

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7522202号  
(P7522202)

(45)発行日 令和6年7月24日(2024.7.24)

(24)登録日 令和6年7月16日(2024.7.16)

(51)国際特許分類	F I		
H 0 1 M 4/48 (2010.01)	H 0 1 M 4/48		
H 0 1 M 4/36 (2006.01)	H 0 1 M 4/36	A	
H 0 1 M 4/38 (2006.01)	H 0 1 M 4/36	C	
H 0 1 M 4/485(2010.01)	H 0 1 M 4/38	Z	
	H 0 1 M 4/485		
請求項の数 14 (全24頁)			

(21)出願番号	特願2022-545137(P2022-545137)	(73)特許権者	521513351
(86)(22)出願日	令和3年1月30日(2021.1.30)		博賽利斯(南京)有限公司
(65)公表番号	特表2023-522808(P2023-522808 A)		Berzelius(Nanjing) Co.,Ltd.
(43)公表日	令和5年6月1日(2023.6.1)		中華人民共和国 210006 江蘇省
(86)国際出願番号	PCT/CN2021/074528		南京市 雨花台区 風展路 30 ビルディング3 101, 102, 103, 104室
(87)国際公開番号	WO2022/088543		Room 101, 102, 103, 104, Building 3, No. 30 Fengzhan Road, Yuhuatai District Nanjing, Jiangsu 210006 CHINA
(87)国際公開日	令和4年5月5日(2022.5.5)		
審査請求日	令和4年7月25日(2022.7.25)	(73)特許権者	523019066
(31)優先権主張番号	202011191260.3		
(32)優先日	令和2年10月30日(2020.10.30)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	中国(CN)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電池用の負極活性材料及びその製造方法、電池負極、電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

電池用の負極活性材料であって、負極活性物質粒子を含み、前記負極活性物質粒子は、単量体シリコンナノ粒子とリチウム元素を含むシリコン酸化物粒子と、前記シリコン酸化物粒子の一部または全部をカバーする複合酸化物被覆層と、を含み、前記複合酸化物被覆層は、M金属とリンの複合酸化物を含み、前記M金属はリチウム元素と非リチウム金属元素とを含み、

前記複合酸化物被覆層は、 $Li_xNyP_zO_w$ 、 $Li_{x1}Py1Oz1$ および $N_{x2}Py2Oz2$ のうち少なくとも2つを含み、Nは非リチウム金属元素であり、 $x > 0$ 、 $y > 0$ 、 $z > 0$ 、 $w > 0$ 、 $x1 > 0$ 、 $x2 > 0$ 、 $y1 > 0$ 、 $z1 > 0$ 、 $y2 > 0$ 、 $z2 > 0$ であり、

前記複合酸化物被覆層の質量比は、前記負極活性物質粒子の10wt%より小さく、前記非リチウム金属元素の質量比は、前記負極活性物質粒子の3wt%より小さいことを特徴とする電池用の負極活性材料。

【請求項2】

前記複合酸化物被覆層はM金属とリンの複合酸化物のその場成長層であり、

前記その場成長層は、液相法または気相法により前記シリコン酸化物粒子の表面においてその場核形成及び成長を行うことよって前記シリコン酸化物粒子の表面に形成された連続的な膜状被覆層または不連続な部分被覆層であることを特徴とする請求項1に記載の負極活性材料。

【請求項3】

前記シリコン酸化物粒子におけるリチウム元素の含有量は0.1~20wt%であり、  
前記シリコン酸化物粒子は、 $Li_4SiO_4$ 、 $Li_2SiO_3$ 、 $Li_6Si_2O_7$ 、 $Li_8SiO_6$ および $Li_2Si_2O_5$ のうちの少なくとも一種の化合物を含むことを特徴とする請求項1に記載の負極活性材料。

【請求項4】

前記シリコン酸化物粒子のメジアン径は0.2~20ミクロンであることを特徴とする請求項1に記載の負極活性材料。

【請求項5】

前記単量体シリコンナノ粒子のメジアン径は0.1~35ナノメートルであることを特徴とする請求項1に記載の負極活性材料。

10

【請求項6】

前記負極活性物質粒子におけるケイ素元素の含有量は30~80wt%であることを特徴とする請求項1に記載の負極活性材料。

【請求項7】

前記複合酸化物被覆層の質量比は、前記負極活性物質粒子の5wt%より小さい、  
前記複合酸化物被覆層は、リチウムイオンの高速イオン導体成分を含み、前記リチウムイオンの高速イオン導体とは、室温でのリチウムイオンに対するイオン伝導率が $10^{-8} S/cm$ より大きいものを指すことを特徴とする請求項1に記載の負極活性材料。

【請求項8】

前記非リチウム金属元素は、チタン、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム、カルシウム、亜鉛のうちの1つまたは複数を含み、  
前記非リチウム金属元素の質量比は、前記負極活性物質粒子の1.5wt%より小さいことを特徴とする請求項1に記載の負極活性材料。

20

【請求項9】

前記負極活性物質粒子は、前記シリコン酸化物粒子と前記複合酸化物被覆層との間に位置し、前記シリコン酸化物粒子を部分的または全部被覆する炭素膜層をさらに含み、  
前記炭素膜層の厚さは0.001~5ミクロンであり、  
前記炭素膜層の質量比は、前記負極活性物質粒子の0.01~20wt%であることを特徴とする請求項1に記載の負極活性材料。

【請求項10】

負極活性物質粒子を含む負極活性材料の製造方法であって、シリコン酸化物粒子を用意するステップと、リチウム元素を前記シリコン酸化物粒子中に嵌入するステップと、液相法または気相法により前記シリコン酸化物粒子の表面においてその場核形成及び成長を行うことよって複合酸化物被覆層を形成するステップと、を含み、前記複合酸化物被覆層は前記シリコン酸化物粒子を部分的または全部カバーし、かつ前記複合酸化物被覆層は、M金属とリンの複合酸化物を含み、前記M金属はリチウム元素と非リチウム金属元素とを含み、  
前記複合酸化物被覆層は、 $Li_xNyP_zO_w$ 、 $Li_{x1}Py1Oz1$ および $Nx2Py2Oz2$ のうち少なくとも2つを含み、Nは非リチウム金属元素であり、 $x > 0$ 、 $y > 0$ 、 $z > 0$ 、 $w > 0$ 、 $x1 > 0$ 、 $x2 > 0$ 、 $y1 > 0$ 、 $z1 > 0$ 、 $y2 > 0$ 、 $z2 > 0$ であり、  
前記複合酸化物被覆層の質量比は、前記負極活性物質粒子の10wt%より小さく、前記非リチウム金属元素の質量比は、前記負極活性物質粒子の3wt%より小さいことを特徴とする負極活性物質粒子を含む負極活性材料の製造方法。

30

40

【請求項11】

複合酸化物被覆層は前記シリコン酸化物粒子表面にその場成長する前に、炭素膜層を形成し、前記シリコン酸化物粒子の表面に炭素膜層を被覆し、炭素膜層を有するシリコン酸化物粒子を形成することを含むことを特徴とする請求項10に記載の方法。

【請求項12】

前記シリコン酸化物粒子は炭素膜層を被覆した後、前記炭素膜層を有するシリコン酸化物粒子にリチウム元素を嵌入することを特徴とする請求項11に記載の方法。

【請求項13】

50

電池負極であって、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の負極活性材料を含むことを特徴とする電池負極。

【請求項 1 4】

電池であって、請求項 1 3 に記載の電池負極を含むことを特徴とする電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電池の分野に関し、特に、電池用の負極活性材料及びその製造方法、電池負極と電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、様々な携帯電子装置と電気自動車の発展に伴って、エネルギー密度が高く、サイクル寿命が長い電池の需要はますます切実になっている。現在、商用化されているリチウムイオン電池の負極活性材料は主に黒鉛であるが、理論容量が低い(372 mA h / g)ため、電池のエネルギー密度のさらなる向上が制限されている。一方、単量体シリコン負極活性材料は容量が非常に高い特性を持っており、(室温ではリチウムインターカレーション状態が  $Li_{1.5}Si_4$  であり、理論的リチウム貯蔵容量が約 3600 mA h / g である)、従来の商業用黒鉛負極活性材料の理論容量の 10 倍ぐらいで、他の負極活性材料が匹敵しない高容量の利点を持っているため、学术界と産業界の長年の研究開発のホットスポットとなり、そして次第に実験室開発から商業的応用に向かっている。現在、シリコン負極活性材料の開発には主に 3 種類があり、第一に、単量体シリコン(ナノシリコン、多孔質シリコン、非晶質シリコンなどを含む)及び炭素材料との複合材料であり、第二に、シリコンと他の金属(例えば、鉄、マンガン、ニッケル、クロム、カドミウム、錫、銅など)、非金属(炭素、窒素、燐、ホウ素など)の成分を組み合わせた合金材料であり、第三に、シリコン酸化物及び炭素材料との複合材料である。以上の 3 つの構造の中で、単量体シリコン材料の理論容量が最も高いので、理論エネルギー密度も最も高い。しかしながら、単量体シリコンの負極活性材料は、リチウム嵌入/脱離中に深刻な体積効果があり、体積変化率は約 300% であり、電極材料の粉末化及び電極材料と集流体との分離をもたらす。また、シリコン負極活性材料は電池充放電中に絶えずに膨張し収縮して破裂し続けて、発生した新鮮な界面が電解液中に曝露して新しい SEI 膜を形成するので、電解液を持続的に消費し、電極材料のサイクル性能を低下させる。上記の欠点は単量体シリコン負極の商業的応用を厳しく制限した。

