

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7625331号  
(P7625331)

(45)発行日 令和7年2月3日(2025.2.3)

(24)登録日 令和7年1月24日(2025.1.24)

(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	4/48 (2010.01)	H 0 1 M	4/48
H 0 1 M	4/38 (2006.01)	H 0 1 M	4/38 Z
H 0 1 M	4/36 (2006.01)	H 0 1 M	4/36 B
H 0 1 M	4/587(2010.01)	H 0 1 M	4/587
請求項の数 10 (全33頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2023-537372(P2023-537372)	(73)特許権者	521065355
(86)(22)出願日	令和4年7月8日(2022.7.8)		エルジー エナジー ソリューション リ
(65)公表番号	特表2024-500141(P2024-500141		ミテッド
	A)		大韓民国 ソウル ヨンドゥンボ - グ ヨ
(43)公表日	令和6年1月4日(2024.1.4)		イ - デロ 1 0 8 タワー 1
(86)国際出願番号	PCT/KR2022/009908	(74)代理人	100188558
(87)国際公開番号	WO2023/282683		弁理士 飯田 雅人
(87)国際公開日	令和5年1月12日(2023.1.12)	(74)代理人	100110364
審査請求日	令和5年6月19日(2023.6.19)		弁理士 実広 信哉
(31)優先権主張番号	10-2021-0090580	(72)発明者	チャン・ス・ジュン
(32)優先日	令和3年7月9日(2021.7.9)		大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ
(33)優先権主張国・地域又は機関			ン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・(エルジ
	韓国(KR)		ー・エナジー・ソリューション・リサー
(31)優先権主張番号	10-2021-0189600		チ・パーク)
(32)優先日	令和3年12月28日(2021.12.28)	(72)発明者	ヨハン・クウォン
最終頁に続く		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用負極、リチウム二次電池用負極の製造方法、および負極を含むリチウム二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極集電体層；前記負極集電体層の一面または両面に設けられた第 1 負極活物質層；および前記第 1 負極活物質層の前記負極集電体層と接する面の反対面に設けられた第 2 負極活物質層；を含むリチウム二次電池用負極であって、

前記第 1 負極活物質層は、第 1 負極活物質を含む第 1 負極活物質層組成物を含み、前記第 2 負極活物質層は、第 2 負極活物質を含む第 2 負極活物質層組成物を含み、

前記第 1 負極活物質は、前記第 1 負極活物質 1 0 0 重量部を基準に  $S i O x$  ( $x = 0$ ) を 9 5 重量部以上含み、

前記第 2 負極活物質は、炭素系活物質、シリコン系活物質、リチウムと合金が可能な金属系活物質およびリチウム含有窒化物からなる群から選択された 1 種、または 2 種以上の混合物を含み、

前記シリコン系活物質は、 $S i O x$  ( $0 < x < 2$ )、 $S i C$ 、および  $S i$  合金からなる群から選択される 1 以上であり、

前記シリコン系活物質は、第 2 負極活物質 1 0 0 重量部を基準に 1 重量部以上 1 0 0 重量部以下であり、

前記第 2 負極活物質層は、下記式 1 を満たすものである、リチウム二次電池用負極：

[ 式 1 ]

0 . 5 B / A 2

前記式 1 において、

10

20

A は、第 2 負極活物質層の放電容量であり、

B は、前リチウム化 (Pre-lithiation) リチウムの容量を意味する。

【請求項 2】

前記シリコン系活物質は、 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) を含む、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 3】

前記第 1 負極活物質は、前記第 1 負極活物質層組成物 100 重量部を基準に 60 重量部以上である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 4】

前記第 1 負極活物質層の厚さは、 $10\text{ }\mu\text{m}$  以上  $200\text{ }\mu\text{m}$  以下であり、

10

前記第 2 負極活物質層の厚さは、 $10\text{ }\mu\text{m}$  以上  $100\text{ }\mu\text{m}$  以下である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 5】

前記第 1 負極活物質層組成物の重量ローディング量 (a) は、前記第 2 負極活物質層組成物の重量ローディング量 (b) の 1.5 倍以上を満たす、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 6】

前記第 1 負極活物質層組成物は、第 1 負極導電材；および第 1 負極バインダーからなる群から選択される少なくとも 1 つをさらに含む、

前記第 2 負極活物質層組成物は、第 2 負極導電材；および第 2 負極バインダーからなる群から選択される少なくとも 1 つをさらに含む、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

20

【請求項 7】

前記第 1 負極導電材および前記第 2 負極導電材は、点状導電材；線状導電材；および面状導電材からなる群から選択される少なくとも 1 つを含む、請求項 6 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 8】

負極集電体層を用意する段階；

前記負極集電体層の一面または両面に第 1 負極活物質層組成物を塗布して、第 1 負極活物質層を形成する段階；および

30

前記第 1 負極活物質層の前記負極集電体層と接する面の反対面に第 2 負極活物質層組成物を塗布して、第 2 負極活物質層を形成する段階；を含む、リチウム二次電池用負極の製造方法であって、

前記第 1 負極活物質は、前記第 1 負極活物質 100 重量部を基準に  $\text{SiO}_x$  ( $x = 0$ ) を 95 重量部以上含む、

前記第 2 負極活物質は、炭素系活物質、シリコン系活物質、リチウムと合金が可能な金属系活物質およびリチウム含有窒化物からなる群から選択された 1 種、または 2 種以上の混合物を含む、

前記シリコン系活物質は、 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ )、 $\text{SiC}$ 、および  $\text{Si}$  合金からなる群から選択される 1 以上であり、

40

前記シリコン系活物質は、第 2 負極活物質 100 重量部を基準に 1 重量部以上 100 重量部以下であり、

前記第 2 負極活物質層は、下記式 1 を満たすものである、リチウム二次電池用負極の製造方法：

[ 式 1 ]

$$0.5 \leq B / A \leq 2$$

前記式 1 において、

A は、第 2 負極活物質層の放電容量であり、

B は、前リチウム化 (Pre-lithiation) リチウムの容量を意味する。

【請求項 9】

50

前記負極集電体層上に、第1負極活物質層および第2負極活物質層が形成された負極を前リチウム化 (Pre-lithiation) する段階を含み、

前記負極を前リチウム化する段階は、リチウム電解メッキ工程；リチウム金属転写工程；リチウム金属蒸着工程；または安定化リチウムメタルパウダー (SLMP) コーティング工程を含む、請求項8に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

【請求項10】

正極；

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負極；

前記正極と前記負極との間に設けられた分離膜；および

電解質；を含む、リチウム二次電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2021年07月09日付にて韓国特許庁に提出された韓国特許出願第10-2021-0090580号、2021年12月28日付にて韓国特許庁に提出された韓国特許出願第10-2021-0189600号および2022年05月31日付にて韓国特許庁に提出された韓国特許出願第10-2022-0066756号の出願日の利益を主張し、その内容のすべては本明細書に含まれる。

【0002】

本出願は、リチウム二次電池用負極、リチウム二次電池用負極の製造方法、および負極を含むリチウム二次電池に関する。

20

【背景技術】

【0003】

化石燃料使用の急激な増加により代替エネルギーや清浄エネルギーの使用に対する要求が増加しており、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利用した発電、蓄電分野である。

【0004】

現在、このような電気化学エネルギーを利用する電気化学素子の代表的な例として二次電池が挙げられ、益々その使用領域が拡大している傾向である。

【0005】

30

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て、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常用化され広く使用されている。また、このような高容量リチウム二次電池用電極として、単位体積当たりエネルギー密度がより高い高密度電極を製造するための方法について研究が活発に進められている。

【0006】

一般に、二次電池は、正極、負極、電解質および分離膜から構成される。負極は、正極から出たリチウムイオンを挿入して脱離させる負極活物質を含み、前記負極活物質としては放電容量の大きいシリコン系粒子が用いられ得る。

40

【0007】

特に、近年、高密度エネルギー電池に対する需要に応じて、負極活物質として、黒鉛系素材に比べて容量が10倍以上大きいSi/ CやSiO<sub>x</sub>などのシリコン系化合物を一緒に使用して容量を増やす方法に関する研究が活発に進められている。しかし、高容量素材であるシリコン系化合物の場合、従来に使用される黒鉛と比較するとき、容量の大きい物質であって容量特性自体は優れているものの、充電過程で急激に体積が膨張して導電経路を断絶して電池特性が低下され、これによって初期から容量が落ちる。また、シリコン系負極は、充電および放電サイクルを繰り返す際に、負極の深さ方向にリチウムイオンの均一な充電が行われず、表面で反応が進行して表面退化が加速することで、電池サイクルの側面で性能改善が必要である。

50

## 【 0 0 0 8 】

そこで、シリコン系化合物を負極活物質として用いる際の前記問題点を解消するために、駆動電位を調節する方案、さらに活物質層上に薄膜をさらにコーティングする方法、シリコン系化合物の粒径を調節する方法などのような体積膨張自体を抑制させる方案、あるいは導電経路が断絶することを防止するためのシリコン系化合物の体積膨張を抑えるバインダーの開発など、様々な方案などが議論されている。また、シリコン系活物質層を前リチウム化する方法を通じて、初期充電および放電時に使用されるシリコン系活物質の使用割合を制限し、リザーバの役割を付与し、シリコン系負極の寿命特性を補完する研究もまた進められている。

## 【 0 0 0 9 】

しかし、前記方案の場合、むしろ電池の性能を低下させることがあるため、適用に限界があり、依然としてシリコン系化合物の含量が高い負極電池製造の常用化には限界があり、シリコン系活物質層に含まれるシリコン系活物質の比率が高くなるほど負極表面に前リチウム化が集中し、かえって表面側のシリコン系活物質の損傷が発生し、不均一な前リチウム化が発生することにより寿命特性の向上に問題が発生している。

## 【 0 0 1 0 】

したがって、シリコン系化合物を活物質として用いる場合でも、充電および放電サイクルの進行時の電極表面の退化を防止することができ、特に前リチウム化時の均一度を向上させ、最適に優れた効果を示すことのできるリチウム二次電池に関する研究が必要である。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 1 1 】

【 文献 】特開 2 0 0 9 - 0 8 0 9 7 1 号 公 報

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 1 2 】

本出願は、シリコン系活物質を用いる主な趣旨である容量特性を最大化することができるとともに、既存の問題である充電および放電サイクルの進行時の電極表面の退化を防止することができ、さらに、前リチウム化時の均一度を向上させ、容量および寿命特性を何れも向上させる方法の研究結果、前リチウム化の比率を特定の範囲に調節すれば、前記問題を解決できることを確認した。

## 【 0 0 1 3 】

これにより、本件は式 1 の範囲を満たすリチウム二次電池用負極、リチウム二次電池用負極の製造方法、および負極を含むリチウム二次電池に関する。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 1 4 】

本明細書の一実施態様は、負極集電体層；前記負極集電体層の一面または両面に設けられた第 1 負極活物質層；および前記第 1 負極活物質層の前記負極集電体層と接する面の反対面に設けられた第 2 負極活物質層；を含むリチウム二次電池用負極であって、前記第 1 負極活物質層は、第 1 負極活物質を含む第 1 負極活物質層組成物を含み、前記第 2 負極活物質層は、第 2 負極活物質を含む第 2 負極活物質層組成物を含み、前記第 1 負極活物質層は、 $\text{SiO}_x$  ( $x = 0$ ) および  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) からなる群から選択される 1 以上を含み、前記第 1 負極活物質 100 重量部を基準に前記  $\text{SiO}_x$  ( $x = 0$ ) を 95 重量部以上含み、前記第 2 負極活物質は、炭素系活物質、シリコン系活物質、リチウムと合金が可能な金属系活物質およびリチウム含有窒化物からなる群から選択された 1 種以上の混合物を含み、前記シリコン系活物質は、第 2 負極活物質 100 重量部を基準に 1 重量部以上 100 重量部以下であり、前記第 2 負極活物質層は、下記式 1 を満たすものである、リチウム二次電池用負極を提供する。

[ 式 1 ]

$$0.5 \leq B/A \leq 2$$

10

20

30

40

50

前記式 1 において、

A は、第 2 負極活物質層の放電容量であり、

B は、前リチウム化 (Pre-lithiation) リチウムの容量を意味する。

【0015】

また、本出願の一実施態様において、前記第 1 負極活物質層は、前記負極集電体層の一部面または全面に形成されてもよく、前記第 2 負極活物質層は、前記第 1 負極活物質層の一部面または全面に形成されてもよい。

【0016】

また他の一実施態様において、負極集電体層を用意する段階；前記負極集電体層の一面または両面に第 1 負極活物質層組成物を塗布して第 1 負極活物質層を形成する段階；および前記第 1 負極活物質層の前記負極集電体層と接する面の反対面に第 2 負極活物質層組成物を塗布して第 2 負極活物質層を形成する段階；を含むリチウム二次電池用負極の製造方法であって、前記第 1 負極活物質は、 $\text{SiO}_x$  ( $x = 0$ ) および  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) からなる群から選択される少なくとも 1 つを含み、前記第 1 負極活物質 100 重量部を基準に前記  $\text{SiO}_x$  ( $x = 0$ ) を 95 重量部以上含み、前記第 2 負極活物質は、炭素系活物質、シリコン系活物質、リチウムと合金が可能な金属系活物質およびリチウム含有窒化物からなる群から選択された 1 種以上の混合物を含み、前記シリコン系活物質は、第 2 負極活物質 100 重量部を基準に 1 重量部以上 100 重量部以下であり、前記第 2 負極活物質層は、前記式 1 を満たすものである、リチウム二次電池用負極の製造方法を提供する。

