

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6126665号
(P6126665)

(45) 発行日 平成29年5月10日 (2017.5.10)

(24) 登録日 平成29年4月14日 (2017.4.14)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/38 (2006.01)

H O 1 M 4/38 Z

C 2 2 C 28/00 (2006.01)

C 2 2 C 28/00 B

C 2 2 F 1/02 (2006.01)

C 2 2 F 1/02

C 2 2 F 1/16 (2006.01)

C 2 2 F 1/16 Z

C 2 2 F 1/00 (2006.01)

C 2 2 F 1/00 6 2 5

請求項の数 5 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-220786 (P2015-220786)

(22) 出願日 平成27年11月10日 (2015.11.10)

(65) 公開番号 特開2017-33914 (P2017-33914A)

(43) 公開日 平成29年2月9日 (2017.2.9)

審査請求日 平成27年11月10日 (2015.11.10)

(31) 優先権主張番号 10-2015-0107138

(32) 優先日 平成27年7月29日 (2015.7.29)

(33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 515312760

インスティテュート フォー ベーシック
サイエンスI N S T I T U T E F O R B A S I C
S C I E N C E

大韓民国 テジョン 34047 ユソン

-グ ユソン-デロ 1689ボン-ギル

70

特許法第30条第2項適用 1. ウェブサイトに公開
の日付 平成27年5月11日ウェブサイトのアドレス
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.nanolett.5b01257>

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤー及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリコン及びゲルマニウムからなるナノワイヤーであり、

前記ナノワイヤーの表面でのシリコン含有量がゲルマニウム含有量より高く、前記ナノワイヤーの内部はゲルマニウム含有量がシリコン含有量より高く、

前記ナノワイヤーの化学的組成は $\text{Ge}_{(1-x)}\text{Si}_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) であり、

シリコンの濃度はコア領域へ向くほど徐々に減少することを特徴とする、リチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤー。

【請求項 2】

前記シリコンは 1 ~ 10 重量%であり、ゲルマニウムは 90 ~ 99 重量%であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤー。 10

【請求項 3】

シリコン及びゲルマニウムからなるナノワイヤーを水素雰囲気下で 650 ~ 850 で熱処理して前記ナノワイヤーに含まれたシリコン及びゲルマニウムを各々ナノワイヤーの表面及び内部に分布させることを特徴とする、リチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーの製造方法。

【請求項 4】

前記シリコンは 1 ~ 10 重量%であり、ゲルマニウムは 90 ~ 99 重量%であることを特徴とする、請求項 3 に記載のリチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーの製造方法。

【請求項 5】

請求項１のリチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーからなる陰極を含むリチウムイオン電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、リチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤー及びこれを製造する方法に関するものである。

【背景技術】

【０００２】

４族元素（例えば、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎ）は、既存のリチウムイオン電池の陰極に商用化された黒鉛陰極に比べてはるかに高いエネルギー密度が得られる陰極物質である。しかしながら、このような元素の高い理論容量にもかかわらず、リチウム化／脱リチウム化（lithiation/delithiation）過程で伴われる過度な体積膨脹は陰極物質の破砕をもたらし、商用化を困難にする。

【０００３】

これを克服するために毎サイクルごとに陰極活物質のモルホロジーが維持できる複雑な形態のナノ構造体を作るものである。１つの例は、体積膨脹を抑制するためにＳｉまたはＧｅをバッファ機能できる物質とナノ複合体を作ることであり、このような目的に、機械的、電気的性質が優れると知られた非結晶性炭素、還元されたグラフェンオキサイドなどの炭素基盤の物質が研究されており、実際に相当にバッテリーの性能を向上させた。しかしながら、このような接近法は安定した寿命特性を保証するためには多量の炭素（１０乃至３９．５ｗｔ％）を電極に含めなければならないので、充放電容量が低下する問題がある。更に他の例は、内部に空いた空間を形成させて、この空いた空間を通じて体積膨脹を効果的に緩和させるものである。ナノチューブ、多孔性ナノワイヤー／ナノ粒子、メソポーラススポンジナノ構造体などの数多いナノ構造体が安定した寿命特性のために研究されており、このような複雑なナノ構造体のモルホロジー維持はリチウムイオン電池の性能を相当に向上させた。しかしながら、このような複雑なナノ構造体を得るためには複雑な合成過程で歩留まりが低いし、内部に空いた空間が多く存在するため、体積容量（volumetric capacity）が低いという問題を伴うようになる。したがって、ナノ構造体に空いた空間がない、かつ充電容量の高い陰極活物質の開発が必要な実状である。

【０００４】

これに関連した先行文献は、大韓民国公開特許第１０－２０１１－０１１１１０５号（２０１１．１０．１０．公開）に開示されている高密度金属ナノクラスター含有シリコンナノワイヤー及びその製造方法がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】大韓民国公開特許第１０－２０１１－０１１１１０５号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

