

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5324616号
(P5324616)

(45) 発行日 平成25年10月23日 (2013. 10. 23)

(24) 登録日 平成25年7月26日 (2013. 7. 26)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/587 (2010. 01)	HO 1 M 4/587
HO 1 M 4/36 (2006. 01)	HO 1 M 4/36 B
HO 1 M 4/48 (2010. 01)	HO 1 M 4/48
	HO 1 M 4/36 C

請求項の数 15 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2011-86129 (P2011-86129)	(73) 特許権者	590002817
(22) 出願日	平成23年4月8日 (2011. 4. 8)		三星エスディアイ株式会社
(65) 公開番号	特開2012-99452 (P2012-99452A)		Samsung SDI Co., Ltd
(43) 公開日	平成24年5月24日 (2012. 5. 24)		.
審査請求日	平成23年4月8日 (2011. 4. 8)		大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞428-5
(31) 優先権主張番号	10-2010-0109158		428-5, Gongse-dong, Giheung-gu, Yongin-si
(32) 優先日	平成22年11月4日 (2010. 11. 4)		, Gyeonggi-do 446-577 Republic of KOREA
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100070024
			弁理士 松永 宣行
		(74) 代理人	100159042
			弁理士 辻 徹二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2次電池用負極活物質およびこれを含むリチウム2次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結晶質炭素を含むコアと、

前記コア表面に位置する金属ナノ粒子および MO_x ($x = 0.5 \sim 1.5$ 、 $M = Si$ 、 Sn 、 In 、 Al またはこれらの組み合わせである) ナノ粒子と、前記コア表面および金属ナノ粒子および MO_x ($x = 0.5 \sim 1.5$ 、 $M = Si$ 、 Sn 、 In 、 Al またはこれらの組み合わせである) ナノ粒子を囲んで形成された非晶質炭素を含むコーティング層と、を含み、前記金属ナノ粒子および MO_x ナノ粒子の混合比は、9 : 1 ~ 2 : 8 重量比である、リチウム2次電池用負極活物質。

10

【請求項 2】

前記金属ナノ粒子の平均粒径は、50 nm ~ 800 nm である、請求項 1 に記載のリチウム2次電池用負極活物質。

【請求項 3】

前記 MO_x ナノ粒子の平均粒径は、50 nm ~ 800 nm である、請求項 1 に記載のリチウム2次電池用負極活物質。

【請求項 4】

前記金属ナノ粒子の (111) 面での Cu K 線を用了 X 線回折角度 (2 θ) の半価幅は、0.3° ~ 0.9° である、請求項 1 に記載のリチウム2次電池用負極活物質。

【請求項 5】

20

前記金属ナノ粒子の(220)面でのCuK α 線を用いたX線回折角度(2 θ)の半価幅は、0.35°~0.95°である、請求項1に記載のリチウム2次電池用負極活物質。

【請求項6】

前記結晶質炭素を含むコアは、気孔を含むものである、請求項1に記載のリチウム2次電池用負極活物質。

【請求項7】

前記気孔には、金属ナノ粒子、MO_xナノ粒子またはこれらの混合物が存在するものである、請求項6に記載のリチウム2次電池用負極活物質。

【請求項8】

前記金属ナノ粒子とMO_xナノ粒子の含量は、負極活物質全体重量に対して3重量%~30重量%である、請求項1に記載のリチウム2次電池用負極活物質。

【請求項9】

前記結晶質炭素を含むコアの含量は、負極活物質全体重量に対して60重量%~95重量%である、請求項1に記載のリチウム2次電池用負極活物質。

【請求項10】

前記結晶質炭素は、天然黒鉛、人造黒鉛およびこれらの混合物からなる群より選択されるものである、請求項1に記載のリチウム2次電池用負極活物質。

【請求項11】

前記コーティング層の含量は、負極活物質全体重量に対して2重量%~20重量%である、請求項1に記載のリチウム2次電池用負極活物質。

【請求項12】

前記非晶質炭素は、ソフトカーボン、ハードカーボン、メソフェーズピッチ炭化物、焼成されたコークスおよびこれらの混合物からなる群より選択されるものである、請求項1に記載のリチウム2次電池用負極活物質。

【請求項13】

請求項1~12のいずれか一項に記載の負極活物質を含む負極と、
正極活物質を含む正極と、
非水電解質と、
を含む、リチウム2次電池。

【請求項14】

前記負極は、前記負極活物質を第1負極活物質として含み、炭素系負極活物質を第2負極活物質としてさらに含むものである、請求項13に記載のリチウム2次電池。

【請求項15】

前記第1負極活物質と第2負極活物質の混合比率は、5:95重量%~95:5重量%である、請求項14に記載のリチウム2次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本記載は、リチウム2次電池用負極活物質およびこれを含むリチウム2次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

最近の携帯用小型電子機器の電源として脚光を浴びているリチウム2次電池は、有機電解液を使用して既存のアルカリ水溶液を使用した電池よりも2倍以上の高い放電電圧を示すことによって高いエネルギー密度を示す電池である。

【0003】

リチウム2次電池の正極活物質としては、LiCoO₂、LiMn₂O₄、LiNi_{1-x}Co_xO₂ (0<x<1)などのようにリチウムがインターカレーションが可能な構造を有するリチウムと遷移金属からなる酸化物が主に使用される。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 4 】

負極活物質としては、リチウムの挿入および脱離が可能な人造黒鉛、天然黒鉛、ハードカーボンを含む多様な形態の炭素系材料が適用されてきた。最近は安定性およびより高容量の要求に応じて最近 Si のような非炭素系負極活物質に対する研究が行われている。

