



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월24일  
 (11) 등록번호 10-1729868  
 (24) 등록일자 2017년04월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01M 4/38* (2006.01) *C22C 19/03* (2006.01)  
*C22C 9/02* (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)  
*H01M 4/13* (2010.01)
- (52) CPC특허분류  
*H01M 4/387* (2013.01)  
*C22C 19/03* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7006511
- (22) 출원일자(국제) 2013년08월27일  
 심사청구일자 2015년03월13일
- (85) 번역문제출일자 2015년03월13일
- (65) 공개번호 10-2015-0043462
- (43) 공개일자 2015년04월22일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2013/005061
- (87) 국제공개번호 WO 2014/034104  
 국제공개일자 2014년03월06일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2012-186159 2012년08월27일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
 EP01043789 A1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 18 항

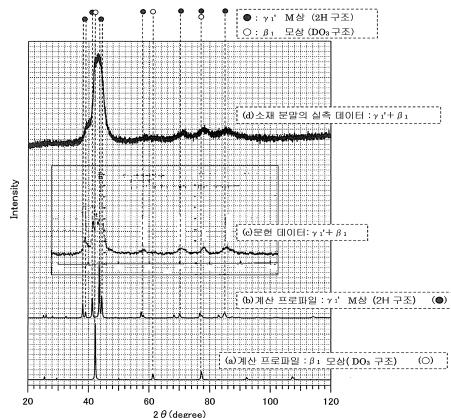
심사관 : 황인선

(54) 발명의 명칭 음극 활물질 재료

### (57) 요 약

리튬 이온 이차 전지로 대표되는 비수 전해질 이차 전지의 체적당의 용량 및 충방전 사이클 특성을 개선 가능한 음극 활물질 재료를 제공한다. 본 실시 형태에 의한 음극 활물질 재료는, 합금상은, 금속 이온을 방출할 때, 또는, 금속 이온을 흡장할 때에 열탄성형 무화산 변태한다. 본 실시 형태의 음극 활물질 재료는 비수 전해질 이차 전지에 이용된다. 열탄성형 무화산 변태는, 이른바 열탄성형 마텐자이트 변태를 의미한다.

**대 표 도** - 도1



(52) CPC특허분류

*C22C 9/02* (2013.01)

*H01M 10/0525* (2013.01)

*H01M 4/13* (2013.01)

(72) 발명자

**나가타 다츠오**

일본 도쿄도 지요다구 마루노우찌 2조메 6방 1고

신닛테츠스미킨 카부시키카이샤 내

**모리구치 고지**

일본 도쿄도 지요다구 마루노우찌 2조메 6방 1고

신닛테츠스미킨 카부시키카이샤 내

**요네무라 미츠하루**

일본 도쿄도 지요다구 마루노우찌 2조메 6방 1고

신닛테츠스미킨 카부시키카이샤 내

**가케시타 도모유키**

일본 오사카 스이타시 야마다오카 1-1 오사카 유니  
버시티 내

**데라이 도모유키**

일본 오사카 스이타시 야마다오카 1-1 오사카 유니  
버시티 내

**후쿠다 다카시**

일본 오사카 스이타시 야마다오카 1-1 오사카 유니  
버시티 내

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

리튬 이온을 방출할 때 또는 상기 리튬 이온을 흡장할 때에 열탄성형 마텐자이트 변태하는 합금상을 구비하는, 음극 활물질 재료.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 합금상은, 상기 리튬 이온을 흡장할 때에 상기 열탄성형 마텐자이트 변태하고, 상기 리튬 이온을 방출할 때에 역변태하는, 음극 활물질 재료.

#### 청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 열탄성형 마텐자이트 변태 후의 상기 합금상은, Ramsdell 표기로 2H인 결정 구조를 함유하고,

상기 역변태 후의 상기 합금상은, Strukturbericht 표기로 D0<sub>3</sub>인 결정 구조를 함유하는, 음극 활물질 재료.

#### 청구항 4

청구항 2에 있어서,

Cu와 Sn을 함유하는, 음극 활물질 재료.

#### 청구항 5

청구항 3에 있어서,

Cu와 Sn을 함유하는, 음극 활물질 재료.

#### 청구항 6

청구항 4에 있어서,

10~20at% 또는 21~27at%의 Sn을 함유하고, 잔부는 Cu 및 불순물로 이루어지는, 음극 활물질 재료.

#### 청구항 7

청구항 5에 있어서,

10~20at% 또는 21~27at%의 Sn을 함유하고, 잔부는 Cu 및 불순물로 이루어지는, 음극 활물질 재료.

#### 청구항 8

청구항 4에 있어서,

또한, Cu의 일부를 대신하여, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Al, Si, B 및 C로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 함유하는, 음극 활물질 재료.

#### 청구항 9

청구항 5에 있어서,

또한, Cu의 일부를 대신하여, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Al, Si, B 및 C로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 함유하는, 음극 활물질 재료.

**청구항 10**

청구항 8에 있어서,

Sn : 10~35at%와,

Ti : 9.0at% 이하, V : 49.0at% 이하, Cr : 49.0at% 이하, Mn : 9.0at% 이하, Fe : 49.0at% 이하, Co : 49.0at% 이하, Ni : 9.0at% 이하, Zn : 29.0at% 이하, Al : 49.0at% 이하, Si : 49.0at% 이하, B : 5.0at% 이하, 및, C : 5.0at% 이하로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 함유하고,

잔부는 Cu 및 불순물로 이루어지는, 음극 활물질 재료.

**청구항 11**

청구항 9에 있어서,

Sn : 10~35at%와,

Ti : 9.0at% 이하, V : 49.0at% 이하, Cr : 49.0at% 이하, Mn : 9.0at% 이하, Fe : 49.0at% 이하, Co : 49.0at% 이하, Ni : 9.0at% 이하, Zn : 29.0at% 이하, Al : 49.0at% 이하, Si : 49.0at% 이하, B : 5.0at% 이하, 및, C : 5.0at% 이하로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 함유하고,

잔부는 Cu 및 불순물로 이루어지는, 음극 활물질 재료.

**청구항 12**

청구항 3에 있어서,

또한, 사이트 결손을 포함하는, F-Cell 구조의  $\delta$  상,  $\epsilon$  상,  $\eta'$  상, 및  $D_0_3$  구조를 가지는 상으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 함유하는, 음극 활물질 재료.

**청구항 13**

청구항 5에 있어서,

또한, 사이트 결손을 포함하는, F-Cell 구조의  $\delta$  상,  $\epsilon$  상,  $\eta'$  상, 및  $D_0_3$  구조를 가지는 상으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 함유하는, 음극 활물질 재료.

**청구항 14**

청구항 7에 있어서,

또한, 사이트 결손을 포함하는, F-Cell 구조의  $\delta$  상,  $\epsilon$  상,  $\eta'$  상, 및  $D_0_3$  구조를 가지는 상으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 함유하는, 음극 활물질 재료.

**청구항 15**

청구항 9에 있어서,

또한, 사이트 결손을 포함하는, F-Cell 구조의  $\delta$  상,  $\epsilon$  상,  $\eta'$  상, 및  $D_0_3$  구조를 가지는 상으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 함유하는, 음극 활물질 재료.

**청구항 16**

청구항 11에 있어서,

또한, 사이트 결손을 포함하는, F-Cell 구조의  $\delta$  상,  $\epsilon$  상,  $\eta'$  상, 및  $D_0_3$  구조를 가지는 상으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 함유하는, 음극 활물질 재료.

**청구항 17**

청구항 1 내지 청구항 16 중 어느 한 항에 기재된 음극 활물질 재료를 포함하는, 음극.

## 청구항 18

청구항 17에 기재된 음극을 구비하는, 전지.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

- [0001] 본 발명은, 전극 활물질 재료에 관한 것이고, 더 상세하게는, 음극 활물질 재료에 관한 것이다.
- 배경기술**
- [0002] 근년, 가정용 비디오 카메라, 노트북 컴퓨터, 및, 스마트폰 등의 소형 전자 기기 등의 보급이 진행되어, 전지의 고용량화 및 장기 수명화가 기술 과제로 되고 있다.
- [0003] 하이브리드 자동차, 플러그인 하이브리드 차, 및, 전기 자동차가 더욱 보급되기 때문에, 전지의 컴팩트화도 기술 과제로 되고 있다.
- [0004] 현재, 리튬 이온 전지에는 흑연계의 음극 활물질 재료가 이용되고 있다. 그러나, 흑연계의 음극 활물질 재료는, 상기 서술의 기술 과제를 가진다.
- [0005] 그래서, 흑연계 음극 활물질 재료보다 고용량인 합금계 음극 활물질 재료가 주목되고 있다. 합금계 음극 활물질 재료로서는, 실리콘(Si)계 음극 활물질 재료, 주석(Sn)계 음극 활물질 재료가 알려져 있다. 더욱 컴팩트하고 장기 수명인 리튬 이온 전지의 실용화를 위해, 상기 합금계 음극 활물질 재료에 대해 다양한 검토가 이루어지고 있다.
- [0006] 그러나, 합금계 음극 활물질 재료의 체적은, 충방전시에 큰 팽창 및 수축을 반복한다. 그로 인해, 합금계 음극 활물질 재료는 용량이 열화하기 쉽다. 예를 들어, 충전에 수반하는 흑연의 체적 팽창 수축률은, 12% 정도이다. 이에 비해, 충전에 수반하는 Si단체 또는 Sn단체의 체적 팽창 수축률은 400% 전후이다. 이로 인해, Sn단체의 음극판이 충방전을 반복하면, 현저한 팽창 수축이 일어나, 음극판의 집전체에 도포된 음극 합제가 금 균열을 일으킨다. 그 결과, 음극판의 용량이 급격하게 저하한다. 이는, 주로, 체적 팽창 수축에 의해 일부의 활물질이 유리하여 음극판이 전자 전도성을 잃는 것에 기인한다.
- [0007] 미국 특허 출원 공개 제2008/0233479호(특허 문헌 1)에는, 합금계 음극 활물질 재료의 상기 서술의 과제의 해결책이 제안되어 있다. 구체적으로는, 특허 문헌 1의 음극 재료는, Ti-Ni계 초탄성 합금과, 초탄성 합금 중에 형성되는 Si입자를 구비한다. 리튬 이온의 흡장 및 방출에 수반하여 일어나는 실리콘 입자의 큰 팽창 수축 변화를, 초탄성 합금에 의해 억제할 수 있다고 특허 문헌 1에는 기재되어 있다.
- [0008] 그러나, 특허 문헌 1에 개시된 수법으로 동 이차 전지의 충방전 사이클 특성이 충분히 향상할지는 의심스럽다. 애초에, 특허 문헌 1에서 제안된 음극 활물질 재료를 실제로 제조하는 것은 매우 어렵다고 생각된다.

#### 선행기술문헌

#### 특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 미국 특허 출원 공개 제2008/0233479호

### 발명의 내용

- [0010] 본 발명의 목적은, 리튬 이온 이차 전지로 대표되는 비수 전해질 이차 전지에 이용되고, 체적당의 용량 및 충방전 사이클 특성을 개선할 수 있는 음극 활물질 재료를 제공하는 것이다.
- [0011] 본 실시 형태에 의한 음극 활물질 재료는, 합금상을 함유한다. 합금상은, 금속 이온을 방출할 때 또는 금속 이온을 흡장할 때에 열탄성형 무화산 변태한다.

### 도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1은, 실시예 중의 Cu-15.5at%Sn합금의 X선 회절 프로파일과, 리트벨트법에 의한 시뮬레이트 결과를 도시하는

도이다.

도 2는,  $D_0_3$  구조의 사시도이다.

도 3은, 실시예 중의 Cu-15.5at%Sn합금의 충방전 전후의 X선 회절 프로파일과, 리트벨트법에 의한 시뮬레이트 결과를 도시하는 도이다.

도 4A는, 본 실시 형태의 합금상의 모상의  $D_0_3$  구조의 모식도이다.

도 4B는, 마텐자이트상의 1종인  $\gamma 1'$  상의 2H 구조의 모식도이다.

도 4C는,  $D_0_3$  구조로부터 2H 구조로의 열탄성형 무화산 변태를 설명하기 위한 결정면의 모식도이다.

도 4D는, 도 4C와 상이한 다른 결정면의 모식도이다.

도 4E는, 도 4C 및 도 4D와 상이한 다른 결정면의 모식도이다.

도 5는 실시예 중의 Cu-15.5at%합금의 충방전 사이를 특성을 도시하는 도이다.

도 6은, Cu-25.0at%Sn합금의 X선 회절 프로파일과, 리트벨트법에 의한 시뮬레이트 결과를 도시하는 도이다.

도 7은, Cu-18.5at%Sn합금의 X선 회절 프로파일과, 리트벨트법에 의한 시뮬레이트 결과를 도시하는 도이다.

도 8은, Cu-5.0at%Zn-25.0at%Sn합금의 X선 회절 프로파일과, 리트벨트법에 의한 시뮬레이트 결과를 도시하는 도이다.

도 9는, Cu-10.0at%Zn-25.0at%Sn합금의 X선 회절 프로파일과, 리트벨트법에 의한 시뮬레이트 결과를 도시하는 도이다.

도 10은, Cu-20.5at%Sn합금의 X선 회절 프로파일과, 리트벨트법에 의한 시뮬레이트 결과를 도시하는 도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013]

이하, 도면을 참조하여, 본 발명의 실시 형태를 상세하게 설명한다. 도 중 동일 또는 상당 부분에는 동일 부호를 붙이고 그 설명은 반복하지 않는다.

[0014]

본 실시 형태에 의한 음극 활물질 재료는, 합금상을 함유한다. 합금상은, 금속 이온을 방출할 때 또는 금속 이온을 흡장할 때에 열탄성형 무화산 변태한다.

[0015]

본 명세서에서 말하는 「음극 활물질 재료」는, 바람직하게는, 비수 전해질 이차 전지용의 음극 활물질 재료이다. 본 명세서에서 말하는 「열탄성형 무화산 변태」는, 이른바 열탄성형 마텐자이트 변태이다. 「금속 이온」은, 예를 들어, 리튬 이온, 마그네슘 이온, 나트륨 이온 등이다. 바람직한 금속 이온은, 리튬 이온이다.

[0016]

이 음극 활물질 재료는, 상기 합금상 이외의 다른 상을 함유해도 된다. 다른 상은 예를 들어, 실리콘(Si)상, 주석(Sn)상, 상기 합금상 이외의 다른 합금상(열탄성형 무화산 변태하지 않은 합금상) 등이다.

[0017]

바람직하게는, 상기 합금상은, 음극 활물질 재료의 주성분(주상)이다. 「주성분」이란, 50%체적 이상을 차지하는 성분을 의미한다. 합금상은, 본 발명의 주지를 해치지 않는 범위에서 불순물을 함유해도 된다. 그러나, 불순물은 가능한 한 적은 편이 바람직하다.

[0018]

본 실시 형태의 음극 활물질 재료를 이용하여 형성된 음극은, 비수 전해질 이차 전지에 사용한 경우, 흑연으로 이루어지는 음극보다 높은 체적 방전 용량(체적당의 방전 용량)을 가진다. 또한, 본 실시 형태의 음극 활물질 재료를 포함하는 음극을 이용한 비수 전해질 이차 전지는, 종래의 합금계 음극을 이용한 경우보다, 용량 유지율이 높다. 따라서, 이 음극 활물질 재료는, 비수 전해질 이차 전지의 충방전 사이를 특성을 충분히 향상시킬 가능성이 높다.

[0019]

높은 용량 유지율을 나타내는 것은, 충방전시에 발생하는 팽창 수축에 의한 변형이, 열탄성형 무화산 변태에 의해 완화되기 때문이라고 생각된다.

[0020]

합금상은, 다음의 4개의 타입 1~타입 4 중 어느 한 타입이어도 된다.

[0021]

타입 1의 합금상은, 금속 이온을 흡장할 때에 열탄성형 무화산 변태하고, 금속 이온을 방출할 때에 역변태한다. 이 경우, 합금상은, 상태(常態)로 모상이다.

- [0022] 타입 2의 합금상은, 금속 이온을 흡장할 때에 역변태하고, 금속 이온을 방출할 때에 열탄성형 무화산 변태한다. 이 경우, 합금상은, 상태로 마텐자이트상이다.
- [0023] 타입 3의 합금상은, 금속 이온을 흡장할 때에 보충 변형(미끄럼 변형 또는 쌍정 변형)하고, 금속 이온을 방출할 때에 원래의 마텐자이트상으로 되돌아온다. 이 경우, 합금상은, 상태로 마텐자이트상이다.
- [0024] 타입 4의 합금상은, 금속 이온을 흡장할 때에 마텐자이트상으로부터 다른 마텐자이트상이 되고, 금속 이온을 방출할 때에 원래의 마텐자이트상으로 되돌아온다. 이 경우, 합금상은, 상태로 마텐자이트상이다.
- [0025] 타입 1의 합금상의 경우, 바람직하게는, 열탄성형 무화산 변태 후의 합금상의 결정 구조가 Ramsdell 표기로 2H, 3R, 6R, 9R, 18R, M2H, M3R, M6R, M9R 및 M18R 중 어느 한쪽이며, 역변태 후의 합금상의 결정 구조가 Strukturbericht 표기로 D0<sub>3</sub>이다. 더 바람직하게는, 열탄성형 무화산 변태 후의 합금상의 결정 구조는 상기 2H이며, 역변태 후의 합금상의 결정 구조는 상기 D0<sub>3</sub>이다.
- [0026] 타입 1의 합금상의 경우, 바람직하게는, 음극 활물질 재료는, Cu와, Sn을 함유하고, 열탄성형 무화산 변태 후에 상기 2H 구조를 함유하며, 역변태 후에 상기 D0<sub>3</sub> 구조를 함유한다.
- [0027] 상기 음극 활물질 재료는, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Al, Si, B 및 C로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상과, Sn을 함유하고, 잔부는 Cu 및 불순물이어도 된다.
- [0028] 상기 음극 활물질 재료는 또한, 사이트 결손을 포함하는, F-Cell 구조의 δ 상과, 2H 구조의 ε 상과, 단사정의 η' 상과, D0<sub>3</sub> 구조를 가지는 상으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 함유해도 된다.
- [0029] 사이트 결손을 포함하는 이들 δ 상, ε 상, η' 상, 및 D0<sub>3</sub> 구조를 가지는 상은 모두, 음극 활물질 재료 중에, 금속 이온(Li이온 등)의 저장 사이트 및 확산 사이트를 형성한다. 그로 인해, 음극 활물질 재료의 체적 방전 용량 및 사이클 특성이 더 개선된다.
- [0030] 상기 음극 활물질 재료에 있어서, 상기 합금상의 상 변태 전후의 단위 세포의 체적 팽창률 또는 체적 수축률은, 바람직하게는 20% 이하이며, 더 바람직하게는 10% 이하이다. 단위 세포의 체적 팽창률은 하기식(1)로 정의되고, 단위 세포의 체적 수축률은 하기식(2)로 정의된다.
- [0031] (단위 세포의 체적 팽창률)= [(금속 이온 흡장시의 단위 세포의 체적)-(금속 이온 방출시의 단위 세포의 체적)] / (금속 이온 방출시의 단위 세포의 체적) × 100 ··· (1)
- [0032] (단위 세포의 체적 수축률)= [(금속 이온 흡장시의 단위 세포의 체적)-(금속 이온 방출시의 단위 세포의 체적)] / (금속 이온 흡장시의 단위 세포의 체적) × 100 ··· (2)
- [0033] 식(1) 및 식(2) 중의 「금속 이온 방출시의 단위 세포의 체적」에는, 흡장시의 단위 세포의 결정 격자 범위에 대응하는 방출시의 단위 세포의 체적이 대입된다.
- [0034] 상기 서술의 전극 활물질 재료는, 전극, 특히 비수 전해질 이차 전지의 전극을 구성하는 활물질로서 사용할 수 있다. 비수 전해질 이차 전지는 예를 들어, 리튬 이온 이차 전지이다.
- [0035] 이하, 본 실시 형태에 의한 음극 활물질 재료에 대해 상술한다.
- [0036] <음극 활물질 재료>
- [0037] 본 발명의 실시 형태에 따른 음극 활물질 재료는, 합금상을 함유한다. 이 합금상은, 상기 서술한 대로, Li이온으로 대표되는 금속 이온을 방출할 때, 또는, 금속 이온을 흡장할 때, 열탄성형 무화산 변태한다. 열탄성형 무화산 변태는, 열탄성형 마텐자이트 변태로도 불린다. 이하, 본 명세서에서는, 열탄성형 마텐자이트 변태를 간단히 「M변태」라고 하고, 마텐자이트상을 간단히 「M상」이라고 한다. 금속 이온을 흡장 또는 방출할 때에 M변태하는 합금상을, 「특정 합금상」이라고도 한다.
- [0038] 특정 합금상은, M상 및 모상 중 적어도 한쪽을 주체로 한다. 특정 합금상은, 충방전시에 금속 이온의 흡장 및 방출을 반복한다. 그리고, 금속 이온의 흡장 및 방출에 따라, 특정 합금상은 M변태, 역변태, 보충 변형 등 한다. 이들 변태 거동은, 금속 이온의 흡장 및 방출시에 합금상이 팽창 및 수축함으로써 발생하는 변형을 완화한다.
- [0039] 특정 합금상은, 상기 타입 1~타입 4 중 어느 한 타입이어도 된다. 바람직하게는, 특정 합금상은, 타입 1이다.

