

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7027643号
(P7027643)

(45)発行日 令和4年3月2日(2022.3.2)

(24)登録日 令和4年2月21日(2022.2.21)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M	4/48 (2010.01)	H 0 1 M	4/48
H 0 1 M	4/36 (2006.01)	H 0 1 M	4/36
H 0 1 M	4/58 (2010.01)	H 0 1 M	4/58
H 0 1 M	4/587(2010.01)	H 0 1 M	4/587
H 0 1 M	4/133(2010.01)	H 0 1 M	4/133

C

請求項の数 15 (全14頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2019-560141(P2019-560141)
(86)(22)出願日	平成30年5月4日(2018.5.4)
(65)公表番号	特表2020-518975(P2020-518975 A)
(43)公表日	令和2年6月25日(2020.6.25)
(86)国際出願番号	PCT/KR2018/005228
(87)国際公開番号	WO2018/203731
(87)国際公開日	平成30年11月8日(2018.11.8)
審査請求日	令和1年11月1日(2019.11.1)
(31)優先権主張番号	10-2017-0057050
(32)優先日	平成29年5月4日(2017.5.4)
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)
(31)優先権主張番号	10-2018-0051920
(32)優先日	平成30年5月4日(2018.5.4)

最終頁に続く

(73)特許権者	521065355 エルジー エナジー ソリューション リ ミテッド 大韓民国 ソウル ヨンドゥンポ - グ ヨ イ - デロ 1 0 8 タワー 1
(74)代理人	100188558 弁理士 飯田 雅人
(74)代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(72)発明者	ドン・ヒョク・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 ・ケム・リサーチ・パーク
(72)発明者	ウン・キョン・キム 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】 負極活物質、前記負極活物質を含む負極、前記負極を含む二次電池及び前記負極活物質の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

SiO_x (0.5 < x < 1.3) を含むケイ素系化合物；
前記ケイ素系化合物上に配置された非晶質炭素層；
前記非晶質炭素層上に配置されたグラフェン層；及び
前記非晶質炭素層と前記グラフェン層との間の離隔された空間に該当する空隙層を含む負極活物質。

【請求項 2】

前記空隙層の平均厚さは、0.5 nm から 200 nm である、請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 3】

前記非晶質炭素層の厚さは、0.001 μm から 10 μm である、請求項 1 または 2 に記載の負極活物質。

【請求項 4】

前記グラフェン層の厚さは、0.5 nm から 200 nm である、請求項 1 から 3 の何れか一項に記載の負極活物質。

【請求項 5】

SiO_x (0.5 < x < 1.3) を含むケイ素系化合物を準備する段階；
前記ケイ素系化合物上に高分子化合物を含むポリマー層を配置する段階；
前記ポリマー層上に金属触媒層を配置する段階；

前記ポリマー層と前記金属触媒層とが配置された前記ケイ素系化合物を熱処理する段階；及び

前記金属触媒層を除去する段階を含み、

前記高分子化合物は、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マルトース、ラクトース、スクロース、フェノール系樹脂、ナフタリン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド、フラン樹脂、セルロース樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、レゾルシノール系樹脂、フロログルシノール系樹脂、石炭系ピッチ、石油系ピッチ及びタールからなる群より選択された何れか一つ、またはこれらのうち2種以上の混合物である、負極活物質の製造方法。

【請求項6】

前記ケイ素系化合物は、金属シリケートをさらに含み、

前記金属シリケートは、 $Li_2Si_2O_5$ 、 Li_3SiO_3 、 Li_4SiO_4 、 Mg_2SiO_4 、 $MgSiO_3$ 、 Ca_2SiO_4 、 $CaSiO_3$ 、及び $TiSiO_4$ からなる群より選択される少なくとも何れか一つを含む、請求項5に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項7】

前記金属シリケートの金属は、前記 SiO_x ($0.5 < x < 1.3$) 100重量部に対し、1重量部から30重量部で含まれる、請求項6に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項8】

前記ポリマー層の厚さは、 $0.001\mu m$ から $10\mu m$ である、請求項5から7の何れか一項に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項9】

前記金属触媒層は、Ni、Cu、Fe、及びCoからなる群より選択される少なくとも何れか一つを含む、請求項5から8の何れか一項に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項10】

前記金属触媒層の厚さは、 $0.001\mu m$ から $10\mu m$ である、請求項5から9の何れか一項に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項11】

前記ポリマー層と前記金属触媒層の重量比は、1:1から20:1である、請求項5から10の何れか一項に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項12】

前記熱処理は、300 から1000 で0.5分から1時間行われる、請求項5から11の何れか一項に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項13】

請求項1から4の何れか一項に記載の負極活物質を含む負極。

【請求項14】

黒鉛系粒子をさらに含む、請求項13に記載の負極。

【請求項15】

請求項13または14に記載の負極；

正極；

前記正極と前記負極の間に介在された分離膜；及び

電解質を含む二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[関連出願の相互参照]

