

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5328641号

(P5328641)

(45) 発行日 平成25年10月30日(2013.10.30)

(24) 登録日 平成25年8月2日(2013.8.2)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 4/587 (2010.01)

H O 1 M 4/587

H O 1 M 4/38 (2006.01)

H O 1 M 4/38

Z

H O 1 M 4/36 (2006.01)

H O 1 M 4/36

B

H O 1 M 4/62 (2006.01)

H O 1 M 4/36

C

H O 1 M 4/133 (2010.01)

H O 1 M 4/36

E

請求項の数 21 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-509396 (P2009-509396)
 (86) (22) 出願日 平成18年12月29日(2006.12.29)
 (65) 公表番号 特表2009-535776 (P2009-535776A)
 (43) 公表日 平成21年10月1日(2009.10.1)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2006/005889
 (87) 国際公開番号 W02007/136164
 (87) 国際公開日 平成19年11月29日(2007.11.29)
 審査請求日 平成20年10月30日(2008.10.30)
 (31) 優先権主張番号 10-2006-0046263
 (32) 優先日 平成18年5月23日(2006.5.23)
 (33) 優先権主張国 韓国(KR)
 (31) 優先権主張番号 10-2006-0054475
 (32) 優先日 平成18年6月16日(2006.6.16)
 (33) 優先権主張国 韓国(KR)

(73) 特許権者 503447036
 サムスン エレクトロニクス カンパニー
 リミテッド
 大韓民国・443-742・キョンギード
 ・スウォンシ・ヨントンク・サムスン
 ・ロ・129
 (74) 代理人 100089037
 弁理士 渡邊 隆
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (72) 発明者 リー, スン・マン
 大韓民国 200-752 ガンウォン-
 ド チュンチョン テゲ・ドン 916-
 3 グリーン・タウン・アパートメント
 106-303

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極活物質、その製造方法、それを含む負極、及びそれを含むリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

鱗片状黒鉛を剥離して形成される鱗片状黒鉛切片が結球して球形化された第1黒鉛粒子と、

球形化された前記第1黒鉛粒子内の前記鱗片状黒鉛切片の間に分散されている、Si、Sn、Al、Ge、及びPbからなる群より選択される少なくとも1つの元素からなる元素粒子；Si、Sn、Al、Ge、及びPbからなる群より選択される少なくとも1つの元素の化合物からなる元素化合物粒子；Si、Sn、Al、Ge、及びPbからなる群より選択される少なくとも1つの元素を含有する複合体からなる元素含有複合体粒子；Si、Sn、Al、Ge、及びPbからなる群より選択される少なくとも1つの元素と炭素とを含有する複合体からなる元素含有炭素複合体粒子；及びこれらの粒子の組み合わせ；の中から選択される少なくとも1つの第2粒子と、を含み、

前記鱗片状黒鉛切片が、2 μm以下の厚さを有し、

前記鱗片状黒鉛切片は、球形化した前記第1黒鉛粒子を形成する際に、積層されて結球し、

球形化された前記第1黒鉛粒子内の前記鱗片状黒鉛切片の間に、非晶質炭素またはソフトカーボンが分散されていることを特徴とするリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項2】

前記鱗片状黒鉛切片が、0.01 μm乃至0.1 μmの厚さを有することを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 3】

前記元素化合物粒子は、S i 粒子と遷移元素とを含む化合物粒子であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 4】

前記遷移元素は、S c、T i、M n、F e、C o、N i、C u、Y、Z r、N b、M o、R u、L a、H f、T a、W、R e、O s、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 3 に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 5】

前記元素含有複合体粒子は、1 つの粒子内に、S i、S n、A l、G e、及び P b からなる群より選択される少なくとも 1 つの元素からなる元素粒子と、S i、S n、A l、G e、及び P b からなる群より選択される少なくとも 1 つの元素の化合物からなる元素化合物粒子とが混合されて存在することを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

10

【請求項 6】

前記元素含有炭素複合体粒子は、S i、S n、A l、G e、及び P b からなる群より選択される少なくとも 1 つの元素からなる元素粒子と炭素との複合体；S i、S n、A l、G e、及び P b からなる群より選択される少なくとも 1 つの元素の化合物からなる元素化合物粒子と炭素との複合体；前記元素粒子と前記元素化合物粒子と炭素との複合体；及びこれらの複合体の組み合わせからなる複合体；の中から選択される少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

20

【請求項 7】

前記元素粒子；前記元素化合物粒子；及び前記元素含有複合体粒子は、5 n m 乃至 5 μ m の大きさを有することを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 8】

球形化された前記第 1 黒鉛粒子内の前記鱗片状黒鉛切片の間に分散されている前記非晶質炭素または前記ソフトカーボンが、マイクロポーラスチャンネルを有することを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

30

【請求項 9】

球形化された前記第 1 黒鉛粒子の表面が、非晶質炭素またはソフトカーボンでコーティングされていることを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 10】

前記非晶質炭素または前記ソフトカーボンが、0 . 0 1 μ m 乃至 1 μ m の膜厚でコーティングされていることを特徴とする請求項 9 に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 11】

前記第 2 粒子が、球形化された前記第 1 黒鉛粒子の全重量に対して、1 重量% 乃至 7 0 重量% の割合で含まれていることを特徴とする請求項 1 から 1 0 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

40

【請求項 12】

前記非晶質炭素または前記ソフトカーボンが、前記負極活物質の全重量に対して、1 重量% 乃至 5 0 重量% の割合で含まれていることを特徴とする請求項 1 から 1 1 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 13】

前記非晶質炭素または前記ソフトカーボンのマトリックス内に、A l、C u、C r、C o、F e、M g、M n、M o、N i、P t、R u、S i、T a、T i、W、U、V、Z r、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも 1 つの元素を含むことを特徴とする請求項 1 から 1 2 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

50

【請求項 14】

鱗片状黒鉛を $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚さに剥離して鱗片状黒鉛切片を製造し、

前記鱗片状黒鉛切片と、Si、Sn、Al、Ge、及びPbからなる群より選択される少なくとも1つの元素からなる元素粒子；Si、Sn、Al、Ge、及びPbからなる群より選択される少なくとも1つの元素の化合物からなる元素化合物粒子；Si、Sn、Al、Ge、及びPbからなる群より選択される少なくとも1つの元素を含有する複合体からなる元素含有複合体粒子；Si、Sn、Al、Ge、及びPbからなる群より選択される少なくとも1つの元素と炭素とを含有する複合体からなる元素含有炭素複合体粒子；及びこれらの粒子の組み合わせ；の中から選択される少なくとも1つの第2粒子と、非晶質炭素前駆体またはソフトカーボン前駆体と、を混合して混合物を製造し、

10

前記混合物中の前記鱗片状黒鉛切片を結球させて、前記第2粒子と前記非晶質炭素前駆体または前記ソフトカーボン前駆体とが分散された、球形化された黒鉛粒子を製造する工程を含むことを特徴とするリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 15】

球形化された前記黒鉛粒子を製造した後、その黒鉛粒子を等方的に加圧する工程を含むことを特徴とする請求項14に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 16】

前記黒鉛粒子を熱処理して前記非晶質炭素前駆体または前記ソフトカーボン前駆体を炭化させる工程を含むことを特徴とする請求項14又は15に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

