

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4629027号
(P4629027)

(45) 発行日 平成23年2月9日 (2011.2.9)

(24) 登録日 平成22年11月19日 (2010.11.19)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/36 E
HO 1 M 4/46 (2006.01)	HO 1 M 4/58 1 O 3
	HO 1 M 4/46

請求項の数 6 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2006-500701 (P2006-500701)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成16年6月25日 (2004.6.25)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2006-525625 (P2006-525625A)		大韓民国・ソウル・150-721・ヤン
(43) 公表日	平成18年11月9日 (2006.11.9)		グデウングボグ・ヨイドードング・20
(86) 国際出願番号	PCT/KR2004/001541	(74) 代理人	100117787
(87) 国際公開番号	W02004/114439		弁理士 勝沼 宏仁
(87) 国際公開日	平成16年12月29日 (2004.12.29)	(74) 代理人	100091487
審査請求日	平成17年11月8日 (2005.11.8)		弁理士 中村 行孝
(31) 優先権主張番号	10-2003-0041498	(74) 代理人	100107342
(32) 優先日	平成15年6月25日 (2003.6.25)		弁理士 横田 修孝
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100111730
前置審査			弁理士 伊藤 武泰
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用高容量負極材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムを繰返し挿入・脱離可能な金属コア層と、
上記金属コア層の表面に被覆された非晶質炭素層と、
上記非晶質炭素層に被覆された結晶質炭素層とを含み、
前記金属コア層が単一層で存在し、Si、Al、Sn、Sb、Bi、As、Geおよび Pb からなる群より選ばれた少なくとも 1 種を含む金属又は合金からなることを特徴とする負極材。

【請求項 2】

金属コア層：非晶質炭素層：結晶質炭素層 = 90 ~ 100 wt% : 0.1 ~ 50 wt% : 9 ~ 90 wt% である、請求項 1 に記載の負極材。 10

【請求項 3】

非晶質炭素層において炭素の層間距離 d002 が 0.34 nm 以上で、厚さが 5 nm 以上である、請求項 1 に記載の負極材。

【請求項 4】

請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載の負極材を用いた二次電池。

【請求項 5】

コア層を形成する金属物質と結晶質炭素を混合し、そして、該金属物質と結晶質炭素を機械的合金化工程に付して、非晶質炭素層と結晶質炭素層を同時に金属コア層上に形成させる工程を含む、請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載の負極材の製造方法。 20

【請求項 6】

金属物質と結晶質炭素との混合割合（重量比）が 10 ～ 90 : 90 ～ 10 である、請求項 5 に記載の負極材の製造方法。

【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（アノード）材及び該負極材を用いたリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

10

これまでに、リチウム二次電池の負極材としては炭素質材料が用いられてきた。しかしながら、リチウム二次電池の容量をより向上させるために高容量の負極材の使用が求められている。

【0003】

かかる要求を満たすために、炭素質材料より高い充・放電の容量を示す Si、Al などのリチウムと電気化学的に合金化可能な金属を負極材として用いることが考えられる。しかしながら、このような金属系負極材はリチウムの挿入・脱離にともなう体積の変化が甚だしいため、活物質が微分化してサイクル特性が劣る。

【0004】

日本国特開第 2001 - 297757 号には、リチウムと充・放電可能な 1 種以上の元素からなる α 相（例えば、Si）と、この元素とこの元素以外の元素 b との金属間化合物又は固溶体の β 相とが主となる組織を有する負極材が提案されている。

20

【0005】

しかしながら、上記した従来の方法でも充分でかつ良好なサイクル寿命特性が得られなく、実用的なリチウム二次電池用負極材として使用し得ないという問題があった。

【発明の開示】

【0006】

本発明は高い充・放電の容量と優れたサイクル寿命特性を備えたリチウム二次電池用負極材を提供する。

【0007】

30

また、本発明はリチウムを繰返し挿入・脱離可能な金属（コア層）の表面全部又は一部に非晶質特性を有する炭素質材料と結晶質特性を有する炭素質材料が順次に積層された被覆層（コート層）を有する負極材を使用することにより、リチウムの挿入・脱離時に生じる金属の体積変化を抑え、負極材粒子間の高伝導度及び伝導の経路（path）を維持することにより高い充・放電の容量と優れたサイクル寿命特性を有するリチウム二次電池用負極材及びそれを用いたリチウム二次電池を提供する。

