

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-99786

(P2015-99786A)

(43) 公開日 平成27年5月28日(2015.5.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/48 (2010.01)	H01M 4/48	4G047
H01M 4/36 (2006.01)	H01M 4/36 A	4G048
B01J 23/28 (2006.01)	B01J 23/28 M	4G169
B01J 21/06 (2006.01)	B01J 21/06 M	5H050
B01J 35/10 (2006.01)	B01J 35/10 3O1G	
審査請求 有 請求項の数 24 O L (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-7104 (P2015-7104)	(71) 出願人	390019839
(22) 出願日	平成27年1月16日 (2015.1.16)		三星電子株式会社
(62) 分割の表示	特願2009-257084 (P2009-257084) の分割		Samsung Electronics Co., Ltd.
原出願日	平成21年11月10日 (2009.11.10)		大韓民国京畿道水原市靈通区三星路129
(31) 優先権主張番号	10-2008-0111220		129, Samsung-ro, Yeon gtong-gu, Suwon-si, G yeonggi-do, Republic of Korea
(32) 優先日	平成20年11月10日 (2008.11.10)	(74) 代理人	100110364
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		弁理士 実広 信哉
(31) 優先権主張番号	10-2009-0100310	(74) 代理人	100154922
(32) 優先日	平成21年10月21日 (2009.10.21)		弁理士 崔 允辰
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100140534
			弁理士 木内 敬二
		最終頁に続く	

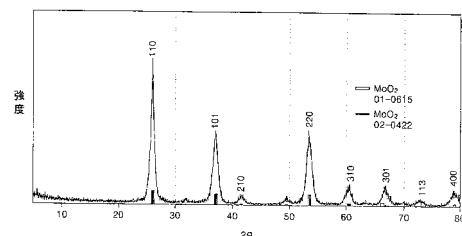
(54) 【発明の名称】 アノード活物質、これを含むアノード、これを採用したリチウム電池及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アノード活物質、これを含むアノード、これを採用したリチウム電池及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明は、多孔性遷移金属の酸化物を含むアノード活物質、これを含むアノード、これを採用したリチウム電池及びその製造方法である。本発明のアノード活物質は、多孔性遷移金属の酸化物を含み、前記多孔性遷移金属の酸化物がMo、Ti、V及びWからなる群から選択された一つ以上の遷移金属の酸化物であるアノード活物質である。前記多孔性遷移金属の酸化物の気孔は、2ないし50nmの直径を有する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔性遷移金属の酸化物を含み、
前記多孔性遷移金属の酸化物が Mo、Ti、V 及び W からなる群から選択された一つ以上の遷移金属の酸化物であるアノード活物質。

【請求項 2】

前記多孔性遷移金属の酸化物の気孔が、2 ないし 50 nm の直径を有することを特徴とする請求項 1 に記載のアノード活物質。

【請求項 3】

前記多孔性遷移金属の酸化物の気孔が、3 ないし 15 nm の直径を有することを特徴とする請求項 1 に記載のアノード活物質。 10

【請求項 4】

前記多孔性遷移金属の酸化物の気孔が互いに連結され、チャンネルを形成することを特徴とする請求項 1 に記載のアノード活物質。

【請求項 5】

前記多孔性遷移金属の酸化物の気孔が、規則的に配列されたことを特徴とする請求項 1 に記載のアノード活物質。

【請求項 6】

前記多孔性遷移金属の酸化物の気孔が 3 ないし 10 nm の直径を有し、前記気孔間の壁を形成する骨格が 5 ないし 10 nm の壁厚を有することを特徴とする請求項 1 に記載のアノード活物質。 20

【請求項 7】

前記多孔性遷移金属の酸化物の比表面積が、50 ないし 250 m²/g であることを特徴とする請求項 1 に記載のアノード活物質。

【請求項 8】

前記多孔性遷移金属の酸化物の比表面積が、80 ないし 220 m²/g であることを特徴とする請求項 1 に記載のアノード活物質。

【請求項 9】

前記遷移金属酸化物が下記化学式 1 で表示されることを特徴とする請求項 1 に記載のアノード活物質： 30

$M_x O_y$ (化学式 1)

前記式で、M は Mo、W、V、Ti 及びそれらの混合物であり、 $1 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 8$ 、 $2 \leq x + y \leq 10$ である。

【請求項 10】

前記遷移金属酸化物が MoO_2 であることを特徴とする請求項 1 に記載のアノード活物質。

【請求項 11】

前記遷移金属酸化物が TiO_2 であることを特徴とする請求項 1 に記載のアノード活物質。

【請求項 12】

請求項 1 ないし請求項 11 のうち、いずれか 1 項に記載のアノード活物質を含むアノード。 40

【請求項 13】

請求項 12 に記載のアノードを採用したリチウム電池。

【請求項 14】

アノード活物質単位重量当たり放電容量が 1,000 mAh/g 以上であることを特徴とする請求項 13 に記載のリチウム電池。

【請求項 15】

多孔性化合物に遷移金属の塩を含む溶液を含浸させる段階と、
前記溶液が含浸された多孔性化合物を還元性雰囲気中で焼成させる段階と、 50

前記焼成の結果物をエッチング液でエッチングする段階と、を含むアノード活物質の製造方法。

【請求項 16】

前記多孔性化合物が、シリカ (SiO_2)、 Al_2O_3 、 ZnO 、 MgO 及びそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項 15 に記載のアノード活物質の製造方法。

