

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7642829号  
(P7642829)

(45)発行日 令和7年3月10日(2025.3.10)

(24)登録日 令和7年2月28日(2025.2.28)

(51)国際特許分類

H 01 M	4/525(2010.01)	H 01 M	4/525
H 01 M	4/505(2010.01)	H 01 M	4/505
H 01 M	4/36 (2006.01)	H 01 M	4/36

F I

C

請求項の数 15 (全18頁)

(21)出願番号 特願2023-541348(P2023-541348)  
 (86)(22)出願日 令和3年12月22日(2021.12.22)  
 (65)公表番号 特表2024-502362(P2024-502362  
 A)  
 (43)公表日 令和6年1月18日(2024.1.18)  
 (86)国際出願番号 PCT/KR2021/019664  
 (87)国際公開番号 WO2022/149767  
 (87)国際公開日 令和4年7月14日(2022.7.14)  
 審査請求日 令和5年7月6日(2023.7.6)  
 (31)優先権主張番号 10-2021-0001809  
 (32)優先日 令和3年1月7日(2021.1.7)  
 (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 108 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 テゴン・キム  
 大韓民国・テジョン・34122・ユソ  
 ン・グ・ムンジ・ロ・188・エルジー  
 ・エナジー・ソリューション・リサーチ  
 ・パーク  
 (72)発明者 ジヨンギル・キム

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質、その製造方法及びこれを含むリチウム二次電池

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

クランプグラフェン由来のコーティング層が形成されたリチウム遷移金属酸化物を含み、前記クランプグラフェンは、0.1nmないし10nmの厚さを有し、前記クランプグラフェン由来のコーティング層が形成されたリチウム遷移金属酸化物は、 $1.0 \times 10^{-2}$ ないし $1.0 \times 10^5 / \text{cm}$ の電気伝導度を有する、リチウム二次電池用正極活物質。

## 【請求項2】

前記クランプグラフェンは、 $400 \text{ m}^2 / \text{g}$ 超えのBET比表面積を有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正極活物質。

## 【請求項3】

前記クランプグラフェンは、クランプグラフェンの総重量を基準にして0.1重量%ないし3重量%の酸素を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

## 【請求項4】

前記クランプグラフェンは、50nmないし500nmの大きさを有することを特徴とする請求項1~3のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

## 【請求項5】

前記リチウム遷移金属酸化物は、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{Li}_{2-\text{MnO}_3}$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{\text{a}}\text{Co}_{\text{b}}\text{Mn}_{\text{c}})\text{O}_2$  ( $0 < \text{a} < 1$ 、 $0 < \text{b} < 1$ 、 $0$

$c < 1$ 、 $a + b + c = 1$ ）、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ （ $0 < y < 1$ ）、 $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ （ $0 < y < 1$ ）、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ （ $0 < a < 2$ 、 $0 < b < 2$ 、 $0 < c < 2$ 、 $a + b + c = 2$ ）、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ （ $0 < z < 2$ ）、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ （ $0 < z < 2$ ）及びこれらの組み合わせから選択されることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項6】

前記クランプグラフェン由来のコーティング層は、 $0.1$ ないし $0.2$ の $I_D / I_G$ 値を有することを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

10

【請求項7】

前記クランプグラフェン由来のコーティング層は、 $1\text{nm}$ ないし $500\text{nm}$ の厚さを有することを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項8】

前記クランプグラフェン由来のコーティング層が形成されたリチウム遷移金属酸化物は、 $1.0 \times 10^{-2}$ ないし $1.0 \times 10^{-1}\text{S/cm}$ の電気伝導度を有することを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項9】

前記クランプグラフェン由来のコーティング層が形成されたリチウム遷移金属酸化物は、 $2\text{m}^2/\text{g}$ ないし $10\text{m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有することを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

20

【請求項10】

クランプグラフェンをリチウム遷移金属酸化物にコーティングして、リチウム遷移金属酸化物の上にクランプグラフェン由来のコーティング層を形成する段階を含み、

前記クランプグラフェンは、 $0.1\text{nm}$ ないし $10\text{nm}$ の厚さを有する請求項1～9のいずれか一項によるリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項11】

前記クランプグラフェンは、 $400\text{m}^2/\text{g}$ 超えのBET比表面積を有す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用正極活物質の製造方法。

30

【請求項12】

前記クランプグラフェンは、クランプグラフェンの総重量を基準として $0.1$ 重量%ないし $3$ 重量%の酸素を含有することを特徴とする請求項10又は11に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項13】

前記クランプグラフェンは、 $50\text{nm}$ ないし $500\text{nm}$ の大きさを有することを特徴とする請求項10～12のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項14】

前記クランプグラフェン由来のコーティング層の $I_D / I_G$ 値は、クランプグラフェンの $I_D / I_G$ 値の $30$ ないし $70\%$ であることを特徴とする請求項10～13のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

40

【請求項15】

前記クランプグラフェンは、リチウム遷移金属酸化物にメカノフュージョン法によりコーティングされることを特徴とする請求項10～14のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【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正極活物質、その製造方法及びこれを含むリチウム二次電池に関する。具体的に、本発明は、クランプグラフェン由来のコーティング層が形成され

50

たリチウム遷移金属酸化物を含むリチウム二次電池用正極活物質、その製造方法及びこれを含むリチウム二次電池に関する。

【0002】

本出願は、2021年1月7日付韓国特許出願第10-2021-0001809号に基づく優先権の利益を主張し、該当韓国特許出願の文献に開示されている全ての内容を本明細書の一部として組み込む。

【背景技術】

【0003】

モバイル機器に対する技術開発と需要が増加するにつれ、エネルギー源として二次電池の需要が急激に増加している。このような二次電池のうち、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、広く用いられている。

