

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7580847号  
(P7580847)

(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 4/1393(2010.01) H 0 1 M 4/1393

H 0 1 M 4/587(2010.01) H 0 1 M 4/587

請求項の数 11 (全14頁)

|                   |                             |          |                          |
|-------------------|-----------------------------|----------|--------------------------|
| (21)出願番号          | 特願2023-512765(P2023-512765) | (73)特許権者 | 521065355                |
| (86)(22)出願日       | 令和3年10月25日(2021.10.25)      |          | エルジー エナジー ソリューション リ      |
| (65)公表番号          | 特表2023-538653(P2023-538653  |          | 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5年9月8日(2023.9.8)          |          | イ - デロ 1 0 8 タワー 1       |
| (86)国際出願番号        | PCT/KR2021/015050           | (74)代理人  | 100188558                |
| (87)国際公開番号        | WO2022/092740               |          | 弁理士 飯田 雅人                |
| (87)国際公開日         | 令和4年5月5日(2022.5.5)          | (74)代理人  | 100110364                |
| 審査請求日             | 令和5年2月21日(2023.2.21)        |          | 弁理士 実広 信哉                |
| (31)優先権主張番号       | 10-2020-0139477             | (72)発明者  | ヒョン・チュル・キム               |
| (32)優先日           | 令和2年10月26日(2020.10.26)      |          | 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 | 韓国(KR)                      |          | ン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー |
|                   |                             |          | ・ケム・リサーチ・パーク             |
|                   |                             | (72)発明者  | オ・ピョン・チェ                 |
|                   |                             |          | 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ   |
|                   |                             |          | 最終頁に続く                   |

(54)【発明の名称】 負極の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

膨張天然黒鉛を含む負極構造体を製造するステップと、  
前記負極構造体をプレリチウム化溶液に含浸するステップと、  
前記含浸された負極構造体に前記負極構造体の充電容量の 1 0 % ~ 2 0 % を電気化学充  
電してプレリチウム化するステップとを含み、  
前記膨張天然黒鉛の B E T 比表面積は、 $4\text{ m}^2/\text{g} \sim 8\text{ m}^2/\text{g}$  である、負極の製造方法。

【請求項 2】

前記プレリチウム化するステップにおいて、前記含浸された負極構造体は、前記負極構  
造体の充電容量の 1 3 % ~ 1 6 % が電気化学充電される、請求項 1 に記載の負極の製造方  
法。

【請求項 3】

前記電気化学充電は、前記プレリチウム化溶液内に配置され、前記含浸された負極構造  
体と離隔するリチウム金属を対極として行われる、請求項 1 または 2 に記載の負極の製造  
方法。

【請求項 4】

前記含浸は、0 . 5 時間 ~ 1 5 時間行われる、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の  
負極の製造方法。

【請求項 5】

前記プレリチウム化溶液は、リチウム塩および有機溶媒を含む、請求項 1 から 4 のいず

れか一項に記載の負極の製造方法。

【請求項 6】

前記電気化学充電は、 $0.1 \text{ mA/cm}^2 \sim 3 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度で行われる、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の負極の製造方法。

【請求項 7】

前記膨張天然黒鉛の XRD 測定時の (002) 面の面間隔  $d_{002}$  は、 $0.3370 \text{ nm} \sim 0.3410 \text{ nm}$  である、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の負極の製造方法。

【請求項 8】

前記膨張天然黒鉛の XRD 測定時の c 軸方向の結晶子サイズ  $L_c$  は、 $10 \text{ nm} \sim 24 \text{ nm}$  である、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の負極の製造方法。

10

【請求項 9】

前記膨張天然黒鉛は、酸素 (O) を前記膨張天然黒鉛の重量に対して  $800 \text{ ppm} \sim 3,000 \text{ ppm}$  含む、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の負極の製造方法。

【請求項 10】

前記膨張天然黒鉛の平均粒径 ( $D_{50}$ ) は、 $8 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$  である、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の負極の製造方法。

【請求項 11】

前記負極構造体は、負極集電体と、前記負極集電体上に位置する負極活物質層とを含み、前記負極活物質層は、前記膨張天然黒鉛を含む、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の負極の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2020年10月26日付けの韓国特許出願第10-2020-0139477号に基づく優先権の利益を主張し、当該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、負極の製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

最近、携帯電話、ノート型パソコン、電気自動車など、電池を使用する電子機器の急速な普及に伴い、小型軽量であるとともに相対的に高容量である二次電池の需要が急速に増大している。特に、リチウム二次電池は、軽量であり、高エネルギー密度を有しており、携帯機器の駆動電源として脚光を浴びている。そのため、リチウム二次電池の性能向上のための研究開発努力が活発になされている。

30

【0004】

前記リチウム二次電池は、一般的に、正極、負極、前記正極と負極との間に介在されるセパレータ、電解質、有機溶媒などを含む。また、正極および負極は、集電体上に正極活物質または負極活物質を含む活物質層が形成されることができる。前記正極には、一般的に、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などのリチウム含有金属酸化物を正極活物質として使用し、これによって、負極には、リチウムを含有しない炭素系活物質、シリコン系活物質などを負極活物質として使用している。

