



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년03월23일
 (11) 등록번호 10-1841819
 (24) 등록일자 2018년03월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 HO1M 4/134 (2010.01) HO1M 10/0525 (2010.01)
 HO1M 4/38 (2006.01) HO1M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류
 HO1M 4/134 (2013.01)
 HO1M 10/0525 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7010487
 (22) 출원일자(국제) 2013년11월19일
 심사청구일자 2015년04월23일
 (85) 번역문제출일자 2015년04월23일
 (65) 공개번호 10-2015-0068405
 (43) 공개일자 2015년06월19일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2013/081146
 (87) 국제공개번호 WO 2014/080895
 국제공개일자 2014년05월30일

(30) 우선권주장
 JP-P-2012-256896 2012년11월22일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
 W02004086539 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 닛산 지도우샤 가부시키키가이샤
 일본 가나가와켄 요코하마시 가나가와구 다카라쵸 2반지

(72) 발명자
 야마모토 겐스케
 일본 2430123 가나가와켄 아츠기시 모리노사토아
 오야마 1-1 닛산 지도우샤 가부시키키가이샤 지테크
 자이산부 내
 와타나베 마나부
 일본 2430123 가나가와켄 아츠기시 모리노사토아
 오야마 1-1 닛산 지도우샤 가부시키키가이샤 지테크
 자이산부 내
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
 장수길, 성재동

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 최준영

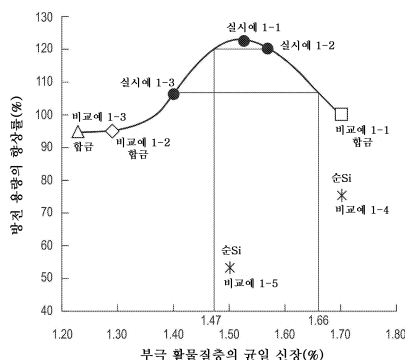
(54) 발명의 명칭 전기 디바이스용 부극, 및 이것을 사용한 전기 디바이스

(57) 요약

본 발명의 과제는 높은 사이클 특성을 유지하면서, 또한 초기 용량도 높고 밸런스 좋은 특성을 나타내는 Li 이온 이차 전지 등의 전기 디바이스용 부극을 제공하는 것이다.

집전체와, 상기 집전체의 표면에 배치된 부극 활물질, 도전 보조제 및 바인더를 포함하는 전극층을 갖는 전기 디바이스용 부극이며, 상기 부극 활물질이, 다음 식 (1): $Si_xZn_yM_zA_a$ [상기 식 (1)에 있어서, M은 V, Sn, Al, C 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 금속이며, A는 불가피 불순물이며, x, y, z 및 a는 질량%의 값을 나타내고, 이때, $0 < x < 100$, $0 < y < 100$, $0 < z < 100$ 및 $0 \leq a < 0.5$ 이며, $x + y + z + a = 100$]로 표시되는 합금을 포함하고, 또한, 전극층에 있어서의 신장(δ)이 $1.29 < \delta < 1.70\%$ 인 것을 특징으로 하는 전기 디바이스용 부극.

대표도 - 도22



(52) CPC특허분류

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/624 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

미키 후미히로

일본 2430123 가나가와켄 아즈기시 모리노사토아오
야마 1-1 닛산 지도우샤 가부시키키가이샤 지테크자
이산부 내

사나다 다카시

일본 2430123 가나가와켄 아즈기시 모리노사토아오
야마 1-1 닛산 지도우샤 가부시키키가이샤 지테크자
이산부 내

치바 노부타카

일본 2430123 가나가와켄 아즈기시 모리노사토아오
야마 1-1 닛산 지도우샤 가부시키키가이샤 지테크자
이산부 내

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

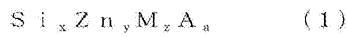
청구항 2

삭제

청구항 3

집전체와, 상기 집전체의 표면에 배치된 부극 활물질, 도전 보조제 및 바인더를 포함하는 전극층을 갖는 전기 디바이스용 부극이며,

상기 부극 활물질이, 다음 식 (1)로 표시되는 합금을 포함하고,



상기 식 (1)에 있어서,

M은 Sn이며,

상기 A는 불가피 불순물이며,

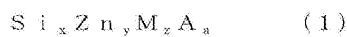
x, y, z 및 a는 질량%의 값을 나타내고, 이때, $23 < x < 64$, $2 < y < 65$, $4 \leq z < 34$ 및 $0 \leq a < 0.5$ 이며, $x + y + z + a = 100$ 이고,

또한, 전극층에 있어서의 신장(δ)이 $1.29 < \delta < 1.70\%$ 인 것을 특징으로 하는, 전기 디바이스용 부극.

청구항 4

집전체와, 상기 집전체의 표면에 배치된 부극 활물질, 도전 보조제 및 바인더를 포함하는 전극층을 갖는 전기 디바이스용 부극이며,

상기 부극 활물질이, 다음 식 (1)로 표시되는 합금을 포함하고,



상기 식 (1)에 있어서,

M은 Sn이며,

상기 A는 불가피 불순물이며,

x, y, z 및 a는 질량%의 값을 나타내고, 이때, $23 < x < 44$, $0 < y < 43$, $34 < z < 58$ 및 $0 \leq a < 0.5$ 이며, $x + y + z + a = 100$ 이고,

또한, 전극층에 있어서의 신장(δ)이 $1.29 < \delta < 1.70\%$ 인 것을 특징으로 하는, 전기 디바이스용 부극.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 식 (1)에 있어서, $23 < x < 64$, $27 < y < 61$, $4 < z < 34$ 인, 전기 디바이스용 부극.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 식 (1)에 있어서, $23 < x < 34$, $8 < y < 43$, $34 < z < 58$ 인, 전기 디바이스용 부극.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 식 (1)에 있어서, $23 < x < 58$, $38 < y < 61$, $4 < z < 24$ 인, 전기 디바이스용 부극.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 식 (1)에 있어서, $23 < x < 38$, $28 < y < 53$, $24 \leq z < 34$ 인, 전기 디바이스용 부극.

청구항 9

제4항에 있어서, 상기 식 (1)에 있어서, $23 < x < 38$, $27 < y < 43$, $34 < z < 40$ 인, 전기 디바이스용 부극.

청구항 10

제4항에 있어서, 상기 식 (1)에 있어서, $23 < x < 29$, $13 < y < 37$, $40 \leq z < 58$ 인, 전기 디바이스용 부극.

청구항 11

제3항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 δ 가 $1.40 \leq \delta < 1.70\%$ 인, 전기 디바이스용 부극.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 δ 가 $1.40 \leq \delta \leq 1.66\%$ 인, 전기 디바이스용 부극.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 δ 가 $1.40 \leq \delta \leq 1.57\%$ 인, 전기 디바이스용 부극.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 δ 가 $1.47 \leq \delta \leq 1.57\%$ 인, 전기 디바이스용 부극.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 δ 가 $1.53 \leq \delta \leq 1.57\%$ 인, 전기 디바이스용 부극.

청구항 16

제11항에 있어서, 상기 바인더가 1.00GPa 초과 7.40GPa 미만의 탄성률을 갖는 수지를 포함하는, 전기 디바이스용 부극.

청구항 17

제11항에 있어서, 상기 집전체의 탄성 신장이 1.30% 이상인, 전기 디바이스용 부극.

청구항 18

제11항에 있어서, 상기 부극 활물질이, 상기 식 (1)로 표시되는 합금과, 탄소계 재료가 혼합되어 이루어지는, 전기 디바이스용 부극.

청구항 19

제11항에 기재된 전기 디바이스용 부극을 포함하는, 전기 디바이스.

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기 디바이스용 부극, 및 이것을 사용한 전기 디바이스에 관한 것이다. 본 발명의 전기 디바이스용 부극 및 이것을 사용한 전기 디바이스는, 예를 들어 이차 전지나 캐패시터 등으로서 전기 자동차, 연료 전지차 및 하이브리드 전기 자동차 등의 차량의 모터 등의 구동용 전원이나 보조 전원에 사용된다.

배경 기술

[0002] 최근 들어, 대기 오염이나 지구 온난화에 대처하기 위해, 이산화탄소량의 저감이 간절히 요망되고 있다. 자동차 업계에서는, 전기 자동차(EV)나 하이브리드 전기 자동차(HEV)의 도입에 의한 이산화탄소 배출량의 저감에 기대가 모아지고 있으며, 이 실용화의 키를 쥐는 모터 구동용 이차 전지 등의 전기 디바이스의 개발이 활발히 행해지고 있다.

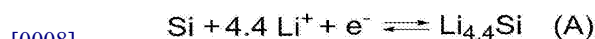
[0003] 모터 구동용 2차 전지로서는, 휴대 전화나 노트북 컴퓨터 등에 사용되는 민간용 리튬 이온 이차 전지와 비교하여 매우 높은 출력 특성, 및 높은 에너지를 갖는 것이 요구되고 있다. 따라서, 모든 전지 중에서 가장 높은 이론 에너지를 갖는 리튬 이온 이차 전지가 주목을 모으고 있으며, 현재 급속하게 개발이 진행되고 있다.

[0004] 리튬 이온 이차 전지는, 일반적으로 바인더를 사용하여 정극 활물질 등을 정극 집전체의 양면에 도포한 정극과, 바인더를 사용하여 부극 활물질 등을 부극 집전체의 양면에 도포한 부극이, 전해질층을 사이에 두고 접속되어, 전지 케이스에 수납되는 구성을 갖고 있다.

[0005] 종래, 리튬 이온 이차 전지의 부극에는 충방전 사이클의 수명이나 비용면에서 유리한 탄소·흑연계 재료가 사용되어 왔다. 그러나 탄소·흑연계의 부극 재료에서는 리튬 이온의 흑연 결정 층에의 흡장·방출에 의해 충방전이 이루어지므로, 최대 리튬 도입 화합물인 LiC₆으로부터 얻어지는 이론 용량 372mAh/g 이상의 충방전 용량이 얻어지지 않는다고 하는 결점이 있다. 이로 인해, 탄소·흑연계 부극 재료로 차량 용도의 실용화 레벨을 충족하는 용량, 에너지 밀도를 얻는 것은 곤란하다.

[0006] 이에 반해, 부극에 Li와 합금화하는 재료를 사용한 전지는, 종래의 탄소·흑연계 부극 재료와 비교해 에너지 밀도가 향상되므로, 차량 용도에 있어서의 부극 재료로서 기대되고 있다. 예를 들어, Si 재료는, 충방전에 있어서 다음의 반응식 (1)과 같이 1mol당 4.4mol의 리튬 이온을 흡장 방출하고, Li₂₂Si₅(=Li_{4.4}Si)에 있어서는 이론 용량 2100mAh/g이다. 또한, Si 중량당으로 산출한 경우, 3200mAh/g(참고예 C의 샘플 42 참조)의 초기 용량을 갖는다.

[0007] [화학식 1]



[0009] 그러나 부극에 Li와 합금화하는 재료를 사용한 리튬 이온 이차 전지는, 충방전 시의 부극에서의 팽창 수축이 크다. 예를 들어, Li 이온을 흡장한 경우의 체적 팽창은, 흑연 재료에서는 약 1.2배인 것에 반해, Si 재료에서는 Si와 Li가 합금화될 때, 아몰퍼스 상태에서부터 결정 상태로 전이해 큰 체적 변화(약 4배)를 일으키므로, 전극의 사이클 수명을 저하되게 하는 문제가 있었다. 또한, Si 부극 활물질의 경우, 용량과 사이클 내구성은 상반된 관계이며, 고용량을 나타내면서 고사이클 내구성을 향상시키는 것이 곤란하다고 하는 등의 문제가 있었다.

[0010] 이러한 문제를 해결하기 위해, 식; $Si_xM_yAl_z$ 를 갖는 아몰퍼스 합금을 포함하는, 리튬 이온 이차 전지용의 부극 활물질이 제안되어 있다(예를 들어, 특허문헌 1 참조). 여기서, 식 중 x, y, z는 원자 퍼센트 값을 나타내고, $x+y+z=100$, $x \geq 55$, $y < 22$, $z > 0$, M은 Mn, Mo, Nb, W, Ta, Fe, Cu, Ti, V, Cr, Ni, Co, Zr 및 Y 중 적어도 1종을 포함하는 금속이다. 이러한 특허문헌 1에 기재된 발명에서는, 단락「0018」에 금속 M의 함유량을 최소한으로 함으로써, 고용량 외에, 양호한 사이클 수명을 나타내는 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 일본 특허 공표 제2009-517850호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 그러나 상기 특허문헌 1에 기재된 식; $Si_xM_yAl_z$ 를 갖는 아몰퍼스 합금을 갖는 부극을 사용한 리튬 이온 이차 전지의 경우, 양호한 사이클 특성을 나타낼 수 있다고 되어 있지만, 초기 용량이 충분하다고는 할 수 없었다. 또한 사이클 특성도 충분한 것이라고는 할 수 없었다.

[0013] 따라서, 본 발명의 목적은, 높은 사이클 특성을 유지하면서, 또한 초기 용량도 높고 밸런스 좋은 특성을 나타내는 Li 이온 이차 전지 등의 전기 디바이스용 부극을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명자들은, 부극 활물질 재료로서, 3원계의 Si-Zn-M계의 합금을 적용하고, 또한 전극층(부극 활물질층)의 신장을 소정 범위로 설정함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하고, 이러한 지견에 의거하여 본 발명에 이른 것이다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명에 관한 전기 디바이스의 대표적인 일 실시 형태인 적층형의 편평한 비쌍극형 리튬 이온 이차 전지의 개요를 모식적으로 나타낸 단면 개략도이다.

도 2는 본 발명에 관한 전기 디바이스의 대표적인 실시 형태인 적층형의 편평한 리튬 이온 이차 전지의 외관을 모식적으로 나타낸 사시도이다.

도 3은 본 발명의 전기 디바이스용 부극이 갖는 부극 활물질을 구성하는 Si-Zn-V계 합금의 조성 범위와 함께, 참고예 A에서 성막한 합금 성분을 플롯해서 나타내는 3원 조성도이다.

도 4는 본 발명의 전기 디바이스용 부극이 갖는 부극 활물질을 구성하는 Si-Zn-V계 합금의 적합한 조성 범위를 나타내는 3원 조성도이다.

도 5는 본 발명의 전기 디바이스용 부극이 갖는 부극 활물질을 구성하는 Si-Zn-Sn계 합금의 조성 범위와 함께, 참고예 B에서 성막한 합금 성분을 플롯해서 나타내는 3원 조성도이다.

도 6은 본 발명의 전기 디바이스용 부극이 갖는 부극 활물질을 구성하는 Si-Zn-Sn계 합금의 적합한 조성 범위를 나타내는 3원 조성도이다.

도 7은 본 발명의 전기 디바이스용 부극이 갖는 부극 활물질을 구성하는 Si-Zn-Sn계 합금의 보다 적합한 조성 범위를 나타내는 3원 조성도이다.

도 8은 본 발명의 전기 디바이스용 부극이 갖는 부극 활물질을 구성하는 Si-Zn-Sn계 합금의 더욱 적합한 조성 범위를 나타내는 3원 조성도이다.

도 9는 본 발명의 참고예 B에서 얻어진 전지의 초기 방전 용량에 미치는 부극 활물질 합금 조성의 영향을 나타내는 도면이다.

도 10은 본 발명의 참고예 B에서 얻어진 전지의 50 사이클째의 방전 용량 유지율과 부극 활물질 합금 조성의 관계를 나타내는 도면이다

도 11은 본 발명의 참고예 B에서 얻어진 전지의 100 사이클째의 방전 용량 유지율과 부극 활물질 합금 조성의 관계를 나타내는 도면이다.

도 12는 본 발명의 참고예 C에서 행한 각 샘플(샘플 번호 1 내지 48)을 사용한 전지의 1 사이클째의 방전 용량(mAhg)을 용량의 크기에 따라 색별해서(농담을 부여해서) 플롯한 Si-Zn-Al계의 3원계 합금의 조성도이다.

도 13은 본 발명의 참고예 C에서 행한 각 샘플(샘플 번호 1 내지 48)을 사용한 전지의 50 사이클째에서의 방전 용량 유지율(%)을 방전 용량 유지율의 크기에 따라 색별해서(농담을 부여해서) 플롯한 Si-Zn-Al계의 3원계 합금의 조성도이다.

도 14는 도 12의 Si-Zn-Al계의 3원계 합금의 조성도에 참고예 C의 Si-Zn-Al 합금 샘플의 조성 범위를 색별해서(농담을 부여해서) 둘러싼 도면이다. 도면 중, $0.21 \leq \text{Si}(\text{wt}\%/100) < 1.00$ 이며, $0 < \text{Zn}(\text{wt}\%/100) < 0.79$ 이며, $0 < \text{Al}(\text{wt}\%/100) < 0.79$ 이다.

도 15는 도 13의 Si-Zn-Al계의 3원계 합금의 조성도에 참고예 C의 Si-Zn-Al 합금 샘플 중, 바람직한 조성 범위를 색별해서(농담을 부여해서) 둘러싼 도면이다. 도면 중, $0.26 \leq \text{Si}(\text{wt}\%/100) \leq 0.78$ 이며, $0.16 \leq \text{Zn}(\text{wt}\%/100) \leq 0.69$ 이며, $0 < \text{Al}(\text{wt}\%/100) \leq 0.51$ 이다.

도 16은 도 13의 Si-Zn-Al계의 3원계 합금의 조성도에 참고예 C의 Si-Zn-Al 합금 샘플 중, 보다 바람직한 조성 범위를 색별해서(농담을 부여해서) 둘러싼 도면이다. 도면 중, $0.26 \leq \text{Si}(\text{wt}\%/100) \leq 0.66$ 이며, $0.16 \leq \text{Zn}(\text{wt}\%/100) \leq 0.69$ 이며, $0.02 \leq \text{Al}(\text{wt}\%/100) \leq 0.51$ 이다.

도 17은 도 13의 Si-Zn-Al계의 3원계 합금의 조성도에 참고예 C의 Si-Zn-Al 합금 샘플 중, 특히 바람직한 조성 범위를 색별해서(농담을 부여해서) 둘러싼 도면이다. 도면 중, $0.26 \leq \text{Si}(\text{wt}\%/100) \leq 0.47$ 이며, $0.18 \leq \text{Zn}(\text{wt}\%/100) \leq 0.44$ 이며, $0.22 \leq \text{Al}(\text{wt}\%/100) \leq 0.46$ 이다.

도 18은 본 발명의 참고예 C에서 행한, pure Si(샘플 42), Si-Zn-Al계의 3원계 합금(샘플 14)의 각 샘플을 사용한 전지에서의 1 사이클째(초기 사이클)의 방전 과정에서의 dQ/dV 곡선을 나타내는 도면이다.

도 19는 본 발명의 참고예 C에서 행한, Si-Zn-Al계의 3원계 합금(샘플 14)의 평가용 전극을 사용한 평가용 셀(CR2032형 코인셀)에서의 50 사이클째까지의 충전 과정에서의 각 충전 곡선과, 방전 과정에서의 각 방전 곡선과의 충방전 곡선을 나타내는 도면이다. 도면 중 「초기」로부터 「말기」로의 화살표는, 1 사이클(초기)로부터 50 사이클(말기)로 충방전 사이클 곡선이 변해가는 방향을 나타내는 것이다.

도 20은 본 발명의 전기 디바이스용 부극이 갖는 부극 활물질을 구성하는 Si-Zn-C계 합금의 조성 범위와 함께, 참고예 D에서 성막한 합금 성분을 플롯해서 나타내는 3원 조성도이다.

도 21은 본 발명의 전기 디바이스용 부극이 갖는 부극 활물질을 구성하는 Si-Zn-C계 합금의 적합한 조성 범위를 나타내는 3원 조성도이다.

도 22는 실시예에 있어서, 전극층의 신장과 방전 용량 향상율의 관계를 나타내는 도면이다.

도 23은 실시예에 있어서, 전극층에 포함되는 바인더의 탄성률과 전지의 방전 용량 향상율의 관계를 나타내는 도면이다.

도 24는 실시예에 있어서, 부극 집전체의 탄성 신장과 전지의 방전 용량 향상율의 관계를 나타내는 플롯이다.

도 25는 실시예에 있어서의 Si 합금의 함유율과, 에너지 밀도 또는 방전 용량 유지율의 관계를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하, 도면을 참조하면서, 본 발명의 전기 디바이스용 부극 및 이것을 사용하여 이루어지는 전기 디바이스의 실시 형태를 설명한다. 단, 본 발명의 기술적 범위는, 특허 청구 범위의 기재에 의거하여 정해져야 할 것이며, 이하의 형태에만 제한되지 않는다. 또한, 도면의 설명에 있어서 동일한 요소에는 동일한 부호를 부여하고, 중복되는 설명을 생략한다. 또한, 도면의 치수 비율은, 설명의 사정상 과장되어 있으며, 실제의 비율과는 다른 경우가 있다.
- [0017] 본 발명의 전기 디바이스용 부극은, 집전체와, 상기 집전체의 표면에 배치된 부극 활물질, 도전 보조제 및 바인더를 포함하는 전극층을 갖는 것이다. 또한 상기 부극 활물질이 다음 식 (1)로 표시되는 합금(이하, 간단히 「합금」 또는 「Si 합금」이라고도 칭함)을 함유하고, 또한 전극층에 있어서의 신장(δ)이 $1.29 < \delta < 1.70\%$ 의 범위인 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0018] [화학식 2]
- [0019]
$$S i_x Z n_y M_z A_a \quad (1)$$
- [0020] 상기 식 (1)에 있어서, M은 V, Sn, Al, C 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 금속이다. 상기 A는, 불가피 불순물이다. 상기 x, y, z 및 a는 질량%의 값을 나타내고, 이때, $0 < x < 100$, $0 < y < 100$, $0 < z < 100$, 및 $0 \leq a < 0.5$ 이며, $x + y + z + a = 100$ 이다.
- [0021] 본 발명에 따르면, Si와 Li가 합금화될 때, 3원계의 Si-Zn-M계의 합금을 적용함으로써, 아몰퍼스-결정의 상 전이를 억제해 사이클 수명을 향상시킨다고 하는 작용이 얻어진다. 또한, 전극층의 신장을 소정 범위로 설정하였다. 여기서, 전극층의 신장을 소정 범위의 하한보다 크게 함으로써, 충방전에 의한 부극 활물질의 팽창·수축에 의한 체적 변화에 대하여 활물질 이외의 전극 구성 요소를 추종할 수 있어, 전극 전체의 체적 변화를 억제시킬 수 있다. 또한, 전극층의 신장을 소정 범위의 상한보다 작게 함으로써, 전극층의 신장이 충방전에 수반하는 부극 활물질에의 리튬 이온의 반응(삽입·탈리)을 저해하는 것을 억제할 수 있다. 이러한 복합적인 작용의 결과로서, 본 발명에 관한 부극은, 초기 용량도 높고, 고용량·고사이클 내구성, 특히 높은 방전 용량 향상율을 갖는다고 하는 유용한 효과가 얻어진다.
- [0022] 이하, 본 발명의 전기 디바이스용의 부극이 적용될 수 있는 전기 디바이스의 기본적인 구성을, 도면을 사용하여 설명한다. 본 실시 형태에서는, 전기 디바이스로서 리튬 이온 이차 전지를 예시하여 설명한다. 또한, 본 발명에 있어서 「전극층」이라 함은, 부극 활물질, 도전 보조제, 및 바인더를 포함하는 합체층을 의미하지만, 본 명세서의 설명에서는 「부극 활물질층」이라고도 칭하는 경우가 있다. 마찬가지로, 정극층의 전극층을 「정극 활물질층」이라고도 칭하는 경우가 있다.
- [0023] 먼저, 본 발명에 관한 전기 디바이스용 부극의 대표적인 일 실시 형태인 리튬 이온 이차 전지용의 부극 및 이것을 사용하여 이루어지는 리튬 이온 이차 전지에서는, 셀(단전지층)의 전압이 커, 고에너지 밀도, 고출력 밀도를 달성할 수 있다. 그로 인해 본 실시 형태의 리튬 이온 이차 전지용의 부극을 사용하여 이루어지는 리튬 이온 이차 전지에서는, 차량의 구동 전원용이나 보조 전원용으로서 우수하다. 그 결과, 차량의 구동 전원용 등의 리튬 이온 이차 전지로서 적절하게 이용할 수 있다. 이외에도, 휴대 전화 등의 휴대 기기용의 리튬 이온 이차 전지에도 충분히 적용 가능하다.
- [0024] 즉, 본 실시 형태의 대상이 되는 리튬 이온 이차 전지는, 이하에 설명하는 본 실시 형태의 리튬 이온 이차 전지용의 부극을 사용하여 이루어지는 것이면 되고, 다른 구성 요건에 관해서는, 특별히 제한되어야 하는 것은 아니다.
- [0025] 예를 들어, 상기 리튬 이온 이차 전지를 형태·구조로 구별한 경우에는, 적층형(편평형) 전지, 권회형(원통형) 전지 등, 종래 공지된 어떠한 형태·구조에도 적용할 수 있는 것이다. 적층형(편평형) 전지 구조를 채용함으로써 간단한 열 압착 등의 시일 기술에 의해 장기 신뢰성을 확보할 수 있어, 비용면이나 작업성의 점에서는 유리하다.
- [0026] 또한, 리튬 이온 이차 전지 내의 전기적인 접속 형태(전극 구조)에서 본 경우, 비쌍극형(내부 병렬 접속 타입) 전지 및 쌍극형(내부 직렬 접속 타입) 전지 중 어느 쪽에도 적용할 수 있는 것이다.
- [0027] 리튬 이온 이차 전지 내의 전해질층의 종류로 구별한 경우에는, 전해질층에 비수계의 전해액 등의 용액 전해질을 사용한 용액 전해질형 전지, 전해질층에 고분자 전해질을 사용한 중합체 전지 등 종래 공지된 어떠한 전해질층의 타입에도 적용할 수 있는 것이다. 해당 중합체 전지는, 또한 고분자 겔 전해질(간단히 겔 전해질이라고도 함)을 사용한 겔 전해질형 전지, 고분자 고체 전해질(간단히 중합체 전해질이라고도 함)을 사용한 고체 고분자

(전체 교체)형 전지로 나누어진다.

- [0028] 따라서, 이하의 설명에서는, 본 실시 형태의 리튬 이온 이차 전지용의 부극을 사용하여 이루어지는 비쌍극형(내부 병렬 접속 타입) 리튬 이온 이차 전지에 대하여 도면을 사용하여 매우 간단하게 설명한다. 단, 본 실시 형태의 리튬 이온 이차 전지의 기술적 범위가, 이들에 제한되어야 하는 것은 아니다.
- [0029] <전지의 전체 구조>
- [0030] 도 1은, 본 발명의 전기 디바이스의 대표적인 일 실시 형태인, 편평형(적층형)의 리튬 이온 이차 전지(이하, 간단히 「적층형 전지」라고도 함)의 전체 구조를 모식적으로 나타낸 단면 개략도이다.
- [0031] 도 1에 도시한 바와 같이, 본 실시 형태의 적층형 전지(10)는 실제로 충방전 반응이 진행되는 대략 직사각형의 발전 요소(21)가 외장체인 라미네이트 시트(29)의 내부에 밀봉된 구조를 갖는다. 여기서, 발전 요소(21)는 정극 집전체(11)의 양면에 정극 활물질층(13)이 배치된 정극과, 전해질층(17)과, 부극 집전체(12)의 양면에 부극 활물질층(15)이 배치된 부극을 적층한 구성을 갖고 있다. 구체적으로는, 1개의 정극 활물질층(13)과 이것에 인접하는 부극 활물질층(15)이 전해질층(17)을 사이에 두고 대향하도록 하여, 부극, 전해질층 및 정극이 이 순서대로 적층되어 있다.
- [0032] 이에 의해, 인접하는 정극, 전해질층, 및 부극은, 1개의 단전지층(19)을 구성한다. 따라서, 도 1에 도시한 적층형 전지(10)는 단전지층(19)이 복수 적층됨으로써, 전기적으로 병렬 접속되어 이루어지는 구성을 갖는다고도 할 수 있다. 또한, 발전 요소(21)의 양 최외층에 위치하는 최외층의 정극 집전체에는, 모두 편면에만 정극 활물질층(13)이 배치되어 있지만, 양면에 활물질층이 설치되어도 된다. 즉, 편면에만 활물질층을 형성한 최외층 전용의 집전체로 하는 것은 아니며, 양면에 활물질층이 있는 집전체를 그대로 최외층의 집전체로서 사용해도 된다. 또한, 도 1과는 정극 및 부극의 배치를 반대로 함으로써, 발전 요소(21)의 양 최외층에 최외층의 부극 집전체가 위치하도록 하고, 해당 최외층의 부극 집전체의 편면 또는 양면에 부극 활물질층이 배치되어 있도록 해도 된다.
- [0033] 정극 집전체(11) 및 부극 집전체(12)는 각 전극(정극 및 부극)과 도통되는 정극 집전판(25) 및 부극 집전판(27)이 각각 설치되고, 라미네이트 시트(29)의 단부에 끼이도록 하여 라미네이트 시트(29)의 외부로 도출되는 구조를 갖고 있다. 정극 집전판(25) 및 부극 집전판(27)은 각각 필요에 따라 정극 리드 및 부극 리드(도시하지 않음)를 사이에 두고, 각 전극의 정극 집전체(11) 및 부극 집전체(12)에 초음파 용접이나 저항 용접 등에 의해 설치되어 있어도 된다.
- [0034] 상기에서 설명한 리튬 이온 이차 전지는, 부극 활물질로서, 3원계의 Si-Zn-M계의 합금을 포함하고, 또한 부극 활물질층의 신장(δ)이 $1.29 < \delta < 1.70\%$ 의 범위인 부극에 특징을 갖는다. 이하, 당해 부극을 포함한 전지의 주요한 구성 부재에 대하여 설명한다.
- [0035] <활물질층>
- [0036] 활물질층(13 또는 15)은 활물질을 포함하고, 필요에 따라 그 밖의 첨가제를 더 함유한다.
- [0037] [정극 활물질층]
- [0038] 정극 활물질층(13)은 정극 활물질을 포함한다.
- [0039] (정극 활물질)
- [0040] 정극 활물질로서는, 예를 들어 리튬-전이 금속 복합 산화물, 리튬-전이 금속 인산 화합물, 리튬-전이 금속 황산 화합물, 고용체계, 3원계, NiMn계, NiCo계, 스피넬 Mn계 등을 들 수 있다.
- [0041] 리튬-전이 금속 복합 산화물로서는, 예를 들어 LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$, LiFePO_4 및 이들 전이 금속의 일부가 다른 원소에 의해 치환된 것 등을 들 수 있다.
- [0042] 고용체계로서는, $x\text{LiMO}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{NO}_3$ ($0 < x < 1$, M은 평균 산화 상태가 3+, N은 평균 산화 상태가 4+인 1종 이상의 전이 금속), $\text{LiRO}_2\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ (R=Ni, Mn, Co, Fe 등의 전이 금속 원소) 등을 들 수 있다.
- [0043] 3원계로서는, 니켈·코발트·망간계(복합) 정극재 등을 들 수 있다.
- [0044] NiMn계로서는, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 등을 들 수 있다.

- [0045] NiCo계로서는, Li(NiCo)O₂ 등을 들 수 있다.
- [0046] 스피넬 Mn계로서는 LiMn₂O₄ 등을 들 수 있다.
- [0047] 경우에 따라서는, 2종 이상의 정극 활물질이 병용되어도 된다. 바람직하게는, 용량, 출력 특성의 관점에서, 리튬-전이 금속 복합 산화물이, 정극 활물질로서 사용된다. 또한, 상기 이외의 정극 활물질이 사용되어도 되는 것은 물론이다. 활물질 각각의 고유의 효과를 발현하는 데 있어 최적인 입자경이 다른 경우에는, 각각의 고유의 효과를 발현하는 데 있어 최적인 입자경끼리를 블렌드하여 사용하면 되고, 모든 활물질의 입자경을 반드시 균일화시킬 필요는 없다.
- [0048] 정극 활물질층(13)에 함유되는 정극 활물질의 평균 입자경은 특별히 제한되지 않지만, 고출력화의 관점에서는, 바람직하게는 1 내지 30 μ m이며, 보다 바람직하게는 5 내지 20 μ m이다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「입자경」이라 함은, 주사형 전자 현미경(SEM)이나 투과형 전자 현미경(TEM) 등의 관찰 수단을 사용하여 관찰되는 활물질 입자(관찰면)의 윤곽선 상의 임의의 2점 간의 거리 중, 최대의 거리를 의미한다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「평균 입자경」의 값은, 주사형 전자 현미경(SEM)이나 투과형 전자 현미경(TEM) 등의 관찰 수단을 사용하고, 수 내지 수십 시야 중에 관찰되는 입자의 입자경의 평균값으로서 산출되는 값을 채용하는 것으로 한다. 다른 구성 성분의 입자경이나 평균 입자경도 마찬가지로 정의할 수 있다.
- [0049] (정극용 바인더)
- [0050] 정극 활물질층은, 바인더를 포함한다. 정극 활물질층에 사용되는 바인더로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 이하의 재료를 들 수 있다. 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에테르니트릴(PEN), 폴리아크릴로니트릴, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체, 폴리염화비닐, 스티렌·부타디엔 고무(SBR), 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 에틸렌·프로필렌 고무, 에틸렌·프로필렌·디엔 공중합체, 스티렌·부타디엔·스티렌 블록 공중합체 및 그 수소 첨가물, 스티렌·이소프렌·스티렌 블록 공중합체 및 그 수소 첨가물 등의 열가소성 고분자, 폴리불화비닐리덴(PVdF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 테트라플루오로에틸렌·헥사플루오로프로필렌 공중합체(FEP), 테트라플루오로에틸렌·퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체(PFA), 에틸렌·테트라플루오로에틸렌 공중합체(ETFE), 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PCTFE), 에틸렌·클로로트리플루오로에틸렌 공중합체(ECTFE), 폴리불화비닐(PVF) 등의 불소 수지, 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌계 불소 고무(VDF-HFP계 불소 고무), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌계 불소 고무(VDF-HFP-TFE계 불소 고무), 비닐리덴플루오라이드-펜타플루오로프로필렌계 불소 고무(VDF-PFP계 불소 고무), 비닐리덴플루오라이드-펜타플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌계 불소 고무(VDF-PFP-TFE계 불소 고무), 비닐리덴플루오라이드-퍼플루오로메틸비닐에테르-테트라플루오로에틸렌계 불소 고무(VDF-PFMVE-TFE계 불소 고무), 비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌계 불소 고무(VDF-CTFE계 불소 고무) 등의 비닐리덴플루오라이드계 불소 고무, 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 폴리불화비닐리덴, 폴리이미드, 스티렌·부타디엔 고무, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드, 폴리아미드이미드인 것이 보다 바람직하다. 이들의 적합한 바인더는, 내열성이 우수하고, 또한 전위창이 매우 넓고 정극 전위, 부극 전위 양쪽에 안정되며 정극 활물질층에 사용이 가능하게 된다. 이들 바인더는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 병용해도 된다.
- [0051] 정극 활물질층 중에 함유되는 바인더의 함유량은, 정극 활물질을 결합할 수 있는 양이면 특별히 한정되는 것은 아니며, 바람직하게는 정극 활물질층에 대하여 0.5 내지 15 질량%이며, 보다 바람직하게는 1 내지 10 질량%이다.
- [0052] 정극 활물질층에 함유될 수 있는 그 밖의 첨가제로서는, 예를 들어 도전 보조제, 전해질염(리튬염), 이온 전도성 중합체 등을 들 수 있다.
- [0053] (정극용 도전 보조제)
- [0054] 정극 활물질층은, 도전 보조제를 포함한다. 여기에서 말하는 정극용 도전 보조제라 함은, 정극 활물질층의 도전성을 향상시키기 위하여 배합되는 첨가물을 말한다. 이 도전 보조제로서는, 단쇄 형상 카본 블랙(단쇄 형상 아세틸렌 블랙 등), 장쇄 형상 카본 블랙(장쇄 형상 아세틸렌 블랙) 케첸 블랙(퍼니스 블랙), 채널 블랙, 서멀 블랙 등의 카본 블랙, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연(그래파이트) 등의 카본 분말; 기상법 탄소 섬유 또는 액상법 탄소 섬유[카본 나노튜브(CNT), 흑연 파이버 등], 카본 나노파이버 등의 탄소 섬유(카본 파이버); 발칸,

블랙필, 카본 나노혼, 카본 나노벌룬, 하드 카본, 풀러렌, 팽창 흑연 등의 탄소 재료를 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는 것은 물론이다. 또한, 상기 탄소 섬유는 CNT나 탄소 파이버[흑연 형상, 하드 카본 형상 등(합성 시의 연소 온도에 따라 변화)]이지만, 이들은 액상법이라도 기상법이라도 합성 가능하다. 정극 활물질층이 도전 보조제를 포함함으로써, 정극 활물질층의 내부에 있어서의 3차원의 전자(도전성) 네트워크가 효과적으로 형성되어, 전지의 출력 특성의 향상에 기여할 수 있다.

[0055] 정극 활물질층에 혼입되어 이루어지는 도전 보조제의 함유량은, 정극 활물질층의 총량에 대하여 1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 3 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이상의 범위이다. 또한, 정극 활물질층에 혼입되어 이루어지는 도전 보조제의 함유량은, 정극 활물질층의 총량에 대하여 15 질량% 이하, 보다 바람직하게는 10 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 7 질량% 이하의 범위이다. 활물질 자체의 전자 도전성은 낮고 도전 보조제의 양에 의해 전극 저항을 저감할 수 있는 정극 활물질층에서의 도전 보조제의 배합비(함유량)를 상기 범위 내로 규정함으로써 이하의 효과가 발현된다. 즉, 전극 반응을 저해하지 않고, 전자 도전성을 충분히 담보할 수 있고, 전극 밀도의 저하에 의한 에너지 밀도의 저하를 억제할 수 있고, 나아가서는 전극 밀도의 향상에 의한 에너지 밀도의 향상을 도모할 수 있다.

