



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0139862
(43) 공개일자 2022년10월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/1391 (2010.01) H01G 11/30 (2013.01)
H01G 11/86 (2013.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/48 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/1391 (2013.01)
H01G 11/24 (2022.08)
- (21) 출원번호 10-2022-7024863
- (22) 출원일자(국제) 2021년01월28일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2022년07월18일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2021/002970
- (87) 국제공개번호 WO 2021/157460
국제공개일자 2021년08월12일
- (30) 우선권주장
JP-P-2020-019698 2020년02월07일 일본(JP)

- (71) 출원인
디아이씨 가부시끼가이샤
일본국 도쿄도 이타바시구 사카시타 3초메 35반 58고
- (72) 발명자
가타노 사토시
일본국 지바켄 사쿠라시 사카도 631반치 디아이씨 가부시끼가이샤 종합 연구소 내
가와세 겐이치
일본국 지바켄 사쿠라시 사카도 631반치 디아이씨 가부시끼가이샤 종합 연구소 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
(유)한양특허법인

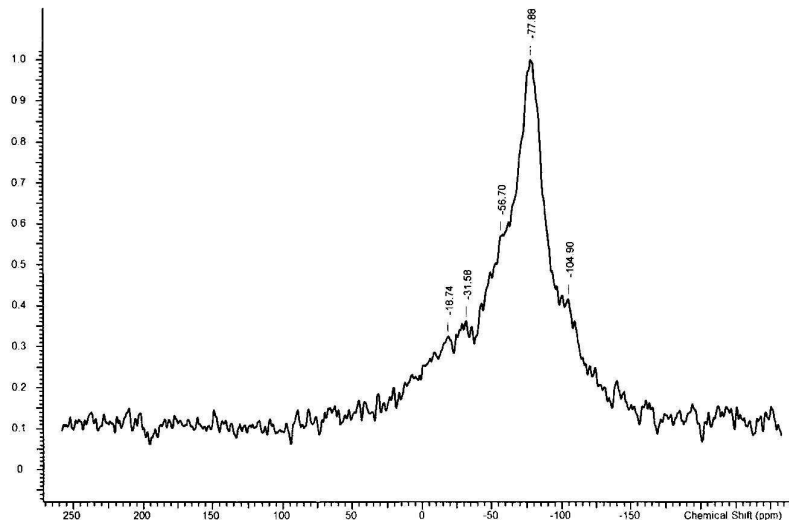
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리, 음극 활물질, 음극 및 리튬 이온 이차 전지

(57) 요약

본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 규소 입자의 나노 사이즈화에 따른 증점을 억제할 수 있으며, 우수한 충방전 특성(충방전 용량, 초회 쿨롱 효율 및 충방전 사이클 특성)을 갖는 리튬 이온 이차 전지의 제조에 이용할 수 있는 저산소형 나노규소 입자 함유 슬러리를 제공하는 것에 있다. 저산소형 나노 규소 입자와, 비수 용매와, 첨가제를 함유하는 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리로써, 상기 저산소형 나노 규소 입자가 ²⁹Si-NMR에 있어서 -75~-85ppm의 범위에 있는 피크 면적 (i)에 대한 -100~-110ppm의 범위에 있는 피크 면적 (ii)의 비[(ii)/(i)비]가 1.0 이하인 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리를 제공함으로써, 상기 과제를 해결한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01G 11/30 (2022.08)

H01G 11/86 (2021.01)

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/48 (2013.01)

H01M 4/483 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

(72) 발명자

주 페이신

일본국 지바켄 사쿠라시 사카도 631반치 다이이찌
가부시끼가이샤 종합 연구소 내

오오쓰카 슌이치

일본국 지바켄 사쿠라시 사카도 631반치 다이이찌
가부시끼가이샤 종합 연구소 내

명세서

청구범위

청구항 1

저산소형 나노 규소 입자와, 비수 용매와, 첨가제를 함유하는 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리로서,
 상기 저산소형 나노 규소 입자가 ^{29}Si -NMR에 있어서 -75~-85ppm의 범위에 있는 피크 면적 (i)에 대한 -100~-110ppm의 범위에 있는 피크 면적 (ii)의 비[(ii)/(i) 비]가 1.0 이하인, 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
 상기 저산소형 나노 규소 입자의 체적 평균 입자경(d50)이 10-200nm인, 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,
 상기 첨가제로서, 양이온성 계면활성제, 및/또는, 음이온성 계면활성제를 포함하는, 저산소형 규소 함유 슬러리.

청구항 4

청구항 3에 있어서,
 상기 첨가제는, 양이온성 계면활성제의 아민가가 1~100mgKOH/g인, 저산소형 규소 저산소형 규소 함유 슬러리.

청구항 5

청구항 3에 있어서,
 상기 첨가제는, 음이온성 계면활성제의 산가가 1~200mgKOH/g인, 저산소형 규소 저산소형 규소 함유 슬러리.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 저산소형 나노 규소 입자가 시트 형상을 갖는, 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,
 점도가 10mPa·s 이하인, 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 있어서,
 110℃에 있어서의 불휘발분이 5~40중량%인, 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리.

청구항 9

청구항 1 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 비수 용매가 케톤계 용매인, 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리.

청구항 10

청구항 1 내지 청구항 9 중 어느 한 항에 있어서,

상기 첨가제를, 상기 저산소형 나노 규소 입자 100질량부에 대해 5~60질량부 사용하는, 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리.

청구항 11

청구항 1 내지 청구항 10 중 어느 한 항에 기재된 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리를 원료의 일부에 포함하는, 리튬 이온 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 12

청구항 11에 기재된 리튬 이온 이차 전지 활물질을 음극에 포함하는, 이차 전지.

청구항 13

습식 비드 밀을 이용하여 분산 처리를 함으로써 저산소형 나노 규소 입자를 얻는, 청구항 1 내지 청구항 10 중 어느 한 항에 기재된 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리의 제조 방법.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 분산 처리가 불활성 가스 분위기 중에서 행해지는, 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리, 음극 활물질, 음극 및 리튬 이온 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 스마트폰 등의 휴대 전자 기기의 보급에 따라, 소형·고용량 이차 전지의 수요가 높아지고 있다. 그 중에서도 리튬 이온 이차 전지(LIB로 표기하는 경우가 있다)는, 전기 자동차(EV)로의 급속 전개가 진행되고 있으며, 산업상의 이용 범위가 넓어지고 있다. 리튬 이온 이차 전지의 음극재로서, 탄소류의 흑연 활물질(천연, 인공)이 널리 이용되고 있지만, 흑연의 이론 용량 밀도가 낮고(372mAh/g), 리튬 이온 이차 전지 구성 기술의 진화에 의해, 전지 용량 향상은 한계에 가까워지고 있다.

[0003] 이 때문에, 리튬 이온 이차 전지의 고용량·고에너지 밀도화를 위해, 리튬 이온과 합금화되는 규소 및 그들의 산화물을 이용한 규소계 재료로 이루어지는 활물질이 검토되고 있다. 그 중, 실리콘옥시카바이드(이하, SiOC로 표기하는 경우가 있다)는, Si와 O와 C로 이루어지는 세라믹스 골격과 프리 탄소를 구성되는 재료이며, 다른 종류의 고용량 활물질에 비해 우수한 충방전 사이클 특성을 갖는 것으로 주목받고 있다. 그러나, 구조상의 제한에 의해 충방전 용량과 초회(初回) 쿨롬 효율이 모두 낮다는 약점을 안고 있기 때문에, SiOC는 실용에 이르지 않았다. 이 과제 해결을 위해, SiOC를 규소, 규소 합금 또는 산화규소와 복합화하는 수법이 검토되고 있다. 예를 들면, 특허문헌 1에서는, SiOC에 대해 규소 입자, 또는 탄소를 피복한 규소 입자로 이루어지는 활물질 입자를 5~30체적% 함유하는 복합 입자로 이루어지는 리튬 이온 이차 전지용 음극 재료가 제안되고 있다. 또, 규소, 규소 합금 또는 산화규소의 미립자를 무기 바인더로서의 SiOC와 복합화하는 것과 더불어, 구상(球狀) 또는 인편상 흑연을 도입한 규소계 무기 산화물 복합체 입자도 개시되어 있다(특허문헌 2).

[0004] 그러나, 특허문헌 1이나 2에 있어서 도입된 규소나 규소 합금은, 충방전 시에 체적 팽창·수축의 반복에 의해 미분화되어, 전극재의 집전체로부터의 박리·붕괴나 전자 전도성의 악화 등이 발생함으로써 충방전 사이클 특성의 저하를 초래하는 것이 알려져 있다. 이들 과제를 해결하기 위해, 규소 입자를 분쇄하여 나노 사이즈화함으로써 반복 충방전에 의한 체적 팽창·수축에 의한 변형을 응력 완화함으로써 충방전 사이클 특성의 개선을 시도하는 것이 일반적이다. 그러나, 나노화에 의한 표면적의 증가와 그에 따른 규소 입자의 표면 산화에 의한 용량 저하나 쿨롬 효율의 저하와 같은 전지 특성의 저하가 동시에 일어나 버린다는 과제가 있다. 또, 규소 입자를 분쇄하여 나노 사이즈화하면 그것을 함유하는 슬러리에 있어서 점도 증가가 일어난다는 과제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본국 특허공개 2016-139579호 공보
- (특허문헌 0002) 일본국 특허공개 2005-310759호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 상기 실정을 감안하여, 본 발명이 해결하려고 하는 과제는, 규소 입자의 나노 사이즈화에 따른 증점을 억제할 수 있으며, 우수한 충방전 특성(충방전 용량, 초회 쿨롬 효율 및 충방전 사이클 특성)을 갖는 리튬 이온 이차 전지의 제조에 이용할 수 있는 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해, 규소계 무기 화합물(예를 들면 SiOC/C 매트릭스)을 음극 활물질로서 이용한 리튬 이온 이차 전지에 있어서, 충방전 특성을 최대한으로 향상시킬 수 있는 나노 규소 입자 함유 슬러리의 검토를 거듭한 결과, 나노 규소 입자를 저산화 상태로 제어함으로써 우수한 충방전 특성을 발휘하는 것을 발견하여, 본 발명에 이르렀다.
- [0008] 즉 본 발명은, 이하와 같다.
- [0009] 항 1. 저산소형 나노 규소 입자와, 비수 용매와, 첨가제를 함유하는 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리로써,
- [0010] 상기 저산소형 나노 규소 입자가 ²⁹Si-NMR에 있어서 -75~-85ppm의 범위에 있는 피크 면적 (i)에 대한 -100~-110ppm의 범위에 있는 피크 면적 (ii)의 비[(ii)/(i) 비]가 1.0 이하인, 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리.
- [0011] 항 2. 상기 저산소형 나노 규소 입자의 체적 평균 입자경(d50)이 10~200nm인, 항 1에 기재된 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리.
- [0012] 항 3. 상기 첨가제로서, 양이온성 계면활성제, 및/또는, 음이온성 계면활성제를 포함하는, 청구항 1 또는 2에 기재된 저산소형 규소 함유 슬러리.
- [0013] 항 4. 상기 첨가제는, 양이온성 계면활성제의 아민가가 1~100mgKOH/g인, 항 3에 기재된 저산소형 규소 저산소형 규소 함유 슬러리.
- [0014] 항 5. 상기 첨가제는, 음이온성 계면활성제의 산가가 1~200mgKOH/g인, 항 3에 기재된 저산소형 규소 저산소형 규소 함유 슬러리.
- [0015] 항 6. 상기 저산소형 나노 규소 입자가 시트 형상을 갖는, 항 1~5 중 어느 한 항에 기재된 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리.
- [0016] 항 7. 점도가 10mPa·s 이하인, 항 1~6 중 어느 한 항에 기재된 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리.
- [0017] 항 8. 110℃에 있어서의 불휘발분이 5~40중량%인, 항 1~7 중 어느 한 항에 기재된 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리.
- [0018] 항 9. 상기 비수 용매가 케톤계 용매인, 항 1~8 중 어느 한 항에 기재된 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리.
- [0019] 항 10. 상기 첨가제를, 상기 저산소형 나노 규소 입자 100질량부에 대해 5~60질량부 사용하는, 항 1~9 중 어느 한 항에 기재된 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리.
- [0020] 항 11. 항 1~10 중 어느 한 항에 기재된 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리를 원료의 일부에 포함하는, 리튬 이온 이차 전지용 음극 활물질.

- [0021] 항 12. 항 11에 기재된 리튬 이온 이차 전지 활물질을 음극에 포함하는, 이차 전지.
- [0022] 항 13. 습식 비드 밀을 이용하여 분산 처리를 함으로써 저산소형 나노 규소 입자를 얻는, 항 1~10 중 어느 한 항에 기재된 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리의 제조 방법.
- [0023] 항 14. 상기 분산 처리가 불활성 가스 분위기 중에서 행해지는, 항 13에 기재된 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리의 제조 방법.

