

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5352169号
(P5352169)

(45) 発行日 平成25年11月27日(2013.11.27)

(24) 登録日 平成25年8月30日(2013.8.30)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M	4/38	(2006.01)
HO 1 M	4/48	(2010.01)
HO 1 M	4/36	(2006.01)
HO 1 M	4/62	(2006.01)

HO 1 M	4/38
HO 1 M	4/48
HO 1 M	4/36
HO 1 M	4/36
HO 1 M	4/36

Z
E
A
C

請求項の数 34 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2008-238445 (P2008-238445)

(22) 出願日

平成20年9月17日 (2008.9.17)

(65) 公開番号

特開2009-70825 (P2009-70825A)

(43) 公開日

平成21年4月2日 (2009.4.2)

審査請求日

平成20年9月17日 (2008.9.17)

(31) 優先権主張番号

10-2007-0094176

(32) 優先日

平成19年9月17日 (2007.9.17)

(33) 優先権主張国

韓国 (KR)

前置審査

(73) 特許権者 590002817

三星エスディアイ株式会社

S a m s u n g S D I C o . , L t d

.

大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞 428

-5

428-5, G o n g s e - d o n g , G
i h e u n g - g u , Y o n g i n - s i
, G y e o n g g i - d o 446-57
7 R e p u b l i c o f K O R E A

(73) 特許権者 508022894

財団法人ソウル大学校産学協力財団

大韓民国 ソウル市 151-050 冠

岳区 奉天洞 山4-2番地

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】リチウム2次電池用負極活物質とその製造方法、リチウム2次電池用負極及びリチウム2次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ナノ結晶粒である Si 相、 SiO_2 、及び M_yO 金属酸化物 (前記 M は、 Al 、 Ca 、 Mg 、 Ti 及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、前記 M の酸化数を x とする時、 $x \times y = 2$ を満たす。) を含むナノ複合体を有し、

前記ナノ複合体は、前記 Si 相を 40 ~ 80 モル%、 SiO_2 を 5 ~ 45 モル%、 M_yO 金属酸化物を 3 ~ 50 モル% 含むことを特徴とする、リチウム2次電池用負極活物質。

【請求項2】

前記ナノ複合体は、製造後に非晶質カーボンにより表面処理が施される
ことを特徴とする、請求項1に記載のリチウム2次電池用負極活物質。

10

【請求項3】

前記金属酸化物は、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 TiO_2 の群から選択される
ことを特徴とする、請求項1又は2に記載のリチウム2次電池用負極活物質。

【請求項4】

前記 M_yO 金属酸化物は、非晶質であることを特徴とする、請求項1に記載のリチウム2次電池用負極活物質。

【請求項5】

前記ナノ複合体は、赤外分光 (IR) 測定時に 970 cm^{-1} ~ 1150 cm^{-1} で SiO_2 の吸収スペクトルを示すことを特徴とする、請求項1に記載のリチウム2次電池用負極活物質。

20

【請求項 6】

前記ナノ複合体は、X線光電子分光分析(XPS)時に99eV~106eVでSi2pピークを示すことを特徴とする、請求項1に記載のリチウム2次電池用負極活物質。

【請求項 7】

前記ナノ複合体は、X線光電子分光分析時に、金属(M)がAlの場合に74~77eVでAl2pピークを、金属(M)がCaの場合に345~349eVでCa2pを、金属(M)がTiの場合に457~461eVでTi2pピークを示すことを特徴とする、請求項1に記載のリチウム2次電池用負極活物質。

【請求項 8】

前記ナノ複合体は、 $1 \times 10^6 \text{ S/m}$ 以上の電気伝導度を有する導電性物質で表面処理されることを特徴とする、請求項1に記載のリチウム2次電池用負極活物質。 10

【請求項 9】

前記導電性物質は、活物質総質量に対して50質量%以下の量の前記ナノ複合体で表面処理されることを特徴とする、請求項8に記載のリチウム2次電池用負極活物質。

【請求項 10】

前記負極活物質は、 $0.1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の平均粒径を有することを特徴とする、請求項1に記載のリチウム2次電池用負極活物質。

【請求項 11】

前記負極活物質は、 $1 \text{ m}^2/\text{g} \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有することを特徴とする、請求項1に記載のリチウム2次電池用負極活物質。 20

【請求項 12】

SiO原料物質、及び金属(M)原料物質(前記Mは、Al、Ca、Mg、Ti及びこれらの組み合わせからなる群より選択される。)を機械的合金化して、ナノ複合体を製造する段階を含み、

前記ナノ複合体は、ナノ結晶粒であるSi相、 SiO_2 、及び M_yO 金属酸化物(前記Mの酸化数をxとする時、 $x \times y = 2$ を満たす)を含み、

前記ナノ複合体は、前記Si相を40~80モル%、 SiO_2 を5~45モル%、 M_yO 金属酸化物を3~50モル%含むことを特徴とする、リチウム2次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 13】

前記機械的合金化工程は、SiO原料物質、及び金属(M)原料物質の混合物を粉碎機内で粉碎用のボールと一緒に固体の状態で混合して実施されることを特徴とする、請求項12に記載のリチウム2次電池用負極活物質の製造方法。 30

【請求項 14】

前記SiO原料物質は、Si金属粉末とSi含有酸化物との混合物であることを特徴とする、請求項13に記載のリチウム2次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 15】

前記SiO原料物質と金属(M)原料物質は、 $\text{SiO} : \text{M}$ が $1.05 : 1 \sim 10 : 1$ のモル比となる量で混合されることを特徴とする、請求項13に記載のリチウム2次電池用負極活物質の製造方法。 40

【請求項 16】

前記金属(M)原料物質は、酸素と結合を形成する形成自由エネルギーが $-900 \text{ kJ/mol} \sim -2000 \text{ kJ/mol}$ の金属、当該金属を含む酸化物及び水酸化物、並びにこれらの混合物で構成される群より選択されることを特徴とする、請求項13に記載のリチウム2次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 17】

前記SiO原料物質と前記金属(M)原料物質との混合物は、ヘキサン、アルコール及びこれらの混合物で構成される群より選択される反応調節剤をさらに有することを特徴とする、請求項13に記載のリチウム2次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 18】

50

20

30

40

50

前記固体の状態で混合する工程は、200～1000 rpmの回転速度で実施されることを特徴とする、請求項13に記載のリチウム2次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項19】

前記機械的合金化工程後に熱処理する工程をさらに含むことを特徴とする、請求項12に記載のリチウム2次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項20】

前記熱処理工程は、不活性雰囲気下で実施されることを特徴とする、請求項19に記載のリチウム2次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項21】

前記熱処理工程は、500～1100で実施されることを特徴とする、請求項19に記載のリチウム2次電池用負極活物質の製造方法。

10

【請求項22】

前記ナノ複合体製造後に、ナノ複合体に対して 1×10^6 S/m以上の電気伝導度を有する導電性物質で表面処理する工程をさらに含むことを特徴とする、請求項12に記載のリチウム2次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項23】

集電体と、

前記集電体の上に形成され、負極活物質及びバインダーを含む活物質層と、
を含み、

前記負極活物質は、ナノ結晶粒であるSi相、 SiO_2 及び M_yO 金属酸化物（前記Mは、Al、Ca、Mg、Ti及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、前記Mの酸化数をxとする時、 $x \times y = 2$ を満たす。）を含むナノ複合体を有し、

20

前記ナノ複合体は、前記Si相を40～80モル%、 SiO_2 を5～45モル%、 M_yO 金属酸化物を3～50モル%含むことを特徴とする、リチウム2次電池用負極。

【請求項24】

前記ナノ複合体は、製造後に非晶質カーボンにより表面処理が施される
ことを特徴とする、請求項23に記載のリチウム2次電池用負極。

【請求項25】

前記金属酸化物は、 Al_2O_3 、CaO、 MgO 、 TiO_2 の群から選択される
ことを特徴とする、請求項23又は24に記載のリチウム2次電池用負極。

30

【請求項26】

前記 M_yO 金属酸化物は、非晶質であることを特徴とする、請求項23に記載のリチウム2次電池用負極。

【請求項27】

前記ナノ複合体は、赤外分光測定時に 970 cm^{-1} ～ 1150 cm^{-1} で SiO_2 の
吸収スペクトルを表すことを特徴とする、請求項23に記載のリチウム2次電池用負極。

【請求項28】

前記ナノ複合体は、X線光電子分光分析時に99eV～106eVで $Si2p$ ピークを
表すことを特徴とする、請求項23に記載のリチウム2次電池用負極。

【請求項29】

前記ナノ複合体は、X線光電子分光分析時に、金属（M）がAlの場合74～77eV
で $Al2p$ ピークを、金属（M）がCaの場合345～349eVで $Ca2p$ を、金属（M）がTiの場合457～461eVで $Ti2p$ ピークを表すことを特徴とする、請求項
23に記載のリチウム2次電池用負極。

40

【請求項30】

前記ナノ複合体は、 1×10^6 S/m以上の電気伝導度を有する導電性物質で表面処理
されることを特徴とする、請求項23に記載のリチウム2次電池用負極。

【請求項31】

前記導電性物質は、活物質総質量に対して50質量%以下の量でナノ複合体で表面処理
されることを特徴とする請求項30に記載のリチウム2次電池用負極。

50

【請求項 3 2】

前記負極活物質は、 $0.1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の平均粒径を有することを特徴とする、請求項2_3に記載のリチウム2次電池用負極。