즉, 특정 합금상은 바람직하게는, 금속 이온을 흡장할 때에 M변태하고, 금속 이온을 방출할 때에 역변태한다.

[0040] 특정 합금상의 결정 구조는, 특정에 한정되는 것은 아니다. 합금상이 타입 1이며, 역변태 후의 특정 합금상(즉 모상)의 결정 구조가  $\beta_1$ 상( $D_{03}$  구조)인 경우, M변태 후의 특정 합금상(즉 M상)의 결정 구조는 예를 들어,  $\beta_1'$ 상(단사정의  $M18R_1$  구조, 또는, 사방정의  $18R_1$  구조),  $\gamma_1'$ 상(단사정의  $M2H$  구조, 또는, 사방정의  $2H$  구조),  $\beta_1''$ 상(단사정의  $M18R_2$  구조, 또는, 사방정의  $18R_2$  구조),  $\alpha_1'$ 상(단사정의  $M6R$  구조, 또는, 사방정의  $6R$  구조) 등이다.

[0041] 특정 합금상의 모상의 결정 구조가  $\beta_2$ 상( $B2$  구조)인 경우, 특정 합금상의 M상의 결정 구조는 예를 들어,  $\beta_2'$ 상(단사정의  $M9R$  구조, 또는, 사방정의  $9R$  구조),  $\gamma_2'$ 상(단사정의  $M2H$  구조, 또는, 사방정의  $2H$  구조),  $\alpha_2'$ 상(단사정의  $M3R$  구조, 또는, 사방정의  $3R$  구조)이다.

[0042] 합금상의 모상이 면심 입방 격자인 경우, 합금상의 M상의 결정 구조는 예를 들어, 면심 정방 격자, 체심 정방 격자이다.

[0043] 상기  $2H$ ,  $3R$ ,  $6R$ ,  $9R$ ,  $18R$ ,  $M2H$ ,  $M3R$ ,  $M6R$ ,  $M9R$ ,  $M18R$  등의 기호는, Ramsdell의 분류에 의한 적층 구조의 결정 구조의 표현법으로서 이용되는 것이다. H 및 R의 기호는, 적층면에 수직인 방향의 대칭성이 각각 육방 대칭 및 마름면 대칭인 것을 의미한다. 선두에 M이 부기되어 있지 않은 경우, 그 결정 구조가 사방정인 것을 의미한다. 선두에 M이 부기되어 있는 경우, 그 결정 구조가 단사정인 것을 의미한다. 동일한 분류 기호여도 적층의 순번의 차이에 의해 구별되는 경우가 있다. 예를 들어, 2종류의 M상인  $\beta_1$ '상과  $\beta_1''$ 상은, 적층 구조가 상이하기 때문에, 각각  $18R_1$ ,  $18R_2$ , 또는,  $M18R_1$ ,  $M18R_2$  등으로 표기하여, 구별되는 경우가 있다.

[0044] 일반적으로, 통상의 형상 기억 효과나 의탄성 효과에 있어서의 M변태 및 역변태에는, 체적 수축 혹은 체적 팽창을 수반하는 것이 많다. 본 실시 형태에 따른 음극 활물질 재료가 전기 화학적으로 금속 이온(예를 들어 리튬 이온)을 방출 또는 흡장하는 경우, 각각의 변태의 방향에 있어서의 체적 수축 또는 체적 팽창의 현상과 정합적으로 결정 구조가 변화하는 경우가 많다고 생각된다.

[0045] 그러나, 본 실시 형태에 의한 음극 활물질 재료는, 특별히 그 제약에 한정되지 않는다. 특정 합금상에 있어서, 금속 이온의 흡장 및 방출에 수반하여 M변태 혹은 역변태가 일어날 때, 통상의 형상 기억 효과나 의탄성 효과시에 나타나는 결정 구조 이외의 결정 구조가 생성되어도 된다.

[0046] 특정 합금상이 타입 3인 경우, 금속 이온의 흡장 또는 방출에 수반하여 특정 합금상이 미끄럼 변형 또는 쌍정 변형한다. 미끄럼 변형에서는, 격자 결함으로서 전위가 도입되기 때문에, 가역적인 변형이 어렵다. 따라서, 특정 합금상이 타입 3인 경우, 쌍정 변형이 주체적으로 일어나는 것이 바람직하다.

#### [음극 활물질 재료의 화학 조성]

[0048] 상기 서술의 특정 합금상을 함유하는 음극 활물질 재료의 화학 조성은, M변태 및 역변태시의 결정 구조가 상기 결정 구조를 함유하면, 특별히 한정되지 않는다.

[0049] 특정 합금상이 타입 1인 경우, 특정 합금상을 함유하는 음극 활물질 재료의 화학 조성은 예를 들어, Cu(구리)와 Sn(주석)을 함유한다.

[0050] 특정 합금상이 타입 1인 경우, 바람직하게는, 금속 이온의 방전에 의한 역변태 후의 특정 합금상의 결정 구조는  $D_{03}$  구조이며, 금속 이온의 흡장에 의한 M변태 후의 특정 합금상의 결정 구조는  $2H$  구조이다.

[0051] 바람직하게는, 음극 활물질 재료의 화학 조성은, Sn을 함유하고, 잔부는 Cu 및 불순물이다. 더 바람직하게는, 음극 활물질 재료는, 10~20at% 또는 21~27at%의 Sn을 함유하고, 잔부는 Cu 및 불순물로 이루어지며, M변태 후에  $2H$  구조를 함유하고, 역변태 후에  $D_{03}$  구조를 함유한다. 음극 활물질 재료 중의 더 바람직한 Sn함유량은, 13~16at%, 18.5~20at%, 또는, 21~27at%이다.

[0052] 음극 활물질 재료의 화학 조성은, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Al, Si, B 및 C로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상과, Sn을 함유하고, 잔부는 Cu 및 불순물이어도 된다.

[0053] 바람직하게는, 이 경우의 음극 활물질의 화학 조성은, Sn : 10~35at%와, Ti : 9.0at% 이하, V : 49.0at% 이하, Cr : 49.0at% 이하, Mn : 9.0at% 이하, Fe : 49.0at% 이하, Co : 49.0at% 이하, Ni : 9.0at% 이하, Zn : 29.0at% 이하,

Al : 49.0at% 이하, Si : 49.0at% 이하, B : 5.0at% 이하, 및, C : 5.0at% 이하로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 함유하고, 잔부는 Cu 및 불순물로 이루어진다. 상기 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Al, Si, B 및 C는 임의 원소이다.

[0054] Ti함유량의 바람직한 상한은, 상기한 대로 9.0at%이다. Ti함유량의 더 바람직한 상한은 6.0at%이며, 더 바람직하게는, 5.0at%이다. Ti함유량의 바람직한 하한은, 0.1at%이며, 더 바람직하게는, 0.5at%이며, 더 바람직하게는 1.0at%이다.

[0055] V함유량의 바람직한 상한은, 상기한 대로, 49.0at%이다. V함유량의 더 바람직한 상한은 30.0at%이고, 더 바람직하게는 15.0at%이며, 더 바람직하게는 10.0at%이다. V함유량의 바람직한 하한은, 0.1at%이고, 더 바람직하게는 0.5at%이며, 더 바람직하게는 1.0at%이다.

[0056] Cr함유량의 바람직한 상한은, 상기한 대로 49.0at%이다. Cr함유량의 더 바람직한 상한은 30.0at%이고, 더 바람직하게는 15.0at%이며, 더 바람직하게는 10.0at%이다. Cr함유량의 바람직한 하한은 0.1at%이고, 더 바람직하게는 0.5at%이며, 더 바람직하게는 1.0at%이다.

[0057] Mn함유량의 바람직한 상한은, 상기한 대로 9.0at%이다. Mn함유량의 더 바람직한 상한은 6.0at%이며, 더 바람직하게는 5.0at%이다. Mn함유량의 바람직한 하한은 0.1at%이고, 더 바람직하게는 0.5at%이며, 더 바람직하게는 1.0at%이다.

[0058] Fe함유량의 바람직한 상한은, 상기한 대로 49.0at%이다. Fe함유량의 더 바람직한 상한은 30.0at%이고, 더 바람직하게는 15.0at%이며, 더 바람직하게는 10.0at%이다. Fe함유량의 바람직한 하한은 0.1at%이고, 더 바람직하게는 0.5at%이며, 더 바람직하게는 1.0at%이다.

[0059] Co함유량의 바람직한 상한은, 상기한 대로 49.0at%이다. Co함유량의 더 바람직한 상한은 30.0at%이고, 더 바람직하게는 15.0at%이며, 더 바람직하게는 10.0at%이다. Co함유량의 바람직한 하한은 0.1at%이고, 더 바람직하게는 0.5at%이며, 더 바람직하게는 1.0at%이다.

[0060] Ni함유량의 바람직한 상한은, 상기한 대로 9.0at%이다. Ni함유량의 더 바람직한 상한은 5.0at%이며, 더 바람직하게는 2.0at%이다. Ni함유량의 바람직한 하한은 0.1at%이고, 더 바람직하게는 0.5at%이며, 더 바람직하게는 1.0at%이다.

[0061] Zn함유량의 바람직한 상한은, 상기한 대로 29.0at%이다. Zn함유량의 더 바람직한 상한은 27.0at%이며, 더 바람직하게는 25.0at%이다. Zn함유량의 바람직한 하한은 0.1at%이고, 더 바람직하게는 0.5at%이며, 더 바람직하게는 1.0at%이다.

[0062] Al함유량의 바람직한 상한은, 상기한 대로 49.0at%이다. Al함유량의 더 바람직한 상한은 30.0at%이고, 더 바람직하게는 15.0at%이며, 더 바람직하게는 10.0at%이다. Al함유량의 바람직한 하한은 0.1%이고, 더 바람직하게는 0.5at%이며, 더 바람직하게는 1.0at%이다.

[0063] Si함유량의 바람직한 상한은, 상기한 대로 49.0at%이다. Si함유량의 더 바람직한 상한은 30.0at%이고, 더 바람직하게는 15.0at%이며, 더 바람직하게는 10.0at%이다. Si함유량의 바람직한 하한은 0.1at%이고, 더 바람직하게는 0.5at%이며, 더 바람직하게는 1.0at%이다.

[0064] B함유량의 바람직한 상한은 5.0at%이다. B함유량의 바람직한 하한은 0.01at%이고, 더 바람직하게는 0.1at%이며, 더 바람직하게는 0.5at%이고, 더 바람직하게는 1.0at%이다.

[0065] C함유량의 바람직한 상한은 5.0at%이다. C함유량의 바람직한 하한은 0.01at%이고, 더 바람직하게는 0.1at%이며, 더 바람직하게는 0.5at%이고, 더 바람직하게는 1.0at%이다.

[0066] 바람직하게는, 음극 활물질 재료는 또한, 사이트 결손을 함유하는 F-Cell 구조의 δ상, 사이트 결손을 함유하는 2H 구조의 ε상, 사이트 결손을 함유하는 단사정의 n'상, 및, 사이트 결손을 함유하는 D0<sub>3</sub> 구조를 가지는 상으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 함유한다. 이하, 사이트 결손을 함유하는 이들 δ상, ε상, n'상, 및 D0<sub>3</sub> 구조를 가지는 상을, 「사이트 결손상」이라고도 한다. 여기서, 「사이트 결손」이란, 결정 구조 중의 특정의 원자 사이트에 있어서, 점유율이 1 미만의 상태인 것을 의미한다.

[0067] 이들 사이트 결손상은, 결정 구조 중에 복수의 사이트 결손을 포함한다. 이들 사이트 결손은, 금속 이온(Li<sup>+</sup> 온 등)의 저장 사이트, 또는, 확산 사이트로서 기능한다. 그로 인해, 음극 활물질 재료가, M변태 후에 2H 구조

가 되고, 역변태 후에  $D0_3$  구조가 되는 합금상과, 상기 사이트 결손상 중 적어도 1상을 함유하면, 음극 활물질 재료의 체적 방전 용량 및 사이클 특성이 더 향상한다.

[0068] 음극 활물질 재료의 화학 조성은 또한, 방전 용량을 증대시키는 것을 목적으로 하고, 임의 원소로서, 제2족 원소 및/또는 희토류 원소(REM)를 함유해도 된다. 제2족 원소는 예를 들어, 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca) 등이다. REM은 예를 들어, 란탄(La), 세륨(Ce), 프라세오듐(Pr), 네오듐(Nd) 등이다.

[0069] 음극 활물질 재료가 제2족 원소 및/또는 REM을 함유하는 경우, 음극 활물질 재료는 물러진다. 그로 인해, 전극의 제조 공정에 있어서, 음극 활물질 재료로 이루어지는 벌크체 또는 잉곳을 분쇄하기 쉽고, 전극을 제조하기 쉽다.

[0070] 음극 활물질 재료는, 상기 특정 합금상으로 이루어지는 것이어도 되고, 상기 특정 합금상과, 금속 이온 활성인 다른 활물질상을 함유해도 된다. 다른 활물질상은 예를 들어, 주석(Sn)상, 실리콘(Si)상, 알루미늄(Al)상, Co-Sn계 합금상,  $Cu_6Sn_5$  화합물상( $n'$ 상 또는  $n$ 상) 등이다.

#### [특정 합금상의 체적 팽창률 및 체적 수축률에 대해]

[0072] 상기 특정 합금상이 금속 이온의 흡장 및 방출에 수반하여 M변태 또는 역변태하는 경우, 특정 합금상의 단위 세포의 바람직한 체적 팽창 수축률은 20% 이하이다. 이 경우, 금속 이온의 흡장 및 방출에 수반하는 체적 변화에 의한 변형을 충분히 완화할 수 있다. 특정 합금상의 단위 세포의 더 바람직한 체적 팽창 수축률은 10% 이하이며, 더 바람직하게는 5% 이하이다.

[0073] 특정 합금상의 체적 팽창 수축률은, 충방전 중의 그 자리 X선 회절에 의해, 측정할 수 있다. 구체적으로는, 수분이 이슬점  $-80^{\circ}\text{C}$  이하로 관리된 순아르곤 가스 분위기 중의 글로브 박스 내에서, X선을 투과하는 베릴륨제의 창을 구비한 전용의 충방전 셀에, 음극 활물질 재료의 전극판, 세퍼레이터, 대극 리튬 및 전해액을 실장하여 밀봉한다. 그리고, 이 충방전 셀을 X선 회절 장치에 장착한다. 장착 후, 충방전 과정에 있어서의 초회의 충전 상태와 초회의 방전 상태에 있어서의 특정 합금상의 X선 회절 프로파일을 얻는다. 이 X선 회절 프로파일로부터 특정 합금상의 격자 정수를 구한다. 특정 합금상의 결정 격자 대응 관계를 고려한 후, 이 격자 정수로부터 체적 변화율을 산출할 수 있다.

[0074] 충방전 사이클 과정에서, 반값폭 등에 의해 X선 회절 프로파일의 형상이 변화하는 경우 등은, 필요에 따라 5~20회 정도의 충방전을 반복하고 나서부터 해석을 행한다. 그리고, 신뢰성이 높은 복수의 X선 회절 프로파일로부터 그 체적 변화율의 평균값을 구한다.

#### [음극 활물질 재료가 함유하는 합금상의 결정 구조의 해석 방법]

[0076] (1) 음극 활물질 재료가 함유하는 상(합금상을 포함한다)의 결정 구조는, X선 회절 장치를 이용하여 얻어진 X선 회절 프로파일에 의거하여, 리트벨트법에 의해 해석 가능하다. 구체적으로는, 다음의 방법에 의해, 결정 구조를 해석한다.

[0077] 음극에 사용되기 전의 음극 활물질 재료에 대해서는, 음극 활물질 재료에 대해 X선 회절 측정을 실시하여, X선 회절 프로파일의 실측 데이터를 얻는다. 얻어진 X선 회절 프로파일(실측 데이터)에 의거하여, 리트벨트법에 의해, 음극 활물질 재료 중의 상의 구성을 해석한다. 리드 벨트법에 의한 해석에는, 범용의 해석 소프트인 「RIETAN2000」(프로그램명) 및 「RIETAN-FP」(프로그램명) 중 어느 한쪽을 사용한다.

[0078] (2) 전지 내의 충전 전의 음극 내의 음극 활물질 재료의 결정 구조에 대해서도, (1)과 동일한 방법에 의해 특정 한다. 구체적으로는, 충전 전 상태로, 전지를 아르곤 분위기 중의 글로브 박스 내에서 분해하여, 전지로부터 음극을 취출한다. 취출된 음극을 마일러 박으로 감싼다. 그 후, 마일러 박의 주위를 열압착기로 밀봉한다. 마일러 박으로 밀봉된 음극을 글로브 박스 밖으로 취출한다.

[0079] 계속해서, 음극을 무반사 시료판(실리콘 단결정의 특정 결정면이 측정면에 평행하게 되도록 자른 판)에 헤어 스프레이로 붙여 측정 시료를 제작한다. X선 회절 장치에 측정 시료를 세트하고, 측정 시료의 X선 회절 측정을 행하여, X선 회절 프로파일을 얻는다. 얻어진 X선 회절 프로파일에 의거하여, 리트벨트법에 의해 음극 내의 음극 활물질 재료의 결정 구조를 특정한다.

[0080] (3) 1~복수회의 충전 후 및 1~복수회의 방전 후의 음극 내의 음극 활물질 재료의 결정 구조에 대해서도, (2)와 동일한 방법에 의해 특정한다.

