

(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2005-259697

(P2005-259697A)

(43) 公開日 平成17年9月22日(2005.9.22)

(51) Int. Cl.⁷

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

F I

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

テーマコード (参考)

5H029

5H050

D

Z

審査請求 有 請求項の数 39 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2005-63655 (P2005-63655)
 (22) 出願日 平成17年3月8日 (2005.3.8)
 (31) 優先権主張番号 2004-015478
 (32) 優先日 平成16年3月8日 (2004.3.8)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)
 (31) 優先権主張番号 2004-015479
 (32) 優先日 平成16年3月8日 (2004.3.8)
 (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
 75番地
 (74) 代理人 100083806
 弁理士 三好 秀和
 (74) 代理人 100095500
 弁理士 伊藤 正和
 (72) 発明者 李 相 旻
 大韓民国京畿道水原市靈通区▲辛▼洞57
 5番地
 (72) 発明者 鄭 求 軫
 大韓民国京畿道水原市靈通区▲辛▼洞57
 5番地

最終頁に続く

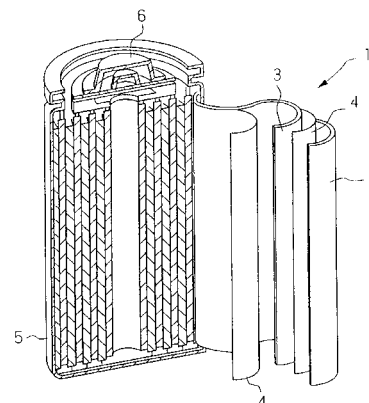
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極活物質、リチウム二次電池用負極活物質、およびリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 寿命特性と高率充放電特性に優れたリチウム二次電池用負極活物質、その製造方法及びそれを含むリチウム二次電池に関する。

【解決手段】 本発明はB、P、Li、Ge、Al、V、及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一種の元素とシリコンオキシド (SiO_x ; xは1.5以下) を含むシリコン系複合体、及び炭素物質を含むリチウム二次電池用負極活物質及びその製造方法とこれを含むリチウム二次電池を提供する。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

B、P、Li、Ge、Al、V、及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一種の元素とシリコンオキシド (SiO_x 、 x は1.5以下)を含むシリコン系複合体、及び炭素物質を含むことを特徴とするリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 2】

前記 x は 0.5 以上で且つ 1.5 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 3】

前記 B、P、Li、Ge、Al、V、及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一種の元素は、前記シリコン系複合体の全体重量に対して 50 質量%以下になるように含まれることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のリチウム二次電池用負極活物質。 10

【請求項 4】

前記 B、P、Li、Ge、Al、V、及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一種の元素は、前記シリコン系複合体の全体質量に対して 10 乃至 30 質量%になるように含まれることを特徴とする請求項 3 に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 5】

前記 B、P、Li、Ge、Al、V、及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一種の元素は、前記シリコンオキシド (SiO_x 、 x は1.5以下、) にドーピングされていることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用負極活物質 20

【請求項 6】

前記炭素物質は、結晶質炭素または非晶質炭素であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 7】

前記シリコン系複合体は、Si、 SiO_2 、またはこれらの混合物をさらに含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 8】

前記シリコン系複合体と炭素物質の重量比は 10:90 乃至 90:10 であることを特徴とする、請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用負極活物質。 30

【請求項 9】

前記シリコン系複合体と炭素物質の重量比は 30:70 乃至 70:30 であることを特徴とする、請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 10】

前記負極活物質は、下記の式 1、

[式 1]

非晶質化度 (%) = ((急冷処理後、主要 XRD ピーク強度) / (急冷処理前、主要 XRD ピーク強度)) * 100 40

によって X 線回折ピークの強度比から計算された非晶質化度が 50 % 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 11】

前記負極活物質は、GIT 法による Li の拡散速度が 10^{-8} 乃至 $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 12】

前記負極活物質は、前記シリコン系複合体の表面に前記炭素物質を被覆したものであることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 13】

前記負極活物質は、前記シリコン系複合体と前記炭素物質の混合物であることを特徴と 50

する、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 1 4】

前記負極活物質は、前記シリコン系複合体と前記炭素物質の混合物に炭素物質をさらに被覆したものであることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 1 5】

B-含有化合物、P-含有化合物、Li-含有化合物、Ge-含有化合物、Al-含有化合物、V-含有化合物及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物と、 SiO_2 、及び Si を混合してシリコン系複合体の前駆体を調製する工程と、

前記前駆体を熱処理して B、P、Li、Ge、Al、V、及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一種の元素とシリコンオキシド (SiO_x 、 x は 1.5 以下、) を含むシリコン系複合体を製造する工程と、

前記シリコン系複合体を急冷させる工程と、

前記シリコン系複合体を炭素物質で被覆する工程と、

を含むことを特徴とするリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 1 6】

前記 SiO_2 と Si は 3:1 乃至 1:1 の重量比で混合されることを特徴とする請求項 1 5 に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 1 7】

前記 B-含有化合物、P-含有化合物、Li-含有化合物、Ge-含有化合物、Al-含有化合物、V-含有化合物及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物はガラス質形成酸化物であることを特徴とする請求項 1 5 に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 1 8】