【0017】

また、本出願の一実施態様において、前記第 1 負極活物質層は、前記負極集電体層の一部面または全面に形成されてもよく、前記第 2 負極活物質層は、前記第 1 負極活物質層の一部面または全面に形成されてもよい。

【0018】

最後に、正極；本出願によるリチウム二次電池用負極；前記正極と前記負極との間に設けられた分離膜；および電解質；を含む、リチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0019】

本発明の一実施態様によるリチウム二次電池用負極の場合、第 1 負極活物質層および第 2 負極活物質層から構成されたダブルレイヤー活物質層を有するものである。特に、第 1 負極活物質層に含まれる第 1 負極活物質は、 $\text{SiO}_x$  ( $x = 0$ ) および  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) からなる群から選択される少なくとも 1 つを含み、前記第 1 負極活物質 100 重量部を基準に前記  $\text{SiO}_x$  ( $x = 0$ ) を 95 重量部以上含み、第 2 負極活物質層に含まれる前記第 2 負極活物質は、炭素系活物質、シリコン系活物質、リチウムと合金が可能な金属系活物質およびリチウム含有窒化物からなる群から選択される少なくとも 1 種の混合物を含む。

【0020】

本出願に係るリチウム二次電池用負極は、前記のような特定の組成および含量を有するダブルレイヤー活物質層を有するものであり、特に第 1 負極活物質層が  $\text{SiO}_x$  ( $x = 0$ ) を高含量含み、高容量、高密度および急速充電に有利な利点をそのまま持つことができる。また、第 2 負極活物質層にシリコン系および炭素系活物質などを含み、充電および放電サイクル進行時の電極表面の退化を防止することができ、前リチウム化時の均一度もまた向上させることができる。

【0021】

さらに、本出願に係るリチウム二次電池用負極は、前記第 2 負極活物質層組成物の放電容量に合わせて前リチウム化の比率を特定の範囲に調節したことを特徴とする。すなわち、本出願に係るリチウム二次電池用負極は、シリコン系活物質が含まれた第 2 活物質層の放電容量に対して前リチウム化に付与するリチウムの容量を前記式 1 の範囲に調節した。これにより、高容量特徴を有する第 1 負極活物質層組成物を有するとともに、寿命特性の解決のために第 2 負極活物質層組成物を含み、初期充電および放電時のシリコン系活物質

10

20

30

40

50

の使用割合を制限し、リザーバの役割を付与して容量特性および寿命特性を最適化して優れた効果を示すことができる。

【 0 0 2 2 】

結局、本出願に係るリチウム二次電池用負極は、単層の活物質で S i 粒子を高含量適用する電極の長所をとるとともに、これを有する場合の欠点である表面退化の問題、前リチウム化時の均一度の問題および寿命特性の問題を解決するために、第 1 負極活物質層および第 2 負極活物質層を、特定の組成および特定の前リチウム化の比率で適用されるダブルレイヤーで構成したことを特徴とする。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 3 】

【図 1】本出願の一実施態様によるリチウム二次電池用負極の積層構造を示す図である。

【図 2】本出願の実施例および比較例による R P T 容量維持率を示す図である。

【図 3】本出願の実施例および比較例による R P T 抵抗増加率を示す図である。

【図 4】本出願の一実施態様によるリチウム二次電池用負極の積層構造を示す図である。

【図 5】本出願の一実施態様によるウェットオンドライ ( W e t   o n   d r y ) 工程を示すフローチャートである。

【図 6】本出願の一実施態様によるウェットオンウェット ( W e t   o n   w e t ) 工程を示すフローチャートである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 4 】

本発明を説明する前に、まずいくつかの用語を定義する。

【 0 0 2 5 】

本明細書においてある部分がある構成要素を「含む」というとき、これは、特に反対の記載がない限り、他の構成要素を除外するのではなく、他の構成要素をさらに含み得ることを意味する。

【 0 0 2 6 】

本明細書において、「 p ~ q 」は「 p 以上 q 以下」の範囲を意味する。

【 0 0 2 7 】

本明細書において、「比表面積」は、B E T 法により測定したものであり、具体的には B E L   J a p a n 社の B E L S O R P - m i n o   I I を用いて液体窒素温度下 ( 7 7 K ) での窒素ガス吸着量から算出されたものである。すなわち、本出願において、B E T 比表面積は、前記測定方法で測定された比表面積を意味することができる。

【 0 0 2 8 】

本明細書において、「 D n 」は粒径分布を意味し、粒径による粒子個数累積分布の n % 地点における粒径を意味する。すなわち、D 5 0 は粒径による粒子個数累積分布の 5 0 % 地点での粒径 ( 平均粒径、中心粒径 ) であり、D 9 0 は粒径による粒子個数累積分布の 9 0 % 地点での粒径を、D 1 0 は粒径による粒子個数累積分布の 1 0 % 地点での粒径である。一方、粒径分布は、レーザー回折法 ( l a s e r   d i f f r a c t i o n   m e t h o d ) を用いて測定することができる。具体的に、測定対象粉末を分散媒中に分散させた後、市販のレーザー回折粒径測定装置 ( 例えば、M i c r o t r a c   S 3 5 0 0 ) に導入して粒子がレーザービームを通過する際の粒子のサイズによる回折パターンの差を測定して粒径分布を算出する。

【 0 0 2 9 】

本明細書において、重合体がある単量体を単量体単位で含むという意味は、その単量体が重合反応に関与して重合体内で繰り返し単位として含まれることを意味する。本明細書において、重合体が単量体を含むと言うとき、これは、重合体が単量体を単量体単位で含むというのと同様に解釈される。

【 0 0 3 0 】

本明細書において、「重合体」とは、「単独重合体」と明示しない限り、共重合体を含む広義の意味で使用されたものと理解する。

10

20

30

40

50

## 【0031】

本明細書において、重量平均分子量（ $M_w$ ）および数平均分子量（ $M_n$ ）は、分子量測定用として市販されている様々な重合度の単分散ポリスチレン重合体（標準試料）を標準物質とし、ゲル透過クロマトグラフィー（Gel Permeation Chromatography；GPC）により測定したポリスチレン換算分子量である。本明細書において、分子量とは、特に記載がない限り、重量平均分子量を意味する。

## 【0032】

以下、本発明が属する技術分野において通常の知識を有する者が本発明を容易に実施できるように図面を参考にして詳細に説明する。しかしながら、本発明は、種々の異なる形態で具現されてもよく、以下の説明に限定されない。

10

## 【0033】

本明細書の一実施態様は、負極集電体層；前記負極集電体層の一面または両面に設けられた第1負極活物質層；および前記第1負極活物質層の前記負極集電体層と接する面の反対面に設けられた第2負極活物質層；を含むリチウム二次電池用負極であって、前記第1負極活物質層は、第1負極活物質を含む第1負極活物質層組成物を含み、前記第2負極活物質層は、第2負極活物質を含む第2負極活物質層組成物を含み、前記第1負極活物質層は、 $SiO_x$ （ $x=0$ ）および $SiO_x$ （ $0<x<2$ ）からなる群から選択される1以上を含み、前記第1負極活物質100重量部を基準に前記 $SiO_x$ （ $x=0$ ）を95重量部以上含み、前記第2負極活物質は、炭素系活物質、シリコン系活物質、リチウムと合金が可能な金属系活物質およびリチウム含有窒化物からなる群から選択された1種以上の混合物を含み、前記シリコン系活物質は、第2負極活物質100重量部を基準に1重量部以上100重量部以下であり、前記第2負極活物質層は、下記式1を満たすものである、リチウム二次電池用負極を提供する。

20

## [式1]

$$0.5 \leq B/A \leq 2$$

前記式1において、

Aは、第2負極活物質層の放電容量であり、

Bは、前リチウム化（Pre-lithiation）リチウムの容量を意味する。

## 【0034】

本出願に係るリチウム二次電池用負極は、第1負極活物質層に含まれる第1負極活物質をうまく使用するためにバッファー層の役割を有する第2負極活物質層を用いるものであり、第2負極活物質層が前記式1の範囲を満足して、第1負極活物質層を損傷することなく、前リチウム化が進行される特徴を有することになる。

30

## 【0035】

一例として、本出願の前記第2負極活物質層は、バッファー層として作用することができる。 $Si$ 活物質を含む電極は、 $SiO$ または炭素系活物質を含む電極と比較して優れた容量特性を有することになる。しかし、 $Si$ 活物質を含む電極は、充放電時の $Li$ イオンとの速やかな反応により負極活物質層表面の劣化が集中される。これは、リチウムイオンが負極活物質層に予め含まれる前リチウム化工程の際にも同様に発生する。前リチウム化工程において、バッファー層は、 $Si$ 系電極とリチウムの直接的な接触を防止し、表面劣化を防止するために使用される。したがって、本発明の第2負極活物質層が前リチウム化工程におけるバッファー層と同様の役割および効果を示すことができる特徴を有する。

40

これにより、高容量特徴を有する第1負極活物質層組成物を有するとともに、寿命特性の解決のために第2負極活物質層組成物を含み、初期充電および放電時のシリコン系活物質の使用割合を制限し、リザーバの役割を付与して容量特性および寿命特性を最適化して優れた効果を示すことができる。

## 【0036】

図1は、本出願の一実施態様によるリチウム二次電池用負極の積層構造を示す図である。具体的には、負極集電体層30の一面に第1負極活物質層20および第2負極活物質層30を含むリチウム二次電池用負極100を確認することができ、図1は、第1負極活物

50

質層が一面に形成されたことを示すが、負極集電体層の両面に含んでもよい。上述したように、本出願の一実施態様において、前記第1負極活物質層は、前記負極集電体層の全面に形成されてもよく、前記第2負極活物質層は、前記第1負極活物質層の全面に形成されてもよい。

【0037】

また、図4は、本出願の一実施態様によるリチウム二次電池用負極の積層構造を示す図である。具体的には、図4に示すように、負極集電体層30の両面に第1負極活物質層20および第2負極活物質層30を形成することができる。また、 $10 > 20 > 30 > 20 > 10$ の配列を有してもよく、さらに $10 > 20 > 30 > 20$ 、 $10 > 20 > 30 > 10$ 、 $10 > 20 > 30 > 10 > 20$ などのように、負極集電体層の片面のみ第1負極活物質層および第2負極活物質層が順次積層されると、反対側の面の配列とは関係無く積層されることができる。好ましくは、負極集電体層の両面は同じ組成を有することが好ましく、具体的には $10 > 20 > 30 > 20 > 10$ の構造を有することができる。

10

【0038】

以下では、本発明のリチウム二次電池用負極についてより詳細に説明する。

【0039】

本出願の一実施態様において、負極集電体層；前記負極集電体層の一面または両面に設けられた第1負極活物質層；および前記第1負極活物質層の前記負極集電体層と接する面の反対面に設けられた第2負極活物質層；を含むリチウム二次電池用負極を提供する。

【0040】

20

本出願の一実施態様において、前記負極集電体層は、一般に $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ の厚さを有する。このような負極集電体層は、当該電池に化学的变化を誘発することなく、高い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、銅、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅やステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したもの、アルミニウム-カドミウム合金などが用いられてもよい。また、表面に微細な凹凸を形成して負極活物質の結合力を強化させることもでき、フィルム、シート、箔、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体など、様々な形態で用いられることができる。

【0041】

本出願の一実施態様において、前記負極集電体層の厚さは、 $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であってもよい。

30

【0042】

本出願の一実施態様において、前記第1負極活物質層の厚さは $10\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下であり、前記第2負極活物質層の厚さは $10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下である、リチウム二次電池用負極を提供する。

【0043】

ただし、厚さは、使用される負極の種類および用途に応じて様々に変形することができ、これに限定されない。

【0044】

本出願の一実施態様において、前記第1負極活物質層組成物の重量ローディング量(a)は、前記第2負極活物質層組成物の重量ローディング量(b)の1.5倍以上を満たすものである、リチウム二次電池用負極を提供する。

40

【0045】

また他の一実施態様において、前記第1負極活物質層組成物の重量ローディング量(a)は、前記第2負極活物質層組成物の重量ローディング量(b)の1.5倍以上10倍以下、好ましくは2.2倍以上6倍以下の範囲を満たしてもよい。

【0046】

前記重量ローディング量は、負極活物質層を形成するための組成物の重量を意味してもよく、具体的には組成物の重量ローディング量は、前記組成物を含むスラリーのローディング量と同じ意味を有することができる。

50



## 【0047】

本出願の一実施態様において、前記第1負極活物質層組成物の重量ローディング量 ( $a$ ) は、 $2\text{ mg/cm}^2$  以上  $5\text{ mg/cm}^2$  以下、好ましくは  $2.2\text{ mg/cm}^2$  以上  $4\text{ mg/cm}^2$  以下の範囲を満たしてもよい。

