

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-200868

(P2007-200868A)

(43) 公開日 平成19年8月9日(2007.8.9)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
HO 1 M 4/36 (2006.01)		HO 1 M 4/36		5HO29
HO 1 M 4/02 (2006.01)		HO 1 M 4/02	D	5HO50
HO 1 M 4/58 (2006.01)		HO 1 M 4/58		
HO 1 M 10/40 (2006.01)		HO 1 M 10/40	Z	

審査請求 有 請求項の数 17 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2006-340509 (P2006-340509)	(71) 出願人	502297933 エルエス ケーブル リミテッド
(22) 出願日	平成18年12月18日 (2006.12.18)		大韓民国 135-090 ソウル, ガ ンナムグ, サムスンードン アセム タ ワー 15919-20F
(31) 優先権主張番号	10-2006-0008883	(71) 出願人	506417566 カーボニック スカンパニー リミテッド
(32) 優先日	平成18年1月27日 (2006.1.27)		大韓民国 791-945 ギョンサンブ クード ポハンシー プクグ ヒョンハ ーエプ デクジャンーリ 694-17
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100081994 弁理士 鈴木 俊一郎
		(74) 代理人	100103218 弁理士 牧村 浩次

最終頁に続く

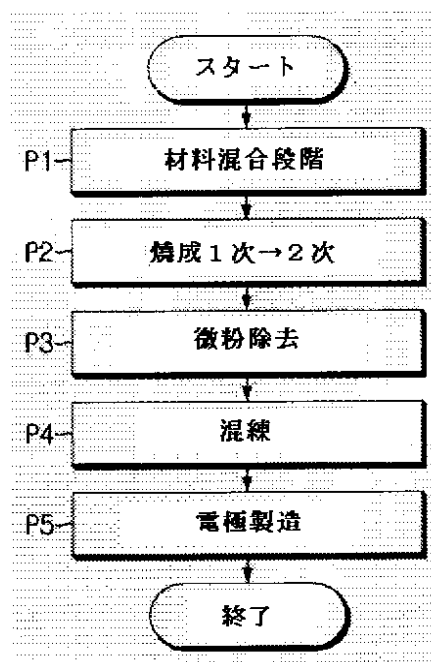
(54) 【発明の名称】 2次電池用陰極材、これを用いた2次電池、2次電池用陰極材の製造方法及びこれを用いた2次電池

(57) 【要約】

【課題】本発明は、2次電池用陰極材、これを用いた2次電池、2次電池用陰極材の製造方法及びこれを用いた2次電池に関するものである。

【解決手段】本発明による2次電池用陰極材は、陰極活物質；上記陰極活物質の表面に低結晶性炭素材料であるピッチと導電材とがともに被覆されており、上記導電材は陰極活物質及び低結晶性炭素材料の合計重量に対して0.2重量%以上の含量でその表面に被覆された導電材；を含んでなることを特徴とする。本発明によると、電池の充放電効率の低下及び充放電容量の低下の問題を解決するとともに電極の伝導度が向上されることによって、電気的特性に優れた2次電池を提供することができる。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陰極活物質、及び

上記陰極活物質の重量に対して 0.2 重量 % 以上の含量で該表面に被覆された導電材を含んでなることを特徴とする 2 次電池用陰極材。

【請求項 2】

上記 2 次電池用陰極材の電極抵抗は、2.0 Ω 以下の値を有することを特徴とする請求項 1 に記載の 2 次電池用陰極材。

【請求項 3】

上記陰極活物質は、天然黒鉛であることを特徴とする請求項 1 に記載の 2 次電池用陰極材。 10

【請求項 4】

上記導電材は、カーボンブラック、スーパー - P 及び炭素ナノチューブのうち選択された何れか一つまたは二つ以上の物質であることを特徴とする請求項 1 に記載の 2 次電池用陰極材。

【請求項 5】

2 次電池用陰極材において、

陰極活物質；及び

上記陰極活物質の表面に低結晶性炭素材料であるピッチと導電材との混合物を用いて被覆された被覆材；を含んでなり、 20

上記被覆材に含まれた導電材は上記陰極活物質及び低結晶性炭素材料の合計重量に対して 0.2 重量 % 以上の含量で含まれていることを特徴とする 2 次電池用陰極材。

