

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6094841号  
(P6094841)

(45) 発行日 平成29年3月15日 (2017.3.15)

(24) 登録日 平成29年2月24日 (2017.2.24)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/485
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/587
HO 1 M 4/583 (2010.01)	HO 1 M 4/583
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/48

請求項の数 11 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-544013 (P2015-544013)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成26年5月30日 (2014.5.30)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2016-503569 (P2016-503569A)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ ンポーグ, ヨイーデロ 128
(43) 公表日	平成28年2月4日 (2016.2.4)	(74) 代理人	110000877
(86) 国際出願番号	PCT/KR2014/004842		龍華国際特許業務法人
(87) 国際公開番号	W02014/193187	(72) 発明者	シン、サン ヤン
(87) 国際公開日	平成26年12月4日 (2014.12.4)		大韓民国・ソウル・ヨンドウ ンポーグ・ヨイーデロ・128 エルジー・ケム・リミ テッド内
審査請求日	平成27年5月26日 (2015.5.26)	(72) 発明者	ウー、サン ウック
(31) 優先権主張番号	10-2013-0062102		大韓民国・ソウル・ヨンドウ ンポーグ・ヨイーデロ・128 エルジー・ケム・リミ テッド内
(32) 優先日	平成25年5月30日 (2013.5.30)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用導電材及びこれを含むリチウム二次電池用電極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭化させてピッチ (pitch) コーティングされたグラフェンシートを含み、  
前記グラフェンシートは、単層のグラフェンシートであり、  
前記ピッチは、二次電池用導電材の全体重量を基準に 6 から 15 重量% で含む二次電池  
用導電材。

【請求項 2】

前記ピッチは、石炭系ピッチである請求項 1 に記載の二次電池用導電材。

【請求項 3】

純粋グラフェンシートを製造する段階；  
前記グラフェンシートと石炭系ピッチを混合する段階；及び  
前記混合する段階で混合された混合物を高温焼成してピッチコーティングされたグラ  
フェンシートを製造する段階を含み、  
前記純粋グラフェンシートは、黒鉛から化学的剥離過程を行って分離し出した単層のグ  
ラフェンシートであり、

前記ピッチは、二次電池用導電材の全体重量を基準に 6 から 15 重量% で含む請求項 1  
または請求項 2 に記載の二次電池用導電材の製造方法。

【請求項 4】

前記グラフェンシートは、分離し出したグラフェンシートを Ar / H<sub>2</sub> の混合ガス雰囲気  
下で熱処理し、グラフェンシート内部の酸素を取り除く段階を含む請求項 3 に記載の二

次電池用導電材の製造方法。

【請求項 5】

前記高温焼成段階は、空気雰囲気下でピッチの軟化点近傍である 250 で 3 時間維持したあと、窒素雰囲気下で 1150 まで 2 / min の速度で温度を昇温させ、1150 で 5 時間の間、焼成して炭化させる段階を含む請求項 3 または請求項 4 に記載の二次電池用導電材の製造方法。

【請求項 6】

集電体、及び前記集電体上に塗布された電極活物質層を含む二次電池用電極において、前記電極活物質層は前記電極活物質、請求項 1 または請求項 2 に記載の二次電池用導電材及びバインダーを含む二次電池用電極。

10

【請求項 7】

前記電極活物質は、リチウム含有チタン複合酸化物 ( L T O )、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、活性炭、及びリチウムと合金を形成することができる金属 ( M e ) 酸化物 ( M e O x ) からなる群より選択される単一物、または 2 種以上の混合物である請求項 6 に記載の二次電池用電極。

【請求項 8】

前記電極活物質は、球形化された天然黒鉛である請求項 7 に記載の二次電池用電極。

【請求項 9】

前記電極活物質は、非晶質コーティングされた球形化された天然黒鉛である請求項 8 に記載の二次電池用電極。

20

【請求項 10】

前記導電材は、前記電極活物質の全体重量を基準に 1 から 15 重量 % で含む請求項 6 から請求項 9 のいずれか一項に記載の二次電池用電極。

【請求項 11】

正極、負極、前記正極及び負極の間に介在されたセパレーター及び電解液を含むリチウム二次電池において、

前記正極及び負極のいずれか一つは、請求項 6 から請求項 10 のいずれか一項に記載の二次電池用電極を含むリチウム二次電池。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池用導電材及びこれを含むリチウム二次電池用電極に関する。

