

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5732533号  
(P5732533)

(45) 発行日 平成27年6月10日 (2015. 6. 10)

(24) 登録日 平成27年4月17日 (2015. 4. 17)

|                         |              |   |  |
|-------------------------|--------------|---|--|
| (51) Int. Cl.           | F I          |   |  |
| 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 4/587 (2010. 01) | HO 1 M 4/36  | E |  |
| HO 1 M 4/48 (2010. 01)  | HO 1 M 4/587 |   |  |
| HO 1 M 4/62 (2006. 01)  | HO 1 M 4/48  |   |  |

請求項の数 18 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-525128 (P2013-525128)  
 (86) (22) 出願日 平成23年8月16日 (2011. 8. 16)  
 (65) 公表番号 特表2013-539591 (P2013-539591A)  
 (43) 公表日 平成25年10月24日 (2013. 10. 24)  
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2011/078496  
 (87) 国際公開番号 W02012/022256  
 (87) 国際公開日 平成24年2月23日 (2012. 2. 23)  
 審査請求日 平成25年4月9日 (2013. 4. 9)  
 (31) 優先権主張番号 201010260247. 9  
 (32) 優先日 平成22年8月19日 (2010. 8. 19)  
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)

(73) 特許権者 512197733  
 シェンゼエン ビーワイディー オート  
 アールアンドディー カンパニー リミテ  
 ッド  
 中華人民共和国 5 1 8 1 1 8 グアンド  
 ン シェンゼエン シェンゼエンランド  
 インダストリアルゾーン シェンゼエンエ  
 クスポートプロセッシングゾーン ランジ  
 ユロード ユカンインダストリアルエリア  
 ビルディング# B 2ファーストフロアパ  
 ートB

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 負極活物質を調製する方法、負極物質、およびリチウムイオン電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記を含む、負極活物質を調製する方法。

- A) 炭素物質、有機ポリマー、およびSn含有化合物の水溶液を混合して第1の混合物を得ること；
- B) 該第1の混合物に錯化剤を攪拌しながら添加して第2の混合物を得ること；
- C) 該第2の混合物に還元剤を添加して反応して反応生成物を得ること；および
- D) 該反応生成物をろ過、洗浄、次いで、乾燥して、負極活物質を得ること

【請求項 2】

さらに、得られた前記負極活物質を真空または保護雰囲気中で焼結する工程を有する、請求項1の方法。

【請求項 3】

前記焼結が、温度300 ~ 900 で行われる、請求項2の方法。

【請求項 4】

さらに、工程A)の前に、前記炭素物質を活性化する工程を有し、該活性化工程が、前記炭素物質を攪拌しながら酸性溶液と混合して混合物を得て、次いで、該混合物を2 ~ 5時間、60 ~ 100 に加熱する工程を有する、請求項1の方法。

【請求項 5】

工程C)において、反応温度が、70 ~ 90 であり、工程D)において、前記反応生成物が、吸引濾過され、脱イオン水で洗浄され、次いで80 ~ 100 で真空乾燥される

、請求項 4 の方法。

【請求項 6】

前記炭素物質が、天然黒鉛、人工黒鉛、硬質炭素、およびメソカーボンマイクロビーズからなる群から選択された少なくとも 1 つであり、該天然黒鉛または人工黒鉛が、球状黒鉛または片状黒鉛であり；

前記酸性溶液が、塩酸、硫酸、および硝酸から選択された少なくとも 1 つであり；

前記有機ポリマーが、アスファルト、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレン - ポリオキシエチレン、ポリフッ化ビニリデン、およびポリテトラフルオロエチレンから選択された少なくとも 1 つであり；

前記 Sn 含有化合物が、硫酸スズ、塩化スズ、硫酸第 1 スズ、および塩化第 1 スズから選択された少なくとも 1 つである、請求項 4 の方法。

10

【請求項 7】

前記第 1 の混合物において、前記炭素物質、有機ポリマー、および Sn 含有化合物の重量比が、( 1 ~ 4 ) : ( 0 . 1 ~ 0 . 4 ) : 1 である、請求項 1 の方法。

【請求項 8】

前記錯化剤が、クエン酸、酒石酸、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、およびコハク酸ナトリウムから選択された少なくとも 1 つであり、前記第 2 の混合物において、Sn 含有化合物に対する錯化剤の重量比が、( 0 . 8 ~ 3 ) : 1 である、請求項 1 の方法。

【請求項 9】

前記還元剤は、ホウ化水素ナトリウム、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド、および次亜リン酸ナトリウムから選択された少なくとも 1 つであり、前記第 2 の混合物において、Sn 含有化合物に対する還元剤の重量比は、( 2 . 7 ~ 6 ) : 1 である、請求項 1 の方法。

20

【請求項 10】

前記第 1 の混合物が、さらに第 1 の水溶性補助化合物を含み、該第 1 の水溶性補助化合物が、Ag、Zn、Al、および Sb からなる群から選択された少なくとも 1 つの補助元素を含み、

前記第 1 の混合物において、前記 Sn 含有化合物に添加される第 1 の水溶性補助化合物の重量比が、( 0 . 0 4 ~ 0 . 2 ) : 1 である、請求項 1 の方法。

【請求項 11】

30

前記第 1 の混合物が、第 2 の水溶性補助化合物を含み、該第 2 の水溶性補助化合物が、Co、Ni、Cu、Cr、Fe、P、Si、および B からなる群から選択された少なくとも 1 つの補助元素を含み、

前記第 1 の混合物において、前記 Sn 含有化合物に対する第 2 の水溶性補助化合物の重量比が、( 0 . 0 4 ~ 0 . 2 ) : 1 である、請求項 10 の方法。

【請求項 12】

前記炭素物質を、塩酸、硫酸、および硝酸からなる群から選択された少なくとも 1 つの酸性溶液と混合して混合物を得て、該混合物を、2 時間 ~ 5 時間、60 ~ 100 に加熱して炭素物質を処理し、該炭素物質を、ろ過、乾燥して、処理された炭素物質を得ること；

40

該処理された炭素物質を、前記有機ポリマーと混合し、次いで、前記 Sn 含有化合物および第 1、第 2 の水溶性補助化合物を添加して第 1 の混合物を得ること；

前記錯化剤を、該第 1 の混合物に添加して第 2 の混合物を得ること；

前記還元剤を、該第 2 の混合物に 70 ~ 90 の温度で添加して反応させて反応生成物を得ること；

該反応生成物を吸引濾過し、反応生成物を脱イオン水で洗浄し、次いで、反応生成物を 80 ~ 100 で真空乾燥すること；

前記反応生成物を、真空または保護雰囲気 300 ~ 900 で焼結させて負極活物質を得ること

を含む、請求項 11 の方法。

50

## 【請求項 13】

前記有機ポリマーが、アスファルトおよびポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレン - ポリオキシエチレンからなる群から選択された少なくとも1つであり；  
 前記Sn含有化合物が、硫酸スズおよび塩化スズからなる群から選択された少なくとも1つであり；  
 前記錯化剤が、クエン酸、酒石酸、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、およびコハク酸ナトリウムからなる群から選択された少なくとも1つであり；  
 前記還元剤が、ホウ化水素ナトリウム、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド、および次亜リン酸ナトリウムからなる群から選択された少なくとも1つであり；  
 前記第1の水溶性補助化合物が、亜鉛またはアルミニウムの硫酸塩、塩化物および硝酸塩からなる群から選択された少なくとも1つであり；および  
 前記第2の水溶性補助化合物が、コバルト、ニッケル、鉄またはクロムの硫酸塩、塩化物および硝酸塩、およびP、BまたはSiの化合物または酸化物からなる群から選択された少なくとも1つである、  
 請求項11の方法。

10

## 【請求項 14】

前記負極活物質、接着剤、および導電剤を含み、該負極活物質が請求項1～13のいずれかの方法により調製された負極活物質である、負極物質。

## 【請求項 15】

前記負極活物質が、20～200nmの平均粒径を有するスズ含有粒子を含む、請求項14の負極物質。

20

## 【請求項 16】

前記負極活物質が、金属スズ、スズ合金、酸化スズ、およびスズ合金酸化物から選択された少なくとも1つのスズ含有粒子を含み、

前記スズ合金酸化物が、 $SnO_x - M_1O_y - M_2O_z$ の式を有し、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 3$ 、および $0 < z < 3$ であり、 $M_1$ は、Ag、Zn、Sb、およびAlからなる群から選択された少なくとも1つであり、 $M_2$ は、Co、Ni、Cu、Fe、Cr、P、Be、およびSiからなる群から選択された少なくとも1つである、請求項14の負極物質。

## 【請求項 17】

前記接着剤が、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン - プロピレン - ジエン三元重合体、スルホン化エチレン - プロピレン - ジエン三元重合体、スチレン/ブタジエンゴム、およびフッ素ゴムからなる群から選択された少なくとも1つであり、前記接着剤に対する負極活物質の重量比が、(5～50)：1である、請求項14の負極物質。

30

## 【請求項 18】

シェル、該シェルに収容された電極コア、該シェルを密閉するためのカバーボード、および該シェルの内部に配置された電解質、を含むとともに、  
 前記電極コアが、正極プレート、負極プレート、正極プレートと負極プレートとの間に位置するセパレーターを含み、ここで、  
 該正極プレートが、正極集電体および該正極集電体上に被覆された正極物質を含み、  
 該負極プレートが、負極集電体および該負極集電体上に被覆された負極物質を含み、  
 ここで、該負極物質が、請求項14～17のいずれかの負極物質である、  
 リチウムイオン電池。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【関連出願の相互参照】