【0003】

シリコン酸化物が比較的が多い非活性物質を持っているので、その容量は単量体シリコンの負極活性材料より低くなるが、同時に、これらの非活性成分の存在により、シリコンのサイクル過程における膨張は非活性相により効果的に抑制されるので、そのサイクル安定性は明らかな利点を持っている。背景技術の内容は出願者が知っている技術だけで、本技術分野の先行技術を代表するものではない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、良好な耐水性を有する電池の負極活性材料を提供し、当該負極活性材料を利用して製造された電池は、良好なサイクル性能、高エネルギー密度、高クーロン効率、良好な倍率性能などの利点がある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の一態様によれば、前記電池用の負極活性材料は、負極活性物質粒子を含み、前記負極活性物質粒子は、単量体ナノシリコンとリチウム元素を含むシリコン酸化物粒子と、前記シリコン酸化物粒子の一部または全部をカバーする複合酸化物被覆層と、を含み、前記複合酸化物被覆層は、M 金属とリンの複合酸化物を含み、前記 M 金属はリチウム元素

10

20

30

40

50

と非リチウム金属元素とを含む。

【0006】

本発明の実施形態によれば、前記複合酸化物被覆層はM金属とリンの複合酸化物のその場成長層である。前記その場成長層とは、一定の方法（例えば、液相法や気相法）によりシリコン酸化物粒子の表面にその場核形成、成長し、シリコン酸化物粒子の表面に連続的な膜状被覆層または不連続な部分被覆層を形成することである。その結果、前記その場成長層はシリコン酸化物粒子の表面に密接に付着し、非その場成長層と比べると、より緻密または格子整合の界面層が形成されている。

【0007】

本発明の実施形態によれば、前記複合酸化物被覆層は、リン酸根、メタリン酸根またはピロリン酸根を含む。

10

【0008】

本発明の実施形態によれば、前記シリコン酸化物粒子におけるリチウム元素含有量は0.1~20wt%であり、好ましくは2~18wt%であり、より好ましくは4~15wt%である。

【0009】

本発明の実施形態によれば、前記シリコン酸化物粒子は、 $Li_4SiO_4$ 、 $Li_2SiO_3$ 、 $Li_6Si_2O_7$ 、 $Li_8SiO_6$ および $Li_2Si_2O_5$ のうちの少なくとも1つの化合物を含む。

【0010】

本発明の実施形態によれば、前記シリコン酸化物粒子のメジアン径は0.2~20ミクロンであり、好ましくは1~15ミクロンであり、より好ましくは2~10ミクロンである。

20

【0011】

本発明の実施形態によれば、前記シリコン酸化物粒子におけるケイ素と酸素の化学量論比は1:0.4~1:2であり、好ましくは1:0.6~1:1.5であり、さらに好ましくは1:0.8~1:1.2である。

【0012】

本発明の実施形態によれば、前記単量体シリコンナノ粒子のメジアン径は0.1~35ナノメートルであり、好ましくは0.5~20ナノメートルであり、より好ましくは1~15ナノメートルである。

30

【0013】

本発明の実施形態によれば、前記負極活性物質粒子におけるケイ素含有量は30~80wt%であり、好ましくは35~65wt%であり、より好ましくは40~65wt%である。

【0014】

本発明の実施形態によれば、前記複合酸化物被覆層は、化学式 $Li_xN_yP_zO_w$ で表され、Nが非リチウム金属元素であり、 $x > 0$ 、 $y > 0$ 、 $z > 0$ 、 $w > 0$ を満たす。

【0015】

本発明の実施形態によれば、前記複合酸化物被覆層は、 $Li_{x_1}P_{y_1}O_{z_1}$ および/または $N_{x_2}P_{y_2}O_{z_2}$ をさらに含み、Nは非リチウム金属元素であり、 $x_1 > 0$ 、 $x_2 > 0$ 、 $y_1 > 0$ 、 $y_2 > 0$ 、 $z_1 > 0$ 、 $z_2 > 0$ を満たす。

40

【0016】

本発明の実施形態によれば、前記複合酸化物被覆層は、 $Li_{x_3}P_{y_3}O_{z_3}$ と $N_{x_4}P_{y_4}O_{z_4}$ を同時に含み、Nは非リチウム金属元素であり、 $x_3 > 0$ 、 $x_4 > 0$ 、 $y_3 > 0$ 、 $y_4 > 0$ 、 $z_3 > 0$ 、 $z_4 > 0$ を満たす。

【0017】

本発明の実施形態によれば、前記複合酸化物被覆層の質量比は、前記負極活性物質粒子の10wt%より小さく、好ましくは5wt%より小さく、より好ましくは3wt%より小さい。

50

## 【0018】

本発明の実施形態によれば、前記複合酸化物被覆層は、リチウムイオンの高速イオン導体成分を含み、前記リチウムイオンの高速イオン導体とは、室温でのリチウムイオンに対するイオン伝導率が  $10^{-8} \text{ S/cm}$  より大きいものを指し、さらに、無視できる電子伝導率を有する。

## 【0019】

本発明の実施形態によれば、前記非リチウム金属元素は、チタン、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム、カルシウム、亜鉛のうちの1種または多種を含む。

## 【0020】

本発明の実施形態によれば、前記非リチウム金属要素の質量比は、前記負極活性物質粒子の3wt%より小さく、好ましくは1.5wt%より小さく、より好ましくは1wt%より小さい。

10

## 【0021】

本発明の実施形態によれば、前記負極活性物質粒子は、前記シリコン酸化物粒子と前記複合酸化物被覆層との間に位置し、前記シリコン酸化物粒子を部分的または全部被覆する炭素膜層をさらに含む。

## 【0022】

本発明の実施形態によれば、前記炭素膜層の厚さは0.001~5ミクロンであり、好ましくは0.005~2ミクロンであり、より好ましくは0.01~1ミクロンである。

## 【0023】

本発明の実施形態によれば、前記炭素膜層の質量比は、前記負極活性物質粒子の0.01~20wt%であり、好ましくは0.1~15wt%であり、より好ましくは1~12wt%である。

20

## 【0024】

本発明の別の態様によれば、負極活性材料の製造方法をさらに提供し、シリコン酸化物粒子を用意するステップと、リチウム元素を前記シリコン酸化物粒子中に嵌入するステップと、前記シリコン酸化物粒子の表面に複合酸化物被覆層をその場成長するステップと、を含み、前記複合酸化物被覆層は前記シリコン酸化物粒子を部分的または全部カバーし、かつ前記複合酸化物被覆層は、M金属とリンの複合酸化物を含み、前記M金属はリチウム元素と非リチウム金属元素とを含む。

30

## 【0025】

本発明の実施形態によれば、前記シリコン酸化物粒子を用意した後、炭素膜層を形成し、前記シリコン酸化物粒子の表面に炭素膜層を被覆する。

## 【0026】

本発明の実施形態によれば、前記シリコン酸化物粒子は炭素膜層を被覆した後、前記炭素膜層を有するシリコン酸化物粒子にリチウム元素を嵌入する。その後、複合酸化物被覆層をその場成長する。

## 【0027】

本発明の別の態様によれば、電池負極をさらに提供し、上記のような負極活性材料を含み、前記負極活性材料は上記の方法で製造される。

40

## 【0028】

本発明の別の態様によれば、電池をさらに提供し、上記のような電池負極を含む。

## 【発明の効果】

## 【0029】

実施形態によれば、本発明に係る電池用の負極活性材料を使用する時、容量が高く、クーロン効率が高く、サイクル性能が良いという電気化学特性を有する。一方、本発明に係る負極活性材料の製造方法は、簡単で低コストで再現性が良い。当該負極活性材料は耐水性に優れ、当該負極活性材料を用いて製造された電池は良好なサイクル性能、高エネルギー密度、良好な倍率性能などの特性を持っている。

## 【0030】

50

本発明の一部を構成する図面は、本発明のさらなる理解を提供するために用いられ、本発明の例示的な実施形態及びその説明は、本発明を解釈するために用いられ、本発明に対する不当な限定を構成するものではない。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】本発明の例示的な実施形態に係る負極活性材料の断面図である。

【図2】本発明の別の実施形態に係る負極活性材料の断面図である。

【図3】本発明の例示的な実施形態に係る負極活性材料の製造方法のフローチャートである。

【図4】本発明の例示的な実施例1に係る負極活性材料の20000倍走査電子顕微鏡写真である。

10

【図5】本発明の例示的な実施例2に係る負極活性材料の20000倍走査電子顕微鏡写真である。

【図6】本発明の例示的な実施例3に係る負極活性材料の50000倍走査電子顕微鏡写真である。

【図7】本発明の例示的な実施例8に係る負極活性材料の20000倍走査電子顕微鏡写真である。

【図8A】実施例2に係る負極活性材料EDX元素の表面走査図である。

【図8B】実施例3に係る負極活性材料EDX元素の表面走査図である。

【図9】本発明の例示的な実施形態に係る負極活性材料の全電池のサイクル性能図である。

20

【発明を実施するための形態】

【0032】

上記の背景技術に鑑みて、シリコン酸化物にもその特定の問題がある。当該材料は初めてリチウムを嵌入する時、粒子の表面は電解液との副反応が多く発生するため、比較的厚いSEI膜を生成する傾向があり、また、粒子の内部では、ケイ酸リチウムや酸化リチウムなどのリチウムを可逆的に脱離することができない物質が生成され、電池内のリチウムイオンの不可逆損失をもたらす。上記の2種類の不可逆反応により、シリコン酸化物負極を含むリチウムイオン電池の初回のクーロン効率が低くなり、全電池のエネルギー密度の向上が制限される。なお、シリコン酸化物はイオンと電子伝導率が低く、電池のサイクル過程におけるクーロン効率が比較的到低いなどの問題がある。上記の問題に基づいて、科学研究者は以下の改善を行った。

30

【0033】

具体的には、シリコン酸化物の導電性を改善し、高容量とより良いサイクル維持率を得るために、シリコン酸化物の表層に炭素膜などの導電材料を被覆することができる。初回の充放電効率を高めるために、シリコン酸化物に対してリチウム元素を嵌入することができ、シリコン酸化物とリチウム金属を高温で混錬することや、電気化学的方法を用いて、シリコン酸化物負極に対してリチウム元素を嵌入することや、或いは高エネルギー機械混合を利用して、シリコン酸化物をリチウム化剤としての金属リチウムまたは有機リチウム化合物と混合しながら、その場で反応させることや、また、リチウム含有の化合物とシリコン酸化物を高温で反応させ、シリコン酸化物に対してリチウム元素を嵌入することを實現する。リチウム含有の化合物の存在によって、このような材料は強いアルカリ性を示し、材料の耐水性が低いことをもたらす。そのため、実際の電池生産の水系ホモジネート過程において、このようなケイ酸リチウム化合物を含む負極活性材料を使用すると、スラリーは材料のアルカリ性が高いために変性が発生しやすい。同時に、ケイ酸リチウム含有の化合物は耐水性が悪く、水と反応しやすいため、スラリー塗布時の品質が劣ると完成率が低いことを引き起こす。

