

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6129404号
(P6129404)

(45) 発行日 平成29年5月17日 (2017. 5. 17)

(24) 登録日 平成29年4月21日 (2017. 4. 21)

(51) Int. Cl.	F I	
HO 1 M 4/48 (2010. 01)	HO 1 M 4/48	
HO 1 M 4/36 (2006. 01)	HO 1 M 4/36	A
HO 1 M 4/38 (2006. 01)	HO 1 M 4/36	C
	HO 1 M 4/38	Z
	HO 1 M 4/36	E

請求項の数 18 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2016-507896 (P2016-507896)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成26年5月7日 (2014. 5. 7)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2016-514898 (P2016-514898A)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
(43) 公表日	平成28年5月23日 (2016. 5. 23)		ンボーグ, ヨイーデロ 128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2014/003995	(74) 代理人	110000040
(87) 国際公開番号	W02014/182036		特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
(87) 国際公開日	平成26年11月13日 (2014. 11. 13)	(72) 発明者	キム、チュエヨン
審査請求日	平成27年10月8日 (2015. 10. 8)		大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジ
(31) 優先権主張番号	10-2013-0051347		ーロ、188、エルジー・ケム・リサーチ
(32) 優先日	平成25年5月7日 (2013. 5. 7)		・パーク
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(72) 発明者	キム、ヒョンーチョル
			大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジ
			ーロ、188、エルジー・ケム・リサーチ
			・パーク

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、この製造方法、及びこれを含むリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリコン (Si) を含むコアと、
前記コアの表面に形成されたシリコンナノ粒子 (Silicon Nano Particle) と、
を含み、前記シリコン (Si) を含むコアが SiO_x ($0 < x \leq 1$) から形成される非炭素系リチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 2】

前記シリコンナノ粒子 (Silicon Nano Particle) は、前記シリコンを含むコア 100 重量部に対して 20 ~ 200 重量部で含まれることを特徴とする請求項 1 に記載の非炭素系リチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 3】

前記シリコンナノ粒子 (Silicon Nano Particle) は、前記シリコンを含むコア 100 重量部に対して 50 ~ 100 重量部で含まれることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の非炭素系リチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 4】

前記シリコンナノ粒子 (Silicon Nano Particle) は、5 ~ 100 nm の粒径を有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の非炭素系リチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 5】

10

20

前記シリコンナノ粒子 (Silicon Nano Particle) は、20～80 nmの粒径を有することを特徴とする請求項4に記載の非炭素系リチウム二次電池用負極活物質。

【請求項6】

前記シリコン (Si) を含むコアは、1～30 μm の粒径を有することを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の非炭素系リチウム二次電池用負極活物質。

【請求項7】

前記シリコン (Si) を含むコアは、3～10 μm の粒径を有することを特徴とする請求項6に記載の非炭素系リチウム二次電池用負極活物質。

【請求項8】

前記負極活物質は、前記コアの表面に存在し、炭素を含むコーティング層をさらに備えることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の非炭素系リチウム二次電池用負極活物質。

【請求項9】

前記炭素を含むコーティング層は、前記非炭素系リチウム二次電池用負極活物質に対して5～70重量%で含まれることを特徴とする請求項8に記載の非炭素系リチウム二次電池用負極活物質。

【請求項10】

前記シリコン (Si) を含むコアは、SiOから形成されることを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載の非炭素系リチウム二次電池用負極活物質。

【請求項11】

前記SiO_x ($0 < x \leq 1$) は、無定形 (Amorphous) であることを特徴とする請求項1～10のいずれか一項に記載の非炭素系リチウム二次電池用負極活物質。

【請求項12】

シリコン (Si) を含むコアを製造するステップと、
シリコンナノ粒子 (Silicon Nano Particle) と前記コアとを混合して、前記コアの表面に前記シリコンナノ粒子 (Silicon Nano Particle) を付着させるステップと、
を含み、

前記シリコン (Si) を含むコアがSiO_x ($0 < x \leq 1$) から形成される非炭素系リチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項13】

前記シリコンナノ粒子 (Silicon Nano Particle) と前記コアとは、

ボールミリング (ball milling) または遊星型ボールミル (Planetary ball mill) によって混合されることを特徴とする請求項12に記載の非炭素系リチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項14】

