

(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2017-530509

(P2017-530509A)

(43) 公表日 平成29年10月12日 (2017. 10. 12)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/587 (2010.01)	H O 1 M 4/587	4 G 1 4 6
H O 1 M 4/36 (2006.01)	H O 1 M 4/36	C 5 H O 5 O
C O 1 B 32/21 (2017.01)	H O 1 M 4/36	D
	C O 1 B 32/21	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁)

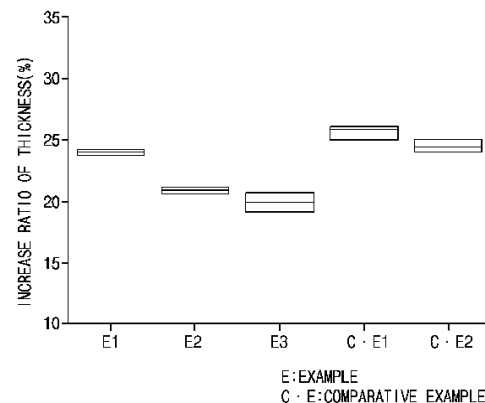
(21) 出願番号	特願2017-500385 (P2017-500385)	(71) 出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成27年7月27日 (2015. 7. 27)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
(85) 翻訳文提出日	平成29年1月5日 (2017. 1. 5)		ンボーグ, ヨイードロ 128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2015/007820	(74) 代理人	100110364
(87) 国際公開番号	W02016/018023		弁理士 実広 信哉
(87) 国際公開日	平成28年2月4日 (2016. 2. 4)	(74) 代理人	100122161
(31) 優先権主張番号	10-2014-0096737		弁理士 渡部 崇
(32) 優先日	平成26年7月29日 (2014. 7. 29)	(72) 発明者	ジュン・ヒュク・ソン
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		大韓民国・テジョン・305-738・ユ
(31) 優先権主張番号	10-2015-0105325		ソン・グ・ムンジーロ・188・エルジー
(32) 優先日	平成27年7月24日 (2015. 7. 24)		・ケム・リサーチ・パーク
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒鉛2次粒子及びこれを含むリチウム二次電池

(57) 【要約】

本発明は、高容量の出力特性に優れた天然黒鉛1次粒子と、サイクル特性とスウェリング特性に優れた人造黒鉛1次粒子とが集合、結合または組立化された、圧延性に優れて高密度化が可能な黒鉛2次粒子、これを負極活物質として利用した負極、及び前記負極を含むリチウム二次電池に関する。これに係る黒鉛2次粒子を負極活物質として含むリチウム二次電池は、高率充放電特性、サイクル特性及びスウェリング特性が改善される効果がある。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非晶質系炭素材がコーティングされている天然黒鉛 1 次粒子及び人造黒鉛 1 次粒子が組み立てられた黒鉛 2 次粒子を含み、

前記天然黒鉛 1 次粒子の粉体状態 X 線回折分析による a 軸方向の結晶子の大きさが 45 nm から 55 nm で、c 軸方向の結晶子の大きさが 25 nm から 35 nm であり、

前記人造黒鉛 1 次粒子の a 軸方向の結晶子の大きさが 35 nm から 45 nm で、c 軸方向の結晶子の大きさが 15 nm から 30 nm のものである負極活物質。

【請求項 2】

前記黒鉛 2 次粒子は、全体細孔容積が $3 \text{ cm}^3 / \text{g}$ から $30 \text{ cm}^3 / \text{g}$ のものである請求項 1 に記載の負極活物質。 10

【請求項 3】

前記黒鉛 2 次粒子は、比表面積が $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ から $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ のものである請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 4】

前記天然黒鉛 1 次粒子の容量は、 $355 \text{ mAh} / \text{g}$ から $365 \text{ mAh} / \text{g}$ のものである請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 5】

前記天然黒鉛 1 次粒子は、粉体状態 X 線回折分析による (002) 面の面間隔 (d_{002}) が 0.3355 nm から 0.3365 nm のものである請求項 1 に記載の負極活物質。 20

【請求項 6】

前記天然黒鉛 1 次粒子は、電極状態 X 線回折分析による (002) 面と (110) 面のピーク強度比 (I_{002} / I_{110}) が 550 から 650 であり、(004) 面と (110) 面のピーク強度比 (I_{004} / I_{110}) が 25 から 35 のものである請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 7】

前記天然黒鉛 1 次粒子は、平均粒径が $2 \mu\text{m}$ から $10 \mu\text{m}$ のものである請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 8】

前記人造黒鉛は、ニードルコークス系人造黒鉛、モザイクコークス系人造黒鉛及び MCB (meso-carbon microbeads) 型人造黒鉛からなる群より選択される 1 種以上のものである請求項 1 に記載の負極活物質。 30

【請求項 9】

前記人造黒鉛は、モザイクコークス系人造黒鉛及び MCB 型人造黒鉛からなる群より選択される 1 種以上のものである請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 10】

前記人造黒鉛 1 次粒子の容量は、 $320 \text{ mAh} / \text{g}$ から $340 \text{ mAh} / \text{g}$ のものである請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 11】

前記人造黒鉛 1 次粒子は、粉体状態 X 線回折分析による (002) 面の面間隔 (d_{002}) が 0.3365 nm から 0.3380 nm のものである請求項 1 に記載の負極活物質。 40

【請求項 12】

前記人造黒鉛 1 次粒子は、電極状態 X 線回折分析による (002) 面と (110) 面のピーク強度比 (I_{002} / I_{110}) が 50 から 150 であり、(004) 面と (110) 面のピーク強度比 (I_{004} / I_{110}) が 5 から 15 のものである請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 13】

前記人造黒鉛 1 次粒子は、平均粒径が $2 \mu\text{m}$ から $10 \mu\text{m}$ のものである請求項 1 に記載 50

の負極活物質。

【請求項 14】

前記黒鉛 2 次粒子の平均粒径は、 $10\ \mu\text{m}$ から $30\ \mu\text{m}$ のものである請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 15】

前記黒鉛 2 次粒子のアスペクト比は、1 から 1.5 のものである請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 16】

前記黒鉛 2 次粒子は、電極状態 X 線回折分析による (002) 面と (110) 面のピーク強度比 (I_{002} / I_{110}) が 200 から 400 であり、(004) 面と (110) 面のピーク強度比 (I_{004} / I_{110}) が 10 から 25 のものである請求項 1 に記載の負極活物質。

10

【請求項 17】

非晶質系炭素材の前駆体物質と天然黒鉛 1 次粒子を混合し、熱処理して非晶質系炭素材がコーティングされている天然黒鉛 1 次粒子を製造する段階；

石炭系重質油、繊維系重質油、タール類、ピッチ類及びコークス類からなる群より選択される 1 種以上を 500 から 3000 の熱処理で粉体黒鉛化して人造黒鉛 1 次粒子を製造する段階；

非晶質系炭素材がコーティングされている天然黒鉛 1 次粒子、人造黒鉛 1 次粒子、バインダ及び触媒を混合する段階；及び

20

1000 から 2800 で熱処理して黒鉛 2 次粒子を製造する段階；を含む負極活物質の製造方法。

【請求項 18】

前記非晶質系炭素材は、石油系重質油及びピッチオイルからなる群より選択される 1 種以上で製造されるものである請求項 17 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 19】

