



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년05월13일
(11) 등록번호 10-2806024
(24) 등록일자 2025년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
HO1M 4/48 (2010.01) CO1B 33/32 (2006.01)
HO1M 10/052 (2010.01) HO1M 4/131 (2010.01)
HO1M 4/133 (2010.01) HO1M 4/36 (2006.01)
HO1M 4/587 (2010.01) HO1M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류
HO1M 4/483 (2025.01)
CO1B 33/325 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7023860

(22) 출원일자(국제) 2017년02월14일
심사청구일자 2022년02월03일

(85) 번역문제출일자 2018년08월20일

(65) 공개번호 10-2018-0117106

(43) 공개일자 2018년10월26일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/005232

(87) 국제공개번호 WO 2017/145853

국제공개일자 2017년08월31일

(30) 우선권주장

JP-P-2016-032198 2016년02월23일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020130061733 A*

ACS. APPLIED MATERIALS _ INTERFACES

3508-3512*

JP2015156328 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤

일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 4반 1고

(72) 발명자

가모, 히로미치

일본 3790224 군마켄 안나카시 마쓰이다마찌 히포

미 1반지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤

실리콘 덴시 자이료 기쥬쯔 쟁쥬쇼 내

후루야, 마사히로

일본 3790224 군마켄 안나카시 마쓰이다마찌 히포

미 1반지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤

실리콘 덴시 자이료 기쥬쯔 쟁쥬쇼 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장수길, 박보현

전체 청구항 수 : 총 18 항

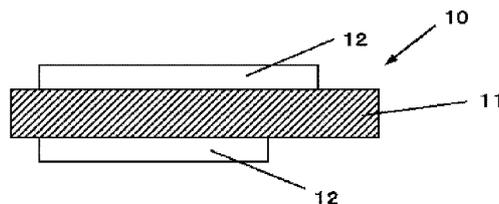
심사관 : 정명주

(54) 발명의 명칭 부극 활물질, 혼합 부극 활물질 재료, 비수전해질 이차 전지용 부극, 리튬 이온 이차 전지, 부극 활물질의 제조 방법, 및 리튬 이온 이차 전지의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질이며, 상기 부극 활물질 입자는, 규소 화합물(SiO_x: 0.5 ≤ x ≤ 1.6)을 포함하는 규소 화합물 입자를 함유하고, 상기 규소 화합물 입자는, 리튬을 함유하는 것이며, 상기 부극 활물질 입자는, TPD-MS로 측정된 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 합계 함유율이 1질량ppm 이상 4000질량ppm 이하인 것을 특징으로 하는 부극 활물질이다. 이에 의해, 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용한 때에, 사이클 특성 및 초기 충방전 특성을 향상시키는 것이 가능한 부극 활물질이 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/133 (2013.01)

H01M 4/364 (2025.01)

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

(72) 발명자

아와노, 히데카즈

일본 3790224 군마켄 안나카시 마쓰이다마찌 히토
미 1반지 10 신에쓰 가가꾸 교교 가부시끼가이샤
실리콘 텐시 자이료 기쥬쓰 쟁쥬쇼 내

히로세, 다카카즈

일본 3790224 군마켄 안나카시 마쓰이다마찌 히토
미 1반지 10 신에쓰 가가꾸 교교 가부시끼가이샤
실리콘 텐시 자이료 기쥬쓰 쟁쥬쇼 내

마츠노, 다쿠미

일본 3790224 군마켄 안나카시 마쓰이다마찌 히토
미 1반지 10 신에쓰 가가꾸 교교 가부시끼가이샤
실리콘 텐시 자이료 기쥬쓰 쟁쥬쇼 내

니시우라, 가츠노리

일본 2990265 지바켄 소데가우라시 나가우라
580-32 미쯔이가가꾸가부시끼가이샤 내

팡, 난

일본 2990265 지바켄 소데가우라시 나가우라
580-32 미쯔이가가꾸가부시끼가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질이며,

상기 부극 활물질 입자는, 규소 화합물(SiO_x : $0.5 \leq x \leq 1.6$)을 포함하는 규소 화합물 입자를 함유하고,

상기 규소 화합물 입자는, 리튬을 함유하는 것이며,

상기 부극 활물질 입자는, TPD-MS로 측정된 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 합계 함유율이 1질량ppm 이상 4000질량ppm 이하이며,

상기 폴리페닐렌 화합물이 비페닐, 터페닐 및 이들의 유도체 중, 적어도 하나 이상이며, 상기 다환 방향족이 나프탈렌, 나프타센, 코로넨, 크리센 및 이들의 유도체 중, 적어도 하나 이상인 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 합계 함유율이 1질량ppm 이상 1000질량ppm 이하인 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 부극 활물질 입자는, 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 중 적어도 1종에 짝수개의 수소가 부가된 구조를 갖는 성분을 함유하는 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 규소 화합물 입자는, Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4 중 적어도 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 규소 화합물 입자는, X선 회절에 의해 얻어지는 Si(111) 결정면에 기인하는 회절 피크의 반값폭(2θ)이 1.2° 이상임과 함께, 그 결정면에 대응하는 결정자 크기는 7.5nm 이하인 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 규소 화합물 입자에 있어서, ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는, 케미컬 시프트값으로서 -60 내지 -95ppm에서 부여되는 Si 및 Li 실리케이트 영역의 최대 피크 강도값 A와, 케미컬 시프트값으로서 -96 내지 -150ppm에서 부여되는 SiO_2 영역의 피크 강도값 B가, $A > B$ 라고 하는 관계를 만족시키는 것인 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 부극 활물질과 탄소계 활물질의 혼합물을 포함하는 부극 전극과 대향 전극 리튬을 포함하는 시험 셀을 제작하고, 그 시험 셀에 있어서, 상기 부극 활물질에 리튬을 삽입하도록 전류를 흘리는 충전과, 상기 부극 활물질로부터 리튬을 탈리하도록 전류를 흘리는 방전으로 이루어지는 충방전을 30회 실시하고, 각 충방전에 있어서의 방전 용량 Q를 상기 대향 전극 리튬을 기준으로 하는 상기 부극 전극의 전위 V로 미분한 미분값 dQ/dV 와 상기 전위 V의 관계를 나타내는 그래프를 그린 경우에, X회째 이후($1 \leq X \leq 30$)의 방전 시에 있어서의, 상기 부극 전극의 전위 V가 0.40V 내지 0.55V의 범위에 피크를 갖는 것인 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 부극 활물질 입자는 메디안 직경이 1.0 μ m 이상 15 μ m 이하인 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 부극 활물질 입자는, 표층부에 탄소재를 포함하는 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 탄소재의 평균 두께는 10nm 이상 5000nm 이하인 것을 특징으로 하는 부극 활물질.

청구항 11

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 부극 활물질과 탄소계 활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 혼합 부극 활물질 재료.

청구항 12

제11항에 기재된 혼합 부극 활물질 재료를 포함하고, 상기 부극 활물질과 상기 탄소계 활물질의 질량의 합계에 대한, 상기 부극 활물질의 질량의 비율이 6질량% 이상인 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극.

청구항 13

제11항에 기재된 혼합 부극 활물질 재료로 형성된 부극 활물질층과,

부극 집전체를 갖고,

상기 부극 활물질층은 상기 부극 집전체 상에 형성되어 있고,

상기 부극 집전체는 탄소 및 황을 포함함과 함께, 그들의 함유량이 모두 100질량ppm 이하인 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극.

청구항 14

부극으로서, 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 부극 활물질을 포함하는 부극을 사용한 것인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지.

청구항 15

규소 화합물 입자를 함유하는 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질을 제조하는 방법이며,

규소 화합물(SiO_x ; $0.5 \leq x \leq 1.6$)을 포함하는 규소 화합물 입자를 제작하는 공정과,

상기 규소 화합물 입자에 리튬을 삽입하는 공정

에 의해 상기 부극 활물질 입자를 제작하고,

상기 부극 활물질 입자에 함유되는 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분을 TPD-MS에 의해 측정하고,

상기 폴리페닐렌 화합물이 비페닐, 터페닐 및 이들의 유도체 중, 적어도 하나 이상이며, 상기 다환 방향족이 나프탈렌, 나프타센, 코로넨, 크리센 및 이들의 유도체 중, 적어도 하나 이상이며,

그 TPD-MS에 의해 측정된 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 합계 함유율이 1질량ppm 이상 4000질량ppm 이하인 상기 부극 활물질 입자를 선별하고,

그 선별한 상기 부극 활물질 입자를 사용하여 부극 활물질을 제조하는 것을 특징으로 하는 부극 활물질의 제조 방법.

청구항 16

규소 화합물 입자를 함유하는 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질을 제조하는 방법이며,
 규소 화합물(SiO_x : $0.5 \leq x \leq 1.6$)을 포함하는 규소 화합물 입자를 제작하는 공정과,
 상기 규소 화합물 입자에 리튬을 삽입하는 공정
 에 의해 상기 부극 활물질 입자를 제작하고,
 상기 부극 활물질 입자에 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분 중 적어도 1종을 함유시키는 공정을 갖고,
 상기 폴리페닐렌 화합물이 비페닐, 터페닐 및 이들의 유도체 중, 적어도 하나 이상이며, 상기 다환 방향족이 나
 프탈렌, 나프타센, 코로넨, 크리센 및 이들의 유도체 중, 적어도 하나 이상이며,
 그 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분 중 적어도 1종을 함유시킨 부극 활물질 입자를 사용하여 부극 활물
 질을 제조하는 것을 특징으로 하는 부극 활물질의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 부극 활물질 입자에 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분 중 적어도 1종을 함유시키
 는 공정은, 상기 부극 활물질 입자와, 상기 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분 중 적어도 1종을 분산액 중
 에서 접촉시킴으로써 행하거나, 또는 상기 규소 화합물 입자에 리튬을 삽입하는 공정에 있어서, 폴리페닐렌 화
 합물 및 다환 방향족 성분 중 적어도 1종을 사용하여 리튬을 삽입하고, 그 사용한 폴리페닐렌 화합물 및 다환
 방향족 성분 중 적어도 1종을 상기 부극 활물질 입자에 잔류시킴으로써 행하는 것을 특징으로 하는 부극 활물질
 의 제조 방법.

청구항 18

제15항 내지 제17항 중 어느 한 항에 기재된 부극 활물질의 제조 방법에 의해 제조한 부극 활물질을 사용하여
 부극을 제작하고, 그 제작한 부극을 사용하여 리튬 이온 이차 전지를 제조하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온
 이차 전지의 제조 방법.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이온을 흡장 방출 가능한 부극 활물질, 이 부극 활물질을 포함하는 혼합 부극 활물질 재료, 이
 부극 활물질 재료로 형성한 부극 활물질층을 갖는 비수전해질 이차 전지용 부극, 이 부극 전극을 사용한 리튬
 이온 이차 전지, 부극 활물질의 제조 방법, 및 리튬 이온 이차 전지의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 근년, 모바일 단말기 등으로 대표되는 소형의 전자 기기가 널리 보급되어 있어, 더 한층의 소형화, 경량화 및
 장수명화가 강하게 요구되고 있다. 이러한 시장 요구에 대하여 특히 소형 또한 경량이며 고에너지 밀도를 얻는
 것이 가능한 이차 전지의 개발이 진행되고 있다. 이 이차 전지는, 소형의 전자 기기에 한하지 않고, 자동차 등
 으로 대표되는 대형의 전자 기기, 가옥 등으로 대표되는 전력 저장 시스템으로의 적용도 검토되고 있다.

[0003] 그중에서도, 리튬 이온 이차 전지는 소형 또한 고용량화를 행하기 쉽고, 또한, 납 전지, 니켈 카드뮴 전지보다
 도 높은 에너지 밀도가 얻어지기 때문에, 크게 기대되고 있다.