【 発 明 の 概 要 】

【 発 明 が 解 決 し よ う と す る 課 題 】

【 0 0 0 5 】

本発明の一実施形態は、向上したサイクル寿命特性を示すリチウム 2 次電池用負極活物質を提供することにその目的がある。

【 0 0 0 6 】

本発明の他の実現形態は、前記負極活物質を含むリチウム 2 次電池を提供することにその目的がある。

【 課 題 を 解 決 す る た め の 手 段 】

【 0 0 0 7 】

本発明の一実施形態は、結晶質炭素を含むコア；前記コア表面に位置する金属ナノ粒子および MO_x ($x = 0.5 \sim 1.5$ 、 $M = Si$ 、 Sn 、 In 、 Al またはこれらの組み合わせである) ナノ粒子；および前記コア表面と金属ナノ粒子および MO_x ($x = 0.5 \sim 1.5$ 、 $M = Si$ 、 Sn 、 In 、 Al またはこれらの組み合わせである) ナノ粒子を囲んで形成された非晶質炭素を含むコーティング層；を含むリチウム 2 次電池用負極活物質を提供する。

【 0 0 0 8 】

前記金属ナノ粒子および MO_x ナノ粒子の混合比は、9 : 1 ~ 2 : 8 重量比であっても良い。

【 0 0 0 9 】

前記金属ナノ粒子の金属は、 Si 、 Sn 、 In 、 Al またはこれらの組み合わせであっても良い。

【 0 0 1 0 】

前記金属ナノ粒子の平均粒径は、50 nm ~ 800 nm であっても良く、前記 MO_x ナノ粒子の平均粒径は、50 nm ~ 800 nm であっても良い。

【 0 0 1 1 】

前記コーティング層の厚さは、100 nm ~ 2000 nm であっても良い。

【 0 0 1 2 】

前記金属ナノ粒子の (111) 面での Cu K 線を用いた X 線回折角度 (2 θ) の半価幅は、 $0.3^\circ \sim 0.9^\circ$ であっても良い。

【 0 0 1 3 】

前記金属ナノ粒子の (220) 面での Cu K 線を用いた X 線回折角度 (2 θ) の半価幅は、 $0.35^\circ \sim 0.95^\circ$ であっても良い。

【 0 0 1 4 】

前記結晶質炭素を含むコアは気孔を含んでも良く、この気孔に金属ナノ粒子、 MO_x ナノ粒子またはこれらの混合物が存在しても良い。

【 0 0 1 5 】

前記金属ナノ粒子と MO_x ナノ粒子の含量は、負極活物質全体重量に対して 3 重量% ~ 30 重量% であっても良い。

【 0 0 1 6 】

前記結晶質炭素を含むコアの含量は、負極活物質全体重量に対して 60 重量% ~ 95 重量% であっても良く、前記コーティング層の含量は、負極活物質全体重量に対して 2 重量% ~ 20 重量% であっても良い。

【 0 0 1 7 】

前記結晶質炭素は、天然黒鉛、人造黒鉛またはこれらの混合物であっても良く、前記非晶質炭素は、ソフトカーボン (soft carbon)、ハードカーボン (hard

10

20

30

40

50

carbon)、メソフェーズピッチ炭化物、焼成されたコークスまたはこれらの混合物であっても良い。

【0018】

本発明の他の実施形態は、前記負極活物質を含む負極；正極活物質を含む正極；および非水電解質；を含むリチウム2次電池を提供する。

【0019】

前記負極は、前記負極活物質を第1負極活物質として含み、炭素系負極活物質を第2負極活物質としてさらに含んでも良い。この時、第1および第2負極活物質の混合比率は、5：95重量%～95：5重量%であっても良い。

【0020】

その他、本発明の実施形態の具体的な事項は以下の詳細な説明に含まれている。

【発明の効果】

【0021】

本発明のリチウム2次電池用負極活物質は、優れたサイクル寿命特性を示す。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】本発明の一実施形態による負極活物質を示した図面である。

【図2】本発明のリチウム2次電池の構造を概略的に示した図面である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下、本発明の実施形態を詳しく説明する。ただし、これは例示として提示されるものであり、これにより本発明が制限されず、本発明は後述する請求項の範疇により定義される。

【0024】

本発明の一実施形態は、結晶質炭素を含むコア；前記コア表面に位置する金属ナノ粒子および MO_x ($x = 0.5 \sim 1.5$ 、 $M = Si$ 、 Sn 、 In 、 Al またはこれらの組み合わせである)ナノ粒子；および前記コア表面と金属ナノ粒子および MO_x ($x = 0.5 \sim 1.5$ 、 $M = Si$ 、 Sn 、 In 、 Al またはこれらの組み合わせである)ナノ粒子を囲んで形成された非晶質炭素を含むコーティング層；を含むリチウム2次電池用負極活物質を提供する。

【0025】

前記コア表面に位置する MO_x ($x = 0.5 \sim 1.5$ 、 $M = Si$ 、 Sn 、 In 、 Al またはこれらの組み合わせである)ナノ粒子で x がこの範囲を外れる場合、寿命維持率および単位重量当り活物質容量増加効果が得られない。

【0026】

前記金属ナノ粒子の金属は、 Si 、 Sn 、 In 、 Al またはこれらの組み合わせであっても良い。本明細書で金属とは、熱や電気を良好に伝導する特性を有し、代表的な例としてアルカリ金属のように一般的な金属以外に、半導体性質を有する Si などのセミメタル(semi-metal)を全て含む。

【0027】

本発明の一実施形態による負極活物質は、コア表面に金属ナノ粒子および MO_x ナノ粒子が共に存在する。もし金属ナノ粒子と MO_x ナノ粒子のうちの一つのみ存在する場合には、電池のサイクル寿命維持率を改善する効果が不十分である。特にこのようなサイクル寿命維持率改善効果は金属ナノ粒子と MO_x ナノ粒子の混合比が9：1～2：8重量比である時により効果的に示され得る。金属ナノ粒子および MO_x ナノ粒子の混合比が前記範囲に含まれる場合、サイクル寿命特性を改善することができ、電池高容量化の長所を得ることができる。