前記天然黒鉛 1 次粒子にコーティングされる非晶質系炭素材のコーティング量は、0% 超過及び 30% 以下のものである請求項 17 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 20】

前記黒鉛 2 次粒子は、非晶質系炭素材でコーティングされている天然黒鉛 1 次粒子と人造黒鉛 1 次粒子が 3 : 7 から 7 : 3 の重量比を有するように含むものである請求項 17 に記載の負極活物質の製造方法。

30

【請求項 21】

天然黒鉛 1 次粒子及び易黒鉛化炭素 (soft carbon) 粒子を混合して 2 次粒子に組み立てる段階；

前記組み立てられた 2 次粒子を 3000 から 3200 の熱処理で粉体黒鉛化して黒鉛 2 次粒子を製造する段階；を含む負極活物質の製造方法。

【請求項 22】

請求項 1 に記載の負極活物質を含む負極スラリーが集電体上に塗布されている二次電池用負極。

40

【請求項 23】

請求項 22 に記載の二次電池用負極と正極、前記負極と正極の間に介在されている分離膜及び電解質を含むリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高容量の出力特性に優れた天然黒鉛 1 次粒子と、サイクル特性とスウェリング特性に優れた人造黒鉛 1 次粒子とが集合、結合または組立化された、圧延性に優れて高密度化が可能な黒鉛 2 次粒子、これを負極活物質として利用した負極、及び前記負極を含むリチウム二次電池に関する。

50

【背景技術】

【0002】

モバイル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の二次電池の需要が急激に増加している。このような二次電池のうち、高いエネルギー密度と電圧を有し、サイクル寿命が長くて自己放電率が低いリチウム二次電池が商用化されて広く用いられている。

【0003】

また、環境の問題に対する関心が大きくなるにつれ、大気汚染の主要原因の一つであるガソリン車両、ディーゼル車両などの化石燃料を用いる車両を代替することができる電気自動車、ハイブリッド電気自動車に対する関心が高くなっており、このような電気自動車、ハイブリッド電気自動車などの動力源としてリチウム二次電池を用いるための研究が活発に進められている。

10

【0004】

一方、リチウム二次電池は、リチウムイオンの挿入/脱離が可能な正極活物質を含んでいる正極と、リチウムイオンの挿入/脱離が可能な負極活物質を含んでいる負極、前記正極と負極の間に微細多孔性分離膜が介在されている電極組立体にリチウムイオンを含有した非水電解質が含まれている電池を意味する。

【0005】

リチウム二次電池の正極活物質としては、リチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2)、リチウム-マンガン系酸化物 (LiMn_2O_4) またはリチウム-ニッケル酸化物 (LiNiO_2) などの遷移金属酸化物、これら遷移金属の一部が他の遷移金属で置換された複合酸化物などが用いられている。

20

【0006】

負極活物質としてはリチウム金属を用いていたが、リチウム金属を用いる場合、デンドライト (*dendrite*) の形成による電池の短絡が発生して爆発の危険性があり、最近にはリチウム金属の代わりに炭素系物質で代替されている。

【0007】

リチウム二次電池の負極活物質として用いられる炭素系物質には、天然黒鉛及び人造黒鉛のような結晶質系炭素と、ソフトカーボン (*soft carbon*) 及びハードカーボン (*hard carbon*) のような非晶質系炭素とが用いられている。

30

【0008】

非晶質系炭素は、容量が大きいという利点があるが、充放電の過程で非可逆性が大きいという欠点がある。

【0009】

代表的な結晶質系炭素である天然黒鉛は、低価でありながらも初期容量に優れて理論限界容量が比較的が高いが、板状の形状を有しているため、これを極板に製造する場合、集電体上に平たく圧着配向されて電解液の含浸が容易でないため、高率充放電特性が低くて寿命の劣化が甚だしく、サイクル容量が低下するという欠点がある。

【0010】

よって、板状の天然黒鉛を機械的に球形化して用いるか、他の黒鉛と混合して用いる方案が提示されていたが、圧延時に黒鉛表面の亀裂やコアの露出が発生し得るので、電解液との副反応が増加してサイクル特性やスウェリング特性が低下するという問題点がある。さらに、前記欠点を補うため、容量は天然黒鉛に比べて少し低い、サイクル特性及びスウェリング特性に優れた人造黒鉛を用いる方法が研究されてきた。しかし、人造黒鉛を用いるためには黒鉛化工程が必ず必要であり、よって、天然黒鉛に比べて高価であり、PCが含まれている電解液に脆弱で出力特性も劣るという欠点がある。

40

【0011】

前記のような背景の下で、本発明者達は、圧延性に優れて高密度化が可能であり、高率充放電特性、サイクル特性及びスウェリング特性に優れた負極活物質の研究中、非晶質系炭素材がコーティングされている天然黒鉛1次粒子及び人造黒鉛1次粒子を集合、結合ま

50

たは組立化して製造された黒鉛２次粒子を製造し、これを負極活物質として用いたリチウム二次電池が、優れた高率充放電特性、サイクル特性及びスウェリング特性を表すことを確認することにより本発明を完成した。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１２】

【特許文献１】ＫＲ１０－１３２５５５５　Ｂ１公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１３】

10

本発明の目的は、高容量の優れた出力特性を有する非晶質系炭素材がコーティングされている天然黒鉛１次粒子と、サイクル特性及びスウェリング特性に優れた人造黒鉛１次粒子とが集合、結合または組立化された、圧延性に優れて高密度化が可能な黒鉛２次粒子を提供することにある。

【００１４】

本発明の他の目的は、前記黒鉛２次粒子を含む負極活物質スラリーが集電体上に塗布されているリチウム二次電池用負極を提供することにある。

【００１５】

本発明のさらに他の目的は、前記負極、正極、及び前記負極と正極の間に介在されている分離膜及び電解質を含む、高率充放電特性、サイクル特性及びスウェリング特性に優れたリチウム二次電池を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【００１６】

前記課題を解決するため、本発明は、非晶質系炭素材がコーティングされている天然黒鉛１次粒子；及び人造黒鉛１次粒子が集合、結合または組立化された形態であり、前記天然黒鉛１次粒子の粉体状態Ｘ線回折分析によるａ軸方向の結晶子の大きさが４５ｎｍから５５ｎｍであり、ｃ軸方向の結晶子の大きさが２５ｎｍから３５ｎｍで、前記人造黒鉛１次粒子のａ軸方向の結晶子の大きさが３５ｎｍから４５ｎｍであり、ｃ軸方向の結晶子の大きさが１５ｎｍから３０ｎｍであることを特徴とする黒鉛２次粒子を提供する。

【００１７】

30

さらに、本発明は、前記黒鉛２次粒子を含むリチウム二次電池用負極活物質スラリーが集電体上に塗布されている二次電池用負極を提供する。

【００１８】

併せて、本発明は、前記二次電池用負極と正極、前記負極と正極の間に介在されている分離膜及び電解質を含むリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【００１９】

本発明に係る黒鉛２次粒子は、高容量及び高出力特性を表すものの相対的にサイクル特性及びスウェリング特性が低い天然黒鉛１次粒子と、高いサイクル特性とスウェリング特性を表すものの相対的に低い容量特性を表す人造黒鉛１次粒子とが集合、結合または組立化されていることにより、前記天然黒鉛１次粒子が有する高容量、高出力特性を表すことができるだけでなく、前記人造黒鉛１次粒子が有する高いサイクル特性及びスウェリング特性を表すことができる。