前記 B-含有化合物は B_2O_3 及び B_2O からなる群より 1 種以上選択され、P-含有化合物は P_2O_5 及び P_2O_3 からなる群より 1 種以上選択され、Li-含有化合物は Li_2O 、 Li_2CO_3 、及び LiOH からなる群より 1 種以上選択され、Ge-含有化合物は GeO_2 、Al-含有化合物は Al_2O_3 、V-含有化合物は V_2O_5 であることを特徴とする請求項 1 5 に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 1 9】

前記 B-含有化合物、P-含有化合物、Li-含有化合物、Ge-含有化合物、Al-含有化合物、V-含有化合物及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物は、 SiO_2 、Si 及び前記選択される化合物からなる混合物全体重量に対して 50 質量%以下になるように添加されるものであることを特徴とする請求項 1 5 に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 2 0】

前記 B-含有化合物、P-含有化合物、Li-含有化合物、Ge-含有化合物、Al-含有化合物、V-含有化合物及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物は、 SiO_2 、Si 及び前記選択される化合物からなる混合物全体重量に対して 10 乃至 30 質量%で添加されることを特徴とする請求項 1 9 に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 2 1】

前記熱処理温度は 600 乃至 1000℃であることを特徴とする請求項 1 5 に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 2 2】

前記熱処理温度は 800 乃至 1000℃であることを特徴とする請求項 2 1 に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 2 3】

前記 x は 0.5 乃至 1.5 であることを特徴とする請求項 1 5 に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 2 4】

前記炭素物質は、結晶質炭素または非晶質炭素であることを特徴とする請求項 15 に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 25】

B-含有化合物、P-含有化合物、Li-含有化合物、Ge-含有化合物、Al-含有化合物、V-含有化合物及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物と、 SiO_2 、及び Si を混合してシリコン系複合体の前駆体を調製する工程と、

前記前駆体を熱処理して B、P、Li、Ge、Al、V、及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一種の元素とシリコンオキシド (SiO_x 、 x は 1.5 以下、) を含むシリコン系複合体を製造する工程と、

前記シリコン系複合体と炭素物質を混合する工程と、

を含むことを特徴とするリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

10

【請求項 26】

前記 B-含有化合物は B_2O_3 及び B_2O からなる群より 1 種以上選択され、P-含有化合物は P_2O_5 及び P_2O_3 からなる群より 1 種以上選択され、Li-含有化合物は Li_2O 、 Li_2CO_3 、及び LiOH からなる群より 1 種以上選択され、Ge-含有化合物は GeO_2 、Al-含有化合物は Al_2O_3 、V-含有化合物は V_2O_5 であることを特徴とする請求項 25 に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 27】

前記 SiO_2 と Si とは、3:1 乃至 1:1 の重量比に混合されることを特徴とする請求項 25 に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

20

【請求項 28】

前記 B-含有化合物、P-含有化合物、Li-含有化合物、Ge-含有化合物、Al-含有化合物、V-含有化合物及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一つの化合物は、ガラス質形成前駆体であることを特徴とする請求項 25 に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 29】

前記熱処理温度は 600 乃至 1000℃であることを特徴とする請求項 25 に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 30】

前記熱処理温度は 800 乃至 1000℃であることを特徴とする請求項 29 に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

30

【請求項 31】

前記熱処理工程後に急冷工程を追加的に実施することを特徴とする請求項 25 に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 32】

前記 x は 0.5 乃至 1.5 であることを特徴とする請求項 25 に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 33】

前記 B-含有化合物、P-含有化合物、Li-含有化合物、Ge-含有化合物、Al-含有化合物、V-含有化合物及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一つの化合物は、 SiO_2 、Si、及び前記選択される化合物からなる混合物全体重量に対して 50 質量%以下になるように混合されることを特徴とする請求項 25 に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

40

【請求項 34】

前記 B-含有化合物、P-含有化合物、Li-含有化合物、Ge-含有化合物、Al-含有化合物、V-含有化合物及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一つの化合物は、 SiO_2 、Si、及び前記選択される化合物からなる混合物全体重量に対して 10 乃至 30 質量%になるように混合されることを特徴とする請求項 33 に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 35】

50

前記炭素物質は結晶質炭素または非晶質炭素であることを特徴とする請求項 25 に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 36】

前記シリコン系複合体と炭素物質の混合比率は 10:90 乃至 90:10 の重量比であることを特徴とする、請求項 25 に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 37】

前記シリコン系複合体と炭素物質の混合比率は 30:70 乃至 70:30 の重量比であることを特徴とする、請求項 36 に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 38】

前記シリコン系複合体と炭素物質の混合物を炭素物質で被覆する工程をさらに含むことを特徴とする、請求項 25 に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。 10

【請求項 39】

負極活物質を含む負極と、
リチウムの可逆的な挿入・脱離が可能な正極活物質を含む正極と、
電解液と、
を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池用負極活物質、リチウム二次電池用負極活物質、およびリチウム二次電池に関し、より詳しくは、寿命特性と高率充放電特性に優れたリチウム二次電池用負極活物質、その製造方法及びそれを含むリチウム二次電池に関する。 20

【背景技術】

【0002】

最近、携帯電子機器の少量軽量化及び高性能化に対応するためにリチウム二次電池の高容量化が要望されている。しかし、リチウム二次電池用負極活物質の一つである黒鉛が 372 mAh/g の理論容量を有するとしても、これより大容量の負極活物質を得るためには、非晶質炭素材または他の炭素材料の代わりに使える新規材料の開発が望まれている。