【請求項 3 3】

前記負極活物質は、 $1 \text{m}^2 / \text{g} \sim 100 \text{m}^2 / \text{g}$ の比表面積を有することを特徴とする、請求項2_3に記載のリチウム2次電池用負極。

【請求項 3 4】

請求項2_3～3_3のうちのいずれか一つの請求項による負極を含むことを特徴とするリチウム2次電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム2次電池用負極活物質とその製造方法、リチウム2次電池用負極及びリチウム2次電池に関し、より詳しくは、活物質の初期不可逆反応を抑制して、リチウム2次電池に適用時に、初期容量、初期効率及び寿命特性を改善できるリチウム2次電池用負極活物質及びその製造方法に関する。

【背景技術】

20

【0002】

最近の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2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有し、高いエネルギー密度を有する電池である。

【0003】

リチウム2次電池の正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 等のように、リチウムが挿入できる構造を有するリチウムと遷移金属の酸化物を主に用いている。

【0004】

また、負極活物質として、リチウムが挿入及び脱離できる人造黒鉛、天然黒鉛及びハーダカーボンを含む多様な形態の炭素系材料が適用された。前記炭素系材料の中、人造黒鉛または天然黒鉛のような黒鉛はリチウム対比放電電圧が -0.2V で低くて、黒鉛を負極活物質に用いた電池は 3.6V の高い放電電圧を表して、リチウム電池のエネルギー密度面で望ましく、また優れた可逆性によってリチウム2次電池の長寿命を保障するため、最も幅広く用いられている。しかし、黒鉛を活物質として極板を製造する時、極板密度が低くなつて、極板の単位体積当エネルギー密度面において容量が低い問題がある。また、高い放電電圧によって黒鉛と有機電解液との副反応が発生し易くて、電池の誤動作、及び過充電などによる発火、或いは爆発の危険性がある。

30

【0005】

このような問題を解決するために、酸化物の負極活物質が最近開発されている。例えば、非晶質の錫酸化物の負極活物質は、質量当 800mAh/g の高容量を有する。しかし、この錫酸化物は初期不可逆容量が 50% 程度の致命的な問題があり、また充放電によって錫酸化物のうちの一部が酸化物から錫金属に還元されるなど、付随的な問題も生じて、電池への使用がより難しくなっている。

40

【0006】

他に、酸化物負極として、特許文献1に $\text{Li}_a\text{Mg}_b\text{VO}_c$ ($0.05 \leq a \leq 0.12$ 、 $b=2$ 、 $c=a+2b-5$) の負極活物質が記述されている。

【0007】

しかし、まだ酸化物負極としては満足するほどの電池性能を持たず、それに関する研究が継続して進行中である。

50

【0008】

【特許文献1】特開第2002-216753号公報

【特許文献2】大韓民国特許出願公開第2005-0013841号明細書

【非特許文献1】Journal of the electrochemical Society、153(2)A425-A430(2006)

【非特許文献2】Journal of the electrochemical Society、154(4)A376-A380(2007)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

10

本発明の第1の目的は、活物質の初期不可逆反応を抑制して、リチウム2次電池に適用時に初期容量、初期効率及び寿命特性を改善できるリチウム2次電池用負極活物質を提供することである。

【0010】

本発明の第2の目的は、前記負極活物質の製造方法を提供することである。

【0011】

本発明の第3の目的は、前記負極活物質を含む負極及びリチウム2次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

20

前記目的を達成するために、本発明は、Si相、 SiO_2 、及び M_yO 金属酸化物（前記Mは、酸素と結合を形成する形成自由エネルギーが $-900kJ/mol \sim -2000kJ/mol$ の金属であり、前記Mの酸化数をxとする時、 $x \times y = 2$ を満たす）を含むナノ複合体を有するリチウム2次電池用負極活物質を提供する。

【0013】

本発明は、また、 SiO 原料物質、及び金属（M）の原料物質（前記金属（M）は酸素と結合を形成する形成自由エネルギーが $-700kJ/mol \sim -2000kJ/mol$ の金属）を機械的合金化して、ナノ複合体を製造する段階を含む、前記リチウム2次電池用負極活物質の製造方法を提供する。

【0014】

30

本発明は、また、前記負極活物質を含むリチウム2次電池用負極及びリチウム2次電池を提供する。

【発明の効果】

【0015】

本発明によるリチウム2次電池用負極活物質は、初期不可逆反応が抑制されて、リチウム2次電池に適用時に初期容量、初期効率及び寿命特性が改善できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。なお、本明細書及び図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

40

【0017】

リチウム2次電池の負極活物質として炭素系物質が主に使われた。しかし、前記炭素系物質は制限された容量で限界があった。そのために、近来高容量要求に応じるために前記炭素系物質を代替できる物質に関する多様な研究が進められている。例えば、負極活物質としてリチウム金属を用いる方法が提案されたが、前記リチウム金属の場合、高いエネルギー密度を有する反面、繰り返される充放電時に樹脂状成長による安全性問題とサイクル寿命が短いという問題がある。

【0018】

高容量を表し、リチウム金属を代替できる物質として、Si、Snなどの金属系活物質

50

が提案された。そのうちの Si は、4000 mAh / g の理論的に最大容量を有する。しかし、Si の場合、充放電時に体積変化により亀裂が発生し易くて、その結果、Si 活物質粒子が破壊されることによって、充放電サイクルが進むに従って容量が急激に低下して寿命が縮む問題がある。

【0019】

このような問題を克服するために、多様な方法で、機械的劣化による寿命悪化を解決する方案が研究された。そのうち、リチウムと反応する物質と反応しない物質とで構成される複合活物質構成を通して、典型的な寿命劣化問題を解決するための研究が行われた。

【0020】

そのうち、Si / SiO₂ のナノ結晶粒複合体、つまり、SiO 物質は、既存の Si 系統合金及び複合体に比べて優れた寿命特性を有し、非常に有望な負極活物質として評価されている非特許文献 1 がある。しかし、前記ナノ結晶粒複合体も複合体内に含まれている SiO₂ 等のシリコン酸化物とリチウムとの反応によって、深刻な初期不可逆問題を有している。

【0021】

特許文献 2 には、超微細化された Si 相粒子及び前記 Si 相粒子を包囲する酸化物で構成される複合体、及び炭素材料を含むリチウム 2 次電池用負極活物質が開示されている。前記の方法は、メカノケミカル工程を通して、混合または熱力学的反応を経てシリコン酸化物を還元して、超微細 Si 粒子及びこれを囲む酸化物で構成される複合体を製造している。しかし、この方法は、出発物質のシリコン酸化物 (SiO_x) を反応を通して完全に Si 相に還元させることで、この場合、初期効率には望ましい影響を与えられるが、活物質の膨張及びこれによる機械的劣化が相対的に大きいため、寿命に悪影響を及ぼす問題を起こす。

【0022】

その他、SiO_x を金属と混合して負極活物質として用いる方法が知られている非特許文献 2 がある。前記方法は、負極集電体に薄膜状のシリコン酸化物を蒸着する時、Ni、Fe、Ti などの金属を一緒に蒸着させることによって、初期効率を改善させ、金属の酸化数状態がゼロ、つまり、金属状態となる。従って、蒸着される金属元素の含有量が 25 % 以上の過量であるため、負極の質量当及び体積当容量を減少させる問題が生じる。

【0023】

これに対して、本発明は、より熱力学的にギブズ自由エネルギーが負の値を有する酸化物を形成できるように、不可逆の原因の SiO₂ 等のシリコン酸化物中に金属元素を添加して、一部のシリコン酸化物をリチウムに安定的な酸化物に変換させたナノ複合体を負極活物質として用いることによって、活物質の初期不可逆反応を抑制し、リチウム 2 次電池に適用時の初期容量、初期効率及び寿命特性を改善できる。

【0024】

つまり、本発明の実施形態 1 による負極活物質は、Si 相、SiO₂ 及び M_yO (前記 M は、酸素と結合を形成する形成自由エネルギーが -900 kJ / mol ~ -2000 kJ / mol の金属であり、前記 M の酸化数を x とする時、x × y = 2 を満たす) を含むナノ複合体を含む。

【0025】

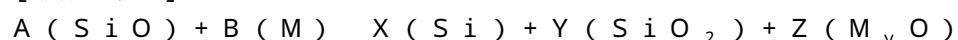
前記ナノ複合体は、Si 及び Si 含有酸化物を含む SiO 原料物質と金属 (M) 原料物質を固体の状態で混合した後、機械的合金化を通して反応させて製造される。

【0026】

このような製造工程によって、SiO 原料物質と金属 (M) 原料物質を反応させると、下記反応式 1 のように、M が SiO での酸素 (O) と一部反応して、リチウムに安定的な金属の酸化物 (M_yO) を形成するようになる。

【0027】

[反応式 1]



10

20

30

40

50

【0028】

前記反応式1で、Mは、不可逆の原因のシリコン酸化物をより熱力学的にギブズ自由エネルギーが負の値を有する酸化物を形成させる金属元素であり、A及びBは、SiO原料物質と金属(M)原料物質の反応mol数を意味し、X、Y、及びZは、ナノ複合体中に含まれているSi相、SiO₂及び金属酸化物(M_yO)のmol数を意味する。