本出願は、2017年5月4日付で出願された韓国特許出願第10-2017-0057050号及び2018年5月4日付で出願された韓国特許出願第10-2018-0051920号に基づいた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た全ての内容は本明細書の一部として含まれる。

【0002】

10

20

30

40

50

本発明は、負極活物質、前記負極活物質を含む負極、前記負極を含む二次電池及び前記負極活物質の製造方法に関し、具体的に、前記負極活物質の製造方法は、 SiO_x ($0.5 < x < 1.3$) を含むケイ素系化合物を準備する段階；前記ケイ素系化合物上に高分子化合物を含むポリマー層を配置する段階；前記ポリマー層上に金属触媒層を配置する段階；及び前記ポリマー層と前記金属触媒層が配置された前記ケイ素系化合物を熱処理する段階を含むことを特徴とする。

【背景技術】

【0003】

化石燃料の使用の急激な増加によって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用いた発電、蓄電の分野である。

10

【0004】

現在、このような電気化学的エネルギーを用いる電気化学素子の代表的な例として二次電池を挙げることができ、ますますさらにその使用領域が拡大されている傾向である。最近では、携帯用コンピューター、携帯用電話機、カメラなどの携帯用機器に対する技術の開発と需要の増加に伴い、エネルギー源として二次電池の需要が急激に増加しており、そのような二次電池のうち、高いエネルギー密度、すなわち高容量のリチウム二次電池に対して多くの研究がなされており、また常用化されて広く用いられている。

【0005】

一般的に、二次電池は、正極、負極、電解質、及び分離膜で構成される。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、放電容量が大きいシリコン系活物質が用いられてよい。但し、前記シリコン系活物質は、電池の充電/放電時に過度な収縮と膨張を伴うため、活物質内の伝導性経路が遮断され、電池のサイクル特性が低下される。

20

【0006】

これを解決するため、従来には、シリコン系活物質の表面に炭素コーティング層を形成させた（韓国公開特許第10-2016-0149862号公報参照）。さらには、前記炭素コーティング層がグラフェンを含むようにし、伝導性をさらに改善しようとする試みがある。シリコン系活物質の表面にグラフェンを配置させるため、従来には化学気相蒸着法（CVD）が主に用いられていたが、これは別途の炭化水素溶液を用いなければならないため、工程が簡素化され得なかった。

30

【0007】

したがって、シリコン系活物質の表面にグラフェンを含む炭素コーティング層を配置させることができる簡素化された工程が求められる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】韓国公開特許第10-2016-0149862号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0009】

本発明が解決しようとする一つの課題は、シリコン系活物質の表面にグラフェンを含む炭素コーティング層を形成させる工程の簡素化が可能な負極活物質の製造方法を提供することである。

【0010】

本発明が解決しようとするまた他の課題は、電池の充放電の際、負極活物質の過度な体積の変化を制御することができる負極活物質、負極、及び二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の一実施形態によれば、 SiO_x ($0.5 < x < 1.3$) を含むケイ素系化合物を

50

準備する段階；前記ケイ素系化合物上に高分子化合物を含むポリマー層を配置する段階；前記ポリマー層上に金属触媒層を配置する段階；前記ポリマー層と前記金属触媒層が配置された前記ケイ素系化合物を熱処理する段階；及び前記金属触媒層を除去する段階を含み、前記高分子化合物は、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マルトース、ラクトース、スクロース、フェノール系樹脂、ナフタリン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド、フラン樹脂、セルロース樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、レゾルシノール系樹脂、フロログルシノール系樹脂、石炭系ピッチ、石油系ピッチ及びタールからなる群より選択された何れか一つ、またはこれらのうち2種以上の混合物である負極活物質の製造方法が提供される。

【0012】

本発明のまた他の実施形態によれば、 SiO_x ($0.5 < x < 1.3$) を含むケイ素系化合物；前記ケイ素系化合物上に配置された非晶質炭素層；前記非晶質炭素層上に配置されたグラフェン層；及び前記非晶質炭素層と前記グラフェン層の間の離隔された空間に該当する空隙層を含む負極活物質、前記負極活物質を含む負極、及び前記負極を含む二次電池が提供される。

【発明の効果】

【0013】

本発明の一実施形態による負極活物質の製造方法は、グラフェン層の製造の際、炭素原料を供給する別途のCVD工程を要しない。また、ポリマー層と金属触媒層が熱処理されながら非晶質炭素層とグラフェン層が形成され得るので、工程の簡素化が可能である。

【0014】

本発明のまた他の実施形態による負極活物質によれば、負極活物質内の空隙層によって電池の充電/放電時の内部応力が緩和され得る。これによって、負極の構造の崩壊が抑制され、負極活物質内の導電性の経路が維持され得るので、電池のサイクル特性が改善され得る。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明に対する理解を助けるため、本発明をさらに詳細に説明する。