【0003】

黒鉛の代わりに使える新規材料としては、従来から珪素やその化合物が検討対象になりつつある。珪素やその化合物は、珪素自体がリチウムと合金を形成し、黒鉛よりも大きい電気容量を示すことが知られている。 30

【0004】

それで、最近ではリチウム二次電池の負極材料として、(1) 黒鉛に珪素化合物の粉末を単純に混合した材料、(2) シランカップリング剤などを利用して黒鉛表面に珪素化合物などを化学的に固定した材料、(3) 黒鉛系炭素物質と Si などの物質を非晶質炭素物質で結合または被覆した材料が提案されている。

【0005】

しかし、前記(1) 黒鉛に珪素化合物の粉末を単純に混合した材料は、黒鉛と珪素化合物が必ずしも密着されていないために、充放電サイクルを繰り返す間に、黒鉛が膨脹または収縮して珪素化合物が黒鉛から遊離され、この珪素化合物自体の電子伝導性が低いために、珪素化合物が負極活物質として十分に利用されないようになって、リチウム二次電池のサイクル特性が低下するという問題点がある。 40

【0006】

また、前記(2) シランカップリング剤などを利用して黒鉛表面に珪素化合物などを化学的に固定した材料は充放電サイクルの初期には黒鉛と珪素化合物が密着した状態を維持して珪素化合物が黒鉛のように負極活物質として機能するが、充放電サイクルが進むに従ってリチウムとの合金形成により珪素化合物自体が膨脹し、この膨張がシランカップリング剤による結合を破壊して珪素化合物が黒鉛から遊離し、珪素化合物が負極活物質として十分に利用されなくなり、リチウム二次電池のサイクル特性が低下するという問題点があ 50

る。また、負極材料製造時にシランカップリング処理が均質に行なわれない場合があって、安定した品質の負極材料製造が容易でないという問題点がある。

【0007】

また、前記(3)黒鉛系炭素物質とSiなどの金属物質を非晶質である炭素物質で結合または被覆した材料は(2)シランカップリング剤などを利用して黒鉛表面に珪素化合物などを化学的に固定した材料の前記問題点と同一な問題点がある。つまり、充放電サイクルが進むと、リチウムとの合金形成による金属物質自体の膨脹によって非晶質炭素物質による結合が破壊されて金属物質が黒鉛系炭素物質から遊離され、金属物質が負極活物質として十分に利用されないようになって、サイクル特性が低下するという問題点があった。

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は前記問題点を解決するためのものであって、寿命特性と高率充放電特性に優れたリチウム二次電池用負極活物質及びその製造方法を提供することにある。

【0009】

本発明はまた、前記負極活物質を含むリチウム二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明はB、P、Li、Ge、Al、V、及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一種の元素とシリコンオキシド(SiO_x 、 x は1.5以下、)を含むシリコン系複合体、及び炭素物質を含むリチウム二次電池用負極活物質を提供する。

20

【0011】

本発明はまた、B-含有化合物、P-含有化合物、Li-含有化合物、Ge-含有化合物、Al-含有化合物、V-含有化合物及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物と、 SiO_2 、及びSiを混合してシリコン系複合体の前駆体を調製する工程と、前記前駆体を熱処理してB、P、Li、Ge、Al、V、及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一種の元素とシリコンオキシド(SiO_x ； x は1.5以下、)を含むシリコン系複合体を製造する工程と、前記シリコン系複合体を急冷させる段階；及び前記シリコン系複合体を炭素物質で被覆する工程とを含むリチウム二次電池用負極活物質の製造方法を提供する。

30

【0012】

また、本発明は、B-含有化合物、P-含有化合物、Li-含有化合物、Ge-含有化合物、Al-含有化合物、V-含有化合物及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物と、 SiO_2 、及びSiを混合してシリコン系複合体の前駆体を調製する工程と、前記前駆体を熱処理してB、P、Li、Ge、Al、V、及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一種の元素とシリコンオキシド(SiO_x ； x は1.5以下、)を含むシリコン系複合体を調製する工程と、前記シリコン系複合体と炭素物質を混合する工程とを含むリチウム二次電池用負極活物質の製造方法を提供する。

【0013】

さらに、本発明は、前記負極活物質を含む負極と、リチウムの可逆的な挿入・脱離が可能な正極活物質を含む正極と、電解液と、を含むリチウム二次電池を提供する。

40

【発明の効果】

【0014】

本発明のリチウム二次電池用負極活物質は、B、P、Li、Ge、Al、V、及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一種の元素を SiO_x に導入することによって、 SiO_x の非晶質化度を高めてLi原子の拡散速度を向上させることができ、リチウム二次電池の寿命特性と高率充放電特性を優れているように改善できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明の負極活物質はB、P、Li、Ge、Al、V、及びこれらの混合物からなる群

50

より選択される少なくとも一種の元素とシリコンオキシド (SiO_x 、 x は1.5以下、)を含むシリコン系複合体、及び炭素物質を含む。

【0016】

本発明の負極活物質の第1具体例としてはB、P、Li、Ge、Al、V、及びこれらの混合物(化合物を含む)からなる群より選択される少なくとも一種の元素とシリコンオキシド (SiO_x ; x は1.5以下、)を含むシリコン系複合体をコア物質として、前記コア物質の表面に炭素物質を被覆する形態がある。

