



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년08월02일
(11) 등록번호 10-0973633
(24) 등록일자 2010년07월27일

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-0083847

(22) 출원일자 2003년11월25일

심사청구일자 2008년06월17일

(65) 공개번호 10-2004-0047621

(43) 공개일자 2004년06월05일

(30) 우선권주장

JP-P-2002-00342624 2002년11월26일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP04188560 A*

JP13216961 A*

JP14042806 A*

JP2001160392 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

신에쓰 가가꾸 교교 가부시끼가이샤

일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2쵸메 6방 1코

(72) 발명자

후꾸오까, 히로후미

일본군마쯔우쓰이군마쯔이다마찌오아자히또미1반
지10신에쓰가가꾸교교가부시끼가이샤실리콘텐시자
이료기쥬쥬쥬쥬쇼내

아라마따, 미끼오

일본군마쯔우쓰이군마쯔이다마찌오아자히또미1반
지10신에쓰가가꾸교교가부시끼가이샤실리콘텐시자
이료기쥬쥬쥬쥬쇼내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

구영창, 김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 박진

(54) 비수성 전해질 이차 전지 음극재 및 그의 제조 방법, 및 리튬 이온 이차 전지

(57) 요약

본 발명은 리튬 이온을 흡장, 방출할 수 있는 재료를 유기 규소계 표면 처리제로 처리한 처리물을 포함하는 음극 활성 물질 재료의 표면을 도전성 피막으로 피복한 것을 특징으로 하는 비수성 전해질 이차 전지 음극재를 제공한다.

본 발명에서 얻은 비수성 전해질 이차 전지 음극재를 리튬 이온 이차 전지 음극재로서 사용함으로써, 고용량이면 서 사이클성이 우수한 리튬 이온 이차 전지를 얻을 수 있다. 또한, 그의 제조 방법도 간편하며 공업적 규모의 생산에도 충분히 건널 수 있는 것이다.

(72) 발명자

미야와끼, 사토루

일본군마깽우스이군마찌이다마찌오아자히또미1
반지10신에쓰가가꾸고교가부시끼가이샤실리콘덴시
자이료기쥬쨌깽꾸쇼내

우에노, 스스무

일본후꾸이깽다게후시기따고2쨌메1방5고신에쓰가가
꾸고교가부시끼가이샤다게후고쥬내

모미이, 가즈마

일본군마깽우스이군마찌이다마찌오아자히또미1
반지10신에쓰가가꾸고교가부시끼가이샤실리콘덴시
자이료기쥬쨌깽꾸쇼내

특허청구의 범위

청구항 1

평균 입경 0.01 내지 50 μm 의 규소(Si), 또는 평균 입경이 1 내지 500 nm인 금속 규소의 미결정이 결정성 또는 비정질의 이산화규소(SiO_2) 중에 분산된 구조인 평균 입경 0.01 내지 50 μm 의 규소와 이산화규소의 복합 분산체, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는, 리튬 이온을 흡장, 방출할 수 있는 재료를 유기 규소계 표면 처리제로 처리한 처리물을 포함하는 음극 활성 물질 재료의 표면을, 유기물 가스 또는 증기를 포함하는 분위기하에 500 내지 1400 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도역에서 열분해되어 생성되는 흑연을 포함하는 도전성 피막으로 피복한 것을 특징으로 하는 비수성 전해질 이차 전지 음극재.

청구항 2

삭제

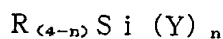
청구항 3

제1항에 있어서, 유기 규소계 표면 처리제가 실란 커플링제, 그의 (부분) 가수분해 축합물, 실릴화제, 실리콘 수지로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 비수성 전해질 이차 전지 음극재.

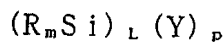
청구항 4

제3항에 있어서, 유기 규소계 표면 처리제가 하기 화학식 1로 표시되는 실란 커플링제 또는 그의 (부분) 가수분해 축합물, 하기 화학식 2로 표시되는 실릴화제 및 하기 화학식 3로 표시되는 실리콘 수지로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 비수성 전해질 이차 전지 음극재.

<화학식 1>

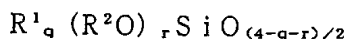


<화학식 2>



식 중, R은 1가 유기기이고, Y는 가수분해성기 또는 수산기이고, n은 1 내지 4의 정수이고, p는 1 내지 3의 정수이고, L은 2 내지 4의 정수이고, m은 1 내지 3의 정수이다.

<화학식 3>



식 중, R^1 은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 치환되거나 비치환된 1가 탄화수소기이고, R^2 는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 치환되거나 비치환된 1가 탄화수소기이고, q 및 r은 각각 $0 \leq q \leq 2.5$, $0.01 \leq r \leq 3$, $0.5 \leq q+r \leq 3$ 을 만족시키는 0 또는 양수이다.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항, 제3항 및 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 피복 흑연량이 음극 활성 물질 재료에 대하여 5 내지 70 중량 %인 비수성 전해질 이차 전지 음극재.

청구항 7

평균 입경 0.01 내지 50 μm 의 규소(Si), 또는 평균 입경이 1 내지 500 nm인 금속 규소의 미결정이 결정성 또는 비정질의 이산화규소(SiO_2) 중에 분산된 구조인 평균 입경 0.01 내지 50 μm 의 규소와 이산화규소의 복합

분산체, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는, 리튬 이온을 흡장, 방출할 수 있는 재료를 유기 규소계 표면 처리제로 처리한 처리물을 포함하는 음극 활성 물질 재료를 적어도 유기물 가스 또는 증기를 포함하는 분위기하에 500 내지 1400 °C의 온도역에서 열처리하는 것을 특징으로 하는 비수성 전해질 이차 전지 음극재의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 유기물 가스 또는 증기가 비산화성 분위기하에 500 내지 1400 °C의 온도역에서 열분해하여 흑연을 생성하는 것을 특징으로 하는 비수성 전해질 이차 전지 음극재의 제조 방법.