발명의 효과

- [0024] 본 발명의 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리에 있어서의 저산소형 나노 규소 입자는, 음극 활물질로서, 규소계 무기 화합물(예를 들면 SiOC/C 매트릭스) 중에 균일하게 분산시킴으로써 팽창률이 억제되기 때문에 충방전 사이클 특성이 우수하며, 또한 규소 표면의 산화가 억제되어 있음으로써 충방전 용량과 초기 컬롬 효율이 높다. 또, 본 발명의 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리는, 규소의 나노 사이즈화와 저점도를 양립할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은, 실시예 1의 저산소형 나노 규소 입자의 ²⁹Si-NMR 스펙트럼의 차트도이다.
- 도 2는, 실시예 1의 저산소형 나노 규소 입자의 투과형 전자 현미경(TEM) 화상이다.
- 도 3은, 실시예 2의 저산소형 나노 규소 입자의 ²⁹Si-NMR 스펙트럼의 차트도이다.
- 도 4는, 실시예 3의 저산소형 나노 규소 입자의 ²⁹Si-NMR 스펙트럼의 차트도이다.
- 도 5는, 실시예 3의 저산소형 나노 규소 입자의 투과형 전자 현미경(TEM) 화상이다.
- 도 6은, 실시예 4의 저산소형 나노 규소 입자의 ²⁹Si-NMR 스펙트럼의 차트도이다.
- 도 7은, 비교예 1의 저산소형 나노 규소 입자의 투과형 전자 현미경(TEM) 화상이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] <저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리>
- [0027] 본 발명의 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리는, 저산소형 나노 규소 입자와, 비수 용매와, 첨가제를 함유한다. 이하, 각각의 성분에 대해서 설명한다. 또한, 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리의 제조 방법은, 후술하는 리튬 이온 이차 전지 음극 활물질의 제조 방법에 있어서의 공정 1과 같다.
- [0028] (저산소형 나노 규소 입자)
- [0029] 저산소형 나노 규소 입자는, ²⁹Si-NMR에 있어서 -75~85ppm의 범위에 있는 피크 면적 (i)에 대한 -100~-110ppm의 범위에 있는 피크 면적 (ii)의 비[(ii)/(i) 비]가 1.0 이하이다. 상기 피크 면적 (i)는 Si(0)에서 유래하고, 또 피크 면적 (ii)는 SiO₂나 SiO₄ 등의 Si(0가 이외)에서 유래한다. 이 피크 면적비인 (ii)/(i) 비가 1.0 이하라는 것은, 나노 규소 입자에 있어서 Si(0가 이외)보다 Si(0가)의 비율이 많은 것이며, 이는 나노 규소 입자에 있어서 산화가 진행되지 않은 것(저산화상태인 것)을 나타낸다. 이와 같이 나노 규소 입자가 저산화 상태임으로써, 전지로 했을 때의 용량 저하나 컬롬 효율의 저하와 같은 전지 특성의 저하를 효과적으로 억제할 수 있다. 또, 피크 면적비인 (ii)/(i) 비는, 바람직하게는 0.01~0.8, 보다 바람직하게는 0.01~0.5이다.
- [0030] 저산소형 나노 규소 입자의 ²⁹Si-NMR 스펙트럼은, 고체 NMR 장치를 이용하여 쉽게 얻어지는 것이며, 본 명세서의 고체 NMR 측정은, 일본 전자 주식회사 JEOL 제조 장치(JNM-ECA600)를 이용하여 실시되는 것이다.
- [0031] 상기의 피크 면적비인 (ii)/(i) 비는, 이하의 방법으로 산출할 수 있다. 상기의 피크 면적비는, 고체 NMR 분석 장치로 싱글 펄스 측정을 하고, 얻어진 고체 NMR 스펙트럼 데이터를 푸리에 변환하여, 이것을 Gauss+Lorentz 함수를 이용하여 과형 분리를 행한다. 다음에, 과형 분리로 얻어진 피크 면적을 토대로, -75~85ppm의 범위에 있는 피크 면적 (i)에 대한 -100~-110ppm의 범위에 있는 피크 면적 (ii)의 비[(ii)/(i) 비]를 구한다.
- [0032] 저산소형 나노 규소 입자의 체적 평균 입자경(d50)은, 10~200nm인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~100nm, 더 바람직하게는 20~80nm이다. 저산소형 나노 규소 입자의 체적 평균 입자경(d50)은, 레이저 입도

분석계 등을 이용하여 동적 광 산란법에 의해 측정할 수 있다. 200nm를 넘는 큰 사이즈의 규소 입자는, 큰 덩어리가 되어, 충방전 시에 미분화 현상이 일어나기 쉽기 때문에, 활물질의 충방전 성능이 저하되는 경향이 상정된다. 한편, 10nm 미만의 작이 사이즈의 규소 입자는 너무 미세하기 때문에, 실리콘 입자끼리 응집되기 쉬워진다. 그 때문에, 활물질 중에 소립자 실리콘을 균일하게 분산시키는 것이 곤란해지며, 또, 미소 입자의 표면 활성 에너지가 높고, 활물질의 고온 소성(燒成)으로 소립자 실리콘의 표면 상에 부생성물 등이 많아지는 경향도 있어, 이것이 충방전 성능의 대폭적인 저하로 이어진다.

[0033] 저산소형 나노 규소 입자는, 시트 형상을 갖는 것이 바람직하고, 또 장축 방향의 길이가 50~300nm, 또한 두께가 1~60nm인 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서 시트 형상이란, 특히 두께/길이(이른바 에스펙트비)가 0.5 이하인 것을 말한다. 에스펙트비가 0.5를 넘는 큰 사이즈의 규소 입자는, 큰 덩어리가 되어, 충방전 시에 미분화 현상이 일어나기 쉽기 때문에, 활물질의 충방전 성능이 저하되는 경향이 상정된다.

[0034] 시트 형상을 갖는 나노 규소 입자의 형태는, 동적 광 산란법으로 평균 입경의 측정이 가능한데, 투과형 전자 현미경(TEM)이나 전계방출 주사 전자 현미경(FE-SEM)의 해석 수단을 이용함으로써, 상기한 바와 같은 두께/길이 등의, 샘플의 형태(사이즈, 형상 등)를 보다 쉽고 정밀하게 동정(同定)할 수 있다. 또한, 시트 형상 실리콘 나노 입자를 내포한 음극 활물질 분말의 경우는, 샘플을 집속 이온 빔(FIB)으로 절단하여 단면을 FE-SEM 관찰할 수 있으며, 또는 샘플을 슬라이스 가공하여 TEM 관찰에 의해 실리콘 입자의 상태를 동정할 수 있다.

[0035] 본 발명에 정해지는 저산소형 나노 규소 입자의 사이즈 범위는, TEM 화상에 비치는 시야 내의 샘플의 주요 부분 50입자를 베이스로 한 계산 결과이다. 관찰 시야의 한계도 있기 때문에, 본 발명에 있어서의 저산소형 나노 규소 입자가 상기의 범위에서 벗어나는 사이즈를 가져도 상관없다.

[0036] 저산소형 나노 규소 입자는, 표면 상에 산화규소의 박막이 존재해도 되고, 산화규소 이외의 금속 산화물에 피막되어도 된다. 이 금속 산화물의 종류에 대해서는, 특별히 한정되지 않지만, 산화티탄, 산화망간, 알루미늄, 산화아연 등을 들 수 있다. 산화물 박막의 두께는, 충방전 시에 리튬 이온의 전도와 전자의 전이를 저지하는 일이 없으면 특별히 한정되지 않지만, 10nm 이하인 것이 바람직하다.

[0037] (비수 용매)

[0038] 비수 용매로서는, 금속 규소와 물의 반응에 의한 산화를 억제하기 위해, 탄화수소계, 케톤계, 에스테르계, 에테르계 용매가 바람직하다. 특히, 규소 표면 산화를 억제할 수 있다는 점에서, MEK(메틸에테르케톤) 등의 케톤계 용매가 바람직하다. 비수 용매의 비율은, 저산소형 나노 규소 입자 100질량부에 대해, 예를 들면 100~1000질량부, 바람직하게는 200~800질량부이다. 본 발명의 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리는, 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리의 점도 및 110℃에 있어서의 불휘발분이 후술하는 범위가 되는 비율로 비수 용매를 함유하는 것이 바람직하다.

[0039] (첨가제)

[0040] 첨가제로서는, 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 양성 계면활성제가 바람직하다. 양이온성 계면활성제로서는, 극성기로서 아미드기, 제1급, 제2급, 제3급 아민, 이민, 에나민 등을 갖는 계면활성제를 들 수 있다. 음이온성 계면활성제로서는, 극성기로서 카복실기, 술폰산기, 황산에스테르기, 인산에스테르기 등을 갖는 계면활성제를 들 수 있다. 그 중에서도 첨가제로서, 양이온성 계면활성제, 및/또는, 음이온성 계면활성제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0041] 양이온성 계면활성제에 있어서의 아민가는, 예를 들면 1~100mgKOH/g, 바람직하게는 5~80mgKOH/g, 보다 바람직하게는 10~48mgKOH/g, 특히 바람직하게는 35~48mgKOH/g이다. 아민가가 상기 범위이면, 분쇄에 의해 나노화한 규소 입자끼리의 재응집이 억제되기 때문에 슬러리의 점도를 작게 할 수 있고, 결과적으로 전지에 있어서의 사이클 특성, 충방전 용량, 초기 쿨롬 효율이 우수하다.

[0042] 음이온성 계면활성제에 있어서의 산가는, 예를 들면 1~200mgKOH/g, 바람직하게는 10~180mgKOH/g, 보다 바람직하게는 50~150mgKOH/g이다. 산가가 상기 범위이면, 규소 입자의 분산매에 대한 젖음성이 향상되기 때문에 슬러리의 점도를 작게 할 수 있고, 결과적으로 전지에 있어서의 사이클 특성, 충방전 용량, 초기 쿨롬 효율이 우수하다.

[0043] 첨가제는, 상기의 아민가 및 산가를 갖는 양성 계면활성제여도 되고, 상기의 아민가와 산가를 갖는 양이온성과 음이온성 계면활성제를 병용해도 된다. 병용하는 경우의 함유 비율은, 양이온성/음이온성의 질량비로 5/35~35/5가 특히 바람직하다. 이 비율로 계면활성제를 병용하면, 규소 입자의 분산매에 대한 젖음성이 향상되

어, 나노화가 진행되는 것과 더불어, 분쇄에 의해 나노화한 규소 입자끼리의 재응집이 억제되기 때문에 슬러리의 점도를 작게 할 수 있고, 결과적으로 전지에 있어서의 사이클 특성, 충방전 용량, 초기 쿨롬 효율이 우수하다.

[0044] 첨가제의 비율은, 저산소형 나노 규소 입자 100질량부에 대해, 예를 들면 5~60질량부, 바람직하게는 10~40질량부, 보다 바람직하게는 20~40질량부이다. 첨가량이 5질량부 미만이면, 규소 입자의 응집이 일어나 나노화가 진행되지 않기 때문에 슬러리의 점도를 작게할 수 없고, 결과적으로 전지에 있어서의 사이클 특성, 충방전 용량, 초기 쿨롬 효율이 떨어지는 결과가 된다. 또, 첨가량이 60질량부를 넘어도 상기와 같은 전지 성능에 큰 차이는 없지만, 분쇄에 시간이 걸리는 등 제조 시에 문제가 발생할 수 있다.

[0045] 본 발명의 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리는, 상기 성분 이외에 그 외의 성분으로서, 실란 커플링제, 소포제, 레벨링제, 점도 조정제 등을 포함해도 된다.

[0046] 본 발명의 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리의 점도는, 바람직하게는 10mPa·s 이하, 보다 바람직하게는 0.5~5mPa·s, 더 바람직하게는 1.0~4mPa·s이다. 본 발명의 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리는, 상기 첨가제를 포함함으로써 증점되기 어렵고, 상기 첨가제의 존재 하에서 규소 입자를 분쇄함으로써 나노 사이즈까지 미세화할 수 있다. 규소 입자를 나노 사이즈까지 미세화함으로써, 이것을 규소계 무기 화합물(예를 들면 SiOC/C 매트릭스) 중에 포함하는 음극 활물질은, 팽창물을 억제할 수 있으며, 전지로 했을 때의 사이클 특성, 충방전 용량, 초기 쿨롬 효율이 우수하다.