40

【0034】

これに鑑みて、本発明は新しい負極活性材料を提供する。

【0035】

以下、具体的な実施例を参照しながら、本発明について説明する。

50

【 0 0 3 6 】

[ 負極活性材料 ]

図 1 は本発明の例示的な実施形態に係る負極活性材料の断面図である。

【 0 0 3 7 】

図 1 を参照して、例示的な実施形態によれば、本発明は、電池用の負極活性材料を提供し、当該材料は、シリコン酸化物粒子 1 0 1 と、リチウム元素及び非リチウム金属元素とリンの複合酸化物被覆層 1 0 3 とを含む負極活性物質粒子を含む。一実施形態では、シリコン酸化物粒子 1 0 1 は、シリコン酸化物と、単量体ナノシリコンと、リチウム元素とを含む。シリコン酸化物粒子 1 0 1 の表面の少なくとも一部にリチウム及び非リチウム金属元素とリンの複合酸化物被覆層 1 0 3 が付着されている。

10

【 0 0 3 8 】

図 1 に示すように、一実施形態によれば、シリコン酸化物粒子 1 0 1 は、0 . 1 ~ 2 0 w t % の含有量のリチウム元素を含む。一実施形態によれば、これらのリチウム元素は、 $Li_4SiO_4$ 、 $Li_2SiO_3$ 、 $Li_6Si_2O_7$ 、 $Li_8SiO_6$  および  $Li_2Si_2O_5$  のうちの少なくとも 1 つの形態でシリコン酸化物粒子 1 0 1 に存在することができる。リチウム含有の負極活性物質粒子のメジアン径は 0 . 2 ~ 2 0 ミクロンであり、好ましくは 1 ~ 1 5 ミクロンであり、より好ましくは 2 ~ 1 0 ミクロンである。

【 0 0 3 9 】

一実施形態によれば、シリコン酸化物粒子 1 0 1 におけるケイ素元素の含有量は 3 0 ~ 8 0 w t % であり、好ましくは 3 5 ~ 6 5 w t % であり、より好ましくは 4 0 ~ 6 5 w t % である。

20

【 0 0 4 0 】

図 1 に示すように、一実施形態によれば、M 金属とリンの複合酸化物被覆層 1 0 3 の質量比は、シリコン酸化物粒子 1 0 1 の 1 0 w t % よりも小さく、好ましくは 5 w t % であり、より好ましくは 3 w t % である。

【 0 0 4 1 】

例示的な実施形態によれば、複合酸化物被覆層 1 0 3 は、化学式  $Li_xNyPzO_w$  で表され、N が非リチウム金属元素であり、 $x > 0$ 、 $y > 0$ 、 $z > 0$ 、 $w > 0$  を満たす。別の実施形態によれば、複合酸化物被覆層 1 0 3 は、 $Li_xNyPzO_w$  を含み、 $Li_{x_1}P_{y_1}O_{z_1}$  および / または  $N_{x_2}P_{y_2}O_{z_2}$  をさらに含み、N は非リチウム金属元素であり、 $x_1 > 0$ 、 $x_2 > 0$ 、 $y_1 > 0$ 、 $z_1 > 0$ 、 $y_2 > 0$ 、 $z_2 > 0$  を満たす。

30

【 0 0 4 2 】

一実施形態によれば、複合酸化物被覆層 1 0 3 は、 $Li_{x_3}P_{y_3}O_{z_3}$  と  $N_{x_4}P_{y_4}O_{z_4}$  を同時に含み、N は非リチウム金属元素であり、 $x_3 > 0$ 、 $x_4 > 0$ 、 $y_3 > 0$ 、 $z_3 > 0$ 、 $y_4 > 0$ 、 $z_4 > 0$  を満たす。

【 0 0 4 3 】

リチウム元素及び非リチウム金属元素とリンの複合酸化物被覆層 1 0 3 は、リチウムイオンの高速イオン導体を含む。例示的な実施形態によれば、高速イオン導体が固体電解質と見なすことができ、室温では、本発明の負極活性材料に含まれるリチウムイオンの高速イオン導体被覆層は、リチウムイオンのイオン伝導率が  $10^{-8} S / cm$  より大きく、無視できる電子伝導率を有している。

40

【 0 0 4 4 】

例示的な実施形態によれば、リチウム元素及び非リチウム金属元素とリンの複合酸化物被覆層 1 0 3 に含まれる非リチウム金属元素は、チタン、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム、カルシウム、亜鉛のうちの 1 つまたは複数を含み、非リチウム金属元素の質量比は、負極活性物質粒子の 3 w t % よりも小さく、好ましくは 1 . 5 w t % であり、より好ましくは 1 w t % である。なお、一実施形態によれば、リチウム元素及び非リチウム金属元素とリンの複合酸化物被覆層 1 0 3 は、リン酸根、メタリン酸根またはピロリン酸根を含む。

【 0 0 4 5 】

50

図2は本発明の別の実施形態に係る負極活性材料の断面図である。

【0046】

図2を参照して、例示的な実施形態によれば、本発明の負極活性材料は、シリコン酸化物粒子201と、炭素膜層203と、リチウム元素および非リチウム金属元素とリンの複合酸化物被覆層205とを含む。一実施形態によれば、リチウム元素及び非リチウム金属元素とリンの複合酸化物被覆層205はその場被覆層である。

【0047】

図2に示すように、一実施形態によれば、シリコン酸化物粒子201におけるリチウム元素の含有量は2~18wt%であり、さらにオプションとして、リチウム元素の含有量は4~15wt%である。また、シリコン酸化物粒子201のメジアン径は1~15ミクロンであり、さらにオプションとして、2~10ミクロンである。前記シリコン酸化物に予めリチウムイオンを嵌入することにより、従来のシリコン酸化物負極材料に比べて、リチウム含有のシリコン酸化物の初回のクーロン効率とサイクル維持率は著しく向上した。

10

【0048】

また、図2に示すように、例示的な実施形態によれば、シリコン酸化物粒子201内には、単量体シリコンナノ粒子207も含まれ、シリコン酸化物粒子201内に分散する。一実施形態によれば、単量体シリコンナノ粒子207のメジアン径は0.1~35ナノメートルであり、オプションとして0.5~20ナノメートルであり、さらにオプションとして1~15ナノメートルであり、当該粒子はリチウムイオンの嵌入/脱離のサイクルを経験すると、粒子が発生した膨張が比較的小さくて割れにくく、当該材料を使用するリチウムイオン二次電池のサイクル膨張が小さくて、サイクルが安定している。

20

【0049】

一実施形態によれば、負極活性物質粒子におけるケイ素含有量は35~65wt%である。さらにオプションとして、負極活性物質粒子におけるケイ素元素含有量は40~65wt%である。

【0050】

図2に示すように、例示的な実施形態によれば、炭素膜層203は、シリコン酸化物粒子201とリチウム元素および非リチウム金属元素とリンの複合酸化物被覆層205との間に位置し、シリコン酸化物粒子201の表面に被覆されている。当該炭素膜層203の厚さの範囲は0.001~0.5ミクロンである。一実施形態によれば、オプションとして、炭素膜層の厚さは0.005~2ミクロンであり、さらにオプションとして、炭素膜層の厚さは0.1~1ミクロンである。また、炭素膜層の質量比は負極活性物質粒子の0.01~20wt%であり、オプションとして0.1~15wt%であり、さらにオプションとして1~12wt%である。炭素膜層の存在は粒子の電気伝導率を効果的に向上させ、負極片における粒子の間、負極片と集流体の接触抵抗を減少させ、材料のリチウムの脱離/嵌入の効率を高め、リチウムイオン電池の分極を低減し、そのサイクル安定性を促進する。

30

【0051】

図2に示すように、例示的な実施形態によれば、リチウム元素及び非リチウム金属元素とリンの複合酸化物被覆層205の質量比は、シリコン酸化物粒子201の5wt%よりも小さく、さらにオプションとして、質量比は、シリコン酸化物粒子201の3wt%よりも小さい。本実施形態では、リチウム元素及び非リチウム金属元素とリンの複合酸化物被覆層205の質量比は、シリコン酸化物粒子201の2wt%よりも小さい。

40

【0052】

一実施形態によれば、負極活性材料におけるリチウム元素及び非リチウム金属元素とリンの複合酸化物被覆層205における非リチウム金属の質量比は負極活性物質粒子の1.5wt%より小さく、オプションとして、1wt%である。本実施形態では、非リチウム金属の質量比は負極活性物質粒子の0.5wt%より小さい。

【0053】

一実施形態によれば、本発明に係る負極活性材料は、その場成長したリチウム元素及び

50

非リチウム金属元素とリンの複合酸化物被覆層を含み、当該被覆層はリチウムイオンの高速イオン導体特性を有しており、電解液とシリコン酸化物粒子の間にリチウムイオンの高速伝送路を構築し、電気化学反応の動力学を高め、負極活性材料の分極を低減し、急速充放電性能と高倍率性能でのエネルギー密度を向上させることができる。

【 0 0 5 4 】

また、当該その場成長した複合酸化物被覆層は人工 S E I の役割を果たすことができ、シリコン酸化物内部のシリコンナノ粒子を外部の電解液から遮断し、電解液との副反応を減少させ、電池充放電サイクル中の材料のクーロン効率と容量安定性を大幅に向上させることができる。