## 【0001】

本出願は、2010年8月19日に中国知識産権局に出願された中国特許出願第201010260247.9号の優先権および利益を要求し、その全内容は、引用によって本明細書に含められる。

## 【技術分野】

50

## 【0002】

本開示は、負極活物質を調製する方法、該負極活物質を含む負極物質、および該負極物質を含むリチウムイオン電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0003】

現在、リチウムイオン二次電池は、モバイル通信装置や携帯電子装置用の主電源になっている。リチウムイオン二次電池の高い出力電圧および高いエネルギー密度により、リチウムイオン二次電池は、国内および国際的な研究の焦点となっている。

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

10

## 【0004】

しかし、リチウムイオン二次電池では、負極用の既存の負極活物質は、SnまたはSn系合金および黒鉛の複合酸化物に加えて、リチウム金属、石炭および黒鉛などの炭素物質、およびスズ(「Sn」)物質を含む。理論によって拘束されることを望まないが、本発明者らは、Sn負極物質が、例えば黒鉛物質を含むいくつかの炭素物質よりも比較的高い比容量を示したと考える。例えば、理論によって拘束されることを望まないが、金属Snの理論容量は、1グラム当たり約994ミリアンペア(「mAh/g」)であり、SnOの理論容量は、約600mAh/gであり、SnO<sub>2</sub>の理論容量は、約777mAh/gである。さらに、理論によって拘束されることを望まないが、Snは、充放電サイクルの間に約3倍の体積変化をもたらし、それは、電極の剥離、粉末化を引き起こし、さらに容量およびサイクル特性の低下を引き起こす可能性がある。

20

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

先行技術に存在する少なくとも1つの問題を解決するために、負極活物質を調製する方法、該負極活物質を含む負極物質、および該負極物質を含むリチウムイオン電池が提供され、リチウムイオン電池の容量およびサイクル特性が改善される。

## 【0006】

本開示のいくつかの実施形態は、負極活物質を調製する方法を提供し、その方法は、  
A) 炭素物質、有機ポリマー、およびSn含有化合物の水溶液を混合して第1の混合物を得ること、  
B) 第1の混合物に錯化剤を攪拌しながら添加して第2の混合物を得ること、  
C) 第2の混合物に還元剤を添加して反応して反応生成物を得ること、  
D) 反応生成物をろ過、洗浄、次いで、乾燥して、負極活物質を得ること  
を含む。

30

## 【0007】

本開示の1つの実施形態では、炭素物質は、天然黒鉛、人工黒鉛、硬質炭素、およびメソカーボンマイクロピーズ(MCMB)から選択された少なくとも1つである。本開示の実施例では、炭素物質は、黒鉛である。

## 【0008】

一方、本開示のいくつかの実施形態は、負極物質を提供し、負極物質は、接着剤、導電剤、および上記方法によって調製された負極活物質を含む。

40

## 【0009】

さらに、本開示のいくつかの実施形態は、リチウムイオン電池を提供し、リチウムイオン電池は、シェル、該シェルに収容された電極コア、該シェルを密封するためのカバーボード、および該シェル内に配置された電解質を含む。電極コアは、正極プレート、負極プレート、および正極プレートと負極プレートとの間に配置されたセパレーターを含む。正極プレートは、正極集電体および正極集電体上に被覆された正極物質を含む。負極プレートは、負極集電体および負極集電体上に被覆された上記負極物質を含む。

## 【0010】

本開示の方法によって調製された負極活物質(炭素物質と、SnおよびSn合金の少な

50

くとも1つとの複合物質)は、優れた明確なコア-シェル構造を有する。コア-シェル構造は、コアおよびシェルを含み、ここで、コアは、黒鉛を含み、シェルは、Sn(第1の補助化合物および第2の補助化合物を含む、または含まない)を含む。黒鉛と混合した後に、有機ポリマーは、黒鉛の周りに均一に被覆され、錯化剤は、Sn含有化合物(第1の水溶性補助化合物および第2水溶性補助化合物を含む、または含まない)の水溶液中のスズイオン(第1の補助化合物および第2の補助化合物を含む、または含まない)と錯化合物を形成する。錯化合物は、有機ポリマー中に均一に分散される。還元剤が添加された後に、還元剤は、有機ポリマー中へ通過し、錯化合物と反応してスズ(第1の補助化合物および第2の補助化合物を含む、または含まない)を形成する。スズ粒子(第1の補助化合物および第2の補助化合物を含む、または含まない)は、有機ポリマーを介して黒鉛と密接して結合し、一方、焼結された後に、有機ポリマーは、炭素に分解され、黒鉛の表面上でのスズ粒子(第1の補助化合物および第2の補助化合物を含む、または含まない)の結合力をある程度改善する。従って、スズ粒子(第1の補助化合物および第2の補助化合物を含む、または含まない)は、黒鉛の周りに均一に被覆され、スズ粒子の粒子サイズはナノメートルスケールとなる。本開示の実施形態に係る負極活物質を使用することによって、電池の容量およびサイクル特性は、著しく改善される。

10

## 【0011】

本開示の実施形態のさらなる態様および利点は、次の説明で一部分付与され、次の説明から一部分明らかになり、または本開示の実施形態の実行から分かる。

## 【図面の簡単な説明】

20

## 【0012】

これらのおよび他の開示の態様ならびに利点は、以下の図面に関連して得られる下記の説明から、明らかとなり、より容易に理解されるであろう。

## 【0013】

【図1a】負極活物質サンプルA2の2000倍の倍率のSEM像である。

【図1b】負極活物質サンプルA2の7000倍の倍率のSEM像である。

【図1c】負極活物質サンプルA2の20000倍の倍率のSEM像である。

【図2a】負極活物質サンプルB1の2000倍の倍率のSEM像である。

【図2b】負極活物質サンプルB1の10000倍の倍率のSEM像である。

【図2c】負極活物質サンプルB1の50000倍の倍率のSEM像である。

30

【図3a】負極活物質サンプルC1の2000倍の倍率のSEM像である。

【図3b】負極活物質サンプルC1の10000倍の倍率のSEM像である。

【図3c】負極活物質サンプルC1の50000倍の倍率のSEM像である。

【図4】負極活物質サンプルA2の粒径分布図である。

【図5】負極活物質サンプルC1の粒径分布図である。

【図6】負極活物質サンプルD1の粒径分布図である。

【図7】負極活物質サンプルA2のEDSグラフである。

【図8】負極活物質サンプルA2のXRDパターンである。

【図9】負極活物質サンプルC1のXRDパターンである。

【図10】負極活物質サンプルD1のXRDパターンである。

40

【図11】電池S4の比容量試験結果を示す。

【図12】電池S4のサイクル特性試験結果を示す。

【図13】電池DBS1のサイクル特性試験結果を示す。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0014】

本開示の実施形態について詳細に言及する。図面を参照して本明細書で説明する実施形態は例示であり、本開示を概して理解するために使用される。実施形態は、本開示を限定するように解釈されないものとする。

## 【0015】

開示のいくつかの実施形態による負極活物質を調製する方法は、次の工程を含む。

50

- A) 炭素物質、有機ポリマー、およびSn含有化合物の水溶液を混合して第1の混合物を得る工程；  
 B) 第1の混合物に錯化剤を攪拌しながら添加して第2の混合物を得る工程；  
 C) 第2の混合物に還元剤を添加して反応し、反応生成物を得る工程；および  
 D) 反応生成物をろ過し、洗浄し、次いで乾燥して負極活物質を得る工程。

## 【0016】

本開示の実施形態によれば、炭素物質は、当該技術分野で公知の任意の炭素物質であってもよい。本開示の1つの実施形態では、炭素物質は、天然黒鉛、人工黒鉛、硬質炭素、およびメソカーボンマイクロビーズ(MCMB)からなる群から選択された少なくとも1つであり、該天然黒鉛または人工黒鉛が、球状黒鉛または片状黒鉛である。本開示の1つの実施例では、炭素物質は、黒鉛であり、本開示の1つの特定の実施例では、炭素物質は、球状黒鉛または片状黒鉛である。有機ポリマーは、任意の従来の有機ポリマーであってもよく、例えば、それは、アスファルト、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレン(POE-POP-POE(P123))、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、およびポリテトラフルオロエチレン(PTFE)から選択された少なくとも1つである。本開示の1つの実施例では、有機ポリマーは、POE-POP-POE(P123)である。本開示の1つの実施形態によれば、有機ポリマーは、約室温~約100で液体状態である。

10

## 【0017】

Sn含有化合物には特別の限定はなく、水に溶解されてSn含有化合物の水溶液を形成して供給される。本開示の1つの実施例では、Sn含有化合物は、硫酸スズ、塩化スズ、硫酸第1スズ、および塩化第1スズから選択された少なくとも1つである。

20

## 【0018】

工程A)では、炭素物質、有機ポリマー、およびSn含有化合物の水溶液を混合する方法は、Sn含有化合物の水溶液に炭素物質および有機ポリマーを直接添加することによって達成することができる。1つの実施形態では、上記物質を均一に混合するために、まず第1に炭素物質が、有機化合物と混合されて混合物を形成し、次いで、該混合物が、Sn含有化合物の水溶液に添加されて第1の混合物を形成する。

## 【0019】

上記第1の混合物では、物質の含有量は、広い範囲で変化してもよい。1つの実施形態では、第1の混合物において、炭素物質、有機ポリマー、およびSn含有化合物の重量比が、約(1~4):(0.1~0.4):1であり、特定の実施例において、該重量比が、約(1.5~3):(0.15~0.3):1である。

30

## 【0020】

上記第1の混合物を得た後に、錯化剤が、第1の混合物に攪拌しながら添加される。1つの実施形態では、錯化剤の溶液が調製され、第1の混合物に滴加される。攪拌方法は、第1の混合物中の物質が沈殿しない条件で、任意の方法であってもよい。

