

(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2016-504722

(P2016-504722A)

(43) 公表日 平成28年2月12日(2016.2.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	5 H O 5 O
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C	
	HO 1 M 4/36 E	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 32 頁)

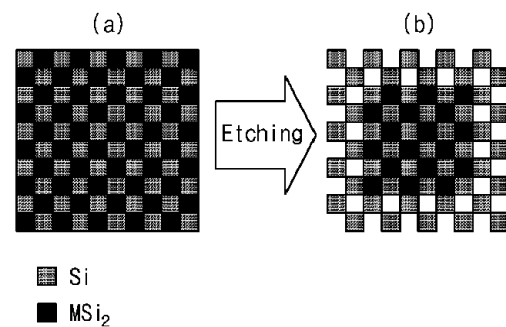
(21) 出願番号	特願2015-545402 (P2015-545402)	(71) 出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成26年10月29日 (2014.10.29)		大韓民国・ソウル・ヨンドウンポグ・ヨ
(85) 翻訳文提出日	平成27年3月13日 (2015.3.13)		イーデロ・128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2014/010263	(74) 代理人	230104019
(87) 国際公開番号	W02015/065047		弁護士 大野 聖二
(87) 国際公開日	平成27年5月7日 (2015.5.7)	(74) 代理人	100109841
(31) 優先権主張番号	10-2013-0131637		弁理士 堅田 健史
(32) 優先日	平成25年10月31日 (2013.10.31)	(74) 代理人	100167933
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		弁理士 松野 知絃
(31) 優先権主張番号	10-2013-0131638	(74) 代理人	100173185
(32) 優先日	平成25年10月31日 (2013.10.31)		弁理士 森田 裕
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 負極活物質及びこの製造方法

(57) 【要約】

Si及び M_xSi_y を含むコア部；及び前記コア部上にSi及び多数の気孔を含むシェル部を含み、前記 M_xSi_y で、Mは、2A、3A、4A族元素及び遷移金属からなる群より選択される一種以上の元素であり、 $1 \leq x \leq 4$ で、 $1 \leq y \leq 4$ であることを特徴とする多孔性シリコン系負極活物質、及びこの製造方法に関する。本発明の一実施形態によれば、充放電時の負極活物質の体積膨張を最少化することにより、リチウム二次電池の容量特性及び寿命特性を向上させることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極活物質であって、

Si 及び $M_x Si_y$ を含むコア部と、及び

前記コア部上に Si 及び多数の気孔を含むシェル部とを備えてなり、

前記 $M_x Si_y$ における M が、2 A、3 A、4 A 族元素及び遷移金属からなる群より選択される一種以上の元素であり、

前記 $M_x Si_y$ における化学式において、 $1 \leq x \leq 4$ で、 $1 \leq y \leq 4$ であることを特徴とする、負極活物質。

【請求項 2】

10

前記シェル部上に炭素コーティング層をさらに備えてなり、

前記炭素コーティング層が、シェル部の気孔によって形成されるシェル部表面の凹凸に応じて屈曲部を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 3】

前記炭素コーティング層の厚さが、5 nm から 500 nm であることを特徴とする、請求項 2 に記載の負極活物質。

【請求項 4】

前記炭素コーティング層中の炭素の含量が、負極活物質の総重量を基準に 2 重量% から 70 重量% であることを特徴とする、請求項 2 に記載の負極活物質。

【請求項 5】

20

前記コア部とシェル部の体積比が、1 : 1 から 1 : 20 であることを特徴とする、請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 6】

前記 $M_x Si_y$ 内における $M : Si$ の重量比が、1 : 0.5 から 1 : 10 であることを特徴とする、請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 7】

前記 M が、Sn、Al、Pb、In、Ni、Co、Ag、Mg、Cu、Ge、Cr、Ti、Mn、V、Mo 及び Fe からなる群より選択される一種以上の元素であることを特徴とする、請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 8】

30

前記気孔の平均直径が、表面で測定したとき 10 nm から 2 μ m であることを特徴とする、請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 9】

前記シェル部の内部空隙率が、20% から 80% であることを特徴とする、請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 10】

前記シェル部が $M_x Si_y$ をさらに含んでなり、

前記 $M_x Si_y$ における M が、2 A、3 A、4 A 族元素及び遷移金属からなる群より選択される一種以上の元素であり、

前記 $M_x Si_y$ における化学式において、 $1 \leq x \leq 4$ で、 $1 \leq y \leq 4$ であることを特徴とする、請求項 1 に記載の負極活物質。

40

【請求項 11】

前記負極活物質の平均粒径 (D_{50}) が、0.1 μ m から 50 μ m であることを特徴とする、請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 12】

前記負極活物質の比表面積 (BET-SSA) が、2 m^2/g から 80 m^2/g であることを特徴とする、請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 13】

負極活物質の製造方法であって、

金属 (M) と Si を用いて $Si-M_x Si_y$ 合金粉末を準備する段階；及び

50

前記 $\text{Si}-\text{M}_x\text{Si}_y$ 合金粉末をエッチング溶液と混合及び攪拌してエッチングすることにより M_xSi_y を除去し、多孔性シリコン系粒子を製造する段階を含んでなり、

前記 M_xSi_y における M が、2 A、3 A、4 A 族元素及び遷移金属からなる群より選択される一種以上の元素であり、

前記 M_xSi_y における化学式において、 $1 \leq x \leq 4$ で、 $1 \leq y \leq 4$ であることを特徴とする、負極活物質の製造方法。

【請求項 14】

前記エッチング後、前記多孔性シリコン系粒子の表面に炭素コーティング層を形成する段階をさらに含んでなることを特徴とする、請求項 13 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 15】

前記炭素コーティング層が、多孔性シリコン系粒子を炭素前駆体と混合したあと、熱処理して形成されることを特徴とする、請求項 14 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 16】

前記炭素前駆体が、炭素を含む気体、非晶質または低結晶質炭素であることを特徴とする、請求項 15 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 17】

前記炭素コーティング層が、非晶質炭素前駆体を利用して炭化させる方法、または炭素を含む気体を用いた化学蒸着 (CVD) 方法により形成されることを特徴とする、請求項 14 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 18】

前記非晶質または低結晶質炭素が、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マルトース、ラクトース、スクロース、フェノール系樹脂、ナフタレン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、フラン樹脂、セルロース樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、レゾルシノール系樹脂、フロログルシノール系樹脂、石炭系ピッチ、石油系ピッチ、タール (tar) 及び低分子量の重質油からなる群より選択される何れか一種又は二種以上の混合物であることを特徴とする、請求項 16 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 19】

前記熱処理が、 160°C から 1300°C の温度範囲で行われることを特徴とする、請求項 15 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 20】

前記 $\text{Si}-\text{M}_x\text{Si}_y$ 合金粉末が、金属 (M) と Si を溶融した合金溶湯を急冷させて製造されることを特徴とする、請求項 13 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 21】

前記 $\text{Si}-\text{M}_x\text{Si}_y$ 合金粉末が、金属 (M) と Si を機械的ミーリングして製造されることを特徴とする、請求項 13 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 22】

前記製造された $\text{Si}-\text{M}_x\text{Si}_y$ 合金粉末を、急冷段階とエッチング段階との間に機械的ミーリングする段階をさらに含むことを特徴とする請求項 20 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 23】

前記 $\text{Si}-\text{M}_x\text{Si}_y$ 合金粉末を準備したあと、エッチングする前に熱処理する段階をさらに含むことを特徴とする、請求項 13 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 24】

前記熱処理が、 500°C から 800°C の温度範囲で行われることを特徴とする、請求項 23 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 25】

前記溶融が、常温から 1600°C の温度範囲で行われることを特徴とする、請求項 20 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 26】

10

20

30

40

50

前記急冷が、 10^3 K/sec から 10^9 K/sec の速度で行われることを特徴とする、請求項20に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項27】

前記エッチング時間が、30分から1000分であることを特徴とする、請求項13に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項28】

前記エッチング溶液の濃度が、1Mから20Mであることを特徴とする、請求項13に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項29】

前記エッチング溶液が、フッ化水素(HF)、フッ化ケイ素(H_2SiF_6)、フッ化アンモニウム(NH_4F)、塩酸、硫酸、リン酸及び硝酸からなる群より選択される1種以上の溶液であることを特徴とする、請求項13に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項30】

前記 M_xSi_y の除去が、負極活物質の表面から除去されることを特徴とする、請求項13に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項31】

請求項1に記載の負極活物質を含んでなる、負極。

【請求項32】

前記負極活物質が、炭素系物質をさらに含んでなることを特徴とする、請求項31に記載の負極。

【請求項33】

前記炭素系物質が、天然黒鉛、人造黒鉛、ソフトカーボン、ハードカーボン、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、炭素繊維及びカーボンブラックからなる群より選択される一種以上のものであることを特徴とする、請求項32に記載の負極。

【請求項34】

リチウム二次電池であって、

正極、負極、前記正極と前記負極との間に介在されたセパレータを備えてなり、

前記負極が請求項31に記載の負極であることを特徴とする、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多孔性シリコン系負極活物質、この製造方法に関する。

【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、有機電解液を用いて、既存のアルカリ水溶液を用いた電池より2倍以上の高い放電電圧をみせることによって、高エネルギー密度を示す電池である。

【0003】

リチウム二次電池の負極材料としては黒鉛が主に利用されているが、黒鉛は単位質量当たりの容量が 372 mAh/g と小さく、リチウム二次電池の高容量化が難しい。

【0004】

黒鉛よりも高容量を示す負極活物質、例えば、シリコン、錫、及びこれらの酸化物などのリチウムと電気化学的に合金を成す材料(リチウムアロイニング材料)は、約 1000 mAh/g 以上の高い容量及び0.3から0.5Vの低い充放電電位を示すので、リチウム二次電池用負極活物質として脚光を浴びている。

【0005】

しかし、これらの材料は、リチウムと電気化学的に合金を成すとき、結晶構造の変化を引き起こして体積が膨張するとの問題点がある。この場合、充放電時に粉末をコーティングして製作された電極の活物質間、または活物質と集電体との間の物理的接触の損失が発生するので、充放電サイクルの進行によるリチウム二次電池の容量減少が大きく表れる間

10

20

30

40

50

題を抱えている。

【0006】

また、シリコン系負極活物質を用いる場合の体積膨張の抑制及び寿命特性の向上のために、シリコン系負極活物質の表面及び内部に気孔を形成する研究が進められてきた。しかし、気孔の大きさ、均一性、及び表面及び内部の気孔度の程度を調節して所望の電池の性能を有するには困難があった。