## 【0048】

本出願の一実施態様において、前記第2負極活物質層組成物の重量ローディング量 ( $b$ ) は、 $0.5\text{ mg/cm}^2$  以上  $1.5\text{ mg/cm}^2$  以下、好ましくは  $0.8\text{ mg/cm}^2$  以上  $1.3\text{ mg/cm}^2$  以下の範囲を満たしてもよい。

## 【0049】

前記第1負極活物質層組成物および第2負極活物質層組成物が前記式1を満たすことで、第1負極活物質層と第2負極活物質層に含まれる活物質の割合を調節することができる。すなわち、第1負極活物質層に含まれる第1負極活物質の量を調節して容量特性を最適化するとともに、第2負極活物質層に含まれる第2負極活物質の量を合わせて調節して容量特性を低下させず、負極の表面反応を抑制して寿命特性強化の特徴を有することができるようになる。

10

## 【0050】

本出願の一実施態様において、前記第1負極活物質は、 $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ ) および  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) からなる群から選択される少なくとも1つを含み、前記第1負極活物質100重量部を基準に前記  $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ ) を95重量部以上含んでもよい。

## 【0051】

20

本出願の一実施態様において、前記第1負極活物質は、 $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ ) および  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) からなる群から選択される少なくとも1つを含み、前記第1負極活物質100重量部を基準に前記  $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ ) を95重量部以上、好ましくは  $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ ) を97重量部以上、さらに好ましくは99重量部以上を含み、100重量部以下を含んでもよい。

## 【0052】

本出願の一実施態様において、前記第1負極活物質は、特に純粋シリコン ( $\text{Si}$ ) 粒子を使用してもよい。純粋シリコン ( $\text{Si}$ ) を第1負極活物質として使用することは、前記のように第1負極活物質を全100重量部を基準としたとき、他の粒子または元素と結合されない純粋な  $\text{Si}$  粒子 ( $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ )) を前記範囲で含むことを意味することができる。

30

## 【0053】

本発明の第1負極活物質層に使用されている第1負極活物質は、リチウム原子を電気化学的に吸収貯蔵して放出する反応において、非常に複雑な結晶変化を伴う。リチウム原子を電気化学的に吸収貯蔵して放出する反応が進むにつれて、ケイ素粒子の組成と結晶構造は  $\text{Si}$  (結晶構造:  $\text{Fd}3\text{m}$ )、 $\text{LiSi}$  (結晶構造:  $\text{I}41/a$ )、 $\text{Li}_2\text{Si}$  (結晶構造:  $\text{C}2/m$ )、 $\text{Li}_7\text{Si}_2$  ( $\text{P}6_3/\text{mmc}$ )、 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  ( $\text{F}23$ ) などに変化する。また、複雑な結晶構造の変化に伴い、ケイ素粒子の体積は約4倍に膨張する。したがって、充放電サイクルを繰り返すとケイ素粒子が破壊され、リチウム原子とケイ素粒子の結合が形成されることにより、ケイ素粒子が初期に持っていたリチウム原子の挿入サイトが損傷し、サイクル寿命が著しく低下することがある。

40

## 【0054】

本出願の一実施態様において、前記第1負極活物質は  $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ ) からなってもよい。

## 【0055】

本出願による第1負極活物質層は、第1負極活物質を含むものであり、具体的には  $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ ) を95重量部以上含む純粋シリコン粒子を含む。純粋シリコン粒子を高含量含む場合、容量特性に優れるものの、これによる表面不均一反応による寿命低下特性が生じる。これにより、本発明に係る第2負極活物質層を特定重量ローディング量で含んで前記の問題を解決した。

50

## 【 0 0 5 6 】

一方、本願発明の前記第 1 負極活物質の平均粒径 ( D 5 0 ) は、 $3 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ であり、具体的に  $4 \mu\text{m} \sim 8 \mu\text{m}$  であり、より具体的には  $5 \mu\text{m} \sim 7 \mu\text{m}$  であってもよい。前記平均粒径が前記範囲に含まれる場合、粒子の比表面積が適切な範囲で含まれ、負極スラリーの粘度が適正範囲で形成される。これにより、負極スラリーを構成する粒子の分散が円滑になる。また、第 1 負極活物質の大きさが前記下限値の範囲以上の値を有することで、負極スラリー内で導電材とバインダーからなる複合体によりシリコン粒子、導電材の接触面積が優れており、導電ネットワークが持続する可能性が高くなり、容量維持率が増加する。一方、前記平均粒径が前記範囲を満たす場合、大きすぎるシリコン粒子が排除され、負極の表面が滑らかに形成され、これにより充放電時の電流密度不均一現象を防止することができる。

10

## 【 0 0 5 7 】

本出願の一実施態様において、前記第 1 負極活物質は、一般に特徴的な B E T 表面積を有する。第 1 負極活物質の B E T 表面積は、好ましくは  $0.01 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 150.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、さらに好ましくは  $0.1 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 100.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、特に好ましくは  $0.2 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 80.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、最も好ましくは  $0.2 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 18.0 \text{ m}^2 / \text{g}$  である。B E T 表面積は、( 窒素を使用して ) D I N 6 6 1 3 1 に従って測定される。

## 【 0 0 5 8 】

本出願の一実施態様において、第 1 負極活物質は、例えば、結晶または非晶質の形態で存在することができ、好ましくは多孔性ではない。シリコン粒子は、好ましくは球状または破片状の粒子である。代案としては、シリコン粒子はまた繊維構造を有するか、またはシリコン含有フィルムまたはコーティングの形態で存在してもよい。

20

## 【 0 0 5 9 】

本出願の一実施態様において、前記第 1 負極活物質は、非球状の形態を有することができ、その球状化度は、例えば 0.9 以下、例えば  $0.7 \sim 0.9$ 、例えば  $0.8 \sim 0.9$ 、例えば  $0.85 \sim 0.9$  である。

## 【 0 0 6 0 】

本出願において、前記球状度 ( c i r c u l a r i t y ) は下記式 A - 1 で決定され、A は面積、P は境界線である。

[ 式 A - 1 ]

$$4 \quad A / P^2$$

30

## 【 0 0 6 1 】

本出願の一実施態様において、前記第 1 負極活物質は、前記第 1 負極活物質層組成物 100 重量部を基準に 60 重量部以上である、リチウム二次電池用負極を提供する。

## 【 0 0 6 2 】

また他の一実施態様において、前記第 1 負極活物質は、前記第 1 負極活物質層組成物 100 重量部を基準に 60 重量部以上、好ましくは 65 重量部以上、さらに好ましくは 70 重量部以上を含み、95 重量部以下、好ましくは 90 重量部以下、さらに好ましくは 80 重量部以下を含んでもよい。

## 【 0 0 6 3 】

本出願に係る第 1 負極活物質層組成物は、容量が著しく高い第 1 負極活物質を前記範囲で用いても、後述する第 2 負極活物質層と一緒に使用して、全体負極の容量性能を低下させず、充電および放電における表面退化問題、前リチウム化時の均一度の問題および寿命特性の問題を解決した。

40

## 【 0 0 6 4 】

従来は、負極活物質として黒鉛系化合物のみを用いるのが一般的であったが、近年では、高容量電池に対する需要が高まるにつれて、容量を高めるためにシリコン系化合物を混合して使用しようとする試みが増えている。ただし、シリコン系化合物の場合、充 / 放電過程で体積が急激に膨張し、負極活物質層内に形成された導電経路を損傷して電池の性能をむしろ低下させてしまうという限界が存在する。

50

## 【0065】

したがって、本出願の一実施態様において、前記第1負極活物質層組成物は、第1負極導電材；および第1負極バインダーからなる群から選択される少なくとも1つをさらに含んでもよい。

## 【0066】

このとき、第1負極活物質層組成物に含まれる第1負極導電材および第1負極バインダーは、当業界で使用されるものを制限なく使用することができる。

## 【0067】

本出願の一実施態様において、前記第1負極導電材は、当業界で一般的に使用され得る物質を制限なく使用することができ、具体的には点状導電材；面状導電材；および線状導電材からなる群から選択される少なくとも1つを含んでもよい。

10

## 【0068】

本出願の一実施態様において、前記点状導電材は、負極に導電性を向上させるために使用されることができ、化学的变化を誘発することなく導電性を有するもので、点状または球状を有する導電材を意味する。具体的には、前記点状導電材は、天然黒鉛、人造黒鉛、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、導電性繊維、フルオロカーボン、アルミニウム粉末、ニッケル粉末、酸化亜鉛、チタン酸カリウム、酸化チタンおよびポリフェニレン誘導体からなる群から選択された少なくとも1種であってよく、好ましくは高い導電性を具現し、分散性に優れるという点でカーボンブラックを含んでもよい。

20

## 【0069】

本出願の一実施態様において、前記点状導電材は、BET比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、好ましくは $45\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $65\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってもよい。

## 【0070】

本出願の一実施態様において、前記点状導電材の粒径は $10\text{ nm}$ ～ $100\text{ nm}$ であり、好ましくは $20\text{ nm}$ ～ $90\text{ nm}$ 、さらに好ましくは $20\text{ nm}$ ～ $60\text{ nm}$ であってもよい。

## 【0071】

本出願の一実施態様において、前記第1負極導電材は面状導電材を含んでもよい。

## 【0072】

30

前記面状導電材は、負極内でシリコン粒子間の面接触を増加させて導電性を改善し、同時に体積膨張による導電性経路の断絶を抑制する役割を果たすことができるもので、板状型導電材またはバルク(bulk)型導電材で表すことができる。

## 【0073】

本出願の一実施態様において、前記面状導電材は、板状型黒鉛、グラフェン、グラフェンオキシド、および黒鉛フレークからなる群から選択される少なくとも一つを含むことができ、好ましくは板状型黒鉛であってもよい。

## 【0074】

本出願の一実施態様において、前記面状導電材の平均粒径(D50)は、 $2\text{ }\mu\text{m}$ ～ $7\text{ }\mu\text{m}$ であり、具体的には $3\text{ }\mu\text{m}$ ～ $6\text{ }\mu\text{m}$ であり、より具体的には $4\text{ }\mu\text{m}$ ～ $5\text{ }\mu\text{m}$ であってもよい。前記範囲を満たす場合、十分な粒径により、負極スラリーの過度な粘度上昇を引き起こすことなく、分散が容易である。したがって、同じ装備と時間を用いて分散させるときに分散効果に優れる。

40

## 【0075】

本出願の一実施態様において、前記面状導電材は、D10が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、D50が $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $3.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、D90が $7.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $15.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下である負極組成物を提供する。

## 【0076】

本出願の一実施態様において、前記面状導電材は、BET比表面積が高い高比表面積の面状導電材；あるいは、低比表面積の面状導電材を用いてもよい。

50

## 【0077】

本出願の一実施態様において、前記面状導電材として高比表面積の面状導電材；あるいは、低比表面積の面状導電材を制限なく使用することができるが、特に本出願に係る面状導電材は、分散の影響を電極性能においてある程度影響を受けることがあり、分散に問題が生じない低比表面積の面状導電材を使用することが特に望ましいことがある。

## 【0078】

本出願の一実施態様において、前記面状導電材は、BET比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であってよい。

## 【0079】

また他の一実施態様において、前記面状導電材は、BET比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、好ましくは $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $250\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってよい。

## 【0080】

また他の一実施態様において、前記面状導電材は、高比表面積の面状導電材であり、BET比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲を満たしてもよい。

## 【0081】

また他の一実施態様において、前記面状導電材は、低比表面積の面状導電材であり、BET比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲を満たしてもよい。

## 【0082】

その他の導電材としては、炭素ナノチューブなどの線形導電材があり得る。炭素ナノチューブは、バンドル型炭素ナノチューブであってよい。前記バンドル型炭素ナノチューブは、複数の炭素ナノチューブ単位体を含んでもよい。具体的には、ここで「バンドル型(bundle type)」とは、特に断りのない限り、複数の炭素ナノチューブ単位体が、炭素ナノチューブ単位体の長手方向の軸が実質的に同じ配向に並んで配列されるか、または絡み合っている束(bundle)またはロープ(rope)状の二次形状を指す。前記炭素ナノチューブ単位体は、黒鉛面(graphite sheet)がナノサイズ直径のシリンダー状を有し、sp<sup>2</sup>結合構造を有する。このとき、前記黒鉛面が巻かれる角度および構造によって導体または半導体の特性を示すことができる。前記バンドル型炭素ナノチューブは、エンタングル型(entangled type)炭素ナノチューブに比べて負極製造時に均一に分散されることができ、負極内導電性ネットワークを円滑に形成して、負極の導電性を向上させることができる。

## 【0083】

本出願の一実施態様において、前記線形導電材は、単一壁のカーボンナノチューブ；あるいは、多重壁のカーボンナノチューブを使用してもよい。

## 【0084】

前記単一壁カーボンナノチューブは、六角形に配列された炭素原子がチューブ状をなしている物質であり、特有のキラリティー(chirality)に応じて不導体、全導体または半導体の性質を示し、炭素原子が強力な共有結合で連結されており、引張強度が鋼鉄よりも約100倍以上大きく、柔軟性と弾性などに優れ、化学的にも安定した特性を持つ。

