

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6169260号
(P6169260)

(45) 発行日 平成29年7月26日(2017.7.26)

(24) 登録日 平成29年7月7日(2017.7.7)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 M	4/38	(2006.01)	HO 1 M 4/38 Z
HO 1 M	4/48	(2010.01)	HO 1 M 4/48
HO 1 M	4/36	(2006.01)	HO 1 M 4/36 C
HO 1 M	4/134	(2010.01)	HO 1 M 4/36 E
HO 1 M	4/133	(2010.01)	HO 1 M 4/134

請求項の数 9 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-514251 (P2016-514251)	(73) 特許権者	503433420
(86) (22) 出願日	平成26年2月25日(2014.2.25)		華為技術有限公司
(65) 公表番号	特表2016-526262 (P2016-526262A)		HUAWEI TECHNOLOGIES CO., LTD.
(43) 公表日	平成28年9月1日(2016.9.1)		中華人民共和国 518129 広東省深 ▲チェン▼市龍崗区坂田 華為総部▲ベン ▼公樓
(86) 国際出願番号	PCT/CN2014/072477		Huawei Administrati on Building, Bantia n, Longgang Distric t, Shenzhen, Guangd ong 518129, P. R. Ch ina
(87) 国際公開番号	W02015/014121	(74) 代理人	100107766
(87) 国際公開日	平成27年2月5日(2015.2.5)		弁理士 伊東 忠重
審査請求日	平成27年11月18日(2015.11.18)		最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	201310323018.0		
(32) 優先日	平成25年7月29日(2013.7.29)		
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用負極活性材料及びその調製方法、リチウムイオン二次電池用負極極片、並びにリチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオン二次電池用負極活性材料であって、以下：

ナノ粒子及びナノワイヤのうちの1つ以上である、ケイ素系活物質；及び

窒素ドーブ炭素材料であって、前記ケイ素系活物質が当該窒素ドーブ炭素材料の内側に含まれており、前記ケイ素系活物質ナノ粒子の粒子径は1 nm ~ 1 μmであり、前記ナノワイヤは直径1 ~ 200 nm、長さ1 ~ 10 μmであり、当該窒素ドーブ炭素材料は三次元ネットワーク形状をしており、当該窒素ドーブ炭素材料は複数の相互連結分枝を含み、前記分枝は直径が1 nm ~ 10 μmである、窒素ドーブ炭素材料、

を含み、
前記窒素ドーブ炭素材料の外側及び内側に複数の細孔が配されていて、前記細孔の開口径は0.5 ~ 500 nmの範囲であり；

前記窒素ドーブ炭素材料の材料は窒素ドーブ炭素ネットワークであり、前記窒素ドーブ炭素ネットワークにおける窒素原子と炭素原子は、ピリジン型窒素、グラファイト型窒素及びピロール型窒素のうちの少なくとも1つの形態で結合している、
リチウムイオン二次電池用負極活性材料。

【請求項 2】

前記ケイ素系活物質のリチウムイオン二次電池用負極活性材料に対する質量比が0.1% ~ 80%である、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極活性材料。

【請求項 3】

前記ケイ素系活物質ナノ粒子の粒子径の前記細孔の開口径に対する比が1～10：1である、請求項1又は2に記載のリチウムイオン二次電池用負極活性材料。

【請求項4】

前記窒素ドーブ炭素ネットワークがピロール型窒素を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用負極活性材料。

【請求項5】

前記ケイ素系活物質の材料が、単体ケイ素、酸化ケイ素及びケイ素合金のうちの1つ又は複数から選択される、請求項1～4のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用負極活性材料。

【請求項6】

リチウムイオン二次電池用負極活性材料が、以下の方法

方法1：分散剤を用いて粒子径が1nm～1μmのケイ素系活物質を溶液中に分散させて混合溶液を得；酸化剤を混合溶液に添加し、次いで有機分子モノマーを添加し、ここで、前記有機分子モノマーは、ピリジンモノマー、ピロールモノマー、アニリンモノマー、及び前記ピリジンモノマー、前記ピロールモノマー又は前記アニリンモノマーの誘導体のうちの1つ又は複数から選択され、前記ケイ素系活物質は前記有機分子モノマーと反応して黒色の沈殿物を形成し；前記黒色の沈殿物をろ過してフィルター残渣を採取し；次いで、熱分解法を用いて前記ケイ素系活物質の外側を窒素ドーブ炭素材料で包んで、これにより、前記リチウムイオン二次電池用負極活性材料を得る；

方法2：粒子径が1nm～1μmのケイ素系活物質を管状炉に入れ；ガス化した有機分子モノマーを保護ガスによって導入し、ここで、前記有機分子モノマーは、ピリジンモノマー、ピロールモノマー、アニリンモノマー、及び前記ピリジンモノマー、前記ピロールモノマー又は前記アニリンモノマーの誘導体のうちの1つ又は複数から選択され；化学気相成長法を用いて前記ケイ素系活物質の外側を窒素ドーブ炭素材料で包んで、これにより、前記リチウムイオン二次電池用負極活性材料を得る；並びに

方法3：イオン性液体3-メチル-1-ブチルピリジンジシアナミド又は1-エチル-3-メチルイミダゾールジシアナミド、及び前記3-メチル-1-ブチルピリジンジシアナミド又は前記1-エチル-3-メチルイミダゾールジシアナミドの誘導体のうちの1つ又は複数の有機分子を、粒子径が1nm～1μmのケイ素系活物質と混合して混合溶液を得；次いで、イオン性液体熱分解法を用いて前記ケイ素系活物質の外側を窒素ドーブ炭素材料で包んで、これにより、前記リチウムイオン二次電池用負極活性材料を得る；
のうちの1つに従って調製され、

前記リチウムイオン二次電池用負極活性材料は、ケイ素系活物質及び窒素ドーブ炭素材料を含み；前記ケイ素系活物質は前記窒素ドーブ炭素材料の内側に含まれており、前記ケイ素系活物質はナノ粒子及びナノワイヤのうちの1つ以上であり、前記ケイ素系活物質ナノ粒子の粒子径は1nm～1μmであり、前記ナノワイヤは直径1～200nm、長さ1～10μmであり、前記窒素ドーブ炭素材料は三次元ネットワーク形状をしており、前記窒素ドーブ炭素材料は複数の相互連結分枝を含み、前記分枝は直径が1nm～10μmであり；前記窒素ドーブ炭素材料の外側及び内側に複数の細孔が配されていて、前記細孔の開口径は0.5～500nmの範囲であり；前記窒素ドーブ炭素材料の材料は窒素ドーブ炭素ネットワークであり、前記窒素ドーブ炭素ネットワークにおける窒素原子と炭素原子は、ピリジン型窒素、グラファイト型窒素及びピロール型窒素のうちの少なくとも1つの形態で結合している、

リチウムイオン二次電池用負極活性材料の調製方法。

【請求項7】

方法1において、熱分解法を用いて前記ケイ素系活物質の外側を窒素ドーブ炭素材料で包むことは、前記フィルター残渣を60～100℃で12～36時間乾燥し；前記乾燥したフィルター残渣を管状炉に入れ；保護ガスを導入し；前記乾燥したフィルター残渣を500～1300℃で1～6時間焼結することであり、

方法2において、化学気相成長法を用いて前記ケイ素系活物質の外側を窒素ドーブ炭素

10

20

30

40

50

材料で包むことは、前記ケイ素系活物質の前記有機分子モノマーに対する質量比を1：1～10に設定し；前記保護ガスのガス流の量を10～100ml/分に制御し；管状炉内を10～50 /分の加熱速度で500～1300 に加熱し、温度を1～12時間保ち；次いで前記管状炉を室温になるまで冷却することであり、

