステップ、構成要素、またはこれらを組み合わせたものが存在することを指定しようとするものであって、1つまたはそれ以上の他の特徴、数字、ステップ、構成要素、またはこれらを組み合わせたものの存在または付加可能性を予め排除するものではないことを理解しなければならない。

【0019】

本明細書において、平均粒径 (D_{50}) は、粒子の粒径分布曲線において、体積累積量の50%に該当する粒径に定義することができる。前記平均粒径 (D_{50}) は、例えば、レーザ回折法 (laser diffraction method) を用いて測定することができる。前記レーザ回折法は、一般的にサブミクロン (submicron) 領域から数mm程度の粒径の測定が可能であり、高再現性および高分解性の結果を得ることができる。

【0020】

以下、本発明について具体的に説明する。

< 二次電池の製造方法 >

本発明は、二次電池の製造方法、具体的には、リチウム二次電池の製造方法に関する。

【0021】

具体的に、本発明の二次電池の製造方法は、シリコン系活物質を含む負極、前記負極に対向する正極、および前記負極と前記正極との間に介在されるセパレータを含む電極組立

10

20

30

40

50

体を形成するステップと、前記電極組立体に電解液を注入し、前記電極組立体を含浸させるステップと、前記含浸された電極組立体を加圧しつつ、少なくとも1つのサイクルで第1充放電して活性化するステップと、前記活性化された電極組立体をSOC 70%以上に充電した状態で40 ~ 80 に置くステップと、前記置くステップの後、前記電極組立体から発生したガスを除去するステップと、前記電極組立体から発生したガスを除去するステップの後、前記電極組立体を15 ~ 30 で少なくとも1つのサイクルで第2充放電するステップとを含む。

【0022】

本発明の二次電池の製造方法は、シリコン系活物質を含む電極組立体の活性化のための充放電の実行後、電極組立体を高温に置く工程を行うことで、負極表面に安定的で且つ優れた強度を有するSEI層を形成することができるため、寿命性能が向上した二次電池の製造が可能である。

10

【0023】

また、本発明の二次電池の製造方法は、シリコン系活物質を含む電極組立体の活性化のための充放電の実行後、電極組立体を高温に置く工程を行うことで、残留水分による副反応が加速化されてガスを多く発生させることができ、その後の脱気(degassing)工程により前記ガスを除去する。高温に置くことにより負極の副反応により発生したガスが最大限に除去されることができ、その後の二次電池の製品への適用時にガスの発生が抑制可能であるので、寿命性能の向上に好ましい。

【0024】

20

<電極組立体の製造>

本発明の二次電池の製造方法は、シリコン系活物質を含む負極、前記負極に対向する正極、および前記負極と前記正極との間に介在されるセパレータを含む電極組立体を形成するステップを含む。

【0025】

前記負極は、シリコン系活物質を含む。シリコン系活物質は、炭素系活物質に比べて高い容量を有するが、充放電時の体積の膨張/収縮、それによる活物質の割れ、接触性の低下により過度なSEI層の生成と副反応によるガスの発生が問題となり、これは、電池の寿命低下を招き得る。しかし、本発明は、後述する活性化、高温に置くなどの工程により安定したSEI層の形成が可能であるため、シリコン系活物質が有する容量特性を実現するとともに、優れた寿命性能を有する二次電池の製造が可能である。

30

【0026】

前記負極は、負極集電体と、前記負極集電体上に形成された負極活物質層とを含むことができ、前記負極活物質層は、前記シリコン系活物質を含むことができる。

前記負極集電体は、電池に化学的变化を誘発せず且つ高い導電性を有するものであれば特に制限されない。具体的に、前記負極集電体としては、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炭素、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が用いられてもよい。

【0027】

40

前記負極集電体の厚さは3 ~ 500 μm 、好ましくは、シリコン系活物質含有負極の薄膜実現のために5 ~ 50 μm 、より好ましくは、7 ~ 20 μm であってもよい。

前記負極集電体は、表面に微細な凹凸を形成して負極活物質の結合力を強化させてもよい。例えば、前記負極集電体は、フィルム、シート、箔、網、多孔質体、発泡体、不織布体などの多様な形態で用いられてもよい。

【0028】

前記シリコン系活物質は、 SiO_x ($0 < x < 2$) で表される化合物を含んでもよい。 SiO_2 の場合、リチウムイオンと反応しないのでリチウムを貯蔵することができないため、 x は前記範囲内であることが好ましい。

【0029】

50

具体的に、前記シリコン系活物質はSiであってよい。従来、Siは、シリコン酸化物（例えば、 SiO_x （ $0 < x < 2$ ））に比べて容量が約2.5～3倍高いという面で有利であるが、Siの充放電に応じた体積の膨張／収縮程度がシリコン酸化物の場合よりも非常に大きいため、商用化がさらに容易ではない。しかし、本発明の場合、活性化工程および高温に置く工程を行うことでSiに安定的で且つ強いSEI層の形成が可能であるため、寿命特性の劣化問題を効果的に解消することができ、Siが有する高い容量、エネルギー密度、レート特性の長所をさらに好ましく実現することができる。

【0030】

前記シリコン系活物質の平均粒径（ D_{50} ）は、充放電時の活物質の構造的安定を図り、電気伝導性を維持するための伝導性ネットワークをさらに円滑に形成可能にするか、または活物質および集電体を結着させるためのバインダーとの接近性をさらに容易にするという面で $1\mu m \sim 10\mu m$ 、好ましくは $1.5\mu m \sim 4\mu m$ であってよい。

10

【0031】

前記負極活物質は、シリコン系活物質の体積の膨張／収縮が電池に及ぼす影響を最小化しつつ、シリコン系活物質が有する高い容量を二次電池に十分に実現するという面で、前記負極活物質層中に60重量％～90重量％、好ましくは70重量％～80重量％で含まれてもよい。