20

【請求項 17】

請求項1から13のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用負極活物質を含むリチウム二次電池用負極。

【請求項 18】

導電剤を含むことを特徴とする請求項17に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 19】

前記導電剤は、非晶質炭素またはソフトカーボンであることを特徴とする請求項18に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 20】

前記リチウム二次電池用負極活物質と前記導電剤とを、重量比で98：2乃至20：80の割合で含むことを特徴とする請求項18又は19に記載のリチウム二次電池用負極。

30

【請求項 21】

リチウムイオンを挿入及び脱離することができる正極活物質を含む正極と、請求項1から13のいずれか一項に記載の負極活物質を含む負極と、電解質とを含むことを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はリチウム二次電池用負極活物質、その製造方法、及びそれを含むリチウム二次電池に関し、より詳しくは、優れた電気伝導性、低温特性、及び寿命特性を有することによってリチウム二次電池の電池特性を向上させるリチウム二次電池用負極活物質、その製造方法、及びそれを含むリチウム二次電池に関するものである。

40

【背景技術】

【0002】

最近携帯用小型電子機器の電源として脚光を浴びているリチウム二次電池は、有機電解液を使用しているため、アルカリ水溶液を用いた従来の電池より2倍以上高い放電電圧を有し、高いエネルギー密度を有する電池である。

【0003】

リチウム二次電池の正極活物質としては LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) などのようにリチウムの挿入及び脱離が可能な構造を有する

50

リチウムと遷移金属からなる酸化物を主に使用する。

【0004】

負極活物質としては、リチウムの挿入及び脱離が可能な人造黒鉛、天然黒鉛、及びハードカーボンを含む多様な形態の炭素系材料が用いられる。前記炭素系材料の中でも、黒鉛はリチウム対比放電電圧が -0.2 V と低いため、黒鉛を負極活物質として使用した電池は 3.6 V の高い放電電圧を有し、リチウム電池のエネルギー密度の面で利点を提供することができる。また、優れた可逆性を有するため、リチウム二次電池の長寿命を保障することができる。それ故、最も幅広く使用されている。しかし、黒鉛を活物質として極板を製造する場合、極板密度が低くなり、極板の単位体積当たりエネルギー密度の面で容量が低いという問題がある。また、高い放電電圧では黒鉛と使用される有機電解液との副反応が

10

【0005】

【特許文献1】特開平11-263612号公報

【特許文献2】大韓民国特開2003-0087986号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

このような問題を解決するために、新たな負極活物質に対する研究が活発に進められている。特に、高容量のリチウム二次電池用負極活物質に対する研究はSi、Sn、及びAlなどの金属材料を中心に研究されている。シリコン(Si)はリチウムとの化合物形成反応を通じてリチウムを可逆的に挿入、脱離することができ、約 4020 mAh/g (9800 mAh/cc 、比重 2.23)の理論的最大容量を有する。この値は炭素材に比べて非常に大きいため、シリコンは高容量負極材料として有望である。しかし、充放電時にリチウムとの反応によって体積変化が起こるため、シリコン活物質粉末の微粉化、及びシリコン活物質粉末と集電体との電気的接触不良が発生する。このため、電池がサイクルを繰り返すことにより電池容量が急激に減少し、サイクル寿命を短くする原因となる。

20

【0007】

また、シリコン粒子の表面に炭素層を形成したり、シリコンあるいはシリコン-金属合金を黒鉛と均一に混合した炭素複合体などを用いることが提案されたが、依然として高容量且つ長寿命の特性を示すリチウム二次電池用負極活物質の開発が要求されている。

30

【0008】

本発明は上記の問題を解決するためのものであり、充放電容量が大きく、サイクル寿命が優れたリチウム二次電池用負極活物質、及びその製造方法を提供することを目的とする。本発明はまた、前記負極活物質を含むリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記目的を達成するために本発明は、鱗片状黒鉛切片である第1粒子前駆体が結球して球形化された第1黒鉛粒子と、球形化された前記第1黒鉛粒子内の鱗片状黒鉛切片の間に分散している第2粒子と、を含むリチウム二次電池用負極活物質を提供する。

【0010】

40

前記第2粒子は、Si、Sn、Al、Ge、Pb、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも1つの元素粒子；Si、Sn、Al、Ge、Pb、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも1つの元素化合物粒子；Si、Sn、Al、Ge、Pb、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも1つの元素含有複合体粒子；Si、Sn、Al、Ge、Pb、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも1つの元素含有炭素複合体粒子；及びこれらの粒子の組み合わせからなる群より選択される少なくとも1つの粒子である。

【0011】

球形化された前記第1黒鉛粒子内の鱗片状黒鉛切片の間に、非晶質炭素またはソフトカーボン(soft carbon)を分散させることができる。また、球形化された前記

50

第 1 黒鉛粒子の表面を、非晶質炭素またはソフトカーボンでコーティングすることができる。

【 0 0 1 2 】

また、本発明は鱗片状黒鉛を剥離して鱗片状黒鉛切片である第 1 粒子前駆体を製造し、前記第 1 粒子前駆体と第 2 粒子とを混合して混合物を製造し、前記混合物を組み立てる工程を含む負極活物質の製造方法を提供する。

【 0 0 1 3 】

また、本発明は鱗片状黒鉛を剥離して鱗片状黒鉛切片である第 1 粒子前駆体を製造し、前記第 1 粒子前駆体、第 2 粒子、及び非晶質炭素前駆体またはソフトカーボン前駆体を混合し、前記混合物を組み立てることにより、前記第 2 粒子と、非晶質炭素前駆体または前記ソフトカーボン前駆体とが分散した組立体を製造し、前記組立体を熱処理して前記非晶質炭素前駆体または前記ソフトカーボン前駆体を炭化させる工程を含む前記負極活物質の製造方法を提供する。

10

【 0 0 1 4 】

また、本発明は前記リチウム二次電池用負極活物質を含むリチウム二次電池用負極、及び前記リチウム二次電池用負極を含むリチウム二次電池を提供する。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 5 】

本発明による負極活物質によると、鱗片状黒鉛切片である第 1 粒子前駆体が結球して球形化することで第 1 黒鉛粒子が形成され、球形化された前記第 1 黒鉛粒子内の鱗片状黒鉛切片の間に第 2 粒子、及び非晶質炭素またはソフトカーボンが均一に分散されているので、充放電時の前記第 2 粒子の体積変化を効果的に緩和することができ、前記体積変化による前記負極活物質粒子の破壊を防止することができる。

20

【 0 0 1 6 】

また、球形化された第 1 黒鉛粒子内の鱗片状黒鉛切片の間に分散している非晶質炭素またはソフトカーボンを炭化熱処理する際にマイクロポラスチャンネル（多孔性微細管）が形成され、当該非晶質炭素前駆体または当該ソフトカーボン前駆体に形成されたマイクロポラスチャンネルは、充放電時に、前記第 2 粒子の体積変化を緩衝する役割だけでなく、電解液を容易に活物質内に含浸させる役割をも果たす。

【 0 0 1 7 】

また、球形化された前記第 1 黒鉛粒子の表面を、非晶質炭素またはソフトカーボンでコーティングすることで電解液との反応性が向上され、これを負極活物質として使用したりリチウム二次電池の充放電効率を増加させる。