方法3において、イオン性液体熱分解法を用いて前記ケイ素系活物質の外側を窒素ドーブ炭素材料で包むことは、前記混合溶液を管状炉に入れ；前記管状炉を空にし；保護ガスを導入し、前記保護ガスのガス流の量を10～100ml/分になるように制御し；前記管状炉内を1～10 /分の加熱速度で500～1300 に加熱し、温度を1～6時間保ち；次いで前記管状炉を室温になるまで冷却することである、

請求項6に記載のリチウムイオン二次電池用負極活性材料の調製方法。

10

【請求項8】

リチウムイオン二次電池用負極極片であって、前記リチウムイオン二次電池用負極極片は、以下：

集電体；及び

リチウムイオン二次電池用負極活性材料であって、当該負極活性材料は前記集電体上にコーティングされており；当該リチウムイオン二次電池用負極活性材料は、ケイ素系活物質及び窒素ドーブ炭素材料を含み、前記ケイ素系活物質は前記窒素ドーブ炭素材料の内側に包まれており、前記ケイ素系活物質はナノ粒子及びナノワイヤのうちの1つ以上であり、前記ケイ素系活物質ナノ粒子の粒子径は1nm～1μmであり、前記ナノワイヤは直径1～200nm、長さ1～10μmであり、前記窒素ドーブ炭素材料は三次元ネットワーク形状をしており、前記窒素ドーブ炭素材料は複数の相互連結分枝を含み、前記分枝は直径が1nm～10μmである、リチウムイオン二次電池用負極活性材料、

20

を含み、
前記窒素ドーブ炭素材料の外側及び内側に複数の細孔が配されていて、前記細孔の開口径は0.5～500nmの範囲であり；

前記窒素ドーブ炭素材料の材料は窒素ドーブ炭素ネットワークであり、前記窒素ドーブ炭素ネットワークにおける窒素原子と炭素原子は、ピリジン型窒素、グラファイト型窒素及びピロール型窒素のうちの少なくとも1つの形態で結合している、

リチウムイオン二次電池用負極極片。

【請求項9】

30

リチウムイオン二次電池であって、前記リチウムイオン二次電池は、負極極片、正極極片、膜、非水電解質及びケーシングによって形成され、前記リチウムイオン二次電池用負極極片は、以下：

集電体；及び

リチウムイオン二次電池用負極活性材料であって、当該負極活性材料は前記集電体上にコーティングされており；当該リチウムイオン二次電池用負極活性材料は、ケイ素系活物質及び窒素ドーブ炭素材料を含み；前記ケイ素系活物質は前記窒素ドーブ炭素材料の内側に包まれており、前記ケイ素系活物質はナノ粒子及びナノワイヤのうちの1つ以上であり、前記ケイ素系活物質ナノ粒子の粒子径は1nm～1μmであり、前記ナノワイヤは直径1～200nm、長さ1～10μmであり、前記窒素ドーブ炭素材料は三次元ネットワーク形状をしており、前記窒素ドーブ炭素材料は複数の相互連結分枝を含み、前記分枝は直径が1nm～10μmである、リチウムイオン二次電池用負極活性材料、

40

を含み、
前記窒素ドーブ炭素材料の外側及び内側に複数の細孔が配されていて、前記細孔の開口径は0.5～500nmの範囲であり；

前記窒素ドーブ炭素材料の材料は窒素ドーブ炭素ネットワークであり、前記窒素ドーブ炭素ネットワークにおける窒素原子と炭素原子は、ピリジン型窒素、グラファイト型窒素及びピロール型窒素のうちの少なくとも1つの形態で結合している、

リチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池の分野に関し、特に、リチウムイオン二次電池用負極活性材料及びその調製方法、リチウムイオン二次電池用負極極片(anode pole)、並びにリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

携帯用電子機器及び電気自動車のエネルギー密度に対する要件がますます高まるにつれ、高性能リチウムイオン二次電池の研究開発は、ますます重要になっている。

【0003】

比較的高い理論容量(最大4200mAh/g)及び良好な吸蔵/放出能力のため、純ケイ素材料は、効率的なリチウムイオン貯蔵のための最も有望な新しいタイプの負極材料となっている。しかし、ケイ素材料の体積はリチウムの放出及び吸蔵の過程の間に300%を超えて変化し、ケイ素材料が集電体から極めて容易に脱落する原因となっている。加えて、ケイ素材料は、比較的低い伝導率を有する。現在、産業界では、ケイ素材料を主に、ナノ結晶化、フィルム被覆、複合化、及び特殊な多重レベル構造の設計という4つの方法を採用することで改質している。しかし、調製プロセスが非常に複雑で商業化が実施し難いため、或いは、大量の不活物質の導入が純ケイ素材料の高容量という利点を大幅に損なうためのいずれかにより、効果は不十分である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

このような事情に鑑み、本発明の実施形態は、新しいタイプのリチウムイオン二次電池用負極活性材料を提供し、ケイ素材料が負極活性材料として使用された際に、大幅な体積変化のために集電体から容易に脱落し且つ低い伝導率を有するという、先行技術における問題を解決する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

第一の態様によると、本発明の実施形態はリチウムイオン二次電池用負極活性材料を提供し、リチウムイオン二次電池用負極活性材料は、ケイ素系活物質及び窒素ドーブ炭素材料を含む。ケイ素系活物質は窒素ドーブ炭素材料の内側に含まれており、ケイ素系活物質はナノ粒子及びナノワイヤのうちの1つ又は複数であり、ケイ素系活物質ナノ粒子の粒子径は1nm~1μmであり、ナノワイヤは直径1~200nm、長さ1~10μmである。窒素ドーブ炭素材料の外側、内側、又は外側と内側の両方に細孔が配されていて、細孔の開口径は0.5~500nmの範囲である。窒素ドーブ炭素材料の材料は窒素ドーブ炭素ネットワークであり、窒素ドーブ炭素ネットワークにおける窒素原子と炭素原子は、ピリジン型窒素(pyridinic nitrogen)、グラファイト型窒素(graphite nitrogen)及びピロール型窒素(pyrolic nitrogen)のうちの少なくとも1つの形態で結合している。

【0006】

好ましくは、ケイ素系活物質のリチウムイオン二次電池用負極活性材料に対する質量比は、0.1%~80%である。

【0007】

好ましくは、ケイ素系活物質ナノ粒子の粒子径の細孔の開口径に対する比は、1~10:1である。

【0008】

好ましくは、窒素ドーブ炭素材料が三次元ネットワーク形状をしており、窒素ドーブ炭素材料が複数の相互連結分枝を含み、分枝は直径が1nm~10μmの範囲である。

【0009】

好ましくは、窒素ドーブ炭素ネットワークがピロール型窒素を含む。窒素ドーブ炭素ネ

10

20

30

40

50

ットワークにおけるピロール型窒素は Li^+ と結合可能であり、これにより、良好なリチウムイオン貯蔵性能を有する。

【0010】

好ましくは、ケイ素系活物質の材料が、単体ケイ素、酸化ケイ素及びケイ素合金のうちの1つ又は複数から選択される。

【0011】

先行技術とは対照的に、本発明の実施形態の第一の態様は、リチウムイオン二次電池用負極活性材料を提供する。ケイ素系活物質が窒素ドーブ炭素材料の内側に包まれており、ケイ素系活物質は窒素ドーブ炭素材料を使用することによって集電体と結びついている。細孔が窒素ドーブ炭素材料の外側及び内側の少なくとも一方に配されている。窒素ドーブ炭素材料の細孔は、ケイ素系活物質の膨張のための空間を確保することができ、膨張したケイ素系活物質は、窒素ドーブ炭素材料によって束縛されるため脱落し得ず、これにより、ケイ素材料が負極活性材料として使用された際に、大幅な体積変化のために集電体から容易に脱落し且つ低い伝導率を有するという、先行技術における問題を解決し、リチウムイオン二次電池用負極活性材料の耐用年数を大幅に延長する。加えて、窒素ドーブ炭素ネットワークは、ケイ素系活物質/窒素ドーブ炭素材料の複合材料の全体の伝導率を向上することができる。窒素ドーブ炭素ネットワークは一定の容量を有し、それがケイ素系活物質の高容量にプラスされ、リチウムイオン二次電池用負極活性材料が高容量であるという利点を有することを可能にする。加えて、リチウムイオン二次電池用負極活性材料は比較的