【0028】

本発明の一実施形態による負極活物質に存在する金属ナノ粒子と MO_x ナノ粒子の含量は、負極活物質全体重量に対して3重量%～30重量%であっても良い。これは金属ナノ

10

20

30

40

50

粒子と MO_x ナノ粒子がコア表面にのみ位置する場合、または金属ナノ粒子と MO_x ナノ粒子がコア表面とコアに存在する気孔内に共に存在する場合に関係なく、負極活物質に存在する全体含量を意味する。

【0029】

前記金属ナノ粒子の平均粒径は、 $50\text{ nm} \sim 800\text{ nm}$ であっても良く、前記 MO_x ナノ粒子の平均粒径は、 $50\text{ nm} \sim 800\text{ nm}$ であっても良い。金属ナノ粒子と MO_x ナノ粒子の平均粒径が前記範囲に含まれる場合、充放電時に発生する体積膨張を抑制することができ、寿命維持率を改善する効果を得ることができる。

【0030】

前記コーティング層は、前記コアと、このコア表面に位置する金属ナノ粒子と MO_x ナノ粒子を全て囲んで形成されているため、金属ナノ粒子と MO_x ナノ粒子をコア表面により堅固に付着することができる。したがって、充放電時、金属ナノ粒子と MO_x ナノ粒子が体積膨張が起こる時、結晶性炭素を含むコアがこの体積膨張を吸収する役割をより良好に果たすことができる。

【0031】

前記コーティング層の厚さは、 $100\text{ nm} \sim 2000\text{ nm}$ であっても良い。

【0032】

前記金属ナノ粒子、特にSiナノ粒子の(111)面でのCuK 線を用いたX線回折角度(2 θ)の半価幅は、 $0.3^\circ \sim 0.9^\circ$ であっても良い。また、前記金属ナノ粒子、特にSiナノ粒子の(220)面でのCuK 線を用いたX線回折角度(2 θ)の半価幅は、 $0.35^\circ \sim 0.95^\circ$ であっても良い。前記金属ナノ粒子の半価幅が前記範囲に含まれる場合、最適の活物質容量効率を示すことができる。

【0033】

前記結晶質炭素を含むコアの含量は、負極活物質全体重量に対して60重量%～95重量%であっても良く、前記コーティング層の含量は、負極活物質全体重量に対して2重量%～20重量%であっても良い。前記結晶質炭素を含むコアは、充放電時に金属ナノ粒子および MO_x ナノ粒子が体積膨張が起こる時、これを吸収する緩衝役割を果たすことができ、電気伝導性を向上させる役割を果たすことができる。

【0034】

また、前記結晶質炭素を含むコアは気孔を含んでも良い。結晶質炭素を含むコアに気孔が存在する場合、充放電時に前記金属ナノ粒子と MO_x ナノ粒子の体積膨張が発生時、この体積膨張に対する緩衝効果がさらに増加し得る。また、前記気孔に金属ナノ粒子、 MO_x ナノ粒子またはこれらの混合物が存在しても良い。

【0035】

前記結晶質炭素は、天然黒鉛、人造黒鉛またはこれらの混合物であっても良く、前記非晶質炭素は、ソフトカーボン(soft carbon)、ハードカーボン(hard carbon)、メソフェーズピッチ炭化物、焼成されたコークスまたはこれらの混合物であっても良い。

【0036】

前記負極活物質の構造を図1に概略的に示したが、本発明の一実施形態による負極活物質の構造が図1に限定されるのではない。図1に示したように、本発明の一実施形態による負極活物質10は、結晶質炭素を含むコア1、このコア表面に位置する金属ナノ粒子3、 MO_x ナノ粒子5、前記コア表面および金属ナノ粒子を囲んで形成されたコーティング層7から構成される。また、前記コア1には気孔9が存在する。

【0037】

本発明の一実施形態による負極活物質は次の工程で製造されても良い。

【0038】

まず、金属ナノ粒子と MO_x ($x = 0.5 \sim 1.5$ 、 $M = \text{Si}$ 、 Sn 、 In 、 Al またはこれらの組み合わせである)ナノ粒子を混合する。金属ナノ粒子としては、Si、Sn、In、Alまたはこれらの組み合わせを使用しても良い。前記混合工程はボールミリン

10

20

30

40

50

グ、ピーズミル、アトリトミルのうちの少なくとも一つの方法で実施されても良い。

【0039】

得られた粒子混合物と結晶性黒鉛を溶媒中で混合する。この時、溶媒としてはベンゼン、エタノール、メタノールまたはこれらの組み合わせを使用しても良い。

【0040】

得られた生成物は結晶性黒鉛を含むコア表面に金属ナノ粒子と MO_x ナノ粒子が存在する構成を有する。前記得られた生成物に非晶質炭素の前駆体を溶媒中で添加し、この混合物を熱処理する。前記非晶質炭素の前駆体としては、石炭系ピッチ、メソフェーズピッチ(mesophase pitch)、石油系ピッチ、石炭系オイル、石油系重質油、またはフェノール樹脂、フラン樹脂、ポリイミド樹脂などの高分子樹脂を使用しても良い。この時、溶媒としては、ベンゼン、エタノール、メタノールまたはこれらの組み合わせを使用しても良い。

