

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7350072号

(P7350072)

(45)発行日 令和5年9月25日(2023.9.25)

(24)登録日 令和5年9月14日(2023.9.14)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M	4/38	(2006.01)	H 0 1 M	4/38	Z
H 0 1 M	4/36	(2006.01)	H 0 1 M	4/36	B
H 0 1 M	4/48	(2010.01)	H 0 1 M	4/36	C
H 0 1 G	11/06	(2013.01)	H 0 1 M	4/48	
H 0 1 G	11/30	(2013.01)	H 0 1 M	4/36	E

請求項の数 19 (全25頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2021-536239(P2021-536239)
(86)(22)出願日	令和1年11月14日(2019.11.14)
(65)公表番号	特表2022-514713(P2022-514713 A)
(43)公表日	令和4年2月14日(2022.2.14)
(86)国際出願番号	PCT/CN2019/118581
(87)国際公開番号	WO2021/092866
(87)国際公開日	令和3年5月20日(2021.5.20)
審査請求日	令和3年6月21日(2021.6.21)

(73)特許権者	513054978 寧徳新能源科技有限公司 Ningde Amperex Technology Limited 中国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮 新港路1号 No.1 Xingang Road, Zhangwan Town, Jiaocheng District, Ningde City, Fujian Province, 352100, People's Republic of China
(74)代理人	110003339 弁理士法人南青山国際特許事務所 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 負極材料、並びにそれを含む電気化学装置及び電子装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ケイ素複合体マトリックスを含む負極材料であって、X線回折パターンにおいて、 2θ が $28.0^\circ \sim 29.0^\circ$ の範囲にある最大強度値を I_2 とし、 2θ が $20.5^\circ \sim 21.5^\circ$ の範囲にある最大強度値を I_1 とし、 $0 < I_2 / I_1 \leq 1$ を満たし、前記ケイ素複合体マトリックスの粒子径分布が $0.3 \leq D_{n10} / D_{v50} \leq 0.6$ を満たし、前記負極材料が前記ケイ素複合体マトリックスの少なくとも一部を被覆する酸化物 MeO_y 層をさらに含み、ここで、 Me は Al 、 Si 、 Ti 、 Mn 、 V 、 Cr 、 Co 及び Zr から選ばれる少なくとも一種を含み、 y は $0.5 \sim 3$ であり、且つ前記酸化物 MeO_y 層は炭素材料を含む、負極材料。

【請求項2】

前記ケイ素複合体マトリックスの D_{v50} の範囲が $2.5 \mu m \sim 10 \mu m$ である、請求項1に記載の負極材料。

【請求項3】

前記ケイ素複合体マトリックスは SiO_x を含み、且つ $0.6 \leq x \leq 1.5$ である、請求項1に記載の負極材料。

【請求項4】

前記ケイ素複合体マトリックスはナノ Si 結晶粒子、 SiO 、 SiO_2 又はそれらの任意の組み合わせを含む、請求項1に記載の負極材料。

【請求項5】

前記ナノSi結晶粒子のサイズは100nm未満である、請求項4に記載の負極材料。

【請求項6】

前記酸化物MeOy層の厚さは0.5nm~100nmである、請求項2に記載の負極材料。

【請求項7】

前記負極材料の総重量に対して、Me元素の重量分率は0.005wt%~1wt%である、請求項2に記載の負極材料。

【請求項8】

前記負極材料の総重量に対して、前記酸化物MeOy層における炭素材料の重量分率は0.01wt%~1wt%である、請求項2に記載の負極材料。

10

【請求項9】

前記酸化物MeOy層の少なくとも一部を被覆するポリマー層をさらに含み、且つ前記ポリマー層は炭素材料を含む、請求項2に記載の負極材料。

【請求項10】

前記ポリマー層は、ポリフッ化ビニリデン及びその誘導体、カルボキシメチルセルロース及びその誘導体、カルボキシメチルセルロースナトリウム及びその誘導体、ポリビニルピロリドン及びその誘導体、ポリアクリル酸及びその誘導体、ポリスチレンブタジエンゴム、ポリアクリルアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、又はそれらの任意の組み合わせを含む、請求項9に記載の負極材料。

【請求項11】

20

前記酸化物MeOy層における前記炭素材料及び前記ポリマー層における前記炭素材料は、それぞれ独立して、カーボンナノチューブ、カーボンナノ粒子、カーボンファイバー、グラフェン、又はそれらの任意の組み合わせを含む、請求項2又は9に記載の負極材料。

【請求項12】

前記負極材料の総重量に対して、前記ポリマー層の重量分率は0.05~5wt%である、請求項9に記載の負極材料。

【請求項13】

前記ポリマー層の厚さは1nm~500nmである、請求項9に記載の負極材料。

【請求項14】

比表面積が1~50m²/gである、請求項1に記載の負極材料。

30

【請求項15】

請求項1に記載の負極材料の調製方法であって、
二酸化ケイ素と金属ケイ素粉末とをモル比1:5~5:1で混合し、混合材料を得ること；
10⁻⁴~10⁻¹kPaの圧力範囲、1100~1550の温度範囲で前記混合材料を
0.5~24h加熱して、気体を得ること；
前記得られた気体を凝縮して固体を得ること；
前記固体を粉砕してふるい分けること；及び、
400~1200の範囲で前記固体を1~24h熱処理し、熱処理された前記固体を冷却した後、前記負極材料を得ることを含む、負極材料の調製方法。

【請求項16】

40

請求項1~14のいずれか1項に記載の負極材料を含む、負極。

【請求項17】

請求項16に記載の負極を含む、電気化学装置。

【請求項18】

リチウムイオン電池である、請求項17に記載の電気化学装置。

【請求項19】

請求項18に記載の電気化学装置を含む、電子装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、エネルギー貯蔵分野に関し、具体的に、負極材料、並びにそれを含む電気化学装置及び電子装置、特にリチウムイオン電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ノートパソコン、スマートフォン、タブレットPC、ポータブル電源、無人航空機などの消費電子製品の普及に伴い、電気化学装置への要求はますます厳しくなる。例えば、電池には、軽量だけでなく、大容量で長寿命であることが要求されている。リチウムイオン電池は、高エネルギー密度、高安全性、メモリー効果なし、長寿命などの優れた利点により、市場で主流の地位を占めている。

【発明の概要】

【0003】

本発明の実施例は、せめてある程度に少なくとも一種の関連する分野に存在する問題を解決することを図り、負極材料及び当該負極材料の調製方法を提供する。本発明の実施例はさらに、当該負極材料を使用する負極、電気化学装置及び電子装置を提供する。

【0004】

一つの実施形態において、本発明は、ケイ素複合体マトリックスを含む負極材料であって、X線回折パターンにおいて、 2θ が $28.0^\circ \sim 29.0^\circ$ の範囲にある最大強度値を I_2 とし、 2θ が $20.5^\circ \sim 21.5^\circ$ の範囲にある最大強度値を I_1 とし、 $0 < I_2 / I_1 < 1$ を満たす負極材料を提供する。

【0005】

もう一つの実施形態において、本発明は、
二酸化ケイ素と金属ケイ素粉末とをモル比 $1 : 5 \sim 5 : 1$ で混合し、混合材料を得ること；
 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-1}$ kPa の圧力範囲、 $1100 \sim 1550$ の温度範囲で前記混合材料を $0.5 \sim 24$ h 加熱して、気体を得ること；

前記得られた気体を凝縮して固体を得ること；

前記固体を粉砕してふるい分けること；及び、

$400 \sim 1200$ の範囲で前記固体を $1 \sim 24$ h 熱処理し、熱処理された前記固体を冷却して、前記負極材料を得ることを含む、負極材料の調製方法を提供する。

【0006】

もう一つの実施例において、本発明は、本発明の実施例に記載される負極材料を含む負極を提供する。

【0007】

もう一つの実施例において、本発明は、本発明の実施例に記載される負極を含む電気化学装置を提供する。

【0008】

もう一つの実施例において、本発明は、本発明の実施例に記載される電気化学装置を含む電子装置を提供する。

【0009】

本発明は、SiOの前駆体から出発し、SiOの不均化度をさらに低くなるように制御することで、得られた負極材料は優れたサイクル特性を有し、且つ当該負極材料から調製されたリチウムイオン電池は、優れたレート特性及び低い膨張率を有する。

【0010】

本発明の実施例の追加の態様及び利点は、部分的に後続の説明で説明され、示されるか、又は本発明の実施例の実施を通じて説明される。

【図面の簡単な説明】

【0011】

以下では、本発明の実施例を説明するために、本発明の実施例又は先行技術を説明するための必要な図面を概略に説明する。以下に説明される図面は、本発明の実施例の一部にすぎないことは自明である。当業者にとって、創造的労力をかけない前提で、依然として