本発明は、充放電時、構造的に安定し、かつ電池性能が向上したリチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤー及びその製造方法を提供することをその目的とする。

【０００７】

本発明が解決しようとする課題は、以上で言及した課題に制限されず、言及していない更に他の課題は以下の記載から当業者に明確に理解されるべきである。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

前記の課題を解決するために、本発明はシリコン及びゲルマニウムからなるナノワイヤ

10

20

30

40

50

ーであり、前記ナノワイヤーの表面でのシリコン含有量がゲルマニウム含有量より高く、前記ナノワイヤーの内部はゲルマニウム含有量がシリコン含有量より高いことを特徴とする、リチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーを提供する。

【0009】

また、本発明はシリコン及びゲルマニウムからなるナノワイヤーを水素雰囲気下で熱処理して前記ナノワイヤーに含まれたシリコン及びゲルマニウムを各々ナノワイヤーの表面及び内部に分布させることを特徴とする、リチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーの製造方法を提供する。

【0010】

また、本発明はシリコン及びゲルマニウムからなるナノワイヤーであり、前記ナノワイヤーの表面でのシリコン含有量がゲルマニウム含有量より高く、前記ナノワイヤーの内部はゲルマニウム含有量がシリコン含有量より高いことを特徴とする、リチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーからなる陰極を含むリチウムイオン電池を提供する。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、簡単な方法により製造されて歩留まりが高く、リチウム化／脱リチウム化反応でも構造的安定性が優れる。

【0012】

また、熱処理を通じての原子再配置を通じて容量保持力 (capacity retention) 及び律速 (rate capability) 特性が優れて、ナノワイヤーの表面に S i を分布させてオーバーポテンシャル (overpotential) を微細調整して寿命特性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明に係るリチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーの熱処理前後の形状を示す模式図である。

【図2】本発明に係るリチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーのサイクルに従う形状を示す模式図である。

【図3】(a) は本発明に係るリチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーの熱処理前の高分解能透過電子顕微鏡 (H R T E M) 写真であり、(b) は熱処理後の高分解能透過電子顕微鏡写真である。

【図4】(a) は熱処理前と後のナノワイヤー及び G e 粉末の X R D 分析結果であり、(b) は (1 1 1) 面の X R D ピークを拡大したグラフであり、(c) は熱処理温度に従う X R D ピーク変化を示すグラフであり、(d) は熱処理温度に従う S i モル分率を示すグラフである。

【図5】(a) は熱処理に従うリチウム拡散係数変化を示すグラフであり、(b) は熱処理に従うオーバーポテンシャル変化を示すグラフであり、(c) は熱処理に従う寿命特性変化を示すグラフである。

【図6】a は S i G e ナノワイヤー (熱処理 8 5 0) の最初のサイクルの以後の透過電子顕微鏡写真であり、b は前記 S i G e ナノワイヤーの表面部分を拡大した透過電子顕微鏡写真であり、c は前記 S i G e ナノワイヤーのコア部分を拡大した透過電子顕微鏡写真であり、d は熱処理していない S i G e ナノワイヤーの最初のサイクルの以後の透過電子顕微鏡写真であり、e は前記 S i G e ナノワイヤーの表面部分を拡大した透過電子顕微鏡写真であり、f は前記 S i G e ナノワイヤーのコア部分を拡大した透過電子顕微鏡写真である。

【図7】(a) は S i G e ナノワイヤー (熱処理 8 5 0) の 0 . 2 C での充放電容量を示すグラフであり、(b) は S i G e ナノワイヤー (熱処理 8 5 0) の 0 . 2 C での寿命特性を示すグラフであり、(c) は S i G e ナノワイヤー (熱処理 8 5 0) の C - r a t e に従う放電容量変化を示すグラフである。

【図8】本発明に係るリチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーの放電速度に従う律速特性を示すグラフである。

10

20

30

40

50

【図 9】(a) は本発明に係るリチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーを含むリチウムイオン電池の 0.5 C での充放電容量を示すグラフであり、(b) は 0.5 C での寿命特性を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、添付した図面を参照しつつ本発明に係る好ましい実施形態を詳細に説明する。

【0015】

本発明の利点及び特徴、そしてそれを達成する方法は、添付した図面と共に詳細に後述されている実施形態を参照すれば明確になる。

【0016】

しかしながら、本発明は以下に開示される実施形態により限定されるものでなく、互いに異なる多様な形態に具現され、単に本実施形態は本発明の開示が完全であるようにし、本発明が属する技術分野で通常の知識を有する者に発明の範疇を完全に知らせるために提供されるものであり、本発明は請求項の範疇により定義されるだけである。