【0016】

本明細書及び特許請求の範囲に用いられた用語や単語は、通常のかつ辞典的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は自身の発明を最良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の原則に即し、本発明の技術的思想に適合する意味と概念として解釈されなければならない。

【0017】

本明細書で用いられる用語は、単に例示的な実施例を説明するために用いられたものであり、本発明を限定しようとする意図ではない。単数の表現は、文脈上明白に異なる意味を有しない限り、複数の表現を含む。

【0018】

本明細書で、「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、段階、構成要素またはこれらを組み合わせたことが存在することを指定しようとするものであり、一つまたはそれ以上の他の特徴や数字、段階、構成要素、またはこれらを組み合わせたものの存在または付加の可能性を予め排除しないものとして理解されなければならない。

【0019】

本明細書において、非晶質炭素層、グラフェン層、ポリマー層、金属触媒層などの厚さは、透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope、TEM) を介して確認することができる。

【0020】

本発明の一実施形態による負極活物質の製造方法は、 SiO_x ($0.5 < x < 1.3$) を含むケイ素系化合物を準備する段階；前記ケイ素系化合物上に高分子化合物を含むポリマ

10

20

30

40

50

一層を配置する段階；前記ポリマー層上に金属触媒層を配置する段階；前記ポリマー層と前記金属触媒層が配置された前記ケイ素系化合物を熱処理する段階；及び前記金属触媒層を除去する段階を含み、前記高分子化合物は、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マルトース、ラクトース、スクロース、フェノール系樹脂、ナフタリン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド、フラン樹脂、セルロース樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、レゾルシノール系樹脂、フロログルシノール系樹脂、石炭系ピッチ、石油系ピッチ及びタールからなる群より選択された何れか一つ、またはこれらのうち2種以上の混合物であってよい。

【0021】

前記ケイ素系化合物は、 SiO_x ($0.5 < x < 1.3$) を含んでよい。前記ケイ素系化合物を準備する段階は、前記 SiO_{x1} ($0 < x1 < 2$) を金属と反応させることを含んでよい。前記 SiO_{x1} ($0 < x1 < 2$) は、 Si 及び SiO_2 が含まれた形態であってよい。すなわち、前記 x 及び $x1$ は、それぞれ前記 SiO_x ($0.5 < x < 1.3$) または前記 SiO_{x1} ($0 < x1 < 2$) 内に含まれている Si に対する O の個数比に該当する。

10

【0022】

前記ケイ素系化合物は、金属シリケートをさらに含んでもよい。具体的に、前記金属シリケートは、前記 SiO_{x1} ($0 < x1 < 2$) を金属と反応させることを介し、前記 SiO_x ($0.5 < x < 1.3$) にドーピングされてよい。前記金属シリケートは、前記ケイ素系化合物の内部に位置してよい。

【0023】

前記金属シリケートは、前記 SiO_x ($0.5 < x < 1.3$) 内にドーピングされた状態で存在してよい。前記金属シリケートは、 $Li_2Si_2O_5$ 、 Li_3SiO_3 、 Li_4SiO_4 、 Mg_2SiO_4 、 $MgSiO_3$ 、 Ca_2SiO_4 、 $CaSiO_3$ 、及び $TiSiO_4$ からなる群より選択される少なくとも何れか一つを含んでよい。

20

【0024】

前記金属シリケートの金属は、前記 SiO_x ($0.5 < x < 1.3$) 100重量部に対し、1重量部から30重量部で含まれてよく、具体的に、2重量部から20重量部で含まれてよい。前記範囲を満たす場合、 Si 結晶粒の成長が抑制されて初期効率が改善され得る。

【0025】

前記 SiO_{x1} ($0 < x1 < 2$) と前記金属との反応は、 SiO_{x1} ($0 < x1 < 2$) を、前記金属を含む金属性パウダーまたは金属性ガスと反応させることであってよい。

30

【0026】

前記金属は、 Li 、 Mg 、 Ti 及び Ca からなる群より選択される少なくとも何れか一つであってよく、具体的に、 Li 及び Mg であってよい。前記反応は、300 から1000 で1時間から24時間行われてよい。

【0027】

前記反応は、不活性ガスを流しながら行われてよい。前記不活性ガスは、 Ar 、 N_2 、 Ne 、 He 、及び Kr からなる群より選択される少なくとも何れか一つであってよい。

【0028】

前記ケイ素系化合物を準備する段階は、前記金属との反応過程で発生された前記金属シリケートの一部を除去することをさらに含んでよい。具体的に、前記ケイ素系化合物を準備する段階は、前記金属との反応過程で発生された前記金属シリケートのうち、前記ケイ素系化合物の表面上に配置された金属シリケートを除去することを含んでよい。前記金属シリケートは、 HCl 水溶液を用いて除去されてよい。