【背景技術】

【0002】

電子製品、電子機器、通信機器の小型化、軽量化及び高性能化が急速に進められることにより、これら製品の電源として用いられるリチウム二次電池の性能改善が大きく求められている。

【0003】

前記リチウム二次電池は、電極活物質、バインダー及び導電材を主成分として含む正極及び負極と、前記正極及び負極との間に介在されたセパレーター及び電解液からなっている。

40

【0004】

このとき、前記負極の場合、活物質である炭素系物質自体の伝導度が高いため、導電材の役割を並行することができる。しかし、充放電を進めるに伴い、負極活物質がリチウムイオンと反応しながら電子伝導通路が不安定になる場合があるので、これを補完するための別途の導電材をさらに含まなければならない。

【0005】

このように、リチウム二次電池の根本的な性能は、電極活物質及び導電材などのような材料の特性に大きく左右される。

50

## 【0006】

特に、導電材は、電極活物質間、または活物質と集電体との間の電気伝導性を改善するための役割を担うものであって、このような導電材の量が不十分であるか、あるいはその役割を十分行うことができなくなれば、電極活物質中に反応できない部分が増加するに伴い、電池の容量が減少することになる。また、高速充放電特性、高率充放電効率と初期充放電効率にも悪影響を及ぼすことになる。

## 【0007】

従来には、このような導電材としてアセチレンブラックまたはカーボンブラックなどの点型導電材を用いていたが、高率放電特性と初期充放電効率などが低いため、電極活物質の損失 (loss) などが発生する欠点がある。

10

## 【0008】

したがって、充放電効率などを改善することができる二次電池用導電材の開発が急を要する実情である。

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

本発明は、前述の問題点を解決するためのものであって、伝導性改善の効果が高いリチウム二次電池用導電材及びこの製造方法を提供する。

## 【0010】

本発明はまた、前記導電材を含む二次電池用電極を提供する。

20

## 【0011】

また、本発明は、前記二次電池用電極を含むことにより、サイクル寿命特性が向上したリチウム二次電池を提供する。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0012】

具体的に、本発明は

ピッチ (pitch) コーティングされたグラフェンシートを含む二次電池用導電材を提供する。

また、本発明は純粋グラフェンシートを製造する段階；

前記グラフェンシートと石炭系ピッチを混合する段階； 及び

30

前記混合物を高温焼成してピッチコーティングされたグラフェンシートを製造する段階を含む二次電池用導電材の製造方法を提供する。

また、本発明は、集電体、及び前記集電体上に塗布された電極活物質層を含む二次電池用負極において、前記電極活物質層は活物質、前記本発明の二次電池用導電材及びバインダーを含む二次電池用負極を提供する。

## 【0013】

また、本発明は、正極、負極、前記正極及び負極の間に介在されたセパレーター及び電解液を含むリチウム二次電池であって、前記負極として本発明の負極を含むリチウム二次電池を提供する。

## 【発明の効果】

40

## 【0014】

本発明では、導電材としてピッチコーティングされたグラフェンシートを含む電極を提供することにより、サイクル安全性及び寿命特性が改善した二次電池を製造することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0015】

本明細書の次の図は、本発明の好ましい実施例を例示するものであり、前述の発明の内容と共に本発明の技術思想をさらに理解させる役割を担うものなので、本発明はそのような図に記載された事項にのみ限定されて解釈されてはならない。

【図1】本発明の二次電池用電極の製造方法を説明した図である。

50

【図2】本発明の実施例及び比較例で製造された二次電池のサイクル数による容量測定の結果を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明に対する理解を助けるため、本発明をさらに詳しく説明する。このとき、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、通常的や辞典的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は自分の発明を最善の方法で説明するため用語の概念を適切に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符合する意味と概念として解釈されなければならない。