【0008】

本発明はリチウムを繰返し挿入・脱離可能な金属コア層と、該金属コア層の表面に被覆された非晶質炭素層と、上記非晶質炭素層に被覆された結晶質炭素層とを含む負極材及びこれを用いたリチウム二次電池を提供する。

40

【0009】

本発明は金属コア層により高い充・放電の容量を達成することができる。

また、本発明は非晶質炭素層と結晶質炭素層によりリチウムの挿入・脱離時に生じる金属コア層の体積変化を抑えることができ、従って、サイクル寿命特性を向上させることができる。

【0010】

また、金属層、例えば、Si からなる金属層の場合は、電子伝導性及びリチウムイオン伝導性を有して充・放電は可能であるが、電子伝導性が低くて円滑なリチウムの挿入・脱離が困難である。従って、結晶質炭素層を形成させることにより、活物質層と集電体、活物質粒子間の接触抵抗を下げリチウムの挿入・脱離特性を向上させることができる

50

。

【0011】

非晶質炭素層と結晶質炭素層とを含む被覆層は金属コア層表面の一部又は全部を被覆できる。

一方、負極材の積層順序は金属コア層、非晶質炭素層、結晶質炭素層であるのが望ましい。

【0012】

発明の効果

本発明の負極材は金属負極材の長所である高い充・放電の容量を維持しながら、非晶質炭素層と結晶質炭素層によりリチウムの挿入・脱離時に生じる金属コア層の体積変化を抑えることにより、電池のサイクル寿命特性を向上させることができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下では、本発明を具体的に説明する。

図1は、本発明の一実施例により製造できる負極材の断面を示しており、電気化学的に充・放電可能な金属の表面が非晶質炭素層と結晶質炭素層とからなる表面層で被覆されていることを示している。

【0014】

金属コア層を形成する金属の例としては、Si、Al、Sn、Sb、Bi、As、Ge、Pbから選ばれた少なくとも1種を含む金属又は合金が挙げられ、電気化学的にリチウムを可逆的に挿入・脱離可能であれば、特に限定されるものではない。

20

【0015】

非晶質炭素としては、石炭タールピッチ (coal tar pitch)、石油系ピッチ (petroleum pitch)、各種の有機材料 (organic material) を原料にして熱処理してなる炭素系物質などがある。

【0016】

結晶質炭素としては、黒鉛化度が大きい天然黒鉛、人造黒鉛などがあり、黒鉛系材料としては、MCMB (MesoCarbonMicroBead)、炭素繊維 (Carbon fiber)、天然黒鉛 (Natural graphite) などが挙げられる。

【0017】

これらの割合は、金属コア層：非晶質炭素層：結晶質炭素層 = 90 ~ 10 wt% : 0.1 ~ 50 wt% : 9 ~ 90 wt% の割合で使用するのが望ましい。何故ならば、金属コア層が 10 wt% 未満の場合、可逆容量が小さくて高容量負極材としての意味がなく、結晶質炭素層が 9 wt% 未満の場合、十分な伝導率の確保が難しく、非晶質炭素層が 0.1 wt% 未満の場合、膨張抑制に十分な役割を果たし難く、又、50 wt% を超過すると、容量の低下及び伝導性が低下するおそれがあるためである。

30

【0018】

本発明の負極材の製造方法を具体的に見てみると、コア層を形成する金属物質の上に非晶質炭素層をCVD、PVDなどの薄膜蒸着工程を経て直接被覆するか、石油系及び石炭系ピッチ、フェノール樹脂、PVC (polyvinyl chloride)、PVA (polyvinyl alcohol) など各種の有機物前駆体を被覆したあと、不活性 (Inert) 雰囲気下で500 ~ 1300、30分 ~ 3時間の熱処理後、炭素化処理を施すことにより非晶質の炭素を被覆する。以後、結晶質の炭素質材料90 ~ 98 wt%、バインダー2 ~ 10 wt% 及び必要に応じて導電剤 (Conducting Agent) 5 wt% 以下の混合物に適量の溶媒を添加したあと、均一に混合してなるスラリーをコートし、乾燥させることにより結晶質の炭素質層を形成する。

40

【0019】

また、他の方法では、コア層を形成する金属物質と結晶質炭素を所定の割合、例えば、金属物質：結晶質炭素 = 10 ~ 90 wt% : 90 ~ 10 wt% の割合で混合したあと、Ball Mill、Mechano Fusion、その他、機械的合金 (Mechanical Alloying) 工程を経て非晶