10

【0004】

リチウム二次電池の正極活物質としては、リチウム遷移金属酸化物が用いられており、中でも作用電圧が高く、容量特性に優れたLiCoO<sub>2</sub>のリチウムコバルト酸化物が主に用いられている。しかし、LiCoO<sub>2</sub>は、脱リチウムによる結晶構造の不安定化で熱的特性が非常に劣悪であり、また高価であるため、電気自動車などの分野の動力源として大量使用するには限界がある。LiCoO<sub>2</sub>を代替するための材料として、リチウムマンガン酸化物(LiMnO<sub>2</sub>またはLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>など)、リチウムリン酸鉄化合物(LiFePO<sub>4</sub>など)またはリチウムニッケル酸化物(LiNiO<sub>2</sub>など)などが開発された。中でも約200mAh/gの高い可逆容量を有し、大容量の電池具現が容易なリチウムニッケル酸化物への研究及び開発が活発に行われた。しかし、LiNiO<sub>2</sub>はLiCoO<sub>2</sub>に比べて熱安定性が悪く、充電状態で外部からの圧力などにより内部短絡が生じると正極活物質そのものが分解して電池の破裂及び発火を招く問題がある。また、LiNiO<sub>2</sub>はLiCoO<sub>2</sub>に比べて電気伝導度が低く、水分に脆弱な特性を有する。

20

【0005】

このような問題を解決するために、リチウム遷移金属酸化物をピッチを用いた炭素コーティングなどが検討されているが、炭化のための高温熱処理工程が必ず必要である。このとき、表面の炭素元素がリチウム遷移金属酸化物の表面の酸素と反応して、還元処理され、リチウム遷移金属酸化物の酸化水が大きく変更されることで、むしろ正極活物質の性能を低下させることになる。

30

【0006】

そこで、当該技術分野では、リチウム遷移金属酸化物を含む正極活物質の成分または構造を改善してリチウム二次電池の性能を改善するための研究が続けられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】韓国公開特許公報第10-2017-0119973号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0008】

本発明は、クランプグラフェンをリチウム遷移金属酸化物に薄くて均一にコーティングすることにより、正極活物質の機能性を向上させ、リチウム二次電池に適用する際に電池の性能を改善することができるリチウム二次電池用正極活物質、その製造方法及びこれを含むリチウム二次電池を提供しようとする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の第1の側面によると、

本発明は、クランプグラフェン由来のコーティング層が形成されたリチウム遷移金属酸化物を含むリチウム二次電池用正極活物質を提供する。

50

## 【0010】

本発明の一具体例において、前記クランプグラフェンは0.1ないし10nmの厚さを有する。

## 【0011】

本発明の一具体例において、前記クランプグラフェンは400m<sup>2</sup>/g超えのBET比表面積を有する。

## 【0012】

本発明の一具体例において、前記クランプグラフェンは、クランプグラフェンの総重量を基準として0.1ないし3重量%の酸素を含有する。

## 【0013】

本発明の一具体例において、前記クランプグラフェンは50ないし500nmのサイズを有する。

## 【0014】

本発明の一具体例において、前記リチウム遷移金属酸化物は、Li<sub>a</sub>Co<sub>b</sub>Mn<sub>c</sub>O<sub>2</sub>、LiNi<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub> (0 < a < 1, 0 < b < 1, 0 < c < 1, a + b + c = 1)、Li<sub>(Ni<sub>a</sub>Co<sub>b</sub>Mn<sub>c</sub>)O<sub>4</sub></sub> (0 < a < 2, 0 < b < 2, 0 < c < 2, a + b + c = 2)、Li<sub>Mn<sub>2-z</sub>Ni<sub>z</sub>O<sub>4</sub></sub> (0 < z < 2)、Li<sub>Mn<sub>2-z</sub>Co<sub>z</sub>O<sub>4</sub></sub> (0 < z < 2)及びこれらの組み合わせから選択される。

## 【0015】

本発明の一具体例において、前記クランプグラフェン由来のコーティング層は、0.1ないし0.2のI<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>値を有する。

## 【0016】

本発明の一具体例において、前記クランプグラフェン由来のコーティング層は、1ないし500nmの厚さを有する。

## 【0017】

本発明の一具体例において、前記クランプグラフェン由来のコーティング層が形成されたリチウム遷移金属酸化物は、1.0 × 10<sup>-2</sup>ないし1.0 × 10S/cmの電気伝導度を有する。

## 【0018】

本発明の一具体例において、前記クランプグラフェン由来のコーティング層が形成されたリチウム遷移金属酸化物は、2ないし10m<sup>2</sup>/gのBET比表面積を有する。

## 【0019】

本発明の第2の側面によると、  
本発明は、クランプグラフェンをリチウム遷移金属酸化物にコーティングしてリチウム遷移金属酸化物上にクランプグラフェン由来のコーティング層を形成する段階を含む、前述のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供する。

## 【0020】

本発明の一具体例において、前記クランプグラフェン由来のコーティング層のI<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>値は、クランプグラフェンのI<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>値の30ないし70%である。

## 【0021】

本発明の一具体例において、前記クランプグラフェンはリチウム遷移金属酸化物にメカノフュージョン法によってコーティングされる。

## 【発明の効果】

## 【0022】

本発明によるリチウム二次電池用正極活物質は、薄い厚さのクランプグラフェンをリチウム遷移金属酸化物にコーティングして、リチウム遷移金属酸化物上に薄くて均一なクランプグラフェン由来のコーティング層が形成された構造を有する。

## 【0023】

10

20

30

40

50

前記正極活物質において薄くて均一なクランプグラフェン由来のコーティング層は、リチウム遷移金属酸化物へ効果的に電気伝導性を付与する。

【0024】

前記正極活物質をリチウム二次電池に適用すると、リチウム二次電池の性能、特に高いC-rateにおける放電容量が改善される。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1A】例示的なクランプグラフェンのSEMイメージであり、図1Aは倍率(×100,000)で観測したイメージであり、図1Bは倍率(×10,000)で観測したイメージである。

10

【図1B】例示的なクランプグラフェンのSEMイメージであり、図1Aは倍率(×100,000)で観測したイメージであり、図1Bは倍率(×10,000)で観測したイメージである。