10

20

【0012】

第二の態様によると、本発明の実施形態は、リチウムイオン二次電池用負極活性材料の調製方法を提供し、リチウムイオン二次電池用負極活性材料は、以下の方法

方法1：分散剤を用いて粒子径が $1\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ のケイ素系活物質を溶液中に分散させて混合溶液を得；酸化剤を混合溶液に添加し、次いで有機分子モノマーを添加し、ここで、有機分子モノマーは、ピリジンモノマー、ピロールモノマー、アニリンモノマー、及びピリジンモノマー、ピロールモノマー又はアニリンモノマーの誘導体のうちの1つ又は複数から選択され、ケイ素系活物質は有機分子モノマーと反応して黒色の沈殿物を形成し；黒色の沈殿物をろ過してフィルター残渣を採取し；次いで、熱分解法を用いてケイ素系活物質の外側を窒素ドーブ炭素材料で包んで、これにより、リチウムイオン二次電池用負極

30

活性材料を得る；
方法2：粒子径が $1\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ のケイ素系活物質を管状炉に入れ；ガス化した有機分子モノマーを保護ガスによって導入し、ここで、有機分子モノマーは、ピリジンモノマー、ピロールモノマー、アニリンモノマー、及びピリジンモノマー、ピロールモノマー又はアニリンモノマーの誘導体のうちの1つ又は複数から選択され；化学気相成長法を用いてケイ素系活物質の外側を窒素ドーブ炭素材料で包んで、これにより、リチウムイオン二次電池用負極活性材料を得る；並びに

方法3：イオン性液体3-メチル-ブチルピリジンジシアナミド又は1-エチル-3-メチルイミダゾールジシアナミド、及び3-メチル-1-ブチルピリジンジシアナミド又は1-エチル-3-メチルイミダゾールジシアナミドの誘導体のうちの1つ又は複数の有機分子を、粒子径が $1\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ のケイ素系活物質と混合して混合溶液を得；次いで、イオン性液体熱分解法を用いてケイ素系活物質の外側を窒素ドーブ炭素材料で包んで、これにより、リチウムイオン二次電池用負極活性材料を得る、
のうちの1つに従って調製される。

40

【0013】

リチウムイオン二次電池用負極活性材料は、ケイ素系活物質及び窒素ドーブ炭素材料を含む。ケイ素系活物質は窒素ドーブ炭素材料の内側に包まれており、ケイ素系活物質はナノ粒子及びナノワイヤのうちの1つ又は複数であり、ケイ素系活物質ナノ粒子の粒子径は $1\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ であり、ナノワイヤは直径 $1 \sim 200\text{ nm}$ 、長さ $1 \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ である。窒素ドーブ炭素材料の外側及び内側の少なくとも一方に細孔が配されていて、細孔の開口径

50

は0.5~500nmの範囲である。窒素ドーブ炭素材料の材料は窒素ドーブ炭素ネットワークであり、窒素ドーブ炭素ネットワークにおける窒素原子と炭素原子は、ピリジン型窒素、グラファイト型窒素及びピロール型窒素のうちの少なくとも1つの形態で結合している。

【0014】

好ましくは、方法1において、熱分解法を用いてケイ素系活物質の外側を窒素ドーブ炭素材料で包むことは、フィルター残渣を60~100で12~36時間乾燥し；乾燥したフィルター残渣を管状炉に入れ；保護ガスを導入し；乾燥したフィルター残渣を500~1300で1~6時間焼結することである。

【0015】

好ましくは、方法2において、化学気相成長法を用いてケイ素系活物質の外側を窒素ドーブ炭素材料で包むことは、ケイ素系活物質の有機分子モノマーに対する質量比を1:1~10に設定し；保護ガスのガス流の量を10~100ml/分に制御し；管状炉内を10~50/分の加熱速度で500~1300に加熱し、温度を1~12時間保ち；次いで管状炉を室温になるまで冷却することである。

【0016】

好ましくは、方法3において、イオン性液体熱分解法を用いてケイ素系活物質の外側を窒素ドーブ炭素材料で包むことは、混合溶液を管状炉に入れ；管状炉を空にし（evacuating）；保護ガスを導入し、保護ガスのガス流の量を10~100ml/分になるように制御し；管状炉内を1~10/分の加熱速度で500~1300に加熱し、温度を1~6時間保ち；次いで管状炉を室温になるまで冷却することである。

【0017】

本発明の実施形態の第二の態様により提供されるリチウムイオン二次電池用負極活性材料の調製方法は、プロセスが単純で簡便であり、比較的低コストであり、工業的生産が容易である。

【0018】

第三の態様によると、本発明の実施形態は、リチウムイオン二次電池用負極極片を提供する。リチウムイオン二次電池用負極極片は、集電体及びリチウムイオン二次電池用負極活性材料を含み、負極活性材料は集電体上にコーティングされている。リチウムイオン二次電池用負極活性材料は、ケイ素系活物質及び窒素ドーブ炭素材料を含む。ケイ素系活物質は窒素ドーブ炭素材料の内側に包まれており、ケイ素系活物質はナノ粒子及びナノワイヤのうちの1つ又は複数であり、ケイ素系活物質ナノ粒子の粒子径は1nm~1μmであり、ナノワイヤは直径1~200nm、長さ1~10μmである。窒素ドーブ炭素材料の外側及び内側の少なくとも一方に細孔が配されていて、細孔の開口径は0.5~500nmの範囲である。窒素ドーブ炭素材料の材料は窒素ドーブ炭素ネットワークであり、窒素ドーブ炭素ネットワークにおける窒素原子と炭素原子は、ピリジン型窒素、グラファイト型窒素及びピロール型窒素のうちの少なくとも1つの形態で結合している。

【0019】

本発明の実施形態の第三の態様に従って提供されるリチウムイオン二次電池用負極極片は、長い耐用年数及び良好な伝導率を有する。

【0020】

第四の態様によると、本発明の実施形態は、リチウムイオン二次電池を提供する。リチウムイオン二次電池は、負極極片、正極極片、薄膜、非水電解質及びケーシングによって形成される。リチウムイオン二次電池用負極極片は、集電体及びリチウムイオン二次電池用負極活性材料を含み、負極活性材料は集電体上にコーティングされている。リチウムイオン二次電池用負極活性材料は、ケイ素系活物質及び窒素ドーブ炭素材料を含む。ケイ素系活物質は窒素ドーブ炭素材料の内側に包まれており、ケイ素系活物質はナノ粒子及びナノワイヤのうちの1つ又は複数であり、ケイ素系活物質ナノ粒子の粒子径は1nm~1μmであり、ナノワイヤは直径1~200nm、長さ1~10μmである。窒素ドーブ炭素材料の外側及び内側の少なくとも一方に細孔が配されていて、細孔の開口径は0.5~5

10

20

30

40

50

00nmの範囲である。窒素ドーブ炭素材料の材料は窒素ドーブ炭素ネットワークであり、窒素ドーブ炭素ネットワークにおける窒素原子と炭素原子は、ピリジン型窒素、グラファイト型窒素及びピロール型窒素のうちの少なくとも1つの形態で結合している。

