

(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2010-531041

(P2010-531041A)

(43) 公表日 平成22年9月16日(2010.9.16)

(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 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/48 1 O 2	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 E	
	HO 1 M 4/36 A	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2010-513122 (P2010-513122)	(71) 出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国・ソウル・150-721・ヤン グデウングボグ・ヨイドードング・20
(86) (22) 出願日	平成20年6月20日 (2008.6.20)		
(85) 翻訳文提出日	平成22年1月19日 (2010.1.19)		
(86) 国際出願番号	PCT/KR2008/003521		
(87) 国際公開番号	W02009/002053		
(87) 国際公開日	平成20年12月31日 (2008.12.31)	(74) 代理人	100075812 弁理士 吉武 賢次
(31) 優先権主張番号	10-2007-0061324	(74) 代理人	100117787 弁理士 勝沼 宏仁
(32) 優先日	平成19年6月22日 (2007.6.22)	(74) 代理人	100091487 弁理士 中村 行孝
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100094640 弁理士 紺野 昭男
		(74) 代理人	100107342 弁理士 横田 修孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性が優れたアノード材料及びそれを使用する高出力二次バッテリー

(57) 【要約】

炭素材料及びリチウムチタン酸化物(LTO)を含んでなる電極混合物用のアノード材料であって、LTOの平均粒子径の、炭素材料の平均粒子径に対する比が0.1~20%であり、LTOが主として炭素材料の表面上に分布しているアノード材料を提供する。本発明のアノード材料は、過度のSEI被膜形成を防止することができ、高いエネルギー密度のために高い容量を有し、優れた出力特性及び速度特性を示す。さらに、本発明のアノード材料は、電解質の濡れ性が優れており、従って、バッテリーの性能及び耐用寿命特製が改良される。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

電極混合物用のアノード材料であって、
炭素材料と、及びリチウムチタン酸化物(LTO)を含んでなり、
前記炭素材料の平均粒子径に対するLTOの平均粒子径との比が0.1~20%であり、
前記LTOが主として前記炭素系アノード活性材料の表面上に分布してなる、アノード材料。

【請求項 2】

前記炭素材料が、ジャガイモ形状またはメソカーボンマイクロビーズ(MCMB)形状の人造グラファイト；表面処理された天然グラファイト；フェノール系樹脂またはフラン樹脂の熱分解から得られたグラファイト化不可能な炭素(硬質炭素)；コークス、針状コークスまたはピッチの炭素化から得られたグラファイト化可能な炭素(軟質炭素)；およびそれらの組合せからなる群から選択された少なくとも一種である、請求項 1 に記載のアノード材料。

10

【請求項 3】

前記LTOが $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ である、請求項 1 に記載のアノード材料。

【請求項 4】

前記LTOの含有量が0.1~5重量%である、請求項 1 に記載のアノード材料。

【請求項 5】

前記炭素材料の平均粒子径が5~25 μm であり、前記LTOの平均粒子径が0.01~5 μm である、請求項 1 に記載のアノード材料。

20

【請求項 6】

前記炭素材料の平均粒子径に対する前記LTOの平均粒子径との比が0.5~15%である、請求項 1 に記載のアノード材料。

【請求項 7】

前記LTOが、粒子相として前記炭素材料表面上に分布している、請求項 1 に記載のアノード材料。

【請求項 8】

前記LTOが、前記炭素材料の表面積の少なくとも50%上に分布している、請求項 1 に記載のアノード材料。

30

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のアノード材料の製造方法であって、
(i) 炭素材料及びLTO粒子を溶剤の存在下で均質に混合し、及び
(ii) 得られた混合物を乾燥させ、熱処理することを含んでなる、製造方法。

【請求項 10】

前記熱処理が、温度100~600 で1~24時間行われる、請求項 9 に記載の製造方法。

【請求項 11】

集電装置に塗布された、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のアノード材料を含んでなる、二次バッテリー用アノード。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の二次バッテリー用アノードを備えてなる、電気化学的電池。

40

【請求項 13】

前記電気化学的電池が、リチウム塩含有非水性電解質を含んでなる高出力リチウム二次バッテリーである、請求項 12 に記載の電気化学的電池。

【発明の詳細な説明】**【発明の分野】****【0001】**

本発明は、導電性が優れたアノード材料及びそれを備えてなる高出力二次バッテリーに関する。より詳しくは、本発明は、炭素材料及びリチウムチタン酸化物(LTO)を含んでなる電極混合物用のアノード材料であって、LTOの平均粒子径の、炭素材料の平均粒子径に

50

対する比が0.1~20%であり、LTOが主として炭素材料の表面上に分布しているアノード材料、及びそれを備えてなる高出力二次バッテリーに関する。

【発明の背景】

【0002】

可動装置の技術開発及び需要増加により、エネルギー供給源として二次バッテリーの需要が急速に伸びている。これらの二次バッテリーの中で、エネルギー密度及び電圧が高いリチウム二次バッテリーが市販されており、広く使用されている。二次バッテリーを、携帯電話、ノート型コンピュータ、等の電力供給源として使用することが望ましい場合、一定した出力を安定して供給することができる二次バッテリーが必要とされる。他方、二次バッテリーを、動力工具、例えば電気ドリル、等の電力供給源として使用することが望ましい場合、高出力を瞬間的に供給することができ、外部の物理的衝撃、例えば振動、落下、等に対しても安定している二次バッテリーが求められる。