【図2】炭素系物質がコーティングされていないNCM622のSEMイメージである。

【図3】実施例1による正極活物質のSEMイメージである。

【図4】比較例1による正極活物質のSEMイメージである。

【図5】比較例2による正極活物質のSEMイメージである。

【図6】比較例3による正極活物質のSEMイメージである。

【図7】比較例4による正極活物質のSEMイメージである。

【発明を実施するための形態】

【0026】

本発明により提供される具体例は、下記の説明によって全て達成できる。下記の説明は本発明の好ましい具体例を記述するものとして理解されるべきであり、本発明が必ずしもこれに限定されるものではないことを理解すべきである。

20

【0027】

本明細書に記載の物性について、測定条件及び方法が具体的に記載されていない場合、前記物性は、該当技術分野において通常の技術者により一般的に用いられる測定条件及び方法に従って測定される。

【0028】

正極活物質及びこの製造方法

30

本発明は、クランプグラフェン由来のコーティング層が形成されたリチウム遷移金属酸化物を含むリチウム二次電池用正極活物質を提供する。

【0029】

前記「クランプ(Crump)グラフェン」は、リチウム遷移金属酸化物にコーティング前に用いられる原料物質であり、薄い板状グラフェンがジグザグに皺が付いた構造を有する。前記クランプグラフェンは、コーティング方法によって前述の構造が崩壊した状態でコーティング層に存在することができるため、本明細書においてはクランプグラフェンを原料として形成されたコーティング層を「クランプグラフェン由来のコーティング層」と表現する。

【0030】

一般に、グラフェンはトップダウン(Top-Down)方式で製造され、具体的に、低価のグラファイトを強酸溶媒内でインターラーションメカニズム(Intercalation Mechanism)で化学的に剥離させ、分散剤が投入された溶媒内でせん断力(Shear Force)を用いて機械的に剥離してグラフェンシートを製造する。しかし、このような方式で製造されたグラフェンをパウダー状態にすると、再び重なり合って固まるリスタッキング(Re-stacking)問題が生じるため、分散溶液状態でのみ製造されたグラフェン本来の状態を維持し、相互分離して存在することができる。また、このような方式で製造されたグラフェン酸化物を熱的または化学的に還元しても表面の損傷が依然として存在するため、品質低下の問題が生じる。

40

【0031】

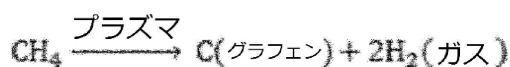
50

本発明によるクランプグラフェンは、トップダウン (Top - Down) 方式ではなくボトムアップ (Bottom - Up) 方式で製造され、具体的に下記化学式 1 のようにメタンガスを原料として他の基材や触媒の使用無しに、単一段階 (Single - Step) の熱プラズマ (Thermal Plasma) 工程で自立 (Self - Standing) 成長し、最終的には小さな成長単位のジグザグ状に皺が付いた構造を有するクランプグラフェンを製造する。

【0032】

【化1】

[化学式1]



10

【0033】

このような方式で製造されたクランプグラフェンは、溶液状ではなく、パウダー状でも相互凝集現象がないため、粉末そのもので用いても分散性が大きく改善され、表面欠陥なしに高品質のグラフェン特有の  $s p^2$  構造がよく発達しているため、電気伝導度もまた優れている。

【0034】

本発明の一具体例によると、前記クランプグラフェンは、0.1ないし10 nm、好ましくは0.5ないし5 nm、より好ましくは1ないし3 nmの厚さを有する。前記クランプグラフェンは、前述の範囲のように厚さが薄く、ジグザグに皺が付いた構造を容易に維持することができる。

20

【0035】

本発明の一具体例によると、前記クランプグラフェンは、 $400 \text{ m}^2 / \text{g}$  超え、好ましくは $400 \text{ ないし } 2,000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、より好ましくは $400 \text{ ないし } 1,600 \text{ m}^2 / \text{g}$  の BET 比表面積を有する。前記クランプグラフェンは、厚さが薄くジグザグに皺が付いた構造を有するため、比較的に大きな BET 比表面積を有する。

30

【0036】

本発明の一具体例によると、前記クランプグラフェンは、クランプグラフェンの総重量を基準として0.1ないし3重量%、好ましくは0.1ないし1.5重量%、より好ましくは0.1ないし1重量%の酸素を含有する。前述のとおりに、クランプグラフェンはメタンガスを原料として他の基材や触媒の使用なしに、単一段階の熱プラズマ (Thermal Plasma) 工程で製造されるため、一般的な酸化工程において製造される板状グラフェンに比べて酸素の含量が少ない。

【0037】

本発明の一具体例によると、前記クランプグラフェンは、50ないし500 nm、好ましくは100ないし300 nm、より好ましくは100ないし200 nmのサイズを有する。ここで、サイズとは、クランプグラフェンの一つの片を基準として、クランプグラフェンの任意のある地点から他の地点までの直線距離が最も長い長軸の長さを意味する。前述のとおり、前記クランプグラフェンはメタンガスを原料として他の基材や触媒の使用無しに、単一段階の熱プラズマ工程により瞬間に製造されるため、短い成長単位を有し、相対的に小さいサイズの薄い薄片状グラフェンがジグザグに皺が付いた構造で観察される。前記構造は、図1A及び図1Bの例示的なクランプグラフェンのSEMイメージを通して確認できる。

40

【0038】

本発明の一具体例によると、前記クランプグラフェンは0.3ないし0.5、好ましくは0.3ないし0.4の  $I_D / I_G$  値を有する。前記  $I_D / I_G$  値はラマンスペクトルにおけるD - バンドとG - バンドピークの相対的な強度割合を示し、それぞれのバンドは炭素原子の  $s p^3$ 、 $s p^2$  結合構造に起因し、値が小さいほど  $s p^2$  結合のグラフェン層状構造が欠陥無しに優れた結晶性を有することを示す。前記クランプグラフェンは、板状グラ