前記シリコンナノ粒子 (Silicon Nano Particle) と前記コアとは、

前記シリコンナノ粒子 (Silicon Nano Particle) を分散剤によって分散させた後、前記シリコン (Si) を含むコアとともに溶媒内で攪拌させて混合されることを特徴とする請求項12に記載の非炭素系リチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項15】

シリコンナノ粒子 (Silicon Nano Particle) が付着されたコアの表面に炭素を含むコーティング層を形成するステップをさらに含むことを特徴とする請求項12～14のいずれか一項に記載の非炭素系リチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項16】

前記分散剤は、前記シリコンナノ粒子 (Silicon Nano Particle) と前記コアとの混合溶液に対して 2～10 重量% で含まれることを特徴とする請求項 14 に記載の非炭素系リチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 17】

前記炭素を含むコーティング層は、CVD (chemical vapor deposition) またはピッチコートによってコーティングされることを特徴とする請求項 15 に記載の非炭素系リチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 18】

請求項 1～11 のいずれか 1 項による非炭素系リチウム二次電池用負極活物質を含む負極と、正極活物質を含む正極と、電解質と、を備えるリチウム二次電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池用負極活物質、この製造方法、及びこれを含むリチウム二次電池に関し、より詳細には、Si を含む負極活物質の表面にシリコンナノ粒子 (Silicon Nano Particle) が形成されたりチウム二次電池用負極活物質、この製造方法、及びこれを含むリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

通常、リチウム二次電池は、炭素材料やリチウム金属合金からなる負極、リチウム金属酸化物からなる正極、及び有機溶媒にリチウム塩を溶解させた電解質を備え、特に、リチウム二次電池の負極を構成する負極活物質としては、初期にはリチウム金属が使用された。しかし、リチウムは、可逆性及び安全性が低いという問題があり、現在、リチウム二次電池の負極活物質としては、主に、炭素材が使用されている。炭素材は、リチウム金属に比べて容量は小さいが、体積変化が少なく、可逆性に優れて、費用の側面で有利な長所がある。

20

【0003】

しかし、リチウム二次電池の使用が拡大しつつ、次第に高容量リチウム二次電池に対する需要が増加している実情であり、これにより、容量の小さい炭素材に代替できる高容量の負極活物質に対する要求がある。このような要求を満たすために、炭素材よりは高い充放電容量を表し、リチウムと電気化学的に合金化が可能な金属、例えば、Si などを負極活物質として用いようとする試みがあった。

30

【0004】

ところが、このような金属系負極活物質は、充放電の際に体積の変化が非常に大きくて、活物質層に亀裂が発生するなどの問題が生じる。したがって、このような金属系負極活物質を使用した二次電池は、充放電サイクルが進むにつれて容量が急に低下し、サイクルの寿命が短くなり、商業的には利用できないという短所がある。

【0005】

しかし、SiO のような非炭素系素材を使用する場合、炭素系素材に比べて高容量特性及び Si に比べて体積膨脹に対する抑制が可能であるという長所があり、多くの研究をしているが、Li と O との反応によって生じる副産物が非可逆反応を表すため、初期効率が低下するという短所がある。

40

【0006】

したがって、上記のような問題を改善するために、SiO_x に関する多くの研究が進まれており、例えば、韓国公開特許 2012-7011002 号の場合、SiO_x を用いたリチウムイオン二次電池用負極活物質について開示しているが、充放電サイクルの特性を十分改善させることができないという限界があり、既存の合成法により SiO_x で x 値を調節し難いという問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【0007】

【特許文献1】韓国公開特許第2012-7011002号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決するためのものであって、

SiO素材で酸素(O)により発生する初期非可逆反応の初期効率低下を SiO_x ($x < 1.0$)の製造を介して改善し、シリコンナノ粒子(Silicon Nano Particle)を適用することにより、シリコン(Si)の短所である充放電の際の体積膨脹に対する短所を補完した非炭素系リチウム二次電池用負極活物質を提供することにその目的がある。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の目的を達成するために、本発明は、

シリコン(Si)を含むコアと、前記コアの表面に形成されたシリコンナノ粒子(Silicon Nano Particle)とを含む非炭素系リチウム二次電池用負極活物質を提供する。