## 【0021】

錯化剤は、任意の錯化剤とすることができる。1つの実施形態では、錯化剤は、クエン酸、酒石酸、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、およびコハク酸ナトリウムから選択された少なくとも1つである。Sn含有化合物に対する錯化剤の重量比は、約(0.8~3):1である。そして、本開示の1つの実施形態では、Sn含有化合物に対する錯化剤の重量比は、約(0.8~2):1である。

40

## 【0022】

本開示のいくつかの実施形態によれば、還元剤が、錯化剤の添加後に、第1の混合物に添加される。還元剤は、任意の従来の還元剤であってもよい。そして、本開示の1つの実施形態では、還元剤は、ホウ化水素ナトリウム、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド、および次亜リン酸ナトリウムから選択された少なくとも1つである。Sn含有化合物に対する還元剤の重量比は、約(2.7~6):1である。そして、本開示の1つの実施形態では、Sn含有化合物に対する還元剤の重量比は、約(2.7~5):1である。本開示

50

のいくつかの実施例によれば、好ましくは、工程C)において、還元剤を十分に反応させるために、還元剤が添加された後に、第1の混合物の温度が、70～90 で約120～360分間維持される。反応が完了すると、生成物は、吸引濾過され、脱イオン水で洗浄され、次いで、約80～100 で真空乾燥される。上記の吸引濾過、洗浄、および真空乾燥方法は、当該技術分野で公知であり、従って、その詳細な説明は、簡潔さのために本明細書では省略する。

【0023】

負極活物質は、上記方法によって得られる。

【0024】

本開示のいくつかの実施形態によれば、調製された負極活物質の特性をさらに改善するために、1つの実施形態では、工程A)の前に、炭素物質が、例えば酸処理によって活性化される。酸処理方法は、任意の方法であってもよい。例えば、攪拌しながら、炭素物質および酸性溶液が混合され、約60～100 に約2～5時間加熱される。1つの実施例において、炭素物質は、黒鉛である。黒鉛が酸処理された後に、黒鉛の表面上の他の官能基が取り除かれ、その結果、黒鉛が、第1の混合物中に均一に分散され、有機ポリマーとより良好に結合される。酸性溶液は、任意の従来の酸であってもよい。例えば、酸性溶液は、塩酸(HCl)、硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、および硝酸(HNO<sub>3</sub>)から選択された少なくとも1つである。

10

【0025】

さらに、負極活物質が、工程D)後に真空または保護雰囲気で焼結され、その結果、該負極活物質を使用するリチウムイオン電池の容量およびサイクル特性を大きく向上させることができることが、発明者らによって発見された。特に、焼結温度は、約300～900 である。真空または保護雰囲気は、当該技術分野において公知である。例えば、真空条件は、絶対圧が10<sup>-5</sup> Pa未満であることを意味する。保護雰囲気は、任意の不活性ガス(ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン)または窒素雰囲気であってもよい。

20

【0026】

有機ポリマーは、上記焼結処理によって炭化されて多くの微小孔を備えた炭素を形成する。Snは、炭素と反応し、黒鉛の周りに密接して付着される。一方、焼結プロセスで生成された微小孔は、物質の比表面積を増大させ、充放電プロセスでのリチウムイオンのインターカレーションおよびデインターカレーションを促進し、従って電池の容量をさらに高める。

30

【0027】

負極活物質の特性をさらに高めるために、いくつかの実施形態では、第1の水溶性補助化合物が、添加される。第1の水溶性補助化合物が、Sn含有化合物の添加とともに、または前後に、および錯化剤の添加前に添加される。第1の水溶性補助化合物は、Ag、Zn、Al、およびSbからなる群から選択された少なくとも1つの補助元素を含む。第1の水溶性補助化合物は、Ag、Zn、Al、およびSbからなる群から選択された補助元素の少なくとも1つの可溶性塩、例えば、上記補助元素の硝酸塩である。

【0028】

本開示の1つの実施形態では、Sn含有化合物に対する第1の水溶性補助化合物の重量比は、約(0.04～0.2):1である。そして、本開示の1つの実施形態では、Sn含有化合物に対する第1の水溶性補助化合物の重量比は、約(0.05～0.1):1である。第1の水溶性補助化合物およびSn含有化合物を使用することによって、負極物質の容量が高められ、一方、充放電プロセスの間の負極物質の膨張が緩和され、その結果、電池のサイクル特性が高められる。

40

【0029】

本開示の他の実施形態では、第1の混合物は、第2の水溶性補助化合物を含み、ここで、第2の水溶性補助化合物は、Co、Ni、Cu、Cr、Fe、P、Be、およびSiからなる群から選択された少なくとも1つの補助元素を含み、Sn含有化合物に対する第2

50

の水溶性補助化合物の重量比は、約(0.04~0.2):1である。そして、本開示の1つの実施形態では、Sn含有化合物に対する第2の水溶性補助化合物の重量比は、約(0.05~0.1):1である。第2の水溶性補助化合物の添加は、錯化剤の添加前である。

#### 【0030】

いくつかの実施形態では、第1の水溶性補助化合物または第1の水溶性補助化合物および第2の水溶性補助化合物が添加される場合には、焼結工程は、工程C)後に行われても、行われなくてもよい。本開示の1つの実施形態では、焼結工程は、工程C)後に行われる。焼結中に、Snは、第1および第2の補助元素を備えた合金粒子を形成し、補助元素の一部は、互いの結晶格子に入り、従って、充放電プロセスの間にSnの体積の増大を緩和し、さらに物質のサイクル特性を高める。

10

#### 【0031】

本開示の1つの実施形態では、負極活物質を調製する方法は、工程を含む。炭素物質を、塩酸、硫酸、および硝酸からなる群から選択された少なくとも1つの酸性溶液と混合して混合物を得て、混合物を、約60~100に約2時間~約5時間加熱して炭素物質を処理し、炭素物質をろ過、乾燥して、処理された炭素物質を得る工程と、処理された炭素物質を、有機ポリマーと混合し、次いで、Sn含有化合物および第1、第2の水溶性補助化合物を添加して第1の混合物を得る工程と、錯化剤を、第1の混合物に添加して第2の混合物を得る工程と、還元剤を第2の混合物に約70~90の温度で添加して反応させ反応生成物を得て、反応生成物を吸引濾過し、反応生成物を脱イオン水で洗浄し、次いで、反応生成物を約80~100で真空乾燥する工程と、反応生成物を、真空または保護雰囲気中で約300~900で焼結させて負極活物質を得る工程とを含む。

20

#### 【0032】

負極活物質は、上記方法によって調製される。

#### 【0033】

調製された負極活物質では、Sn含有粒子が、黒鉛の表面上に均一に分散される。そして、本開示の1つの実施形態では、Sn含有粒子は、約20~200nmの平均粒径を有する。そして、1つの実施例において、Sn含有粒子は、約20~100nmの平均粒径を有する。もし焼結工程が工程C)後に行われないなら、Sn含有粒子は、金属スズである。そして、第1の混合物が、第1または第2の水溶性補助化合物を含む場合には、第1の補助元素または第2の補助元素が、黒鉛の表面上に均一に分散される。もし焼結工程が工程C)後に行われるなら、上記Sn含有粒子は、金属スズ、スズ合金、酸化スズ、およびスズ合金酸化物から選択された少なくとも1つを含む。

30

#### 【0034】

第1の混合物が第1の水溶性補助化合物および第2の水溶性補助化合物の両方を含む場合には、調製された負極物質の容量およびサイクル特性がさらに高められることが、予期せずして本発明者らによって発見された。特に、焼結工程後に、Sn含有粒子が、 $SnO_x - M_1O_y - M_2O_z$ の式を有するスズ合金酸化物を含み、ここで、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 3$ 、および $0 < z < 3$ であり、 $M_1$ はAg、Zn、Sb、およびAlからなる群から選択された少なくとも1つであり、 $M_2$ はCo、Ni、Cu、Fe、Cr、P、Be、およびSiからなる群から選択された少なくとも1つであり、その結果、調製された負極活物質の特性が、より良好となる。 $M_1$ 金属の添加は、Snを備えた物質の容量を高め、充放電プロセスの間にSnの体積の増大を緩和する。 $M_2$ 補助元素の添加は、さらに充放電プロセスの間にSnの体積の増大を緩和する。 $M_1$ および $M_2$ の添加によって、物質のサイクル特性が、ある程度高められる。第1の水溶性補助化合物および/または第2の水溶性補助化合物を第1の混合物に添加することによって、上記スズ合金酸化物が、焼結工程後に得られる。

40

#### 【0035】

本開示の1つの実施形態は、さらに負極物質を提供する。負極物質は、負極活物質、接着剤、および導電剤を含む。負極活物質は、上記方法によって調製された負極活物質であ

50

る。

【0036】

負極物質では、接着剤は、任意の従来物質であってもよい。例えば、接着剤は、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエン三元重合体、スルホン化エチレン-プロピレン-ジエン三元重合体、スチレン/ブタジエンゴム、およびフッ素ゴムからなる群から選択された少なくとも1つである。そして、本開示の1つの実施形態では、接着剤は、スチレン/ブタジエンゴムおよびカルボキシメチルセルロースナトリウムの複合接着剤である。

【0037】

上記負極物質では、各物質の含有量は、広い範囲で変化する。例えば、接着剤に対する負極活物質の重量比は、約(5~50):1である。そして、本開示の1つの実施形態では、接着剤に対する負極活物質の重量比は、約(10~35):1である。もし複合接着剤が使用されれば、カルボキシメチルセルロースナトリウムに対するスチレン/ブタジエンゴムの重量比は、約(0.5~4):1である。