40

【0005】

一方、負極活物質のうち、炭素系活物質として、天然黒鉛 (natural graphite)、膨張天然黒鉛 (expanded natural graphite)、人造黒鉛 (artificial graphite) などが知られている。このうち、膨張天然黒鉛は、天然黒鉛を酸または塩基で処理するなどの人為的な処理により天然黒鉛内の結晶格子平面 (crystal lattice plane) の間隔を拡大した炭素系活物質の一種である。前記膨張天然黒鉛は、結晶格子平面間の間隔が広くてリチウムイオンの挿入および脱離が容易であり、出力特性が極大化できるという利点がある。しかし、

50

このような結晶格子平面間の広い間隔は、比表面積の増加および非可逆容量の増加を引き起こすため、初期効率が非常に低く、寿命特性が良好でない問題がある。

【 0 0 0 6 】

したがって、膨張天然黒鉛を使用する負極において、膨張天然黒鉛の出力特性を優れた水準で発揮しながらも、初期効率および寿命特性を向上させることができる負極の製造方法の至急の開発が必要な状況である。

【 0 0 0 7 】

韓国登録特許第 1 0 - 0 2 9 1 0 6 7 号公報は、カーボン電極のブレリチウム化方法とこれを用いたリチウム二次電池の製造方法について開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 8 】

【文献】韓国登録特許第 1 0 - 0 2 9 1 0 6 7 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

本発明の一課題は、膨張天然黒鉛を含む負極構造体を特定の充電量で電気化学充電してブレリチウム化することで、膨張天然黒鉛が有する出力特性を発揮させ、且つ、初期効率および寿命特性を向上させることができる負極の製造方法に関する。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明は、膨張天然黒鉛を含む負極構造体を製造するステップと、前記負極構造体をブレリチウム化溶液に含浸するステップと、前記含浸された負極構造体に前記負極構造体の充電容量の 1 0 % ~ 2 0 % を電気化学充電してブレリチウム化するステップとを含む負極の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明の負極の製造方法によると、膨張天然黒鉛を含む負極構造体をブレリチウム化溶液に含浸した後、前記含浸された負極構造体を特定の充電量で電気化学充電することを特徴とする。前記範囲の充電量で電気化学充電してブレリチウム化して製造された負極は、優れた出力特性、初期効率および寿命特性を発揮することができる。特に、前記膨張天然黒鉛は、一般的に、一般天然黒鉛に比べて、初期効率が低く、寿命特性も良好でないと知られているが、前記充電量で電気化学充電された膨張天然黒鉛含有負極は、非可逆容量が好ましい水準に補償されて初期効率を向上することができ、膨張天然黒鉛の広い結晶格子平面の間隔に起因する低いリチウムイオン拡散抵抗により、一般天然黒鉛よりも著しい水準の寿命特性の向上が可能である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

本明細書および特許請求の範囲にて使用されている用語や単語は、通常的も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。

【 0 0 1 3 】

本明細書にて使用されている用語は、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、複数の表現を含む。

【 0 0 1 4 】

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す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

10

20

30

40

50

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。

【0015】

本明細書において、平均粒径 ( $D_{50}$ ) は、粒子の粒径分布曲線において、体積累積量の50%に相当する粒径として定義することができる。前記平均粒径 ( $D_{50}$ ) は、例えば、レーザ回折法 (laser diffraction method) を用いて測定することができる。前記レーザ回折法は、一般的に、サブミクロン (submicron) 領域から数mm程度の粒径の測定が可能であり、高再現性および高分解性の結果を得ることができる。

【0016】

以下、本発明について具体的に説明する。

【0017】

< 負極の製造方法 >

本発明は、負極の製造方法に関し、具体的には、リチウム二次電池用負極の製造方法に関する。

【0018】

本発明の負極の製造方法は、膨張天然黒鉛 (expanded natural graphite) を含む負極構造体を製造するステップと、前記負極構造体をプレリチウム化溶液に含浸するステップと、前記含浸された負極構造体に前記負極構造体の充電容量の10%~20%を電気化学充電してプレリチウム化するステップとを含む。

【0019】

本発明の負極の製造方法によると、膨張天然黒鉛を含む負極構造体をプレリチウム化溶液に含浸した後、前記含浸された負極構造体を特定の充電量で電気化学充電することを特徴とする。前記範囲の充電量で電気化学充電してプレリチウム化して製造された負極は、優れた出力特性、初期効率および寿命特性を発揮することができる。特に、前記膨張天然黒鉛は、一般的に、一般天然黒鉛に比べて、初期効率が低く、寿命特性も良好でないと知られているが、前記充電量で電気化学充電された膨張天然黒鉛含有負極は、非可逆容量が好ましい水準に補償されて初期効率が向上することができ、膨張天然黒鉛の広い結晶格子平面の間隔に起因する低いリチウムイオン拡散抵抗により、一般天然黒鉛よりも著しい水準の寿命特性の向上が可能である。