【請求項 6】

上記 2 次電池用陰極材の電極抵抗は、2.0 Ω 以下の値を有することを特徴とする請求項 5 に記載の 2 次電池用陰極材。

【請求項 7】

上記陰極活物質は、天然黒鉛であることを特徴とする請求項 5 に記載の 2 次電池用陰極材。

【請求項 8】

上記導電材は、カーボンブラック、スーパー - P 及び炭素ナノチューブのうち選択された何れか一つまたは二つ以上の物質であることを特徴とする請求項 5 に記載の 2 次電池用陰極材。 30

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載された 2 次電池用陰極材を電池の陰極として用いて製造された 2 次電池。

【請求項 10】

上記 2 次電池は、上記陰極材の放電容量が 330 mAh / g 以上であり、その充放電効率が 90 % 以上であることを特徴とする請求項 9 に記載の 2 次電池。

【請求項 11】

(S1) 結晶性炭素材料である天然黒鉛、低結晶性炭素材料であるピッチ及び導電材を用意する段階； 40

(S2) 上記用意された材料を同時に混合して、結晶性炭素材料に低結晶性炭素材料及び導電材が同時に被覆されるようにした後、乾燥する段階；及び

(S3) 上記乾燥された結果物を焼成する段階；を含むことを特徴とする 2 次電池用陰極材の製造方法。

【請求項 12】

上記 (S1) 段階の結晶性炭素材料は、天然黒鉛であることを特徴とする請求項 11 に記載の 2 次電池用陰極材の製造方法。

【請求項 13】

上記 (S1) 段階の導電材は、カーボンブラック、スーパー - P 及び炭素ナノチューブ 50

のうち選択された何れか一つまたは二つ以上の物質であることを特徴とする請求項 1 1 に記載の 2 次電池用陰極材の製造方法。

【請求項 1 4】

上記 (S 3) 段階の焼成は、互いに異なる温度で 2 段階以上行うことを特徴とする請求項 1 1 に記載の 2 次電池用陰極材の製造方法。

【請求項 1 5】

上記段階的に行われる焼成は、初期段階においては相対的に低い温度で、後期段階においては相対的に高い温度で行うことを特徴とする請求項 1 4 に記載の 2 次電池用陰極材の製造方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 1 ないし請求項 1 5 のうち選択された何れか一項による 2 次電池用陰極材の製造方法により製造された陰極材を電池の陰極として用いて製造された 2 次電池。

【請求項 1 7】

上記 2 次電池は、上記陰極材の放電容量が 330 mAh/g 以上であり、その充放電効率が 90% 以上であることを特徴とする請求項 1 6 に記載の 2 次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、2 次電池用陰極材、これを用いた 2 次電池、2 次電池用陰極材の製造方法及びこれを用いた 2 次電池に関するものであって、結晶性炭素材料に低結晶性炭素材料を被覆させると同時に伝導度の改善のための導電材とともに被覆させることによって、電池の特性を改善した 2 次電池用陰極材、これを用いた 2 次電池、2 次電池用陰極材の製造方法及びこれを用いた 2 次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

最近、携帯電話、携帯型ノート PC、電気自動車など電池を用いる電子器機の急速な普及に伴い、小型で軽量でありながらも相対的に高容量の 2 次電池に対する需要が増大されつつあり、このような成り行きはさらに加速化している。

【0003】

2 次電池の陰極活物質として用いられる結晶性炭素材料である天然黒鉛は、初期の放電容量は優れているが充放電サイクルが繰り返されるにつれて急激に充放電効率及び充放電容量が低下する問題点が提起されている物質である。このような問題点は、高結晶性天然黒鉛のエッジ部分で発生される電解液分解反応に起因すると知られている。

【0004】

結晶性炭素材料である天然黒鉛に低結晶性炭素材料を被覆して、電池特性が劣化する問題点を解決するための努力が一部進まれている。しかし、多くの技術的な制約要因、例えば、追加工程が要求される点、適切な物性値を容易に担保できない問題点などが存在している。また、電極材の電極抵抗が高くなるにつれて電池特性が劣化することを解決するために、導電材を電極材製造用スラリー混合物を製造する過程で添加する方法が提案されている。しかし、電極抵抗は大きく変化しないため改善目的を果たすことができない技術的

【0005】

本発明は、このような技術的背景の下で、天然黒鉛に低結晶炭素材料を被覆すると同時に導電材を被覆させることによって、電池の特性に関する二つの問題点を一度に解決するための技術開発の集約的努力の結果として案出されたものである。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明が解決しようとする技術的課題は、天然黒鉛を陰極活物質として用いる場合、電解液との界面で発生する電解液分解反応に起因した電池の充放電効率及び充放電容量の低

10

20

30

40

50

下問題を解決しながら電極材の導電性を向上させることであり、このような技術的課題が達成できる２次電池用陰極材及びこれを用いた２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】

