

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6604631号

(P6604631)

(45) 発行日 令和1年11月13日(2019. 11. 13)

(24) 登録日 令和1年10月25日(2019. 10. 25)

(51) Int.Cl. F I  
**CO 1 B 32/00 (2017. 01)** CO 1 B 32/00  
**HO 1 M 4/36 (2006. 01)** HO 1 M 4/36 A  
**HO 1 M 4/38 (2006. 01)** HO 1 M 4/38 Z

請求項の数 19 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2016-570279 (P2016-570279)  
(86) (22) 出願日 平成27年6月10日 (2015. 6. 10)  
(65) 公表番号 特表2017-524630 (P2017-524630A)  
(43) 公表日 平成29年8月31日 (2017. 8. 31)  
(86) 国際出願番号 PCT/KR2015/005837  
(87) 国際公開番号 W02015/190832  
(87) 国際公開日 平成27年12月17日 (2015. 12. 17)  
審査請求日 平成29年11月9日 (2017. 11. 9)  
(31) 優先権主張番号 10-2014-0072459  
(32) 優先日 平成26年6月13日 (2014. 6. 13)  
(33) 優先権主張国・地域又は機関  
韓国 (KR)

前置審査

(73) 特許権者 500239823  
エルジー・ケム・リミテッド  
大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ  
ンボーグ, ヨイーデロ 128  
(74) 代理人 100110364  
弁理士 実広 信哉  
(74) 代理人 100122161  
弁理士 渡部 崇  
(72) 発明者 ミンチュル・ジャン  
大韓民国・テジョン・305-738・ユ  
ソン・グ・ムンジーロ・188・エルジー  
・ケム・リサーチ・パーク

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン-炭素複合体、これを含む負極、前記シリコン-炭素複合体を用いる二次電池および前記シリコン-炭素複合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の炭素ナノ線または炭素ナノチューブが接合され、複数の炭素ナノ線または炭素ナノチューブの間に長手方向に貫通したポアを有する炭素接合体と、

前記炭素接合体のポアに具備されたシリコン系物質を含むものであり、

前記炭素接合体の全体ポアを基準として、ポア内にシリコン系物質が具備されたポアの百分率は、20%以上95%以下であり、

前記シリコン系物質は、シラン系化合物、シリコンおよびリチウム化シリコンのうちの少なくとも1つを含むものである、シリコン-炭素複合体。

【請求項 2】

前記炭素接合体は、複数の炭素ナノ線または炭素ナノチューブが六方形に均一に分布して接合されたものである、請求項 1 に記載のシリコン-炭素複合体。

【請求項 3】

前記シリコン系物質は、シリコン系粒子である、請求項 1 に記載のシリコン-炭素複合体。

【請求項 4】

前記炭素接合体のポアに具備されたシリコン系粒子の直径は、前記炭素接合体のポアの直径に対応するものである、請求項 3 に記載のシリコン-炭素複合体。

【請求項 5】

前記炭素接合体のポアの直径は、100nm以下である、請求項 1 に記載のシリコン-

10

20

炭素複合体。

【請求項 6】

前記炭素接合体は、炭素接合体粒子である、請求項 1 に記載のシリコン - 炭素複合体。

【請求項 7】

前記炭素接合体粒子の直径は、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項 6 に記載のシリコン - 炭素複合体。

【請求項 8】

前記炭素接合体とシリコン系物質との質量比は、 $1:1 \sim 1:5$ である、請求項 1 に記載のシリコン - 炭素複合体。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のシリコン - 炭素複合体を含むものである、負極。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のシリコン - 炭素複合体を用いるものである、二次電池。

【請求項 11】

前記二次電池は、正極と、負極と、前記正極および負極の間に具備された分離膜とを含み、

前記負極は、前記シリコン - 炭素複合体を含むものである、請求項 10 に記載の二次電池。

【請求項 12】

請求項 10 に記載の二次電池を単位電池として含む電池モジュール。

【請求項 13】

複数の炭素ナノ線または炭素ナノチューブが接合され、複数の炭素ナノ線または炭素ナノチューブの間に長手方向に貫通したポアを有する炭素接合体のポアにシリコン系化合物を浸透させる段階を含むものである、請求項 1 から 8 の何れか一項に記載のシリコン - 炭素複合体の製造方法。