【0032】

前記負極活物質層は、前記負極活物質とともに、導電材および／またはバインダーをさらに含んでもよい。

20

前記バインダーは、前記負極活物質層と後述する負極集電体との接着力を向上させるか、またはシリコン系活物質間の結着力を向上させるために用いられてもよい。

【0033】

具体的に、前記バインダーは、電極接着力をさらに向上させ、シリコン系活物質の体積の膨張／収縮に十分な抵抗力を付与可能であるという面で、スチレンブタジエンゴム（ SB R: styrene butadiene rubber）、アクリロニトリルブタジエンゴム（ $acrylonitrile$ butadiene rubber）、アクリルゴム（ $acrylic$ rubber）、ブチルゴム（ $butyl$ rubber）、フッ素ゴム（ $fluoro$ rubber）、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース（ CMC ）、デンプン、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルアルコール（ PVA : polyvinyl alcohol）、ポリアクリル酸（ PA A: polyacrylic acid）、ポリエチレングリコール（ PEG : polyethylene glycol）、ポリアクリロニトリル（ PAN : polyacrylonitrile）、およびポリアクリルアミド（ PAM : polyacrylamide）からなる群から選択された少なくとも1種を含んでもよい。

30

【0034】

好ましくは、前記バインダーは、高い強度を有し、シリコン系活物質の体積の膨張／収縮に対する優れた抵抗性を有し、優れた柔軟性をバインダーに付与して電極の歪み、撓みなどを防止可能であるという面で、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリロニトリル、およびポリアクリルアミドからなる群から選択された少なくとも1種、好ましくは、ポリビニルアルコールおよびポリアクリル酸を含んでもよい。前記バインダーがポリビニルアルコールおよびポリアクリル酸を含む場合、ポリビニルアルコールおよびポリアクリル酸は、前述した効果をさらに向上させるという面で50:50～90:10の重量比、好ましくは55:45～80:20の重量比で前記バインダーに含まれてもよい。

40

【0035】

前記バインダーは、負極活物質層を形成するためのスラリーの製造時に水などの水系溶媒にさらによく分散されるようにし、活物質をさらに円滑に被覆して接着力を向上させるという面で、バインダー中の水素がLi、Na、またはCaなどで置換されたものを含んでもよい。

【0036】

50

前記バインダーは、前記負極活物質層中に5重量%～30重量%、好ましくは10重量%～20重量%で含まれてもよく、前記範囲である際、シリコン系活物質をさらによく結着させて活物質の体積の膨張問題を最小化できるとともに、負極活物質層を形成するためのスラリーの製造時にバインダーの分散が容易となるようにし、コーティング性およびスラリーの相安定性を向上させることができる。

【0037】

前記導電材は、二次電池に導電性を補助および向上させるために用いられてもよく、化学的变化を誘発せず且つ導電性を有するものであれば特に制限されない。具体的に、前記導電材は、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、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、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；カーボンナノチューブなどの導電性チューブ；フルオロカーボン、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；およびポリフェニレン誘導体からなる群から選択された少なくとも1種を含んでもよく、好ましくは、高い導電性を実現するという面でカーボンブラックを含んでもよい。

【0038】

前記導電材は、負極活物質層を形成するためのスラリーの製造時に導電材の分散を容易にし、電気伝導度をさらに向上させるという面で、導電材の比表面積が $80\text{ m}^2/\text{g} \sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g} \sim 150\text{ m}^2/\text{g}$ であってもよい。

【0039】

前記導電材は、前記負極活物質層中に5重量%～20重量%、好ましくは7重量%～15重量%で含まれてもよく、前記範囲である際、バインダーによる抵抗の増加を緩和させながらも優れた導電性ネットワークを形成可能であるという面で好ましい。

【0040】

前記負極活物質層の厚さは、薄膜電極の実現、高いエネルギー密度の実現の面で $35\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $36\text{ }\mu\text{m} \sim 45\text{ }\mu\text{m}$ であってもよい。

前記負極は、前記負極集電体上に負極活物質、および選択的にバインダー、導電材、および負極スラリー形成用溶媒を含む負極スラリーをコーティングした後、乾燥および圧延して製造されてもよい。

【0041】

前記負極スラリー形成用溶媒は、例えば、負極活物質、バインダーおよび/または導電材の分散を容易にするという面で、蒸留水、エタノール、メタノール、およびイソプロピルアルコールからなる群から選択された少なくとも1種、好ましくは、蒸留水を含んでもよい。

【0042】

前記負極スラリー形成用溶媒は、負極スラリーの粘度、コーティング性、分散性などを考慮して、負極活物質、および選択的にバインダーおよび導電材を含む固形分の濃度が15重量%～45重量%、好ましくは20重量%～30重量%、より好ましくは24重量%～27重量%となるように前記負極スラリーに含まれてもよい。

【0043】

前記正極は、前記負極に対向する。

前記正極は、正極集電体と、前記正極集電体上に形成された正極活物質層とを含むことができる。

【0044】

前記正極集電体は、電池に化学的变化を誘発せず且つ高い導電性を有するものであれば特に制限されない。具体的に、前記負極集電体としては、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炭素、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が用いられてもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 5 】

前記正極集電体は、通常、 $3 \sim 500 \mu\text{m}$ の厚さを有してもよい。

前記正極集電体は、表面に微細な凹凸を形成して負極活物質の結合力を強化させてもよい。例えば、前記負極集電体は、フィルム、シート、箔、網、多孔質体、発泡体、不織布体などの多様な形態で用いられてもよい。

【 0 0 4 6 】

前記正極活物質層は、正極活物質を含むことができる。

前記正極活物質は、リチウムの可逆的なインターカレーションおよびデインターカレーションが可能な化合物として、具体的には、ニッケル、コバルト、マンガン、およびアルミニウムからなる少なくとも1種の遷移金属と、リチウムとを含む、リチウム遷移金属複合酸化物を含んでもよい。より具体的に、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、ニッケル、コバルト、およびマンガンを含む遷移金属とリチウムとを含んでもよい。