50

フェンよりはやや大きく、カーボンブラックよりははるかに小さい  $I_D / I_G$  値を有する。

【0039】

本発明の一具体例によると、前記クランプグラフェンは、 $1.0 \times 10^2$  ないし  $1.0 \times 10^3$  S/cm、好ましくは  $1.0 \times 10^2$  ないし  $5.0 \times 10^2$  S/cm、より好ましくは  $1.0 \times 10^2$  ないし  $3.0 \times 10^2$  S/cm の電気伝導度を有する。グラフェンやカーボンブラックのような炭素系物質は、基本的に高い電気伝導度を有し、電気伝導度の低いリチウム遷移金属酸化物の電気伝導度の向上に寄与するが、炭素系物質の電気伝導度がリチウム遷移金属酸化物にそのまま反映されるものではないため、効果的な電気伝導度の改善のためには、炭素系物質がリチウム遷移金属酸化物に均一にコーティングされることが重要である。

10

【0040】

前記リチウム遷移金属酸化物は、リチウム二次電池の正極において電子のやり取りをする実質的な正極活物質としての機能を果たし、本発明の一具体例によると、前記リチウム遷移金属酸化物において遷移金属は  $Li_{1+x}MyO_{2+z}$  ( $0 < x < 5$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 2$ ) の形態を有し、ここで、MはNi、Co、Mn、Fe、P、Al、Mg、Ca、Zr、Zn、Ti、Ru、Nb、W、B、Si、Na、K、Mo、V及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、前記範囲内で特に制限されない。より具体的に、リチウム遷移金属酸化物は、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $Li_2MnO_3$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_2$  ( $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$ )、 $LiNi_{1-y}Co_yO_2$  ( $0 < y < 1$ )、 $LiCo_{1-y}Mn_yO_2$ 、 $LiNi_{1-y}Mn_yO_2$  ( $0 < y < 1$ )、 $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_4$  ( $0 < a < 2$ 、 $0 < b < 2$ 、 $0 < c < 2$ 、 $a + b + c = 2$ )、 $LiMn_{2-z}Ni_zO_4$  ( $0 < z < 2$ )、 $LiMn_{2-z}Co_zO_4$  ( $0 < z < 2$ ) 及びこれらの組み合わせから選択される。

20

【0041】

前記クランプグラフェンはリチウム遷移金属酸化物にコーティングされる。コーティング方法は、該当術分野において一般的に用いられる方法を用いることができるが、リチウム遷移金属酸化物とコーティング層の結合力を増加させるために機械化学的結合 (mechanical bonding) を形成することができるコーティング方法を用いることができる。本発明の一具体例によると、前記混合物は、高い剪断力を認可できるメカノフュージョン法 (mechanical fusion method) によってリチウム遷移金属酸化物にコーティングされる。前記メカノフュージョン法でクランプグラフェンをリチウム遷移金属酸化物にコーティングする場合、クランプグラフェンはジグザグに皺が付いた構造が部分または全体的に崩壊し、リチウム遷移金属酸化物の表面に薄くて均一にコーティングすることができる。

30

【0042】

クランプグラフェンをリチウム遷移金属酸化物にコーティングして、リチウム遷移金属酸化物上にクランプグラフェン由来のコーティング層が形成される。

【0043】

本発明の一具体例によると、前記クランプグラフェン由来のコーティング層は、 $1$  ないし  $500$  nm、好ましくは  $1$  ないし  $300$  nm、より好ましくは  $1$  ないし  $100$  nm の厚さを有する。特に、メカノフュージョン法などのコーティング方法によって、クランプグラフェンの構造が崩壊することができ、クランプグラフェンはリチウム遷移金属酸化物の表面に薄くて均一にコーティングすることができる。

40

【0044】

本発明の一具体例によると、前記クランプグラフェン由来のコーティング層は、 $0.1$  ないし  $0.2$ 、好ましくは  $0.15$  ないし  $0.2$  の  $I_D / I_G$  値を有する。前述のとおり、コーティング前のクランプグラフェンが  $0.3$  ないし  $0.5$  の  $I_D / I_G$  値を有することを考慮すると、コーティングによって  $I_D / I_G$  値は相当の割合で減少する。本発明の一具体例によると、前記クランプグラフェン由来のコーティング層の  $I_D / I_G$  値は、クランプグラフェンの  $I_D / I_G$  値の  $30$  ないし  $70\%$ 、好ましくは  $35$  ないし  $65\%$ 、よ

50

り好ましくは40ないし60%である。 $I_D / I_G$  値は炭素原子のsp2、sp3結合構造に起因するため、 $I_D / I_G$  値が減少したということはジグザグ形態のクランプグラフエンのコーティングが単に物理的接着の水準を超えて活物質表面に平面的に密着し、この際、ジグザグ形態の構造的ストレスが解消されながら平面状のsp2構造が発達することになる。この際、クランプグラフエンの内部の炭素原子の構造的欠陥が解消されことにより、機械化学的により強く頑丈な炭素コーティング層が形成されたことを意味することができる。

#### 【0045】

本発明の一具体例によると、前記クランプグラフエン由来のコーティング層が形成されたリチウム遷移金属酸化物は、 $1.0 \times 10^{-2}$ ないし $1.0 \times 10$  S/cm、好ましくは $1.0 \times 10^{-2}$ ないし $1.0 \times 10^{-1}$  S/cm、より好ましくは $5.0 \times 10^{-2}$ ないし $1.0 \times 10^{-1}$  S/cmの電気伝導度を有する。薄くて均一なクランプグラフエン由来のコーティング層は、リチウム遷移金属酸化物に効果的に電気伝導性を付与するため、他の炭素系物質をコーティングする場合に比べて高い電気伝導度を有する。

10

#### 【0046】

本発明の一具体例によると、前記クランプグラフエン由来のコーティング層が形成されたリチウム遷移金属酸化物は、2ないし $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは2ないし $7.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、より好ましくは2ないし $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ のBET比表面積を有する。前述のとおり、クランプグラフエン素材そのものはBET比表面積が $400 \text{ m}^2 / \text{g}$ 超えて高いが、コーティング過程でクランプグラフエンのジグザグで皺が付いた構造が部分または全体的に崩壊して活物質表面に平面状に密着されることにより、コーティング後の比表面積はコーティング前に比べて比較的に大きく減少する。