- [0004] 상기 리튬 이온 이차 전지는, 정극 및 부극, 세퍼레이터와 함께 전해액을 구비하고 있고, 부극은 충방전 반응에 관계되는 부극 활물질을 포함하고 있다.
- [0005] 이 부극 활물질로서는, 탄소 재료가 널리 사용되고 있는 한편, 최근의 시장 요구로부터 전지 용량의 더욱 향상이 요구되고 있다. 전지 용량 향상을 위해 부극 활물질재로서 규소를 사용하는 것이 검토되고 있다. 왜냐하면, 규소의 이론 용량(4199mAh/g)은 흑연의 이론 용량(372mAh/g)보다도 10배 이상 크기 때문에, 전지 용량의 대폭적인 향상을 기대할 수 있기 때문이다. 부극 활물질재로서의 규소재의 개발은 규소 단체뿐만 아니라, 합금, 산화물로 대표되는 화합물 등에 대해서도 검토되고 있다. 또한, 활물질 형상은, 탄소재에서는 표준적인 도포형부터, 집전체에 직접 퇴적하는 일체형까지 검토되고 있다.
- [0006] 그러나, 부극 활물질로서 규소를 주원료로서 사용하면, 충방전 시에 부극 활물질이 팽창 수축되기 때문에, 주로 부극 활물질 표층 근방에서 깨지기 쉬워진다. 또한, 활물질 내부에 이온성 물질이 생성되어, 부극 활물질이 깨지기 쉬운 물질이 된다. 부극 활물질 표층이 깨지면, 그에 의하여 새 표면이 발생하여, 활물질의 반응 면적이 증가한다. 이때, 새 표면에 있어서 전해액의 분해 반응이 발생함과 함께, 새 표면에 전해액의 분해물인 피막이 형성되기 때문에 전해액이 소비된다. 이 때문에 사이클 특성이 저하되기 쉬워진다.
- [0007] 지금까지, 전지 초기 효율이나 사이클 특성을 향상시키기 위해서, 규소재를 주재로 한 리튬 이온 이차 전지용 부극 재료, 전극 구성에 대하여 여러가지 검토가 이루어져 있다.
- [0008] 구체적으로는, 양호한 사이클 특성이나 높은 안전성을 얻는 목적으로, 기상법을 사용하여 규소 및 비정질 이산화규소를 동시에 퇴적시키고 있다(예를 들어 특허문헌 1 참조). 또한, 높은 전지 용량이나 안전성을 얻기 위해서, 규소 산화물 입자의 표층에 탄소재(전자 전도체)를 설치하고 있다(예를 들어 특허문헌 2 참조). 또한, 사이클 특성을 개선함과 함께 고입출력 특성을 얻기 위해서, 규소 및 산소를 함유하는 활물질을 제작하고, 또한, 집전체 근방에서의 산소 비율이 높은 활물질층을 형성하고 있다(예를 들어 특허문헌 3 참조). 또한, 사이클 특성을 향상시키기 위해서, 규소 활물질 중에 산소를 함유시켜, 평균 산소 함유량이 40at% 이하이고, 또한 집전체에 가까운 장소에서 산소 함유량이 많아지도록 형성하고 있다(예를 들어 특허문헌 4 참조).
- [0009] 또한, 첫회 충방전 효율을 개선하기 위하여 Si 상, SiO₂, M₂O 금속 산화물을 함유하는 나노 복합체를 사용하고 있다(예를 들어 특허문헌 5 참조). 또한, 사이클 특성 개선을 위해, SiO_x(0.8≤x≤1.5, 입경 범위=1μm 내지 50μm)와 탄소재를 혼합하여 고온 소성하고 있다(예를 들어 특허문헌 6 참조). 또한, 사이클 특성 개선을 위해서, 부극 활물질 중에 있어서의 규소에 대한 산소의 몰비를 0.1 내지 1.2로 하고, 활물질, 집전체 계면 근방에 있어서의 몰비의 최댓값, 최솟값과의 차가 0.4 이하가 되는 범위에서 활물질의 제어를 행하고 있다(예를 들어 특허문헌 7 참조). 또한, 전지 부하 특성을 향상시키기 위해서, 리튬을 함유한 금속 산화물을 사용하고 있다(예를 들어 특허문헌 8 참조). 또한, 사이클 특성을 개선시키기 위해서, 규소재 표층에 실란 화합물 등의 소수층을 형성하고 있다(예를 들어 특허문헌 9 참조). 또한, 사이클 특성 개선을 위해, 산화규소를 사용하고, 그 표층에 흑연 피막을 형성함으로써 도전성을 부여하고 있다(예를 들어 특허문헌 10 참조). 특허문헌 10에 있어서, 흑연 피막에 관한 RAMAN 스펙트럼으로부터 얻어지는 시프트 값에 대해서, 1330cm⁻¹ 및 1580cm⁻¹에 브로드한 피크가 나타남과 함께, 그들의 강도비 I₁₃₃₀/I₁₅₈₀이 1.5<I₁₃₃₀/I₁₅₈₀<3으로 되어 있다. 또한, 높은 전지 용량, 사이클 특성의 개선을 위해, 이산화규소 중에 분산된 규소 미결정상을 갖는 입자를 사용하고 있다(예를 들어, 특허문헌 11 참조). 또한, 과충전, 과방전 특성을 향상시키기 위해서, 규소와 산소의 원자수비를 1:y(0<y<2)로 제어한 규소 산화물을 사용하고 있다(예를 들어 특허문헌 12 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2001-185127호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2002-042806호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2006-164954호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2006-114454호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2009-070825호 공보

- (특허문헌 0006) 일본 특허 공개 제2008-282819호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허 공개 제2008-251369호 공보
- (특허문헌 0008) 일본 특허 공개 제2008-177346호 공보
- (특허문헌 0009) 일본 특허 공개 제2007-234255호 공보
- (특허문헌 0010) 일본 특허 공개 제2009-212074호 공보
- (특허문헌 0011) 일본 특허 공개 제2009-205950호 공보
- (특허문헌 0012) 일본 특허 제2997741호 명세서

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 상술한 바와 같이, 근년, 전자 기기로 대표되는 소형의 모바일 기기는 고성능화, 다기능화가 진척되어 있어, 그 주전원인 리튬 이온 이차 전지는 전지 용량의 증가가 요구되고 있다. 이 문제를 해결하는 하나의 방법으로서, 규소재를 주재로서 사용한 부극을 포함하는 리튬 이온 이차 전지의 개발이 요망되고 있다. 또한, 규소재를 사용한 리튬 이온 이차 전지는, 탄소재를 사용한 리튬 이온 이차 전지와 동등한 첫회 효율, 사이클 특성이 요망되고 있다. 그러나, 탄소재를 사용한 리튬 이온 이차 전지와 동등한 첫회 효율, 사이클 안정성을 나타내는 부극 활물질을 제안하는 데 이르지 못하였다.
- [0012] 본 발명은 상기 문제점을 감안하여 이루어진 것이며, 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용한 때에, 사이클 특성 및 초기 충방전 특성을 향상시키는 것이 가능한 부극 활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 이 부극 활물질을 포함하는 혼합 부극 활물질 재료, 이 부극 활물질 재료로 형성한 부극 활물질층을 갖는 비수전해질 이차 전지용 부극, 이 부극 전극을 사용한 리튬 이온 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 그러한 부극 활물질의 제조 방법, 및 그렇게 하여 제조한 부극 활물질을 사용한 리튬 이온 이차 전지의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질이며, 상기 부극 활물질 입자는, 규소 화합물(SiO_x : $0.5 \leq x \leq 1.6$)을 포함하는 규소 화합물 입자를 함유하고, 상기 규소 화합물 입자는, 리튬을 함유하는 것이며, 상기 부극 활물질 입자는, TPD-MS로 측정된 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 합계 함유율이 1질량ppm 이상 4000질량ppm 이하인 것을 특징으로 하는 부극 활물질을 제공한다.
- [0014] 이와 같이, 부극 활물질 입자로서, TPD-MS(Temperature Programmed Desorption-Mass Spectroscopy: 승온 열 탈리·질량 분석법)로 측정된 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 합계 함유율이 상기 범위인 것을 사용함으로써 폴리페닐렌 화합물 또는 다환 방향족 성분에 의해 부극 활물질 입자의 표면 안정성이 향상된다. 그 때문에, 이러한 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질을 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용한 때에, 높은 전지 용량을 가짐과 함께, 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성이 얻어진다.
- [0015] 이때, 상기 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 합계 함유율이 1질량ppm 이상 1000질량ppm 이하인 것이 바람직하다.
- [0016] 부극 활물질 입자의 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 합계 함유율이 상기 범위라면, 이 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질을 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용한 때에, 보다 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성이 얻어진다.
- [0017] 또한, 본 발명의 부극 활물질에 있어서, 상기 폴리페닐렌 화합물을 비페닐, 터페닐 및 이들의 유도체 중, 적어도 하나 이상으로 할 수 있고, 상기 다환 방향족을 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 나프타센, 펜타센, 피렌, 피센, 코로넨, 크리센 및 이들의 유도체 중, 적어도 하나 이상으로 할 수 있다.
- [0018] 본 발명에서는, 폴리페닐렌 화합물로서, 상기 것을 적합하게 사용할 수 있고, 또한, 다환 방향족으로서, 상기

것을 적합하게 사용할 수 있다.

- [0019] 상기 부극 활물질 입자는, 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 중 적어도 1종에 짝수개의 수소가 부가된 구조를 갖는 성분을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0020] 이렇게 부극 활물질 입자가 수소 부가체를 함유함으로써, 내산화성이 향상되어, 보다 양호한 사이클 특성이 얻어진다.
- [0021] 상기 규소 화합물 입자는, Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4 중 적어도 1종 이상을 포함시킬 수 있다.
- [0022] 규소 화합물 입자에 포함시키는 리튬 화합물로서, 상기 것을 적합하게 사용할 수 있다.
- [0023] 상기 규소 화합물 입자는, X선 회절에 의해 얻어지는 Si(111) 결정면에 기인하는 회절 피크의 반값폭(2θ)이 1.2° 이상임과 함께, 그 결정면에 대응하는 결정자 크기는 7.5nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0024] 규소 화합물 입자가 상기 규소 결정성을 갖는 부극 활물질을 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용하면, 보다 양호한 사이클 특성이 얻어진다.
- [0025] 상기 규소 화합물 입자에 있어서, ^{29}Si -MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는, 케미컬 시프트값으로서 -60 내지 -95ppm에서 부여되는 Si 및 Li 실리케이트 영역의 최대 피크 강도값 A와, 케미컬 시프트값으로서 -96 내지 -150ppm에서 부여되는 SiO_2 영역의 피크 강도값 B가, $A>B$ 라고 하는 관계를 만족시키는 것 바람직하다.
- [0026] 규소 화합물 입자에 있어서, SiO_2 성분을 기준으로 하여 Si 및 Li_2SiO_3 의 양이 보다 많은 것이라면, Li의 삽입에 의한 전지 특성의 향상 효과를 충분히 얻어지는 부극 활물질이 된다.
- [0027] 상기 부극 활물질과 탄소계 활물질의 혼합물을 포함하는 부극 전극과 대향 전극 리튬을 포함하는 시험 셀을 제작하고, 그 시험 셀에 있어서, 상기 부극 활물질에 리튬을 삽입하도록 전류를 흘리는 충전과, 상기 부극 활물질로부터 리튬을 탈리하도록 전류를 흘리는 방전으로 이루어지는 충방전을 30회 실시하고, 각 충방전에 있어서의 방전 용량 Q를 상기 대향 전극 리튬을 기준으로 하는 상기 부극 전극의 전위 V로 미분한 미분값 dQ/dV 와 상기 전위 V의 관계를 나타내는 그래프를 그린 경우에, X회째 이후($1 \leq X \leq 30$)의 방전 시에 있어서의, 상기 부극 전극의 전위 V가 0.40V 내지 0.55V의 범위에 피크를 갖는 것이 바람직하다.
- [0028] $V-dQ/dV$ 곡선에 있어서의 상기 피크는 규소계의 피크와 유사하고, 보다 고전위측에 있어서의 방전 커브가 날카롭게 상승되기 때문에, 전지 설계를 행할 때, 용량 발현하기 쉬워진다. 또한, 상기 피크가 30회 이내의 충방전으로 발현하는 것이라면, 안정된 벌크가 형성되는 부극 활물질이 된다.
- [0029] 상기 부극 활물질 입자는 메디안 직경이 $1.0\mu\text{m}$ 이상 $15\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다.
- [0030] 메디안 직경이 $1.0\mu\text{m}$ 이상이면, 질량당의 표면적의 증가에 의해 전지 불가역 용량이 증가하는 것을 억제할 수 있다. 한편, 메디안 직경을 $15\mu\text{m}$ 이하로 함으로써, 입자가 깨지기 어려워지기 때문에 새 표면이 나오기 어려워진다.
- [0031] 상기 부극 활물질 입자는, 표층부에 탄소재를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0032] 이와 같이, 부극 활물질 입자가 그 표층부에 탄소재를 포함함으로써, 도전성의 향상이 얻어진다.
- [0033] 상기 탄소재의 평균 두께는 10nm 이상 5000nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0034] 탄소재의 평균 두께가 10nm 이상이라면 도전성 향상이 얻어진다. 또한, 피복하는 탄소재의 평균 두께가 5000nm 이하이면 이러한 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질을 리튬 이온 이차 전지에 사용함으로써, 규소 화합물 입자를 충분한 양 확보할 수 있으므로, 전지 용량의 저하를 억제할 수 있다.
- [0035] 또한, 본 발명은 상기 부극 활물질과 탄소계 활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 혼합 부극 활물질 재료를 제공한다.
- [0036] 이와 같이, 부극 활물질층을 형성하는 재료로서, 본 발명의 부극 활물질(규소계 부극 활물질)과 함께 탄소계 활물질을 포함함으로써, 부극 활물질층의 도전성을 향상시킬 수 있음과 함께, 충전에 수반하는 팽창 응력을 완화하는 것이 가능하게 된다. 또한, 규소 부극계 활물질을 탄소계 활물질에 혼합함으로써 전지 용량을 증가시킬 수 있다.
- [0037] 또한, 본 발명은 상기 혼합 부극 활물질 재료를 포함하고, 상기 부극 활물질과 상기 탄소계 활물질의 질량 합계

에 대한, 상기 부극 활물질의 질량 비율이 6질량% 이상인 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극을 제공한다.