50

質炭素層と結晶質炭素層を同時に形成させることもできる。

【0020】

機械的合金工程では機械的な力を加えて均一な組成の合金を調製する。

【0021】

上記非晶質炭素層は炭素の層間距離 d_{002} が 0.34 nm 以上で、厚さが 5 nm 以上のものが望ましい。何故ならば、厚さが 5 nm 未満の場合は、体積変化の抑制効果が不充分であり、層間距離が 0.34 nm 未満の場合には充・放電にともなうコート層自体の体積変化が甚だしいことから、コア層の体積変化に対する抑制効果が低下し、サイクル性能の低下につながる。

【0022】

上記結晶質炭素層は炭素の層間距離 d_{002} が 0.3354 nm 以上 0.35 nm 以下であるのが望ましい。上記した下限値は理論的に可能な黒鉛の最低層間距離であってその未満は実存せず、上限値を越える層間距離を有する炭素は伝導性が劣るから、被覆層の伝導性も低くなることによって円滑なリチウム挿入・脱離特性が得られない。

【0023】

また、結晶質炭素層の厚さは特に限られるものではないが、望ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下がよい。層の厚さが $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の場合には、粒子間の十分な伝導性の確保が難しく、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 超過の場合には、負極材中に含有された炭素質の比率が高くなって高い充・放電の容量が得られない。

【0024】

本発明のリチウム二次電池は上記した本発明により提供される負極材を陰極（アノード）に使用する。

【0025】

本発明の負極材を用いて陰極を製造する方法の一例として、本発明の負極材粉末に結合剤と溶媒、必要に応じて導電剤、分散剤を混合し、攪拌してペースト（スラリー）を製造したあと、これを金属材料の集電体に塗布し、圧縮したあと、乾燥してラミネート状の陰極を製造する。

【0026】

本発明の負極材に対して結合剤は 1 乃至 10% の重量比で、導電剤は 1 乃至 $30\text{ wt}\%$ の重量比で適宜に使用できる。

【0027】

上記結合剤の代表的な例としては、四フッ化エチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）又はその共重合体、セルローズ、SBR（Styrene Butadien Rubber）などがあり、溶媒としては結合剤に応じてNMP（N-メチルピロリドン）、DMF（ジメチルフォルムアミド）などの有機溶媒又は水を使用する。

【0028】

導電剤としては一般にカーボンブラック（carbon black）などを使用することができ、導電剤で市販されている商品としてはアセチレンブラック系列〔シェブロン ケミカルカンパニー（Chevron Chemical Company）又はガルフオイルカンパニー（Gulf Oil Company）製品など〕、Ketjen Black EC系列（Armac Company製品）、Vulcan XC-72（Cabot Company製品）及びスーパーP（MMM社製品）などがある。

【0029】

上記金属材料の集電体は高伝導性の金属で、上記材料のペーストが容易に接着できる金属であって電池の電圧範囲で反応性のないものであれば、いずれも使用可能である。その代表的な例として、銅、金、ニッケル或いは銅合金或いはこれらの組合せにより製造されるメッシュ、ホイルなどが挙げられる。

【0030】

電極材料のペーストを金属材料に塗布する方法は、材料の特性を勘案して公知の方法から選ぶか、又は新規の適切な方法で行うことができる。かかる例は、ペーストを集電体の上に分配させたあと、ドクターブレード（doctor Blade）などを使用して均一に分散させ

10

20

30

40

50

る。場合によっては分配と分散過程を一つの工程で実行する方法を使用することもできる。その他にも、ダイキャスト（die casting）、コンマコーティング（comma coating）、スクリーンプリンティング（screen printing）などの方法を使用することができる。又は、別途の基材上に成形したあと、プレスング又はラミネーション方法により集電体と接合させることができる。

【0031】

塗布されたペーストを乾燥させる方法の非制限的な例として50乃至200の真空オーブンで0.5乃至3日間乾燥させる。

【0032】

一方、本発明のリチウム二次電池は上記の本発明により製造された陰極を使用して当該技術分野において知られている方法で製造することができ、特に限定されるものではない。例えば、陽極と陰極との間にセパレーター膜を介在して非水電解液を投入することにより製造できる。また、上記陽極、セパレーター膜、及び非水電解液の他、必要に応じて添加剤を、該技術分野において知られているものを使用して製造することができる。

【0033】

本発明のリチウム二次電池の陽極に使用可能な陽極活物質としてはリチウム含有転移金属酸化物があり、具体的に LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$)、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (ここで、 $0 < y < 1$)、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$ 、 $0 < b < 2$ 、 $0 < c < 2$ 、 $a + b + c = 2$)、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ (ここで、 $0 < z < 2$)、 LiCoPO_4 、 LiFePO_4 からなる群より選ばれる少なくとも1種を使用することができる。