【0029】

この時、反応前のSiOは、100%全て反応してSi相に還元されるのではなく、一部はSiO₂等のシリコン酸化物として残る。

【0030】

ナノ複合体の中で、前記Si相はリチウムをドープ及び脱ドープする役割を果し、ナノ複合体内にナノ結晶粒状で含まれる。 10

【0031】

この時、ナノ複合体中に含まれるSi相の含有量は、40~80mol%であるのが望ましく、より望ましくは50~70モル%である。Si相の含有量が40モル%未満の場合容量が減少して望ましくなく、80モル%を超える場合体積膨張及び寿命特性が悪くなつて望ましくない。

【0032】

前記SiO₂は、非晶質で、放電時にリチウムイオンと不可逆反応を起こしてLi-Si-O、またはSi+Li₂Oを形成する。従って、SiO₂の含有量が高いほど初期不可逆反応が増加して、初期効率が低下される問題がある。従って、前記SiO₂はナノ複合体中に5~45モル%で含まれるのが望ましく、より望ましくは15~30モル%で含まれるのが良い。SiO₂の含有量が5モル%未満の場合、体積膨張及び寿命特性が悪くなつて望ましくなく、45モル%を超える場合、初期不可逆反応が増加して望ましくない。 20

【0033】

前記M_yO金属酸化物は、シリコン酸化物より熱力学的にギブズ自由エネルギーが負の値を有する酸化物であり、非晶質で、リチウムに安定して初期不可逆反応発生を抑制する役割を果たす。

【0034】

前記M_yO金属酸化物は、金属(M)が不可逆の原因であるSiO₂等のシリコン酸化物の一部と反応して形成された物で、前記金属(M)は酸素と結合を形成する形成自由エネルギーが-900kJ/mol~-2000kJ/molの金属であるのが望ましく、より望ましくはAl、Ca、Mg、Ti、Li、及びこれらの組み合わせで構成された群より選択されるのが良い。 30

【0035】

前記M_yO金属酸化物は、リチウムに安定して初期不可逆反応を抑制する効果がある反面、ナノ複合体内に過量に存在すると容量が減少する恐れがある。従って、前記M_yO金属酸化物は、ナノ複合体中に3~50モル%で含まれるのが望ましく、より望ましくは10~20モル%で含まれるのが良い。M_yO金属酸化物の含有量が3モル%未満の場合初期効率が低下して望ましくなく、50モル%を超える場合可逆容量が減少して望ましくない。 40

【0036】

前記のような構成を有するナノ複合体は、赤外分光(IRR: Infrared spectroscopy)測定時に970cm⁻¹~1150cm⁻¹の範囲でSiO₂に対する吸収スペクトルを表し、より望ましくは970cm⁻¹~1040cm⁻¹の範囲でSiO₂に対する吸収スペクトルを表す。前記範囲内では一部ケイ素酸化物を残すことによって、寿命及びレート特性(rate capability)を維持する効果があつて望ましい。

【0037】

また、X線光電子分光分析(XPS: X-ray photoelectron sp 50

electroscopy) 時に 99 eV ~ 106 eV で酸化された状態の Si 2p ピークを表し、より望ましくは 101 eV ~ 104 eV で Si 2p ピークを表す。前記範囲内では一部のケイ素酸化物を残すことによって、寿命及びレート特性を維持する効果があつて望ましい。

【0038】

また、ナノ複合体に含まれている M_yO 金属酸化物の場合、X線光電子分光分析時に金属 (M) の種類によってピーク位置が異なるようになるが、M が Al の場合 Al 2p ピークが 74 ~ 77 eV で、M が Ca の場合 Ca 2p ピークが 345 ~ 349 eV で、M が Ti の場合 Ti 2p ピークが 457 ~ 461 eV で表す。

【0039】

また、前記ナノ複合体は、電気伝導性を向上するために導電性物質で表面処理されてもよい。前記のように導電性物質に表面処理されることによって、活物質の初期効率及び寿命特性が改善できる。

【0040】

前記導電性物質としては、リチウムと反応せず、軽くて、電気伝導度が高い物質であれば使用可能である。具体的には、 $1 \times 10^6 \text{ S/m}$ 以上の電気伝導度を有するのが望ましく、より望ましくは、 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^9 \text{ S/m}$ の電気伝導度を有するのが良い。具体的には、結晶質炭素または非晶質炭素などの炭素系物質、IUPAC の周期律表における 9 族元素、10 族元素、11 族元素、及びこれらの混合物で構成される群より選択されるのが望ましく、結晶質炭素、非晶質炭素、Cu、Ni、Ag、Fe 及びこれらの混合物で構成される群より選択されるのがより望ましい。前記結晶質炭素の例としては、無定形、板状、薄片状 (flake)、球形または纖維状の天然黒鉛または人造黒鉛のような黒鉛が挙げられ、前記非晶質炭素の例としては、ソフトカーボン (soft carbon: 低温焼成炭素) またはハードカーボン (hard carbon)、メゾフェースピッチ炭化物、焼成されたコークスなどが挙げられる。

【0041】

前記導電性物質は、活物質総質量に対して 50 質量 % 以下の量のナノ複合体で表面処理されるのが望ましく、より望ましくは 2 ~ 20 質量 % の量で表面処理されるのが良い。ナノ複合体表面に存在する導電性物質の量が 50 質量 % を超える場合、質量当電池容量が減少して望ましくない。

【0042】

前記のようなナノ複合体を含む負極活物質は、さらに $0.1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の平均粒径を有するのが望ましくて、より望ましくは $1 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ であるのが良い。負極活物質の寸法が $0.1 \mu\text{m}$ 未満の場合極板密度が減少して望ましくなく、 $100 \mu\text{m}$ を超える場合レート特性が低下して望ましくない。

【0043】

また、前記負極活物質は、 $1 \text{ m}^2/\text{g} \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有するのが望ましくて、より望ましくは $1 \text{ m}^2/\text{g} \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有するのが良い。負極活物質の比表面積が $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合レート特性が低下して望ましくなく、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合電池副反応を起こして望ましくない。

【0044】

このようなナノ複合体を有する負極活物質は、SiO 原料物質、及び金属 (M) 原料物質を「機械的合金化」して、ナノ複合体を製造する段階を含む製造方法によって製造できる。

【0045】

前記「機械的合金化」とは、2種類以上の反応物 (reactant) を機械的に互いに接合 (weld) させた後に再度破壊 (fracturing) し、このような過程を繰り返して反応物間の化学反応を起こす方法である。この時、発生する熱は反応を促進させ、機械的合金化の結果で得られた反応生成物は非晶質またはナノ結晶粒である。

【0046】

10

20

30

40

50

本発明による機械的合金化工程は、まず、SiO原料物質、及び金属(M)原料物質を粉碎機内で粉碎用のボールと一緒に固体の状態で混合して実施できる。

【0047】

前記SiO原料物質として、Si金属粉末と、 SiO_2 等のようなSi含有酸化物の混合物が用いられる。この時、前記Si金属粉末とSi含有酸化物は、40:60~60:40のモル比で混合するのが望ましくて、より望ましくは50:50のモル比で混合するのが良い。Si金属粉末とSi含有酸化物の混合比が前記範囲を離れてSi金属粉末に対するSi含有酸化物の混合比が過度に低いか高い場合、非晶質SiOが得られない。

【0048】

前記金属(M)原料物質は、金属(M)(前記Mは酸素と結合を形成する形成自由エネルギーが-900kJ/mol~-2000kJ/molの金属)、これを含む酸化物及び水酸化物、及びこれらの混合物で構成される群より選択されることが望ましく、より望ましくはAl、Ca、Mg、Ti、Li、これを含む酸化物及び水酸化物、及びこれらの混合物で構成される群より選択されるのが良い。

【0049】

但し、前記SiO原料物質、及び金属(M)原料物質は、混合時に前記SiO原料物質と金属(M)原料物質がSiO:Mが0.55:1~20:1のモル比の量で混合されるのが望ましい。前記モル比範囲を離れてSiOに対するMの含有量が過度に低い場合、初期不可逆反応抑制効果が僅かで望ましくなく、過度に高い場合容量及び率別特性が低下して望ましくない。より望ましくは、金属(M)の酸化数によりSiO原料物質と金属(M)原料物質の混合比を調節するのがよいが、前記金属(M)が酸化数1の金属の場合、SiO原料物質と金属(M)原料物質はSiO:Mが0.55:1~10:1のモル比で、より望ましくは1:1~5:1のモル比で混合されるのが望ましい。前記混合比範囲を離れる場合、不活性酸化物の過多形成で容量減少の問題が生じるため、望ましくない。

【0050】

また、前記金属(M)が酸化数2の金属の場合、SiO原料物質:金属(M)原料物質は1.05:1~10:1のモル比で、より望ましくは1.5:1~5:1のモル比の量で混合されるのがよい。前記混合比範囲を離れる場合、不活性酸化物の過多形成で容量減少の問題が生じて望ましくない。

【0051】

また、前記金属(M)が酸化数3の金属の場合、SiO原料物質:金属(M)原料物質はSiO:Mが1.505:1~10:1のモル比で、より望ましくは2.5:1~7:1のモル比の量で混合されるのがよい。前記混合比範囲を離れる場合、不活性酸化物の過多形成で容量減少の問題が生じて望ましくない。

【0052】

前記金属(M)が酸化数4の金属の場合、SiO原料物質:金属(M)原料物質はSiO:Mが2.05:1~20:1のモル比で、より望ましくは3:1~10:1のモル比の量で混合されるのがよい。前記混合比範囲を離れる場合、不活性酸化物の過多形成で容量減少の問題が生じて望ましくない。

