

(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2015-524988

(P2015-524988A)

(43) 公表日 平成27年8月27日 (2015. 8. 27)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
HO 1 M 4/38 (2006.01)		HO 1 M 4/38	Z	5 H O 2 9
HO 1 M 4/48 (2010.01)		HO 1 M 4/48		5 H O 5 0
HO 1 M 4/13 (2010.01)		HO 1 M 4/13		
HO 1 M 4/134 (2010.01)		HO 1 M 4/134		
HO 1 M 10/052 (2010.01)		HO 1 M 10/052		

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2015-526482 (P2015-526482)	(71) 出願人	500239823
(86) (22) 出願日	平成25年11月29日 (2013. 11. 29)		エルジー・ケム・リミテッド
(85) 翻訳文提出日	平成27年2月9日 (2015. 2. 9)		大韓民国・ソウル・ヨンドウンポグ・ヨ
(86) 国際出願番号	PCT/KR2013/011031		イーデロ・1 2 8
(87) 国際公開番号	W02014/084678	(74) 代理人	230104019
(87) 国際公開日	平成26年6月5日 (2014. 6. 5)		弁護士 大野 聖二
(31) 優先権主張番号	10-2012-0138258	(74) 代理人	100109841
(32) 優先日	平成24年11月30日 (2012. 11. 30)		弁理士 堅田 健史
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100167933
(31) 優先権主張番号	10-2013-0147707		弁理士 松野 知紘
(32) 優先日	平成25年11月29日 (2013. 11. 29)	(74) 代理人	100173185
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		弁理士 森田 裕

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及びそれを含むリチウム二次電池

(57) 【要約】

本発明によれば、負極活物質は、ケイ素、ケイ素酸化物、及びケイ素合金のうち少なくとも一つのケイ素系粒子を含み、前記ケイ素系粒子は、外部形状が多面体である負極活物質であって、高容量であるだけでなく、ケイ素系負極活物質の問題である寿命特性にも優れた電極活物質及びそれを含むリチウム二次電池を提供する。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ケイ素、ケイ素酸化物、及びケイ素合金のうち少なくとも一つのケイ素系粒子を含み、前記ケイ素系粒子は外部形状が多面体である、負極活物質。

【請求項 2】

前記ケイ素系粒子が、多面体の負極活物質であり、

前記多面体のケイ素系粒子が、互いに線接触及び面接触の少なくとも一つの接触形態で接触し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 3】

前記多面体のケイ素系粒子は、ケイ素系粒子の外部形状が全体的に面のみからなる多面体であ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】

前記外部形状が多面体であるケイ素系粒子の表面積は、前記外部形状が多面体であるケイ素系粒子と同じ体積であり、外部形状が球形であるケイ素系粒子の表面積の $1.01 \sim 5$ 倍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 5】

前記外部形状が多面体であるケイ素系粒子が、 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ の平均粒径を有す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】

前記外部形状が多面体であるケイ素系粒子は、ケイ素と、Sn、Zr、Mn、Ni、Fe、Ca、Ce、La、Cr、Al、Co、Sb、Bi、As、Ge、Pb、Zn、Cd、In、Ti、Cu、Bi、Mo、及びGaからなる群より選択される少なくとも一つの元素とを含んでなるケイ素合金を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の負極活物質。 20

【請求項 7】

前記負極活物質が、ケイ素、ケイ素酸化物、及びケイ素合金のうち少なくとも一つのケイ素系粒子のみからなる単一相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】

リチウム二次電池用負極であって、

集電体、及び前記集電体の少なくとも一面に形成された負極活物質を備えてなり、

前記負極活物質が、請求項 1 ～ 7 の何れか一項に記載の負極活物質である、リチウム二次電池用負極。 30

【請求項 9】

リチウム二次電池であって、

正極、負極、及び前記正極と前記負極との間に介在されたセパレータを備えてなり、

前記負極が請求項 8 に記載の負極である、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及びそれを用いたリチウム二次電池に関し、より詳しくは、寿命特性が向上された高容量のケイ素酸化物を含む負極活物質に関する。 40

【0002】

本出願は、2012年11月30日出願の韓国特許出願第10-2012-0138258号、及び2013年11月29日出願の韓国特許出願第10-2013-0147707に基づく優先権を主張し、該当出願の明細書及び図面に開示された内容は、すべて本出願に援用される。

【背景技術】**【0003】**

近年、エネルギー貯蔵技術に対する関心が高まりつつある。携帯電話、カムコーダー、及びノートパソコン、ひいては電気自動車のエネルギーまで適用分野が広がるとともに、電気化学素子の研究と開発に対する努力が次第に具体化されている。電気化学素子は、こ 50

のような面で最も注目されている分野であり、その中でも、充放電可能な二次電池の開発に関心が寄せられている。このような電池の開発において、容量密度及び比エネルギーを向上させるために、新たな電極と電池の設計に対する研究開発が行われている。

【0004】

1990年代の初めに開発されたリチウム二次電池は、水溶液電解液を用いるニッケル水素、ニッケルカドミウム、硫酸鉛電池などの従来型電池に比べて作動電圧が高くエネルギー密度が格段に高いという長所から、現在使用されている二次電池のうち最も脚光を浴びている。

【0005】

一般に、リチウム二次電池は、リチウムイオンの挿入/脱離 (intercalation/disintercalation) が可能な物質からなる負極及び正極を使用し、負極と正極との間に有機電解液またはポリマー電解液を充填して製造し、リチウムイオンが正極及び負極に/から挿入/脱離するときの酸化反応、還元反応によって電気的エネルギーが生成される。

【0006】

現在、リチウム二次電池の負極を構成する電極活物質としては、炭素系物質が主に使用されている。そのうち黒鉛の場合、理論容量が約372 mAh/g程であり、現在商用化された黒鉛の実際の容量は、約350~360 mAh/g程度まで具現されている。しかし、黒鉛のような炭素系物質の容量では、高容量の負極活物質を要するリチウム二次電池の要求に応えることができない。

