

(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2012-227147

(P2012-227147A)

(43) 公開日 平成24年11月15日(2012.11.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/587 (2010.01)	H01M 4/58 103	4G047
H01M 4/48 (2010.01)	H01M 4/48 101	4G146
H01M 4/36 (2006.01)	H01M 4/36 E	5H050
H01M 4/485 (2010.01)	H01M 4/36 C	
H01M 4/38 (2006.01)	H01M 4/36 B	
審査請求 未請求 請求項の数 31 O L (全 31 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2012-94506 (P2012-94506)	(71) 出願人	590002817 三星エスディアイ株式会社 大韓民国京畿道龍仁市器興區貢税洞428-5
(22) 出願日	平成24年4月18日 (2012.4.18)	(74) 代理人	100089037 弁理士 渡邊 隆
(31) 優先権主張番号	10-2011-0036393	(74) 代理人	100108453 弁理士 村山 靖彦
(32) 優先日	平成23年4月19日 (2011.4.19)	(72) 発明者	申 昌洙 大韓民国京畿道龍仁市器興區貢税洞428-5番地 三星エスディアイ株式会社内
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(72) 発明者	金 載明 大韓民国京畿道龍仁市器興區貢税洞428-5番地 三星エスディアイ株式会社内
(31) 優先権主張番号	10-2011-0036392		
(32) 優先日	平成23年4月19日 (2011.4.19)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2012-0020984		
(32) 優先日	平成24年2月29日 (2012.2.29)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 負極活物質、それを採用した負極並びにリチウム電池、及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 負極活物質、それを採用した負極並びにリチウム電池、及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 コアを含み、該コアが結晶面間距離 d_{002} が0.35 nm以上である結晶性炭素系材料と、チタン系酸化物粒子と、を含む負極活物質である。

【選択図】 図3A



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コアを含み、前記コアが、
結晶面間距離 d_{002} が 0.35 nm 以上である結晶性炭素系材料と、
チタン系酸化物粒子と、を含む負極活物質。

【請求項 2】

前記結晶性炭素系材料の結晶面間距離 d_{002} が、 0.35 nm ないし 0.4 nm であることを特徴とする請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 3】

前記チタン系酸化物粒子が、前記結晶性炭素系材料によって被覆されることを特徴とする請求項 1 に記載の負極活物質。 10

【請求項 4】

前記チタン系酸化物粒子が、前記コア内に分散されていることを特徴とする請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 5】

前記チタン系酸化物粒子の含有量が、コア総重量を基準に、 $0\text{ 重量}\%$ を超えて $10\text{ 重量}\%$ 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 6】

前記チタン系酸化物粒子の粒径が、 10 ないし 990 nm であることを特徴とする請求項 1 に記載の負極活物質。 20

【請求項 7】

前記チタン系酸化物が、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 TiO_2 、 LiTiO_3 及び $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ からなる群から選択された一つ以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 8】

前記コアが、リチウムと合金の形成可能な金属を追加して含むことを特徴とする請求項 1 に記載の負極活物質。

【請求項 9】

前記リチウムと合金の形成可能な金属が、結晶性炭素系材料によって被覆されることを特徴とする請求項 8 に記載の負極活物質。 30

【請求項 10】

前記リチウムと合金の形成可能な金属が、コア内に分散されていることを特徴とする請求項 8 に記載の負極活物質。

【請求項 11】

前記リチウムと合金の形成可能な金属の含有量が、コア総重量を基準に、 $0\text{ 重量}\%$ を超えて $10\text{ 重量}\%$ 以下であることを特徴とする請求項 8 に記載の負極活物質。

【請求項 12】

前記リチウムと合金の形成可能な金属が、粒径 10 ないし 990 nm の粒子であることを特徴とする請求項 8 に記載の負極活物質。

【請求項 13】

前記リチウムと合金の形成可能な金属が、 Si 、 Sn 、 Pb 、 Ge 、 Al 、及び前記金属の酸化物からなる群から選択された一つ以上であることを特徴とする請求項 8 に記載の負極活物質。 40

【請求項 14】

前記リチウムと合金の形成可能な金属が、結晶性炭素系材料の一表面にコーティング層を形成することを特徴とする請求項 8 に記載の負極活物質。

【請求項 15】

前記コーティング層が、前記リチウムと合金の形成可能な金属の前駆体を還元させて得られることを特徴とする請求項 14 に記載の負極活物質。

【請求項 16】

前記結晶性炭素系材料が6個のカーボン原子が、六角形状に連結されてなる環が、互いに縮合されて一平面上に配列されている多環ナノシートn枚が、前記一平面に対して垂直方向に沿って積層された構造を有し、前記nは、2ないし250の整数であり、前記n枚の多環ナノシートのカーボンのうち第1カーボンと、前記n枚の多環ナノシートのカーボンのうち第2カーボンとを、 $L_1 \geq L_2$ になるように選択し（ここで、前記L1は、前記第1カーボンと、前記第2カーボンとの間の距離を示し、前記L2は、前記n枚の多環ナノシートのカーボンのうち、前記第1カーボン及び第2カーボンを除外した任意の第3カーボンと、前記n枚の多環ナノシートのカーボンのうち、前記第1カーボン、第2カーボン及び第3カーボンを除外した任意の第4カーボンとの間の距離を示す）、前記第1カーボンを、x軸、y軸及びz軸を有する三次元座標系の原点A（0, 0, 0）に位置させる
10
とき、前記第2カーボンは、座標B（p, q, r）を有し、前記p及びqは互いに独立して、10μm以下であり、前記rは、100nm以下であることを特徴とする請求項1に記載の負極活物質。

【請求項17】

前記nが2ないし50の整数であることを特徴とする請求項16に記載の負極活物質。

【請求項18】

前記コア上に形成された炭素系コーティング層を追加して含むことを特徴とする請求項1に記載の負極活物質。

【請求項19】

前記炭素系コーティング層が、非晶質炭素を含むことを特徴とする請求項18に記載の負極活物質。
20

【請求項20】

前記負極活物質が、縦横比2未満の球形粒子であることを特徴とする請求項1に記載の負極活物質。

【請求項21】

前記粒子の平均粒径が、1ないし100μmであることを特徴とする請求項19に記載の負極活物質。

【請求項22】

請求項1ないし請求項21のうち、いずれか1項に記載の負極活物質を含む負極。

【請求項23】

請求項22に記載の負極を採用したリチウム電池。
30

【請求項24】

結晶面間距離 d_{002} が0.35nm以上である結晶性炭素系材料を準備する段階と、前記結晶性炭素系材料とチタン系酸化物粒子とを含むコアを準備する段階と、を含む負極活物質の製造方法。

【請求項25】

前記コアが、リチウムと合金の形成可能な金属を追加して含むことを特徴とする請求項24に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項26】

前記結晶性炭素系材料を準備する段階が、
40
膨脹黒鉛を、300ないし700℃で、0.1ないし5時間熱処理する段階を含むことを特徴とする請求項24に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項27】

前記コアを準備する段階が、
前記結晶性炭素系材料とチタン系酸化物ナノ粒子とを溶液中で混合して混合物を準備する段階と、
前記混合物を乾燥及び球形化させる段階と、を含むことを特徴とする請求項24に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項28】

前記混合物が、リチウムと合金の形成可能な金属前駆体溶液を追加して含むことを特徴
50

とする請求項 24 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 29】

前記金属の前駆体が、 SiCl_4 、 SiH_2Cl_2 、 SnCl_4 、 HSiCl_3 及び GeCl_4 を含む群から選択された一つ以上であることを特徴とする請求項 28 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 30】

前記コア上に炭素前駆体をコーティング及び焼成させて炭素系コーティング層を形成させる段階を追加して含むことを特徴とする請求項 24 に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 31】

前記炭素前駆体が、高分子、コールタールピッチ、石油ピッチ、メソフェーズピッチ、コークス、低分子重質油、石炭系ピッチ、及びそれらの誘導体からなる群から選択された一つ以上であることを特徴とする請求項 24 に記載の負極活物質の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、負極活物質、それを採用した負極並びにリチウム電池、及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム電池は、高電圧及び高エネルギー密度を有することによって、多様な用途に使われる。例えば、電気自動車（HEV、PHEV）などの分野は、多量の電気を充電したり放電したりし、かつ長時間使われねばならないので、高容量、高率特性及び寿命特性に優れるリチウム電池が要求される。

20

【0003】

炭素系材料は、多孔性であって、充放電時の体積変化が少ないので、安定している。しかし、一般的に炭素系材料は、炭素の多孔性構造によって、電池容量が少ない。例えば、高結晶性黒鉛の理論的な容量は、 LiC_6 組成で、 372mAh/g である。また、高率特性が低い。

【0004】

前記炭素系材料に比べて、電気容量の高い負極活物質として、リチウムと合金可能な金属もまた使われる。例えば、リチウムと合金可能な金属は、 Si 、 Sn 、 Al などである。しかし、前記リチウムと合金可能な金属は、劣化されやすく、かつ寿命特性が低い。例えば、 Sn は、充放電が反復されることによって、 Sn 粒子の凝集（aggregation）過程及び破碎過程が反復され、 Sn 粒子が電氣的に断絶される。

30

【0005】

また、リチウム電池は、短絡などによって、熱暴走が発生する可能性がある。

従って、向上した放電容量、寿命特性及び熱安定性を有するリチウム電池が要求される。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0006】

本発明は、向上した結晶性炭素系材料とチタン系酸化物とを含む新しい負極活物質を提供する。

本発明はまた、前記負極活物質を含む負極を提供する。

本発明はまた、前記負極を採用したリチウム電池を提供する。

本発明はまた、前記負極活物質の製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一側面によって、コアを含み、前記コアが、結晶面間距離 d_{002} が 0.35nm 以上である結晶性炭素系材料と、チタン系酸化物粒子と、を含む負極活物質が提供さ

50

れる。

本発明の一側面によって、コアを含み、前記コアが、結晶面間距離 d_{002} が 0.35 nm 以上である結晶性炭素系材料と、チタン系酸化物粒子と、リチウムと合金の形成可能な金属と、を含む負極活物質とが提供される。

【0008】

本発明の他の一側面によって、前記負極活物質を含む負極が提供される。

本発明のさらに他の一側面によって、前記負極を採用したリチウム電池が提供される。

本発明のさらに他の一側面によって、結晶面間距離 d_{002} が 0.35 nm 以上である結晶性炭素系材料を準備する段階と、前記結晶性炭素系材料とチタン系酸化物粒子とを含むコアを準備する段階と、を含む負極活物質の製造方法が提供される。

10

【0009】

本発明のさらに他の一側面によって、結晶面間距離 d_{002} が 0.35 nm 以上である結晶性炭素系材料を準備する段階と、前記結晶性炭素系材料、チタン系酸化物粒子と、リチウムと合金の形成可能な金属とを含むコアを準備する段階と、を含む負極活物質の製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0010】

本発明の一側面によれば、結晶質炭素系材料とチタン系酸化物粒子とを含む新しい負極活物質を含むことによって、リチウム電池の放電容量、高率特性及び寿命特性が向上する。

20

本発明の他の一側面によれば、結晶質炭素系材料、チタン系酸化物粒子と、リチウムと合金の形成可能な金属とを含む新しい負極活物質を含むことによって、リチウム電池の放電容量、寿命特性及び熱安定性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1A】例示的な具現例による負極活物質粉末の断面概略図である。