【0038】

負極物質を調製する方法には、特別の限定はない。負極活物質、接着剤、および導電剤が、直接混合される。

【0039】

さらに、上記負極物質の用途として、本開示の実施形態は、さらにリチウムイオン電池を提供する。リチウムイオン電池は、シェルと、シェルに収容された電極コア、シェルを密閉するためのカバーボード、シェルの内部に配置された電解質を含む。電極コアは、正極プレート、負極プレート、正極プレートと負極プレートとの間に位置するセパレーターを含む。正極プレートは、正極集電体および正極集電体上に被覆された正極物質を含む。負極プレートは、負極集電体および負極集電体上に被覆された負極物質を含む。負極物質は、上記負極物質である。

【0040】

リチウムイオン電池を調製する方法は、当該技術分野において公知である。例えば、正極活物質および負極活物質が、ある比率で溶媒中に導電剤および接着剤と混合されて正極スラリーおよび負極スラリーをそれぞれ形成し、次いで、スラリーは、広い集電体上に被覆され、次いで、乾燥され、圧延され、電極プレートにスライスされる。

【0041】

乾燥および圧延条件は、当業者に公知である。例えば、負極プレートを形成するために、被覆された集電体が、約60~120の温度で約0.5~5時間乾燥される。そして、本開示の1つの実施形態では、被覆された集電体は、約80~110の温度で乾燥される。

【0042】

本開示の1つの実施形態による電池の電極コア構造は、当該技術分野における任意の公知の電極コアであってもよい。いくつかの実施形態では、電極コアを、正極プレート、セパレーター、および負極プレートを巻くまたは重ねることによって形成される。巻くまたは重ねる方法は、当業者に公知である。

【0043】

正極物質に特別の限定はない。正極物質は、正極活物質、接着剤および導電剤を含む。正極活物質は、任意の市販の正極物質、例えば、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiVPO}_4\text{F}$ 、または $\text{LiFeO}_2$ であってもよい。三成分系物質 $\text{Li}_{1+x}\text{L}_{1-y-z}\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ も正極活物質として使用してもよく、ここで、 $-0.1 < x < 0.2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < y+z < 1.0$ であり、L、M、またはNは、Co、Mn、Ni、Al、Mg、Ga、および3d遷移金属元素からなる群から選択された少なくとも1つである。接着剤は、当該技術分野の任意の公知の接着剤であってもよく、例えば、それは、ポリフッ化

10

20

30

40

50

ビニリデン ( P V D F )、ポリテトラフルオロエチレン ( P T F E )、およびスチレン/ブタジエンゴムからなる群から選択された少なくとも1つである。接着剤の含有量は、正極活物質の約 0.1 ~ 15 wt % である。そして、本開示の1つの実施形態では、接着剤の含有量は、正極活物質の約 1 ~ 7 wt % である。導電剤は、当該技術分野の任意の公知の導電剤であってもよく、例えば、それは、黒鉛、炭素繊維、カーボンブラック、金属粉、および繊維からなる群から選択された少なくとも1つである。導電剤の量は、正極活物質の約 0.1 ~ 20 wt % である。そして、本開示の1つの実施形態では、導電剤の量は約 2 ~ 10 wt % である。正極プレートを調製する方法は、任意の調製方法であってもよい。例えば、正極活物質、接着剤、および導体物質が、初めに溶媒に溶解されて正極スラリーを形成する。溶媒の量は、当該技術分野で公知であり、正極スラリーの要求された粘性および操作性によって調整される。次いで、正極スラリーは、正極集電体上に被覆され、次いで、乾燥され、プレスされ、正極プレートにスライスされる。被覆された正極集電体は、約 120 の温度で5時間乾燥される。正極スラリー用溶媒は、任意の従来の溶媒であってもよく、例えば、それは、N - メチルピロリドン ( N M P )、N , N - ジメチルホルムアミド ( D M F )、N , N - ジエチルホルムアミド ( D E F )、ジメチルスルホキシド ( D M S O )、テトラヒドロフラン ( T H F )、水、およびアルコールからなる群から選択された少なくとも1つである。溶媒の量は、正極スラリーが正極集電体上に被覆されるように供給される任意の量であってもよい。いくつかの実施形態では、正極スラリーに対する正極活物質の重量比は、約 40 ~ 90 % である。そして、本開示の1つの実施形態では、正極スラリーに対する正極活物質の重量比は、約 50 ~ 85 % である。

10

20

## 【 0 0 4 4 】

電池内のセパレーターは、絶縁され、液体を保持する。セパレーターは、リチウムイオン電池で使用される任意の従来のセパレーター、例えば、ポリオレフィン微小孔性フィルム、ポリエチレンフェルト、ガラス繊維フェルト、または超微細ガラス繊維紙であってもよい。

## 【 0 0 4 5 】

電池内の電解質は、非水電解質である。非水電解質は、非水溶媒中に電解質リチウム塩を溶解することによって形成された溶液であり、当該技術分野の任意の公知の非水電解質であってもよい。例えば、電解質リチウム塩は、ヘキサフルオロリン酸リチウム ( L i P F <sub>6</sub> )、過塩素酸リチウム ( L i C l O <sub>4</sub> )、テトラフルオロホウ酸リチウム ( L i B F <sub>4</sub> )、ヘキサフルオロヒ酸リチウム ( L i A s F <sub>6</sub> )、ヘキサフルオロケイ酸リチウム ( L i S i F <sub>6</sub> )、テトラフェニルホウ酸リチウム ( L i B ( C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> )、塩化リチウム ( L i C l )、臭化リチウム ( L i B r )、テトラクロロアルミン酸リチウム ( L i A l C l <sub>4</sub> )、L i C ( S O <sub>2</sub> C F <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>、L i C H <sub>3</sub> S O <sub>3</sub>、および L i N ( S O <sub>2</sub> C F <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> から選択された少なくとも1つである。非水溶媒は、鎖状酸エステルおよび環状酸エステルの混合溶媒である。鎖状酸エステルは、ジメチルカーボネート ( D M C )、炭酸ジエチル ( D E C )、エチルメチルカーボネート ( E M C )、メチルプロピルカーボネート ( M P C )、ジプロピルカーボネート ( D P C )、およびフッ素、硫黄または不飽和結合を含む他の鎖状有機エステルからなる群から選択された少なくとも1つである。環状酸エステルは、エチレンカーボネート ( E C )、プロピルカーボネート ( P C )、ビニレンカーボネート ( V C )、 $\gamma$ -ブチロラクトン (  $\gamma$ - B L )、スルトン、およびフッ素、硫黄または不飽和結合を含む他の環状有機エステルからなる群から選択された少なくとも1つである。非水電解質では、電解質リチウム塩の濃度は、約 0.1 ~ 2 mol / L である。そして、本開示の1つの実施形態では、電解質リチウム塩の濃度は約 0.8 ~ 1.2 mol / L である。

30

40

## 【 0 0 4 6 】

電池を調製する方法は、当該技術分野において公知である。いくつかの実施形態では、初めに電極コアがシェル内に配置され、次いで、電解質がシェルに添加される。その後、シェルが密閉されて電池を形成する。密閉方法および電解質の量は、当該技術分野で公知である。

50

## 【0047】

本開示の実施例を、さらに詳細に以下に説明する。

## 【0048】

## 〔実施例1〕

本実施例は、負極活物質を調製する方法を提供する。

黒鉛50gおよび有機ポリマーのポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレン(P123)が混合されて10:1の重量比で混合物を形成した。一方、 $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  5gが水に溶解されて溶液400mlを形成し、次いで、その溶液は、攪拌しながら上記混合物に添加された。混合物は、容量フラスコに添加され、次いで、容量フラスコが水浴に入れられ85℃に加熱された。クエン酸20.5gが、脱イオン水に添加されて溶液250mlを形成し、次いで、その溶液は、容量フラスコにゆっくり滴加された。ホウ化水素ナトリウム60gは、脱イオン水に添加されて溶液250mlを形成し、次いで、その溶液は、容量フラスコにゆっくり滴加された。容量フラスコ中の溶液は、次いで、85℃で2時間攪拌された。容量フラスコ中の溶液は、ろ過されて反応生成物を形成し、その反応生成物は、真空下で80℃で12時間乾燥されて負極活物質サンプルA1を得た。

10

## 【0049】

## 〔実施例2〕

本実施例は、負極活物質を調製する方法を提供する。

黒鉛50gおよび98%の濃度の硫酸500gが、混合されて混合物を形成した。混合物は、85℃に加熱され、3時間攪拌された。混合物は、次いで、洗浄、ろ過され、次いで、80℃で12時間乾燥されて酸処理黒鉛を得た。酸処理黒鉛は、次いで、有機ポリマーP123と約10:1の重量比で混合されて混合物を形成し、一方、 $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  5gは、水に溶解されて溶液400mlを形成し、その溶液は、次いで、攪拌しながら混合物に添加された。混合物は、容量フラスコに添加され、次いで、容量フラスコが水浴に入れられ、85℃に加熱された。クエン酸28gは、脱イオン水に添加されて溶液250mlを形成し、次いで、その溶液は、容量フラスコにゆっくり滴加された。ホウ化水素ナトリウム60gは、脱イオン水に添加されて溶液250mlを形成し、次いで、その溶液は、容量フラスコにゆっくり滴加された。容量フラスコ中の溶液は、次いで、85℃で2時間攪拌された。容量フラスコ中の溶液は、ろ過されて反応生成物を形成し、その反応生成物は、真空下80℃で12時間乾燥されて負極活物質サンプルA2を得た。