- [0038] 상기 부극 활물질(규소계 부극 활물질)과 탄소계 활물질의 질량 합계에 대한, 부극 활물질(규소계 부극 활물질)의 질량의 비율이 6질량% 이상이면, 전지 용량을 보다 향상시키는 것이 가능하게 된다.
- [0039] 또한, 본 발명은 상기 혼합 부극 활물질 재료로 형성된 부극 활물질층과, 부극 집전체를 갖고, 상기 부극 활물질층은 상기 부극 집전체 상에 형성되어 있고, 상기 부극 집전체는 탄소 및 황을 포함함과 함께, 그들의 함유량이 모두 100질량ppm 이하인 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 부극을 제공한다.
- [0040] 이와 같이, 부극 전극을 구성하는 부극 집전체가, 탄소 및 황을 상기와 같은양으로 포함함으로써, 충전 시의 부극 전극의 변형을 억제할 수 있다.
- [0041] 또한, 본 발명은 부극으로서, 상기 부극 활물질을 포함하는 부극을 사용한 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지를 제공한다.
- [0042] 이러한 부극 활물질을 포함하는 부극을 사용한 리튬 이온 이차 전지라면, 고용량임과 함께 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성이 얻어진다.
- [0043] 또한, 본 발명은 규소 화합물 입자를 함유하는 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질을 제조하는 방법이며, 규소 화합물(SiO_x : $0.5 \leq x \leq 1.6$)을 포함하는 규소 화합물 입자를 제작하는 공정과, 상기 규소 화합물 입자에 리튬을 삽입하는 공정에 의해 상기 부극 활물질 입자를 제작하고, 상기 부극 활물질 입자에 함유되는 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분을 TPD-MS에 의해 측정하고, 그 TPD-MS에 의해 측정된 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 합계 함유율이 1질량ppm 이상 4000질량ppm 이하인 상기 부극 활물질 입자를 선별하고, 그 선별한 상기 부극 활물질 입자를 사용하여 부극 활물질을 제조하는 것을 특징으로 하는 부극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0044] 규소계 활물질 입자를 이렇게 선별하고, 부극 활물질을 제조함으로써, 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때에 고용량임과 함께 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성을 갖는 부극 활물질을 제조할 수 있다.
- [0045] 또한, 본 발명은 규소 화합물 입자를 함유하는 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질을 제조하는 방법이며, 규소 화합물(SiO_x : $0.5 \leq x \leq 1.6$)을 포함하는 규소 화합물 입자를 제작하는 공정과, 상기 규소 화합물 입자에 리튬을 삽입하는 공정에 의해 상기 부극 활물질 입자를 제작하고, 상기 부극 활물질 입자에 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분 중 적어도 1종을 함유시키는 공정을 갖고, 그 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분 중 적어도 1종을 함유시킨 부극 활물질 입자를 사용하여 부극 활물질을 제조하는 것을 특징으로 하는 부극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0046] 상기와 같이 부극 활물질을 제조함으로써, 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때에 고용량임과 함께 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성을 갖는 부극 활물질을 제조할 수 있다.
- [0047] 이때, 상기 부극 활물질 입자에 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분 중 적어도 1종을 함유시키는 공정은, 상기 부극 활물질 입자와, 상기 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분 중 적어도 1종을 분산액 중에서 접촉시킴으로써 행하거나, 또는, 상기 규소 화합물 입자에 리튬을 삽입하는 공정에 있어서, 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분 중 적어도 1종을 사용하여 리튬을 삽입하고, 그 사용한 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분 중 적어도 1종을 상기 부극 활물질 입자에 잔류시킴으로써 행하는 것이 바람직하다.
- [0048] 상기 부극 활물질 입자에 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분 중 적어도 1종을 함유시키는 공정으로서, 상기 것을 적합하게 사용할 수 있다.
- [0049] 또한, 본 발명은 상기 부극 활물질의 제조 방법에 의해 제조한 부극 활물질을 사용하여 부극을 제작하고, 그 제작한 부극을 사용하여 리튬 이온 이차 전지를 제조하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지의 제조 방법을 제공한다.
- [0050] 상기와 같이 제조된 부극 활물질을 사용함으로써, 고용량임과 함께 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성을 갖는 리튬 이온 이차 전지를 제조할 수 있다.

발명의 효과

[0051] 이상과 같이, 본 발명의 부극 활물질은, 이차 전지의 부극 활물질로서 사용한 때에, 고용량이며 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성이 얻어진다. 또한, 이 부극 활물질을 포함하는 혼합 부극 활물질 재료, 부극, 및 리튬 이온 이차 전지에 있어서도 동일한 효과가 얻어진다. 또한, 본 발명의 부극 활물질의 제조 방법이라면, 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용한 때에, 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성을 갖는 부극 활물질을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0052] 도 1은 본 발명의 비수전해질 이차 전지용 부극의 구성을 도시하는 단면도이다.
 도 2는 산화 환원법에 의해 개질을 행한 경우에 규소 화합물 입자로부터 측정되는 ²⁹Si-MAS-NMR 스펙트럼의 일례이다.
 도 3은 열 도프법에 의해 개질을 행한 경우에 규소 화합물 입자로부터 측정되는 ²⁹Si-MAS-NMR 스펙트럼의 일례이다.
 도 4는 본 발명의 리튬 이차 전지의 구성예(라미네이트 필름형)를 도시하는 도면이다.
 도 5는 부극 활물질의 총량에 대한 규소계 활물질 입자의 비율과 이차 전지의 전지 용량의 증가율의 관계를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0053] 이하, 본 발명에 대해서, 실시 양태의 일례로서, 도면을 참조하면서 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0054] 전술한 바와 같이, 리튬 이온 이차 전지의 전지 용량을 증가시키는 하나의 방법으로서, 규소재를 주재료로 사용한 부극을 리튬 이온 이차 전지의 부극으로서 사용하는 것이 검토되고 있다. 이 규소재를 사용한 리튬 이온 이차 전지는, 탄소재를 사용한 리튬 이온 이차 전지와 동등에 가까운 초기 충방전 특성 및 사이클 특성이 요망되고 있는데, 탄소재를 사용한 리튬 이온 이차 전지와 동등한 초기 충방전 특성 및 사이클 안정성을 나타내는 부극 활물질을 제안하는 데는 이르지 못하였다.

[0055] 그래서, 발명자들은, 리튬 이온 이차 전지의 부극으로서 사용한 때에, 양호한 특성이 얻어지는 부극 활물질에 대하여 예의 검토를 거듭하였다. 그 결과, 부극 활물질에 포함되는 부극 활물질 입자가, 규소 화합물(SiO_x: 0.5 ≤ x ≤ 1.6)을 포함하는 규소 화합물 입자를 함유하고, 규소 화합물 입자는, 리튬을 함유하는 것이며, 부극 활물질 입자가, TPD-MS로 측정된 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 합계 함유율이 1질량ppm 이상 4000질량ppm 이하라고 하는 관계를 만족시키는 부극 활물질이라면, 이 부극 활물질을 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용한 때에, 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성이 얻어지는 것을 알아내고, 본 발명을 이루기에 이르렀다.

[0056] <비수전해질 이차 전지용 부극>

[0057] 먼저, 비수전해질 이차 전지용 부극에 대해서, 설명한다. 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 비수전해질 이차 전지용 부극(이하, 「부극」이라고 기술)의 단면 구성을 나타내고 있다.

[0058] [부극의 구성]

[0059] 도 1에 도시한 바와 같이, 부극(10)은, 부극 집전체(11) 상에 부극 활물질층(12)을 갖는 구성이 되어 있다. 또한, 부극 활물질층(12)은 부극 집전체의 양면, 또는, 편면에만 설치되어 있어도 된다. 또한, 본 발명의 부극 활물질이 사용된 것이라면, 부극 집전체는 없어도 된다.

[0060] [부극 집전체]

[0061] 부극 집전체(11)는, 우수한 도전성 재료이며, 또한, 기계적인 강도가 큰 것으로 구성된다. 도전성 재료로서, 예를 들어 구리(Cu)나 니켈(Ni)을 들 수 있다. 또한, 이 도전성 재료는, 리튬(Li)과 금속간 화합물을 형성하지 않는 재료인 것이 바람직하다.

[0062] 부극 집전체(11)는, 주 원소 이외에 탄소(C)나 황(S)을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 왜냐하면, 부극 집전체의 물리적 강도가 향상되기 때문이다. 특히, 충전 시에 팽창하는 활물질층을 부극이 갖는 경우, 집전체가 상

기 원소를 포함하고 있으면, 집전체를 포함하는 전극 변형을 억제하는 효과가 있다. 상기 함유 원소의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 그 중에서도 100질량ppm 이하인 것이 바람직하다. 왜냐하면, 더 높은 변형 억제 효과가 얻어지기 때문이다.

[0063] 또한, 부극 집전체(11)의 표면은 조화(粗化)되어 있어도 되고, 조화되어 있지 않아도 된다. 조화되어 있는 부극 집전체는, 예를 들어, 전해 처리, 엠보싱 처리, 또는, 화학 에칭 처리된 금속박 등이다. 조화되어 있지 않은 부극 집전체는, 예를 들어, 압연 금속박 등이다.

[0064] [부극 활물질층]

[0065] 부극 활물질층(12)는, 리튬 이온을 흡장, 방출 가능한 본 발명의 부극 활물질을 포함하고 있고, 전지 설계상의 관점에서, 또한, 부극 결합제(결합제)나 도전 보조제 등 다른 재료를 포함하고 있어도 된다. 부극 활물질은 부극 활물질 입자를 포함하고, 부극 활물질 입자는 규소 화합물(SiO_x : $0.5 \leq x \leq 1.6$)을 함유하는 규소 화합물 입자를 포함한다.

[0066] 또한, 부극 활물질층(12)는, 본 발명의 부극 활물질과 탄소계 활물질을 포함하는 혼합 부극 활물질 재료를 포함하고 있어도 된다. 이에 의해, 부극 활물질층의 전기 저항이 저하됨과 함께, 충전에 수반하는 팽창 응력을 완화하는 것이 가능하게 된다. 탄소계 활물질로서는, 예를 들어, 열분해 탄소류, 코크스류, 유리상 탄소 섬유, 유기 고분자 화합물 소성체, 카본 블랙류 등을 사용할 수 있다.

[0067] 또한, 본 발명의 부극은, 본 발명의 부극 활물질(규소계 부극 활물질)과 탄소계 활물질의 질량 합계에 대한, 부극 활물질(규소계 부극 활물질)의 질량의 비율이 6질량% 이상인 것이 바람직하다. 본 발명의 부극 활물질과 탄소계 활물질의 질량 합계에 대한, 본 발명의 부극 활물질의 질량 비율이 6질량% 이상이면, 전지 용량을 확실하게 향상시키는 것이 가능하게 된다.

[0068] 또한, 상기와 같이 본 발명의 부극 활물질은, 규소 화합물 입자를 포함하고, 규소 화합물 입자는 규소 화합물(SiO_x : $0.5 \leq x \leq 1.6$)을 함유하는 산화규소재인데, 그 조성은 x가 1에 가까운 편이 바람직하다. 왜냐하면, 높은 사이클 특성이 얻어지기 때문이다. 또한, 본 발명에 있어서의 규소 화합물의 조성은 반드시 순도 100%를 의미하고 있는 것은 아니고, 미량의 불순물 원소를 포함하고 있어도 된다.

[0069] 또한, 본 발명의 부극 활물질에 있어서, 규소 화합물 입자는, 리튬을 포함하고 있다. 규소 화합물 입자는 특히, Li_2SiO_3 및 Li_4SiO_4 중 적어도 1종 이상을 함유할 수 있다. 이러한 것은, 규소 화합물 중의, 전지의 충방전 시의 리튬의 삽입, 탈리 시에 불안정화하는 SiO_2 성분부를 미리 별도의 리튬 실리케이트로 개질시킨 것이므로, 충전 시에 발생하는 불가역 용량을 저감할 수 있다.

[0070] 또한, 규소 화합물 입자의 벌크 내부에 Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 은 적어도 1종 이상 존재함으로써 전지 특성이 향상되지만, 상기 2종류의 Li 화합물을 공존시키는 경우에 전지 특성이 보다 향상된다. 또한, 이들 리튬 실리케이트는, NMR(Nuclear Magnetic Resonance: 핵자기 공명) 또는 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy: X선 광전자 분광)로 정량 가능하다. XPS와 NMR의 측정은, 예를 들어, 이하의 조건에 의해 행할 수 있다.

[0071] XPS

[0072] · 장치: X선 광전자 분광 장치,

[0073] · X선원: 단색화 Al K α 선,

[0074] · X선 스폿 직경: 100 μ m,

[0075] · Ar 이온총 스퍼터 조건: 0.5kV/2mm \times 2mm.

[0076] ²⁹Si MAS NMR(매직각 회전 핵자기 공명)

[0077] · 장치: Bruker사제 700NMR 분광기,

[0078] · 프로브: 4mmHR-MAS 로터 50 μ L,

[0079] · 시료 회전 속도: 10kHz,

[0080] · 측정 환경 온도: 25 $^{\circ}$ C.