【0017】

また、本発明を説明するに当たって、関連した公知技術などが本発明の要旨を曖昧にすることがあると判断される場合、それに関する詳細な説明は省略する。

【0018】

本発明は、シリコン及びゲルマニウムからなるナノワイヤーであり、前記ナノワイヤーの表面でのシリコン含有量がゲルマニウム含有量より高く、前記ナノワイヤーの内部はゲルマニウム含有量がシリコン含有量より高いことを特徴とする、リチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーを提供する。

【0019】

本発明に係るリチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーは、簡単な方法により製造されて歩留まりが高く、リチウム化/脱リチウム化反応でも構造的安定性が優れる。また、熱処理を通じての原子再配置を通じて容量保持力 (capacity retention) 及び律速 (rate capability) 特性が優れて、ナノワイヤーの表面に Si を分布させてオーバーポテンシャルを微細調整して寿命特性を向上させることができる。

【0020】

図 1 は本発明に係るリチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーの熱処理前後の形状を示す模式図である。図 1 に示すように、本発明に係る熱処理を通じてシリコンとゲルマニウムが各々ナノワイヤーの表面及び内部に選択的に備えられることが分かる。

【0021】

また、本発明に係るリチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーは Si が 1 ~ 10 重量 % で含まれ、Ge は 90 ~ 99 重量 % で含まれ、化学的組成は $\text{Ge}_{(1-x)}\text{Si}_x$ (0.01 $\leq$ x $\leq$ 0.1) として示すことができる。

【0022】

また、本発明はシリコン及びゲルマニウムからなるナノワイヤーを水素雰囲気下で熱処理して前記ナノワイヤーに含まれたシリコン及びゲルマニウムを各々ナノワイヤーの表面及び内部に分布させることを特徴とする、リチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーの製造方法を提供する。

【0023】

本発明に係るリチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーの製造方法において、前記ナノワイヤーは VLS (vapor-liquid-solid growth) 法により製造されることができ、具体的にゲルマニウム前駆体及びシリコン前駆体を CVD チャンバー内に供給した後、金ナノ粒子を触媒に使用して製造できる。

【0024】

前記熱処理が 700 未満で遂行される場合には Si がナノワイヤー表面に移動できなくて電池性能及び寿命特性が低下する問題があり、900 を超過して遂行される場合にはナノワイヤーが損傷される問題がある。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 5 】

この際、前記シリコンは 1 ～ 1 0 重量 % であり、ゲルマニウムは 9 0 ～ 9 9 重量 % のものが好ましい。前記ゲルマニウムが 9 0 重量 % 未満の場合にはリチウムイオン電池の電池容量が減少する問題があり、9 9 重量 % を超過する場合にはシリコン含有量が低くなって充放電時にナノワイヤーが破損される問題がある。

【 0 0 2 6 】

また、前記水素雰囲気は 1 a t m で形成されることが好ましい。

【 0 0 2 7 】

前記熱処理は 5 0 ～ 7 0 分の間遂行されることが好ましい。前記熱処理が 5 0 分未満の場合にはナノワイヤーの表面にシリコンが十分に移動できない問題があり、7 0 分を超過する場合にはナノワイヤーに含まれたシリコンが既にナノワイヤー表面に全て移動した状態であるので、7 0 分以下に遂行されることが好ましい。

10

【 0 0 2 8 】

また、本発明はシリコン及びゲルマニウムからなるナノワイヤーであり、前記ナノワイヤーの表面でのシリコン含有量がゲルマニウム含有量より高く、前記ナノワイヤーの内部はゲルマニウム含有量がシリコン含有量より高いことを特徴とする、リチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーからなる陰極を含むリチウムイオン電池を提供する。

【 0 0 2 9 】

実施形態 1：リチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤー製造

1 n m ゴールドフィルムをメタル蒸着機を用いて S i 基板上に形成させ加熱してシリコン基板の上にゴールドナノ粒子を製造した。その後、前記製造されたゴールドナノ粒子が形成されたシリコン基板を C V D チャンバー内に具備させ、G e C l₄ と S i C l₄ を供給し、7 6 0 ℃ に加熱すると、ゴールドナノ粒子が有することができる S i と G e の最大量を超過してナノ粒子の外に S i と G e が析出が起こりながらナノワイヤーで形成された。

20

【 0 0 3 0 】

前記製造された S i G e ナノワイヤーを 1 a t m の水素雰囲気下で 8 5 0 ℃ に 1 時間の間熱処理してリチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーを製造した。

【 0 0 3 1 】

以下の < 表 1 > は製造されたりチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーのシリコン及びゲルマニウムの含有量を示すものである。

30

【 0 0 3 2 】

【 表 1 】

元素	重量%	原子%
S i	5 . 8 1	1 3 . 7 5
G e	9 4 . 1 9	8 6 . 2 5

【 0 0 3 3 】

実験例 1：リチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーの形状及び構成元素分析

40

本発明に係るリチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーの形状及び構成元素を調べるために、走査電子顕微鏡 (T E M) 及びオージェ電子分光法 (A E S) により分析し、その結果を図 3 に示す。

