

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-528907

(P2013-528907A)

(43) 公表日 平成25年7月11日(2013.7.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/38 (2006.01)	H O 1 M 4/38 Z	5 H O 5 0
H O 1 M 4/36 (2006.01)	H O 1 M 4/36 C	
H O 1 M 4/48 (2010.01)	H O 1 M 4/48	
H O 1 M 4/13 (2010.01)	H O 1 M 4/13	
	H O 1 M 4/36 A	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)		

(21) 出願番号 特願2013-510022 (P2013-510022)
 (86) (22) 出願日 平成23年5月11日 (2011.5.11)
 (85) 翻訳文提出日 平成24年11月9日 (2012.11.9)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2011/003453
 (87) 国際公開番号 W02011/142575
 (87) 国際公開日 平成23年11月17日 (2011.11.17)
 (31) 優先権主張番号 10-2010-0043798
 (32) 優先日 平成22年5月11日 (2010.5.11)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

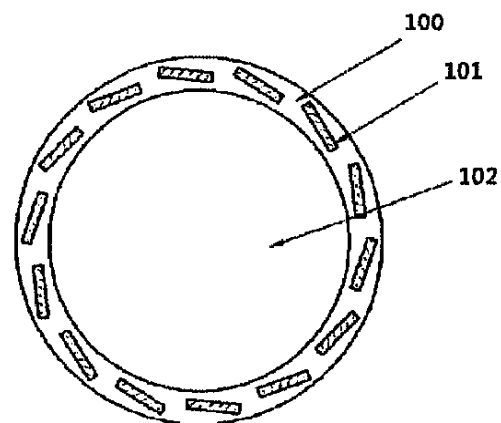
(71) 出願人 512145011
 ルート ジェイジェイ カンパニー リミ
 テッド
 大韓民国 キョンギード 429-450
 シフナーシ ジョンワンードン 126
 1-3 シワ インダストリアル コンブ
 レックス 2 ナ 304
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (74) 代理人 100085279
 弁理士 西元 勝一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極活物質、その製造方法及びそれを含むリチウム二次電池

(57) 【要約】

リチウム二次電池用負極活物質、その製造方法及びそれを含むリチウム二次電池が提供される。本発明によるリチウム二次電池用負極活物質は、リチウムイオンが吸収／放出され得る活性粒子と、前記活性粒子の表面にコーティングされたコーティング層と、を含み、ここで前記コーティング層は、ナノ中空繊維である第1物質と炭素前駆体又はLTOである第2物質を含むことを特徴し、本発明の二次電池用負極活物質は、シリコンの場合、充放電の際リチウムとの反応による体積の変化で亀裂が発生し、活物質粒子が破壊されることで充放電サイクルが進行するにつれ容量が急激に低下する現象を防止し、それによってサイクルの寿命が長くなるため、高容量電池に適した高エネルギー密度を確保し得る。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム二次電池用負極活物質であって、
前記活物質は、

リチウムイオンが吸収／放出され得る活性粒子と、

前記活性粒子の表面にコーティングされたコーティング層と、を含み、ここで前記コーティング層は、ナノ中空繊維である第 1 物質と、炭素前駆体又は L T O である第 2 物質を含むことを特徴とするリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 2】

前記活性粒子は、シリコン、シリコン酸化物、金属、金属酸化物及びそれらの混合物で形成された郡から選択された一つであり、この際、前記金属は、S n , A l , P b , Z n , B i , I n , M g , G a , C d , A g , P t , P d , I r , R h , R u , N i , M o , C r , C u , T i , W , C o , V 及び G e で形成される郡から選択される 1 種以上であってもよいことを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

10

【請求項 3】

前記ナノ中空繊維はナノ中空繊維炭素であり、単一壁炭素ナノチューブ、多重壁炭素ナノチューブ、炭素ナノ繊維、グラフィン又はそれらの混合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 4】

前記炭素前駆体は、グルコース (g l u c o s e) 、スクロース (s c u r o s e) 、ポリエチレングリコール (p o l y e t h y l e n e g l y c o l) 、ポリビニルアルコール (p o l y v i n y l a l c h o l) 、ポリビニルクロライド (p o l y v i n y l c h l o r i d e) 、クエン酸 (c i t r i c a c i d) の 1 種又は 2 種以上、好ましくはグルコース、スクロース及びクエン酸で形成される郡から選択された 1 種以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

20

【請求項 5】

前記ナノ中空繊維型炭素の直径は 2 乃至 1 0 0 n m であり、炭素前駆体又は L T O である第 2 物質とナノ中空繊維型炭素である第 1 物質でコーティングされた複合負極活物質は、1 次粒子の平均粒径が 5 n m 乃至 4 0 0 n m であり、2 次粒子の平均粒径が 3 μ m 乃至 3 0 μ m である結晶であることを特徴とする請求項 3 に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

30

【請求項 6】

(a) 負極活物質用活性粒子、炭素前駆体及びナノ中空繊維型炭素を水溶液に混入した後、分散させて分散液を製造するステップと、

(b) 前記反応器内の反応系を攪拌するか又は前記反応系に超音波を加振 (音響化学、S o n o c h e m i s t r y) して前記ナノ中空繊維型炭素と炭素前駆体で形成されたコーティング層を前記活性粒子の表面に均一にコーティングさせるステップと、を含むことを特徴とするリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 7】

前記超音波加振工程は、多重気泡ソノルミネッセンス (m u l t i b u b b l e g l o w l g m u n j l h h f s n u i e s c e n c e : M B S L) 条件で行われることを特徴とする請求項 6 に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

40

【請求項 8】

前記方法は、前記コーティングステップの後、

前記混合物を乾燥するステップと、

前記乾燥された混合物を不活性気体雰囲気の中で焼成することで複合負極活物質を得るステップと、

を更に含むことを特徴とする請求項 6 に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 9】

50

前記ステップ（a）の分散液の中の前記ナノ中空繊維型炭素の含量は、前記分散液の総重量を基準に0.5乃至8重量％であることを特徴とする請求項6に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項10】

前記ステップ（a）の分散液を製造するステップにおいて、前記ナノ中空繊維型炭素の分散は超音波分散法又は高圧分散法を利用して実施されることを特徴とする請求項6に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項11】

前記ステップ（b）において、前記コーティング層は不活性気体雰囲気下で10乃至50℃の温度範囲で実施されることを特徴とする請求項7に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項12】

前記焼成は不活性気体雰囲気下で500乃至900℃の温度範囲で実施されることを特徴とする請求項8に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項13】