40

【0029】

前記ケイ素系化合物の平均粒径 (D_{50}) は、 $0.1 \mu m$ から $20 \mu m$ であってよく、具体的に $0.5 \mu m$ から $10 \mu m$ であってよい。前記ケイ素系化合物の平均粒径が前記範囲を満たす場合、電池のレート特性 ($rate$) が改善され得る。

【0030】

必ずしもこれに限定されるものではないが、前記ケイ素系化合物上に高分子化合物を含む

50

ポリマー層を配置する段階は、一般的な方法を含んでよい。例えば、高分子化合物自体を前記ケイ素系化合物上に塗布した後で熱硬化させるか、炭素含有物質を前記ケイ素系化合物上に塗布した後で熱処理し、前記ポリマー層を形成することができる。さらに具体的な例を挙げると、前記ポリマー層がポリイミドを含む場合、ポリアクリル酸 (Polyacrylic acid、PAA) を前記ケイ素系化合物上にコーティングした後、熱処理して前記ポリマー層を形成することができる。

【0031】

前記高分子化合物は、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マルトース、ラクトース、スクロース、フェノール系樹脂、ナフタリン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド、フラン樹脂、セルロース樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、レゾルシノール系樹脂、フロログルシノール系樹脂、石炭系ピッチ、石油系ピッチ及びタールからなる群より選択された何れか一つ、またはこれらのうち2種以上の混合物であってよく、具体的に、ポリイミドであってよい。

10

【0032】

前記ポリマー層の厚さは、0.001 μmから10 μmであってよく、具体的に、0.01 μmから5 μmであってよい。前記厚さの範囲を満たす場合、十分な炭素ソースが供給され得るので、グラフェン層が連続的かつ均一に形成され得る。

【0033】

必ずしもこれに限定されるものではないが、前記ポリマー層上に金属触媒層を配置する段階は次のような方法を含んでよい。

20

【0034】

前記ポリマー層が形成された前記ケイ素系化合物を金属塩が含まれた溶液に投入した後、還元剤を投入して攪拌する無電解メッキ法を用いて前記ポリマー層上に金属触媒層を配置することができる。

【0035】

前記金属触媒層は、Ni、Cu、Fe、及びCoからなる群より選択される少なくとも何れか一つを含んでよく、具体的に、Niを含んでよい。

【0036】

前記金属触媒層の厚さは、0.001 μmから10 μmであってよく、具体的に、0.01 μmから5 μmであってよい。前記厚さの範囲を満たす場合、結晶性が高いグラフェン層が連続的かつ均一に形成され得る。

30

【0037】

前記ポリマー層上に金属触媒層を配置する段階において、前記ポリマー層と前記金属触媒層との重量比は1:1から20:1であってよく、具体的に、2:1から10:1であってよい。前記重量比の範囲を満たす場合、グラフェン層が連続的かつ均一に形成され得る。

【0038】

前記ポリマー層と前記金属触媒層が配置された前記ケイ素系化合物を熱処理する段階を介し、前記ポリマー層が炭化され得る。これによって、前記ケイ素系化合物上に非晶質炭素層が形成され得る。これと同時に、ポリマー層から生成された炭素ソースが前記金属触媒層に供給されてグラフェン層が形成され得る。前記熱処理は300 から1000 で、具体的に450 から900 で行われてよい。前記熱処理の範囲を満たす場合、シリコン結晶粒の成長が抑制されながら結晶性が高いグラフェン層が形成され得る。前記熱処理は0.5分から1時間行われてよい。

40

【0039】

必ずこれに限定されるものではないが、前記金属触媒層を除去する段階は次のような方法を含んでよい。

【0040】

酸性溶液に前記金属触媒層が形成されたケイ素系化合物を投入した後、所定の時間にエッチングし、乾燥して金属触媒層を除去することができる。

【0041】

50

前記金属触媒層を除去する段階によって、前記非晶質炭素層と前記グラフェン層の間の離隔された空間に該当する空隙層が形成され得る。これによって、電池の充電/放電の際、負極活物質の体積が過度に変化することが防止され得るので、負極活物質内の導電性の経路が確保され、サイクル特性が改善され得る。

【0042】

本発明のまた他の実施形態による負極活物質は、 SiO_x ($0.5 < x < 1.3$) を含むケイ素系化合物；前記ケイ素系化合物上に配置された非晶質炭素層；前記非晶質炭素層上に配置されたグラフェン層；及び前記非晶質炭素層と前記グラフェン層の間の離隔された空間に該当する空隙層を含んでよい。ここで、前記 SiO_x ($0.5 < x < 1.3$) を含むケイ素系化合物は前述と同一なので、説明を省略する。

10

【0043】

前記非晶質炭素層は、前記ケイ素系化合物上に配置されてよい。前記非晶質炭素層は非晶質炭素を含んでよく、具体的に非晶質炭素からなってよい。前記非晶質炭素層によって、電池のレート (rate) 特性が改善され得る。