【 0 0 5 5 】

また、リチウム元素及び非リチウム金属元素とリンの複合酸化物被覆層は水に溶けないので、当該被覆層はリチウム含有のシリコン酸化物の安定性を大幅に向上させ、粒子内部と外界の水分との接触を効果的に遮断し、水系ホモジネート過程において材料と水が反応して活性成分の損失を避けることができるとともに、前記被覆層はリチウム含有のシリコン酸化物のアルカリ性の放出を抑制し、材料の pH 値を低減し、水系スラリーの安定性を向上させることができるので、塗布過程でのガス生産、スラリーのレオロジーと安定性の悪化による極片ピンホール、凹み、面密度のムラ、接着が悪いなどの極片品質問題を効果的に回避することができる。

【 0 0 5 6 】

[ 負極活性材料の製造方法 ]

図 3 は本発明の例示的な実施形態に係る負極活性材料の製造方法のフローチャートである。

【 0 0 5 7 】

一実施形態によれば、S 3 0 1 において、シリコン酸化物粒子を用意する。製造の具体的なプロセスは、以下のステップによって実行され得る。まず、不活性ガス雰囲気または減圧条件下で、金属シリコン粉末とシリカ粉末の混合物を 9 0 0 ~ 1 6 0 0 の温度範囲で加熱し、酸化シリコンガスを発生させる。原料加熱反応により発生したガスは吸着板に堆積する。反応炉内の温度を 1 0 0 以下に下げる時に堆積物を取り出し、ボールミル、ジェットミルなどの設備を使って粉碎と粉末化を行い、シリコン酸化物粒子を得る。その後 S 3 0 3 に移入する。

【 0 0 5 8 】

例示的な実施形態によれば、負極活性物質粒子は上記のシリコン酸化物粒子を含む。シリコン酸化物粒子は酸化シリコン材料を含む。本実施形態では、シリコン酸化物粒子におけるケイ素と酸素の化学量論比は 1 : 0 . 4 ~ 1 : 2 であり、オプションとして 1 : 0 . 6 ~ 1 : 1 . 5 であり、さらにオプションとして 1 : 0 . 8 ~ 1 : 1 . 2 であり、ケイ素と酸素以外にも他の微量の不純物元素がある。

【 0 0 5 9 】

S 3 0 3 で、リチウム元素をシリコン酸化物粒子に嵌入する。

【 0 0 6 0 】

一実施形態によれば、S 3 0 3 でリチウム要素を嵌入する前に、シリコン酸化物粒子の表面に炭素膜層を被覆することを含む。

【 0 0 6 1 】

例示的な実施形態によれば、シリコン酸化物は、不均一化されていないシリコン酸化物であってもよく、また、不均一化熱処理されたシリコン酸化物であってもよく、不均一化熱処理温度は 6 0 0 ~ 1 1 0 0 を含み、オプションとして 7 0 0 ~ 1 0 0 0 である。

【 0 0 6 2 】

炭素膜層は化学蒸着法 ( C V D ) によって直接得られ、C V D に採用された炭素源は炭化水素化合物ガスであり、前記炭化水素化合物ガスの分解温度は 6 0 0 ~ 1 1 0 0 であり、好ましくは 7 5 0 ~ 9 5 0 である。前記炭素膜層は、まず炭素反応被覆を行って非酸化雰囲気の中で熱処理炭素化することによって得られてもよい。前記炭素反応被覆方法

10

20

30

40

50

は機械融合機、V C 混合機、被覆釜、噴霧乾燥、砂磨機または高速分散機のいずれか1つを採用することができ、被覆時に使用する溶剤は水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、N ブタノール、エチレングリコール、エーテル、アセトン、N - メチルピロリドン、メチルブタノン、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、ジメチルベンゼン、N , N - ジメチルホルムアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、クロロホルムのうち的一种または多種の組合せである。前記炭素反応源は、コールタールピッチ、石油ピッチ、ポリビニルアルコール、エポキシ樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ブドウ糖、ショ糖、ポリアクリル酸、ポリビニルピロリドンのうち的一种または多種の組合せであってよい。前記熱処理炭素化用の設備は、回転炉、取鍋精錬炉、ローラー窯、プッシャー窯、雰囲気ボックス炉またはチューブ炉のいずれか一種であってよい。前記熱処理炭素化の温度は600 ~ 1100 であってよく、好ましくは700 ~ 1000 であり、保温時間は0.5 ~ 24時間である。前記非酸化雰囲気は、窒素、アルゴン、水素またはヘリウムの少なくとも一種のガスによって提供されてもよい。

10

#### 【0063】

一実施形態によれば、シリコン酸化物粒子は完全や部分的で炭素膜層に被覆されてもよいし、炭素膜層に全く被覆されなくてもよい。

#### 【0064】

一実施形態によれば、炭素膜層を形成した後、リチウム元素をシリコン酸化物粒子に嵌入する。シリコン酸化物粒子のドーピング(リチウム元素の嵌入)は、電気化学ドーピング、液相ドーピング、および熱ドーピングなどの方法を採用することができる。リチウム元素のドーピング雰囲気は、窒素、アルゴン、水素またはヘリウムの少なくとも一種からなる非酸化雰囲気である。

20

#### 【0065】

リチウム元素の嵌入方法(リチウムドーピング改質法)：

##### 1、電気化学法

浴槽、陽極電極、陰極電極、電源の4つの部品を含み、陽極電極と陰極電極はそれぞれ電源の両端に接続されている電気化学槽を提供する。同時に、陽極電極はリチウム源に接続され、陰極電極はシリコン酸化物粒子を含む容器に接続される。浴槽に有機溶媒を充填し、リチウム源(陽極電極)とシリコン酸化物粒子を含む容器(陰極電極)を有機溶媒中に浸漬させる。電源投入後、電気化学反応の発生により、リチウムイオンはシリコン酸化物構造に嵌入され、リチウムドーピング改質のシリコン酸化物粒子が得られる。上記の有機溶剤は、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸フルオロエチレン、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、ジメチルスルホキシドなどの溶剤を採用することができる。また、当該有機溶媒に電解質リチウム塩も含まれており、六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF<sub>4</sub>)、過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)などを採用することができる。上記のリチウム源(陽極電極)は、リチウム箔、または、炭酸リチウム、酸化リチウム、水酸化リチウム、コバルト酸リチウム、リン酸鉄リチウム、マンガン酸リチウム、リン酸バナジウムリチウム、ニッケル酸リチウムなどのリチウム化合物を採用することができる。

30

40

#### 【0066】

##### 2、液相ドーピング法

金属リチウム、電子移動触媒、シリコン酸化物粒子をエーテル系溶媒に添加し、溶液中の金属リチウムが完全に消失するまで、非酸化雰囲気の中で攪拌しながら加熱して恒温反応を維持する。電子移動触媒の作用により、金属リチウムはエーテル系溶媒に溶解し、リチウムイオンの配位化合物を形成することができ、より低い還元電位を持つため、シリコン酸化物と反応し、リチウムイオンはシリコン酸化物構造に入ることができる。前記電子移動触媒は、ピフェニル、ナフタレンなどを含む。前記エーテル系溶媒は、メチルブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどを含む。前記恒温反応温度は25 ~ 200 である。前記非酸化性雰囲気は、窒

50

素、アルゴン、水素またはヘリウムの少なくとも一種のガスによって提供される。

【0067】

### 3、熱ドーピング法

シリコン酸化物粒子をリチウム含有の化合物と均一に混合し、その後、非酸化雰囲気の中で熱処理を行う。前記リチウム含有の化合物は、水酸化リチウム、炭酸リチウム、酸化リチウム、過酸化リチウム、水素化リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、草酸リチウムなどを含む。前記混合方法は、高速分散機、高速攪拌機、ボールミル、テーパミキサー、スパイラルミキサー、攪拌型ミキサーまたはVCMキキサーのいずれか一種を採用する。前記熱処理用の設備は、回転炉、取鍋精錬炉、インナーポット炉、ローラー窯、プッシャー窯、雰囲気ボックス炉またはチューブ炉のいずれか一種である。前記熱処理の温度は400～900であり、好ましくは550～850であり、保温時間は0.1～1.2時間であり、昇温速度は0.1/分より大きく、20/分より小さい。前記非酸化性雰囲気は、窒素、アルゴン、水素またはヘリウムの少なくとも一種のガスにより提供される。

10

【0068】

S303のリチウム元素嵌入のステップは、炭素膜層を被覆した後で行うことで、熱処理の過程におけるシリコン酸化物内のシリコン結晶粒の成長を抑制することができる。これにより、ナノスケールの単量体シリコン粒子が均一に分散して、ケイ酸リチウム化合物またはシリコン酸化物基体内に固定され、シリコンナノ粒子の膨張を効果的に抑制し、充放電の過程においてシリコン粒子が徐々に融解してより大きいサイズの粒子になることを阻止することにより、電池のサイクル過程における膨張変形を低減し、シリコン材料の電気的な劣化を低減することができ、当該材料を使用したリチウムイオン二次電池のサイクル膨張を小さくし、サイクルを安定させる。また、炭素膜層を被覆するステップはリチウム元素を嵌入する前に行うことで、より品質が良く、より被覆が完備した炭素膜層を得ることに有利である。

20

【0069】

リチウム元素の嵌入が完了したら、S305に移行する。

【0070】

S305で、例示的な実施形態によれば、シリコン酸化物粒子の表面に複合酸化物被覆層がその場成長させ、シリコン酸化物粒子の表面にリチウム元素及び非リチウム金属元素とリンの複合酸化物がその場成長させる。一実施形態によれば、リチウム元素および非リチウム金属元素とリンの複合酸化物被覆層は、リチウム元素含有のシリコン酸化物粒子の表面を完全にカバーまたは部分的にカバーすることができる。

30

【0071】

被覆層のその場成長のステップで、リチウム含有のシリコン酸化物粒子の表面に液相法または気相法によりリチウム元素及び非リチウム金属元素とリンの複合酸化物被覆層をその場で成長させることができる。また、液相法によりその場で被覆した場合、水溶性またはアルコール溶性の非リチウム金属塩、リン酸塩またはメタリン酸塩を一定濃度の溶液として配合し、オプションとして、一定濃度の溶液は水溶性またはアルコール溶性のリチウム塩も含み、その後、溶液法によりシリコン酸化物粒子の表面にリチウム元素及び非リチウム金属元素とリンの複合酸化物被覆層をその場で成長させる。