請求項1乃至請求項5のうちいずれか一項によるリチウム二次電池用負極活物質を含むリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はリチウム二次電池用負極活物質、その製造方法及びそれを含むリチウム二次電池に関するものであり、更に詳しくは、充放電の際リチウムとの反応による体積の変化で亀裂が発生し、活物質粒子が破壊されることで充放電サイクルが進行するにつれ容量が急激に低下する現象を防止し、それによってサイクルの寿命が長くなるため、高容量電池に適合した高エネルギー密度を確保し得るリチウム二次電池用負極活物質、その製造方法及びそれを含むリチウム二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

最近、携帯電話、携帯用個人情報端末機（PDA）、ノートブックPC、MP3などの携帯用小型電子機器及び電気自動車などの電源及び動力源としてのリチウム二次電池の需要が急激に増えつつある。それによって、リチウム二次電池の高容量化とサイクル寿命の延長に対する要求も増加しつつある。

【0003】

リチウム二次電池の負極活物質としては、炭素系物質が主に使用されている。しかし、炭素系負極活物質の最大理論容量は372mAh/gと制限されており、寿命の劣化が激しいという問題点がある。よって、高容量を示し、リチウム金属を代替し得るリチウム合金物質に対する多くの研究と提案が行われており、そのうち一つはシリコン（Si）を利用することである。

【0004】

一般に、シリコンはリチウムとの化合物形成反応を介してリチウムを可逆的に吸蔵、放出し、理論的な最大容量は約4020mAh/g（9800mAh/cc）であるが、これは炭素材に比べ非常に大きいため、高容量の負極材料として有望であると知られている。しかし、シリコンの場合、充放電の際リチウムとの反応による体積の変化で亀裂が発生し、シリコン活物質粒子が破壊されることで充放電サイクルが進行されるにつれ容量が急激に低下され、サイクル寿命が短くなる。

【0005】

従って、高容量電池に適合に適用するためのエネルギー密度を有し、安定性と安全性に優れ、優秀な電池特性を保持しながらもサイクル寿命が長い負極活物質及び前記負極活物質の経済性のある製造方法に関する開発が要求されている。そのために、シリコンに黒鉛を機械的に粉砕して使用するか、シリコンに炭素物質と一緒に混ぜた後焼成する方法が提

10

20

30

40

50

案されてきた。シリコンに黒鉛を添加した場合、シリコンより容量が少ないがサイクル寿命を格段に向上し得る長所があるが、シリコンにナノ中空繊維型炭素又はLTO、炭素系物質を同時にコーティングした二次電池の負極活物質及びその製造方法の提案はなかった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、本発明が解決しようとする課題は、電気伝導性、エネルギー密度、安定性と安全性及びサイクル寿命特性が向上されたりチウム二次電池用負極活物質及びその前駆体を提供することである。

本発明が解決しようとする更に他の課題は、前記リチウム二次電池用負極活物質の製造方法を提供することである。

本発明が解決しようとする更に他の課題は、前記リチウム二次電池用負極活物質を含むリチウム二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】

【0007】

前記課題を解決するために、本発明は、リチウム二次電池用負極活物質であって、リチウムイオンが吸収／放出され得る活性粒子と、前記活性粒子の表面にコーティングされたコーティング層と、を含み、ここで前記コーティング層は、ナノ中空繊維である第1物質と、炭素前駆体又はLTOである第2物質と、を含むことを特徴とするリチウム二次電池用負極活物質を提供する。

【0008】

前記活性粒子は、シリコン、シリコン酸化物、金属、金属酸化物及びそれらの混合物で形成された群から選択された一つであり、この際、前記金属は、Sn, Al, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Ag, Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Ni, Mo, Cr, Cu, Ti, W, Co, V及びGeで形成される群から選択された1種以上であってもよい。

【0009】

前記ナノ中空繊維はナノ中空繊維炭素であり、単一壁炭素ナノチューブ、多重壁炭素ナノチューブ、炭素ナノ繊維、グラフィン又はそれらの混合物であってもよい。

【0010】

前記炭素前駆体は、グルコース (glucose)、スクロース (saccharose)、ポリエチレングリコール (polyethylene glycol)、ポリビニルアルコール (polyvinyl alcohol)、ポリビニルクロライド (polyvinyl chloride)、クエン酸 (citric acid) の1種又は2種以上、好ましくはグルコース、スクロース及びクエン酸で形成される群から選択された1種以上であってもよい。

【0011】

前記ナノ中空繊維型炭素の直径は2乃至100nmであり、炭素前駆体又はLTOである第2物質とナノ中空繊維型炭素である第1物質でコーティングされた複合負極活物質は、1次粒子の平均粒径が5nm乃至400nmであり、2次粒子の平均粒径が3μm乃至30μmである結晶である。

【0012】

前記更に他の課題を解決するために、本発明は (a) 負極活物質用活性粒子、炭素前駆体及びナノ中空繊維型炭素を水溶液に混入した後、分散させて分散液を製造するステップと、(b) 前記反応器内の反応系を攪拌するか又は前記反応系に超音波を加振 (音響化学、Sonochemistry) して前記ナノ中空繊維型炭素と炭素前駆体で形成されたコーティング層を前記活性粒子の表面に均一にコーティングさせるステップと、を含む。前記超音波加振工程は、多重気泡ソノルミネッセンス (multibubble glow discharge: MBGLD) 条件で行われる。

【0013】

前記方法は、前記コーティングステップの後前記混合物を乾燥するステップと、前記乾燥された混合物を不活性気体雰囲気の中で焼成することで複合負極活物質を得るステップと、を含む。前記ステップ(a)の分散液の中の前記ナノ中空繊維型炭素の含量は、前記分散液の総重量を基準に0.5乃至8重量%であり、前記ステップ(a)の分散液を製造するステップで前記ナノ中空繊維型炭素の分散は、超音波分散法又は高压分散法を利用して実施されてもよい。

【0014】

前記ステップ(b)において、前記コーティング層は不活性気体雰囲気下で10乃至50℃の温度範囲で実施され、前記焼成は不活性気体雰囲気下で500乃至900℃の温度範囲で実施される。

10

【0015】

本発明は前記更に他の課題を解決するために、上述した負極活物質を含むリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0016】

本発明のリチウム二次電池用負極活物質は、シリコンの場合、充放電の際リチウムとの反応による体積の変化で亀裂が発生し、活物質粒子が破壊されることで充放電サイクルが進行されるにつれ容量が急激に低下される現象を防止し、それによってサイクル寿命が短くなるため、高容量電池に適合した高エネルギー密度を確保し得る。従って、本発明のリチウム二次電池用負極活物質を利用して製造されたりチウム二次電池は、基本的な電気的特性を優秀に維持しながらも安全性及び安定性を改善することができ、サイクル寿命特性を向上させることができる。また、本発明のリチウム二次電池用複合負極活物質の製造方法によると、上述した特性を有する複合負極活物質を優秀な再現性及び生産性を有するように製造し得る。

20

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】実施例1で製造されたりチウム二次電池用負極活物質の断面の模式図である。

