

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-140901

(P2010-140901A)

(43) 公開日 平成22年6月24日 (2010.6.24)

(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	4 G O 4 7
H O 1 M	4/485	(2010.01)	H O 1 M 4/48 1 O 2	4 G O 7 2
H O 1 M	4/36	(2006.01)	H O 1 M 4/36 C	4 G O 7 6
C O 1 F	7/00	(2006.01)	H O 1 M 4/36 E	5 H O 5 0
C O 1 B	33/12	(2006.01)	C O 1 F 7/00 C	
審査請求 有 請求項の数 17 O L (全 14 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願2009-279461 (P2009-279461)
 (22) 出願日 平成21年12月9日 (2009.12.9)
 (31) 優先権主張番号 10-2008-0124658
 (32) 優先日 平成20年12月9日 (2008.12.9)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 590002817
 三星エスディアイ株式会社
 大韓民国京畿道水原市靈通區梅灘洞 6 7 3
 - 7
 (74) 代理人 100089037
 弁理士 渡邊 隆
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (72) 発明者 馬 相國
 大韓民国京畿道水原市靈通區梅灘洞 6 7 3
 - 7 番地 三星エスディアイ株式会社内

最終頁に続く

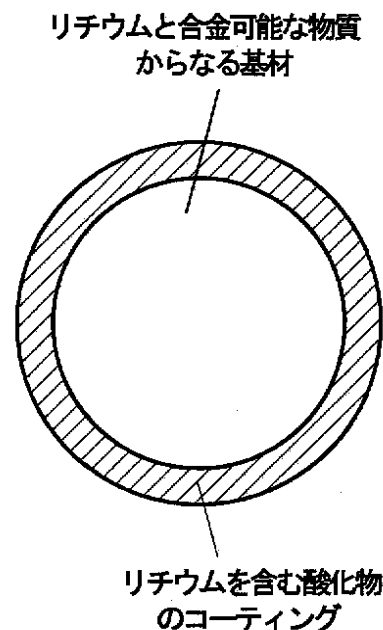
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用アノード活物質、その製造方法及びそれを備えたリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】リチウム二次電池用アノード活物質、これを採用したアノード及びリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】リチウムを含有する酸化物がコーティングされた、リチウムと合金可能な物質を含むアノード活物質。

【選択図】図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムと合金可能な物質からなる基材と、

前記基材上に形成されたコーティング層と、を備え、前記コーティング層がリチウムを含む酸化物を含むリチウム二次電池用アノード活物質。

【請求項 2】

リチウムと合金可能な物質からなる基材は、 Si 、 SiO_x （ここで、 $0 < x < 2$ ）、 Si 合金、 Sn 、 SnO_x （ここで、 $0 < x < 2$ ）、 Sn 合金またはこれらの混合物からなる群から選択され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アノード活物質。

10

【請求項 3】

前記リチウムを含む酸化物は、一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}$ （ $y/x = 0.5 \sim 2$ ）で表現され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アノード活物質。

【請求項 4】

前記リチウムを含む酸化物は、 MX_n 及び LiOH を混合して攪拌したリチウムを含む酸化物前駆体を、リチウムと合金可能な物質からなる基材にコーティングした後、乾燥及び熱処理して生成され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アノード活物質（ここで、 M は、金属であり、 X は、ハロゲン元素または $\text{C}1$ ないし $\text{C}7$ のアルコキシであり、 n は、 3 ないし 6 の整数である）。

【請求項 5】

M は、 Al 、 Si 、 Ti 及び Zr からなる群から選択され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アノード活物質。

20

【請求項 6】

リチウムと合金可能な物質からなる基材と、

前記基材上に形成されたコーティング層と、を備え、前記コーティング層は、リチウムを含む酸化物と電気伝導性物質との複合体を含むリチウム二次電池用アノード活物質。

【請求項 7】

リチウムと合金可能な前記物質は、 Si 、 SiO_x （ここで、 $0 < x < 2$ ）、 Si 合金、 Sn 、 SnO_x （ここで、 $0 < x < 2$ ）、 Sn 合金またはこれらの混合物からなる群から選択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アノード活物質。

30

【請求項 8】

前記リチウム金属酸化物及び電気伝導性物質複合体のコーティングは、一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}$ （ $y/x = 0.5 \sim 2$ ）で表現されるリチウムを含む酸化物と炭素との複合体または、

一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}$ （ $y/x = 0.5 \sim 2$ ）で表現されるリチウムを含む酸化物と伝導性金属との複合体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アノード活物質。

【請求項 9】

前記リチウムを含む酸化物及び電気伝導性物質複合体のコーティングは、

MX_n 及び LiOH を混合して攪拌したリチウムを含む酸化物前駆体及び炭素前駆体を混合、乾燥及び熱処理して生成されるか、または前記リチウムを含む酸化物前駆体でコーティングされた基材を乾燥後、炭素前駆体を混合した後で乾燥及び熱処理して生成されるか、または