- [0081] 또한, 본 발명의 부극 활물질 입자는, 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분 중 적어도 1종을 함유하고 있고, TPD-MS(Temperature Programmed Desorption-Mass Spectroscopy: 승온 열 탈리·질량 분석법)로 측정된 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 합계 함유율이 1질량ppm 이상 4000질량ppm 이하이다. 부극 활물질 입자로서, 이러한 것을 사용함으로써 폴리페닐렌 화합물 또는 다환 방향족 성분에 의해 부극 활물질 입자의 표면 안정성이 향상된다. 이 때문에, 이러한 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질을 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용한 때에, 높은 전지 용량을 가짐과 함께, 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성이 얻어진다. 여기서, TPD-MS의 측정은, 예를 들어, 시료 50mg을 실리카제 셀에 넣고, 50mL/min의 헬륨 가스 플로우 중에서, 실온부터 1000℃까지 10℃/min의 속도로 승온하고, 그리고, 발생한 가스를 질량 분석계(가부시키가이샤 시마즈 세이사쿠쇼제, GC/MS QP5050A)로 분석함으로써 행할 수 있다.
- [0082] 부극 활물질 입자의 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 합계 함유율은, 1질량ppm 이상 1000질량ppm 이하인 것이 바람직하다. 부극 활물질 입자의 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 합계 함유율이 상기 범위라면, 이 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질을 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용한 때에, 보다 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성이 얻어진다.
- [0083] 본 발명의 부극 활물질 입자에 포함되는 상기 폴리페닐렌 화합물을 비페닐, 터페닐 및 이들의 유도체 중, 적어도 하나 이상으로 할 수 있다. 이들 비페닐 및 터페닐은, 방향환이 단결합이며 직쇄상으로 연결된 화합물이며, 직쇄 폴리페닐렌 화합물이라고 불린다. 또한 본 발명의 부극 활물질 입자에 포함되는 상기 다환 방향족을 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 나프타센, 펜타센, 피렌, 피센, 코로넨, 크리센 및 이들의 유도체 중, 적어도 하나 이상으로 할 수 있다. 또한, 트리페닐렌은 방향환의 결합이 환상이기 때문에, 다환 방향족 화합물로 분류된다. 폴리페닐렌 화합물로서, 상기 것을 적합하게 사용할 수 있고, 또한, 다환 방향족으로서, 상기 것을 적합하게 사용할 수 있다.
- [0084] 본 발명의 부극 활물질 입자는, 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 중 적어도 1종에 짝수개의 수소가 부가된 구조를 갖는 성분을 함유하는 것이 바람직하다. 이렇게 부극 활물질 입자가 수소 부가체를 함유함으로써, 내산화성이 향상되고, 보다 양호한 사이클 특성이 얻어진다.
- [0085] 본 발명에 있어서 규소 화합물 입자는, X선 회절에 의해 얻어지는 Si(111) 결정면에 기인하는 회절 피크의 반값 폭(2θ)이 1.2° 이상임과 함께, 그 결정면에 대응하는 결정자 크기는 7.5nm 이하인 것이 바람직하다. 규소 화합물 입자에 있어서의 규소 화합물의 규소 결정성은 낮을수록 좋고, 특히, Si 결정의 존재량이 적으면, 전지 특성을 향상할 수 있고, 또한, 안정적인 Li 화합물을 생성할 수 있다.
- [0086] 본 발명의 부극 활물질은, 규소 화합물 입자에 있어서, ²⁹Si-MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는, 케미컬 시프트 값으로서 -60 내지 -95ppm에서 부여되는 Si 및 Li 실리케이트 영역의 최대 피크 강도값 A와, 케미컬 시프트 값으로서 -96 내지 -150ppm에서 부여되는 SiO₂ 영역의 피크 강도값 B가, A>B라고 하는 관계를 만족시키는 것이 바람직하다. 규소 화합물 입자에 있어서, SiO₂ 성분을 기준으로 한 경우에 규소 성분 또는 Li₂SiO₃의 양이 비교적 많은 것이라면, Li의 삽입에 의한 전지 특성의 향상 효과를 충분히 얻을 수 있다.
- [0087] 본 발명의 부극 활물질은, 그 부극 활물질과 탄소계 활물질의 혼합물을 포함하는 부극 전극과 대향 전극 리튬을 포함하는 시험 셀을 제작하고, 그 시험 셀에 있어서, 부극 활물질에 리튬을 삽입하도록 전류를 흘리는 충전과, 부극 활물질로부터 리튬을 탈리하도록 전류를 흘리는 방전으로 이루어지는 충방전을 30회 실시하고, 각 충방전에 있어서의 방전 용량 Q를 상기 대향 전극 리튬을 기준으로 하는 부극 전극의 전위 V로 미분한 미분값 dQ/dV와 전위 V의 관계를 나타내는 그래프를 그린 경우에, X회째 이후(1≤X≤30)의 방전 시에 있어서의, 부극 전극의 전위 V가 0.40V 내지 0.55V의 범위에 피크를 갖는 것이 바람직하다. V-dQ/dV 곡선에 있어서의 상기 피크는 규소계의 피크와 유사하고, 보다 고전위측에 있어서의 방전 커브가 날카롭게 상승되기 때문에, 전지 설계를 행할 때, 용량 발전하기 쉬워진다. 또한, 상기 피크가 30회 이내인 충방전으로 발전하는 것이라면, 안정된 벌크가 형성되는 것이라고 판단할 수 있다.
- [0088] 본 발명의 부극 활물질은, 부극 활물질 입자의 메디안 직경(D₅₀: 누적 체적이 50%로 될 때의 입자 직경)이 1.0 μm 이상 15μm 이하인 것이 바람직하다. 메디안 직경이 상기 범위라면, 충방전 시에 있어서 리튬 이온의 흡장 방출이 되기 쉬워짐과 함께, 입자가 깨지기 어려워지기 때문이다. 메디안 직경이 1.0μm 이상이면, 질량당의 표면적을 작게 할 수 있어, 전지 불가역 용량의 증가를 억제할 수 있다. 한편, 메디안 직경을 15μm 이하로 함으로써, 입자가 깨지기 어려워지기 때문에 새 표면이 나오기 어려워진다.

- [0089] 본 발명의 부극 활물질에 있어서, 부극 활물질 입자는, 표층부에 탄소재를 포함하는 것이 바람직하다. 부극 활물질 입자가 그 표층부에 탄소재를 포함함으로써, 도전성의 향상이 얻어지기 때문에, 이러한 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질을 이차 전지의 부극 활물질로서 사용한 때에, 전지 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0090] 또한, 부극 활물질 입자의 표층부의 탄소재의 평균 두께는, 10nm 이상 5000nm 이하인 것이 바람직하다. 탄소재의 평균 두께가 10nm 이상이라면 도전성 향상이 얻어지고, 피복하는 탄소재의 평균 두께가 5000nm 이하이면 이러한 부극 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질을 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용한 때에, 전지 용량의 저하를 억제할 수 있다.
- [0091] 이 피복 탄소부의 평균 두께는, 예를 들어, 이하의 수순에 의해 산출할 수 있다. 우선, TEM(투과형 전자 현미경)에 의해 임의의 배율로 부극 활물질 입자를 관찰한다. 이 배율은, 두께를 측정할 수 있도록, 눈으로 봐서 피복부의 두께를 확인할 수 있는 배율이 바람직하다. 계속해서, 임의의 15점에 있어서, 피복부의 두께를 측정한다. 이 경우, 가능한 한 특정한 장소에 집중하지 않고, 넓게 랜덤하게 측정 위치를 설정하는 것이 바람직하다. 마지막으로, 상기 15점의 피복부의 두께의 평균값을 산출한다.
- [0092] 탄소재의 피복률은 특별히 한정되지 않지만, 가능한 한 높은 쪽이 바람직하다. 피복률이 30% 이상이면, 전기 전도성이 보다 향상되기 때문에 바람직하다. 탄소재의 피복 방법은 특별히 한정되지 않지만, 당탄화법, 탄화수소 가스의 열분해법이 바람직하다. 왜냐하면, 피복률을 향상시킬 수 있기 때문이다.
- [0093] 또한, 부극 활물질층에 포함되는 부극 결합제로서는, 예를 들어, 고분자 재료, 합성 고무 등 중 어느 1종류 이상을 사용할 수 있다. 고분자 재료는, 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리이미드, 폴리이미드이미드, 아라미드, 폴리아크릴산, 폴리아크릴산리튬, 카르복시메틸셀룰로오스 등이다. 합성 고무는, 예를 들어, 스티렌 부타디엔계 고무, 불소계 고무, 에틸렌프로필렌디엔 등이다.
- [0094] 부극 도전 보조제로서는, 예를 들어, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 흑연, 케첸 블랙, 카본 나노 튜브, 카본 나노 파이버 등의 탄소 재료 중 어느 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0095] 부극 활물질층은, 예를 들어, 도포법으로 형성된다. 도포법이란, 부극 활물질 입자와 상기 결합제 등, 또한, 필요에 따라 도전 보조제, 탄소 재료를 혼합한 후에, 유기 용제나 물 등에 분산시켜 도포하는 방법이다.
- [0096] [부극의 제조 방법]
- [0097] 부극은, 예를 들어, 이하의 수순에 의해 제조할 수 있다. 먼저, 부극에 사용하는 부극 활물질의 제조 방법을 설명한다. 이 방법에서는, 먼저, 규소 화합물(SiO_x : $0.5 \leq x \leq 1.6$)을 포함하는 규소 화합물 입자를 제작하는 공정과, 규소 화합물 입자에 리튬을 삽입하는 공정에 의해 부극 활물질 입자를 제작한다. 이어서, 부극 활물질 입자에 함유되는 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분을 TPD-MS에 의해 측정하고, 그 TPD-MS에 의해 측정된 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 합계 함유율이 1질량ppm 이상 4000질량ppm 이하인 부극 활물질 입자를 선별한다. 이어서, 그 선별한 상기 부극 활물질 입자를 사용하여 부극 활물질을 제조한다. 이에 의해, 리튬 이온 이차 전지의 부극 활물질로서 사용했을 때에 고용량임과 함께 양호한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성을 갖는 부극 활물질을 제조할 수 있다.
- [0098] 또한, 의도적으로 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 적어도 1종을 함유시키는 방법으로서, 이하와 같이 할 수 있다. 먼저, 규소 화합물(SiO_x : $0.5 \leq x \leq 1.6$)을 포함하는 규소 화합물 입자를 제작하는 공정과, 규소 화합물 입자에 리튬을 삽입하는 공정에 의해 부극 활물질 입자를 제작한다. 이 부극 활물질 입자에 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분 중 적어도 1종을 함유시킨다. 이와 같이 하여 그 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분 중 적어도 1종을 함유시킨 부극 활물질 입자를 사용하여 부극 활물질을 제조한다. 이에 의해, 규소 화합물에 포함되는 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 합계 함유량을 용이하게 제어하여, 1질량ppm 이상 4000질량ppm 이하로 할 수 있다.
- [0099] 보다 구체적으로는 이하와 같이 부극 활물질을 제조할 수 있다. 우선, 산화규소 가스를 발생하는 원료를 불활성 가스의 존재 하, 감압 하에서 900℃ 내지 1600℃의 온도 범위에서 가열하여, 산화규소 가스를 발생시킨다. 금속 규소 분말의 표면 산소 및 반응로 중의 미량 산소의 존재를 고려하면, 혼합 몰비가, $0.8 < \text{금속 규소 분말} / \text{이산화규소 분말} < 1.3$ 의 범위인 것이 바람직하다.
- [0100] 발생한 산화규소 가스는 흡착판 상에서 고체화되어 퇴적된다. 이어서, 반응로 내 온도를 100℃ 이하로 낮춘 상태에서 산화규소의 퇴적물을 취출하고, 볼 밀, 제트 밀 등을 사용하여 분쇄, 분말화를 행한다. 이상과 같이 하

여, 니켈을 포함하는 규소 화합물 입자를 제작할 수 있다. 또한, 규소 화합물 입자 중의 Si 결정자는, 기화 온도의 변경, 또는, 생성 후의 열처리로 제어할 수 있다.

- [0101] 여기서, 규소 화합물 입자의 표층에 탄소재의 층을 생성해도 된다. 탄소재의 층을 생성하는 방법으로서, 열분해 CVD법이 바람직하다. 열분해 CVD법으로 탄소재의 층을 생성하는 방법에 대하여 설명한다.
- [0102] 우선, 규소 화합물 입자를 로 내에 세트한다. 이어서, 로 내에 탄화수소 가스를 도입하여, 로 내 온도를 승온시킨다. 분해 온도는 특별히 한정하지 않지만, 1200℃ 이하가 바람직하고, 더 바람직한 것은 950℃ 이하이다. 분해 온도를 1200℃ 이하로 함으로써, 활물질 입자의 의도하지 않는 불균화를 억제할 수 있다. 소정의 온도까지 로 내 온도를 승온시킨 후에, 규소 화합물 입자의 표면에 탄소층을 생성한다. 또한, 탄소재의 원료가 되는 탄화수소 가스는, 특별히 한정하지 않지만, C_nH_m 조성에 있어서 n≤3인 것이 바람직하다. n≤3이면, 제조 비용을 낮게 할 수 있고, 또한, 분해 생성물의 물성을 양호하게 할 수 있다.
- [0103] 이어서, 상기와 같이 제작한 규소 활물질 입자를 포함하는 부극 활물질 입자에, Li를 삽입하여, Li₂SiO₃, Li₄SiO₄ 중 적어도 1종 이상을 함유시킨다. Li의 삽입은, 산화 환원법에 의해 행하는 것이 바람직하다.
- [0104] 산화 환원법에 의한 개질에서는, 예를 들어, 먼저, 에테르 용매에 리튬을 용해한 용액 A에 산화규소 입자를 침지함으로써, 리튬을 삽입할 수 있다. 이 용액 A에 추가로 폴리페닐렌 화합물 또는 다환 방향족 화합물을 포함시켜도 된다. 리튬의 삽입 후, 다환 방향족 화합물이나 그의 유도체를 포함하는 용액 B에 산화규소 입자를 침지함으로써, 산화규소 입자로부터 활성인 리튬을 탈리할 수 있다. 이 용액 B의 용매는 예를 들어, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 에스테르계 용매, 알코올계 용매, 아민계 용매, 또는 이들의 혼합 용매를 사용할 수 있다. 또한, 용액 B에 침지한 후, 알코올계 용매, 카르복실산계 용매, 물, 또는 이들의 혼합 용매를 포함하는 용액 C에 산화규소 입자를 침지함으로써, 산화규소 입자로부터 활성인 리튬을 보다 많이 탈리할 수 있다. 또한, 용액 C 대신에 용질로서 분자 중에 퀴노이드 구조를 갖는 화합물을 포함하고, 용매로서 에테르계 용매, 케톤계 용매, 에스테르계 용매, 또는 이들의 혼합 용매를 포함하는 용액 C'를 사용해도 된다. 또한, 용액 B, C, C'로의 산화규소 입자의 침지는 반복하여 행해도 된다. 이와 같이 하여, 리튬의 삽입 후, 활성인 리튬을 탈리하면, 보다 내수성이 높은 부극 활물질이 된다. 그 후, 알코올, 탄산리튬을 용해한 알카리수, 약산, 또는 순수 등으로 세정하는 방법 등을 사용할 수 있다.
- [0105] 또한, 열 도프법에 의해, 부극 활물질 입자에 Li를 삽입해도 된다. 이 경우, 예를 들어, 부극 활물질 입자를 LiH 분말이나 Li 분말과 혼합하고, 비산화 분위기 하에서 가열을 함으로써 개질 가능하다. 비산화 분위기로서는, 예를 들어, Ar 분위기 등을 사용할 수 있다. 보다 구체적으로는, 먼저, Ar 분위기 하에서 LiH 분말 또는 Li 분말과 산화규소 분말을 충분히 섞고, 밀봉을 행하고, 밀봉한 용기마다 교반함으로써 균일화한다. 그 후, 700℃ 내지 750℃의 범위에서 가열하여 개질을 행한다. 또한 이 경우, Li를 규소 화합물로부터 탈리하기 위해서는, 가열 후의 분말을 충분히 냉각하고, 그 후 알코올이나 알카리수, 약산이나 순수로 세정하는 방법 등을 사용할 수 있다.
- [0106] 또한, 열 도프법에 의해 개질을 행한 경우, 규소 화합물 입자로부터 얻어지는 ²⁹Si-MAS-NMR 스펙트럼은 산화 환원법을 사용한 경우와는 상이하다. 도 2에 산화 환원법에 의해 개질을 행한 경우에 규소 화합물 입자로부터 측정되는 ²⁹Si-MAS-NMR 스펙트럼의 일례를 나타낸다. 도 2에 있어서, -75ppm 부근에 부여되는 피크가 Li₂SiO₃에서 유래되는 피크이며, -80 내지 -100ppm에 부여되는 피크가 Si에서 유래되는 피크이다. 또한, -80 내지 -100ppm에 걸쳐서, Li₂SiO₃, Li₄SiO₄ 이외의 Li 실리케이트의 피크를 갖는 경우도 있다.
- [0107] 또한, 도 3에 열 도프법에 의해 개질을 행한 경우에 규소 화합물 입자로부터 측정되는 ²⁹Si-MAS-NMR 스펙트럼의 일례를 도시한다. 도 3에 있어서, -75ppm 부근에 부여되는 피크가 Li₂SiO₃에서 유래되는 피크이며, -80 내지 -100ppm에 부여되는 피크가 Si에서 유래되는 피크이다. 또한, -80 내지 -100ppm에 걸쳐서, Li₂SiO₃, Li₄SiO₄ 이외의 Li 실리케이트의 피크를 갖는 경우도 있다. 또한, XPS 스펙트럼으로부터, Li₄SiO₄의 피크를 확인할 수 있다.
- [0108] 이어서, 개질 후의 부극 활물질 입자와, 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분 중 적어도 1종을 분산액 중에서 접촉시킴으로써 부극 활물질 입자에 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분 중 적어도 1종을 함유시킨다. 구체적으로는, 이하와 같이 하여 처리를 행할 수 있다. 예를 들어, 안트라센을 부극 활물질에 함유시키는