【0017】

図1はシリコン系複合体の表面に炭素物質を被覆している本発明のリチウム二次電池用負極活物質の一例を模式的に示した断面図である。図1に見るように、本発明の負極活物質はB、P、Li、Ge、Al、V、及びこれらの混合物からなる群より選択される元素とシリコンオキシドを含む非晶質のシリコン系複合体11内にナノサイズのシリコン結晶子12が分散されている形態のコア物質10の表面に炭素物質21を被覆した構造を有する。 10

【0018】

また、本発明の負極活物質の第2具体例としてはB、P、Li、Ge、Al、V、及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一種の元素とシリコンオキシド (SiO_x ; x は1.5以下)を含むシリコン系複合体と炭素物質が混合された形態がある。

【0019】

図2は前記シリコン系複合体と炭素物質が混合された形態である本発明の負極活物質の一例を模式的に示した断面図である。図2に示すように、本発明の負極活物質はB、P、Li、Ge、Al、V、及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一種の元素とシリコンオキシドを含む非晶質のシリコン系複合体11内にナノサイズのシリコン結晶子12が分散されている形態で炭素物質22と混合されていたり、前記シリコン系複合体11の表面に炭素物質22が付着している構造を有する。 20

【0020】

また、本発明の負極活物質の第3具体例としては前記第2具体例の負極活物質の表面に炭素物質21がさらに被覆された形態がある。

【0021】

図3は本発明の第3具体例による負極活物質の一例を模式的に示した断面図である。図2から示すように、本発明の負極活物質はB、P、Li、Ge、Al、V、及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一つの元素とシリコンオキシドを含む非晶質のシリコン系複合体11内にナノサイズのシリコン結晶子12が分散されている形態で炭素物質22と混合されていて、前記混合物の表面に炭素物質21が被覆されている構造を有する。 30

【0022】

通常 SiO_x は充放電の非可逆容量が高くて寿命が短かく、高率充放電効率がよくない。これは充放電時の構造的な安定性が低くてLi原子の拡散速度が低いためであると考えられる。

【0023】

本発明ではB、P、Li、Ge、Al、V、及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一種の元素を SiO_x に導入することによって SiO_x の非晶質化度を高めてLi原子の拡散速度を向上させる。 40

【0024】

本発明の負極活物質の非晶質化度は50%以上であって、GITT (Galvanic Intermittant time technique) 法によってLiの拡散速度を測定すると、 $10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ 以上、好条件では 10^{-8} 乃至 $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ の拡散速度を有する。

【0025】

前記非晶質化度はX線回折ピークから計算でき、下記式1のように定義される。 50

【0026】

[式1]

非晶質化度 (%) = ((急冷処理後主要 X R D ピーク強度) / (急冷処理前主要 X R D ピーク強度)) * 100

前記 SiO_x の x は 1.5 以下、に調節することが好ましく、0.5 乃至 1.5 であることがさらに好ましい。 x が 1.5 を超える場合には、電気化学的に反応しやすい点 (reactive site) である Si の相対的な量が少なく、全体エネルギー密度が減少する。

【0027】

前記 B、P、Li、Ge、Al、V、及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一種の元素からなる物質は、前記シリコン系複合体の全体重量に対して 50 質量 % 以下が好ましくて、10 乃至 30 質量 % であることがさらに好ましい。前記選択された物質の含量が 50 質量 % を超える場合には、エネルギー密度及び非可逆容量が増加して、充放電特性が劣化する心配がある。

【0028】

また、前記 B、P、Li、Ge、Al、V またはこれらの混合物は、前記シリコンオキシド (SiO_x 、 x は 1.5 以下、) にドーピングされて緊密に結合していることがさらに好ましい。

【0029】

また、前記シリコン系複合体は、 Si 、 SiO_2 、またはこれらの混合物をさらに含むことが好ましく、さらに Si を含むことが一層好ましい。

【0030】

前記炭素物質では結晶質炭素や非晶質炭素を用いることができ、前記シリコン系複合体と混合される前記第 2 具体例、及び第 3 具体例の場合には結晶質炭素であることがさらに好ましい。

【0031】

前記結晶質炭素の例としては板状、球形または繊維状の天然黒鉛または人造黒鉛などがある。また、前記非晶質炭素の例としてはソフトカーボン (易黒鉛化炭素) またはハードカーボン (難黒鉛化炭素) がある。

【0032】

前記ソフトカーボンは石炭系ピッチ、石油系ピッチ、タール (コールタール)、低分子量の中質油を約 1000 °C で熱処理して得ることができる。

【0033】

前記ハードカーボンはフェノール樹脂、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、ポリスチレン樹脂などを約 1000 °C で熱処理して得ることができる。また、石油系、石炭系炭素原料または樹脂系炭素を 300 乃至 600 °C で熱処理したメゾフェースピッチ、原料コークス及び炭素原料を不融化処理した後、または不融化処理せずに 600 乃至 1500 °C で熱処理したメゾフェースピッチ炭化物、焼成されたコークスなどの非晶質炭素を使用することもできる。

