

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6820341号
(P6820341)

(45) 発行日 令和3年1月27日(2021.1.27)

(24) 登録日 令和3年1月6日(2021.1.6)

(51) Int.Cl.	F I	
HO 1 M 4/133 (2010.01)	HO 1 M 4/133	
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/587	
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62	Z
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	D

請求項の数 11 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2018-533165 (P2018-533165)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成29年7月4日(2017.7.4)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2019-508839 (P2019-508839A)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
(43) 公表日	平成31年3月28日(2019.3.28)		ンポーグ, ヨイーデロ 128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2017/007115	(74) 代理人	100110364
(87) 国際公開番号	W02018/008953		弁理士 実広 信哉
(87) 国際公開日	平成30年1月11日(2018.1.11)	(74) 代理人	100122161
審査請求日	平成30年8月3日(2018.8.3)		弁理士 渡部 崇
(31) 優先権主張番号	10-2016-0084358	(72) 発明者	リー、ヒョク ムー
(32) 優先日	平成28年7月4日(2016.7.4)		大韓民国・ソウル・ヨンドウンポーグ・ヨ
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		イーデロ・128 エルジー・ケム・リミ
			テッド内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用負極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

集電体と、

第1の活物質粒子を含み、前記集電体上に配置された第1の活物質層と、

第2の活物質粒子を含み、前記第1の活物質層上に配置された第2の活物質層とを含む
負極であって、

前記第2の活物質層は前記負極の表面に位置し、

前記第2の活物質粒子のリチウムイオンの拡散速度は、第1の活物質粒子のリチウムイ
オンの拡散速度の2倍～3倍であり、

前記第1の活物質粒子は、天然黒鉛であり、

前記第2の活物質粒子は、人造黒鉛であり、

前記人造黒鉛の配向指数は、12～14である、負極。

【請求項 2】

前記第1の活物質粒子のリチウムイオンの拡散速度は、 $5.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{s} \sim$
 $7.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{s}$ であり、前記第2の活物質粒子のリチウムイオンの拡散速度は、 $1.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s} \sim$
 $2.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$ である、請求項1に記載の負極。

【請求項 3】

前記第2の活物質粒子の含有量は、前記第1の活物質粒子および前記第2の活物質粒子
の全含有量の10%～90%である、請求項1または2に記載の負極。

10

20

【請求項 4】

前記第 1 の活物質層は、第 1 のバインダーと、導電材とをさらに含み、

前記第 2 の活物質層は、第 2 のバインダーと、前記導電材とをさらに含む、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の負極。

【請求項 5】

前記第 1 のバインダーおよび前記第 2 のバインダーは、互いに異なる物質である、請求項 4 に記載の負極。

【請求項 6】

前記第 1 のバインダーは、ポリビニリデンフルオライド (Polyvinylidene fluoride、PVdF)、カルボキシメチルセルロース (Carboxymethyl cellulose、CMC)、スチレン - ブタジエンゴム (Styrene-butadiene rubber、SBR) からなる群から選択される少なくとも一つである、請求項 4 に記載の負極。

10

【請求項 7】

前記第 2 のバインダーは、ポリビニリデンフルオライド、カルボキシメチルセルロース、スチレン - ブタジエンゴムからなる群から選択される少なくとも一つと、ヘキサフルオロプロピレン (Hexafluoropropylene、HFP) とのコポリマーである、請求項 4 に記載の負極。

【請求項 8】

請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の負極と、正極と、前記正極と前記負極との間に介在されたセパレータと、電解質とを含む、二次電池。

20

【請求項 9】

請求項 8 に記載の二次電池を単位セルとして含む、電池モジュール。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の電池モジュールを含み、デバイスの電源として使用される、電池パック。

【請求項 11】

前記デバイスは、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または電力貯蔵装置である、請求項 10 に記載の電池パック。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】**【0001】**

本出願は、2016 年 7 月 4 日付けの韓国特許出願第 2016 - 0084358 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は、本明細書の一部として組み込まれる。