【 0 0 4 7 】

具体的に、前記リチウム遷移金属複合酸化物としては、リチウム - マンガン系酸化物（例えば、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 など）、リチウム - コバルト系酸化物（例えば、 LiCoO_2 など）、リチウム - ニッケル系酸化物（例えば、 LiNiO_2 など）、リチウム - ニッケル - マンガン系酸化物（例えば、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ （ここで、 $0 < y < 1$ ）、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ （ここで、 $0 < z < 2$ ）など）、リチウム - ニッケル - コバルト系酸化物（例えば、 $\text{LiNi}_{1-y_1}\text{Co}_{y_1}\text{O}_2$ （ここで、 $0 < y_1 < 1$ ）など）、リチウム - マンガン - コバルト系酸化物（例えば、 $\text{LiCo}_{1-y_2}\text{Mn}_{y_2}\text{O}_2$ （ここで、 $0 < y_2 < 1$ ）、 $\text{LiMn}_{2-z_1}\text{Co}_{z_1}\text{O}_4$ （ここで、 $0 < z_1 < 2$ ）など）、リチウム - ニッケル - マンガン - コバルト系酸化物（例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r_1})\text{O}_2$ （ここで、 $0 < p < 1$ 、 $0 < q < 1$ 、 $0 < r_1 < 1$ 、 $p + q + r_1 = 1$ ）または $\text{Li}(\text{Ni}_{p_1}\text{Co}_{q_1}\text{Mn}_{r_2})\text{O}_4$ （ここで、 $0 < p_1 < 2$ 、 $0 < q_1 < 2$ 、 $0 < r_2 < 2$ 、 $p_1 + q_1 + r_2 = 2$ ）など）、またはリチウム - ニッケル - コバルト - 遷移金属（M）酸化物（例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}_{p_2}\text{Co}_{q_2}\text{Mn}_{r_3}\text{M}_{s_2})\text{O}_2$ （ここで、MはAl、Fe、V、Cr、Ti、Ta、Mg、およびMoからなる群から選択され、 p_2 、 q_2 、 r_3 、および s_2 は、それぞれ独立した元素の原子分率として、 $0 < p_2 < 1$ 、 $0 < q_2 < 1$ 、 $0 < r_3 < 1$ 、 $0 < s_2 < 1$ 、 $p_2 + q_2 + r_3 + s_2 = 1$ である）など）などが挙げられ、これらの何れか1つまたは2つ以上の化合物が含まれてもよい。中でも、電池の容量特性および安全性の向上が可能であるという点で、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、リチウムニッケル - マンガン - コバルト酸化物（例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 、または $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ など）、またはリチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物（例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ など）などであってもよく、リチウム遷移金属複合酸化物を形成する構成元素の種類および含量比の制御に応じた改善効果の顕著さを考慮すると、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 、または $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ などであってもよく、これらの何れか1つまたは2つ以上の混合物が用いられてもよい。

【 0 0 4 8 】

前記正極活物質は、正極活物質の十分な容量発揮などを考慮して、正極活物質層中に80重量%～99重量%、好ましくは92重量%～98.5重量%で含まれてもよい。

前記正極活物質層は、前述した正極活物質とともに、バインダーおよび/または導電材をさらに含んでもよい。

【 0 0 4 9 】

前記バインダーは、活物質と導電材などの結着と集電体に対する結着に助力をする成分であり、具体的に、ポリビニリデンフルオリド、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース（CMC）、デンプン、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース

10

20

30

40

50

、ポリビニルピロリドン、ポリ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、およびフッ素ゴムからなる群から選択された少なくとも1種、好ましくは、ポリビニリデンフルオライドを含んでもよい。

【0050】

前記バインダーは、正極活物質など、成分間の結着力を十分に確保するという面で、正極活物質層中に1重量%～20重量%、好ましくは1.2重量%～10重量%で含まれてもよい。

【0051】

前記導電材は、二次電池に導電性を補助および向上させるために用いられてもよく、化学的变化を誘発せず且つ導電性を有するものであれば特に制限されない。具体的に、前記導電材は、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、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、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；カーボンナノチューブなどの導電性チューブ；フルオロカーボン、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；およびポリフェニレン誘導体からなる群から選択された少なくとも1種を含んでもよく、好ましくは、導電性の向上の面でカーボンブラックを含んでもよい。

【0052】

前記導電材は、正極活物質層を形成するためのスラリーの製造時に導電材の分散を容易にし、電気伝導度をさらに向上させるという面で、導電材の比表面積が $80\text{ m}^2/\text{g} \sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g} \sim 150\text{ m}^2/\text{g}$ であってもよい。

前記導電材は、電気伝導性を十分に確保するという面で、正極活物質層中に1重量%～20重量%、好ましくは1.2重量%～10重量%で含まれてもよい。

【0053】

前記正極活物質層の厚さは、負極と正極の容量バランスを考慮し、負極内のシリコン系活物質の体積の膨張/収縮による影響を最小化するという面で $30\text{ }\mu\text{m} \sim 400\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $50\text{ }\mu\text{m} \sim 110\text{ }\mu\text{m}$ であってもよい。

【0054】

前記正極は、前記正極集電体上に正極活物質、および選択的にバインダー、導電材、および正極スラリー形成用溶媒を含む正極スラリーをコーティングした後、乾燥および圧延して製造されてもよい。

【0055】

前記正極スラリー形成用溶媒は、NMP（N-methyl-2-pyrrolidone）などの有機溶媒を含んでもよく、前記正極活物質、および選択的にバインダーおよび導電材などを含む際に好ましい粘度となる量で用いられてもよい。例えば、前記正極スラリー形成用溶媒は、正極活物質、および選択的にバインダーおよび導電材を含む固形分の濃度が50重量%～95重量%、好ましくは70重量%～90重量%となるように前記正極スラリーに含まれてもよい。

【0056】

前記二次電池は、下記数式1により計算されたN/P比（ratio）が $1.5 \sim 3.5$ 、より好ましくは $1.8 \sim 2.5$ であってもよい。

【0057】

[数式1]

$N/P\text{ 比} = \text{負極の単位面積当たりの放電容量} / \text{正極の単位面積当たりの放電容量}。$

本発明において、前記「単位面積当たりの放電容量」は、負極または正極の1番目のサイクルにおける単位面積当たりの放電容量を意味する。

【0058】

前記負極の単位面積当たりの放電容量は、次のような方法により得ることができる。具体的に、負極活物質を含む負極サンプルと、前記負極サンプルに対向する対極（例えば、

10

20

30

40

50

リチウム金属電極)をもってハーフ・セル(h a l f - c e l l)を製造する。前記ハーフ・セルを充電および放電して測定された放電容量を負極活物質の重さで割って「負極活物質の単位重さ当たりの負極サンプルの放電容量」を求める。前記ハーフ・セルで用いられた負極活物質と同一の負極活物質を含む負極と、正極活物質を含む正極をもって二次電池を製造する。前記「負極活物質の単位重さ当たりの負極サンプルの放電容量」に前記二次電池に含まれた負極活物質の重さをかけ、それを前記二次電池に含まれた負極の面積で割って前記負極の単位面積当たりの放電容量を得ることができる。

