

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5484570号
(P5484570)

(45) 発行日 平成26年5月7日(2014.5.7)

(24) 登録日 平成26年2月28日(2014.2.28)

(51) Int.Cl.		F I		
HO 1 M 4/587 (2010.01)		HO 1 M 4/587		
HO 1 M 4/38 (2006.01)		HO 1 M 4/38	Z	
HO 1 M 4/36 (2006.01)		HO 1 M 4/36	C	
		HO 1 M 4/36	E	

請求項の数 19 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2012-515983 (P2012-515983)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成22年6月17日 (2010.6.17)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2012-530349 (P2012-530349A)		大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポグ・ヨ
(43) 公表日	平成24年11月29日 (2012.11.29)		イーデロ・128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2010/003910	(73) 特許権者	511247161
(87) 国際公開番号	W02010/147404		ユニスト・アカデミー・インダストリー・
(87) 国際公開日	平成22年12月23日 (2010.12.23)		リサーチ・コーポレーション
審査請求日	平成23年12月15日 (2011.12.15)		大韓民国・689-798・ウルサン・ウ
(31) 優先権主張番号	10-2009-0054252		ルジュグン・オンヤン・ウブ・バンヨン
(32) 優先日	平成21年6月18日 (2009.6.18)		ーリ・100
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉
		(74) 代理人	100122161
			弁理士 渡部 崇

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およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ナノスケールの厚さを有する外壁で定義される管形状を呈しているナノチューブを含むが、前記ナノチューブの外壁は、シリコン、ゲルマニウム、およびアンチモンからなる群より選択される1種以上の非炭素系物質を含み、

前記ナノチューブの外壁上に、5 nm以下の厚さを有する無定形炭素層が形成されていることを特徴とするリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項 2】

前記外壁は、10 ~ 30 nmの厚さを有す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負極活物質。

【請求項 3】

前記ナノチューブは、断面の平均直径が180 ~ 300 nmであ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負極活物質。

【請求項 4】

前記ナノチューブは、1 ~ 50 μmの長さを有す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負極活物質。

【請求項 5】

200回の充放電実施後、前記外壁は、20 ~ 60 nmの厚さを有す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負極活物質。

【請求項 6】

200回の充放電実施後、前記ナノチューブは、断面の平均直径が200～350nmであ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負極活物質。

【請求項7】

前記無定形炭素層は、前記外壁の外表面および/または内面上に形成されており、1～5nmの厚さを有す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負極活物質。

【請求項8】

前記外壁は、外表面上に無定形を呈する前記非炭素系物質を含む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負極活物質。

【請求項9】

前記外壁は、内面上にキュービック型結晶形態を有する前記非炭素系物質を含む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負極活物質。

10

【請求項10】

200回の充放電実施後、前記外壁は、前記非炭素系物質の無定形マトリックスにそのナノ結晶が分散した形態を呈してい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負極活物質。

【請求項11】

前記非炭素系物質のナノ結晶は、1～10nmの平均粒径を有することを特徴とする請求項10に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項12】

前記外壁は、100ppm未満の不純物を含有する実質的に純粋な非炭素系物質を含む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負極活物質。

20

【請求項13】

複数のナノチューブを含むナノチューブバンドルを含む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負極活物質。

【請求項14】

シリコン、ゲルマニウム、およびアンチモンからなる群より選択される1種以上の非炭素系物質を炭素数1～15のアルキル基の有機官能基に改質するステップと、

前記有機官能基に改質された非炭素系物質の溶液に多孔性無機酸化物膜を浸漬するステップと、

前記浸漬された多孔性無機酸化物膜を熱処理するステップと、

30

前記多孔性無機酸化物膜を除去するステップとを含むことを特徴とするリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項15】

前記多孔性無機酸化物膜は、シリカ、アルミナ、チタニア、セリア、およびジルコニアからなる群より選択される1種以上を含むことを特徴とする請求項14に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項16】

前記熱処理ステップは、600～1000℃で実施することを特徴とする請求項14に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項17】

40

前記熱処理ステップの前に、前記非炭素系物質の溶液に浸漬された多孔性無機酸化物膜を100～200℃で乾燥するステップをさらに含むことを特徴とする請求項16に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項18】

前記多孔性無機酸化物膜を除去するステップは、塩基性または酸性物質を使用して実施することを特徴とする請求項14に記載のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項19】

正極活物質を含む正極と、

請求項1～13のいずれか1項に記載の負極活物質を含む負極と、

電解質とを含むことを特徴とするリチウム二次電池。

50

【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およびその製造方法に関する。より具体的には、本発明は、優れた容量特性およびサイクル寿命特性を示すリチウム二次電池用負極活物質およびその製造方法と、前記負極活物質を用いたリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

電池は、正極と負極に電気化学反応が可能な物質を使用することによって電力を発生させるものである。このような電池の代表例としては、正極および負極においてリチウムイオンが挿入/脱離する際の化学ポテンシャル(chemical potential)の変化によって電気エネルギーを生成するリチウム二次電池がある。

10

【0003】

前記リチウム二次電池は、リチウムイオンの可逆的な挿入/脱離が可能な物質を正極と負極の活物質として使用し、前記正極と負極との間に有機電解質またはポリマー電解質を充填させて製造する。

【0004】

リチウム二次電池の正極活物質としては、リチウム複合金属化合物が使用されており、その例として、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 LiMnO_2 などの複合金属酸化物が研究されている。

20

【0005】

リチウム二次電池の負極活物質としては、リチウムの挿入/脱離が可能な黒鉛などが代表的に適用されてきた。しかし、このような黒鉛を用いた電極は、電荷容量が 365 mA h/g (理論値: 372 mA h/g) と低いため、優れた容量特性を示すリチウム二次電池を提供するには限界があった。

【0006】

そのため、シリコン(Si)、ゲルマニウム(Ge)、またはアンチモン(Sb)のような無機物系活物質が研究されている。このような無機物系活物質、特に、シリコン系負極活物質は、非常に大きなリチウム結合量(理論的最大値: $\text{Li}_{4.1}\text{Si}$)を示すことができ、これは、約 4200 mA h/g の理論的容量に相応する。

30

【0007】

しかし、前記シリコンのような無機物系負極活物質は、リチウムの挿入/脱離、つまり、電池の充放電時に大きな体積変化をもたらして微粉化(pulverization)が現れることがある。その結果、微粉化された粒子が凝集する現象が発生し、負極活物質が電流集電体から電氣的に脱離することができ、これは、長いサイクル下で可逆容量の損失をもたらすことがある。例えば、シリコン系負極活物質を用いたリチウム二次電池の容量は、約12回のサイクル後に、黒鉛を用いた電池の容量とほぼ等しくなり得る。このため、以前に知られた無機物系負極活物質、例えば、シリコン系負極活物質およびこれを含むリチウム二次電池は、高い電荷容量による利点にもかかわらず、低いサイクル寿命特性および容量維持率を示すという欠点があった。

40

【0008】

このような点を解決するために、炭素およびシリコン系ナノ粒子の複合体を負極活物質として使用しようとする試みがあった。しかし、このような負極活物質も同じく、長いサイクル下での可逆容量の損失が比較的大きく、サイクル寿命特性および容量維持率が十分でなかった。また、前記ナノ複合体に含まれている炭素の含有量が少なくないことから、容量特性自体も十分でなかった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

そこで、本発明は、優れた容量特性およびサイクル寿命特性を示すリチウム二次電池用

50

負極活物質を提供するためのものである。

【0010】

また、本発明は、前記リチウム二次電池用負極活物質の製造方法を提供するためのものである。

【0011】

本発明はさらに、前記リチウム二次電池用負極活物質を含むリチウム二次電池を提供するためのものである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、ナノスケールの厚さを有する外壁で定義される管形状を呈しているナノチューブを含むが、前記ナノチューブの外壁は、シリコン、ゲルマニウム、およびアンチモンからなる群より選択される1種以上の非炭素系物質を含み、前記ナノチューブの外壁上に、約5 nm以下の厚さを有する無定形炭素層が形成されているリチウム二次電池用負極活物質を提供する。