【請求項 17】

前記遷移金属の塩が、 MoCl_5 、モリブデン酸アンモニウム、塩化チタン及びそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項 15 に記載のアノード活物質の製造方法。

10

【請求項 18】

前記焼成させる段階の焼成温度が、 400 ないし 600°C であることを特徴とする請求項 15 に記載のアノード活物質の製造方法。

【請求項 19】

前記エッチング液がフッ酸 (HF)、 NaOH 及び $\text{HF}-\text{NH}_4\text{F}$ からなる群から選択されることを特徴とする請求項 15 に記載のアノード活物質の製造方法。

【請求項 20】

前記還元性雰囲気、窒素、アルゴン、ヘリウム及び水素からなる群から選択された一つ以上のガス雰囲気であることを特徴とする請求項 15 に記載のアノード活物質の製造方法。

20

【請求項 21】

前記エッチング段階後に、前記エッチングの結果物を還元性雰囲気で熱処理する段階をさらに含むことを特徴とする請求項 15 に記載のアノード活物質の製造方法。

【請求項 22】

前記熱処理段階の熱処理温度が、 100 ないし 600°C であることを特徴とする請求項 21 に記載のアノード活物質の製造方法。

【請求項 23】

前記還元性雰囲気が、窒素、アルゴン、ヘリウム及び水素からなる群から選択された一つ以上のガス雰囲気であることを特徴とする請求項 21 に記載のアノード活物質の製造方法。

30

【請求項 24】

下記化学式 1 で表示される遷移金属酸化物を含むアノード活物質であって、前記遷移金属酸化物の気孔がマトリックス内に配列されて互いに平行に延びることを特徴とするアノード活物質：

M_xO_y (化学式 1)

前記式で、 M は Mo 、 W 、 V 、 Ti 及びそれらの混合物であり、 $1 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 8$ 、 $2 \leq x + y \leq 10$ である。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、アノード活物質、該アノード活物質を含むアノード、該アノードを採用したリチウム電池及び該アノード活物質の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム電池用アノード活物質の代表的な例は、黒鉛のような炭素系材料である。黒鉛は、容量維持特性及び電位特性に優れ、リチウムとの合金形成時に体積変化がないので、電池の安定性が高い。

【0003】

また、前記リチウム電池用アノード活物質として、リチウムとの合金が可能な金属が使われうる。

50

【0004】

リチウムとの合金が可能な金属は、Si、Sn、Alなどである。前記リチウムとの合金が可能な金属は、電気容量が非常に大きい、前記リチウムとの合金が可能な金属は、充放電時に体積膨脹を伴い、電極内で孤立される活物質を発生させ、比表面積の増大による電解質分解反応が深刻化する。

【0005】

高容量の電池のために、向上した性能のアノード活物質開発の必要性が徐々に増大している。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0006】

本発明の課題は、新しい構造を有する遷移金属酸化物を含むアノード活物質を提供することである。

【0007】

本発明の課題はまた、前記アノード活物質を含むアノードを提供することである。

【0008】

本発明の課題はまた、前記アノードを採用したリチウム電池を提供することである。

【0009】

本発明の課題はまた、前記アノード活物質の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

20

【0010】

前記課題を解決するために本発明で、多孔性遷移金属酸化物を含み、前記遷移金属酸化物が、Mo、Ti、V及びWからなる群から選択された一つ以上の遷移金属の酸化物であるアノード活物質が提供される。

【0011】

前記課題を解決するために本発明でまた、前記アノード活物質を含むアノードが提供される。

【0012】

前記課題を解決するために本発明でまた、前記アノードを採用したリチウム電池が提供される。

30

【0013】

前記課題を解決するために本発明でまた、多孔性化合物に遷移金属の塩を含む溶液を含浸させる段階と、前記溶液が含浸された多孔性化合物を還元性雰囲気中で焼成させる段階と、前記焼成の結果物をエッチング液でエッチングする段階と、を含むアノード活物質の製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、多孔性遷移金属酸化物を含むことによって、電気容量が増加しうる。

【図面の簡単な説明】

40

【0015】

【図1】実施例1によるアノード活物質に係わるX線回折実験の結果である。

【図2】実施例1によるアノード活物質に係わるX線回折実験の結果である。

【図3】実施例1によるアノード活物質に係わる窒素吸着実験の結果であり、縦軸は、 MoO_2 が1g当たりにおける吸着された窒素の体積(cc)である。

【図4】実施例1によるアノード活物質に係わる窒素吸着実験の結果である。

【図5A】実施例1によるアノード活物質に係わる透過電子顕微鏡画像である。

【図5B】実施例1によるアノード活物質に係わる透過電子顕微鏡画像である。

【図5C】実施例1によるアノード活物質に係わる透過電子顕微鏡画像である。

【図5D】実施例1によるアノード活物質に係わる透過電子顕微鏡画像である。

50

【図 6】実施例 8 及び比較例 2 によるリチウム電池の充放電実験の結果である。

【図 7】一具現例によるリチウム電池の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、例示的な一具体例によるアノード活物質、前記アノード活物質を含むアノード、前記アノードを採用したリチウム電池及び前記アノード活物質の製造方法についてさらに詳細に説明する。