【図2】実施例2で製造されたりチウム二次電池用負極活物質の断面の模式図である。

【図3】実施例1で製造される負極活物質の湿式製造方法であり、前記負極活物質の製造段階を説明するためのフローチャートである。

30

【図4】実施例2で製造される負極活物質の湿式製造方法であり、前記負極活物質の製造段階を説明するためのフローチャートである。

【図5】本発明の実施例1で製造されたりチウム二次電池用複合正極活物質の電界走査顕微鏡の分析結果を示す図である。

【図6】本発明の実施例2で製造されたりチウム二次電池用複合正極活物質の電界走査顕微鏡の分析結果を示す図である。

【図7】本発明の実施例で製造されたりチウム二次電池用負極活物質の充放電結果を示す図である。

40

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明によるリチウム二次電池用負極活物質は、コアと、前記コアをコーティングするコーティング層と、で形成され、前記コーティング層は、ナノ中空繊維である第1物質と、前記第1物質に混合される第2物質と、を含む。本発明において、前記コアはリチウムイオンが吸収／放出され得るシリコン、金属又は金属酸化物及びそれらの混合合金であってもよい。また、本発明の一実施例における前記第2物質は炭素系物質であり、本発明の更に他の一実施例における前記第2物質はLTO(Lithium Titanium Oxide, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)である。

【0019】

本発明はこのように負極活物質をコアとコーティング層とで区分し、前記コーティング

50

層の成分としてリチウムイオンの移動通路である中空構造を有する繊維（第１物質）と負極活物質の粒子の大きさ及びリチウムイオンとの反応による体積の変化を最小化し得る物質（第２物質）を同時に使用する。それで、充放電の際リチウムとの反応による体積の変化で亀裂が発生し、活物質粒子が破壊されることで充放電サイクルが進行されるにつれ容量が急激に低下される現象を防止し得る。なお、本発明によるコーティング層は第１物質と第２物質を同時にコーティングすることを介してコアである金属酸化物にコーティングされ得るため、経済性に優れる。

【００２０】

以下、図面及び実施例を介して本発明をより詳細に説明する。

図１及び図２は本発明の一側面によるリチウム二次電池用複合負極活物質の前駆体又はリチウム二次電池用複合金属負極活物質の断面の模式図である。

10

【００２１】

図１及び図２を参照すると、コアである活性粒子１０２及び前記活性粒子１０２をコーティングするコーティング層が図示され、前記コーティング層はナノ中空繊維である第１物質１０１と、第１物質と共にコーティング層として使用される第２物質が開示されるが、第２物質は炭素系物質１００又はＬＴＯ１０３である。

【００２２】

ここで、活性粒子とは一定の形（球粒体、チューブなどの形状）を有し、リチウムイオンが吸収／放出され得る任意の物資で形成された粒子をいう。例えば、前記活性粒子は、シリコン、シリコン酸化物、金属、金属酸化物及びそれらの混合物で形成された郡から選択されてもよく、前記金属は、Ｓｎ、Ａｌ、Ｐｂ、Ｚｎ、Ｂｉ、Ｉｎ、Ｍｇ、Ｇａ、Ｃｄ、Ａｇ、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｉｒ、Ｒｈ、Ｒｕ、Ｎｉ、Ｍｏ、Ｃｒ、Ｃｕ、Ｔｉ、Ｗ、Ｃｏ、Ｖ及びＧｅで形成される郡から選択される１種以上であってもよい。

20

【００２３】

例えば、前記活性粒子はシリコンであってもよいが、この場合本発明の一実施例による負極活物質はシリコン（コア）－（ナノ中空繊維＋炭素系化合物）（コーティング層）の形であるか、又はシリコン（コア）－（ナノ中空繊維＋ＬＴＯ）（コーティング層）の構造を有する。前記ナノ中空繊維１０１は、好ましくはナノの大きさの中空を有する炭素物質であり、単一壁炭素ナノチューブ、多重壁炭素ナノチューブ、炭素ナノ繊維、グラフィンは又はそれらの混合物であってもよい。しかし、本発明の範囲がそれに制限されることはなく、リチウムイオンの移動経路が提供され得る構造（中空又はチャンネル）である任意の全ての繊維が本発明の範囲に属する。

30

【００２４】

前記第２物質である炭素前駆体は、グルコース（glucose）、スクロース（sucrose）、ポリエチレングリコール（polyethylene glycol）、ポリビニルアルコール（polyvinyl alcohol）、ポリビニルクロライド（polyvinyl chloride）、クエン酸（citric acid）の１種又は２種以上、好ましくはグルコース、スクロース、クエン酸を含み、ナノ中空繊維との第１ステップの反応を経て負極活物質１０２の表面が均一にコーティングされ得るものであればいずれを使用してもよい。本発明において、前記炭素前駆体はシリコンのような活性粒子の表面にコーティングされた後、後続して行われる熱処理工程（焼成工程）で含まれた炭素の一部及び酸素は二酸化炭素や一酸化炭素に転換されて蒸発するようになる。その結果、炭素のみが活性粒子の表面に残留することになるが、前記反応の例は以下のようである。

40

【００２５】

【化１】



50

【0026】

前記炭素前駆体又はLTOである第2物質100は負極活物質の5乃至50重量%であることが好ましく、10乃至40重量%であることが更に好ましく、20乃至30重量%であることが最も好ましい。炭素前駆体又はLTOの重量費が5%未満であると負極活物質の安全性及び電池寿命が小さくなる問題があり、50%を超過するとエネルギー密度とtap densityが低くなる問題がある。

【0027】

LTOを製造するための前駆体100におけるリチウム塩の種類は、アセテート(acetate)、ニトレート(nitrate)、サルフェート(sulfate)、カーボネート(carbonate)、ヒドロキシド(hydroxide)及びリン酸リチウム(Li₃PO₄)のようなホスフェートなどを利用してよく、チタン塩の種類としては、ビスアンモニウムラクタトジヒドロキシド(bis(ammoniumlactato)dihydroxide)、ボライド(boride)、ブロマイド(bromide)、ブトキシド(butoxide)、ターシャリーブトキシド(tert-butoxide)、クロライド(chloride)、クロライドテトラヒドロフラン(chloride tetrahydrofuran)、ジイソプロポキシビスアセチルアセトネート(diisopropoxide bis(acetylacetonate))、エトキシド(ethoxide)、エチルヘキシルオキシド(ethylhexyloxide)、フルオライド(fluoride)、ヒドライド(hydride)、アイオダイド(iodide)、イソプロポキシド(isopropoxide)、メトキシド(methoxide)オキシサルフェート(oxy sulfate)、プロポキシド(propoxide)、サルフェート(sulfate)などを利用してよく、工業的に入手し得るものであれば特に制限されない。