【0020】

本発明の負極の製造方法は、膨張天然黒鉛 (expanded natural graphite) を含む負極構造体を製造するステップを含む。

【0021】

前記膨張天然黒鉛は、前記負極構造体に負極活物質として含まれることができる。

【0022】

前記膨張天然黒鉛は、一般的に、天然黒鉛に処理された酸または塩基と炭素原子を化学結合させた後、これを熱分解させて天然黒鉛の結晶格子平面 (crystal lattice plane) の間隔を拡大したものであることができる。一般的に、前記膨張天然黒鉛は、一般天然黒鉛に比べて、結晶格子平面 (crystal lattice plane) 間の間隔が広くて、一般天然黒鉛に比べて優れた出力特性を有するのに対し、非可逆容量が大きく、大きい比表面積による電解液副反応の増加によって低い初期効率および寿命特性を有する欠点がある。しかし、後述するように、特定の充電量で電気化学充電されることによってプレリチウム化が行われた膨張天然黒鉛は、優れた出力特性を発揮することができ、且つ非可逆容量が十分に補償されて高い初期効率を有し、広い結晶格子平面の間隔によってリチウムイオン拡散がスムーズであり、低いリチウムイオン拡散抵抗を有することができることから、一般天然黒鉛よりも優れた寿命特性を発揮することができる。

【0023】

前記膨張天然黒鉛のXRD測定時の(002)面の面間隔 $d_{002}$ は、 $0.3370\text{ nm}$

10

20

30

40

50

m ~ 0.3410 nm、具体的には 0.3390 nm ~ 0.3405 nm であることができる。前記範囲の面間隔 d 0 0 2 を有することで、前記膨張天然黒鉛は、相対的に d 0 0 2 が小さい一般天然黒鉛よりもリチウムイオンの出入りまたは拡散が容易であり、優れた出力特性を有することができる。また、本発明の負極の製造方法によると、後述するプレリチウム化工程によって膨張天然黒鉛の非可逆容量を補償するが、前記範囲の面間隔 d 0 0 2 を有する膨張天然黒鉛は、リチウムイオンの拡散抵抗が低いため、繰り返しの充放電時にも優れた寿命特性を有することができる。

【0024】

前記膨張天然黒鉛の X 線回折 (XRD) 測定時の c 軸方向の結晶子サイズ  $L_c$  は、10 nm ~ 24 nm、具体的には 16 nm ~ 21 nm であることができる。前記膨張天然黒鉛は、前記範囲の結晶子サイズ  $L_c$  を有することで、優れた出力特性を有することができる。

10

【0025】

前記膨張天然黒鉛の BET 比表面積は、 $4\text{ m}^2/\text{g} \sim 8\text{ m}^2/\text{g}$ 、具体的には  $4.5\text{ m}^2/\text{g} \sim 6.5\text{ m}^2/\text{g}$  であることができる。前記範囲内である時に、前記膨張天然黒鉛のリチウムイオンの出入りを容易にし、出力特性を向上させることができる。また、本発明の負極の製造方法によると、後述するプレリチウム化工程によって膨張天然黒鉛の非可逆容量を補償するが、前記範囲の比表面積を有する膨張天然黒鉛は、リチウムイオンの拡散抵抗が低いため、繰り返しの充放電時にも優れた寿命特性を有することができる。

【0026】

前記膨張天然黒鉛の平均粒径 ( $D_{50}$ ) は、充放電時に負極活物質を構造的に安定化するために、 $8\text{ }\mu\text{m} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは  $12\text{ }\mu\text{m} \sim 18\text{ }\mu\text{m}$  であることができる。

20

【0027】

前記膨張天然黒鉛は、酸素 (O) を前記膨張天然黒鉛の重量に対して、 $800\text{ ppm} \sim 3,000\text{ ppm}$ 、具体的には  $1,000\text{ ppm} \sim 2,800\text{ ppm}$ 、より具体的には  $1,500\text{ ppm} \sim 2,500\text{ ppm}$  含むことができる。前記膨張天然黒鉛は、製造工程で酸または塩基処理が行われることで、膨張天然黒鉛の表面および/または内部にヒドロキシ基 (-OH) などの酸素含有官能基が形成されて、一般天然黒鉛に比べて酸素の含量が高い。

【0028】

前記膨張天然黒鉛の酸素含量は、ONH 分析機器 (ONH analyzer)、または XPS 分析機器により測定されることができる。

30

【0029】

前記負極構造体は、負極集電体と、前記負極集電体上に位置する負極活物質層とを含むことができる。前記負極活物質層は、前記膨張天然黒鉛を含むことができる。

【0030】

前記負極集電体は、電池に化学的变化を引き起こさず、高い導電性を有するものであれば、特に制限されない。具体的には、前記負極集電体は、銅、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、およびアルミニウム - カドミウム合金からなる群から選択される少なくとも 1 種、好ましくは銅を含むことができる。

【0031】

前記負極集電体は、通常、 $3 \sim 500\text{ }\mu\text{m}$  の厚さを有することができる。

40

【0032】

前記負極集電体は、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することもできる。例えば、前記負極集電体は、フィルム、シート、箔、網、多孔質体、発泡体、不織布体など、様々な形態で使用されることができる。

【0033】

前記負極活物質層は、負極活物質として、上述の膨張天然黒鉛を含むことができる。

【0034】

前記膨張天然黒鉛は、膨張天然黒鉛が有する優れた出力特性および容量特性を十分に発揮するという面で、前記負極活物質層内に、85 重量% ~ 99 重量%、好ましくは 90 重