【0017】

最近、リチウム二次電池を製造するとき、活物質間、あるいは活物質と集電体との間の電気伝導性を改善するため、導電材として自体容量の発現が可能であり、活物質及び集電体との接触面が大きいため電子の移動経路 ( p a t h ) が大きいグラフェンを用いようとする研究が試みられている。しかし、グラフェンは、既存に用いられているカーボンブラックなどのような点型導電材に比べて伝導性改善の効果が高くないだけでなく、多くの面の露出により電解液との反応性が高いため、二次電池の寿命特性を低下させるとの欠点がある。

【0018】

よって、本発明では、前記グラフェンの欠点を改善し、伝導性が向上した二次電池用導電材の提供を図る。

【0019】

具体的に、本発明の一実施形態では、

ピッチ ( p i t c h ) コーティングされたグラフェンシートを含む二次電池用導電材を提供する。

【0020】

このとき、前記ピッチは石炭系ピッチからなるものであって、二次電池用導電材の全体重量を基準に約6から15重量%で含む。もし、前記二次電池用導電材のうちピッチの含量が6%以下の場合、グラフェンシート表面のエッジ ( e d g e ) 部分が一部露出して伝導性改善の効果を得ることができず、ピッチの含量が15%以上の場合、非晶質カーボン層が過量含まれ、電極活物質容量の低下が深化される問題が発生する。具体的に、前記石炭系ピッチは、二次電池用導電材の全体重量を基準に約10重量%で含まれ得る。

【0021】

また、本発明の二次電池用導電材において、前記グラフェンシートは、黒鉛から化学的剥離過程を行って分離し出した単層のグラフェンシート形態であることが好ましい。

【0022】

また、前記石炭系ピッチは、グラフェンシートの全面または一部にコーティングされた形態であり得る。

【0023】

また、本発明の一実施形態では、

純粋グラフェンシートを製造する段階；

前記グラフェンシートと石炭系ピッチを混合する段階； 及び

前記混合物を高温焼成してピッチコーティングされたグラフェンシートを製造する段階を含む二次電池用導電材の製造方法を提供する。

【0024】

このとき、前記方法において、純粋グラフェンシートは、黒鉛から酸化グラフェンを形成し、グラフェンシートを剥離した後、還元剤を用いて還元させる通常の方法を利用して形成することができる ( J . A m . C h e m . S o c . 1 9 5 8 , 8 0 ( 6 ) , 1 3 3 9 及び C a r b o n 2 0 0 7 , 4 5 , 1 5 5 8 参照 ) 。 但し、一般的な酸化グラフェンシートは、自体の酸素の含量が高いため伝導性が低いので、このように、黒鉛から分離し出した単層のグラフェンシートを A r / H <sub>2</sub> の混合ガス雰囲気下で熱処理を行い、グラフェ

10

20

30

40

50

ンシート中に含まれた酸素を取り除く段階を含むことができる。このとき、前記熱処理温度は約 1 1 0 0 であることが好ましく、これより低い温度で行うことも可能である。

【 0 0 2 5 】

本発明の方法において、前記ピッチコーティング層はグラフェンシートの全面または一部にコーティングされた形態であり得る。

【 0 0 2 6 】

また、前記高温焼成する段階は、グラフェンシートとピッチを混合した後、空気雰囲気下でピッチの軟化点近傍である 2 5 0 で 3 時間維持し、窒素雰囲気下で 1 1 5 0 まで 2 / m i n の速度で温度を昇温させた後、 1 1 5 0 で 5 時間の間、焼成して炭化させる段階によって行うことができる。

10

【 0 0 2 7 】

一方、前記グラフェンシートのコーティング段階でピッチコーティング以外に電解液との副反応を誘発せず、活物質表面のコーティング時に一般に用いるコーティング材料、重油 ( h e a v y o i l ) などの非晶質炭素物質を利用することもできる。

【 0 0 2 8 】

このように、本発明では、単層のグラフェンシート上に石炭系ピッチをコーティングして導電材として利用することにより、従来用いていたグラフェンシートの露出面積を減少させて電解液との副反応を防止することができるだけでなく、面積当たりのエネルギー密度を増加させて伝導性を向上させることができる。特に、ピッチコーティングされたグラフェンシートの場合、導電材兼活物質の役割を同時に担うことができるので、二次電池のエネルギー密度を増加させ、寿命特性を改善することができる。