40

MX_n 及び LiOH を混合して攪拌したリチウムを含む酸化物前駆体及び伝導性金属を混合、乾燥及び熱処理して生成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アノード活物質（ここで、 M は、金属であり、 X は、ハロゲン元素または $\text{C}1$ ないし $\text{C}7$ のアルコキシであり、 n は、 3 ないし 6 の整数である）。

【請求項 10】

M は、 Al 、 Si 、 Ti 及び Zr からなる群から選択されることを特徴とする請求項 9 に記載のリチウム二次電池用アノード活物質。

50

【請求項 1 1】

請求項 1 ないし 1 0 のうちいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用アノード活物質を採用したアノード。

【請求項 1 2】

請求項 1 1 に記載のアノードを採用したリチウム二次電池。

【請求項 1 3】

MX_n 及び $LiOH$ を混合かつ攪拌してリチウムを含む酸化物前駆体を製造する工程と、
リチウムと合金可能な物質からなる基材に、前記リチウムを含む酸化物前駆体を滴加して攪拌かつ乾燥させる工程と、

前記乾燥物を熱処理する工程と、

を含むリチウム二次電池用アノード活物質の製造方法（ここで、 M は、金属であり、 X は、ハロゲン元素または $C1$ ないし $C7$ のアルコキシであり、 n は、3 ないし 6 の整数である）。

【請求項 1 4】

M は、 Al 、 Si 、 Ti 及び Zr からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 3 に記載のリチウム二次電池用アノード活物質の製造方法。

【請求項 1 5】

リチウムと合金可能な物質からなる基材は、 Si 、 SiO_x （ここで、 $0 < x < 2$ ）、 Si 合金、 Sn 、 SnO_x （ここで、 $0 < x < 2$ ）、 Sn 合金またはこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 3 に記載のリチウム二次電池用アノード活物質の製造方法。

【請求項 1 6】

リチウムと合金可能な物質からなる基材に、前記リチウムを含む酸化物前駆体を滴加して攪拌及び溶媒蒸発させる工程が、常圧または減圧状態で常温ないし約 $90^\circ C$ で行われることを特徴とする請求項 1 3 に記載のリチウム二次電池用アノード活物質の製造方法。

【請求項 1 7】

前記乾燥物を熱処理する工程は、約 $400^\circ C$ ないし約 $1200^\circ C$ で行われることを特徴とする請求項 1 3 に記載のリチウム二次電池用アノード活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

リチウム二次電池用アノード活物質、その製造方法及びそれを備えたリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

過去、アノード活物質としてはリチウム金属を使用した。リチウム金属を使用する場合、デンドライトの形成による電池短絡が発生して爆発の危険性があるので、リチウム金属の代わりに炭素系物質がアノード活物質として多く使われている。

【0003】

リチウム電池のアノード活物質として使われる前記炭素系活物質には、グラファイト及び人造黒鉛などの結晶質系炭素と、ソフトカーボン及びハードカーボンなどの非晶質系炭素がある。しかし、前記非晶質系炭素は容量が大きい。充放電過程で非可逆性がある。結晶質系炭素としてはグラファイトが代表的に使われ、理論限界容量が 372mAh/g であって、容量が高くてアノード活物質として利用されている。しかし、これらグラファイトなどのカーボン系活物質は、理論容量が多少高いとしても 380mAh/g ほどに過ぎず、今後高容量のリチウム電池の開発時に、前述のアノードを使用できない。関連分野の先行技術文献としては、特許文献 1 がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 3 - 0 5 9 4 9 2 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

本発明の一側面は、充放電容量が高く、かつ容量維持率に優れたリチウム二次電池用アノード活物質を提供することである。

【 0 0 0 6 】

本発明の他の側面は、前記アノード活物質を採用したアノードを提供することである。

【 0 0 0 7 】

本発明のさらに他の側面は、前記アノードを採用したリチウム二次電池を提供することである。

【 0 0 0 8 】

本発明のさらに他の側面は、前記アノード活物質の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明の一側面によって、リチウムと合金可能な物質からなる基材と、前記基材上に形成されたコーティング層とを備え、前記コーティング層がリチウムを含む酸化物を含むリチウム二次電池用アノード活物質が提供される。

【 0 0 1 0 】

本発明の他の側面によって、リチウムと合金可能な物質からなる基材と、前記基材上に形成されたコーティング層と、を備え、前記コーティング層は、リチウムを含む酸化物と電気伝導性物質との複合体を含むリチウム二次電池用アノード活物質が提供される。

【 0 0 1 1 】

本発明のさらに他の側面によって、前記アノード活物質を採用したアノードが提供される。

【 0 0 1 2 】

本発明のさらに他の側面によって、前記アノードを採用したリチウム二次電池が提供される。

【 0 0 1 3 】

本発明のさらに他の側面によって、 MX_n 及び $LiOH$ を混合かつ攪拌してリチウムを含む酸化物前駆体を製造する工程と、リチウムと合金可能な物質からなる基材に、前記リチウムを含む酸化物前駆体を滴加して攪拌かつ乾燥させる工程と、前記乾燥物を熱処理する工程とを含むリチウム二次電池用アノード活物質の製造方法が提供される。ここで、 M は、金属であり、 X は、ハロゲン元素または $C1$ ないし $C7$ のアルコキシであり、 n は、3 ないし 6 の整数である。