【0028】

前記更に他の課題を解決するために、本発明は、負極活物質の上述したシリコン、二酸化錫、シリコン酸化物、それを含む金属酸化物、金属化合物のような活性粒子に第1物質であるナノ中空繊維と第2物質であるLTO前駆体又は炭素系物質を同時に投入した状態で、前記物質を反応させる第1ステップと、第1ステップを経た反応物を乾燥して300℃乃至1000℃の温度で熱処理する第2ステップと、を含むリチウム二次電池の負極活物質の製造方法を提供する。

【0029】

以下、前記製造方法を更に詳細に説明する。

図3は、第2物質として炭素系物質を使用した負極活物質の製造方法に対する段階図である。

図3を参照すると、まずコーティング層の第2物質である炭素前駆体水溶液にコーティング層の第1物質であるナノ中空繊維型炭素物質である炭素ナノチューブを分散させる。前記ナノ中空繊維型炭素の含量は、前記分散液の総重量を基準に0.5乃至8重量%であることが好ましいが、もし前記範囲未満であるとリチウムイオンの移動が制限され、前記重量%を超過すると熱による体積膨張の問題が発生し得る。次に、シリコン又はシリコン酸化物のような活性粒子を混入して分散させる。即ち、蒸留水に炭素前駆体を溶かした後、ナノ中空繊維型炭素物質である炭素ナノチューブと活性粒子であるシリコン又は二酸化シリコンを連続的に混合する。この際、混合は定量ポンプを利用して反応器に混合物質を移送させる方式であった。

【0030】

次に、反応器内の反応系を低速で十分に攪拌するか又は前記反応系に超音波を加振し(音響化学、Sonochemistry)、第2物質である炭素前駆体と第1物質であるナノ中空繊維型炭素が同時にコーティングされたシリコン複合負極活物質或いは炭素前駆体とナノ中空繊維型炭素が同時にコーティングされたシリコン酸化物複合負極活物質を合

成する。上述したように、シリコン又はシリコン酸化物で本発明の活性粒子の種類が制限されることはなく、多様な他の金属又は金属酸化物が使用されてもよい。

【0031】

この際、循環式恒温槽を利用して反応器内の温度を5乃至70℃に維持する一方、運転周波数は28kHz乃至400kHz、強度は100W乃至800Wに維持することが好ましい。また、本発明の更に好ましい実施例では、多重気泡ソノルミネッセンス(Multibubble sonoluminescence: MBSL)条件を介して結晶の析出をより容易に進行する。そのために、本発明の一実施例は運転周波数を20kHz乃至300kHzに調節し、運転強度を160W乃至600Wにし、反応器内の温度を15乃至35℃に維持した状態で反応器内の圧力を1乃至5atmに一定に加圧した。

10

【0032】

更に、反応器の内部には窒素ガス、アルゴンガス及びそれらの組み合わせで形成された郡から選択される不活性ガスを吹き入れることが好ましい。反応器内部に窒素ガス及び／又はアルゴンガスを注入すると、製造された炭素系とナノ中空繊維型炭素が同時にコーティングされたシリコン複合負極活物質或いは炭素系ナノ中空繊維型炭素が同時にコーティングされた二酸化シリコン複合負極活物質粒子の大きさを小さくすることができ、従ってタップの密度も更に増加させ得る。これは音波発光現象から得られる効果であり、音波発光現象の際現れる高温高压によって反応が行われるため上述した効果が発生する。

【0033】

このようにして得られた炭素系とナノ中空繊維型炭素が同時にコーティングされたシリコン複合負極活物質は、粒子の粒径が平均粒径は1乃至30μmであり、好ましくは1乃至10μm、更に好ましくは1乃至5μmである。この際、反応前の粒子(1次粒子)の平均粒径が5nm乃至400nmであるに比べ、コーティング後焼成された粒子(2次粒子)の平均粒径は1μm乃至3μm水準である。また、前記粒子の形状は球状であることが好ましい。

20

【0034】

図3を更に参照すると、前記混合物を乾燥し、高容量リチウム二次電池の負極活物質に適合した炭素系(炭素前駆体)とナノ中空繊維型炭素が同時にコーティングされたシリコン複合負極活物質或いは炭素系とナノ中空繊維型炭素が同時にコーティングされた二酸化シリコン複合負極活物質を得るための焼成は、粒径の成長を抑制しながらも好ましい構造を成し得るという理由から不活性気体雰囲気下で400乃至800℃、好ましくは500乃至700℃の温度範囲で実施され得る。焼成炉内部の不活性気体雰囲気は、窒素ガス、アルゴンガス及びそれらの組み合わせで形成された郡から選択されるガスを吹き入れることによって形成されてもよい。ここで得られた二次電池用複合負極活物質は、炭素系である第2物質と第1物質であるナノ中空繊維型炭素で形成されたコーティング層及び前記コーティング層内部の活性粒子を含むが、これは図1で示したようである。

30

【0035】

図4は、本発明の更に他の一実施例によってLTOを第2物質として使用した負極活物質の製造方法に対する段階図である。

図4を参照すると、炭素ナノチューブが分散された水酢酸とチタン塩を混入する。前記チタン塩などの可能な例は前記列挙したようである。次に、活性粒子であるシリコン又はシリコン酸化物を前記混合液に混入して混合した後、蒸留水を添加する。次に、第1物質と第2物質が活性粒子の表面にコーティングされる。次に、乾燥工程の後熱処理工程が行われるが、前記熱処理焼成工程の条件は上述したようである。

40

これで、シリコン(活性粒子)－炭素ナノチューブ(CNT、第1物質)／LTO(第2物質)のコアコーティング層構造の負極活物質が製造される。

【0036】

上述した本発明のリチウム二次電池用複合負極活物質の製造方法によると、上述した特性を有する複合負極活物質を優秀な再現性及び生産性を有するように製造し得る。

【0037】

50

発明は前記課題を解決するための他の手段であって、上述した方法によって製造されたリチウム二次電池用負極活物質が含まれたリチウム二次電池の製造に関するものである。

【0038】

本発明のリチウム二次電池は、リチウムイオンの吸放出が可能な正極と負極、前記正極と負極の間に介在されたセパレータ及び電解質を具備したリチウム電池であり、前記負極は上述した活物質を含む。従って、前記負極の優秀な再現性、寿命特性などによって本発明によるリチウム二次電池は従来のリチウム二次電池に比べ優秀な特性を示す。