【 0 0 3 4 】

図 3 の (a) は本発明に係るリチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーの熱処理前の高分解能透過電子顕微鏡 (H R T E M) 写真であり、(b) は熱処理後の高分解能透過電子顕微鏡写真である。

【 0 0 3 5 】

図 3 の (a) 及び (b) に示すように、本発明に係るリチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーは平均 7 0 n m 直径を有することが分かり、明確な格子パターンと製造された

50

ナノワイヤーは構造的欠陥無しで結晶性の高いことが分かる。一方、追加的なラマンスペクトルから 385 cm^{-1} で示す Si-Ge 振動モードは Si と Ge とが化学的に互いに結合されていることを示すので、Si と Ge とが互いに結合されていることが分かる。

【0036】

図3の(c)は熱処理前のナノワイヤーの元素分布を示すグラフであり、(d)は熱処理後のナノワイヤーの元素分布を示すグラフである。製造されたナノワイヤーを Ar^+ を用いて表面からバルクに連続してエッチングされる間に Si と Ge の空間的分布をオージェ電子分光法により分析した。

【0037】

図3の(c)に示すように、Si と Ge のナノワイヤー合金はスパッタリング時間が増加するにつれて大きく変化せず、これは Si と Ge の2元素が熱処理前のナノワイヤー全域に亘って均一に存在することを示す(図3の(c)参考)。

【0038】

また、図3の(d)に示すように、熱処理後にもナノワイヤーは相変わらず高い結晶性を有しており、Si の濃度はナノワイヤーの表面で Ge の濃度を超過するほど相当に増加し、コア地域へ向くほど徐々に減少することが分かる。ナノワイヤー表面での Si の増加は熱処理の以後に空気中に露出されるやいなや自然的に形成された酸化層が存在するが、熱処理前のナノワイヤーの表面には GeO_x で構成されているので熱処理を通じて構成元素の分布が変わったことが分かる。

【0039】

本発明に係る熱処理を通じての Si 分布変化の原動力は、一般的に全体ギブスフリーエネルギーの最小化により説明され、このような観点からナノワイヤーの表面で Ge の存在は Ge が Si より表面エネルギーが低いので、Si が表面に存在することより内部に存在することがエネルギー的に好意的であるが、このような分布は本発明に係るナノワイヤーから分かるように、反対になる結果である。本発明では水素の存在下で熱処理させるため、ナノワイヤー表面の近くで Si が多いように再配置させることができる。

【0040】

実験例2：リチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーの原子配置と熱処理温度に従うシリコン含有量分析

本発明に係るリチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーにおける原子配置と熱処理温度に従うシリコン含有量を調べるために X 線回折 (XRD) により分析し、その結果を図4に示す。

【0041】

図4の(a)は熱処理前と後のナノワイヤー及び Ge 粉末の XRD 分析結果であり、(b)は(111)面の XRD ピークを拡大したグラフであり、(c)は熱処理温度に従う XRD ピーク変化を示すグラフであり、(d)は熱処理温度に従う Si モル分率を示すグラフである。

【0042】

図4の(a)に示すように、本発明に係るナノワイヤーは Ge の割合が高いので、熱処理前と後の回折パターンが Ge 粉末の回折パターンとほぼ同一に表れた。ここで、Ge 粉末のみで表れる XRD ピークは GeO_2 の存在のためである。

【0043】

しかしながら、回折パターンをより詳しく説明すると、図4の(b)に示すように、熱処理前と後の回折パターンは Ge 粉末に比べてより高い 2θ 値で表れて、このような差は格子定数が Ge 粉末に比べてナノワイヤーでより小さいということを意味する。これは、Ge 結晶格子内に格子定数が Ge より小さい Si が結合されたためであり、代表的に、(111)結晶面の XRD ピークは熱処理前の Si-Ge ナノワイヤーの場合、 27.47° で表れており、これに該当する格子定数は 5.6120 である。これに基づいて、格子定数から計算された化学的組成は $\text{Ge}_{0.85}\text{Si}_{0.15}$ であり、これは Si 14 原子%の EDX 結果と同一である。また、熱処理の以後には(111)結晶面の回折ピーク

が 27.47° から 27.35° に移動し、これは熱処理された SiGe ナノワイヤーの格子定数が 5.6425 に増加したことを意味し、化学的組成が $\text{Ge}_{0.94}\text{Si}_{0.06}$ に変化したことを示す。

【0044】

本発明の熱処理条件で、Si はほぼ 0 の蒸気圧力を有するので、Si の気化可能性は無視することができ、したがって回折ピークの移動は Si と Ge との交換反応に起因する。Si と Ge との交換反応は Si 原子の一部は結晶格子の内部から表面に近く移動され、Si 原子の更に他の一部は表面の上にさらに移動して非結晶性 Si や空気に露出されて SiO_x として存在するようになる。