【0002】

本発明は、負極およびこれを含む二次電池に関し、前記負極は、第 1 の活物質層と第 2 の活物質層とを含んでもよく、第 2 の活物質層の活物質粒子のリチウムイオンの拡散速度が、第 1 の活物質層の活物質粒子のリチウムイオンの拡散速度の 2 倍 ~ 3 倍である。

【背景技術】

40

【0003】

化石燃料の使用の急激な増加に伴い、代替エネルギーやクリーンエネルギーの使用に対するニーズが増加しており、その一環として最も活発に研究されている分野が、電気化学反応を用いた発電、蓄電分野である。

【0004】

現在、かかる電気化学的エネルギーを用いる電気化学素子の代表例として二次電池が挙げられ、次第にその使用領域が拡大する傾向にある。近年、ポータブルコンピュータ、携帯電話、カメラなどのポータブル機器に対する技術開発と需要の増加に伴い、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。かかる二次電池のうち、高いエネルギー密度と作動電位を示し、サイクル寿命が長く、自己放電率が低いリチウム二次電池につい

50

て、様々な研究が行われており、また、商用化され、広く使用されている。

【0005】

一般的に、二次電池は、正極、負極、電解質、およびセパレータから構成され、最初の充電によって正極活物質から放出されたリチウムイオンが、カーボン粒子のような負極活物質の中に挿入され、放電時にまた脱離されるなど、両電極を往復しながらエネルギーを伝達する役割をすることで充放電を可能とする。

【0006】

負極の高容量を達成するために天然黒鉛などの活物質のみを使用する場合、高容量が達成できても充電性能が劣るという問題が生じる。そのため、従来、負極の高容量と充放電性能の向上をともに達成するために、リチウム結合量が高い活物質と、充放電能力に優れた活物質を一つの活物質層の中に混合して使用することが、一般的な解決方法であった。

10

【0007】

ただし、前記のような方法によると、負極の表面に充電性能に優れた活物質が十分に配置されることができず、リチウムイオンの拡散がスムーズに行われることができないという問題が生じる。そのため、充電性能の向上に限界があり、負極の表面での副反応によって電極が腐食したり、表面に副産物が発生して、負極の性能が低下する。

【0008】

したがって、高容量を維持し、且つ充電性能に優れ、電極の表面で副反応を抑制できる負極が求められている。

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明が解決しようとする一つの課題は、高容量で、且つ充放電性能が改善した電池を可能とし、表面にリチウムの析出による副産物を最小化した負極を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の一実施形態は、集電体と、第1の活物質粒子を含み、前記集電体上に配置された第1の活物質層と、第2の活物質粒子を含み、前記第1の活物質層上に配置された第2の活物質層とを含み、前記第2の活物質粒子のリチウムイオンの拡散速度は、第1の活物質粒子のリチウムイオンの拡散速度の2倍～3倍である負極を提供する。

30

【発明の効果】

【0011】

本発明に係る負極は、表面にリチウムイオンの拡散速度が高い第2の活物質粒子を含む第2の活物質層が配置されることから、負極の表面でのリチウムイオンの拡散がスムーズに行われ、電池の充電性能が改善し、負極の表面でのリチウムの析出による副産物を最小化することができる。また、リチウム結合量が高い可能性のある第1の活物質粒子を含む第1の活物質層が集電体上に配置されることから、高容量の電池を導き出すことができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

40

【図1】本発明の一実施形態による負極の断面図である。

【図2】本発明における実施例の断面写真(a)および比較例の断面写真(b)である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明に関する理解を容易にするために、本発明についてより詳細に説明する。

【0014】

本明細書および特許請求の範囲に使用されている用語や単語は、通常のもの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、用語の概念を適宜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に解釈すべきである。

50

【 0 0 1 5 】

本明細書において使用される用語は、単に例示的な実施形態を説明するために使用されたものであって、本発明を限定する意図はない。単数の表現は、文脈上、明らかに異なる意味を有していない限り、複数の表現をも含む。