- [0081] 구체적으로는, 전지를 충방전 시험 장치에 있어서 만충전시킨다. 만충전된 전지를 글로브 박스 내에서 분해하고, (2)와 동일한 방법으로 측정 시료를 제작한다. X선 회절 장치에 측정 시료를 세트하고, X선 회절 측정을 행한다.
- [0082] 또, 전지를 완전 방전시켜, 완전 방전된 전지를 글로브 박스 내에서 분해하고 (2)와 동일한 방법으로 측정 시료를 제작하여, X선 회절 측정을 행한다.
- [0083] <음극 활물질 재료 및 음극의 제조 방법>
- [0084] 상기 특정 합금상을 함유하는 음극 활물질 재료, 및, 그 음극 활물질 재료를 이용한 음극 및 전지의 제조 방법에 대해 설명한다.
- [0085] 특정 합금상을 포함하는 음극 활물질 재료의 용탕을 제조한다. 예를 들어, 상기 서술의 화학 조성을 가지는 용탕을 제조한다. 용탕은, 아크 용해 또는 저항 가열 용해 등의 통상의 용해 방법으로 소재를 용해하여 제조된다. 다음에, 용탕을 이용하여 조과법에 의해 잉곳(벌크 합금)을 제조한다. 이상의 공정에 의해, 음극 활물질 재료가 제조된다.
- [0086] 바람직하게는, 용탕을 급랭 응고시킴으로써, 음극 활물질 재료를 제조한다. 이 방법을 급랭 응고 방법이라고 한다. 급랭 응고 방법은 예를 들어, 스트립 캐스팅법, 멜트스핀법, 가스아토마이즈법, 용탕 방사법, 물 아토마이즈법, 기름 아토마이즈법 등이다.
- [0087] 음극 활물질 재료를 분말로 하는 경우, 용제에 의해 얻어진 벌크 합금(잉곳)을 (1) 절단하거나, (2) 해머 밀 등으로 거칠게 파쇄하거나, (3) 볼 밀이나, 아트리토, 디스크 밀, 제트 밀, 핀 밀 등으로 기계적으로 미분쇄하여, 필요한 입도로 조정한다. 벌크 합금이 연성을 가져, 통상의 분쇄가 어려운 경우, 다이아몬드 연마 입자를 매입한 그라인더 디스크 등에 의해, 벌크 합금을 절삭 분쇄해도 된다. 이들 분쇄 공정에 있어서, 응력 야기에 의한 M상이 생성되는 경우, 합금 설계나, 열처리, 분쇄 조건 등을 적당히 조합하여, 그 생성 비율을 필요에 따라 조정한다. 아토마이즈법에 의한 분말이 용제인 상태 혹은 열처리를 실시한 상태로 사용할 수 있는 경우에는, 특히 분쇄 공정을 필요로 하지 않는 경우도 있다. 또, 스트립 캐스팅법에 의해 용제재를 얻는 경우에 있어서 그 연성에 의해 파쇄가 어려운 경우에는, 셔링 등의 기계적인 재단에 의해 그 용제재를 소정의 사이즈로 조정한다. 또, 이러한 경우, 필요한 단계에 있어서 그 용제재를 열처리 등 하여 M상이나 모상의 비율 등을 조정해도 된다.
- [0088] 음극 활물질 재료를 열처리하여 특정 합금상의 구성 비율 등을 조정하는 경우에는, 그 음극 활물질 재료를 필요에 따라 불활성 분위기 중에서 소정의 온도 및 시간으로 유지한 후에 급랭해도 된다. 이때, 음극 활물질 재료의 사이즈에 따라 물, 소금물, 기름 등의 담금질 매체를 선택하고, 그 담금질 매체를 소정의 온도로 설정함으로써, 냉각 속도를 조정해도 된다.
- [0089] <음극의 제조 방법>
- [0090] 본 발명의 실시 형태에 따른 음극 활물질 재료를 이용한 음극은, 당업자가 주지의 방법으로 제조할 수 있다.
- [0091] 예를 들어, 본 발명의 실시 형태에 의한 음극 활물질 재료의 분말에 대해, 폴리플루오르화비닐리덴(PVDF), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 스티렌부타디엔 러버(SBR) 등의 바인더를 혼합하고, 또한 음극에 충분한 도전성을 부여하기 위해 천연 흑연, 인조 흑연, 아세틸렌 블랙 등의 탄소 재료 분말을 혼합한다. 이에 N-메틸파롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 물 등의 용매를 추가하여 바인더를 용해한 후, 필요하면 호모지나이저, 글래스비즈를 이용하여 충분히 교반해, 슬러리형상으로 한다. 이 슬러리를 압연 구리박, 전석 구리박 등의 활물질 지지체에 도포하여 건조한다. 그 후, 그 건조물에 프레스를 실시한다. 이상의 공정에 의해, 음극판을 제조한다.
- [0092] 혼합하는 바인더는, 음극의 기계적 강도나 전지 특성의 관점으로부터 5~10 질량% 정도인 것이 바람직하다. 지지체는, 구리박에 한정되지 않는다. 지지체는 예를 들어, 스테인리스, 니켈 등의 다른 금속의 박박이나, 네트 형상의 시트 편팅 플레이트, 금속 소선 와이어로 짠 메쉬 등이어도 된다.
- [0093] 음극 활물질 재료의 분말의 입경은, 전극 두께나 전극 밀도, 즉 전극 용량에 영향을 미친다. 전극의 두께는 얇으면 얕을수록 좋다. 전극의 두께가 얕으면, 전지 중에 포함되는 음극 활물질 재료의 총 면적을 크게 할 수 있기 때문이다. 그로 인해, 음극 활물질 재료의 분말의 평균 입경은  $100 \mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하다. 음극 활물질 재료의 분말의 평균 입경이 작을수록, 그 분말의 반응 면적이 증대하고, 레이트 특성이 뛰어나다. 그러나, 음극 활물질 재료의 분말의 평균 입경이 너무 작으면, 산화 등으로 분말 표면의 성상이 변화하여 리튬 이온이 그 분말에 진입하기 어려워진다. 이 경우, 경시적으로는 레이트 특성이나 충방전 효율이 저하하는 경우가

있다. 따라서, 음극 활물질 재료의 분말의 바람직한 평균 입경은  $0.1\sim100 \mu\text{m}$ 이며, 더 바람직하게는,  $1\sim50 \mu\text{m}$ 이다.

[0094] <전지의 제조 방법>

본 실시 형태에 의한 비수 전해질 이차 전지는, 상기 서술의 음극과, 양극과, 세퍼레이터와, 전해액 또는 전해질을 구비한다. 전지의 형상은, 원통형, 각형이어도 되고, 코인형, 시트형 등이어도 된다. 본 실시 형태의 전지는, 폴리머 전지 등의 고체 전해질을 이용한 전지여도 된다.

본 실시 형태의 전지의 양극은, 바람직하게는, 금속 이온을 함유하는 천이 금속 화합물을 활물질로서 함유한다. 더 바람직하게는, 양극은, 리튬(Li) 함유 천이 금속 화합물을 활물질로서 함유한다. Li함유 천이 금속 화합물은 예를 들어,  $\text{LiM}_{1-x}\text{M}'_x\text{O}_2$ , 또는,  $\text{LiM}_2\text{yM}'_y\text{O}_4$ 이다. 여기서, 식 중,  $0 \leq x, y \leq 1$ , M 및 M'는 각각, 바륨(Ba), 코발트(Co), 니켈(Ni), 망간(Mn), 크롬(Cr), 티탄(Ti), 바나듐(V), 철(Fe), 아연(Zn), 알루미늄(Al), 인듐(In), 주석(Sn), 스칸듐(Sc) 및 이트륨(Y) 중 적어도 1종이다.

단, 본 실시 형태의 전지는, 천이 금속 칼코젠헬화물; 바나듐 산화물 및 그 리튬(Li) 화합물; 니오브 산화물 및 그 리튬 화합물; 유기 도전성 물질을 이용한 공역계 폴리머; 세브렐상 화합물; 활성탄, 활성 탄소 섬유 등,이라고 하는 다른 양극 재료를 이용해도 된다.

본 실시 형태의 전지의 전해액은, 일반적으로, 지지 전해질로서의 리튬염을 유기용매에 용해시킨 비수제 전해액이다. 리튬염은 예를 들어,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$  등이다. 이들은, 단독으로 이용되어도 되고 조합하여 이용되어도 된다. 유기용매는, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등의 탄산 에스테르류가 바람직하다. 단, 카르복실산에스테르, 에테르를 비롯한 다른 각종의 유기용매도 사용 가능하다. 이들 유기용매는, 단독으로 이용되어도 되고, 조합하여 이용되어도 된다.

세퍼레이터는, 양극 및 음극의 사이에 설치된다. 세퍼레이터는 절연체로서의 역할을 완수한다. 세퍼레이터는 또한, 전해질의 유지에도 크게 기여한다. 본 실시 형태의 전지는 주지의 세퍼레이터를 구비하면 된다. 세퍼레이터는 예를 들어, 폴리올레핀계 재질인 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 그 양쪽의 혼합포, 혹은, 유리 필터 등의 다공체이다.

이하, 실시예를 이용하여 상기 서술의 본 실시 형태의 음극 활물질 재료, 음극 및 전지를 더욱 상세하게 설명한다. 또한, 본 실시 형태의 음극 활물질 재료, 음극 및 전지는, 이하에 개시하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0101] 실시예 1

다음의 방법에 의해, 본 발명예 1~본 발명예 13 및 비교예 1의 가루형상의 음극 활물질 재료, 음극, 코인 전지를 제조했다. 그리고, 음극 활물질 재료의 충방전에 의한 결정 구조의 변화를 확인했다. 또한, 전지의 방전 용량(체적당의 방전 용량), 및, 사이클 특성을 조사했다.

[0103] [본 발명예 1]

[0104] [음극 활물질 재료의 제조]

분말형상의 음극 활물질 재료의 화학 조성이, Cu-15.5at%Sn이 되도록, 즉, 음극 활물질 재료의 화학 조성이, 15.5at%의 Sn을 함유하고, 잔부가 Cu 및 불순물로 이루어지도록, 용탕을 제조했다. 구체적으로는, 22.34g의 구리, 7.66g의 주석의 혼합물을 고주파 용해하여 용탕을 제조했다. 용탕을 주조하여 직경 약 25mm이고 높이 약 7mm의 잉곳을 제조했다.

잉곳을 세로로 절반으로 절단했다. 잉곳의 절단면을 석영관에 진공 봉입하여 720°C에서 24시간, 열처리했다. 계속해서, 그 석영관을 0°C의 빙수 중에서 나누어, 석영관 내부에 빙수를 침수시켜, 그 빙수로 직접적으로 잉곳을 급랭했다.

[0107] 급랭 후의 잉곳의 표면을 연삭하여 표층 부분을 제거했다. 입도가  $45 \mu\text{m}$  이하가 되도록 #270번짜의 다이아몬드 연마 입자 줄을 이용하여, 연삭 후의 잉곳을 분쇄해, 분말형상으로 했다. 이 분쇄물(분말)을 음극 활물질 재료로 했다. 음극 활물질 재료의 화학 조성은 Cu-15.5at%Sn이었다. 즉, 음극 활물질 재료의 화학 조성은, 15.5at%의 Sn을 함유하고, 잔부는 Cu 및 불순물이었다.

## [0108] [음극의 제조]

상기 서술의 분말형상의 음극 활물질 재료와, 도전조제로서의 아세틸렌 블랙(AB)과, 바인더로서의 스티렌부타디엔 고무(SBR)(2배 희석액)와, 증점제로서의 카복시메틸셀룰로오스(CMC)를, 질량비 75:15:10:5(배합량은 1g : 0.2g : 0.134g : 0.067g)로 혼합했다. 그리고, 혼련기를 이용하여, 슬러리 농도가 27.2%가 되도록 혼합물에 중류수를 추가하여 음극 합제 슬러리를 제조했다. 스티렌부타디엔 고무는 물로 2배에 희석된 것을 사용하고 있기 때문에, 청량상, 0.134g의 스티렌부타디엔 고무가 배합되었다.

[0110] 제조된 음극 합제 슬러리를, 어플리케이터( $150\mu\text{m}$ )를 이용하여 구리박상에 도포했다. 슬러리가 도포된 구리박을,  $100^\circ\text{C}$ 에서 20분간 건조시켰다. 건조 후의 구리박은, 표면에 음극 활물질 재료로 이루어지는 도막을 가졌다. 도막을 가지는 구리박에 대해 편침 가공을 실시하여, 직경  $13\text{mm}$ 의 원판형상의 구리박을 제조했다. 편침 가공 후의 구리박을, 프레스압  $500\text{kgf/cm}^2$ 로 가압하여, 판형상의 음극재를 제조했다.

## [0111] [전지의 제조]

[0112] 제조된 음극재와, 전해액으로서 EC-DMC-EMC-VC-FEC와, 세퍼레이터로서 폴리올레핀제 세퍼레이터( $\phi 17\text{mm}$ )와, 양극재로서 판형상의 금속 Li( $\phi 19 \times 1\text{mm}$ )를 준비했다. 준비된 음극재, 전해액, 세퍼레이터, 양극재를 이용하여, 2016형의 코인 전지를 제조했다. 코인 전지의 조립을 아르곤 분위기 중의 글로브 박스 내에서 행했다.

## [0113] [결정 구조의 특징]

[0114] 음극에 사용하기 전의 분말형상의 음극 활물질 재료와, 초회 충전 전의 음극 중의 음극 활물질 재료와, 1~복수 회 충방전한 후의 음극 중의 음극 활물질 재료의 결정 구조를, 다음의 방법에 의해 특정했다. 대상이 되는 음극 활물질 재료에 대해 X선 회절 측정을 실시하여, 실측 데이터를 얻었다. 그리고, 얻어진 실측 데이터에 의거하여, 리트벨트법에 의해, 대상이 되는 음극 활물질 재료에 포함되는 결정 구조를 특정했다. 더 구체적으로는, 다음의 방법에 의해 결정 구조를 특정했다.

[0115] (1) 음극에 사용되기 전의 분말형상의 음극 활물질 재료의 결정 구조 해석

[0116] 음극에 사용되기 전의 음극 활물질 재료의 분말( $45\mu\text{m}$  이하)에 대해 X선 회절 측정을 실시하여, X선 회절 프로파일의 실측 데이터를 얻었다.

[0117] 구체적으로는, 리가크제의 제품명 RINT1000(로터 타겟 최대 출력  $18\text{KW}$ ;  $60\text{kV}$ - $300\text{mA}$ , 또는, 관구식 타겟 최대 출력  $3\text{kW}$ ;  $50\text{kV}$ - $60\text{mA}$ )를 이용하여, 음극 활물질 재료인 분말의 X선 회절 프로파일을 취득했다.

[0118] 얻어진 X선 회절 프로파일(실측 데이터)에 의거하여, 리트벨트법에 의해, 음극 활물질 재료 중의 합금상의 결정 구조를 해석했다.

[0119] 해석 결과, 본 발명에 1의 음극 활물질 재료에는, M상의 1종인  $\gamma_1$ 상( $2\text{H}$  구조)과, 그 모상인  $\beta_1$ 상( $\text{D}\text{O}_3$  구조)이 존재했다. 모상은,  $\text{D}\text{O}_3$  구조의 Sn사이트의 일부가 Cu로 치환된 결정 구조였다. 해석 과정을 이하에 상술한다.

[0120] 도 1은, 본 발명에 1의 X선 회절 프로파일(도 중의 (d))과, 리트벨트법에 의한 시뮬레이트 결과(도 중의 (a) 및 (b))를 도시하는 도이다. 도 1에는, 참고로서, Cu-15.5at%Sn의 분말의 문헌 데이터(도 중의 (c))를 나타낸다. 문헌 데이터는, S.Miura, Y.Morita, N.Nakanishi, "Shape Memory Effects in Alloys" Plenum Press, N.Y. (1975) 389에 기재된 것이다.

[0121] Cu-Sn의 이원계 상태도는 공지이며,  $720^\circ\text{C}$ 에서의 Cu-15.5at%Sn 합금은 이원계 상태도에 의거하여  $\beta$ 상이다. 이  $\beta$ 상을 급랭한 경우, 결정 구조가  $\text{D}\text{O}_3$  규칙 구조가 되는 것은 알려져 있다.

[0122]  $\text{D}\text{O}_3$  규칙 구조는, 도 2에 도시되는 규칙 구조이다. Cu-15.5원자%Sn의 결정 구조에서는, 도 2 중, 검은색 원의 원자 사이트에 Cu가 존재하고, 흰색 원의 원자 사이트에 Cu가 38원자%, Sn이 62원자%의 비율로 존재한다. 이러한 결정 구조는, 공간군의 분류상, International Table(Volume-A)의 No.225(Fm-3m)가 되는 것이 알려져 있다. 이 공간군 번호의 결정 구조의 격자 정수나 원자 좌표는, 표 1에 기재된 대로 된다.

[0123]

[표 1]

줄 분말 :

| 모상 ( $\beta_1$ 상), 결정 구조: $DO_3$ , 조성: Cu-15.5at%Sn |            |                |       |     |     |
|---|------------|----------------|-------|-----|-----|
| 공간군 번호 (International Table A) : No.225 (F m -3 m)  |            |                |       |     |     |
| 격자 정수 : $a=6.05\text{\AA}$                          |            |                |       |     |     |
|   |            |                |       |     |     |
| 사이트명  | 원자 종류      | 다중도·Wyckoff 기호 | 원자 좌표 |     |     |
|   |            |                | x     | y   | z   |
| M1  | Cu-62at%Sn | 4a             | 0.0   | 0.0 | 0.0 |
| Cu1   | Cu         | 8c             | 1/4   | 1/4 | 1/4 |
| Cu2   | Cu         | 4b             | 1/2   | 1/2 | 1/2 |

[0124]

[0125] 그래서, 이 공간군 번호의 구조 모델을 리트벨트 해석의 초기 구조 모델로서, 리트벨트 해석에 의해 이 화학 조성의  $\beta_1$ 상( $DO_3$  구조)의 회절 프로파일의 계산값(이하, 계산 프로파일이라고 한다)을 구했다. 리트벨트 해석에는 Rietan-FP(프로그램명)를 이용했다.

[0126]

또한, 잉곳을 다이아몬드 연마 입자 줄로 깎았을 때, 가공 야기 M변태에 의해, 잉곳의 표층에  $\gamma_1'$ 의 M상이 형성되고, 분말에 혼입되어 있는 것도 예측되었다. 그래서, 이 화학 조성의  $\gamma_1'$  상의 결정 구조의 계산 프로파일도 구했다.

[0127]

$\gamma_1'$ 의 결정 구조는, Ramsdell 기호의 표기로는 2H 구조이며, 공간군은 International Table(Volume-A)의 No.25(Pmm2)이거나, 또는, International Table(Volume-A)의 No.59-2(Pmmm)이다. No.25(Pmm2)의 격자 정수 및 원자 좌표를 표 2에 기재하고, No.59-2(Pmmm)의 격자 정수 및 원자 좌표를 표 3에 기재한다.

[0128]

[표 2]

줄 분말 :

| M상 ( $\gamma_1'$ 상), 결정 구조: 2H, 조성: Cu-15.5at%Sn                        |            |                |       |     |     |
|---|------------|----------------|-------|-----|-----|
| 공간군 번호 (International Table A) : No.25 (P m m 2)                        |            |                |       |     |     |
| 격자 정수 : $a=5.498\text{\AA}$ , $b=4.379\text{\AA}$ , $c=4.615\text{\AA}$ |            |                |       |     |     |
|   |            |                |       |     |     |
| 사이트명  | 원자 종류      | 다중도·Wyckoff 기호 | 원자 좌표 |     |     |
|   |            |                | x     | y   | z   |
| M1  | Cu-62at%Sn | 1a             | 0.0   | 0.0 | 0.0 |
| M2  | Cu-62at%Sn | 1d             | 1/2   | 1/2 | 1/3 |
| Cu1   | Cu         | 1c             | 1/2   | 0.0 | 0.0 |
| Cu2   | Cu         | 2e             | 1/4   | 0.0 | 1/2 |
| Cu3   | Cu         | 1b             | 0.0   | 1/2 | 1/3 |
| Cu4   | Cu         | 2f             | 1/4   | 1/2 | 5/6 |

[0129]

[표 3]

줄 분말 :

| M상 ( $\gamma_1'$ 상), 결정 구조: 2H, 조성: Cu-15.5at%Sn                        |            |                |       |     |     |
|---|------------|----------------|-------|-----|-----|
| 공간군 번호 (International Table A) : No.59-2 (P m m n)                      |            |                |       |     |     |
| 격자 정수 : $a=4.379\text{\AA}$ , $b=5.498\text{\AA}$ , $c=4.615\text{\AA}$ |            |                |       |     |     |
|   |            |                |       |     |     |
| 사이트명  | 원자 종류      | 다중도·Wyckoff 기호 | 원자 좌표 |     |     |
|   |            |                | x     | y   | z   |
| M1  | Cu-62at%Sn | 2b             | 1/4   | 3/4 | 1/6 |
| Cu1   | Cu         | 2a             | 1/4   | 1/4 | 1/6 |
| Cu2   | Cu         | 4e             | 1/4   | 0.0 | 2/3 |

[0131]

[0132]

어느 공간군 번호를 선택하더라도, 리트벨트법에 의한 해석상, 영향은 없다. 그래서, 상기 표 2의 공간군 번호의 결정 구조를 리트벨트 해석의 초기 구조 모델로서, RIETAN-FP를 이용하여, 계산 프로파일을 구했다.

[0133]

도 1 중의 (a)는  $DO_3$  구조의 계산 프로파일이며, (b)는 2H 구조의 계산 프로파일이다. 도 1을 참조하여, 실측의 X선 회절 프로파일(도 중의 (d))의 회절 피크는, (a)의 계산 프로파일과 일치했다. 또한, (d)의 X선 프로파일에는, (b)의 계산 프로파일의 피크와 일치하는 부분도 보여졌다. 따라서, 본 발명에 1의 분말형상의 음극 활물질 재료는,  $DO_3$  구조를 함유하고 있으며, 줄에 의한 가공 야기 M변태에 의해, 2H 구조도 함유하는 것이 확인

되었다.

[0134] 또한, (d)의 X선 회절 프로파일 중, 회절각  $2\theta$ 가  $37\sim48^\circ$ 의 범위에 나타나는 회절 피크는, Miura들이 보고한 문헌에 기재된, Cu-15.5at%Sn의 분말의 X선 회절 프로파일의 실측값(도 1 중의 (c))에 나타나는 회절 피크의 각도 범위와도 거의 일치했다. 단, 본 실시예의 분말은, 연삭시에 다이아몬드 연마 입자 출에 의해 분말 입자에 변형이 도입되었기 때문에, 회절 피크의 반값폭이 넓어져 있었다.

[0135] (2) 음극 중의 음극 활물질 재료의 결정 구조 해석

[0136] 충전 전의 음극 내의 음극 활물질 재료의 결정 구조에 대해서도, (1)과 동일한 방법에 의해 특정했다. 실측의 X선 회절 프로파일은, 다음의 방법으로 측정했다.

[0137] 충전 전 상태로, 상기 서술의 코인 전지를 아르곤 분위기 중의 글로브 박스 내에서 분해하여, 코인 전지로부터 판형상의 음극을 취출했다. 취출된 음극을 마일러 박(듀퐁사 제조)으로 감쌌다. 그 후, 마일러 박의 주위를 열압착기로 밀봉했다. 마일러 박으로 밀봉된 음극을 글로브 박스 밖으로 취출했다.

[0138] 계속해서, 음극을 리가크제 무반사 시료판(실리콘 단결정의 특정 결정면이 측정면에 평행하게 되도록 자른 판)에 헤어 스프레이로 붙여 측정 시료를 제작했다.

