

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7581360号
(P7581360)

(45)発行日 令和6年11月12日(2024.11.12)

(24)登録日 令和6年11月1日(2024.11.1)

(51)国際特許分類	F I	
H 0 1 M 4/13 (2010.01)	H 0 1 M 4/13	
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M 4/62	Z
H 0 1 M 4/134(2010.01)	H 0 1 M 4/134	

請求項の数 12 (全25頁)

(21)出願番号	特願2022-552979(P2022-552979)	(73)特許権者	513054978
(86)(22)出願日	令和2年3月30日(2020.3.30)		寧徳新能源科技有限公司
(65)公表番号	特表2023-516415(P2023-516415 A)		Ningde Amperex Technology Limited
(43)公表日	令和5年4月19日(2023.4.19)		中国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮
(86)国際出願番号	PCT/CN2020/082187		新港路1号
(87)国際公開番号	WO2021/195881		No.1 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, 352100, People's Republic of China
審査請求日	令和4年9月2日(2022.9.2)	(74)代理人	100177426
			弁理士 粟野 晴夫
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 負極極片及びそれを含む電気化学装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

負極極片であって、
集電体と、
前記集電体上に位置する負極骨格と、を含み、
前記負極骨格は少なくとも第一負極骨格層と第二負極骨格層とを含み、前記第一負極骨格層は前記集電体と前記第二負極骨格層との間に位置し、且つ、
前記第一負極骨格層の孔隙率は前記第二負極骨格層の孔隙率より大きく、
前記負極極片は前記負極骨格上に位置する一層以上の負極保護層をさらに含み、
前記負極保護層の孔隙率は0%～10%である、
負極極片。

【請求項2】

前記第一負極骨格層の孔隙率は55%～90%である、請求項1に記載の負極極片。

【請求項3】

前記第二負極骨格層の孔隙率は10%～50%である、請求項1に記載の負極極片。

【請求項4】

前記負極骨格内に吸蔵されたりチウム金属をさらに含み、前記リチウム金属の量は0.001～6mg/cm²である、請求項1に記載の負極極片。

【請求項5】

前記第一負極骨格層及び前記第二負極骨格層はそれぞれ独立して、高分子材料、炭素材料

、金属材料、及び無機材料のうちの少なくとも一種の材料を含む、請求項 1 に記載の負極極片。

【請求項 6】

前記高分子材料は、ポリエチレンオキシド、ポリイミド、ポリアクリル酸、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、ポリフッ化ビニル、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエステル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート、及び上記の材料の一つ以上の誘導体のうちの少なくとも一種を含み、

前記炭素材料は、多孔質炭素、カーボンナノチューブ、カーボンファイバー、グラフェンとその誘導体、及び中空炭素球のうちの少なくとも一種を含み、

前記金属材料は、銅、ニッケル、クロム、チタン、タングステン、ジルコニウム、及び上記の材料のうちの二つ以上からなる合金のうちの少なくとも一種を含み、

前記無機材料は、

Li_3PO_4 ;

LiPON ;

Li_2O ;

LiF ;

LiOH ;

Li_2CO_3 ;

LiAlO_2 ;

Li_4SiO_4 ;

$\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2 - \text{GeO}_2$ セラミック ;

$\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ 、ここで、 $0 < x < 2$ 、且つ $0 < y < 3$;

$\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ 、ここで、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、且つ $0 < z < 3$;

$\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_2 - x\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ 、ここで、 $0 < x < 1$ 、且つ $0 < y < 1$;

$\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ 、ここで、 $0 < x < 2$ 、且つ $0 < y < 3$;

$\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$ 、ここで、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、且つ $0 < w < 5$;

Li_xNy 、ここで、 $0 < x < 4$ 、且つ $0 < y < 2$;

$\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$ 、ここで、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 2$ 、且つ $0 < z < 4$;

Li_xPyS_z 、ここで、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 3$ 、且つ $0 < z < 7$; 及び

$\text{Li}_{3+x}\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ 、ここで、 $0 < x < 5$ 、且つ、MはTe、Nb及びZrのうちの少なくとも一種であること ;

のうちの少なくとも一種を含む、請求項 5 に記載の負極極片。

【請求項 7】

前記負極骨格は前記負極骨格上に堆積された無機材料をさらに含む、請求項 1 に記載の負極極片。

【請求項 8】

前記無機材料は、 HfO_2 、 SrTiO_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 NiO 、 CaO 、 BaO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 CuO 、及び AgO のうちの少なくとも一種を含む、請求項 7 に記載の負極極片。

【請求項 9】

前記負極保護層に使用される材料は、無機物、ケイ素、金属、及び有機物のうちの少なくとも一種を含む、請求項 1 に記載の負極極片。

【請求項 10】

前記無機物は、

Li_3PO_4 ;

LiPON ;

Li_2O ;

LiF ;

LiOH ;
 Li_2CO_3 ;
 LiAlO_2 ;
 Li_4SiO_4 ;
 $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2 - \text{GeO}_2$ セラミック ;
 $\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ 、ここで、 $0 < x < 2$ 、且つ $0 < y < 3$;
 $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ 、ここで、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、且つ $0 < z < 3$;
 $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ 、ここで、 $0 < x < 1$ 、且つ $0 < y < 1$;
 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ 、ここで、 $0 < x < 2$ 、且つ $0 < y < 3$;
 $\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$ 、ここで、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、且つ $0 < w < 5$;
 Li_xN_y 、ここで、 $0 < x < 4$ 、且つ $0 < y < 2$;
 $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$ 、ここで、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 2$ 、且つ $0 < z < 4$;
 $\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$ 、ここで、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 3$ 、且つ $0 < z < 7$; 及び
 $\text{Li}_{3+x}\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ 、ここで、 $0 < x < 5$ 、且つ、MはTe、Nb、及びZrのうちの少なくとも一種であること、
 のうちの少なくとも一種を含み、
 前記金属は、Au、Pt、Ag、Al、In、Sn、及び上記の材料のうちの二つ以上からなる合金のうちの少なくとも一種を含み、
 前記有機物は、PEO、PVDF、PMMA、PPC、PEC、PCL、TEGDA、Nafion、PAN、PDMS、及び上記の有機物の誘導体のうちの少なくとも一種を含む、請求項9に記載の負極極片。

10

20

【請求項11】

請求項1 - 10のいずれか一項に記載の負極極片を含む、電気化学装置。

【請求項12】

請求項11に記載の電気化学装置を含む、電子装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エネルギー貯蔵技術分野に関するものであり、より具体的に、負極極片及びそれを含む電気化学装置に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

科学技術の継続的な進歩と環境保護への要求の継続的な増大により、電気化学装置は私たちの日常生活にますます重要な役割を果たしている。ここで、リチウムイオン電池は、比エネルギーが大きく、動作電圧が高く、自己放電率が低く、体積が小さく、重量が軽いなどの利点があるので、消費電子分野に幅広く応用されている。しかし、電気自動車及び可動電子機器の高速の発展に伴い、電気化学装置のエネルギー密度、安全性、サイクル特性などへの要求がますます高まる。なかには、体積エネルギー密度及び質量エネルギー密度は、電気化学装置の特性を評価する重要なパラメータである。

40

【0003】

リチウム金属は、すべての金属元素において、相対原子質量が最も小さく(6.94)、標準電極電位(-3.045V)が最も低い金属であり、理論上のグラム容量は3860mAh/gに達することができる。従って、リチウム金属を電気化学装置の負極として用い、いくつかのエネルギー密度の高い正極材料を配合することで、電気化学装置のエネルギー密度及びその動作電圧を大きく高めることができる。しかしながら、実際の商業的用途では、リチウム金属を電気化学装置の負極極片として用いることは、充放電サイクル中に様々な問題が発生する可能性があり、負極活性材料としてのリチウム金属の商業化を妨げる。

【発明の概要】

50

【 0 0 0 4 】

本発明は、リチウム金属を電気化学装置の負極活性材料として用いる場合、電気化学装置の充放電過程中に以下の問題が発生することを見出した。

【 0 0 0 5 】

(1) リチウム金属は活性が高く、電気化学装置における電解液との副反応がとて発生しやすいため、リチウム金属と電解液が同時に消費されるため、一般的な黒鉛を負極活性材料とする電気化学装置よりもサイクルクローン効率が大幅に低下する。

【 0 0 0 6 】

(2) 電気化学装置の充放電過程において、リチウム金属は負極極片の表面に堆積する。電流密度及び電解液におけるリチウムイオンの濃度の不均一性により、いくつかの箇所では堆積速度が早すぎる現象が発生し、鋭いリチウムデンドライト構造が形成される。リチウムデンドライトの形成により、電気化学装置のエネルギー密度が低下し、ひいては、電気化学装置中のセパレータが貫かれて短絡になり、安全的な問題が発生するおそれがある。

10

【 0 0 0 7 】

(3) 電気化学装置の充放電過程において、負極極片には、激しい膨張及び収縮が発生する。現在商業的なリチウムイオン電池の一般的なデザインにより、電気化学装置の満充電状態から完全放電状態になる過程に、片面にリチウム金属が塗布された負極の厚みの変化範囲は $8\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ である。それによって、リチウム金属の負極活性層とそれに隣接する構造体（例えば、集電体）との間の界面の剥離が発生させ、電気化学装置のインピーダンスが大きく増加し、電気化学装置の安定性が低下する。