【0034】

本発明の第 1 具体例、第 2 具体例、及び第 3 具体例の負極活物質において、前記炭素物質は負極活物質全体重量に対して 10 乃至 90 質量 % に含まれることが好ましく、30 乃至 70 質量 % に含まれることがさらに好ましい。炭素物質の含量が 10 質量 % 未満である場合には電池の充放電時に発生のおそれがある活物質体積膨脹に対する支持体としての役割が著しく減少して電極寿命に悪影響を及ぼすおそれがある、90 質量 % を超える場合にはシリコン系複合体の構成比率減少による活物質自体の放電容量が減少して既存黒鉛材負極活物質よりも高いエネルギー密度を追求することは困難である。

【0035】

以下、本発明の負極活物質の製造工程を説明する。

【0036】

10

20

30

40

50

まず、本発明の第1具体例による負極活物質は、B-含有化合物、P-含有化合物、Li-含有化合物、Ge-含有化合物、Al-含有化合物、V-含有化合物及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物と、 SiO_2 、及びSiを混合してシリコン系複合体の前駆体を調製する工程と、前記前駆体を熱処理してB、P、Li、Ge、Al、V、及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一種の元素とシリコンオキシド(SiO_x ; xは1.5以下)を含むシリコン系複合体を加熱状態で調製する工程と、前記シリコン系複合体を急冷させる段階;及び前記シリコン系複合体を炭素質で被覆する工程とを含むリチウム二次電池用負極活物質の製造方法によって製造できる。

【0037】

また、本発明の第2具体例による負極活物質は、B-含有化合物、P-含有化合物、Li-含有化合物、Ge-含有化合物、Al-含有化合物、V-含有化合物及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一つの化合物と、 SiO_2 、及びSiを混合してシリコン系複合体の前駆体を調製する工程と、前記前駆体を熱処理してB、P、Li、Ge、Al、V、及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一つの元素とシリコンオキシド(SiO_x 、xは1.5以下)を含むシリコン系複合体を製造する工程と、前記シリコン系複合体と炭素質を混合する工程とを含むリチウム二次電池用負極活物質の製造方法によって製造できる。

【0038】

また、本発明の第3具体例による負極活物質は、前記第2具体例による負極活物質を炭素質で追加的に被覆する方法によって製造できる。前記炭素質の被覆方法は第1具体例の製造方法に準ずる。前記第1具体例、第2具体例及び第3具体例の負極活物質の製造方法において、前記 SiO_x のxは0.5乃至1.5であったことがさらに好ましい。

【0039】

以下の説明は特別の説明がない限り前記第1具体例、第2具体例及び第3具体例に全て該当することとする。

【0040】

前記負極活物質のシリコン系複合体を製造するために添加される SiO_2 とSi混合比が3:1乃至1:1の重量比になるように混合されるのが好ましい。

【0041】

また、前記B-含有化合物、P-含有化合物、Li-含有化合物、Ge-含有化合物、Al-含有化合物、V-含有化合物及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物はガラス質形成前駆体であるのが好ましい。

【0042】

前記B-含有化合物の例としては B_2O_3 、及び B_2O からなる群より選択される1種以上の化合物があつて、P-含有化合物の例としては P_2O_5 、及び P_2O_3 からなる群より選択される1種以上の化合物があつて、Li-含有化合物としては Li_2O 、 Li_2CO_3 、及び LiOH からなる群より選択される1種以上の化合物があつて、Ge-含有化合物としては GeO_2 、Al-含有化合物としては Al_2O_3 、V-含有化合物としては V_2O_5 などがある。前記化合物は SiO_2 及びSiと混合され、前記混合物全体重量に対して50質量%以下になるように添加されるのが好ましくて、10乃至30質量%の添加がさらに好ましい。

【0043】

前記混合物に対する熱処理温度は600乃至1000℃であるのが好ましくて、800乃至1000℃であることがさらに好ましい。熱処理温度が600℃未満であれば熱拡散現象の低下で均一な非晶質シリコン系複合体の形成が難しくて、前記B、P、Li、Ge、Al、V、及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一つの元素とシリコンオキシドを含む均一なシリコン系複合体の形成が難しくなる。また、熱処理温度が1000℃を超えればSi及びその他の成分の分解反応が起きて、望まない第2相が形成される可能性がある。

【0044】

前記熱処理雰囲気は不活性雰囲気または真空雰囲気であるのが好ましい。このような熱処理工程によってB、P、Li、Ge、Al、V、及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一つの元素とシリコンオキシドを含む均一な相のシリコン系複合体の形成が可能になって、さらに好ましくは前記元素が前記シリコンオキシドにドーピングされてシリコン系複合体の非晶質化度とLiの拡散速度を向上させることができる。

【0045】

前記熱処理工程後には急冷工程を行う。前記急冷工程の方式は特定方法に限定されないが、水冷式、または溶融紡糸方式などを利用できる。前記溶融紡糸方式とは、溶解された物質を特定圧力のガスで押し出し、常温以下の表面温度に冷却されながら高速回転する銅製ロール上に微細ノズルから噴射させて急速凝固させる方法をいう。前記急冷時の冷却速度は 10^2 乃至 10^7 K/secであるのが好ましい。 10

【0046】

前記熱処理工程及び急冷工程によってB、P、Li、Ge、Al、V、及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一種の元素とシリコンオキシド(SiO_x 、 x は1.5以下)を含むシリコン系複合体を製造する。前記シリコン複合体は本発明の第1具体例による負極活物質ではコア物質に当該する。