【0017】

一具現例によるアノード活物質は、多孔性 (porous) 遷移金属酸化物を含み、前記遷移金属酸化物が、Mo、Ti、V 及び W からなる群から選択された一つ以上の遷移金属の酸化物である。前記多孔性遷移金属の酸化物は、多数のナノサイズの気孔を含むことによって、電解質と接触する面積が非常に拡大することになるので、活物質単位質量当たりの電気容量が増加する。また、活物質内部で、電解質に電子が移動する経路が短縮し、リチウムイオンの移動経路も短縮するので、電極反応の速度が速まる。

【0018】

前記多孔性遷移金属の酸化物は、実質的に気孔率が 80% 以下でありうる。例えば、前記多孔性遷移金属の酸化物の気孔率は、20 ないし 70% でありうる。前記気孔率は、多孔性遷移金属の酸化物の全体体積のうち、気孔が占める体積を意味する。

【0019】

前記多孔性遷移金属の酸化物は、1, 000 mAh/g 以上の単位重量当たりの放電容量及び 1, 000 mAh/cc 以上の単位体積当たりの放電容量を提供できる。

【0020】

前記アノード活物質で、前記多孔性遷移金属の酸化物の気孔は多様な形態であって、気孔が球形 (spherical) である場合、約 2 ないし約 50 nm の直径を有することができる。例えば、前記気孔の直径が、約 3 ないし約 30 nm でありうる。例えば、前記気孔の直径が約 3 ないし約 15 nm でありうる。例えば、前記気孔の直径が約 3 ないし約 10 nm でありうる。前記多孔性遷移金属の酸化物の直径範囲が、前記アノード活物質を採用したリチウム電池の放電容量向上に適している。

【0021】

前記アノード活物質で、前記多孔性遷移金属の酸化物の気孔が互いに連結され、チャンネルを形成できる。このようなチャンネルの形成によって、遷移金属酸化物内部で電解液の浸透及びリチウムイオンの移動が容易になりうる。

【0022】

前記アノード活物質で、前記多孔性遷移金属の酸化物の気孔が規則的に配列されうる。前記気孔が規則的に配列されることによって、均一な電気化学反応が可能であり、アノード活物質の局所的な損失や劣化を回避できる。前記気孔は、マトリックス内に配列され、互いに平行に延びることができる。

【0023】

前記アノード活物質で、前記多孔性遷移金属の酸化物の気孔が 3 ないし 10 nm の均一な直径を有し、規則的に配列される。気孔間の壁を形成する骨格が、5 ないし 10 nm の均一な壁厚 (隣接した気孔間の遷移金属酸化物の骨格厚) を有して規則的に配列されうる。このような範囲の気孔サイズ及び遷移金属酸化物の壁厚が前記アノード活物質を採用したリチウム電池の放電容量向上にさらに適している。例えば、前記骨格、すなわち、気孔間の壁は、図 5C において黒色で表示される部分である。前記壁厚は、図 5C で空間の間に黒色で表示される部分の厚さであり、すなわち、隣接した気孔間の距離である。前記気孔は、前記図 5C で、骨格間の空間に該当する。前記気孔の直径は、図 5C で、空間の直径である。

【0024】

前記アノード活物質で、前記多孔性遷移金属の酸化物が含む気孔の比表面積が、約 50 ないし約 250 m²/g でありうる。例えば、前記比表面積が約 80 ないし約 220 m²

10

20

30

40

50

／gでありうる。例えば、前記比表面積が約100ないし約110m²／gでありうる。

【0025】

また、前記アノード活物質で、前記多孔性遷移金属の酸化物の単位重量当たり気孔が占める体積の気孔総体積が、2cc／g未満でありうる。例えば、前記気孔総体積は0.1～1cc／gでありうる。例えば、前記気孔総体積は0.3～0.6cc／gでありうる。

【0026】

前記範囲の比表面積及び／または気孔総体積を有する多孔性遷移金属の酸化物が、前記アノード活物質を採用したリチウム電池の放電容量向上にさらに適している。

【0027】

前記アノード活物質で、前記遷移金属酸化物が、下記化学式1で表示されうる：



前記式で、Mは、Mo、Ti、W、V、及びそれらの混合物であり、 $1 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 8$ 、 $2 \leq x + y \leq 10$ である。

【0028】

前記アノード活物質で、前記遷移金属酸化物が、MoO₂、TiO₂またはそれらの混合物でありうる。

【0029】

他の一具現例によるアノードは、前記アノード活物質を含む。前記アノードは、例えば、前記アノード活物質及び結着剤を含むアノード活物質組成物が、一定の形状で成形されるか、前記のアノード活物質組成物が銅箔(copper foil)のような集電体に塗布される方法で製造されうる。

【0030】

具体的に、アノード活物質の組成物が製造され、銅箔集電体上に直接コーティングされてアノード極板が得られ、または別途の支持体上にキャストされ、前記支持体から剥離させたアノード活物質フィルムが銅箔集電体にラミネーションされてアノード極板が得られる。前記アノードは、前記で列挙した形態に限定されるものではなく、前記形態以外の形態でありうる。

【0031】

大量の電流を充放電する電池の高容量化のために、電気抵抗が低い材料が使われうる。電極の抵抗を低下させるために、各種導電材が添加され、主に使われる導電材は、カーボンブラック、黒鉛微粒子などである。異なるものとしては、前記アノード活物質の組成物は、柔軟な(flexible)電極基板上に印刷され、印刷電池(printable battery)製造に使われうる。