[0047] 본 발명의 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리는, 110℃에 있어서의 불휘발분이 5~40중량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 8~30중량%, 더 바람직하게는 10~25중량%이다. 본 발명의 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리는, 첨가제에 의해 점도의 상승을 억제할 수 있기 때문에, 종래의 슬러리에 비해 불휘발분의 비율을 높게 할 수 있으며, 전지로 했을 때의 사이클 특성, 충방전 용량, 초기 쿨롬 효율을 향상시킬 수 있다.

[0048] <리튬 이온 이차 전지 음극 활물질>

[0049] 본 발명의 리튬 이온 이차 전지 음극 활물질은, 상기 본 발명의 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리를 원료의 일부에 포함한다. 또, 본 발명의 리튬 이온 이차 전지 음극 활물질은, ²⁹Si-NMR에 있어서 -75~-85ppm의 범위에 있는 피크 면적 (i)에 대한 -100~-110ppm의 범위에 있는 피크 면적 (ii)의 비[(ii)/(i) 비]가 1.0 이하인 저산소형 나노 규소 입자를 포함하는 것이어도 된다. 저산소형 나노 규소 입자는, 상술한 바와 같다.

[0050] 본 발명의 리튬 이온 이차 전지 음극 활물질은, 저산소형 나노 규소 입자와 함께 규소계 무기 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 상기의 저산소형 나노 규소 입자는, 공지 관용의 음극 활물질에 첨가하여 이용할 수 있다. 본 발명에 있어서의 리튬 이온 이차 전지 음극 활물질은, 상기한 저산소형 나노 규소 입자와, 그 외의 규소계 무기 화합물을 포함하고, 이 저산소형 나노 규소 입자는 그 외의 규소계 무기 화합물에 내포된 구조를 갖는 것이 바람직하다. 실리콘 나노 입자를 내포하는 그 외의 규소계 무기 화합물로서는, 예를 들면, SiC(탄화실리콘), SiOC(옥시탄화실리콘) 등을 들 수 있다.

[0051] 규소계 무기 화합물에서는, 옥시탄화실리콘에 있어서의 Si-O-C 골격 구조와 함께 프리 탄소가 존재한다. 프리 탄소는 도전성이 우수함과 동시에, 포함되는 탄소가 특정한 화학 결합 상태로 존재하면, 탄소의 결정질/비결정질 탄소 구조의 밸런스가 좋아져, 규소계 무기 화합물 중에 있어서 Si-O-C 골격 구조와 프리 탄소가 삼차원적으로 얽힌 구조를 형성할 수 있기 때문에, 전지 음극으로 사용될 때, 충방전 시에 저산소형 나노 규소[규소(0가)] 입자의 체적 변화에 유연하게 추종할 수 있다고 생각된다. 이 프리 탄소 상태는 ¹³C-NMR 측정으로 평가할 수 있으며, sp²와 sp³의 당량비를 이용하여 표현된다. 또한, ¹³C-NMR 측정에서는, Si-O-C 골격 구조 중의 탄소는 C-C의 결합이 존재하지 않아서, 검출되지 않기 때문에, 프리 탄소 중의 탄소의 정보만 검출할 수 있다.

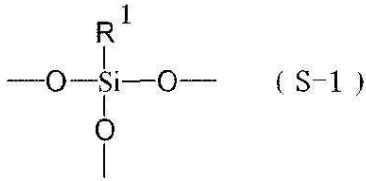
[0052] 본 발명의 리튬 이온 이차 전지 음극 활물질에 이용하는 규소계 무기 화합물에서는, 상술한 바와 같이, 탄소의 화학 결합 상태뿐만 아니라, 프리 탄소의 존재량이 충방전 특성에 대해 큰 영향을 준다. 탄소의 양이 불충분하면, 도전성이 떨어져, 충방전 특성이 악화되는 경우가 있다. 한편, 탄소의 양이 너무 많으면, 프리 탄소 자체의 이론 용량이 낮기 때문에, 활물질 전체의 충방전 용량이 저하된다.

[0053] 규소계 무기 화합물에서는, Si-O-C의 골격 이외에 존재하는 프리 탄소가 대기 중에서 열분해되기 쉽고, 열중량 손실값에 의해 프리 탄소의 존재량을 산출할 수 있다. 열분해 중량 손실은, 열중량 시차열 분석 장치 Thermogravimeter-Differential Thermal Analyzer(TG-DTA)를 이용함으로써 쉽게 동정된다. 한편, Si-O-C 골격

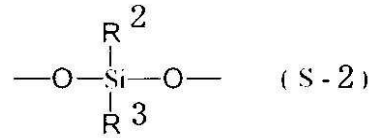
중의 「C」가 매우 강한 화학 결합을 갖기 때문에 열안정성이 높고, 산화 분해되는 것이 매우 곤란하다.

- [0054] 본 발명에서의 프리 탄소가, 하드 카본과 유사한 구조를 갖고, 대기 중에서 대략 600℃~900℃의 온도 범위로 열 분해됨에 따라, 급격한 중량 감소가 발생한다. TG-DTA 측정의 최고 온도는 특별히 한정되지 않지만, 열분해 반응을 철저히 하기 위해, 대기 중, 1000℃까지의 조건 하에서 TG-DTA 측정을 행하는 것이 바람직하다. 상술한 이유에 의해, 얻어진 중량 손실의 값이 프리 탄소의 존재량을 나타낸다. 본 발명에 있어서의 탄소량으로서는, 5~60질량%의 범위에 있지만, 8~50질량%가 보다 바람직하다.
- [0055] [리튬 이온 이차 전지 음극 활물질의 제조 방법]
- [0056] 본 발명의 리튬 이온 이차 전지 음극 활물질은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 이하의 공정 1~4에 의해 제조할 수 있다.
- [0057] 공정 1: 본 발명의 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리를 얻는 공정
- [0058] 공정 2: 공정 1에서 얻어진 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리와, 폴리실록산 화합물과, 탄소원 수지를 혼합·분산 후, 건조함으로써 혼합체(전구체)를 얻는 공정
- [0059] 공정 3: 공정 2에서 얻어진 혼합체(전구체)를 불활성 분위기 중에서 소성함으로써 소성물을 얻는 공정
- [0060] 공정 4: 공정 3에서 얻어진 소성물을 분쇄함으로써 음극 활물질을 얻는 공정
- [0061] (공정 1)
- [0062] 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리를 얻는 공정에 대해서는, 특별히 한정되지 않고, 시판의 금속 규소 미립자와 상기 첨가제를 상기 비수 용매 중에 첨가하여 분쇄 가공에 의한 분산 처리를 하는 방법이어도 되고, 상기 비수 용매 중에 분쇄 가공한 시판의 금속 규소 미립자와 상기 첨가제를 첨가하여 분산하는 방법이어도 된다. 분쇄 가공에 의한 분산 처리에 대해서는, 건식 분쇄여도 되지만, 가공 시에 규소 입자의 산화 반응을 유효하게 저지하는 효과가 있기 때문에 습식 분쇄법이 바람직하다. 분쇄 장치에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 제트 밀, 볼 밀, 비드 밀 등을 이용할 수 있다. 분쇄 가공으로서는, 저산소형 나노 규소 입자를 효율적으로 얻을 수 있다는 점에서 습식 비드 밀을 이용하여 분산 처리를 하는 것이 바람직하다.
- [0063] 또, 상기 분산 처리는, 규소 입자의 산화를 억제하기 위해, 질소, 아르곤 등의 불활성 가스 분위기 중에서 행해지는 것이 바람직하다.
- [0064] 저산소형 나노 규소 입자의 원료가 되는 금속 규소 미립자로서는, 실리콘 순도가 97% 이상인 것이 바람직하고, 99.0% 이상이 보다 바람직하다. 첨가제 및 비수 용매는, 상술한 것을 사용할 수 있다. 첨가제 및 비수 용매의 사용량도 상술한 바와 같다. 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리의 점도 및 110℃에 있어서의 불휘발분은, 상술한 범위로 조정하는 것이 바람직하다. 얻어진 저산소형 나노 규소 입자의 평균 입경은, 10~200nm인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~100nm, 더 바람직하게는 20~80nm이다.
- [0065] 상기 분쇄 가공에 있어서, 규소 입자의 분산성을 더욱 향상시키는 목적으로, 실란 커플링제를 이용할 수도 있다. 실란 커플링제는, 분자 내에 유기 재료와 반응 결합하는 관능기, 및 규소의 산화막과 반응 결합하는 관능기를 동시에 갖는 유기 규소 화합물이며, 일반적으로 그 구조는 다음과 같이 나타난다: Y-R-Si-(X)₃. 여기서, Y는 유기 재료와 반응 결합하는 관능기이며, 비닐기, 에폭시기, 아미노기 등을 그 대표예로서 들 수 있다. X는 규소의 산화막과 반응하는 관능기로, 물, 혹은 습기에 의해 가수분해를 받아 실라놀을 생성하고, 이 실라놀이 규소 상의 산화막과 반응 결합한다. X의 대표예로서 알콕시기, 아세톡시기, 클로르 원자 등을 들 수 있다.
- [0066] (공정 2)
- [0067] 공정 2에서는, 공정 1에서 얻어진 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리와, 폴리실록산 화합물과, 탄소원 수지를 혼합·분산 후, 건조함으로써 혼합체(전구체)를 얻는다.
- [0068] 상기 폴리실록산 화합물로서는, 폴리카르보실란, 폴리실라잔, 폴리실란 및 폴리실록산 구조를 적어도 1개 포함하는 수지이면 특별히 한정은 없다. 이들 단독의 수지여도 되고, 이것을 세그먼트로서 갖고, 다른 중합체 세그먼트와 화학적으로 결합한 복합체 수지여도 된다. 복합체의 형태로서는, 그래프트, 블록, 랜덤, 교호 등의 중합체가 있다. 예를 들면, 폴리실록산 세그먼트와 중합체 세그먼트의 측쇄에 화학적으로 결합한 그래프트 구조를 갖는 복합 수지가 있으며, 중합체 세그먼트의 말단에 폴리실록산 세그먼트가 화학적으로 결합한 블록 구조를 갖는 복합 수지 등을 들 수 있다.

[0069] 상기 폴리실록산 세그먼트가, 하기 일반식 (S-1) 및/또는 하기 일반식 (S-2)로 표시되는 구조 단위를 갖는 것이 바람직하다.



[0070]



[0071]

[0072] (상기 일반식 (S-1) 및 (S-2) 중, R¹은 방향족 탄화수소 치환기 또는 알킬기를 나타낸다. R² 및 R³은, 각각 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기를 나타낸다.)

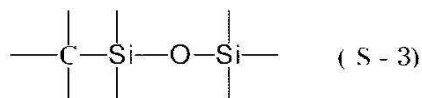
[0073] 상기 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, tert-펜틸기, 1-메틸부틸기, 2-메틸부틸기, 1,2-디메틸프로필기, 1-에틸프로필기, 헥실기, 이소헥실기, 1-메틸헵틸기, 2-메틸헵틸기, 3-메틸헵틸기, 1,1-디메틸부틸기, 1,2-디메틸부틸기, 2,2-디메틸부틸기, 1-에틸부틸기, 1,1,2-트리메틸프로필기, 1,2,2-트리메틸프로필기, 1-에틸-2-메틸프로필기, 1-에틸-1-메틸프로필기 등을 들 수 있다. 상기 시클로알킬기로서는, 예를 들면, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 들 수 있다.

[0074] 상기 아릴기로서는, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 4-비닐페닐기, 3-이소프로필페닐기 등을 들 수 있다.

[0075] 상기 아랄킬기로서는, 예를 들면, 벤질기, 디페닐메틸기, 나프틸메틸기 등을 들 수 있다.

[0076] 상기 폴리실록산 화합물이 갖는 폴리실록산 세그먼트 이외의 중합체 세그먼트로서는, 예를 들면, 아크릴 중합체, 플루오로올레핀 중합체, 비닐에스테르 중합체, 방향족계 비닐 중합체, 폴리올레핀 중합체 등의 비닐 중합체 세그먼트나, 폴리우레탄 중합체 세그먼트, 폴리에스테르 중합체 세그먼트, 폴리에테르 중합체 세그먼트 등의 중합체 세그먼트 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 비닐 중합체 세그먼트가 바람직하다.

[0077] 상기 폴리실록산 화합물이, 폴리실록산 세그먼트와 중합체 세그먼트가 하기의 구조식 (S-3)으로 표시되는 구조로 결합한 복합 수지여도 되고, 삼차원 망목상(網目狀) 폴리실록산 구조를 가져도 된다.