【 0 0 1 6 】

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するためのものであって、一つまたはそれ以上の他の特徴や数字、ステップ、構成要素、またはこれらを組み合わせたものなどの存在または付加可能性を予め排除しないものと理解すべきである。

10

【 0 0 1 7 】

本発明の一実施形態による負極は、図1を参照すると、集電体100と、第1の活物質粒子を含み、前記集電体100上に配置された第1の活物質層210と、第2の活物質粒子を含み、前記第1の活物質層上に配置された第2の活物質層220とを含み、前記第2の活物質粒子のリチウムイオンの拡散速度は、第1の活物質粒子のリチウムイオンの拡散速度の2倍～3倍である負極であってもよい。

【 0 0 1 8 】

前記集電体は、二次電池に化学的変化を誘発せず、且つ導電性を有するものであって、例えば、銅、ステンレス鋼、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鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理を施したものなどが使用されてもよい。

20

【 0 0 1 9 】

前記第1の活物質層は、前記集電体上に配置されてもよく、具体的には、前記集電体の片面または両面上に配置されてもよい。また、前記第2の活物質層は、前記第1の活物質層上に配置されてもよい。

【 0 0 2 0 】

前記第1の活物質層は、第1の活物質粒子を含んでもよく、前記第2の活物質層は、第2の活物質粒子を含んでもよい。前記第1の活物質粒子と前記第2の活物質粒子は、それぞれ独立して、黒鉛系活物質またはシリコン系活物質であってもよい。前記黒鉛系活物質としては、人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛化炭素繊維および黒鉛化メソカーボンマイクロビーズからなる群から選択される1種以上を使用してもよい。前記シリコン系活物質としては、 Si 、 SiO_x ($0 < x < 2$)、 $Si-C$ 複合体および $Si-Y$ 合金(ここで、 Y は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、第13族元素、第14族元素、希土類元素およびこれらの組み合わせからなる群から選択される元素)からなる群から選択される1種以上を使用してもよく、特に、 Si を使用する場合、電池の高容量を図ることができる。

30

【 0 0 2 1 】

具体的には、前記第1の活物質粒子は天然黒鉛であり、前記第2の活物質粒子は人造黒鉛であってもよい。天然黒鉛は、リチウム結合量が高いことから、天然黒鉛を第1の活物質粒子として使用することで、負極の高容量を達成することができる。また、人造黒鉛を第2の活物質粒子として使用することで、充電性能に優れた負極を導き出すことができる。さらに、負極の表面には第2の活物質層が位置していることから、第1の活物質粒子ではなく、第2の活物質粒子が、電解液と1次的に反応することになる。この際、人造黒鉛が第2の活物質粒子として使用される場合、優れたリチウム吸収能力により負極の充電性能が向上することができ、リチウムイオンの析出による負極の表面での副反応を最小化することができる。

40

【 0 0 2 2 】

前記第2の活物質粒子のリチウムイオンの拡散速度は、前記第1の活物質粒子のリチウムイオンの拡散速度の2倍～3倍であってもよく、具体的には、2倍～2.5倍であってもよい。

50

【0023】

前記リチウムイオンの拡散速度は、特定の物質内でのリチウムイオンの拡散程度を意味する。必ずしもこれに限定されるものではないが、前記リチウムイオンの拡散速度は、充放電状態で、GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique) 法により測定することができる。例えば、本発明の一実施形態に対して、SOC 50%の条件でGITT法により測定することができる。

【0024】

前記第2の活物質粒子のリチウムイオンの拡散速度が相対的に高い値を有することで、第2の活物質層でのリチウムイオンの拡散がよりスムーズに行われ得る。また、一般的に、活物質粒子のリチウムイオンの拡散速度が高いと、リチウム結合量が少なく、電極のエネルギー密度が低下することがあるが、本発明の一実施形態では、第1の活物質粒子を含む第1の活物質層により高容量を維持することができる。したがって、前記範囲を満たす第1の活物質粒子と第2の活物質粒子との有機的な結合により負極の容量が向上することができ、さらに、充電性能がより向上することができる。具体的には、第1の活物質粒子のリチウムイオンの拡散速度は、 $5.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{s} \sim 7.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{s}$ であり、前記第2の活物質粒子のリチウムイオンの拡散速度は、 $1.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s} \sim 2.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$ であってもよい。

