

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-519682

(P2010-519682A)

(43) 公表日 平成22年6月3日(2010.6.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/58 1 O 3	5 H O 5 O
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2009-549507 (P2009-549507) (86) (22) 出願日 平成19年10月25日 (2007.10.25) (85) 翻訳文提出日 平成21年10月9日 (2009.10.9) (86) 国際出願番号 PCT/KR2007/005273 (87) 国際公開番号 W02008/100002 (87) 国際公開日 平成20年8月21日 (2008.8.21) (31) 優先権主張番号 10-2007-0016575 (32) 優先日 平成19年2月16日 (2007.2.16) (33) 優先権主張国 韓国 (KR)	(71) 出願人 508303139 エルエス エムトロン リミテッド 大韓民国 キョンギード アンヤンーシ ドンガンーグ ホイードン 1 O 2 6 - 6 (74) 代理人 110001070 特許業務法人 S S I N P A T (72) 発明者 ハン, ジョンーミン 大韓民国 ソウル 1 5 8 - 8 3 0, ヤ ンチョンーグ, シンウォル 3ードン, 2 O 3 - 1 1, ナードン ウェルフェ ア ヴィラ, 1 O 1
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム電池用アノード活物質とその製造方法及びこれを用いたリチウム二次電池

(57) 【要約】

【構成】本発明は、リチウム電池用アノード活物質とその製造方法及びこれを用いたリチウム二次電池に関する。本発明のリチウム電池用アノード活物質は、アノード活物質の表面がフッ素系化合物でコートされていることを特徴とする。

【効果】本発明によれば、アノード活物質の表面を安定化させ非可逆容量の主要原因である有機電解液分解反応の影響を減らすことができる。また本発明は、充・放電中に電解質が酸化されて生成される酸による影響力を減少させて、充・放電時に優れたサイクル特性及び高率特性を示すことができる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム二次電池用アノード活物質の表面がフッ素系化合物でコートされていることを特徴とするリチウム二次電池用アノード活物質。

【請求項 2】

前記フッ素系化合物は、フッ素 (F) と前駆体とを相互反応させて生成された、CsF, KF, LiF, NaF, RbF, TiF, AgF, AgF₂, BaF₂, CaF₂, CuF₂, CdF₂, FeF₂, HgF₂, Hg₂F₂, MnF₂, MgF₂, NiF₂, PbF₂, SnF₂, SrF₂, XeF₂, ZnF₂, AlF₃, BF₃, BiF₃, CeF₃, CrF₃, DyF₃, EuF₃, GaF₃, GdF₃, FeF₃, HoF₃, InF₃, LaF₃, LuF₃, MnF₃, NdF₃, VOF₃, PrF₃, SbF₃, ScF₃, SmF₃, TbF₃, TiF₃, TmF₃, YF₃, YbF₃, TlF₃, CeF₄, GeF₄, HfF₄, SiF₄, SnF₄, TiF₄, VF₄, ZrF₄, NbF₅, SbF₅, TaF₅, BiF₅, MoF₆, ReF₆, SF₆ 及び WF₆ からなる物質群より選択される 1 種またはこれらの混合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用アノード活物質。

10

【請求項 3】

前記フッ素系化合物は、錯塩形態の物質であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用アノード活物質。

【請求項 4】

前記元素前駆体が、Cs, K, Li, Na, Rb, Ti, Ag (I), Ag (II), Ba, Ca, Cu, Cd, Fe, Hg (II), Hg (I), Mn (II), Mg, Ni, Pb, Sn, Sr, Xe, Zn, Al, B, Bi (III), Ce (III), Cr, Dy, Du, Ga, Fe, Ho, In, La, Lu, Mn (III), Nd, VO, Pr, Sb (III), Sc, Sm, Tb, Ti (III), Tm, Y, Yb, Tl, Ce (IV), Ge, Hf, Si, Sn, Ti (IV), V, Zr, Nb, Sb (V), Ta, Bi (V), Mo, Re, S 及び W からなる群より選択された単一元素またはこれらの中で任意に選択された二つ以上の元素混合物であることを特徴とする請求項 2 に記載のリチウム二次電池用アノード活物質。