[0056] 또한, 상기 도전 보조제와 바인더의 기능을 겸비하는 도전성 결합제를 이들 도전 보조제와 바인더 대신에 사용해도 되고, 또는 이들 도전 보조제와 바인더 중 한쪽 내지 양쪽과 병용해도 된다. 도전성 결합제로서는, 이미 시판되고 있는 TAB-2(호센 가부시끼가이샤제)를 사용할 수 있다.

[0057] (정극 활물질층의 제법)

[0058] 정극(정극 활물질층)은 통상의 슬러리를 도포(코팅)하는 방법 외에, 혼련법, 스퍼터법, 증착법, CVD법, PVD법, 이온 플레이팅법 및 용사법 중 어느 한 방법에 의해서도 형성할 수 있다.

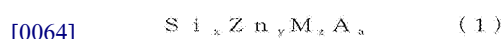
[0059] [부극 활물질층]

[0060] 부극 활물질층(15)은 부극 활물질로서 3원계의 Si-Zn-M계의 합금을 포함하고, 또한 부극 활물질층의 신장(δ)이 1.29<δ<1.70%의 범위인 것을 특징으로 한다. 본 실시 형태의 부극 활물질층을 적용함으로써, 고용량·고사이클 내구성을 갖는 양호한 리튬 이온 이차 전지용 부극이 된다. 또한, 본 실시 형태의 부극 활물질층을 갖는 부극을 사용함으로써, 고용량이고 사이클 내구성, 특히 방전 용량 향상율이 우수한 양호한 전지 특성을 갖는 리튬 이온 이차 전지가 된다.

[0061] (부극 활물질)

[0062] 본 실시 형태에 있어서, 부극 활물질로서 사용되는 3원계의 Si-Zn-M계의 합금은, 다음 식 (1)로 표현된다.

[0063] [화학식 3]



[0065] 상기 식 (1)에 있어서, M은 V, Sn, Al, C 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 금속이다. 또한, A는 불가피 불순물이다. 또한, x, y, z, 및 a는, 질량%의 값을 나타내고, 이때, 0<x<100, 0<y<100, 0<z<100, 및 0≤a<0.5이며, x+y+z+a=100이다. 또한, 본 명세서에 있어서, 상기 「불가피 불순물」이라 함은, Si 합금에 있어서, 원료 중에 존재하거나, 제조 공정에 있어서 불가피하게 혼입되는 것을 의미한다. 당해 불가피 불순물은, 원래는 불필요한 것이지만, 미량이며, Si 합금의 특성에 영향을 미치지 않으므로, 허용되고 있는 불순물이다.

[0066] 본 실시 형태에서는, 부극 활물질로서, 제1 첨가 원소인 Zn과, 제2 첨가 원소인 M(V, Sn, Al, C 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 금속)을 선택함으로써, Li 합금화 시에, 아몰퍼스-결정의 상 전이를 억제하여 사이클 수명을 향상시킬 수 있다. 또한, 이에 의해, 종래의 부극 활물질, 예를 들어 탄소계 부극 활물질보다도 고용량의 것이 된다.

[0067] 여기서 Li 합금화 시, 아몰퍼스-결정의 상 전이를 억제하는 것은, Si 재료에서는 Si와 Li가 합금화될 때, 아몰퍼스 상태에서 결정 상태로 전이해 큰 체적 변화(약 4배)를 일으키므로, 입자 자체가 깨져 버려 활물질로서의 기능이 상실되기 때문이다. 그로 인해 아몰퍼스-결정의 상 전이를 억제함으로써, 입자 자체의 붕괴를 억제해 활물질로서의 기능(고용량)을 보유 지지할 수 있고, 사이클 수명도 향상시킬 수 있는 것이다. 이러한 제1 및 제2 첨가 원소를 선정함으로써, 고용량이고 고사이클 내구성을 갖는 Si 합금 부극 활물질을 제공할 수 있다.

[0068] 상술한 바와 같이, M은 V, Sn, Al, C 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 금속이다.

따라서, 이하, $\text{Si}_x\text{Zn}_y\text{V}_z\text{A}_a$, $\text{Si}_x\text{Zn}_y\text{Sn}_z\text{A}_a$, $\text{Si}_x\text{Zn}_y\text{Al}_z\text{A}_a$ 및 $\text{Si}_x\text{Zn}_y\text{C}_z\text{A}_a$ 의 Si 합금에 대해서, 각각 설명한다.

- [0069] ($\text{Si}_x\text{Zn}_y\text{V}_z\text{A}_a$ 로 표시되는 Si 합금)
- [0070] 상기 $\text{Si}_x\text{Zn}_y\text{V}_z\text{A}_a$ 는, 상술한 바와 같이, 제1 첨가 원소인 Zn과, 제2 첨가 원소인 V를 선택함으로써, Li 합금화 시에, 아몰퍼스-결정의 상 전이를 억제해서 사이클 수명을 향상시킬 수 있다. 또한, 이에 의해, 종래의 부극 활물질, 예를 들어 탄소계 부극 활물질보다도 고용량의 것이 된다.
- [0071] 상기 합금의 조성에 있어서, x가 33 내지 50 이상이며, y가 0을 초과하고 46 이하이며, z가 21 내지 67인 것이 바람직하다. 또한, 이 수치 범위는, 도 3의 부호 A가 나타내는 범위에 상당한다. 그리고, 이 Si 합금 부극 활물질은, 전기 디바이스의 부극, 예를 들어 리튬 이온 이차 전지의 부극에 사용된다. 이 경우, 상기 부극 활물질에 함유되는 합금은, 전지의 충전 시에 리튬 이온을 흡수하고, 방전 시에 리튬 이온을 방출한다.
- [0072] 보다 상세하게 설명하면, 상기 부극 활물질은 Si 합금 부극 활물질이지만, 그 중에 제1 첨가 원소인 아연(Zn)과, 제2 첨가 원소인 바나듐(V)을 첨가한 것이다. 그리고, 제1 첨가 원소인 Zn과, 제2 첨가 원소인 V를 적절하게 선택함으로써, 리튬과 합금화할 때에 아몰퍼스-결정의 상 전이를 억제해서 사이클 수명을 향상시킬 수 있다. 또한, 이에 의해, 탄소계 부극 활물질보다도 고용량으로 할 수 있다. 그리고, 제1 및 제2 첨가 원소인 Zn 및 V의 조성 범위를 각각 최적화함으로써, 50 사이클 후에도 양호한 사이클 수명을 구비한 Si(Si-Zn-V계) 합금의 부극 활물질을 얻을 수 있다.
- [0073] 이때, Si-Zn-V계 합금을 포함하는 상기 부극 활물질에 있어서, 상기 x가 33 이상이며, 상기 y가 0을 초과하고, 상기 z가 67 이하인 경우에는, 초기 용량을 충분히 확보할 수 있다. 또한, 상기 x가 50 이하이고, 상기 y가 46 이하이며, 상기 z가 21 이상인 경우에는, 양호한 사이클 수명을 발휘할 수 있다.
- [0074] 또한, 당해 부극 활물질의 상기 특성을 더욱 양호한 것으로 하는 관점에서, 상기 x가 33 내지 47의 범위, y가 11 내지 27의 범위, z가 33 내지 56의 범위로 하는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 이 수치 범위는, 도 4의 부호 B가 나타내는 범위에 상당한다.
- [0075] 또한, A는 상술한 바와 같이, 원료나 제법에서 유래되는 상기 3 성분 이외의 불순물(불가피 불순물)이다. 상기 a는, $0 \leq a < 0.5$ 이며, $0 \leq a < 0.1$ 인 것이 바람직하다.
- [0076] ($\text{Si}_x\text{Zn}_y\text{Sn}_z\text{A}_a$ 로 표시되는 Si 합금)
- [0077] 상기 $\text{Si}_x\text{Zn}_y\text{Sn}_z\text{A}_a$ 는, 상술한 바와 같이, 제1 첨가 원소인 Zn과, 제2 첨가 원소인 Sn을 선택함으로써, Li 합금화 시에, 아몰퍼스-결정의 상 전이를 억제해서 사이클 수명을 향상시킬 수 있다. 또한, 이에 의해, 종래의 부극 활물질, 예를 들어 탄소계 부극 활물질보다도 고용량의 것이 된다.
- [0078] 상기 합금의 조성에 있어서, x가 23을 초과하고 64 미만이며, y가 0을 초과하고 65 미만이며, z가 4 이상 58 이하인 것이 바람직하다. 또한, 이 수치 범위는, 도 5의 부호 X가 나타내는 범위에 상당한다. 그리고, 이 Si 합금 부극 활물질은, 전기 디바이스의 부극, 예를 들어 리튬 이온 이차 전지의 부극에 사용된다. 이 경우, 상기 부극 활물질에 함유되는 합금은, 전지의 충전 시에 리튬 이온을 흡수하고, 방전 시에 리튬 이온을 방출한다.
- [0079] 보다 상세하게 설명하면, 상기 부극 활물질은 Si 합금 부극 활물질이지만, 그 중에 제1 첨가 원소인 아연(Zn)과, 제2 첨가 원소인 주석(Sn)을 첨가한 것이다. 그리고, 제1 첨가 원소인 Zn과, 제2 첨가 원소인 Sn을 적절하게 선택함으로써, 리튬과 합금화할 때에 아몰퍼스-결정의 상 전이를 억제해서 사이클 수명을 향상시킬 수 있다. 또한, 이에 의해, 탄소계 부극 활물질보다도 고용량으로 할 수 있다.
- [0080] 그리고, 제1 및 제2 첨가 원소인 Zn 및 Sn의 조성 범위를 각각 최적화함으로써, 50 사이클 후, 100 사이클 후에도 양호한 사이클 수명을 구비한 Si(Si-Zn-Sn계) 합금의 부극 활물질을 얻을 수 있다.
- [0081] 이때, Si-Zn-Sn계 합금을 포함하는 상기 부극 활물질에 있어서, 상기 x가 23을 초과하는 경우에는 1 사이클째의 방전 용량을 충분히 확보할 수 있다. 또한, z가 4 이상인 경우에는, 50 사이클째에 있어서의 양호한 방전 용량 유지율을 충분히 확보할 수 있다. 상기 x, y, z가 상기 조성의 범위 내이면, 사이클 내구성이 향상되어, 100 사이클째에 있어서의 양호한 방전 용량 유지율(예를 들어, 50% 이상)을 충분히 확보할 수 있다.
- [0082] 또한, 당해 Si 합금 부극 활물질의 상기 특성의 향상을 한층 더 도모하는 관점에서는, 상기 합금의 조성에 있어서, $23 < x < 64$, $2 < y < 65$, $4 \leq z < 34$ 로 나타내는 도 6의 부호 A가 나타내는 범위로 하는 것이 바람직하다. 또한, $23 < x < 44$, $0 < y < 43$, $34 < z < 58$ 를 충족시키는 도 6의 부호 B가 나타내는 범위로 하는 것이 바람직하다. 이에 의해,

표 2에 나타낸 바와 같이, 50 사이클에서는 92% 이상, 100 사이클에서는 55%를 초과하는 방전 용량 유지율을 얻을 수 있다. 그리고, 보다 양호한 사이클 특성을 확보하는 관점에서는, $23 < x < 64$, $27 < y < 61$, $4 < z < 34$ 를 충족시키는 도 7의 부호 C가 나타내는 범위로 하는 것이 바람직하다. 또한, $23 < x < 34$, $8 < y < 43$, $34 < z < 58$ 를 충족시키는 도 7의 부호 D가 나타내는 범위로 하는 것이 바람직하다. 이에 의해 사이클면, 내구성이 향상되어, 표 2에 나타낸 바와 같이, 100 사이클에서 65%를 초과하는 방전 용량 유지율을 얻을 수 있다.

[0083] 나아가, $23 < x < 58$, $38 < y < 61$, $4 < z < 24$ 를 충족시키는 도 8의 부호 E가 나타내는 범위, $23 < x < 38$, $28 < y < 53$, $24 \leq z < 34$ 를 충족시키는 도 8의 부호 F가 나타내는 범위, $23 < x < 38$, $27 < y < 43$, $34 < z < 40$ 를 충족시키는 도 8의 부호 G가 나타내는 범위, 또는 $23 < x < 29$, $13 < y < 37$, $40 \leq z < 58$ 를 충족시키는 도 8의 부호 H가 나타내는 범위로 하는 것이 바람직하다. 이에 의해 사이클 내구성이 향상되어, 표 2에 나타낸 바와 같이, 100 사이클에서 75%를 초과하는 방전 용량 유지율을 얻을 수 있다.

[0084] 또한, 상기 a는, $0 \leq a < 0.5$ 인 것이 바람직하고, $0 \leq a < 0.1$ 인 것이 보다 바람직하다.

[0085] ($\text{Si}_x\text{Zn}_y\text{Al}_z\text{A}_a$ 로 표시되는 Si 합금)

[0086] 상기 $\text{Si}_x\text{Zn}_y\text{Al}_z\text{A}_a$ 는, 상술한 바와 같이, 제1 첨가 원소인 Zn과, 제2 첨가 원소인 Al을 선택함으로써, Li 합금화 시에, 아몰퍼스-결정의 상 전이를 억제해서 사이클 수명을 향상시킬 수 있다. 또한, 이에 의해, 종래의 부극 활물질, 예를 들어 탄소계 부극 활물질보다도 고용량의 것이 된다.

[0087] 상기 합금의 조성에 있어서, 상기 x, y 및 z가, $21 \leq x < 100$ 이며, $0 < y < 79$ 이며, $0 < z < 79$ 가 바람직하다. 당해 합금의 조성 범위를 갖는 본 실시 형태에서는, Li 합금화 시, 아몰퍼스-결정의 상 전이를 억제해 사이클 수명을 향상시키는 제1 첨가 원소 Zn과, 상기 제1 첨가 원소 농도가 증가해도 전극으로서의 용량이 감소되지 않는 제2 첨가 원소종 Al을 선정하고, 이들 첨가 원소종과 고용량 원소 Si를 적절한 조성비로 하여 이루어지는 것이다. 여기서 Li 합금화 시, 아몰퍼스-결정의 상 전이를 억제하는 것은, Si 재료에서는 Si와 Li가 합금화될 때, 아몰퍼스 상태에서부터 결정 상태로 전이해 큰 체적 변화(약 4배)를 일으키므로, 입자 자체가 깨져 버려 활물질로서의 기능이 상실되기 때문이다. 그로 인해 아몰퍼스-결정의 상 전이를 억제함으로써, 입자 자체의 붕괴를 억제해 활물질로서의 기능(고용량)을 유지할 수 있어, 사이클 수명도 향상시킬 수 있는 것이다. 이러한 제1 및 제2 첨가 원소를 선정하고, 이들 첨가 원소종과 고용량 원소 Si를 적절한 조성비로 함으로써, 고용량이고 고사이클 내구성을 갖는 Si 합금 부극 활물질을 제공할 수 있다. 구체적으로는, Si-Zn-Al 합금의 조성비가 상기 범위 내이면, 도 14의 굵은 실선으로 둘러싸인 범위 내(삼각형의 내측)의 경우에는, 기존의 카본계 부극 활물질에서는 실현 불가능한 현격히 높은 고용량화를 실현할 수 있다. 마찬가지로 기존의 Sn계 합금 부극 활물질과 비교해도 보다 높은 고용량화(초기 용량 824mAh/g 이상)를 실현할 수 있다. 또한, 고용량화와 상반된 관계에 있는 사이클 내구성에 대해서도, 고용량이지만 사이클 내구성이 나쁜 Sn계 부극 활물질이나 특허문헌 1에 기재된 다원계 합금 부극 활물질과 비교한 경우에는 현격히 우수한 사이클 내구성을 실현할 수 있다. 특히 50 사이클째에서의 높은 방전 용량 유지율을 실현할 수 있다. 이에 의해, 우수한 Si 합금 부극 활물질을 제공할 수 있다.

[0088] 일 실시 형태로서, 바람직하게는 상기 x, y 및 z가, $26 \leq x \leq 78$ 이며, $16 \leq y \leq 69$ 이며, $0 < z \leq 51$ 인 것을 특징으로 한다. 이렇게 제1 첨가 원소인 Zn과 제2 첨가 원소인 Al, 또한 고용량 원소 Si의 조성비가 상기에 규정하는 적절한 범위일 경우에, 양호한 특성을 갖는 Si 합금 부극 활물질을 제공할 수 있다. 구체적으로는, Si-Zn-Al 합금의 조성비가 도 15의 굵은 실선으로 둘러싸인 범위 내(도 15의 6각형의 내측)인 경우에도, 기존의 카본계 부극 활물질에서는 실현 불가능한 현격히 높은 고용량화를 실현할 수 있다. 마찬가지로 기존의 Sn계 합금 부극 활물질과 비교해도 보다 높은 고용량화(초기 용량 824mAh/g 이상)를 실현할 수 있다. 또한, 고용량화와 상반된 관계에 있는 사이클 내구성에 대해서도, 고용량이지만 사이클 내구성이 나쁜 Sn계 부극 활물질이나 특허문헌 1에 기재된 다원계 합금 부극 활물질과 비교한 경우에는 현격히 우수한 고사이클 내구성을 실현할 수 있다. 즉, 이 경우에는, 참고예 C의 샘플 1 내지 35에서 구체적으로 고용량화를 실현할 수 있었던 조성 범위 중에서, Sn계 부극 활물질이나 특허문헌 1에 기재된 다원계 합금 부극 활물질과 비교해도 현격히 우수한 사이클 내구성을 실현할 수 있었던 조성 범위를 선택한 것이다. 구체적으로는, 50 사이클째에서의 높은 방전 용량 유지율 85% 이상을 실현할 수 있었던 조성 범위를 선택한(도 15의 굵은 실선으로 둘러싸인 6각형으로 한) 것이며, 고용량화와 사이클 내구성의 밸런스가 좋은 우수한 Si 합금 부극 활물질을 제공할 수 있다(표 3 및 도 15 참조).

[0089] 일 실시 형태로서, 보다 바람직하게는, 상기 x, y 및 z가, $26 \leq x \leq 66$ 이며, $16 \leq y \leq 69$ 이며, $2 \leq z \leq 51$ 인 것을 특징으로 한다. 본 실시 형태에서는, 제1 첨가 원소인 Zn과 제2 첨가 원소인 Al, 또한 고용량 원소 Si의 조성비가 상기에 규정하는 적절한 범위일 경우에, 매우 양호한 특성을 갖는 Si 합금 부극 활물질을 제공할 수 있다. 구

체적으로는, Si-Zn-Al 합금의 조성비가 도 16의 굵은 실선으로 둘러싸인 범위 내(작은 육각형의 내측)인 경우에도, 기존의 카본계 부극 활물질에서는 실현 불가능한 현격히 높은 고용량화를 실현할 수 있다. 마찬가지로 기존의 Sn계 합금 부극 활물질과 비교해도 보다 높은 고용량화(초기 용량 1072mAh/g 이상)를 실현할 수 있다. 또한, 고용량화와 상반된 관계에 있는 사이클 내구성에 대해서도, 고용량이지만 사이클 내구성이 나쁜 Sn계 부극 활물질이나 특허문헌 1에 기재된 다원계 합금 부극 활물질과 비교한 경우에는 현격히 우수한 고사이클 내구성을 실현할 수 있다. 구체적으로는, 50 사이클째에서의 높은 방전 용량 유지율 90% 이상을 실현할 수 있다. 즉, 이 경우에는, 참고예 C의 샘플 1 내지 35 중에서 구체적으로 고용량화와 고사이클 내구성을 매우 밸런스 좋게 실현할 수 있었던 조성 범위만 선택한(도 16의 굵은 실선으로 둘러싸인 육각형으로 한) 것이다. 이에 의해, 고성능 Si 합금 부극 활물질을 제공할 수 있다(표 3 및 도 16 참조).

[0090] 일 실시 형태로서, 특히 바람직하게는, 상기 x, y 및 z가, $26 \leq x \leq 47$ 이며, $18 \leq y \leq 44$ 이며, $22 \leq z \leq 46$ 인 것을 특징으로 한다. 본 실시 형태에서는, 제1 첨가 원소인 Zn과 제2 첨가 원소인 Al, 또한 고용량 원소 Si의 조성비가 상기에 규정하는 적절한 범위일 경우에, 가장 양호한 특성을 갖는 Si 합금 부극 활물질을 제공할 수 있다. 구체적으로는, Si-Zn-Al 합금의 조성비가 도 17의 굵은 실선으로 둘러싸인 범위 내(가장 작은 육각형의 내측)인 경우에도, 기존의 카본계 부극 활물질에서는 실현 불가능한 현격히 높은 고용량화를 실현할 수 있다. 마찬가지로 기존의 Sn계 합금 부극 활물질과 비교해도 보다 높은 고용량화(초기 용량 1072mAh/g 이상)를 실현할 수 있다. 또한, 고용량화와 상반된 관계에 있는 사이클 내구성에 대해서도, 고용량이지만 사이클 내구성이 나쁜 Sn계 부극 활물질이나 특허문헌 1에 기재된 다원계 합금 부극 활물질과 비교한 경우에는 현격히 우수한 고사이클 내구성을 실현할 수 있다. 구체적으로는, 50 사이클째에서의 보다 높은 방전 용량 유지율 95% 이상을 실현할 수 있다. 즉, 이 경우에는 참고예 C의 샘플 1 내지 35 중, 고용량화와 높은 사이클 내구성을 가장 밸런스 좋게 실현할 수 있었던 조성 범위(베스트 모드)만 선택한(=도 17의 굵은 실선으로 둘러싸인 가장 작은 육각형으로 한) 것이다. 이에 의해, 매우 고성능인 Si 합금 부극 활물질을 제공할 수 있다(표 3 및 도 17 참조). 한편, $Si_xZn_yAl_zA_n$ 로 표시되는 3원계 합금에서의 Si에의 첨가 금속 원소 중 어느 한쪽을 함유하지 않는 2원계 합금(y=0의 Si-Al 합금이나 z=0의 Si-Zn계 합금)이나 Si 단체에서는, 높은 사이클 특성, 특히 50 사이클째의 높은 방전 용량 유지율의 유지가 곤란하다. 그로 인해, 사이클 특성이 저하(열화)되므로, 상기한 고용량화와 높은 사이클 내구성을 가장 밸런스 좋게 실현할 수는 없다.

[0091] 상세하게는, 상기 Si-Zn-Al계의 Si 합금 부극 활물질은, 제조된 상태(미충전 상태)에 있어서, 상기한 적절한 조성비를 갖는 조성식 $Si_xZn_yAl_zA_n$ 로 표시되는 3원계의 아몰퍼스 합금이다. 그리고, 상기 Si-Zn-Al계의 Si 합금 부극 활물질을 사용한 리튬 이온 이차 전지에서는, 충방전에 의해, Si와 Li가 합금화될 때에도, 아몰퍼스 상태에서 결정 상태로 전이해 큰 체적 변화를 일으키는 것을 억제할 수 있는 현저한 특성을 갖는 것이다. 또한, 특허문헌 1의 $Si_xM_yAl_z$ 로 표시되는 다른 3원계나 4원계의 합금에서도, 역시 높은 사이클 특성, 특히 50 사이클째의 고방전 용량 유지율의 유지가 곤란하므로, 사이클 특성이 급격하게 저하(열화)된다고 하는 큰 문제가 발생한다. 즉, 특허문헌 1의 3원계나 4원계의 합금에서는, 초기 용량(1 사이클째의 방전 용량)은 기존의 카본계 부극 활물질(이론 용량 372mAh/g)에 비하여 현격히 고용량이며, Sn계 부극 활물질(이론 용량 600 내지 700mAh/g 정도)과 비교해도 고용량으로 되어 있다. 그러나 사이클 특성이, 600 내지 700mAh/g 정도로 고용량화할 수 있는 Sn계 부극 활물질의 50 사이클째의 방전 용량 유지율(60% 정도)과 비교한 경우에 매우 나빠 충분한 것이라고 할 수 없었다. 즉, 상반된 관계에 있는 고용량화와 사이클 내구성의 밸런스가 나빠 실용화할 수 없는 것이었다. 구체적으로는, 특허문헌 1의 실시예 1의 $Si_{62}Al_{18}Fe_{16}Zr_4$ 의 4원계 합금에서는, 특허문헌 1의 도 2로부터 초기 용량은 1150mAh/g 정도로 고용량이지만, 불과 5 내지 6 사이클 후의 순환 용량으로 이미 1090mAh/g 정도밖에 없는 것이 도시되어 있다. 즉, 특허문헌 1의 실시예 1에서는, 5 내지 6 사이클째의 방전 용량 유지율이 이미 95% 정도까지 대폭으로 저하되어 있으며, 1 사이클마다 방전 용량 유지율이 대략 1%씩 저하되어 있는 것이 도시되어 있다. 이것으로부터 50 사이클째에서는, 방전 용량 유지율이 대략 50% 저하되는(=방전 용량 유지율이 대략 50%까지 저하되어 버림) 것이 추측된다. 마찬가지로 특허문헌 1의 실시예 2의 $Si_{55}Al_{29.3}Fe_{15.7}$ 의 3원계 합금에서는, 특허문헌 1의 도 4로부터 초기 용량이 1430mAh/g 정도로 고용량이지만, 불과 5 내지 6 사이클 후의 순환 용량이 이미 1300mAh/g 정도로까지 크게 저하되어 있는 것이 도시되어 있다. 즉, 특허문헌 1의 실시예 2에서는, 5 내지 6 사이클째의 방전 용량 유지율이 이미 90% 정도까지 급격하게 저하되어 있으며, 1 사이클마다 방전 용량 유지율이 대략 2%씩 저하되어 있는 것이 도시되어 있다. 이것으로부터 50 사이클째에서는, 방전 용량 유지율이 대략 100% 저하되는(=방전 용량 유지율이 대략 0%까지 저하되어 버림) 것이 추측된다. 특허문헌 1의 실시예 3의 $Si_{60}Al_{20}Fe_{12}Ti_8$ 의 4원계 합금 및 특허문헌 1의 실시예 4의 $Si_{62}Al_{16}Fe_{14}Ti_8$ 의 4원계 합금에서는, 초

기 용량의 기재는 없지만, 특허문헌 1의 표 2에서 불과 5 내지 6 사이클 후의 순환 용량에서 이미 700 내지 1200mAh/g의 낮은 값으로 되어 있는 것이 나타나어져 있다. 특허문헌 1의 실시예 3의 5 내지 6 사이클째의 방전 용량 유지율은 실시예 1 내지 2와 동일 정도 이하이며, 50 사이클째의 방전 용량 유지율도 대략 50% 내지 100% 저하되는(=방전 용량 유지율이 대략 50% 내지 0%까지 저하되어 버림) 것이 추측된다. 또한, 특허문헌 1의 합금 조성은 원자비로 기재되어 있으므로, 본 실시 형태와 마찬가지로, 질량비로 환산하면, 특허문헌 1의 실시예에서는 Fe가 20 질량% 정도 들어가 있고, 제1 첨가 원소로 되어 있는 합금 조성이 개시되어 있다고 할 수 있다.

[0092] 그로 인해, 이들 기존의 특허문헌 1에 기재된 3원계나 4원계 합금을 사용한 전지에서는, 차량 용도와 같이 사이클 내구성이 강하게 요구되는 분야에서는 실용화 레벨을 충족하는 사이클 특성이 충분히 얻어지지 않는 등, 그 신뢰성·안전성에 문제가 있어, 실용화가 곤란하다. 한편, 상기한 적절한 조성비를 갖는 조성식 $Si_xZn_yAl_zA_a$ 로 표시되는 3원계 합금을 사용한 부극 활물질에서는, 높은 사이클 특성으로서 50 사이클째의 높은 방전 용량 유지율을 갖는다(도 13 참조). 또한 초기 용량(1 사이클째의 방전 용량)도 기존의 카본계 부극 활물질보다 현격히 높고, 또한 기존의 Sn계 부극 활물질과 비교해도 높아(도 12 참조), 밸런스 좋은 특성을 나타내는 부극 활물질을 제공할 수 있다. 즉, 기존의 카본계나 Sn계의 부극 활물질이나 특허문헌 1에 기재된 3원계나 4원계 합금에서는 상반된 관계에 있어 실현할 수 없었던 고용량화와 사이클 내구성의 양 특성을, 고차원으로 밸런스 좋게 성립할 수 있는 합금을 사용한 부극 활물질을 발견한 것이다. 상세하게는, 매우 다종다양한 조합이 존재하는 1 또는 2 이상의 첨가 원소 중에서 이루어지는 군에서, Zn, Al의 2종을 선택하고, 또한 이들 첨가 원소종과 고용량 원소 Si를 특정한 조성비(조성 범위)를 선택함으로써, 소기의 목적을 달성할 수 있는 것을 발견한 것이다. 그 결과, 고용량이고 사이클 내구성이 좋은 리튬 이온 이차 전지를 제공할 수 있는 점에서 우수하다.

[0093] 이하, 상기 Si-Zn-Al계의 합금 부극 활물질에 대해서 상세하게 설명한다.

[0094] (1) 상기 합금의 합계 질량% 값에 대해서

[0095] 상기 Si-Zn-Al계의 합금은, 조성식 $Si_xZn_yAl_zA_a$ 로 표시되는 합금이다. 여기서, 식 중, A는 불가피 불순물이다. 또한, 식 중, x, y, z 및 a는 질량%의 값을 나타내고, 이때, $0 < x < 100$, $0 < y < 100$, $0 < z < 100$ 및 $0 \leq a < 0.5$ 이다. 그리고 상기 조성식 $Si_xZn_yAl_zA_a$ 를 갖는 합금의 합계 질량% 값인, 식 중 $x+y+z+a=100$ 이다. 즉, Si-Zn-Al계의 3원계의 합금을 포함하는 것이어야만 한다. 바꿔 말하면, 2원계의 합금, 다른 조성의 3원계 합금, 또는 다른 금속을 첨가한 4원계 이상의 합금은 함유되지 않는 것이라고 할 수 있다. 단, 상기한 바와 같이 불가피 불순물인, 식 중 A를 $0 \leq a < 0.5$ 의 범위에서 포함할 수 있다. 또한, 본 실시 형태의 부극 활물질층(15)에는, 적어도 1종의 조성식 $Si_xZn_yAl_zA_a$ 를 갖는 합금이 함유되어 있으면 되고, 2종 이상의 조성이 다른 당해 합금을 병용하여 사용해도 된다. 또한, 본 발명의 작용 효과를 저해하지 않는 범위 내이면, 탄소계 재료 등의 다른 부극 활물질과 병용해도 된다.

[0096] (2) 상기 합금 중 Si의 질량% 값에 대해서

[0097] 상기 조성식 $Si_xZn_yAl_zA_a$ 를 갖는 합금 중 Si의 질량% 값인, 식 중 x의 범위로서는, 바람직하게는 $21 \leq x < 100$, 보다 바람직하게는 $26 \leq x \leq 78$ 이며, 더욱 바람직하게는 $26 \leq x \leq 66$ 이며, 특히 바람직하게는 $26 \leq x \leq 47$ 이다(표 3, 도 14 내지 도 17 참조). 이것은, 합금 중 고용량 원소 Si의 질량% 값(x값)의 수치가 높을수록 고용량화할 수 있어, 바람직한 범위인 $21 \leq x < 100$ 이면, 기존의 카본계 부극 활물질에서는 실현 불가능한 현격히 높은 고용량(824mAh/g 이상)을 실현할 수 있기 때문이다. 마찬가지로, Sn계 부극 활물질과 비교해도 보다 높은 고용량의 합금을 얻을 수 있기 때문이다(도 14 참조). 또한 $21 \leq x < 100$ 의 범위이면, 50 사이클째의 방전 용량 유지율(사이클 내구성)도 우수하기 때문이다.

[0098] 합금 중 고용량 원소 Si의 질량% 값(x값)으로서, 보다 바람직하게는 높은 사이클 특성(특히, 50 사이클째의 높은 방전 용량 유지율)을 유지하면서, 초기 용량도 높은 특성을 밸런스 좋게 나타내는 부극 활물질을 제공하는 관점에서는, $26 \leq x \leq 78$ 의 범위가 보다 바람직하다. 덧붙여서 후술하는 제1 첨가 원소인 Zn과 제2 첨가 원소인 Al의 조성비가 적절한 경우에, 양호한 특성(기존의 합금계 부극 활물질에서는 상반된 관계에 있었던 고용량화와 사이클 내구성의 양쪽이 우수한 특성)을 갖는 Si 합금 부극 활물질을 실현할 수 있다. 즉, 합금 중 고용량 원소 Si의 질량% 값(x값)의 수치가 높을수록 고용량화할 수 있는 반면, 사이클 내구성이 저하되는 경향이 있지만, $26 \leq x \leq 78$ 의 범위 내이면, 고용량화(1072mAh/g 이상)와 함께 높은 방전 용량 유지율(85% 이상)을 유지할 수 있는 점에서 보다 바람직하다(표 3 및 도 15 참조).

- [0099] 합금 중 고용량 원소 Si의 질량% 값(x값)으로서, 더욱 바람직하게는, 보다 높은 사이클 특성(보다 높은 방전 용량 유지율)을 유지하면서, 초기 용량도 높은 특성을 밸런스 좋게 나타내는 부극 활물질을 제공하는 관점에서는, $26 \leq x \leq 66$ 의 범위가 더욱 바람직하다고 할 수 있다. 덧붙여서 후술하는 제1 첨가 원소인 Zn과 제2 첨가 원소인 Al의 조성비가 보다 적절한 경우에, 보다 양호한 특성을 갖는 Si 합금 부극 활물질을 제공할 수 있다(표 3 및 도 16의 굵은 실선으로 둘러싸인 내부 참조). 즉, 더욱 바람직한 범위인 $26 \leq x \leq 66$ 이면, 고용량화(1072mAh/g 이상)와 함께, 50 사이클째의 보다 높은 방전 용량 유지율(90% 이상)을 유지할 수 있는 점에서 보다 우수하다(표 3 및 도 16의 굵은 실선으로 둘러싸인 내부 참조).
- [0100] 합금 중 고용량 원소 Si의 질량% 값(x값)으로서, 특히 바람직하게는, 특히 높은 사이클 특성(특히 높은 방전 용량 유지율)을 유지하면서, 초기 용량도 높은 특성을 밸런스 좋게 나타내는 부극 활물질을 제공하는 관점에서는, $26 \leq x \leq 47$ 의 범위가 특히 바람직하다고 할 수 있다. 덧붙여서 후술하는 제1 첨가 원소인 Zn과 제2 첨가 원소인 Al의 조성비가 보다 적절한 경우에, 가장 양호한 특성을 갖는 고성능 Si 합금 부극 활물질을 제공할 수 있다(표 3 및 도 17의 굵은 실선으로 둘러싸인 내부 참조). 즉, 특히 바람직한 범위인 $26 \leq x \leq 47$ 이면, 고용량화(1072mAh/g 이상)와 함께, 50 사이클째의 특히 높은 방전 용량 유지율(95% 이상)을 유지할 수 있는 점에서 특히 우수하다(표 3 및 도 17의 굵은 실선으로 둘러싸인 내부 참조). 한편, 조성식 $Si_xZn_yAl_zA_a$ 로 표시되는 3원계의 합금에 비해서 Si에의 첨가 금속 원소(Zn, Al) 중 어느 한쪽을 함유하지 않는 2원계 합금($y=0$ 의 Si-Al 합금이나 $z=0$ 의 Si-Zn계 합금)에서는, 높은 사이클 특성을 유지할 수 없다. 특히, 50 사이클째에서의 높은 방전 용량 유지율을 충분히 유지할 수 없어, 사이클 특성이 저하(열화)된다. 그로 인해, 상기한 고용량화와 함께, 50 사이클째의 특히 높은 방전 용량 유지율을 가장 밸런스 좋게 실현할 수는 없다. 또한, $x=100$ 의 경우[Si에의 첨가 금속 원소 Zn, Al을 전혀 함유하지 않는 pure Si(순Si)의 경우], 용량과 사이클 내구성은 상반된 관계이며, 고용량을 나타내면서 고사이클 내구성을 향상시키는 것이 매우 곤란하다. 즉, 고용량 원소인 Si뿐이므로, 가장 고용량인 반면, 충방전에 수반하여 Si의 팽창 수축 현상에 의해, 부극 활물질로서의 열화가 현저해, 가장 나쁜 현격히 낮은 방전 용량 유지율밖에 얻어지고 있지 않다. 그로 인해, 상기한 고용량화와 함께, 50 사이클째의 특히 높은 방전 용량 유지율을 가장 밸런스 좋게 실현할 수는 없다.
- [0101] 여기서, $x \geq 26$ 의 경우에는, 3200mAh/g의 초기 용량을 갖는 Si 재료와 제1 첨가 원소인 Zn과 제2 첨가 원소인 Al의 함유 비율(밸런스)이 최적인 범위(도 15 내지 도 17의 굵은 실선으로 둘러싸인 범위 참조)가 될 수 있다. 그로 인해, 가장 양호한 특성을 발현할 수 있고, 차량 용도 레벨에서의 고용량화를 장기간에 걸쳐 안정되고 또한 안전하게 유지할 수 있는 점에서 우수하다. 한편, $x \leq 78$, 특히 $x \leq 66$, 그 중에서 $x \leq 47$ 의 경우에는, 3200mAh/g의 초기 용량을 갖는 고용량 Si 재료와 제1 첨가 원소인 Zn과 제2 첨가 원소인 Al의 함유 비율(밸런스)이 최적인 범위(도 15 내지 도 17의 굵은 실선으로 둘러싸인 범위 참조)가 될 수 있다. 그로 인해, Si와 Li의 합금화 시, 아몰퍼스-결정의 상 전이를 현격히 억제하여, 사이클 수명을 대폭으로 향상시킬 수 있다. 즉, 50 사이클째의 방전 용량 유지율이 85% 이상, 특히 90% 이상, 그 중에서도 95% 이상을 실현할 수 있다. 단, x가 상기의 최적인 범위($26 \leq x \leq 78$, 특히 $26 \leq x \leq 66$, 그 중에서 $26 \leq x \leq 47$)를 벗어난 경우에도, 상기한 본 실시 형태의 작용 효과를 유효하게 발현할 수 있는 범위이면, 본 발명의 기술 범위(권리 범위)에 포함되는 것은 물론이다.
- [0102] 또한, 상기한 특허문헌 1의 실시예에서는, 불과 5 내지 6 사이클 정도에서 이미 상당한 용량 저하에 의한 사이클 특성의 열화 현상을 나타내는 것이 개시되어 있다. 즉, 특허문헌 1의 실시예에서는 5 내지 6 사이클째의 방전 용량 유지율에서 이미 90 내지 95%까지 저하되어 있고, 50 사이클째의 방전 용량 유지율은 대략 50 내지 0%까지 저하되게 된다. 한편, 상기 Si계 합금에서는 고용량 Si 재료에의 제1 첨가 원소 Zn과 제2 첨가 원소 Al이라고 하는 상호 보완 관계에 있는 조합을, 말하자면 수많은 시행착오, 게다가 다종다양한 첨가(금속 내지 비금속) 원소의 조합에 의한 과도한 실험을 통해서(대강 조합만을) 선정할 수 있었던 것이다. 그리고, 그 조합에 있어서, 또한 고용량 Si 재료의 함유량을 상기에 나타내는 최적인 범위로 함으로써, 고용량화와 함께, 50 사이클째의 방전 용량 유지율의 감소를 대폭으로 저감할 수 있는 점에서도 우수하다. 즉, Si와 Li가 합금화될 때, 제1 첨가 원소 Zn과, 이 Zn과 상호 보완 관계에 있는 제2 첨가 원소 Al의 최적 범위에 의한 현격히 현저한 상승 작용(효과)에 의해, 아몰퍼스 상태에서 결정 상태로 전이를 억제하여, 큰 체적 변화를 방지할 수 있다. 또한, 고용량을 나타내면서 전극이 높은 사이클 내구성을 향상시킬 수 있는 점에서도 우수하다(표 3 및 도 15 내지 도 17 참조).
- [0103] (3) 상기 합금 중 Zn의 질량% 값에 대해서
- [0104] 상기 조성식 $Si_xZn_yAl_zA_a$ 를 갖는 합금 중 Zn의 질량% 값인, 식 중 y의 범위로서는, 바람직하게는 $0 < y < 79$ 이며, 보

다 바람직하게는 $16 \leq y \leq 69$ 이며, 특히 바람직하게는 $18 \leq y \leq 44$ 이다. 이것은, 합금 중 제1 첨가 원소 Zn의 질량 % 값(y 값)의 수치가, 바람직한 범위인 $0 < y < 79$ 이면, Zn이 갖는 특성 또한 Al과의 상승 특성에 의해, 고용량 Si 재료의 아몰퍼스-결정의 상 전이를 효과적으로 억제할 수 있다. 그 결과, 사이클 수명(사이클 내구성), 특히 50 사이클째에서의 높은 방전 용량 유지율(85% 이상, 특히 90% 이상, 그 중에서도 95% 이상)이 우수한 효과를 발휘할 수 있다(도 15 내지 도 17 참조). 또한, 고용량 Si 재료의 함유량 x 값의 수치를 일정 이상($21 \leq x < 100$)으로 유지할 수 있어, 기존의 카본계 부극 활물질에서는 실현 불가능한 현격히 높은 고용량화를 실현할 수 있다. 마찬가지로 기존의 Sn계 합금 부극 활물질과 비교해도 보다 높은 고용량(초기 용량 824mAh/g 이상, 특히 1072mAh/g 이상)의 합금을 얻을 수 있다(표 3 및 도 15 내지 도 17 참조).