【請求項 14】

前記炭素接合体のポアに浸透したシリコン系化合物は、シラン系化合物、シリコンおよびリチウム化シリコンのうちの少なくとも 1 つを含むものである、請求項 13 に記載のシリコン - 炭素複合体の製造方法。

【請求項 15】

前記炭素接合体のポアにシリコン系化合物を浸透させる段階は、前記炭素接合体のポアにシラン系化合物を浸透させる段階である、請求項 13 に記載のシリコン - 炭素複合体の製造方法。

【請求項 16】

前記シラン系化合物は、シランまたはハロゲン化シランである、請求項 15 に記載のシリコン - 炭素複合体の製造方法。

【請求項 17】

前記シリコン系化合物が浸透した炭素接合体を熱処理する段階をさらに含むものである、請求項 13 に記載のシリコン - 炭素複合体の製造方法。

【請求項 18】

前記熱処理された炭素接合体に浸透したシリコン系化合物をリチウム金属またはヨウ化リチウムと反応させる段階をさらに含むものである、請求項 17 に記載のシリコン - 炭素複合体の製造方法。

【請求項 19】

前記炭素接合体のポアにシリコン系化合物を浸透させる段階は、前記炭素接合体のポアにシラン系化合物を浸透させる段階であり、

前記シラン系化合物が浸透した炭素接合体を熱処理する段階と、

前記熱処理段階の後、炭素接合体をリチウム金属またはヨウ化リチウムと反応させる段階とをさらに含むものである、請求項 13 に記載のシリコン - 炭素複合体の製造方法。

10

20

30

40

50

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本明細書は、2014年6月13日付で韓国特許庁に提出された韓国特許出願第10-2014-0072459号の出願日の利益を主張し、その内容のすべては本明細書に組み込まれる。

**【0002】**

本明細書は、シリコン-炭素複合体、これを含む負極、前記シリコン-炭素複合体を用いる二次電池および前記シリコン-炭素複合体の製造方法に関する。

**【背景技術】**

10

**【0003】**

最近、電子機器の小型化および軽量化の傾向に伴い、電源として作用する電池も小型化および軽量化が要求されている。小型軽量化および高容量で充放電可能な電池として二次電池が実用化されており、小型ビデオカメラ、携帯電話、ノートパソコンなどの携帯用電子機器および通信機器などに用いられている。

**【0004】**

二次電池は、高いエネルギーとパワーを持つエネルギー貯蔵装置であって、他の電池に比べて容量や作動電圧が高いという優れた利点がある。しかし、このような高いエネルギーによって電池の安全性が問題となり、爆発や火災などの危険性がある。特に、近年注目されているハイブリッド自動車などでは高いエネルギーと出力特性が要求されるため、かかる安全性がさらに重要といえる。

20

**【0005】**

一般的に、二次電池は、正極、負極、電解質から構成され、1回目の充電によって正極活物質から出た金属イオンが負極活物質、すなわちカーボン粒子内に挿入され、放電時に再び脱離するなどの、両電極を往復しながらエネルギーを伝達する役割を果たすため、充放電が可能になる。

**【0006】**

一方、携帯用電子機器の発達によって高容量の電池が要求され続けることにより、既存の負極材として使用される炭素より単位重量あたりの容量がはるかに高い高容量負極材が活発に研究されている。

30

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

本明細書は、シリコン-炭素複合体、これを含む負極、前記シリコン-炭素複合体を用いる二次電池および前記シリコン-炭素複合体の製造方法を提供する。

**【課題を解決するための手段】****【0008】**

本明細書は、複数の炭素ナノ線または炭素ナノチューブが接合され、複数の炭素ナノ線または炭素ナノチューブの間に長手方向に貫通したメソポアを有する炭素接合体と、前記炭素接合体のメソポアに具備されたシリコン系物質とを含むものである、シリコン-炭素複合体を提供する。