【実施例】

【0039】

以下、本発明による実施例及び本発明によらない比較例を介して本発明をより詳細に説明するが、本発明の範囲が下記提示された実施例によって制限されることはない。

【0040】

実施例 1

Na_2SiO_3 1 M 水溶液において、Na 正イオンを正イオン交換樹脂を利用して H 正イオンと置換して H_2SiO_3 水溶液を製造した。次に、 H_2SiO_3 水溶液にナノ中空繊維型炭素（多重壁炭素ナノチューブ、MWCNT）3 重量%を均一に分散させて分散液を製造した。ナノ中空繊維型炭素の分散は、超音波分散法と高圧分散法を利用した。前記 H_2SiO_3 水溶液に *sucrose*, *citric acid* 水溶液を添加し 1 時間攪拌した後、反応器内の反応系を低速で十分に攪拌するか又は前記反応系に超音波を 1 時間加振（音響化学、*Sonochemistry*）した。この際、循環式恒温槽を利用して反応器内の温度を 30°C に維持し、運転周波数は 200kHz 、強度は 300W 、反応器内の圧力を 3atm に一定に加圧しており、反応器の内部にはアルゴンガスを利用した。反応後、スプレー乾燥機で 150°C で乾燥した。乾燥後、窒素雰囲気中で $700\sim 1100^\circ\text{C}$ で 24 時間焼成し、それによってシリコン/シリコン酸化物を活性粒子とし、ナノ中空繊維である CNT 及び炭素前駆体（*sucrose*）がコーティング層を成す負極活物質を製造した。

【0041】

実施例 2

実施例 1 と同一方式であるが、*sucrose*, *citric acid* 水溶液の代わりに LTO を製造するために TiO_2 と LiOH を添加したことを異にした。

【0042】

比較例 1

実施例 1 で *sucrose* と *citric acid* 及び炭素ナノチューブ（CNT）を含まないこと以外には実施例 1 と同じである。

【0043】

試験例 1

FE-SEM

前記実施例で製造された負極活物質の粒子形態の観察は、FE-SEM（電界走査顕微鏡）で実施しており、その結果を図 5 及び図 6 に示した。

図 5 及び図 6 を参照すると、負極活物質の粒子に CNT がよく分散されており、平均粒子の大きさが約 $10\mu\text{m}$ で示されることが分かる。

【0044】

実施例 3

粒度分析

レーザ回折式粒度分布計を利用して材料の粒度分析を行った。累積粒度分布結果から、累積体積が 10%、50% 及び 90% に到達する地点における粒度を確認し、それぞれ d_{10} 、 d_{50} 及び d_{90} とした。それに対する結果を下記表 1 に示した。

【0045】

10

20

30

40

【表 1】

S a m p l e		粒子の大きさ (μm)	T a p d e n s i t y (g / c c)
実施例 1	d 1 0	5 . 6	1 . 5
	d 5 0	1 1 . 2	
	d 9 0	1 5 . 3	
実施例 2	d 1 0	5 . 3	1 . 6
	d 5 0	1 0 . 2	
	d 9 0	1 5 . 0	
比較例 1	d 1 0	4 . 9	1 . 8
	d 5 0	9 . 0	
	d 9 0	1 3 . 9	

10

【 0 0 4 6 】

試験例 4

タップの密度

タップの密度は、シリンダーに材料 5 0 g を投入し、タップ回数 2 0 0 0 回後の体積を測定してタップの密度を計算し、その結果を前記表 1 に示した。

20

表 1 に結果を参照すると、負極活物質に炭素物質と C N T が含まれるほどタップの密度が減少することが分かる。しかし、電池評価における電池性能は炭素物質と C N T が含まれるほど向上された。

【 0 0 4 7 】

試験例 5

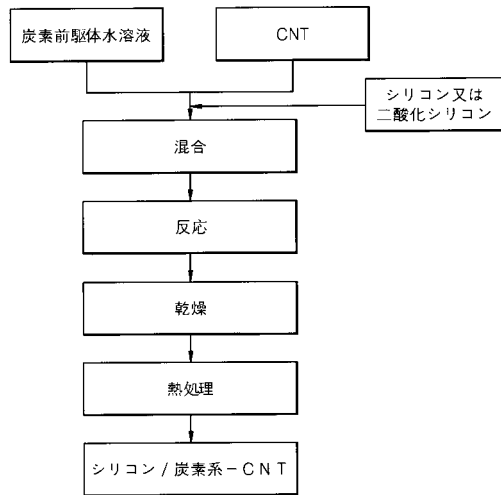
電池評価

負極活物質：導電材：バインダを 8 0 : 1 2 : 8 の重量割合で秤量した。混合された物質をスラリ化し、アルミニウム薄膜に塗布した後 1 2 0 °C で 8 時間乾燥して極板を製造し、その後製造された極板をプレスした。負極としては L i メタルを利用し、2 0 3 0 型コインセルを製造し、電解液として 1 M - L i P F 6 を E C - D E C (体積比 1 : 1) に溶解させたものを利用した。充電条件を 1 . 5 V、放電条件を 0 . 0 2 V にして充放電を行い、その結果を図 7 に示した。