[0105] 합금 중 제1 첨가 원소 Zn의 질량 % 값(y 값)으로서, 보다 바람직하게는, 높은 사이클 특성(특히, 50 사이클째의 높은 방전 용량 유지율)을 유지하면서, 초기 용량도 높은 특성을 밸런스 좋게 나타내는 부극 활물질을 제공하는 관점에서는, $16 \leq y \leq 69$ 의 범위가 보다 바람직하다. Li 합금화 시, 아몰퍼스-결정의 상 전이를 억제해 사이클 수명을 향상시키는 작용 효과를 갖는 제1 첨가 원소 Zn의 함유 비율이 적절한 경우에, 양호한 특성을 갖는 Si 합금 부극 활물질을 제공할 수 있다(표 3 및 도 15, 도 16의 굵은 실선으로 둘러싸인 조성 범위 참조). 즉, 합금 중 제1 첨가 원소 Zn의 질량 % 값(y 값)의 수치가, 보다 바람직한 범위인 $16 \leq y \leq 69$ 이면, 합금화할 때, 아몰퍼스-결정의 상 전이를 억제해 사이클 수명을 향상시키는 작용 효과를 유효하게 발현시킬 수 있어, 50 사이클째에서의 높은 방전 용량 유지율(85% 이상, 특히 90% 이상)을 유지할 수 있는 점에서 보다 바람직하다(표 3 및 도 15 및 도 16 참조). 이 경우에는, 참고예 C의 샘플 1 내지 35에서 구체적으로 고용량화를 실현할 수 있었던 조성 범위(특히 Zn 함유량에 관해서는 $16 \leq y \leq 69$)를 선택한(도 15 및 도 16의 굵은 실선으로 둘러싸인 육각형으로 한) 것이다. 상기 조성 범위, 특히 Zn 함유량에 관해서는 $16 \leq y \leq 69$ 를 선택함으로써, 기존의 Sn계 부극 활물질이나 특허문헌 1에 기재된 다원계 합금 부극 활물질과 비교해도 현격히 우수한 사이클 내구성(방전 용량 유지율 85% 이상, 특히 90% 이상)을 실현한 Si 합금 부극 활물질을 제공할 수 있다(표 3 및 도 15 및 도 16 참조).

[0106] 합금 중 제1 첨가 원소 Zn의 질량 % 값(y 값)으로서 특히 바람직하게는, 보다 높은 사이클 특성(50 사이클째에서의 높은 방전 용량 유지율)을 유지하면서, 초기 용량도 높은 특성을 가장 밸런스 좋게 나타내는 부극 활물질을 제공하는 관점에서 $18 \leq y \leq 44$ 의 범위가 바람직하다. Li 합금화 시, 아몰퍼스-결정의 상 전이를 억제해 사이클 수명을 향상시키는 작용 효과를 갖는 제1 첨가 원소 Zn의 함유 비율이 가장 적절한 경우에, 가장 양호한 특성을 갖는 Si 합금 부극 활물질을 제공할 수 있다(표 3 및 도 17 참조). 즉, 특히 바람직한 범위인 $18 \leq y \leq 44$ 이면, 합금화할 때, 아몰퍼스-결정의 상 전이를 억제해 사이클 수명을 향상시키는 효과를 보다 유효하게 발현시킬 수 있어, 50 사이클째에서의 높은 방전 용량 유지율 95% 이상을 유지할 수 있다(표 3 및 도 17 참조). 특히 이 경우에는, 참고예 C의 샘플 1 내지 35 중에서도 한층 더 고용량화 및 50 사이클째에서의 높은 방전 용량 유지율 95% 이상을 실현할 수 있었던 조성 범위(특히 Zn 함유량에 관해서는 $18 \leq y \leq 44$)를 선택한(도 17의 굵은 실선으로 둘러싸인 가장 작은 육각형으로 한) 것이다. 상기 조성 범위, 특히 Zn 함유량에 관해 $18 \leq y \leq 44$ 를 선택함으로써 고용량화와 함께 Sn계 부극 활물질이나 특허문헌 1에 기재된 다원계 합금 부극 활물질과 비교해도 현격히 우수한 사이클 내구성(보다 높은 방전 용량 유지율)을 실현한 Si 합금 부극 활물질을 제공할 수 있다. 한편, 조성식 $\text{Si}_x\text{Zn}_y\text{Al}_z\text{A}_n$ 로 표시되는 3원계 합금 Si에의 첨가 금속 원소(Zn, Al) 중 어느 한쪽을 함유하지 않는 2원계 합금(특히, $y=0$ 의 Si-Al 합금)에서는, 높은 사이클 특성을 유지할 수 없다. 특히, 50 사이클째의 높은 방전 용량 유지율을 충분히 유지할 수 없어, 사이클 특성이 저하(열화)된다. 그로 인해, 상기한 고용량화와 함께, 우수한 사이클 내구성(50 사이클째의 특히 높은 방전 용량 유지율)을 가장 밸런스 좋은 Si 합금 부극 활물질을 제공할 수는 없다.

[0107] 여기서, $y \geq 16$, 특히 $y \geq 18$ 의 경우에는, 3200mAh/g의 초기 용량을 갖는 고용량 Si 재료와 제1 첨가 원소 Zn(나아가 남은 제2 첨가 원소 Al)의 함유 비율(밸런스)이 최적인 범위(도 15 내지 도 17의 굵은 실선으로 둘러싸인 범위 참조)가 될 수 있다. 그로 인해, Zn이 갖는 특성(나아가 Al과의 상승 특성)인, Si 재료의 아몰퍼스-결정의 상 전이를 효과적으로 억제하여, 사이클 수명(특히 방전 용량 유지율)을 현격히 향상시킬 수 있다. 즉, 50 사이클째의 방전 용량 유지율 85% 이상, 특히 90% 이상, 그 중에서도 95% 이상을 실현할 수 있다. 그 결과, 부극 활물질(부극)로서도, 가장 양호한 특성을 발현할 수 있고, 차량 용도 레벨에서의 고용량화를 장기간에 걸쳐 안정되고 또한 안전하게 유지할 수 있는 점에서 우수하다. 한편, $y \leq 69$, 특히 $y \leq 44$ 의 경우에는, 3200mAh/g의 초기 용량을 갖는 고용량 Si 재료와 제1 첨가 원소인 Zn(나아가 제2 첨가 원소인 Al)의 함유 비율(밸런스)이 최적인 범위(도 15 내지 도 17의 굵은 실선으로 둘러싸인 범위 참조)가 될 수 있다. 그로 인해, Si와 Li의 합금화 시, 아몰퍼스-결정의 상 전이를 현격히 억제하여, 사이클 수명을 대폭으로 향상시킬 수 있다. 즉, 50 사이클째의 방전 용량 유지율 85% 이상, 특히 90% 이상, 그 중에서도 95% 이상을 실현할 수 있다. 단, y 가 상기의

최적인 범위($16 \leq y \leq 69$, 특히 $18 \leq y \leq 44$)를 벗어난 경우에도, 상기한 본 실시 형태의 작용 효과를 유효하게 발현할 수 있는 범위이면, 본 발명의 기술 범위(권리 범위)에 포함되는 것은 물론이다.

[0108] 또한, 상기한 특허문헌 1의 실시예에서는, 불과 5 내지 6 사이클 정도에서 이미 상당한 용량 저하에 의한 사이클 특성의 열화 현상을 나타내는 것이 개시되어 있다. 즉, 특허문헌 1의 실시예에서는 5 내지 6 사이클째의 방전 용량 유지율에서 이미 90 내지 95%까지 저하되어 있고, 50 사이클째의 방전 용량 유지율은 대략 50 내지 0%까지 저하되게 된다. 한편, 상기 Si계 합금에서는 고용량 Si 재료에의 제1 첨가 원소인 Zn(나아가 제2 첨가 원소인 Al이라고 하는 상호 보완 관계에 있는 조합)을, 말하자면 수많은 시행착오, 게다가 다종다양한 첨가(금속 내지 비금속) 원소의 조합에 의한 과도한 실험을 통해서(대강 조합만을) 선정할 수 있었던 것이다. 그리고, 그 조합에 있어서, 또한 Zn의 함유량을 상기에 나타내는 최적의 범위로 하면, 50 사이클째의 방전 용량 유지율의 감소를 대폭으로 저감할 수 있는 점에서도 우수하다. 즉, Si와 Li가 합금화될 때, 제1 첨가 원소 Zn(나아가 Zn과 상호 보완 관계에 있는 제2 첨가 원소 Al)의 최적 범위에 의한 현격히 현저한 상승 작용(효과)에 의해, 아몰퍼스 상태에서 결정 상태로 전이를 억제하여, 큰 체적 변화를 방지할 수 있다. 또한, 고용량을 나타내면서 전극이 높은 사이클 내구성을 향상시킬 수 있는 점에서도 우수하다(표 3 및 도 15 내지 도 17 참조).

[0109] (4) 합금 중 Al의 질량% 값에 대해서

[0110] 상기 조성식 $Si_xZn_yAl_zA_n$ 를 갖는 합금 중 Al의 질량% 값인, 식 중 z 의 범위로서는, 바람직하게는 $0 < z < 79$ 이며, 보다 바람직하게는 $0 < z \leq 51$ 이며, 더욱 바람직하게는 $2 \leq z \leq 51$ 이며, 특히 바람직하게는 $22 \leq z \leq 46$ 이다. 이것은, 합금 중 제1 첨가 원소 농도가 증가해도 전극으로서의 용량이 감소되지 않는 제2 첨가 원소 중 Al의 질량% 값(z 값)의 수치가 바람직한 범위인 $0 < z < 79$ 이면, Zn이 갖는 특성과 Al의 상승 특성에 의해, 고용량 Si 재료의 아몰퍼스-결정의 상 전이를 효과적으로 억제할 수 있다. 그 결과, 사이클 수명(사이클 내구성), 특히 50 사이클째에서의 높은 방전 용량 유지율(85% 이상, 특히 90% 이상, 그 중에서도 95% 이상)이 우수한 효과를 발현할 수 있다(표 3, 도 15 내지 도 17 참조). 또한, 고용량 Si 재료의 함유량 x 값의 수치를 일정 이상($21 \leq x < 100$)으로 유지할 수 있어, 기존의 카본계 부극 활물질에서는 실현 불가능한 현격히 높은 고용량화를 실현할 수 있다. 마찬가지로 기존의 Sn계 합금 부극 활물질과 비교해도 마찬가지로 이상의 고용량(초기 용량 824mAh/g 이상, 특히 1072mAh/g 이상)의 합금을 얻을 수 있다(표 3 및 도 14 내지 도 17 참조).

[0111] 합금 중 제2 첨가 원소 Al의 질량% 값(z 값)으로서, 보다 바람직하게는, 높은 사이클 특성(특히, 50 사이클째의 높은 방전 용량 유지율)을 유지하면서, 초기 용량도 높은 특성을 밸런스 좋게 나타내는 부극 활물질을 제공하는 관점에서는, $0 < z \leq 51$ 의 범위가 바람직하다. Li 합금화 시, 아몰퍼스-결정의 상 전이를 억제해 사이클 수명을 향상시키는 제1 첨가 원소 Zn과, 그 제1 첨가 원소 농도가 증가해도 부극 활물질(부극)으로서의 용량이 감소되지 않는 제2 첨가 원소 Al의 선정이 본 실시 형태에 있어서는 매우 중요하고 또한 유용하다. 이러한 제1 및 제2 첨가 원소에 의해, 특허문헌 1 등의 종래 공지된 3원계 합금이나 4원계 이상의 합금, 또한 Si-Zn계 합금이나 Si-Al계 합금 등의 2원계 합금과의 현저한 작용 효과의 차이가 보이는 것을 알 수 있었던 것이다. 이러한 제2 첨가 원소 Al(나아가 Al과 상호 보완 관계에 있는 제1 첨가 원소 Zn)의 함유 비율이 적절한 경우에, 양호한 특성을 갖는 Si 합금 부극 활물질이 된다(표 3 및 도 15의 굵은 실선으로 둘러싸인 조성 범위 참조). 즉, 합금 중 제2 첨가 원소 Al의 질량% 값(z 값)의 수치가, 보다 바람직한 범위인 $0 < z \leq 51$ 이면, 제1 첨가 원소 Zn과의 상승 효과(상호 보완 특성)에 의해, 합금화할 때, 아몰퍼스-결정의 상 전이를 억제해 사이클 수명을 향상시키는 효과를 유효하게 발현할 수 있다. 그 결과, 50 사이클째에서의 높은 방전 용량 유지율(85% 이상)을 유지할 수 있다(표 3 및 도 15 참조). 이 경우에는, 참고예 C의 샘플 1 내지 35에서 구체적으로 고용량화를 실현할 수 있었던 조성 범위(특히 Zn 함유량에 관해서는 $0 < z \leq 51$)를 선택한(도 15의 굵은 실선으로 둘러싸인 육각형으로 한) 것이다. 상기 조성 범위, 특히 Zn 함유량에 관해서는 $0 < z \leq 51$ 을 선택함으로써, 제1 첨가 원소 Zn과의 상승 효과(상호 보완 특성)에 의해, 기존 고용량의 Sn계 부극 활물질이나 특허문헌 1에 기재된 다원계 합금 부극 활물질과 비교해도 현격히 우수한 사이클 내구성을 실현할 수 있다. 그 결과, 50 사이클째에서의 방전 용량 유지율 85% 이상을 실현한 Si 합금 부극 활물질을 제공할 수 있다(표 3 및 도 15의 굵은 실선으로 둘러싸인 조성 범위 참조).

[0112] 합금 중 제2 첨가 원소 Al의 질량% 값(z 값)으로서 더욱 바람직하게는, 보다 높은 사이클 특성(50 사이클째에서의 높은 방전 용량 유지율)을 유지하면서, 초기 용량도 높은 특성을 매우 밸런스 좋게 나타내는 부극 활물질을 제공하는 관점에서 $2 \leq z \leq 51$ 의 범위가 바람직하다. Li 합금화 시, Zn과의 상승 효과(상호 보완 특성)에 의해 아몰퍼스-결정의 상 전이를 억제해 사이클 수명을 향상시키는 효과를 발휘할 수 있는 제2 첨가 원소 Al의 함유 비율이 보다 적절한 경우에 더욱 양호한 특성을 갖는 Si 합금 부극 활물질을 제공할 수 있기 때문이다. 즉, 더

육 바람직한 범위인 $2 \leq z \leq 51$ 이면, Zn과의 상승 효과(상호 보완 특성)에 의해, 합금화할 때, 아몰퍼스-결정의 상 전이를 억제해 사이클 수명을 향상시키는 효과를 보다 유효하게 발휘시킬 수 있다. 그 결과, 50 사이클째에서의 보다 높은 방전 용량 유지율 90% 이상을 유지할 수 있다(표 3 및 도 16 참조). 특히 이 경우에는, 참고예 C의 샘플 1 내지 35 중에서도, 고용량화 및 50 사이클째에서의 높은 방전 용량 유지율 90% 이상을 실현할 수 있었던 조성 범위(특히 Al 함유량에 관해서는 $2 \leq z \leq 51$)를 선택한(도 16의 굵은 실선으로 둘러싸인 작은 육각형으로 한) 것이다. 상기 조성 범위, 특히 Al 함유량에 관해 $2 \leq z \leq 51$ 을 선택함으로써, Zn과의 상승 특성에 의해 고용량화와 함께, 기존 고용량의 Sn계 부극 활물질이나 특허문헌 1에 기재된 다원계 합금 부극 활물질과 비교해도 현격히 우수한 사이클 내구성을 실현한 밸런스가 좋은 Si 합금 부극 활물질을 제공할 수 있다.

[0113] 합금 중 제2 첨가 원소 Al의 질량% 값(z 값)으로서, 특히 바람직하게는, 보다 높은 사이클 특성(50 사이클째에서의 높은 방전 용량 유지율)을 유지하면서, 초기 용량도 높은 특성을 가장 밸런스 좋게 나타내는 부극 활물질을 제공하는 관점에서 $22 \leq z \leq 46$ 의 범위가 바람직하다. Li 합금화 시, Zn과의 상승 효과(상호 보완 특성)에 의해 아몰퍼스-결정의 상 전이를 억제해 사이클 수명을 향상시키는 효과를 발휘할 수 있는 제2 첨가 원소 Al의 함유 비율이 가장 적절한 경우에 가장 양호한 특성을 갖는 Si 합금 부극 활물질을 제공할 수 있기 때문이다. 즉, 특히 바람직한 범위인 $22 \leq z \leq 46$ 이면, Zn과의 상승 효과(상호 보완 특성)에 의해, 합금화할 때, 아몰퍼스-결정의 상 전이를 억제해 사이클 수명을 향상시키는 효과를 보다 유효하게 발휘시킬 수 있다. 그 결과, 50 사이클째에서의 한층 더 높은 방전 용량 유지율 95% 이상을 유지할 수 있다(표 3 및 도 17 참조). 특히 이 경우에는, 참고예 C의 샘플 1 내지 35 중에서도, 한층 더 고용량화 및 50 사이클째에서의 높은 방전 용량 유지율 95% 이상을 실현할 수 있었던 조성 범위(특히 Al 함유량에 관해서는 $22 \leq z \leq 46$)를 선택한(도 17의 굵은 실선으로 둘러싸인 가장 작은 육각형으로 한) 것이다. 상기 조성 범위, 특히 Al 함유량에 관하여 $22 \leq z \leq 46$ 을 선택함으로써, Zn과의 상승 특성에 의해 고용량화와 함께, 기존 고용량의 Sn계 부극 활물질이나 특허문헌 1에 기재된 다원계 합금 부극 활물질과 비교해도 현격히 우수한 사이클 내구성을 실현한 가장 밸런스가 좋은 Si 합금 부극 활물질을 제공할 수 있다. 한편, 조성식 $Si_xZn_yAl_zA_n$ 로 표시되는 3원계 합금 Si에의 첨가 금속 원소(Zn, Al) 중 어느 한쪽을 함유하지 않는 2원계 합금(특히, $z=0$ 의 Si-Zn 합금)에서는, 높은 사이클 특성을 유지할 수 없다. 특히, 50 사이클째의 높은 방전 용량 유지율을 유지할 수 없어, 사이클 특성이 저하(열화)된다. 그로 인해, 상기한 고용량화와 함께, 우수한 사이클 내구성(50 사이클째의 특히 높은 방전 용량 유지율)을 가장 밸런스 좋은 Si 합금 부극 활물질을 제공할 수는 없다.

[0114] 여기서, $z \geq 2$, 특히 $z \geq 22$ 의 경우에는, 3200mAh/g의 초기 용량을 갖는 고용량 Si 재료 및 제1 첨가 원소 Zn과, 또한 제2 첨가 원소 Al과의 함유 비율(밸런스)이 최적인 범위(도 16 내지 도 17의 굵은 실선으로 둘러싸인 범위 참조)가 될 수 있다. 그로 인해, Al이 갖는 특성인, 아몰퍼스-결정의 상 전이를 억제할 수 있는 Zn 농도가 증가해도 부극 활물질(부극)로서의 용량 감소를 효과적으로 억제하여, 사이클 수명(특히 방전 용량 유지율)을 현격히 향상시킬 수 있다. 즉, 50 사이클째의 방전 용량 유지율 90% 이상, 특히 95% 이상을 실현할 수 있다. 그 결과, 부극 활물질(부극)로서도, 가장 양호한 특성을 발휘할 수 있고, 차량 용도 레벨에서의 고용량화를 장기간에 걸쳐 안정되고 또한 안전하게 유지할 수 있는 점에서 우수하다. 한편, $z \leq 51$, 특히 $z \leq 46$ 의 경우에는, 3200mAh/g의 초기 용량을 갖는 고용량 Si 재료 및 제1 첨가 원소 Zn과, 제2 첨가 원소 Al과의 함유 비율(밸런스)이 최적인 범위(도 15 내지 도 17의 굵은 실선으로 둘러싸인 범위 참조)가 될 수 있다. 그로 인해, Si와 Li의 합금화 시, 아몰퍼스-결정의 상 전이를 현격히 억제하고, 또한 사이클 수명(특히 50 사이클째의 방전 용량 유지율)을 대폭으로 향상시킬 수 있다. 즉, 50 사이클째의 방전 용량 유지율이 85% 이상, 특히 90% 이상, 그 중에서도 95% 이상을 실현할 수 있다. 단, z 가 상기의 최적인 범위($2 \leq z \leq 51$, 특히 $22 \leq z \leq 46$)를 벗어난 경우에도, 상기한 본 실시 형태의 작용 효과를 유효하게 발휘할 수 있는 범위이면, 본 발명의 기술 범위(권리 범위)에 포함되는 것은 물론이다.

[0115] 또한, 상기한 특허문헌 1의 실시예에서는, 불과 5 내지 6 사이클 정도에서 이미 상당한 용량 저하에 의한 사이클 특성의 열화 현상을 나타내는 것이 개시되어 있다. 즉, 특허문헌 1의 실시예에서는 5 내지 6 사이클째의 방전 용량 유지율에서 이미 90 내지 95%까지 저하되어 있고, 50 사이클째의 방전 용량 유지율은 대략 50 내지 0%까지 저하되게 된다. 한편, 상기 Si계 합금에서는 고용량 Si 재료에의 제1 첨가 원소 Zn과 제2 첨가 원소 Al이라고 하는 상호 보완 관계에 있는 조합을, 말하자면 수많은 시행착오, 게다가 다종다양한 첨가(금속 내지 비금속) 원소종의 조합에 의한 과도한 실험을 통해서(대강 조합만을) 선정할 수 있었던 것이다. 그리고, 그 조합에 있어서, 또한 Al의 함유량을 상기에 나타내는 최적의 범위로 함으로써, 50 사이클째의 방전 용량 유지율의 감소를 대폭으로 저감할 수 있는 점에서도 우수하다. 즉, Si와 Li가 합금화될 때, 제2 첨가 원소 Al(나아가 Al과 상호 보완 관계에 있는 제1 첨가 원소 Zn)의 최적 범위에 의한 현격히 현저한 상승 작용(효과)에 의해, 아몰퍼

스 상태에서 결정 상태로 전이를 억제하여, 큰 체적 변화를 방지할 수 있다. 또한, 고용량을 나타내면서 전극이 높은 사이클 내구성을 향상시킬 수 있는 점에서도 우수하다.

- [0116] (5) 합금 중 A(불가피 불순물)의 질량% 값에 대해서
- [0117] 상기 조성식 $Si_xZn_yAl_zA_a$ 를 갖는 합금 중 A의 질량% 값인, 식 중 a의 범위는 $0 \leq a < 0.5$ 이며, 바람직하게는 $0 \leq a < 0.1$ 이다. A는, 상술한 바와 같이, Si 합금에 있어서, 원료 중에 존재하거나, 제조 공정에 있어서 불가피하게 혼입되는 것이며, 본래는 불필요한 것이지만, 미량이어서, Si 합금의 특성에 영향을 미치지 않으므로, 합금 중에 함유되는 것이 허용된다.
- [0118] ($Si_xZn_yC_zA_a$ 로 표시되는 Si 합금)
- [0119] 상기 $Si_xZn_yC_zA_a$ 는, 상술한 바와 같이, 제1 첨가 원소인 Zn과, 제2 첨가 원소인 C를 선택함으로써, Li 합금화 시에, 아몰퍼스-결정의 상 전이를 억제해서 사이클 수명을 향상시킬 수 있다. 또한, 이에 의해, 종래의 부극 활물질, 예를 들어 탄소계 부극 활물질보다도 고용량의 것이 된다.
- [0120] 상기 합금의 조성에 있어서, 상기 x가 25를 초과하고 54 미만이며, 상기 y가 13을 초과하고 69 미만이며, 상기 z가 1을 초과하고 47 미만인 것이 바람직하다. 또한, 이 수치 범위는, 도 20의 부호 A가 나타내는 범위에 상당한다. 그리고, 이 Si 합금 부극 활물질은, 전기 디바이스의 부극, 예를 들어 리튬 이온 이차 전지의 부극에 사용된다. 이 경우, 상기 부극 활물질에 함유되는 합금은, 전지의 충전 시에 리튬 이온을 흡수하고, 방전 시에 리튬 이온을 방출한다.
- [0121] 보다 상세하게 설명하면, 상기 부극 활물질은 Si 합금 부극 활물질이지만, 그 중에 제1 첨가 원소인 아연(Zn)과, 제2 첨가 원소인 탄소(C)를 첨가한 것이다. 그리고, 제1 첨가 원소인 Zn과, 제2 첨가 원소인 C를 적절하게 선택함으로써, 리튬과 합금화할 때에 아몰퍼스-결정의 상 전이를 억제해서 사이클 수명을 향상시킬 수 있다. 또한, 이에 의해, 탄소계 부극 활물질보다도 고용량으로 할 수 있다. 그리고, 제1 및 제2 첨가 원소인 Zn 및 C의 조성 범위를 각각 최적화함으로써, 50 사이클 후에도 양호한 사이클 수명을 구비한 Si(Si-Zn-C계) 합금의 부극 활물질을 얻을 수 있다. 또한, Si(Si-Zn-C계) 합금의 부극 활물질에서는, 고용량이고, 고사이클 내구성을 발휘할 수 있고, 또한 초기에 있어서 높은 충방전 효율을 발휘할 수 있다.
- [0122] 이때, Si-Zn-C계 합금을 포함하는 상기 부극 활물질에 있어서, 상기 x가 25를 초과하는 경우에는 1 사이클째의 방전 용량을 충분히 확보할 수 있다. 반대로, 상기 x가 54 미만인 경우에는 종래의 순Si의 경우에 비해서 우수한 사이클 특성을 발휘할 수 있다. 또한, 상기 y가 13을 초과하는 경우에는, 종래의 순Si의 경우에 비해서 우수한 사이클 특성을 발휘할 수 있다. 반대로, 상기 y가 69 미만인 경우에는 Si 함유량의 저하를 억제할 수 있고, 초기 용량이 기존의 순Si 부극 활물질과 비교해서 저하되는 것을 효과적으로 방지할 수 있어, 초기에 있어서 고용량이고, 높은 충방전 효율을 발휘할 수 있다. 또한, 상기 z가 1을 초과하는 경우에는, 종래의 순Si의 경우에 비해서 우수한 사이클 특성을 발휘할 수 있다. 반대로 상기 z가 47 미만인 경우에는 Si 함유량의 저하를 억제할 수 있고, 초기 용량이 기존의 순Si 부극 활물질과 비교해서 저하되는 것을 효과적으로 방지할 수 있어, 초기에 있어서 고용량이고, 높은 충방전 효율을 발휘할 수 있다.
- [0123] 또한, 도 21의 부호 B가 나타내는 바와 같이, 당해 Si 합금 부극 활물질의 상기 특성을 더욱 양호한 것으로 하는 관점에서, 상기 z가 1을 초과하고 34 미만의 범위로 하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 y가 17을 초과하고 69 미만의 범위로 하는 것이 바람직하다.
- [0124] 또한, 상기 a는, $0 \leq a < 0.5$ 이며, $0 \leq a < 0.1$ 인 것이 바람직하다.
- [0125] (Si 합금의 평균 입자경)
- [0126] 상기 Si 합금의 평균 입자경은, 기존의 부극 활물질층(15)에 함유되는 부극 활물질의 평균 입자경과 동일 정도이면 되고, 특별히 제한되지 않는다. 고출력화의 관점에서는, 바람직하게는 1 내지 $20\mu m$ 의 범위이면 된다. 단, 상기 범위에 전혀 제한되는 것은 아니며, 본 실시 형태의 작용 효과를 유효하게 발휘할 수 있는 것이면, 상기 범위를 벗어나 있어도 되는 것은 물론이다. 또한, Si 합금의 형상으로서, 특별히 제한은 없고, 구 형상, 타원 형상, 원기둥 형상, 다각 기둥 형상, 비늘 조각 형상, 부정형 등일 수 있다.
- [0127] 합금의 제조 방법
- [0128] 본 형태에 관한 조성식 $Si_xZn_yM_zA_a$ 를 갖는 합금의 제조 방법으로서, 특별히 제한되는 것은 아니며, 종래 공지된

각종 제조 방법을 이용해서 제조할 수 있다. 즉, 제작 방법에 의한 합금 상태·특성의 차이는 거의 없으므로, 모든 제작 방법을 적용할 수 있다.

- [0129] 구체적으로는, 예를 들어 조성식 $Si_xZn_yM_zA_n$ 를 갖는 합금의 입자 형태의 제조 방법으로서, 예를 들어 메커니컬 알로이법, 아크 플라즈마 용융법 등을 이용할 수 있다.
- [0130] 상기의 입자 형태로 제조하는 방법에서는, 해당 입자에 바인더, 도전 보조제, 점도 조정 용제를 첨가해서 슬러리를 조정하고, 해당 슬러리를 사용해서 슬러리 전극을 형성할 수 있다. 그로 인해, 양산화(대량 생산)하기 쉽고, 실제 전지용 전극으로서 실용화하기 쉬운 점에서 우수하다.
- [0131] 이상, 부극 활물질층에 필수적으로 함유되는 소정의 Si 합금에 대하여 설명했지만, 부극 활물질층은 그 밖의 부극 활물질을 포함하고 있어도 된다. 상기 소정의 합금 이외의 부극 활물질로서는, 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 활성탄, 카본 파이버, 코크스, 소프트 카본, 또는 하드 카본 등의 카본 등의 탄소계 재료; Si나 Sn 등의 순(純)금속; 상기 소정의 조성비를 벗어난 합금계 활물질; 또는 TiO , Ti_2O_3 , TiO_2 , 또는 SiO_2 , SiO , SnO_2 등의 금속 산화물; $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ 또는 Li_7MnN 등의 리튬과 전이 금속과의 복합 산화물; Li-Pb계 합금, Li-Al계 합금, Li 등을 들 수 있다. 단, 상기 소정의 Si 합금을 부극 활물질로서 사용함으로써 나타내는 작용 효과를 충분히 발휘시킨다고 하는 관점에서는, 부극 활물질의 전량 100 질량%에 차지하는 상기 소정의 Si 합금의 함유량은, 바람직하게는 50 내지 100 질량%이며, 보다 바람직하게는 80 내지 100 질량%이며, 더욱 바람직하게는 90 내지 100 질량%이며, 특히 바람직하게는 95 내지 100 질량%이며, 가장 바람직하게는 100 질량%이다.
- [0132] 이하, 본 실시 형태의 일형태로서, 상기 Si 합금과의 조합에 있어서 적합한 탄소계 재료에 대해서, 설명한다.
- [0133] (탄소계 재료)
- [0134] 본 실시 형태의 일형태로서는, 부극 활물질로서, 상기 3원계의 Si-Zn-M계의 Si 합금 외에, 탄소계 재료를 더 함유하는 것이다.
- [0135] 본 실시 형태에 사용되는 탄소계 재료는, 특별히 제한되지 않지만, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 고결정성 카본인 흑연(그래파이트); 소프트 카본, 하드 카본 등의 저결정성 카본; 케첸 블랙, 아세틸렌 블랙, 채널 블랙, 램프 블랙, 오일 퍼니스 블랙, 서멀 블랙 등의 카본 블랙; 폴러렌, 카본 나노튜브, 카본 나노파이버, 카본 나노혼, 카본 피브릴 등의 탄소 재료를 들 수 있다. 이들 중, 흑연을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0136] 본 실시 형태에서는, 부극 활물질이, 상기 Si 합금과 함께, 탄소계 재료와 혼합되어 이루어짐으로써, 보다 높은 사이클 특성을 유지하면서, 또한 초기 용량도 높고 밸런스 좋은 특성을 나타낼 수 있다.
- [0137] 상기 Si 합금을 탄소계 재료와 혼합함으로써, 부극 활물질층 내에 Si 합금을 보다 균일하게 배치하는 것이 가능해질 수 있다. 그 결과, 부극 활물질층 내에 있어서의 Si 합금은 모두 동등한 반응성을 나타내고, 사이클 특성의 향상을 한층 더 도모할 수 있다.
- [0138] 또한, 탄소계 재료가 혼합되는 결과, 부극 활물질층 내에 있어서의 Si 합금의 함유량이 저하됨으로써, 초기 용량은 저하될 수 있다. 그러나 탄소계 재료 자체는 Li 이온과의 반응성을 갖기 때문에, 초기 용량의 저하 정도는 상대적으로 작아진다. 즉, Si 합금 및 탄소계 재료를 병용하는 경우에는, 초기 용량의 저하 작용과 비교하여, 사이클 특성의 향상 효과가 크기 때문이다.
- [0139] 또한, 탄소계 재료는, Si 합금과 대비하면, Li 이온과 반응할 때의 체적 변화가 발생하기 어렵다. 그로 인해, 상기 Si 합금과 탄소계 재료를 병용하는 경우에는, Si 합금의 체적 변화가 큰 경우에도, 부극 활물질을 전체적으로 보면, Li 반응에 수반하는 부극 활물질의 체적 변화의 영향을 상대적으로 경미한 것으로 할 수 있다. 또한, 이러한 Si 합금 및 탄소계 재료를 병용하는 경우에 있어서의 효과는, 탄소계 재료의 함유율이 클수록(Si 합금의 함유율이 작을수록), 사이클 특성이 높아지는 실시예의 결과로부터도 이해할 수 있다(표 7 및 도 25를 참조).
- [0140] 또한, 상기 Si 합금과 탄소계 재료를 병용함으로써, 소비 전기량(Wh)을 향상시킬 수 있다. 보다 상세하게는, 탄소계 재료는, Si 합금과 대비하여 상대적으로 전위가 낮다. 그 결과, 상기 Si 합금과 탄소계 재료를 병용하는 경우에는, Si 합금이 갖는 상대적으로 높은 전위를 저감할 수 있다. 그렇게 하면, 부극 전체의 전위가 저하되므로, 소비 전력량(Wh)을 향상시킬 수 있는 것이다. 이러한 Si 합금 및 탄소계 재료를 병용하는 경우에 있어서의 작용, 효과는, 전기 디바이스 중에서도, 예를 들어 차량의 용도로 사용 할 때에 특히 유리하다.
- [0141] 탄소계 재료의 형상으로서, 특별히 제한은 없고, 구 형상, 타원 형상, 원기둥 형상, 다각 기둥 형상, 비늘 조

각 형상, 부정형 등일 수 있다.

[0142] (탄소계 재료의 평균 입자경)

[0143] 또한, 탄소계 재료의 평균 입자경으로서는, 특별히 제한되지 않지만, 5 내지 25 μm 인 것이 바람직하고, 5 내지 10 μm 인 것이 보다 바람직하다. 이때, 상술한 Si 합금과의 평균 입자경과의 대비에 대해서는, 탄소계 재료의 평균 입자경은, Si 합금의 평균 입자경과 동일해도, 상이해도 되지만, 상이한 것이 바람직하다. 특히, 상기 합금의 평균 입자경이, 상기 탄소계 재료의 평균 입자경보다도 작은 것이 보다 바람직하다. 탄소계 재료의 평균 입자경이 합금의 평균 입자경보다도 상대적으로 크면, 균일하게 탄소계 재료의 입자가 배치되고, 당해 탄소계 재료의 입자 사이에 Si 합금이 배치된 구성을 가지므로, 부극 활물질층 내에 있어서 Si 합금이 균일하게 배치될 수 있다.