청구항 9

제1항, 제3항 및 제4항 중 어느 한 항에 기재된 음극재를 음극 활성 물질로서 사용하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0001] 본 발명은 리튬 이온 이차 전지용 음극 활성 물질로서 사용하였을 때 높은 충방전 용량 및 양호한 사이클 특성을 갖는 비수성 전해질 이차 전지 음극재 및 그의 제조 방법, 및 리튬 이온 이차 전지에 관한 것이다.
- [0002] 최근 휴대형 전자 기기, 통신 기기 등의 현저한 발전에 따라, 경제성과 기기의 소형화, 경량화의 관점에서 높은 에너지 밀도의 이차 전지가 강하게 요구되고 있다. 종래, 상기 종류의 이차 전지의 고용량화 방책으로서, 예를 들면 음극 재료에 V, Si, B, Zr, Sn 등의 산화물 및 이들의 복합 산화물을 사용하는 방법(일본 특허 공개(평)5-174818호 공보, 일본 특허 공개(평)6-60867호 공보 외), 용융 급랭시킨 금속 산화물을 음극재로서 적용하는 방법(일본 특허 공개(평)10-294112호 공보), 음극 재료에 산화규소를 사용하는 방법(일본 특허 제2997741호 공보), 음극 재료에 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 및 $\text{Ge}_2\text{N}_2\text{O}$ 를 사용하는 방법(일본 특허 공개(평)11-102705호 공보) 등이 알려져 있다. 또한, 음극재에 도전성을 부여할 목적으로 SiO를 흑연과 기계적으로 합금한 후 탄화 처리하는 방법(일본 특허 공개 2000-243396호 공보), 규소 입자 표면에 화학 증착법에 의해 탄소층을 피복하는 방법(일본 특허 공개 2000-215887호 공보), 산화규소 입자 표면에 화학 증착법에 의해 탄소층을 피복하는 방법(일본 특허 공개 2002-42806호 공보)이 있다.
- [0003] 그러나, 상기 종래 방법에서는 충방전 용량이 높고 에너지 밀도가 높아지지만, 사이클성이 불충분하거나 시장의 요구 특성에는 아직 불충분하여 반드시 만족할 수 있는 것은 아니며, 한층 더 에너지 밀도의 향상이 요구되었다.
- [0004] 특허, 일본 특허 제2997741호 공보에서는 산화규소를 리튬 이온 이차 전지 음극재로서 사용하여 고용량의 전극을 얻고 있지만, 본 발명자들이 볼 때에는 아직 첫회 충방전에서의 비가역 용량이 크거나 사이클성이 실용 수준에 이르지 못하였으므로 개량의 여지가 있다. 또한, 음극재에 도전성을 부여한 기술에 대해서도 일본 특허 공개 2000-243396호 공보에서는 고체와 고체의 융착이기 때문에 균일한 탄소 피막이 형성되지 않고 도전성이 불충분하다는 문제가 있었고, 일본 특허 공개 2000-215887호 공보의 방법에 있어서는 균일한 탄소 피막의 형성이 가능해지지만, Si를 음극재로서 사용하고 있기 때문에 리튬 이온의 흡탈착시의 팽창·수축이 너무 지나치게 커서 결과적으로 실용화에 견디지 못하고, 사이클성이 저하되기 때문에 이를 방지하도록 충전량의 제한을 두어야만 하며, 일본 특허 공개 2002-42806호 공보의 방법에 있어서는 미세한 규소 결정의 석출, 탄소 피복의 구조 및 기재와의 융합이 불충분하기 때문에, 사이클성의 향상은 확인되더라도 충방전의 사이클수를 거듭하면 서서히 용량이 저하되어 일정 회수 후에 급격히 저하된다는 현상이 있고, 이차 전지용으로는 아직 불충분하다는 문제가 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

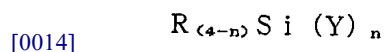
- [0005] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 보다 사이클성이 높은 리튬 이온 이차 전지의 음극 제조를

가능하게 하는 비수성 전해질 이차 전지 음극재 및 그의 제조 방법, 및 리튬 이온 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