【0007】

このような要求を満たすため、炭素系物質より高い充放電容量を有し、リチウムと電気化学的に合金化可能な金属であるSi、Snなど、これらの酸化物またはこれらとの合金が負極活物質として用いられている。しかし、このような金属系負極活物質は、リチウムの充放電に伴う体積の変化によってクラックが生じ、微粉化するため、このような金属系電極活物質を用いた二次電池は、充放電サイクルが繰り返されるにつれて容量が急激に低下し、サイクル寿命が短くなるという問題点がある。したがって、このような金属系負極活物質の使用時に発生する容量低下及びサイクル寿命の低下を防止する必要がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、ケイ素系負極活物質を用いて高容量効果を奏し、かつ、寿命特性を劣化させない負極活物質、それを含む負極及び二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の課題を達成するため、本発明の一態様によれば、本発明は、ケイ素、ケイ素酸化物、及びケイ素合金のうち少なくとも一つのケイ素系粒子を含み、前記ケイ素系粒子は、外部形状が多面体である負極活物質を提供する。

【0010】

本発明の実施例によれば、前記ケイ素系粒子は、多面体の負極活物質であり、前記多面体のケイ素粒子は、互いに線接触及び面接触の少なくとも一つの接触形態で接触し得る。

本発明の実施例によれば、前記多面体のケイ素系粒子は、ケイ素系粒子の外部形状が全体的に面のみからなる多面体であり得る。

【0011】

本発明の一実施例によれば、外部形状が多面体であるケイ素系粒子の表面積は、前記外部形状が多面体であるケイ素系粒子と同じ体積であり、外部形状が球形であるケイ素系粒子の表面積の1.01~5倍であり得る。

本発明の実施例によれば、前記外部形状が多面体であるケイ素系粒子は、0.1~30 μmの平均粒径を有し得る。

【0012】

10

20

30

40

50

本発明の実施例によれば、前記外部形状が多面体であるケイ素系粒子は、ケイ素とS n、Z r、M n、N i、F e、C a、C e、L a、C r、A l、C o、S b、B i、A s、G e、P b、Z n、C d、I n、T i、C u、B i、M o及びG aからなる群より選択される少なくとも一つの元素とを含んでなるケイ素合金であり得る。

本発明の実施例によれば、前記負極活物質は、ケイ素、ケイ素酸化物、及びケイ素合金のうち少なくとも一つのケイ素系粒子のみからなる単一相であり得る。

【0013】

本発明は、他の態様によれば、集電体、及び前記集電体の少なくとも一面に形成された負極活物質を含むリチウム二次電池用負極において、前記負極活物質が本発明による負極活物質であるリチウム二次電池用負極を提供する。

10

【0014】

また、本発明の更に他の態様によれば、正極、負極及び前記正極と負極との間に介在されたセパレータを含むリチウム二次電池において、前記負極が本発明による負極であるリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、ケイ素、ケイ素酸化物、及びケイ素合金のうち少なくとも一つのケイ素系粒子を含み、前記ケイ素系粒子は、外部形状が多面体である負極活物質を用いることで、高容量でありながら、従来のケイ素系負極活物質の問題である寿命特性にも優れた電極活物質、及びリチウム二次電池を提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0016】

本明細書に添付される次の図面は、本発明の望ましい実施例を例示するものであり、発明の詳細な説明とともに本発明の技術的な思想をさらに理解させる役割をするため、本発明は図面に記載された事項だけに限定されて解釈されてはならない。

【図1】実施例1によるS i合金粒子の外部形状が多面体である場合の外部形状である。

【図2】比較例1によるS i合金粒子の外部形状が球形である場合の外部形状である。

【図3】実施例1によるS i合金粒子の外部形状が多面体である場合のS E M写真である。

【図4】比較例1によるS i合金粒子の外部形状が球形である場合のS E M写真である。

30

【図5】実施例1により、外部形状が多面体であるS i合金粒子を製造するときに使用される装置である。

【図6】比較例1により、外部形状が球形であるS i合金粒子を製造するときに使用される装置である。

【図7】比較例1により、外部形状が球形であるS i合金粒子を製造するときに使用される装置である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、添付された図面を参照して本発明の望ましい実施例を詳しく説明する。これに先立ち、本明細書及び請求範囲に使われた用語や単語は通常的や辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者自らは発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適切に定義できるという原則に則して本発明の技術的な思想に必ず意味及び概念で解釈されねばならない。したがって、本明細書に記載された実施例及び図面に示された構成は、本発明のもっとも望ましい一実施例に過ぎず、本発明の技術的な思想のすべてを代弁するものではないため、本出願の時点においてこれらに代替できる多様な均等物及び変形例があり得ることを理解せねばならない。

40

【0018】

本発明による負極活物質は、ケイ素、ケイ素酸化物、及びケイ素合金のうち少なくとも一つのケイ素系粒子を含み、前記ケイ素系粒子は、外部形状が多面体であることを特徴とする負極活物質である。

50

【0019】

ケイ素系粒子の負極活物質を使用する場合、リチウムの充放電に伴う体積変化によってクラックが生じ、微粉化するため、前記負極活物質を使用した二次電池は、充放電サイクルが繰り返されるにつれて容量が急激に低下し、サイクル寿命が短くなるという問題点があった。このような体積膨張を制御するために、ケイ素系粒子の結晶性を制御するか、またはSi活性コア部と不活性マトリックス構造を通じて体積膨張を制御する方法などが研究されてきた。しかし、このような研究は、ケイ素系粒子の内部構造に関する研究であった。本発明者らは、このようなケイ素系粒子の内部構造の制御ではなく、ケイ素系粒子の外部形状を制御することで、負極活物質の充放電中に生ずる体積変化による寿命特性の劣化を防ごうとした。より具体的に、本発明者らは、ケイ素系粒子の外部形状が従来の球形ではなく多面体である場合を想定した。外部形状が多面体である場合、従来の球形に比べて粒子同士の間の接触が容易であるため、体積膨張が生じて、それを利用した二次電池は、優れた寿命特性を有し得る。すなわち、同じ組成及び粒度の負極活物質でも、初期から活物質の間の接触が多ければ、サイクル進行後にも、活物質の間の接触が維持される確率がより高くなるため、本発明者らは、多面体を用いることで問題点を解決しようとした。図面を参照すれば、図2では負極活物質が球形であって活物質同士が点接触しており、図1では正極活物質が多面体の形態であって活物質同士が線接触及び面接触の少なくとも一つの接触形態で接触している。このことから、多面体の場合に活物質同士の接触を維持する部分がより多いことが分かる。図1は、多面体を概略的に示した図であり、本発明は上記の模様によって制限されない。