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

本発明の一具現例によるアノード活物質を採用したリチウム二次電池は、充放電容量が高く、かつ容量維持率に優れている。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 5 】

【図 1】本発明の一実施形態による活物質の断面を示す概略図である。

【図 2】本発明の他の一実施形態による活物質の断面を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 6 】

以下、本発明を詳細に説明する。

【 0 0 1 7 】

本発明の一具現例によるアノード活物質は、リチウムと合金可能な物質からなる基材と、前記基材上に形成されたコーティング層とを備え、前記コーティング層はリチウムを含

10

20

30

40

50

む酸化物を含む。

【0018】

従来技術を改善するために活発に研究されている物質は、金属系または金属間化合物系のアノード活物質である。例えば、アルミニウム、ゲルマニウム、シリコン、スズ、亜鉛、鉛などの金属または半金属をアノード活物質として活用したリチウム電池が研究されている。これらの材料は高容量でありつつ高エネルギー密度を持ち、炭素系材料を利用したアノード活物質より多くのリチウムイオンを吸蔵、放出できて高容量及び高エネルギー密度を持つ電池を製造できると見なされている。例えば、純粋なシリコンは、 4017 mAh/g の高い理論容量を持つことで知られている。

【0019】

しかし、炭素系材料と比較してサイクル特性が低下するので、まだ実用化に障害がある。その理由は、アノード活物質として、前記シリコンやスズなどの無機質粒子をそのままリチウム吸蔵及び放出物質として使用した場合に、充放電過程で体積変化によって活物質間の導電性が低下するか、またはアノード集電体からアノード活物質が剥離されるためである。すなわち、アノード活物質に含まれた前述のシリコンやスズなどの無機質粒子は、充電によってリチウムを吸蔵し、その体積が約300ないし400%に至るほどに膨脹する。そして、放電によってリチウムが放出されれば前記無機質粒子は収縮し、このような充放電サイクルを繰り返せば、無機質粒子と活物質との間に発生する隙間により電気的絶縁が発生して、寿命が急激に低下する。

【0020】

これらの点を改善するために、一従来技術では、金属ナノ粒子を炭素でコーティングするが、炭素の割れやすい性質によって、充電時に金属の膨脹と同時に炭素に亀裂が発生し、放電して再び収縮する過程で炭素と金属との間に隙間が生成されて、寿命改善効果が大きくない。このため、炭素より強度の高い物質を利用する研究として、他の従来技術には、シリコンを含む物質に金属やセラミックスまたは熱可塑性樹脂を被覆したものがある。

【0021】

本発明者らは、リチウムと合金可能な粒子をアノード活物質として使用する時、充放電時の収縮/膨脹による寿命劣化が防止され、リチウムを含む酸化物をアノード活物質にコーティングする時、単純酸化物に比べて初期効率及び寿命特性が向上することを見出した。

【0022】

本発明の一具現例によれば、リチウム二次電池用アノード活物質であって、リチウムと合金可能な物質からなる前記基材は、 Si 、 SiO_x （ここで、 $0 < x < 2$ ）、 Si 合金、 Sn 、 SnO_x （ここで、 $0 < x < 2$ ）、 Sn 合金またはこれらの混合物からなる群から選択され、 5 nm ないし $10,000 \text{ nm}$ の粒子でありうる。

【0023】

本発明の一具現例によれば、前記リチウムを含む酸化物は、一般式 $\text{Li}_x \text{M}_y \text{O}$ （ $y/x = 0.5 \sim 2$ ）で表現できる。

【0024】

本発明の他の一具現例によれば、前記リチウムを含む酸化物は、 MX_n 及び LiOH を混合して攪拌したリチウムを含む酸化物前駆体を乾燥及び熱処理して生成できる。ここで、 M は、金属であり、 X は、ハロゲン元素または C1 ないし C7 のアルコキシであり、 n は、 3 ないし 6 の整数である。

【0025】

本発明の他の一具現例によれば、 M は、 Al 、 Si 、 Ti 及び Zr からなる群から選択され、例えば、前記リチウムを含む酸化物は、 $\text{Li}_x \text{Al}_y \text{O}$ 、 $\text{Li}_x \text{Si}_y \text{O}$ 、 $\text{Li}_x \text{Ti}_y \text{O}$ 、 $\text{Li}_x \text{Zr}_y \text{O}$ でありうる（ここで、 $y/x = 0.5 \sim 2$ ）。