경우, 개질 후의 부극 활물질 입자 20g을 톨루엔 100ml 중에 분산시키고, 거기에 안트라센 2mg을 첨가하여 1시간 교반한다. 얻어진 용액을 교반하면서 진공 건조하여, 안트라센을 함유하는 부극 활물질 입자를 얻는다. 이와 같이 하여, 부극 활물질 입자에 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분 중 적어도 1종을 함유시킬 수 있다.

[0109] 또는, 규소 화합물 입자에 리튬을 삽입하는 공정에 있어서, 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분 중 적어도 1종을 사용하여 리튬을 삽입하고, 그 사용한 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분 중 적어도 1종을 상기 부극 활물질 입자에 잔류시키는 것에 의해서도, 부극 활물질 입자에 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분 중 적어도 1종을 함유시킬 수 있다. 구체적으로는, 리튬의 삽입을 산화 환원법을 사용하여 행하는 경우에는, 산화 환원법에 의한 개질(리튬 삽입) 시에, 건조 처리 시에 진공도를 예를 들어, 10^1Pa 내지 10^{-1}Pa 로 유지함으로써 개질 시에 사용한 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족을 적량 남기고, 부극 활물질 입자에 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분 중 적어도 1종을 함유시킬 수 있다.

[0110] 이어서, 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분 중 적어도 1종을 함유시켜 부극 활물질 입자로부터, 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 합계 함유율이 1질량ppm 이상 4000질량ppm 이하인 것을 선별한다. 또한, 부극 활물질 입자의 선별은, 반드시 부극 활물질의 제조 때마다 행할 필요는 없고, 한번 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분 중 적어도 1종의 함유량의 측정을 행하고, 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 합계 함유율이 1질량ppm 이상 4000질량ppm 이하가 되는 제조 조건을 알아내서 선택하면, 그 후에는 그 선택된 조건과 동일 조건에서 부극 활물질을 제조할 수 있다.

[0111] 이상과 같이 하여 제작한 부극 활물질을, 부극 결합제, 도전 보조제 등의 다른 재료와 혼합하여, 부극합제로 한 후에, 유기 용제 또는 물 등을 첨가하여 슬러리로 한다. 다음으로 부극 집전체의 표면에 상기 슬러리를 도포하고, 건조시켜서, 부극 활물질층을 형성한다. 이때, 필요에 따라 가열 프레스 등을 행해도 된다. 이상과 같이 하여, 부극을 제작할 수 있다.

[0112] <리튬 이온 이차 전지>

[0113] 이어서, 본 발명의 리튬 이온 이차 전지에 대하여 설명한다. 본 발명의 리튬 이온 이차 전지는, 본 발명의 부극 활물질을 포함하는 부극을 사용한 것이다. 여기에서는 구체적으로, 라미네이트 필름형의 리튬 이온 이차 전지를 예로 든다.

[0114] [라미네이트 필름형 이차 전지의 구성]

[0115] 도 4에 도시하는 라미네이트 필름형 이차 전지(20)는, 주로 시트상의 외장 부재(25)의 내부에 권회 전극체(21)는 수납된 것이다. 이 권회체는 정극, 부극 사이에 세퍼레이터를 갖고 권회된 것이다. 또한 정극, 부극 사이에 세퍼레이터를 갖고 적층체를 수납한 경우도 존재한다. 어느 전극체에 있어서도, 정극에 정극 리드(22)가 설치되고, 부극에 부극 리드(23)는 설치되어 있다. 전극체의 최외주부는 보호 테이프에 의해 보호되어 있다.

[0116] 정부극 리드는, 예를 들어, 외장 부재의 내부로부터 외부로 향하여 일방향으로 도출되어 있다. 정극 리드(22)는, 예를 들어, 알루미늄 등의 도전성 재료에 의해 형성되고, 부극 리드(23)는, 예를 들어, 니켈, 구리 등의 도전성 재료에 의해 형성된다.

[0117] 외장 부재(25)는, 예를 들어, 용착층, 금속층, 표면 보호층이 이 순서대로 적층된 라미네이트 필름이며, 이 라미네이트 필름은 용착층이 전극체와 대향하도록, 2매의 필름의 용착층에 있어서의 외주연부끼리가 용착, 또는, 접착제 등으로 맞대어져 있다. 용착층은, 예를 들어 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 필름이며, 금속층은 알루미늄박 등이다. 보호층은 예를 들어, 나일론 등이다.

[0118] 외장 부재(25)와 정부극 리드 사이에는, 외기 침입 방지를 위해 밀착 필름(24)이 삽입되어 있다. 이 재료는, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리올레핀 수지이다.

[0119] [정극]

[0120] 정극은, 예를 들어, 도 1의 부극(10)과 마찬가지로, 정극 집전체의 양면 또는 편면에 정극 활물질층을 갖고 있다. 정극 집전체는, 예를 들어, 알루미늄 등의 도전성재에 의해 형성되어 있다. 정극 활물질층은, 리튬 이온의 흡장 방출 가능한 정극재 중 어느 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있고, 실제에 따라서 결합제, 도전 보조제, 분산제 등의 다른 재료를 포함하고 있어도 된다. 이 경우, 결합제, 도전 보조제에 관한 상세는, 예를 들어, 이미 기술한 부극 결합제, 부극 도전 보조제와 마찬가지로 할 수 있다.

[0121] 정극 재료로서는, 리튬 함유 화합물이 바람직하다. 이 리튬 함유 화합물은, 예를 들어, 리튬과 전이 금속 원소

를 포함하는 복합 산화물, 또는 리튬과 전이 금속 원소를 갖는 인산 화합물을 들 수 있다. 이들 정극재 중에서도, 니켈, 철, 망간, 코발트 중 적어도 1종 이상을 갖는 화합물이 바람직하다. 이들 정극재의 화학식은, 예를 들어, Li_xM1O_2 , 또는, Li_yM2PO_4 로 표시된다. 상기 화학식 중, M1, M2는 적어도 1종 이상의 전이 금속 원소를 나타내고 있어, x, y의 값은 전지 충전 전 상태에 따라 상이한 값을 나타내지만, 일반적으로, $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.05 \leq y \leq 1.10$ 으로 나타난다.

[0122] 리튬과 전이 금속 원소를 갖는 복합 산화물로서는, 예를 들어, 리튬 코발트 복합 산화물(Li_xCoO_2), 리튬니켈 복합 산화물(Li_xNiO_2) 등을 들 수 있고, 리튬과 전이 금속 원소를 갖는 인산 화합물로서는, 예를 들어, 리튬 철 인산 화합물($LiFePO_4$), 리튬 철 망간 인산 화합물($LiFe_{1-u}Mn_uPO_4(0 < u < 1)$) 등을 들 수 있다. 상기 정극재를 사용하면, 높은 전지 용량이 얻어짐과 함께, 우수한 사이클 특성을 얻어진다.

[0123] [부극]

[0124] 부극은, 상기한 도 1의 비수전해질 이차 전지용 부극과 동일한 구성을 갖고, 예를 들어, 집전체의 양면에 부극 활물질층을 갖고 있다. 이 부극은, 정극 활물질체로 얻어지는 전기 용량(전지로서의 충전 용량)에 대하여 부극 충전 용량이 커지는 것이 바람직하다. 이에 의해, 부극 상에서의 리튬 금속의 석출을 억제할 수 있다.

[0125] 정극 활물질층은, 정극 집전체의 양면 일부에 설치되어 있고, 부극 활물질층도 부극 집전체의 양면 일부에 설치되어 있다. 이 경우, 예를 들어, 부극 집전체 상에 설치된 부극 활물질층은 대향하는 정극 활물질층이 존재하지 않는 영역이 설치되어 있다. 이것은, 안정된 전지 설계를 행하기 위해서이다.

[0126] 상기 부극 활물질층과 정극 활물질층이 대향하지 않는 영역에서는, 충방전의 영향을 거의 받을 일이 없다. 그 때문에, 부극 활물질층의 상태가 형성 직후인 채로 유지되고, 이에 의해 부극 활물질의 조성 등, 충방전의 유무에 의존하지 않고 재현성 좋게 조성 등을 정확하게 조사할 수 있다.

[0127] [세퍼레이터]

[0128] 세퍼레이터는 정극, 부극을 격리하고, 양극 접촉에 수반하는 전류 단락을 방지하면서, 리튬 이온을 통과시키는 것이다. 이 세퍼레이터는, 예를 들어, 합성 수지, 또는 세라믹을 포함하는 다공질막에 의해 형성되어 있고, 2종 이상의 다공질막이 적층된 적층 구조를 가져도 된다. 합성 수지로서, 예를 들어, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등을 들 수 있다.

[0129] [전해액]

[0130] 활물질층의 적어도 일부, 또는, 세퍼레이터에는, 액상의 전해질(전해액)이 함유되어 있다. 이 전해액은, 용매 중에 전해질염이 용해되어 있고, 첨가제 등 다른 재료를 포함하고 있어도 된다.

[0131] 용매는, 예를 들어, 비수 용매를 사용할 수 있다. 비수 용매로서는, 예를 들어, 탄산에틸렌, 탄산프로필렌, 탄산부틸렌, 탄산디메틸, 탄산디에틸, 탄산에틸메틸, 탄산메틸프로필, 1,2-디메톡시에탄, 테트라히드로푸란 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 탄산에틸렌, 탄산프로필렌, 탄산디메틸, 탄산디에틸, 탄산에틸메틸 중 적어도 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하다. 더 좋은 특성이 얻어지기 때문이다. 또한 이 경우, 탄산에틸렌, 탄산프로필렌 등의 고점도 용매와, 탄산디메틸, 탄산에틸메틸, 탄산디에틸 등의 저점도 용매를 조합하여 사용함으로써 전해질염의 해리성이나 이온 이동도를 향상시킬 수 있다.

[0132] 합금계 부극을 사용하는 경우, 특히 용매로서, 할로겐화 쇠상 탄산에스테르, 또는, 할로겐화 환상 탄산에스테르 중 적어도 1종을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 이에 의해, 충방전 시, 특히 충전 시에 있어서, 부극 활물질 표면에 안정된 피막이 형성된다. 여기서, 할로겐화 쇠상 탄산에스테르란, 할로겐을 구성 원소로서 갖는(적어도 1개의 수소가 할로겐에 의해 치환된) 쇠상 탄산에스테르이다. 또한, 할로겐화 환상 탄산에스테르란, 할로겐을 구성 원소로서 갖는(즉, 적어도 1개의 수소가 할로겐에 의해 치환된) 환상 탄산에스테르이다.

[0133] 할로겐의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 불소가 바람직하다. 이것은, 다른 할로겐보다도 양질의 피막을 형성하기 때문이다. 또한, 할로겐수는 많을수록 바람직하다. 이것은, 얻어지는 피막이 보다 안정적이어서, 전해액의 분해 반응이 저감되기 때문이다.

[0134] 할로겐화 쇠상 탄산에스테르는, 예를 들어, 탄산플루오로메틸메틸, 탄산디플루오로메틸메틸 등을 들 수 있다. 할로겐화 환상 탄산에스테르로서는, 4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온, 4,5-디플루오로-1,3-디옥솔란-2-온 등을 들 수 있다.