【０００７】

本発明が解決しようとする一つの技術的課題を達成するために提供される本発明による２次電池用陰極材の一つは、陰極活物質；及び上記陰極活物質の重量に対して０．２重量％以上の含量でその表面に被覆された導電材；を含んでなることを特徴とする。

【０００８】

本発明が解決しようとする一つの技術的課題を達成するために提供される本発明による２次電池用陰極材の他の一つは、陰極活物質；及び上記陰極活物質の表面に低結晶性炭素材料であるピッチと導電材との混合物を用いて被覆された被覆材；を含んでなり、上記被覆材に含まれた導電材は上記陰極活物質及び低結晶性炭素材料の合計重量に対して０．２重量％以上の含量で含まれていることを特徴とする。

【０００９】

前述したような本発明が提示している二つの２次電池用陰極材において、上記２次電池用陰極材の電極抵抗は２．０Ω以下の値を有することが望ましく、上記陰極活物質は天然黒鉛であることが望ましく、上記導電材はカーボンブラック、スーパー－Ｐ及び炭素ナノチューブのうち選択された何れか一つまたは二つ以上の物質であることが望ましい。

【００１０】

本発明が解決しようとする他の技術的課題を達成するために提供される本発明による２次電池は、前述したような条件を満足させる２次電池用陰極材を電池の陰極として用いることを特徴とする。上記２次電池は、上記陰極材の放電容量が３３０mAh/g以上であり、その充放電効率が９０％以上の値を有することが望ましい。

【００１１】

本発明が解決しようとする一つの技術的課題を達成するために提供される本発明による２次電池用陰極材の製造方法は、（Ｓ１）結晶性炭素材料である天然黒鉛、低結晶性炭素材料であるピッチ及び導電材を用意する段階；（Ｓ２）上記用意された材料を同時に混合して、結晶性炭素材料に低結晶性炭素材料及び導電材が同時に被覆されるようにした後、乾燥する段階；及び（Ｓ３）上記乾燥された結果物を焼成する段階；を含むことを特徴とする。

【００１２】

このとき、上記（Ｓ１）段階の結晶性炭素材料は天然黒鉛であることが望ましく、上記（Ｓ１）段階の導電材は、カーボンブラック、スーパー－Ｐ及び炭素ナノチューブのうち選択された何れか一つまたは二つ以上の物質であることが望ましい。なお、上記（Ｓ３）段階の焼成は、互いに異なる温度で２段階以上行うことが望ましく、特に上記段階的に行われる焼成は、初期段階においては相対的に低い温度で、後期段階においては相対的に高い温度で行うことが望ましい。

【００１３】

本発明が解決しようとする他の技術的課題を達成するために提供される本発明による２次電池は、前述したような製造方法により製造された陰極材を電池の陰極として用いることが望ましい。このとき、上記２次電池は上記陰極材の放電容量が３３０mAh/g以上であり、その充放電効率が９０％以上であることが望ましい。

【発明の効果】

【００１４】

本発明のかかる２次電池用陰極材は、結晶性炭素材料である天然黒鉛が有している従来の電池特性の劣化現象とともに電極抵抗を改善することによって伝導度を高めることができる。従って、本発明により製造された電池の充放電効率の低下及び充放電容量の低下問題を解決するとともに電極の伝導度が向上されることによって、電気的特性に優れた２次電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明に対する理解を補足するために、具体的な実施例を挙げて説明し、必要な場合には図面を参照しながらより詳しく説明する。しかしながら、本発明による実施例は種々の形態に変形され得、本発明の範囲が下記で詳述する実施例に限定されると解釈されてはいけない。本発明の実施例は、当業界において平均的な知識を有する者に本発明をより完全に説明するために提供されるものである。

【0016】

本発明においては、電池の陰極活物質として用いられる天然黒鉛の電池特性上の問題点を解決するため被覆させる低結晶性炭素と同時に、電池電極板に導電性材料を被覆させることによって導電性が有効に向上された電池電極板を製造することができる。

【0017】

実施例（１～４）及び比較例（１、２）

陰極材として、結晶性炭素材料である天然黒鉛と低結晶性炭素材料であるピッチ及び導電材としてカーボンブラックの一種であるケッチェンブラックを下記表１に示したように、実施例（１～４）及び比較例（１）にそれぞれ区分・設定されたように用意して用いた。なお、比較例２は、異なる過程で導電材を添加し、これは後述する。