【0026】

図1は、本発明の一実施形態によるアノード活物質の断面を示す概略図である。

【0027】

図 1 を参照すれば、リチウムと合金可能な物質からなる基材が、リチウムを含む酸化物によってコーティングされたことが分かる。

【 0 0 2 8 】

また、前記リチウムと合金可能な物質からなる基材は、支持体に部分コーティング、または支持体あるいは薄膜で成長させた物質でもありうる。

【 0 0 2 9 】

リチウム金属酸化物によってコーティングされた、リチウムと合金可能な物質からなる前記基材は、リチウムを含む酸化物前駆体に化学的湿式法を施して生成される酸化物でコーティングされて、図 1 のような概略図の活物質になりうる。これらの酸化物は、炭素に比べて強度が高くて充放電による体積変化を低減させることができ、リチウムは、これらの酸化物内で移動可能な形態で存在する。また、これは、機械的方法を使用してリチウムと合金可能な基材にかかる酸化物をコーティングする場合と対比される。機械的にコーティングする場合、コーティング材料は部分的に化学結合をなすことができるが、その程度は、湿式法による程度よりはるかに弱い。これは、反復される充放電に対する体積変化の程度が、湿式法を利用した場合より激しいという事実から分かる。

【 0 0 3 0 】

本発明の他の一具現例によるアノード活物質は、リチウムと合金可能な物質からなる基材と、前記基材上に形成されたコーティング層とを備え、前記コーティング層は、リチウムを含む酸化物と電気伝導性物質の複合体を含むことができる。リチウムと合金可能な前記物質は、 Si 、 SiO_x （ここで、 $0 < x < 2$ ）、 Si 合金、 Sn 、 SnO_x （ここで、 $0 < x < 2$ ）、 Sn 合金またはこれらの混合物からなる群から選択されることができ、 5 nm ないし $10,000 \text{ nm}$ の粒子でありうる。

【 0 0 3 1 】

本発明の一具現例によれば、前記リチウムを含む酸化物及び電気伝導性物質複合体のコーティングは、一般式 $\text{Li}_x \text{M}_y \text{O}$ ($y/x = 0.5 \sim 2$) で表現されるリチウムを含む酸化物と炭素との複合体、または一般式 $\text{Li}_x \text{M}_y \text{O}$ ($y/x = 0.5 \sim 2$) で表現されるリチウムを含む酸化物と伝導性金属との複合体でありうる。

【 0 0 3 2 】

本発明の他の一具現例によれば、前記リチウムを含む酸化物及び電気伝導性物質複合体のコーティングは、 MX_n 及び LiOH を混合して攪拌したリチウムを含む酸化物前駆体及び炭素前駆体を混合、乾燥及び熱処理して生成されるか、または、前記リチウムを含む酸化物前駆体でコーティングされた基材を乾燥後、炭素前駆体を混合した後で乾燥及び熱処理して生成されるか、または MX_n 及び LiOH を混合かつ攪拌したリチウムを含む酸化物前駆体及び伝導性金属を混合、乾燥及び熱処理して生成できる（ここで、 M は、金属であり、 X は、ハロゲン元素または $\text{C}1$ ないし $\text{C}7$ のアルコキシであり、 n は、 3 ないし 6 の整数である）。

【 0 0 3 3 】

本発明の他の一具現例によれば、 M は、 Al 、 Si 、 Ti 及び Zr からなる群から選択され、例えば、前記酸化物コーティングは、 $\text{Li}_x \text{Al}_y \text{O}$ 、 $\text{Li}_x \text{Si}_y \text{O}$ 、 $\text{Li}_x \text{Ti}_y \text{O}$ 、 $\text{Li}_x \text{Zr}_y \text{O}$ でありうる（ここで、 $y/x = 0.5 \sim 2$ ）。

【 0 0 3 4 】

図 2 は、本発明の他の一実施形態による活物質の断面を示す概略図である。

【 0 0 3 5 】

図 2 を参照すれば、リチウムと合金可能な前記粒子が、リチウムを含有する酸化物及び電気伝導性物質の複合体によってコーティングされたことが分かる。

【 0 0 3 6 】

この場合、電気伝導性物質である炭素または伝導性金属は、リチウムを含む酸化物前駆体の表面またはコーティング層の内部に混合されて、コーティング層または活物質の伝導度を高めることができる。

【 0 0 3 7 】

10

20

30

40

50

本発明の一具現例によるアノードは、前記アノード活物質を含む。前記アノードは、例えば、前記アノード活物質及び結着剤を含むアノード活物質組成物が一定の形状で成形されるか、または前記のアノード活物質組成物が銅箔などの集電体に塗布される方法で製造できる。

【0038】

具体的には、アノード活物質組成物が製造されて、銅箔集電体上に直接コーティングされてアノード極板が得られるか、または、別途の支持体上にキャストイングされて前記支持体から剥離させた複合アノード活物質フィルムが、銅箔集電体にラミネートされてアノード極板が得られる。前記アノードは、前記で挙げた形態に限定されるものではなく、前記形態以外の形態でありうる。

10

【0039】

電池は、高容量化のために大量の電流を充放電することが必須であり、このために電気抵抗の低い材料が求められる。電極の抵抗を低減させるために各種導電材が添加され、主に使われる導電材はカーボンブラック、黒鉛微粒子などである。あるいは、前記アノード活物質組成物は、柔軟な電極基板上に印刷されて印刷電池の製造に使われうる。