20

【請求項 5】

リチウム二次電池用アノード活物質の製造方法において、

(S1) フッ素系化合物にアノード活物質を添加、反応させる段階；及び

(S2) 前記反応結果として、その表面がフッ素系化合物でコートされたアノード活物質を形成する段階；

を含むことを特徴とするリチウム二次電池用アノード活物質の製造方法。

30

【請求項 6】

前記 (S1) 段階において、

フッ素系化合物として、フッ素 (F) と前駆体とを反応させて生成された、CsF, KF, LiF, NaF, RbF, TiF, AgF, AgF₂, BaF₂, CaF₂, CuF₂, CdF₂, FeF₂, HgF₂, Hg₂F₂, MnF₂, MgF₂, NiF₂, PbF₂, SnF₂, SrF₂, XeF₂, ZnF₂, AlF₃, BF₃, BiF₃, CeF₃, CrF₃, DyF₃, EuF₃, GaF₃, GdF₃, FeF₃, HoF₃, InF₃, LaF₃, LuF₃, MnF₃, NdF₃, VOF₃, PrF₃, SbF₃, ScF₃, SmF₃, TbF₃, TiF₃, TmF₃, YF₃, YbF₃, TlF₃, CeF₄, GeF₄, HfF₄, SiF₄, SnF₄, TiF₄, VF₄, ZrF₄, NbF₅, SbF₅, TaF₅, BiF₅, MoF₆, ReF₆, SF₆ 及び WF₆ からなる物質群より選択される 1 種またはこれらの混合物を用いることを特徴とする請求項 5 に記載のリチウム二次電池用アノード活物質の製造方法。

40

【請求項 7】

前記フッ素系化合物は、錯塩形態の物質であることを特徴とする請求項 6 に記載のリチウ

50

ム二次電池用アノード活物質の製造方法。

【請求項 8】

前記前駆体が、Cs, K, Li, Na, Rb, Ti, Ag (I), Ag (II), Ba, Ca, Cu, Cd, Fe, Hg (II), Hg (I), Mn (II), Mg, Ni, Pb, Sn, Sr, Xe, Zn, Al, B, Bi (III), Ce (III), Cr, Dy, Du, Ga, Fe, Ho, In, La, Lu, Mn (III), Nd, VO, Pr, Sb (III), Sc, Sm, Tb, Ti (III), Tm, Y, Yb, Tl, Ce (IV), Ge, Hf, Si, Sn, Ti (IV), V, Zr, Nb, Sb (V), Ta, Bi (V), Mo, Re, S 及び W からなる群より選択される 1 種元素またはこれらの混合元素であることを特徴とする請求項 6 に記載のリチウム二次電池用アノード活物質の製造方法。

10

【請求項 9】

前記 (S 1) 段階は、

(S 1 a) 元素前駆体含有溶液にアノード活物質を担持、攪拌して含浸させる段階；及び

(S 1 b) 前記含浸された結果物にフッ素含有溶液を混合して共沈反応させ攪拌する段階；

を含むことを特徴とする請求項 5 に記載のリチウム二次電池用アノード活物質の製造方法。

【請求項 10】

前記 (S 1 a) 段階において、前記元素前駆体含有溶液は、前記アノード活物質に対して 0.1 ないし 10 モル% になるように用いられることを特徴とする請求項 9 に記載のリチウム二次電池用アノード活物質の製造方法。

20

【請求項 11】

前記 (S 1 b) 段階において、前記フッ素含有溶液は、前記元素前駆体含有溶液に対して 0.1 ないし 60 モル% になるように用いられることを特徴とする請求項 9 に記載のリチウム二次電池用アノード活物質の製造方法。

【請求項 12】

前記 (S 1 b) 段階において、前記フッ素含有溶液は、50 ないし 100 °C の温度で 1 ないし 100 ml / min の流量で 3 ないし 48 時間混合及び攪拌されることを特徴とする請求項 9 に記載のリチウム二次電池用アノード活物質の製造方法。