30

【 0 0 1 8 】

本発明の負極活物質製造方法によると、充放電容量が大きく、サイクル寿命が優れたりリチウム二次電池用負極活物質を容易に量産することができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 9 】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明は、鱗片状黒鉛切片である第 1 粒子前駆体が結球して球形化された第 1 黒鉛粒子と、球形化された前記第 1 黒鉛粒子内の鱗片状黒鉛切片の間に分散された第 2 粒子とを含むリチウム二次電池用負極活物質を提供する。

40

【 0 0 2 0 】

前記第 2 粒子は、S i、S n、A l、G e、P b、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも 1 つの元素粒子；S i、S n、A l、G e、P b、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも 1 つの元素化合物粒子；S i、S n、A l、G e、P b、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも 1 つの元素含有複合体粒子；S i、S n、A l、G e、P b、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも 1 つの元素含有炭素複合体粒子；及びこれらの粒子の組み合わせからなる群より選択される少なくとも 1 つの粒子である。

50

【0021】

前記第2粒子の中で、Si、Sn、Al、Ge、Pb、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも1つの元素粒子（ここで、元素粒子とは、元素が化学的に結合して一定の大きさを有するものを意味する。）は、超微細な粒子サイズを有するのが好ましい。具体的には、5 nm乃至5 μ mの大きさを有するのが好ましく、5 nm乃至1 μ mの大きさを有するのがさらに好ましい。

【0022】

前記元素粒子の大きさが5 μ mを超える場合、前記元素粒子が球形化された第1黒鉛粒子内の鱗片状黒鉛切片の間に均一に分散されにくく、また、前記元素粒子が大きい粒子サイズを有するためリチウムとの反応時に体積膨張が激しくなり、球形化された第1黒鉛粒子が体積膨張を緩衝させる効率が低下する。一方、前記元素粒子の大きさが5 nm未満である場合には、前記元素粒子が非常に大きい比表面積を有するため、大気中で表面酸化膜が形成され、可逆容量の損失が発生する。

10

【0023】

前記第2粒子の中で、Si、Sn、Al、Ge、Pb、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも1つの元素化合物粒子は、Si、Sn、Al、Ge、Pb、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも1つの元素を含む化合物粒子であればいずれも可能である。特に、Si、Sn、Al、Ge、Pb、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも1つの前記元素化合物粒子は、Si、Sn、Al、Ge、Pb、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも1つの元素と遷移元素とを含む化合物粒子であるのが好ましい。また、前記遷移元素は、リチウムと反応しない遷移元素であるのがさらに好ましい。前記遷移元素は、Sc、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、La、Hf、Ta、W、Re、Os、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも1つの遷移金属であるのが好ましい。

20

【0024】

例えば、Siを含有する前記化合物粒子の好ましい例としては、全組成が MSi_x 、（ x は3乃至9、 M はSc、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、La、Hf、Ta、W、Re、Os、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも1つの遷移金属）で示されるものがある。

30

【0025】

前記第2粒子の中で、Si、Sn、Al、Ge、Pb、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも1つの元素含有複合体粒子は、1つの粒子内に、Si、Sn、Al、Ge、Pb、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも1つの元素と、Si、Sn、Al、Ge、Pb、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも1つの元素化合物とが混合されて存在するのが好ましい。Si、Sn、Al、Ge、Pb、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも1つの前記元素化合物は、上記で説明したように、Si、Sn、Al、Ge、Pb、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも1つの元素と遷移元素とを含む化合物を好ましく使用することができる。

40

【0026】

前記第2粒子の中で、Si、Sn、Al、Ge、Pb、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも1つの元素含有炭素複合体粒子は、Si、Sn、Al、Ge、Pb、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも1つの元素粒子と炭素との複合体；Si、Sn、Al、Ge、Pb、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも1つの元素化合物粒子と炭素との複合体；Si、Sn、Al、Ge、Pb、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも1つの元素粒子と、Si、Sn、Al、Ge、Pb、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも1つの元素化合物粒子と、炭素との複合体；及びこれらの複合体の組み合わせからなる群より選択される少なくとも1つであるのが好ましい。

50

【0027】

Si、Sn、Al、Ge、Pb、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも1つの元素化合物粒子、または、Si、Sn、Al、Ge、Pb、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも1つの元素含有複合体粒子は、5 nm乃至5 μ mの大きさを有するのが好ましく、5 nm乃至1 μ mの大きさを有するのがさらに好ましい。

【0028】

前記元素化合物粒子または前記元素含有複合体粒子の大きさが5 μ mを超える場合、前記元素化合物粒子または前記元素含有複合体粒子が、球形化された第1黒鉛粒子内の鱗片状黒鉛切片の間に均一に分散されにくく、また、前記元素化合物粒子または前記元素含有複合体粒子が大きい粒子サイズを有するためリチウムとの反応時に体積膨張が激しくなり、球形化された第1黒鉛粒子が体積膨張を緩衝させる効率が低下する。一方、前記元素化合物粒子または前記元素含有複合体粒子の大きさが5 nm未満である場合には、前記元素化合物粒子または前記元素含有複合体粒子が非常に大きい比表面積を有するため、大気中で表面酸化膜が形成され、可逆容量の損失が発生する。

【0029】

本発明で“複合体”とは、そこに含まれた粒子が物理的に結合している状態を意味する。

【0030】

前記第2粒子は、充放電時に、リチウムと反応しながら約300%程度の体積変化を起こす。これによってシリコン活物質粉末が微粉化され、シリコン活物質粉末と集電体との電氣的接触不良が発生する。したがって、サイクルが繰り返されることによって電池の容量が急激に減少し、サイクル寿命が短くなるという問題がある。

【0031】

本発明においては、鱗片状黒鉛切片である第1粒子前駆体はキャベツ状の形状に結球し、結球した黒鉛切片の間に前記第2粒子が分散される。鱗片状黒鉛切片の間には空隙が存在する。その空隙は、前記第2粒子の体積が膨張する際に緩衝空間としての役割を果たし、黒鉛切片粒子のスライディング現象による緩衝効果を期待することができる。

【0032】

鱗片状黒鉛切片である第1粒子前駆体の表面と平行な方向においては、炭素が強い共有結合を形成しているため、前記第2粒子の体積が膨張する際に、鱗片状黒鉛切片である第1粒子前駆体の機械的破壊に対する靱性を強化することができる。また、鱗片状黒鉛切片である第1粒子前駆体は厚さが薄いため、前記第2粒子の体積が膨張する際に柔軟性を有し、より向上したサイクル特性を得ることができる。

【0033】

本発明の第1実施例に係る負極活物質は、鱗片状黒鉛切片である第1粒子前駆体が結球して球形化された第1黒鉛粒子と、球形化された前記第1黒鉛粒子内の鱗片状黒鉛切片の間に分散された第2粒子とを含む。本発明の第1実施例に係る負極活物質の断面図を図1に示した。

【0034】

図1を参照すると、負極活物質1は、鱗片状黒鉛切片である第1粒子前駆体11が結球されて成り、キャベツ状の形状を有する。鱗片状黒鉛切片である第1粒子前駆体11の間には、第2粒子12が分散されている。

【0035】

球形化された前記第1黒鉛粒子は、鱗片状黒鉛切片の間に空隙を含むことができる。当該空隙は、球形化された第1黒鉛粒子内の鱗片状黒鉛切片の間に垂直または水平方向に形成され、その空隙は第2粒子の体積膨張に対する緩衝作用をさらに向上させる。