【0007】

したがって、リチウム二次電池の高容量化のためには、体積変化を効果的に制御することができるシリコン系材料の新たな開発が必要であり、シリコン系負極活物質の気孔の大きさ及び均一性、表面及び内部の気孔度の調節を可能にして二次電池の容量及び効率、サイクル寿命特性を満たして、既存の負極を代替することができなければならない。

10

【発明の概要】

【0008】

本発明は、前述した問題点を解決するためのものである。

本発明が解決しようとする第1技術的課題は、充放電時の負極活物質の体積膨張を最小化することにより、リチウム二次電池の容量特性及び寿命特性を向上させることができる多孔性シリコン系負極活物質を提供することにある。

【0009】

本発明が解決しようとする第2技術的課題は、前記負極活物質の気孔の大きさ、均一性、及び内部の気孔度の調節（内部空隙率）が制御可能な前記多孔性シリコン系負極活物質の製造方法を提供することにある。

20

本発明が解決しようとする第3技術的課題は、前記多孔性シリコン系負極活物質を含む負極及びリチウム二次電池を提供することにある。

【0010】

前記課題を解決すべく、本発明は、 Si 及び $M_x Si_y$ （金属シリサイド）を含むコア部；及び前記コア部に Si 及び多数の気孔を含むシェル部を含み、前記 $M_x Si_y$ で、 M は 2A、3A、4A 族元素及び遷移金属からなる群より選択される一種以上の元素であり、 $1 \leq x \leq 4$ で、 $1 \leq y \leq 4$ であることを特徴とする多孔性シリコン系負極活物質を提供する。

【0011】

30

また、本発明の一実施形態に基づいて、金属（ M ）と Si を用いて $Si-M_x Si_y$ 合金粉末を準備する段階；及び前記 $Si-M_x Si_y$ 合金粉末をエッチング溶液と混合及び攪拌してエッチングすることにより $M_x Si_y$ （金属シリサイド）を除去し、多孔性シリコン系粒子を製造する段階を含み、前記 $M_x Si_y$ で、 M は 2A、3A、4A 族元素及び遷移金属からなる群より選択される一種以上の元素であり、 $1 \leq x \leq 4$ で、 $1 \leq y \leq 4$ であることを特徴とする多孔性シリコン系負極活物質の製造方法を提供する。

さらに、本発明は、前記多孔性シリコン系負極活物質を含む負極及びリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0012】

40

本発明の一実施形態によれば、充放電時の負極活物質の体積膨張を最小化することにより、リチウム二次電池の容量特性及び寿命特性を向上させることができる。

【0013】

また、本発明の一実施形態による多孔性シリコン系負極活物質の製造方法によれば、 $M_x Si_y$ （金属シリサイド）相及び Si 相が均一に分布された $Si-M_x Si_y$ 合金にエッチング条件を調節することにより、気孔の形成深さ、気孔の直径及び内部空隙率を制御し、前記 $Si-M_x Si_y$ 合金を含むコア部と、 Si と多数の気孔を含むシェル部とを含む多孔性シリコン系負極活物質を容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

50

本明細書の次の図等は、本発明の好ましい実施例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、そのような図に記載された事項にのみ限定して解釈されてはならない。

【図 1】本発明の一実施形態に基づいて、多孔性シリコン系負極活物質の製造方法の一例を示す模式図である。

【図 2】本発明の一実施形態に基づいて、熱処理温度による多孔性シリコン系負極活物質の X 線回折分析の結果を示した図である。

【図 3】本発明の一実施形態に基づいて、熱処理温度による多孔性シリコン系負極活物質の表面 S E M 写真を示した図である。

【図 4】本発明の一実施形態による負極活物質において、エッチング前とエッチング後の粒子の内部断面 S E M 写真を示した図である。

【図 5】実施例 7 の負極活物質の表面 S E M 写真を示した図である。

【図 6】実施例 4 の負極活物質の表面 S E M 写真を示した図である。

【図 7】本発明の一実施形態による負極活物質において、S i と T i の分布程度を分析した E D S (Energy Dispersive Spectroscopy) 写真を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明に対する理解を助けるため、本発明をさらに詳細に説明する。

【0016】

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、通常的且つ辞典的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は、自分の発明を最善の方法で説明するため、用語の概念を適切に定義することができるとの原則に立脚し、本発明の技術的思想に符合する意味と概念として解釈されるべきである。

【0017】

本発明の一実施形態による多孔性シリコン系負極活物質は、S i 及び $M_x S i_y$ (金属シリサイド) を含むコア部；及び前記コア部に S i 及び多数の気孔を含むシェル部を含み、前記 $M_x S i_y$ で、M、x 及び y は、本明細書で別に言及がない限り、M は 2 A、3 A、4 A 族元素及び遷移金属からなる群より選択される一種以上の元素であり、 $1 \leq x \leq 4$ で、 $1 \leq y \leq 4$ であり得る。

また、本発明の一実施形態による負極活物質は、前記シェル部に炭素コーティング層をさらに含むことができる。

【0018】

シリコン系負極活物質をリチウム二次電池に適用する場合、リチウム二次電池が充電されると、リチウムが正極から負極に移動し、このとき、負極でリチウムが多孔性シリコン系活物質を構成する S i と合金化され得る。この合金化により S i の体積膨張が引き起こされ得る。また、放電時には S i からリチウムが脱離され、正極側に移動する。この脱離に応じて、膨張状態の S i が本来の体積に収縮され得る。このように、リチウム二次電池の充放電の繰り返しに伴い、S i の膨張収縮が引き起こされ得る。

【0019】

本発明の一実施形態による負極活物質は、シェル部に S i 及び多数の気孔を含むことにより、S i による容量特性とともに、前記気孔による充放電時の負極活物質の体積膨張を最少化することにより、リチウム二次電池の寿命特性を同時に向上させることができる。それだけでなく、前記気孔に非水電解液が含浸可能なため、リチウムイオンが負極活物質の内部まで投入され得るので、リチウムイオンの拡散を効率的に行うことができ、高率充放電が可能である。

【0020】

また、本発明の負極活物質は、コア部に S i 及び $M_x S i_y$ を含むことにより、 $M_x S i_y$ 層がコアとして働いてシェル部に位置した多孔性 S i を支持することにより、物理的特性及び機械的特性を向上させることができる。

【0021】

10

20

30

40

50

また、本発明の負極活物質は、前記シェル部上に炭素コーティング層を含むことにより、前記シェル部に多数の気孔の存在による、粒子と粒子との間の電氣的接触の難しさを解決することができ、充放電が進むにつれて電極が膨張された後も優れた電気伝導性を与えることができるので、リチウム二次電池の性能をさらに向上させることができる。

【0022】

本発明の一実施形態による負極活物質において、前記コア部は、 Si と M_xSi_y （金属シリサイド）の二種の主相（main phase）が存在する合金を形成することができる。すなわち、前記コア部内に二種以上の互いに異なる相として Si 相と M_xSi_y 相が含まれ、前記2相は均一に分布されて含まれ得る。

【0023】

前記 Si 及び M_xSi_y を含むコア部において、前記 M は Sn 、 Al 、 Pb 、 In 、 Ni 、 Co 、 Ag 、 Mg 、 Cu 、 Ge 、 Cr 、 Ti 、 Mn 、 V 、 Mo 及び Fe からなる群より選択される一種以上の元素であることが好ましく、さらに好ましくは、 M は Ni 、 Cu 、 Ti 及び Fe からなる群より選択される一種以上の元素であり得る。

【0024】

また、前記 M_xSi_y 内の $\text{M}:\text{Si}$ の重量比は、1:0.5から10、好ましくは1:1から5であるのがよい。前記 M の含量が前記範囲を超過する場合、形成可能な気孔の量が少ないため、体積膨張を抑制し難い問題があり得、前記範囲未満の場合、 Si と M の金属間化合物が過度に形成され、気孔が多く形成されて負極工程中に粒子が破壊されるか、エッチングを少なくして気孔の形成を少なくした場合は、容量が小さくなる問題があり得る。

【0025】

一方、本発明の一実施形態による負極活物質において、前記シェル部は、前記コア部に形成されてよく、 Si 及び多数の気孔を含むことができる。前記シェル部において、前記気孔の平均直径は、表面で測定したとき10nmから2 μm 、好ましくは20nmから1 μm であるのがよい。前記気孔の直径は、例えば、走査型電子顕微鏡（SEM）写真で測定することができる。

【0026】

前記シェル部の内部空隙率は20%から80%であることが好ましい。 Si 体積膨張は、本発明の負極活物質に含まれる多数の気孔によって十分に吸引されるため、体積膨張が最少化され得る。

本発明の一実施形態によれば、前記シェル部の内部空隙率は、以下のように定義することができる。

内部空隙率＝単位質量当たりの気孔体積／（比体積＋単位質量当たりの気孔体積）

【0027】

前記内部空隙率の測定は、特に限定されず、本発明の一実施形態に基づいて、例えば、窒素などの吸着気体を利用して、BEL JAPAN社のBELSORP（BET装備）を用いて測定することができる。

【0028】

また、本発明の一実施形態によれば、前記シェル部は、微量の M_xSi_y をさらに含むことができ、前記 $\text{M}=2\text{A}$ 、 3A 、 4A 族元素及び遷移金属からなる群より選択される一種以上の元素であり、 $1\leq x\leq 4$ で、 $1\leq y\leq 4$ であり得る。

【0029】

本発明の一実施形態による負極活物質において、前記炭素コーティング層は、シェル部の気孔によって形成されるシェル部表面の凹凸に応じて屈曲部を有することができる。すなわち、前記炭素コーティング層は、シェル部の外形に沿って薄くコーティングされてコーティング層を形成することにより、シェル部の外形は維持しながらも、粒子と粒子との間の電氣的接触を向上させることができる。また、充放電が進むにつれて電極が膨張された後も優れた電気伝導性を与えることができるので、リチウム二次電池の性能をさらに向上させることができる。

10

20

30

40

50

【0030】

前記炭素コーティング層の厚さは5 nmから500 nm、好ましくは5 nmから100 nmであり得る。前記炭素コーティング層の厚さが5 nm未満である場合、前記炭素コーティング層による電気伝導度の上昇効果が僅かであり、負極活物質への適用時に電解液との反応性が高いため、初期効率が低下される問題があり得る。前記炭素コーティング層の厚さが500 nmを超過する場合、炭素コーティング層の厚さが増加しすぎて、リチウムイオンの移動性に障害となり抵抗が増加し得る。