【0025】

上述のように、前記第2の活物質粒子のリチウムイオンの拡散速度が、前記第1の活物質粒子のリチウムイオンの拡散速度の2倍～3倍になるように、前記第1の活物質粒子または第2の活物質粒子のリチウムイオンの拡散速度を調節することができる。必ずしもこれに限定されるものではないが、一例として、第2の活物質粒子の配向指数を調節することで、前記第2の活物質粒子のリチウムイオンの拡散速度が、前記第1の活物質粒子のリチウムイオンの拡散速度の2倍～3倍になるように制御することができる。

【0026】

配向指数は、天然黒鉛または人造黒鉛に対してXRD測定を行うことで導き出すことができる。より具体的には、人造黒鉛の(110)面と(004)面をXRDで測定した後、(110)面と(004)面のピーク強度を積分し、得られた面積比(110)/(004)が配向指数に相当し得る。

【0027】

第2の活物質粒子が人造黒鉛の場合、前記人造黒鉛の配向指数は、12～14であってもよく、具体的には、12～13であってもよい。通常の人造黒鉛の場合、配向指数が20以上と高いが、本発明の一実施形態では、人造黒鉛の配向指数を12～14に下げること、リチウムイオンの拡散速度を改善することができる。

【0028】

必ずしもこれに限定されるものではないが、人造黒鉛の配向指数を12～14に下げる方法は、以下のとおりである。石炭系ピッチおよび石油系ピッチなどを混合した後、焼成により二次粒子を製造し、製造された二次粒子を2500以上の温度で黒鉛化することで、配向指数が12～14である人造黒鉛を製造することができる。

【0029】

前記第2の活物質粒子の含有量は、前記第1の活物質粒子および前記第2の活物質粒子の全含有量の10%～90%であってもよく、具体的には、30%～90%であってもよい。90%を超える場合には、第1の活物質粒子の含有量が減少して負極の容量が減少することがあり、10%未満の場合には、第2の活物質粒子による充電性能の改善効果があまりないことがある。

【0030】

前記第1の活物質層は、第1のバインダーと、導電材とをさらに含んでもよく、前記第2の活物質層は、第2のバインダーと、前記導電材とをさらに含んでもよい。

【0031】

前記第1のバインダーおよび第2のバインダーは、それぞれ独立して、ポリビニリデン

10

20

30

40

50

フルオライド (Polyvinylidene fluoride、PVdF)、カルボキシメチルセルロース (Carboxymethyl cellulose、CMC)、スチレン-ブタジエンゴム (Styrene-butadiene rubber、SBR)、ポリアクリロニトリル (Polyacrylonitrile)、ポリメチルメタクリレート (Polymethylmethacrylate)、ポリビニルアルコール (Polyvinyl alcohol)、デンプン、ヒドロキシプロピルセルロース (Hydroxypropylcellulose)、再生セルロース、ポリビニルピロリドン (Polyvinyl pyrrolidone)、テトラフルオロエチレン (Tetrafluoroethylene)、ポリエチレン (Polyethylene)、ポリプロピレン (Polypropylene)、ポリアクリル酸 (Polyacrylic acid)、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー (Ethylene-Propylene-Diene monomer、EPDM)、スルホン化EPDM、フッ素ゴムおよびこれらの水素をLi、NaまたはCaなどで置換した高分子、または様々なコポリマーのうち少なくとも一つであってもよい。例えば、前記第1のバインダーおよび第2のバインダーは、ポリビニリデンフルオライド、カルボキシメチルセルロース、スチレン-ブタジエンゴムからなる群から選択される少なくとも一つと、これらのヘキサフルオロプロピレン (Hexafluoropropylene、HFP) とのコポリマーなどの様々な種類のバインダーであってもよい。前記第1のバインダーおよび前記第2のバインダーは、同一であってもよく、互いに異なる物質であってもよい。