10

20

【0020】

本発明において、前記ケイ素系粒子の外部形状が多面体であるということは、多角形の面で囲まれた立体図形であることを意味し、すなわち、球形ではなく、様々な多角形からなる全ての立体図形の粒子を意味する。このような多面体は、凸多面体、凹多面体、または両方を含む。前記ケイ素系粒子の外部形状、すなわち外面を成す多角形の面は、すべて一定であるか、またはすべて一定でない不定形であり得、また、多数のケイ素系粒子の模様は相異なり得る。

【0021】

また、本発明による多面体のケイ素系粒子は、ケイ素系粒子の外部形状が全体的に面（平面相）のみからなるか、または一部が面（平面相）からなる、すなわち部分的に球形の形態が存在しない多面体の形状であり得る。

30

【0022】

本発明の実施例によれば、外部形状が多面体であるケイ素系粒子の表面積は、前記外部形状が多面体であるケイ素系粒子と同じ体積であり、外部形状が球形であるケイ素系粒子の表面積の1.01～5または1.5～4倍であり得る。上記のような表面積である場合、前記粒子間の接触がより容易であるため、それを含む二次電池が優れた寿命特性を有し得るという長所がある。

本発明の実施例によれば、前記外部形状が多面体であるケイ素系粒子は、0.1～30 μm の平均粒径を有し得る。

【0023】

本発明による前記負極活物質は、ケイ素、ケイ素酸化物、及びケイ素合金のうち少なくとも一つのケイ素系素材であり得、ケイ素系素材は、ケイ素合金であることが望ましい。前記ケイ素合金は、ケイ素と、Sn、Zr、Mn、Ni、Fe、Ca、Ce、La、Cr、Al、Co、Sb、Bi、As、Ge、Pb、Zn、Cd、Cu、Bi、Mo、In、Ti、Cu、Bi、Mo及びGaからなる群より選択される少なくとも一つの元素とを含んでなる合金であり得る。前記ケイ素系素材がケイ素合金である場合、Si単独相は、容量具現の役割を果たし、Siと異なる異種との合金または異種の元素同士の合金相は、Siのマトリックスの役割をするため、単なるSi素材に比べてより優れた寿命特性及び厚さ膨張抑制性を有するようになり、酸素がないため、SiOに比べて高い初期効率を有する点で望ましい。但し、本願発明のケイ素系素材は、ケイ素合金の素材によって限定され

40

50

ず、上述したケイ素系素材のすべてが使用可能である。

【0024】

また、本発明による負極活物質は、ケイ素酸化物及びケイ素合金の少なくとも一つのケイ素系粒子のみからなる単一相であり得る。すなわち、ケイ素系粒子以外の負極活物質の物質は含まないこともある。

本発明による外部形状が多面体であるケイ素系粒子は、下記のような方法で製造することができる。

【0025】

まず、上述したようなケイ素系素材を用意し、用意されたケイ素系素材をボールミル (ball mill)、ジェットミル (jet mill)、振動ミルなどのようにケイ素系素材を衝突させて粉砕する方法を用いて多面体を形成することができる。

10

【0026】

このように製造された本発明の負極活物質は、当分野で通常使用される製造方法で負極として製造され得る。また、正極も、前記負極と同様に当分野における通常の方法で製造され得る。例えば、本発明の負極活物質に結着剤、溶媒、必要に応じて導電材と分散剤を混合及び攪拌してスラリーを製造した後、それを集電体に塗布し、圧縮して電極を製造することができる。

【0027】

結着剤としては、フッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレンコポリマー (PVDF-co-HFP)、ポリフッ化ビニリデン (polyvinylidene fluoride)、ポリアクリロニトリル (polyacrylonitrile)、ポリメチルメタクリレート (polymethylmethacrylate) などの多様な種類の高分子を使用することができる。

20

【0028】

正極活物質としては、リチウム含有遷移金属酸化物を使用することが望ましい。例えば、 Li_xCoO_2 ($0.5 < x < 1.3$)、 Li_xNiO_2 ($0.5 < x < 1.3$)、 Li_xMnO_2 ($0.5 < x < 1.3$)、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$)、 $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$ 、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$)、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$ 、 $0 < y < 1$)、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$ 、 $0 < y < 1$)、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$ 、 $0 < y < 1$)、 $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$ 、 $0 < a < 2$ 、 $0 < b < 2$ 、 $0 < c < 2$ 、 $a + b + c = 2$)、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$ 、 $0 < z < 2$)、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$ 、 $0 < z < 2$)、 Li_xCoPO_4 ($0.5 < x < 1.3$)、及び Li_xFePO_4 ($0.5 < x < 1.3$) からなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合物を使用でき、前記リチウム含有遷移金属酸化物をアルミニウム (Al) などの金属や金属酸化物でコーティングすることもできる。また、前記リチウム含有遷移金属酸化物 (oxide) の外に、硫化物 (sulfide)、セレン化物 (selenide)、及びハロゲン化物 (halide) など使用され得る。

30

【0029】

電極を製造すれば、それを用いて当分野で通常使用される、正極と負極との間に介在されたセパレータ及び電解液を備えるリチウム二次電池を製造することができる。

40

【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としては、リチウム二次電池用電解液に通常使用されるものなどを制限なく使用でき、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^- 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 CF_3CO_2^- 、 CH_3CO_2^- 、 SCN^- 及び

50

($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2$) $_2\text{N}^-$ からなる群より選択されたいずれかが一つが挙げられる。