【0010】

また、本発明は、前記コアの表面に存在し、炭素を含むコーティング層をさらに備える非炭素系リチウム二次電池用負極活物質を提供する。

20

【0011】

また、本発明は、シリコン(Si)を含むコアを製造するステップと、分散されたシリコンナノ粒子(Silicon Nano Particle)と前記コアとを混合して、コアの表面にシリコンナノ粒子(Silicon Nano Particle)を蒸着させるステップとを含む非炭素系リチウム二次電池用負極活物質の製造方法を提供する。

【0012】

また、本発明は、前記非炭素系リチウム二次電池用負極活物質を含む負極と、正極活物質を含む正極と、電解質とを備えるリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

30

【0013】

本発明に係る非炭素系リチウム二次電池用負極活物質を用いれば、

リチウム二次電池の初期充電の際に発生する非可逆を減少させて初期効率が改善され、ナノサイズ(nano size)のシリコン(Si)を使用して、充放電時に体積膨脹率が大きくなることを予防することができるという長所がある。また、前記Siを含むコアとシリコンナノ粒子上に炭素コーティング(carbon coating)をする場合、コアとシリコンナノ粒子との間の結着力及び導電性を確保して、充放電サイクル特性の改善が可能である。

【図面の簡単な説明】

【0014】

40

【図1】本発明の非炭素系リチウム二次電池用負極活物質の製造方法に関する模式図を示した図である。

【図2】本発明の非炭素系リチウム二次電池用負極活物質のさらに他の製造方法に関する模式図を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0016】

本発明に係る非炭素系リチウム二次電池用負極活物質は、シリコン(Si)を含むコアと、前記コアの表面に形成されたシリコンナノ粒子(Silicon Nano Par

50

title) とを含む。

【0017】

前記シリコン (Si) を含むコアは、好ましくは、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ の粒径を有し、より好ましくは、 $3 \sim 20 \mu\text{m}$ の粒径を有し、最も好ましくは、 $3 \sim 10 \mu\text{m}$ の粒径を有する。前記コアの粒径が $1 \mu\text{m}$ 未満であれば、表面酸化による純度低下及びナノサイズ (nano size) シリコン (Si) との結合でそれぞれ凝集が発生し得るし、 $30 \mu\text{m}$ を超過すれば、体積膨脹が大きくて、サイクル特性が低下し得る。

【0018】

前記シリコン (Si) を含むコアは、 SiO_x ($0 < x \leq 1$) を含むことが好ましく、より好ましくは、 SiO を含むことができる。また、前記コアに含まれる SiO は、無定形 (非晶質、Amorphous) であることが好ましい。前記コアが無定形 (Amorphous) である場合には、リチウムの挿入及び脱離により、前記シリコンを含むコアの体積が変化する場合にも、前記コアの微粉化 (pulverization) を防止または緩和することができ、また、前記シリコンと電解質との副反応を防止または減少させることができる。

10

【0019】

前記コアの表面に形成されたシリコンナノ粒子 (Silicon Nano Particle) は、好ましくは、 $5 \sim 100 \text{nm}$ の粒径を有し、より好ましくは、 $20 \sim 80 \text{nm}$ の粒径を有し、最も好ましくは、 $30 \sim 50 \text{nm}$ の粒径を有する。前記シリコンナノ粒子の粒径が 5nm 未満であれば、シリコン粒子間の凝集が発生して、活物質内に均等に分散され難く、 100nm を超過すれば、充放電過程で体積変化が激しくなり、電気的接触性が低下するか、集電体から活物質が剥離され得る。

20

【0020】

前記シリコンナノ粒子 (Silicon Nano Particle) は、好ましくは、前記シリコンを含むコア 100 重量部に対して $20 \sim 200$ 重量部の含量で含まれることができ、より好ましくは、 $30 \sim 150$ 重量部の含量で含まれることができ、最も好ましくは、 $50 \sim 100$ 重量部の含量で含まれることができる。前記シリコンナノ粒子の含量比が前記 $20 \sim 200$ 重量部の含量範囲を満たす場合には、体積膨脹によるサイクル特性低下が最小化された条件で初期効率の改善が可能である。