30

【請求項 13】

前記 (S 2) 段階以後に、(S 3) 前記フッ素系化合物がコートされたアノード活物質を洗浄する段階；

(S 4) 前記洗浄された結果物を乾燥する段階；及び

(S 5) 前記洗浄乾燥された結果物を熱処理する段階；をさらに含んで行うことを特徴とする請求項 5 に記載のリチウム二次電池用アノード活物質の製造方法。

【請求項 14】

前記 (S 4) 段階の乾燥は、50 ないし 150 °C の温度で行われることを特徴とする請求項 13 に記載のリチウム二次電池用アノード活物質の製造方法。

【請求項 15】

前記 (S 5) 段階の熱処理は、酸化性雰囲気、還元性雰囲気及び真空状態の中で選択された何れか一つの条件の下で 150 ないし 900 °C で 1 ないし 20 時間行われることを特徴とする請求項 13 に記載のリチウム二次電池用アノード活物質の製造方法。

40

【請求項 16】

請求項 5 ないし請求項 15 のうち選択された何れか 1 項による方法に従って製造されたアノード活物質が適用されたアノードを備えることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム電池用アノード活物質とその製造方法及びこれを用いたリチウム二

50

次電池に関するものであって、さらに詳しくは、アノード活物質の表面を安定化させ非可逆容量の主要原因である有機電解液分解反応の影響を減らすと同時に、充・放電中に電解質が酸化されて生成される酸による影響力を減少させて充・放電時に優れたサイクル特性及び高率特性を示すことができるリチウム電池用アノード活物質とその製造方法及びこれを用いたリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

最近携帯用の小型電子機器の電源として脚光を浴びているリチウム二次電池は、有機電解液を用いて既存のアルカリ性の水溶液を用いた電池よりも2倍以上高い放電電圧を示すことで高いエネルギー密度を示す電池である。

10

【0003】

リチウム二次電池のカソード活物質としては、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) などのように、リチウムがインターカレーション (intercalation) が可能な構造を有したリチウムと遷移金属とからなった酸化物が主に用いられていた。

【0004】

アノード活物質としては、リチウムの挿入／脱離が可能な人造黒鉛、天然黒鉛、ハードカーボンを含んだ種々の形態の炭素系材料が適用されてきた。前記炭素系列のアノード材料は、低電位において電圧平坦性に優れ良好な寿命特性を有する。しかし、有機電解液との高い反応性、物質内リチウムの低い拡散速度などによって、電力特性、初期非可逆制御、充・放電中の電極スウェリング (swelling) 現象などは改善が求められている。

20

【0005】

このために、従来技術では、アノードで用いられる黒鉛（或いは、その他の炭素系材料）の電池特性を向上するために、黒鉛粉末の形状、粒度とその分布、密度、非晶質炭素（ピッチ）の被覆、温度による結晶化度などを調節する方法が用いられてきた。

【0006】

具体的な例として、韓国公開特許第2005-0020186号においては、リチウムイオンの挿入及び脱離が可能な炭素系化合物と前記炭素系化合物の表面に形成されたAl、Ag、B、Cu、Mg、Si、Ti、Zn、及びZrからなる群より選択される一つ以上の元素の酸化物膜または水酸化物膜とを含んで寿命特性及び高率特性を向上させることができるアノード活物質に対して記載している。

30

【0007】

しかし、前記従来技術は、非可逆容量の主な原因である有機電解液との反応性が高く、充・放電中に電解質が酸化されて生成された酸による影響力が相変らず大きいという問題点があった。

【0008】

したがって、前述の従来技術の問題点を解決するための努力が関連業界で持続してきており、このような技術的背景の下で本発明が案出された。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】韓国公開特許第2005-0020186号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明が解決しようとする技術的課題は、非可逆容量の主要原因である有機電解液分解反応の影響性と充・放電中に電解質が酸化されて生成される酸による影響力とを減少させて、充・放電時に優れたサイクル特性及び高率特性を示すことにあり、このような技術的課題が達成できるリチウム電池用アノード活物質及びその製造方法とこれをアノードとし

50

て備えるリチウム二次電池を提供することに本発明の目的がある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明が解決しようとする技術的課題を達成するためのリチウム二次電池用アノード活物質は、リチウム二次電池用アノード活物質の表面がフッ素系化合物でコートされていることを特徴とする。