10

【0003】

さらに、環境問題の増大により、大気汚染の主要原因の一つである、化石燃料により駆動される車両、例えばガソリン車両及びディーゼル車両、を置き換えることができる電気自動車(EV)及びハイブリッド電気自動車(HEV)に対する集中的な研究が数多くなされている。EV及びHEV用の電力供給源としては、ニッケル-水素(Ni-H_2)二次バッテリーが大量に使用されているが、エネルギー密度及び放電電圧が高いリチウム二次バッテリーを使用するための多くの研究が鋭意なされており、幾つかの実施態様では、商業化の可能性はある。

20

【0004】

一般的に、リチウム二次バッテリーは、カソード、アノード及びそれらの間に挿入されるセパレータから構成された電極アセンブリーが、リチウム塩を含む非水性電解質で含浸される構造に製造され、その際、カソード及びアノードは、電極活性材料を対応する集電装置に塗布することにより、製造される。カソード活性材料としては、リチウムコバルト酸化物、リチウムマンガン酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウム複合酸化物、等が主として使用される。アノード活性材料としては、炭素系材料が通常使用される。

【0005】

しかし、アノード活性材料として炭素系材料を使用するリチウム二次バッテリーは、バッテリーを最初に充電/放電する際に、炭素系材料の層状構造中に挿入されたりリチウムイオンの一部に不可逆的容量が発生するために、放電容量が低下するのが難点である。さらに、炭素材料は、 Li/Li^+ 電位より低い0.1 V のレドックス電位を有するので、アノード表面上で非水性電解質の分解が起こり、炭素アノードがリチウム金属と反応し、炭素材料表面を覆う層(不動態化層または固体電解質界面(SEI)被膜)を形成する。このSEI被膜は、SEI被膜の厚さ及び界面状態が使用する電解質系の種類に応じて変化するので、バッテリーの充電/放電特性にも影響を及ぼすことがある。さらに、高出力特性を必要とする分野、例えば動力工具、に使用される二次バッテリーでは、バッテリーの内部抵抗がそのような薄いSEI皮膜でも増加し、これが速度決定段階(RDS)になることがある。さらに、アノード表面上にリチウム化合物が形成されるので、リチウム挿入(intercalation)の可逆的容量が、充電/放電サイクルの反復と共に次第に低下し、放電容量の低下及びサイクル特性の劣化が引き起こされる。

30

40

【0006】

一方、構造的安定性及び良好なサイクル特性を有するアノード材料に有望な候補として、リチウムチタン酸化物に多くの研究が集中している。アノード活性材料としてそのようなリチウムチタン酸化物を含んでなるリチウム二次バッテリーは、アノードのレドックス電位が、 Li/Li^+ 電位と比較して、約1.5 Vと較的高いので、電解質分解を実質的に示さず、結晶構造が安定しているので、サイクル特性が優れている。残念ながら、リチウムチタン酸化物には、例えば単位重量あたりの容量が低く、エネルギー密度が低い、などの欠点がある。

【0007】

50

そのような欠点及び問題に対処するために、先行技術の中には、炭素系材料及びリチウムチタン酸化物を含むアノード材料の使用を提案しているものがある。

【0008】

例えば、未審査の日本国特許出願公開第1998-069922号明細書は、主要活性材料としてリチウムチタン複合酸化物及び少量活性材料として低レドックス電位を有する活性材料を添加したアノードを開示している。さらに、未審査の日本国特許出願公開第2006-278282号明細書は、アノード活性材料としてスピネル型チタン酸リチウム及び導電性材料として炭素材料を配合する技術を開示している。しかし、主要活性材料としてリチウムチタン酸化物を使用するアノード材料には、リチウムチタン系酸化物の容量が乏しく、エネルギー密度が低いという問題があるのが依然として難点である。

10

【0009】

一方、未審査の日本国特許出願公開第2001-216962号明細書は、主要アノード材料として炭素材料、及び補助活性材料としてリチウムチタン複合酸化物を配合する技術を開示している。さらに、未審査の日本国特許出願公開第2006-066298号明細書は、融点が0 未満の少なくとも一種のラクトンを含んだ非水性電解質を含んでなるリチウム二次バッテリーを開示しているが、そこでは、アノード活性材料が、リチウムイオンの挿入及び放出を行うことができる炭素材料及びチタン酸リチウムを含み、炭素材料の含有量がアノード活性材料の総重量に対して80~99重量%であり、チタン酸リチウムの含有量が1~20重量%である。

20

【0010】

しかし、炭素材料のリチウムイオン移動度は、単純な混合物の形態にある炭素材料及びリチウムチタン酸化物を使用しているために、依然として低く、上記の従来技術は、緩慢な反応速度および乏しい大電流特性に関連する問題があるのが難点である。

【0011】

このため、炭素材料及びリチウムチタン酸化物のそれぞれの欠点を補いながら、低い内部抵抗、高い導電性及び優れた出力特性を得ることができるアノード材料を開発することが緊急に求められている。