10

【0041】

本発明の一実施形態による製造工程で、結晶質炭素を含むコア、金属ナノ粒子、 MO_x ナノ粒子および非晶質炭素前駆体の混合比率は、最終生成物で非晶質炭素の含量が負極活物質全体重量に対して2重量%~20重量%範囲となり、結晶質炭素の含量は60重量%~95重量%となり、また金属ナノ粒子および MO_x ナノ粒子の総含量(金属ナノ粒子： MO_x ナノ粒子の混合比は9：1~2：8重量比である)が3重量%~30重量%となるように適当に調節すれば良く、特別に限定する必要はない。

【0042】

前記熱処理は、800~1100で0.5時間~4時間実施しても良く、熱処理雰囲気は、 N_2 またはArのような還元雰囲気であっても良い。この熱処理により前記非晶質炭素の前駆体が炭化して非晶質炭素に転換され、前記コアと、このコア表面に存在する金属ナノ粒子および MO_x ナノ粒子を全て囲みながらコーティング層を形成するようになる。

20

【0043】

本発明の一実施形態による負極活物質はリチウム2次電池に有用に使用され得る。

【0044】

本発明の他の実施形態によるリチウム2次電池は、一実施形態による負極活物質を含む負極、正極活物質を含む正極および非水電解質を含む。

30

【0045】

前記負極は、集電体および前記集電体の上に形成された負極活物質層を含み、前記負極活物質層は、負極活物質を含む。前記負極活物質層で負極活物質の含量は、負極活物質層全体重量に対して95重量%~99重量%であっても良い。

【0046】

この時、負極活物質としては、本発明の一実施形態による負極活物質を使用しても良く、本発明の一実施形態による負極活物質を第1負極活物質として使用し、リチウム2次電池で一般に使用される炭素系負極活物質を第2負極活物質とし、第1および第2負極活物質を混合して負極に使用しても良い。この時、第1および第2負極活物質の混合比率は、5：95重量%~95：5重量%であっても良い。また、前記炭素系負極活物質は、リチウムイオン2次電池で一般に使用される炭素系負極活物質は如何なるものでも使用でき、その代表的な例としては、結晶質炭素、非晶質炭素またはこれらを共に使用しても良い。前記結晶質炭素の例としては、無定形、板状、鱗片状(flake)、球状または繊維状の天然黒鉛または人造黒鉛のような黒鉛が挙げられ、前記非晶質炭素の例としては、ソフトカーボン(soft carbon)またはハードカーボン(hard carbon)、メソフェーズピッチ炭化物、焼成されたコークスなどが挙げられる。

40

【0047】

第2負極混合物として充放電時に体積変化が少ない炭素系活物質、特に黒鉛を使用する場合、極板内に充放電時に第1負極活物質内に含まれている金属ナノ粒子の体積変化により発生される電気電導経路の確保により有利な長所があり得る。

50

【 0 0 4 8 】

前記負極活物質層はまたバインダーを含み、選択的に導電材をさらに含んでも良い。前記負極活物質層でバインダーの含量は、負極活物質層全体重量に対して1重量%～5重量%であっても良い。また導電材をさらに含む場合には負極活物質を90重量%～98重量%、バインダーを1重量%～5重量%、導電材を1重量%～5重量%使用しても良い。

【 0 0 4 9 】

前記バインダーは、負極活物質粒子を互いに良好に付着させ、また負極活物質を電流集電体に良好に付着させる役割を果たす。前記バインダーとしては、非水溶性バインダー、水溶性バインダーまたはこれらの組み合わせを使用しても良い。

【 0 0 5 0 】

前記非水溶性バインダーとしては、ポリ塩化ビニル、カルボキシ化されたポリ塩化ビニル、ポリビニルフルオライド、エチレンオキシドを含むポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミドイミド、ポリイミドまたはこれらの組み合わせが挙げられる。

【 0 0 5 1 】

前記水溶性バインダーとしては、スチレン-ブタジエンラバー、アクリレイトッドスチレン-ブタジエンラバー、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、プロピレンと炭素数が2～8のオレフィン共重合体、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸アルキルエステルの共重合体またはこれらの組み合わせが挙げられる。

【 0 0 5 2 】

前記負極バインダーとして水溶性バインダーを使用する場合、粘性を付与することができるセルロース系化合物をさらに含んでも良い。このセルロース系化合物としては、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、またはこれらのアルカリ金属塩などを1種以上混合して使用しても良い。前記アルカリ金属としては、Na、KまたはLiを使用しても良い。このような増粘剤使用含量は、バインダー100重量部に対して0.1重量部～50重量部であっても良い。

【 0 0 5 3 】

前記導電材は、電極に導電性を付与するために使用されるものであって、構成される電池において、化学変化を生じさせない電子伝導性材料であれば如何なるものでも使用可能であり、その例として天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維などの炭素系物質；銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末または金属繊維などの金属系物質；ポリフェニレン誘導体などの導電性ポリマーまたはこれらの混合物を含む導電性材料を使用しても良い。

【 0 0 5 4 】

前記集電体としては、銅箔(f o i l)、ニッケル箔、ステレンス鋼箔、チタニウム箔、ニッケル発泡体(f o a m)、銅発泡体、伝導性金属がコーティングされたポリマー基材、およびこれらの組み合わせからなる群より選択されるものを使用しても良い。

【 0 0 5 5 】

前記正極は、電流集電体およびこの電流集電体に形成される正極活物質層を含む。前記正極活物質としては、リチウムの可逆的なインターカレーションおよびデインターカレーションが可能な化合物(リチエイトッドインターカレーション化合物)を使用しても良い。具体的には、コバルト、マンガン、ニッケル、およびこれらの組み合わせより選択される金属とリチウムとの複合酸化物のうちの1種以上のものを使用しても良い。より具体的な例としては、下記の化学式のうちのいずれか一つで表される化合物を使用しても良い。

$$\text{Li}_a \text{A}_{1-b} \text{X}_b \text{D}_2 \quad (0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5); \text{Li}_a \text{A}_{1-b} \text{X}_b \text{O}_{2-c} \text{D}_c \quad (0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05); \text{Li}_a \text{E}_{1-b} \text{X}_b \text{O}_{2-c} \text{D}_c \quad (0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05); \text{Li}_a \text{E}_{2-b} \text{X}_b \text{O}_{4-c} \text{D}_c \quad (0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05); \text{Li}_a \text{Ni}_{1-b-c} \text{Co}_b \text{X}_c \text{D} \quad (0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05)$$