【0036】

負極活物質は、球形化された第1黒鉛粒子の全重量に対して、第2粒子を1重量%乃至70重量%の割合で含むのが好ましく、5重量%乃至30重量%の割合で含むのがさらに

10

20

30

40

50

好ましい。第2粒子が1重量%未満の割合で含まれている場合、容量増加効果は微々であり、70重量%を超える場合には、リチウムが挿入される際に過度に体積が膨張し、緩衝効果を期待し難い。

【0037】

鱗片状黒鉛切片である第1粒子前駆体は、2 μ m以下の厚さに剥離されたものが好ましく、0.1 μ m以下に剥離されたものがさらに好ましく、0.01 μ m乃至0.1 μ mに剥離されたのが最も好ましい。鱗片状黒鉛切片である第1粒子前駆体の厚さが2 μ mを超える場合、鱗片状黒鉛切片の間に第2粒子を十分に分散させるのが難しく、また充放電時に第2粒子の体積膨張に対する緩衝効果が十分でない。

【0038】

本発明に係る負極活物質においては、球形化された第1黒鉛粒子内の鱗片状黒鉛切片の間に、非晶質炭素またはソフトカーボンを分散させることができる。

【0039】

非晶質炭素は、炭素原子が無秩序に配列され、温度を高めても結晶質黒鉛に変化しないハードカーボンを意味する。ソフトカーボンは、高い温度に加熱された場合、結晶質黒鉛に変化が起こる低結晶性炭素を意味する。ソフトカーボン前駆体を2000以下の温度で熱処理する場合、ソフトカーボン前駆体は純粋黒鉛に比べて結晶性の低い低結晶性状態で存在する。

【0040】

本発明の第2実施例に係る負極活物質は、鱗片状黒鉛切片である第1粒子前駆体が結球して球形化された第1黒鉛粒子と、球形化された前記第1黒鉛粒子内の鱗片状黒鉛切片の間に分散された第2粒子と、球形化された前記第1黒鉛粒子内の鱗片状黒鉛切片である第1粒子前駆体の間に分散された非晶質炭素またはソフトカーボンを含む。本発明の第2実施例に係る負極活物質を図2に示した。

【0041】

図2を参照すると、負極活物質2は、鱗片状黒鉛切片である第1粒子前駆体11が結球されて成り、キャベツ状の形状を有する。鱗片状黒鉛切片である第1粒子前駆体11の間には、第2粒子12、及び非晶質炭素またはソフトカーボン(14)が分散されている。

【0042】

前記非晶質炭素または前記ソフトカーボンは、負極活物質の全重量に対して1重量%乃至50重量%の割合で含まれるのが好ましい。非晶質炭素またはソフトカーボンが負極活物質の全重量に対して1重量%未満の割合で含まれている場合、非晶質炭素またはソフトカーボンを含むことによる十分な効果を期待することが難しく、50重量%を超えて含まれている場合、球形化された第1黒鉛粒子内部に過量の非晶質炭素またはソフトカーボンが存在し、イオン伝導度及び電気伝導度が低下し、充放電速度が低下するという問題がある。

【0043】

前記負極活物質は、球形化された第1黒鉛粒子内の鱗片状黒鉛切片の間に分散された非晶質炭素またはソフトカーボンに形成されたマイクロポラスチャンネルを含むことができる。前記マイクロポラスチャンネルは、非晶質炭素前駆体またはソフトカーボン前駆体を含む球形化された第1黒鉛粒子を熱処理する過程で、非晶質炭素前駆体またはソフトカーボン前駆体が炭化することによって形成される。

【0044】

第2実施例に係る負極活物質は、前記非晶質炭素または前記ソフトカーボンのマトリックス内に、Al、Cu、Cr、Co、Fe、Mg、Mn、Mo、Ni、Pt、Ru、Si、Ta、Ti、W、U、V、Zr、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも1つの元素を含むことができる。

【0045】

非晶質炭素が黒鉛化されるためには炭化温度が2500以上でなければならない。しかし、非晶質炭素前駆体またはソフトカーボン前駆体内に、Al、Cu、Cr、Co、F

10

20

30

40

50

e、Mg、Mn、Mo、Ni、Pt、Ru、Si、Ta、Ti、W、U、V、及びZrなどの金属元素が分散されている場合、非晶質炭素が低い温度でも黒鉛化されるように、これらの金属元素が活性化エネルギー障壁を低下させ、1000程度の低い温度でも黒鉛化反応が促進されることがある。1000程度の低い温度で黒鉛化反応を進めると、非晶質炭素またはソフトカーボンが含まれた球形化された第1黒鉛粒子の可逆性を向上させることができる。また、触媒を利用した低温熱処理技法を使用することができるので、前記第2粒子が高い温度で炭化する場合に形成し得るSiCの形成を防止することができる。

【0046】

また、球形化された第1黒鉛粒子内部に前記金属粒子が分散することによって、電気伝導度が向上され電池の充放電特性が向上する。

10

【0047】

本発明の第3実施例に係る負極活物質は、球形化された第1黒鉛粒子表面が非晶質炭素またはソフトカーボン材料でコーティングされたものである。本発明の第3実施例による負極活物質を図3に示した。図3を参照すると、球形化された第1黒鉛粒子3を覆っている非晶質炭素またはソフトカーボンからなるコーティング膜13は、電解液との反応性を向上させ、これを負極活物質として使用したリチウム二次電池の充放電効率を増加させる。

【0048】

非晶質炭素またはソフトカーボン材料からなる前記コーティング膜は、0.01μm乃至1μmの厚さを有するのが好ましい。コーティング膜の厚さが0.01μm未満である場合には、球形化された第1黒鉛粒子の表面と電解質との間で反応が起こることで電解質が分解され、コインターカレーションなどの副反応が十分に抑制され難い。これに対し、コーティング膜の厚さが1μmを超える場合には、非晶質炭素またはソフトカーボンの量が多くなることで容量の増加効果が低下し、電気的特性が低下して充放電特性が悪化するという問題がある。

20

【0049】

前記負極活物質は、球形化された第1黒鉛粒子の表面を非晶質炭素またはソフトカーボン材料でコーティングすることで、球形化された第1黒鉛粒子内の鱗片状黒鉛切片の間に、非晶質炭素またはソフトカーボンをさらに含むことができる。

30

【0050】

本発明の第1実施例に係る負極活物質は、鱗片状黒鉛を剥離して鱗片状黒鉛切片である第1粒子前駆体を製造し、当該第1粒子前駆体と第2粒子とを混合して混合物を製造し、当該混合物を組み立てることで製造される。

【0051】

本発明において鱗片状黒鉛を剥離する方法は、化学的方法と機械的方法とがある。化学的方法は、鱗片状黒鉛粒子を酸性液に含浸させ、鱗片状黒鉛の層間に酸を浸入させることで酸-黒鉛複合体を製造し、これを急速熱処理して膨張させ、超音波処理して剥離させる。以下、化学的剥離方法をさらに詳しく説明する。

