

(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2007-287670

(P2007-287670A)

(43) 公開日 平成19年11月1日(2007.11.1)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 D	5HO29
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	5HO50
HO 1 M 4/46 (2006.01)	HO 1 M 4/46	
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M 10/40 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2007-58912 (P2007-58912)
 (22) 出願日 平成19年3月8日 (2007.3.8)
 (31) 優先権主張番号 10-2006-0034671
 (32) 優先日 平成18年4月17日 (2006.4.17)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 590002817
 三星エスディアイ株式会社
 大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞 5
 7 5 番地
 (74) 代理人 100089037
 弁理士 渡邊 隆
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (72) 発明者 金 圭成
 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

最終頁に続く

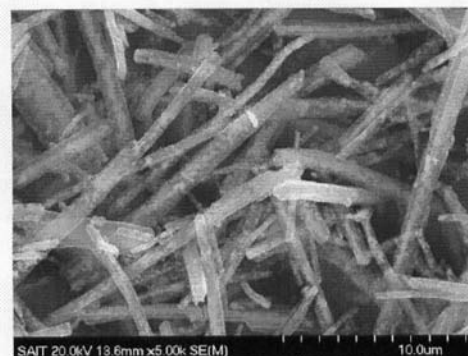
(54) 【発明の名称】 負極活物質及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 負極活物質及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 充放電による金属活物質粒子の体積変化が、金属活物質粒子と複合化されて存在するファイバ状金属粒子及び炭素物質により効果的に緩衝されつつも、ファイバ状金属粒子により電氣的に連結された負極活物質を提供することにより、負極活物質の体積変化を抑制して電極の劣化を防止し、向上したサイクル特性を提供できる負極活物質及びその製造方法である。本発明の負極活物質は、金属活物質粒子と、ファイバ状金属粒子と、前記金属活物質粒子及びファイバ状金属粒子をコーティング並びに結着する炭素物質とからなる。本発明の負極活物質の製造方法は、金属活物質粉末、ファイバ状金属粒子及び炭素物質前駆体を混合する段階と、前記混合物を粉砕する段階と、前記粉砕された混合物を焼成する段階とを含む。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属活物質粒子と、
ファイバ状金属粒子と、
前記金属活物質粒子及びファイバ状金属粒子をコーティング並びに結着する炭素物質と、
からなる負極活物質。

【請求項 2】

前記ファイバ状金属粒子の縦横比が 1 : 2 ないし 1 : 200 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 3】

前記ファイバ状金属粒子の比抵抗が $20 \times 10^{-8} \Omega m$ 未満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 4】

前記ファイバ状金属粒子の直径が 1000 nm 未満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 5】

前記金属活物質粒子が Si、Sn、Al、Ge、Pb、Bi、Sb 及びそれらの合金からなる群から選択された 1 以上の金属を含む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】

前記ファイバ状金属粒子が金属ロッドまたは金属チューブ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】

前記ファイバ状金属粒子が金属、金属合金または金属・炭素複合材料からな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】

前記ファイバ状金属粒子が Co、Ni、Cu、Ag、Pt、Mg、Au、Ti、Fe、Zn、Mo、W、Mn、Cr、Al、Sn 及び Pb からなる群から選択された 1 種以上の金属から形成されることを特徴とする請求項 7 に記載の負極活物質。

【請求項 9】

前記炭素物質がビニル系樹脂、フェノール系樹脂、セルロース系樹脂、ピッチ系樹脂及びタール系樹脂からなる群から選択された 1 以上の樹脂を炭化させて形成された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】

金属活物質粉末、ファイバ状金属粒子及び炭素物質前駆体を混合する段階と、
前記混合物を粉砕する段階と、
前記粉砕された混合物を焼成する段階と、を含む負極活物質の製造方法。

【請求項 11】

前記炭素物質前駆体がビニル系樹脂、フェノール系樹脂、セルロース系樹脂、ピッチ系樹脂及びタール系樹脂からなる群から選択された 1 以上の樹脂を含むことを特徴とする請求項 10 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 12】

前記粉砕段階で使用する粉砕方法が高エネルギーミリング、メカノ融合、ボールミル及びハンマーミルからなる群から選択された一つであることを特徴とする請求項 10 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 13】

前記焼成段階で、焼成温度が 500 ないし 1400 °C であることを特徴とする請求項 10 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 14】

前記混合物の製造段階で、金属活物質粉末、ファイバ状金属粒子及び炭素物質前駆体の

10

20

30

40

50

混合比率は、金属活物質粉末が1重量部に対して、ファイバ状金属粒子が0.01～20重量部、炭素物質前駆体が0.1～20重量部であることを特徴とする請求項10に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項15】