【0044】

前記非晶質炭素層の厚さは $0.001 \mu\text{m}$ から $10 \mu\text{m}$ であってよく、具体的に $0.01 \mu\text{m}$ から $5 \mu\text{m}$ であってよい。前記厚さの範囲を満たす場合、初期効率を減少させることなく優れたレート特性を有する電池の製造が可能である。

【0045】

前記グラフェン層は、前記非晶質炭素層上に配置されてよい。前記グラフェン層はグラフェンを含んでよく、具体的にグラフェンからなってよい。本発明でグラフェンとは、厚さが 0.2nm 以下であり、六角形の格子をなす炭素原子を含み、柔軟性を有し、薄膜状である炭素質構造体を意味する。前記グラフェン層によって、充電/放電時のケイ素系化合物の体積の膨張が制御され得るので、導電経路 (path) が遮断されるのが防止され、電池のサイクル特性が改善され得る。

20

【0046】

前記グラフェン層の厚さは 0.5nm から 200nm であってよく、具体的に 1nm から 100nm であってよい。前記厚さの範囲を満たす場合、電池のサイクル特性が改善され得る。

【0047】

前記非晶質炭素層と前記グラフェン層は、前述のポリマー層が炭化され、形成されたものであってよい。

30

【0048】

前記空隙層は、前記非晶質炭素層と前記グラフェン層の間に位置してよい。具体的に、前記空隙層は、前記非晶質炭素層と前記グラフェン層の間の離隔された空間に該当する。前記空隙層は一つの離隔された空間であるか、2以上の離隔された空間であってよい。すなわち、前記空隙層は、前記非晶質炭素層の表面の少なくとも一部上に存在してよく、2以上の離隔された空間の場合、これらが前記非晶質炭素層の表面上に散在してよい。前記空隙層は、前記金属触媒層が除去されることだけで形成されない。具体的に、前記空隙層は、前述のポリマー層が前記熱処理によって炭化 (熱分解) されながら収縮されるため具現され得る。すなわち、本発明の製造方法によってポリマー層と金属触媒層が順次形成された後、熱処理が進められるので、前記空隙層が形成され得る。前記空隙層は、電池の充電/放電時のケイ素系化合物の体積の変化による内部応力を緩和させる役割を担うことができ、負極活物質の導電性経路を維持することができる。

40

【0049】

前記空隙層の平均厚さは 0.5nm から 200nm であってよく、具体的に 100nm から 200nm であってよい。前記厚さを満たす場合、電池の充電/放電時のケイ素系化合物の体積の変化による内部応力を緩和させることができる十分な領域が確保され、負極活物質の導電性経路がさらに円滑に維持され得る。

【0050】

50

本発明のまた他の実施形態による負極は、負極活物質を含んでよく、ここで前記負極活物質は、前述の負極活物質と同一である。具体的に、前記負極は、集電体及び前記集電体上に配置された負極活物質層を含んでよい。前記負極活物質層は、前記負極活物質を含んでよい。さらに、前記負極活物質層は、バインダー及び/または導電材をさらに含んでよい。また、前記負極は、黒鉛系粒子をさらに含んでよく、前記黒鉛系粒子は、前記負極活物質層に含まれてよい。

【0051】

前記バインダーは、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、PVDF)、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)、澱粉、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) 及びこれらの水素が Li、Na または Ca など置換された物質からなる群より選択される少なくとも何れか一つを含んでよく、またこれらの多様な共重合体を含んでよい。

10

【0052】

前記導電材は、当該電池に化学的変化を誘発することなく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、ファーンズブラック、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；炭素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用いられてよい。

20

【0053】

前記黒鉛系活物質粒子は、人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛化炭素繊維及び黒鉛化メソカーボンマイクロビードからなる群より選択される1種以上であってよい。前記黒鉛系活物質粒子を2次粒子と共に用いることにより、電池の充電/放電特性が改善され得る。

30

【0054】

本発明のまた他の実施形態による二次電池は、負極、正極、前記正極及び負極の間に介在された分離膜、及び電解質を含んでよく、前記負極は、前述の負極と同一である。前記負極に対しては前述したため、具体的な説明を省略する。