【0045】

また、図 4 の (c) に示すように、1 時間の熱処理時間で温度が 600 から 900 に増加するにつれて、(111) 結晶面に該当する回折ピークは徐々に低い 2θ 値に移動するようになる。

【0046】

図 4 の (d) に示すように、600 以下での熱処理温度では、ナノワイヤーの結晶性 Ge で Si の相対的な割合が変化せず、これは原子再配置を誘導するに熱エネルギーが充分でないことを意味する。一方、熱処理温度が 650 で Si の割合は減少し始めて、850 で Si は 6 原子% の最小値に到達するようになる。熱処理温度が 850 を超過すれば、SiGe ナノワイヤーの形状に深刻な損傷を与えると判断される。

【0047】

実験例 3：リチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーにおける熱処理温度に従うリチウムの拡散係数とオーバーポテンシャル変化及び寿命特性変化分析

本発明に係るリチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーにおける熱処理温度に従うリチウムの拡散係数とオーバーポテンシャル及び寿命特性を分析するために互いに異なる Si セグレーション程度を有する SiGe ナノワイヤー（熱処理 700）、SiGe ナノワイヤー（熱処理 850）及び熱処理しない SiGe ナノワイヤーをリチウム半電池の陰極に使用して分析し、その結果を図 5 に示す。この際、0.005 V から 1.5 V の電圧ウィンドウで 0.1 C (120 mA/g、24) の充放電させた。

【0048】

図 5 の (a) は熱処理に従うリチウム拡散係数変化を示すグラフであり、(b) は熱処理に従うオーバーポテンシャル変化を示すグラフであり、(c) は熱処理に従う寿命特性変化を示すグラフである。

【0049】

図 5 の (a) に示すように、表面で低い Li 拡散係数を持つ Si の割合が増加するにつれて (Type-U SiGe NW < Type-G SiGe NW、700 < Type-G SiGe NW、850) 測定されたリチウム拡散係数は減少した。

【0050】

また、図 5 の (b) に示すように、それぞれのサンプルに該当するオーバーポテンシャルは Si での遅いリチウム拡散による増加した質量移動抵抗 (mass transfer resistivity) により徐々に増加した。Si セグレーション程度に従うオーバーポテンシャルの変化は、また充放電の間に陰極の電気化学的性質に影響を及ぼすと判断され、充放電サイクルの間陰極の構造的安定性は格段に向上した。

【0051】

また、図 5 の (c) に示すように、1 C の充放電速度で寿命特性を評価した結果、固体電解質層 (SEI) を形成させるためにそれぞれの半電池は最初のサイクルの間 0.005 V と 1.5 V との間の電圧ウィンドウで 0.05 C の非常に遅い速度で充放電された。初期サイクルの間の容量はオーバーポテンシャルが増加するにつれて徐々に減少し、このような傾向はオーバーポテンシャルが増加するにつれてリチウム化反応を誘導することにより一層多いエネルギーを必要とするためである。向上した寿命特性と減少した容量との間のトレードオフを考慮して見ると、300 サイクルの以後に 90.0 % の容量維持 (capaci

10

20

30

40

50

ty retention) 及び 1031 mAh/g 以上の可逆容量を示す SiGe ナノワイヤー (熱処理 850°C) が全般的な性能が最も優れており、SiGe ナノワイヤー (熱処理 700°C) は半電池が 60 mAh/g の高い初期容量を示すが、 300 サイクルの以後に 14.7% の非常に低い寿命特性を示し、熱処理前の SiGe ナノワイヤーは 115 サイクルの以後に容量が急激に低下し、 175 サイクルの以後には 10 mAh/g まで容量が落ちることが分かる。

【0052】

また、SiGe ナノワイヤー (熱処理 850°C) の場合、 200 サイクルの以後にも本来の 1 次元構造体を維持する一方、SiGe ナノワイヤー (熱処理 700°C) の場合、 200 サイクルの以後に本来の 1 次元構造が観測されなかった。

10

【0053】

実験例 4：リチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーの充放電前後のナノワイヤーの形態分析

本発明に係るリチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーの充放電前後のナノワイヤーの形態を高分解能透過電子顕微鏡 (HR-TEM) で分析し、その結果を図 6 に示す。

【0054】

図 6 の a は SiGe ナノワイヤー (熱処理 850°C) の最初のサイクルの以後の透過電子顕微鏡写真であり、b は前記 SiGe ナノワイヤーの表面部分を拡大した透過電子顕微鏡写真であり、c は前記 SiGe ナノワイヤーのコア部分を拡大した透過電子顕微鏡写真であり、d は熱処理していない SiGe ナノワイヤーの最初のサイクルの以後の透過電子顕微鏡写真であり、e は前記 SiGe ナノワイヤーの表面部分を拡大した透過電子顕微鏡写真であり、f は前記 SiGe ナノワイヤーのコア部分を拡大した透過電子顕微鏡写真である。