20

#### 【0047】

本発明によるリチウム二次電池用正極活物質は、リチウム遷移金属酸化物にクランプグラフエンを原料として薄くて均一なグラフエンコーティング層を形成することで、リチウム遷移金属酸化物に効果的に電気伝導性を付与する。前記正極活物質をリチウム二次電池に適用すると、リチウム二次電池の性能、特に高いC-rateにおける放電容量が改善できる。

#### 【0048】

#### リチウム二次電池

30

本発明は、正極、負極、分離膜及び電解質を含むリチウム二次電池を提供する。前記リチウム二次電池において正極と負極は互いに対向して位置し、分離膜は正極と負極の間に介在される。正極、負極及び分離膜の電極組立体は電池容器に収納され、電池容器は電解質で満たされる。

#### 【0049】

前記正極は、正極集電体及び前記正極集電体上に形成され、前述の正極活物質を含む正極活物質層を含む。

#### 【0050】

前記正極において、正極集電体は電池に化学的変化を誘発せず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表面に炭素、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したものなどを用いることができる。また、前記正極集電体は通常3ないし $500 \mu\text{m}$ の厚さを有することができ、前記正極集電体の表面上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る。例えば、フィルム、シート、箔、ネット、多孔質体、発泡体、不織布などの様々な形態で用いることができる。

40

#### 【0051】

前記正極活物質層は、前述の正極活物質と共に、導電材及びバインダーを含むことができる。

#### 【0052】

前記導電材は電極に導電性を付与するために用いられるものであって、構成される電池

50

において、化学変化を引き起こさず電子伝導性を有するものであれば、特に制限なく使用可能である。具体的な例としては、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、ケッテンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック、単一壁または多重壁カーボンナノチューブ、炭素繊維、グラフェン、活性炭、活性炭素繊維などの炭素系物質；銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末または金属繊維；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；またはポリフェニレン誘導体などの導電性高分子などが挙げられ、これらのうち1種単独、または2種以上の混合物が用いられる。前記導電材は通常的に正極活物質層の総重量に対して1ないし30重量%で含むことができる。

## 【0053】

前記バインダーは正極活物質粒子間の付着及び正極活物質と正極集電体との接着力を向上させる役割を果たす。具体的な例としては、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー(PVDF-co-HFP)、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル(polyacrylonitrile)、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-ジエンポリマー(EPD)、スルホン化-EPD、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、フッ素ゴム、またはこれらの様々な共重合体などが挙げられ、これらのうち1種単独、または2種以上の混合物が用いられる。前記バインダーは正極活物質層の総重量に対して1ないし30重量%で含むことができる。

## 【0054】

前記正極は、前述の正極活物質を用いることを除いては、通常の正極製造方法によって製造することができる。具体的に、前述の正極活物質及び選択的に、バインダー及び導電材を含む正極活物質層形成用の組成物を正極集電体の上に塗布した後、乾燥及び圧延することで製造することができる。この際、前記正極活物質、バインダー、導電材の種類及び含量は前述のとおりである。

## 【0055】

前記溶媒としては、当該技術分野において一般的に用いられる溶媒であってよく、ジメチルセルボキシド(dimethyl sulfoxide, DMSO)、イソプロピルアルコール(isopropyl alcohol)、N-メチルピロリドン(NMP)、アセトン(acetone)または水などが挙げられ、これらのうちの1種単独、または2種以上の混合物を用いることができる。前記溶媒の使用量は、スラリーの塗布厚さ、製造収率を考慮して前記正極活物質、導電材及びバインダーを溶解または分散させ、その後、正極製造のための塗布時に優れた厚さ均一度が示される粘度を有するようにする程度であれば十分である。

## 【0056】

他の方法として、前記正極は、正極活物質層形成用組成物を別の支持体上にキャストした後、この支持体から剥離して得られたフィルムを正極集電体上にラミネーションすることで製造することもできる。

## 【0057】

前記負極は、負極集電体及び前記負極集電体上に位置する負極活物質層を含む。

## 【0058】

前記負極活物質層は、負極活物質と共に選択的にバインダー及び導電材料を含む。

## 【0059】

前記負極活物質としては、リチウムの可逆的なインターラーション及びデインターラーションが可能な化合物を用いることができる。具体的な例としては、人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛化炭素繊維、非晶質炭素などの炭素質材料；Si、Al、Sn、Pb、Zn、Bi、In、Mg、Ga、Cd、Si合金、Sn合金、Al合金などのリチウムと合金化が可能な金属質化合物；SiO<sub>2</sub>(0 < < 2)、SnO<sub>2</sub>、バナジウム酸化物、リチウムバナジウム酸化物のようにリチウムをドープ及び脱ドープできる金属酸化物；またはS

10

20

30

40

50

i - C 複合体または Sn - C 複合体のように前記金属質化合物と炭素質材料を含む複合体などが挙げられ、これらのいずれか 1 つまたは 2 つ以上の混合物を用いることができる。また、前記負極活物質として金属リチウム薄膜を用いてもよい。また、炭素材料は低結晶炭素及び高結晶性炭素などの両方とも用いることができる。低結晶性炭素としては軟化炭素 (soft carbon) 及び硬化炭素 (hard carbon) が代表的であり、高結晶性炭素としては無定形、板状、鱗片状、球状または纖維状の天然黒鉛または人造黒鉛、キシ黒鉛 (Kish graphite)、熱分解炭素 (pyrolytic carbon)、液晶ピッチ系炭素纖維 (mesophase pitch based carbon fiber)、メソカーボンマイクロビーズ (meso-carbon microbeads)、液晶ピッチ (Mesophase pitches) 及び石油と石炭系コークス (petroleum or coal tar pitch derived cokes) などの高温焼成炭素が代表的である。

【0060】

前記バインダー、導電材及び負極集電体は、前述の正極における構成を参照して選択することができるが、必ずしもこれに限定されるものではない。また、前記負極集電体上に負極活物質層を形成する方法は、正極と同様に公知の塗布方法によるし、特に限定されるものではない。