[0144] 상기 Si 합금 및 탄소계 재료를 병용하는 경우에 있어서, 탄소계 재료의 평균 입자경과 Si 합금의 평균 입자경과의 입자경의 비(Si 합금의 평균 입자경/탄소계 재료의 평균 입자경)는 1/250 내지 1 미만인 것이 바람직하고, 1/100 내지 1/4인 것이 보다 바람직하다.

[0145] 부극 활물질의 Si 합금 및 탄소계 재료를 병용하는 경우의 혼합비는, 특별히 제한은 없고, 원하는 용도 등에 따라서 적절히 선택될 수 있다. 그 중에서도, Si 합금 및 탄소계 재료를 병용하는 경우에 있어서의 상기 부극 활물질 중의 Si 합금의 함유율은, 3 내지 70 질량%인 것이 바람직하다. 일 실시 형태에 있어서, Si 합금 및 탄소계 재료를 병용하는 경우에 있어서의 상기 부극 활물질 중의 Si 합금의 함유율은, 30 내지 50 질량%인 것이 보다 바람직하다. 또한, 다른 일 실시 형태에 있어서는, Si 합금 및 탄소계 재료를 병용하는 경우에 있어서의 상기 부극 활물질 중의 Si 합금의 함유율은, 50 내지 70 질량%인 것이 보다 바람직하다.

[0146] Si 합금 및 탄소계 재료를 병용하는 경우에 있어서의 상기 부극 활물질 중의 상기 Si 합금의 함유율이 3 질량% 이상이면 높은 초기 용량을 얻을 수 있으므로 바람직하다. 한편, 상기 Si 합금의 함유량이 70 질량% 이하이면, 높은 사이클 특성을 얻을 수 있으므로 바람직하다.

[0147] (부극 활물질의 제조 방법)

[0148] 부극 활물질은, 특별히 제한되지 않고, 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다. 통상, 부극 활물질층은, 상기 Si 합금의 제조 방법이 사용될 수 있다. 구체적으로는, 메커니컬 알로이법, 아크 플라즈마 용융법 등을 이용하여, 입자 형태의 Si 합금을 제조한 후, 탄소계 재료(Si 합금 및 탄소계 재료를 병용하는 경우), 바인더, 도전 보조제, 및 점액 조정제를 첨가하여 슬러리를 제조하고, 해당 슬러리를 사용하여 슬러리 전극을 형성할 수 있다. 이때, Si 합금 및 탄소계 재료를 병용하는 경우에는, 입자 형태의 Si 합금의 양 및 탄소계 재료의 양을 적절히 변경함으로써, Si 합금이 원하는 함유량이 되는 부극 활물질을 제조할 수 있다.

[0149] (부극 활물질층의 신장)

[0150] 본 실시 형태에서는, 부극 활물질로서 상기한 3원계의 Si-Zn-M계의 합금을 포함하고, 부극 활물질층의 신장(δ)이 1.29 $\leq\delta<1.70\%$ 의 범위인 것을 특징으로 한다. 상기한 3원계의 Si-Zn-M계의 합금을 적용한 상태에서 부극 활물질층의 신장(δ)을 1.29% 초과로 함으로써, 충방전에 의한 부극 활물질의 팽창·수축에 의한 체적 변화에 대하여 활물질 이외의 전극(부극 활물질층)의 구성 요소를 추종할 수 있다. 그 결과, 전극(부극 활물질층) 전체의 체적 변화를 억제할 수 있어, 방전 용량의 향상률을 대폭으로 높일 수 있다. 또한, 상기한 3원계의 Si-Zn-M계의 합금을 적용한 상태에서 부극 활물질층의 신장(δ)을 1.70% 미만으로 함으로써, 부극 활물질층의 신장이 충방전에 수반하는 부극 활물질에의 리튬 이온의 반응(삽입·탈리)을 저해하는 것을 억제할 수 있다. 그 결과, 고용량·고사이클 내구성을 갖는 양호한 리튬 이온 이차 전지용 부극이 된다. 또한, 본 실시 형태의 부극 활물질층을 사용하여 이루어지는 리튬 이온 이차 전지용 부극을 사용함으로써, 고용량이고 사이클 내구성, 특히 방전 용량 향상율이 우수한 양호한 전지 특성을 갖는 리튬 이온 이차 전지가 된다. 즉, 상기한 3원계의 Si-Zn-M계의 합금을 적용한 상태에서 부극 활물질층의 신장(δ)이 1.29 이하, 및 1.70% 이상인 경우에는, 도 22에 도시한 바와 같이, 방전 용량의 향상율이 불충분해진다. 또한 3원계의 Si-Zn-M계의 합금 대신에, 고용량(3200mAh/g)의 순Si를 적용한 경우에는, 부극 활물질층의 신장(δ)을 상기 범위 내로 조정해도, 순Si가 갖는 큰 체적 변화(약 4배)에 의해, 방전 용량의 향상율이 현저하게 저하된다(도 22의 비교예 1-4, 1-5 참조).

[0151] 상기한 3원계의 Si-Zn-M계의 합금을 적용한 상태에서 부극 활물질층의 신장(δ)은 바람직하게는 1.40 $\leq\delta<1.70\%$, 보다 바람직하게는 1.40 $\leq\delta\leq 1.66\%$, 더욱 바람직하게는 1.40 $\leq\delta\leq 1.57\%$, 특히 바람직하게는 1.47 $\leq\delta\leq 1.57\%$, 그 중에서도 바람직하게는 1.53 $\leq\delta\leq 1.57\%$ 의 범위이다. 부극 활물질층의 신장(δ)을 상기한 보다 적

합한 범위로 제조하면 할수록, 더 높은 방전 용량의 향상율을 달성할 수 있는 점에서 우수하다(도 22 참조).

[0152] 부극 활물질층의 신장(δ)은 JIS K 7163(1994년)의 인장 시험 방법에 준하여 측정된 값에 의해 측정할 수 있다.

[0153] 부극 활물질층의 신장(δ)을 상기 범위 내로 조정하는 수단으로서는 특별히 제한되는 것은 아니며, 부극 활물질층 중의 성분 중, 부극 활물질층의 신장(δ)에 기여할 수 있는 도전 보조제, 바인더 등의 종류나 함유량을 적절히 조정할 수 있다. 그 중에서도 부극 활물질층 중의 각 성분의 배합 범위에 대해서는, 대략 최적이 되는 범위가 있고, 이 최적인 범위를 변경해서까지 도전 보조제, 바인더 등의 배합비(함유량)를 변경(변동)하는 것은, 전지 성능을 손상시킬 우려가 있다. 그로 인해 부극 활물질층 중의 각 성분의 배합비의 최적인 범위에 대해서는 변경하지 않고 보유 지지한 상태에서, 도전 보조제, 바인더 등의 종류(도전 보조제와 바인더의 조합)를 바꿈으로써 조정하는 것이 바람직하다. 또한, 바인더 등에 대해서는, 그 종류를 바꿈으로써, 그 결합력 등이 변화되므로, 보다 바람직하게는 최적의 바인더를 사용한 상태에서, 도전 성능에 영향을 주지 않고, 부극 활물질층의 신장(δ)을 조정 가능한 도전 보조제의 재료(종류)를 적절히 조정하는 것이 바람직하다. 상세하게는, 도전 보조제로서 사용되는 탄소 재료로서, 소정의 부피 밀도(체적) 내지 소정의 길이를 갖는 단쇄 형상이나 섬유 형상의 것을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 단쇄 형상이나 섬유 형상의 도전 보조제를 사용함으로써 충방전에 의해, 3원계의 Si-Zn-M계의 합금 활물질이 소정 범위의 체적 변화(팽창 수축)되었을 때에, 단쇄 형상이나 섬유 형상의 도전 보조제가 합금 활물질의 소정 범위의 체적 변화에 추종하여 도전성을 확보할 수 있기 때문이다. 상세하게는, 합금 활물질이 체적 수축된 상태에서는, 상기한 단쇄 형상이나 섬유 형상의 도전 보조제가 복수의 합금 활물질 입자에 얽힌 상태에서 접촉되어 있으며, 직선 형상으로 연장된 상태에 비교하면 충분한 신장값이 있는 상태에서 3차원의 전자(도전성) 네트워크를 형성하고 있다. 한편, 합금 활물질이 소정의 범위 내로 체적 팽창한 상태에서는, 상기한 단쇄 형상이나 섬유 형상의 도전 보조제가 복수의 체적 팽창한 합금 활물질 입자에 얽힌 상태를 보유 지지하면서, 어느 정도 직선 형상으로 연장된 상태를 유지할 수 있다(체적 변화에 추종할 수 있음). 그로 인해, 합금 활물질이 체적 팽창된 경우에도 3차원의 전자(도전성) 네트워크를 충분히 보유 지지할 수 있는 것이라고 할 수 있다. 이것은 고용량이고 또한 소정의 범위 내의 체적 변화를 갖는 상기한 3원계의 Si-Zn-M계의 합금 활물질을 사용한 경우에 실현할 수 있는 작용 효과(메커니즘)라고 할 수 있다. 반대로, 소정의 부피 밀도 내지 소정의 길이를 갖지 않는 벌룬 형상(케첸 블랙, 풀러렌 등)이나 비늘 조각 형상(흑연 등)의 도전 보조제에서는, 부극 활물질층의 신장(δ)이 상기 범위보다도 작아진다(비교예 1-2, 1-3 참조). 이러한 경우에는, 충방전에 의해, 3원계의 Si-Zn-M계의 합금 활물질이 소정 범위의 체적 변화(팽창 수축)되었을 때에, 벌룬 형상이나 비늘 조각 형상의 도전 보조제가 합금 활물질의 소정 범위의 체적 변화에 추종하는 것이 곤란해져, 도전성을 확보하기 어려워진다. 상세하게는, 합금 활물질이 수축된 상태에서는, 상기한 벌룬 형상이나 비늘 조각 형상의 도전 보조제가 복수의 합금 활물질 입자 표면을 피복하도록 접촉되어 있다. 그러나 체적 팽창한 상태에서는, 합금 활물질 입자의 표면적이 증대하고, 합금 활물질 입자 표면 상의 도전 보조제 입자 사이에 간극이 발생하여, 체적 팽창한 합금 활물질 입자 표면 상에 도전 보조제 입자가 분산된 상태에서 담지되게 된다. 그 결과, 벌룬 형상이나 비늘 조각 형상의 도전 보조제에 의한 3차원의 전자(도전성) 네트워크를 보유 지지할 수 없어, 방전 용량 향상율의 대폭적인 저하로 이어지는 것이라 할 수 있다(도 22의 비교예 1-2, 1-3 참조). 한편, 소정의 부피 밀도 내지 소정의 길이를 갖지 않는 장쇄 형상의 도전 보조제(장쇄 형상 아세틸렌 블랙 등)에서는, 부극 활물질층의 신장(δ)이 상기 범위보다도 커진다(비교예 1 참조). 이러한 경우에는, 합금 활물질이 수축된 상태에서는, 상기한 장쇄 형상의 도전 보조제가 복수의 합금 활물질 입자에 얽힌 상태에 있다. 그로 인해, 충전 시에 합금 활물질 입자에 얽힌 도전 보조제(나아가 바인더의 결합력 등)에 의해, 합금 활물질 입자가 체적 팽창하는 것이 저해된다. 그 결과, 충방전에 수반하는 부극 활물질에의 리튬 이온의 반응(삽입·탈리)이 저해되어, 방전 용량 향상율의 대폭적인 저하로 이어지는 것이라 할 수 있다(도 22의 비교예 1-1 참조). 또한 일부의 장쇄 형상의 도전 보조제에서는, 합금 활물질 입자의 체적 팽창에 추종할 수 없어, 이들 도전 보조제가 복수의 체적 팽창한 합금 활물질 입자에 얽힌 상태를 보유 지지할 수 없다. 그로 인해, 일부의 장쇄 형상의 도전 보조제와 접촉하는 합금 활물질 입자 사이에 형성된 3차원의 전자(도전성) 네트워크가 여러 곳에서 도중에 끊어져 버려, 방전 용량 향상율의 대폭적인 저하로 이어지는 케이스도 발생하고 있다고 할 수 있다(도 22의 비교예 1-1 참조). 또한, 고용량인 반면, 매우 큰 체적 변화(4배)를 수반하는 순Si에서는, 부극 활물질층 내에서 상기한 단쇄 형상이나 섬유 형상의 도전 보조제가 복수의 체적 팽창한 순Si 활물질 입자에 얽힌 상태에 있다. 이것은 장쇄 형상의 도전 보조제를 사용한 경우에도 마찬가지이다. 그로 인해, 충전 시에 순Si 활물질 입자에 얽힌 도전 보조제(나아가 바인더의 결합력 등)에 의해, 순Si가 체적 팽창하는 것이 저해된다. 그 결과, 충방전에 수반하는 부극 활물질에의 리튬 이온의 반응(삽입·탈리)이 저해되어, 방전 용량 향상율의 대폭적인 저하로 이어지는 것이라 할 수 있다(도 22의 비교예 1-4, 1-5 참조). 또한 일부의 단쇄 형상이나 섬유 형상의 도전 보조제에서는, 순Si 활물질 입자의 체적 팽창에 추종할 수 없어, 이들 도전 보조제가 복수의 체적 팽창한

순Si 활물질 입자에 얽힌 상태를 보유 지지할 수 없다. 그로 인해, 일부의 단쇄 형상이나 섬유 형상의 도전 보조제와 접촉하는 순Si 활물질 입자 사이에 형성된 3차원의 전자(도전성) 네트워크가 여러 곳에서 도중에 끊어져 버려, 방전 용량 향상율의 대폭적인 저하로 이어지는 케이스도 발생하고 있다고 할 수 있다(도 22의 비교예 1-4, 1-5 참조).

[0154] 상기한 도전 보조제가 합금 활물질의 체적 변화에 추종하여 도전성을 확보할 수 있는 작용기서(메커니즘)로 말하자면, 바인더에 관해서도, 합금 활물질의 소정 범위의 체적 변화에 추종하여, 그 결합력을 확보할 수 있는 것을 사용하는 것이 바람직하다고 할 수 있다. 즉, 적합한 바인더로서는, 합금 활물질의 소정 범위의 체적 변화에 추종할 수 있는 탄성물(신축성)을 갖고, 그 결합력을 보유 지지할 수 있는 것이 바람직하다고 할 수 있다. 이상의 관점에서, 본 실시 형태에 이용 가능한 도전 보조제 및 바인더에 대해, 설명한다.

[0155] (부극용 도전 보조제)

[0156] 상기한 3원계의 Si-Zn-M계의 합금 활물질을 포함하는 부극 활물질층은, 도전 보조제를 포함한다. 여기서, 도전 보조제라 함은, 부극 활물질층의 도전성을 향상시키기 위하여 배합되는 첨가물을 말한다. 이것은, 부극 활물질에 Li의 삽입·탈리가 가능한 기존의 카본(탄소 재료)을 사용할 경우에는, 도전 보조제는 특별히 필요없으나, 3원계의 Si-Zn-M계의 합금 활물질과 같이 충분한 도전성을 갖지 않을 경우에는, 도전 보조제가 필요하다. 이러한 도전 보조제로서는, 단쇄 형상 카본 블랙(단쇄 형상 아세틸렌 블랙 등), 장쇄 형상 카본 블랙(장쇄 형상 아세틸렌 블랙) 케첸 블랙(퍼니스 블랙), 채널 블랙, 서멀 블랙 등의 카본 블랙, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연(그래파이트) 등의 카본 분말; 기상법 탄소 섬유 또는 액상법 탄소 섬유[카본 나노튜브(CNT), 흑연 파이버 등], 카본 나노파이버 등의 탄소 섬유(카본 파이버); 발칸, 블랙필, 카본 나노혼, 카본 나노벌룬, 하드 카본, 풀러렌, 팽창 흑연 등의 탄소 재료를 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는 것은 물론이다. 또한, 상기 탄소 섬유는 CNT나 탄소 파이버[흑연 형상, 하드 카본 형상 등(합성 시의 연소 온도에 따라 변화)]이지만, 이들은 액상법이라도 기상법이라도 합성 가능하다. 상기한 3원계의 Si-Zn-M계의 합금 활물질을 포함하는 부극 활물질층이 도전 보조제를 포함함으로써, 당해 부극 활물질층의 내부에 있어서의 3차원의 전자(도전성) 네트워크가 효과적으로 형성되어, 전지의 출력 특성의 향상에 기여할 수 있다.

[0157] 특히, 부극 활물질층의 신장(δ)을 상기 범위 내로 조정하는데 도전 보조제를 사용할 경우에는, 3원계의 Si-Zn-M계의 합금 활물질의 소정 범위의 체적 변화에 추종하여 도전성을 확보할 수 있는 가늘고 긴 형상이나 섬유 형상의 도전 보조제를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 이러한 관점에서, 부극 활물질층의 신장(δ)을 상기 범위 내로 조정하는데 사용할 수 있는 도전 보조제로서는, 상기한 단쇄 형상이나 섬유 형상의 도전 보조제가 바람직하다. 예를 들어, 단쇄 형상 카본 블랙(단쇄 형상 아세틸렌 블랙 등); 기상법 탄소 섬유 또는 액상법 탄소 섬유[카본 나노튜브(CNT), 흑연 파이버 등], 카본 나노파이버 등의 탄소 섬유(카본 파이버) 등을 들 수 있지만, 이들에 전혀 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 탄소 섬유에 대해서도, CNT나 탄소 파이버[흑연 형상, 하드 카본 형상 등(합성 시의 연소 온도에 따라 변화)]이지만, 이들은 액상법이라도 기상법이라도 합성 가능하다. 이들 도전 보조제를 사용함으로써, 부극 활물질층의 신장(δ)을 상기 범위 내로 조정할 수 있어, 3원계의 Si-Zn-M계의 합금 활물질의 소정 범위의 체적 변화에 추종하여 도전성을 확보할 수 있다. 또한, 본 실시 형태에서는 부극 활물질층의 신장(δ)을 상기 범위 내로 조정하는데, 상기 도전 보조제 이외에도 바인더를 조합해도 된다. 그러한 경우에는 상기에 예시한 도전 보조제 이외에도, 부극 활물질층의 신장(δ)을 상기 범위 내로 할 수 있는 것이면 이용 가능하다. 이러한 도전 보조제와 바인더의 조합으로서, 예를 들어 상기한 단쇄 형상이나 섬유 형상의 도전 보조제와, 이하에 설명하는 소정의 탄성물(1GPa 초과, 7.4GPa 미만)을 갖는 바인더를 조합하는 것이 바람직하다고 할 수 있다.

[0158] 부극 활물질층에 혼입되어 이루어지는 도전 보조제의 함유량으로서, 3원계의 Si-Zn-M계의 합금 활물질을 사용할 경우에는, 정극 활물질층에 혼입되어 이루어지는 도전 보조제의 함유량과 동일 정도의 함유량으로 하는 것이 바람직하다. 즉, 부극 활물질층에 혼입되어 이루어지는 도전 보조제의 함유량도, 부극층의 전극 구성 재료의 총량에 대하여, 바람직하게는 1 내지 10 질량%, 보다 바람직하게는 2 내지 8 질량%, 특히 바람직하게는 3 내지 7 질량%의 범위로 하는 것이 바람직하다. 이것은, 부극 활물질에 상기한 3원계의 Si-Zn-M계의 합금 활물질을 사용하므로, 정극 활물질과 마찬가지로 전자 도전성이 낮은 도전 보조제를 배합함으로써 전극 저항을 저감할 수 있기 때문이다. 또한, 부극 활물질 자체가 우수한 전자 도전성을 갖는 그래파이트(흑연), 소프트 카본, 하드 카본 등의 탄소계 재료를 병용하는 경우에는, 부극 활물질층에의 도전 보조제의 함유량은, 상기 범위 내이면 되지만, 상기 범위를 벗어나도 도전 보조제의 첨가 목적을 달성할 수 있는 것이면, 본 실시 형태의 범위에 포함되는 것으로 한다.

[0159] 또한, 상기 도전 보조제와 바인더의 기능을 겸비하는 도전성 결합제를 이들 도전 보조제와 바인더 대신에 사용해도 되고, 또는 이들 도전 보조제와 바인더 중 한쪽 내지 양쪽과 병용해도 된다. 도전성 결합제로서는, 이미 시판되고 있는 TAB-2(호센 가부시끼가이샤제)를 사용할 수 있다.

[0160] (부극용 바인더)

[0161] 부극 활물질층(15)은 바인더를 포함한다. 부극용의 바인더는, 활물질끼리 또는 활물질과 집전체를 결합시켜서 전극 구조를 유지할 목적으로 첨가된다. 부극 활물질층에 사용되는 바인더로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 이하의 재료를 들 수 있다. 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에테르니트릴(PEN), 폴리아크릴로니트릴, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체, 폴리염화비닐, 스티렌·부타디엔 고무(SBR), 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 에틸렌·프로필렌 고무, 에틸렌·프로필렌·디엔 공중합체, 스티렌·부타디엔·스티렌 블록 공중합체 및 그 수소 첨가물, 스티렌·이소프렌·스티렌 블록 공중합체 및 그 수소 첨가물 등의 열가소성 고분자, 폴리불화비닐리덴(PVdF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 테트라플루오로에틸렌·헥사플루오로프로필렌 공중합체(FEP), 테트라플루오로에틸렌·퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체(PFA), 에틸렌·테트라플루오로에틸렌 공중합체(ETFE), 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PCTFE), 에틸렌·클로로트리플루오로에틸렌 공중합체(ECTFE), 폴리불화비닐(PVF) 등의 불소 수지, 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌계 불소 고무(VDF-HFP계 불소 고무), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌계 불소 고무(VDF-HFP-TFE계 불소 고무), 비닐리덴플루오라이드-펜타플루오로프로필렌계 불소 고무(VDF-PFP계 불소 고무), 비닐리덴플루오라이드-펜타플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌계 불소 고무(VDF-PFP-TFE계 불소 고무), 비닐리덴플루오라이드-퍼플루오로메틸비닐에테르-테트라플루오로에틸렌계 불소 고무(VDF-PFMVE-TFE계 불소 고무), 비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌계 불소 고무(VDF-CTFE계 불소 고무) 등의 비닐리덴플루오라이드계 불소 고무, 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 폴리불화비닐리덴, 폴리이미드, 스티렌·부타디엔 고무, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드, 폴리아미드이미드인 것이 보다 바람직하다. 이들의 적합한 바인더는, 내열성이 우수하고, 또한 전위창이 매우 넓고 정극 전위, 부극 전위 양쪽에 안정되며 부극 활물질층에 사용이 가능하게 된다. 또한, 폴리아미드와 같은 상대적으로 결합력이 강한 바인더는, Si 합금을 탄소계 재료에 적절하게 유지할 수 있다. 또한 부극 활물질층에 사용되는 바인더로서는, 상기한 바와 같이 3원계의 Si-Zn-M계의 합금 활물질의 소정 범위의 체적 변화에 추종할 수 있는 탄성률(신축성)을 갖고, 그 결합력을 확보할 수 있는 것을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 충전 시에 Si 안에 Li가 들어감으로써 합금 활물질이 팽창된다. 그 경우에 팽창한 활물질 입자 사이에 끼여 존재하는 바인더는 압축되지만, 그 압축력에 저항할 수 있는 탄성률을 가질 필요가 있다. 반대로 팽창한 활물질 입자 사이를 묶어 놓는 위치에 존재하는 바인더는 연장되지만, 이 경우에도 탄성을 보유 지지할 필요가 있다. 지나치게 연장되어 탄성체로서 기능하지 않게 된 경우에는, 수축 시에 인장된 바인더가 원래의 상태로 돌아가지 않게 되므로, 바인더로서 기능하지 않게 된다. 따라서, 바인더의 탄성률이 이하에 규정하는 하한측의 1GPa 초과이면, 합금 활물질의 팽창에 대하여 바인더가 압축되어서 손상되거나, 연장되어 탄성을 손상시키는 일 없이, 높은 방전 용량의 향상율을 발현할 수 있다. 또한 바인더의 탄성률이 이하에 규정하는 상한측의 7.4GPa 미만이면, 바인더가 지나치게 단단한 경우도 없어, 충전 시에 Si 안에 Li를 용이하게 삽입할 수 있다. 즉, 바인더의 탄성률이 너무 높지 않으면, 충방전 시에 수반하는 부극 활물질에의 Li의 삽입·탈리를 저해하지 않고 최적의 범위까지 체적 변화(팽창 수축)할 수 있다. 그 결과, 부극 활물질(Si)에의 Li 이온의 반응을 저해하는 것을 억제할 수 있어, 높은 방전 용량의 향상율을 발현할 수 있다. 이러한 관점에서, 상기 탄성률을 갖는 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아미드이미드를 사용하는 것이 바람직하다. 이들 바인더는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 병용해도 된다. 특히, 상기한 바와 같이 3원계의 Si-Zn-M계의 합금 활물질의 소정 범위의 체적 변화에 추종할 수 있는 바인더의 탄성률(신축성)에 대해서는, 이하에 설명하는 적합한 형태에 의해, 설명한다.

[0162] 본 실시 형태의 다른 형태로서는, 상기한 부극용 바인더가, 1.00GPa 초과 7.40GPa 미만의 탄성률을 갖는 수지를 포함하는 것이 바람직하다. 이것은, 바인더의 탄성률이 1.00GPa 이하라도 7.40 이상이라도, Si 합금의 체적 변화에 바인더가 추종할 수 없어, 충분한 방전 용량을 달성할 수 없을 우려가 있기 때문이다. 즉, 바인더는 Si 합금을 접촉하는 기능을 갖지만, 바인더의 탄성률이 1.00GPa 이하이면, 바인더가 유연하기 때문에, Si 합금의 팽창 시에 바인더에 대하여 인가되는 압력에 견딜 수 없다. 한편, 바인더의 탄성률이 7.40GPa 이상이면 바인더가 단단하기 때문에, Li 이온의 삽입 분리 시에 있어서의 Si 합금의 팽창이 억제되어, 충분한 Li 이온을 Si 합금에 도입할 수 없다. 여기서, 상기 소정 범위의 탄성률을 갖는 수지는, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 및 폴리아미드로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것이 바람직하고, 폴리이미드인 것이 특히 바람직

하다. 또한, 탄성률의 값은, JIS K 7163(1994년)의 인장 시험 방법에 준하여 측정된 값을 채용하는 것으로 한다. 또한, 복수의 바인더가 사용될 경우에는, 상기 소정의 탄성률을 갖는 수지가 적어도 1개 함유되어 있으면 된다.

- [0163] 여기서, 바인더의 탄성률의 값은, 바인더의 재질, 슬러리의 농도(고액비), 가교의 정도, 및 건조 온도, 건조 속도 및 건조 시간 등의 열 이력에 의존한다. 본 실시 형태에서는, 이들을 조정함으로써, 바인더의 탄성률을 상술한 원하는 범위로 조절할 수 있다.
- [0164] 여기서, 상기 소정의 탄성률을 갖는 수지를 바인더로서 사용함으로써 나타내는 작용 효과를 충분히 발휘시킨다고 하는 관점에서는, 바인더의 전량 100 질량%에 차지하는 상기 소정의 탄성률을 갖는 수지의 함유량은, 바람직하게는 50 내지 100 질량%이며, 보다 바람직하게는 80 내지 100 질량%이며, 더욱 바람직하게는 90 내지 100 질량%이며, 특히 바람직하게는 95 내지 100 질량%이며, 가장 바람직하게는 100 질량%이다.
- [0165] 또한, 부극 활물질층 중에 함유되는 바인더량은, 체적 변화가 큰 3원계의 Si-Zn-M계의 합금을 포함하는 부극 활물질을 결합할 수 있는 양이면 특별히 한정되는 것은 아니며, 바람직하게는 활물질층에 대하여 0.5 내지 15 질량%이며, 보다 바람직하게는 1 내지 10 질량%이다.
- [0166] [정극 및 부극 활물질층(13, 15)에 공통되는 요건]
- [0167] 이하에, 정극 및 부극 활물질층(13, 15)에 공통되는 요건에 대해서, 설명한다.
- [0168] 정극 활물질층(13) 및 부극 활물질층(15)에 함유될 수 있는 그 밖의 첨가제로서는, 예를 들어 전해질염(리튬염), 이온 전도성 중합체 등을 들 수 있다.
- [0169] (전해질염)
- [0170] 전해질염(리튬염)으로서는, $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 등을 들 수 있다.
- [0171] (이온 전도성 중합체)
- [0172] 이온 전도성 중합체로서는, 예를 들어 폴리에틸렌옥사이드(PEO)계 및 폴리프로필렌옥사이드(PPO)계의 중합체를 들 수 있다.
- [0173] (각 활물질층 중에 포함되는 성분 배합비)
- [0174] 정극 활물질층 및 부극 활물질층 중에 포함되는 성분의 배합비는, 특별히 한정되지 않는다. 배합비는, 비수 용매계 이차 전지에 대한 공지된 지건을 적절히 참조함으로써, 조정될 수 있다.
- [0175] (각 활물질층의 두께)
- [0176] 각 활물질층(집전체 편면의 활물질층)의 두께에 대해서도 특별히 제한은 없고, 전지에 관한 종래 공지된 지건이 적절히 참조될 수 있다. 일례를 들면, 각 활물질층의 두께는, 전지의 사용 목적(출력 중시, 에너지 중시 등), 이온 전도성을 고려하여, 통상 1 내지 $500\mu\text{m}$ 정도, 바람직하게는 2 내지 $100\mu\text{m}$ 이다.
- [0177] [집전체]
- [0178] (정극 집전체)
- [0179] 정극 집전체(11)는 도전성 재료로 구성된다. 집전체의 크기는, 전지의 사용 용도에 따라서 결정된다. 예를 들어, 고에너지 밀도가 요구되는 대형 전지에 사용되는 것이면, 면적이 큰 집전체가 사용된다. 집전체의 두께에 대해서도 특별히 제한은 없다. 집전체의 두께는, 통상은 1 내지 $100\mu\text{m}$ 정도이다. 집전체의 형상에 대해서도 특별히 제한되지 않는다. 도 1에 도시한 적층형 전지(10)에서는, 집전박 외에, 그물눈 형상(익스펜드 그리드 등) 등을 사용할 수 있다. 또한, 부극 활물질을 스퍼터법 등에 의해 박막 합금을 부극 집전체(12) 상에 직접 형성할 경우에는, 집전박을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0180] 집전체를 구성하는 재료에 특별히 제한은 없다. 예를 들어, 금속이나, 도전성 고분자 재료 또는 비도전성 고분자 재료에 도전성 필러가 첨가된 수지가 채용될 수 있다. 구체적으로는, 금속으로서는 알루미늄, 니켈, 철, 스테인리스, 티타늄, 구리 등을 들 수 있다. 이들 이외에, 니켈과 알루미늄과의 클래드재, 구리와 알루미늄과의 클래드재, 또는 이들 금속 조합의 도금재 등이 바람직하게 사용될 수 있다. 또한, 금속 표면에 알루미늄이 피복되어 이루어지는 박이라도 된다. 그 중에서도, 전자 전도성이나 전지 작동 전위, 집전체에의 스퍼터링에 의한 부극 활물질의 밀착성 등의 관점에서는, 알루미늄, 스테인리스, 구리, 니켈이 바람직하다.

- [0181] 또한, 도전성 고분자 재료로서는, 예를 들어 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리파라페닐렌, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리아크틸로니트릴, 및 폴리옥사디아졸 등을 들 수 있다. 이러한 도전성 고분자 재료는, 도전성 필러를 첨가하지 않아도 충분한 도전성을 갖기 때문에, 제조 공정의 용이화 또는 집전체의 경량화의 점에 있어서 유리하다.
- [0182] 비도전성 고분자 재료로서는, 예를 들어 폴리에틸렌[PE; 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 등], 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에테르니트릴(PEN), 폴리이미드(PI), 폴리아미드 이미드(PAI), 폴리아미드(PA), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 폴리아크틸로니트릴(PAN), 폴리메틸아크릴레이트(PMA), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리염화비닐(PVC), 폴리불화비닐리덴(PVdF), 또는 폴리스티렌(PS) 등을 들 수 있다. 이러한 비도전성 고분자 재료는, 우수한 내전위성 또는 내용매성을 가질 수 있다.
- [0183] 상기 도전성 고분자 재료 또는 비도전성 고분자 재료에는, 필요에 따라 도전성 필러가 첨가될 수 있다. 특히, 집전체의 기재가 되는 수지가 비도전성 고분자만을 함유할 경우에는, 수지에 도전성을 부여하기 위하여 필연적으로 도전성 필러가 필수가 된다. 도전성 필러는, 도전성을 갖는 물질이면 특별히 제한없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 도전성, 내전위성, 또는 리튬 이온 차단성이 우수한 재료로서, 금속 및 도전성 카본 등을 들 수 있다. 금속으로서, 특별히 제한은 없지만, Ni, Ti, Al, Cu, Pt, Fe, Cr, Sn, Zn, In, Sb, 및 K로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속 또는 이들 금속을 포함하는 합금 또는 금속 산화물을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 도전성 카본으로서, 특별히 제한은 없다. 바람직하게는, 아세틸렌 블랙, 발칸, 블랙펠, 카본 나노파이버, 케첸 블랙, 카본 나노튜브, 카본 나노혼, 카본 나노벌룬, 및 풀러렌으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유하는 것이다. 도전성 필러의 첨가량은, 집전체에 충분한 도전성을 부여할 수 있는 양이면 특별히 제한은 없고, 일반적으로는, 5 내지 35 질량% 정도이다.
- [0184] (부극 집전체)
- [0185] 부극 집전체(12)는 도전성 재료로 구성된다. 집전체의 크기는, 전지의 사용 용도에 따라서 결정된다. 예를 들어, 고에너지 밀도가 요구되는 대형 전지에 사용되는 것이면, 면적이 큰 집전체가 사용된다.
- [0186] 집전체의 형상에 대해서도 특별히 제한되지 않는다. 도 1에 도시한 적층형 전지(10)에서는, 집전박 외에, 그물눈 형상(익스펜드 그리드 등) 등을 사용할 수 있지만, 본 실시 형태에서는 집전박을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0187] 집전체를 구성하는 재료에 특별히 제한은 없다. 예를 들어, 금속이나, 도전성 고분자 재료 또는 비도전성 고분자 재료에 도전성 필러가 첨가된 수지가 채용될 수 있다.
- [0188] 구체적으로는, 금속으로서, 구리, 알루미늄, 니켈, 철, 스테인리스, 티타늄 등 또는 이들의 합금을 들 수 있다. 이들 이외에, 니켈과 알루미늄과의 클래드재, 구리와 알루미늄과의 클래드재, 또는 이들 금속 조합의 도금재 등이 사용될 수 있다. 또한, 금속 표면에 알루미늄이 피복되어 이루어지는 박이라도 된다. 전자 전도성이나 전지 작동 전위, 집전체에의 스퍼터링에 의한 부극 활물질의 밀착성 등의 관점에서, 후술하는 바와 같이 구리가 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0189] 또한, 도전성 고분자 재료로서는, 예를 들어 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리파라페닐렌, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리아크틸로니트릴, 및 폴리옥사디아졸 등을 들 수 있다. 이러한 도전성 고분자 재료는, 도전성 필러를 첨가하지 않아도 충분한 도전성을 갖기 때문에, 제조 공정의 용이화 또는 집전체의 경량화의 점에 있어서 유리하다.
- [0190] 비도전성 고분자 재료로서는, 예를 들어 폴리에틸렌[PE; 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 등], 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에테르니트릴(PEN), 폴리이미드(PI), 폴리아미드 이미드(PAI), 폴리아미드(PA), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 폴리아크틸로니트릴(PAN), 폴리메틸아크릴레이트(PMA), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리염화비닐(PVC), 폴리불화비닐리덴(PVdF), 또는 폴리스티렌(PS) 등을 들 수 있다. 이러한 비도전성 고분자 재료는, 우수한 내전위성 또는 내용매성을 가질 수 있다.
- [0191] 상기 도전성 고분자 재료 또는 비도전성 고분자 재료에는, 필요에 따라 도전성 필러가 첨가될 수 있다. 특히, 집전체의 기재가 되는 수지가 비도전성 고분자만을 함유할 경우에는, 수지에 도전성을 부여하기 위하여 필연적으로 도전성 필러가 필수가 된다.
- [0192] 도전성 필러는, 도전성을 갖는 물질이면 특별히 제한없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 도전성, 내전위성, 또는

리튬 이온 차단성이 우수한 재료로서, 금속 및 도전성 카본 등을 들 수 있다. 금속으로서는, 특별히 제한은 없지만, Ni, Ti, Al, Cu, Pt, Fe, Cr, Sn, Zn, In, Sb, 및 K로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속 또는 이들 금속을 포함하는 합금 또는 금속 산화물을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 도전성 카본으로서는, 특별히 제한은 없다. 바람직하게는, 아세틸렌 블랙, 발칸, 블랙펠, 카본 나노파이버, 케첸 블랙, 카본 나노튜브, 카본 나노혼, 카본 나노벌룬, 및 풀러렌으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유하는 것이다.