【0021】

本発明の実施形態の第四の態様により提供されるリチウムイオン二次電池は、長い耐用年数及び良好な伝導率を有する。

【0022】

結論として、本発明の実施形態の第一の態様は、リチウムイオン二次電池用負極活性材料を提供する。ケイ素系活物質が窒素ドーブ炭素材料の内側に含まれており、ケイ素系活物質は窒素ドーブ炭素材料を使用することによって集電体と結びついている。細孔が窒素ドーブ炭素材料の外側及び内側の少なくとも一方に配されている。窒素ドーブ炭素材料の細孔は、ケイ素系活物質の膨張のための空間を確保することができ、膨張したケイ素系活物質は、窒素ドーブ炭素材料によって束縛されるため脱落し得ず、これにより、ケイ素材料が負極活性材料として使用された際に、大幅な体積変化のために集電体から容易に脱落し且つ低い伝導率を有するという、先行技術における問題を解決し、リチウムイオン二次電池用負極活性材料の耐用年数を大幅に延長する。加えて、窒素ドーブ炭素ネットワークは、ケイ素系活物質/窒素ドーブ炭素材料の複合材料の全体の伝導率を向上することができる。窒素ドーブ炭素ネットワークは一定の容量を有し、それがケイ素系活物質の高容量にプラスされ、リチウムイオン二次電池用負極活性材料が高容量という利点を有することを可能にする。加えて、リチウムイオン二次電池用負極活性材料は比較的lowコストであり、工業的生産が容易である。本発明の実施形態の第二の態様により提供されるリチウムイオン二次電池用負極活性材料の調製方法は、プロセスが単純で簡便であり、比較的lowコストであり、工業的生産が容易である。本発明の実施形態の第三の態様に従って提供されるリチウムイオン二次電池用負極極片、及び第四の態様に従って提供されるリチウムイオン二次電池は、長い耐用年数及び良好な伝導率を有する。

【0023】

本発明の実施形態の利点を、以下の明細書において部分的に説明する。その一部は明細書から明らかであり、或いは、本発明の実施形態の実施態様により理解され得る。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】本発明の実施形態1に従って得られるリチウムイオン二次電池用負極活性材料のTEM電子顕微鏡写真である。

【図2】本発明の実施形態2に従って得られるリチウムイオン二次電池用負極活性材料における窒素ドーブ炭素ネットワークの概略構造図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下の記載は本発明の例示的な実施形態に過ぎない。当業者が本発明の実施形態の原理から逸脱することなく何らかの変形及び改善が更になされてもよく、その変形及び改善は、本発明の保護範囲に含まれるものと解釈すべきであることには、留意する必要がある。

【0026】

本発明の実施形態の第一の態様は、新しいタイプのリチウムイオン二次電池用負極活性材料を提供し、ケイ素材料が負極活性材料として使用された際に、大幅な体積変化のために集電体から容易に脱落し且つ低い伝導率を有するという、先行技術における問題を解決する。本発明の実施形態の第二の態様は、リチウムイオン二次電池用負極活性材料の調製方法を提供し、調製方法はプロセスが単純で簡便であり、比較的lowコストであり、工業的生産が容易である。本発明の実施形態の第三の態様は、リチウムイオン二次電池用負極活性材料を含むリチウムイオン二次電池用負極極片を提供し、本発明の実施形態の第四の態様は、リチウムイオン二次電池用負極活性材料を含むリチウムイオン二次電池を提供する。

【0027】

第一の態様において、本発明の実施形態は、ケイ素系活物質及び窒素ドーブ炭素材料を含むリチウムイオン二次電池用負極活性材料を提供する。ケイ素系活物質は窒素ドーブ炭素材料の内側に含まれており、ケイ素系活物質はナノ粒子及びナノワイヤのうちの1つ又は複数であり、ケイ素系活物質ナノ粒子の粒子径は1 nm ~ 1 μmであり、ナノワイヤは直径1 ~ 200 nm、長さ1 ~ 10 μmである。窒素ドーブ炭素材料の外側及び内側の少なくとも一方に細孔が配されていて、細孔の開口径は0.5 ~ 500 nmの範囲である。窒素ドーブ炭素材料の材料は窒素ドーブ炭素ネットワークであり、窒素ドーブ炭素ネットワークにおける窒素原子と炭素原子は、ピリジン型窒素、グラファイト型窒素及びピロール型窒素のうちの少なくとも1つの形態で結合している。

【0028】

好ましくは、ケイ素系活物質のリチウムイオン二次電池用負極活性材料に対する質量比は0.1% ~ 80%である。より好ましくは、ケイ素系活物質のリチウムイオン二次電池用負極活性材料に対する質量比は5% ~ 50%である。更に好ましくは、ケイ素系活物質のリチウムイオン二次電池用負極活性材料に対する質量比は15% ~ 30%である。

【0029】

好ましくは、ケイ素系活物質ナノ粒子の粒子径は1 ~ 200 nmである。

【0030】

好ましくは、ケイ素系活物質のナノワイヤは、直径1 ~ 50 nm及び長さ1 ~ 5 μmである。

【0031】

好ましくは、窒素ドーブ炭素材料は三次元ネットワーク形状をしており、窒素ドーブ炭素材料が複数の相互連結分枝を含み、分枝は直径が1 nm ~ 10 μmである。

【0032】

好ましくは、細孔の開口径は2 ~ 100 nmの範囲である。

【0033】

好ましくは、ケイ素系活物質ナノ粒子の粒子径の、細孔の開口径に対する比は1 ~ 10 : 1である。

【0034】

細孔が窒素ドーブ炭素材料の外側又は内側に配されているか、或いは、細孔が窒素ドーブ炭素材料の外側及び内側に配されている。

【0035】

好ましくは、窒素ドーブ炭素ネットワークはピロール型窒素を含む。窒素ドーブ炭素ネットワークにおけるピロール型窒素はLi⁺と結合可能であり、これにより、良好なリチウムイオン貯蔵性能を有する。

【0036】

好ましくは、ケイ素系活物質の材料は、単体ケイ素、酸化ケイ素及びケイ素合金のうちの1つ又は複数から選択される。

【0037】

先行技術とは対照的に、本発明の実施形態の第一の態様は、リチウムイオン二次電池用負極活性材料を提供する。ケイ素系活物質が窒素ドーブ炭素材料の内側に含まれており、ケイ素系活物質は窒素ドーブ炭素材料を使用することによって集電体と結びついている。細孔が窒素ドーブ炭素材料の外側及び内側の少なくとも一方に配されている。窒素ドーブ炭素材料の細孔は、ケイ素系活物質の膨張のための空間を確保することができ、膨張したケイ素系活物質は、窒素ドーブ炭素材料によって束縛されるため脱落し得ず、これにより、ケイ素材料が負極活性材料として使用された際に、大幅な体積変化のために集電体から容易に脱落し且つ低い伝導率を有するという先行技術における問題を解決し、リチウムイオン二次電池用負極活性材料の耐用年数を大幅に延長する。加えて、窒素ドーブ炭素ネットワークは、ケイ素系活物質/窒素ドーブ炭素材料の複合材料の全体の伝導率を向上することができる。窒素ドーブ炭素ネットワークは一定の容量を有し、それがケイ素系活物質の高容量にプラスされ、リチウムイオン二次電池用負極活性材料が高容量という利点を有

10

20

30

40

50

することを可能にする。加えて、リチウムイオン二次電池用負極活性材料は比較的コストであり、工業的生産が容易である。

【0038】

第二の態様において、本発明の実施形態は、リチウムイオン二次電池用負極活性材料の調製方法を提供し、リチウムイオン二次電池用負極活性材料は、以下の方法

方法1：分散剤を用いて粒子径が1 nm ~ 1 μmのケイ素系活物質を溶液中に分散させて混合溶液を得；酸化剤を混合溶液に添加し、次いで有機分子モノマーを添加し、ここで、有機分子モノマーは、ピリジンモノマー、ピロールモノマー、アニリンモノマー、及びピリジンモノマー、ピロールモノマー又はアニリンモノマーの誘導体のうちの1つ又は複数から選択され、ケイ素系活物質は有機分子モノマーと反応して黒色の沈殿物を形成し；黒色の沈殿物をろ過してフィルター残渣を採取し；次いで、熱分解法を用いてケイ素系活物質の外側を窒素ドーブ炭素材料で包んで、これにより、リチウムイオン二次電池用負極活性材料を得る；