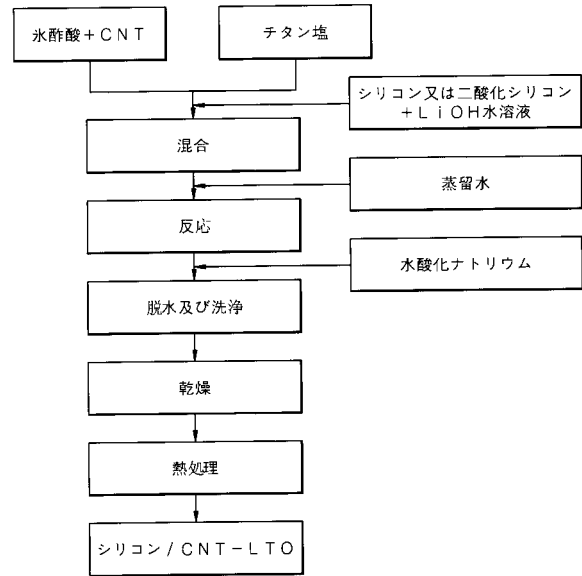
30

図 7 を参照すると、炭素物質と C N T が同時に含まれた負極活物質が非常によい放電比容量を有することが分かる。

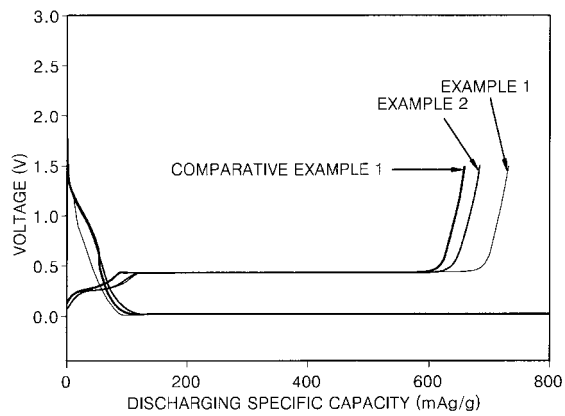
【図 3】



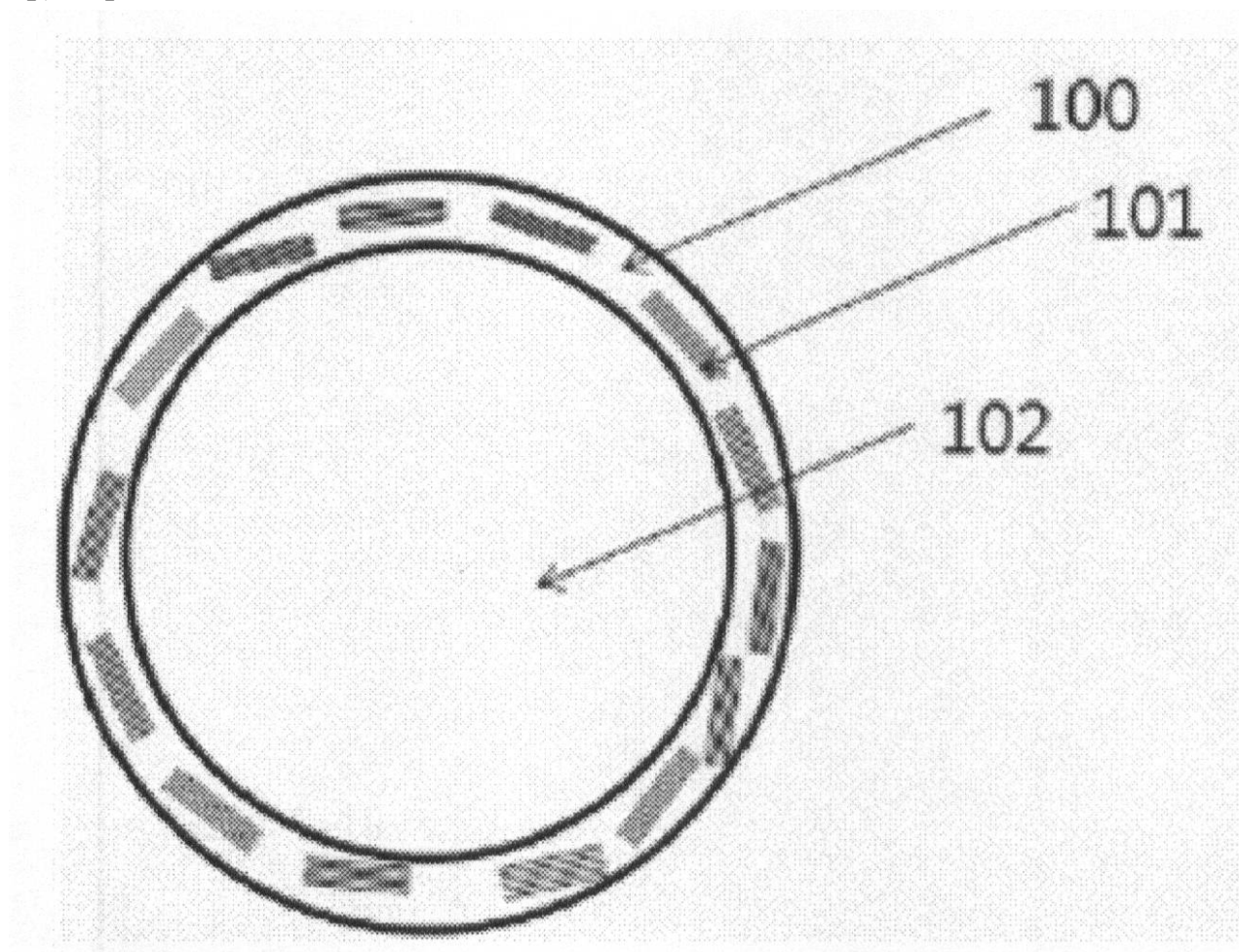
【図 4】