40

**【0009】**

また、本明細書は、前記シリコン-炭素複合体を含むものである、負極を提供する。

**【0010】**

さらに、本明細書は、前記シリコン-炭素複合体を用いるものである、二次電池を提供する。

**【0011】**

また、本明細書は、前記二次電池を単位電池として含む電池モジュールを提供する。

**【0012】**

さらに、本明細書は、複数の炭素ナノ線または炭素ナノチューブが接合され、複数の炭

50

素ナノ線または炭素ナノチューブの間に長手方向に貫通したメソポアを有する炭素接合体のメソポアにシリコン系化合物を浸透させる段階を含むものである、シリコン - 炭素複合体の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0013】

本明細書の一実施態様において、炭素接合体のメソポア内にシリコン系物質を浸透させることにより、ナノサイズのSi - C複合体を容易に合成することができる。

【0014】

本明細書の一実施態様において、炭素接合体のメソポア内に具備されたシリコン系物質は、炭素接合体のメソポアによって空間的な制限を受けるため、シリコンの体積膨張を抑制することができる。

10

【0015】

本明細書の一実施態様において、炭素接合体のメソポア内に具備されたシリコン系物質は、炭素接合体のメソポアによって空間的な制限を受けるため、固体電解質界面 (SEI、solid electrolyte interphase) の形成に消耗するリチウムの量を最小化して初期充電 / 放電効率を増加させることができる。

【0016】

本明細書の一実施態様において、炭素接合体のメソポア内に具備されたシリコン系物質は、炭素接合体のメソポアによって空間的な制限を受けるため、充電 / 放電中に粒子状シリコン系物質が割れにくく、追加的な固体電解質界面 (SEI) の形成のためのリチウムが消耗する副反応が減少するという利点がある。

20

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本明細書の一実施態様に係るシリコン - 炭素複合体の斜視図である。

【図2】本明細書の一実施態様に係るシリコン - 炭素複合体の断面図である。

【図3】実施例1のSi含浸前後のCMK-3 (carbon mesostructured by KAIST-3) の比表面積測定結果グラフである。

【図4】実施例1のSi含浸前後のCMK-3のLow angle XRD (x-ray diffractometer) 測定結果グラフである。

【図5】実施例1のSi含浸前後のCMK-3の走査電子顕微鏡測定結果イメージである。

30

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本明細書について詳細に説明する。

【0019】

本明細書は、複数の炭素ナノ線または炭素ナノチューブが接合され、複数の炭素ナノ線または炭素ナノチューブの間に長手方向に貫通したメソポアを有する炭素接合体と、前記炭素接合体のメソポアに具備されたシリコン系物質とを含むものである、シリコン - 炭素複合体を提供する。

【0020】

40

前記炭素接合体は、複数の炭素ナノ線または炭素ナノチューブが接合されて形成された粒子であり、一つの粒子内の複数の炭素ナノ線または炭素ナノチューブは、隣接する炭素ナノ線または炭素ナノチューブ同士で結合されていて、複数の炭素ナノ線または炭素ナノチューブの間に長手方向に貫通したメソポアの大きさを維持できる力を持っている。

【0021】

前記炭素接合体は、複数の炭素ナノ線または炭素ナノチューブが六方形に均一に分布して接合されたものである。具体的には、前記炭素接合体は、図1および図2のように、複数の炭素ナノ線または炭素ナノチューブが接合されて炭素接合体の長手方向の垂直断面が六角形であり、炭素接合体の長手方向の垂直断面の形態は、最外角に位置した炭素ナノ線または炭素ナノチューブによって形成された形状を意味する。

