

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7518905号  
(P7518905)

(45)発行日 令和6年7月18日(2024.7.18)

(24)登録日 令和6年7月9日(2024.7.9)

(51)国際特許分類	F I	
H 0 1 M 10/0525(2010.01)	H 0 1 M	10/0525
H 0 1 M 4/133(2010.01)	H 0 1 M	4/133
H 0 1 M 4/587(2010.01)	H 0 1 M	4/587
H 0 1 M 4/36 (2006.01)	H 0 1 M	4/36 C
H 0 1 M 4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/505
請求項の数 10 (全23頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2022-532690(P2022-532690)	(73)特許権者	513196256
(86)(22)出願日	令和2年4月2日(2020.4.2)		寧徳時代新能源科技股 分 有限公司
(65)公表番号	特表2023-505133(P2023-505133 A)		Contemporary Amperex Technology Co., Limited
(43)公表日	令和5年2月8日(2023.2.8)		中国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮
(86)国際出願番号	PCT/CN2020/083055		新港路2号
(87)国際公開番号	WO2021/196141		No. 2, Xingang Road,
(87)国際公開日	令和3年10月7日(2021.10.7)		Zhangwan Town, Jiaocheng District, Ningde City, Fujian Province, P. R. China 352100
審査請求日	令和4年5月31日(2022.5.31)	(74)代理人	100167689
			弁理士 松本 征二
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 二次電池及び当該二次電池を含む装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

電極アセンブリを含み、  
前記電極アセンブリはセルと前記セルから延出するタブとを含み、  
前記セルは負極シートを含み、  
前記負極シートは負極集電体と、負極集電体の少なくとも一つの表面に設置され且つ負極活性材料を含む負極フィルムシートとを含み、  
前記負極活性材料は人造黒鉛を含み、前記人造黒鉛は二次粒子を含み、  
前記セルは、

$$9 \text{ cm} \leq 0.5 \times \sqrt{a^2 + b^2} \leq 14.3 \text{ cm}$$

を満たし、且つ a 15 cm であり、更に、14.8 cm b 26.8 cm であり、0.3 a / b 0.8 であり、  
a は前記セルの前記タブの延出方向での最大寸法であり、単位は cm であり、

b は前記セルの前記タブの延出方向と直交する方向での最大寸法であり、単位は c m である、二次電池。

【請求項 2】

前記人造黒鉛における前記二次粒子の数量割合 S は  $S \geq 30\%$  である、請求項 1 に記載の二次電池。

【請求項 3】

前記セルは、

$$10.5 \text{ cm} \leq 0.5 \times \sqrt{a^2 + b^2} \leq 13.2 \text{ cm}$$

10

を満たす、請求項 1 又は 2 に記載の二次電池。

【請求項 4】

前記 a は、 $6 \text{ cm} \leq a \leq 13 \text{ cm}$  である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の二次電池。

【請求項 5】

前記人造黒鉛はさらに下記 (1) ~ (6) のうちの一つ又は複数を満たす、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の二次電池。

20

(1) 前記人造黒鉛の粒径分布  $D_{V10}$  は、 $5.2 \mu\text{m} \leq D_{V10} \leq 8.3 \mu\text{m}$  を満たす。

(2) 前記人造黒鉛の平均粒径  $D_{50}$  は、 $6 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 15 \mu\text{m}$  を満たす。

(3) 前記人造黒鉛の粒径分布  $D_{V90}$  は、 $13 \mu\text{m} \leq D_{V90} \leq 30 \mu\text{m}$  を満たす。

(4) 前記人造黒鉛の比表面積 S S A は、 $0.6 \text{ m}^2/\text{g} \leq \text{SSA} \leq 2.5 \text{ m}^2/\text{g}$  を満たす。

(5) 前記人造黒鉛の 2 トンの圧力での粉体圧縮密度は  $1.5 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.7 \text{ g}/\text{cm}^3$  である。

(6) 前記人造黒鉛の少なくとも一部の表面は被覆層を有する。

【請求項 6】

30

前記人造黒鉛のグラム容量は  $343 \text{ mA h}/\text{g} \sim 359 \text{ mA h}/\text{g}$  である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の二次電池。

【請求項 7】

前記負極フィルムシートは下記 (1) ~ (4) のうちの一つ又は複数を満たす、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の二次電池。

(1) 前記負極フィルムシートの面密度 C W は、 $7.1 \text{ mg}/\text{cm}^2 \leq \text{CW} \leq 10.4 \text{ mg}/\text{cm}^2$  を満たす。

(2) 前記負極フィルムシートの圧縮密度 P D は、 $1.4 \text{ g}/\text{cm}^3 \leq \text{PD} \leq 1.7 \text{ g}/\text{cm}^3$  を満たす。

(3) 前記負極フィルムシートの孔隙率 P a は、 $23\% \leq \text{Pa} \leq 42\%$  を満たす。

40

(4) 前記負極フィルムシートの O I 値は、 $10 \leq \text{OI} \leq 30$  を満たす。

【請求項 8】

前記セルはさらに  $0.4 \leq a/b \leq 0.6$  を満たす、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の二次電池。

【請求項 9】

前記セルは正極シートを含み、

前記正極シートは正極集電体と、正極集電体の少なくとも一つの表面に設置され、且つ正極活性材料を含む正極フィルムシートとを含み、

前記正極活性材料はリチウムニッケルコバルトマンガン酸化物、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物及びそれらのそれぞれの改質化合物のうちの一つ又は複数種を含

50

む、

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の二次電池。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の二次電池を含む装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、二次電池技術分野に属し、具体的に二次電池及び当該二次電池を含む装置に関する。

【背景技術】

10

【0002】

二次電池は、主に、正極と負極との間での活性イオンの往復移動によって可逆的な充電、放電を行う。それはエネルギー密度が大きく、出力電圧が高く、安全性が高く、且つ汚染せず、メモリ効果がない等の利点を有するため、様々な消費類電子製品及び電動車両に広く応用される。且つ、電気自動車の普及に伴い、二次電池の需要は爆発的な成長を呈する。

【0003】

二次電池の応用範囲がますます広がるに連れて、顧客の二次電池への使用需要も日増しに増大している。しかしながら、如何に二次電池が高いエネルギー密度を有する前提で、高い他の電気化学的性能を両立させるかは、依然として現在の二次電池の開発の課題である。

20

【発明の概要】

【0004】

本願の第 1 の態様は、電極アセンブリを含み、

前記電極アセンブリはセルと前記セルから延出するタブを含み、前記セルは負極シートを含み、前記負極シートは負極集電体と負極集電体の少なくとも一つの表面に設置され且つ負極活性材料を含む負極フィルムシートを含み、

ここで、前記負極活性材料は人造黒鉛を含み、前記人造黒鉛は二次粒子を含み、

且つ、前記セルは

30

$$5 \text{ cm} \leq 0.5 \times \sqrt{a^2 + b^2} \leq 15 \text{ cm}$$

を満たし、且つ  $a < 15 \text{ cm}$  であり、

$a$  は前記セルの前記タブの延出方向での最大寸法であり、単位は  $\text{cm}$  であり、

$b$  は前記セルの前記タブの延出方向と直交する方向での最大寸法であり、単位は  $\text{cm}$  である、二次電池を提供する。

【0005】

本願の第 2 の態様は、本願の第 1 の態様に係る二次電池を含む装置を提供する。

40

【0006】

従来の技術に対して、本願は少なくとも以下の有益な効果を有する。

【0007】

驚くべきことに、本願に係る二次電池の負極活性材料は人造黒鉛を含み、且つ前記人造黒鉛は一次粒子が凝集した二次粒子を含み、同時にセルが特定の寸法設計を満たすことにより、二次電池が高いエネルギー密度を有する前提で、高い急速充電性能と長いサイクル寿命を両立させることができる。さらに、電池はさらに高い高温貯蔵性能を有することができる。本願の装置は、前記二次電池を含むため、少なくとも前記二次電池と同様の利点を有する。

【図面の簡単な説明】

50

## 【 0 0 0 8 】

本願の実施例の技術案をより明確に説明するために、以下は本願の実施例に必要な図面を簡単に紹介する。以下に説明する図面は本出願のいくつかの実施例だけである。当業者であれば、創造的な労力を要することなく、さらに図面に基づいて他の図面を取得することができる。

【図 1】負極活性材料の一つの実施形態の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像である。

【図 2】負極活性材料の他の実施形態の SEM 像である。

【図 3】二次電池のセルの寸法 a 及び b を示す。

【図 4】他の二次電池のセルの寸法 a 及び b を示す。

【図 5】他の二次電池のセルの寸法 a 及び b を示す。

10

【図 6】二次電池の一つの実施形態の模式図である。

【図 7】図 6 の分解図である。

【図 8】電池モジュールの一つの実施形態の模式図である。

【図 9】電池パックの一つの実施形態の模式図である。

【図 10】図 9 の分解図である。

【図 11】二次電池が電源として用いられる装置の一つの実施形態の模式図である。

【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 0 9 】

本願の発明目的、技術案及び有益な技術的效果をより明確にするために、以下は実施例を参照して本願をさらに詳細に説明する。理解すべきことは、本明細書に記述された実施例は単に本願を説明するためであり、本願を限定するものではない。

20

## 【 0 0 1 0 】

簡略化するために、本明細書には、いくつかの数値範囲のみが明確に開示されている。しかしながら、任意の下限は任意の上限と組み合わせて明確に記載されていない範囲を形成することができる。また、任意の下限は他の下限と組み合わせて明確に記載されていない範囲を形成することができる。同様に、任意の上限は任意の他の上限と組み合わせて明確に記載されていない範囲を形成することができる。また、明確に記載されていないが、範囲の端点間の各点又は単一の数値はいずれも当該範囲内に含まれる。したがって、各点又は単一の数値はその下限又は上限として任意の他の点又は単一の数値との組み合わせ若しくは他の下限又は上限と組み合わせて明確に記載されない範囲を形成することができる。