20

【 0 0 0 8 】

上記の問題に鑑みて、本発明は、少なくともある程度で上記の少なくとも一つの問題を解決するために、負極極片及びそれを含む電気化学装置を提供する。

【 0 0 0 9 】

いくつかの実施例において、本発明は、集電体と前記集電体上に位置する負極骨格とを含み、前記負極骨格は少なくとも第一負極骨格層と第二負極骨格層とを含み、前記第一負極骨格層は前記集電体と前記第二負極骨格層との間に位置し、且つ、前記第一負極骨格層の孔隙率は前記第二負極骨格層の孔隙率より大きい、負極極片を提供する。

【 0 0 1 0 】

いくつかの実施例において、本発明は、上記の実施例における負極極片を含む電気化学装置を提供する。

30

【 0 0 1 1 】

いくつかの実施例において、本発明は、上記の実施例における電気化学装置を含む電子装置を提供する。

【 0 0 1 2 】

本発明は、リチウム金属の負極に用いられる特別な負極骨格を提供し、前記負極骨格は集電体上に位置し、且つ孔隙率の異なる少なくとも二層の骨格層、即ち、第一負極骨格層（例えば、前記集電体の近くにあり、「内層」とも称される）及び第二負極骨格層（例えば、第一負極骨格層よりも前記集電体から離れており、「外層」とも称される）を含む。ここで、本発明に記載の第一負極骨格層はより大きな孔隙率を有し、以下の役割を果たす。

40

【 0 0 1 3 】

(1) 第一負極骨格層はより大きな孔隙率を有するため、充電時では、リチウム金属の堆積に十分な空間を提供することができる。そして、放電時では、負極中のリチウム金属が減少し続ける過程に安定した構造的サポートが形成されるため、電気化学装置の充放電過程において、負極極片には激しい体積変化が発生せず、ひいては、体積変化すら発生しない。従って、電気化学装置の充放電過程においてリチウム金属の負極が発生する激しい体積変化を緩和ひいては除去することができる。

【 0 0 1 4 】

(2) 第一負極骨格層はより大きな孔隙率を有するため、イオン及び電子に良好な輸送通路を提供することができる。また、第一負極骨格層は、比表面積がより大きいため、充放

50

電過程中の電流を効果的に分散させ、電流密度を低減させ、より均一な電界を形成することができ、これによって、リチウム堆積の均一性を改善し、リチウムデンドライトの成長を抑制することができる。

【 0 0 1 5 】

(3) 第一負極骨格層は、より大きな孔隙率を有するため、核生成部位を大量に提供し、電流密度を低減させ、それによって、堆積されたりチウムの緻密度を効果的に改善することができる。

【 0 0 1 6 】

ここで、本発明に記載の第二負極骨格層はより小さな孔隙率を有し、以下の役割を果たす。

【 0 0 1 7 】

(1) 第一負極骨格層と類似して、充放電過程において、リチウム金属の堆積に空間を提供し、そして、激しい体積変化を大幅に低減又は除去することができるとともに、電流密度を低減させ、リチウムデンドライトの成長を抑制し、リチウムの堆積密度を高めることができる。

【 0 0 1 8 】

(2) 第二負極骨格層は、第一負極骨格層に比べて、より緻密な骨格構造を有するため、緻密な電極表面の形成に寄与し、リチウム金属と電解液との間の副反応を減少し、電極のサイクル安定性を向上させることができる。また、第二負極骨格層の緻密な電極表面上に負極保護層をさらに形成して、リチウム金属と電解液との副反応をさらに減少し、電極のサイクル安定性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 9 】

以下では、本発明の実施例を説明するために、本発明の実施例又は先行技術を説明するための必要な図面を概略に説明する。以下に説明される図面は、本発明の実施例の一部にすぎない。

【図 1】図 1 は、本発明のいくつかの実施例による、打ち抜かれた負極集電体の平面模式図である。

【図 2】図 2 は、本発明のいくつかの実施例による、図 1 に示す負極集電体上に構築された第一負極骨格層の平面模式図である。

【図 3】図 3 は、本発明のいくつかの実施例による、図 2 に示す第一負極骨格層上に構築された第二負極骨格層の平面模式図である。

【図 4】図 4 は、本発明のいくつかの実施例による、図 3 に示す A - A ' 線に沿ってカットされた負極極片の断面模式図である。

【図 5】図 5 は、本発明のいくつかの実施例による、集電体の両側に負極骨格が設置された負極極片の断面模式図である。

【図 6】図 6 は、本発明のいくつかの実施例による、より多くの負極骨格層を含む負極極片の断面模式図である。

【図 7】図 7 は、本発明のいくつかの実施例による、負極骨格の表面上に負極保護層が設置された負極極片の断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 0 】

本発明の目的、技術案、及び利点をより明らかにするために、以下では、本発明の実施例を参照し、本発明の技術案を明瞭、完全に説明するが、明らかに、説明された実施例は、本発明の一部の実施例で、全部の実施例ではない。本発明によって提供された技術案及び実施例に基づき、当業者が創造的な労働なしに得られた全ての他の実施例も、本発明の保護請求の範囲に属する。

【 0 0 2 1 】

本明細書において、別に断らない限り、「中央」、「縦」、「横」、「前」、「後」、「右」、「左」、「内」、「外」、「比較的に低」、「比較的に高」、「水平的」、「垂直的」、「より大きな」、「より小さな」、「より高」、「より低」、「上方」、「下方」、

10

20

30

40

50

「頂部」、「底部」、及びこれらより派生された用語（例えば「水平に」、「下へ」、「上へ」など）という相対位置を表す用語は、討論中での記載又は図面に描かれた方向を引用するように解釈すべきである。これらの相対位置を表す用語は、説明上の便利を図るだけのものであり、本発明を特定の方向で構造又は操作することを要求するものではない。

【0022】

さらに、便利の説明のために、「第一」、「第二」、「第三」などは、本発明にて、一つの図又は一連の図の異なる部品を区別するために用いられる。「第一」、「第二」、「第三」などには、対応する部品を説明する意図がない。

【0023】

本発明の発明を実施するための形態及び請求の範囲において、用語「おおよそ」、「大体」、「実質」及び「約」は小さな変化を叙述及び説明するために使用される。事件又は状況と合わせて用いられる場合、前記した用語は、その事件又は状況が正確に発生する例及びその事件又は状況に極めて近似して発生する例を指す。例を挙げると、数値と合わせて用いられる場合、前記した用語は、前記数値の $\pm 10\%$ 以下の变化範囲を指すことができ、例えば、 $\pm 5\%$ 以下、 $\pm 4\%$ 以下、 $\pm 3\%$ 以下、 $\pm 2\%$ 以下、 $\pm 1\%$ 以下、 $\pm 0.5\%$ 以下、 $\pm 0.1\%$ 以下、又は $\pm 0.05\%$ 以下である。

なお、本発明において、範囲の形式で量、比率及びその他の数値を表すことがある。理解すべきことは、このような範囲形式は、便利及び簡潔のために用いられ、柔軟に理解されるべく、明確的に指定される範囲に制限される数値を含むだけでなく、明確的に各数値及びサブ範囲を指定しているように、前記範囲内の全ての個別の数値又はサブ範囲を含む。

【0024】

発明を実施するための形態及び請求の範囲において、用語「の少なくとも一つ」、「の少なくとも一種」又はその他の類似な用語に繋げる項目のリストは、リストされる項目の任意の組み合わせを意味することができる。例えば、項目A及びBがリストされると、フレーズ「A及びBのうちの少なくとも一種」は、Aのみ、Bのみ、又は、AとBを意味する。他の具体例では、項目A、B、及びCがリストされている場合、フレーズ「A、B、及びCのうちの少なくとも一種」は、Aのみ、Bのみ、Cのみ、AとB（Cを除く）、AとC（Bを除く）、BとC（Aを除く）、又は、AとBとCのすべてを意味する。項目Aは一つの成分又は複数の成分を含んでもよい。項目Bは一つの成分又は複数の成分を含んでもよい。項目Cは一つの成分又は複数の成分を含んでもよい。

【0025】

電気化学装置（例えば、リチウムイオン電池）において、リチウム金属を電気化学装置の負極極片として用いることで、電池のエネルギー密度及び電池の動作電圧を高めることができる。しかし、電気化学装置の充放電サイクルの過程において、リチウム金属を負極極片として用いると、さまざまな問題、例えば、リチウム金属と電解液との間の副反応、リチウムデンドライトの形成、及び負極極片の体積の激しい膨張と収縮を引き起こす可能性がある。ここで、負極極片の体積の激しい膨張と収縮により、負極極片とそれに隣接する構造体との間の界面の剥離を容易に発生させ、インピーダンスが大きく増加し、電気化学装置の安全性及び安定性が著しく低下する。

【0026】

本発明は、多層構造を有する負極骨格を提供する。当該負極骨格は、二層以上を有し、ここで、孔隙率が異なるデザインを各層に採用することで、集電体に近い負極骨格層がより大きな孔隙率を有し、集電体から離れた負極骨格層がより小さな孔隙率を有するようにする。

【0027】

以下では、図1～図4を参照して、本発明の実施例における負極極片の構造及びその有益な効果を説明する。

【0028】

本発明の負極極片は片面構造であってもよく、両面構造であってもよい。ここで、片面構造とは、集電体の片側のみに本発明に記載の負極骨格を設置することを指し、両面構造と

10

20

30

40

50

は、集電体の両側に本発明に記載の負極骨格を設置することを指す。図１～図４は、本発明のいくつかの実施例による、片面構造の負極極片の平面図及び断面図である。

【００２９】

図１～図３は、本発明の負極極片のある調製プロセスを示す模式図である。まず、図１は、打ち抜かれた負極集電体１０１の平面図を示す。本発明の実施例によれば、前記集電体１０１は、当分野の一般的な負極集電体であってもよく、ニッケル箔、スズ箔、銅箔、リチウム箔、リチウム被覆銅箔を含むが、これらに限定されない。