40

【００２０】

さらに、前記黒鉛２次粒子は、内部に存在する微細細孔によって圧延性に優れることができるので、高密度化が可能である。

【００２１】

したがって、前記黒鉛２次粒子を負極活物質として含むリチウム二次電池は、高率充放電特性、サイクル特性及びスウェリング特性が改善される効果がある。

【００２２】

50

本明細書の次の図面等は、本発明の好ましい実施形態を例示するものであり、前述した発明の内容ととも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、本発明はかかる図面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。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】本発明の一実施形態に係るコイン型半電池のスウェリング特性を比較分析した結果グラフを示した図である。

【図2】本発明の一実施形態に係るコイン型半電池の容量特性を比較分析した結果グラフを示した図である。

【図3】本発明の一実施形態に係るモノセルの入出力特性を比較分析した結果グラフを示した図である。

【図4】本発明の一実施形態に係るコイン型半電池の熱処理温度によるスウェリング特性を比較分析した結果グラフを示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明に対する理解を助けるために本発明をさらに詳しく説明する。

【0025】

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、通常のかつ辞書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て、本発明の技術的思想に適合する意味と概念に解釈されなければならない。

【0026】

本発明は、リチウム二次電池用負極活物質としての使用が容易な、高容量の優れた出力特性を有する非晶質系炭素材でコーティングされている天然黒鉛1次粒子、及びサイクル特性及びスウェリング特性に優れた人造黒鉛1次粒子が集合、結合または組立化された、圧延性に優れて高密度化が可能な黒鉛2次粒子を提供する。

【0027】

本発明の一実施形態に係る前記黒鉛2次粒子は、非晶質系炭素材がコーティングされている天然黒鉛1次粒子；及び人造黒鉛1次粒子が集合、結合または組立化された形態であり、前記天然黒鉛1次粒子の粉体状態X線回折分析によるa軸方向の結晶子(La)の大きさが45nmから55nmであり、c軸方向の結晶子(Lc)の大きさが25nmから35nmで、前記人造黒鉛1次粒子のa軸方向の結晶子の大きさが35nmから45nmであり、c軸方向の結晶子の大きさが15nmから30nmであることを特徴とする。

【0028】

本発明で用いられる用語『1次粒子(initial particle)』は、ある粒子から他の種類の粒子が形成される時の元来の粒子を意味し、複数の1次粒子が集合、結合または組立化して2次粒子を形成することができる。

【0029】

本発明で用いられる用語『2次粒子(secondary particles)』は、個々の1次粒子が集合、結合または組立化して形成された、物理的に分別することができる大きい粒子を意味する。

【0030】

本発明で用いられる用語『粉体状態X線回折分析』は、粒子(例えば、天然黒鉛1次粒子、人造黒鉛1次粒子または黒鉛2次粒子)の粉体(粉末、powder)を利用してX線回折分析を実施したことを意味する。

【0031】

本発明で用いられる用語『電極状態X線回折分析』は、粒子(例えば、天然黒鉛1次粒子、人造黒鉛1次粒子または黒鉛2次粒子)を電極状態に製造してX線回折分析を実施したことを意味する。

【0032】

10

20

30

40

50

本発明で用いられる用語『1次粒子の組立て』は、1次粒子等が自発的に或いは人為的に凝集するか凝結してよい複数個の1次粒子からなる集合体をなすことにより2次粒子化される過程を意味することであって、集合または結合などの用語と同義に混用されてよい。

【0033】

本発明の一実施形態に係る前記非晶質系炭素材がコーティングされている天然黒鉛1次粒子は、天然黒鉛1次粒子の表面に非晶質系炭素材が付着または被覆されている偏平状態であってよく、前記天然黒鉛1次粒子の表面に非晶質系炭素材を付着または被覆する方法は特に限定されることなく、当分野で通常公知の方法を介して行うことができる。例えば、偏平状天然黒鉛1次粒子に非晶質系炭素材の前駆体物質を付着または被覆した後、熱処理して製造することができる。

10

【0034】

具体的に、非晶質系炭素材の前駆体物質に偏平状天然黒鉛1次粒子を混合または浸漬した後、500 から1500 の温度範囲で熱処理して製造することができ、前記非晶質系炭素材の前駆体物質は、石油系重質油及びピッチオイルからなる群より選択される1種以上であってよい。つまり、前記非晶質系炭素材は、石油系重質油及びピッチオイルからなる群より選択される1種以上の物質から由来されたものであってよい。

【0035】

前記非晶質系炭素材のコーティング量は0%超過、30%以下であるのが好ましいといえ、前記コーティング量は下記数式(1)を介して計算することができる。もし、前記非晶質系炭素材のコーティング量が前記範囲内、特に1%から5%の場合は、炭素コーティング量が増加するほど黒鉛エッジ(edge)面の非可逆を減少させることができるので、これを負極活物質として含むリチウム二次電池の特性が向上され得る。一方、前記非晶質系炭素材のコーティング量が30%を超過する場合は、天然黒鉛に比べて非晶質系炭素量が多過ぎることになって、これを負極活物質として用いたリチウム二次電池の容易な充放電が困難であり、充電時に負極にリチウムが挿入可能な空間の絶対量が減って前記二次電池の容量が減少する問題が発生し得る。

20

【0036】

【数1】

30

$$\text{コーティング量 (\%)} = \frac{\text{非晶質系炭素材の重さ}}{\text{非晶質系炭素材がコーティングされている天然黒鉛1次粒子の重さ}} \times 100 \quad (1)$$

【0037】

前記非晶質系炭素材がコーティングされている天然黒鉛1次粒子は、天然黒鉛1次粒子の表面に付着または被覆された非晶質系炭素材によって圧延時に形状の変形が抑制可能であり、天然黒鉛1次粒子と後述する電解液との直接的な接触が防止可能なので、前記天然黒鉛1次粒子と電解液との反応が抑えられ、これを負極活物質として含むリチウム二次電池のサイクル特性が改善され得る。

【0038】

40

さらに、比較的に大きい平均粒径(15 μmから20 μm)の球形化天然黒鉛に比べて小さい平均粒径を有する前記天然黒鉛1次粒子の表面に非晶質系炭素材がコーティングされる場合、コーティング層が微視的に前記天然黒鉛1次粒子コアのスウェリング現象を支持する役割を担うことができるので、これを負極活物質として含むリチウム二次電池の初期スウェリング特性が向上され得る。

【0039】

さらに、前記非晶質系炭素材がコーティングされている天然黒鉛1次粒子は、高い結晶性を有することができる。前記結晶性はX線回折分析値で表すことができ、具体的には、前記非晶質系炭素材がコーティングされている天然黒鉛1次粒子の粉体状態の測定時、a軸方向の結晶子(La)の大きさが45 nmから55 nmであり、c軸方向の結晶子(L

50

c)の大きさが25nmから35nmであってよく、X線回折による(002)面の面間隔(d_{002})が0.3355nmから0.3365nmであってよく、電極状態X線回折分析による(002)面と(110)面のピーク強度比(I_{002}/I_{110})が550から650であり、(004)面と(110)面のピーク強度比(I_{004}/I_{110})が25から35のものであってよい。