10

【0013】

前記負極活物質において、前記ナノチューブは、約10～30 nmの外壁厚さを有することができ、断面の平均直径が約180～300 nmとなり得る。さらに、前記ナノチューブは、約1～50 μmの長さを有することができる。

【0014】

なお、前記ナノチューブは、200回の充放電実施後、約20～60 nmの外壁厚さを有することができ、断面の平均直径が約200～350 nmとなり得る。

20

【0015】

そして、前記無定形炭素層は、前記外壁の外表面および/または内表面上に形成でき、約1～5 nmの厚さを有することができる。

【0016】

また、前記ナノチューブの外壁は、外表面上に無定形を呈する前記非炭素系物質を含むことができ、その内表面上にキュービック型結晶形態を有する前記非炭素系物質を含むことができる。

【0017】

そして、前記ナノチューブは、200回の充放電実施後、外壁が、前記非炭素系物質の無定形マトリックスにそのナノ結晶が分散した形態を呈することができ、このような非炭素系物質のナノ結晶は、約1～10 nmの粒径を有することができる。

30

【0018】

そして、前記ナノチューブの外壁は、約100 ppm未満の不純物を含有する実質的に純粋な非炭素系物質のみを含むものであり得る。

【0019】

前記負極活物質は、複数のナノチューブを含むナノチューブバンドルを含むこともできる。

【0020】

本発明はまた、シリコン、ゲルマニウム、およびアンチモンからなる群より選択される1種以上の非炭素系物質を有機官能基に改質するステップと、前記有機官能基に改質された非炭素系物質の溶液に多孔性無機酸化物膜を浸漬するステップと、前記浸漬された多孔性無機酸化物膜を熱処理するステップと、前記多孔性無機酸化物膜を除去するステップとを含むリチウム二次電池用負極活物質の製造方法を提供する。

40

【0021】

このような製造方法において、前記有機官能基は、 $C_n H_m$ で表示される有機基であり得、この時、前記nおよびmは、1以上の整数であり得る。このような有機官能基としては、炭素数1～30の脂肪族有機基、炭素数3～30の脂環族有機基、および炭素数6～30の芳香族有機基からなる群より選択されるものを挙げるることができる。

【0022】

50

また、前記多孔性無機酸化物膜は、シリカ、アルミナ、チタニア、セリア、およびジルコニアからなる群より選択される１種以上を含むことができる。

【 0 0 2 3 】

そして、前記製造方法において、前記熱処理ステップは、約 6 0 0 ~ 1 0 0 0 で実施することができ、このような熱処理ステップの前に、前記非炭素系物質の溶液に浸漬された多孔性無機酸化物膜を約 1 0 0 ~ 2 0 0 で乾燥するステップをさらに含むことができる。

【 0 0 2 4 】

さらに、前記多孔性無機酸化物膜を除去するステップは、塩基性または酸性物質を使用して実施することができる。

【 0 0 2 5 】

また、本発明は、正極活物質を含む正極と、上述したリチウム二次電池用負極活物質を含む負極と、電解質とを含むリチウム二次電池を提供する。

【 0 0 2 6 】

その他、本発明の実現例の具体的な事項は、以下の詳細な説明に含まれている。

【 0 0 2 7 】

以下、発明の実現例をより詳細に説明する。ただし、これは例示として示されるものであって、これによって発明が制限されることはなく、発明は、後述する請求項の範囲によってのみ定義される。

【 0 0 2 8 】

発明の一実現例によるリチウム二次電池用負極活物質は、ナノチューブを含むものである。このようなナノチューブは、ナノスケールの厚さを有する外壁を含み、当該外壁によって定義される管形状を呈している。さらに、前記ナノチューブの外壁は、シリコン、ゲルマニウム、アンチモン、またはこれらの中から選択された２種以上の非炭素系物質を含み、好ましくは、このような特定の非炭素系物質のみを含むことができる。

【 0 0 2 9 】

より具体的には、前記ナノチューブは、前記特定の非炭素系物質を含む外壁に囲まれ、一側または両側が開放された管（パイプまたはチューブ）形状を呈しているナノ構造体からなり得る。この時、前記外壁によって囲まれた管形状のナノチューブは、ナノスケールの平均直径を有することができ、ナノスケールまたはマイクロスケールの長さを有することができる。さらに、前記ナノチューブの断面形態は、中空の円形、楕円形、または多角形などのいずれの形態にもなり得る（図 1 および図 2（b）参照）。図 1 は、このようなナノチューブの概略模式図である。

【 0 0 3 0 】

本明細書において、「充放電実施後」といった明示的な別の記載がない限り、前記ナノチューブの断面の（平均）直径、外壁の厚さ、長さ、またはその他の特性は、前記負極活物質を含むリチウム二次電池の充放電が実施される前の状態において、前記ナノチューブが有する初期特性を意味することができる。

【 0 0 3 1 】

一方、本発明者らは、後述する所定の製造方法により、上述した構造および形態を有するナノチューブが得られることを見出した。このようなナノチューブは、ナノスケールの薄い外壁に囲まれた管形状を呈することにより、前記外壁および外壁に囲まれたナノチューブ内の空間が、電池の充放電時に発生する負極活物質、例えば、シリコンのような特定の非炭素系物質の大きな体積変化を効果的に緩衝することができる。

【 0 0 3 2 】

したがって、このようなナノチューブを含む負極活物質は、リチウム二次電池の充放電時に活物質の大きな体積変化による微粉化および電氣的脱離が大きく低減することができ、その結果、優れたサイクル寿命特性または容量維持率を示すことができる。

【 0 0 3 3 】

また、前記ナノチューブは、基本的に比較的高いリチウム結合量（例えば、シリコンの

10

20

30

40

50

理論的最大値： $Li_{4.1}Si$)を示すシリコン、ゲルマニウム、またはアンチモンなどの特定の非炭素系物質を主成分として含む。これに加えて、前記ナノチューブは、その構造的な特性上、その内面および外面にわたって電解質と接触する面積が大きく、この広い表面積にわたってリチウムのドーブおよび脱ドーブが活発に生じることができる。

【0034】

したがって、前記負極活物質およびこれを含むリチウム二次電池は、より向上した容量特性を示すことができる。

【0035】

そして、前記ナノチューブを定義する外壁上には、後述する製造過程に使用された有機官能基由来の無定形炭素層が形成でき、このような無定形炭素層は、約5 nm以下の厚さ、例えば、約0 ~ 5 nmの厚さ、好ましくは約1 ~ 5 nmの厚さ、より好ましくは約1 ~ 3 nmの厚さを有することができる。

【0036】

リチウム二次電池の充放電時にリチウムイオンが挿入/脱離する過程において、前記外壁の主成分となる非炭素系物質の裸の粒子(bare particle)が電解質に露出し続けた場合、前記非炭素系物質を含む活物質の活性面(active surface)が継続して保護(passivation)され、これは、電池の容量損失をもたらすことがある。しかし、前記ナノチューブの外壁上に無定形炭素層が形成されると、このような炭素層が前記特定の非炭素系物質と電解質との直接的接触を少なくし、上述した容量損失を低減することができる。したがって、このようなナノチューブを含む負極活物質などの容量維持率および容量特性などをより向上させることができる。

【0037】

また、前記無定形炭素層は、ナノチューブの外壁に比べて非常に薄い厚さ、約5 nm以下、例えば、約0 ~ 5 nmの厚さ、好ましくは約1 ~ 5 nmの厚さ、より好ましくは約1 ~ 3 nmの厚さで外壁の外面および/または内面上に形成できる。

