

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4137350号  
(P4137350)

(45) 発行日 平成20年8月20日(2008.8.20)

(24) 登録日 平成20年6月13日(2008.6.13)

|                      |            |       |  |
|----------------------|------------|-------|--|
| (51) Int. Cl.        | F I        |       |  |
| HO 1M 4/58 (2006.01) | HO 1M 4/58 | 1 O 3 |  |
| HO 1M 4/36 (2006.01) | HO 1M 4/36 | C     |  |
|                      | HO 1M 4/36 | E     |  |

請求項の数 15 (全 13 頁)

|           |                              |           |                     |
|-----------|------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2000-182219 (P2000-182219) | (73) 特許権者 | 590002817           |
| (22) 出願日  | 平成12年6月16日(2000.6.16)        |           | 三星エスディアイ株式会社        |
| (65) 公開番号 | 特開2002-8652 (P2002-8652A)    |           | 大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞5 |
| (43) 公開日  | 平成14年1月11日(2002.1.11)        |           | 75番地                |
| 審査請求日     | 平成16年8月6日(2004.8.6)          | (74) 代理人  | 100089037           |
|           |                              |           | 弁理士 渡邊 隆            |
|           |                              | (74) 代理人  | 100064908           |
|           |                              |           | 弁理士 志賀 正武           |
|           |                              | (72) 発明者  | 松原 恵子               |
|           |                              |           | 神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式 |
|           |                              |           | 会社サムスン横浜研究所内        |
|           |                              | (72) 発明者  | 津野 利章               |
|           |                              |           | 神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式 |
|           |                              |           | 会社サムスン横浜研究所内        |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用の負極材料及びリチウム二次電池用の電極及びリチウム二次電池並びにリチウム二次電池用の負極材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

黒鉛粒子の表面に S i 微粒子が付着されるとともに、前記黒鉛粒子の少なくとも一部に炭素皮膜が被覆されてなることを特徴とするリチウム二次電池用の負極材料。

【請求項2】

複数の黒鉛粒子の表面に S i 微粒子が付着されるとともに、前記黒鉛粒子の少なくとも一部を被覆してこれらの複数の黒鉛粒子を結着させる炭素皮膜が形成されてなることを特徴とするリチウム二次電池用の負極材料。

【請求項3】

1以上の黒鉛粒子と S i 微粒子の複合体に炭素皮膜が被覆されてなり、前記黒鉛粒子の表面に前記 S i 微粒子が付着されることを特徴とするリチウム二次電池用の負極材料。

【請求項4】

1以上の黒鉛粒子が S i 微粒子によって被覆された複合体もしくは前記黒鉛粒子と S i 微粒子が結合した複合体の表面の少なくとも一部に炭素皮膜が形成されてなり、前記黒鉛粒子の表面に前記 S i 微粒子が付着されることを特徴とするリチウム二次電池用の負極材料。

【請求項5】

複数の前記 S i 微粒子が相互に密接して前記黒鉛粒子の表面に付着していることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれかに記載のリチウム二次電池用の負極材料。

【請求項6】

前記 Si 粒子の含有率が、3 ~ 10 重量%の範囲であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載のリチウム二次電池用の負極材料。

【請求項 7】

前記炭素皮膜は非晶質であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載のリチウム二次電池用の負極材料。

【請求項 8】

前記炭素皮膜は、前記黒鉛粒子と電解液との反応を防止する反応防止層であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 5 のいずれかに記載のリチウム二次電池用の負極材料。

【請求項 9】

前記炭素膜は、前記黒鉛粒子の少なくとも一部を被覆するのと同時に、前記 Si 微粒子を覆ってこの Si 微粒子を前記黒鉛粒子の表面に定着させるものであることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 6 のいずれかに記載のリチウム二次電池用の負極材料。

10

【請求項 10】

前記炭素皮膜は、高分子材料を黒鉛粒子に付着させた後に焼成することによって形成されたものであることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 7 のいずれかに記載のリチウム二次電池用の負極材料。

【請求項 11】

前記高分子材料は、ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、フェノール系樹脂、ピッチ系材料、タール系材料のうちのいずれか 1 種より選ばれるものであることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 8 のいずれかに記載のリチウム二次電池用の負極材料。

20

【請求項 12】

請求項 1 ないし請求項 9 のいずれかに記載の負極材料を具備してなることを特徴とするリチウム二次電池用の負極電極。

【請求項 13】

請求項 1 ないし請求項 9 のいずれかに記載の負極材料を具備してなることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 14】