40

【0072】

さらに、一実施形態によれば、上記のリチウム元素および非リチウム金属元素とリンの複合酸化物被覆層をその場で成長させた後、熱処理ステップを含むようにしてよく、熱処理ステップで、前記被覆層に含まれるリン酸根は、メタリン酸根に変換され得る。熱処理ステップのパラメータは、温度150～900、保温時間0.1～1.2時間を含み、雰囲気は真空または非酸化性雰囲気を選択することができる。非酸化性雰囲気は窒素、アルゴン、水素またはヘリウムの少なくとも一種を含む。また、前記熱処理温度は、リチウム元素の嵌入の熱処理温度より高くなってはならない。

【0073】

50

[ 負極活性材料の特性評価方法 ]

1、材料検査：各実施例及び対比例によって製造された負極活性材料を以下の設備で特性評価する。丹東百特 Better Size 2000 型レーザー粒度計を用いて負極活性材料の粒径分布を測定する。Hitachi SU8010 型走査電子顕微鏡を用いて負極活性材料の表面形態を観察する。EDX 元素テストを用いて負極活性材料の元素組成分析を行う。

【 0 0 7 4 】

2、ホモジネート及び極片の作製：上記負極活性材料 18 部、人造黒鉛 77 部、導電添加剤 2.5 部、接着剤 2.5 部を取り、水性システムの下でホモジネート塗布を行ってから、乾燥、ローラーして、本発明の負極活性材料を含む負極片を得る。

10

【 0 0 7 5 】

3、ガス生産の監視：上記の水系ホモジネートスラリーの一部を取り、耐水性テストと安定性テストを行う。

【 0 0 7 6 】

上記の水系ホモジネートスラリーを 30 g 取って 65 に保存して、上記のスラリーがこの条件でいつからガスを生産するかを確認する。通常の水系ホモジネート過程中で、スラリーの温度は普通 25 ~ 30 に維持される。従って、本発明に採用されたスラリーの安定性の評価方法は、厳格さが実際の水系ホモジネート塗布生産過程の条件をはるかに超えている。当該評価方法では、スラリーが 24 時間でガスを生産しなければ、当該スラリーにおける負極活性材料は耐水性が強く、安定性が良いと考えられ、大規模な水系ホモジネートに利用できる。

20

【 0 0 7 7 】

4、半電池評価：上記の本発明の負極活性材料を含む負極片と仕切膜、リチウム片、ステンレススペーサーを順次に重ねて 200  $\mu$ L 電解液を滴下した後に密封して 2016 式リチウムイオン半電池を作る。武漢市藍電電子株式会社の小（微）電流レンジ設備を用いて容量および放電効率を測定する。本発明の負極活性材料を含む負極の半電池の最初のリチウム嵌入比容量と効率を測定する。

【 0 0 7 8 】

5、全電池評価：各実施例および対比例によって製造された負極活性材料の負極片を切分け、真空ベーキングし、ペアリング正極片と仕切膜と一緒に巻き込み、対応する大きさのアルミシエルに入れ、一定量の電解液を注入してガスを除去して密封し、化成した後約 3.2 Ah のリチウムイオン全電池を得る。深せん市ニューウィル電子有限公司の電池テスターを用いて当該全電池の 0.2 C および 3 C での容量、エネルギー、定電流のチャージ比を測定し、0.7 C 倍率で充放電サイクルを 500 回して容量維持率を得る。

30

【 0 0 7 9 】

以下、具体的な実施例を参照して、本発明についてさらに説明する。

【 0 0 8 0 】

実施例 1

メジアン径が 5 ミクロンであり、かつケイ素と酸素の原子比が 1 : 1 であるシリコン酸化物粒子を 500 グラム用意した。相対湿度が 30 % より低い乾燥室内に、上記のシリコン酸化物粉末 500 グラム、金属リチウムリボン 70 グラムおよびビフェニルを密封可能なガラス容器に入れ、そしてメチルブチルエーテルを加え、アルゴン雰囲気中で攪拌反応した。その後、容器内のメチルブチルエーテルを除去して乾燥させ、得られた粉末をアルゴン雰囲気中で熱処理し、300 で 2 時間保温し、自然冷却後にリチウムをドープしたシリコン酸化物粉末を得ることができた。

40

【 0 0 8 1 】

上記のステップで得られた材料 500 グラムを取って、リン酸二水素リチウム水溶液に加え、その後水溶性マグネシウム塩を含む水溶液を上記の分散液に均等に滴下した。上記の反応が終わったら、吸引濾過の方法で粉末を溶液と分離し、乾燥した後、表面にリン酸リチウム (  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  ) 及びリン酸マグネシウム (  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  ) の同時に沈殿

50

された複合被覆層を被覆したリチウム含有のシリコン酸化物粒子を得た。秤量分析により、材料は7wt%増となり、その中でマグネシウム元素の質量はリチウム含有のシリコン酸化物粒子の2wt%を占めた。図4に実施例1の最終製品の走査電子顕微鏡写真を示し、リチウム含有のシリコン酸化物粒子の表面に完全な複合被覆層がその場に成長したことが明らかに見えた。

#### 【0082】

上記の負極活性材料18部、人造黒鉛77部、導電添加剤2.5部、接着剤2.5部を取り、水性システムでホモジネートを行い、一部の水系ホモジネートスラリーを取って耐水性と安定性テストを行い、他のスラリーを塗布して乾燥、ローラーし、シリコン含有の負極片を得た。

#### 【0083】

上記のホモジネートスラリーを約30グラム取って65の恒温水浴に保存し、そのガス生産開始時間を監視した。この厳しい条件で、上記のスラリーは一週間以上ガスを生産しないことが維持できた。

#### 【0084】

本実施例では、負極活性材料の18%半電池評価の結果は、初回の可逆リチウム嵌入比容量は566.4mAh/gであり、初回の充放電効率は88%であった。

#### 【0085】

本実施例では、負極活性材料の全電池評価の結果は、0.2C倍率での体積エネルギー密度は764.7Wh/Lであり、3C倍率での体積エネルギー密度は0.2C倍率での体積エネルギー密度の89.30%であり、500回の充放電サイクル後の容量維持率は79.3%であった。

#### 【0086】

##### 実施例2

メジアン径は5ミクロンの一酸化ケイ素粒子1000グラムを取り、CVD炉に置いた。アセチレンを炭素源として950で被覆反応を行い、完全な炭素膜層を被覆したシリコン酸化物粒子を得た。

#### 【0087】

上記の炭素膜層を有するシリコン酸化物粒子500グラムを取り、実施例1と同様な方法で、得られた炭素膜層を有するシリコン酸化物粒子に対してリチウム元素を嵌入し、その中で、金属リチウムリボンの添加量は60グラムであり、後続の熱処理温度は550で、2時間保温し、炭素膜を被覆したリチウム含有のシリコン酸化物粒子を得た。

#### 【0088】

上記のリチウム元素嵌入のシリコン酸化物粒子500グラムを取り、噴霧乾燥被覆プロセスを用いて、リチウム元素及び非リチウム金属元素とリンの複合酸化物被覆層を形成した。

#### 【0089】

上記のリチウム含有のシリコン酸化物粒子、水溶性リン酸塩、水溶性リチウム塩、水溶性亜鉛塩およびポリビニルピロリドン(PVP)をイオン除去水に高速に分散した後、スラリーを噴霧乾燥で処理した。その後、得られた粉末をアルゴン雰囲気の中で、400で4時間加熱し、表面にリチウム亜鉛リンの複合酸化物被覆層を被覆したリチウム含有のシリコン酸化物粒子を得、前記被覆層は、メタリン酸リチウムとメタリン酸亜鉛を同時に含んだ。SEM写真(図5に示す)の分析によれば、リチウム含有のシリコン酸化物粒子の表面に複合被覆層をその場で成長させていることが明らかに見えた。秤量分析により、当該ステップで被覆改質した後、材料は2wt%増となり、亜鉛元素の質量はリチウム含有のシリコン酸化物粒子の0.5wt%を占めることが分かった。また、図8Aに示すように、EDX元素マッピング図から、被覆層は亜鉛元素及びリン元素を含むことが分かった。

#### 【0090】

当該材料を含む水系ホモジネートスラリーは65の加速実験で、一週間以上ガスを生

10

20

30

40

50

産しないことが維持できた。

【0091】

本実施例では、負極活性材料の18%半電池評価の結果は、初回の可逆リチウム嵌入比容量は587.9mAh/gであり、初回の充放電効率は89.3%であった。

【0092】

本実施例では、負極活性材料の全電池評価の結果は、0.2C倍率での体積エネルギー密度は801.9Wh/Lであり、3C倍率での体積エネルギー密度は0.2C倍率での体積エネルギー密度の93%であり、500回の充放電サイクル後の容量維持率は84.8%であった。

【0093】

実施例3

メジアン径が5ミクロンの一酸化ケイ素粒子1000グラムを取り、CVD炉に置いた。アセチレンを炭素源として950℃で被覆反応を行い、完全な炭素膜層を被覆したシリコン酸化物粒子を得た。

【0094】

次に、熱ドーピング法を用いてリチウム金属ドーピングを行い、具体的には、上記の粒子を500グラム取って水素化リチウム68.4グラムを混合し、混合粉末をアルゴン雰囲気において熱処理を行い、650℃で6時間保温し、自然冷却後に炭素膜を被覆したリチウム含有のシリコン酸化物を得た。