50

量%～98重量%含まれることができる。

【0035】

前記負極活物質層は、前記膨張天然黒鉛とともに、バインダー、導電材および増粘剤からなる群から選択される少なくとも1種の添加剤をさらに含むことができる。

【0036】

前記バインダーは、前記負極活物質層および前記負極集電体との接着力を向上させて電池の性能を向上させるために使用されるものであり、例えば、ポリビニリデンフルオライド-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ライド(polyvinylidene fluoride、PVDF)、ポリアクリロニトリル(polyacrylonitrile)、ポリメチルメタクリレート(polymethacrylate)、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、ポリビニルピロリドン、ポリ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)、およびフッ素ゴムからなる群から選択される少なくとも1種、好ましくはスチレンブタジエンゴムを含むことができる。

10

【0037】

前記バインダーは、前記負極活物質層内に、0.5重量%～10重量%、好ましくは1重量%～5重量%含まれることができ、前記範囲内である時に、活物質の十分な接着力の発揮が可能であり、且つ活物質の固形分含量を高めて負極の容量を向上させることができる。

20

【0038】

前記導電材は、当該電池に化学的変化を引き起こさず、導電性を有するものであれば、特に制限されるものではなく、例えば、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ることができる。

30

【0039】

前記導電材は、十分な導電性の発揮のために、前記負極活物質層内に、0.5重量%～10重量%、好ましくは1重量%～5重量%含まれることができる。

【0040】

前記増粘剤は、負極活物質層の形成のための負極スラリーの製造時に、膨張天然黒鉛などのスムーズな分散のために添加されるものであり、例えば、カルボキシメチルセルロース(CMC)を含むことができる。前記増粘剤は、前記負極活物質層内に0.1重量%～5重量%含まれることができる。

【0041】

前記負極活物質層の厚さは、10 $\mu$ m～100 $\mu$ m、好ましくは20 $\mu$ m～80 $\mu$ mであることができる。

40

【0042】

前記負極構造体は、前記膨張天然黒鉛、選択的に、バインダーおよび/または導電材を負極スラリー形成用溶媒(例えば、水)に添加して製造された負極スラリーを前記負極集電体上にコーティングした後、圧延および乾燥して製造されることができる。

【0043】

本発明の負極の製造方法は、前記負極構造体をブレリチウム化溶液に含浸するステップを含む。

【0044】

前記負極構造体の含浸は、前記負極構造体がブレリチウム化溶液に十分に濡れるように

50

(wetting)し、後述する電気化学充電時にスムーズなプレリチウム化が行われるようにするために行われる。

【0045】

前記プレリチウム化溶液は、リチウム塩および有機溶媒を含むことができる。

【0046】

前記有機溶媒は、電気化学的反応の遂行、イオンの移動のための媒質の役割を果たすものであれば、特に制限されず、具体的には、メチルアセテート(methyl acetate)、エチルアセテート(ethyl acetate)、 $\gamma$ -ブチロラクトン( $\gamma$ -butyrolactone)、 $\epsilon$ -カプロラクトン( $\epsilon$ -caprolactone)などのエステル系溶媒；ジブチルエーテル(dibutyl ether)またはテトラヒドロフラン(tetrahydrofuran)などのエーテル系溶媒；シクロヘキサノン(cyclohexanone)などのケトン系溶媒；ベンゼン(benzene)、フルオロベンゼン(fluorobenzene)などの芳香族炭化水素系溶媒；ジメチルカーボネート(dimethyl carbonate、DMC)、ジエチルカーボネート(diethyl carbonate、DEC)、エチルメチルカーボネート(ethylmethyl carbonate、EMC)、エチレンカーボネート(ethylene carbonate、EC)、プロピレンカーボネート(propylene carbonate、PC)などのカーボネート系溶媒；エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶媒；R-CN(Rは、C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>の直鎖状、分岐状または環構造の炭化水素基であり、二重結合芳香環またはエーテル結合を含むことができる)などのニトリル類；ジメチルホルムアミドなどのアミド類；1,3-ジオキソランなどのジオキソラン類；またはスルホラン(sulfolane)類などが使用されることができる。中でも、電気化学的安定性を向上させるという面で、カーボネート系溶媒が好ましく、具体的には、エチルメチルカーボネート(ethylmethyl carbonate、EMC)、エチレンカーボネート(ethylene carbonate、EC)などがより好ましい。

【0047】

前記リチウム塩は、LiPF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiAlO<sub>4</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiCl、LiI、またはLiB(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>からなる群から選択される少なくとも1種を含むことができ、好ましくはLiPF<sub>6</sub>を含むことができる。

【0048】

前記リチウム塩の濃度は、前記プレリチウム化溶液に対して0.1M~3M、好ましくは0.5M~1.5Mであることができ、前記範囲内である時に、リチウムイオンが活物質内にスムーズに挿入されるようにリチウム塩が十分に溶解されることができ好ましい。

【0049】

前記プレリチウム化溶液は、プレリチウム化時に負極活物質の表面を安定化し、プレリチウム化がスムーズに行われるようにするという面で、フルオロエチレンカーボネート(fluoroethylene carbonate、FEC)、ビニレンカーボネート(vinylene carbonate、VC)、ポリスチレン(polystyrene、PS)、スクシノニトリル(succinonitrile)、エチレングリコールビス(プロピオンニトリル)エーテル(ethylene glycol bis(propionitrile) ether)およびリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(lithium bis(fluorosulfonyl)imide、LiFSI)からなる群から選択される少なくとも1種、好ましくはフルオロエチレンカーボネートを含む添加剤をさらに含むことができる。