黒鉛粒子に Si 微粒子を付着した後に、該黒鉛粒子を覆う高分子材料皮膜を形成して負極材料前駆体とする前駆体形成工程と、前記負極材料前駆体を焼成することにより前記高分子皮膜を炭化して炭素皮膜とする焼成工程とからなることを特徴とするリチウム二次電池用の負極材料の製造方法。

30

【請求項 15】

前記焼成工程において、前記負極材料前駆体を、前記高分子材料の炭化温度以上、1400 以下の温度で焼成する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の負極材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池用の負極材料及び負極電極及びリチウム二次電池並びに負極材料の製造方法に関するものであり、特に、黒鉛粒子の表面に Si の微粒子が付着されてなる負極材料に関するものである。

40

【0002】

【従来の技術】

小型軽量化及び高性能化が進んでいる携帯電子機器のニーズに応えるため、リチウム二次電池の高容量化が急務となっている。

ところで、リチウム二次電池の負極活物質の一つである黒鉛は、372 mAh/g の理論電気容量を有するが、これよりも高容量な負極活物質を得ようとするためには、非晶質炭素材料や、あるいは炭素材料に代わる新規材料の開発を進める必要がある。

黒鉛に代わる新規材料としては従来からケイ素やその化合物が検討されている。ケイ素やその化合物は、ケイ素自体がリチウムと合金を形成し、黒鉛よりも大きな電気容量が得ら

50

れることが知られている。

そこで最近では、黒鉛にケイ素化合物の粉末を単に混合したものや、シランカップリング剤等を用いて黒鉛表面にとケイ素化合物等を化学的に固定したものが提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、黒鉛にケイ素化合物等を単に混合したものを負極材料として用いた場合は、黒鉛とケイ素化合物とが必ずしも密着していないため、充放電サイクルの進行により黒鉛が膨張収縮した際にケイ素化合物が黒鉛から遊離してしまい、このケイ素化合物自体の電子伝導性が低いため、ケイ素化合物が負極活物質として十分に利用されないという課題があった。

10

また、黒鉛にケイ素化合物をシランカップリング剤等で化学的に結合させたものでは、充放電サイクルが進行してもケイ素化合物と黒鉛とが密着したままであるため、ケイ素化合物も負極活物質として十分に機能するが、負極材料の製造の際にシランカップリング処理が必要であり、このため安定した品質の負極材料が容易に得られるまでには至っていないという課題があった。

【0004】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、充放電容量が大きく、充放電効率が高く、充放電サイクル特性に優れた負極材料及びその製造方法を提供し、またこのような負極材料を具備してなる電極及びリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。

本発明のリチウム二次電池用の負極材料は、黒鉛粒子の表面にSi微粒子が付着されるとともに、前記黒鉛粒子の少なくとも一部に炭素皮膜が被覆されてなることを特徴とする。係る負極材料はLiと合金化が可能なSi微粒子を具備しており、このSi微粒子は、黒鉛粒子と同様にLiに対して可逆的な充放電反応を行うことが可能であるので、負極材料のエネルギー密度を向上させることができる。

また、このSi微粒子の充放電電位は黒鉛粒子の充放電電位に近く、またSi微粒子の放電曲線が電位に対して比較的平坦であるので、負極材料の放電容量を向上させることができる。

30

なお、充放電曲線の平坦な領域は、Liに対して0.5V以下の電位で発現することが好ましい。

【0006】

また、本発明のリチウム二次電池用の負極材料は、先に記載の負極材料であって、複数の黒鉛粒子の表面にSi微粒子が付着されるとともに、前記黒鉛粒子の少なくとも一部を被覆してこれらの複数の黒鉛粒子を結着させる炭素皮膜が形成されてなることを特徴とする。

係る負極材料によれば、複数の黒鉛微粒子が炭素皮膜により結着されているので、負極材料のエネルギー密度をより向上させることができる。

【0007】

また、本発明のリチウム二次電池用の負極材料は、1以上の黒鉛粒子とSi微粒子の複合体に炭素皮膜が被覆されてなるものであってもよく、1以上の黒鉛粒子がSi微粒子によって被覆された複合体もしくは前記黒鉛粒子とSi微粒子が結合した複合体の表面の少なくとも一部に炭素皮膜が形成されてなるものであってもよい。