## 【0085】

前記単一壁カーボンナノチューブの平均直径は $0.5\text{ nm} \sim 15\text{ nm}$ である。本発明の一具現例によれば、前記単一壁カーボンナノチューブの平均直径は、 $1\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$ 、または $1\text{ nm} \sim 5\text{ nm}$ 、または $1\text{ nm} \sim 2\text{ nm}$ であってよい。前記単一壁カーボンナノチューブの平均直径がこのような範囲を満たす場合、単一壁カーボンナノチューブを非常に少ない含量で含ませても負極の電気伝導性を維持することができ、導電材分散液の製造時に好ましい粘度と固形分の導出が可能である。前記導電材分散液内で単一壁カーボンナ

10

20

30

40

50

ノチューブは、互いに絡み合っテエンタングルされた ( e n t a n g l e d ) 状態 ( 凝集体 ) で存在することができる。それで、前記平均直径は、前記導電材分散液から抽出された任意のエンタングルされた状態の単一壁カーボンナノチューブ凝集体の直径を S E M または T E M で確認した後、前記凝集体の直径を前記凝集体を構成する単一壁カーボンナノチューブの数で割って導出することができる。

【 0 0 8 6 】

前記単一壁カーボンナノチューブの B E T 比表面積は、 $500\text{ m}^2/\text{g} \sim 1,500\text{ m}^2/\text{g}$ 、または  $900\text{ m}^2/\text{g} \sim 1,200\text{ m}^2/\text{g}$  であり、具体的には  $250\text{ m}^2/\text{g} \sim 330\text{ m}^2/\text{g}$  であってもよい。前記範囲を満たす場合、好ましい固形分を有する導電材分散液が導出され、負極スラリーの粘度が過度に上昇することが防止される。前記 B E T 比表面積は、窒素吸着 B E T 法によって測定されることができる。

10

【 0 0 8 7 】

前記単一壁カーボンナノチューブのアスペクト比は  $50 \sim 20,000$  であってもよく、または単一壁カーボンナノチューブの長さは  $5 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、または  $5 \sim 50\text{ }\mu\text{m}$  であってもよい。前記アスペクト比または長さがこのような範囲を満たす場合、比表面積が高いレベルであるため、負極内で単一壁カーボンナノチューブが活物質粒子に強い引力で吸着されることができる。これにより、負極活物質の体積膨張にも導電性ネットワークが円滑に維持されることができる。前記アスペクト比は、前記単一壁カーボンナノチューブパウダーを S E M を通じて観察する際に、アスペクト比の大きい単一壁カーボンナノチューブ 15 個とアスペクト比の小さい単一壁カーボンナノチューブ 15 個のアスペクト比の平均を求めて確認することができる。

20

【 0 0 8 8 】

前記単一壁カーボンナノチューブは、多重壁炭素ナノチューブや、二重壁炭素ナノチューブなどと比較して、アスペクト比が大きくて長さが長く、体積が大きいため、少量のみ使用しても電氣的ネットワークを構築できるという点で有利である。

【 0 0 8 9 】

本出願の一実施態様において、前記第 1 負極導電材は、前記第 1 負極活物質層組成物 100 重量部を基準に 10 重量部以上 40 重量部以下を満たしてもよい。

【 0 0 9 0 】

また他の一実施態様において、前記第 1 負極導電材は、前記第 1 負極活物質層組成物 100 重量部を基準に 10 重量部以上 40 重量部以下、好ましくは 10 重量部以上 30 重量部以下、さらに好ましくは、15 重量部以上 25 重量部以下を含んでもよい。

30

【 0 0 9 1 】

本出願の一実施態様において、前記第 1 負極導電材は、点状導電材；面状導電材；および線状導電材を含み、前記点状導電材：面状導電材：線状導電材は、 $1:1:0.01 \sim 1:1:1$  の割合を満たしてもよい。

【 0 0 9 2 】

本出願の一実施態様において、前記点状導電材は、前記第 1 負極導電材 100 重量部を基準に 1 重量部以上 60 重量部以下、好ましくは 5 重量部以上 50 重量部以下、さらに好ましくは 10 重量部以上 50 重量部以下の範囲を満たしてもよい。

40

【 0 0 9 3 】

本出願の一実施態様において、前記面状導電材は、前記第 1 負極導電材 100 重量部を基準に 1 重量部以上 60 重量部以下、好ましくは 5 重量部以上 50 重量部以下、さらに好ましくは 10 重量部以上 50 重量部以下の範囲を満たしてもよい。

【 0 0 9 4 】

本出願の一実施態様において、前記線状導電材は、前記第 1 負極導電材 100 重量部を基準に  $0.01$  重量部以上 10 重量部以下、好ましくは  $0.05$  重量部以上 8 重量部以下、さらに好ましくは  $0.1$  重量部以上 5 重量部以下の範囲を満たしてもよい。

【 0 0 9 5 】

本出願の一実施態様において、前記第 1 負極導電材は、線状導電材；および面状導電材

50

を含んでもよい。

【0096】

本出願の一実施態様において、前記第1負極導電材は、線状導電材および面状導電材を含み、前記線状導電材：面状導電材の割合は、0.01：1～0.1：1を満たしてもよい。

【0097】

本出願の一実施態様において、前記第1負極導電材は、点状導電材および面状導電材を含み、前記第1負極導電材100重量部を基準に、前記点状導電材45～60重量部；および前記面状導電材40～55重量部を含む、負極組成物を提供する。

【0098】

また他の一実施態様において、前記第1負極導電材は、点状導電材および面状導電材を含み、前記第1負極導電材100重量部を基準に、前記点状導電材45～60重量部、好ましくは47～58重量部、より好ましくは50～55重量部を含んでもよい。

【0099】

また他の一実施態様において、前記第1負極導電材は、点状導電材および面状導電材を含み、前記第1負極導電材100重量部を基準に、前記面状導電材40～55重量部、好ましくは42～53重量部、より好ましくは45～50重量部を含んでもよい。

【0100】

本出願の一実施態様において、前記点状導電材：面状導電材の割合は、1：1を満たしてもよい。

【0101】

本出願の一実施態様において、第1負極導電材が前記組成および比率を満足することで、既存のリチウム二次電池の寿命特性には大きな影響を及ぼさず、充電および放電が可能なポイントが多くなり、高いC-レート(rate)で出力特性に優れた特徴を持つようになる。

【0102】

本出願による第1負極導電材の場合、正極に適用される導電材とは全く別個の構成を有する。すなわち、本出願に係る第1負極導電材の場合、充電および放電によって電極の体積の膨張が極めて大きいシリコン系活物質間の接点をとる役割を果たすものであり、正極導電材は圧延される際に緩衝の役割であるバッファの役割を果たしながら、一部導電性を付与する役割であり、本願発明の負極導電材とはその構成および役割が全く異なる。

【0103】

また、本出願に係る第1負極導電材は、シリコン系活物質に適用されるものであり、黒鉛系活物質に適用される導電材とは全く異なる構成を有する。すなわち、黒鉛系活物質を有する電極に用いられる導電材は、単に活物質に比べて小さい粒子を有するため、出力特性向上と一部の導電性を付与する特性を有するものであり、本願発明のようにシリコン系活物質と共に適用される第1負極導電材とは構成および役割がまったく異なる。

【0104】

本出願の一実施態様において、前記第1負極バインダーは、ポリビニリデンフルオリド-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー(PVDF-co-HFP)、ポリビニリデンフルオリド(polyvinylidene fluoride)、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、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、ポリアクリル酸、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー(EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム(SBR)、フッ素ゴム、ポリアクリル酸(polyacrylic acid)およびそれらの水素をLi、NaまたはCaなどで置換された物質からなる群から選択される少なくともいずれか一つを含むことができ、またそれらの様々な共重合体を含んでもよい。

10

20

30

40

50

## 【0105】

本出願の一実施態様による第1負極バインダーは、第1負極活物質の体積膨張および緩和において、負極構造の捻り、構造変形を防止するために第1負極活物質および第1負極導電材を捉える役割をするもので、前記の役割を果たすと一般的なバインダーのいずれもを適用することができ、具体的には水系バインダーを用いることができ、より具体的にはPAM系バインダーを用いてもよい。

## 【0106】

本出願の一実施態様において、前記第1負極バインダーは、前記第1負極活物質層組成物100重量部を基準に、前記第1負極バインダー30重量部以下、好ましくは25重量部以下、さらに好ましくは20重量部以下を含むことができ、5重量部以上、10重量部以上を含んでもよい。

10

## 【0107】

従来の炭素系負極に対比して、シリコン系を負極に使用する場合、水系バインダーが前記重量部で適用され、点状導電材を使用することができ、前記特徴に応じて、点状導電材が疎水性を有し導電材/バインダーとの結合強度が優れるという特徴を持つようになる。

## 【0108】

本出願の一実施態様において、前記第2負極活物質は、炭素系活物質、シリコン系活物質、リチウムと合金が可能な金属系活物質およびリチウム含有窒化物からなる群から選択された1種以上の混合物を含み、前記シリコン系活物質は、第2負極活物質100重量部を基準に1重量部以上100重量部以下であってもよい。

20

## 【0109】

また他の一実施態様において、前記第2負極活物質は、炭素系活物質、シリコン系活物質、リチウムと合金が可能な金属系活物質およびリチウム含有窒化物からなる群から選択された1種以上3種以下の混合物を含み、前記シリコン系活物質は、第2負極活物質100重量部を基準に1重量部以上100重量部以下であってもよい。

## 【0110】

また他の一実施態様において、前記第2負極活物質は、炭素系活物質およびシリコン系活物質を含んでもよい。

## 【0111】

本出願の一実施態様において、前記第2負極活物質は、シリコン系活物質および炭素系活物質を含み、前記第2負極活物質100重量部を基準に、前記シリコン系活物質1重量部以上95重量部以下を含むリチウム二次電池用負極を提供する。

30

## 【0112】

本出願の一実施態様において、前記第2負極活物質に含まれるシリコン系活物質は、 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ )、 $\text{SiC}$ 、および $\text{Si}$ 合金からなる群から選択される1以上を含んでもよい。

## 【0113】

本出願の一実施態様において、前記第2負極活物質に含まれるシリコン系活物質は、 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ )、 $\text{SiC}$ 、および $\text{Si}$ 合金からなる群から選択される少なくとも1つを含み、前記第2負極活物質100重量部を基準に $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ )を1重量部以上含んでもよい。

40

## 【0114】

また他の一実施態様において、前記第2負極活物質に含まれるシリコン系活物質は、 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ )、 $\text{SiC}$ 、および $\text{Si}$ 合金からなる群から選択される少なくとも1つを含み、前記第2負極活物質100重量部を基準に $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ )を1重量部以上、10重量部以上含むことができ、99重量部以下含んでもよい。

## 【0115】

また他の一実施態様において、前記第2負極活物質に含まれるシリコン系活物質は、 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ )を含んでもよい。

## 【0116】

50

また他の一実施態様において、前記第2負極活物質に含まれるシリコン系活物質はSiCを含んでもよい。

【0117】

本出願によるリチウム二次電池用負極は、前記のように第2負極活物質層に前記の第2負極活物質を含むものである。これにより、上述した第1負極活物質を含めて高容量、高密度の特性を維持するとともに、前記第2負極活物質はバッファ層の役割を果たすことで、充放電時の表面退化問題、前リチウム化時の均一度の問題および寿命特性の問題を解決できる特徴を有する。

【0118】

本出願の一実施態様において、前記炭素系活物質は、その代表的な例として、天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛、炭素繊維、難黒鉛化性炭素、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、フラーレン、または活性炭などが代表的であり、リチウム二次電池用炭素材に通常用いられるものであれば、制限なく使用することができ、具体的には球状または点状の形態に加工して使用されてもよい。

10

【0119】

本出願の一実施態様において、前記炭素系活物質は黒鉛を含み、前記黒鉛は人造黒鉛および天然黒鉛を含み、前記人造黒鉛と天然黒鉛の重量比が5:5~9.5:0.5である、リチウム二次電池用負極を提供する。

【0120】

本発明の一具現例による人造黒鉛は、一次粒子の形態であってもよく、前記一次粒子の複数が凝集した二次粒子の形態であってもよい。

20

【0121】

本発明で使用される用語「一次粒子(initial particle)」は、ある粒子から他の種類の粒子が形成されるときに元の粒子を意味し、複数の一次粒子が集合、結合または造粒化して二次粒子を形成することができる。

【0122】

本発明で使用される用語「二次粒子(secondary particles)」は、個々の一次粒子が集合、結合、または造粒化して形成された、物理的に分別できる大きな粒子を意味する。

【0123】

前記一次粒子の人造黒鉛は、ニードルコークス(needle cokes)、モザイクコークス(mosaic cokes)およびコールタールピッチ(coal tar pitch)からなる群から選択された1種以上を熱処理して製造したものであってもよい。