10

20

30

40

50

$0.5, 0 < c \leq 0.05, 0 < 2$); $Li_a Ni_{1-b-c} Co_b X_c O_{2-T}$
 $(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < T < 2)$; Li_a
 $Ni_{1-b-c} Co_b X_c O_{2-T_2} (0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0$
 $\leq c \leq 0.05, 0 < T_2 < 2)$; $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b X_c D (0.90 \leq a \leq 1$
 $\leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < D < 2)$; $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b$
 $X_c O_{2-T} (0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 <$
 $T < 2)$; $Li_a Ni_{1-b-c} Mn_b X_c O_{2-T_2} (0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b$
 $\leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < T_2 < 2)$; $Li_a Ni_b E_c G_d O_2 (0.90 \leq a$
 $\leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0.001 \leq d \leq 0.1)$; $Li_a Ni_b$
 $Co_c Mn_d G_e O_2 (0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0$
 $\leq d \leq 0.5, 0.001 \leq e \leq 0.1)$; $Li_a Ni G_b O_2 (0.90 \leq a \leq 1.8,$
 $0.001 \leq b \leq 0.1)$; $Li_a Co G_b O_2 (0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001$
 $\leq b \leq 0.1)$; $Li_a Mn_{1-b} G_b O_2 (0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0$
 $\leq 0.1)$; $Li_a Mn_2 G_b O_4 (0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1)$; Li_a
 $Mn_{1-g} G_g PO_4 (0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq g \leq 0.5)$; QO_2 ; QS_2
 $; LiQS_2$; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; $LiZO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}$
 $J_2(PO_4)_3 (0 \leq f \leq 2)$; $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3 (0 \leq f \leq 2)$;
 $LiFePO_4$

10

前記化学式において、Aは、Ni、Co、Mn、およびこれらの組み合わせからなる群
 より選択され；Xは、Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、希土類元
 素およびこれらの組み合わせからなる群より選択され；Dは、O、F、S、P、およびこ
 れらの組み合わせからなる群より選択され；Eは、Co、Mn、およびこれらの組み合わ
 せからなる群より選択され；Tは、F、S、P、およびこれらの組み合わせからなる群よ
 り選択され；Gは、Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、V、およびこれ
 らの組み合わせからなる群より選択され；Qは、Ti、Mo、Mn、およびこれらの組み
 合わせからなる群より選択され；Zは、Cr、V、Fe、Sc、Y、およびこれらの組み
 合わせからなる群より選択され；Jは、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、およびこれ
 らの組み合わせからなる群より選択される。

20

【0056】

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を使用しても良く、または前記
 化合物とコーティング層を有する化合物を混合して使用しても良い。このコーティング層
 は、コーティング元素のオキシド、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およびコーティング元素
 のヒドロキシカーボネートからなる群より選択される少なくとも一つのコーティング元素
 化合物を含んでも良い。こ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
 っても良い。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またはこれらの
 混合物を使用しても良い。コーティング層形成工程は、前記化合物にこのような元素を使
 用して正極活物質の物性に悪影響を与えない方法（例えばスプレーコーティング、浸漬法
 ）などでコーティングすることができれば如何なるコーティング方法を使用しても良く、
 これについては当該分野に務める者によく理解され得る内容であるため、詳しい説明は省
 略する。

30

40

【0057】

前記正極活物質層で前記正極活物質の含量は、正極活物質層全体重量に対して90重量
 %～98重量%であっても良い。

【0058】

前記正極活物質層はまたバインダーおよび導電材を含む。この時、前記バインダーおよ
 び導電材の含量は、正極活物質層全体重量に対してそれぞれ1重量%～5重量%であつて
 も良い。

【0059】

50

前記バインダーは、正極活物質粒子を互いに良好に付着させ、また正極活物質を電流集電体に良好に付着させる役割を果たし、その代表的な例としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ジアセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、カルボキシ化されたポリ塩化ビニル、ポリビニルフルオライド、エチレンオキsidを含むポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン-ブタジエンラバー、アクリレイトッドスチレン-ブタジエンラバー、エポキシ樹脂、ナイロンなどを使用しても良いが、これに限定されるのではない。

【0060】

前記導電材は、電極に導電性を付与するために使用されるものであって、構成される電池において、化学変化を生じさせない電子伝導性材料であれば如何なるものでも使用可能であり、その例として天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維などの炭素系物質；銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末または金属繊維などの金属系物質；ポリフェニレン誘導体などの導電性ポリマー；またはこれらの混合物を含む導電性材料を使用しても良い。

【0061】

前記電流集電体としては、Al箔 (f o i l) を使用しても良いが、これに限定されるのではない。

【0062】

前記負極と正極は、活物質、導電材およびバインダーを溶媒中で混合して活物質組成物を製造し、この組成物を電流集電体に塗布して製造する。このような電極製造方法は、当該分野に広く知られた内容であるため、本明細書で詳細な説明は省略する。前記溶媒としては、N-メチルピロリドンなどを使用しても良いが、これに限定されるのではない。また負極に水溶性バインダーを使用する場合、負極活物質組成物の製造時に使用される溶媒として水を使用しても良い。