【0059】

前記正極の単位面積当たりの放電容量は、次のような方法により得ることができる。具体的に、正極活物質を含む正極サンプルと、前記負極サンプルに対向する対極(例えば、リチウム金属電極)をもってハーフ・セル(h a l f - c e l l)を製造する。前記ハーフ・セルを充電および放電して測定された放電容量を正極活物質の重さで割って「正極活物質の単位重さ当たりの正極サンプルの放電容量」を求める。前記ハーフ・セルで用いられた正極活物質と同一の正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極をもって二次電池を製造する。前記「正極活物質の単位重さ当たりの正極サンプルの放電容量」に前記二次電池に含まれた正極活物質の重さをかけ、それを前記二次電池に含まれた正極の面積で割って前記正極の単位面積当たりの放電容量を得ることができる。

【0060】

本発明の二次電池のN/P比(正極と負極の放電容量の割合)が前記範囲に調節される場合、負極の放電容量が正極の放電容量よりも特定のレベルにさらに大きく設計されるものであり、正極からのリチウムが負極に注入される際、前記リチウムが負極内のシリコン系活物質全体に占める割合を減少させることができる。そこで、負極内におけるシリコン系活物質の使用割合を特定のレベルに減少させ、これにより、全体電池レベルで、負極における体積の膨張による寿命特性の劣化を最小化することができる。また、N/P比を上記したレベルに調節することで、上記した体積の膨張による電池の寿命特性の劣化を最小化するとともに、シリコン系活物質による高いエネルギー密度、レート特性、および容量特性を有する二次電池の実現が可能である。

【0061】

前記セパレータは、負極と正極を分離しリチウムイオンの移動通路を提供するものであり、通常、リチウム二次電池においてセパレータとして用いられるものであれば特に制限されずに使用可能であり、特に電解質のイオン移動に対して低抵抗であり、且つ、電解液含湿能力に優れることが好ましい。具体的には、多孔性高分子フィルム、例えば、エチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン/ブテン共重合体、エチレン/ヘキセン共重合体、およびエチレン/メタクリレート共重合体などのようなポリオレフィン系高分子から製造した多孔性高分子フィルム、またはこれらの2層以上の積層構造体が用いられてもよい。また、通常の高融点の不織布、例えば、高融点のガラス繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維などからなる不織布が用いられてもよい。また、耐熱性または機械的強度を確保するためにセラミック成分または高分子物質を含むコーティングがされたセパレータが用いられてもよく、選択的に単層または多層構造として用いられてもよい。

【0062】

<電極組立体の含浸>

本発明は、前記電極組立体に電解液を注入し、前記電極組立体を含浸させるステップを含む。前記電極組立体が前記電解液に含浸されることで、電極組立体が後述する充電および放電により活性化されることができる。

【0063】

前記電解液は、有機溶媒およびリチウム塩を含んでもよい。

前記有機溶媒としては、電池の電気化学的反応に関与するイオンが移動可能な媒質の役割をすることができるものであれば特に制限されずに用いられてもよい。具体的に、前記有機溶媒としては、メチルアセテート、エチルアセテート、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどのエステル系溶媒;ジブチルエーテルまたはテトラヒドロフランなどの

10

20

30

40

50

エーテル系溶媒；シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒；ベンゼン、フルオロベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒；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）、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）などのカーボネート系溶媒；エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶媒；R-CN（RはC2～C20の直鎖状、分岐状、または環状構造の炭化水素基であり、二重結合芳香環またはエーテル結合を含んでもよい）などのニトリル類；ジメチルホルムアミドなどのアミド類；1,3-ジオキソランなどのジオキソラン類；またはスルホラン（sulfolane）類などが用いられてもよい。この中でもカーボネート系溶媒が好ましく、電池の充電および放電性能の向上が可能な高いイオン伝導度および高誘電率を有する環状カーボネート（例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネートなど）と、低粘度の直鎖状カーボネート系化合物（例えば、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、またはジエチルカーボネートなど）との混合物がより好ましい。この場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートは、約1：9～約5：5の体積比で混合して用いることで、優れた電解液性能を示すことができる。より好ましくは、環状カーボネートとしてフルオロエチレンカーボネートおよび直鎖状カーボネートとしてジエチルカーボネートを混合することが、電解液の性能向上の面で好ましい。

【0064】

前記リチウム塩としては、リチウム二次電池で用いられるリチウムイオンの提供が可能な化合物であれば特に制限されずに用いられてもよい。具体的に、前記リチウム塩としては、LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、LiSbF₆、LiAlO₄、LiAlCl₄、LiCF₃SO₃、LiC₄F₉SO₃、LiN(C₂F₅SO₃)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)₂、LiCl、LiI、またはLiB(C₂O₄)₂などが用いられてもよい。前記リチウム塩の濃度は、0.1～2.0Mの範囲内で用いることが好ましい。リチウム塩の濃度が前記範囲に含まれると、電解質が適した伝導度および粘度を有するため、優れた電解質性能を示すことができ、リチウムイオンが効果的に移動することができる。

【0065】

前記電解液は、シリコン系活物質を用いる負極に安定的で且つ柔軟なSEI層を形成するための添加剤をさらに含んでもよい。具体的に、前記添加剤は、ビニレンカーボネート（VC）、ポリスチレン（PS）、スクシノニトリル、エチレングリコールビス（プロピオニトリル）エーテル、およびリチウムビス（フルオロスルホニル）イミドからなる群から選択された少なくとも1種、好ましくは、開環重合（ring opening polymerization）により、容易で且つ安定的にSEI層を形成可能であるという面で、ビニレンカーボネートを含む添加剤をさらに含んでもよい。

前記添加剤は、電解液中に0.1重量％～15重量％、好ましくは0.5重量％～5重量％で含まれてもよい。

【0066】

前記電極組立体を含浸させるステップは、前記電解液により電極組立体を十分に濡らす（wetting）ようにし、電極組立体の充電および放電に応じた活性化がさらに円滑に行われることができるようにするという面で12時間～48時間、より好ましくは18時間～30時間行われてよい。

【0067】

前記電極組立体を含浸させるステップは15～30、より具体的には23～27で行われてもよく、前記範囲である際、電極組立体の含浸性を向上させることができ、温度が過度に高いことに応じた負極内デンドライト（dendrite）の形成、それに応じて低電圧が発生する恐れを防止することができるため好ましい。