30

【0124】

前記人造黒鉛は、一般にコールタール、コールタールピッチ(coal tar pitch)および石油系重質油などの原料を2,500以上で炭化して製造され、このような黒鉛化の後に粉碎および二次粒子形成のような粒子度調整を経て負極活物質として使用されることができる。人造黒鉛の場合、結晶が粒子内でランダムに分布しており、天然黒鉛に比べて球状化度が低く、やや尖った形状を有する。

【0125】

本発明の一具現例で使用される人造黒鉛は、商業的に多く使用されているMCMB(mesophase carbon microbeads)、MPCF(mesophase pitch-based carbon fiber)、ブロック形態で黒鉛化された人造黒鉛、粉体形態で黒鉛化された人造黒鉛などがあり得る。前記人造黒鉛の球形度は、0.91以下、または0.6~0.91、または0.7~0.9であってもよい。

40

【0126】

また、前記人造黒鉛は、5 $\mu$ m~30 $\mu$ m、好ましくは10 $\mu$ m~25 $\mu$ mの粒径を有してもよい。

【0127】

具体的には、前記人造黒鉛の一次粒子のD50は、6 $\mu$ m~15 $\mu$ mであってもよく、

50



6  $\mu\text{m}$  ~ 10  $\mu\text{m}$ であってもよく、または6  $\mu\text{m}$  ~ 9  $\mu\text{m}$ であってもよい。前記一次粒子のD50がこのような範囲を満たす場合、一次粒子が高い黒鉛化を有する程度に形成されることができ、負極活物質粒子の配向指数が適切に確保されて急速充填性能を改善させることができる。

【0128】

前記人造黒鉛の二次粒子は、一次粒子が造粒化して形成されることができる。すなわち、前記二次粒子は、前記一次粒子が造粒化工程を通じて互いに凝集して形成された構造体であってもよい。前記二次粒子は、前記一次粒子を凝集させる炭素質マトリックスを含んでもよい。前記炭素質マトリックスは、ソフトカーボンおよび黒鉛のうち少なくともいずれか一つを含んでもよい。前記ソフトカーボンは、ピッチが熱処理されて形成されたもの

10

【0129】

前記炭素質マトリックスは、前記二次粒子内に8重量% ~ 16重量%で含まれてもよく、具体的には9重量% ~ 12重量%で含まれてもよい。前記範囲は、通常の人造黒鉛の二次粒子に使用される炭素質マトリックスの含量よりも少ないレベルである。これは、二次粒子内の一次粒子の粒度が制御され、造粒化に必要な炭素質マトリックスの含量が少量であっても構造的に安定した二次粒子が製造されることができ、二次粒子を構成する一次粒子の量も均一であることができる。

【0130】

前記人造黒鉛の二次粒子の表面に炭素コーティング層を含み、前記炭素コーティング層は、非晶質炭素および結晶質炭素の少なくともいずれか一つを含んでもよい。

20

【0131】

前記結晶質炭素は、前記負極活物質の導電性をより向上させることができる。前記結晶質炭素は、フラーレンおよびグラフェンからなる群から選択される少なくともいずれか一つを含んでもよい。

【0132】

前記非晶質炭素は、前記被覆層の強度を適切に維持させ、前記天然黒鉛の膨張を抑制することができる。前記非晶質炭素は、タール、ピッチおよび他の有機物からなる群から選択される少なくともいずれか一つの炭化物、または炭化水素を化学気相蒸着法のソースとして用いて形成された炭素系物質であってもよい。

30

【0133】

前記その他の有機物の炭化物は、スクロース、グルコース、ガラクトース、フルクトース、ラクトース、マンノース、リボース、アルドヘキソースまたはケトヘキソースの炭化物、およびそれらの組み合わせから選択される有機物の炭化物であってもよい。

【0134】

前記人造黒鉛の二次粒子のD50は、10  $\mu\text{m}$  ~ 25  $\mu\text{m}$ であり、具体的には12  $\mu\text{m}$  ~ 22  $\mu\text{m}$ であり、より具体的には13  $\mu\text{m}$  ~ 20  $\mu\text{m}$ であってもよい。前記範囲を満たす場合、人造黒鉛の二次粒子がスラリー内で均一に分散されることができ、電池の充電性能も改善されることができる。

【0135】

前記人造黒鉛二次粒子のタップ密度は、0.85 g/cc ~ 1.30 g/ccであり、具体的には0.90 g/cc ~ 1.10 g/ccであり、より具体的には0.90 g/cc ~ 1.07 g/ccであってもよい。前記範囲を満たす場合、負極内で人造黒鉛の二次粒子のパッキング(packaging)が円滑に行われることができるため、負極接着力が改善できることを意味する。

40

【0136】

前記天然黒鉛は、一般に、加工される前には板状の凝集体からなっていることがあり、前記板状の粒子は、電極製造のための活物質として使用されるために、粒子粉碎および再組立過程などの後処理加工により滑らかな表面を有する球状形態に製造されてもよい。

【0137】

50

本発明の一具現例で使用される天然黒鉛は、球形度が0.91超および0.97以下、または0.93～0.97、または0.94～0.96であってもよい。

【0138】

前記天然黒鉛は、 $5\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 、または $10\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ の粒径を有してもよい。

【0139】

本発明の一具現例によれば、前記人造黒鉛および天然黒鉛の重量比は、5:5～9.5:0.5、または5:5～9.3:0.7、または5:5～9:1、または6:4～9:1であってもよい。前記人造黒鉛および天然黒鉛の重量比がこのような範囲を満たす場合、より優れた出力を示すことができ、寿命および急速充電性能において有利であり得る。

【0140】

本出願の一実施態様において、上述した負極導電材として用いられる面状導電材は、一般に、負極活物質として用いられる炭素系活物質とは異なる構造および役割を有する。具体的には、負極活物質として用いられる炭素系活物質は、人造黒鉛または天然黒鉛であってもよく、リチウムイオンの貯蔵および放出を容易にするために、球状または点状の形態に加工して使用する物質を意味する。

【0141】

一方、負極導電材として用いられる面状導電材は、面または板状の形態を有する物質であり、板状型黒鉛で表現することができる。すなわち、負極活物質層内で導電性経路を保つために含まれる物質でリチウムの貯蔵および放出の役割ではなく、負極活物質層の内部で面状で導電性経路を確保するための物質を意味する。

【0142】

すなわち、本出願において、板状型黒鉛が導電材として用いられたということは、面状または板状型に加工され、リチウムを貯蔵または放出の役割ではなく、導電性経路を確保する物質として用いられたことを意味する。このとき、一緒に含まれる負極活物質は、リチウム貯蔵および放出に対する容量特性が高く、正極から伝達される全てのリチウムイオンを貯蔵および放出することができる役割を果たすことになる。

【0143】

一方、本出願において、炭素系活物質が活物質として使用されたということは、点状または球状に加工されてリチウムを貯蔵または放出の役割をする物質として使用されたことを意味する。

【0144】

すなわち、本出願の一実施態様において、炭素系活物質である人造黒鉛または天然黒鉛は、BET比表面積が $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $4.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下の範囲を満たしてもよい。また、面状導電材である板状型黒鉛は、面状でBET比表面積が $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上であってもよい。

【0145】

前記金属系活物質は、その代表例として、Al、Sn、Ag、Bi、Mg、Zn、In、Ge、Pb、Pd、Pt、Ti、Sb、Ga、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、SrおよびBaなどからなる群から選択されるいずれか1つまたは2つ以上の金属元素を含有する化合物であってもよい。これらの金属化合物は、単体、合金、酸化物(TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>など)、窒化物、硫化物、ホウ化物、リチウムとの合金などの如何なる形態で使用してもよいが、単体、合金、酸化物、リチウムとの合金は高容量化されることができる。

【0146】

本出願の一実施態様において、前記第2負極活物質は、第2負極活物質層組成物100重量部を基準に60重量部以上含む、リチウム二次電池用負極を提供する。

【0147】

また他の一実施態様において、前記第2負極活物質は、前記第2負極活物質層組成物100重量部を基準に60重量部以上であり、100重量部以下、99重量部以下を満たしてもよい。

【0148】

10

20

30

40

50

本出願に係る第2負極活物質層組成物は、容量特性が第1負極活物質より低い、充放電による粒子の割れが少ない第2負極活物質を前記範囲で用いることにより、負極の容量性能を低下させず、負極の表面反応を抑制して寿命特性強化の特徴を有することができるようになる。

#### 【0149】

本出願の一実施態様において、前記第2負極活物質層組成物は、第2負極導電材；および第2負極バインダーからなる群から選択される少なくとも1つをさらに含む、リチウム二次電池用負極を提供する。

#### 【0150】

このとき、前記第2負極導電材および第2負極バインダーに関する内容は、上述した第1負極導電材および第1負極バインダーの内容と同様の内容が適用されてもよい。

10

#### 【0151】

本出願の一実施態様において、前記第2負極活物質層は、下記式1を満たすリチウム二次電池用負極を提供する。

[式1]

$$0.5 \leq B/A \leq 2$$

前記式1において、

Aは、第2負極活物質層の放電容量であり、

Bは、前リチウム化(Pre-lithiation)リチウムの容量を意味する。

#### 【0152】

20

本出願の一実施態様において、前記式1は、 $0.5 \leq B/A \leq 2$ の範囲を満たし、好ましくは $0.7 \leq B/A \leq 1.8$ 、さらに好ましくは $0.9 \leq B/A \leq 1.6$ の割合を満たしてもよい。なお、前記上限および下限の値は組み合わせで適用可能である。具体的には、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、および2.0から様々な組み合わせの値が使用されてもよい。一例として、 $0.6 \leq B/A \leq 1.9$ 、 $0.8 \leq B/A \leq 1.7$ 、 $1.0 \leq B/A \leq 1.5$ 、 $1.1 \leq B/A \leq 1.4$ 、 $1.2 \leq B/A \leq 1.3$ であってもよい。

#### 【0153】

本出願によるリチウム二次電池用負極の場合、2層の負極活物質層を有する。特に、本出願による負極は、初期充電および放電時のシリコン系活物質の使用割合を制限し、電極表面の退化を防止し、さらにリザーバの役割を付与するために、前リチウム化工程を経る。このとき、第2負極活物質層組成物に含まれるシリコンの放電容量基準に前記式1の前リチウム化比率を満足し、容量特性および寿命特性を最適化して優れた効果を有することを特徴とする。

30

#### 【0154】

Siの寿命性能を具現するための最大充電深度は、普通 $\sim 100$  mVレベルであり、これ以下の範囲では $Li_xSi_y$ の結晶相(crystalline phase)が形成される。このとき、 $x/y$ 値の範囲が3.75以上の場合、結晶相(crystalline phase)が生成される。したがって、前記式1の範囲を超える場合、第1負極活物質層の第1負極活物質までLiが深く充填されたままでサイクルが進行し、Si粒子の体積が大きくなり、微粉化(Pulverization)が起こる効果がさらに大きく、減衰(Fading)が早く起こることになる。また、前記式1の範囲未満である場合、前リチウム化による効果である寿命特性の増加を期待することが困難である。

40

#### 【0155】

結局、本出願に係るリチウム二次電池用負極は、第1負極活物質層のバッファー層の役割で第2負極活物質層をコーティングしてダブルレイヤー構造を有するものであり、特に前リチウム化進行の時、第1負極活物質層まで前リチウム化されることを最小化しながらも、寿命特性の最大化を前記式1の範囲を満足することにより達成したことを特徴とする。

#### 【0156】

50

本出願の一実施態様において、前記リチウム二次電池用負極は前リチウム化されてもよい。

【0157】

本出願に係るリチウム二次電池用負極は、ダブルレイヤーで構成され、特に特定ローディング量を有する第2負極活物質層が前リチウム化の時にバッファー層の役割を果たし、サイクル充電および放電時に電極深さ方向に均なりチウム化が起こるように補助する役割も持つことになる。

【0158】

本出願の一実施態様において、負極集電体層を用意する段階；前記負極集電体層の一面または両面に第1負極活物質層組成物を塗布して、第1負極活物質層を形成する段階；および前記第1負極活物質層の前記負極集電体層と接する面の反対面に第2負極活物質層組成物を塗布して、第2負極活物質層を形成する段階；を含むリチウム二次電池用負極の製造方法であって、前記第1負極活物質は、 $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ ) および  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) からなる群から選択される少なくとも1つを含み、前記第1負極活物質100重量部を基準に前記  $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ ) を95重量部以上含み、前記第2負極活物質は、炭素系活物質、シリコン系活物質、リチウムと合金が可能な金属系活物質およびリチウム含有窒化物からなる群から選択された1種以上の混合物を含み、前記シリコン系活物質は、第2負極活物質100重量部を基準に1重量部以上99重量部以下であり、前記第2負極活物質層は、前記式1を満たすものである、リチウム二次電池用負極の製造方法を提供する。

【0159】

前記負極の製造方法において、各段階に含まれる組成および含量は、前述の内容が適用されることができる。

【0160】

本出願の一実施態様において、前記負極集電体層の一面または両面に第1負極活物質層組成物を塗布して、第1負極活物質層を形成する段階を提供する。

【0161】

すなわち、前記段階は、負極集電体層上に活物質層を形成する段階であり、ダブルレイヤー (Double layer) 構造のうち、負極集電体層と接する面 (下層部) に活物質層を形成する段階を意味することができる。