- [0193] 도전성 필러의 첨가량은, 집전체에 충분한 도전성을 부여할 수 있는 양이면 특별히 제한은 없고, 일반적으로는, 5 내지 35 질량% 정도이다.
- [0194] 본 실시 형태의 부극은, 집전체의 평면 방향으로의 탄성 신장이, 1.30% 이상인 것을 특징으로 한다. 여기서 집전체의 탄성 신장(%)은 인장 방향으로의 비례 한도까지의 탄성 신장 크기의, 원래 크기에 대한 비율(%)이다.
- [0195] 본 실시 형태의 부극은, 부극 활물질로서 특정한 3원계 Si 합금을 적용함으로써, Si 부극과 마찬가지로 높은 초기 방전 용량을 얻을 수 있는 동시에, Si와 Li가 합금화될 때의 아몰퍼스-결정의 상 전이를 억제해 사이클 수명을 향상시킨다고 하는 작용이 얻어진다.
- [0196] 그러나 상기 특정한 3원계 Si 합금을 바인더, 도전 보조제와 함께 갖는 부극 활물질층을 부극 집전체 상에 도포한 부극을 사용하여 전지를 제작한 경우, 전지의 충방전에 수반하여 부극 활물질의 팽창·수축이 발생할 수 있다. 이에 수반하여 부극 활물질층이 체적 변화되어, 부극 활물질층에 밀착되어 있는 집전체에 응력이 작용한다. 이때, 부극 활물질층의 체적 변화에 집전체를 추종할 수 없으면, 집전체가 소성 변형되어 버리고, 집전체에 주름이 발생해 버린다. 집전체에 주름이 발생하면, 부극 활물질층이 일그러져 버려, 정극과의 전극 간 거리가 불균일해져 버리므로, Li 반응성이 저하되거나, 전극 집중이 발생할 수 있다. 나아가, 집전체의 소성 변형에 의해 집전체에 균열, 과단이 발생하거나, 부극 활물질층의 직접적인 파괴로 이어질 가능성도 있다. 그 결과, 전지의 방전 용량의 저하가 발생해 버린다.
- [0197] 본 실시 형태의 부극은, 이러한 문제를 해결하는 것으로, 탄성 신장이 1.30% 이상인 부극을 사용함으로써, 충방전에 의한 부극 활물질의 팽창·수축에 의한 부극 활물질층의 체적 변화에 대하여 집전체가 탄성적으로 추종할 수 있다. 그로 인해, 부극 활물질층과 밀착되어 있는 집전체에 응력이 작용함으로써 발생할 수 있는 주름을 억제할 수 있으므로, 부극 활물질층의 일그러짐이나, 부극 활물질층 또는 집전체의 과단을 방지할 수 있다. 그 결과, 정극과의 전극 간 거리가 균일하게 유지된다. 또한, 부반응도 발생하기 어려워진다. 그로 인해, 높은 방전 용량을 얻을 수 있다. 또한, 충방전을 반복해도 집전체의 소성 변형이 일어나기 어렵기 때문에, 사이클 내구성도 향상할 수 있다.
- [0198] 또한, 탄성 신장이 1.30% 이상의 집전체이면, 가령 충방전에 수반하는 부극 활물질의 팽창·수축에 의해 부극 활물질층의 탄성이 상실된 경우라도 집전체가 부극 활물질층에 밀착하여 탄성 변형되므로, 용량이나 사이클 내구성의 저하를 최소한으로 억제할 수 있다.
- [0199] 본 실시 형태의 부극에 사용되는 집전체의 탄성 신장은, 바람직하게는 1.40% 이상이다. 집전체의 탄성 신장이 1.40% 이상이면, 본 실시 형태에서 사용되는 부극 활물질의 충방전에 수반하는 체적 변화의 정도를 고려하면, 보다 추종하기 쉽다. 그로 인해, 방전 용량의 향상율이 높고, 사이클 특성이 보다 개선될 수 있다. 또한, 집전체의 탄성 신장이 1.50% 이상이면, 본 실시 형태의 부극 활물질을 사용한 경우, 더 높은 효과를 얻을 수 있다.
- [0200] 상기 집전체의 탄성 신장이 클수록 부극 활물질층의 체적 변화에 탄성적으로 추종할 수 있으므로, 탄성 신장의 상한값은, 특별히 한정되지 않는다.
- [0201] 본 실시 형태에서 사용되는 부극 활물질은, 흑연 등의 탄소 재료와 비교하면 충방전에 수반하는 체적 변화가 크지만, 상기와 같은 집전체를 사용함으로써 집전체의 소성 변형을 억제할 수 있어, 부극 활물질층의 일그러짐, 및 이것에 기인하는 방전 용량의 저하를 억제할 수 있다. 그러나 순Si를 부극 활물질로서 사용한 경우, 충방전에 수반하는 체적 변화가 또한 크기 때문에, 상기와 같은 집전체를 사용해도 부극 활물질층의 체적 변화에 충분히 추종할 수 없어, 방전 용량의 저하를 방지하는 것이 어려운 경우가 있다. 본 실시 형태에서 사용되는 3원계 Si 합금의 활물질의 경우, 집전체의 탄성 신장이 1.30% 이상이면 되고, 방전 용량 및 사이클 특성이 우수한 전지를 얻을 수 있다(도 25 참조).
- [0202] 또한, 본 명세서 중, 집전체의 탄성 신장(%)은 JIS K 6251(2010년)의 인장 시험 방법에 준하여 측정된 값을 사용하는 것으로 한다. 또한, 집전체의 탄성 신장(%)은 25℃에서 측정했을 때의 값이다.

- [0203] 본 실시 형태에 있어서의 집전체는, 인장 강도가, 150N/mm² 이상인 것이 바람직하다. 인장 강도가 150N/mm² 이상이면, 집전체의 파단을 방지하는 효과가 높다.
- [0204] 또한, 본 명세서 중, 집전체의 인장 강도(N/mm²)는 JIS K 6251(2010년)의 인장 시험 방법에 준하여 측정된 값을 사용하는 것으로 한다. 또한, 집전체의 인장 강도(N/mm²)는 25℃에서 측정했을 때의 값이다.
- [0205] 본 실시 형태에 있어서의 집전체는, 탄성 신장이 1.30% 이상이면, 상술한 바와 같이 집전체를 구성하는 재료에 특별히 제한은 없고, 바람직하게는 구리, 알루미늄, 니켈, 철, 스테인리스강, 티타늄, 코발트 등의 금속, 또는 이들 금속의 합금이 사용될 수 있다.
- [0206] 상기한 금속 중에서도, 구리, 니켈, 스테인리스, 또는 이들에 다른 금속을 첨가한 합금을 사용한 금속박이 기계적 강도, 활물질층과의 밀착성, 화학적 안정성, 전지 반응이 진행되는 전위에 있어서의 전기 화학적인 안정성, 도전성, 비용 등의 관점에서 바람직하다. 특히 구리 또는 구리의 합금은, 표준 산화 환원 전위의 이유에서 특히 바람직하다.
- [0207] 구리박은, 압연 구리박(압연법에 의해 얻어지는 구리박) 또는 전해 구리박(전해법에 의해 얻어지는 구리박)을 사용할 수 있다. 구리 합금박에 대해서도, 전해 구리 합금박 또는 압연 구리 합금박 모두 사용할 수 있다. 본 실시 형태의 부극에 있어서는, 인장 강도가 크고 굴곡성이 우수하므로, 압연 구리박 또는 압연 구리 합금박을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0208] 구리의 합금으로서는, 구리에, 예를 들어 Zr, Cr, Zn, Sn 등의 원소를 첨가한 합금이 바람직하게 사용될 수 있다. 이러한 합금은, 순구리와 비교하여, 탄성률이 높고, 부극 활물질층의 체적 변화에 추종하기 쉽고 소성 변형이 발생하기 어렵다. 이로 인해, 집전체의 주름이나 파단이 발생하기 어렵다. 또한, 구리에 Zr, Cr, Zn, Sn 등의 원소를 첨가한 합금은 순구리와 비교하여 내열성이 향상될 수 있다. 특히, 연화점이, 부극의 제조 공정에 있어서 부극 활물질을 포함하는 슬러리를 집전체 상에 도포하여 건조할 때의 열 처리 온도(약 300℃)보다도 높은 합금이면, 열 처리 후도 탄성이 유지될 수 있으므로 바람직하다. 그 중에서도, Cr, Zn, Sn을 첨가한 합금이, 열 처리 후의 탄성 유지의 이유에서 바람직하다. 이들 합금 원소는, 1종류라도, 2종류 이상 함유되어도 된다. 이들 합금 원소의 함유량은 합계가, 예를 들어 0.01 내지 0.9 질량%이며, 바람직하게는 0.03 내지 0.9 질량%이며, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 0.9 질량%이다. 합금 원소의 함유량이 0.03 질량% 이상이면, 열 처리 후의 탄성 유지의 이유에서 적합하다.
- [0209] 탄성 신장이 1.30% 이상인 집전체를 얻는 방법은 특별히 제한되지 않는다. 본 실시 형태의 집전체가 금속박을 함유하는 경우, 가열, 냉각, 압력, 불순물 원소 첨가에 의해 기계적 특성을 변화시킬 수 있다. 또한, 상기의 신장을 갖는 시판되고 있는 금속박을 사용해도 된다.
- [0210] 부극의 집전체 두께에 대해서도 특별히 한정되지 않지만, 본 실시 형태의 부극에 있어서는, 5 내지 15μm인 것이 바람직하고, 5 내지 10μm인 것이 보다 바람직하다. 5μm 이상이면, 충분한 기계적 강도를 얻을 수 있으므로 바람직하다. 15μm 이하이면, 전지의 박형화의 점에서 바람직하다.
- [0211] 또한, 쌍극형 전극용의 집전체에 대해서도, 부극 집전체와 마찬가지로의 것을 사용하면 된다. 특히 정극 전위 및 부극 전위에 대한 내성을 갖는 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0212] [전해질층]
- [0213] 전해질층(17)을 구성하는 전해질로서는, 액체 전해질 또는 중합체 전해질이 사용될 수 있다.
- [0214] 액체 전해질은, 가소제인 유기 용매에 지지염인 리튬염이 용해된 형태를 갖는다. 가소제로서 사용될 수 있는 유기 용매로서는, 예를 들어 에틸렌카르보네이트(EC), 프로필렌카르보네이트(PC), 디에틸카르보네이트(DEC), 디메틸카르보네이트(DMC) 등의 카르보네이트류가 예시된다. 또한, 지지염(리튬염)으로서, LiBETI 등의 전극의 활물질층에 첨가될 수 있는 화합물이 마찬가지로 채용될 수 있다.
- [0215] 한편, 중합체 전해질은, 전해액을 함유하는 겔 전해질과, 전해액을 함유하지 않는 진성 중합체 전해질로 분류된다.
- [0216] 겔 전해질은, 이온 전도성 중합체를 함유하는 매트릭스 중합체에, 상기 액체 전해질(전해액)이 주입되어 이루어지는 구성을 갖는다. 매트릭스 중합체로서 사용되는 이온 전도성 중합체로서는, 예를 들어 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리프로필렌옥사이드(PPO), 및 이들 공중합체 등을 들 수 있다. 이러한 폴리알킬렌옥사이드계 중합체에는, 리튬염 등의 전해질염이 잘 용해될 수 있다.

- [0217] 겔 전해질 중의 상기 액체 전해질(전해액)의 비율로서는, 특별히 제한되어야 하는 것은 아니지만, 이온 전도도 등의 관점에서, 수 질량% 내지 98 질량% 정도로 하는 것이 바람직하다. 본 실시 형태에서는, 전해액의 비율이 70 질량% 이상의, 전해액이 많은 겔 전해질에 대해서, 특히 효과가 있다.
- [0218] 또한, 전해질층이 액체 전해질이나 겔 전해질이나 진성 중합체 전해질로 구성될 경우에는, 전해질층에 세퍼레이터를 사용해도 된다. 세퍼레이터(부직포를 포함함)의 구체적인 형태로서는, 예를 들어 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀을 함유하는 미다공막이나 다공질의 평판, 나아가 부직포를 들 수 있다.
- [0219] 진성 중합체 전해질은, 상기 매트릭스 중합체에 지지염(리튬염)이 용해되어 이루어지는 구성을 갖고, 가스제인 유기 용매를 함유하지 않는다. 따라서, 전해질층이 진성 중합체 전해질로 구성될 경우에는 전지로부터의 누액의 염려가 없어, 전지의 신뢰성이 향상될 수 있다.
- [0220] 겔 전해질이나 진성 중합체 전해질의 매트릭스 중합체는, 가교 구조를 형성함으로써, 우수한 기계적 강도를 발현할 수 있다. 가교 구조를 형성시키기 위해서는, 적당한 중합 개시제를 사용하여, 고분자 전해질 형성용의 중합성 중합체(예를 들어, PEO나 PPO)에 대하여 열 중합, 자외선 중합, 방사선 중합, 전자선 중합 등의 중합 처리를 실시하면 된다.
- [0221] [집전판 및 리드]
- [0222] 전지 외부로 전류를 취출할 목적으로, 집전판을 사용해도 된다. 집전판은 집전체나 리드에 전기적으로 접속되고, 전지 외장재인 라미네이트 시트의 외부로 취출된다.
- [0223] 집전판을 구성하는 재료는, 특별히 제한되지 않고, 리튬 이온 이차 전지용의 집전판으로서 종래 사용되고 있는 공지된 고도전성 재료가 사용될 수 있다. 집전판의 구성 재료로서는, 예를 들어 알루미늄, 구리, 티타늄, 니켈, 스테인리스강(SUS), 이들 합금 등의 금속 재료가 바람직하고, 보다 바람직하게는 경량, 내식성, 고도전성의 관점에서 알루미늄, 구리 등이 바람직하다. 또한, 정극 집전판과 부극 집전판에서는, 동일한 재질이 사용되어도 되고, 다른 재질이 사용되어도 된다.
- [0224] 정극 단자 리드 및 부극 단자 리드에 관해서도, 필요에 따라 사용한다. 정극 단자 리드 및 부극 단자 리드의 재료는, 공지된 리튬 이온 이차 전지에서 사용되는 단자 리드를 사용할 수 있다. 또한, 전지 외장재(29)로부터 취출된 부분은, 주변기구나 배선 등에 접촉하여 누전되거나 하여 제품(예를 들어, 자동차 부품, 특히 전자 기기 등)에 영향을 주지 않도록, 내열 절연성의 열수축 튜브 등에 의해 피복하는 것이 바람직하다.
- [0225] [전지 외장재]
- [0226] 전지 외장재(29)로서는, 공지된 금속 캔 케이스를 사용할 수 있는 이외에, 발전 요소를 덮을 수 있는, 알루미늄을 함유하는 라미네이트 필름을 사용한 주머니 형상의 케이스가 사용될 수 있다. 해당 라미네이트 필름에는, 예를 들어 PP, 알루미늄, 나일론을 이 순서대로 적층하여 이루어지는 3층 구조의 라미네이트 필름 등을 사용할 수 있지만, 이들에 전혀 제한되는 것은 아니다. 고출력화나 냉각 성능이 우수하고, EV, HEV용의 대형 기기용 전지에 적절하게 이용할 수 있다고 하는 관점에서, 라미네이트 필름이 바람직하다.
- [0227] 또한, 상기의 리튬 이온 이차 전지는, 종래 공지된 제조 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0228] <리튬 이온 이차 전지의 외관 구성>
- [0229] 도 2는, 적층형의 편평한 리튬 이온 이차 전지의 외관을 나타낸 사시도이다.
- [0230] 도 2에 도시한 바와 같이, 적층형의 편평한 리튬 이온 이차 전지(50)에서는, 직사각 형상의 편평한 형상을 갖고 있으며, 그 양측부로부터는 전력을 취출하기 위한 정극 집전판(58), 부극 집전판(59)이 인출되어 있다. 발전 요소(57)는 리튬 이온 이차 전지(50)의 전지 외장재(52)에 의해 싸여지고, 그 주위는 열 용착되어 있으며, 발전 요소(57)는 정극 집전판(58) 및 부극 집전판(59)을 외부로 인출한 상태에서 밀봉되어 있다. 여기서, 발전 요소(57)는 도 1에 도시한 리튬 이온 이차 전지(적층형 전지)(10)의 발전 요소(21)에 상당하는 것이다. 발전 요소(57)는 정극(정극 활물질층)(13), 전해질층(17) 및 부극(부극 활물질층)(15)으로 구성되는 단전지층(단셀)(19)이 복수 적층된 것이다.
- [0231] 또한, 상기 리튬 이온 이차 전지는, 적층형의 편평한 형상의 것(라미네이트 셀)에 제한되는 것은 아니다. 권회형의 리튬 이온 전지에서는, 원통형 형상의 것(코인셀)이나 각기둥형 형상(각형 셀)의 것, 이러한 원통형 형상의 것을 변형시켜서 직사각 형상의 편평한 형상으로 한 것과 같은 것, 또한 실린더 형상 셀이라도 되는 등, 특별히 제한되는 것은 아니다. 상기 원통형이나 각기둥형의 형상의 것에서는, 그 외장재에, 라미네이트 필름을

사용해도 되고, 종래의 원통 캔(금속 캔)을 사용해도 되는 등, 특별히 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는, 발전 요소가 알루미늄 라미네이트 필름으로 외장된다. 당해 형태에 의해, 경량화가 달성될 수 있다.

- [0232] 또한, 도 2에 도시한 정극 집전판(58), 부극 집전판(59)의 취출에 관해서도, 특별히 제한되는 것은 아니다. 정극 집전판(58)과 부극 집전판(59)을 같은 변으로부터 인출하도록 해도 되고, 정극 집전판(58)과 부극 집전판(59)을 각각 복수로 나누어, 각 변으로부터 취출하는 방법으로 해도 되는 등, 도 2에 도시한 것에 제한되는 것은 아니다. 또한, 권회형의 리튬 이온 전지에서는, 집전판 대신에, 예를 들어 원통 캔(금속 캔)을 이용하여 단자를 형성하면 된다.
- [0233] 상기한 바와 같이, 본 실시 형태의 리튬 이온 이차 전지용의 부극 활물질을 사용하여 이루어지는 부극 및 리튬 이온 이차 전지는, 전기 자동차나 하이브리드 전기 자동차나 연료 전지차나 하이브리드 연료 전지 자동차 등의 대용량 전원으로서, 적절하게 이용할 수 있다. 즉, 고체적 에너지 밀도, 고체적 출력 밀도가 요구되는 차량 구동용 전원이나 보조 전원에 적절하게 이용할 수 있다.
- [0234] 또한, 상기 실시 형태에서는, 전기 디바이스로서, 리튬 이온 전지를 예시했지만, 이것에 제한되는 것은 아니며, 다른 타입의 이차 전지, 나아가 일차 전지에도 적용할 수 있다. 또한 전지뿐만 아니라 캐패시터에도 적용할 수 있다.
- [0235] <실시예>
- [0236] 본 발명을, 이하의 실시예를 사용하여 더욱 상세하게 설명한다. 단, 본 발명의 기술적 범위가 이하의 실시예에만 제한되는 것은 아니다.
- [0237] 처음에, 참고예로서, 본 발명에 관한 전기 디바이스용 부극을 구성하는 화학식 (1)로 표시되는 Si 합금에 관한 성능 평가를 행하였다.
- [0238] (참고예 A): $Si_xZn_yV_zA_a$ 에 대한 성능 평가
- [0239] [1] 부극의 제작
- [0240] 스퍼터 장치로서, 독립 제어 방식의 3원 DC 마그네트론 스퍼터 장치(야마토 기기 고교 가부시끼가이샤제, 콤비나트리얼 스퍼터 코팅 장치, 건-샘플 간 거리: 약 100mm)를 사용하였다. 이 장치를 사용하여, 두께 20 μ m의 니켈박으로 이루어지는 기관(집전체) 상에, 다음의 타깃 및 성막 조건 하에서, 각 조성을 갖는 부극 활물질 합금의 박막을 각각 성막하였다. 그 결과, 표 1에 나타내는 조성을 갖는 부극 활물질 합금의 박막을 구비한, 도합 31종의 부극 샘플을 얻었다(참고예 1 내지 9 및 참고 비교예 1 내지 27).
- [0241] (1) 타깃(가부시끼가이샤 고준도 가가꾸 쟈쥬쇼제, 순도: 4N)
- [0242] Si: 50.8mm 직경, 3mm 두께(두께 2mm의 무산소 구리제 백킹 플레이트 구비)
- [0243] Zn: 50.8mm 직경, 5mm 두께
- [0244] V: 50.8mm 직경, 5mm 두께
- [0245] (2) 성막 조건
- [0246] 베이스 압력: $\sim 7 \times 10^{-6}$ Pa
- [0247] 스퍼터 가스종: Ar(99.9999% 이상)
- [0248] 스퍼터 가스 도입량: 10sccm
- [0249] 스퍼터 압력: 30mTorr
- [0250] DC 전원: Si(185W), Zn(0 내지 50W), V(0 내지 150W)
- [0251] 프레스퍼터 시간: 1min
- [0252] 스퍼터 시간: 10min
- [0253] 기관 온도: 실온(25 $^{\circ}$ C)
- [0254] 즉, 상기와 같은 Si 타깃, Zn 타깃 및 V 타깃을 사용하여, 스퍼터 시간을 10분으로 고정하고, DC 전원의 파워를

상기 범위에서 각각 변화시켰다. 이와 같이 하여, Ni 기판 상에 아몰퍼스 상태의 합금 박막을 성막하고, 다양한 조성의 합금 박막을 구비한 부극 샘플을 얻었다.

- [0255] 여기서, 샘플 제작 조건의 여러 예를 나타내면, 샘플 No.22(참고예)에서는, DC 전원 1(Si 타깃)을 185W, DC 전원 2(Zn 타깃)를 40W, DC 전원 3(V 타깃)을 75W로 하였다. 또한, 샘플 No.30(비교 참고예)에서는, DC 전원 1(Si 타깃)을 185W, DC 전원 2(Zn 타깃)를 0W, DC 전원 3(V 타깃)을 80W로 하였다. 또한, 샘플 No.35(비교 참고예)에서는, DC 전원 1(Si 타깃)을 185W, DC 전원 2(Zn 타깃)를 42W, DC 전원 3(V 타깃)을 0W로 하였다.
- [0256] 이들 합금 박막의 성분 조성을 표 1 및 도 3에 나타내었다. 또한, 얻어진 합금 박막의 분석은, 다음의 분석법, 분석 장치에 의하였다.
- [0257] (3) 분석 방법
- [0258] 조성 분석: SEM-EDX 분석(니혼덴시 가부시끼가이샤제), EPMA 분석(니혼덴시 가부시끼가이샤제)
- [0259] 막 두께 측정(스퍼터레이트 산출을 위해): 막 두께 측정기(가부시끼가이샤 도쿄 인스트루먼트제)
- [0260] 막 상태 분석: 라만 분광 측정(브루커사제).
- [0261] [2] 전지의 제작
- [0262] 상기에 의해 얻어진 각 부극 샘플과 리튬박으로 이루어지는 대향 전극(정극)을 세퍼레이터를 개재해서 대향시킨 후, 전해액을 주입함으로써, IEC60086에 규정된 CR2032형 코인셀을 각각 제작하였다.
- [0263] 또한, 대향 전극의 리튬박은, 혼조 금속 가부시끼가이샤제 리튬 포일을 사용하여, 직경 15mm, 두께 200 μ m로 편칭한 것을 사용하였다. 또한, 세퍼레이터는 셀 가드사제 셀 가드 2400을 사용하였다. 또한, 상기 전해액으로서, 에틸렌카르보네이트(EC)와 디에틸카르보네이트(DEC)를 1: 1의 용적비로 혼합한 혼합 비수 용매 중에, LiPF₆(육불화 인산리튬)을 1M의 농도가 되도록 용해시킨 것을 사용하였다. 또한, 대향 전극에는, 정극 슬러리 전극[예를 들어, LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄, Li(Ni, Mn, Co)O₂, Li(Li, Ni, Mn, Co)O₂, LiRO₂-LiMn₂O₄(R=Ni, Mn, Co 등의 전이 금속 원소)]이라도 가능하다.
- [0264] [3] 전지의 충방전 시험
- [0265] 상기에 의해 얻어진 각각의 전지에 대하여 다음의 충방전 시험을 실시하였다.
- [0266] 즉, 충방전 시험기를 사용하여, 300K(27℃)의 온도로 설정된 항온조 중에서, 충전 및 방전을 행하였다. 또한, 충방전 시험기로서는 호쿠또한 덴코 가부시끼가이샤제 HJ0501SM8A를 사용하고, 항온조로서는 에스팩 가부시끼가이샤제 PFU-3K를 사용하였다.
- [0267] 그리고, 충전 과정, 즉 평가 대상인 부극에의 Li 삽입 과정에서는, 정전류·정전압 모드로서, 0.1mA로 2V에서 10mV까지 충전하였다. 그 후, 방전 과정, 즉 상기 부극으로부터의 Li 탈리 과정에서는, 정전류 모드라고 하고, 0.1mA, 10mV에서 2V까지 방전하였다. 이상의 충방전 사이클을 1 사이클로 하여, 이것을 50회 반복하였다.
- [0268] 그리고, 1 사이클째 및 50 사이클째의 방전 용량을 구하였다. 이 결과를 표 1에 아울러 나타낸다. 또한, 표 1에 있어서의 「50 사이클째의 방전 용량 유지율(%)」이라 함은, 1 사이클째의 방전 용량에 대한 50 사이클째의 방전 용량의 비율[(50 사이클째의 방전 용량)/(1 사이클째의 방전 용량)×100]을 나타낸다. 또한, 충방전 용량은 합금 중량당 산출한 값을 나타내고 있다.
- [0269] 또한, 본 명세서 중에 있어서, 「방전 용량(mAh/g)」은, pure Si(순Si) 또는 합금 중량당의 것이며, Si-Zn-M(M=V, Sn, Al, C) 합금[Si-M 합금, pure Si(순Si) 또는 Si-Zn 합금]에 Li가 반응할 때의 용량을 나타낸다. 또한, 본 명세서 중에 「초기 용량」이라고 표기되어 있는 것이, 초기 사이클(1 사이클째)의 「방전 용량(mAh/g)」에 상당하는 것이다.

[0270] [표 1]

No.	조성(질량%)			1 사이클제	50 사이클제		구분
	Si	Zn	V	방전 용량 (mAh/g)	방전 용량 (mAh/g)	방전 용량 유지율 (%)	
1	41	8	51	1075	986	89	참고예 A1
2	31	5	64	697	648	90	비교 참고예 A1
3	59	20	21	1662	1378	82	비교 참고예 A2
4	39	13	48	1019	962	91	참고예 A2
5	29	10	61	676	658	93	비교 참고예 A3
6	54	27	19	1467	1311	87	비교 참고예 A4
7	37	18	45	989	952	93	참고예 A3
8	28	14	59	687	691	95	비교 참고예 A5
9	49	33	18	1405	1252	87	비교 참고예 A6
10	34	23	43	912	885	93	참고예 A4
11	27	17	56	632	653	96	비교 참고예 A7
12	46	37	17	1261	1112	84	비교 참고예 A8
13	33	27	40	862	836	93	참고예 A5
14	51	9	40	1413	1178	81	비교 참고예 A9
15	35	6	59	841	815	93	참고예 A6
16	27	5	68	570	542	90	비교 참고예 A10
17	47	16	37	1245	1148	90	참고예 A7
18	33	11	56	821	782	93	참고예 A8
19	26	9	65	532	541	95	비교 참고예 A11
20	31	16	53	746	765	94	비교 참고예 A12
21	25	12	63	566	576	94	비교 참고예 A13
22	41	27	32	1079	1045	93	참고예 A9
23	30	20	50	699	718	94	비교 참고예 A14
24	24	16	60	530	567	97	비교 참고예 A15
25	22	22	56	481	492	93	비교 참고예 A16
26	100	0	0	3232	1529	47	비교 참고예 A17
27	65	0	35	1451	1241	85	비교 참고예 A18
28	53	0	47	1182	1005	85	비교 참고예 A19
29	45	0	55	986	824	83	비교 참고예 A20
30	34	0	66	645	589	90	비교 참고예 A21
31	30	0	70	564	510	88	비교 참고예 A22
32	27	0	73	459	422	86	비교 참고예 A23
33	25	0	75	366	345	86	비교 참고예 A24
34	75	25	0	2294	1742	76	비교 참고예 A25
35	58	42	0	1625	1142	70	비교 참고예 A26
36	47	53	0	1302	961	74	비교 참고예 A27

[0271]

[0272]

이상의 결과, 각 성분이 특정 범위 내에 있는 Si-Zn-V계 합금을 부극 활물질로서 사용한 전지에 있어서는, 초기 용량과 사이클 특성의 밸런스가 우수한 것이 확인되었다. 특히, x가 33 내지 50이고, y가 0을 초과하여 46 이하이고, z가 21 내지 67 범위의 합금 조성을 갖는 Si-Zn-V계 합금을 부극 활물질로서 사용한 전지가 초기 용량과 사이클 특성의 밸런스가 특히 우수한 것을 확인할 수 있었다. 상세하게는 상기 범위의 조성을 갖는 Si 합금 부극 활물질을 사용한 전지에 상당하는 No.1, 4, 7, 10, 13, 15, 17, 18 및 22(참고예 A1 내지 A9)의 전지는, 800mAh/g를 초과하는 초기 용량 및 89% 이상의 방전 용량 유지율을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이것으로부터 참고예 A1 내지 A9의 전지에서는, 초기 용량과 사이클 특성의 밸런스가 특히 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[0273]

(참고예 B): $Si_xZn_ySn_zA_n$ 에 대한 성능 평가

[0274]

[1] 부극의 제작

[0275]

참고예 A의 (1)에 있어서의 타깃의 「Zn: 50.8mm 직경, 5mm 두께」를 「Zn: 50.8mm 직경, 3mm 두께」로, 「V: 50.8mm 직경, 5mm 두께」를 「Sn: 50.8mm 직경, 5mm 두께」로 변경하였다. 또한 (2)에 있어서의 DC 전원의 「Zn(0 내지 50W), V(0 내지 150W)」를 「Zn(0 내지 150W), Sn(0 내지 40W)」로 변경하였다. 상기 변경을 제외하고는, 참고예 A와 마찬가지로의 방법으로, 도합 44종의 부극 샘플을 제작했다(참고예 B1 내지 B32 및 비교 참고예 B1 내지 B14).

[0276]

즉, 상기와 같은 Si 타깃, Zn 타깃 및 Sn 타깃을 사용해 스퍼터 시간을 10분으로 고정하고, DC 전원의 파워를 상기 범위에서 각각 변화시켰다. 이와 같이 하여, Ni 기관 상에 아몰퍼스 상태의 합금 박막을 성막하고, 다양

한 조성의 합금 박막을 구비한 부극 샘플을 얻었다.

- [0277] 또한, 상기 (2)에 있어서의 DC 전원에 대해서, 샘플 제작 조건의 여러 예를 나타내면, 참고예 B4에서는, DC 전원 1(Si 타깃)을 185W, DC 전원 2(Sn 타깃)를 22W, DC 전원 3(Zn 타깃)을 100W로 하였다. 또한, 비교 참고예 B2에서는, DC 전원 1(Si 타깃)을 185W, DC 전원 2(Sn 타깃)를 30W, DC 전원 3(Zn 타깃)을 0W로 하였다. 또한, 비교 참고예 B5에서는, DC 전원 1(Si 타깃)을 185W, DC 전원 2(Sn 타깃)를 0W, DC 전원 3(Zn 타깃)을 25W로 하였다.
- [0278] 이들 합금 박막의 성분 조성을 표 2-1, 표 2-2에 나타내었다. 또한, 얻어진 합금 박막의 분석은, 참고예 A와 마찬가지로의 분석법, 분석 장치에 의하였다.
- [0279] [2] 전지의 제작
- [0280] 참고예 A와 마찬가지로의 방법으로 CR2032형 코인셀을 제작하였다.
- [0281] [3] 전지의 충방전 시험
- [0282] 참고예 A와 마찬가지로의 방법으로 전지의 충방전 시험을 행하였다. 단, 참고예 A에서는, 충방전 사이클을 50회 반복한 것에 반해, 본 참고예 B에서는 충방전 사이클을 100회 반복하였다.
- [0283] 그리고, 1 사이클째, 50 사이클 및 100 사이클째의 방전 용량을 구하였다. 1 사이클째의 방전 용량에 대한 50 사이클째와 100 사이클째의 방전 용량 유지율(%)을 각각 산출하였다. 이 결과를 표 2-1, 표 2-2에 아울러 나타내는 동시에, 각각 도 9 내지 도 11에 도시하였다. 표 2-1 및 표 2-2 중의 50 사이클째와 100 사이클째의 방전 용량 유지율(%)에 대해서는, 예를 들어 50 사이클째의 방전 용량 유지율(%)은 $[(50 \text{ 사이클째의 방전 용량}) / (1 \text{ 사이클째의 방전 용량})] \times 100$ 으로 하여 산출하였다.

[0284] [표 2-1]

참고예 B	조성(질량%)			1 사이클제의 방전 용량 (mAh / g)	방전 용량 유지율(%)	
	Si	Zn	Sn		50 사이클제	100 사이클제
1	57	36	7	2457	94	69
2	53	40	7	2357	100	89
3	47	47	6	2200	100	98
4	42	53	5	2121	100	100
5	37	58	5	1857	96	93
6	35	61	4	1813	93	61
7	53	27	20	2022	92	64
8	49	33	18	1897	93	72
9	45	38	17	1712	94	72
10	42	42	16	1659	100	80
11	40	45	15	1522	100	84
12	37	49	14	1473	100	92
13	51	9	40	2031	92	53
14	44	22	34	1803	92	58
15	41	27	32	1652	93	60
16	38	32	30	1547	94	70
17	36	36	28	1448	100	82
18	32	43	25	1253	100	84
19	42	8	50	1626	92	61
20	39	13	48	1603	92	65
21	37	19	44	1501	92	68
22	35	23	42	1431	93	69
23	33	27	40	1325	92	70
24	30	34	36	1248	100	83
25	36	6	58	1522	92	58
26	34	12	54	1453	95	67
27	32	16	52	1362	96	72
28	29	24	47	1249	76	74
29	27	30	43	1149	94	82
30	25	34	41	1094	93	87
31	27	18	55	1191	92	78
32	26	21	53	1142	92	77

[0285]

[0286] [표 2-2]

비교 참고예 B	조성(질량%)			1 사이클제의 방전 용량 (mAh / g)	방전 용량 유지율(%)	
	Si	Zn	Sn		50 사이클제	100 사이클제
1	100	0	0	3232	47	22
2	56	0	44	1817	91	42
3	45	0	55	1492	91	42
4	38	0	62	1325	91	42
5	90	10	0	3218	82	36
6	77	23	0	2685	82	39
7	68	32	0	2398	82	39
8	60	40	0	2041	83	37
9	54	46	0	1784	83	32
10	49	51	0	1703	75	24
11	31	65	4	1603	91	40
12	64	12	24	2478	91	37
13	23	30	47	996	72	42
14	21	35	44	912	66	31

[0287]

[0288] 이상의 결과, 각 성분이 특정 범위 내, 즉 도 5에서 나타내는 범위 X 내에 있는 Si-Zn-Sn계 합금을 부극 활물질로서 사용한 참고예 B(표 2-1 참조)의 전지에 있어서는, 도 9에서 나타낸 바와 같이 적어도 1000mAh/g를 초과하는 초기 용량을 구비하고 있다. 그리고, 도 10 및 도 11에서 나타낸 바와 같이, 도 5의 범위 X 내에 있는 Si-Zn-Sn계 합금의 부극 활물질은, 50 사이클 후에는 92% 이상, 100 사이클 후에는 50%를 초과하는 방전 용량 유지

율을 나타내는 것이 확인되었다(표 2-1의 참고예 B1 내지 B32 참조).

- [0289] (참고예 C): $Si_xZn_yAl_zA_n$ 에 대한 성능 평가
- [0290] [1] 부극의 제작
- [0291] 참고예 A의 (1)에 있어서의 타깃의 「V(순도: 4N): 50.8mm 직경, 5mm 두께」를 「Al(순도: 5N): 50.8mm 직경(직경 2인치), 5mm 두께」로 변경하였다. 또한 (2)에 있어서의 DC 전원의 「Zn(0 내지 50W), V(0 내지 150W)」를 「Zn(30 내지 90W), Al(30 내지 180W)」로 변경하였다. 상기 변경을 제외하고는, 참고예 A와 마찬가지로의 방법으로, 도합 48종의 부극 샘플을 제작했다(참고예 C의 샘플 1 내지 48).
- [0292] 즉, 상기와 같은 Si 타깃, Zn 타깃 및 Al 타깃을 사용해 스퍼터 시간을 10분으로 고정하고, DC 전원의 파워를 상기 범위에서 각각 변화시켰다. 이와 같이 하여, Ni 기판 상에 아몰퍼스 상태의 합금 박막을 성막하고, 다양한 조성의 합금 박막을 구비한 부극 샘플을 얻었다.
- [0293] 또한, 상기 (2)에 있어서의 DC 전원에 대해서, 샘플 제작 조건의 일례를 나타내면, 참고예 C의 샘플 6에서는, DC 전원 2(Si 타깃): 185W, DC 전원 1(Zn 타깃): 70W, DC 전원 3(Al 타깃): 50W로 하였다.
- [0294] 이들 합금 박막의 성분 조성을 하기 표 3-1, 표 3-2에 나타내었다. 또한, 얻어진 합금 박막의 분석은, 참고예 A와 마찬가지로인 분석법, 분석 장치에 의하였다.
- [0295] [2] 전지의 제작
- [0296] 참고예 A와 마찬가지로의 방법으로 CR2032형 코인셀을 제작하였다.
- [0297] [3] 전지의 충방전 시험
- [0298] 참고예 A와 마찬가지로의 방법으로 전지의 충방전 시험을 행하였다.
- [0299] 장기 사이클의 경우, 전해액의 열화 모드도 사이클 특성에 포함되므로(반대로, 고성능 전해액을 사용하면 사이클 특성이 좋아짐), 합금 유래의 성분 특성이 현저한 50 사이클째의 데이터를 사용하였다.
- [0300] 그리고, 1 사이클째 및 50 사이클의 방전 용량을 구하였다. 또한, 50 사이클째의 방전 용량의 유지율(%)을 각각 산출하였다. 이 결과를 표 3-1, 표 3-2에 아울러 나타낸다. 여기서, 「방전 용량 유지율(%)」은, 「초기 용량으로부터 얼마나 용량을 유지하고 있는지」의 지표를 나타낸다. 즉, 50 사이클째의 방전 용량 유지율(%)은 $[(50 \text{ 사이클째의 방전 용량}) / (\text{최대 방전 용량})] \times 100$ 으로 하여 산출하였다. 또한, 초기 사이클(1 사이클) 내지 10 사이클, 통상은 5 내지 10 사이클 사이에 최대 방전 용량을 나타낸다.