【0053】

前記金属(M)が酸化数5の金属の場合、SiO原料物質:金属(M)原料物質はSiO:Mが2.55:1~20:1のモル比で、より望ましくは1:5~10:1のモル比の量で混合されるのがよい。前記混合比範囲を離れる場合、不活性酸化物の過多形成で容量減少の問題が生じて望ましくない。

【0054】

粉碎用の前記ボールは、ジルコニアム、ステンレス、工具鋼(tool steel)材質であり、これらの混合物で構成されるのが望ましい。

【0055】

前記ボールは、SiO原料物質と金属(M)原料物質の固体の状態で混合された混合物の質量に対して10~30倍の量で添加するのが望ましくて、より望ましくは15~20

10

20

30

40

50

倍の量で添加するのがよい。ボールの量が10倍未満の場合反応が起こらなくて望ましくなく、30倍を超える場合非効率的な工程となって望ましくない。

【0056】

固体の状態で混合する時の回転速度は、200～1000 rpmであるのが望ましく、より望ましくは500～800 rpm、さらに望ましくは600～700 rpmであるのがよい。回転速度が200 rpm未満の場合反応が起こらなくて望ましくなく、1000 rpmを超える場合非効率的な工程となって望ましくない。

【0057】

前記SiO原料物質と金属(M)原料物質の固体の状態で混合された混合物は、反応を促進させるために、ヘキサン、カーボンなどの炭素系物質、メチルアルコールなどのアルコール、及びこれらの混合物で構成される群より選択される反応調節剤をさらに含んでもよい。

10

【0058】

さらに前記機械的合金化後に選択的に熱処理工程が実施できる。この時、熱処理工程は不活性雰囲気下で実施されるのが望ましく、より望ましくは質素雰囲気、アルゴン雰囲気、ヘリウム雰囲気、及びこれらの組み合わせで構成された群より選択されるのがよい。

【0059】

また、前記熱処理は、500～1100の温度範囲で実施されるのが望ましくて、より望ましくは600～900の温度範囲で実施されるのが良い。熱処理時温度が500未満の場合反応が起こらなくて望ましくなく、1100を超える場合ケイ素及び酸化物の成長が発達して、電池特性が悪化して望ましくない。

20

【0060】

このような方法によって製造されたナノ複合体は、前記で説明したように、導電性物質によって表面処理できる。そのために機械的合金化後に得られたナノ複合体に対して、導電性物質で表面処理する工程を選択的にさらに実施してもよい。

【0061】

前記導電性物質は、前記で説明したように、表面処理工程は特に限定されず、通常の表面処理方法で実施できる。望ましくは、マグнетロンスパッタリング法、電子ビーム蒸着法、IBAD (ion beam assisted deposition、イオンビーム支援堆積法)、CVD (chemical vapor deposition、化学気相蒸着法)、ゾル-ゲル (sol-gel) 法、または増発される粒子をイオン化して成膜させる方法などで実施できる。

30

【0062】

前記ナノ複合体表面に表面処理される導電性物質の含有量は、前記の説明と同様である。

【0063】

前記のように製造されたリチウム2次電池用負極活物質は、活物質の初期不可逆反応が抑制されて、リチウム2次電池に適用時に初期容量、初期効率及び寿命特性を改善できる。また、導電性物質で表面処理することによって、活物質の初期効率及び寿命特性をさらに向上できる。

40

【0064】

本発明の一実施形態により、前記負極活物質を含むリチウム2次電池用負極を提供できる。

【0065】

図1を参照して詳しく説明すると、本発明の一実施形態によるリチウム2次電池用負極112は、集電体1、及び前記集電体の上に形成される活物質層2を含む。

【0066】

前記集電体1として、銅箔、ニッケル箔、ステレンス鋼箔、チタン箔、ニッケル発泡体(foam)、銅発泡体、伝導性金属がコーティングされたポリマー基材、及びこれらの組み合わせで構成された群より選択される物が用いられる。

50

【0067】

前記活物質層2は、負極活物質3、バインダー5及び選択的に導電剤4を含む。

【0068】

前記負極活物質3は、前記の説明のように、負極活物質層総質量に対して1～99質量%で含まれるのが望ましく、より望ましくは10～98質量%で含まれることである。前記含有量範囲を離れると、容量低下や相対的なバインダー量の減少により集電体との結合力が低下する恐れがあるため望ましくない。

【0069】

前記バインダー5は、負極活物質3粒子を互いによく付着させ、また負極活物質3を電流集電体によく付着させる役割を果し、その代表的な例として、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピレンセルロース、ジアセチレンセルロース、ポリ塩化ビニル、カルボキシル化されたポリ塩化ビニル、ポリビニルジフルオライド、エチレンオキシドを含むポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン-ブタジエンラバー、アクリル酸スチレン-ブタジエンラバー、エポキシ樹脂、ナイロンなどが挙げられるが、これに限定されるものではない。

10

【0070】

前記バインダーは、活物質層総質量に対して1～20質量%で含まれるのが望ましく、より望ましくは、2～10質量%で含まれるのが良い。バインダーの含有量が1質量%未満の場合熱分な接着力が得られず、20質量%を超える場合容量低下が生じる。

20

【0071】

前記負極活物質層は、電極に導電性を与えられるように導電剤4をさらに含んでもよい。

【0072】

前記導電剤4としては、化学変化を起こさずに電子伝導性材料であれば何れも使用でき、その例として、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッテンブラック、炭素繊維、銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末、または金属繊維などがあり、また、ポリフェニレン誘導体などの導電性材料を混合して用いられる。この中でも、導電性に優れて、極板内体積変化に対して電極内電導ネットワークを安定的に維持できる天然黒鉛または人造黒鉛を用いるのがより望ましい。

30

【0073】

前記導電剤はその形態が特に限定されず、粒状、薄片状、繊維状など多様な形状でよい。

【0074】

前記導電剤4は、活物質層総質量に対して50質量%以下で含まれるのが望ましく、より望ましくは1～20質量%で含まれるのが良い。導電剤の含有量が50質量%を超える場合電極エネルギー密度低下が生じる。

【0075】

このような構成を有する負極112は、前記負極活物質3、選択的に導電剤4及びバインダー5を溶媒中に混合して、負極活物質層形成用組成物を製造した後に、該組成物を集電体に塗布して製造できる。このような電極製造方法は、当該分野に公知された内容であるため、本明細書で詳細な説明は省略する。前記溶媒として、N-メチルピロリドンなどを用いられるがこれに限定されるのではない。

40

【0076】

前記のような構造を有する負極はリチウム2次電池に適用される。

【0077】

前記リチウム2次電池は、前記負極、リチウムイオンを挿入及び脱離できる正極活物質を含む正極、及び非水性有機溶媒及びリチウム塩を含む電解質を含む。

【0078】

リチウム2次電池は、用いるセパレータと電解質の種類によって、リチウムイオン電池

50

、リチウムイオンポリマー電池、及びリチウムポリマー電池に分類でき、形状により円筒形、角形、コイン形、パウチ形などに分類でき、サイズによりバルクタイプと薄膜タイプに分けられる。これら電池の構造と製造方法は、この分野に公知されているため、詳細な説明は省略する。

【0079】

図2は本発明の一実施形態によるリチウム2次電池の構造を示した図面である。

【0080】

図2を参照して説明すると、前記リチウム2次電池100は、負極112、正極114及び前記負極112と正極114の間に存在するセパレータ113に含浸された電解液を含む電池容器120と、前記電池容器120を封入する封入部材140を含む。

10

【0081】

前記負極112は前記の説明と同様である。

【0082】

前記正極114は、集電体及び前記集電体の上に形成された正極活性物質層を含む。

【0083】

前記正極活性物質層は、正極活性物質を含み、前記正極活性物質としてはリチウムの可逆的な挿入及び脱離ができる化合物（リチエイテッド挿入化合物）が用いられる。具体的には下記の化学式1～24のうち、いずれか一つで表現される化合物が用いられる。

【0084】

[化学式1]

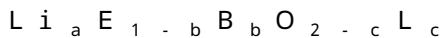


(上記式において、0.95 a 1.1、及び0 b 0.5)、

20

【0085】

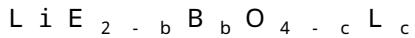
[化学式2]



(上記式において、0.95 a 1.1、0 b 0.5、0 c 0.05)、

【0086】

[化学式3]

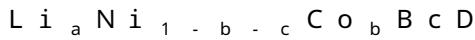


(上記式において、0 b 0.5、0 c 0.05)、

30

【0087】

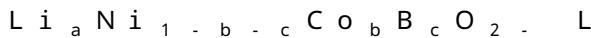
[化学式4]



(上記式において、0.95 a 1.1、0 b 0.5、0 c 0.05、0 < 2)、

【0088】

[化学式5]



(上記式において、0.95 a 1.1、0 b 0.5、0 c 0.05、0 < 2)、

40

【0089】

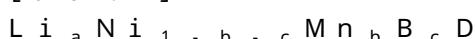
[化学式6]



(上記式において、0.95 a 1.1、0 b 0.5、0 c 0.05、0 < 2)、

【0090】

[化学式7]



(上記式において、0.95 a 1.1、0 b 0.5、0 c 0.05、0 < 2)、

50

【0091】

[化学式8]

$\text{Li}_a \text{Ni}_1-b-c \text{Mn}_b \text{B}_c \text{O}_2 - \text{L}$
 (上記式において、 $a = 0.95$ 、 $b = 0.5$ 、 $c = 0.05$ 、 $0 < b < 2$)、