【0032】

具体的には、前記第1のバインダーは、ポリビニリデンフルオライド (Polyvinylidene fluoride、PVdF)、カルボキシメチルセルロース (Carboxymethyl cellulose、CMC)、スチレン-ブタジエンゴム (Styrene-butadiene rubber、SBR) からなる群から選択される少なくとも一つであってもよい。この場合、第1の活物質粒子同士の接着力および第1の活物質粒子と集電体との接着力がより向上することができる。

【0033】

また、具体的には、前記第2のバインダーは、ポリビニリデンフルオライド、カルボキシメチルセルロース、スチレン-ブタジエンゴムからなる群から選択される少なくとも一つと、ヘキサフルオロプロピレン (Hexafluoropropylene、HFP) とのコポリマーであってもよい。この場合、第2の活物質層が、優れた電解液含浸性を有することができる。

【0034】

前記導電材は、当該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ず、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、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；ポリフェニレン誘導体などの導電性素材などが使用されてもよい。

【0035】

本発明の一実施形態による負極は、活物質粒子、導電材およびバインダーを含む電極合剤を溶媒に混合して作製したスラリーを集電体上に塗布した後、乾燥および圧延して製造することができる。具体的には、集電体上に前記方法で第1の活物質層を形成した後、第1の活物質層上に第2の活物質層を形成することができる。第2の活物質層は、スクリーン印刷法、インクジェット法、スプレー法、グラビア印刷法、熱転写法、凸版印刷法、凹版印刷法およびオフセット印刷法のうち少なくとも1以上を組み合わせる用いることができる。前記溶媒としては、当該技術分野において一般的に使用される溶媒であってもよく、ジメチルスルホキシド (dimethyl sulfoxide、DMSO)、イソブ

10

20

30

40

50

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1種単独または2種以上の混合物が使用され得る。

【0036】

本発明の他の実施形態による二次電池は、負極と、正極と、前記正極と負極との間に介在されたセパレータと、電解質とを含んでもよく、前記負極は、本発明の一実施形態による電極であってもよい。

【0037】

セパレータとしては、負極と正極とを分離し、リチウムイオンの移動通路を提供するので、通常、二次電池においてセパレータとして使用されるものであれば、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、且つ電解液含湿能力に優れたものが好ましい。具体的には、多孔性高分子フィルム、例えば、エチレンホモポリマー、プロピレンホモポリマー、エチレン/ブテンコポリマー、エチレン/ヘキセンコポリマーおよびエチレン/メタクリレートコポリマーなどの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使用されてもよい。また、通常の多孔性不織布、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使用されてもよい。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セパレータが使用されてもよく、選択的に単層または多層構造として使用されてもよい。

【0038】

前記電解質としては、リチウム二次電池の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、ゲル状高分子電解質、固体無機電解質、熔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。

【0039】

具体的には、前記電解質は、非水系有機溶媒と金属塩とを含んでもよい。

【0040】

前記非水系有機溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリジノン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ビニレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロキシフラン (THF)、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、ギ酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エーテル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの非プロトン性有機溶媒が使用されてもよい。

【0041】

特に、前記カーボネート系有機溶媒のうち環状カーボネートであるエチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートは、高粘度の有機溶媒であり、誘電率が高くてリチウム塩を容易に解離させるため、好ましく使用され得、かかる環状カーボネートにジメチルカーボネートおよびジエチルカーボネートのような底粘度、低誘電率の直鎖状カーボネートを適当な割合で混合して使用すると、高い電気伝導率を有する電解質を作製することができ、より好ましく使用され得る。

【0042】

前記金属塩としては、リチウム塩を使用してもよく、前記リチウム塩は、前記非水電解液に溶解しやすい物質であり、例えば、前記リチウム塩のアニオンとしては、 F^- 、 Cl^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $(SF_5$

C^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 CF_3CO_2^- 、 H_3CO_2^- 、 SCN^- および $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ からなる群から選択される 1 種を使用してもよい。