【0012】

また、本発明が解決しようとする技術的課題を達成するためのリチウム二次電池用アノード活物質の製造方法は、フッ素系化合物にアノード活物質を添加、反応させる段階；及び前記反応結果として、その表面がフッ素系化合物でコートされたアノード活物質を形成する段階；を含むことを特徴とする。

10

【0013】

また、本発明が解決しようとする技術的課題を達成するためのリチウム二次電池は、前述の製造方法に従って用意されたアノード活物質が適用されたアノードを備えることを特徴とする。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の望ましい実施例を詳しく説明する。これに先立って、本明細書及び請求範囲に使われた用語や単語は通常的や辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は自らの発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適切に定義することができるという原則に則して、本発明の技術的思想に符合する意味と概念とに解釈されなければならない。従って、本明細書に記載された実施例に示された構成は本発明の最も望ましい一実施例に過ぎず、本発明の技術的思想の全てを代弁するものではないため、本出願時点においてこれらに代替できる多様な均等物と変形例があり得ることを理解しなければならない。

20

【0015】

本発明のアノード活物質は、フッ素系化合物にアノード活物質を添加、反応させることでその表面をフッ素化合物でコートすることが望ましい。前記アノード活物質の表面をコートするために用いられるフッ素系化合物は、フッ素(F)と前駆体とを反応させて生成されたものである。前記フッ素系化合物は、錯塩形態であることがさらに望ましい。

30

【0016】

前記フッ素系化合物としては、CsF, KF, LiF, NaF, RbF, TiF, AgF, AgF₂, BaF₂, CaF₂, CuF₂, CdF₂, FeF₂, HgF₂, Hg₂F₂, MnF₂, MgF₂, NiF₂, PbF₂, SnF₂, SrF₂, XeF₂, ZnF₂, AlF₃, BF₃, BiF₃, CeF₃, CrF₃, DyF₃, EuF₃, GaF₃, GdF₃, FeF₃, HoF₃, InF₃, LaF₃, LuF₃, MnF₃, NdF₃, VOF₃, PrF₃, SbF₃, ScF₃, SmF₃, TbF₃, TiF₃, TmF₃, YF₃, YbF₃, TlF₃, CeF₄, GeF₄, HfF₄, SiF₄, SnF₄, TiF₄, VF₄, ZrF₄, NbF₅, SbF₅, TaF₅, BiF₅, MoF₆, ReF₆, SF₆, WF₆などを用いることができる。

40

【0017】

また、前記前駆体としては、Cs, K, Li, Na, Rb, Ti, Ag(I), Ag(II), Ba, Ca, Cu, Cd, Fe, Hg(II), Hg(I), Mn(II), Mg, Ni, Pb, Sn, Sr, Xe, Zn, Al, B, Bi(III), Ce(III), Cr, Dy, Du, Ga, Fe, Ho, In, La, Lu, Mn(III), Nd, VO, Pr, Sb(II), Sc, Sm, Tb, Ti(III), Tm, Y, Yb, Tl, Ce(IV), Ge, Hf, Si, Sn, Ti(IV), V, Zr, Nb, Sb(V), Ta, Bi(V), Mo, Re, S, Wなどを用いることができる。

【0018】

リチウム二次電池用アノード活物質は以下のように製造できる。

50

まず、前記のようにフッ素含有化合物と元素前駆体含有化合物とが混合して形成されたフッ素系化合物にアノード活物質を添加、反応させる（S1）。次いで、反応の結果、その表面がフッ素系化合物でコートされたアノード活物質を形成する（S2）。具体的には、前記（S1）段階は、元素前駆体含有溶液にアノード活物質を担持、攪拌して含浸させた後（S1a）、前記含浸された結果物にフッ素含有溶液を混合して共沈反応させ攪拌（S1b）してもよい。

【0019】

前記（S1a）段階において、元素前駆体含有溶液は、アノード活物質に対して0.1ないし10モル%になるように用いられることが望ましい。前記元素前駆体含有溶液の濃度に関する数値範囲において、前記下限値未満である場合にはコーティング効果が現れず、酸による影響力を減少させることができないので望ましくない。また、前記上限値を超える場合には自重によって容量やエネルギー密度が減少するので望ましくない。