[0078]

[0079] (식 중, 탄소 원자는 중합체 세그먼트를 구성하는 탄소 원자이며, 2개의 규소 원자는 폴리실록산 세그먼트를 구성하는 규소 원자이다)

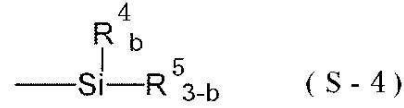
[0080] 상기 폴리실록산 화합물이 갖는 폴리실록산 세그먼트는, 당해 폴리실록산 세그먼트 중에 중합성 이중 결합 등 가열에 의해 반응이 가능한 관능기를 갖고 있어도 된다. 열분해 전에 폴리실록산 화합물을 가열 처리함으로써, 가교 반응이 진행되고, 고체상으로 함으로써, 열분해 처리를 쉽게 행할 수 있다.

[0081] 상기 중합성 이중 결합으로서, 예를 들면, 비닐기나 (메타)아크릴로일기 등을 들 수 있다. 중합성 이중 결합은, 폴리실록산 세그먼트 중에 2개 이상 존재하는 것이 바람직하고 3~200개 존재하는 것이 보다 바람직하며, 3~50개 존재하는 것이 더 바람직하다. 또, 폴리실록산 화합물로서 중합성 이중 결합이 2개 이상 존재하는 복합 수지를 사용함으로써, 가교 반응을 쉽게 진행시킬 수 있다.

[0082] 상기 폴리실록산 세그먼트는, 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기를 가져도 된다. 가수분해성 실릴기 중의 가수분해성 기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자, 알콕시기, 치환 알콕시기, 아실옥시기, 페녹시기, 메르캅토기, 아미노기, 아미드기, 아미노옥시기, 이미노옥시기, 알케닐옥시기 등을 들 수 있으며, 이들 기가 가수분해됨으로써 가수분해성 실릴기는 실라놀기가 된다. 상기 열경화 반응과 병행하여, 실라놀기 중의 수산기나 가수분해성 실

릴기 중의 상기 가수분해성 기 사이에서 가수분해 축합 반응이 진행됨으로써, 고체상의 폴리실록산 화합물을 얻을 수 있다.

[0083] 본 발명에서 말하는 실라놀기란 규소 원자에 직접 결합한 수산기를 갖는 규소 함유기이다. 본 발명에서 말하는 가수분해성 실릴기란 규소 원자에 직접 결합한 가수분해성 기를 갖는 규소 함유기이며, 구체적으로는, 예를 들면, 하기의 일반식 (S-4)로 표시되는 기를 들 수 있다.



[0084] (식 중, R⁴는 알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기 등의 1가의 유기기를, R⁵는 할로겐 원자, 알콕시기, 아실옥시기, 알릴옥시기, 메르캅토기, 아미노기, 아미드기, 아미노옥시기, 이미노옥시기 또는 알케닐옥시기이다. 또 b는 0~2의 정수이다.)

[0086] 상기 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, tert-펜틸기, 1-메틸부틸기, 2-메틸부틸기, 1,2-디메틸프로필기, 1-에틸프로필기, 헥실기, 이소헥실기, 1-메틸펜틸기, 2-메틸펜틸기, 3-메틸펜틸기, 1,1-디메틸부틸기, 1,2-디메틸부틸기, 2,2-디메틸부틸기, 1-에틸부틸기, 1,1,2-트리메틸프로필기, 1,2,2-트리메틸프로필기, 1-에틸-2-메틸프로필기, 1-에틸-1-메틸프로필기 등을 들 수 있다.

[0087] 상기 아릴기로서는, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 4-비닐페닐기, 3-이소프로필페닐기 등을 들 수 있다.

[0088] 상기 아랄킬기로서는, 예를 들면, 벤질기, 디페닐메틸기, 나프틸메틸기 등을 들 수 있다.

[0089] 상기 할로겐 원자로서는, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다.

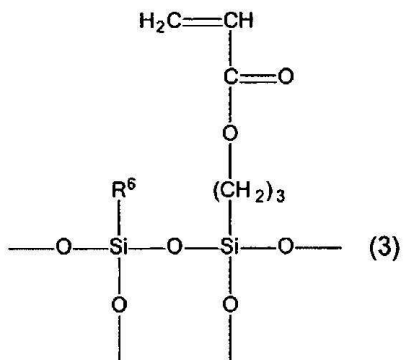
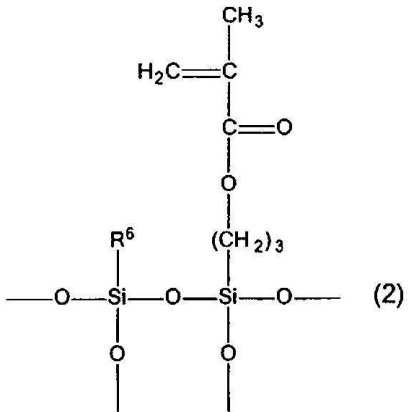
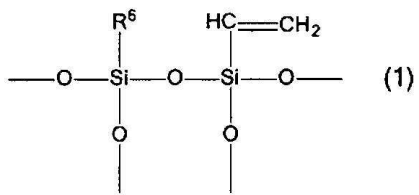
[0090] 상기 알콕시기로서는, 예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, 부톡시기, 제2 부톡시기, 제3 부톡시기 등을 들 수 있다.

[0091] 상기 아실옥시기로서는, 예를 들면, 포르밀옥시, 아세톡시, 프로파노일옥시, 부타노일옥시, 피발로일옥시, 펜타노일옥시, 페닐아세톡시, 아세토아세톡시, 벤조일옥시, 나프토일옥시 등을 들 수 있다.

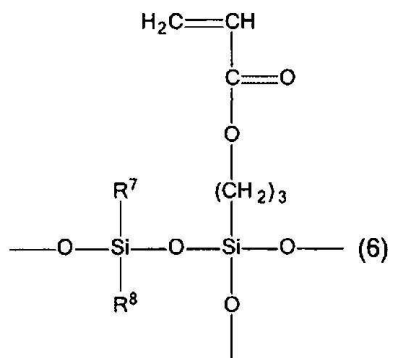
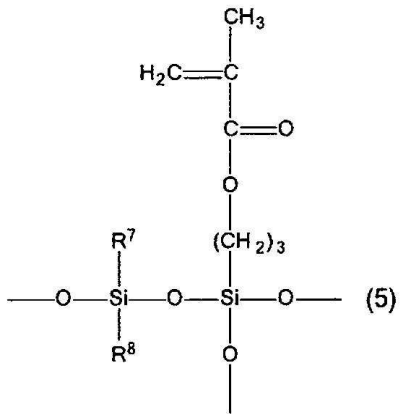
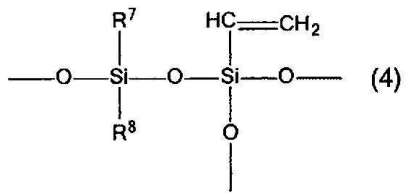
[0092] 상기 아릴옥시기로서는, 예를 들면, 페닐옥시, 나프틸옥시 등을 들 수 있다.

[0093] 상기 알케닐옥시기로서는, 예를 들면, 비닐옥시기, 알릴옥시기, 1-프로페닐옥시기, 이소프로페닐옥시기, 2-부테닐옥시기, 3-부테닐옥시기, 2-페테닐옥시기, 3-메틸-3-부테닐옥시기, 2-헥세닐옥시기 등을 들 수 있다.

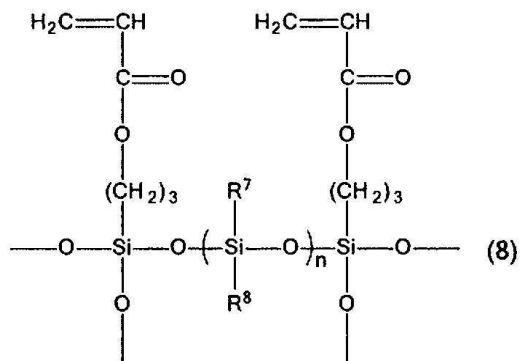
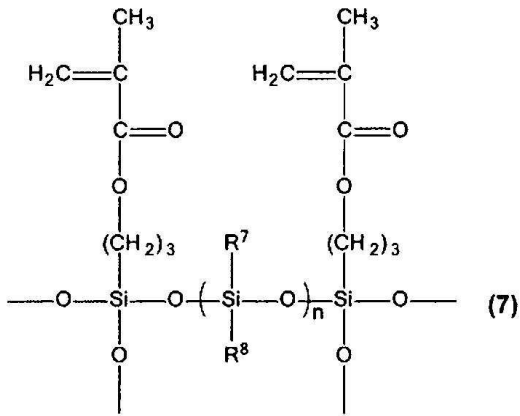
[0094] 상기 일반식 (S-1) 및/또는 상기 일반식 (S-2)로 표시되는 구조 단위를 갖는 폴리실록산 세그먼트로서는, 예를 들면 이하의 구조를 갖는 것 등을 들 수 있다.



[0095]



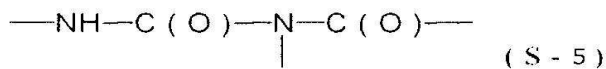
[0096]



[0097]

[0098] 상기 중합체 세그먼트는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 필요에 따라 각종 관능기를 갖고 있어도 된다. 이러한 관능기로서는, 예를 들면 카르복실기, 블록된 카르복실기, 카르복시산 무수기, 3급 아미노기, 수산기, 블록된 수산기, 시클로카보네이트기, 에폭시기, 카르보닐기, 1급 아미드기, 2급 아미드, 카바메이트기, 하기의 구조식 (S-5)로 표시되는 관능기 등을 사용할 수 있다.

[0099]



[0100] 또, 상기 중합체 세그먼트는, 비닐기, (메타)아크릴로일기 등의 중합성 이중 결합을 갖고 있어도 된다.

[0101] 본 발명에서 이용하는 폴리실록산 화합물은, 공지的方法으로 제조할 수 있는데, 그 중에서도 하기 (1)~(3)에 나타내는 방법으로 제조하는 것이 바람직하다. 단, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0102] (1) 상기 중합체 세그먼트의 원료로서, 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기를 함유하는 중합체 세그먼트를 미리 조제해 두고, 이 중합체 세그먼트와, 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기, 그리고 중합성 이중 결합을 병유(併有)하는 실란 화합물을 함유하는 실란 화합물을 혼합하여, 가수분해 축합 반응을 행하는 방법.

[0103] (2) 상기 중합체 세그먼트의 원료로서, 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기를 함유하는 중합체 세그먼트를 미리 조제한다. 또, 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기, 그리고 중합성 이중 결합을 병유하는 실란 화합물을 함유하는 실란 화합물을 가수분해 축합 반응하여 폴리실록산도 미리 조제해 둔다. 그리고, 중합체 세그먼트와 폴리실록산을 혼합하여, 가수분해 축합 반응을 행하는 방법.

[0104] (3) 상기 중합체 세그먼트와, 실라놀기 및/또는 가수분해성 실릴기, 그리고 중합성 이중 결합을 병유하는 실란 화합물을 함유하는 실란 화합물과, 폴리실록산을 혼합하여, 가수분해 축합 반응을 행하는 방법.

[0105] 탄소원 수지는, 폴리실록산 화합물과의 혼화성이 좋고, 또, 불활성 분위기 중·고온 소성에 의해 탄화되는 일이 있으면 특별히 한정되지 않지만, 방향족 관능기를 갖는 합성 수지류나 천연 화학 원료를 이용하는 것이 바람직하고, 저렴한 입수나 불순물 배제의 관점에서 페놀 수지의 사용이 보다 바람직하다.