【００３０】

図２に示すように、孔隙率がより大きい方の第一負極骨格層１０２を集電体１０１の表面上に設置する。

【００３１】

図３に示すように、孔隙率がより小さい方の第二負極骨格層１０３を第一負極骨格層１０２の表面上に設置する。ここで、負極骨格の層状構造を明らかに示すために（即ち、第二負極骨格層１０３に被覆された第一負極骨格層１０２を明らかに示すために）、図３は第二負極骨格層１０３の一部のみを模式的に示す。本発明の一つ以上の実施例において、第二負極骨格層１０３は第一負極骨格層１０２の表面を完全に被覆すべきである。

【００３２】

図４は、図３におけるＡ－Ａ'線に沿ってカットされた負極極片の断面図である。図４に示すように、本発明の負極極片は、集電体１０１と集電体１０１上に位置する負極骨格とを含み、負極骨格は、少なくとも第一負極骨格層１０２と第二負極骨格層１０３とを含み、前記第一負極骨格層１０２は前記集電体１０１と前記第二負極骨格層１０３との間に位置し、且つ、前記第一負極骨格層１０２の孔隙率は前記第二負極骨格層１０３の孔隙率より大きい。図４における内から外までの矢印に示す方向に従い、第一負極骨格層１０２を内層と称し、第二負極骨格層１０３を外層と称してもよい。

【００３３】

前記第一負極骨格層１０２の内部及び前記第二負極骨格層１０３の内部にある孔隙は、リチウム金属の堆積のために予めた空間である。電気化学装置の充放電過程において、負極活性材料であるリチウム金属が本発明に構築された負極骨格内で吸蔵又は放出されることで、リチウムイオンの吸蔵及び放出による激しい体積変化を緩和、ひいては除去することができ、それによって、界面の剥離を効果的に回避するとともに、電気化学装置の安全性及び安定性を向上させることができる。

【００３４】

なお、第一負極骨格層１０２は、より大きな孔隙率を有することで、イオン及び電子の輸送に良好な伝導通路を提供し、電気化学装置のレート特性を改善することができる。また、第一負極骨格層１０２は、より高い比表面積を有することで、充放電過程中的電流を効果的に分散させ、電流密度を低減させ、リチウム堆積の均一性を改善し、リチウムデンドライトの形成を抑制することができる。

【００３５】

第二負極骨格層１０３は、第一負極骨格層１０２に比べて、より緻密な骨格構造を有する。第二負極骨格層１０３の緻密な構造は、少なくとも以下の利点を得られる。（１）第一負極骨格層１０２と同様に、充放電過程において、リチウム金属の堆積に空間を提供し、そして、激しい体積変化を大幅に低減又は除去することができるとともに、電流密度を低減させ、リチウムデンドライトの成長を抑制し、リチウムの堆積密度を高めることができる。（２）第二負極骨格層の表面上に緻密な負極保護層をさらに形成することに寄与し、負極保護層の形成の難易度を低減し、リチウム金属と電解液との間の副反応を減少し、リチウム金属の負極の強度及び安定性をさらに向上させ、電気化学装置のクーロン効率及びサイクル寿命を改善することができる。

【００３６】

いくつかの実施例において、前記第一負極骨格層の孔隙率は約５５％～約９０％である。

【００３７】

10

20

30

40

50

いくつかの実施例において、前記第二負極骨格層の孔隙率は約 10 % ~ 約 50 % である。
 いくつかの実施例において、前記第二負極骨格層の孔隙率は約 20 % ~ 約 50 % である。
 もういくつかの実施例において、前記第二負極骨格層の孔隙率は約 20 % ~ 約 40 % である。

【0038】

前記第一負極骨格層の孔隙率はほとんど一定の百分率であってもよく、上記の範囲に変化する百分率であってもよい。いくつかの実施例において、前記第一負極骨格層の孔隙率に変化がある場合、前記孔隙率が集電体との相対距離の増加につれて減少することが好ましい。前記第二負極骨格層の孔隙率はほとんど一定の百分率であってもよく、上記の範囲に変化する百分率であってもよい。いくつかの実施例において、前記第二負極骨格層の孔隙率に変化がある場合、前記孔隙率が集電体との相対距離の増加につれて減少することが好ましい。

10

【0039】

いくつかの実施例において、前記負極骨格の総厚みは約 5 μm ~ 約 100 μm である。いくつかの実施例において、前記第一負極骨格層の厚みは約 1 μm ~ 約 95 μm である。いくつかの実施例において、前記第二負極骨格層の厚みは約 0.1 μm ~ 約 50 μm である。

【0040】

いくつかの実施例において、前記負極骨格の厚みと前記負極骨格の孔隙率とが以下の関係を満たす。

[式 1]

20

$$5 \leq \int_0^t p dx \leq 50 \quad (\text{式 1})$$

[式 2]

$$\int_0^t \frac{\partial p}{\partial x} dx < 0 \quad (\text{式 2})$$

30

[式 3]

$$20 \% \leq p \leq 90 \% \quad (\text{式 3})$$

[式 4]

$$5 \leq t \leq 100 \quad (\text{式 4})$$

40

【0041】

ここで、 t は前記負極骨格の総厚み / μm であり、 x は前記負極骨格の集電体表面と平行するいずれかの平面から集電体表面までの距離 (積分要素) / μm であり、 p は前記負極骨格の孔隙率である。

【0042】

ここで、上記した式 1 は、前記負極骨格に提供された孔隙の累積厚みが 5 μm ~ 50 μm であることを表す。上記した式 1 は、前記負極骨格上に堆積できるリチウム金属の累積厚

50

みが $5\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ であると理解してもよい。図 4 における内から外までの矢印を参照して、上記した式 2 は、負極骨格の孔隙率が内から外へ減少することを表す。上記した式 3 は、負極骨格の孔隙率が $20\% \sim 90\%$ であることを表す。上記した式 4 は、負極骨格の厚みが $5\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ であることを表す。注意すべきことは、本発明に記載の孔隙率は、負極骨格自体の材質に基づいて算出したものであり、初回充放電前に負極骨格に予め補填したリチウム金属は含まない。

【0043】

いくつかの実施例において、本発明は、孔隙率が内から外へ徐々に減少する負極骨格を提供する。即ち、負極骨格の厚みと孔隙率が上記した式 (2) に記載の関係を満たす。本発明のいくつかの実施例において、本発明に記載の負極骨格は、さらに上記した式 (1)、式 (3)、及び式 (4) のうちの少なくとも一つを満たす。

10

【0044】

いくつかの実施例において、前記負極極片は電気化学装置の負極活物質として前記負極骨格内にプレ吸蔵 (即ち、事前補充) されたリチウム金属をさらに含む。ここで、前記プレ吸蔵されたリチウム金属の量は約 $0.001\ \text{mg}/\text{cm}^2 \sim 6\ \text{mg}/\text{cm}^2$ である。「プレ吸蔵」とは、負極極片が初回充放電の前、予め負極骨格内に吸蔵されたリチウム金属のことを指す。いくつかの実施例において、前記プレ吸蔵されたリチウム金属の量は約 $0.005\ \text{mg}/\text{cm}^2 \sim 3\ \text{mg}/\text{cm}^2$ である。例えば、前記プレ吸蔵されたリチウム金属の量は約 $0.005\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 、約 $0.01\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 、約 $0.1\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 、約 $0.5\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 、約 $1\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 、約 $1.5\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 、約 $2\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 、約 $2.5\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 、及び約 $3\ \text{mg}/\text{cm}^2$ であってもよい。

20

【0045】

図 5 は、本発明のいくつかの実施例による、集電体の両側にそれぞれ本発明に記載の負極骨格が設置された負極極片の断面図である。

【0046】

図 5 に示すように、前記集電体 101 の両側の表面上にいずれも第一負極骨格層 102 及び第二負極骨格層 103 が設置され、ここで、前記第一負極骨格層 102 は、前記集電体 101 と前記第二負極骨格層 103 との間に位置する。いくつかの実施例において、前記集電体 101 の両側に設置された負極骨格は二種の異なる負極骨格であってもよい。

【0047】

30

図 6 は、本発明のいくつかの実施例による、より多くの負極骨格層を含む負極極片の断面図である。

【0048】

いくつかの実施例において、本発明の負極極片は、少なくとも一つの第三負極骨格層 104 をさらに含む。図 6 に示すように、前記第三負極骨格層 104 は、前記第二負極骨格層 103 の表面上に位置する。

【0049】

理解すべきことは、図 6 は本発明の負極骨格が二層を超える構造を有する模式的な実施例である。図 6 が三層の構造を有する負極骨格のみを示すが、当業者は本発明の教示により、具体的な需要に応じて、本発明の図面に示す負極骨格層数に制限されずに、負極極片における負極骨格層の層数を調整することができる。

40

【0050】

本発明の実施例によれば、前記第一負極骨格層、前記第二負極骨格層、及び前記第三負極骨格層はそれぞれ独立して、高分子材料、炭素材料、金属材料、及び無機材料のうちの少なくとも一種の材料を含む。

【0051】

いくつかの実施例において、前記高分子材料は、ポリエチレンオキシド、ポリイミド、ポリアクリル酸、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、ポリフッ化ビニル、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエステル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート、及び上記の高分子材料の