【0040】

前記非晶質系炭素材がコーティングされている天然黒鉛1次粒子が、前記a軸方向の結晶子の大きさ、c軸方向の結晶子の大きさ、面間隔及び/またはピーク強度比などの結晶特性を有することにより優れた容量特性を発現させることができる。

【0041】

ここで、前記結晶性を表す各X線回折分析値は、X線回折分析機フルカーD4エンデバー(Bruker D4 Endeavor)を利用してCu-K α 線を用いて測定され、トパーズ3フィッティングプログラム(Topas3 fitting program)を介して数値を補正した。高純度シリコンを内部標準試料として用いて測定し、学振法(日本学術振興会第17委員会が決めた測定法)によって算出した。

【0042】

さらに、前記非晶質系炭素材がコーティングされている天然黒鉛1次粒子の容量は355mAh/gから365mAh/gであってよい。このとき、前記容量は、前記天然黒鉛1次粒子を負極活物質として用いて製作したリチウム二次電池(Half-cell)の放電容量を表す。

【0043】

前記非晶質系炭素材がコーティングされている天然黒鉛1次粒子の平均粒径は2 μ mから10 μ mであってよく、平均粒径が前記範囲内の場合、急速充電性やサイクル特性に優れることができる。

【0044】

本発明の一実施形態に係る前記人造黒鉛1次粒子は、石炭系重質油、石油系重質油、タール類、ピッチ類、コークス類などを500から3000の温度範囲で熱処理して製造した扁平状形態のものであってよい。

【0045】

好ましくは、前記人造黒鉛1次粒子は、ニードルコークス(needle cokes)、モザイクコークス(mosaic cokes)及びコールタールピッチ(coal tar pitch)からなる群より選択される1種以上を熱処理して製造したものであってよい。つまり、前記人造黒鉛1次粒子は、ニードルコークス系人造黒鉛1次粒子、モザイクコークス系人造黒鉛1次粒子及びコールタールピッチ系人造黒鉛1次粒子のうち1種以上であってよく、好ましくは、モザイクコークス系人造黒鉛1次粒子及びコールタールピッチ系人造黒鉛1次粒子のうち1種以上であってよい。

【0046】

前記コールタールピッチ系人造黒鉛は、MCMB(meso-carbon microbeads)型人造黒鉛のものであってよい。

【0047】

さらに、前記人造黒鉛1次粒子は、高い結晶性を有するものであってよい。前記結晶性はX線回折分析値で表すことができ、具体的には、前記人造黒鉛1次粒子の粉体状態の測定時、a軸方向の結晶子の大きさ(L_a)が35nmから45nmであり、c軸方向の結晶子の大きさ(L_c)が15nmから30nmであってよく、前記人造黒鉛1次粒子は、X線回折による(002)面の面間隔(d_{002})が0.3365nmから0.3380nmであってよい。さらに、電極状態X線回折による(002)面と(110)面のピーク強度比(I_{002}/I_{110})が50から150であり、(004)面と(110)面のピーク強度比(I_{004}/I_{110})が5から15のものであってよい。ここで、前記X線回折分析値は、前記で言及した方法と同一な方法を介して測定することができる。

【0048】

10

20

30

40

50

前記人造黒鉛 1 次粒子が、前記 a 軸方向の結晶子の大きさ、c 軸方向の結晶子の大きさ、面間隔及び / またはピーク強度比などの結晶特性を有することにより、優れた容量特性と c 軸方向への高いスウェリング特性を発現することができる。

【0049】

前記人造黒鉛 1 次粒子の容量は、 320 mAh/g から 340 mAh/g であってよい。ここで、前記容量は、前記人造黒鉛 1 次粒子を負極活物質として用いて製作した二次電池 (Half-cell) の放電容量を表す。

【0050】

前記人造黒鉛 1 次粒子の平均粒径は $2 \mu\text{m}$ から $10 \mu\text{m}$ であってよく、好ましくは、前記非晶質系炭素材がコーティングされている天然黒鉛 1 次粒子と同一であるか小さくてよい。平均粒径が前記範囲内の場合、急速充電性やサイクル特性に優れることができる。

10

【0051】

本発明に係る前記黒鉛 2 次粒子は、前記で言及した非晶質系炭素材がコーティングされている天然黒鉛 1 次粒子と人造黒鉛 1 次粒子を含むものであって、具体的には、非晶質系炭素材がコーティングされている天然黒鉛 1 次粒子と人造黒鉛 1 次粒子が集合、結合または組立化されて一つの塊に形成されたものであってよい。このとき、前記黒鉛 2 次粒子は、非晶質系炭素材がコーティングされている天然黒鉛 1 次粒子と人造黒鉛 1 次粒子を 3 : 7 から 7 : 3 の重量比 (非晶質系炭素材がコーティングされている天然黒鉛 1 次粒子 : 人造黒鉛 1 次粒子 = 7 : 3 から 3 : 7) で含むものであってよい。好ましくは、4 : 6 から 6 : 4 の重量比であってよい。

20

【0052】

前記非晶質系炭素材がコーティングされている天然黒鉛 1 次粒子と人造黒鉛 1 次粒子を集合、結合または組立化する方法は特に限定されることなく、当業界に通常公知の方法によって行うことができ、例えば、異種の 1 次粒子にバインダ、触媒などを混合して熱処理し、前記異種の 1 次粒子が集合、結合または組立化された黒鉛 2 次粒子を製造することができる。

【0053】

具体的には、窒素またはアルゴン雰囲気下で真空反応器に、非晶質系炭素材がコーティングされている天然黒鉛 1 次粒子、人造黒鉛 1 次粒子、バインダ及び触媒を投入して混合し、 1000 から 2800 で熱処理して黒鉛 2 次粒子を製造することができる。前記温度範囲で熱処理することによって触媒が除去され、最終的に生成された黒鉛 2 次粒子内に細孔が形成可能であり、欠点極めて少なく、高い結晶性を有する黒鉛 2 次粒子を収得することができる。つまり、 1000 未満の温度で熱処理する場合は、黒鉛化が正常に行われなため容量の発現がなされない恐れがあり、 2800 を超過することになればスウェリング特性が劣化する恐れがあるので、できれば 1000 から 2800 の範囲で行うのが好ましいといえる。

30

【0054】

前記黒鉛 2 次粒子は、全体細孔容積が $3 \text{ cm}^3/\text{g}$ から $30 \text{ cm}^3/\text{g}$ であってよく、比表面積が $1 \text{ m}^2/\text{g}$ から $10 \text{ m}^2/\text{g}$ であってよい。よって、このような比表面積及び / または細孔容積を有する前記黒鉛 2 次粒子を負極活物質として用いたりチウム二次電池は、負極内に気孔が多い構造を確保することができるので、入出力特性が改善されるとともにスウェリング特性が向上可能であり、かつ、充放電容量特性が向上可能である。

40

【0055】

前記バインダは特に限定されないが、例えば、石油、石炭、人造ピッチ、タールなどを用いることができる。

【0056】

前記触媒は、ケイ素、鉄、ニッケル、チタン、ホウ素などの炭化物、酸化物、窒化物などを用いることができ、使用量は特に限定されないが、全体 1 次粒子及びバインダ合計量 100 重量部に対し 1 重量部から 50 重量部を用いることができる。