【0040】

前記リチウム電池は、次のような方法で製造できる。

【0041】

まず、カソード活物質、導電材、結合材及び溶媒が混合されたカソード活物質組成物が準備される。前記カソード活物質組成物が金属集電体上に直接コーティング及び乾燥されてカソード板が製造される。あるいは、前記カソード活物質組成物が別途の支持体上にキャストイングされた後、前記支持体から剥離されたフィルムが金属集電体上にラミネートされて、カソード板が製造される。

20

【0042】

前記カソード活物質はリチウム含有金属酸化物であって、当技術分野で通例的に使われるものならばいずれも使用できる。例えば、 LiCoO_2 、 $\text{LiMn}_x\text{O}_{2+x}$ ($x=1, 2$)、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) または $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 0.5$, $0 < y < 0.5$) などである。例えば、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 V_2O_5 、 TiS または MoS などのリチウムの吸蔵/放出が可能な化合物である。導電材としては、カーボンブラック、黒鉛微粒子が使われ、結合材としては、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリテトラフルオロエチレン及びその混合物またはスチレンブタジエンゴム系ポリマーなどが使われ、溶媒としては、N-メチルピロリドン、アセトンまたは水などが使われうる。前記、カソード活物質、導電材、結合材及び溶媒の含有量は、リチウム電池で通例的に使われるレベルである。

30

【0043】

セパレータとしては、リチウム電池で通例的に使われるものならば、いずれも使用できる。電解質のイオン移動に対して低抵抗でありつつ電解液含湿能に優れたものが望ましい。例えば、ガラスファイバ、ポリエステル、テフロン (登録商標)、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) またはこれらの化合物のうちから選択されたものであって、不織布でも織布形態でもよい。具体的に、リチウムイオン電池には、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの巻き取り可能なセパレータが使われ、リチウムイオンポリマー電池の場合には有機電解液含湿能に優れたセパレータが使われるが、これらのセパレータは下記方法によって製造される。

40

【0044】

高分子樹脂、充填剤及び溶媒を混合してセパレータ組成物が用意された後、前記セパレータ組成物が電極の上部に直接コーティング及び乾燥されてセパレータフィルムが形成されるか、前記セパレータ組成物が支持体上にキャストイング及び乾燥された後、前記支持体から剥離させたセパレータフィルムを電極の上部にラミネートして形成できる。

50

【 0 0 4 5 】

前記高分子樹脂は特別に限定されず、電極板の結合材に使われる物質ならば、いずれも使用できる。例えば、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレートまたはこれらの混合物などが使われうる。

【 0 0 4 6 】

電解液としては、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、フルオロ炭酸エチレン、炭酸ジエチル、炭酸メチルエチル、炭酸メチルプロピル、炭酸ブチレン、ベンゾニトリル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、 γ - ブチロラクトン、ジオキソラン、4 - メチルジオキソラン、N , N - ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、1 , 2 - ジメトキシエタン、スルホラン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、炭酸ジメチル、炭酸メチルイソプロピル、炭酸エチルプロピル、炭酸ジプロピル、炭酸ジブチル、ジエチレングリコール、ジメチルエーテルまたはこれらの混合物などの溶媒に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (ただし、 x 、 y は自然数)、 LiCl 、 LiI またはこれらの混合物などのリチウム塩が溶解されて使われうる。

【 0 0 4 7 】

前述カソード極板とアノード極板との間にセパレータが配されて、電池構造体が形成される。これらの電池構造体が巻き込まれるか、折り畳まれて円筒形電池ケースやまたは角形電池ケースに収容された後、前記有機電解液が注入されれば、リチウムイオン電池が完成される。前記電池構造体がバイセル構造で積層された後、有機電解液に含浸され、得られた結果物がポーチに収容されて密封されれば、リチウムイオンポリマー電池が完成される。

【 0 0 4 8 】

また、前記電池構造体は複数積層されて電池パックを形成し、これらの電池パックが高温及び高出力が求められる電気車両用電池として使われうる。

【 0 0 4 9 】

本発明の一具現例による複合アノード活物質を製造する方法は、 MX_n 及び LiOH を混合かつ攪拌してリチウムを含む酸化物前駆体を製造する工程、リチウムと合金可能な物質からなる基材に、前記リチウムを含む酸化物前駆体を滴加かつ攪拌して乾燥させる工程及び、前記乾燥物を熱処理する工程を含む。ここで、 M は、金属であり、 X は、ハロゲン元素または $C1$ ないし $C7$ のアルコキシであり、 n は、3 ないし 6 の整数である。

【 0 0 5 0 】

MX_n 及び LiOH を混合かつ攪拌してリチウムを含む酸化物前駆体を製造する前記工程は、有機溶媒を添加して行われうる。前記有機溶媒は、例えば、テトラヒドロフラン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどであるが、これに制限されるものではない。

【 0 0 5 1 】

本発明の一具現例によれば、前記金属 M は、 Al 、 Si 、 Ti 及び Zr からなる群から選択でき、リチウムと合金可能な物質からなる前記基材は、 Si 、 SiO_x (ここで、 $0 < x < 2$)、 Si 合金、 Sn 、 SnO_x (ここで、 $0 < x < 2$)、 Sn 合金またはこれらの混合物からなる群から選択できる。