50

一つ以上の誘導体のうちの少なくとも一種を含む。

【0052】

いくつかの実施例において、前記炭素材料は、多孔質炭素、カーボンナノチューブ、カーボンファイバー、グラフェンとその誘導体、及び中空炭素球のうちの少なくとも一種を含む。

【0053】

いくつかの実施例において、前記金属材料は、銅、ニッケル、クロム、チタン、タングステン、ジルコニウム、及び上記の材料のうちの二つ以上からなる合金のうちの少なくとも一種を含む。

【0054】

いくつかの実施例において、前記無機材料は、リン酸リチウム (Li_3PO_4) ; LiPON ; Li_2O ; LiF ; LiOH ; Li_2CO_3 ; LiAlO_2 ; Li_4SiO_4 ; $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$ セラミック ; リチウムチタンリン酸塩 ($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ 、ここで、 $0 < x < 2$ 、且つ $0 < y < 3$) ; リチウムアルミニウムチタンリン酸塩 ($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ 、ここで、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、且つ $0 < z < 3$) ; $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ 、ここで、 $0 < x < 1$ 、且つ $0 < y < 1$; リチウムランタンチタン酸塩 ($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ 、ここで、 $0 < x < 2$ 、且つ $0 < y < 3$) ; リチウムゲルマニウムチオリリン酸塩 ($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$ 、ここで、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、且つ $0 < w < 5$) ; リチウム窒素化物 (Li_xN_y 、ここで、 $0 < x < 4$ 、且つ $0 < y < 2$) ; SiS_2 ガラス ($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$ 、ここで、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 2$ 、且つ $0 < z < 4$) ; P_2S_5 ガラス ($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$ 、ここで、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 3$ 、且つ $0 < z < 7$) ; 及び、ガーネットセラミック ($\text{Li}_{3+x}\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ 、ここで、 $0 < x < 5$ 、且つ M は Te 、 Nb 、及び Zr のうちの少なくとも一種である) のうちの少なくとも一種を含む。

【0055】

いくつかの実施例において、前記第一負極骨格層、前記第二負極骨格層、及び前記第三負極骨格層はそれぞれ独立して、複合材料からなり、ここで、複合材料は高分子材料、炭素材料、金属材料、及び無機材料のうちの二つ以上の任意の組み合わせである。例えば、負極骨格は、高分子材料又は炭素材料で調製された基本骨格及び前記基本骨格上にさらに堆積された無機材料を含んでもよい。いくつかの実施例において、前記無機材料は、粒子又はコーティングの形態で前記材料の多孔質構造の内面と外面上に被覆する。いくつかの実施例において、前記無機材料は、 HfO_2 、 SrTiO_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 NiO 、 CaO 、 BaO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 CuO 、及び AgO のうちの少なくとも一種を含む。少なくとも一つの態様において、前記無機材料は堆積部位として、リチウムが多孔質構造の内部に堆積するように指示する。

【0056】

いくつかの実施例において、前記複合材料の調製方法は、当分野で一般的な調製方法であってもよく、原子層堆積技術 (Atomic layer deposition, ALD) 及び電気化学堆積法などを含むが、これらに限定されない。

【0057】

いくつかの実施例において、前記負極極片は、前記負極骨格の表面上に位置する一層以上の負極保護層をさらに含む。図7に示すように、前記第二負極骨格層103の表面上に一層以上の負極保護層105をさらに形成してもよい。文字通り、負極保護層は、負極を保護する役割を果たす。例えば、負極保護層105は、電解液と負極活物質であるリチウム金属との接触をブロックし、電解液とリチウム金属との副反応を大幅に減少し、電気化学装置のサイクル安定性を向上させることができる。また、注意すべきことは、第二負極骨格層の骨格は、第一負極骨格層の多孔質構造に比べて、より緻密であるため、負極保護層の形成の難易度が低下し、負極骨格の表面上に緻密な負極保護層をさらに形成することに有利である。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 8 】

いくつかの実施例において、前記負極保護層の孔隙率は約 0 % ~ 約 1 0 % である。

【 0 0 5 9 】

いくつかの実施例において、前記負極保護層に使用される材料は、無機物、ケイ素、金属、及び有機物のうちの少なくとも一種を含む。

【 0 0 6 0 】

いくつかの実施例において、前記無機物は、リン酸リチウム (Li_3PO_4) ; LiPO_4 ; Li_2O ; LiF ; LiOH ; Li_2CO_3 ; LiAlO_2 ; Li_4SiO_4 ; $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$ セラミック ; リチウムチタンリン酸塩 ($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ 、ここで、 $0 < x < 2$ 、且つ $0 < y < 3$) ; リチウムアルミニウムチタンリン酸塩 ($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ 、ここで、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、且つ $0 < z < 3$) ; $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ 、ここで、 $0 < x < 1$ 、且つ $0 < y < 1$; リチウムランタンチタン酸塩 ($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ 、ここで、 $0 < x < 2$ 、且つ $0 < y < 3$) ; リチウムゲルマニウムチオリン酸塩 ($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$ 、ここで、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、且つ $0 < w < 5$) ; リチウム窒素化合物 (Li_xN_y 、ここで、 $0 < x < 4$ 、且つ $0 < y < 2$) ; SiS_2 ガラス ($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$ 、ここで、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 2$ 、且つ $0 < z < 4$) ; P_2S_5 ガラス ($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$ 、ここで、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 3$ 、且つ $0 < z < 7$) ; 及び、ガーネットセラミック ($\text{Li}_{3+x}\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ 、ここで、 $0 < x < 5$ 、且つ、 M は Te 、 Nb 、及び Zr のうちの少なくとも一種である) のうちの少なくとも一種を含む。

【 0 0 6 1 】

いくつかの実施例において、前記金属は、 Au 、 Pt 、 Ag 、 Al 、 In 、 Sn 、及び上記の材料のうちの二つ以上からなる合金のうちの少なくとも一種を含む。

【 0 0 6 2 】

いくつかの実施例において、前記有機物は、ポリエチレンオキシド (PEO)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリメタクリル酸メチル (PMMA)、ポリプロピレンカーボネート (PPC)、ポリエチレンカーボネート (PEC)、ポリカプロラクトン (PCL)、テトラエチレングリコールジアクリレート ($\text{tetraethylene glycol diacrylate}$; TEGDA)、パーフルオロスルホン酸樹脂 (Nafion)、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリジメチルシロキサン (PDMS)、及び上記の有機物の誘導体のうちの少なくとも一種を含む。

【 0 0 6 3 】

本発明のいくつかの実施例は、上記の実施例の負極極片を含む電気化学装置を提供する。また、前記電気化学装置は、正極極片及び正極極片と負極極片との間に位置するセパレータをさらに含み、前記正極極片及び前記セパレータは特に制限されず、当分野で一般的な正極極片及びセパレータであってもよい。いくつかの実施例において、前記電気化学装置はリチウムイオン電池である。

【 0 0 6 4 】

本発明のいくつかの実施例によれば、前記正極極片は、正極集電体及びその表面上に位置する正極活物質層を含み、ここで、正極活物質層は、正極活性材料、導電材、及びバインダーを含む。いくつかの実施例において、前記正極集電体は、アルミニウム箔又はニッケル箔を含むが、これらに限定されない。

【 0 0 6 5 】

いくつかの実施例において、前記正極活性材料の具体例は、コバルト酸リチウム、リン酸鉄リチウム、リン酸マンガン鉄リチウム、リン酸鉄ナトリウム、リン酸バナジウムリチウム、リン酸バナジウムナトリウム、リン酸バナジルリチウム、リン酸バナジルナトリウム、バナジン酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム、リチウム過剰マンガン系材料、ニッケルコバルトアルミン酸リチウム、及びチタン酸リチウムのうちの少なくとも一種を含むが、これらに限定されない。

【0066】

上記の正極活性材料において、コバルト酸リチウムの化学式は、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_{1c}\text{O}_{2-d}$ であってもよく、ここで、 M_1 は、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、スズ(Sn)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、タングステン(W)、イットリウム(Y)、ランタン(La)、ジルコニウム(Zr)及びケイ素(Si)のうちの少なくとも一種を含み、 a 、 b 、 c 、及び d の値は、それぞれ、 $0.8 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.8 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 0.2$ 、 $-0.1 \leq d \leq 0.2$ である。

【0067】

上記の正極活性材料において、ニッケル酸リチウムの化学式は、 $\text{Li}_e\text{Ni}_f\text{M}_2\text{gO}_{2-h}$ であってもよく、ここで、 M_2 は、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、スズ(Sn)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、タングステン(W)、ジルコニウム(Zr)、及びケイ素(Si)のうちの少なくとも一種を含み、 e 、 f 、 g 、及び h の値は、それぞれ、 $0.8 \leq e \leq 1.2$ 、 $0.3 \leq f \leq 0.98$ 、 $0.02 \leq g \leq 0.7$ 、 $-0.1 \leq h \leq 0.2$ である。

【0068】

上記の正極活性材料において、マンガン酸リチウムの化学式は、 $\text{Li}_i\text{Mn}_{2-j}\text{M}_3\text{O}_{4-k}$ であり、ここで、 M_3 は、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、スズ(Sn)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、及びタングステン(W)のうちの少なくとも一種を含み、 i 、 j 、及び k の値は、それぞれ、 $0.8 \leq i \leq 1.2$ 、 $0 \leq j < 1.0$ 、及び $-0.2 \leq k \leq 0.2$ である。

【0069】

上記の正極活性材料において、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムの化学式は、 $\text{LiN}_{1-l}\text{Co}_m\text{Mn}_n\text{O}_2$ であり、ここで、 l 、 m 、及び n の値は、それぞれ、 $0 < l < 1.0$ 、 $0 < m < 1.0$ 、及び $0 < n < 1.0$ 、且つ $l + m + n = 1$ である。