40

【0008】

更に本発明のリチウム二次電池用の負極材料は、先に記載の負極材料であって、複数の前記Si微粒子が相互に密接して前記黒鉛粒子の表面に付着していることを特徴とする。

また、前記Si微粒子が、前記黒鉛粒子の表面に粒状のまま分散して付着していてもよい。

【0009】

50

また、S i 微粒子の含有率は、3 ~ 10 重量%の範囲が好ましい。

S i 微粒子の含有率が10重量%を越えると、充放電効率が低下するので好ましくなく、3重量%未満では、エネルギー密度が低くなるので好ましくない。

【0010】

また本発明のリチウム二次電池用の負極材料は、先に記載の負極材料であって、前記炭素皮膜が非晶質であることを特徴とする。

係る負極材料によれば、炭素皮膜が非晶質であるので、充放電の際にこの炭素皮膜と電解液とが反応することなく電解液の分解が抑制され、充放電効率を高くすることができる。

【0011】

また本発明のリチウム二次電池用の負極材料は、先に記載の負極材料であって、前記炭素皮膜が、前記黒鉛粒子と電解液との反応を防止する反応防止層であることを特徴とする。

係る負極材料によれば、電解液と反応しない炭素皮膜が黒鉛粒子上に形成されており、この炭素皮膜が反応防止層として作用し、黒鉛粒子と電解液とが直接に接することがないので、電解液の分解を抑制して充放電効率を高くすることができる。

【0012】

更に本発明のリチウム二次電池用の負極材料は、先に記載の負極材料であって、前記炭素皮膜が、前記黒鉛粒子の少なくとも一部を被覆すると同時に、前記S i 微粒子を覆ってこのS i 微粒子を前記黒鉛粒子の表面に定着させるものであることを特徴とする。

係る負極材料によれば、炭素皮膜によりS i 微粒子を黒鉛粒子に定着させるので、比較的高比抵抗なS i 微粒子が黒鉛粒子から脱落して遊離することがなく、充放電反応に寄与しないS i 微粒子の発生を防止することが可能になる。

【0013】

また本発明のリチウム二次電池用の負極材料は、先に記載の負極材料であって、前記炭素皮膜が、高分子材料を黒鉛粒子に付着させた後に焼成することによって形成されたものであることを特徴とする。

係る負極材料によれば、炭素皮膜は高分子材料を焼成して得られたものであるもので、黒鉛粒子上に均一かつ薄く被覆させることができ、黒鉛粒子及びS i 微粒子と、Liとの反応を阻害することがない。

尚、前記高分子材料は、ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、フェノール系樹脂、ピッチ系材料、タール系材料のうちのいずれか1種より選ばれるものが好ましく、特にポリビニルアルコール(PVA)が好ましい。

【0014】

次に本発明のリチウム二次電池用の負極電極は、先に記載の負極材料を具備してなることを特徴とする。

係る電極は、例えば、この負極材料と黒鉛等の導電助材と結着材とが含まれてなる負極合材を所定の形状に成形したもので良く、前記の負極合材を銅箔等の集電体に塗布したもので良い。尚、本発明の負極電極は、ここで挙げた形態に限られるものではなく、このほかの形態からなるものであってもよい。

【0015】

また、本発明のリチウム二次電池は、先に記載の負極材料を具備してなることを特徴とする。

係るリチウム二次電池は、例えば、正極電極と、電解液と、セパレータと、前記の負極材料を具備してなる負極電極(電極)とからなるもので、円筒形、角形、コイン型、あるいはシート型等の種々の形状からなる。尚、本発明のリチウム二次電池は、ここで挙げた形態に限られるものではなく、このほかの形態からなるものであってもよい。

係る負極電極及びリチウム二次電池によれば、エネルギー密度が高く、充放電曲線の平坦な領域での放電容量が高くサイクル特性に優れた負極電極及びリチウム二次電池を構成することができる。

【0016】

リチウム二次電池を構成する正極電極は、例えば、正極活物質と導電助材と結着材よりな

10

20

30

40

50

る正極合材を具備してなるものを挙げるができる。

正極活物質としては、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiS}$ 、 $\text{MoS}$ 等のリチウムを吸蔵、放出が可能な化合物を挙げるができる。またセパレータとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系多孔質フィルムを用いることができ、ポリマー電解質等を用いることもできる。

【0017】

電解液としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、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、 $\gamma$ -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、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジイソ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、ジメチルエーテル等の非プロトン性溶媒、あるいはこれらの溶媒のうちの二種以上を混合した混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (ただしx、yは自然数)、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiI}$ 等のリチウム塩からなる電解質の1種または2種以上を混合させたものを溶解したものをを用いることができる。