請求項1から請求項9のうちいずれか1項に記載の負極活物質を含む負極電極。

【請求項16】

請求項15に記載の負極電極を含むリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、負極活物質及びその製造方法に係り、さらに詳細には、金属活物質粒子とファイバ状金属粒子とが炭素物質により結着並びにコーティングされることにより、体積変化を緩衝させることでもって、電池のサイクル特性を向上させた負極活物質、及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム化合物を負極（アノード）として使用する非水電解質二次電池は、高電圧と高エネルギー密度とを有しており、これまで多くの研究の対象になってきた。そのうちでも、リチウム金属は、豊富な電池容量により、リチウムが負極材料として注目された初期に、多くの研究の対象になった。しかし、リチウム金属を負極として使用する場合、充電時に、リチウム表面に多くの樹枝状リチウム（リチウムデンドライト）が析出されるようになり、充放電効率が低下し、または正極（カソード）と短絡を起こすことがあり、また、リチウム自体の不安定性、すなわち高い反応性により、熱や衝撃に敏感であり、爆発の危険性があるため商用化に障害物になっていた。かかる従来のリチウム金属の問題点を解決したのが炭素系負極である。炭素系負極は、リチウム金属を使用せずに、電解液に存在するリチウムイオンが炭素電極の結晶面間を充放電時に、吸蔵・放出（インターカレーション／デインターカレーション）しつつ酸化還元反応を行う、いわゆるロッキングチェア方式である。

20

【0003】

炭素系負極は、リチウム金属が有する各種問題点を解決し、リチウム電池が大衆化されるのに大きく寄与した。しかし、徐々に各種携帯用機器が小型化、軽量化及び高性能化するにつれ、リチウム二次電池の高容量化が重要な問題として浮かび上がっている。炭素系負極を使用するリチウム電池は、炭素の多孔性構造のために、本質的に低い電池容量を有することになる。例えば、最も結晶性の高い黒鉛の場合にも、理論的な容量は、 LiC_6 である組成であるとき、 372mAh/g ほどである。これは、リチウム金属の理論的な容量が 3860mAh/g であることに比べれば、わずか10%ほどに過ぎない。従って、金属負極の有する既存の問題点にもかかわらず、再びリチウムのような金属を負極に導入し、電池の容量を向上させようとする研究が活発に試みられている。

30

【0004】

リチウム、リチウム－アルミニウム、リチウム－鉛、リチウム－スズ、及びリチウム－ケイ素のような金属または合金は、炭素系材料よりさらに大きい電気容量を得ることができると知られている。しかし、かかる合金または金属を単独で使用する場合、樹枝状リチウムの析出による問題があるので、それらを炭素系材料と適切に混合して電気容量を増大させつつも、短絡のような問題を避けようとする方向に研究が進められてきた。

40

【0005】

その場合、問題点としては、炭素系材料と金属材料との酸化還元時の体積膨張率が異なって前記金属材料が電解液と反応を起こすという点である。負極材料は、充電時に、リチウムイオンが負極内では入る。その場合、負極全体の体積が膨脹し、さらに稠密な構造を有することになる。その後、放電を行えば、リチウムは、イオン状態で抜け出し、負極材料の体積は減少することになる。このとき、前記炭素系材料と金属材料との膨脹率が異な

50

るために、それらが収縮すれば、空き空間が余るようになり、はなはだしくは、空間的に隙間が生じて電氣的に断絶された部分が生じるようになり、電子の移動が円滑ではなく、電池の効率が落ちることになる。また、かかる充放電過程で、前記金属材料が電解液と反応を起こし、電解液の寿命を短縮させ、結果的に、電池の寿命と効率とを低下させる。

【0006】

前記問題点を解決するための従来技術としては、例えば、特許文献1は、活物質に弾性及び孔隙を提供する高分子添加剤を混合して製造した電極を開示している。前記高分子添加剤は、電極製造段階で、活物質と単純に混合され、活物質に弾性及び孔隙を提供する役割を果たし、その結果、サイクル特性が向上するとのことである。しかし、前記添加剤は、活物質と結着されず、長期間の使用によって添加剤の弾性が低下する場合、電氣的断絶の問題がある。

10

【0007】

特許文献2は、表面密度が異なる二種の黒鉛粒子をバインダと共に混合してなる活物質を開示している。すなわち、球形粒子と針状粒子とを混合し、活物質粒子間の孔隙を減少させてエネルギー密度を高めようという構成である。そして、特許文献3は、球状黒鉛と板状黒鉛とを混合した負極活物質を開示している。前記構成により、電解液の含浸が改善されて電気容量が改善されるということを示している。しかし、前記構成は、黒鉛のように充放電時に体積変化の大きい活物質だけを使用する場合には適するが、金属のように充放電時の体積変化の大きい活物質を含む場合には適さない。

【0008】

20

一方、特許文献4は、導電性金属粉末とケイ素粉末とを溶媒及びバインダと混合してスラリを形成し、これを使用して集電体上に塗布乾燥後に焼結させて電極を形成する方法について開示しているが、この場合、電極の柔軟性が不足して電極を曲げられず、電極を積層する方法によってのみ電池を組立てることとなり、また電極に電解液を含有できる物質がないために、電解液漏れ及び高率放電防止特性、高温防止特性などに対する短所がある。