【0057】

50

さらに、本発明に係る前記黒鉛２次粒子は球形状であるのが好ましく、アスペクト比が１から１．５のものであってよい。もし、アスペクト比が前記範囲を外れる場合は、前記黒鉛２次粒子を含む負極活物質を用いて負極を製造する時、集電体の変形、延伸、破断のような問題を発生させるので、活物質層の高密度化が低下し得る。さらに、前記黒鉛２次粒子が前記アスペクト比を外れて球形状から大きく外れることになれば、*c*軸方向への配向性が増加し得るので、これを負極活物質として含むリチウム二次電池のスウェリング特性が低下することがあり、前記黒鉛２次粒子を含む負極活物質を利用して負極を製作する時に大きい気孔の分布に悪影響を与えることになり、結果的に前記黒鉛２次粒子を含むリチウム二次電池の入出力特性もまた低下し得る。

【００５８】

前記黒鉛２次粒子の平均粒径は１０μmから３０μmであってよく、電極状態Ｘ線回折分析による（００２）面と（１１０）面のピーク強度比（ I_{002} / I_{110} ）が２００から４００であり、（００４）面と（１１０）面のピーク強度比（ I_{004} / I_{110} ）が１０から２５であってよい。このとき、前記ピーク強度比はＸ線回折分析を介して取得することができ、Ｘ線回折分析は前記で言及した方法と同様の方法を介して行うことができる。

【００５９】

本発明に係る前記黒鉛２次粒子は、前記黒鉛２次粒子内に高容量、高出力の非晶質系炭素材がコーティングされている天然黒鉛１次粒子と、高いサイクル特性と優れたスウェリング特性を有する人造黒鉛１次粒子とを含んでいるので、高容量及び高出力特性を表すだけでなく、優れたサイクル特性及びスウェリング特性を表すことができる。それだけでなく、前記黒鉛２次粒子を負極活物質として用いる場合、前記黒鉛２次粒子内に微細細孔が微視的なバッファの役割を担うことができるので、単に異種の黒鉛を混合して使用した負極活物質に比べ、相対的に強い圧延にも形態が変形または分解されることがなく優れた圧延性を有することができ、よって、活物質層の高密度化を可能にすることができる。

【００６０】

前述したところのように、本発明に係る前記黒鉛２次粒子は、二次電池用負極活物質に含まれるものであってよく、前記負極活物質を製造する方法を纏めてみれば次の通りであってよい。

【００６１】

先ず、非晶質系炭素材の前駆体物質と天然黒鉛１次粒子を混合し、熱処理して非晶質系炭素材がコーティングされている天然黒鉛１次粒子を製造し；石炭系重質油、繊維系重質油、タール類、ピッチ類及びコークス類からなる群より選択される１種以上を５００から３０００の熱処理で粉体黒鉛化して人造黒鉛１次粒子を製造し；非晶質系炭素材がコーティングされている天然黒鉛１次粒子、人造黒鉛１次粒子、バインダ及び触媒を混合した後；１０００から２８００で熱処理して黒鉛２次粒子を製造する過程を含んで製造され得る。

【００６２】

一方、本発明に係る黒鉛２次粒子を含む負極活物質を製造する方法が前記方法に局限されるのではなく、他の方法が適用可能であり、その他の方法のうち一つには、天然黒鉛１次粒子及び易黒鉛化炭素（soft carbon）粒子を混合して２次粒子に組み立てる段階；前記組み立てられた２次粒子を３０００から３２００の熱処理で粉体黒鉛化して黒鉛２次粒子を製造する段階；を含む方法があり得る。

【００６３】

言い換えれば、前記例示した二つの方法を介して製造される黒鉛２次粒子を含む負極活物質は、その構成物質として非晶質系炭素材がコーティングされている天然黒鉛１次粒子と人造黒鉛１次粒子、そして黒鉛２次粒子が前述した結晶特性を有することにより、優れた容量特性を発現することができ、スウェリング特性が向上された二次電池を提供することができる。

【００６４】

さらに、本発明は、前記黒鉛２次粒子を含むリチウム二次電池用負極活物質スラリーが集電体上に塗布されている二次電池用負極を提供する。

【００６５】

本発明の一実施形態に係る前記負極は、前記黒鉛２次粒子を含む負極活物質を負極集電体に塗布し、乾燥及び圧延して製造することができる。

【００６６】

前記負極集電体は、一般に３μmから５００μmの厚さのものをを用いることができ、当該電池に化学的变化を誘発することなく、高い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いが、例えば、銅、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、またはアルミニウムやステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、チタンまたは銀などで表面処理したものなどが用いられ得る。

10

【００６７】

前記負極活物質は、前記黒鉛２次粒子にバインダと導電材及び充填剤等の添加剤を添加し混合して製造したものであってよい。さらに、有機系混合の際は分散剤をさらに添加することができる。

【００６８】

前記バインダは、前記黒鉛２次粒子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、黒鉛２次粒子の総量を基準に１重量％から３０重量％で添加されてよい。このようなバインダは特に限定されることなく、当業界に公知の通常のものを用いることができ、例えば、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（P V B F - c o - H E P）、ポリビニリデンフルオリド（polyvinylidene fluoride）、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-ブチレンゴム（SBR）及びフッ素ゴムからなる群より選択される１種または２種以上の混合物であってよく、特にカルボキシメチルセルロース（CMC）及びスチレン-ブチレンゴム（SBR）を混合して用いることができる。

20

30

【００６９】

前記導電材は、通常、黒鉛２次粒子の全体重量を基準に０．０５重量％から５重量％で添加され得る。このような導電材は特に限定されず、電池のその他の要素と副反応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（super-p）、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；フッ化カーボン、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スカ；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であってよい。

40

【００７０】

前記充填剤は負極の膨張を抑制する成分であって、必要に応じて使用有無を決めることができ、当該電池に化学的变化を誘発することなく、繊維状材料であれば特に制限されるものではなく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系重合体；ガラス繊維、炭素繊維などの繊維状物質であってよい。

【００７１】

前記分散剤（分散液）には特に限定されるものではなく、例えば、イソプロピルアルコール、N-メチルピロリドン（NMP）、アセトンなどであってよい。

【００７２】

前記塗布は、当業界に通常公知の方法によって行うことができ、例えば、前記負極活物

50

$(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 CF_3CO_2^- 、 CH_3CO_2^- 、 SCN^- 及び $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ からなる群より選択される 1 種以上であってよい。

【 0 0 8 3 】

前記有機溶媒には、代表的には、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、ジメチルカーボネート、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、ジブロピルカーボネート、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ビニレンカーボネート、スルホラン、ガンマ-ブチロラクトン、プロピレンスルファイト及びテトラヒドロフランからなる群より選択される1種以上のものであってよい。

【 0 0 8 4 】

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あって、誘電率が高く電解質内の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、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液を製造することができるので、さらに好ましく用いられ得る。

【 0 0 8 5 】

さらに、前記電解質は、必要に応じて充放電特性、難燃性特性などの改善のため、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、三塩化アルミニウムなどをさらに含むことができる。場合によっては、不燃性を与えるため、四塩化炭素、三フッ化エチレンなどのハロゲン含有溶媒をさらに含むことができ、高温保存特性を向上させるために二酸化炭酸ガスをさらに含むこともでき、FEC (fluoro-ethylene carbonate)、PRS (propene sulfone)、FPC (fluoro-propylene carbonate)などをさらに含むことができる。