20

【0055】

図 6 の a に示すように、リチウム化されていない部分 (Unlithiated part) の存在は最初のサイクルの以後に高分解能透過電子顕微鏡を通じて確認した。

【0056】

また、図 6 の b 及び c に示すように、SiGe ナノワイヤー (熱処理 850°C) の表面部分はナノワイヤーがリチウム化されることによって電気化学的に誘導された固体状態非結晶化を経ることによって非結晶性状態に変化し、反面にコア部分は結晶性構造を維持するようになる。即ち、リチウム化を経るようになれば結晶性物質は非結晶性物質に変化するようになり、最初のサイクルの以後にも結晶性物質として存在するということはその部分がリチウム化が進行されなかったことを示す。

30

【0057】

対照的に、図 6 の d、e、及び f を参考すると、表面部分と中心部分全て最初のサイクルの以後に非結晶性状態に変化されたことが分かる。一つ注目すべきことは、 200 サイクルの以後に SiGe ナノワイヤー (熱処理 850°C) の脱リチウム化された結晶性部分は高分解能透過電子顕微鏡を通じて観測されなかった。しかしながら、 300 サイクルの間の安定した寿命特性及び熱処理していない SiGe ナノワイヤーに比べて反応していない容量を考慮すれば、リチウム化されない部分は相変わらず残っており、バッファ層として重要な役割をしていると判断される。

40

【0058】

実験例 5：リチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーの寿命特性及び律速特性分析

本発明に係るリチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーの寿命特性及び律速特性を分析し、その結果を図 7 及び図 8 に示す。

【0059】

図 7 の (a) は SiGe ナノワイヤー (熱処理 850°C) の 0.2 C での充放電容量を示すグラフであり、(b) は SiGe ナノワイヤー (熱処理 850°C) の 0.2 C での寿命特性を示すグラフであり、(c) は SiGe ナノワイヤー (熱処理 850°C) の C-rate に従う放電容量変化を示すグラフである。

50

【0060】

C - r a t e (充放電速度)が増加するにつれて速いリチウム化/脱リチウム化は電極に相当な機械的ストレスを誘導することを考慮すれば、多様なC - r a t eで電極の構造的安定性が長いサイクルの間にも維持できるかを調べる必要があるので、0.2Cから10CまでのC - r a t eでS i G eナノワイヤー(熱処理850)の寿命特性を調べた。

【0061】

図7の(a)に示すように、0.2Cの場合、最初のサイクルで初期充電容量と放電容量は各々2140mAh/gと1506mAh/gであり、クーロン効率(Coulombic efficiency、放電容量/充電容量)は70.5%に測定された。このような最初のサイクルの間にも不可逆容量損失は電解質と陰極活物質との間の副反応による固体電解質界面(SEI)形成または酸化層の分解に起因したと判断される。

10

【0062】

また、図7の(b)に示すように、本発明に係るS i G eナノワイヤー(熱処理850)は400サイクルずっとクーロン効率が平均98.8%まで増加する。400サイクルの以後に0.2Cで89.0%の高い容量保持力(capacity retention)を示し、優れる寿命特性を示す。

【0063】

また、図7の(c)に示すように、C - r a t eが0.2Cから10Cまで増加した時も電極の構造的安定性を維持し、長い間の充放電サイクルの以後にも安定した容量保持力を示した。0.2C、1C、4C、10Cのそれぞれの場合で1266mAh/g、1145mAh/g、1000mAh/g、515mAh/gの可逆容量を示し、0.2C、1C、4Cの場合、300サイクルの以後に91.9%、90.0%、84.6%の容量保持力を示しており、10Cの場合、200サイクルの以後に82.4%の容量保持力を示した。

20

【0064】

また、増加したオーバーポテンシャルによって若干の容量損失がありえるが、S i G eナノワイヤー(850)は熱処理前のS i G eナノワイヤーと比較して相変らず高い律速特性を示す。本発明に係るS i G eナノワイヤー(熱処理850)は10C(12A/g)で商用化された黒鉛陰極(372mAh/g)の理論容量より高い579mAh/g容量を示し、これは95重量%に該当するGeの高いモル分率のためであると判断される。高いリチウム拡散係数及び高い電気伝導度を有するGeの高いモル分率は速いLi移動を促進し、したがって高い律速特性を保証する。高い充放電速度で放電特性を評価するためにS i G eナノワイヤー(熱処理850)を含む半電池の充電速度を0.2Cに固定し、0.2Cから100Cまでの多様な放電速度で実験した。

30

【0065】

図8は、本発明に係るリチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーの放電速度に従う律速特性を示すグラフである。

【0066】

図8に示すように、S i G eナノワイヤー(熱処理850)は60Cで304.5mAh/gの高い容量を示し、優れる律速特性を示す。

40

【0067】

実験例6：リチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーを含むリチウムイオン電池の寿命特性分析

本発明に係るリチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーを含むリチウムイオン電池の寿命特性を分析し、その結果を図9に示す。