【0018】

次に本発明のリチウム二次電池の負極材料の製造方法は、黒鉛粒子にSi微粒子を付着するとともに、該黒鉛粒子を覆う高分子材料皮膜を形成して負極材料前駆体とする前駆体形成工程と、前記負極材料前駆体を焼成することにより前記高分子皮膜を炭化して炭素皮膜とする焼成工程とからなることを特徴とする。

また、本発明のリチウム二次電池の負極材料の製造方法は、先に記載の製造方法であって、前記焼成工程において、前記負極材料前駆体を、前記高分子材料の炭化温度以上、1400以下の温度で焼成することを特徴とする。

【0019】

係る製造方法によれば、Si微粒子を黒鉛粒子に付着させた後に炭素皮膜を形成するので、炭素皮膜によってSi微粒子を黒鉛粒子に定着させることができ、Si微粒子と黒鉛粒子の密着性に優れた負極材料を製造できる。

また、1400以下の温度で負極材料前駆体を焼成するので、先に付着させたSi微粒子がSiCに変化することがなく、エネルギー密度が高く、充放電曲線の平坦領域での放電容量が高い負極材料を製造することができる。

なお、高分子材料としては、たとえばポリビニルアルコール(PVA)が好ましい。高分子材料をPVAとした場合には、焼成温度を800~1400とすることが好ましい。

【0020】

尚、前記高分子材料は、ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、フェノール系樹脂、ピッチ系材料、タール系材料のうちのいずれか1種より選ばれるものが好ましく、特にポリビニルアルコール(PVA)が好ましい。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態であるリチウム二次電池の一例を、図面を参照して説明する。

なお、本発明のリチウム二次電池は、以下に説明する形態に限られるものではない。

図1には本発明の実施形態であるリチウム二次電池1の一例を示す。図1に示すリチウム二次電池1は円筒型と呼ばれるもので、本発明に係るシート状の負極電極2(電極)と、シート状の正極電極3と、これら負極電極2と正極電極3との間に配置されたセパレータ4と、主として負極電極2、正極電極3及びセパレータ4に含浸されている電解液と、円筒状の電池容器5と、電池容器5を封口する封口部材6とを主体として構成されている。

そしてこのリチウム二次電池 1 は、負極電極 2 と正極電極 3 とセパレータ 4 とが重ね合わされ、これらがスパイラル状に巻回された状態で電池容器 5 に収納されて構成されている。

#### 【0022】

本発明に係る負極電極 2 (電極) は、負極材料を含む負極合材が銅箔等よりなる集電体に塗布されてなるものである。

負極合材は、負極活物質である本発明に係る負極材料と、黒鉛等の導電助材と、これらの負極材料と導電助材とを結着させる例えばポリフッ化ビニリデン等の結着材を少なくとも含んでなるものである。

#### 【0023】

本発明に係る負極材料の例を、図 2、図 3 及び図 4 に模式図として示す。図 2 に示す負極材料は、黒鉛粒子の表面に S i 微粒子が付着されるとともに、前記黒鉛粒子の少なくとも一部を炭素皮膜が被覆してなるものである。

また、図 3 に示す負極材料は、複数の黒鉛粒子の表面に S i 微粒子が付着されるとともに、黒鉛粒子の少なくとも一部を被覆するとともにこれらの複数の黒鉛粒子を結着させる炭素皮膜が形成されてなるものである。

更に図 4 に示す負極材料は、1 以上の黒鉛粒子と S i 微粒子の複合体に炭素皮膜が被覆されてなるものであるか、あるいは 1 以上の黒鉛粒子が S i 微粒子によって被覆された複合体もしくは前記黒鉛粒子と S i 微粒子が結合した複合体の表面の少なくとも一部に炭素皮膜が形成されてなるものである。

本発明の負極材料は、図 2、図 3、図 4 のいずれか少なくとも一つを含む形態からなるものである。

#### 【0024】

黒鉛粒子は、人造黒鉛、天然黒鉛等を用いることができる。また、黒鉛化が進んだ炭素繊維等を用いてもよい。この黒鉛粒子は、可逆的にリチウムを吸蔵、放出できるものであり、リチウム二次電池の負極活物質として従来から広く用いられているものである。

黒鉛粒子の平均粒径は、例えば、5 ~ 40  $\mu\text{m}$  の範囲のものが好ましい。

#### 【0025】

S i 微粒子は、黒鉛粒子の表面に付着している。特に図 4 に示す負極材料では、複数の S i 微粒子が相互に密接して前記黒鉛粒子の表面に隙間なく付着している。

#### 【0026】

負極材料における S i 粒子の含有率は、3 ~ 10 重量% の範囲が好ましい。S i 微粒子の含有率が 10 重量% を越えると、充放電効率が低下するので好ましくなく、3 重量% 未満では、エネルギー密度が低くなるので好ましくない。