【0061】

前記リチウム二次電池において、分離膜は負極と正極を分離してリチウムイオンの移動通路を提供するものであって、通常リチウム二次電池において分離膜として用いられるものであれば特に制限なく使用可能であり、特に電解質のイオン移動に対して低抵抗でありながら電解液の含湿能力に優れるものが好ましい。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 / プテン共重合体、エチレン / ヘキセン共重合体及びエチレン / 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で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を用いることができる。また、通常の多孔質不織布、例えば高融点のガラス纖維、ポリエチレンテレフタレート纖維などからなる不織布を用いることもできる。また、耐熱性または機械的強度の確保のために、セラミック成分または高分子物質が含まれたコーティングされた分離膜を用いることもでき、選択的に単層または多層構造で用いることができる。

【0062】

本発明において用いられる電解質としては、リチウム二次電池製造時に使用可能な有機系液体電解質、無機系液体電解質、固体高分子電解質、ゲル型高分子電解質、固体無機電解質、溶融型無機電解質などが挙げられ、これらに限定されるものではない。

【0063】

具体的に、前記電解質は有機溶媒及びリチウム塩を含むことができる。

【0064】

前記有機溶媒としては、電池の電気化学反応に関与するイオンが移動可能な媒質の役割を果たせるものであれば、特に制限なく用いることができる。具体的に、前記有機溶媒としては、メチルアセテート (methyl acetate)、酢酸エチル (ethyl acetate)、-ブチロラクトン (-butyrolactone)、-カプロラクトン (-caprolactone) などのエステル系溶媒；ジブチルエーテル (dibutyl ether) またはテトラヒドロフラン (tetrahydrofuran) などのエーテル系溶媒；シクロヘキサン (cyclohexanone) などのケトン系溶媒；ベンゼン (benzene)、フルオロベンゼン (fluorobenzene) などの芳香族炭化水素系溶媒；ジメチルカルボネート (dimethyl carbonate, DMC)、ジエチルカルボネート (diethyl carbonate, DEC)、メチルエチルカルボネート (methyl ethyl carbonate, MEC)、エチルメチルカルボネート (ethyl methyl carbonate, EMC)、エチレンカルボネート (ethylene carbonate, EC)、プロピレンカルボネート (propylene carbonate, PC) などのカルボネート。

10

20

30

40

50

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ないしC20の直鎖状、分岐状または環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むことができる)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)類などを用いることができる。中でもカーボネット系溶媒が好ましく、電池の充・放電性能を高めることができる高いイオン伝導度及び高誘電率を有する環状カーボネット(例えば、エチレンカーボネットまたはプロピレンカーボネットなど)と、低粘度の線状カーボネット系化合物(例えば、エチルメチルカーボネット、ジメチルカーボネットまたはジエチルカーボネットなど)の混合物がより好ましい。この場合、環状カーボネットと鎖状カーボネットは約1:1ないし約1:9の体積比で混合して用いるのが電解液の性能が優柔に示される。

10

#### 【0065】

前記リチウム塩はリチウム二次電池において用いられるリチウムイオンが提供できる化合物であれば特に制限なく用いることができる。具体的に前記リチウム塩は、LiPF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiAlO<sub>4</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiCl、LiI、またはLiB(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>などが用いられる。前記リチウム塩の濃度は0.1ないし2.0Mの範囲内で用いることが良い。リチウム塩の濃度が前記範囲に含まれると、電解質が適切な伝導度及び粘度を有するので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できる。

20

#### 【0066】

前記電解質には、前記電解質の構成成分の他にも、電池の寿命特性の向上、電池容量の減少抑制、電池の放電容量の向上などを目的として、例えば、ジフルオロエチレンカーボネットなどのようなハロアルキレンカーボネット系化合物、ピリジン、トリエチルホスフライド、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-グライム(glyme)、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、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または三塩化アルミニウムなどの添加剤がさらに1種以上含まれることもある。この際、前記添加剤は電解質の総重量に対して0.1ないし5重量%で含まれる。

30

#### 【0067】

前記のように、本発明による正極活物質を含むリチウム二次電池は、優れた放電容量、出力特性及び容量維持率を安定的に示すため、携帯電話、ノートブックパソコン、デジタルカメラなどの携帯用機器、及びハイブリッド電気自動車(hybrid electric vehicle, HEV)などの電気自動車分野などに有用である。

#### 【0068】

これにより、本発明の他の一具現例によると、前記リチウム二次電池を単位セルで含む電池モジュール及びこれを含む電池パックが提供される。

#### 【0069】

前記電池モジュールまたは電池パックは、パワーツール(Power Tool)；電気自動車(Electric Vehicle, EV)、ハイブリッド電気自動車、及びプラグインハイブリッド電気自動車(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)を含む電気車；または電力貯蔵用のシステムのいずれか1つ以上の中大型デバイス電源として用いることができる。

40

#### 【0070】

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が、下記の実施例は本発明をより容易に理解するために提供されるものであるだけで、本発明がこれに限定されるものではない。

#### 【0071】

実施例

50

## 実施例 1

クランプグラフェン（製造メーカー：Nanointegris Technologies社、製品：PureWave Graphene、平均厚さ：2.4 nm、BET比表面積：400 m<sup>2</sup>/g超え、サイズ：150～200 nm、酸素含有量：1%）をLiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>（NCM622）と1：99の重量比で混合した後、メカノフェュージョン装置（製造メーカー：Hosokawa Micron社、製品：Nobilita NOB-130）に投入した後、3,000 rpm、10分条件で駆動し、クランプグラフェンがコーティングされた正極活物質を製造した。

## 【0072】

## 比較例 1

クランプグラフェンをコーティングする際、メカノフェュージョン装置の代わりに単純メカニカルミキシング装置（製造メーカー：Red Devil社、製品：Classic Shaker 1400、条件：60 Hz、60分）を用いたことを除いては、実施例1と同様の方法でクランプグラフェンがコーティングされた正極活物質を製造した。