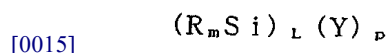
발명의 구성 및 작용

- [0006] 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해서, 특히 단위 체적 당 이론 용량이 큰 Si, Si와 SiO₂의 복합 분산체 및 화학식 SiO_x(1.0≤x<1.6)로 표시되는 산화규소를 모재로 하여 여러가지 예의 연구한 결과, 상기 종래 기술에 비해 보다 사이클성이 높은 비수성 전해질 이차 전지 음극재를 발견하였다.
- [0007] 즉, 충방전 용량이 큰 전극 재료의 개발은 매우 중요하고, 각처에서 연구 개발이 행해지고 있다. 이들 중, 리튬 이온 이차 전지용 음극 활성 물질로서 규소 및 화학식 SiO_x(1.0≤x<1.6)로 표시되는 산화규소는 그 용량이 크다는 점에서 큰 관심이 모아지고 있지만, 반복 충방전하였을 때의 열화가 큰, 즉 사이클성이 떨어진다는 문제가 있었다. 상기 사이클성을 개선하기 위한 수단으로서, 일본 특허 공개 2000-215887호 공보에 기재되어 있는 규소 분말에 화학 증착 처리를 실시하는 방법에 의해, 종래의 것과 비교하여 각별히 그의 성능이 향상되는 것이 확인되지만, 아직 시장의 요구 특성에는 이르지 못하는 것이 실정이었다.
- [0008] 본 발명자들은 상기 사이클 열화의 원인에 대하여 조사·연구한 결과, 사이클 열화는 리튬 이온을 흡장·방출하였을 때 음극재의 팽창·수축이 발생하여 음극재가 파괴됨으로써 전극의 도전성이 저하되는 것이 원인인 것으로 판명되었다. 따라서, 본 발명자들은 음극재의 파괴에 의한 도전성의 저하를 방지하기 위하여 연구한 결과, 규소, 규소와 이산화규소의 복합 분산체 또는 화학식 SiO_x(1.0≤x<1.6)로 표시되는 산화규소를 유기 규소계 표면 처리제로 처리하고, 이 처리물을 도전성 피막으로 더 피복함으로써 음극재의 파괴를 방지하는 강한 구속력과 도전성이 얻어지고, 결과적으로 사이클 열화가 없는 리튬 이온 이차 전지가 얻어지는 것을 발견하였다.
- [0009] 따라서, 본 발명은 하기의 비수성 전해질 이차 전지 및 그의 제조 방법, 및 리튬 이온 이차 전지를 제공한다.
- [0010] (1) 리튬 이온을 흡장, 방출할 수 있는 재료를 유기 규소계 표면 처리제로 처리한 처리물을 포함하는 음극 활성 물질 재료의 표면을 도전성 피막으로 피복한 것을 특징으로 하는 비수성 전해질 이차 전지 음극재,
- [0011] (2) 상기 (1)에 있어서, 리튬 이온을 흡장, 방출할 수 있는 재료가 규소, 규소와 이산화규소의 복합 분산체, 화학식 SiO_x(1.0≤x<1.6)로 표시되는 산화규소 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 비수성 전해질 이차 전지 음극재,
- [0012] (3) 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, 유기 규소계 표면 처리제가 실란 커플링제, 그의 (부분) 가수분해 축합물, 실릴화제, 실리콘 수지로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 비수성 전해질 이차 전지 음극재,
- [0013] (4) 상기 (3)에 있어서, 유기 규소계 표면 처리제가 하기 화학식 1로 표시되는 실란 커플링제 또는 그의 (부분) 가수분해 축합물, 하기 화학식 2로 표시되는 실릴화제 및 하기 화학식 3로 표시되는 실리콘 수지로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 비수성 전해질 이차 전지 음극재,

화학식 1

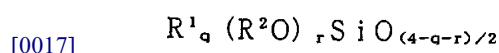


화학식 2



[0016] (식 중, R은 1가 유기기이고, Y는 가수분해성기 또는 수산기이고, n은 1 내지 4의 정수이고, p는 1 내지 3의 정수이고, L은 2 내지 4의 정수이고, m은 1 내지 3의 정수이다.)

화학식 3



[0018] (식 중, R¹은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 치환되거나 비치환된 1가 탄화수소기이고, R²는 수소 원자 또

는 탄소수 1 내지 6의 치환되거나 비치환된 1가 탄화수소기이고, q 및 r은 각각 $0 \leq q \leq 2.5$, $0.01 \leq r \leq 3$, $0.5 \leq q+r \leq 3$ 을 만족시키는 0 또는 양수이다.)