【0050】

前記添加剤は、負極活物質の表面を安定化して、プレリチウム化がスムーズに行われるようにするという面で、プレリチウム化溶液の全重量に対して0.1重量%~15重量%

10

20

30

40

50

、好ましくは 0.5 重量% ~ 5 重量% の量でプレリチウム化溶液に含まれることができる。

【0051】

前記負極構造体の含浸は、安定的且つ均一なプレリチウム化が行われるようにするという面で、0.5 時間 ~ 15 時間、好ましくは 1 時間 ~ 5 時間行われることができる。

【0052】

本発明の負極の製造方法は、前記含浸された負極構造体に前記負極構造体の充電容量の 10% ~ 20% を電気化学充電してプレリチウム化するステップを含む。

【0053】

前記含浸された負極構造体をプレリチウム化することにより、プレリチウム化溶液内のリチウムイオンが膨張天然黒鉛の内部および / または表面に挿入され、前記膨張天然黒鉛の非可逆容量の補償が行われることができ、前記膨張天然黒鉛に予め固体電解質界面被膜 (Solid Electrolyte Interface Layer、SEI Layer) が形成されることができる。

10

【0054】

前記プレリチウム化は、前記含浸された負極構造体を電気化学充電することにより行われる。一般的なプレリチウム化方法としては、リチウム金属と負極を直接接触させてリチウム金属のリチウムを負極として挿入させる方法、リチウム金属を対極として負極構造体を電気化学充電する方法などが知られているが、後述するように、前記含浸された負極構造体の初期効率、出力特性および寿命特性を同時に向上させるためには、電気化学充電時の充電量が重要であり、リチウム充電量を容易に制御可能な電気化学充電方式を使用することが好ましい。

20

【0055】

前記プレリチウム化するステップにおいて、前記含浸された負極構造体は、前記負極構造体の充電容量の 10% ~ 20% が電気化学充電される。前記充電比で負極構造体が電気化学充電されることにより、前記膨張天然黒鉛の非可逆容量が十分に補償されて初期効率の向上が可能であり、膨張天然黒鉛が有する高い出力特性がスムーズに発揮され、広い結晶格子平面の間隔に起因してリチウムイオン拡散抵抗が低く、一般天然黒鉛に比べても優れた寿命特性の発揮が可能である。これにより、一般的に、一般天然黒鉛に比べて寿命特性、初期効率が低いものと知られている膨張天然黒鉛の欠点を解消するだけでなく、かえって一般天然黒鉛に比べて著しく向上した出力特性および寿命特性の発揮が可能である。

30

【0056】

仮に、前記含浸された負極構造体が前記負極構造体の充電容量の 10% 未満で電気化学充電される場合、前記膨張天然黒鉛の非可逆容量の補償程度が僅かで初期効率の向上が難しく、そのため、長期サイクル特性の向上が難しい。仮に、前記含浸された負極構造体が前記負極構造体の充電容量の 20% を超えて電気化学充電される場合、過剰なリチウムの挿入によって抵抗が上昇して出力が低下し、このような出力低下、抵抗上昇が累積して、長期サイクル特性が低下する恐れがある。

【0057】

好ましくは、前記含浸された負極構造体は、前記負極構造体の充電容量の 13% ~ 16% が電気化学充電されることができ、前記範囲で電気化学充電される時に、負極の初期効率、出力特性および寿命特性の同時向上効果を極大化することができる。

40

【0058】

前記電気化学充電は、前記プレリチウム化溶液内に配置され、前記含浸された負極構造体と離隔するリチウム金属を対極として行われることができる。前記対極で使用されるリチウム金属は、前記負極構造体と離隔するように前記プレリチウム化溶液内に配置され、前記電気化学充電時に、前記リチウム金属と前記負極構造体が直接接触することによって発生し得る電極ショート現象を防止することができる。

【0059】

前記電気化学充電は、電気化学充放電器を使用して行われることができる。具体的には、電気化学充放電器としては、WOC S 3000 s ( (株) wonatech 製) が使用

50

されることができる。

【0060】

前記電気化学充電は、 $0.1\text{ mA/cm}^2 \sim 3\text{ mA/cm}^2$ の電流密度、好ましくは $0.3\text{ mA/cm}^2 \sim 2\text{ mA/cm}^2$ の電流密度で行われることができ、前記範囲で電気化学充電を行う時に、負極活物質に安定的且つ均一なプレリチウム化の実行が可能である。

【0061】

前記電気化学充電は、 $10 \sim 70$ 、好ましくは $20 \sim 40$ で行われることができ、前記温度で、負極構造体は、安定的に充放電されて均一なSEI被膜(Layer)を形成することができ、電気化学充電による負極構造体の損傷を防止する面で好ましい。

【0062】

前記プレリチウム化が行われた負極構造体は、二次電池用負極、より具体的にはリチウム二次電池用負極として使用されることができ、膨張天然黒鉛が有する優れた出力特性をスムーズに発揮し、且つ高い水準の初期効率および寿命特性を有することができる。

【0063】

本発明の製造方法により製造された負極は、二次電池、具体的にはリチウム二次電池に好ましく適用されることができる。

【0064】

前記二次電池は、上述の製造方法により製造された負極と、前記負極に対向する正極と、前記負極と正極との間に介在されるセパレータと、電解質とを含むことができる。前記正極、セパレータおよび電解質としては、通常のリチウム二次電池に使用されるものなどが制限なく使用されることができる。