#### 【0027】

黒鉛粒子の表面は、炭素皮膜により被覆されている。この炭素皮膜は、厚さが数 程度の極めて薄いもので、黒鉛粒子を覆うとともに、S i 微粒子を黒鉛粒子表面上に固定している。

また炭素皮膜は、図 3 及び図 4 に示すように、黒鉛粒子同士を結着させる作用もある。この炭素皮膜は、ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、フェノール系樹脂、ピッチ系材料、タール系材料等の高分子材料を熱処理して得られたもので、黒鉛化が比較的に進んでいないものであり、非晶質なものである。このように黒鉛化が進んでいないものであるため、電解液が炭素皮膜に触れても電解液が分解するおそれがなく、負極材料の充放電効率を高くできる。

従ってこの炭素皮膜は電解液との反応性が低く、電解液との反応性が比較的高い黒鉛粒子を覆うことにより、電解液の分解を抑制する反応防止層として作用する。

#### 【0028】

また、炭素皮膜が S i 微粒子を黒鉛粒子表面上に定着させているので、比較的高比抵抗な S i 微粒子が黒鉛粒子から脱落して遊離することがなく、充放電反応に寄与しない S i 微粒子の発生を防止することができる。

10

20

30

40

50

また、この炭素皮膜は、高分子材料を焼成して得られたものであるので、黒鉛粒子上に均一かつ薄く被覆させることができ、黒鉛粒子及びS i 微粒子と、L i との反応を阻害することがない。

【0029】

負極材料の充電反応は、負極材料にリチウムイオンが吸蔵される反応であり、この反応が進行すると、まずS i 微粒子にリチウムが吸蔵され、次に黒鉛粒子にリチウムが吸蔵される。このS i 微粒子の充放電電位 (vsL i) は黒鉛粒子の充放電電位 (vsL i) に近いが、S i 微粒子の充放電電位 (vsL i) の方が若干高いため、リチウムの吸蔵が黒鉛粒子よりも先に起きる。

【0030】

次に負極材料の放電反応では、負極材料からリチウムイオンが放出される。この放電反応が進行すると、充電時とは逆に、まず黒鉛粒子に吸蔵されていたリチウムイオンが放出され、更にS i 微粒子に吸蔵されていたリチウムイオンが放出される。

黒鉛粒子、S i 微粒子における放電反応では、いずれも放電曲線が電位に対して平坦になり、良好な放電特性を示す。また、黒鉛粒子の放電電位とS i 微粒子の放電電位の差はおよそ0.25V程度であって大差ではなく、比較的連続した放電曲線を描くことになる。特にS i 微粒子の放電電位のうち、L i に対して0.5V程度の領域で平坦な放電曲線を示す。

従って、黒鉛粒子にS i 微粒子を添加することにより、放電容量を大きくできると共に、放電曲線の平坦な領域を向上させることができる。

【0031】

次に正極電極3は、正極材料を含む正極合材がアルミニウム箔等の集電体に塗布されてなるものである。

正極合材は、正極活物質である正極材料と、黒鉛等の導電助材と、これらの正極材料と導電助材とを結着する例えばポフッ化ビニリデン等の結着材とからなる。

正極活物質としては、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiFeO_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $TiS$ 、 $MoS$ 等のリチウムを吸蔵、放出が可能な化合物を挙げることができる。

【0032】

またセパレータ4としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系多孔質フィルムを用いることができる。

【0033】

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、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、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジオキサラン、4-メチルジオキサラン、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、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジイソ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、ジメチルエーテル等の非プロトン性溶媒、あるいはこれらの溶媒のうちの二種以上を混合した混合溶媒に、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAlO_4$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$  (ただしx、yは自然数)、 $LiCl$ 、 $LiI$ 等のリチウム塩からなる電解質の1種または2種以上を混合させたものを溶解したものをを用いることができる。

【0034】

また上記の電解液に代えて高分子固体電解質を用いても良く、この場合はリチウムイオンに対するイオン導電性の高い高分子を使用することが好ましく、ポリエチレンオキサライド、ポリプロピレンオキサライド、ポリエチレンイミン等を用いることができ、またこれらの高分子に、上記の溶媒と溶質を添加してゲル状にしたものをを用いることもできる。