- [0019] (5) 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 한 항에 있어서, 도전성 피막이 탄소 피막인 것을 특징으로 하는 비수성 전해질 이차 전지 음극재,
- [0020] (6) 상기 (5)에 있어서, 피복 탄소량이 음극 활성 물질 재료에 대하여 5 내지 70 중량%인 비수성 전해질 이차 전지 음극재,
- [0021] (7) 리튬 이온을 흡장, 방출할 수 있는 재료를 유기 규소계 표면 처리제로 처리한 처리물을 포함하는 음극 활성 물질 재료를 적어도 유기물 가스 또는 증기를 포함하는 분위기하에 500 내지 1400 °C의 온도역에서 열처리하는 것을 특징으로 하는 비수성 전해질 이차 전지 음극재의 제조 방법,
- [0022] (8) 상기 (7)에 있어서, 유기물 가스 또는 증기가 비산화성 분위기하에 500 내지 1400 °C의 온도역에서 열분해 하여 흑연을 생성하는 것을 특징으로 하는 비수성 전해질 이차 전지 음극재의 제조 방법,
- [0023] (9) 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 한 항에 기재된 음극재를 음극 활성 물질로서 사용하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지.
- [0024] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.
- [0025] 본 발명에 있어서 리튬 이온을 흡장, 방출할 수 있는 재료로서는 Si, 규소(Si)와 이산화규소(SiO_2)와의 복합 분산체, $\text{SiO}_x (1.0 \leq x < 1.6)$ 라는 금속 규소, 규소 저급 산화물(소위, 산화규소) 등의 규소계 물질 이외에, 화학식 MO_a (식 중, M은 Ge, Sn, Pb, Bi, Sb, Zn, In 및 Mg로부터 선택되는 1종 이상이고, a는 0.1 내지 4의 양수임)로 표시되는 규소를 포함하지 않는 금속 산화물, 또는 화학식 LiMbO_c (식 중, M은 Ge, Sn, Pb, Bi, Sb, Zn, In, Mg 및 Si로부터 선택되는 1종 이상이고, b는 0.1 내지 4의 양수이고, c는 0.1 내지 8의 양수임)로 표시되는 (규소를 포함한 것일 수도 있음) 리튬 복합 산화물이고, 구체적으로는 GeO , GeO_2 , SnO , SnO_2 , Sn_2O_3 , Bi_2O_3 , Bi_2O_5 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , ZnO , In_2O , InO , In_2O_3 , MgO , Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_8SiO_6 , $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_4\text{Ge}_9\text{O}_7$, $\text{Li}_4\text{Ge}_9\text{O}_2$, $\text{Li}_5\text{Ge}_6\text{O}_{19}$, $\text{Li}_4\text{Ge}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_5\text{Ge}_2\text{O}_7$, Li_4GeO_4 , $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, Li_2GeO_3 , $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, Li_2SnO_3 , Li_8SnO_6 , Li_2PbO_3 , Li_7SbO_5 , LiSbO_3 , Li_3SbO_4 , Li_3BiO_5 , Li_6BiO_6 , LiBiO_2 , $\text{Li}_4\text{BiO}_{11}$, Li_6ZnO_4 , Li_4ZnO_3 , Li_2ZnO_2 , LiInO_2 , Li_3InO_3 또는 이들의 비양론적 화합물 등을 들 수 있지만, 특히 이론 충방전 용량이 큰 Si(금속 규소) 및 산화규소를 사용한 경우에 본 발명이 보다 효과적이다.
- [0026] 이 경우, Si 및 산화규소의 물성에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 평균 입경은 0.01 내지 50 μm , 특히 0.1 내지 10 μm 가 바람직하다. 또한, Si(금속 규소)는 예를 들면 평균 입경 1 내지 500 nm, 바람직하게는 2 내지 200 nm 정도의 미결정이 결정성 또는 비정질의 SiO_2 (이산화규소) 등의 규소계 화합물 중에 분산된 구조의 평균 입경 0.01 내지 50 μm , 특히 0.1 내지 10 μm 정도의 복합 분산체의 형태일 수도 있다. 평균 입경이 0.01 μm 보다 작으면 표면 산화의 영향으로 순도가 저하되고, 리튬 이온 이차 전지 음극재로서 사용한 경우, 충방전 용량이 저하되거나 부피 밀도가 저하되어 단위 체적 당 충방전 용량이 저하되는 경우가 있다. 반대로 50 μm 보다 크면 화학 증착 처리에서의 흑연 석출량이 감소되고, 결과적으로 리튬 이온 이차 전지 음극재로서 사용한 경우에 사이클 성능이 저하될 우려가 있다.
- [0027] 또한, 평균 입경은 레이저 광 회절법에 의한 입도 분포 측정에서의 중량 평균 입경으로 나타낼 수 있다.
- [0028] 한편, 본 발명의 특징을 이루는, 리튬 이온을 흡장, 방출할 수 있는 재료를 처리하는 유기 규소계 표면 처리제의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 일반적으로 실란 커플링제, 그의 (부분) 가수분해 축합물, 실릴화제, 실리 콘 수지로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상이 사용된다. 또한, (부분) 가수분해 축합물이란, 실란 커플링제의 부분 가수분해 축합물일 수도 있고, 전부를 가수분해 축합한 실란 커플링제의 가수분해 축합물일 수도 있음을 의미한다.
- [0029] 이 경우, 실란 커플링제로서는 하기 화학식 1, 실릴화제로서는 하기 화학식 2로 표시되는 것을 들 수 있다.
- [0030] <화학식 1>
- [0031] $\text{R}_{(4-n)}\text{Si}(\text{Y})_n$

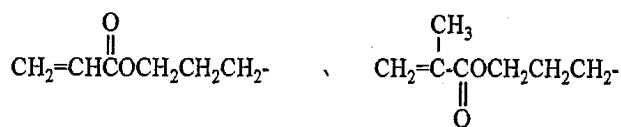
[0032] <화학식 2>

[0033] $(R_m S i)_L (Y)_p$

[0034] 식 중, R은 1가 유기기이고, Y는 가수분해성기 또는 수산기이고, n은 1 내지 4의 정수이고, p는 1 내지 3의 정수이고, L은 2 내지 4의 정수이고, m은 1 내지 3의 정수이다.

[0035] 여기서, R로서는 탄소수 1 내지 12, 특히 1 내지 10의 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아릴기, 아랄킬기 등의 비치환 1가 탄화수소기나, 이러한 기의 수소 원자의 일부 또는 전부를 할로젠 원자(염소, 불소, 브롬 원자 등), 시아노기, 옥시에틸렌기 등의 옥시알킬렌기, 폴리옥시에틸렌기 등의 폴리옥시알킬렌기, (메트)아크릴기, (메트)아크릴옥시기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 머캅토기, 아미노기, 아미드기, 우레이도기, 에폭시기 등의 관능기로 치환된 치환 1가 탄화수소기, 이들 비치환 또는 치환 1가 탄화수소기에 있어서 산소 원자, NH기, NCH₃ 기, NC₆H₅ 기, C₆H₅NH-기, H₂NCH₂CH₂NH-기 등이 개재된 기를 들 수 있다.

[0036] R의 구체예로서는 CH₃-, CH₃CH₂-, CH₃CH₂CH₂- 등의 알킬기, CH₂=CH-, CH₂=CHCH₂-, CH₂=C(CH₃)- 등의 알케닐기, C₆H₅- 등의 아릴기, ClCH₂-, ClCH₂CH₂CH₂-, CF₃CH₂CH₂-, CNCH₂CH₂-, CH₃-(CH₂CH₂O)_s-CH₂CH₂CH₂-, CH₂(O)CHCH₂OCH₂CH₂CH₂-(단, CH₂(O)CHCH₂는 글리시딜기를 나타냄), CH₂=CHCOOCH₂-,



[0037]

[0038] HSCH₂CH₂CH₂-, NH₂CH₂CH₂CH₂-, NH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂CH₂-, NH₂CONHCH₂CH₂CH₂- 등을 들 수 있다. 바람직한 R로서는 γ-글리시딜옥시프로필기, β-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸기, γ-아미노프로필기, γ-시아노프로필기, γ-아크릴옥시프로필기, γ-메타크릴옥시프로필기, γ-우레이도프로필기 등이다.