【0031】

本発明で使用する電解液に含まれる有機溶媒としては、リチウム二次電池用電解液に通常使用されるものなどを制限なく使用でき、代表的に、プロピレンカーボネート(propylene carbonate、PC)、エチレンカーボネート(ethylene carbonate、EC)、ジエチルカーボネート(diethyl carbonate、DEC)、ジメチルカーボネート(dimethyl carbonate、DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、メチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ビニレンカーボネート、スルホラン、ブチロラクトン、プロピレンスルファイト、及びテトラヒドロフランからなる群より選択されるいずれか一つまたはこれらのうち2種以上の混合物などを使用することができる。特に、前記カーボネート系有機溶媒のうち環状カーボネートであるエチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートは、高粘度の有機溶媒であって、誘電率が高く、電解質内のリチウム塩を一層解離させ易いため、望ましく使用でき、このような環状カーボネートにジメチルカーボネート及びジエチルカーボネートのような低粘度、低誘電率の線状カーボネートを適当な比率で混合して使用すれば、高い電気伝導率を有する電解液を製造でき、より望ましく使用することができる。

10

選択的に、本発明で使用する電解液は、通常の電解液に含まれる過充電防止剤などのような添加剤を更に含むことができる。

20

【0032】

また、セパレータとしては、従来セパレータとして使用された通常の多孔性高分子フィルム、例えばエチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン/ブテン共重合体、エチレン/ヘキセン共重合体、及びエチレン/メタクリレート共重合体などのようなポリオレフィン系高分子から製造された多孔性高分子フィルムを単独でまたはこれらを積層して使用でき、もしくは通常の多孔性不織布、例えば高融点のガラス繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維などからなる不織布を使用することができるが、特にこれらに限定されることはない。

【0033】

本発明で使用する電池ケースとしては、当分野で通常使用されるものを使用でき、電池の用途に応じた外形に特に制限がなく、例えば缶を使用した円筒型、角形、パウチ型、またはコイン型などが挙げられる。

30

【実施例】

【0034】

以下、本発明を具体的な実施例を挙げて説明する。しかし、本発明による実施例は他の様々な形態に変形され得、本発明の範囲が後述する実施例によって限定されると解釈されてはならない。本発明の実施例は、当業界で通常の知識を持つ者に本発明をより完全に説明するために提供されるものである。

【0035】

実施例1（外部形状が多面体であるケイ素系粒子を含む負極活物質）

40

Si/Al/Fe = 75/15/10の原子%で混合及び加熱して溶融Si合金を製造した。該溶融Si合金を図5のように、真空状態で回転する銅ホイール上にアルゴンガスの圧力を利用して噴射して、薄い板状のSi Al Fe合金を製造した。それを粉碎及び粉級して $D_{50} = 5 \mu\text{m}$ になるようにした。前記負極活物質のSEM写真は、図3の通りである。

【0036】

比較例1（外部形状が球形であるケイ素系粒子を含む負極活物質）

実施例1と同様の方法で溶融Si合金を製造した後、図6及び図7のようにガスアトマイザー(gas atomizer)のノズルを利用して溶融Si合金を排出しながら、アルゴンガス雰囲気下で冷却して球形のSi合金粒子を製造した。粒度測定の結果、 D_{50}

50

= 5 μ m になるようにした。前記負極活物質のSEM写真は、図4の通りである。

【0037】

製造例1．コイン型半電池の製造

実施例1及び比較例1で製造された負極活物質で電極スラリーを製造した。製造された電極スラリーを銅集電体の一面に65 μ mの厚さでコーティングし、乾燥及び圧延した後、必要な大きさに打ち抜いて負極を製造した。

正極としてリチウム金属を使用し、前記製造された負極と正極との間にポリオレフィンセパレータを介在させて電極組立体を製造した。

【0038】

エチレンカーボネート(EC)及びジエチルカーボネート(DEC)を30:70の体積比で混合し、前記非水電解液溶媒にLiPF₆及び5%のFEC(fluoroethylene carbonate)を添加して1MのLiPF₆非水電解液を製造した。

【0039】

試験例1．電池の充放電特性

実施例1及び比較例1の負極活物質を用いて製造された製造例1のコイン電池に対し、下記の条件における充放電特性及び寿命特性を測定し、その結果を下記の表1に示した。

<コイン型半電池の充放電条件>

電池の充電：5Vまで定電流で充電した後、5Vで電流が0.005Cに到達するまで定電圧で充電した。

電池の放電：1.0Vまで定電流で放電を行った。

【0040】

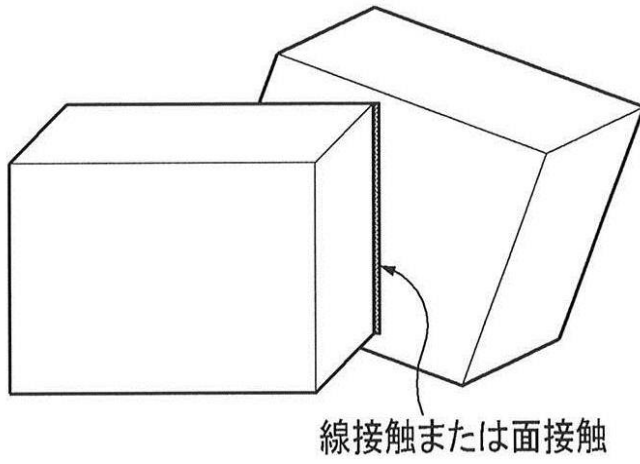
【表1】

	放電容量 (mAh/g)	充電容量 (mAh/g)	初期効率 (%)	50サイクル目の正規化した容量 (%)
実施例1	1050	1235	85.0	86
比較例1	1042	1229	84.8	64