【0052】

40

前記酸性液としては、 H_2SO_4 と、 HNO_3 、 H_2SeO_4 、 CH_3COOH 、 $HCOOH$ 、 H_3PO_4 、 HCl 、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも1つとを混合して使用するのが好ましい。 H_2SO_4 及び H_2O_2 を混合した硫酸溶液、 H_2SO_4 及び HNO_3 を混合した硫酸溶液、 H_2SO_4 、 HNO_3 、酢酸無水物、及び酸化剤である $KMnO_4$ を混合した硫酸溶液を使用するのがさらに好ましい。 H_2SO_4 及び H_2O_2 を混合した前記硫酸溶液は、濃度が98%以上の硫酸溶液と過酸化水素との体積比が、80:20乃至95:5の割合で混合されるのが好ましく、90:10乃至95:5の割合で混合されるのがさらに好ましい。

【0053】

前記酸性液と鱗片状黒鉛とを混合し、1時間乃至6時間の間、常温で攪拌して化学的

50

応及び電気化学的反応を行う。当該反応を通じて酸が鱗片状黒鉛層間に浸入し、酸 - 黒鉛複合体が形成される。

【0054】

前記酸 - 黒鉛複合体を水洗して真空乾燥及び急速熱処理して膨張させる。前記急速熱処理では、RTA (Rapid Thermal Annealing) 装置、マイクロウェーブオーブン (Microwave Oven) など、急速に昇温させる装備であればいずれも使用可能である。この時、前記急速熱処理は空气中で実施し、600 乃至 1000 の温度で実施するのが好ましい。

【0055】

前記工程を通じて膨張した黒鉛を溶媒に含浸させ、超音波処理する剥離工程を行う。この時、前記溶媒は黒鉛を湿らせることができる溶媒であればいずれも使用可能であり、蒸溜水とアルコールとを混合した溶媒を利用するのがさらに好ましい。膨張した黒鉛を溶媒に含浸させ、約 10 時間以上超音波処理して剥離する。この方法で製造された鱗片状黒鉛切片である第 1 粒子前駆体は、遠心分離法または減圧ろ過方式などで回収することができ、回収された鱗片状黒鉛切片である第 1 粒子前駆体を真空乾燥し、最終的に剥離された鱗片状黒鉛切片である第 1 粒子前駆体を得ることができる。

10

【0056】

また、鱗片状黒鉛は、機械的なミリング (ball milling) 方法でも剥離することができる。機械的剥離方法は、ミリングなどによって機械的剪断応力を利用する方法である。

20

【0057】

前記機械的剥離方法は、鱗片状黒鉛及び溶媒を容器に入れて湿式方法で混合し、ミリングして機械的エネルギーを加えるミリング工程と、前記でミリング処理されたスラリーを真空乾燥する工程とを含む。ミリング工程で利用される湿式溶媒は、黒鉛を湿らせることができるものであればいずれも使用可能であり、エタノール、メタノール、アセトン、ドデカン、テトラヒドロフラン (THF)、アルコール及びアセトンが含まれた水からなる群より選択されるのが好ましい。ミリング装置は、剪断応力が支配的なミリング方式を行えるものであればいずれも利用することができ、特にボールミリングを好ましく利用することができる。前記ボールミリング工程は、プラネタリーミル (planetary mill)、アトリションミル (attrition mill) などを利用して実施することができる。前記ボール及び容器の材質は金属あるいはセラミックを使用することができる。前記真空乾燥工程では、溶媒及び剥離された黒鉛を回収するために、60 ° 乃至 120 の温度で 4 時間以上乾燥するのが好ましい。

30

【0058】

本発明の第 2 実施例によると、球形化された前記黒鉛複合体を形成する際、鱗片状黒鉛切片である第 1 粒子前駆体と第 2 粒子との結合強化、及び球形化黒鉛複合体の内部充填密度増加のために、非晶質炭素前駆体またはソフトカーボン前駆体を含むことができる。

【0059】

非晶質炭素前駆体またはソフトカーボン前駆体を含む場合、非晶質炭素前駆体は 600 乃至 2000 の温度で炭化熱処理して、リチウム二次電池用負極活物質を製造する。

40

【0060】

前記非晶質炭素前駆体としては、スクロース (sucrose)、ポリビニルアルコール (polyvinyl alcohol: PVA)、フェノール樹脂 (phenol resin)、フラン樹脂 (furan resin)、フルフリルアルコール (furfuryl alcohol)、ポリアクリロニトリル (polyacrylonitrile)、セルロース (cellulose)、スチレン (styrene)、ポリイミド (polyimide)、エポキシ樹脂 (epoxy resin) などのハードカーボン前駆体を使用するのが好ましい。

【0061】

前記ソフトカーボン前駆体としては、石油系ピッチ、石炭系ピッチ、ポリビニルクロラ

50

イド (polyvinyl chloride: PVC)、メゾフェースピッチ、低分子量中質油などのソフトカーボン前駆体を使用するのが好ましい。

【0062】

前記熱処理工程を経て、非晶質炭素またはソフトカーボン内にマイクロポラスチャンネルが形成される。前記非晶質炭素前駆体または前記ソフトカーボン前駆体の炭化熱処理過程において、非晶質炭素またはソフトカーボンに形成されるマイクロポラスチャンネルは、充放電時に前記第2粒子の体積変化に対する緩衝役割を果たすだけでなく、電解液が容易に活物質内に含浸されるようにする役割をも果たす。

【0063】

前記非晶質炭素前駆体または前記ソフトカーボン前駆体を添加する場合、添加物質を固状または液状で添加することができる。固状で添加する場合には、前記鱗片状黒鉛切片である第1粒子前駆体と、第2粒子と、粉末状の非晶質炭素前駆体またはソフトカーボン前駆体とを混合し、その混合物を球形化のための装置に投入して鱗片状黒鉛切片である第1粒子前駆体をキャベツ状の形状に結球させて組立体を製造する。非晶質炭素前駆体またはソフトカーボン前駆体を炭化させるために、前記組立体を600乃至2000範囲の温度で熱処理する。

【0064】

また、液状で添加する場合には、鱗片状黒鉛切片である第1粒子前駆体と、第2粒子と、非晶質炭素前駆体またはソフトカーボン前駆体とを溶媒に均一に混合し、当該混合物を乾燥し、乾燥された混合物を適切な大きさに加工する。適切な大きさに加工された当該混合物を、前記球形化装置に投入して鱗片状黒鉛切片である第1粒子前駆体をキャベツ状の形状に結球させて組立体を製造する。非晶質炭素前駆体またはソフトカーボン前駆体を炭化させるために、前記組立体を600乃至2000範囲の温度で熱処理する。

【0065】

本発明の製造方法において、前記鱗片状黒鉛切片である第1粒子前駆体がキャベツ状の形状に結球された前記組立体内で、鱗片状黒鉛切片である第1粒子前駆体と前記第2粒子との間の接触性向上のために、非晶質炭素前駆体またはソフトカーボン前駆体の熱処理工程前に、球形化黒鉛粒子を等方的に加圧処理することができる。等方的加圧とは、前記組立体を三次元的に均一に加圧することを言う。等方的に加圧する方法としては、室温で水またはアルゴンなどを媒体として使用したり、室温で等方的に加圧する冷間等方加圧処理などを使用することができる。前記等方的加圧過程で圧力は特に限定されないが、50気圧乃至100気圧が好ましく、100気圧乃至200気圧がさらに好ましい。