10

20

30

40

50

これらの図面に例示される構造により他の実施例の図面を得ることができる。

【図 1】図 1 は、本発明の実施例 2 の負極材料の X 線回折 (X R D) パターンを示す図面である。

【図 2】図 2 は、本発明の比較例 1 の負極材料の X 線回折 (X R D) パターンを示す図面である。

【図 3】図 3 は、本発明の一つの実施例の負極材料の構造を示す模式図である。

【図 4】図 4 は、本発明のもう一つの実施例の負極材料の構造を示す模式図である。

【図 5】図 5 は、本発明の実施例 2 の負極材料の体積基準の粒度分布曲線を示す図面である。

【図 6】図 6 は、本発明の比較例 2 の負極材料の体積基準の粒度分布曲線を示す図面である。

10

【図 7】図 7 は、本発明の実施例 2 の負極材料の走査型電子顕微鏡 (S E M) 画像を示す図面である。

【図 8】図 8 は、本発明の比較例 2 の負極材料の走査型電子顕微鏡 (S E M) 画像を示す図面である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

以下、本発明の実施例を詳細に説明する。本発明の実施例は、本発明を限定するものとして解釈されるべきではない。

【 0 0 1 3 】

20

本発明において、 D_{v50} は負極材料の累積体積百分率が 50% となる時に対応する粒子径を指し、単位は μm である。

【 0 0 1 4 】

本発明において、 D_{n10} は負極材料の累積数量百分率が 10% となる時に対応する粒子径を指し、単位は μm である。

【 0 0 1 5 】

本発明において、ケイ素複合体は、ケイ素単体、ケイ素化合物、ケイ素単体とケイ素化合物との混合物、又は異なるケイ素化合物の混合物を含む。

【 0 0 1 6 】

なお、本文において、範囲の形式で量、比率及びその他の数値を表すことがある。理解すべきことは、このような範囲形式は、便利及び簡潔のために用いられ、柔軟に理解されべく、明確的に指定される範囲に制限される数値を含むだけでなく、明確的に各数値及びサブ範囲を指定しているように、前記範囲内の全ての個別の数値又はサブ範囲を含む。

30

【 0 0 1 7 】

具体的な実施形態及び請求の範囲において、用語「の一方」、「の一つ」、「の一種」、又は、他の類似な用語で接続される項のリストは、リストされる項目のいずれか一つを意味する。例えば、項目 A 及び B がリストされると、「A 及び B の一つ」という短句は、A のみ又は B のみを意味する。もう一つの実例において、項目 A、B 及び C がリストされると、「A、B 及び C の一つ」という短句は、A のみ、B のみ又は C のみを意味する。項目 A は一つの素子を、又は複数の素子を含んでもよい。項目 B は一つの素子を、又は複数の素子を含んでもよい。項目 C は一つの素子を、又は複数の素子を含んでもよい。

40

【 0 0 1 8 】

具体的な実施形態及び請求の範囲において、用語「の少なくとも一方」、「の少なくとも一つ」、「の少なくとも一種」、又は、他の類似な用語で接続される項目のリストは、リストされる項目の任意の組み合わせを意味する。例えば、項目 A 及び B がリストされている場合、「A 及び B の少なくとも一方」という短句は、A のみ；B のみ；又は A 及び B を意味する。他の実例では、項目 A、B、及び C がリストされている場合、「A、B、及び C の少なくとも一方」という短句は、A のみ；B のみ；C のみ；A 及び B (C を除く) ；A 及び C (B を除く) ；B 及び C (A を除く) ；又は A、B、及び C のすべてを意味する。項目 A は一つの素子を、又は複数の素子を含んでもよい。項目 B は一つの素子を、又

50

は複数の素子を含んでもよい。項目Cは一つの素子を、又は複数の素子を含んでもよい。

【0019】

一、負極材料

本発明の実施例はケイ素複合体マトリックスを含む負極材料であって、X線回折パターンにおいて、 2θ が $28.0^\circ \sim 29.0^\circ$ の範囲にある最大強度値を I_2 とし、 2θ が $20.5^\circ \sim 21.5^\circ$ の範囲にある最大強度値を I_1 とし、 $0 < I_2 / I_1 < 1$ を満たす負極材料を提供する。

【0020】

いくつかの実施例において、前記負極材料は、X線回折パターンにおいて、 2θ が 28.4° にある最大強度値を I_2 とし、 2θ が 21.0° の範囲にある最大強度値を I_1 とし、 $0 < I_2 / I_1 < 1$ を満たす。

10

【0021】

いくつかの実施例において、前記ケイ素複合体マトリックスはケイ素含有物質を含み、前記ケイ素複合体マトリックスにおける前記ケイ素含有物質は、前記負極材料における前記ケイ素含有物質以外の他の物質の一種又は複数種と複合体を形成してもよい。いくつかの実施例において、前記ケイ素複合体マトリックスは、リチウムイオンを挿入及び放出することができる粒子を含む。

【0022】

いくつかの実施例において、前記ケイ素複合体マトリックスの D_{v50} の範囲は、 $2.5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ である。いくつかの実施例において、前記ケイ素複合体マトリックスの D_{v50} の範囲は、 $4 \mu\text{m} \sim 8 \mu\text{m}$ である。いくつかの実施例において、前記ケイ素複合体マトリックスの D_{v50} の範囲は、 $4.5 \mu\text{m} \sim 6 \mu\text{m}$ である。

20

【0023】

いくつかの実施例において、前記ケイ素複合体マトリックスの粒子径分布は、 $0.3 \frac{D_{n10}}{D_{v50}} < 0.6$ を満たす。いくつかの実施例において、前記ケイ素複合体マトリックスの粒子径分布は、 $0.4 \frac{D_{n10}}{D_{v50}} < 0.5$ を満たす。

【0024】

いくつかの実施例において、前記ケイ素複合体マトリックスは SiO_x を含み、且つ $0.6 < x < 1.5$ である。

【0025】

いくつかの実施例において、前記ケイ素複合体マトリックスはナノSi結晶粒子、SiO、SiO₂又はそれらの任意の組み合わせを含む。

30

【0026】

いくつかの実施例において、前記ナノSi結晶粒子のサイズは 100nm 未満である。いくつかの実施例において、前記ナノSi結晶粒子のサイズは 50nm 未満である。いくつかの実施例において、前記ナノSi結晶粒子のサイズは 20nm 未満である。いくつかの実施例において、前記ナノSi結晶粒子のサイズは 5nm 未満である。いくつかの実施例において、前記ナノSi結晶粒子のサイズは 2nm 未満である。いくつかの実施例において、前記ナノSi結晶粒子のサイズは 0.5nm 未満である。

【0027】

いくつかの実施例において、前記負極材料は、さらに前記ケイ素複合体マトリックスの少なくとも一部を被覆する酸化物 MeO_y 層を含み、ここで、MeはAl、Si、Ti、Mn、V、Cr、Co、及びZrから選ばれる少なくとも一種を含み、yは $0.5 \sim 3$ であり、且つ前記酸化物 MeO_y 層は炭素材料を含む。

40

【0028】

いくつかの実施例において、前記酸化物 MeO_y は、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 CrO_3 、 Cr_2O_3 、 CrO_2 、 V_2O_5 、 VO 、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 ZrO_2 又はそれらの任意の組み合わせを含む。

【0029】

いくつかの実施例において、前記酸化物 MeO_y 層における炭素材料は、アモルファス

50

カーボン、カーボンナノチューブ、カーボンナノ粒子、カーボンファイバー、グラフェン又はそれらの任意の組み合わせを含む。いくつかの実施例において、前記アモルファスカーボンは、炭素前駆体の高温焼結後に得られる炭素材料である。いくつかの実施例において、前記炭素前駆体は、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリプロピレン、酸性フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン、ポリアクリル樹脂、又はそれらの任意の組み合わせを含む。

【0030】

いくつかの実施例において、前記酸化物 MeO_y 層の厚さは 0.5 nm ~ 1000 nm である。いくつかの実施例において、前記酸化物 MeO_y 層の厚さは 1 nm ~ 500 nm である。いくつかの実施例において、前記酸化物 MeO_y 層の厚さは 1 nm ~ 100 nm である。いくつかの実施例において、前記酸化物 MeO_y 層の厚さは 1 nm ~ 20 nm である。いくつかの実施例において、前記酸化物 MeO_y 層の厚さは 2 nm、10 nm、20 nm、又は 50 nm である。

10

【0031】

いくつかの実施例において、前記負極材料の総重量に対して、Me元素の重量分率は 0.005 wt% ~ 1 wt% である。いくつかの実施例において、前記負極材料の総重量に対して、Me元素の重量分率は 0.01 wt% ~ 1 wt% である。いくつかの実施例において、前記負極材料の総重量に対して、Me元素の重量分率は 0.02 wt% ~ 0.9 wt% である。いくつかの実施例において、前記負極材料の総重量に対して、Me元素の重量分率は 0.05 wt%、0.1 wt%、0.2 wt%、0.3 wt%、0.4 wt%、0.5 wt%、0.6 wt%、0.7 wt% 又は 0.8 wt% である。