- [0135] 용매 첨가물로서, 불포화 탄소 결합 환상 탄산에스테르를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 이것은, 충방전 시에 부극 표면에 안정적인 피막이 형성되어, 전해액의 분해 반응을 억제할 수 있기 때문이다. 불포화 탄소 결합 환상 탄산에스테르로서는, 예를 들어 탄산비닐렌, 탄산비닐에틸렌 등을 들 수 있다.
- [0136] 또한, 용매 첨가물로서, 술폰(환상 술폰산 에스테르)을 포함하고 있는 것도 바람직하다. 이것은, 전지의 화학적 안정성이 향상되기 때문이다. 술폰으로서는, 예를 들어, 프로판술폰, 프로펜술폰을 들 수 있다.
- [0137] 또한, 용매는, 산 무수물을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 이것은, 전해액의 화학적 안정성이 향상되기 때문이다. 산 무수물로서는, 예를 들어, 프로판디술폰산 무수물을 들 수 있다.
- [0138] 전해질염은, 예를 들어, 리튬염 등의 경금속염 중 어느 1종류 이상 포함할 수 있다. 리튬염으로서는, 예를 들어, 육불화인산리튬(LiPF₆), 사불화붕산리튬(LiBF₄) 등을 들 수 있다.
- [0139] 전해질염의 함유량은, 용매에 대하여 0.5mol/kg 이상 2.5mol/kg 이하인 것이 바람직하다. 이것은, 높은 이온 전도성이 얻어지기 때문이다.
- [0140] [라미네이트 필름형 이차 전지의 제조 방법]
- [0141] 처음에 상기한 정극재를 사용하여 정극 전극을 제작한다. 우선, 정극 활물질과, 필요에 따라 결합제, 도전 보조제 등을 혼합하여 정극합제로 한 후에, 유기 용제에 분산시켜 정극합제 슬러리로 한다. 계속해서, 나이프 롤 또는 다이헤드를 갖는 다이 코터 등의 코팅 장치로 정극 집전체에 합제 슬러리를 도포하고, 열풍 건조시켜서 정극 활물질층을 얻는다. 마지막으로, 롤 프레스기 등으로 정극 활물질층을 압축 성형한다. 이때, 가열 또는 복수회 반복해도 된다.
- [0142] 여기서, 정극 집전체의 양면에 정극 활물질층을 형성한다. 이때, 양면부의 활물질 도포 길이가 어긋나 있어도 된다.
- [0143] 이어서, 상기한 비수전해질 이차 전지용 부극과 동일한 작업 수순을 사용하여, 부극 집전체에 부극 활물질층을 형성하여 부극을 제작한다.
- [0144] 정극 및 부극을 제작할 때에, 정극 및 부극 집전체의 양면에 각각의 활물질층을 형성한다. 이때, 어느 전극에 있어서든 양면부의 활물질 도포 길이가 어긋나 있어도 된다(도 1을 참조).
- [0145] 계속해서, 전해액을 조정한다. 계속해서, 초음파 용접 등에 의해, 정극 집전체에 정극 리드를 설치함과 함께, 부극 집전체에 부극 리드를 설치한다. 계속해서, 정극과 부극을 세퍼레이터를 통하여 적층, 또는 권회시켜서 권회 전극체를 제작하고, 그 최외주부에 보호 테이프를 접착시킨다. 이어서, 편평한 형상으로 되도록 권회체를 성형한다. 계속해서, 접은 필름상의 외장 부재의 사이에 권회 전극체를 끼워 넣은 후, 열 용착법에 의해 외장 부재의 절연부끼리를 접착시키고, 일방향만 해방 상태에서, 권회 전극체를 봉입한다. 정극 리드, 및 부극 리드와 외장 부재의 사이에 밀착 필름을 삽입한다. 해방부로부터 상기 조정된 전해액을 소정량 투입하고, 진공 함침을 행한다. 함침 후, 해방부를 진공 열 용착법에 의해 접착시킨다. 이상과 같이 하여, 라미네이트 필름형 이차 전지를 제조할 수 있다.
- [0146] 실시예
- [0147] 이하, 실시예 및 비교예를 나타내서 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0148] (실시예 1-1)
- [0149] 이하의 수순에 의해, 도 4에 도시한 라미네이트 필름형 리튬 이차 전지(20)를 제작하였다.
- [0150] 처음에 정극을 제작하였다. 정극 활물질은 리튬 니켈 코발트 복합 산화물인 LiNi_{0.7}Co_{0.25}Al_{0.05}O를 95질량%와, 정극 도전 보조제 2.5질량%와, 정극 결합제(폴리불화비닐리덴: PVDF) 2.5질량%를 혼합하여, 정극합제로 하였다. 계속해서 정극합제를 유기 용제(N-메틸-2-피롤리돈: NMP)에 분산시켜서 페이스트상의 슬러리로 하였다. 계속해서 다이헤드를 갖는 코팅 장치로 정극 집전체의 양면에 슬러리를 도포하고, 열풍식 건조 장치로 건조하였다. 이때 정극 집전체는 두께 15 μ m의 것을 사용하였다. 마지막으로 롤 프레스로 압축 성형을 행하였다.
- [0151] 다음으로 부극을 제작하였다. 부극 활물질은 금속 규소와 이산화규소를 혼합한 원료를 반응로에 도입하고, 10Pa의 진공도의 분위기 중에서 기화시킨 것을 흡착판 상에 퇴적시키고, 충분히 냉각한 후, 퇴적물을 취출하고

볼 밀로 분쇄하였다. 이와 같이 하여 얻은 규소 화합물 입자의 SiO_x 의 x의 값은 0.5였다. 계속해서, 규소 화합물 입자의 입경을 분급에 의해 조정하였다. 그 후, 열CVD를 행함으로써, 규소 화합물 입자의 표면에 탄소재를 피복하고, 이것을 부극 활물질 입자로 하였다.

[0152] 계속해서, 부극 활물질 입자에 산화 환원법에 의해 리튬을 삽입하여 개질하였다. 먼저, 부극 활물질 입자를, 리튬편과 비페닐을 테트라히드로푸란(이하, THF라고도 호칭한다)에 용해시킨 용액(용액 A₁)에 침지하였다. 실시예 1-1의 용액 A₁은, THF 용매에 비페닐을 1mol/L의 농도로 용해시킨 후에, 이 THF와 비페닐의 혼합액에 대하여 10질량%의 질량분의 리튬편을 가함으로써 제작하였다. 또한, 부극 활물질 입자를 침지할 때의 용액 온도는 20℃이고, 침지 시간은 10시간으로 하였다. 그 후, 부극 활물질 입자를 여과취출하였다. 이상의 처리에 의해, 부극 활물질 입자에 리튬을 삽입하였다.

[0153] 이어서, THF에 나프탈렌을 용해시킨 용액(용액 B)에, 리튬 삽입 후의 부극 활물질 입자를 침지하였다. 실시예 1-1의 용액 B는, THF 용매에 나프탈렌을 2mol/L의 농도로 용해시켜서 제작하였다. 또한, 부극 활물질 입자를 침지할 때의 용액 온도는 20℃, 침지 시간은 20시간으로 하였다. 그 후, 부극 활물질 입자를 여과취출하였다.

[0154] 이어서, 용액 B에 접촉시킨 후의 부극 활물질 입자를, THF에 p-벤조퀴논을 1mol/L의 농도로 용해시킨 용액(용액 C)에 침지하였다. 침지 시간은 2시간으로 하였다. 그 후, 부극 활물질 입자를 여과취출하였다.

[0155] 이어서, 부극 활물질 입자를 세정 처리하고, 세정 처리 후의 부극 활물질 입자를 감압 하에서 건조 처리하였다. 이때에, 개질 시에 사용한 비페닐이 부극 활물질 입자에 잔류한다. 이에 의해, 부극 활물질 입자에 폴리페닐렌 화합물인 비페닐을 함유시킬 수 있다.

[0156] 이상과 같이 하여 제작한 부극 활물질 입자와, 탄소계 활물질을 1:9의 질량비로 배합하여, 부극 활물질을 제작하였다. 여기서, 탄소계 활물질로서는, 피치층으로 피복한 천연 흑연 및 인조 흑연을 5:5의 질량비로 혼합한 것을 사용하였다. 또한, 탄소계 활물질의 메디안 직경은 20 μ m였다.

[0157] 이어서, 제작한 부극 활물질, 도전 보조제 1(카본 나노 튜브, CNT), 도전 보조제 2(메디안 직경이 약 50nm의 탄소 미립자), 스티렌부타디엔 고무(스티렌부타디엔 코폴리머, 이하, SBR이라고 칭한다), 카르복시메틸셀룰로오스(이하, CMC라고 칭한다) 92.5:1:1:2.5:3의 건조 질량비로 혼합한 후, 순수로 희석하여 부극합제 슬러리로 하였다. 또한, 상기 SBR, CMC는 부극 결합제(부극 결합제)이다.

[0158] 또한, 부극 집전체로서는, 두께 15 μ m의 전해 구리박을 사용하였다. 이 전해 구리박에는, 탄소 및 황이 각각 70 질량ppm의 농도로 포함되어 있었다. 마지막으로, 부극합제 슬러리를 부극 집전체에 도포하고 진공 분위기 중에서 100℃×1시간의 건조를 행하였다. 건조 후의, 부극의 편면에 있어서의 단위 면적당의 부극 활물질층의 퇴적량(면적 밀도라고도 칭한다)은 5mg/cm²였다.

[0159] 이어서, 용매(4-플루오로-1,3-디옥솔란-2-온(FEC), 에틸렌카르보네이트(EC), 및 디메틸카르보네이트(DMC))를 혼합한 후, 전해질염(육불화인산리튬:LiPF₆)을 용해시켜서 전해액을 제조하였다. 이 경우에는, 용매의 조성을 퇴적비로 FEC:EC:DMC=10:20:70으로 하고, 전해질염의 함유량을 용매에 대하여 1.2mol/kg로 하였다.

[0160] 이어서, 이하와 같이 하여 이차 전지를 조립하였다. 처음에, 정극 집전체의 일단부에 알루미늄 리드를 초음파 용접하고, 부극 집전체의 일단부에는 니켈 리드를 용접하였다. 계속해서, 정극, 세퍼레이터, 부극, 세퍼레이터를 이 순서대로 적층하고, 길이 방향으로 권회시켜서 권회 전극체를 얻었다. 그 권회 종료 부분을 PET 보호 테이프로 고정하였다. 세퍼레이터는 다공성 폴리프로필렌을 주성분으로 하는 필름에 의해 다공성 폴리에틸렌을 주성분으로 하는 필름에 끼워진 적층 필름(두께 12 μ m)을 사용하였다. 계속해서, 외장 부재 사이에 전극체를 끼운 후, 1번을 제외한 외주연부끼리를 열 용착하여, 내부에 전극체를 수납하였다. 외장 부재는 나일론 필름, 알루미늄박 및 폴리프로필렌 필름이 적층된 알루미늄 적층 필름을 사용하였다. 계속해서, 개구부로부터 조정된 전해액을 주입하고, 진공 분위기 하에서 함침한 후, 열 용착하여, 밀봉하였다.

[0161] 이상과 같이 하여 제작한 이차 전지의 사이클 특성 및 첫회 충방전 특성을 평가하였다.

[0162] 사이클 특성에 대해서는, 이하와 같이 하여 조사하였다. 처음에, 전지 안정화를 위해 25℃의 분위기 하에서, 0.2C로 2사이클 충방전을 행하고, 2사이클째의 방전 용량을 측정하였다. 계속해서, 총 사이클수가 499사이클이 될 때까지 충방전을 행하고, 그 때마다 방전 용량을 측정하였다. 마지막으로, 0.2C 충방전으로 얻어진 500사이클째의 방전 용량을 2사이클째의 방전 용량으로 나누어, 용량 유지율(이하, 간단히 유지율이라고도 한다)을 산출하였다. 통상 사이클, 즉 3사이클째부터 499사이클째까지는, 충전 0.7C, 방전 0.5C로 충방전을 행하였다.

- [0163] 첫회 충방전 특성을 조사하는 경우에는, 첫회 효율(이하에서는 초기 효율이라고 칭하는 경우도 있다)을 산출하였다. 첫회 효율은, 첫회 효율(%)=(첫회 방전 용량/첫회 충전 용량)×100으로 표현되는 식으로부터 산출하였다. 분위기 온도는, 사이클 특성을 조사한 경우와 동일하게 하였다.
- [0164] (실시에 1-2 내지 실시예 1-3, 비교예 1-1, 1-2)
- [0165] 규소 화합물의 벌크 내 산소량을 조정한 것을 제외하고, 실시예 1-1과 마찬가지로, 이차 전지의 제조를 행하였다. 이 경우, 규소 화합물의 원료 중의 금속 규소와 이산화규소의 비율이나 가열 온도를 변화시킴으로써, 산소량을 조정하였다. 실시예 1-1 내지 1-3, 비교예 1-1, 1-2에 있어서의, SiO_x로 표시되는 규소 화합물의 x의 값을 표 1 중에 나타냈다.
- [0166] 이때, 실시예 1-1 내지 1-3 및 비교예 1-1, 1-2의 규소계 활물질 입자는 이하와 같은 성질을 갖고 있었다. 부극 활물질 입자 중의 규소 화합물 입자의 내부에는, Li₂SiO₃ 및 Li₄SiO₄가 포함되어 있었다. 또한, 부극 활물질 입자의 매디안 직경 D₅₀은 4.0μm였다. 또한, 규소 화합물은, X선 회절에 의해 얻어지는 Si(111) 결정면에 기인하는 회절 피크의 반값폭(2θ)이 2.257°이며, Si(111) 결정면에 기인하는 결정자 크기는 3.77nm였다.
- [0167] 또한, 상기 모든 실시예 및 비교예에 있어서, ²⁹Si-MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는 케미컬 시프트값으로서 -60 내지 -95ppm에서 부여되는 Si 및 Li 실리케이트 영역의 피크가 발현하였다. 또한, 상기 모든 실시예, 비교예에서, ²⁹Si-MAS-NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는 케미컬 시프트값으로서 -60 내지 -95ppm에서 부여되는 Si 및 Li 실리케이트 영역의 최대 피크 강도값 A와, -96 내지 -150ppm에서 부여되는 SiO₂ 영역의 피크 강도값 B의 관계가 A>B였다.
- [0168] 또한, 부극 활물질 입자에 포함되는 탄소재의 평균 두께는 100nm였다.
- [0169] 또한, 부극 활물질 입자를 50mg 취출하고, TPD-MS법을 사용하여, 부극 활물질 입자에 포함되어 있는 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 함유량을 정량하였다. 그 결과, 폴리페닐렌 화합물로서 비페닐이 주로 검출되고, 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 합계 함유율이 200질량ppm이었다. 또한, 이 TPD-MS 측정 에 의해, 비페닐에 2개의 수소가 부가된 화합물(이하, 「비페닐-2H」라고 표기한다)이 검출되었다.
- [0170] 또한, 상기와 같이 제작한 부극과, 대향 전극 리튬으로부터, 2032사이즈의 코인 전지형의 시험 셀을 제작하고, 그 방전 거동을 평가하였다. 보다 구체적으로는, 먼저, 대향 전극 Li로 0V까지 정전류 정전압 충전을 행하고, 전류 밀도가 0.05mA/cm²에 달한 시점에서 충전을 중지시켰다. 그 후, 1.2V까지 정전류 방전을 행하였다. 이때의 전류 밀도는 0.2mA/cm²였다. 이 충방전을 30회 반복하고, 각 충방전에 있어서 얻어진 데이터로부터, 종축을 용량의 변화율(dQ/dV), 횡축을 전압(V)으로 하여 그래프를 그리고, V가 0.4 내지 0.55(V)의 범위에 피크가 얻어지는지를 확인하였다. 그 결과, SiO_x의 x가 0.5 미만인 비교예 1-1에서는, 상기 피크가 얻어지지 않았다. 기타의 실시예, 비교예에서는, 30회 이내의 충방전에 있어서 상기 피크는 얻어지고, 상기 피크가 처음으로 발현한 충방전으로부터 30회째의 충방전까지, 모든 충방전에 있어서 상기 피크가 얻어졌다.
- [0171] 실시예 1-1 내지 1-3, 비교예 1-1, 1-2의 평가 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