【0034】

また、本発明の電池製造時にはセパレーター膜として多孔性セパレーター膜を使用することができ、例えば、ポリプロピレン系、ポリエチレン系、ポリオレフィン系多孔性セパレーター膜の使用が可能であるが、これらに限定されるものではない。

【0035】

本発明において使用可能なリチウム二次電池の非水電解液は環状カーボネートと鎖状カーボネートを含むことができる。上記環状カーボネートの例としてはエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、カンマブチロラクトン（GBL）などがある。上記鎖状カーボネートの例としてはジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、及びメチルプロピルカーボネート（MPC）からなる群より選ばれた少なくとも1種がある。望むならVC（Vinylene Carbonate）、PS（1,3-Propane Sultone）、ES（Ethylene Sulfite）、CHB（Cyclohexyl Bbzene）、等のような電解液添加剤を用いることができる。なお、本発明のリチウム二次電池の非水電解液は上記カーボネート化合物と共にリチウム塩を含む。リチウム塩の具体的な例としては、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 及び $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ などがある。

【0036】

リチウムイオン二次電池は非水電解質二次電池の代表的な例であって、本発明による負極材を使用するかぎり、本発明の思想は、リチウム二次電池の他にLiなどのアルカリ金属を可逆的に吸蔵、放出できる非水電解質二次電池にもおよび、本発明の均等範囲に属する。

【実施例】

【0037】

以下、本発明の理解を容易にするために好適な実施例を提示するが、下記の実施例は本発明を例示するものであり、本発明の範囲を限定するものではない。

【0038】

【実施例1】

10

20

30

40

50

Si と天然黒鉛を 50 wt % : 50 wt % に混合したあと、細川ミクロン（株）の Mechano Fusion 装置を用いて分当たり 600 回の回転速度で 30 分間機械的合金（Mechanical Alloying）を行って負極材を得た。負極材は図 6 に示したとおり、Si 金属層、非晶質炭素層、結晶質炭素層を形成した。

負極材を評価するために、上記製造された負極材粉末にバインダーとして PVDF を 10 wt %、導電剤としてアセチレンブラックを 10 wt %、溶媒として NMP を添加して混合したあと、均一なスラリーを製造した。このスラリーを 20 マイクロの銅箔にコーティング、乾燥、圧延したあと、所望の大きさでパンチして負極を製造した。上記負極とカウンター電極として金属リチウムを用い、1 モールの LiPF₆ を溶解させた EC : EMC 溶液を電解液として使用してコイン型電池を製造した。

10

【0039】

[実施例 2]

Si の代わりに Gas Atomize 法で製造した Si 62 wt % + Co 38 wt % の組成を有する合金を用いたことを除いては実施例 1 と同様に行って負極材及びコイン型電池を製造した。

【0040】

[比較例 1]

Si に対し、Mechano Fusion 装置を用いて 30 分間機械的合金を行って得た負極材を用いたことを除いては実施例 1 と同様にコイン型電池を製造した。

【0041】

20

[比較例 2]

Gas Atomize 法で製造した Si 62 wt % + Co 38 wt % の組成を有する合金を負極材として用いたことを除いては実施例 1 と同様にコイン型電池を製造した。

【0042】

[比較例 3]

Si と天然黒鉛の代わりに Si と元来非晶質のハードカーボン（Hard carbon）を用いたことを除いては実施例 1 と同様に行って負極材及びコイン型電池を製造した。比較例 3 の負極材は Si 金属層、非晶質炭素層を形成した。

【0043】

[比較例 4]

30

Si-Co 合金と平均粒径が 5 ミクロン以下の黒鉛微分を混合し、Hybridization System で 3 分間行って負極材を得た。比較例 4 の負極材は金属コア層、結晶質炭素層を形成した。比較例 4 の負極材を使用したことを除いては実施例 1 と同様に行ってコイン型電池を製造した。

【0044】

[実験結果]

実施例 1 から得られた負極材を用いて電池を製造した場合には、図 2 に示されたとおり、50 サイクルまで初期の容量を維持している反面、比較例 1 から得られた負極材を用いた場合には、初期の数サイクル内に容量が急減した。このような傾向は実施例 2 から得られた負極材と比較例 2 から得られた負極材を用いて製造した電池のサイクル寿命特性を示した図 3 からも見られる。