20

【0032】

いくつかの実施例において、前記負極材料の総重量に対して、前記酸化物 MeO_y 層における炭素材料の重量分率は 0.01 wt% ~ 1 wt% である。いくつかの実施例において、前記負極材料の総重量に対して、前記酸化物 MeO_y 層における炭素材料の重量分率は 0.1 wt% ~ 0.9 wt% である。いくつかの実施例において、前記負極材料の総重量に対して、前記酸化物 MeO_y 層における炭素材料の重量分率は 0.2 wt% ~ 0.8 wt% である。いくつかの実施例において、前記負極材料の総重量に対して、前記酸化物 MeO_y 層における炭素材料の重量分率は 0.3 wt%、0.4 wt%、0.5 wt%、0.6 wt%、又は 0.7 wt% である。

30

【0033】

いくつかの実施例において、前記負極材料はさらに、前記酸化物 MeO_y 層の少なくとも一部を被覆するポリマー層を含み、且つ前記ポリマー層は炭素材料を含む。

【0034】

いくつかの実施例において、前記ポリマー層は、ポリフッ化ビニリデン及びその誘導体、カルボキシメチルセルロース及びその誘導体、カルボキシメチルセルロースナトリウム及びその誘導体、ポリビニルピロリドン及びその誘導体、ポリアクリル酸及びその誘導体、ポリスチレンブタジエンゴム、ポリアクリルアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド又はそれらの任意の組み合わせを含む。

40

【0035】

いくつかの実施例において、前記ポリマー層における炭素材料は、カーボンナノチューブ、カーボンナノ粒子、カーボンファイバー、グラフェン又はそれらの任意の組み合わせを含む。

【0036】

いくつかの実施例において、前記負極材料の総重量に対して、前記ポリマー層の重量分率は 0.05 ~ 5 wt% である。いくつかの実施例において、前記負極材料の総重量に対して、前記ポリマー層の重量分率は 0.1 ~ 4 wt% である。いくつかの実施例において、前記負極材料の総重量に対して、前記ポリマー層の重量分率は 0.5 ~ 3 wt% である。いくつかの実施例において、前記負極材料の総重量に対して、前記ポリマー層の重量分

50

率は 1 w t %、1 . 5 w t % 又は 2 w t % である。

【0037】

いくつかの実施例において、前記ポリマー層の厚さは 1 n m ~ 1 0 0 n m である。いくつかの実施例において、前記ポリマー層の厚さは 5 n m ~ 9 0 n m である。いくつかの実施例において、前記ポリマー層の厚さは 1 0 n m ~ 8 0 n m である。いくつかの実施例において、前記ポリマー層の厚さは 5 n m、2 0 n m、3 0 n m、4 0 n m、5 0 n m、6 0 n m 又は 7 0 n m である。

【0038】

いくつかの実施例において、前記負極材料の比表面積は 1 ~ 5 0 m² / g である。いくつかの実施例において、前記負極材料の比表面積は 5 ~ 4 0 m² / g である。いくつかの実施例において、前記負極材料の比表面積は 1 0 ~ 3 0 m² / g である。いくつかの実施例において、前記負極材料の比表面積は 1 m² / g、5 m² / g 又は 1 0 m² / g である。

10

【0039】

二、負極材料の調製方法

本発明の実施例は、上記のいずれの負極材料の調製方法を提供し、前記方法は、

二酸化ケイ素と金属ケイ素粉末とをモル比 1 : 5 ~ 5 : 1 で混合し、混合材料を得ること；

1 0⁻⁴ ~ 1 0⁻¹ k P a の圧力範囲、1 1 0 0 ~ 1 5 5 0 の温度範囲で前記混合材料を 0 . 5 ~ 2 4 h 加熱して、気体を得ること；

前記得られた気体を凝縮して固体を得ること；

前記固体を粉碎してふるい分け、材料を得ること；及び、

4 0 0 ~ 1 2 0 0 の範囲で前記固体を 1 ~ 2 4 h 熱処理し、冷却した後、前記負極材料を得ることを含む。

20

【0040】

いくつかの実施例において、前記二酸化ケイ素と金属ケイ素粉末のモル比は 1 : 4 ~ 4 : 1 である。いくつかの実施例において、前記二酸化ケイ素と金属ケイ素粉末のモル比は 1 : 3 ~ 3 : 1 である。いくつかの実施例において、前記二酸化ケイ素と金属ケイ素粉末のモル比は 1 : 2 ~ 2 : 1 である。いくつかの実施例において、前記二酸化ケイ素と金属ケイ素粉末のモル比は 1 : 1 である。

【0041】

いくつかの実施例において、前記圧力範囲は 1 0⁻⁴ ~ 1 0⁻¹ k P a である。いくつかの実施例において、前記圧力は 1 P a、1 0 P a、2 0 P a、3 0 P a、4 0 P a、5 0 P a、6 0 P a、7 0 P a、8 0 P a、9 0 P a 又は 1 0 0 P a である。

30

【0042】

いくつかの実施例において、前記加熱温度は 1 1 0 0 ~ 1 5 5 0 である。いくつかの実施例において、前記加熱温度は 1 2 0 0、1 4 0 0 又は 1 4 5 0 である。

【0043】

いくつかの実施例において、前記加熱時間は 1 ~ 2 4 h である。いくつかの実施例において、前記加熱時間は 5 ~ 2 0 h である。いくつかの実施例において、前記加熱時間は 2 h、4 h、6 h、8 h、1 0 h、1 2 h、1 4 h、1 6 h 又は 1 8 h である。

40

【0044】

いくつかの実施例において、混合は、ボールミル、V型ミキサー、3次元ミキサー、エアフロ-ミキサー又は水平ミキサーによって行われる。

【0045】

いくつかの実施例において、加熱及び熱処理は不活性ガスの保護下で行われる。いくつかの実施例において、前記不活性ガスは、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス又はそれらの組み合わせを含む。

【0046】

いくつかの実施例において、前記方法は、ふるい分け後にさらに熱処理のステップを含む。

50

【0047】

いくつかの実施例において、前記熱処理の温度は400～1500である。いくつかの実施例において、前記熱処理の温度は400～1200である。いくつかの実施例において、前記熱処理の温度は600、800、又は1000である。

【0048】

いくつかの実施例において、前記熱処理の時間は1～24 hである。いくつかの実施例において、前記熱処理の時間は2～12 hである。いくつかの実施例において、前記熱処理の時間は5 h、10 h又は15 hである。

【0049】

いくつかの実施例において、前記方法はさらに酸化物 MeO_y 層を被覆するステップを含み、前記酸化物 MeO_y 層を被覆するステップは、

(1) 上記の粉碎され、ふるい分けされて得られた固体、炭素前駆体及び酸化物前駆体 MeT_n を有機溶媒及び脱イオン水の存在下で混合溶液を形成すること；

(2) 前記混合溶液を乾燥させて粉末を得ること；並びに、

(3) 前記粉末を250～900で0.5～24 h焼結し、表面に酸化物 MeO_y 層を有する負極材料を得ること；を含み、

ここで、 y は0.5～3であり、

Me は、 Al 、 Si 、 Ti 、 Mn 、 Cr 、 V 、 Co 及び Zr から選ばれる少なくとも一種を含み、

T はメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基及びハロゲンから選ばれる少なくとも一種を含み、且つ、

n は1、2、3又は4である。

【0050】

いくつかの実施例において、前記酸化物前駆体 MeT_n は、チタン酸イソプロピル、アルミニウムイソプロポキシド又はそれらの組み合わせを含む。

【0051】

いくつかの実施例において、前記炭素前駆体は、カーボンナノチューブ、カーボンナノ粒子、カーボンファイバー、グラフェン、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリプロピレン、酸性フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン、ポリアクリル樹脂、又はそれらの任意の組み合わせを含む。

【0052】

いくつかの実施例において、焼結温度は300～800である。いくつかの実施例において、焼結温度は400～700である。いくつかの実施例において、焼結温度は400～650である。いくつかの実施例において、焼結温度は500又は600である。

【0053】

いくつかの実施例において、焼結時間は1～20 hである。いくつかの実施例において、焼結時間は1～15 hである。いくつかの実施例において、焼結時間は1～10 hである。いくつかの実施例において、焼結時間は1.5～5 hである。いくつかの実施例において、焼結時間は2 h、3 h又は4 hである。

【0054】

いくつかの実施例において、前記有機溶媒は、エタノール、メタノール、 n -ヘキサン、 N 、 N -ジメチルホルムアミド、ピロリドン、アセトン、トルエン、イソプロパノール及び n -プロパノールから選ばれる少なくとも一種を含む。いくつかの実施例において、前記有機溶媒は、エタノールである。