【0031】

本発明の一実施形態による負極活物質において、前記炭素コーティング層に含まれる炭素の含量は、負極活物質の総重量に対して2重量%から70重量%、好ましくは5重量%から50重量%、さらに好ましくは5重量%から40重量%であり得る。

10

【0032】

前記炭素の含量が70重量%を超過すると、過量の炭素の含量により厚いコーティング層が形成されることから、さらなる非可逆反応が発生して放電容量が大幅に減少される問題があり得る。一方、炭素の含量が2重量%未満である場合、炭素コーティング層が薄すぎるようになるので、本発明の目的とする電気伝導性の効果が僅かであり得る。また、導電性被覆層により、さらなる非可逆反応が発生して放電容量が大幅に減少される問題がある。

また、本発明の一実施形態による負極活物質において、前記コア部とシェル部の体積比は1:1から20、好ましくは1:2から10であることが好ましい。

20

【0033】

もし、前記コア部の比率が前記範囲を超過する場合、気孔構造の形成が十分でないため、体積膨張の抑制が不十分で寿命特性が劣化する問題があり得る。一方、前記コア部の比率が前記範囲未満である場合、過剰な気孔の形成により粉末の機械的強度が低くなる問題が発生し得る。

また、本発明の一実施形態による前記負極活物質の平均粒径(D_{50})は0.1 μm から50 μm であり、好ましくは0.5 μm から20 μm であり得る。

【0034】

前記負極活物質の平均粒径が0.1 μm 未満の場合、負極活物質スラリー内の分散が困難であるか、電極内の負極活物質が凝集する問題があり得、平均粒径が50 μm を超過する場合、活物質の内部とリチウムとの均一な反応が難しいため、寿命特性及び厚さ膨張抑制の特性が大幅に減少され得る。

30

【0035】

本発明において、粒子の平均粒径は、粒子の粒径分布の50%基準での粒径で定義することができる。本発明の一実施形態による前記粒子の平均粒径(D_{50})は、例えば、レーザー回折法(laser diffraction method)を用いて測定することができる。前記レーザー回折法は、一般にサブミクロン(submicron)領域から数mm程度の粒径の測定が可能であり、高再現性及び高分解性の結果を得ることができる。

【0036】

本発明の一実施形態による前記負極活物質の比表面積(BET-SSA)は、 $2\text{ m}^2/\text{g}$ から $80\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、前記範囲の比表面積を満足する負極活物質を用いてリチウム二次電池を製造する場合、リチウム二次電池の率特性が向上され得る。

40

【0037】

前記比表面積が $2\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合、広い比表面積により電解液との副反応を制御し難いことがあり得、 $80\text{ m}^2/\text{g}$ を超過する場合、十分な気孔が形成されないため、リチウムとの充放電時の体積膨張を効果的に収容し難いことがあり得るので好ましくない。

【0038】

本発明の一実施形態によれば、前記負極活物質の比表面積はBET (Brunauer-Emmett-Teller; BET) 法で測定することができる。例えば、気孔分布測定器(Porosimetry analy

50

zer; Bell Japan Inc、Belsorp-II mini) を用いて、窒素ガス吸着流通法により B E T 6 点法で測定することができる。

本発明は、また、前記負極活物質の製造方法を提供することができる。

【0039】

本発明の一実施形態に基づいて、金属 (M) と Si を用いて、 $Si-M_xSi_y$ 合金粉末を準備する段階；及び前記 $Si-M_xSi_y$ 合金粉末をエッチング溶液と混合及び攪拌してエッチングすることにより M_xSi_y (金属シリサイド) を除去する段階を含み、前記 M_xSi_y で、M は 2 A、3 A、4 A 族元素及び遷移金属からなる群より選択される一種以上の元素であり、 $1 \leq x \leq 4$ で、 $1 \leq y \leq 4$ であることを特徴とする多孔性シリコン系負極活物質の製造方法を提供する。

10

【0040】

本発明の一実施形態による製造方法によれば、 M_xSi_y (金属シリサイド) 相及び Si 相が均一に分布された $Si-M_xSi_y$ 合金粉末を形成することができ、均一に分布された $Si-M_xSi_y$ 合金粉末にエッチング条件を調節してエッチングすることにより、気孔の形成深さ、気孔の直径及び内部空隙率を制御することにより、前記コア部及びシェル部を含む多孔性シリコン系負極活物質を製造することができる。

【0041】

図 1 は、本発明の一実施形態による多孔性シリコン系負極活物質の製造方法、すなわち、エッチングによって多孔性シリコン系負極活物質を構成する気孔形成方法の一例を示す断面模式図である。

20

【0042】

すなわち、図 1 の (a) は、前記段階 (i) によって金属 (M) と Si を用いて、 $Si-M_xSi_y$ 合金粉末を準備する段階であり、(b) は、前記 $Si-M_xSi_y$ 合金粉末をエッチング溶液と混合及び攪拌してエッチングすることから M_xSi_y を除去することにより、除去された M_xSi_y に気孔を形成する段階であり得る。

【0043】

また、本発明の一実施形態による製造方法によれば、金属 (M) と Si を用いて $Si-M_xSi_y$ 合金粉末を製造する段階 (段階 (i))；前記 $Si-M_xSi_y$ 合金粉末をエッチング溶液と混合及び攪拌してエッチングすることにより M_xSi_y を除去し、多孔性シリコン系粒子を製造する段階 (段階 (ii))；及び前記多孔性シリコン系粒子の表面に炭素コーティング層を形成する段階 (段階 (iii)) を含むことができる。

30

【0044】

具体的に検討してみると、前記段階 (i) は、金属 (M) と Si を用いて $Si-M_xSi_y$ 合金粉末を準備する段階であり得る。

本発明の一実施形態による前記負極活物質の製造方法において、前記 $Si-M_xSi_y$ 合金粉末は 2 つの方法によって製造され得る。

前記 $Si-M_xSi_y$ 合金粉末の第 1 製造方法は、金属 (M) と Si を溶融した合金溶湯を急冷させて $Si-M_xSi_y$ 合金粉末を製造する方法であり得る。

【0045】

前記合金溶湯は、少なくとも 1 種以上の元素 M、好ましくは 2 A、3 A、4 A 族元素及び遷移金属からなる群より選択される一種以上の元素、さらに好ましくは Sn、Al、Pb、In、Ni、Co、Ag、Mn、Cu、Ge、Cr、Ti、Mn、V、Mo 及び Fe からなる群より選択される一種以上の元素である M と Si を含み、これらの一種または合金を、例えば、高周波誘導加熱法で同時に溶融させて得ることができる。前記溶融は、常温から 1600℃ の温度範囲で行われ得る。

40

【0046】

本発明の一実施形態によれば、前記合金溶湯における元素 M : Si の比率は、1 : 0.5 から 10 の重量比、好ましくは 1 : 1 から 5 の重量比であり得る。前記合金溶湯で元素 M の含量が前記範囲外であれば、元素 M が少なくなると気孔が少なくなるか、元素 M が過剰となって気孔を形成する過程で気孔構造が維持できず、崩壊されてしまう問題があり得

50

る。

【0047】

一方、前記合金溶湯を急冷する方法としては、溶融合金噴出時のカスジェット(gas jet)によって急速冷却させる気体アトマイズ法(gas atomization)、溶融合金を水(water)に噴射させる気体-水アトマイズ法(gas-water atomization)、合金を電極に作り、スパーク放電(spark discharge)により回転電極物質を溶融及び蒸発させて急冷凝固させた、遠心力を利用した遠心アトマイズ法(centrifugal atomization)などがある。また、リボン(ribbon)及びフィラメント(filaments)形態の製造法としては、回転ロール(roll)に溶融合金を噴射冷却させるものであって、一種のロールを用いる単ロール溶融回転法(single roll melt spinning)と双ロールによる双ロール溶融回転法(Twin roller melt spinning)、さらに向かい合う金属板間で溶融金属を冷却させるスプラットクエンチ(splat quenching)方法などがあり得る。 10

【0048】

本発明の一実施形態による急冷速度は、 10^3 K/secから 10^9 K/secの速度で行われ得る。前記急冷速度が 10^3 K/sec未満の場合、Si及び M_xSi_y 相の大きさが粗大化されるとの問題点があり得、急冷速度が 10^9 K/secを超過する場合、工程の面で容易でない。

【0049】

本発明の一実施形態によれば、前記段階(i)で、急冷方法によりSi相及び M_xSi_y 相が均一に分布されたSi- M_xSi_y 合金粉末を得ることができる長所がある。前記急冷方法によって形成されたコア部は、Si- M_xSi_y 合金粉末内に M_xSi_y 相とSi相が均一に分布されることにより、電極のサイクル特性の向上に重要な影響を与えることができる。 20

【0050】

前記急冷方法によって相分布が均一になる理由は、結晶成長のメカニズムである核生成-結晶成長(Nucleation-Growth)理論によって、冷却速度が速いほど核生成の駆動力(driving force)が大きくなるため、小さな結晶核等が相全体にまんべんなく形成され、結晶成長は相対的に抑制され得るためである。

【0051】

また、本発明の一実施形態によれば、前記段階(i)は、製造されたSi- M_xSi_y 合金粉末を急冷したあと、急冷段階とエッチング段階との間に機械的ミーリングする段階をさらに含むことができる。 30

【0052】

すなわち、Si- M_xSi_y 合金粉末を急冷方法によって製造するとしても、それぞれの結晶相の大きさが小さくなり得るには限界があるので、より微細で均一な相分布を有するSi- M_xSi_y 合金粉末を得るため、通常の方法で機械的ミーリングすることができる。機械的ミーリング方法としては、例えば、スペックスミル(SPEX mill)、プラネタリーミル(Planetary mill)、アトリションミル(Attrition mill)または磁気ボールミル(Mageto-ball mill)、振動ミル(vibration mill)などの方法を利用することができるが、これらに限定されるものではない。 40

前記Si- M_xSi_y 合金粉末の第2製造方法は、金属(M)とSiを機械的ミーリングしてSi- M_xSi_y 合金粉末を製造する方法であり得る。

【0053】

前記段階(i)で得たSi- M_xSi_y 合金粉末は、組織全体が非晶質相である合金粉末、または一部が非晶質相で、残部が微結晶質の結晶質相である合金粉末、または組織全体が微結晶粒子からなる結晶質相である合金粉末であり得る。

【0054】

前記段階(ii)は、前記Si- M_xSi_y 合金粉末をエッチング溶液と混合及び攪拌してエッチングすることにより M_xSi_y を除去し、多孔性シリコン系粒子を製造する段階であり得る。 50