【0047】

前記シリコン系複合体の表面を炭素物質で被覆すれば、本発明の第1具体例による負極活物質を製造でき、前記シリコン系複合体と前記炭素物質を混合したり、前記シリコン系複合体の表面に炭素物質を付着させて本発明の第2具体例による負極活物質を製造できる。また、前記第2具体例による負極活物質を炭素物質で被覆して第3具体例による負極活物質を製造できる。 20

【0048】

この時、前記シリコン系複合体と炭素物質の重量比は10:90乃至90:10であるのが好ましくて、30:70乃至70:30であることがさらに好ましい。

【0049】

前記炭素物質は結晶質炭素、または非晶質炭素であることができ、結晶質炭素の場合には前記シリコン系複合体と結晶質炭素を固形状または液状で混合して第2具体例による負極活物質を製造したり、前記混合過程を経た後、被覆工程を実施することによって結晶質炭素をコア物質に被覆した第1具体例または第3具体例の負極活物質を製造できる。 30

【0050】

固形状で混合する場合には主に機械的な混合方法で被覆工程を実施できるが、機械的混合方法の一例として練る方法及び混合時に剪断力を印加できるように混合機の翼構造を変えたメカニカル混合または機械的に粒子間に剪断力を加えて粒子表面間の融合を誘導するメカノケミカル(機械化学)法などを利用する方法がある。

【0051】

液状で混合する場合には固形状で混合する場合のように機械的に混合したり、または噴霧乾燥したり、噴霧熱分解したり、冷凍乾燥して実施できる。液状混合の場合、添加される溶媒としては水、有機溶媒またはその混合物を用いることができ、前記有機溶媒としてはエタノール、イソプロピルアルコール、トルエン、ベンゼン、ヘキサン、テトラヒドロフランなどを用いることができる。 40

【0052】

また、前記炭素物質をシリコン系複合体の表面に付着させて第2具体例または第3具体例による負極活物質を製造する場合には前記炭素物質とシリコン系複合体の付着を容易にするためにフェノール樹脂、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、ポリスチレン樹脂などの樹脂類、石炭系ピッチ、石油系ピッチ、タールまたは低分子量の中質油などを共に混合して用いることができる。また、必要に応じては前記フェノール樹脂、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、ポリスチレン樹脂などの樹脂類、石炭系ピッチ、石油系ピッチ、ター 50

ルまたは低分子量の中質油と混合した後に 800 乃至 1000℃で炭化させることによって非晶質炭素膜を形成させることができる。

【0053】

特に、非晶質炭素で被覆して第1具体例または第3具体例による負極活物質を製造する場合には炭素前駆体で被覆してから熱処理して炭素前駆体を炭化させる方法が利用できる。前記被覆方法は乾式または湿式の全ての混合方法に利用できる。また、メタン、エタン、プロパンなどのように炭素を含む気体を利用した化学蒸着(CVD)法と同じ蒸着法も利用できる。前記炭素前駆体としてはフェノール樹脂、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、ポリスチレン樹脂などの樹脂類、石炭系ピッチ、石油系ピッチ、タールまたは低分子量の中質油などを用いることができる。

【0054】

本発明のリチウム二次電池は前記負極活物質で製造された負極を含む。この負極は本発明による負極活物質をバインダーと混合して製造された負極合剤を銅などの集電体に塗布した負極として製造でき、必要に応じて導電剤を添加した負極も製造できる。

【0055】

導電剤の例としては、ニッケル粉末、酸化コバルト、酸化チタン、カーボンなどがあり、導電剤として用いられるカーボンの例としては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、ファーネスブラック、黒鉛、炭素繊維、フラーレンなどがある。この中でも黒鉛は導電剤としての役割だけでなく電極構造骨格材としての役割も果せる。

【0056】

図4は本発明のリチウム二次電池1の一例を示した分解斜視図である。リチウム二次電池1は負極2、正極3、この両電極2、3間に配置されたセパレータ4、電極2、3及びセパレータ4に含浸された電解液と、電池容器5と、電池容器5を封止する封止部材6を主な部品として構成されている。図4に示されたリチウム二次電池の形態は円筒形以外にも円筒形、角形、コイン形、またはシート形などの様々な形状にできる。

【0057】

正極の特徴は正極活物質、導電剤及びバインダーからなる正極合剤を備えて構成されたことである。正極活物質としてはリチウムを可逆的に挿入/脱離できる化合物である LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 V_2O_5 、 TiS 、または MoS などがある。セパレータとしてはポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系多孔質フィルムを用いることができる。

【0058】

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、 γ -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、ジメチルエーテルなどの非プロトン性溶媒、またはこれら溶媒のうちの2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 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_a\text{F}_{2a+1}\text{SO}_2)(\text{C}_b\text{F}_{2b+1}\text{SO}_2)$ (但し、 a 、 b は自然数)、 LiCl 、 LiI などのリチウム塩からなる電解質1種または2種以上の混合物を溶解させて用いることができる。