10

【0020】

また前記（S1b）段階において、フッ素含有溶液は、元素前駆体含有溶液に応じてその量が定められる。具体的には、元素前駆体含有溶液に対して0.1ないし60モル%で用いられることが望ましい。前記フッ素含有溶液の濃度に関する数値範囲において、前記下限値未満である場合にはコーティングしようとする元素前駆体でフッ素と結合できない元素があって所望のコーティング量をコーティングできず、これにより所望の特性を得ることができないので望ましくない。また、前記上限値を超える場合には過量のフッ素が添加されてアノード活物質の性能に影響を及ぼすことがあるので望ましくない。

20

【0021】

前記（S1b）段階において、前記フッ素含有溶液は、50ないし100℃の温度で1ないし100ml/minの流量で3ないし48時間混合して共沈反応させた後攪拌してアノード活物質の表面にフッ素系化合物をコートすることができる。

【0022】

前記フッ素化合物含有溶液の流量速度の数値範囲に関しては、前記下限値未満である場合にはアノード活物質の表面に徐々にフッ素化合物を形成することができるという長所があるが、反応時間が長くなるので望ましくない。また、前記上限値を超える場合には元素前駆体と結合するフッ素の速い結合速度によってアノード活物質の表面に一様にコーティングできないので望ましくない。また、形成されるフッ素系化合物の粒子サイズが大きくなって活物質表面に均一の厚さの層を形成することができず、これにより電気化学的性能が低下することがあるので望ましくない。

30

【0023】

前記反応時間の数値範囲に関しては、前記下限値未満である場合には元素前駆体とフッ素とが結合してフッ素化合物を形成し、このフッ素化合物がアノード活物質の表面に均一にコートされるのに十分な時間がなくて所望の形態のフッ素化合物が形成できないので望ましくない。また、前記上限値を超える場合にはアノード活物質の表面が溶媒によって酸化されるなど変質されることがあり、これはアノード活物質の性能に影響を及ぼすことがあるので望ましくない。

【0024】

本発明では、アノード活物質をフッ素化合物でコートするために所望の形態のフッ素化合物を得るべきである。前記共沈反応の温度が前記範囲内である場合には高い温度で共沈がなされることで錯塩形態の高分散度のフッ素系化合物を得ることができる。このような錯塩形態の高分散度のフッ素系化合物は、アノード活物質のコーティングにおいてさらに好ましい。

40

【0025】

前記のようにして得られたフッ素系化合物がコートされたアノード活物質は、
以後洗浄する段階（S3）；
前記洗浄された結果物を乾燥する段階（S4）； 及び
前記乾燥された結果物を熱処理する段階（S5）を経て、

50

最終的に製造することができる。

【0026】

このとき、前記（S3）段階において、前記洗浄は、常法に従って蒸留水を用いて行うことができる。

前記（S4）乾燥段階において、溶媒の種類に応じてその温度範囲を異なるようにすることができる。本発明においては、水またはメタノール、エタノールなどのアルコール系溶媒を用いて50ないし150℃の温度で行う。前記乾燥温度に関する数値範囲において、前記下限値未満である場合にはコーティング工程後溶媒を除去する時間が長くなり、全体的な工程時間が長くなるので望ましくなく、前記上限値を超える場合にはアノード活物質の表面が酸化されるなど変質される可能性がある。また、変質されればアノード活物質の性能にも影響を及ぼすことがあるので望ましくない。また、前記乾燥は、コーティング工程後溶媒を除去する工程であるので、アノード活物質が十分に乾燥できる時間であれば、乾燥時間は制限されない。

【0027】

また、前記（S5）段階において、前記熱処理段階は、フッ素化合物を形成するために用いられる元素前駆体の種類に応じてそれぞれ熱処理温度を異ならせてもよい。具体的には、酸化性雰囲気、還元性雰囲気、及び真空状態の中で選択される何れか一つの条件の下で150ないし900℃で1ないし20時間行うことが好ましい。前記熱処理温度に関する数値範囲において、前記下限値未満である場合には所望の形態のフッ素化合物が形成できないので望ましくない。また、前記上限値を超える場合には所望の形態のフッ素化合物が形成できないか、炭化が進んでアノード活物質の物性や性能に影響を及ぼすことがあるので望ましくない。また、前記熱処理時間に関する数値範囲において、前記下限値未満である場合には熱処理時間が短いので所望の形態のフッ素化合物が形成できないか、不純物が残存する可能性があるので望ましくない。また、前記上限値を超える場合にはアノード活物質の物性や性能に影響を及ぼすことがあるので望ましくない。