10

20

30

40

50

## 【0035】

本発明の負極材料は次のようにして製造される。

この負極材料の製造方法は、黒鉛粒子にSi微粒子を付着するとともに、該黒鉛粒子を覆う高分子材料皮膜を形成して負極材料前駆体とする前駆体形成工程と、前記負極材料前駆体を焼成することにより前記高分子皮膜を炭化して炭素皮膜とする焼成工程とからなる。

## 【0036】

前駆体形成工程では、黒鉛粒子とSi微粒子とを、乾式混合あるいは湿式混合により混合する。湿式混合の場合、エタノール等の分散媒を用いることが好ましい。

そして、Si微粒子と黒鉛粒子の混合物に、高分子材料皮膜を形成する。高分子材料皮膜は、例えば、高分子材料を適当な溶媒で溶解し、この溶液にSi微粒子と黒鉛粒子の混合物を混合し、溶媒を除去することにより形成する。

これにより、黒鉛粒子の表面にSi微粒子が分散して付着し、更にこの黒鉛粒子とSi微粒子が高分子材料皮膜により被覆されてなる負極材料前駆体が形成される。

## 【0037】

なお、上記の高分子材料は、ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、フェノール系樹脂、ピッチ系材料、タール系材料等を用いることが好ましく、特にポリビニルアルコール樹脂を用いることが好ましい。

## 【0038】

次に焼成工程では、前記の負極材料前駆体を、高分子材料の炭化温度以上、1400 (1673K)以下の温度で焼成する。

高分子材料の炭化温度以上の温度で焼成すると、先の工程で形成した高分子材料皮膜が炭化して炭素皮膜となる。例えば、高分子材料としてポリビニルアルコール樹脂を用いた場合は、焼成温度を800 (1073K)以上とすることが好ましい。

## 【0039】

また、焼成温度は、1400 (1673K)以下とすることが好ましい。焼成温度が1673Kを越えると、Si微粒子を構成する金属ケイ素が炭化されて炭化ケイ素(SiC)が生成してしまうので好ましくない。また、高分子材料皮膜が炭化する際に黒鉛化が進行し、炭素皮膜が黒鉛化してしまうおそれがあるので好ましくない。

このようにして、本発明に係る負極材料が製造される。

## 【0040】

係る製造方法によれば、Si微粒子を黒鉛粒子に付着させた後に炭素皮膜を形成するので、炭素皮膜によってSi微粒子を黒鉛粒子に定着させることができ、Si微粒子と黒鉛粒子の密着性に優れた負極材料を製造できる。

## 【0041】

上記の負極材料は、Liと合金化が可能なSi微粒子を具備しており、このSi微粒子は、黒鉛粒子と同様にLiに対して可逆的な充放電反応を行うことが可能であるので、負極材料のエネルギー密度を向上させることができる。

また黒鉛粒子を覆う炭素皮膜が非晶質であるので、充放電の際にこの炭素皮膜と電解液とが反応することなく電解液の分解が抑制され、充放電効率を高くすることができる。

## 【0042】

更に上記の負極材料では、炭素皮膜が、黒鉛粒子の少なくとも一部を被覆すると同時に、Si微粒子を覆ってこのSi微粒子を黒鉛粒子の表面に定着させているので、比較的高比抵抗なSi微粒子が黒鉛粒子から脱落して遊離することがなく、充放電反応に寄与しないSi微粒子の発生を防止することができる。

## 【0043】

## 【実施例】

## 【負極材料の製造】

平均粒径15 $\mu$ mの天然黒鉛に、平均粒径2 $\mu$ mのSi微粒子を添加し、更にエタノールを加えて湿式混合した。

更にポリビニルアルコール樹脂のエタノール溶液を添加し、攪拌した後にエタノールを蒸

10

20

30

40

50



発させた。このようにして、天然黒鉛粒子の表面にSi微粒子とポリビニルアルコール樹脂皮膜とが付着した負極材料前駆体を形成した。

【0044】

次に、この負極材料前駆体を、真空雰囲気中、1000 (1273K)で焼成することにより、ポリビニルアルコール樹脂を炭化させて炭素皮膜とした。

このようにして、Si微粒子を5重量%含み、更に炭素皮膜を2重量%含んでなる負極材料を製造した。

【0045】

【充放電試験用のテストセルの作成】

上記の負極材料に、ポリフッ化ビニリデンを混合し、更にN-メチルピロリドンを加えてスラリー液とした。このスラリー液を、ドクターブレード法により厚さ14 $\mu$ mの銅箔に塗布し、真空雰囲気中で120、24時間乾燥させてN-メチルピロリドンを揮発させた。このようにして、厚さ100 $\mu$ mの負極合材を銅箔上に積層した。なお、負極合材中のポリフッ化ビニリデンの含有量は8重量%であった。