【0059】

また、電解液の代りに高分子固体電解質を使用しても良く、この場合はリチウムイオンに対するイオン導電性が高い高分子を用いるのが好ましくて、ポリエチレンオキシド、ポ

リプロピレンオキシド、ポリエチレンイミンなどを使用でき、また、これら高分子に前記溶媒と溶質を添加してゲル状としたものを使用することもできる。

【0060】

以下、本発明の好ましい実施例及び比較例を記載する。しかし、下記の実施例は本発明の好ましい一実施例にすぎず、本発明が下記の実施例に限られるわけではない。

【0061】

[実施例1]

SiO_2 と Si を 1:1 のモル比で混合した混合物 100 重量部に対して B_2O_3 20 重量部を添加したシリコン系複合体の前駆体を 800℃で減圧熱処理した後、1,000 K/sec. の速度で急冷して SiO_x ($x=1.48$) に B が 6.2 質量%ドーピングされたシリコン系複合体を製造した。前記シリコン系複合体をコア物質としてその表面上に化学蒸着 (CVD) 被覆工程を利用して非晶質炭素物質を 30 質量%で被覆して本発明の第1具体例による負極活物質を製造した。 10

【0062】

[比較例1]

粒子が 5 μm である Si 粉末の表面上に化学蒸着 (CVD) 被覆工程を利用して非晶質炭素物質を 30 質量%で被覆して炭素が被覆された Si 複合体負極活物質を製造した。

【0063】

[比較例2]

SiO_2 と Si を 1:1 のモル比で混合した混合物を 800℃で減圧熱処理した後、1,000 K/sec. の速度で急冷して SiO_x ($x=1$) を製造した。前記製造された SiO をコア物質として、その表面上に化学蒸着 (CVD) 被覆工程を利用して非晶質炭素材を 30 質量%被覆した後、炭素が被覆された SiO 複合体負極活物質を製造した。 20

【0064】

[比較例3]

SiO_2 と Si を 3:1 のモル比で混合した混合物 100 重量部に対して B_2O_3 20 重量部を添加した混合物を 800℃で減圧熱処理した次に、1,000 K/sec. 速度で急冷して SiO_x ($x=1.95$) に B が 5.2 質量%ドーピングされたシリコン系複合体を製造した。前記シリコン系複合体をコア物質として、その表面上に化学蒸着 (CVD) 被覆工程を利用して非晶質炭素物質を 30 質量%で被覆して負極活物質を製造した。 30

【0065】

[実施例2]

SiO_2 と Si を 1:1 のモル比で混合した混合物 100 重量部に対して B_2O_3 20 重量部を添加したシリコン系複合体の前駆体を 800℃で減圧熱処理した次に、1,000 K/sec. の速度で急冷して SiO_x ($x=1.48$) に B が 6.2 質量%ドーピングされたシリコン系複合体を製造した。前記シリコン系複合体と黒鉛を 7:3 の重量比に混合して負極活物質を製造した。

【0066】

[比較例4]

粒子の大きさが 5 μm である Si 粉末と黒鉛を 7:3 の重量比に混合して負極活物質を製造した。 40

【0067】

[比較例5]

SiO_2 と Si を 1:1 のモル比で混合した混合物を 800℃で減圧熱処理した次に、1,000 K/sec. の速度で急冷して SiO_x ($x=1$) を製造した。前記製造された SiO と黒鉛を 7:3 の重量比に混合して複合体負極活物質を製造した。

【0068】

[充放電試験用テストセル作製]

実施例1、2及び比較例1乃至5の負極活物質とポリ不和ビニリデンを 90:10 の比率で N-メチルピロリドンで混合してそれぞれの負極スラリーを製造した。実施例1、比 50

較例 1 乃至 3 によって製造された負極活物質を含むスラリーをドクターブレード法で厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の銅集電体に塗布し、真空雰囲気の中で 100°C 、1 時間乾燥して N-メチルピロリドン揮発させた。このように積層して厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ の負極活物質層を持つ銅集電体にした後、直径 16 mm の円形に孔をあけて切断して負極とした。

【0069】

また、実施例 2、比較例 4 及び 5 によって製造された負極活物質を含む負極スラリーを厚さ $18\text{ }\mu\text{m}$ の銅集電体に塗布し、真空雰囲気の中で 100°C 、24 時間乾燥して N-メチルピロリドン揮発させた。このようにして厚さ $120\text{ }\mu\text{m}$ の負極活物質層を銅集電体に積層した後、直径 13 mm の円形に孔をあけて切断して負極とした。

【0070】

このように製造された負極を作用極として同じ直径の円形に切り出した金属リチウム箔を対極として、作用極と対極の間に多孔質ポリプロピレンフィルム製セパレータを挿入し、電解質としてジエチルカーボネート (DEC) とエチレンカーボネート (EC) の混合溶媒 (DEC:EC=1:1) に LiPF_6 を濃度 1 (モル/リットル) になるように溶解したものを使用してコイン形セルを作製した。

10

【0071】

その後、実施例 1、比較例 1 乃至 3 の負極活物質を含むコイン形セルに対して充放電の電流密度を 0.2 C として、充電終止電圧を 0 V (Li/Li^+)、放電終止電圧を 2.0 V (Li/Li^+) として充放電実験を実施した。

【0072】

また、実施例 2、比較例 4、及び 5 の負極活物質を含むコイン形セルに対して充放電の電流密度を 0.2 C として、充電終止電圧を 5 mV (Li/Li^+)、放電終止電圧を 2.0 V (Li/Li^+) として充放電実験を実施した。