40

【0045】

これは実施例 1、2 から得られた負極材の場合には充・放電前後にも粒子の変化が殆どなくて、優れたサイクル寿命特性を示しているが〔図 4 の（イ）と（ロ）〕、比較例 1、2 から得られた負極材の場合には充・放電による体積変化で粒子が多孔性に変ることにより負極材の活用率が低下し、サイクル寿命特性が急激に悪化するためである〔図 5 の（イ）と（ロ）〕

一方、3 回の充・放電サイクルが終わってから、コインセルを分解したあと、電極の厚さを測定した。比較例 2 の負極材の場合、充・放電を行ったあと、厚さがおおよそ 300 %（28 μm → 83 μm）程度増加するのが観察されたが、実施例 2 の負極材の場合には

50

50% ($33\mu\text{m} \rightarrow 50\mu\text{m}$) 程度の厚さ変化が観察され体積膨張の抑制効果を奏することが分かった。

【0046】

図6は実施例1から得られた負極材のTEM写真で、このように優れた特性を示す負極材の断面をTEMで観察すると、金属コア層の表面に非晶質の炭素質層が存在することが分かる。図6において左側がSi部分、右側が炭素部分である。図6から分かるように、Siの場合にはSiと炭素の境界面まで優れた結晶性を維持している反面、炭素の場合には原料の優れた結晶性を失い、非晶質の特性を示す層が約30nm程度存在する。

【0047】

一方、図7から分かるように、金属層が非晶質炭素層のみでコートされた比較例3（黒線）、金属層が結晶質炭素層のみでコートされた比較例4（緑線）、金属層が非晶質炭素層、結晶質炭素層の順にコートされた実施例1（赤線）を比較すると、非晶質と結晶質炭素層が共に存在する場合がサイクル特性に優れていることを確認できる。

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図1】本発明の負極材の断面図。

【図2】実施例1と比較例1から得られた電池のサイクル寿命特性を示したグラフ。

【図3】実施例2と比較例2から得られた電池のサイクル寿命特性を示したグラフ。

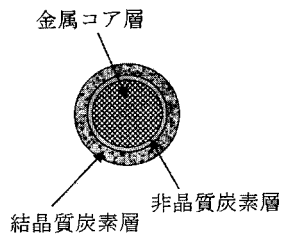
【図4】実施例2から得られた負極材の充・放電前（イ）および3回充・放電後（ロ）の粒子表面SEM写真。

【図5】比較例2から得られた負極材の充・放電前（イ）および3回充・放電後（ロ）の粒子表面SEM写真。

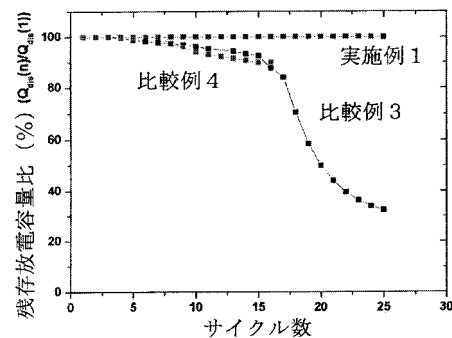
【図6】実施例1から得られた負極材のTEM写真。

【図7】実施例1、比較例3、4より得られた電池のサイクル寿命特性を示したグラフ。

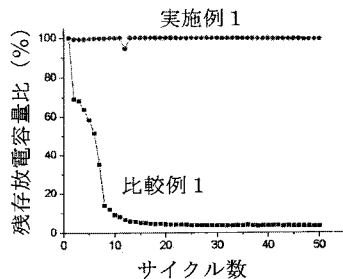
【図1】



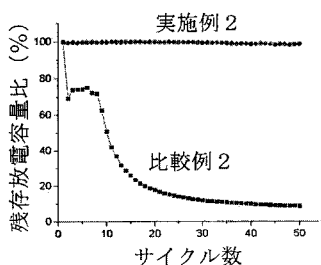
【図7】



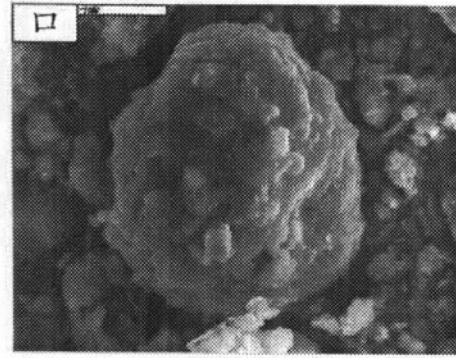
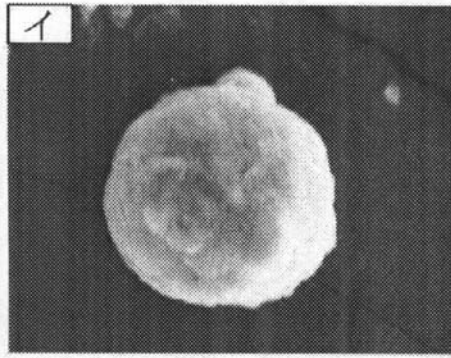
【図2】