[0301] [표 3-1]

샘플 번호	조성(질량%)			1 사이클째	50 사이클째	
	Si	Zn	Al	방전 용량 (mAh/g)	방전 용량 (mAh/g)	방전 용량 유지율 (%)
1	73	25	2	2532	2252	89
2	60	20	20	2120	1898	90
3	50	17	32	1837	1654	90
4	43	56	1	1605	1372	85
5	38	49	13	1689	1523	90
6	30	69	1	1306	1162	89
7	28	63	9	1190	1079	91
8	26	58	16	1129	1054	93
9	44	15	41	1627	1517	93
10	39	13	48	1369	148	11
11	34	12	54	1268	71	6
12	31	40	29	1268	1223	96
13	28	37	35	1166	1104	95
14	26	34	40	1099	1055	96
15	24	54	22	896	616	69
16	22	50	28	824	297	36
17	21	47	32	871	306	35
18	34	44	22	1072	1016	95
19	78	19	2	2714	2414	89
20	53	13	34	1778	253	14
21	66	33	2	2458	2308	94
22	55	27	18	2436	2198	90
23	56	42	2	2432	2177	90
24	48	36	16	2065	1872	91
25	42	31	27	1910	1806	95
26	46	11	43	1695	221	13
27	40	10	50	1419	154	11
28	36	9	56	1309	74	6
29	36	18	46	1509	1430	95
30	33	16	51	1389	1298	93
31	37	28	35	1404	1262	90
32	33	25	42	1244	1150	92
33	30	23	47	1274	1179	93
34	47	23	30	1479	1401	95
35	41	20	39	1335	1290	97

[0302]

[0303] [표 3-2]

샘플 번호	조성(질량%)			1 사이클째	50 사이클째	
	Si	Zn	Al	방전 용량 (mAh/g)	방전 용량 (mAh/g)	방전 용량 유지율 (%)
36	61	0	39	1747	1504	86
37	66	0	34	1901	1664	88
38	72	0	28	2119	1396	66
39	78	0	22	2471	1158	47
40	87	0	13	2805	797	28
41	97	0	3	3031	1046	35
42	100	0	0	3232	1529	47
43	90	10	0	3218	2628	82
44	77	23	0	2685	2199	82
45	68	32	0	2398	1963	82
46	60	40	0	2041	1694	83
47	54	46	0	1784	1485	83
48	49	51	0	1703	1272	75

[0304]

[0305] 본 참고예 C의 샘플 1 내지 35의 전지, 그 중에서도 도 15 내지 도 17의 굵은 실선으로 둘러싼 조성 범위의 샘플에서는, 1 사이클째의 방전 용량이, 기존의 카본계 부극 활물질(탄소·흑연계 부극 재료)에서는 실현 불가능

한 현격히 높은 고용량을 실현할 수 있는 것을 알 수 있었다. 마찬가지로 기존 고용량의 Sn계 합금 부극 활물질과 비교해도 보다 높은 고용량(초기 용량 1072mAh/g 이상)을 실현할 수 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 고용량화와 상반된 관계에 있는 사이클 내구성에 대해서도, 고용량이지만 사이클 내구성이 떨어지는 기존의 Sn계 부극 활물질이나 특허문헌 1에 기재된 다원계 합금 부극 활물질과 비교해도 현격히 우수한 사이클 내구성을 실현할 수 있는 것을 확인할 수 있었다. 구체적으로는, 50 사이클째에서의 높은 방전 용량 유지율이 85% 이상, 바람직하게는 90% 이상, 특히 바람직하게는 95% 이상이라고 하는 현격히 우수한 사이클 내구성을 실현할 수 있는 것을 확인할 수 있었다. 이것으로부터 샘플 1 내지 35의 전지 중 도 15 내지 도 17의 굵은 실선으로 둘러싼 조성 범위의 샘플에서는, 다른 샘플의 전지에 비해서 방전 용량 유지가 크므로, 높은 초기 용량의 저하를 억제해서 고용량을 보다 효율적으로 유지할 수 있는 것을 알 수 있었다(표 3-1 참조).

- [0306] 참고예 C의 결과로부터 Li 합금화 시, 아몰퍼스-결정의 상 전이를 억제해 사이클 수명을 향상시키는 제1 첨가 원소 Zn과, 그 제1 첨가 원소 농도가 증가해도 전극으로서의 용량이 감소되지 않는 제2 첨가 원소 중 Al의 선정이 매우 유용하고 또한 유효한 것을 알 수 있었다. 이러한 제1 및 제2 첨가 원소의 선정에 의해, 고용량·고사이클 내구성을 갖는 Si 합금계 부극 활물질을 제공할 수 있다. 그 결과, 고용량이고 사이클 내구성이 좋은 리튬 이온 이차 전지를 제공할 수 있는 것을 알 수 있었다. 또한, 본 참고예 C의 샘플 36 내지 48(표 3-2 참조)의 금속 Si 또는 2원계 합금에서는, 상반된 관계에 있는 고용량화와 높은 사이클 내구성의 양 특성을 밸런스 좋게 구비한 전지는 얻어지지 않았다.
- [0307] 참고예 C의 샘플 14, 42(표 3-1, 3-2 참조)의 평가용 전극을 사용한 평가용 셀(CR2032형 코인셀)에 대해서, 실시예 1과 마찬가지로의 충방전 조건으로 초기 사이클을 실시하였다. 초기 사이클의 방전 과정에서의 전압(V)에 대한 dQ/dV 곡선을 도 18에 나타내었다.
- [0308] 도 18의 샘플 14로부터 dQ/dV의 해석으로서, 저전위(0.4V 이하)의 영역에서의 아래로 볼록한 피크 개수가 감소되어, 곡선이 매끄럽게 되어 있으므로, Si 이외에 원소(Zn, Al)를 첨가함으로써 Li-Si 합금의 결정화를 억제하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 전해액의 분해(약 0.4V 부근)가 억제되어 있는 것도 확인할 수 있었다. 여기서, Q는 전지 용량(방전 용량)을 나타낸다.
- [0309] 상세하게는, 본 참고예 C의 샘플 42(pure Si의 금속 박막)의 0.4V 근방에서의 아래로 볼록이 급준한 피크가 전해액의 분해에 의한 변화를 나타내고 있다. 그리고, 0.35V, 0.2V 및 0.05V 근방에서의 아래로 볼록이 완만한 피크가, 각각 아몰퍼스 상태에서부터 결정화 상태로 변화되고 있는 것을 나타내고 있다.
- [0310] 한편, Si 이외에 원소(Zn, Al)를 첨가한 본 참고예 C의 샘플 14(Si-Zn-Al의 3원계 합금 박막)에서는, 아래로 볼록이 급준한 피크가 없으므로 전해액의 분해(약 0.4V 부근)가 억제되어 있는 것도 확인할 수 있었다. 또한, 본 참고예 C의 샘플 14의 dQ/dV 곡선에서는, 곡선이 매끄럽게 되어 있고, 아몰퍼스 상태에서부터 결정화 상태로 변화되고 있는 것을 나타내는, 아래로 볼록이 완만한 피크도 보이지 않아, Li-Si 합금의 결정화를 억제할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0311] 본 참고예 C의 샘플 14의 평가용 전극을 사용한 평가용 셀(CR2032형 코인셀)에 대해서, 상기와 마찬가지로의 충방전 조건으로 초기 사이클 내지 50 사이클까지를 실시하였다. 초기 사이클 내지 50 사이클째까지 충방전 곡선도 19에 나타내었다. 도면 중의 충전 과정은, 샘플 14의 평가용 전극에 있어서의 Li 반응(Lithiation)에 의한 각 사이클마다의 충전 곡선의 모습을 나타내는 것이다. 방전 과정은 Li 탈리(Delithiation)에 의한 각 사이클마다 방전 곡선의 모습을 나타내는 것이다.
- [0312] 도 19에서, 각 사이클에서의 곡선이 밀한 것은, 사이클 열화가 적은 것을 나타내고 있다. 또한, 충방전 곡선에서의 킥(비틀림, 꼬임)이 작은 것은, 아몰퍼스 상태를 유지할 수 있는 것을 나타내고 있다. 또한, 충전과 방전의 용량차가 적은 것은, 충방전 효율이 좋은 것을 나타내고 있다.
- [0313] 이상의 실험 결과로부터, 본 참고예 C의 샘플 1 내지 35의 3원계 합금, 그 중에서도 도 15 내지 도 17의 굵은 실선으로 둘러싼 조성 범위의 샘플 3원계 합금이 높은 사이클 특성(특히, 50 사이클째의 높은 방전 용량 유지율)을 유지하면서, 또한 1 사이클째의 방전 용량도 높고 밸런스 좋은 특성을 나타내는 메커니즘(작용 기서)에 대해서 이하와 같이 추측(추정)할 수 있다.
- [0314] 1. 도 18에 도시한 바와 같이, 3원계 합금(샘플 14)의 dQ/dV 곡선을 보면, 저전위 영역(~ 0.6V)에서의 피크가 합금이 아닌 pure-Si인 것(샘플 42)과 비교해서 적고, 매끄럽다. 이것은, 전해액의 분해를 억제하고, 또한 Li-Si 합금의 결정상의 상 전이를 억제하는 것을 의미하고 있다고 생각된다(도 18 참조).
- [0315] 2. 전해액의 분해에 대해서는, 이 분해에 의해 사이클수가 진행됨에 따라서, 모든 샘플 1 내지 48에서 방전 용

량의 감소가 일어나는 것을 알 수 있다(표 3-1, 표 3-2 참조). 그러나, 방전 용량 유지율로 비교한 경우, 3원계 합금의 방전 용량 유지율은, 샘플 42의 합금이 아닌 pure-Si와 비교해서 현격히 높은 유지율을 실현할 수 있는 것을 알 수 있다. 또한, 기존 고용량의 Sn계 부극 활물질이나 특허문헌 1에 기재된 다원계 합금 부극 활물질, 나아가 참조용의 2원계 합금 부극 활물질과 비교해도 높은 방전 용량 유지율을 실현할 수 있는 것을 알 수 있다. 그 결과, 방전 용량 유지율이 높은 상태를 실현함으로써, 사이클 특성이 향상되는 경향이 있는 것을 알 수 있다(표 3-1, 표 3-2의 50 사이클째의 방전 용량 유지율을 참조).

[0316] 3. Li-Si 합금의 결정상의 상 전이에 대해서는, 이 상 전이가 일어나면 활물질의 체적 변화가 커진다. 그들에 의해, 활물질 자신의 파괴, 전극의 파괴와 연쇄가 시작되게 된다. 도 18의 dQ/dV 곡선을 보면, 도 15 내지도 17의 굵은 실선으로 둘러싼 조성 범위의 3원계 합금의 샘플 14에서는, 상 전이에 기인한 피크가 적고, 매끄럽게 되어 있으므로, 상 전이를 억제할 수 있다고 판단할 수 있다.

[0317] (참고예 D): $Si_xZn_yC_zA_a$ 에 대한 성능 평가

[0318] [1] 부극의 제작

[0319] 참고예 A의 (1)에 있어서의 타깃의 「Zn: 50.8mm 직경, 5mm 두께」를 「Zn: 50.8mm 직경, 3mm 두께」로, 「V: 50.8mm 직경, 5mm 두께」를 「C: 50.8mm 직경, 3mm 두께(두께 2mm의 무산소 구리제 패킹 플레이트 구비)」로 변경하였다. 또한 (2)에 있어서의 DC 전원의 「Zn(0 내지 50W), V(0 내지 150W)」를 「Zn(20 내지 90W), C(30 내지 90W)」로 변경하였다. 상기 변경을 제외하고는, 참고예 A와 마찬가지로의 방법으로, 도합 29종의 부극 샘플을 제작했다(참고예 D의 샘플 1 내지 29).

[0320] 즉, 상기와 같은 Si 타깃, Zn 타깃 및 C 타깃을 사용해 스퍼터 시간을 10분으로 고정하고, DC 전원의 파워를 상기 범위에서 각각 변화시켰다. 이와 같이 하여, Ni 기판 상에 아몰퍼스 상태의 합금 박막을 성막하고, 다양한 조성의 합금 박막을 구비한 부극 샘플을 얻었다.

[0321] 또한, 상기 (2)에 있어서의 DC 전원에 대해서, 샘플 제작 조건의 여러 예를 나타내면, 참고예 D의 샘플 No.5(참고예)에서는, DC 전원 1(Si 타깃)을 185W, DC 전원 2(C 타깃)를 60W, DC 전원 3(Zn 타깃)을 30W로 하였다. 또한, 참고예 D의 샘플 No.22(비교 참고예)에서는, DC 전원 1(Si 타깃)을 185W, DC 전원 2(C 타깃)를 45W, DC 전원 3(Zn 타깃)을 0W로 하였다. 또한, 참고예 D의 샘플 No.26(비교 참고예)에서는, DC 전원 1(Si 타깃)을 185W, DC 전원 2(C 타깃)를 0W, DC 전원 3(Zn 타깃)을 28W로 하였다.

[0322] 이들 합금 박막의 성분 조성을 표 4 및 도 20에 나타내었다. 또한, 얻어진 합금 박막의 분석은, 참고예 A와 마찬가지로의 분석법, 분석 장치에 의하였다.

[0323] [2] 전지의 제작

[0324] 참고예 A와 마찬가지로의 방법으로 CR2032형 코인셀을 제작하였다.

[0325] [3] 전지의 충방전 시험

[0326] 참고예 A와 마찬가지로의 방법으로 전지의 충방전 시험을 행하였다. 또한, 1 사이클째의 충전 용량, 방전 용량 및 50 사이클째의 방전 용량을 측정하고, 표 4의 각 항목을 산출하였다. 이 결과를 표 4에 아울러 나타낸다. 표 4 중의 50 사이클 후의 방전 용량 유지율(%)이라 함은, 1 사이클째의 방전 용량에 대한 50 사이클째의 방전 용량의 비율 $[(50 \text{ 사이클째의 방전 용량}) / (1 \text{ 사이클째의 방전 용량}) \times 100]$ 을 나타낸다. 또한, 「충방전 효율」이라 함은, 충전 용량에 대한 방전 용량의 비율(방전 용량/충전 용량 $\times 100$)을 나타낸다.

[0327] [표 4]

No.	조성(질량%)			초기 (1 사이클째) 방전 용량 (mAh/g)	50 사이클 후의 방전 용량 유지율 (%)	초기 (1 사이클째) 충방전 효율 (%)	구분
	Si	Zn	C				
1	53.40	44.00	2.60	1819	77	100	참고예 D1
2	42.45	55.48	2.07	1668	74	98	참고예 D2
3	35.22	63.06	1.72	1378	77	97	참고예 D3
4	30.10	68.43	1.47	1221	72	97	참고예 D4
5	51.95	17.68	30.37	1693	75	99	참고예 D5
6	34.59	45.20	20.21	1326	78	98	참고예 D6
7	29.63	53.05	17.32	1215	71	98	참고예 D7
8	25.92	58.93	15.15	1129	74	98	참고예 D8
9	39.85	13.57	46.59	1347	69	99	참고예 D9
10	28.77	37.60	33.63	1103	79	98	참고예 D10
11	25.26	45.21	29.53	1059	72	98	참고예 D11
12	97.73	1.79	0.48	3099	48	89	비교 참고예 D1
13	84.44	15.15	0.41	2752	52	90	비교 참고예 D2
14	74.33	25.31	0.36	2463	53	89	비교 참고예 D3
15	82.56	1.51	15.93	2601	59	90	비교 참고예 D4
16	72.87	13.07	14.06	2483	68	90	비교 참고예 D5
17	65.22	22.20	12.58	2136	55	90	비교 참고예 D6
18	100.00	0.00	0.00	3232	47	91	비교 참고예 D7
19	95.36	0.00	4.64	3132	58	92	비교 참고예 D8
20	83.69	0.00	16.31	2778	64	91	비교 참고예 D9
21	71.96	0.00	28.04	2388	51	91	비교 참고예 D10
22	69.52	0.00	30.48	2370	68	91	비교 참고예 D11
23	67.24	0.00	32.76	2295	54	91	비교 참고예 D12
24	65.11	0.00	34.89	2240	32	87	비교 참고예 D13
25	63.11	0.00	36.89	2120	59	91	비교 참고예 D14
26	85.15	14.85	0.00	2618	76	88	비교 참고예 D15
27	80.83	19.17	0.00	2268	70	87	비교 참고예 D16
28	77.15	22.85	0.00	2132	74	87	비교 참고예 D17
29	73.97	26.03	0.00	2640	80	89	비교 참고예 D18

[0328]

[0329]

표 4에서, 참고예 D에 관한 샘플 번호 1 내지 11의 전지는, 초기 충방전 효율 및 방전 용량 유지율과의 밸런스가 우수한 것을 알 수 있다. 특히, 상기 x가 25를 초과하고 54 미만, 상기 y가 17을 초과하고 69 미만, z가 1을 초과하고 34 미만의 범위 내가 양호한 것이 확인되었다(도 21 참조). 이에 반해, 비교 참고예 D에 관한 샘플 번호 12 내지 29의 전지는, 참고예 D의 전지에 비해, 초기 충전 용량은 크지만, 초기 충방전 효율 및/또는 방전 용량 유지율의 저하가 현저한 것을 알 수 있다.

[0330]

이어서, 이하의 실시예 1에서는, 상기 Si 합금 중 Si₄₁Zn₂₀Sn₃₉를 부극 활물질로서 사용하고, 부극 활물질층의 신장을 변경한(상세하게는, 도전 보조제 등의 종류를 변경한 부극 활물질층을 갖는) 전기 디바이스용 부극에 대한 성능 평가를 행하였다.

[0331]

또한, 상기 Si₄₁Zn₂₀Sn₃₉ 이외의 그 밖의 본 발명에 사용되는 합금(Si_xZn_yV_zA_a, Si_xZn_ySn_zA_a, Si_xZn_yAl_zA_a, 및 Si_xZn_yC_zA_a 중, Si₄₁Zn₂₀Sn₃₉ 이외의 것)에 대해서도 Si₄₁Zn₂₀Sn₃₉를 사용한 다음의 실시예 1 내지 4와 동일 또는 유사한 결과가 얻어진다. 그 이유는, 참고예 A 내지 D에 나타난 바와 같이, 상기 그 밖의 본 발명에 사용되는 합금은, Si₄₁Zn₂₀Sn₃₉와 마찬가지로 특성을 갖기 때문이다. 즉, 같은 특성을 갖는 합금을 사용한 경우에는, 합금의 종류를 변경했다고 해도 마찬가지로의 결과가 얻어질 수 있다.

[0332]

(실시예 1-1)

[0333]

[Si 합금의 제조]

- [0334] 상기 Si 합금은, 메커니컬 알로이법(또는, 아크 플라즈마 용융법)에 의해 제조하였다. 구체적으로는, 도이츠 프리츠사제 유성 볼 밀 장치 P-6을 사용하여, 지르코니아제 분쇄 포트에 지르코니아제 분쇄 볼과 각 합금의 각 원료 분말을 투입하고, 600rpm, 48h에 걸쳐 합금화시켰다.
- [0335] [부극의 제작]
- [0336] 부극 활물질 90 질량부와, 도전 보조제 5 질량부와, 바인더 5 질량부를 혼합하고, N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 분산시켜서 부극 슬러리를 얻었다. 여기서, 부극 활물질에는, 상기에서 제조한 Si 합금($Si_{41}Zn_{20}Sn_{39}$, 평균 입자경 $0.3\mu m$)을 사용하였다. 또한 도전 보조제에는 단쇄 형상 카본 블랙으로서 단쇄 형상 아세틸렌 블랙을 사용하고, 바인더에는 폴리이미드(탄성률 2.1GPa)를 사용하였다. 계속해서, 얻어진 부극 슬러리를, 두께 $10\mu m$ 의 구리박(탄성 신장 1.4%)으로 이루어지는 부극 집전체의 양면에 각각 부극 활물질층의 두께가 $30\mu m$ 가 되도록 균일하게 도포하고, 진공 중에서 24시간 건조시켜서, 부극을 얻었다.
- [0337] [정극의 제작]
- [0338] 정극 활물질 90 질량부와, 도전 보조제 5 질량부와, 바인더 5 질량부를 혼합하고, NMP에 분산시켜서 정극 슬러리를 얻었다. 여기서, 정극 활물질에는, $Li_{1.85}Ni_{0.18}Co_{0.10}Mn_{0.87}O_3$ 을, 일본 특허 공개 제2012-185913호 공보의 실시예 1(단락 0046)에 기재된 방법에 의해 제작하였다. 또한 도전 보조제에는 아세틸렌 블랙을 사용하고, 바인더에는 폴리불화비닐리덴(PVdF)을 사용하였다. 계속해서, 얻어진 정극 슬러리를, 두께 $20\mu m$ 의 알루미늄박을 포함하는 정극 집전체의 양면에 각각 정극 활물질층의 두께가 $30\mu m$ 가 되도록 균일하게 도포하고, 건조시켜서, 정극을 얻었다.
- [0339] [전지의 제작]
- [0340] 상기에서 제작한 정극과, 부극을 대향시켜, 이 사이에 세퍼레이터(폴리프로필렌제 미다공막, 막 두께 $20\mu m$)를 배치하였다. 계속해서, 부극, 세퍼레이터, 및 정극의 적층체를 코인셀[CR2032, 재질: 스테인리스강(SUS316)]의 저부측에 배치하였다. 또한, 정극과 부극 사이의 절연성을 유지하기 위하여 가스킷을 장착하고, 하기 전해액을 시린지에 의해 주입하고, 스프링 및 스페이서를 적층하고, 코인셀의 상부측을 겹치게 하여, 코오킹함으로써 밀폐하고, 리튬 이온 이차 전지를 얻었다.
- [0341] 또한, 상기 전해액으로서는, 에틸렌카르보네이트(EC) 및 디에틸카르보네이트(DEC)를 EC: DEC=1: 2(체적비)의 비율로 혼합한 유기 용매에, 지지염인 육불화인산리튬($LiPF_6$)을 농도가 1mol/L이 되도록 용해시킨 것을 사용하였다.
- [0342] (실시에 1-2)
- [0343] 부극의 도전 보조제를 액상법 탄소 섬유인 카본 나노튜브로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 마찬가지로의 방법으로 부극 및 전지를 제작하였다.
- [0344] (실시에 1-3)
- [0345] 부극의 도전 보조제를 기상법 탄소 섬유인 흑연 파이버로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 마찬가지로의 방법으로 부극 및 전지를 제작하였다.
- [0346] (비교예 1-1)
- [0347] 부극의 도전 보조제를 장쇄 형상 카본 블랙인 장쇄 형상 아세틸렌 블랙으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 마찬가지로의 방법으로 부극 및 전지를 제작하였다.
- [0348] (비교예 1-2)
- [0349] 부극의 도전 보조제를 인조 흑연으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 마찬가지로의 방법으로 부극 및 전지를 제작하였다.
- [0350] (비교예 1-3)
- [0351] 부극의 도전 보조제를 케첸 블랙으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 마찬가지로의 방법으로 부극 및 전지를 제작하였다.
- [0352] (비교예 1-4)

[0353] 부극의 도전 보조제를 기상법 탄소 섬유인 흑연 파이버로 변경하고, 부극 활물질을 순Si(순도 99.999%)로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 마찬가지로의 방법으로 부극 및 전지를 제작하였다.

[0354] (비교예 1-5)

[0355] 부극 활물질을 순Si(순도 99.999%)로 변경하고, 부극의 바인더를 PVdF로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 마찬가지로의 방법으로 부극 및 전지를 제작하였다.

[0356] [부극 활물질층의 신장(%)의 측정]

[0357] 상기에서 제작한 각 리튬 이온 이차 전지에 대하여 이하의 방법으로 부극 활물질층의 신장(%)의 측정을 행하였다. 상세하게는, JIS K 7163(1994년)의 인장 시험 방법에 준하여 측정된 값에 의해, 부극 활물질층의 신장(%)을 측정하였다. 또한, 이하의 실시예 및 비교예에서 제작한 각 리튬 이온 이차 전지에 대해서도 상기와 마찬가지로 하여 부극 활물질층의 신장(%)의 측정을 행하였다.

[0358] <성능 평가>

[0359] [사이클 특성의 평가]

[0360] 상기에서 제작한 각 리튬 이온 이차 전지에 대하여 이하의 방법으로 사이클 특성 평가를 행하였다. 각 전지에 대해서, 30℃의 분위기 하에서, 정전류 방식(CC, 전류: 0.1C)으로 2.0V까지 충전하고, 10분간 휴지시킨 후, 정전류(CC, 전류: 0.1C)로 0.01V까지 방전하고, 방전 후 10분간 휴지시켰다. 이 충방전 과정을 1 사이클로 하여, 100 사이클의 충방전 시험을 행하고, 1 사이클째의 방전 용량에 대한 100 사이클째의 방전 용량의 비율(방전 용량 유지율[%])을 구하였다. 비교예 1-1의 방전 용량 유지율을 100으로 하여, 다른 실시예 및 비교예의 방전 용량 유지율의 비율을 방전 용량 향상율(%)로 하였다. 얻어진 결과를 다음의 표 5 및 도 22에 나타내었다.

[0361] [표 5]

실시예	부극 활물질종	부극 바인더종	부극 도전 보조제종	부극 활물질층의 신장(%)	방전 용량 향상률(%) (비교예 1-1을 100으로 함)
실시예 1-1	Si 합금	폴리이미드	단쇄 형상 카본 블랙	1.53	123
실시예 1-2	Si 합금	폴리이미드	역상형 탄소 섬유	1.57	120
실시예 1-3	Si 합금	폴리이미드	기상법 탄소 섬유	1.40	106
비교예 1-1	Si 합금	폴리이미드	장쇄 형상 카본 블랙	1.70	100
비교예 1-2	Si 합금	폴리이미드	인조 흑연	1.29	95
비교예 1-3	Si 합금	폴리이미드	케텐 블랙	1.23	95
비교예 1-4	순Si	폴리이미드	기상법 탄소 섬유	1.70	75
비교예 1-5	순Si	PVdF	단쇄 형상 카본 블랙	1.50	53

[0362]

- [0363] 상기 표 5 및 도 22의 결과로부터, 3원계의 Si-Zn-M계의 합금을 부극 활물질에 적용하고, 또한 적절한 바인더종 및 도전 보조제종을 조합함으로써, 부극 활물질층의 신장을 소정 범위로 설정할 수 있다. 부극 활물질층의 신장(δ)은 $1.29 < \delta < 1.70\%$ 의 범위로 함으로써, 방전 용량 향상율의 개선을 도모할 수 있는 것을 알 수 있었다. 신장(δ)을 $1.40 \leq \delta < 1.70\%$, 바람직하게는 $1.40 \leq \delta \leq 1.66\%$, 보다 바람직하게는 $1.40 \leq \delta \leq 1.57\%$, 더욱 바람직하게는 $1.47 \leq \delta \leq 1.57\%$, 특히 바람직하게는 $1.53 \leq \delta \leq 1.57\%$ 의 범위로 함으로써 방전 용량 향상율을 보다 개선할 수 있다(실시에 1-1 내지 1-3과 비교예 1-1 내지 1-3을 대비 참조).
- [0364] 특히, 부극 활물질로서 순Si 대신에, 3원계의 Si-Zn-M계의 합금을 사용함으로써, 현격히 방전 용량 향상율의 개선을 도모할 수 있는 것도 확인할 수 있었다(도 22의 실시예 1-1 내지 1-3 및 비교예 1-1 내지 1-3의 그래프와 비교예 1-4 내지 1-5의 데이터가 괴리되어 있는 점을 대비 참조).
- [0365] 이어서, 이하의 실시예 2에서는, 상기 Si 합금 중 $\text{Si}_{41}\text{Zn}_{20}\text{Sn}_{39}$ 를 부극 활물질로서 사용하고, 이것을 각종 바인더와 함께 함유하는 부극 활물질층을 갖는 전기 디바이스용 부극에 관한 성능 평가를 행하였다.
- [0366] (실시에 2-1)
- [0367] [Si 합금의 제조]
- [0368] Si 합금은, 메커니컬 알로이법(또는, 아크 플라즈마 용융법)에 의해 제조하였다. 구체적으로는, 도이츠 프리츠 사제 유성 볼 밀 장치 P-6을 사용하여, 지르코니아제 분쇄 포트에 지르코니아제 분쇄 볼과 각 합금의 각 원료 분말을 투입하고, 600rpm, 48h에 걸쳐 합금화시켰다.
- [0369] [부극의 제작]
- [0370] 부극 활물질 80 질량부와, 도전 보조제 5 질량부와, 바인더 15 질량부를 혼합하고, N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 분산시켜서 부극 슬러리를 얻었다. 여기서, 부극 활물질에는, 상기에서 제조한 Si 합금($\text{Si}_{42}\text{Ti}_7\text{Sn}_{51}$, 평균 입자경 $0.3\mu\text{m}$)을 사용하였다. 또한 도전 보조제에는 단쇄 형상 카본 블랙으로서 단쇄 형상 아세틸렌 블랙을 사용하고, 바인더에는 폴리아미드이미드(탄성률 2.00GPa)를 사용하였다. 계속해서, 얻어진 부극 슬러리를, $10\mu\text{m}$ 의 구리박(탄성 신장 1.4%)으로 이루어지는 부극 집전체의 양면에 각각 부극 활물질층의 두께가 $30\mu\text{m}$ 가 되도록 균일하게 도포하고, 진공 중에서 24시간 건조시켜서, 부극을 얻었다.
- [0371] [정극의 제작]
- [0372] 정극 활물질 90 질량부와, 도전 보조제 5 질량부와, 바인더 5 질량부를 혼합하고, NMP에 분산시켜서 정극 슬러리를 얻었다. 여기서, 정극 활물질에는, $\text{Li}_{1.85}\text{Ni}_{0.18}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.87}\text{O}_3$ 을, 일본 특허 공개 제2012-185913호 공보의 실시예 1(단락 0046)에 기재된 방법에 의해 제작하였다. 또한 도전 보조제에는 아세틸렌 블랙을 사용하고, 바인더에는 폴리불화비닐리덴(PVdF)을 사용하였다. 계속해서, 얻어진 정극 슬러리를, 두께 $20\mu\text{m}$ 의 알루미늄박으로 이루어지는 정극 집전체의 양면에 각각 정극 활물질층의 두께가 $30\mu\text{m}$ 가 되도록 균일하게 도포하고, 건조시켜서, 정극을 얻었다.
- [0373] [전지의 제작]
- [0374] 상기에서 제작한 정극과, 부극을 대향시켜, 이 사이에 세퍼레이터(폴리프로필렌제 미다공막, 막 두께 $20\mu\text{m}$)를 배치하였다. 계속해서, 부극, 세퍼레이터, 및 정극의 적층체를 코인셀[CR2032, 재질: 스테인리스강(SUS316)]의 저부측에 배치하였다. 또한, 정극과 부극 사이의 절연성을 유지하기 위하여 가스킷을 장착하고, 하기 전해액을 시린지에 의해 주입하고, 스프링 및 스페이서를 적층하고, 코인셀의 상부측을 겹치게 하여, 코오킹함으로써 밀폐하고, 리튬 이온 이차 전지를 얻었다.
- [0375] 또한, 상기 전해액으로서는, 에틸렌카르보네이트(EC) 및 디에틸카르보네이트(DEC)를 EC: DEC=1: 2(체적비)의 비율로 혼합한 유기 용매에, 지지염인 육불화인산리튬(LiPF_6)을 농도가 1mol/L이 되도록 용해시킨 것을 사용하였다.
- [0376] (실시에 2-2)
- [0377] 바인더로서, 폴리아미드이미드(탄성률 2.00GPa) 대신에 폴리이미드(탄성률 2.10GPa)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2-1과 마찬가지로의 방법으로 부극 및 전지를 제작하였다.
- [0378] (실시에 2-3)

[0379] 바인더로서, 폴리아미드이미드(탄성률 2.00GPa) 대신에 폴리이미드(탄성률 3.30GPa)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2-1과 마찬가지로의 방법으로 부극 및 전지를 제작하였다.

[0380] (실시예 2-4)

[0381] 바인더로서, 폴리아미드이미드(탄성률 2.00GPa) 대신에 폴리이미드(탄성률 3.73GPa)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2-1과 마찬가지로의 방법으로 부극 및 전지를 제작하였다.

[0382] (실시예 2-5)

[0383] 바인더로서, 폴리아미드이미드(탄성률 2.00GPa) 대신에 폴리이미드(탄성률 7.00GPa)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2-1과 마찬가지로의 방법으로 부극 및 전지를 제작하였다.

[0384] (비교예 2-1)

[0385] 바인더로서, 폴리아미드이미드(탄성률 2.00GPa) 대신에 폴리불화비닐리덴(PVdF)(탄성률 1.00GPa)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2-1과 마찬가지로의 방법으로 부극 및 전지를 제작하였다.

[0386] (비교예 2-2)

[0387] 바인더로서, 폴리아미드이미드(탄성률 2.00GPa) 대신에 폴리이미드(탄성률 7.40GPa)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2-1과 마찬가지로의 방법으로 부극 및 전지를 제작하였다.

[0388] (비교예 2-3)

[0389] 부극 활물질로서, Si 합금 대신에 순Si를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2-4와 마찬가지로의 방법으로 부극 및 전지를 제작하였다.

[0390] (비교예 2-4)

[0391] 부극 활물질로서, Si 합금 대신에 순Si를 사용한 것을 제외하고는, 비교예 2-1과 마찬가지로의 방법으로 부극 및 전지를 제작하였다.

[0392] <성능 평가>

[0393] [방전 용량의 평가]

[0394] 상기에서 제작한 각 리튬 이온 이차 전지에 대하여 이하의 방법으로 방전 용량의 평가를 행하였다. 각 전지에 대해서, 30℃의 분위기 하에서, 정전류 방식(CC, 전류: 0.1C)으로 2.0V까지 충전하고, 10분간 휴지시킨 후, 정전류(CC, 전류: 0.1C)로 0.01V까지 방전하고, 방전 후 10분간 휴지시켰다. 이 방전 시의 방전 용량을 측정 한 결과를 다음의 표 6 및 도 23에 나타내었다. 또한, 표 6 및 도 23에 나타내는 방전 용량의 결과는, 비교예 2-1의 방전 용량의 값을 100으로 했을 때의 상대값이다.

[0395] [표 6]

	활물질	바인더의 종류	바인더의 E 탄성률 (GPa)	방전 용량 유지율의 향상률
실시예 2-1	Si 합금	폴리아미드이미드	2.00	114
실시예 2-2	Si 합금	폴리이미드	2.10	149
실시예 2-3	Si 합금	폴리이미드	3.30	172
실시예 2-4	Si 합금	폴리이미드	3.73	167
실시예 2-5	Si 합금	폴리이미드	7.00	152
비교예 2-1	Si 합금	PVdF	1.00	100
비교예 2-2	Si 합금	폴리이미드	7.40	75
비교예 2-3	순Si	폴리이미드	3.73	75
비교예 2-4	순Si	PVdF	1.00	89

[0396]

[0397] 상기 표 6 및 도 23의 결과로부터, 소정 범위의 탄성률을 갖는 바인더를 포함하는 실시예 2-1 내지 2-5에 관한 전지는, 높은 사이클 특성을 나타내는 것이 이해된다.

[0398] 이어서, 이하의 실시예 3에서는, 상기 Si 합금 중 Si₄₁Zn₂₀Sn₃₉를 부극 활물질로서 사용하고, 집전체의 종류(탄성 신장)를 변경한 전기 디바이스용 부극에 대한 성능 평가를 행하였다.

- [0399] (실시예 3-1)
- [0400] [Si 합금의 제조]
- [0401] 상기 Si 합금은, 메커니컬 알로이법(또는, 아크 플라즈마 용융법)에 의해 제조하였다. 구체적으로는, 도이츠 프리츠사제 유성 볼 밀 장치 P-6을 사용하여, 지르코니아제 분쇄 포트에 지르코니아제 분쇄 볼과 각 합금의 각 원료 분말을 투입하고, 600rpm, 48h에 걸쳐 합금화시켰다.
- [0402] [부극의 제작]
- [0403] 부극 활물질 80 질량부, 도전 보조제 5 질량부, 및 바인더 재료 15 질량부를 용매로서의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 중에서 혼합하고, 부극 활물질 슬러리를 제조하였다. 여기서, 부극 활물질에는, 상기에서 제조한 Si 합금 분말($Si_{42}Ti_7Sn_{51}$, 1차 입자의 평균 입자경 $0.3\mu m$)을 사용하였다. 또한, 도전 보조제에는, 단쇄 형상 카본 블랙으로서 단쇄 형상 아세틸렌 블랙을 사용하고, 바인더에는 폴리이미드(탄성률 2.1GPa)를 사용하였다.
- [0404] 탄성 신장 1.43%, 인장 강도 $580N/mm^2$ 인 두께 $10\mu m$ 의 구리 합금박(구리 합금 1: Cr, Sn, Zn이 각각 약 0.3 질량% 첨가된 Cu)을 준비하였다.
- [0405] 본 실시예에 있어서, 집전체의 탄성 신장(%) 및 인장 강도(N/mm^2)는 INSTRON사제 디지털 재료 시험기 5565형을 사용하여, 시험 속도 $10mm/min$, 척 사이 $50mm$ 에 의해 측정하였다. 샘플은, 전체 길이 $70mm$, 평행부 폭 $5mm$ 의 웨지형으로 성형한 집전박을 사용하였다.
- [0406] 이렇게 해서 얻게 된 부극 활물질 슬러리를, 상기 구리 합금박(구리 합금 1)의 양면에, 건조 후의 두께가 각각 $50\mu m$ 가 되도록 도포하고, 진공 중에서 24시간 건조시켜서, 부극을 얻었다.
- [0407] (실시예 3-2)
- [0408] 부극 집전체로서, 탄성 신장 1.53%, 인장 강도 $450N/mm^2$ 인 두께 $10\mu m$ 의 구리 합금박(구리 합금 2: Zr이 약 0.3 질량% 첨가된 Cu)을 사용한 것 이외는, 실시예 3-1과 마찬가지로의 방법으로 부극을 제작하였다.
- [0409] (실시예 3-3)
- [0410] 부극 집전체로서, 탄성 신장 1.39%, 인장 강도 $420N/mm^2$ 인 두께 $10\mu m$ 의 구리 합금박(구리 합금 3: Zr이 약 0.1 질량% 첨가된 Cu)을 사용한 것 이외는, 실시예 3-1과 마찬가지로의 방법으로 부극을 제작하였다.
- [0411] (비교예 3-1)
- [0412] 부극 집전체로서, 탄성 신장 1.28%, 인장 강도 $139N/mm^2$ 인 두께 $10\mu m$ 의 구리박(터프 피치 구리: Cu의 순도가 99.9 질량% 이상)을 사용한 것 이외는, 실시예 3-1과 마찬가지로의 방법으로 부극을 제작하였다.
- [0413] (비교예 3-2)
- [0414] 부극 활물질로서 규소(순Si) 분말(순도: 99.999 질량%, 1차 입자의 평균 입자경 $45\mu m$) 80 질량부를 사용한 것 이외는, 비교예 3-1과 마찬가지로의 방법으로 부극을 제작하였다.
- [0415] (비교예 3-3)
- [0416] 바인더 재료로서 폴리불화비닐리덴(PVdF)을 사용한 것을 제외하고는, 비교예 3-2와 마찬가지로의 방법으로 부극을 제작하였다.
- [0417] [정극의 제작]
- [0418] 정극 활물질인 $Li_{1.85}Ni_{0.18}Co_{0.10}Mn_{0.87}O_3$ 을, 일본 특허 공개 제2012-185913호 공보의 실시예 1(단락 0046)에 기재된 방법에 의해 제작하였다. 그리고, 이 정극 활물질 90 질량부와, 도전 보조제인 아세틸렌 블랙 5 질량부와, 바인더인 폴리불화비닐리덴(PVdF) 5 질량부를 혼합하고, N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 분산시켜서 정극 슬러리를 얻었다. 계속해서, 얻어진 정극 슬러리를, 두께 $20\mu m$ 의 알루미늄박으로 이루어지는 정극 집전체의 양면에 각각 정극 활물질층의 두께가 $30\mu m$ 가 되도록 균일하게 도포하고, 건조시켜서, 정극을 얻었다.
- [0419] [전지의 제작]
- [0420] 상기에서 제작한 정극과, 부극을 대향시켜, 이 사이에 세퍼레이터(폴리프로필렌제 미다공막, 막 두께 $20\mu m$)를 배치하였다. 계속해서, 부극, 세퍼레이터, 및 정극의 적층체를 코인셀[CR2032, 재질: 스테인리스강(SUS316)]의

저부측에 배치하였다. 또한, 정극과 부극 사이의 절연성을 유지하기 위하여 가스킷을 장착하고, 하기 전해액을 시린지에 의해 주입하고, 스프링 및 스페이서를 적층하고, 코인셀의 상부측을 겹치게 하여, 코오킹함으로써 밀폐하고, 리튬 이온 이차 전지를 얻었다.