[0139] 후술의 (4)에 기재된 X선 회절 장치에 측정 시료를 세트하고, 후술의 (4)에 기재된 측정 조건으로, 측정 시료의 X선 회절 측정을 행했다.

[0140] (3) 충전 후 및 방전 후의 음극 중의 음극 활물질 재료의 결정 구조의 해석

[0141] 1~복수회의 충전 후 및 1~복수회의 방전 후의 음극 내의 음극 활물질 재료의 결정 구조에 대해서도, (1)과 동일한 방법에 의해 특정했다. 실측의 X선 회절 프로파일은, 다음의 방법으로 측정했다.

[0142] 상기 서술의 코인 전지를 충방전 시험 장치에 있어서 만충전시켰다. 만충전된 코인 전지를 글로브 박스 내에서 분해하고, (2)와 동일한 방법으로 측정 시료를 제작했다. 후술 (4)에 기재된 X선 회절 장치에 측정 시료를 세트하고, 후술 (4)의 측정 조건으로 측정 시료의 X선 회절 측정을 행했다.

[0143] 또, 상기 서술의 코인 전지를 완전 방전시켰다. 완전 방전된 코인 전지를 글로브 박스 내에서 분해하고 (3)과 동일한 방법으로 측정 시료를 제작했다. 후술 (4)에 기재된 X선 회절 장치에 이 측정 시료를 세트하고, 후술 (4)의 측정 조건으로 측정 시료의 X선 회절 측정을 행했다.

[0144] 코인 전지로 충방전을 반복한 후의 음극에 대해서도, 동일한 방법에 의해 X선 회절 측정을 행했다.

[0145] (4) X선 회절 장치와 측정 조건

[0146] · 장치 : 리가크제 RINT1000(상품명)

[0147] · X선 관구 : Cu-K $\alpha$  선

[0148] · 필터 : Ni(Cu-K $\beta$  선을 컷)

[0149] · X선 출력 : 40kV, 30mA

[0150] · 광학계 : 집중법

[0151] · 발산 슬릿 : 1degree

[0152] · 산란 슬릿 : 1degree

[0153] · 수광 슬릿 : 0.3mm

[0154] · 모노크로 수광 슬릿 : 0.8mm

[0155] · 고니오미터 : RINT1000 종형 고니오미터

[0156] · X선-샘플간 거리 : 185.0mm

[0157] · 샘플-수광 슬릿간 거리 : 185.0mm

[0158] · X선-발산 슬릿간 거리 : 100.0mm

[0159] · 솔러 슬릿-수광 슬릿간 거리 : 54.0mm

[0160] · 모노크로메이터 : 그라파이트 만곡

[0161] · 검출기 : 신틸레이션 카운터(SC50형)

[0162] · 측정 범위 : 10-120degree

[0163] · STEP 각도 : 0.02degree

[0164] · 스캔 방법 : 각 측정 STEP 각도에서 시간을 고정

[0165] · 측정 시간 : 2sec/STEP

[0166] (5) X선 회절 측정 데이터의 해석 결과

[0167] (1), (2) 및 (3)에서 얻어진 X선 회절 데이터를 도 3에 도시한다. 도 3 중의 (d)는, (1)에서 구한 음극 활물질 재료인 분말의 X선 회절 프로파일이다. (e)는 초회 충전 전의 음극 중의 음극 활물질 재료의 X선 회절 프로파일이다. (f)는 1회째의 충전 후의 음극 활물질 재료의 X선 회절 프로파일이며, (g)는 1회째의 방전 후의 X선 회절 프로파일이다. (h)는 12번째의 충전 후의 음극 활물질 재료의 X선 회절 프로파일이며, (i)는 12번째의 방전 후의 X선 회절 프로파일이다. 도 3 중의 (a)는 도 1 중의 (a)와 동일하게, 본 실시예의 화학 조성에 있어서의  $D_{0_3}$  구조의 계산 프로파일이며, 도 3 중의 (b)는 도 1 중의 (b)와 동일하게, 본 실시예의 화학 조성에 있어서의 2H 구조의 계산 프로파일이다.

[0168] (5-1)

[0169] 도 3을 참조하여, (e)의 X선 회절 프로파일은, (d)의 X선 회절 프로파일과 동일했다. 이 확인에 의해, 음극 활물질 재료와 전해액의 사이에서 큰 화학 반응이 진행되고 있지 않은 것을 확인할 수 있었다.

[0170] (5-2)

[0171] 「충전 후의 음극 활물질 재료」(도 3 (f), (h)), 및, 「방전 후의 음극 활물질 재료」(도 3 (g), (i))의 X선 회절 프로파일을 각각 비교했다. 그 결과, 회절각  $2\Theta$ 가  $38\sim39^\circ$  근방( $M$ 상( $\chi_1'$ 상)에 기인하는 위치)의 위치(이하, 주요 회절선 위치라고 한다)에 있어서, 회절선이 반복하여 가역적으로 변화했다. 즉, 구조 변화가 시사되었다.

[0172] (5-3)

[0173] 그래서, 「충전 후의 음극 활물질 재료」 및 「방전 후의 음극 활물질 재료」의 결정 구조를 리트벨트법을 이용하여 특정했다.

[0174] 예를 들어, 음극 활물질 재료에 있어서, 표 3에 기재하는 결정축의 채취법에 의거하여 설명하면, 도 2 및 도 4A에 도시하는 모상의  $D_{0_3}$  구조에서는, 도 4D에 도시하는 결정면 A와, 도 4C에 도시하는 결정면 B가 교호로 적층한다.  $D_{0_3}$  구조와,  $M$ 상의 일종인  $\chi_1'$ 상의 사이에서 상 변태가 일어나는 경우, 도 4A 및 도 4B에 도시하는 대로, 결정면 B가 전단 응력에 의해 규칙적으로 셀플링을 일으켜 결정면 B'의 위치에 어긋난다. 이 경우, 호스트 격자의 확산을 수반하지 않고 상 변태( $M$ 변태)가 일어난다.  $M$ 변태 후의 2H 구조에서는, 도 4D에 도시하는 결정면 A와, 도 4E에 도시하는 결정면 B'가 교호로 적층한다.

[0175] 그래서, 충전 후 및 방전 후의 음극 활물질 재료의 X선 회절 프로파일의 실측 데이터와,  $\beta_1$ 상( $D_{0_3}$  구조)의 계산 프로파일(도 3 중의 (a))과,  $\chi_1'$ 상(2H 구조)의 계산 프로파일(도 3 중의 (b))을 대비하여, 본 실시예의 음극 중의 음극 활물질 재료의 결정 구조가  $M$ 변태를 수반하는 것인지, 그렇지 않은 것(즉, 충방전시에 호스트 격자의 확산을 수반하는 것)인지를 판단했다.

[0176] 도 3을 참조하여, X선 회절 프로파일에서는, 초회의 충전에 의해,  $38\sim39^\circ$  근방의 회절선의 강도가 증가하고, 계속되는 방전에 의해, 그 강도가 저하했다. 이 회절선은 RIETAN-FP의 계산 프로파일(도 3 중 (a) 및 (b))로부터, 다음에 설명하는 대로,  $M$ 변태에 의해  $M$ 상( $\chi_1'$ )이 형성되었던 것에 유래한다고 판단할 수 있었다.

[0177] 구체적으로는, (b)에 도시하는 대로, 2H 구조에서는, X선 회절 프로파일의  $38\sim39^\circ$ 에 강도 피크가 발생했다. 한

편,  $D_0_3$  구조(도 중 (a))에서는,  $38\sim39^\circ$ 에 있어서 강도 피크가 발생하지 않았다. 이에 비해, 충전 후의 X선 회절 프로파일(도 3 중의 (f) 및 (h))에서는,  $38\sim39^\circ$ 에 강도 피크가 발생했다. 한편, 방전 후의 X선 회절 프로파일(도 3 중의 (g) 및 (i))에서는,  $38\sim39^\circ$ 에 강도 피크가 발생되어 있지 않았다. 또한,  $38\sim39^\circ$ 의 강도 피크는, 2H 이외의 다른 결정 구조의 X선 프로파일(시뮬레이트 결과)에 나타나는 것은 아니었다.

[0178] 이상으로부터, 본 실시예의 음극은, 충전에 의해 M변태하여 M상(2H 구조)이 되고, 방전에 의해 모상( $D_0_3$  구조)이 되는 합금상을 함유했다. 즉, 본 실시예의 음극은, 금속 이온인 리튬 이온을 흡장할 때에 M변태하고, 리튬 이온을 방출할 때에 역변태하는 합금상을 함유했다.

[0179] 이것은, 모상( $\beta_1$ )의 최강선(도 3(a) 참조)이, 12사이클째의 방전 후(도 3 중의 (i) 참조)에 날카롭게 나타나고 있는 것으로부터도 입증되었다. 본 실시예의 음극에서는, 충전시에 M변태, 방전시에 역변태가 반복되고 있었다.

[0180] 도 3에서는, 충방전 사이클과 더불어 회절선의 반값폭이 감소했다. 이것으로부터, 리튬 이온의 흡장 및 방출에 의해, 음극 활물질 재료의 변형이 완화되었다고 생각된다.

[0181] [코인 전지의 충방전 성능 평가]

[0182] 다음에, 본 발명 예 1의 전지의 방전 용량 및 사이클 특성을 평가했다.

[0183] 대극에 대해 전위차 0.005V가 될 때까지 0.1mA의 전류값( $0.075mA/cm^2$ 의 전류값) 또는, 1.0mA의 전류값( $0.75mA/cm^2$ 의 전류값)으로 코인 전지에 대해 정전류 도프(전극으로의 리튬 이온의 삽입, 리튬 이온 이차 전지의 충전에 상당)를 행했다. 그 후, 0.005V를 유지한 채,  $7.5\mu A/cm^2$ 가 될 때까지 정전압으로 대극에 대해 도프를 계속하여, 도프 용량을 측정했다.

[0184] 다음에, 0.1mA의 전류값( $0.075mA/cm^2$ 의 전류값) 또는, 1.0mA의 전류값( $0.75mA/cm^2$ 의 전류값)으로, 전위차 1.2V 가 될 때까지 탈도프(전극으로부터의 리튬 이온의 이탈, 리튬 이온 이차 전지의 방전에 상당)를 행하여, 탈도프 용량을 측정했다.

[0185] 도프 용량, 탈도프 용량은, 이 전극을 리튬 이온 이차 전지의 음극으로서 이용했을 때의 충전 용량, 방전 용량에 상당한다. 따라서, 측정된 도프 용량을 충전 용량이라고 정의하고, 측정된 탈도프 용량을 방전 용량이라고 정의했다.

[0186] 충방전을 반복했다. 각 충전 및 방전마다 도프 용량 및 탈도프 용량을 측정했다. 측정 결과를 이용하여, 도 5에 도시하는 충방전 사이클 특성을 얻었다.

[0187] 도 5를 참조하여, 본 발명 예 1의 코인 전지의 초회 충전 용량은  $2634mAh/cm^3$ 이며, 방전 용량은  $1569mAh/cm^3$ 였다. 본 발명 예 1의 코인 전지의 초회 방전 용량은, 흑연의 이론 용량의 약 2배였다. 또한, 40사이클 후의 방전 용량은  $1304mAh/cm^3$ 이며, 83%라고 하는 높은 용량 유지율을 나타냈다.

[0188] 도 5로부터, 본 발명 예 1의 코인 전지는, 안정된 충방전 사이클 특성을 가졌다.

[0189] [본 발명 예 2~13에 대해]

[0190] 본 발명 예 2~13에서는, 다음의 방법으로 음극 활물질 재료, 음극 및 코인 전지를 제조했다.

[0191] (1) 음극 활물질 재료의 제조

[0192] 음극 활물질 재료의 최종적인 화학 조성이, 표 4 중의 「화학 조성」란에 기재된 화학 조성이 되도록, 복수의 소재(원소)의 혼합물을 아르곤 가스 분위기 중의 석영 노즐 또는 질화붕소제의 노즐 중에서 고주파 용해시켜, 용탕을 제조했다. 회전하는 구리롤상에 그 용탕을 분사하여, 급랭 응고 박대를 제조했다. 박대의 두께는  $20\sim40\mu m$ 였다. 이 박대를 뇌戕기(자동 유발)로 분쇄하여  $45\mu m$  이하의 합금 분말로 했다. 이 합금 분말을 음극 활물질 재료로 했다. 각 본 발명 예의 음극 활물질 재료의 최종적인 화학 조성은, 표 4 중의 「화학 조성」란에 기재한 대로였다.

[0193]

[표 4]

| 구분     | 조성                        | 방전 용량 (mAh/cm <sup>3</sup> ) | 사이클 수 | 용량 유지율 % | 전류값 (mA) |
|--------|---------------------------|------------------------------|-------|----------|----------|
|        |                           | 초회<br>사이클 후                  |       |          |          |
| 본 발명 예 | 1 Cu-15.5at%Sn            | 1569                         | 1304  | 83       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 2 Cu-1.0at%Ti-15.5at%Sn   | 996                          | 1234  | 124      | 0.1      |
| 본 발명 예 | 3 Cu-1.0at%V-15.5at%Sn    | 998                          | 1119  | 112      | 0.1      |
| 본 발명 예 | 4 Cu-1.0at%Cr-15.5at%Sn   | 1375                         | 1551  | 113      | 0.1      |
| 본 발명 예 | 5 Cu-1.0at%Mn-15.5at%Sn   | 1463                         | 1604  | 110      | 0.1      |
| 본 발명 예 | 6A Cu-1.0at%Fe-15.5at%Sn  | 1555                         | 1563  | 101      | 0.1      |
| 본 발명 예 | 6B Cu-1.0at%Fe-15.5at%Sn  | 942                          | 1200  | 127      | 1.0      |
| 본 발명 예 | 7 Cu-1.0at%Co-15.5at%Sn   | 1498                         | 1565  | 104      | 0.1      |
| 본 발명 예 | 8 Cu-1.0at%Ni-15.5at%Sn   | 1580                         | 1559  | 99       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 9 Cu-1.0at%Zn-15.5at%Sn   | 1008                         | 1138  | 113      | 0.1      |
| 본 발명 예 | 10 Cu-14.5at%Sn-1.0at%B   | 1067                         | 1168  | 109      | 0.1      |
| 본 발명 예 | 11 Cu-14.5at%Sn-1.0at%C   | 1170                         | 1245  | 106      | 0.1      |
| 본 발명 예 | 12A Cu-14.5at%Sn-1.0at%Al | 1751                         | 1683  | 96       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 12B Cu-14.5at%Sn-1.0at%Al | 1103                         | 1276  | 116      | 1.0      |
| 본 발명 예 | 13 Cu-14.5at%Sn-1.0at%Si  | 1270                         | 1324  | 104      | 0.1      |
| 비교 예   | 1 천연 흑연                   | 831                          | 810   | 97       | 0.1      |

[0194]

[0195] 표 4를 참조하여, 예를 들어, 본 발명 예 2의 가루형상의 음극 활물질 재료의 화학 조성은, Cu-1.0at%Ti-15.5at%Sn이었다. 즉, 본 발명 예 2의 화학 조성은, 15.5at%의 Sn과, 1.0%의 Ti를 함유하고, 잔부는 Cu 및 불순물이었다. 마찬가지로, 본 발명 예 3의 화학 조성은, 15.5at%의 Sn과, 1.0%의 V를 함유하고, 잔부는 Cu 및 불순물이었다.

[0196]

## (2) 음극 및 코인 전지의 제조

[0197]

제조된 각 본 발명 예의 음극 활물질 재료를 이용하여, 본 발명 예 1과 동일한 제조 방법으로, 음극 및 코인 전지를 제조했다.

[0198]

## (3) 결정 구조 특성 및 사이클 특성 평가

[0199]

## [결정 구조의 특성]

[0200]

각 본 발명 예 2~13의 음극에 사용되기 전의 분말형상의 음극 활물질 재료의 결정 구조를, 본 발명 예 1과 동일한 방법에 의해 특정했다. 또한, 각 본 발명 예의 초회 충전 전의 음극 중의 음극 활물질 재료의 결정 구조를, 본 발명 예 1과 동일한 방법에 의해 특정했다. 또한, 각 본 발명 예의, 1~복수회 충전 후, 1~복수회 방전 후의 음극 중의 음극 활물질 재료의 결정 구조를, 본 발명 예 1과 동일한 방법에 의해 특정하고, 음극 활물질 재료의 결정 구조가, 충방전에 의해 어떻게 변화하는지 확인했다.

[0201]

특정 결과, 어느 본 발명 예에 있어서도, 1~복수회 방전 후의 음극 중의 음극 활물질 재료의 결정 구조는 모두, D0<sub>3</sub> 구조를 포함했다. 또한, 1~복수회 충전 후의 음극 활물질 재료의 결정 구조는 모두, 2H 구조를 포함하고 있었다. 구체적으로는, 1~복수회 충전 후에는, X선 회절 프로파일 중의 회절각 2θ가 38~39°의 범위(이하, 특정 회절각 범위라고 한다)에 있어서, 강도 피크가 확인되었다. 그리고, 방전 후에는, 특정 회절각 범위에 피크가 확인되지 않았다. 따라서, 본 발명 예 2~13의 음극 활물질 재료가, 리튬 이온을 흡장할 때에 M면태하고, 리튬 이온을 방출할 때에 역변태하는 결정 구조를 가지는 것이 확인되었다.

[0202]

## [사이클 특성]

[0203]

본 발명 예 1과 동일한 방법에 의해, 각 본 발명 예의 코인 전지의 방전 용량을 구해, 사이클 특성을 평가했다. 그 결과, 본 발명 예 2~13의 코인 전지의 초회의 방전 용량은 모두, 후술의 비교 예 1(흑연으로 이루어지는 음극 활물질 재료)의 방전 용량보다 높았다. 또한, 표 4에 기재된 사이클 후의 방전 용량은 모두 922mAh/cm<sup>3</sup> 이상으로 높고, 종래의 합금계 음극재에 비해, 뛰어난 사이클 특성이 얻어졌다(표 4 참조). 표 4 중에 있어서, 용량 유지율이 100%를 초과한 본 발명 예가 존재했다. 이들 음극 활물질 재료에서는, 충방전 사이클을 거듭하면서, Li이온이 음극 활물질 재료의 내부까지 확산하여, 충방전에 기여하는 비율이 증가했기 때문이라고 생각된다.

[0204]

또한, 본 발명 예 6A와 본 발명 예 6B의 음극 활물질 재료의 화학 조성은 서로 동일하고, 본 발명 예 12A 및 12B의 음극 활물질 재료의 화학 조성은 서로 동일했다. 본 발명 예 6A 및 12A에서는, 충방전시의 전류값을 0.1mA로 하고, 본 발명 예 6B 및 12B에서는, 충방전값의 전류값을 1.0mA로 했다. 이후의 설명에서는, 본 발명 예 6A 및 6B를 아울러 간단히 「본 발명 예 6」이라고 하고, 본 발명 예 12A 및 12B를 아울러 간단히 「본 발명 예 12」라고

한다.

[비교예 1]

[0206] 음극 활물질 분말로서 천연 흑연을 이용했다. 천연 흑연 분말을 음극 활물질 재료로서, 본 발명예 1과 동일한 제조 방법으로 음극 및 코인 전지를 제조했다. 그리고, 본 발명예 1과 마찬가지로 방전 용량을 구했다.

[시험 결과]

[0208] 상기 서술한 대로, 본 발명예 1~본 발명예 13의 음극 활물질 재료는 모두, 충전 후에,  $DO_3$  구조가 M변태하여 형성된 2H 구조를 포함하고, 방전 후에 2H 구조가 역변태하여 형성된  $DO_3$  구조를 포함했다.

[0209] 또한, 본 발명예 1~본 발명예 13의 초회의 방전 용량은 모두, 비교예 1의 흑연 음극보다 높았다.

[0210] 또한, 본 발명예 6 및 12의 초회 방전 용량(전류값이 0.1mA인 경우)은, 본 발명예 1과 동등 또는 그 이상이었다. 이는, 본 발명예 1의 음극 활물질 합금의 분말에 비해, 본 발명예 6 및 12의 음극 활물질 재료가, 함유되는 원소가 1종류 많이 배합되어 있기 때문이라고 생각된다. 본 발명예 1의 음극 활물질 재료에 비해, 본 발명예 6 및 12의 음극 활물질 재료에서는, 격자의 배열에 흐트러짐이 발생해, 이른바 격자 결함이 많아진다. 이에 의해, 리튬 이온의 확산 패스나 저장 사이트가 더욱 많이 확보된다. 그 결과, 본 발명예 6 및 12의 코인 전지의 초기 용량 및 충방전 레이트 특성이 개선되었다고 생각된다. 충방전 레이트 특성의 향상은, 본 발명예 6B 및 12B가 뛰어난 방전 용량을 나타내는 것으로부터 확인할 수 있었다.