SiO_x D₅₀=4μm 흑연(천연 흑연:인조 흑연=5:5) D₅₀=20μm
 SiO_x 비율 10질량% Li₂SiO₃, Li₄SiO₄ 탄소재 평균 두께 100nm
 dQ/dV의 피크 있음, 반값폭 2.257°, 결정자 3.77nm, 개질 방법: 산화 환원, A>B
 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 합계 함유율 200질량ppm,
 폴리페닐렌 화합물 비페닐,
 수소 부가 폴리페닐렌 화합물 비페닐-2H

	x	용량 유지율 (%)	초기 효율 (%)
비교예 1-1	0.3	46	88.3
실시예 1-1	0.5	80.1	86.9
실시예 1-2	1	80.5	87.8
실시예 1-3	1.6	80.2	87.0
비교예 1-2	1.8	—	—

[0172]

[0173] 표 1에 나타난 바와 같이, SiO_x로 표시되는 규소 화합물에 있어서, x의 값이, 0.5 ≤ x ≤ 1.6의 범위 밖인 경우, 전지 특성이 악화되었다. 예를 들어, 비교예 1-1에 도시하는 바와 같이, 산소가 충분히 없는 경우(x=0.3), 첫 회 효율은 향상되지만, 용량 유지율이 현저하게 악화된다. 한편, 비교예 1-2에 도시하는 바와 같이, 산소량이 많은 경우(x=1.8)에는 도전성의 저하가 발생하여 실질적으로 규소 산화물의 용량이 발현되지 않기 때문에, 평가를 정지하였다.

[0174] (실시예 2-1, 실시예 2-2)

[0175] 규소 화합물 입자의 내부에 포함시키는 리튬 실리케이트의 종류를 표 2와 같이 변경한 것 이외에, 실시예 1-2와 동일 조건에서 이차 전지를 제작하고, 사이클 특성 및 초기 효율을 평가하였다. 리튬 실리케이트의 종류는, 산화 환원법에 의한 리튬 삽입 공정의 조건을 변경함으로써 제어하였다.

[0176] (비교예 2-1)

[0177] 부극 활물질 입자에 리튬의 삽입을 행하지 않은 것 이외에, 실시예 1-2와 동일 조건에서 이차 전지를 제작하고, 사이클 특성 및 초기 효율을 평가하였다.

[0178] 실시예 2-1, 실시예 2-2, 비교예 2-1의 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

SiO_x x=1, D₅₀=4 μ m 흑연(천연 흑연:인조 흑연=5:5) D₅₀=20 μ m
 SiO_x 비율 10질량% 탄소재 평균 두께 100nm
 dQ/dv의 피크 있음, 반값폭 2.257°, 결정자 3.77nm, 개질 방법: 산화 환원, A>B
 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 합계 함유율 200질량ppm,
 폴리페닐렌 화합물 비페닐,
 수소 부가 폴리페닐렌 화합물 비페닐-2H

	리튬 실리케이트	용량 유지율 (%)	초기 효율 (%)
실시예 2-1	Li ₂ SiO ₃	80.0	86.5
실시예 2-2	Li ₄ SiO ₄	80.1	86.1
실시예 1-2	Li ₂ SiO ₃ , Li ₄ SiO ₄	80.5	87.8
비교예 2-1	—	78.0	82.5

[0179]

[0180] 규소 화합물이 Li₂SiO₃, Li₄SiO₄와 같은 안정된 리튬 실리케이트를 포함함으로써, 사이클 특성, 초기 충방전 특성이 향상되었다. 특히, Li₂SiO₃과 Li₄SiO₄의 양쪽의 리튬 실리케이트를 포함하는 경우에, 사이클 특성, 초기 충방전 특성이 보다 향상되었다. 한편, 개질을 행하지 않고, 상기 리튬 실리케이트를 포함시키지 않은 비교예 2-1에서는 사이클 특성, 초기 충방전 특성이 저하되었다.

[0181] (실시예 3-1 내지 실시예 3-4, 비교예 3-1, 3-2)

[0182] 부극 활물질 입자의 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 합계 함유율을 표 3에 나타난 바와 같이 변화시킨 것 이외에, 실시예 1-2와 동일 조건에서 이차 전지를 제작하고, 사이클 특성 및 초기 효율을 평가하였다. 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 합계 함유율은, 산화 환원법에 의한 리튬 삽입 공정에 있어서 사용한 각 용액에의 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족의 첨가량, 부극 활물질 입자의 침지 시간 등을 제어함으로써, 부극 활물질에 잔류하는 양을 변화시켜서 조정하였다.

표 3

SiO_x x=1, D₅₀=4 μ m 흑연(천연 흑연:인조 흑연=5:5) D₅₀=20 μ m
 SiO_x 비율 10질량% 탄소재 평균 두께 100nm
 dQ/dV의 피크 있음, 반값폭 2.257°, 결정자 3.77nm, 개질 방법: 산화 환원, A>B
 폴리페닐렌 화합물 비페닐,
 수소 부가 폴리페닐렌 화합물 비페닐-2H

	폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 합계 함유율 (질량ppm)	용량 유지율 (%)	초기 효율 (%)
비교예 3-1	NA (검출 한계 미만)	75.2	86.9
실시예 3-1	1	80.3	87.5
실시예 1-2	200	80.5	87.8
실시예 3-2	1000	80.2	87.6
실시예 3-3	2000	80.0	87.4
실시예 3-4	4000	79.7	87.3
비교예 3-2	4500	77.5	87.1

[0183]

[0184]

표 3으로부터, 실시예 3-1 내지 3-4와 같이, 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 합계 함유율이 1질량ppm 이상 4000질량ppm 이하의 범위라면, 사이클 특성, 초기 충방전 특성이 향상되었다. 한편, 이 범위 밖이 되는 비교예 3-1, 3-2에서는, 사이클 특성, 초기 충방전 특성이 저하되었다. 특히, 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 합계 함유율이 1질량ppm 이상 1000질량ppm 이하의 범위에 있어서, 특히 전지 특성이 우수하였다.

[0185]

(실시예 4-1)

[0186]

부극 활물질 입자에 함유되는 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분을 표 4에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에, 실시예 1-2와 동일 조건에서 이차 전지를 제작하고, 사이클 특성 및 초기 효율을 평가하였다. 부극 활물질 입자에 함유되는 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분은, 산화 환원법에 의한 리튬 삽입 공정에 있어서 사용한 각 용액에의 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족의 종류, 각 용액에의 침지 시간 등을 제어함으로써 조정하였다.

표 4

SiO_x x=1, D₅₀=4 μ m 흑연(천연 흑연:인조 흑연=5:5) D₅₀=20 μ m
 SiO_x 비율 10질량% 탄소재 평균 두께 100nm
 dQ/dV의 피크 있음, 반값폭 2.257°, 결정자 3.77nm, 개질 방법: 산화 환원, A>B
 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 합계 함유율 200질량ppm,
 수소 부가 폴리페닐렌 화합물 비페닐-2H

	폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분	용량 유지율 (%)	초기 효율 (%)
실시예 4-1	나프탈렌	80.1	87.6
실시예 1-2	비페닐	80.5	87.8

[0187]

[0188]

표 4로부터 알 수 있는 바와 같이, 부극 활물질 입자에 다환 방향족 성분인 나프탈렌이 함유되는 실시예 4-1에 있어서도, 부극 활물질 입자에 폴리페닐렌 화합물인 비페닐이 함유되는 실시예 1-2와 동등한 사이클 특성 및 초기 충방전 특성이 얻어졌다.

[0189]

(실시예 5-1)

[0190]

부극 활물질 입자가, 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 중 적어도 1종에 짝수개의 수소가 부가된 구조를 갖는 성분을 함유하지 않는 것 이외에, 실시예 1-2와 동일 조건에서 이차 전지를 제작하고, 사이클 특성 및 초기 효율을 평가하였다. 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 중 적어도 1종에 짝수개의 수소가 부가된 구조를 갖는 성

분을 함유시킬 것인지 여부에 대해서는, 산화 환원법에 의한 리튬 삽입 공정에 있어서, 사용한 각 용액의 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족의 종류, 각 용액에서의 반응 온도 등을 제어함으로써 조정하였다.

표 5

SiO_x x=1, D₅₀=4 μ m 흑연(천연 흑연:인조 흑연=5:5) D₅₀=20 μ m
 SiO_x 비율 10질량% 탄소재 평균 두께 100nm
 dQ/dV의 피크 있음, 반값폭 2.257°, 결정자 3.77nm, 개질 방법: 산화 환원, A>B
 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 합계 함유율 200질량ppm,
 폴리페닐렌 화합물 비페닐,
 수소 부가 폴리페닐렌 화합물 비페닐-2H

	수소 부가 폴리페닐렌 화합물 및 수소 부가 다환 방향족 성분	용량 유지율 (%)	초기 효율 (%)
실시예 5-1	NA (검출 한계 미만)	80.3	87.8
실시예 1-2	비페닐-2H	80.5	87.8

[0191]

[0192] 표 5로부터 알 수 있는 바와 같이, 부극 활물질 입자가, 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 중 적어도 1종에 적어도 1개의 수소가 부가된 구조를 갖는 성분을 함유함으로써, 사이클 특성이 보다 향상되었다.

[0193] (실시예 6-1 내지 6-9)

[0194] 규소 화합물 입자의 Si 결정자의 결정성을 표 6과 같이 변화시킨 것 이외에, 실시예 1-2와 동일 조건에서 이차 전지를 제작하고, 사이클 특성 및 컷오프 효율을 평가하였다. 또한, 규소 화합물 입자 중의 Si 결정자의 결정성은, 원료의 기화 온도의 변경, 또는, 규소 화합물 입자의 생성 후의 열처리로 제어할 수 있다. 실시예 6-9에서는 반값폭을 20° 이상에서 산출하고 있는데, 해석 소프트웨어를 사용해 피팅한 결과이며, 실질적으로 피크는 얻어지지 않았다. 따라서, 실시예 6-9의 규소 화합물 입자 중의 규소 영역은, 실질적으로 비정질이라고 할 수 있다.

표 6

SiO_x x=1 D₅₀=4 μ m 흑연(천연 흑연:인조 흑연=5:5) D₅₀=20 μ m
 SiO_x 비율 10질량% Li₂SiO₃, Li₄SiO₄ 탄소재 평균 두께 100nm
 dQ/dV의 피크 있음, 개질 방법: 산화 환원, A>B
 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 합계 함유율 200질량ppm,
 폴리페닐렌 화합물 비페닐,
 수소 부가 폴리페닐렌 화합물 비페닐-2H

	반값폭 (°)	Si(111) 결정자 크기 (nm)	용량 유지율 (%)	초기 효율 (%)
실시예 6-1	0.756	11.42	78.5	87.6
실시예 6-2	0.796	10.84	78.8	87.4
실시예 6-3	1.025	8.55	79.0	87.5
실시예 6-4	1.218	7.21	79.0	87.5
실시예 6-5	1.271	6.63	80.0	87.4
실시예 6-6	1.854	4.62	80.1	87.5
실시예 1-2	2.257	3.77	80.5	87.8
실시예 6-7	2.593	3.29	81.0	87.7
실시예 6-8	10.123	1.524	81.5	87.8
실시예 6-9	20.221	0	81.8	87.7

[0195]

[0196] 표 6으로부터 알 수 있는 바와 같이, 특히 반값폭이 1.2° 이상이고, 그 위에 또한 Si(111)면에 기인하는 결정자 크기가 7.5nm 이하인 저결정성 재료로 높은 용량 유지율이 얻어졌다. 그 중에서도, 규소 화합물이 비정질일

경우에는, 가장 좋은 특성이 얻어졌다.

[0197] (실시예 7-1)

[0198] 규소 화합물을 Si 및 Li 실리케이트 영역의 최대 피크 강도값 A와 상기 SiO₂ 영역에서 유래되는 피크 강도값 B의 관계가 A<B인 것으로 한 것 이외에, 실시예 1-2와 동일 조건에서 이차 전지를 제작하고, 사이클 특성 및 첫회 효율을 평가하였다. 이 경우, 개질 시에 리튬의 삽입량을 저감시킴으로써, Li₂SiO₃의 양을 저감시키고, Li₂SiO₃에서 유래되는 피크의 강도 A를 작게 하였다.