【0043】

前記電解質には、前記電解質構成成分の他、電池の寿命特性の向上、電池容量減少の抑制、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ートなどのハロアルキレンカーボネート系化合物、ピリジン、亜リン酸トリメチル、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 1 種以上さらに含まれてもよい。

【0044】

本発明の他の実施形態によると、前記二次電池を単位セルとして含む電池モジュールおよびこれを含む電池パックを提供する。前記電池モジュールおよび電池パックは、高容量、高いレート特性およびサイクル特性を有する前記二次電池を含むことから、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および電力貯蔵用システムからなる群から選択される中大型デバイスの電源として用いられ得る。

【0045】

実施例および比較例

【0046】

< 製造例 1 >

リチウムイオンの拡散速度および配向指数が調節された人造黒鉛の準備

石炭系ピッチと石油系ピッチを混合した後、これを THT に溶解して混合ピッチ溶液を製造し、前記混合ピッチ溶液を蒸発させて混合ピッチを製造した。次に、前記混合ピッチを焼成して平均粒径(D_{50})が $19\text{ }\mu\text{m}$ の二次粒子を製造し、前記二次粒子を 2800 の温度で黒鉛化し、リチウムイオンの拡散速度が $1.69 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ で、配向指数が 1.3 である人造黒鉛を製造した。

【0047】

実施例 1 および比較例 1 ~ 4 : 負極の製造

【0048】

< 実施例 1 >

(1) 第 1 の活物質層の製造

第 1 の活物質層の第 1 の活物質粒子としてリチウムイオンの拡散速度が $5.88 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ である天然黒鉛 95.6 重量%、導電材としてカーボンブラック(super C65) 1.0 重量%、バインダーとして SBR 2.3 重量%および CMC 1.1 重量%を蒸留水に添加し、第 1 の活物質層形成用スラリーを製造した。前記第 1 の活物質層形成用スラリーを、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の負極集電体である銅薄膜に塗布、乾燥した後、ロールプレスを実施して、集電体上に、厚さ $60\text{ }\mu\text{m}$ の第 1 の活物質層(図 2(a)の 210)を形成した。

【0049】

(2) 第 2 の活物質層および負極の製造

第 2 の活物質層の第 2 の活物質粒子として製造例 1 で製造された人造黒鉛 95.6 重量%、導電材としてカーボンブラック(super C65) 1.0 重量%、バインダーとして SBR 2.3 重量%および CMC 1.1 重量%を蒸留水に添加し、第 2 の活物質層形成用スラリーを製造した。前記第 2 の活物質層形成用スラリーを前記製造された第 1 の活物質層に塗布、乾燥した後、ロールプレスを実施して、集電体上に、厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ の第 2 の活物質層を形成し、総厚さ $110\text{ }\mu\text{m}$ の負極を製造した(図 2(a)の 220)。前記製造された負極において第 2 の活物質粒子の含有量は、前記第 1 の活物質粒子および前記第 2 の活物質粒子の全含有量の 30% であった。

【 0 0 5 0 】

< 比較例 1 >

活物質粒子としてリチウムイオンの拡散速度が $5.88 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{s}$ である天然黒鉛 95.6 重量%、導電材としてカーボンブラック (super C65) 1.0 重量%、バインダーとして SBR 2.3 重量%および CMC 1.1 重量%を蒸留水に添加し、活物質層形成用スラリーを製造した。前記活物質層形成用スラリーを負極集電体である銅薄膜に塗布、乾燥した後、ロールプレスを実施して、集電体上に、厚さ $90 \mu\text{m}$ の活物質層を形成し、総厚さ $110 \mu\text{m}$ の負極を製造した。

【 0 0 5 1 】

< 比較例 2 >

活物質粒子として製造例 1 で製造された人造黒鉛 95.6 重量%、導電材としてカーボンブラック (super C65) 1.0 重量%、バインダーとして SBR 2.3 重量%および CMC 1.1 重量%を蒸留水に添加し、活物質層形成用スラリーを製造した。前記活物質層形成用スラリーを負極集電体である銅薄膜に塗布、乾燥した後、ロールプレスを実施して、集電体上に、厚さ $93 \mu\text{m}$ の活物質層を形成し、総厚さ $113 \mu\text{m}$ の負極を製造した。