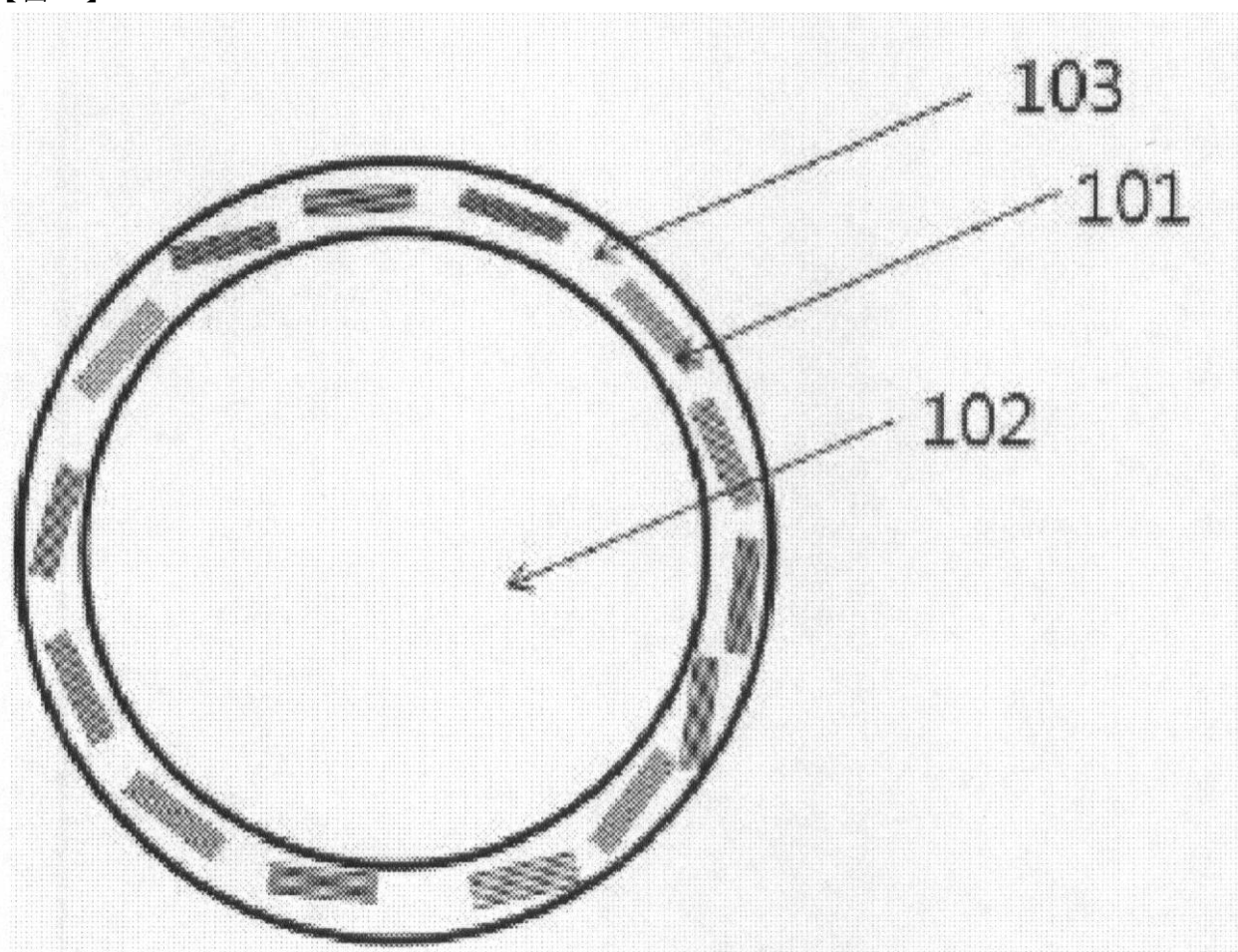
【図 7】



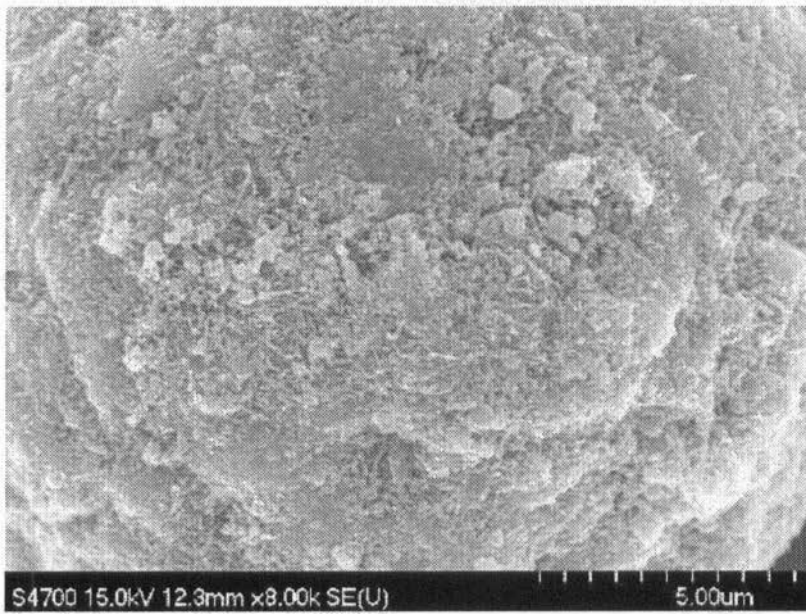
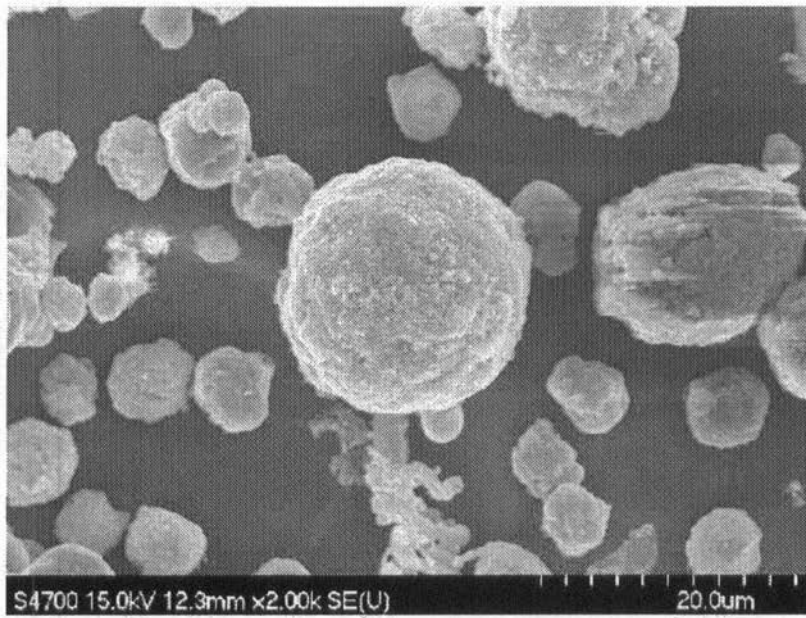
【図 1】



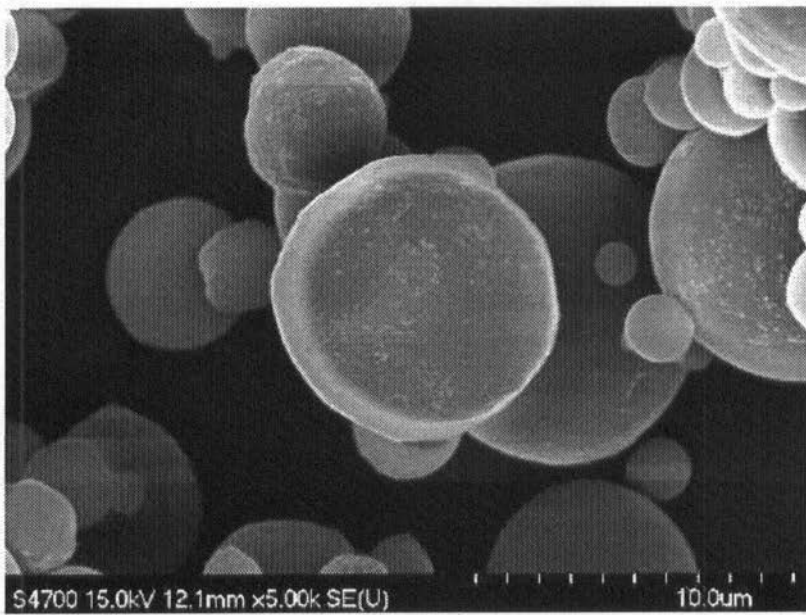
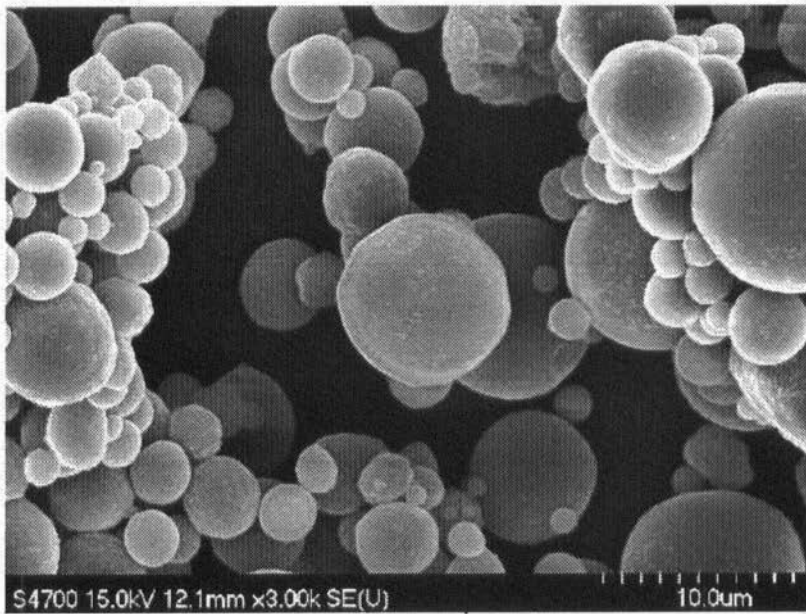
【図 2】