표 7

SiO_x x=1, D₅₀=4 μ m 흑연(천연 흑연:인조 흑연=5:5) D₅₀=20 μ m
 SiO_x 비율 10질량% Li₂SiO₃, Li₄SiO₄ 탄소계 평균 두께 100nm
 dQ/dV의 피크 있음, 반값폭 2.257°, 결정자 3.77nm, 개질 방법: 산화 환원,
 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 합계 함유율 200질량ppm,
 폴리페닐렌 화합물 비페닐,
 수소 부가 폴리페닐렌 화합물 비페닐-2H

	A,B의 대소 관계	용량 유지율 (%)	초기 효율 (%)
실시예 7-1	A<B	80.0	85.8
실시예 1-2	A>B	80.5	87.8

[0199]

[0200] 표 7로부터 알 수 있는 바와 같이, 피크 강도의 관계가 A>B인 경우쪽이, 사이클 특성 및 초기 충방전 특성이 향상되었다.

[0201] (실시예 8-1)

[0202] 상기 시험 셀에 있어서의 30회의 충방전에서 얻어진 V-dQ/dV 곡선에 있어서, 어느 충방전에서는 V가 0.40V 내지 0.55V의 범위에 피크가 얻어지지 않은 부극 활물질질을 사용한 이외에, 실시예 1-2와 동일 조건에서 이차 전지를 제작하고, 사이클 특성 및 초기 효율을 평가하였다.

표 8

SiO_x x=1, D₅₀=4 μ m 흑연(천연 흑연:인조 흑연=5:5) D₅₀=20 μ m
 SiO_x 비율 10질량% Li₂SiO₃, Li₄SiO₄ 탄소계 평균 두께 100nm
 반값폭 2.257°, 결정자 3.77nm, 개질 방법: 산화 환원, A>B
 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 합계 함유율 200질량ppm,
 폴리페닐렌 화합물 비페닐,
 수소 부가 폴리페닐렌 화합물 비페닐-2H

	dQ/dV의 피크	용량 유지율 (%)	초기 효율 (%)
실시예 8-1	없음	80.0	87.0
실시예 1-2	있음	80.5	87.8

[0203]

[0204] 방전 커브 형상이 보다 날카롭게 상승되기 위해서는, 규소 화합물(SiO_x)에 있어서, 규소(Si)와 동일한 방전 거동을 나타낼 필요가 있다. 30회의 충방전에서 상기 범위에 피크가 발현하지 않는, 규소 화합물은 비교적 완만한 방전 커브가 되기 때문에, 이차 전지에 했을 때에, 약간 초기 충방전 특성이 저하되는 결과가 되었다. 피크가 30회 이내의 충방전에서 발현하는 것이라면, 안정된 벌크가 형성되고, 사이클 특성 및 초기 충방전 특성이 향상되었다.

[0205] (실시예 9-1 내지 9-6)

[0206] 부극 활물질 입자의 메디안 직경을 표 9와 같이 변화시킨 것 이외에, 실시예 1-2와 동일 조건에서 이차 전지를 제작하고, 사이클 특성 및 첫회 효율을 평가하였다.

표 9

SiO_x x=1, 흑연(천연 흑연:인조 흑연=5:5) D₅₀=20 μ m
 SiO_x 비율 10질량% Li₂SiO₃, Li₄SiO₄ 탄소재 평균 두께 100nm
 dQ/dV의 피크 있음, 반값폭 2.257°, 결정자 3.77nm, 개질 방법: 산화 환원, A>B
 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 합계 함유율 200질량ppm,
 폴리페닐렌 화합물 비페닐,
 수소 부가 폴리페닐렌 화합물 비페닐-2H

	메디안 직경 (μ m)	용량 유지율 (%)	초기 효율 (%)
실시예 9-1	0.1	78.9	87.1
실시예 9-2	0.5	80.0	87.2
실시예 9-3	1	80.4	87.3
실시예 1-2	4	80.5	87.8
실시예 9-4	10	80.2	87.6
실시예 9-5	15	80.2	87.6
실시예 9-6	20	79.0	87.3

[0207]

[0208]

표 9로부터 알 수 있는 바와 같이, 부극 활물질 입자의 메디안 직경이 1.0 μ m 이상이면, 사이클 특성이 향상되었다. 이것은, 규소 화합물의 질량당의 표면적이 너무 커지지 않아, 부반응이 일어나는 면적을 작게 할 수 있었기 때문이라고 생각된다. 한편, 메디안 직경이 15 μ m 이하이면 충전 시에 입자가 깨지기 어려워, 충방전 시에 신생면에 의한 SEI(고체 전해질 계면)는 생성되기 어렵기 때문에, 가역 Li의 손실을 억제할 수 있다. 또한, 규소계 활물질 입자의 메디안 직경이 15 μ m 이하이면 충전 시의 규소 화합물 입자의 팽창량이 커지지 않기 때문에, 팽창에 의한 부극 활물질층의 물리적, 전기적 파괴를 방지할 수 있다.

[0209]

(실시예 10-1 내지 10-4)

[0210]

규소계 활물질 입자의 표면에 피복된 탄소재의 평균 두께를 변경한 것 이외에, 실시예 1-2와 동일 조건에서 이차 전지를 제작하고, 사이클 특성 및 첫회 효율을 평가하였다. 탄소재의 평균 두께는, CVD 조건을 변경함으로써 조정할 수 있다.

표 10

SiO_x x=1, D₅₀=4 μ m 흑연(천연 흑연:인조 흑연=5:5) D₅₀=20 μ m
 SiO_x 비율 10질량% Li₂SiO₃, Li₄SiO₄
 dQ/dV의 피크 있음, 반값폭 2.257°, 결정자 3.77nm, 개질 방법: 산화 환원, A>B
 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 합계 함유율 200ppm,
 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분 비페닐,
 수소 부가 폴리페닐렌 화합물 및 수소 부가 다환 방향족 성분 비페닐-2H

	평균 두께 (nm)	용량 유지율 (%)	초기 효율 (%)
실시예 10-1	5	79.3	87.1
실시예 10-2	10	80.4	87.4
실시예 1-2	100	80.5	87.8
실시예 10-3	1000	80.7	87.9
실시예 10-4	5000	80.6	87.9

[0211]

[0212]

표 10으로부터 알 수 있는 바와 같이, 탄소층의 막 두께가 10nm 이상에서 도전성이 특히 향상되기 때문에, 사이클 특성 및 초기 충방전 특성을 향상시킬 수 있다. 한편, 탄소층의 막 두께가 5000nm 이하이면 전지 설계상, 규소 화합물 입자의 양을 충분히 확보할 수 있기 때문에, 전지 용량을 충분히 확보할 수 있다.

[0213]

(실시예 11-1)

[0214] 개질 방법을 열 도프법으로 변경하고, 폴리페닐렌 화합물인 비페닐, 및 비페닐에 2개의 수소를 부가한 비페닐-2H의 부극 활물질 입자에의 함유 방법을 변경한 것 이외에, 실시예 1-2와 동일 조건에서 이차 전지를 제작하고, 사이클 특성 및 초기 효율을 평가하였다. 실시예 11-1에서는, 먼저, 규소 화합물 입자를 제작하고, 탄소 피막 형성을 실시예 1-2와 동일하게 행하였다. 그 후, 이 탄소 피복된 규소 화합물 입자에 대하여 LiH 분말을 사용하여 열 도프법에 의해 리튬 삽입을 행하였다. 그 후, 냉각, 세정 등을 행한 후, 얻어진 입자 20g을 톨루엔 100ml 중에 분산시키고, 비페닐 및 비페닐-2H의 혼합물을 함께 2mg 첨가하여 1시간 교반하였다. 얻어진 용액을 교반하면서 진공 건조시킴으로써, 입자에 비페닐 및 비페닐-2H를 함유시켰다.

표 11

SiO_x x=1 D₅₀=4 μ m 흑연(천연 흑연:인조 흑연=5:5) D₅₀=20 μ m
 SiO_x 비율 10질량% Li₂SiO₃, Li₄SiO₄ 탄소재 평균 두께 100nm
 dQ/dV의 피크 있음, A>B
 폴리페닐렌 화합물 및 다환 방향족 성분의 합계 함유율 200질량ppm,
 폴리페닐렌 화합물 비페닐,
 수소 부가 폴리페닐렌 화합물 비페닐-2H

	반값폭 (°)	Si(111) 결정자 크기 (nm)	개질 방법	용량 유지율 (%)	초기 효율 (%)
실시예 11-1	1.755	4.86	열 도프	80.2	87.5
실시예 1-2	2.257	3.77	산화 환원	80.5	87.8

[0215]

[0216] 열 도프법을 사용한 경우에서도 양호한 전지 특성이 얻어졌다. 또한, 가열에 의해 규소 화합물 입자의 결정성도 변화하였다. 어느 개질 방법으로도 양호한 용량 유지율 및 초기 효율이 얻어졌다.

[0217] (실시예 12-1)

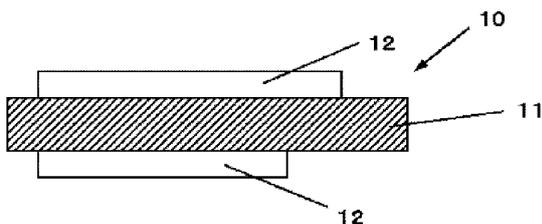
[0218] 부극 활물질 중의 규소계 활물질 입자의 질량 비율을 변경한 것 이외에, 실시예 1-2와 동일 조건에서 이차 전지를 제작하고, 전지 용량의 증가율을 평가하였다.

[0219] 도 5에, 부극 활물질의 총량에 대한 규소계 활물질 입자의 비율과 이차 전지의 전지 용량의 증가율의 관계를 나타내는 그래프를 나타낸다. 도 5 중의 A로 나타내는 그래프는, 본 발명의 부극 부극 활물질에 있어서, 규소 화합물 입자의 비율을 증가시킨 경우의 전지 용량의 증가율을 나타내고 있다. 한편, 도 5 중의 B로 나타내는 그래프는, Li를 도핑하고 있지 않은 규소 화합물 입자의 비율을 증가시킨 경우의 전지 용량의 증가율을 나타내고 있다. 도 5로부터 알 수 있는 바와 같이, 규소 화합물의 비율이 6질량% 이상이 되면, 전지 용량의 증가율은 종래에 비하여 커지고, 체적 에너지 밀도가 특히 현저하게 증가한다.

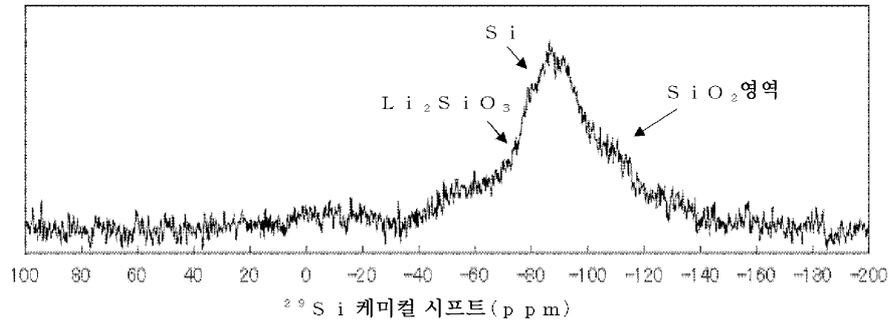
[0220] 또한, 본 발명은 상기 실시 형태에 한정되는 것은 아니다. 상기 실시 형태는 예시이며, 본 발명의 특허 청구 범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 갖고, 동일한 작용 효과를 발휘하는 것은, 어떠한 것이어도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

도면

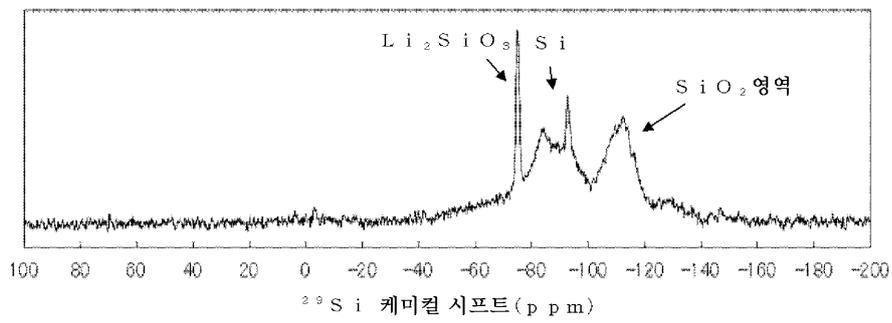
도면1



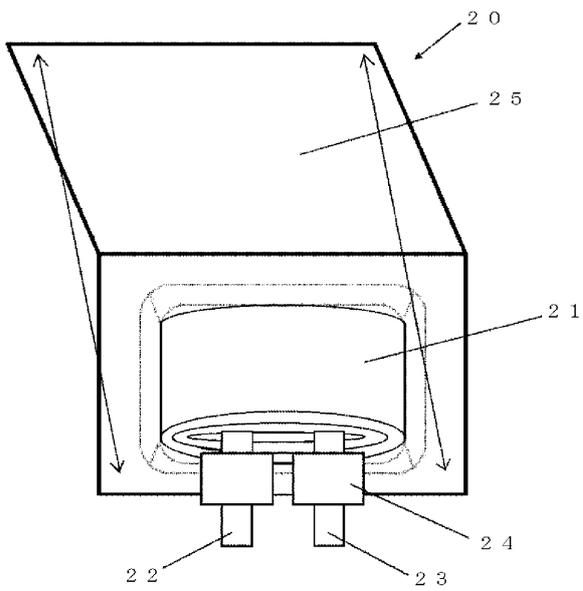
도면2



도면3



도면4



도면5