20

【0073】

実施例 1、2 及び比較例 1 乃至 5 により製造された負極活物質の合金組成非晶質化度とこれを利用して製造された電池の放電容量、初期効率、電極寿命測定経過を下記表 1 に記載した。

【表 1】

	合金組成	放電容量 (mAh/g)	初期効率 (%)	電極寿命 (% at 100th cycle)	非晶質化度 (%)
実施例 1	カーボン被覆、 Bドーピング SiO_x ($x=1.48$)	700	88	>90	80
比較例 1	カーボン被覆、 Si	1200	90	<40	0
比較例 2	カーボン被覆、 SiO_x ($x=1$)	850	78	<70	50
比較例 3	カーボン被覆、 Bドーピング SiO_x ($x=1.95$)	420	70	~75	70
実施例 2	黒鉛混合 Bドーピング SiO_x ($x=1.48$)	600	85	>80	80
比較例 4	黒鉛混合 Si	800	50	<30	0
比較例 5	黒鉛混合 SiO_x ($x=1$)	700	65	<70	50

【0074】

表 1 の通りに実施例 1、2 によって製造された負極活物質を含むリチウム二次電池は非晶質化度が高く、電極寿命が 80% 以上で優れていたことを分かる。

【0075】

本発明の技術範囲は前記実施形態に限定されるものではなく、本発明の思想を逸脱しない範囲内で様々な変更を加えることができる。

【図面の簡単な説明】

【0076】

【図 1】炭素物質がシリコン系複合体の表面に被覆された本発明の負極活物質の第 1 具体例を模式的に示した断面図である。

【図 2】炭素物質とシリコン系複合体が混合された本発明の負極活物質の第 2 具体例を模式的に示した断面図である。

【図 3】炭素物質とシリコン系複合体の混合物を炭素物質で被覆した本発明の負極活物質の第 3 具体例を模式的に示した断面図である。

【図 4】本発明の実施形態であるリチウム二次電池の一例を示した分解斜視図である。

【符号の説明】

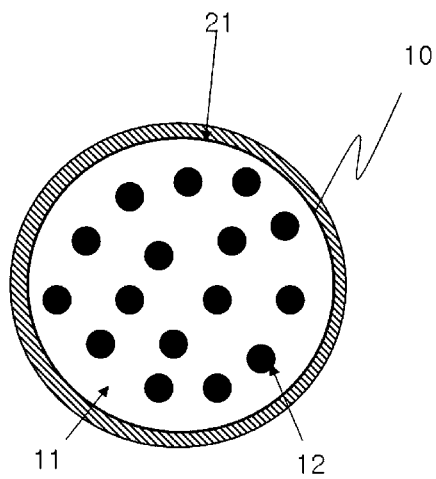
【0077】

1 リチウム二次電池

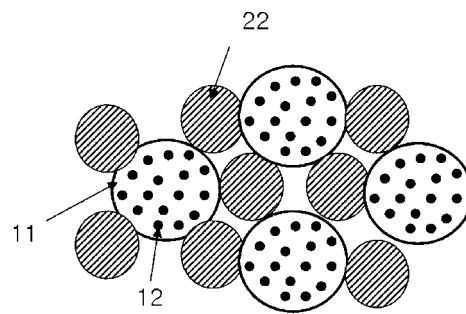
2 負極

- 3 正極
- 4 セパレータ
- 5 電池容器
- 6 封止部材

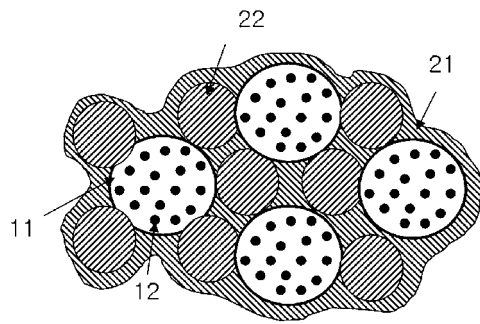
【図 1】



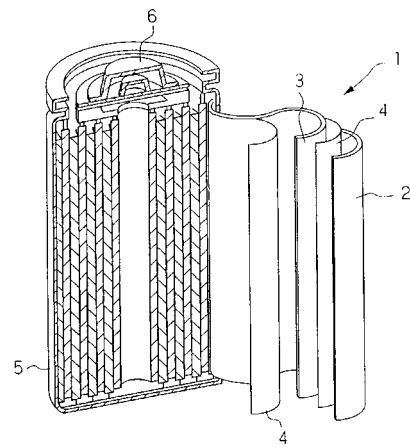
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 金 性 洙

大韓民国京畿道水原市霊通区▲辛▼洞 5 7 5 番地

(72)発明者 新田 芳明

大韓民国京畿道水原市霊通区▲辛▼洞 5 7 5 番地

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AK02 AK03 AK05 AL02 AL06 AL07 AL11 AL12
AM03 AM05 AM07 CJ02 CJ08 CJ15 CJ22 DJ15 DJ17 EJ01
EJ04 EJ05 EJ12 HJ00 HJ01 HJ13 HJ14
5H050 AA02 AA07 BA17 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11 CB02 CB07
CB08 CB11 CB12 EA03 EA08 EA09 EA10 EA12 EA23 FA16
FA18 FA19 GA02 GA10 GA16 HA00 HA01 HA13 HA14 HA20