【図1B】実施例1で製造された負極活物質粉末に係わるSEM (scanning electron microscope) イメージである。

【図1C】実施例1で製造された負極活物質粒子に係わるSEMイメージである。

【図2A】実施例13で製造された負極活物質粉末に係わるSEMイメージである。

30

【図2B】実施例13で製造された負極活物質粒子に係わるSEMイメージである。

【図3A】製造例1で製造された結晶性炭素系材料のSEMイメージである。

【図3B】製造例1で製造された結晶性炭素系材料のTEM (transmission electron microscope) イメージである。

【図4】実施例1で製造された負極活物質粉末のXRD (x-ray diffraction) スペクトルである。

【図5】実施例7及び比較例4, 5で製造されたりチウム電池の高率特性を示したグラフである。

【図6】実施例13で製造された負極活物質粉末のXRDスペクトルである。

【図7】実施例43及び比較例8で使われた負極活物質粉末のDSC (dynamic scanning calorimeter) 測定結果である。

40

【図8】例示的な具現例によるリチウム電池の模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、例示的な具現例による負極活物質、これを含む負極、前記負極を採用したリチウム電池及び前記負極活物質の製造方法について、さらに詳細に説明する。

【0013】

一具現例による負極活物質は、結晶面間距離 d_{002} が 0.35 nm 以上である結晶性炭素系材料とチタン系酸化物粒子とを含むコアを含む。例えば、前記結晶性炭素系材料の結晶面間の距離 d_{002} は、 0.35 nm ないし 0.40 nm であってもよい。前記結晶

50

性炭素系材料の結晶面間の距離 d_{002} は、 0.35 nm ないし 0.37 nm であってもよい。

前記負極活物質は、結晶性炭素系材料とチタン系酸化物粒子とを同時に含むことによって、向上した放電容量、高率特性及び寿命特性を具現することができる。

【0014】

前記結晶性炭素系材料とチタン系酸化物粒子とを含むコアは、多様な形態の構成を有することができる。例えば、前記コアで、前記チタン系酸化物粒子が前記コア内部で塊状になっており、前記塊状のチタン系酸化物粒子を、結晶性炭素系材料が被覆している構成を有することができる。例えば、図1Aに図示された構成を有することができる。前記構成によって、チタン系酸化物粒子が、コア外部に露出されることが防止される。代案としては、前記チタン系酸化物粒子が、前記コア内に全体的に分散された構成を有することができる。すなわち、前記チタン系酸化物粒子が、前記結晶性炭素系材料と混合された構成を有することができる。

10

【0015】

一方、前記コアで、前記チタン系酸化物粒子が、前記結晶性炭素系材料と複合体 (composite) を形成することができる。前記結晶性炭素系材料とチタン系酸化物粒子とが複合体を形成することによって、充放電時に、活物質の体積変化の受容が容易になる。

前記負極活物質で、前記チタン系酸化物粒子の含有量がコア総重量を基準に、 $0\text{ 重量}\%$ を超えて $10\text{ 重量}\%$ 以下であってもよい。例えば、前記前記チタン系酸化物粒子の含有量がコア総重量を基準に、 $0\text{ 重量}\%$ を超えて $5\text{ 重量}\%$ 以下である。前記チタン系酸化物の含有量が過度に多ければ、初期容量が低下しうる。

20

【0016】

前記負極活物質で、前記チタン系酸化物粒子の粒径が、 10 nm ないし 990 nm であってもよい。例えば、前記粒径は、 100 ないし 900 nm であってもよい。例えば、前記粒径は、 200 ないし 500 nm である。前記チタン系酸化物粒子の粒径が過度に大きければ、コア内部に存在し難くなる。

前記負極活物質で、前記チタン系酸化物が、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 TiO_2 、 LiTiO_3 及び $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ からなる群から選択された一つ以上であってもよい。

【0017】

一具現例による負極活物質は、コアを含み、前記コアが、結晶面間距離 d_{002} が 0.35 nm 以上である結晶性炭素系材料と、チタン系酸化物粒子と、リチウムと合金の形成可能な金属と、を含む負極活物質を含む。すなわち、前記コアが、リチウムと合金の形成可能な金属を追加して含んでもよい。

30

前記負極活物質は、結晶性炭素系材料、チタン系酸化物粒子と、リチウムと合金の形成可能な金属とを同時に含むことによって、向上した放電容量、寿命特性及び熱安定性を得ることができる。

【0018】

前記結晶性炭素系材料と、チタン系酸化物粒子と、リチウムと合金の形成可能な金属とを含むコアは、多様な形態の構成を有することができる。例えば、前記コアで、前記チタン系酸化物粒子と、リチウムと合金の形成可能な金属とが前記コア内部で塊状になっており、前記塊状のチタン系酸化物粒子と、リチウムと合金の形成可能な金属とを結晶性炭素系材料が被覆している構成を有することができる。前記構成によって、チタン系酸化物粒子と、リチウムと合金の形成可能な金属とがコア外部に露出されることが防止される。代案としては、前記チタン系酸化物粒子以外に、リチウムと合金の形成可能な金属が、前記コア内に全体的に分散された構成を有することができる。すなわち、前記チタン系酸化物粒子と、リチウムと合金の形成可能な金属とが、前記結晶性炭素系材料と混合された構成を有することができる。前記構成によって、リチウムと合金の形成可能な金属の劣化を防止することができる。

40

【0019】

50

一方、前記コアで、前記チタン系酸化物粒子と、前記リチウムと合金の形成可能な金属とが、前記結晶性炭素系材料と複合体を形成することができる。前記結晶性炭素系材料、チタン系酸化物粒子及び前記リチウムと合金の形成可能な金属が複合体を形成することによって、充放電時に、金属粒子の体積変化にもかかわらず、電気的連結が維持される。

【0020】

前記負極活物質で、前記リチウムと合金の形成可能な金属の含有量が、コア総重量を基準に、0重量%を超えて20重量%以下であってもよい。例えば、前記含有量が、0重量%を超えて10重量%以下であってもよい。前記リチウムと合金の形成可能な金属の含有量が過度に多ければ、充放電時に、前記金属の体積変化によって、活物質の亀裂が発生しうる。

10

【0021】

前記負極活物質で、前記リチウムと合金の形成可能な金属は、粒径が10nmないし990nmの粒子であってもよい。例えば、前記粒子の粒径は、100ないし900nmであってもよい。例えば、前記粒子の粒径は、200ないし500nmである。前記リチウムと合金の形成可能な金属粒子の粒径が過度に小さければ、表面が酸化になりやすく、前記リチウムと合金の形成可能な金属粒子の粒径が過度に大きければ、充放電時に、前記金属の体積変化によって活物質の亀裂が発生しうる。

【0022】

前記負極活物質で、前記リチウムと合金の形成可能な金属が、Si、Sn、Pb、Ge、Al、及び前記金属の酸化物からなる群から選択された一つ以上であってもよい。

20

前記負極活物質で、前記リチウムと合金の形成可能な金属が、前記結晶性炭素系材料の一表面に、コーティング層を形成することができる。前記コーティング層は、前記リチウムと合金の形成可能な金属の前駆体を還元させて得られることができる。前記コーティング層は、前記結晶性炭素系材料の表面に、1ないし100nm厚にコーティングされてもよい。

【0023】

前記リチウムと合金の形成可能な金属が、前記結晶性炭素系材料の表面にコーティング層を形成することによって、充放電時に、前記リチウムと合金の形成可能な金属の劣化を防止することができる。例えば、前記コーティング層の表面に亀裂が発生しても、前記コーティング層が完全に分離される前には、前記結晶性炭素系材料と電気的に連結された状態を維持することができる。

30

【0024】

前記負極活物質で、前記結晶性炭素系材料は、6個のカーボン原子が6角形状に連結されてなる環が、互いに縮合されて一平面上に配列されている多環ナノシート (polycyclic nanosheet) n 枚が、前記一平面に対して垂直方向に沿って積層された構造を有し、前記 n は、2ないし250の整数であり、前記 n 枚の多環ナノシートのカーボンのうち第1カーボンと、前記 n 枚の多環ナノシートのカーボンのうち第2カーボンとを、 $L_1 \geq L_2$ になるように選択し (ここで、前記 L_1 は、前記第1カーボンと前記第2カーボンとの間の距離を示し、前記 L_2 は、前記 n 枚の多環ナノシートのカーボンのうち、前記第1カーボン及び第2カーボンを除外した任意の第3カーボンと、前記 n 枚の多環ナノシートのカーボンのうち前記第1カーボン、第2カーボン及び第3カーボンを除外した任意の第4カーボンとの間の距離を示す)、前記第1カーボンを x 軸、 y 軸及び z 軸を有する三次元座標系の原点 $A(0, 0, 0)$ に位置させるとき、前記第2カーボンは、座標 $B(p, q, r)$ を有し、前記 p 及び q は互いに独立して、 $10\mu\text{m}$ 以下であり、前記 r は、 100nm 以下であってもよい。

40

【0025】

具体的には、前記結晶性炭素系材料は、不規則な形態を有することができるが、基本的には、「板状」の形態を有する。前記結晶性炭素系材料の形態は、「板状」を基本とするが、反ったり、あるいは末端部がロールしているなど、多様な変形形態を有することができる。前記結晶性炭素系材料の形態が基本的に「板状」であるということは、図3Aの結

50

晶性炭素系材料を観察した写真から容易に理解することができる。

【0026】

前記結晶性炭素系材料は、6個のカーボン原子が六角形状に連結されてなる環が、互いに縮合されて一平面上に配列されている多環ナノシートn枚が、前記一平面に対して垂直方向に沿って積層された構造を有する。

【0027】

本明細書で、「6個のカーボン原子が六角形状に連結されてなる環」という用語は、六角形環であって、前記六角形の各頂点には、カーボンが位置した環を指すものである。以下、略語として、「六員(6-membered)カーボン環」ともいう。前記多環ナノシートは、複数個の六員カーボン環を有するが、前記複数個の六員カーボン環は、互いに縮合され(fused)、ハニカム形態をなし、一平面上に配列されている。ここで、「一平面上に配列されている」という用語は、複数個の六員カーボン環が左右に縮合されて配列及び延長されたものを指すものであり、上下に縮合されて配列及び延びたものは、排除されることを指すのである。

【0028】

前記多環ナノシートのカーボンのうち隣接したカーボンは、互いにsp²結合によって連結されてもよい。これにより、前記六員カーボン環内の共振構造(resonance)が形成され、電子の移動がさらに容易になる。

【0029】

前記多環ナノシートは、複数個の六員カーボン環が互いに縮合され、一平面上に配列された構造を有するので、例えば、前記多環ナノシートの厚さは、カーボン原子粒径±0.1nmの範囲であってもよい。ここで、前記多環ナノシートの厚さが、カーボン原子粒径の「±0.1nm」の範囲を有するということは、前記多環ナノシートが反ったり、あるいは末端部がロールになった形態を有することができ、部分的に欠損することがあることを反映したものである。

【0030】

前記結晶性炭素系材料は、前述のような多環ナノシートn枚が積層された構造を有する。ここで、前記n枚の多環ナノシートは、前記多環ナノシートの複数個の六員カーボン環が互いに縮合されて配列されている一平面に対して、垂直方向に沿って積層されている。

【0031】

前記nは、2ないし100の整数、例えば、2ないし80の整数、例えば、2ないし70の整数、例えば、2ないし40の整数、具体的には2ないし20の整数、さらに具体的には、2ないし10の整数である。

【0032】

前記結晶性炭素系材料で、前記n枚の多環ナノシートのカーボンのうち第1カーボンと、前記n枚の多環ナノシートのカーボンのうち第2カーボンとを、 $L_1 \geq L_2$ になるように選択し、前記第1カーボンをx軸、y軸及びz軸を有する三次元座標系の原点A(0, 0, 0)に位置させるとき、前記第2カーボンは、座標B(p, q, r)を有し、前記p及びqは互いに独立して、10μm以下であり、前記rは、100nm以下であってもよい。ここで、前記L₁は、前記第1カーボンと前記第2カーボンとの間の距離を示し、前記L₂は、前記n枚の多環ナノシートのカーボンのうち、前記第1カーボン及び第2カーボンを除外した任意の第3カーボンと、前記n枚の多環ナノシートのカーボンのうち、前記第1カーボン、第2カーボン及び第3カーボンを除外した任意の第4カーボンとの間の距離を示す。すなわち、前記第1カーボン及び前記第2カーボンは、n枚の多環ナノシートに含まれたカーボンのうち、カーボン間の距離が最長になるように選択された2個のカーボンであると理解することができる。