【0032】

他の具現例によるリチウム電池は、前記のアノード活物質を含むアノードを採用する。前記リチウム電池は、次のような方法で製造できる。

【0033】

まず、カソード活物質、導電材、結合材及び溶媒が混合されたカソード活物質の組成物が準備される。前記カソード活物質の組成物が、金属集電体上に直接コーティング及び乾燥され、カソード板が製造される。異なるものとしては、前記カソード活物質の組成物が、別途の支持体上にキャストされた後、前記支持体から剥離されたフィルムが金属集電体上にラミネーションされてカソード板が製造されうる。

【0034】

前記カソード活物質としては、リチウム含有金属酸化物であって、当技術分野で一般的に使われるものであるならば、いずれも使用できる。例えば、LiCoO₂、LiMn_xO_{2-x}($x=1, 2$)、LiNi_{1-x}Mn_xO₂($0 < x < 1$)またはLiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO₂($0 \leq x \leq 0.5, 0 \leq y \leq 0.5$)などである。例えば、LiMn₂O₄、LiCoO₂、LiNiO₂、LiFeO₂、V₂O₅、TiSまたはMoSなどのリチウムの吸蔵／放出が可能な化合物である。導電材としては、カーボンブラック

10

20

30

40

50

、黒鉛微粒子が使われ、結合材としては、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレンのコポリマー、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリテトラフルオロエチレン及びその混合物、またはスチレンブタジエンゴム系ポリマーなどが使われ、溶媒としては、N－メチルピロリドン、アセトンまたは水などが使われうる。前記カソード活物質、導電材、結合材及び溶媒の含有量は、リチウム電池で一般的に使われるレベルである。

【0035】

セパレータとしては、リチウム電池で一般的に使われるものであるならば、いずれも使用可能である。電解質のイオン移動に対して低抵抗であり、かつ電解液含湿能に優れるものが適している。例えば、ガラスファイバ、ポリエステル、テフロン（登録商標）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）またはそれらの化合物のうちから選択されたものであり、不織布または織布の形態でもよい。具体的に、リチウムイオン電池には、ポリエチレン、ポリプロピレンのような巻取り可能なセパレータが使われ、リチウムイオンポリマー電池の場合には、有機電解液含湿能に優れるセパレータが使われるが、このようなセパレータは、下記方法によって製造されうる。

【0036】

高分子樹脂、充填剤及び溶媒を混合し、セパレータ組成物を準備した後、前記セパレータ組成物が電極上部に直接コーティング及び乾燥され、セパレータフィルムが形成されるか、または前記セパレータ組成物が支持体上にキャスト及び乾燥された後、前記支持体から剥離させたセパレータフィルムが電極上部にラミネーションされて形成されうる。

【0037】

前記高分子樹脂は、特別に限定されるものではなく、電極板の結合材に使われる物質がいずれも使用可能である。例えば、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレンのコポリマー、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレートまたはそれらの混合物などが使われうる。

【0038】

次に、電解質が準備される。

【0039】

前記電解質は、有機電解でありうる。他の一具現例によれば、前記電解質は、ゲル状または固体状でありうる。前記有機電解液としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ブチレンカーボネート、ベンゾニトリル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、2－メチルテトラヒドロフラン、γ－ブチロラクトン、ジオキソラン、4－メチルジオキソラン、N，N－ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、1，2－ジメトキシエタン、スルホラン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、ジメチルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジエチレングリコール、ジメチルエーテルまたはそれらの混合物などの溶媒に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{CyF}_{2y+1}\text{SO}_2)$ （ただしx，yは自然数）、 LiCl 、 LiI またはそれらの混合物などのリチウム塩が溶解されて使われうる。

【0040】

図7から分かるように、前記リチウム電池1は、カソード3、アノード2及びセパレータ4を含む。前述のカソード3、アノード2及びセパレータ4がワインディングされ、または折りたたまれ、電池ケース5に収容される。次に、前記電池ケース5に有機電解液が注入され、キャップ（cap）アセンブリ6で密封され、リチウム電池1が完成される。前記電池ケースは、円筒形、角形、薄膜型などでありうる。前記リチウム電池は、リチウム

10

20

30

40

50

イオン電池でありうる。

【0041】

前記カソード及びアノード間にセパレータが配され、電池構造体が形成されうる。このような電池構造体がバイセル構造に積層された後、有機電解液に含浸され、得られた結果物がポーチに収容されて密封されれば、リチウムイオンポリマー電池が完成される。

【0042】

また、前記電池構造体は、複数層積層されて電池パックを形成し、このような電池パックが、高温及び高い出力が要求される電気自動車用電池 (electric vehicle battery) として使われうる。また、前記電池構造体は、大面積薄型電池として使われうる。

【0043】

前記リチウム電池は、アノード活物質単位重量当たり 1, 000 mAh/g 以上の放電容量を提供できる。また、前記リチウム電池は、アノード活物質単位体積当たり 1, 000 mAh/cc 以上の放電容量を提供できる。

【0044】

他の一具現例によるアノード活物質の製造方法は、多孔性化合物に遷移金属の塩を含む溶液を含浸させる段階と、前記溶液が含浸された多孔性化合物を還元性雰囲気で焼成させる段階と、前記焼成の結果物をエッチング液でエッチングする段階とを含む。