【特許文献1】特開2001-196065号公報

【特許文献2】特開2004-158205号公報

【特許文献3】大韓民国特許公開第2001-105622号公報

【特許文献4】大韓民国特許公開第2003-029156号公報

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明が解決しようとする第一の技術的課題は、電池のサイクル特性を改善させた負極活物質を提供することである。

【0010】

本発明が解決しようとする第二の技術的課題は、前記負極活物質を製造する方法を提供することである。

【0011】

本発明が解決しようとする第三の技術的課題は、前記負極活物質を採用した負極電極を提供することである。

40

【0012】

本発明が解決しようとする第四の技術的課題は、前記負極電極を採用して初期効率及び充放電容量が向上したリチウム電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、前記第一の技術的課題を解決するために、金属活物質粒子と、ファイバ状金属粒子と、前記金属活物質粒子及びファイバ状金属粒子をコーティング並びに結着する炭素物質とからなる負極活物質を提供する。

【0014】

50

本発明の他の具現例によれば、前記ファイバ状金属粒子の縦横比が1：2ないし1：200であることが望ましい。

【0015】

本発明のさらに他の具現例によれば、前記ファイバ状金属粒子の比抵抗が $20 \times 10^{-8} \Omega m$ 未満であることが望ましい。

【0016】

本発明のさらに他の具現例によれば、前記ファイバ状金属粒子の直径が1000nm未満であることが望ましい。

【0017】

本発明のさらに他の具現例によれば、前記金属活物質粒子は、Si、Sn、Al、Ge、Pb、Bi、Sb及びそれらの合金からなる群から選択された1以上の金属を含んでなることが望ましい。

【0018】

本発明のさらに他の具現例によれば、前記ファイバ状金属粒子が金属、金属合金または金属・炭素複合材料からなることが望ましい。

【0019】

本発明は前記第二の技術的課題を解決するために、金属活物質粉末、ファイバ状金属粒子及び炭素物質前駆体を混合する段階と、前記混合物を粉砕する段階と、前記粉砕された混合物を焼成する段階とを含む負極活物質の製造方法を提供する。

【0020】

本発明の他の具現例によれば、前記炭素物質前駆体は、ビニル系樹脂、フェノール系樹脂、セルロース系樹脂、ピッチ系樹脂及びタール系樹脂からなる群から選択された1以上の樹脂を含むことが望ましい。

【0021】

本発明のさらに他の具現例によれば、前記粉砕段階で使用する粉砕方法が高エネルギーミリング、メカノ融合またはハンマーミルであることが望ましい。

【0022】

本発明のさらに他の具現例によれば、前記焼成段階で、焼成温度が500ないし1,400℃であることが望ましい。

【0023】

本発明のさらに他の具現例によれば金属活物質粉末、ファイバ状金属粒子及び炭素物質前駆体の混合比率は、金属活物質粉末が1重量部に対して、ファイバ状金属粒子が0.01～20重量部、炭素物質前駆体が0.1～20重量部であることが望ましい。

【0024】

本発明の第三の技術的課題を解決するために、前記負極活物質を含む負極電極を提供する。

【0025】

本発明の第四の技術的課題を解決するために、前記負極電極を含むリチウム電池を提供する。

【発明の効果】

【0026】

本発明の負極活物質は、金属活物質粒子とファイバ状金属粒子とが複合化されて炭素物質によりコーティング及び結着された構造を有することにより、充放電による金属活物質粒子の体積変化が孔隙により効果的に緩衝されつつも、ファイバ状金属粒子に電氣的に連結されるので、炭素コーティング膜と共に負極活物質の体積変化を抑制して電極の劣化を防止するので、向上したサイクル特性を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

【0028】

10

20

30

40

50

高容量負極活物質として使われる金属活物質の場合、充放電時に金属の体積変化が大きくて電池の充放電特性を劣化させるという問題があった。特に、金属表面に炭素層がコーティングされている場合には、反復される充放電により、炭素系コーティング層が破壊されつつ電氣的断絶が発生し、可逆的なリチウムイオンの充放電が困難であった。かかる問題点を解決するために、本願発明では、ファイバ状金属粒子と金属活物質粒子とが炭素物質により結着された状態で、複合材料として存在することにより、充放電による活性粒子の体積変化が伝導性炭素物質により効果的に緩衝されつつも、ファイバ状金属粒子により電氣的に連結されることにより、負極活物質の体積変化を抑制して電極の劣化を防止し、向上した初期効率及び充放電容量を提供できる。