【0038】

このように、前記負極活物質では、シリコンなどの非炭素系物質を主成分として含むナノチューブ上に、非常に薄い厚さを有する炭素層のみが形成されていてもよく、このような炭素層を含まなくてもよい。このような構造は、以前に知られたナノチューブの構造、例えば、シリコン層を含む炭素ナノチューブなどの構造とは全く異なる新規のもので、かつてはこのような薄い厚さの炭素層を有するナノチューブの構造は知られたことがない。

【0039】

このような炭素層の薄い厚さにより、前記非炭素系物質と電解質との直接的接触を効果的に少なくすることができながらも、負極活物質に含まれている炭素の含有量の増加による容量特性の低下を最少化することができる。

【0040】

一方、前記発明の一実現例による負極活物質において、前記ナノチューブの外壁は、実質的に純粋な非炭素系物質のみを含むことにより、前記シリコン、ゲルマニウム、またはアンチモンのみを含むことができる。この時、「実質的に純粋な非炭素系物質」からなるとは、不純物がFT-IRの検出限界未満の含有量、例えば、約100 ppm未満、好ましくは約50 ppm未満、より好ましくは約0 ~ 30 ppmの含有量で含まれていることを意味することができる。この時、前記不純物は、前記ナノチューブをなすシリコン、ゲルマニウム、またはアンチモンの特定の非炭素系物質を除いて、ナノチューブの製造過程に使用されるアルミナなどの無機酸化物や、リチウムと結合することができない任意の無機物または無機酸化物を含むことができる。ただし、前記ナノチューブの外壁は、製造過程での空気との接触などにより、前記非炭素系物質と酸素との化学的結合(例えば、Si-Oなど)を含むか含まなくてもよく、単にこのような非炭素系物質と酸素との化学的結合を、検出可能な有効量で含まないことがより好ましい。

【0041】

このように、前記外壁およびナノチューブが実質的に純粋な非炭素系物質、例えば、シ

10

20

30

40

50

リコン、ゲルマニウム、またはアンチモンの1種以上のみを含むことにより、前記負極活物質およびリチウム二次電池が、このような非炭素系物質の特性、例えば、高いリチウム結合量などに起因するより優れた容量特性を示すことができる。

【0042】

また、前記ナノチューブの外壁は、約40nm以下、例えば、約10~30nm、好ましくは約15~30nmの厚さを有することができる。なお、前記ナノチューブは、その断面の平均直径が約180~300nm、より具体的には約180~280nm、好ましくは約200~280nmとなり得る。前記ナノチューブがこのような範囲の外壁厚さおよび断面の平均直径を有することにより、前記外壁および外壁に囲まれたナノチューブ内の空間が、電池の充放電時に発生する活物質の大きな体積変化をより効果的に緩衝することができる。これにより、負極活物質およびリチウム二次電池が、より優れたサイクル寿命特性および容量維持率を示すことができる。

10

【0043】

そして、本発明者らの分析の結果、前記ナノチューブは、断面直径に比べて長さの長い管形状を呈することができるが、その長さはマイクロスケールとなり得、例えば、約1~50 μ mの長さ、好ましくは約10~50 μ mの長さ、あるいは約1~30 μ mの長さを有し得ることが確認された。

【0044】

また、前記ナノチューブは、例えば、200回の充放電実施後、約70nm以下、例えば、約20~60nm、好ましくは約30~60nmの外壁厚さを有することができる。なお、前記ナノチューブは、このような充放電実施後、その断面の平均直径が約200~350nm、より具体的には約200~330nm、好ましくは約200~300nmとなり得る。リチウム二次電池の充放電実施後も、このような範囲の外壁厚さおよびナノチューブの平均直径を維持することにより、活物質の体積変化に対する優れた緩衝効果を維持することができ、負極活物質およびリチウム二次電池が、より優れたサイクル寿命特性などを示すことができる。

20

【0045】

なお、充放電実施後に、前記外壁の厚さまたはナノチューブの断面直径が一部変化しても、前記ナノチューブの形態や構造などは大きな変化を見せずに維持されることにより、前記負極活物質などのサイクル寿命特性が優れて維持できる。

30

【0046】

一方、本発明者らの確認の結果、前記ナノチューブの外壁の外面上には、無定形を呈する非炭素系物質が含まれ、前記外面の少なくとも一部がこのような無定形の非炭素系物質で覆われることが可能であることが観察され、また、前記外壁の内面上には、ダイヤモンドのようなキュービック型結晶形態を有する前記非炭素系物質が存在していることが観察された。

【0047】

また、200回の充放電実施後、前記ナノチューブの外壁は、前記非炭素系物質の無定形マトリックスにそのナノ結晶が分散した形態を呈することができ、前記非炭素系物質のナノ結晶は、約1~10nm、好ましくは約2~7nm、より好ましくは3~6nmの平均粒径を有することができる。これにより、前記無定形マトリックスの形成によって電池の充放電による活物質の体積変化がより効果的に緩衝可能であり、前記負極活物質およびリチウム二次電池が、より優れたサイクル寿命特性などを示すことができる。

40

【0048】

一方、前記発明の一実現例による負極活物質は、前記ナノチューブをそれぞれ分離された形態で含むこともできるが、これとは異なり、複数のナノチューブを含むナノチューブバンドルを含むこともできる。このようなナノチューブバンドルは、例えば、図2(a)ないし図2(c)に示されているように、複数のナノチューブが束状に集合して規則的に配列および結合された形態を呈することができる。

【0049】

50

このようなナノチューブバンドルには、複数のナノチューブが規則的に配列および結合されているため、これらのナノチューブの内部空間に電解質が満たされ得る。したがって、前記負極活物質がこのようなナノチューブバンドルを含むことにより、当該負極活物質の電解質との接触面積がより大きくなり得、リチウムのドーブおよび脱ドーブが活発に生じることができる。また、リチウム二次電池の電解質が負極と接する部分で均一に拡散することができ、前記規則的に配列されたナノチューブが、充放電時にリチウムイオンおよび電子の移動経路をより短くすることができる。

【0050】

したがって、前記負極活物質およびこれを含むリチウム二次電池が、より向上した容量特性および高率特性などを示すことができる。

10

【0051】

上述したリチウム二次電池用負極活物質は、通常の負極活物質と同様に、導電材、結合剤、および溶媒などと混合されて負極活物質組成物として提供可能であり、このような組成物を集電体上に塗布するなどの方法によってリチウム二次電池の負極に適用可能である。

【0052】

一方、発明の他の実現例によれば、上述したリチウム二次電池用負極活物質の製造方法が提供される。このような製造方法は、シリコン、ゲルマニウム、およびアンチモンからなる群より選択される1種以上の非炭素系物質を有機官能基に改質するステップと、前記有機官能基に改質された非炭素系物質の溶液に多孔性無機酸化物膜を浸漬するステップと、前記浸漬された多孔性無機酸化物膜を熱処理するステップと、前記多孔性無機酸化物膜を除去するステップとを含むことができる。

20

【0053】

本発明者らの実験の結果、このような製造方法により、上述したようなナノチューブが形成され、発明の一実現例によるリチウム二次電池用負極活物質が製造できることが明らかになった。より具体的には、このような製造方法では、前記多孔性無機酸化物膜の気孔内壁に沿って前記特定の非炭素系物質を含む外壁が形成でき、前記多孔性無機酸化物膜を除去すると、上述したナノチューブおよびこれを含むリチウム二次電池用負極活物質が形成できる。したがって、このような製造方法により、充放電時に活物質の体積変化を効果的に緩衝することができながらも、大きな比表面積によって優れた容量および高率特性を示す負極活物質が製造可能である。