そして、負極合材を積層させた銅箔を直径13mmの円形に打ち抜いて負極電極とした。

【0046】

この負極電極を作用極とし、円形に打ち抜いた金属リチウム箔を対極とし、作用極と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、電解液としてプロピレンカーボネート(PC)、ジエチルカーボネート(DEC)及びエチレンカーボネート(EC)の混合溶媒に溶質としてLiPF<sub>6</sub>が1(モル/L)の濃度となるように溶解させたものを用いて、コイン型のテストセルを作成した。

そして、充放電電流密度を0.2Cとし、充電終止電圧を0V(Li/Li<sup>+</sup>)、放電終止電圧を1.6V(Li/Li<sup>+</sup>)として充放電試験を行った。

【0047】

図4に負極材料を用いたテストセルの1サイクル目の充放電試験結果を示す。また表1に、負極材料の1サイクル目における充電容量、放電容量及び充放電効率を示す。

【0048】

【表1】

|     | 充電容量<br>(mAh/g) | 放電容量<br>(mAh/g) | 放電容量 (0.5Vカット)<br>(mAh/g) | 充放電効率<br>(%) |
|-----|-----------------|-----------------|---------------------------|--------------|
| 実施例 | 494             | 447             | 414                       | 90.3         |

【0049】

表1に示すように、実施例の負極材料の放電容量は447mAh/gとなり、天然黒鉛の放電容量(360mAh/g)よりも高くなっていることがわかる。

特に、0.5V(Li/Li<sup>+</sup>)までの放電容量が414mAhと高いことがわかる。

また、充放電効率も90.3%と高い値を示していることがわかる。

図4の放電曲線を見ると、340mAhを越えた付近を境に放電曲線が2段カーブになっていることがわかる。1段目のカーブは黒鉛粒子からリチウムイオンが放出されたときの放電曲線であり、2段目のカーブはSi微粒子からリチウムイオンが放出されたときの放電曲線であり、いずれも電圧に対して平坦な曲線となっている。

【0050】

このように本発明の負極材料では、黒鉛粒子とSi微粒子による放電曲線が連続して出現し、いずれの放電曲線も平坦性が高いので、放電容量自体を大きくすることができる。

特に、0.5Vまで平坦な放電曲線を示すので、例えばこの負極材料を用いたリチウム二

次電池を、比較的高い電圧が要求される携帯電話等の電源に用いた場合には、携帯電話等の作動時間を長くできるとともに、安定した動作を確保することができる。

【0051】

本発明の技術範囲は上記実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。例えば実施形態では円筒型のリチウム二次電池について説明したが、本発明はこれに限られず、角形、コイン型、シート型の電池に適用してもよい。

【0052】

【発明の効果】

以上、詳細に説明したように、本発明のリチウム二次電池用の負極材料は、黒鉛粒子の表面にSi微粒子が付着されるとともに、前記黒鉛粒子の少なくとも一部を炭素皮膜が被覆してなるもので、Liと合金化が可能なSi微粒子を具備しており、このSi微粒子は、黒鉛粒子と同様にLiに対して可逆的な充放電反応を行うことが可能であるので、負極材料のエネルギー密度を向上させることができる。

また、このSi微粒子の充放電電位は黒鉛粒子の充放電電位に近く、またSi微粒子の放電曲線は電位に対して比較的平坦であるので、負極材料の放電容量を向上させることができる。

【0053】

また、本発明のリチウム二次電池用の負極材料は、複数の黒鉛粒子の表面にSi微粒子が付着されるとともに、前記黒鉛粒子の少なくとも一部を被覆してこれらの複数の黒鉛粒子を結着させる炭素皮膜が形成されてなり、複数の黒鉛微粒子が炭素皮膜により結着されているので、負極材料のエネルギー密度をより向上させることができる。

【0054】

また本発明のリチウム二次電池用の負極材料では、前記炭素皮膜が非晶質であるので、充放電の際にこの炭素皮膜と電解液とが反応することなく電解液の分解が抑制され、充放電効率を高くすることができる。

【0055】

また本発明のリチウム二次電池用の負極材料においては、前記炭素皮膜が、前記黒鉛粒子と電解液との反応を防止する反応防止層であり、黒鉛粒子と電解液とが直接に接することがないので、電解液の分解を抑制して充放電効率を高くすることができる。