【0070】

いくつかの実施例において、前記導電材は、導電性カーボンブラック、カーボンファイバー、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、グラフェン、及びカーボンナノチューブのうちの少なくとも一種を含む。当業者が理解すべきことは、リチウムイオン電池に広く用いられる様々な正極極片は制限されずに本発明に適用できる。

【0071】

本発明のいくつかの実施例によれば、前記セパレータは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、及びアラミドのうちの少なくとも一種を含むが、これらに限定されない。例を挙げると、ポリエチレンは、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、及び超高分子量ポリエチレンのうちの少なくとも一種を含む。特に、ポリエチレン及びポリプロピレンは、短絡の防止に優れた効果があり、そして、シャットダウン効果で電池の安定性を改善することができる。当業者が理解すべきことは、リチウムイオン電池に広く用いられる様々なセパレータは本発明に適用できる。

【0072】

本発明のいくつかの実施例によれば、上記のリチウムイオン電池は電解液をさらに含み、電解液は、ゲル状態又は液体状態であってもよく、前記電解液は、リチウム塩及び非水溶媒を含む。

【0073】

いくつかの実施例において、リチウム塩は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2$

10

20

30

40

50

$\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiSiF_6 、 LiBOB 、及びジフルオロホウ酸リチウムのうちの少なくとも一種を含む。例えば、 LiPF_6 は、高いイオン導電率を与え、サイクル特性を改善することができるため、リチウム塩として選択される。

【0074】

いくつかの実施例において、非水溶媒は、炭酸エステル化合物、カルボン酸エステル化合物、エーテル化合物、その他の有機溶媒、又はこれらの組み合わせであってもよい。

【0075】

いくつかの実施例において、炭酸エステル化合物は、鎖状炭酸エステル化合物、環状炭酸エステル化合物、フルオロ炭酸エステル化合物、又はそれらの組み合わせであってもよい。

【0076】

いくつかの実施例において、鎖状炭酸エステル化合物の具体例は、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブロピルカーボネート、メチルブロピルカーボネート、エチルブロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、又はそれらの組み合わせである。前記環状炭酸エステル化合物の具体例は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、プロピオン酸ブロピル、又はそれらの組み合わせである。前記フルオロ炭酸エステル化合物の具体例は、フルオロエチレンカーボネート、1, 2 - ジフルオロエチレンカーボネート、1, 1 - ジフルオロエチレンカーボネート、1, 1, 2 - トリフルオロエチレンカーボネート、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチレンカーボネート、1 - フルオロ - 2 - メチルエチレンカーボネート、1 - フルオロ - 1 - メチルエチレンカーボネート、1, 2 - ジフルオロ - 1 - メチルエチレンカーボネート、1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - メチルエチレンカーボネート、トリフルオロメチルエチレンカーボネート、又はそれらの組み合わせである。

【0077】

いくつかの実施例において、カルボン酸エステル化合物の具体例は、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n - ブロピル、酢酸t - ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、
- ブチロラクトン、デカノラクトン、バレロラクトン、メバロノラクトン、カプロラクトン、ギ酸メチル、又はそれらの組み合わせである。

【0078】

いくつかの実施例において、エーテル化合物の具体例は、ジブチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1, 2 - ジメトキシエタン、1, 2 - ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタン、2 - メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン、又はそれらの組み合わせである。

【0079】

いくつかの実施例において、その他の有機溶媒の具体例は、ジメチルスルホキシド、1, 2 - ジオキソラン、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、N - メチル - 2 - ピロリドン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリオクチル、又はそれらの組み合わせである。

【0080】

本発明のいくつかの実施例は、上記の正極極片、セパレータ及び本発明の負極極片を順次巻き取り又は重ね、セルにし、そして例えばアルミニウムプラスチックフィルムに入れ、電解液を注液し、フォーメーション、パッケージングすることで、リチウムイオン電池が得られることを含む、リチウムイオン電池の調製方法を提供する。

【0081】

当業者が理解すべきことは、以上で説明されたセルの構造及びリチウムイオン電池の調製方法が模式的な実施例に過ぎない。本発明で開示された内容から逸脱しない上で、当分野で一般的なその他の方法を採用してリチウムイオン電池又はその他の電気化学装置の調製方法とすることができる。

【0082】

当業者が理解すべきことは、以上では、リチウムイオン電池を例として説明したが、本発

10

20

30

40

50

明の電気化学装置は、その他のいずれかの適宜な電気化学装置をさらに含んでもよい。本発明で開示された内容から逸脱しない上で、本発明の実施例における電気化学装置は、電気化学反応が発生するいずれかの装置を含み、それらの具体例は、あらゆる種類の一次電池、二次電池、太陽電池、又はキャパシタを含む。特に、前記電気化学装置は、リチウム金属二次電池、リチウムイオン二次電池、リチウム重合体二次電池又はリチウムイオン重合体二次電池を含むリチウム二次電池である。

【0083】

本発明の電気化学装置の用途は、特に限定されず、先行技術で公知の任意の用途に使用される。本発明のいくつかの実施例によれば、本発明の電気化学装置を含む電子装置は、ノートコンピューター、ペン入力型コンピューター、モバイルコンピューター、電子ブックプレーヤー、携帯電話、携帯型ファクシミリ、携帯型コピー機、携帯型プリンター、ステレオヘッドセット、ビデオレコーダー、液晶テレビ、ポータブルクリーナー、携帯型CDプレーヤー、ミニディスク、トランシーバー、電子ノートブック、電卓、メモリーカード、ポータブルテープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、自動車、オートバイ、補助自転車、自転車、照明器具、おもちゃ、ゲーム機、時計、電動ツール、閃光灯、カメラ、大型家庭用ストレージバッテリー、及びリチウムイオンコンデンサーなどを含むが、これらに限定されない。

【0084】

以下では、比較例及び具体的な実施例を参照して、本発明の技術案をさらに説明するが、これらに限定されない。当業者が理解すべきことは、本発明に説明される調製方法は、例示的な実施例に過ぎず、本発明の技術案の範囲から逸脱することなく、本発明の技術案のいかなる修正又は同等の置換は、いずれも本発明の保護範囲に含まれる。

【0085】

具体的な実施例

正極極片の調製

正極活性材料であるリン酸鉄リチウム (LiFePO_4)、導電性カーボンブラック (Super P)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) を重量比 97.5 : 1.0 : 1.5 で混合し、溶媒として N-メチルピロリドン (NMP) を入れ、固形分含有量が 5.5% であるスラリーに調製し、均一まで攪拌した。スラリーを正極集電体であるアルミニウム箔に均一に塗布し、90 で乾燥させ、正極極片が得られた。正極の負荷量は 1 mA h / cm^2 であった。塗布完了後、極片を ($38 \text{ mm} \times 58 \text{ mm}$) のサイズに切り出して、予備とした。

【0086】

電解液の調製

乾燥アルゴンガス雰囲気中で、まず、ジオキソラン (DOL) とジメチルエーテル (DME) とを体積比 1 : 1 で混合した後、リチウム塩としてリチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド (LiTFSI) を有機溶媒に入れて溶解し、均一に混合し、リチウム塩の濃度が 1 M である電解液が得られた。

【0087】

リチウムイオン電池の調製

厚みが $15 \mu\text{m}$ であるポリエチレンをセパレータとし、実施例及び比較例における二層塗布された負極極片、セパレータ、及び片層塗布された正極極片を順次重ねた。重ねた後に、テープで積層構造の四つの角を固定し、アルミニウムプラスチックフィルムに置き、トップサイドシール、注液、パッケージングを経て、以下の各実施例及び比較例のリチウム金属積層電池が得られた。

【0088】

材料及びリチウムイオン電池の測定方法

(一) 孔隙率測定

測定しようとする骨格を自動水銀ポロシメータ (型番は AutoPore V9610 である) に置き、測定し、当該サンプルの孔隙率を得た。ここで、圧力は $0.5 \sim 30,00$

10

20

30

40

50

Op s i aであった。

【0089】

(二) 負極骨格層の厚みの測定

測定しようとする極片を約10mm×5mmのサイズに切り出し、放入イオン研削研磨機に入れ、当該極片の横断面を研磨し、そして得られた極片を走査型電子顕微鏡(SEM)に移し、適宜な拡大倍率で研磨後の横断面を観察し、負極骨格層の厚みを測定した。

【0090】

(三) リチウム金属プレ堆積量の測定

測定しようとする極片を直径が14mmであるウェハに打ち抜き、正極とした。銅箔を直径が18mmであるウェハに打ち抜き、負極とした。厚みが15μmであり、直径が20mmであるポリエチレンをセパレータとし、60μLの上記した電解液を入れ、ボタン電池として組み立てた。0.1mA/cm²の電流密度でボタン電池に充電し、充電電圧は0~1Vであった。測定された充電容量及び3860mAh/gのリチウムのグラム容量により、単位面積当たりのリチウム金属のプレ堆積量を算出した。

【0091】

(四) リチウムイオン電池のサイクル特性の測定

積層電池にフォーメーションを行うために、積層電池を60、0.1Cのレートで一回充放電し、そして常温で電池に充放電サイクルを行った。ここで、まず、電池を1Cの定電流にてカットオフ電圧が3.8Vになるまで充電し、そして、電池を定電圧にてカットオフ電流が0.05Cになるまで充電し、その後、電池を1Cの定電流にてカットオフ電圧が2.7Vになるまで放電した。以上の方式で、放電容量が初回放電容量の80%になる場合の、比較例及び実施例におけるリチウムイオン電池のサイクル回数を測定した。