【0029】

10

本発明で、ファイバ状金属粒子は、その製造方法に関係なく直径がナノメートルスケール範囲に属し、大きい縦横比（アスペクト比）を有する伝導性金属粒子を含む概念として使われる。従って、金属ロッド（ナノロッド）、金属チューブ（ナノチューブ）なども前記ファイバ状金属粒子の概念に含まれる。かかるファイバ状金属粒子を構成する物質としては、伝導性を表す物質ならば、金属、金属合金、金属・炭素複合材料など、いかなるものでも使用可能である。具体的には、C o、N i、C u、A g、P t、M g、A u、T i、F e、Z n、M o、W、M n、C r、A l、S n及びP bからなる群から選択された1種以上の金属からなりうる。

【0030】

本発明で、前記金属活物質粒子は、リチウムと合金を形成できる金属からなることが望ましく、さら具体的には、S i、S n、A l、G e、P b、B i、S b及びそれらの合金からなる群から選択された1以上の金属を含んでなることが望ましいが、これに必ずしも限定されるものではなく、当技術分野で負極活物質として使用可能なあらゆる金属を使用できる。

20

【0031】

前記ファイバ状金属粒子の縦横比は、1：2ないし1：200であることが望ましい。前記縦横比が1：2未満である場合と、1：200を超える場合とには、充放電による体積膨脹により電氣的な連結特性が低下するという問題がある。

【0032】

また、前記ファイバ状金属粒子の比抵抗が $20 \times 10^{-8} \Omega m$ 未満であることが望ましい。前記比抵抗が $20 \times 10^{-8} \Omega m$ 以上である場合には、抵抗が大きくて電極内の電気伝導性を低下させるという問題がある。

30

【0033】

また、前記ファイバ状金属粒子の直径が1000nm未満であることが望ましい。前記ファイバ状金属粒子の直径が1000nm以上である場合には、充放電による体積膨脹により電氣的な連結特性が落ちるという問題がある。

【0034】

前記負極活物質で、金属活物質粒子及びファイバ状金属粒子を結着並びにコーティングする炭素物質は、高分子材料の焼成物であることが望ましく、前記高分子材料は、ビニル系樹脂、フェノール系樹脂、セルロース系樹脂、ピッチ系樹脂及びタール系樹脂が望ましく、熱処理により炭素系物質に焼成される高分子ならば、特別に限定されるものではない。

40

【0035】

また、本発明は、前記による負極活物質を含むことを特徴とする負極電極を提供する。前記電極は、例えば、前記負極活物質及びバインダを含む負極混合材料を一定の形状に成形してもよく、前記の負極混合材料を銅箔のような集電体に塗布させる方法で製造されたものも望ましい。

【0036】

さらに具体的には、負極材料組成物を製造し、これを銅箔集電体に直接コーティングしたり、または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負極活物質

50

フィルムを銅箔集電体にラミネートして負極極板を得る。また、本発明の負極は、前記で列挙した形態に限定されるものではなく、列挙した形態以外の形態でも可能である。

【0037】

電池は、高容量化のために、大量の電流を充放電することが必須であり、このためには、電極の電気抵抗の低い材料が要求されている。従って、電極の抵抗を減少させるために、各種導電材の添加が一般的であり、主に使われる導電材としては、カーボンブラック、黒鉛微粒子などがある。

【0038】

また、本発明のリチウム電池は、前記の負極を含んで製造されることを特徴とする。本発明のリチウム電池は、次の通り製造できる。

【0039】

まず、正極活物質、導電材、結合材及び溶媒を混合し、正極活物質組成物を準備する。前記正極活物質組成物を金属集電体上に直接コーティング及び乾燥し、正極板を準備する。前記正極活物質組成物を別途の支持体上にキャストした後、この支持体から剥離して得たフィルムを金属集電体上にラミネートし、正極板を製造することも可能である。

【0040】

前記正極活物質としては、リチウム含有金属酸化物であって、当業界で一般的に使われるものならばいずれも使用可能であり、例えば、 LiCoO_2 、 $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$ 、 $\text{LiNi}_{x-1}\text{Mn}_x\text{O}_{2x}$ ($x=1, 2$)、 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$)などを挙げることができ、さらに具体的には、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 V_2O_5 、 TiS 、 MoS のようなリチウムの酸化還元が可能な化合物である。

【0041】

導電材としては、カーボンブラックを使用し、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共重合体、フッ化ポリビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリテトラフルオロエチレン及びその混合物、スチレンブタジエンゴム系ポリマーを使用し、溶媒としては、N-メチルピロリドン、アセトン、水などを使用する。このとき、正極活物質、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用するレベルである。

【0042】

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ならば、いずれも使用可能である。特に、電解質のイオン移動に対して低抵抗でありつつ、電解液含湿能にすぐれるものが望ましい。これについてさらに具体的に説明すれば、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（PTFE）、その化合物のうちから選択された材質であって、不織布または織布の形態でもよい。これについてさらに詳細に説明すれば、リチウムイオン電池の場合には、ポリエチレン、ポリプロピレンのような材料からなる巻取り自在のセパレータを使用し、リチウムイオンポリマー電池の場合には、有機電解液含浸能にすぐれるセパレータを使用するが、かかるセパレータは、下記方法によって製造可能である。