【0055】

前記正極は、正極活物質を含んでよい。前記正極活物質は、通常用いられる正極活物質であってよい。具体的に、前記正極活物質は、リチウムコバルト酸化物 (LiCoO₂)、リチウムニッケル酸化物 (LiNiO₂) などの層状化合物であるか、1またはそれ以上の遷移金属で置換された化合物；化学式 $Li_{1+y}Mn_{2-y}O_4$ ($0 < y < 0.33$)、 $LiMnO_3$ 、 $LiMn_2O_3$ 、 $LiMnO_2$ などのリチウムマンガン酸化物；リチウム銅酸化物 (Li₂CuO₂)； LiV_3O_8 、 V_2O_5 、 $Cu_2V_2O_7$ などのバナジウム酸化物；化学式 $LiNi_{1-y}M_yO_2$ (ここで、Mは、Co、Mn、Al、Cu、Fe、Mg、BまたはGaであり、 $0 < y < 0.3$ 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 $LiMn_{2-y}M_yO_2$ (ここで、Mは、Co、Ni、Fe、Cr、ZnまたはTaであり、 $0 < y < 0.1$ を満たす) または $Li_2Mn_3MO_8$ (ここで、Mは、Fe、Co、Ni、CuまたはZn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一部がアルカリ土類金属イオンで置換された $LiMn_2O_4$ などを挙げることができるが、これらだけに限定されるのではない。前記正極は、Li-金属 (Li-metal) であってもよい。

40

50

【 0 0 5 6 】

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用いられるものであれば、特別な制限なく使用可能であり、特に電解質のイオン移動に対して低抵抗であるとともに電解液の含浸能に優れたものが好ましい。具体的には、多孔性高分子フィルム、例えば、エチレン単独重合体、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/ヘキセン共重合体及びエチレン/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で製造した多孔性高分子フィルム、またはこれらの2層以上の積層構造体がいわれてよい。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のような不織布がいわれてもよい。また、耐熱性または機械的強度の確保のため、セラミック成分または高分子物質が含まれているコーティングされた分離膜がいわれてもよく、選択的に単層または多層構造でいわれてよい。

10

【 0 0 5 7 】

前記電解質としては、リチウム二次電池の製造時に使用可能な有機系液体電解質、無機系液体電解質、固体高分子電解質、ゲル型高分子電解質、固体無機電解質、熔融型無機電解質などを挙げることができ、これらに限定されるものではない。

【 0 0 5 8 】

具体的に、前記電解質は、非水系有機溶媒と金属塩を含むことができる。

【 0 0 5 9 】

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-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、ギ酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エーテル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの非プロトン性有機溶媒がいわれてよい。

20

【 0 0 6 0 】

特に、前記カーボネート系有機溶媒のうち、環状カーボネートであるエチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートは、高粘度の有機溶媒で誘電率が高いため、リチウム塩をよく解離させるので好ましく用いられてよく、このような環状カーボネートにジメチルカーボネート及びジエチルカーボネートのような低粘度、低誘電率の線形カーボネートを適した割合で混合して用いれば、高い電気伝導率を有する電解質を作製することができるので、さらに好ましく用いられてよい。

30

【 0 0 6 1 】

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、前記非水電解液に溶解されやすい物質であって、例えば、前記リチウム塩の陰イオンとしては、 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^- 及び $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ からなる群より選択される1種以上を用いることができる。

40

【 0 0 6 2 】

前記電解質には、前記電解質の構成成分の他にも、電池の寿命特性の向上、電池容量の減少の抑制、電池の放電容量の向上などを目的として、例えば、ジフルオロエチレンカーボネートなどのような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(g l

50

y m e)、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1種以上さらに含まれてもよい。

【0063】

本発明の他の実施形態によれば、前記二次電池を単位セルとして含む電池モジュール、及びこれを含む電池パックを提供する。前記電池モジュール及び電池パックは高容量、高いレート特性及びサイクル特性を有する前記二次電池を含むので、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及び電力貯蔵用システムからなる群より選択される中大型デバイスの電源として用いられてよい。

10

【0064】

以下、本発明の理解を助け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るだけで、本記載の範疇及び技術思想の範囲内で多様な変更及び修正が可能であることは当業者において明白なことであり、このような変形及び修正が特許請求の範囲に属するのは当然なことである。

【0065】

実施例及び比較例

製造例1：ケイ素系化合物の準備

S i O 粉末 2 0 g 及び金属リチウムパウダー 2 g を混合した後、チャンバの反応容器中に収納し、引き続き、前記チャンバの温度を 8 0 0 に昇温した。このとき、不活性ガスは A r を用いた。以後、2時間熱処理した後、チャンバ温度を常温に減温し、反応容器内の生成物を捕集した。捕集された生成物を H C l を用いて酸処理した。以後、酸処理された生成物を平均粒径 (D 5 0) が 5 μ m となるようにミーリングし、ケイ素系化合物を製造した。X R D で測定した結果、前記ケイ素系化合物は、金属シリケートである L i 2 S i 2 O 5 及び L i 2 S i O 3 を含み、前記 L i 2 S i 2 O 5 及び L i 2 S i O 3 のリチウムは、前記ケイ素系化合物 1 0 0 重量部に対し、総 5 重量部で含まれたことを確認した。