【図 5】



【図 6】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2011/003453

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/583(2010.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/48(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/583; H01M 4/60; H01M 4/66; H01M 4/36; H01M 4/54; H01M 4/62; H01M 4/02; H01M 4/04; H01M 4/485; H01M 4/88

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: negative active material, lithium secondary battery, carbon fiber, nano hollow fiber, LTO, carbon precursor, dispersion, coating

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2009-0011598 A (LG CHEM. LTD.) 02 February 2009 See abstract, claims 1-9.	1-13
A	KR 10-2009-0053192 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 27 May 2009 See abstract, figures 1-2, claims 1-6.	1-13
A	US 2009/0004564 A1 (ISHIDA SUMIHITO et al.) 01 January 2009 See abstract, figure 1, claims 1-14.	1-13
A	KR 10-0888685 B1 (KOKAM CO., LTD.) 13 March 2009 See abstract, claims 1-5.	1-13
A	US 2002/0058182 A1 (HISASHI SHIOTA et al.) 16 May 2002 See abstract, claims 1-6.	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 DECEMBER 2011 (30.12.2011)

Date of mailing of the international search report

05 JANUARY 2012 (05.01.2012)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office
 Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
 Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2011/003453

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2009-0011598 A	02.02.2009	CN 101803071 A	11.08.2010
		EP 2183803 A2	12.05.2010
		JP 2010-534910 A	11.11.2010
		KR 10-1047690 B1	08.07.2011
		US 2011-0129729 A1	02.06.2011
		WO 2009-014399 A2	29.01.2009
		WO 2009-014399 A3	29.01.2009
KR 10-2009-0053192 A	27.05.2009	US 2009-0142665 A1	04.06.2009
US 2009/0004564 A1	01.01.2009	CN 100511781 C	08.07.2009
		CN 101010820 A	01.08.2007
		KR 10-0840459 B1	20.06.2008
		KR 10-2007-0088534 A	29.08.2007
		WO 2006-067891 A1	29.06.2006
KR 10-0888685 B1	13.03.2009	AU 2007-361329 A1	14.05.2009
		AU 2007-361329 B2	16.06.2011
		CA 2678593 A1	14.05.2009
		CN 101663781 A	03.03.2010
		EP 2208247 A1	21.07.2010
		JP 2011-503782 A	27.01.2011
		WO 2009-061013 A1	14.05.2009
US 2002/0058182 A1	16.05.2002	EP 0851517 A1	01.07.1998
		EP 0851517 B1	21.03.2001
		JP 03-677975 B2	03.08.2005
		JP 10-241665 A	11.09.1998
		KR 10-1998-0064238 A	07.10.1998
		US 2001-0041285 A1	15.11.2001
		US 6346345 B2	12.02.2002

국제조사보고서

국제출원번호

PCT/KR2011/003453

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))		
H01M 4/583(2010.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/48(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i		
B. 조사된 분야		
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/583; H01M 4/60; H01M 4/66; H01M 4/36; H01M 4/54; H01M 4/62; H01M 4/02; H01M 4/04; H01M 4/485; H01M 4/88		
조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 음극 활물질, 리튬 이차전지, 탄소 섬유, 나노 중공 섬유, LTO, 탄소 전구체, 분산, 코팅		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2009-0011598 A (주식회사 엘지화학) 2009.02.02 초록, 청구항 1-9 참조.	1-13
A	KR 10-2009-0053192 A (삼성에스디아이 주식회사) 2009.05.27 초록, 도면 1-2, 청구항 1-6 참조.	1-13
A	US 2009/0004564 A1 (ISHIDA SUMIHIRO 외 2명) 2009.01.01 초록, 도면 1, 청구항 1-14 참조.	1-13
A	KR 10-0888685 B1 (주식회사 코람) 2009.03.13 초록, 청구항 1-5 참조.	1-13
A	US 2002/0058182 A1 (HISASHI SHIOTA 외 3명) 2002.05.16 초록, 청구항 1-6 참조.	1-13
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2011년 12월 30일 (30.12.2011)		국제조사보고서 발송일 2012년 01월 05일 (05.01.2012)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 정부대전청사 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 양정식 전화번호 82-42-481-8404

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2009년 7월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2011/003453

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2009-0011598 A	2009.02.02	CN 101803071 A EP 2183803 A2 JP 2010-534910 A KR 10-1047690 B1 US 2011-0129729 A1 WO 2009-014399 A2 WO 2009-014399 A3	2010.08.11 2010.05.12 2010.11.11 2011.07.08 2011.06.02 2009.01.29 2009.01.29
KR 10-2009-0053192 A	2009.05.27	US 2009-0142665 A1	2009.06.04
US 2009/0004564 A1	2009.01.01	CN 100511781 C CN 101010820 A KR 10-0840459 B1 KR 10-2007-0088534 A WO 2006-067891 A1	2009.07.08 2007.08.01 2008.06.20 2007.08.29 2006.06.29
KR 10-0888685 B1	2009.03.13	AU 2007-361329 A1 AU 2007-361329 B2 CA 2678593 A1 CN 101663781 A EP 2208247 A1 JP 2011-503782 A WO 2009-061013 A1	2009.05.14 2011.06.16 2009.05.14 2010.03.03 2010.07.21 2011.01.27 2009.05.14
US 2002/0058182 A1	2002.05.16	EP 0851517 A1 EP 0851517 B1 JP 03-677975 B2 JP 10-241665 A KR 10-1998-0064238 A US 2001-0041285 A1 US 6346345 B2	1998.07.01 2001.03.21 2005.08.03 1998.09.11 1998.10.07 2001.11.15 2002.02.12

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2009년 7월)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ホン ジジュン

大韓民国 ソウル 135-240 ガンナン-グ ガエポ-ドン 172-3 ヒュンダイ ア
パートメント ナンバー501-205

(72)発明者 ビュン キ タエク

大韓民国 ソウル 157-839 ガンセオーグ デウンチョン1-ドン ダエドン ワントバ
ン アパートメント ナンバー101-1204

(72)発明者 キム ヒョー ウォン

大韓民国 ギョンギ-ド 429-450 シヘウン-シ ジェオンワン-ドン 1366-14
ファインヒル オフィステル シー ドン ナンバー409

Fターム(参考) 5H050 AA07 AA08 AA12 AA15 BA17 CB02 CB07 CB11 CB12 FA04
FA18 GA02 GA10 GA22 GA27 HA01 HA05 HA14