20

30

## 【0050】

## 〔実施例3〕

本実施例は、負極活物質を調製する方法を提供する。

負極活物質を調製する方法は、調製されたサンプルA2がアルゴン保護下で300℃で10時間焼結されて負極活物質サンプルB1を調製する以外は、実施例2と実質的に同様である。

## 【0051】

## 〔実施例4〕

本実施例は、負極活物質を調製する方法を提供する。

負極活物質を調製する方法は、調製されたサンプルA2がアルゴン保護下で600℃で10時間焼結されて負極活物質サンプルC1を調製する以外は、実施例2と実質的に同様である。

40

## 【0052】

## 〔実施例5〕

本実施例は、負極活物質を調製する方法を提供する。

負極活物質を調製する方法は、調製されたサンプルA2がアルゴン保護下で900℃で10時間焼結されて負極活物質サンプルD1を調製する以外は、実施例2と実質的に同様である。

## 【0053】

50

## 〔実施例 6〕

本実施例は、負極活物質を調製する方法を提供する。

黒鉛 50 g および 34% の濃度の塩酸 500 g が、混合されて混合物を形成した。混合物は、85 に加熱され、3 時間攪拌された。混合物は、次いで、洗浄、ろ過され、次いで、60 で 12 時間乾燥されて酸処理黒鉛を得た。酸処理黒鉛は、次いで、有機ポリマーポリテトラフルオロエチレン (PVDF) と約 10 : 1 の重量比で混合されて混合物を形成し、一方、 $\text{SnSO}_4$  21.5 g は、水に溶解されて溶液 400 ml を形成し、その溶液は、次いで、攪拌しながら混合物に添加された。混合物は、容量フラスコに添加し、次いで、容量フラスコが水浴に入れられ、85 に加熱された。酒石酸 35 g は、脱イオン水に添加されて溶液 250 ml を形成し、次いで、その溶液は、容量フラスコにゆっくり滴加された。ホウ化水素ナトリウム 60 g は、脱イオン水に添加されて溶液 250 ml を形成し、次いで、その溶液は、容量フラスコにゆっくり滴加された。容量フラスコ中の溶液は、次いで、85 で 2 時間攪拌された。容量フラスコ中の溶液は、ろ過されて反応生成物を形成し、その反応生成物は、を真空下で 80 で 12 時間乾燥され、次いで、真空下で 600 で 10 時間焼結されて負極活物質サンプル C 2 を得た。

10

【0054】

## 〔実施例 7〕

本実施例は、負極活物質を調製する方法を提供する。

黒鉛 50 g および 68% の濃度の硝酸 500 g が、混合されて混合物を形成した。混合物は、85 に加熱され、3 時間攪拌された。混合物は、次いで、洗浄、ろ過され、次いで、60 で 12 時間乾燥されて酸処理黒鉛を得た。酸処理黒鉛は、次いで、有機ポリマーアスファルトと約 10 : 1 の重量比で混合されて混合物を形成し、一方、 $\text{SnSO}_4$  18 g、 $\text{ZnSO}_4$  1 g、および  $\text{CoSO}_4$  1.5 g は、水に溶解されて溶液 400 ml を形成し、その溶液は、次いで、攪拌しながら混合物に添加された。混合物は、容量フラスコに添加され、次いで、容量フラスコが水浴に入れられ、85 に加熱された。エチレンジアミン四酢酸ナトリウム (EDTA) 20.5 g は、脱イオン水に添加されて溶液 250 ml を形成し、次いで、その溶液は、容量フラスコにゆっくり滴加された。アセトアルデヒド 75 g は、脱イオン水に添加されて溶液 250 ml を形成し、次いで、その溶液は、容量フラスコにゆっくり滴加された。容量フラスコ中の溶液は、次いで、85 で 2 時間攪拌された。容量フラスコ中の溶液は、ろ過されて反応生成物を形成した。その反応生成物は、次いで、真空下で 80 で 12 時間乾燥され、次いで、真空または保護雰囲気下で 600 で 10 時間焼結されて負極活物質サンプル C 3 を得た。

20

30

【0055】

## 〔実施例 8〕

本実施例は、負極活物質を調製する方法を提供する。

黒鉛 50 g および 68% の濃度の硝酸 500 g が、混合されて混合物を形成した。混合物は、85 に加熱され、3 時間攪拌された。混合物は、次いで、洗浄、ろ過され、次いで、60 で 12 時間乾燥されて酸処理黒鉛を得た。酸処理黒鉛は、次いで、有機ポリマーアスファルトと約 10 : 1 の重量比で混合されて混合物を形成し、一方、 $\text{SnSO}_4$  18 g、 $\text{ZnSO}_4$  1 g、および  $\text{NiSO}_4$  1.5 g は、水に溶解されて溶液 400 ml を形成し、その溶液は、次いで、攪拌しながら混合物に添加された。混合物は、容量フラスコに添加され、次いで、容量フラスコが水浴に入れられ、85 に加熱された。エチレンジアミン四酢酸ナトリウム (EDTA) 20.5 g は、脱イオン水に添加されて溶液 250 ml を形成し、次いで、その溶液は、容量フラスコにゆっくり滴加された。アセトアルデヒド 75 g は、脱イオン水に添加されて溶液 250 ml を形成し、次いで、その溶液は、容量フラスコにゆっくり滴加された。容量フラスコ中の溶液は、次いで、85 で 2 時間攪拌された。容量フラスコ中の溶液は、ろ過されて反応生成物を形成し、その反応生成物は、次いで真空下で 80 で 12 時間乾燥され、次いで、真空または保護雰囲気下で 600 で 10 時間焼結されて負極活物質サンプル C 4 を得た。

40

【0056】

50

## 〔実施例 9〕

本実施例は、負極活物質を調製する方法を提供する。

黒鉛 50 g および 68% の濃度の硝酸 500 g が、混合されて混合物を形成した。混合物は、85 に加熱され、3 時間攪拌された。混合物は、次いで、洗浄、ろ過され、次いで、60 で 12 時間乾燥されて酸処理黒鉛を得た。酸処理黒鉛は、有機ポリマーアスファルトと約 10 : 1 の重量比で混合されて混合物を形成し、一方、 $\text{SnSO}_4$  18 g、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  1 g、および  $\text{FeSO}_4$  1.5 g は、水に溶解されて溶液 400 ml を形成し、その溶液は、次いで攪拌しながら混合物に添加された。混合物は、容量フラスコに添加され、次いで容量フラスコが水浴に入れられ、85 に加熱された。コハク酸ナトリウム 20.5 g は、脱イオン水に添加されて溶液 250 ml を形成し、次いで、その溶液は、容量フラスコにゆっくり滴加された。次亜リン酸ナトリウム 82 g は、脱イオン水に添加されて溶液 250 ml を形成し、次いで、その溶液は、容量フラスコにゆっくり滴加された。容量フラスコ中の溶液は、次いで、85 で 2 時間攪拌された。容量フラスコ中の溶液は、ろ過されて反応生成物を形成した。反応生成物は、次いで、真空下で 80 で 12 時間乾燥され、次いで、真空下で 600 で 10 時間焼結されて負極活物質サンプル C5 を得た。

10

## 【0057】

## 〔実施例 10〕

本実施例は、負極活物質を調製する方法を提供する。

黒鉛 50 g および 68% の濃度の硝酸 500 g は、混合されて混合物を形成した。混合物は、85 に加熱され、3 時間攪拌された。混合物は、次いで、洗浄、ろ過され、次いで、60 で 12 時間乾燥されて酸処理黒鉛を得た。酸処理黒鉛は、次いで、有機ポリマーポリテトラフルオロエチレンと約 10 : 1 の重量比で混合されて混合物を形成し、一方、 $\text{SnSO}_4$  18 g、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  1 g、および  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  1.5 g は、水に溶解されて溶液 400 ml を形成し、その溶液は、次いで、攪拌しながら混合物に添加された。混合物は、容量フラスコに添加され、次いで、容量フラスコが水浴に入れられ、85 に加熱された。コハク酸ナトリウム 20.5 g は、脱イオン水に添加されて溶液 250 ml を形成し、次いで、その溶液は、容量フラスコにゆっくり滴加された。次亜リン酸ナトリウム 82 g は、脱イオン水に添加されて溶液 250 ml を形成し、次いで、その溶液は、容量フラスコにゆっくり滴加された。容量フラスコ中の溶液は、次いで、85 で 2 時間攪拌された。容量フラスコ中の溶液は、ろ過されて反応生成物を形成した。反応生成物は、次いで、真空下で 80 で 12 時間乾燥され、次いで、真空下で 600 で 10 時間焼結されて負極活物質サンプル C6 を得た。

20

30

## 【0058】

## 〔実施例 11〕

本実施例は、負極活物質およびリチウムイオン電池を提供する。

正極プレートの調製： $\text{LiCoO}_2$ 、アセチレンブラック、および PVDF が、約 100 : 7 : 4.5 の重量比で NMP に溶解され、攪拌されてスラリーを形成し、そのスラリーは、アルミホイル上に被覆され、次いで、 $90 \pm 5$  で乾燥され、アルミホイルは、次いで、圧延され、正極プレートにスライスされた。

40

## 【0059】

負極プレートの調製：負極活物質サンプル A1、スチレン/ブタジエンゴム、およびカルボキシメチルセルロースナトリウムが、100 : 3 : 2 の重量比で均一に混合され、プレート上に被覆され、次いで、プレスされて負極プレートを形成し、その負極プレートは、次いで、真空下で 120 で 24 時間を越えて乾燥された。