[0211] 실시예 2

[0212] 실시예 1과 동일한 방법으로, 본 발명예 14~53의 음극 활물질 재료, 음극 및 코인 전지를 제조했다. 또한 비교 예 2~4의 음극 활물질 재료, 음극 및 코인 전지를 제조했다. 그리고, 각 본 발명예 및 비교예의 결정 구조를 특정하고, 초회 및 복수회 충방전한 후의 방전 용량( $mAh/cm^3$ )을 구했다. 결과를 표 5에 기재한다.

[0213]

[ 표 5 ]

| 구분     | 조성                    | 방전 용량(mAh/cm <sup>3</sup> ) |       | 사이클 수 | 용량 유지율 % | 전류값 (mA) |
|--------|-----------------------|-----------------------------|-------|-------|----------|----------|
|        |                       | 초회                          | 사이클 후 |       |          |          |
| 비교예    | 2 Cu-20.5at%Sn        | 118                         | 55    | 20    | 46       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 14 Cu-25at%Sn         | 2459                        | 1934  | 20    | 79       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 15 Cu-25at%Sn         | 1540                        | 1461  | 32    | 95       | 1.0      |
| 본 발명 예 | 16 Cu-1at%Ni-25at%Sn  | 2596                        | 1852  | 20    | 71       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 17 Cu-2at%Ni-25at%Sn  | 2297                        | 1674  | 20    | 73       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 18 Cu-18.5at%Sn       | 769                         | 1199  | 32    | 156      | 0.1      |
| 본 발명 예 | 19 Cu-1at%Mn-25at%Sn  | 2552                        | 1844  | 20    | 72       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 20 Cu-2at%Mn-25at%Sn  | 2464                        | 2031  | 20    | 82       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 21 Cu-5at%Mn-25at%Sn  | 1437                        | 1146  | 46    | 80       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 22 Cu-1at%Zn-25at%Sn  | 2553                        | 1650  | 20    | 65       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 23 Cu-5at%Zn-25at%Sn  | 2152                        | 1986  | 20    | 92       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 24 Cu-10at%Zn-25at%Sn | 2411                        | 2013  | 20    | 84       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 25 Cu-15at%Zn-25at%Sn | 2524                        | 1989  | 20    | 79       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 26 Cu-20at%Zn-25at%Sn | 2824                        | 2605  | 20    | 92       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 27 Cu-20at%Zn-25at%Sn | 1971                        | 1698  | 80    | 86       | 1.0      |
| 본 발명 예 | 28 Cu-25at%Zn-25at%Sn | 2972                        | 2700  | 20    | 91       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 29 Cu-25at%Zn-25at%Sn | 2307                        | 1925  | 80    | 83       | 1.0      |
| 본 발명 예 | 30 Cu-2at%Al-25at%Sn  | 2287                        | 1777  | 20    | 78       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 31 Cu-10at%Al-25at%Sn | 2512                        | 2255  | 20    | 90       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 32 Cu-10at%Al-25at%Sn | 1826                        | 1487  | 80    | 81       | 1.0      |
| 본 발명 예 | 33 Cu-2at%Al-23at%Sn  | 2448                        | 1892  | 20    | 77       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 34 Cu-5at%Si-25at%Sn  | 2809                        | 2382  | 20    | 85       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 35 Cu-10at%Si-25at%Sn | 3073                        | 2509  | 20    | 82       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 36 Cu-10at%Si-25at%Sn | 2414                        | 2024  | 40    | 84       | 1.0      |
| 본 발명 예 | 37 Cu-2at%Si-23at%Sn  | 2520                        | 1720  | 20    | 68       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 38 Cu-2at%Ti-25at%Sn  | 2945                        | 1932  | 20    | 66       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 39 Cu-5at%Ti-25at%Sn  | 1958                        | 1741  | 20    | 89       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 40 Cu-2at%Cr-25at%Sn  | 2199                        | 1527  | 20    | 69       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 41 Cu-5at%Cr-25at%Sn  | 2901                        | 1771  | 20    | 61       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 42 Cu-10at%Cr-25at%Sn | 2419                        | 1571  | 20    | 65       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 43 Cu-2at%Cr-23at%Sn  | 2407                        | 1771  | 20    | 74       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 44 Cu-2at%Fe-25at%Sn  | 2781                        | 1504  | 20    | 54       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 45 Cu-5at%Fe-25at%Sn  | 2506                        | 1596  | 20    | 64       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 46 Cu-10at%Fe-25at%Sn | 2522                        | 1745  | 20    | 69       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 47 Cu-2at%Fe-23at%Sn  | 2178                        | 1592  | 20    | 73       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 48 Cu-2at%Co-25at%Sn  | 2421                        | 1690  | 20    | 70       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 49 Cu-10at%Co-15at%Sn | 1202                        | 1506  | 20    | 125      | 0.1      |
| 본 발명 예 | 50 Cu-2at%V-25at%Sn   | 2266                        | 1295  | 20    | 57       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 51 Cu-5at%V-25at%Sn   | 2198                        | 1667  | 20    | 76       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 52 Cu-10at%V-25at%Sn  | 2413                        | 1317  | 20    | 55       | 0.1      |
| 본 발명 예 | 53 Cu-2at%V-25at%Sn   | 2166                        | 1725  | 20    | 80       | 0.1      |
| 비교예    | 3 Ni-50at%Ti          | 92                          | 92    | 20    | 100      | 0.1      |
| 비교예    | 4 Ni-52at%Ti          | 83                          | 86    | 20    | 104      | 0.1      |
| 비교예    | 5 Ni-25at%Ti-50at%Si  | 495                         | 416   | 20    | 84       | 0.1      |
| 비교예    | 6 Cu-5at%Ni-25at%Sn   | 97                          | 97    | 20    | 100      | 0.1      |
| 비교예    | 7 Cu-10at%Mn-25at%Sn  | 157                         | 53    | 20    | 34       | 0.1      |
| 비교예    | 8 Cu-50at%Zn-25at%Sn  | 706                         | 455   | 20    | 64       | 0.1      |
| 비교예    | 9 Cu-50at%Al-25at%Sn  | 666                         | 419   | 20    | 63       | 0.1      |
| 비교예    | 10 Cu-50at%Si-25at%Sn | 1395                        | 175   | 20    | 13       | 0.1      |
| 비교예    | 11 Cu-10at%Ti-25at%Sn | 240                         | 296   | 20    | 124      | 0.1      |
| 비교예    | 12 Cu-5at%Cr-25at%Sn  | 230                         | 421   | 20    | 183      | 0.1      |
| 비교예    | 13 Cu-50at%Fe-25at%Sn | 314                         | 168   | 20    | 53       | 0.1      |
| 비교예    | 14 Cu-50at%Co-15at%Sn | 423                         | 300   | 20    | 71       | 0.1      |
| 비교예    | 15 Cu-50at%V-25at%Sn  | 343                         | 215   | 20    | 63       | 0.1      |

초회: 1~4회째 내, 용량이 안정되기 시작한 사이클의 값을 채용

[0214]

각 발명 예 및 비교 예에 대해, 표 5를 참조하면서, 설명한다.

[0215]

[본 발명 예 14에 대해]

[0216]

Cu와 Sn을 혼합한 혼합물을 준비했다. 본 발명 예 2~13과 마찬가지로, 준비한 혼합물을 아르곤 가스 분위기 중의 석영 노즐 또는 질화붕소제의 노즐 중에서 고주파 용해시켜, 용탕을 제조했다. 회전하는 구리를 상에 그 용탕을 분사하여, 금속 응고 박대를 제조했다. 박대의 두께는 20~40 μm였다. 이 박대를 놔제기(자동 유발)로 분쇄하여 45 μm 이하의 합금 분말로 했다. 이 합금 분말을 음극 활물질 재료로 했다.

[0217]

본 발명 예 14의 음극 활물질 재료의 최종적인 화학 조성은, Cu-25at%Sn이었다. 즉, 본 발명 예 14의 화학 조성은, 25at%의 Sn을 함유하고, 잔부는 Cu 및 불순물이었다.

[0218]

제조된 본 발명 예의 음극 활물질 재료를 이용하여, 본 발명 예 2와 동일한 제조 방법으로, 음극 및 코인 전지를 제조했다.

[0219]

[결정 구조의 특징]

[0220]

본 발명 예 14의 음극에 사용되기 전의 분말형상의 음극 활물질 재료의 결정 구조를, 본 발명 예 1과 같은 방법에 의해 특정했다. 또한, 각 본 발명 예의 초회 충전 전의 음극 중의 음극 활물질 재료의 결정 구조를, 본 발명 예 1과 동일한 방법에 의해 특정했다. 또한, 각 본 발명 예의, 초회 충전 후, 초회 방전 후, 복수회 충전 후의 음극 중의 음극 활물질 재료의 결정 구조를, 본 발명 예 1과 같은 방법에 의해 특정하고, 음극 활물질 재료의 결정 구조가, 충방전에 의해 어떻게 변화하는지 확인했다.

- [0222] 이하, 음극 사용 전의 분말형상의 음극 활물질 재료, 충전 전의 음극 중의 음극 활물질 재료, 1~복수회 충방전 후의 음극 활물질 재료의 결정 구조의 특정 방법에 대해 상술한다.
- [0223] (1) 분말형상의 음극 활물질 재료의 결정 구조의 해석
- [0224] X선 회절 측정에 의해 음극 활물질 재료인 분말( $45\text{ }\mu\text{m}$  이하)의 결정 구조의 해석을 행했다. 구체적으로는, 리가크제 SmartLab(로터 타겟 최대 출력 9kW; 45kV-200mA)을 이용하여 음극 활물질 합금인 분말의 X선 회절 프로파일을 취득했다. 그리고, 본 발명예 1과 마찬가지로, 리트벨트법(RIETAN2000 및 RIETAN-FP를 사용)에 의해 음극 활물질 합금 중의 상의 구성을 해석했다.
- [0225] 도 6은, 실측의 X선 회절 프로파일과, 리트벨트법에 의한 프로파일 피팅 결과(계산 프로파일)를 도시하는 도이다. 도 6을 참조하여, 본 발명예 14의 분말 음극 활물질 재료는, M상의 1종인  $\gamma_1$  상(2H 구조)과 동일한 구조를 가지는  $\epsilon$ 상을 함유했다.
- [0226] 즉, 본 발명예에서는, 급랭 후의 마텐자이트상의 결정 구조가 2H 구조였다. 그 결정 구조는, 도 4B에 도시하는 2H 구조와 동일하다. 리트벨트 해석의 결과, 본 발명예 14의 2H 구조의 격자 정수는, 표 3에 기재한 공간군의 결정축의 채취법에 있어서, A=4.339Å, B=5.524Å, C=4.758Å이었다.
- [0227] (2) 충전 전의 음극 활물질 합금의 결정 구조 해석
- [0228] 본 발명예 1과 동일한 방법으로, 측정 시료를 제작했다. 그리고, 후술 (4)에 기재된 X선 회절 장치에 이 측정 시료를 세트하고, 후술 (4)의 측정 조건하에서 측정 시료의 X선 회절 측정을 행했다.
- [0229] (3) 충전 후 및 방전 후의 음극 활물질 합금의 결정 구조의 측정 · 해석 방법
- [0230] 상기 서술의 코인 전지를 충방전 시험 장치에 있어서 만충전 또는 완전 방전시킨 상태로, 상기 (2)와 동일한 방법으로 측정 시료를 제작했다. 그리고, 후술 (4)에 기재된 X선 회절 장치에 이 측정 시료를 세트하고, 후술 (4)의 측정 조건하에서 측정 시료의 X선 회절 측정을 행했다.
- [0231] (4) X선 회절 장치와 측정 조건
- [0232] · 장치 : 리가크제 SmartLab
  - [0233] · X선 관구 : Cu-K $\alpha$  선
  - [0234] · X선 출력 : 45kV, 200mA
  - [0235] · 입사측 모노크로메이터 : 요한슨 소자(Cu-K $\alpha_2$ 선 및 Cu-K $\beta$  선을 캔)
  - [0236] · 광학계 : 집중법
  - [0237] · 입사 평행 슬릿 : 5.0degree
  - [0238] · 입사 슬릿 : 1/2degree
  - [0239] · 길이 제한 슬릿 : 10.0mm
  - [0240] · 수광 슬릿 1 : 8.0mm
  - [0241] · 수광 슬릿 2 : 13.0mm
  - [0242] · 수광 평행 슬릿 : 5.0degree
  - [0243] · 고니오미터 : SmartLab 고니오미터
  - [0244] · X선원-미러간 거리 : 90.0mm
  - [0245] · X선원-선택 슬릿간 거리 : 114.0mm
  - [0246] · X선원-시료간 거리 : 300.0mm
  - [0247] · 시료-수광 슬릿(1)간 거리 : 187.0mm
  - [0248] · 시료-수광 슬릿(2)간 거리 : 300.0mm

[0249] · 수광 슬릿(1)-수광 슬릿(2)간 거리 : 113.0mm

[0250] · 시료-검출기간 거리 : 331.0mm

[0251] · 검출기 : D/Tex Ultra

[0252] · 측정 범위 : 10-120degree

[0253] · 데이터 채취 각도 간격 : 0.02degree

[0254] · 스캔 방법 : 연속

[0255] · 스캔 속도 : 2degree/min.

[0256] [X선 회절 측정 데이터의 해석]

[0257] (2) 및 (3)에서 얻어진 X선 회절 프로파일의 실측값을 이용하여, 리트벨트 해석에 의해 피팅을 행하고, 본 발명 예 1과 동일한 방법에 의해 결정 구조를 특정했다. 그리고, 음극 활물질 재료의 결정 구조가, 충방전에 의해 어떻게 변화하는지 확인했다.

[0258] 특정 결과, 충전 전의 음극 활물질 재료의 결정 구조는 도 6과 동일한 2H 구조였다. 그러나, 충방전을 반복함으로써, 충전 후의 음극 활물질 재료는 2H 구조를 포함하고, 방전 후의 음극 활물질 재료는 D0<sub>3</sub> 구조를 포함했다.

[0259] 구체적으로는, 1~복수회 충전 후에는, X선 회절 프로파일 중의 회절각 2θ가 38~39°의 범위(특정 회절각 범위)에 있어서, 강도 피크가 확인되고, 방전 후에는, 특정 회절각 범위에 피크가 확인되지 않았다. 따라서, 본 발명 예 14의 음극 활물질 재료가, 리튬 이온을 흡장할 때에 M변태하고, 리튬 이온을 방출할 때에 역변태하는 결정 구조를 가지는 것이 확인되었다.

[0260] [코인 전지의 충방전 성능 평가]

[0261] 본 발명 예 1과 동일한 방법에 의해, 각 본 발명 예의 코인 전지의 방전 용량을 구해, 사이클 특성을 평가했다. 다만, 표 5에 기재한 대로, 본 발명 예 14에서는, 충방전시의 전류값을 0.1mA로 했다.

[0262] 표 5를 참조하여, 코인 전지의 초회의 방전 용량은 2459mAh/cm<sup>3</sup>이며, 흑연으로 이루어지는 음극 활물질 재료보다 높았다. 또한, 20사이클의 충방전 후에는 1934mAh/cm<sup>3</sup>이며, 용량 유지율은 79%로 높고, 뛰어난 사이클 특성을 나타냈다.

[0263] [본 발명 예 15]

[0264] 본 발명 예 15는, 본 발명 예 14와 동일한 음극 활물질 재료, 음극, 전지였다. 본 발명 예 15에서는, 방전 용량을 측정시에 있어서의 충방전시의 전류값을, 표 5에 기재한 대로, 1.0mA로 했다.

[0265] 측정 결과, 초회의 방전 용량은 1540mAh/cm<sup>3</sup>이며, 흑연의 경우보다 높았다. 또한, 80사이클의 충방전 후의 방전 용량은 1461mAh/cm<sup>3</sup>이며, 용량 유지율은 95%로 높았다. 따라서, 본 발명 예 15의 전지는, 뛰어난 충방전 레이트 특성을 가졌다.

[0266] [본 발명 예 16 및 17]

[0267] 본 발명 예 2와 동일한 제조 방법으로 각 본 발명 예의 음극 활물질 재료를 제조했다. 제조된 음극 활물질 재료의 화학 조성은 표 5에 기재한 대로였다. 제조된 음극 활물질 재료를 이용하여, 본 발명 예 2와 동일한 방법으로 음극 및 코인 전지를 제조했다.

[0268] 상기 각 본 발명 예의 음극에 사용되기 전의 분말형상의 음극 활물질 재료의 결정 구조를, 본 발명 예 14와 동일한 방법에 의해 특정했다. 또한, 각 본 발명 예의 1~복수회 충전 후, 1~복수회 방전 후의 음극 중의 음극 활물질 재료의 결정 구조를, 본 발명 예 14와 동일한 방법에 의해 특정하고, 음극 활물질 재료의 결정 구조가, 충방전에 의해 어떻게 변화하는지 확인했다.

[0269] 특정 결과, 어느 본 발명 예에 있어서도, 1~복수회 방전 후의 음극 중의 음극 활물질 재료의 결정 구조는 모두, D0<sub>3</sub> 구조를 포함했다. 또한, 1~복수회 충전 후의 음극 활물질 재료의 결정 구조는 모두, 2H 구조를 포함하고

있었다. 따라서, 본 발명예 16 및 17의 음극 활물질 재료가, 리튬 이온을 흡장할 때에 M변태하고, 리튬 이온을 방출할 때에 역변태하는 결정 구조를 가지는 것이 확인되었다.

[0270] 또한, 본 발명예 14와 동일한 방법에 의해, 각 본 발명예의 코인 전지의 방전 용량을 구해, 사이클 특성을 평가했다. 단, 충방전시의 전류값은 표 5에 기재한 대로 했다.

[0271] 표 5를 참조하여, 코인 전지의 초회의 방전 용량은 흑연으로 이루어지는 음극 활물질 재료보다 높았다. 또한, 표 5에 기재하는 사이클수 경과 후의 용량 유지율은 50% 이상으로 높고, 뛰어난 사이클 특성을 나타냈다.

#### [본 발명예 18]

[0273] 본 발명예 2와 동일한 방법에 의해, 화학 조성이 Cu-18.5at%Sn이 되는 음극 활물질 재료를 제조했다. 또한, 본 발명예 2와 동일한 방법에 의해, 음극 및 코인 전지를 제조했다.

[0274] 본 발명예 14와 동일한 방법으로, 음극 활물질 재료의 분말(45  $\mu\text{m}$  이하)의 결정 구조의 측정과 해석을 행했다.

[0275] 그 결과, 이 음극 활물질 합금은, F-cell 구조를 가지는 6상과 모상의 1종인  $\text{D}\text{O}_3$  구조를 가지는 상으로 동정되었다. 도 7은 본 발명예 14의 X선 회절 프로파일의 실측 데이터와, 리트벨트법에 의한 프로파일 피팅 결과(계산 프로파일)를 도시하는 것이다. 리트벨트 해석에는 Rietan-2000을 이용했다.

[0276] 도 7에 도시하는 리트벨트법에 의한 정량 해석의 결과, 본 발명예 18의 음극 활물질 재료는, 80질량%의 F-cell 구조의 6상과, 20질량%의  $\text{D}\text{O}_3$  구조의 모상을 함유했다. 즉, 본 발명예 18의 음극 활물질 재료의 결정 구조는  $\text{D}\text{O}_3$  구조를 함유했다.

[0277] 모상의 회절 프로파일이 브로드가 되어 있기 때문에, 음극 활물질 재료에는 변형이 도입되어 있었다.

[0278] 또한, 본 발명예 18의 1~복수회 충전 후, 1~복수회 방전 후의 음극 중의 음극 활물질 재료의 결정 구조를, 본 발명예 1과 동일한 방법에 의해 특정하고, 음극 활물질 재료의 결정 구조가, 충방전에 의해 어떻게 변화하는지 확인했다.

[0279] 특정 결과, 1~복수회 방전 후의 음극 중의 음극 활물질 재료의 결정 구조는 모두,  $\text{D}\text{O}_3$  구조를 포함했다. 또한, 1~복수회 충전 후의 음극 활물질 재료의 결정 구조는 모두, 2H 구조를 포함하고 있었다. 따라서, 본 발명예 18의 음극 활물질 재료가, 리튬 이온을 흡장할 때에 M변태하고, 리튬 이온을 방출할 때에 역변태하는 결정 구조를 가지는 것이 확인되었다.

#### [코인 전지의 충방전 성능 평가]

[0281] 본 발명예 14와 마찬가지로, 방전 용량 및 용량 유지율을 측정했다. 그 결과, 표 5에 기재한 대로, 본 발명예 18의 초회의 방전 용량은  $769\text{mAh}/\text{cm}^3$ 이며, 흑연으로 이루어지는 음극 활물질의 경우와 동등했다. 그러나, 20사이클의 충방전 후의 방전 용량은  $1199\text{mAh}/\text{cm}^3$ 이며, 20사이클 후의 용량 유지율은 156%로 상승했다(표 5 참조).