30

【0054】

また、以下にさらに詳細に説明するが、前記熱処理工程によって有機官能基を分解または除去することにより、前記ナノチューブ上に、非常に薄い炭素層のみが残るか、このような炭素層すら残らないようにすることができる。このような薄い炭素層の存在により、ナノチューブの主成分である非炭素系物質と電解質との直接的接触を効果的に少なくすることができながらも、負極活物質に含まれている炭素の含有量の増加による容量特性の低下を最少化することができる。したがって、前記製造方法によってより優れた特性を示す負極活物質が製造できる。

【0055】

以下、このような発明の他の実現例による製造方法についてより具体的に説明する。

40

【0056】

前記製造方法では、まず、前記シリコン、ゲルマニウム、またはアンチモンなどの非炭素系物質を有機官能基に改質し、その溶液を形成する。まず、前記非炭素系物質を有機官能基に改質すると、粘性のあるゲル形態で得られるが、その後の工程の進行などのために、前記有機官能基に改質された非炭素系物質を溶媒に加えて、前記有機官能基に改質された非炭素系物質の溶液を得ることができる。

【0057】

このような溶液について後述する負極活物質の製造工程をすべて行うと、前記非炭素系物質はナノチューブをなすことができ、前記有機官能基は除去されるか、あるいはこのよ

50

うなナノチューブ上の炭素層をなすことができる。

【0058】

前記非炭素系物質を改質するための有機官能基としては、 C_nH_m （ここで、前記 n および m は、1以上の整数である。）で表示される炭化水素系有機基を挙げることができ、具体的には、脂肪族有機基、脂環族有機基、および芳香族有機基からなる群より選択される官能基を挙げることができる。例えば、前記脂肪族有機基は、炭素数1～30の脂肪族有機基として、炭素数1～30のアルキル基、具体的には炭素数1～15のアルキル基；炭素数2～30のアルケニル基、具体的には炭素数2～18のアルケニル基；または炭素数2～30のアルキニル基、具体的には炭素数2～18のアルキニル基であり得、前記脂環族有機基は、炭素数3～30の脂環族有機基として、炭素数3～30のシクロアルキル基、具体的には炭素数3～18のシクロアルキル基；炭素数3～30のシクロアルケニル基、具体的には炭素数3～18のシクロアルケニル基；または炭素数3～30のシクロアルキニル基、具体的には炭素数5～18のシクロアルキニル基であり得、前記芳香族有機基は、炭素数6～30の芳香族有機基として、炭素数6～30のアリール基、具体的には炭素数6～18のアリール基であり得る。前記有機官能基のさらなる具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、およびフェニル基からなる群より選択される1種以上の官能基を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

10

【0059】

前記非炭素系物質を有機官能基に改質する工程は、当該分野において広く知られた工程であるため、本明細書において詳細な説明は省略するが、これは当業者にとって容易に理解できることは自明である。

20

【0060】

また、前記有機官能基に改質された非炭素系物質を加えて、その溶液を形成するための溶媒としては、 n -ヘキサンのような炭化水素系溶媒を使用することができ、この他にも、前記シリコン、ゲルマニウム、またはアンチモンなどを溶解してその粘度を減少させることができる任意の有機溶媒を使用することができる。

【0061】

一方、前記有機官能基に改質された非炭素系物質の溶液を形成した後には、多孔性無機酸化物膜を前記溶液に浸漬させるようになる。

30

【0062】

この時、前記多孔性無機酸化物膜は、最終的に製造しようとするナノチューブの断面直径および長さに対応する直径および長さの微細気孔を多数含むものである。このような多孔性無機酸化物膜を前記非炭素系物質の溶液に浸漬させると、前記微細気孔内に前記非炭素系物質の溶液が存在することができ、後の工程で熱処理などを行うと、この微細気孔の大きさに対応するナノチューブが前記微細気孔内に形成可能である。

【0063】

前記多孔性無機酸化物膜は、前記ナノチューブに相応する大きさの気孔が多数形成された任意の無機酸化物膜からなり得、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、セリア、またはジルコニアを含むか、これらの中から選択された2種以上を含むことができる。この他にも、以前から市販または公知された任意の多孔性無機酸化物膜を使用することもできる。

40

【0064】

さらに、このような浸漬工程は、前の工程で前記有機官能基に改質された非炭素系物質が溶媒に溶解して粘度が減少した状態で行われることにより、前記溶液が前記多孔性無機酸化物膜上の微細気孔に容易に浸透してしみ込むことができる。

【0065】

前記浸漬ステップの後には、前記非炭素系物質の溶液に浸漬された多孔性無機酸化物膜を熱処理する。

【0066】

50

このような熱処理工程を経ると、前記多孔性無機酸化物膜の微細気孔の内壁に沿って前記シリコン、ゲルマニウム、またはアンチモンなどの非炭素系物質が結合されてナノチューブが形成できる。また、前記有機官能基は分解されて除去されるか、炭素のみが残るようになって、前記ナノチューブ上の無定形炭素層を形成することができる。このように形成された炭素層は、前記非炭素系物質と多孔性膜をなす無機酸化物との直接的な反応を抑制することで高温熱処理を可能にすることができる。また、その後の多孔性無機酸化物膜の除去ステップにおいて、前記非炭素系物質が酸性水溶液または塩基性水溶液に容易に溶解しないようにすることができる。

【0067】

前記熱処理工程は、約600～1000、好ましくは約700～1000、より好ましくは約800～1000で実施することができる。このような温度範囲で熱処理を行うことにより、上述したナノチューブおよびこれを含む負極活物質を効果的に形成することができる。前記非炭素系物質と炭素層との反応などを抑制することができる。例えば、前記シリコンなどの非炭素系物質と炭素層とが反応して、不導体のSiCなどを形成することなどを防止することができる。

10

【0068】

なお、前記熱処理工程は、真空雰囲気または不活性雰囲気下で実施することができ、この場合、副反応が生じることを防止することができる。前記不活性雰囲気は、アルゴン雰囲気または窒素雰囲気であり得るが、これらに限定されるものではない。

【0069】

20

一方、前記熱処理ステップの前に、前記非炭素系物質の溶液に浸漬された多孔性無機酸化物膜を、約100～200、好ましくは約100～180、より好ましくは100～160で乾燥（あるいは第1次熱処理）するステップをさらに行うこともでき、このような乾燥または第1次熱処理工程を行った後、上述した高温熱処理工程を行うことにより、より効果的に多孔性無機酸化物膜の気孔内にナノチューブを形成することができる。

【0070】

上述した熱処理ステップを行った後には、多孔性無機酸化物膜を除去する。これによってナノチューブを形成することができ、当該ナノチューブ上に選択的に炭素層が形成できる。

【0071】

30

前記多孔性無機酸化物膜を除去する工程は、前記熱処理工程を経た生成物に、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムなどのような塩基性物質またはHFなどのような酸性物質を加えることによって進行することができる。このような除去工程は、前記多孔性無機酸化物膜ができるだけ完全に除去可能な適切な時間、例えば、約2～5時間、好ましくは約2～4時間、より好ましくは約2～3時間実施することができる。

【0072】

上述した製造方法により、すでに上述したナノチューブおよび発明の一実現例によるリチウム二次電池用負極活物質が製造できる。

【0073】

前記リチウム二次電池用負極活物質は、リチウム二次電池のような電気化学セルの負極に有用に使用可能である。前記リチウム二次電池は、前記負極活物質を含む負極と共に、正極活物質を含む正極と、電解質とを含む。

40

【0074】

前記負極は、前記リチウム二次電池用負極活物質と、導電材、結合剤、および溶媒を混合して負極活物質組成物を製造した後、銅集電体上に直接コーティングおよび乾燥して製造することができる。あるいは、前記負極活物質組成物を別途の支持体上にキャストした後、この支持体から剥離して得られたフィルムをアルミニウム集電体上にラミネートして製造することができる。