30

## 【 0 0 1 1 】

本明細書の説明において、説明すべきものとして、説明を必要としない限り、「以上」、「以下」はその数値も含む。「一種又は複数種(個)」中の「複数種(個)」の意味は二種(個)又は二種(個)以上である。

## 【 0 0 1 2 】

本願の上記発明の内容は、本願における各開示の実施の形態や各種の実施形態を記述することを意図するものではない。以下、本実施形態をより具体的に例示する。出願書類の複数箇所において一連の実施例を通じて指導を行っているが、これらの実施例は様々な組み合わせ形式で使用することができる。各実施例は代表的なグループとして列挙し、全てを網羅したものと解釈すべきではない。

40

二次電池

## 【 0 0 1 3 】

二次電池は、充放電過程において、活性材料の膨張及び収縮に伴って電解液が押し出され且つ改めてフィルムシートの孔隙に戻り、当該現象はフィルムシートの「呼吸現象」と定義する。負極材料は活性イオンの挿入・脱離過程で層間隔の変化が顕著であるため、負極フィルムシートにおいて「呼吸現象」が特に顕著になる。

## 【 0 0 1 4 】

電解液がフィルムシートに押し出された後フィルムシートの孔隙に戻るために一定の時間を必要とするため、この過程で「呼吸不順」の状況が発生する可能性がある。それにより、フィルムシートの局所的な浸潤不良を引き起こしてフィルムシートの表面に活性イオ

50

ンが還元析出し、及び活性イオン伝導性能が悪化する等の問題を引き起こす可能性がある。これは、電池の電気化学的性能に直接影響する。

【 0 0 1 5 】

本出願人は大量の研究により、特定の負極活性材料を使用することにより、同時にセルの寸法のパラメータを合理的に設計し、電池がサイクル過程において「呼吸順調」であることを効果的に保証することができ、それにより二次電池が高いエネルギー密度を有する前提で、高い急速充電性能と長いサイクル寿命を両立させることを発見した。さらに、電池は高い高温貯蔵性能を有することもできる。

【 0 0 1 6 】

したがって、本願の第 1 の態様は、二次電池であって、電極アセンブリを含み、  
前記電極アセンブリがセル及び前記セルにより延出するタブを含み、前記セルは負極シートを含み、前記負極シートが負極集電体及び負極集電体の少なくとも一つの表面に設置され且つ負極活性材料を含む負極フィルムシートを含み、  
ここで、前記負極活性材料は人造黒鉛を含み、前記人造黒鉛は二次粒子を含み、  
前記セルは

$$5 \text{ cm} \leq 0.5 \times \sqrt{a^2 + b^2} \leq 15 \text{ cm}$$

を満たし、且つ  $a \leq 15 \text{ cm}$  であり、

ここで、 $a$  は前記セルの前記タブの延出方向での最大寸法であり、単位は  $\text{cm}$  であり、  
 $b$  は前記セルの前記タブの延出方向と直交する方向での最大寸法であり、単位は  $\text{cm}$  である、二次電池を提供する。

【 0 0 1 7 】

本願において、「二次粒子」は、本技術分野の公知の意味であり、二つ又は二つ以上の一次粒子が凝集して形成された凝集状態の粒子を指す。図 1 及び図 2 に示すとおりであってもよい。

【 0 0 1 8 】

本願において、セルは、正極シート、負極シート及びセパレータが巻回プロセスにより形成された巻回構造又は積層プロセスにより形成された積層構造であってもよい。ここで、セパレータは、正極シートと負極シートとの間に介在して隔離の役割を果たす。電極アセンブリはさらにセルから延出する二つのタブ（即ち、正極タブ及び負極タブ）を含む。一般的に、正極活性材料は正極シートの塗布領域に塗布され、正極タブは正極シートの塗布領域から延出した複数の未塗布領域が積層して形成される。負極活性材料は負極シートの塗布領域に塗布され、負極タブは負極シートの塗布領域から延出した複数の未塗布領域が積層して形成される。さらに、二つのタブはそれぞれアダプタシートにより対応する電極端子（電池外装のトップカバーに設置される）に電気的に接続され、それによりセルの電気エネルギーを導出する。

【 0 0 1 9 】

前記二つのタブはセルの同じ側から延出してもよく、セルの対向する両側から延出してもよい。図 3 及び図 4 にそれぞれ二種類の異なる電極アセンブリ 5 2 が例示的に示され、その二つのタブ 5 2 2 はセル 5 2 1 の同じ側から延出する。図 5 に例示的に別の電極アセンブリ 5 2 が示され、その二つのタブ 5 2 2 はセル 5 2 1 の対向する両側から延出する。 $a$  はセル 5 2 1 のタブ 5 2 2 の延出方向（図中の X 方向）での最大寸法であり、 $b$  はセル 5 2 1 のタブ 5 2 2 の延出方向と直交する方向（図中の Y 方向）での最大寸法である。

【 0 0 2 0 】

本願の二次電池において、

10

20

30

40

50

$$0.5 \times \sqrt{a^2 + b^2} \quad (R \text{ と記す})$$

は電解液が負極フィルムシートに還流する最長経路を表す。発明者らは、他の条件が同じである場合、二次電池のエネルギー密度はR又はセルの寸法a、bの増大に伴って増大することを発見した。且つ、Rが大きい場合、電池は充電過程において一定の温度上昇を有し、これにより電池の電気化学的インピーダンスを低下させ、活性イオンの伝導能力を向上させることができ、それにより電池の急速充電性能を向上させることができる。しかし、R又はa、bが大きすぎると、電解液の負極フィルムシートでの還流及び浸潤が困難となり、活性イオンがフィルムシートの表面に還元析出しやすく、それにより急速充電性能に影響を与え、且つ二次電池のサイクル寿命及び高温貯蔵性能を低下させる。また、発明者らは大量の研究により、負極活性材料が人造黒鉛を含み、且つ前記人造黒鉛に二次粒子を含み、並びに、セルの寸法を一定の範囲内に制御すると、二次電池が高い活性材料の割合及び適切な充電温度上昇を有する場合に負極フィルムシートにおける孔路構造を効果的に改善し、電解液の還流抵抗を低下させることができる。同時に、両者が合理的に組み合わせると、電池が急速充放電過程でのセルの膨張を効果的に低減することができ、それにより電池が高いエネルギー密度を有すると同時に、急速充電性能をさらに向上させ、且つサイクル性能を効果的に改善する。さらに、両者が互いに係合すると、さらに電解液の浸潤不良によるセルの局所的なSOC(State of charge、荷電状態)が高すぎるという問題を改善することができ、それにより電池の高温貯蔵性能を改善する。したがって、本願の二次電池は高いエネルギー密度を有する前提で、高い急速充電性能と長いサイクル寿命を両立させることができる。さらに、電池はさらに高い高温貯蔵性能を有することができる。

#### 【0021】

また、負極フィルムシートの電解液の還流及び浸潤性能が良好であり、それにより良好な活性イオンの伝送性能を有し、それにより活性イオンが負極フィルムシートの表面に還元析出する現象(例えば、リチウム析出)を減少させることができ、それにより電池が高い安全性能を有することができる。

#### 【0022】

いくつかの好ましい実施例において、前記セルは7cm R 15cmを満たす。好ましくは、9cm R 13cmである。例えば、前記セルはR = 8cm、8.5cm、9cm、9.5cm、10cm、10.5cm、11cm、11.5cm、12cm、12.2cm、12.5cm、12.8cm、13cm、13.5cm、14cm又は14.5cmを満たす。セルを最適化する寸法設計により、二次電池をエネルギー密度、急速充電性能及びサイクル寿命をよりよく両立させることができる。

#### 【0023】

いくつかの好ましい実施例において、6cm a 13cmである。より好ましくは、7cm a 12cmである。例えば、aは6.5cm、7cm、8cm、8.5cm、9cm、9.5cm、10cm、10.2cm、10.5cm、11cm、11.5cm、12cm又は12.5cmであってよい。

#### 【0024】

発明者らは、aが所定の範囲内にある場合、負極フィルムシートが中央領域を含む全体領域の電解液の浸潤性をさらに改善することができ、電解液が負極フィルムシート全体に浸潤して還流しやすく、それにより二次電池のサイクル寿命をさらに改善できる。且つ、aが適切な範囲内であれば、タブが正常に溶接されることを保証する前提で、正・負極フィルムシートは高い有効性を有することができる。これは電池全体における正・負極活性材料の割合を向上させ、それにより電池が高いエネルギー密度を有することに役立つ。さらに、aが上記所定の範囲内で徐々に増大する場合、電池は充放電過程において適切な温度上昇を有することができ、電池の急速充電性能をさらに改善することができる。

10

20

30

40

50

## 【0025】

いくつかの好ましい実施例において、前記セルの幅  $b$  は  $10\text{ cm} < b < 35\text{ cm}$  を満たす。好ましくは、 $18\text{ cm} < b < 25\text{ cm}$  である。より好ましくは、 $20\text{ cm} < b < 24\text{ cm}$  である。例えば、 $b$  は  $15\text{ cm}$ 、 $17\text{ cm}$ 、 $19\text{ cm}$ 、 $20\text{ cm}$ 、 $21\text{ cm}$ 、 $22\text{ cm}$ 、 $23\text{ cm}$ 、 $24\text{ cm}$ 、 $25\text{ cm}$ 、 $27\text{ cm}$  又は  $30\text{ cm}$  であってもよい。