【0055】

いくつかの実施例において、ハロゲンは、 F 、 Cl 、 Br 又はそれらの組み合わせを含む。

【0056】

10

20

30

40

50

いくつかの実施例において、焼結は不活性ガスの保護下で行われる。いくつかの実施例において、前記不活性ガスは、窒素ガス、アルゴンガス又はそれらの組み合わせを含む。

【0057】

いくつかの実施例において、乾燥はスプレードライであり、乾燥温度は100～300である。

【0058】

いくつかの実施例において、前記方法はさらにポリマー層を被覆するステップを含み、前記ポリマー層を被覆するステップは、

(1) 上記の粉碎され、ふるい分けされて得られた固体又は表面に酸化物 MeO_y 層を有する負極材料、炭素材料及びポリマーを溶媒で1～12h高速分散させ、懸濁液を得ること；並びに、

(2) 前記懸濁液における溶媒を除去すること、を含む。

【0059】

いくつかの実施例において、前記ポリマーは、ポリフッ化ビニリデン及びその誘導体、カルボキシメチルセルロース及びその誘導体、カルボキシメチルセルロースナトリウム及びその誘導体、ポリビニルピロリドン及びその誘導体、ポリアクリル酸及びその誘導体、ポリスチレンブタジエンゴム、ポリアクリルアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、又はそれらの任意の組み合わせを含む。

【0060】

いくつかの実施例において、前記炭素材料は、カーボンナノチューブ、カーボンナノ粒子、カーボンファイバー、グラフェン又はそれらの任意の組み合わせを含む。

【0061】

いくつかの実施例において、前記溶媒は、水、エタノール、メタノール、テトラヒドロフラン、アセトン、トリクロロメタン、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、トルエン、キシレン、又はそれらの任意の組み合わせを含む。

【0062】

図1は、本発明の実施例2の負極材料のX線回折(XRD)パターンを示す図面である。図1より、当該負極材料は、X線回折パターンにおいて、 2θ が $28.0^\circ \sim 29.0^\circ$ の範囲にある最大強度値を I_2 とし、 2θ が $20.5^\circ \sim 21.5^\circ$ の範囲にある最大強度値を I_1 とし、 $0 < I_2 / I_1 < 1$ を満たす。 I_2 / I_1 値の大きさは材料不均化の影響の程度を反映する。 I_2 / I_1 値が大きいほど、負極材料の内部のナノケイ素結晶粒のサイズが大きくなる。 I_2 / I_1 値が1を超えると、負極材料がリチウム挿入中で局所領域の応力を急激に増加させ、負極材料のサイクル中での構造劣化をもたらす。なお、ナノ結晶分布の生成により、イオン拡散中における結晶粒界拡散の能力が影響を受ける。本発明の発明者は、 I_2 / I_1 値が $0 < I_2 / I_1 < 1$ を満たすと、負極材料が優れたサイクル特性を有し、そしてそれから調製されたリチウムイオン電池は優れた抗膨張特性を有することを見出した。

【0063】

図2は、本発明の比較例1の負極材料のX線回折(XRD)図を示す図面である。図2より、比較例1の負極材料の I_2 / I_1 は明らかに1を超えていることが分かる。実施例2の負極材料と比較すると、比較例1の負極材料のサイクル特性が悪く、それから調製されたリチウムイオン電池の膨張率が高く、レート特性が悪い。

【0064】

図3は、本発明の一つの実施例の負極材料の構造を示す模式図である。ここで、内層1はケイ素複合体マトリックスであり、外層2は炭素材料を含む酸化物 MeO_y 層である。

【0065】

前記ケイ素複合体マトリックスを被覆する酸化物 MeO_y 層はHFトラップ剤として機能することができ、前記酸化物は、電解液におけるHFと反応して、サイクル中で電解液におけるHFの含有量を低下させ、HFのケイ素材料の表面へのエッチングを低下させることによって、材料のサイクル特性をさらに向上させることができる。酸化物 MeO_y 層

10

20

30

40

50

に炭素材料をドーブすることで、初回充放電中でリチウム挿入後にリチウム導体を形成するに有利であり、イオン通路を実現するに有利である。なお、酸化物 MeO_y 層に一定の量の炭素をトープすることで、負極材料の導電性を向上させることができる。

【0066】

図4は、本発明のもう一つの実施例の負極材料の構造を示す模式図である。ここで、内層1はケイ素複合体マトリックスであり、中間層2は炭素材料を含む酸化物 MeO_y 層であり、外層3は炭素材料を含むポリマー層である。本発明の負極材料は、 MeO_y を有せず、ケイ素複合体マトリックス及びポリマー層のみ有してもよい。即ち、本発明のポリマー層は、ケイ素複合体マトリックスの表面に直接被覆してもよい。

【0067】

カーボンナノチューブ(CNT)を含有するポリマー層は負極材料の表面に被覆し、ポリマーによってCNTを負極材料の表面に縛ることができ、CNTの負極材料の表面での界面安定性の向上に有利であり、それによって、サイクル特性を向上させる。

【0068】

図5は、本発明の実施例2の負極材料の体積基準の粒度分布曲線である。図5より、実施例2の負極材料粒子の粒度分布はやや均一であり、分布がやや狭いことが分かる。実施例2の負極材料より調製されたりチウムイオン電池はやや満足するサイクル特性及び抗膨張特性を示す。

【0069】

図6は、比較例2の負極材料の体積基準の粒度分布曲線である。図6より、比較例2の負極材料にはある程度の小さな粒子があることにより、サイクル特性が悪いことが分かる。小さくて細い粒子の存在は、電解液の粒子へのエッチングを加速することにより、サイクル特性の劣化を加速する。一方、小さな粒子電解液によって素早くエッチングされ、表面に大量の副生成物が生成されるため、当該負極材料から調製されたりチウムイオン電池の抗膨張特性は、実施例2の負極材料より調製されたりチウムイオン電池より、抗膨張特性が悪い。

【0070】

図7及び図8はそれぞれ、実施例2及び比較例2の負極材料の走査型電子顕微鏡(SEM)画像を示す。図7及び図8より、粒子のサイズ分布が明らかに見られる。図8より、比較例2の負極材料には一定の数の小さな粒子が存在することが示された。

【0071】

三、負極

本発明の実施例は負極を提供する。前記負極は、集電体及び当該集電体上に位置する負極材料層を含む。前記負極材料層は、本発明の実施例による負極材料を含む。

【0072】

いくつかの実施例において、負極材料層は粘着剤を含む。いくつかの実施例において、粘着剤は、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、カルボキシル化されたポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニル、エチレンオキシを含むポリマー、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ゴム、アクリル酸(エステル)化されたスチレンブタジエンゴム、エポキシ樹脂又はナイロンを含むが、それらに限定されない。

【0073】

いくつかの実施例において、負極材料層は導電材料を含む。いくつかの実施例において、導電材料は、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、金属粉末、金属繊維、銅、ニッケル、アルミニウム、銀又はポリフェニレン誘導体を含むが、それらに限定されない。

【0074】

いくつかの実施例において、集電体は、銅箔、ニッケル箔、ステンレス鋼箔、チタン箔、発泡ニッケル、発泡銅、又は導電性金属被覆ポリマー基板を含むが、それらに限定され

10

20

30

40

50

ない。

【 0 0 7 5 】

いくつかの実施例において、負極は、溶媒に活性材料、導電材料及び粘着剤を混合し、活性材料組成物を調製し、その活性材料組成物を集電体上に塗工する方法で、得られることができる。

【 0 0 7 6 】

いくつかの実施例において、溶媒はN - メチルピロリドンを含んでもよいが、それに限定されない。

【 0 0 7 7 】

四、正極

本発明の実施例に用いられる正極の材料、構成及びその製造方法は、先行技術に開示された任意の技術を含んでもよい。いくつかの実施例において、正極は米国特許出願US 9 8 1 2 7 3 9 Bに記載の正極であり、その全内容は援用して本発明に組み込まれる。

【 0 0 7 8 】

いくつかの実施例において、正極は、集電体及びその集電体上に位置する正極活性材料層を含む。

【 0 0 7 9 】

いくつかの実施例において、正極活性材料は、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、リチウムニッケルコバルトマンガン (NCM) 三元系材料、リン酸鉄リチウム (LiFePO_4) 又はマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) を含むが、それらに限定されない。

【 0 0 8 0 】

いくつかの実施例において、正極活性材料層は、さらに粘着剤を含み、また、任意に導電材料を含む。粘着剤は、正極活性材料粒子同士の粘着を向上させ、また、正極活性材料の集電体との粘着をも向上させる。

【 0 0 8 1 】

いくつかの実施例において、粘着剤は、ポリビニルアルコール、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、カルボキシル化されたポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニル、エチレンオキシを含むポリマー、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ゴム、アクリル酸 (エステル) 化されたスチレンブタジエンゴム、エポキシ樹脂又はナイロン等を含むが、それらに限定されない。

【 0 0 8 2 】

一部の実施例において、導電材料は、炭素による材料、金属による材料、導電重合体及びそれらの混合物を含むが、それらに限定されるものではない。一部の実施例において、炭素による材料は、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、カーボンファイバー、又はそれらの任意の組み合わせから選択される。いくつかの実施例において、金属による材料は、金属粉末、金属繊維、銅、ニッケル、アルミニウム、銀から選択される。一部の実施例において、導電重合体はポリフェニレン誘導体である。