【0092】

[化学式9]

$\text{Li}_a \text{Ni}_1-b-c \text{Mn}_b \text{B}_c \text{O}_2 - \text{L}_2$
 (上記式において、 $a = 0.95$ 、 $b = 0.5$ 、 $c = 0.05$ 、 $0 < b < 2$)、

10

【0093】

[化学式10]

$\text{Li}_a \text{Ni}_b \text{E}_c \text{G}_d \text{O}_2$
 (上記式において、 $a = 0.90$ 、 $b = 1.1$ 、 $c = 0.9$ 、 $d = 0.5$ 、 $e = 0.1$)、

【0094】

[化学式11]

$\text{Li}_a \text{Ni}_b \text{Co}_c \text{Mn}_d \text{GeO}_2$
 (上記式において、 $a = 0.90$ 、 $b = 1.1$ 、 $c = 0.9$ 、 $d = 0.5$ 、 $e = 0.1$)、

20

【0095】

[化学式12]

$\text{Li}_a \text{NiG}_b \text{O}_2$
 (上記式において、 $a = 0.90$ 、 $b = 1.1$ 、 $c = 0.001$ 、 $d = 0.1$)、

【0096】

[化学式13]

$\text{Li}_a \text{CoG}_b \text{O}_2$
 (上記式において、 $a = 0.90$ 、 $b = 1.1$ 、 $c = 0.001$ 、 $d = 0.1$)、

【0097】

[化学式14]

$\text{Li}_a \text{MnG}_b \text{O}_2$
 (上記式において、 $a = 0.90$ 、 $b = 1.1$ 、 $c = 0.001$ 、 $d = 0.1$)、

30

【0098】

[化学式15]

$\text{Li}_a \text{Mn}_2 \text{GbO}_4$
 (上記式において、 $a = 0.90$ 、 $b = 1.1$ 、 $c = 0.001$ 、 $d = 0.1$)、

【0099】

[化学式16]

 QO_2

【0100】

40

[化学式17]

 QS_2

【0101】

[化学式18]

 LiQS_2

【0102】

[化学式19]

 V_2O_5

【0103】

[化学式20]

50

LiV_2O_5

【0104】

[化学式21]

LiIO_2

【0105】

[化学式22]

LiNiVO_4

【0106】

[化学式23]

$\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3(0-f-3)$

10

【0107】

[化学式24]

$\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3(0-f-2)$ 。

【0108】

前記化学式1～24において、AはNi、Co、Mn、及びこれらの組み合わせで構成された群より選択され、BはAl、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、希土類元素及びこれらの組み合わせで構成された群より選択され、DはO、F、S、P、及びこれらの組み合わせで構成された群より選択され、EはCo、Mn、及びこれらの組み合わせで構成された群より選択され、LはF、S、P、及びこれらの組み合わせで構成された群より選択され、GはAl、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、V、ランタン族元素及びこれらの組み合わせで構成された群より選択されて、QはTi、Mo、Mn、及びこれらの組み合わせで構成された群より選択されて、IはCr、V、Fe、Sc、Y、及びこれらの組み合わせで構成された群より選択されて、JはV、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、及びこれらの組み合わせで構成された群より選択される。

20

【0109】

前記硫黄(S₈、elemental sulfur)及び硫黄系化合物を用いることもでき、前記硫黄系化合物としては、Li₂S_n(n=1)、カソード液(catholyte)に溶解されたLi₂S_n(n=1)、有機硫黄化合物または炭素-硫黄ポリマー((C₂S_f)_n:f=2.5～50、n=2)等を用いられる。

30

【0110】

また、このような正極活物質表面にコーティング層を有するのも使用でき、または前記活物質とコーティング層を有する化合物を混合して使用できる。このコーティング層は、コーティング元素のオキシド、ヒドロキシド、コーティング元素のオキシヒドロキシド、コーティング元素のオキシカーボネート及びコーティング元素のヒドロキシカーボネートで構成される群より選択される少なくとも一つのコーティング元素化合物を含むことができる。これらコーティング層を構成する化合物は、非晶質でもよく、または結晶質でもよい。前記コーティング層に含まれるコーティング元素としては、Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、B、As、Zr、及びこれらの組み合わせで構成された群より選択されるのが用いられる。コーティング層形成工程は、前記化合物にこのような元素を使って、正極活物質の物性に悪影響を与えない方法(例えば、スプレーコーティング、浸漬法など)でコーティングできるなら、いかなるコーティング方法を用いてもよく、これについては当該分野の者によく理解できる内容であるため、詳しい説明は省略する。

40

【0111】

前記正極活物質層はまた、バインダー及び導電剤を含む。

【0112】

前記バインダーは、正極活物質粒子を互いによく付着させ、また正極活物質を電流集電体によく付着させる役割を果たす。その代表的な例としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ジアセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、カルボキシル化されたポリ塩化ビニル、ポリビニルフルオライド、エチレ

50

ンオキシドを含むポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン - ブタジエンラバー、アクリル酸スチレン - ブタジエンラバー、エポキシ樹脂、ナイロンなどがあるが、これに限定されるのではない。

【0113】

前記導電剤は電極に導電性を与えるために使用されるもので、構成される電池において、化学変化を起こさず電子伝導性材料であれば、何れも使用できる。例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッテンブラック、炭素繊維、銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末、金属繊維などを使用でき、また、ポリフェニレン誘導体などの導電性材料を1種または1種以上を混合して用いられる。

10

【0114】

前記集電体としてA1が使えるが、これに限定されるのではない。

【0115】

前記正極また負極と同様に、前記正極活物質、バインダー及び導電剤を混合して、正極活物質層形成用組成物を製造した後、前記正極活物質層形成用組成物をアルミニウムなどの集電体に塗布して製造できる。

【0116】

前記電解質は非水性有機溶媒とリチウム塩を含む。

【0117】

前記リチウム塩は、有機溶媒に溶解して、電池内でリチウムイオンの供給源として作用し、基本的なリチウム2次電池の作動を可能にし、正極と負極の間のリチウムイオンの移動を促進する役割を果たす物質である。

20

【0118】

前記リチウム塩としては、LiPF₆、LiBF₄、LiSbF₆、LiAsF₆、LiClO₄、LiCF₃SO₃、LiC₄F₉SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiAlO₂、LiAlCl₄、LiN(C_pF_{2p+1}SO₂)(C_qF_{2q+1}SO₂) (ここで、p及びqは自然数である)、LiCl、LiI、リチウムビスオキザレートボレート(lithium bisoxalate borate)及びこれらの混合物で構成される群より選択されるのを用いられる。

【0119】

30

前記リチウム塩の濃度は、0.1~2.0M範囲内で用いることができ、0.7~1.6M範囲がより望ましい。リチウム塩の濃度が0.1M未満の場合電解液の粘土が低くなつて電解液性能が落ち、2.0Mを超える場合には電解液の粘度が増加してリチウムイオンの移動性が減少する問題が生じる。

【0120】

前記非水性有機溶媒は、電池の電気化学的反応に関与するイオンが移動できる媒質役割を果たす。非水性有機溶媒としては、カーボネート系、エステル系、エーテル系、ケトン系、アルコール系、または非陽子性溶媒を用いられる。前記カーボネート系溶媒としては、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジブロピルカーボネート(DPC)、メチルブロピルカーボネート(MPC)、エチルブロピルカーボネート(EPC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PEC)、ブチレンカーボネート(BC)等が使用でき、前記エステル系溶媒としては、メチルアセテート、エチルアセテート、n-ブロピルアセテート、ジメチルアセテート、メチルブロピオン酸塩、エチルブロピオン酸塩、-ブチロラクトン、テカノルライド(decanolide)、バレロラクトン、メバルロノラクトン(mevalonolactone)、カブロラクトン(caprolactone)などが用いられる。前記エーテルとしては、ジブチルエーテル、テトラグライム、ジグライム、ジメトキシエタン、2-メチルテトラハイドロフラン、テトラハイドロフランなどが使用でき、前記ケトン系溶媒としては、シクロヘキサンなどが用いられる。また前記アルコール系溶媒としては、エチルアルコール、イソプロフィルアルコールなどが用いら

40

50

れ、前記非陽子性溶媒としては、X - C N (前記Xは炭素数2~20の直鎖状、分枝状、または環状構造の炭化水素基であり、二重結合方向環またはエーテル結合を含むことができる)等のニトリル流、ジメチルホルムアミドなどのアミド流、1、3-ジオキソランなどのジオキソラン流、スルホラン(sulfolane)流などを用いることができる。

【0121】

前記非水性有機溶媒は、単独または一つ以上混合して用いることができ、一つ以上混合して使用する場合の混合比率は、目的とする電池性能に応じて適切に調節でき、これは当該分野の者には幅広く公知されている。

【0122】

また、前記カーボネート系溶媒の場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートを混合して用いるのが良い。この場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートは、1:1~1:9の体積比に混合して用いると電解液の性能がよくなる。

10

【0123】

本発明の非水性有機溶媒は、前記カーボネート系溶媒に芳香族炭化水素系有機溶媒をさらに含んでもよい。この時、前記カーボネート系溶媒と芳香族炭化水素系有機溶媒は1:1~30:1の体積比に混合される。