## 【0026】

発明者らはさらに、セルの幅を適切な範囲内に制御すると、電解液の負極フィルムシート全体における均一な浸潤及び還流に役立ち、負極フィルムシートの中央領域が急速充放電過程において電解液の浸潤が困難であることによる活性イオンの還元析出の問題を防止し、同時に負極シートが充放電過程で収縮し膨張することによる界面しわの問題を回避することができ、それにより二次電池の急速充電性能及びサイクル寿命をさらに改善することができることを発見した。また、セルの幅が適切な範囲内にあれば、セルの横方向の空間利用率を向上させることができ、それにより電池が高いエネルギー密度を有することができる。

10

## 【0027】

いくつかの好ましい実施例において、セルの高さ  $a$  と幅  $b$  との間は  $0.3 < a/b < 0.8$  を満たす。好ましくは、 $0.35 < a/b < 0.7$  である。より好ましくは、 $0.4 < a/b < 0.6$  である。例えば、 $a/b = 0.3$ 、 $0.35$ 、 $0.4$ 、 $0.42$ 、 $0.45$ 、 $0.46$ 、 $0.48$ 、 $0.5$ 、 $0.55$ 、 $0.6$  又は  $0.65$  である。

## 【0028】

発明者らは、 $a/b$  が適切な範囲内にある場合、電解液がそれ自体の重力の影響を受けにくく、それがセル内の均一な浸潤に役立つことを発見した。且つ、 $a/b$  の値が適切であれば、さらに高速充放電過程において、負極シートの横・縦の二つの方向での膨張・収縮が均衡であり、シートの界面の安定に役立つ。したがって、二次電池の急速充電性能及びサイクル寿命がさらに改善される。

20

## 【0029】

本願の二次電池において、負極活性材料は人造黒鉛を含み、且つ前記人造黒鉛は二次粒子を含み、これにより負極フィルムシートの内部の孔路構造を改善すると同時に、負極シートは高い活性イオンの固相拡散性能を有することができる。特に、二次粒子は充放電過程でのサイクル膨張を異なる方向に分散させることができ、これにより負極フィルムシートに良好な孔路構造を維持させることができ、且つサイクル膨張力が小さく、それにより電解液が負極フィルムシートから押し出され、且つ負極フィルムシートに戻る抵抗を明らかに低減することができる。したがって、二次電池の急速充電性能及びサイクル性能が対応して向上する。

30

## 【0030】

いくつかの好ましい実施例において、二次粒子の人造黒鉛における数量割合  $S$  は  $20\% < S < 100\%$  を満たす。より好ましくは、 $S < 30\%$  である。特に好ましくは、 $S < 50\%$  である。例えば、二次粒子の人造黒鉛における数量割合  $S$  は  $40\%$ 、 $45\%$ 、 $50\%$ 、 $55\%$ 、 $60\%$ 、 $65\%$ 、 $70\%$ 、 $75\%$ 、 $80\%$ 、 $90\%$  又は  $100\%$  であってもよい。負極シートがプレスされる（例えば、冷間プレス又はサイクル膨張力）過程において、二次粒子は良好な孔路支持作用を果たすことができ、粒子が滑ることによる負極フィルムシートの局所、特に表層の孔隙の封止問題を効果的に防止し、それにより多孔シート内部の孔路がスムーズに通じることを維持することができる。負極シートに高い活性イオン液体の導電性能を保持させ、それにより電池の急速充電性能及びサイクル性能をさらに向上させることができる。しかしながら、発明者らはさらに研究すると、二次粒子の含有量が増加するにつれて、負極活性材料はシートの冷間プレス過程において大量の新たな界面を増加させ、それにより負極活性材料と電解液との間の副反応を増加させ、ある程度で電池の高温貯蔵性能に影響を与えることを発見した。したがって、上記3つの性能をさらにバランス改善するために、最も好ましくは、 $50\% < S < 80\%$  である。

40

## 【0031】

50

本発明者らは鋭意研究により、本願の二次電池の負極活性材料が人造黒鉛を含み、且つ前記人造黒鉛が二次粒子を含み、同時にセルが特定の寸法設計を満たす場合、前記人造黒鉛がさらに下記パラメータのうちの一つ又は複数を満たすと、二次電池の性能をさらに改善することができることを発見した。

**【0032】**

いくつかの好ましい実施例において、人造黒鉛の平均粒径 $D_{v50}$ は、 $6\ \mu\text{m}$   $D_{v50}$   $15\ \mu\text{m}$ を満たす。好ましくは、 $8\ \mu\text{m}$   $D_{v50}$   $13\ \mu\text{m}$ であり、より好ましくは、 $10\ \mu\text{m}$   $D_{v50}$   $12.5\ \mu\text{m}$ である。人造黒鉛の $D_{v50}$ は適切な範囲内であれば、活性イオン及び電子の粒子における伝送経路を短くすることができ、同時に負極の界面抵抗を低減することができる。且つ、人造黒鉛が均一に分布する負極フィルムシートが製造されやすく、これにより負極フィルムシートの動力学的性能を向上させ、分極を減少させ、それにより二次電池の急速充電性能及びサイクル性能をさらに向上させることができる。また、適切な $D_{v50}$ は、電解液の副反応を低減し、さらに二次電池のサイクル寿命を改善することができる。

10

**【0033】**

いくつかの実施例において、人造黒鉛の粒径分布 $D_{v10}$ は、 $5.2\ \mu\text{m}$   $D_{v10}$   $8.3\ \mu\text{m}$ を満たす。好ましくは、 $6.6\ \mu\text{m}$   $D_{v10}$   $7.8\ \mu\text{m}$ である。人造黒鉛に適量の小さな粒子を含有すると、負極活性材料粒子の間の堆積性能を改善し、負極フィルムシートの活性イオンの固相拡散性能をさらに向上させ、それにより電池の急速充電性能を向上させることができる。同時に、当該人造黒鉛は、小さい比表面積を有するため、電解液の副反応を減少させ、サイクル寿命を向上させることができる。

20

**【0034】**

いくつかの実施例において、人造黒鉛の粒径分布 $D_{v90}$ は $13\ \mu\text{m}$   $D_{v90}$   $30\ \mu\text{m}$ を満たす。好ましくは、 $15\ \mu\text{m}$   $D_{v90}$   $25\ \mu\text{m}$ である。より好ましくは、 $18\ \mu\text{m}$   $D_{v90}$   $22\ \mu\text{m}$ である。人造黒鉛における大粒子の含有量が適切であれば、負極における活性イオン及び電子の伝送速度を向上させることができ、それにより電池の急速充電性能をさらに改善する。

**【0035】**

いくつかの実施例において、人造黒鉛の比表面積 $SSA$ は $0.6\ \text{m}^2/\text{g}$   $SSA$   $2.5\ \text{m}^2/\text{g}$ を満たす。好ましくは、 $0.9\ \text{m}^2/\text{g}$   $SSA$   $1.7\ \text{m}^2/\text{g}$ である。人造黒鉛の比表面積が適切な範囲内であれば、電池の電気化学的動力学的性能の需要を満たすと同時に、副反応を減少させることができ、それにより電池に高い急速充電性能及びサイクル寿命を両立させることができる。

30

**【0036】**

いくつかの実施例において、負極活性材料の2トンの圧力での粉体圧縮密度は $1.5\ \text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.7\ \text{g}/\text{cm}^3$ であり、好ましくは $1.53\ \text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.65\ \text{g}/\text{cm}^3$ である。人造黒鉛は適切な粉体圧縮密度を有すると、それを採用する負極フィルムシートは、高い圧縮密度を有すると同時に、電解液の十分な浸潤及び還流に適した孔隙率を有し、それにより電池を高いエネルギー密度、急速充電性能及びサイクル寿命を同時に両立させることができる。

40

**【0037】**

いくつかの実施例において、人造黒鉛のグラム容量は好ましくは $343\ \text{mAh}/\text{g} \sim 359\ \text{mAh}/\text{g}$ であり、より好ましくは $350\ \text{mAh}/\text{g} \sim 355\ \text{mAh}/\text{g}$ である。当該人造黒鉛は、高いグラム容量を有すると同時に短い活性イオン移動経路、高い構造安定性も有し、負極フィルムシートの内部の電解液の浸潤及び還流を容易にする孔路構造を維持することに役立ち、それにより電池の高いエネルギー密度、急速充電性能及びサイクル寿命を同時に両立させることができる。

**【0038】**

いくつかの実施例において、人造黒鉛の少なくとも一部の表面は被覆層を有する。選択的に、人造黒鉛の80%~100%の表面に被覆層が被覆される。さらに、人造黒鉛の9

50

0%～100%の表面に被覆層が被覆されてもよい。好ましくは、被覆層は人造黒鉛を100%の表面に被覆する。

【0039】

被覆層は、好ましくは導電性被覆層であり、より好ましくはアモルファスカーボン被覆層である。一部又は全部の表面被覆改質された人造黒鉛はより高い電子伝導性を有することができ、さらに電解液の材料表面での副反応を減少させることができ、それにより二次電池の急速充電性能及びサイクル寿命をさらに向上させることができる。好ましくは、被覆層はコークス、カーボンブラック、ソフトカーボン及びハードカーボンのうちの一種又は複数種を含むことができる。

【0040】

本願で使用される人造黒鉛は商業的に入手することができる。

【0041】

本願の二次電池において、負極活性材料はさらに二次電池負極に用いられる他の活性材料を必要に応じて含有することができる。例として、他の活性材料は天然黒鉛、ハードカーボン、ソフトカーボン、シリコン系材料及びスズ系材料のうちの一種又は複数種を含むが、それらに限定されない。シリコン系材料は単体ケイ素、ケイ素の酸化物、ケイ素炭素複合物、ケイ素合金のうちの一種又は複数種から選択されてもよい。スズ系材料は単体スズ、スズの酸化物、スズ合金のうちの一種又は複数種から選択されてもよい。