【0055】

本発明の一実施形態による製造方法において、前記段階（ii）で、前記 $Si-M_xSi_y$ 合金粉末をエッチング溶液によってエッチングする前に熱処理する段階をさらに含むことができる。特に、前記段階（i）で機械的ミーリングを行う場合、機械的ミーリングとエッチングとの間に熱処理を行うことが好ましい。

【0056】

前記熱処理は、前記 $Si-M_xSi_y$ 合金粉末の組織を一層粗大化するためにさらに行われ得る。もし、さらに熱処理を行う場合、熱処理は、約500℃から800℃の温度範囲で行われ得る。本発明の一実施形態によれば、高い温度で熱処理するほど、 Si 及び M_xSi_y の合金粉末の組織がさらに粗大となり得る。前記組織が粗大となる場合、エッチング工程によって大きな気孔を形成させることができる。

10

【0057】

前記エッチング溶液は、フッ化水素（HF）、フッ化ケイ素（ H_2SiF_6 ）、フッ化アンモニウム（ NH_4F ）、塩酸、硫酸、リン酸及び硝酸からなる群より選択される1種以上の溶液であり得る。

前記エッチングにより M_xSi_y が除去されるに伴い、 M_xSi_y が除去された部分に気孔が形成され得る。

【0058】

本発明の一実施形態によれば、前記 M_xSi_y の除去、すなわち、気孔形成の程度は、エッチング時間及び前記エッチング溶液の濃度に応じて制御することができる。

20

本発明の一実施形態によれば、前記エッチング溶液により、前記 M_xSi_y は負極活物質の表面から除去され得る。

【0059】

本発明の一実施形態によれば、前記エッチング溶液によって M_xSi_y が除去された部分は、気孔が形成されて Si 及び多数の気孔を含むシェル部を形成することができ、 M_xSi_y が除去されず気孔が形成されていない部分は、 Si 及び M_xSi_y を含むコア部を形成することができる。

【0060】

本発明の一実施形態に基づいて、前記コア部とシェル部の体積比が1：1から20を有する負極活物質を製造するためには、前記エッチング溶液の濃度は1Mから20Mであってよく、エッチング時間は30分から1000分であってよい。

30

【0061】

また、さらに好ましい一例として、前記コア部とシェル部の体積比が1：2から10を有する負極活物質を製造するためには、前記エッチング溶液の濃度は1Mから5Mであってよく、エッチング時間は60分から600分であってよい。

【0062】

前記エッチング時間が長いほど、本発明の負極活物質において、シェル部の体積が相対的に大きくなり得、前記エッチング時間が短いほど、シェル部の体積が比較的小さくなり得る。

【0063】

前記形成された気孔は、平均粒径が非常に微細になり、気孔が Si 等とともに全体的に均一に分布され得るので、 Si がリチウムと合金化されて体積が膨張するとき、気孔の容積を圧縮しながら膨張することが可能となり、外観上殆ど変化しない多孔質粒子を製造することができる。

40

前記段階（iii）は、前記多孔性シリコン系粒子の表面に炭素コーティング層を形成する段階であり得る。

前記炭素コーティング層は、多孔性シリコン系粒子を炭素前駆体と混合したあと、熱処理して形成され得る。

【0064】

前記炭素前駆体は、熱処理によって炭素を生成するものであれば、いずれも制限なく用

50

いることができ、例えば、炭素を含む気体、非晶質または低結晶性炭素であることが好ましい。具体的には、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マルトース、ラクトースまたはスクロースなどの糖類；フェノール系樹脂、ナフタレン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、フラン樹脂、セルロース樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、レゾルシノール系樹脂またはフロログルシノール系樹脂などの樹脂類；及び石炭系ピッチ、石油系ピッチ、タール（tar）または低分子量の重質油などからなる群より選択されるいずれか一つ、またはこれらのうち二種以上の混合物を含むことができる。

【0065】

前記炭素コーティング層は、例えば、前記非晶質炭素前駆体を利用して炭化させる方法を用いることができる。前記コーティング方法は、乾式または湿式混合の全部を用いることができる。また、メタン、エタン、プロパン、エチレン、アセチレンなどのように炭素を含む気体を用いた化学蒸着（CVD）方法のような蒸着法も利用して形成され得る。

【0066】

本発明の一実施形態に係る負極活物質の製造方法において、前記炭素コーティング層の形成のための熱処理温度は、160℃から1300℃、好ましくは300℃から1100℃であってよく、熱処理時間は約20分から20時間、好ましくは30分から10時間であってよい。

【0067】

前記熱処理温度が160℃未満である場合、温度が低すぎて炭素コーティング層を形成し難く、1300℃を超過する場合、温度が高すぎて目的とする化合物の結晶構造が変わるか、シリコンカーバイドなどが生成され得るので好ましくない。また、前記熱処理は、例えば、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス、クリプトンガスまたはキセノンガスなどが存在する不活性雰囲気で行うことが好ましい。

また、本発明は、前記負極活物質を含む負極を提供する。

【0068】

本発明の一実施形態に係る前記負極は、前記負極活物質を、通常用いられる負極活物質と混合して含むことができる。例えば、通常リチウムイオンが吸蔵及び放出され得る炭素系物質またはリチウム金属酸化物などを用いることができる。好ましくは炭素系物質を用いることができ、但し、炭素系物質としては低結晶炭素及び高結晶性炭素などが全て用いられ得る。前記炭素系物質は、天然黒鉛、人造黒鉛、ソフトカーボン、ハードカーボン、メソカーボンマイクロビーズ（MCMCB）、炭素繊維及びカーボンブラックからなる群より選択される1種以上であり得る。

【0069】

さらに、本発明は、正極、負極、前記正極と負極との間に介在された分離膜及びリチウム塩が溶解されている電解質を含むリチウム二次電池において、前記負極が負極活物質を含むリチウム二次電池を提供する。

【0070】

前記で製造された負極活物質は、当分野で通常用いられる製造方法で負極を製造することができる。例えば、本発明の一実施形態による負極活物質にバインダーと溶媒、必要に応じて導電剤と分散剤を混合及び攪拌してスラリーを製造したあと、これを集電体に塗布し圧縮して負極を製造することができる。

【0071】

前記バインダーとしては、ポリビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンコポリマー（PVDF-co-HFP）、ポリビニリデンフルオライド（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、エチレンープロピレンージエンモ

10

20

30

40

50

ノマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム、ポリアクリル酸（poly acrylic acid）及びこれらの水素がLi、NaまたはCaなどで置換された高分子、または多様な共重合体などの多様な種類のバインダー高分子が用いられ得る。前記溶媒としては、N-メチルピロリドン、アセトン、水などを用いることができる。

【0072】

前記導電剤は、当該電池に化学的变化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、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、ファーネスブラック、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；炭素ナノチューブなどの導電性チューブ；フルオロカーボン、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ィスカー；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が用いられ得る。

前記分散剤は、水系分散剤またはN-メチル-2-ピロリドンなどの有機分散剤を用いることができる。

【0073】

前述した負極の製造と同様に、正極活物質、導電剤、バインダー及び溶媒を混合してスラリーを製造したあと、これを金属集電体に直接コーティングするか、別途の支持体上にキャストし、この支持体から剥離させた正極活物質フィルムを金属集電体にラミネーションして正極を製造することができる。

【0074】

前記正極活物質は、リチウムコバルト酸化物（ LiCoO_2 ）、リチウムニッケル酸化物（ LiNiO_2 ）、 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Mv}] \text{O}_2$ （前記式で、MはAl、Ga及びInからなる群より選択されるいずれか一つ、またはこれらのうち二種以上の元素であり； $0.3 \leq x < 1.0$ 、 $0 \leq y$ 、 $z \leq 0.5$ 、 $0 \leq v \leq 0.1$ 、 $x + y + z + v = 1$ である）、 $\text{Li}(\text{Li}_a\text{M}_{b-a-b'}\text{M}'_{b'}) \text{O}_{2-c}\text{A}_c$ （前記式で、 $0 \leq a \leq 0.2$ 、 $0.6 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq b' \leq 0.2$ 、 $0 \leq c \leq 0.2$ であり；MはMnと、Ni、Co、Fe、Cr、V、Cu、Zn及びTiからなる群より選択される1種以上を含み；M'は、Al、Mg及びBからなる群より選択される1種以上であり、Aは、P、F、S及びNからなる群より選択される1種以上である）などの層状化合物や、1またはそれ以上の遷移金属で置換された化合物；化学式 $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ （ここで、yは0～0.33である）、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 、 LiMnO_2 などのリチウムマンガン酸化物；リチウム銅酸化物（ Li_2CuO_2 ）； LiV_3O_8 、 LiFe_3O_4 、 V_2O_5 、 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ などのバナジウム酸化物；化学式 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ （ここで、M=Co、Mn、Al、Cu、Fe、Mg、BまたはGaであり、 $y = 0.01 \sim 0.3$ である）で表されるNiサイト型リチウムニッケル酸化物；化学式 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_2$ （ここで、M=Co、Ni、Fe、Cr、ZnまたはTaであり、 $y = 0.01 \sim 0.1$ である）または $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ （ここで、M=Fe、Co、Ni、CuまたはZnである）で表されるリチウムマンガン複合酸化物；化学式のLi一部がアルカリ土類金属イオンで置換された LiMn_2O_4 ；ジスルフィド化合物； $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 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。

【0075】

前記分離膜は、従来分離膜として用いられていた通常の多孔性高分子フィルム、例えば、エチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン／ブテン共重合体、エチレン／ヘキセン共重合体、及びエチレン／メタクリレート共重合体などのようなポリオレフィン系高分子で製造した多孔性高分子フィルムを単独で、またはこれらを積層して用いることができ、通常の多孔性不織布、例えば、高融点のガラス繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維などからなる不織布、ポリマー分離膜基材の少なくとも一面以上にセラミックをコーティングして用いることができるが、これらに限定されるものではない。

【0076】

本発明の一実施形態で用いられる電解液において、電解質として含まれ得るリチウム塩は、二次電池用電解液に通常用いられるものであれば制限なく用いることができ、例えば、前記リチウム塩の陰イオンとしては、 F^- 、 Cl^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $(SF_5)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 SCN^- 及び $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ からなる群より選択される1種を用いることができる。