【0075】

前記導電材としては、カーボンブラック、黒鉛、金属粉末を使用し、結合剤は、ビニリ

50

デンフルオライド/ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ポリビニリデンフルオライド、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、およびそれらの混合物が使用可能であるが、これらに限定されるものではない。前記溶媒としては、N-メチルピロリドン、アセトン、テトラヒドロフラン、デカンなどを使用することができるが、これらに限定されるものではない。この時、負極活物質、導電材、結合剤、および溶媒の含有量は、リチウム二次電池において通常使用する水準で使用可能である。

【0076】

前記正極は、負極と同様に、正極活物質、結合剤、および溶媒を混合してアノード活物質組成物を製造し、これをアルミニウム集電体に直接コーティングするか、別途の支持体上にキャストし、この支持体から剥離させた正極活物質フィルムを銅集電体にラミネートして製造することができる。この時、正極活物質組成物は、必要な場合には導電材をさらに含有することができる。

10

【0077】

前記正極活物質としては、リチウムを挿入/脱離可能な材料が使用され、前記正極活物質としては、金属酸化物、リチウム複合金属酸化物、リチウム複合金属硫化物、およびリチウム複合金属窒化物などが使用可能であるが、これらに限定されるものではない。

【0078】

前記リチウム二次電池は、通常の電池構成によってセパレータを追加で含むことができる。このようなセパレータとしては、リチウム二次電池において通常使用されるものであればいずれも使用可能であり、具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニリデンフルオライド、またはこれらの2層以上の多層膜が使用可能であり、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使用可能であることはもちろんである。

20

【0079】

前記リチウム二次電池に充填される電解質としては、非水性電解質または公知の固体電解質などを使用することができるが、リチウム塩が溶解したものをを使用することができる。

【0080】

前記非水性電解質の溶媒としては、エチレンカーボネート、ジエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネートなどの環状カーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、 γ -ブチロラクトンなどのエステル類、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,2-ジオキサン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類などを使用することができるが、これらに限定されるものではない。これらを単独または複数組み合わせ使用することができる。特に、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒を使用することができる。

30

【0081】

また、電解質としては、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルなどの重合体電解質に電解液を含浸したゲル状重合体電解質や、 LiI 、 Li_3N などの無機固体電解質を使用することができるが、これらに限定されるものではない。

40

【0082】

この時、リチウム塩としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAlO_4$ 、 $LiAlO_2$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiCl$ 、および LiI からなる群より選択されたものを使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【発明の効果】

50

【0083】

本発明によれば、より優れたサイクル寿命特性および容量特性などを示す負極活物質およびその製造方法と、リチウム二次電池が提供できる。

【0084】

したがって、このような負極活物質を用いてより優れた特性を有するリチウム二次電池の提供が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【0085】

【図1】発明の一実現例によるリチウム二次電池用負極活物質に含まれるナノチューブの概略模式図である。

【図2】(a)ないし(f)は、実施例1の負極活物質に含まれているナノチューブのSEM写真、TEMイメージ、およびX線回折パターンである。

【図3】実施例1の負極活物質に含まれているナノチューブのラマンスペクトルおよびFT-IRスペクトルである。

【図4】(a)ないし(d)は、実施例1の負極活物質を含むリチウム二次電池を用いて充放電実施後、その特性を測定した結果を示すグラフである。

【図5】実施例1の負極活物質を含むリチウム二次電池を用いて200サイクルの充放電実施後、ナノチューブのSEM写真およびTEMイメージを示す。

【発明を実施するための形態】

【0086】

以下、発明の具体的な実施例により、発明の作用および効果をより詳細に説明する。ただし、このような実施例は、発明の例示として示されたものにすぎず、これによって発明の権利範囲が定められるのではない。

【0087】

実施例

(実施例1)

ブチル基に改質されたシリコン溶液の製造

SiCl_4 (純度99.999%、アルドリッチ社製) 30gおよびトリ(エチレングリコールジメチルエーテル)溶媒200gを完全に混合した後、この混合液をナトリウムナフタリド(sodium naphthalide; 100g)溶液に加えた。このように得られた溶液を還流させながら、400で9時間加熱した。この溶液をブチルリチウム(99%)90mlと混合し、一晩中攪拌した。この時、n-ブチルリチウムが SiCl_4 と反応して、ブチル基に改質されたシリコンが形成された。溶媒とナフタレンを、回転蒸発器(rotary evaporator)を用い、真空で、120に加熱することによって除去し、NaClおよびLiCl副生成物を、過量のn-ヘキサンおよび水を用いて抽出(partitioning)することによって除去した。得られた生成物の、ブチル基に改質されたシリコンは、淡黄色の粘性があるゲルであり、これをn-ヘキサンの加えて粘度を減少させ、ブチル基に改質されたシリコン溶液を形成した。

【0088】

リチウム二次電池用負極活物質の製造

多孔性アルミナ膜(porous anodized alumina membrane; Whatman, Anodisc, ~200-250nm)を、25で2分間、前記ブチル基に改質されたシリコン溶液に浸漬させ、真空下、200にて2時間、乾燥および熱処理した。このような工程(浸漬および乾燥)を3回さらに繰り返し、シリコン-ブチル/アルミナナノチューブ複合体を得た。前記複合体を、真空下、1000にて3時間、さらに熱処理した。このような熱処理によって得られた結果物を、希釈した3MのNaOH水溶液で2時間処理し、蒸溜水およびエタノールで数回洗浄することにより、前記多孔性アルミナ膜を前記複合体から除去した。最終的に、生成物を120で一晩中真空乾燥してナノチューブを得た。このようなナノチューブは、ほぼ230nmの断面平均直径、約20nmの外壁厚さ、および約40μmの長さを有するものと測定され、前

10

20

30

40

50

記外壁の内面および外面上に1nmの厚さを有する炭素層が形成されていることが観察された。また、前記ナノチューブは、束状に集合して規則的に配列および結合されたナノチューブバンドル形態で得られることが確認された。このようなナノチューブを、実施例1の負極活物質とした。

【0089】

(実施例2)

リチウム二次電池用負極活物質の製造

多孔性アルミナ膜(porous anodized alumina membrane; Whatman, Anodisc、~300nm)を使用し、これを、25で2分間、実施例1と同様の方法で製造されたブチル基に改質されたシリコン溶液に浸漬させた。次いで、その結果物を、真空下、150にて12時間、乾燥および熱処理した。このような工程(浸漬および乾燥)を4回さらに繰り返し、シリコン-ブチル/アルミナナノチューブ複合体を得た。前記複合体を、真空下、900にて3時間、さらに熱処理した。このような熱処理によって得られた結果物を、希釈した3MのNaOH水溶液で6時間処理し、蒸溜水およびエタノールで数回洗浄することにより、前記多孔性アルミナ膜を前記複合体から除去した。最終的に、生成物を100で一晩中真空乾燥してナノチューブを得た。このようなナノチューブは、ほぼ180nmの断面平均直径、約30nmの外壁厚さ、および約10μmの長さを有するものと測定され、前記外壁の内面および外面上に2nmの厚さを有する炭素層が形成されていることが観察された。また、前記ナノチューブは、束状に集合して規則的に配列および結合されたナノチューブバンドル形態で得られることが確認された。このようなナノチューブを、実施例2の負極活物質とした。

【0090】

(実施例3)

リチウム二次電池用負極活物質の製造

多孔性アルミナ膜(porous anodized alumina membrane; Whatman, Anodisc、~300nm)を使用し、これを、25で2分間、実施例1と同様の方法で製造されたブチル基に改質されたシリコン溶液に浸漬させた。次いで、その結果物を、真空下、200にて1時間、乾燥および熱処理した。このような工程(浸漬および乾燥)を3回さらに繰り返し、シリコン-ブチル/アルミナナノチューブ複合体を得た。前記複合体を、真空下、1000にて3時間、さらに熱処理した。このような熱処理によって得られた結果物を、希釈した6MのNaOH水溶液で5時間処理し、蒸溜水およびエタノールで数回洗浄することにより、前記多孔性アルミナ膜を前記複合体から除去した。最終的に、生成物を100で一晩中真空乾燥してナノチューブを得た。このようなナノチューブは、ほぼ250nmの断面平均直径、約30nmの外壁厚さ、および約1μmの長さを有するものと測定され、前記外壁の内面および外面上に3nmの厚さを有する炭素層が形成されていることが観察された。また、前記ナノチューブは、束状に集合して規則的に配列および結合されたナノチューブバンドル形態で得られることが確認された。このようなナノチューブを、実施例3の負極活物質とした。