【0095】

上記のリチウム元素を嵌入したシリコン酸化物粒子を500グラム取って、実施例2と同様な噴霧乾燥被覆プロセスを用いてリチウム元素及び非リチウム金属元素とリンの複合酸化物被覆層を形成した。ここで、使用された前駆体は水溶性リン酸塩、水溶性リチウム塩およびチタン酸テトラブチルであった。噴霧乾燥後の熱処理プロセスは650℃で4時間保温し、リチウムチタンリン複合被覆層を被覆したリチウム含有のシリコン酸化物粒子を得た。SEM写真(図6)の分析によれば、リチウム含有のシリコン酸化物粒子の表面に複合被覆層をその場で成長させたことが明らかに見えた。秤量分析により、当該ステップで被覆改質した後、材料は1wt%増となり、ここで、チタン元素の質量はリチウム含有のシリコン酸化物粒子の0.25wt%を占めることが分かった。そして、EDX元素面表面走査図(図8B)から、被覆層はチタン元素とリン元素を含むことがわかった。

【0096】

当該材料を含む水系ホモジネートスラリーは650℃の加速実験で、一週間以上ガスを生産しないことが維持できた。

【0097】

本実施例では、負極活性材料の18%半電池評価の結果は、初回の可逆リチウム嵌入比容量は578.6mAh/gであり、初回の充放電効率は91.2%であった。

【0098】

本実施例では、負極活性材料の全電池評価の結果は、0.2C倍率での体積エネルギー密度は818Wh/Lであり、3C倍率での体積エネルギー密度は0.2C倍率での体積エネルギー密度の95.1%であり、3C充電倍率での定電流のチャージ比は84.8%であり、500回の充放電サイクル後の容量維持率は85.7%であった(図9に示す)。

【0099】

実施例4

メジアン径が5ミクロンの一酸化ケイ素粒子1000gとコールタールピッチ粉末50gをドライ法で均一に混合した後に加熱して攪拌し、コールタールピッチに被覆されたシリコン酸化物材料を得た。上記の材料を窒素雰囲気で1000℃まで加熱し、コールタールピッチを炭化させた。冷却して得られた材料を500目ふるいにかけて、炭素膜に被覆されたシリコン酸化物粉末を得た。

【0100】

次に、実施例3と同様な熱ドーピング法を用いてリチウム金属ドーピングを行ったが、

10

20

30

40

50

水素化リチウムの量を45.6gに調整し、熱処理プロセスを850で3時間保温することに調整して、炭素膜を被覆したリチウム含有のシリコン酸化物を得た。

【0101】

次に、実施例3と同様の噴霧乾燥被覆プロセスを用いて、リチウムチタンリン複合被覆層を形成した。ここで、噴霧乾燥後の熱処理プロセスは850で2時間保温し、得られた複合被覆層はリン酸チタンリチウム(LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)である。

【0102】

秤量分析により、当該ステップで被覆改質した後、材料は3wt%増となり、チタン元素の質量はリチウム含有のシリコン酸化物粒子の0.75wt%を占めていることがわかった。

10

【0103】

当該材料を含む水系ホモジネートスラリーは65の加速実験で、一週間以上ガスを生産しないことが維持できた。

【0104】

本実施例では、負極活性材料の18%半電池評価の結果は、初回の可逆リチウム嵌入比容量は554.8mAh/gであり、初回の充放電効率は90.8%であった。

【0105】

本実施例では、負極活性材料の全電池評価の結果は、0.2C倍率での体積エネルギー密度は784.9Wh/Lであり、3C倍率での体積エネルギー密度は0.2C倍率での体積エネルギー密度の92.8%であり、500回の充放電サイクル後の容量維持率は80.6%であった。

20

【0106】

実施例5

実施例4と比較して、本実施例は同じ原料と被覆炭素膜プロセスを採用した。次に電気化学のブリリチウム化の方法を用いて上記のシリコン酸化物をリチウム金属ドーピングし、リチウム金属のドーピング量はシリコン酸化物の質量の7%を占めた。

【0107】

次に、上記ステップで得られた材料を500グラム取り、リン酸塩水溶液に加えた。その後、水溶性マグネシウム塩を含む水溶液を上記の分散液に均等に滴下した。上記の反応が終わったら、吸引濾過の方法で粉末を溶液と分離し、乾燥した後、表面にリチウムマグネシウムリン複合被覆層を被覆したリチウム含有のシリコン酸化物粒子を得た。

30

【0108】

秤量分析により、当該ステップで被覆改質した後、材料は5wt%増となり、マグネシウム元素の質量はリチウム含有のシリコン酸化物粒子の1wt%を占めることが分かった。

【0109】

当該材料を含む水系ホモジネートスラリーは65の加速実験で、一週間以上ガスを生産しないことが維持できた。

【0110】

本実施例では、負極活性材料の18%半電池評価の結果は、初回の可逆リチウム嵌入比容量は585mAh/gであり、初回の充放電効率は86.8%であった。

40

【0111】

本実施例では、負極活性材料の全電池評価の結果は、0.2C倍率での体積エネルギー密度は771.1Wh/Lであり、3C倍率での体積エネルギー密度は0.2C倍率での体積エネルギー密度の90.6%であり、500回の充放電サイクル後の容量維持率は81.8%であった。

【0112】

実施例6

メジアン径が5ミクロンの一酸化ケイ素粒子を1000グラム取り、実施例2と同じ被覆炭素膜プロセスを採用し、炭素を被覆したシリコン酸化物を得た。次に、実施例2と同様な方法でリチウム元素をドーピングし、その中で、金属リチウムリボンの添加量が50グラ

50

ムであり、後続のチューブ炉での熱処理温度が600で2時間保温し、炭素膜を被覆したりチウム含有のシリコン酸化物粒子を得た。

【0113】

その後、上記のステップで得られた材料を500グラム取り、リン酸塩を含む水溶液に加えた。その後、アルミニウム塩を溶かした水溶液を上記の分散液に均等に滴下した。上記の反応が終わったら、吸引濾過の方法で粉末を溶液と分離し、乾燥した後、表面にリチウムアルミニウムリン複合被覆層を被覆したりチウム含有のシリコン酸化物粒子を得た。

【0114】

秤量分析により、当該ステップで被覆改質した後、材料は0.2wt%増となり、アルミニウム元素の質量はリチウム含有のシリコン酸化物粒子の0.03wt%を占めることが分かった。

10

【0115】

当該材料を含む水系ホモジネートスラリーは65の加速実験で、36時間もガスを生産しないことが維持できた。

【0116】

本実施例では、負極活性材料の18%半電池評価の結果は、初回の可逆リチウム嵌入比容量は599.8mAh/gであり、初回の充放電効率は89.2%であった。

【0117】

本実施例では、負極活性材料の全電池評価の結果は、0.2C倍率での体積エネルギー密度は806.2Wh/Lであり、3C倍率での体積エネルギー密度は0.2C倍率での体積エネルギー密度の95.4%であり、500回の充放電サイクル後の容量維持率は86.3%であった。

20

【0118】

実施例7

メジアン径が5ミクロンの一酸化ケイ素粒子を1000グラム取り、実施例4と同じ被覆炭素膜プロセスを採用し、炭素を被覆したシリコン酸化物を得た。

【0119】

次に、熱ドーピング法を用いてリチウム金属ドーピングを行い、具体的には、上記の粒子を500グラム取って、85.7グラムの水酸化リチウムを混合し、混合粉末をチューブ炉に置いて、アルゴン雰囲気中で熱処理し、10/minの昇温速率で900まで昇温して3時間保持し、自然冷却後に材料をチューブ炉から取り出して、500目のふるいをかけ、炭素膜を被覆したりチウム含有のシリコン酸化物を得た。

30

【0120】

上記のリチウム元素を嵌入したシリコン酸化物粒子を取り、実施例4と同様の噴霧乾燥被覆プロセスを用いてリチウムチタンリン複合酸化物被覆層を形成した。噴霧乾燥後の熱処理プロセスは850で2時間保温し、リチウムチタンリン複合被覆層を被覆したりチウム含有のシリコン酸化物粒子を得た。

【0121】

秤量分析により、当該ステップで被覆改質した後、材料は6wt%増となり、その中で、チタン元素の質量はリチウム含有のシリコン酸化物粒子の1.5wt%を占めていることがわかった。

40

【0122】

当該材料を含む水系ホモジネートスラリーは65の加速実験で、一週間以上ガスを生じないことが維持できた。

【0123】

本実施例では、負極活性材料の18%半電池評価の結果は、初回の可逆リチウム嵌入比容量は537.9mAh/gであり、初回の充放電効率は90.4%であった。

【0124】

本実施例では、負極活性材料の全電池評価の結果は、0.2C倍率での体積エネルギー密度は768Wh/Lであり、3C倍率での体積エネルギー密度は0.2C倍率での体積

50

エネルギー密度の 88.8%であり、500回の充放電サイクル後の容量維持率は76.3%であった。

【0125】

実施例 8

実施例 3 と同様に、メジアン径が 5 ミクロンの一酸化ケイ素粒子を 1000 グラム取り、同じ被覆炭素膜プロセス及びリチウムドーピングプロセスを採用して、炭素膜を被覆したリチウム含有のシリコン酸化物粉末を得た。

【0126】

上記のリチウム元素を嵌入したシリコン酸化物粒子を 500 グラム、リン酸チタンリチウム ( $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ) 粉末を 5 グラム、および溶剤を取って混合した。攪拌分散後、吸引濾過で溶剤を除去し、100 で真空乾燥し、リン酸チタンリチウムサブミクロン粉末を分散して、シリコン酸化物粒子の表面に付着させ、表面にリン酸チタンリチウム粒子と炭素膜層を被覆したリチウム含有のシリコン酸化物を得た(図7に示す)。

10

【0127】

秤量分析により、当該ステップで被覆改質した後、材料は 1 wt% 増となり、チタン元素の質量はリチウム含有のシリコン酸化物粒子の 0.25 wt% を占めることが分かった。

【0128】

当該材料を含む水系ホモジネートスラリーは 65 の加速実験で、12時間ぐらいでガスの生産を始めた。

【0129】

本実施例では、負極活性材料の 18% 半電池評価の結果は、初回の可逆リチウム嵌入比容量は 560 mAh/g であり、初回の充放電効率は 88.2% であった。

20

【0130】

本実施例では、負極活性材料の全電池評価の結果は、0.2 C 倍率での体積エネルギー密度は 778.5 Wh/L であり、3 C 倍率での体積エネルギー密度は 0.2 C 倍率での体積エネルギー密度の 86.3% であり、3 C 充電倍率での定電流のチャージ比は 78.82% であり、500回の充放電サイクル後の容量維持率は 72.5% であった。