10

方法2：粒子径が1 nm ~ 1 μmのケイ素系活物質を管状炉に入れ；ガス化した有機分子モノマーを保護ガスによって導入し、ここで、有機分子モノマーは、ピリジンモノマー、ピロールモノマー、アニリンモノマー、及びピリジンモノマー、ピロールモノマー又はアニリンモノマーの誘導体のうちの1つ又は複数から選択され；化学気相成長法を用いてケイ素系活物質の外側を窒素ドーブ炭素材料で包んで、これにより、リチウムイオン二次電池用負極活性材料を得る；並びに

方法3：イオン性液体3 - メチル - 1 - ブチルピリジンジシアナミド又は1 - エチル - 3 - メチルイミダゾールジシアナミド、及び3 - メチル - 1 - ブチルピリジンジシアナミド又は1 - エチル - 3 - メチルイミダゾールジシアナミドの誘導体のうちの1つ又は複数の有機分子を、粒子径が1 nm ~ 1 μmのケイ素系活物質と混合して混合溶液を得；イオン性液体熱分解法を用いてケイ素系活物質の外側を窒素ドーブ炭素材料で包んで、これにより、リチウムイオン二次電池用負極活性材料を得る、のうちの1つに従って調製される。

20

【0039】

リチウムイオン二次電池用負極活性材料は、ケイ素系活物質及び窒素ドーブ炭素材料を含む。ケイ素系活物質は窒素ドーブ炭素材料の内側に包まれており、ケイ素系活物質はナノ粒子及びナノワイヤのうちの1つ又は複数であり、ケイ素系活物質ナノ粒子の粒子径は1 nm ~ 1 μmであり、ナノワイヤは直径1 ~ 200 nm、長さ1 ~ 10 μmである。窒素ドーブ炭素材料の外側及び内側の少なくとも一方に細孔が配されていて、細孔の開口径は0.5 ~ 500 nmの範囲である。窒素ドーブ炭素材料の材料は窒素ドーブ炭素ネットワークであり、窒素ドーブ炭素ネットワークにおける窒素原子と炭素原子は、ピリジン型窒素、グラファイト型窒素及びピロール型窒素のうちの少なくとも1つの形態で結合している。

30

【0040】

好ましくは、方法1において、熱分解法を用いてケイ素系活物質の外側を窒素ドーブ炭素材料で包むことは、フィルター残渣を60 ~ 100 で12 ~ 36時間乾燥し；乾燥したフィルター残渣を管状炉に入れ；保護ガスを導入し；乾燥したフィルター残渣を500 ~ 1300 で1 ~ 6時間焼結することである。分散剤を用いて粒子径が1 nm ~ 1 μmのケイ素系活物質を溶液に分散させ；酸化剤を添加し、次いで、有機分子モノマーを添加し、ここで、有機分子モノマーは、ピリジンモノマー、ピロールモノマー、アニリンモノマー、及びピリジンモノマー、ピロールモノマー又はアニリンモノマーの誘導体のうちの1つ又は複数から選択され、ケイ素系活物質の有機分子モノマーに対する質量比が1 ~ 4 : 1 ~ 10であり；反応させるために温度を0 ~ 100 に12 ~ 36時間保って、黒色の沈殿物を形成し；黒色の沈殿物をろ過してフィルター残渣を洗浄し；次いで、フィルター残渣を60 ~ 100 で12 ~ 36時間乾燥させ；乾燥したフィルター残渣を管状炉に入れ；保護ガスを導入し；乾燥したフィルター残渣を500 ~ 1300 で1 ~ 6時間焼結して、リチウムイオン二次電池用負極活性材料を得る。

40

50

【0041】

より好ましくは、0.5～2モル/Lの塩酸で、氷水浴中で $(C_{16}H_{33})N(C_3H_7)_3Br$ (CTAB、臭化セチルトリメチルアンモニウム) 溶液を調製し；粒子径が1nm～1 μ mのケイ素系活物質を添加し；10～60分間超音波分散を実施し；次いで、ペルオキシ二硫酸アンモニウム (APS) を添加し；混合物を0.5～2時間攪拌した後、次いでピロールモノマーを添加し、ここで、ケイ素粉末のピロール、APS、CTAB及び塩酸に対する質量比は、1～4：1～10：1～10：1～6：10～20であり；反応させるために温度を0～5℃に12～36時間保って、黒色の沈殿物を形成し；黒色の沈殿物をろ過してフィルター残渣を洗浄し；次いで、フィルター残渣を60～100℃で12～36時間乾燥させ；乾燥したフィルター残渣を管状炉に入れ；保護ガスを導入し；乾燥したフィルター残渣を500～1300℃で1～6時間焼結して、リチウムイオン二次電池用負極活性材料を得る。

10

【0042】

好ましくは、方法2において、化学気相成長法を用いてケイ素系活物質の外側を窒素ドーパ炭素材料で包むことは、ケイ素系活物質の有機分子モノマーに対する質量比を1：1～10に設定し；保護ガスのガス流の量を10～100ml/分に制御し；管状炉内を10～50℃/分の加熱速度で500～1300℃に加熱し、温度を1～12時間保ち；次いで管状炉を室温になるまで冷却することである。粒子径が1nm～1 μ mのケイ素系活物質を管状炉に入れて管状炉を空にし；保護ガスをを用いてガス化した有機分子モノマーを導入し、ここで、有機分子モノマーは、ピリジンモノマー、ピロールモノマー、アニリンモノマー、及びピリジンモノマー、ピロールモノマー又はアニリンモノマーの誘導体のうちの1つ又は複数から選択され、ケイ素系活物質の有機分子モノマーに対する質量比は1：1～10であり；保護ガスのガス流の量を10～100ml/分となるように制御し；管状炉内を10～50℃/分の加熱速度で500～1300℃に加熱して温度を1～12時間保ち；次いで、管状炉を室温になるまで冷却して、リチウムイオン二次電池用負極活性材料を得る。

20

【0043】

より好ましくは、粒子径が1nm～1 μ mのケイ素系活物質を石英チューブに入れ、次いで、石英チューブを管状炉に入れて管状炉を空にして0～10⁻²Paにし；保護ガスをを用いてガス化したピリジンモノマーを導入し；ケイ素系活物質の有機分子モノマーに対する質量比は1：1～10であり；保護ガスのガス流の量を10～100ml/分となるように制御し；管状炉内を10～50℃/分の加熱速度で500～1300℃に加熱し、温度を1～12時間保ち；次いで、管状炉を室温になるまで冷却して、リチウムイオン二次電池用負極活性材料を得る。

30

【0044】

好ましくは、方法3において、イオン性液体熱分解法を用いてケイ素系活物質の外側を窒素ドーパ炭素材料で包むことは、混合溶液を管状炉に入れ；管状炉を空にして；保護ガスを導入し、保護ガスのガス流の量を10～100ml/分となるように制御し；管状炉内を1～10℃/分の加熱速度で500～1300℃に加熱し、温度を1～6時間保ち；次いで管状炉を室温になるまで冷却することである。乾燥雰囲気中で、イオン性液体3-メチル-1-ブチルピリジンジシアナミド又は1-エチル-3-メチルイミダゾールジシアナミド、及び3-メチル-1-ブチルピリジンジシアナミド又は1-エチル-3-メチルイミダゾールジシアナミドの誘導体のうちの1つ又は複数の有機分子を、粒子径が1nm～1 μ mのケイ素系活物質と振動させて混合し、ここで、有機分子のケイ素系活物質に対する質量比は0.5～10：1であり；次いで、混合物を管状炉に入れて管状炉を空にして；保護ガスを導入し、保護ガスのガス流の量を10～100ml/分となるように制御し；管状炉内を1～10℃/分の加熱速度で500～1300℃に加熱し、温度を1～6時間保ち；次いで、管状炉を室温になるまで冷却して、リチウムイオン二次電池用負極活性材料を得る。