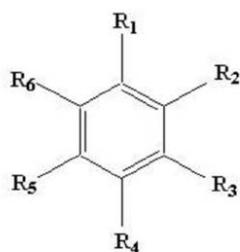
【0124】

前記芳香族炭化水素系有機溶媒としては、下記の化学式25の芳香族炭化水素系化合物が用いられる。

【0125】

20

[化学式25]



(前記化学式25において、R₁~R₆は各々独立的に水素、ハロゲン、炭素数1~10のアルキル基、ハロアルキル基及びこれらの組み合わせで構成された群より選択されるものである。)

30

【0126】

望ましくは、前記芳香族炭化水素系有機溶媒は、ベンゼン、フルオロベンゼン、1、2-ジフルオロベンゼン、1、3-ジフルオロベンゼン、1、4-ジフルオロベンゼン、1、2、3-トリフルオロベンゼン、1、2、4-トリフルオロベンゼン、クロロベンゼン、1、2-ジクロロベンゼン、1、3-ジクロロベンゼン、1、4-ジクロロベンゼン、1、2、3-トリクロロベンゼン、1、2、4-トリクロロベンゼン、アイオドベンゼン、1、2-ジアイオドベンゼン、1、3-ジアイオドベンゼン、1、4-ジアイオドベンゼン、1、2、3-トリアイオドベンゼン、1、2、4-トリアイオドベンゼン、トルエン、フルオロトルエン、1、2-ジフルオロトルエン、1、3-ジフルオロトルエン、1、4-ジフルオロトルエン、1、2、3-トリフルオロトルエン、1、2、4-トリフルオロトルエン、クロロトルエン、1、2-ジクロロトルエン、1、3-ジクロロトルエン、1、4-ジクロロトルエン、1、2、3-トリクロロトルエン、1、2、4-トリクロロトルエン、アイオドトルエン、1、2-ジアイオドトルエン、1、3-ジアイオドトルエン、1、4-ジアイオドトルエン、1、2、3-トリアイオドトルエン、1、2、4-トリアイオドトルエン、キシレン、及びこれらの組み合わせで構成された群より選択される。

40

【0127】

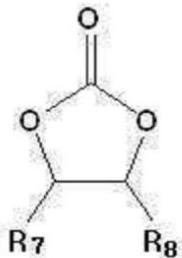
前記非水性電解質は、電池寿命を向上させるためにビニレンカーボネートまたは下記の

50

化学式 26 のエチレンカーボネート系化合物をさらに含んでもよい。

【0128】

[化学式 26]



10

(前記化学式 26において、R₇ 及び R₈ は、各々独立的に水素、ハロゲン基、シアノ基 (CN)、ニトロ基 (NO₂) 及び炭素数 1 ~ 5 のフルオロアルキル基で構成される群より選択されるが、但し R₇ と R₈ が同時には水素にはならない。)

【0129】

前記エチレンカーボネート系化合物の代表的な例としては、ジフルオロエチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ジクロロエチレンカーボネート、しゅう素エチレンカーボネート、ジしゅう素エチレンカーボネート、ニトロエチレンカーボネート、シアノエチレンカーボネート、またはフルオロエチレンカーボネートなどが挙げられる。このような寿命向上添加剤をもっと使用する場合、その使用量は適切に調節できる。

20

【0130】

リチウム 2 次電池の種類によって正極と負極の間にセパレータ 113 が存在してもよい。前記セパレータ 113 は、負極 112 と正極 114 を分離させて、リチウムイオンの移動通路を提供する。このようなセパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデンまたはこれらの 2 層以上の多層膜が用いられ、ポリエチレン / ポリプロピレン 2 層セパレータ、ポリエチレン / ポリプロピレン / ポリエチレン 3 層セパレータ、ポリプロピレン / ポリエチレン / ポリプロピレン 3 層セパレータなどのような混合多層膜が用いられることは当然である。

【実施例】

【0131】

30

以下、本発明の望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望ましい一つの実施例であり、本発明が下記の実施例に限定されるのではない。

【0132】

なお、本実施例における IR、XPS、電気伝導度、平均粒径（直径）、比表面積の測定は、以下のようにして行った。

(1) IR の測定

IR は、400 ~ 4600 cm⁻¹ の波数で、赤外線スペクトロメータ (FT/IR 460 Plus; Jasco Inc.) を使用して測定した。このとき、試料は KB r と混合してディスク形態のペレットに成形して測定した。

(2) XPS の測定

40

XPS は、monochromatized Mg K α ソース及び 1 eV の resolution energy を使用して測定した。全ての XPS スペクトルは、285 eV で C 1s 結合エネルギーで固定化して調整した。

(3) 電気伝導度の測定

周波数範囲 (frequency range) 20 Hz ~ 1 MHz で作動するヒューレット・パッカード LCR-meter (HP 4284) を使用して測定した。実験は、1 V and 20 mV r.m.s で行った。測定のために、円形試料（直径 4 mm ~ 1 mm の厚さ）の互いに反対の面に Pt - ペーストを接触させた。

(4) 平均粒径の測定

Malvern instruments Ltd. の分析器を使用して、イソプロパ

50

ノールに分析対象を分散させて 70W 超音波パワー条件で分析実施した。

(5) 比表面積の測定

本発明の技術分野において公知の BET 法を用いて測定した。

【0133】

(実施例 1)

SiO (Si : SiO₂ = 1 : 1 (モル比) 混合物) と Al (形成自由エネルギー値 : - 1582 kJ / mol) をモル比で 3 : 1 に混合した混合物をステレンス鋼で製作されたバイアル (vial) に入れた後、前記混合物に対して質量比として 20 倍に相当する量のステンレス材質のボールと一緒に反応調節剤としてノルマルヘキサン (n-hexane) を少量添加し、約 500 ~ 700 rpm のボールミルを通して、100 時間機械的合金を実施した。以降、得られた粉末を回収して窒素雰囲気下 900 で約 6 時間熱処理して、反応を進行させて、負極活物質を製造した。確認結果、反応前の SiO と Al 混合物は、Si : SiO₂ : Al₂O₃ = 3 / 2 : 1 / 2 : 1 / 3 (モル比) の組成を有する複合体に転換された。

【0134】

前記製造された活物質 80 質量%、スーパー P 10 質量%、ポリテトラフルオロエチレンバインダー 10 質量% を N - メチルピロリドン溶媒中で混合して、負極活物質スラリーを製造した。前記負極活物質スラリーを銅箔電流集電体に塗布して、負極を製造した。

【0135】

(実施例 2)

SiO (Si : SiO₂ = 1 : 1 (モル比) 混合物) と Al (形成自由エネルギー値 : - 1582 kJ / mol) をモル比で 3 : 1 に混合した混合物をステレンス鋼で製作されたバイアルに入れた後、前記混合物に対して質量比の 20 倍に該当する量のステンレス材質のボールと一緒に反応調節剤としてノルマルヘキサンを少量添加して、約 500 ~ 700 rpm のボールミルを通して、100 時間機械的合金化を実施して、負極活物質を製造した。確認結果、反応前の SiO と Al 混合物は、Si : SiO₂ : Al₂O₃ = 3 / 2 : 1 / 2 : 1 / 3 (モル比) の組成を有する複合体に転換された。

【0136】

前記製造された負極活物質 80 質量%、スーパー P 10 質量%、ポリテトラフルオロエチレンバインダー 10 質量% を N - メチルピロリドン溶媒中で混合して、負極活物質スラリーを製造した。前記負極活物質スラリーを銅箔電流集電体に塗布して、負極を製造した。

【0137】

(実施例 3)

SiO (Si : SiO₂ = 1 : 1 混合物) と Ca (形成自由エネルギー値 : - 1480 kJ / mol) をモル比で 2 : 1 に混合した混合物を工具鋼で製作されたバイアルに入れた後、前記混合物に対して質量比の 20 倍に該当する量のステンレスボールと一緒に反応調節剤としてノルマルヘキサンを少量添加し、約 500 ~ 700 rpm のボールミルを通して、50 時間機械的混合を実施した。以降、得られた粉末を回収してアルゴン雰囲気下 900 で約 6 時間熱処理して、反応を進行させて、負極活物質を製造した。確認結果、反応前の SiO と Ca 混合物は、Si : SiO₂ : CaO = 3 / 2 : 1 / 2 : 1 / 3 (モル比) の組成を有する複合体に転換された。

【0138】

前記製造された負極活物質 80 質量%、スーパー P 10 質量%、ポリテトラフルオロエチレンバインダー 10 質量% を N - メチルピロリドン溶媒中で混合して、負極活物質スラリーを製造した。前記負極活物質スラリーを銅箔電流集電体に塗布して、負極を製造した。

【0139】

(実施例 4)

SiO (Si : SiO₂ = 1 : 1 混合物) と Ti (形成自由エネルギー値 : - 820 kJ / mol)

J / mol) をモル比で 4 : 1 に混合した混合物を工具鋼で製作されたバイアールに入れた後、前記混合物に対して質量比の 20 倍に該当する量のステンレス材質のボールと一緒に反応調節剤としてノルマルヘキサンを添加し、約 500 ~ 700 rpm のボールミルを通して、100 時間機械的混合を実施した。以降、得られた粉末を回収してアルゴン雰囲気下 900 で約 6 時間熱処理して、反応を進行させて、負極活物質を製造した。確認結果、反応前の SiO と Ti 混合物は、Si : SiO₂ : TiO₂ = 3 : 1 : 1 (モル比) の組成を有する複合体に転換された。