【0162】

本出願の一実施態様において、第1負極活物質層組成物を塗布することは、第1負極活物質層組成物；および負極スラリー溶媒を含む第1負極スラリーを塗布および乾燥する段階を含む。

【0163】

このとき、第1負極スラリーの固形分含量は、10%～40%の範囲を満たすことができる。

【0164】

本出願の一実施態様において、前記第1負極活物質層を形成する段階は、前記第1負極スラリーをミキシングする段階、および前記ミキシングされた第1負極スラリーを前記負極集電体層の一面または両面にコーティングする段階を含んでもよく、前記コーティングは当業界で一般に使用されるコーティング方法が使用され得る。

【0165】

また、上述した第1負極活物質層組成物の重量ローディング量は、前記第1負極スラリーの重量ローディング量と同じ意味で使用されてもよい。

【0166】

本出願の一実施態様において、前記第1負極活物質層の前記負極集電体層と接する面の反対面に第2負極活物質層組成物を塗布して、第2負極活物質層を形成する段階を提供する。

【0167】

すなわち、前記段階は、前記第1負極活物質層上に第2負極活物質層を形成する段階であり、ダブルレイヤー (Double layer) 構造のうち、負極集電体層から離れ

10

20

30

40

50

た面（上層部）に活物質層を形成する段階を意味することができる。

【0168】

本出願の一実施態様において、第2負極活物質層組成物を塗布することは、第2負極活物質層組成物；および負極スラリー溶媒を含む第2負極スラリーを塗布および乾燥する段階を含む。

【0169】

このとき、第2負極スラリーの固形分含量は、10%～40%の範囲を満たしてもよい。

【0170】

本出願の一実施態様において、前記第2負極活物質層を形成する段階は、前記第2負極スラリーをミキシングする段階；および前記ミキシングされた第2負極スラリーを前記第1負極活物質層の前記負極集電体層と接する面の反対面にコーティングする段階；を含むものである、リチウム二次電池用負極の製造方法を提供する。

10

【0171】

前記コーティングは、当業界で一般的に使用されるコーティング方法が使用されてもよい。

【0172】

また、上述した第2負極活物質層組成物の重量ローディング量は、前記第2負極スラリーの重量ローディング量と同じ意味で使用されてもよい。

【0173】

前記第2負極活物質層を形成する段階は、前記第1負極活物質層を形成する段階の説明が同様に適用されてもよい。

20

【0174】

本出願の一実施態様において、前記第1負極活物質層上に前記第2負極活物質層を形成する段階は、ウェットオンドライ（wet on dry）工程；またはウェットオンウェット（wet on wet）工程；を含む、リチウム二次電池用負極の製造方法を提供する。

【0175】

本出願の一実施態様において、ウェットオンドライ工程は、第1負極活物質層組成物を塗布後、部分的または完全乾燥（dry）し、その上部に第2負極活物質層組成物を塗布する工程を意味してもよい。

30

【0176】

図5は、本出願の一実施態様によるウェットオンドライ（Wet on dry）工程を示すフローチャートである。具体的には、ウェットオンドライ工程において、第1負極スラリー混合物（第1負極活物質、第1負極導電剤、第1負極バインダー、第1溶媒）を用意し、負極集電体層に塗布する。その後、第1負極スラリー混合物を乾燥して第1負極活物質層を形成する。その後、第2負極スラリー混合物を用意して前記第1負極活物質層に塗布し、乾燥して第2負極活物質層を形成する。その後、各層を圧延および圧着して本出願によるリチウム二次電池用負極を形成することができる。

【0177】

本出願の一実施態様において、ウェットオンウェット工程は、第1負極活物質層組成物を塗布した後、乾燥せず、その上部に第2負極活物質層組成物を塗布する工程を意味する。

40

【0178】

図6は、本出願の一実施態様によるウェットオンウェット（Wet on wet）工程を示すフローチャートである。具体的には、ウェットオンウェット工程において、第1負極スラリー混合物を用意して負極集電体層に塗布し、これと同時に、第2負極スラリー混合物を用意した後、前記第1負極スラリー混合物に塗布し、第1および第2負極スラリー混合物を乾燥する。その後、各層を圧延および圧着して本出願によるリチウム二次電池用負極を形成することができる。

【0179】

本出願の一実施態様において、前記第1負極活物質層に前記第2負極活物質層を形成す

50

る段階は、ウェットオンドライ (wet on dry) 工程を含み、前記ウェットオンドライ工程は、第 1 負極活物質層組成物を塗布する段階；前記塗布された第 1 負極活物質層組成物を部分乾燥または全面乾燥して第 1 負極活物質層を形成する段階；および前記第 2 負極活物質層組成物を前記第 1 負極活物質層に塗布する段階；を含む、リチウム二次電池用負極の製造方法を提供する。

【0180】

本出願の一実施態様において、前記第 1 負極活物質層に前記第 2 負極活物質層を形成する段階は、ウェットオンウェット (wet on wet) 工程を含み、前記ウェットオンウェット工程は、第 1 負極活物質層組成物を塗布する工程；および前記第 1 負極活物質層組成物を未乾燥状態で前記第 2 負極活物質層組成物を前記第 1 負極活物質層組成物に塗布する段階；を含む、リチウム二次電池用負極の製造方法を提供する。

10

【0181】

特に、ウェットオンドライ (wet on dry) 工程は、第 1 負極活物質層組成物を塗布後、部分的または完全乾燥 (dry) した後、その上部に第 2 負極活物質層組成物を塗布することであり、前記のような工程を通じて、第 1 負極活物質層および第 2 負極活物質層は明確な境界を有することができる。これにより、第 1 負極活物質層および第 2 負極活物質層に含まれる組成が混ざらず、ダブルレイヤーで構成されることができる特徴を有することになる。

【0182】

本出願の一実施態様において、前記負極スラリー溶媒は、第 1 負極活物質層組成物および第 2 負極活物質層組成物を溶解できれば、制限なく使用することができ、具体的には水または NMP を使用することができる。

20

【0183】

前述のウェットオンウェット工程の結果として、第 1 負極活物質層と第 2 負極活物質層が混合された接合領域が形成されることができる。このとき、ウェットオンウェット工程が起きるためには、第 1 負極活物質層組成物の粘度が第 2 負極活物質層組成物の粘度より低いことで、接合領域と工程で相互混合が起こることができる。

【0184】

また、第 1 負極活物質層が乾燥された後 (ウェットオンドライ工程)、第 2 負極活物質層が形成されることで、両層の界面が明確に分かれて形成される。

30

【0185】

その反面、第 1 負極活物質層組成物が完全に乾燥していない状態で、第 2 負極活物質層が塗布されることで (第 1 負極活物質層組成物と第 2 負極活物質層組成物が同時に塗布)、両層の界面で混合が生じ、接合領域が形成される。

【0186】

本出願の一実施態様において、前記負極集電体層上に第 1 負極活物質層および第 2 負極活物質層が形成された負極を前リチウム化 (pre-lithiation) する段階を含み、前記負極を前リチウム化する段階は、リチウム電解めっき工程；リチウム金属転写工程；リチウム金属蒸着工程；あるいは、安定化リチウムメタルパウダー (SLMP) コーティング工程を含む、リチウム二次電池用負極の製造方法を提供する。

40

【0187】

前記のように第 2 負極活物質層が上述した第 2 負極活物質を含むことで、シリコン系活物質および炭素系活物質の混合組成で設けられ、急速充填の利点をそのまま取ることができる。特に第 2 負極活物質の場合、混合組成を有し、不可逆が大きいいため、負極を予め充電する前リチウム化工程時にも有利に効果を出すことができる。単に第 1 負極活物質層のみを適用した場合に比べて、第 2 負極活物質に前記組成を有する第 2 負極活物質を有し、負極電極の上端部に均一な前リチウム化工程が可能であり、これによって寿命が向上される特徴を有することになる。

【0188】

本出願の一実施態様において、前記第 1 および第 2 負極活物質層の空隙率は、10% 以

50

上 60 % 以下の範囲を満たしてもよい。

【0189】

また他の一実施態様において、前記第1および第2負極活物質層の空隙率は、10 % 以上 60 % 以下、好ましくは 20 % 以上 50 % 以下、さらに好ましくは 30 % 以上 45 % 以下の範囲を満たしてもよい。

【0190】

前記空隙率は、第1および第2負極活物質層に含まれる活物質；導電材；およびバインダーの組成および含量に応じて変動するものであり、これにより電極において電気伝導度および抵抗が適切な範囲を有することを特徴とする。

【0191】

本出願の一実施態様において、正極；本出願によるリチウム二次電池用負極；前記正極と前記負極との間に設けられた分離膜；および電解質；を含む、リチウム二次電池を提供する。

【0192】

本明細書の一実施態様による二次電池は、特に、上述したリチウム二次電池用負極を含んでもよい。具体的には、前記二次電池は、負極、正極、前記正極および負極の間に介在した分離膜および電解質を含んでもよく、前記負極は上述した負極と同様である。前記負極については上述したため、具体的な説明は省略する。

【0193】

前記正極は、正極集電体層および前記正極集電体層上に形成され、正極活物質を含む正極活物質層を含んでもよい。

【0194】

前記正極において、正極集電体層は、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限定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の表面に炭素、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したものなどが用いられてもよい。また、前記正極集電体層は、通常  $3\text{ }\mu\text{m} \sim 500\text{ }\mu\text{m}$  の厚さを有してもよく、前記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、不織布体などの様々な形態で使用されてもよい。

【0195】

前記正極活物質は、通常使用される正極活物質であってもよい。具体的には、前記正極活物質は、リチウムコバルト酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ )、リチウムニッケル酸化物 ( $\text{LiNiO}_2$ ) などの層状化合物や、1またはそれ以上の遷移金属で置換された化合物； $\text{LiFe}_3\text{O}_4$  などのリチウム鉄酸化物；化学式  $\text{Li}_{1+c1}\text{Mn}_{2-c1}\text{O}_4$  ( $0 < c1 < 0.33$ )、 $\text{LiMnO}_3$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiMnO}_2$  などのリチウムマンガン酸化物；リチウム銅酸化物 ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ )； $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  などのバナジウム酸化物；化学式  $\text{LiNi}_{1-c2}\text{M}_{c2}\text{O}_2$  (ここで、Mは、Co、Mn、Al、Cu、Fe、Mg、BおよびGaからなる群から選択される少なくともいずれかであり、 $0 < c2 < 0.3$  を満たす) で表されるNiサイト型リチウムニッケル酸化物；化学式  $\text{LiMn}_{2-c3}\text{M}_{c3}\text{O}_2$  (ここで、Mは、Co、Ni、Fe、Cr、ZnおよびTaからなる群から選択される少なくともいずれかであり、 $0 < c3 < 0.1$  を満たす) または  $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$  (ここで、Mは、Fe、Co、Ni、CuおよびZnからなる群から選択される少なくともいずれかである。) で表されるリチウムマンガン複合酸化物；化学式のLiの一部がアルカリ土類金属イオンで置換された  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などが挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。前記正極はLi-金属 (metal) であってもよい。

【0196】

前記正極活物質層は、上述した正極活物質と共に、正極導電材および正極バインダーを含んでもよい。

【0197】

10

20

30

40

50

このとき、前記正極導電材は、電極に導電性を与えるために使用されるものであり、構成される電池において、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、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラック、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イスキー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；あるいは、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てもよい。

#### 【0198】

また、前記正極バインダーは、正極活物質粒子間の付着およ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。具体例としては、ポリビニリデンフルオリド（P V D F）、ビニリデンフルオリド-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー（P V D F - c o - H F P）、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル（p o l y a c r y l o n i t r i l e）、カルボキシメチルセルロース（C M C）、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（E P D M）、スルホン化-E P D M、スチレンブタジエンゴム（S B R）、フッ素ゴム、またはそ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種以上の混合物が使用され得る。

#### 【0199】

分離膜としては、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、通常二次電池で分離膜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の移動に対して低抵抗でありながら電解質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/ブテン共重合体、エチレン/ヘキセン共重合体およびエチレン/メタクリレート共重合体などのようなポリオレフィン系高分子から製造した多孔性高分子フィルムまたはこれらの2層以上の積層構造体が用いられてもよい。また、通常多孔性不織布、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を確保するために、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が用いられてもよく、選択的に単層または多層構造で使用されてもよい。

#### 【0200】

前記電解質としては、リチウム二次電池の製造の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、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。

#### 【0201】

具体的に、前記電解質は、非水系有機溶媒と金属塩を含んでもよい。

#### 【0202】

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、ガンマ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、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-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、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、ジオキサラン誘導体、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得る。

#### 【0203】

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

10

20

30

40

50



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って、誘電率が高くリチウム塩を良好に解離させるため好ましく用いられ、このような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低粘度、低誘電率の線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ることができ、より好ましく用いられることができる。

#### 【0204】

前記金属塩はリチウム塩を用いることができ、前記リチウム塩は、前記非水電解質に溶解されやすい物質であり、例えば、前記リチウム塩のアニオンとしては、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $I^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $N(CN)_2^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $(SF_5)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $SCN^-$ および $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ からなる群から選択される1種以上を用いることができる。