【0092】

負極極片の調製

実施例1

電界紡糸技術により、ポリアクリロニトリルを前駆体とし、二層のポリアクリロニトリルファイバー層を調製し、ここで、第一負極骨格層(即ち、内層)の孔隙率は70%であり、厚みは45μmであり、第二負極骨格層(即ち、外層)の孔隙率は30%であり、厚みは5μmであった。上記の二層のポリアクリロニトリルファイバー層を大気環境下、210の温度で1時間加熱し、そしてアルゴンガス雰囲気、900の温度で3時間加熱し、炭素膜が得られた。本発明の図5に記載の方式で集電体であるニッケル箔、第一負極骨格層、及び第二負極骨格層を並び、そして、リチウム箔を負極骨格の二つの外面上に置き、300に加熱し、リチウムを融解させて骨格の内部に入れ、リチウムのプレ吸蔵を行った。最後に、極片を(40mm×60mm)のサイズに切り出して、予備とした。

【0093】

実施例2

実施例2における第一負極骨格層(即ち、内層)の孔隙率は55%であること以外、実施例1の調製方法及び原料と同様であった。

【0094】

実施例3

実施例3における第一負極骨格層(即ち、内層)の孔隙率は80%であること以外、実施例1の調製方法及び原料と同様であった。

【0095】

実施例4

実施例4における第一負極骨格層(即ち、内層)の孔隙率は90%であること以外、実施例1の調製方法及び原料と同様であった。

【0096】

実施例5

実施例5における第一負極骨格層(即ち、内層)の孔隙率は95%であること以外、実施例1の調製方法及び原料と同様であった。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 7 】

実施例 6

実施例 6 における第二負極骨格層（即ち、外層）の孔隙率は 2 0 % であること以外、実施例 1 の調製方法及び原料と同様であった。

【 0 0 9 8 】

実施例 7

実施例 7 における第二負極骨格層（即ち、外層）の孔隙率は 4 0 % であること以外、実施例 1 の調製方法及び原料と同様であった。

【 0 0 9 9 】

実施例 8

実施例 8 における第二負極骨格層（即ち、外層）の孔隙率は 1 0 % であること以外、実施例 1 の調製方法及び原料と同様であった。

【 0 1 0 0 】

比較例 1

比較例 1 と実施例 1 ～ 8 との違いは、負極骨格を設置せず、リチウム金属を集電体上に放置するだけ、ロールプレス方式で両者を緊密に結合させた。プレ吸蔵されたリチウム金属の厚みは 1 0 μ m であった。

【 0 1 0 1 】

比較例 2

比較例 2 は、集電体の二つの表面上に孔隙率が 3 0 % であり、厚みが 5 0 μ m である負極骨格層のみを設置すること以外、実施例 1 の調製方法及び原料と同様であった。

【 0 1 0 2 】

比較例 3

比較例 3 は、集電体の二つの表面上に孔隙率が 7 0 % であり、厚みが 5 0 μ m である負極骨格層のみを設置すること以外、実施例 1 の調製方法及び原料と同様であった。

【 0 1 0 3 】

上記の実施例 1 ～ 8 及び比較例 1 ～ 3 の試験パラメータ及び測定結果は以下の表 1 に示す。

【 0 1 0 4 】

【表 1】

表 1

	内層骨格材料	外層骨格材料	内層の孔隙率	外層の孔隙率	プレ吸蔵されたリチウム金属の量 /mg/cm ²	容量維持率が 80% になるサイクル回数
実施例 1	C	C	70%	30%	1.14	245
実施例 2	C	C	55%	30%	0.85	160
実施例 3	C	C	80%	30%	1.35	260
実施例 4	C	C	90%	30%	1.53	290
実施例 5	C	C	95%	30%	1.63	145
実施例 6	C	C	70%	20%	1.14	220
実施例 7	C	C	70%	40%	1.17	225
実施例 8	C	C	70%	10%	1.11	190
比較例 1	無し	無し	無し	無し		50
比較例 2	C	C	30%	30%	0.39	60
比較例 3	C	C	70%	70%	1.24	130

【 0 1 0 5 】

負極骨格にリチウムのプレ吸蔵を行う時、プレ吸蔵されたリチウムの量は負極骨格の孔隙率と関連している。通常、負極骨格に提供された孔隙率が低い時、リチウムを堆積するための空間が小さいため、プレ吸蔵されたリチウムの量も相応的に減少する。表 1 に示したように、本発明の実施例 1 ～ 8 の負極極片を採用して調製された電気化学装置は、比較例 1 ～ 3 の負極極片を採用して調製された電気化学装置より、良好なサイクル安定性を有している。比較例 1 において、リチウム金属に対して、いかなる骨格を構築していないため

、得られた電気化学装置のサイクル安定性が最も劣っている。比較例 2 及び 3 において、リチウム金属に対して、一層の骨格を構築した（二層の同じ孔隙率の骨格を構築したと理解してもよい）ため、比較例 1 に比べて、得られた電気化学装置のサイクル安定性がある程度に改善されている。しかし、本発明の実施例 1 ～ 8 は、内層の孔隙率が外層の孔隙率より大きい二層の異なる孔隙率の骨格構築することで、比較例 2 及び 3 に比べて、得られた電気化学装置のサイクル安定性がさらに改善されている。

【 0 1 0 6 】

また、実施例 5 とその他の実施例との比較から分かるように、実施例 5 で得られた電気化学装置のサイクル安定性が比較的悪く、それは、主に、実施例 5 の内層孔隙率が大きすぎて、リチウム金属の堆積に対して強力なサポートが与えられないからである。しかし、それでも、実施例 5 で得られた電気化学装置のサイクル安定性は比較例 1 ～ 3 より優れている。

【 0 1 0 7 】

実施例 9

孔隙率が 70 % である発泡銅を第一負極骨格層（即ち、内層）とし、厚みが 45 μm であった。孔隙率が 30 % である発泡銅を第二負極骨格層（即ち、外層）とし、厚みが 5 μm であった。本発明の図 5 に記載の方式で、集電体であるニッケル箔、第一負極骨格層、及び第二負極骨格層を並び、そして、リチウム箔を負極骨格の二つの外面上に置き、300 度に加熱し、リチウムを融解させて骨格の内部に入れ、リチウムのプレ吸蔵を行った。最後に、極片を（40 mm \times 60 mm）のサイズに切り出して、予備とした。

【 0 1 0 8 】

実施例 10

実施例 10 における第一負極骨格層（即ち、内層）の孔隙率は 80 % であること以外、実施例 9 の調製方法及び原料と同様であった。

【 0 1 0 9 】

実施例 11

電界紡糸技術により、ポリイミドを前駆体とし、二層のポリイミドファイバー層を調製し、第一負極骨格層（即ち、内層）の孔隙率は 70 % であり、厚みは 45 μm であり、第二負極骨格層（即ち、外層）の孔隙率は 30 % であり、厚みは 5 μm であった。本発明の図 5 に記載の方式で、集電体であるニッケル箔、第一負極骨格層、及び第二負極骨格層を並び、そして、リチウム箔を負極骨格の二つの外面上に置き、300 度に加熱し、リチウムを融解させて骨格の内部に入れ、リチウムのプレ吸蔵を行った。最後に、極片を（40 mm \times 60 mm）のサイズに切り出して、予備とした。

【 0 1 1 0 】

実施例 12

実施例 12 における第一負極骨格層（即ち、内層）の孔隙率は 80 % であること以外、実施例 11 の調製方法及び原料と同様であった。

【 0 1 1 1 】

実施例 13

孔隙率が 70 % である発泡銅を第一負極骨格層（即ち、内層）とし、厚みが 45 μm であった。電界紡糸技術により、ポリアクリロニトリルを前駆体とし、孔隙率が 30 % であるファイバー層を調製して第二負極骨格層（即ち、外層）とし、厚みが 5 μm であった。ポリアクリロニトリルファイバー層を大気環境下、210 の温度で 1 時間加熱し、そしてアルゴンガス雰囲気、900 の温度で 3 時間加熱し、厚みが 5 μm である炭素膜が得られた。本発明の図 5 に記載の方式で、集電体であるニッケル箔、第一負極骨格層、及び第二負極骨格層を並び、そして、リチウム箔を負極骨格の二つの外面上に置き、300 度に加熱し、リチウムを融解させて骨格の内部に入れ、リチウムのプレ吸蔵を行った。最後に、極片を（40 mm \times 60 mm）のサイズに切り出して、予備とした。

【 0 1 1 2 】

実施例 14

実施例 14 における第一負極骨格層（即ち、内層）の孔隙率は 80 % であること以外、実施例 13 の調製方法及び原料と同様であった。

上記の実施例 9 ～ 14 の試験パラメータ及び測定結果は以下の表 2 に示す。

【 0 1 1 3 】

【表 2】

表 2

	内層骨格材料	外層骨格材料	内層の孔隙率	外層の孔隙率	リチウム金属の堆積量	容量維持率が 80% になるサイクル回数
実施例 9	Cu	Cu	70%	30%	1.14	120
実施例 10	Cu	Cu	80%	30%	1.35	135
実施例 11	ポリイミド	ポリイミド	70%	30%	1.14	240
実施例 12	ポリイミド	ポリイミド	80%	30%	1.35	245
実施例 13	Cu	C	70%	30%	1.14	160
実施例 14	Cu	C	80%	30%	1.35	170