【0068】

<第1充放電>

本発明は、前記含浸された電極組立体を加圧しつつ、少なくとも1つのサイクルで第1

10

20

30

40

50

充放電して活性化するステップを含む。

前記第 1 充放電は、電気化学充放電器を用いて行われてもよい。

【 0 0 6 9 】

前記電極組立体の活性化のための充電および放電（第 1 充放電）は、好ましくは 2 以上のサイクル、より好ましくは 2 ~ 8 のサイクル、さらに好ましくは 3 ~ 5 のサイクルで行われてもよい。一般的に、シリコン系活物質の場合、炭素系活物質に比べて充電および放電に応じた体積の膨張 / 収縮程度が大きく、これにより、シリコン系活物質の構造の変化で新しい負極表面が生成されることができ、これにより、前記新たに形成された負極表面にも活性化による S E I 層が十分に形成できるように、上述した範囲のサイクルで電極組立体に充電および放電を行うことが好ましい。

10

【 0 0 7 0 】

前記充電および放電が行われる電圧範囲は、負極に対向して用いられる正極または正極活物質の種類を考慮して適宜設定されてもよい。具体的に、前記活性化させるステップにおいて、前記充電および放電は、2 . 5 V ~ 4 . 3 5 V の電圧範囲で行われてもよい。より具体的に、前記正極は、正極集電体と、前記正極集電体上に形成される正極活物質層とを含み、前記正極活物質層は、リチウム - ニッケル - コバルト - マンガン系複合酸化物を含む正極活物質を含んでもよく、前記活性化させるステップにおいて、前記充電および放電は、2 . 5 V ~ 4 . 2 V、好ましくは 3 V ~ 4 . 2 V の電圧範囲で行われてもよい。また、前記正極活物質層は、リチウム - コバルト系酸化物を含む正極活物質を含んでもよく、前記活性化させるステップにおいて、前記充電および放電は、3 V ~ 4 . 3 5 V の電圧範囲で行われてもよい。

20

【 0 0 7 1 】

前記第 1 充放電は 1 0 ~ 8 0 で行われてもよい。好ましくは、第 1 充放電時に過度な体積の膨張 / 収縮を防止し、S E I 層の継続的な生成を防止するという面で、前記第 1 充放電は 1 5 ~ 4 0 、より好ましくは 2 3 ~ 3 0 で行われてもよい。

【 0 0 7 2 】

前記第 1 充放電は、前記含浸された電極組立体を加圧しつつ行われる。前記第 1 充放電によりシリコン系活物質にリチウムが挿入 / 脱離されつつ負極活物質の体積の膨張 / 収縮がなされるが、この際、加圧工程をとることで、負極活物質の体積の膨張を制御することができる。また、前記電極組立体を加圧しつつ充電および放電工程を行う場合、負極または負極活物質層の孔隙を適正レベルに実現することができるため、過度な加圧による孔隙の減少が防止され、孔隙の減少に応じて電解液が枯渇する問題が解消されることができ、寿命特性の向上に好ましい。

30

【 0 0 7 3 】

前記第 1 充放電における加圧は 1 . 5 M P a ~ 3 . 5 M P a、好ましくは、前記加圧は 2 M P a ~ 3 M P aで行われてもよい。前記圧力範囲で加圧する場合、シリコン系活物質の体積の膨張を十分に制御しながらも、負極の孔隙を適正レベルに維持することができるため、電池の寿命特性がさらに向上することができる。

【 0 0 7 4 】

< 高温に置くステップ >

40

本発明は、前記活性化された電極組立体を S O C 7 0 % 以上に充電した状態で 4 0 ~ 8 0 に置くステップを含む。

【 0 0 7 5 】

本発明の二次電池の製造方法は、第 1 充放電により活性化された電極組立体を 4 0 ~ 8 0 の高温に置くステップを含むことで、負極表面に安定的で且つ強い S E I 層の形成が可能となるようにすることができる。また、第 1 充放電によるシリコン系活物質の体積の膨張 / 収縮により形成された新しい負極表面は、前記高温に置くことにより、S E I 層が安定的に形成されることができ、また、前記高温に置くステップを行う場合、活性化の初期に発生するガスの動きを高めて S E I 層内のガスを S E I 層の外部に放出させることができ、これにより、S E I 層の密度を高めることができるため好ましい。仮に前記高

50

温に置くステップを行わない場合、S E I 層内のガスが残存する恐れがあるため、S E I 層が堅固で且つ安定的に形成されない恐れがある。

【0076】

また、本発明の二次電池の製造方法は、シリコン系活物質を含む電極組立体の活性化のための充放電の実行後、電極組立体を高温に置く工程を行うことで、残留水分による副反応が加速化されてガスを多く発生させることができ、その後の脱気 (d e g a s s i n g) 工程により前記ガスを除去する。高温に置くことにより負極の副反応により発生したガスが最大限に除去されることができ、その後の二次電池の製品への適用時にガスの発生が抑制可能であるので、寿命性能の向上に好ましい。

【0077】

前記置くステップは、電極組立体を S O C 70%以上 (70% ~ 100%) に充電した状態で行う。前記範囲に電極組立体を充電する場合、シリコン系活物質の体積が膨張した状態で置くため、活物質で発生し得る副反応が予め発生可能であるという点で、安定した S E I 層の形成に好ましい。仮に電極組立体を S O C 70%未満に充電した状態で置く場合、シリコン系活物質の体積が十分に膨張しない状態であり得るため、反応表面積が充分ではないという面で好ましくない。

【0078】

前記置くステップは 40 ~ 80 で行われる。前記置くステップを 40 未満で行う場合には、S E I 層の安定した形成が難しく、置くステップにおいて副反応によるガスを十分に発生させることができず、S E I 層内のガスの除去が充分ではないため好ましくない。前記置くステップを 80 超過で行う場合には、負極集電体内の金属の反応性を高めて金属の溶出危険があり、前記金属のデンドライトなどが形成されることで二次電池の低電圧の発生確率が高くなって好ましくなく、高い温度に置く際にバインダーの接着力が下がって電極の脱離を誘発し、活物質間の距離の増加による抵抗の増加、局部的なりチウムの析出による寿命性能の減少が発生し得る。