- [0106] 합성 수지류로서는, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴산 등의 열가소성 수지, 페놀 수지, 푸란 수지 등의 열경화성 수지를 들 수 있다. 천연 화학 원료로서는, 중질유, 특히 타르 피치류로서는, 콜타르, 타르 경유, 타르 중유(中油), 타르 중유(重油), 나프탈렌유, 안트라센유, 콜타르 피치, 피치유, 메소페이즈 피치, 산소 가교 석유 피치, 헤비 오일 등을 들 수 있다.
- [0107] 공정 2에서는, 공정 1에서 얻어진 저산소형 나노 규소 입자 함유 슬러리와 폴리실록산 화합물과 탄소원 수지를 균일하게 혼합시킨 후, 탈용제와 건조를 거쳐 혼합체(전구체)가 얻어진다. 원료의 혼합에서는, 특별히 한정되지 않지만, 범용의 분산·혼합 기능을 갖는 장치를 이용할 수 있다. 그 중, 교반기, 초음파 믹서, 프리믹스 분산기 등을 들 수 있다. 유기 용매를 증류 제거하는 것을 목적으로 하는 탈용제와 건조 작업에서는, 건조기, 감압 건조기, 분무 건조기 등을 이용할 수 있다.
- [0108] 이 전구체의 중량에 대해, 규소 입자의 첨가량을 3~50질량%, 폴리실록산 화합물의 고형분을 15~85질량% 함유하고, 탄소원 수지의 고형분을 3~70질량%로 설정하는 것이 바람직하고, 규소 입자의 고형분 첨가량을 8~40질량%, 폴리실록산 화합물의 고형분을 20~70질량%로, 탄소원 수지의 고형분을 3~60질량%로 설정하는 것이 보다 바람직하다.
- [0109] (공정 3)
- [0110] 공정 3은, 공정 2에서 얻어진 전구체를 불활성 분위기 중에 고온 소성함으로써, 열분해 가능한 유기 성분을 완전 분해시키고, 그 외의 주성분을 소성 조건의 정밀 제어에 의해 본 발명의 음극 활물질에 적합한 소성물을 얻는 공정이다. 구체적으로 말하면, 원료의 폴리실록산 화합물에 존재하는 「Si-O」 결합은, 고온 처리의 에너지에 의해 탈수 축합 반응이 진행됨으로써 Si-O-C의 골격 구조를 형성하는 것과 더불어, 균일화 분산되어 있던 탄소원 수지도 탄화됨으로써, Si-O-C 골격을 갖는 삼차원 구조체 중에 프리 탄소로서 전화(轉化)된다.
- [0111] 공정 3은, 공정 2에서 얻어진 전구체를 불활성 분위기 하, 소성의 프로그램을 따라 소성하는 것이다. 최고 도달 온도는, 설정하는 최고 온도이며, 소성물의 구조나 성능에 강하게 영향을 주는 것이다. 본 발명에서의 최고 도달 온도가 1020℃~1180℃인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1070℃~1150℃이다. 이 온도 범위에서 소성함으로써, 상술한 규소와 탄소의 화학 결합 상태를 보유하는 재료의 미세 구조를 양호하게 할 수 있으며, 과고온 소성에서의 규소 산화도 회피할 수 있음으로써 보다 우수한 충방전 특성이 얻어진다.
- [0112] 소성 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 분위기 중에서 가열 기능을 갖는 반응 장치를 이용하면 되고, 연속법, 회분법으로의 처리가 가능하다. 소성용 장치에 대해서는, 유동층 반응로, 회전로, 수형(豎型) 이동층 반응로, 터널로, 배치(batch)로, 로터리 킬른 등을 그 목적에 따라 적절히 선택할 수 있다.
- [0113] 또, 상기에 기재된 전구체 소성 전에, 산화 처리를 행해도 된다. 이 산화 처리에 의해, 규소의 표면 상에 얇은 산화막을 부여시킬 수 있다. 전지에 이용될 때에 전해액에 대한 규소 표면의 폭로를 막을 수 있으며, 전해액의 분해를 억제하는 효과가 있음으로써, 활물질의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 산화 처리 조건에 대해서는, 대기 중, 200℃~440℃의 온도 범위가 바람직하고, 300℃~420℃가 보다 바람직하다.
- [0114] 상기에 기재된 불활성 분위기는, 특별히 한정되지 않지만, 산화성 가스를 함유하지 않으면 된다. 그 중, 질소, 아르곤 등을 이용할 수 있으며, 환원성 분위기인 질소/수소의 혼합 가스, 순수소, 일산화탄소 등도 이용할 수도 있다.
- [0115] (공정 4)
- [0116] 공정 4는, 공정 3에서 얻어진 소성물을 분쇄하여, 필요에 따라 분급함으로써 본 발명의 음극 활물질을 얻는 것이다. 분쇄는 목적으로 하는 입경까지 1단으로 행해도 되고, 수 단으로 나누어 행해도 된다. 예를 들면 소성물이 10mm 이상의 덩어리 또는 응집 입자로 되어 있어, 10 μ m의 활물질을 제작하는 경우에는 조 크러셔, 롤 크러셔 등으로 조분쇄(粗粉碎)를 행하여 1mm 정도의 입자로 한 후, 그로우 밀, 볼 밀 등으로 100 μ m로 하고, 비드 밀, 제트 밀 등으로 10 μ m까지 분쇄한다. 분쇄로 제작한 입자에는 조대(粗大) 입자가 포함되는 경우가 있어 그것을 제거하기 위해, 또, 미분을 제거하여 입도 분포를 조정하는 경우는 분급을 행한다. 사용하는 분급기는 풍력 분급기, 습식 분급기 등 목적에 따라 구분하여 사용하지만, 조대 입자를 제거하는 경우, 체를 통과시키는 분급 방식이 확실하게 목적을 달성할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0117] 상기의 공정 1~4의 방법에 의해, ²⁹Si-NMR에 있어서 -75~-85ppm의 범위에 있는 피크 면적 (i)에 대한 -100~-110ppm의 범위에 있는 피크 면적 (ii)의 비[(ii)/(i) 비]가 1.0 이하인 저산소형 나노 규소 입자를 포함하는 본 발명의 리튬 이온 이차 전지 음극 활물질이 얻어진다. 상기의 제조법으로 얻어진 음극 활물질의 평균 입경(동

적 광 산란법)은, 500nm~50 μm인 것이 바람직하고, 1 μm~40 μm가 보다 바람직하며, 2~20 μm인 것이 더 바람직하다.

- [0118] [리튬 이온 이차 전지용 음극의 제조 방법]
- [0119] 본 발명의 리튬 이온 이차 전지용 음극은, 상기 본 발명의 리튬 이온 이차 전지 음극 활물질을 포함한다. 본 발명의 리튬 이온 이차 전지용 음극은, 상기 본 발명의 리튬 이온 이차 전지 음극 활물질과 유기 결합제를 필수 성분으로 하고, 필요에 따라 그 외의 도전 조제 등의 성분을 포함하여 구성되는 슬러리를 집전체 구리박 상에 도포하여 박막으로 함으로써 얻어진다. 본 발명의 리튬 이온 이차 전지 음극 활물질은, 상술한 저산소형 나노 규소 입자를 포함하기 때문에, 이것을 음극으로서 이용했을 때에, 양호한 충방전 특성을 발휘하는 것이다.
- [0120] 상기의 슬러리에 공지 관용되고 있는 흑연 등 탄소 재료를 첨가하여 음극을 제작할 수도 있다. 이 흑연 등 탄소 재료로서는, 천연 흑연, 인공 흑연, 하드 카본, 소프트 카본 등을 들 수 있다.
- [0121] 이렇게 하여 얻어지는 음극은, 활물질로서, 본 발명의 음극 활물질을 포함한다는 점에서, 고용량 또한 우수한 사이클 특성을 갖고, 또한, 우수한 초회 쿨롬 효율도 겸비하는 이차 전지용 음극이 된다. 당해 음극은, 예를 들면, 상술한 이차 전지용 음극 활물질과, 유기 결합제인 바인더를, 용제와 함께 교반기, 볼 밀, 슈퍼 샌드 밀, 가압 니더 등의 분산 장치에 의해 혼련하여, 음극재 슬러리를 조제하고, 이것을 집전체에 도포하여 음극층을 형성함으로써 얻을 수 있다. 또, 페이스트 형상의 음극재 슬러리를 시트 형상, 펠릿 형상 등의 형상으로 성형하고, 이것을 집전체와 일체함으로써 얻을 수 있다.
- [0122] 상기 유기 결합제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 스티렌-부타디엔 고무 공중합체(SBR); 에틸렌성 불포화 카르복시산에스테르(예를 들면, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴로니트릴, 및 히드록시에틸(메타)아크릴레이트 등), 및 에틸렌성 불포화 카르복시산(예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 푸마르산, 말레산 등)으로 이루어지는 (메타)아크릴 공중합체; 폴리불화 비닐리덴, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에피클로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 등의 고분자 화합물을 들 수 있다. 상기 유기 결합제로서는, 화학 안정성이 높은 수성 바인더도 채용할 수 있다.
- [0123] 이들 유기 결합제는, 각각의 물성에 따라, 물에 분산, 혹은 용해한 것, 또, N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 등의 유기 용제에 용해한 것이 있다. 리튬 이온 이차 전지 음극의 음극층 중의 유기 결합제의 함유 비율은, 1~30질량%인 것이 바람직하고, 2~20질량%인 것이 보다 바람직하며, 3~15질량%인 것이 더 바람직하다.
- [0124] 유기 결합제의 함유 비율이 1질량% 이상인 것으로 인해 밀착성이 양호하고, 충방전 시의 팽창·수축에 의해 음극 구조의 파괴가 억제된다. 한편, 30질량% 이하인 것으로 인해, 전극 저항의 상승이 억제된다.
- [0125] 또, 상기 음극재 슬러리에는, 필요에 따라, 도전 조제를 혼합해도 된다. 도전 조제로서는, 예를 들면, 카본 블랙, 그래파이트, 아세틸렌 블랙, 혹은 도전성을 나타내는 산화물이나 질화물 등을 들 수 있다. 도전 조제의 사용량은, 본 발명의 음극 활물질에 대해 1~15질량% 정도로 하면 된다.
- [0126] 상기 집전체의 재질 및 형상에 대해서는, 특별히 한정되지 않고, 구리, 니켈, 티탄, 스테인리스 강 등을, 박(箔) 형상, 천공 박 형상, 메쉬 형상 등으로 한 띠 형상의 것을 이용하면 된다. 또, 다공성 재료, 예를 들어 포러스 메탈(발포 메탈)이나 카본 페이퍼 등도 사용 가능하다.
- [0127] 상기 음극재 슬러리를 집전체에 도포하는 방법으로서, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 메탈 마스크 인쇄법, 정전(靜電) 도장법, 딥 코팅법, 스프레이 코팅법, 롤 코팅법, 닥터 블레이드법, 그라비아 코팅법, 스크린 인쇄법 등 공지의 방법을 들 수 있다. 도포 후에는, 필요에 따라 평판 프레스, 캘린더 롤 등에 의한 압연 처리를 행하는 것이 바람직하다.
- [0128] 또, 시트 형상, 펠릿 형상 등의 형상으로 성형된 음극재 슬러리와 집전체의 일체화는, 예를 들면, 롤, 프레스, 혹은 이들의 조합 등, 공지의 방법에 의해 행할 수 있다.
- [0129] 상기 집전체 상에 형성된 음극층 및 집전체와 일체화한 음극층은, 이용한 유기 결합제에 따라 열처리 하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 공지 관용되고 있는 수계의 스티렌-부타디엔 고무 공중합체(SBR) 등을 이용한 경우에는 100~130℃에서 열처리하면 되고, 폴리아미드, 폴리아미드이미드를 주골격으로 한 유기 결합제를 이용한 경우에는 150~450℃에서 열처리하는 것이 바람직하다.
- [0130] 이 열처리에 의해 용매의 제거, 바인더의 경화에 의한 고강도화가 진행되어, 입자간 및 입자와 집전체간의 밀착

성을 향상시킬 수 있다. 또, 이들 열처리는, 처리 중의 집전체의 산화를 막기 위해, 헬륨, 아르곤, 질소 등의 불활성 분위기, 진공 분위기에서 행하는 것이 바람직하다.

[0131] 또, 열처리한 후에, 음극은 프레스(가압 처리)해 두는 것이 바람직하다. 본 발명의 음극 활물질을 이용한 이차 전지용 음극에서는, 전극 밀도가 1.0~1.8g/cm³인 것이 바람직하고, 1.1~1.7g/cm³인 것이 보다 바람직하며, 1.2~1.6g/cm³인 것이 더 바람직하다. 전극 밀도에 대해서는, 높을수록 밀착성 및 전극의 체적 용량 밀도가 향상되는 경향이 있지만, 밀도가 너무 높으면, 전극 중의 공극이 감소함으로써 규소 등 체적 팽창의 억제 효과가 약해지기 때문에 사이클 특성이 저하된다.

[0132] [리튬 이온 이차 전지(폴 전지)의 구성]

[0133] 상술한 바와 같이, 본 발명의 리튬 이온 이차 전지 음극 활물질을 이용한 음극은, 충방전 특성이 우수하기 때문에, 이차 전지이면 특별히 한정되지 않지만, 비수 전해질 이차 전지와 고체형 전해질 이차 전지에 이용하는 것이 바람직하고, 특히 비수 전해질 이차 전지의 음극으로서 이용했을 때에 우수한 성능을 발휘하는 것이다.

[0134] 본 발명의 리튬 이온 이차 전지는, 상기 본 발명의 리튬 이온 이차 전지 음극 활물질을 포함하는 리튬 이온 이차 전지용 음극을 이용하여 이루어지는 것을 특징으로 한다. 예를 들면, 습식 전해질 이차 전지에 이용하는 경우, 양극과, 본 발명의 음극을, 세퍼레이터를 개재하여 대향하여 배치하고, 전해액을 주입함으로써 구성할 수 있다. 이 구성에 따라 이차 전지를 조립함으로써 본 발명의 리튬 이온 이차 전지를 제조할 수 있다.