【0043】

すなわち、高分子樹脂、充填剤及び溶媒を混合してセパレータ組成物を準備した後、前記セパレータ組成物を電極上部に直接コーティング及び乾燥してセパレータフィルムを形成するか、または前記セパレータ組成物を支持体上にキャスト及び乾燥した後、前記支持体から剥離させたセパレータフィルムを電極上部にラミネートして形成できる。

【0044】

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共重合体、フッ化ポリビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート及びその混合物を使用できる。

【0045】

10

20

30

40

50

電解液としては、溶媒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、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、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、ジメチルエーテルのような溶媒またはそれらの混合溶媒を使用する。

10

【0046】

電解質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 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）、 LiCl 、 LiI のようなリチウム塩からなる電解質のうち一種、またはそれらを二種以上混合したものを使用できる。

【0047】

前述のような正極極板と負極極板との間にセパレータを配置し、電池構造体を形成する。かかる電池構造体を巻き取るか、または折り込んで円筒形電池ケースや、または角形電池ケースに入れた後、本発明の有機電解液を注入すれば、リチウムイオン電池が完成する。

20

【0048】

また、前記電池構造体をバイセル構造に積層した後、これを有機電解液に含浸させ、得られた結果物をパウチに入れて密封すれば、リチウムイオンポリマー電池が完成する。

【0049】

本発明は、前記による負極活物質を製造する方法を提供する。

【0050】

前記製造方法は、金属活物質粉末、ファイバ状金属粒子及び炭素物質前駆体を混合する段階と、前記混合物を粉砕する段階と、前記粉砕された混合物を焼成する段階とを含む。前記混合物を機械的に粉砕すれば、金属活物質粉末がさらに小サイズに碎かれ、充放電による体積変化が減少し、粉砕された金属活物質粒子、ファイバ状金属粒子及び炭素物質前駆体が均一に混合された状態となる。前記粉砕された混合物を焼成し、高分子材料のような炭素物質前駆体が炭化されて伝導性を有した炭素系コーティング層になり、金属活物質粒子とファイバ状金属粒子とを結着並びにコーティングする状態になることにより、本発明による負極活物質が得られる。

30

【0051】

前記負極活物質の製造方法で使われる前記金属活物質粉末は、リチウムと合金を形成できる金属を含むことが望ましく、さらに具体的には、 Si 、 Sn 、 Al 、 Ge 、 Pb 、 Bi 、 Sb 及びそれらの合金からなる群から選択された1以上の金属を含むことが望ましいが、必ずしもそれらに限定されるものではなく、当技術分野で使用可能なあらゆる金属を含むことが可能である。

40

【0052】

前記炭素物質前駆体は、ビニル系樹脂、フェノール系樹脂、セルロース系樹脂、ピッチ系樹脂及びタール系樹脂からなる群から選択された1以上の樹脂を含むことが望ましいが、必ずしもそれらに限定されるものではなく、熱処理により炭素系物質に焼成される高分子ならば、いずれも可能である。

【0053】

前記粉砕段階で使用する粉砕方法は、高エネルギーミリング、メカノ融合、ボールミル、ハンマーミルのような方法が使われうるが、必ずしもそれらに限定されるものではなく、金属粉末粒子をさらに小サイズに粉砕し、前記高分子材料と金属粉末粒子とを均一に混

50

合できる方法ならば、いかなる方法でも使われうる。

【0054】

前記焼成段階で、焼成温度は、500ないし1400℃であることが望ましい。特に望ましい温度としては、700ないし1000℃である。1400℃を超える場合には、金属コアの溶解により粒子の形状が変化するという問題があり、高分子材料の炭化温度が500℃未満である場合には、炭素系コーティング層による体積変化抑制効果が低下するという問題がある。

【0055】

前記負極活物質の製造方法において、前記混合物の製造段階で、金属活物質粒子に対するファイバ状金属粒子及び炭素物質前駆体の混合比率は、金属活物質が1重量部に対して、ファイバ状金属粒子が0.01～20重量部、炭素物質前駆体が0.1～20重量部になるように調節することが望ましい。前記ファイバ状金属粒子の比率が20重量部を超える場合、活物質単位重量当たりの容量が減少するという問題点があり、0.01重量部未満である場合、体積変化による緩衝力が顕著に落ちるという問題点がある。また、炭素物質前駆体の比率が0.1重量部未満である場合、炭素系コーティング層による体積変化抑制が顕著に低下し、20重量部を超える場合、活物質単位重量当たりの容量が減少するという問題がある。

【0056】

以下の実施例及び比較例を介して本発明をさらに詳細に説明する。ただし、実施例は、本発明を例示するためのものであり、それらだけで本発明の範囲を限定するものではない。

【0057】

(実施例)

(ファイバ状金属粒子の製造)

(実施例1)