[0039] Y의 가수분해성기로서는 -OCH₃, -OCH₂CH₃ 등의 알콕시기, -NH₂, -NH-, -N=, -N(CH₃)₂ 등의 아미노기, -Cl, -ON=C(CH₃)CH₂CH₃ 등의 옥시미노기, -ON(CH₃)₂ 등의 아미노옥시기, -OCOCH₃ 등의 카복실기, -OC(CH₃)=CH₂ 등의 알케닐옥시기, -CH(CH₃)-COOCH₃, -C(CH₃)₂-COOCH₃ 등을 들 수 있다. 이들은 모두 동일한 기일 수도 있고 상이한 기일 수도 있다. 바람직한 Y로서는 메톡시기, 에톡시기 등의 알콕시기, 이소프로페닐옥시기 등의 알케닐옥시기, 이미드 잔기(-NH-), 비치환되거나 치환된 아세트아미드 잔기, 우레아 잔기, 카바메이트 잔기, 술포메이트 잔기, 수산기 등이다.

[0040] s는 1 내지 3의 정수이고, 바람직하게는 2 또는 3이고, 보다 바람직하게는 3이다. 또한, n은 1 내지 4의 정수, 바람직하게는 3 또는 4이다.

[0041] 실란 커플링제의 구체예로서는 메틸트리메톡시실란, 테트라에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 메틸비닐디메톡시실란, γ-아미노프로필트리메톡시실란, γ-머캅토프로필트리메톡시실란, γ-시아노프로필트리메톡시실란, N-β-(아미노에틸)-γ-아미노프로필트리메톡시실란, γ-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, γ-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란, β-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, γ-우레이도프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 실란 커플링제는 단독일 수도 있고, 2종류 이상을 혼합할 수도 있다. 또는 그의 가수분해 축합물 및(또는) 그의 부분 가수분해 축합물일 수도 있다.

[0042] 또한, 화학식 2의 실릴화제의 구체예로서는 헥사메틸디실라잔, 디비닐테트라메틸디실라잔, 테트라비닐디메틸디실라잔, 옥타메틸트리실라잔 등의 오르가노실라잔, N,O-비스(트리메틸실릴)아세트아미드, N,O-비스(트리메틸실릴)카바메이트, N,O-비스(트리메틸실릴)술포메이트, N,O-비스(트리메틸실릴)트리플루오로아세트아미드, N,N'-비스(트리메틸실릴)우레아 등을 들 수 있다.

[0043] 또한, 유기 규소계 표면 처리제로서 실리콘 수지(즉, 직쇄상, 환상, 분지상 또는 삼차원 망상 구조의 1분자 중에 적어도 1개, 바람직하게는 2개 이상의 (OR²)기(여기서, R²는 후술하는 R²와 동일함)를 함유하는 오르가노폴리실록산)을 사용할 수도 있고, 이 경우 하기 화학식 3의 것을 들 수 있다.