【0018】

【表１】

区分		結晶性炭素材料	低結晶性炭素材料	導電材	導電材の投入時点
実施例	1	天然黒鉛	ピッチ	ケッチェンブラック 1.0重量%	低結晶炭素と同時
	2	天然黒鉛	ピッチ	ケッチェンブラック 0.5重量%	低結晶炭素と同時
	3	天然黒鉛	ピッチ	ケッチェンブラック 0.3重量%	低結晶炭素と同時
	4	天然黒鉛	ピッチ	ケッチェンブラック 0.2重量%	低結晶炭素と同時
比較例	1	天然黒鉛	ピッチ	ケッチェンブラック 0.1重量%	低結晶炭素と同時
	2	天然黒鉛	ピッチ	ケッチェンブラック 0.5重量%	陰極材の製造後

【0019】

図１は、本発明による２次電池用陰極材を用いて電極を製造する過程を説明するための工程流れ図である。以下、Ｐ１ないしＰ５段階を行って本発明による２次電池用陰極材の電池特性を評価するための試験電極を製造した。

【0020】

上記表１による実施例１ないし４及び比較例１は、芯材炭素材料である球状の天然黒鉛質の炭素材料にテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）で分散させた（溶かした）ピッチを一定重量比で投入し、ここに導電材としてカーボンブラックの一種であるケッチェンブラック（k e t j e n b l a c k）を全体重量に対して上記表１に示した量を添加して常圧で２時間湿式攪拌を行うことによって均一に混合した後、乾燥させる材料の混合段階（Ｐ１）を行った。上記乾燥された結果物を１次で１，１００の温度で１時間、２次で１，５００で１時間、段階的に焼成させる焼成段階を（Ｐ２）を行った。上記２段階の焼成過程を

行った後、分級して微粉を除去する微粉除去段階（P3）を行った。上記微粉が除去された陰極材である黒鉛質炭素材料とピッチの混合物100gを500mlの容器（vial）に入れ、少量のN-メチルピロリドン（NMP）とバインダーとしてのポリビニリデンジフルオライド（PVDF）を投入した後、ミキサーを用いて混練する混練段階（P4）を行った。最終的に、銅ホイル上に圧着・乾燥して試験電極として製造する電極製造段階（P5）を行った。

【0021】

一方、比較例2は、前述した方法とは異なる方法により導電材を添加した。すなわち、芯材炭素材料である球状の天然黒鉛質の炭素材料にテトラヒドロフランに混合した（溶かした）ピッチを一定重量比で投入し、これらの混合物を1次で1,100の温度で1時間、2次で1,500で1時間、段階的に焼成させた後、分級して微粉を除去した。このように製造された陰極材である黒鉛質炭素材料とピッチの混合物100gに対して導電材としてケッチェンブラック0.5重量%を500mlの容器に入れ、少量のN-メチルピロリドンとバインダーとしてのポリビニリデンジフルオライドを投入した後、ミキサーを用いて混練した。最終的に、混練された結果物を銅ホイル上に圧着・乾燥させて試験電極として製造した。

【0022】

物性評価

上記実施例1ないし4及び比較例1及び2により製造された電極の密度は 1.5 g/cm^3 であり、電極の厚さは $70\text{ }\mu\text{m}$ となるようにし、このように製造されたそれぞれの試験電極に対して抵抗測定機（ $\text{m}\Omega$ メーター機）を用いて電極抵抗を測定し、初期の放電容量及び充放電効率を測定するためにコインセル（coin cell）を製造して評価しその結果を下記表2に示した。

【0023】

それぞれの試験電極に対する電極抵抗は、12時間以上真空乾燥させた後、乾燥ルーム（dry room）内で電極の長さを15cmとし、その両端に抵抗測定機（モデル名：ADEX, Ax-126B）を連結してそれぞれの電極抵抗を測定した。

【0024】

それぞれの試験電極を用いた電池における充放電試験は、電位を0ないし1.5Vの範囲に規制して充電電流 0.5 mA/cm^2 で0.01Vになるまで充電し、また0.01Vの電圧を維持しながら充電電流が 0.02 mA/cm^2 になるまで充電を続け、放電電流は 0.5 mA/cm^2 で1.5Vまで放電を行った。下記表2において、1回目の充放電効率は充電容量に対する放電容量の百分率を示す。

【0025】

【表2】

区分		電極抵抗 (Ω)	1回目の放電容量 (mAh/g)	1回目の充放電効率 (%)
実施例	1	0.9	356.2	94.3
	2	1.4	353.5	93.2
	3	1.7	352.7	92.9
	4	1.9	351.4	92.5
比較例	1	2.3	348.2	91.9
	2	2.2	349.8	92.2