【0021】

30

本発明に係る非炭素系リチウム二次電池用負極活物質は、前記コアの表面に存在し、炭素を含むコーティング層をさらに備えることができる。前記炭素を含むコーティング層は、前記コア等間の電気的な接続を維持できるようにし、また、前記シリコンコア同士にかたまるか、汚染されることを防止または緩和することができる。前記コーティング層は、前記コア表面の一部分に形成されていることもできるが、全体面に形成されることが好ましい。前記コーティング層は、約 $0.5 \text{nm} \sim 5 \text{nm}$ の厚さを有することができる。コーティング層の厚さが前記範囲内である場合、リチウムの挿入及び脱離により前記シリコンを含むコアの体積が変化しても、前記コアの微粉化を効果的に防止または緩和することができ、また、前記シリコンと電解質との副反応を効果的に防止または緩和することができる。また、前記コーティング層は、前記非炭素系リチウム二次電池用負極活物質に対して $3 \sim 70$ 重量% で含まれることが好ましい。前記コーティング層の含量比が 3 重量% 以内である場合には、均一な導電性膜形成がパウダー全体に生成され難く、 70 重量% 以上である場合には、黒鉛比率が高まることによる非可逆による初期効率の低下と容量の低下が発生するという短所がある。

40

【0022】

本発明に係る非炭素系リチウム二次電池用負極活物質の製造方法は、シリコン (Si) を含むコアを製造するステップと、分散されたシリコンナノ粒子 (Silicon Nano Particle) と前記コアとを混合して、コアの表面にシリコンナノ粒子 (Silicon Nano Particle) を付着させるステップとを含む。

【0023】

50

まず、前記シリコン (Si) を含むコアを製造するステップは、コアがシリコン (Si) を含むように製造するステップであり、格別の制限はないが、好ましくは、シリコン (Si) を含むコアが SiO_x ($0 < x \leq 1$) の形態で構成されるように製造することができる。

【0024】

コアの表面にシリコンナノ粒子 (Silicon Nano Particle) を付着させるステップは、図1のように、前記シリコンナノ粒子 (Silicon Nano Particle) と前記コアとを混合して、コアの表面にシリコンナノ粒子 (Silicon Nano Particle) を付着させてなる。具体的には、前記ステップで製造されたシリコン (Si) を含むコアをシリコンナノ粒子とともにボールミリング (ball milling)、遊星型ボールミル (Planetary ball mill) のような機械的処理方法により混合させるか、または前記ステップで製造されたシリコン (Si) を含むコアを分散剤により分散されたシリコンナノ粒子とともに溶媒内で攪拌するか、または超音波を用いて分散させて混合することができる。前記分散剤は、前記シリコンナノ粒子 (Silicon Nano Particle) と前記コアとの混合溶液に対して2~10重量%で含まれることができる。前記分散剤の含量が2重量%未満に使用される場合には、分散の効果が十分でなく、10重量%を超過して使用される場合には、副反応のため、抵抗が高まるか、初期効率が減少される問題が生じ得る。前記分散剤としては、当業界で使用する通常の分散剤を使用することができる。前記混合時に使用される溶媒としては、格別の制限はないが、エタノールのような有機系溶媒を使用するか、または水系状態で使用することができる。また、前記分散時に、分散剤とともにバインダー、例えば、CMC (carboxymethyl cellulose) を使用してコアとシリコンナノ粒子とを付着させることができ、この場合、結着力が向上する効果を有する。

【0025】

本発明の非炭素系リチウム二次電池用負極活物質の製造方法には、格別の制限がなく、本発明に係るシリコンナノ粒子は、当業界に公知されている通常のシーメンズ法を使用して製造することができる。

【0026】

また、本発明に係る非炭素系リチウム二次電池用負極活物質の製造方法は、図2のように、シリコンナノ粒子 (Silicon Nano Particle) が蒸着されたコアの表面に炭素を含むコーティング層をコーティングするステップをさらに含むことができる。

【0027】

前記炭素を含むコーティング層は、好ましくは、CVD (chemical vapor deposition) またはピッチコートなどによってコーティングされ得るが、必ずこれに制限されるものではない。