【0033】

前記p及びqは互いに独立して、10μm以下、例えば、0.1μmないし10μmであってもよい。例えば、1μmないし10μmである。前記p及びqは、前記結晶性炭素系材料の厚さ方向と垂直になる方向の縦横長であってもよい。

【0034】

前記 r は、100 nm 以下、例えば、0.5 nm ないし 100 nm、具体的には 0.5 nm ないし 90 nm、さらに具体的には 0.5 nm ないし 50 nm であってもよい。例えば、前記 r は、0.5 nm ないし 20 nm であるが、これに限定されるものではない。前記 r は、前記結晶性炭素系材料の厚さ方向の長さであってもよい。例えば、前記結晶性炭素系材料は、板状の形態を有するナノ粒子粉末であってもよい。

【0035】

前記結晶性炭素系材料の p 、 q 及び r が、前述のような範囲を満足することにより、特定理論に限定させるものではないが、電子などの伝達が容易になり、優秀な導電性を備えることができる。

10

【0036】

図 1 A から分かるように、前記負極活物質で、前記コア上に炭素系コーティング層が追加して形成可能である。前記炭素系コーティング層は、非晶質炭素を含んでもよい。前記コア上に、炭素系コーティング層が形成されることによって、SEI (solid electrolyte interface) 形成と、 Li イオンの選別的透過とによって、結晶性炭素系材料が電解液などと接触することを防止することができる。

【0037】

前記負極活物質は、縦横比 2 未満の球形粒子であってもよい。例えば、縦横比 2 ないし 1、例えば、1.5 ないし 1 の球形粒子であってもよい。前記負極活物質が球形形態を有することによって、スラリ及び極板の製造時に柔軟性を付与することができる。

20

【0038】

前記球形粒子の平均粒径は、1 μm ないし 100 μm であってもよい。例えば、前記平均粒径は、3 ないし 60 μm であってもよい。前記球形粒子の平均粒径が過度に小さければ、比表面積増大によって、スラリ製造が困難になり、前記球形粒子の平均粒径が過度に大きければ、コーティングが不均一になったり、高率特性が低下しうる。

【0039】

前記負極活物質が球形粒子であり、平均粒径が 1 μm ないし 100 μm であることは、図 1 B、図 1 C、図 2 A 及び図 2 B に図示される走査電子顕微鏡 (SEM) 写真から確認される。

【0040】

他の具現例による負極は、前記負極活物質を含む。前記負極は、例えば、前記負極活物質及び結着剤を含む負極活物質組成物が、一定の形状に成形されたり、あるいは前記の負極活物質組成物が銅箔 (copper foil) などの集電体に塗布される方法で製造される。

30

【0041】

具体的には、前記負極活物質、導電剤、結合剤及び溶媒が混合された負極活物質組成物が準備される。前記負極活物質組成物が金属集電体上に直接コーティングされ、負極板が製造される。代案としては、前記負極活物質組成物が、別途の支持体上にキャストされた後、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負極板が製造される。前記負極は、前記で列挙し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ってもよい。

40

【0042】

前記導電剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、炭素ファイバ；及び銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末、金属ファイバ；などを使用することができ、またポリフェニレン誘導体などの導電性材料を、1 種または 1 種以上を混合して使用することができるが、それらに限定されるものではなく、当技術分野で、導電剤として使われるものであるならば、いずれも使用可能である。また、前述の結晶性炭素系材料が導電剤として追加されもする。

【0043】

前記結合剤としては、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフ

50

ッ化ビニリデン（P V D F）、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るが、それらに限定されるものではなく、当技術分野で結合剤として使われるものであるならば、いずれも使用可能である。

【0044】

前記溶媒としては、N-メチルピロリドン、アセトンまたは水などが使われるが、それらに限定されるものではなく、当技術分野で使われるものであるならば、いずれも使用可能である。

【0045】

前記の負極活物質、導電剤、結合剤及び溶媒の含有量は、リチウム電池で一般的に使われるレベルである。リチウム電池の用途及び構成によって、前記導電剤、結合剤及び溶媒のうち一つ以上が省略されてもよい。

10

【0046】

さらに他の具現例によるリチウム電池は、前記の負極活物質を含む負極を採用する。前記リチウム電池は、次のような方法で製造される。

まず、前記負極製造方法によって、負極が準備される。

【0047】

次に、正極活物質、導電剤、結合剤及び溶媒が混合された正極活物質組成物が準備される。前記正極活物質組成物が、金属集電体上に直接コーティング及び乾燥され、正極板が製造される。代案としては、前記正極活物質組成物が、別途の支持体上にキャストされた後、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正極板が製造される。

20

【0048】

前記正極活物質としては、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物、リチウム鉄リン酸化物及びリチウムマンガン酸化物からなる群から選択された一つ以上を含むことができるが、必ずしもそれらに限定されるものではなく、当技術分野で利用可能なあらゆる正極活物質が使われる。

【0049】

例えば、 $Li_a A_{1-b} B_b D_2$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 及び $0 \leq b \leq 0.5$ ）； $Li_a E_{1-b} B_b O_{2-c} D_c$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ ）； $Li E_{2-b} B_b O_{4-c} D_c$ （前記式で、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ ）； $Li_a Ni_{1-b-c} Co_b B_c D_a$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < \alpha \leq 2$ ）； $Li_a Ni_{1-b-c} Co_b B_c O_{2-\alpha} F_\alpha$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < \alpha < 2$ ）； $Li_a Ni_{1-b-c} Co_b B_c O_{2-\alpha} F_2$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < \alpha < 2$ ）； $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b B_c D_a$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < \alpha \leq 2$ ）； $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b B_c O_{2-\alpha} F_\alpha$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0 < \alpha < 2$ ）； $Li_a Ni_b E_c G_d O_2$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.9$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0.001 \leq d \leq 0.1$ ）； $Li_a Ni_b Co_c Mn_d Ge O_2$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.9$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.5$ 、 $0.001 \leq e \leq 0.1$ ）； $Li_a Ni G_b O_2$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$ ）； $Li_a Co G_b O_2$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$ ）； $Li_a Mn G_b O_2$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$ ）； $Li_a Mn_2 G_b O_4$ （前記式で、 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.1$ ）； QO_2 ； QS_2 ； $LiQS_2$ ； V_2O_5 ； LiV_2O_5 ； $LiIO_2$ ； $LiNiVO_4$ ； $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$ （ $0 \leq f \leq$

30

40

50

2) ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$) ; LiFePO_4 の化学式のうちいずれか一つで表現される化合物を使用することが可能である。

【0050】

前記化学式において、Aは、Ni、Co、Mn、またはそれらの組み合わせであり、Bは、Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、希土類元素、またはそれらの組み合わせであり、Dは、O、F、S、P、またはそれらの組み合わせであり、Eは、Co、Mn、またはそれらの組み合わせであり、Fは、F、S、P、またはそれらの組み合わせであり、Gは、Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、V、またはそれらの組み合わせであり、Qは、Ti、Mo、Mn、またはそれらの組み合わせであり、Iは、Cr、V、Fe、Sc、Y、またはそれらの組み合わせであり、Jは、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、またはそれらの組み合わせである。

10

【0051】

もちろん、この化合物表面にコーティング層を有するものも使用することができ、または、前記化合物と、コーティング層を有する化合物とを混合して使用することもできる。このコーティング層は、コーティング元素の酸化物、コーティング元素のヒドロキシド、コーティング元素のオキシヒドロキシド、コーティング元素のオキシカーボネートまたはコーティング元素のヒドロキシカーボネートを含むコーティング元素化合物を含んでもよい。それらコーティング層をなす化合物は、非晶質または結晶質である。前記コーティング層に含まれるコーティング元素としては、Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、B、As、Zr、またはそれらの混合物を使用することが

20

【0052】

例えば、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$ ($x=1, 2$)、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$)、 LiFeO_2 、 V_2O_5 、 TiS 、 MoS などが使われる。

【0053】

正極活物質組成物で、導電剤、結合剤及び溶媒は、前記負極活物質組成物の場合と同じものを使用することができ、一方、前記正極活物質組成物及び／または負極活物質組成物に可塑剤をさらに付加し、電極板内部に気孔を形成することも可能である。

30

【0054】

前記正極活物質、導電剤、結合剤及び溶媒の含有量は、リチウム電池で一般的に使用するレベルである。リチウム電池の用途及び構成によって、前記導電剤、結合剤及び溶媒のうち一つ以上が省略されてもよい。

【0055】

次に、前記正極と負極との間に挿入されるセパレータが準備される。前記セパレータは、リチウム電池で一般的に使われるものであるならば、いずれも使用可能である。電解質のイオン移動に対して低抵抗であり、かつ電解液含湿能にすぐれるものが使われる。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）、またはそれらの化合物のうちから選択されたものであり、不織布または織布の形態であっても差し支えない。例えば、リチウムイオン電池には、ポリエチレン、ポリプロピレンのような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には、有機電解液含湿能にすぐれるセパレータが使われる。例えば、前記セパレータは、下記方法によって製造可能である。

40

【0056】

高分子樹脂、充填剤及び溶媒を混合し、セパレータ組成物が準備される。前記セパレータ組成物が、電極上部に直接コーティング及び乾燥され、セパレータが形成される。または、前記セパレータ組成物が、支持体上にキャスト及び乾燥された後、前記支持体

50

から剥離させたセパレータフィルムが電極上部にラミネートされ、セパレータが形成される。

【0057】

前記セパレータ製造に使われる高分子樹脂は、特別に限定されるものではなく、電極板の結合剤に使われる物質がいずれも使用可能である。例えば、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、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、またはそれらの混合物などが使われる。

【0058】

次に、電解質が準備される。

例えば、前記電解質は、有機電解液であってもよい。または、前記電解質は、固体であってもよい。例えば、ボロン酸化物、リチウム酸窒化物などであるが、それらに限定されるものではなく、当技術分野で固体電解質として使われるものであるならば、いずれも使用可能である。前記固体電解質は、スパッタリングなどの方法で、前記負極上に形成可能である。

【0059】

例えば、有機電解液が準備される。有機電解液は、有機溶媒にリチウム塩が溶解されて製造されてもよい。

【0060】

前記有機溶媒は、当技術分野で有機溶媒として使われるものであるならば、いずれも使用可能である。例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、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、ジエチレングリコール、ジメチルエーテル、またはそれらの混合物などである。

前記リチウム塩も、当技術分野でリチウム塩として使われるものであるならば、いずれも使用することができる。例えば、 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、それぞれ1ないし20の自然数）、 LiCl 、 LiI またはそれらの混合物などである。

【0061】

図8から分かるように、前記リチウム電池1は、正極3、負極2及びセパレータ4を含む。前述の正極3、負極2及びセパレータ4が巻き取られたり、折り畳まれたりして電池ケース5に収容される。次に、前記電池ケース5に有機電解液が注入され、キャップ（cap）アセンブリ6で密封されてリチウム電池1が完成される。前記電池ケースは、円筒形、角形、薄膜型などであってもよい。例えば、前記リチウム電池は、薄膜型電池である。前記リチウム電池は、リチウムイオン電池であってもよい。

【0062】

前記正極及び負極間にセパレータが配置され、電池構造体が形成される。前記電池構造体がバイセル構造に積層された後、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。

【0063】

また、前記電池構造体は、複数個積層されて電池パックを形成し、かような電池パックが高容量及び高出力が要求されるあらゆる機器に使われる。例えば、ノート型パソコン、スマートフォン、電気車両（EV：electric vehicle）などに使われる。

10

20

30

40

50

【0064】

特に、前記リチウム電池は、高率特性及び寿命特性にすぐれるので、電気車両に適している。例えば、プラグイン・ハイブリッド車両（PHEV：plug-in hybrid electric vehicle）などのハイブリッド車両に適している。