【0066】

本発明で鱗片状黒鉛切片である第1粒子前駆体と第2粒子との混合物を組み立てることで組立体を製造する方法は特に限定されないが、例えば、従来の球形化された黒鉛の製造に利用される装置（前記特許文献1及び前記特許文献2参照）を利用したり、それと類似の方法で製造することができる。

【0067】

前記製造装置に鱗片状黒鉛切片である第1粒子前駆体と第2粒子を同時に投入し、鱗片状黒鉛切片である第1粒子前駆体をキャベツ状の形状に結球させて組立体を形成し、当該組立体内の鱗片状黒鉛切片の間に第2粒子を均一に分散させる。

【0068】

本発明は前記負極活物質を含むリチウム二次電池用負極を提供する。

【0069】

本発明はまた、リチウムイオンを挿入及び脱離することができる正極活物質を含む正極と、前記負極活物質を含む負極と、電解質とを含むリチウム二次電池を提供する。

【0070】

リチウム二次電池は、使用するセパレータと電解質の種類に応じてリチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池、及びリチウムポリマー電池に分類され、形態に応じて円筒形、角形、コイン形、パウチ形などに分類することができ、サイズに応じてバルクタイ

10

20

30

40

50

プと薄膜タイプに分けることができる。これら電池の構造と製造方法はこの分野で広く知られているので、詳細な説明は省略する。

【0071】

図13は本発明の一実施例に係るリチウム二次電池の概略的な断面図である。図13を参照して本発明のリチウム二次電池の製造過程を説明すると、前記リチウム二次電池4は、正極41、負極42、及び正極41と負極42との間に存在するセパレータ43を含む電極組立体44をケース45に入れた後、ケース45の上部に電解液を注入してキャッププレート46及びガスケット47で密封して製造することができる。

【0072】

前記負極は負極活物質を含む。負極活物質としては、本発明に係る負極活物質のみを使用することができ、また、本発明に係る負極活物質と、グラファイトのような炭素系負極活物質とを混合して使用することもできる。

10

【0073】

前記負極は前記負極活物質、バインダー、及び任意選択で導電剤を混合して負極活物質層形成用組成物を製造した後、これを銅などの負極電流集電体に塗布して製造することができる。前記バインダーとしては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピレンセルロース、ジアセチレンセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンまたはポリプロピレンなどを使用することができるが、これらに限定されるわけではない。

【0074】

20

また、前記導電剤としては、構成される電池において化学変化を受けない電気伝導性材料であればいずれも使用することができ、その例として天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維などの炭素材料、銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末や金属繊維、ポリフェニレン誘導体などの導電性材料がある。それらの中の1種または1種以上を混合して使用することもできる。

【0075】

また、前記導電剤として、負極活物質内部に分散した非晶質炭素またはソフトカーボンと同一の炭素系物質を使用するのが好ましい。導電剤として負極活物質内部に分散した炭素物質と同一の非晶質炭素またはソフトカーボンを使用する場合、結晶質炭素に比べて充放電時の体積変化が小さく、電極の機械的応力に対する緩衝効果が優れる。

30

【0076】

前記リチウム二次電池用負極は、前記リチウム二次電池用負極活物質と前記導電剤とを、98：2乃至20：80の重量比で含むことができる。リチウム二次電池用負極活物質と前記導電剤である結晶質炭素または非晶質炭素との重量比が98：2未満である場合、導電性向上効果が微々であり、20：80を超える場合には電池の容量向上の効果を期待することが難しい。

【0077】

前記正極は正極活物質を含み、前記正極活物質としてはリチウムの可逆的な挿入及び脱離が可能な化合物（リチエイトド（lithiated）挿入化合物）を使用することができる。具体的にはコバルト、マンガン、ニッケルから選択される少なくとも1種とリチウムとの複合酸化物の中で1種以上のものを使用することができる。

40

【0078】

前記正極もまた負極と同様に、前記正極活物質、バインダー、及び任意選択で導電剤を混合して正極活物質層形成用組成物を製造した後、この組成物をアルミニウムなどの正極電流集電体に塗布して製造することができる。

【0079】

前記リチウム二次電池に使用される電解質としては、非水性電解質または公知の固体電解質などが使用可能である。

【0080】

前記非水性有機溶媒は、電池の電気化学的反応に関与するイオンが移動できる媒質とし

50

ての役割を果たす。非水性有機溶媒としては、カーボネート系、エステル系、エーテル系またはケトン系溶媒を使用することができる。前記カーボネート系溶媒としては、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジプロピルカーボネート（DPC）、メチルプロピルカーボネート（MPC）、エチルプロピルカーボネート（EPC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）などを使用することができ、前記エステル系溶媒としてはN - メチルアセテート、N - エチルアセテート、N - プロピルアセテートなどを使用することができる。

【0081】

リチウム二次電池の種類に応じて正極と負極の間にセパレータが存在することがある。このようなセパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデンから選択される化合物の1層または2層以上の多層膜を使用することができ、ポリエチレン/ポリプロピレン2層セパレータ、ポリエチレン/ポリプロピレン/ポリエチレン3層セパレータ、ポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレン3層セパレータなどのような混合多層膜を使用することもできる。

【0082】

〔実施例〕

以下、本発明の好ましい実施例を記載する。しかし、下記の実施例は本発明の好ましい一実施例に過ぎず、本発明が下記の実施例に限定されるわけではない。

【0083】

（実施例1）

粒径が約10 μm内外の鱗片状黒鉛切片である第1粒子前駆体と、粒径が約70 nm内外のSi粒子とを、90：10の重量比で湿式方法を利用して混合し、乾燥した。その後、当該混合物をブレード方式のローターミルに投入し、そのブレード回転力と摩擦力により、球状化されて組み立てられた黒鉛 - シリコン1次粒子を製造した。

前記1次粒子を加圧できる容器に入れ、アルゴンガスを注入して100気圧で加圧することで二次粒子を得た。

二次粒子と石炭系ピッチを80：20の重量比で混合し、アルゴン雰囲気下で1000の温度で熱処理して分級して平均粒径が25 μmである負極活物質を製造した。

【0084】

（実施例2）

粒径が約10 μm内外の鱗片状黒鉛切片である第1粒子前駆体、Si粒子、及びNiSi₂からなる粒径が約0.3 μm内外であるSi含有複合体粒子を製造し、当該Si含有複合体粒子とNi₂₀Si₈₀粒子とを70：30の重量比で湿式方法を利用して混合したことを除いては、実施例1と同様に実施して負極活物質を製造した。

【0085】

（実施例3）

鱗片状黒鉛切片である第1粒子前駆体と粒径が約70 nm内外のSi粒子とを70：30の重量比で混合して混合物を製造し、当該混合物を当該混合物重量に対して100重量%のPVCが溶解されたテトラヒドロフラン（Tetrahydrofuran）溶液と混合し、ボールミリング法で攪拌し、100で6時間真空乾燥して複合体を製造した。

製造された複合体をブレード方式のローターミルに投入してブレードの回転力と摩擦力によって球状化された1次粒子を得た。

1次粒子を得る工程以外は、実施例1と同様に実施して負極活物質を製造した。

【0086】

（実施例4）

鱗片状黒鉛切片である第1粒子前駆体と粒径が約70 nm内外のSi粒子とを80：20の重量比で混合して混合物を製造したことを除いては、実施例3と同様に実施して負極活物質を製造した。