【 0 0 5 2 】

< 比較例 3 >

ステップ 1 : 負極の製造

リチウムイオンの拡散速度が $5.88 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{s}$ である天然黒鉛 66.9 重量%、製造例 1 で製造された人造黒鉛 28.7 重量%、導電材としてカーボンブラック (super C65) 1.0 重量%、バインダーとして SBR 2.3 重量%および CMC 1.1 重量%を蒸留水に添加し、攪拌して活物質層形成用スラリーを製造した。活物質層形成用スラリーを、厚さ $20 \mu\text{m}$ の負極集電体である銅薄膜に塗布、乾燥した後、ロールプレスを実施して、集電体上に、厚さ $91 \mu\text{m}$ の活物質層を形成し、これにより、総厚さ $111 \mu\text{m}$ の負極が製造された (図 2 (b) 参照)。

【 0 0 5 3 】

< 比較例 4 >

ステップ 1 : 負極の製造

実施例 1 において、第 2 の活物質粒子として製造例 1 で製造された人造黒鉛ではなく、リチウムイオンの拡散速度が $6.02 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{s}$ で、配向指数が 21.5 である人造黒鉛を使用した以外は、同じ方法で負極を製造した。

【 0 0 5 4 】

< 実験例 1 >

容量の評価

実施例 1 および比較例 1 ~ 4 の負極それぞれを含む電池に対して、それぞれ電池容量を評価した。評価の前に、実施例 1 および比較例 1 ~ 4 の負極それぞれを含むコインハーフセルを製造した。前記負極をそれぞれ 1.4875 cm^2 の円形に切断してこれを負極とし、正極としては Li-metal を使用した。前記正極と負極との間に多孔性ポリエチレンのセパレータを介在し、エチルメチルカーボネート (EMC) とエチレンカーボネート (EC) の混合体積が 7:3 である混合溶液にビニレンカーボネートを 0.5 重量%溶解し、1 M 濃度の LiPF₆ が溶解された電解液を注入して、Li-metal および負極が 1 枚ずつ含まれたコインハーフセル (coin-half-cell) を製造した。

【 0 0 5 5 】

前記電池の容量は、0.05 V ~ 1.5 V の電圧範囲で、常温 (25) で電池の実容量に相当する値の $1/10$ の電流 (0.1 C-rate) で充放電を 1 回行って測定された放電容量として評価された。この際、放電容量は、測定された容量を当該負極の重量で除し、単位電極重量当たり容量として示したものである。結果は、下記表 1 に示した。

【 0 0 5 6 】

10

20

30

40

【表 1】

電池容量の評価					
負極の種類	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
容量 (mAh/g)	357.96	361.63	349.40	357.96	360.00

【0057】

前記表 1 を参照すると、実施例 1 の容量が、天然黒鉛を含む比較例 1、3 および 4 と類似した水準に維持されることが分かり、人造黒鉛のみで構成された比較例 2 より高いということが分かる。すなわち、本発明によると、電極が、リチウムイオンの拡散速度が改善した人造黒鉛を含んでも、第 1 の活物質層が天然黒鉛を含むことから電池の容量が高い水準を維持できることを確認することができる。

10

【0058】

実施例 2 および比較例 5～8：電池の製造

実施例 1 および比較例 1～4 の負極をそれぞれ使用し、それぞれの電池を製造した。

【0059】

具体的には、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、ポリビニリデンフルオライドおよびカーボンブラックを、96:2:2 の重量比で N-メチルピロリドンと混合し、正極スラリーを製造した。前記正極スラリーを、12 μm 厚さのアルミニウム薄膜に 105 μm 厚さでコーティングし、極板形態にした後、135℃で 3 時間以上乾燥し圧延して、アルミニウム薄膜を含む厚さ 79 μm の正極を製造した。この際、正極のローディング量は 4.4 mAh/cm² であり、NP ratio は 108、気孔度は 25% であった。実施例 1 および比較例 1～4 のそれぞれの負極と製造された前記正極との間に多孔性ポリエチレンのセパレータを介在し、エチルメチルカーボネート (EMC) とエチレンカーボネート (EC) の混合体積が 7:3 である混合溶液にビニレンカーボネートを 0.5 重量% で溶解し、1 M 濃度の LiPF_6 が溶解された電解液を注入して、実施例 2 および比較例 5～8 の電池を製造した。