【0028】

本発明に用いられる前記アノード活物質は当業界で製造される常法に従って製造したアノード活物質であればその種類は制限されない。具体的には、芯材炭素材料に低結晶性炭素を被覆して製造したアノード活物質を用いることができる。

【0029】

前記芯材炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、またはこれらの混合物を用いることができる。特に、前記芯材炭素材料としては、球状の天然黒鉛を用いることが好適である。

【0030】

前記低結晶性炭素としては、ピッチ、タール、フェノール樹脂、フラン樹脂、フルフリルアルコールなどを用いることができる。

すなわち、本発明は、芯材炭素材料に低結晶性炭素を被覆してアノード活物質を用意した後、前記アノード活物質の表面を前記したようなフッ素系化合物でコートすることを特徴とする。

【0031】

また、本発明のリチウム二次電池は、前記方法で製造されたアノード活物質を含んで製造されることを特徴とする。本発明のリチウム二次電池は次のように製造できる。

まず、カソード活物質、導電材、結合材、及び溶媒を混合してカソード活物質組成物を用意する。前記カソード活物質組成物を金属集電体上に直接コーティング及び乾燥してカソード板を用意する。また、前記カソード活物質組成物を別途の支持体上にキャストした後、この支持体から剥離して得られたフィルムを金属集電体上にラミネーションしてカソード板を製造することも可能である。

【0032】

前記カソード活物質としては、リチウム含有金属酸化物であって、当業界で通常用いられるものであればすべて用いることができる。例えば、前記カソード活物質としては、L

10

20

30

40

50

LiCoO_2 , $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$, $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2x}$ ($x=1, 2$), $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$) などを用いることができる。より具体的には、 LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiFeO_2 , V_2O_5 , TiS , MoS などのリチウムの酸化還元が可能な化合物を用いることができる。

【0033】

導電材としてはカーボンブラックを用い、結合材としては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、ポリビニリデンフルオライド、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリテトラフルオロエチレン及びその混合物、スチレンブタジエンゴム系ポリマーなどを用いることができる。溶媒としては、N-メチルピロリドン、アセトン、水などを用いることができる。このとき、カソード活物質、導電材、結合材、及び溶媒は、リチウム電池で通常用いる含量レベルで使用される。

10

【0034】

セパレーターとしては、リチウム電池で通常用いられるものであればすべて用いることができる。特に、電解質のイオン移動に対して低抵抗であり、かつ電解液含湿能力に優れたものが望ましい。具体的には、前記セパレーターは、ガラス繊維、ポリエステル、テフロン(登録商標)、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、その混合物から選択された材質であり、不織布または織布形態でも構わない。これをより詳しく説明すれば、リチウムイオン電池の場合にはポリエチレン、ポリプロピレンなどのような材料からなる巻き取り可能なセパレーターを用い、リチウムイオンポリマー電池の場合には有機電解液の含湿能力に優れたセパレーターを用いる。このようなセパレーターは、下記方法に従って製造可能である。

20

【0035】

すなわち、高分子樹脂、充填剤、及び溶媒を混合してセパレーター組成物を用意する。前記セパレーター組成物を電極上部に直接コーティング及び乾燥してセパレーターフィルムを形成するか、または支持体上にキャスト及び乾燥した後、前記支持体から剥離させたセパレーターフィルムを電極上部にラミネーションして形成することができる。

【0036】

前記高分子樹脂は特に限定されず、電極板の結合材に用いられる物質はすべて用いることができる。例えば、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、ポリビニリデンフルオライド、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、これらの混合物などを用いることができる。

30

【0037】

電解液としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ブチレンカーボネート、ベンゾニトリル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトン、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサ、1,2-ジメトキシエタン、スルホラン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジエチレングリコール、ジメチルエーテル、またはこれらの混合溶媒に、 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (但し、 x, y は、自然数), LiCl , LiI などのリチウム塩からなる電解質の中で1種またはこれらを2種以上の混合物を溶解して用いることができる。