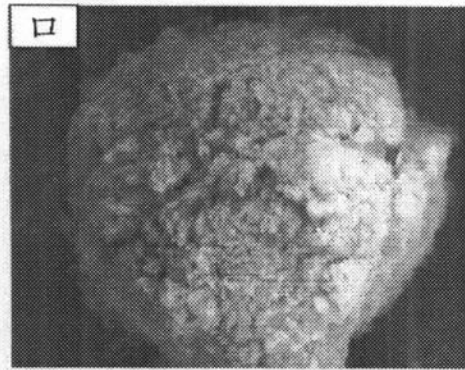
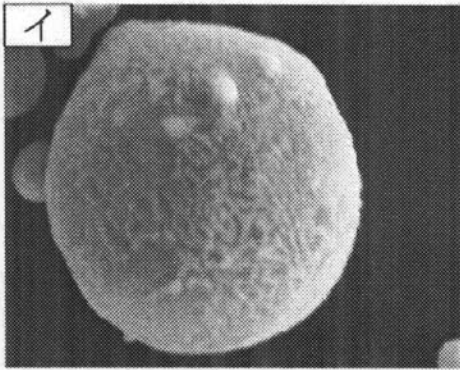
【図3】



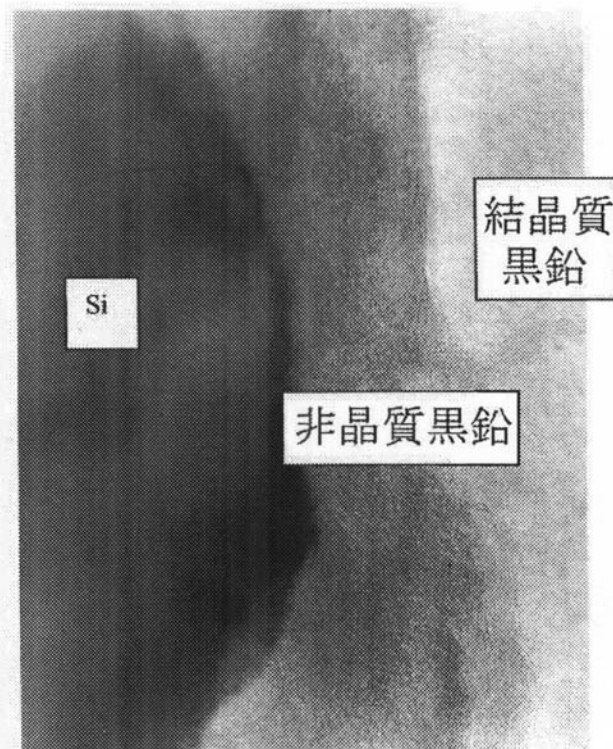
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

- (72)発明者 キム、ユ - ミン
大韓民国テグ、ダルソン - グン、ガチャン - ミョン、ウロク - ドン、544
- (72)発明者 リー、キ - ヨン
大韓民国デジョン、ユソン - グ、ガジョン - ドン ケーアイティー、プロフェッサー、アパートメント、12 - 205
- (72)発明者 リー、ソ - ジェ
大韓民国デジョン、ユソン - グ、ドリョン - ドン、381 - 42、エルジー、ケミカル、アパートメント、8 - 309
- (72)発明者 ロー、スク - ミュン
大韓民国ギョンギ - ド、ゴヤン - シ、イルサン - グ、デウ - ドン、ソンジョメウル、グンヨン、ピラ、1307 - 103
- (72)発明者 クォン、オウ - ジュン
大韓民国ソウル特別市、ドボン - グ、サンムン4 - ドン、ヒュンダイ、アパートメント、202 - 1403

審査官 小森 利永子

- (56)参考文献 特開2000 - 285919 (JP, A)
特開2001 - 143698 (JP, A)
特開2000 - 215887 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00-4/62

H01M 10/05-10/0587