【0065】

前記二次電池は、携帯電話、ノート型パソコン、デジタルカメラなどのポータブル機器、およびハイブリッド電気自動車(hybrid electric vehicle、HEV)などの電気自動車の分野などにおいて有用である。

【0066】

また、前記二次電池は、前記二次電池を単位セルとして含む電池モジュールまたはこれを含む電池パックに適用されることができる。

【0067】

前記電池モジュールまたは電池パックは、パワーツール(Power Tool)；電気自動車(Electric Vehicle、EV)、ハイブリッド電気自動車、およびプラグインハイブリッド電気自動車(Plug-in Hybrid Electric Vehicle、PHEV)を含む電気車；または電力貯蔵用システムのいずれか一つ以上の中大型デバイス電源として用いられることができる。

【0068】

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容易に実施し得るように、本発明の実施例について詳細に説明する。しかしながら、本発明は、様々な相違する形態に具現されることができ、ここで説明する実施例に限定されない。

【0069】

実施例

実施例1:負極の製造

<負極構造体の製造>

負極活物質として膨張天然黒鉛(平均粒径( $D_{50}$ ): $16\text{ }\mu\text{m}$ )を準備した。前記膨張天然黒鉛のXRD測定時の(002)面の面間隔 $d_{002}$ は $0.3402\text{ nm}$ であり、前記膨張天然黒鉛のXRD測定時のc軸方向の結晶子サイズ $L_c$ は $17.73\text{ nm}$ であり、BET比表面積は $5.4\text{ m}^2/\text{g}$ であり、ONH分析機器(メーカー:LECO、機器名:ONH 836)で測定した酸素(O)の含量は、前記膨張天然黒鉛の重量に対して $2.100\text{ ppm}$ であった。

【0070】

前記負極活物質、導電材としてカーボンブラック、バインダーとしてSBR(スチレン

10

20

30

40

50

- ブチレングム) および増粘剤としてカルボキシメチルセルロースを 9 6 . 0 : 1 . 0 : 1 . 3 : 1 . 1 の重量比で水に添加し、負極スラリーを製造した。

【 0 0 7 1 】

銅負極集電体 ( 厚さ : 1 5  $\mu\text{m}$  ) の一面に前記負極スラリーをコーティングし、圧延 ( roll press ) し、130 の真空オーブンで10時間乾燥して、銅負極集電体の一面に負極活物質層 ( 厚さ : 1 1 1  $\mu\text{m}$  ) を形成し、面積 1 . 4 8 7 5  $\text{m}^2$  の負極構造体を形成した。この際、負極活物質層のローディング量は 3 . 6 1  $\text{mAh} / \text{cm}^2$  になるようにした。

【 0 0 7 2 】

< 負極構造体の含浸 >

前記製造された負極構造体をブレリチウム化溶液に3時間含浸した。

【 0 0 7 3 】

前記ブレリチウム化溶液は、エチレンカーボネート ( EC )、エチルメチルカーボネート ( EMC ) を 3 0 : 7 0 の体積比で混合した有機溶媒にリチウム塩として  $\text{LiPF}_6$  を 1 M の濃度で添加し、添加剤としてフルオロエチレンカーボネート ( FEC ) をブレリチウム化溶液の全重量に対して2重量%添加したものが使用された。

【 0 0 7 4 】

< ブレリチウム化工程 >

前記ブレリチウム化溶液に前記負極構造体と所定距離離隔するようにリチウム金属対極を浸漬した。

【 0 0 7 5 】

次に、前記負極構造体にブレリチウム化工程を行った。ブレリチウム化工程は、25で行われた。具体的には、ブレリチウム化工程は、前記負極構造体を 0 . 5  $\text{mA} / \text{cm}^2$  の電流密度で、前記負極構造体の充電容量の 1 5 . 7 % の充電量で電気化学充電した。

【 0 0 7 6 】

負極構造体をエチルメチルカーボネート溶媒で洗浄し、常温で乾燥して、これを実施例1の負極にした。

【 0 0 7 7 】

実施例2 : 負極の製造

前記負極構造体を前記負極構造体の充電容量の 1 7 . 5 % の充電量で電気化学充電したこと以外は、実施例1と同じ方法で実施例2の負極を製造した。

【 0 0 7 8 】

実施例3 : 負極の製造

前記負極構造体を前記負極構造体の充電容量の 1 1 . 4 % の充電量で電気化学充電したこと以外は、実施例1と同じ方法で実施例3の負極を製造した。

【 0 0 7 9 】

比較例1 : 負極の製造

実施例1で含浸およびブレリチウム化工程を行っていない負極構造体を比較例1の負極とした。

【 0 0 8 0 】

比較例2 : 負極の製造

負極活物質として膨張天然黒鉛ではなく、一般天然黒鉛 (  $D_{50}$  : 1 6  $\mu\text{m}$  ) を使用したこと、負極構造体の含浸およびブレリチウム化工程を行っていないこと以外は、実施例1と同じ方法で比較例2の負極を製造した。