50

## 【0022】

1つの炭素接合体内に接合された炭素ナノ線または炭素ナノチューブが多くなると、炭素接合体の直径、メソポアの数などが増加する。

## 【0023】

前記炭素ナノ線は、長手方向の垂直断面の直径がナノ単位であり、内部がすべて炭素からなる柱であり、前記炭素ナノチューブは、長手方向の垂直断面の直径がナノ単位であり、内部が中空のチューブであるとよい。

## 【0024】

前記炭素接合体のメソポアの直径は、ナノサイズであり、具体的には100nm以下であるとよい。この場合、シリコンの体積膨張による応力抵抗が大きだけでなく、電池の高出力特性の向上にも一つの利点がある。

10

## 【0025】

前記炭素接合体のメソポアの直径は、1nm以上100nm以下であり、具体的には、前記炭素接合体のメソポアの直径は、1nm以上20nm以下であるとよい。

## 【0026】

前記炭素接合体の比表面積は、 $90\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるとよい。この場合、炭素空隙内のシリコン系物質のローディング (loading) を増加させることができるという利点がある。

## 【0027】

ここで、炭素接合体の比表面積は、炭素接合体が他の物質と接触可能な面積 ( $\text{m}^2$ ) を意味する。

20

## 【0028】

前記炭素接合体は、CMK-3 (carbon mesostructured by KAIST-3) およびCMK-5 (carbon mesostructured by KAIST-5) のうちの少なくとも1つを含むことができる。

## 【0029】

前記炭素接合体は、炭素接合体粒子であるとよい。

## 【0030】

前記炭素接合体粒子の直径は、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるとよい。ここで、炭素接合体粒子の直径は、炭素接合体の長手方向の垂直断面の重心を通る最も長い線の長さを意味する。

30

## 【0031】

前記シリコン系物質は、ケイ素元素を含んでいれば限定しないが、炭素接合体のメソポアに浸透して具備されたシリコン系粒子であるとよい。ここで、前記シリコン系粒子は、ケイ素元素を含む粒子を意味する。

## 【0032】

前記シリコン系物質は、シラン系化合物、シリコンおよびリチウム化シリコンのうちの少なくとも1つを含むことができる。

## 【0033】

前記シラン系化合物は、水素化ケイ素化合物を意味し、前記水素化ケイ素の水素のうちのいずれか1つ以上がハロゲンに代替された化合物も含む。例えば、前記シラン系化合物は、シラン化合物またはハロゲン化シラン化合物であり、具体的には、シラン化合物またはトリクロロシラン化合物であってもよい。また、前記リチウム化シリコンは、リチウム-ケイ素の複合化合物を意味し、例えば、前記リチウム化シリコン化合物は、 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  で表される化合物であってもよい。

40

## 【0034】

前記炭素接合体のメソポアに具備されたシリコン系粒子の直径は、前記炭素接合体のメソポアの直径に対応できる。前記炭素接合体のメソポアに具備されたシリコン系粒子の直径は、前記炭素接合体のメソポアの直径と量の相関関係にあり、具体的には、前記炭素接合体のメソポアの直径が大きくなるほど、前記炭素接合体のメソポアに具備されたシリコ

50

ン系粒子の直径が大きくなる関係を有するとよい。

【0035】

前記炭素接合体のメソポアに具備されたシリコン系粒子の直径は、前記炭素接合体のメソポアの直径と同一であるか、前記炭素接合体のメソポアの直径より大きくなる。

【0036】

本明細書の一実施態様において、前記炭素接合体の質量の合計を100とする時、前記炭素接合体の質量に対するシリコン系物質の質量比は、1:1~1:5であるとよい。この場合、シリコン系物質の体積膨張による応力抵抗力が大きくなるという利点がある。

【0037】

本明細書の一実施態様において、前記炭素接合体の全体気孔率を基準として、炭素接合体の全体気孔率中にシリコン系物質が占める気孔率減少比率は、20%以上95%以下であるとよい。この場合、シリコン系物質の体積膨張による応力抵抗力が大きくなるという利点がある。