【 0 0 5 2 】

本発明の一具現例によれば、リチウムと合金可能な物質からなる前記基材は、アルコール溶媒下で超音波で分散される。アルコール溶媒は、例えば、 $C1$ ないし $C4$ の低級アルコールであって、例えば、エタノール、イソプロパノールなどを使用できるが、これに制限されるものではない。リチウムと合金可能な物質からなる前記基材は、約 5 nm ないし $10,000\text{ nm}$ でありうる。

10

20

30

40

50

【0053】

本発明の一具現例によれば、リチウムと合金可能な物質からなる基材に、前記リチウム酸化物前駆体を滴加して攪拌及び溶媒蒸発させる工程は、常圧または減圧状態で常温ないし約90℃で行われるが、前記温度範囲でリチウムを含む酸化物前駆体は影響を受けず、添加された溶媒または存在できる溶媒が効率的に除去される。

【0054】

次いで、熱処理工程に入るが、本発明の一具現例によれば、前記乾燥物を熱処理する工程は、約400℃ないし約1200℃で行われうる。前記熱処理工程は、安定した雰囲気条件で行われうる。例えば、N₂のような不活性ガスまたはHe、Ne、Arなどのような0族ガス環境で行われうる。

10

【0055】

熱処理工程でM_xN_yが互いに反応して無機高分子形態を形成し、LiOHのLi⁺は反応に参加するか、または生成された一般式Li_xM_yO_z (y/z = 0.5 ~ 2) で表現される組成の無機高分子内で移動可能な形態で存在する。

【0056】

前記熱処理工程の温度が400℃ないし1200℃である場合、生成されたアノード活物質を使用したアノードが優秀な性能を示す。

【0057】

以下の実施例及び比較例を通じて本発明をより一層詳細に説明する。ただし、実施例は本発明を例示するためのものであって、これらだけで本発明の範囲を限定することはない。

20

【0058】

アノード活物質の製造

<実施例1>

Si粒子のLi_xAl_yO前駆体コーティング

50mlのバイアルに、1.0Mアルミニウムトリ-sec-ブトキシド(Aluminum tri-sec-butoxide)の塩化メチレン溶液(Al[OCH(CH₃)C₂H₅]₃、アルドリッチ)6.6g、LiOH 0.12gとエタノール5gとを混合した後、24時間攪拌してリチウムを含む酸化物前駆体を製造した。50mlのバイアルに直径約300nmのSi粒子0.6gとエタノール6gとを混合した後、1時間超音波でSi粒子を分散させ、これにリチウムを含む酸化物前駆体2.349gを滴加し、60℃のバスで攪拌しつつ乾燥させた。この乾燥物を窒素雰囲気中で850℃で熱処理して活物質を製造した。

30

【0059】

<実施例2>

Si粒子のLi_xSi_yO前駆体コーティング

50mlのバイアルに、シリコンテトラエトキシド(Si(OC₂H₅)₄、アルドリッチ)2.08gとLiOH 0.234gとを混合した後、24時間攪拌してリチウムを含む酸化物前駆体を製造した。50mlのバイアルに直径約300nmのSi粒子0.45gとエタノール6gとを混合した後、1時間超音波でSi粒子を分散させ、これにリチウムを含む酸化物前駆体0.155gを滴加し、60℃のバスで攪拌しつつ乾燥させた。この乾燥物を窒素雰囲気中で850℃で熱処理して活物質を製造した。

40

【0060】

<実施例3>

Si粒子のLi_xTi_yO前駆体コーティング1

50mlのバイアルに、チタンブトキシド(Ti(OC₄H₉)₄、アルドリッチ)12.75gとLiOH 0.756gとを混合した後、24時間攪拌してリチウムを含む酸化物前駆体を製造した。50mlのバイアルに、直径約300nmのSi粒子0.5gとエタノール6gとを混合した後、1時間超音波でSi粒子を分散させ、これにリチウムを含む酸化物前駆体0.2184gを滴加し、60℃のバスで攪拌しつつ乾燥させた。こ

50

の乾燥物を窒素雰囲気で 850 で熱処理して活物質を製造した。

【0061】

<実施例 4>

Si 粒子の Li_xTi_yO 前駆体コーティング 2

実施例 3 で製造したリチウムを含む酸化物前駆体 0.1034 g を滴加することを除いては、同じ方法で活物質を製造した。

【0062】

<実施例 5>

Si 粒子の Li_xTi_yO 前駆体コーティング 3

実施例 3 で製造したリチウムを含む酸化物前駆体 0.3467 g を滴加することを除いては、同じ方法で活物質を製造した。

【0063】

<実施例 6>

50 ml のバイアルに、実施例 3 で製造したリチウムを含む酸化物前駆体をコーティングした乾燥物 0.51 g とピッチ 0.08 g とテトラヒドロフラン 6 g とを混合した後、1 時間超音波で粒子を分散させ、60 のパスで攪拌しつつ乾燥させた。この乾燥物を窒素雰囲気で 850 で熱処理して活物質を製造した。