40

【0038】

前述したようなカソード極板とアノード極板の間にセパレーターを配置して電池構造体を形成する。このような電池構造体をワインディングするか折って円筒形電池ケースやまたは角形電池ケースに入れた後、有機電解液を注入してリチウムイオン電池を製造するこ

50

とができる。

【0039】

また、前記電池構造体をバイセル構造で積層した後、これを有機電解液に含浸させ、得られた結果物をポーチに入れて密封してリチウムイオンポリマー電池を製造することができる。

【実施例】

【0040】

以下、本発明の理解を助けるために、望ましい実施例を通じてより具体的に説明する。

実施例 1

球状の天然黒鉛質の炭素材料とピッチを用意した。

10

【0041】

前記球状の天然黒鉛に、テトラヒドロフランで溶かしたピッチを一定の重量比で交ぜた。これを常圧で2時間以上湿式攪拌して混合した後乾燥して混合物を製造した。この混合物を1,100℃と1,500℃でそれぞれ1時間1・2次焼成し、分級して微粉を除去してアノード活物質を製造した。

【0042】

次いで、2,000mlのビーカーに2モル%の $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ （アノード活物質の重量部に対して）を2,000mlの蒸留水に溶解させた後、前記製造したアノード活物質を担持させ攪拌して完全に含浸させた。前記ビーカーの温度を80℃程度に維持しながら6モル%の NH_4F 混合溶液500mlを1ml/minの流量で混合して共沈反応させた。前記反応物を12時間さらに攪拌した。このとき反応槽の平均温度は80℃程度を維持した。

20

【0043】

前記反応を通じて得られたフッ素化合物がコートされたアノード活物質を蒸留水で洗浄し、110℃の温風恒温槽で12時間乾燥させた。次いで、前記乾燥されたアノード活物質を不活性雰囲気の下で400℃で熱処理して AlF_3 がコートされたアノード活物質を製造した。

【0044】

前記製造した AlF_3 がコートされたアノード活物質100gを500mlの反応器に入れ、少量のN-メチルピロリドン（NMP）と、バインダー（PVDF）とを投入してミキサーを用いて混練した。次いで混合物を銅ホイル上に圧着乾燥して電極として用いた。このとき、電極密度は1.5g/cm³、電極厚さは70μmにした。

30

【0045】

また、充・放電効率を評価するためにコインセル（Coin Cell）を製造して評価した。

実施例 2

前記実施例1において、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と蒸留水の代わりに、 Al -イソプロポキシドと無水エタノールを用いたことを除いては、前記実施例1と同一の方法で製造した。

【0046】

40

実施例 3

前記実施例1において、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の代わりに、 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ を用いたことを除いては、前記実施例1と同一の方法で製造した。

【0047】

実施例 4

前記実施例1において、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と蒸留水の代わりに、 Zr -エトキシドと無水エタノールを用いたことを除いては、前記実施例1と同一の方法で製造した。

【0048】

比較例 1

50

球状の天然黒鉛質の炭素材料とピッチを用意した。

前記球状の天然黒鉛にテトラヒドロフランで溶かしたピッチを一定の重量比で交ぜた。この混合物を1,100℃と1,500℃でそれぞれ1時間1・2次焼成し、分級して微粉を除去してアノード活物質を製造した。

【0049】

このように製造されたアノード活物質（黒鉛質炭素材料とピッチの混合物）100gを500mlの反応器に入れ、少量のN-メチルピロリドン（NMP）と、バインダー（PVDF）とを投入してミキサーを用いて混練した。次いで、銅ホイル上に圧着乾燥して電極として用いた。このとき、電極密度は1.5 g/cm³、電極厚さは70 μmにした。

【0050】

10

また、充・放電効率を評価するためにコインセルを製造して評価した。

前記実施例1ないし4と比較例1で製造したアノード活物質を用いて下記のような方法で電池特性で充・放電試験を評価し、その結果を下記表1に示した。

【0051】

まず、電位を0～1.5Vの範囲で規制しながら充電電流0.5mA/cm³で0.01Vになるまで充電した。0.01Vの電圧を維持しながら充電電流が0.02mA/cm³になるまで充電し続けた。そして、放電電流は0.5mA/cm³で1.5Vまでの放電を行った。