【0042】

本願の二次電池において、負極フィルムシートは導電剤をさらに含有することができる。導電剤は、本技術分野で公知の二次電池負極に用いることができる導電材料から選択することができる。例として、負極フィルムシート中の導電剤は、超伝導カーボン、アセチレンブラック、導電性カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンドット、カーボンナノチューブ、グラフェン及びカーボンナノファイバーのうちの一種又は複数種を含むことができる。

【0043】

本願の二次電池において、負極フィルムシートはさらに必要に応じて接着剤を含有することができる。接着剤は、本技術分野で公知の二次電池負極に用いることができる接着材から選択することができる。例として、負極フィルムシート中の接着剤は、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ポリビニルアルコール(PVA)、水性アクリル樹脂、アルギン酸ナトリウム(SA)及びカルボキシメチルキトサン(CMCS)のうちの一種又は複数種を含むことができる。

【0044】

本願の二次電池において、負極フィルムシートは増粘剤をさらに含有することができる。増粘剤は、カルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC-Na)を含むことができるが、これに限定されない。

【0045】

本発明者らはさらに、本願の二次電池の負極活性材料が人造黒鉛を含み、且つ前記人造黒鉛が二次粒子を含み、同時にセルが特定の寸法設計を満たす場合、負極フィルムシートがさらに下記パラメータのうちの一種又は複数を満たすと、電池の性能をさらに改善することができることを発見した。

【0046】

いくつかの好ましい実施例において、負極フィルムシートの孔隙率Paは23% Pa 42%を満たす。より好ましくは、28% Pa 37%である。さらに好ましくは、30% Pa 35%である。負極フィルムシートの孔隙率が所定の範囲内にある場合、二次電池をエネルギー密度、急速充電性能及びサイクル寿命をよりよく両立させることができる。

【0047】

いくつかの好ましい実施例において、負極フィルムシートのOI値は10 OI 30を満たす。より好ましくは、14 OI 25である。さらに好ましくは、15 OI

10

20

30

40

50

20である。負極フィルムシートのO I値が所定の範囲内にある場合、負極活性材料粒子の間に良好な電氣的接触を形成すると同時に、充放電過程での体積変化により駆動された電解液の流動量が少なく（即ち、「呼吸現象」が弱く）、良好な反応界面を保持することに役立ち、それにより二次電池のエネルギー密度、急速充電性能及びサイクル寿命をさらに改善することができる。

【0048】

いくつかの好ましい実施例において、負極フィルムシートの面密度CWは $7.1 \text{ mg/cm}^2$ 、 $CW = 10.4 \text{ mg/cm}^2$ を満たす。より好ましくは、 $7.8 \text{ mg/cm}^2$ 、 $CW = 9.1 \text{ mg/cm}^2$ である。負極フィルムシートの面密度が適切な範囲内であれば、負極シートを高いエネルギー密度を有すると同時に、活性イオン及び電子の伝送インピーダンスを低下させることができ、それにより電池のエネルギー密度、急速充電性能及びサイクル寿命をさらに向上させる。

10

【0049】

いくつかの好ましい実施例において、負極フィルムシートの圧縮密度PDは $1.4 \text{ g/cm}^3$ 、 $PD = 1.7 \text{ g/cm}^3$ を満たし、より好ましくは、 $1.45 \text{ g/cm}^3$ 、 $PD = 1.65 \text{ g/cm}^3$ である。負極フィルムシートの圧縮密度が適切な範囲内であれば、負極シートは、高いエネルギー密度を有すると同時に、より高い低サイクル膨張性能及び動力学的性能を有し、それにより電池のエネルギー密度、急速充電性能及びサイクル寿命をさらに改善することができる。

【0050】

本願の二次電池において、負極集電体は良好な導電性及び機械的強度を有する材質（例えば、銅箔）を採用してもよいが、これに限定されない。

20

【0051】

本願の二次電池において、セルはさらに正極シートを含む。前記正極シートは、正極集電体と、正極集電体の少なくとも一つの表面に設置され、且つ正極活性材料を含む正極フィルムシートと、を含む。

【0052】

正極集電体は、良好な導電性及び機械的強度を有する材質を採用することができる。いくつかの好ましい実施例において、正極集電体はアルミニウム箔を採用することができるが、これに限定されない。

30

【0053】

本願は、正極活性材料の具体的な種類を制限せず、本技術分野の既知の二次電池正極に用いることができる活性材料を採用することができる。当業者であれば、実際の需要に応じて選択することができる。

【0054】

いくつかの実施例において、正極活性材料は、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物、リチウムニッケルマンガン酸化物、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物及びオリビン構造のリチウム含有リン酸塩、及び上記各材料を改質した後の材料のうちの一つ又は複数種を含むことができる。オリビン構造のリチウム含有リン酸塩は、リン酸鉄リチウム、リン酸鉄リチウムと炭素の複合材料、リン酸マンガンリチウム、リン酸マンガンリチウムと炭素の複合材料のうちの一つ又は複数種を含むことができる。電池のエネルギー密度をさらに向上させるために、好ましくは、正極活性材料は、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物及びそれぞれの改質化合物のうちの一つ又は複数種を含む。ここで、前記改質は上記各材料にドーブ改質及び/又は被覆改質を行うことができる。

40

【0055】

いくつかの実施例において、正極フィルムシートはさらに接着剤を含んでもよい。本願は接着剤の種類を具体的に制限せず、当業者であれば実際の需要に応じて選択することができる。例として、正極フィルムシート中の接着剤は、ポリフッ化ビニリデン（PVDF

50

)、ポリテトラフルオロエチレン ( P T F E )、ポリアクリル酸 ( P A A )、ポリビニルアルコール ( P V A )、アルギン酸ナトリウム ( S A )、ポリメタクリル酸 ( P M A A ) 及びカルボキシメチルキトサン ( C M C S ) のうちの一種又は複数種を含むことができる。

【 0 0 5 6 】

いくつかの実施例において、正極フィルムシートは導電剤をさらに含むことができる。本願は導電剤の種類を具体的に制限せず、当業者であれば実際の需要に応じて選択することができる。例として、正極フィルムシート中の導電剤は、グラファイト、超伝導カーボン、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンドット、カーボンナノチューブ、グラフェン及びカーボンナノファイバーのうちの一種又は複数種を含むことができる。

10

【 0 0 5 7 】

理解されるように、正極集電体は自体の厚さ方向に対向する二つの表面を有し、正極フィルムシートは正極集電体の二つの対向する表面のうちのいずれか一つ又は両方に積層されてもよい。負極集電体は自体の厚さ方向に対向する二つの表面を有し、負極フィルムシートは負極集電体の二つの対向する表面のうちのいずれか一つ又は両方に積層されてもよい。

【 0 0 5 8 】

説明すべきものとして、本願に係る各正・負極フィルムシートのパラメータはいずれも片面フィルムシートのパラメータ範囲を指す。正・負極フィルムシートが集電体の二つの表面に設置される時、そのうちのいずれか一つの表面上のフィルムシートのパラメータが本願を満たすと、本願の保護範囲内にあると考えられる。且つ本願の前記フィルムシートの厚さ、圧縮密度、面密度、O I 値、孔隙率等の範囲はいずれも冷間プレスにより圧密された後に二次電池を組み立てるためのパラメータ範囲を指す。

20

【 0 0 5 9 】

本明細書において、負極活性材料における二次粒子の数量割合は本技術分野の公知の意味であり、本技術分野の既知の方法を採用して測定することができる。例えば、負極活性材料 ( 例えば、人造黒鉛 ) を導電剤に敷設して接着し、長さ × 幅 = 6 c m × 1 . 1 c m の測定試料を製造する。走査型電子顕微鏡・エネルギー分散型 X 線分光器 ( 例えば、Z E I S S S i g m a 3 0 0 ) を使用して粒子形態を測定する。測定は J Y / T 0 1 0 - 1 9 9 6 を参照することができる。測定結果の正確性を確保するために、測定試料において 2 0 個の異なる領域をランダムに選択して走査測定を行い、且つ一定の拡大倍率 ( 例えば、1 0 0 0 倍 ) で、各領域における二次粒子の数と総粒子数との比を統計して、当該領域における二次粒子の数量割合を得る。2 0 個の測定領域の測定結果の平均値を人造黒鉛における二次粒子の数量割合とする。そのうち、二つ又は二つ以上の一次粒子が接着して形成された凝集状態粒子は二次粒子である。

30

【 0 0 6 0 】

負極活性材料のグラム容量は本技術分野の公知の意味であり、本技術分野の既知の方法で測定することができる。例示的な測定方法のとしては、以下の工程を含むことができる。人造黒鉛、導電剤 Super P、接着剤 P V D F を 9 1 . 6 : 1 . 8 : 6 . 6 の質量比で溶剤 N M P ( N - メチルピロリドン ) と均一に混合し、スラリーに製造する。スラリーを銅箔集電体に塗布し、オープンで乾燥した後に予備とする。金属リチウムシートを対電極とし、ポリエチレン ( P E ) フィルムをセパレータとする。エチレンカーボネート ( E C )、エチルメチルカーボネート ( E M C )、ジエチルカーボネート ( D E C ) を 1 : 1 : 1 の体積比で混合し、その後に L i P F <sub>6</sub> を上記溶液に均一に溶解させて電解液を得て、ここで L i P F <sub>6</sub> の濃度が 1 m o l / L である。アルゴンガスで保護されたグローブボックスにおいて、C R 2 4 3 0 型ボタン式電池を組み立てた。得られたボタン式電池を 1 2 時間静置した後、0 . 0 5 C の電流で 0 . 0 0 5 V まで定電流放電し、1 0 分間静置し、5 0 μ A の電流でさらに 0 . 0 0 5 V まで定電流放電し、1 0 分間静置し、1 0 μ A の電流でさらに 0 . 0 0 5 V まで定電流放電する。次に、0 . 1 C の電流、定電流で 2 V まで充電し、充電容量を記録する。充電容量と人造黒鉛の質量の比は人造黒鉛のグラム容