【0065】

さらに他の具現例による負極活物質の製造方法は、結晶面間距離 d_{002} が0.35 nm以上である結晶性炭素系材料を準備する段階と、前記結晶性炭素系材料とチタン系酸化物粒子とを含むコアを準備する段階と、を含む。

【0066】

さらに他の具現例による負極活物質の製造方法は、結晶面間距離 d_{002} が0.35 nm以上である結晶性炭素系材料を準備する段階と、前記結晶性炭素系材料、チタン系酸化物粒子と、リチウムと合金の形成可能な金属とを含むコアを準備する段階と、を含む。すなわち、前記コアは、リチウムと合金の形成可能な金属を追加して含んでもよい。

【0067】

前記結晶性炭素系材料を準備する段階は、膨脹黒鉛（expandable graphite）を300℃ないし700℃で、0.1ないし5時間熱処理する段階を含んでもよい。前記熱処理温度は、例えば、400℃ないし600℃であり、例えば、450℃ないし550℃であってもよい。前記熱処理時間は、例えば、0.5ないし3時間であり、例えば、0.5ないし2時間であってもよい。

【0068】

前記膨脹黒鉛は、天然黒鉛、人造黒鉛、炭素ファイバ、球状黒鉛などを、硫酸、塩酸などの強酸溶液に、1ないし24時間浸漬させることによって得られるが、必ずしもかような方法に限定されるものではなく、膨脹黒鉛を製造することができる方法であるならば、いずれも可能である。

【0069】

前記コアを準備する段階は、前記結晶性炭素系材料とチタン系酸化物粒子とを溶液中で混合して混合物を準備する段階と、前記混合物を乾燥及び球形化させる段階と、を含んでもよい。例えば、前記チタン系酸化物粒子は、ナノ粒子またはマイクロ粒子であってもよい。

【0070】

また、前記コアを準備する段階は、前記結晶性炭素系材料、チタン系酸化物粒子及びリチウムと合金の形成可能な金属粒子を、溶液中で混合して混合物を準備する段階と、前記混合物を乾燥及び球形化させる段階と、を含んでもよい。すなわち、前記混合物が、リチウムと合金の形成可能な金属前駆体を追加して含んでもよい。

【0071】

代案としては、前記コアを準備する段階は、前記結晶性炭素系材料と、リチウムと合金の形成可能な金属前駆体溶液とを混合、乾燥及び熱処理して熱処理結果物を準備する段階と、前記熱処理結果物を、チタン系酸化物粒子と溶液中で混合して混合物を準備する段階と、前記混合物を乾燥及び球形化させる段階と、を含んでもよい。前記結晶性炭素系材料と、リチウムと合金の形成可能な金属前駆体溶液とを混合、乾燥及び熱処理することによって、前記前駆体が還元されつつ、前記結晶性炭素系材料の表面上に、リチウムと合金の形成可能な金属を含むコーティング層を形成することができる。

【0072】

前記製造方法で、前記金属の前駆体は、 SiCl_4 、 SiH_2Cl_2 、 SnCl_4 、 PbCl_4 及び GeCl_4 を含む群から選択された一つ以上であってもよいが、必ずしもそれらに限定されるものではなく、当技術分野でリチウムと合金の形成可能な金属の前駆体として使われるものであるならば、いずれも可能である。

【0073】

前記負極活物質の製造方法は、前記コア上に炭素前駆体をコーティング及び焼成させ、炭素系コーティング層を形成させる段階を追加して含んでもよい。

【0074】

前記炭素系コーティング層の厚さは、10nmないし100nmであってもよい。前記コーティング層の厚さが過度に薄ければ、コーティングされない部分が存在し、コアが電解液に露出され、前記コーティング層の厚さが過度に厚ければ、リチウムイオンの伝達が容易ではなく、高率特性が低下しうる。

【0075】

前記炭素前駆体は、高分子、コールタールピッチ、石油ピッチ、メソフェーズピッチ、コックス、低分子重質油、石炭系ピッチ、及びそれらの誘導体からなる群から選択された一つ以上であってもよい。前記炭素前駆体の焼成は、800ないし1,200℃で、0.1ないし10時間行われる。

10

【0076】

以下の実施例及び比較例を介して、本発明についてさらに詳細に説明する。ただし、実施例は、本発明を例示するためのものであり、それらだけで本発明の範囲が限定されるものではない。

【0077】

(結晶性炭素系材料の製造)

<製造例1:>

膨脹黒鉛100gを、500℃で1時間加熱して膨脹させた後、これから発生したガスをオーブンの排気口を介して排気させた後、これから取得した結果物をエタノールに分散させ、ホモジナイザ(homogenizer)を利用し、10,000rpmで10分間粉碎した。これから取得した混合物を、マイクロフルイダイザ(microfluidizer)を利用して追加粉碎した後、濾過(filtering)装置を利用して濾過した後、エタノールで洗浄し、120℃のオーブンで乾燥させ、結晶性炭素系材料粉末を取得した。

20

【0078】

前記結晶性炭素系材料粉末をSEM(scanning electron microscope)で観察した写真は、図3Aを参照する。図3Aによれば、結晶性炭素系材料のナノ粒子粉末に含まれた個別結晶性炭素系材料ナノ粒子は、基本的に「板状」の形態を有するというを確認することができる。

【0079】

前記結晶性炭素系材料ナノ粒子の粉末中、ナノ粒子をTEM(transmission electron microscope)で観察した写真は、図3Bを参照する。図3Bにおいて、丸で表示された部分は、例えば、図3Aの板状形態の結晶性炭素系材料ナノ粒子の側面に対応する部分であり、その厚さが約10nmであることを確認することができる。従って、図2Bから、前述のように製造された結晶性炭素系材料ナノ粒子が、約10nmのr(前記「r」の定義は、発明の詳細な説明の関連部分を参照)を有していることを確認することができる。

30

【0080】

一方、結晶性炭素系材料ナノ粒子粉末に含まれたナノ粒子のサイズ分散度を、Melvern、Hydro2000を利用して評価した。前記結晶性炭素系材料ナノ粒子粉末のpまたはq(前記「p」及び「q」の定義は、発明の詳細な説明の関連部分を参照)に該当する方向の成分は、 d_{10} は2.1 μm 、 d_{50} は4.11 μm 、 d_{90} は7.16 μm であることを確認することができる。

40

【0081】

<製造例2>

焼成温度を400℃に変更したことを除いては、製造例1と同じ方法で結晶性炭素系材料ナノ粒子粉末を製造した。

【0082】

<製造例3>

焼成温度を300℃に変更したことを除いては、製造例1と同じ方法で結晶性炭素系材

50

料ナノ粒子粉末を製造した。

【0083】

＜製造例4＞

焼成温度を200℃に変更したことを除いては、製造例1と同じ方法で結晶性炭素系材料ナノ粒子粉末を製造した。

【0084】

＜製造例5＞

焼成温度を150℃に変更したことを除いては、製造例1と同じ方法で結晶性炭素系材料ナノ粒子粉末を製造した。

【0085】

＜製造例6＞

焼成温度1,000℃で、30秒間熱ショックを加えたことを除いては、製造例1と同じ方法で結晶性炭素系材料ナノ粒子粉末を製造した。

【0086】

（負極活物質の製造）

＜実施例1＞

前記製造例1で製造された結晶性炭素系材料ナノ粒子95重量部、及び平均粒径300nmのLTO（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）ナノ粒子5重量部を、エタノール溶媒200重量部に投入し、攪拌して混合溶液を製造した。前記混合溶液を乾燥させた後、前記乾燥物を球形化装置（hybridization system）で球形化させてコア粉末を製造した。

【0087】

前記コア粉末100重量部に対して、メソフェーズピッチ20重量部を混合した後、機械的にミーリングし、900℃で1時間熱処理し、コア上に炭素系コーティング層を形成させて負極活物質粉末を製造した。

前記実施例1で製造された負極活物質粉末の走査顕微鏡写真を、図1B及び図1Cに示す。前記負極活物質粉末の縦横比は、1ないし1.5であり、平均粒径は、20μmであった。

【0088】

＜実施例2～6＞

製造例2～6で製造された結晶性炭素系材料ナノ粒子を使用したことを除いては、実施例1と同じ方法で負極活物質を製造した。

【0089】

＜比較例1＞

天然黒鉛粉末100重量部に対して、メソフェーズピッチ20重量部を混合した後、機械的にミーリングし、900℃で1時間熱処理し、天然黒鉛コアに炭素系コーティング層が形成された負極活物質粉末を製造した。

【0090】

＜比較例2＞

前記製造例1で製造された結晶性炭素系材料ナノ粒子100重量部を、球形化装置で球形化させ、コアだけからなる負極活物質粉末を製造した。

【0091】

＜比較例3＞

前記製造例1で製造された結晶性炭素系材料ナノ粒子80重量部、及び平均粒径300nmのLTO（ $\text{Li}_4\text{Ti}_1_2\text{O}_5$ ）ナノ粒子20重量部を使用したことを除いては、実施例1と同じ方法で負極活物質を製造した。

【0092】

（負極及びリチウム電池の製造）

＜実施例7＞

実施例1で合成された負極活物質粉末と、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）バインダ

10

20

30

40

50

溶液を添加し、活物質：バインダ＝９４：６の重量比になるようにスラリを製造した。

１０μｍ厚のアルミニウムホイル上に、前記活物質スラリをコーティングした後で乾燥させて負極極板を作り、さらに真空乾燥させて直径１６mmのコインセル（ＣＲ２０１６ type）を製造した。

セル製造時に、対極（counter electrode）としては、金属リチウムを使用し、隔離膜としてポリプロピレン隔離膜（セパレータ、Cellgard（登録商標）３５１０）を使用し、電解質としては、エチレンカーボネート（ＥＣ）：ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）（３：７体積比）混合溶媒に、１．３Ｍ LiPF_6 が溶解されたものを使用した。

【００９３】

10

＜実施例８～１２＞

実施例２～６で合成された負極活物質粉末をそれぞれ使用したことを除いては、実施例７と同じ方法でリチウム電池を製造した。

【００９４】

＜比較例４～６＞

比較例１～３で合成された負極活物質粉末を使用したことを除いては、実施例７と同じ方法でリチウム電池を製造した。

【００９５】

＜評価例１：XRD（x-ray diffraction）実験＞

実施例１～５及び比較例４で製造された負極活物質粉末に対して、XRD実験を行った。実験条件は、CuK-α特性X線波長１．５４１Åであった。

20

図４から分かるように、実施例１の負極活物質粒子は、（１）で、結晶性炭素に係わる特性ピーク、及び（２）で、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に係わる特性ピークをそれぞれ示した。

実施例１～６の負極活物質に含まれた結晶性炭素に係わるピークから計算される結晶面間距離を下記表１に示した。

【００９６】

【表１】

	結晶面間距離（ d_{002} ） [nm]
実施例１	０．３８
実施例２	０．３７
実施例３	０．３７
実施例４	０．３６
実施例５	０．３５
実施例６	０．３８

30

【００９７】

前記表１から分かるように、実施例１～６に含まれた結晶性炭素系材料は、結晶面間距離が０．３５ないし０．３８nmであり、既存の黒鉛と異なり、面間距離が膨張している。

【００９８】

＜評価例２：高率特性評価＞

前記実施例７及び比較例４，５で製造された前記コインセルを、常温でリチウム金属対比０．０１～１．５Vの電圧範囲で、０．２C rateの定電流で充電させつつ、放電時の電流密度が上昇することによる放電容量を得て、これから率別充放電効率を計算して

50

、図 5 に示した。放電時の電流密度は、それぞれ 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 2 C, 5 C, 10 C 及び 20 C rate であった。率別充放電効率、下記数式 1 で計算される。

(数式 1)

$$\text{充放電効率} [\%] = [\text{放電容量} / \text{充電容量}] \times 100$$

図 5 から分かるように、実施例 7 のリチウム電池は、比較例 4, 5 のリチウム電池に比べて、高率特性が顕著に向上した。

【0099】

<評価例 3：寿命特性評価>

前記実施例 7～12 及び比較例 4～6 で製造された前記コインセルを、常温でリチウム金属対比 0.01～1.5 V の電圧範囲で、0.5 C rate の定電流で充放電させつつ、容量維持率を測定し、その結果を下記表 2 に示した。常温で容量維持率は、下記数式 2 で表示される。