【発明の概要】

【0012】

従って、本発明の目的は、上記の問題及び他の未解決の技術的問題を解決することである。

30

【0013】

上記の問題を解決するための、様々な広範囲で集中的な研究及び実験の結果、本発明者らは、特定の粒子径比を有するLTO系アノード材料が炭素材料の表面上に分布している電極混合物用のアノード材料を使用する二次バッテリーを製造することにより、製造した二次バッテリーが、高出力密度につながる低い内部抵抗を示し、エネルギー密度及びサイクル特性の改良と共に、優れたバッテリー特性を与えることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて完成された。

【好ましい実施態様の詳細な説明】

【0014】

本発明の一態様により、上記の、及び他の目的は、炭素材料及びリチウムチタン酸化物(LTO)を含んでなる電極混合物用のアノード材料であって、LTOの平均粒子径の、炭素材料の平均粒子径に対する比が0.1~20%であり、該LTOが主として該炭素材料の表面上に分布している、アノード材料を提供することにより、達成される。

40

【0015】

上記のように、炭素材料は、一般的に高い放電容量を有するが、高電流特性及びサイクル特性が劣るという欠点がある。しかし、安定した結晶構造を有し、充電/放電サイクル中に体積変化をほとんど受けないLTOが炭素材料の表面上に分布しているので、本発明のアノード材料は、優れたサイクル特性、高いレドックス電位を示し、従って、SEI被膜形成の絶対量が少なくなるために、内部抵抗が低く、速度特性(rate characteristics)及び

50

高電流特性が改良され、最後に、電解質の濡れ性が優れ、それによって、バッテリー性能及び耐用寿命特性が改良される。

【0016】

さらに、LTO自体は、バッテリーの化学反応におけるレドックス箇所として関与することができるので、バッテリー容量低下が最少に抑えられ、同時に、LTO粒子が炭素材料と直接接触しているために、高いイオン伝導性及び優れた出力特性が達成される。すなわち、本発明のアノード材料は、炭素材料の欠点を緩和し、LTOアノード材料の利点、例えば低内部抵抗及び優れたサイクル特性、を最大限に発揮するので、高い効率及び優れたエネルギー密度及び出力特性を有する二次バッテリーを製造することができる。

【0017】

炭素材料がリチウムイオンの挿入及び放出を行うことができる限り、炭素材料に特に制限は無い。例えば、結晶性炭素系化合物、無定形炭素系化合物、およびそれらの混合物を挙げることができる。結晶性炭素系化合物の典型的な例はグラファイトでよい。例えば、結晶性グラファイト炭素には、ジャガイモ形状またはメソカーボンマイクロビーズ(MCMB)形状の人工グラファイト、及び表面処理して縁部を丸めた天然グラファイトが挙げられる。さらに、無定形炭素系化合物は、炭素原子の無定形結晶構造を有する材料であり、例えばフェノール系樹脂またはフラン樹脂の熱分解生成物として得られる、グラファイト化できない炭素(硬質炭素)、及びコークス、針状コークスまたはピッチの炭素化から得られる、グラファイト化できる炭素(軟質炭素)が挙げられる。

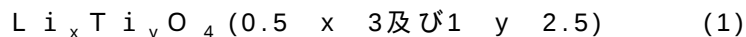
【0018】

本発明の好ましい一実施態様では、炭素材料は、優れた密度及び導電性による大きな容量及び高エネルギー密度による良好な出力特性及び速度特性を有する天然または人工グラファイトでよく、特に好ましくは、コークス、ピッチ、等を温度約400℃で加熱することにより得られる、光学的に異方性の球形粒子であるメソカーボンマイクロビーズ(MCMB)である。

【0019】

LTOは、好ましくは下記の組成式(1)により表される化合物であり、 $Li_{0.8}Ti_{2.2}O_4$ 、 $Li_{2.67}Ti_{1.33}O_4$ 、 $LiTi_2O_4$ 、 $Li_{1.33}Ti_{1.67}O_4$ 、 $Li_{1.14}Ti_{1.71}O_4$ 、等が挙げられるが、これらに限定するものではない。より好ましくは、LTOは、充電/放電サイクル中に結晶構造の変化を受けないか、または実質的に受けず、優れた可逆性を示す、スピネル構造を有する式(1)の化合物である。

$Li_{1.33}Ti_{1.67}O_4$ が好ましい。



【0020】

そのようなLTOは、作動電位が約1.5 Vであり、その電位では、電解質の分解及びSEI被膜形成が起こらず、これによって内部抵抗を下げることもできる。さらに、LTOが炭素材料の表面上に分布しており、炭素材料と直接接触しているので、LTOは、リチウムイオンの移動経路として作用し、それによって、イオン伝導性を改良する。さらに、LTOは、安定した結晶構造を有するので、充電/放電サイクル中に起こる非水性電解質の分解により発生するリチウムイオンの分離によるサイクル劣化を抑制することができる。さらに、LTO自体は、バッテリーの化学反応におけるレドックス箇所として関与することができ、99%に近い効率を示すので、反応箇所の数を増加し、速度特性を大きく改良し、電解質の優れた濡れ性をもたらす、それによって、所望のバッテリー性能及び耐用寿命特性を与えることができる。