[0282] 본 발명예 18에서는,  $\text{D}\text{O}_3$  구조의 모상이 음극 활물질로서 기능했기 때문에, 초회 방전 용량으로서 흑연과 동등 레벨의 용량이 얻어졌다. 또한, F-cell 구조의 6상은, 리튬 이온의 확산상으로서 기능하고 있다고 생각된다.

[0283] 표 6에 본 발명예 18의 리트벨트 해석 결과를 기재한다.

[0284]

[표 6]

| $\delta$ 상 ( $Cu_{41}Sn_{11}$ ) 입방정(cubic ; F-cell) 조성: Cu-20.5at%Sn<br>공간군 번호 (International Table A) : No.216 (F-43m)<br>격자 정수 : $a=17.9585 \text{ \AA}$ (정밀화 후) |    |           |        |        |        |          |
|--|----|-----------|--------|--------|--------|----------|
| 사이트  | 원소 | 다중도 Wyck. | 원자 좌표  |        |        | 점유율      |
|  |    |           | x      | y      | z      |          |
| AIT  | Cu | 16e       | 0.0913 | 0.0913 | 0.2631 | 0.793511 |
| BIT  | Sn | 16e       | 0.0916 | 0.0916 | 0.768  | 0.56419  |
| CIT  | Cu | 16e       | 0.1465 | 0.1465 | 0.0278 | 0.628305 |
| DIT  | Cu | 16e       | 0.1562 | 0.1562 | 0.5186 | 1.0      |
| AOT  | Sn | 16e       | 0.0691 | 1/4    | 1/4    | 0.504753 |
| BOT  | Cu | 16e       | 0.5759 | 1/4    | 1/4    | 1.0      |
| COT  | Cu | 16e       | 0.1765 | 0.0    | 0.0    | 0.743324 |
| DOT  | Cu | 16e       | 0.3237 | 0.0    | 0.0    | 0.886338 |
| AOH  | Cu | 24f       | 0.0504 | 0.0504 | 0.0504 | 0.343304 |
| BOH  | Cu | 24g       | 0.1664 | 0.1664 | 0.1664 | 1.0      |
| COH  | Cu | 24f       | 0.3062 | 0.3062 | 0.3062 | 0.656257 |
| DOH  | Sn | 24g       | 0.4113 | 0.4113 | 0.4113 | 0.740892 |
| ACO  | Cu | 48h       | 0.5573 | 0.5573 | 0.5573 | 1.0      |
| BCO  | Cu | 48h       | 0.6657 | 0.6657 | 0.6657 | 0.711665 |
| CCO  | Cu | 48h       | 0.8005 | 0.8005 | 0.8005 | 1.0      |
| DCO  | Cu | 48h       | 0.9166 | 0.9166 | 0.9166 | 1.0      |

구조 모델 출전: Booth, Acta Crystallographica, B, 33, 1977, 30

[0285]

[0286]

표 6에 기재되는 바와 같이, 장주기 규칙 구조 중의 많은 사이트 점유율이 후술의 비교예 2에 개시하는 통상의 F-Cell 구조보다 작고, 사이트 결손이 많이 발생되어 있었다. 따라서, F-Cell 구조의 8상이, 리튬 이온의 확산 사이트로서 기능하고 있었다고 생각된다.

[0287]

사이클 중의 용량이 증가한 요인으로서는, 활물질상이 전기 용량을 담당하는 비율이 사이클수와 더불어 증대했던 것이 생각된다.

[0288]

[본 발명 예 19~22]

[0289]

본 발명 예 2와 동일한 제조 방법으로 각 본 발명 예의 음극 활물질 재료를 제조했다. 제조된 음극 활물질 재료의 화학 조성은 표 5에 기재한 대로였다. 제조된 음극 활물질 재료를 이용하여, 본 발명 예 2와 동일한 방법으로 음극 및 코인 전지를 제조했다.

[0290]

상기 각 본 발명 예의 음극에 사용되기 전의 분말형상의 음극 활물질 재료의 결정 구조를, 본 발명 예 14와 동일한 방법에 의해 특정했다. 또한, 각 본 발명 예의 초회 충전 후, 초회 방전 후, 복수회 충전 후, 복수회 방전 후의 음극 중의 음극 활물질 재료의 결정 구조를, 본 발명 예 14와 동일한 방법에 의해 특정하고, 음극 활물질 재료의 결정 구조가, 충방전에 의해 어떻게 변화하는지 확인했다.

[0291]

특정 결과, 어느 본 발명 예에 있어서도, 1~복수회 방전 후의 음극 중의 음극 활물질 재료의 결정 구조는 모두,  $DO_3$  구조를 포함했다. 또한, 1~복수회 충전 후의 음극 활물질 재료의 결정 구조는 모두, 2H 구조를 포함하고 있었다. 따라서, 본 발명 예 19~22의 음극 활물질 재료가, 리튬 이온을 흡장할 때에 M변태하고, 리튬 이온을 방출할 때에 역변태하는 결정 구조를 가지는 것이 확인되었다.

[0292]

또한, 본 발명 예 14와 동일한 방법에 의해, 각 본 발명 예의 코인 전지의 방전 용량을 구해, 사이클 특성을 평가했다. 단, 충방전시의 전류값은 표 5에 기재한 대로 했다.

[0293]

표 5를 참조하여, 코인 전지의 초회의 방전 용량은 흑연으로 이루어지는 음극 활물질 재료보다 높았다. 또한, 표 5에 기재하는 사이클수 경과 후의 용량 유지율은 50% 이상으로 높고, 뛰어난 사이클 특성을 나타냈다.

[0294]

[본 발명 예 23]

[0295]

본 발명 예 2와 동일한 방법에 의해, 화학 조성이  $Cu-5.0\text{at\%}Zn-25\text{at\%}Sn$  되는 음극 활물질 재료를 제조했다. 또한, 본 발명 예 2와 동일한 방법에 의해, 음극 및 코인 전지를 제조했다.

[0296]

본 발명 예 14와 동일한 방법으로, 음극 활물질 재료의 분말( $45 \mu\text{m}$  이하)의 결정 구조의 측정과 해석을 행했다.

[0297]

그 결과, 이 음극 활물질 재료의 조직에서는, 2H 구조의  $\varepsilon$  상과 단사정 구조의  $n'$  상이 동정되었다. 도 8은 본 발명 예 23의 X선 회절 프로파일의 실측 데이터와, 리트벨트법에 의한 프로파일 피팅 결과(계산 프로파일)를 도시하는 도이다. 리트벨트 해석에는 Rietan-2000을 이용했다.

[0298] 도 8에 도시하는 리트벨트법에 의한 정량 해석의 결과, 본 발명 예의 조직에서는, 2H 구조의  $\epsilon$  상이 97질량%와 단사정 구조의  $n'$  상이 3질량%였다. 또한, 2H 구조의  $\epsilon$  상에 대해서는, 리트벨트 해석의 결과, Cu의 사이트에 Zn이 치환된다라는 가정하에서는, Cu나 Sn의 원자 사이트에 일부 결손이 발생하는 것이 판명되었다. 도 8 중,  $32.3^\circ$  근방과  $37.5^\circ$  근방의 회절선의 강도가 높아지고 있는 것은 이들 사이트 결손에 의하는 것이라고 생각된다. 리트벨트 해석의 결과로서는, 이 사이트 결손에 의해, Cu와 Zn의 4e사이트에서는 사이트 점유율이 53%, Sn의 2b사이트에서는 사이트 점유율이 52%였다(표 7 참조).

[0299]

[표 7]

| $\epsilon$ 상 사방정(orthorombic) 조성: Cu-5at%Zn-25at%Sn                                |              |           |       |     |     |      |
|--|--------------|-----------|-------|-----|-----|------|
| 공간군 번호(International Table A) : No.59-2 (Pmmn)                                     |              |           |       |     |     |      |
| 격자 정수 : $a=4.317\text{ \AA}$ , $b=5.545\text{ \AA}$ , $c=4.793\text{ \AA}$ (정밀화 후) |              |           |       |     |     |      |
| 사이트  | 원소           | 다중도 Wyck. | 원자 좌표 |     |     | 점유율  |
| M2   | Cu-6.67at%Zn | 4e        | x     | y   | z   | 0.53 |
| Sn1  | Sn           | 2b        | 1/4   | 3/4 | 1/6 | 0.52 |
| M1   | Cu-6.67at%Zn | 2a        | 1/4   | 1/4 | 1/6 | 1.0  |

구조 모델 출전: Burkhardt, Zeitschrift fur metallkunde, 50, 1959, 442

[0300]

[0301] 참고로서,  $n'$  상의 리트벨트 해석 결과를 표 8에 기재한다.

[0302]

[표 8]

| $n'$ 상 ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ) 단사정(monoclinic) 조성: Cu-44.6at%Sn  |    |           |        |         |         |     |
|---|----|-----------|--------|---------|---------|-----|
| 공간군 번호 (International Table A) : No.15 (C 2/c)  |    |           |        |         |         |     |
| 격자 정수 : $a=11.1016\text{ \AA}$ , $b=7.25028\text{ \AA}$ , $c=9.90445\text{ \AA}$ , $\beta=98.8^\circ$ (정밀화 후) |    |           |        |         |         |     |
| 사이트   | 원소 | 다중도 Wyck. | 원자 좌표  |         |         | 점유율 |
| Cu2   | Cu | 8f        | x      | y       | z       | 1.0 |
| Sn2   | Sn | 8f        | 0.1938 | 0.00404 | 0.39028 | 1.0 |
| Sn1   | Sn | 8f        | 0.2852 | 0.34501 | 0.35792 | 1.0 |
| Cu1   | Cu | 8f        | 0.3911 | 0.1625  | 0.02867 | 1.0 |
| Sn3   | Sn | 4e        | 0.399  | 0.02703 | 0.29764 | 1.0 |
| Cu4   | Cu | 4e        | 0      | 0.20108 | 1/4     | 1.0 |
| Cu3   | Cu | 4a        | 0      | 0.8398  | 1/4     | 1.0 |

구조 모델 출전: Larsson, Acta Crystallographica, B, 50, 1994, 636

[0303]

[0304] 또한, 본 발명 예 23의 1~복수회 충방전 후의 음극 중의 음극 활물질 재료의 결정 구조를, 본 발명 예 14와 동일한 방법에 의해 특정하고, 음극 활물질 재료의 결정 구조가, 충방전에 의해 어떻게 변화하는지 확인했다.

[0305]

특정 결과, 초회 충전 전은 도 8에 도시하는 대로, 주로 2H 구조였다. 그러나, 결정 구조는 충방전의 과정에서 변화하여, 방전 후의 X선 회절 프로파일에  $\text{D}0_3$  구조의 회절선이 인정되었다. 따라서, 본 발명 예 23의 음극 활물질 재료는, 리튬 이온을 흡장할 때에 M변태하고, 리튬 이온을 방출할 때에 역변태하는 결정 구조를 가지는 것이 확인되었다.

[0306]

본 발명 예 14와 동일한 방법으로, 코인 전지의 방전 용량을 측정했다. 그 결과, 표 5를 참조하여, 초회의 방전 용량은  $2152\text{ mAh/cm}^3$ , 20사이클의 충방전 후에는  $1986\text{ mAh/cm}^3$ 이며, 용량 유지율은 92%였다.

[0307]

본 발명 예에 있어서는, 2H 구조의  $\epsilon$  상에 추가하여, 소량의  $n'$  상이 음극 활물질로서 기능하여 방전 용량이 얻어졌다고 생각된다. 이  $\epsilon$  상의 사이트 결손은, 리튬 이온의 저장 및 확산 사이트로서도 기능하고 있다고 생각된다.

[0308]

[본 발명 예 24]

[0309]

본 발명 예 2와 동일한 방법으로, 표 5에 기재하는 화학 조성의 음극 활물질 재료의 분말을 제조했다. 또한, 본 발명 예 2와 동일한 방법으로, 음극 및 코인 전지를 제조했다.

[0310]

본 발명 예 14와 동일한 방법으로, 음극 활물질 재료의 분말( $45\text{ }\mu\text{m}$  이하)의 결정 구조의 측정과 해석을 행했다. 그 결과, 이 음극 활물질 재료에서는, 모상의 1종인  $\text{D}0_3$  구조를 가지는 상과, 단사정 구조의  $n'$ 상과, F-cell 구조를 가지는  $\delta$ 상과, Sn상이 혼재했다.

[0311] 도 9는, 이들 X선 회절 프로파일(실측 데이터,  $\text{DO}_3$  구조를 가지는 상과,  $\eta'$ 상과,  $\delta$ 상과, Sn상의 계산 프로파일)을, 리트벨트법에 의한 프로파일 피팅 결과와 더불어 도시하는 도이다. 리트벨트 해석에는 Rietan-2000을 이용했다.

[0312] 도 9에 도시하는 리트벨트법에 의한 정량 해석의 결과, 본 발명에 24의 음극 활물질 재료에서는,  $\text{DO}_3$  구조를 가지는 상이 31.5질량%, 단사정 구조의  $\eta'$ 상이 21.5질량%, F-cell 구조를 가지는  $\delta$ 상이 46.0질량%, Sn상이 1.0질량%였다.

[0313] 표 9에  $\text{DO}_3$  구조를 가지는 상, 표 10에  $\eta'$ 상, 표 11에 F-cell 구조를 가지는  $\delta$ 상의 리트벨트 해석 결과를 기재한다.

[0314] [표 9]

| $\beta_1$ 상( $\text{DO}_3$ ) 입방정(cubic)           |            |           |       |     |     |      |
|---|------------|-----------|-------|-----|-----|------|
| 공간군 번호(International Table A) : No.225 (F m ·3 m) |            |           |       |     |     |      |
| 격자 정수: $a=5.992 \text{ \AA}$ (정밀화 후)              |            |           |       |     |     |      |
| 사이트   | 원소         | 다중도 Wyck. | 원자 좌표 |     |     | 점유율  |
|   |            |           | x     | y   | z   |      |
| M2  | Cu·13.3%Zn | 8c        | 0.0   | 0.0 | 0.0 | 1.0  |
| M1  | Cu·13.3%Zn | 4b        | 1/2   | 1/2 | 1/2 | 0.31 |
| Sn1   | Sn         | 4a        | 1/4   | 1/4 | 1/4 | 1.0  |

구조 모델 출전 ( $\text{Fe}_3\text{Al};\text{DO}_3$ ) : Illyushin, J. Solid State Chem. 17, 1976, 385

[0315]

[0316] [표 10]

| $\eta'$ 상( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ) 단사정(monoclinic)  |            |           |         |         |         |       |
|--|------------|-----------|---------|---------|---------|-------|
| 공간군 번호(International Table A) : No.15 (C 2/c)  |            |           |         |         |         |       |
| 격자 정수: $a=11.101 \text{ \AA}, b=7.250 \text{ \AA}, c=9.904 \text{ \AA}, \beta=98.83^\circ$ (정밀화) |            |           |         |         |         |       |
| 사이트  | 원소         | 다중도 Wyck. | 원자 좌표   |         |         | 점유율   |
|  |            |           | x       | y       | z       |       |
| M2   | Cu·13.3%Zn | 8f        | 0.1938  | 0.00404 | 0.39028 | 1.0   |
| Sn2  | Sn         | 8f        | 0.28518 | 0.34501 | 0.35792 | 0.757 |
| Sn1  | Sn         | 8f        | 0.39106 | 0.1625  | 0.02867 | 0.858 |
| M1   | Cu·13.3%Zn | 8f        | 0.39904 | 0.02703 | 0.29764 | 0.779 |
| Sn3  | Sn         | 4e        | 0.0     | 0.20108 | 1/4     | 1.0   |
| M4   | Cu·13.3%Zn | 4e        | 0.0     | 0.8398  | 1/4     | 1.0   |
| M3   | Cu·13.3%Zn | 4a        | 0.0     | 0.0     | 0.0     | 0.844 |

구조 모델 출전: Larsson, Acta Crystallographica, B, 50, 1994, 636

[0317]

[0318] [표 11]

| $\delta$ 상( $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ ) 입방정(cubic ; F-cell) |            |           |        |        |        |       |
|--|------------|-----------|--------|--------|--------|-------|
| 공간군 번호(International Table A) : No.216 (F-43m)                   |            |           |        |        |        |       |
| 격자 정수: $a=17.907 \text{ \AA}$ (정밀화 후)                            |            |           |        |        |        |       |
| 사이트  | 원소         | 다중도 Wyck. | 원자 좌표  |        |        | 점유율   |
|  |            |           | x      | y      | z      |       |
| A1T  | Cu·13.3%Zn | 16e       | 0.0913 | 0.0913 | 0.2631 | 0.75  |
| B1T  | Sn         | 16e       | 0.0916 | 0.0916 | 0.768  | 0.677 |
| C1T  | Cu·13.3%Zn | 16e       | 0.1465 | 0.1465 | 0.0278 | 0.921 |
| D1T  | Cu·13.3%Zn | 16e       | 0.1562 | 0.1562 | 0.5186 | 1.0   |
| A0T  | Sn         | 16e       | 0.0691 | 1/4    | 1/4    | 1.0   |
| B0T  | Cu·13.3%Zn | 16e       | 0.5759 | 1/4    | 1/4    | 1.0   |
| C0T  | Cu·13.3%Zn | 16e       | 0.1765 | 0.0    | 0.0    | 0.37  |
| D0T  | Cu·13.3%Zn | 16e       | 0.3237 | 0.0    | 0.0    | 0.608 |
| A0H  | Cu·13.3%Zn | 24f       | 0.0504 | 0.0504 | 0.0504 | 0.286 |
| B0H  | Cu·13.3%Zn | 24g       | 0.1664 | 0.1664 | 0.1664 | 1.0   |
| C0H  | Cu·13.3%Zn | 24f       | 0.3062 | 0.3062 | 0.573  |       |
| D0II   | Sn         | 24g       | 0.4113 | 0.4113 | 0.4113 | 0.75  |
| A0CO   | Cu·13.3%Zn | 48h       | 0.5573 | 0.5573 | 0.5573 | 1.0   |
| B0CO   | Cu·13.3%Zn | 48h       | 0.6657 | 0.6657 | 0.6657 | 1.0   |
| C0CO   | Cu·13.3%Zn | 48h       | 0.8005 | 0.8005 | 0.8005 | 1.0   |
| D0CO   | Cu·13.3%Zn | 48h       | 0.9166 | 0.9166 | 0.9166 | 1.0   |

구조 모델 출전: Booth, Acta Crystallographica, B, 33, 1977, 30

[0319]

[0320] 표 9~표 11을 참조하여,  $\text{DO}_3$  구조를 가지는 상,  $\eta'$ 상 및 F-cell 구조를 가지는  $\delta$ 상에는 각각, Cu의 사이트에 Zn이 치환된다라는 가정하에서는, Cu나 Sn의 원자 사이트에 일부 결손이 발생하는 것이 판명되었다.

[0321]

또한, 본 발명에 24의 초회 충전 전, 초회 충전 후, 초회 방전 후, 복수회 충전 후, 복수회 방전 후의 음극 중

의 음극 활물질 재료의 결정 구조를, 본 발명예 14와 동일한 방법에 의해 특정하고, 음극 활물질 재료의 결정 구조가, 충방전에 의해 어떻게 변화하는지 확인했다.

[0322] 특정 결과, 초회 충전 전의 음극 활물질 재료는 도 9에 도시하는 대로  $D_{03}$  구조를 포함했다. 또한, 충방전의 과정에서 변화하여, 방전 후의 X선 회절 프로파일에 다시  $D_{03}$  구조의 회절선이 인정되었다. 따라서, 본 발명예 23의 음극 활물질 재료는, 리튬 이온을 흡장할 때에 M변태하고, 리튬 이온을 방출할 때에 역변태하는 결정 구조를 가지는 것이 확인되었다.

[0323] 본 발명예 14와 마찬가지로, 전지의 방전 용량을 측정했다. 그 결과, 표 5에 기재한 대로, 코인 전지의 초회의 방전 용량은  $2411\text{mAh}/\text{cm}^3$ , 20사이클의 충방전 후에는  $2013\text{mAh}/\text{cm}^3$ 이며, 용량 유지율은 84%였다.

[0324] 본 발명예에 있어서는,  $D_{03}$  구조의 상과  $\eta'$  상과 Sn상이 음극 활물질로서 기능하여 방전 용량이 얻어졌다고 생각된다. 이  $D_{03}$  구조의 상,  $\eta'$  상 및 공존하는 F-Cell 구조의 6상의 사이트 결손은, 리튬 이온의 저장 및 확산 사이트로서도 기능했다고 생각된다.

[본 발명예 25 및 26]

[0326] 본 발명예 2와 동일한 방법으로, 표 5에 기재하는 화학 조성의 음극 활물질 재료의 분말을 제조했다. 또한, 본 발명예 2와 동일한 방법으로, 음극 및 코인 전지를 제조했다.