20

【 0 0 2 9 】

また、本発明の好ましい一実施形態では、

集電体、及び前記集電体上に塗布された電極活物質層を含む二次電池用電極において、前記電極活物質は、電極活物質 1 1、本発明の導電材 1 3 及びバインダー ( 図示省略 ) を含む二次電池用電極を提供する ( 図 1 参照 ) 。

【 0 0 3 0 】

このとき、本発明の電極は正極または負極であり得る。

【 0 0 3 1 】

具体的に、本発明の二次電池用電極において、前記集電体は、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ず、例えば、銅、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、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得る。また、表面に微細な凹凸が形成されたフィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体などの多様な形態が用いられ得る。

30

【 0 0 3 2 】

また、前記電極活物質は、リチウムイオンが吸蔵及び放出可能なリチウム含有チタン複合酸化物 ( L T O )、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、活性炭などの炭素及び黒鉛材料；リチウムと合金を形成することができる金属酸化物、例えば、A l、S i、S n、A g、B i、M g、Z n、I n、G e、P b、P d、P t、T i などの金属、及びこのような元素を含む金属 ( M e ) 酸化物 ( M e O x ) からなる群より選択される単一物、または 2 種以上の混合物を含む負極活物質であり得る。より具体的に、前記電極活物質は球形化された天然黒鉛、例えば非晶質コーティングされた球形化された天然黒鉛であり得る。

40

【 0 0 3 3 】

また、前記バインダーは、活物質と導電材の結合と集電体に対する結合とに助力する成分であって、通常、電極活物質の全体重量を基準に 1 から 2 0 重量 % で添加される。このようなバインダー樹脂の例としては、ポリビニリデンフルオライド ( P V D F )、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース ( C M C )、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

50

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 (EPDM)、スルホン化 - EPDM、スチレン - ブタジエンゴム、フッ素ゴム、これらの多様な共重合体などを挙げることができる。

#### 【0034】

また、本発明の導電材は、活物質の導電性を向上させることができるよう、電極活物質の全体重量を基準に1から15重量%で添加され得る。もし、本発明の導電材の含量が1重量%以下の場合、長期サイクルの間、寿命特性の劣化が憂慮され、15重量%を超過する場合、スラリーの製作時により多くのバインダーが必要なので、相対的に活物質の含量が減少して容量が低くなる欠点がある。

#### 【0035】

また、本発明の一実施形態では、正極、負極、前記正極及び負極の間に介在されたセパレーター及び電解液を含み、前記正極及び負極のいずれか一つは、本発明の電極を含むリチウム二次電池を提供する。

#### 【0036】

以下、実施例及び比較例を介して本発明をさらに詳しく説明する。但し、実施例は本発明を例示するためのものであって、これだけで本発明の範囲を限定するものではない。

#### 【実施例】

#### 【0037】

製造例1. ピッチコーティングされたグラフェンの製造

黒鉛から分離し出した純粋グラフェンシート(90wt%)と石炭系ピッチ(10wt%)を混合した後、空気雰囲気下でピッチの軟化点近傍である250で3時間維持し、窒素雰囲気下で1150まで2/minの速度で温度を昇温させた後、1150で5時間の間、焼成して炭化させてピッチコーティングされたグラフェンシートを製造した。

#### 【0038】

実施例1

LiCoO<sub>2</sub>を91重量%、導電材として黒鉛を6重量%、結着剤としてPVdFを3重量%の割合で混合し、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)に分散させて正極用スラリーを製造した。前記スラリーを正極集電体であるアルミニウム箔の一側面に塗布し、乾燥したあとローラープレス機で圧縮成型して正極を製造した。

#### 【0039】

次いで、球形化天然黒鉛95%、結着剤であるCMC+SBR 4%、及び導電材として前記製造例1のピッチコーティングされたグラフェンシート1%をH<sub>2</sub>Oに分散させて負極用スラリーを製造した。また、前記スラリーを負極集電体である銅(Cu)箔の一側面に塗布したあと、ローラープレス機で圧縮成型して負極を製造した。