20

【0066】

実施例1：負極活物質の製造

(1) ポリマー層の形成

製造例1のケイ素系化合物をポリアミックス酸 (P o l y a m i c a c i d 、 P A A) が含まれたジメチルアセトアミド (d i m e t h y l a c e t a m i d e 、 D M A C) 溶液に投入し、還元雰囲気中で1時間攪拌した。このとき、還元雰囲気の形成には A r ガスが用いられた。以後、遠心分離を介して前記ケイ素系化合物を抽出した後、真空乾燥を介して表面に P A A がコーティングされたケイ素系化合物を収得した。表面に P A A がコーティングされたケイ素系化合物を還元雰囲気、3 0 0 で 6 0 分間熱処理してイミド化 (i m i d i z a t i o n) させ、ケイ素系化合物の上に 1 μ m の厚さのポリイミド層を形成した。

30

【0067】

(2) 金属触媒層の形成

ポリイミド層が形成されたケイ素系化合物を 5 0 の水酸化カリウム (p o t a s s i u m h y d r o x i d e 、 K O H) 水溶液に投入した後、10分間攪拌した。以後、遠心分離を介して前記ケイ素系化合物を抽出した。抽出された前記ケイ素系化合物を硫酸ニッケル (n i c k e l s u l f a t e 、 N i 2 S O 4) 水溶液に投入して10分間攪拌した後、洗浄 (r i n s i n g) した。以後、前記ケイ素系化合物を 5 0 の水素化フッ素 (b o r o h y d r i d e) 水溶液に投入し、30分間攪拌して100nmの厚さのニッケル触媒層が前記ポリイミド層上に形成された粒子を製造した。

40

【0068】

(3) 熱処理

前記粒子をチューブ反応炉 (t u b e f u r n a c e) に投入し、600、還元雰囲気中で10分間熱処理し、前記ポリイミド層から非晶質炭素層；及びニッケル触媒層の上に配置され、複数のグラフェンを含むグラフェン層；を形成した。このとき、還元雰囲気のた

50

め、Ar ガスを用いた。前記非晶質炭素層の厚さは300 nmであり、前記グラフェン層の厚さは50 nmであった。

【0069】

(4) 金属触媒層の除去

1 M FeCl₃ 水溶液に、表面上に前記非晶質炭素層とグラフェン層が形成されたケイ素系化合物を投入して2時間エッチングした後、エタノールで乾燥させて前記ニッケル触媒層を除去した。前記ニッケル触媒層の除去に伴い、前記非晶質炭素層と前記グラフェン層の間には、前記非晶質炭素層と前記グラフェン層が互いに離隔された空間に該当する空隙層が形成された。前記空隙層の厚さは100 nmから200 nmであった。

【0070】

実施例2：負極活物質の製造

厚さが50 nmになるようにニッケル触媒層を形成したことを除いては、実施例1と同一の方法で実施例2の負極活物質を製造した。製造された負極活物質内で前記非晶質炭素層の厚さは150 nmであり、前記グラフェン層の厚さは25 nmであった。また、前記空隙層の厚さは50 nm以上100 nm未満であった。

【0071】

比較例1：負極活物質の製造

(1) 非晶質炭素層の形成

製造例1のケイ素系化合物100 gとコールタールピッチ7 gを混合した後、950 で熱処理することにより、ケイ素系化合物の表面に300 nmの厚さの非晶質炭素層が配置された負極活物質を形成した。

【0072】

比較例2：負極活物質の製造

(1) 非晶質炭素層の形成

製造例1のケイ素系化合物100 gとコールタールピッチ7 gを混合した後、950 で熱処理することにより、ケイ素系化合物の表面に300 nmの厚さの非晶質炭素層を形成した。

【0073】

(2) 結晶質の炭素層の形成

具体的に、前記非晶質炭素層が配置されたケイ素系化合物をチャンバの反応容器に入れ、前記チャンバの温度を950 に昇温した。このとき、ロータリーポンプを用いてチャンバの気圧を10 mTorrに維持した。以後、5分間メタンガスを注入した後、チャンバの温度を常温に減温させた。以後、反応容器内の生成物を捕集し、前記非晶質炭素層上に厚さが50 nmである結晶質の炭素層を形成した。前記非晶質炭素層と前記結晶質の炭素層の間には離隔された空間が存在しなかった。

【0074】

比較例3：負極活物質の製造

(1) 非晶質炭素層の形成

製造例1のケイ素系化合物100 gとコールタールピッチ7 gを混合した後、950 で熱処理することにより、ケイ素系化合物表面に300 nmの厚さの非晶質炭素層を形成した。

【0075】

(2) 金属触媒層の形成

非晶質炭素層が形成されたケイ素系化合物を50 の水酸化カリウム (potassium hydroxide、KOH) 水溶液に投入した後、10分間攪拌した。以後、遠心分離を介して前記ケイ素系化合物を抽出した。抽出された前記ケイ素系化合物を硫酸ニッケル (nickel sulfate、Ni₂SO₄) 水溶液に投入して10分間攪拌した後、洗浄 (rinsing) した。以後、前記ケイ素系化合物を50 の水素化フッ素 (borohydride) 水溶液に投入し、30分間攪拌して100 nmの厚さのニッケル触媒層が前記非晶質炭素層上に形成された粒子を製造した。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 6 】