【0038】

本明細書の一実施態様において、炭素接合体のメソポア内にシリコン系物質を浸透させることにより、ナノサイズのSi-C複合体を容易に合成することができる。

【0039】

本明細書の一実施態様において、炭素接合体のメソポア内に具備されたシリコン系物質は、炭素接合体のメソポアによって空間的な制限を受けるため、シリコンの体積膨張を抑制することができる。

【0040】

本明細書の一実施態様において、炭素接合体のメソポア内に具備されたシリコン系物質は、炭素接合体のメソポアによって空間的な制限を受けるため、固体電解質界面(SEI、solid electrolyte interphase)の形成に消耗するリチウムの量を最小化して初期充電/放電効率を増加させることができる。

【0041】

一般的に、シリコンは、空間的な制限を受けなければ、体積膨張によって粒子が割れて新しい表面を作り、前記新しくできた表面に追加的な固体電解質界面が形成されるにつれ、リチウムが消耗して充電と放電のサイクルが円滑でなくなる。

【0042】

本明細書の一実施態様において、炭素接合体のメソポア内に具備されたシリコン系物質は、炭素接合体のメソポアによって空間的な制限を受けるため、充電/放電中に粒子状シリコン系物質が割れにくく、追加的な固体電解質界面(SEI)の形成のためのリチウムが消耗する副反応が減少するという利点がある。

【0043】

本明細書は、前記シリコン-炭素複合体を含むものである、電極を提供する。具体的には、本明細書は、前記シリコン-炭素複合体を含むものである、負極を提供する。

【0044】

本明細書は、前記シリコン-炭素複合体を用いるものである、二次電池を提供する。

【0045】

前記二次電池は、本明細書のシリコン-炭素複合体を含む負極を含むことができる。具体的には、前記二次電池は、正極と、負極と、前記正極および負極の間に具備された分離膜とを含み、前記負極は、前記シリコン-炭素複合体を含むことができる。

【0046】

前記二次電池は、分離膜によって区分された正極側の正極電解液および負極側の負極電解液をさらに含むことができる。

【0047】

前記正極電解液および負極電解液は、溶媒および電解塩を含むことができる。前記正極電解液および負極電解液は、同一または互いに異なる溶媒を含むことができる。

【0048】

10

20

30

40

50

前記電解液は、水系電解液または非水系電解液であるといし、前記水系電解液は、水を含むことができる。前記非水系電解液は、カーボネート系、エステル系、エーテル系、ケトン系、有機硫黄 (organosulfur) 系、有機リン (organophosphorous) 系、非プロトン性溶媒、およびこれらの組み合わせからなる群より選択される非水系有機溶媒を含むことができる。

【0049】

前記非水系有機溶媒は、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート (BC)、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、ジブロピルカーボネート (DPC)、ジブチルカーボネート (DBC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、メチルプロピルカーボネート (MPC)、エチルブロピルカーボネート (EPC)、フルオロエチレンカーボネート (FEC)、ジブチルエテル、テトラグリム、ジグリム、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン (1,3-dioxolane)、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、メチルホルメート、エチルホルメート、プロピルホルメート、ブチルホルメート、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、ブチルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、プロピルプロピオネート、ブチルプロピオネート、メチルブチレート、エチルブチレート、プロピルブチレート、ブチルブチレート、-ブチロラクトン、2-メチル-  
-ブチロラクトン、3-メチル-  
-ブチロラクトン、4-メチル-  
-ブチロラクトン、  
-プロピオラクトン、  
-バレロラクトン、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリス (2-クロロエチル) ホスフェート、トリス (2,2,2-トリフルオロエチル) ホスフェート、トリブロピルホスフェート、トリイソブロピルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリトリルホスフェート (tritolyl phosphate)、ポリエチレングリコールジメチルエーテル (PEGDME)、およびこれらの組み合わせからなる群より選択されるものであってもよい。