【0021】

LTOは、この分野で公知のいずれかの方法により製造することができる。例えば、リチウム供給源としてリチウム塩(例えば水酸化リチウム、酸化リチウム、炭酸リチウム、等)を水に溶解させ、リチウム及びチタンの原子比に応じて、チタン供給源として適量の酸化チタンをリチウム塩の水溶液に加え、得られた混合物を攪拌し、乾燥させて前駆物質を形成し、次いでこれを焼結させて所望のLTO化合物を製造する。

10

20

30

40

50

【0022】

LTOの含有量が過度に高い場合、炭素材料の含有量が相対的に減少し、バッテリー容量及びエネルギー密度の低下と共に、過度に高い作動電位のために、カソードからリチウムイオンが放出される結果、結晶構造の破壊及び放電容量の低下が起こる。反対に、LTOの含有量が過度に低い場合、LTO添加の望ましい効果を達成するのが困難になる。従って、LTOの含有量は、好ましくはアノード材料の総重量に対して0.1~20重量%、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0023】

本発明では、上に規定するように、LTO粒子は、平均粒子径が、炭素材料の平均粒子径に対して0.1~20%、好ましくは0.5~15%である。

10

【0024】

これは、下記の理由による。LTO粒子の平均粒子径の、炭素材料の平均粒子径に対する比が過度に高い場合、LTOと、炭素材料の表面上にある炭素材料との間の接触面積が低下するので、イオン伝導性を十分に改良することが困難になり、電解質と炭素材料の間の接触面積が増加し、電解質の分解及びSEI層の形成を引き起こすことがある。反対に、LTO粒子の平均粒子径の比が過度に低い場合、LTO粒子間の凝集力が増加し、炭素材料表面上にLTO粒子を一様に分布させるのが困難になることがある。

【0025】

炭素材料の平均粒子径が過度に大きい場合、アノード材料の体積密度が低下することがある。反対に、炭素材料の平均粒子径が過度に小さい場合、アノード材料の不可逆的容量が増加し、所望の放電容量を達成するのが困難になる場合があるので、好ましくない。

20

【0026】

従って、本発明の好ましい一実施態様では、炭素材料の平均粒子径は5~25 μm であり、LTOの平均粒子径は0.01~5 μm である。より好ましくは、炭素材料の平均粒子径は10~20 μm であり、LTOの平均粒子径は0.1~2 μm である。無論、炭素材料及びLTOの平均粒子径は、上記の粒子径比を満足する範囲内に選択する。

【0027】

本発明では、LTOを、主として炭素材料表面上に分布させる。例えば、LTOは、炭素材料表面全体にわたって連続的に、且つ一様に分布しているか、または炭素材料表面上に、分離した粒子相として分布することができる。後者の分布形態の方が、容易に加工できるので、好ましい。

30

【0028】

ここで使用するように、「LTOを炭素材料表面上に「主として」分布させる」の句は、炭素材料表面上に分布させたLTOの比率が、LTO粒子の粉末のみ、または凝集物の形態にある独立相として存在するLTOの比率より、相対的に高いことを意味する。好ましくは、LTOは、炭素材料の表面積の少なくとも50%上に分布させる。LTOの分布面積が50%未満である場合、内部抵抗を低下させ、イオン伝導性を改良することが困難になる。

【0029】

本発明のアノード材料の製造方法に、特に制限は無い。例えば、リチウム含有チタン被覆溶液を炭素材料表面上に塗布し、続いて熱的に酸化する方法、炭素材料及びLTO粒子に機械的応力を作用させ、LTO粒子を圧縮し、炭素材料粒子の表面に物理的に付着させる方法、LTOを炭素材料粒子の表面上に、湿式製法、例えばゾル-ゲル法、により析出させ、続いて熱処理する方法、等が挙げられる。

40

【0030】

好ましくは、アノード材料は、(i)炭素系アノード活性材料及びLTO粒子を溶剤の存在下で均質に混合し、(ii)得られた混合物を乾燥させ、熱処理する方法により製造することができる。

【0031】

混合は、溶剤の存在下で湿式混合する方法により行う。乾式混合方法を採用する場合、LTO粒子を炭素系アノード活性材料中に均質に分布させるために、非常に小さな粒子径を

50

有するアノード活性材料前駆物質を使用するか、または長時間製法が必要になる。従って、処理効率の観点からは、湿式混合方法が好ましい。

【0032】

細かい金属粉末を湿式混合方法により混合する場合、溶剤としてアルコールを使用するのが好ましい。必要であれば、界面活性剤を溶剤にさらに加え、溶剤中で起こり得るLTO粒子の凝集を防止することができる。界面活性剤は、この分野で公知の従来品でよい。

【0033】

炭素系アノード活性材料及びLTO粒子の製造方法に特に制限は無い。従って、上記のように、この分野で公知のどのような方法でも使用できる。

【0034】

上記のように、LTO粒子は、イオン伝導性、活性材料の種類、等を考慮して、適切な量で加える。LTO粒子の含有量は、アノード混合物の総重量に対して好ましくは0.1~20重量%、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0035】

乾燥方法に特に制限は無い。例えば、乾燥工程は、従来通り、噴霧乾燥、造粒及び乾燥、凍結乾燥またはそれらの組合せにより行うことができる。

【0036】

熱処理工程は、真空中、または不活性雰囲気中で行うことができる。好ましくは、熱処理工程は、不活性雰囲気中で行う。LTO粒子を炭素材料の表面上に様に分布させ、安定して付着させるために、熱処理工程は、好ましくは温度100~700 で1~24時間、より好ましくは温度200~300 で2~5時間行うことができる。