[0135] 상기 양극은, 상기 음극과 동일하게 하여, 집전체 표면 상에 양극층을 형성함으로써 얻을 수 있다. 이 경우의 집전체는 알루미늄, 티탄, 스테인리스 강 등의 금속이나 합금을, 박 형상, 천공 박 형상, 메쉬 형상 등으로 한 띠 형상의 것을 이용할 수 있다.

[0136] 상기 양극 층에 이용하는 양극 재료로서는, 특별히 제한되지 않는다. 비수 전해질 이차 전지 중에서도, 리튬 이온 이차 전지를 제작하는 경우에는, 예를 들면, 리튬 이온을 도핑 또는 인터칼레이션 가능한 금속 화합물, 금속 산화물, 금속 황화물, 또는 도전성 고분자 재료를 이용하면 되고, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 코발트산리튬(LiCoO₂), 니켈산리튬(LiNiO₂), 망간산리튬(LiMnO₂), 및 이들의 복합 산화물(LiCoxNiyMnzO₂, x+y+z=1), 리튬망간스피넬(LiMn₂O₄), 리튬바나듐 화합물, V₂O₅, V₆O₁₃, VO₂, MnO₂, TiO₂, MoV₂O₈, TiS₂, V₂S₅, VS₂, MoS₂, MoS₃, Cr₃O₈, Cr₂O₅, 올리빈형 LiMPO₄(M:Co, Ni, Mn, Fe), 폴리아세틸렌, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아센 등의 도전성 폴리머, 다공질 탄소 등등을 단독 혹은 혼합하여 사용할 수 있다.

[0137] 상기 세퍼레이터로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀을 주성분으로 한 부직포, 클로스, 미공(微孔) 필름 또는 그들을 조합한 것을 사용할 수 있다. 또한, 제작하는 비수 전해질 이차 전지의 양극과 음극이 직접 접촉하지 않는 구조로 한 경우에는, 세퍼레이터를 사용할 필요는 없다.

[0138] 상기 전해액으로서, 예를 들면, LiClO₄, LiPF₆, LiAsF₆, LiBF₄, LiSO₃CF₃ 등의 리튬염을, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 시클로펜탄온, 술포란, 3-메틸술포란, 2,4-디메틸술포란, 3-메틸-1,3-옥사졸리딘-2-온, γ-부티로락톤, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 부틸메틸카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 부틸에틸카보네이트, 디프로필카보네이트, 1,2-디메톡시에탄, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 1,3-디옥솔란, 아세트산메틸, 아세트산에틸 등의 단체 혹은 2성분 이상의 혼합물의 비수계 용제에 용해한, 이른바 유기 전해액을 사용할 수 있다.

[0139] 본 발명의 리튬 이온 이차 전지의 구조는, 특별히 한정되지 않지만, 통상, 양극 및 음극과, 필요에 따라 설치되는 세퍼레이터를, 편평 소용돌이 형상으로 권회하여 권회식 극판군으로 하거나, 이들을 평판 형상으로 하여 적층하여 적층식 극판군으로 하여, 이들 극판군을 외장체 중에 봉입한 구조로 하는 것이 일반적이다.

[0140] 본 발명의 리튬 이온 이차 전지는, 특별히 한정되지 않지만, 폐이퍼형 전지, 버튼형 전지, 코인형 전지, 적층형 전지, 원통형 전지, 각형(角型) 전지 등으로서 사용된다. 상술한 본 발명의 리튬 이온 이차 전지 음극 활물질을, 리튬 이온을 삽입 탈리하는 것을 충방전 기구로 하는 전기 화학 장치 전반, 예를 들면, 하이브리드 커패시터, 고체 리튬 이차 전지 등에도 적용하는 것이 가능하다.

[0141] [실시예]

[0142] 이하의 실시예 1~4 및 비교예 1~2에 기재된 방법으로 규소 입자 함유 슬러리를 제작하고, 또한 실시예 5~8 및

비교예 3의 방법으로 하프 셀 전지를 제작했다. 첨가제 및 규소 입자 슬러리의 물성은 하기 표 1에 나타내는 바와 같고, 전지 특성은 하기 표 2에 나타내는 바와 같다.

- [0143] (실시예 1 : 규소 입자 함유 슬러리의 제작)
- [0144] 시판품 단체(單體) 규소 분말(고순도 화학 제조, 순도 99.9%, 평균 입경 2~4 μm) 70g, 첨가제 1 28g, MEK 392g 을 혼합하여, 잘 교반시켰다. 이 혼합액을, 주식회사 히로시마 메탈&머시너리사 제조 울트라 아펙 밀 UAM-015 를 이용하여 습식 분쇄 처리를 6시간 행하여, 평균 입경(d50)이 53.9nm인 규소 입자를 함유하고, 점도가 1.84mPa·s, 110℃에서의 불휘발분이 20.0%인 슬러리를 얻었다. 얻어진 슬러리는, 분산매에 나노화한 실리콘 입자가 균일하게 분산되어 있는 상태였다(나노화 「○」). 평균 입경(d50) 및 점도의 측정 방법은, 이하와 같다. 또, 이하의 「²⁹Si-NMR의 측정 및 해석 방법」으로 행한 규소 입자의 ²⁹Si-NMR에 있어서의 -75~-85ppm의 범위에 있는 피크 면적 (i)에 대한 -100~-110ppm의 범위에 있는 피크 면적 (ii)의 비[(ii)/(i) 비]는 0.43이었다. 표 1에 슬러리 물성, 도 1에 ²⁹Si-NMR 스펙트럼의 차트도, 도 2에 규소 입자의 투과형 전자 현미경(TEM) 화상을 나타낸다.
- [0145] (실시예 2 : 규소 입자 함유 슬러리의 제작)
- [0146] 첨가제 1 대신에 첨가제 2를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 슬러리의 제작을 행하여, 평균 입경(d50)이 44.9nm인 규소 입자를 함유하고, 점도가 2.40mPa·s, 110℃에서의 불휘발분이 20.3%인 슬러리를 얻었다. 슬러리 중의 규소 입자의 ²⁹Si-NMR 피크 면적비[(ii)/(i) 비]는 0.23이었다. 표 1에 슬러리 물성, 도 3에 ²⁹Si-NMR 스펙트럼의 차트도를 나타낸다.
- [0147] (실시예 3 : 규소 입자 함유 슬러리의 제작)
- [0148] 첨가제 1 대신에 첨가제 3을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 슬러리의 제작을 행하여, 평균 입경(d50)이 62.0nm인 규소 입자를 함유하고, 점도가 1.97mPa·s, 110℃에서의 불휘발분이 20.1%인 슬러리를 얻었다. 슬러리 중의 규소 입자의 ²⁹Si-NMR 피크 면적비[(ii)/(i) 비]는 0.76이었다. 표 1에 슬러리 물성, 도 4에 ²⁹Si-NMR 스펙트럼의 차트도, 도 5에 규소 입자의 투과형 전자 현미경(TEM) 화상을 나타낸다.
- [0149] (실시예 4 : 규소 입자 함유 슬러리의 제작)
- [0150] 첨가제 1 대신에 첨가제 1과 첨가제 2를 병용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 슬러리의 제작을 행하여, 평균 입경(d50)이 53.9nm인 규소 입자를 함유하고, 점도가 1.59mPa·s, 110℃에서의 불휘발분이 20.5%인 슬러리를 얻었다. 슬러리 중의 규소 입자의 ²⁹Si-NMR 피크 면적비[(ii)/(i) 비]는 0.05였다. 표 1에 슬러리 물성, 도 6에 ²⁹Si-NMR 스펙트럼의 차트도를 나타낸다.
- [0151] (실시예 5 : 규소 입자 함유 슬러리의 제작)
- [0152] 첨가제 1을 사용하고, 첨가제량을 5부로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 슬러리의 제작을 행하여, 평균 입경(d50)이 83.1nm인 규소 입자를 함유하고, 점도가 9.21mPa·s, 110℃에서의 불휘발분이 16.6%인 슬러리를 얻었다. 슬러리 중의 규소 입자의 ²⁹Si-NMR 피크 면적비[(ii)/(i) 비]는 0.73이었다.
- [0153] (실시예 6 : 규소 입자 함유 슬러리의 제작)
- [0154] 첨가제 1을 사용하고, 첨가제량을 20부로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 슬러리의 제작을 행하여, 평균 입경(d50)이 57.8nm인 규소 입자를 함유하고, 점도가 3.32mPa·s, 110℃에서의 불휘발분이 18.3%인 슬러리를 얻었다. 슬러리 중의 규소 입자의 ²⁹Si-NMR 피크 면적비[(ii)/(i) 비]는 0.56이었다.
- [0155] (실시예 7 : 규소 입자 함유 슬러리의 제작)
- [0156] 첨가제 1을 사용하고, 첨가제량을 60부로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 슬러리의 제작을 행하여, 평균 입경(d50)이 59.2nm인 규소 입자를 함유하고, 점도가 1.45mPa·s, 110℃에서의 불휘발분이 22.8%인 슬러리를 얻었다. 슬러리 중의 규소 입자의 ²⁹Si-NMR 피크 면적비[(ii)/(i) 비]는 0.40이었다.
- [0157] (실시예 8 : 규소 입자 함유 슬러리의 제작)

- [0158] 첨가제 1을 사용하고, 첨가제량을 80부로 하여 분쇄 처리 시간을 8시간으로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 슬러리의 제작을 행하여, 평균 입경(d50)이 82.7nm인 규소 입자를 함유하고, 점도가 1.38mPa·s, 110℃에서의 불휘발분이 24.9%인 슬러리를 얻었다. 슬러리 중의 규소 입자의 ²⁹Si-NMR 피크 면적비[(ii)/(i) 비]는 0.45였다.
- [0159] (실시예 9 : 규소 입자 함유 슬러리의 제작)
- [0160] 첨가제 1 대신에 첨가제 5를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 슬러리의 제작을 행하여, 평균 입경(d50)이 90.4nm인 규소 입자를 함유하고, 점도가 3.96mPa·s, 110℃에서의 불휘발분이 20.5%인 슬러리를 얻었다. 슬러리 중의 규소 입자의 ²⁹Si-NMR 피크 면적비[(ii)/(i) 비]는 0.65였다.
- [0161] (실시예 10 : 규소 입자 함유 슬러리의 제작)
- [0162] 첨가제 1 대신에 첨가제 6을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 슬러리의 제작을 행하여, 평균 입경(d50)이 79.2nm인 규소 입자를 함유하고, 점도가 5.93mPa·s, 110℃에서의 불휘발분이 20.1%인 슬러리를 얻었다. 슬러리 중의 규소 입자의 ²⁹Si-NMR 피크 면적비[(ii)/(i) 비]는 0.38이었다.
- [0163] (실시예 11 : 규소 입자 함유 슬러리의 제작)
- [0164] 첨가제 1 대신에 첨가제 7을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 슬러리의 제작을 행하여, 평균 입경(d50)이 75.4nm인 규소 입자를 함유하고, 점도가 1.83mPa·s, 110℃에서의 불휘발분이 20.3%인 슬러리를 얻었다. 슬러리 중의 규소 입자의 ²⁹Si-NMR 피크 면적비[(ii)/(i) 비]는 0.66이었다.
- [0165] (실시예 12 : 규소 입자 함유 슬러리의 제작)
- [0166] 첨가제 1 대신에 첨가제 8을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 슬러리의 제작을 행하여, 평균 입경(d50)이 81.1nm인 규소 입자를 함유하고, 점도가 2.90mPa·s, 110℃에서의 불휘발분이 20.3%인 슬러리를 얻었다. 슬러리 중의 규소 입자의 ²⁹Si-NMR 피크 면적비[(ii)/(i) 비]는 0.81이었다.
- [0167] (실시예 13 : 규소 입자 함유 슬러리의 제작)
- [0168] 시판품 단체 규소 분말(고순도 화학 제조, 순도 99.9%, 평균 입경 2~4 μm) 98g, 첨가제 1 39.2g, MEK 244g으로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 슬러리의 제작을 행하여, 평균 입경(d50)이 76.0nm인 규소 입자를 함유하고, 점도가 6.52mPa·s, 110℃에서의 불휘발분이 36.02%인 슬러리를 얻었다. 슬러리 중의 규소 입자의 ²⁹Si-NMR 피크 면적비[(ii)/(i) 비]는 0.53이었다.
- [0169] (실시예 14 : 규소 입자 함유 슬러리의 제작)
- [0170] 시판품 단체 규소 분말(고순도 화학 제조, 순도 99.9%, 평균 입경 2~4 μm) 112g, 첨가제 1 44.8g, MEK 235g으로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 슬러리의 제작을 행하여, 평균 입경(d50)이 79.2nm인 규소 입자를 함유하고, 점도가 7.22mPa·s, 110℃에서의 불휘발분이 40.10%인 슬러리를 얻었다. 슬러리 중의 규소 입자의 ²⁹Si-NMR 피크 면적비[(ii)/(i) 비]는 0.51이었다.
- [0171] (비교예 1 : 규소 입자 함유 슬러리의 제작)
- [0172] 첨가제 1 대신에 첨가제 4를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 슬러리의 제작을 행하여, 평균 입경(d50)이 57.9nm인 규소 입자를 함유하고, 점도가 13.4mPa·s, 110℃에서의 불휘발분이 20.2%인 슬러리를 얻었다. 슬러리 중의 규소 입자의 ²⁹Si-NMR 피크 면적비[(ii)/(i) 비]는 1.20이었다. 표 1에 슬러리 물성, 도 7에 규소 입자의 투과형 전자 현미경(TEM) 화상을 나타낸다.
- [0173] (비교예 2 : 규소 입자 함유 슬러리의 제작)
- [0174] 첨가제를 사용하지 않는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 슬러리의 제작을 행하여, 평균 입경(d50)이 500nm 이상인 규소 입자를 함유하고, 점도가 30.0mPa·s 이상, 110℃에서의 불휘발분이 20.0%인 슬러리를 얻었다. 얻어진 슬러리는, 실리콘 입자가 조대하고, 분산매에 대한 분산성이 없는 상태였다(나노화 「×」). 표 1에 슬러리 물성을 나타낸다.