【0045】

前記アノード活物質の製造方法で、前記多孔性化合物がシリカ (SiO_2)、 Al_2O_3 、 ZnO 、 MgO 及びそれらの混合物からなる群から選択されうる。前記多孔性化合物は、多孔性遷移金属化合物製造のテンプレート (template) として作用する。前記多孔性化合物に遷移金属の塩を含む溶液を含浸させて気孔を充填した後、前記溶液が含浸された多孔性化合物を焼成させ、多孔性化合物と遷移金属化合物との複合体を収得する。次に、前記複合体から多孔性化合物をエッチング液で除去し、多孔性遷移金属化合物を得る。

【0046】

前記アノード活物質の製造方法で、前記遷移金属の塩が MoCl_5 、モリブデン酸アンモニウム及びそれらの混合物からなる群から選択されうる。それらは、遷移金属の塩形態で溶液に溶解された後で使われうる。

【0047】

前記アノード活物質の製造方法で、前記焼成させる段階の焼成温度が、約 400 ないし約 600 °C でありうる。前記範囲の焼成温度が、ナノ気孔を有するアノード活物質製造に適している。

【0048】

前記焼成時に、還元性雰囲気は、窒素、アルゴン、ヘリウム及び水素からなる群から選択された一つ以上のガス雰囲気でありうる。

【0049】

前記アノード活物質の製造方法で、前記エッチング液は、フッ酸 (HF)、 NaOH 、 $\text{HF}-\text{NH}_4\text{F}$ (バッファ) からなる群から選択されうる。前記エッチング液は、酸または塩基でありうる。

【0050】

前記アノード活物質の製造方法で、前記エッチング段階後に、前記エッチングの結果物を還元性雰囲気で熱処理する段階をさらに含むことができる。前記追加的な熱処理によって、アノード活物質の接着性が向上しうる。例えば、前記アノード活物質と集電体との接着力が向上しうる。

【0051】

前記追加的な熱処理段階の熱処理温度が、100 ないし 600 °C でありうる。例えば、200 ないし 500 °C でありうる。

【0052】

前記追加的な熱処理段階で、前記還元性雰囲気は、窒素、アルゴン、ヘリウム及び水素からなる群から選択された一つ以上のガス雰囲気でありうる。

10

20

30

40

50

【0053】

以下、実施例及び比較例を介して、例示的な具現例についてさらに詳細に説明する。ただし、実施例は、技術的思想を例示するためのものであり、それらのみで本発明の範囲が限定されるものではない。

【0054】

(アノード活物質の製造)

(実施例1)

多孔性 SiO_2 (KIT-6) にモリブデン酸アンモニウムをエタノール1 gに溶かした溶液を注入した。100重量部の前記 SiO_2 に対して、モリブデン酸アンモニウムが20重量部の比率になるように、モリブデン酸アンモニウムをエタノールに溶かした溶液を SiO_2 に注入した。次に、前記モリブデン酸アンモニウムが注入された多孔性 SiO_2 を、還元性(100%水素ガス)雰囲気において500℃で4時間焼成させ、 SiO_2 - MoO_2 複合体を得た。前記複合体を1 Mフッ酸水溶液に投入して2時間反応させて SiO_2 テンプレートを除去し、多孔性 MoO_2 を得た。

10

【0055】

(実施例2)

テンプレートを除去した多孔性 MoO_2 を、水素雰囲気において100℃で2時間さらに熱処理したことを除いては、実施例1と同じ方法で製造した。

【0056】

(実施例3)

テンプレートを除去した多孔性 MoO_2 を、水素雰囲気において200℃で2時間さらに熱処理したことを除いては、実施例1と同じ方法で製造した。

20

【0057】

(実施例4)

テンプレートを除去した多孔性 MoO_2 を、水素雰囲気において300℃で2時間さらに熱処理したことを除いては、実施例1と同じ方法で製造した。

【0058】

(実施例5)

テンプレートを除去した多孔性 MoO_2 を、水素雰囲気において400℃で2時間さらに熱処理したことを除いては、実施例1と同じ方法で製造した。

30

【0059】

(実施例6)

テンプレートを除去した多孔性 MoO_2 を、水素雰囲気において500℃で2時間さらに熱処理したことを除いては、実施例1と同じ方法で製造した。

【0060】

(実施例7)

多孔性 SiO_2 (KIT-6) に塩化チタンをメタノール1 gに溶かした溶液を注入した。100重量部の前記 SiO_2 に対して、塩化チタン20重量部の割合で、塩化チタンをメタノールに溶かした溶液を SiO_2 に注入した。次に、前記塩化チタンが注入された多孔性 SiO_2 を、還元性雰囲気(100%水素ガス)において500℃で4時間焼成させ、 SiO_2 - TiO_2 複合体を得た。前記複合体を1 Mフッ酸水溶液に投入して2時間反応させて SiO_2 テンプレートを除去し、多孔性 TiO_2 を得た。

40

【0061】

(比較例1)

気孔がないバルク(bulk) MoO_2 をそのまま使用した。

【0062】

(アノード及びリチウム電池製造)

(実施例8)

前記実施例1で製造されたアノード活物質粉末70 mg、炭素導電剤(Super-P、Timcal Inc.) 15 mg、及びポリフッ化ビニリデン(PVdF) 15 mgを、15 mL