【0050】

前記電解塩は、水または非水系有機溶媒で陽イオンおよび陰イオンに解離するものをいう。

【0051】

前記電解液における電解塩の濃度は特に限定されない。例えば、1 M であるといし、この場合、二次電池の充放電特性が効果的に発現できる。

【0052】

前記正極および負極の間に位置する分離膜は、正極と負極とを互いに分離または絶縁させ、正極と負極との間にイオン輸送を可能にするものであれば、いずれも使用可能である。例えば、多孔性非導電性または絶縁性物質からなってもよい。より具体的には、ポリプロピレン素材の不織布やポリフェニレンスルフィド素材の不織布のような高分子不織布；ポリエチレンやポリプロピレンのようなオレフィン系樹脂の多孔性フィルムが挙げられ、これらを2種以上併用することも可能である。このような分離膜は、フィルムのような独立した部材でもよく、正極および/または負極に付加されたコーティング層でもよい。前記分離膜は、電解質を浸透させるものであって、電解質の支持材として使用してもよい。

【0053】

前記二次電池の形態は制限されず、例えば、コイン型、平板型、円筒型、錐型、ボタン型、シート型、または積層型であってもよい。

【0054】

前記二次電池は、本願発明のシリコン-炭素複合体を含む負極が具備されるならば特に限定はない。

【0055】

例えば、前記二次電池は、リチウム二次電池であるといし。前記リチウム二次電池の例

10

20

30

40

50

としては、リチウム硫黄電池またはリチウム空気電池であるとよい。具体的には、前記二次電池の正極は、空気極であるとよい。

【0056】

本明細書は、前記二次電池を単位電池として含む電池モジュールを提供する。

【0057】

前記電池モジュールは、本出願の一実施態様に係る二次電池の間にバイポーラ(bipolar)プレート挿入してスタッキング(stack)して形成される。

【0058】

前記二次電池がリチウム空気電池の場合、前記バイポーラプレートは、外部から供給される空気をリチウム空気電池それぞれに含まれた正極に供給できるように多孔性であるとよい。例えば、多孔性ステンレススチールまたは多孔性セラミックを含むことができる。

10

【0059】

前記電池モジュールは、具体的には、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、プラグインハイブリッド電気自動車、または電力貯蔵装置の電源として用いられる。

【0060】

本明細書は、炭素接合体のメソポアにシリコン系化合物を浸透させる段階を含むものである、シリコン-炭素複合体の製造方法を提供する。

【0061】

具体的には、炭素接合体のメソポアにシリコン系化合物を浸透させることにより、シリコン系化合物が炭素接合体のメソポアに浸透してシリコン系粒子が形成される。この時、シリコン系化合物およびシリコン系粒子は、それぞれケイ素原子を含む化合物および粒子を意味する。

20

【0062】

ここで、炭素接合体およびシリコン系粒子に関する説明は、上述したところを引用することができる。

【0063】

前記炭素接合体のメソポアに浸透したシリコン系化合物は、シラン系化合物、シリコンおよびリチウム化シリコンのうちの少なくとも1つを含むことができる。この時、前記炭素接合体のメソポアに浸透したシリコン系化合物は、シラン系化合物、シリコンおよびリチウム化シリコンのうちの少なくとも1つである化合物自体で炭素接合体のメソポアに浸透するか、前記炭素接合体のメソポアに浸透したシリコン系化合物が化学的に変化してシラン系化合物、シリコンおよびリチウム化シリコンのうちの少なくとも1つの化合物になってもよい。

30

【0064】

前記炭素接合体のメソポアにシリコン系化合物を浸透させる段階は、前記炭素接合体のメソポアにシラン系化合物を浸透させる段階を含むことができる。例えば、前記炭素接合体のメソポアにシランまたはトリクロロシランを浸透させる段階を含むことができる。

【0065】

前記シリコン系化合物が浸透した炭素接合体を熱処理する段階をさらに含むことができる。前記熱処理段階によって、炭素接合体に浸透したシラン系化合物がシリコンに変化できる。