(数式 2)

$$\text{容量維持率} [\%] = [100 \text{ 回目のサイクルでの放電容量} / \text{最初のサイクルでの放電容量}] \times 100$$

【0100】

【表 2】

	容量維持率 [%]
実施例 7	93.1%
実施例 8	90.2%
実施例 9	87.7%
実施例 10	84.9%
実施例 11	82.5%
実施例 12	83.3%
比較例 4	61.0%
比較例 5	76.6%
比較例 6	82.9%

【0101】

前記表 2 から分かるように、高率で、実施例 7～12 のリチウム電池は、比較例 4, 5 のリチウム電池に比べて、顕著に向上した寿命特性を示した。

比較例 6 のリチウム電池は、良好な寿命特性を示したが、チタン系酸化物粒子を過量に含むことによって、初期容量が 150 mAh/g 以下と低く現れた。

実施例 7～12 のリチウム電池の初期放電容量は、355 ないし 365 mAh/g であって、完璧な黒鉛結晶の理論的放電容量である 372 mAh/g とほぼ近似している。

【0102】

(負極活物質の製造)

<実施例 13>

前記製造例 1 で製造された結晶性炭素系材料ナノ粒子 80 重量部、平均粒径 300 nm の LTO (Li₄Ti₁₂O₅) ナノ粒子 5 重量部及び平均粒径 300 nm の Si ナノ粒子 15 重量部を、エタノール溶媒 200 重量部に投入し、攪拌して混合溶液を製造した。前記混合溶液を乾燥させた後、前記乾燥物を球形化装置で球形化させてコア粉末を製造した。前記組み立て及び球形化は、100～150 m/s の速度で、5～10 分間進めた。

前記コア粉末 100 重量部に、メソフェーズピッチ 10 重量部を混合した後、機械的にミーリングし、900℃で1時間熱処理し、コア上に炭素系コーティング層を形成させ、負極活物質粉末を製造した。

前記実施例 13 で製造された負極活物質粉末の走査顕微鏡写真を、図 2 A 及び図 2 B に図示する。前記負極活物質粉末の縦横比は、1 ないし 1.5 であり、平均粒径 (d50) は、20 μm であった。

【0103】

＜実施例 14～18＞

製造例 2～6 で製造された結晶性炭素系材料ナノ粒子を使用したことを除いては、実施例 13 と同じ方法で負極活物質を製造した。

【0104】

＜実施例 19＞

前記製造例 1 で製造された結晶性炭素系材料ナノ粒子粉末を、1.5 M の SiCl_4 水溶液に浸漬させた後、300℃で乾燥及び熱処理 (drying and annealing) 過程を 2 回以上反復した後、600℃で2時間焼成して相 (phase) を安定させた後、3 回の洗浄及び乾燥 (washing and drying) 工程を行い、前記結晶性炭素系材料ナノ粒子粉末に Si を約 1～10 nm 厚にコーティングさせた。

前記 Si コーティングされた結晶性炭素系材料ナノ粒子粉末 95 重量部、及び平均粒径 (d50) 300 nm の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ナノ粒子 5 重量部を、エタノール溶媒 200 重量部に投入し、攪拌して混合溶液を製造した。前記混合溶液を乾燥させた後、前記乾燥物を球形化装置 (hybridizer) で組み立てて球形化させてコア粉末を製造した。前記組み立て及び球形化は、100～150 m/s 速度で 5～10 分間進めた。

前記コア粉末 100 重量部に対して、メソフェーズピッチ 10 重量部を混合した後、機械的にミーリングし、900℃で1時間熱処理し、コア上に炭素系コーティング層を形成させ、負極活物質粉末を製造した。

前記負極活物質粉末の縦横比は、1 ないし 1.5 であり、平均粒径 (d50) は、20 μm であった。

【0105】

＜実施例 20～24＞

製造例 2～6 で製造された結晶性炭素系材料ナノ粒子を使用したことを除いては、実施例 19 と同じ方法で負極活物質を製造した。

【0106】

＜実施例 25＞

前記製造例 1 で製造された結晶性炭素系材料ナノ粒子 65 重量部、平均粒径 300 nm の $\text{Li}_4\text{Ti}_{12}\text{O}_5$ ナノ粒子 5 重量部、及び平均粒径 300 nm の SiO_x ($0 < x < 2$) ナノ粒子 30 重量部を、エタノール溶媒 200 重量部に投入し、攪拌して混合溶液を製造した。

前記混合溶液を乾燥させた後、前記乾燥物を球形化装置で球形化させ、コア粉末を製造した。前記組み立て及び球形化は、100～150 m/s の速度で、5～10 分間進めた。前記コア粉末 100 重量部に対して、メソフェーズピッチ 10 重量部を混合した後、機械的にミーリングし、900℃で1時間熱処理し、コア上に炭素系コーティング層を形成させ、負極活物質粉末を製造した。

前記負極活物質粉末の縦横比は、1 ないし 1.5 であり、平均粒径 (d50) は、20 μm であった。

【0107】

＜実施例 26～30＞

製造例 2～6 で製造された結晶性炭素系材料ナノ粒子を使用したことを除いては、実施例 25 と同じ方法で負極活物質を製造した。

【0108】

<比較例 7>

製造例 1 で製造された結晶性炭素系材料ナノ粒子粉末 85 重量部、平均粒径 (d_{50}) 300 nm の Si ナノ粒子 15 重量部を、エタノール溶媒 200 重量部に投入し、攪拌して混合溶液を製造した。前記混合溶液を乾燥させた後、前記乾燥物を球形化装置で組み立てて球形化させてコア粉末を製造した。前記組み立て及び球形化条件は、100～150 m/s 速度で、5～10 分間進めた。

前記コア粉末 100 重量部に対して、メソフェーズピッチ 10 重量部を混合した後、機械的にミーリングし、900℃で 1 時間熱処理し、コア上に炭素系コーティング層を形成させ、負極活物質粉末を製造した。

【0109】

10

(負極及びリチウム電池の製造)

<実施例 31>

実施例 1 で合成された負極活物質粉末と、ポリイミド (PI) バインダ溶液とを添加し、活物質：バインダ＝94：6 の重量比になるようにスラリを製造した。

10 μ m 厚の Cu ホイル上に、前記活物質スラリをコーティングした後で乾燥して負極板を作り、さらに真空乾燥させて直径 32 mm のコインセル (CR2016 type) を製造した。

セル製造時に、対極としては金属リチウムを使用し、隔離膜としてポリプロピレン隔離膜 (セパレータ、Cellgard (登録商標) 3510) を使用し、電解質としては、エチレンカーボネート (EC)：ジエチルカーボネート (DEC) (3：7 体積比) 混合溶媒に、1.3 M LiPF₆ が溶解されたものを使用した。

20

【0110】

<実施例 32～48>

実施例 14～24 で合成された負極活物質粉末をそれぞれ使用したことを除いては、実施例 31 と同じ方法でリチウム電池を製造した。

【0111】

<比較例 8>

比較例 7 で合成された負極活物質粉末をそれぞれ使用したことを除いては、実施例 31 と同じ方法でリチウム電池を製造した。

【0112】

30

<評価例 4：XRD 実験>

実施例 13～24 及び比較例 7 で製造された負極活物質粉末に対して、XRD 実験を行った。実験条件は、Cu K- α 特性 X-線波長 1.541 Å であった。

図 6 から分かるように、実施例 1 の負極活物質粒子は、(1) で、結晶性炭素に係わる特性ピーク、(2) で、Si に係わる特性ピーク、及び (3) で、LTO に係わる特性ピークをそれぞれ示した。

実施例 13～18 の負極活物質に含まれた結晶性炭素に係わるピークから計算される結晶面間距離を下記表 3 に示した。

【0113】

【表 3】

	結晶面間 距離 (d_{002}) [nm]
実施例 13	0.38
実施例 14	0.37
実施例 15	0.37
実施例 16	0.36
実施例 17	0.35
実施例 18	0.38

10

【0114】

前記表 3 から分かるように、実施例 13～18 に含まれた結晶性炭素系材料は、結晶面間距離が 0.35 nm ないし 0.38 nm であり、既存の黒鉛と異なり、面間距離が膨脹している。

【0115】

<評価例 5：高率特性評価>

20

前記実施例 25～35 及び比較例 8 で製造された前記コインセルを、常温でリチウム金属対比 0.01～1.5 V の電圧範囲で、0.1 C rate の定電流で充電させつつ、放電時の電流密度が上昇することによる放電容量を得て、これから率別充放電効率を計算した。放電時の電流密度は、それぞれ 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1 C 及び 2 C rate であった。2 C での充放電効率は、下記数式 1 から計算され、その結果を表 4 に示した。

(数式 1)

充放電効率 [%] = [2 C rate 放電容量 / 0.1 C rate 充電容量] × 100

30

【0116】

【表 4】

	2 C r a t eでの充放電効 率 [%]
実施例 3 1	98.1%
実施例 3 2	96.6%
実施例 3 3	95.2%
実施例 3 4	92.3%
実施例 3 5	91.8%
実施例 3 6	93.1%
実施例 3 7	97.4%
実施例 3 8	94.2%
実施例 3 9	92.1%
実施例 4 0	90.7%
実施例 4 1	89.2%
実施例 4 3	97.2%
比較例 8	85.3%

10

20

【0117】

前記表 4 から分かるように、実施例 3 1～4 1 及び 4 3 のリチウム電池は、比較例 8 のリチウム電池に比べて、高率特性が顕著に向上した。

【0118】

＜評価例 6：寿命特性評価＞

30

前記実施例 3 1～4 1，4 3 及び比較例 8 で製造された前記コインセルを、常温でリチウム金属対比 0.01～1.5 V の電圧範囲で、0.5 C r a t e の定電流で充放電させつつ、容量維持率を測定し、その結果を下記表 5 に示した。常温で、容量維持率は、下記数式 3 で表示される。また、50 回目のサイクルでの放電容量も示した。

（数式 3）

容量維持率 [%] = [50 回目のサイクルでの放電容量 / 最初のサイクルでの放電容量] × 100

【0119】

【表 5】

	容量維持率 [%]	50回目のサイクルでの放電容量 [mAh/g]
実施例 3 1	88.3	715.2
実施例 3 2	85.2	690.1
実施例 3 3	83.5	676.3
実施例 3 4	81.5	660.1
実施例 3 5	79.4	643.1
比較例 3 6	82.3	666.6
実施例 3 7	90.1	729.8
実施例 3 8	87.3	707.1
実施例 3 9	84.2	682.0
実施例 4 0	82.5	668.2
実施例 4 1	80.2	649.6
実施例 4 2	94.0	690.0
比較例 8	69.2	560.5

【0120】

前記表 5 から分かるように、高率で、実施例 3 1～4 1 及び 4 3 のリチウム電池は、比較例 8 のリチウム電池に比べて、顕著に向上した寿命特性及び放電容量を示した。

【0121】

<評価例 7：熱安定性評価>

前記実施例 3 1 及び 4 3 及び比較例 8 で製造された前記コインセルを、25℃でリチウム金属対比 0.01～1.5V の電圧範囲で、8.5mA/g (0.05C rate) の定電流で 1 回充放電し、リチウム金属対比 0.01～1.5V の電圧範囲で、17mA/g (0.1C rate) の定電流で 2 回充放電した。

次に、前記コインセルを 25℃で、リチウム金属対比 0.01V の電圧まで、8.5mA/g (0.05C rate) の定電流で 1 回充電させた。

次に、前記充電されたコインセルを破壊した後、負極活物質を抽出し、DSC (dynamic scanning calorimeter) 分析を実施した。分析結果を、下記表 6 及び図 7 に示した。表 6 で、発熱量は、図 7 の発熱曲線の積分量で計算した。