50

のN-メチルピロリドン (NMP) と共にメノウ乳鉢 (agate mortar) で混合し、スラリを製造した。前記スラリを、ドクターブレードを使用し、銅集電体上に約 $50\text{ }\mu\text{m}$ 厚に塗布して常温で2時間乾燥した後、真空、 120°C の条件で、2時間さらに乾燥し、アノード板を製造した。

【0063】

前記アノード板を使用し、リチウム金属を相対電極として、隔離膜としてポリプロピレン隔離膜 (セパレータ、Cellgard 3510) を使用し、 1.3 M の LiPF_6 が EC (エチレンカーボネート) + DEC (ジエチルカーボネート) (3:7 体積比) に溶けている溶液を電解質として使用し、CR-2016 規格のコインセルを製造した。

【0064】

10

(実施例9)

前記実施例1で製造されたアノード活物質の代わりに、前記実施例2で製造されたアノード活物質を使用したことを除いては、前記実施例8と同じ方法で製造した。

【0065】

(実施例10)

前記実施例1で製造されたアノード活物質の代わりに、前記実施例3で製造されたアノード活物質を使用したことを除いては、前記実施例8と同じ方法で製造した。

【0066】

(実施例11)

前記実施例1で製造されたアノード活物質の代わりに、前記実施例4で製造されたアノード活物質を使用したことを除いては、前記実施例8と同じ方法で製造した。

20

【0067】

(実施例12)

前記実施例1で製造されたアノード活物質の代わりに、前記実施例5で製造されたアノード活物質を使用したことを除いては、前記実施例8と同じ方法で製造した。

【0068】

(実施例13)

前記実施例1で製造されたアノード活物質の代わりに、前記実施例6で製造されたアノード活物質を使用したことを除いては、前記実施例8と同じ方法で製造した。

【0069】

30

(実施例14)

前記実施例1で製造されたアノード活物質の代わりに、前記実施例7で製造されたアノード活物質を使用したことを除いては、前記実施例8と同じ方法で製造した。

【0070】

(比較例2)

前記実施例1で製造されたアノード活物質の代わりに、前記比較例1のアノード活物質を使用したことを除いては、前記実施例8と同じ方法で製造した。

【0071】

(評価例1：X線回折実験)

前記実施例1で製造されたアノード活物質粉末に係わるX線回折 (X-ray diffraction) 実験を行い、その結果を図1及び図2にそれぞれ示した。

40

【0072】

図1及び図2から分かるように、実施例1で、直径 $5\sim7\text{ nm}$ の規則的なナノサイズの気孔を有する多孔性 MoO_2 が製造されたことを確認した。図1から、合成された MoO_2 の相 (phase)、は MoO_2 であることを確認することができる。また、図2のように、低角 (low angle) X線回折の結果からも、規則的な気孔配列による回折パターンが観察された。従って、規則的なナノサイズの気孔を有する多孔性 MoO_2 が合成されたことを確認することができる。図1に表示される二種の MoO_2 は、公知の MoO_2 であって、本発明に使われた MoO_2 のX線回折パターンに係わるレファレンスとして使われた。

50

【0073】

（評価例2：窒素吸着実験）

前記実施例1で製造されたアノード活物質粉末に対して、窒素吸着実験を行い、その結果を図3及び図4にそれぞれ示した。

【0074】

窒素吸着実験は、ナノ気孔を有する材料に窒素を吸着及び脱着させ、吸着及び脱着される窒素量の差を介して、前記材料の比表面積と気孔体積とを計算する。

【0075】

図3及び図4から分かるように、実施例1で製造された MoO_2 がナノサイズの気孔を有することをさらに確認し、前記気孔の比表面積が、 $102\text{ m}^2/\text{g}$ であり、気孔の総体積が 0.51 cc/g であることが分かる。実施例1ないし7で製造されたアノード活物質の比表面積及び気孔の総体積を、下記表1に示した。

【0076】

（評価例3：電子透過顕微鏡（TEM）実験）

前記実施例1で製造されたアノード活物質粉末に対して、電子透過顕微鏡実験を行い、結果を図5Aないし図5Dに示した。

【0077】

図5Aないし図5Dから分かるように、実施例1で製造された MoO_2 は、規則的に配列されつつ、互いに連結されてチャンネルを形成するナノサイズの気孔を含んでいる。前記ナノ気孔の直径は、5ないし7nmであった。

【0078】

実施例1ないし7で製造されたアノード活物質でも、前記ナノ気孔の規則的配列とチャンネル形成とが確認された。実施例1ないし7で製造されたアノード活物質のナノ気孔径、ナノ気孔間の骨格の壁厚を、下記表1に示した。

【0079】

【表1】

〔表1〕

	気孔径[nm]	骨格の壁厚[nm]	比表面積[m ² /g]	気孔総体積[cc/g]
実施例1	5～7	5～10	102	0.51
実施例2	5～7	5～10	102	0.51
実施例3	5～7	5～10	102	0.51
実施例4	5～7	5～10	102	0.51
実施例5	5～7	5～10	102	0.51
実施例6	5～7	5～10	102	0.51
実施例7	3～7	5～7	220	0.41