【0131】

対比例 1

実施例 2 と類似し、その相違点は、リチウム元素及び非リチウム金属元素とリンの複合酸化物被覆層を形成するプロセスがないため、製品は炭素膜を被覆したリチウム含有のシリコン酸化物である。

30

【0132】

当該材料を含む水系ホモジネートスラリーは 65 の加速実験で、1時間以内に激しくガスの生産を始めた。スラリーの安定性があまりにも悪いため、ホモジネート塗布の過程中にガス生産とレオロジーが悪くなる問題が発生し、塗布した極片の品質が比較的悪く、多くの凹みが見れ、接着性が悪く、脱粉などの問題を引き起こし、電池の性能に大きく影響した。

【0133】

本実施例では、負極活性材料の 18% 半電池評価の結果は、初回の可逆リチウム嵌入比容量は 580.7 mAh/g であり、初回の充放電効率は 85.1% であった。

40

【0134】

本実施例では、負極活性材料の全電池評価の結果は、0.2 C 倍率での体積エネルギー密度は 759.5 Wh/L であり、3 C 倍率での体積エネルギー密度は 0.2 C 倍率での体積エネルギー密度の 82.8% であり、電池は 350 回未満のサイクルで維持率は急速に減衰し始め、500回の充放電サイクル後の容量維持率は 50% であった。

【0135】

対比例 2

実施例 6 と類似し、その相違点は、溶液法を用いてリチウムとリンの複合酸化物被覆層を形成する時、アルミニウム塩溶液を添加しなかったことであり、秤量分析により、当該

50

ステップで被覆改質した後、材料は0.2wt%増となったことがわかった。製品はリチウムリン酸化物被覆層と炭素膜を被覆したリチウム含有のシリコン酸化物粒子であった。

【0136】

当該材料を含む水系ホモジネートスラリーは65の加速実験で、6時間以内にガスの生産を始め、かつスラリーのレオロジーが変化したため、塗布された極片には少量の凹みが現れ、接着性が悪く、脱粉などの問題があり、電池の性能に影響を与えた。

【0137】

本実施例では、負極活性材料の18%半電池評価の結果は、初回の可逆リチウム嵌入比容量は561mAh/gであり、初回の充放電効率は87.7%であった。

【0138】

本実施例では、負極活性材料の全電池評価の結果は、0.2C倍率での体積エネルギー密度は774.3Wh/Lであり、3C倍率での体積エネルギー密度は0.2C倍率での体積エネルギー密度の88.6%であり、500回の充放電サイクル後の容量維持率は67.1%であった。

【0139】

対比例3

メジアン径が5ミクロンの一酸化ケイ素粒子を1000グラム取り、CVD炉に置いた。アセチレンを炭素源として950で被覆反応を行い、完全な炭素膜層を被覆したシリコン酸化物粒子を得た。次に、熱ドーピング法を用いてリチウム金属ドーピングを行い、具体的には、上記の粒子を500グラム取って水素化リチウム68.4グラムを混合し、アルゴン雰囲気において熱処理を行い、700で3時間保温し、自然冷却後に材料をチューブ炉から取り出し、500目のふるいをかけ、炭素膜を被覆したリチウム含有のシリコン酸化物を得た。

【0140】

上記のリチウム元素を嵌入したシリコン酸化物粒子500グラム、アルミニウムリン複合酸化物及び溶剤を取って混合を行い、30分間攪拌した。溶剤は純水を使い、純水はシリコン酸化物粒子の5倍であった。アルミニウムリン複合酸化物はリン酸アルミニウム( $AlPO_4$ )粉末とメタリン酸アルミニウム( $Al(PO_3)_3$ )粉末の混合物を選択した。リン酸アルミニウムは55.46%の五酸化二リン、44.54%の三酸化二アルミニウムを含む。メタリン酸アルミニウムは77.82%の五酸化二リンおよび22.18%の三酸化二アルミニウムを含む。アルミニウムリン複合酸化物のメジアン径は0.8ミクロンであった。攪拌分散した後、吸引濾過で溶剤を除去し、100で真空乾燥した。五酸化二リンと三酸化二アルミニウムの質量比が1:70となるようにアルミニウムリン複合酸化物をシリコン酸化物粒子の表面に付着させた。

【0141】

秤量分析により、当該ステップで被覆改質した後、材料は1.5wt%増となった。

【0142】

当該材料を含む水系ホモジネートスラリーは65の加速実験で、3時間以内にガスの生産を始め、スラリーのレオロジーが変化したため、塗布された極片には凹みが現れ、接着性が悪く、脱粉などの問題があり、電池の性能に影響を与えた。

【0143】

本実施例では、負極活性材料の18%半電池評価の結果は、初回の可逆リチウム嵌入比容量は556.4mAh/gであり、初回の充放電効率は86.7%であった。

【0144】

本実施例では、負極活性材料の全電池評価の結果は、0.2C倍率での体積エネルギー密度は767.4Wh/Lであり、3C倍率での体積エネルギー密度は0.2C倍率での体積エネルギー密度の79.5%であり、電池は400回未満のサイクルで維持率は急速に減衰し始め、500回の充放電サイクル後の容量維持率は64.3%であった。

【0145】

対比例4

10

20

30

40

50

実施例 1 と同様に、当該対比例は同じシリコン酸化物原料とリチウムドーピングプロセスを採用し、リチウム含有のシリコン酸化物粉末を得た。

【0146】

上記ステップで得られた材料を 500 グラム取って、リン酸二水素リチウム水溶液に加えた。その後、可溶性マグネシウム塩を含む水溶液を上記の分散液に均等に滴下した。上記の反応が終わったら、吸引濾過の方法で粉末を溶液と分離し、乾燥した後、表面にリン酸リチウム及びリン酸マグネシウムの同時に沈殿された複合被覆層を被覆したリチウム含有のシリコン酸化物粒子を得た。

【0147】

秤量分析により、当該ステップで被覆改質した後、材料は 14 wt % 増となり、その中で、マグネシウム元素の質量はリチウム含有のシリコン酸化物粒子の 4 wt % を占めたことが分かった。

10

【0148】

当該材料を含む水系ホモジネートスラリーは 65 の加速実験で、一週間以上ガスを生産しないことが維持できた。

【0149】

本実施例では、負極活性材料の 18 % 半電池評価の結果は、初回の可逆リチウム嵌入比容量は 524 mAh / g であり、初回の充放電効率は 84.2 % であった。

【0150】

本実施例では、負極活性材料の全電池評価の結果は、0.2 C 倍率での体積エネルギー密度は 721.3 Wh / L であり、3 C 倍率での体積エネルギー密度は 0.2 C 倍率での体積エネルギー密度の 72.1 % であり、電池は 350 回未満のサイクルで維持率は急速に減衰し始め、500 回の充放電サイクル後の容量維持率は 59.3 % であった。

20

【0151】

一実施形態によれば、本発明の負極活性材料の表面にその場で成長したリチウム及び非リチウム金属元素とリンの複合酸化物被覆層を有しており、その中で、金属元素はリチウムと非リチウム金属を同時に含み、リチウム及び非リチウム金属元素とリンの複合酸化物被覆層はリチウムイオンの高速イオン導体成分であるため、当該リチウム元素及び非リチウム金属元素とリンの複合酸化物被覆層はリチウムイオンの伝送を妨げず、逆にリチウムイオンの良導体となり、負極活性材料の分極を低減し、急速充放電性能と高倍率でのエネルギー密度を向上させる。

30

【0152】

一実施形態によれば、本発明の負極活性材料の表面に、水に溶けないリチウム及び非リチウム金属元素とリンの複合酸化物被覆層を有する。リチウム元素及び非リチウム金属元素とリンの複合酸化物被覆層は、リチウム含有のシリコン酸化物の安定性を大幅に向上させ、粒子内部と外部の水分との接触を効果的に遮断し、水系ホモジネート過程における材料と水が反応して活性成分の損失をもたらすことを避けるとともに、リチウム元素及び非リチウム金属元素とリンの複合酸化物被覆層は、リチウム含有のシリコン酸化物のアルカリ性の放出を抑制し、水系スラリーの安定性を高めることができるため、塗布過程におけるガス生産、スラリーのレオロジーと安定性の悪化による極片ピンホール、凹み、面密度のムラ、接着が悪いなどの極片品質問題を効果的に回避することができる。

40

【0153】

一実施形態によれば、上記リチウム元素及び非リチウム金属元素とリンの複合酸化物被覆層はさらに人工 SEI の役割を果たすことができ、シリコン酸化物内部のシリコンナノ粒子を外部の電解液から遮断し、電解液との副反応を減少させ、電池充放電サイクル過程における材料のクーロン効率と容量安定性を大幅に向上させることができる。

【0154】

一実施形態によれば、リチウム含有のシリコン酸化物粒子内部のシリコンナノ結晶粒のサイズが小さく、かつケイ酸リチウム系化合物又はシリコン酸化物基体内に均一に分散して固定され、当該基体はシリコンナノ粒子の膨張を効果的に抑制して緩和し、シリコン粒

50

子が充放電過程中に徐々に溶けてより大きいサイズの粒子に融合することを阻止し、融和後の大きいサイズのシリコン粒子による更なる大きい膨張と一部のシリコン材料が失効になることを防ぐ。したがって、本発明に係る負極活性材料を用いて製造されたリチウムイオン二次電池は、サイクル膨張が小さく、サイクル安定性が良く、エネルギー密度が高いという利点がある。

【 0 1 5 5 】

上記の実施例は、本明細書に記載された例を明確に説明するためだけであって、実施形態を限定するものではないことは明らかである。当業者にとっては、上記の説明に基づいて、他の異なる形式の変化や変動も可能である。ここでは、あらゆる実施形態を全部説明する必要もなく、説明し尽くせない。これによってもたらされる明白な変化または変動は、依然として本発明の保護範囲内にある。