【0079】

好ましくは、前記置くステップは 50 ~ 70 で行われてもよい。前記範囲である際、電解液の粘度が減少して副反応によるガスの発生が加速化されることができ、その後の脱気工程においてガスを最大限に多く除去することができる。また、前記範囲である際、ガスの動きを活発にして S E I 層内のガス閉じ込め (t r a p) 現象が防止され、ガスを外部に容易に放出させることができるため好ましい。

【0080】

前記置くステップは 12 時間 ~ 36 時間、好ましくは 18 時間 ~ 30 時間行われてもよく、高温に置くことによるガスの発生を十分に起こしながらも、負極集電体内の金属の溶出、デンドライトの発生などが防止されることができ、寿命性能の向上に好ましい。

【0081】

< 脱気 (d e g a s s i n g) >

本発明は、前記置くステップの後、前記電極組立体から発生したガスを除去するステップを含む。

【0082】

前記ガス除去ステップにより、前記電極組立体の活性化後の S E I 層の生成、不可逆容量の生成などによる副産物としてガスが生成され得る。これにより、活性化がなされた二次電池の使用のために副産物を除去する工程を行うことができ、前記ガス除去工程により二次電池が使用可能な形態に製造されることができ、寿命性能の向上に好ましい。

【0083】

特に、本発明は、上述した高温に置くステップにより加速化されて発生したガスを前記ガス除去ステップにより除去することができ、二次電池の製品への適用時にガスの発生を抑制することができ、電池の寿命性能を向上させることができる。

【0084】

前記ガスを除去するステップとしては、二次電池分野で一般的に用いられる方法が制限

10

20

30

40

50

されずに行われてもよい。例えば、前記ガスを除去するステップは、電極組立体を一部開放してガスを除去し、真空状態にシール (s e a l i n g) する方法により行われてもよい。

【 0 0 8 5 】

< 第 2 充放電 >

本発明は、前記電極組立体から発生したガスを除去するステップの後、前記電極組立体を 1 5 ~ 3 0 で少なくとも 1 つのサイクルで第 2 充放電をするステップを含む。

【 0 0 8 6 】

前記第 2 充放電ステップは、前記第 1 充放電ステップの後、S E I 層の均一で且つ堅固な形成のために行われてもよい。具体的に、前記ガス除去ステップにより第 1 充放電で形成された副反応ガスを除去した後、前記第 2 充放電ステップによりガスが除去されて残った局所部位に S E I 層が形成されることができる。よって、前記第 1 充放電ステップおよび前記第 2 充放電ステップを行うと、負極内の S E I 層がさらに均一で且つ堅固に形成されることができる。

【 0 0 8 7 】

前記第 2 充放電ステップは 1 5 ~ 3 0 、好ましくは 2 3 ~ 2 7 で行われてもよい。前記第 2 充放電ステップが 3 0 超過の温度で行われる場合には、第 2 充放電における電解液によるガスが過度に発生するため、セルの寿命性能が劣化する恐れがあり、1 5 未満の温度で行われる場合には、電解液の粘度が増加して抵抗が高くなり、局所部位にリチウムの析出が発生する恐れがあるため好ましくない。

【 0 0 8 8 】

前記第 2 充放電ステップは、前記電極組立体を加圧しつつ行われてもよい。前記電極組立体を加圧しつつ第 2 充放電を行うことで、負極活物質の体積の膨張を容易に制御することができるため、寿命特性の向上にさらに有利である。前記第 2 充放電ステップにおける加圧は 1 . 5 M P a ~ 3 . 5 M P a 、好ましくは 2 M P a ~ 3 M P a で行われてもよい。前記範囲である際、負極活物質の体積の膨張を十分に制御しながらも、負極の孔隙を適正レベルに維持することができるため好ましい。

【 0 0 8 9 】

本発明の二次電池の製造方法により製造された二次電池は、携帯電話、ノートブック型コンピュータ、デジタルカメラなどの携帯用機器、およびハイブリッド電気自動車 (h y b r i d e l e c t r i c v e h i c l e 、 H E V) などの電気自動車の分野などに有用であり、特に中大型電池モジュールの構成電池として好ましく用いられることができる。よって、また、本発明は、上記のような二次電池を単位電池として含む中大型電池モジュールを提供する。

【 0 0 9 0 】

かかる中大型電池モジュールは、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、電力貯蔵装置などのように高出力、大容量が求められる動力源に好ましく適用されることができる。

【 0 0 9 1 】

以下、本発明が属する技術分野における通常の知識を有する者が容易に実施することができるように本発明の実施例について詳しく説明する。但し、本発明は、種々の異なる形態で実現されてもよく、ここで説明する実施例に限定されるものではない。

【 0 0 9 2 】

実施例

実施例 1 : 二次電池の製造

< 電極組立体の製造 >

1 . 負極の製造

シリコン系活物質 S i (平均粒径 (D ₅₀) : 3 μ m) 、負極導電材としてカーボンブラック (製品名 : S u p e r C 6 5 、製造会社 : T I M C A L) 、負極バインダーとしてポリビニルアルコールおよびポリアクリル酸を重量比 6 6 : 3 4 で混合した混合物 (重量平均分子量 : 約 3 6 0 , 0 0 0 g / m o l) を負極スラリー形成用溶媒 (蒸留水) に添

10

20

30

40

50

加して混合し、負極スラリーを製造した（固形分の含量は、負極スラリーの全体重量に対して25重量%）。前記シリコン系活物質、負極導電材、負極バインダーは、75：10：15の重量比で混合された。

【0093】

負極集電体として銅集電体（厚さ：8 μm ）の一面に前記負極スラリーを68.4 mg / 25 cm^2 のローディング量でコーティングし、圧延（roll press）し、130 の真空オープンで10時間乾燥して負極活物質層（厚さ：44 μm ）を形成し、それを負極とした（負極の厚さ：52 μm ）。

【0094】

2. 正極の製造

正極活物質として $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ （平均粒径（ D_{50} ）：10 μm ）、正極導電材としてカーボンブラック（製品名：Super C65、製造会社：TIMCAL）、および正極バインダーとしてポリビニリデンフルオライド（PVdF）を97：1.5：1.5の重量比でN-メチルピロリドン（NMP）溶媒に添加して混合し、正極スラリーを製造した。正極集電体としてアルミニウム集電体（厚さ：12 μm ）の一面に前記正極スラリーを459.4 mg / 25 cm^2 のローディング量でコーティングし、圧延（roll press）し、130 の真空オープンで10時間乾燥して正極活物質層（厚さ：110 μm ）を形成し、それを正極とした（正極の厚さ：122 μm ）。