実施例 1 ～ 8 の負極骨格の内外層は、いずれも炭素材料を採用して調製されたものである。実施例 9 ～ 14 はそれらと違い、金属材料（例えば、Cu）及び高分子材料（例えば m ポリイミド）を採用して負極骨格を調製した。比較例 1 に比べて、実施例 9 ～ 14 で得られた電気化学装置のサイクル特性はいずれも改善され、それは、金属材料及び高分子材料から調整された負極骨格が、炭素材料と同様に、リチウム金属の堆積にフレームワーク及びサポートを提供できるからである。しかし、金属 Cu を採用して負極骨格を調製する時、得られた電気化学装置のサイクル安定性は、炭素材料及び / 又は高分子材料から調製された負極骨格層を採用した電気化学装置より、やや劣っている。それは、主に、リチウムに対する Cu の濡れ性が悪く、電気化学の充放電サイクルの過程において、リチウムが極片の表面に堆積する傾向があり、負極骨格の役割が十分に発揮できないからである。Cu の表面に濡れ層 / 保護層、例えば酸化層を加えると、電気化学装置のサイクル安定性が大幅に向上する（例えば、以下の実施例 16 及び 18 における電気化学データ参照）。

【 0 1 1 4 】

実施例 15

実施例 15 は、実施例 1 をベースに実施例 1 を改良したものであった。具体的に改良したところは、上記の二層のポリアクリロニトリルファイバー層を加熱して炭素膜を得た後に、原子層堆積技術により炭素膜の孔隙構造の内面と外面に一層の厚みが 20 nm である酸化亜鉛コーティングを被覆したことであった。

【 0 1 1 5 】

実施例 16

実施例 16 は、実施例 9 をベースに実施例 9 を改良したものであった。具体的に改良したところは、原子層堆積技術により、二種の発泡銅材料の孔隙構造の内面と外面に一層の厚みが 20 nm である酸化アルミニウムコーティングを被覆したことであった。

【 0 1 1 6 】

実施例 17

実施例 17 は、実施例 11 をベースに実施例 11 を改良したものであった。具体的に改良したところは、原子層堆積技術により、ポリイミドファイバー層の孔隙構造の内面と外面に一層の厚みが 20 nm である酸化銅コーティングを被覆したことであった。

【 0 1 1 7 】

実施例 18

実施例 18 は、実施例 13 をベースに実施例 13 を改良したものであった。具体的に改良したところは、原子層堆積技術により、炭素膜及び発泡銅の孔隙構造の内面と外面に一層の厚みが 20 nm である二酸化チタンコーティングを被覆したことであった。

上記の実施例 15 ~ 18 の試験パラメータ及び測定結果は以下の表 3 に示す。

【 0 1 1 8 】

【 表 3 】

表 3

	内層骨格材料	外層骨格材料	内層の孔隙率	外層の孔隙率	リチウム金属の堆積量	負極骨格上に位置する無機材料	容量維持率が80%になるサイクル回数
実施例 15	C	C	70%	30%	1.14	ZnO	265
実施例 16	Cu	Cu	70%	30%	1.14	Al ₂ O ₃	260
実施例 17	ポリイミド	ポリイミド	70%	30%	1.14	CuO	255
実施例 18	Cu	C	70%	30%	1.14	TiO ₂	300

10

実施例 15 ~ 18 は、実施例 1、9、11 及び 13 で形成された骨格の孔隙構造の内面と外面にさらに一層の無機物（例えば、ZnO、Al₂O₃、CuO、及び TiO₂）コーティングを被覆したものである。即ち、実施例 15 ~ 18 の負極骨格の構造は、まず、炭素材料 / 金属材料 / 高分子材料を採用して基本負極骨格を形成し、さらに形成された基本負極骨格の孔隙構造の内面と外面上に無機物材料を形成したものであると説明してもよい。即ち、実施例 15 ~ 18 の負極骨格は、複合材料からなるものである。そして、実施例 15 ~ 18 と実施例 1、9、11 及び 13 との電気化学データを比較すると、骨格の孔隙構造の内面と外面にさらに無機物材料を被覆又は堆積することで、電気化学装置のサイクル安定性をさらに改善することができることがわかる。

20

【 0 1 1 9 】

実施例 19

実施例 19 は、実施例 1 をベースに実施例 1 を改良したものであった。具体的に改良したところは、リチウムをプレ吸蔵した後に、マグネトロンスパッタリングで、第二負極骨格層の表面上に一層の厚みが 1 μm である LiF 負極保護層を堆積した。具体的な構造の模式図は図 7 を参照する。

【 0 1 2 0 】

実施例 20

実施例 20 は、実施例 19 をベースに実施例 19 を改良したものであった。具体的に改良したところは、原子層堆積技術により、負極骨格の孔隙構造の内面と外面に一層の厚みが 20 nm である ZnO コーティングを被覆した。

30

【 0 1 2 1 】

実施例 21 及び 22

実施例 21 及び 22 と実施例 20 との違いは、負極保護層の材料をそれぞれ金属 In 及び有機物 PEO に替えることであった。

【 0 1 2 2 】

実施例 23

実施例 23 は、実施例 9 をベースに実施例 9 を改良したものであった。具体的に改良したところは、リチウムをプレ吸蔵した後に、マグネトロンスパッタリングで、第二負極骨格層の表面上に一層の厚みが 1 μm である LiF 負極保護層を堆積した。

40

【 0 1 2 3 】

実施例 24

実施例 24 は、実施例 23 をベースに実施例 23 を改良したものであった。具体的に改良したところは、原子層堆積技術により、負極骨格の孔隙構造の内面と外面に一層の厚みが 20 nm である ZnO コーティングを被覆した。

【 0 1 2 4 】

実施例 25 及び 26

実施例 25 及び 26 と実施例 24 との違いは、負極保護層の材料をそれぞれ金属 In 及び有機物 PEO に替えることであった。

50

【 0 1 2 5 】

実施例 2 7

実施例 2 7 は、実施例 1 1 をベースに実施例 1 1 を改良したものであった。具体的に改良したところは、リチウムをプレ吸蔵した後に、マグネトロンスパッタリングで、第二負極骨格層の表面上に一層の厚みが 1 μm である L i F 負極保護層を堆積した。

【 0 1 2 6 】

実施例 2 8

実施例 2 8 は、実施例 2 7 をベースに実施例 2 7 を改良したものであった。具体的に改良したところは、原子層堆積技術により、負極骨格の孔隙構造の内面と外面に一層の厚みが 2 0 n m である Z n O コーティングを被覆した。

10

【 0 1 2 7 】

実施例 2 9 及び 3 0

実施例 2 9 及び 3 0 と実施例 2 8 との違いは、負極保護層の材料をそれぞれ金属 I n 及び有機物 P E O に替えることであった。

【 0 1 2 8 】

実施例 3 1

実施例 3 1 は、実施例 1 3 をベースに実施例 1 3 を改良したものであった。具体的に改良したところは、リチウムをプレ吸蔵した後に、マグネトロンスパッタリングで、第二負極骨格層の表面上に一層の厚みが 1 μm である L i F 負極保護層を堆積した。

【 0 1 2 9 】

20

実施例 3 2

実施例 3 2 は、実施例 3 1 をベースに実施例 3 1 を改良したものであった。具体的に改良したところは、原子層堆積技術により、負極骨格の孔隙構造の内面と外面に一層の厚みが 2 0 n m である Z n O コーティングを被覆した。

【 0 1 3 0 】

実施例 3 3 及び 3 4

実施例 3 3 及び 3 4 と実施例 3 2 との違いは、負極保護層の材料をそれぞれ金属 I n 及び有機物 P E O に替えることであった。

上記の実施例 1 9 ~ 3 4 の試験パラメータ及び測定結果は以下の表 4 に示す。

【 0 1 3 1 】

30

40

50

【表 4】

表 4

	内層骨格材料	外層骨格材料	内層の孔隙率	外層の孔隙率	リチウム金属の堆積量	負極骨格上に位置する無機材料	負極保護層の材料	容量維持率が80%になるサイクル回数
実施例 19	C	C	70%	30%	1.14	無し	LiF	290
実施例 20	C	C	70%	30%	1.14	ZnO	LiF	320
実施例 21	C	C	70%	30%	1.14	ZnO	In	275
実施例 22	C	C	70%	30%	1.14	ZnO	PEO	300
実施例 23	Cu	Cu	70%	30%	1.14	無し	LiF	255
実施例 24	Cu	Cu	70%	30%	1.14	ZnO	LiF	300
実施例 25	Cu	Cu	70%	30%	1.14	ZnO	In	270
実施例 26	Cu	Cu	70%	30%	1.14	ZnO	PEO	290
実施例 27	ポリイミド	ポリイミド	70%	30%	1.14	無し	LiF	270
実施例 28	ポリイミド	ポリイミド	70%	30%	1.14	ZnO	LiF	305
実施例 29	ポリイミド	ポリイミド	70%	30%	1.14	ZnO	In	275
実施例 30	ポリイミド	ポリイミド	70%	30%	1.14	ZnO	PEO	295
実施例 31	Cu	C	70%	30%	1.14	無し	LiF	295
実施例 32	Cu	C	70%	30%	1.14	ZnO	LiF	350
実施例 33	Cu	C	70%	30%	1.14	ZnO	In	305
実施例 34	Cu	C	70%	30%	1.14	ZnO	PEO	330

【0132】

実施例 19、23、27 及び 31 はそれぞれ実施例 1、9、11 及び和 13 における負極骨格の表面上に負極保護層を堆積した。実施例 1、9、11 及び 13 に比べて、実施例 19、23、27 及び 31 のサイクル安定性がさらに改善される。それは、負極保護層が負極骨格及び負極活物質を良好に保護することができ、リチウム金属と電解液との間の接触を低減、ひいてはブロックし、リチウム金属と電解液との間の副反応を大幅に減少し、電極及び電気化学装置のサイクル安定性を向上させるからである。