【0087】

(比較例 1)

Si 粒子を添加しないことを除いては、実施例 1 と同様に実施して前記第 2 粒子を含まない球形化された第 1 黒鉛粒子を製造した。

【0088】

(比較例 2)

鱗片状黒鉛切片である第 1 粒子前駆体と粒径が約 70 nm 内外の Si 粒子とを 80 : 20 の重量比で混合し、当該混合物を黒鉛 - シリコン混合体重量に対して 100 重量 % の PVC が溶解されたテトラヒドロフラン溶液とを混合し、ボールミリングによって攪拌した後、100 で 6 時間真空乾燥して複合体を製造した。

製造された複合体を石炭系ピッチと 80 : 20 の重量比で混合してアルゴン雰囲気下で 1000 で熱処理し、粉碎及び分級することで、平均粒径が 20 μm 程度の負極活物質を製造した。

前記負極活物質は、Si 粒子、鱗片状黒鉛切片である第 1 粒子前駆体、及び非晶質炭素またはソフトカーボンが無秩序に配列されている構造を有した。

【0089】

(テスト用セルの製造)

前記実施例 1 乃至 4 及び比較例 1 及び 2 で製造された負極活物質をカーボンブラック及びフッ化ポリビニリデンと 80 : 10 : 10 の比率で N - メチルピロリドン中で混合して負極スラリーを製造した。

【0090】

前記負極スラリーを銅箔 (Cu - foil) 上にコーティングして薄い極板の形態にした後、120 で 12 時間以上乾燥させ、その後、圧延 (pressing) して 45 μm の厚さを有する負極極板を製造した。

【0091】

前記負極を作用極とし、金属リチウム箔を対極として、当該作用極と当該対極との間に多孔質ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを挿入した。電解液としてジエチルカーボネート (DEC) とエチレンカーボネート (EC) とを 1 : 1 の比率で混合した混合溶媒に、LiPF₆ が 1 (mol/L) の濃度になるように溶解したものを使用して、2016 コイン型 (coin type) の半電池 (half cell) を製造した。

【0092】

前記実施例 3 及び 4、比較例 1 及び 2 で製造された負極活物質の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を、それぞれ図 4、図 5、図 6、及び図 7 に示した。図 4、図 5 の例では、黒鉛粒子を製造する際に、剥離された黒鉛切片を使用したため、球形化された第 1 黒鉛粒子がなめらかな表面を有することが分かる。これに対し、図 7 の例では、球形化された第 1 黒鉛粒子を製造する際に、剥離されていない黒鉛切片を使用して球形化したため、球形化された第 1 黒鉛粒子が粗い表面を有することが分かる。図 7 より、剥離された黒鉛切片と Si 粒子がキャベツ状の形状に結球されず、無秩序に配列された状態で粉碎工程を経たので、球形化された第 1 黒鉛粒子が粗い表面を有することが分かる。

【0093】

実施例 3 で製造された負極活物質の X 線回折 (X - ray diffraction、XRD) パターンを図 8 に示した。図 8 に示すように、実施例 3 で製造された負極活物質は、球形化された第 1 黒鉛粒子の鱗片状黒鉛切片である第 1 粒子前駆体と第 2 粒子とが、結晶性が損傷されずによく結球されている。

【0094】

前記実施例 1 乃至 4、比較例 1 及び 2 で製造された負極活物質を含む電池の電気的特性を評価した。電池の電気的特性評価は、100 mA/g の電流密度で充放電して行った。充電は CC / CV モードで行い、終止電圧は 0.02 V に維持した。また、電流が 0.01 mA である時に充電を終了した。放電は CC モードで行い、終止電圧は 1.5 V に維持した。実施例 1 乃至 4 及び比較例 1 及び 2 によって製造された負極活物質を含む電池に対して、上記の条件で充放電を実施し、サイクル寿命特性を評価した。そのうち実施例 3 及

10

20

30

40

50

び4、比較例1及び2で製造された負極活物質を含む電池のサイクル寿命評価結果を、それぞれ図9、図10、図11及び図12に示した。

【0095】

図9及び図10に示されているように、本発明に係る実施例3及び4で製造された負極活物質を含む電池は優れた初期容量特性を示し、20サイクル後にも優れた容量を有している。これより、実施例3及び4に係る負極活物質は、優れた容量特性とサイクル寿命特性とを有することが分かる。実施例1及び2で製造された負極活物質を含む電池は、図9及び図10と同様な容量とサイクル特性を示した。

【0096】

これに対し、図11に示す比較例1で製造された負極活物質は、球形化された第1黒鉛粒子内部に第2粒子が存在しないため、初期容量が実施例3及び実施例4に比べて減少していることが分かる。

10

【0097】

また、比較例2で製造された負極活物質は、第2粒子、鱗片状黒鉛切片である第1粒子前駆体、及び非晶質炭素またはソフトカーボンがキャベツ状の形状に結球されず、無秩序に配列されている構造を有しているため、Si粒子、Si化合物粒子、Si含有複合体粒子の体積が膨張する際に緩衝作用を十分に果たすことができず、初期容量が実施例3に比べて顕著に減少したことが分かる。

【0098】

図10乃至図12で示したサイクル特性を下記の表1に整理した。

20

【0099】

【表1】

	2サイクル目の 放電容量(mAh/g)	30サイクル目の 放電容量(mAh/g)	30サイクル目の放電 容量/2サイクル目の 放電容量(%)
実施例4	815	780	95
比較例2	905	665	73
比較例1	371	351	94

30

【0100】

表1より、実施例4に係る負極活物質は、比較例2に係る負極活物質よりサイクル特性が優れていることが分かり、比較例1に係る負極活物質より放電容量が大きいことが分かる。

【0101】

本発明の単純な変形または変更は全てこの分野の通常の知識を有する者によって容易に実施することができ、このような変形や変更は全て本発明の領域に含まれる。

【産業上の利用可能性】

【0102】

40

本発明はリチウム二次電池用負極活物質、その製造方法、それを含む負極、及びそれを含むリチウム二次電池に関する。本発明による負極活物質は、充放電時の第2粒子の体積変化を効果的に緩和することができ、前記体積変化による前記負極活物質の破壊を防止することができる。本発明の負極活物質の製造方法によると、充放電容量が大きくサイクル寿命に優れたリチウム二次電池用負極活物質を製造することができ、その製造工程は簡便であり量産が容易である。

【図面の簡単な説明】

【0103】

【図1】本発明の第1実施例に係るリチウム二次電池用負極活物質の概略断面図である。

【図2】本発明の第2実施例に係るリチウム二次電池用負極活物質の概略断面図である。

50

【図 3】本発明の第 3 実施例に係るリチウム二次電池用負極活物質の概略断面図である。

【図 4】本発明の実施例 3 に係る負極活物質の走査型顕微鏡 (SEM) 写真である。

【図 5】本発明の実施例 4 に係る負極活物質の走査型顕微鏡 (SEM) 写真である。

【図 6】比較例 1 に係る負極活物質の走査型顕微鏡 (SEM) 写真である。

【図 7】比較例 2 に係る負極活物質の走査型顕微鏡 (SEM) 写真である。

【図 8】本発明の実施例 3 に係る負極活物質の X 線回折パターンを示すグラフである。

【図 9】本発明の実施例 3 に係る負極活物質を含む電池のサイクル特性を示すグラフである。

【図 10】本発明の実施例 4 に係る負極活物質を含む電池のサイクル特性を示すグラフである。

10

【図 11】比較例 1 に係る負極活物質を含む電池のサイクル特性を示すグラフである。

【図 12】比較例 2 に係る負極活物質を含む電池のサイクル特性を示すグラフである。

【図 13】本発明の一実施例に係るリチウム二次電池の概略断面図である。

【符号の説明】

【0104】

1：負極活物質

2：負極活物質

3：負極活物質

4：リチウム二次電池

11：第 1 粒子前駆体

12：第 2 粒子

13：コーティング膜 (コーティング)