- [0044] <화학식 3>
- [0045]
$$R^1_q (R^2O)_r SiO_{(4-q-r)/2}$$
- [0046] 식 중, R^1 은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 치환되거나 비치환된 1가 탄화수소기이고, R^2 는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 치환되거나 비치환된 1가 탄화수소기이고, q 및 r은 각각 $0 \leq q \leq 2.5$, $0.01 \leq r \leq 3$, $0.5 \leq q+r \leq 3$ 을 만족시키는 0 또는 양수이다.
- [0047] 여기서, R^1 및 R^2 의 1가 탄화수소기로서는 알킬기, 아릴기, 알케닐기 등, R로 예시된 것 중 탄소수 1 내지 10 또는 1 내지 6의 것을 들 수 있지만, R^1 은 메틸기, 에틸기, 비닐기, 페닐기, R^2 는 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기가 바람직하게 사용되고, q는 $0 \leq q \leq 2$, 특히 $0.3 \leq q \leq 1.5$ 가 바람직하고, r은 $0.1 \leq r \leq 2$, 특히 $0.3 \leq r \leq 1.2$ 가 바람직하다. 또한, $q+r$ 은 $0.5 \leq q+r \leq 2.1$, 특히 $0.8 \leq q+r \leq 1.8$ 이 바람직하다.
- [0048] 유기 규소계 표면 처리제의 양은 특별히 한정되지 않지만, 모재인 리튬 이온을 흡장, 방출할 수 있는 재료 100 중량부에 대하여 0.01 내지 20 중량부가 바람직하다. 단, 상기 양은 사용되는 실란 커플링제의 종류와 모재인 리튬 이온을 흡장, 방출할 수 있는 재료의 비표면적에 의존하고, 사용되는 실란 커플링제의 분자량이 클 때에 보다 많이, 리튬 이온을 흡장, 방출할 수 있는 재료의 비표면적이 클 때에도 보다 많이 사용하는 것이 바람직하다.
- [0049] 유기 규소계 표면 처리제를 리튬 이온을 흡장, 방출할 수 있는 재료에 처리하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 실란 커플링제를 사용하는 경우에는 실란 커플링제를 미리 묽은 수용액으로 만들고, 그 수용액에 리튬 이온을 흡장, 방출할 수 있는 재료를 첨가하여 혼합한 후, 여과 및 건조시키는 방법이다. 이 때, 실란 커플링제의 가수분해를 촉진시키기 위해서 CH_3COOH , NH_3 , 테트라이소프로폭시티탄, 디부틸주석디라우레이트, 디옥틸산주석 등의 가수분해를 촉진시키는 촉매를 적당량 첨가할 수도 있다. 또한, 실란 커플링제를 미리 비교적 농도가 짙은 수용액으로 제조하여, 그 수용액을 메탄올 등의 유기 용매에 첨가하여 처리액을 제조하고, 이 처리액에 리튬 이온을 흡장, 방출할 수 있는 재료를 첨가하여 혼합한 후, 여과 및 건조시키는 방법을 사용할 수도 있다.
- [0050] 본 발명에서의 비수성 전해질 이차 전지 음극재는, 상기 리튬 이온을 흡장, 방출할 수 있는 재료를 유기 규소계 표면 처리제로 처리한 처리물을 포함하는 음극 활성 물질 재료의 표면을 도전성 피막으로 피복한 것이고, 도전성 피막은 구성된 전지에 있어서 분해나 변질을 일으키지 않는 도전성 재료이면 좋고, 구체적으로는 Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag 및 Sn 등의 금속막이나 탄소 피막을 들 수 있다. 그 중에서도 탄소 피막은 피복 처리의 용이함 및 높은 도전율로 인해 바람직하게 사용된다.
- [0051] 이 경우, 도전성 피복을 형성하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 도금법, 기계적 합금법, 화학 증착법을 들 수 있지만, 도전성 피막의 균일 형성의 관점에서 화학 증착법이 우수하고, 보다 바람직하게 사용된다.
- [0052] 또한, 도전성 피복 처리를 실시하는 모재(음극 활성 물질 재료)는, 리튬 이온을 흡장, 방출할 수 있는 재료를 유기 규소계 표면 처리제로 처리한 처리물 단독일 수도 있지만, 도전성을 더욱 높이기 위해서 도전 재료(예를 들면 흑연 분말)와 리튬 이온을 흡장, 방출할 수 있는 재료를 유기 규소계 표면 처리제로 처리한 처리물과의 혼합물을 사용할 수도 있다.
- [0053] 다음으로, 본 발명에서의 리튬 이온 이차 전지 음극재의 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [0054] 본 발명의 리튬 이온 이차 전지 음극재는, 상기 리튬 이온을 흡장, 방출할 수 있는 재료를 유기 규소계 표면 처리제로 처리한 처리물을 포함하는 음극 활성 물질 재료의 표면을 적어도 유기물 가스 또는 증기를 포함하는 분위기하에 500 내지 1400 °C, 보다 바람직하게는 700 내지 1300 °C의 온도역에서 열처리함으로써 얻는 방법이 바람직하게 채용된다. 열처리 온도가 500 °C보다 낮으면, 예를 들면 도전성 탄소 피막이 형성되지 않는 경우가 있거나 장시간의 열처리가 필요하므로 효율적이지 않다. 반대로 1400 °C보다 높으면, 화학 증착 처리에 의해 입자끼리 융착, 응집을 일으킬 가능성이 있고, 응집면에서 도전성 피막이 형성되지 않으며, 리튬 이온 이차 전지 음극재로서 사용한 경우 사이클 성능이 저하될 우려가 있다. 특히 규소를 모재로서 사용한 경우에는 규소의 융점에 가까운 온도가 되기 때문에, 규소가 용융되어 입자 표면의 도전성 피막의 피복 처리가 곤란해질 우려가 있다.
- [0055] 본 발명에 있어서 유기물 가스를 발생하는 원료로서 사용되는 유기물로서는, 특히 비산성 분위기하에 상기 열처

리 온도에서 열분해하여 탄소(흑연)을 생성할 수 있는 것이 선택되고, 예를 들면 메탄, 에탄, 에틸렌, 아세틸렌, 프로판, 부탄, 부텐, 펜탄, 이소부탄, 헥산 등의 탄화수소 단독 또는 혼합물, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 스티렌, 에틸벤젠, 디페닐메탄, 나프탈렌, 페놀, 크레졸, 니트로벤젠, 클로로벤젠, 인덴, 쿠마론, 피리딘, 안트라센, 페난트렌 등의 1환 내지 3환의 방향족 탄화수소 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다. 또한, 타르 증류 공정에서 얻어지는 가스 경유, 크레오소트유, 안트라센유, 나프타 분해 타르유도 단독으로 또는 혼합물로서 사용할 수 있다.

[0056] 이들 리튬 이온을 흡장, 방출할 수 있는 재료와 유기물 가스와의 열처리, 비산화성 분위기에서 가열 기구를 갖는 반응 장치를 사용할 수 있고, 특별히 한정되지 않으며, 연속법, 회분법으로 처리할 수 있고, 구체적으로는 유동층 반응로, 회전로, 수(豎)형 이동층 반응로, 터널로, 배치로 등을 그의 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있다.

[0057] 또한, 화학 증착 처리를 행하는 원료에 대해서는, 리튬 이온을 흡장, 방출할 수 있는 재료를 유기 규소계 표면 처리제로 처리한 처리물 단독, 또는 리튬 이온을 흡장, 방출할 수 있는 재료를 유기 규소계 표면 처리제로 처리한 처리물에 흑연을 첨가한 혼합물을 들 수 있다. 여기서, 흑연을 첨가하는 이유는 보다 도전성을 향상시키기 위해서이다.

[0058] 본 발명의 피복 탄소량은 모재(즉, 상기한 리튬 이온을 흡장, 방출할 수 있는 재료를 유기 규소계 표면 처리제로 처리한 처리물 단독 또는 상기 처리물과 상기 도전 재료와의 혼합물로 이루어지는 음극 활성 물질 재료 전체)에 대하여 5 내지 70 중량%, 특히 10 내지 50 중량%가 바람직하다. 피복 탄소량이 5 중량% 미만이면 도전성 향상에 현저한 효과는 보이지 않고, 리튬 이온 이차 전지 음극재로서 사용한 경우에 사이클성이 충분하지 않은 경우가 있으며, 반대로 70 중량%를 초과하면 탄소의 비율이 많아져서, 리튬 이온 이차 전지 음극재로서 사용한 경우에 음극 용량이 저하될 우려가 있다.