【 0 0 8 1 】

前記一般天然黒鉛のXRD測定時の ( 0 0 2 ) 面の面間隔  $d_{002}$  は 0 . 3 3 5 5  $\text{nm}$  であり、前記一般天然黒鉛のXRD測定時のc軸方向の結晶子サイズ  $L_c$  は 2 7 . 5 7  $\text{nm}$  であり、BET比表面積は 2 . 3  $\text{m}^2 / \text{g}$  であり、ONH分析機器 ( メーカー : LECO、機器名 : ONH 8 3 6 ) で測定した酸素 ( O ) の含量は、前記一般天然黒鉛の重量に対して 3 0 0  $\text{ppm}$  であった。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 2 】

## 比較例 3：負極の製造

負極活物質として比較例 2 で使用された一般天然黒鉛を使用したこと、前記負極構造体を前記負極構造体の充電容量の 9 . 3 % の充電量で電気化学充電したこと以外は、実施例 1 と同じ方法で比較例 3 の負極を製造した。

## 【 0 0 8 3 】

## 比較例 4：負極の製造

負極活物質として比較例 2 で使用された一般天然黒鉛を使用したこと、前記負極構造体を前記負極構造体の充電容量の 1 5 . 7 % の充電量で電気化学充電したこと以外は、実施例 1 と同じ方法で比較例 4 の負極を製造した。

10

## 【 0 0 8 4 】

## 比較例 5：負極の製造

前記負極構造体を前記負極構造体の充電容量の 2 4 . 2 % の充電量で電気化学充電したこと以外は、実施例 1 と同じ方法で比較例 5 の負極を製造した。

## 【 0 0 8 5 】

## 比較例 6：負極の製造

前記負極構造体を前記負極構造体の充電容量の 8 . 9 % の充電量で電気化学充電したこと以外は、実施例 1 と同じ方法で比較例 6 の負極を製造した。

## 【 0 0 8 6 】

## 実験例

20

## 実験例 1：初期効率の評価

## &lt; リチウム二次電池の製造 &gt;

正極として、リチウム金属を準備した。

## 【 0 0 8 7 】

実施例 1 で製造された負極と前記で製造した正極との間にプロピレン重合体セパレータを介在し、電解質を注入して、コイン型のリチウム二次電池を製造した。電解質は、エチレンカーボネート ( E C ) およびエチルメチルカーボネート ( E M C ) を 2 0 : 8 0 の体積比で混合した有機溶媒にリチウム塩として L i P F <sub>6</sub> を 1 M の濃度で添加し、添加剤としてフルオロエチレンカーボネート ( F E C ) をブレリチウム化溶液の全重量に対して 0 . 5 重量 % 添加したものを使用した。

30

## 【 0 0 8 8 】

実施例 2 ~ 3、比較例 1 ~ 6 で製造された負極を使用したこと以外は、実施例 1 と同じ方法でコイン型のリチウム二次電池を製造した。

## 【 0 0 8 9 】

## &lt; 初期効率の評価 &gt;

前記で製造された実施例および比較例のコイン型ハーフセルに対して、充電容量および放電容量を測定し、以下のような式によって初期効率を計算し、その結果を表 1 に示した。充電および放電条件は、以下のとおりである。

## 【 0 0 9 0 】

充電条件：C C C V モード、0 . 1 C 充電、5 m V および 0 . 0 0 5 C で c u t - o f f

40

放電条件：C C モード、0 . 1 C 放電、1 . 5 V c u t - o f f

## 【 0 0 9 1 】

初期効率 = ( 1 回目のサイクルでの放電容量 / 充電容量 ) × 1 0 0

## 【 0 0 9 2 】

## 実験例 2：出力特性の評価

## &lt; リチウム二次電池の製造 &gt;

正極活物質として L i C o O <sub>2</sub>、導電材として S u p e r C、バインダーとして P V d F を 9 6 : 1 : 3 の重量比で混合した正極スラリーをアルミニウム集電体上にコーティング、圧延し、1 3 0 °C で乾燥して、正極を製造した。

## 【 0 0 9 3 】

50

実施例 1 で製造された負極と前記で製造した正極との間にプロピレン重合体セパレータを介在し、電解質を注入して、コイン型のリチウム二次電池を製造した。電解質はエチレンカーボネート ( E C ) およびエチルメチルカーボネート ( E M C ) を 2 0 : 8 0 の体積比で混合した有機溶媒にリチウム塩として  $\text{LiPF}_6$  を 1 M の濃度で添加し、添加剤としてフルオロエチレンカーボネート ( F E C ) をプレリチウム化溶液の全重量に対して 0 . 5 重量 % で添加したものを使用した。

【 0 0 9 4 】

実施例 2 ~ 3 、比較例 1 ~ 6 で製造された負極を使用した以外は、実施例 1 と同じ方法でコイン型のリチウム二次電池を製造した。

【 0 0 9 5 】

10

< 出力特性の評価 >

実施例 1 ~ 3 および比較例 1 ~ 6 のリチウム二次電池に対して、高電流でサイクル充放電して 1 0 0 サイクルでの容量維持率を測定し、出力特性を評価した。

【 0 0 9 6 】

具体的には、実施例 1 ~ 3 および比較例 1 ~ 6 のリチウム二次電池を充電 ( C C / C V モード、5 C 充電、4 . 2 V および 0 . 0 0 5 C で c u t - o f f ) および放電 ( C C モード、5 C 放電、3 . 0 V で c u t - o f f ) の条件で 1 0 0 回目のサイクルまで充電および放電を行った。