【 0 0 8 6 】

本発明に係るリチウム二次電池は、正極と負極の間に分離膜を配置して電極組立体を形成し、前記電極組立体は、円筒形電池ケースまたは角形電池ケースに入れた後、電解質を注入して製造することができる。または、前記電極組立体を積層した後、これを電解質に含浸させて得られた結果物を電池ケースに入れ密封して製造することもできる。

【 0 0 8 7 】

本発明で用いられる電池ケースは、当分野で通常用いられるものが採用されてよく、電池の用途による外形に制限がなく、例えば、缶を用いた円筒形、角形、パウチ（pouch）型またはコイン（coin）型などになり得る。

【 0 0 8 8 】

本発明に係るリチウム二次電池は、小型デバイスの電源として用いられる電池セルに用いられ得るだけでなく、多数の電池セルを含む中大型電池モジュールに単位電池としても好ましく用いられ得る。前記中大型デバイスの好ましい例には、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、電力貯蔵用システムなどを挙げることができるが、これらだけに限定されるものではない。

【 0 0 8 9 】

以下、下記実施例及び実験例によって本発明をさらに詳しく説明する。しかし、下記実施例及び実験例は本発明を例示するためのものであって、これらだけに本発明の範囲が限定されるものではない。

【 0 0 9 0 】

製造例 1

a 軸方向の結晶子の大きさが 5 0 n m、c 軸方向の結晶子の大きさが 3 0 n m、(0 0 2) 面の面間隔 (d_{002}) が 0 . 3 3 6 0 n m であり、粒径が 5 μ m である非晶質系炭素がコーティングされている天然黒鉛 1 次粒子 (コーティング量 : 2 %) 5 0 重量 % と、a 軸方向の結晶子の大きさが 3 0 n m、c 軸方向の結晶子の大きさが 2 0 n m、(0 0 2) 面の面間隔 (d_{002}) が 0 . 3 3 7 0 n m であり、粒径が 5 μ m である人造黒鉛 1 次粒子 5 0 重量 % からなる混合物にバインダ及び触媒を投入して混合した後、窒素雰囲気下で 2 8 0 0 で熱処理して黒鉛 2 次粒子を製造した。このとき、前記人造黒鉛 1 次粒子はコークス系人造黒鉛を用いた。

10

【 0 0 9 1 】

製造された黒鉛 2 次粒子 9 6 重量 % にカーボンブラック系導電材 1 重量 %、カルボキシメチルセルロース (C M C) 1 . 5 重量 %、スチレン - ブタジエンゴム (S B R) 1 . 5 重量 % を混合して負極活物質スラリーを製造し、これを銅ホイルに 1 5 0 μ m の厚さに塗布した後、圧延及び乾燥して負極を製造した。

【 0 0 9 2 】

製造例 2

人造黒鉛 1 次粒子がモザイク系人造黒鉛であることを除き、前記製造例 1 と同様の方法を介して黒鉛 2 次粒子を製造し、負極を製作した。

20

【 0 0 9 3 】

製造例 3

人造黒鉛 1 次粒子が M C M B 型人造黒鉛であることを除き、前記製造例 1 と同様の方法を介して黒鉛 2 次粒子を製造し、負極を製作した。

【 0 0 9 4 】

比較製造例 1

黒鉛 2 次粒子の代りに非晶質系炭素材がコーティングされている天然黒鉛と人造黒鉛を 5 : 5 の重量比で混合して用いたことを除き、前記製造例 1 と同様の方法を介して負極を製作した。

【 0 0 9 5 】

比較製造例 2

非晶質系炭素材がコーティングされている天然黒鉛 1 次粒子の代りに複数の人造黒鉛 1 次粒子 (単一物質) を用いて黒鉛 2 次粒子を製造したことを除き、前記製造例 1 と同様の方法を介して負極を製作した。

30

【 0 0 9 6 】

製造例 4

熱処理温度を 2 5 0 0 にしたことを除き、前記製造例 1 と同様の方法を介して黒鉛 2 次粒子を製造し、負極を製作した。

【 0 0 9 7 】

比較製造例 3

熱処理温度を 8 0 0 にしたことを除き、前記製造例 1 と同様の方法を介して黒鉛 2 次粒子を製造し、負極を製作した。

40

【 0 0 9 8 】

比較製造例 4

熱処理温度を 3 0 0 0 にしたことを除き、前記製造例 1 と同様の方法を介して黒鉛 2 次粒子を製造し、負極を製作した。

【 0 0 9 9 】

実施例 1

1) コイン型半電池の製作

対電極 (c o u n t e r e l e c t r o d e) としてリチウム金属ホイル (f o i l) を用い、前記対電極と前記製造例 1 - 1 で製造した負極とをコイン型に打ち抜き、L i

50

PF_6 が 1 mol で 2 重量 % の VC (vinyl chloride) が溶解されているカーボネート系電解液を注入してコイン型半電池を製造した。

【0100】

2) モノセルの製作

正極活物質として LiCoO_2 96 重量 % とカーボンブラック 2 重量 % 及びポリフルオロビニリデン 2 重量 % を混合し、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) をさらに添加し混合して正極活物質スラリーを製造し、これをアルミニウムホイルに $130\text{ }\mu\text{m}$ の厚さに塗布した後、圧延及び乾燥して正極を製造した。

【0101】

前記正極及び前記製造例 1 で製造した負極を $3 \times 4\text{ cm}^2$ の大きさに打ち抜いた後、 LiPF_6 が 1 mol で 2 重量 % の VC (vinyl chloride) が溶解されているカーボネート系電解液を注入してポリマーセルタイプのモノセルを製作した。

【0102】

実施例 2

負極として前記製造例 2 で製造した負極を用いたことを除き、前記実施例 1 - 1 と同様にコイン型半電池及びモノセルを製作した。

【0103】

実施例 3

負極として前記製造例 3 で製造した負極を用いたことを除き、前記実施例 1 - 1 と同様にコイン型半電池及びモノセルを製作した。

【0104】

比較例 1

負極として前記比較製造例 1 で製造した負極を用いたことを除き、前記実施例 1 - 1 と同様にコイン型半電池及びモノセルを製作した。

【0105】

比較例 2

負極として前記比較製造例 2 で製造した負極を用いたことを除き、前記実施例 1 - 1 と同様にコイン型半電池及びモノセルを製作した。

【0106】

実施例 4

負極として前記製造例 4 で製造した負極を用いたことを除き、前記実施例 1 - 1 と同様にコイン型半電池及びモノセルを製作した。

【0107】

比較例 3

負極として前記比較製造例 3 で製造した負極を用いたことを除き、前記実施例 1 - 1 と同様にコイン型半電池及びモノセルを製作した。

【0108】

比較例 4

負極として前記比較製造例 4 で製造した負極を用いたことを除き、前記実施例 1 - 1 と同様にコイン型半電池及びモノセルを製作した。

【0109】

実験例 1 : 材料によるスウェリング特性の評価

前記実施例 1 から 3 及び比較例 1 から 2 で製作した各コイン型半電池のスウェリング特性を比較分析した。各電池の厚さは、コイン形態の実時間厚さ測定装置を利用して測定した。結果を図 1 に示した。

【0110】

図 1 に示す通り、本発明に係る黒鉛 2 次粒子を負極活物質として含む負極を利用して製作された実施例 1 から 3 のコイン型半電池が、比較例 1 及び 2 のコイン型半電池に比べて全般的にスウェリング特性に優れることを確認した。