【0077】

本発明の一実施形態で用いられる電解液において、電解液に含まれる有機溶媒としては通常用いられるものであれば制限なく用いることができ、代表として、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、ジプロピルカーボネート、フルオロエチレンカーボネート (fluoro-ethylene carbonate)、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、ガンマーブチロラクトン、プロピレンスルファイト、テトラヒドロフラン、メチルホルマート (methyl formate)、メチルアセテート (methyl acetate)、エチルアセテート (ethyl acetate)、イソプロピルアセテート (isopropyl acetate)、イソアミルアセテート (isoamyl acetate)、メチルプロピオネート (methyl propionate)、エチルプロピオネート (ethyl propionate)、プロピルプロピオネート (propyl propionate)、ブチルプロピオネート (butyl propionate)、メチルブチレート (methyl butyrate) 及びエチルブチレート (ethyl butyrate) からなる群より選択されるいずれか一つ、またはこれらのうち二種以上の混合物を用いることができる。

【0078】

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誘電率が高いため、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に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当な比率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てよい。

選択的に、本発明に基づき貯蔵される電解液は、通常の電解液に含まれる過充電防止剤などのような添加剤をさらに含むことができる。

【0079】

正極と負極との間に分離膜を配置して電極組立体を形成し、前記電極組立体を円筒型電池ケースまたは角型電池ケースまたはアルミニウムパウチに入れたあと、電解質を注入すると二次電池が完成される。または、前記電極組立体を積層したあと、これを電解液に含浸させ、得られた結果物を電池ケースに入れて密封するとリチウム二次電池が完成される。

【0080】

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使用可能なだけでなく、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使用可能である。前記中大型デバイスの好ましい例としては、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。

【0081】

以下、本発明を具体的に説明するため、実施例を挙げて詳細に説明する。しかし、本発明に係る実施例は、いくつかの他の形態に変形可能であり、本発明の範囲が以下で詳述す

10

20

30

40

50

る実施例に限定されるものと解釈されてはならない。本発明の実施例は、当業界で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。

【実施例】

【0082】

<負極活物質の製造>

<多孔性シリコン系負極活物質の製造>

〔実施例1〕

<段階(i)：金属(M)とSiを用いて $Si-M_xSi_y$ 合金粉末を製造する段階>

高純度のTi粉末を24mol%及びSiを76mole%で用いて、これをスペックスミル(SPEX mill)にArが満たされた状態で粉末とボールを装入して15時間の間ミールリングし、 $Si-TiSi_2$ 合金粉末を製造した。

10

【0083】

<段階(ii)：前記 $Si-TiSi_2$ 合金粉末をエッチング溶液と混合及び攪拌してエッチングすることにより $TiSi_2$ を除去する段階>

前記段階(i)で得た $Si-TiSi_2$ 合金粉末を約500℃で熱処理し、1Mのフッ化水素に浸漬して混合し、攪拌して1時間の間エッチングしたあと、十分に洗浄して濾過した。濾過された結果物を100℃の乾燥炉で2時間の間乾燥し、Si及び $TiSi_2$ を含むコア部；及び前記コア部上にSi及び多数の気孔を含むシェル部を含む多孔性シリコン系負極活物質を得た。

実施例1の多孔性シリコン系負極活物質の物性は、表1に示した。

20

【0084】

〔実施例2から実施例6〕

実施例1の段階(ii)で得た $Si-TiSi_2$ 合金粉末を下記表1に記載の条件で行ったことを除いては、実施例1と同様に行って、下記表1に記載の多孔性シリコン系負極活物質を製造した。

【0085】

〔実施例7〕

<段階(i)：金属(M)とSiを用いて $Si-M_xSi_y$ 合金粉末を製造する段階>

高純度のTi粉末を24mol%及びSiを76mole%で用いて、これをスペックスミル(SPEX mill)にArが満たされた状態で粉末とボールを装入して15時間の間ミールリングし、 $Si-TiSi_2$ 合金粉末を製造した。

30

【0086】

<段階(ii)：前記 $Si-TiSi_2$ 合金粉末をエッチング溶液と混合及び攪拌してエッチングすることにより $TiSi_2$ を除去し、多孔性シリコン系粒子を得る段階>

【0087】

前記段階(i)で得た $Si-TiSi_2$ 合金粉末を約800℃で熱処理し、1Mのフッ化水素に浸漬して混合し、攪拌して1時間の間エッチングしたあと、十分に洗浄して濾過した。濾過された結果物を100℃の乾燥炉で2時間の間乾燥し、Si及び $TiSi_2$ を含むコア部；及び前記コア部上にSi及び多数の気孔を含むシェル部を含む多孔性シリコン系粒子を得た。

40

【0088】

<段階(iii)：多孔性シリコン系粒子の表面に炭素コーティング層を形成する段階>

前記多孔性シリコン系粒子及びスクロース溶液を65：45重量部で混合してスクロース溶液に多孔性シリコン系粒子を分散させ、アルゴン雰囲気下、約500℃で3時間熱処理して負極活物質を得た。このとき、コーティング層に含まれる炭素の含量は、負極活物質の総重量に対して約25重量%であり、炭素コーティング層の厚さは約100nmであった。

【0089】

〔比較例1〕

50

実施例 1 の段階 (i i) で得た Si-TiSi_2 合金粉末を下記表 1 に記載の条件で行ったことを除いては、実施例 1 と同様に行って、下記表 1 に記載の多孔性シリコン系負極活物質を製造した。

【 0 0 9 0 】

〔比較例 2〕

実施例 1 の段階 (i i) を行なわないことを除いては、実施例 1 と同様に行って Si-TiSi_2 合金粉末を得た。

【 0 0 9 1 】

〔比較例 3 及び比較例 4〕

実施例 1 の段階 (i i) で得た Si-TiSi_2 合金粉末を下記表 1 に記載の条件で行ったことを除いては、実施例 1 と同様に行って、下記表 1 に記載の多孔性シリコン系負極活物質を製造した。

【 0 0 9 2 】

【表 1】

例	HF 濃度	熱処理 ($^{\circ}\text{C}$)	エッチング 時間	気孔の平均 直径 (μm)	コア部：シェル 部 (体積比)	内部空隙率 (%)
実施例 1	1 M	5 0 0 $^{\circ}\text{C}$	1 時間	0. 0 2	1 : 2. 5	4 3
実施例 2	1 M	6 0 0 $^{\circ}\text{C}$	1 時間	0. 0 5	1 : 2. 4	4 5
実施例 3	1 M	7 0 0 $^{\circ}\text{C}$	1 時間	0. 2	1 : 2. 5	4 1
実施例 4	1 M	8 0 0 $^{\circ}\text{C}$	1 時間	1	1 : 2. 7	3 9
実施例 5	1 M	5 0 0 $^{\circ}\text{C}$	8 時間	0. 0 2	1 : 9. 8	5 8
実施例 6	5 M	5 0 0 $^{\circ}\text{C}$	2 時間	0. 0 2	1 : 8 : 7	6 1
実施例 7 (炭素コー ティング 層)	1 M	8 0 0 $^{\circ}\text{C}$	1 時間	1	1 : 2. 7	3 9
比較例 1	5 M	5 0 0 $^{\circ}\text{C}$	2 4 時間	0. 0 2	0 : 1	7 6
比較例 2	—	5 0 0 $^{\circ}\text{C}$	—	—	1 : 0	0
比較例 3	1 M	5 0 0 $^{\circ}\text{C}$	1 0 分	0. 0 2	1 : 0. 5	1 3
比較例 4	5 M	5 0 0 $^{\circ}\text{C}$	2 0 時間	0. 2 2	1 : 2 2	7 2

【 0 0 9 3 】

〔実施例 8〕

<リチウム二次電池の製造>

負極容量が 8 0 0 m A h / g となるよう、実施例 1 で製造された多孔性シリコン系負極活物質と、約 1 5 μm の球形化天然黒鉛とを混合して負極活物質として用いた。前記負極活物質、導電剤としてアセチレンブラック、及びバインダーとしてリチウムーポリアクリル酸 (L i - P A A) を用いて、9 0 : 3 : 7 の重量比で混合し、これらを溶媒である蒸留水に混合してスラリーを製造した。製造されたスラリーを銅集電体の一面に 3 0 μm の厚さにコーティングして乾燥させ、電極密度 1. 6 g / c c で圧延したあと、一定の大きさにパンチングして負極を製造した。

【 0 0 9 4 】

エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートを 3 0 : 7 0 の重量比で混合して製造

された有機溶媒及び1.0Mの LiPF_6 を含む混合溶媒に、電解液の総量を基準に、フルオロエチレンカーボネート10重量%を添加して非水性電解液を製造した。

【0095】

対電極(counter electrode)としてリチウム金属箔(foil)を用いて、両電極の間にポリオレフィン分離膜を介在させたあと、前記電解液を注入してコイン型半電池を製造した。

【0096】

〔実施例9～実施例14〕

実施例1で製造された多孔性シリコン系負極活物質の代わりに、実施例2から7で製造された多孔性シリコン系負極活物質を用いたことを除いては、実施例8と同様の方法でコイン型半電池を製造した。

10

【0097】

〔比較例5〕

実施例1で製造された多孔性シリコン系負極活物質の代わりに、比較例1で製造された多孔性シリコン系負極活物質を用いたことを除いては、実施例8と同様の方法でコイン型半電池を製造した。

【0098】

〔比較例6～比較例8〕

実施例1で製造された多孔性シリコン系負極活物質の代わりに、比較例2から4で製造された多孔性シリコン系負極活物質を用いたことを除いては、実施例8と同様の方法でコイン型半電池を製造した。

20

【0099】

実験例1

<X線回折分析>

前記実施の1から4で得た負極活物質に対して、 $\text{Cu-K}\alpha$ 線($\text{Cu-K}\alpha$ radiation)によるX線回折分析(XRD)により分析し、その結果を図2に示した。

【0100】

図2から分かるように、実施例1から4の負極活物質に形成される相を調べるため、比較サンプルとしてSi及びTiを定量混合して $\text{Si}_{76}\text{Ti}_{24}$ を製造し、これを機械的にミールングして比較サンプルを得た。

30

前記製造された比較サンプルと比較した結果、実施例1から4の負極活物質全部にSi相及び TiSi_2 相の両方が存在することを確認することができる。

【0101】

また、熱処理温度が高いほど、 TiSi_2 のピーク強度が強くなってシャープになることが分かる。すなわち、800℃で熱処理した実施例4の場合、実施例1から3に比べてSi及び TiSi_2 のピーク強度がさらに強くなってシャープになることが分かる。

【0102】

<SEM顕微鏡写真>

実施例2から4で得た負極活物質を走査型電子顕微鏡(SEM)写真で確認した。その結果を図3に示した。

40

先ず、実施例2から4の負極活物質に形成される気孔の大きさを調べるため、比較サンプルとしてSi及びTiを定量混合して $\text{Si}_{76}\text{Ti}_{24}$ を製造し、これを機械的にミールングして比較サンプルを得た。