【0122】

【表 6】

	発熱量 [J/g]
実施例 3 1	5200
実施例 4 3	5520
比較例 8	9050

【0123】

前記表 6 及び図 7 から分かるように、実施例 3 1 及び 4 3 のリチウム電池に使われた実

施例 1 3 及び 2 5 で製造された正極活物質は、比較例 8 のリチウム電池に使われる比較例 7 の正極活物質に比べ、発熱ピークの大きさが低減し、発熱ピークが現れる温度も上昇し、熱安定性が向上した。

【産業上の利用可能性】

【0 1 2 4】

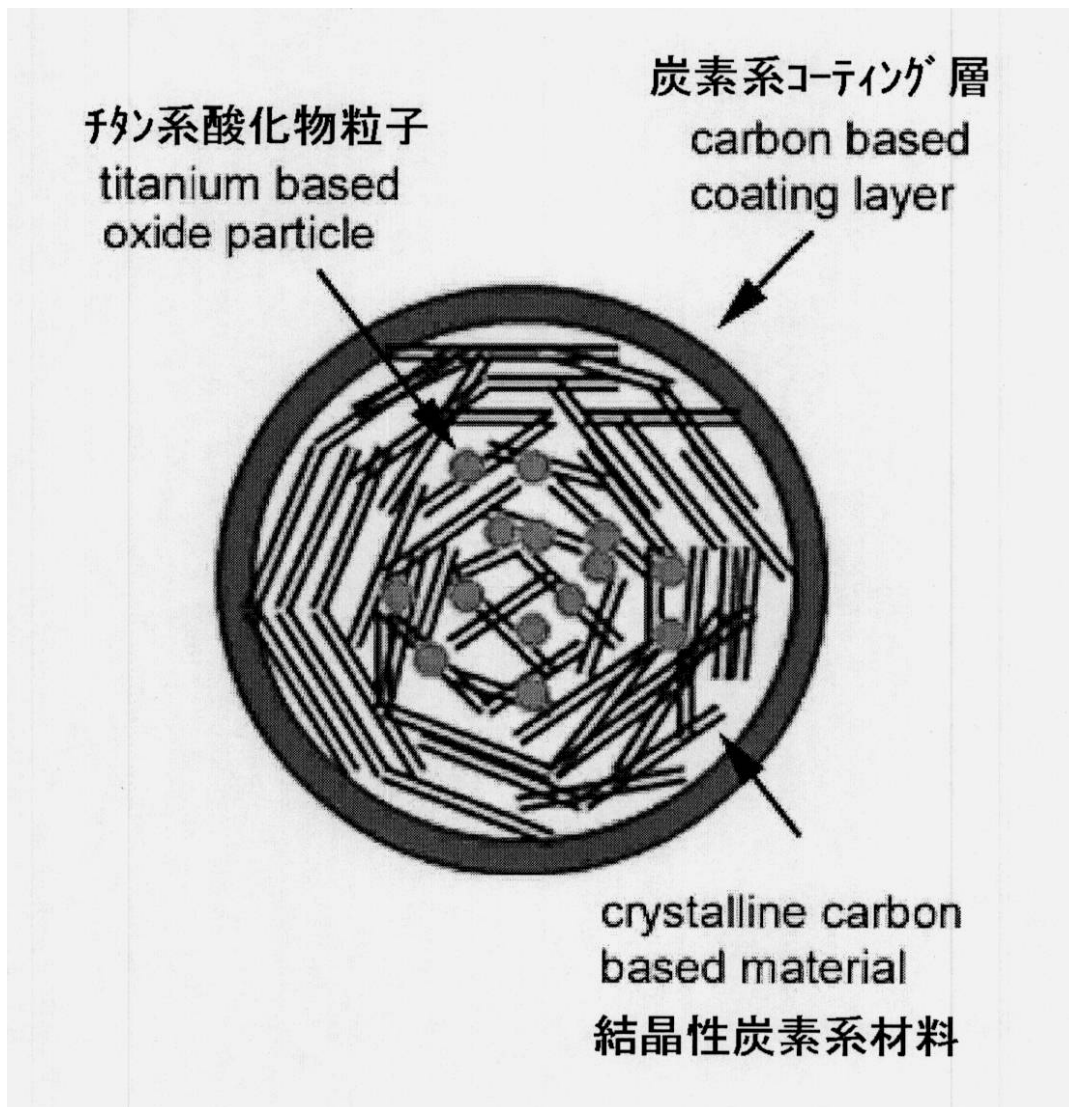
本発明の負極活物質、それを採用した負極並びにリチウム電池、及びその製造方法は、例えば、リチウム電池関連の技術分野に効果的に適用可能である。