【0052】

下記表1において、充・放電効率とは、充電した電気容量に対して放電した電気容量の比率を示したものである。

20

【0053】

【表 1】

区分	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
1 st サイクル の放電容量 (mAh/g)	351.87	351.1	350.4	350.2	353.8
50 th サイクル の容量維持率(%)	96.8	97.1	96.5	97.6	86.3

前記表 1 からわかるように、本発明によって表面がフッ素系化合物でコートされた実施

10

20

30

40

50

例 1 ないし 4 のアノード活物質は、表面がコートされていない比較例 1 のアノード活物質と比較して充・放電時に優れたサイクル特性を現わし、高率特性に優れているので電気化学的特性が向上されることを確認することができた。

【0054】

以上、本発明の記載された具体例に対してのみ詳しく説明したが、本発明の技術思想の範囲内で多様な変形及び修正が可能なの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添付された特許請求の範囲に属することは言うまでもない。

【産業上の利用可能性】

【0055】

本発明によるフッ素系化合物で表面がコートされたアノード活物質は、表面を安定化させ非可逆容量の主要原因である有機電解液分解反応の影響を減らすことができる。また、本発明のアノード活物質は、充・放電中に電解質が酸化されて生成される酸による影響力を減少させて、充・放電時に優れたサイクル特性及び高率特性を示すことができる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2007/005273
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/36(2006.01);</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 8 : H01M 4/36		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKIPASS (KIPO internal) "fluorine", "coat", "anode", "negative"		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	KR 1019950002099 A(SAMSUNG ELECTRIC CO. LTD.) 04 January 1995 See abstract, pages 1-2, claims 1-7.	1, 5 2-4, 6-16
Y A	KR 1020030030818 A(LG CHEM. LTD.) 18 April 2003 See abstract, pages 1-4, claims 1-11.	1, 5 2-4, 6-16
A	KR 1020060109305 A(DAEJUNG CHEMICALS & METALS CO., LTD.) 19 October 2006 See abstract, pages 1-7, claims 1-17.	1-16
A	KR 1020060133615 A(DAEJUNG CHEMICALS & METALS CO., LTD.) 27 December 2006 See abstract, pages 1-7, claims 1-7.	1-16
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 01 FEBRUARY 2008 (01.02.2008)		Date of mailing of the international search report 01 FEBRUARY 2008 (01.02.2008)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer CHOI Byung Chul Telephone No. 82-42-481-8402 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2007/005273

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
KR1019950002099A	04.01.1995	None	
KR1020030030818A	18.04.2003	CN1476644A	18.02.2004
		EP01435119A1	07.07.2004
		JP2005505487T2	24.02.2005
		US2004042954AA	04.03.2004
		W02003032414A1	17.04.2003
KR1020060109305A	19.10.2006	W02006109930A1	19.10.2006
KR1020060133615A	27.12.2006	W02006137673A1	28.12.2006

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 オー, ジョーンーハン

大韓民国 ギョンギード 431-726, アンヤンーシ, ドンガンーグ, ブリムードン
ゴンジャック プーヨンアパートメント, 308-806

(72)発明者 キム, ジョーンーサン

大韓民国 ギョンギード 431-834, アンヤンーシ, ドンガンーグ, ホゲ 3ードン
813ーブンジ, ダリム イーピーョンハンセサング アパートメント., 104-901

(72)発明者 ユム, チュル

大韓民国 ギョンギード 431-080, アンヤンーシ, ドンガンーグ, ホゲードン,
ミョンド サンガ ヴィラ, 2-301

(72)発明者 ハン, キョーンーヒー

大韓民国 ギョンギード 426-770, アンヤンーシ, サンロクーグ, セオンポードン
, ジュゴン 4ーダンジ アパートメント, 405-208

Fターム(参考) 5H050 AA02 AA07 AA08 BA17 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11 CB07
CB08 CB09 EA15 FA18 GA02 GA11 GA12 GA22 GA27 HA02
HA14 HA20