【0063】

本発明のリチウム2次電池で、非水電解質は非水性有機溶媒とリチウム塩を含む。

【0064】

前記非水性有機溶媒は、電池の電気化学的反応に関与するイオンが移動することができる媒質の役割を果たす。

【0065】

非水性有機溶媒としては、カーボネート系、エステル系、エーテル系、ケトン系、アルコール系、または非プロトン性溶媒を使用しても良い。前記カーボネート系溶媒としては、ジメチルカーボネート (D M C)、ジエチルカーボネート (D E C)、ジプロピルカーボネート (D P C)、メチルプロピルカーボネート (M P C)、エチルプロピルカーボネート (E P C)、メチルエチルカーボネート (M E C)、エチレンカーボネート (E C)、プロピレンカーボネート (P C)、ブチレンカーボネート (B C) などが使用されても良く、前記エステル系溶媒としては、メチルアセテート、エチルアセテート、n-プロピルアセテート、ジメチルアセテート、メチルプロピオン酸塩、エチルプロピオン酸塩、-ブチロラクトン、デカノライド (d e c a n o l i d e)、バレロラクトン、メバルノラクトン (m e v a l o n o l a c t o n e)、カプロラクトン (c a p r o l a c t o n e) などが使用されても良い。前記エーテル系溶媒としては、ジブチルエーテル、テトラグライム、ジグライム、ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランなどが使用されても良く、前記ケトン系溶媒としては、シクロヘキサノンなどが使用されても良い。また前記アルコール系溶媒としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどが使用されても良く、前記非プロトン性溶媒としては、R-CN (R は、炭素数2~20の直鎖状、分枝状、または環構造の炭化水素基であり、二重結合方向環またはエーテル結合を含んでも良い) などがニトリル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、1,3-ジオキソランなどのジオキソラン類、スルホラン (s u l f o l a n e) 類などが使用されても良い。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 6 】

前記非水性有機溶媒は、単独または一つ以上混合して使用されても良く、一つ以上混合して使用する場合の混合比率は目的とする電池性能に応じて適切に調節することができ、これは当該分野に務める者には幅広く理解され得る。

【 0 0 6 7 】

また、前記カーボネート系溶媒の場合、環状 (c y c l i c) カーボネートと鎖状 (c h a i n) カーボネートを混合して使用することが良い。この場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートは、1 : 1 ~ 1 : 9 の体積比で混合して使用することが電解液の性能が優れるように示され得る。

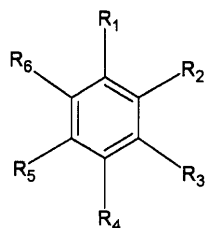
本発明の非水性有機溶媒は、前記カーボネート系溶媒に芳香族炭化水素系有機溶媒をさらに含んでも良い。この時、前記カーボネート系溶媒と芳香族炭化水素系有機溶媒は、1 : 1 ~ 3 0 : 1 の体積比で混合されても良い。

10

【 0 0 6 8 】

前記芳香族炭化水素系有機溶媒としては、下記の化学式 1 の芳香族炭化水素系化合物が使用されても良い。

【 化 1 】



20

【 0 0 6 9 】

(前記化学式 1 において、 $R_1 \sim R_6$ は、互いに同一または相異し、水素、ハロゲン、炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基、炭素数 1 ~ 1 0 のハロアルキル基およびこれらの組み合わせからなる群より選択されるものである。)

前記芳香族炭化水素系有機溶媒の具体的な例としては、ベンゼン、フルオロベンゼン、1, 2 - ジフルオロベンゼン、1, 3 - ジフルオロベンゼン、1, 4 - ジフルオロベンゼン、1, 2, 3 - トリフルオロベンゼン、1, 2, 4 - トリフルオロベンゼン、クロロベンゼン、1, 2 - ジクロロベンゼン、1, 3 - ジクロロベンゼン、1, 4 - ジクロロベンゼン、1, 2, 3 - トリクロロベンゼン、1, 2, 4 - トリクロロベンゼン、ヨードベンゼン、1, 2 - ジヨードベンゼン、1, 3 - ジヨードベンゼン、1, 4 - ジヨードベンゼン、1, 2, 3 - トリヨードベンゼン、1, 2, 4 - トリヨードベンゼン、トルエン、フルオロトルエン、2, 3 - ジフルオロトルエン、2, 4 - ジフルオロトルエン、2, 5 - ジフルオロトルエン、2, 3, 4 - トリフルオロトルエン、2, 3, 5 - トリフルオロトルエン、クロロトルエン、2, 3 - ジクロロトルエン、2, 4 - ジクロロトルエン、2, 5 - ジクロロトルエン、2, 3, 4 - トリクロロトルエン、2, 3, 5 - トリクロロトルエン、ヨードトルエン、2, 3 - ジヨードトルエン、2, 4 - ジヨードトルエン、2, 5 - ジヨードトルエン、2, 3, 4 - トリヨードトルエン、2, 3, 5 - トリヨードトルエン、キシレン、およびこれらの組み合わせからなる群より選択されるものである。

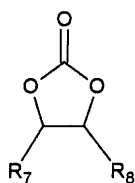
30

40

【 0 0 7 0 】

前記非水性電解質は、電池寿命を向上させるためにビニレンカーボネートまたは下記の化学式 2 のエチレンカーボネート系化合物をさらに含んでも良い。

【化 2】



【0071】

(前記化学式 2 において、 R_7 および R_8 は、互いに同一または相異し、水素、ハロゲン基、シアノ基 (CN)、ニトロ基 (NO_2) およびフッ素化された炭素数 1 ~ 5 のアルキル基からなる群より選択され、前記 R_7 と R_8 のうちの少なくとも一つはハロゲン基、シアノ基 (CN)、ニトロ基 (NO_2) およびフッ素化された炭素数 1 ~ 5 のアルキル基からなる群より選択されるが、ただし、 R_7 と R_8 が全て水素であるのではない。)