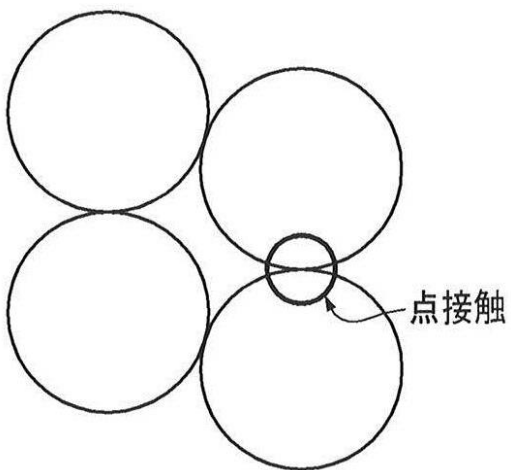
10

20

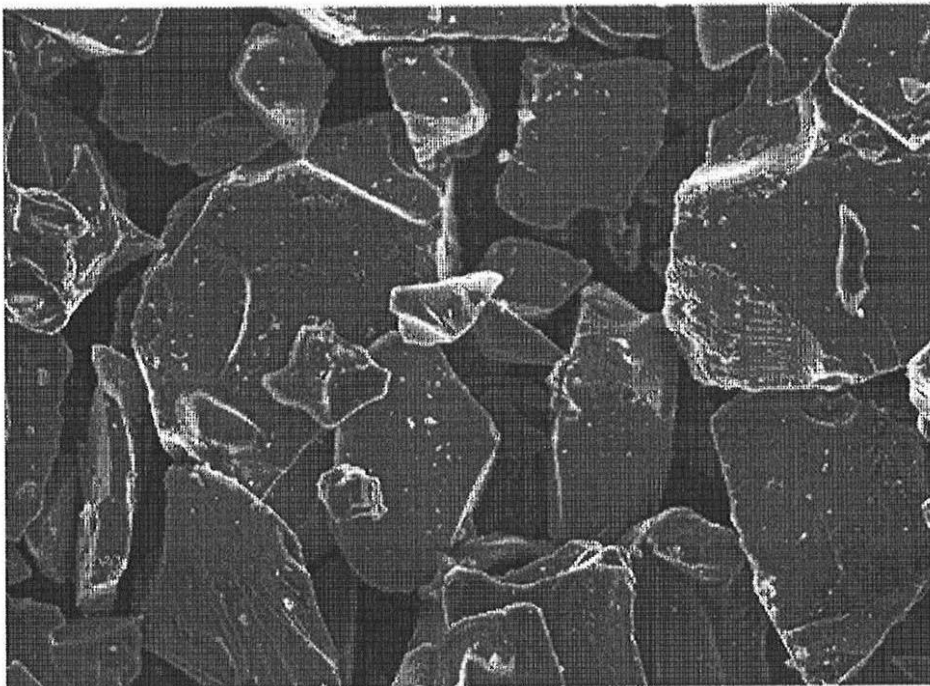
【図 1】



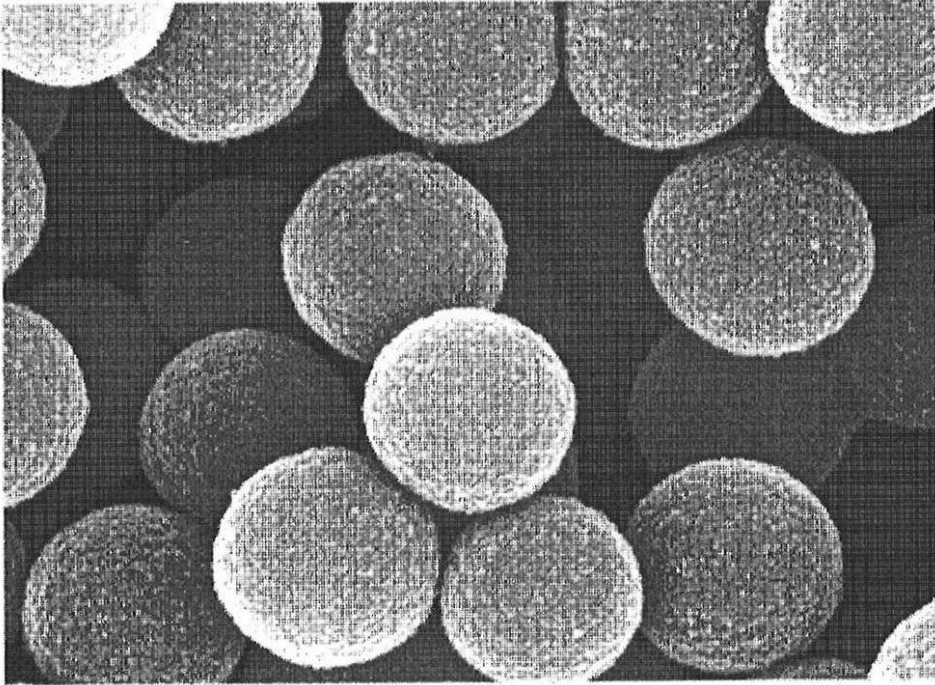
【図 2】



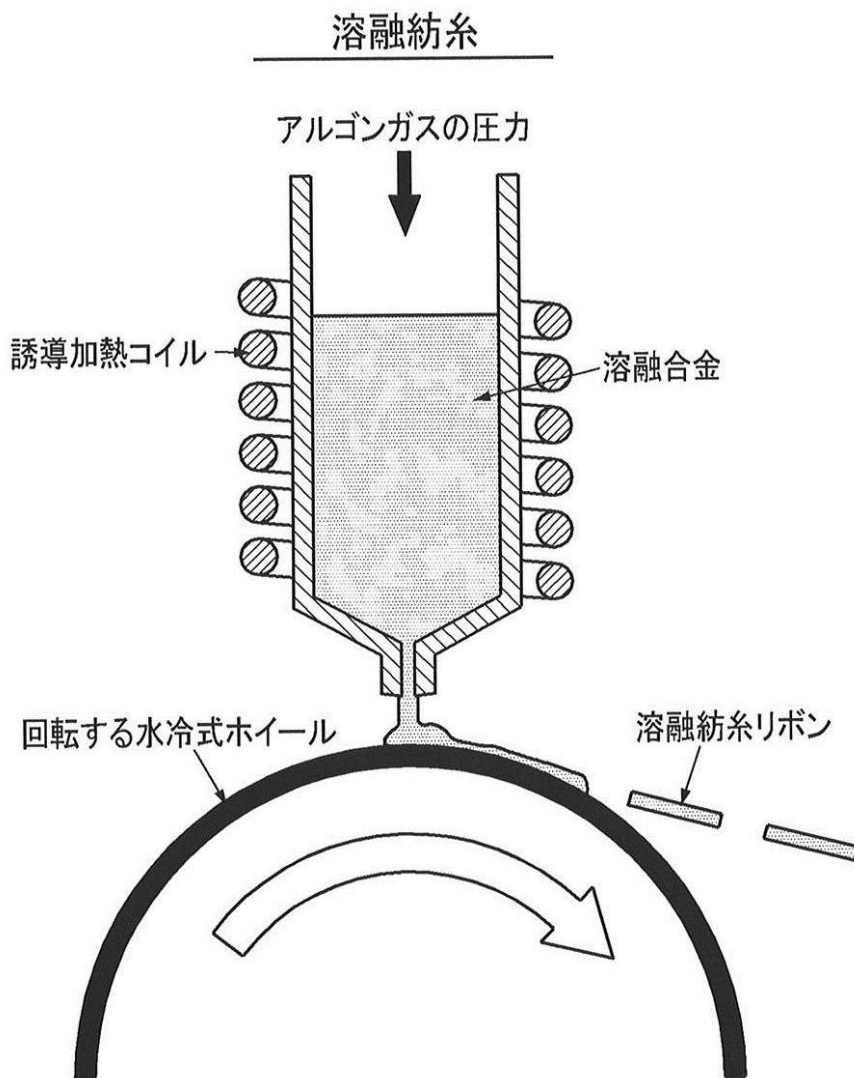
【図 3】



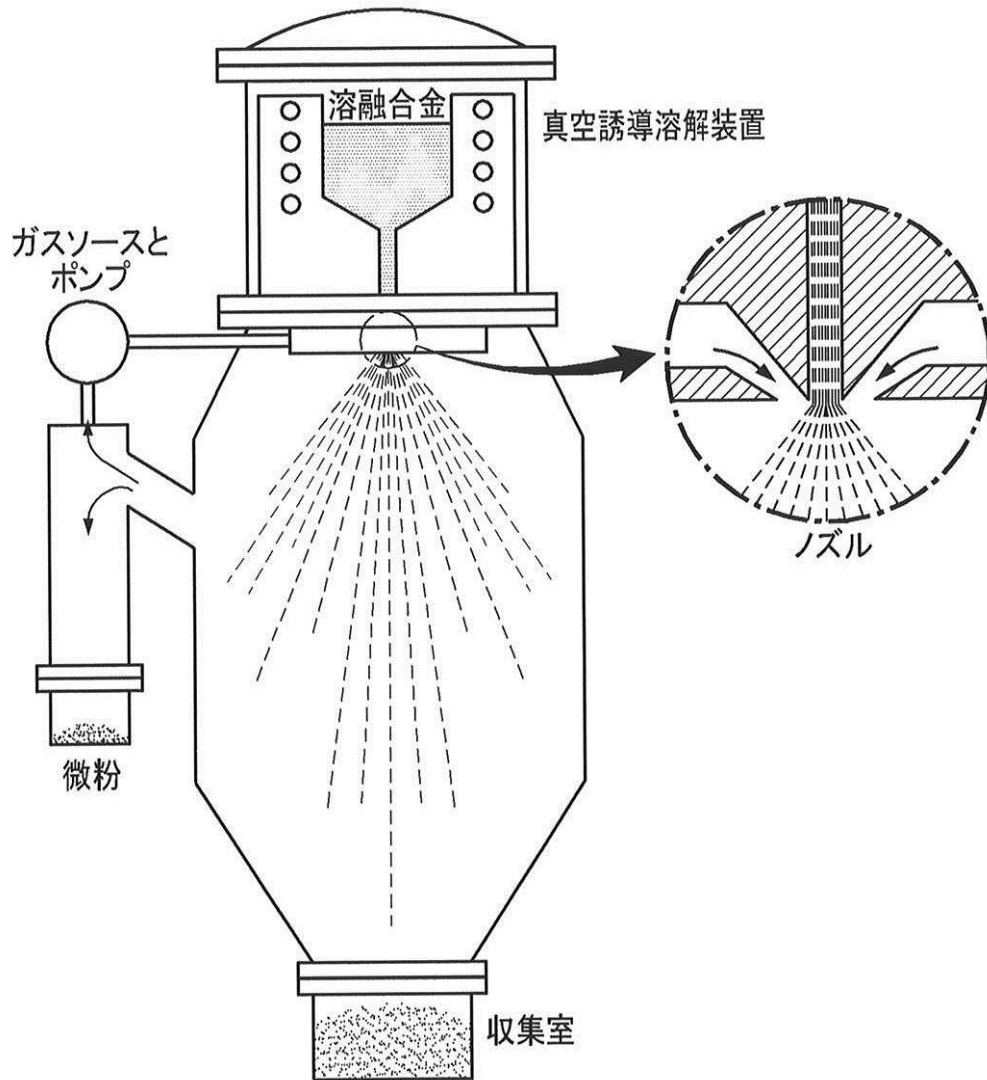