【0091】

(実施例4)

ブチル基に改質されたゲルマニウム(Ge)溶液の製造

SiCl₄(純度99.999%、アルドリッチ社製)の代わりに、GeCl₄(純度99.9%、アルファ社製)を使用したことを除けば、実施例1と同様の方法でブチル基に改質されたゲルマニウム溶液を製造した。

【0092】

リチウム二次電池用負極活物質の製造

多孔性アルミナ膜(porous anodized alumina membrane; Whatman, Anodisc、~200-250nm)を使用し、これを、25で2分間、前記ブチル基に改質されたゲルマニウム溶液に浸漬させた。次いで、その結果物を、真空下、100にて9時間、乾燥および熱処理した。このような工程(浸

10

20

30

40

50

漬および乾燥)を3回さらに繰り返し、ゲルマニウム-ブチル/アルミナナノチューブ複合体を得た。前記複合体を、真空下、800にて3時間、さらに熱処理した。このような熱処理によって得られた結果物を、希釈した3MのNaOH水溶液で9時間処理し、蒸溜水およびエタノールで数回洗浄することにより、前記多孔性アルミナ膜を前記複合体から除去した。最終的に、生成物を100で一晩中真空乾燥してナノチューブを得た。このようなナノチューブは、ほぼ280nmの断面平均直径、約20nmの外壁厚さ、および約10 μ mの長さを有するものと測定され、前記外壁の内面および外面上に2nmの厚さを有する炭素層が形成されていることが観察された。また、前記ナノチューブは、束状に集合して規則的に配列および結合されたナノチューブバンドル形態で得られることが確認された。このようなナノチューブを、実施例4の負極活物質とした。

10

【0093】

(実施例5)

リチウム二次電池用負極活物質の製造

多孔性アルミナ膜(porous anodized alumina membrane; Whatman, Anodisc、 ~ 250 nm)を使用し、これを、25で2分間、実施例4と同様の方法で製造されたブチル基に改質されたゲルマニウム溶液に浸漬させた。次いで、その結果物を、真空下、100にて9時間、乾燥および熱処理した。このような工程(浸漬および乾燥)を2回さらに繰り返し、ゲルマニウム-ブチル/アルミナナノチューブ複合体を得た。前記複合体を、真空下、700にて6時間、さらに熱処理した。このような熱処理によって得られた結果物を、希釈した3MのNaOH水溶液で9時間処理し、蒸溜水およびエタノールで数回洗浄することにより、前記多孔性アルミナ膜を前記複合体から除去した。最終的に、生成物を100で一晩中真空乾燥してナノチューブを得た。このようなナノチューブは、250nmの断面平均直径、15nmの外壁厚さ、および20 μ mの長さを有するものと測定され、前記外壁の内面および外面上に1nmの厚さを有する炭素層が形成されていることが観察された。また、前記ナノチューブは、束状に集合して規則的に配列および結合されたナノチューブバンドル形態で得られることが確認された。このようなナノチューブを、実施例5の負極活物質とした。

20

【0094】

(実施例6)

ブチル基に改質されたアンチモン(Sb)溶液の製造

SiCl_4 (純度99.999%、アルドリッチ社製)の代わりに、 SbCl_5 (純度99.9%、アルファ社製)を使用したことを除けば、実施例1と同様の方法でブチル基に改質されたアンチモン溶液を製造した。

30

【0095】

リチウム二次電池用負極活物質の製造

多孔性アルミナ膜(porous anodized alumina membrane; Whatman, Anodisc、 $\sim 200-350$ nm)を使用し、これを、常温で10分間、前記ブチル基に改質されたアンチモン溶液に浸漬させた。次いで、その結果物を、真空下、100にて1時間、乾燥および熱処理した。このような工程(浸漬および乾燥)を2回さらに繰り返し、アンチモン-ブチル/アルミナナノチューブ複合体を得た。前記複合体を、真空下、650にて5時間、さらに熱処理した。このような熱処理によって得られた結果物を、希釈した6MのNaOH水溶液で5時間処理し、蒸溜水およびエタノールで数回洗浄することにより、前記多孔性アルミナ膜を前記複合体から除去した。最終的に、生成物を600で一晩中真空乾燥してナノチューブを得た。このようなナノチューブは、ほぼ200nmの断面平均直径、約20nmの外壁厚さ、および約5 μ mの長さを有するものと測定され、前記外壁の内面および外面上に1nmの厚さを有する炭素層が形成されていることが観察された。また、前記ナノチューブは、束状に集合して規則的に配列および結合されたナノチューブバンドル形態で得られることが確認された。このようなナノチューブを、実施例6の負極活物質とした。

40

【0096】

50

(参考例1)

シリコン粉末(シグマアルドリッチ社製、20ミクロン)と天然黒鉛を用いて、800 rpmで8時間、ボールミリング工程を実施することにより、炭素コーティングされたシリコン粒子を製造し、その後、これをリチウム二次電池用負極活物質として使用した。この時、前記炭素コーティングされたシリコン粒子において、炭素対シリコンの重量比は44:56であった。

【0097】

ナノチューブおよびこれを含む負極活物質の構造および形態の分析

実施例1で製造されたリチウム二次電池用負極活物質に含まれているナノチューブを、走査電子顕微鏡(SEM)写真撮影して、図2(a)ないし図2(c)に示した。図2(a)は、前記ナノチューブが集合したナノチューブバンドル全体の様子を撮影した写真であり、図2(b)は、前記ナノチューブバンドルを上から撮影した写真で、ナノチューブの末端開口部を示し、図2(c)は、前記ナノチューブバンドルを側面から撮影した写真である。このようなSEM写真から分析した結果、前記ナノチューブは、約200~250nmの断面直径(断面平均直径:230nm)を有し、外壁厚さが約20nm、長さが約40μmであることが確認された(前記ナノチューブバンドルを超音波処理してナノチューブを分離することができ、これより前記断面直径、外壁厚さ、および長さなどをより具体的に測定することができる。)

【0098】

また、前記実施例1のナノチューブを高解像度透過電子顕微鏡(TEM)で分析し、X線回折分析して、その結果を図2(d)ないし図2(f)に示した。図2(d)は、前記ナノチューブの外壁のTEMイメージであり、図2(e)は、前記外壁端部の高解像度TEM(HR-TEM)イメージであり、図2(f)は、前記外壁内面のHR-TEMイメージである。そして、図2(f)の挿入された図は、前記外壁内面のX線回折パターンである。

【0099】

図2(e)を参照すると、1.93のd間隔(spacing)値に相応する(220)面の弱い格子縞(weak lattice fringe)が観察できるが、これは、外壁の外表面が無定形シリコン相で覆われていることを表す。図2(f)では、前記外壁内面の内面部分を高倍率で拡大して示しているが、当該領域の回折パターンおよび格子縞像(lattice fringe images)は、シリコン相(silicon phase)の存在を確認させることができる。なお、前記ナノチューブのX線回折パターンは、ダイヤモンドのようなキュービック型結晶形態のシリコン相の存在を示す。