【0068】

本発明に係るリチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーの寿命特性を分析するために Li_2MnO_3 陽極とフルセルを製造してテストしており、24の温度で4.3Vから2.3Vの電圧ウィンドウで分析した。

50

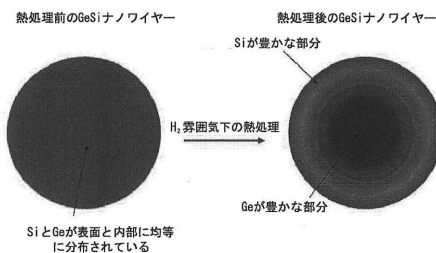
【 0 0 6 9 】

図 9 の (a) は本発明に係るリチウムイオン電池の陰極材用ナノワイヤーを含むリチウムイオン電池の 0 . 5 C での充放電容量を示すグラフであり、(b) は 0 . 5 C での寿命特性を示すグラフである。

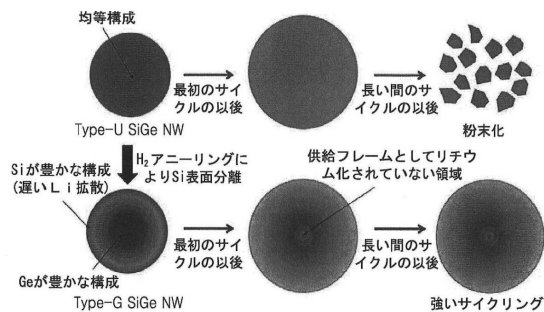
【 0 0 7 0 】

図 9 の (a) 及び (b) に示すように、フルセルは Li_2MnO_3 基準容量で 87 . 3 m A h / g の最大容量を示し、充電速度 0 . 5 C 、放電速度 1 C での 80 サイクルの以後に 84 . 2 % の容量保持力を示し、安定した寿命特性を示すことが分かる。