【 0 0 8 3 】

いくつかの実施例において、集電体はアルミニウムを含むが、それに限定されない。

【 0 0 8 4 】

正極は、当分野に公知の調製方法によって調製されてもよい。例えば、正極は、溶媒に活性材料、導電材料及び粘着剤を混合し、活性材料組成物を調製し、その活性材料組成物を集電体上に塗工する方法により得られる。いくつかの実施例において、溶媒はN - メチルピロリドンを含んでもよいが、それに限定されない。

【 0 0 8 5 】

五、電解液

本出願の実施例に使用される電解液は、先行技術で公知の電解液であってもよい。

【 0 0 8 6 】

10

20

30

40

50

いくつかの実施例において、前記電解液は、有機溶媒、リチウム塩及び添加剤を含む。本発明による電解液の有機溶媒は、電解液の溶媒として使用できる先行技術で公知の任意の有機溶媒であってもよい。本発明による電解液に使用される電解質は、特に制限されなく、先行技術で公知の任意の電解質であってもよい。本発明による電解液の添加剤は、電解液の添加剤として使用できる先行技術で公知の任意の添加剤であってもよい。

【0087】

いくつかの実施例において、前記有機溶媒は、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジメチルカーボネート（DMC）、プロピレンカーボネート又はエチルプロピオネートを含むが、それらに限定されない。

10

【0088】

いくつかの実施例において、前記リチウム塩は、有機リチウム塩または無機リチウム塩の少なくとも一種を含む。

【0089】

いくつかの実施例において、前記リチウム塩は、ヘキサフルオロリン酸リチウム（LiPF₆）、テトラフルオロホウ酸リチウム（LiBF₄）、ジフルオロリン酸リチウム（LiPO₂F₂）、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドLiN（CF₃SO₂）₂（LiTFSI）、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミドLi（N（SO₂F）₂）（LiFSI）、リチウムビス（オキサラート）ホウ酸LiB（C₂O₄）₂（LiBOB）又はジフルオロ（オキサラート）ホウ酸リチウムLiBF₂（C₂O₄）（LiDFOB）を含むが、それらに限定されない。

20

【0090】

いくつかの実施例において、前記電解液におけるリチウム塩の濃度は：0.5 ~ 3 mol / L、0.5 ~ 2 mol / L又は0.8 ~ 1.5 mol / Lである。

【0091】

六、セパレータ

いくつかの実施例において、正極と負極の間には、短絡を防止するためにセパレータが設けられる。本出願の実施例に使用されるセパレータの材料と形状は、特に制限されなく、先行技術で開示された任意の技術であってもよい。一部の実施例において、セパレータは、本発明の電解液に対して安定な材料で形成された重合体又は無機物等を含む。

30

【0092】

例えば、セパレータは、基材層及び表面処理層を含んでもよい。基材層は、多孔質構造を有する、不織布、膜又は複合膜であり、基材層の材料は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート及びポリイミドのうちから選択される少なくとも一つである。具体的に、ポリプロピレン多孔質膜、ポリエチレン多孔質膜、ポリプロピレン不織布、ポリエチレン不織布又はポリプロピレン - ポリエチレン - ポリプロピレン多孔質複合膜を選択して使用してもよい。

【0093】

基材層の少なくとも一つの表面に表面処理層が設けられており、表面処理層は、ポリマー層又は無機物層であってもよく、ポリマーと無機物を混合して得られた層であってもよい。

40

【0094】

無機物層は、無機粒子とバインダーを含み、無機粒子は、アルミナ、シリカ、酸化マグネシウム、酸化チタン、二酸化ハフニウム、酸化スズ、酸化セリウム、酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、炭化ケイ素、ベーマイト、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、及び硫酸バリウムのうちから選択される一つ又は複数の組み合わせである。バインダーは、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリビニルピロリドン、ポリビニルエーテル、ポリメチルメタクリレート、ポリテトラフルオロエチ

50

レン及びポリヘキサフルオロプロピレンのうちから選択される一つ又は複数の組み合わせである。

【0095】

ポリマー層は、ポリマーを含み、ポリマーの材料は、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、アクリル酸エステル重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリビニルピロリドン、ポリビニルエーテル、ポリフッ化ビニリデン、ポリ(フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン)のうちから選択される少なくとも一種である。

【0096】

七、電気化学装置

本発明の実施例は電気化学装置を提供し、前記電気化学装置は電気化学反応が発生する任意の装置を含む。

10

【0097】

いくつかの実施例において、本発明の電気化学装置は、金属イオンを吸蔵、放出することができる正極活性材料を有する正極、本発明の実施例に記載の負極、電解液、及び正極と負極の間に設けられるセパレータを含む。

【0098】

いくつかの実施例において、本発明の電気化学装置は、全ての種類の、一次電池、二次電池、燃料電池、太陽電池又はコンデンサを含むが、それらに限定されない。

【0099】

いくつかの実施例において、前記電気化学装置はリチウム二次電池である。

20

【0100】

いくつかの実施例において、リチウム二次電池は、リチウム金属二次電池、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池又はリチウムイオンポリマー二次電池を含むが、それらに限定されない。

【0101】

八、電子装置

本発明の電子装置は、本発明の実施例による電気化学装置を使用する任意の装置であってもよい。

【0102】

いくつかの実施例において、前記電子装置は、ノートコンピューター、ペン入力型コンピューター、モバイルコンピューター、電子ブックプレーヤー、携帯電話、携帯型ファクシミリ、携帯型コピー機、携帯型プリンター、ステレオヘッドセット、ビデオレコーダー、液晶テレビ、ポータブルクリーナー、携帯型CDプレーヤー、ミニCD、トランシーバー、電子ノートブック、計算機、メモリーカード、ポータブルテープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、自動車、オートバイ、補助自転車、自転車、照明器具、おもちゃ、ゲーム機、時計、電動工具、閃光灯、カメラ、大型家庭用ストレージバッテリー、又はリチウムイオンコンデンサーなどを含むが、これらに限定されない。

30

【0103】

以下では、例としてリチウムイオン電池を挙げ、具体的な実施例を参照してリチウムイオン電池の調製を説明し、当業者は、本出願に記載された調製方法が単なる例示であり、他の好適な調製方法が本出願の範囲内にあることを理解すべし。

40

【0104】

実施例

以下では、本出願によるリチウムイオン電池の実施例及び比較例を説明し、特性評価を行う。

【0105】

一、負極材料特性の評価方法

1、負極材料の粉末特性の測定方法

(1) 粉末粒子ミクロ形態の観察：走査型電子顕微鏡で粉末ミクロ形態観察を行い材料表面の被覆状況を確認する。使用された測定装置はOXFORD EDS(X-max-

50

20 mm²) であり、加速電圧は15 KVであり、焦点距離を調整し、50 Kの観測倍率から高倍率で観察し、500 ~ 2000という低倍率で、粒子の凝集状況を主に観察する。

【0106】

(2) 比表面積の測定：一定の低温で、異なる相対圧力で固体表面へのガスの吸着量を測定した後、Brownauer - Emmett - Teller吸着理論とその公式(BET公式)でサンプル単分子層の吸着量を求め、固体の比表面積を計算する。

粉末サンプル1.5 ~ 3.5 gを量り、TriStar II 3020の測定用サンプルチューブに入れ、200で120 min脱気してから測定する。

【0107】

(3) 粒度の測定：50 mlのきれいなビーカーに粉末サンプル0.02 gを入れ、脱イオン水20 mlを入れ、さらに数滴の1%の界面活性剤を滴下し、粉末を完全に水に分散させ、120 Wの超音波クリーナーで5分間超音波処理し、MasterSizer 2000で粒度分布を測定する。

【0108】

(4) 炭素含有量の測定：サンプルは、酸素が豊富な条件下で高周波炉による高温加熱で燃焼され、炭素と硫黄がそれぞれ二酸化炭素と二酸化硫黄に酸化され、それらのガスは処理後、対応する吸収プールに入り、対応する赤外線が吸収され、検出器によって対応するシグナルに変換される。このシグナルはコンピューターでサンプリングされ、直線性校正を行った後、二酸化炭素と二酸化硫黄の濃度に比例する値に変換され、分析プロセス全体の値が累積され、分析完了後、コンピューターでこの累積値は重量値で割り、校正係数を掛け、ブランクを差し引くと、サンプル中の炭素と硫黄の含有量分率が得られる。高周波赤外炭素硫黄分析装置(Shanghai Dekai HCS-140)でサンプルの測定を行う。