10

前記エチレンカーボネート系化合物の代表的な例としては、ジフルオロエチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ジクロロエチレンカーボネート、ブromoエチレンカーボネート、ジブromoエチレンカーボネート、ニトロエチレンカーボネート、シアノエチレンカーボネートまたはフルオロエチレンカーボネートなどが挙げられる。このような寿命向上添加剤をさらに使用する場合、その使用量は適切に調節しても良い。

【0072】

20

前記リチウム塩は有機溶媒に溶解し、電池内でリチウムイオンの供給源として作用して基本的なリチウム 2 次電池の作動を可能とし、正極と負極との間のリチウムイオンの移動を促進する役割を果たす物質である。このようなリチウム塩の代表的な例としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAlO_2$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ (ここで、 x および y は自然数である)、 $LiCl$ 、 LiI および $LiB(C_2O_4)_2$ (リチウムビスオキサレートボレート (lithium bisoxalato) borate; $LiBOB$) からなる群より選択される一つまたは二つ以上を支持 (supporting) 電解質として含む。リチウム塩の濃度は、0.1 M ~ 2.0 M の範囲内で使用することが良い。リチウム塩の濃度が前記範囲に含まれれば、電解質が適切な電導度および粘度を有するため、優れた電解質性能を示すことができ、リチウムイオンが効果的に移動することができる。

30

【0073】

リチウム 2 次電池の種類に応じて正極と負極との間にセパレータが存在しても良い。このようなセパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデンまたはこれらの 2 層以上の多層膜が使用しても良く、ポリエチレン / ポリプロピレンの 2 層セパレータ、ポリエチレン / ポリプロピレン / ポリエチレンの 3 層セパレータ、ポリプロピレン / ポリエチレン / ポリプロピレンの 3 層セパレータなどのような混合多層膜が私用しても良いことはもちろんである。

【0074】

40

図 2 に本発明のリチウム 2 次電池の代表的な構造を概略的に示した。図 2 に示したように、前記リチウム 2 次電池 20 は、正極 14、負極 12 および前記正極 14 と負極 12 との間に存在するセパレータ 13 に含浸された電解液を含む電池容器 15 と、前記電池容器 15 を封入する封入部材 16 を含む。

【実施例】

【0075】

以下、本発明の好ましい実施例および比較例を記載する。しかしながら、下記の実施には本発明の好ましい一実施例に過ぎず、本発明が下記の実施例に限定されるのではない。

【0076】

(実施例 1)

50

S i ナノ粒子とS i O_x (x = 1) ナノ粒子を80 : 20重量比の比率で、ビーズミル方法で混合した。

【0077】

前記S i ナノ粒子は(111)面でのCuK 線を用いたXRD(2)の半価幅は0 . 33°であり、(220)面での半価幅は0 . 38°であり、平均粒径は80nmであった。前記S i O_x (x = 1) ナノ粒子の平均粒径は200nmであった。

【0078】

得られた粒子混合物と黒鉛をエタノール溶媒中で混合して乾燥した。これによって、黒鉛表面にS i ナノ粒子とS i O_x (x = 1) ナノ粒子が存在する生成物が得られた。

【0079】

前記生成物に非晶質炭素の前駆体を添加し、この混合物を1000 および窒素雰囲気下で2時間熱処理した。

【0080】

前記工程により、黒鉛コア、このコア表面に位置するS i ナノ粒子とS i O_x (x = 1) ナノ粒子および前記コア表面およびS i ナノ粒子とS i O_x (x = 1) ナノ粒子を囲んで形成された非晶質炭素コーティング層を有する第1負極活物質が形成された。

【0081】

前記第1負極活物質と人造黒鉛第2負極活物質を50 : 50重量%で混合して負極活物質とした。

【0082】

(実施例2)

S i ナノ粒子とS i O_x (x = 1) ナノ粒子の混合比を50 : 50重量比に変更して第1負極活物質を製造したことを除いては前記実施例1と同一に実施した。

【0083】

(実施例3)

S i ナノ粒子とS i O_x (x = 1) ナノ粒子の混合比を30 : 70重量比に変更して第1負極活物質を製造したことを除いては前記実施例1と同一に実施した。

【0084】

(比較例1)

S i O_x (x = 1) ナノ粒子を使用せずに第1負極活物質を製造したことを除いては前記実施例1と同一に実施した。

【0085】

(実施例4)

S i ナノ粒子として、(111)面でのCuK 線を用いたXRD(2)の半価幅が0 . 45°であり、(220)面での半価幅は0 . 5°であり、平均粒径が100nmであるものを使用して第1負極活物質を製造したことを除いては前記実施例1と同一に実施した。

【0086】

(実施例5)

S i ナノ粒子とS i O_x (x = 1) ナノ粒子の混合比を50 : 50重量比に変更して第1負極活物質を製造したことを除いては前記実施例4と同一に実施した。

【0087】

(実施例6)

S i ナノ粒子とS i O_x (x = 1) ナノ粒子の混合比を30 : 70重量比に変更して第1負極活物質を製造したことを除いては前記実施例4と同一に実施した。

【0088】

(比較例2)

S i O_x (x = 1) ナノ粒子を使用せずに第1負極活物質を製造したことを除いては前記実施例4と同一に実施した。

【0089】

10

20

30

40

50

(比較例3)

Siナノ粒子として、(111)面でのCuK α 線を用いたXRD(2 θ)の半価幅が0.25°であり、(220)面での半価幅は0.3°であり、平均粒径が80nmであるものを使用し、SiO $_x$ (x=1)ナノ粒子を使用せずに第1負極活物質を製造したことを除いては前記実施例1と同一に実施した。