【0037】

本発明の別の態様では、集電装置に塗布した上記のアノード材料を備えてなる、二次バッテリー用のアノードを提供する。例えば、アノードは、上記のアノード材料、結合剤及び/または導電性材料を含むアノード混合物を集電装置に塗布することにより、製造することができる。

【0038】

結合剤は、アノード材料と導電性材料の結合、及びアノード材料と集電装置の結合を支援する成分である。結合剤は、典型的にはアノード材料を含む混合物の総重量に対して1~50重量%の量で添加する。本発明で可以使用する結合剤の例としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、セルロース、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、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム、各種の共重合体、及び高分子量及び高けん化度を有するポリビニルアルコールを挙げることができる。

【0039】

導電性材料には、それが好適な導電率を有し、製造されたバッテリー中で化学反応を引き起こさない限り、特に制限は無い。導電性材料の例としては、グラファイト、例えば天然または人造グラファイト、カーボンブラック、例えばカーボンブラック、アセチレンブラック、Ketjenブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック及びサーマルブラック、導電性繊維、例えば炭素繊維及び金属繊維、金属粉末、例えばフッ化炭素粉末、アルミニウム粉末及びニッケル粉末、導電性ホイスカー、例えば酸化亜鉛及びチタン酸カリウム、導電性金属酸化物、例えば酸化チタン、及びポリフェニレン誘導体を包含する導電性材料を挙げることができる。市販されている導電性材料の具体例には、各種のアセチレンブラック製品(Chevron Chemical Company、Denka Singapore Private Limited及びGulf Oil Companyから市販)、Ketjen Black ECシリーズ(Armak Companyから市販)、Vulcan XC-72(Cabot Companyから市販)及びSuper P(Timcal Co.)が挙げられる。

【0040】

適当であれば、アノード混合物は、所望により充填材、密着促進剤、等を含むことがで

10

20

30

40

50

きる。

【0041】

充填材は、アノードの膨脹を抑制するための成分として添加する。充填材には、製造されたバッテリー中で化学変化を引き起こさず、繊維状材料である限り、特に制限は無い。充填材の例としては、オレフィン重合体、例えばポリエチレン及びポリプロピレン、及び繊維状材料、例えばガラス繊維及び炭素繊維、を使用できる。

【0042】

密着促進剤は、活性材料の集電装置に対する密着強度を改良するために使用する補助成分であり、結合剤の重量に対して10重量%未満の量で添加することができる。本発明で使用する密着促進剤の例には、シュウ酸、アジピン酸、ギ酸、アクリル酸誘導体、イタコン酸誘導体、等が挙げられる。

10

【0043】

アノードは、一般的にアノード混合物を溶剤に加えて電極スラリーを形成し、得られたスラリーを集電装置、例えば金属ホイル、に塗布し、続いて乾燥させ、プレス加工してシート状電極を形成することにより、製造される。

【0044】

電極スラリーの製造に使用する溶剤の好ましい例には、ジメチルスルホキシド(DMSO)、アルコール、N-メチルピロリドン(NMP)、アセトン、等が挙げられる。溶剤は、電極混合物の総重量に対して400重量%までの量で使用する事ができ、乾燥工程で除去される。

【0045】

アノード集電装置は、一般的に厚さが約3~500 μ mになるように製造する。アノード集電装置には、それが製造されたバッテリー中で化学変化を引き起こさず、好適な導電性を有する限り、特に制限は無い。アノード集電装置の例としては、銅、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼結させた炭素、炭素、ニッケル、チタンまたは銀で表面処理した銅またはステンレス鋼、及びアルミニウム-カドミウム合金を挙げることができる。アノード集電装置も、アノード活性材料に対する密着性を強化するために、表面上に微小の凹凸を持たせることができる。さらに、アノード集電装置は、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質構造、フォーム及び不織布を包含する様々な形態を取ることができる。

20

【0046】

アノード混合物ペーストは、この分野で公知の従来方法により、または適切な新規な方法により、使用すべき材料の物理化学的特性を考慮して、アノード集電装置に均質に塗布することができる。例えば、電極ペーストを集電装置上に配分し、次いでドクターブレード、等を使用してその上に様に分散させるのが好ましい。適切であれば、電極ペーストの配分及び分散は、一工程で行うこともできる。さらに、電極ペーストの塗布は、キャストティング、コンマ(comma)コーティング、スクリーン印刷、等から選択された方法により行うことができる。あるいは、電極ペーストの塗布は、ペーストを別の基材上に成形し、次いでそれを集電装置に、プレス加工またはラミネート加工により結合させることにより、行うことができる。集電装置上に塗布されたペーストの乾燥は、真空加熱炉中、50~200 $^{\circ}$ Cで1~3日間行うのが好ましい。

30

40

【0047】

本発明のさらに別の態様では、上記のアノードを備えてなる電気化学的電池を提供する。

【0048】

電気化学的電池は、電気化学的反応により電気を与える装置であり、好ましくはリチウム塩含有非水性電解質を含んでなる高出力リチウム二次バッテリーでよい。リチウム二次バッテリーは、上記のアノード、カソード、及びそれらの間に挿入されたセパレータから構成される電極アセンブリーをリチウム塩含有非水性電解質で含浸する構造に構築することができる。