【0111】

10

20

30

40

50

特に、人造黒鉛としてモザイク系人造黒鉛を用いた実施例 2 と、M C M B 系人造黒鉛を用いた実施例 3 とのコイン型半電池の場合、単なる 1 次粒子の混合を用いた比較例 1、及び同様の複数の人造黒鉛 1 次粒子を用いて製造した黒鉛 2 次粒子を用いた比較例 2 のコイン型半電池に比べて著しく優れたスウェリング特性を表した。

【 0 1 1 2 】

実験例 2：熱処理温度によるスウェリング特性の評価

前記実施例 4 及び比較例 3 と 4 で製作した各コイン型半電池のスウェリング特性を比較分析した。各電池の厚さは、コイン形態の実時間厚さ測定装置を利用して測定した。結果を図 4 に示した。

【 0 1 1 3 】

図 4 に示す通り、本発明に係る黒鉛 2 次粒子を負極活物質として含む負極を利用して製作された実施例 4 のコイン型半電池が、比較例 3 及び 4 のコイン型半電池に比べて全般的にスウェリング特性に優れることを確認した。

【 0 1 1 4 】

つまり、熱処理温度を 1 0 0 0 から 2 8 0 0 ほどに合わせて行った場合にスウェリング特性に優れるものと表れ、前記温度範囲を外れる場合はスウェリング特性が劣化することを確認することができた。

【 0 1 1 5 】

実験例 3：容量特性の評価

前記実施例 1 から 3 及び比較例 1 から 2 で製作した各コイン型半電池の容量特性を比較分析した。

【 0 1 1 6 】

前記各電池を 2 5 で C C / C V で 0 . 1 C の速度で充電した後、1 . 5 V まで C C で 0 . 1 C の速度で放電して充電及び放電容量を測定し、これを介して充放電効率及び放電率特性を分析した。結果を図 2 に示した。

【 0 1 1 7 】

図 2 に示す通り、本発明に係る黒鉛 2 次粒子を負極活物質として含む負極を利用して製作された実施例 1 から 3 のコイン型半電池が、比較例 1 及び 2 のコイン型半電池に比べて全般的に多少優れるか似た程度の容量特性を表した。

【 0 1 1 8 】

実験例 4：サイクル特性の評価

前記実施例 1 から 3 及び比較例 1 から 2 で製作した各モノセルの入出力特性を比較分析した。

【 0 1 1 9 】

各モノセルを 2 5 で 0 . 2 C / 0 . 2 C、0 . 2 C / 0 . 5 C、0 . 2 C / 1 . 0 C、0 . 2 C / 2 . 0 C の充放電条件で順に充放電を繰り返し、充放電速度に伴う容量維持率を分析した。結果を図 3 に示した。

【 0 1 2 0 】

図 3 に示す通り、本発明に係る黒鉛 2 次粒子を負極活物質として含む負極を利用して製作された実施例 1 から 3 のモノセルが、比較例 1 及び 2 のモノセルに比べて全般的に容量維持率が多少優れることを確認した。

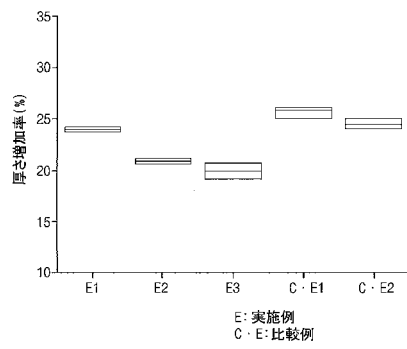
10

20

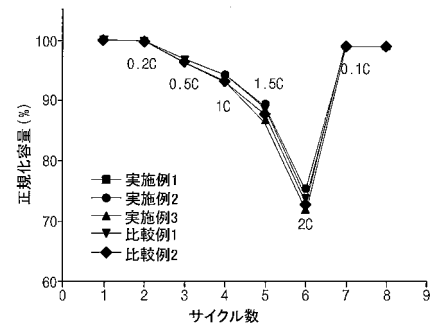
30

40

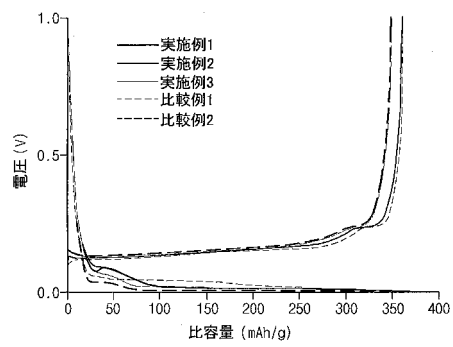
【図 1】



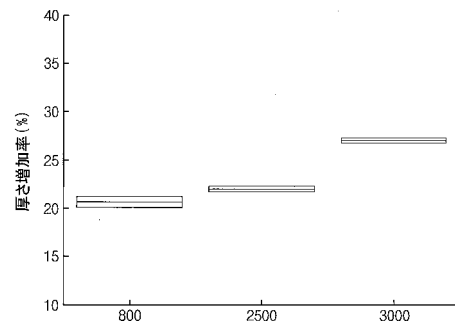
【図 3】



【図 2】



【図 4】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/007820

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/133(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C01B 31/04(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) H01M 4/587; H01M 4/583; H01M 10/0525; H01M 10/05; H01M 4/1393; C04B 35/52; H01M 4/133; H01M 4/13; H01M 4/58; C01B 31/04 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIP0 internal) & Keywords: natural graphite, artificial graphite, amorphous carbon, graphite secondary particle, crystallite size		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2012-0074610 A1 (WU, Yu - Shiang et al.) 29 March 2012 See claims 1, 4.	17-20
A		1-16,21-23
X	KR 10-2001-0072967 A (NIPPON DENKI CO., LTD.) 31 July 2001 See the examples.	21
Y		17-20
A		1-16,22-23
A	KR 10-2007-0040853 A (HITACHI MAXELL, LTD.) 17 April 2007 See claims 1-2, 5, 10.	1-23
A	KR 10-1249349 B1 (LG CHEM. LTD.) 01 April 2013 See claims 1-3, 7.	1-23
A	KR 10-2010-0072160 A (LS MTRON LTD. et al.) 30 June 2010 See claim 1.	1-23
☐ 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 "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another 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 05 NOVEMBER 2015 (05.11.2015)		Date of mailing of the international search report 06 NOVEMBER 2015 (06.11.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seomsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/007820

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2015/007820

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2012-0074610 A1	29/03/2012	US 8524113 B2	03/09/2013
KR 10-2001-0072967 A	31/07/2001	CA 2341693 A1	09/03/2000
		CA 2341693 C	11/07/2006
		JP 03152226 B2	03/04/2001
		JP 2000-138061 A	16/05/2000
		TW 442994 A	23/06/2001
		US 6803150 B1	12/10/2004
		WO 00-13245 A1	09/03/2000
KR 10-2007-0040853 A	17/04/2007	CN 100338795 C	19/09/2007
		CN 100771617 A	10/05/2006
		JP 2005-044775 A	17/02/2005
		KR 10-2005-0094451 A	27/09/2005
		US 2006-0073387 A1	06/04/2006
		WO 2004-066419 A1	05/08/2004
KR 10-1249349 B1	01/04/2013	KR 10-2011-0042840 A	27/04/2011
KR 10-2010-0072160 A	30/06/2010	CN 102077398 A	25/05/2011
		EP 2282367 A1	09/02/2011
		JP 2011-519143 A	30/06/2011
		KR 10-1031920 B1	02/05/2011
		US 2011-0262812 A1	27/10/2011
		WO 2009-134047 A1	05/11/2009

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/007820

The invention of group 1 (claims 1-16 and 22-23): an anode active material, which includes graphite second particles in which natural graphite first particles coated with an amorphous carbon material and artificial graphite first particles are assembled, wherein the crystallite size of an a-axis direction is 45-55 nm and the crystallite size of a c-axis direction is 25-35 nm, by powder X-ray diffraction analysis of the natural graphite first particles, and the crystallite size of an a-axis direction of the artificial graphite first particles is 35-45 nm and the crystallite size of a c-axis direction thereof is 15-30 nm.