10

## 【0073】

## 比較例 2

クランプグラフェンの代わりに板状グラフェン（製造メーカー：KNANO社、製品：Graphene Powder、平均厚さ：100 nm、BET比表面積：51 m<sup>2</sup>/g、サイズ：7 μm、酸素含有量：2%未満）を用いたことを除いては、実施例1と同様の方法で板状グラフェンがコーティングされた正極活物質を製造した。

20

## 【0074】

## 比較例 3

板状型グラフェンをコーティングする際、メカノフェュージョン装置の代わりに単純メカニカルミキシング装置（製造メーカー：Red Devil社、製品：Classic Shaker 1400、条件：60 Hz、60分）を用いたことを除いては、比較例2と同様の方法で板状グラフェンがコーティングされた正極活物質を製造した。

## 【0075】

## 比較例 4

クランプグラフェンの代わりにカーボンブラック（製造メーカー：Imerys社、製品：Super C 65）を用いたことを除いては、実施例1と同様の方法でカーボンブラックがコーティングされた正極活物質を製造した。

30

## 【0076】

## 比較例 5

カーボンブラックをコーティングする際、メカノフェュージョン装置の代わりに単純メカニカルミキシング装置（製造メーカー：Red Devil社、製品：Classic Shaker 1400、条件：60 Hz、60分）を用いたことを除いては、比較例4と同様の方法でグラフェンがコーティングされた正極活物質を製造した。

## 【0077】

実験例

## 実験例 1：製造された正極活物質のSEMイメージの比較

40

Scanning electron microscopy (SEM)（倍率：×50,000）を用いて、炭素系物質（グラフェンまたはカーボンブラック）がコーティングされていないNCM622と実施例1及び比較例1ないし4による正極活物質を撮影した。撮影したSEMイメージを図2（NCM622）、図3（実施例1）、図4（比較例1）、図5（比較例2）、図6（比較例3）及び図7（比較例4）に示した。

## 【0078】

炭素系物質がコーティングされていないNCM622のSEMイメージ（図2）に基づいてコーティングされた炭素系物質を評価してみると、まずクランプグラフェンの場合、メカニカルミキシング装置を用いてコーティングする際、クランプグラフェンの構造がそのまま維持されて均一なコーティング層が形成されなかつたが（図4）、メカノフェュージ

50

ヨン装置を用いてコーティングする際、クランプグラフェンの構造が崩壊しながら薄くて均一なコーティング層が形成されること(図3)が確認できた。

#### 【0079】

これと違って、板状グラフェンの場合、メカニカルミキシング装置を用いてコーティングする際、板状グラフェンが相互凝集して固まる現象が発生し、均一なコーティング層が形成されず(図6)、メカノフェュージョン装置を用いても板状グラフェンがそのままNCM622の表面に覆われて均一なコーティング層が形成されないこと(図5)が確認できた。また、カーボンブラックの場合にも、メカノフェュージョン装置を用いてもカーボンブラックが固まつままNCM622の表面に覆われて均一なコーティング層が形成されないこと(図7)が確認できた。

10

#### 【0080】

実験例2：炭素系物質の電気伝導度、BET比表面積及び $I_D / I_G$ 値の比較  
実施例1及び比較例1において用いられたクランプグラフェン、比較例2及び3において用いられた板状グラフェン、及び比較例4及び5において用いられたカーボンブラックについて、コーティング前とコーティング後の電気伝導度、BET比表面積及び $I_D / I_G$ 値を測定して下記表1に示した。電気伝導度とBET比表面積は素材全体に対する測定値であり、 $I_D / I_G$ 値は炭素系物質に対する測定値である。前記電気伝導度は、サンプル5gをホルダーに仕込んだ後、30kNの力を加えて圧延し、4-Pin Probeを用いる電気伝導度測定装置(製造メーカー：Mitsubishi Chemical社、製品：MCP-PD51)を用いて測定された。前記BET比表面積は、BET比表面積測定装置(製造メーカー：Nippon Bell、製品：BEL\_SORP\_MAX)を用いて200で8時間ガスを除去し(degassing)、77KでN<sub>2</sub>吸着/脱着(adsorption/desorption)を進行して測定された。前記 $I_D / I_G$ 値は、ラマン分光分析装置(製造メーカー：Jasco、製品：NRS-2000B)を通じて、514.5nm波長のAr-ion laserでラマンスペクトルを分析して測定された。

20

#### 【0081】

##### 【表1】

炭素系物質	コーティング条件	電気伝導度 (S/cm)	BET 比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	$I_D / I_G$ 値	$I_D / I_G$ 値の 変化率 (%)
クランプ グラフェン	コーティング前	$2.22 \times 10^2$	402	0.37	-
	実施例1のコーティング後	$5.61 \times 10^{-2}$	3.83	0.18	48.6
	比較例1のコーティング後	$8.38 \times 10^{-3}$	5.08	0.34	91.9
板状 グラフェン	コーティング前	$1.84 \times 10^3$	51	0.22	-
	比較例2のコーティング後	$4.62 \times 10^{-3}$	0.63	0.17	77.3
	比較例3のコーティング後	$2.32 \times 10^{-3}$	0.78	0.21	95.5
カーボン ブラック	コーティング前	$1.76 \times 10^0$	115	1.09	-
	比較例4のコーティング後	$3.58 \times 10^{-3}$	1.59	1.05	96.3
	比較例5のコーティング後	$2.49 \times 10^{-3}$	1.84	1.08	99.1

30

\*  $I_D / I_G$ 値の変化率(%) = コーティング後の $I_D / I_G$ 値 / コーティング前の $I_D / I_G$  × 100

40

#### 【0082】

前記表1によると、板状グラフェン及びカーボンブラックと違って、クランプグラフェンを用いる場合、電気伝導度及び比表面積が高く維持されることが確認できる。また、クランプグラフェンを用いる場合、メカニカルミキシング装置ではなくメカノフェュージョン装置でコーティングする際、原材料に比べBET比表面積は大きく減少させる程度に表面

50

が滑らかにコーティングされ、電気伝導度は約7倍向上させることができた。これは $I_D / I_G$ 値を通じて確認できるように、クランプグラフェンをメカノフェュージョン装置でコーティングする際、クランプグラフェンのジグザグ構造が崩壊して表面密着し、構造的ストレスが解消され、平面状のsp2結合に対する構造的欠陥が緩和し、 $I_D / I_G$ 値が著しく減少し、それにより薄くて均一なコーティング層を形成しながら電気伝導度が著しく向上したものと判断される。