【0049】

50

以下に、本発明のリチウム二次バッテリーを製造するのに必要な他の部品を、より詳細に説明する。

【0050】

カソードは、例えば、カソード活性材料を含むカソード混合物をカソード集電装置に塗布し、続いて乾燥させることにより、製造される。

【0051】

カソード集電装置は、一般的に厚さが約3~500 μm になるように製造する。カソード集電装置には、それが高い導電率を有し、製造されたバッテリー中で化学反応を引き起こさない限り、特に制限は無い。カソード集電装置の例としては、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼結させた炭素、及び炭素、ニッケル、チタンまたは銀で表面処理されたアルミニウムまたはステンレス鋼を挙げることができる。アノード集電装置は、カソード活性材料に対する密着性を強化するために、表面上に微小の凹凸を持たせることもできる。さらに、集電装置は、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質構造、フォーム及び不織布を包含する様々な形態を取ることができる。

【0052】

本発明で可以使用できるカソード活性材料の例には、層状化合物、例えばリチウムコバルト酸化物(LiCoO_2)及びリチウムニッケル酸化物(LiNiO_2)、または一種以上の遷移金属で置換されている化合物、リチウムマンガン酸化物、例えば式 $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < y < 0.33$)、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 、及び LiMnO_2 、リチウム銅酸化物(Li_2CuO_2)、酸化バナジウム、例えば LiV_3O_8 、 V_2O_5 、及び $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、式 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$ または Ga 、及び $0.01 < y < 0.3$)のNiサイト型リチウム化ニッケル酸化物、式 LiMn_2O_2 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$ または Ta 、及び $0.01 < y < 0.1$)または式 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ または Zn)のリチウムマンガン複合酸化物、Liの一部がアルカリ土類金属イオンで置換されている LiMn_2O_4 、二硫化化合物、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 LiFe_3O_4 、等が挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0053】

セパレータは、カソードとアノードとの間に配置する。セパレータとしては、高いイオン透過性及び機械的強度を有する絶縁性の薄いフィルムを使用する。セパレータは、典型的には細孔直径が0.01~10 μm 、厚さが5~300 μm である。セパレータとしては、耐薬品性及び疎水性を有するオレフィン重合体、例えばポリプロピレン及び/またはガラス繊維またはポリエチレンから製造されたシートまたは不織布を使用する。固体の電解質、例えば重合体、を電解質として使用する場合、その固体電解質は、セパレータ及び電解質の両方としても作用することができる。

【0054】

リチウム塩含有非水性電解質は、電解質及びリチウム塩から構成される。電解質としては、非水性有機溶剤、有機固体電解質または無機固体電解質を使用することができる。

【0055】

本発明で可以使用できる非水性有機溶剤としては、例えば、非プロトン性有機溶剤、例えばN-メチル-2-ピロリドン、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、テトラヒドロキシフラン、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及びプロピオン酸エチルを挙げることができる。

【0056】

本発明で使用する有機固体電解質の例としては、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオ

キシド誘導体、ポリプロピレンオキシド誘導体、リン酸エステル重合体、ポリ攪拌リシン、ポリエステルスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、及びイオン系解離基を含む重合体が挙げられる。

【0057】

本発明で使用する無機固体電解質の例としては、リチウムの窒化物、ハロゲン化物及び硫酸塩、例えば Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 及び $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ が挙げられる。

【0058】

リチウム塩は、上記の非水性電解質に容易に溶解する材料であり、例えば LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、塩化ホウ素酸リチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、リチウムテトラフェニルボレート及びイミドを包含することができる。

【0059】

さらに、充電/放電特性及び難燃性を改良するために、例えばピリジン、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)、ヘキサホスホリクトリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノン-イミン染料、N-置換されたオキサゾリジノン、N,N-置換されたイミダゾリジン、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、三塩化アルミニウム、等を非水性電解質に加えることができる。必要であれば、不燃性を付与するために、非水性電解質は、ハロゲン含有溶剤、例えば四塩化炭素及び三フッ化エチレン、をさらに包含することができる。さらに、高温貯蔵特性を改良するために、非水性電解質は、二酸化炭素ガスをさらに包含することができる。

【0060】

本発明のリチウム二次バッテリーは、高出力バッテリーセルまたは高出力、高容量、中型および大型バッテリーパック用の単位電池として使用するのが好ましい。

【0061】

すなわち、アノード活性材料として、特定粒子径比を有するLTO粒子を表面上に分布させた炭素系材料を使用することにより、本発明のリチウム二次バッテリーは、炭素系材料の利点、例えば高容量、を、優れたサイクル特性及び低内部抵抗と同時に発揮し、優れた速度特性を、従って、高出力特性を示すことができる。これらの理由から、本発明のリチウム二次バッテリーは、好ましくは、過酷な条件下で操作する電動工具、電気自動車(EV)及びハイブリッド電気自動車(HEV)に使用することができる。

【0062】

諸例

ここで、下記の例を参照しながら、本発明をより詳細に説明する。これらの例は、本発明を説明するためにのみ記載するのであり、本発明の範囲及び精神を制限するものではない。

【0063】

[例1]