【0056】

更に本発明のリチウム二次電池用の負極材料では、前記炭素皮膜が、前記黒鉛粒子の少なくとも一部を被覆するのと同時に、前記Si微粒子を覆ってこのSi微粒子を前記黒鉛粒子の表面に定着させているので、比較的高比抵抗なSi微粒子が黒鉛粒子から脱落して遊離することがなく、充放電反応に寄与しないSi微粒子の発生を防止することができる。

【0057】

また本発明のリチウム二次電池用の負極材料では、前記炭素皮膜が、高分子材料を黒鉛粒子に付着させた後に焼成することによって形成されたものであるので、黒鉛粒子上に均一かつ薄く被覆させることができ、黒鉛粒子及びSi微粒子と、Liとの反応を阻害することがない。

【0058】

また、本発明のリチウム二次電池の負極材料の製造方法は、黒鉛粒子にSi微粒子を付着するとともに、該黒鉛粒子を覆う高分子材料皮膜を形成して負極材料前駆体とする前駆体形成工程と、前記負極材料前駆体を焼成することにより前記高分子皮膜を炭化して炭素皮膜とする焼成工程とからなり、Si微粒子を黒鉛粒子に付着させた後に炭素皮膜を形成するので、炭素皮膜によってSi微粒子を黒鉛粒子に定着させることができ、Si微粒子と黒鉛粒子の密着性に優れた負極材料を製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施形態であるリチウム二次電池の一例を示す斜視図である。

【図2】 本発明の実施形態である負極材料の模式図である。

10

20

30

40

50

【図3】 本発明の実施形態である負極材料の模式図である。

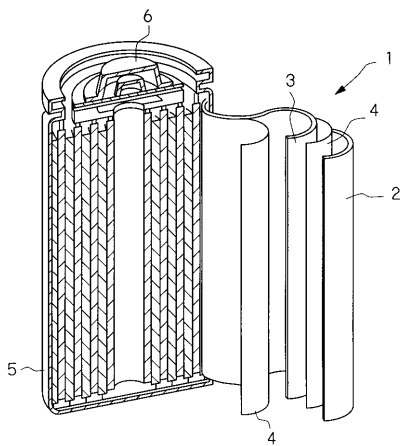
【図4】 本発明の実施形態である負極材料の模式図である。

【図5】 負極材料の1サイクル目の充放電試験結果を示すグラフである。

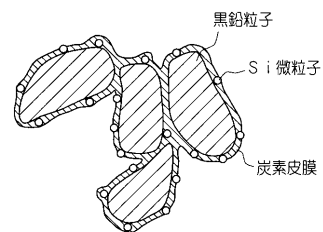
【符号の説明】

- 1 リチウム二次電池
- 2 負極電極（電極）
- 3 正極電極
- 4 セパレータ
- 5 電池容器
- 6 封口部材

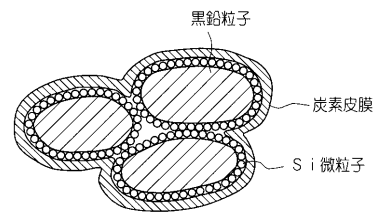
【図1】



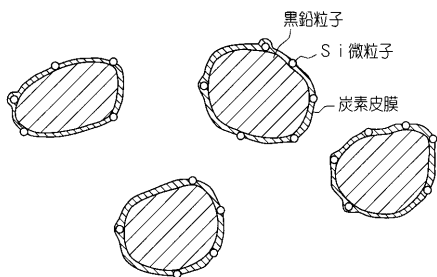
【図3】



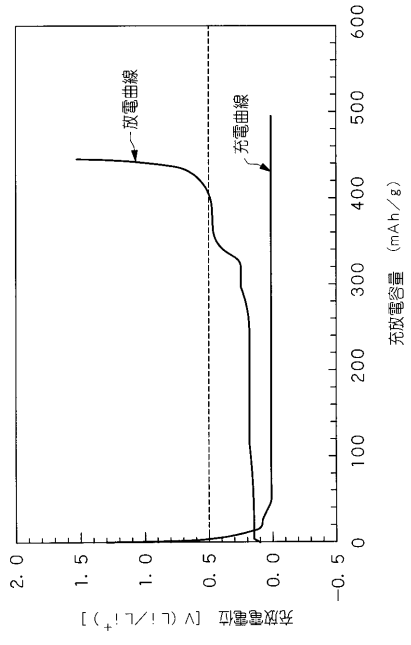
【図4】



【図2】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 尹 相榮  
大韓民国天安市聖域洞山 2 4 - 1 三星電管株式会社内

審査官 富士 美香

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 2 7 2 9 1 1 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 4/58

H01M 4/40