【0095】

3. 電極組立体の製造

上記で製造された負極および正極が互いに対向するように配置し、前記負極と前記正極との間にエチレン重合体（PE）/プロピレン重合体（PP）/エチレン重合体（PE）の積層構造を有するセパレータ（厚さ：17.5 μm ）を介在して電極組立体を製造し、前記電極組立体をパウチ内に収容した。

【0096】

4. N/P比

上記で製造された負極を一定大きさに切断して負極サンプルを製造した。前記負極サンプルと同一の大きさのリチウム金属電極を準備し、それを前記負極サンプルに対向させた。前記負極サンプルと前記リチウム金属電極との間にポリエチレンセパレータを介在した後、電解液を注入してコイン型ハーフ-セルを製造した。前記電解液としては、エチレンカーボネートおよびエチルメチルカーボネートを50：50の体積比で混合した有機溶媒に、リチウム塩として LiPF_6 を1Mの濃度で添加したものをを用いた。前記コイン型ハーフ-セルを0.1Cで充/放電して得た放電容量を負極サンプルに含まれたシリコン系活物質の重さで割り、シリコン系活物質の単位重さ当たりの負極サンプルの放電容量を求めた。

【0097】

また、上記で製造された正極を一定大きさに切断して正極サンプルを製造した。前記正極サンプルと同一の大きさのリチウム金属電極を準備し、それを前記正極サンプルに対向させた。前記正極サンプルと前記リチウム金属電極との間にポリエチレンセパレータを介在した後、電解液を注入してコイン型ハーフ-セルを製造した。前記電解液としては、エチレンカーボネートおよびエチルメチルカーボネートを50：50の体積比で混合した有機溶媒に、リチウム塩として LiPF_6 を1Mの濃度で添加したものをを用いた。前記コイン型ハーフ-セルを0.1Cで充/放電して得た放電容量を正極サンプルに含まれた正極活物質の重さで割り、正極活物質の単位重さ当たりの正極サンプルの放電容量を求めた。

【0098】

上記で測定された、負極活物質の単位重さ当たりの負極サンプルの放電容量にシリコン系活物質の重さをかけ、負極の面積で割り、負極の単位面積当たりの放電容量を求めた。また、正極活物質の単位重さ当たりの正極サンプルの放電容量に正極活物質の重さをかけ、正極の面積で割り、正極の単位面積当たりの放電容量を求めた。

前記負極の単位面積当たりの放電容量を前記正極の単位面積当たりの放電容量で割って

10

20

30

40

50

N / P 比 (= 2) を求めた。

【 0 0 9 9 】

< 電極組立体の含浸 >

電解液を前記パウチ内に注入し、前記電極組立体を含浸させた。

前記電解液としては、フルオロエチレンカーボネート (F E C)、ジエチルカーボネート (D M C) を 3 0 : 7 0 の体積比で混合した有機溶媒にビニレンカーボネート (V C) 添加剤を電解液の全体重量を基準に 3 重量 % で添加し、リチウム塩として L i P F ₆ を 1 M の濃度で添加したものをを用いた。

前記電極組立体の含浸時の温度は 2 5 であり、前記含浸は 2 4 時間行われた。

【 0 1 0 0 】

< 第 1 充放電 >

上記で製造された含浸された電極組立体を 1 対の加圧プレートの間に配置し、トルクレンチを用いて 2 . 5 M P a の圧力で加圧しつつ、第 1 充放電を行って電極組立体を活性化させた。

【 0 1 0 1 】

前記第 1 充放電は、電気化学充放電器 (製造会社 : P N E S o l u t i o n) を用いて、3 サイクルで 2 5 で充電および放電して活性化させた。

前記充電および放電は、下記条件により行われた。

充電条件 : 0 . 2 C、C C / C V (4 . 2 V、0 . 0 5 C c u t - o f f)

放電条件 : 0 . 2 C、C C (3 . 0 V c u t - o f f)

【 0 1 0 2 】

< 置き >

前記第 1 充放電が完了した電極組立体をフル充電状態で 6 0 で 2 4 時間置いた。

【 0 1 0 3 】

< 脱気 >

前記置きが完了した電極組立体にガス除去工程を行った。

【 0 1 0 4 】

< 第 2 充放電 >

前記ガス除去工程が行われた電極組立体を 1 対の加圧プレートの間に配置し、トルクレンチを用いて 2 . 5 M P a の圧力で加圧しつつ、2 5 の温度で以下の充電および放電条件で 1 サイクルの第 2 充放電を行った。前記第 2 充放電が完了した電極組立体を実施例 1 の二次電池とした。

充電条件 : 0 . 3 3 C、C C / C V (4 . 2 V、0 . 0 5 C c u t - o f f)

放電条件 : 0 . 3 3 C、C C (3 . 0 V c u t - o f f)

【 0 1 0 5 】

実施例 2 : 二次電池の製造

第 1 活性化を 4 5 で行ったことを除いては、実施例 1 と同様の方法により実施例 2 の二次電池を製造した。

【 0 1 0 6 】

実施例 3 : 二次電池の製造

1 . 8 7 M P a の圧力で加圧しつつ第 1 充放電および第 2 充放電を行ったことを除いては、実施例 1 と同様の方法により実施例 3 の二次電池を製造した。

【 0 1 0 7 】

実施例 4 : 二次電池の製造

3 . 1 2 M P a の圧力で加圧しつつ第 1 充放電および第 2 充放電を行ったことを除いては、実施例 1 と同様の方法により実施例 4 の二次電池を製造した。

【 0 1 0 8 】

実施例 5 : 二次電池の製造

第 1 充放電を 1 サイクルのみ行ったことを除いては、実施例 1 と同様の方法により実施例 5 の二次電池を製造した。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 9 】