20

【0060】

< 実験例 2 >

充電性能の評価

実施例 2 および比較例 5～8 の電池をそれぞれ充電した後、1/3 C で 2.5 V まで放電した後、1.6 C で充電しながら、リチウムが析出し始める容量を測定し、測定結果を下記表 2 に示した。

30

【0061】

【表 2】

電池の評価					
電池の種類	実施例 2	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
負極の種類	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
充電割合 (%)	64.1	56	69	58.8	58

40

【0062】

前記表 2 を参照すると、天然黒鉛とリチウムイオンの拡散速度が改善した人造黒鉛とを混合して単一層として使用した比較例 7 に比べて、実施例 2 の充電性能に優れていることが分かる。すなわち、電解液と 1 次的に接する電極の表面にリチウムイオンの拡散速度が改善した人造黒鉛を配置することで、リチウムイオンの析出時点を延ばすことができるこ

50

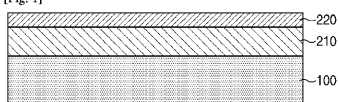
とを確認することができる。さらに、実施例 2 と比較例 8 とを比較すると、リチウムイオンの拡散速度が改善していない（低い水準に過ぎない）人造黒鉛を使用した比較例 8 に比べて、リチウムイオンの拡散速度が改善した人造黒鉛を使用した実施例 2 の方が、優れた充電性能を有することが分かる。

【 0 0 6 3 】

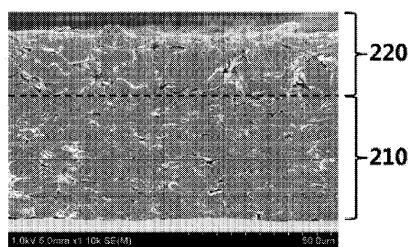
以上、本発明の好ましい実施形態について詳細に説明したが、本発明の権利範囲はこれに限定されるものではなく、以下の特許請求の範囲で定義している本発明の基本概念を用いた当業者の様々な変形および改良の形態も本発明の権利範囲に属する。

【 図 1 】

[Fig. 1]

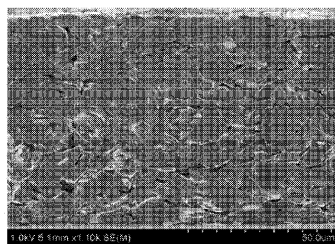


【 図 2 (a) 】



(a)

【 図 2 (b) 】



(b)

フロントページの続き

(72)発明者 リー、ソル ニブ

大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポ - グ・ヨイ - デロ・１２８ エルジー・ケム・リミテッド内

(72)発明者 オー、ソン テク

大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポ - グ・ヨイ - デロ・１２８ エルジー・ケム・リミテッド内

審査官 森 透

(56)参考文献 国際公開第２０１３／０１８１８２（ＷＯ，Ａ１）

特表２００９－５０８３０２（ＪＰ，Ａ）

特開２００３－２４２９６６（ＪＰ，Ａ）

特開２００９－１１７２４０（ＪＰ，Ａ）

特開２０１５－１７３１０３（ＪＰ，Ａ）

特開２００４－０７９３７０（ＪＰ，Ａ）

国際公開第２０１２／００１８４５（ＷＯ，Ａ１）

特開平０７－０７３８６８（ＪＰ，Ａ）

韓国公開特許第１０－２０１５－００１４８００（ＫＲ，Ａ）

中国特許出願公開第１０１１５９３２４（ＣＮ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2