40

【0045】

50

より好ましくは、乾燥雰囲気中において、イオン性液体 3 - メチル - 1 - ブチルピリジンジシアナミド又は 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾールジシアナミド、及び 3 - メチル - 1 - ブチルピリジンジシアナミド又は 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾールジシアナミドの誘導体のうちの 1 つ又は複数の有機分子を、粒子径が 1 nm ~ 1 μm のケイ素系活物質と 30 ~ 120 分間振動させて混合し、ここで、有機分子のケイ素系活物質に対する質量比は 0.5 ~ 10 : 1 であり；次いで、混合物をるつぼに入れ、るつぼを管状炉に入れて管状炉を空にして 0 ~ 10⁻² Pa にし；保護ガスを導入し、保護ガスのガス流の量を 10 ~ 100 ml / 分となるように制御し；管状炉内を 1 ~ 10 / 分の加熱速度で 500 ~ 1300 に加熱し、温度を 1 ~ 6 時間保ち；次いで、管状炉を室温になるまで冷却して、リチウムイオン二次電池用負極活性材料を得る。

10

【0046】

有機分子モノマーは、ピリジンモノマー、ピロールモノマー、アニリンモノマー、及びピリジンモノマー、ピロールモノマー又はアニリンモノマーの誘導体のうちの 1 つ又は複数から選択される、或いは、イオン性液体 3 - メチル - 1 - ブチルピリジンジシアナミド又は 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾールジシアナミド、及び 3 - メチル - 1 - ブチルピリジンジシアナミド又は 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾールジシアナミドの誘導体のうちの 1 つ又は複数から選択される。炭素源として、高温処理 (pyroprocessing) の間に有機分子が窒素ドーブ炭素ネットワークを形成し、窒素ドーブ炭素ネットワークにおける窒素原子及び炭素原子は、ピリジン型窒素、グラファイト型窒素及びピロール型窒素のうちの少なくとも 1 つの形態で結合する。加えて、熱分解の過程の間に有機分子が小分子ガスに分解し、小分子ガスは窒素ドーブ炭素材料の外側から抜け出し、それにより、窒素ドーブ炭素材料の外側若しくは内側又は窒素ドーブ炭素材料の外側及び内側に細孔構造が形成される。

20

【0047】

好ましくは、ケイ素系活物質のリチウムイオン二次電池用負極活性材料に対する質量比は 0.1% ~ 80% である。より好ましくは、ケイ素系活物質のリチウムイオン二次電池用負極活性材料に対する質量比は 5% ~ 50% である。更に好ましくは、ケイ素系活物質のリチウムイオン二次電池用負極活性材料に対する質量比は 15% ~ 30% である。

【0048】

好ましくは、ケイ素系活物質ナノ粒子の粒子径は 1 ~ 200 nm であり、ケイ素系活物質のナノワイヤは、直径 1 ~ 50 nm 及び長さ 1 ~ 5 μm である。

30

【0049】

好ましくは、細孔の開口径は 2 ~ 100 nm の範囲である。

【0050】

好ましくは、ケイ素系活物質ナノ粒子の粒子径の細孔の開口径に対する比は 1 ~ 10 : 1 である。

【0051】

好ましくは、窒素ドーブ炭素材料は三次元ネットワーク形状をしており、窒素ドーブ炭素材料は複数の相互連結分枝を含み、分枝は直径が 1 nm ~ 10 μm である。

【0052】

好ましくは、窒素ドーブ炭素ネットワークはピロール型窒素を含む。窒素ドーブ炭素ネットワークにおけるピロール型窒素は Li⁺ と結合可能であり、これにより、良好なりチウムイオン貯蔵性能を有する。

40

【0053】

好ましくは、ケイ素系活物質の材料が、単体ケイ素、酸化ケイ素及びケイ素合金のうちの 1 つ又は複数から選択される。

【0054】

本発明の実施形態の第二の態様により提供されるリチウムイオン二次電池用負極活性材料の調製方法は、プロセスが単純で簡便であり、比較的低コストであり、工業的生産が容易である。

50

【0055】

第三の態様において、本発明の実施形態は、リチウムイオン二次電池用負極極片を提供する。リチウムイオン二次電池用負極極片は、集電体及びリチウムイオン二次電池用負極活性材料を含み、負極活性材料は集電体上にコーティングされている。リチウムイオン二次電池用負極活性材料は、ケイ素系活物質及び窒素ドーブ炭素材料を含む。ケイ素系活物質は窒素ドーブ炭素材料の内側に包まれており、ケイ素系活物質はナノ粒子及びナノワイヤのうちの1つ又は複数であり、ケイ素系活物質ナノ粒子の粒子径は1 nm ~ 1 μmであり、ナノワイヤは直径1 ~ 200 nm、長さ1 ~ 10 μmである。窒素ドーブ炭素材料の外側及び内側の少なくとも一方に細孔が配されていて、細孔の開口径は0.5 ~ 500 nmの範囲である。窒素ドーブ炭素材料の材料は窒素ドーブ炭素ネットワークであり、窒素ドーブ炭素ネットワークにおける窒素原子と炭素原子は、ピリジン型窒素、グラファイト型窒素及びピロール型窒素のうちの少なくとも1つの形態で結合している。

10

【0056】

本発明の実施形態の第三の態様に従って提供されるリチウムイオン二次電池用負極極片は、長い耐用年数及び良好な伝導率を有する。リチウムイオン二次電池用負極活性材料の例示的様式は、第一の態様におけるものと同じである。

【0057】

第四の態様において、本発明の実施形態は、リチウムイオン二次電池を提供する。リチウムイオン二次電池は、負極極片、正極極片、膜、非水電解質及びケーシングによって形成される。リチウムイオン二次電池用負極極片は、集電体及びリチウムイオン二次電池用負極活性材料を含み、負極活性材料は集電体上にコーティングされている。リチウムイオン二次電池用負極活性材料は、ケイ素系活物質及び窒素ドーブ炭素材料を含む。ケイ素系活物質は窒素ドーブ炭素材料の内側に包まれており、ケイ素系活物質はナノ粒子及びナノワイヤのうちの1つ又は複数であり、ケイ素系活物質ナノ粒子の粒子径は1 nm ~ 1 μmであり、ナノワイヤは直径1 ~ 200 nm、長さ1 ~ 10 μmである。窒素ドーブ炭素材料の外側及び内側の少なくとも一方に細孔が配されていて、細孔の開口径は0.5 ~ 500 nmの範囲である。窒素ドーブ炭素材料の材料は窒素ドーブ炭素ネットワークであり、窒素ドーブ炭素ネットワークにおける窒素原子と炭素原子は、ピリジン型窒素、グラファイト型窒素及びピロール型窒素のうちの少なくとも1つの形態で結合している。

20

【0058】

本発明の実施形態の第四の態様により提供されるリチウムイオン二次電池は、長い耐用年数及び良好な伝導率を有する。リチウムイオン二次電池用負極活性材料の例示的様式は、第一の態様におけるものと同じである。

30

【0059】

以下、複数の実施形態により本発明の実施形態を更に説明する。本発明の実施形態は以下の特定の実施形態に限られない。実施は、主要な権利 (principal right) を変更しない範囲内で適切に変化させてもよい。