#### 【0040】

その次に、前記製造された正極と負極の間にポリオレフィン系列の分離膜を介在させて電池組立体を製造した。前記電池組立体とエチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)を1:1の体積比で混合した溶媒に、1M LiPF<sub>6</sub>が溶解された電解質を注入してコインフルセルを製造した。

#### 【0041】

比較例1

前記負極導電材として通常のグラフェンシートを利用することを除いては、前記実施例1と同一の方法で負極、正極及びコインフルセルを製造した。

#### 【0042】

比較例2

前記負極導電材としてカーボンブラックを利用することを除いては、前記実施例1と同一の方法で負極、正極及びコインフルセルを製造した。

#### 【0043】

実験例1

10

20

30

40

50

前記実施例 1 及び比較例 1 及び 2 で製造されたコインフルセルを、初期 3 サイクルを 0.1 C 充電 / 0.1 C 放電で進めたあと、97 サイクルを 1 C / 1 C で充放電を進めた。このとき、充電は CC - CV モード (0.005 C cut off)、放電は CC モードで進めた。充放電電圧 (voltage) 区間は 2.5 から 4.2 V で進めた。サイクル数による標準容量、すなわち、容量寿命特性の結果を図 2 に示した。

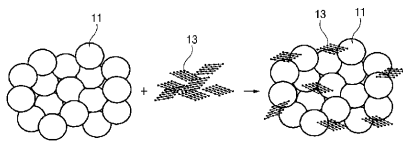
【 0 0 4 4 】

図 2 を検討してみれば、最初の充放電時には導電材として一般的なグラフェンを用いた比較例 1 のセル性能が最も優秀であったが、長期サイクルが進められる間、導電材として本発明のピッチコーティングされたグラフェンシートを用いた実施例 1 のセルが最も優秀な寿命特性を示した。

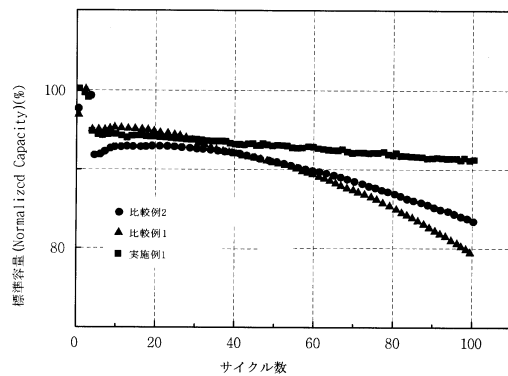
10

【 図 1 】

[Fig. 1]



【 図 2 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
H 0 1 M 4/36 (2006.01)		H 0 1 M 4/36	D
H 0 1 M 4/13 (2010.01)		H 0 1 M 4/36	C
H 0 1 M 4/131 (2010.01)		H 0 1 M 4/13	
H 0 1 M 4/133 (2010.01)		H 0 1 M 4/131	
H 0 1 M 10/0566 (2010.01)		H 0 1 M 4/133	
H 0 1 M 10/052 (2010.01)		H 0 1 M 10/0566	
		H 0 1 M 10/052	

- (72)発明者 キム、エウン キョン  
大韓民国・ソウル・ヨンドウンポ - グ・ヨイ - デロ・1 2 8 エルジー・ケム・リミテッド内
- (72)発明者 キム、ジェ ヤン  
大韓民国・ソウル・ヨンドウンポ - グ・ヨイ - デロ・1 2 8 エルジー・ケム・リミテッド内
- (72)発明者 キム、ヒュン ウック  
大韓民国・ソウル・ヨンドウンポ - グ・ヨイ - デロ・1 2 8 エルジー・ケム・リミテッド内
- (72)発明者 リー、ス ミン  
大韓民国・ソウル・ヨンドウンポ - グ・ヨイ - デロ・1 2 8 エルジー・ケム・リミテッド内

審査官 瀧 恭子

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2012/0064409 (US, A1)  
韓国登録特許第10-1037766 (KR, B1)  
特開2007-220324 (JP, A)  
米国特許出願公開第2011/0183180 (US, A1)  
国際公開第2012/088683 (WO, A1)  
特開2012-074297 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2