10

20

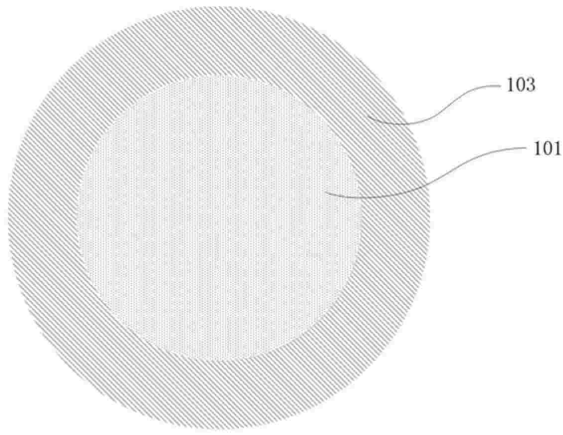
30

40

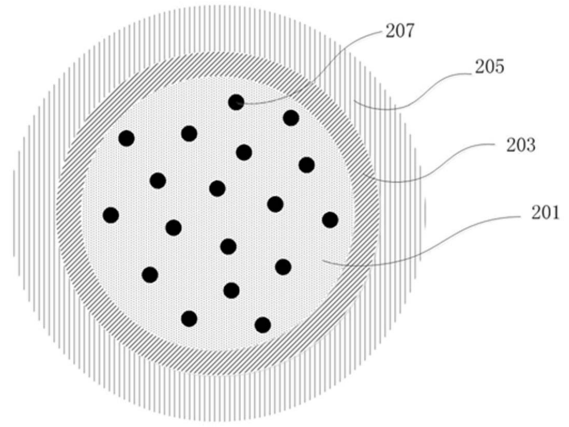
50

【図面】

【図 1】

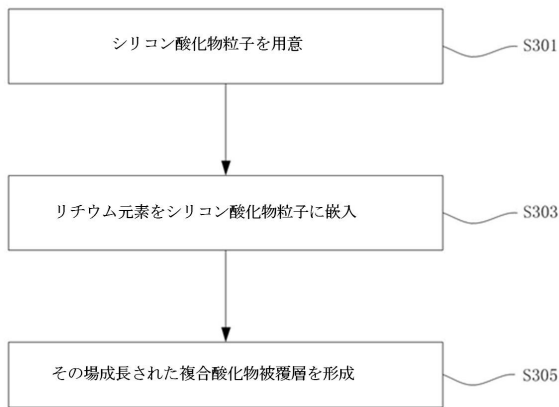


【図 2】

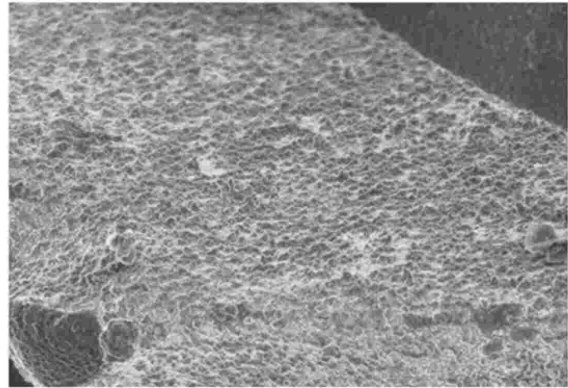


10

【図 3】



【図 4】



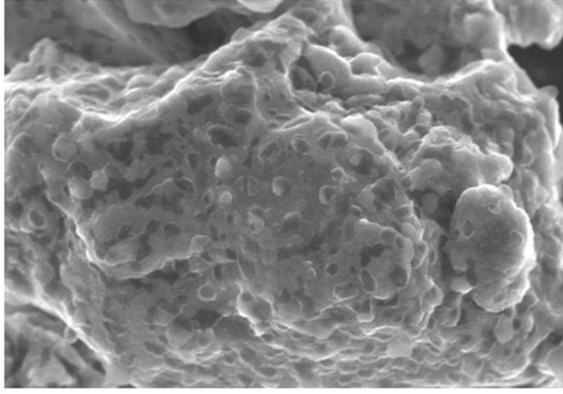
20

30

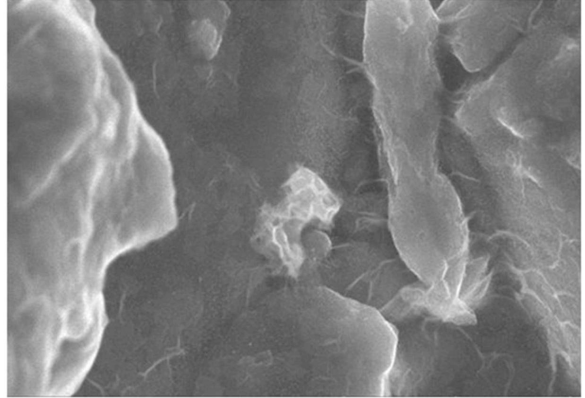
40

50

【 図 5 】

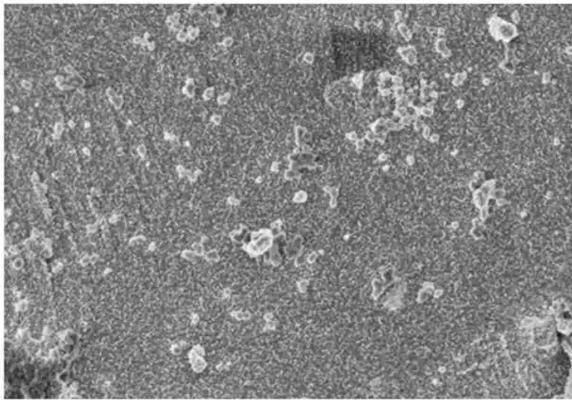


【 図 6 】

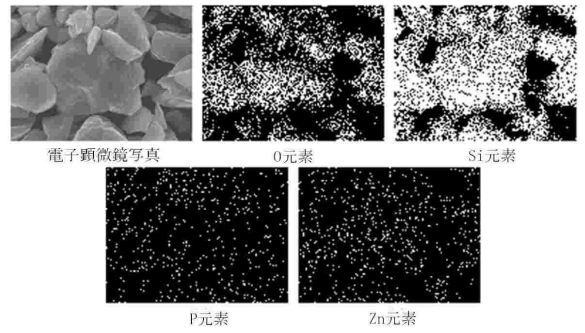


10

【 図 7 】



【 図 8 A 】



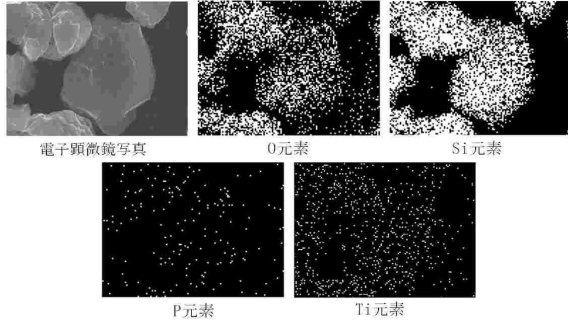
20

30

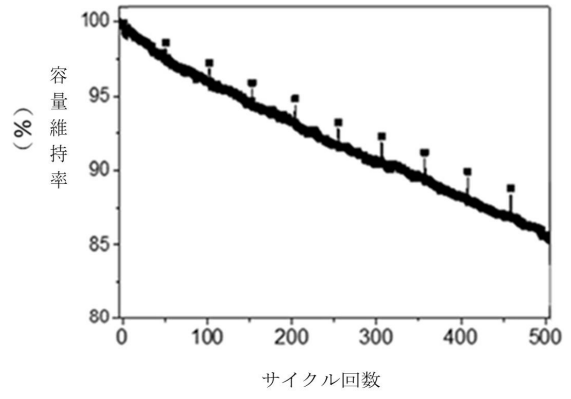
40

50

【 図 8 B 】



【 図 9 】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

- 博賽利斯(合肥)有限公司  
中華人民共和國 2 3 1 5 8 2 安徽省合肥市廬江縣高區環湖南路 8 8 号
- (74)代理人 100121728  
弁理士 井関 勝守
- (74)代理人 100165803  
弁理士 金子 修平
- (74)代理人 100170900  
弁理士 大西 涉
- (72)発明者 ルウオ シュー  
中華人民共和國 2 1 0 0 0 6 江蘇省 南京市 雨花台区 風展路 3 0 ビルディング 3 1 0 1 ,  
1 0 2 , 1 0 3 , 1 0 4 室
- (72)発明者 リ デューア  
中華人民共和國 2 1 0 0 0 6 江蘇省 南京市 雨花台区 風展路 3 0 ビルディング 3 1 0 1 ,  
1 0 2 , 1 0 3 , 1 0 4 室
- (72)発明者 チァー ダアソオン  
中華人民共和國 2 1 0 0 0 6 江蘇省 南京市 雨花台区 風展路 3 0 ビルディング 3 1 0 1 ,  
1 0 2 , 1 0 3 , 1 0 4 室
- (72)発明者 チァン フーパァオ  
中華人民共和國 2 1 0 0 0 6 江蘇省 南京市 雨花台区 風展路 3 0 ビルディング 3 1 0 1 ,  
1 0 2 , 1 0 3 , 1 0 4 室
- (72)発明者 ワン ツェン  
中華人民共和國 2 1 0 0 0 6 江蘇省 南京市 雨花台区 風展路 3 0 ビルディング 3 1 0 1 ,  
1 0 2 , 1 0 3 , 1 0 4 室
- 審査官 神田 和輝
- (56)参考文献 国際公開第 2 0 1 8 / 1 2 3 3 2 2 ( W O , A 1 )  
国際公開第 2 0 1 7 / 2 1 7 0 7 7 ( W O , A 1 )  
中国特許出願公開第 1 1 1 3 2 6 7 2 7 ( C N , A )  
国際公開第 2 0 1 2 / 1 4 4 1 7 7 ( W O , A 1 )
- (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)  
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2