【0100】

ラマンスペクトル分析

図3は、前記実施例1で得られたナノチューブのラマンスペクトル分析の結果を示す。このスペクトルにおいて、 $\sim 516\text{ cm}^{-1}$ での強くかつ鋭いピークは、Si-Siストレッチングモード(stretching mode)と関連づけられており、これは、対照群のシリコンウエハのラマンスペクトルと非常に類似している。 $\sim 957\text{ cm}^{-1}$ での小さいピークは、無定形Si-Siストレッチングモードを示すものであり、これは、シリコンウエハでも観測される。 ~ 1360 および $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ の他の2つのピークは、それぞれDバンド(disordered band)およびGバンド(graphene band)を示す。製造過程中にシリコンをブチル基に改質することにより、熱処理温度に依存するものの、前記ブチル基は、炭素層からなって、ナノチューブ上に含まれていることが確認される。前記サンプルのDおよびGバンドの寸法比(dimensional ratio)は1.4と評価できる。しかし、この数値は、2より大きい比率を有する炭素コーティングされたシリコンナノ粒子および $\text{Sn}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$ ナノ粒子の数値よりはるかに小さい。

【0101】

また、図3の挿入された図は、前記ナノチューブのFT-IRスペクトルを示すが、こ

れを参照すると、 $1000 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ でのピークも存在せず、これは、ナノチューブ内にいかなる有効なSi-O化学結合もないことを表す。なお、製造されたナノチューブは、 100 ppm 未満のFT-IR検出限界以下と非常に純粋であると考えられる。なお、上述したこのような結果は、ナノチューブが非常に薄い無定形炭素層で覆われていることを指し示すものである。

【0102】

リチウム二次電池の充放電後における、ナノチューブおよびこれを含む負極活物質の構造および形態の分析

前記実施例1で得られたナノチューブの形態(morphology)などがリチウム二次電池の200サイクルの充放電後に変化されるのかを確認するために、負極を電池から分離して、負極活物質およびこれに含まれているナノチューブを、SEMおよびTEMで確認した。より具体的には、後述する実施例7~12以下に記載された方法により、半電池を用いて、 $0 \sim 1.5 \text{ V}$ で、 1 C で200サイクルの充放電を実施した後、前記負極を分離して確認した。

10

【0103】

図5(a)は、前記200サイクルの充放電実施後におけるナノチューブのSEM写真を示し、(b)は、前記ナノチューブのTEMイメージを示す。また、(c)ないし(e)は、(b)の互いに異なる3点でのHR-TEMイメージを示す。

【0104】

図5(a)を参照すると、200サイクルの充放電後も、前記ナノチューブの元の形態が明らかに維持されていることが確認される。また、図5(b)ないし(e)は、全体的に支配的な無定形相を示し、これは以前の結果に符合する。ただし、無定形シリコンマトリックス上に、 $< 5 \text{ nm}$ の粒径を有するシリコンナノ結晶の形成が現れる。無定形化は、熱力学的に好ましい結晶性中間体化合物から結晶成長ができない時に発生し、純粋な反応物より自由エネルギーの低い不安定(metastable)な無定形相が代わりに形成される。しかし、長いサイクルの充放電後に、シリコンナノ結晶の再形成が可能であることが、80サイクル後に負極で観察された。80サイクル充放電されたシリコン電極(1.5 V で充電された後)のX線回折パターンが全体的に無定形状態を示すが、HR-TEMイメージは、 5 nm 未満の粒径を有するシリコンナノ結晶の存在を現した。

20

【0105】

また、前記図5(a)ないし(c)を参照すると、200サイクルの充放電後に、前記ナノチューブの外壁厚さは約 40 nm となり、その断面の平均直径は約 300 nm に拡張されていることが確認される。このような外壁厚さなどの変化とナノチューブの形態維持により、充放電時の体積変化が効果的に緩衝できることが確認される。

30

【0106】

(実施例7~12)

半電池の製造

前記実施例1~6によって製造されたリチウム二次電池用負極活物質、スーパーPカーボンブラック、およびポリ(ビニリデンフルオライド)バインダーを80:10:10の重量比でN-メチルピロリドン溶媒中で混合して、負極活物質スラリーを製造した。前記製造された負極活物質スラリーを、 $50 \mu\text{m}$ 厚さの銅箔にコーティングし、 150°C で20分乾燥した後、ロールプレスして、負極を製造した。

40

【0107】

前記負極と、リチウム対極、微細多孔性ポリエチレンセパレータ、および電解質を用いて、ヘリウム充填されたグローブボックスでコインタイプの半電池(2016R-type)を製造した。この時、実施例1~6の負極活物質を用いて製造された半電池を、それぞれ実施例7~12の半電池とした。また、これらの半電池において、前記電解質は、エチレンカーボネート、ジエチレンカーボネート、およびエチル-メチルカーボネートを30:30:40の体積比で混合した溶媒に、 1.05 M の LiPF_6 を溶解したものを使用した。

50

【0108】

パウチタイプのリチウムイオン電池 (full cell) の製造

前記半電池と同一の負極と共に、正極 (正極活物質: LiCoO_2)、ポリエチレンセパレータ、および電解質を用いて、通常の方法でパウチタイプのリチウムイオン電池 (full cell) を製造した。この時、前記電解質としては、半電池と同様に、エチレンカーボネート、ジエチレンカーボネート、およびエチル-メチルカーボネートを 30 : 30 : 40 の体積比で混合した溶媒に、1.05 M の LiPF_6 を溶解したものを使用した。実施例 1 ~ 6 の負極活物質を用いて製造されたりチウムイオン電池を、それぞれ実施例 7 ~ 12 のリチウムイオン電池とした。

【0109】

(参考例 2)

前記参考例 1 によって製造されたりチウム二次電池用負極活物質を使用したことを除けば、前記実施例 7 ~ 12 と同様の方法で参考例 2 の半電池およびリチウムイオン電池を製造した。

【0110】

充放電特性およびクーロン効率

前記実施例 1 の負極活物質を用いて実施例 7 で製造された半電池を、0 ~ 1.5 で、0.2、1、3 および 5 C でそれぞれ充放電を実施し、その充放電特性の測定結果を図 4 (a) に示した。また、0 ~ 1.5 V で、1 C でそれぞれ 20、40、80 サイクルの充放電を実施し、その充放電特性の測定結果を図 4 (b) に示した。

【0111】

そして、前記実施例 7 で製造されたりチウムイオン電池 (full cell) を用いて、2.75 ~ 4.3 V で、0.2、1、3 および 5 C でそれぞれ 200 サイクルの充放電を実施し、その充放電特性の測定結果を図 4 (c) に示し、2.75 ~ 4.3 V で、1 C でそれぞれ 1、40、80、120 および 200 サイクルの充放電を実施し、その充放電特性の測定結果を図 4 (d) に示した (1 C = 3000 mA/g)。また、図 4 (d) の挿入された図は、前記 1 C での充放電時、サイクル回数に応じた放電容量の変化傾向を示すグラフである。

【0112】

図 4 (a) および図 4 (b) を参照すると、実施例 7 の電池は、最初の放電および充電容量がそれぞれ 3648 および 3247 mA h/g であり、これは、89% のクーロン効率を示していることが確認された。また、5 C で充電容量が 2878 mA h/g であり、これは、89% の容量維持率を示していることが確認された。これに加えて、図 4 (b) において、80 サイクル後も、3000 mA h/g の充電容量およびこれによる高い容量維持率を示していることが確認された。

【0113】

そして、図 4 (c) および図 4 (d) を参照すると、前記リチウムイオン電池において 3 および 5 C で充放電を行った場合も、容量特性が 3000 mA h/g を超過し、さらに、200 サイクルの充放電後も、1 C の充放電時、容量維持率が 89% (2804 mA h/g vs 3142 mA h/g) に達することが確認された。

【0114】

前記充放電特性の実験結果から、ナノチューブを含む実施例 1 の負極活物質およびこれを含む実施例 7 のリチウム二次電池は、以前に知られた活物質およびリチウム二次電池に比べて、非常に優れた容量特性、容量維持率、サイクル寿命特性、および高率特性などを示していることが確認された。