The invention of group 2 (claims 17-20): a method for manufacturing an anode active material, comprising the steps of: mixing an amorphous carbon material precursor and natural graphite first particles and heat-treating the same so as to prepare natural graphite first particles coated with an amorphous carbon material; performing, for powder graphitization, heat treatment of at least one type selected from the group consisting of coal-based heavy oil, fiber-based heavy oil, tar, pitch and coke at 500-3,000°C so as to prepare artificial graphite first particles; mixing the natural graphite first particles coated with an amorphous carbon material, the artificial graphite first particles, a binder and a catalyst; and performing heat treatment at 1,000-2,800°C so as to prepare graphite second particles.

The invention of group 3 (claim 21): a method for manufacturing an anode active material, comprising the steps of: mixing natural graphite first particles and soft carbon particles so as to assemble the mixture into second particles; and performing, for powder graphitization, heat treatment of the assembled second particles at 3,000-3,200°C so as to prepare graphite second particles.

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2015/007820
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/133(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C01B 31/04(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/587; H01M 4/583; H01M 10/0525; H01M 10/05; H01M 4/1393; C04B 35/52; H01M 4/133; H01M 4/13; H01M 4/58; C01B 31/04 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 천연흑연, 인조흑연, 비정질계 탄소, 흑연 2차 입자, 결정자 크기		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	US 2012-0074610 A1 (WU, YU-SHIANG et al.) 2012.03.29 청구항 1, 4 참조.	17-20
A		1-16, 21-23
X	KR 10-2001-0072967 A (닛본 덴기 가부시끼가이샤) 2001.07.31 실시에 참조.	21
Y		17-20
A		1-16, 22-23
A	KR 10-2007-0040853 A (히다치 막셀 가부시끼가이샤) 2007.04.17 청구항 1-2, 5, 10 참조.	1-23
A	KR 10-1249349 B1 (주식회사 엘지화학) 2013.04.01 청구항 1-3, 7 참조.	1-23
A	KR 10-2010-0072160 A (엘에스엠트론 주식회사 등) 2010.06.30 청구항 1 참조.	1-23
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “B” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가진 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2015년 11월 05일 (05.11.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 11월 06일 (06.11.2015)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 김동석 전화번호 +82-42-481-5405

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서

국제출원번호

PCT/KR2015/007820

제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,
2. ☐ 청구항:
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
3. ☐ 청구항:
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

추가 용지 참조.

1. ☐ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.
2. ☒ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.
3. ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.
4. ☐ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에
관한 기재

- ☐ 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
- ☐ 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
- ☐ 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/007820

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2012-0074610 A1	2012/03/29	US 8524113 B2	2013/09/03
KR 10-2001-0072967 A	2001/07/31	CA 2341693 A1	2000/03/09
		CA 2341693 C	2006/07/11
		JP 03152226 B2	2001/04/03
		JP 2000-138061 A	2000/05/16
		TW 442994 A	2001/06/23
		US 6803150 B1	2004/10/12
		WO 00-13245 A1	2000/03/09
KR 10-2007-0040853 A	2007/04/17	CN 100338795 C	2007/09/19
		CN 100771617 A	2006/05/10
		JP 2005-044775 A	2005/02/17
		KR 10-2005-0094451 A	2005/09/27
		US 2006-0073387 A1	2006/04/06
		WO 2004-066419 A1	2004/08/05
KR 10-1249349 B1	2013/04/01	KR 10-2011-0042840 A	2011/04/27
KR 10-2010-0072160 A	2010/06/30	CN 102077398 A	2011/05/25
		EP 2282367 A1	2011/02/09
		JP 2011-519143 A	2011/06/30
		KR 10-1031920 B1	2011/05/02
		US 2011-0262812 A1	2011/10/27
		WO 2009-134047 A1	2009/11/05

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

국제조사보고서

국제출원번호

PCT/KR2015/007820

제1군 발명(청구항 1-16 및 22-23): 비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자 및 인조흑연 1차 입자가 조립된 흑연 2차 입자를 포함하고, 상기 천연흑연 1차 입자의 분체 상태 X선 회절 분석에 의한 a축 방향의 결정자의 크기가 45 nm 내지 55 nm이고, c축 방향의 결정자의 크기가 25 nm 내지 35 nm 이며, 상기 인조흑연 1차 입자의 a축 방향의 결정자의 크기가 35 nm 내지 45 nm이고, c축 방향의 결정자의 크기가 15 nm 내지 30 nm인 것인 음극 활물질

제2군 발명(청구항 17-20): 비정질계 탄소재 전구체 물질과 천연흑연 1차 입자를 혼합하고 열처리하여 비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자를 제조하는 단계; 석탄계 중질유, 섬유계 중질유, 타르류, 피치류 및 코크스류로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 500 내지 3000°C의 열처리로 분체 흑연화하여 인조흑연 1차 입자를 제조하는 단계; 비정질계 탄소재가 코팅된 천연흑연 1차 입자, 인조흑연 1차 입자, 바인더 및 촉매를 혼합하는 단계; 및 1000 내지 2800°C로 열처리하여 흑연 2차 입자를 제조하는 단계;를 포함하는 음극 활물질의 제조방법

제3군 발명(청구항 21): 천연흑연 1차 입자 및 이흑연화 탄소(soft carbon) 입자를 혼합하여 2차 입자로 조립하는 단계; 상기 조립된 2차 입자를 3000 내지 3200°C의 열처리로 분체 흑연화하여 흑연 2차 입자를 제조하는 단계;를 포함하는 음극 활물질의 제조방법

フロントページの続き

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

(72)発明者 ウン・キョン・キム
大韓民国・テジョン・305-738・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 ドン・スプ・ジュン
大韓民国・テジョン・305-738・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 サン・ウク・ウ
大韓民国・テジョン・305-738・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 イェ・リ・キム
大韓民国・テジョン・305-738・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・ホ・チュン
大韓民国・テジョン・305-738・ユソン・グ・ムンジ・ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

F ターム(参考) 4G146 AA02 AA19 AB03 AC02A AC02B AC04A AC07A AC12A AC12B AC14A
AC14B AC17A AC27A AC27B AD15 AD17 AD23 AD25 BB04 BB06
BB15 BC04 BC23 BC36B CB03 CB10 CB11 CB17 CB19 CB26
CB33 CB35
5H050 AA07 AA08 AA14 BA17 CA02 CA07 CA08 CA09 CA26 CB08
CB09 CB29 DA03 FA17 FA18 FA20 GA02 GA10 GA22 HA01
HA05 HA07 HA12 HA13 HA14 HA19