グラファイト系アノード活性材料として平均粒子径 $20\mu\text{m}$ のメソカーボンマイクロピーズ(MCMB)99.9重量%及び平均粒子径 $2\mu\text{m}$ のLTO粒子0.1重量%を混合し、エタノール中で十分に攪拌した。次いで、この混合物を乾燥させ、電気炉中、窒素雰囲気下、 300°C で3時間熱処理し、アノード材料を調製した。FESEM画像により、粒子径比がMCMB粒子の粒子径の10%に相当するLTO粒子がMCMB粒子の表面上に様に分布していることが分かった。

【0064】

調製したアノード材料、導電性材料としてSuper P、及び結合剤としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)を重量比92:2:6で混合し、N-メチルピロリドン(NMP)をこの混合物に加え

ることにより、スラリーを調製した。得られたアノードスラリーを銅集電装置に塗布し、次いで、これを真空加熱炉中、120 で乾燥させ、アノードを製造した。

【0065】

さらに、カソード活性材料として LiCoO_2 、導電性材料としてSuper P、及び結合剤としてPVdFを重量比92：4：4で混合し、混合物をN-メチルピロリドン(NMP)中に分散させた。得られた分散液をアルミニウム(Al)ホイル上に塗布し、カソードを製造した。

【0066】

このようにして製造したアノード及びカソード、及びそれらの間に配置する多孔質ポリプロピレンセパレータを使用して電極アセンブリーを製造した。この電極アセンブリーを、小袋形ケース中に配置し、次いで電極リード線をこれに接続した。その後、電解質として、1M LiPF_6 をエチレンカーボネート(EC)及びジメチルカーボネート(DMC)(1：1、v/v)に入れた溶液を注入し、続いてバッテリーケースを密封し、リチウム二次バッテリーを製造した。

10

【0067】

[例2]

MCMB 99.9重量%及びLTO粒子1重量%を混合してアノード材料を調製した以外は、例1と同じ様式でリチウム二次バッテリーを製造した。

【0068】

[比較例1]

LTOを加えず、MCMBだけをアノード材料として加えた以外は、例1と同じ様式でリチウム二次バッテリーを製造した。

20

【0069】

[実験例1]

例1及び2及び比較例1で製造したバッテリーに対して、各バッテリーの放電容量(1C速度で充電)を1C、1.5C、2C及び3C速度で測定し、それぞれのC速度における放電容量と1Cにおける放電容量の比を計算した。得られた結果を下記の表1に示す。

【0070】

【表1】

<表1>

C 速度	1C	1.5C	2C	3C
比較例 1	98.93	96.8	93.3	82.6
例 1	98.96 (+0.03)	97.3 (+0.5)	94.7 (+1.4)	85.5 (+2.9)
例 2	99.3	97.8	95.8	89.9

30

【0071】

表1に示すように、例1及び2の本発明のバッテリーは、比較例1の、LTO粒子を加えていないバッテリーと比較して、非常に優れたC速度特性を示した。特に、例2の、LTO含有量が高いバッテリーは、C速度特性が優れている。さらに、そのようなC速度特性の改良は、低いC速度1Cでも達成され、より高いC速度は、放電特性が著しく改良されたことが分かる。

40

【0072】

これらの結果は、例1の本発明のバッテリーでは、LTO粒子を配合していないバッテリーと比較して、炭素材料表面上にLTO粒子が一様に分布しており、LTOの比較的低い導電性を補いながら、優れたイオン伝導性を与えるためであると考えられる。

【0073】

[例3]

平均粒子径22 μm のMCMB 97.5重量%及び平均粒子径1.8 μm のLTO粒子2.5重量%を混合し

50

、エタノール中で十分に攪拌した。次いで、この混合物を乾燥させ、電気炉中、窒素雰囲気下、400 で3時間熱処理し、アノード材料を調製した。この調製したアノード材料を使用し、例1と同じ様式でリチウム二次バッテリーを製造した。

【0074】

[比較例2]

平均粒子径22 μm のMCMB 97.5重量%及び平均粒子径1.8 μm のLTO粒子0.1重量%を、溶剤の非存在下で単純に混合し、アノード材料を調製した。この調製したアノード材料を使用し、例1と同じ様式でリチウム二次バッテリーを製造した。

【0075】

[比較例3]

LTOを加えず、MCMBだけをアノード材料として加えた以外は、比較例2と同じ様式でリチウム二次バッテリーを製造した。

【0076】

[実験例2]

例3及び比較例2及び3で製造したバッテリーに対して、各バッテリーの放電容量(1C速度で充電)を0.2C、1C及び2Cの異なった速度で測定し、次いで0.2C速度容量に対する速度として計算した。得られた結果を下記の表2に示す。

【0077】

【表2】

<表2>

C 速度	0.2C(%)	1C/0.2C(%)	2C/0.2C(%)
例 3	100	96.43	92.36
比較例 2	100	93.28	88.56
比較例 3	100	86.10	80.11

【0078】

表2に示すように、例3の本発明のバッテリーは、比較例2の、LTO粒子と炭素材料の単純混合物を使用するバッテリー、ならびに比較例3のLTO粒子を加えていないバッテリーと比較して、非常に優れたC速度特性を示した。特に、C速度が高い程、放電特性が著しく改良されたことが分かる。

【0079】

[実験例3]