【0064】

<比較例 1>

Si 粒子の TiO_2 前駆体コーティング

50 ml のバイアルに、直径約 300 nm の Si 粒子 0.9 g とエタノール 10 g とを混合した後、1 時間超音波で Si 粒子を分散させ、これにチタンブトキシド ($Ti(OC_4H_9)_4$ 、アルドリッチ) 0.426 g を滴加し、60 のパスで攪拌しつつ乾燥させた。この乾燥物を窒素雰囲気で 850 で熱処理して活物質を製造した。

【0065】

アノードの製造

<実施例 7>

実施例 1 で合成した活物質 0.03 g と黒鉛 (SFG6、TimCal 社製) 0.06 g とを乳鉢で混合した後、結合剤であるポリフッ化ビニリデン (PVDF: polyvinylidene fluoride、KF1100、(株)クレハ製) 5 重量%の N-メチルピロリドン (NMP: N-methylpyrrolidone) 溶液 0.2 g を入れて再び混合した後、銅箔でコーティングし、このコーティング電極を真空オーブンで 120 で 2 時間乾燥させた後、圧延機で圧延して極板を製造した。

【0066】

<実施例 8>

活物質として実施例 2 で合成したものを使用したことを除いては、実施例 7 と同じ方法で極板を製造した。

【0067】

<実施例 9>

活物質として実施例 3 で合成したものを使用したことを除いては、実施例 7 と同じ方法で極板を製造した。

【0068】

<実施例 10>

活物質として実施例 4 で合成したものを使用したことを除いては、実施例 7 と同じ方法で極板を製造した。

【0069】

<実施例 11>

活物質として実施例 5 で合成したものを使用したことを除いては、実施例 7 と同じ方法で極板を製造した。

【0070】

10

20

30

40

50

< 実施例 1 2 >

実施例 3 で合成した活物質 0.03 g と黒鉛 (SFG6、TimCal 社製) 0.06 g とを乳鉢で混合した後、結合剤として、ポリアミド - イミド (PAI: Polyamide-imide、Torlon 社製) 5 重量% の N - メチルピロリドン (NMP) 溶液 0.2 g を入れて再び混合した後、銅箔でコーティングし、90 ° オープンで 1 時間乾燥させ、これを圧延機で圧延した後、真空オープンで 200 ° で 1 時間硬化させて極板を製造した。

【0071】

< 実施例 1 3 >

実施例 3 で合成した活物質 0.04 g と黒鉛 (SFG6、TimCal 社製) 0.05 g とを使用したことを除いては、実施例 1 2 と同じ方法で極板を製造した。

10

【0072】

< 実施例 1 4 >

実施例 6 で合成した活物質 0.04 g と黒鉛 (SFG6、TimCal 社製) 0.05 g とを使用したことを除いては、実施例 1 2 と同じ方法で極板を製造した。

【0073】

< 比較例 2 >

直径約 300 nm の Si 粒子を使用したことを除いては、実施例 7 と同じ方法で極板を製造した。

【0074】

20

< 比較例 3 >

活物質として比較例 1 で合成したものをを使用したことを除いては、実施例 7 と同じ方法で極板を製造した。

【0075】

電池の製造

実施例 7 ないし 1 4 及び比較例 2 及び 3 の極板をアノードとして利用し、カソードとして Li 金属を使用して 2016 タイプのコインセルをそれぞれ製造した。

【0076】

サイクル特性の試験

前記電池それぞれに対して 1.5 V ~ 0.0005 V の範囲で充放電を実施した。電解液としては、1.3 M LiPF₆ が溶解された炭酸エチレン (ethylene carbonate: EC) 及び、炭酸ジエチレン (diethylene carbonate: DEC) 及び、フルオロ炭酸エチレンの混合溶液 (2 / 6 / 2 体積比) を使用し、0.1 C の電流で Li 電極に対して 0.0005 V に達するまで定電流充電を実施した。充電が完了したセルは、約 10 分間の休止期間を経た後、0.1 C の電流で電圧が 1.5 V に至るまで定電流放電を反復して行い、その実験結果を表 1 に示した。

30

【0077】

【表 1】

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10 ⁽¹⁾	実施例 11 ⁽²⁾	実施例 12 ⁽³⁾	比較例 2	比較例 3
アノード活物質(内部/コーティング)	Si/ Li _x Al _y O	Si/ Li _x Si _y O	Si/ Li _x Ti _y O	Si/ Li _x Ti _y O	Si/ Li _x Ti _y O	Si/ Li _x Ti _y O	コーティング していない Si 粒子	Si/ TiO ₂
バインダー	PVDF	PVDF	PVDF	PVDF	PVDF	PAI	PVDF	PVDF
第 1 サイクル放電容量(mAh/g)	1122	1184	1009	1128	967	1011	1147	1139
第 1 サイクル効率	0.858	0.851	0.854	0.859	0.850	0.791	0.831	0.822
容量維持率 (@20 サイクル)%	75.0	68.0	86.3	84.7	85.2	96.5	44.6	33.2

10

【 0 0 7 8 】

(1) 実施例 1 0 と実施例 9 とを比較すると、実施例 9 ではアノード活物質の製造時にリチウムを含む酸化物前駆体の量が約 0 . 5 倍使用された点のみ異なる。