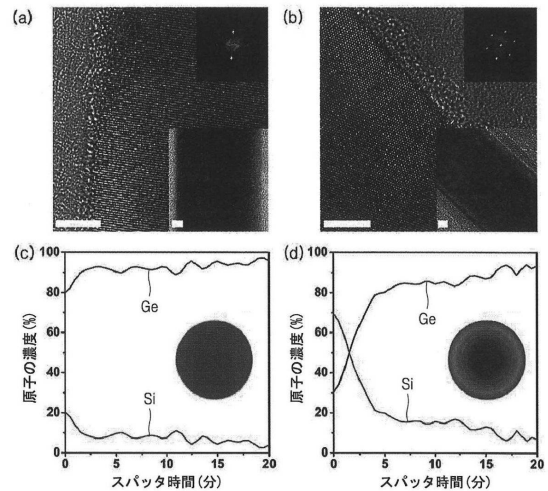
【 図 1 】



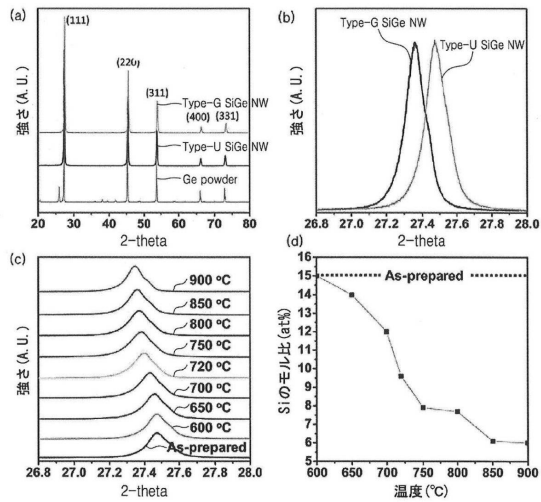
【 図 2 】



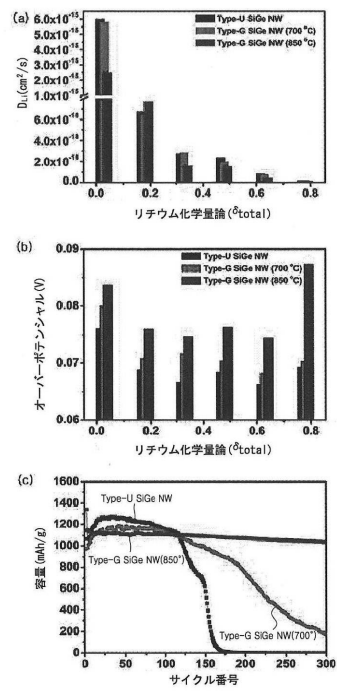
【 図 3 】



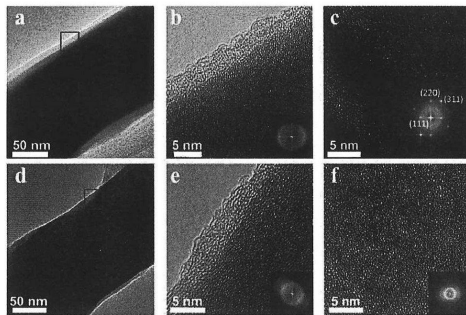
【図 4】



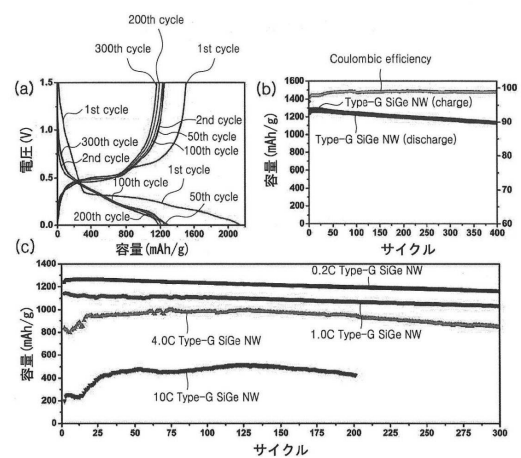
【図 5】



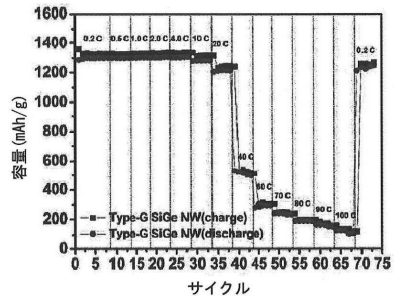
【図 6】



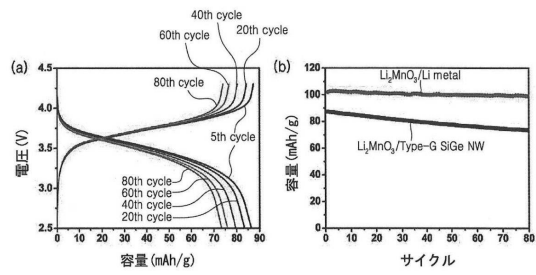
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

C 2 2 F	1/00	6 6 1 C
C 2 2 F	1/00	6 8 2
C 2 2 F	1/00	6 9 1 B
C 2 2 F	1/00	6 9 1 C
C 2 2 F	1/00	6 9 1 Z

(73)特許権者 515312427

ポステック アカデミー - インダストリー ファウンデーション

POSTECH ACADEMY - INDUSTRY FOUNDATION

大韓民国 キョンサンブク - ト 3 7 6 7 3 ポハン - シ ナム - グ チョンアム - ロ 7 7

(74)代理人 100147485

弁理士 杉村 憲司

(74)代理人 100136858

弁理士 池田 浩

(74)代理人 100179903

弁理士 福井 敏夫

(72)発明者 チェ ヒ - チョル

大韓民国 キョンサンブク - ト 3 7 6 7 3 ポハン - シ ナム - グ チョンアム - ロ 7 7 ポ
ハン ユニバーシティ オブ サイエンス アンド テクノロジー ラップ オブ ディパートメ
ント オブ ケミストリ ナンバー 1 3 4

(72)発明者 キム ヒュン - ギ

大韓民国 キョンサンブク - ト 3 7 6 7 3 ポハン - シ ナム - グ チョンアム - ロ 7 7 ポ
ハン ユニバーシティ オブ サイエンス アンド テクノロジー ラップ オブ ディパートメ
ント オブ ケミストリ ナンバー 1 3 2

審査官 浅野 裕之

(56)参考文献 米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 0 1 4 1 3 1 8 (U S , A 1)

特表 2 0 1 2 - 5 2 8 4 6 4 (J P , A)

NAH, J. et al, "Doping of Ge-SixGe1-x core-shell nanowires using low energy ion implantation", Applied Physics Letters, 2 0 0 8 年, Vol.93, pp.203108-1~203108-3

HU, S. et al, "Thermal Stability and Surface Passivation of Ge Nanowires Coated by Epitaxial SiGe Shells", Nano Letters, 2 0 1 2 年 2 月 2 4 日, Vol.12, No.3, pp.1385-1391

PICRAUX, S.T. et al, "Silicon and Germanium Nanowires: Growth, Properties, and Integration", Journal of the Minerals, the Metals & Materials Society, 2 0 1 0 年 4 月 1 7 日, Vol.62, No.4, pp.35-43

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

H 0 1 M 4 / 3 6 ~ 4 / 6 2

H 0 1 M 4 / 1 3 ~ 4 / 1 3 9 9

C 2 2 C 2 8 / 0 0

C 2 2 F 1 / 0 2

C 2 2 F 1 / 1 6

C 2 2 F 1 / 0 0

J S T P l u s (J D r e a m I I I)