【0028】

本発明に係るリチウム二次電池は、非炭素系リチウム二次電池用負極活物質を含む負極と、正極活物質を含む正極と、電解質とを備える。

【0029】

本発明において、正極活物質としては、リチウム含有遷移金属酸化物が好ましく使用されることができ、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$)、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$)、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$ 、 $0 < b < 2$ 、 $0 < c < 2$ 、 $a + b + c = 2$)、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$)、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$)、 LiCoPO_4 、及び LiFePO_4 からなる群より選ばれるいずれか1つまたはこれらのうち、2種以上の混合物を使用することができる。また、このような酸化物 (oxide) の他に、硫化物 (sulfide)、セレン化物 (selenide)、及びハロゲン化物 (ha

l i d e) なども使用されることができる。

【0030】

本発明で使用される電解液において、電解質として含まれ得るリチウム塩は、リチウム二次電池用電解液に通常使用されるものなどが制限無しに使用されることができ、例えば、前記リチウム塩の陰イオンとしては、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $(SF_5)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 SCN^- 、及び $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ からなる群より選ばれるいずれか1つでありうる。

10

【0031】

本発明のリチウム二次電池は、携帯電話のような小型デバイスの電源として使用される電池セルはもちろん、多数の電池セルを含む中大型電池モジュールの単位セルとしても好ましく使用されることができる。適用可能な中大型デバイスとしては、パワーツール(Power Tool)、電気自動車(Electric Vehicle、EV)、ハイブリッド電気自動車(Hybrid Electric Vehicle、HEV)、及びプラグインハイブリッド電気自動車(Plug-in Hybrid Electric Vehicle、PHEV)を含む電気自動車、電動自転車(Ebike)、電動スクーター(E-scooter)を含む電動二輪車、電動ゴルフカート(Electric Golf Cart)、電動トラック、電気商用車、電力貯蔵用システムなどを挙げることができる。

20

【0032】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳しく説明するが、下記に開示される本発明の実施形態はあくまでも例示であり、本発明の範囲は、これらの実施形態に限定されない。本発明の範囲は、特許請求の範囲に表され、さらに、特許請求の範囲の記録と均等な意味及び範囲内での全ての変更を含有している。また、以下の実施例、比較例で含量を表す「%」及び「部」は、特に言及しない限り、質量基準である。

【0033】

(実施例)

負極活物質の製造

30

[合成例1]

シリコン酸化物(SiO₂、D50:5μm)100重量部にSiNP(D50<50nm)25重量部で混合した後、水溶液に溶解された低分子CMC1重量部と分散剤5重量部を入れた後、1時間の間ミリングした。ミリング後、乾燥して水分を除去し、シリコン複合体負極活物質を製造した。

【0034】

[合成例2]

前記合成例1において、シリコン酸化物100重量部にSiNP66重量部で混合することを除いては、同じ方法でシリコン複合体負極活物質を製造した。

【0035】

40

[合成例3]

前記合成例1において、シリコン酸化物100重量部にSiNP150重量部で混合することを除いては、同じ方法でシリコン複合体負極活物質を製造した。

【0036】

[合成例4]

合成例1で製造されたシリコン複合体負極活物質をエチレンとアルゴンの混合ガス雰囲気下でThermal CVDを使用してカーボンコーティングをし、黒色粉末のシリコン複合体を回収した。前記シリコン複合体の炭素蒸着量は、シリコン複合体総重量に対して10重量%であった。

【0037】

50

[合成例 5]

前記合成例 1 において、SiNP の粒径サイズ (D50) が 150 nm であることを除いては、同じ方法でシリコン複合体負極活物質を製造した。

【0038】

半セルの製造

[実施例 1]

前記合成例 1 で製造された負極活物質を SBR (Styrene-Butadiene Rubber) 及び CMC (Carboxy Methyl Cellulose) と混合して、負極活物質 : SBR : CMC = 97.0 : 1.5 : 1.5 の重量比となるようにしてスラリーを製造した後、前記製造された負極活物質スラリーを 50 μm 厚さの銅フォイルにコーティングし、150 °C で 20 分乾燥した後、ロールプレスして負極を製造した。

10

【0039】

前記負極と、リチウム対極、微細多孔性ポリエチレンセパレータ、及び電解質を使用してヘリウム充填されたグローブボックスでコインタイプの半セル (2016 R-type half cell) を製造した。前記電解質は、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートを 50 : 50 の体積比で混合した溶媒に 1 M LiPF₆ を溶解させたものを使用した。