19gの酢酸コバルト四水和物と10gのトリメシン酸とを1,000mlの蒸留水に加え、常温で10時間攪拌した。溶液中に生成された粉末をナイロンフィルタを利用して分離し、蒸留水で何回か洗浄した後、80℃のオーブンで12時間乾燥し、ファイバ状配位高分子結晶を得た。前記で得られた配位高分子結晶を、アルゴン雰囲気の下で900℃で10時間熱処理し、熱処理前の配位高分子結晶とその形態は同一であって、体積は減少したファイバ状炭素・コバルト複合粒子を製造した。図1は、このようにして得られたファイバ状炭素・コバルト複合粒子の走査電子顕微鏡(SEM)写真を表す。

【0058】

(負極活物質の製造)

(実施例2)

直径43μm未満のシリコン金属粉末1g、前記実施例1で製造されたファイバ状炭素・コバルト複合粒子0.05g及び数平均分子量500のポリビニルアルコール(PVA)粉末1gを混合し、高エネルギー機械式ミリング機(SPEX Certi Prep、8000M)を使用し、30分間一次粉砕した。次に、一次粉砕した物質に炭素・コバルト複合粒子0.05gを混合して20分間二次粉砕した混合物を、アルゴン雰囲気下で900℃で10時間熱処理し、PVAを完全に炭化させて負極活物質を製造した。

【0059】

図2は、前記方法により製造された負極活物質のSEM写真である。図2に示されているように、シリコン粒子粉末とファイバ状コバルト・炭素粒子とが不規則に三次元的に配置されているというを確認することができ、かかるシリコン粒子粉末と炭素・コバルト複合粒子とが炭素物質により結着並びにコーティングされた状態で存在する。前記負極活物質で、シリコン粒子の形状は、球形から多角形まで多様であって不規則的である。かかる様子は、粉砕過程及び焼成過程による金属コアの破壊及び変形によるものと判断される。

【0060】

(比較例 1)

直径 43 μm 未満のシリコン金属粉末 1 g 及び数平均分子量 500 のポリビニルアルコール (PVA) 粉末 1 g を混合し、高エネルギー機械式ミリング機 (SP EX C e r t i P r e p、8000M) を使用して 50 分間粉碎した。次に、前記粉碎された混合物を、アルゴン雰囲気中で 900 $^{\circ}\text{C}$ で 10 時間熱処理し、PVA を完全に炭化させて粉碎して負極活物質を製造した。

【0061】

図 3 は、前記比較例 1 で製造された負極活物質の SEM 写真であって、シリコン粒子が分散して存在し、ファイバ状金属粒子が存在せずに電氣的に断絶された状態であるということが分かる。

10

【0062】

(負極の製造)

(実施例 3)

前記実施例 2 で製造した活物質を乳鉢で粉碎した粉末 3.3 g、平均径 2 μm の黒鉛粉末 5.7 g、フッ化ポリビニリデン (PVDF) 20 g (5 wt %) を混合し、5 mL の N-メチルピロリドン (NMP) を投入した後、機械式攪拌機を使用して 60 分間攪拌してスラリを製造した。

【0063】

このスラリをドクターブレードを使用して銅集電体上に約 200 μm 厚に塗布して乾燥した後、真空、110 $^{\circ}\text{C}$ の条件でさらに乾燥して負極板を製造した。

20

【0064】

(比較例 2)

前記実施例 2 で製造した活物質の代わりに、前記比較例 1 で製造した活物質を乳鉢で粉碎した粉末 3 g 及び前記実施例 1 で製造された炭素・コバルト複合粒子 0.3 g を混合して活物質として使用したことを除いては、前記実施例 3 と同じ方法で負極板を製造した。

【0065】

(比較例 3)

前記実施例 2 で製造した活物質の代わりに、前記比較例 1 の活物質を乳鉢で粉碎した粉末 3 g に、前記実施例 1 で製造された炭素・コバルト複合粒子 0.6 g を混合して活物質として使用したことを除いては、前記実施例 3 と同じ方法で負極板を製造した。

30

【0066】

(リチウム電池の製造)

(実施例 4)

実施例 3 で製造した負極板と、対極としてのリチウム電極と、PTFE 隔離膜 (セパレータ) と、電解質として 1 M (規定) の LiPF_6 が EC (エチレンカーボネート) と DEC (ジエチルカーボネート) (3:7) との混合液に溶けている溶液とを用いて 2015 規格のコインセルをそれぞれ製造した。

【0067】

(比較例 4)

比較例 2 で製造した負極板を使用したことを除いては、実施例 4 と同じ方法で製造した。

40

【0068】

(比較例 5)

比較例 3 で製造した負極板を使用したことを除いては、実施例 4 と同じ方法で製造した。

【0069】

(充放電実験)

前記実施例 4、及び比較例 4 並びに 5 で製造したリチウム電池に対し、0.1 C の速度で充放電を実施し、その結果を図 4 に表した。そして、初期充放電容量及び充放電効率を下記表 1 に表した。