10

#### 【0205】

前記電解質には、前記電解質構成成分の他にも、電池の寿命特性向上、電池容量減少抑制、電池の放電容量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、トリエチルホスファイト、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種以上含有されてもよい。

20

#### 【0206】

本発明の一実施態様は、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そ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、高い律速特性およびサイクル特性を有する前記二次電池を含むため、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使用できる。

30

#### 【実施例】

#### 【0207】

以下、本発明の理解を容易にするために好ましい実施例を提示するが、前記実施例は、本記載を例示するものであり、本記載の範囲および技術思想の範囲内で種々の変更および修正が可能であることは当業者にとって明らかであり、そのような変形および修正が添付の特許請求の範囲に属することは当然のことである。

#### 【0208】

<製造例>

<負極の製造>

実施例1：負極の製造

第1負極活物質層の製造

シリコン系活物質としてSi(平均粒径(D50):5 $\mu$ m)、第1導電材、第2導電材、第3導電材およびバインダーとしてポリアクリルアミドを70:9.8:10:0.2:10の重量比で第1負極活物質層組成物を用意した。負極スラリー形成用溶媒として蒸留水に添加して第1負極スラリーを製造した(固形分濃度25重量%)。

40

#### 【0209】

前記第1導電材はカーボンブラックC(比表面積:58m<sup>2</sup>/g、直径:37nm)であり、前記第2導電材は板状の黒鉛(比表面積:17m<sup>2</sup>/g、平均粒径(D50):3.5 $\mu$ m)であり、第3導電材はカーボンナノチューブである。

#### 【0210】

50

ミキシング方法としては、前記第 1 導電材、第 2 導電材と第 3 導電材、バインダーと水をホモミキサーを用いて 2 5 0 0 r p m で、3 0 分分散させてから活物質を添加した後、2 5 0 0 r p m で、3 0 分分散させてスラリーを作製した。

【 0 2 1 1 】

負極集電体として銅集電体（厚さ：8  $\mu$ m）の両面に前記第 1 負極スラリーを 2 . 7 5 m g / c m <sup>2</sup> のローディング量でコーティングし、圧延（r o l l p r e s s）し、1 3 0 の真空オーブンで 1 0 時間乾燥して第 1 負極活物質層（厚さ：3 3  $\mu$ m）を形成した。

【 0 2 1 2 】

第 2 負極活物質層の製造

シリコン系活物質として S i O （平均粒径（D 5 0）：3 . 5  $\mu$ m）、第 1 導電材、第 2 導電材、およびバインダーとしてポリアクリルアミドを 7 0 : 1 9 . 8 : 0 . 2 : 1 0 の重量比で第 2 負極活物質層組成物を用意した。負極スラリー形成用溶媒として蒸留水に添加して第 2 負極スラリーを製造した（固形分濃度 2 5 重量％）。

【 0 2 1 3 】

前記第 1 導電材は、板状の黒鉛（比表面積：1 7 m <sup>2</sup> / g、平均粒径（D 5 0）：3 . 5  $\mu$ m）であり、前記第 2 導電材はカーボンナノチューブである。

【 0 2 1 4 】

ミキシング方法としては、前記第 1 導電材と第 2 導電材、バインダーと水をホモミキサーを用いて 2 5 0 0 r p m で、3 0 分分散させてから活物質を添加した後、2 5 0 0 r p m で、3 0 分分散させてスラリーを作製した。

【 0 2 1 5 】

前記第 1 負極活物質層に前記第 2 負極スラリーを 1 m g / c m <sup>2</sup> のローディング量でコーティングし、圧延（r o l l p r e s s）し、1 3 0 の真空オーブンで 1 0 時間乾燥して第 2 負極活物質層（厚さ：1 5  $\mu$ m）を形成した。

【 0 2 1 6 】

この後、前記第 2 負極活物質層の上部にリチウム金属を転写して前リチウム化を進行した。

【 0 2 1 7 】

前記実施例 1 の式 1 の値および前リチウム化量（d o s a g e）は下記表 1 のとおりであり、下記表 1 の式 1 および前リチウム化量を変更したことを除いて、実施例 2、実施例 3 および比較例 1 ~ 3 の負極を作製した。

【 0 2 1 8 】

【表 1】

	式 1 (0 . 5 ≤ B / A ≤ 2)	前リチウム化量 (%)
実施例 1	0 . 9	9 . 2 7
実施例 2	1 . 6	1 6 . 4 8
実施例 3	2	2 0 . 6
比較例 1	2 . 5	2 5 . 7 5
比較例 2	0 . 3	3 . 1
比較例 3	0	0

【 0 2 1 9 】

ちなみに、実施例および比較例の前リチウム化量は下記式 A ' のように計算することができる。

[ 式 A ' ]

前リチウム化リチウム容量 / 負極充填容量（第 1 負極活物質層 + 第 2 負極活物質層）

## 【 0 2 2 0 】

なお、実施例および比較例の前記式 1 の範囲を満たす程度のリチウム化となったか否かは、以下のような方式で確認することができる。

## 【 0 2 2 1 】

1) 負極に前リチウム化を進め、コインハーフセル (coin half cell) を組み合わせてリチウム化を進める。2)  $0.1 \text{ C} \text{ CC} / \text{CV} \text{ } 5 \text{ mV}$ 、 $0.005 \text{ C cut off}$ 、脱リチウム化 (delithiation) :  $0.1 \text{ C} \text{ } 1.0 \text{ V} \text{ CC}$  で充 / 放電し、(初期 (Pristine) の充電容量 - 前リチウム化電極充電容量) = リチウム化が進行したリチウム容量と等しいかを比較する。3) (初期の充電容量 - 前リチウム化電極充電容量) / 初期の充電容量 \* 100 = リチウム化量 (%) で計算して前リチウム化を進行したときのリチウム損失量をチェックする。

10

## 【 0 2 2 2 】

実施例 4 : 負極の製造

第 1 負極活物質層の製造

前記実施例 1 と同様に第 1 負極活物質層を製造した。

## 【 0 2 2 3 】

第 2 負極活物質層の製造

前記実施例 1 において、シリコン系活物質として  $\text{SiO}$  (平均粒径 (D50) :  $3.5 \mu\text{m}$ )、炭素系活物質として人造黒鉛、第 1 導電材、第 2 導電材、およびバインダーとしてポリアクリルアミドを 30 : 50 : 5 : 5 : 10 の重量比で負極スラリー形成用溶媒として蒸留水に添加して第 2 負極スラリーを製造 (固形分濃度 25 重量%) したことを除いて、前記実施例 1 の製造と同様に製造した。

20

## 【 0 2 2 4 】

前記第 1 導電材は、カーボンブラック C (比表面積 :  $58 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、直径 :  $37 \text{ nm}$ ) であり、前記第 2 導電材は、板状の黒鉛 (比表面積 :  $17 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、平均粒径 (D50) :  $3.5 \mu\text{m}$ ) であった。

## 【 0 2 2 5 】

その後、前記第 2 負極活物質層の上部にリチウム金属を転写して前リチウム化を進行した。このとき、式 1 は 1.8 を満たし、前リチウム化量は 19.1 % を満たした。

## 【 0 2 2 6 】

実施例 5 : 負極の製造

前記実施例 1 の第 2 負極活物質層の製造において、シリコン系活物質として  $\text{SiC}$  (平均粒径 (D50) :  $3.5 \mu\text{m}$ )、第 1 導電材、第 2 導電材、およびバインダーとしてポリアクリルアミドを 70 : 19.8 : 0.2 : 10 の重量比で第 2 負極活物質層の組成物を用意し、負極スラリー形成用溶媒として蒸留水に添加して第 2 負極スラリーを製造したことを除いて、前記実施例 1 と同様の条件で負極を製造した (固形分濃度 25 重量%)。このとき、式 1 は 1.6 を満たし、前リチウム化量は 16.48 % を満たした。

30

## 【 0 2 2 7 】

実施例 6 : 負極の製造

第 1 負極活物質層の製造

前記実施例 1 と同様に第 1 負極活物質層を製造した。

## 【 0 2 2 8 】

第 2 負極活物質層の製造

前記実施例 1 においてシリコン系活物質として  $\text{SiO}$  (平均粒径 (D50) :  $3.5 \mu\text{m}$ )、人造黒鉛、第 1 導電材、第 2 導電材、およびバインダーとしてポリアクリルアミドを 50 : 20 : 10 : 10 : 10 の重量比で第 2 負極活物質層組成物を用意した。負極スラリー形成用溶媒として蒸留水に添加して第 2 負極スラリーを製造 (固形分濃度 25 重量%) したことを除いて、前記実施例 1 の製造と同様に製造した。

40

## 【 0 2 2 9 】

前記第 1 導電材は、板状の黒鉛 (比表面積 :  $17 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、平均粒径 (D50) : 3.

50

5  $\mu\text{m}$ ) であり、前記第 2 導電材はカーボンナノチューブである。

【0230】

その後、前記第 2 負極活物質層の上部にリチウム金属を転写して前リチウム化を進めた。このとき、式 1 は 1.5 を満たし、前リチウム化量は 15.74% を満たした。

【0231】

比較例 4：負極の製造

シリコン系活物質として Si (平均粒径 (D50) : 5  $\mu\text{m}$ )、第 1 導電材、およびバインダーとしてポリアクリルアミドを 70 : 20 : 10 の重量比で活物質層組成物を製造した。負極スラリー形成用溶媒として蒸留水に添加して負極スラリーを製造した (固形分濃度 25 重量%)。

【0232】

前記第 1 導電材は、カーボンブラック C (比表面積 : 58  $\text{m}^2/\text{g}$ 、直径 : 37 nm) を使用する。

【0233】

ミキシング方法としては、前記第 1 導電材とバインダーと水をホモミキサーを用いて 2500 rpm で、30 分分散させてから活物質を添加した後、2500 rpm で、30 分分散させてスラリーを作製した。

【0234】

負極集電体として銅集電体 (厚さ : 8  $\mu\text{m}$ ) の両面に前記負極スラリーを 85  $\text{mg}/25\text{cm}^2$  のローディング量でコーティングし、圧延 (roll press) し、130 の真空オーブンで 10 時間乾燥して負極活物質層 (厚さ : 33  $\mu\text{m}$ ) を形成した。

【0235】

その後、前記負極活物質層の上部にリチウム金属を転写して前リチウム化を進めた。このとき、式 1 は 1.6 を満たし、前リチウム化量は 17.28% を満たした。

【0236】

比較例 5：負極の製造

前記実施例 1 において、第 1 負極活物質層と第 2 負極活物質層の積層順序を変更したことを除いて、前記実施例 1 と同様に負極を製造した。このとき、式 1 は 1.6 を満たし、前リチウム化量は 17.28% を満たした。

【0237】

比較例 6：負極の製造

Si (平均粒径 (D50) : 5  $\mu\text{m}$ )、SiO (平均粒径 (D50) : 3.5  $\mu\text{m}$ )、第 1 導電材、第 2 導電材、第 3 導電材、バインダーとしてポリアクリルアミドを 52.5 : 17.5 : 9.8 : 10 : 0.2 : 10 の重量比で活物質層組成物を製造した。負極スラリー形成用溶媒として蒸留水に添加して負極スラリーを製造した (固形分濃度 25 重量%)。

【0238】

前記第 1 導電材はカーボンブラック C (比表面積 : 58  $\text{m}^2/\text{g}$ 、直径 : 37 nm) であり、前記第 2 導電材は板状の黒鉛 (比表面積 : 17  $\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 (D50) : 3.5  $\mu\text{m}$ ) であり、第 3 導電材はカーボンナノチューブである。

【0239】

ミキシング方法としては、前記第 1 導電材、第 2 導電材および第 3 導電材とバインダーと水をホモミキサーを用いて 2500 rpm で、30 分分散させてから活物質を添加した後、2500 rpm で、30 分分散させてスラリーを作製した。

【0240】

負極集電体として銅集電体 (厚さ : 8  $\mu\text{m}$ ) の両面に前記負極スラリーを 85  $\text{mg}/25\text{cm}^2$  のローディング量でコーティングし、圧延 (roll press) し、130 の真空オーブンで 10 時間乾燥して負極活物質層 (厚さ : 33  $\mu\text{m}$ ) を形成した。

【0241】

その後、前記負極活物質層の上部にリチウム金属を転写して前リチウム化を進めた。こ

10

20

30

40

50

のとき、式 1 は 1 . 6 を満たし、前リチウム化量は 1 4 . 8 % を満たした。

【 0 2 4 2 】

< 二次電池の製造 >

正極活物質として  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  (平均粒径 ( $D_{50}$ ):  $15\text{ }\mu\text{m}$ )、導電材としてカーボンブラック (製品名: Super C65、製造社: Timcal)、バインダーとしてポリビニリデンフルオリド (PVdF) を 97 : 1.5 : 1.5 の重量比で正極スラリー形成用溶媒として N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) に添加して正極スラリーを製造した (固形分濃度 78 重量%)。