【0103】

図3に示すように、熱処理温度600℃、700℃及び800℃に応じて多孔性シリコン系負極活物質のシェル部に形成された気孔の大きさを制御できることを確認することができる。

【0104】

図3を検討してみると、機械的にミールングした前記比較サンプル(a)の場合、数十nm以下の気孔が形成され、熱処理を600℃で行った実施例2の場合(b)、シェル部

50

に形成された気孔の直径は約 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 程度であり、 700°C で行った実施例3の場合(c)、シェル部に形成された気孔の直径は約 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 程度であった。また、熱処理を 800°C で行った実施例4の場合(d)、シェル部に形成された気孔の直径は約 $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度であった。

また、図4は、実施例4で製造された負極活物質の内部断面に対する走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。

【0105】

図4を検討してみると、エッチング前(a)に気孔がない TiSi_2 を含む負極活物質を得る反面、HFでエッチングした場合(b)、気孔が形成されていない TiSi_2 を含むコア部；及び前記コア部上にSi及び多数の気孔を含むシェル部が形成されることが分かる。すなわち、負極活物質の表面から TiSi_2 の位置に気孔が形成され、コア部は TiSi_2 がそのまま存在することを確認することができる。

【0106】

また、図5及び図6は、炭素コーティング層の有無に応じた走査型電子顕微鏡(SEM)写真であって、実施例7及び実施例4の負極活物質のSEM写真結果を示した図である。

【0107】

図5は、炭素コーティング層を含む実施例7の負極活物質に対する表面SEM写真であり、図6は、炭素コーティング層を含まない実施例4の負極活物質に対する表面SEM写真である。

【0108】

図5に示すように、多孔性シリコン系粒子の表面に炭素コーティング層を形成しても、炭素コーティング層が形成されていない図6の外形と類似した形状にコーティングされていることを確認することができる。すなわち、負極活物質の炭素コーティング層がシェル部の気孔によって形成されるシェル部表面の凹凸に応じて屈曲部を有することにより、シェル部の外形を維持していることを確認することができる。

また、走査型電子顕微鏡(SEM)写真による負極活物質に形成された気孔の平均直径は、表面で測定したとき約 $1\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0109】

<EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)の測定>

実施例1で製造された負極活物質のSiと金属(Ti)の分布程度を分析するため、EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)を測定してその結果を図7に示した。

【0110】

図7を検討してみると、図7(a)は、 TiSi_2 を含むコア部；及び前記コア部上にSi及び多数の気孔を含むシェル部を含む負極活物質のSEM写真であり、図7(b)及び(c)は、それぞれSi及びTiを測定したEDS(Energy Dispersive Spectroscopy)の結果を示す図である。

【0111】

図7(b)及び(c)から分かるように、シェル部にSiのみ検出され、コア部はSiとTiが検出されたことを確認することができる。したがって、シェル部は気孔を含むSiからなっていることが分かり、コア部はSiと TiSi_2 からなることを確認することができる。

【0112】

実験例3：容量特性

実施例8、11から14、及び比較例5から8で製造されたりチウム二次電池の電圧準位(V)に対する容量及び充放電サイクルに伴う容量を調べるため、実施例8、11から14で製造されたりチウム二次電池を 23°C で定電流(CC)条件下、 0.1C で定電流(CC)条件 5mV まで充電したあと、定電圧条件(CV)で電流が 0.005C になる

10

20

30

40

50

まで充電を進め、放電 0.1 C の定電流 (CC) 条件で 1.5 V まで放電を進めたあと、容量を測定した。これを 1 から 49 サイクル繰り返して行った。その結果を下記表 2 に示した。

【0113】

実験例 3：寿命特性及び厚さ変化率の測定

実施例 8、11 から 14、及び比較例 5 から 8 で製造されたリチウム二次電池の寿命特性は、1 回目のサイクル放電容量に対する 49 回目のサイクル放電容量の比率を測定した。厚さ変化率は、50 回目のサイクルの充電状態でリチウム二次電池をそれぞれ分解して電極の厚さを測定したあと、1 回目のサイクル前の電極の厚さと比較した。その結果を下記表 2 に示した。

【0114】

【表 2】

例	コア部：シェル部	容量	寿命 (%)	厚さ 変化率 (%)
二次電池 (活物質)				
実施例 8 (実施例 1)	1 : 2.5 (1M、50 0℃、1hr)	799	83	117
実施例 11 (実施例 4)	1 : 2.7 (1M、80 0℃、1hr)	802	82	113
実施例 12 (実施例 5)	1 : 9.8 (1M、 500℃、8hr)	801	88	109
実施例 13 (実施例 6)	1 : 8.7 (5M、5 00℃、2hr)	797	86	110
実施例 14 (実施例 7)	1 : 2.7 (1M、 800℃、1hr)	805	89	108
比較例 5 (比較例 1)	0 : 1 (5M、 500℃、24hr)	801	69	145
比較例 6 (比較例 2)	1 : 0 —	803	73	152
比較例 7 (比較例 3)	1 : 0.5 (1M、 500℃、10m)	796	75	151
比較例 8 (比較例 4)	1 : 22 (5M、 500℃、20h)	799	70	147

表中、

— 寿命特性：(49 回目のサイクル放電容量 / 1 回目のサイクル放電容量) X 100

— 厚さ変化率：(50 回目のサイクルの充電状態での電極の厚さ - 1 回目のサイクル前の電極の厚さ) / 1 回目のサイクル前の電極の厚さ X 100

【0115】

前記表 2 から分かるように、本発明の実施例 8、11 から 14 のリチウム二次電池は、比較例 5 から 8 と同等以上の容量特性を示しながら、寿命特性に著しく優れ、厚さ変化率が著しく低下されることを確認することができる。

【0116】

具体的に検討してみると、コア部とシェル部の比が 1 : 2.5 から 1 : 9.8 である負極活物質を用いた実施例 8、11 から 13 は、コア部とシェル部の比が 1 : 1 から 20 の範囲外にある負極活物質を用いた比較例 5 から 8 に比べて寿命特性が約 10 % 以上向上し、厚さ変化率は 30 % ~ 50 % まで減少することを確認することができる。

【0117】

これは、前記負極活物質がシェル部に Si 及び多数の気孔を含むことにより、気孔による充放電時の負極活物質の体積膨張を最少化することができ、これにより、寿命特性が向上することが分かる。それだけでなく、コア部に Si 及び $TiSi_2$ を含むことで多孔性

Siを支持することにより、さらに安定した寿命特性を確保することができることを予測することができる。

【0118】

また、前記表2から分かるように、炭素コーティング層を含む負極活物質を用いた実施例14のリチウム二次電池は、炭素コーティング層を含んでいない負極活物質を用いた実施例11に比べて、容量特性及び寿命特性に著しく優れることを確認することができる。

【0119】

具体的に検討してみると、炭素コーティング層を含む実施例7の負極活物質を用いた実施例14のリチウム二次電池は、炭素コーティング層を含んでいない実施例4の負極活物質を用いた実施例11のリチウム二次電池に比べて、容量は約3mAh程度上昇し、寿命は約7%程度上昇することを確認することができる。

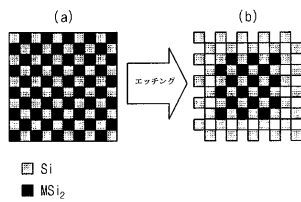
10

【産業上の利用可能性】

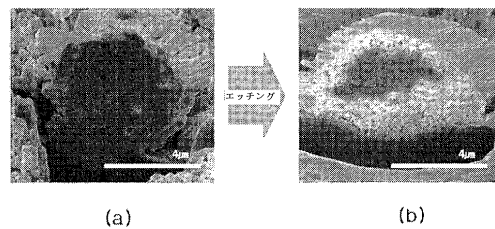
【0120】

本発明の一実施形態によれば、充放電時の負極活物質の体積膨張を最少化することができ、機械的物性の強化はもちろん、充放電が進むにつれて電極が膨張された後も優れた電気伝導性を与えることができるので、リチウム二次電池の性能をさらに向上させることができる。