[0059] 본 발명에서 얻은 비수성 전해질 이차 전지 음극재를 사용하여 리튬 이온 이차 전지를 제조할 수 있다.

[0060] 이 경우, 얻어진 리튬 이온 이차 전지는 상기 음극재를 사용하는 점에서 특징을 가지고, 그 밖의 양극, 음극, 전해질, 격리판 등의 재료 및 전지 형상 등은 한정되지 않는다. 예를 들면, 양극 활성 물질로서는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , V_2O_6 , MnO_2 , TiS_2 , MoS_2 등의 전이 금속 산화물 및 칼코겐 화합물 등이 사용된다. 전해질로서는 예를 들면 과염소산리튬 등의 리튬염을 포함하는 비수용액이 사용되고, 비수성 용매로서는 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 디메톡시에탄, γ -부티로락톤, 2-메틸테트라히드로푸란 등을 단독으로 또는 2종류 이상을 조합하여 사용된다. 또한, 이들 이외의 여러가지 비수계 전해질이나 고체 전해질도 사용할 수 있다.

[0061] 또한, 상기 리튬 이온 이차 전지 음극재를 사용하여 음극을 제조하는 경우, 리튬 이온 이차 전지 음극재에 흑연 등의 도전제를 첨가할 수 있다. 이 경우에도 도전제의 종류는 특별히 한정되지 않고, 구성된 전지에 있어서 분해나 변질을 일으키지 않는 전자 전도성 재료이면 좋고, 구체적으로는 Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, Sn 및 Si 등의 금속 분말이나 금속 섬유, 또는 천연 흑연, 인조 흑연, 각종 코크스 분말, 중간상 탄소, 기상 성장 탄소 섬유, 피치계 탄소 섬유, PAN계 탄소 섬유, 각종 수지 소성체 등의 흑연을 사용할 수 있다.

[0062] <실시예>

[0063] 이하, 실시예와 비교예를 나타내어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 하기의 실시예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 하기 예에서 %는 중량%를 나타낸다.

[0064] <실시예 1>

[0065] 우선 실란 커플링제로서 비닐트리메톡시실란(신에츠 가가꾸 고교(주) 제조, 상품명; KBM 1003) 100 중량부를 메탄올 용액 100 중량부에 용해시켜 50 % 메탄올 용액을 제조하고, 또한 상기 50 % 메탄올 용액 200 중량부를 순수한 물 100 중량부에 용해시킨 수용액을 제조하였다. 다음으로 상기 수용액 1 중량부를 메탄올 100 중량부에 용해시킨 처리액을 제조하였다. 이 처리액 100 중량부에 평균 입경이 $3.5 \mu\text{m}$, BET 비표면적이 $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 세라믹 등급용 금속 규소 분말을 100 중량부 첨가하고, 1 시간 기계적 교반을 행하여 충분히 혼합하였다. 그 후, 상기 슬러리를 여과 및 건조시켜, 실란 커플링제로 처리된 금속 규소 분말을 얻었다. 이어서 상기 금속 규소 분말을 회전로를 사용하여 Ar/CH_4 가스 분위기 중 1200°C 에서 화학 증착 처리를 행하여 비수성 전해질 이차 전지 음극재를 제조하였다. 얻어진 흑색 분말은 평균 입경이 $4.2 \mu\text{m}$, BET 비표면적이 $15.2 \text{ m}^2/\text{g}$, 흑연 피복량이

22 %인 도전성 분말이었다.