【0109】

(5) XRD測定：サンプル1.0 ~ 2.0 gを秤量し、ガラスサンプルホルダーの溝に注いで、ガラス板で圧密し、平滑化し、X線回折装置(Bruker, D8)より、JIS K 0131-1996「X線回折分析の一般規則」に準拠し、測定を行い、測定電圧を40 kVにし、電流は30 mAであり、走査角度範囲は10 ~ 85°であり、走査のステップ幅は0.0167°であり、各ステップ幅で設定された時間は0.24 s、XRD回折パターンが得られ、図面から、2θが28.4°にある最大強度値I₂及び2θが21.0°にある最大強度値I₁が得られ、そして、I₂/I₁の比を計算する。

【0110】

(6) 金属元素の測定：一定の量のサンプルを量り、一定の量の濃硝酸を加えてマイクロ波分解して溶液が得られ、得られた溶液と濾過残留物を数回洗浄し、一定の体積に定容し、ICP-OESで金属元素のプラズマの強度を測定し、測定された金属の検量線により、溶液中の金属含有量を計算し、それによって材料に含まれる金属元素の量を計算する。

【0111】

以下の表における各物質の重量分率はいずれも負極材料の総重量に基づいて計算されたものである。

【0112】

二、負極材料の電気的特性の測定方法

1、ボタン電池の測定方法：

乾燥したアルゴンガス雰囲気中、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ジエチルカーボネート(DEC)(重量比1:1:1)を混合してなる溶媒にLiPF₆を入れ、均一まで混合し、LiPF₆の濃度は1.15 mol/Lであり、さらに7.5 wt%のフルオロエチレンカーボネート(FEC)を入れ、均一まで混合して電解液を得る。

【0113】

実施例及び比較例で得られた負極材料、導電性カーボンブラック及びバインダーPAA

10

20

30

40

50

(変性ポリアクリル酸、PAA)を重量比80:10:10で脱イオン水に入れ、攪拌してスラリーとなり、ドクターブレードで厚さが100 μ mであるコーティングを形成するように塗工し、真空乾燥オーブンで85で12時間乾燥させた後、乾燥環境で打ち抜き機を使用して直径1cmのウェーハピにカットし、グローブボックスで、金属リチウムシートを対向電極とし、ceglaard複合フィルムをセパレータとし、電解液を入れてボタン電池を組み立てる。ランド(LAND)シリーズバッテリーテスターにより、電池の充放電測定を行い、充放電容量を測定し、その初回クーロン効率は放電容量に対する充電容量の比である。

【0114】

2、フルセルの測定

(1)リチウムイオン電池の調製

正極の調製

LiCoO₂、導電性カーボンブラック及びポリフッ化ビニリデン(PVDF)を重量比95%:2.5%:2.5%で、N-メチルピロリドン溶媒系で十分に攪拌し、均一まで混合し、正極スラリーを調製する。調製された正極スラリーを正極集電体であるアルミ箔上に塗布し、乾燥し、コールドプレスし、正極を得る。

【0115】

負極の調製

黒鉛、実施例及び比較例によって調製された負極材料、導電剤(導電性カーボンブラック、Super P^(r))及びバインダーPAAを重量比70%:15%:5%:10%で混合し、適量の水を入れ、固形分の含有量が5.5wt%~70wt%で混練する。適量の水を入れ、スラリーの粘度を4000~6000 Pa·sとなるように調整し、負極スラリーを調製する。

調製された負極スラリーを負極集電体である銅箔上に塗布し、乾燥し、コールドプレスし、負極を得る。

【0116】

電解液の調製

乾燥したアルゴンガス雰囲気中、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ジエチルカーボネート(DEC)(重量比1:1:1)を混合してなる溶媒にLiPF₆を入れ、均一まで混合し、LiPF₆の濃度は1.15mol/Lであり、さらに7.5wt%のフルオロエチレンカーボネート(FEC)を入れ、均一まで混合して電解液を得る。

【0117】

セパレータの調製

セパレータとして、PE多孔質ポリマーフィルムが使用される。

【0118】

リチウムイオン電池の調製

セパレータが正極と負極との間に介在して隔離の役割を果たすように、正極、セパレータ、負極を順に重ねる。巻取り、ペアセルを得る。ペアセルを外装に置き、電解液を注入し、パッケージングする。化成(formation)、脱気、トリミング等の工程を経て、リチウムイオン電池を得る。

【0119】

(2)サイクル特性測定:

測定温度は25/45であり、0.7Cの定電流で4.4Vまで充電し、定電圧で0.025Cまで充電し、5分間放置し、0.5Cで3.0Vまで放電する。当該ステップで得られた容量を初期容量にし、0.7Cの充電/0.5Cの放電でサイクル測定を行い、初期容量に対するステップごとの容量の比率で、容量減衰曲線を作成する。25で容量維持率が90%になるまでサイクルするサイクル数を電池の室温サイクル特性にし、45で容量維持率が80%になるまでサイクルするサイクル数を電池の高温サイクル特性にし、上記の二つの場合のサイクル数を比較することで、材料のサイクル特性を比較する。

10

20

30

40

50

【0120】

(3) 放電レート測定

25 で、0.2Cで3.0Vまで放電し、5min放置し、0.5Cで4.45Vまで充電し、定電圧で0.05Cまで充電してから5分間放置し、放電レートを調整し、それぞれ0.2C、0.5C、1C、1.5C、2.0Cで放電測定を行い、それぞれの放電容量が得られ、各レートで得られた容量を0.2Cで得られた容量と比較し、2Cでと0.2Cでの比を比較することでレート特性を比較する。

【0121】

(4) 電池の満充電膨張率測定

スパイラルマイクロメータで半充電(50%充電状態(SOC))時の新品電池の厚さを測定し、400サイクルになった時、電池が満充電(100%SOC)状態にあり、スパイラルマイクロメータでさらにこの時の電池の厚さを測定し、初期半充電(50%SOC)時の新品電池の厚さと比較することで、この時の満充電(100%SOC)電池膨張率が得られる。

10

【0122】

三、負極材料の調製

1、以下の方法で実施例1~3及び比較例1の負極材料を調製する。

(1) 二酸化ケイ素と金属ケイ素粉末とをモル比1:1でそれぞれ機械的ドライミックス及びボールミルミックスにより混合して、混合材料をが得られ;

(2) Ar₂雰囲気、 $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-1}$ kPaの圧力範囲、1100~1550の温度範囲で前記混合材料を0.5~24h加熱して、気体をが得られ;

20

(3) 得られた気体を凝縮して固体をが得られ;

(4) 固体を粉碎してふるい分け;及び

(5) 400~1200の範囲で、窒素ガス雰囲気、前記固体を1~24h熱処理し、熱処理された前記固体を冷却し、前記負極材料が得られる。

表1には実施例1~3及び比較例1の具体的なプロセスパラメータを示した。

【0123】

【表1】

表 1-1

30

番号	SiO ₂ :Si (モル比)	圧力 (Pa)	加熱温度 (°C)	加熱時間 (h)	分級処理	分級後の熱処理
実施例 1	1:1	10	1350	20	気流粉碎+ 数回分級	-
実施例 2	1:1	10	1350	20	気流粉碎+ 数回分級	600°C, 2h
実施例 3	1:1	10	1350	20	気流粉碎+ 数回分級	800°C, 2h
比較例 1	1:1	10	1350	20	気流粉碎+ 数回分級	1000°C, 2h

40

表2及び表3には実施例1~3及び比較例1の負極材料の特性測定結果を示した。

【0124】

50

【表 2】

表 1-2

番号	I_2/I_1 値	炭素含有量 (wt%)	比表面積 ($m^2 \cdot g^{-1}$)	D_{n10}/D_{v50}	グラムあたりの容量* ($mAh \cdot g^{-1}$)	初回効率
実施例 1	0.41	0.028	1.25	0.51	1680	69.5%
実施例 2	0.64	0.031	1.31	0.51	1672	68.7%
実施例 3	1	0.027	1.28	0.51	1687	68.9%
比較例 1	2.5	0.030	1.35	0.51	1684	69.2%

10

【 0 1 2 5 】

【表 3】

表 1-3

番号	25℃で容量維持率が90%になるまでのサイクル数	45℃で容量維持率が80%になるまでのサイクル数	45℃で400サイクルまでの電池膨張率	レート特性
実施例 1	400	380	7.8%	85.1%
実施例 2	390	375	7.9%	84.8%
実施例 3	350	360	8.3%	84.1%
比較例 1	280	250	9.8%	82.1%

20

【 0 1 2 6 】

実施例 1 ~ 3 の測定結果より、 I_2 / I_1 の値が $0 < I_2 / I_1 < 1$ を満たすと、リチウムイオン電池は優れたサイクル特性及びレート特性、並びに低い膨張率を有することが分かる。比較例 1 の測定結果より、 I_2 / I_1 の値が 1 を超えると、リチウムイオン電池はサイクル特性及びレート特性が悪く、且つ膨張率が高いことが分かる。