## 【0060】

正極プレート、負極プレート、および 25  $\mu\text{m}$  の厚みを備えたポリプロピレン (PP) セパレーターは、一方向に巻回されて角柱リチウムイオン電極コアを形成し、それは、次いで、セルに入れられ、1.0 mol/L の  $\text{LiPF}_6 / (\text{EC} + \text{DEC} + \text{DMF})$  ( $\text{EC}$ 、 $\text{DEC}$ 、および  $\text{DMF}$  の重量比は約 1 : 1 : 1 である) の電解質は、次いで、シェ

50

ルに添加され、そのシェルは、密閉されて、厚み約 5 mm、幅約 3 4 mm、および高さ約 5 0 mmの角柱電池 S 1 を形成した。

【 0 0 6 1 】

〔 実施例 1 2 ~ 2 0 〕

本実施例は、負極活物質およびリチウムイオン電池を提供する。

リチウムイオン電池を調製する方法は、A 2、B 1、C 1 ~ C 6、および D 1 で A 1 を交換して電池 S 2、S 3、S 4 ~ S 9、および S 1 0 をそれぞれ形成する以外は、実施例 1 1 と実質的に同様であった。

【 0 0 6 2 】

〔 比較例 1 〕

本比較例は、先行技術の負極活物質およびリチウムイオン電池を提供する。

リチウムイオン電池を調製する方法は、未処理の黒鉛が A 1 と交換し電池 D B S 1 を形成する以外は、実施例 1 1 と実質的に同様であった。

【 0 0 6 3 】

< 特性試験および特性評価 >

〔 電子顕微鏡 〕

走査電子顕微鏡 ( S E M ) が使用され、サンプル A 2、B 1、および C 1 が、試験された。

【 0 0 6 4 】

図 1 a ( 2 0 0 0 倍の倍率 )、図 1 b ( 7 0 0 0 倍の倍率 )、および図 1 c ( 2 0 0 0 0 倍の倍率 ) は、それぞれ異なる倍率でのサンプル A 2 の S E M 像である。図 2 a ( 2 0 0 0 倍の倍率 )、図 2 b ( 1 0 0 0 0 倍の倍率 )、および図 2 c ( 5 0 0 0 0 倍の倍率 ) は、それぞれ異なる倍率でのサンプル B 1 の S E M 像であり、図 3 a ( 2 0 0 0 倍の倍率 )、図 3 b ( 1 0 0 0 0 倍の倍率 )、および図 3 c ( 5 0 0 0 0 倍の倍率 ) は、それぞれ異なる倍率でのサンプル C 1 の S E M 像である。図面から、サンプル A 2 では、S n 含有粒子が球状黒鉛の周りに均一に被覆されていること、および S n 含有粒子の粒径がナノメートルの縮尺であったことが分かった。3 0 0 処理 ( サンプル B 1 ) または 6 0 0 処理 ( サンプル C 1 ) 後に、温度の上昇とともに、黒鉛の表面上の S n および化合物が、溶解され、さらに、吸収、結晶化、炭化、または還元され、その結果、S n が、黒鉛の表面の周りにより密接して被覆される。一方、高温焼結により、多くの微小孔が物質の表面上に形成され、従って、リチウムイオンのインターカレーションおよびデインターカレーションを促進する。

【 0 0 6 5 】

〔 粒度分析 〕

サンプル A 2、サンプル C 1 ( 6 0 0 で焼結 )、およびサンプル D 1 ( 9 0 0 で焼結 ) が分析されて A 2 の粒径分布図 ( 図 4 )、C 1 の粒径分布図 ( 図 5 )、および D 1 の粒径分布図 ( 図 6 ) をそれぞれ形成した。

【 0 0 6 6 】

図 4 ~ 6 から、粒径は焼結工程後に減少し、粒径分布は一定であることが分かり、それは、巨視的には、S n が黒鉛の周りに均一に被覆されていることを示す。

【 0 0 6 7 】

〔 比表面積試験 〕

黒鉛、酸処理黒鉛、サンプル A 2、および、3 0 0、6 0 0、および 9 0 0 でそれぞれ焼結されたサンプル B 1、C 1、および D 1 が、試験された。

【 0 0 6 8 】

試験結果が、表 1 に示される。その結果から、次のことが分かる。酸処理黒鉛が増大した比表面積を有すること；黒鉛の表面が S n で被覆された後に、比表面積は半分に減少すること；焼結温度の上昇とともに、黒鉛粒子の表面上の S n および化合物が反応し、比表面積は増大し始めること；しかしながら、焼結温度が高すぎ、比表面積が大きすぎる場合には、物質の特性も影響を受けること。黒鉛の周りに被覆されたスズ含有粒子の組成は、

焼結温度によって変化し、従って、黒鉛の周りに被覆されたスズ含有粒子の組成およびコーティング量は、焼結温度を制御すること、従って、比容量を制御することによって制御される。

【 0 0 6 9 】

【表 1】

| サンプル     | 試験管重量        | 全重量          | サンプル重量       | 試験結果                       |
|----------|--------------|--------------|--------------|----------------------------|
| 黒鉛 (PDT) | 9. 1 7 1 9 g | 9. 6 0 8 5 g | 0. 4 3 6 6 g | 8. 4 5 m <sup>2</sup> /g   |
| 酸処理黒鉛    | 9. 4 2 3 8 g | 9. 8 5 6 3 g | 0. 4 3 2 5 g | 9. 0 4 m <sup>2</sup> /g   |
| A 2      | 8. 9 8 4 8 g | 9. 2 7 3 4 g | 0. 2 7 4 4 g | 4. 0 0 m <sup>2</sup> /g   |
| B 1      | 8. 9 0 9 3 g | 9. 3 2 0 9 g | 0. 4 1 9 7 g | 5. 2 8 m <sup>2</sup> /g   |
| C 1      | 8. 6 3 3 1 g | 8. 9 0 7 5 g | 0. 2 8 8 6 g | 6. 4 7 m <sup>2</sup> /g   |
| D 1      | 7. 7 9 9 2 g | 7. 9 7 9 3 g | 0. 1 8 0 1 g | 1 1. 3 9 m <sup>2</sup> /g |

10

【 0 0 7 0 】

〔電子スペクトル試験〕

サンプルの組成を決定するために、サンプル A 2 は、E D S 分析され、試験が走査電子顕微鏡 ( S E M ) 分光計上で行われた。

20

【 0 0 7 1 】

図 7 に示すように、C、S n、および O の 3 つの主な特性ピークが観察され、それは、S n が黒鉛の周りに被覆されていることを示す。他の弱いピークは、反応プロセスにおける他の不純物によって引き起こされる。

【 0 0 7 2 】

〔 X 線回折分析 〕

R i g a k u D / M A X - P C 2 2 0 0 X 線回折計 ( C u ターゲット、 $\lambda = 0. 1 5 4 0 5 \text{ nm}$  ) が使用され、サンプル A 2、6 0 0 で焼結されたサンプル C 1、および 9 0 0 で焼結されたサンプル D 1 の結晶構造を分析し、対応する回折パターンの図 8、図 9、および図 1 0 が得られた。

30

【 0 0 7 3 】

図 8 ~ 1 0 に示すように、S n O<sub>2</sub> が、C 1 の表面上に被覆されている。温度を 9 0 0 に上昇すると、さらなる反応が起こって S n O および S n を形成する。

【 0 0 7 4 】

< 電池サイクル特性試験 >

電池 S 1 ~ S 1 0 および D B S 1 が、以下のように試験された。

【 0 0 7 5 】

〔負極活物質の充放電比容量〕

電池が放電され、放電電流密度は約  $0. 2 \text{ mA} / \text{cm}^2$  であり、放電カットオフ電圧は約  $0. 5 \text{ mV}$  であった。放電が完了した後に、初期放電比容量が、式 ( 1 ) によって計算された。

40

$$\text{初期放電比容量 ( mA h / g )} = \text{活物質の放電容量} / \text{重量} \cdot \cdot \text{式 ( 1 )}$$

【 0 0 7 6 】

初期放電が完了した後に、電池が充電され、充電電流密度は約  $0. 2 \text{ mA} / \text{cm}^2$  であり、充電カットオフ電圧は約  $2. 5 \text{ V}$  であった。充電が完了した後に、初期充電比容量が、式 ( 2 ) によって計算された。

$$\text{初期充電比容量 ( mA h / g )} = \text{活物質の充電容量} / \text{重量} \cdot \cdot \text{式 ( 2 )}$$

結果を、表 2 に示す。

【 0 0 7 7 】

〔サイクル特性〕

50

電池が、0.3 mA の定電流で充電され、充電カットオフ電圧は 2.5 V であった。電圧が 2.5 V に上昇した後に、電池は、定電圧で充電され、次いで、電池は、0.3 mA で放電され、放電カットオフ電圧は約 0.004 V であった。上記工程を繰返し、連続充放電を行って、50 充電 / 放電サイクル後の電池容量を得た。電池放電容量の保持率が、次の式によって計算され、その結果が、表 2 に示された。

$$\text{放電容量保持率} = (\text{50 サイクル後の放電容量} / \text{初期放電容量}) \times 100\%$$

【0078】

試験結果が、表 2 に示される。

【表 2】

| サンプル | 初期充電比容量 (mAh/g) | 初期放電比容量 (mAh/g) | 放電容量保持率 (%) |
|------|-----------------|-----------------|-------------|
| S4   | 563.82          | 711.04          | 89.32       |
| S5   | 567.05          | 718.39          | 89.21       |
| S6   | 548.4           | 670.04          | 90.86       |
| S7   | 545.05          | 663.2           | 90.23       |
| S8   | 545.72          | 667.14          | 90.52       |
| DBS1 | 352.23          | 390.34          | 91.87       |

10

【0079】

表 2 の試験結果から、リチウムイオン電池における本開示の実施形態による方法によって調製された負極活物質を使用することによって、電池の容量およびサイクル特性が著しく改善されることが分かる。