【符号の説明】

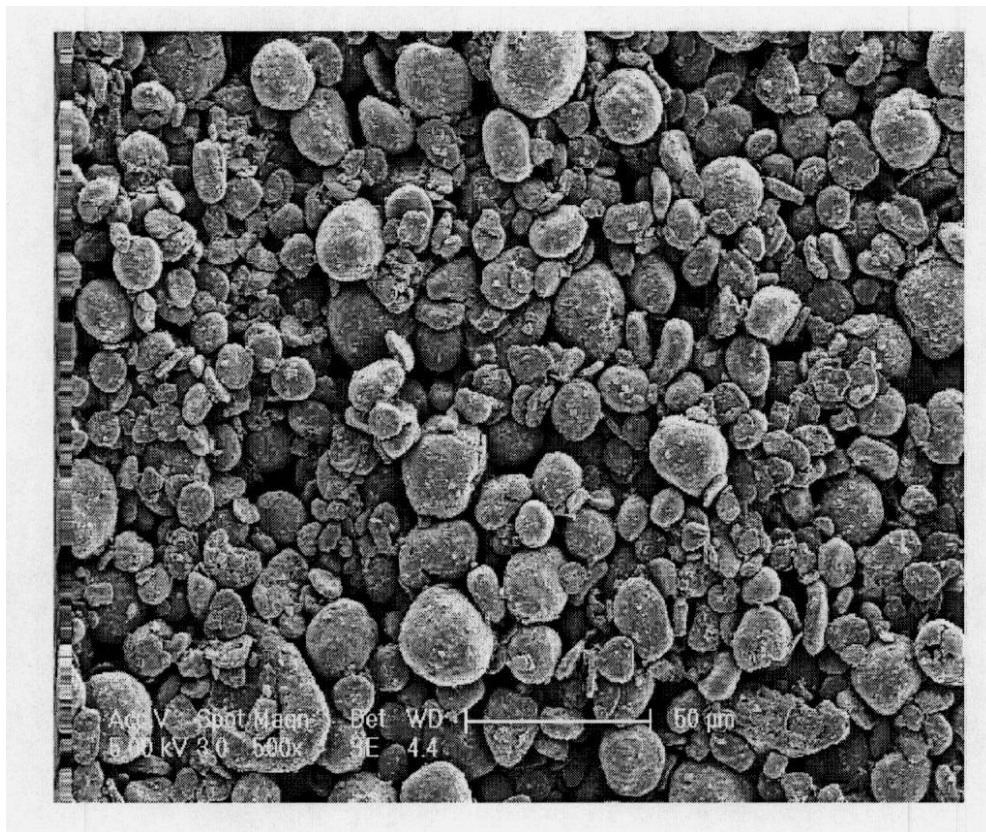
【0 1 2 5】

- 1 リチウム電池
- 2 負極
- 3 正極
- 4 セパレータ
- 5 電池ケース
- 6 キャップアセンブリ

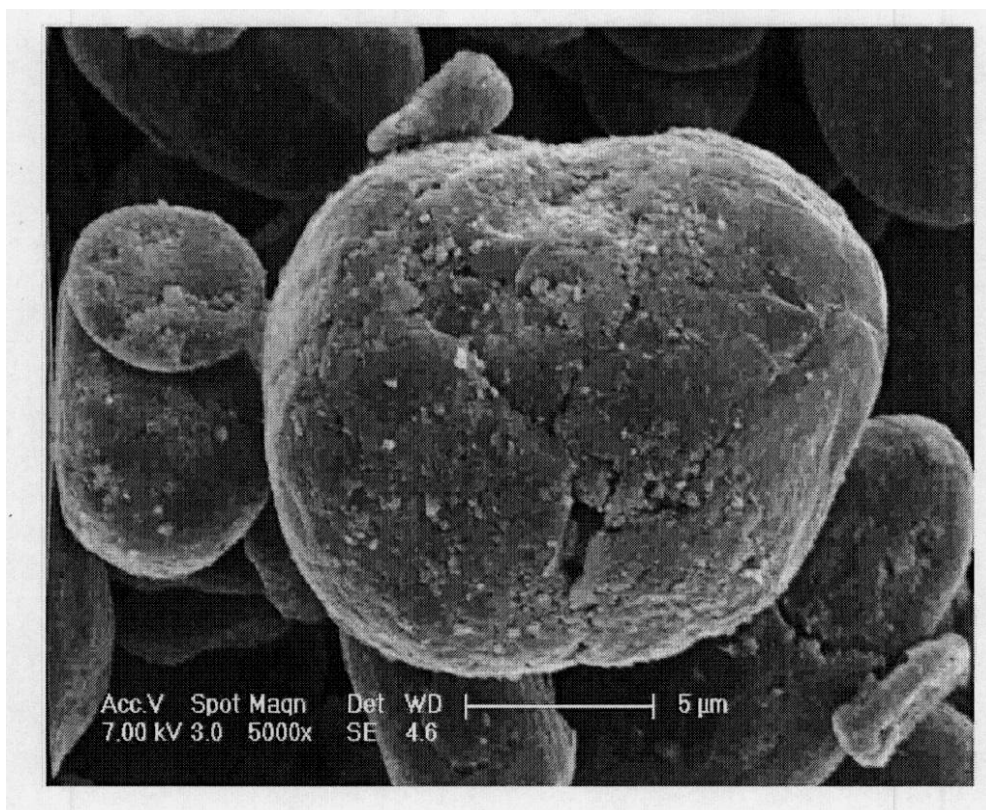
【図 1 A】



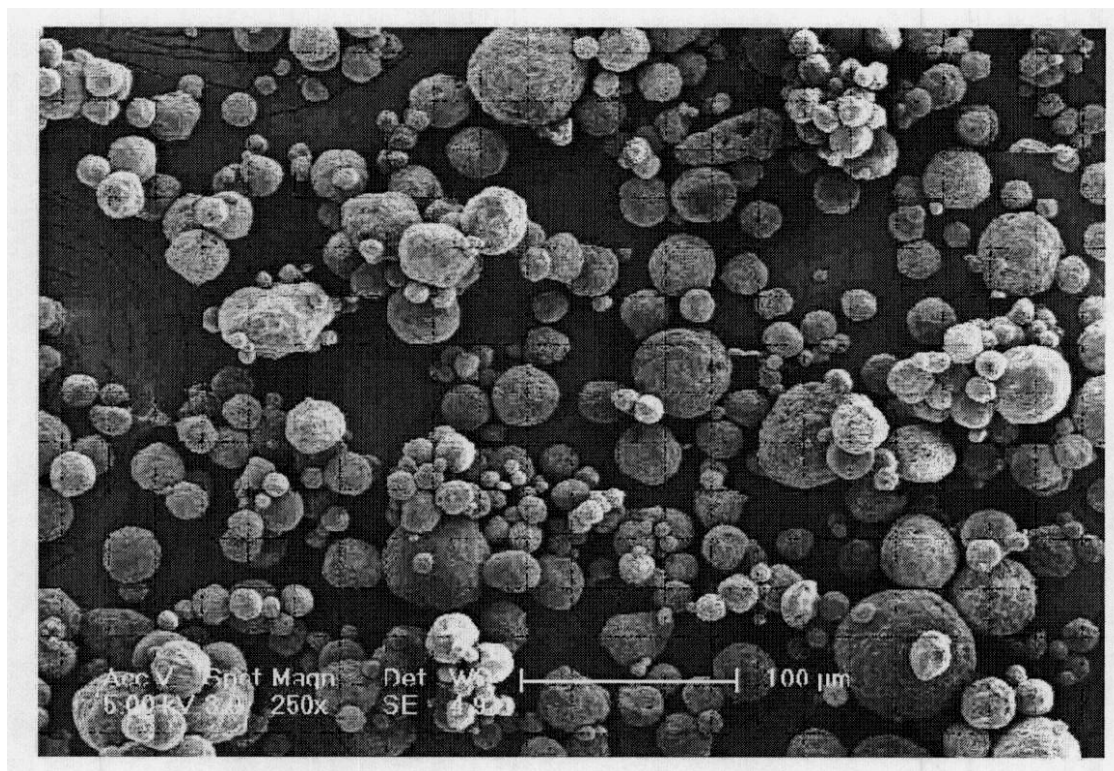
【図 1 B】



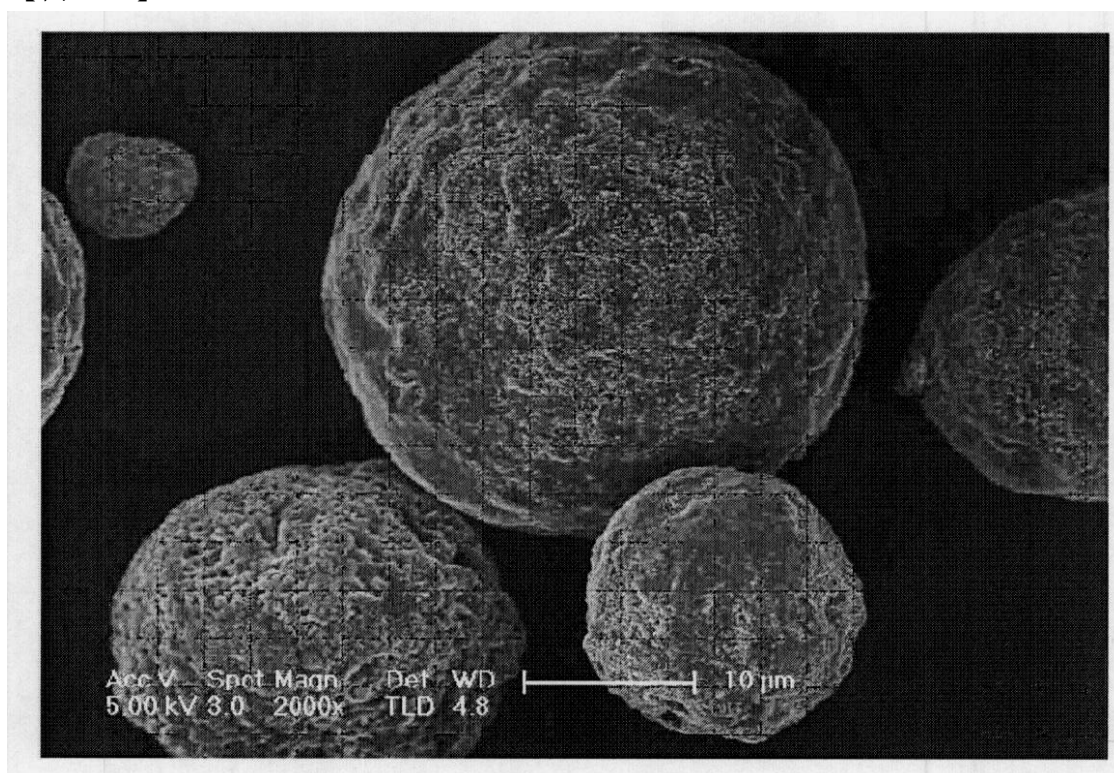
【図 1 C】



【図 2 A】



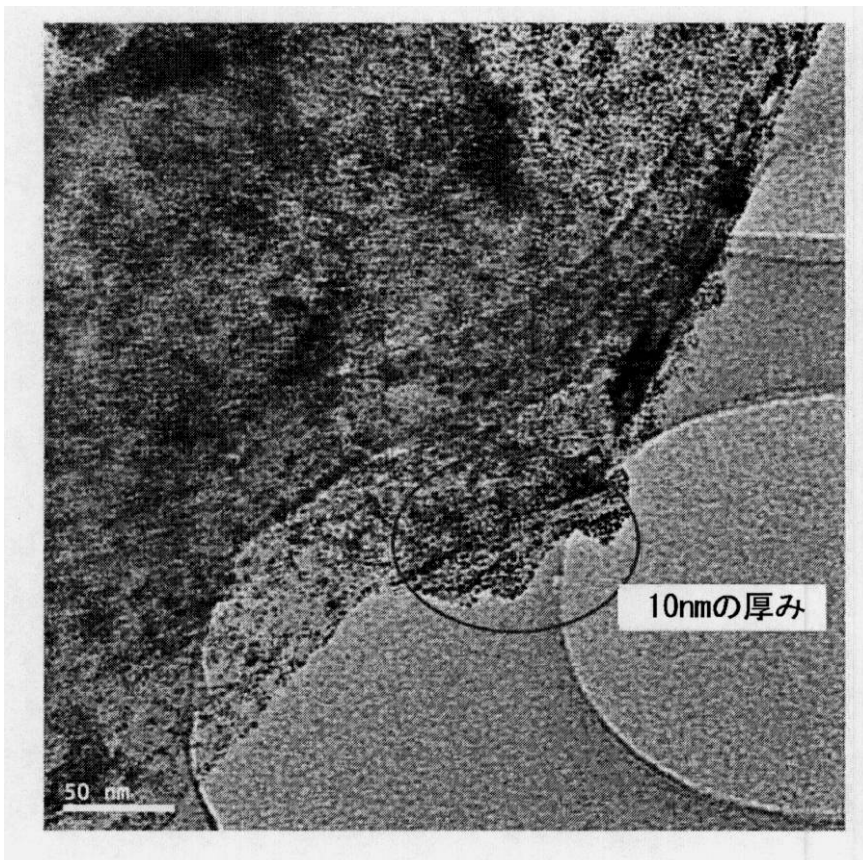
【図 2 B】



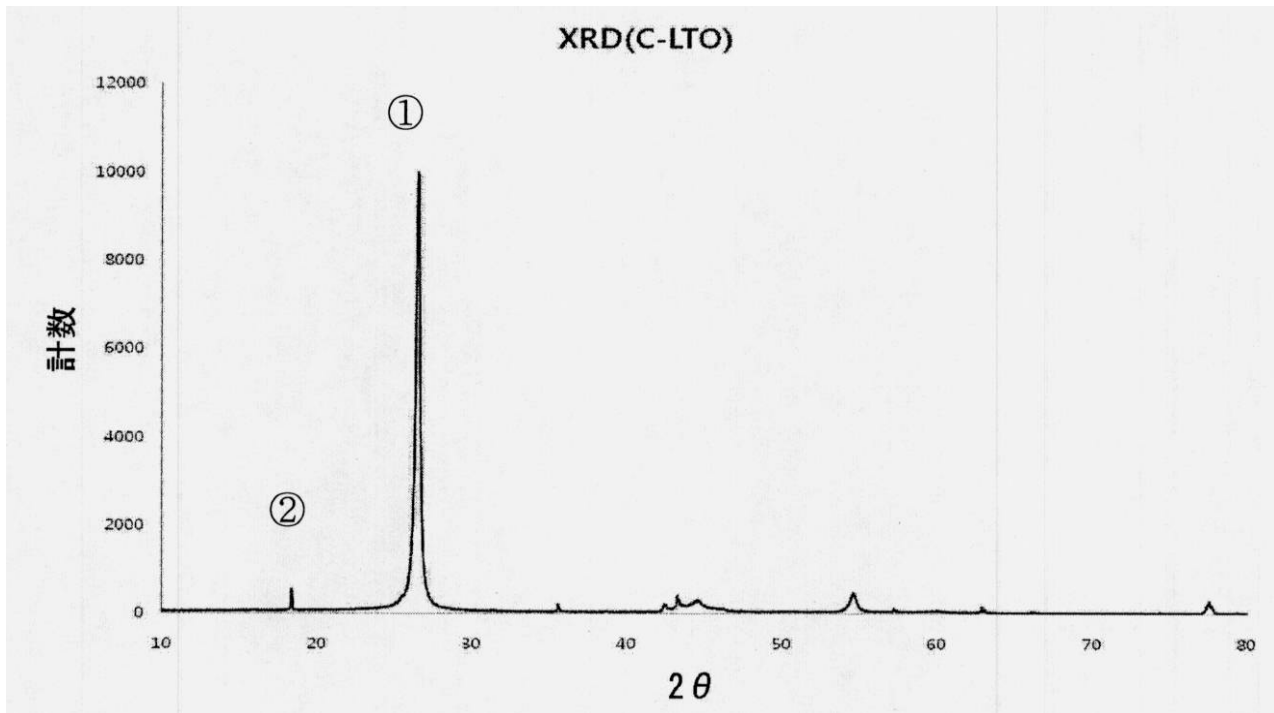
【図 3 A】



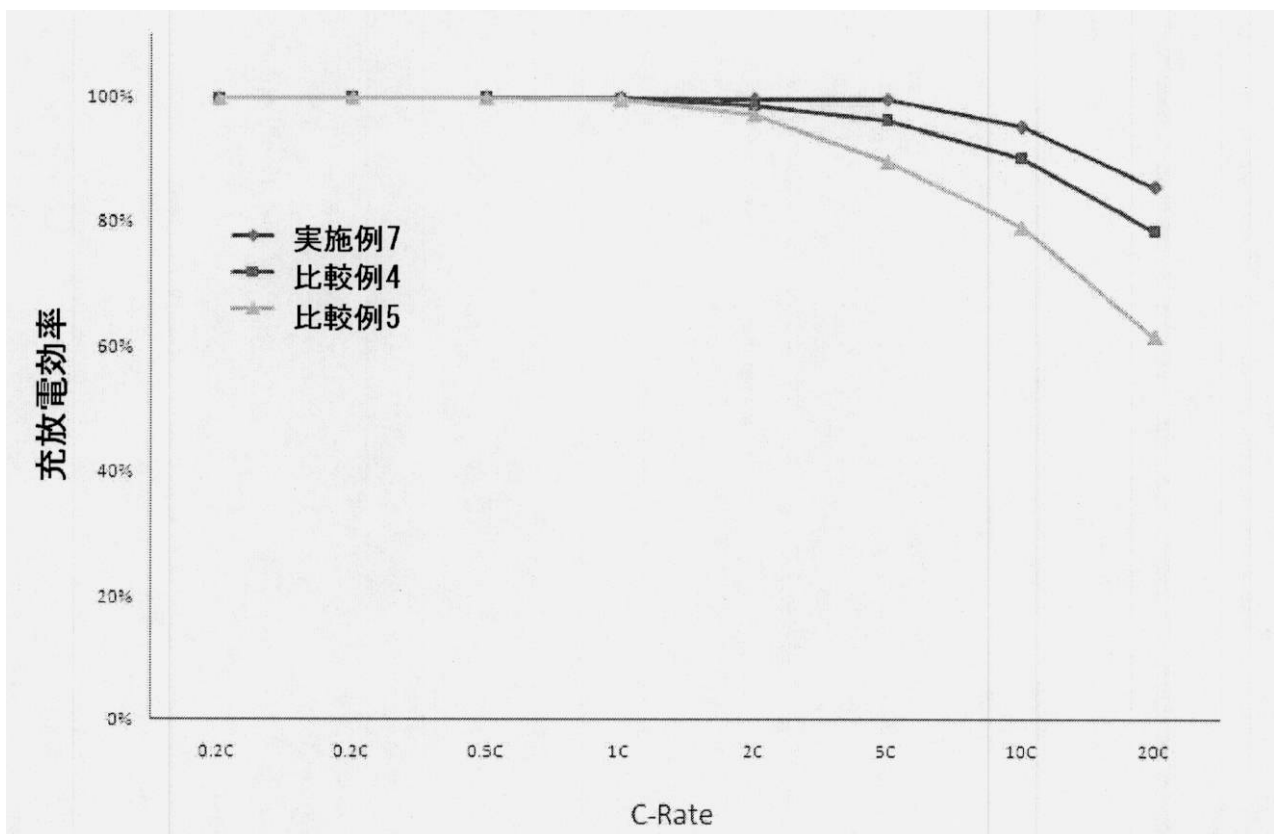
【図 3 B】



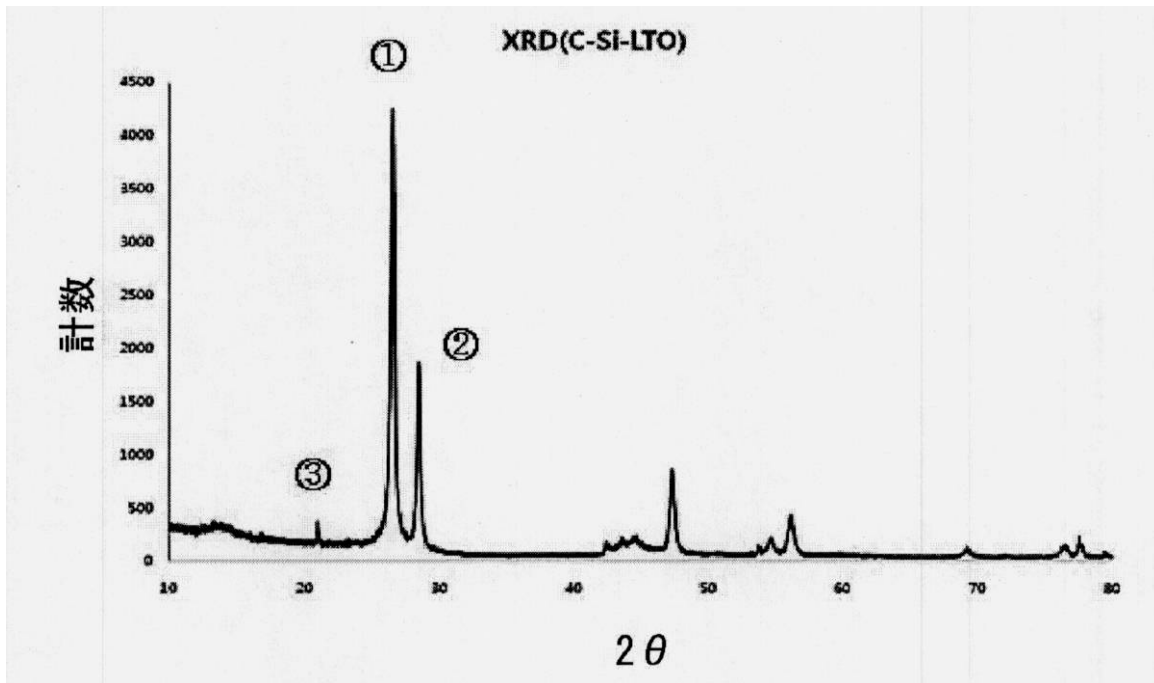
【図4】



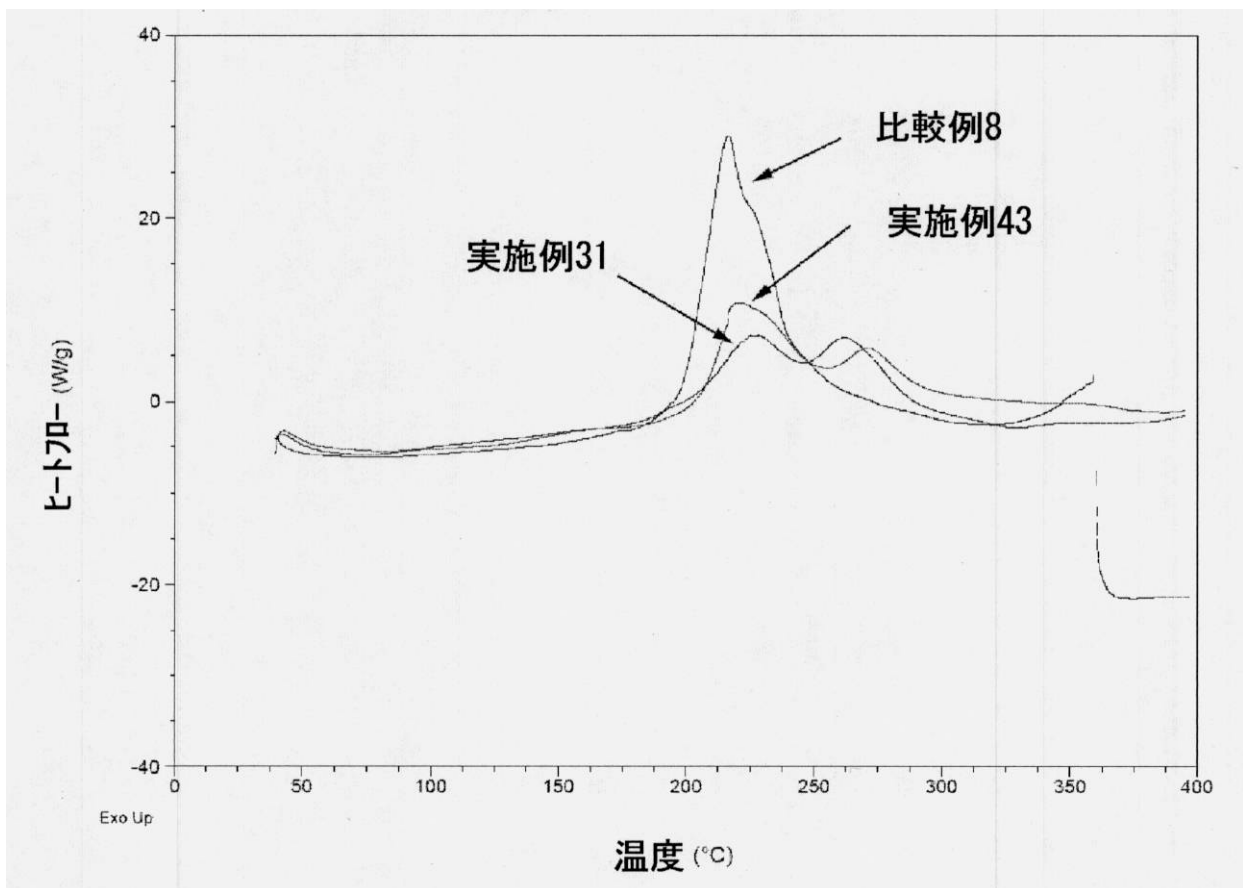
【図5】



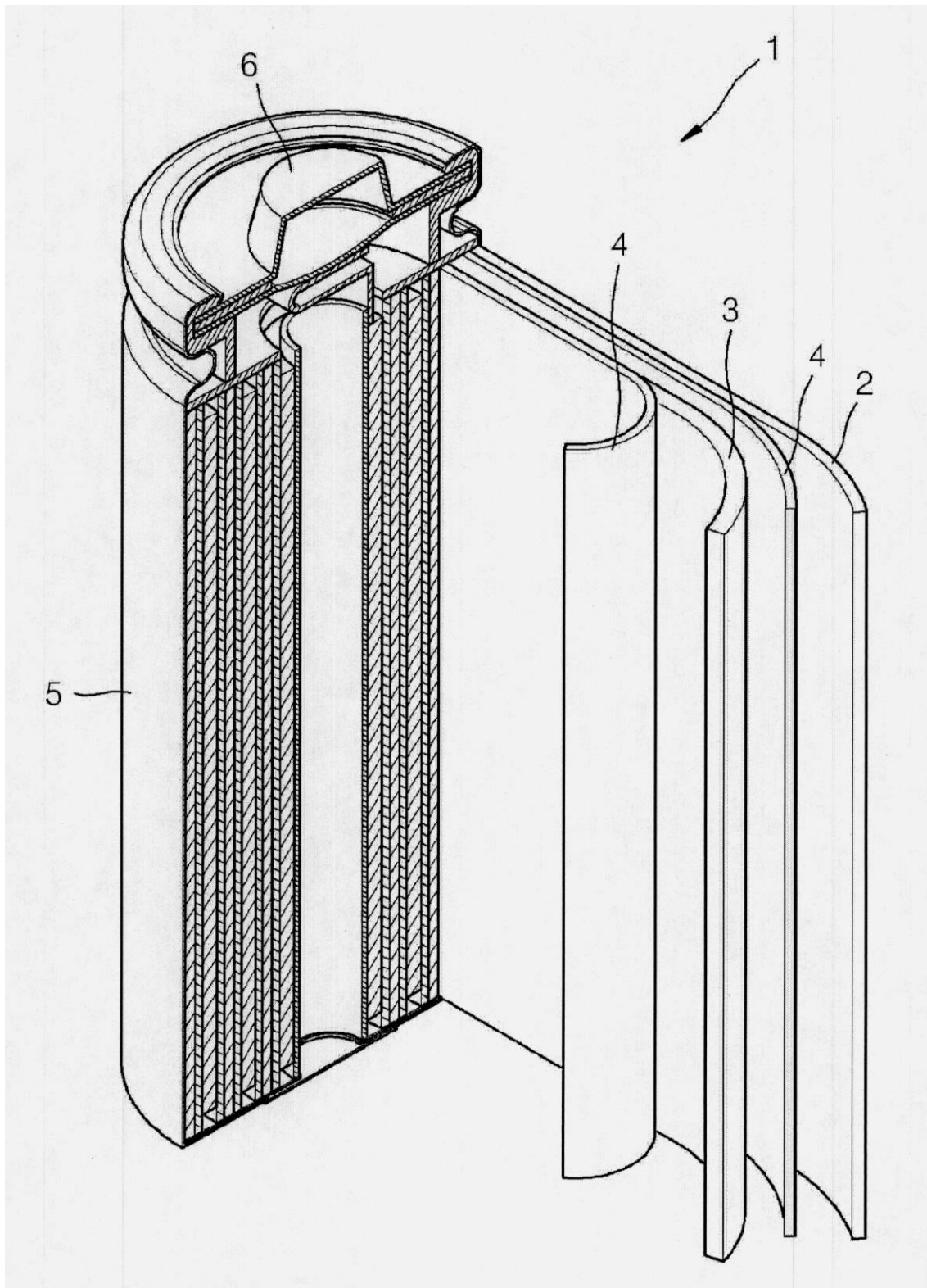
【図 6】



【図 7】



【図 8】



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)	H 0 1 M 4/48	1 0 2