40

50

量である。

【0061】

負極活性材料の $D_v 10$ 、 $D_v 50$ 、 $D_v 90$ はいずれも本技術分野の公知の意味であり、本技術分野の既知の器械及び方法で測定することができる。例えば、GB/T 19077-2016 粒度分布レーザ回折法を参照してレーザ粒度分析計（例えば、Malvern Mastersizer 3000）で便利に測定することができる。ここで、 $D_v 90$ の物理的な定義は材料の累積体積分布パーセントが90%に達する時に対応する粒径である。 $D_v 50$ の物理的な定義は材料の累積体積分布パーセントが50%に達する時に対応する粒径である。 $D_v 10$ の物理的な定義は材料の累積体積分布パーセントが10%に達する時に対応する粒径である。

10

【0062】

負極活性材料の比表面積SSAは、本技術分野の公知の意味であり、本技術分野の既知の方法で測定することができる。例えば、GB/T 19587-2017を参照し、窒素ガス吸着比表面積分析測定方法で測定してBET（Brunauer Emmett Teller）法によって計算することができる。ここで、窒素ガス吸着比表面積分析測定は米国Micromeritics社のTri-Star 3020型である比表面積孔径分析測定機により行うことができる。

【0063】

負極活性材料の粉体圧縮密度は本技術分野の公知の意味であり、本技術分野の既知の方法で測定することができる。例えば、GB/T 24533-2009を参照し、電子圧力測定機（例えば、UTM 7305）を使用して測定することができる。一定量の粉末を締固め専用の金型に置いて異なる圧力を設定し、設備に異なる圧力下の粉末の厚さを読み出し、異なる圧力での圧縮密度を計算することができる。

20

【0064】

なお、上記負極活性材料に対する様々なパラメータの測定は、いずれも冷間圧延された負極フィルムシートからサンプリングすることができる。冷間圧延された負極フィルムシートから負極活性材料を取り出す例として、冷間圧延された負極シートを脱イオン水に置き、負極活性材料が自然に脱落する。負極活性材料を吸引濾過し、乾燥させ、さらに乾燥された負極活性材料に対して400で2時間の空焚きを行い、接着剤及び導電性炭素を除去して、負極活性材料を得る。

30

【0065】

負極フィルムシートの面密度は本技術分野の公知の意味であり、本技術分野の既知の器械及び方法を採用して測定することができる。例えば、片面に塗布され、且つ冷間圧延された負極シート（両面に塗布された負極シートであれば、そのうちの一面の負極フィルムシートを先に拭き取ることができる）を取り、面積が $S_1$ の小さなウェハに打ち抜き、その重量を秤量して $M_1$ と記録する。次に、上記秤量後の負極シートの負極フィルムシートを拭き取り、負極集電体の重量を秤量し、 $M_0$ と記録する。負極フィルムシート面密度 = (負極シートの重量 $M_1$  - 負極集電体の重量 $M_0$ ) /  $S_1$ である。

【0066】

負極フィルムシートの厚さは本技術分野の公知の意味であり、本技術分野の既知の器械及び方法を採用して測定することができる。例えば、4桁の精密なスパイラルマイクロメータを採用する。

40

【0067】

負極フィルムシートの圧縮密度は本技術分野の公知の意味であり、本技術分野の既知の器械及び方法を採用して測定することができる。負極フィルムシートの圧縮密度 = 負極フィルムシートの面密度 / 負極フィルムシートの厚さである。

【0068】

負極フィルムシートの孔隙率は本技術分野の公知の意味であり、本技術分野の既知の器械及び方法を採用して測定することができる。例示的な測定方法としては、以下の工程を含む。片面に負極フィルムシートが被覆された負極シートに対して直径が14mmの小さ

50

なウェハ試料を打ち抜く。負極フィルムシートの厚さ（負極シートの厚さ - 負極集電体の厚さ）を測定する。円柱体積の計算式に従って、負極フィルムシートの見かけ体積 $V_{表}$ を計算する。ガス置換法を採用し、不活性ガス例えばヘリウムガス又は窒素ガスを媒体として使用し、真密度テスター（例えば、Micromeritics AccuPyc II 1340型）により負極シートの真体積を測定し、測定はGB/T 24586-2009を参照することができる。負極シートの真体積から負極集電体の体積を減算し、負極フィルムシートの真体積 $V_{真}$ を得る。負極フィルムシートの孔隙率 $= (V_{表} - V_{真}) / V_{表} \times 100\%$ である。複数枚（例えば、30枚）のシート試料を測定することができ、その平均値を結果として測定結果の正確性を向上させることができる。

#### 【0069】

負極シートのOI値は本技術分野の公知の意味であり、本技術分野の既知の器械及び方法を採用して測定することができる。例えば、X線粉末回折装置（例えば、PANalytical X'pert PRO型）により、X線回折分析法であるJIS K 0131-1996及び黒鉛の格子定数測定方法であるJB/T 4220-2011でX線回折スペクトル図を得る；負極フィルムシートのOI値 $= C_{004} / C_{110}$ である。ここで、 $C_{004}$ は負極シートのX線回折スペクトルにおける004特徴回折ピークのピーク面積であり、 $C_{110}$ は負極シートのX線回折スペクトルにおける110特徴回折ピークのピーク面積である。

#### 【0070】

X線回折分析測定において陽極ターゲットとして銅ターゲットを採用することができる。CuK線を放射源とする場合、放射線波長 $\lambda = 1.5418$ であり、走査2 $\theta$ 角範囲は $20^\circ \sim 80^\circ$ であり、走査速度は $4^\circ / \text{min}$ である。黒鉛の004結晶面に対応する2 $\theta$ 角は $53.5^\circ \sim 55.5^\circ$ である。黒鉛の110結晶面に対応する2 $\theta$ 角は $76.5^\circ \sim 78.5^\circ$ である。

#### 【0071】

本願の二次電池において、セルはさらにセパレータを含む。セパレータは正極シートと負極シートとの間に設置され、隔離の役割を果たす。本願はセパレータの種類に特に制限がなく、任意の公知の良好な化学的安定性及び機械的安定性を有する多孔質構造であるセパレータを選択することができる。例えば、セパレータは、ガラス繊維フィルム、不織布フィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリフッ化ビニリデンフィルム及びそれらの多層複合フィルムを含むことができる。

#### 【0072】

本願の二次電池には、電解液も含まれる。前記電解液は、有機溶媒と、有機溶媒中に分散された電解質塩とを含む。ここで、有機溶媒及び電解質塩の種類及び電解液の組成はいずれも具体的に制限されず、需要に応じて選択することができる。

#### 【0073】

例として、有機溶媒は、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）、メチルプロピルカーボネート（MPC）、エチルプロピルカーボネート（EPC）、ブチレンカーボネート（BC）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、ギ酸メチル（MF）、酢酸メチル（MA）、酢酸エチル（EA）、酢酸プロピル（PA）、プロピオン酸メチル（MP）、プロピオン酸エチル（EP）、プロピオン酸プロピル（PP）、酪酸メチル（MB）、酪酸エチル（EB）、1,4-ブチロラクトン（GBL）、スルホラン（SF）、ジメチルスルホン（MSM）、メチルエチルスルホン（EMS）及びジエチルスルホン（ESE）のうちの一つ又は複数種を含むことができる。

#### 【0074】

例として、電解質塩は、リチウム塩であり、 $\text{LiPF}_6$ （六フッ化リン酸リチウム）、 $\text{LiBF}_4$ （テトラフルオロホウ酸リチウム）、 $\text{LiClO}_4$ （過塩素酸リチウム）、 $\text{LiAsF}_6$ （六フッ化ヒ酸リチウム）、 $\text{LiFSI}$ （リチウムビスフルオロスルホニルイ

10

20

30

40

50

ミドリチウム)、LiTFSl (リチウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド)、LiTFS (トリフルオロメタンスルホン酸リチウム)、LiDFOB (リチウムジフルオロ(オキサレート)ボレート)、LiBOB (リチウムビスオキサレートボレート)、LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (ジフルオロリン酸リチウム)、LiDFOP (リチウムジフルオロビス(オキサレート)ホスフェート)及びLiTFOP (リチウムテトラフルオロオキサレートホスフェート)のうち的一种又は複数種を含むことができる。

【0075】

いくつかの実施例において、電解液は添加剤をさらに含むことができる。添加剤の種類に具体的な制限がなく、需要に応じて選択することができる。例えば、添加剤は負極成膜添加剤を含んでもよく、正極成膜添加剤を含んでもよく、さらに電池のある性能を改善できる添加剤、例えば電池の過充電性能を改善する添加剤、電池の高温性能を改善する添加剤、電池の低温性能を改善する添加剤等を含むことができる。

10

【0076】

本願の二次電池には、外装がさらに含まれる。外装は、電極アセンブリ及び電解液を封入するために用いられる。本願の二次電池の外装のタイプに特に制限がなく、実際の需要に応じて選択することができる。いくつかの実施例において、二次電池の外装はソフトパッケージであってもよく、例えばバッグ式ソフトパッケージである。ソフトパッケージの材質はプラスチックであってもよく、例えば、ポリプロピレン(PP)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリブチレンサクシネート(PBS)等のうち的一种又は複数種を含むことができる。二次電池の外装はハードケースであってもよく、例えば、硬質プラスチックケース、アルミニウムケース、スチールケース等である。