【0080】

図 11 ~ 13 に示すように、図 11 は、電池 S4 の比容量試験結果を示し、そこから電池 S4 の比容量が非常に高められることが分かる。図 13 に示す電池 DBS1 のサイクル特性と比較して、図 12 に示す電池 S4 のサイクル特性は明らかに変化しない。

【0081】

例示的な実施形態が示され説明されたが、これは、当業者によって、変更、代案、および修正が本開示の趣旨および原理から逸脱することなく実施形態においてなされてもよいことが認識されるであろう。そのような変更、代案、および修正は、すべて、請求の範囲およびそれらの均等の範囲内である。

20

30

【 図 1 a 】

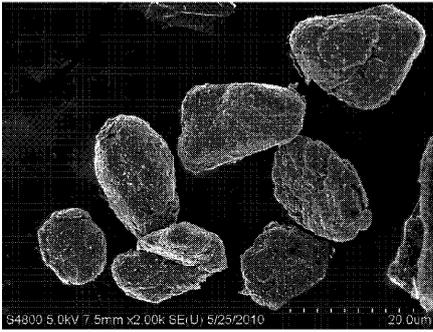


Fig. 1a

【 図 1 b 】

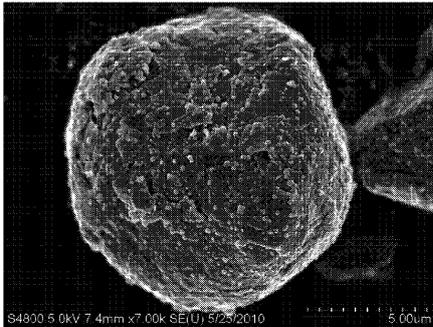


Fig. 1b

【 図 2 b 】

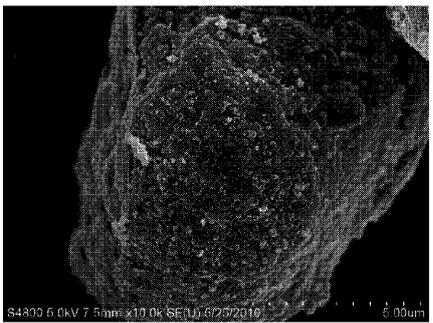


Fig. 2b

【 図 2 c 】

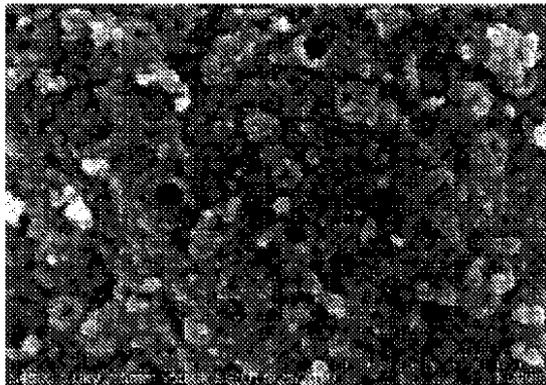


Fig. 2c

【 図 1 c 】

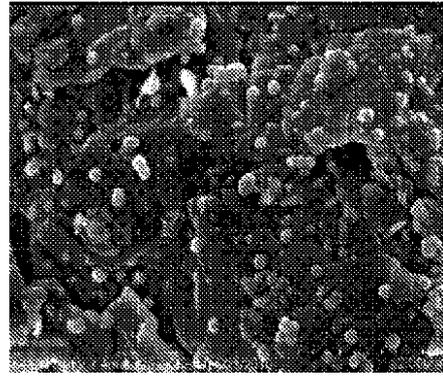


Fig. 1c

【 図 2 a 】

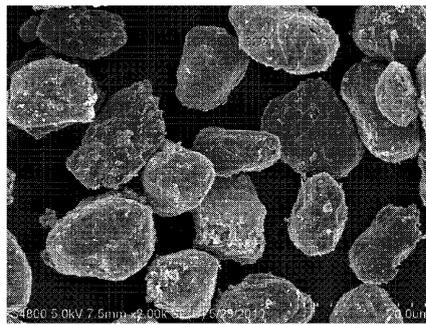


Fig. 2a

【 図 3 a 】

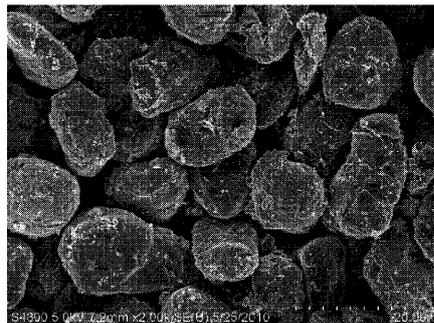


Fig. 3a

【 図 3 b 】

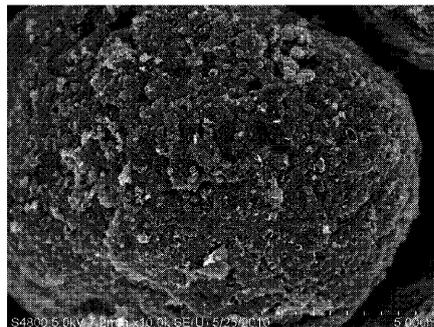


Fig. 3b

【 図 3 c 】

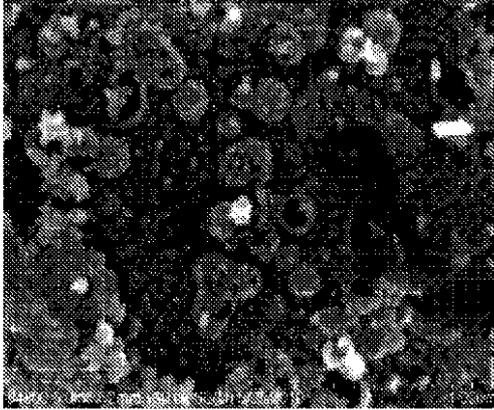
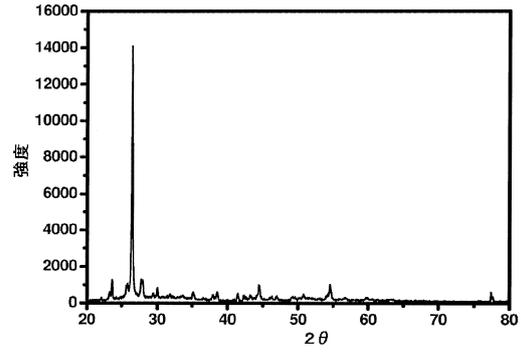
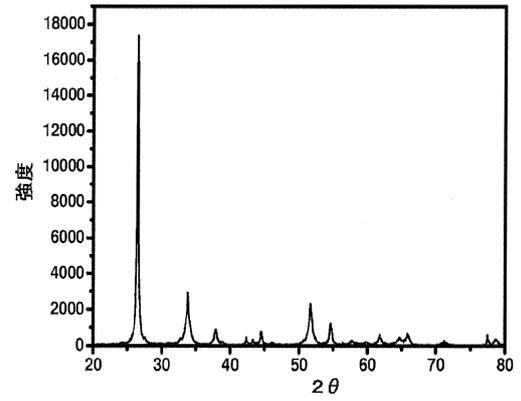