【0026】

上記表2からわかるように、放電容量や充放電効率は全ての場合において、ある程度良好な評価を受けることができるが、電極抵抗の場合において、比較例1と2の場合には実施例1ないし4に比べて高く測定されている。これは、導電性材料を電極製造に投入して

も、どの時点で投入するかが電極抵抗値を異ならせることによって電極材の伝導度に直接的な影響を及ぼすという資料である。

【0027】

本発明による実施例のように、用いられた導電性材料の含量が多いほど電極抵抗は低く示されていることが分かり、導電性材料の投入量は同一であるが、その投入時点が異なる二つの場合、すなわち、実施例2と比較例2を互いに比べて見ると、電極抵抗値の差は格別に表示されており、放電容量及び充放電効率においても僅かな差ではあるが実施例2が比較例2に比べてより改善された電池特性を発現していることが確認できる。

【0028】

一方、用いられた導電性材料の含量が有効な効果を発現するのに足りない場合（比較例1）には、電極抵抗値の低下には何ら寄与ができず、電池特性の改善にも何ら効果を発現することができないことが分かる。

【0029】

以上説明された本発明の最適な実施例が開示された。ここで特定な用語が用いられたが、これはただ当業者に本発明を詳しく説明する目的で用いられたものに過ぎず、意味の限定や特許請求の範囲に記載された本発明の範囲を制限するために用いられたものではない。

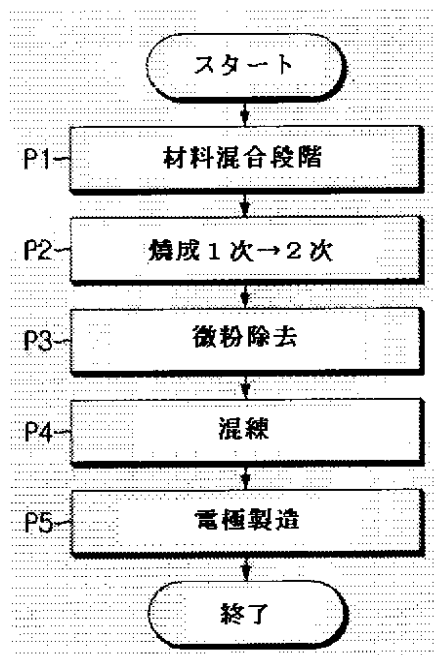
【図面の簡単な説明】

【0030】

本明細書に添付される下記の図面は本発明の望ましい実施例を例示するものであって、発明の詳細な説明とともに本発明の技術思想をさらに理解させる役割を果たすものであるため、本発明はそのような図面に記載された事項にのみ限定されて解釈されるものではない。

【図1】図1は、本発明による2次電池用陰極材を用いて電極を製造する過程を説明するための工程流れ図である。

【図1】



フロントページの続き

(74)代理人 100115392

弁理士 八本 佳子

(72)発明者 キム ホ グン

大韓民国 1 2 2 - 7 5 5 ソウル ユンピョン - グ スソク - ドン デリム イー - ピョンハン
セサン 1 0 9 - 4 0 4

(72)発明者 キム ジョン スン

大韓民国 4 3 1 - 7 5 4 ギョンギ - ド アンヤン - シ ドンガン - グ ホギョ - 3 ドン 8 1
3 - ブンジ デリム イー - ピョンハンセサン 1 0 4 - 9 0 1

(72)発明者 シン ドン フン

大韓民国 4 4 3 - 7 5 5 ギョンギ - ド スウォン - シ ヨントン - グ メタン - 4 ドン ウォ
ンチョン ジュゴン 1 - ダンジ アpartment 1 0 3 - 1 8 0 6

(72)発明者 ユム チュル

大韓民国 4 3 1 - 0 8 0 ギョンギ - ド アンヤン - シ ドンガン - グ ホギョ - ドン ミョン
ド サンガ ヴィラ 2 - 3 0 1

(72)発明者 オ ジェオン フン

大韓民国 4 3 1 - 7 2 6 ギョンギ - ド アンヤン - シ ドンガン - グ プリム - ドン ゴンジ
ャク ブヨン アpartment 3 0 8 - 8 0 6

F ターム(参考) 5H029 AJ05 AL07 DJ06 DJ18 HJ19 HJ20

5H050 AA07 AA12 BA08 CB08 DA10 EA08 EA10 EA24 FA18 GA02

GA10 HA01 HA16 HA17 HA19