[0327] 본 발명예 14와 동일한 방법으로, 음극 활물질 재료의 결정 구조의 측정과 해석을 행했다. 그 결과, 본 발명예 25 및 26의 분말 및 미충전의 음극 활물질 재료는, 본 발명예 24와 동일하게,  $D_{03}$  구조를 가지는 상과, 단사정 구조의  $\eta'$  상과, F-cell 구조를 가지는 6상과, Sn상을 구비했다. 또한, 본 발명예 24와 마찬가지로, 본 발명예 25 및 26의 결정 구조는, 충방전의 과정에서 변화하여, 충전시에 2H 구조의 회절선이 인정되고, 방전 후의 X선 회절 프로파일에 다시  $D_{03}$  구조의 회절선이 인정되었다. 따라서, 본 발명예 25 및 26의 음극 활물질 재료는, 리튬 이온을 흡장할 때에 M변태하고, 리튬 이온을 방출할 때에 역변태하는 결정 구조를 가지는 것이 확인되었다.

[0328] 본 발명예 25 및 26의 코인 전지의 초회의 방전 용량은 높고, 용량 유지율도 높았다(표 5 참조).

[0329] 본 발명예 25 및 26에서는, 본 발명예 24와 마찬가지로,  $D_{03}$  구조의 상과  $\eta'$  상과 Sn상이 음극 활물질로서 기능하여 방전 용량이 얻어졌다. 이를 본 발명예의 방전 용량이 본 발명예 24보다 증대하고 있는 것은, Sn상의 비율이 높기 때문이라고 생각된다. 그럼에도 불구하고, 용량 유지율도 양호한 것은, 주변 상의  $D_{03}$  구조의 상이 충방전 과정에서, 마텐자이트 변태와 역변태를 야기하고 내부 응력을 완화하여, 활물질의 붕괴를 방지하고 있기 때문이라고 생각된다.

[본 발명예 27]

[0331] 본 발명예 27은, 본 발명예 26과 동일한 음극 활물질 재료, 음극, 전지였다. 본 발명예 27에서는, 방전 용량을 측정시에 있어서의 충방전시의 전류값을, 표 5에 기재한 대로, 1.0mA로 했다.

[0332] 초회의 방전 용량은  $1971\text{mAh}/\text{cm}^3$ , 80사이클의 충방전 후에는  $1698\text{mAh}/\text{cm}^3$ 이며, 용량 유지율은 86%였다(표 4 참조). 본 발명예 27은, 뛰어난 충방전 레이트 특성을 가졌다.

[본 발명예 28]

[0334] 본 발명예 2와 동일한 방법으로, 표 5에 기재하는 화학 조성의 음극 활물질 재료의 분말을 제조했다. 또한, 본 발명예 2와 동일한 방법으로, 음극 및 코인 전지를 제조했다. 음극 활물질 재료의 화학 조성은 Cu-25.0at%Zn-25at%Sn이었다.

[0335] 본 발명예 14와 동일한 방법으로, 결정 구조를 특정했다. 그 결과, 본 발명예의 음극 활물질 재료에서는, 본 발명예 24와 마찬가지로,  $D_{03}$  구조를 가지는 상과, 단사정 구조의  $\eta'$  상과, F-cell 구조를 가지는 6상과, Sn상을 함유했다.

[0336] 또한, X선 회절 및 리트벨트 해석의 결과, 본 발명예 28의 음극 활물질 재료는, 리튬 이온을 흡장할 때에 M변태하고, 리튬 이온을 방출할 때에 역변태하는 결정 구조를 가지는 것이 확인되었다.

- [0337] 코인 전지의 초회의 방전 용량은  $2972\text{mAh}/\text{cm}^3$ , 20사이클의 충방전 후에는  $2700\text{mAh}/\text{cm}^3$ 이며, 용량 유지율은 91%였다(표 5 참조).
- [0338] 본 발명예에서는, 본 발명예 24와 마찬가지로,  $\text{D}\text{O}_3$  구조의 상과  $\eta'$  상과 Sn상이 음극 활물질로서 기능하여 방전 용량이 얻어졌다고 생각된다. 본 발명예의 방전 용량이 본 발명예 24보다 증대하고 있는 것은, Sn상의 비율이 높기 때문이라고 생각된다. 그럼에도 불구하고, 용량 유지율도 양호한 것은, Sn상의 주변의  $\text{D}\text{O}_3$  구조의 상이, 충방전 과정에서, 마텐자이트 변태와 역변태를 야기하고 내부 응력을 완화시키므로, 활물질의 붕괴를 억제하고 있기 때문이라고 생각된다.
- [0339] [본 발명예 29]
- [0340] 본 발명예 28과 동일한 코인 전지를 이용하고, 충방전시의 전류값을  $1.0\text{mA}$ 로 설정하여 방전 용량을 측정했다. 초회의 방전 용량은  $2307\text{mAh}/\text{cm}^3$ , 80사이클의 충방전 후에는  $1925\text{mAh}/\text{cm}^3$ 이며, 용량 유지율은 83%였다(표 5 참조).
- [0341] [본 발명예 30]
- [0342] 본 발명예 2와 동일한 방법으로, 음극 활물질 재료의 분말을 제조했다. 또한, 본 발명예 2와 동일한 방법으로, 음극 및 코인 전지를 제조했다. 음극 활물질 재료의 화학 조성은 표 5에 기재한 대로, Cu-2.0at%Al-25at%Sn이었다. 본 발명예 14와 동일한 방법으로, 결정 구조의 특징 및 방전 용량의 평가를 행했다.
- [0343] X선 회절 및 리트벨트 해석의 결과, 본 발명예 30의 음극 활물질 재료의 조직에서는, 2H 구조의  $\epsilon$  상 중에  $\eta'$  상이 아주 약간 포함되어 있었다. 또한, 충방전 과정에 있어서, 방전 후의 조직이  $\text{D}\text{O}_3$  구조를 포함하고, 충전 후의 조직이 2H 구조를 포함하는 것이 확인되었다.
- [0344] 본 발명예의 초회의 방전 용량은  $2287\text{mAh}/\text{cm}^3$ , 20사이클의 충방전 후에는  $1777\text{mAh}/\text{cm}^3$ 이며, 용량 유지율은 78%였다(표 5 참조). 본 발명예에 있어서는, 2H 구조의  $\epsilon$  상과,  $\eta'$  상이 활물질상으로서 기능했다고 생각된다.
- [0345] [본 발명예 31]
- [0346] 본 발명예 2와 동일한 방법으로, 음극 활물질 재료의 분말을 제조했다. 또한, 본 발명예 2와 동일한 방법으로, 음극 및 코인 전지를 제조했다. 음극 활물질 재료의 화학 조성은 표 5에 기재한 대로, Cu-10.0at%Al-25at%Sn이었다. 본 발명예 14와 동일한 방법으로, 결정 구조의 특징 및 방전 용량의 평가를 행했다.
- [0347] X선 회절 및 리트벨트 해석의 결과, 본 발명예 31의 음극 활물질 재료의 조직에서는,  $\text{D}\text{O}_3$  구조의 모상 중에,  $\eta'$  상이 포함되어 있었다. 또한, 충방전 과정에 있어서, 방전 후의 조직이  $\text{D}\text{O}_3$  구조를 포함하고, 충전 후의 조직이 2H 구조를 포함하는 것이 확인되었다.
- [0348] 본 발명예의 초회의 방전 용량은  $2512\text{mAh}/\text{cm}^3$ , 20사이클의 충방전 후에는  $2255\text{mAh}/\text{cm}^3$ 이며, 용량 유지율은 81%였다(표 5 참조). 본 발명예에 있어서는,  $\text{D}\text{O}_3$  구조의 모상과,  $\eta'$  상이 활물질상으로서 기능했다고 생각된다.
- [0349] [본 발명예 32]
- [0350] 본 발명예 28과 동일한 코인 전지를 이용하고, 충방전시의 전류값을  $1.0\text{mA}$ 로 설정하여 방전 용량을 측정했다. 초회의 방전 용량은  $1826\text{mAh}/\text{cm}^3$ , 80사이클의 충방전 후에는  $1487\text{mAh}/\text{cm}^3$ 이며, 용량 유지율은 81%였다(표 5 참조).
- [0351] [본 발명예 33]
- [0352] 본 발명예 2와 동일한 방법으로, 음극 활물질 재료의 분말을 제조했다. 또한, 본 발명예 2와 동일한 방법으로, 음극 및 코인 전지를 제조했다. 음극 활물질 재료의 화학 조성은 표 5에 기재한 대로, Cu-2.0at%Al-23at%Sn이었다. 본 발명예 14와 동일한 방법으로, 결정 구조의 특징 및 방전 용량의 평가를 행했다.
- [0353] X선 회절 및 리트벨트 해석의 결과, 본 발명예 33의 초회 충전 전에 있어서의 음극 활물질 재료의 조직에서는, 2H 구조의  $\epsilon$  상이 단독으로 존재하고 있었다. 또한, 충방전 과정에 있어서, 방전 후의 조직이  $\text{D}\text{O}_3$  구조를 포함하고, 충전 후의 조직이 2H 구조를 포함하는 것이 확인되었다.

- [0354] 본 발명예의 초회의 방전 용량은  $2448\text{mAh}/\text{cm}^3$ , 20사이클의 충방전 후에는  $1892\text{mAh}/\text{cm}^3$ 이며, 용량 유지율은 78%였다(표 5 참조). 본 발명예에 있어서는, 본 발명예 14와 마찬가지로,  $\epsilon$  상이 활물질상으로서 기능하고 있었다.
- [0355] [본 발명 예 34]
- [0356] 본 발명예 2와 동일한 방법으로, 음극 활물질 재료의 분말을 제조했다. 또한, 본 발명예 2와 동일한 방법으로, 음극 및 코인 전지를 제조했다. 음극 활물질 재료의 화학 조성은 표 5에 기재한 대로, Cu-5.0at%Si-25at%SnO<sub>3</sub>었다. 본 발명예 14와 동일한 방법으로, 결정 구조의 특징 및 방전 용량의 평가를 행했다.
- [0357] X선 회절 및 리트벨트 해석의 결과, 본 발명예 34의 초회 충전 전에 있어서의 음극 활물질 재료의 조직에서는, D0<sub>3</sub> 구조의 모상이 거의 단상으로 존재하고 있었다. 또한, 충방전 과정에 있어서, 방전 후의 조직이 D0<sub>3</sub> 구조를 포함하고, 충전 후의 조직이 2H 구조를 포함하는 것이 확인되었다.
- [0358] 본 발명예의 초회의 방전 용량은  $2809\text{mAh}/\text{cm}^3$ , 20사이클의 충방전 후에는  $2382\text{mAh}/\text{cm}^3$ 이며, 용량 유지율은 85%였다(표 5 참조). 본 발명예에서는, D0<sub>3</sub> 구조의 모상이 활물질상으로서 기능했다.
- [0359] [본 발명 예 35]
- [0360] 본 발명예 2와 동일한 방법으로, 음극 활물질 재료의 분말을 제조했다. 또한, 본 발명예 2와 동일한 방법으로, 음극 및 코인 전지를 제조했다. 음극 활물질 재료의 화학 조성은 표 5에 기재한 대로 Cu-10.0at%Si-25at%SnO<sub>3</sub>었다. 본 발명예 14와 동일한 방법으로, 결정 구조의 특징 및 방전 용량의 평가를 행했다.
- [0361] X선 회절 및 리트벨트 해석의 결과, 본 발명예 35의 초회 충전 전에 있어서의 음극 활물질 재료의 조직에서는, D0<sub>3</sub> 구조의 모상 중에, n' 상과, 미량의 Sn단상이 존재하고 있었다. 또한, 충방전 과정에 있어서, 방전 후의 조직이 D0<sub>3</sub> 구조를 포함하고, 충전 후의 조직이 2H 구조를 포함하는 것이 확인되었다.
- [0362] 본 발명예의 초회의 방전 용량은  $3073\text{mAh}/\text{cm}^3$ , 20사이클의 충방전 후에는  $2509\text{mAh}/\text{cm}^3$ 이며, 용량 유지율은 82%였다(표 5 참조).
- [0363] 본 발명예에 있어서는, D0<sub>3</sub> 구조의 모상과, n' 상과, 미량의 Sn단상이 활물질상으로서 기능했다.
- [0364] 리트벨트 해석의 결과, n' 상의 결정 구조에서는, 표 10과 마찬가지로, 많은 사이트 점유율이 통상의 n' 상의 결정 구조보다 작고, 사이트 결손이 많이 발생되어 있었다. 따라서, n' 상이, 리튬 이온의 확산 사이트로서 기능하고 있었다고 생각된다.
- [0365] [본 발명 예 36]
- [0366] 본 발명예 35과 동일한 코인 전지를 이용하고, 충방전시의 전류값을 1.0mA로 설정하여 방전 용량을 측정했다. 초회의 방전 용량은  $2414\text{mAh}/\text{cm}^3$ , 80사이클의 충방전 후에는  $2024\text{mAh}/\text{cm}^3$ 이며, 용량 유지율은 84%였다(표 5 참조).
- [0367] [본 발명 예 37]
- [0368] 본 발명예 2와 동일한 방법으로, 음극 활물질 재료의 분말을 제조했다. 또한, 본 발명예 2와 동일한 방법으로, 음극 및 코인 전지를 제조했다. 음극 활물질 재료의 화학 조성은 표 5에 기재한 대로, Cu-2.0at%Si-23at%SnO<sub>3</sub>었다. 본 발명예 14와 동일한 방법으로, 결정 구조의 특징 및 방전 용량의 평가를 행했다.
- [0369] X선 회절 및 리트벨트 해석의 결과, 본 발명예 37의 초회 충전 전에 있어서의 음극 활물질 재료의 조직에서는, 2H 구조의  $\epsilon$  상이 거의 단독으로 존재하고 있었다. 또한, 충방전 과정에 있어서, 방전 후의 조직이 D0<sub>3</sub> 구조를 포함하고, 충전 후의 조직이 2H 구조를 포함하는 것이 확인되었다.
- [0370] 본 발명예의 초회의 방전 용량은  $2520\text{mAh}/\text{cm}^3$ , 20사이클의 충방전 후에는  $1720\text{mAh}/\text{cm}^3$ 이며, 용량 유지율은 68%였다(표 5 참조). 본 발명예에 있어서는,  $\epsilon$  상이 활물질상으로서 기능했다.
- [0371] [본 발명 예 38~53]
- [0372] 본 발명예 2와 동일한 제조 방법으로 각 본 발명예의 음극 활물질 재료를 제조했다. 제조된 음극 활물질 재료

의 화학 조성은 표 5에 기재한 대로였다. 제조된 음극 활물질 재료를 이용하여, 본 발명예 2와 동일한 방법으로 음극 및 코인 전지를 제조했다.

[0373] 상기 각 본 발명예의 복수회 충방전 후의 음극 활물질 재료의 결정 구조를, 본 발명예 14와 동일한 방법(X선 회절 및 리트벨트 해석)에 의해 특정하고, 음극 활물질 재료의 결정 구조가, 충방전에 의해 어떻게 변화하는지 확인했다.

[0374] 특정 결과, 어느 본 발명예에 있어서도, 복수회 방전 후의 음극 중의 음극 활물질 재료의 결정 구조는 모두,  $D0_3$  구조를 포함했다. 또한, 복수회 충전 후의 음극 활물질 재료의 결정 구조는 모두, 2H 구조를 포함하고 있었다. 따라서, 각 본 발명예의 음극 활물질 재료가, 리튬 이온을 흡장할 때에 M변태하고, 리튬 이온을 방출할 때에 역변태하는 결정 구조를 가지는 것이 확인되었다.

[0375] 또한, 본 발명예 14와 동일한 방법에 의해, 각 본 발명예의 코인 전지의 방전 용량을 구했다. 충방전시의 전류값은 표 5에 기재한 대로였다. 표 5를 참조하여, 코인 전지의 초회의 방전 용량(전류값 0.1mA로 측정된 것)은 흑연으로 이루어지는 음극 활물질 재료보다 높았다. 또한, 표 5에 기재하는 사이클수 경과 후의 용량 유지율은 50% 이상으로 높고, 뛰어난 사이클 특성을 나타냈다.

[0376] 또한, 본 발명예 49에 있어서, 사이클 중의 용량이 증가한 요인으로서는, 본 발명예 18과 마찬가지로, 활물질상이 전기 용량을 담당하는 비율이 사이클수와 더불어 증대했기 때문이라고 생각된다.

#### [비]교예 2]

[0378] 본 발명예 1과 동일한 방법에 의해 분말형상의 음극 활물질 재료를 제조했다. 단, 열처리 온도는 550°C였다. 표 5에 기재한 대로, 제조된 음극 활물질 재료의 화학 조성은, Cu-20.5at%Sn이었다. 본 발명예 1과 같은 방법으로, 음극 및 코인 전지를 제조했다.

[0379] 본 발명예 14와 동일한 방법(X선 해석 및 리트벨트 해석)에 의해, 초회 충전 전의 음극 활물질의 결정 구조를 해석했다.

[0380] 도 10은, X선 회절 프로파일의 실측값과, 리트벨트법에 의한 프로파일 피팅 결과를 도시하는 도이다. 리트벨트 해석에는 Rietan-FP를 이용했다.

[0381] 본 비교예의 화학 조성은, 평형 상태도상은 8상으로서 알려져 있고, 결정 구조는 표 12에 기재하는 F-cell 규칙 구조이다. 이 결정 구조는, 공간군의 분류상, International Table(Volume-A)의 No.216(F-43m)이 된다. 그 격자 정수나 원자 좌표는, 표 12에 기재된 대로 된다.

#### [표 12]

| $\delta$ 상( $Cu_{41}Sn_{11}$ ) 입방정(cubic ; F-cell) 조성: Cu-20.5at%Sn<br>공간군 번호 (International Table A) : No.216 (F-43m)<br>격자 정수 : $a=17.9585 \text{ \AA}$ (정밀화 후) |    |           |        |        |        |      |
|---|----|-----------|--------|--------|--------|------|
| 사이트   | 원소 | 디중도 Wyck. | 원자 좌표  |        |        | 점유율  |
|   |    |           | x      | y      | z      |      |
| AIT   | Cu | 16e       | 0.0913 | 0.0913 | 0.2631 | 0.75 |
| BIT   | Sn | 16e       | 0.0916 | 0.0916 | 0.768  | 1.0  |
| CIT   | Cu | 16e       | 0.1465 | 0.1465 | 0.0278 | 1.0  |
| DIT   | Cu | 16e       | 0.1562 | 0.1562 | 0.5186 | 1.0  |
| AOT   | Sn | 16e       | 0.0691 | 1/4    | 1/4    | 1.0  |
| BOT   | Cu | 16e       | 0.5759 | 1/4    | 1/4    | 1.0  |
| COT   | Cu | 16e       | 0.1765 | 0.0    | 0.0    | 1.0  |
| DOT   | Cu | 16e       | 0.3237 | 0.0    | 0.0    | 1.0  |
| AOH   | Cu | 24f       | 0.0504 | 0.0504 | 0.0504 | 1.0  |
| BOH   | Cu | 24g       | 0.1664 | 0.1664 | 0.1664 | 1.0  |
| COH   | Cu | 24f       | 0.3062 | 0.3062 | 0.3062 | 1.0  |
| DOH   | Sn | 24g       | 0.4113 | 0.4113 | 0.4113 | 0.75 |
| ACO   | Cu | 48h       | 0.5573 | 0.5573 | 0.5573 | 1.0  |
| BCO   | Cu | 48h       | 0.6657 | 0.6657 | 0.6657 | 1.0  |
| CCO   | Cu | 48h       | 0.8005 | 0.8005 | 0.8005 | 1.0  |
| DCO   | Cu | 48h       | 0.9166 | 0.9166 | 0.9166 | 1.0  |

구조 모델 출전: Booth, Acta Crystallographica, B, 33, 1977, 30

[0383]

[0384] 리트벨트 해석의 결과, 음극 활물질의 결정 구조는 F-cell 규칙 구조였다. 또한, 충전 후의 음극 활물질은 2H 구조를 포함하지 않고, 방전 후의 음극 활물질은  $D0_3$  구조를 포함하지 않았다.

[0385]

본 발명예 14와 동일한 방법에 의해, 비교예 2의 코인 전지의 방전 용량을 구했다. 충방전시의 전류값은 표 5

에 기재한 대로 했다. 초회의 방전 용량은  $118\text{mAh/cm}^3$ , 20사이클의 충방전 후에는  $55\text{mAh/cm}^3$ 였다(표 5 참조). 본 비교예가 개시하는 바와 같이, 결정 구조가 F-cell 구조인 6 상에서는, 전지로서의 충방전 용량이 거의 얻어지지 않았다.

## [0386] [비교예 3]

본 발명예 2와 동일한 방법에 의해 분말형상의 음극 활물질 재료를 제조했다. 표 5에 기재한 대로, 제조된 음극 활물질 재료의 화학 조성은, Ni-50at%Ti였다. 본 발명예 2와 동일한 방법으로, 음극 및 코인 전지를 제조했다.