Fig. 3c

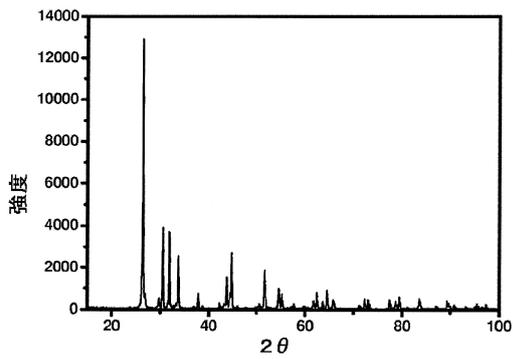
【 図 8 】



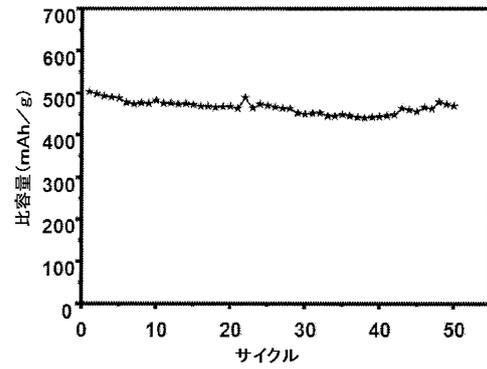
【 図 9 】



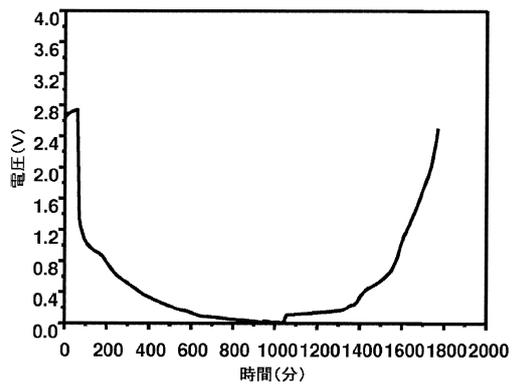
【 図 1 0 】



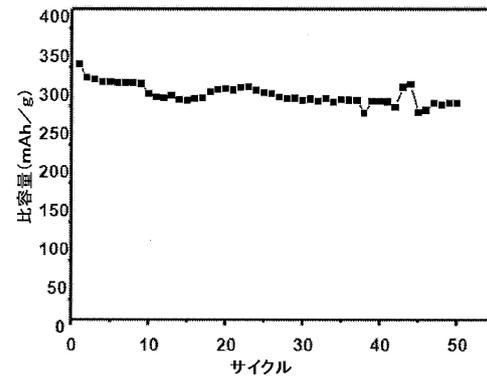
【 図 1 2 】



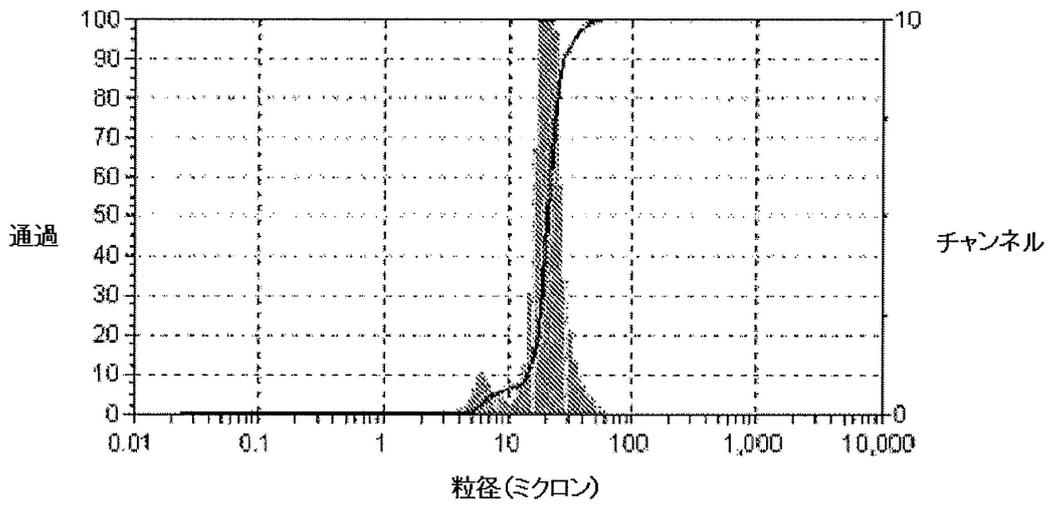
【 図 1 1 】



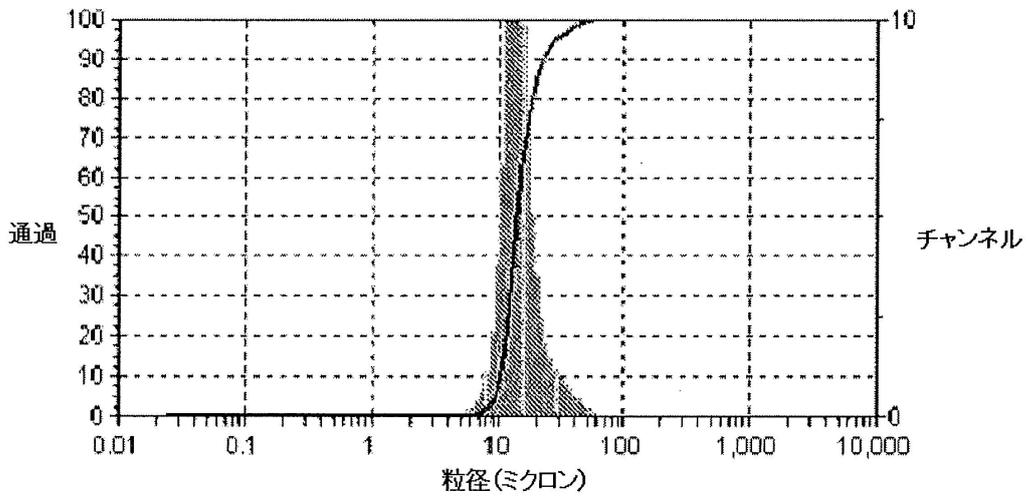
【 図 1 3 】



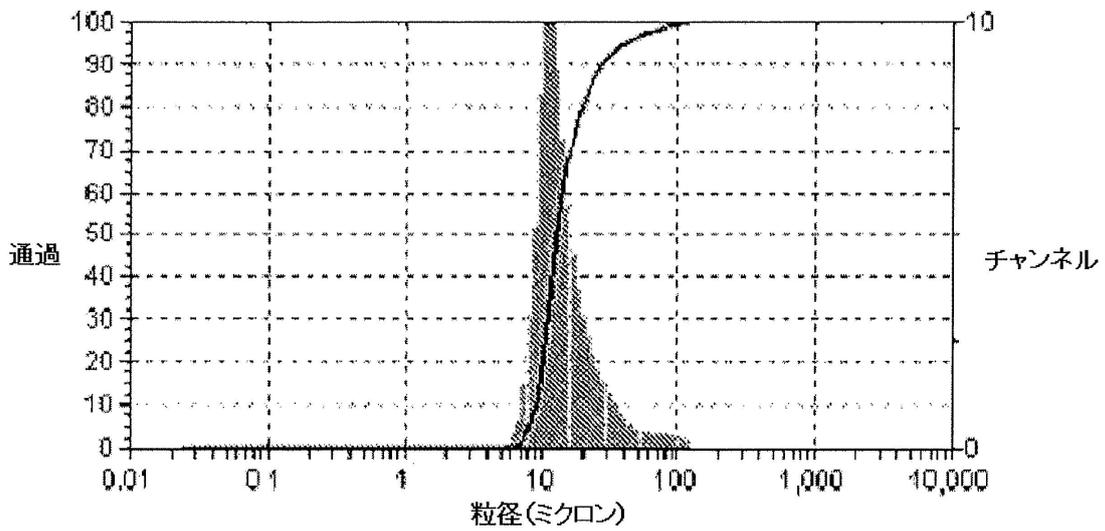
【図4】



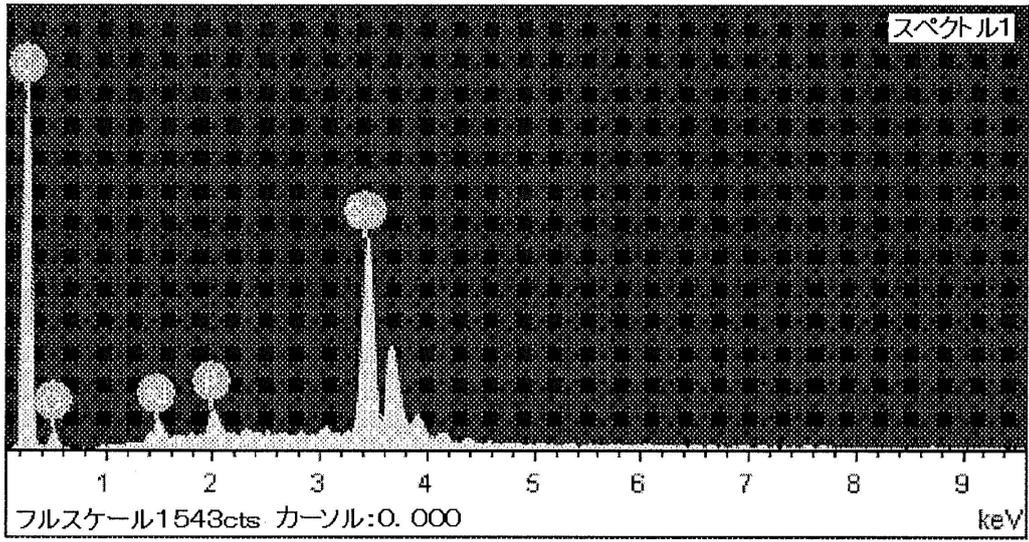
【図5】



【図6】



【図7】



## フロントページの続き

|                         |  |               |         |   |
|-------------------------|--|---------------|---------|---|
| (51)Int.Cl.             |  | F I           |         |   |
| H 0 1 M 4/133 (2010.01) |  | H 0 1 M 4/62  |         | Z |
| H 0 1 M 4/134 (2010.01) |  | H 0 1 M 4/133 |         |   |
| C 0 1 B 31/04 (2006.01) |  | H 0 1 M 4/134 |         |   |
|                         |  | C 0 1 B 31/04 | 1 0 1 B |   |

(73)特許権者 505327398

ビーワイディー カンパニー リミテッド

BYD COMPANY LIMITED

中華人民共和国 5 1 8 1 1 8 グアンドン シェンゼエン ピンシャン ビーワイディーロード  
ナンバー 3 0 0 9

(74)代理人 110000729

特許業務法人 ユニアス国際特許事務所

(72)発明者 ワン、チーアン

中華人民共和国 5 1 8 1 1 8 グアンドン、シェンゼエン、ピンシャン、ビーワイディー ロード、  
ナンバー 3 0 0 9

(72)発明者 チャン、ルー

中華人民共和国 5 1 8 1 1 8 グアンドン、シェンゼエン、ピンシャン、ビーワイディー ロード、  
ナンバー 3 0 0 9

(72)発明者 マー、リー

中華人民共和国 5 1 8 1 1 8 グアンドン、シェンゼエン、ピンシャン、ビーワイディー ロード、  
ナンバー 3 0 0 9

(72)発明者 チュー、イェン

中華人民共和国 5 1 8 1 1 8 グアンドン、シェンゼエン、ピンシャン、ビーワイディー ロード、  
ナンバー 3 0 0 9

(72)発明者 ウー、チェンユエ

中華人民共和国 5 1 8 1 1 8 グアンドン、シェンゼエン、ピンシャン、ビーワイディー ロード、  
ナンバー 3 0 0 9

審査官 結城 佐織

(56)参考文献 特開2003-242979(JP,A)

特開平11-260369(JP,A)

特表2013-515349(JP,A)

特開2012-084554(JP,A)

特開2010-282920(JP,A)

特開2010-202455(JP,A)

特開2010-123283(JP,A)

特表2009-535776(JP,A)

中国特許出願公開第101740764(CN,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2