【0080】

（評価例4：充放電実験）

前記実施例8ないし14及び比較例2で製造されたりチウム電池に対して、アノード活物質1g当たり40mAの電流で、電圧が0.001V（vs. Li）に至るまで充電し、再び同じ電流で、電圧が3V（vs. Li）に至るまで放電した。次に、同じ電流と電圧との区間で、充電及び放電を50回反復した。最初のサイクルでの充放電結果を、図6及び表2にそれぞれ示した。容量維持率は、下記数式1で定義される。実施例8ないし14及び比較例2の容量維持率を表2に示した。

【0081】

容量維持率 [%] = 50回目サイクルでの放電容量 / 2回目サイクルでの放電容量

数式 1)

【0082】

(評価例 5：接着力評価)

前記実施例 8 及び 14 及び比較例 2 で製造されたアノードの集電体に対する接着力を評価した。前記接着力は、下の基準によって評価された。

△：アノード成形後、アノード活物質層の総面積の 10% 以上が集電体から分離される。

○：アノード成形後、アノード活物質層の総面積の 10% 以下が集電体から分離される。

◎：アノード成形後、アノード活物質層が集電体から分離されない。

10

【0083】

前記実施例 8 ないし 14 に係わる前記接着力評価の結果を、下記表 2 に示した。

【0084】

【表 2】

[表 2]

	追加熱処理温度 [°C]	最初のサイクル放電容量 [mAh/g]	容量維持率 [%]	接着力
実施例 8	追加熱処理なし	1,181.96	83	△
実施例 9	100° C	1,061.17	86	△
実施例 10	200° C	1,142.54	95	○
実施例 11	300° C	1,201.67	99	◎
実施例 12	400° C	1,125.79	95	◎
実施例 13	500° C	1,126.42	96	◎
実施例 14	追加熱処理なし	334	30	○
比較例 2	追加熱処理なし	410	50	◎

20

30

【0085】

前記表 2 で見られるところと共に、3 V で、比較例 2 のリチウム電池の放電容量は、410 mAh/g であったが、実施例 8 のリチウム電池の放電容量は、1,181 mAh/g であった。実施例 8 のリチウム電池の放電容量が比較例 2 のリチウム電池に比べて、放電容量が 2.75 倍近く増加した。すなわち、リチウム保存容量が 2.75 倍近く増加した。

【0086】

SiO₂ テンプレートをエッチングした後、さらなる水素還元熱処理段階を経た実施例 9 ないし実施例 13 の場合にも、実施例 8 と同様に、比較例 2 に比べて高い放電容量を示した。

40

【0087】

前記表 2 から分かるように、さらなる熱処理を行った活物質を使用したリチウム電池である実施例 10 ないし 13 で、電極形成後に接着力が向上した。これは、アノード活物質の内部に存在する気孔壁に存在する酸素及び水酸化基 (hydroxyl) などの不純物を除去し、電極成形時にスラリ接着特性を向上させる原因として作用するためであると判断され、このような接着力向上は、容量及び容量維持率の側面で、特性改善の原因である。従って、さらなる熱処理工程は、電池製造時に、向上した性能及び向上した製造効率を提供できる。