【 0 2 4 3 】

正極集電体としてアルミニウム集電体 (厚さ:  $12\text{ }\mu\text{m}$ ) の両面に前記正極スラリーを  $537\text{mg}/25\text{cm}^2$  のローディング量でコーティングし、圧延 (roll press) し、130 の真空オーブンで 10 時間乾燥して正極活物質層 (厚さ:  $65\text{ }\mu\text{m}$ ) を形成して正極を作製した (正極の厚さ:  $77\text{ }\mu\text{m}$ 、空隙率 26%)。

【 0 2 4 4 】

前記正極と前記実施例および比較例の負極との間にポリエチレン分離膜を介して電解質を注入し、リチウム二次電池を作製した。

【 0 2 4 5 】

前記電解質は、フルオロエチレンカーボネート (FEC)、ジエチルカーボネート (DMC) を 30 : 70 の体積比で混合した有機溶媒にビニレンカーボネートを電解質全重量を基準に 3 重量% で添加し、リチウム塩として  $\text{LiPF}_6$  を 1 M 濃度で添加したものであった。

【 0 2 4 6 】

実験例 1 : 寿命特性評価

前記実施例 1 ~ 実施例 6、および比較例 1 ~ 比較例 6 で製造した負極を含む二次電池について、電気化学充放電器を用いて寿命評価を行い、容量維持率を評価した。二次電池を 4.2 - 3.0 V 1C / 0.5C で In - situ サイクル (cycle) テストを進め、テスト時、50 サイクル (cycle) ごとに 0.33C / 0.33C 充 / 放電 (4.2 - 3.0 V) して容量維持率を測定した。下記表 2 では RPT 容量維持率を表記した。

容量維持率 (%) = { (N 番目のサイクルでの放電容量) / (一番目の 1 サイクルでの放電容量) } 100

【 0 2 4 7 】

図 2 は、実施例および比較例に係る RPT 容量維持率グラフを示す図である。

【 0 2 4 8 】

実験例 2 : 抵抗増加率測定評価

前記実験例 1 において、テスト時、50 サイクル (cycle) ごとに 0.33C / 0.33C 充 / 放電 (4.2 - 3.0 V) して容量維持率を測定した後、SOC 50 で 2.5C pulse で放電して抵抗を測定して抵抗増加率を比較分析した。

【 0 2 4 9 】

図 3 は、実施例および比較例による RPT 抵抗増加率グラフを示したものである。具体的に、実施例および比較例による RPT (In - situ 連続サイクルテスト中 50 サイクルごとに 0.33C / 0.33C、4.2 - 3.0 V 充 / 放電後、SOC 50 で放電方向に 2.5C pulse で測定) 抵抗増加率グラフを意味する。

【 0 2 5 0 】

また、前記寿命特性評価および前記抵抗増加率測定評価について、それぞれ 200 サイクルでのデータを計算し、その結果は下記表 2 のとおりであった。

【 0 2 5 1 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	実 施 例 1	実 施 例 2	実 施 例 3	実 施 例 4	実 施 例 5	実 施 例 6	比 較 例 1	比 較 例 2	比 較 例 3	比 較 例 4	比 較 例 5	比 較 例 6
容量維持 率の評価 (%, @ 200サ イクル	88. 2	93. 56	94. 2	89. 56	87. 5	87. 5	84. 8	83. 8	85. 4	84. 1	82	85
抵抗増加 率(%、@ 200サ イクル	17. 2	16. 5	12. 5	16. 5	17. 8	17. 7	25. 8	21. 8	17	21. 8	31	22. 2

10

## 【0252】

本出願に係るリチウム二次電池用負極は、シリコン系活物質が含まれた第2活物質層の放電容量に対して前リチウム化で付与するリチウムの容量を前記式1の範囲に調節した。前記表2から確認できるように、高容量特性を有する第1負極活物質層組成物を有すると同時に、寿命特性の解決のために、第2負極活物質層組成物を含み、初期充電および放電時のシリコン系活物質の使用割合を制限し、リザーバの役割を付与して、容量特性および寿命特性を最適化して優れた効果を出すことができることが確認できた。前記比較例1および比較例2は、本出願による式1の範囲を超過又は未満である場合に該当するものであり、前記比較例3は、前リチウム化を進行しなかった場合に該当する。なお、前記比較例4は、式1の範囲は満たすが、純粋な  $\text{Si}$  100%を有する単層の負極に該当する場合であり、前記比較例5は、式1の範囲は満たすが、実施例1とは異なって1層および2層の順序を変えた場合であり、前記比較例6は、式1の範囲は満たすが、 $\text{Si}$ と $\text{SiO}$ の混合活物質層を単層として有する場合に該当する。

20

## 【0253】

前述の表2から確認できるように、前記比較例1～6の場合、実施例1～6に比べて容量維持率が劣り、抵抗増加率もまた高いことが確認できる。

30

## 【0254】

すなわち、本願発明は、寿命特性および容量特性の改善のために、第1および第2負極活物質層を用いるダブルレイヤーを有する負極を特徴とし、さらに寿命特性を最大化するために前リチウム化の比率を最適化したことを特徴とすることを前記実施例および比較例の資料を通じて確認することができた。

## 【符号の説明】

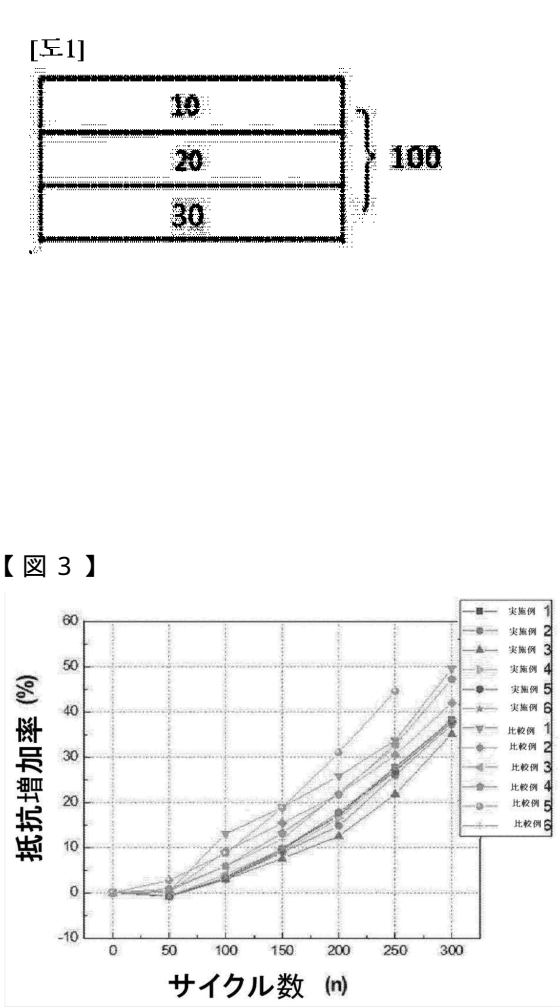
## 【0255】

- 10 ……第2負極活物質層
- 20 ……第1負極活物質層
- 30 ……負極集電体層

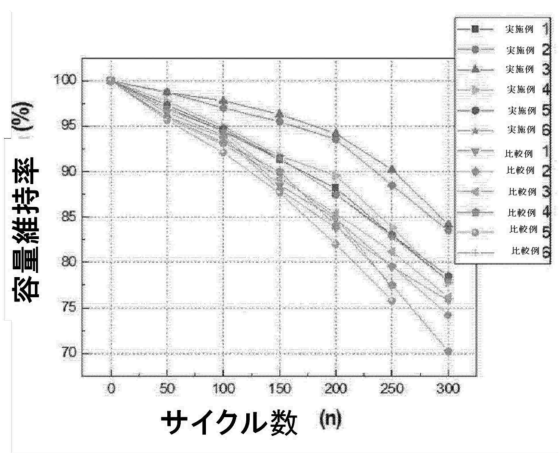
40

【図面】

【図 1】

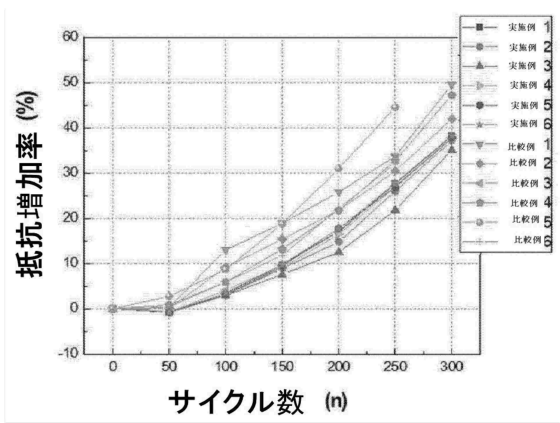


【図 2】

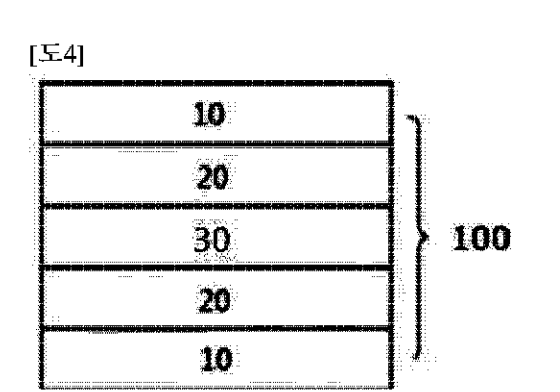


10

【図 3】



【図 4】



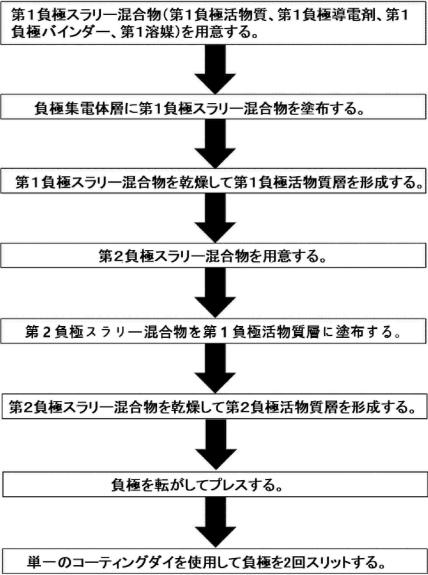
20

30

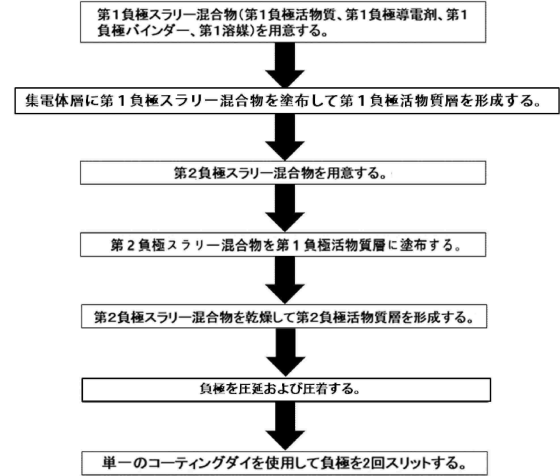
40

50

【 図 5 】



【 図 6 】



10

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 4/58 (2010.01)**

H 0 1 M 4/58

**H 0 1 M 4/139(2010.01)**

H 0 1 M 4/36

E

**H 0 1 M 4/62 (2006.01)**

H 0 1 M 4/139

H 0 1 M 4/62

Z

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

(31)優先権主張番号 10-2022-0066756

(32)優先日 令和4年5月31日(2022.5.31)

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン・グ・ムンジ・ロ・1 8 8・(エルジー・エナジー・ソリューション・リサーチ・パーク)

(72)発明者 ヨン・ジェ・キム

大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン・グ・ムンジ・ロ・1 8 8・(エルジー・エナジー・ソリューション・リサーチ・パーク)

(72)発明者 テゴン・キム

大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン・グ・ムンジ・ロ・1 8 8・(エルジー・エナジー・ソリューション・リサーチ・パーク)

(72)発明者 ス・ジン・パク

大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン・グ・ムンジ・ロ・1 8 8・(エルジー・エナジー・ソリューション・リサーチ・パーク)

(72)発明者 ジェウク・イ

大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン・グ・ムンジ・ロ・1 8 8・(エルジー・エナジー・ソリューション・リサーチ・パーク)

(72)発明者 ソユン・ジョン

大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン・グ・ムンジ・ロ・1 8 8・(エルジー・エナジー・ソリューション・リサーチ・パーク)

審査官 井原 純

(56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 1 7 1 8 7 4 ( J P , A )

特開 2 0 1 9 - 1 6 0 4 0 7 ( J P , A )

韓国公開特許第 1 0 - 2 0 1 9 - 0 1 1 5 7 0 6 ( K R , A )

国際公開第 2 0 1 9 / 1 8 7 5 3 7 ( W O , A 1 )

特開 2 0 2 0 - 1 4 0 8 9 6 ( J P , A )

特表 2 0 2 0 - 5 2 5 9 8 9 ( J P , A )

米国特許出願公開第 2 0 1 9 / 0 1 8 1 4 4 0 ( U S , A 1 )

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

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