比較例 1：二次電池の製造

置くステップを 2 5 で行ったことを除いては、実施例 1 と同様の方法により比較例 1 の二次電池を製造した。

【 0 1 1 0 】

比較例 2：二次電池の製造

置くステップを 2 5 で行ったことを除いては、実施例 2 と同様の方法により比較例 2 の二次電池を製造した。

【 0 1 1 1 】

比較例 3：二次電池の製造

置くステップを 2 5 で行い、第 2 充放電を 4 5 で行ったことを除いては、実施例 1 と同様の方法により比較例 3 の二次電池を製造した。

【 0 1 1 2 】

比較例 4：二次電池の製造

置くステップを 2 5 で行い、第 2 充放電を 4 5 で行ったことを除いては、実施例 2 と同様の方法により比較例 4 の二次電池を製造した。

【 0 1 1 3 】

比較例 5：二次電池の製造

第 2 充放電を 4 5 で行ったことを除いては、実施例 1 と同様の方法により比較例 5 の二次電池を製造した。

【 0 1 1 4 】

比較例 6：二次電池の製造

第 2 充放電を 4 5 で行ったことを除いては、実施例 2 と同様の方法により比較例 6 の二次電池を製造した。

【 0 1 1 5 】

比較例 7：二次電池の製造

第 2 充放電を 1 0 で行ったことを除いては、実施例 1 と同様の方法により比較例 7 の二次電池を製造した。

【 0 1 1 6 】

比較例 8：二次電池の製造

置くステップを 9 0 で行ったことを除いては、実施例 1 と同様の方法により比較例 8 の二次電池を製造した。

【 0 1 1 7 】

比較例 9：二次電池の製造

第 1 充放電および第 2 充放電を行うにおいて加圧工程を行わないことを除いては、実施例 1 と同様の方法により比較例 9 の二次電池を製造した。

【 0 1 1 8 】

実験例 1：寿命特性の評価

実施例 1 ～ 5 および比較例 1 ～ 9 で製造された二次電池に対し、電気化学充放電器を用いて容量維持率を評価した。

【 0 1 1 9 】

二次電池を充電 (0 . 5 C C C / C V 充電 4 . 2 V 0 . 0 5 C c u t) および放電 (0 . 5 C C C 放電 3 . 0 V c u t) 条件で 2 0 0 番目のサイクルまで充電および放電を行った。

下記数学式 2 により容量維持率を評価した。図 1 にサイクルに応じた容量維持率グラフが示されている。また、実施例および比較例の 2 0 0 番目のサイクルにおける容量維持率を下記表 1 に示した。

【 0 1 2 0 】

[数学式 2]

容量維持率 (%) = { (N 番目のサイクルにおける放電容量) / (1 番目のサイクルに

10

20

30

40

50

おける放電容量) } × 1 0 0
(前記数式 2 中、 N は 1 ~ 2 0 0 の整数である)
【 0 1 2 1 】
【 表 1 】

| | 容量維持率 @200cycle(%) |
|-------|--------------------|
| 実施例 1 | 68.0 |
| 実施例 2 | 64.3 |
| 実施例 3 | 65.6 |
| 実施例 4 | 66.7 |
| 実施例 5 | 58.2 |
| 比較例 1 | 56.1 |
| 比較例 2 | 40.4 |
| 比較例 3 | 22.9 |
| 比較例 4 | 46.6 |
| 比較例 5 | 24.1 |
| 比較例 6 | 37.2 |
| 比較例 7 | 18.4 |
| 比較例 8 | 56.8 |
| 比較例 9 | 24.0 |

【 0 1 2 2 】
表 1 を参照すると、実施例 1 ~ 5 の場合、優れたレベルの容量維持率を示しており、寿命特性が向上することを確認することができる。
これに対し、比較例 1 および比較例 2 の場合、置くステップを低い温度で行うことで、活性化時のガスの発生が充分ではないため、脱気過程においてガスが十分に除去されず、S E I 層の安定した形成が難しいため、寿命性能が低下することを確認することができる。
【 0 1 2 3 】

また、比較例 3、4、5、および 6 の場合、第 2 充放電を多少高い温度で行うことで、負極内に過度な副反応が発生し、寿命性能が低下することを確認することができる。

また、比較例 7 の場合、実施例に比べて低い寿命性能を示すことを確認することができる。比較例 7 の場合、置くステップを多少低い温度で行うことで、電解液との反応によるガスの発生が充分ではなく、脱気ステップにおいてガスの除去が十分に起こらなかったため、寿命性能の向上効果が発揮できないものと考えられる。

【 0 1 2 4 】

また、比較例 8 の場合、実施例に比べて低い寿命性能を示すことを確認することができる。比較例 8 の場合、置くステップを高い温度で行うことで、バインダーの接着力が減少し、電極の脱離が発生するなどから、局所的な抵抗の増加およびリチウムの析出、寿命性能の減少などが発生したものと考えられる。

10

【 0 1 2 5 】

また、比較例 9 の場合、充放電時に加圧工程を行っていないため、シリコン系活物質の体積の膨張／収縮を円滑に制御することができず、これにより、寿命性能が急激に減少していることを確認することができる。

20

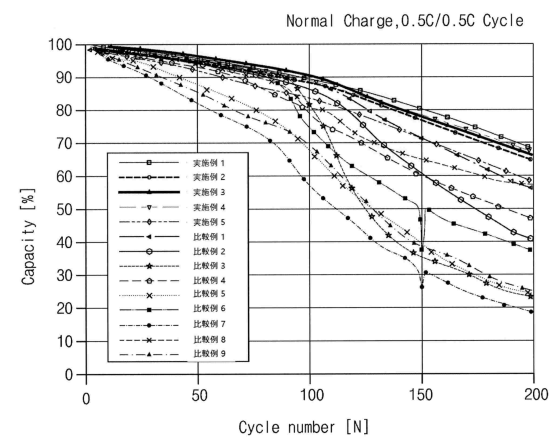
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

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 イェ・リン・キム
- 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 森 透
- (56)参考文献 特開 2 0 1 4 - 0 7 1 9 7 5 (J P , A)
- 特開 2 0 1 7 - 0 2 7 7 2 7 (J P , A)
- 特開 2 0 0 9 - 1 9 9 7 6 1 (J P , A)
- 特開 2 0 1 9 - 0 2 1 4 1 8 (J P , A)
- 特開 2 0 1 3 - 1 4 9 4 7 7 (J P , A)
- 特開 2 0 0 8 - 0 2 7 7 4 1 (J P , A)
- 米国特許出願公開第 2 0 1 9 / 0 0 7 4 5 3 8 (U S , A 1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- H 0 1 M 1 0 / 0 5 8
- H 0 1 M 4 / 3 8
- H 0 1 M 4 / 1 3 4
- H 0 1 M 4 / 4 8
- H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 6
- H 0 1 M 1 0 / 0 5 2