20

【0077】

本技術分野で公知の方法を採用して二次電池を製造することができる。例えば、二次電池は以下の方法で製造することができる。負極活性材料及び選択可能な導電剤、接着剤及び増粘剤を溶媒(例えば水)に分散させ、均一な負極スラリーを形成する。負極スラリーを負極集電体に塗布し、乾燥、冷間プレス等の工程を経た後、負極シートを得る。負極集電体の未塗布領域に、打ち抜き又はレーザーダイカット等の方式により負極タブを得る。正極活性材料及び選択可能な導電剤及び接着剤を溶媒(例えば、N-メチルピロリドン、NMPと略称する)に分散させ、均一な正極スラリーを形成する。正極スラリーを正極集電体に塗布し、乾燥、冷間プレス等の工程を経た後、正極シートを得る。正極集電体の未塗布領域に、打ち抜き又はレーザーダイカット等の方式により正極タブを得る。正極シート、セパレータ及び負極シートは巻回プロセス又は積層プロセスによって電極アセンブリを形成し、セパレータは正極シートと負極シートとの間に位置して隔離の役割を果たす。電極アセンブリを外装に配置し、電解液を注入して封止し、化成等の工程を経て二次電池を製造する。

30

【0078】

本願の二次電池の形状は特に限定されず、円柱形、方形又は他の任意の形状であってもよい。図6は、一例としての角形構造の二次電池5である。

【0079】

図6及び図7を参照すると、外装はケース51及びカバープレート53を含むことができる。ここで、ケース51は、底板と底板に接続された側板を含み、底板と側板の嵌合で収容室を形成する。ケース51は収容室に連通する開口を有し、カバープレート53は前記開口にカバーして前記収容室を閉鎖することができる。電極アセンブリ52は、前記収容室に封止されている。電解液はセルに浸潤する。二次電池5に含まれる電極アセンブリ52の数は一つ又は複数であってもよく、需要に応じて調節することができる。

40

【0080】

いくつかの実施例において、二次電池は電池モジュールに組み立てることができる。電池モジュールに含まれる二次電池の数は複数であってもよい。具体的な数は電池モジュールの応用及び容量に応じて調整することができる。

【0081】

50

図 8 は、一例としての電池モジュール 4 である。図 8 を参照すると、電池モジュール 4 において、複数の二次電池 5 は電池モジュール 4 の長さ方向に沿って順に配列されてもよい。当然のことながら、他の任意の方式で配列することもできる。この複数の二次電池 5 は、さらに締結具によって固定されていてもよい。

【 0 0 8 2 】

選択的に、電池モジュール 4 は、さらに収容空間を有するハウジングを含み、複数の二次電池 5 が当該収容空間に収容される。

【 0 0 8 3 】

いくつかの実施例において、上記電池モジュールはさらに電池パックに組み立てることができる。電池パックに含まれる電池モジュールの数量は電池パックの応用及び容量に応じて調整することができる。

【 0 0 8 4 】

図 9 及び図 10 は、一例としての電池パック 1 である。図 9 及び図 10 を参照すると、電池パック 1 に電池ボックスと電池ボックスに設置された複数の電池モジュール 4 を含むことができる。電池ボックスは、上部筐体 2 及び下部筐体 3 を含む。上部筐体 2 は下部筐体 3 にカバーして設けられ、そして電池モジュール 4 を収容するための密閉空間が形成されることができる。複数の電池モジュール 4 は、電池ボックス内に任意に配置されることができる。

装置

【 0 0 8 5 】

本願の第 2 の態様は、本願の第 1 の態様の二次電池を含む装置を提供する。前記二次電池は、前記装置の電源として用いられてもよく、前記装置のエネルギー貯蔵ユニットとして用いられてもよい。前記装置は、モバイルデバイス（例えば、携帯電話、ノートパソコン等）、電動車両（例えば、純粋な電気自動車、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、電動自転車、電動スクータ、電動ゴルフカート、電動トラック等）、電気列車、船舶及び衛星、エネルギー貯蔵システム等であってもよいが、これらに限定されない。

【 0 0 8 6 】

前記装置は、その使用需要に応じて二次電池、電池モジュール又は電池パックを選択することができる。

【 0 0 8 7 】

図 11 は、一例としての装置である。当該装置は純粋な電気自動車、ハイブリッド電気自動車、又はプラグインハイブリッド電気自動車等である。当該装置の二次電池への高電力及び高エネルギー密度の需要を満たすために、電池パック又は電池モジュールを採用することができる。

【 0 0 8 8 】

他の例としての装置は、携帯電話、タブレットコンピュータ、ノートパソコン等であってもよい。当該装置は一般的に薄型化が要求され、二次電池を電源として採用することができる。

実施例

【 0 0 8 9 】

以下の実施例は本願の開示する内容をより具体的に説明し、これらの実施例は単に説明を説明するために用いられ、本願の開示する内容の範囲内で様々な修正及び変更を行うことは当業者にとって自明である。特に断りがない場合、以下の実施例に報告された全ての部、百分率、及び比は、いずれも重量に基づいて計算するものである。また、実施例で使用された全ての試薬を購入して取得するか又は従来の方法に従って合成して取得することができ、且つさらに処理されている必要もなく直接使用することができる。また、実施例において使用された器械はいずれも購入して取得することができる。

実施例 1

( 1 ) 正極シートの作製

10

20

30

40

50

## 【 0 0 9 0 】

正極活性材料であるリチウムニッケルコバルトマンガン酸化物  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  (NCM622)、導電剤カーボンナノチューブ (CNT) 及び導電性カーボンブラック (Super P)、接着剤 PVDF を 97.5 : 0.5 : 0.9 : 1.1 の質量比で適量の NMP 中で十分に攪拌して混合し、それにより均一な正極スラリーを形成する。正極スラリーを正極集電体であるアルミニウム箔に塗布し、その後に正極スラリーが塗布された正極集電体をオープンに移して乾燥させる。その後に冷間圧延、スリット等の工程を経て、正極シートを得て、且つ正極集電体上の未塗布領域に正極タブを打ち抜く。正極フィルムシートの圧縮密度は  $3.4 \text{ g/cm}^3$  であり、面密度は  $14.1 \text{ mg/cm}^2$  である。

10

## ( 2 ) 負極シートの作製

## 【 0 0 9 1 】

負極活性材料である人造黒鉛、導電剤 Super P、増粘剤カルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC-Na)、接着剤スチレンブタジエンゴム (SBR) を 94.5 : 1.5 : 1.5 : 2.5 の質量比で混合し、溶剤である脱イオン水を加え、真空攪拌機的作用で体系が均一になるまで攪拌し、負極スラリーを得る。負極スラリーを負極集電体である銅箔に均一に塗布し、その後に負極スラリーが塗布された負極集電体を室温で乾燥させた後にオープンに移して乾燥させ続ける。その後に冷間圧延、スリット等の工程を経て、負極シートを得て、且つ負極集電体上の未塗布領域に負極タブを打ち抜く。負極フィルムシートの圧縮密度は  $1.50 \text{ g/cm}^3$  であり、面密度は  $8.44 \text{ mg/cm}^2$  である。

20

## ( 3 ) セパレータ

## 【 0 0 9 2 】

セパレータとしてポリエチレンフィルムを選択した。

## ( 4 ) 電解液の調製

## 【 0 0 9 3 】

エチレンカーボネート (EC)、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC) を 1 : 1 : 1 の体積比で混合し、十分に乾燥したリチウム塩  $\text{LiPF}_6$  を混合後の有機溶媒に溶解し、濃度が  $1 \text{ mol/L}$  の電解液を調製する。

## ( 5 ) 二次電池の作製

30

## 【 0 0 9 4 】

上記正極シート、セパレータ、負極シートを順に積層し、且つセパレータと負極シートとの間に参照電極 (参照電極が電池試料の後続の性能検出に用いられ、リチウムシート、リチウム金属線等を選択することができ、且つ参照電極がセパレータにより分離されるべきであり、正負極のいずれか一側に接触することを防止する) を追加させ、巻回された後に電極アセンブリを得て、ここで巻回の幅がセルの寸法  $b$  に対応する。上記電極アセンブリを外装に装入し、正極タブ及び負極タブはそれぞれアダプタシートにより対応する電極端子 (電池外装のトップカバーに設置される) に電気的に接続することができる。上記製造された電解液を加えて封口し、二次電池を得る。

実施例 2 ~ 19 及び比較例 1 ~ 5

40

## 【 0 0 9 5 】

実施例 1 と類似し、その異なる点については、負極シートの関連製造パラメータを表 1 に示すように変更した。

## 【 0 0 9 6 】

また、表 1 において、実施例 1 ~ 16 及び比較例 1 ~ 5 の正極活性材料は NCM622 であり、グラム容量は  $185 \text{ mAh/g}$  である。実施例 17 の正極活性材料は  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  (NCM523) であり、グラム容量は  $175 \text{ mAh/g}$  である。実施例 18 の正極活性材料は  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  (NCM811) であり、グラム容量は  $200 \text{ mAh/g}$  である。実施例 19 の正極活性材料はリン酸鉄リチウム (LFP) であり、グラム容量は  $144 \text{ mAh/g}$  である。