【 図 4 】



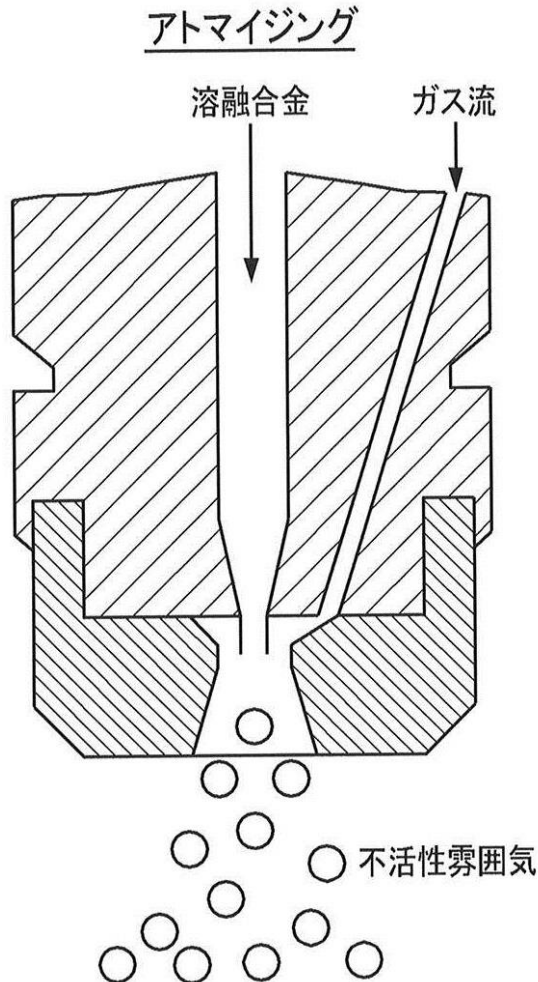
【 図 5 】



【図 6】



【図 7】



【手続補正書】

【提出日】平成27年2月9日(2015.2.9)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ケイ素、ケイ素酸化物、及びケイ素合金のうち少なくとも一つのケイ素系粒子を含み、前記ケイ素系粒子は外部形状が多面体である、負極活物質。