【0090】

前記実施例1～6および比較例1～3の負極活物質97重量%、カルボキシメチルセルロース1重量%、およびスチレンブタジエンラバー2重量%を蒸留水に混合してスラリーを製造した。この負極活物質スラリーをCu箔電流集電体に塗布、乾燥および圧延する通常の工程で負極を製造した。

【0091】

LiCoO $_2$ 正極活物質96重量%、ポリフッ化ビニリデンバインダー2重量%およびカーボンブラック導電材2重量%をN-メチルピロリドンで混合して正極活物質スラリーを製造し、これをAl箔電流集電体に塗布、乾燥および圧延する通常の工程で正極を製造した。

【0092】

前記負極、正極および電解質を使用して円筒型電池を製造した。前記電解質としては、1.5MのLiPF $_6$ が溶解されたエチレンカーボネート(EC)、フルオロエチレンカーボネート(FEC)、ジメチルカーボネート(DMC)およびジエチルカーボネート(DEC)の混合溶媒(5:25:35:35体積比)を使用した。

【0093】

製造された円筒形電池を1Cで100回充放電を実施し、1回放電容量に対する100回容量の比率を下記表1に示した。

【表1】

	Si半価幅(111)面	Si/SiO $_x$ (x=1)重量比	100回寿命維持率
比較例1	0.33	100/0	80%
実施例1	0.33	80/20	85%
実施例2	0.33	50/50	88%
実施例3	0.33	30/70	90%
比較例2	0.45	100/0	85%
実施例4	0.45	80/20	90%
実施例5	0.45	50/50	92%
実施例6	0.45	30/70	93%
比較例3	0.25	100/0	70%

【0094】

前記表1に示したように、実施例1～3の負極活物質を利用した円筒形電池は比較例1よりも、また実施例4～6の負極活物質を利用した円筒形電池は比較例2よりもサイクル寿命特性に優れていることが分かる。

【0095】

SiO $_x$ (x=1)ナノ粒子を使用せず、Siナノ粒子として半価幅が0.25°であるものを使用した比較例3の場合、サイクル寿命特性が劣化することが分かる。

【0096】

以上を通じて本発明の好ましい実施例について説明したが、本発明はこれに限定されるのではなく、特許請求の範囲と発明の詳細な説明および添付図面の範囲内で多様に変形して実施することが可能であり、これも本発明の範囲に属することは当然である。

【符号の説明】

【0097】

10

20

30

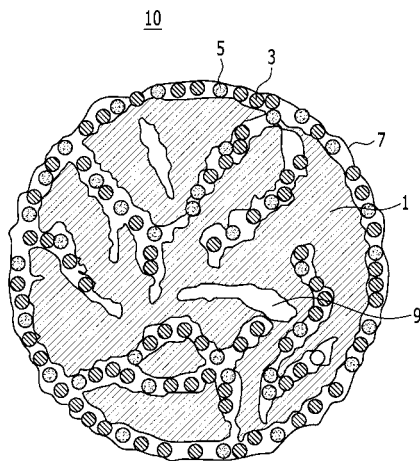
40

50

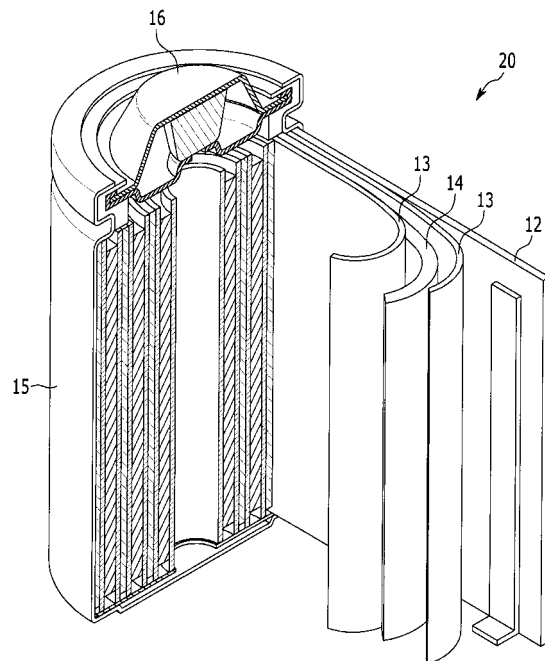
- 1 コア
- 3 金属ナノ粒子
- 5 MO_x ナノ粒子
- 7 コーティング層
- 9 気孔
- 10 負極活物質
- 12 負極
- 13 セパレータ
- 14 正極
- 15 電池容器
- 16 封入部材
- 20 リチウム二次電池

10

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (74)代理人 100083806
弁理士 三好 秀和
- (74)代理人 100095500
弁理士 伊藤 正和
- (72)発明者 金 奉 徹
大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞428-5番地 三星エスディアイ株式会社内
- (72)発明者 黄 詰 熙
大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞428-5番地 三星エスディアイ株式会社内
- (72)発明者 金 東 映
大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞428-5番地 三星エスディアイ株式会社内
- (72)発明者 朴 世 晃
大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞428-5番地 三星エスディアイ株式会社内
- (72)発明者 崔 賢 俊
大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞428-5番地 三星エスディアイ株式会社内
- (72)発明者 鄭 仁 鎬
大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞428-5番地 三星エスディアイ株式会社内
- (72)発明者 宋 守 鎬
大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税洞428-5番地 三星エスディアイ株式会社内

審査官 井上 能宏

- (56)参考文献 特開2009-266795(JP,A)
特開2007-311180(JP,A)
特開2004-071542(JP,A)
国際公開第2010/007898(WO,A1)
特開2008-186732(JP,A)
特開2004-182512(JP,A)
特開2009-181767(JP,A)
特開2010-129545(JP,A)
特開2006-164960(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 ~ 4/62
H01M 10/05 ~ 10/0587