표 1

	첨가제 물성			규소 입자 슬러리 물성				
	No.	산가	아민가	첨가 제량*	점도 [mPa · s]	피크 면적비 [(ii)/(i) 比]	입자경 (d50) [nm]	나노화
실시예 1	1	-	35	40	1.84	0.43	53.9	○
실시예 2	2	129	-	40	2.40	0.23	44.9	○
실시예 3	3	35	50	40	1.97	0.76	62.0	○
실시예 4	1+3			40	1.59	0.05	53.9	○
실시예 5	1	-	35	5	9.21	0.73	83.1	○
실시예 6	1	-	35	20	3.32	0.56	57.8	○
실시예 7	1	-	35	60	1.45	0.40	59.2	○
실시예 8	1	-	35	80	1.38	0.45	82.7	○
실시예 9	5	-	10	40	3.96	0.65	90.4	○
실시예 10	6	-	80	40	5.93	0.38	79.2	○
실시예 11	7	8	-	40	1.83	0.66	75.4	○
실시예 12	8	190	-	40	2.90	0.81	81.1	○
실시예 13	1	-	35	40	6.52	0.53	76.0	○
실시예 14	1	-	35	40	7.22	0.51	79.2	○
비교예 1	4	-	-	40	13.4	1.20	57.9	○
비교예 2	-	-	-	-	>30	-	>500	×

[0175]

[0176] *첨가제량이란, 규소 분말 100질량부에 대해 사용한 첨가제의 비율(질량부)을 나타낸다.

[0177] (규소 입자 함유 슬러리의 점도 측정 방법)

[0178] 규소 입자 함유 슬러리에 대해서, 콘 플레이트형 점도계(브룩필드사 제조)를 이용하여, 23℃ · 100rpm으로 점도를 측정했다.

[0179] (규소 입자 평균 입자경 측정 방법)

[0180] 슬러리를 MEK로 희석한 것을 초음파로 1분간 분산 처리를 행하고, 레이저 입도 분석계(레이저 마이크론 사이저 LMS-3000, 세이신사 제조)로, 분산 용매에 MEK를 이용하여 규소 입자 함유 슬러리를 측정했다.

[0181] (²⁹Si-NMR의 측정 및 해석 방법)

[0182] 샘플을, ϕ 4mm 고체 NMR 시료관에 채취하고, 고체 NMR 분석 장치(JEOL RESONACE 제조, JNM-ECA600)로, 싱글 펄스 측정했다. 얻어진 고체 NMR 스펙트럼 데이터를 Delta5로 푸리에 변환한 데이터를, ACD Labs 소프트웨어로 Gauss+Lorentz 함수를 이용하여 파형 분리를 행했다. 파형 분리로 얻어진 피크 면적을 바탕으로, -75~-85ppm의 범위에 있는 피크 면적 (i)에 대한 -100~-110ppm의 범위에 있는 피크 면적 (ii)의 비[(ii)/(i) 비]를 산출했다.

[0183] (실시예 15)

[0184] 실시예 1에서 얻어진 규소 함유 슬러리와 폴리실록산 화합물과 레졸형 페놀 수지를 일정한 구성비(소성 후의 조성으로 계산한 주입 구성 : SiOC/C/Si=10/35/55)로 균일하게 혼합 후, 3구 세퍼러블 플라스크에 주입했다. 1구의 뚜껑을 덮고, 2구에 질소 도입관, 용제 트랩 장치를 접속했다. 플라스크 내에 질소를 도입하고, 마그네틱 스테러로 혼합액을 교반하면서, 오일 배스로 플라스크를 120℃까지 가열하여, 교반자가 움직이지 않을 때까지 용매를 증류 제거했다. 그 후, 실온까지 냉각하여, 소성 전구체인 수지 건조물을 얻었다.

[0185] 얻어진 전구체를 질소 분위기 중에서, 1050℃ · 6시간으로 고온 소성함으로써 흑색 고형물을 얻었다. 얻어진 흑색 고형물을 유성형 불 밀로 에탄올을 용매로 하여 습식 분쇄하고, 분쇄 후 용매를 제거 · 건조하여 흑색 분말

활물질 입자를 얻었다.

- [0186] 이하의 「하프 전지의 제작 및 충방전 특성의 측정」에 기재한 바와 같이, 얻어진 흑색 분말 활물질 입자를 이용한 하프 전지를 제작하여 충방전 특성을 측정했더니, 방전 용량은 1461mAh/g, 쿨롬 효율은 80.2%, 10Cycle 용량 유지율은 90.2%였다. 표 2에 전지 특성을 나타낸다.
- [0187] (실시예 16)
- [0188] 실시예 1에서 얻어진 규소 함유 슬러리 대신에 실시예 2에서 얻어진 규소 함유 슬러리를 사용한 것 이외에는 실시예 13과 동일하게 하여 흑색 분말 활물질 입자를 제작하여, 하프 전지를 얻었다. 충방전 특성을 측정했더니, 방전 용량은 1451mAh/g, 쿨롬 효율은 79.0%, 10Cycle 용량 유지율은 89.8%였다. 표 2에 전지 특성을 나타낸다.
- [0189] (실시예 17)
- [0190] 실시예 1에서 얻어진 규소 함유 슬러리 대신에 실시예 3에서 얻어진 규소 함유 슬러리를 사용한 것 이외에는 실시예 13과 동일하게 하여 흑색 분말 활물질 입자를 제작하여, 하프 전지를 얻었다. 충방전 특성을 측정했더니, 방전 용량은 1075mAh/g, 쿨롬 효율은 75.0%, 10Cycle 용량 유지율은 92.7%였다. 표 2에 전지 특성을 나타낸다.
- [0191] (실시예 18)
- [0192] 실시예 1에서 얻어진 규소 함유 슬러리 대신에 실시예 4에서 얻어진 규소 함유 슬러리를 사용한 것 이외에는 실시예 13과 동일하게 하여 흑색 분말 활물질 입자를 제작하여, 하프 전지를 얻었다. 충방전 특성을 측정했더니, 방전 용량은 1561mAh/g, 쿨롬 효율은 81.2%, 10Cycle 용량 유지율은 86.4%였다. 표 2에 전지 특성을 나타낸다.
- [0193] (실시예 19)
- [0194] 실시예 1에서 얻어진 규소 함유 슬러리 대신에 실시예 5에서 얻어진 규소 함유 슬러리를 사용한 것 이외에는 실시예 13과 동일하게 하여 흑색 분말 활물질 입자를 제작하여, 하프 전지를 얻었다. 충방전 특성을 측정했더니, 방전 용량은 1204mAh/g, 쿨롬 효율은 80.2%, 10Cycle 용량 유지율은 91.4%였다. 표 2에 전지 특성을 나타낸다.
- [0195] (실시예 20)
- [0196] 실시예 1에서 얻어진 규소 함유 슬러리 대신에 실시예 6에서 얻어진 규소 함유 슬러리를 사용한 것 이외에는 실시예 13과 동일하게 하여 흑색 분말 활물질 입자를 제작하여, 하프 전지를 얻었다. 충방전 특성을 측정했더니, 방전 용량은 1415mAh/g, 쿨롬 효율은 80.3%, 10Cycle 용량 유지율은 89.9%였다. 표 2에 전지 특성을 나타낸다.
- [0197] (실시예 21)
- [0198] 실시예 1에서 얻어진 규소 함유 슬러리 대신에 실시예 7에서 얻어진 규소 함유 슬러리를 사용한 것 이외에는 실시예 13과 동일하게 하여 흑색 분말 활물질 입자를 제작하여, 하프 전지를 얻었다. 충방전 특성을 측정했더니, 방전 용량은 1453mAh/g, 쿨롬 효율은 80.1%, 10Cycle 용량 유지율은 90.1%였다. 표 2에 전지 특성을 나타낸다.
- [0199] (실시예 22)
- [0200] 실시예 1에서 얻어진 규소 함유 슬러리 대신에 실시예 8에서 얻어진 규소 함유 슬러리를 사용한 것 이외에는 실시예 13과 동일하게 하여 흑색 분말 활물질 입자를 제작하여, 하프 전지를 얻었다. 충방전 특성을 측정했더니, 방전 용량은 1464mAh/g, 쿨롬 효율은 80.0%, 10Cycle 용량 유지율은 89.7%였다. 표 2에 전지 특성을 나타낸다.
- [0201] (실시예 23)
- [0202] 실시예 1에서 얻어진 규소 함유 슬러리 대신에 실시예 9에서 얻어진 규소 함유 슬러리를 사용한 것 이외에는 실시예 13과 동일하게 하여 흑색 분말 활물질 입자를 제작하여, 하프 전지를 얻었다. 충방전 특성을 측정했더니, 방전 용량은 1487mAh/g, 쿨롬 효율은 80.7%, 10Cycle 용량 유지율은 88.2%였다. 표 2에 전지 특성을

나타낸다.

- [0203] (실시예 24)
- [0204] 실시예 1에서 얻어진 규소 함유 슬러리 대신에 실시예 10에서 얻어진 규소 함유 슬러리를 사용한 것 이외에는 실시예 13과 동일하게 하여 흑색 분말 활물질 입자를 제작하여, 하프 전지를 얻었다. 충방전 특성을 측정했더니, 방전 용량은 1474mAh/g, 쿨롬 효율은 80.3%, 10Cycle 용량 유지율은 89.3%였다. 표 2에 전지 특성을 나타낸다.
- [0205] (실시예 25)
- [0206] 실시예 1에서 얻어진 규소 함유 슬러리 대신에 실시예 11에서 얻어진 규소 함유 슬러리를 사용한 것 이외에는 실시예 13과 동일하게 하여 흑색 분말 활물질 입자를 제작하여, 하프 전지를 얻었다. 충방전 특성을 측정했더니, 방전 용량은 1442mAh/g, 쿨롬 효율은 79.2%, 10Cycle 용량 유지율은 88.9%였다. 표 2에 전지 특성을 나타낸다.
- [0207] (실시예 26)
- [0208] 실시예 1에서 얻어진 규소 함유 슬러리 대신에 실시예 1에서 얻어진 규소 함유 슬러리를 사용한 것 이외에는 실시예 13과 동일하게 하여 흑색 분말 활물질 입자를 제작하여, 하프 전지를 얻었다. 충방전 특성을 측정했더니, 방전 용량은 1449mAh/g, 쿨롬 효율은 80.5%, 10Cycle 용량 유지율은 89.3%였다. 표 2에 전지 특성을 나타낸다.
- [0209] (실시예 27)
- [0210] 실시예 1에서 얻어진 규소 함유 슬러리 대신에 실시예 13에서 얻어진 규소 함유 슬러리를 사용한 것 이외에는 실시예 13과 동일하게 하여 흑색 분말 활물질 입자를 제작하여, 하프 전지를 얻었다. 충방전 특성을 측정했더니, 방전 용량은 1460mAh/g, 쿨롬 효율은 81.0%, 10Cycle 용량 유지율은 88.7%였다. 표 2에 전지 특성을 나타낸다.
- [0211] (실시예 28)
- [0212] 실시예 1에서 얻어진 규소 함유 슬러리 대신에 실시예 13에서 얻어진 규소 함유 슬러리를 사용한 것 이외에는 실시예 13과 동일하게 하여 흑색 분말 활물질 입자를 제작하여, 하프 전지를 얻었다. 충방전 특성을 측정했더니, 방전 용량은 1452mAh/g, 쿨롬 효율은 80.6%, 10Cycle 용량 유지율은 89.1%였다. 표 2에 전지 특성을 나타낸다.
- [0213] (비교예 3)
- [0214] 실시예 1에서 얻어진 규소 함유 슬러리 대신에 비교예 1에서 얻어진 규소 함유 슬러리를 사용한 것 이외에는 실시예 5와 동일하게 하여 흑색 분말 활물질 입자를 제작하여, 하프 전지를 얻었다. 충방전 특성을 측정했더니, 방전 용량은 551mAh/g, 쿨롬 효율은 62.0%, 10Cycle 용량 유지율은 97.8%였다. 표 2에 전지 특성을 나타낸다.