C 0 1 B	31/02	(2006.01)	H 0 1 M 4/38	Z
			C 0 1 G 23/00	B
			C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z

(72)発明者 李 邵羅
大韓民国京畿道龍仁市器興區貢税洞 4 2 8 - 5 番地 三星エスディアイ株式會社内

(72)発明者 ▲都▼ 義松
大韓民国京畿道龍仁市器興區貢税洞 4 2 8 - 5 番地 三星エスディアイ株式會社内

(72)発明者 金 汎權
大韓民国京畿道龍仁市器興區貢税洞 4 2 8 - 5 番地 三星エスディアイ株式會社内

F ターム(参考) 4G047 CA02 CA06 CB08 CB09 CC03 CD04
4G146 AA01 AB07 AB08 AC03A AC03B AC13A AC13B AC17B AD02 AD03
AD17 AD23 AD25 BA01 BA22 BA41 BB03 BB04 BB16 BC02
BC03 BC32A BC32B BC33A BC33B BC34B BC37A BC37B CB10 CB19
CB34 CB39
5H050 AA02 AA07 AA08 AA15 AA19 BA15 CA07 CA08 CA09 CB03
CB08 CB11 CB29 DA03 DA09 EA01 EA08 FA18 FA19 FA20
GA02 GA10 GA11 HA01 HA05 HA13 HA14 HA20