본 발명예 14와 동일한 방법(X선 해석 및 리트벨트 해석)에 의해, 초회 충전 전의 음극 활물질의 결정 구조를 해석했다. 그 결과, 이 음극 활물질의 조직은,  $\text{D}_{03}$  구조 및 2H 구조의 상을 포함하지 않았다. 또한, 본 발명 예 14와 마찬가지로 방전 용량을 측정했다. 그 결과, 초회의 방전 용량은 거의 나타나지 않았다(표 5 참조). 따라서, Ti-Ni계 합금은 리튬 활성을 아니라고 생각된다.

## [0389] [비교예 4]

본 발명예 2와 동일한 방법에 의해 분말형상의 음극 활물질 재료를 제조했다. 표 5에 기재한 대로, 제조된 음극 활물질 재료의 화학 조성은, Ni-52.0at%Ti-5at%Si였다. 본 발명예 2와 동일한 방법으로, 음극 및 코인 전지를 제조했다.

본 발명예 14와 동일한 방법(X선 해석 및 리트벨트 해석)에 의해, 초회 충전 전의 음극 활물질의 결정 구조를 해석했다. 그 결과, 이 음극 활물질의 조직은,  $\text{D}_{03}$  구조 및 2H 구조의 상을 포함하지 않았다. 또한, 본 발명 예 14와 마찬가지로 방전 용량을 측정했다. 그 결과, 초회의 방전 용량은 거의 나타나지 않았다(표 5 참조). 따라서, 본 비교예에서는, 활물질이 될 수 있는 실리콘이 단체에서는 존재하지 못하며, Si, Ti 및 Ni의 화합물이 형성되었기 때문이라고 생각된다.

## [0392] [비교예 5]

본 발명예 2와 동일한 방법에 의해 분말형상의 음극 활물질 재료를 제조했다. 표 5에 기재한 대로, 제조된 음극 활물질 재료의 화학 조성은, Ni-25.0at%Ti-50at%Si였다. 본 발명예 2와 동일한 방법으로, 음극 및 코인 전지를 제조했다.

본 발명예 14와 동일한 방법(X선 해석 및 리트벨트 해석)에 의해, 초회 충전 전의 음극 활물질의 결정 구조를 해석했다. 그 결과, 이 음극 활물질의 조직은,  $\text{D}_{03}$  구조 및 2H 구조의 상을 포함하지 않았다. 또한, 본 발명 예 14와 마찬가지로 방전 용량을 측정했다. 그 결과, 초회의 방전 용량은, 흑연의 경우의 절반 정도에 지나지 않았다(표 5 참조). 따라서, 본 비교예에서는, 활물질이 될 수 있는 실리콘이 충분히 존재하지 못하고, 그 원인은, Si, Ti 및 Ni의 화합물이 형성되었기 때문이라고 생각된다.

## [0395] [비교예 6]

본 발명예 2와 동일한 방법에 의해 분말형상의 음극 활물질 재료를 제조했다. 표 5에 기재한 대로, 제조된 음극 활물질 재료의 화학 조성은, Cu-5at%Ni-25at%Sn이었다. 본 발명예 2와 동일한 방법으로, 음극 및 코인 전지를 제조했다.

본 발명예 14와 동일한 방법(X선 해석 및 리트벨트 해석)에 의해, 초회 충전 전의 음극 활물질의 결정 구조를 해석했다. 그 결과, 이 음극 활물질의 조직은,  $\text{D}_{03}$  구조 및 2H 구조의 상을 포함하지 않았다. 또한, 본 발명 예 14와 마찬가지로 방전 용량을 측정했다. 그 결과, 본 비교예에서는, 충분한 방전 용량이 얻어지지 않았다.

## [0398] [비교예 7]

본 발명예 2와 동일한 방법에 의해 분말형상의 음극 활물질 재료를 제조했다. 표 5에 기재한 대로, 제조된 음극 활물질 재료의 화학 조성은, Cu-10at%Ni-25at%Sn이었다. 본 발명예 2와 동일한 방법으로, 음극 및 코인 전지를 제조했다.

본 발명예 14와 동일한 방법(X선 해석 및 리트벨트 해석)에 의해, 초회 충전 전의 음극 활물질의 결정 구조를 해석했다. 그 결과, 이 음극 활물질의 조직은,  $\text{D}_{03}$  구조 및 2H 구조의 상을 포함하지 않았다. 또한, 본 발명

예 14와 마찬가지로 방전 용량을 측정했다. 그 결과, 본 비교예에서는, 충분한 방전 용량이 얻어지지 않았다.

[0401] [비교예 8]

본 발명 예 2와 동일한 방법에 의해 분말형상의 음극 활물질 재료를 제조했다. 표 5에 기재한 대로, 제조된 음극 활물질 재료의 화학 조성은, Cu-50at%Ni-25at%Sn이었다. 본 발명 예 2와 동일한 방법으로, 음극 및 코인 전지를 제조했다.

본 발명 예 14와 동일한 방법(X선 해석 및 리트벨트 해석)에 의해, 초회 충전 전의 음극 활물질의 결정 구조를 해석했다. 그 결과, 이 음극 활물질의 조직은, D0<sub>3</sub> 구조 및 2H 구조의 상을 포함하지 않았다. 또한, 본 발명 예 14와 마찬가지로 방전 용량을 측정했다. 그 결과, 본 비교예에서는, 충분한 방전 용량이 얻어지지 않았다.

[0404] [비교예 9]

본 발명 예 2와 동일한 방법에 의해 분말형상의 음극 활물질 재료를 제조했다. 표 5에 기재한 대로, 제조된 음극 활물질 재료의 화학 조성은, Cu-50at%Al-25at%Sn이었다. 본 발명 예 2와 동일한 방법으로, 음극 및 코인 전지를 제조했다.

본 발명 예 14와 동일한 방법(X선 해석 및 리트벨트 해석)에 의해, 초회 충전 전의 음극 활물질의 결정 구조를 해석했다. 그 결과, 이 음극 활물질의 조직은, D0<sub>3</sub> 구조 및 2H 구조의 상을 포함하지 않았다. 또한, 본 발명 예 14와 마찬가지로 방전 용량을 측정했다. 그 결과, 본 비교예에서는, 충분한 방전 용량이 얻어지지 않았다.

[0407] [비교예 10]

본 발명 예 2와 동일한 방법에 의해 분말형상의 음극 활물질 재료를 제조했다. 표 5에 기재한 대로, 제조된 음극 활물질 재료의 화학 조성은, Cu-50at%Si-25at%Sn이었다. 본 발명 예 2와 동일한 방법으로, 음극 및 코인 전지를 제조했다.

본 발명 예 14와 동일한 방법(X선 해석 및 리트벨트 해석)에 의해, 초회 충전 전의 음극 활물질의 결정 구조를 해석했다. 그 결과, 이 음극 활물질의 조직은, D0<sub>3</sub> 구조 및 2H 구조의 상을 포함하지 않았다. 또한, 본 발명 예 14와 마찬가지로 방전 용량을 측정했다. 그 결과, 초회의 방전 용량은 높기는 했지만, 사이클 특성(용량 유지율)은 낮았다.

[0410] [비교예 11~15]

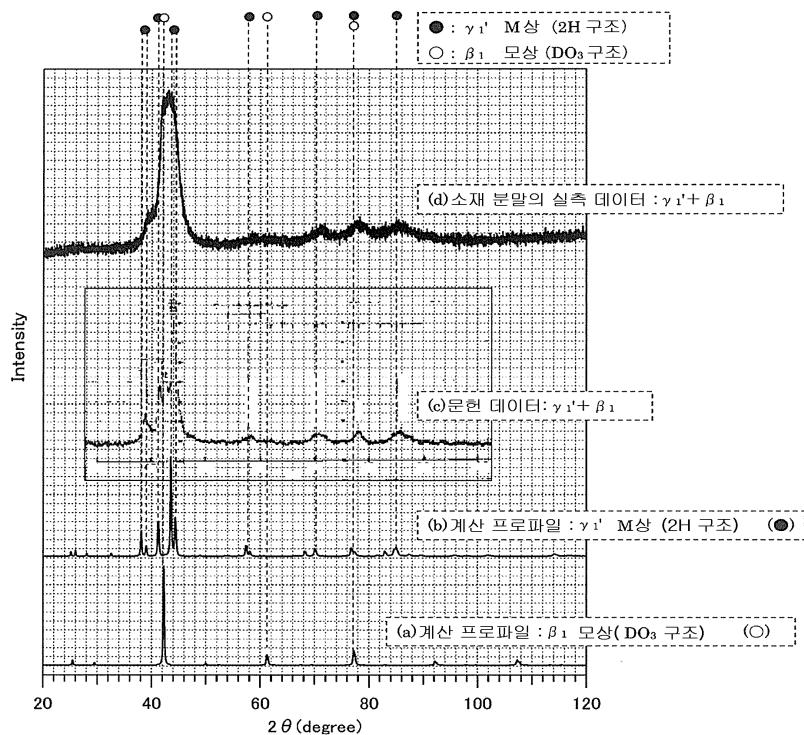
본 발명 예 2와 동일한 방법에 의해 분말형상의 음극 활물질 재료를 제조했다. 제조된 각 비교예의 음극 활물질 재료의 화학 조성은, 표 5에 기재한 대로였다. 본 발명 예 2와 동일한 방법으로, 음극 및 코인 전지를 제조했다.

본 발명 예 14와 동일한 방법(X선 해석 및 리트벨트 해석)에 의해, 초회 충전 전의 음극 활물질의 결정 구조를 해석했다. 그 결과, 이 음극 활물질의 조직은, D0<sub>3</sub> 구조 및 2H 구조의 상을 포함하지 않았다. 또한, 본 발명 예 14와 마찬가지로 방전 용량을 측정했다. 그 결과, 각 비교예에서는 모두, 충분한 방전 용량이 얻어지지 않았다.

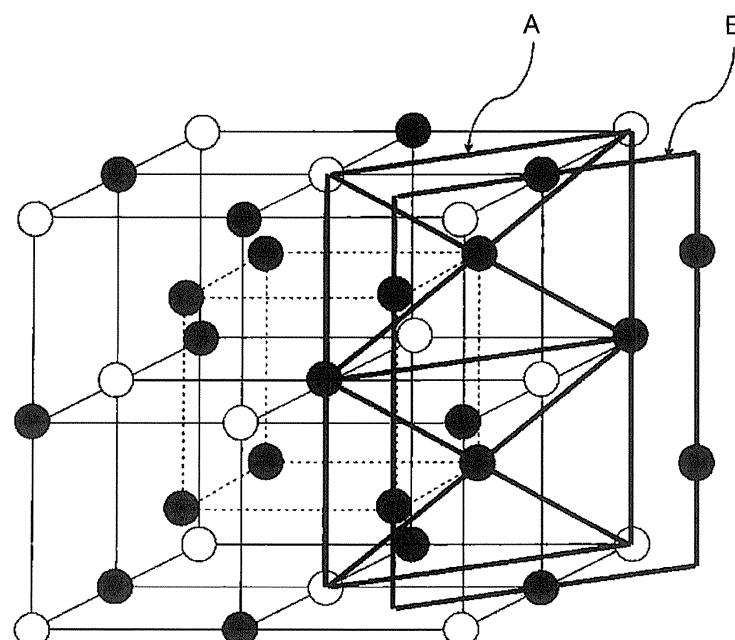
[0413] 이상, 본 발명의 실시 형태를 설명했다. 그러나, 상기 서술한 실시 형태는 본 발명을 실시하기 위한 예시에 지나지 않는다. 따라서, 본 발명은 상기 서술한 실시 형태에 한정되는 일 없이, 그 취지를 일탈하지 않는 범위 내에서 상기 서술한 실시 형태를 적당히 변경하여 실시할 수 있다.

## 도면

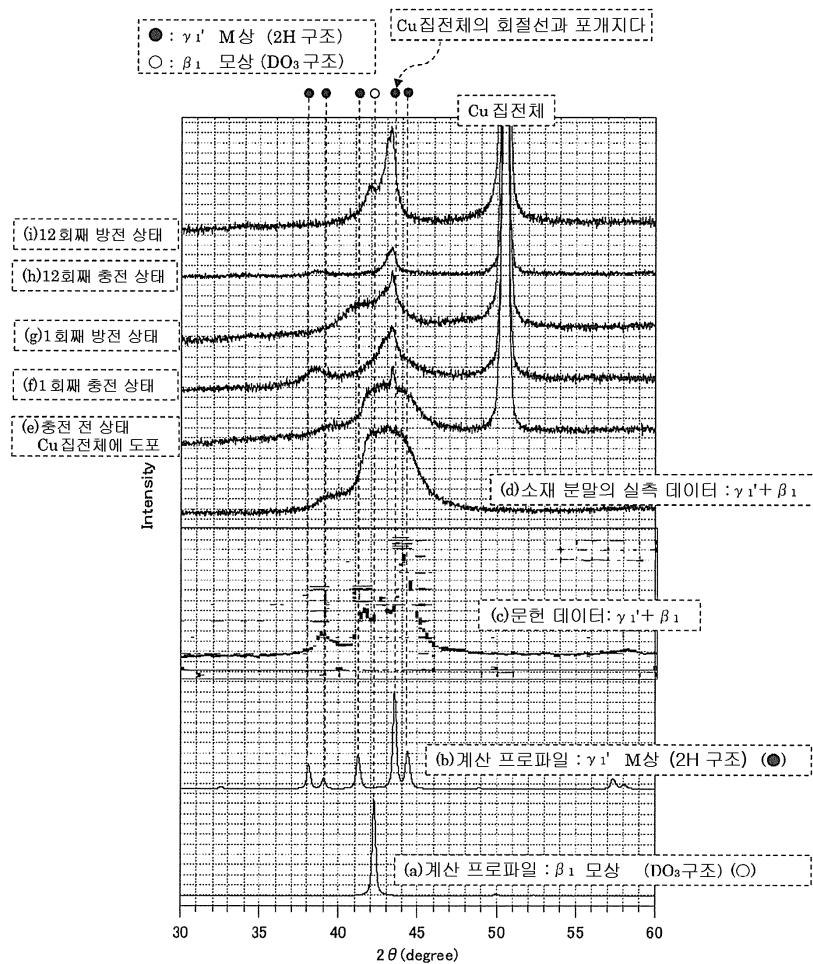
## 도면1



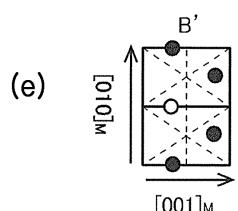
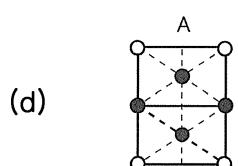
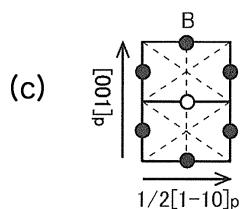
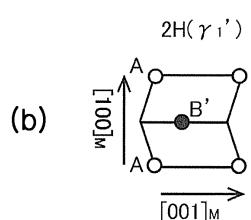
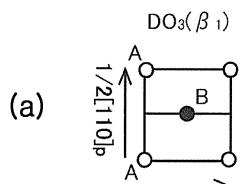
## 도면2



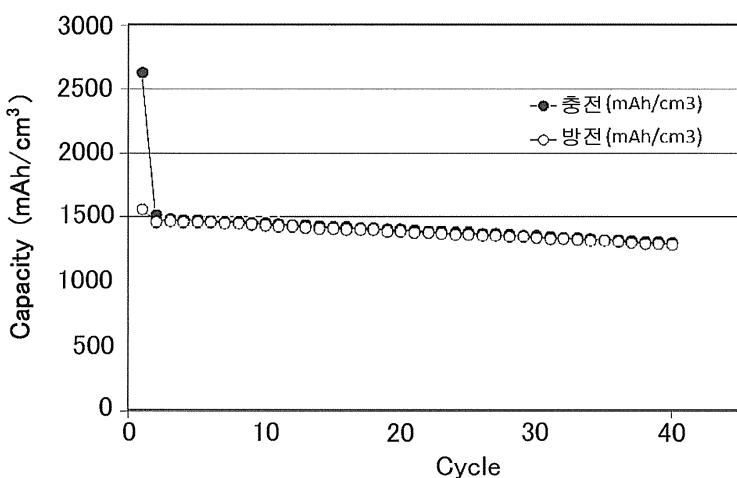
## 도면3



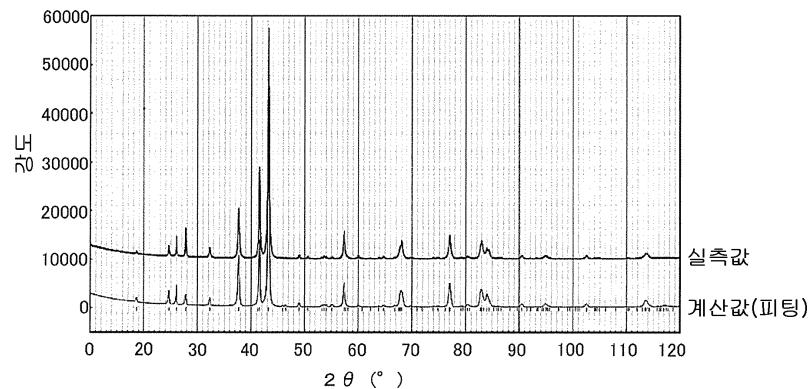
## 도면4



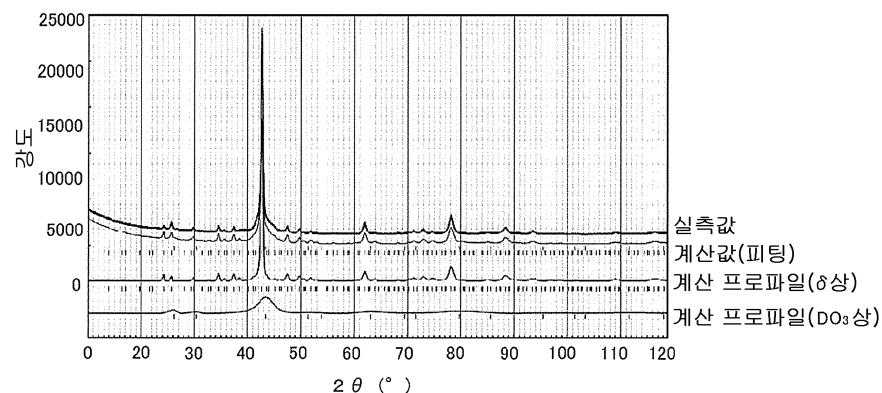
## 도면5



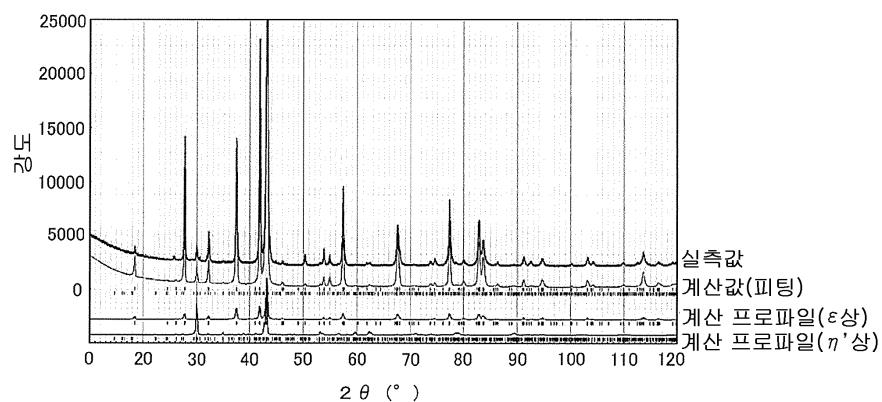
도면6



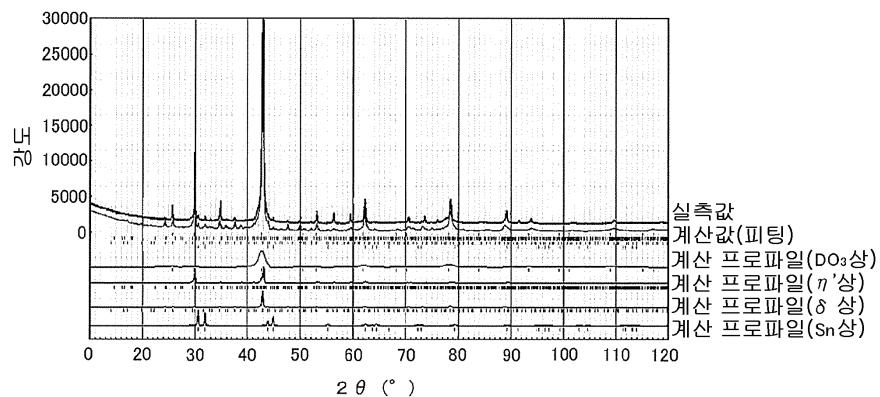
도면7



도면8



도면9



도면10