50

## 【0097】

実施例1～16及び比較例1～5の正極フィルムシートの面密度及び圧縮密度は実施例1と同じである。実施例17の正極フィルムシートの圧縮密度は $3.45 \text{ g/cm}^3$ であり、面密度は $14.9 \text{ mg/cm}^2$ である。実施例18の正極フィルムシートの圧縮密度は $3.5 \text{ g/cm}^3$ であり、面密度は $13.1 \text{ mg/cm}^2$ である。実施例19の正極フィルムシートの圧縮密度は $2.35 \text{ g/cm}^3$ であり、面密度は $18.2 \text{ mg/cm}^2$ である。実施例2の負極フィルムシートの圧縮密度及び面密度は実施例1と同じである。実施例3～19及び比較例1～5の負極フィルムシートの圧縮密度は $1.5 \text{ g/cm}^3$ であり、面密度は $8.39 \text{ mg/cm}^2$ である。

## 測定内容

## (1) サイクル性能の測定

## 【0098】

25 で、上記各実施例及び比較例で製造された二次電池を1C倍率で充電カットオフ電圧 $V_1$ まで定電流充電し、その後に定電圧で電流 $0.05 \text{ C}$ まで充電し、5min静置し、さらに $0.33 \text{ C}$ 倍率で放電カットオフ電圧 $V_2$ まで定電流放電し、5min静置し、一回の充放電サイクルとする。この方法に従って電池に対してサイクル充放電測定を行い、電池容量が80%まで減衰するまで継続する。このときのサイクル数は、25における電池のサイクル寿命である。

## (2) 急速充電性能の測定

## 【0099】

25 で、上記各実施例及び比較例で製造された二次電池を1C(即ち、1h内に理論容量の電流値を完全に放電する)の電流で一回目の充電及び放電を行い、具体的には以下の工程を含む。電池を1C倍率で充電カットオフ電圧 $V_1$ まで定電流充電し、その後に定電圧で電流 $0.05 \text{ C}$ まで充電し、5min静置し、さらに $0.33 \text{ C}$ 倍率で放電カットオフ電圧 $V_2$ まで定電流放電し、その実際容量を $C_0$ と記録する。

## 【0100】

次に、電池を順に $2.8 C_0$ 、 $3 C_0$ 、 $3.2 C_0$ 、 $3.5 C_0$ 、 $3.8 C_0$ 、 $4.1 C_0$ 、 $4.4 C_0$ 、 $4.7 C_0$ 、 $5 C_0$ 、 $5.3 C_0$ 、 $5.6 C_0$ 、 $5.9 C_0$ の定電流で全電池充電カットオフ電圧 $V_1$ 又は0V負極カットオフ電位(先に達する者を基準とする)に充電する。毎回の充電が完了した後に $1 C_0$ で全電池放電カットオフ電圧 $V_2$ まで放電する必要があり、異なる充電倍率で10%、20%、30%、・・・、80%のSOC(State of Charge、荷電状態)に充電した時に対応する負極電位を記録し、異なるSOC状態の充電倍率-負極電位曲線を作成し、線形フィッティングした後に異なるSOC状態での負極電位が0Vである時に対応する充電倍率を得る。該充電倍率は該SOCの充電窓であり、それぞれ $C_{20\% \text{ SOC}}$ 、 $C_{30\% \text{ SOC}}$ 、 $C_{40\% \text{ SOC}}$ 、 $C_{50\% \text{ SOC}}$ 、 $C_{60\% \text{ SOC}}$ 、 $C_{70\% \text{ SOC}}$ 、 $C_{80\% \text{ SOC}}$ と記す。式 $(60 / C_{20\% \text{ SOC}} + 60 / C_{30\% \text{ SOC}} + 60 / C_{40\% \text{ SOC}} + 60 / C_{50\% \text{ SOC}} + 60 / C_{60\% \text{ SOC}} + 60 / C_{70\% \text{ SOC}} + 60 / C_{80\% \text{ SOC}}) \times 10\%$ に基づいて該電池が10%SOCから80%SOCまで充電する充電時間Tを計算し、単位はminである。該時間が短いほど、電池の急速充電性能が優れている。

## (3) 高温貯蔵性能の測定

## 【0101】

25 で、上記各実施例及び比較例で得られた二次電池を、1C倍率で充電カットオフ電圧 $V_1$ まで充電し、その後に定電圧で電流を $0.05 \text{ C}$ まで充電し、5min静置し、さらに $0.33 \text{ C}$ 倍率で放電カットオフ電圧 $V_2$ まで定電流放電し、電池の初期容量を得る。次に、25 で、電池を1Cの倍率で充電カットオフ電圧 $V_1$ まで充電し、その後に定電圧で電流を $0.05 \text{ C}$ まで充電し、この時に電池は満充電状態であり、満充電後の電池を60の恒温箱に置いて保存する。7日間ごとに電池を一回取り出し、且つ25で $0.33 \text{ C}$ の倍率で放電カットオフ電圧 $V_2$ まで放電し、5min静置する。次に、1Cで充電カットオフ電圧 $V_1$ まで充電し、その後に定電圧で電流を $0.05 \text{ C}$ まで充電し、

10

20

30

40

50

5 min 静置する。さらに 0.33 C 倍率で定電流放電し、この時の電池の容量を測定する。容量が初期容量の 80% まで減衰すると、貯蔵日数を記録する。(なお、電池を取り出して容量を測定した後、電池を 1 C の倍率で充電カットオフ電圧  $V_1$  まで充電する必要があり、その後定電圧で電流を 0.05 C まで充電し、電池を満充電状態に維持した後、60 の恒温箱に置いて保存する。

【0102】

充放電カットオフ電圧区間は、電池の公称電圧区間であってもよい。以上の測定において、

NCM622 の正極材料を採用する電池の充放電カットオフ電圧区間  $V_1 \sim V_2$  は 2.8 V ~ 4.35 V であり、

10

NCM523 の正極材料を採用する電池の充放電カットオフ電圧区間  $V_1 \sim V_2$  は 2.8 V ~ 4.25 V であり、

NCM811 の正極材料を採用する電池の充放電カットオフ電圧区間  $V_1 \sim V_2$  は 2.8 V ~ 4.2 V であり、

LFP の正極材料を用いた電池の充放電カットオフ電圧区間  $V_1 \sim V_2$  は 2.5 V ~ 3.65 V である。

【0103】

20

30

40

50

【表 1】

実施例	正極材料の種類	人造黒鉛				負極フィルムシート		セル			二次電池				
		二次粒子の数量割合	D <sub>50</sub> μm	D <sub>10</sub> μm	D <sub>90</sub> μm	グラム容量 mAh/g	孔隙率%	OI 値	寸法 a cm	寸法 b cm	R	a/b	急速充電性能 min	サイクル数/回	高温貯蔵性能/日
実施例 1	NCM622	20%	10.4	6.8	16.1	353.2	31.8	18.8	10.2	22.0	12.1	0.46	9.6	2127	483
実施例 2	NCM622	30%	10.8	6.9	16.2	353.5	31.8	18.6	10.2	22.0	12.1	0.46	9.4	2242	476
実施例 3	NCM622	40%	11.3	6.7	18.4	353.8	31.8	18.3	10.2	22.0	12.1	0.46	9.3	2539	468
実施例 4	NCM622	50%	12.0	6.6	20.9	354.7	31.8	17.7	10.2	22.0	12.1	0.46	9.2	2592	455
実施例 5	NCM622	75%	12.2	7.2	19.8	354.8	31.8	17.2	10.2	22.0	12.1	0.46	9.2	3019	441
実施例 6	NCM622	100%	12.3	7.8	18.7	355.1	31.8	16.7	10.2	22.0	12.1	0.46	8.9	3053	415
実施例 7	NCM622	50%	12.0	6.6	20.9	354.7	31.8	17.7	6.9	22.0	11.5	0.31	9.8	3074	469
実施例 8	NCM622	50%	12.0	6.6	20.9	354.7	31.8	17.7	8.2	22.0	11.7	0.37	9.6	2848	463
実施例 9	NCM622	50%	12.0	6.6	20.9	354.7	31.8	17.7	9.8	22.0	12.0	0.44	9.4	2735	459
実施例 10	NCM622	50%	12.0	6.6	20.9	354.7	31.8	17.7	11.0	22.0	12.3	0.50	9.1	2319	452
実施例 11	NCM622	50%	12.0	6.6	20.9	354.7	31.8	17.7	11.9	22.0	12.5	0.54	8.9	2275	449
実施例 12	NCM622	50%	12.0	6.6	20.9	354.7	31.8	17.7	12.9	22.0	12.8	0.59	8.9	2037	446
実施例 13	NCM622	50%	12.0	6.6	20.9	354.7	31.8	17.7	10.2	24.4	13.2	0.42	9.0	2218	432
実施例 14	NCM622	50%	12.0	6.6	20.9	354.7	31.8	17.7	10.2	26.8	14.3	0.38	8.9	2107	417
実施例 15	NCM622	50%	12.0	6.6	20.9	354.7	31.8	17.7	10.2	18.4	10.5	0.55	9.5	2689	468
実施例 16	NCM622	50%	12.0	6.6	20.9	354.7	31.8	17.7	10.2	14.8	9.0	0.69	9.8	2898	475
実施例 17	NCM623	50%	12.0	6.6	20.9	354.7	31.8	17.7	10.2	22.0	12.1	0.45	9.1	2832	467
実施例 18	NCM811	50%	12.0	6.6	20.9	354.7	31.8	17.7	10.2	22.0	12.1	0.45	9.5	2156	402
実施例 19	LFP	50%	12.0	6.6	20.9	354.7	31.8	17.7	10.2	22.0	12.1	0.45	8.8	3652	433
比較例 1	NCM622	0%	10.3	5.6	17.0	354.6	31.8	19.3	10.2	22.0	12.1	0.45	12.1	1538	427
比較例 2	NCM622	50%	12.0	6.6	20.9	354.7	31.8	17.7	20.2	17.4	13.3	1.16	9.1	1425	397
比較例 3	NCM622	50%	12.0	6.6	20.9	354.7	31.8	17.7	11.9	29.3	15.8	0.41	9.0	1502	385
比較例 4	NCM622	100%	12.3	7.8	18.7	355.1	31.8	16.7	20.2	17.4	13.3	1.16	9.0	1436	365
比較例 5	NCM622	100%	12.3	7.8	18.7	355.1	31.8	16.7	11.9	29.3	15.8	0.41	8.9	1518	358