【0060】

実施形態1

リチウムイオン二次電池用負極活性材料の調製方法は、以下のステップを含む：氷水浴中で臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB、 $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$ 、7.3 g) を HCl 溶液 (120 mL、1 mol/L) に溶解させる；次いで、粒子径が10 nmのケイ素粉末1 gを添加する；超音波分散を30分間実施する；ペルオキシ二硫酸アンモニウム (APS、13.7 g) を添加すると、直後に白色懸濁液が形成される；0.5時間混合物を攪拌し、次いで、ピロールモノマー (Py、12 mL) を懸濁液に添加し、反応させるために温度を4 に24時間保って黒色の沈殿物を形成する；黒色の沈殿物をろ過する；得られたフィルター残渣を1 mol/LのHCl溶液を用いて3回洗浄する；懸濁液が無色で中性になるまで精製水を用いてフィルター残渣を洗浄する；次いで、フィルター残渣を80 で24時間乾燥させる；乾燥したフィルター残渣を管状炉に入れる；5% H_2 / Ar 混合物を導入する；フィルター残渣を700 で2時間焼結して

40

50

、リチウムイオン二次電池用負極活性材料を得る。

【0061】

リチウムイオン二次電池用負極活性材料は、ケイ素系活物質及び窒素ドーブ炭素材料を含み、ケイ素系活物質は窒素ドーブ炭素材料の内側に含まれている。X線回折(XRD)分析によると、リチウムイオン二次電池用負極活性材料中のケイ素系活物質は単体ケイ素であり、塩化アンモニウム重量法を用いて測定した単体ケイ素の質量比は25.3%である。細孔が窒素ドーブ炭素材料の外側及び内側の少なくとも一方に配されている。窒素吸着法を用いてBrunauer-Emmett-Teller(BET)及びBarrett-Joyner-Halenda(BJH)に従って計算した細孔の開口径は、0.5~4nmの範囲である。X線光電子分光(XPS)分析によると、窒素原子は、ピリジン型窒素及びピロール型窒素の形態で存在する。図1は、本発明の実施形態に従って得られるリチウムイオン二次電池用負極活性材料のTEM電子顕微鏡写真である。図1に示すように、リチウムイオン二次電池用負極活性材料は、ケイ素系活物質及び窒素ドーブ炭素材料を含む。窒素ドーブ炭素材料は三次元ネットワーク形状をしており、窒素ドーブ炭素材料は複数の相互連結分枝を含み、分枝は直径が50nm~80nmである。前記構造は窒素ドーブ炭素材料の三次元伝導性ネットワークを十分に利用しており、ケイ素系活物質の低伝導率は材料の全体の伝導率特性にほとんど影響を与えない。加えて、窒素ドーブ炭素材料の細孔は、ケイ素系活物質の体積変化が材料の全体寿命に与える影響を効果的に低減することができる。

【0062】

実施形態2

リチウムイオン二次電池用負極活性材料の調製方法は、以下のステップを含む：粒子径が200nmのケイ素粉末3gを石英チューブに入れ、石英チューブを管状炉に入れる；管状炉を空にする；反応ガスとして機能するガス化したピリジンモノマー(pyridine、10g)で負荷されたArを導入し、Arのガス流の量を50ml/分となるように制御する；管状炉内を30/分の加熱速度で700に加熱し、その温度を6時間保つ；次いで、管状炉を室温になるまで冷却して、リチウムイオン二次電池用負極活性材料を得る。

【0063】

リチウムイオン二次電池用負極活性材料は、ケイ素系活物質及び窒素ドーブ炭素材料を含む。ケイ素系活物質は窒素ドーブ炭素材料の内側に含まれている。XRD分析によると、リチウムイオン二次電池用負極活性材料中のケイ素系活物質は単体ケイ素であり、塩化アンモニウム重量法を用いて測定した単体ケイ素の質量比は53.6%である。細孔が窒素ドーブ炭素材料の外側及び内側の少なくとも一方に配されている。窒素吸着法を用いてBET及びBJHに従って計算した細孔の開口径は、20~50nmの範囲である。XPS分析によると、窒素原子は、ピリジン型窒素、ピロール型窒素及びグラファイト型窒素の3つの形態で存在する。透過型電子顕微鏡法(TEM)の観点から、窒素ドーブ炭素材料は三次元ネットワーク形状をしており、窒素ドーブ炭素材料は複数の相互連結分枝を含み、分枝は直径が300~500nmである。図2は、本発明の別の実施形態に従って得られるリチウムイオン二次電池用負極活性材料における窒素ドーブ炭素ネットワークの概略構造図である。図2に示すように、窒素ドーブ炭素ネットワークにおける窒素原子及び炭素原子は、概して、ピリジン型窒素、グラファイト型窒素及びピロール型窒素という様々な形態で結合している。

【0064】

実施形態3

リチウムイオン二次電池用負極活性材料の調製方法は、以下のステップを含む：乾燥雰囲気中にて、イオン性液体3-メチル-1-ブチルピリジンジシアナミド(3-methyl-1-butylpyridine dicyanamide)5gを、粒子径が100nmのケイ素粉末1gに添加する；振動ミキサー中で混合物を60分間振動させる；混合物をるつぼに移し、るつぼを管状炉に入れる；アルゴンを導入し、アルゴンのガス流の量を10ml/分となるように制御する；管状炉内を2/分の加熱速度で600に加熱し、その温度を2時間保ってイ

オン性液体を完全に分解する；次いで、管状炉を室温になるまで冷却して、リチウムイオン二次電池用負極活性材料を得る。

【0065】

リチウムイオン二次電池用負極活性材料は、ケイ素系活物質及び窒素ドーブ炭素材料を含む。ケイ素系活物質は窒素ドーブ炭素材料の内側に含まれている。XRD分析によると、リチウムイオン二次電池用負極活性材料中のケイ素系活物質は単体ケイ素であり、塩化アンモニウム重量法を用いて測定した単体ケイ素の質量比は29.9%である。細孔が窒素ドーブ炭素材料の外側及び内側の少なくとも一方に配されている。窒素吸着法を用いてBET及びBJHに従って計算した細孔の開口径は、10～50nmの範囲である。TEMの観点から、窒素ドーブ炭素材料は三次元ネットワーク形状をしており、窒素ドーブ炭素材料は複数の相互連結分枝を含み、分枝は直径が100～200nmである。XPS分析によると、窒素原子は、ピリジン型窒素、ピロール型窒素及びグラファイト型窒素の、3つの形態で存在する。

10

【0066】

比較例1

粒子径が200nmのケイ素粉末3gを石英チューブに入れ、石英チューブを管状炉に入れる；管状炉を空にする；反応ガスとして機能するAr/メタン（体積比は8：2）を導入し、ガス流の量を50ml/分となるように制御する；管状炉内を30/分の加熱速度で700に加熱し、その温度を6時間保つ；次いで、管状炉を室温になるまで冷却して、リチウムイオン二次電池用負極活性材料を得る。

20

【0067】

比較例2

リチウムイオン二次電池用負極活性材料の調製方法は、以下のステップを含む：氷水浴中で臭化セチルトリメチルアンモニウム（CTAB、 $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$ 、7.3g）をHCl溶液（120mL、1mol/L）に溶解させる；次いで、粒子径が1μmのケイ素粉末1gを添加する；超音波分散を30分間実施する；ペルオキシ二硫酸アンモニウム（APS、13.7g）を添加すると、直後に白色懸濁液が形成される；混合物を0.5時間攪拌し、次いで、ピロールモノマー（Py、12mL）を懸濁液に添加する；反応させるために温度を4に24時間保ち、黒色の沈殿物を形成する；黒色の沈殿物をろ過する；得られたフィルター残渣を1mol/LのHCl溶液を用いて3回洗浄する；懸濁液が無色で中性になるまで精製水を用いてフィルター残渣を洗浄する；次いで、フィルター残渣を80で24時間乾燥させる；乾燥したフィルター残渣を管状炉に入れる；5% H_2 /Ar混合物を導入する；フィルター残渣を700で2時間焼結して、リチウムイオン二次電池用負極活性材料を得る。