#### 【0083】

実験例3：実施例1と比較例1ないし5の正極活物質を用いたリチウム二次電池のC-rate特性評価

実施例1と比較例1ないし5それぞれの正極活物質をN-メチルピロリドン溶媒中でカーボンブラック導電材及びPVDFバインダーと97.5:1.5(正極活物質:導電材:バインダー)の重量比で混合して正極活物質スラリーを製造し、これをアルミニウム集電体の一面に塗布した後(ローディング量:1.0~1.2mg/cm<sup>2</sup>)、130℃で乾燥後、圧延して正極を製造した。

10

#### 【0084】

負極はリチウム金属を用い、正極と負極の間に多孔性ポリエチレンの分離膜を介在して電極組立体を製造した。前記電極組立体を電池ケースの内部に位置させた後、ケース内部へ電解質を仕込んでリチウム二次電池を製造した。この際、電解液はエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート/エチルメチルカーボネート(EC/DMC/EMCの混合体積比=3/4/3)からなる有機溶媒に1.0M濃度のリチウムヘキサフルオロホスフェート(LiPF<sub>6</sub>)を溶解させて製造した。

20

#### 【0085】

前述の方法でコインハーフセル電池を製造した後、2.5Cにおいて0.1Cで4.3VまでCC/CV充電し、0.005Cでカットオフ(Cut-off)時まで充電し、0.1Cで3.0VまでCC放電して、初回充・放電容量測定及びセル検証を行った。この後、製造された電池に対して2.5Cにおいて0.2C定電流で4.25Vまで0.05Cでカットオフ時まで充電した。次いで、0.2C定電流で2.5Vになるまで放電を行い、初期充電及び放電容量を測定した。

#### 【0086】

この後、0.2C定電流で4.25Vまで0.05Cでカットオフ時まで充電し、2.0C定電流で2.5Vになるまで放電した。前記充電及び放電を1サイクルとし、2回のサイクルを行った。その後、前記電池に対して0.2C放電容量対比2.0Cでの放電容量を測定し、これを下記表2に示した。0.2C放電容量対比2.0C放電容量比(%)は「2.0C放電容量/0.2C放電容量×100」で計算される。

30

#### 【0087】

##### 【表2】

リチウム二次電池の正極活物質	2.0C放電容量比(%)
実施例1	94.8
比較例1	89.6
比較例2	91.5
比較例3	78.4
比較例4	74.9
比較例5	75.3

40

#### 【0088】

前記表2によると、クランプグラフェンと板状グラフェンを用いた場合、メカノフェュー

50

ジョン装置でコーティングする際、メカニカルミキシング装置でコーティングした際に比べて2.0Cの高いC-rateにおいて放電容量が改善されることが確認できた。また、クランプグラフエンを用いた場合、大体2.0Cの高いC-rateにおいて優れた放電容量を示し、特にメカノフュージョン装置でコーティングする時、0.2Cの低いC-rateに比べても2.0Cの高いC-rateにおいて放電容量がほとんど低下しなかった。

【0089】

本発明の単なる変形または変更はすべて本発明の領域に属するものであり、本発明の具体的な保護範囲は添付の特許請求の範囲によって明確になる。

10

20

30

40

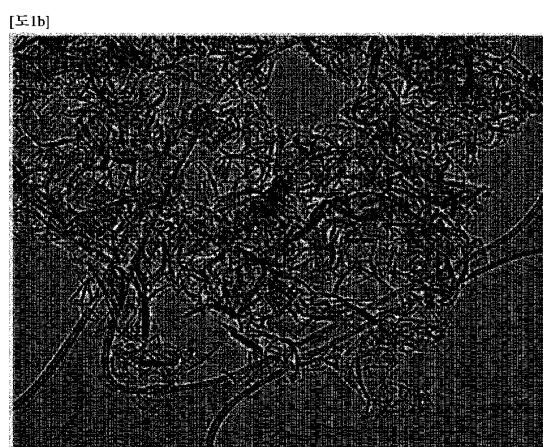
50

【図面】

【図 1 a】



【図 1 b】



10

【図 2】



【図 3】



20

30

40

50

【図 4】



【図 5】

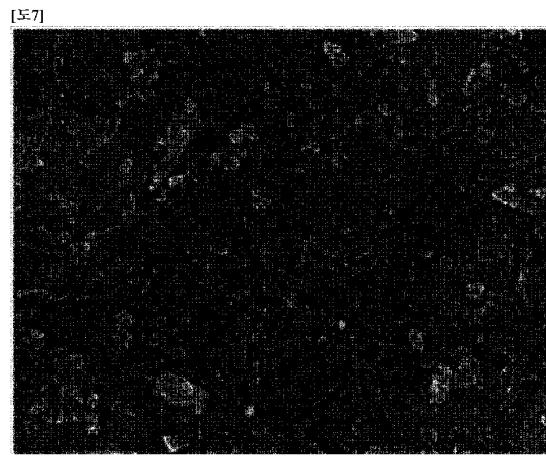


10

【図 6】



【図 7】



20

30

40

50

---

フロントページの続き

大韓民国・テジョン・34122・ユソン・グ・ムンジ・ロ・188・エルジー・エナジー・ソリューション・リサーチ・パーク

(72)発明者 ミョンス・キム

大韓民国・テジョン・34122・ユソン・グ・ムンジ・ロ・188・エルジー・エナジー・ソリューション・リサーチ・パーク

(72)発明者 ミン・カク

大韓民国・テジョン・34122・ユソン・グ・ムンジ・ロ・188・エルジー・エナジー・ソリューション・リサーチ・パーク

審査官 前田 寛之

(56)参考文献 特開2016-189321 (JP, A)

特開2014-112540 (JP, A)

特表2013-543220 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62

H01M 10/00 - 10/39

H01G 11/00 - 11/86