(3) グラフェン層の形成

具体的に、ニッケル触媒層と非晶質炭素層が表面に配置された前記ケイ素系化合物をチャンバの反応容器中に残し、前記チャンバの温度を950 に昇温した。このとき、ロータリーポンプを利用してチャンバの気圧を10 m T o r r に維持した。以後、5分間メタンガスを注入した後、チャンバの温度を常温に減温させた。以後、反応容器内の生成物を捕集し、前記非晶質炭素層上に厚さが50 nmであるグラフェン層を形成した。前記非晶質炭素層と前記グラフェン層の間には離隔された空間が存在しなかった。

【 0 0 7 7 】

実施例3、4及び比較例4、5、6：二次電池の製造

10

実施例1、2及び比較例1、2、3の負極活物質をそれぞれ用いて、実施例3、4及び比較例4、5、6の二次電池を製造した。

【 0 0 7 8 】

具体的に、実施例1、2及び比較例1、2、3それぞれの負極活物質、天然黒鉛、平均粒径(D50)が65 nmであるカーボンブラック、CMC、スチレンブタジエンゴム(SBR)を重量比9.6:86.2:1.0:1.7:1.5で溶媒である蒸溜水に添加及び混合し、混合物固形分45%の負極スラリーを製造した。

【 0 0 7 9 】

前記負極スラリーそれぞれを厚さが20 μmの負極集電体である銅(Cu)金属薄膜に160 mg / 25 cm²のローディングで塗布、乾燥した。このとき、循環される空気の色度温度は70 であった。次いで、前記スラリーが塗布、乾燥した負極集電体を圧延(roll press)し、130 の真空オーブンで8時間乾燥させて負極を製造した。

20

前記負極をそれぞれ1.4875 cm²の円形に切断してこれを負極とし、正極はLi-metalを用いた。前記正極と負極の間に多孔性ポリエチレンの分離膜を介在して、エチルメチルカーボネート(EMC)とエチレンカーボネート(EC)の混合体積比が7:3である混合溶液に、1 M濃度のLiPF₆が溶解された電解液を注入してLi-metal及び負極が1枚ずつ含まれたコインハーフセル(coin-half-cell)を製造した。

【 0 0 8 0 】

試験例1：容量維持率の評価

30

実施例3、4及び比較例4、5、6の二次電池それぞれに対し、次のような方法で容量維持率を評価した後、表1に示した。

【 0 0 8 1 】

1回サイクルは0.1 Cで充電、0.1 Cで放電し、2回サイクルから50回サイクルまでは0.5 Cで充電、0.5 Cで放電を行った。

【 0 0 8 2 】

充電条件：CC(定電流)/CV(定電圧)(5 mV / 0.005 C current cut-off)

放電条件：CC(定電流)条件1.0 V

容量維持率は、それぞれ次のような計算によって導き出された。

40

容量維持率(%) = (50回放電容量 / 1回1.0 V放電容量) × 100

【 0 0 8 3 】

【表 1】

	実施例 3	実施例 4	比較例 4	比較例 5	比較例 6
容量維持率	96	91	75	85	87

10

【0084】

前記表 1 を参照すると、本願発明の製造方法によって製造された負極活物質を用いた実施例 3、4 の電池の場合、グラフェンを含まない負極活物質を用いた比較例 4 の電池に比べて容量維持率が顕著に高かった。また、実施例 3、4 の電池は、非晶質炭素層と結晶質炭素層（またはグラフェン層）を順次形成させる一般的な方法で製造された負極活物質を含む比較例 5、6 の電池に比べても容量維持率が高いことを確認することができる。これは、実施例 1、2 の負極活物質の場合、空隙層が負極活物質の構造の崩壊を抑制し、導電性経路を維持する役割を担うためであると見られる。

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

H 0 1 M 4/13 (2010.01)
 H 0 1 M 4/136(2010.01)
 C 0 1 B 33/113(2006.01)
 C 0 1 B 32/184(2017.01)

F I

H 0 1 M 4/13
 H 0 1 M 4/136
 H 0 1 M 4/36 E
 C 0 1 B 33/113 A
 C 0 1 B 32/184

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

ン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者

ヨン・ジュ・イ

大韓民国・テジョン・34122・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者

レ・ファン・ジョ

大韓民国・テジョン・34122・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者

ジュン・ヒョン・チェ

大韓民国・テジョン・34122・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 富士 美香

(56)参考文献

特表2009-514164(JP,A)

特表2015-502025(JP,A)

特開2012-025653(JP,A)

特表2015-512130(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

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

C 0 1 B 3 2 / 1 8 4

C 0 1 B 3 3 / 1 1 3