【0140】

前記製造された負極活物質 80 質量%、スーパー P 10 質量%、ポリテトラフルオロエチレンバインダー 10 質量% を N - メチルピロリドン溶媒中に混合して、負極活物質スラリーを製造した。前記負極活物質スラリーを銅箔電流集電体に塗布して、負極を製造した。

10

【0141】

(実施例 5)

SiO (Si : SiO₂ = 1 : 1 混合物) と Ti (形成自由エネルギー値 : - 820 kJ / mol) をモル比で 4 : 1 に混合した混合物を工具鋼で製作されたバイアールに入れた後、前記混合物に対して質量比の 20 倍に該当する量のステンレス材質のボールと一緒に反応調節剤としてノルマルヘキサンを少量添加し、約 500 ~ 700 rpm のボールミルを通して、100 時間機械的混合を実施して、負極活物質を製造した。確認結果、反応前の SiO と Ti 混合物は、Si : SiO₂ : TiO₂ = 3 : 1 : 1 (モル比) の組成を有するナノ複合体に転換された。

20

【0142】

前記製造された負極活物質 80 質量%、スーパー P 10 質量%、ポリテトラフルオロエチレンバインダー 10 質量% を N - メチルピロリドン溶媒中に混合して、負極活物質スラリーを製造した。前記負極活物質スラリーを銅箔電流集電体に塗布して、負極を製造した。

。

【0143】

(実施例 6)

SiO (Si : SiO₂ = 1 : 1 (モル比) 混合物) と A1 (形成自由エネルギー値 : - 1582 kJ / mol) をモル比で 3 : 1 に混合した混合物をステレンス鋼で製作されたバイアールに入れた後、前記混合物に対して質量比に 20 倍に相当する量のジルコニウム材質のボールと一緒に反応調節剤としてノルマルヘキサンを少量添加し、約 500 ~ 700 rpm のボールミルを通して、100 時間機械的混合を実施して、ナノ複合体を製造した。確認結果、反応前の SiO と A1 混合物は、Si : SiO₂ : Al₂O₃ = 3 / 2 : 1 / 2 : 1 / 3 (モル比) の組成を有する複合体に転換された。

30

【0144】

前記製造されたナノ複合体に対して化学蒸着法 (CVD) を利用して、非晶質カーボン (電気伝導度 : > 10⁷ S / m) で表面処理して、負極活物質を製造した。この時、ナノ複合体に表面処理されたカーボン物質の含有量は、ナノ複合体総質量に対して 5 質量% であった。

40

【0145】

前記製造された負極活物質 80 質量%、スーパー P 10 質量%、ポリテトラフルオロエチレンバインダー 10 質量% を N - メチルピロリドン溶媒中に混合して、負極活物質スラリーを製造した。前記負極活物質スラリーを銅箔電流集電体に塗布して、負極を製造した。

。

【0146】

(実施例 7)

前記実施例 6 で製造された負極活物質 70 質量%、黒鉛 30 質量%、ポリテトラフルオロエチレンバインダー 10 質量% を N - メチルピロリドン溶媒中に混合して、負極活物質スラリーを製造した。前記負極活物質スラリーを銅箔電流集電体に塗布して、負極を製造

50

した。

【0147】

(比較例1)

SiO (Si : SiO₂ = 1 : 1 混合物) と Al (形成自由エネルギー値 : - 1582 kJ/mol) をモル比で 3 : 2 に混合した混合物を窒素雰囲気下 900 で約 6 時間熱処理して、反応を進行させて、負極活物質を製造した。確認結果、反応前の SiO と Al 混合物は、SiO₂ がない Si : Al₂O₃ = 3 : 1 (モル比) の組成を有する複合体に転換された。

【0148】

前記製造された負極活物質 80 質量%、スーパー P 10 質量%、及びポリテトラフルオロエチレンバインダー 10 質量% を N-メチルピロリドン溶媒中で混合して、負極活物質スラリーを製造した。前記負極活物質スラリーを銅箔電流集電体に塗布して、負極を製造した。

【0149】

(比較例2)

他の金属 (M) 元素を添加せず、SiO (Si : SiO₂ = 1 : 1 混合物) だけを前記比較例1と同じ方法で熱処理をして、活物質を製造した。

【0150】

前記製造された負極活物質 80 質量%、スーパー P 10 質量%、ポリテトラフルオロエチレンバインダー 10 質量% を N-メチルピロリドン溶媒中で混合して、負極活物質スラリーを製造した。前記負極活物質スラリーを銅箔電流集電体に塗布して、負極を製造した。

【0151】

(比較例3)

前記比較例2で得られた活物質に対して、化学蒸着法 (CVD) を利用して非晶質カーボンで表面処理した。この時、ナノ複合体に表面処理されたカーボン物質の含有量はナノ複合体総質量に対して 5 質量% であった。

【0152】

前記製造された負極活物質 80 質量%、スーパー P 10 質量%、及びポリテトラフルオロエチレンバインダー 10 質量% を N-メチルピロリドン溶媒中で混合して、負極活物質スラリーを製造した。前記負極活物質スラリーを銅箔電流集電体に塗布して、負極を製造した。

【0153】

(比較例4)

前記比較例3で製造された負極活物質 70 質量%、黒鉛 30 質量%、及びポリテトラフルオロエチレンバインダー 10 質量% を N-メチルピロリドン溶媒中で混合して、負極活物質スラリーを製造した。前記負極活物質スラリーを銅箔電流集電体に塗布して、負極を製造した。

【0154】

(実験例1：負極活物質分析)

実施例1での活物質に対して、X線回折分析 (Philips X'pert X-ray Diff.) を実施した。その結果を図3に示した。

【0155】

前記X線回折分析は、CuK のX線 (1.5418、40kV / 30mA) を使って 0.02°/秒の走査速度の条件で実施した。

【0156】

図3は本発明の実施例1の活物質に対するXRD測定結果を示したグラフである。

【0157】

図3に示したように、反応完了後実施形態1で製造された活物質にナノ結晶粒のSi相が存在することが確認できる。

10

20

30

40

50

【0158】

実施例6での負極活物質に対して、透過電子顕微鏡(TEM)を利用して、表面処理層を確認した。結果を図4に示した。

【0159】

図4に示したように、ナノ複合体表面にカーボンを含む表面処理層が形成されていることが確認できる。

【0160】

比較例3での負極活物質に対しても、TEMを利用して、前記と同じ方法で観察した。

【0161】

その結果、実施例6の負極活物質のように、SiO表面に炭素を含む表面処理層が形成されていることが確認できた。

【0162】

前記実施例1～6、及び比較例1～3で製造された活物質に対して、金属酸化物中、MのXPSピーク位置、Si2pのXRSピーク位置、SiO₂の赤外吸収スペクトル位置、平均粒子直径、及び比表面積を測定した。その結果を下記表1に表した。

【0163】

【表1】

表1

	金属酸化物中 MのXPSピーク位置 (eV)	Si2pの XRSピーク 位置 (eV)	SiO ₂ の吸 収スペクトル位 置 (cm ⁻¹)	平均粒子直 径 (μm)	比表面積 (m ² /g)
実施形態1	75.6(A1)	103.0	1075～1150	4	15
実施形態2	75.6(A1)	103.0	1075～1150	4	15
実施形態3	347(Ca)	103.0	1075～1150	4	15
実施形態4	459(Ti)	103.0	1075～1150	4	15
実施形態5	459(Ti)	103.0	1075～1150	4	15
実施形態6	75.6(A1)	103.0	1075～1150	6	10
比較例1	75.6(A1)	No	No	4	15
比較例2	No	103.0	1075～1150	4	15
比較例3	No	103.0	1075～1150	6	10

10

20

30

【0164】

前記表1において、「No」は当該元素のピークが示されていないことを意味する。

【0165】

(実験例2：電池特性評価)

前記実施例1～5及び比較例1、2により製造された負極を含む電池に対して、下記の方法で電池特性評価を実施した。

【0166】

前記実施例1～5、及び比較例1、2により製造された負極を各々作用極とし、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で構成されたセパレータを挿入して、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)とエチレンカーボネート(EC)の混合溶媒(PC:DEC:EC=1:1:1の体積比)にLiPF₆が1mol/Lの濃度になるように溶解したのを用いて、2016コインタイプ(coin type)の半電池を構成した。

【0167】

前記実施例1～5及び比較例1、2の負極を含む各々の電池に対して、0.01～2.0V間で0.1C～0.1C(1回充放電)の条件で充放電を実施した後、初期容量グラフを観察した。その結果を図5に示した。

【0168】

図5は前記電池中、実施例1及び比較例2の負極を含む電池の初期容量グラフを示した

40

50

図である。

【0169】

図5に示したように、実施例1の負極を含む電池が比較例2の負極を含む電池に比べて、優れた初期容量を表した。

【0170】

前記実施例1～5、及び比較例1、2の負極を含む電池に対する初期容量グラフ観察結果から電池の初期効率を評価した。

【0171】

また、このような条件で50回充放電を実施して、50回サイクル時の放電容量を測定し、1回充放電の時に放電容量に対する維持率を測定して、サイクル寿命特性を評価した。その結果を下記表2に表した。

【0172】

【表2】

表2

	初期効率 (%)	寿命特性 (%)
実施例1	64	85
実施例2	67	80
実施例3	65	80
実施例4	67	90
実施例5	70	98
比較例1	72	53
比較例2	58	70