【0115】

次に、前記実施例 2 ~ 6 および参考例 1 の負極活物質を用いて実施例 8 ~ 12 および参考例 2 で製造された半電池を、0 ~ 1.5 V で、1 C でそれぞれ 80 サイクルの充放電を実施した。このような充放電試験の結果、測定された各半電池の初期充電容量、クーロン効率、および 80 サイクルの充放電後の充電容量を、下記表 1 に示した。

【 0 1 1 6 】

【表 1】

	負極活物質	初期充電容量 (MAH/G)	クーロン効率 (%)	80 サイクル後の容量 (MAH/G)
実施例 8	実施例 2	3200	89	3050
実施例 9	実施例 3	3150	89	3000
実施例 10	実施例 4	1450	90	1380
実施例 11	実施例 5	1420	90	1350
実施例 12	実施例 6	650	88	600
参考例 2	参考例 1	1900	87	700

10

【 0 1 1 7 】

前記表 1 を参照すると、実施例 8 ~ 12 の半電池は、以前に知られた炭素とシリコンのナノ複合体と類似しているか、これより大きく優れた高い容量特性およびクーロン効率を示し、特に、顕著に優れたサイクル寿命特性および容量維持率を示していることが確認された。つまり、前記実施例 8 ~ 12 の半電池は、シリコン、ゲルマニウム、またはアンチモンなどからなるナノチューブを含む負極活物質を含むことにより、充放電時の体積変化を効果的に緩衝し、大きく向上したサイクル寿命特性および容量維持率を示すことができる。

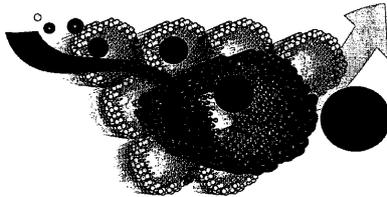
20

【 0 1 1 8 】

本発明の単なる変形または変更は、すべて当該分野における通常の知識を有する者によって容易に実施可能であり、このような変形または変更は、すべて本発明の領域に属するものとみなすことができる。

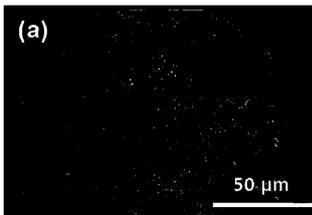
【図 1】

【図 1】



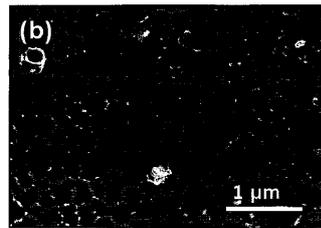
【図 2 a】

【図 2a】



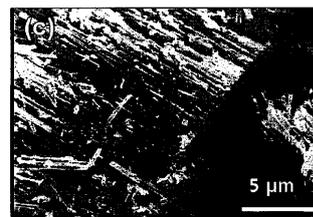
【図 2 b】

【図 2b】



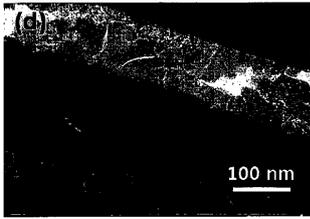
【図 2 c】

【図 2c】



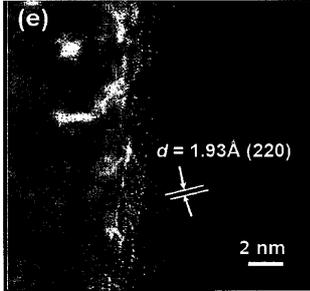
【 2 d 】

【 2d】



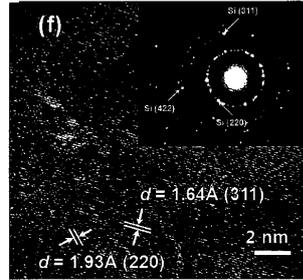
【 2 e 】

【 2e】



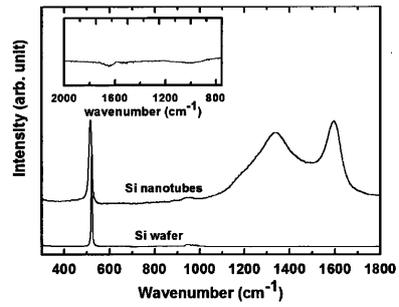
【 2 f 】

【 2f】



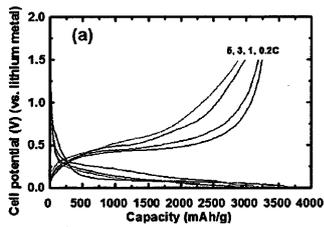
【 3 】

【 3】



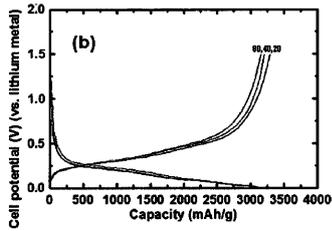
【 4 a 】

【 4a】



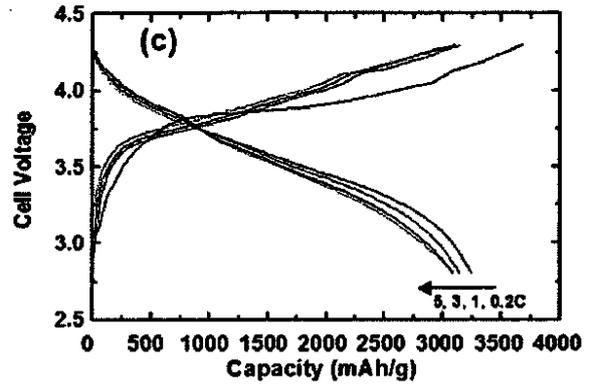
【 4 b 】

【 4b】



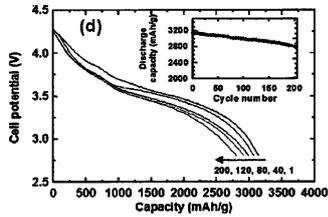
【 4 c 】

【 4c】



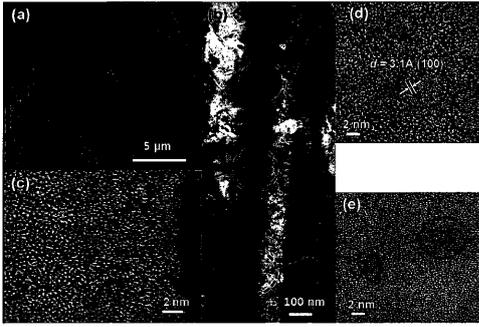
【 4 d 】

【 4d】



【 図 5 】

【 図 5 】



フロントページの続き

- (72)発明者 キ - テ ・ キム
大韓民国・テジョン・305 - 729・ユソン - グ・ジョンミン - ドン・(番地なし)・チョング
・ナレ・アパート・106 - 1603
- (72)発明者 スン - ホ ・ アン
大韓民国・テジョン・305 - 720・ユソン - グ・シンソン - ドン・(番地なし)・デリム・デ
ュレ・アパート・108 - 502
- (72)発明者 ジェ - ヨン ・ キム
大韓民国・テジョン・305 - 761・ユソン - グ・ジョンミン - ドン・(番地なし)・エキスポ
・アパート・103 - 1708
- (72)発明者 ジェピル ・ チョ
大韓民国・ウルサン・689 - 805・ウルジュ - グン・オンヤン - ウプ・パンヨン - リ・100
・ユニスト・ナチュラル・サイエンス・ビルディング・701 - 5
- (72)発明者 ミ - ヒ ・ パク
大韓民国・キョンサンナム - ド・627 - 874・ミリヤン - シ・ムアン - ミョン・ムアン - リ・
767

審査官 石井 徹

- (56)参考文献 国際公開第2007/061945(WO, A2)
特開2002-334697(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/587
H01M 4/36
H01M 4/38