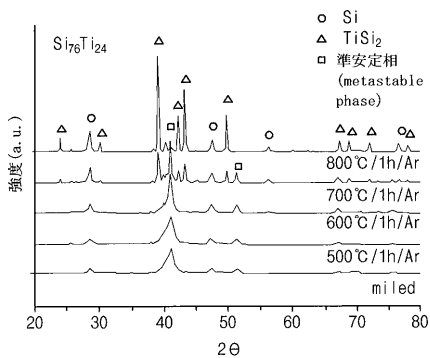
【図1】



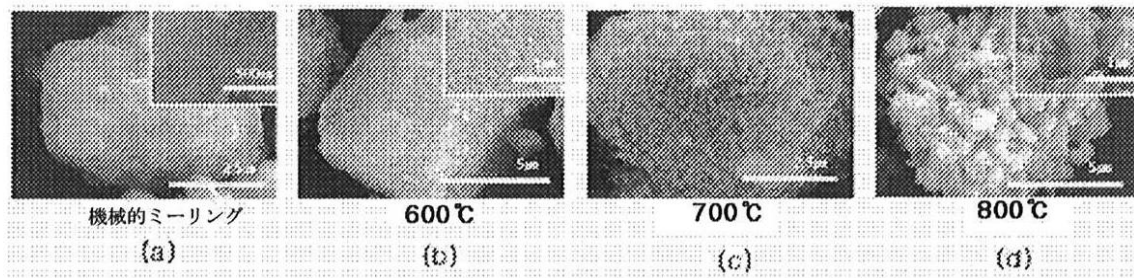
【図4】



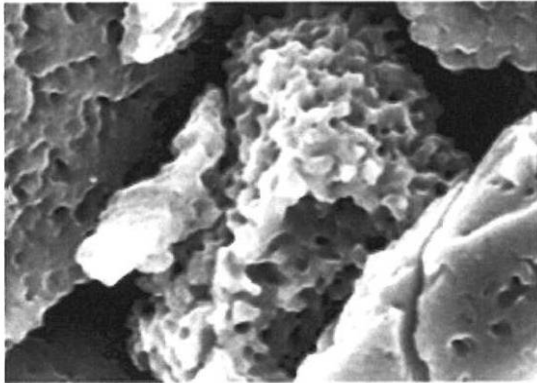
【図2】



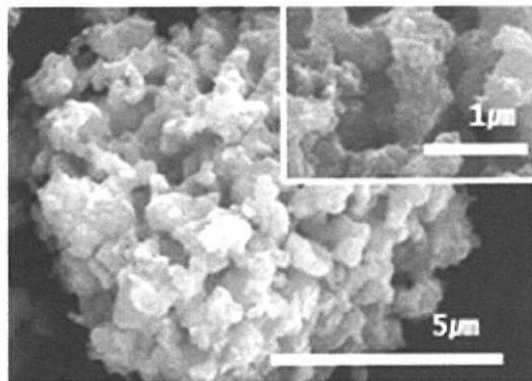
【図 3】



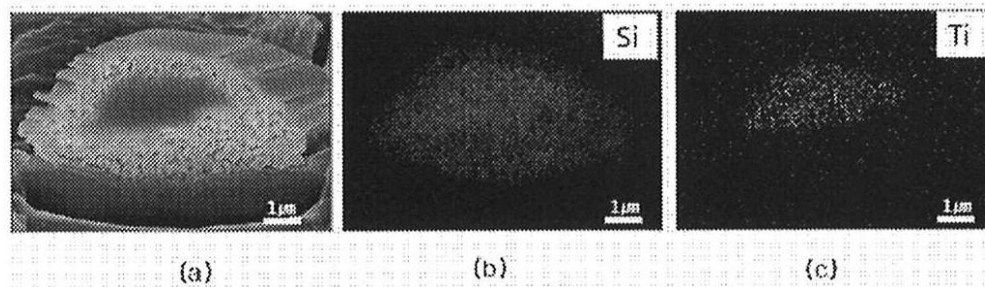
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【手続補正書】

【提出日】平成27年3月13日(2015.3.13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

したがって、リチウム二次電池の高容量化のためには、体積変化を効果的に制御することができるシリコン系材料の新たな開発が必要であり、シリコン系負極活物質の気孔の大きさ及び均一性、表面及び内部の気孔度の調節を可能にして二次電池の容量及び効率、サイクル寿命特性を満たして、既存の負極活物質を代替することができなければならない。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0037】

前記比表面積が、 $80\text{ m}^2/\text{g}$ を超過する場合、広い比表面積により電解液との副反応を制御し難いことがあり得、 $2\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合、十分な気孔が形成されないため、リチウムとの充放電時の体積膨張を効果的に収容し難いことがあり得るので好ましくない。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0039】

本発明の一実施形態に基づいて、金属(M)とSiを用いて、 $\text{Si}-\text{M}_x\text{Si}_y$ 合金粉末を準備する段階(段階(i))；及び前記 $\text{Si}-\text{M}_x\text{Si}_y$ 合金粉末をエッチング溶液と混合及び攪拌してエッチングすることにより M_xSi_y (金属シリサイド)を除去する段階(段階(ii))を含み、前記 M_xSi_y で、Mは2A、3A、4A族元素及び遷移金属からなる群より選択される一種以上の元素であり、 $1 \leq x \leq 4$ で、 $1 \leq y \leq 4$ であることを特徴とする多孔性シリコン系負極活物質の製造方法を提供する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0047】

一方、前記合金溶湯を急冷する方法としては、溶融合金噴出時のカ^スシ^エット(gas jet)によって急速冷却させる気体アトマイズ^ス法(gas atomization)、溶融合金を水(water)に噴射させる気体-水アトマイズ^ス法(gas-water atomization)、合金を電極に作り、スパーク放電(spark discharge)により回転電極物質を溶融及び蒸発させて急冷凝固させた、遠心力を利用した遠心アトマイズ^ス法(centrifugal atomization)などがある。また、リボン(ribbon)及びフィラメント(filaments)形態の製造法としては、回転ロール(roll)に溶融合金を噴射冷却させるものであって、一種のロールを用いる単ロール溶融回転法(single roller melt spinning)と双ロールによる双ロール溶融回転法(Twin roller melt spinning)、さらに向かい合う金属板間で溶融金属を冷却させるスプレッドラットクエンチ(splat quenching)方法などがあり得る。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0052】

すなわち、 $\text{Si}-\text{M}_x\text{Si}_y$ 合金粉末を急冷方法によって製造するとしても、それぞれの結晶相の大きさが小さくなり得るには限界があるので、より微細で均一な相分布を有する

$\text{Si}-\text{M}_x\text{Si}_y$ 合金粉末を得るため、通常のもーリング方法で機械的のもーリングすることができる。機械的のもーリング方法としては、例えば、スペックスミル(SPEX mill)、プラネタリーミル(Planetary mill)、アトリションミル(Attrition mill)または磁気ボールミル(Magneto-ball mill)、振動ミル(vibration mill)などの方法を利用することができるが、これらに限定されるものではない。

前記 $\text{Si}-\text{M}_x\text{Si}_y$ 合金粉末の第2製造方法は、金属(M)とSiを機械的のもーリングして $\text{Si}-\text{M}_x\text{Si}_y$ 合金粉末を製造する方法であり得る。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0072】

前記導電剤は、当該電池に化学的変化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；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、ファーネスブラック、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；炭素ナノチューブなどの導電性チューブ；フルオロカーボン、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ィスカー；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が用いられ得る。

前記分散剤は、水系分散剤またはN-メチル-2-ピロリドンなどの有機分散剤を用いることができる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0084

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0084】

〔実施例2から実施例6〕

実施例1の段階(i)で得た $\text{Si}-\text{TiSi}_2$ 合金粉末を下記表1に記載の条件で行ったことを除いては、実施例1と同様に行って、下記表1に記載の多孔性シリコン系負極活物質を製造した。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0089

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0089】

〔比較例1〕

実施例1の段階(i)で得た $\text{Si}-\text{TiSi}_2$ 合金粉末を下記表1に記載の条件で行ったことを除いては、実施例1と同様に行って、下記表1に記載の多孔性シリコン系負極活物質を製造した。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0091

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0091】

〔比較例3及び比較例4〕

実施例1の段階(i)で得た $\text{Si}-\text{TiSi}_2$ 合金粉末を下記表1に記載の条件で行っ

たことを除いては、実施例 1 と同様に行って、下記表 1 に記載の多孔性シリコン系負極活物質を製造した。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0112

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0112】

実験例 2：容量特性

実施例 8、11 から 14、及び比較例 5 から 8 で製造されたリチウム二次電池の電圧準位 (V) に対する容量及び充放電サイクルに伴う容量を調べるため、実施例 8、11 から 14 で製造されたリチウム二次電池を 23℃ で定電流 (CC) 条件下、0.1C で定電流 (CC) 条件 5mV まで充電したあと、定電圧条件 (CV) で電流が 0.005C になるまで充電を進め、放電 0.1C の定電流 (CC) 条件で 1.5V まで放電を進めたあと、容量を測定した。これを 1 から 49 サイクル繰り返して行った。その結果を下記表 2 に示した。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極活物質であって、

Si 及び $M_x Si_y$ を含むコア部と、及び

前記コア部上に Si 及び多数の気孔を含むシェル部とを備えてなり、

前記 $M_x Si_y$ における M が、2A、3A、4A 族元素及び遷移金属からなる群より選択される一種以上の元素であり、

前記 $M_x Si_y$ における化学式において、 $1 \leq x \leq 4$ で、 $1 \leq y \leq 4$ であることを特徴とする、負極活物質。

【請求項 2】

前記シェル部上に炭素コーティング層をさらに備えてなり、

前記炭素コーティング層が、シェル部の気孔によって形成されるシェル部表面の凹凸に応じて屈曲部を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 3】

前記炭素コーティング層の厚さが、5nm から 500nm であることを特徴とする、請求項 2 に記載の負極活物質。

【請求項 4】

前記炭素コーティング層中の炭素の含量が、負極活物質の総重量を基準に 2 重量% から 70 重量% であることを特徴とする、請求項 2 又は 3 に記載の負極活物質。

【請求項 5】

前記コア部とシェル部の体積比が、1:1 から 1:20 であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の負極活物質。

【請求項 6】

前記 $M_x Si_y$ 内における $M:Si$ の重量比が、1:0.5 から 1:10 であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 の何れか一項に記載の負極活物質。

【請求項 7】

前記 M が、Sn、Al、Pb、In、Ni、Co、Ag、Mg、Cu、Ge、Cr、Ti、Mn、V、Mo 及び Fe からなる群より選択される一種以上の元素であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 の何れか一項に記載の負極活物質。

【請求項 8】

前記気孔の平均直径が、表面で測定したとき 10 nm から $2\text{ }\mu\text{ m}$ であることを特徴とする、請求項 1～7 の何れか一項に記載の負極活物質。

【請求項 9】

前記シェル部の内部空隙率が、 20% から 80% であることを特徴とする、請求項 1～8 の何れか一項に記載の負極活物質。

【請求項 10】

前記シェル部が M_xSi_y をさらに含んでなり、

前記 M_xSi_y における M が、2A、3A、4A 族元素及び遷移金属からなる群より選択される一種以上の元素であり、

前記 M_xSi_y における化学式において、 $1 \leq x \leq 4$ で、 $1 \leq y \leq 4$ であることを特徴とする、請求項 1～9 の何れか一項に記載の負極活物質。

【請求項 11】

前記負極活物質の平均粒径 (D_{50}) が、 $0.1\text{ }\mu\text{ m}$ から $50\text{ }\mu\text{ m}$ であることを特徴とする、請求項 1～10 の何れか一項に記載の負極活物質。

【請求項 12】

前記負極活物質の比表面積 (BET-SSA) が、 $2\text{ m}^2/\text{g}$ から $80\text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする、請求項 1～11 の何れか一項に記載の負極活物質。

【請求項 13】

負極活物質の製造方法であって、

金属 (M) と Si を用いて $\text{Si}-\text{M}_x\text{Si}_y$ 合金粉末を準備する段階；及び

前記 $\text{Si}-\text{M}_x\text{Si}_y$ 合金粉末をエッチング溶液と混合及び攪拌してエッチングすることにより M_xSi_y を除去し、多孔性シリコン系粒子を製造する段階を含んでなり、

前記 M_xSi_y における M が、2A、3A、4A 族元素及び遷移金属からなる群より選択される一種以上の元素であり、

前記 M_xSi_y における化学式において、 $1 \leq x \leq 4$ で、 $1 \leq y \leq 4$ であることを特徴とする、負極活物質の製造方法。

【請求項 14】

前記エッチング後、前記多孔性シリコン系粒子の表面に炭素コーティング層を形成する段階をさらに含んでなることを特徴とする、請求項 13 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 15】