【 0 0 9 7 】

1 0 0 サイクル容量維持率は、以下の式で評価され、その結果を表 1 に示した。

20

【 0 0 9 8 】

容量維持率 ( % ) = { ( 1 0 0 回目のサイクルでの放電容量 ) / ( 最初のサイクルでの放電容量 ) } × 1 0 0

【 0 0 9 9 】

実験例 3 : サイクル容量維持率の評価

< リチウム二次電池の製造 >

実験例 2 で製造された実施例 1 ~ 3 および比較例 1 ~ 6 のリチウム二次電池と同じ方法で実施例 1 ~ 3 および比較例 1 ~ 6 のリチウム二次電池を製造した。

【 0 1 0 0 】

< サイクル容量維持率の評価 >

30

実施例 1 ~ 3 および比較例 1 ~ 6 のリチウム二次電池に対してサイクル容量維持率を評価した。

【 0 1 0 1 】

具体的には、実施例 1 ~ 3 および比較例 1 ~ 6 のリチウム二次電池を 4 5 で充電 ( C C / C V モード、1 C 充電、4 . 2 V および 0 . 0 0 5 C で c u t - o f f ) および放電 ( C C モード、1 C 放電、3 . 0 V で c u t - o f f ) の条件で 4 0 0 回目のサイクルまで充電および放電を行った。

【 0 1 0 2 】

4 0 0 サイクル容量維持率は、以下の式で評価され、その結果を表 1 に示した。

【 0 1 0 3 】

40

容量維持率 ( % ) = { ( 4 0 0 回目のサイクルでの放電容量 ) / ( 最初のサイクルでの放電容量 ) } × 1 0 0

【 0 1 0 4 】

【表 1】

|       | 実験例 1   | 実験例 2                        | 実験例 3                            |
|-------|---------|------------------------------|----------------------------------|
|       | 初期効率(%) | 容量維持率(5C、100 <sup>th</sup> ) | 容量維持率(45℃、1C、400 <sup>th</sup> ) |
| 実施例 1 | 99.8    | 97                           | 94                               |
| 実施例 2 | 102.0   | 95                           | 94                               |
| 実施例 3 | 95.0    | 97                           | 94                               |
| 比較例 1 | 84.1    | 97                           | 85                               |
| 比較例 2 | 93.0    | 67                           | 90                               |
| 比較例 3 | 98.0    | 61                           | 91                               |
| 比較例 4 | 108.7   | 53                           | 89                               |
| 比較例 5 | 111.0   | 82                           | 92                               |
| 比較例 6 | 90      | 97                           | 90                               |

10

## 【0105】

表 1 を参照すると、膨張天然黒鉛を好ましい充電量で電気化学充電してプレリチウム化した実施例 1 ～ 3 の二次電池は、優れた水準の初期効率、出力特性および寿命性能を有することを確認することができる。

20

## 【0106】

しかし、膨張天然黒鉛にプレリチウム化を行っていない比較例 1 の二次電池は、非常に低い水準の初期効率および寿命性能を示すことを確認することができる。

## 【0107】

また、一般天然黒鉛にプレリチウム化を行っていない比較例 2 の二次電池は、実施例に比べて、非常に低い出力特性を示すだけでなく、寿命性能の低下を示している。

## 【0108】

また、一般天然黒鉛にプレリチウム化を行った比較例 3 および 4 の二次電池は、初期効率はある程度向上することができるのに対し、出力特性が非常に低下し、リチウムイオンの拡散抵抗が高い。このような出力特性の低下は、繰り返しの充放電によって寿命特性の低下をもたらし、比較例 3 および 4 は、膨張天然黒鉛を使用した実施例 1 ～ 3 に比べても寿命特性が低下することを確認することができる。

30

## 【0109】

また、膨張天然黒鉛に非常に高い充電量で電気化学充電してプレリチウム化した比較例 5 の場合、過剰なリチウム充電が抵抗として作用して出力特性が非常に低下し、このような出力特性の低下によって寿命性能が低下していることを確認することができる。一方、膨張天然黒鉛に非常に低い充電量で電気化学充電してプレリチウム化した比較例 6 の場合、膨張天然黒鉛の非可逆容量を十分に除去することができず、初期効率が非常に低下することを確認することができ、このような非可逆容量の不十分な除去によって寿命性能が非常に低下している。

40

## 【0110】

したがって、本発明の製造方法により製造された膨張天然黒鉛は、優れた出力特性を発揮することができ、且つ非可逆容量が十分に補償されて高い初期効率を有し、広い結晶格子平面の間隔によってリチウムイオン拡散がスムーズであり、一般天然黒鉛よりも優れた寿命特性を発揮することができることを確認することができる。

50

フロントページの続き

- ン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者   サン・ウク・ウ
- 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・ケム・リサーチ・パーク
- 審査官   山下 裕久
- (56)参考文献   特開平 0 7 - 2 3 5 3 3 0 ( J P , A )
- 特開平 0 6 - 3 2 5 7 5 3 ( J P , A )
- 特開 2 0 0 0 - 0 5 3 4 0 8 ( J P , A )
- 特開平 0 8 - 2 7 3 6 6 6 ( J P , A )
- 特開平 0 6 - 2 7 5 2 7 1 ( J P , A )
- 特開 2 0 0 0 - 2 0 3 8 1 7 ( J P , A )
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- H 0 1 M   4 / 1 3 - 6 2