【 0 0 7 9 】

(2) 実施例 1 1 と実施例 9 とを比較すると、実施例 9 ではアノード活物質の製造時にリチウムを含む酸化物前駆体の量が約 2 倍使用された点のみ異なる。

20

【 0 0 8 0 】

(3) 実施例 1 2 の場合、実施例 3 の活物質を使用し、バインダーとして硬化性ポリアミド - イミド (P A I) を使用した。

【 0 0 8 1 】

表 1 は、各電池に対する充放電特性結果を示したものであるが、同一条件で純粋シリコンを使用した場合 (比較例 2) 及び、T i O₂ のみで表面処理したもの (比較例 3) を除外した、リチウムを含む酸化物で表面処理した活物質を含むアノードを採用した電池が、いずれも第 1 サイクル効率及び容量維持率に優れることが分かった。T i O₂ のみで表面処理した比較例 3 は、第 1 サイクル効率及び容量維持率が、リチウムを含む酸化物で表面処理した実施例 7 ないし 1 1 より特性が落ちることを示している。これは、単純酸化物は伝導性が劣化するため、サイクルが進行するにつれて特性が急激に悪くなるが、リチウムが含まれている複合酸化物の場合には、複合酸化物膜内のリチウムが伝導を向上させるためであると思われる。また実施例 9 ないし 1 1 を比較すれば、リチウム含有酸化物量が増加するにつれて、第 1 サイクル効率が低下することが分かる。これは、酸化物の量が多過ぎると伝導性が低下するためであると思われる。そして、実施例 1 2 は、バインダーとして硬化の可能な P A I を使用した場合であるが、第 1 サイクル効率は低下したが、容量維持率は非常に高くなったことが分かる。

30

【 0 0 8 2 】

また実施例 1 3 と炭素を含む活物質である実施例 1 4 とを比較すると、第 1 及び第 2 0 サイクル効率が、実施例 1 3 ではそれぞれ 8 2 . 3 %、9 8 . 7 %、実施例 1 4 ではそれぞれ 8 0 . 4 %、9 9 . 1 %であったが、これは、活物質に含まれた炭素の結晶性が落ちるため、第 1 サイクルの効率は低下させるが、サイクルが進行するにつれて炭素のない活物質に比べて効率を多少高めるためである。

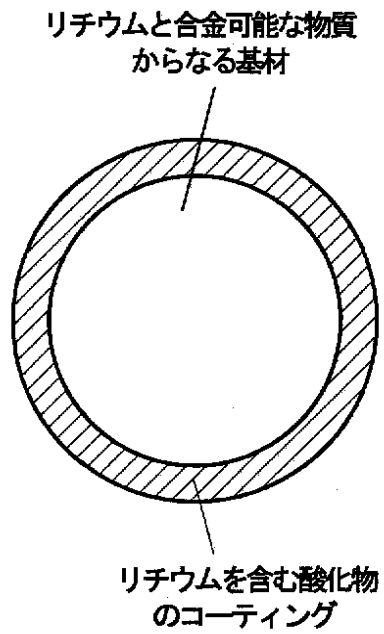
40

【産業上の利用可能性】

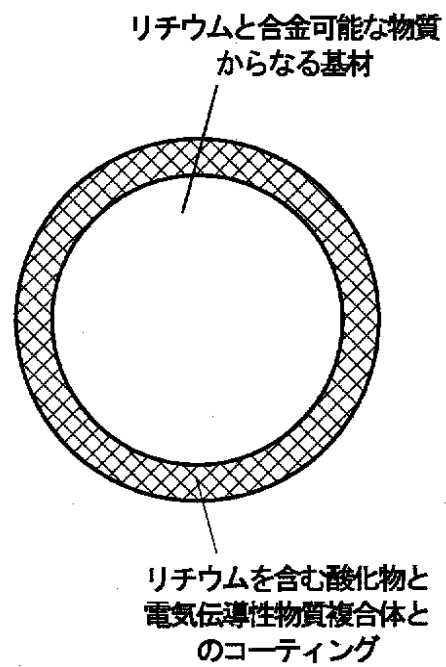
【 0 0 8 3 】

本発明は、リチウム二次電池関連の技術分野に好適に用いられる。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 1 G 23/00 (2006.01) C 0 1 B 33/12 A
C 0 1 G 23/00 B

(72)発明者 金 翰秀

大韓民国京畿道水原市靈通區梅難洞 6 7 3 - 7 番地 三星エスディアイ株式會社内

(72)発明者 姜 潤錫

大韓民国京畿道水原市靈通區梅難洞 6 7 3 - 7 番地 三星エスディアイ株式會社内

F ターム(参考) 4G047 CA02 CA06 CB05 CC03
4G072 AA35 GG02 HH30 UU30
4G076 AA02 AA18 AB02 BA11 BC08 DA30
5H050 AA07 AA08 AA19 BA15 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11 CB02
CB11 CB29 DA03 DA09 DA10 EA08 EA12 FA17 FA18 GA02
GA22 GA27 HA02 HA14