표 2

	전지 특성			
	충전 용량 [mAh/g]	방전 용량 [mAh/g]	쿨롬 효율 [%]	10 cycle 용량 유지율
실시예 15	1823	1461	80.2	90.2
실시예 16	1836	1451	79.0	89.8
실시예 17	1436	1075	75.0	92.7
실시예 18	1922	1561	81.2	86.4
실시예 19	1514	1204	79.5	91.4
실시예 20	1762	1415	80.3	89.9
실시예 21	1814	1453	80.1	90.1
실시예 22	1830	1464	80.0	89.7
실시예 23	1843	1487	80.7	88.2
실시예 24	1827	1474	80.3	89.3
실시예 25	1821	1442	79.2	88.9
실시예 26	1800	1449	80.5	89.3
실시예 27	1825	1460	81.0	88.7
실시예 28	1801	1452	80.6	89.1
비교예 3	889	551	62.0	97.8

[0215]

[0216] (하프 전지의 제작 및 충방전 특성의 측정)

[0217] 본 발명의 음극 활물질을 이용한 평가용 하프 전지를 하기와 같이 조립하여, 충방전 특성을 측정했다.

[0218] 음극 활물질(8부)과 도전 조제인 아세틸렌 블랙(1부)과 유기 결합제(1부, 내역 : 시판품 SBR(0.75부)+CMC(0.25부)) 및 증류수(10부)를 혼합하여, 자전 공전식 아와토리 렌타로로 10분간 교반함으로써 슬러리를 조제했다. 애플리케이션을 이용하여 두께 20 μm의 구리박에 도막 후, 110 °C · 감압 조건 하에서 건조하여, 두께가 약 40 μm인 전극 박막을 얻었다. 직경 14mm의 원형 전극으로 블랭킹하고, 20MPa의 압력 하에서 프레스했다. 산소 농도가 낮으면(<10ppm) 수분 함량이 극저(노점 -40° 이하)인 글로브 박스 중에 있어서 Li박을 대극으로, 25 μm의 폴리프로필렌제 세퍼레이터를 개재하여 본 발명의 전극을 대향시키고, 전해액(키시다 화학, 1mol/L의 LiPF6, 탄산디에틸 : 탄산에틸렌=1 : 1(용적비))을 흡착시켜 평가용 하프 전지(CR2032형)를 제작했다.

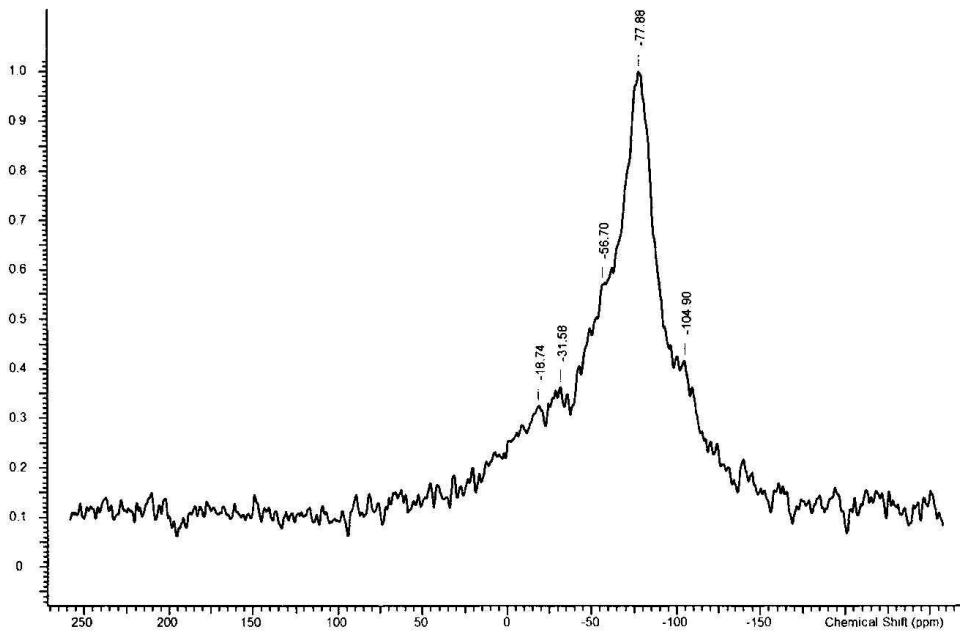
[0219] 이차 전지 충방전 시험 장치(호쿠토 덴코)를 이용하여 전지 특성을 측정하고, 실온 25 °C, 컷오프 전압 범위를 0.005~1.5V로, 충방전 레이트를 0.1C(1~3회)와 0.2C(4사이클 이후)로 하고, 정전류 · 정전압식 충전/정전류식 방전의 설정 조건 하에서 충방전 특성의 평가 시험을 행했다. 각 충방전 시의 변환 시에는, 30분간, 개방 회로로 방치했다. 초회 쿨롬 효율과 사이클 특성(본원에서는 10사이클 시의 용량 유지율을 가리킨다)은 이하와 같이 하여 구했다.

[0220] 초회 쿨롬 효율(%)=초회 방전 용량(mAh/g)/초회 충전 용량(mAh/g)

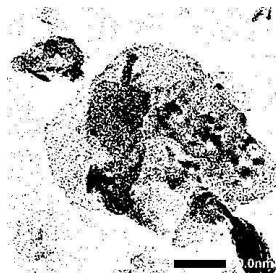
[0221] 용량 유지율(10회째)=10회째의 방전 용량(mAh/g)/초회 방전 용량(mAh/g)

도면

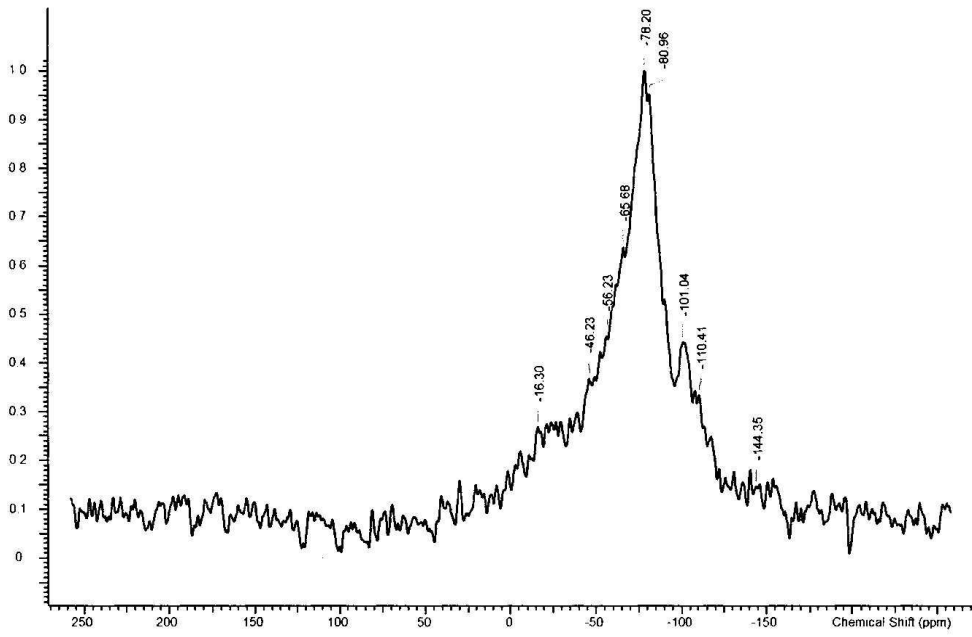
도면1



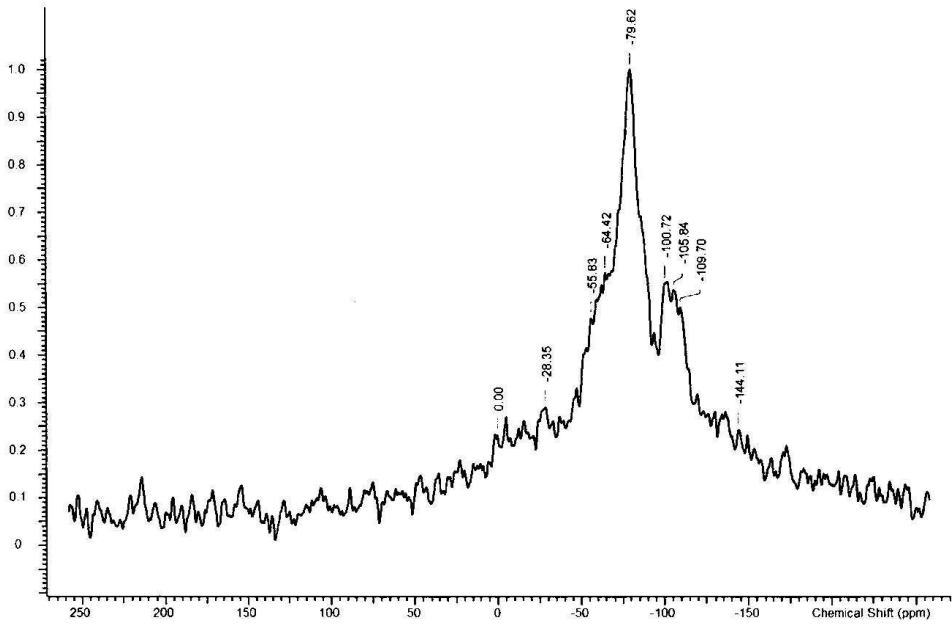
도면2



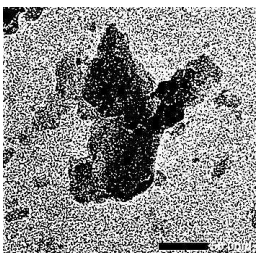
도면3



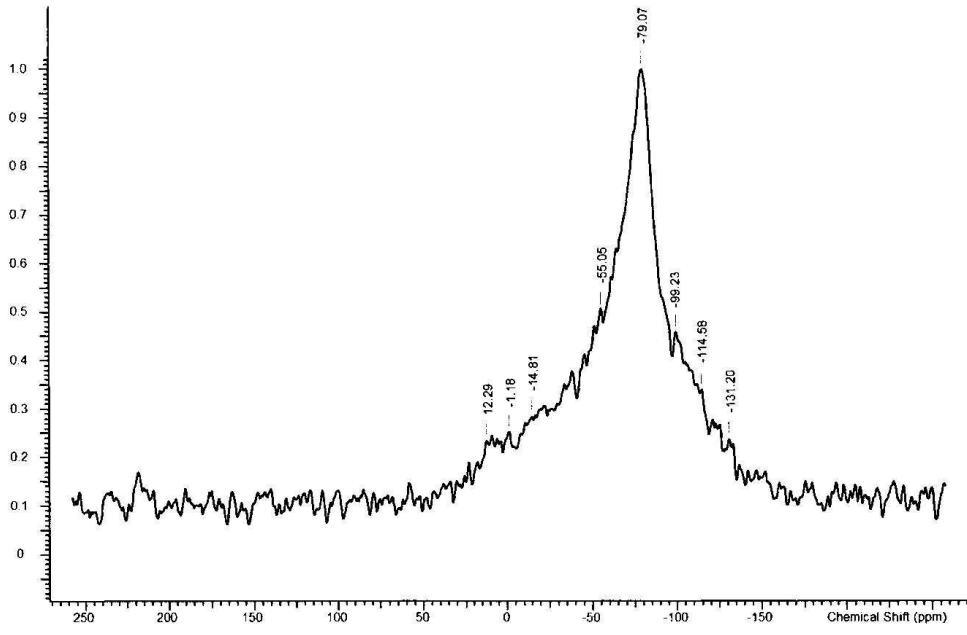
도면4



도면5



도면6



도면7