- [0066] ○ 전지 평가
- [0067] 이어서 이하의 방법으로, 얻어진 도전성 분말을 음극 활성 물질로서 사용하여 전지를 평가하였다.
- [0068] 우선 얻어진 도전성 분말에 인조 흑연(평균 입경 5 μm)을 탄소 비율이 40 %가 되도록 첨가하여 혼합물을 제조하였다. 이 혼합물에 폴리불화비닐리덴을 10 % 첨가하고, N-메틸피롤리돈을 추가로 첨가하여 슬러리로 만들고, 이 슬러리를 두께 20 μm 의 동박에 도포하여 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 건조시킨 후, 롤러 프레스에 의해 전극을 가압 성형하여, 최종적으로는 20 mm ϕ 로 펀칭 음극으로 만들었다.
- [0069] 여기서, 얻어진 음극의 충방전 특성을 평가하기 위해서, 반대극에 리튬박을 사용하고, 비수성 전해질로서 육불화인리튬을 에틸렌 카르보네이트와 1,2-디메톡시에탄의 1/1(체적비) 혼합액에 1 몰/L의 농도로 용해시킨 비수성 전해질 용액을 사용하여, 격리판에 두께 30 μm 의 폴리에틸렌제 미다공질 필름을 사용한 평가용 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다.
- [0070] 제조된 리튬 이온 이차 전지는 하룻밤 실온에서 방치한 후, 이차 전지 충방전 시험 장치((주)나가노 제조)를 사용하여 시험용 셀의 전압이 0 V에 도달할 때까지 1 mA의 정전류로 충전을 행하고, 0 V에 도달한 후에는 셀 전압을 0 V로 유지하 도록 전류를 감소시켜 충전을 행하였다. 또한, 전류치가 20 μA 를 하회한 시점에서 충전을 종료하였다. 방전은 1 mA의 정전류로 행하고, 셀 전압이 1.8 V를 상회한 시점에서 방전을 종료하여 방전 용량을 구하였다.
- [0071] 이상의 충방전 시험을 반복하여, 평가용 리튬 이온 이차 전지의 50 사이클 후의 충방전 시험을 행하였다. 그 결과, 첫회 충전 용량; 1386 mAh/g, 첫회 방전 용량; 1275 mAh/g, 첫회 충방전 효율: 90 %, 50 사이클째의 방전 용량; 1020 mAh/g, 50 사이클 후의 사이클 유지율; 80 %의 고용량이면서 첫회 충방전 효율 및 사이클성이 우수한 리튬 이온 이차 전지임이 확인되었다.
- [0072] <참고예>
- [0073] 모재로서, 평균 입경이 1.1 μm , BET 비표면적이 10.3 m^2/g 인 화학식 $\text{SiO}_x(x=1.02)$ 로 표시되는 산화규소 분말을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 비수성 전해질 이차 전지 음극재를 제조하였다. 얻어진 비수성 전해질 이차 전지 음극재는, 평균 입경이 1.5 μm , BET 비표면적이 20.3 m^2/g , 흑연 피복량이 24 %인 도전성 분말이었다.
- [0074] 이 도전성 분말을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 시험용 전지를 제조하고, 동일한 전지 평가를 행한 결과 첫회 충방전 용량; 975 mAh/g, 첫회 방전 용량; 780 mAh/g, 첫회 충방전 효율; 80 %, 50 사이클째의 방전 용량; 773 mAh/g, 50 사이클 후의 사이클 유지율; 99 %로 실시예 1과 비교하여 용량은 떨어지지만 사이클성이 우수한 리튬 이온 이차 전지였다.
- [0075] <실시예 2>
- [0076] 실란 커플링제로서 γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란(신에츠 가가꾸 고교(주) 제조, 상품명; KBM 503)을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 비수성 전해질 이차 전지 음극재를 제조하였다. 얻어진 비수성 전해질 이차 전지 음극재는, 평균 입경이 4.4 μm , BET 비표면적이 14.3 m^2/g , 흑연 피복량이 27 %인 도전성 분말이었다.
- [0077] 이 도전성 분말을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 시험용 전지를 제조하고, 동일한 전지 평가를 행한 결과 첫회 충방전 용량; 1312 mAh/g, 첫회 방전 용량; 1194 mAh/g, 첫회 충방전 효율; 91 %, 50 사이클째의 방전 용량; 1015 mAh/g, 50 사이클 후의 사이클 유지율; 85 %의 고용량, 고사이클성의 리튬 이온 이차 전지였다.
- [0078] <실시예 3>
- [0079] 표면 처리제로서 헥사메틸디실라잔의 5 % hexan 용액을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 비수성 전해질 이차 전지 음극재를 제조하였다. 얻어진 비수성 전해질 이차 전지 음극재는, 평균 입경이 3.7 μm , BET 비표면적이 14.8 m^2/g , 흑연 피복량이 23 %인 도전성 분말이었다.
- [0080] 이 도전성 분말을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 시험용 전지를 제조하고, 동일한 전지 평가를 행한 결과

과 첫회 충방전 용량; 1371 mAh/g, 첫회 방전 용량; 1233 mAh/g, 첫회 충방전 효율; 90 %, 50 사이클째의 방전 용량; 962 mAh/g, 50 사이클 후의 사이클 유지율; 78 %의 고용량, 고사이클성의 리튬 이온 이차 전지였다.

[0081] <비교예 1>

[0082] 실란 커플링제를 처리하지 않는 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 비수성 전해질 이차 전지 음극재를 제조하였다. 얻어진 비수성 전해질 이차 전지 음극재는, 평균 입경이 4.8 μm , BET 비표면적이 18.1 m^2/g , 흑연 피복량이 21 %인 도전성 분말이었다.

[0083] 이 도전성 분말을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 시험용 전지를 제조하고, 동일한 전지 평가를 행한 결과 첫회 충방전 용량; 1687 mAh/g, 첫회 방전 용량; 1552 mAh/g, 첫회 충방전 효율; 92 %, 50 사이클째의 방전 용량; 775 mAh/g, 50 사이클 후의 사이클 유지율; 50 %의 실시예 1과 비교하여 사이클성이 떨어지는 리튬 이온 이차 전지였다.

[0084] <비교예 2>

[0085] 실란 커플링제를 처리하지 않는 것 이외에는 참고예와 동일한 방법으로 비수성 전해질 이차 전지 음극재를 제조하였다. 얻어진 비수성 전해질 이차 전지 음극재는, 평균 입경이 1.2 μm , BET 비표면적이 23.1 m^2/g , 흑연 피복량이 23 %인 도전성 분말이었다.

[0086] 이 도전성 분말을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 시험용 전지를 제조하고, 동일한 전지 평가를 행한 결과 첫회 충방전 용량; 1182 mAh/g, 첫회 방전 용량; 851 mAh/g, 첫회 충방전 효율; 72 %, 50 사이클째의 방전 용량; 832 mAh/g, 50 사이클 후의 사이클 유지율; 98 %로, 실시예 2에 비해 첫회 충방전 효율, 사이클성이 떨어지는 리튬 이온 이차 전지였다.

발명의 효과

[0087] 본 발명에서 얻은 비수성 전해질 이차 전지 음극재를 리튬 이온 이차 전지 음극재로서 사용함으로써, 고용량이면서 사이클성이 우수한 리튬 이온 이차 전지를 얻을 수 있다. 또한, 그의 제조 방법도 간편하며, 공업적 규모의 생산에도 충분히 견딜 수 있는 것이다.