【請求項 2】

前記ケイ素系粒子が、多面体の負極活物質であり、

前記多面体のケイ素系粒子が、互いに線接触及び面接触の少なくとも一つの接触形態で接触し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 3】

前記多面体のケイ素系粒子は、ケイ素系粒子の外部形状が全体的に面のみからなる多面体であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の負極活物質。

【請求項 4】

前記外部形状が多面体であるケイ素系粒子の表面積は、前記外部形状が多面体であるケイ素系粒子と同じ体積であり、外部形状が球形であるケイ素系粒子の表面積の $1.01 \sim 5$ 倍であることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 の何れか一項に記載の負極活物質。

【請求項 5】

前記外部形状が多面体であるケイ素系粒子が、 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ の平均粒径を有することを特徴とする、請求項1～4の何れか一項に記載の負極活物質。

【請求項6】

前記外部形状が多面体であるケイ素系粒子は、ケイ素と、Sn、Zr、Mn、Ni、Fe、Ca、Ce、La、Cr、Al、Co、Sb、Bi、As、Ge、Pb、Zn、Cd、In、Ti、Cu、Bi、Mo、及びGaからなる群より選択される少なくとも一つの元素とを含んでなるケイ素合金を含むことを特徴とする、請求項1～5の何れか一項に記載の負極活物質。

【請求項7】

前記負極活物質が、ケイ素、ケイ素酸化物、及びケイ素合金のうち少なくとも一つのケイ素系粒子のみからなる単一相であることを特徴とする、請求項1～6の何れか一項に記載の負極活物質。

【請求項8】

リチウム二次電池用負極であって、
集電体、及び前記集電体の少なくとも一面に形成された負極活物質を備えてなり、
前記負極活物質が、請求項1～7の何れか一項に記載の負極活物質である、リチウム二次電池用負極。

【請求項9】

リチウム二次電池であって、
正極、負極、及び前記正極と前記負極との間に介在されたセパレータを備えてなり、
前記負極が請求項8に記載の負極である、リチウム二次電池。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/011031

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/48(2010.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 10/052(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 4/38; H01M 4/583; H01M 4/525; H01M 10/0525; H01M 4/66; H01M 4/36; H01M 4/62; H01M 4/505; H01M 4/58; H01M 4/48; H01M 4/13

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: silicon, polyhedron, three-dimensional figure, lithium, secondary battery

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2009-0054834 A (SAMSUNG SDI CO., LTD. et al.) 01 June 2009 See paragraphs [0017]-[0025], [0123], [0140] and [0172]-[0173]; claims 1-10 and 20; example 1; and figures 1-3.	1-9
A	KR 10-2012-0051828 A (KCC CORPORATION) 23 May 2012 See paragraphs [0009]-[0013] and [0033]-[0036]; and claims 1-10.	1-9
A	KR 10-2010-0127990 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 07 December 2010 See paragraphs [0010]-[0012]; claims 1-12; and figures 1-2.	1-9
A	JP 2012-178299 A (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD. et al.) 13 September 2012 See paragraphs [0007]-[0013]; and claims 1-8.	1-9
A	JP 4703785 B2 (NGK INSULATORS LTD.) 15 June 2011 See claims 1-6.	1-9

☐ 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

19 MARCH 2014 (19.03.2014)

Date of mailing of the international search report

20 MARCH 2014 (20.03.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 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/KR2013/011031

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2009-0054834 A	01/06/2009	CN 101447563 A	03/06/2009
		CN 101447563 B	07/12/2011
		EP 2065955 A1	03/06/2009
		EP 2065955 B1	18/04/2012
		JP 2009-129914 A	11/06/2009
		JP 5065233 B2	31/10/2012
		US 2009-0186273 A1	23/07/2009
KR 10-2012-0051828 A	23/05/2012	WO 2012-067298 A1	24/05/2012
KR 10-2010-0127990 A	07/12/2010	US 2010-0301276 A1	02/12/2010
JP 2012-178299 A	13/09/2012	JP 2012-178309 A	13/09/2012
		KR 10-2013-0119447 A	31/10/2013
		TW 2012-36249 A	01/09/2012
		WO 2012-117991 A1	07/09/2012
JP 4703785 B2	15/06/2011	CN 102171863 A	31/08/2011
		CN 102171864 A	31/08/2011
		CN 102171865 A	31/08/2011
		CN 102171866 A	31/08/2011
		CN 102171867 A	31/08/2011
		CN 102239587 A	09/11/2011
		CN 102239588 A	09/11/2011
		EP 2369660 A1	28/09/2011
		EP 2369661 A1	28/09/2011
		EP 2369662 A1	28/09/2011
		EP 2369663 A1	28/09/2011
		EP 2369664 A1	28/09/2011
		EP 2369665 A1	28/09/2011
		EP 2369666 A1	28/09/2011
		JP 4703786 B2	15/06/2011
		JP 4745463 B2	10/08/2011
		JP 4745464 B2	10/08/2011
		JP 4755727 B2	24/08/2011
		JP 5043203 B2	10/10/2012
		US 2010-0159325 A1	24/06/2010
		US 2010-0159326 A1	24/06/2010
		US 2010-0159329 A1	24/06/2010
		US 2010-0159330 A1	24/06/2010
		US 2010-0159332 A1	24/06/2010
		US 2010-0159333 A1	24/06/2010
		US 2010-0173204 A1	08/07/2010
		US 2013-0045424 A1	21/02/2013
		WO 2010-074298 A1	01/07/2010
		WO 2010-074299 A1	01/07/2010
		WO 2010-074299 A9	01/07/2010
		WO 2010-074299 A9	05/08/2010
		WO 2010-074302 A1	01/07/2010