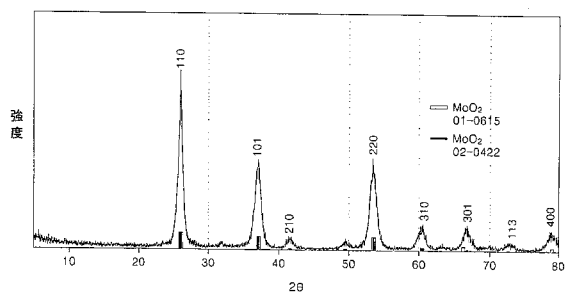
【符号の説明】

50

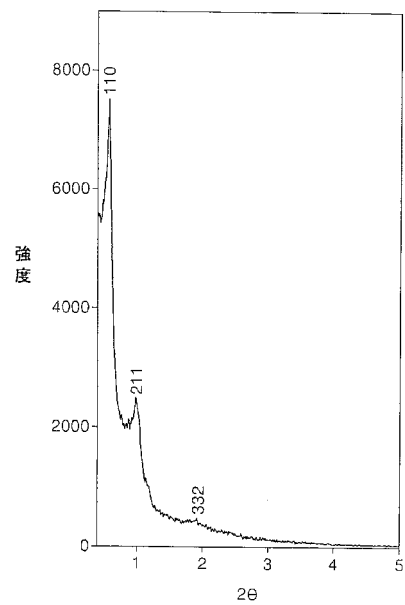
【 0 0 8 8 】

- 1 リチウム電池
- 2 アノード
- 3 カソード
- 4 セパレータ
- 5 電池ケース
- 6 キャップアセンブリ

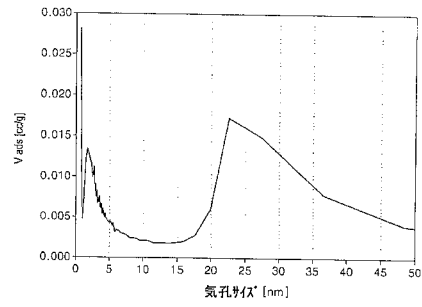
【 図 1 】



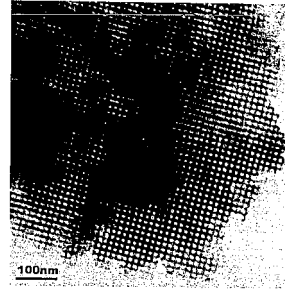
【 図 2 】



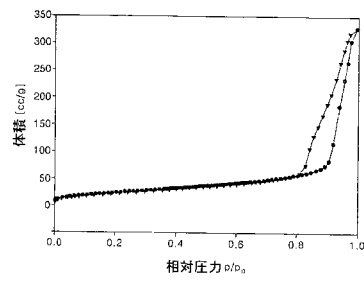
【図 3】



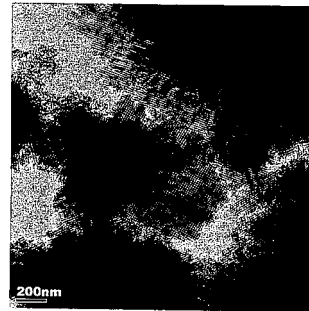
【図 5 A】



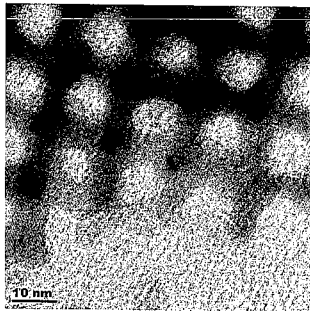
【図 4】



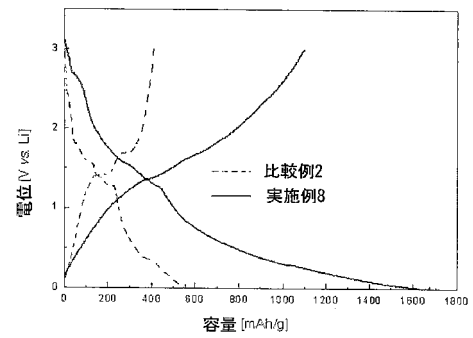
【図 5 B】



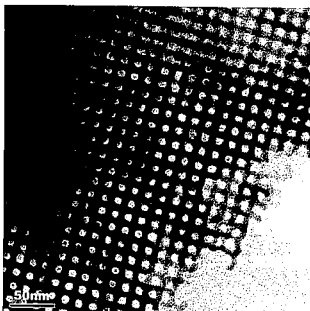
【図 5 C】



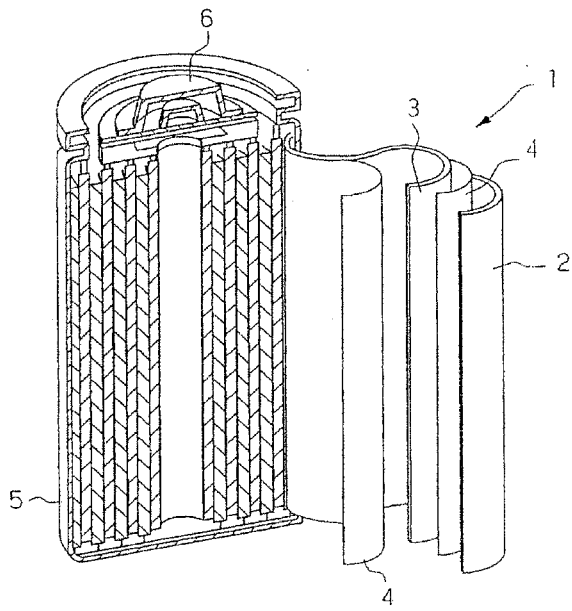
【図 6】



【図 5 D】



【図 7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)
B 0 1 J 35/04 (2006.01)	B 0 1 J	35/04	D
B 0 1 J 37/08 (2006.01)	B 0 1 J	37/08	
B 0 1 J 37/02 (2006.01)	B 0 1 J	37/02	1 0 1 E
C 0 1 G 23/053 (2006.01)	C 0 1 G	23/053	
C 0 1 G 39/02 (2006.01)	C 0 1 G	39/02	

(72)発明者 金 翰秀
大韓民国京畿道龍仁市器興區農書洞山 1 4 - 1 番地 三星綜合技術院内

(72)発明者 朴 燦鎬
大韓民国京畿道龍仁市器興區農書洞山 1 4 - 1 番地 三星綜合技術院内

(72)発明者 金 知晩
大韓民国京畿道水原市長安區泉川洞 3 0 0 成均館大學校内

(72)発明者 孫 精國
大韓民国京畿道水原市長安區泉川洞 3 0 0 成均館大學校内

(72)発明者 孔 洙星
大韓民国京畿道水原市長安區泉川洞 3 0 0 成均館大學校内

F ターム (参考) 4G047 CA02 CB05 CC03 CD03
4G048 AA02 AB02 AC06 AD03
4G169 AA02 AA08 AA09 BA01C BA02C BA04A BA04B BA06C BA26C BB01C
BB04A BB04B BB04C BB05C BB08C BC02C BC35C BC54A BC59A BC59B
BC60A BD01C BD06C BD12C BD15C BE17C CC31 EA01Y EC02X EC02Y
EC03X EC03Y EC14X EC14Y EC15X EC15Y EC25 FA01 FB14 FB30
FB48 FC02 FC03 FC04 FC06 FC07
5H050 AA08 BA17 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11 CB02 EA09 EA10
EA23 EA24 EA28 FA09 GA02 GA14 GA23 GA27 HA02 HA06
HA07 HA14 HA19