[0421] 또한, 상기 전해액으로서는, 에틸렌카르보네이트(EC) 및 디에틸카르보네이트(DEC)를 EC: DEC=1: 2(체적비)의 비율로 혼합한 유기 용매에, 지지염인 육불화인산리튬(LiPF₆)을 농도가 1mol/L이 되도록 용해시킨 것을 사용하였다.

[0422] [전지의 충방전 시험]

[0423] 참고예 A와 마찬가지로의 방법으로 전지의 충방전 시험을 행하였다.

[0424] 즉, 충방전 시험기(호꾸또 덴코 가부시끼가이샤제 HJ0501SM8A)를 사용하여, 300K(27℃)의 온도로 설정된 항온조(에스펙 가부시끼가이샤제 PFU-3K) 안에서, 충전 과정(평가 대상인 부극에의 Li 삽입 과정)에서는, 정전류·정전압 모드로 하여, 0.1mA로 2V에서 10mV까지 충전하였다. 그 후, 방전 과정(상기 부극으로부터의 Li 탈리 과정)에서는, 정전류 모드로 하고, 0.1mA, 10mV에서 2V까지 방전하였다. 이상의 충방전 사이클을 1 사이클로 하여, 이것을 50회 반복하였다.

[0425] 그리고, 50 사이클째의 방전 용량을 구하고, 1 사이클째의 방전 용량에 대한 방전 용량 유지율(%)을 산출하였다. 50 사이클째의 「방전 용량 유지율(%)」은, 「초기 용량으로부터 얼마나 용량을 유지하고 있는가」의 지표를 나타낸다. 방전 용량 유지율(%)의 계산식은 이하와 같다.

[0426] [수학식 1]

[0427] 방전 용량 유지율(%)=(50 사이클째의 방전 용량)/(1 사이클째의 방전 용량)×100

[0428] 또한, 얻어진 방전 용량 유지율(%)의 결과를, 비교예 3-1의 방전 용량 유지율을 100으로 했을 때의 비율[방전 용량 유지율의 향상율(%)]로서, 다음의 표 7 및 도 24에 나타내었다.

[0429] [표 7]

	활물질	도전 보조제	바인더	집전체	집전체의 탄성 신장 (%)	집전체의 인장 강도 (N/mm ²)	방전 용량 유지율의 팽창률(%)
실시예 3-1	Si 합금	단쇄 형성 카본 블랙	폴리이미드	구리 합금 (1)	1.43	580	124
실시예 3-2	Si 합금	단쇄 형성 카본 블랙	폴리이미드	구리 합금 (2)	1.53	450	122
실시예 3-3	Si 합금	단쇄 형성 카본 블랙	폴리이미드	구리 합금 (3)	1.39	420	108
비교예 3-1	Si 합금	단쇄 형성 카본 블랙	폴리이미드	티프 피치 구리	1.28	139	100
비교예 3-2	순Si	단쇄 형성 카본 블랙	폴리이미드	티프 피치 구리	1.28	139	84
비교예 3-3	순Si	단쇄 형성 카본 블랙	PVDF	티프 피치 구리	1.28	139	63

[0430]

[0431]

표 7 및 도 24의 결과로부터, 탄성 신장이 1.30% 이상인 집전체를 사용한 실시예 3-1 내지 3-3의 전지에서는, 비교예 3-1 내지 3-3의 전지와 비교하여 높은 방전 용량 유지율을 실현할 수 있는 것을 확인할 수 있었다. 이것은, 실시예 3-1 내지 3-3에서 사용한 집전체가, 전지의 충방전에 수반하는 Si 합금을 포함하는 부극 활물질층의 체적 변화에 탄성적으로 추종함으로써, 전극층의 변형이 억제되었기 때문이라고 생각된다. 특히, 집전체의 탄성 신장이 1.40% 이상, 또는 1.50% 이상인 실시예 3-1, 3-2에 있어서는, 훨씬 높은 방전 용량 유지율이 얻어졌다.

[0432]

한편, 탄성 신장이 소정의 값 이하의 집전체를 사용한 비교예 3-1의 전지에서는, 전지의 충방전에 수반하는 부극 활물질층의 체적 변화에 따라 집전체가 소성 변형되기 쉬워져, 그 결과, 부극 활물질층이 일그러지고, 부극의 평면 방향에 있어서 정극과의 균일한 전극 간 거리를 유지하는 것이 어려워져 버려, 높은 방전 용량 유지율을 얻을 수 없었던 것이라 생각된다.

[0433]

또한, 부극 활물질로서 순Si를 사용한 비교예 3-2의 전지에서는, 전지의 충방전에 수반하는 부극 활물질의 팽창·수축에 의한 체적 변화가, Si 합금의 경우보다도 크다. 그로 인해, 부극 활물질층의 체적 변화가 더 크기 때문에, 부극 활물질층의 체적 변화에 집전체가 추종할 수 없는 것에 기인하는 용량의 저하가 더 크게 되어 있는 것이라 생각된다.

- [0434] 또한, 부극 활물질층의 바인더로서 PVdF를 사용한 비교예 3-3의 전지에서는, 방전 용량 유지율이 보다 낮아져 있다. 이것은, 비교예 3-3에서 사용한 바인더인 PVdF의 탄성률(1.0GPa)이, 실시예 3-1 내지 3-3, 비교예 3-1, 3-2에서 사용한 폴리이미드의 탄성률(3.73GPa)보다도 작기 때문에, 충방전에 수반하는 활물질의 팽창·수축에 바인더를 추종할 수 없어, 부극 활물질층의 체적 변화가 커지기 때문이라 생각된다. 그 결과, 부극 활물질층의 체적 변화에 집전체가 추종할 수 없는 것에 의한 용량의 저하가 더욱 커진다고 생각된다.
- [0435] 이어서, 이하의 실시예 4에서는, 상기한 상기 Si 합금 중 $Si_{41}Zn_{20}Sn_{39}$ 를 사용하여, 흑연과 혼합하여 이루어지는 부극 활물질을 포함하는 전기 디바이스용 부극에 대한 성능 평가를 행하였다.
- [0436] (실시예 4-1)
- [0437] [Si 합금의 제조]
- [0438] Si 합금은, 메커니컬 알로이법(또는, 아크 플라즈마 용융법)에 의해 제조하였다. 구체적으로는, 도이츠 프리츠 사제 유성 볼 밀 장치 P-6을 사용하여, 지르코니아제 분쇄 포트에 지르코니아제 분쇄 볼과 각 합금의 각 원료 분말을 투입하고, 600rpm, 48h에 걸쳐 합금화시켰다.
- [0439] [부극의 제작]
- [0440] 부극 활물질인 상기에서 제조한 Si 합금($Si_{41}Zn_{20}Sn_{39}$, 평균 입자경 $0.3\mu m$) 2.76 질량부 및 흑연(천연 흑연; 평균 입자경 $22\mu m$) 89.24 질량부와, 도전 보조제인 단쇄 형상 아세틸렌 블랙 4 질량부와, 바인더인 폴리이미드(탄성률 2.1GPa) 4 질량부를 혼합하고, N-메틸피롤리돈에 분산시켜서 부극 슬러리를 얻었다. 계속해서, 얻어진 부극 슬러리를, 두께 $10\mu m$ 의 구리박(탄성 신장 1.4%)으로 이루어지는 부극 집전체의 양면에 각각 부극 활물질층의 두께가 $30\mu m$ 가 되도록 균일하게 도포하고, 진공 중에서 24시간 건조시켜서, 부극을 얻었다. 또한, 부극 활물질층의 Si 합금의 함유율은, 3%이다.
- [0441] [정극의 제작]
- [0442] 정극 활물질인 $Li_{1.85}Ni_{0.18}Co_{0.10}Mn_{0.87}O_3$ 을, 일본 특허 공개 제2012-185913호 공보의 실시예 1(단락 0046)에 기재된 방법에 의해 제작하였다. 그리고, 이 정극 활물질 90 질량부와, 도전 보조제인 아세틸렌 블랙 5 질량부와, 바인더인 폴리불화비닐리덴 5 질량부를 혼합하고, N-메틸피롤리돈에 분산시켜서 정극 슬러리를 얻었다. 계속해서, 얻어진 정극 슬러리를, 두께 $20\mu m$ 의 알루미늄박으로 이루어지는 정극 집전체의 양면에 각각 정극 활물질층의 두께가 $30\mu m$ 가 되도록 균일하게 도포하고, 건조시켜서, 정극을 얻었다.
- [0443] [전지의 제작]
- [0444] 상기에서 제작한 정극과, 부극을 대향시켜, 이 사이에 세퍼레이터(폴리프로필렌제 미다공막, 막 두께 $20\mu m$)를 배치하였다. 계속해서, 부극, 세퍼레이터, 및 정극의 적층체를 코인셀[CR2032, 재질: 스테인리스강(SUS316)]의 저부측에 배치하였다. 또한, 정극과 부극 사이의 절연성을 유지하기 위하여 가스킷을 장착하고, 하기 전해액을 시린지에 의해 주입하고, 스프링 및 스페이서를 적층하고, 코인셀의 상부측을 겹치게 하여, 코오킹함으로써 밀폐하고, 리튬 이온 이차 전지를 얻었다.
- [0445] 또한, 상기 전해액으로서, 에틸렌카르보네이트(EC) 및 디에틸카르보네이트(DEC)를, EC: DEC=1: 2(체적비)의 비율로 혼합한 유기 용매에, 지지염인 육불화인산리튬($LiPF_6$)을 농도가 1mol/L이 되도록 용해시킨 것을 사용하였다.
- [0446] (실시예 4-2)
- [0447] Si 합금을 4.6 질량부로 변경하고, 흑연을 87.4 질량부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 4-1과 마찬가지로의 방법으로 부극 및 전지를 제작하였다. 또한, 부극 활물질 중의 Si 합금의 함유율은, 5%이다.
- [0448] (실시예 4-3)
- [0449] Si 합금을 6.4 질량부로 변경하고, 흑연을 85.5 질량부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 4-1과 마찬가지로의 방법으로 부극 및 전지를 제작하였다. 또한, 부극 활물질 중의 Si 합금의 함유율은, 7%이다.
- [0450] (실시예 4-4)
- [0451] Si 합금을 9.2 질량부로 변경하고, 흑연을 82.8 질량부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 4-1과 마찬가지로의 방

법으로 부극 및 전지를 제작하였다. 또한, 부극 활물질 중의 Si 합금의 함유율은, 10%이다.

- [0452] (실시예 4-5)
- [0453] Si 합금을 11.0 질량부로 변경하고, 흑연을 80.96 질량부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 4-1과 마찬가지로 방법으로 부극 및 전지를 제작하였다. 또한, 부극 활물질 중의 Si 합금의 함유율은, 12%이다.
- [0454] (실시예 4-6)
- [0455] Si 합금을 13.8 질량부로 변경하고, 흑연을 78.2 질량부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 4-1과 마찬가지로 방법으로 부극 및 전지를 제작하였다. 또한, 부극 활물질 중의 Si 합금의 함유율은, 15%이다.
- [0456] (실시예 4-7)
- [0457] Si 합금을 18.4 질량부로 변경하고, 흑연을 73.6 질량부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 4-1과 마찬가지로 방법으로 부극 및 전지를 제작하였다. 또한, 부극 활물질 중의 Si 합금의 함유율은, 20%이다.
- [0458] (실시예 4-8)
- [0459] Si 합금을 23.0 질량부로 변경하고, 흑연을 69.0 질량부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 4-1과 마찬가지로 방법으로 부극 및 전지를 제작하였다. 또한, 부극 활물질 중의 Si 합금의 함유율은, 25%이다.
- [0460] (실시예 4-9)
- [0461] Si 합금을 27.6 질량부로 변경하고, 흑연을 64.4 질량부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 4-1과 마찬가지로 방법으로 부극 및 전지를 제작하였다. 또한, 부극 활물질 중의 Si 합금의 함유율은, 30%이다.
- [0462] (실시예 4-10)
- [0463] Si 합금을 36.8 질량부로 변경하고, 흑연을 55.2 질량부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 4-1과 마찬가지로 방법으로 부극 및 전지를 제작하였다. 또한, 부극 활물질 중의 Si 합금의 함유율은, 40%이다.
- [0464] (실시예 4-11)
- [0465] Si 합금을 46.0 질량부로 변경하고, 흑연을 46.0 질량부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 4-1과 마찬가지로 방법으로 부극 및 전지를 제작하였다. 또한, 부극 활물질 중의 Si 합금의 함유율은, 50%이다.
- [0466] (실시예 4-12)
- [0467] Si 합금을 55.2 질량부로 변경하고, 흑연을 36.8 질량부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 4-1과 마찬가지로 방법으로 부극 및 전지를 제작하였다. 또한, 부극 활물질 중의 Si 합금의 함유율은, 60%이다.
- [0468] (실시예 4-13)
- [0469] Si 합금을 64.4 질량부로 변경하고, 흑연을 27.6 질량부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 4-1과 마찬가지로 방법으로 부극 및 전지를 제작하였다. 또한, 부극 활물질 중의 Si 합금의 함유율은, 70%이다.
- [0470] <성능 평가>
- [0471] [사이클 특성의 평가]
- [0472] 상기에서 제작한 각 리튬 이온 이차 전지에 대하여 이하의 방법으로 사이클 특성 평가를 행하였다. 각 전지에 대해서, 30℃의 분위기 하에서, 정전류 방식(CC, 전류: 0.1C)으로 2.0V까지 충전하고, 10분간 휴지시킨 후, 정전류(CC, 전류: 0.1C)로 0.01V까지 방전하고, 방전 후 10분간 휴지시켰다. 이 충방전 과정을 1 사이클로 하여, 100 사이클의 충방전 시험을 행하고, 1 사이클째의 방전 용량에 대한 100 사이클째의 방전 용량의 비율(방전 용량 유지율[%])을 구하였다. 이렇게 해서 얻어진 결과를 다음의 표 8 및 도 25에 나타내었다.
- [0473] [에너지 밀도의 평가]
- [0474] 상기에서 제작한 각 리튬 이온 이차 전지에 대하여 이하의 방법으로 사이클 특성 평가를 행하였다. 각 전지에 대해서, 먼저 초기 충방전으로서 정극의 이론 용량에 대하여 0.2C 상당의 전류로, 정전류 충전 후, 4.2V의 정전압 충전을 합계 10시간 행하고, 그 후 0.2C의 방전 전류에 의해 2.7V까지 정전류 방전을 행하였다. 이때의 충방전 곡선으로부터 전지의 에너지를 산출하고, 전지 질량으로 나누어 전지의 에너지 밀도를 산출하였다. 얻어진 결과를 다음의 표 8 및 도 25에 나타내었다.

[0475] [표 8]

	Si 합금의 함유율 (%)	방전 용량 유지율 (%)	에너지 밀도 (mAh/g)
실시예 4-1	3	98	397
실시예 4-2	5	98	420
실시예 4-3	7	97	443
실시예 4-4	10	97	477
실시예 4-5	12	96	499
실시예 4-6	15	95	534
실시예 4-7	20	93	590
실시예 4-8	25	91	647
실시예 4-9	30	89	704
실시예 4-10	40	85	818
실시예 4-11	50	80	932
실시예 4-12	60	70	1045
실시예 4-13	70	45	1159

[0476]

[0477]

상기 표 8 및 도 25의 결과로부터, 실시예 4-1 내지 4-13에 있어서의 Si 합금 및 흑연이 혼합되어 이루어지는 부극 활물질을 사용한 전지는, 높은 사이클 특성을 유지하면서, 또한 초기 용량도 높고 밸런스 좋은 특성을 나타내는 것이 이해된다.

[0478]

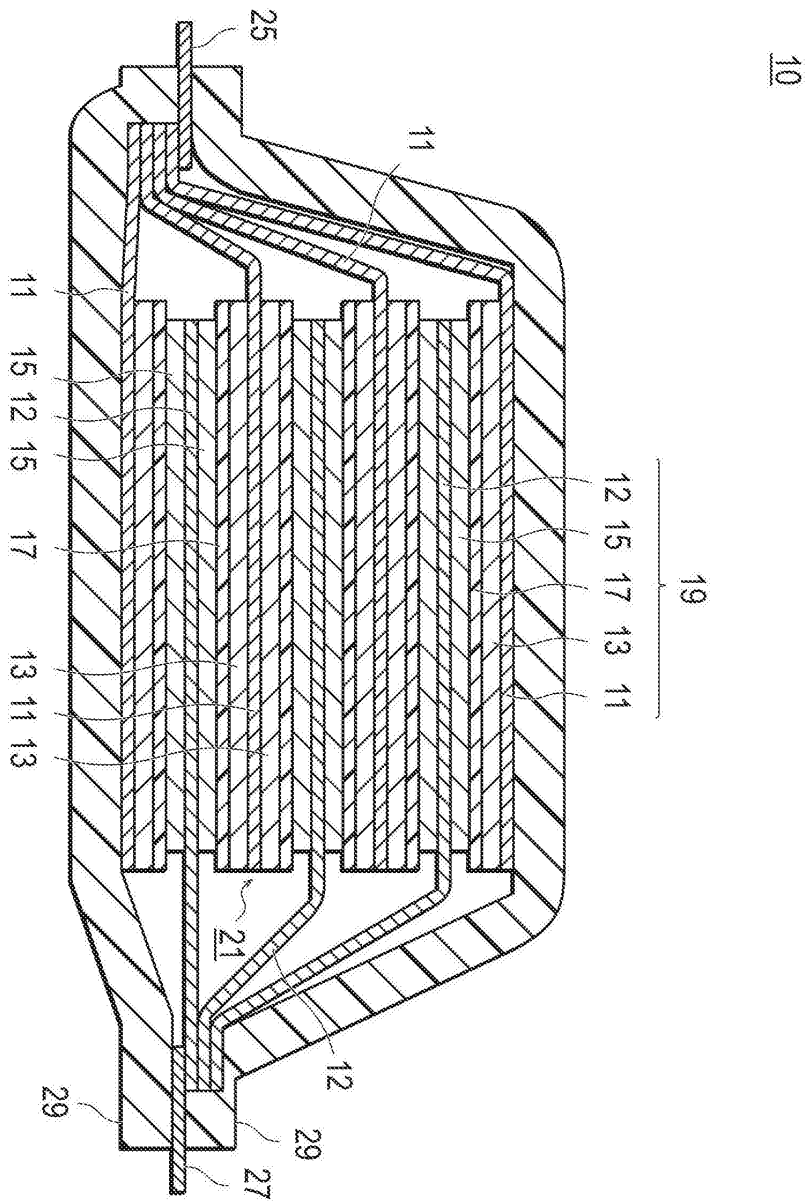
본 출원은, 2012년 11월 22일에 출원된 일본 특허 출원 제2012-256896호에 의거하고 있으며, 그 개시 내용은, 참조에 의해 전체로서 인용되어 있다.

부호의 설명

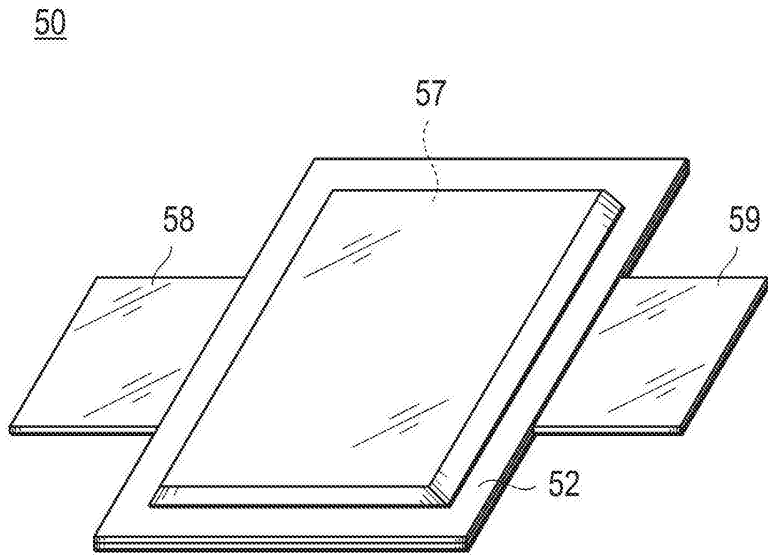
[0479]

- 10, 50: 리튬 이온 이차 전지(적층형 전지)
- 11: 정극 집전체
- 12: 부극 집전체
- 13: 정극 활물질층
- 15: 부극 활물질층
- 17: 전해질층
- 19: 단전지층
- 21, 57: 발전 요소
- 25, 58: 정극 집전판
- 27, 59: 부극 집전판
- 29, 52: 전지 외장재(라미네이트 필름)