40

【0066】

この時、熱処理温度は、炭素接合体に浸透したシラン系化合物がシリコンに変化可能な温度であれば特に限定はないが、具体的には150 以上300 以下であるとよい。

【0067】

前記熱処理された炭素接合体に浸透したシリコン系化合物をリチウム金属またはヨウ化リチウムと反応させる段階をさらに含むことができる。具体的には、前記熱処理された炭素接合体に浸透したシリコンをリチウム金属またはヨウ化リチウムと反応させることができる。

【0068】

50



前記炭素接合体のメソポアにシリコン系化合物を浸透させる段階は、前記炭素接合体のメソポアにシラン系化合物を浸透させる段階であり、

前記シラン系化合物が浸透した炭素接合体を熱処理する段階と、

前記熱処理段階の後、炭素接合体をリチウム金属またはヨウ化リチウムと反応させる段階とをさらに含むことができる。

#### 【0069】

前記炭素接合体のメソポアにシリコン系化合物を浸透させる段階は、前記炭素接合体のメソポアにシラン系化合物を浸透させる段階であり、

前記シラン系化合物が浸透した炭素接合体を熱処理することにより、前記炭素接合体のメソポアに浸透した前記シラン系化合物をシリコンに変化させる段階と、

前記熱処理段階の後、炭素接合体をリチウム金属またはヨウ化リチウムと反応させることにより、前記熱処理された炭素接合体に浸透したシリコンをリチウム化シリコンに変化させる段階とをさらに含むことができる。

#### 【0070】

前記リチウム化シリコンは、 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  で表してもよい。

#### 【実施例】

#### 【0071】

以下、本出願を具体的に説明するために実施例および比較例を挙げて詳細に説明する。しかし、本出願に係る実施例は種々の異なる形態に変形可能であり、本出願の範囲が以下に詳述する実施例に限定されると解釈されない。本出願の実施例は、当業界における平均的な知識を有する者に本出願をより完全に説明するために提供されるものである。

#### 【0072】

#### 【実施例1】

攪拌機、還流冷却器、導入部、および温度計が装着されたステンレススチール材質の100ml高圧反応器に、CMK-3(ACS(Advanced Chemical Supplier(米))15g、トリクロロシラン30gを充填した。攪拌機を通して5分間混合した後、攪拌機を停止させた。真空ポンプを用いて高圧反応器内の気圧を5torrまで減圧し、真空ラインを閉じた後、窒素ラインを開いて、高圧反応器の内部に窒素を置換した。以後、60分かけて300に昇温し、反応器の内部圧力は130atmで2時間維持した。以後、常温に冷却し、10%水酸化ナトリウム50gを添加することにより生成物を中和させ、得られた濾過した生成物を200で24時間乾燥した。

#### 【0073】

比表面積測定器(BET)を用いて表面積を測定した結果、図3に示されているように、トリクロロシランが含浸される前のCMK-3(1)の表面積に比べて、得られた生成物(2)の表面積が大きく減少して空隙にシリコン粒子が含浸されたことを確認し、Low angle XRD(x-ray diffractometer)を測定した結果、図4のように、(i)CMK-3で示されるヘキサゴナル細孔(hexagonal pore)構造に相当する(100)、(110)、(200)のピーク強度(peak intensity)が、(ii)Siの含浸されたCMK-3生成物で大きく減少したことを通して、シリコン粒子がCMK-3細孔(pore)に含浸されていることを再確認した。走査電子顕微鏡でSi含浸前後を観察した結果、図5のように、Si含浸前のaとSi含浸後のbとで大きな違いを見せていないと見られ、SiがCMK-3の表面に存在するのではなく、細孔(pore)の内部に存在することを確認した。

#### 【0074】

#### 【比較例1】

ボールミル(Ball milling)工程でSi-グラファイト(Si-graphite)(70:30wt.%)複合体を合成した。

#### 【0075】

#### 【実験例】

下記のように電池セルを構成して、実施例1と比較例1の初期効率およびサイクル特性

10

20

30

40

50

を比較した。

- 作用電極 (Working electrode) : Si 複合体電極 (実施例 1 または比較例 1)