30

【0068】

XRD分析によると、リチウムイオン二次電池用負極活性材料中のケイ素系活物質は単体ケイ素であり、塩化アンモニウム重量法を用いて測定した単体ケイ素の質量比は28.3%である。窒素吸着法を用いてBET及びBJHに従って計算した細孔の開口径は、0.5～4nmの範囲である。TEMの観点から、窒素ドーブ炭素材料は三次元ネットワーク形状をしており、窒素ドーブ炭素材料は複数の相互連結分枝を含み、分枝の骨格は直径が50～80nmである。XPS分析によると、窒素原子は、ピリジン型窒素及びピロール型窒素の形態で存在する。

40

【0069】

比較例3

リチウムイオン二次電池用負極活性材料の調製方法は、以下のステップを含む：乾燥雰囲気中にて、イオン性液体3-メチル-1-ブチルピリジンジシアナミド（3-methyl-1-butylpyridine dicyanamide）5gを、粒子径が200nmのケイ素粉末1gに添加する；振動ミキサーにて混合物を60分間振動させ、砂状混合物を得る；砂状混合物をろつばに移し、ろつばを管状炉に入れる；アルゴンを導入し、アルゴンのガス流の量を30ml/分となるように制御する；管状炉内を30/分の加熱速度で1000に加熱し、

50

その温度を2時間保ってイオン性液体を完全に分解する；次いで、管状炉を室温になるまで冷却して、リチウムイオン二次電池用負極活性材料を得る。

【0070】

XRD分析によると、リチウムイオン二次電池用負極活性材料中のケイ素系活物質は単体ケイ素であり、塩化アンモニウム重量法を用いて測定した単体ケイ素の質量比は31.9%である。窒素吸着法を用いてBET及びBJHに従って計算した細孔の開口径は、0.5~1μmの範囲である。TEMの観点から、窒素ドープ炭素材料は三次元ネットワーク形状をしており、窒素ドープ炭素材料は複数の相互連結分枝を含み、分枝は直径が10~20μmである。XPS分析によると、窒素原子は、ピリジン型窒素、ピロール型窒素及びグラファイト型窒素の、3つの形態で存在する。

10

【0071】

リチウムイオン二次電池用負極極片の調製

実施形態1に従って得られるリチウムイオン二次電池用負極活性材料を導電性添加剤(Timcal、Super-p及びSFG-6)と均一に混合し；次いで、8%ポリフッ化ビニリデンPVDF(Arkmer、HSV900)とN-メチルピロリドン溶液NMPとを添加し、混合物を均一に攪拌し；上記混合物サイズ(size)を10μmの銅箔集電体に均一にコーティングし；銅箔集電体を110℃にて真空下で12時間ベークして(bake)、リチウムイオン二次電池用負極極片を得る。リチウムイオン二次電池用負極極片についての負極混合物サイズの式(質量比)は、リチウムイオン二次電池用負極活性材料：super-p：SFG-6：PVDF=92：3：1：4である。

20

【0072】

リチウムイオン二次電池の調製：

リチウムイオン二次電池用負極極片から2016型ボタン電池を製作する。電極にはリチウム金属を採用し、膜はcelgard C2400、電解質は1.3MのLiPF₆ EC及びDEC(体積比は3：7)溶液である。

【0073】

実施形態2、実施形態3及び比較例1~比較例3に従って得られるリチウムイオン二次電池用負極活性材料を同様に処理する。

【0074】

効果の実施形態

30

本発明の実施形態の有益な効果を強固に裏付けるため、本発明の実施形態において提供される製品の性能を評価するために以下の効果の実施形態を提供する。

【0075】

実施形態1~実施形態3及び比較例1~比較例3に従って得られるボタン型リチウムイオン二次電池を活物質1g当たり100mAの電流で0.001Vまで充電し、次いで活物質1g当たり電流が10mA未満になるまで電圧を一定に保持し；ボタン型リチウムイオン二次電池を10分間放置し；上記ボタン電池を活物質1g当たり100mAの電流で2.5Vまで放電させる。上記充電及び放電のプロセスを1充電/放電サイクルとして記録する。ボタン型リチウムイオン二次電池の初期クーロン効率及び容量保持率の式は、それぞれ以下の通りであり、結果を表1に記録する：

40

初期クーロン効率(%) = 初回充電容量 / 初回放電容量 × 100%；

n回目サイクルの容量保持率(%) = n回目サイクルの放電容量 / 初回サイクルの放電容量 × 100%。

【0076】

【表 1】

表 1. ボタン型リチウムイオン二次電池のテスト結果

	初回サイクル			50 回目サイクル			
	放電容量 (mAh/g)	充電容量 (mAh/g)	初期 クーロン 効率(%)	放電容量 (mAh/g)	充電容量 (mAh/g)	放電効率 (%)	容量 保持率(%)
実施形態 1	2100	1443	68.7%	1399	1371	98	95
実施形態 2	2582	1560	60.4%	1433	1404	98	90
実施形態 3	1532	997	65.1%	935	907	97	91
比較例 1	2060	1077	52.3%	692	657	95	61
比較例 2	2052	1131	55.1%	902	848	94	75
比較例 3	1412	726	51.4%	564	530	94	73

10

【 0 0 7 7 】

表 1 からわかるように、比較例 1 に従い同じ温度で得られるリチウムイオン二次電池用負極活性材料であるケイ素 / 炭素複合体と比較して、本発明の実施形態 1 ~ 実施形態 3 に従って得られるリチウムイオン二次電池用負極活性材料は、長いサイクル寿命、高容量、および高初期効率を有する。これは、窒素ドーブ炭素ネットワークが炭素よりも大きな容量及びより高い伝導率を有し、ケイ素系活物質の体積変化が材料の全体寿命に与える影響を窒素ドーブ炭素材料の細孔が効率的に低減できるためである。比較例 2 及び 3 に従って同じ温度で得られるリチウムイオン二次電池用負極活性材料と比較して、本発明の実施形態 1 ~ 実施形態 3 に従って得られるリチウムイオン二次電池用負極活性材料は、ケイ素系活物質ナノ粒子のサイズ、窒素ドーブ炭素材料の分枝の直径、及び窒素ドーブ炭素材料の細孔の開口径範囲に関してより合理的な調和を有し、より高伝導率、より大容量、より高初期効率及びより長いサイクル寿命を有する。

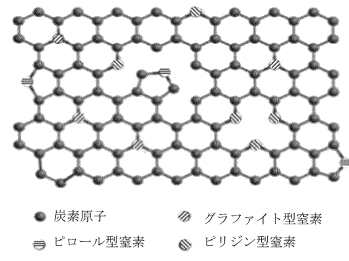
20

【図 1】



图 1

【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 H 0 1 M 4/587 (2010.01) H 0 1 M 4/133
 H 0 1 M 4/587

(74)代理人 100070150
 弁理士 伊東 忠彦

(74)代理人 100091214
 弁理士 大貫 進介

(72)発明者 夏 聖 安
 中国518129 広 東 省深 チェン 市 龍 崗 区坂田 華 為 総 部 辦
 公楼

(72)発明者 楊 俊
 中国518129 広 東 省深 チェン 市 龍 崗 区坂田 華 為 総 部 辦
 公楼

(72)発明者 王 平 華
 中国518129 広 東 省深 チェン 市 龍 崗 区坂田 華 為 総 部 辦
 公楼

審査官 瀧 恭子

(56)参考文献 特開2012-254899(JP,A)
 特開2011-057541(JP,A)
 米国特許出願公開第2013/0280603(US,A1)
 Hyung Mo Jeong, et.al., Silicon@porous nitrogen-doped carbon spheres through a bottom-up approach are highly robust lithium-ion battery anodes, The Royal Society of Chemistry, 2012年 2月, 2, 4311-4317, URL, www.rsc.org/advances

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2