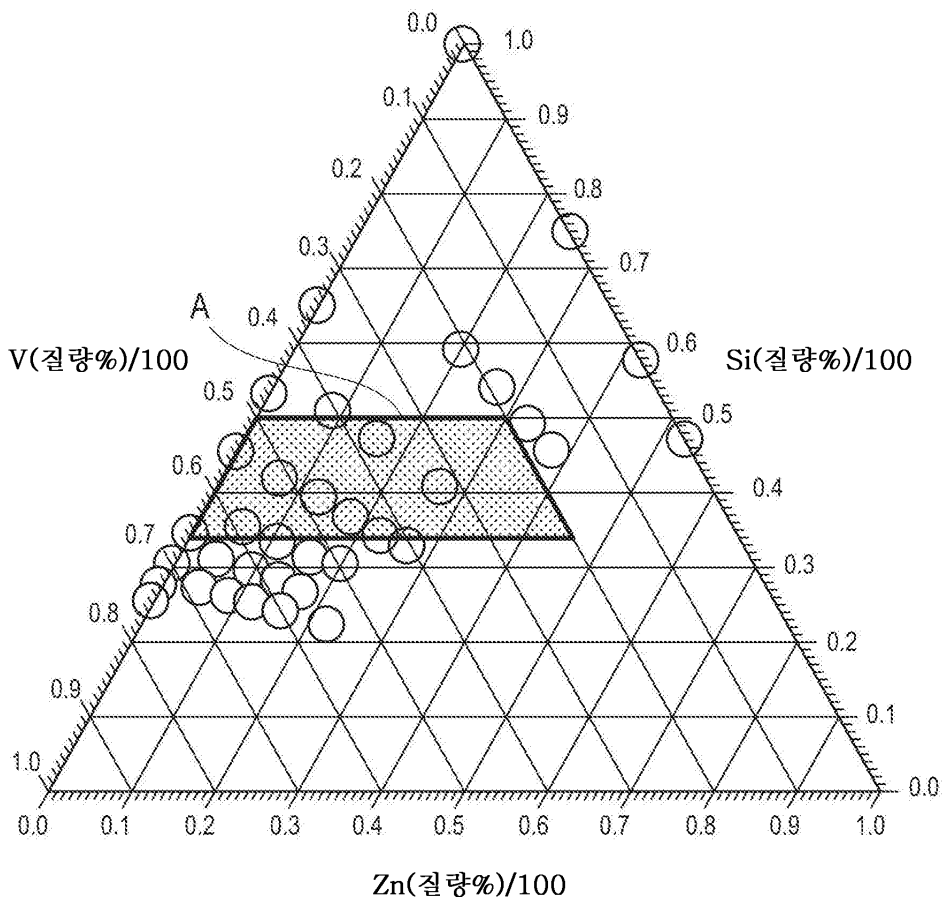
도면
도면1



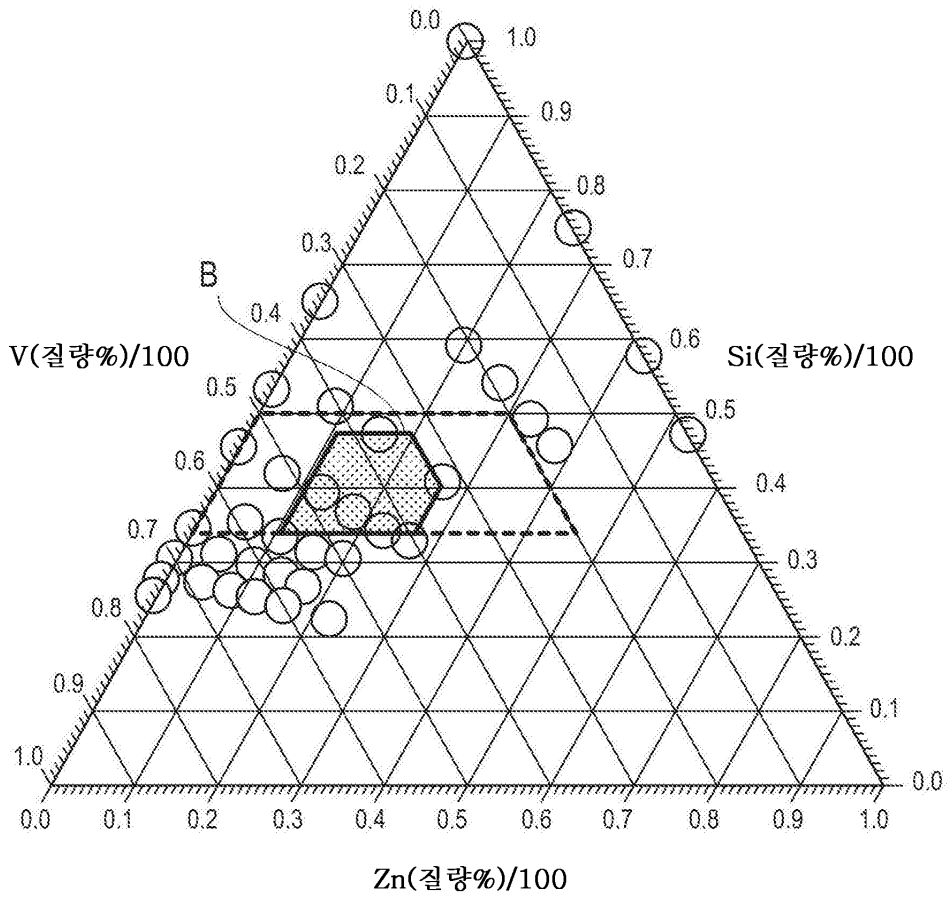
도면2



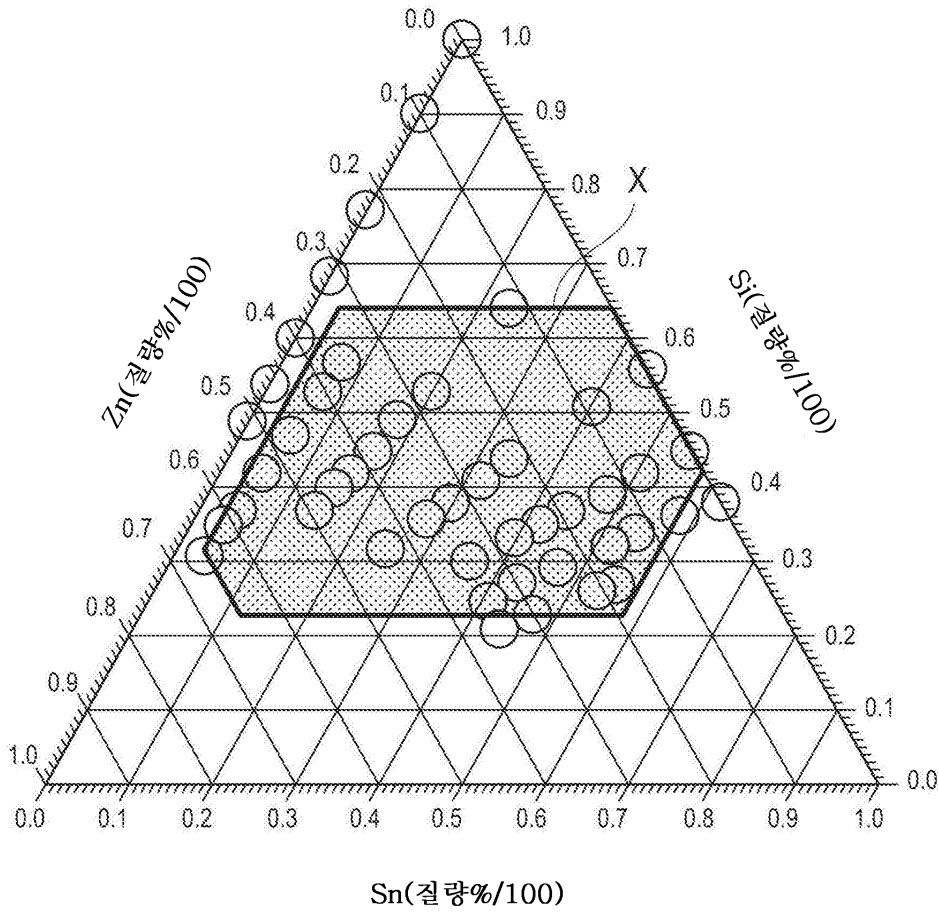
도면3



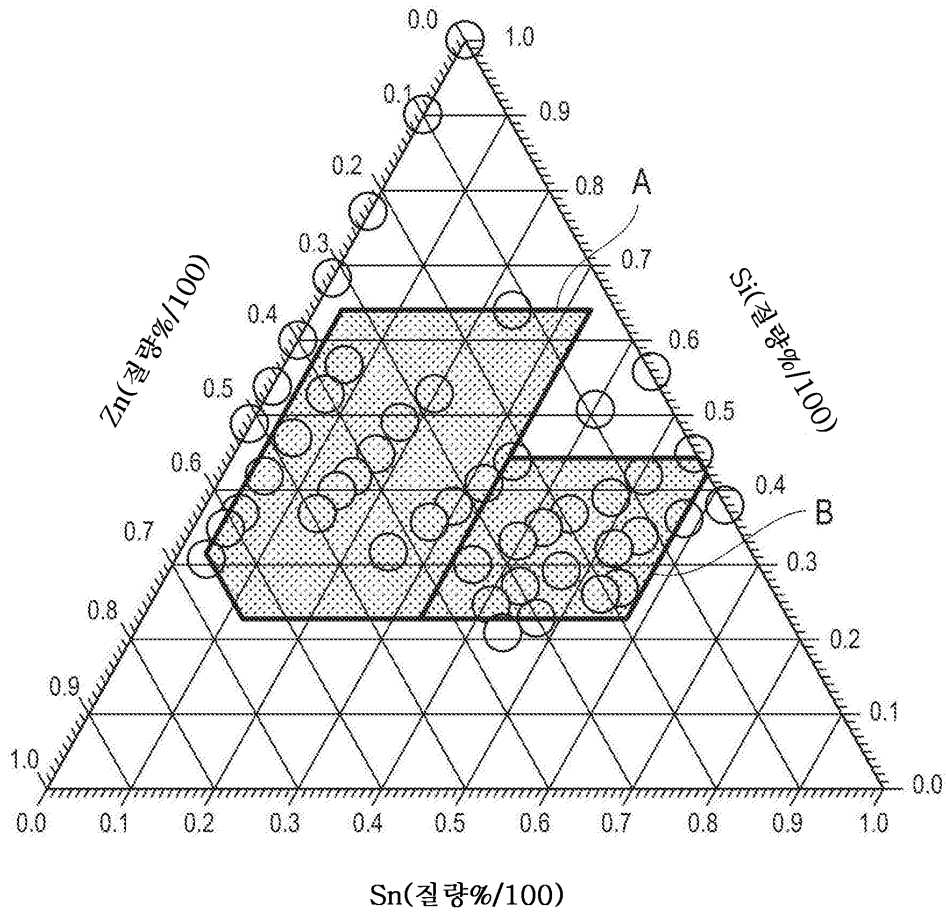
도면4



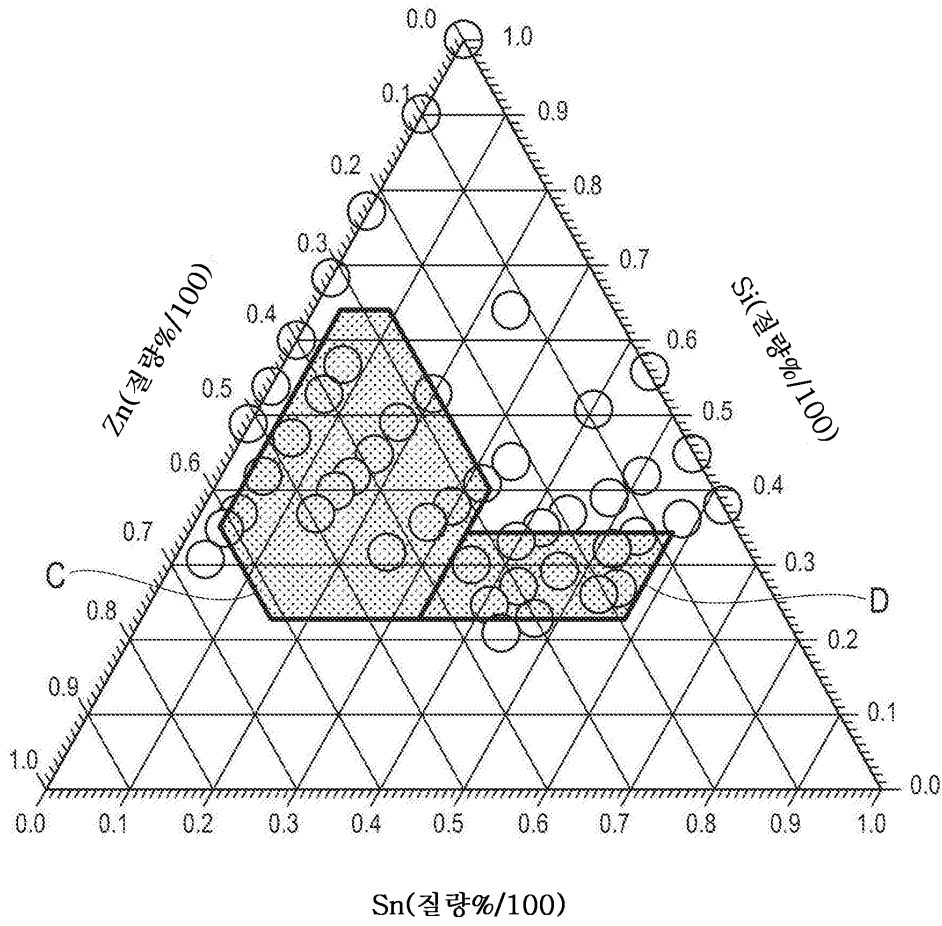
도면5



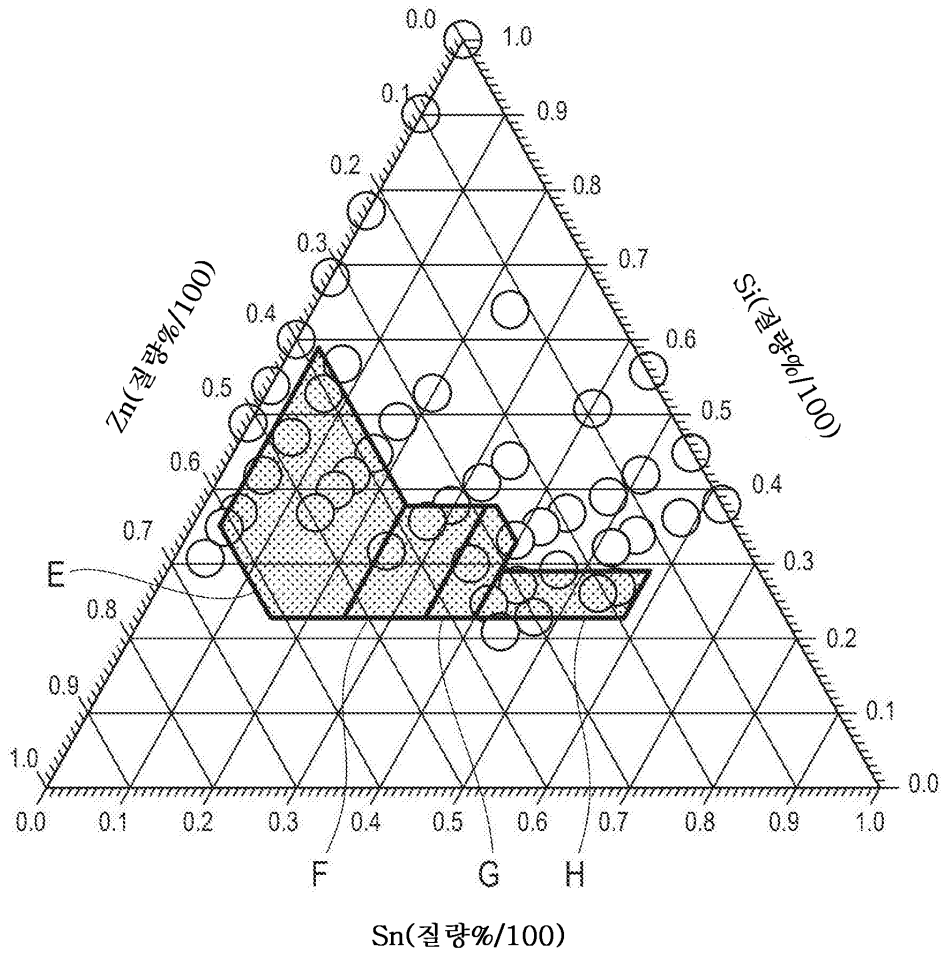
도면6



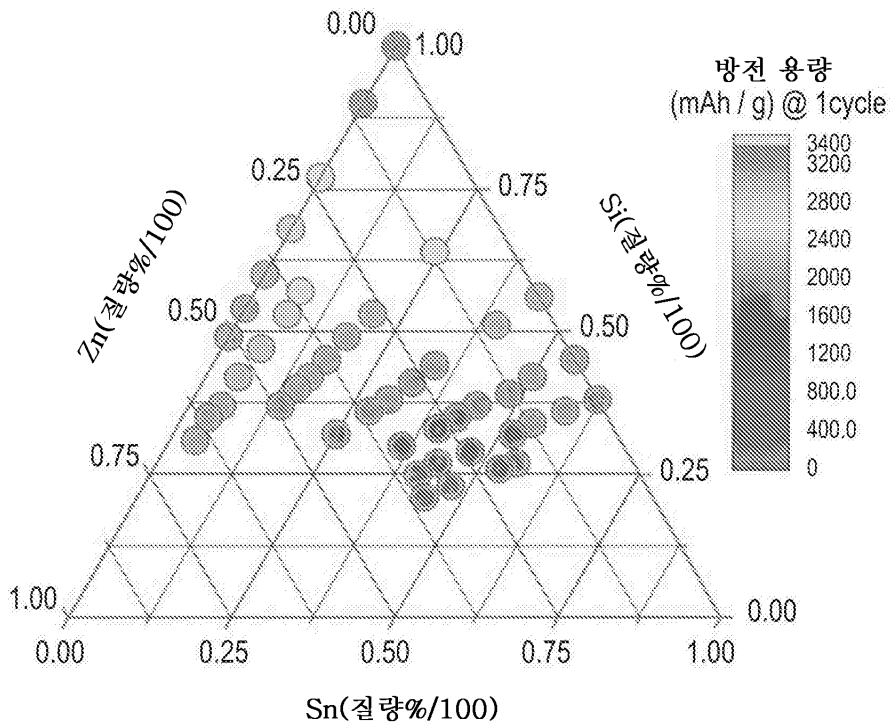
도면7



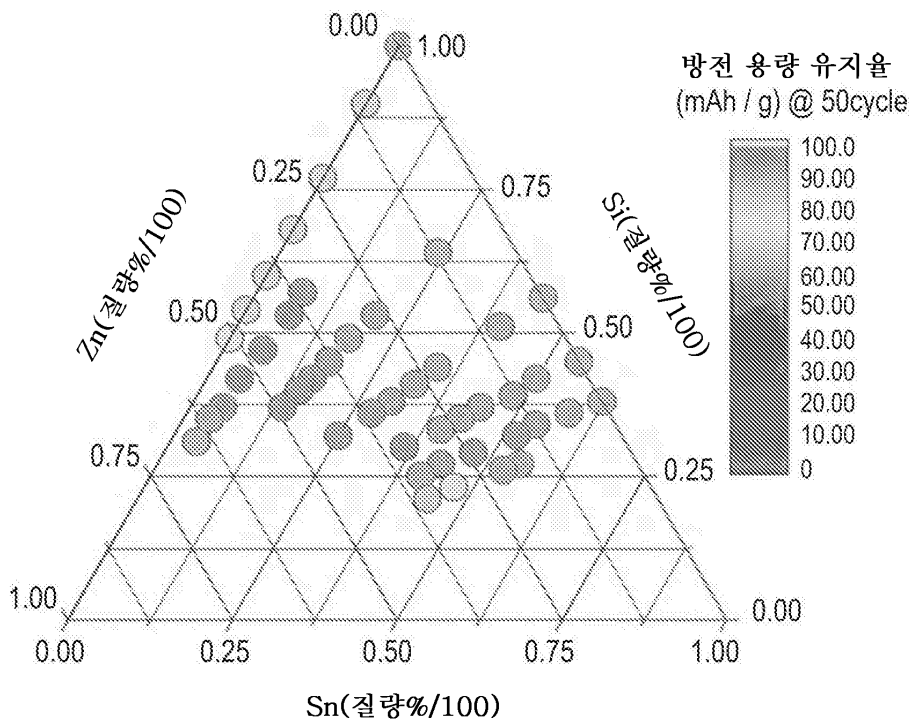
도면8



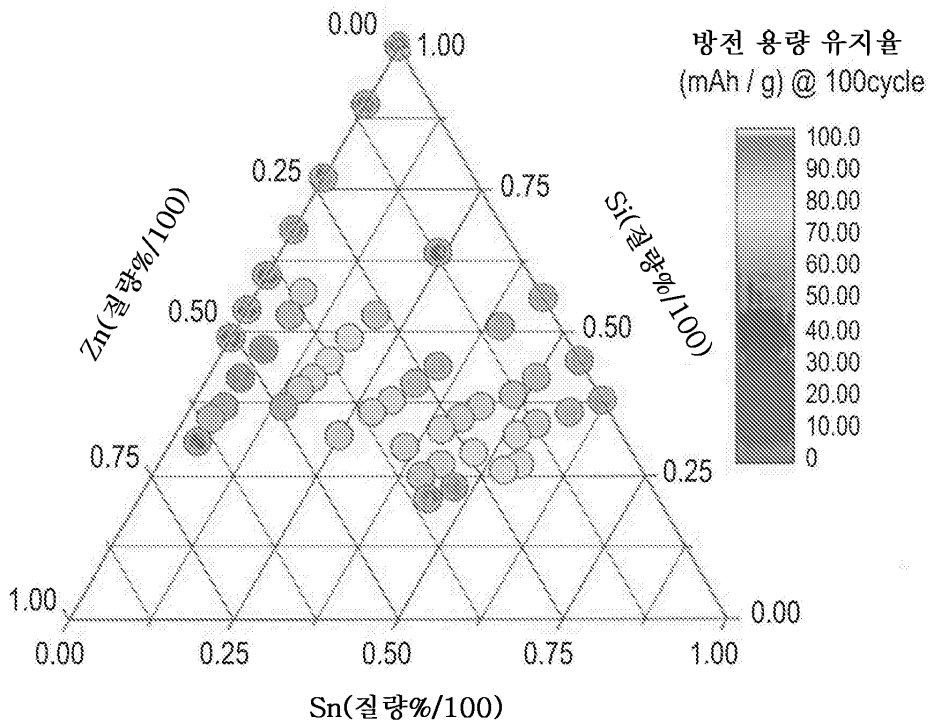
도면9



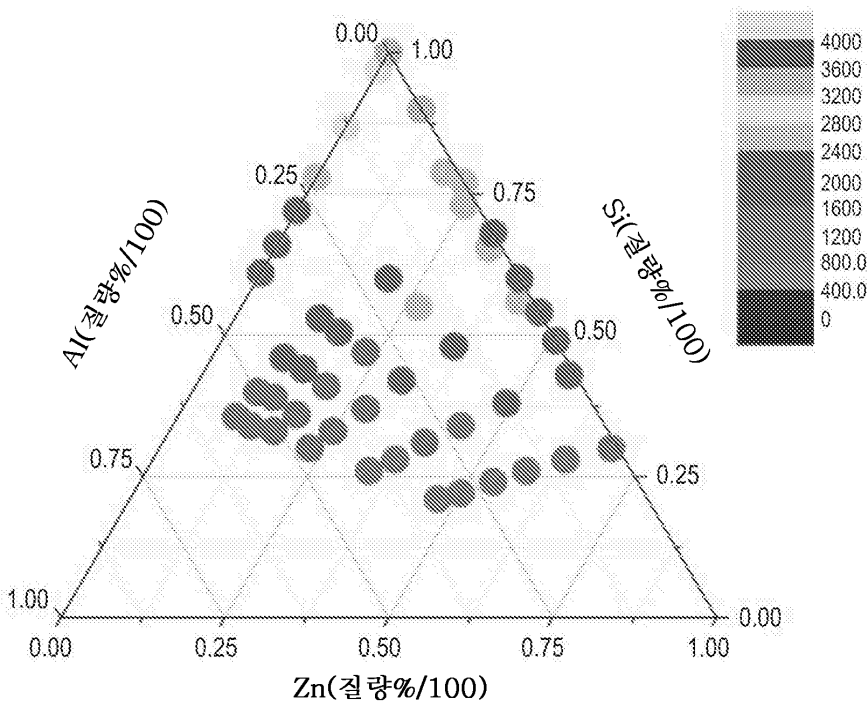
도면10



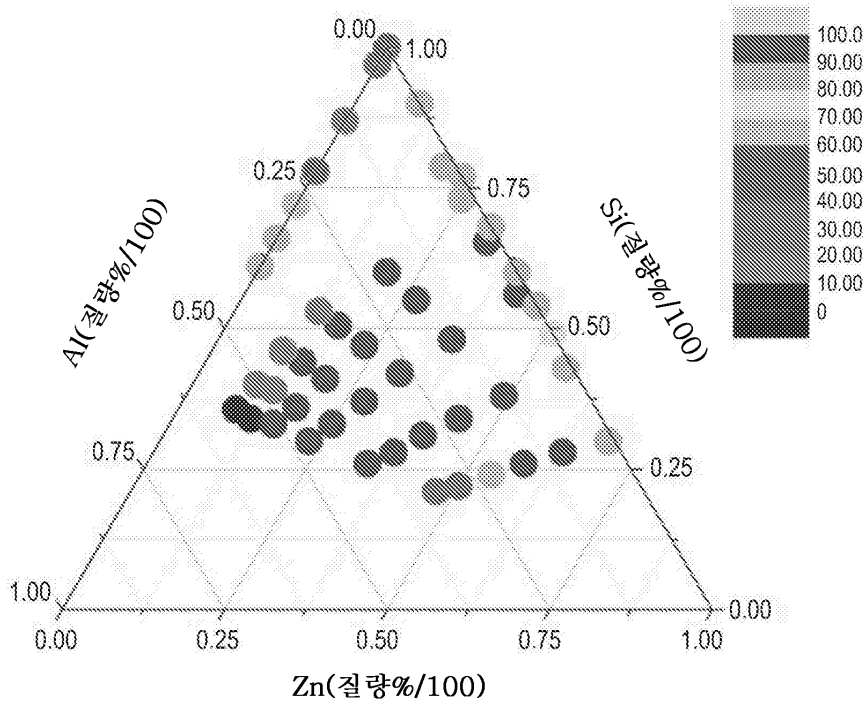
도면11



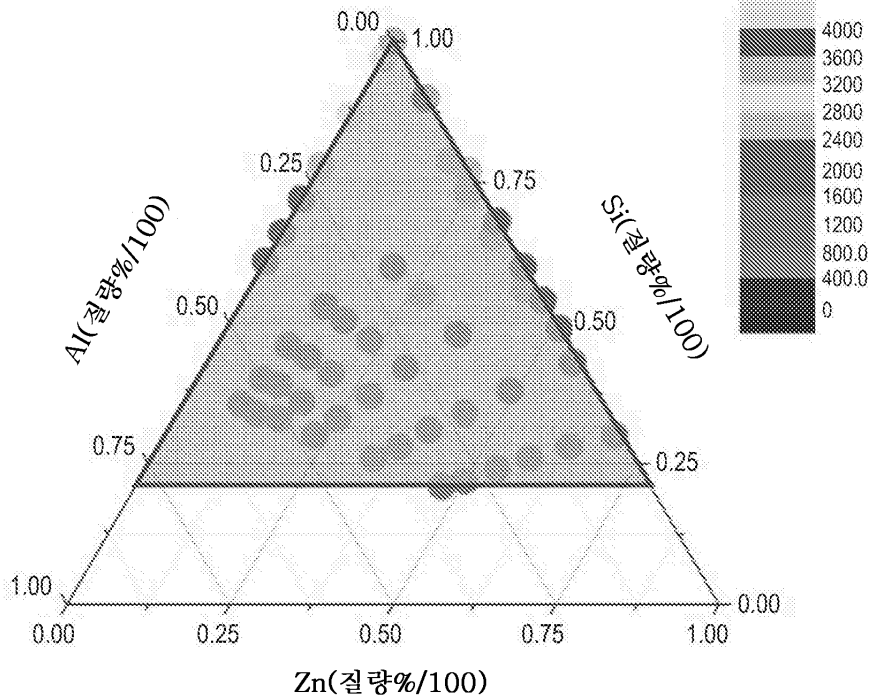
도면12



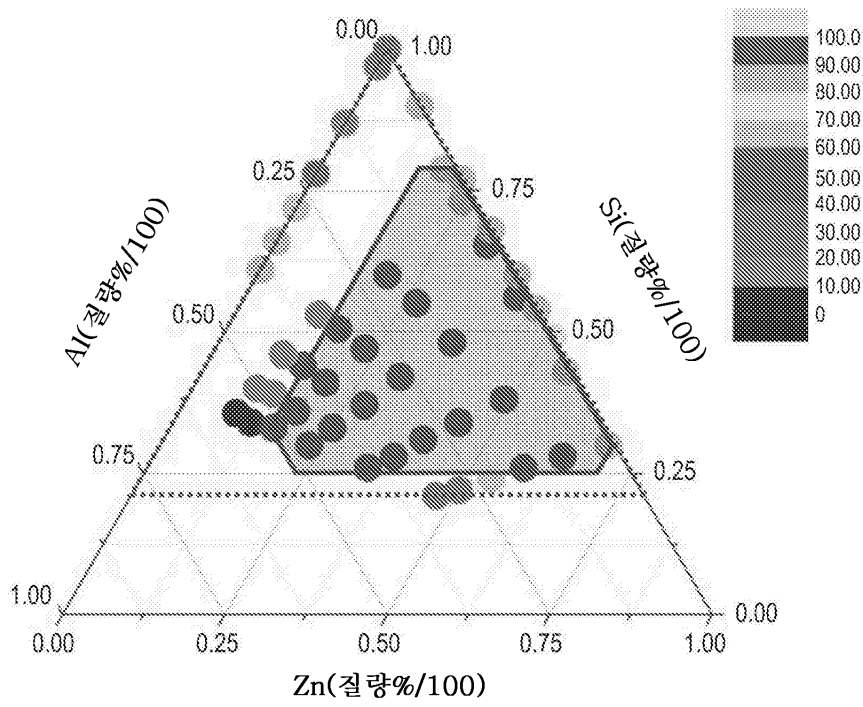
도면13



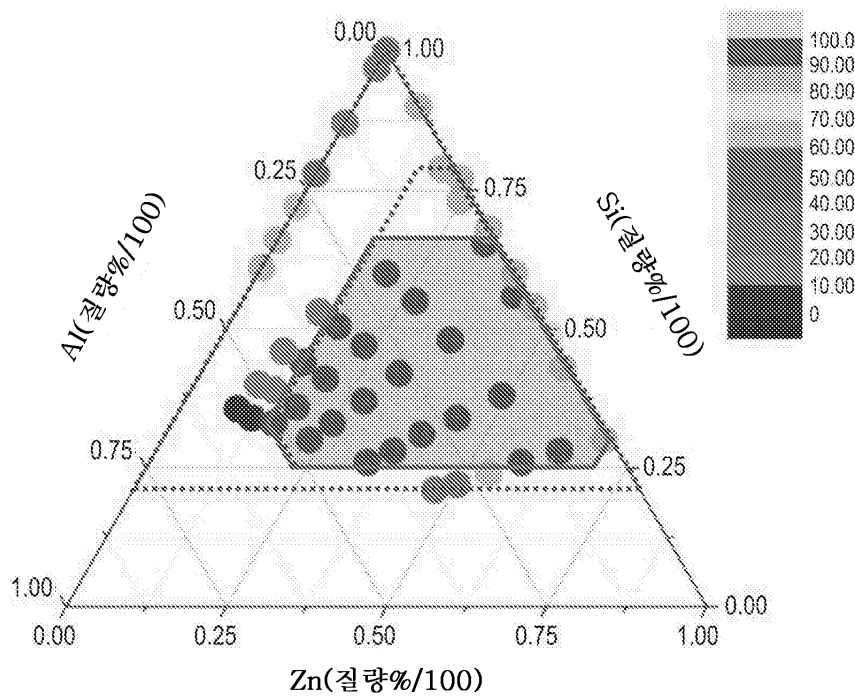
도면14



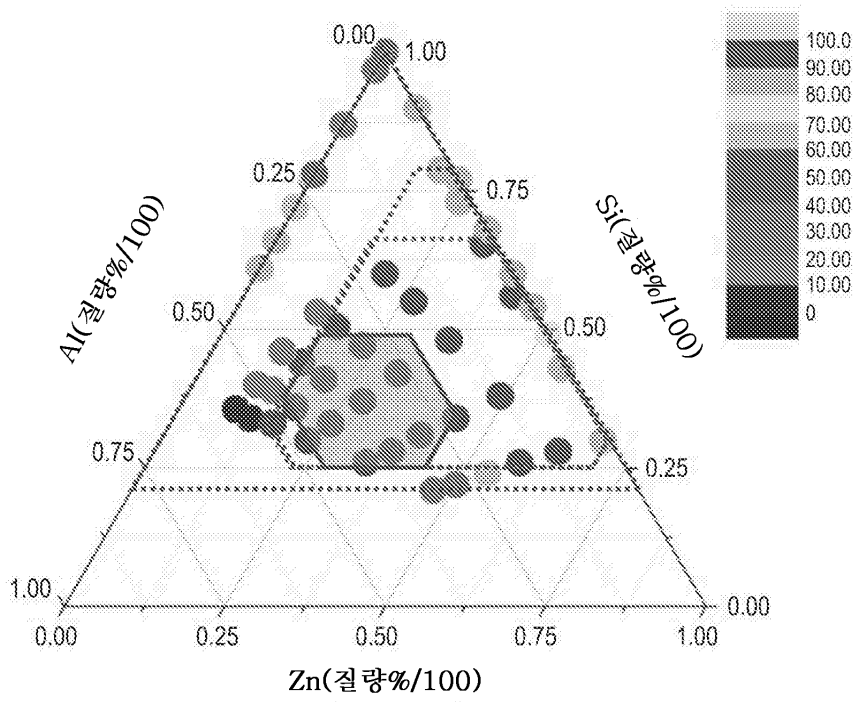
도면15



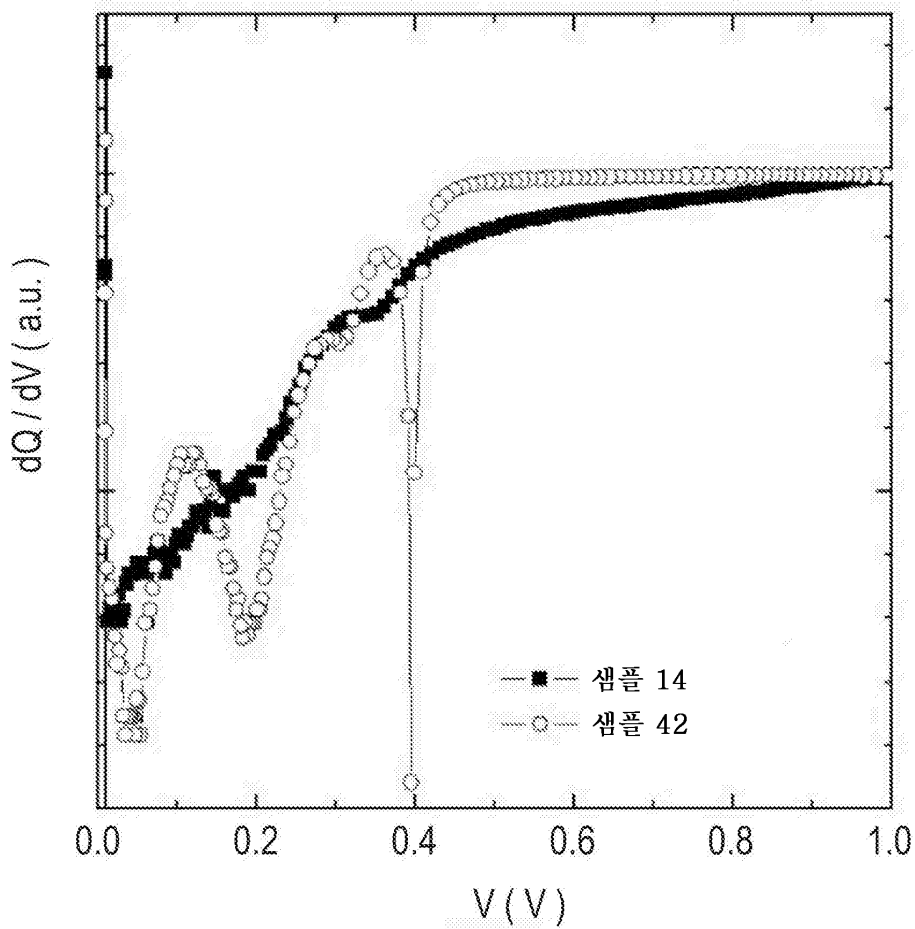
도면16



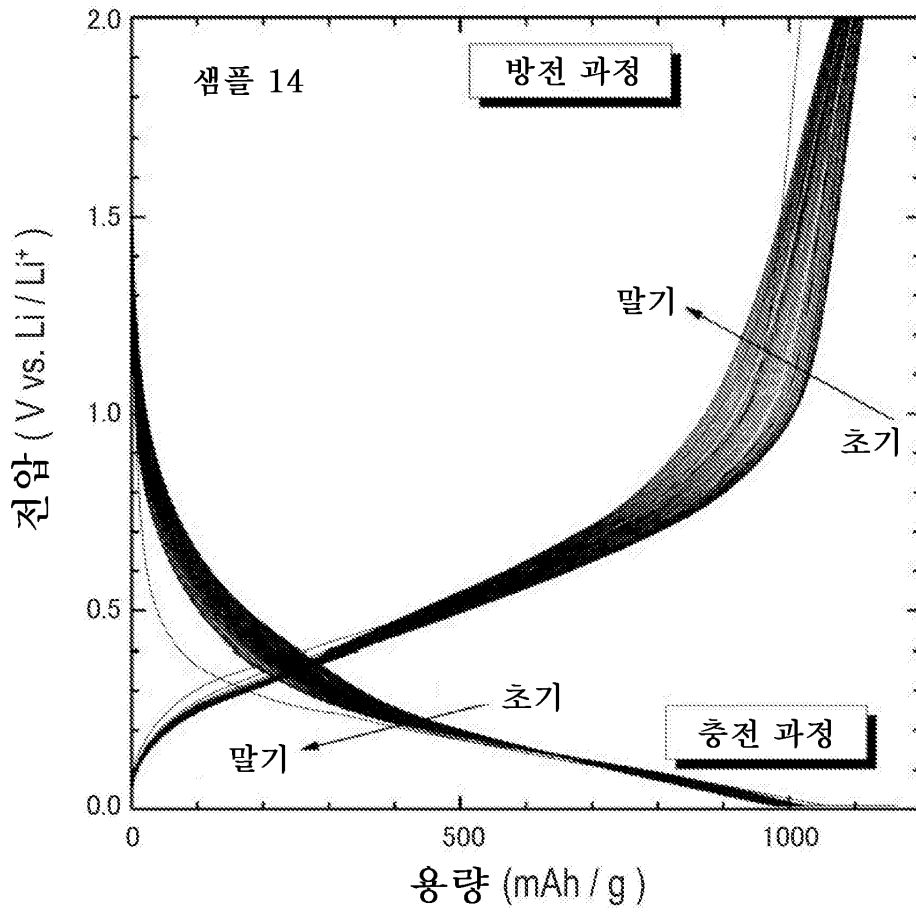
도면17



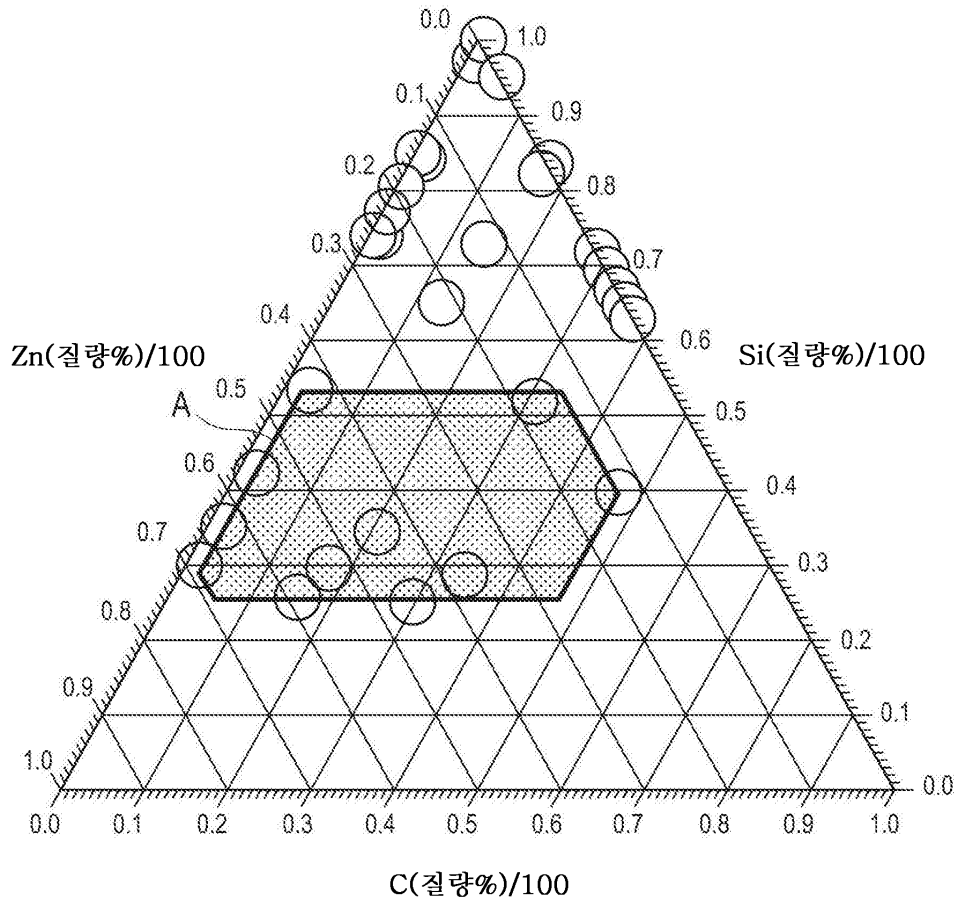
도면18



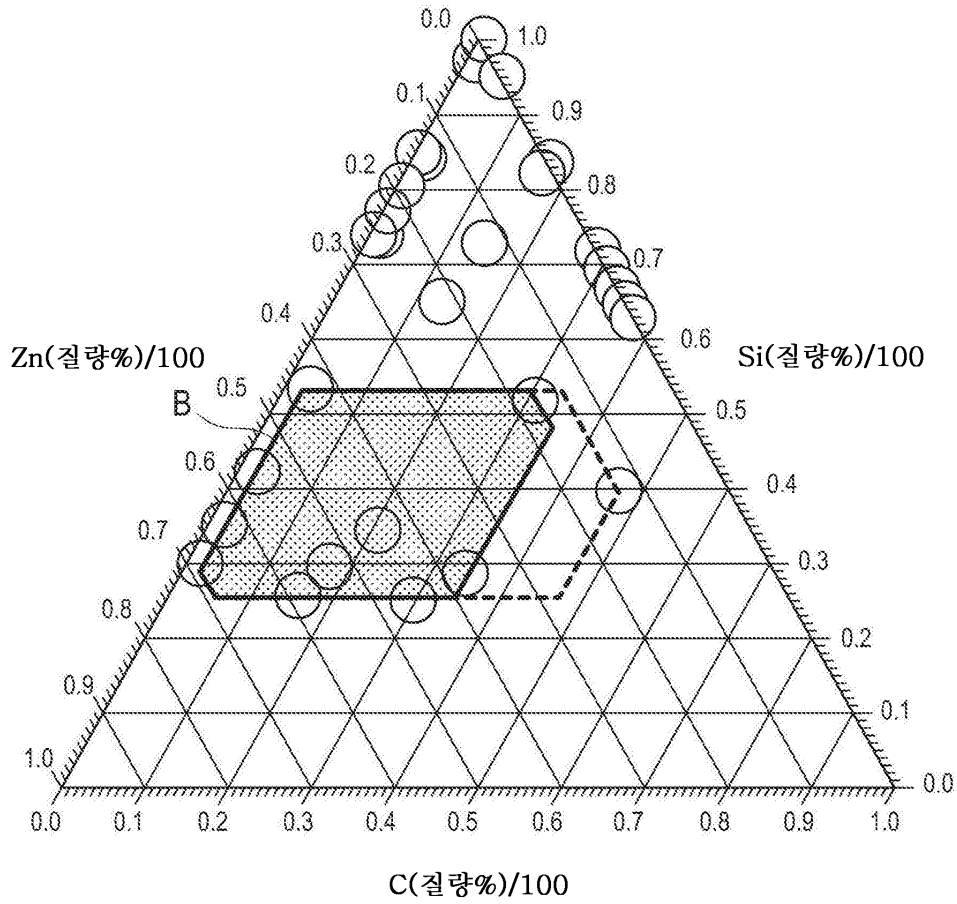
도면19



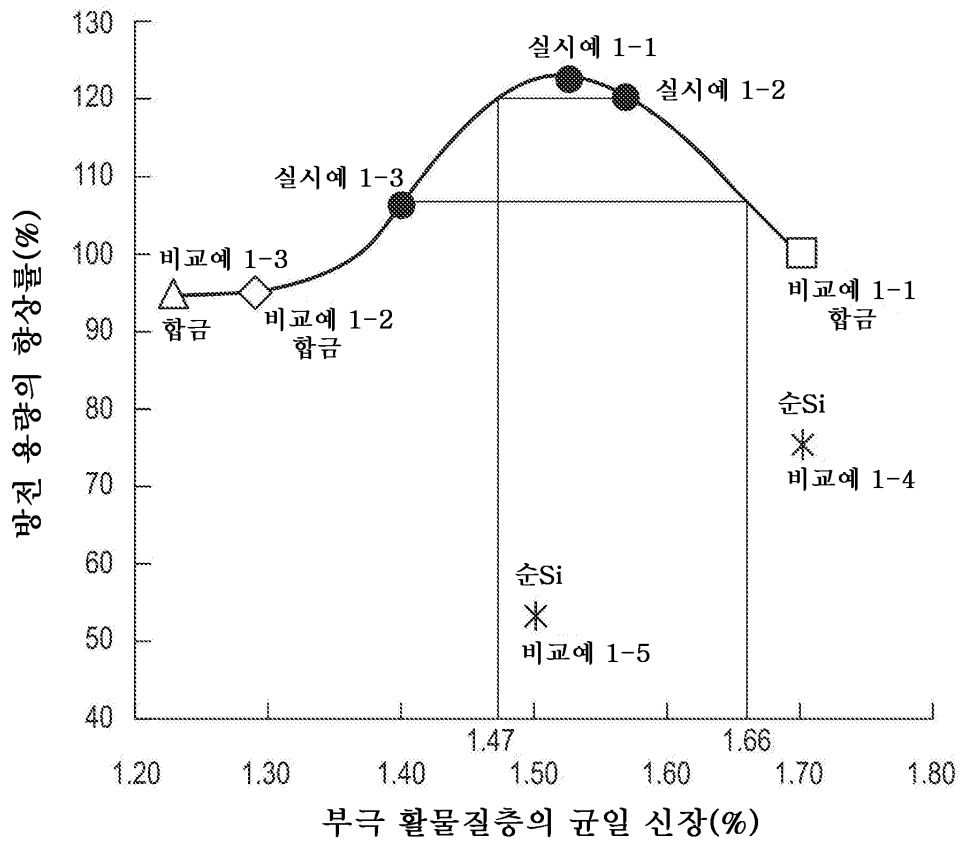
도면20



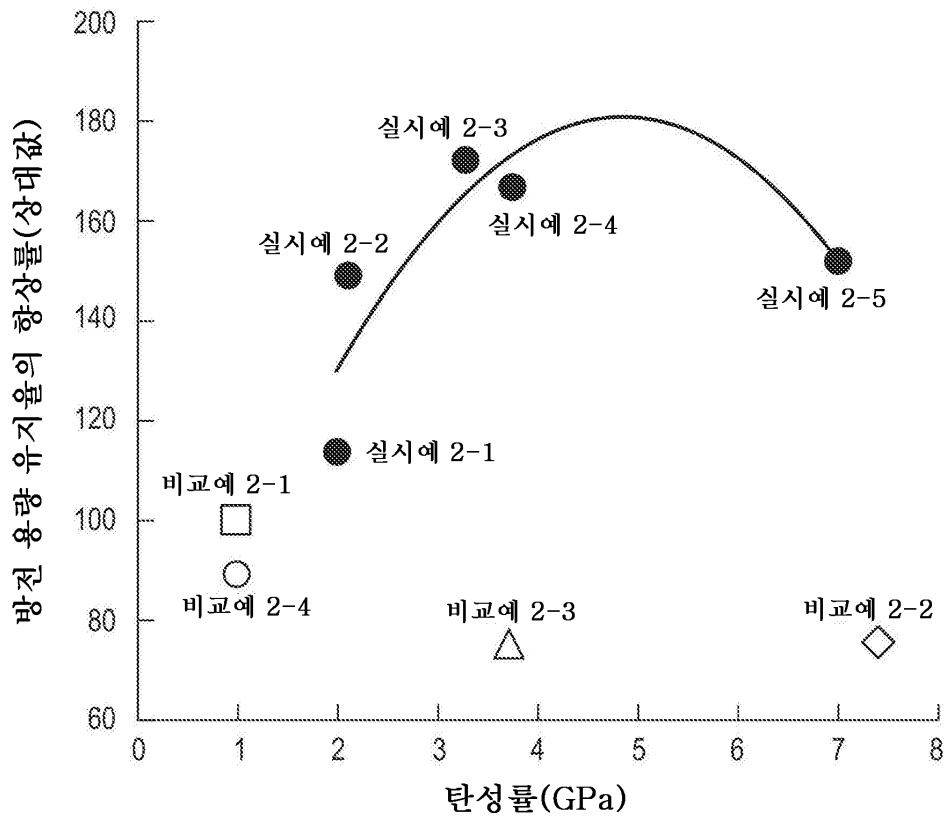
도면21



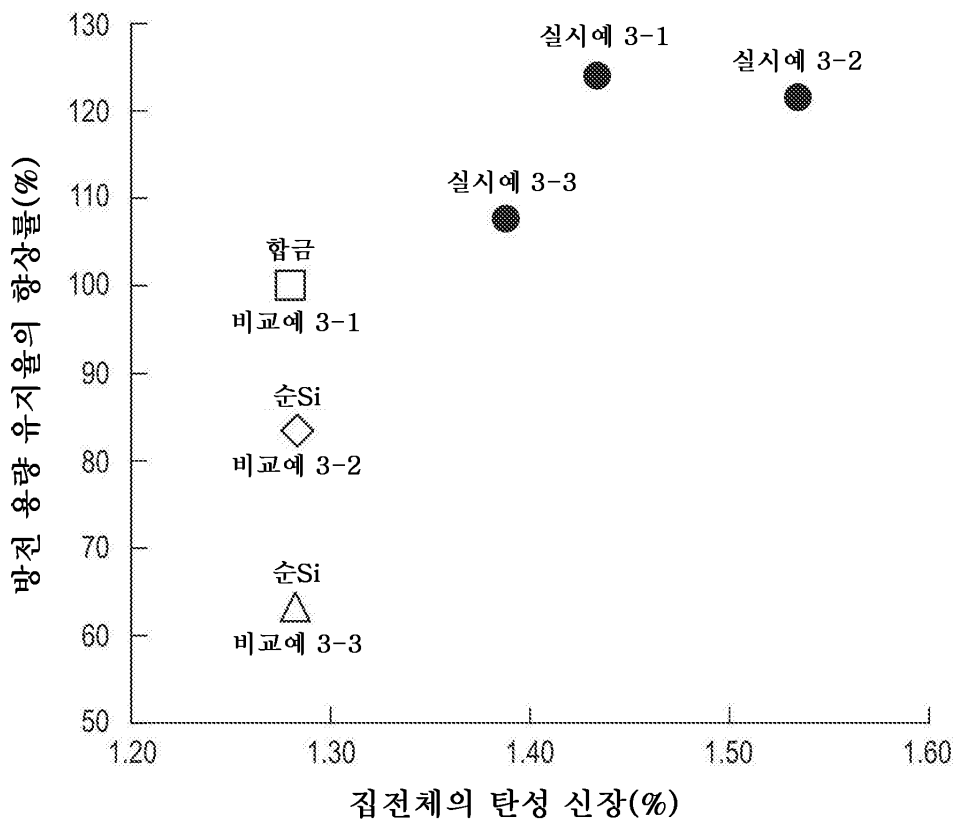
도면22



도면23



도면24



도면25