10

20

30

40

【0104】

実施例 1 ~ 17 の結果から分かるように、本願に係る二次電池の負極活性材料は人造黒鉛を含み、且つ前記人造黒鉛は二次粒子を含み、同時にセルが特定の寸法設計を満たすことにより、二次電池は高いエネルギー密度を有する前提で、同時に高い急速充電性能、サイクル寿命及び高温貯蔵性能を両立させることができる。

【0105】

比較例 1 ~ 5 の結果から分かるように、二次電池が本願の技術案を同時に満たさない場合、二次電池は高い急速充電性能、サイクル寿命及び高温貯蔵性能を両立させることができない。

50

【 0 1 0 6 】

上記説明は本願の具体的な実施形態だけであり、本願の保護範囲はこれに限定されない。当業者であれば、本願に開示された技術的範囲内に、様々な等価な修正又は置換を容易に想到でき、これらの修正又は置換はいずれも本願の保護範囲内に含まれるべきである。したがって、本願の保護範囲は請求の範囲を基準とすべきである。

【 図面 】

【 図 1 】

【 図 2 】

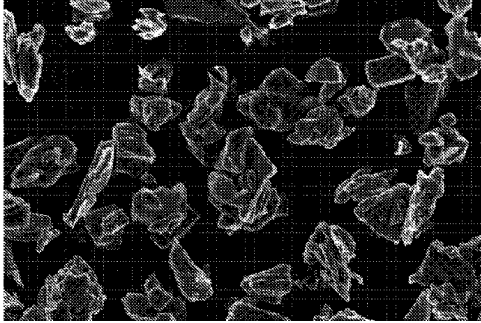


图1

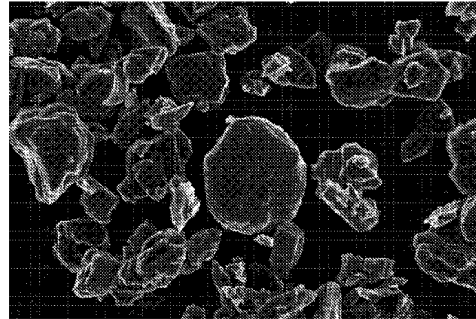


图2

10

20

【 図 3 】

【 図 4 】

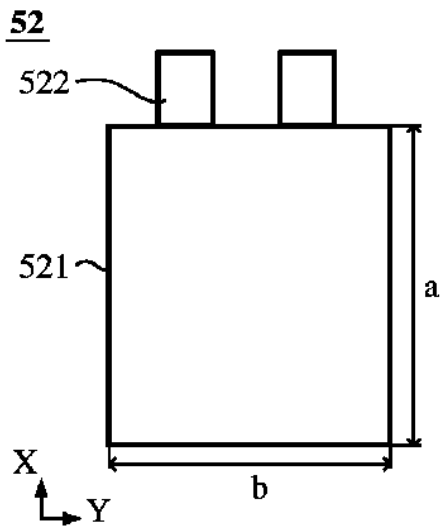


图3

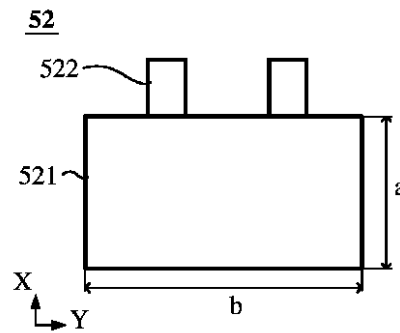


图4

30

40

50

【图 5】

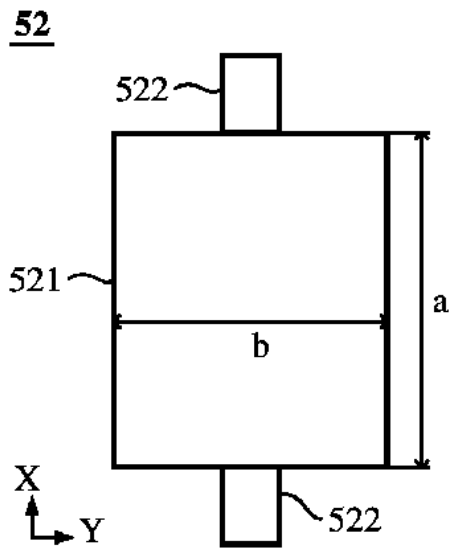


图 5

【图 6】

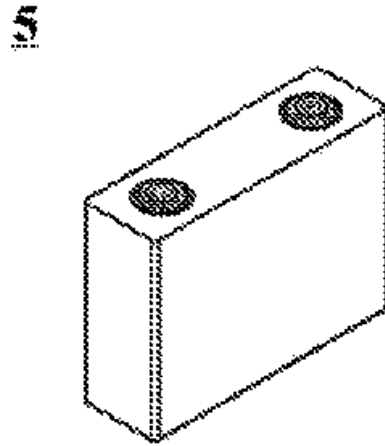


图 6

【图 7】

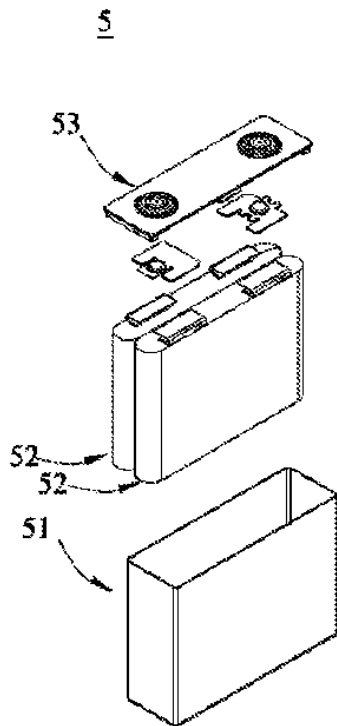


图 7

【图 8】

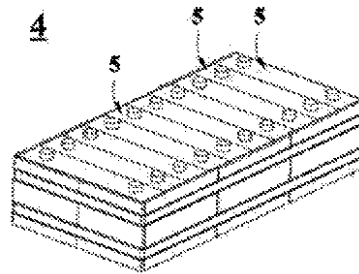


图 8


10

20

30

40

50

【 9】

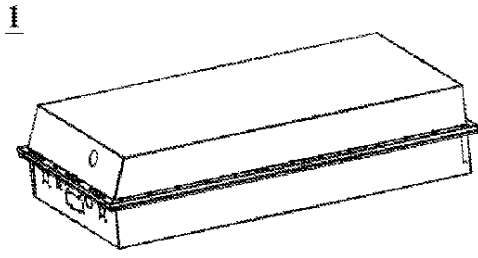



图 9

【 10】

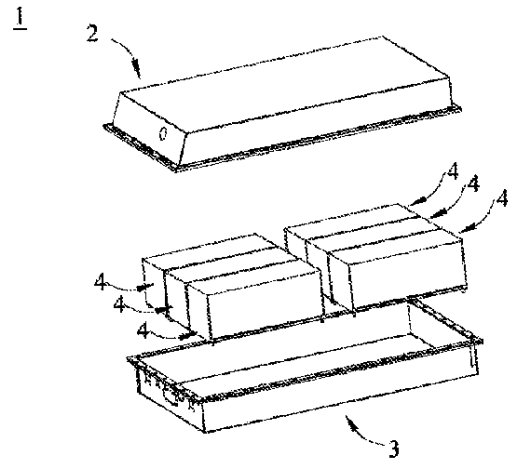



图 10

10

【 11】

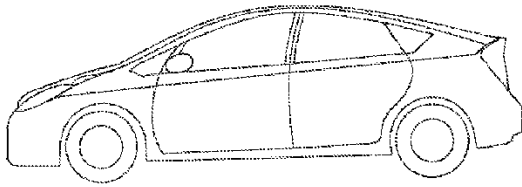


图 11

20

30

40

50

## フロントページの続き

- (51)国際特許分類 F I  
*H 0 1 M 4/525(2010.01)* H 0 1 M 4/525  
*H 0 1 M 50/533(2021.01)* H 0 1 M 50/533  
*H 0 1 M 10/058(2010.01)* H 0 1 M 10/058
- (72)発明者 董 曉 斌  
 中華人民共和国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮新港路2号
- (72)発明者 王家政  
 中華人民共和国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮新港路2号
- (72)発明者 康蒙  
 中華人民共和国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮新港路2号
- (72)発明者 何立兵  
 中華人民共和国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮新港路2号
- 審査官 佐溝 茂良
- (56)参考文献 米国特許出願公開第2018/0331354 (US, A1)  
 特開平11-054123 (JP, A)  
 特開2007-149656 (JP, A)  
 特開2015-011919 (JP, A)  
 国際公開第2002/059040 (WO, A1)  
 特開2018-073644 (JP, A)  
 特開2016-109654 (JP, A)  
 特開2014-056716 (JP, A)  
 特開2011-238504 (JP, A)  
 国際公開第2016/157370 (WO, A1)  
 特開2013-164915 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
 H 0 1 M 10 / 0 5 - 10 / 0 5 8 7  
 H 0 1 M 10 / 3 6 - 10 / 3 9  
 H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2  
 H 0 1 M 50 / 5 0 - 50 / 5 9 8