14：非晶質炭素、ソフトカーボン

42：負極

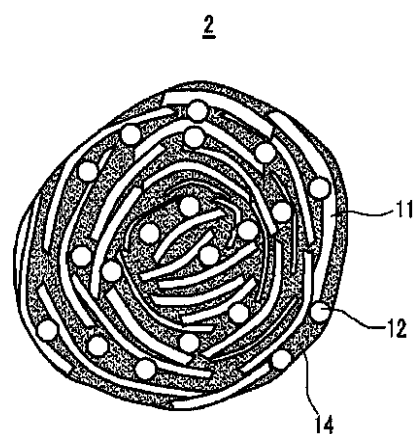
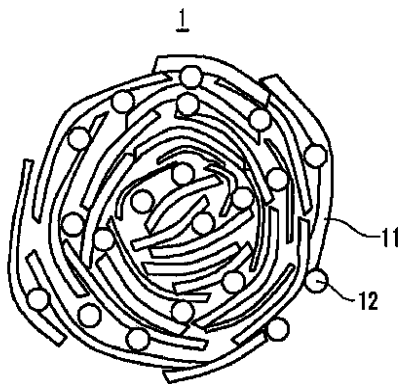
20

【図 1】

【図 2】

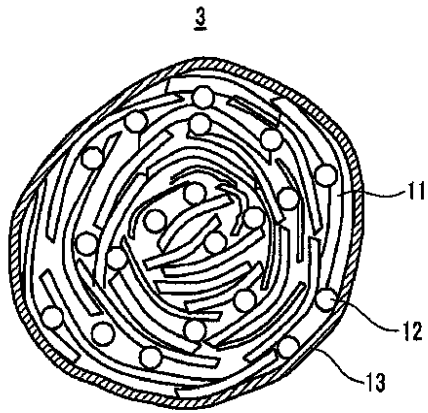
FIG. 1

FIG. 2



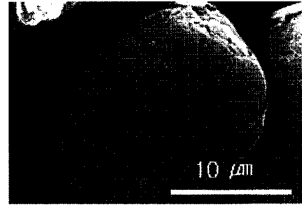
【図 3】

FIG. 3



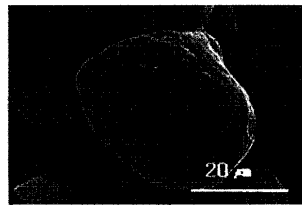
【図 4】

FIG. 4



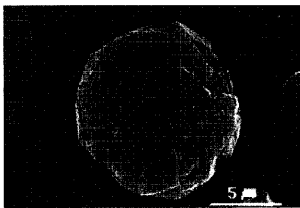
【図 5】

FIG. 5



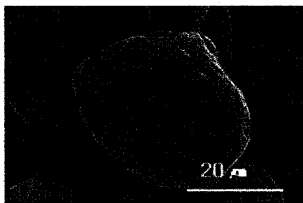
【図 6】

FIG. 6

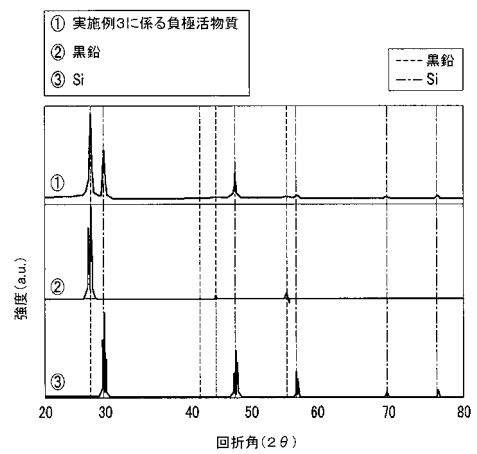


【図 7】

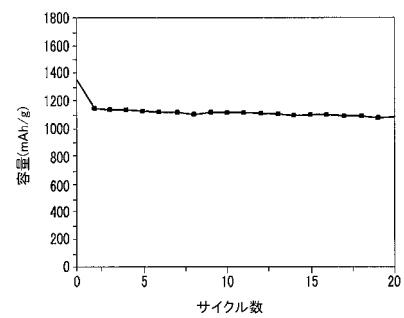
FIG. 7



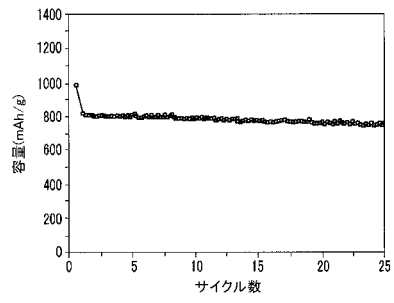
【図 8】



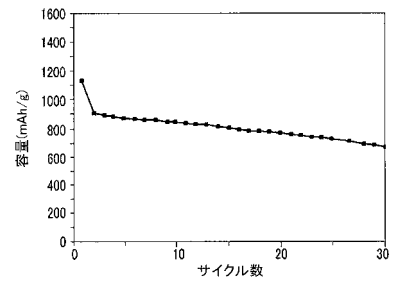
【図 9】



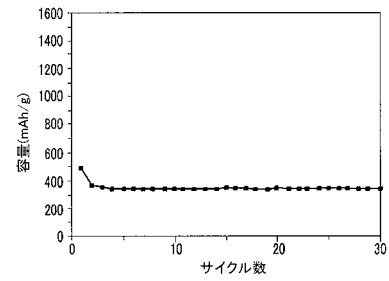
【図 10】



【図 12】

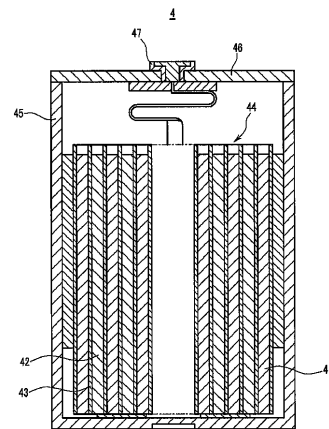


【図 11】



【図 13】

FIG. 13



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/134 (2010.01) H 0 1 M 4/62 Z
H 0 1 M 4/133
H 0 1 M 4/134

(72)発明者 リー, ジョン - ヒュック
大韓民国 4 7 2 - 9 3 3 ギョンギ - ド ナムヤンジュ - シ ジュギュム - ドン 1 3 5 - 3
チュンギル・アパートメント 1 2 0 8

審査官 赤樫 祐樹

(56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 2 4 3 5 0 8 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 7 2 9 1 1 (J P , A)
特表 2 0 0 8 - 5 2 6 6 6 4 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 1 0 2 0 4 8 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 5 1 8 9 5 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 0 5 0 8 0 7 (J P , A)

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