30

【 0 1 2 7 】

2、分級方法で調製された数種類の D_{n10} / D_{v50} 値が異なる負極材料

以下の方法で実施例 4 ~ 6 並びに比較例 2 及び 3 の負極材料を調製する。

(1) 上記の方法で I_2 / I_1 値が 0.64 である負極材料が得られ；及び

(2) それに分級処理を行う。

表 4 及び表 5 には実施例 4 ~ 6 並びに比較例 2 及び 3 の負極材料の特性測定結果を示した。

【 0 1 2 8 】

40

50

【表 4】

表 2-1

$I_2/I_1=0.64$	Dv50 値 (μm)	Dn10/Dv 50 値	炭素含 有量 (wt%)	比表面積/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	グラムあた りの容量 *($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	初回 効率
実施例 4	5.0	0.3	0.028	1.56	1672	68.8%
実施例 5	5.0	0.5	0.030	1.42	1683	69.0%
実施例 6	5.0	0.6	0.029	1.23	1682	69.2%
比較例 2	5.0	0.05	0.031	3.78	1681	68.1%
比較例 3	5.0	0.7	0.028	1.18	1680	68.2%

10

【 0 1 2 9 】

【表 5】

表 2-2

番号	25℃で容量維 持率が90% になるまでの サイクル数	45℃で容量維 持率が80% になるまでの サイクル数	45℃で 400 サイク ルまでの電池膨張 率	レート 特性
実施例 4	375	350	8.0%	84.6%
実施例 5	390	375	7.9%	84.8%
実施例 6	393	390	7.8%	84.4%
比較例 2	274	302	7.8%	85.0%
比較例 3	350	320	8.4%	84.8%

20

【 0 1 3 0 】

Dn10/Dv50 値は、レーザー散乱粒子サイズアナライザーによる測定で得られた体積基準分布において累計が50%になる直径Dv50に対する数量基準分布において累計が10%になる直径Dn10の比であり、その値が大きいほど、材料における小さな粒子の数量が少なくなる。

30

【 0 1 3 1 】

実施例 4 ~ 6 並びに比較例 2 及び 3 の測定結果より、 I_2/I_1 の値が $0 < I_2/I_1 < 1$ を満たす条件で、 $0.3 < Dn10/Dv50 < 0.6$ を満たす負極材料より調製されたりチウムイオン電池のサイクル特性、レート特性及び抗膨張特性はいずれも $Dn10/Dv50 < 0.3$ 又は $0.6 < Dn10/Dv50$ である負極材料より調製されたりチウムイオン電池より優れる。

40

【 0 1 3 2 】

3、表面に酸化物 MeO_y 層を有する負極材料の調製

以下の方法で実施例 7 ~ 15 の負極材料を調製する。

(1) 上記実施例 5 における負極材料、炭素前駆体及び酸化物前駆体 MeT_n をエタノール 150 mL 及び脱イオン水 1.47 mL に入れ、均一の懸濁液が形成されるまで 4 時間攪拌し；

(2) 前記懸濁液をスプレードライ (入口温度 220、出口温度 110) して粉末が得られ；並びに、

(3) 前記粉末を 250 ~ 900 で 0.5 ~ 2.4 h 焼結し、表面に酸化物 MeO_y 層を有する負極材料が得られる。

50

表 6 には実施例 7 ~ 15 の負極材料を調製するプロセス条件を示した。

【 0 1 3 3 】

【表 6】

表 3-1

番号	実施例 5 における 負極活性 材料	炭素前駆体	酸化物前駆 体 MeT _n	焼結プロセス
実施例 7	100 g	ポリビニル ピロリドン 2.21g	1g アルミニ ウムイソプ ロポキシド	N ₂ 流量:1.5L/min、3°C/分 で 600°C に加温、2 時間保 温
実施例 8	100 g	ポリビニル ピロリドン 2.21g	1g チタン酸 イソプロピ ル	N ₂ 流量:1.5L/min、3°C/分 で 600°C に加温、2 時間保 温
実施例 9	100 g	ポリビニル ピロリドン 2.21g	0.5g チタン 酸イソプロ ピル+0.5g アルミニウ ムイソプロ ポキシド	N ₂ 流量:1.5L/min、3°C/分 で 600°C に加温、2 時間保 温
実施例 10	100 g	ポリビニル ピロリドン 2.21g	-	N ₂ 流量:1.5L/min、3°C/分 で 600°C に加温、2 時間保 温
実施例 11	100 g	ポリビニル ピロリドン 2.21g	5g アルミニ ウムイソプ ロポキシド	N ₂ 流量:1.5L/min、3°C/分 で 600°C に加温、2 時間保 温
実施例 12	100 g	ポリビニル ピロリドン 2.21g	10g アルミ ニウムイソ プロポキシ ド	N ₂ 流量:1.5L/min、3°C/分 で 600°C に加温、2 時間保 温
実施例 13	100g	-	1g アルミニ ウムイソプ ロポキシド	N ₂ 流量:1.5L/min、3°C/分 で 600°C に加温、2 時間保 温
実施例 14	100g	ポリビニル ピロリドン 3.31g	1g アルミニ ウムイソプ ロポキシド	N ₂ 流量:1.5L/min、3°C/分 で 600°C に加温、2 時間保 温
実施例 15	100 g	ポリビニル ピロリドン 6.31g	1g アルミニ ウムイソプ ロポキシド	N ₂ 流量:1.5L/min、3°C/分 で 600°C に加温、2 時間保 温

ここで、「-」は、対応する物質が添加されていないことを示す。

表 7 及び表 8 には実施例 5 及び実施例 7 ~ 15 の負極材料の特性測定結果を示した。

【 0 1 3 4 】

10

20

30

40

50

【表 7】

表 3-2

$I_2/I_1=0.64$	金属元素の種類	金属含有量 (wt%)	酸化物 MeO_y 層における炭素含有量 (wt%)	Dv50(μ m)	Dn10/Dv50 値	比表面積 ($m^2 \cdot g^{-1}$)	グラムあたりの容量 *(mAh $\cdot g^{-1}$)	初回効率
実施例 5	-	-	0.030	5.0	0.5	1.42	1683	69.0%
実施例 7	Al	0.125	0.334	5.1	0.51	1.45	1682	68.4%
実施例 8	Ti	0.105	0.353	5.2	0.52	1.47	1678	74.0%
実施例 9	Al+Ti	0.115	0.398	5.1	0.52	1.53	1682	70.3%
実施例 10	-	0.000	0.364	5.2	0.51	1.38	1690	74.2%
実施例 11	Al	0.521	0.350	5.3	0.52	1.98	1662	68.2%
実施例 12	Al	1.124	0.387	5.4	0.53	2.40	1640	67.4%
実施例 13	Al	0.115	0.000	5.1	0.52	1.43	1660	68.3%
実施例 14	Al	0.124	0.546	5.2	0.52	2.01	1680	70.5%
実施例 15	Al	0.122	1.098	5.1	0.52	2.42	1698	74.2%

ここで、「-」は、対応する物質が添加されていないことを示す。

【 0 1 3 5 】

【表 8】

表 3-3

番号	25℃で容量維持率が90%になるまでのサイクル数	45℃で容量維持率が80%になるまでのサイクル数	45℃で400サイクルまでの電池膨張率	レート特性
実施例 5	390	375	7.9%	84.8%
実施例 7	500	450	7.5%	88.6%
実施例 8	420	392	8.0%	85.2%
実施例 9	433	398	8.2%	85.4%
実施例 10	402	388	8.1%	85.1%
実施例 11	520	465	7.4%	88.4%
実施例 12	528	468	7.2%	87.6%
実施例 13	490	420	7.8%	85.2%
実施例 14	485	402	7.9%	85.0%
実施例 15	463	387	7.8%	85.7%

【 0 1 3 6 】

実施例 5 及び実施例 7 ~ 15 の測定結果より、 $0 < I_2 / I_1 = 1$ 及び $0.3 < Dn10 / Dv50 = 0.6$ という条件を満たす負極材料を酸化物 MeO_y 層で被覆することで、さらにリチウムイオン電池のサイクル特性及びレート特性を向上させることができ、初回効率及び電池膨張率には有意な変化がないことが分かる。

【 0 1 3 7 】

4、表面にポリマー層を有する負極材料の調製

以下の方法で実施例 16 ~ 20 及び 23 ~ 24 の負極材料を調製する。

(1) 炭素材料 (単層カーボンナノチューブ (SCNT) 及び/又は多層カーボンナノチューブ (MCNT)) 並びにポリマーを水中で 1.2 h 高速分散させ、均一に混合されたスラリーが得られ;

(2) 実施例 7 における負極材料を (1) で均一に混合されたスラリーに入れ、4 時間

10

20

30

40

50

攪拌し、均一に混合された分散液が得られ；並びに、

(3) 前記分散液をスプレードライ(入口温度 200、出口温度 110)して粉末が得られる。

【0138】

ここで、実施例 21 及び 22 の負極材料の調製方法は、実施例 21 及び 22 のステップ 1 の溶媒が N - ビニルピロリドンであること以外、上記の方法と同様である。