5～25 μm の範囲内にあるMCMBの平均粒子径に基づき、様々なアノード材料(MCMB:LTO粒子=95重量%:5重量%)を、LTO粒子の様々な平均粒子径で、下記の表3に示すように調製した。例1と同様に、数多くのリチウム二次バッテリーを製造し、放電容量を0.5C及び3C速度で測定した。結果を平均し、下記の表3に示す。表3におけるLTO粒子のサイズは、MCMBの平均粒子径に対する百分率で示す。比較し易いように、3C速度放電容量の、0.5C速度容量に対する比を、例9の値を100%として、相対的な値として表した。例9に関して、LTOの平均粒子径はMCMBの平均粒子径の10%であった。

【0080】

10

20

30

40

【表 3】

<表 3>

	LTO 粒子径(%)	3C/0.5C(%)
例 4	0.05	84
例 5	0.1	91
例 6	0.5	95
例 7	1	96
例 8	5	99
例 9	10	100
例 10	15	96
例 11	20	92
例 12	30	85

10

【 0 0 8 1 】

表3に示すように、LTO粒子径の平均粒子径が、MCMBの平均粒子径の約0.1%～20%である場合、これらのバッテリーは、少なくとも90%の放電容量比を示した。特に、LTO粒子径の平均粒子径が約0.5%～15%である場合、これらのバッテリーは、95%以上の放電容量比を示した。

20

【産業上の利用可能性】

【 0 0 8 2 】

上記の説明から明らかなように、特定の粒子径比を有するLTOが炭素材料の表面上に分布していることを特徴とするアノード材料を電極混合物に使用することにより、アノード活性材料のイオン伝導性が高くなり、内部抵抗が低くなり、従って、反応速度が増加する。従って、そのようなアノード材料を備えてなる電気化学的電池、例えば二次バッテリー、は、高い容量及び優れた出力特性を示し、その結果、優れたバッテリー特性、例えば高い出力密度及びエネルギー密度、が得られる。

30

【 0 0 8 3 】

本発明の好ましい実施態様を例示のために開示したが、当業者には明らかなように、請求項に記載する本発明の範囲及び精神から離れることなく、様々な修正、追加、及び置き換えが可能である。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2008/003521
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/02(2006.01)i</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 4/58, H01M 4/02, H01M 10/40		
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) e-KIPASS (KIPO internal) and keywords: carbon, graphite, anode, negative electrode, LTO, lithium titanate, and similar terms		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-243950 A (TOYOTA CENTRAL RES. & DEV. LAB, INC.) 7 SEPTEMBER 2001 See abstract, claims 1, 2, 4, 6, paragraphs [0013], [0014], [0019]-[0021], and example 1	1-13
Y	KR 10-2002-0015289 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 27 FEBRUARY 2002 See abstract, claims 1, 2, 4, 5, 8, and detailed description of the invention	1-13
A	KR 10-2000-0077027 A (SONY CORPORATION) 26 DECEMBER 2000 See abstract, claims 1, 4, 5, and examples	1-13
A	JP 2001-216962 A (TOYOTA CENTRAL RES. & DEV. LAB, INC.) 10 AUGUST 2001 See abstract and claims 1-3	1-13
☐ 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 07 JANUARY 2009 (07.01.2009)		Date of mailing of the international search report 07 JANUARY 2009 (07.01.2009)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer PARK Jin Telephone No. 82-42-481-8274 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2008/003521

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2001-243950 A	07.09.2001	NONE	
KR 10-2002-015289 A	27.02.2002	CN 1182606 C CN 1339834 A JP 2002-141069 A KR 20020015257 A US 2002-0039684 A1 US 6767669 B2	29.12.2004 13.03.2002 17.05.2002 27.02.2002 04.04.2002 27.07.2004
KR 10-2000-0077027 A	26.12.2000	CA 2305837 A1 CN 1162923 C CN 1272698 A EP 1045465 A2 EP 1045465 A3 EP 1045465 B1 JP 2000-357514 A JP 2000-357515 A TW 451519 B TW 451519 A US 6300013 B1	14.10.2000 18.08.2004 08.11.2000 18.10.2000 21.07.2004 29.10.2008 26.12.2000 26.12.2000 21.08.2001 21.08.2001 09.10.2001
JP 2001-216962 A	10.08.2001	NONE	

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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, 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, AO, 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

(74)代理人 100109841

弁理士 堅田 健史

(72)発明者 リー、ユン、ジュ

大韓民国テジョン、ソ - グ、マンニョン - ドン、158、406

(72)発明者 リュ、ジ、ホン

大韓民国ソウル特別市、ガンブク - グ、ボン、1 - ドン、460 - 15

(72)発明者 キム、イン、チュル

大韓民国ソウル特別市、グロ - グ、グロ、5 - ドン、イルシン、クンヤン、アパート、1303

(72)発明者 リー、ハンホ

大韓民国テジョン、ユソン - グ、ドリョン - ドン、431 - 6、ヒュンダイ、アパート、103 - 204

F ターム(参考) 5H050 AA02 AA07 AA12 BA17 CA02 CA07 CA08 CA09 CB03 CB07
CB08 CB29 DA03 EA06 EA09 EA10 EA12 EA23 EA24 EA28
GA02 GA10 GA27 HA01 HA02 HA05 HA07 HA14 HA20