50

【0070】

【表1】

区分	初期効率	充電容量(mAh/g)	放電容量(mAh/g)
実施例4	87%	1,491	1,303
比較例4	86%	1,278	1,103
比較例5	87%	1,243	1,092

10

【0071】

前記表1及び図4に示されているように、前記実施例4と比較例4、5は、初期充電効率が類似している。しかし、容量維持率において実施例4の場合には、30回充放電後に50%ほどのレベルであったが、比較例の場合には、20%未満であった。すなわち、放電サイクルが10～15回ほどの反復時に、比較例の場合、放電容量が急激に減少したが、実施例の場合、緩やかな傾きで充放電効率が減少した。

【0072】

前記の結果のように、実施例4で容量維持率が優秀であるということは、金属活物質粒子とファイバ状金属粒子とが複合化され、炭素物質により結着並びにコーティングされた状態で存在することにより、活物質粒子の体積膨脹が炭素物質及びファイバ状金属粒子により緩衝されつつも、クラックの生成が抑制され、またファイバ状金属粒子により電氣的断絶なしに電気伝導性が維持されるためであると判断される。

20

【産業上の利用可能性】

【0073】

本発明は、例えば、リチウム電池関連の技術分野に効果的に適用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0074】

【図1】本発明の実施例1で得られたファイバ状炭素・コバルト複合粒子の走査電子顕微鏡写真である。

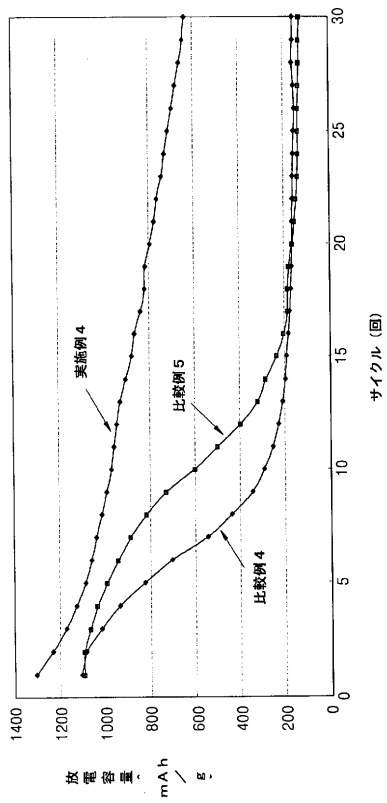
【図2】本発明の実施例2で得られた負極活物質の走査電子顕微鏡写真である。

30