【0173】

前記表2に示したように、実施例1～5でのように、Al、CaまたはTiを通してSiOを一部還元させたナノ複合体を含む負極活物質は、Alを通してSiOを完全還元させた比較例1の負極活物質に比べて優れた寿命特性を有し、また金属元素のドーピングなしにシリコン酸化物のみで構成される比較例2の負極活物質に比べて優れた初期効率を表した。

【0174】

より詳しくは、Alを通してSiOを完全還元させた比較例1の負極活物質の場合、初期効率は多く向上したが、寿命特性に劣化が現れた。これからSiOを部分還元させるのが寿命特性により望ましいことが確認できる。

【0175】

また、比較例2の活物質の場合、寿命特性は比較的に優れているが、シリコン酸化物とリチウムとの反応による初期不可逆問題によって低い初期効率を表した。

【0176】

前記実施例6、7及び比較例3、4により製造された負極を含む電池に対しても下記の方法で電池特性評価を実施した。

【0177】

前記実施例6、7及び比較例3、4により製造された負極を各々作用極とし、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で構成されたセパレータを挿入して、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)とエチレンカーボネート(EC)の混合溶媒(PC:DEC:EC=1:1:1の体積比)にLiPF₆が1mol/Lの濃度になるように溶解したのを使って、2016コインタイプの半電池を構成した。

【0178】

前記実施例6、7及び比較例3、4の負極を含む各々の電池に対して、0.01～2.0V間で0.1C～0.1C(1回充放電)の条件で充放電を実施した後、実施例1～5

10

20

30

40

50

及び比較例 1、2 の負極を含む電池に対する電池特性評価時と同じ方法で初期効率及び寿命特性を評価した。

【0179】

また前記実施例 6、7 及び比較例 3、4 の負極を含む電池に対する 1 回充電後、電池を解体して負極の厚さの変化を測定した。充電前の負極厚さに対する充電後厚さの変化率を測定して、負極の膨張率を評価した。その結果を下記表 3 に表した。

【0180】

【表 3】

表 3

	初期効率 (%)	寿命特性 (%)	膨張率 (%)
実施例 6	75	85	80
実施例 7	80	90	45
比較例 3	70	80	82
比較例 4	70	85	46

10

【0181】

前記表 3 に示したように、ナノ複合体表面に導電性物質で表面処理された負極活物質を含む実施例 6 の負極は、表 2 での結果と比較して、表面処理をしない負極活物質を含む実施例 1 ~ 5 の負極に比べてより改善された初期効率を表した。

20

【0182】

また、実施例 7 の負極は、スーパー P を用いた実施例 6 の負極に比べて、向上した初期効率及び寿命特性を表した。これは黒鉛がスーパー P に比べて、伝導性に優れて、また体積変化に対して電極内電導ネットワークを維持するのに相対的に多量が用いられたためである。

20

【0183】

また、比較例 3 の負極の場合、表面処理しない活物質を含む比較例 2 の電池に比べて多少改善された初期効率及び寿命特性を表したが、表面処理と一緒に金属 (M) によって SiO が部分還元された負極活物質を含む実施例 6 の電池に比べて低い初期効率及び寿命特性を表して、負極膨張率においても実施例 6 の負極に比べて高い膨張率を表した。

30

【0184】

また、比較例 4 の負極の場合、比較例 3 の負極と比較して向上した寿命特性を表したが、また表面処理と一緒に金属 (M) によって SiO が部分還元された負極活物質を含む実施例 7 に比べては低い初期効率及び寿命特性を表して、負極膨張率においても実施例 7 の負極に比べて高い膨張率を表した。

40

【0185】

以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は係る例に限定されることは言うまでもない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、それについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

40

【図面の簡単な説明】

【0186】

【図 1】本発明の一実施形態によるリチウム 2 次電池の負極を概略的に示した模式図である。

【図 2】本発明の一実施形態によるリチウム 2 次電池の断面斜視図である。

【図 3】本発明の実施例 1 の負極活物質に対する X 線回折分析結果を示したグラフである。

【図 4】本発明の実施例 6 の負極活物質に対する透過電子顕微鏡測定結果を示した写真である。

【図 5】本発明の実施例 1 及び比較例 2 の負極を含む電池の初期容量を示したグラフである。

50

る。

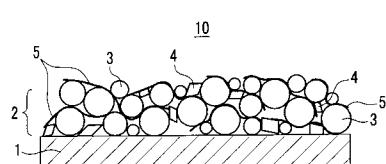
【符号の説明】

【0 1 8 7】

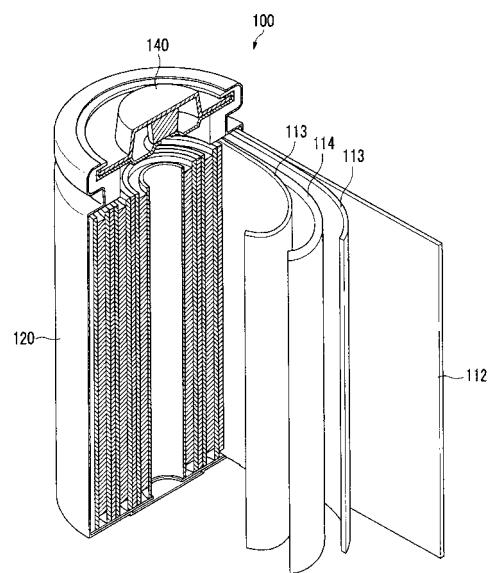
1	集電体
2	負極活物質層
3	負極活物質
4	導電剤
5	バインダー
1 0 0	リチウム 2 次電池
1 1 2	負極
1 1 3	セパレータ
1 1 4	正極
1 2 0	電池容器
1 4 0	封入部材

10

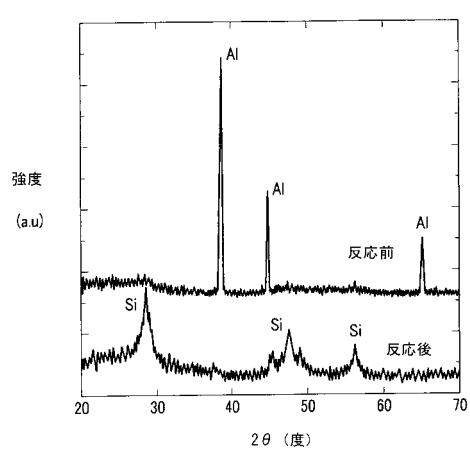
【図 1】



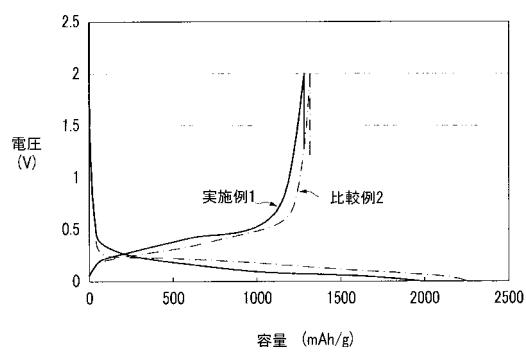
【図 2】



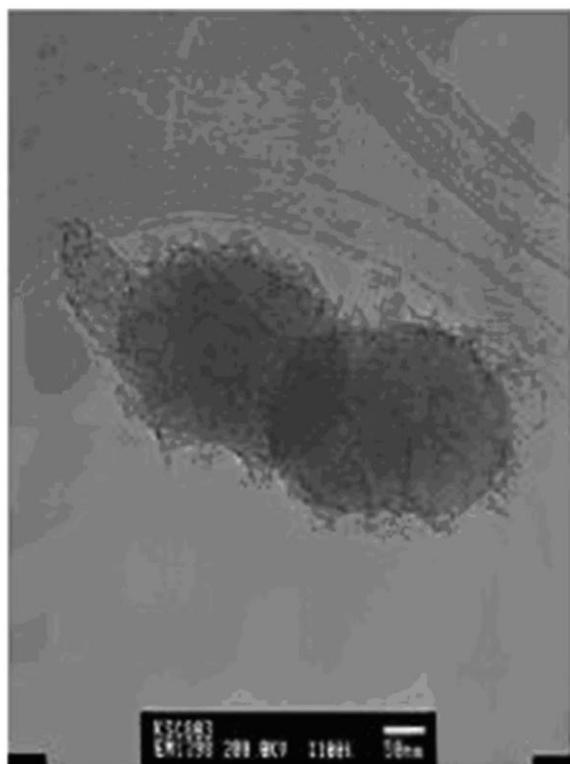
【図3】



【図5】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 01M 4/62

Z

(74)代理人 110000981

アイ・ピー・ディー国際特許業務法人

(72)発明者 鄭 求軫

大韓民国京畿道水原市靈通区 シン 洞 575 番地

(72)発明者 李 相旻

大韓民国京畿道水原市靈通区 シン 洞 575 番地

(72)発明者 崔 完旭

大韓民国京畿道水原市靈通区 シン 洞 575 番地

(72)発明者 孫 憲俊

大韓民国ソウル市冠岳区新林 9 洞山 56 - 1 番地 ソウル大学校工科大学材料工学部

審査官 松嶋 秀忠

(56)参考文献 特開2007-294423 (JP, A)

国際公開第2005/011030 (WO, A1)

特開2005-149957 (JP, A)

特開2000-003727 (JP, A)

特開2004-178917 (JP, A)

特開2004-119176 (JP, A)

特開2005-259697 (JP, A)

特開2003-192327 (JP, A)

特開平06-325765 (JP, A)

特開2007-106634 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01M 4 / 38

H 01M 4 / 36

H 01M 4 / 48

H 01M 4 / 62