【0040】

[実施例 2]

前記合成例 2 で製造された負極活物質を使用したことを除いては、実施例 1 と同じ方法でコインタイプの半セル (2016 R-type half cell) を製造した。

20

【0041】

[実施例 3]

前記合成例 3 で製造された負極活物質を使用したことを除いては、実施例 1 と同じ方法でコインタイプの半セル (2016 R-type half cell) を製造した。

【0042】

[実施例 4]

前記合成例 4 で製造された負極活物質を使用したことを除いては、実施例 1 と同じ方法でコインタイプの半セル (2016 R-type half cell) を製造した。

30

【0043】

[実施例 5]

前記合成例 5 で製造された負極活物質を使用したことを除いては、実施例 1 と同じ方法でコインタイプの半セル (2016 R-type half cell) を製造した。

【0044】

[比較例 1]

市販される SiO₂ パウダー (シグマアルドリッチ) を購入して、これをリチウム二次電池用負極活物質として用いたことを除いては、前記実施例 1 と同じ方法でコインタイプの半セル (2016 R-type half cell) を製造した。

【0045】

試験例 1 : 初期充電容量、初期放電容量、クーロン効率測定、及び体積膨脹テスト

前記実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 で製造した半セルを 0 V ~ 1.5 V において、0.2 C (900 mA/g) で 1 回充放電を実施して、初期放電容量、初期充電容量、クーロン効率、及び体積膨脹率を測定して下記の表 1 に表した。

40

【0046】

【表 1】

	初期充電容量 (mAh/g)	初期放電容量 (mAh/g)	クーロン効率 (%)	体積膨張比 (%)
実施例 1	2 8 6 5 mAh/g	1 9 2 0 mAh/g	6 7 %	6 1 %
実施例 2	3 2 0 0 mAh/g	2 2 4 0 mAh/g	7 0 %	7 4 %
実施例 3	3 4 5 9 mAh/g	2 5 6 0 mAh/g	7 4 %	8 4 %
実施例 4	3 1 5 0 mAh/g	2 5 8 3 mAh/g	8 2 %	7 4 %
実施例 5	3 2 4 5 mAh/g	2 2 7 2 mAh/g	7 0 %	1 2 7 %
比較例 1	2 5 4 8 mAh/g	1 5 8 0 mAh/g	6 2 %	5 3 %

10

【0047】

本発明のリチウム二次電池用負極活物質を使用した実施例 1～5 の場合、コアをなす SiO の表面にシリコンナノ粒子が含まれるにつれて、負極活物質が全体的に SiO_x で Si の割合が高く形成されることにより、初期放電容量及び初期充電容量が優秀であり、クーロン効率も優秀であった。

【0048】

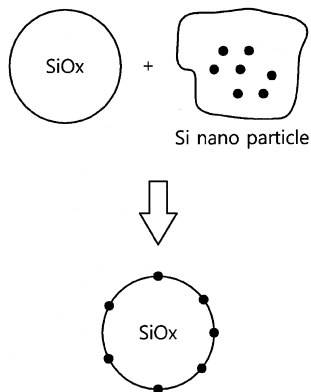
また、カーボンコーティングをした実施例 4 の場合、シリコン素材に対して電極内に導電性が確保されることにより、クーロン効率が増加して放電容量が増加した。

20

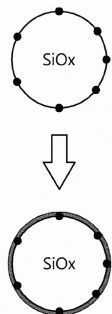
【0049】

実施例 5 の場合、実施例 2 と同様な容量とクーロン効率は維持するが、SiNP (Silicon Nano Particle) の粒子が大きくなることにより、体積膨脹が大きくなることを確認した。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 イ、ヨン－チュ

大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジーロ、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 瀧 恭子

(56)参考文献 特開2014-022319 (JP, A)

特開2002-170561 (JP, A)

国際公開第2012/000854 (WO, A1)

特開2011-249302 (JP, A)

Si nanoparticle-decorated Si nanowire networks for Li-ion battery anodes., CHEM. COMMUN., ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, 2011年, vol.47 no.1, 367-369

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00-4/62