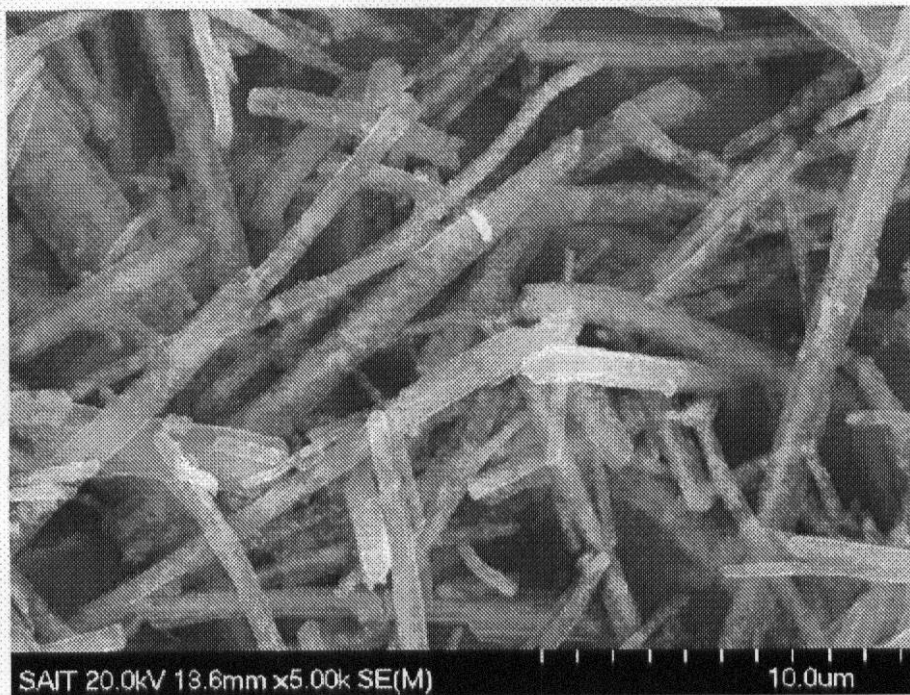
【図3】本発明の比較例1で得られた負極活物質の走査電子顕微鏡写真である。

【図4】本発明の実施例4、及び比較例4並びに5で得られたリチウム電池の充放電実験結果を示したグラフである。

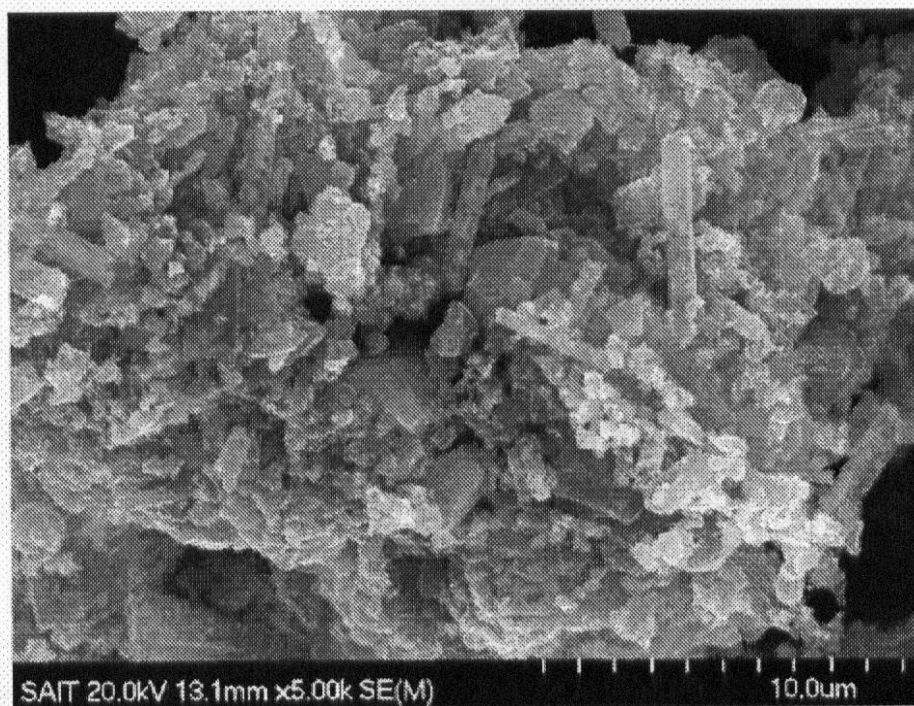
【図 4】



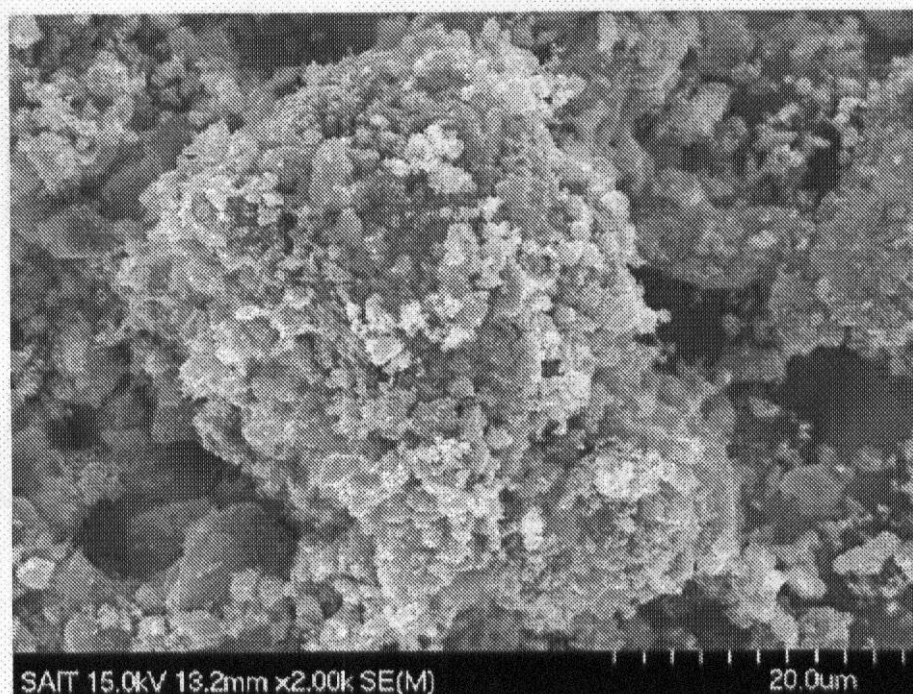
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/04 A

(72)発明者 咸 龍男

大韓民国京畿道龍仁市器興區農書洞山14-1番地 三星綜合技術院内

(72)発明者 金 翰秀

大韓民国京畿道龍仁市器興區農書洞山14-1番地 三星綜合技術院内

(72)発明者 林 東民

大韓民国京畿道龍仁市器興區農書洞山14-1番地 三星綜合技術院内

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK02 AK03 AK05 AL11 AM03 AM04 AM05 AM07 BJ03
 BJ12 CJ02 CJ08 CJ21 DJ08 DJ15 DJ16 EJ01 EJ04 HJ01
 HJ03 HJ04 HJ14 HJ20
 5H050 AA07 BA17 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11 CB11 DA03 DA10
 DA11 DA12 EA02 EA03 EA04 EA05 EA08 FA02 FA16 FA18
 GA02 GA05 GA10 HA01 HA04 HA05 HA14 HA17