表 9 には実施例 16 ~ 24 の負極材料の組成を示した。

【0139】

【表 9】

10

表 4-1

番号	炭素材料	CNT 含有量	ポリマーの種類	ポリマー含有量
実施例 16	SCNT	1.0 wt. %	CMC-Na	1.5 wt. %
実施例 17	MCNT	1.0 wt. %	CMC-Na	1.5 wt. %
実施例 18	SCNT: MCNT=1:1 (重量比)	1.0 wt. %	CMC-Na	1.5 wt. %
実施例 19	SCNT	0.1 wt. %	CMC-Na	1.5 wt. %
実施例 20	SCNT	5 wt. %	CMC-Na	1.5 wt. %
実施例 21	SCNT	1 wt. %	PVP	1.5 wt. %
実施例 22	SCNT	1 wt. %	PVDF	1.5 wt. %
実施例 23	SCNT	1 wt. %	PAANa	1.5 wt. %
実施例 24	SCNT	1 wt. %	CMC-Na	4 wt. %

20

ここで、「—」は、対応する物質が添加されていないことを示す。

【0140】

表 9 における英語略語の正式名は以下の通りである。

SCNT : 単層カーボンナノチューブ

MCNT : 多層カーボンナノチューブ

CMC - Na : カルボキシメチルセルロースナトリウム

PVP : ポリビニルピロリドン

PVDF : ポリフッ化ビニリデン

PAANa : ポリアクリル酸ナトリウム

【0141】

表 10 には実施例 7 及び 16 ~ 24 の負極材料の特性測定結果を示した。

30

40

50

【表 10】

表 4-2

番号	25℃で容量維持率が90%になるまでのサイクル数	45℃で容量維持率が80%になるまでのサイクル数	45℃で400サイクルまでの電池膨張率	レート特性
実施例 7	500	450	7.5%	88.6%
実施例 16	620	650	8.0%	89.4%
実施例 17	516	464	7.7%	88.7%
実施例 18	570	565	8.1%	88.6%
実施例 19	527	478	7.7%	88.2%
実施例 20	635	673	8.2%	89.0%
実施例 21	605	638	7.4%	87.8%
実施例 22	612	634	7.6%	87.5%
実施例 23	624	654	7.6%	88.5%
実施例 24	618	651	7.4%	83.2%

10

20

【0142】

実施例 7 及び実施例 16 ~ 24 の測定結果より、実施例 7 における負極材料を基準にし、一定の量の CNT を含有するポリマー層で被覆することで、リチウムイオン電池のサイクル特性及びレート特性を著しく向上させることができる。

【0143】

明細書全体では、「一部の実施例」、「いくつかの実施例」、「一つの実施例」、「他の例」、「例」、「具体例」、又は「いくつかの例」の引用については、本発明の少なくとも一つの実施例又は例は、当該実施例又は例に記載の特定の特徴、構造、材料又は特性を含むことを意味する。したがって、明細書全体の各場所に記載された、例えば「一部の実施例において」、「実施例において」、「一つの実施例において」、「他の例において」、「一つの例において」、「特定の例において」又は「例」は、必ずしも本発明での同じ実施例又は例を引用するわけではない。また、本文の特定の特徴、構造、材料、又は特性は、一つ又は複数の実施例又は例において、あらゆる好適な形態で組み合わせることができる。

30

【0144】

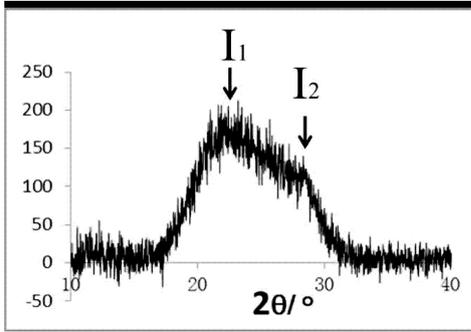
例示的な実施例が開示及び説明されているが、当業者は、上述実施例が本発明を限定するものとして解釈されることができなく、且つ、本発明の技術思想、原理、及び範囲から逸脱しない場合に実施例を改変、置換及び変更することができること、を理解すべきである。

40

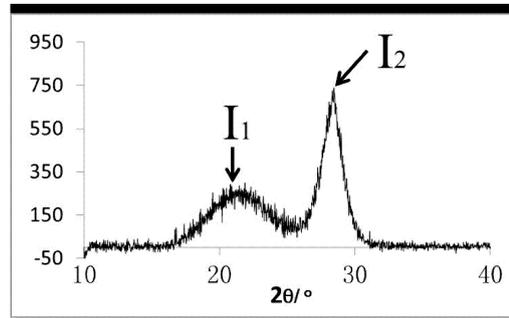
50

【図面】

【図 1】



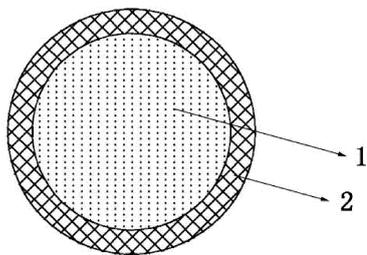
【図 2】



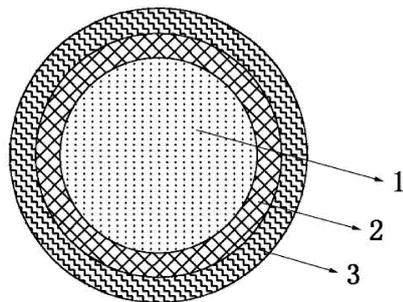
10

20

【図 3】



【図 4】

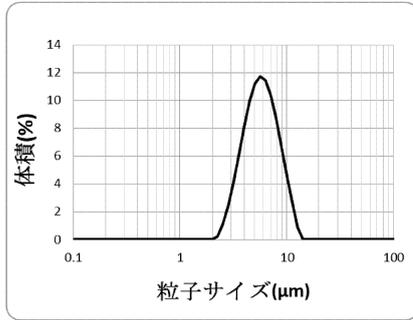


30

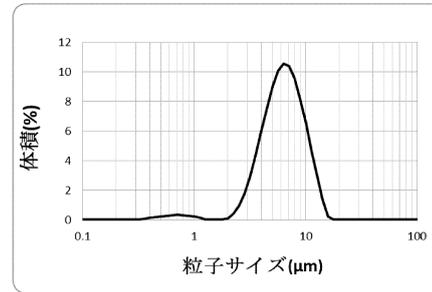
40

50

【 図 5 】



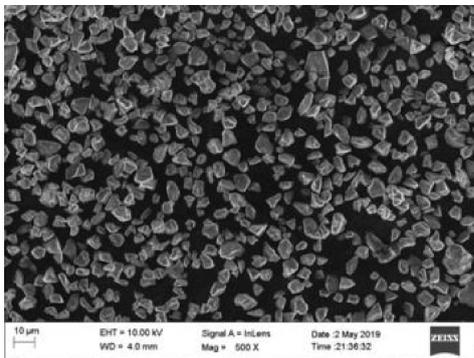
【 図 6 】



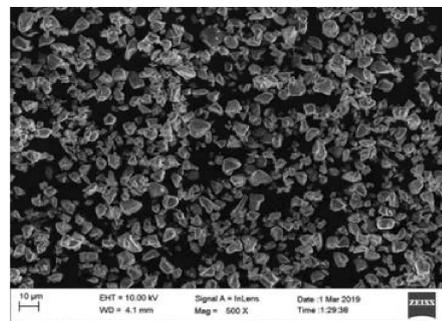
10

20

【 図 7 】



【 図 8 】



30

40

50

フロントページの続き

- (51)国際特許分類
- | | | | |
|----------------|------------------------|---------|-------|
| H 0 1 G | 11/38 (2013.01) | F I | |
| | | H 0 1 G | 11/06 |
| | | H 0 1 G | 11/30 |
| | | H 0 1 G | 11/38 |
- (74)代理人 100104215
弁理士 大森 純一
- (74)代理人 100168181
弁理士 中村 哲平
- (74)代理人 100117330
弁理士 折居 章
- (74)代理人 100168745
弁理士 金子 彩子
- (74)代理人 100176131
弁理士 金山 慎太郎
- (74)代理人 100144211
弁理士 日比野 幸信
- (74)代理人 100201938
弁理士 杉山 静可
- (72)発明者 姜道義
中国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮新港路1号
- (72)発明者 陳志煥
中国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮新港路1号
- (72)発明者 崔航
中国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮新港路1号
- (72)発明者 謝遠森
中国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮新港路1号
- 審査官 宮田 透
- (56)参考文献 国際公開第2014/188851(WO, A1)
国際公開第2015/015548(WO, A1)
中国特許出願公開第109638254(CN, A)
中国特許出願公開第109841823(CN, A)
特開2012-221758(JP, A)
特開2008-098151(JP, A)
国際公開第2012/077268(WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|---------------------------|
| H 0 1 M | 4 / 0 0 - 4 / 6 2 |
| H 0 1 M | 1 0 / 0 0 - 1 0 / 0 5 8 7 |
| H 0 1 G | 1 1 / 0 0 - 1 1 / 8 6 |