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/011031

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		WO 2010-074303 A1	01/07/2010
		WO 2010-074304 A1	01/07/2010
		WO 2010-074313 A1	01/07/2010
		WO 2010-074314 A1	01/07/2010

국제조사보고서

국제출원번호

PCT/KR2013/011031

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/48(2010.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/38; H01M 4/583; H01M 4/525; H01M 10/0525; H01M 4/66; H01M 4/36; H01M 4/62; H01M 4/505; H01M 4/58; H01M 4/48; H01M 4/13

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: 구조, 다면체, 입체도형, 리튬, 이차전지

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2009-0054834 A (삼성에스디아이 주식회사 외 1명) 2009.06.01 단락 [0017]-[0025], [0123], [0140] 및 [0172]-[0173]; 청구항 1-10 및 20; 실시예 1; 및 도면 1-3 참조.	1-9
A	KR 10-2012-0051828 A (주식회사 케이씨씨) 2012.05.23 단락 [0009]-[0013] 및 [0033]-[0036]; 및 청구항 1-10 참조.	1-9
A	KR 10-2010-0127990 A (한국과학기술연구원) 2010.12.07 단락 [0010]-[0012]; 청구항 1-12; 및 도면 1-2 참조.	1-9
A	JP 2012-178299 A (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD. 외 1명) 2012.09.13 단락 [0007]-[0013]; 및 청구항 1-8 참조.	1-9
A	JP 4703785 B2 (NGK INSULATORS LTD.) 2011.06.15 청구항 1-6 참조.	1-9

☐ 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 이후
에 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 신
규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과
조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명
은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2014년 03월 19일 (19.03.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 03월 20일 (20.03.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

신주철

전화번호 +82-42-481-8656



서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2009년 7월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2013/011031

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2009-0054834 A	2009/06/01	CN 101447563 A CN 101447563 B EP 2065955 A1 EP 2065955 B1 JP 2009-129914 A JP 5065233 B2 US 2009-0186273 A1	2009/06/03 2011/12/07 2009/06/03 2012/04/18 2009/06/11 2012/10/31 2009/07/23
KR 10-2012-0051828 A	2012/05/23	WO 2012-067298 A1	2012/05/24
KR 10-2010-0127990 A	2010/12/07	US 2010-0301276 A1	2010/12/02
JP 2012-178299 A	2012/09/13	JP 2012-178309 A KR 10-2013-0119447 A TW 2012-36249 A WO 2012-117991 A1	2012/09/13 2013/10/31 2012/09/01 2012/09/07
JP 4703785 B2	2011/06/15	CN 102171863 A CN 102171864 A CN 102171865 A CN 102171866 A CN 102171867 A CN 102239587 A CN 102239588 A EP 2369660 A1 EP 2369661 A1 EP 2369662 A1 EP 2369663 A1 EP 2369664 A1 EP 2369665 A1 EP 2369666 A1 JP 4703786 B2 JP 4745463 B2 JP 4745464 B2 JP 4755727 B2 JP 5043203 B2 US 2010-0159325 A1 US 2010-0159326 A1 US 2010-0159329 A1 US 2010-0159330 A1 US 2010-0159332 A1 US 2010-0159333 A1 US 2010-0173204 A1 US 2013-0045424 A1 WO 2010-074298 A1 WO 2010-074299 A1 WO 2010-074299 A9 WO 2010-074299 A9 WO 2010-074302 A1	2011/08/31 2011/08/31 2011/08/31 2011/08/31 2011/08/31 2011/11/09 2011/11/09 2011/09/28 2011/09/28 2011/09/28 2011/09/28 2011/09/28 2011/09/28 2011/09/28 2011/06/15 2011/08/10 2011/08/10 2011/08/24 2012/10/10 2010/06/24 2010/06/24 2010/06/24 2010/06/24 2010/06/24 2010/06/24 2010/07/08 2013/02/21 2010/07/01 2010/07/01 2010/07/01 2010/08/05 2010/07/01

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2009년 7월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2013/011031

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		WO 2010-074303 A1	2010/07/01
		WO 2010-074304 A1	2010/07/01
		WO 2010-074313 A1	2010/07/01
		WO 2010-074314 A1	2010/07/01

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,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,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,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,IR,IS,JP,KE,KG,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,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ

(72)発明者 リー, ヨン - ジュ

大韓民国 305-738 デジョン ユソン - グ, ムンジ - ロ, 188, エルジー ケム リサーチ パーク

(72)発明者 カン, ユン - アー

大韓民国 305-738 デジョン ユソン - グ, ムンジ - ロ, 188, エルジー ケム リサーチ パーク

(72)発明者 キム, ジェ - ヤン

大韓民国 305-738 デジョン ユソン - グ, ムンジ - ロ, 188, エルジー ケム リサーチ パーク

(72)発明者 チョイ, サン - ヤン

大韓民国 305-738 デジョン ユソン - グ, ムンジ - ロ, 188, エルジー ケム リサーチ パーク

(72)発明者 リー, ミ - リム

大韓民国 305-738 デジョン ユソン - グ, ムンジ - ロ, 188, エルジー ケム リサーチ パーク

(72)発明者 ジュン, ハイ - ラン

大韓民国 305-738 デジョン ユソン - グ, ムンジ - ロ, 188, エルジー ケム リサーチ パーク

(72)発明者 ヨー, ジュン - ウー

大韓民国 305-738 デジョン ユソン - グ, ムンジ - ロ, 188, エルジー ケム リサーチ パーク

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK01 AK03 AK04 AK05 AL02 AL11 AM02 AM03
AM04 AM05 AM07 DJ12 DJ16 HJ05 HJ07
5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA01 CA08 CA09 CA10 CA11 CB02
CB11 FA12 FA17 HA05 HA07