前記炭素コーティング層が、多孔性シリコン系粒子を炭素前駆体と混合したあと、熱処理して形成されることを特徴とする、請求項 14 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 16】

前記熱処理が、 $160\text{ }^\circ\text{C}$ から $1300\text{ }^\circ\text{C}$ の温度範囲で行われることを特徴とする、請求項 15 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 17】

前記炭素前駆体が、炭素を含む気体、非晶質または低結晶質炭素であることを特徴とする、請求項 15 又は 16 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 18】

前記非晶質または低結晶質炭素が、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マルトース、ラクトース、スクロース、フェノール系樹脂、ナフタレン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、フラン樹脂、セルロース樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、レゾルシノール系樹脂、フロログルシノール系樹脂、石炭系ピッチ、石油系ピッチ、タール (tar) 及び低分子量の重質油からなる群より選択される何れか一種又は二種以上の混合物であることを特徴とする、請求項 17 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 19】

前記炭素コーティング層が、非晶質炭素前駆体を利用して炭化させる方法、または炭素を含む気体を用いた化学蒸着 (CVD) 方法により形成されることを特徴とする、請求項

14～18の何れか一項に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項20】

前記Si-M_xSi_y合金粉末が、金属(M)とSiを溶融した合金溶湯を急冷させて製造されることを特徴とする、請求項13～19の何れか一項に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項21】

前記溶融が、常温から1600℃の温度範囲で行われることを特徴とする、請求項20に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項22】

前記急冷が、10³ K/secから10⁹ K/secの速度で行われることを特徴とする、請求項20又は21に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項23】

前記製造されたSi-M_xSi_y合金粉末を、急冷段階とエッチング段階との間に機械的ミールリングする段階をさらに含むことを特徴とする請求項20～22の何れか一項に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項24】

前記Si-M_xSi_y合金粉末が、金属(M)とSiを機械的ミールリングして製造されることを特徴とする、請求項13～19の何れか一項に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項25】

前記Si-M_xSi_y合金粉末を準備したあと、エッチングする前に熱処理する段階をさらに含むことを特徴とする、請求項13～24の何れか一項に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項26】

前記熱処理が、500℃から800℃の温度範囲で行われることを特徴とする、請求項25に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項27】

前記エッチング時間が、30分から1000分であることを特徴とする、請求項13～26の何れか一項に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項28】

前記エッチング溶液の濃度が、1Mから20Mであることを特徴とする、請求項13～27の何れか一項に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項29】

前記エッチング溶液が、フッ化水素(HF)、フッ化ケイ素(H₂SiF₆)、フッ化アンモニウム(NH₄F)、塩酸、硫酸、リン酸及び硝酸からなる群より選択される1種以上の溶液であることを特徴とする、請求項13～28の何れか一項に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項30】

前記M_xSi_yの除去が、負極活物質の表面から除去されることを特徴とする、請求項13～29の何れか一項に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項31】

請求項1～12の何れか一項に記載の負極活物質、又は、請求項13～30の何れか一項に記載の製造方法で製造された負極活物質を含んでなる、負極。

【請求項32】

前記負極活物質が、炭素系物質をさらに含んでなることを特徴とする、請求項31に記載の負極。

【請求項33】

前記炭素系物質が、天然黒鉛、人造黒鉛、ソフトカーボン、ハードカーボン、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、炭素繊維及びカーボンブラックからなる群より選択される一種以上のものであることを特徴とする、請求項32に記載の負極。

【請求項34】

リチウム二次電池であって、
正極、負極、前記正極と前記負極との間に介在されたセパレータを備えてなり、
前記負極が請求項 3 1 ～ 3 3 の何れか一項に記載の負極であることを特徴とする、リチウム二次電池。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/010263

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)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 4/38; H01M 2/16; H01M 4/583; H01M 10/0525; H01M 4/36; H01M 4/134; H01M 10/052; H01M 4/587; H01M 4/62 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 (KIPO internal) & Keywords: silicon, core, shell, porosity, anode active material		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2002-0080467 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO.,LTD.) 23 October 2002 See abstract; claim 1; and page 11.	1-34
A	KR 10-2012-0010211 A (KNU-INDUSTRY COOPERATION FOUNDATION) 02 February 2012 See claims 1-3, 28-33; and paragraphs [0095]-[0097].	1-34
A	KR 10-2007-0069188 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO.,LTD.) 02 July 2007 See claims 1, 4-6, 8; and pages 6-7.	1-34
A	KR 10-2008-0019801 A (LG CHEM, LTD. et al.) 05 March 2008 See claims 1, 16-1; and paragraphs [46]-[51].	1-34
A	KR 10-2010-0080479 A (LG CHEM, LTD.) 08 July 2010 See claims 1-2, 10, 12; and paragraphs [0047]-[0048].	1-34
☐ 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 27 JANUARY 2015 (27.01.2015)		Date of mailing of the international search report 28 JANUARY 2015 (28.01.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seousa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/010263

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2002-0080467 A	23/10/2002	CN 1186833 C	26/01/2005
		CN 1416600 A	07/05/2003
		JP 04767428 B2	07/09/2011
		JP 2001-325958 A	22/11/2001
		US 2003-0096168 A1	22/05/2003
		US 6911282 B2	28/06/2005
		WO 01-67528 A1	13/09/2001
KR 10-2012-0010211 A	02/02/2012	NONE	
KR 10-2007-0069188 A	02/07/2007	CN 100511822 C	08/07/2009
		CN 101044654 A	26/09/2007
		EP 1777771 A1	25/04/2007
		JP 04584307 B2	17/11/2010
		US 2008-0076017 A1	27/03/2008
		WO 2006-106782 A1	12/10/2006
		WO 2006-106782 A1	12/10/2006
KR 10-2008-0019801 A	05/03/2008	NONE	
KR 10-2010-0080479 A	08/07/2010	CN 102272983 A	07/12/2011
		CN 102272983 B	19/02/2014
		EP 2375476 A2	12/10/2011
		JP 2012-514305 A	21/06/2012
		US 2012-0037858 A1	16/02/2012
		US 2013-0234073 A1	12/09/2013
		US 8426065 B2	23/04/2013
		US 8758939 B2	24/06/2014
		WO 2010-077100 A2	08/07/2010
		WO 2010-077100 A3	21/10/2010

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2014/010263
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/38; H01M 2/16; H01M 4/583; H01M 10/0525; H01M 4/36; H01M 4/134; H01M 10/052; H01M 4/587; H01M 4/62 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: 규소, 코어, 셀, 다공성, 음극활물질		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2002-0080467 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 2002.10.23 요약; 청구항 1; 및 페이지 11 참조.	1-34
A	KR 10-2012-0010211 A (강원대학교산학협력단) 2012.02.02 청구항 1-3, 28-33; 및 단락 [0095]-[0097] 참조.	1-34
A	KR 10-2007-0069188 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 2007.07.02 청구항 1, 4-6, 8; 및 페이지 6-7 참조.	1-34
A	KR 10-2008-0019801 A (주식회사 엘지화학 외 1명) 2008.03.05 청구항 1, 16-1; 및 단락 [46]-[51] 참조.	1-34
A	KR 10-2010-0080479 A (주식회사 엘지화학) 2010.07.08 청구항 1-2, 10, 12; 및 단락 [0047]-[0048] 참조.	1-34
☐ 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 가지나 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 신구성 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 01월 27일 (27.01.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 01월 28일 (28.01.2015)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 ++82 42 472 3473		심사관 신주철 전화번호 ++82-42-481-8656

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2014/010263

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2002-0080467 A	2002/10/23	CN 1186833 C CN 1416600 A JP 04767428 B2 JP 2001-325958 A US 2003-0096168 A1 US 6911282 B2 WO 01-67528 A1	2005/01/26 2003/05/07 2011/09/07 2001/11/22 2003/05/22 2005/06/28 2001/09/13
KR 10-2012-0010211 A	2012/02/02	없음	
KR 10-2007-0069188 A	2007/07/02	CN 100511822 C CN 101044654 A EP 1777771 A1 JP 04584307 B2 US 2008-0076017 A1 WO 2006-106782 A1 WO 2006-106782 A1	2009/07/08 2007/09/26 2007/04/25 2010/11/17 2008/03/27 2006/10/12 2006/10/12
KR 10-2008-0019801 A	2008/03/05	없음	
KR 10-2010-0080479 A	2010/07/08	CN 102272983 A CN 102272983 B EP 2375476 A2 JP 2012-514305 A US 2012-0037858 A1 US 2013-0234073 A1 US 8426065 B2 US 8758939 B2 WO 2010-077100 A2 WO 2010-077100 A3	2011/12/07 2014/02/19 2011/10/12 2012/06/21 2012/02/16 2013/09/12 2013/04/23 2014/06/24 2010/07/08 2010/10/21

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

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 リー, ヨンージュ
大韓民国 305-738 デジョン ユソング, ムンジーロ, 188, エルジー ケム リサーチ パーク
- (72)発明者 ハン, ジュンシク
大韓民国 462-804 ジェオンジード セオングナムシ, ジュングウォング, 36ベオンシ, ジャーイェーロ, 17
- (72)発明者 リー, スンーマン
大韓民国 200-944 ガングウォンード チュンチェオンシ, ゴングウォン 2-ジル, 3-1, トイジェ シティー ヴィル, C-103
- (72)発明者 ジョ, ラエフワン
大韓民国 305-738 デジョン ユソング, ムンジーロ, 188, エルジー ケム リサーチ パーク
- (72)発明者 キム, エウンキョン
大韓民国 305-738 デジョン ユソング, ムンジーロ, 188, エルジー ケム リサーチ パーク
- (72)発明者 キム, ジェーヤン
大韓民国 305-738 デジョン ユソング, ムンジーロ, 188, エルジー ケム リサーチ パーク
- (72)発明者 パク, ホンキョ
大韓民国 305-738 デジョン ユソング, ムンジーロ, 188, エルジー ケム リサーチ パーク
- (72)発明者 ヨー, ジュンウー
大韓民国 305-738 デジョン ユソング, ムンジーロ, 188, エルジー ケム リサーチ パーク
- (72)発明者 リー, ミーリン
大韓民国 305-738 デジョン ユソング, ムンジーロ, 188, エルジー ケム リサーチ パーク

Fターム(参考) 5H050 AA07 AA08 BA17 CA02 CA08 CA09 CB03 CB07 CB08 CB09
CB11 CB29 FA18 GA02 GA05 GA10 GA12 GA17 GA22 GA24
HA01 HA02 HA04 HA05 HA06 HA07 HA09 HA10 HA14 HA20