【0133】

実施例 20、24、28 及び 32 を、それぞれ実施例 19、23、27 及び 31 と比較したところ、実施例 20、24、28 及び 32 の負極極片の改良点は、基本負極骨格上にさらに ZnO コーティングを被覆した。また、電気化学データを対比すると、基本負極骨格上にさらに無機物材料を堆積することで、電気化学装置のサイクル安定性のさらなる改善に有利であることが分かる。実施例 21 と 22、実施例 25 と 26、実施例 29 と 30、及び実施例 33 と 34 は、それぞれ、金属材料と高分子材料を負極保護層とした。それらの実施例の電気化学データから、金属材料及び高分子材料の使用は、無機物材料の使用と同じように、負極骨格及び負極活物質を良好に保護することができることが分かる。

【0134】

本発明で記載の実施例及び比較例の説明から分かるように、本発明は新たな負極極片、並びに、それを含む電気化学装置及び電子装置を提供した。具体的に、本発明は、リチウム金属の負極に対して、二層以上の負極骨格層を提供し、ここで、集電体に近い負極骨格層が高い孔隙率を有し、集電体から離れた負極骨格層が低い孔隙率を有する。このようなデザインを採用することで、リチウム金属と電解液との間の副反応を減少し、リチウム dendrite の形成を抑制し、リチウムイオンの吸蔵及び放出による負極極片の体積の激しい膨張及び収縮を大幅に緩和、ひいては除去することができ、それによって、電気化学装置の安全性及び安定性を向上させることができる。

【0135】

本発明の明細書では、「実施例」、「いくつかの実施例」、「一つの実施例」、「もう一つの例」、「例」、「具体例」、又は「いくつかの例」の引用については、本発明の実施例のうちの少なくとも一つの実施例又は例は、当該実施例又は例に記載の特定の特徴、構

造、材料又は特性を含むことを意味する。従って、明細書全体の様々な場所に記載された、例えば、「いくつかの実施例において」、「実施例において」、「一つの実施例において」、「もう一つの例において」、「例において」、「特定の例において」又は「例」は、必ずしも本発明の実施例のうちの同じ実施例又は例を引用するわけではない。また、本発明の特定の特徵、構造、材料、又は特性は、一つ以上の実施例又は例において、いかなる好適な形態で組み合わせることができる。

【 0 1 3 6 】

上記の明細書に記載のいくつかの実施例により、当業者を本発明の様々な側面をよく理解させることができる。当業者は、本発明をもとに、簡単に内容を設計又は変更することで、本発明の実施例と同様な目的及び／又は同様な利点を実現することができる。

10

【 0 1 3 7 】

例示的な実施例が開示及び説明されているが、当業者は、上記実施例が本発明を限定するものとして解釈されることができなく、且つ、本発明の技術思想、原理、及び範囲から逸脱しない場合に、実施例を改変、置換及び変更することができること、を理解すべきである。

20

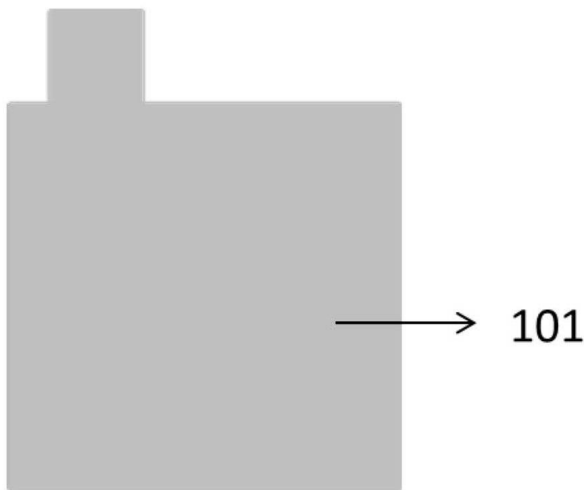
30

40

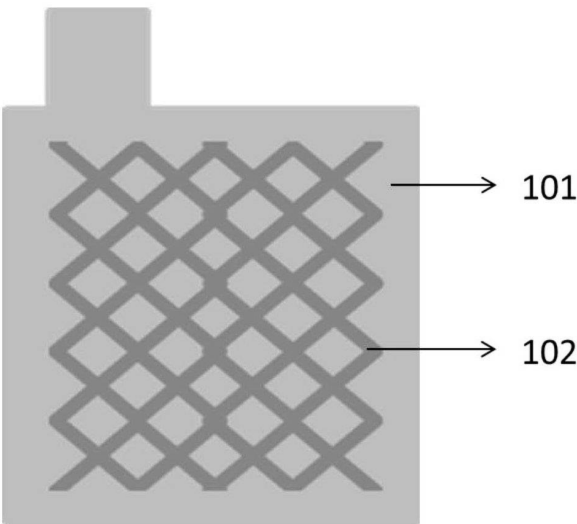
50

【図面】

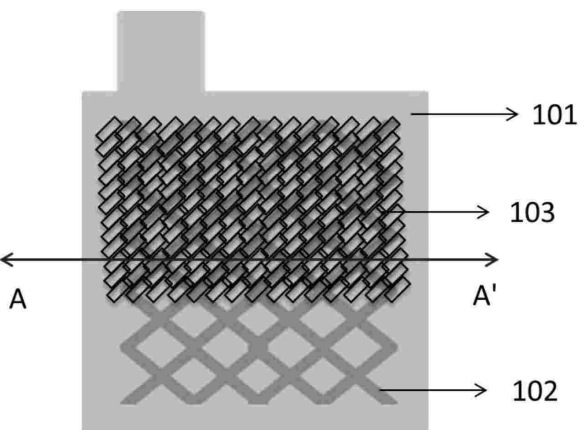
【図 1】



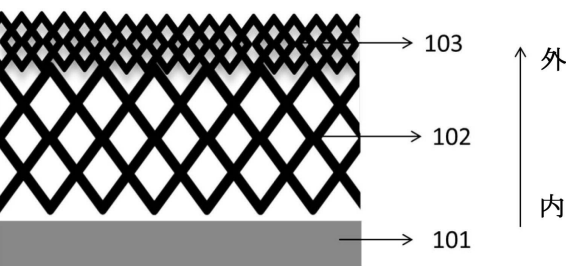
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

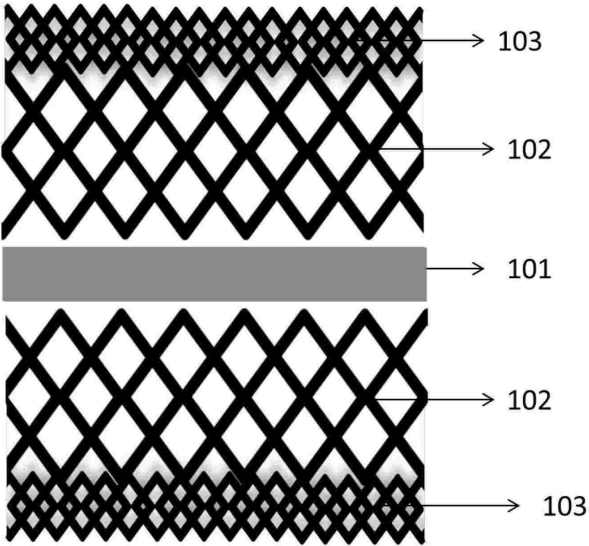
20

30

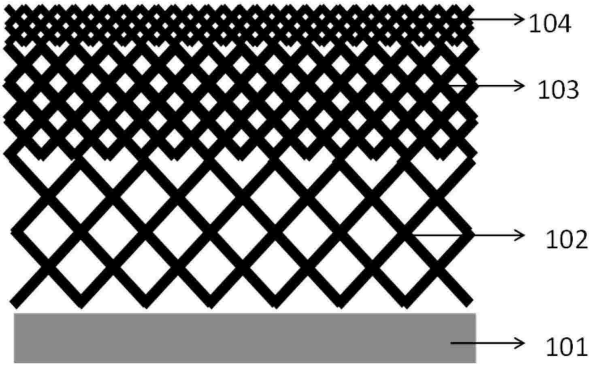
40

50

【 図 5 】

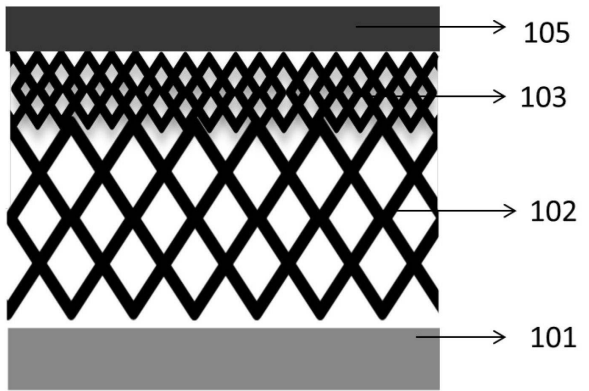


【 図 6 】



10

【 図 7 】



20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 陳 茂華
中国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮新港路 1 号
- (72)発明者 李 大光
中国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮新港路 1 号
- (72)発明者 謝 遠森
中国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮新港路 1 号
- 審査官 佐溝 茂良
- (56)参考文献 特開 2 0 2 1 - 1 5 0 0 6 2 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 0 7 7 5 4 2 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 1 6 0 9 8 4 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2