- 対向電極 (Counter electrode) : Li 金属

- 電解液 : Li 塩 (Li salt) が複合されたカーボネート (Carbonate) 系電解質

【0076】

電池セルを 0.2 C / 0.5 C に充電 / 放電して、それぞれ 100 サイクルの充放電を繰り返した後、初期充放電効率および初期充放電効率に対する 100 サイクルの時の容量維持率 (%) を測定し、その結果を下記表 1 に示した。下記表 1 から明らかなように、本発明に係る電池セルは、既存の Si 複合体の電池セルに比べて、初期効率およびサイクル特性の問題点を改善するのに優れた効果を発揮することが分かる。

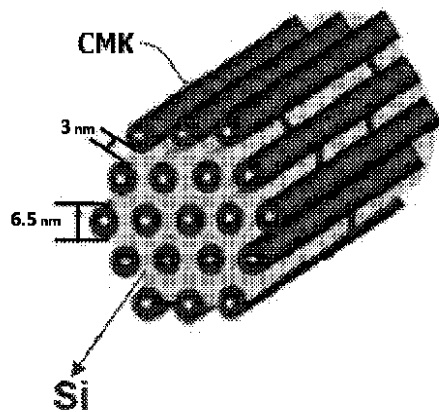
【0077】

【表 1】

	1 回目の充放電効率(%)	25℃
		100 <sup>th</sup> サイクル後の 残存容量(%)
実施例 1	85	95
比較例 1	65	50

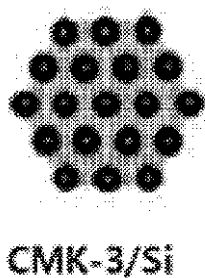
【図 1】

[図1]



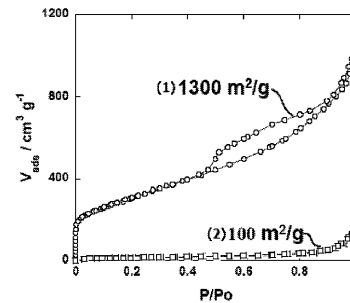
【図 2】

[図2]



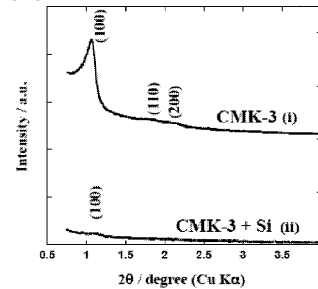
【図 3】

[図3]

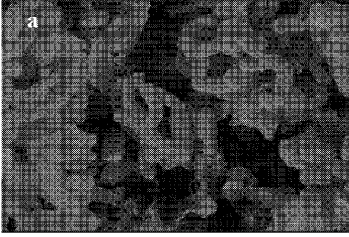


【図 4】

[図4]



【図 5 a】



【図 5 b】



## フロントページの続き

- (72)発明者 ジョン・キュ・キム  
大韓民国・テジョン・305-738・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 ユ・ソク・キム  
大韓民国・テジョン・305-738・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 スファン・キム  
大韓民国・テジョン・305-738・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 ジンヒョン・ユ  
大韓民国・テジョン・305-738・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 ダ・ヨン・ソン  
大韓民国・テジョン・305-738・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 岡田 隆介

- (56)参考文献 中国特許出願公開第102456876(CN, A)  
特開2012-033474(JP, A)  
特表2012-530349(JP, A)  
特開2011-088814(JP, A)  
特表2009-521082(JP, A)  
米国特許出願公開第2008/0241047(US, A1)  
T. KAWASE et al., Cathodes comprising Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> nanoparticles dispersed in the mesoporous carbon frameworks, CMK-3 and CMK-8., Microporous and Mesoporous Materials, 2012年, 155, 99-105.

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C01B 32/00-32/991  
H01M 4/00-4/62  
C01B 33/20-39/54  
JSTPlus(JDreamIII)  
JST7580(JDreamIII)  
JSTChina(JDreamIII)